

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO-NARİNGENİN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yüksek Kimyager Pınar AY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU

EYLÜL 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO-NARİNGENİN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI**

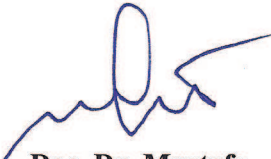
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Yüksek Kimyager Pınar AY

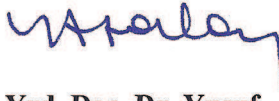
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 17 / 09 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


**Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Jüri Başkanı**


**Doç. Dr. Mustafa ARSLAN
Üye**


**Yrd. Doç. Dr. Yusuf
ATALAY
Üye**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın deneysel kısmı Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışma süresince yüksek bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana sürekli destek olan Sayın Doç. Dr. Mustafa ARSLAN, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ZENGİN, Yrd. Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU, Araştırma Görevlileri Fatih SÖNMEZ, Hülya DUYMUŞ, Hayriye GENÇ'e teşekkür ederim.

Ayrıca, başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere, teşvik ve tavsiyelerini esirgemeyen tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim. UV ve IR yorumlarında bana yardımcı olan Prof. Dr. Salih Zeki Yıldız' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca benden maddi manevi yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli aileme ve arkadaşlarım Hilal Köse, Hilal Kuday, Tuna Demirci ve Ahmet Bilgiçli ve Selçuk Karakaya'ya teşekkür ederim.

Pınar AY

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ	3
2.1. Azo Boyalar	3
2.1.1. Azo boyar maddelerin sınıflandırılması	4
2.1.1.1. Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyar maddeleri	4
2.1.1.2. Uygulama alanına göre azo boyar maddelerin sınıflandırılması	4
2.1.2. Azo boyar maddelerin stereoizomeri	9
2.1.3. Azo bileşiklerin metal kompleksleri	10
2.1.4. Azo bileşikleri ve komplekslerinin kullanım alanları.....	11
2.1.5. Azo boyaların biyolojik aktiviteleri	13
2.1.6. Azo boyaların zehir etkisi	14
2.1.7. Azo boyaların hiperaktivite etkisi	16
2.1.8. Azo boyaların alerjik özellikleri	16
2.1.9. Gıdalarda kullanılan azo boyalar	17

2.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi	19
2.2.1. Azo kenetlenmesi	21
2.2.1.1. Diazolama reaksiyonu	22
2.2.1.2. Kenetlenme reaksiyonu	23
2.3. Flavonoid	23
2.3.1. Flavonoidlerin yapı ve özellikleri ve sınıflandırılması.....	24
2.3.2. Naringenin.....	25
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOD	27
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	27
3.2. Deneysel Yöntemler	28
3.2.1. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin sentezi.....	28
3.2.2. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] metal komplekslerinin sentezi.....	29
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	33
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	42
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE YORUMLAR.....	45
KAYNAKLAR.....	46
EKLER.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ar-	: Aromatik
°C	: Santigrat derece
d	: dublet (ikili)
dd	: dubletin dubleti
DMSO	: Dimetilsulfoksit
g	: gram
Gly	: Glikozil
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared
m	: multiplet (çoklu)
mg	: miligram
MHz	: Megahertz
mL	: mililitre
mmol	: milimol
nm	: nanometre
NMR	: Nukleer manyetik rezonans
o.s.	: Oda sıcaklığı
ppm	: milyonda bir
s	: singlet (tekli)
UV	: Ultra viole
δ	: kimyasal kayma

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Anyonik azo boyarmadde yapısı (Turuncu).....	5
Şekil 2.2.	Anyonik azo boyarmadde yapısı (Kırmızı).....	5
Şekil 2.3.	Asit azo boyarmadde yapısı	6
Şekil 2.4.	Krom azo boyarmadde yapısı	6
Şekil 2.5.	Reaktif azo boyarmadde yapısı	7
Şekil 2.6.	Krisoidin (katyonik azo boyarmadde yapısı)	7
Şekil 2.7.	Para red (diazotised p- nitroanilin) yapısı	8
Şekil 2.8.	Dispersiyon azo boyarmadde yapısı (pirazolon türevi)	8
Şekil 2.9.	Azo benzenin cis ve trans formu.....	9
Şekil 2.10.	Azo bileşiklerde hidrojen bağlarının oluşumu.....	10
Şekil 2.11.	Üç dişli azo ligandların 1:1 metal kompleksleri	11
Şekil 2.12.	Üç dişli azo ligandların 1:2 metal kompleksleri	11
Şekil 2.13.	Prontosil ve sülfanilamid yapısı.....	14
Şekil 2.14.	Cibacron Brilliant Red B	20
Şekil 2.15.	Kenetlenme reaksiyonu	21
Şekil 2.16.	Kenetlenme konumları	22
Şekil 2.17.	Flavonoidlerin ana iskeletini oluşturan 1,3-difenilpropan yapısı...	24
Şekil 2.18.	Naringenin yapısı	25
Şekil 3.1.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin sentez yapısı.....	28
Şekil 4.1.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin yapısı.....	33
Şekil 5.1.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin numaralandırılmış yapısı...	42
Şekil A.1.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün ¹ H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO).....	50
Şekil A.2.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün molekülünün ¹³ C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO).....	51

Şekil A.3.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün IR spektrumu.....	52
Şekil A.4.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks molekülünün IR spektrumu.....	53
Şekil A.5.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks molekülünün IR spektrumu.....	54
Şekil A.6.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kobalt (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	55
Şekil A.7.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	56
Şekil A.8.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	57
Şekil A.9.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kadmilyum (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	58
Şekil A.10.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kadmilyum (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	59
Şekil A.11.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	60
Şekil A.12.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] çinko (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	61
ŞekilA.13.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks molekülünün IR spektrumu	62
Şekil A.14.	a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu.....	63
Şekil A.15.	a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu.....	64
Şekil A.16.	a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kobalt (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu.....	65

Şekil A.17.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	mangan (II) kompleks	
						66
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.18.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	mangan (II) kompleks	
						67
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.19.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	kadmiyum (II) kompleks	
						68
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.20.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	kadmiyum (II) kompleks	
						69
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.21.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	bakır (II) kompleks	
						70
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.22.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	çinko (II) kompleks	
						71
					moleküllerinin UV spekturumu.....	
Şekil A.23.	a.	6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin	b.	Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin]	nikel (II) kompleks	
						72
					moleküllerinin UV spekturumu.....	

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Gıdalarda kullanılan azo boyarmaddeleri	17
Tablo 2.2. Flavonoidlerin hetero halkadaki -C ₃ - yapısına göre sınıflandırılması	24

ÖZET

Anahtar kelimeler: Azo boyalar, Flavonoidler, Naringenin, Metal kompleks

Azo boyalar, $-N=N-$ azo grubu içeren, gökkuşuğu renklerinin tamamını içeren sentetik boyalardır. Gıda ve tekstil sanayinde kullanılan boyaların büyük bir kısmını oluştururlar.

Naringenin, flavonoidlerin türü olup, antioksidant, iltihap giderici özelliğe sahiptir.

Bu çalışmada, antranilik asit ve naringenin ile azo boyar madde sentezlendi ve yeni metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler UV, IR ve NMR cihazlarında analiz edildi.

SYNTHESIS OF AZO-NARINGENIN COMPOUND AND PREPARATION OF METAL COMPLEXS

SUMMARY

Key Words: Azo dyes, Naringenin, Flavonoids, Metal Complexs

Azo dyes are syththetic colours that contain an azo group, $-N=N-$, as part of the structure. Azo dyes can supply a complete rainbow of colours. Azo dyes used in food and textile manufacture.

Naringenin is a flavonoid that is considered to have a bioactive effect on human health as antioxidant, anti-inflammatory.

In this study, occuring azo dye with naringenin and antranilic acid and synthesized new complexes with metals. Synthesized new compounds with UV, IR and NMR devices were analyzed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tarihte ilk çağlardan beri boyar maddeler insanoğlunun yaşamında yer almıştır. Önceleri doğadan birçok boya ve boyar maddeler elde edilmiştir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır. Boyar maddelerin çok çeşitli türevleri mevcuttur. Ancak organik boyar maddelerin en önemli sınıfını azo boyar maddeler oluşturmaktadır [1].

Bütün dünyada 3000 kadar azo boya kullanılır [2,3]. Azo boyaları, azo grubu içeren sentetik renklerdir. $-N=N-$ azo grubu yapısının bir parçasıdır. Bu azo grupları kendiliğinden meydana gelmezler. Azo boyaların çoğu sadece bir azo grubu içerir. Fakat bazı azo boyaları iki azo grubu içerir ki bunlara diazo, üç azo grubu içerenlere de triazo denir. Daha fazla grubu içeren azo grupları da mevcuttur [4].

Azo boyaları, tekstil ve gıda üretiminde kullanılan bütün boyaların yaklaşık yüzde 60-70'ini oluşturur [5]. Teorik olarak, azo boyaları gökkuşağı renklerinin tamamını içerir. Fakat sarı/kırmızı renkleri mavi/kahverengi renklerine göre daha yaygındır.

Azo boyaları birçok doğal gıda boyalarından daha kararlıdır. Azo boyaları bütün gıdaların pH aralığında kararlıdır. Azo boyaları ısıya karşı dayanıklıdır ve ışığa ya da oksijene maruz kaldığı zaman rengini kaybetmez. Bu da azo boyaların her gıda için kullanılabileceğinin göstergesidir [6].

Flavonoidler çoğu bitkinin tohum, yaprak, meyve ve çiçeklerinde yoğun olarak bulunan doğal bileşiklerdir. Flavonoidlerin hidroksil radikallerini, süperoksit anyonlarını ve lipit peroksi radikallerini yakaladığı, bu yüzden de çok iyi bir antioksidant olduğu çeşitli araştırmalar sonunda tespit edilmiştir [7].

İki fenil ve bir heterohalkadan oluşan bu bileşikler, hetero halkanın farklı yükseltgenme derecelerine göre flavonlar, flavonoller, flavanonlar, flavanonoller, kalkonlar, dihidrokalkonlar, antosiyanidinler gibi çeşitli alt sınıflara ayrılmıştır [8].

Bir flavonoid türevi olan naringenin, insan sağlığı üzerine antioksidant, serbest radikal tutucu, iltihap giderici özelliğe sahiptir [9].

Bu çalışmada, azo boyaların yeni metal komplekslerinin yapılması amaçlanmıştır. İlk olarak, antranilik asit diazonyum tuzuna çevrilmiş ve flavonoid türevi olan naringenin ile kapling yaparak 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin sentezlenmiştir. Daha sonra metal şelatlarla yeni kompleksleri hazırlanmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Azo Boyalar

Yapısında iki yada daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N-) bulunduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir. Ayrıca yapılarında bulundurdukları azo grubunun sayısına göre; bis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak adlandırılır [10].

Azo boyar maddeler, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadır. Azo sınıfı boyalar renk indeksinin %50'sini kapsar [11]. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir. Azo grubunun iki tarafına çeşitli süstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilmiştir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerin geometrik izomeri vardır. Bu izomerlerin orto- konumlu -OH veya -NH₂ arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı trans- konumu alırlar. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp² hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerin yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -Cl, -Br, -NO₂, -OCH₃ gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan -SO₃H, -OH, -O(CH₂CH₂O)_{n-H} gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır [10].

Boyanmış sistemlerin, ışıktan etkilenmeleri kompleks bir olaydır. Bu olayda rol oynayan faktörlerden biri, boyar maddelerin kimyasal yapılarıdır. Materyali boyayan boyar maddede bulunan kromofor grupların yapısı ve pozisyonu, ışığa karşı

dayanıklılığı önemli ölçüde etkilenmektedir. Boyar madde molekülündeki kromofor gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Böylece boyar madde molekülü aktif hale geçer, yani reaksiyon vermeye daha yatkın hale gelir. Hava oksijeni ve nem etkisiyle de boyar madde yapısında bozulmalar meydana gelir. Sonuçta, kromofor grup sayısı azalarak rengin solmasına neden olur. Fenoller ve fenollerin sülfonat veya karboksi türevleri, boyanmış materyallerin ışık kararlılığını iyileştirmektedir. Fakat anilin, naftol, naftilamin ve belli amino- naftoller ışık kararlılığını bozucu etki göstermektedir. Azo boyar madde moleküllerinde $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi grupların varlığı ışık ile bozulmaları artırmaktadır. Bir molekülde, elektron verici grupların yanı sıra elektron çekici grubun olması, ışık kararlılığını şiddetle düşürebilmektedir. Ayrıca boyar maddede bulunan reaktif uçlar, boyanacak materyaller ile kovalent bağ oluşturarak ışık kararlılığını artırmaktadır [12].

2.1.1. Azo boyar maddelerin sınıflandırılması

Azo boyar maddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

2.1.1.1. Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyar maddeleri

- 1) Monoazo boyar maddeleri
- 2) Diazo boyar maddeleri
- 3) Trisazo boyar maddeleri
- 4)Tetrakisazo boyar maddeleri

2.1.1.2. Uygulama alanına göre azo boyar maddelerin sınıflandırılması

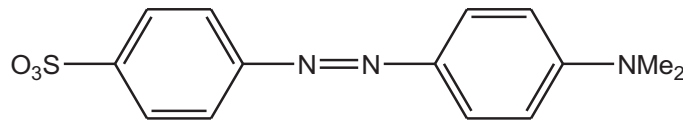
Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azo boyar maddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

- a) Anyonik azo boyar maddeler
- b) Katyonik azo boyar maddeler
- c) Azoik (inkişaf) boyar maddeleri

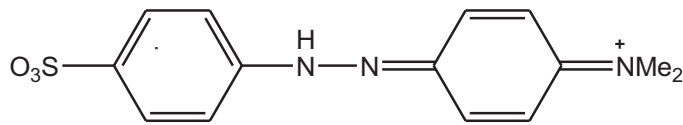
- d) Dispersiyon azo boyar maddeleri
- e) Pigment azo boyar maddeleri
- f) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyar maddeleri

a) Anyonik azo boyar maddeler: Yapısında anyonik bir grup taşıyan tüm boyar maddelere anyonik boyar maddeler adı verilir. Çok sayıda boyar madde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinon, trifenilmetan ve nitro- gruplarına rastlanır.

Çoğunlukla boyar madde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil süstitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubuda olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeniyle disosiyasyon olur ve asidik ortam meydana getirir. Boya olarak kullanılmayan, dimetilanilin ile sülfanilik asit diazo kapling reaksiyonuyla hazırlanan metil oranj anyonik azo boya sınıfının örneklerindedir.

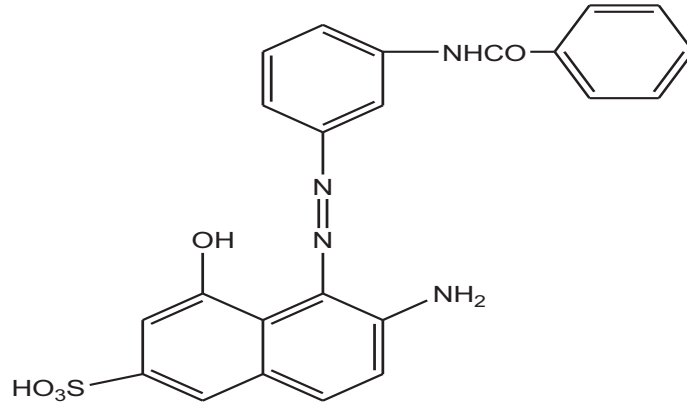


Şekil 2.1. Anyonik azo boyar madde yapısı (Turuncu)



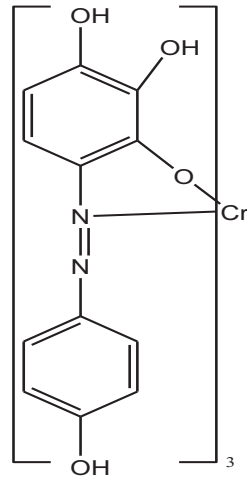
Şekil 2.2. Anyonik azo boyar madde yapısı (Kırmızı)

Anyonik yapıdaki azo boyar maddeler boyandığında materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilir. Örneğin protein ve poliamit elyafını asidik ortamda boyayanlara “asit boyar maddeler”, selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksek olanlara “direkt boyar maddeler” adı verilir.



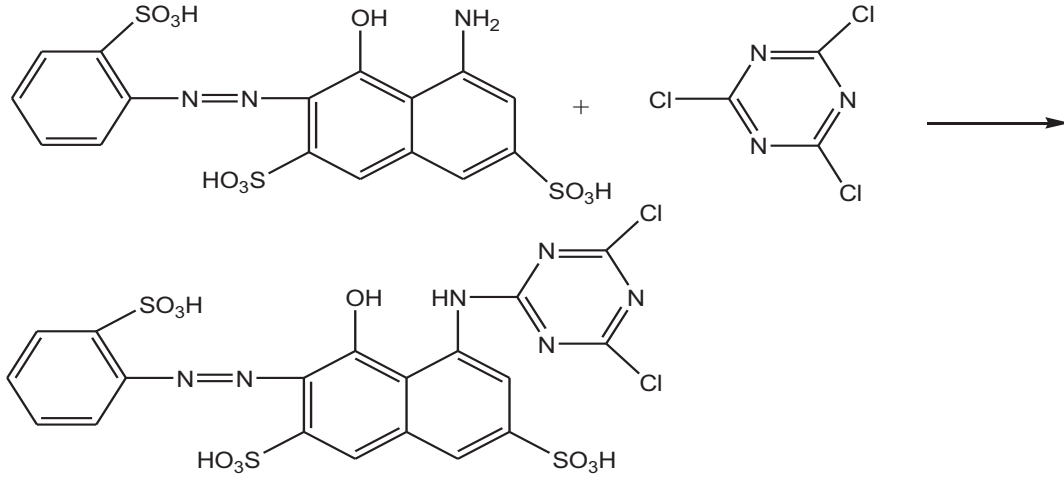
Şekil 2.3. Asit boyar madde yapısı

Ayrıca asit boyar maddeler yapısında olupta metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri “krom boyar maddeleri” ve “metal kompleks boyar maddeleri” olarak bilinir.



Şekil 2.4. Krom azo boyar madde yapısı

Boyar madde molekülünde anyonik grup yanında elyafla kimyasal bağ oluşturabilen bir reaktif grup taşıyanlara ise “reaktif boyar maddeler” adını alır.

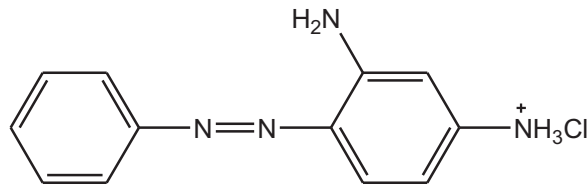


Şekil 2.5. Reaktif boyar madde yapısı

Yukarıdaki açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik boyar maddeleri beş alt sınıfa ayrılır:

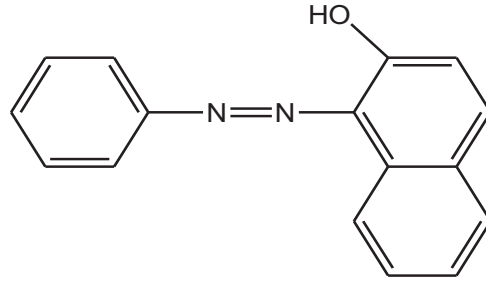
- Asit boyar maddeleri
- Krom boyar maddeleri
- Metal- kompleks boyar maddeleri
- Direkt boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler

b) Katyonik azo boyar maddeler: Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” veya “bazık boyar maddeler” adı verilmektedir. Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir.



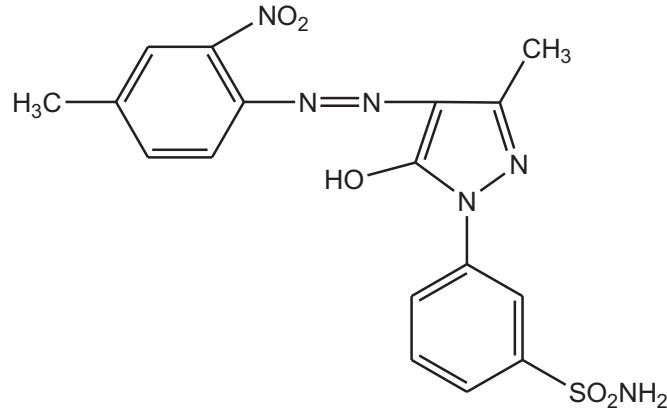
Şekil 2.6. Krisoidin yapısı (katyonik azo boyar madde yapısı)

c) Azoik boyar maddeler: Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan suda çözülmeyen azoik boyar maddelerdir.



Şekil 2.7. Para red (diazotised p-nitroanilin) yapısı

d) Dispersiyon azo boyar maddeler: Her çeşit sentetik elyaf ile asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyar maddeleri suda bilinen anlamda çözülmezler. Elyafın boyanması boyar maddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyar maddeler gibi tamamı ile çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda bulunurlar. Boyar madde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyar madde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu işlem boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyar maddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen $-OH$ veya NH_2 gibi grupların bulunmasından ileri gelir.



Şekil 2.8. Dispersiyon azo boyar madde yapısı (pirazolone türevi)

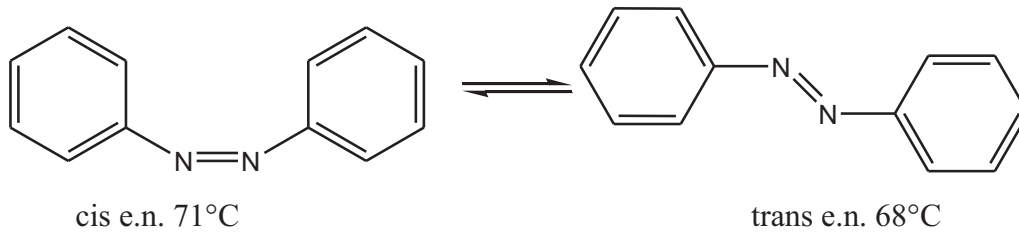
e) Azo pigment boyar maddeleri: Suda çözünmeyen üç boyar madde sınıfından biri olan pigment boyar maddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ise ftalosiyanın ve antrokinon boyar maddeleridir. Azo

pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İki'den fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir.

f) Solvent boyar maddeler: Suda çözünmeyen boyar maddelerden bir kısmı da solvent boyar maddeleri adını alır. Bunlardan hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki çözücülerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilirse de aralarında yapı bakımından bir fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo metal kompleks, triaril-metan, antrokinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı turuncu ve kırmızı renklindedir [13,14].

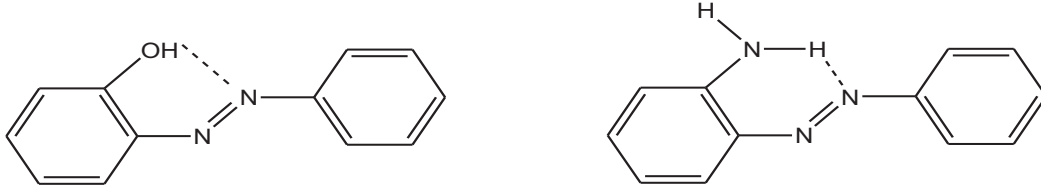
2.1.2. Azo boyar maddelerin stereoizomeri

Azot atomları arasında çifte bağ nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azo benzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki şekli cis- ve trans- izomerleri izole edilmiştir.



Şekil 2.9. Azo benzenin cis ve trans formu

Moleküllerinde –OH grubu içeren hidroksi azo boyar maddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. o- Hidroksi azo ve o- amino azo bileşiklerin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeniyle cis şekline dönüşemez.



Şekil 2.10. Azo bileşiklerde hidrojen bağlarının oluşumu

Azo boyar maddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine neden olur. Fototropi özellikleri sarı ve turuncu renkli bazı boyar maddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşmesiyle sonuçlanır. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis şekline kısmen dönüşmesi şeklinde olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner. Fototropi boyar maddenin yalnız elyafta çözündüğü durumlarda geçerlidir. Selüloz ve protein elyafa adsorpsiyon ile tutulduğu durumlarda cis-trans dönüşümü büyük ölçüde engellenir [1].

2.1.3. Azo bileşiklerin metal kompleksleri

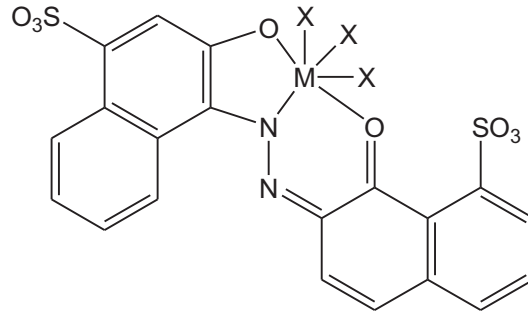
Metal kompleks boyaları boyama teknolojisinde ve tekstilde önemli rol oynar. Krominyum, kobalt, bakır, nikel ve alüminyum türevleri sıkça bu proseslerde kullanılır [15,16].

En önemli metal- kompleks boyaları; o-,o',karboksihidroksiazon, o-,o',hidroksiaminoazon, o-,o',dihidroksiazon ve o-,o',karboksihidroksi-azometin boyalarından sentezlenir. Halkalı grup, çoğunlukla benzen, naftalin ya da pirazolon gibi aromatik bir yapıya sahiptir, fakat piridin, tiyazol gibi heterosiklik halkalı azo ligantlarında kullanılmaktadır. Boyaların jepsi üç dişli ligandlardır ve metal iyonları ile üç bağ oluştururlar.

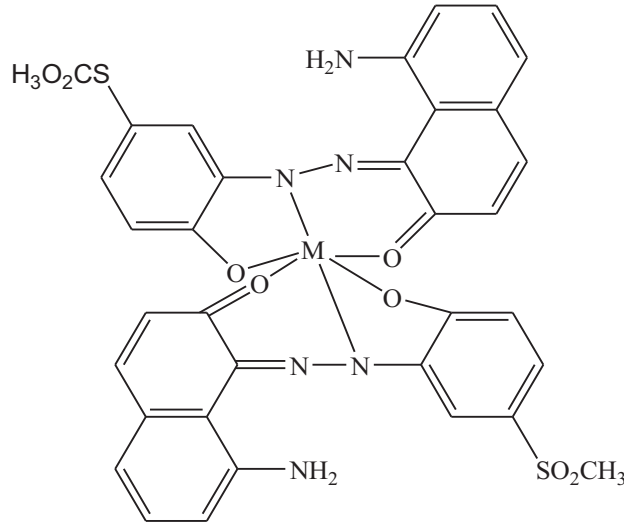
Boyarların metal kompleksi oluşturması için, boya molekülünün iki ya da daha fazla lewis bazı olarak davranabilen gruba sahip olması gerekir. Bu gruplar azo boyalarında hidroksil, karboksil ya da amino grupları ve azo azot atomlarından biri

olabilir. İlk ikisinin oluşumunda hidroksil ve karboksil protonları iyonlaşır. Amino grupları azot üzerindeki elektron çiftleri ile bağlanırlar.

Üç dişli ligandlar metal iyonları ile koordinasyon sayısı 6 olan 1:1 ve 1:2 kompleksler oluştururlar. 1:1 metal kompleksleri metal iyonunun serbest koordinasyon basamaklarına su ya da hidroksil iyonları bağlanır [13].



Şekil 2.11. Üç dişli azo ligantların 1:1 metal kompleksleri ($X=H_2O$ ve ya OH^-)



Şekil 2.12. Üç dişli azo ligantlarının 1:2 metal kompleksleri

2.1.4. Azo bileşikleri ve komplekslerinin kullanım alanları

Azo bileşikler endüstride uzun zamandır kullanılmaktadır [17]. Boyar madde olarak da kullanılan azo bileşiklerinin metal içeren bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand olarak görev yaptığı bilinmektedir.

Metal (II)-azo kompleksleri, siyanin boyalarına göre son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedirler. Bunun nedeni; ışığa karşı daha kararlı olmaları, substituent gruba bağlı olarak dalga boyu kontrollerinin daha kolay yapılabilmesi, çok iyi termal kararlılığa sahip olmaları ve birçok organik çözücüdeki çözünürlüklerinin iyi olmasıdır [18, 19].

Azo bileşikler, çeşitli alanlarda tekstilde ip boyama, biyomedikal çalışmalarda, organik sentezde gelişmiş uygulamalarda ve laser, likit kristal ekran, elektronik cihazlar, sensorler, lineer ve lineer olmayan optikler ve yazıcılar gibi ileri teknoloji alanlarında kullanılırlar [2, 20].

Son yıllarda metal (II) azo kompleks çalışmalarının yaygınlaşmasının nedeni termal ve optik özelliklerinin iyi olması kadar normal optik kayıta ve dijital çok amaçlı disk kayıtcısı (DVD-R) uygulamaları için birçok organik çözücüde iyi çözünmesidir. Metal (II) azo kompleksler 405 nm dalga boyunda mavi ışın yarı iletken lazerlerde, gelecek için umut verici organik kayıt araçları olan yüksek çözünürlüklü dijital kaydedici (HD-DVD-R) sistemlerden 0.85 yüksek sıralı aralıkta 405 nm dalga boyunda kullanılır [21].

Azo grubuna orto-substitüe bir aromatik grup bağlı olan ligandlar, geçiş metalleri ile oldukça kararlı ve renkli kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu komplekslerde metal ligand oranı 1:1 veya 1:2 olabilmektedir. Bu bileşikler, oluşturduğu şelatların kararlılığı nedeniyle, ayırma ve ekstraksiyon işlemlerinde tercih edilmektedirler ve özellikle HPLC ve Kapiler Elektroferez yöntemlerinde metallerin ayırma ve tayininde ligand olarak çok kullanılmaktadırlar. Bunun sebepleri:

- 1) Birçok metal iyonu ile yüksek molar absorpsiyona sahip kompleksler oluşturabilmektedirler,
- 2) Çok bileşenli sistemler şeklinde de kompleksler oluşturabilmektedirler (farklı yükseltgenme basamağındaki metaller ile ikili, üçlü kompleksler),
- 3) Oluşan kompleksler yüksek kararlılıkları nedeni ile yüksek performanslı yöntemlerde kullanılabilirler (LC ve CE),
- 4) Kromatografik ayırmaların hassasiyetini artırmak için bu moleküllerin fonksiyonel grupları değiştirilerek, özellikleri kolayca değiştirilebilir.

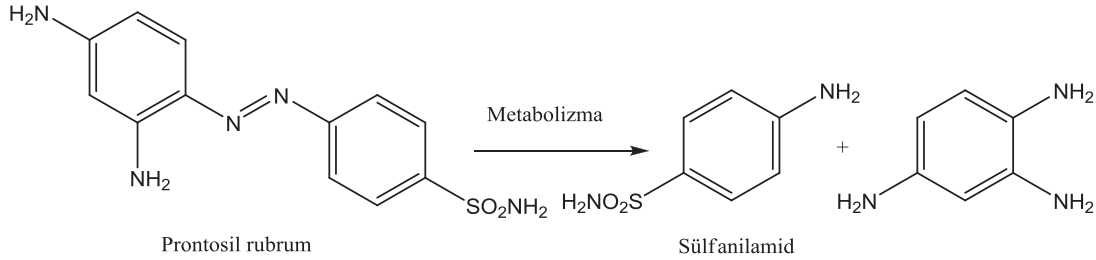
Birçok çalışmada azo bileşiklerinin metal komplekslerinin hetero halkalı yapılar içerdiği bulunmuştur. Molekülün bu özelliği bazı avantajlar sağlamaktadır. Bundan bazıları; azo grupları fotokromik özellik gösterir, yükseltgenme-indirgenme özellikleri vardır, pH'a karşı hassastırlar, azo merkezinde düşük enerji seviyeli π^* molekül orbitallerinin bulunması sebebiyle, düşük yükseltgenme basamağındaki metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilirler, kompleksometrik titrasyonlarda metal-iyon indikatörü olarak kullanılırlar, tekstil endüstrisinde boya ve pigment olarak kullanılırlar [18,19,22]. N- heterosiklik o-hidroksi-substitüe azo boyaları yüksek seçicilikteki kompleks ayırıcılarının önemli bir sınıfıdır ve renk ayırıcı olarak analitik kimyada önemli bir rol oynamaktadır. Ligandlardaki azomin ($N=C-N=N-$) grubunda bulunan elektron verici azot atomundan dolayı bu tür ligandlar kuvvetli π asitliği ve zayıf δ verici özelliği kazanırlar. Bu özellikleri dolayısıyla da düşük yükseltgenme basamağındaki metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilirler [23,24]. Organik ligandların heterosiklik halkasındaki hetero atomlar, halka yapısı ve substitüentler değiştirildiğinde, komplekslerin π asitliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilenmektedir.

2.1.5. Azo boyalarının biyolojik aktiviteleri

20. yüzyılın başlarında Almanya özellikle Afrika'da büyük ölçüde sömürgelere sahipti. Ehrlich tropikal hastalıkların tedavisi üzerine çalışmaktaydı. Sıtma gibi, nörolojik hasarlar ve uyku hastalığı gibi belirtiler gösteren ve çöl sineklerinin sırsırmayla iletilen parazit hastalığı olan Afrika trypanosoma (HAT) kemoterapisine hakkında kayda değer keşifler yapmıştır. Trypan Red ve Trypan Blue gibi azo boya ile farelerde bu hastalığı durdurmuştur. Ancak HAT için başarı sağlanamamıştır [25].

Tedavide kullanılan boyaların en önemli örneklerinden biri Prontosil olup, Gerhard Domagk 1939 yılında tıp alanında bu keşfiyle Nobel Ödülünü almıştır. Domagk'da Ehrlich gibi boyaların potansiyel antibakteriyel etkilerini test etmiş ve 1932 yılında hayvanlarda Prontosil (sulfamido chrysoidine) önemli etkilerini keşfetmiştir. Birkaç yıl içinde bu etkinin azo boya ile değil indirgenmiş ürünü olan sülfanilamid olduğunu

keşfetmiştir. Prontosil rubrum kullanımı, kan zehirlenmesi ve lohusalık ateşi gibi çeşitli bakteriyel hastalıkların tedavisinde yüksek etkilere sahiptir [25,26].



Şekil 2.13. Prontosil ve sülfanilamid yapısı

Mone- ve bihalkalı aromatik o- hidroksi azo grupları bulunduran organik şelatlaştırıcı ligantların bağlanma özelliği ile ilgili çalışmalar biyolojik ortamlarda metal iyonlarının taşınmasını sağlayan bazı metal-enzim etkileşimleri için model teşkil etmektedir. Azo bileşiklerinin DNA, RNA inhibisyonu, protein sentezleri, azot bağlayıcı ve karsinogenezis olarak da birçok biyolojik reaksiyonda kullanıldığı bilinmektedir [27].

Bazı azo bileşikler iyi antibakteriyel aktivite gösterir [17]. Azo bileşiklerin biyolojik önemi antineoplastik, antidiabetik [28], antiseptik ve kemoterapik etmen olarak kullanılmasıdır [29].

Azo boyalar idrar yolu enfeksiyonlarında antiseptik gibi kullanılır. Tümör ve mikroorganizmalar için renkli ortam sağlar. Azo türevi olan Trypan Red veterinerlikte kullanılmaktadır [11].

2.1.6. Azo boyalarının zehir etkisi

Azo boyaların etkili toksit oranı, tehlikeli maddeler sınıfı için Avrupa Birliği kriterlerine göre belirlenmiş olup oldukça düşüktür. Azo boyası ile renklendirilmiş bir gıdayı tüketerek, azo boyasının doğrudan toksit seviyesine asla ulaşılmaz. Birçok azo boyasının (gıda ve tekstilde kullanılan) öldürücü oran değeri 1 kg vücut aralığı için 250-2,000 mg kadardır. Bu da azo boyaların öldürücü dozu için fazla miktarda

azo boyası içeren gıdaların tüketilmesi gerektiğini gösterir. Azo boyaları su içersinde oldukça iyi çözüldüğünden, vücut içersinde toplanmayıp, karaciğerde metabolizmaya uğrar ve idrarla yoluyla vücuttan dışarıya atılır. Azo boyaları güçlü renk veren boyalar olduğu için, 1 mg azo boyası ile normal olarak 1 kg gıdası boyanabilir. Yetişkin insanlarda öldürücü etki yaratması, bir günde ortalama 100 kg'den fazla azo boyası içeren gıdanın tüketilmesi ile olur.

Bununla birlikte bazı azo boyalarının toksit etkilerinden dolayı gıdalarda kullanılması yasaklanmıştır. Bunlar boya olmayıp, boya ürünlerinin bozulmasıyla oluşan ürünlerdir.

Azo bağları, azo molekülünün en kararsız bölümünü oluşturur. Bu bağlar memelilerde (insan dahil) kolayca enzimatik bozulmalara yol açar. Azo bağları, indirgenebilir ve bölünebilir, sonucunda boya molekülü iki parçaya ayrılır. Bu reaksiyon azo-reduktaz enzimi tarafından gerçekleşir. Bu enzim, özel bir enzim olmayıp, çeşitli mikroorganizmalarda (bağırsak bakterileri gibi) ve bütün test edilmiş memelilerde mevcuttur.

Memelilerdeki azo- reductaz enziminin farklı aktiviteleri vardır. Bu enzim memelerin karaciğer, akciğer, böbrek, kalp, beyin, dalak ve kas hücrelerinde mevcuttur. Karaciğer ve böbrekteki azo reductaz enzimi, yüksek enzimatik aktiviteye sahiptir.

Azo boyaların bölünmesinden sonra, aromatik amin bileşiklerinin bağırsakta emilimi gerçekleşir ve idrarla vücut dışına boşaltılır. Fakat, azo boyalarının polar özelliğinden dolayı, metabolizma ve boşaltım sistemleri etkilenebilir. Azo boyaların sülfonasyonu sonucu, boyaların idrar yoluyla boşaltılması artırarak, toksikliği azaltır ve boyaların metabolizmasına katkıda bulunur. Sülfone edilmiş boyalar, genellikle mono-, di-, ve trisülfonat bileşikler, dünya çapındaki gıdalarda, kozmetikte ve ağız için kullanılan ilaçlarda kullanılması önerilen boyalardır.

Boyaların birçok bozulmuş ürünleri olduğundan, bunlar sonradan mutajenik yada kanserojenik etki yaparlar. Bu nedenle, bazı boyaların gıda boyası olarak kullanılmasına artık izin verilmemektedir [30].

2.1.7. Azo boyaların hiperaktivite etkisi

Bazı gıda boyalarının, çocuklarda hiperaktiviteye sebep olduğu ya da hiperaktiviteyi arttırdığı iddia edilmektedir. Buna özellikle azo boyaların açtığı iddia edilir. Çünkü 1970'lerin sonunda, azo boyalarının hiperaktivite etkisi üzerinde çalışılmıştır. Birçok çalışmanın sonucu kesin olarak belirlenmemiş ve birçoğu da çelişki yaratmıştır. Bütün bu çalışmaların gerisinde hiperaktivitenin etkisi için açık bir gösterge yoktur ve bununla ilgili de birçok kez kesin bir rapor kullanılmıştır. Çoğu kez bu raporlar etkili olduğundan yorumu zorlaştırmıştır. Fakat bunun yanında, diğer birçok çalışma da kesin raporlara bağlı olarak hiperaktivite etkisinin olduğunu göstermiştir. Ama fizyolojik parametrelere bağlı etkisini göstermeyi başaramamıştır.

Yaklaşık olarak bütün çalışmalarda tek başına azo boyalarının herhangi bir etkisi olmadığı ortaya çıkmış, fakat azo boyaları ve benzoik asit kombinasyonu içeren maddeleri tüketen çocuklarda güçlü bir etki oluşturduğu gözlenmiştir.

Azo boyaları, sentetik boyalar yada doğal boyalarla renklendirilmiş gıdaların, hiperaktivite ve ADHD etkisinin olup olmadığı henüz kanıtlanmamıştır. Fakat hiçbir etkisinin olmadığı da kanıtlanmamıştır. 1980'lerde bu boyaların güçlü etkisinin olduğu iddiasının çok fazla bir geçerliliği artık yoktur. Fakat bu durum, bu etkinin bazı hassas çocuklarda görülmeyeceği anlamını taşımaz [31].

2.1.8. Azo boyaların alerjik özellikleri

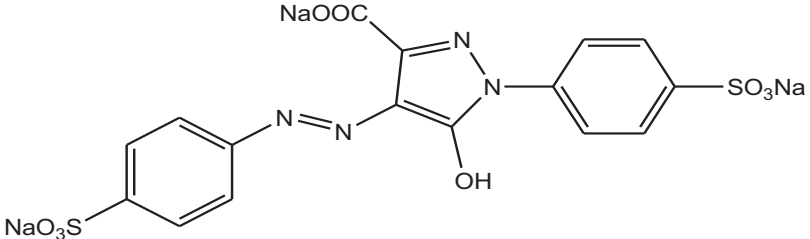
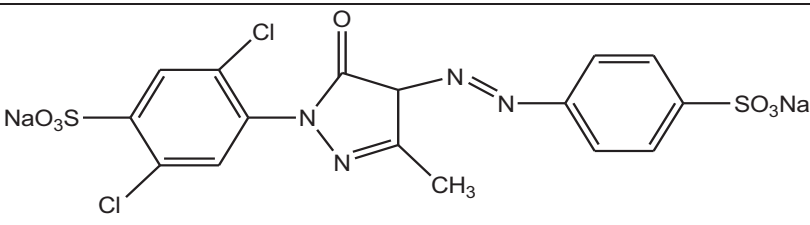
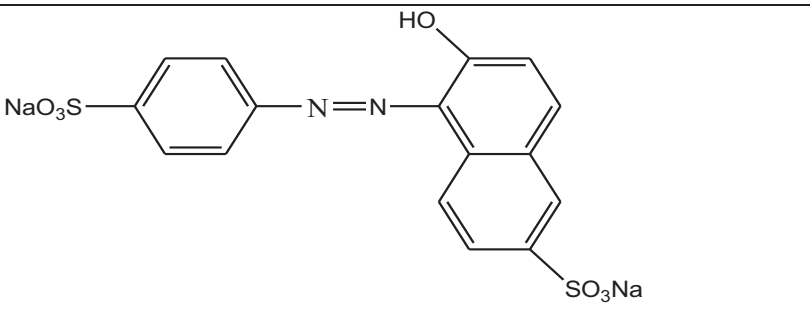
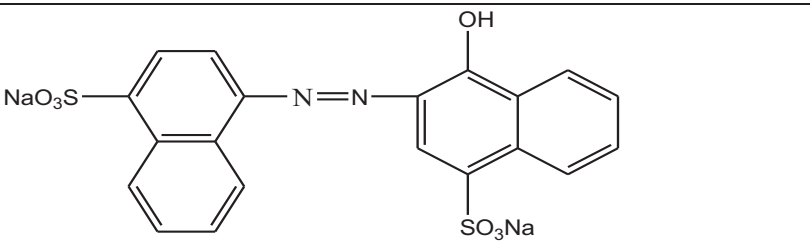
Azo gıda boyaları herhangi bir alerjik reaksiyona sebep olmaz. Birçok azo tekstil boyaları ise alerji ve deride yüksek duyarlılığa neden olur. Fakat bunlar gıda boyası olarak kullanılmaz.

Azo boyalarının çok az miktarı dahi, bağışıklık sisteminde farklı etkilere yol açar fakat doğrudan alerjik reaksiyonlara neden olmaz. Fakat bazı azo boyaları, özellikle tartrazin, diğer maddelere karşı (örneğin ilaçların bir çoğu) alerjik reaksiyonları artırır. Tartrazin ile benzer özellikte boyalar ve bazı azo boyaları insanlarda astım ve bunun gibi hastalıkların artmasına sebep olur.

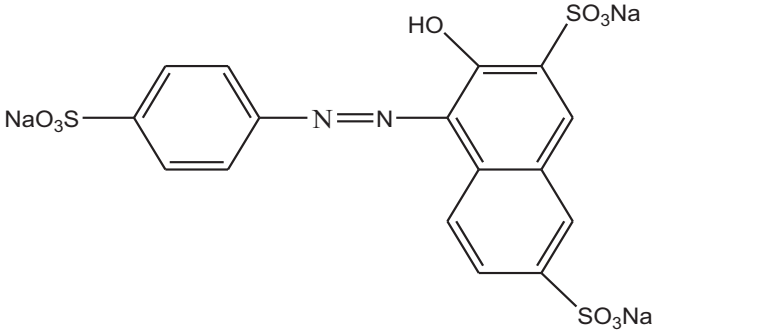
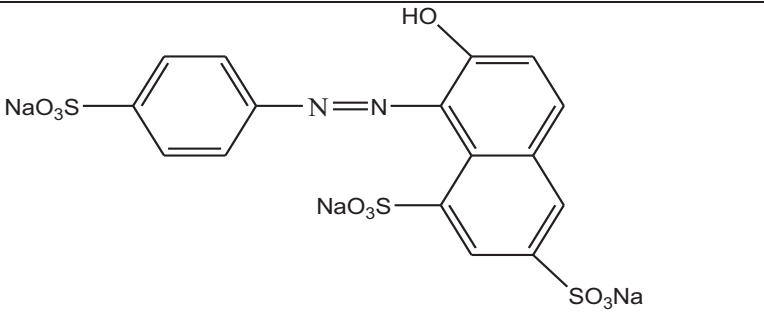
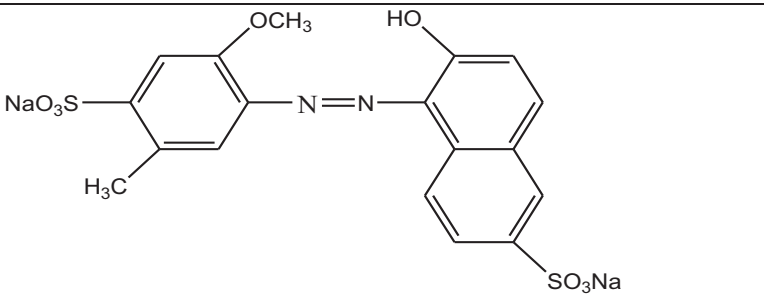
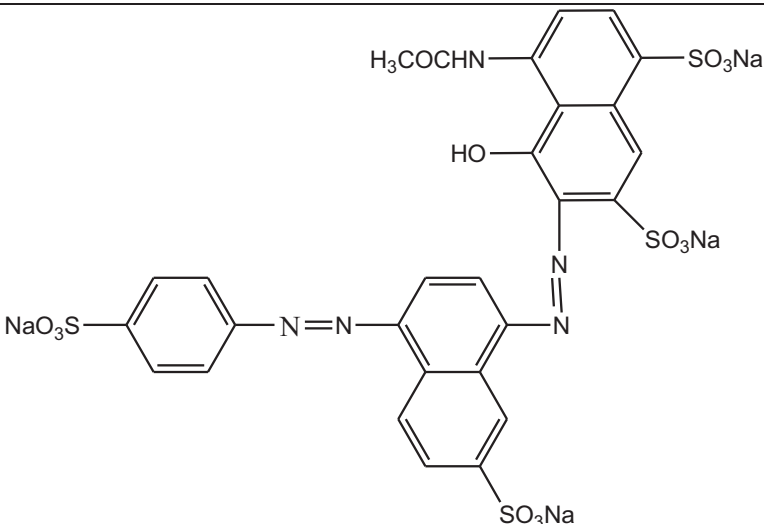
Tartrazin alerjik reaksiyonlara ve astıma sebep olan mekanizması hala tamamen anlaşılmamıştır.

2.1.9. Gıdalarda kullanılan azo boyaları

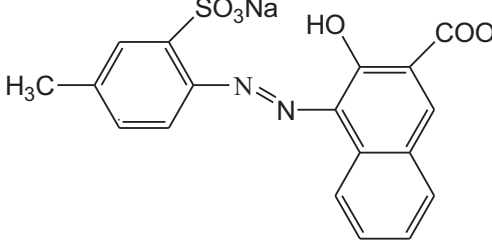
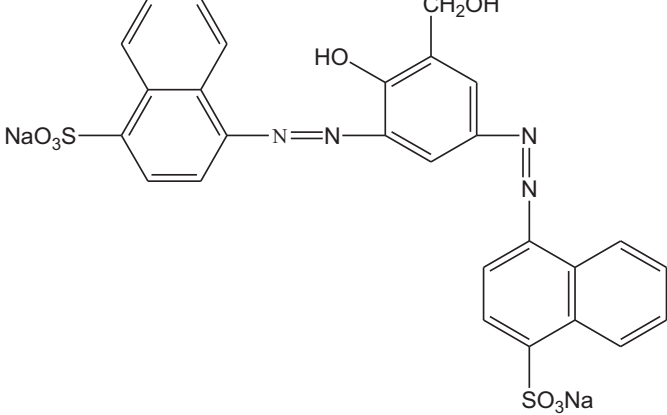
Tablo 2.1. Gıdalarda kullanılan azo boyaları [32].

E102: Tartrazin	
E107: Sarı 2G	
E110: Sunset sarı	
E122: Azorubin	

Tablo 2.1. (Devam) Gıdalarda kullanılan azo boyaları

E123: Amarant	
E124: Ponso 4R	
E129: Allura kırmızı	
E151: Parlak siyah	

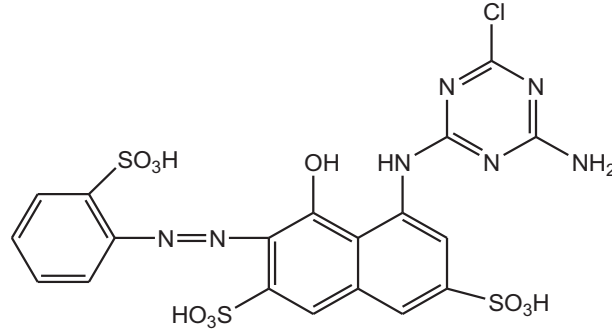
Tablo 2.1. (Devam) Gıdalarda kullanılan azo boyaları

E180: Litolrubin BK	
E155: Kahverengi HT	
E154: Kahverengi FK	<p>Bileşenleri:</p> <p>4-(2,4-diaminofenilazo)benzensulfonat sodyum tuzu</p> <p>4-(4,6-diamino-m-tolilazo)benzensulfonat sodyum tuzu</p> <p>4,4'-(2,4-diamino-1,3-fenilenbisazo)-di(benzensulfonat), disodyum tuzu</p> <p>4,4'-(4,6-diamino-1,3-fenilenbisazo)-di(benzensulfonat), disodyum tuzu</p> <p>4,4',4-(2,4-diaminobenzen-1,3,5-trisazo)-tri(benzensulfonat), trisodyum tuzu</p> <p>4,4'-(2,4-diamino-5-metil-1,3-fenilenbisazo)-di(benzensulfonat), disodyum tuzu</p>

2.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi

İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p- amino benzendir. Boyar maddeler başlıca tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılan organik ve inorganik bileşiklerdir.

1915'te metal kompleks boyalar piyasaya çıkarılmış (Neolan boyalar, Ciba), 1928'de Danridge tarafından pigment mavisi bulunmuştur. 1956 yılında ICI firması tarafından ilk reaktif boya piyasaya çıkarılmıştır. İlk örneklerinden olan Cibacron Brilliant Red B'nin yapısı (Şekil 2.14.) verilmiştir [1].



Şekil 2.14. Cibacron Brillant Red B

Azo boyar maddelerin sentezinde iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, iki ana çıkış maddesinden azo grubu oluşturması esasına, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklere yan gruplar bağlanması esasına dayanır.

Azo grubunun oluşturulması esasına dayalı sentez yöntemleri:

1. Kenetlenme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin yükseltgenmesi

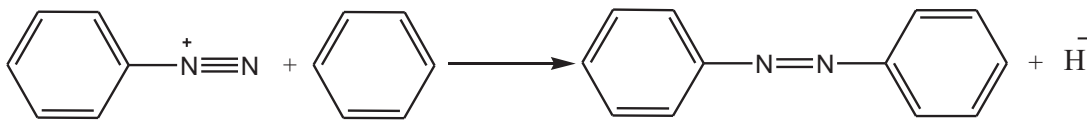
Azo grubu içeren bileşiklerde yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino grupların açılması
2. Amino azo bileşiklerin açılması
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
4. Metal kompleks oluşturması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılmadığı durumlarda başvurulur.

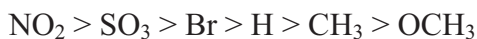
2.2.1. Azo kenetlenmesi

Kenetlenme reaksiyonlarında, bir diazonyum tuzu uygun bir aromatik veya alifatik kenetlenme komponenti ile reaksiyona girerek azo bağıni teşkil eder. Orta derecede asidik sulu çözeltide meydana gelen azo kenetlenmesinde elektrophil karakterli diazonyum, nükleofil kenetlenme komponenti ile birleşir. Bu kenetlenme reaksiyonu ikinci dereceden bir reaksiyondur. (Şekil 2.15)



Şekil 2.15. Kenetlenme reaksiyonu

Elektrophilik aromatik substitüsyon reaksiyonu olarak diazonyum bileşiği ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötral şekillerde reaksiyona sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrophil özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p- substitüe diazonyum bileşikleri için reaktivitenin şu sıraya göre değiştiği bulunmuştur.

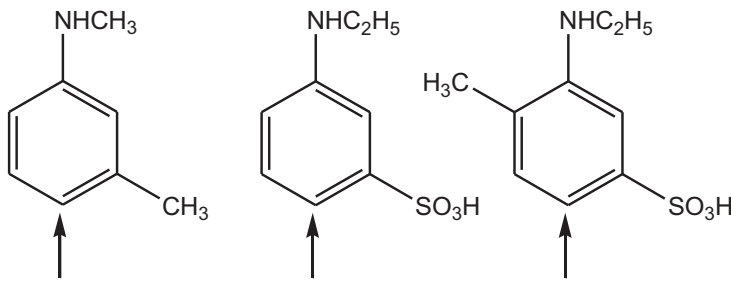


Bir hidrojen iyonun ayrılması, reaksiyon hızını tayin eden faktör üzerine etki ettiği için protonun bir baz vasıtasıyla uzaklaştırılması azo bileşiğinin oluşumunu gerektiren kenetlenmeyi hızlandırır.

Kenetlenme mevkiinde bulunan elektron yoğunluğunu artırıcı substitüe aminobenzen bileşikleri, kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Ayrıca meta konumunda elektron salıcı özelliklere sahip bir substitüentün bulunması ise kenetlenmeyi güçleştiren ve yavaşlatan çeşitli orto substitüentlerin etkisini azaltarak kenetlenme reaksiyonlarının verimini artırır.

1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin değişik gruplara sahip bileşikleri teknikte kenetlenme komponenti olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu kenetlenme serbest amino grubuna nazaran para konumunda olur. Eğer para konumu doluyorsa bu takdirde kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

Meta konumunda elektron verici özelliklere sahip sübstitüentler, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin para konumunda olmasını sağlar (Şekil 2.16).

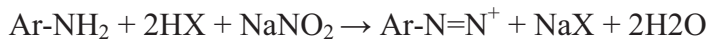


Şekil 2.16. Kenetlenme konumları

Meta konumunda bulunan karboksi veya sülfoksi gibi grupları ihtiva eden N,N-dialkilnilin bileşikleri de diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek azo bileşikleri verirler.

2.2.1.1. Diazolama reaksiyonu

Diazolandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bu madde, NaNO_2 ile 0°C de anorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.



Ar: Aril, X: Cl^- , Br^- , HSO_4^-

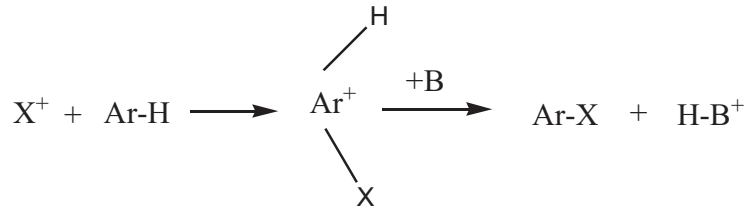
Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırmasında yukarıdaki denklemin gösterdiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller.

Çok zayıf bazik aminlerin diazolandırılmasında sülfürik asit kullanılır. Burada diazolandırma maddesi kolayca meydana gelen (HSO₄NO) nitrozilsülfürik asittir.

Amin grubunun nitrololandırılması, diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır.

2.2.1.2. Kenetlenme reaksiyonu

Diazolama sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik substitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Reaksiyon S_E² mekanizmasına göre yürür.



Diazyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak -OH, -NH₂, -NHR v.b gibi elektron donör substitüent taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

Kenetlenme reaksiyonları, hem diazo hemde kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH=4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9 dur.

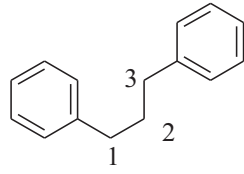
2.3. Flavanodiler

Flavonoidler bitkilerden izole edilen bileşikler olup doğada yaygın olarak bulunurlar. Genellikle meyve, sebze, tohum, çiçek ve yapraklarda rastlanır. Geleneksel tıpta son yirmi yılda flavonoidlere karşı ilgi artmış ve yapılan araştırmalar sonucu, flavonoidlerin çok yönlü biyokimyasal ve farmakolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir.

Son yıllarda flavonoidlerin endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılması için yürütülen araştırmaların sayısı artmaktadır. Bu bileşiklerin antioksidant özellikleri, çeşitli ürün ve malzemeleri boyama yetenekleri, metallere bileşik oluşturma ve tabaklama maddelerinin bileşenine katılmalarından dolayı, besin, tekstil, deri, metalurji, tıp, ziraat ve benzer alanlarda kullanılmaları artmaktadır [7].

2.3.1. Flavonoidlerin yapı özellikleri ve sınıflandırılması

Günümüze kadar bitkilerden izole edilen 4000'den fazla flavonoid kökenli bileşik bilinmektedir [8]. Flavonoidlerin karbon iskeletini, iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren, difenilpropan ($C_6-C_3-C_6$) yapısı oluşturur (Şekil 2.17).



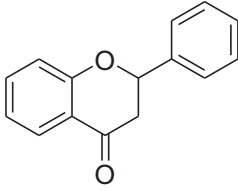
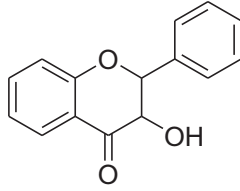
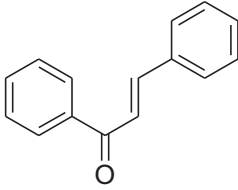
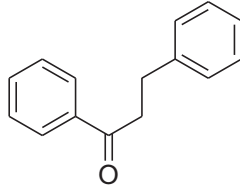
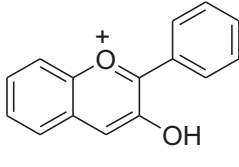
Şekil 2.17. Flavonoidlerin ana iskeletini oluşturan 1,3-difenilpropan yapısı

Difenil propan iskeleti içeren doğal bileşikler, fenil gruplarının propan zincirine bağlanma pozisyonlarına göre flavonoid, izoflavonoid ve neoflavonoidler olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Bu grupların her birinde çeşitli alt sınıflara ayrılırlar. Flavonoid yapılarında C_3 -sisteminin oluşturduğu heterosiklik halka değişik yükseltgenme derecelerinde bulunabilir. Buna bağlı olarak bilinen flavonoid sınıflarından bazıları Tablo 2.2'de verilmiştir [7].

Tablo 2.2. Flavonoidlerin hetero halkadaki $-C_3-$ yapısına göre sınıflandırılması

<p>Flavonlar</p>	<p>Flavonoller</p>
------------------	--------------------

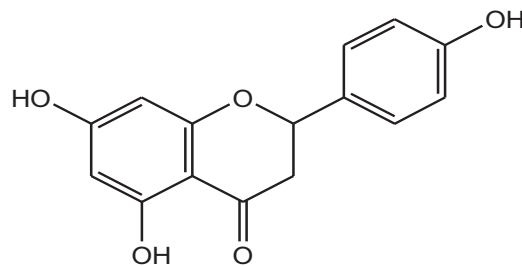
Tablo 2.2. (Devam) Flavonoidlerin hetero halkadaki -C₃- yapısına göre sınıflandırılması

 <p>Flavanonlar</p>	 <p>Flavanonoller</p>
 <p>Kalkonlar</p>	 <p>Dihidrochalkonlar</p>
 <p>Antosiyanidinler</p>	

Flavonoidlerin yapı çeşitliliği, yalnız difenil propan iskeletinin farklı yapılarda düzenlenme özelliği ile sınırlı değildir. Aynı zamanda, her sınıf içinde, aromatik halkalara bağlı sübstituentlerin sayısı, türü ve pozisyonları flavonoidlerin yapı çeşitliliğine neden olan faktörlerdir.

2.3.2. Naringenin

Naringenin flavonoidlerin flavanon grubunda yer alır. 5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)kroman-4-on yapısındadır [9].



Şekil 2.18. Naringenin yapısı

Naringenin, insan sağlığı üzerine antioksidant, radikal tutucu, enfeksiyon giderici, karbonhidrat metabolizmasını ve bağışıklık sistemini dzenleyici biyolojik etkilere sahiptir. Antiulser ajanı ve oestrojen karşıtı gibi davranarak oestrojenik bileşiklerin biyosentezi veya etkisini inhibe eder [33].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda ısı kaynağı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde BUCHI Rotavapor R-114 ve HEIDOLPH Labaroto 4000 marka döner buharlaştırıcı cihazları kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka hassas terazide yapıldı. Kurutma işlemleri VACUCELL marka vakum etüvünde yapıldı.

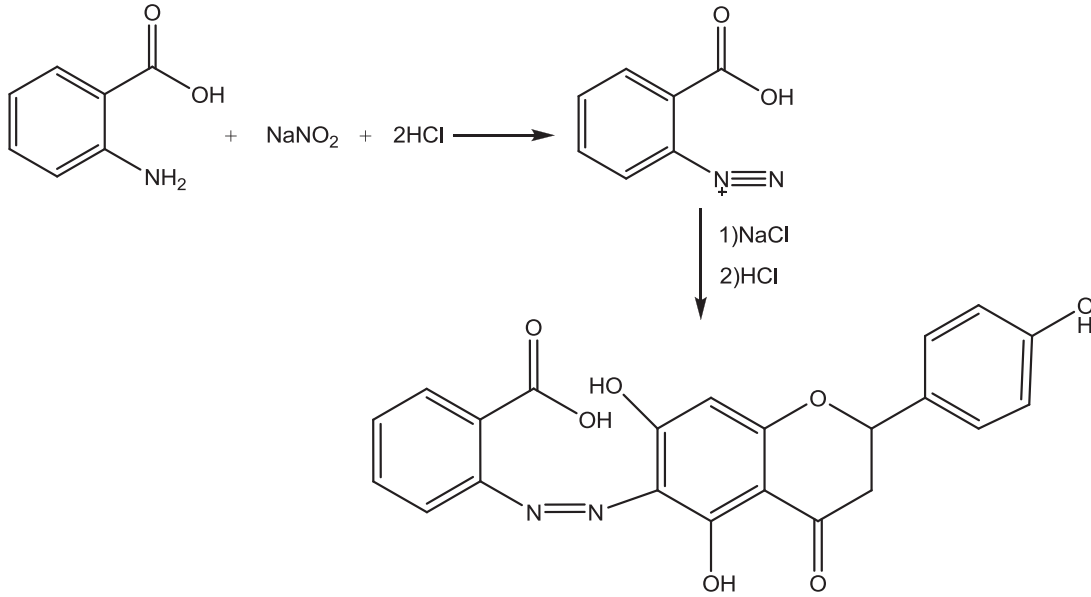
Sentezlenen moleküller Shimadzu IRPrestige-21 (200VCE) ve Shimadzu UV-2001 PC, UV- VIS- Recording Spectrophometer cihazlarıyla analiz edildi.

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi.

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck, Alfa Easer ve Sigma firmalarından temin edildi.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin sentezi



Şekil 3.1. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin sentez yapısı

10 mmol 1.370 g antranilik asit tartılıp çift cidarlı reaksiyon balonuna alınarak üzerine (1 ml su 1 ml%37'lik)seyreltik HCl'den 8 ml kadar ilave edildi. Balonun içinden antifriz geçirilerek balonun sıcaklığı 5 °C 'de tutuldu. 10 dakika magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. 10 mmol 0.69 g sodyum nitrit tartılıp 2 ml suda çözülerek balona ilave edilir. Balonda rengin beyazdan sarıya döndüğü gözlenir. 15 dk boyunca sabit sıcaklıkta magnetik karıştırıcıda karışmaya devam eder. 4 mmol 1.089 g naringenini 5 ml etonolde çözüp balona ilave ederiz. 1 N NaOH çözeltisi hazırlar ve balona bazik olana kadar damlatırız. Renk kırmızıya döndü. İki saat boyunca 5 °C'de karışmaya devam etti. İki saat sonunda karışım behere alındı ve seyreltik HCl ilave edilerek karışım asitlendirildi ve çökelti oluştu. Bu çökeltiyi krozeden süzülde ve vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu.

3.2.2. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] metal komplekslerinin sentezi

a. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Bakır (II) klorür dihidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 30.44 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renkte bir değişiklik gözlenmedi. Ortam bazik olana kadar (pH=8) trietilamin bazı damlatıldı. Renk koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Nikel (II) klorür heksahidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 42.44 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renkte bir değişiklik gözlenmedi. Ortam bazik olana kadar (pH=8) trietilamin bazı damlatıldı. Renk koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

c. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kobalt (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Kobalt (II) klorür heksahidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 42.48 mg ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renkte bir

değişiklik gözlenmedi. Ortam bazik olana kadar (pH=8) trietilamin bazı damlatıldı. Renk koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

d. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Mangan (II) klorür dihidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 29 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renkte değişiklik gözlenmedi. Ortam bazik (pH=8) olana kadar trietil amin damlatıldı. Rengi koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

e. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Mangan (II) asetat tetrahidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 43.76 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

f. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kadminyum (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Kadminyum (II) asetat dihidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 47.6 mg tartıldı ve

20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

g. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kadminyum (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Kadminyum (II) klorür monohidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 36 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renkte değişiklik gözlenmedi. Ortam bazik (pH=8) olana kadar trietil amin damlatıldı. Rengi koyulaştı. Saat camı ile beherin üzeri kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu.

h. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Bakır (II) asetat dihidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 38.83 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyulaştı ve üzerine saat camı kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 C'de kurutuldu.

i. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] çinko (II) kompleks sentezi

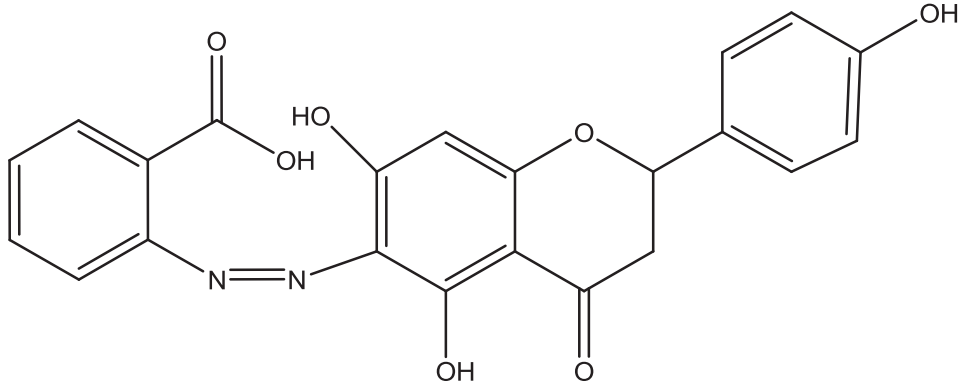
6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Çinko (II) asetat dihidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 39 mg tartıldı ve 20 ml'lik

behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyulaştı ve üzerine saat camı kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 C'de kurutuldu.

j. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks sentezi

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin'den 100 ml'lik behere 0.357 mmol 150 mg tartıldı ve 50 ml kadar etanol ekledik. 78 °C'de magnetik karıştırıcıyla çözdük. Nikel (II) asetat tetrahidrat metal kompleksinden 0.178 mmol 44.4 mg tartıldı ve 20 ml'lik behere konuldu. Üzerine 15 ml etanol eklenerek 78 °C'de magnetik karıştırıcıda çözüldü. Çözünen metal kompleksini ligandın üzerine ilave edildi. Renk koyulaştı ve üzerine saat camı kapatılarak beherdeki çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Santrifüj yapılarak katı kısım ayrıldı ve vakum etüvünde 40 C'de kurutuldu.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR



Şekil 4.1. 6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin yapısı

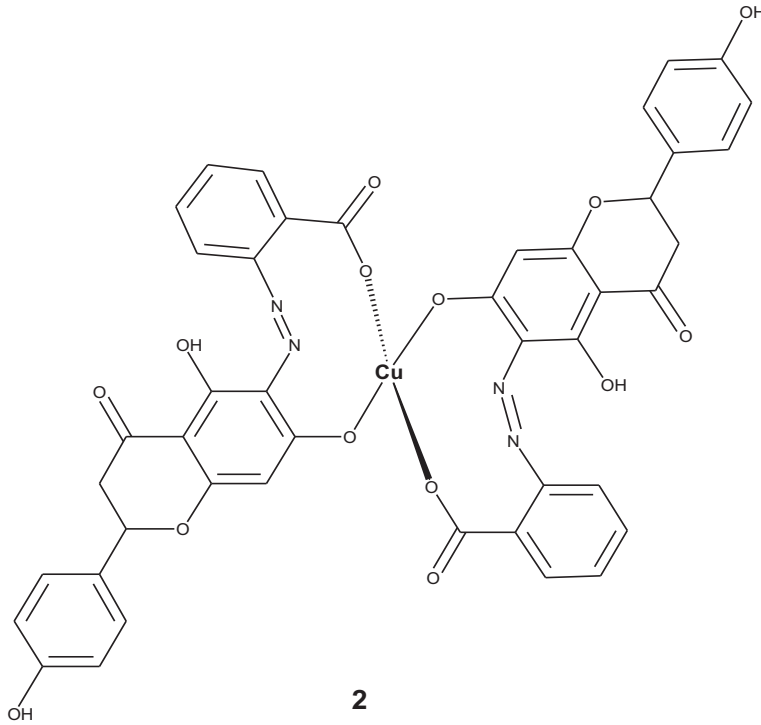
6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin sentezi: 1.370 g (10 mmol) antranilik asit kullanılarak 6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin sentezlenmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.1 ve Şekil A.2’de, IR spektrumu Şekil A. 3’ de, UV spektrumunda Şekil A. 14’den itibaren verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 3.2 (1H, m), 3.4 (1H, m), 5.5 (2H, m), 6.5 (1 H, s), 6.8 (1H, d), 7.2 (1 H, d), 7.6 (1 H, d), 7.8 (1 H, d), 8.1 (1 H, d), 8.2 (1H, d)

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 42.6, 79.1, 95.6, 96.5, 102.3, 115.8, 116.8, 125.5, 129, 129.4, 131.4, 132, 134.9, 158.4, 163.5, 164.1, 167.4, 168.1, 197

IR spektrumuna göre; 1160 cm^{-1} ’de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1400 cm^{-1} ’de C-O-C simetrik gerilme bandı, 1440-1520 cm^{-1} ’de C=C-H gerilme bandı, 1560 cm^{-1} ’de, C=O bandı, 1680 cm^{-1} ’de, hidrojen bağları, 3040-3120 cm^{-1} ’de alifatik -C-H bandı, 3120-3200 cm^{-1} ’de aromatik =C-H bandı, 3280-3360 cm^{-1} ’de fenollerin -OH bandı gözlenmiştir.

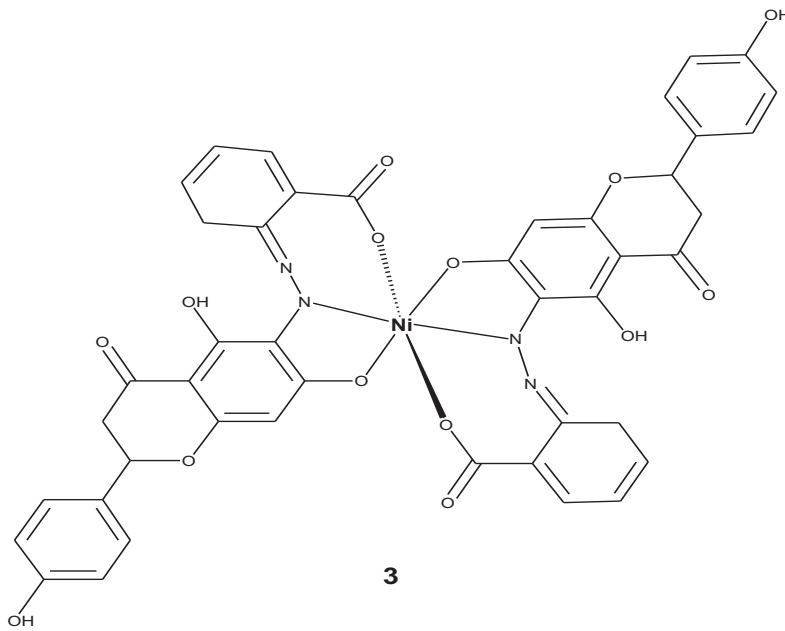
UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n-\pi^*$ soğurması 450 nm'de, C=O bağı $n-\pi^*$ soğurması 360 nm'de, C=C bağının $\pi-\pi^*$ soğurması 285 nm'de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin ile bakır (II) klorür dihidrat kompleksi kullanılarak 2 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 4' de, UV spekturum Şekil A. 14' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1166 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetrik gerilme bandı, 1330 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, $1440-1489\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilme bandı, 1600 cm^{-1} 'de C=O bandı, 1700 cm^{-1} 'de hidrojen bağları, 2806 cm^{-1} 'de alifatik -C-H bandı, $3200-3240\text{ cm}^{-1}$ 'de fenollerin -OH bağları gözlenmiştir.

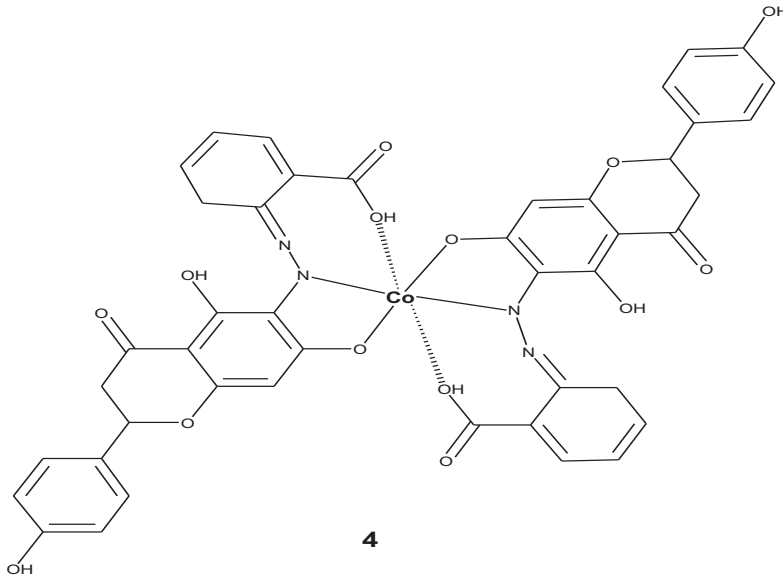
UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n-\pi^*$ soğurması 450 nm'de, C=O bağı $n-\pi^*$ soğurması 370 nm'de, C=C bağının $\pi-\pi^*$ soğurması 285 nm'de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin ile nikel (II) klorür hekzahidrat kompleksi kullanılarak 3 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 5' de, UV spektrumu Şekil A. 15' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1160 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetrik gerilme bandı, 1380 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, $1440\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı, 1580 cm^{-1} 'de, C=O bandı, $3120\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H bandı, $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik =C-H bandı, 3400 cm^{-1} 'de fenollerin -OH bandı gözlenmiştir.

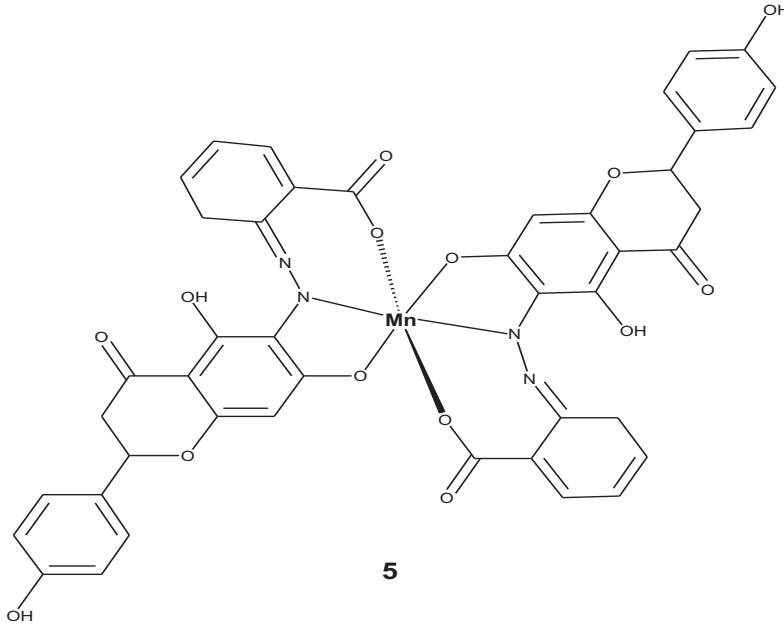
UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n\text{-}\pi^*$ soğurması 460 nm 'de, C=O bağı $n\text{-}\pi^*$ soğurması 370 nm 'de, C=C bağı $\pi\text{-}\pi^*$ soğurması 290 nm 'de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin] kobalt (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin ile kobalt (II) klorür heksahidrat kompleksi kullanılarak 4 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 6' de, UV spektrumu Şekil A. 16' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1160 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetrik gerilme bandı, 1370 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, 1440-1520 cm^{-1} 'de, C=C gerilme bandı, 1600 cm^{-1} 'de, C=O bandı, 3120-3200 cm^{-1} 'de alifatik -C-H bandı, 3200-3300 cm^{-1} 'de aromatik =C-H bandı, 3280-3360 cm^{-1} 'de fenollerin -OH bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n-\pi^*$ soğurması 410 nm'de, C=O bağı $n-\pi^*$ soğurması 350 nm'de, C=C bağının $\pi-\pi^*$ soğurması 265 nm'de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin ile mangan (II) klorür dihidrat kompleksi kullanılarak 5 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 7' de, UV spektrumu Şekil A. 17' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1166 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1370 cm^{-1} 'de C-O-C simetric gerilme bandı, $1435, 1485, 1510, 1539\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı, 1580 cm^{-1} 'de, C=O bandı, $3120-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H bandı, $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik =C-H bandı gözlenmiştir.

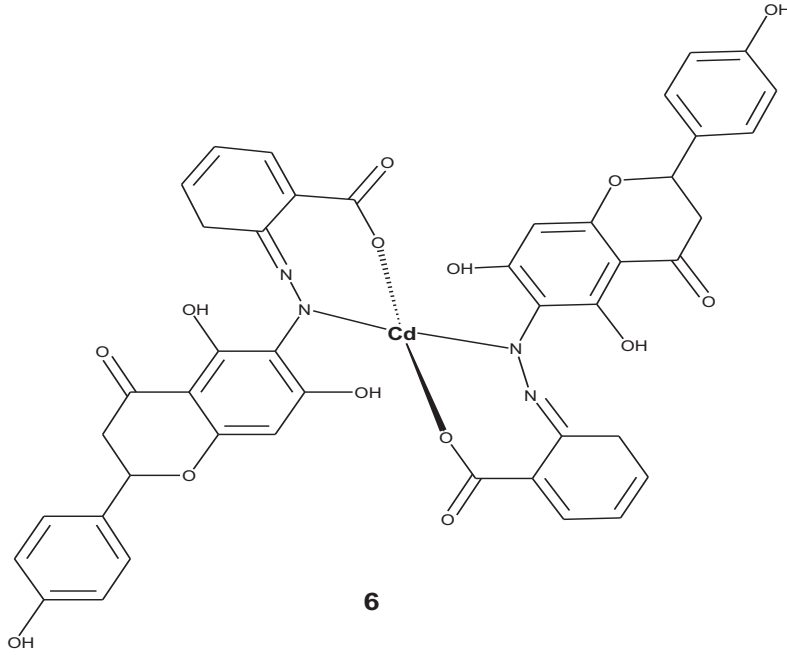
UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n-\pi^*$ soğurması 425 nm 'de, C=O bağı $n-\pi^*$ soğurması 350 nm 'de, C=C bağı $\pi-\pi^*$ soğurması 265 nm 'de gözlenmiştir.

Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin ile mangan (II) asetat tetrahidrat kompleksi kullanılarak 5 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 8' de, UV spektrumu Şekil A. 18' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1160 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1370 cm^{-1} 'de C-O-C simetric gerilme bandı, $1480-1520\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı, 1600 cm^{-1}

¹,de, C=O bandı, 3120-3200 cm⁻¹,de alifatik –C-H bandı, 3200-3300 cm⁻¹,de aromatik =C-H bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı n- π^* soğurması 420 nm’de, C=O bağı n- π^* soğurması 350 nm’de, C=C bağının π - π^* soğurması 265 nm’de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] kadmiyum (II) kompleksi: 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin ile kadmiyum (II) asetat dihidrat kompleksi kullanılarak 6 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 9’ de, UV spektrumu Şekil A. 19’ de verilmiştir.

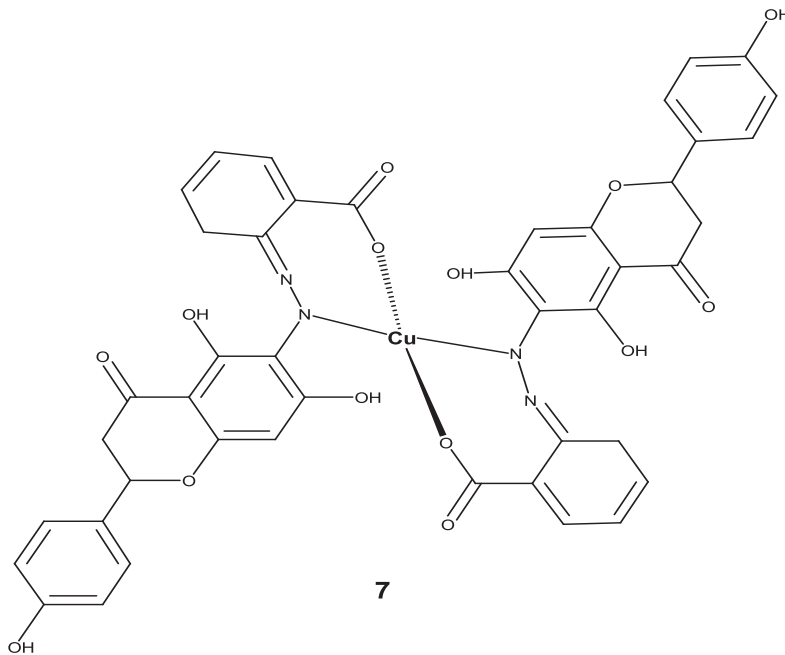
IR spektrumuna göre; 1160 cm⁻¹,de -C-O-C asimetrik gerilme bandı, 1370 cm⁻¹,de C-O-C simetrik gerilme bandı, 1480-1520 cm⁻¹,de, C=C gerilme bandı, 1600 cm⁻¹,de, C=O bandı, 3120-3200 cm⁻¹,de alifatik –C-H bandı, 3200-3300 cm⁻¹,de aromatik =C-H bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı n- π^* soğurması 500 nm’de, C=O bağı n- π^* soğurması 400 nm’de, C=C bağının π - π^* soğurması 265 nm’de gözlenmiştir.

Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] kadmiyum (II) kompleksi: 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin ile kadmiyum (II) klorür monohidrat kompleksi kullanılarak 6 nolu sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 10' de, UV spektrumu Şekil A. 20' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1160 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1370 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, $1480\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı, 1600 cm^{-1} 'de, C=O bandı, $3120\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H bandı, $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik =C-H bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı $n\text{-}\pi^*$ soğurması 490 nm 'de, C=O bağı $n\text{-}\pi^*$ soğurması 390 nm 'de, C=C bağının $\pi\text{-}\pi^*$ soğurması 290 nm 'de gözlenmiştir.

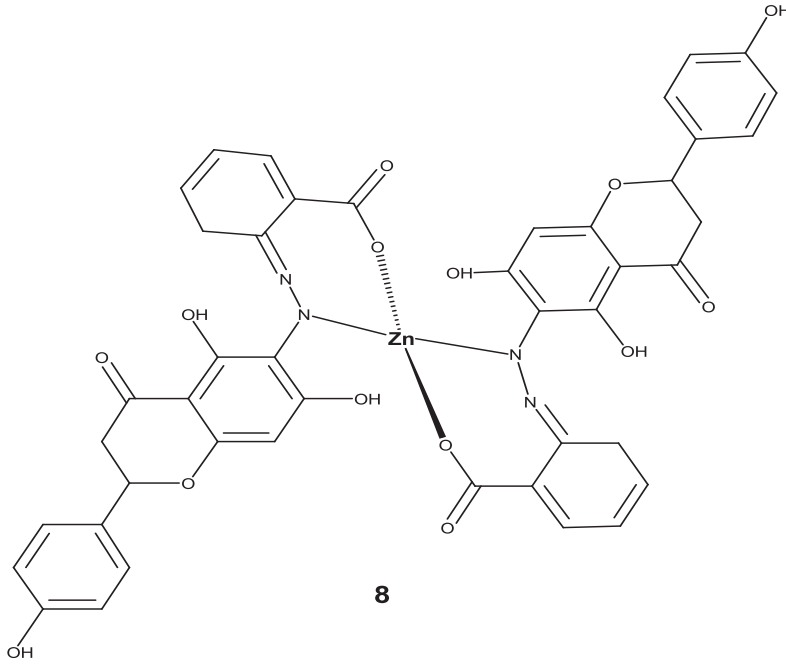


Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleksi: 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin ile bakır (II) asetat dihidrat kompleksi kullanılarak 7 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 11' de, UV spektrumu Şekil A. 21' de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1166 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1340 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, $1480\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme bandı, 1587 cm^{-1}

¹,de, C=O bandı, 3120-3200 cm⁻¹,de alifatik –C-H bandı, 3200-3300 cm⁻¹,de aromatik =C-H bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı n-π* soğurması 460 nm’de, C=O bağı n-π* soğurması 375 nm’de, C=C bağının π- π* soğurması 280 nm’de gözlenmiştir.



Bis[6-(o-karboxibenzenazo)-naringenin] çinko (II) kompleksi: 6-(o-karboxibenzenazo)-naringenin ile çinko (II) asetat dihidrat kompleksi kullanılarak 8 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 12’ de, UV spektrumu Şekil A. 22’ de verilmiştir.

IR spektrumuna göre; 1166 cm⁻¹,de -C-O-C asimetrik gerilme bandı, 1390 cm⁻¹,de C-O-C simetrik gerilme bandı, 1487-1539 cm⁻¹,de, C=C gerilme bandı, 1583 cm⁻¹,de, C=O bandı, 3120-3200 cm⁻¹,de alifatik –C-H bandı, 3200-3300 cm⁻¹,de aromatik =C-H bandı, 3280-3360 cm⁻¹,de fenollerin –OH bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı n-π* soğurması 465 nm’de, C=O bağı n-π* soğurması 385 nm’de, C=C bağının π- π* soğurması 325 nm’de gözlenmiştir.

Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleksi: 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin ile nikel (II) asetat tetrahidrat kompleksi kullanılarak 3 nolu bileşik sentezlenmiştir. IR spektrumu Şekil A. 13' de, UV spekturumu Şekil A. 23' de verilmiştir.

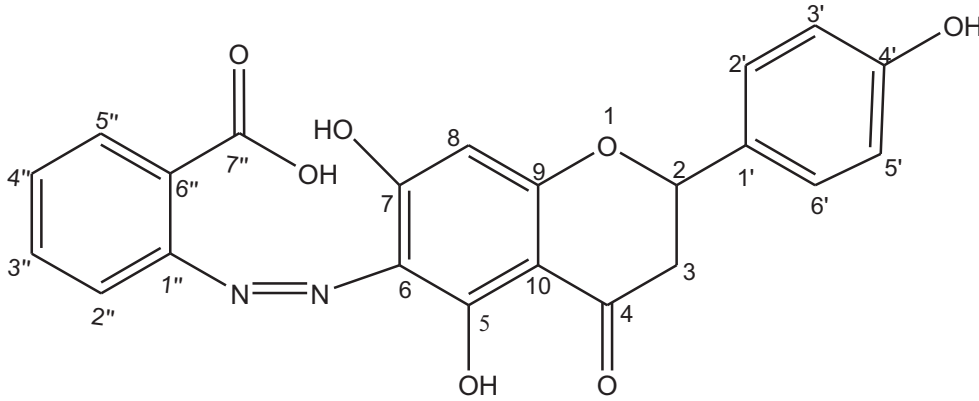
IR spektrumuna göre; 1166 cm^{-1} 'de -C-O-C asimetric gerilme bandı, 1370 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme bandı, 1471-1573 cm^{-1} 'de, C=C gerilme bandı, 1583 cm^{-1} 'de, C=O bandı, 3120-3200 cm^{-1} 'de alifatik -C-H bandı, 3200-3300 cm^{-1} 'de aromatik =C-H bandı, 3280-3360 cm^{-1} 'de fenollerin -OH bandı gözlenmiştir.

UV spektrumuna göre; -N=N- bağı n- π^* soğurması 435 nm'de, C=O bağı n- π^* soğurması 375 nm'de, C=C bağının π - π^* soğurması 325 nm'de gözlenmiştir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sentez basamaklarında kullanılan tüm çözücüler saflaştırılmıştır. NMR spektrumları için kullanılan DMSO-d₆ çözücüsünün pikleri ¹H NMR spektrumunda 3.2-3.6 ppm arasında ¹³C NMR spektrumunda da 39.2 ile 40.9 ppm arasında görülmektedir. Aynı zamanda DMSO-d₆ çözücüsünün içerdiği su pikleri de 2.49 ppm civarında görülür.

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün numaralandırılmış yapısı Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün numaralandırılmış yapısı

6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün ¹H NMR spektrumunda (Şekil A.1) verilmiştir. Buna göre; 3 numaralı H pikleri 2.2 ve 3.4 ppm arasında, 2 numaralı H pikleri 5.2 ile 5.8 arasında, 8 numaralı H piki 5.8 ppm'de, 3' numaralı H piki 6.6 ile 6.8 ppm arasında, 2' ve 6' numaralı H pikleri 7.2 ile 7.4 ppm arasında, 3'' ve 4'' H pikleri 7.8 ile 8 ppm arasında, 2'' ve 5'' H pikleri 8 ile 8.3 ppm arasında ve karboksilik asitin OH piki 12 ppm'de görülmüştür. Ayrıca ¹³C NMR spektrumunda (Şekil A.2) görüleceği gibi 40.0- 197 ppm 18 tane karbon piki görülmektedir. Buna

göre; 3 nolu karbon 40.9 ppm'de, 2 nolu karbon 78.7 ppm'de, 8 nolu karbon 95.7 ppm'de, 10 numaralı karbon 95.9 ppm'de, 3' ve 5' nolu karbonlar 96.7 ppm'de, 6" nolu karbon 102.2 ppm'de, 6 nolu karbon 115.8 ppm'de, 2" 115.9 ppm'de, 2' ve 6 nolu karbonlar 129 ve 129.5 ppm'de, 4" ve 5" nolu karbonlar 132 ppm'de, 1' ve 3" nolu karbonlar 134 ppm'de, 1" nolu karbon 158.4 ppm'de, 4' nolu karbon 163.5 ppm'de, 7 ve 5 nolu karbonlar 164.1 ppm'de, 9 nolu karbon 167.4 ppm'de, 7" nolu karbon 168.1 ppm'de, 4 nolu karbon 197 ppm'de görülmektedir.

Şekil 5.1'deki molekülünün IR spektrumu Şekil A.3.'de verilmiştir. Buna göre, molekülde bulunan C-O-C eter bandı 1600 cm^{-1} 'de, C=O bandı 1680 cm^{-1} 'de ve Şekil 5.1'deki molekülünün 7" nolu karbona bağlı oksijen atomu ile 7 nolu hidroksil grubu arasında hidrojen bağının olduğu ve asitten dolayı fenollerdeki hidroksil grubunda deformasyona sebep olduğu görülmektedir.

Şekil 5.1'deki molekülünün UV spektrumu Şekil A.14.'den itibaren verilmiştir. 210 nm'den daha yüksek dalga boyunda şiddetli bantlar α - β doymamış ketonu, nitrili veya konjüge dieni gösterir. Konjügasyon arttığı için bantlar daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. 360 nm'de gözlenen band n - π^* geçişini ve bu bileşikte C=O bağının varlığını gösterir. Konjügasyonun fazlalığından dolayı 320- 350 nm arasında olması gereken $-N=N-$ bağının n - π^* geçişi 450 nm'de görülmüştür. C=O bağındaki yarımlama $-N=N-$ bağından daha fazla olduğundan daha düşük dalga boyunda absorplanır.

Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleksinin IR spektrumu Şekil A. 4. 'de verilmiştir. Buna göre; $3200\text{-}3240\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen fenollerdeki değişikliğin nedeni asit ile hidroksiller arasındaki hidrojen bağından kaynaklanan deformasyonun ortadan kalması ve 1700 cm^{-1} 'de gözlenen hidrojen bağından kaynaklanan gerilme şiddetinin azalmasıyla komplekslerin oluştuğu yorumlanır.

UV spektrumu Şekil A.14.'de verilmiştir. $-N=N-$ bandında değişiklik olmadığı fakat C=O ve C=C bantlarında kırmızıya kayma gözleendiğinden, bakır metalinin azota değil, hidroksil ve karboksile bağlandığı saptanmıştır.

Sırasıya Şekil A.5., Şekil A.6., Şekil A.7., Şekil A.8., Şekil A.9., Şekil A.10., Şekil A. 11., Şekil A.12., Şekil A.13.'de verilen IR spektrumlarına göre, 3200 cm^{-1} 'lerdeki fenollerdeki değişiklikliğin nedeni hidroksil ile asit arasındaki hidrojen bağının ortadan kalmasından kaynaklandığı düşünülür. 1700 cm^{-1} 'de hidrojen bağlarının olmamasından dolayı kobalt, nikel, mangan komplekslerinin yapılarının oktahedral olduğu belirlenmiştir. Diğer metallerin ise tetrahedral olduğu anlaşılmıştır.

Metal komplekslerinin UV spektrumları Şekil A.15., Şekil A.16., Şekil A.19., Şekil A.20., Şekil A.21., Şekil A.22., Şekil A.23'de verilmiştir. Bu spekturumlara göre, –N=N bandı $n-\pi^*$ soğurmasında ve C=O bandı $n-\pi^*$ geçişinde kırmızıya kayma görülmektedir. Buna göre; metallerin azota ve karbonildeki oksijene bağlandığı görülmektedir.

Mangan komplekslerinin UV spektrumları Şekil A.17., Şekil A.18'de verilmiştir. Diğer metal komplekslerinin aksine maviye kayma gözlenmiştir. Bunun nedeni ise; t_{2g} enerji seviyesinden σ_{eg}^* seviyesine geçerken daha fazla enerjili olduğundan maviye kayma gözlenir. Nikel, kobalt komplekslerinde ise σ_{eg}^* enerji seviyesinden a_{1g} seviyesine geçiş gözlenir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, antranilik asit ile naringenin kullanılarak bilinen azo boyarmadde sentezi yapılmıştır. Oluşan yeni azo boyarmaddesine metal kompleksleri eklenmiştir. Bu çalışma öncelikle diazonyum tuzu eldesi, kenetlenme ve kompleksleştirme basamaklarını içermektedir.

Diazoloma yöntemi literatürdeki kaynaklara göre yapılmıştır. Bu kaynaklara oranla elde edilen ürünlerin verimi daha düşük olarak gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise naringenin kullanılması kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kenetlenme reaksiyonlarında ise ılıman şartlar, ucuz ve elimizde bulunan kimyasal maddeler kullanıldığı için herhangi bir sıkıntıyla karşılaşılmamıştır.

Kompleksleştirme basamağına gelindiğinde ise reaksiyonun oluşumunda bir sorun gerçekleşmezken, metal komplekslerinin saflaştırılmasında istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda ise izole edilen verimin düşük gözlemesine neden olmuştur. Bu basamağın sorunsuz aşılması durumunda bu çalışmanın daha iyi bir verimle, ılıman şartlar, zaman ve çözücü tasarrufu bakımından oldukça başarılı ve tercih edilen bir yöntem olacaktır.

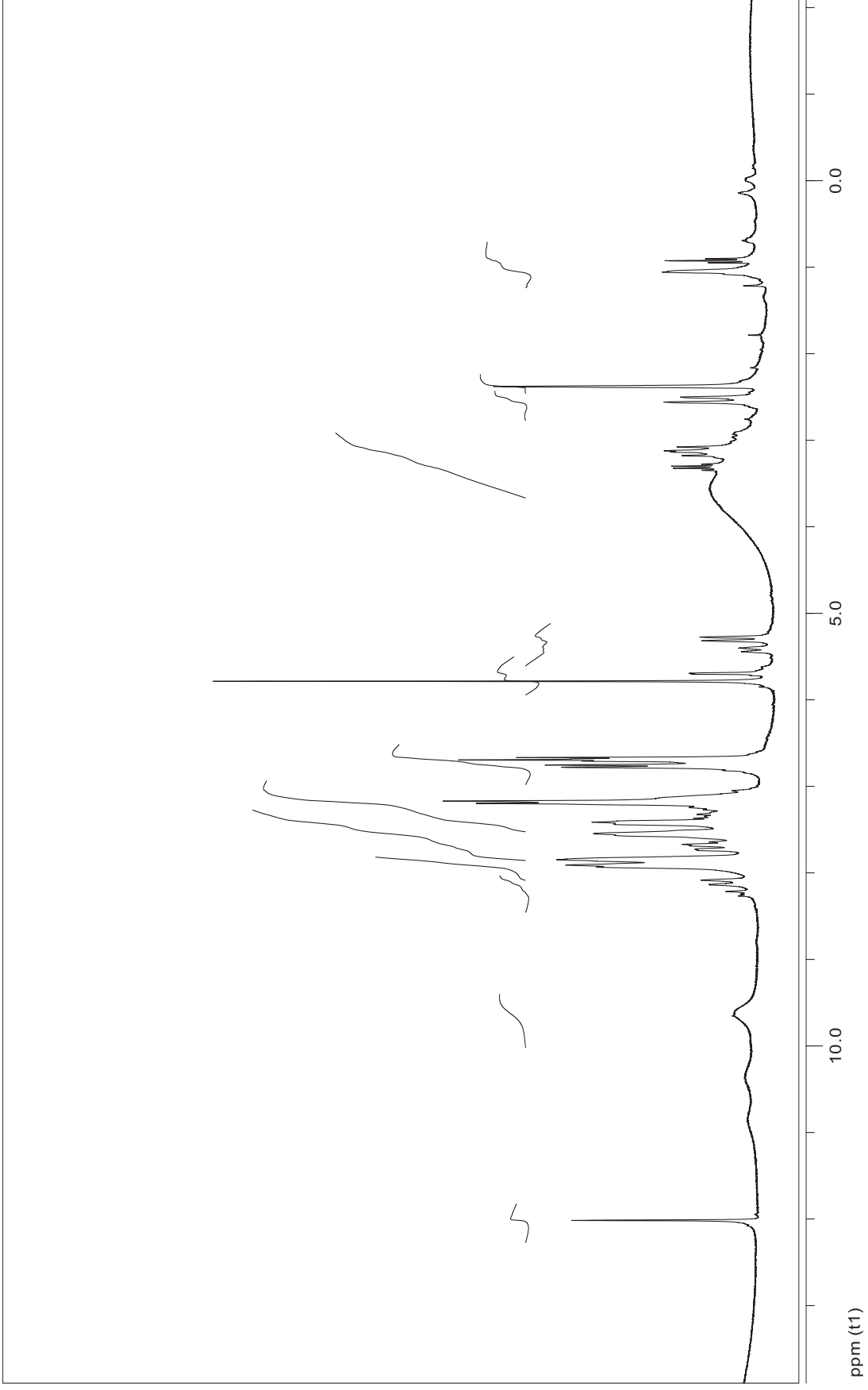
KAYNAKLAR

- [1] BOZOK, N., “Vinilsülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.
- [2] ODABAŞOĞLU, M., ALBAYRAK, Ç., ÖZKANCA R., AYKAN, F. Z., LONECKE, P., “ Some Polyhydroxy Azo- Azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and Antimicrobial Activity Studies”, Journal of Molecular Structure, 71-89, 2007.
- [3] MARMION, D. M., Handbook of U.S. Colorants, 3rd Edition, Wiley, New York, 23, 1991.
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Azo_compound, 2010.
- [5] KAYKIOĞLU, G., DEBİK E., “ Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes”, Journal of Engineering and Natural Sciences, 2006.
- [6] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/azo.htm>, 2010.
- [7] BİLALOĞLU, G. V., HARMANDAR, M., “Flavonoidler”, Aktif Yayınevi, İstanbul, 1997.
- [8] HARBORNE, J. B., “The Flavonoids: Advances in Research Since 1980”, Chapman and Hall, London, 1988.
- [9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Naringenin>, 2010.
- [10] ZOLLINGER, H., “ Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Dyes and Pigments”, 2nd Edition, VCH Publishers, New York, USA, 109-111, 1991.
- [11] CARVALHO, C. E. M., FERREIRA, V. F., PINTO, A.V., PINTO, M. C. F. R., HARRISON, W., “ Heterocyclic Derivatives from Natural Occurring Naphtoquinones: Synthesis, Characterization and X-ray Structure of Beta-Lapachone Hydrazo Compounds”, Dyes and Pigments, 52, 209-214, 2002.

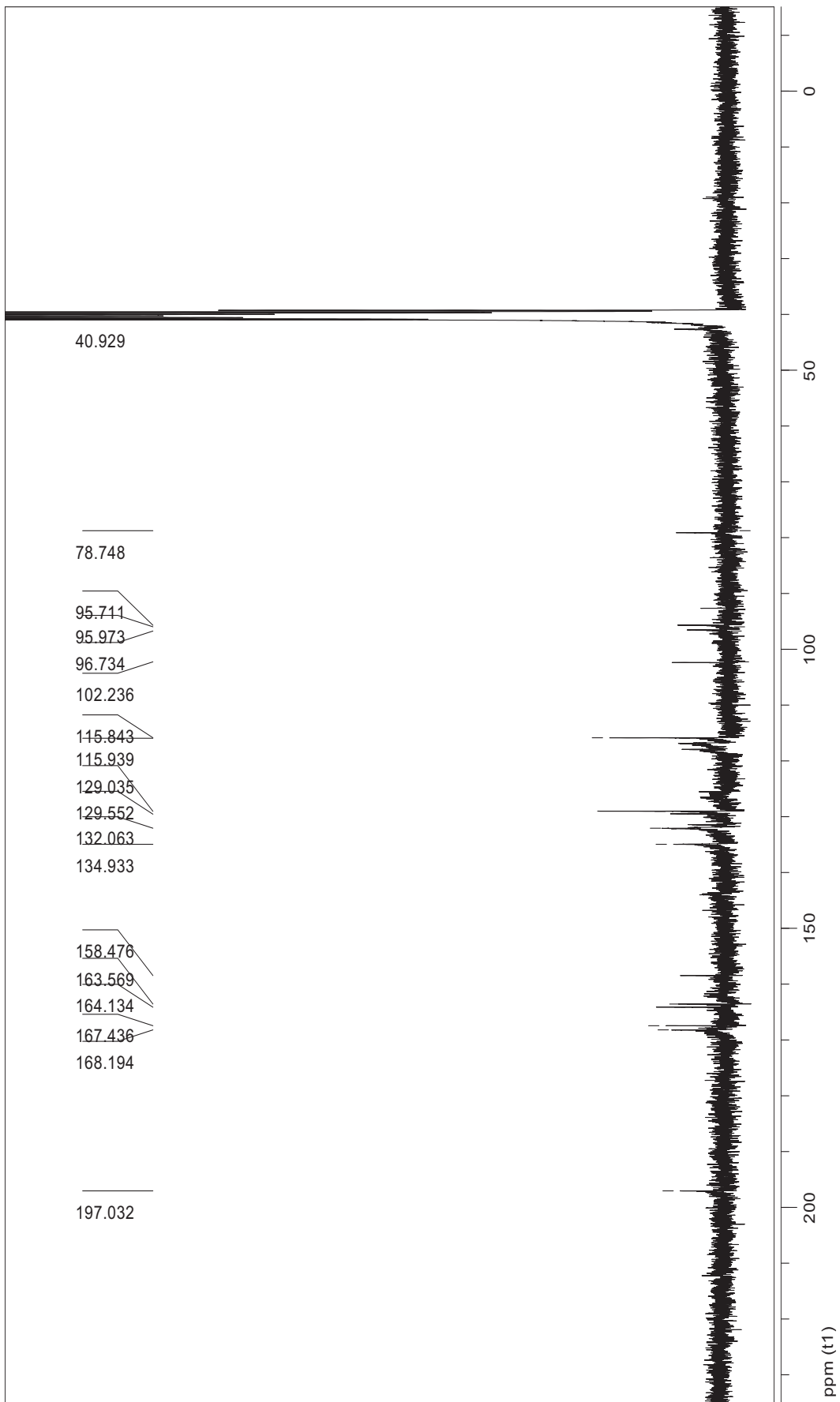
- [12] CSEPREĠI, Z., ARANYOSI, P., RUSZNAK, I., TÖKE, L., FRANK, J. and VIG, A., “ The Light Stability of Azo Dyes and Azo Dyeing I. Light Stability of Dyeings with Reactive and Non- Reactive Derivatives, Respectively, of Two Selected Azochromophores”, *Dyes and Pigments*, 37 (1):1-14, 1998.
- [13] KABALCILAR, E., “Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Şelatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik ve Termal Çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007.
- [14] FINAR, İ. L., *Organic Chemistry, Volume 1: The Fundamental Principles*, 6. Edition, 880-885, 1973.
- [15] LYCKA, A., LUSTINEC, D., HOLECEK, J., NADVORNİK, M., HOLCAPEK, M., “ ²⁷Al, ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR Spectra and Negative-ion Electrospray Mass Spectra of The 2:1 Aluminium(III) Complexes of Azo Dyes Derived from Anthranilic Acid”, *Dyes and Pigments*, 50, 203-209, 2001.
- [16] VENKATARAMAN, K., “ The Chemistry of Synthetic Dyes”, Academic Pres, New York and London, Chapter VII. 1970.
- [17] REFAT, M. S., EL-DEEN, İ. M., İBRAHİM, H. K., EL- GHOO, S., “ Synthesis and Spectroscopic Studies of Some Transition Metal Complexes of a Novel Schiff Base Ligands Dericed from 5-Phenylazo-Salicylaldehyde and o-Amino Benzoic Acid”, *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 1208-1220, 2006.
- [18] HUANG, F., WU, Y., GU, D., GAN, F., “Synthesis, Spectroscopic and Thermal Properties of Nickel(II) Azo Complexes with Blue-Violet Light Wavelength.Dyes and Pigments” , 66, 77-82, 2005.
- [19] MATHUR, T., RAY, U. S., LIÖU, J. C., WU, J. S., LU, T. H., SİNHA, C., “Manganese (II) Complexes of Pyridyl-Azo-İmidazoles. Single Crystal X-ray Structures of PyaiH and [Mn(30- PyaiEt)4](ClO4)2 (30-PyaiH = 2-(30-pyridylazo)imidazole; 30-PyaiEt = 1-ethyl-2-(30-pyridylazo)imidazole) ”, *Polyhedron*, 24, 739-746, 2005.
- [20] SADEGHİ, Z., SAFARİ, J., “ Synthesis Novel Pigments by The α -Phenylhydrazation of 2-Ketomethylquinoline Derivatives”, *Dyes and Pigments*, 70, 164-170, 2006.
- [21] HUANG, F., WU, Y., GU, D., GAN, F., “Synthesis of Blue-Violet Light Wavelength Metal (II) Azo Complexes and Their Absorption and Thermal Properties ”, *Materials Letters*, 58, 2461-2465, 2004.
- [22] ABDELAAL, M.Y., KENAWY. I.M.M., HAFEZ, M.A.H., “Chemical Modification of Chloromethylated Polystyrene with Pyridylazo- α -Naphthol. *J. App. Poly. Sci.*” , 77, 3044–3048, 1999.

- [23] IBANEZ, G.A., ESCANDAR, G.M., "Complexation of Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Ions with Mono and Binucleating Azo Compounds: A Potentiometric and Spectroscopic Study in Aqueous Solution. *Polyhedron*", 17, 4433-4441, 1998.
- [24] ACKERMANN, M. N., KIIHNE, S. R., SAUNDERS, P. A., BARNES, C. E., STALLINGS, S. C., KIM, H., WOODS, C., LAGUNOFF, M., "Synthesis and Studies of cis-Mo(CO)₂(LL')₂ and Mo(L-L')₃ Complexes of 2-(Phenylazo)pyridines (L-L') and the Crystal Structures of Mo(CO)₂(4-Methyl(phenylazo)pyridine)₂ and Mo(4-Methyl-2-(phenylazo)pyridine)₃", *Inorganica Chimica Acta*, 334, 193-203, 2002.
- [25] WAINWRIGHT, M., "Dyes in the development of drugs and pharmaceuticals", *Dyes and Pigments*, 76, 582-589, 2008.
- [26] DOMAGK, G. "A Contribution to the Chemotherapy of Bacterial Infections", *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 61: 250-253, 1935.
- [27] DHAR, S., NETHAJI, M. and CHAKRAVARTY, A.R., "Effect of Charge Transfer Bands on the Photo-Induced DNA Cleavage Activity of [1-(2-Thiazolylazo)-2-naphtholato]copper(II) complexes", *J. Inorg. Biochem.*, 99, 805-812, 2005.
- [28] GARG, H. G., PRAKSH, C., "Preparation of 4-arylazo-3,5-disubstituted-(2H)-1,2,6-thiadiazine-1,1-dioxides", *J. Med. Chem.*, 15(4): 435-436, 1972.
- [29] THAKOR, S. F., PATEL, D. M., PATEL, M. P., PATEL, R. G., "Synthesis and Antibacterial Activity of Novel Pyrazolo[3,4-b]quinoline Based Heterocyclic Azo Compounds and Their Dyeing Performance", *Saudi Pharmaceutical Journal*, Vol. 15, No.1, January, 2007.
- [30] http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/html/kap05_eng.htm, 2010
- [31] FENNEMA, O. R., *Food Chemistry*, 3rd Edition, 1996
- [32] <http://www.food-info.net/tr/colour/azo.htm>, 2010
- [33] <http://chemicaland21.com/lifescience/phar/NARINGENIN.htm>, 2010

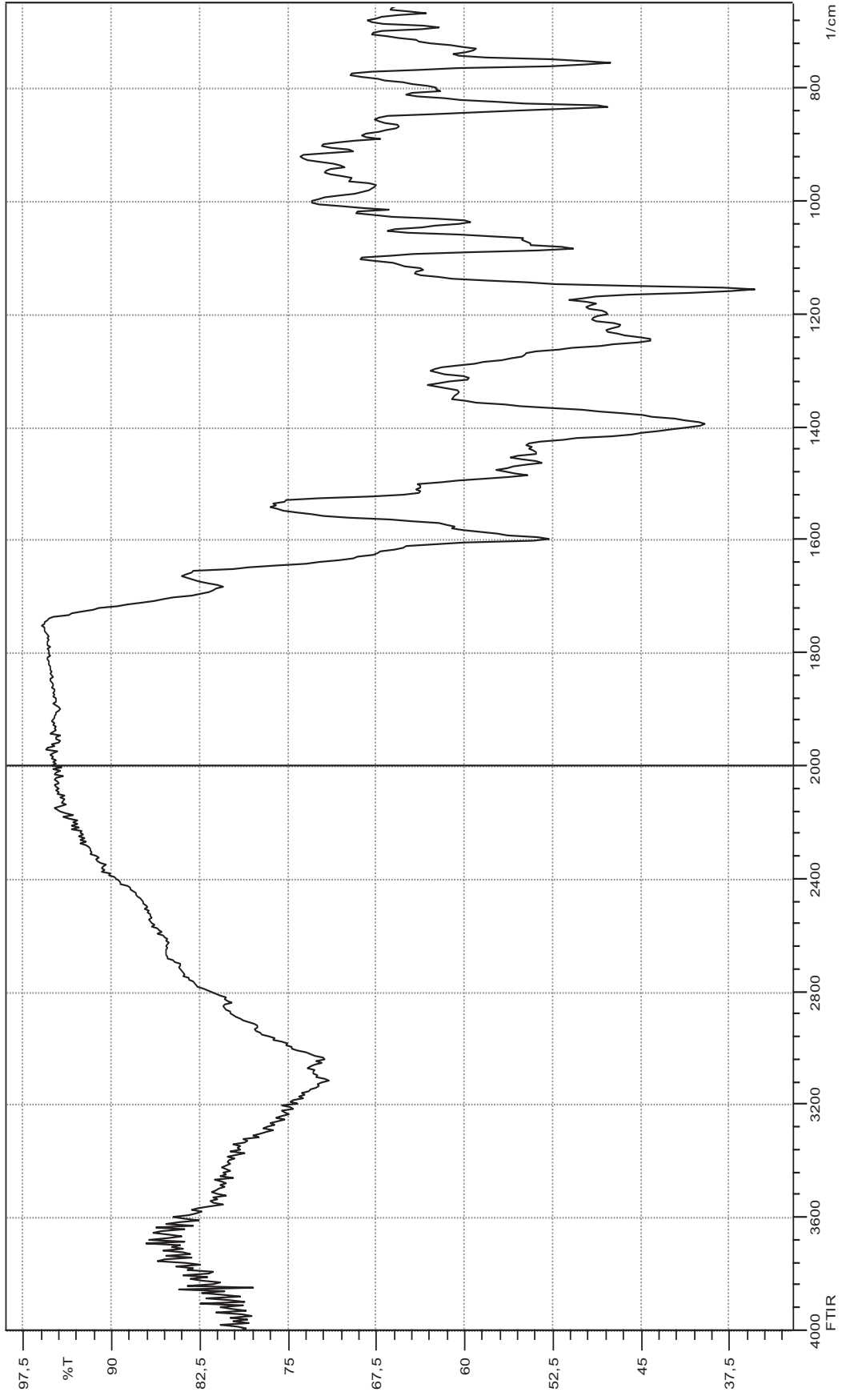
EKLER



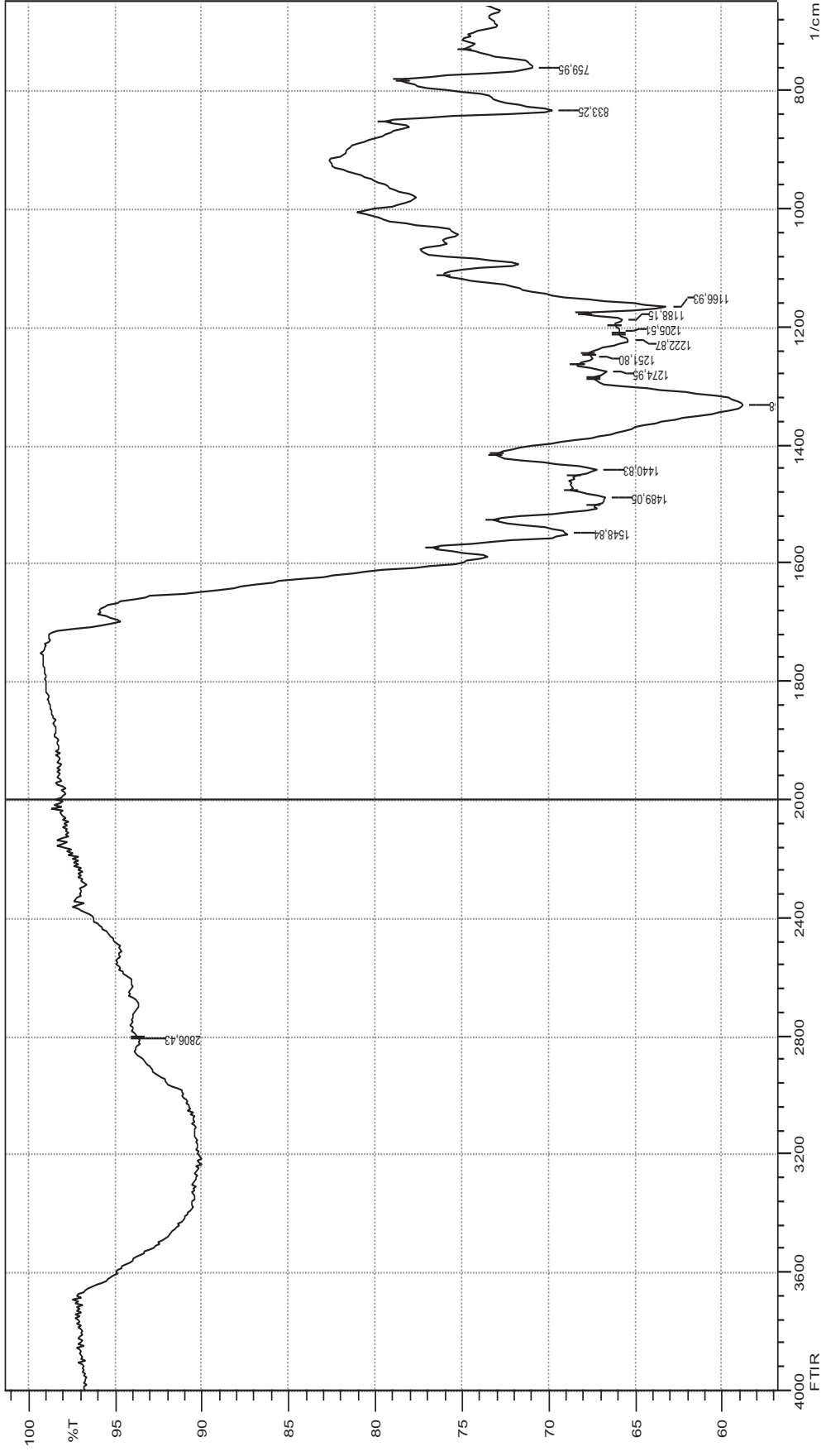
Şekil A.1. 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin molekülünün ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO)



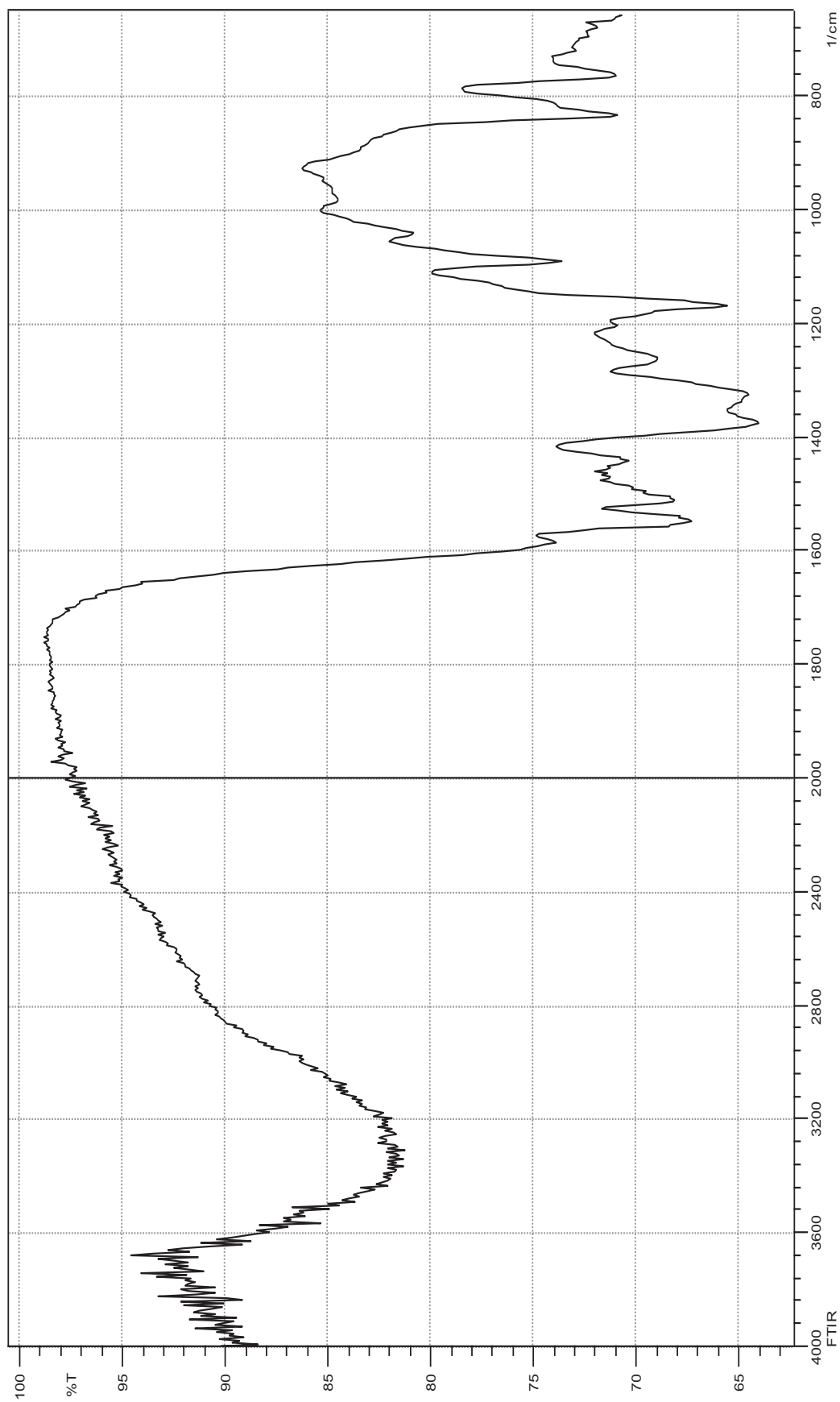
Şekil A.2. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin molekülünün ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO)



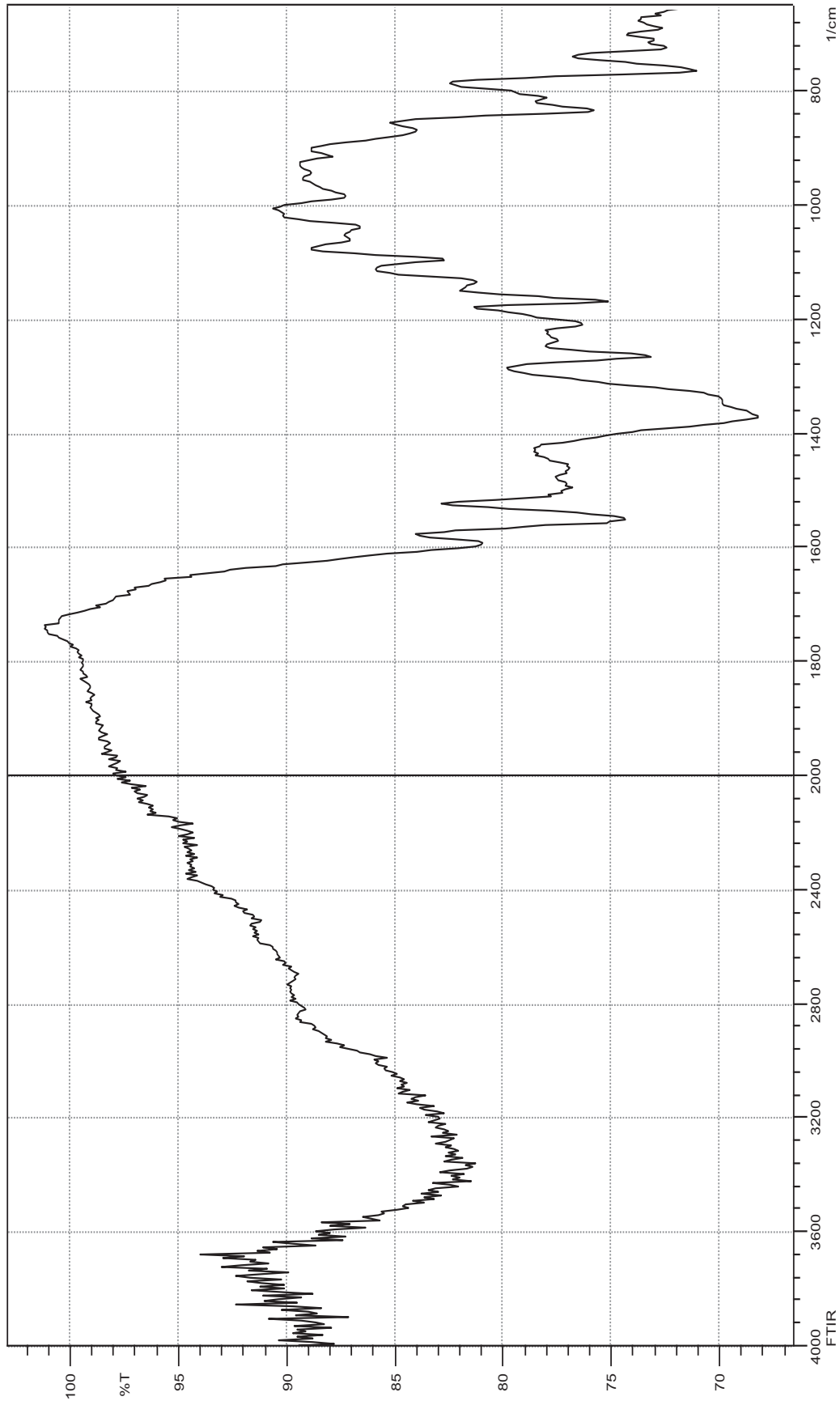
Şekil A.3. 6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin molekülünün molekülünün IR spektrumu



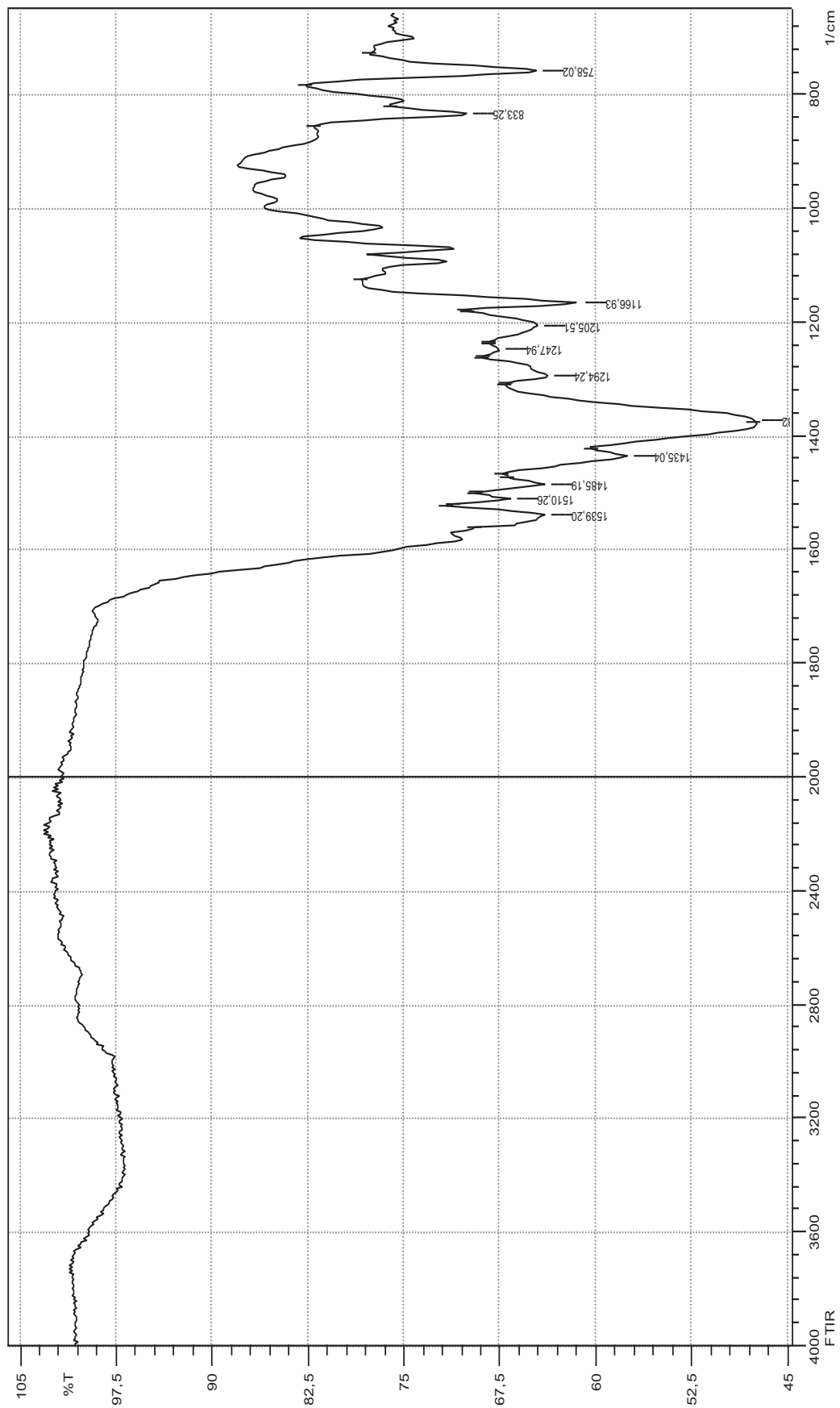
Şekil A.4. Bis[6-(o-karboxibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



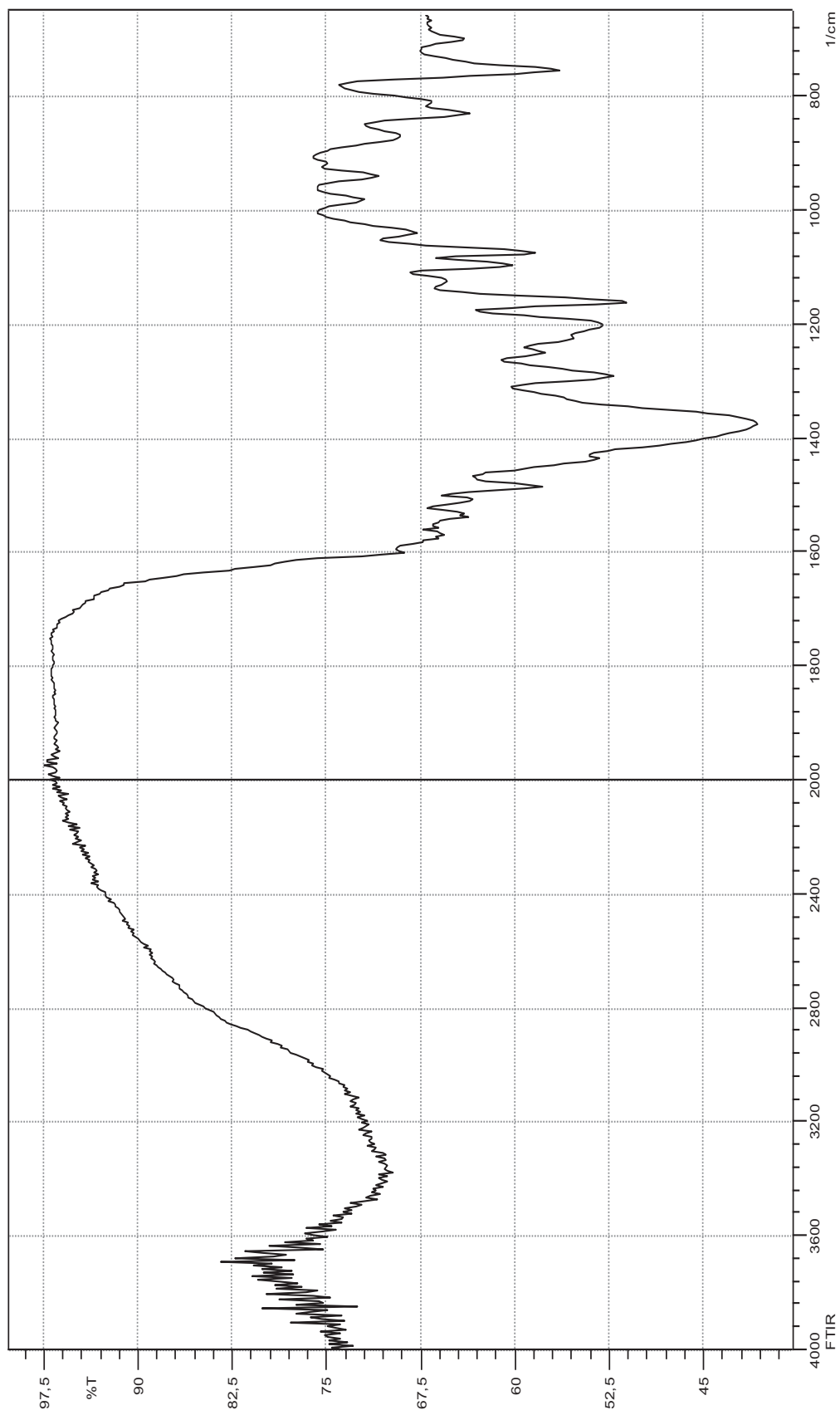
Şekil A.5. Bis[6-(o-karboksibenzeno)-naringenin] nikel (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



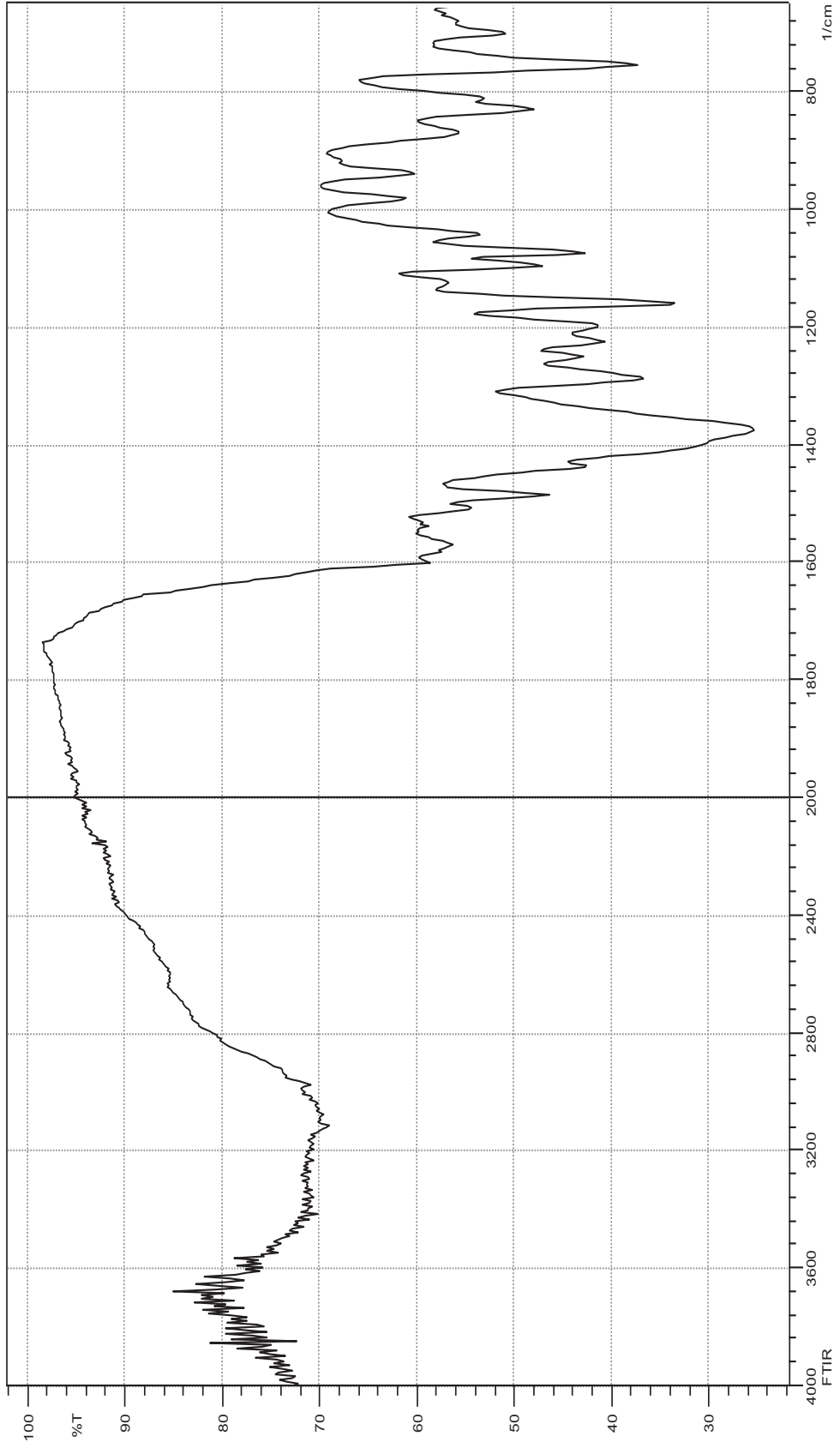
Şekil A.6. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] kobalt (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



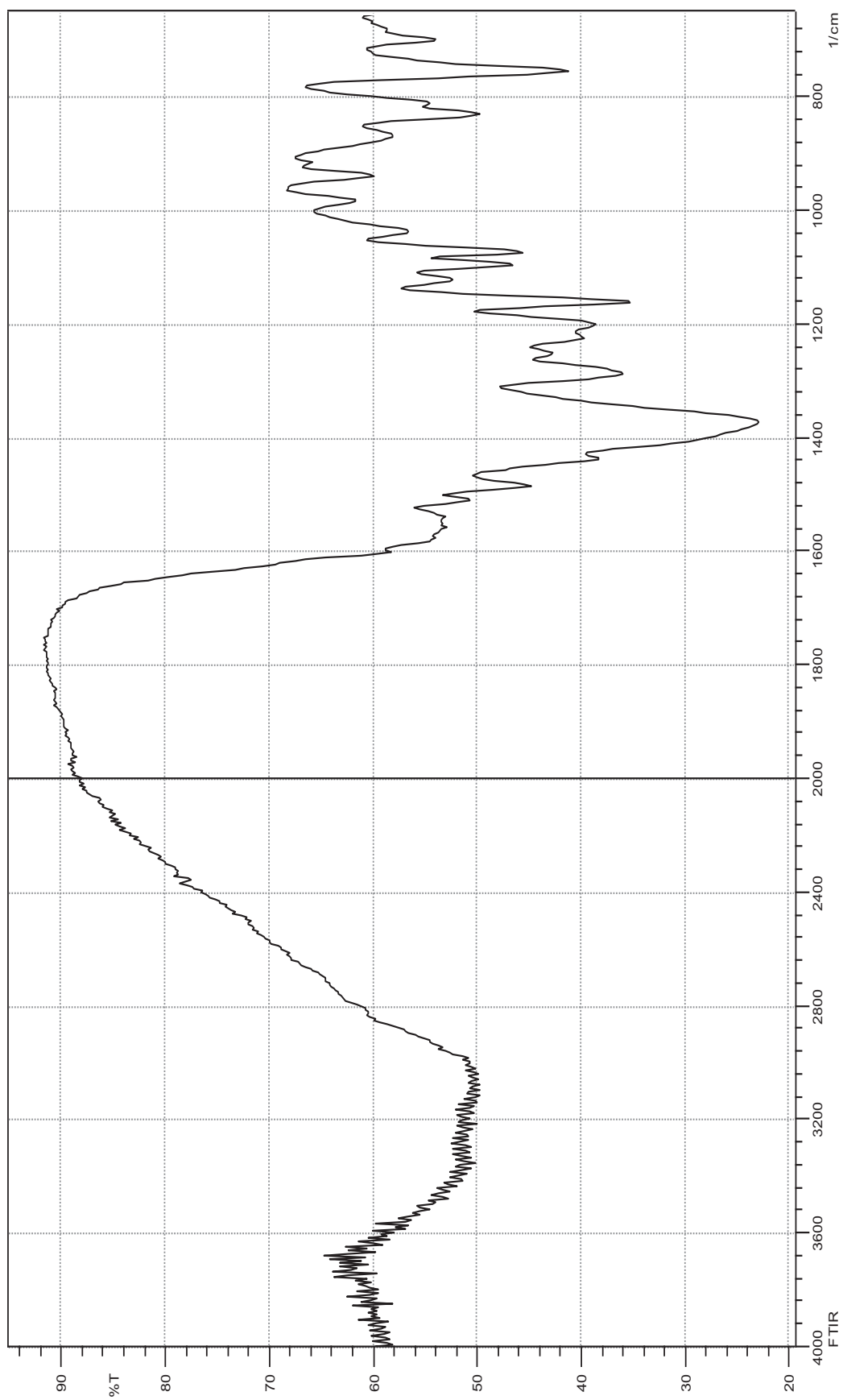
Şekil A.7. Bis[6-(o-karboksibenzenzo)-naringenin] mangan (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



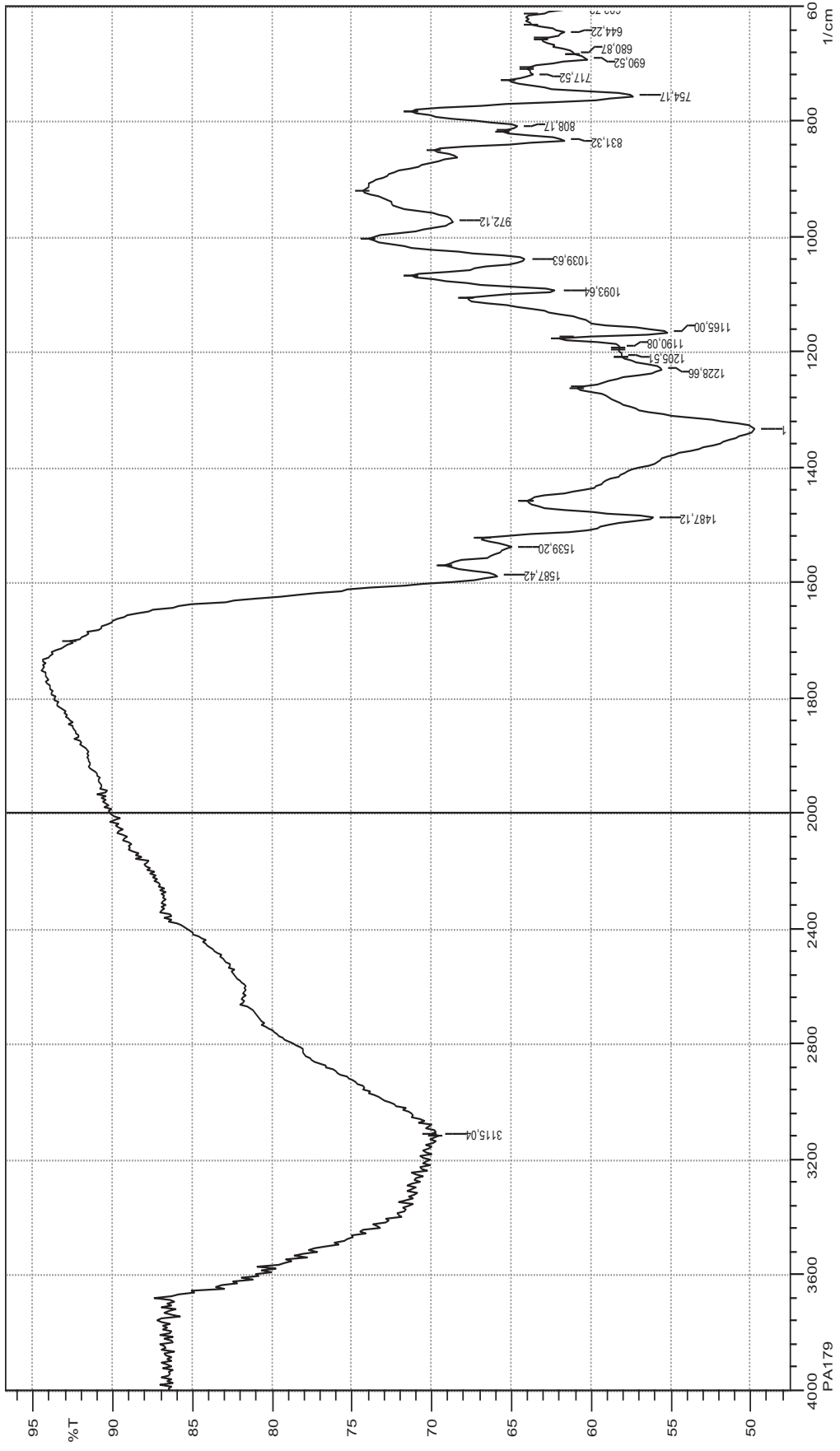
Şekil A.8. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] mangan (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



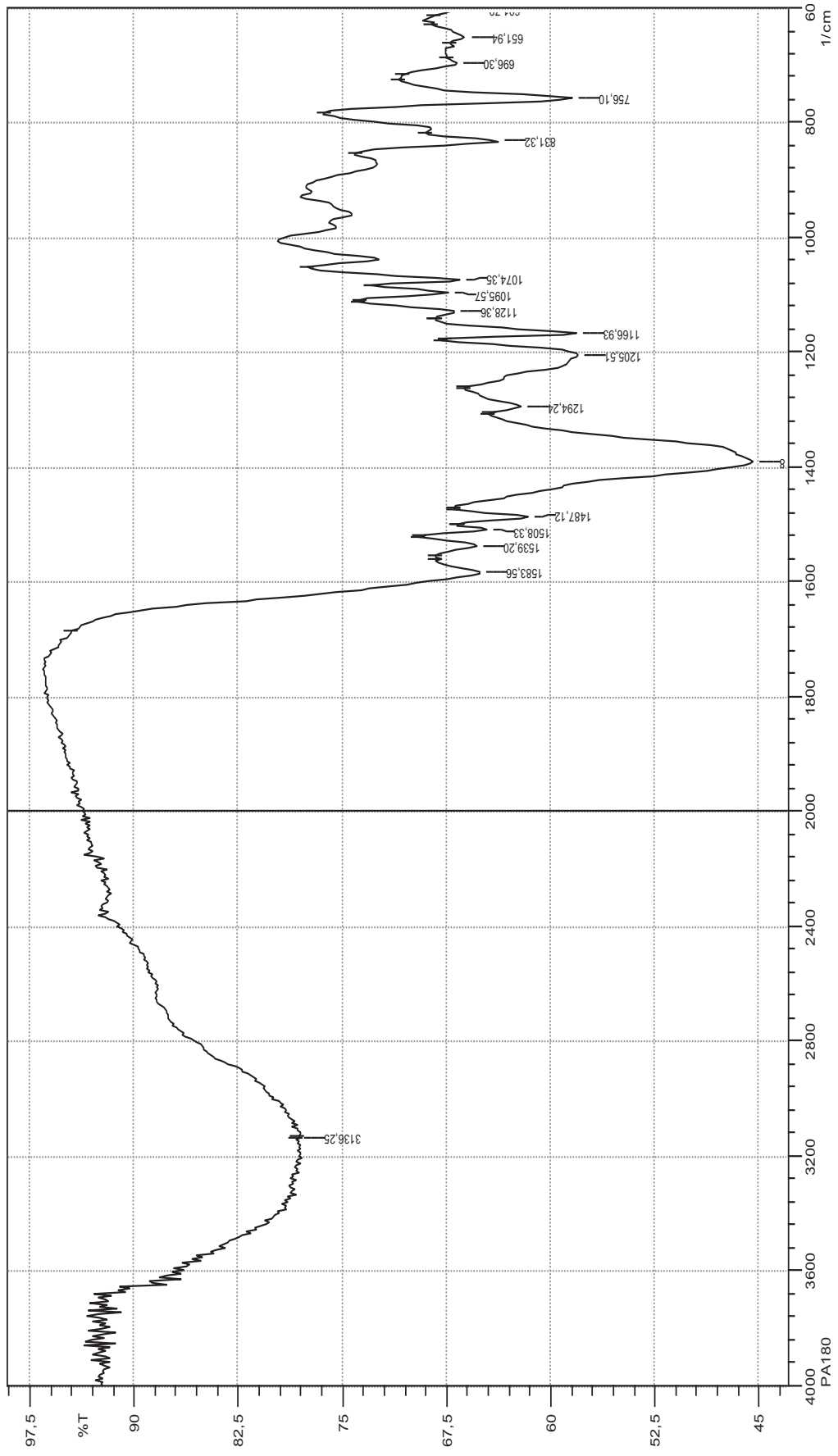
Şekil A.9. Bis[6-(o-karbonsibenzazo)-naringenin] kadmiyüm (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



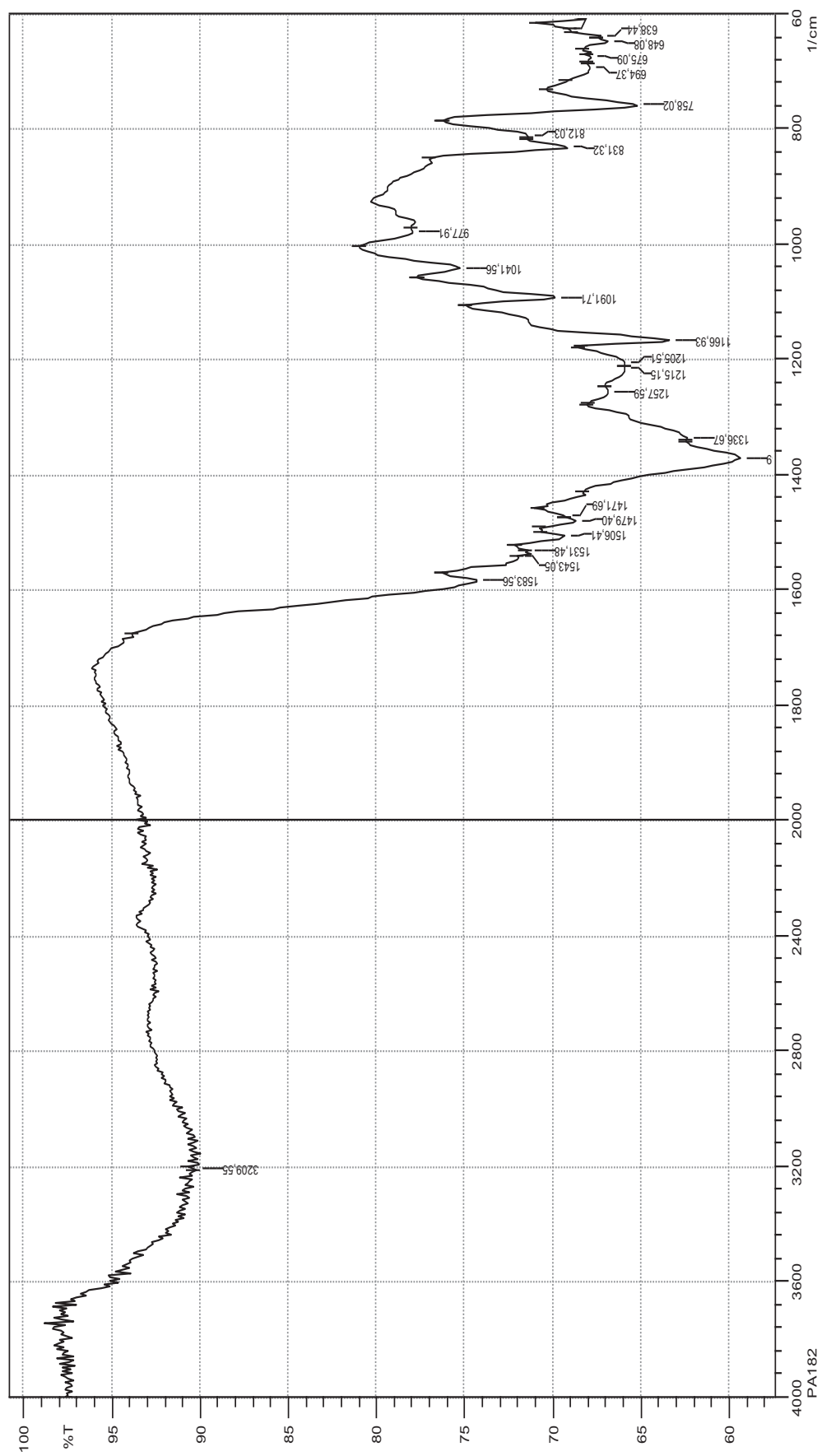
Şekil A.10. Bis[6-(o-karbonsibenzenzo)-naringenin] kadmiyüm (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



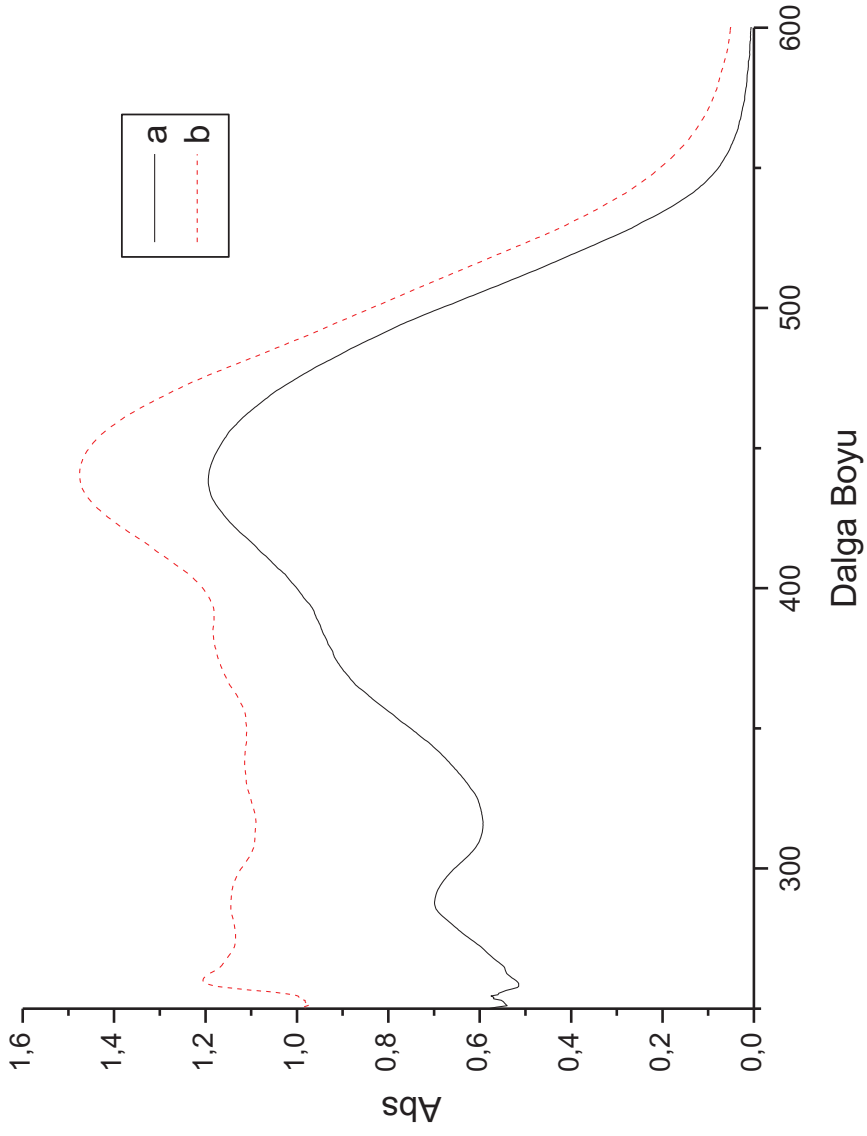
Şekil A.11. Bis[6-(o-karboxisbenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



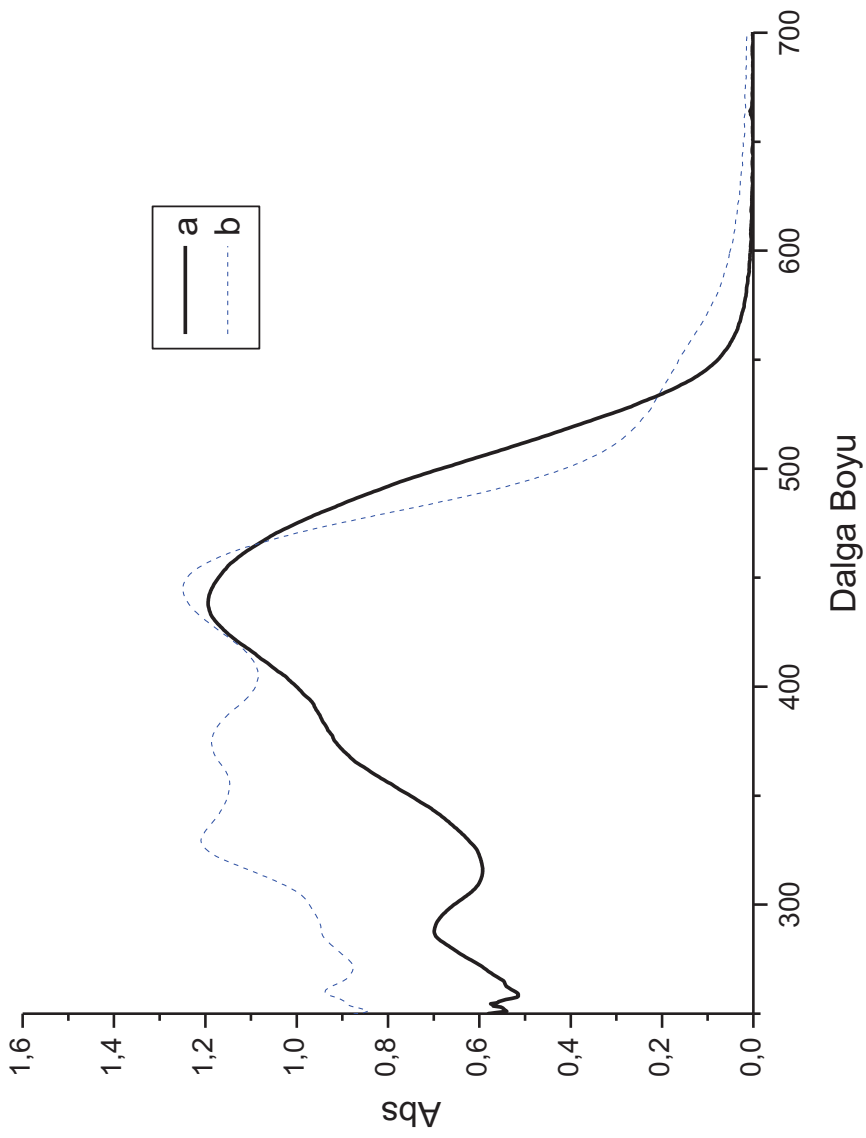
Şekil A.12. Bis[6-(o-karbonsibenzeno)-naringenin] çinko (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



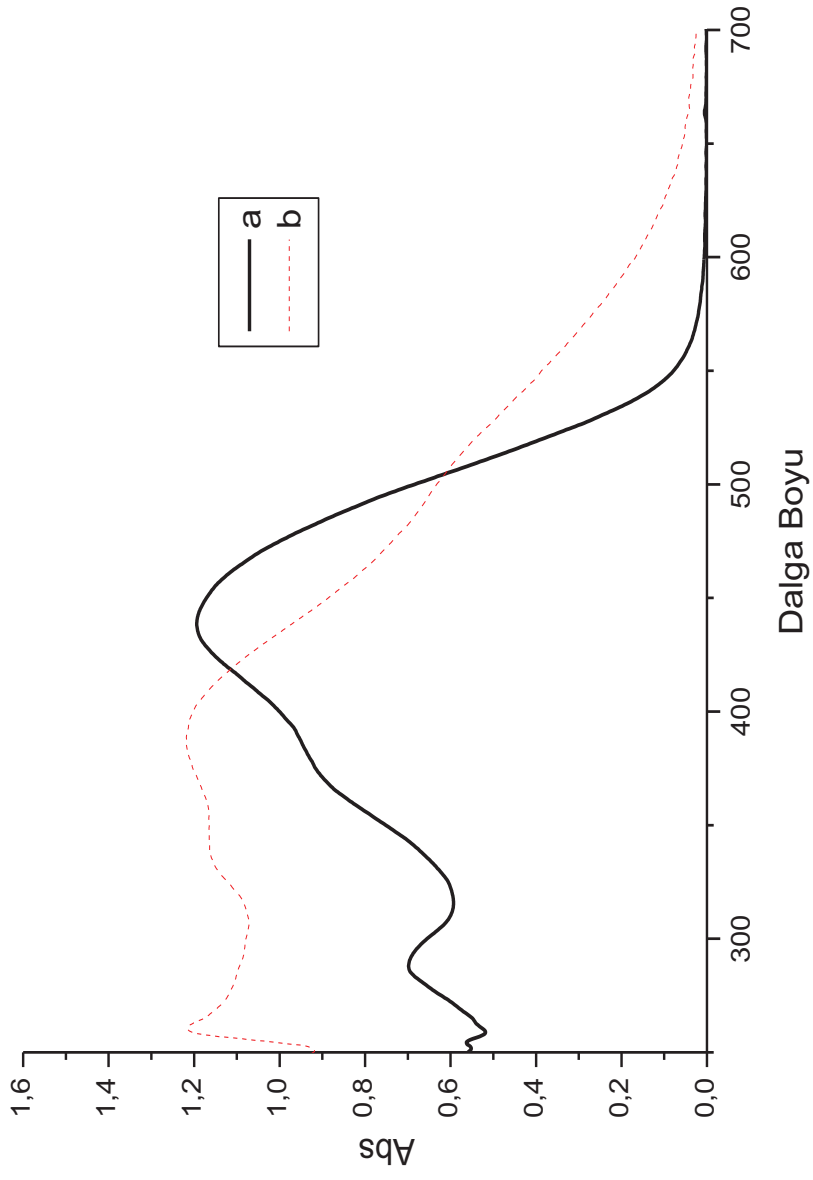
Şekil A.13. Bis[6-(o-karbonsibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks molekülünün IR spektrumu



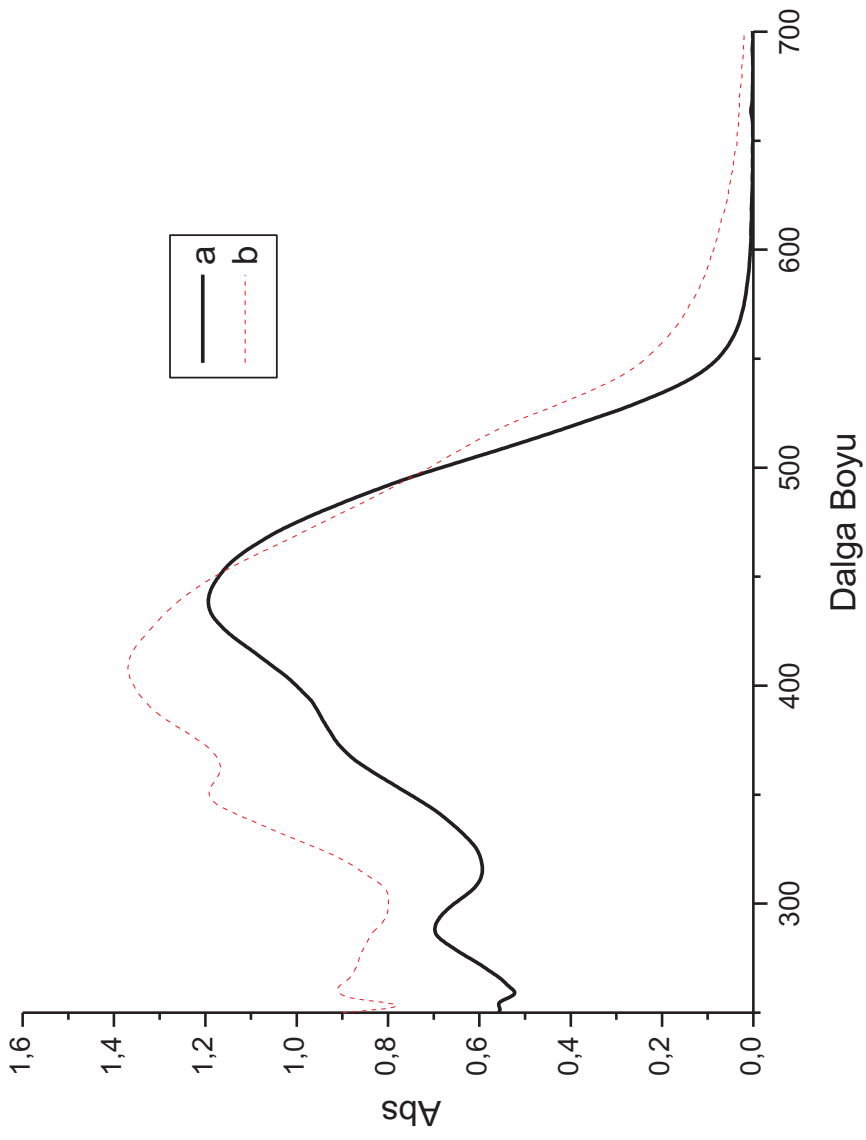
Şekil A.14. a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] bakır (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu



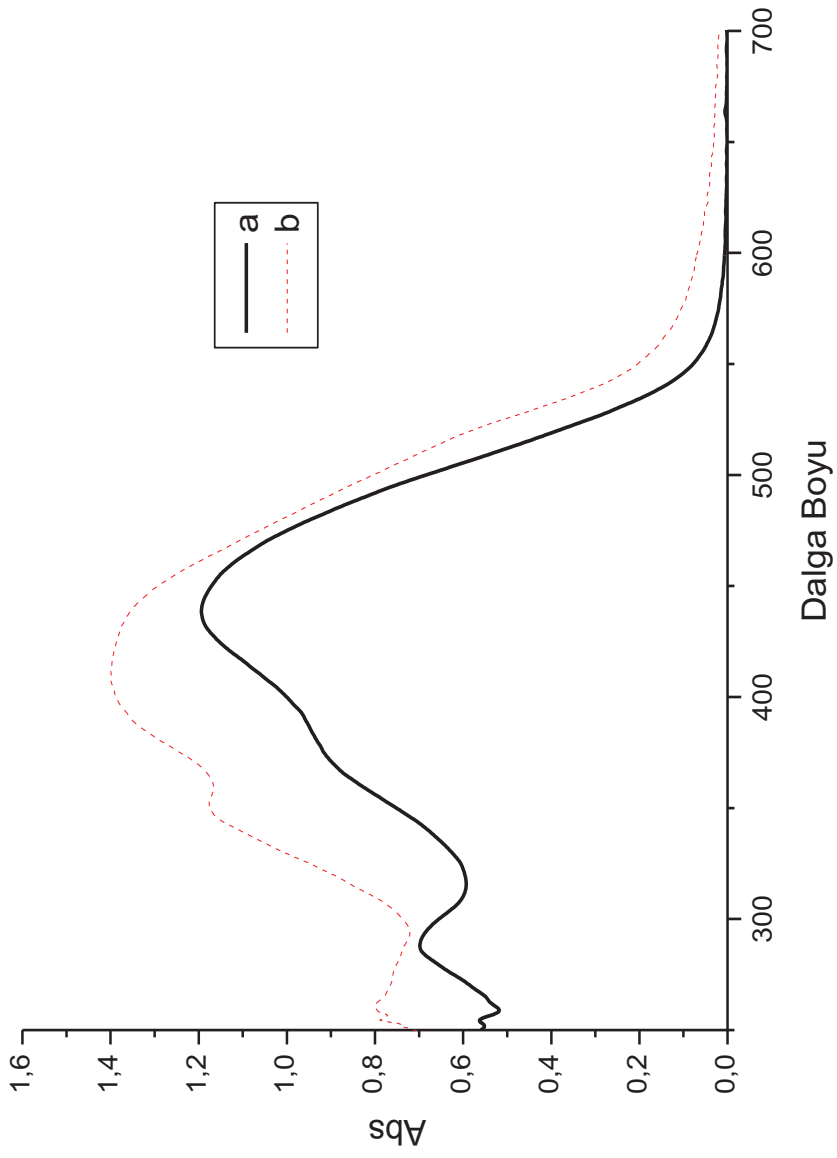
Şekil A.15. a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks moleküllerinin UV spektrumunu



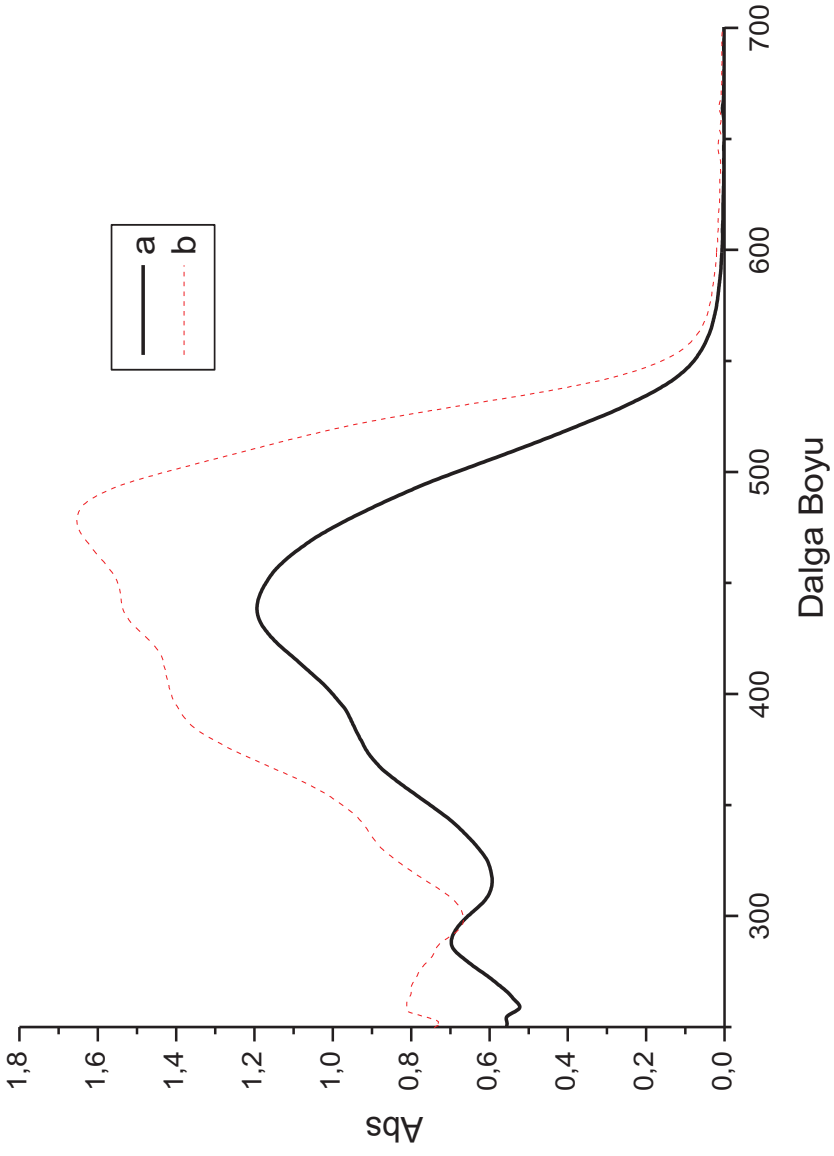
Şekil A.16. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] kobalt (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu



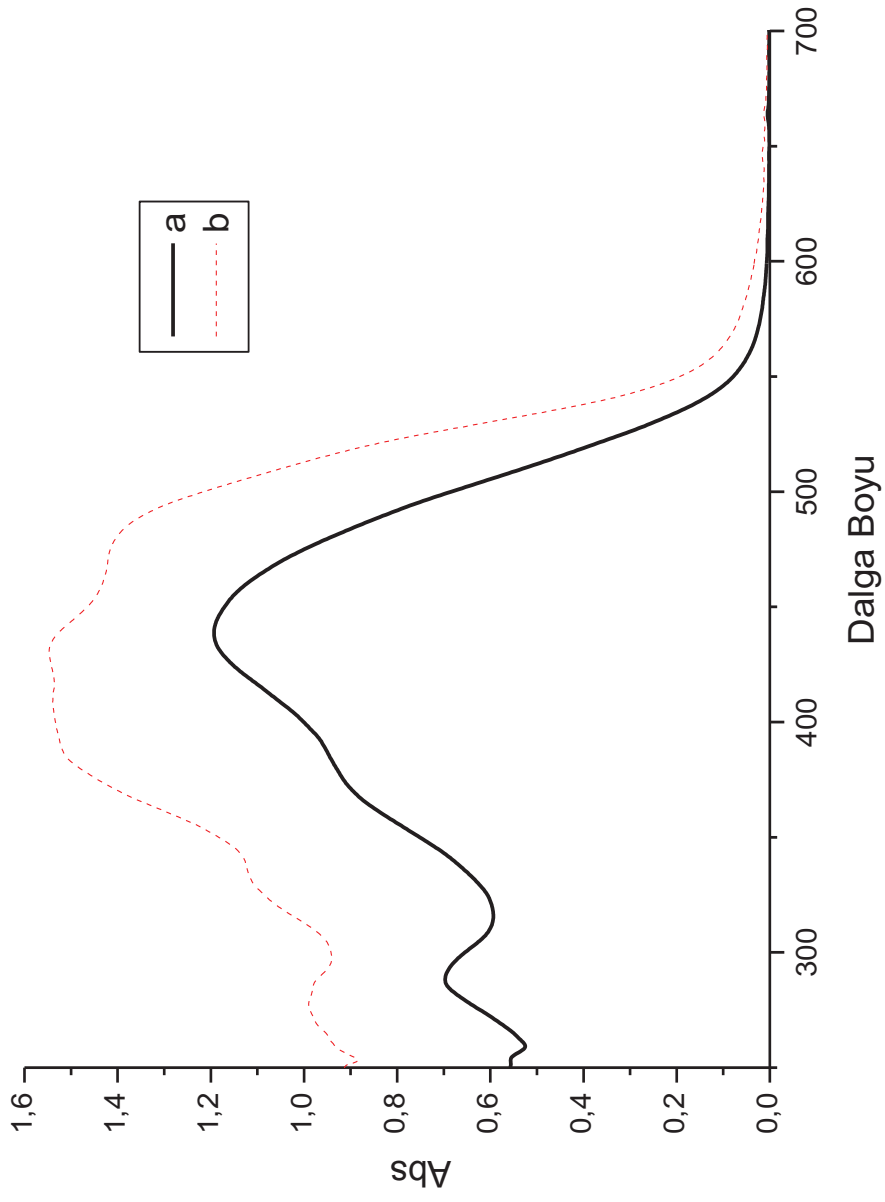
Şekil A.17. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] mangan (II) kompleks moleküllerinin UV spektrumunu



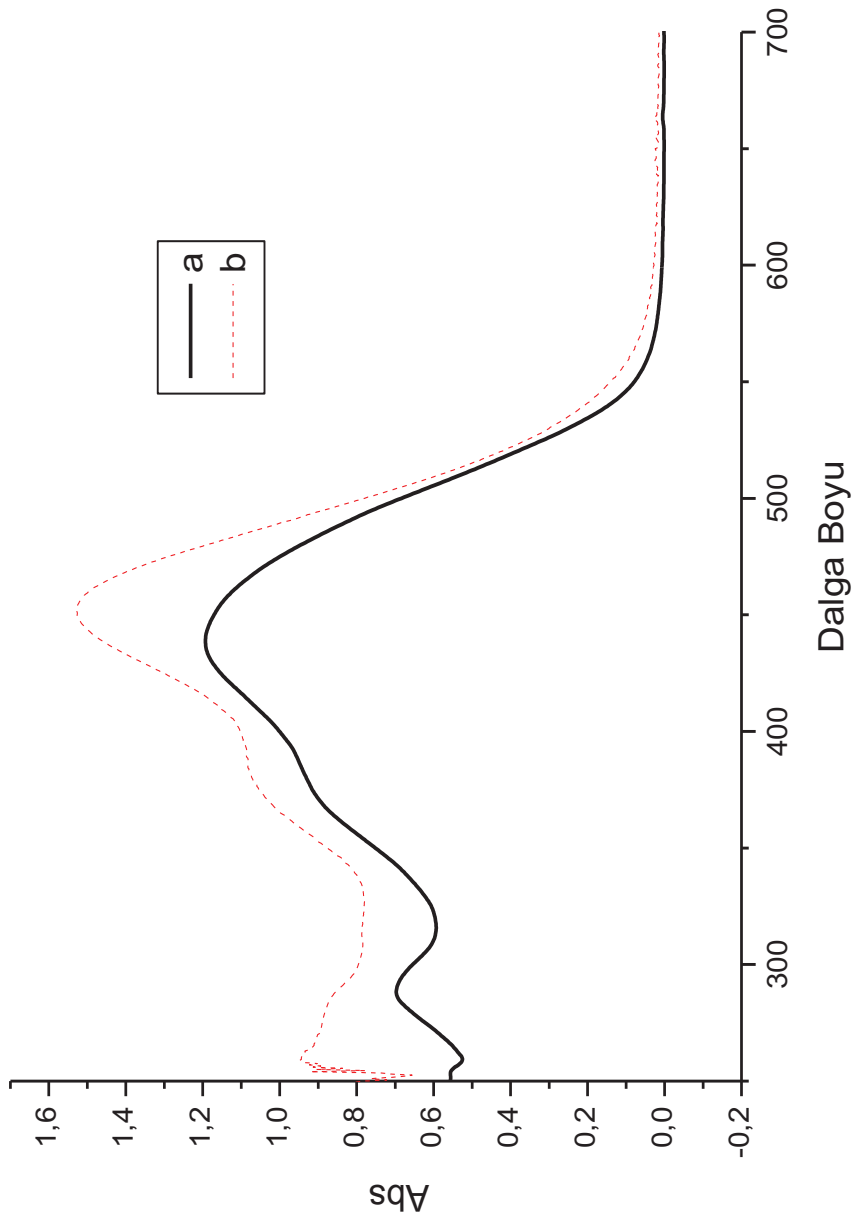
Şekil A.18. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] mangan (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu



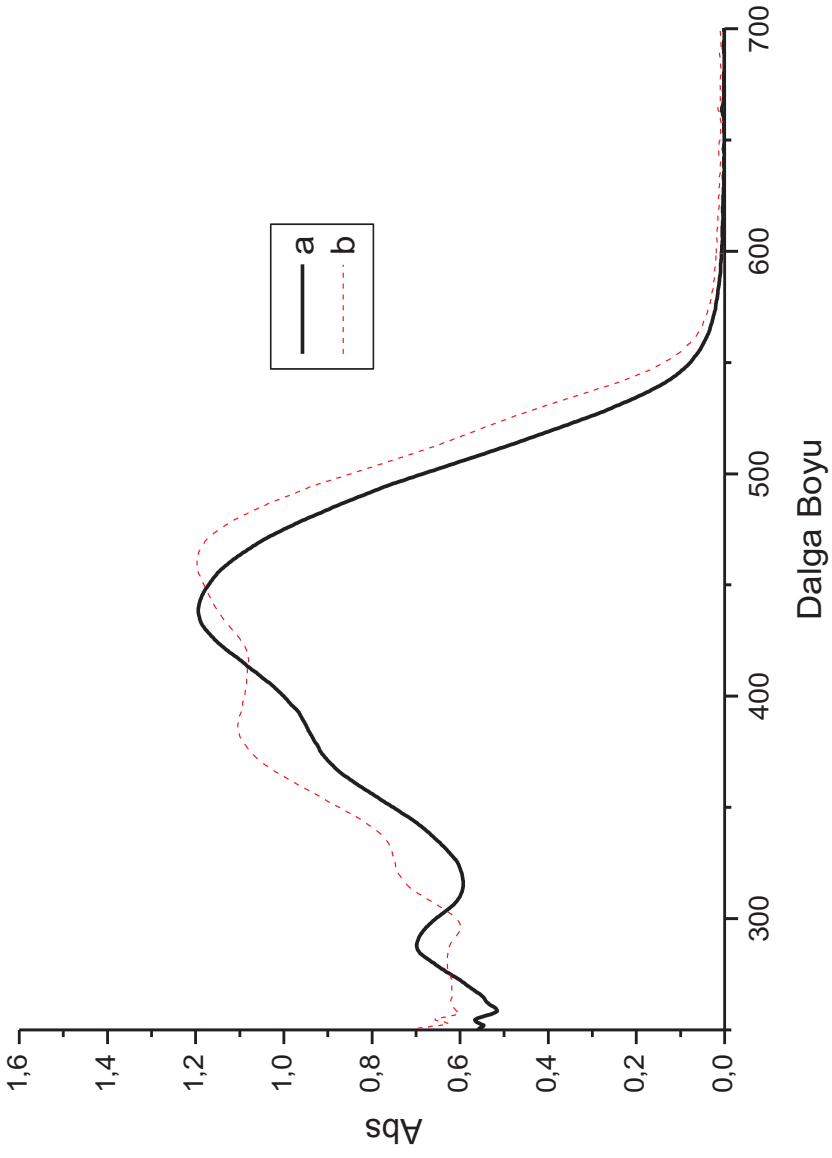
Şekil A.19. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] kadmiyüm (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu



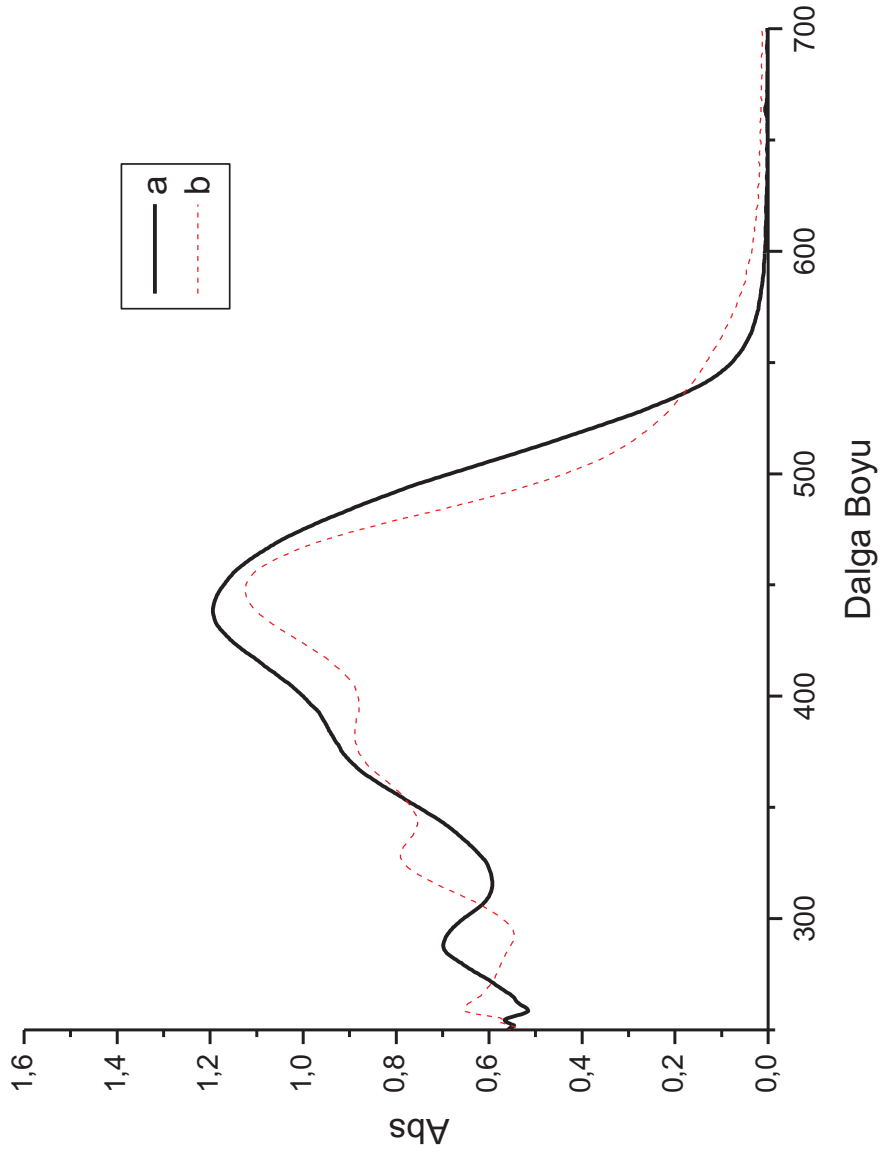
Şekil A.20. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] kadmiyum (II) kompleks moleküllerinin UV spektrumunu



Şekil A.21. a. 6-(o-karboksibenzazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzazo)-naringenin] bakır (II) kompleks moleküllerinin UV spektrumu



Şekil A.22. a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] çinko (II) kompleks moleküllerinin UV spekturumu



Şekil A.23. a. 6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin b. Bis[6-(o-karboksibenzenazo)-naringenin] nikel (II) kompleks moleküllerinin UV spektrumunu

ÖZGEÇMİŞ

Pınar AY, 1984 yılında İzmit'te doğdu, ilkokulu Leyla Atakan ve Sırrıpaşa İlköğretim okulunda, liseyi 19 Mayıs Lisesinde tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.