

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO-OKSİM LİGANDI VE BİPRİDİN/FENANTROLİN UÇ
LİGANDLARI İLE KARIŞIK LİGANTLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

TURAN DURAL

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. KERİM SERBEST

TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. İSMAİL DEĞİRMENCİOĞLU
DR. ÖĞR. ÜYESİ KAAK KARAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE, 2019
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

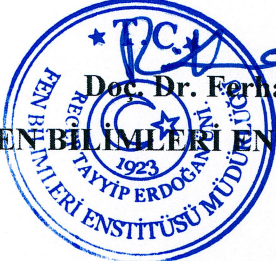
**AZO-OKSİM LİGANDI VE BİPRİDİN/FENANTROLİN UÇ LİGANDLARI
İLE KARIŞIK LİGANTLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Kerim SERBEST danışmanlığında, Turan DURAL tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2019 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Kerim SERBEST
Üye	: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU

İmzası

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Kerim SERBEST and Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU]


Doc. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Çalışmalarında bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, ilgisini ve yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Kerim SERBEST'e şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarında her zaman yanımda olan ve yardımlarından faydalandığım Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU'na ve bu tez çalışmasının teorik hesaplamalarında emeği geçen Dr. Öğr. Üyesi Mustafa EMİRİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

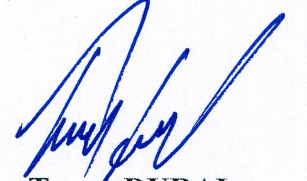
Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Ekibine, Anorganik Kimya Laboratuvarındaki çalışama arkadaşlarıma, Bayram DURAL ve Nesibe DURAL'a teşekkür ederim.

Bu yaşıma kadar maddi, manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama; hertürlü desteğiyle yanımda olan sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

Turan DURAL

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Azo-Oksim Ligandı Ve Bipridin/Fenantrolin Uç Ligandları İle Karışık Ligantlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 04/07/2013



Turan DURAL

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

AZO-OKSİM LİGANDI VE BİPRİDİN/FENANTROLİN UÇ LİGANDLARI İLE KARIŞIK LİGANTLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Turan DURAL

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Kerim SERBEST

İlk olarak azo-oksım türevi 2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksım H_2L (2) literatüre göre sentezlendi. Daha sonra bu ligand ve 2,2'-Bipridin/1,10-Fenantrolin uç ligantları 1:1 ve 1:2 oranda kullanılarak karışık ligantlı Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri hazırlandı. Komplekslerin karakterizasyonları IR, 1H NMR, UV-vis, kütle spektrumları (ESI and TOF), molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile yapıldı. TDDFT kullanılarak bütün komplekslerin spektroskopik özellikleri hesaplandı ve deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Geometrik optimizasyonlar ve deneysel verilere göre; azo-oxime ligandı ve 2,2'-Bipridin/1,10-Fenantrolin uç ligantlarının 1:2 mol oranlarında kullanılarak hazırlanan mononükleer Mn(II) ve Ni(II) kompleksleri (2a, 2c, 2f, 2h) bozulmuş oktahedral yapıdadır. 1:1 oranlar kullanılarak hazırlanan Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri (2d, 2e, 2g, 2i, 2j) bozulmuş karepramid, Ni(II) kompleksi (2b) bozulmuş tetrahedraldır.

2019, 98 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Azo Boya, Oksim, Metal Kompleksi, Sentez, Karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF MIXED LIGAND TRANSITION METAL COMPLEXES WITH AZO-OXIME TYPE LIGAND AND TERMINAL BIPRIDINE/PHENANTHROLINE LIGAND(S)

Turan DURAL

Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Kerim SERBEST

Firstly, azo-oxime derivative ligand, 2-hydroxy-5-[(E)-phenyldiazo]benzaldoxime, H_2L (2) was synthesized by the reported literature. Then, mixed ligand Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) complexes were prepared by using this ligand and 2,2'-Bipyridine/1,10-phenanthroline as terminal ligand with 1:1 and 1:2 mole ratio. The structural characterizations of the complexes (2a-j) were made by IR, 1H NMR, UV-vis, mass spectra (TOF), molar conductivities and magnetic susceptibility measurements. The spectroscopic properties of the complexes were calculated by employing time-dependent density functional theory (TDDFT) and compared with available experimental data. Not only experimental data but also theoretical calculations showed that Mn(II) ve Ni(II) complexes (2a, 2c, 2f, 2h), prepared by using azo-oxime ligand and terminal ligand 2,2'-Bipyridine/1,10-phenanthroline with 1:2 mol ratio have distorted octahedral geometry. The Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) complexes (2d, 2e, 2g, 2i, 2j) prepared by using azo-oxime ligand and terminal ligand with 1:1 mol ratio have distorted square pyramidal geometry, the Ni(II) complex (2b) prepared by using azo-oxime ligand and terminal ligand with 1:1 mol ratio have distorted tetrahedral geometry.

2019, 98 pages

Key Words: Azo Dyes, Oxime, Metal Complexes, Synthesis, Characterization.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	2
1.1.2. Azo Boyarmaddeler	3
1.1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Genel Özellikleri	3
1.1.2.2. Azo-Hidrazon Tautomerisi	4
1.1.2.3. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri.....	5
1.1.2.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi	6
1.1.2.5. Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması	8
1.1.2.6. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddeler	11
1.1.3. Azo Boyarmaddelerle İlgili Yapılan Çalışmalar	14
1.2. Fenantrolin	19
1.2.1. Fenantrolinlerin Genel Özellikleri	20
1.2.2. Fenantrolinle İlgili Yapılan Çalışmalar	22
1.3. Oksimler.....	26
1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri.....	26
1.3.2. Oksimlerin Elde Edilmesi	27
1.3.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonu	27
1.3.2.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu	27
1.3.2.3. Nitrosolama reaksiyonu	28
1.3.2.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	28
1.3.2.5. Primer aminlerin yükseltgenmesi	28
1.3.3. Oksimlerin Kullanım Yerleri	29

1.4.	Bipiridin	30
1.4.1.	Elde Ediliş Yöntemleri.....	30
1.4.2.	2,2'-Bipiridin ve Türevlerinin Kimyası.....	31
1.4.3.	2,2'-Bipiridin Türevlerinin Geçiş Metalleri ile Tepkimeleri.....	32
1.4.4.	Bipiridin Türevi Ligandların ve Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	35
2.1.	Kimyasallar	35
2.2.	Cihazlar	35
2.3.	Deneyler.....	36
2.3.1.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldehit (1) Sentezi,	36
2.3.1.1.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim (2) Sentezi, H ₂ L	36
2.3.2.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim, 2,2'-Bipiridin'in Metal Komplekslerinin Sentezi.....	37
2.3.2.1.	[Mn(HL)(bpy) ₂] (ClO ₄), (2a) Kompleksinin Sentezi.....	37
2.3.2.2.	[Ni(HL)bpy] (ClO ₄), (2b) Kompleksinin Sentezi	38
2.3.2.3.	[Ni(HL)bpy] (ClO ₄), (2c) Kompleksinin Sentezi	38
2.3.2.4.	[Cu(HL)bpy], (2d) Kompleksinin Sentezi	39
2.3.2.5.	[Zn(HL)(bpy)(ClO ₄)], (2e) Kompleksinin Sentezi	40
2.3.3.	2-Hidroksi-5-[(E)-fenildiazo]benzaldoksim, 1,10 Fenantrolin' in Metal Komplekslerinin Sentezi.....	41
2.3.3.1.	[Mn(HL)(phen) ₂](ClO ₄), (2f) Kompleksinin Sentezi	41
2.3.3.2.	[Ni(HL)(phen) (ClO ₄)], (2g) Kompleksinin Sentezi.....	41
2.3.3.3.	[Ni(HL)(phen) ₂] (ClO ₄), (2h) Kompleksinin Sentezi	42
2.3.3.4.	[Cu(HL)(phen) (ClO ₄)], (2i) Kompleksinin Sentezi.....	43
2.3.3.5.	[Zn(HL)(phen)(ClO ₄)], (2j) Kompleksinin Sentezi	44
2.4.	Manyetik Duyarlılık Analizleri.....	44
2.5.	Molar İletkenlik Analizleri	46
3.	BULGULAR.....	47
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	51
4.1.	IR Spektrumları.....	51
4.2.	NMR Spektrumları	53
4.3.	Kütle Spektrumları.....	54

4.4.	Elektronik Spektrum ve Manyetik Duyarlılık Analizleri	55
4.5.	Molar İletkenlik	57
5	ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR		59
EKLER.....		66
ÖZGEÇMİŞ		98



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Azo-hidrazo tautomerisi	4
Şekil 2. Azo Boyarmaddelerde Stereoizomeri	5
Şekil 3. Anyonik azo boyarmadde.....	8
Şekil 4. Katyonik azo boyar madde.....	9
Şekil 5. Dispersol Fast Scarlet	10
Şekil 6. Dispers Yellow	10
Şekil 7. Bazı donör atomlu azoboyar maddeler.....	12
Şekil 8. Alizarin-krom kompleksi	13
Şekil 9. Aminoazobenzen dispers boya	14
Şekil 10. Stingelin ve Reinach'ın sentezlediği katyonik azo boyarmadde.....	15
Şekil 11. Disazo sarı, turuncu ve kırmızı boyalar.....	15
Şekil 12. Szurdoki vd. kullandıkları azo-boya	16
Şekil 13. Szurdoki vd. sentezlediği azo boyasının ağır metal iyonları ile etkileşimi ...	16
Şekil 14. Hazırlanan kompakt diskin katmanları.....	17
Şekil 15. Geng vd. sentezlediği azo boyar madde: R ₀ , R ₁ , R ₂ alkil grup.....	17
Şekil 16. Rezvani vd. sentezledikleri bakır azo boya kompleksi.	18
Şekil 17. Rezvani vd. sentezledikleri bakır komplekslerinin DSC termogramları.....	18
Şekil 18. Gorgani ve Taylor'un sentezlediği reaktif azo boya sentezi	19
Şekil 19. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri	20
Şekil 20. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı.....	23
Şekil 21. Tpphz ligandının yapısı	23
Şekil 22. [(VO ₂)(IPHTA)(phen) ₂ SO ₄ kompleksinin yapısı	24
Şekil 23. [(bpy) ₂ Ru(μ-bipp)Ru(bpy) ₂] ⁺⁴ kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 24. İmp ligantının ve Pt ⁺² kompleksinin sentezi.....	25
Şekil 25. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyon mekanizması	27
Şekil 26. Ketilaminlerin hidroksilamin ile reaksiyonları.....	27
Şekil 27. Nitrosolama reaksiyonu.....	28
Şekil 28. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	28
Şekil 29. Pirimer aminlerin yükseltgenmesi.....	29
Şekil 30. Bipiridin eldesi	30
Şekil 31. Bipiridin eldesi	30

Şekil 32. Bipiridin eldesi	31
Şekil 33. Bipiridin eldesi	31
Şekil 34. Bipiridin Etkilendirilmesi.....	33
Şekil 35. 2-Hydroxy-5-[(<i>E</i>)-phenyldiazenyl]benzaldehyde'in sentez reaksiyonu	36
Şekil 36. L, 2-Hidroksi-5-[(<i>E</i>)-fenildiazo]benzaldoksimin sentezi reaksiyonu	37
Şekil 37. [Mn(HL)(bpy) ₂] (ClO ₄), (2a) kompleksinin sentez tepkimesi	38
Şekil 38. [Ni(HL)bpy] (ClO ₄), (2b) kompleksinin sentez tepkimesi.....	38
Şekil 39. [Ni(HL)(bpy) ₂] (ClO ₄), (2c) kompleksinin sentez tepkimesi.....	39
Şekil 40. [Cu(HL)(bpy)(ClO ₄)], (2d) kompleksinin sentez tepkimesi	40
Şekil 41. [Zn(HL)(bpy)(ClO ₄)], (2e) kompleksinin sentez tepkimesi.....	40
Şekil 42. [Mn(HL)(phen) ₂](ClO ₄), (2f) kompleksinin sentez tepkimesi	41
Şekil 43. [Ni(HL)(phen) (ClO ₄)], (2g) kompleksinin sentez tepkimesi	42
Şekil 44. [Ni(HL)(phen) ₂] (ClO ₄), (2h) kompleksinin sentez tepkimesi.....	43
Şekil 45. [Cu(HL)(phen) (ClO ₄)], (2i)'nin sentez reaksiyonu.....	43
Şekil 46. [Zn(HL)(phen)(ClO ₄)], (2j) kompleksinin sentez tepkimesi.....	44
Şekil 47. Sentezlenen komplekslerin önerilen yapıları	50
Şekil 48. 2J'nin ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil 49. 2e'nin ¹ H NMR spektrumu.....	44

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Fenantrolinin bazı özellikleri	20
Tablo 2. Spin ve Spin+orbital eşleşmesi içeren haller için oktehdral komplekslere ait manyetik moment değerleri.	45
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin bazı analitik parametreleri.	48
Tablo 4. Zn(II) komplekslerinin ¹ H NMR verileri.....	48
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin bazı karakteristik FTIR sinyalleri (cm ⁻¹)	49



SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ε	Molar Absorpsiyon Katsayısı
μ_{eff}	Manyetik Moment
Λ	Molar İletkenlik
λ_{max}	Maksimum Soğurum Dalga Boyu
DMF	N,N-Dimetil-Formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IR	Infrared Spektroskopisi
LC	Sıvı Kromatografisi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MSMS	Tandem Kütle Spektrometrisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonas
ppm	Milyonda Kısım
UV	Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
PHEN	1,10-Fenantrolin
BPY	Bipiridin

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Boya; çeşitli malzeme yüzeylerine, korunma, süslenme ve aydınlatma amaçları ile sürülerek sert ve ince bir tabaka oluşturan, ana maddeleri organik, metalik veya plastik esaslı pigment, bağlayıcı ve incelticilerden meydana gelmiş, renkli bir sıvı bileşimidir.

Boyarmaddeler; tekstil materyalleri, kâğıt, plastik, deri, saç, kozmetik, gıda gibi maddeleri renklendirme işleminde kullanılan organik bileşiklerdir.

Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbirini yerine kullanılır. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatkar, ressam, badanacı faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Taşhalan, 2008).

1856 yılı boyalar için bir dönüm noktasıdır. William Henry Perkin, ilk sentetik boya olan leylak rengini (mouvein) üretmiş ve bir yıl sonra ticari boya üretimine başlamıştır. Perkin'in bu keşfi birçok İngiliz ve Alman kimyagerlerin bu alana yönelmesine ve sentetik organik kimya endüstrisinin doğmasına neden olmuştur. Grabe ve Lieberman 1868 yılında kökboyanın temel boyarmaddesi olan alizarini sentezlemiştir. Indigo, Adolph von Bayer tarafından 1880'de; ilk azo boyarmadde olan Bismark kahverengisi ise Martius tarafından 1862'de üretilmiştir (Aktan, 2008).

Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri de bilinmektedir (Chung ve Stevens, 1993).

Azo boyar madde kompleksleri kromofor grupların önemli bir sınıfını oluşturur (Venkataraman, 1952). Tekstil, gıda, sağlık, elektronik ve boya sanayisinde birçok pratik uygulamada kullanılırlar (Rangnekar vd., 1999), (Sekar 1999). Kromofor ligantlarının bazıları şelat indikatörü olarak, metal analizinde kullanılır (Woodward ve Freiser, 1973), (Szurdoki vd., 2000.).

Azo bileşiklerinin uygun termal özelliklere ve absorpsiyon bantlarına sahip olmasından dolayı optik kaydetme özellikleri son derece yüksektir (Rezvani vd., 2005), (Nejati vd. 2007). Bu özelliği sayesinde azo boya metal kompleksleri DVD-R'lerin kaydedici katmanında kullanılır (Geng vd., 2004).

Azo bileşiklerinin DNA, RNA ve protein sentezi, azot fiksasyonu, kanser oluşumu gibi birçok mekanizmayı inhibe ettiği bilinmektedir (Chung ve Stevens, 1993).

1.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve kükürt boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddeler gruplarıdır.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

1.1.2. Azo Boyarmaddeler

1.1.2.1. Azo Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

1858 yılında Griess tarafından diazolama tepkimesinin keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda boyarmadde sentezlenmiştir. Azo boyarmaddeleri, sayı ve üretim miktarına göre bütün sentetik boyarmaddeler arasında en önemli gruptur. Piyasada bulunan tüm organik boyarmaddelerin % 64'ünü kapsar. Evlerde kullanılan tekstil mamulü ev eşyalarının 2/3 'si azo grubu içeren boyarmaddeler kullanılarak renklendirilmiştir. Azo boyarmaddeleri çok çeşitli malzemenin (yapay ve doğal tekstil lifleri, plastikler, deri, kağıt, mineral yağı, vaks) boyanması için kullanılmaktadır (Aktan, 2008).

Azo boyarmaddelerinden bazıları insan sağlığı açısından zararlıdır ve kullanımları yasaklanmıştır. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bazı azo boyarmaddelerinin alerjik ve kanserojen etkilere yol açtığı belirlenmiştir (Rezvani vd., 2005). Bunlar enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Azo parçalanmasında bağırsak ve deri bakterilerinin ve karaciğer enzimlerinin payının büyük olduğu ortaya konmuştur (Abbasi vd., 2006). Kanserogen etki gösteren madde boyarmaddeler değil, bunların parçalanması sonucu oluşan arilaminlerdir. Doğal boyarmaddeler sentetik olanlardan 5-10 kat daha pahalıdır ve tekstil maddelerini boyama talebini karşılaması mümkün değildir. Dolayısıyla çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan boyarmaddelerin üretimi ve kullanımlarının artması gerekmektedir.

Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubu sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür (Aktan, 2008).

Azo grubu ($-N = N-$) içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir.

Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek cis- ve trans- izomerlerine sahip olurlar.

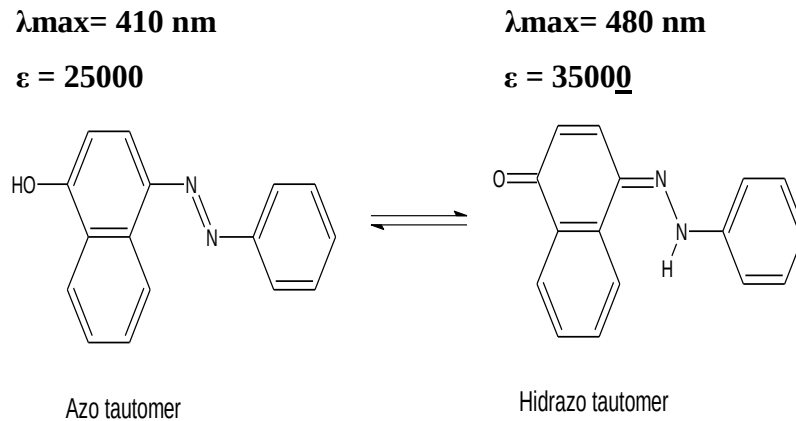
Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran, 1995).

1.1.2.2. Azo-Hidrazon Tautomerisi

Molekölün bir kısmından bir hidrojenin kaldırılması ve bu hidrojenin molekülün farklı bir kısmına eklenmesi ile molekülde proton tautomerisi gözlenir. Bu durum, azo grubunun *orto* veya *para* konumunda bir –OH grubu olduğunda yaygın olarak gözlenir. Tautomerik yapı bileşiğin fiziksel özelliğini farklı kılar.

Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir.

4-fenilazo-1- naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger, 1995).



Şekil 1. Azo-hidrazo tautomerisi

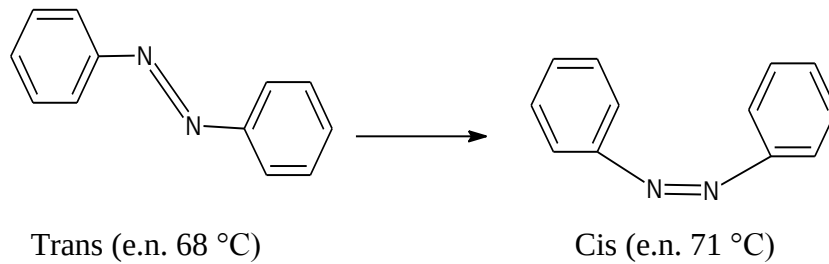
Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazo naftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stayanov 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen vd., 1984).

Azo-hidrazon dengesine ilişkin yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllardaki tautomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

1.1.2.3. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasında π bağı olması nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. $-\text{N}=\text{N}-$ (azo) düzlemsel bir geometri gösterir. Diarilazo bileşikleri adı altında toplanan maddelerin başlıca karakteristik özelliği bir azo grubunun aromatik bileşiklere bağlanmış olmasıdır. Bu çeşit bileşiklerin sentezi alifatik azo bileşiklerinin sentezine göre daha kolaydır ve daha fazla kararlılık gösterir.



Şekil 2. Azo Boyarmaddelerde Stereoizomeri

Diarilazo bileşiklerinin sterik yapıları incelendiğinde azobenzenin cis- ve trans-formlarına ayrıldığı görülmüştür (Güner, 1984).

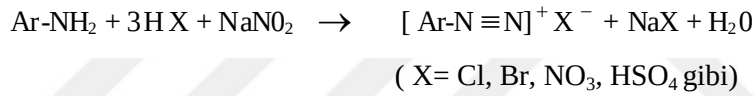
1.1.2.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanana aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

1.1.2.4.1. Diazolama Tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C’de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür.

Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.

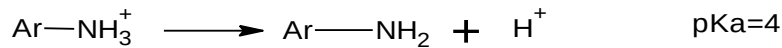
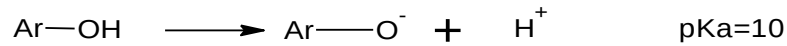


Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges tarafından 1958 yılında aydınlatılmıştır. Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağılı olarak değışir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (NO⁺) oluşur. Seyretilik asit koşullarında bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğı için protone nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değıl amonyum iyonudur. Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1- naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki

amin çözeltisine derişik H₂SO₄ içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933). N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarmaddelere ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır. Weaver ve Shuttword (1982) ve Butler (1975) heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır. 6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH'ı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Karadeniz, 2010).

1.1.2.4.2.Kenetlenme Tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğıştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar. Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır (Çanakçı, 2010).



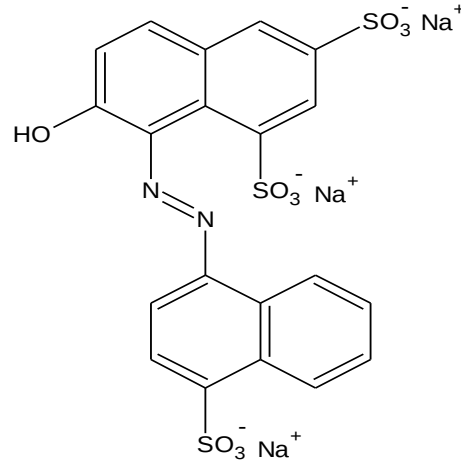
1.1.2.5. Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

1.1.2.5.1. Molekülündeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

- Monoazo Boyarmaddeleri
- Bisazo Boyarmaddeleri
- Tetrakisazo boyarmaddeleri'dir (Başer ve İnancı, 1990).

1.1.2.5.2. Anyonik Azo Boyarmaddeler

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere anyonik boyarmaddeler adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo, antrokinon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır (Zollinger, 2003). Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil substitüent sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeniyle dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.



Şekil 3. Anyonik azo boyarmadde

Azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler;

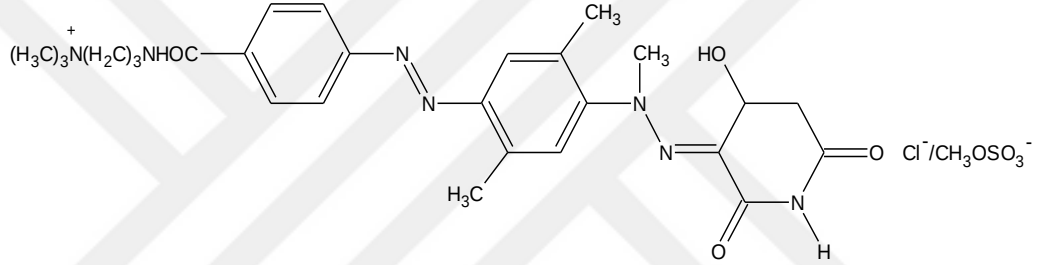
- Asit Boyarmaddeleri
- Krom Boyarmaddeleri
- Metal-Kompleks Boyarmaddeleri

-Direkt Boyarmaddeleri

-Reaktif Boyarmaddeler olmak üzere beş sınıfa ayrılır.

1.1.2.5.3. Katyonik Azo Boyarmaddeler

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler veya bazik boyarmaddeler denir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların azo analogları şeklindedir. Katyonik azo boyarmaddelerinin yapısında (+) yük grup olan genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır (Başer ve İnancı, 1990).

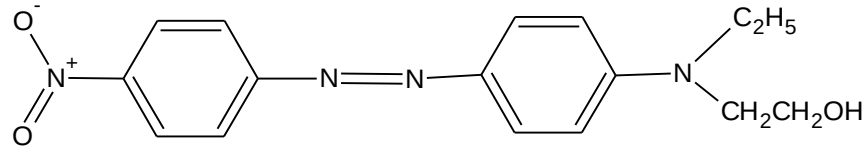


Şekil 4. Katyonik azo boyar madde.

1.1.2.5.4. Dispers Azo Boyarmaddeler

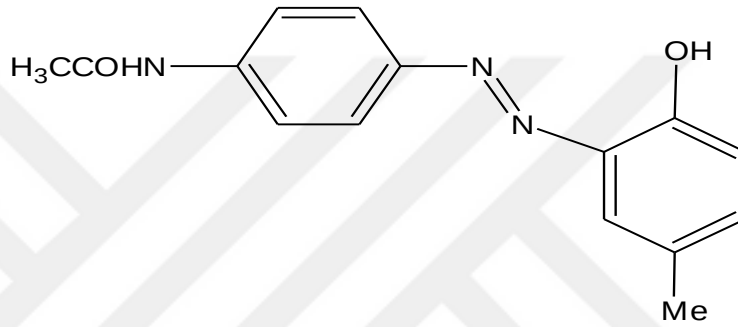
Dispers boyarmaddeler neredeyse tamamıyla suda çözünmezler, bunlar selülöz asetat da dâhil olmak üzere bütün sentetik elyaflara sulu suspansiyonlar halinde uygulanırlar. Azobenzen türevi dispers boyarmaddeler çoğunlukla sarı, turuncu ve kırmızı renklidir. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarları oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarları sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır.

Dispers monoazo boyarları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



Şekil 5. Dispersol Fast Scarlet

Karbosiklik boyarmaddeler benzen ve naftalen türevlerine dayanmaktadır ve bunlar sarı, kırmızı, mavi ve yeşil renkler vermekte olup çoğunlukla polyester, selülöz, naylon, poliakrilonitril ile deri gibi substratları boyamada kullanılır (Zollinger, 2003). Bu tip boyarmaddelere örnek olarak Dispers Yellow verilebilir.



Şekil 6. Dispers Yellow

Heterosiklik azo boyarmaddelerinde kenetlenme ve diazo bileşeni olarak heterosiklik bileşikler kullanılabilmektedir.

Heterosiklik azo boyarmaddeleri, haslık özellikleri ve parlaklığının çok iyi olması nedeniyle son yıllarda boyarmadde kimyasında önemli bir yere sahip olmuştur ve antrakinon boyarmaddelerine nazaran daha çok kullanılmaktadır.

Son yirmi yıl içinde heterosiklik azo boyarmadde üretiminde % 50-70 oranında bir artış görülmesine karşılık aynı süreç içerisinde antrakinon boyarmaddelerde %15-20 arasında bir azalma görülmüştür (Hamprecht, 2005).

Ticari öneme sahip olan heterosiklik azo boyarmaddeleri kenetlenme bileşenlerinde heteroatom olarak azot içermektedir. Bunlara; indoller, pirazolonlar, piridonlar, barbitürik asit ve imidazoller örnek gösterilebilir.

Heterohalkalı diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır.

Heterohalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilmektedir (Karcı ve Ertan, 2005), (Towns, 1999).

1.1.2.5.5. Azo Pigment Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerinin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ftalosiyanın ve antrokinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir.

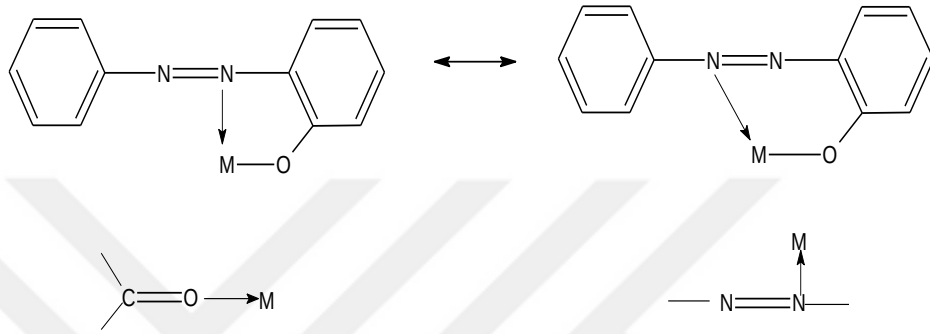
1.1.2.6. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddeler

Boyarmadde-metal komplekslerinde metal atomu boyarmadde molekülünden gelen iki donör grup tarafından sıkıca tutulur. Böyle bileşiklere ‘şelat’, bu olaya da ‘şelatlaşma’ adı verilir. Şelatlaşma mekanizması azo boyarmaddeleriyle kompleks oluşmasını göstermek için de kullanılır. Ancak azo grubuna göre orto konumdaki bir tek hidroksil grubu, krom atomunu azo boyarmaddesi ile kararlı yapıda tutmak için yeterli değildir. Kompleks azo boyarmaddelerinin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o,o’- konumlarında iki hidroksil veya bir hidroksil, bir karboksil veya bir hidroksil, bir amino grubu içermesi şarttır (Güner, 1984).

Kompleks oluşumunda aktif grup olarak azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni gibi geçiş metallerinin katyonları kullanılır. Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında bu kompleksler kullanılabilmektedir. Bu tip boyarmaddelerin elyafa tatbiki için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

Metal kompleks boyarmaddelerinde boyarmadde molekülü ile metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağların oluşması için azot, oksijen gibi dış

orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftlerini metal atomlarıyla ortaklaşa kullanırlar. Buna göre metal kompleksleri iyon veya molekül halde olan ve üzerinde metalin boş olan orbitalini işgal edebilecek en az bir çift elektron taşıyan ligandların yapmış oldukları bileşikler olarak tanımlanır. Elektron veren atoma donör, bu elektronlarını paylaşan atoma akseptör denir. Koordinatif bağ donörden akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır, metal atomları ise akseptördür.

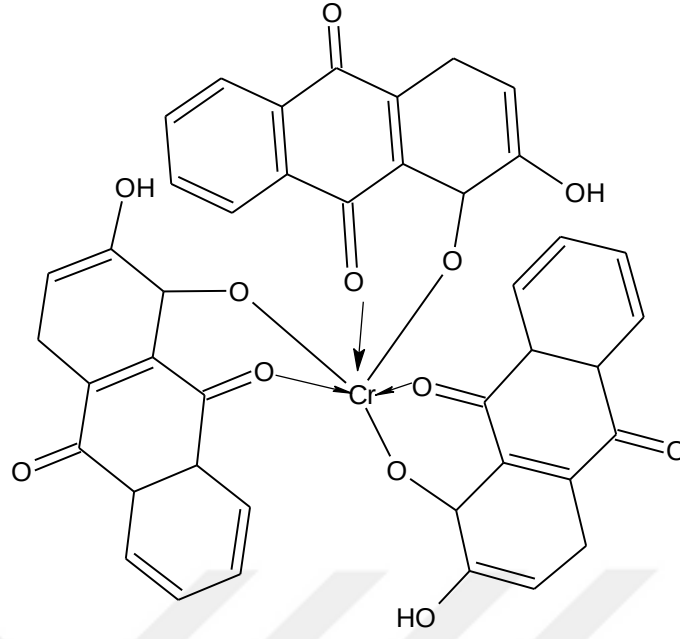


Şekil 7. Bazı donör atomlu azoboyar maddeler

Alizarin-krom kompleksi örnek olarak alındığında kompleksleşme mekanizması şöyle açıklanır:

Metal atomunun bir molekül boyarmaddeye sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gereklidir. Kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre maksimum üç boyarmadde molekülü bağlayabilir. Cr^{+3} iyonu vermek üzere üç elektronunu kaybeden krom atomu, koordinasyon yolu ile dış orbitallerine kolaylıkla 6 elektron çifti alarak daha dayanıklı bir yapıya sahip olur.

İlk basamak sodyum hidroksit ile fenolden sodyum fenolat meydana gelmesine benzer şekilde kromun alizarin ile birleşmesinden ibarettir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonize olmaz. Üç değerlikli krom iyonu üç protonun yerini alabilir. Yani üç molekül alizarinle birleşir. İkinci basamakta verilen ve okla gösterilen diğer bağ koordine kovalent bağdır. Bu bağ sayesinde 6 üyeli bir halka meydana geldiğinden bileşiğin kararlılığı daha da artar (Şekil 8), (Özcan, 1984).



Şekil 8. Alizarin-krom kompleksi

Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan bu sınıf boyarmaddelerde, azo boyarmaddelerle metallerin kompleks oluşturmasında elyafa tatbik edilmesi dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Krom boyarmaddeleri göz önüne alınırsa, krom-mordan, metal krom ve son kromlama yöntemi olmak üzere üç boyama yöntemi kullanılır.

Krom-mordan yönteminde; azo boyarmaddelerinin bir kısmı krom tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen ve lak olarak adlandırılan krom kompleksleri meydana getirilir.

Son kromlama yönteminde boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulur. En büyük dezavantaj işlemin iki kademe yapılmasıdır. Tek kademeli olan metakrom yöntemi de ancak sınırlı sayıda boyarmaddeler için kullanılır ve koyu renkler için uygun değildir. Krom, kobalt nadiren de bakır veya demir katyonları ile kompleksleşmeye elverişli olan boyarmaddeler 70°C'de uygun pH'lar da metal tuzu çözeltileri ile ısıtılarak metal kompleksi haline getirildikten sonra kullanıldıklarından bu boyarmaddelere premetalize veya metal-kompleks boyarmaddeler denir.

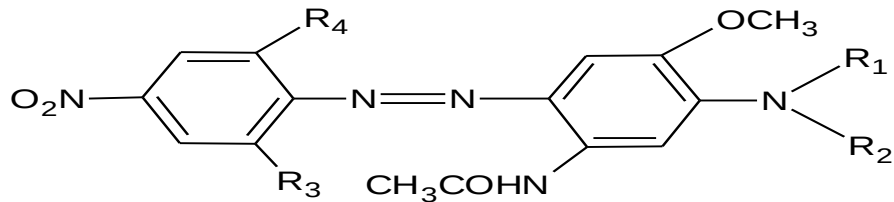
Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Krom komplekslerinin salisilik asit kompleksleri dışında; kompleksleşmiş boyarmaddeler ile kompleks oluşturmamış boyarmaddeler karşılaştırıldığında kompleks boyarmaddelerin absorpsiyon bantlarında keskin uzun veya daha uzun dalga boyuna kayma (kırmızıya kayma) görülür. Kobalt komplekslerinde bu olay görülmez.

Aromatik azo bileşikleri genel olarak iki tür metal kompleksleri oluştururlar.

- Orto pozisyonundaki bir grup ve azo grubunun metal atomuna bağlanmasıyla ortaya çıkan kompleksler (İç Kompleksler).
- Metal atomunun azo gruplarına bağlı olmadığı dış kompleksler

1.1.3. Azo Boyarmaddelerle İlgili Yapılan Çalışmalar

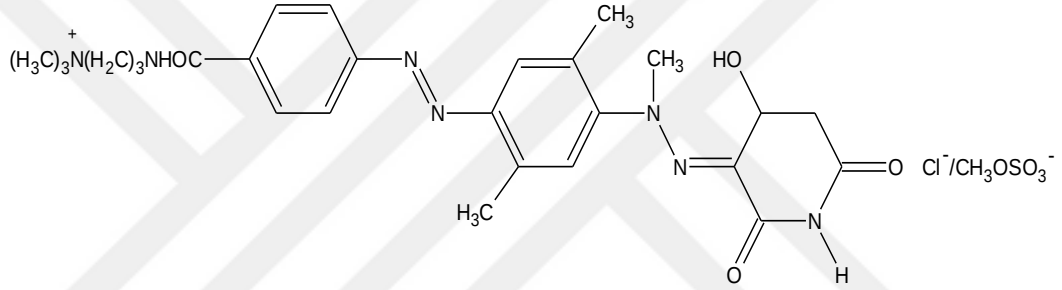
Üç tane aminoazobenzen dispers boya Gabriel ve Wenker's metotları kullanılarak sentezlenmiştir. Bu boyaların aseton içindeki renklilikleri incelenmiştir. Uçtaki azota hidroksietil ve dihidroksietil gruplarının bağlanmasının etilenimin halkasının bağlanması ile kıyaslandığı zaman beklendiği gibi hipsokromik kaymaların olduğu ve $\epsilon_{\max}$ değerlerinde ise azalmalar olduğu görülmüştür. Bir veya iki klor sübstitüentleri, aziridinil azo dispers boyalarının diazo bileşenine takıldığında renk ve dayanıklılık özellikleri değişmiştir (Park, 1999).



R_1 : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, H, R_2 : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, R_3 , R_4 : -H, -Cl

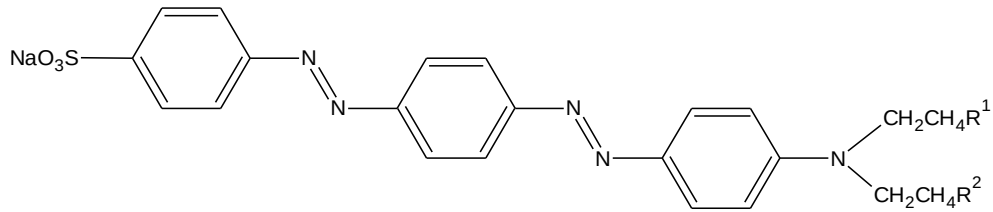
Şekil 9. Aminoazobenzen dispers boya

Stingelin ve Reinach (1993), katyonik azo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir (Şekil 10). Elde edilen azo bileşikleri özellikle kâğıt, deri tekstil materyallerinin baskısı, boyaması için ve ayrıca mürekkep hazırlamak için kullanmışlardır. Ayrıca tekstil materyali olarak asit grupları tarafından modifiye olan poliesterlerin veya sentetik poliamidlerin, akrilonitrilin kopolimerleri ve homopolimerleri sentezlenen azo bileşikleri ile boyamışlar ve yapılan incelemelerde haslık değerlerinin (suyun yanında süt, meyve suyu, şekerli ve alkollü içeceklere karşı haslıklar, ışık haslığı, asit ve alkaliye karşı haslıklar vb.) iyi olduğu bulmuşlardır. Ayrıca sentezlenen azo bileşiklerinin tekstil materyaline karşı affinitesinin çok iyi olduğu ve boya akma eğiliminin olmadığını gözlemlemişlerdir (Stingelin, 1993).



Şekil 10. Stingelin ve Reinach'ın sentezlediği katyonik azo boyarmadde

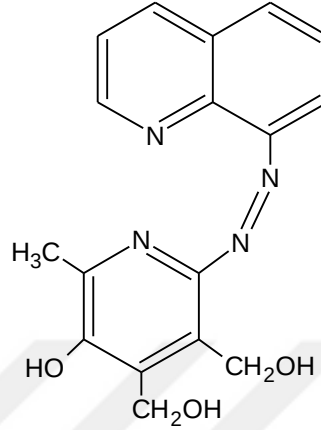
Blus'un (1999) çalışmasında, son bileşenler olarak fenol ve N,N-dialkylanilinden türetilmiş ve aradaki bileşenler olarak karsinejonik gruplara ait olmayan aminler kullanılarak disazo sarı, turuncu ve kırmızı boyaları sentezlemiştir. Elde edilen boyaların dayanıklılık özelliklerini ve uygulama alanlarını incelemiş ve boyaların yapısal özelliklerini spektroskopik ölçümlerle belirtilmiştir. Boyaların poliamit elyaf lifleri zayıf asidik ortamlarda tamamen boyadığı ayrıca liflerin ışık ve suya karşı renk dayanıklılığının oldukça arttığı tespit edilmiştir (Blus, 1999).



R_1 -OH ve ya -CN, R_2 -OH, -H ve ya -CN

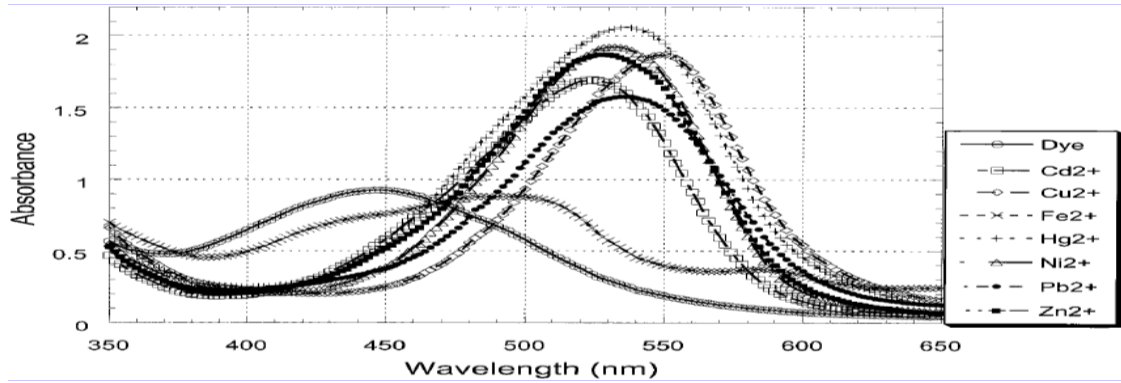
Şekil 11. Disazo sarı, turuncu ve kırmızı boyalar

Szurdoki vd.'nin (2000) yaptığı bir çalışmada şelat etkili azo boyalarının 7 ağır metale (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2}) olan seçicilikleri UV-vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan azo boya Şekil 12'de verilmiştir.



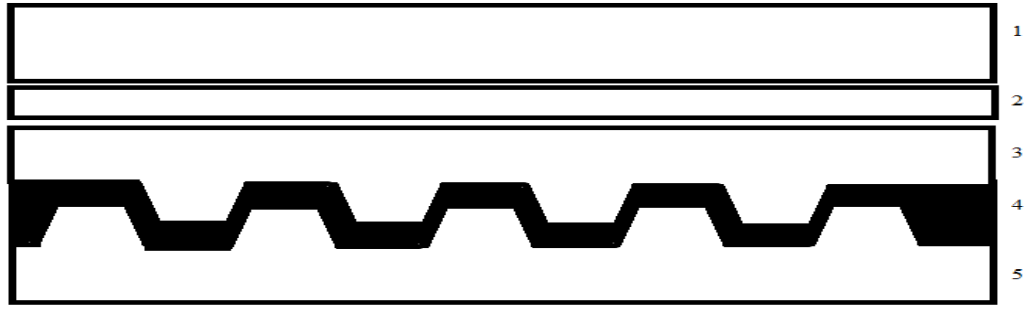
Şekil 12. Szurdoki vd. kullandıkları azo-boya

Szurdoki vd. (2000) sentezlediği ve yapısı yukarıda verilen azo boya bileşiği ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumlarından elde edilen sonuçlar Hg^{+2} iyonuna daha seçici olduğunu göstermektedir. (Şekil 13)

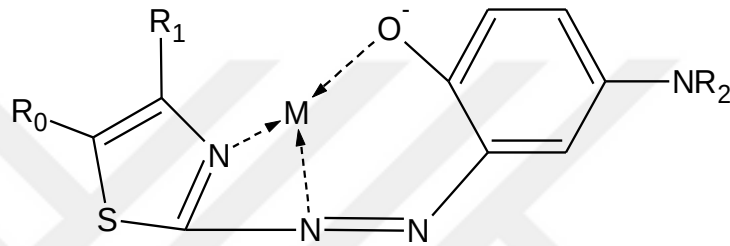


Şekil 13. Szurdoki vd. sentezlediği azo boyasının ağır metal iyonları ile etkileşimi

Geng vd. (2004) yaptıkları çalışmada azo boyar maddelerin optik kayıt özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada CD (kompakt disk) veri katmanı azo boyar maddeden oluşmakta ve bu katmanın düşük enerjili lazer kaynağı (GaAlInP yarı-iletken diyot, 10 mW) ile yansıtıcı özelliğinin değişimi sonucunda veri kaydı yapılmaktadır (Geng vd., 2004).

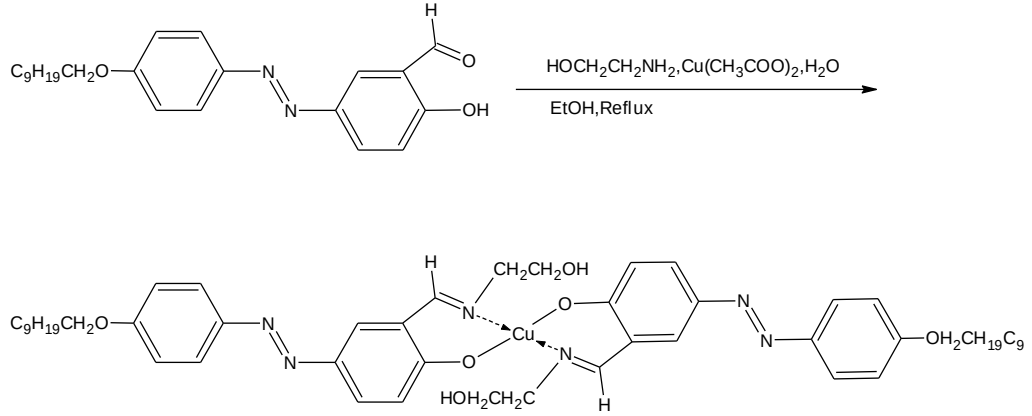


Şekil 14. Hazırlanan kompakt disk katmanları (1; boş polikarbonat substrat, 2; bağlanma katmanı, 3; yansıtıcı katman, 4; kayıt katmanı ve 5; yiv/oluk öncesi substrat)

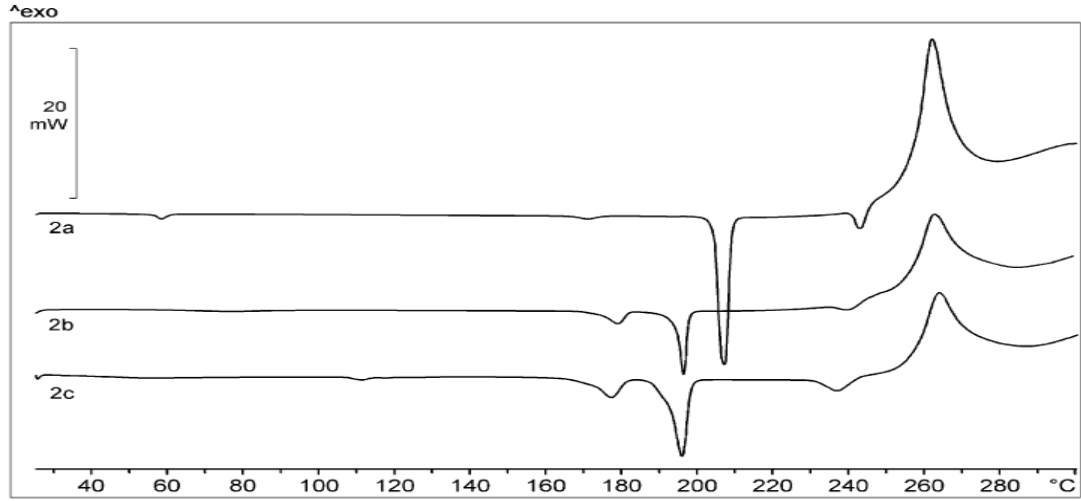


Şekil 15. Geng vd. sentezlediği azo boyar madde: R_{0,1,2} alkil grup

Rezvani ve arkadaşları (2006) salisilaldimin fonksiyonel grubu içeren azo bakır kompleksinin sıvı kristal özelliklerini DSC analizleri ile incelemişlerdir. Elde edilen bakır komplekslerinin DSC analizinde genel olarak dört endotermik geçiş (2a için; 56,1, 167,0, 204,3 ve 240,3 °C de ΔH değerleri 1,61, 1,59, 532,43 ve 5.27 kJ mol⁻¹) tespit edilmiştir. Bunlardan ilk iki tanesi bir kristal yapıdan bir diğerine geçişi göstermektedir. Üçüncü değer, kristalin fazdan mezo faza geçişi ve düşük ΔH değerine sahip dördüncü geçiş mezo fazdan izotropik sıvıya geçişi göstermektedir. İncelemeler sonucunda bütün bakır komplekslerinin sıvı kristal yapıda oldukları bulunmuştur.

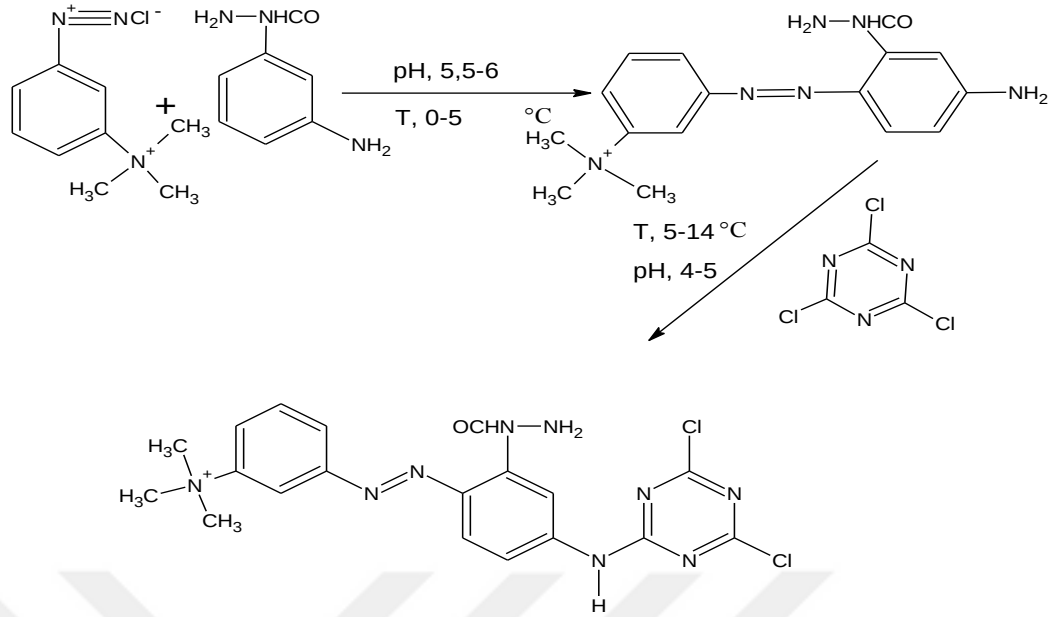


Şekil 16. Rezvani vd. sentezledikleri bakır azo boya kompleksi.



Şekil 17. Rezvani vd. tarafından sentezlenen bakır komplekslerinin DSC termogramları

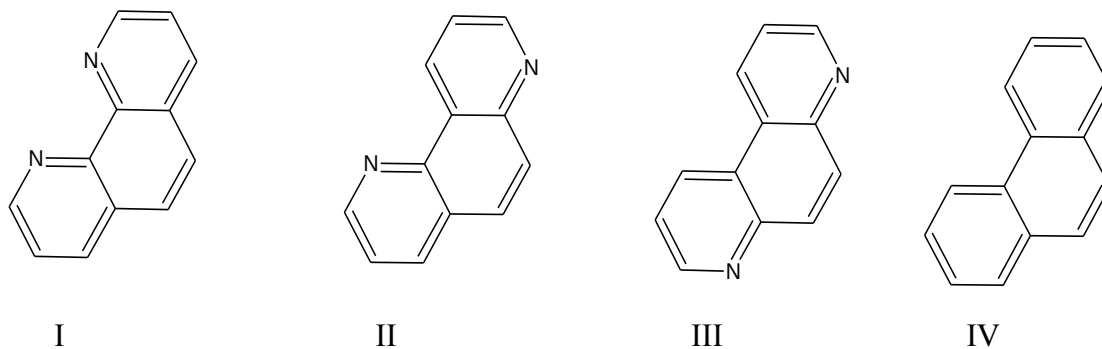
Gorgani ve Taylor (2006), bir ya da iki katyonik grubun dahil edilmesiyle çözünebilen reaktif boyalar sentezlemişler (Şekil 18) ve naylonu boyamışlardır. Boyama performansındaki pH'ın etkisi araştırılmış ve naylonun katyonik reaktif boyalarla boyanmasının iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu boyalarla boyanan bazı kumaş türlerinde yıkama haslığına bakılmış ve yine naylonun iyi bir haslığa sahip olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 18. Gorgani ve Taylor'un sentezlediği reaktif azo boya sentezi

1.2. Fenantrolin

Fenantrolin; Şekil 19'te I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halka sistemlerini belirtmek için kullanılan isimdir. Bu heterosiklik halkalar, fenantren halka sistemindeki – CH= gruplarının yerine -N= gruplarının geçmesi ile oluşur. Bu halka sistemleri 4,5-diazafenantren(I), 1,5-diazafenantren(II) ve 1,8-diazafenantren(III) olarak ifade edilir. Bu numaralandırma Şekil 24'deki IV numaralandırması esas alınarak yapılır. Bu üç farklı yapı genel olarak “Fenantrolin” olarak adlandırılır. I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halkalar sırasıyla o-, m- ve p-fenilendiaminden elde edildiğinden bu yapılar genellikle o-fenantrolin, m-fenantrolin ve p-fenantrolin olarak adlandırılırlar. Genel olarak “Fenantrolin” adı yukarıda belirtilen üç yapının dışındaki diğer diazafenantrenleri de içermelidir.



Şekil 1. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri

Tablo 1. Fenantrolinin bazı özellikleri

Fenantrolin	
Açık Formül	
Kapalı Formül	$C_{12}H_8N_2$
Sistematik İsmi	1,10 Fenantrolin
Diğer İsimleri	4,5 diazefenatren ; o- fenantrolin
Mol Kütlesi	130.8 g/mol
Renk	Renksiz Kristal
Çözünürlük	Alkol, aseton, eter ve benzende çözünüyor
Erime Noktası	117 °C

1.2.1. Fenantrolinlerin Genel Özellikleri

Çiftişli 1,10-fenantrolin ligandı ve türevleri supramoleküler yapılarda kararlı metal kompleksler oluşturmaktadırlar. Komplekslerin fotokimyasal ve redoks özellikleri fenantrolin halkalarındaki substitentlere göre değişmektedir. 1,10-Fenantrolin ve türevleri şelat tipi kompleksler oluşturdıklarından, analitik çalışmalarda kullanılabildikleri gibi bioorganik araştırmaların gelişiminde de uygulama alanı bulmuşlardır (Akgül, 2007).

1,10-Fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır (DeFarias, 2003), (Mirochnik vd., 2001), (Leontie, vd., 2005). Bununla birlikte 1,10-Fenantrolin fosforesans emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılığı kapsayan birçok özelliğe sahiptir.

Organik fotovoltaiik cihazların en ümit verici uygulamalarından biri, güneşenerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümüdür. Bunun yanı sıra, bu cihazları UV detektörleri olarak 4 kullanmak mümkündür. Rutenyum(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; bakır(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-Fenantrolin- 5,6-dion ilgi çekici optik elektrik özellikler sergileyen malzemelerin sentezlenmesi bakımından çok yönlü bir moleküldür (Yue vd., 2007).

1,10-Fenantrolin sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Calucci vd., 2006). Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-Fenantrolin ve türevlerine artan ilgi vardır (Zhang vd., 2007).

Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri, radyoaktif olmayan nükleik asit problemleri ve DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı çeşitli araştırmaları teşvik etmiştir. Kanseri ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-Fenantrolin-bakır (II) kompleksleri ve türevleri büyük ilgi çekmektedir (Mudasir vd., 1999).

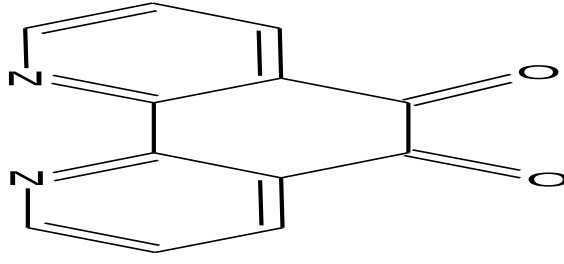
1,10-Fenantrolin ve türevlerinin yaklaşık elli yıl önce, bakterileri öldürdüğü belirlenmiş ve pek çok biyolojik etkinlik gösterdikleri de bilinmektedir (Zhang vd., 2006). Son zamanlarda yapılan çalışmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-Fenantrolin kullanımına odaklanmıştır (Akgül, 2007).

1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çiftzincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisinden dolayı, 1,10-Fenantrolin türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca platin-1,10-Fenantrolin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı, kanseri engelleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Dolayısıyla nükleik asitlerle etkileşip zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen-terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımı sağlayacağı aşikardır (Caferoğlu, 2002).

Fenantrolin türü bileşiklerden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımda reaktif olarak ve biyoorganik sondaların hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalararası bağlanmaları ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır (Uçar vd., 2005).

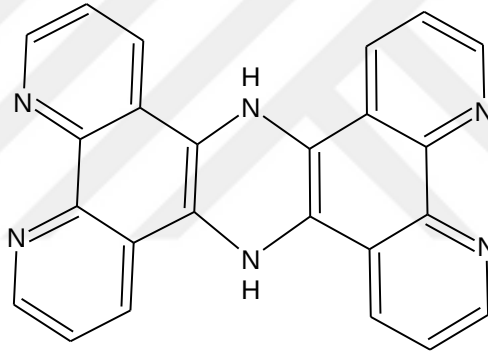
1.2.2. Fenantrolinle İlgili Yapılan Çalışmalar

1,10-fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada ilginç görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir (Wilmer ve Daryleh 1959). 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. Kinonoit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminik azot atomlarının sayesinde bir Lewis bazı olarak davranır (Calderazzo vd., 2002).



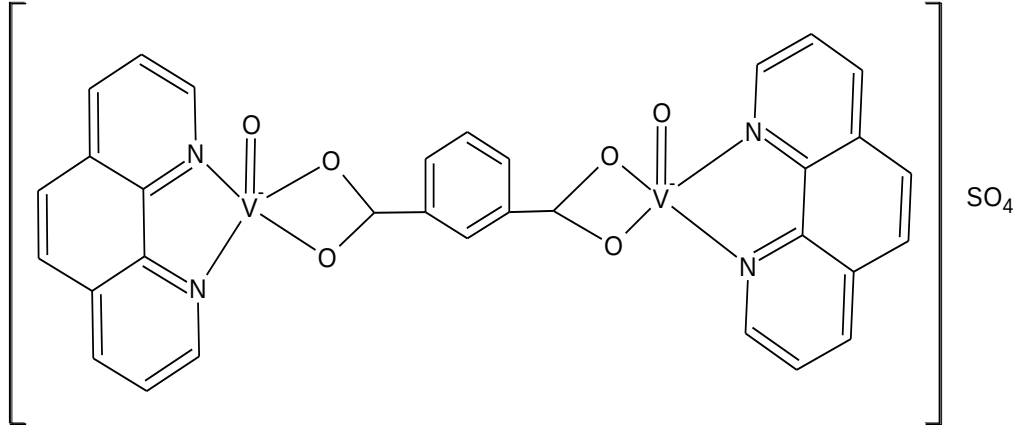
Şekil 20. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı

Joseph Bolger vd. (1996) Tetrapirido [3, 2-a: 2',3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz), (Şekil 21) ligandını sentezlemiş, bu ligandın Ru(II) ve Os(II) komplekslerinin indirgen özellik taşıdıklarını tespit etmişlerdir. Aynı komplekslerin DNA'da elektron ve proton transferi yaptığı, ligandlardaki azotların proton transferinde etkili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 21. Tpphz ligandının yapısı

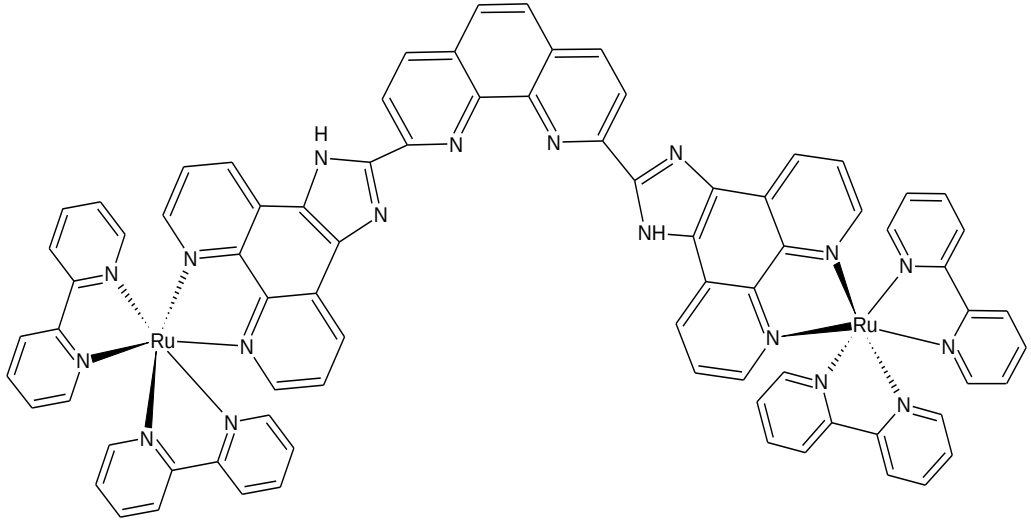
Yan-Tuan Li vd. (1997) tarafından 1,10-fenantrolin ve izoftalatın $[(VO_2)PHTA](phen)_2SO_4$ kompleksi (Şekil 22) sentezlenmiştir. Bu kompleksin (4–300 K) sıcaklık aralığındaki manyetik moment değerleri bulunarak kompleksin antiferromanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu kompleksin UV-görünür bölge spektrumu incelenerek kare piramit yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 22. $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$ kompleksinin yapısı

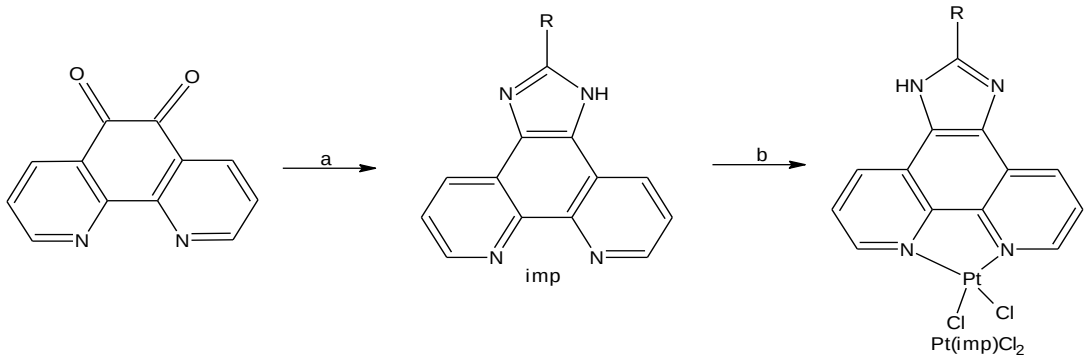
1,10-fenantrolin ligantlarının rutenyum ile oluşturduğu komplekslerde, 1,10-fenantrolinin 2 ve 9 konumundaki substitüentler kompleksleşme işlemine engel teşkil edebilmekte ve ligant alanını zayıflatmaktadır. Bu kompleksin fotofiziksel davranışında büyük bir değişime neden olurken, oda sıcaklığında çözelti içinde kompleksin uyarılmış halinin ömrünü ve emisyon verimini büyük ölçüde düşürmektedir (Wang, 2000).

Büyük aromatik ligantların kovalent olmayan bir etkileşim olan interkalasyon yoluyla DNA'ya bağlanmalarını gerçekleştirmeye büyük önem verildi. Bu amaçla mononükleer oktahedral Ru(II) komplekslerinde imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin ve onun türevlerinin DNA ile interkalasyonu keşfedildi. Buna dayanarak yeni bir ligant 2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)-1,10-fenantrolin(bipp) sentezlendi. Bipp ligantının yapısal özelliği ona hem köprü hem de interkalasyon ligandı olarak fonksiyon görebilme yeteneği sağladı. Bpy, DNA ile interkalasyonu gerçekleştirmede etkisizdir. Çünkü küçüktür ve interkalasyon için gerekli büyük düzlem alana sahip değildir. Bu yüzden $[(bpy)_2 Ru(\mu-bipp)Ru(bpy)_2]^{+4}$ kompleksinin bu tür etkileşimleri bipp tarafından gerçekleştirilir. Muhtemelen bipp ligantının orta fenantrolin parçası interkalasyon için sorumludur (Şekil 23), (Sammes ve Yahioğlu, 1994).



Şekil 23. $[(bpy)_2Ru(\mu-bipp)Ru(bpy)_2]^{+4}$ kompleksinin yapısı

İmidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolin ligantların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolaydır (Şekil 24). Bu yüzden de yeni metal komplekslerinin sentezi büyük ilgi toplamıştır. Bu tür ligantlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligantlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır (Lei vd., 1996).



Şekil 24. İmp ligantının ve Pt^{+2} kompleksinin sentezi

(a) Aldehit $RNCHO$ (az aşırı), amonyum asetat (aşırı), asetik asit, N_2 , geri soğutucu altında kaynatma, 3 saat (b) $PtCl_2$ ($DMSO_2$)₂, etanol, N_2 , geri soğutucu altında kaynatma, 24 saat

1.3. Oksimler

Aldehit ve ketonların, hidroksil amin (NH_2OH) ile reaksiyona girdiklerinde oluşan bileşiklere oksim denir. Oksim ismi oksi ve imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşmuştur. Sentezlenen bileşiğin özeliğine göre eğer H, OH grupları $\text{C}=\text{N}$ ile aynı düzlemde bulunuyorlarsa bu yapı syn oksim karşı tarafında bulunuyor ise bu yapıya da anti oksim adı verilmektedir

1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler biyolojik, analitik, anorganik ve endüstriyel kimyada kullanılmaktadır. Oksimleri koordinasyon kimyası içerisinde ilk defa Werner tarafından tanımlansa da konuya ilişkin ilk çalışma 1890 yılında Hantzsch'in doktora çalışmasında "On the Spatial Arrangement of Atoms in Nitrogen-Containing Molecules" tanımlanmıştır. Oksimler özellikle 1905 yılında Chugaev'in vicdioksimleri tanımlamasıyla ve Tschuagof'in Nikel'in gravimetrik analizinde dimetil glioksimi kullanmasından sonra koordinasyon kimyası içerisinde aktif hale gelmiştir (Kantekin vd., 2003), (Prushan., 2001) .

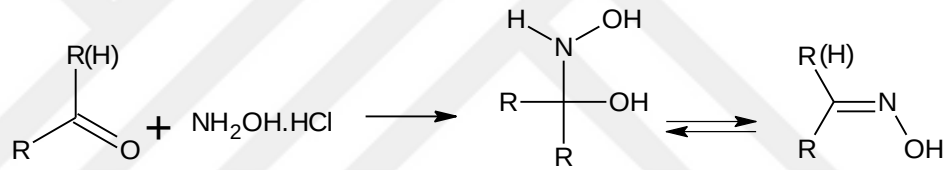
Oksimler fiziksel özellikleri itibariyle genelde renksiz olup, suda yapılarındaki gruplara bağlı olarak belirli ölçüde çözünebilen maddelerdir. Yapılarındaki $\text{C}=\text{N}$ çift bağlarından dolayı bazik özellikleri çok azdır, mineral asit içerisinde çözünürler. Mineral asit içerisindeki çözeltileri seyreltiğinde ise hidroklorür tuzu halinde çökerler. Oksimlerin değişik pH ortamlarındaki ısıyla muameleside onların konformasyonlarında da değişiklik yapabilmektedir.

Oksimler spesifik olarak IR spektrumlarında 3600 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ gerilimi, $1600-1665\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{N}$ gerilme absorpsiyonu, $940-885\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{N}-\text{O}$ gerilme absorpsiyonu vermektedirler. Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu ($-\text{OH}$) varlığından ve azot atomundan dolayı hem hidrojen bağı alıcısı hem de hidrojen donörü olarak davranabilmektedir (Sarıbiyık, 2008).

1.3.2. Oksimlerin Elde Edilmesi

1.3.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonu

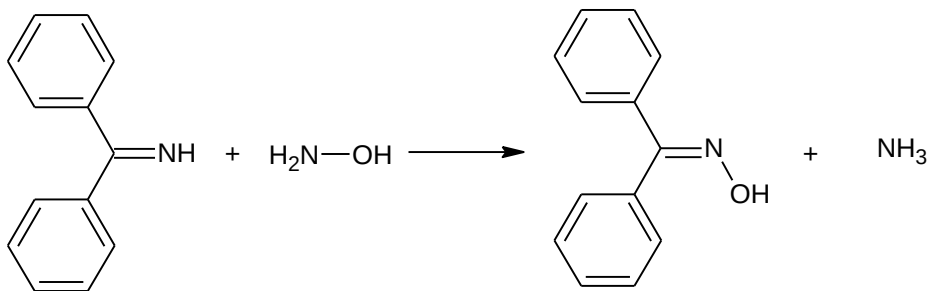
Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 25'de gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Smith, 1966). Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir (Oskay, 1975), (Müler vd., 1968).



Şekil 25. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyon mekanizması

1.3.2.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu

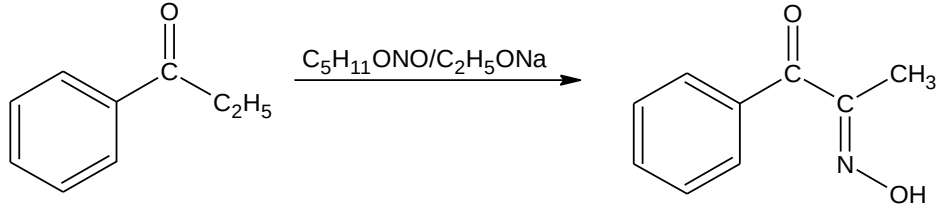
Oksimler ketonlarla kıyaslandığında ketiminlerden daha kolay elde edilebilir.



Şekil 26. Ketilaminlerin hidroksilamin ile reaksiyonları

1.3.2.3. Nitrosolama reaksiyonu

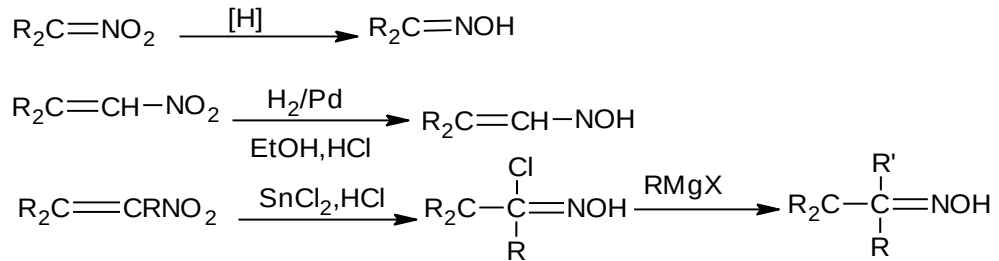
Özellikle α -ketoksimlerin (isonitroso oksimler) hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Grundmann vd., 1971), (Müler vd., 1968).



Şekil 27. Nitrosolama reaksiyonu

1.3.2.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

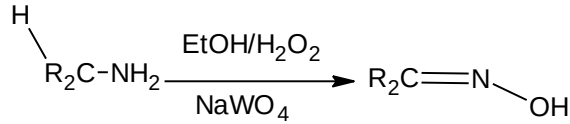
İndirgenme işleminde kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 29’da gösterilmektedir (Elknidi, 1994).



Şekil 28. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.3.2.5. Primer aminlerin yükseltgenmesi

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşürler.



Şekil 29. Pirimer aminlerin yükseltgenmesi

1.3.3. Oksimlerin Kullanım Yerleri

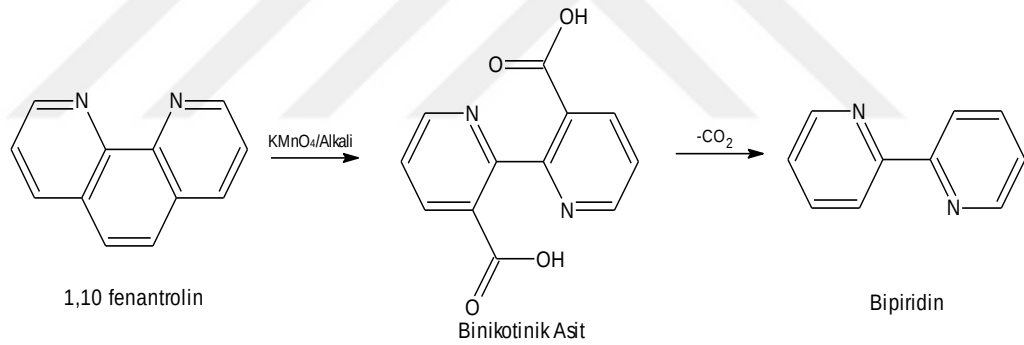
Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla, tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Gameiro, 1997). Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığı, ışığa, darbeye gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Ayrıca Tshugaev tarafından 1907’de dimetilglioksim’in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ortaya sürülmüştür (Musluoğlu, 1990). Bu komplekslerin genel formülü $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ şeklinde verilmiş olup, burada X bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- . . .) B ise piridin, imidazol v.b. gibi bir bazdır. Bu kompleksin açık formülü eski yıllarda verilmemesine rağmen, daha sonra oktahedral yapıda olduğu ve Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığından dolayı, sonraki çalışmalarda kobaltın B12 vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi beş azot atomu, ihtiva eden ligand alanında olduğu gösterilmiştir.

1.4. Bipiridin

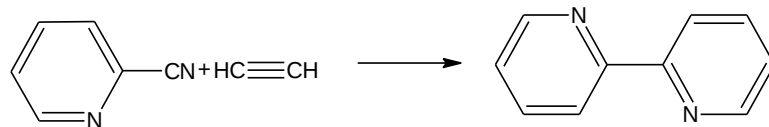
1.4.1. Elde Ediliş Yöntemleri

2,2'-Bipiridin (bpy) ilk olarak 1888 yılında çok küçük bir verimle (% 17), bakır- α -pikolatın kuru destilasyonu (pirolizinden) elde edilmiştir. Alternatif olarak, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü olan simen (cymene) içinde bakır tozu ile 2-bromopiridin tepkimesi sonucu yüksek verimle (% 60) elde edilmiştir. Ayrıca cymene yerine dimetilformamid kullanıldığında % 85'lik bir verim elde edilmiştir. İyodür türevi daha düşük verim vermektedir. Kloropiridin ise bipiridin vermez. Bpy'in bir diğer klasik eldesi ise 1,10-fenantrolinin alkali permanganat ile 3,3'-dikarboksilik asite yükseltgenmesi daha sonra da bu karboksilik asitin dekarboksilasyonudur. Asitin dekarboksilasyonu yeterli miktarda gliserin içinde ısıtma ile gerçekleşir (Şekil 30) (Elknidi, 1994).



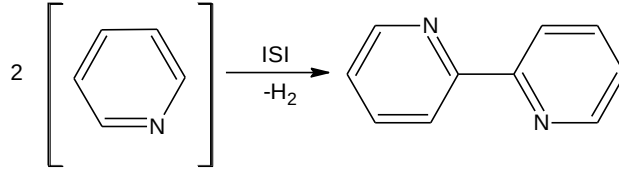
Şekil 30. Bipiridin eldesi

Toluen içinde 2-siyanopiridin asitlen ile tepkimesinde katalitik miktarda kobalt kompleksi kullanılarak bipiridin % 95 verimle elde edilir (Şekil 31).



Şekil 31. Bipiridin eldesi

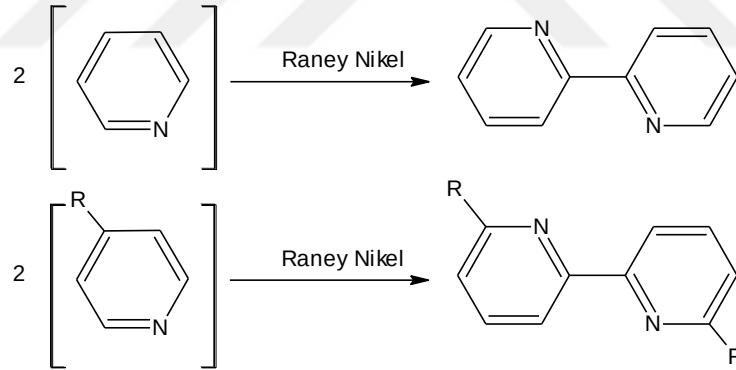
Piridin halkasının 2-pozisyonundaki hidrojen atomunun sıcaklıkla en aktif olduğunu gösterilmiş ve quartz tüpte 850 °C’de piridin bozunmasıyla büyük miktarda bipiridin sentezlenmiştir (Şekil 32).



Şekil 32. Bipiridin eldesi

4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin; 2-bromo-4-pikolinden, 3,3'-dimetil-2,2'-bipiridin ise 2-bromo-3-pikolinden 240 °C’de bakır tozu kullanılarak elde edilmiştir.

1965 yılında, piridin “degassed Raney Nickel” katalizi ile geri soğutucu altında tepkimesi sonucu bipiridin ve bipiridin simetrik 4,4'- ve 5,5'- ve simetrik olmayan izomerleri yeterli miktarda elde edilmiştir (Şekil 33) (Elknidi, 1994).



Şekil 33. Bipiridin eldesi

1.4.2. 2,2'-Bipiridin ve Türevlerinin Kimyası

Fonksiyonel 2,2'-bipiridinler önemli ve geniş kullanım alanlarına sahip ligandlardır. Periyodik tablodaki bütün geçiş metalleriyle koordinasyon kompleksi yapabilme kabiliyetine sahiptirler. Heterosiklik bazlar olan bpy, phen, terpiridin ve bunların türevlerinin periyodik tablodaki geçiş metal iyonlarıyla verdiği koordinasyon yapıları yoğun olarak çalışılmıştır (Gameiro, 1997).

2,2'-Bipiridinler yüksek kararlı metal şelatları olarak bilinen α -diimin kromoforuna sahiptirler. Bu ligand ile en iyi çalışılan kompleks demir(II) kompleksidir. Bu kararlılık metal-ligand arasındaki çift bağ karakterinden, π -bağı veya geri bağlanmadan ileri gelmektedir (Strukl, 1971).

Bpy iki piridin halkası içeren zayıf diimin bazlarıdır. Bu ligandlarda göreceli olarak düşük uzantıda π^* orbitallerinin bulunması oldukça renkli koordinasyon bileşikleri vermesine sebep olmaktadır. Ligandlarda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin aktif olmasına rağmen başlıca $d \rightarrow \pi^*$ yük-transfer geçişlerinin baskın olduğuna inanılmaktadır. Bunlar negatif yüklerin aşırısıyla inorganik veya organometalik türlere stabilize olarak değişime uğrayabilirler, ayrıca π^* orbital ligandlarında elektron ilavesiyle kolaylıkla daha basit komplekslere dönüştürülebilirler (Gameiro, 1997). Bunlar π^* orbitalleri olan ligandların büyük işlevselliklerinden dolayı çok düşük oksidasyon basamaklarında metallerin stabilize olmasıyla negatif moleküler iyonlar olarak hareket edebilirler. Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda bipiridin kompleksleri kullanılmaktadır.

Terpiridin ve fenantrolin yapıları da benzer şekilde davranmaktadır (Gameiro, 1997). Ayrıca bpy ligandı supramoleküler inorganik yapılarda kendiliğinden oluşabilme özelliğine sahip yapıların en karmaşığından en basitine kadar merkez rolü oynamıştır. Bu ligandları içeren çeşitli organize olmuş yapılar metal iyonlarıyla çok iyi tanınabilen yapılar ortaya koymaktadırlar (Mathieu vd., 2006).

1.4.3. 2,2'-Bipiridin Türevlerinin Geçiş Metalleri ile Tepkimeleri

Bilindiği gibi piridin, bipiridin ve türevleri, geçiş metal iyonlarıyla çok kararlı kompleksler oluşturdıkları için koordinasyon kimyasında en yaygın olarak kullanılan ligand sistemleridir. N,O-donör atomlu ligandlar metal iyonlarıyla direkt olarak koordinasyon bağı kurup etkileyici ve çok yönlü kompleksler meydana getirirler. Örneğin, piridin molekülü metal iyonu ile koordinasyon için bir elektron çiftini verir. Bu tip ligandlar; tek dişli olarak tanımlanırlar (Pozharskii vd., 2011).

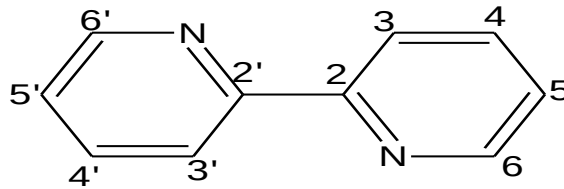
Bpy tipi ligandlar çok değişik mimarilere sahip supramoleküler yapılar verebilirler. Ayrıca seçici katalitik aktiviteye sahiptir. Bu ligandlarda bulunan azot

donör atomlarıyla metal katyonları ideal bir şekilde kovalent bağ yapabilmektedir. Bipiridin metal kompleksleri çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Koning vd., 2004).

Sağlam kararlı yapısı ve fonksiyonizasyonun kolaylığından dolayı 2,2'-bipiridin ligandı geniş ölçüde metal şelat ligandı olarak kullanılmaktadır (Kaes vd., 2000). Azot atomlarının, diğer ligand atomlarıyla sterik etkileşiminden ötürü komplekslerinin çarpıcı etkileri mevcuttur (Halbert vd., 1973).

Bpy nötral olduğundan, metal katyonları ile yüklü kompleks formları olağanüstü bir şekilde sentezlenip dizayn edilebilmektedir. Birçok durumda 2,2'-bipiridinler, bir noktada birleştiren şelat ligand çift donörleri olarak nitelendirilirler, çünkü bu özellikleri sayesinde metal katyonlarıyla kolaylıkla koordine olabilirler (Kaes vd., 2000).

Elektrokimya, fotonikler ve optoelektronikler içerisinde, kiral moleküler tanıma, ısıldar aygıt ve diğer uygulamalar için 2,2'-bipiridin tipi ligandlar kullanılmaktadır. Bpy metal komplekslerinin yapısal koordinasyon kimyaları ve fonksiyonel sistemleri için çeşitli çalışmalarda kullanılmış ve bu da bu ligandların hazırlanması konusunda organik sentetik stratejiler geliştirilmesine sebep olmuştur. Çok dişli ligandlar birden fazla elektron çifti sağlayabilir ve etkinlikleri yüksektir. Bipiridin, iki dişli heterosiklik liganda örnektir. Birçok geçiş metaliyle çok kararlı kompleksler verebilirler (Halbert vd., 1973). Bpy'nin etiketlenmesi Şekil 34'de gösterilmiştir.



Şekil 34. Bipiridin Etkilendirilmesi

1.4.4. Bipiridin Türevi Ligandların ve Komplekslerinin Kullanım Alanları

2,2'-Bipiridin türevi ligandların ve komplekslerinin sentezinde içeren supramoleküler kimya sıkça yeni fonksiyonların geliştirilmesi için kullanılır ve bu fonksiyonlar tek bir molekülde mevcut değildir. Bu fonksiyonlar manyetik özellikler, ışığa tepki, katalitik aktiflik, şifalı polimerler, kimyasal sensorlar vs. içermektedir (Frank vd., 1994.), (Berrada vd., 2002).

Bipiridinler aldehitlerin enantioseçici alkalizasyonunda, ketonların enantioseçici hidrolizasyonunda, asimetric alkalizasyon tepkimelerinde, sitirenin siklopropanasyonunda, paladyum katalizli alilik yerdeğıştirmelerde ve herbisit (böcek öldürücü) olarak kullanılmaktadırlar. Bu bloke olabilen yapılar örneğın taç eter sentezinde, makromolekül ve grid (ızgara yapısı) oluşumlarında kullanılmaktadır (Koning vd., 2004).

Yaşayan organizmaların enzimatik etkinlikleri metal kompleks yapıları için bipiridin ve türevleri biyolojik sistemlere etki etmektedir. Bunların arasında en önemli olanı quaternize bis(piridinyum) tuzu olan “Diquat dibromür” dür ve bu da endüstriyel olarak üretilip herbisit (böcek öldürücü) olarak kullanılmaktadır (Gameiro, 1997)..

N,O-donör atomlu ligandlar özel olarak DNA ve RNA ayrılma tepkimelerinde katalizör olarak kullanılırlar. Ca^{+2} tayini için analitik sensör olarak da kullanım alanlarına sahiptir (Patroniak vd., 2006).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Salisil aldehit, potasyum hidroksit, hidroksilamin hidroklorür, sodyum hidroksit, anilin, bipiridin, fenantrolin, , mangan(II) perklorat, nikel(II) perklorat, çinko(II) perklorat, bakır(II) perklorat, mutlak etanol, THF, metanol, etil asetat, DMF, hidroklorik asit, sodyum nitrit, D₂O, DMSO-d₆, ince tabaka plakaları ve diğer bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi : Agilent Technologies 400/54

Infrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer Spectrum 100

UV-VIS Spektrofotometresi : Shimadzu 1601-PC

Kütle Spektrometresi : Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max H-ESI/MS Spectrometresi ve Gebze Teknik Üniversitesi, Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

Manyetik Duyarlılık : Sherwood Scientific MK1

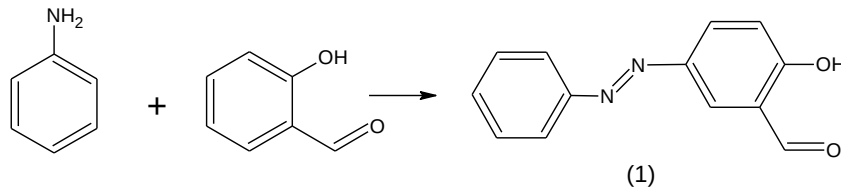
Kondüktometre : Hanna EC-215

Erime noktası tayini : Barnstead/Electrothermal 9100

2.3. Deneyler

2.3.1. 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldehit (1) Sentezi,

Anilin (7,8 mL; 84 mmol) reaksiyon hücresine alındı ve üzerine 42 mL %25'lik hidroklorik asit çözeltisi ($d=1,12 \text{ g/mL}$) ilave edildi. Karışım $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}/-1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar soğutuldu. Daha sonra bu soğuk çözeltiye sodyum nitritin (5,03 g; 72 mmol) 20 mL saf sudaki çözeltisi sıcaklık $-1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı ve karışım soğukta yarım saat daha ilaveten karıştırıldı (Çözelti A). Sodyum hidroksit (2,94 g, 80 mmol) 40 mL saf sudaki çözeltisine salisilaldehitin (8,52 mL, 81 mmol) 10 mL etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi ve çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı (Çözelti B). Salisilaldehitin sodyum tuzu çözeltisi (Çözelti B) hücreye alındı ve Çözelti A, sıcaklık $-1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi aşmayacak şekilde damlalar halinde hücreye aktarıldı. Damlatma sonunda karışım soğukta 2-3 saat ilaveten karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının pH'sı sodyum karbonat ile $\sim 7,0$ 'a ayarlandı. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, önce 2 gün süre ile $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 5,2 g, verim: %28, e.n.: 121°C .

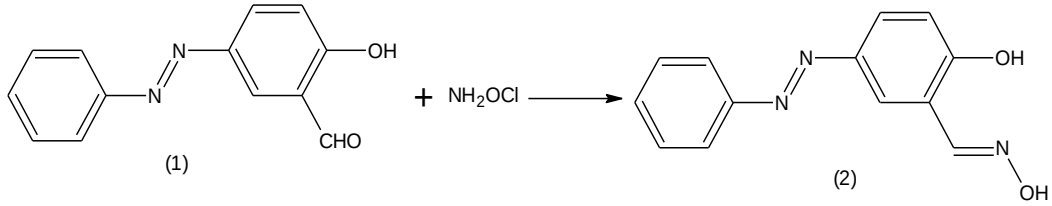


Şekil 35. 2-Hydroxy-5-[(*E*)-phenyldiazenyl]benzaldehyde'in sentez reaksiyonu (1)

2.3.1.1. 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (2) Sentezi, H_2L

100 mL'lik bir tepkime balonuna hidroksilaminhidroklorür (0,93 g; 13 mmol), 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldehit (1,0 g; 4,4 mmol) ve 20 mL piridin ilave edildi. Balon içeriği oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı, ardından balon içeriği su-buz karışımı (150 mL) üzerine ilave edildi. Çöken madde cam krozedden süzülerek toplandı, saf su ile 2-3 kez yıkandı, etilasetat-petrol eteri karışımında yeniden kristallendirildi, önce 2 gün

süre ile 70 °C’de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 0,998 g, verim: %94, E.N. : 155°C.



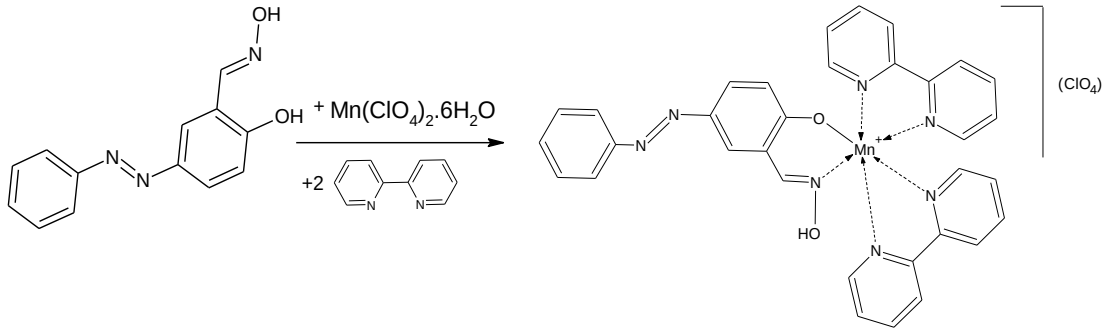
Şekil 36. L, 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksimin sentezi reaksiyonu (2)

2.3.2. 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim,2,2'-Bipiridin'in Metal Komplekslerinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim ve bipiridin ligantları kullanılarak 1:1 ve 1:2 oranlı karışık ligantlı kompleks sentez prosedürüne bağlı kalınarak hazırlanmıştır.

2.3.2.1. [Mn(HL)(bpy)₂] (ClO₄), (2a) Kompleksinin Sentezi

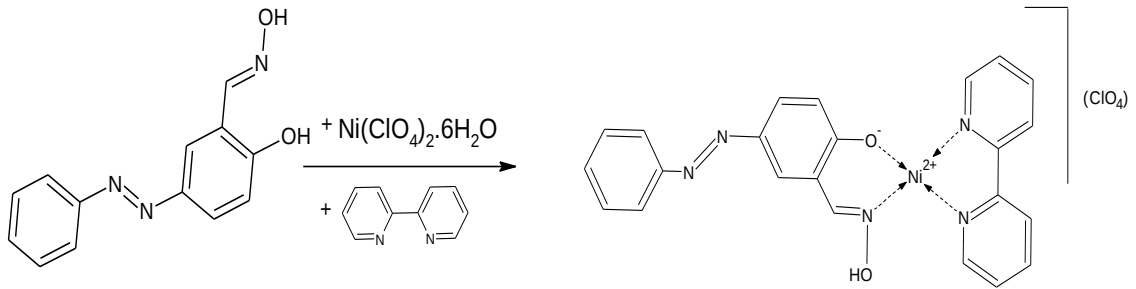
2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü, çözeltinin pH değeri kaydedildi (pH 3,3). Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi. Üzerine Mn(ClO₄)₂.6H₂O (362mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. Ardından 2,2'-Bipiridin (312 mg; 2 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışım iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C’de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:248 mg, verim: %35, E.N. : 290-296 °C



Şekil 37. $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{bpy})_2] (\text{ClO}_4)$, (2a) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.2.2. $[\text{Ni}(\text{HL})\text{bpy}] (\text{ClO}_4)$, (2b) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü ve kaydedildi (pH 3,2). Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi. Üzerine $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (365mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve balon içeriği 1 saat karıştırıldı. Ardından 2,2'-Bipiridin (156 mg; 1 mmol)'in oda sıcaklığındaki 10 ml alkol çözeltisi ilk çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışım iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 284 mg, verim: %43, E.N:248-257 °C

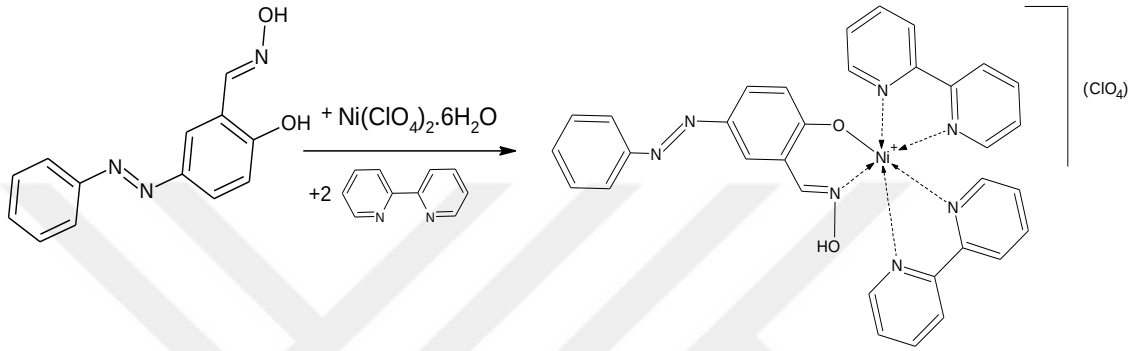


Şekil 38. $[\text{Ni}(\text{HL})\text{bpy}] (\text{ClO}_4)$, (2b) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.2.3. $[\text{Ni}(\text{HL})\text{bpy}] (\text{ClO}_4)$, (2c) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü ve kaydedildi (pH 3,3). Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi ve üzerine $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

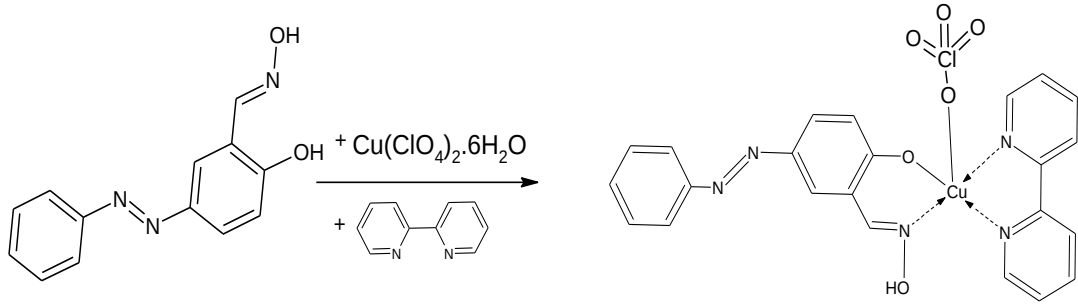
(365mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek balon içeriği 1 saat karıştırıldı. 2,2'-Bipiridin (312 mg; 2 mmol)'ın oda sıcaklığındaki 10 ml alkol çözeltisi ilk çözeltiliye damla damla ilave edildi ve karışım iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:394 mg, verim: %55, E.N. :252-259 °C



Şekil 39. [Ni(HL)(bpy)₂] (ClO₄), (2c) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.2.4. [Cu(HL)bpy], (2d) Kompleksinin Sentezi

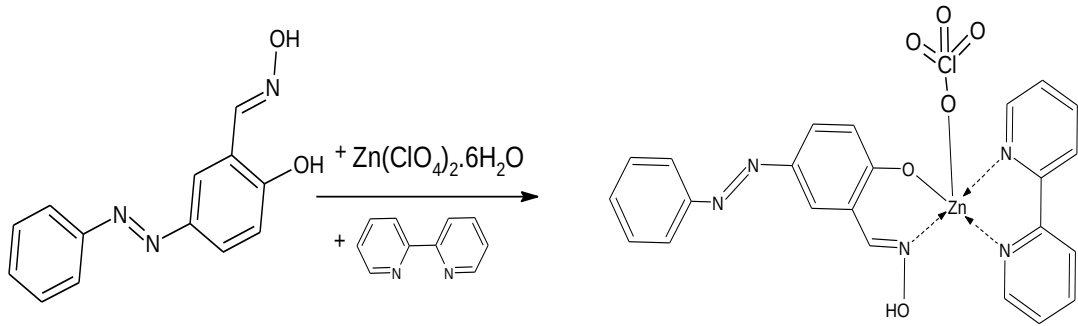
2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksım (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü ve kaydedildi (pH 3,2). Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi. Çözeltinin üzerine Cu(ClO₄)₂·6H₂O (370mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve balon içeriği 1 saat karıştırıldı. Ardından 2,2'-Bipiridin (156 mg; 1 mmol)'ın oda sıcaklığındaki 10 ml alkol çözeltisi ilk çözeltiliye damla damla ilave edildi. Karışım iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:260 mg, verim: %46, E.N: 209-215°C



Şekil 40. $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{bpy})(\text{ClO}_4)]$, (2d) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.2.5. $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{bpy})(\text{ClO}_4)]$, (2e) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksım (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü ve kaydedildi (pH 3,1). Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi ve çözeltiye $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (372 mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırıldı. Ardından 2,2'-Bipiridin (156 mg; 1 mmol)'ın 10 ml alkol çözeltisi, ilk çözeltiye damla damla ilave edilerek iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken mikro kristalin madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün: 161 mg, verim: %29, E.N: 281-289°C



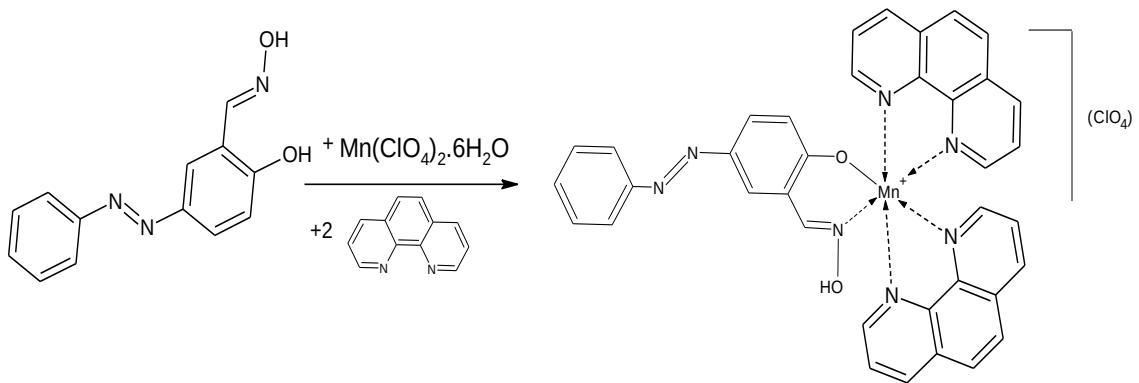
Şekil 41. $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{bpy})(\text{ClO}_4)]$, (2e) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.3. 2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim, 1,10 Fenantrolin' in metal Komplekslerinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim ve bipridin ligantları kullanılarak 1:1 ve 1:2 oranlı karışık ligantlı kompleks sentez prosedürüne bağlı kalınarak hazırlanmıştır.

2.3.3.1. [Mn(HL)(phen)₂](ClO₄), (2f) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,3) . Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi. Üzerine Mn(ClO₄)₂.6H₂O (362mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (360 mg; 2 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltye damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:465 mg, verim: %62, e.n. : 299-301 °C

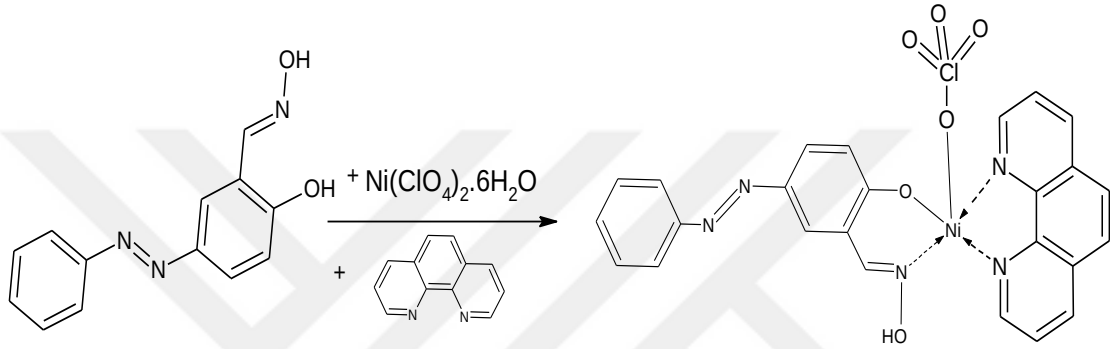


Şekil 42. [Mn(HL)(phen)₂](ClO₄), (2f) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.3.2. [Ni(HL)(phen) (ClO₄)], (2g) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,2) . Asidik olan bu çözelti

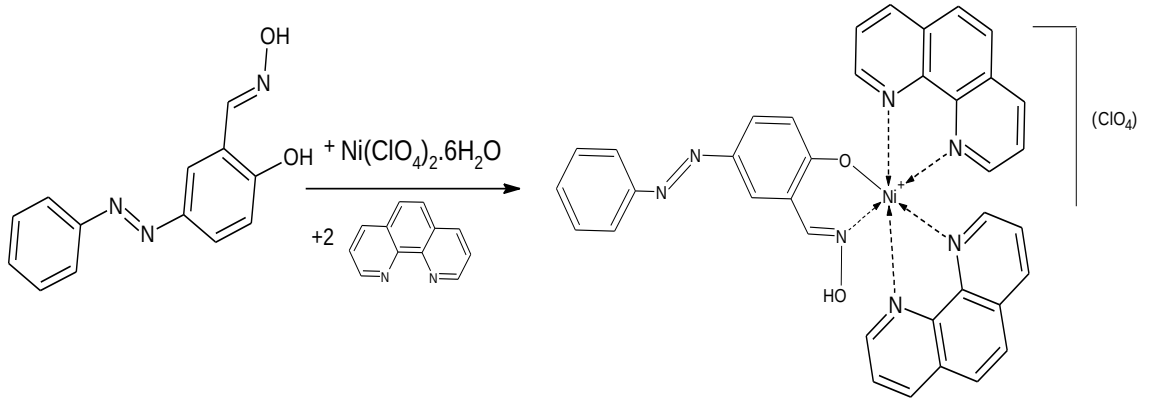
seyreltik NaOH çözeltisiyle nötrleştirildi. Üzerine $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (365mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (180 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltye damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:274 mg, verim: %48, e.n. : 267-274 °C



Şekil 43. $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{phen})(\text{ClO}_4)]$, (2g) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.3.3. $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)$, (2h) Kompleksinin Sentezi

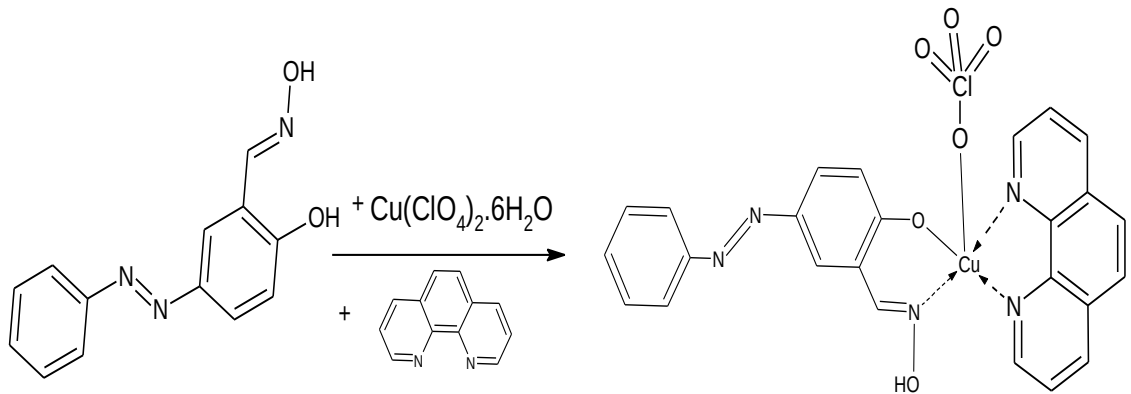
2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksım (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,3) . Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötrleştirildi. Üzerine $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (365mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (360 mg; 2 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltye damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:485 mg, verim: %64, e.n. : 269-273 °C



Şekil 44. $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2h) kompleksinin sentez tepkimesi

2.3.3.4. $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ (2i) Kompleksinin Sentezi

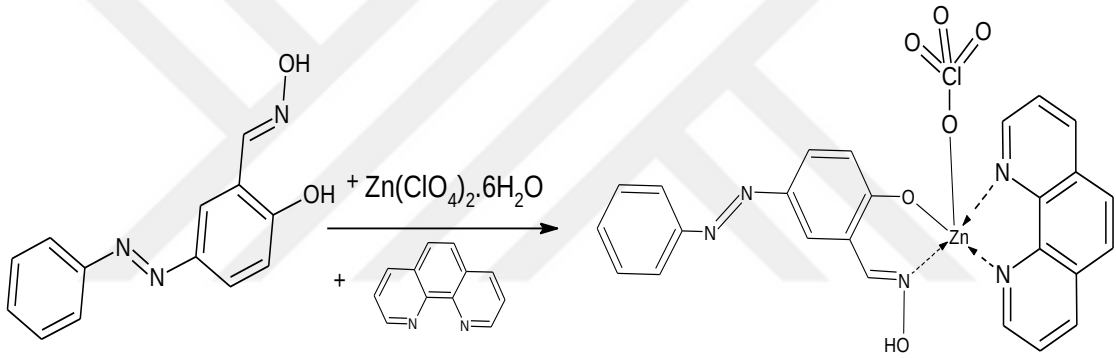
2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksım (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,2) . Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötralleştirildi. Üzerine $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (370mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (180 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltye damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl_2 üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:563 mg, verim: %96, e.n. : 253-259 °C



Şekil 45. $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ (2i)'nin sentez reaksiyonu

2.3.3.5. [Zn(HL)(phen)(ClO₄)], (2j) Kompleksinin Sentezi

2-Hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazo]benzaldoksim (244 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 20 mL alkolde çözüldü. Çözeltinin pH değeri ölçüldü (pH=3,2) . Asidik olan bu çözelti seyreltik NaOH çözeltisiyle nötrleştirildi. Üzerine Zn(ClO₄)₂.6H₂O (372mg; 1 mmol)'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat karıştırıldı. 1,10-fenantrolin (180 mg; 1 mmol) oda sıcaklığında 10 ml alkolde çözülmesiyle elde edilen karışım ilk çözeltye damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada çöken madde süzüldü, bol su ile yıkandı, önce 5 gün süre ile 70 °C'de etüvde, sonra vakum altında CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Ürün:285 mg, verim: %49, e.n. : 295-306 °C



Şekil 46. [Zn(HL)(phen)(ClO₄)], (2j) kompleksinin sentez tepkimesi

2.4. Manyetik Duyarlılık Analizleri

Bileşiklerin manyetik duyarlılıkları Gouy metoduna göre Sherwood Scientific MK1 model manyetik suseptibilite cihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar Bohr Magnetonu (B.M.) biriminde sunulmuştur. Bu metot ile elde edilen manyetik duyarlılık verileri aşağıda sunulan formüller ile incelendiğinde bileşiklerdeki ortaklaşmamış elektron sayıları belirlenebilmektedir. İncelenen bileşiğin gram duyarlılığı;

formülü ile hesaplanır ve burada c_{terazi} terazinin kalibrasyon sabiti, l ölçüm tüpündeki numune yüksekliği, m numunenin kütlesi, R_0 boş ölçüm tüpü için okunan değer, R numune için ölçülen değerdir. Buradan molar duyarlılığa;

$$X_M = X_g \times MA$$

formülü ile geçilir ve bileşiğin molekül kütlesinin gram duyarlılık ile çarpımından bulunur. Buradan Bohr magnetonu cinsinden manyetik moment;

$$\mu = 2,828\sqrt{X_M \times T} \text{ bulunur ve } \mu = \sqrt{n \times (n + 2)}$$

formülü ile ölçüm sonucuna karşılık gelen ortaklaşmamış elektron sayısı belirlenir. Metal merkezin manyetik momentini sadece spin katkısı içeren (spin-only magnetic moment, $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{s.o.}} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$) ya da spin ve orbital momentumunun karışımından oluşan ($\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$) spin orbital eşleşmesi şeklinde gözlenmektedir.

Tablo 2. Spin ve Spin+orbital eşleşmesi içeren haller için okteahedral komplekslere ait manyetik moment değerleri.

d orbitalinde bulunan elektron sayısı 3dⁿ	$\mu = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}$ B.M.	$\mu = [4S(S+1)]^{1/2}$ B.M.	300 K için gözlenen μ_{eff}
1	3,00	1,73	1,7-1,8
2	4,47	2,83	2,8-2,9
3	5,20	3,87	3,7-3,9
4	5,48	4,90	4,8-5,0
5	5,92	5,92	5,8-6,0
6	5,48	4,90	5,1-5,7
7	5,20	3,87	4,3-5,2
8	4,47	2,83	2,9-3,2
9	3,00	1,73	1,7-2,2
10	0,00	0,00	0

2.5. Molar İletkenlik Analizleri

Bileşiklerin molar iletkenlikleri DMF çözücüsünde hazırlanan 1×10^{-3} M çözeltiler kullanılarak dört halkalı platin prob içeren Hanna EC-215 kondüktometresi ile incelenmiştir. Kondüktometre çalışma sıcaklığında 22 ± 2 °C standart KCl çözeltisi ile kalibre edilmiş ve analiz numunelirinin ölçümleri sırayla gerçekleştirilmiştir. Her ölçümden sonra prob önce saf DMF ve ardından ultra safsu ile yıkanarak takip eden deneye geçilmiştir. Bileşiklerin molar iletkenlikleri mS biriminde kaydedilmiş ve literatür verisi ile kıyaslanarak elektrolitik doğaları aydınlatılmıştır.



3. BULGULAR

Bu çalışmada iki tanesi organik, on tanesi kompleks olmak üzere toplam 12 bileşik sentezlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, organik bileşiklerin sentezlerinin daha önce gerçekleştirilmiş olduğu buna karşın karışık lkigantlı koordinasyon bileşiklerinin orijinal olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin metal içerikleri ICP-OES tekniği ile analiz edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen ligandın kütle spektrumu ESI (electron spray ionization), komplekslerin kütle spektrumları ise TOF tekniği kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapılar için belirlenen analitik verileri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin bazı analitik parametreleri

Kod	Molekül Formülü	[M] ⁺ , Hesaplanan (g/mol)	[M] ⁺ , Deneysel (m/z)	Verim (%)	E.N.(bozunma) (°C)	μ _{eff} (B.M.)	Λ (S m ⁻¹)
2	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂	241,2		94	155	-	-
2a	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₇ O ₆ Mn	707,0	607,9 ^a	35	290-296	5,80	60
2b	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Ni	554,6	453,6 ^a	43	248-257	1,81	82
2c	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₇ O ₆ Ni	710,7	592,7 ^b	55	252-259	2,60	61
2d	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Cu	559,4	459,7 ^a	46	209-215	2,14	5
2e	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Zn	561,3	461,3 ^a	29	281-289	Dia.	4
2f	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₇ O ₆ Mn	755,0	754,3	62	299-301	5,88	63
2g	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Ni	578,6	577,8	48	267-274	2,15	25
2h	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₇ O ₆ Ni	758,8	657,8 ^c	64	269-273	3,19	76
2i	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Cu	583,4	482,7 ^c	96	253-259	2,04	16
2j	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O ₆ Zn	585,3	583,3 ^d	49	295-306	Dia.	44

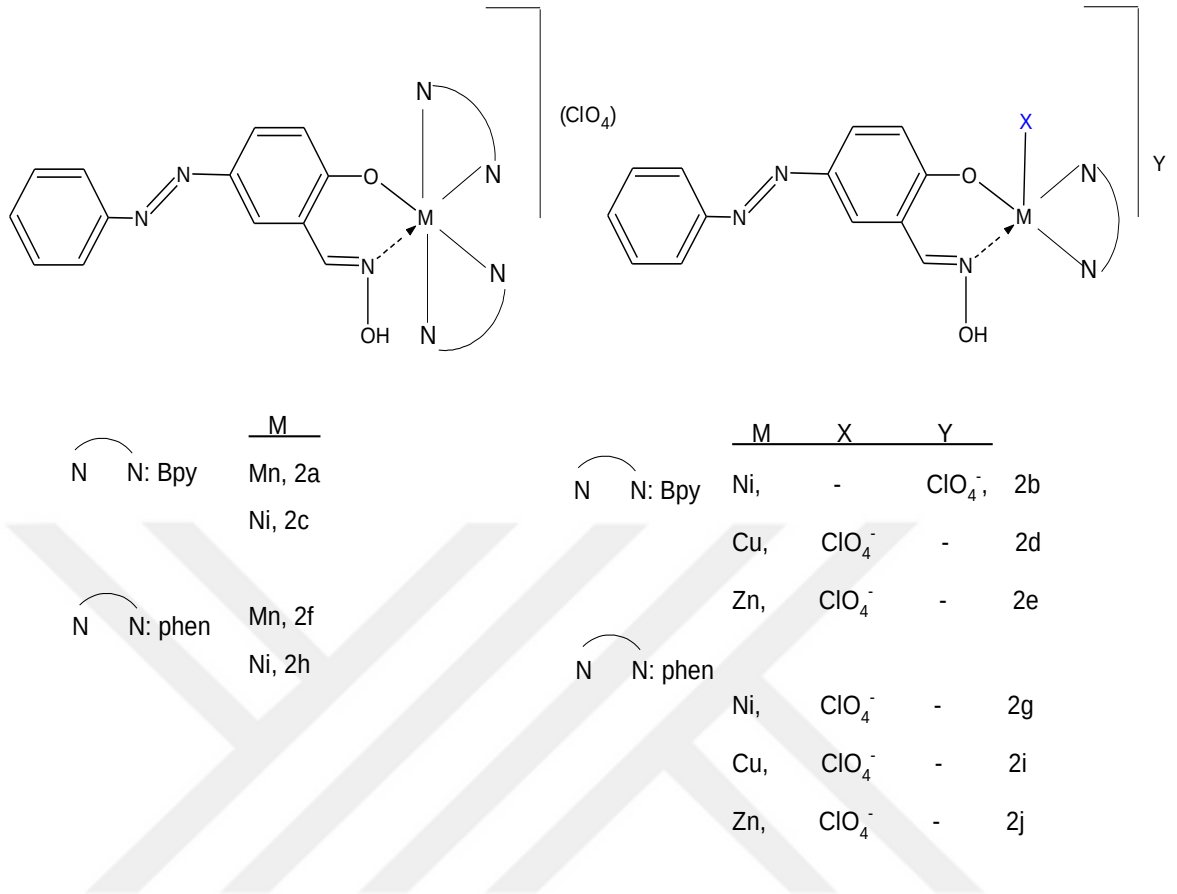
^a[M-ClO₄]⁺, ^b[M-ClO₄-H₂O]⁺, ^c[M-HClO₄]⁺, ^d[M-2]⁺**Tablo 4.** Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR verileri

2e, (DMSO-d ₆)	2j, (CDCl ₃)
11,15 s. (1H, C=N-OH)	10,98 s. (1H, C=N-OH)
8,68 s. (1H, HC=N)	9,02 s. (1H, HC=N)
8,44 s. (2H, Ar)	8,49 s. (2H, Ar)
8,07-7,42 m. (13H, Ar)	7,96-7,71 m. (8H, Ar)
6,87 s. (1H, Ar)	7,46-7,21 m. (5H, Ar)
	6,62 d. (1H, Ar, J=8,0 Hz)

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin bazı karakteristik FTIR sinyalleri (cm⁻¹)

Bileşik	v(C=N-OH)	v(C-H)	v(C=N)	Bipy/phen	v(C=C)	v(N=N)	v(C-O)	v(ClO ₄)
2	D 3403	3150-3000	1621	-	1569	1393	1265	-
	T 3291(Ph), 3666	3074-2982	1654*	-	1621-1590	1514	1289	-
2a	D ^b	3100-3050	1626, 1594*	761	1521,1465,1437	1396	1299	1141,1108
	T 3501	3113-3022	1611, 1593*	755	1545-1610	1422	1299	-
2b	D 3650-3200 ^a	3100-3000	1644,1606*	763	1549,1474,1440	1409	1306	1157,1113,1084
	T 3225	3126-3034	1632,1620*	762	1507-1620	1412,1420	1301	-
2c	D 3500-3250 ^a	3150-3000	1644,1603*	764	1576,1495,1472,1440	1409	1313	1082
	T 3503	3095-3002	1620, 1613*	761	1458-1567	1387	1283	-
2d	D 3650-3200a	3200-3050	1603,1629*	764	1550, 1495,1473	1409	1313	1084
	T 3505	3146-3040	1603,1629*	789	1508-1621	1420	1310	-
2e	D 3600-3175 ^a	3100-3000	1644,1602*	763	1495,1473,1440	1410	1314	1082
	T 3499	3093-2999	1595, 1622*	761	1542-1610	1418	1326, 1339	-
2f	D ^b	3100-3050	1626, 1592*	724,842	1519,1496	1423	1304	1073
	T 3501	3106-3023	1614, 1605*	735, 872	1512-1634	1422	1299	-
2g	D 3640-3200 ^a	3150-3000	1644, 1604*	763,825	1548,1475	1405	1301	1145, 1110
	T 3493	3129-3038	1655, 1600*	738,805	1544-1643	1417	1323	-
2h	D 3670-3200 ^a	3100-3000	1626, 1604*	721,842	1518,1475,1422	1410	1301	1076 ^a
	T 2885	3093-3005	1620, 1590*	741, 873	1634-1431	1436	1245	-
2i	D 3650-3180 ^a	3200-3050	1648, 1613*	765,827	1522,1483,1432	1405	1315	1150,1111,1067
	T 3164	3132-3043	1632,1646*	756, 803	1357-1639	1421	1302	-
2j	D 3650-3180 ^a	3100-3050	1624, 1587*	721,817	1518,1475,1422	1396	1293	1143,1102,1070
	T 3240	3092-2998	1623, 1634*	740, 872	1428-1629	1405	1337	-

(a: yayvan, b: gözlenemedi, D: Deneysel, T: Teorik, *:Bipy/Phen v(C=N))



Şekil 47. Sentezlenen komplekslerin önerilen yapıları.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında; daha önce laboratuvarımızda araştırma grubumuz tarafından sentezlenen ve yayınlanan azo boya türevi bir oksim ligandı, H_2L^1 sentezlendi. (Çol Ayvaz vd., 2017). Daha sonra hazırlanan ligant ve 2,2'-Bipridin veya 1,10-fenantrolin ile 1:1 veya 1:2 mol oranlarında uygun 1. sıra geçiş metal tuzlarıyla literatürde bulunmayan 10 (on) farklı yapıda mononükleer metal kompleksi hazırlandı. Elde edilen bileşiklerin yapıları çeşitli analitik ve fiziksel veriler ile aydınlatıldı. Elde edilen metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri Tablo 3'te verilmiştir.

Elde edilen kompleksler (**2a-j**) genel olarak etil asetat, DMF, DMSO gibi çözücülerde iyi derecede, etil alkol, kloroform gibi çözücülerde orta derecede petrol eterinde az çözünmektedir. Komplekslerin molar iletkenlikleri 2a-c, 2f ve 2h hariç olmak üzere bileşiklerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir (Tablo 3).

4.1. IR Spektrumları

Bileşiklerin IR spektrumları genel olarak FT-ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. Elde edilen spektrumlar başlangıç bileşiği olarak kullanılan azo türevi oksim ligandı ve 1,10-fenatrolin/2,2'-bipridin ligantlarının IR spektumu göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Ligand ve bütün komplekslerin teorik IR spektrumları Gaussian 09 programı (Frisch vd., 2009) ile sınırlandırılmamış DFT metodu B3LYP yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır (Becke, 1993) (Lee vd., 1988). Kullanılan DFT metotlarında C,H,N,O,Cl için 6-311G+ (d, p), metaller merkezleri için lanl2dz baz seti kullanılmıştır (Roy vd., 2008). Teorik olarak elde edilen titreşim analizleri ve başlangıç ligandlarının IR spektrumları ışığında komplekslerin IR spektrumları yorumlanmıştır.

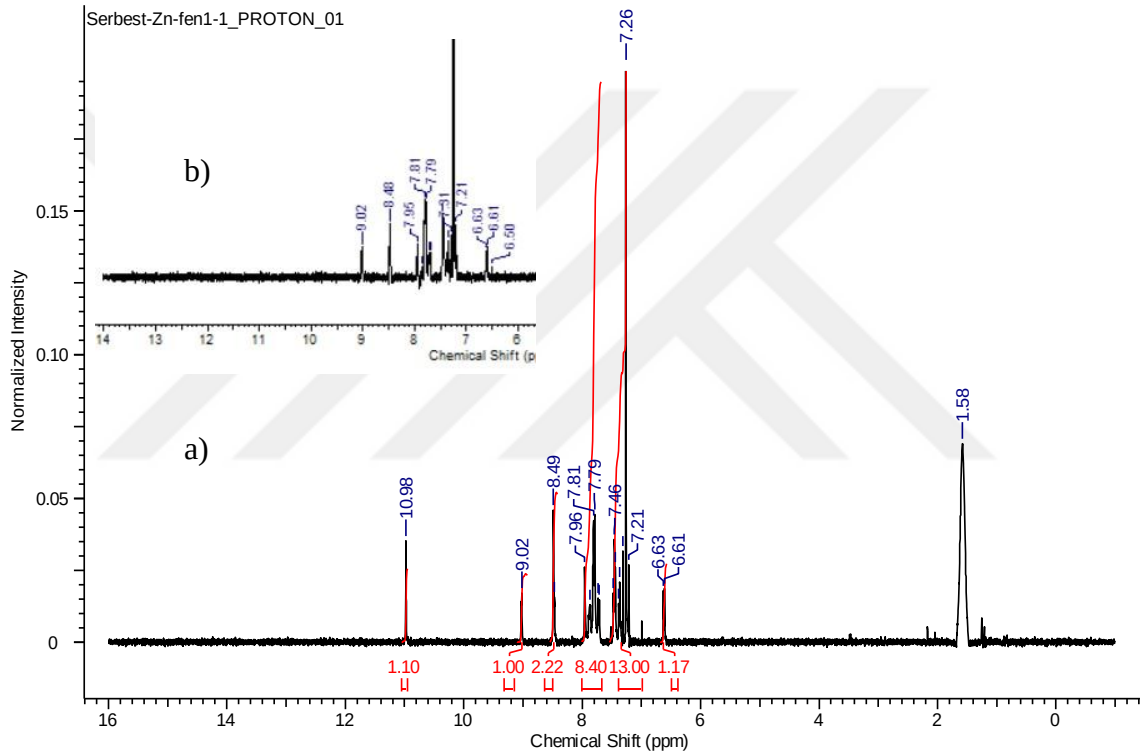
Azo-oksım ligandının IR spektrumunda 3403, 1393 ve 1265 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler teorik hesaplamalar da dikkate alınarak sırasıyla oksim protonlarının ($C=N-OH$), $-N=N-$ ve $C-O$ gerilme titreşimlerine atanmıştır. Ligand yapısında gözlenebilecek muhtemel molekül içi/moleküllerarası hidrojen bağları nedeniyle, oksim OH protonlarının gerilme titreşimlerine göre daha düşük frekansta beklenen fenolik OH protonlarına ait gerilme titreşimleri gözlenememiştir.

Elde edilen bütün komplekslerin IR spektrumlarında yaklaşık olarak 3600-3200 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan titreşim bantları oksim O-H gerilmelerine atfedilmiştir. Azo-oksım ligandının IR spektrumunda 1265 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli C—O titreşimlerinin komplekslerde yukarı dalga sayısına (1315-1287 cm^{-1}) kayması, ligandla kıyaslandığında şiddetinin azalması ve fenolik OH gerilmesi gözlenmemesi bütün mononükleer komplekslerde metalin fenolik oksijen üzerinden azo-oksım ligandınaa bağlandığını göstermektedir. Azo-oksım ligandının spektrumunda 1621 cm^{-1} 'de orta şiddette gözlenen titreşim bandı imin (C=N) titreşimine atfedilmiştir. Bipridin türevi komplekslerin spektrumu incelendiğinde azo-oksım ligandının imin (C=N) titreşimlerinin şiddetinin azaldığı ve daha yüksek/düşük dalga sayısına (1643-1594 cm^{-1}) kaydığı gözlenmektedir. Bu komplekslerde 761-764 cm^{-1} 'lerde gözlenen karakteristik orta/şiddetli bandlar bipiridin biriminin varlığına atfedilmiştir. Fenantrolin türevi komplekslerin spektrumu incelendiğinde azo-oksım ligandının imin (C=N) titreşimlerinin şiddetinin azaldığı ve daha düşük dalga sayısına (1613-1587 cm^{-1}) kaydığı gözlenmektedir. Hidroksi imin (C=NOH) gerilme titreşimlerindeki aşağı ve yukarı dalga sayısına kaymalar metal iyonunun imin azotu üzerinden azo-oksım ligandına koordinasyonuna atfedilmiştir (Emirik vd., 2015) (Karaoğlu vd., 2011). Fenantrolin komplekslerinde yaklaşık 1520 ve 1420 cm^{-1} bölgesinde gözlenen C=C gerilmelerine ilave olarak 721-765 ve 817-842 cm^{-1} 'lerde gözlenen karakteristik düzlem dışı C—H eğilmelerine ait bantlar fenantrolin birimlerine atfedilmiştir (Karaoğlu vd., 2011). Elde edilen veriler azo-oksım ligandının imin ve fenolik oksijen üzerinden, uç ligandlar (1,10-fenantrolin/2,2'-bipridin)'ın azot verici atomları üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir.

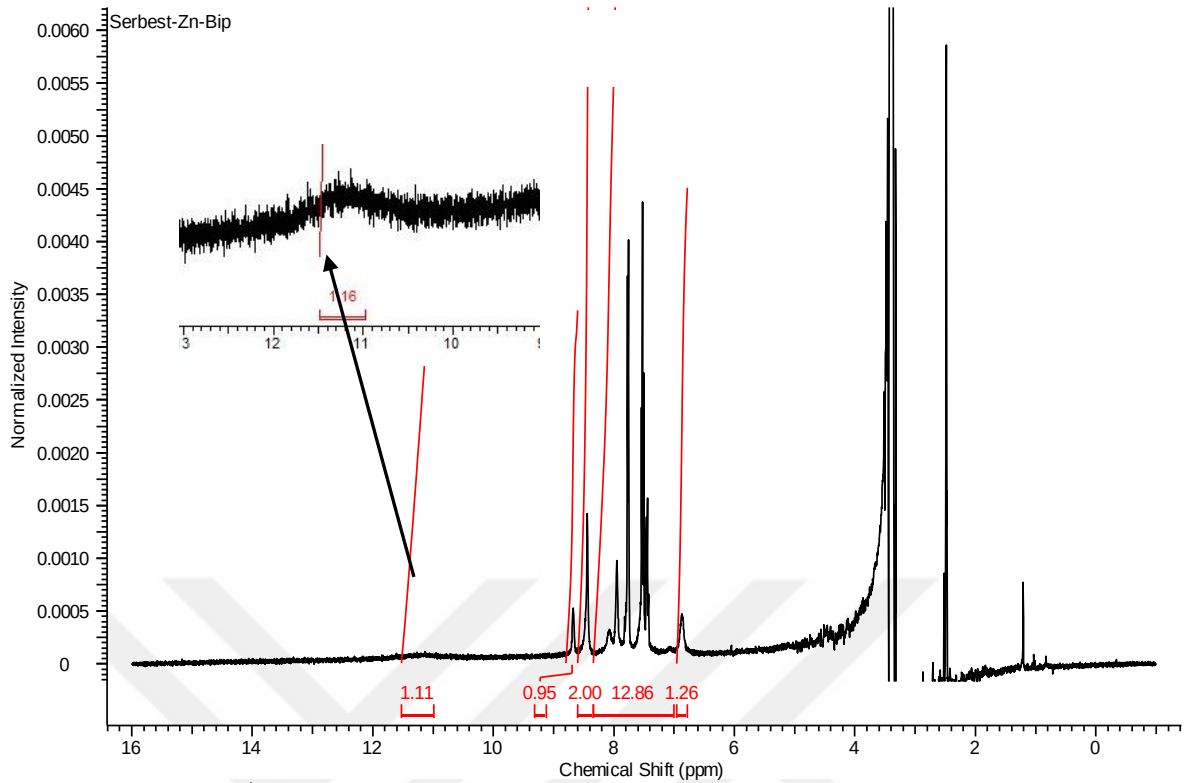
Perklorat anyonlarının antisimetrik gerilme bantları 1100 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir (Karaböcek vd., 2004). Antisimetrik eğilme titreşimleri nedeniyle 625 cm^{-1} bölgesinde beklenen düşük enerjili bantlar, spektrumların ATR tekniği ile alınması nedeniyle gözlenemediğinden tartışma dışı tutulmuştur. **2a-c**, **2f** ve **2h** bileşiklerinde perklorat sinyallerinin daha yayvan ve şiddetli olduğu görülmektedir. Diğer perklorat tuzları (**2d**, **2e**, **2g**, **2i**, **2j**) antisimetrik gerilmeler nedeniyle 1157–1143, 1114–1102, 1082–1067 cm^{-1} 'de bir triplet gösterirler, bu yarılmalar perklorat anyonunun zayıf koordinasyonuna atfedilmiştir (Serbest vd., 2010).

4.2. NMR Spektrumları

Sentezlenen komplekslerden Zn(II) kompleksleri (**2e** ve **2j**)'nin ^1H NMR spektrumları, sırasıyla DMSO- d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde alınmıştır. Diğer metal komplekslerinin ^1H NMR spektrumları paramanyetik doğaları sebebiyle alınamamıştır. Zn(II) kompleksleri (**2e** ve **2j**)'nin ^1H NMR spektrumları önerilen yapılar ile uyumlu olarak gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 4'de toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 48. **2j**'nin (a) CDCl_3 ve (b) D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu.



Şekil 49. 2e'nin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6).

Azo-oksim ligandının proton NMR spektrumunda 11.60 ppm de gözlenen ve oksim protonuna ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) ait olan sinyal Zn(II) komplekslerinde (**2e**, **2j**) metale koordinasyonu ile yukarı alana (sırasıyla 11,15 ve 10,98 ppm'e) kaymıştır. Ligandın spektrumunda 8,39 ppm'de gözlenen ve imin protonuna ait olan singlet Zn(II) komplekslerinde (**2e**, **2j**) düşük alana (sırası ile 8,68 ve 9.02 ppm) kaymıştır. Düşük alanda fenolik OH protonlarına atfedilebilecek herhangi bir proton sinyali gözlenmemesi, imin protonları ve oksim protonlarındaki kaymalar, kompleks bileşiklerde Zn(II) iyonunun azo-oksim ligandına fenolik oksijen ve imin azotu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Aromatik proronların yeri ve integrasyon değerleri önerilen yapılar ile uyumludur.

4.3. Kütle Spektrumları

Komplekslerin kütle spektrumları TOF tekniği kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi'nde alınmıştır. 2a, 2b, 2d ve 2e bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 607,9; 453,6; 459,7 ve 461,3'de gözlenen sinyaller $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$ pikine atfedilmiştir. 2h ve 2i bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 657,8 ve

482,7'de gözlenen sinyaller $[M-HClO_4]^+$ pikine atfedilmiştir. 2c bileşiğinin spektrumunda m/z 592,7'de $[M-ClO_4-H_2O]^+$ iyonuna ait bir sinyal görülmektedir. 2f, 2g ve 2j bileşiklerinin spektrumunda sırasıyla m/z 754,3; 577,8 ve 583,3'de gözlenen sinyaller moleküler iyon pikine atfedilmiştir. Kütle spektrumlarında gözlenen sinyaller önerilen yapıları desteklemektedir.

4.4. Elektronik Spektrum ve Manyetik Duyarlılık Analizleri

Komplekslerin elektronik geçişleri, Shimadzu 1601 model UV/vis. spektrofotometresi kullanılarak 1×10^{-5} M DMF çözeltilerinin 1 cm'lik küvete konulup ışın yoluna yerleştirilmesi ve 250-1100 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak alınan soğurma spektrumlarının incelenmesi ile aydınlatılmıştır. Deneysel absorpsiyon bantları TDDFT metodu ile hesaplanan singlet uyarılmış haller kullanılarak yorumlanmıştır. Teorik olarak elde edilen bazı dalga boyları ve bunlara karşılık gelen uyarılmalar deneysel olarak gözlenen dalga boyları ile beraber Ek 23 ile Ek 32 arasında listelenmiştir.

Bozulmuş oktahedral geometriye sahip Mn(II) kompleksinin (**2a**) elektronik spektrumunda 291, 398 ve 461 nm'de olmak üzere üç ayrı absorbands gözlenmiştir. Osilatör güçleri de ele alındığında birinci yoğun band $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklı olmak üzere $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden oluşmaktadır. İkinci band $\pi \rightarrow \pi^*$, metalden liganda yük transfer geçişi (MLCT) olan $d \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklı olmak üzere $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow d$ geçişlerine atfedilmiştir. Teorik hesaplamara göre 461 nm'de gözlenen üçüncü absorbands ise $d \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilmiştir. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip Mn(II) kompleksinin (**2f**) elektronik spektrumunda 337 ve 397 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow \pi^*$ (MLCT) geçişlerinin atfedilen iki ayrı absorbands gözlenmiştir. Mn(II) kompleksleri (2a ve 2f) manyetik moment değerleri Gouy terazisinde ve sırasıyla 5.80 ve 5.88 B.M. olarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri $S=5/2$ değeri ile uyumludur (Serbest vd., 2009)

Bozulmuş tetrahedral geometriye sahip Ni(II) kompleksinin (**2b**) elektronik spektrumunda 362 ve 429 nm'de olmak üzere iki ayrı absorbands gözlenmiştir. Her iki

band için, gözlenen geçişlerin osilatör güçleri ele alındığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin katkısı ağırlıklı olup, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow \pi^*$ (MLCT) geçişlerinin katkısı ile oluşmaktadır. $d \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin katkısının çok az olduğu söylenebilir. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip Ni(II) kompleksinin (**2c**) kompleksinin elektronik spektrumunda 290 ve 433 nm’de olmak üzere iki ayrı absorbands gözlenmiştir. Birinci yoğun band $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklı olmak üzere, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve liganddan metale yük transfer geçiş (LMCT)’lerinin katkısı ile oluşmaktadır. İkinci yayvan band ele alındığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin katkısı baskındır. Bunun yanında LMCT ve d-d geçişlerinin de bu yayvan bandın oluşumuna katkısı söz konusudur. Bozulmuş karepramit geometriye sahip Ni(II) kompleksinin (**2g**) kompleksinin elektronik spektrumunda 295, 365 ve 448 nm’de olmak üzere üç ayrı absorbands gözlenmiştir. İlk iki band $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve LMCT geçişlerine, sonuncu band $\pi \rightarrow \pi^*$ ve liganddan metale yük transfer geçiş (LMCT)’lerinin ağırlıklı katkısına atfedilmişlerdir. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip Ni(II) kompleksinin (**2h**) elektronik spektrumunda 268, 351 ve 435 nm’de olmak üzere üç ayrı absorbands gözlenmiştir. Teorik verilere göre birinci band $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklıdır ancak LMCT geçişlerinin katkısı da görünmektedir. İkinci ve üçüncü band ise $\pi \rightarrow \pi^*$ ve LMCT geçişlerinden oluşmaktadır. Sentezlenen Ni(II) komplekslerinin (**2b**, **2c**, **2g**, **2h**) ölçülen manyetik momentleri sırasıyla 2.60, 2.89, 2.81 ve 3.19 B.M.’dur.

Bozulmuş karepramit geometriye sahip Cu(II) kompleksinin (**2d**) kompleksinin elektronik spektrumunda 290, 367 ve 459 nm’de olmak üzere üç ayrı absorbands gözlenmiştir. Birinci yoğun band $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, ikinci band $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, üçüncü band ise $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve liganddan metale yük transfer geçiş (LMCT)’lerinin ağırlıklı katkısına atfedilmişlerdir. Bozulmuş karepramit geometriye sahip Cu(II) kompleksinin (**2i**) elektronik spektrumunda 331, 366 ve 437 nm’de olmak üzere üç ayrı absorbands gözlenmiştir. Teorik verilere göre gözlenen bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklıdır. Cu(II) komplekslerinin manyetik momentleri sırasıyla 2.14 ve 2.04 olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu değerler bir eşleşmemiş elektron içeren Cu(II) iyonunun spin değeri ile uyumludur.

Bozulmuş karepramit geometriye sahip Zn(II) kompleksinin (**2e**) elektronik spektrumunda 288 ve 352 nm’de olmak üzere iki ayrı absorbands gözlenmiştir. Gözlenen

absorbanslar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilmişlerdir. Bozulmuş karepramit geometriye sahip Zn(II) kompleksinin (2j) elektronik spektrumunda 350 ve 435 nm’de olmak üzere iki ayrı absorbans gözlenmiştir. Teorik verilere göre gözlenen bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ağırlıklıdır. Zn(II) kompleksleri çinko iyonunun d^{10} yapısında olması nedeniyle diyamanyetiktir.

4.5. Molar İletkenlik

Molar iletkenlik verileri (Λ_m) 25°C de komplekslerin 10^{-3} M DMF çözeltileri kullanılarak ölçölmüştür (**Tablo 3**). Azo-oksim ligandının kompleksleri (**2a-2c**, **2f** ve **2f**) için $60-82 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında okunan iletkenlik değerleri komplekslerin 1:1 tipi elektrolit doğasını yani perkloratların iyonik doğasını göstermektedir. Diğer kompleksler (**2d**, **2e**, **2g**, **2i**, ve **2j**) için $4-44 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında okunan iletkenlik değerleri ise komplekslerin nötral doğasını göstermektedir (Geary 1997).

5. ÖNERİLER

Bu çalışma ile 10 (on) farklı kompleksin sentez ve karakterizasyonu yapılmıştır. Komplekslerde bulunan fenantrolin/bipiridin ligantları çift dişli ligantlar olup geçiş metalleri ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Bu kararlı kompleksler ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır (De Farias, 2003). Bu ligantlar sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Calucci vd., 2006). Yine bu ligantların bazı metal komplekslerinin DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamaları, kanser ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergiledikleri bilinmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin yapısında azo ve oksim fonksiyonel gurubu yer almaktadır. Azoboyar maddeler, azo bileşiklerinin uygun termal özelliklere ve absorpsiyon bantlarına sahip olmasından dolayı optik kaydetme özellikleri son derece yüksektir. Bu özelliği sayesinde azo boya metal kompleksleri DVD-R'lerin kaydedici katmanında kullanılır (Geng vd., 2004). Azo bileşiklerinin DNA, RNA ve protein sentezi, azot fiksasyonu, kanser oluşumu gibi birçok mekanizmayı inhibe ettiği bilinmektedir (Chung ve Stevens, 1993). Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, lastikler ve benzeri maddelerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Gameiro, 1997).

Sentezlenen komplekslerin, bazı özellikleri yukarıda verilen farklı fonksiyonel gruplar bulundurması nedeniyle geniş kullanım alanına sahip olunacağı düşünülmektedir.

Bundan sonraki aşamada sentezlenen komplekslerin biyolojik aktivitelerinin başta olmak üzere yukarıda bahsedilen elektrik, optik gibi diğer alanlarda uygulama potansiyellerinin araştırılması ve elde edilen sonuçların literatüre önemli katkılar sağlayacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, A.R., Rezvani, Z. ve Nejati, K., 2006.** Synthesis and properties of new liquid crystalline compounds containing an alkoxyphenylazo group. *Dyes and Pigments*, 70, 71–75.
- Akgül Ü., 2007.** Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 57 s., 16.
- Aktan, E., 2008.** Heterosiklik Bileşen İçeren Yeni Dispers Azo Boyar Maddelerin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi. Gazi Üninersitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 100 s., 14.
- Antonov, L. Stayanov, S., 1995.** Azo- quinonehydrazone tautomeris in 2-phenylazo 1-naphtol. *Dyes and Pigments*, 28(1), 31-39.
- Başer, İ. ve İnanıcı Y., 1990.** Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü, Yayın No: 482, 1. Baskı. 205 s., 66-68.
- Becke, A.D., 1993.** A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal Chemical Physics*, 98, 1372.
- Berrada, M., Carriere, F., Abboud, Y., Abourriche, A., Benamara, A., Lajrhed, N. ve Kabbaj, M., 2002.** Preparation and characterization of new soluble benzimidazoleimide copolymers. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3551-3559.
- Blus, K., 1999.** Synthesis and properties of acid dyes derived from 7-amino-hydroxynaphthalene-3-sulphonic acid. Article in *Dyes and Pigments*, 41(1-2), 149-157
- Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. ve Launay, J.P., 1996.** Mononuclear and Binuclear Tetrapirido[3,2-a:2',3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes. *Inorganic Chemistry*, 35, 2937-2944.
- Caferoğlu, M., 2002.** Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. 61 s., 21.
- Calderazzo, F., Pampaloni, G. ve Passarelli, V., 2002.** 1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 330, 136-142.

- Calucci L., Pampaloni G., Pinzino C. ve Prescimone A., 2006.** Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3911-3920.
- Chung, K. and Stevens E.S., 1993.** Decolourization of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environ Toxicol Chem*, 12, 2121-2132.
- Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C., Perlepes, S.P., 2005.** The Coordination Chemistry Of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, 25, 134-194
- Çanakçı D., 2010.** Azo Boyarmadde Polimerlerinin Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana, Türkiye, 160 s., 35.
- Çol Ayvaz, M., Turan, İ., Dural, B., Demir, S., Karaoğlu, K., Aliyazicioğlu, Y., Serbest, K., 2017.** “Synthesis, in vitro DNA interactions, cytotoxicities, antioxidative activities and topoisomerase inhibition potentials of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with azo-oxime ligands”. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 728-747. DOI: 10.3906/kim-1612-53.
- DeFarias R.F. ve Airoidi C., 2003.** Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2199-2204.
- Emirik, M., Karaoğlu, K., Serbest, K., Çoruh, U., Ezequiel, M., ve Lopez, M., 2015.** “Two novel unsymmetrical ferrocene based azines and their complexing abilities towards Cu(II): Spectroscopy, crystal structure, electrochemistry and DFT calculations”. *Polyhedron*, 88, 182-189. doi:10.1016/j.poly.2014.12.044.
- Ertan, N., Eydurhan, F., 1995.** The synthesis of some hetarylazo pyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 27(4), 313-320.
- Frank, C.J.M., Veggel, V., Verboom, W. ve Reinhoudt, D.N., 1994.** Metallomacrocycles: Supramolecular Chemistry with Hard and Soft Metal Cations in Action. *Chemical Reviews*, 94 (2), 279-299.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin,**

- R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels Farkas, A.D., Foresman, J. B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. ve Fox, D.J., 2009.** Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gameiro, A.M.F., 1997.** Isotope Effects In Metal Complexes of 2,2'-Bipyridine. Doktora Tezi. University of Wales, Cardiff, UK.
- Geary, W.J., 1971.** The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chemical Reviews*, 7, 81-122.
- Geng, Y., Gu, D. ve Gan, F., 2004.** Application of novel azo metal thin film in optical recording. *Optical Materials*, 27 (2), 193–197.
- Gorgani, A.S., Taylor J.A. 2006.** Dyeing of nylon with reactive dyes, Part 3: Cationic reactive dyes for nylon. *Dyes and Pigments*, 76, 610–623.
- Grundmann, C. ve Grünanger, P., 1971.** The Nitrile Oxides. Heidelberg, 242s.
- Güner, S., 1984.** Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelenmeleri. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 114 s.,19.
- Halbert, E.J., Haris, C.M., ve Sinn E., Suttion G.J. 1973.** Substituted Phenmanthrolines and Their Metal Chelates. *Aust. Journal of Chemical*, 26, 951-959.
- Hamprecht R., 2005.** Disperse Dyes, Wiley-VCH yayınları, Verlag, 1-12.
- Kaes, C., Katz, A. ve Hosseini, M.W., 2000.** Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2 '-Bipyridine Units. *Chemical Reviews*, 100, 3553-3590.
- Karadeniz, B., 2010.** Sülfonilik Asit Grubu İçeren Primer Amin Ve Antrakinon Bileşiklerinin Kondensasyonu, Fe(II), Co(II), Cr(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Adana, Türkiye, 73 s., 17.
- Karcı F. ve Ertan N., 2005.** Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 64(3), 243-249.

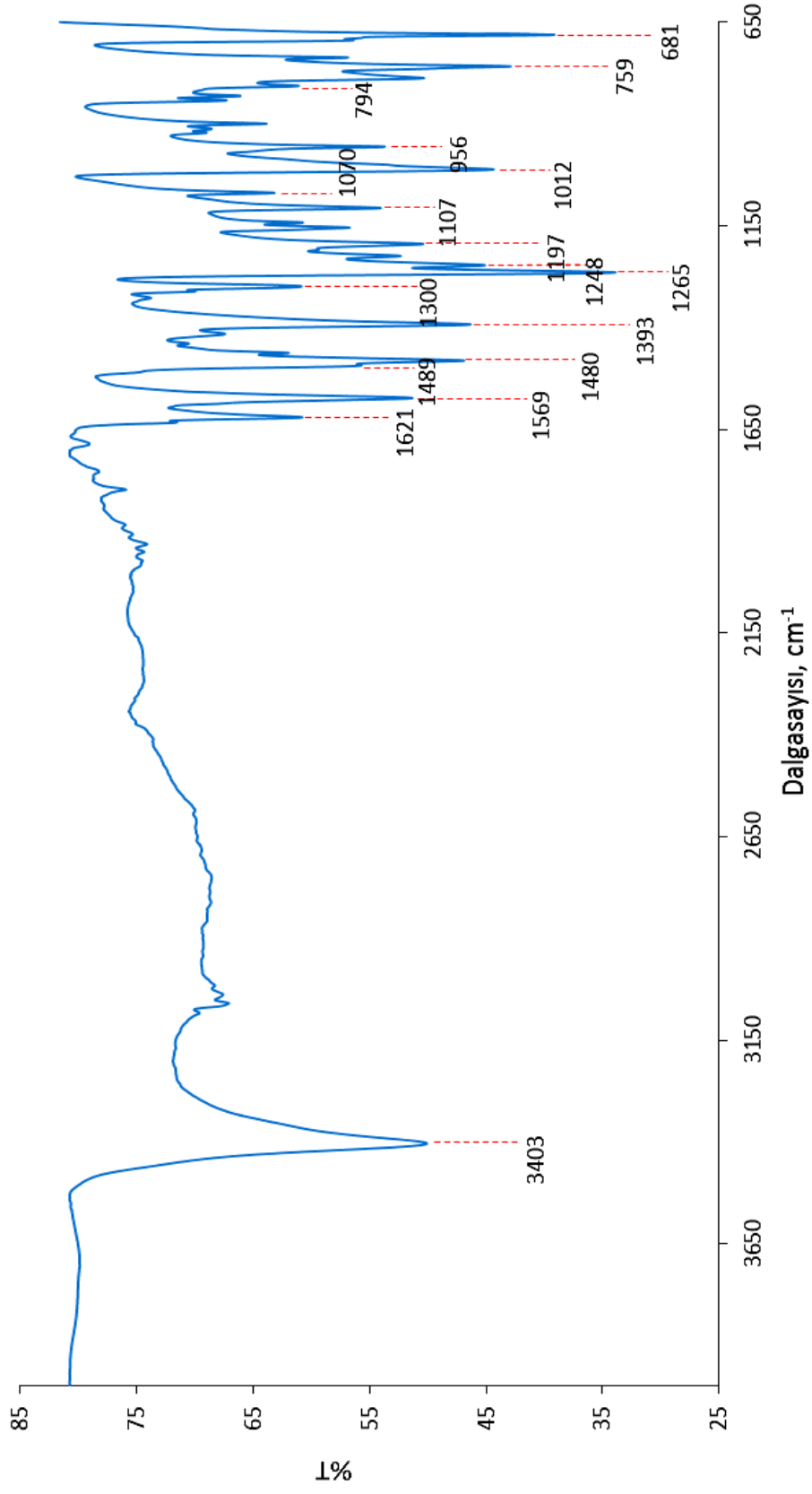
- Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S., 1984.** Azo - hydrazone tautomerism in azodyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1 - phenylazo – 2 -naphthylamine and 1- phenylazo-2- naphthol dyes. *Dyes and Pigments*, 5, 83.
- Köksal, H., Tümer, M. ve Serin, S., 1996.** Synthesis and characterization of binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) chelates with tetradentate Schiff base ligands derived from 1,5-diaminophthalene. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26(9), 1577-1589.
- Kantekin, H., Ocak, Ü., Gök, Y., Acar, I., 2003.** *Journal of Coordination Chemistry*, 56, 193–202
- Karaböcek, N., Karaböcek, S., Mazlum, H., Değirmenciöğlu, İ., ve Serbest, K., 2004.** "Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of two ligands derived from malonyl dichloride". *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 87–94.
- Karaoğlu, K., Baran, T., Değirmenciöğlu, İ., ve Serbest, K., 2011.** "Synthesis and spectroscopic studies of homo-binuclear, alkoxo bridged homo- and hetero-tetranuclear metal complexes of a bis-N2O4 Schiff base ligand derived from ethanolamine and macrocyclic tetranaphthaldehyde". *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 867-872. doi: 10.1016/j.saa.2011.03.015.
- Koning, M., Debiaggi, S.R. ve Monti, A.M., 2004.** Atomistic calculation of vacancy-formation free energies by reversible vacancy creation. *American Journal of Physiology*, 70(5), 54105.
- Lee, C.T., Yang, W.T., ve Parr, R.G., 1988.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Review of Particle Physics*, 37, 785.
- Lehn, J.M., 1988.** Of particular interest are the Nobel lectures of the two currently active researchers. See "Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives: Molecules, Supermolecules and Molecular Devices, *Angew. Angewandte Chemie International Edition in English*, 27, 89-112.
- Lei, Y., Shi, C. ve Anson, F.C., 1996.** Effects of Coordination to Transition Metals on the Hydration and Electroactivity of the Chelating Ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione. *Inorganic Chemistry*, 35, 3044-3049.
- Leontie, L., Druta I., Danac R. ve Rusu G.I., 2005.** On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films. *Synthetic Metals*, 155, 138-145.
- Li, Y.T., Yan, C.W., Guo, B.R. ve Liao, D.Z., 1997.** Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Novel μ -Isophthalato Oxovanadium(IV) Binuclear Complexes. *Polyhedron*, 24, 4379-4384.

- Mathieu, J., Fraisse, B., Lacour, D., Ghermani, N., Montaigne, F. and Marsura, A., 2006.** An Original Supramolecular Helicate from a Bipyridine-Bipyrazine Ligand Strand and Ni II by Self-Assembly. *Eur. Journal of Inorganic Chemistry*, 133-136.
- Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A. ve Karasev V.E., 2001.** Crystal structure and luminescence of the [Eu(Phen)₂(NO₃)₃] complex. The role of the Ion-Coactivator. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 6, 443-448.
- Mudasir, N. ve Inoue H., 1999.** Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry*, 24, 210-217.
- Müller, E., Bayer, O., Meerwein, H. ve Zeigler, K., 1968.** Methoden der Organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 308.
- Nejati, K., Rezvani, Z. ve Massoumi, B., 2007.** Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and Pigments*, 75 (3), 653–657.
- Oskay, E., 1975.** Organik Kimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 569 s., 17.
- Özcan, Y., 1984.** Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi, Fatih Yayınevi, Yayın No:3176, İstanbul.
- Park, S.W., 1999.** Monoazo disperse dyes containing ethyleneimine moieties Part 1: Synthesis and application of some monoazo disperse dyes derived from 3-amino-4-methoxyacetanilide. *Dyes and Pigments*, 41, 19-29.
- Patroniak, V., Stefankiewicz A.R., Lehn, J., Kubicki, M. ve Hoffmann, M., 2006.** Self-assembly and characterization of homo- and heterodinuclear complexes of zinc(II) and lanthanide(III) ions with a tridentate schiff-base ligand. *Eur. Journal Inorganic Chemistry*, 144-149.
- Pozharskii, F., Soldatenkov, T., Katritzky, R. 2011.** Heterocycles in Life and Society. John Wiley&Sons, 2. baskı, ISBN: 978-0-470-71411-9, Soros Professor of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 396s.
- Rangnekar, D.W., Kanetkar, V.R., Malanker, J.V. ve Shankarling, G.S., 1999.** *Indian Journal Fibre Textile Research*, 24, 142–144.
- Rezvani, Z., Abbasi, A.R., Nejati, K. ve Seyedahmadian, M., 2005.** Syntheses, characterization and glass-forming properties of new bis[5-((4-n-dodecyloxyphenyl)azo)- N-(4- n-alkoxyphenyl)salicylaldiminato]nickel(II) complex homologues. *Polyhedron*, 24(12), 1461–1470.

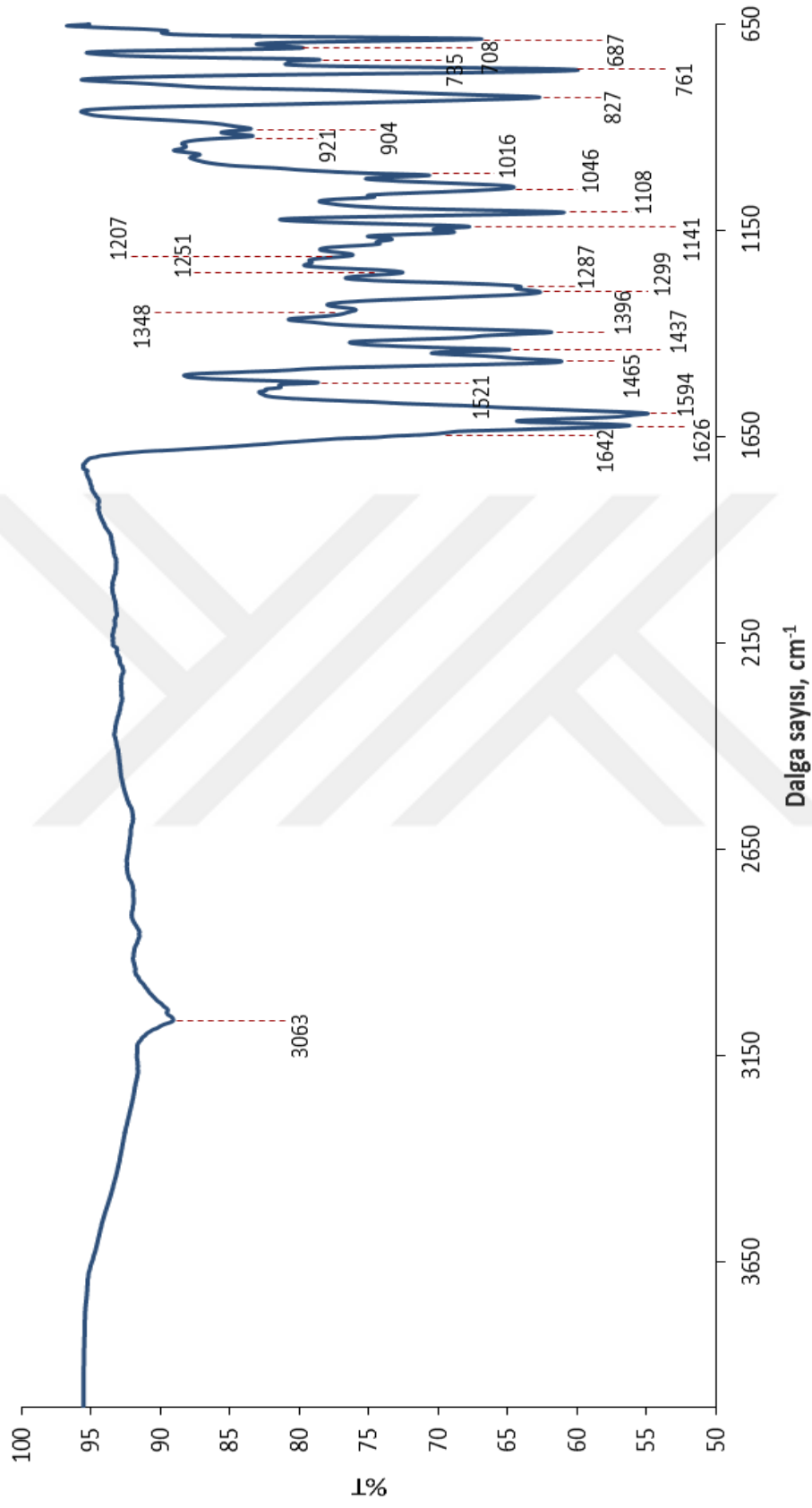
- Rezvani, Z., Divband, B., Abbasi A.R. ve Nejati, K., 2006.** Liquid crystalline properties of copper(II) complexes derived from azo-containing salicylaldimine ligands. *Polyhedron*, 25(9), 1915–1920.
- Roy, L.E., Hay, P.J., Martin, R.L., 2008.** Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4, 1029.
- Sarıbıyık Y.Ö., 2008.** Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 50 s., 2-5.
- Sekar, N., 1999.** Cofriendly metal complex dyes. *Colourage*, 46, 63–65.
- Serbest, K., Karaoğlu, K., Erman, M., Er M., Değirmencioğlu, İ., 2010.** “Synthesis, characterization and properties of tetra((1-hydroxyimino-methylnaphthalen-2-yloxy)methyl)ethene and its homo-dinuclear metal complexes: A combined experimental and theoretical investigation”. *Spectrochimica Acta Part A*, 77, 643-651.
- Serbest, K., Özen, A., Ünver Y., Er M., Değirmencioğlu, İ. and Sancak K., 2009.** Spectroscopic and Theoretical Study of 1,2,4- Triazole-3-one Based Salicylaldimine Complexes and Evaluation of Superoxide-Scavenging Properties. *Journal of Molecular Structure*, 922, 1-10.
- Stingelin, W., 1993.** Reinach. Cationic Azo Dyes, 5, 241.
- Sammes, P. G. and Yahioğlu, G., 1994.** 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. *Chemical Society Reviews*, 23, 327-334.
- Smith, P.A.S., 1966.** The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds. Benjamin, Vol III, Newyork, 29-68.
- Strukl, J.S. ve Walter, J.L., 1971.** Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine. *Spectrochim Acta*, 27, 223–238.
- Szurdoki, F. Ren, D. and Walt, D.R., 2000.** A combinatorial approach to discover new chelators for optical metal ion sensing. *Analytical Chemistry*, 72, 5250–5257.
- Taşlıalan, N.O., 2008.** Quaterner Amonyum Tuzu İçeren Azo Boyarmaddelerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Tekstil Elyafına Uygulanması Ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 104 s., 1.
- Towns A.D., 1999.** Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 42, 3-28.

- Uçar, İ., Bulut, A., Paşaoğlu, H. ve Büyükgüngör, O., 2005.** O.,Tris(1,10-phenanthroline-2,9-bis- N,N')iron(II) squarate octahydrate. *Acta Crystallographica*, 61, 1909-1911.
- Venkataraman, K., 1952.** The Chemistry of synthetic dyes vol. I. Academic Press, 551–569.
- Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhu, S.R., Liu, T.F., Zhou, Z.F., ve Chen, Y.T., 2000.** Synthesis, characterization and cytotoxicity of lanthanum (III) complexes with novel 1,10-Phenanthroline-2,9-bis- α -amino acid conjugates. *Anticancer Drug Des*, 15, 405-411.
- Wilmer, S. ve Daryleh B., 1959.** The Complexes of Pyridine with Iron(II) and Nickel(II). *Chem Society Reviews*, 13, 135-144.
- Woodward, C. ve Freiser, H., 1973.** Inorganic Chemistry. *Talanta*, 20, 417–420.
- Zhang, Q., Zhang, F., Wang W., ve Wang X., 2006.** Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1344-1352.
- Zhang C., Feng L. ve Chen Z., 2007.** Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex. *Spectrochimica Acta*, 66, 1204-1207.
- Zollinger, H., 1995.** *Color Chem.* 3. baskı, Wiley yayınları, Weinheim, Zurich, 15-18.
- Zollinger, H., 2003.** *Color Chemistry*, Wiley-VCH yayınları, Switzerland, 183-220.
- Yue, S., Li, B., Fan, D., Hong, Z. ve Li W., 2007.** Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device. *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 1100-1120.

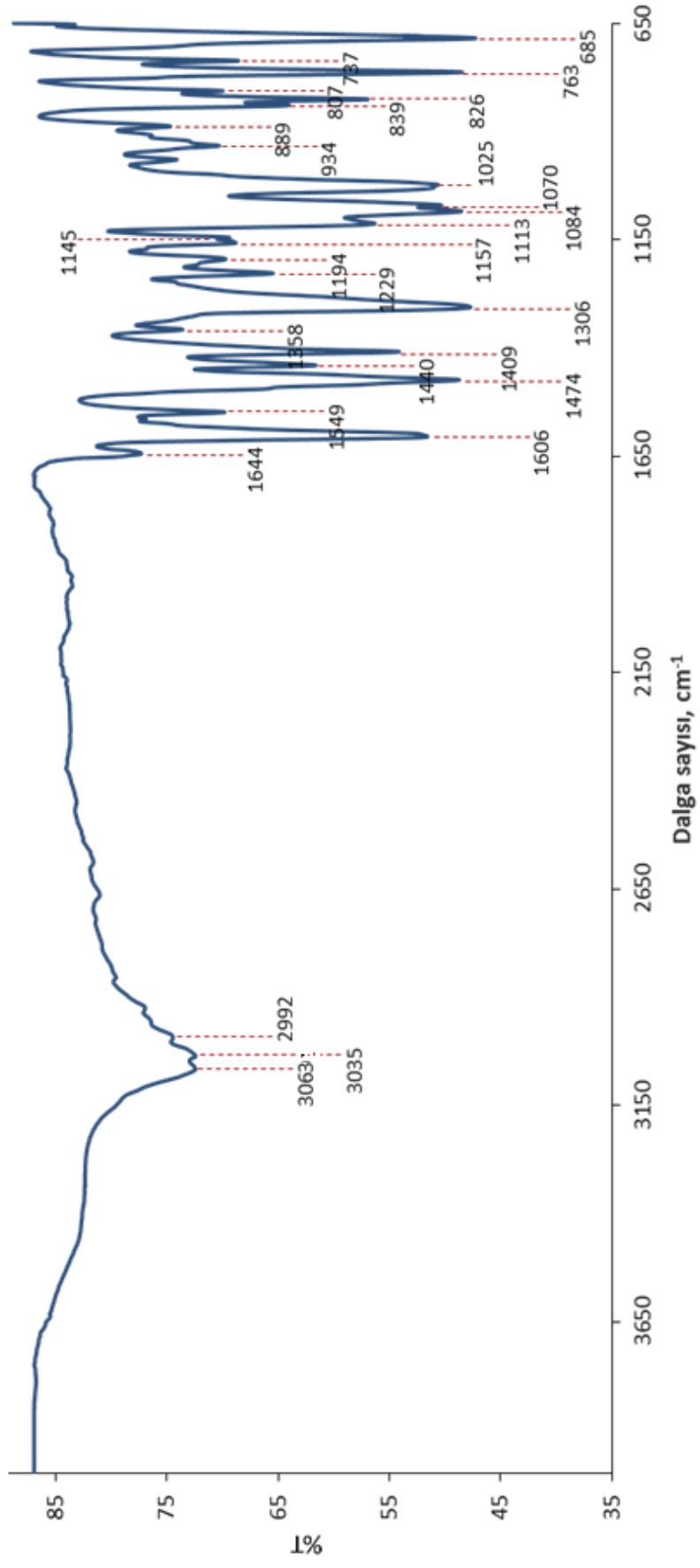
Ek 1. 2 Bileşiminin FTIR Spektrumu



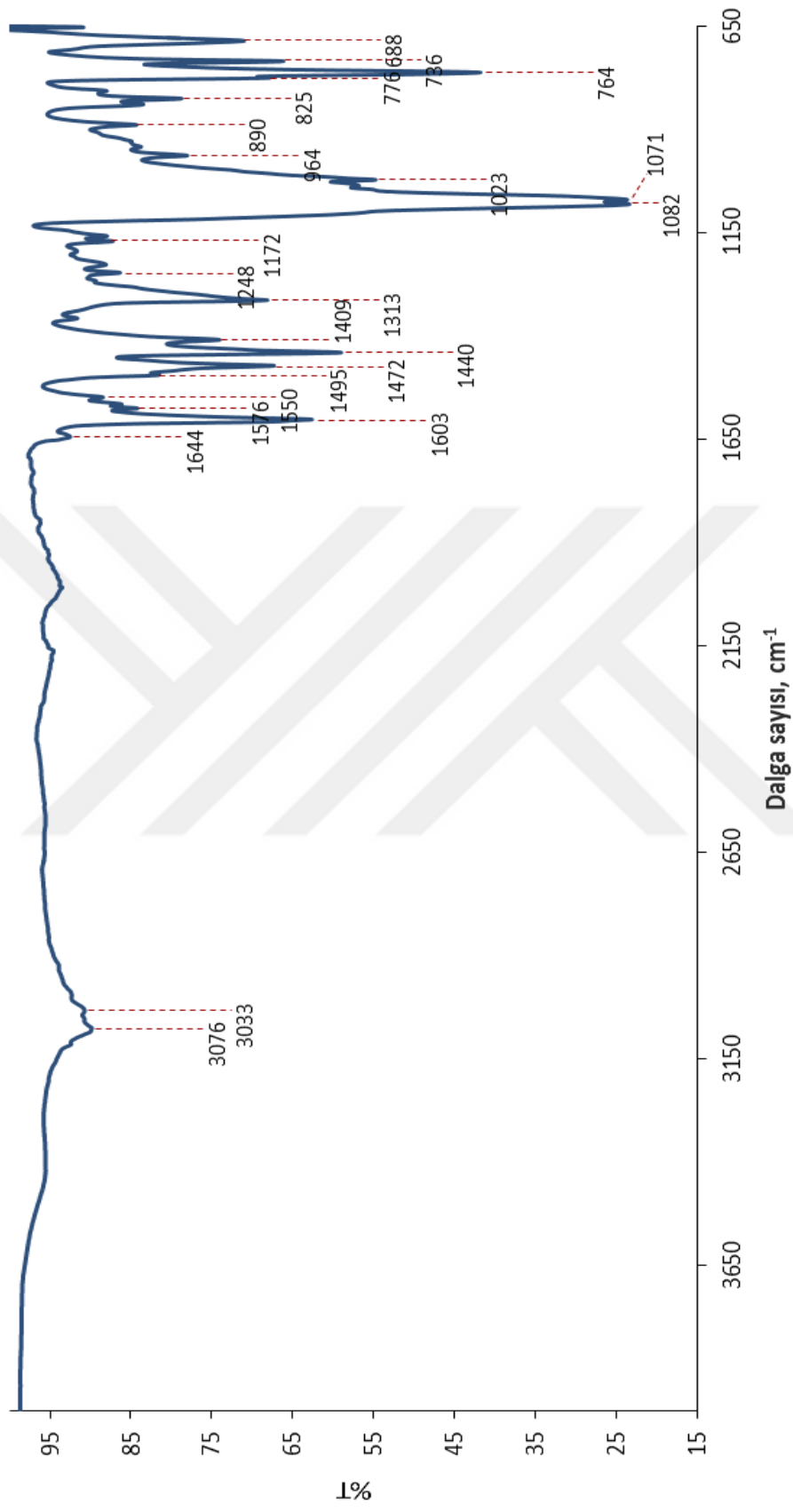
Ek 2. 2a Bileşiminin FTIR Spektrumu



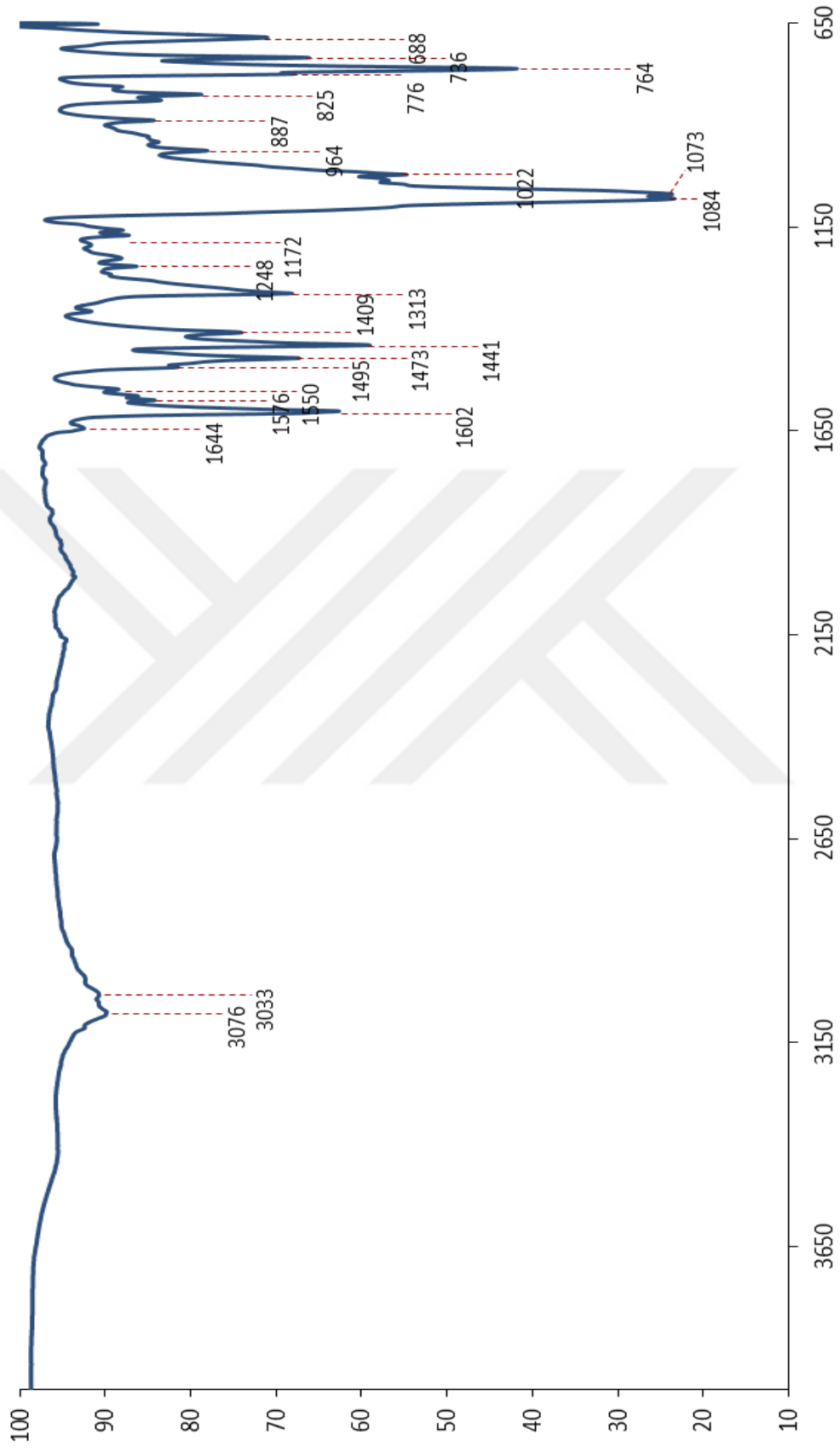
Ek 3. 2b Bileşiminin FTIR Spektrumu



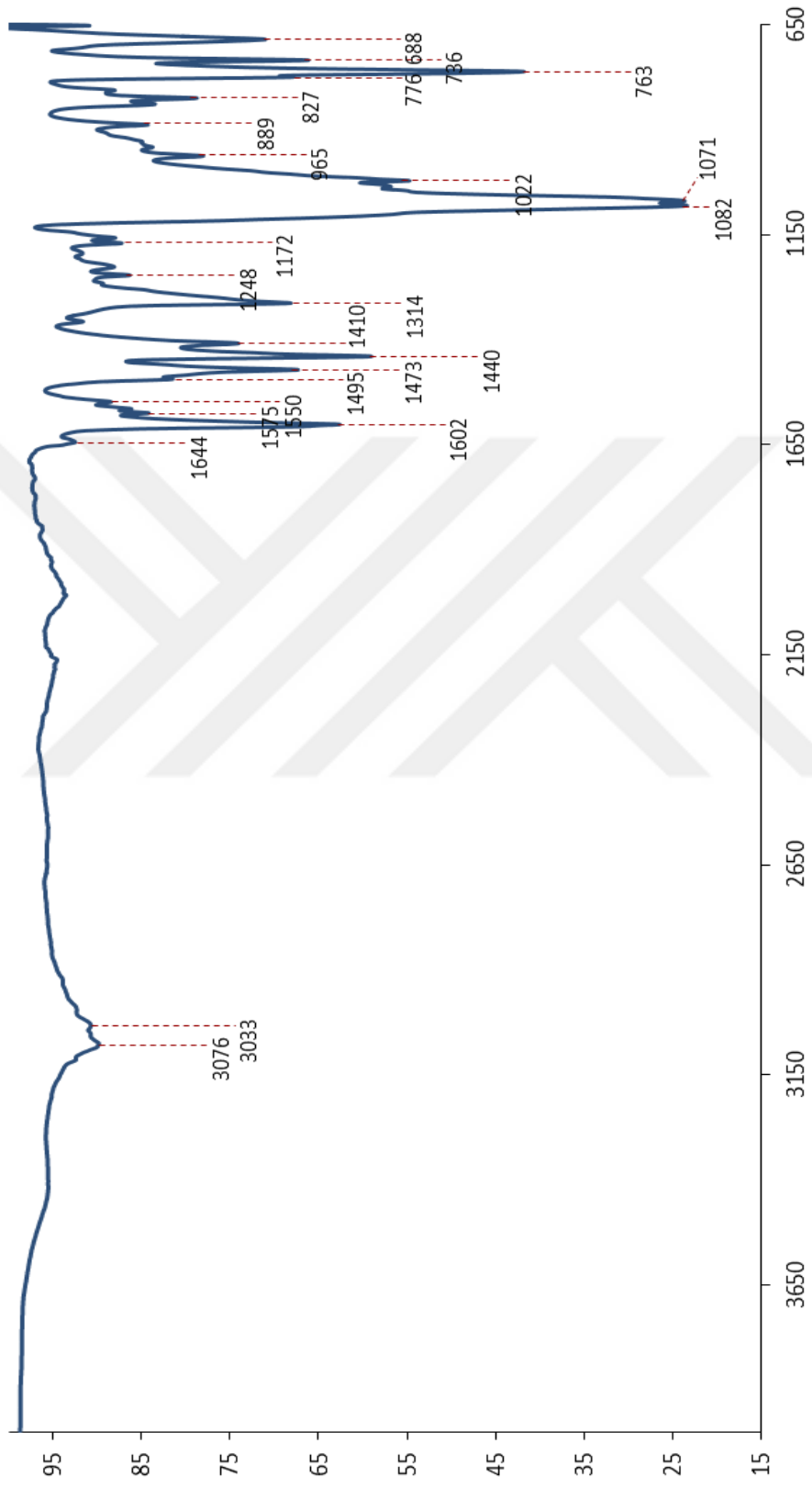
Ek 4. 2c Bileşiminin FTIR Spektrumu



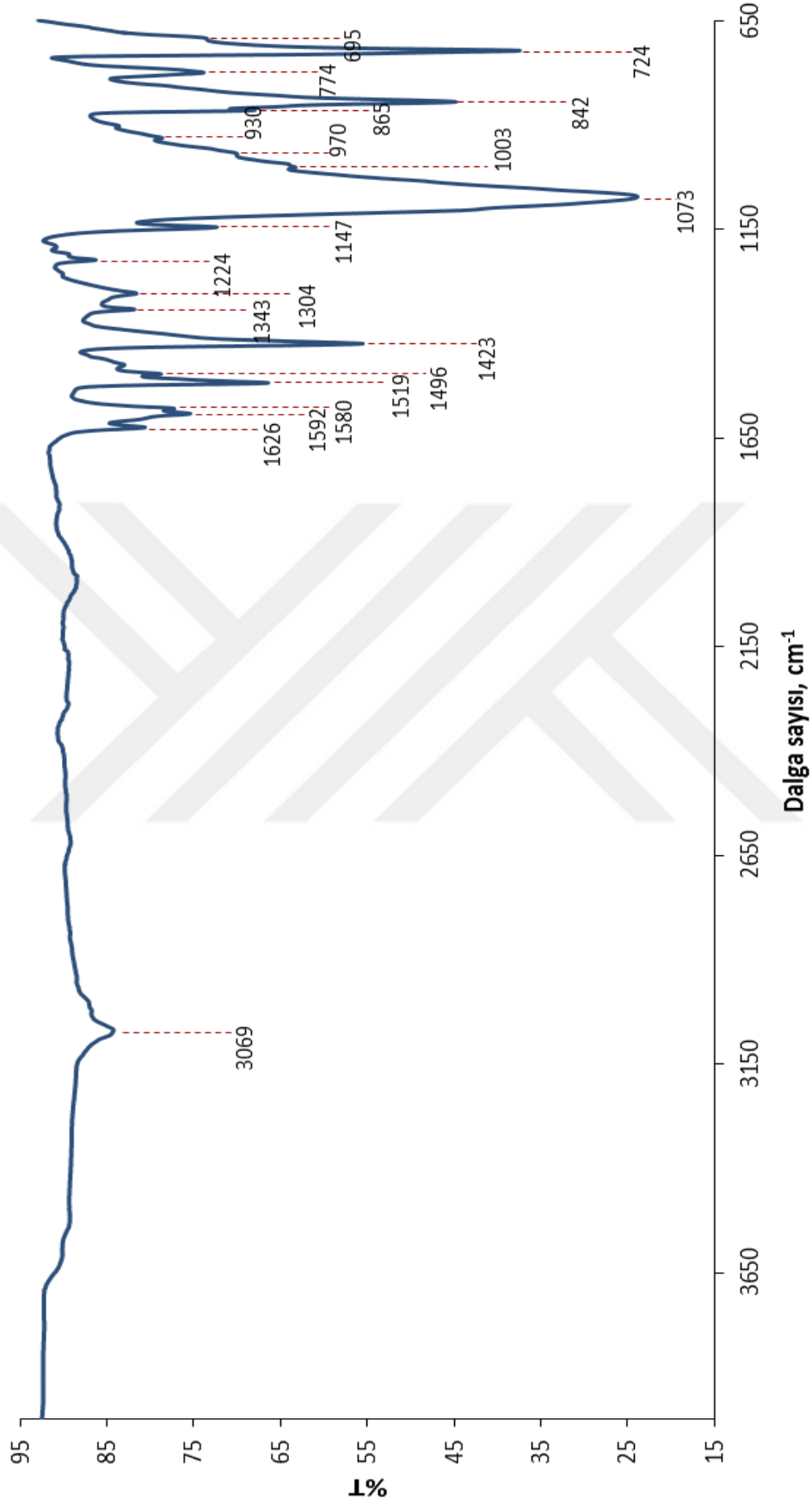
Ek 5. 2d Bileşiminin FTIR Spektrumu



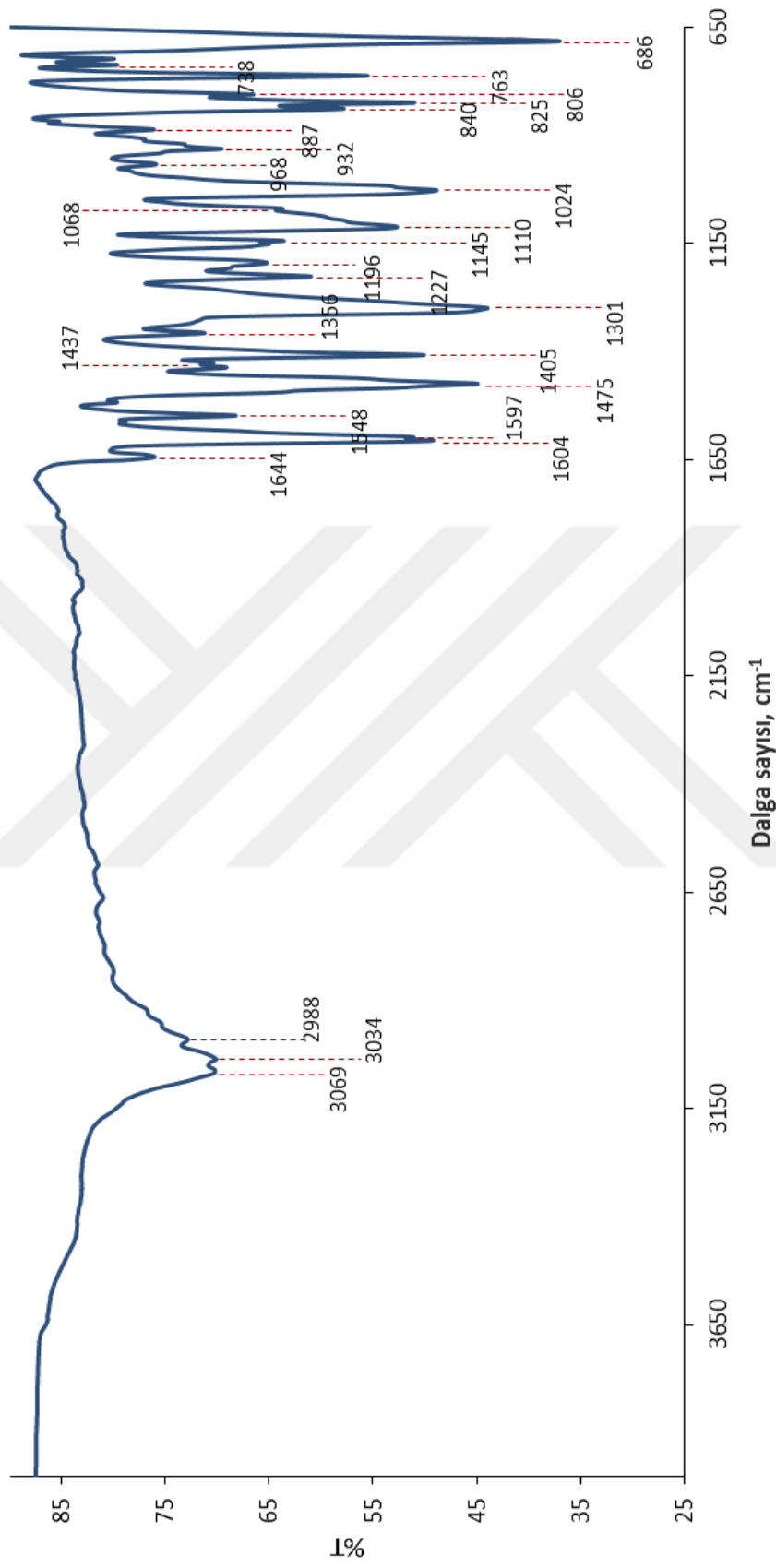
Ek 6. 2e Bileşiminin FTIR Spektrumu



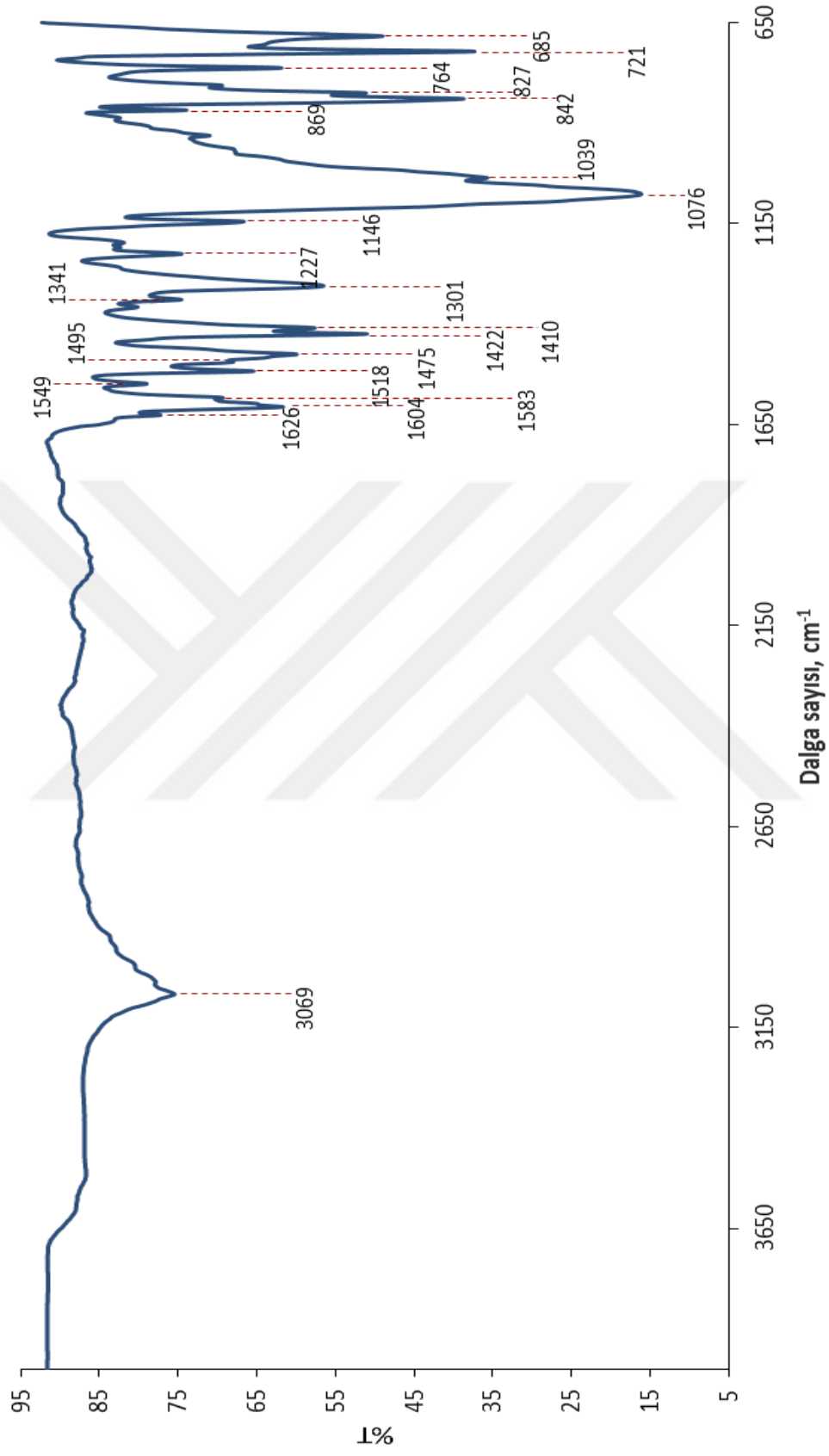
Ek 7. 2f Bileşiminin FTIR Spektrumu



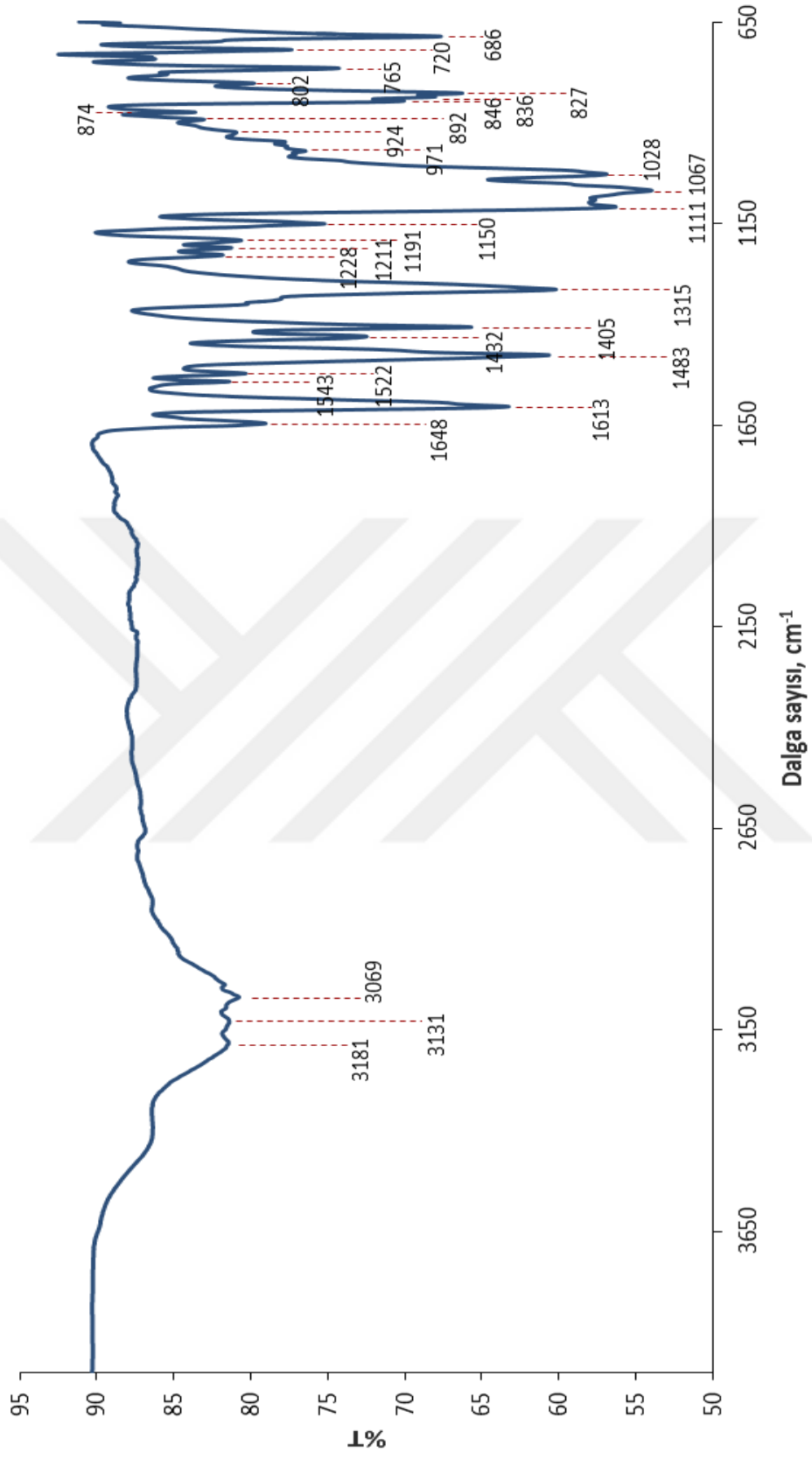
Ek 8. 2g Bileşiminin FTIR Spektrumu



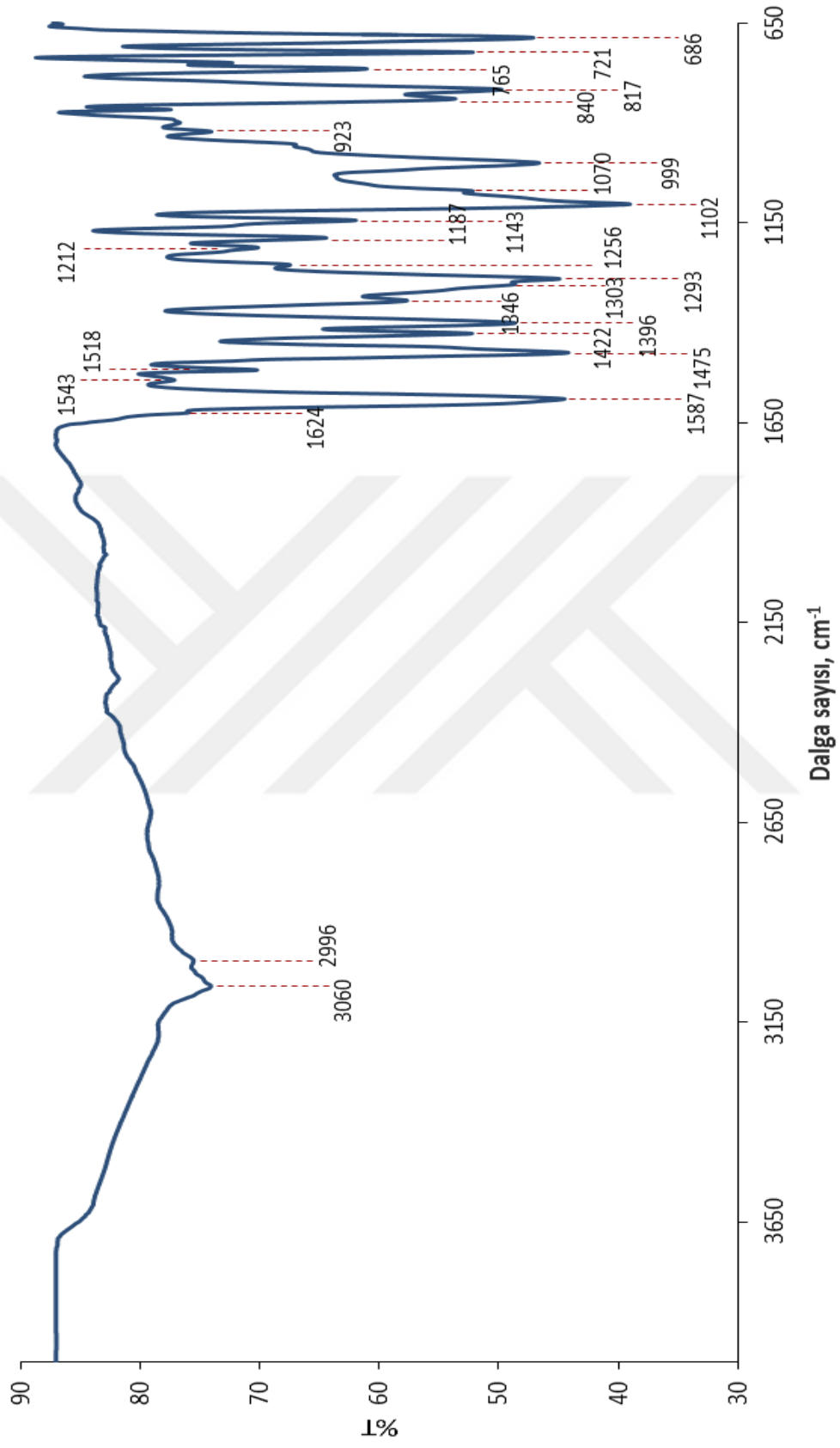
Ek 9. 2h Bileşiminin FTIR Spektrumu



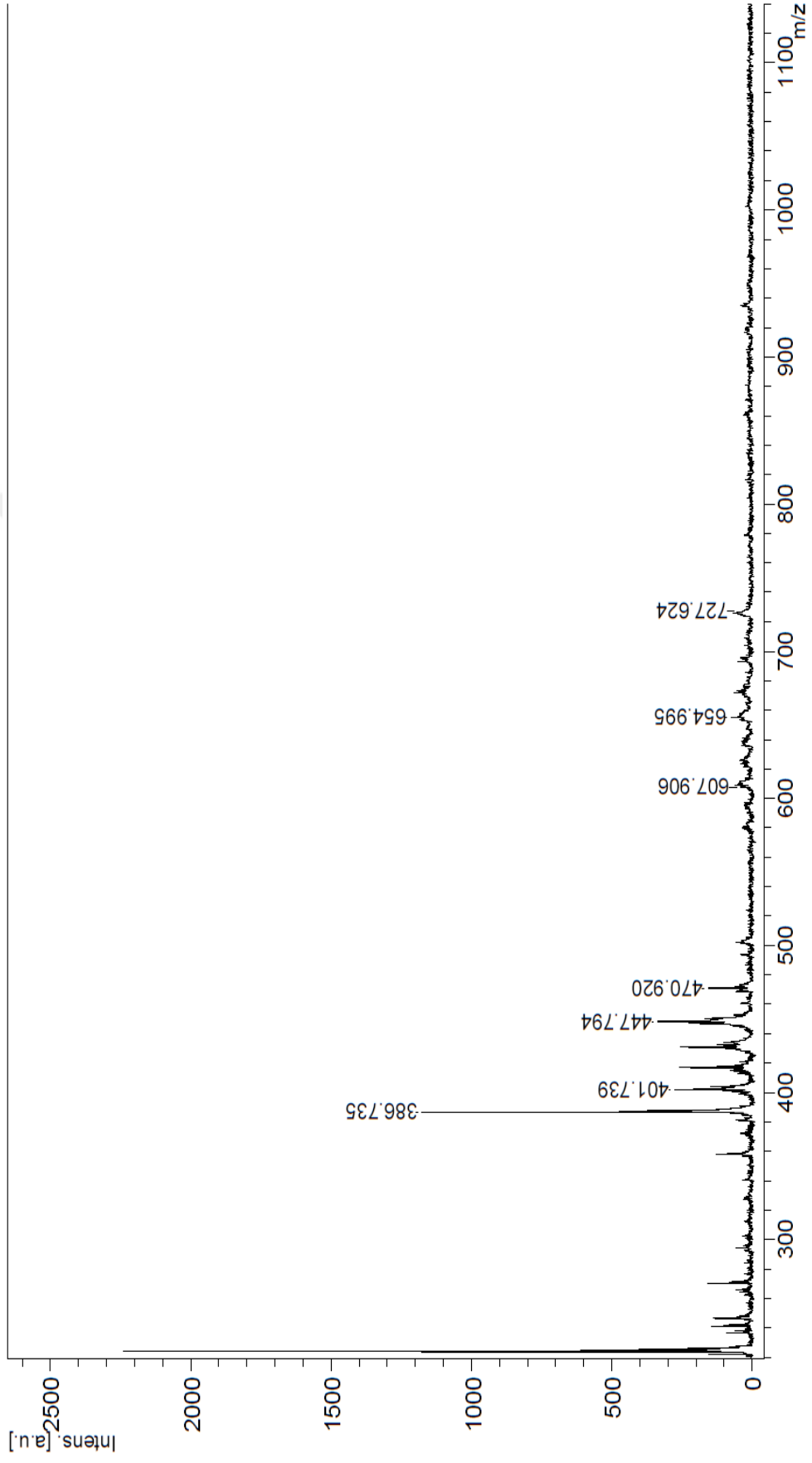
Ek 10. 2i Bileşiminin FTIR Spektrumu



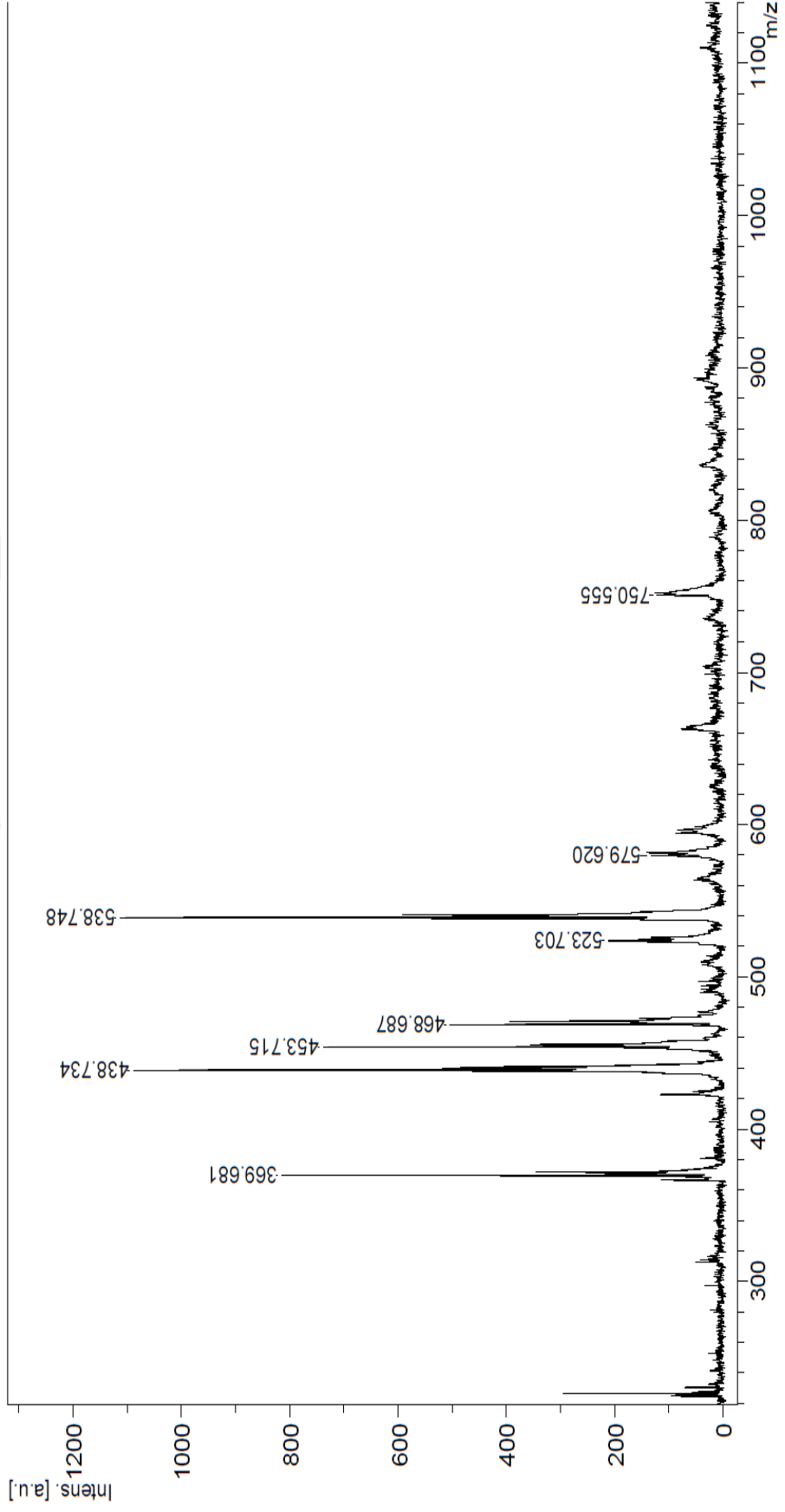
Ek 11. 2j Bileşiminin FTIR Spektrumu



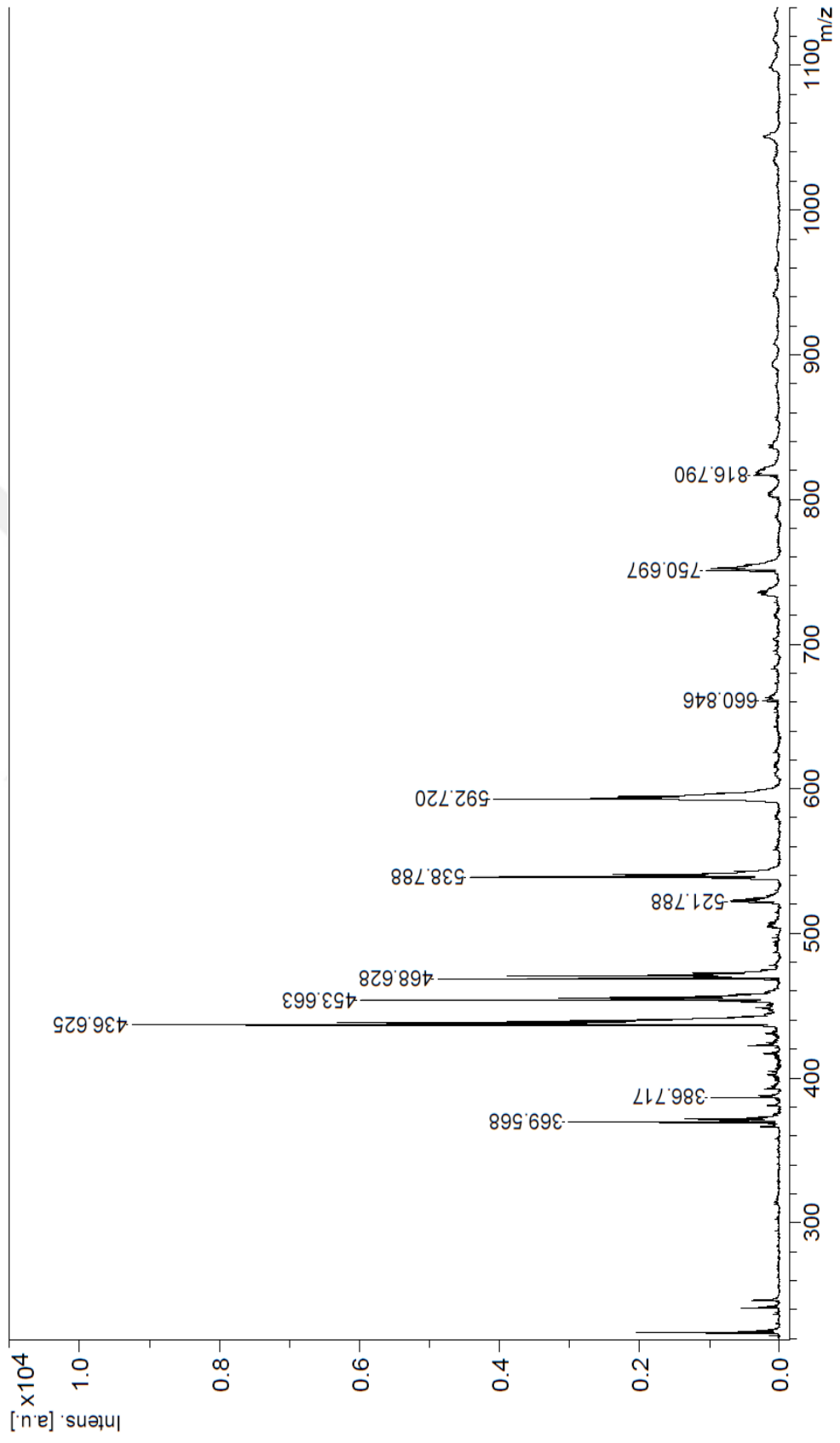
Ek 12. 2a Bileşiminin Kütle Spektrumu



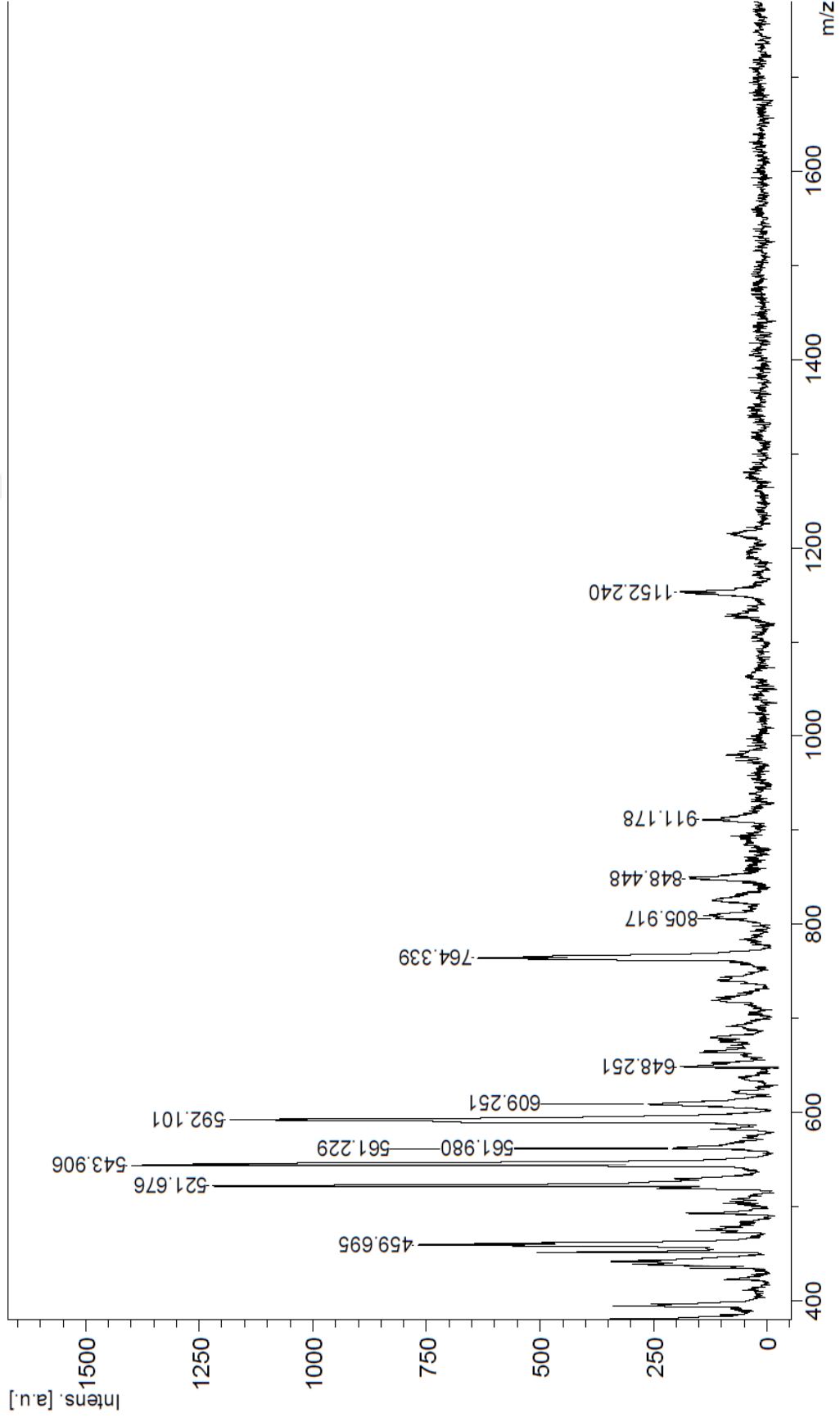
Ek 13. 2b Bileşiminin Kütle Spektrumu



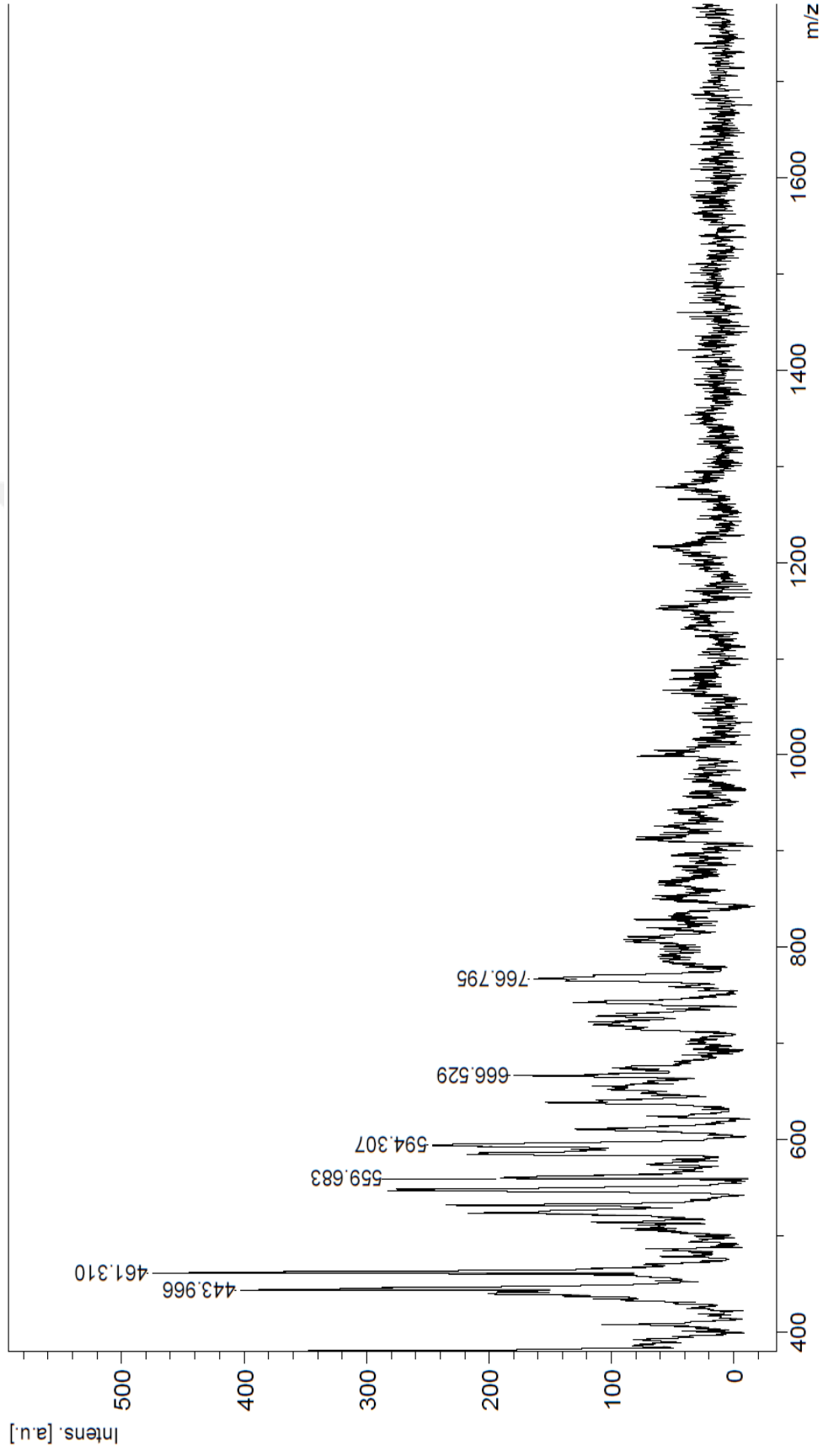
Ek 14. 2c Bileşiminin Kütle Spektrumu



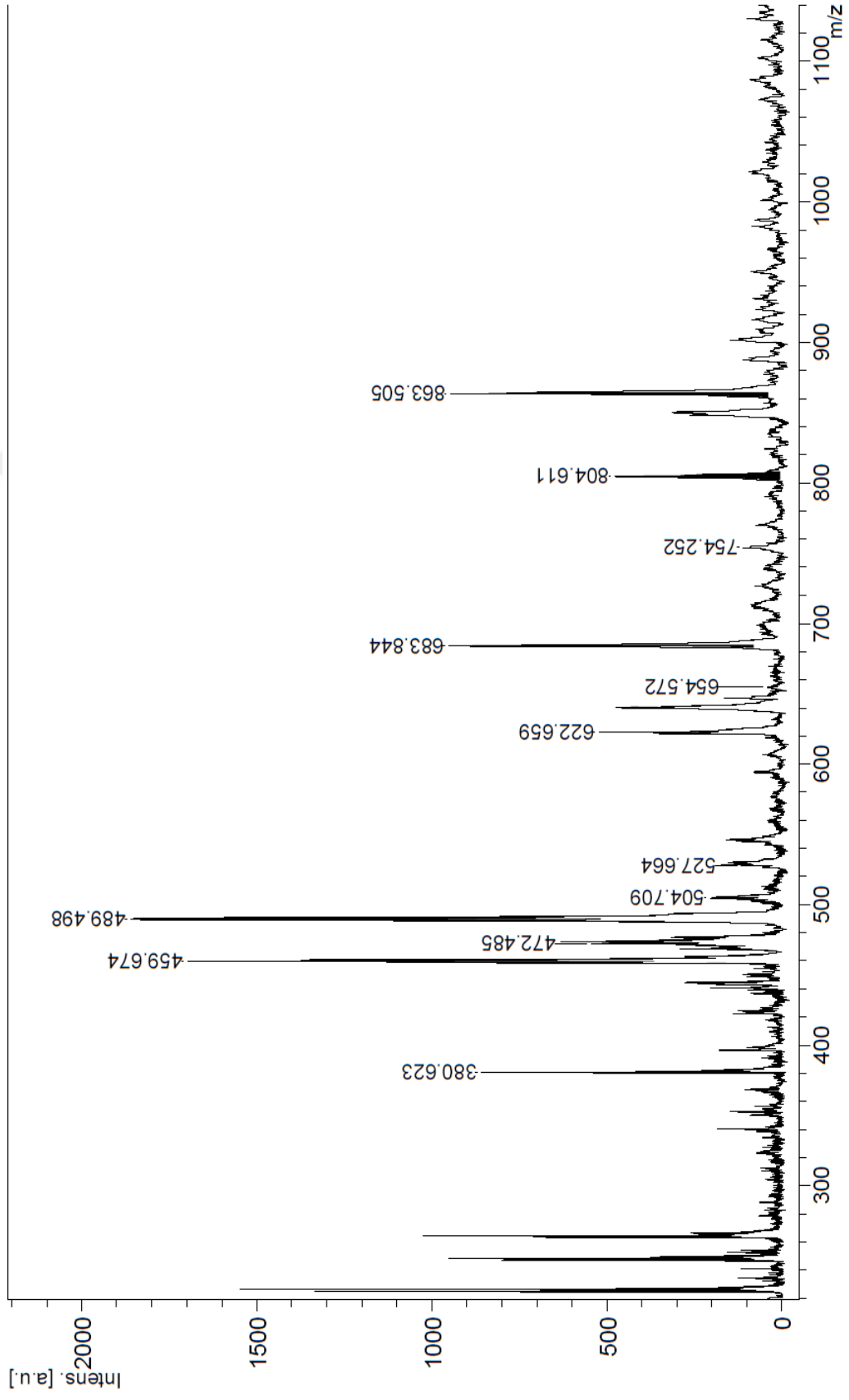
Ek 15. 2d Bileşiminin Kütle Spektrumu



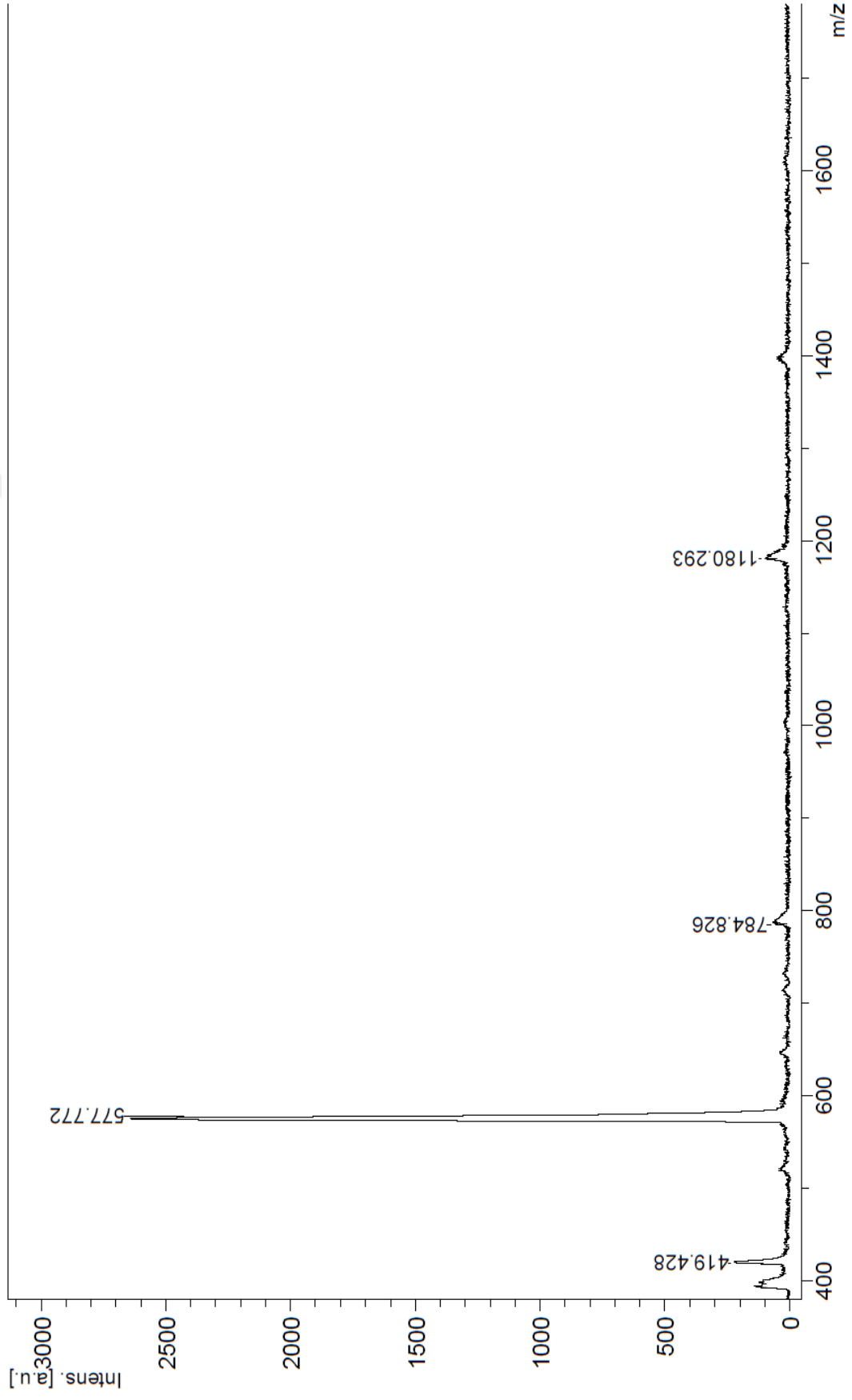
Ek 16. 2e Bileşiminin Kütle Spektrumu



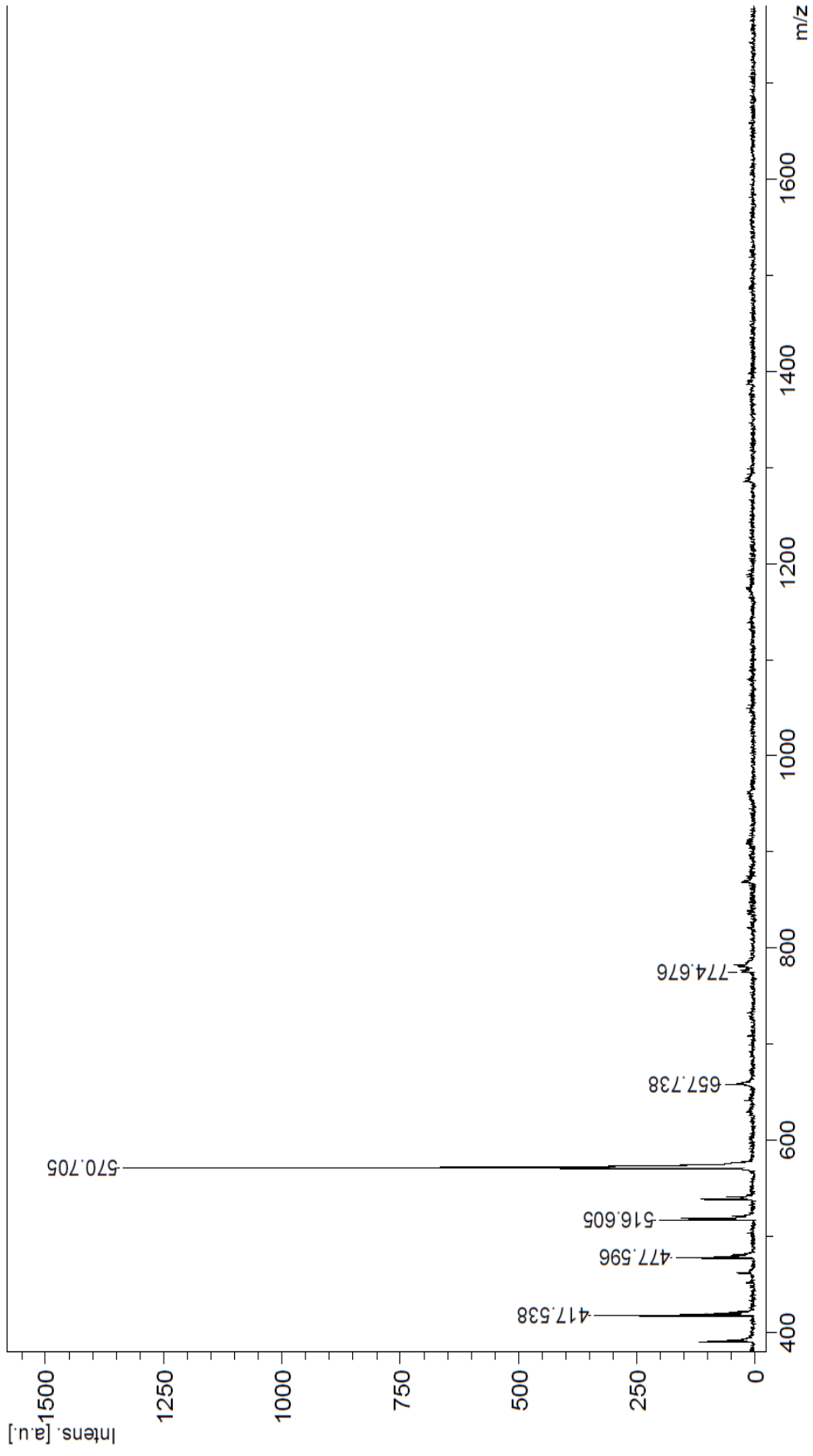
Ek 17. 2f Bileşiminin Kütle Spektrumu



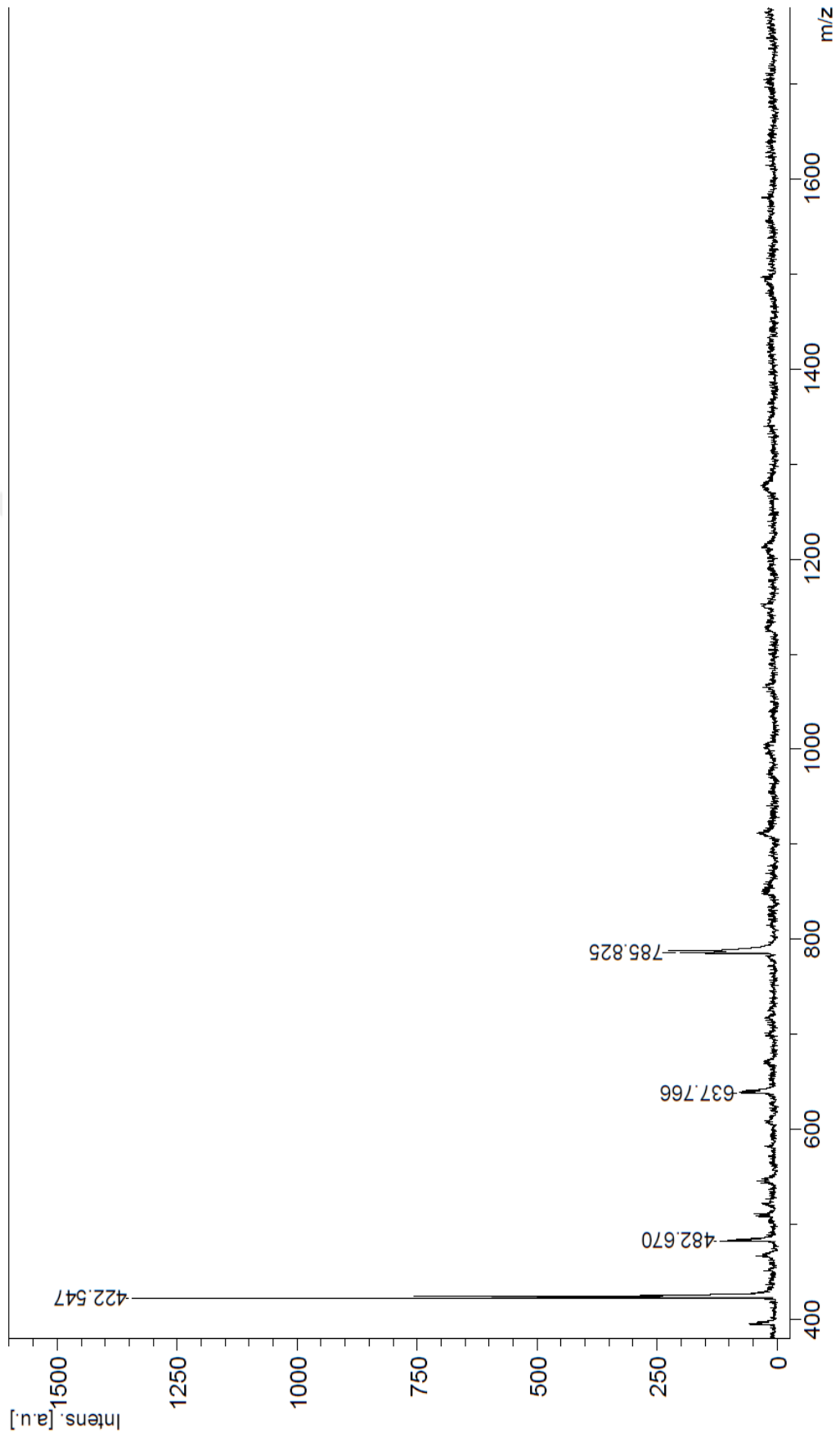
Ek 18. 2g Bileşiminin Kütle Spektrumu



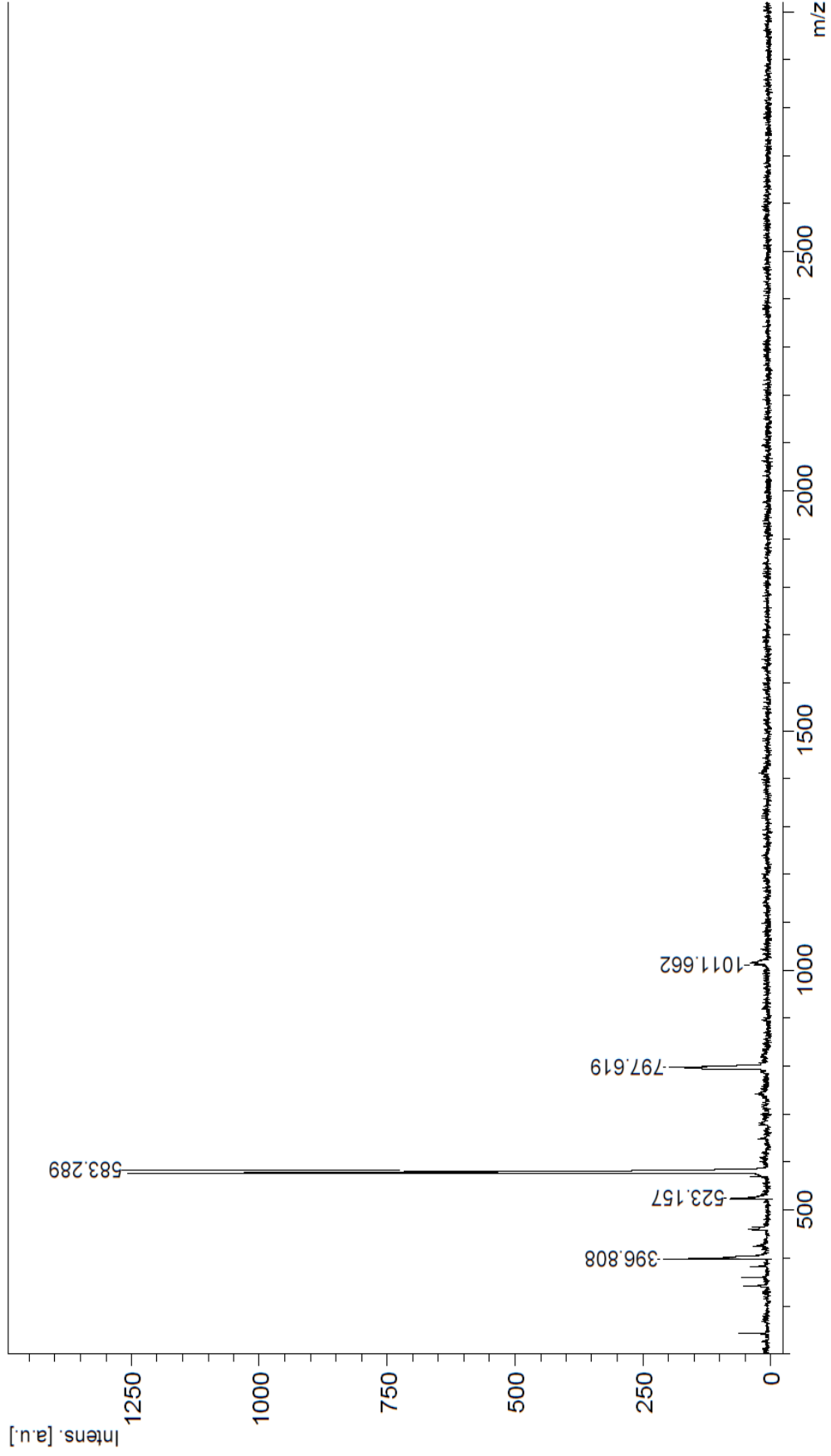
Ek 19. 2h Bileşiminin Kütle Spektrumu



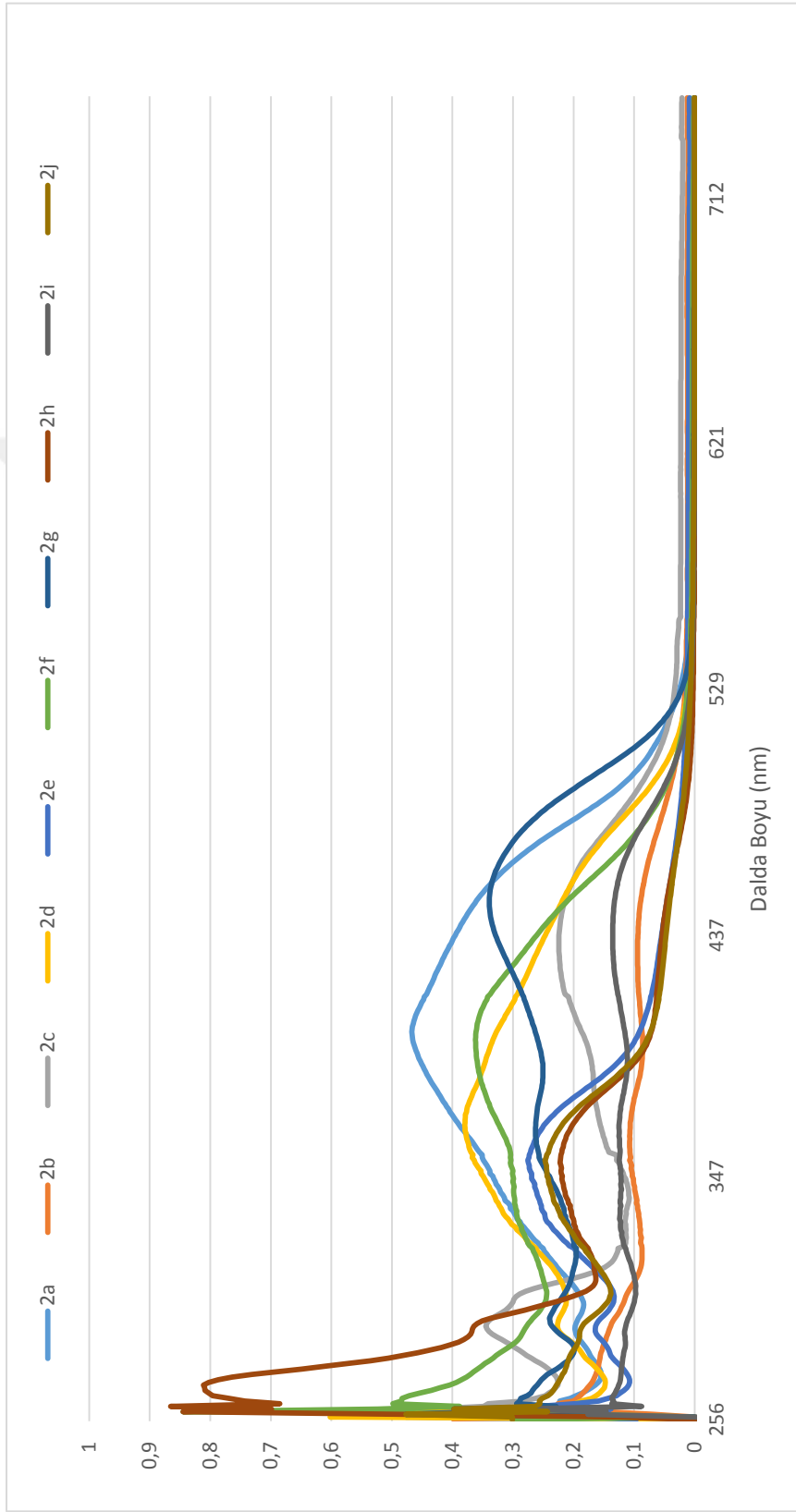
Ek 20. 2i Bileşiminin Kütle Spektrumu



Ek 21. 2j Bileşiminin Kütle Spektrumu



Ek 22. Metal Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları



EK 23. 2a Bileşiminin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
291	265	0.33	H-8(A) $\rightarrow$ L(A) (12%), H(A) $\rightarrow$ L+5(A) (10%)
	266	0.12	H-5(A) $\rightarrow$ L+2(A) (12%)
	267	0.03	H(A) $\rightarrow$ L+5(A) (17%)
	269	0.13	H-8(A) $\rightarrow$ L(A) (14%), H-1(A) $\rightarrow$ L+4(A) (14%)
	271	0.02	H-5(A) $\rightarrow$ L+7(A) (13%), H-5(B) $\rightarrow$ L+7(B) (10%)
	273	0.03	H(A) $\rightarrow$ L+5(A) (12%)
	275	0.01	H-2(A) $\rightarrow$ L+1(A) (10%)
	289	0.02	H-7(A) $\rightarrow$ L+8(A) (11%), H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (17%)
	290	0.01	H-1(B) $\rightarrow$ L+7(B) (28%)
	291	0.01	H-2(A) $\rightarrow$ L+1(A) (13%), H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (16%)
	298	0.02	H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (34%)
	304	0.06	H-1(A) $\rightarrow$ L+3(A) (13%), H-2(B) $\rightarrow$ L(B) (19%), H-1(B) $\rightarrow$ L+6(B) (12%)
	309	0.04	H-2(A) $\rightarrow$ L+3(A) (13%), H-2(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (15%)
	313	0.02	H-2(A) $\rightarrow$ L+3(A) (15%), H-1(A) $\rightarrow$ L+3(A) (16%), H-2(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%)
	321	0.02	H(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%), H(B) $\rightarrow$ L+5(B) (16%)
	325	0.01	H(B) $\rightarrow$ L+5(B) (15%)
	328	0.03	H-1(B) $\rightarrow$ L+5(B) (14%)
	331	0.02	H(A) $\rightarrow$ L+2(A) (15%), H(B) $\rightarrow$ L+6(B) (12%)
	334	0.01	H-2(A) $\rightarrow$ L(A) (13%), H(A) $\rightarrow$ L(A) (12%)
	344	0.02	H(B) $\rightarrow$ L+4(B) (38%)
	347	0.05	H-1(B) $\rightarrow$ L+3(B) (15%)
	360	0.04	H-1(A) $\rightarrow$ L+2(A) (21%), H-1(A) $\rightarrow$ L+15(A) (10%)
	365	0.04	H-2(A) $\rightarrow$ L+2(A) (10%), H-1(A) $\rightarrow$ L+2(A) (27%), H(A) $\rightarrow$ L+2(A) (10%)
	374	0.11	H-1(A) $\rightarrow$ L+2(A) (18%)
398	375	0.73	H(A) $\rightarrow$ L+1(A) (38%)
	386	0.05	H-1(A) $\rightarrow$ L+2(A) (12%)
	391	0.05	H-2(A) $\rightarrow$ L(A) (12%), H(A) $\rightarrow$ L(A) (19%)
	393	0.05	H-2(A) $\rightarrow$ L+2(A) (24%), H-1(A) $\rightarrow$ L(A) (18%), H(A) $\rightarrow$ L+2(A) (14%)
	406	0.13	H-1(A) $\rightarrow$ L(A) (21%), H(A) $\rightarrow$ L+3(A) (18%), H(B) $\rightarrow$ L+3(B) (15%)
	427	0.05	H-2(A) $\rightarrow$ L(A) (14%), H(B) $\rightarrow$ L+3(B) (24%)
	499	0.01	H-1(B) $\rightarrow$ L+3(B) (13%), H(B) $\rightarrow$ L+2(B) (13%)
	501	0.02	H(B) $\rightarrow$ L+2(B) (23%)
461	550	0.01	H-1(B) $\rightarrow$ L(B) (25%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-1(B) $\rightarrow$ L+2(B) (17%)
	570	0.02	H(B) $\rightarrow$ L(B) (28%), H(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%), H(B) $\rightarrow$ L+2(B) (24%)

EK 24. 2b Bileşiminin UV Verileri

λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.	
362	328	0.01 H(B)→L+8(B) (23%), H(B)→L+9(B) (48%)
	329	0.03 H-21(A)→L(A) (42%)
	343	0.01 H-6(B)→L+1(B) (26%), H-4(B)→L+1(B) (33%)
	344	0.02 H-2(A)→L+3(A) (17%), H-4(B)→L+1(B) (15%), H-2(B)→L+2(B) (10%)
	350	0.01 H-15(A)→L(A) (11%), H(B)→L+8(B) (10%)
	359	0.01 H-6(B)→L+1(B) (10%), H-4(B)→L+1(B) (19%), H-3(B)→L+1(B) (32%)
	366	0.02 H(B)→L+7(B) (13%), H(A)→L+6(A) (12%),
	368	0.07 H-16(B)→L(B) (15%), H(B)→L+6(B) (12%), H(B)→L+7(B) (28%)
	377	0.01 H-14(A)→L(A) (34%), H-13(A)→L(A) (17%)
	378	0.02 H-6(A)→L+1(A) (37%), H(B)→L+6(B) (13%)
	381	0.03 H(A)→L+5(A) (13%), H(B)→L+6(B) (18%)
	411	0.07 H-17(A)→L(A) (16%), H(A)→L+2(A) (10%)
	418	0.37 H(A)→L+2(A) (17%), H(B)→L+4(B) (20%)
	421	0.22 H(B)→L+4(B) (15%)
429	431	0.10 H-8(A)→L(A) (10%)
	438	0.01 H-16(B)→L(B) (13%)
	480	0.16 H(B)→L+2(B) (25%), H(B)→L+4(B) (11%), H(B)→L+7(B) (10%)
	483	0.05 H(A)→L+6(A) (28%), H(B)→L+2(B) (15%), H(B)→L+7(B) (22%)
	504	0.06 H-13(A)→L(A) (16%), H-12(B)→L(B) (16%)

EK 25. 2c Bileşiminin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
290	212	0.15	H-1(B)→L+2(B) (12%)
	213	0.06	H-7(B)→L+8(B) (13%), H-1(B)→L+2(B) (19%)
	218	0.19	H-7(B)→L+9(B) (32%)
	238	0.22	H-3(A)→L+3(A) (11%), H-2(B)→L+3(B) (13%)
	250	0.05	H-4(A)→L+1(A) (15%), H-2(A)→L+1(A) (11%), H-3(B)→L(B) (10%)
	251	0.12	H-3(B)→L(B) (17%)
	264	0.59	H-8(A)→L(A) (11%), H-5(A)→L+2(A) (15%), H-4(B)→L+2(B) (18%)
	266	0.23	H-8(A)→L(A) (15%), H-5(A)→L+2(A) (15%), H-6(B)→L+1(B) (15%),
	331	0.23	H(A)→L+3(A) (40%), H(B)→L+3(B) (41%)
			H(A)→L(A) (14%), H(A)→L+1(A) (24%), H(B)→L(B) (35%),
433	377	1.05	H(B)→L+1(B) (14%)
	428	0.01	H-20(B)→L+9(B) (18%), H-18(B)→L+9(B) (14%), H-8(B)→L+9(B) (25%)
	436	0.03	H-8(B)→L+8(B) (10%)
	447	0.02	H-9(B)→L+8(B) (27%)

EK 26. 2d Bileşiğinin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
290	311	0.02	H-6(A)→L+5(A) (14%), H-2(A)→L+2(A) (11%), H-2(A)→L+5(A) (14%)
	315	0.01	H-3(A)→L+1(A) (10%), H-3(A)→L+2(A) (32%), H-3(B)→L+2(B) (12%)
	325	0.01	H-5(A)→L+1(A) (10%), H-5(B)→L+2(B) (10%), H-4(B)→L+2(B) (12%)
	325	0.01	H-5(A)→L+1(A) (17%)
	343	0.02	H-2(A)→L+1(A) (21%)
	346	0.01	H-2(A)→L+1(A) (14%), H-1(A)→L+3(A) (18%)
	376	0.05	H(A)→L+4(A) (63%), H(A)→L+5(A) (10%)
	379	0.01	H-1(B)→L+2(B) (82%), H-1(B)→L+3(B) (12%)
	380	0.16	H(A)→L+4(A) (24%), H(A)→L+5(A) (11%), H-6(B)→L+1(B) (10%)
	384	0.01	H(B)→L+5(B) (76%)
367	389	0.02	H-2(A)→L+5(A) (13%), H-2(B)→L+3(B) (13%)
	400	0.01	H-15(A)→L(A) (12%), H-13(A)→L(A) (10%), H-14(B)→L(B) (17%)
	410	0.08	H(A)→L+3(A) (73%)
	411	0.01	H-5(A)→L+3(A) (12%), H-5(B)→L+4(B) (12%), H(B)→L+4(B) (24%)
	411	0.04	H-17(A)→L(A) (11%)
	412	0.05	H(A)→L+3(A) (12%), H(B)→L+4(B) (49%)
	416	0.60	H(A)→L+2(A) (28%), H(B)→L+3(B) (29%), H(B)→L+4(B) (10%)
	419	0.07	H-7(B)→L(B) (23%), H-6(B)→L(B) (17%), H-5(B)→L+1(B) (11%)
	421	0.04	H-7(B)→L(B) (10%), H-6(B)→L(B) (14%), H-5(B)→L+1(B) (39%)
	424	0.08	H-11(B)→L(B) (12%)
459	436	0.01	H-6(B)→L(B) (14%), H-2(B)→L+1(B) (20%)
	459	0.01	H-3(A)→L(A) (41%), H(A)→L+1(A) (38%)
	462	0.05	H-3(B)→L(B) (12%), H(B)→L+2(B) (43%)
	468	0.04	H-6(A)→L(A) (10%), H-3(A)→L(A) (13%), H(A)→L+1(A) (23%)
	478	0.01	H(B)→L+2(B) (39%)
	511	0.01	H-32(B)→L+1(B) (18%), H-24(B)→L+1(B) (13%)
	522	0.01	H-1(B)→L+1(B) (16%), H(B)→L+1(B) (10%)

EK 27. 2e Bileşiminin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
288	234	0.20	H-2→L+6 (24%)
	236	0.04	H→L+7 (63%), H→L+8 (15%)
	236	0.17	H-2→L+6 (21%), H→L+7 (12%)
	238	0.02	H-22→L+1 (21%), H-21→L+1 (17%)
	240	0.03	H-15→L+2 (18%), H-13→L+2 (10%)
	241	0.02	H-14→L+2 (12%), H-12→L (23%)
	245	0.05	H-16→L+1 (10%), H-12→L (28%)
	247	0.05	H-16→L+1 (23%), H-7→L+1 (13%)
	249	0.07	H-10→L (17%), H-3→L+3 (27%)
	250	0.09	H-10→L (25%), H-3→L+3 (28%)
	253	0.02	H-10→L (20%), H-3→L+1 (17%)
	254	0.08	H-2→L+3 (58%), H-2→L+6 (10%)
	255	0.01	H-6→L+6 (62%)
	257	0.01	H-18→L+1 (19%), H-17→L+1 (11%), H-8→L (10%)
	258	0.01	H-3→L+1 (16%)
	259	0.05	H-18→L+1 (22%), H-8→L (28%)
	262	0.01	H-8→L (36%), H-7→L+1 (13%)
	263	0.02	H-4→L+3 (52%), H-3→L+3 (22%)
	265	0.28	H-5→L+2 (11%), H-5→L+4 (43%)
	267	0.10	H-11→L (10%), H-5→L+4 (14%)
	302	0.01	H-7→L (16%), H-2→L+1 (55%)
	303	0.01	H-7→L (25%), H-2→L+1 (11%), H→L+2 (28%)
	312	0.01	H-4→L (10%), H-3→L (37%), H→L+2 (24%)
	314	0.03	H-6→L+1 (75%), H→L+6 (10%)
	322	0.16	H-6→L+1 (13%), H→L+6 (68%)
	368	1.09	H→L+3 (87%)
352	385	0.01	H-2→L (71%)
	389	0.01	H-6→L (79%)
	413	0.02	H-18→L (33%)
	417	0.01	H-16→L (43%)
	420	0.01	H-17→L+1 (15%), H-16→L (14%)
	434	0.01	H-22→L (12%), H-22→L+1 (12%), H-20→L (13%)
	466	0.01	H-17→L (11%), H→L+1 (43%)

EK 28. 2f Bileşiminin UV Verileri

λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.	
337	276	0.01 H-1(B)→L+6(B) (40%)
	281	0.01 H-1(B)→L+6(B) (10%)
	282	0.01 H-2(B)→L+2(B) (14%), H-2(B)→L+3(B) (21%), H-2(B)→L+4(B) (10%)
	289	0.01 H(B)→L+6(B) (10%)
	291	0.02 H-2(A)→L(A) (12%), H-1(A)→L(A) (13%)
	302	0.01 H-8(A)→L(A) (16%), H-8(A)→L+1(A) (10%), H-8(B)→L+1(B) (15%)
	302	0.10 H-2(A)→L+5(A) (17%), H-1(A)→L+5(A) (18%)
	305	0.01 H-7(A)→L+4(A) (12%), H-9(B)→L+4(B) (13%)
	305	0.01 H-2(B)→L(B) (22%), H-2(B)→L+1(B) (14%), H-2(B)→L+2(B) (10%)
	306	0.03 H-10(A)→L+3(A) (11%), H-10(B)→L+3(B) (10%)
	309	0.01 H-1(A)→L+4(A) (65%)
	312	0.02 H-2(A)→L+5(A) (14%), H-1(A)→L+5(A) (20%)
	316	0.01 H-2(A)→L+2(A) (14%), H(A)→L+4(A) (20%)
	318	0.01 H-2(B)→L(B) (12%), H(B)→L+1(B) (16%)
	319	0.01 H-1(A)→L+3(A) (30%)
	322	0.01 H-2(A)→L+4(A) (15%), H(A)→L+2(A) (16%), H(A)→L+4(A) (20%)
	324	0.04 H-2(A)→L+3(A) (17%)
	375	0.74 H(A)→L(A) (26%)
	381	0.14 H(B)→L+4(B) (51%)
	386	0.10 H(A)→L+1(A) (11%), H-1(B)→L+3(B) (24%)
	390	0.03 H-2(A)→L+2(A) (12%)
	395	0.03 H(A)→L+5(A) (19%), H-2(B)→L+5(B) (12%), H-1(B)→L+3(B) (12%)
	400	0.09 H-2(A)→L+1(A) (12%), H(A)→L+1(A) (10%), H(B)→L+3(B) (23%)
	412	0.04 H-1(B)→L+1(B) (10%), H(B)→L+3(B) (21%)
397	426	0.04 H(B)→L+5(B) (54%)
	472	0.01 H-1(B)→L+2(B) (20%), H(B)→L+2(B) (11%)
	473	0.01 H(B)→L+2(B) (12%), H(B)→L+3(B) (10%)
	488	0.03 H(B)→L+2(B) (29%), H(B)→L+4(B) (14%)
	497	0.01 H(A)→L+5(A) (15%), H-1(B)→L+5(B) (22%)
	532	0.01 H-1(B)→L(B) (13%), H-1(B)→L+3(B) (12%)
	538	0.01 H(B)→L(B) (10%), H(B)→L+18(B) (13%)
	553	0.01 H(B)→L(B) (14%), H(B)→L+2(B) (11%)

EK 29. 2g Bileşiğinin UV Verileri

λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.	
295	332	0.01 H-2(A)→L+7(A) (22%), H-4(B)→L+2(B) (23%)
	334	0.02 H-7(B)→L+2(B) (11%), H-4(B)→L+2(B) (11%)
	337	0.03 H-2(A)→L+2(A) (15%), H-1(B)→L+4(B) (13%), H(B)→L+9(B) (17%)
	337	0.01 H-1(B)→L+4(B) (71%), H-1(B)→L+5(B) (12%)
	341	0.01 H-2(A)→L+7(A) (18%)
	342	0.01 H-15(A)→L(A) (23%)
	343	0.01 H-15(A)→L(A) (12%), H-4(A)→L+1(A) (10%), H-2(B)→L+2(B) (14%)
	345	0.01 H-1(A)→L+7(A) (12%), H-13(B)→L(B) (19%)
365	362	0.01 H-7(A)→L+1(A) (11%)
	363	0.01 H-13(A)→L(A) (19%)
	367	0.01 H-10(A)→L+1(A) (13%), H-13(B)→L(B) (16%)
	376	0.06 H(B)→L+6(B) (44%), H(B)→L+7(B) (31%)
	381	0.02 H(A)→L+6(A) (10%), H-2(B)→L+2(B) (11%), H(B)→L+6(B) (21%)
	383	0.01 H(A)→L+5(A) (34%), H(A)→L+6(A) (25%)
	385	0.06 H(A)→L+5(A) (12%)
	388	0.02 H-6(A)→L+2(A) (10%), H-4(A)→L+2(A) (17%), H-3(B)→L+3(B) (10%)
	390	0.03 H-3(A)→L+1(A) (10%), H-2(B)→L+1(B) (52%), H(B)→L+5(B) (15%)
	391	0.03 H-2(B)→L+1(B) (20%), H(B)→L+5(B) (29%), H(B)→L+7(B) (10%)
	392	0.02 H-13(A)→L(A) (10%), H-15(B)→L(B) (13%)
	398	0.02 H-4(B)→L+2(B) (10%)
	403	0.01 H(A)→L+4(A) (46%), H(B)→L+4(B) (31%)
	405	0.01 H-3(A)→L+1(A) (34%), H(B)→L+4(B) (26%)
	407	0.03 H-9(B)→L+9(B) (13%)
	411	0.09 H(A)→L+3(A) (40%)
	413	0.01 H-17(A)→L(A) (15%), H(A)→L+3(A) (27%)
	417	0.38 H(A)→L+2(A) (25%), H(A)→L+3(A) (12%), H(B)→L+3(B) (24%)
	418	0.10 H(B)→L+3(B) (10%)
	432	0.04 H-2(A)→L+1(A) (43%), H-9(B)→L(B) (22%)
	434	0.05 H-2(A)→L+1(A) (50%), H-9(B)→L(B) (19%)
	456	0.01 H-8(B)→L+9(B) (12%), H(B)→L+9(B) (10%)
448	528	0.06 H-3(B)→L(B) (10%), H(B)→L+2(B) (33%)
	540	0.02 H-6(B)→L(B) (11%), H-5(B)→L(B) (22%), H-3(B)→L(B) (19%)
	553	0.01 H-6(A)→L(A) (15%), H-4(A)→L(A) (47%), H-6(B)→L(B) (10%)

EK 30. 2h Bileşiminin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
268	249	0.13	H-10(A)→L+3(A) (10%)
	251	0.36	H(B)→L+7(B) (13%)
	252	0.07	H-10(A)→L+4(A) (13%)
	253	0.05	H(B)→L+7(B) (16%)
	258	0.02	H-9(B)→L+5(B) (11%)
	262	0.01	H(B)→L+4(B) (30%)
	264	0.03	H-9(B)→L+5(B) (12%), H(B)→L+4(B) (21%)
	265	0.02	H-6(A)→L(A) (25%), H-5(B)→L(B) (30%)
	267	0.01	H-3(A)→L+4(A) (11%), H-7(B)→L+2(B) (15%)
	269	0.05	H(A)→L+4(A) (15%), H-8(B)→L+1(B) (11%)
	269	0.01	H(A)→L+4(A) (18%)
	269	0.03	H(B)→L+4(B) (12%)
	270	0.14	H-2(A)→L(A) (10%), H(A)→L+4(A) (12%)
	271	0.06	H(B)→L+3(B) (29%)
	277	0.01	H(A)→L+3(A) (49%)
	288	0.06	H-3(A)→L+2(A) (12%), H(B)→L+2(B) (13%)
351	316	0.03	H(B)→L+1(B) (35%), H(B)→L+5(B) (34%)
	350	1.13	H(A)→L(A) (35%), H(B)→L(B) (44%)
	361	0.00	H-3(A)→L+2(A) (30%), H-3(B)→L+2(B) (27%)
	363	0.00	H-4(A)→L+1(A) (26%), H-4(B)→L+1(B) (27%)
435	450	0.00	H-20(B)→L+7(B) (17%)
	460	0.00	H-4(A)→L+3(A) (19%), H-4(B)→L+3(B) (17%)
	462	0.00	H-3(A)→L+4(A) (19%), H-3(B)→L+4(B) (16%)
	462	0.01	H-12(B)→L+7(B) (24%)
	481	0.00	H-1(A)→L(A) (36%), H-1(B)→L(B) (38%)

EK 31. 2i Bileşiminin UV Verileri

	λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.		
331	340	0.004	H-15(A)→L(A) (16%), H-15(B)→L(B) (17%)
	342	0.002	H-15(A)→L(A) (36%)
	346	0.001	H-7(A)→L+4(A) (26%), H-6(B)→L+5(B) (26%)
	347	0.01	H-15(A)→L(A) (12%), H-14(A)→L(A) (21%)
	352	0.02	H-14(A)→L(A) (10%), H-8(B)→L+1(B) (11%)
366	372	0.01	H-12(A)→L(A) (21%), H-11(A)→L(A) (11%), H-7(A)→L+1(A) (10%)
	378	0.05	H-11(B)→L(B) (34%), H-10(B)→L(B) (11%)
	379	0.02	H-5(B)→L+1(B) (41%), H-4(B)→L+1(B) (43%)
	380	0.10	H(A)→L+7(A) (16%), H-11(B)→L(B) (13%), H(B)→L+8(B) (17%)
	398	0.01	H-2(A)→L+7(A) (10%), H-2(B)→L+3(B) (11%), H-2(B)→L+8(B) (11%)
	403	0.01	H-6(A)→L+1(A) (13%), H-3(B)→L+2(B) (37%)
	413	0.01	H-6(A)→L+1(A) (19%), H-3(B)→L+2(B) (20%)
	416	0.02	H-19(A)→L(A) (10%), H-18(A)→L(A) (13%), H-18(B)→L(B) (13%)
437	417	0.17	H(A)→L+4(A) (67%), H(B)→L+5(B) (11%)
	424	0.02	H(A)→L+3(A) (81%)
	428	0.57	H(A)→L+2(A) (28%), H(B)→L+3(B) (33%), H(B)→L+5(B) (22%)
	431	0.05	H-20(A)→L(A) (16%), H-20(B)→L(B) (17%)
	434	0.01	H-2(A)→L+1(A) (32%), H(B)→L+4(B) (28%)
	440	0.01	H-2(B)→L+1(B) (47%)
	447	0.02	H-12(B)→L(B) (10%), H-3(B)→L+1(B) (30%)
	452	0.03	H-13(A)→L(A) (12%), H-3(B)→L+1(B) (40%)

EK 32. 2j Bileşiğinin UV Verileri

λ (nm)	F	Ana Katkı
Den.	Teo.	
350	308	0.01 H-8→L (16%), H-7→L+1 (53%)
	315	0.02 H-8→L (37%), H→L+2 (25%)
	319	0.04 H-4→L (24%), H-3→L+1 (19%), H→L+2 (16%), H→L+7 (14%)
	322	0.12 H-7→L+1 (11%), H-3→L+1 (12%), H→L+7 (52%)
	324	0.01 H-3→L+1 (16%), H-2→L+1 (64%)
	332	0.01 H-3→L+1 (30%), H-2→L+1 (28%)
	370	1.09 H→L+3 (88%)
	392	0.01 H-7→L (58%), H-3→L (14%)
	413	0.01 H-16→L (14%), H-3→L (35%)
	419	0.01 H-20→L (10%), H-19→L (25%), H-2→L (22%)
	425	0.01 H-16→L (38%)
435	431	0.01 H-23→L (14%), H-21→L (15%)
	439	0.01 H-18→L+1 (10%), H-2→L (13%)
	486	0.01 H-18→L (16%), H-17→L (16%), H→L+1 (31%)
	509	0.01 H-18→L (10%), H→L+1 (48%)

ÖZGEÇMİŞ

06.01.1983 tarihinde Rize'nin Pazar ilçesinde dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Ardaklı İlkokulu, Pazar Ortaokulu ve Pazar Lisesinde tamamladı. 1999-2000 eğitim-öğretim sezonunda Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'e girdi. 2004 yılında lisans öğrenimini tamamladı. 2005 yılında Mersin'de askerlik görevini yerine getirdi. 2005-2006 eğitim öğretim yılında Vali Erdal Ata İlköğretim Okulunda ücretli öğretmen ve 2006-2009 yılları arasında özel eğitim kurumlarında Usta Kimya Öğreticisi olarak görev yaptı. 2011 yılı Temmuz ayından itibaren Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Personel Daire Başkanlığına görev yapmaktadır. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.