

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI AZOMETİN BOYARMADDELERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
YÜN KUMAŞLARINI BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği


Programı : Tekstil Bilimleri


Tez Danışmanı: Doç. Dr. Osman Ozan AVINÇ


Ağustos 2012

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **101221009** nolu öğrencisi **Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU** tarafından hazırlanan “**BAZI AZOMETİN BOYARMADELERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN YÜN KUMAŞLARINI BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Osman Ozan AVINÇ 
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Yard. Doç. Dr. Yüksel İKİZ 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hüseyin Aksel EREN 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/03/2012 tarih ve ..20./15... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOİSİZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



Hakkı Yasin ODABAŐLU

ÖNSÖZ

Bu çalışmada 21 tane Schiff bazı bileşiği ve 11 tane Schiff bazının Cu(II) kompleksi sentezlenerek yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-VIS, ¹H-NMR ve termik analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin boyarmadde özelliklerinin incelenmesi amacıyla uygun şartlarda yün lifli kumaşlar boyanarak elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini gördüğüm, fikirleriyle yol gösteren değerli akademik danışmanım Sayın Doç. Dr. Osman Ozan AVİNÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bileşiklerin X-ışını tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılması için tek kristal verilerinin toplanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, bileşiklerin termik davranışlarının belirlenmesinde desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkür ederim.

Desteğini hiç esirgemeyen, her ihtiyacım olduğunda elimden tutan, bugünlere gelmemde büyük payı ve emeği olan aileme göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Teze 2011FBE084 numaralı yüksek lisans BAP projesi ile maddi destek sağlayan Pamukkale Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

Temmuz 2012

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU

Tekstil Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
SİMGELER ve KISALTMALAR	VIII
TABLO LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	XI
ÖZET	XII
SUMMARY	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	4
2. SCHIFF BAZLARININ YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	5
2.1.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden	5
2.1.2. Alkinlerle Primer Aminlerin Tepkimelerinden	8
2.1.3. Alkil Azitlerin Pirolyzi ile	8
2.1.4. Stieglitz Çevrilmesi	9
2.1.5. Aminlerin Yükseltgenmesi (Aminlerin Dehidrojenasyonu)	10
2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Tepkimeleri	13
2.2.1. Halka Kapanma Tepkimesi	13
2.2.2. İndirgenme Tepkimeleri	14
2.2.3. Hidroliz Tepkimesi	14
2.2.4. Polimerleşme Tepkimeleri	15
2.2.5. Kenetlenme Tepkimeleri	17
2.2.6. Kompleksleşme Tepkimeleri	18
2.2.6.1. Ligand Sistemleri	18
2.2.6.2. Koordinasyon Sayısı	20
2.2.6.3. İki Dişli Ligand Sistemleri	20
2.2.6.4. Üç Dişli Ligand Sistemleri	22
2.2.6.5. Metal Kompleks Boyalar	23
2.2.6.5.1. 1:1 Metal-boya Kompleksleri	28
2.2.6.5.2. 1:2 Metal-Boya Kompleksleri	29
2.2.6.5.3. Metal-Schiff Bazı Kompleksleri	30
2.3. <i>o</i> -Hidroksi Schiff Bazlarının Tautomer Yapısı	34
2.3.1. Hidrojen Bağı Kuvvetini ve Tautomerik Yapıyı Etkileyen Faktörler	35
2.3.1.1. Sterik Etki	35
2.3.1.2. Elektronik Etkiler	36
2.3.1.3. Çözücü Etkisi	39
2.3.1.4. Schiff Bazlarının Fotokromik ve Termokromik Özellikleri	41
2.4. Schiff Bazlarının Bileşiklerinin Spektroskopik ve Kristalografik Özellikleri	44
2.4.1. Kristalografik Çalışmalar	44
2.4.1.1. Bağ Uzunlukları	44
2.4.1.2. Bağ Açılıarı	48
2.4.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi	50
2.4.3. Ultraviyole-Visible (UV-VIS) Spektroskopisi	52
2.5. Schiff Bazlarının Termal Özellikleri	53
2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri	54
2.5.1.1. Termogravimetri (TG)	55
2.5.1.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)	55
2.5.1.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)	56
2.5.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	57
3. YÜN ELYAFI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	58
3.1. Yün Liflerinin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri	59

3.1.1. Yün Lifinin Fiziksel Yapısı	59
3.1.1.1. Epiderm tabakası.....	60
3.1.1.2. Korteks tabakası.....	61
3.1.1.3. Medula tabakası.....	62
3.1.2. Yün Liflerinin Fiziksel Özellikleri.....	62
3.1.2.1. İncelik.....	62
3.1.2.2. Uzunluk	62
3.1.2.3. Mukavemet.....	63
3.1.2.4. Keçeleşme özelliği	63
3.1.2.5. Yaylanma yeteneği.....	63
3.1.2.6. Uzama esneklik	63
3.1.2.7. Biçimlenme yeteneği.....	63
3.1.2.8. Nem çekme özelliği	64
3.1.2.9. Elektriklenme özelliği.....	64
3. 2. Yün Liflerinin Kimyasal Yapısı.....	64
3.2.1. Yünün Yapısını Oluşturan Protein ve Özellikleri.....	65
3.2.2. Yün Liflerinde Bulunan Başlıca Aminoasitler.....	66
3.2.3. Protein Molekülü.....	70
3.2.4. Yün Proteinindeki Diğer Bağlar.....	72
3.2.4.1. Yündeki Tuz Bağı.....	72
3.2.4.2. Yündeki Sistin Bağı.....	72
3.2.5. Tutuşma Sıcaklığı.....	73
3.2.6. Antimikrobiyal Özellikler.....	74
3.2.7. Kimyasal Modifikasyon.....	74
3.2.8. Hidrokarbonların Absorbsiyonu ve Filtrasyonu.....	75
3.2.9. Kirletici Madde ve Koku Absorbsiyonu.....	75
3.3. Yünün Boyanması.....	75
3.3.1. Yünün Yapısının Boyamaya Etkisi.....	76
3.3.2. Yünün Boyanma Mekanizması	77
3.3.3. Yün Elyafının Asit Boyarmaddeleri ile Boyanması.....	79
3.3.3.1. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan (İyi Egalize Eden) Asit Boyarmaddeleri.....	80
3.3.3.2. Orta Kuvvette Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri.....	82
3.3.3.3. Zayıf Asidik veya Nötral Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri.....	83
3.3.3.4. Asit Boyarmaddeleriyle Yünün HT Boyanması.....	85
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	86
4.1. Materyal.....	86
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	86
4.1.2. Kullanılan Aletler.....	87
4.2. Yöntem.....	87
4.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	87
4.2.1.1. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil)iminometil} fenol'ün (I) Sentezi.....	88
4.2.1.2. (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil)iminometil} fenol'ün (II) Sentezi.....	89
4.2.1.3. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün (III) Sentezi	89
4.2.1.4. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'ün (IV) Sentezi.....	90
4.2.1.5. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-klorfenol'ün (V) Sentezi.....	91
4.2.1.6. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit'in (VI) Sentezi.....	92
4.2.1.7. (E)-2-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil} fenol'ün (VII) Sentezi.....	92
4.2.1.8. (E)-2-etoksi-6-{{2-(triflormetil)fenilimino}metil} fenol'ün (VIII) Sentezi.....	93
4.2.1.9. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil} fenol'ün (IX) Sentezi.....	93
4.2.1.10. (E)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün (X) Sentezi.....	94
4.2.1.11. (E)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'ün (XI) Sentezi.....	94
4.2.1.12. (E)-2-etoksi-6-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil} fenol'ün (XII) Sentezi.....	95
4.2.1.13. (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIII) Sentezi.....	95
4.2.1.14. (E)-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIV) Sentezi.....	96
4.2.1.15. (E)-2-[(2,5-dimetoksifenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XV) Sentezi	96

4.2.1.16. (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) Sentezi.....	97
4.2.1.17. (E)-2-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino}metil}-6- metoksifenol'ün (XVII) Sentezi.....	97
4.2.1.18. (E)-2-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino}metil}-6- etoksifenol'ün (XVIII) Sentezi.....	98
4.2.1.19. (E)-2-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino}metil}-6- etoksifenol'ün (XIX) Sentezi.....	99
4.2.1.20. 2-{{(E)-{4-[4-((E)-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]fenilimino}metil} fenol'ün (XX) Sentezi.....	100
4.2.1.21. 2-{{(E)-{4-[4-((E)-2-hidroksibenzilidenamino)fenilsülfonil]fenilimino}metil} fenol'ün (XXI) Sentezi.....	101
4.2.2. Schiff Bazı Cu Komplekslerinin Sentezi.....	102
4.2.2.1. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Ia) Sentezi.....	102
4.2.2.2. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IIIa) Sentezi.....	103
4.2.2.3. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IVa) Sentezi.....	103
4.2.1.4. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-klorfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Va) Sentezi.....	104
4.2.2.5. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit'in Bakır (II) Kompleksi'nin (VIa) Sentezi.....	104
4.2.2.6. (E)-2-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (VIIa) Sentezi.....	105
4.2.2.7. (E)-2-etoksi-6-{{2-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (VIIIa) Sentezi.....	105
4.2.2.8. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IXa) Sentezi.....	106
4.2.2.9. (E)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Xa) Sentezi.....	106
4.2.2.10. (E)-2-etoksi-6-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (XIIa) Sentezi.....	107
4.2.2.10. 2-{{(E)-{4-[4-((E)-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]fenilimino}metil} fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (XXa) Sentezi.....	107
4.3. Boyama	108
4.2.1 Boyama Yöntemi.....	108
4.3.2. Boyama Sonrası Ard İşlemler.....	110
4.3.3. Ölçüm ve Testler.....	110
4.3.3.1. Boya Alımı Ölçümü.....	110
4.3.3.2. Renk Ölçümleri.....	111
4.3.3.3. Haslık Testleri.....	111
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	112
5.1. X-Işını Kırınımı.....	112
5.1.1. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün (I) Kristal Yapısı.....	112
5.1.2. (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün (II) Kristal Yapısı.....	115
5.1.3. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (IX) Kristal Yapısı...	118
5.1.4. (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIII) Kristal yapısı.....	121
5.1.5. (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) Kristal Yapısı.....	125
5.1.6. (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'un (IV) Kristal yapısı.....	127
5.2. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	131
5.3. Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	134
5.4. Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi.....	137
5.5. Boyama Verilerinin Değerlendirilmesi.....	144
5.5.1. Boya Alımı.....	149

5.5.2. Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri.....	150
5.5.2.1 Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri.....	150
5.5.2.2 Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri...	151
5.5.3. Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri.....	153
5.5.3.1. Ard İşlem Uygulanmış ve Uygulanmamış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri.....	153
5.5.4. Yün Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri.....	154
5.5.4.1. Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri.....	154
5.5.4.1.1. Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri	154
5.5.4.1.2. Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri	155
5.5.4.2. Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri	156
5.5.4.2.1. Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri	156
5.5.4.2.2. Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri.....	157
5.5.5. Yün Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri.....	158
5.6. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	159
6. KAYNAKLAR.....	165

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Derece Santigrat
ν	Frekans
λ_{\max}	Maksimum Dalga Boyu
δ	Kimyasal Kayma
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir
KS	Koordinasyon Sayısı
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TRIS	2-amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diol
DMSO-d ₆	Dötero Dimetilsülfoksit
Glauber tuzu	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
CI	Renk İndeksi (Colour Index)
e.n.	Erime noktası
M.A.	Molekül ağırlığı
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis.	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablolar	Sayfa No
2.1: Sübstitüentlerin bağ uzunluklarına etkisi.....	38
2.2: Fotokromik ve termokromik özellik gösteren bazı Schiff bazlar.....	42
2.3: Alifatik aminlerden elde edilmiş bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları.....	46
2.4: Aromatik aminlerden elde edilen bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları.....	46
2.5: Bazı o-hidroksi Schiff bazlarının bağ uzunlukları.....	47
2.6: 2-Hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları....	48
2.7: Etanol içerisinde bazı azo-azometin türevlerinin UV-VIS absorpsiyon değerleri..	53
3.1: Yün Lifi ve Örtü Hücrelerinin Bileşimlerinde Bulunan Değişik Oranlardaki Bazı Kimyasal Maddeler (%).....	66
3.2: Çeşitli Yünlerin Bileşiminde Bulunan Aminoasitler ve % Miktarları (100g kuru haldeki proteine göre).....	67
3.3: Yün Elyafının Kimyasal Özellikleri.....	73
4.1: Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....	86
5.1: (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol (I) için kristal yapıya ait verileri..	113
5.2: (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol (I) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	114
5.3: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	114
5.4: (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol (II) için kristal yapıya ait verileri..	116
5.5: (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol (II) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	117
5.6: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	117
5.7: (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol (IX) için kristal yapıya ait verileri	119
5.8: (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol (IX) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	119
5.9: (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenolde (IX) hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	120
5.10: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (XIII) için kristal yapıya ait verileri	122
5.11: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol için (XIII) bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	123
5.12: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	124
5.13: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol (XVI) için kristal yapıya ait verileri	126
5.14: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol (XVI) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	126
5.15: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	127
5.16: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (IV) için kristal yapıya ait verileri	129
5.17: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (IV) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °).....	129
5.18: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °).....	130
5.19: Sentezlenen Schiff bazları ve Cu(II) komplekslerine ait karakteristik gerilme titreşimleri.....	131
5.20: Sentezlenen Schiff bazları na ait karakteristik 1H-NMR absorpsiyonları (ppm)..	136
5.21: Ia kompleksi için termoanalitik sonuçlar.....	138
5.22: VIIa kompleksi için termoanalitik sonuçlar.....	139
5.23: XXa kompleksi için termoanalitik sonuçlar.....	141

5.24: Kompleksler için termoanalitik sonuçlar.....	142
5.25: Schiff bazları ile değişik konsantrasyonlarda boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri	144
5.26: Schiff bazları ile %2 lik konsantrasyonda boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri.....	148
5.27: Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile %2 lik konsantrasyon da boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri.....	148
5.28: Yün lifinin Schiff bazlarıyla %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımları ve renk verim değerleri.....	149
5.29: Yün lifinin Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımları ve renk verim değerleri	149
5.30: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri.....	150
5.31: Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri....	151
5.32: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri.....	152
5.33: Schiff bazlarının Cu(II) kompleksi boyarmaddeleriyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri.....	152
5.34: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış ve uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri.....	153
5.35: Schiff bazlarının Cu kompleksleriyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış ve uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri.....	153
5.36: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	154
5.37: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	155
5.38: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	155
5.39: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	156
5.40: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların asidik ter haslığı özellikleri.....	156
5.41: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	157
5.42: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların asidik ter haslığı özellikleri.....	157
5.43: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri.....	158
5.44: Schiff bazları ile boyanmış yün kumaşların sürtme haslığı özellikleri.....	158
5.45: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların sürtme haslığı özellikleri.....	159

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekiller	Sayfa No
2.1: I ve II Schiff bazlarının UV-VIS spektrumları.....	53
2.2: TG ve DTG Eğrileri.....	56
2.3: DTA Eğrisi.....	57
2.4: Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.....	58
3.1: Yün liflerinin boyuna kesit görünümü.....	59
3.2: Yün lifinin yapısı.....	61
3.3: Kuvvetli asidik ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı.....	81
3.4: Orta kuvvette asidik ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı.....	83
3.5: Zayıf asidik veya nötr ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı.....	84
4.1: Yün lifinin Schiff bazları ile boyama prosedürü.....	108
4.2: Yün lifinin Schiff bazlarının Cu kompleksleriyle ile boyama prosedürü.....	109
5.1: (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol'ün (I) moleküler yapısı.....	112
5.2: (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol (I) moleküllerinin hidrojen bağı C(9) zincileri.....	115
5.3: (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil} fenol'ün (II) moleküler yapısı.....	115
5.4: (E)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil} fenolde (II) molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	117
5.5: (E)-2-etoksi-6-{{[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol'ün (IX) moleküler yapısı.....	118
5.6: (E)-2-etoksi-6-{{[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol'de (IX) O1-H1...N1 C14-H14...O1 ve C14-H14...O2 hidrojen bağlarıyla meydana gelen S6S5R ₄ ⁴ (14)S5S6 motifi.....	120
5.7: (E)-2-etoksi-6-{{[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol'ün (IX) kristal yapıda yerleşimi.....	121
5.8: XIII Bileşiğinin moleküler yapısı.....	122
5.9: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ünde (XIII) molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	124
5.10: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) moleküler yapısı..	125
5.11: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) kristal yapıda yerleşimi.....	127
5.12: (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'un (IV) moleküler yapısı.....	128
5.13: Keto ve enol formda bulunan iki molekülde karakteristik bağ uzunlukları.....	128
5.14: (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'da (IV) molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	130
5.15: I bileşiğinin FT-IR spektrumları.....	133
5.16: XVI nolu bileşiğin DMSO içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	134
5.17: VIII nolu bileşiğin DMSO içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	135
5.18: Ia bileşiğinin TA eğrileri.....	137
5.19: Ia bileşiğinin N ₂ atmosferinde parçalanması.....	138
5.20: VIIa bileşiğinin TA eğrileri.....	139
5.21: VIIa bileşiğinin N ₂ atmosferinde parçalanması.....	140
5.22: XXa bileşiğinin TA eğrileri.....	140
5.23: XXa bileşiğinin N ₂ atmosferinde parçalanması.....	141

ÖZET

SCHIFF BAZLARI ve BAKIR KOMPLEKSLERİ

Bu çalışmanın ilk aşamasında salisil aldehit ve 3-etoksisalisil aldehit; anilin türevleriyle etkileştirilerek 21 tane Schiff bazı bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin bileşimleri elementel analiz; spektroskopik özellikleri FT-IR, ¹H-NMR, ve UV-Vis teknikleriyle; tek kristali hazırlanabilenlerin bileşiklerin yapıları ise X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı. Schiff bazlarının 11 tanesinin uygun şartlarda Cu(CH₃COO)₂ ile etkileştirilmesiyle hazırlanan komplekslerin termik davranışları eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenen Schiff bazları ve Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin yün liflerini boyama özellikleri araştırıldı. Bu amaçla önce optimum şartlar belirlendi sonra her bir bileşik ile yün lifli kumaşlar uygun şartlarda boyandı. Boyanan kumaşlara yapılan testlerle Schiff bazları ve Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin boyarmadde olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Salisil aldehit, Schiff bazı, metal kompleks, spektroskopi, X-ışınları, yün, asit boyarmadde, haslık, renk, boya alımı

ABSTRACT

SCHIFF BASES AND THEIR COPPER COMPLEXES

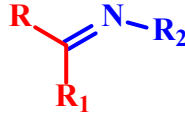
In the first stage of this study, 21 Schiff base compounds were synthesized through reaction of aniline derivatives with salicyl aldehyde and 3-ethoxysalicyl aldehyde. Elemental, FT-IR and H-NMR analyses and visible area spectra determination were carried out for all synthesized dyestuffs. The structures of compounds based on one crystal were determined via X-Ray One Crystal refraction technique. Dye complexes were prepared with the reaction of eleven Schiff bases with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ under appropriate conditions. Thermal behaviours of these complexes were examined through simultaneous TG, DTG and DTA techniques.

In the second stage of this study, Schiff bases and Cu(II) complexes of Schiff bases were applied to 100% wool fiber fabrics. Dyeing procedure was carried out at boiling temperature. Color, dye exhaustion and fastness properties were evaluated comparatively.

Keywords: Salicyl aldehyde, Schiff base, metal complex, spectroscopy, X-Ray, wool, acid dye, fastness, color, dye exhaustion

1. GİRİŞ

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş olup, genel formülleri $RR_1C=NR_2$ olarak gösterilen ve yapılarında azometin grubu içeren bileşiklerdir (Schiff, 1864 ve 1879; Orgel, 1960). Schiff bazları çoğunlukla primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmektedirler.



Schiff bazları literatürde karşımıza değişik adlarla çıkabilirler. İminler, azometinler, aldiminler, ketiminler, aniller, Schiff bazı bileşiklerini tanımlamak için kullanılan diğer isimlerdir. İlk kez Hugo Schiff tarafından sentezlenen bileşikler olması sebebiyle Schiff bazları olarak adlandırılan bu bileşiklere azometinler denmesinin sebebi ise azometin grubunun (C=N) karbonil grubu (C=O) için uygun bir analog olmasıdır. Schiff bazlarında R grubunun alkil veya aril, R₁ grubunun hidrojen olduğu bileşiklere aldiminler; R ve R₁ gruplarının her ikisinin de alkil ya da aril olduğu bileşiklere ketiminler denir. Eğer iminler anilinden türeyorsa aniller olarak da adlandırılabilirler. Schiff bazı terimi genellikle R grubunun aril R₁ grubunun hidrojen olduğu bileşikler için kullanılır.

İminler türetildikleri karbonil bileşiğinin ismine imin kelimesi eklenerek veya aldimin ketimin kelimesi kullanılarak da adlandırılabilirler. Örneğin; $CH_3CH=NCH_3$ bileşiği asetaldehit metilimin ya da *N*-metilasetaldimin, $(CH_3)_2CH=N-CH_3$ *N*-metildiizopropilketimin olarak adlandırılır (Layer, 1962; Smith, 1965; Schiff, 1869).

Kaynaklarda formaldimin, $(CH_2=NH)$, ile ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek üzere yapılan tüm tepkimeler heksametilentetramin, $[(CH_2)_6N_4]$, oluşumu ile sonuçlanmıştır. Asetaldimin, $(CH_3CH=NH)$, sıvı olarak elde edilmiş fakat yüksek sıcaklıkta trimere dönüşerek katılaştığından kaynama noktası ölçülememiştir. Benzaldimin kararsız yağimsı bir madde iken

benzofenonimin kararlı bir bileşiktir. Azot atomunda bulunan grup kararlılığı fark edilir derecede artırır (Duman, 2007).

Schiff bazlarının yapısını detaylı bir biçimde açıklamak üzere çok sayıda kristallografik çalışma yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı yapılara sahip olabilen *o*-hidroksi Schiff bazları dikkat çeken en önemli azometin türevleridir. Elde edilen kristallografik çalışmalar sonucunda *o*-hidroksi Schiff bazlarının kristal halde proton transferinin olduğu yapı [N-H...O (*keto formu*)] ve proton transferinin olmadığı yapı [N..H-O (*enol formu*)] şeklinde olabileceklerini göstermiştir (Fernández *ve ark.*, 2001). Bazı *o*-hidroksi Schiff bazlarının $^+N-H...O^-$ iyonik şekilde de bulunabileceğini gösteren çalışmalar olmakla birlikte iyonik forma katı halde çok az rastlanır (Krygowski *ve ark.*, 1997; Temel *ve ark.*, 2006).

o-Hidroksi Schiff bazlarında meydana gelen proton transferi bu bileşiklerin fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır (Hadjoudis *ve ark.*, 1987; Maustakali-Mavridis *ve ark.*, 1978). Fotokromik Schiff bazlarında O atomundan N atomuna ışık etkisi ile proton transferi meydana gelirken, termokromik Schiff bazlarında proton transferi ısı ile gerçekleşir. Fotokromik maddeler, optik veri depolama aletleri ve görüntü sistemlerinde kullanılabildikleri için son yıllarda bu tür maddeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Irie, 2000).

Molekül içi hidrojen bağı meydana getiren Schiff bazları koordinasyon kimyasında yeni komplekslerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılabildiği gibi, elde edilen bu kompleksler katalizör olarak da kullanılabilirler (Garnovskii *ve ark.*, 1993; Boghaei ve Mohebi, 2002; Patel *ve ark.*, 2003).

Azometin boyarmaddelerin anti-mikrobiyel, anti-fungal, anti-tümör, anti-enflamatuar ve herbisit gibi gibi bir çok biyolojik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir (Elizbarashvili *ve ark.*, 2007). Azometinlerin sanayide lüminesan özelliklere sahip boyalar olarak da geniş bir uygulama alanı vardır (Taggi *ve ark.*, 2002; Kim *ve ark.*, 2005). Azometin boyarmaddeler renkli fotoğrafik sistemler, boya difüzyon termal transfer baskı sistemleri de dâhil olmak üzere, geniş bir uygulama alanına sahip olan en önemli boyalar arasında yer

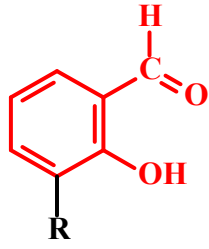
alırlar (Ichijima ve Kobayashi, 2005). Ayrıca Schiff bazları endüstride kauçuğun vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak da kullanılabilir (Kırk ve Othmer, 1954). Yine Schiff bazı tepkimesi, amino ve karbonil grubunun teşhisinde kullanılabilir gibi, kompleks oluşum tepkimelerinden faydalanılarak çeşitli metal iyonlarının tayininde de kullanılmaktadır (Cimerman ve ark., 1997). Bunlara ilave olarak aromatik aminlerden elde edilen Schiff bazları kemoterapi alanında, oksijen taşıyıcı olarak bazı kimyasal tepkimelerde, polimer teknolojisinde ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır (Serin ve Gök, 1988; Grabaric ve ark., 1993; Koprivanac ve ark., 1993; Papic ve ark., 1994; Koprivanac ve ark., 1997; Kim ve Matsumoto, 2007; Kurtoğlu, 2009; Alghool ve ark., 2010).

Literatürde azometin krom komplekslerinin poliamid ve yün ipliklerini başarıyla boyadığını bildiren çalışmalar mevcuttur (Wozniak ve ark., 1995; Filorowski ve ark., 1999). Azometinler azo boyarmaddelere benzer kompleksler oluşturduğundan boya endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerdir (Abbas ve ark., 1996; Filorowski ve ark., 1999; Mandal ve ark., 2002). Bir azometin boyarmaddesi olan 2-(2-pridilmetilenamino)fenol'ün iki dişli magnezyum kompleksinin yün ve nylon 6.6'yı boyadığını rapor eden araştırmalar da mevcuttur (Dziembowska ve ark., 2001).

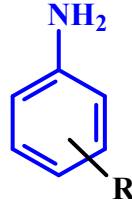
İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligantlar ve ligantların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır (Patai, 1970). Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

1.1. Tezin Amacı

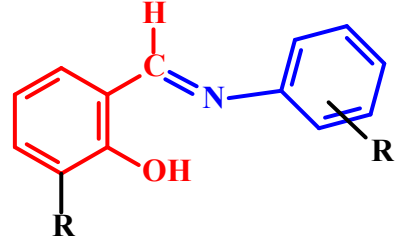
Bu çalışmada, salisilaldehit (1) ve anilin türevlerinden (2) sentezlenen bazı azometin boyarmaddeleri (3) ve bakır (II) kompleksleri sentezlenerek yapılarının elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması, hazırlanan azometin boyarmaddelerle yün kumaşlar uygun şartlarda boyanarak haslıklarının incelenmesi ve boyama özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır.



1



2



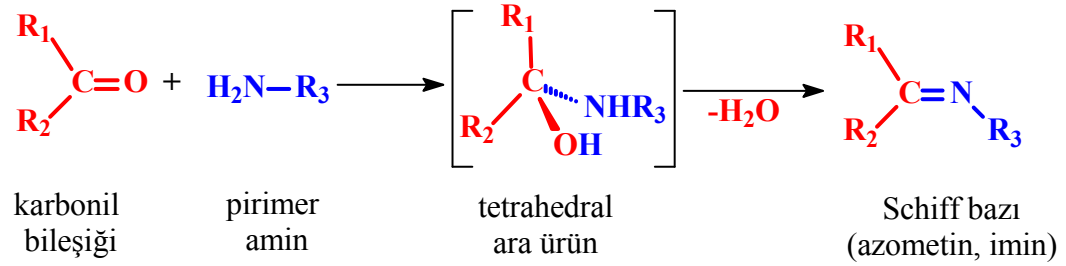
3

2. SCHIFF BAZLARININ YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

2.1.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden

Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarı ile primer aminler bir çözücü ortamında ya da çözücü kullanmadan sıcakta veya soğukta etkileştirilmesi sonucu Schiff bazları sentezlenebilir. Genellikle ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girerler. Kullanılan karbonil bileşiği bir keton ise ısıtma anında, buhar fazındaki reaktantların çinko klorür (ZnCl₂) ve toryumdioksit (ThO₂) gibi ısıtılmış katalizörler üzerinden geçirilmesiyle tepkime gerçekleştirilir. Bu yöntem Schiff bazlarını hazırlamadaki en iyi yöntemdir (March, 1972). Schiff bazlarının oluşum Tepkimesi iki adımda gerçekleşir. İlk olarak tetrahedral geometriye sahip bir katılma ürünü meydana gelir. İkinci adımda kararlı olmayan katılma ürününün su kaybetmesiyle karbon-azot çift bağlı bileşik yani Schiff bazı oluşur.



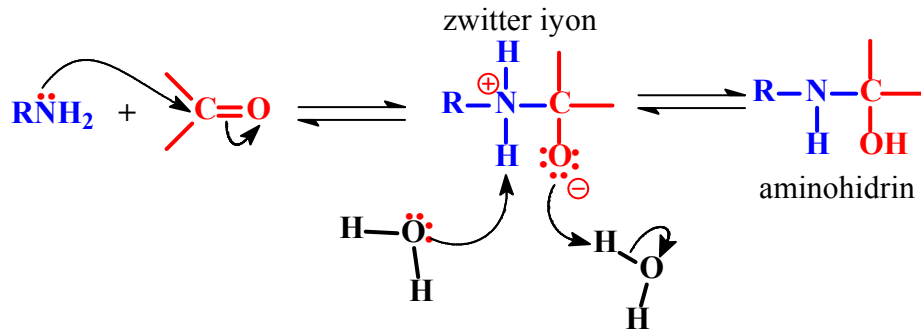
Tetrahedral geometrilili ara ürünün oluşup oluşmadığını ispatlamak için, C=N bağlı başka bir bileşik sınıfı olan oksimler ile yapılan çalışmalarda bu ara ürünlerin meydana geldiği spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan çalışmalar karbonil pikinin hızla azaldığını fakat aynı hızda C=N pikinin meydana gelmediğini göstermiştir. Tepkime tek adımda gerçekleşseydi karbonil grubundan kaynaklanan absorpsiyonun azalma hızı imin grubuna ait absorpsiyon pikinin artma hızına eşit olurdu. Buna göre tepkime bir ara ürün üzerinden yürümelidir. NMR ile yapılan çalışmalarda hidrosilaminler ve asetonun tepkimesi esnasında aminohidrinlerin oluştuğunun gözlenmesi de tepkimenin ara ürün üzerinden yürüdüğünün başka bir kanıtıdır (Jones, 1984).

Schiff bazı bileşiklerinde azot veya karbon üzerinde en az bir aril grubu olduğu zaman bu bileşikler yeterince kararlı olabilirler. Ketonlar aldehitlere göre daha yavaş

tepkime verirler. Bu nedenle tepkime süresinin uzatılması, tepkimenin daha yüksek sıcaklıklarda yapılması ve yukarıda belirtildiği gibi katalizör kullanılması gerekmektedir (March, 1972).

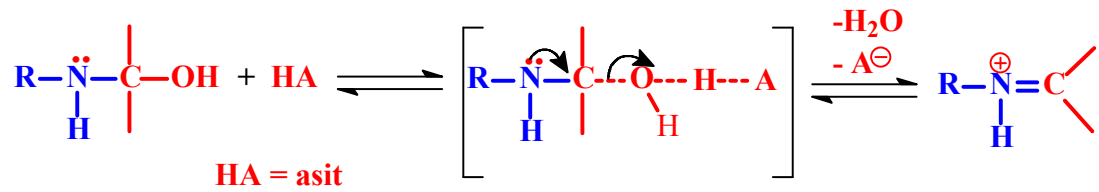
Schiff bazı oluşum tepkimesi asit veya baz katalizörlüğünde hızlanmaktadır. Asitliğin artması tepkime hızını artırır. Fakat $pH < 3$ olması durumunda aminin nükleofilik özelliği azaldığı için tepkime beklenenden çok daha yavaş yürür. Tepkimenin gerçekleşmesi için en uygun ortam pH 'ının 3-5 civarında olduğu ortamdır.

Amino grubunun karbonil grubuna saldırısıyla yüksek enerjili *zwitter iyonik* bir ara ürün meydana gelmektedir. Bu ara ürün iki proton transferiyle aminohidrinlere dönüşür. Aminohidrin ayrı ayrı meydana gelebilir veya aşağıda gösterildiği gibi su molekülleri üzerinden aynı anda oluşan bir proton transferiyle yürüeyebilir (Jones, 1984).

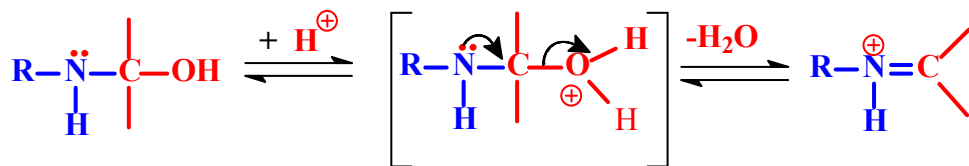


Oluşan *zwitter iyon* çok kararsızdır ve çıkış maddeleri olan amin ve karbonil bileşiğine dönüşme hızı proton transferinden daha hızlıdır. Bu nedenle proton transferi asit ilavesiyle artırılabilir. Kullanılan aminin bazlık kuvvetinin artması oluşan *zwitter iyonun* daha kararlı olmasına neden olur. Bu yüzden kuvvetli bazlarla yapılan tepkimede başlangıç maddelerine bozunma daha yavaştır. Bundan dolayı hidroksil aminlerle ve özellikle alifatik aminlerle yapılan tepkimede katılma basamağı katalizörsüz gerçekleşir.

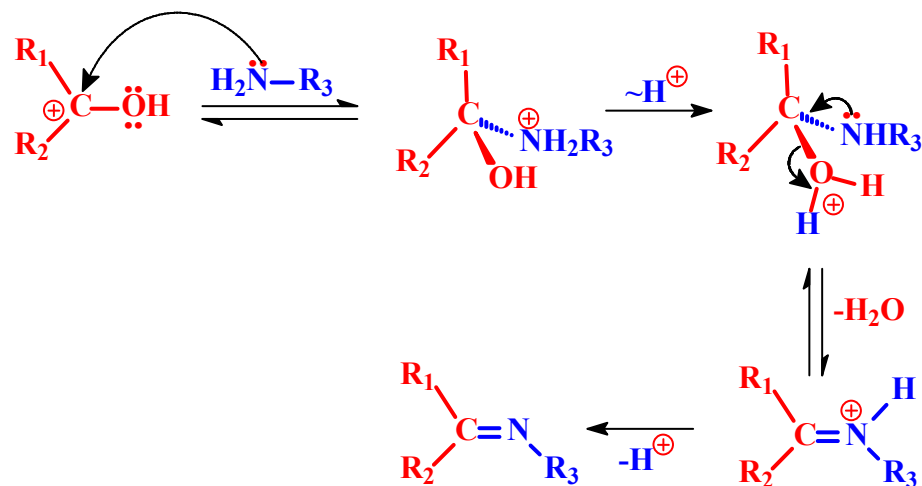
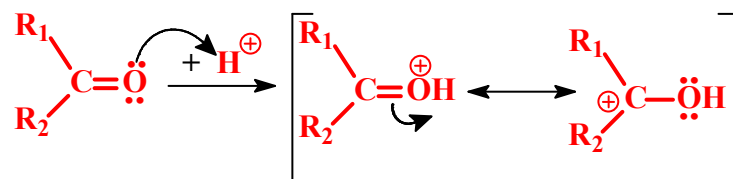
Asidik çözeltilerde ve $pH=9$ 'a kadar ayrılma basamağı asitle katalizlenmektedir. Kuvvetli bazlardan oluşan amino hidrinlerde hidroksil tam olarak protonlanmadan tepkime yürüeyebilir (Jones, 1984).



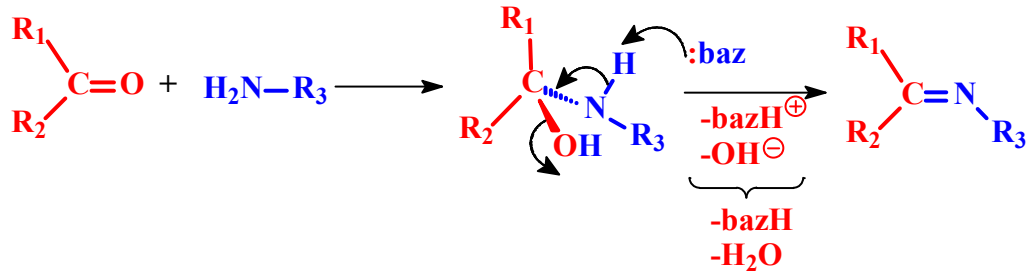
Daha zayıf bazlarda hidroksil grubunun tam olarak protonlanması gereklidir.



Asit katalizli tepkime mekanizması;

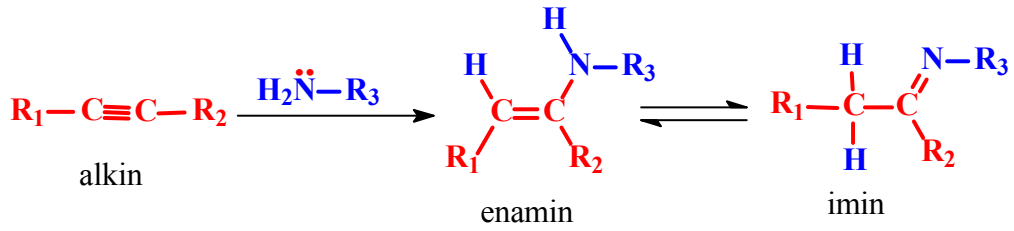


Baz katalizli tepkime mekanizması;



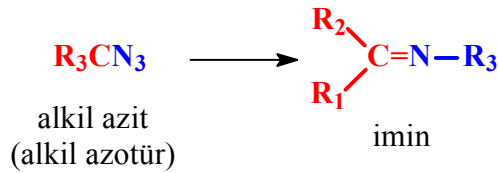
2.1.2. Alkinlerle Primer Aminlerin Tepkimelerinden

Alkinler primer aminlerle enamin vermek üzere tepkimeye girer. Tepkimeden oluşan enaminler ise çok daha kararlı olan iminlerle denge halinde bulunurlar (March, 1972).



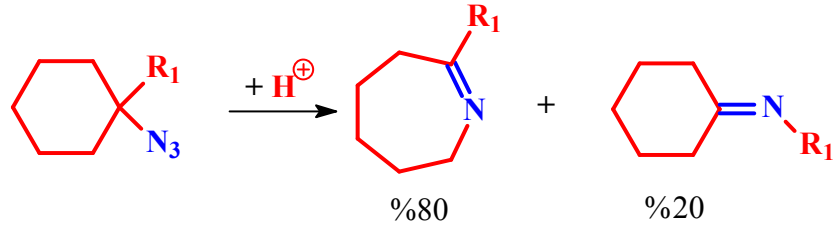
Tepkimede primer amin yerine amonyak kullanıldığında oluşan ürün izole edilebilecek kadar kararlı olmadığından polimerleşir.

2.1.3. Alkil Azitlerin Pirolizi ile

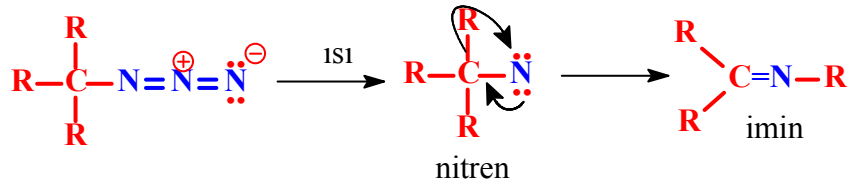


R=H, alkil veya aril olabilir. Hidrojenin varlığında ürün kararsızdır.

Tersiyer alkil azitlerin pirolizinde serbest alkil nitrenler ara üründür. Tepkime asit katalizörlüğünde gerçekleşir. Siklo alkil azitler daha çok halka genişlemesine maruz kalırlar (March, 1972).

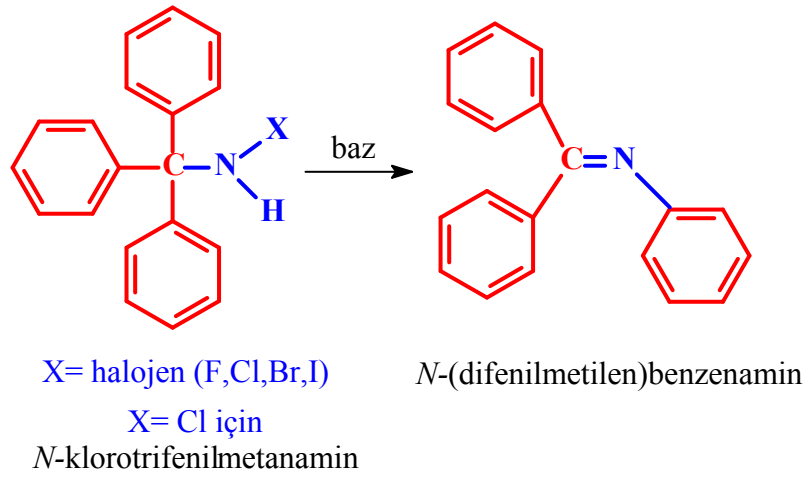


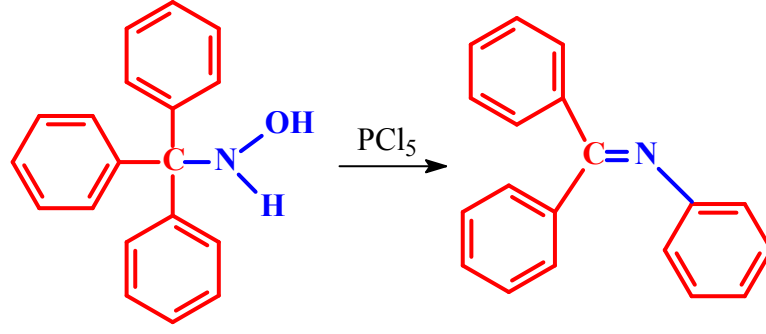
Tepkime mekanizması aşağıda gösterildiği nitren üzerinden bir çevrilmeyle yürür.



2.1.4. Stieglitz Çevrilmesi

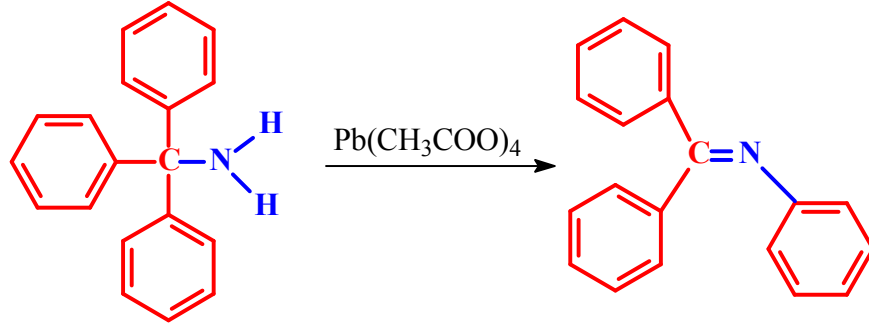
Schiff bazları tritil *N*-haloaminlerin ve hidroksi aminlerin çevrilmesiyle elde edilebilirler. Mekanizma azitlerin çevrilmesiyle aynıdır (March, 1972).





N-hidroksitriifenilmetanamin

Aynı şekilde tritil aminlerin kurşun asetatla muamelesi sonucu iminler elde edilebilir (March, 1972).



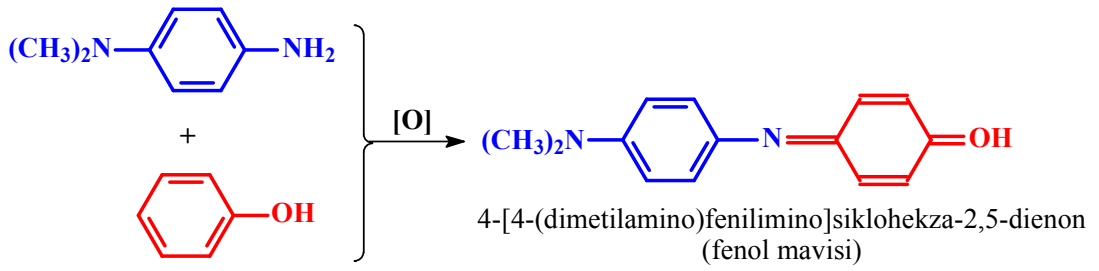
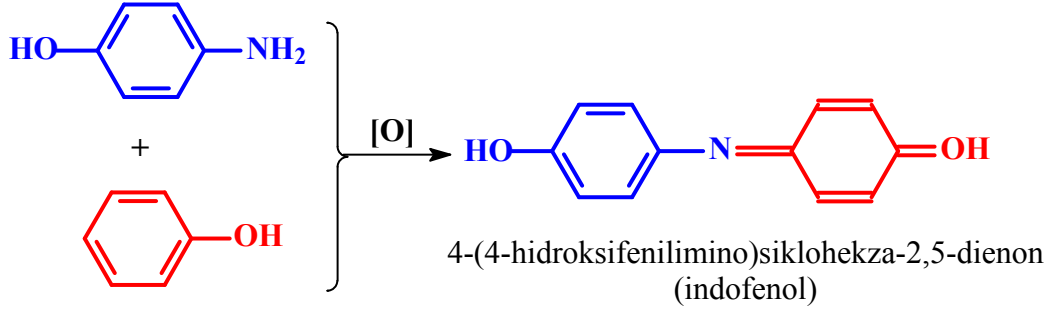
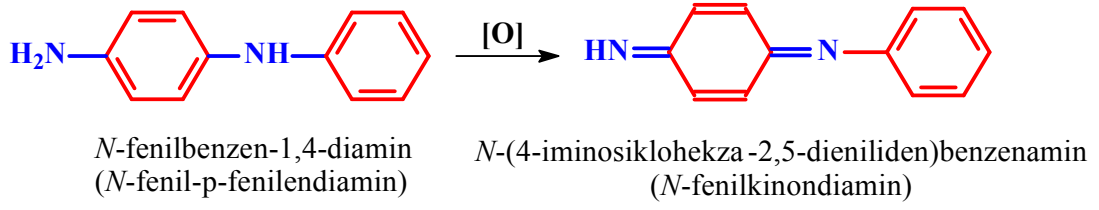
trifenilmetanamin

2.1.5. Aminlerin Yükseltgenmesi (Aminlerin Dehidrojenasyonu)

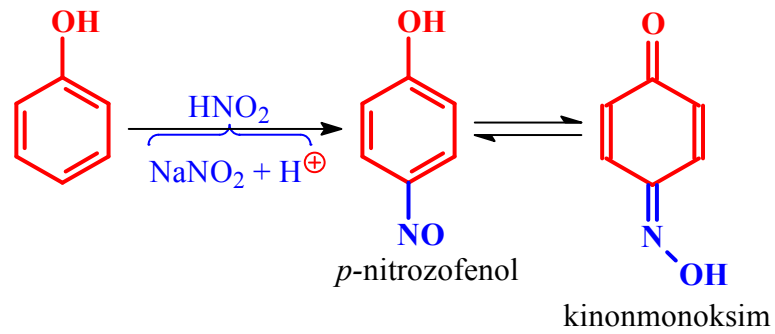
Bu amaçla iki tip bileşik kullanılır;

1. RCH_2-NHR tipi aminler: Bu tip aminlerin yükseltgenmesiyle $-CH_2-NH-$ biriminden iki hidrojen atomu uzaklaştırılarak Schiff bazı elde edilir. Yükseltgeyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntemden asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalıdır.

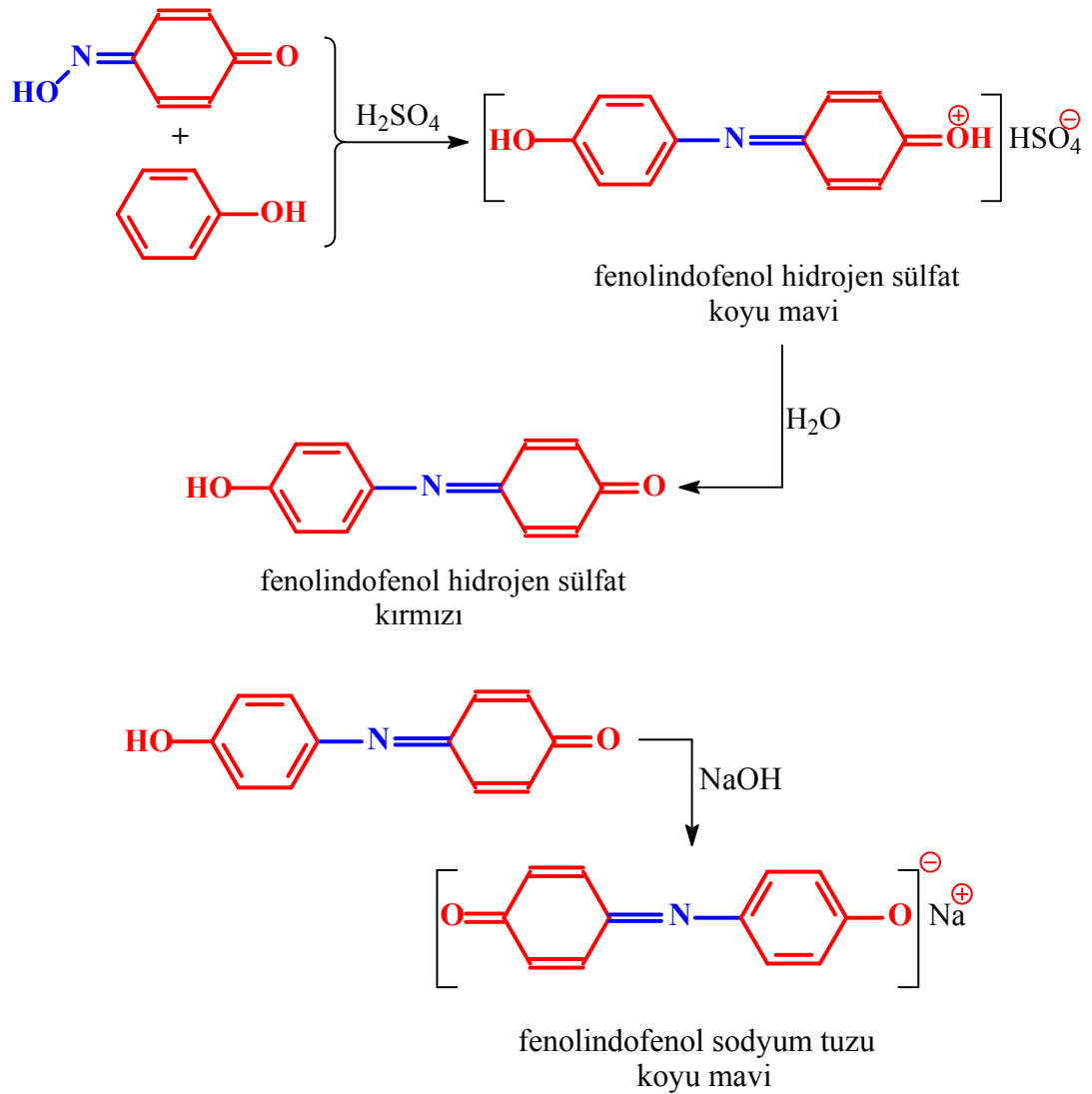
2. İndofenoller: İndofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren yükseltgenmesiyle elde edilen kinoiminlerin eldesinde yükseltgeyici reaktifler olarak kurşun(IV) oksit veya sodyumhipokloritler kullanılır (Kırk ve Otmer 1954).



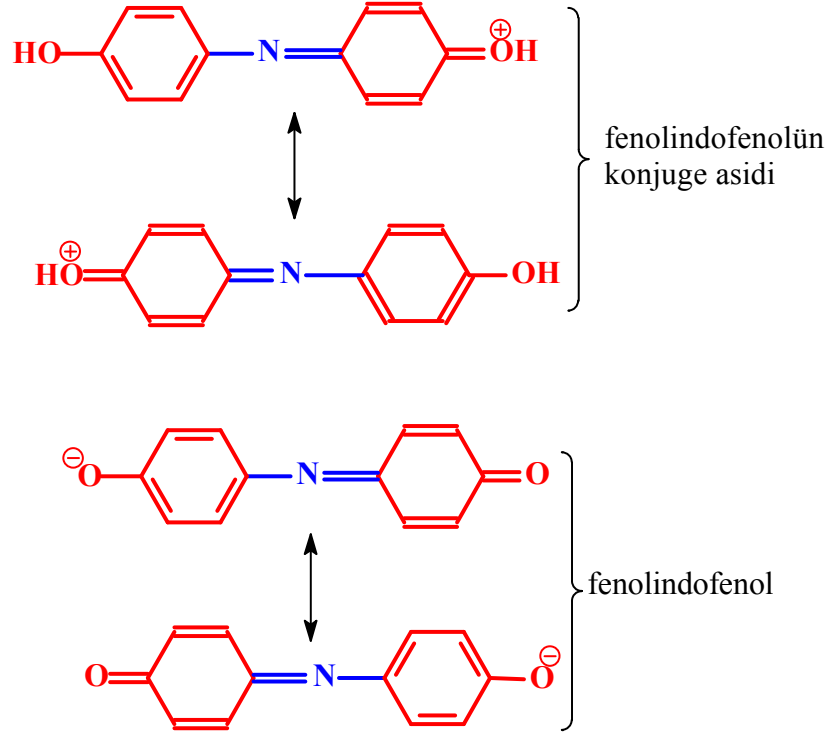
Yukarıda verilen tepkimede C=N bağlı bileşiklerin NaNO₂/H₂SO₄ ortamında oluşması aşağıda gösterilen tepkimeler üzerinden gerçekleşir (Odabaşoğlu, 2005). Fenollerde aromatik halka çok aktif olduğundan fenol, nitroz asitle *para* pozisyonunda kolayca nitrozolanarak *p*-nitrozofenole dönüşür. *p*-Nitrozofenol kinonmonoksim ile tautomerdir.



Eğer tepkimede derişik sülfirik asit kullanılacak olursa, fenol daha ileri bir kondenzasyonla fenolindofenole dönüşür. Böyle bir tepkime neticesinde, tepkime ortamında fenolindofenol hidrojen sülfatın koyu mavi çözeltisi meydana gelir. Çözelti su ile seyreltilirse, kırmızı renkli fenolindofenol çöker. Fenolindofenolün NaOH ile etkileştirilmesi halinde yine koyu mavi renkli fenolindofenol sodyum tuzu meydana gelir. Renkli ürünler veren bu tepkimeden fenoller ve nitritler için bir test tepkimesi olarak faydalanılır. Tepkime *Liebermann Nitrozo Tepkimesi* olarak adlandırılır.



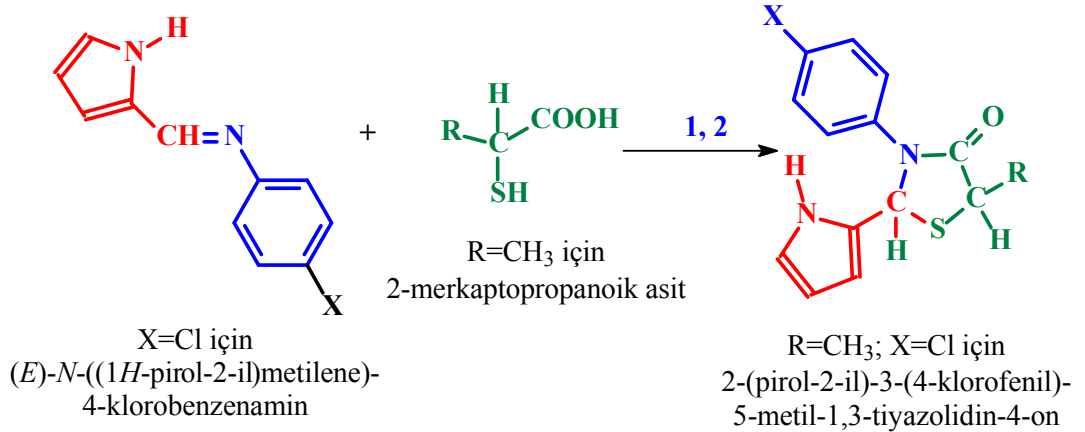
Bileşğin kendisinin kırmızı olmasına karşın, oluşturduğu katyonun ve anyonun koyu mavi oluşu yapılarındaki rezonanstaki kaynaklarıdır.



2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Tepkimeleri

2.2.1. Halka Kapanma Tepkimesi

Schiff bazları tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması tepkimesi vererek tiyazolidinon türevlerini oluştururlar (Aydoğan *ve ark.*, 2001).

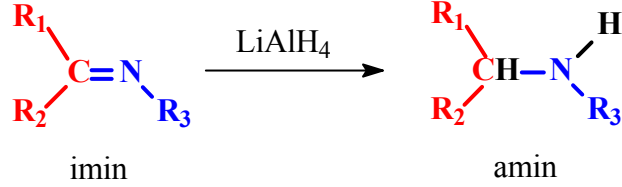


1: ZnCl₂ / metanol; oda sıcaklığında 3 saat

2: buhar banyosunda 18 saat

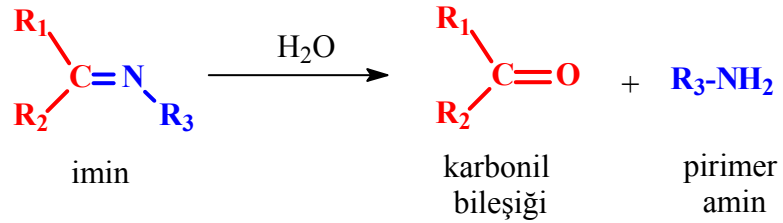
2.2.2. İndirgenme Tepkimeleri

Schiff bazları LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH , H_2 veya herhangi bir indirgeme reaktifıyla indirgenebilirler (March, 1972). İminlerin indirgenmesi sonucu aminler elde edilir.



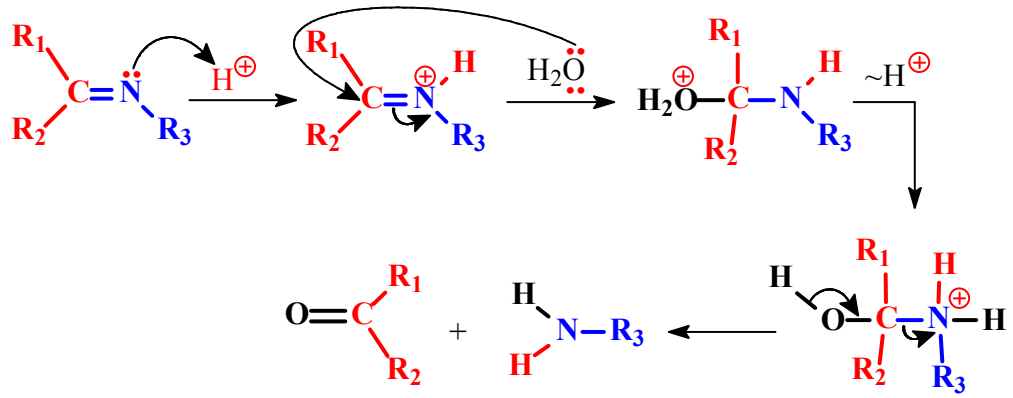
Tepkimede hidrür $\text{C}=\text{N}$ bağına saldırır ve bu etkileşimle oluşan $[(\text{R}_1\text{R}_2\text{CH-NHR}_3)_4\text{Al}]\text{Li}$ bileşiğinin su ile hidroliz edilmesiyle imin amine dönüşür.

2.2.3. Hidroliz Tepkimesi

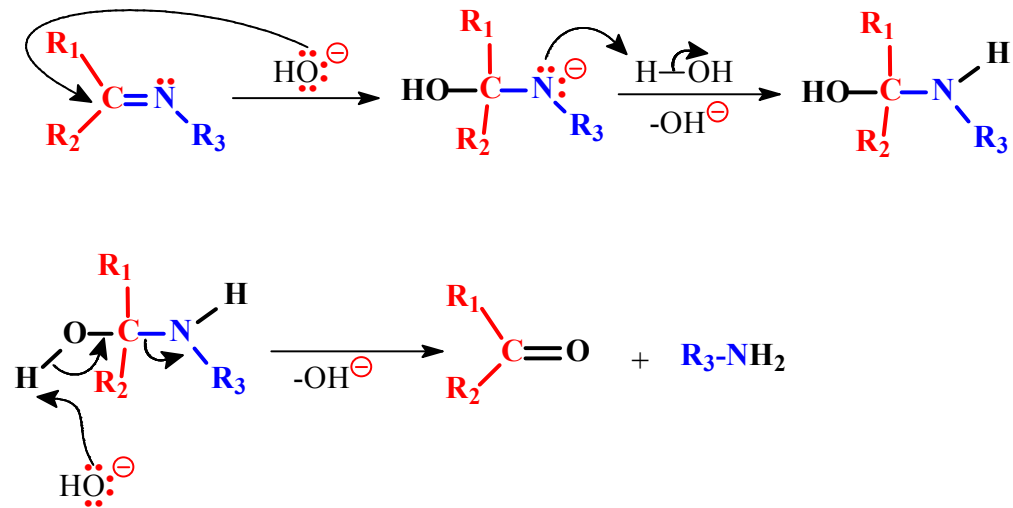


$\text{R}=\text{H}$ ise hidroliz sulu ortamda kolayca gerçekleşir. $\text{R}=\text{Ar}$ ise hidroliz oldukça zor yürür. Bu nedenle tepkime asit veya baz katalizörlüğünde gerçekleştirilir (March, 1972). Asidik ortamdaki tepkime mekanizması protonun azot atomunun serbest elektronlarına saldırmasıyla başlar. Aromatik iminlerde serbest elektronlar aromatik halkayla rezonansa girdiğinden alifatik iminlere göre daha zor hidrolize uğrarlar.

Asidik hidroliz mekanizması;

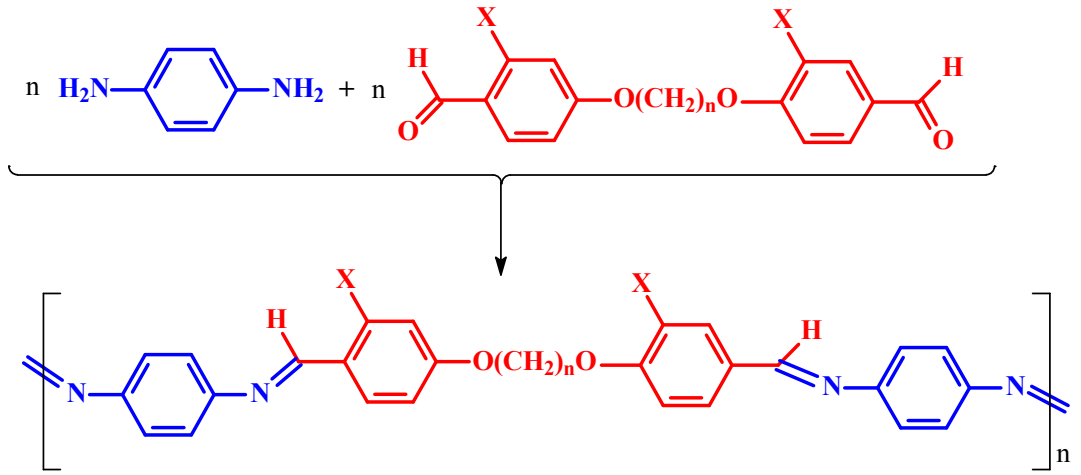


Bazik hidroliz mekanizması;

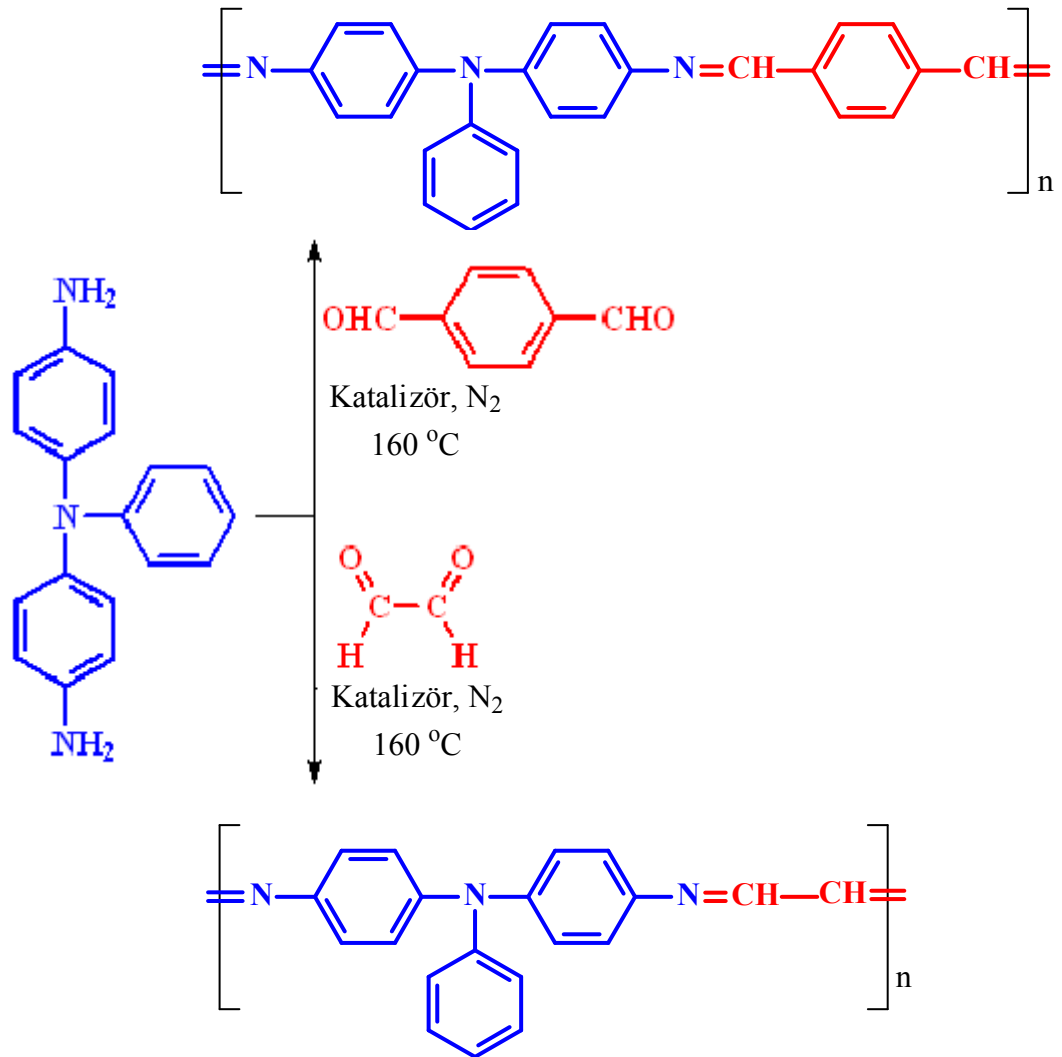


2.2.4. Polimerleşme Tepkimeleri

Diaminlerle dialdehitin tepkimeye girmesi sonucunda poli(Schiff bazları) elde edilebilmektedir. Aromatik poli(Schiff bazları)'nın termal kararlılığı aromatik halkalarının sayısının artmasıyla artmaktadır. Aromatik halkanın *orto* pozisyonuna değişik gruplarının ilave edilmesiyle çözünürlükleri artar ve camsı geçiş sıcaklıkları azaltılabilir (Catanescu ve ark, 2001).



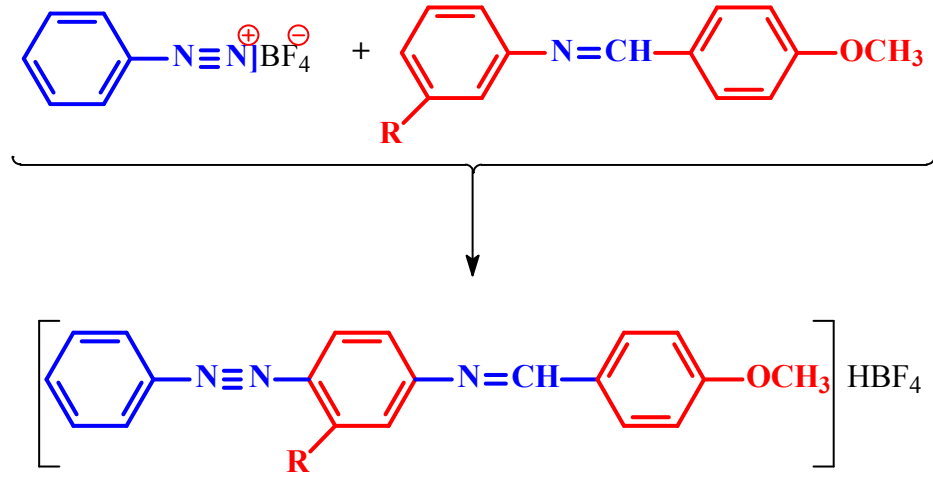
Niu ve ark (2004), 4,4-diaminotriphenilamin ile 1,4-benzendikarbaldehit ve etandialdehit'i etkileştirerek poliSchiff bazı elde etmişler ve bu polimerlerin polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olduklarını ifade etmişlerdir.



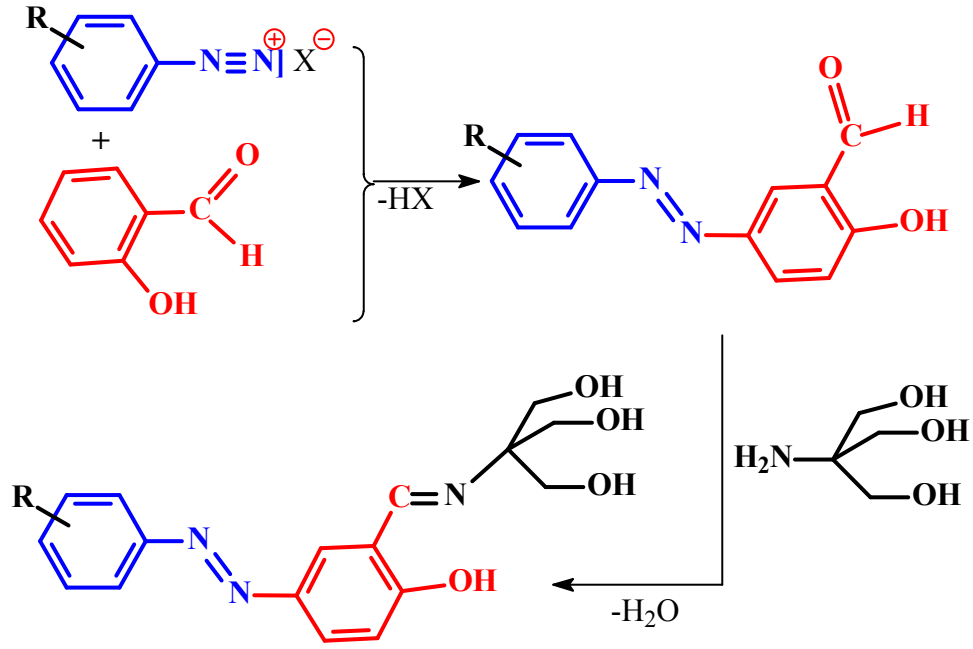
Elde edilen bu poli-schiff bazlarının streç film halinde bulunduğunu ve iletkenliğinin $\mu=1,68.10^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğunu belirtilmiştir. Literatürde poli-schiff bazları üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur (Khunhawar ve Channer., 1995; Liu ve ark. 2004; Yung ve ark., 2005; Jiang ve ark., 2006; Wang ve Poirier, 1997; Seitz ve Alt, 2006).

2.2.5. Kenetlenme Tepkimeleri

Schiff bazları arildiazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla tepkimeye girerek karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini oluştururlar (Fishwick ve ark., 1991; Karaer, 1997).



Tepkimeden elde edilen azo-azometin boyarmaddelerini daha farklı bir yolla elde etmek de mümkündür. Bu amaçla dizonyum tuzları önce elektronca zengin bir halkaya sahip olan benzaldehit türevine kenetlenir ve diazo boyarmaddesi elde edilir. Sonra elde edilen diazo boyarmadde ile primer amin türevleri kondenzasyon tepkimesine sokularak azo-azometin boyarmaddeler sentezlenir (Odabaşoğlu ve ark., 2003a; 2007; Albayrak ve ark., 2004; Ersanlı ve ark., 2004; Koşar ve ark., 2004a; 2004b; Çakır ve ark., 2005).



2.2.6. Kompleksleşme Tepkimeleri

Azometin-metal komplekslerini incelemeyen önce kompleksleşme ve kompleks boyalar hakkında literatür bilgisi vermekte fayda vardır.

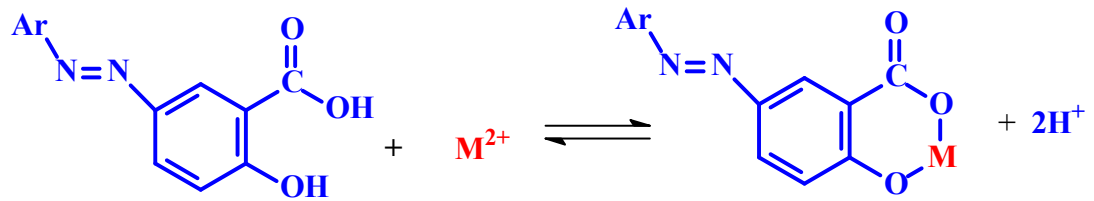
2.2.6.1. Ligand Sistemleri

Ligand sistemi, herhangi bir yüklü / yüksüz polar birim ya da serbest elektron veya elektron çifti barındıran süstitüent içeren atomik yapıya verilen addır. Ligand ve metal atomu arasındaki bağın doğasında, ligand elektron verici, metal ise elektron alıcı karakterdedir. Geçiş metalinin atomunun büyüklüğü ve dış halkadaki elektronların dağılımı, metal komplekslerinin oluşumu ile ilişkilidir.

Organik ligandın içerisinde bazik veya asidik fonksiyonel gruplar bulunabilir. -NH₂ (amino), =NH (imino), =N-(azo veya azometinlerdeki), =O (karbonildeki) veya -S- (tiyoeterdeki) gibi bazik ligandlar metal iyonu ile etkileşebilecek elektron çiftleri barındırırlar. -OH (karboksilik, fenolik ya da enolik gruplardaki), -SH (tiyofenol ya da tiyoenollerdeki) gibi asidik ligandlar negatif yüklü gruba dönüşebilmek için proton (H⁺) kaybederler.

Amonyak veya su gibi molekül ligandlarda yalnızca bir elektron çifti, metal ile koordine sigma bağı yapabilmek için kullanılır. Bu tip ligandlar tek dişli ligandlar olarak adlandırılır ve çoğu metal komplekslerinde koordine boya ligandlarıyla sterik olarak dolmamış merkezdeki metali doyurmak için kullanılır. Bu ligandlar hacimli ise başka bir ligandın metale bağlanamaz bunun yerine metale su yada amonyak gibi küçük moleküller bağlanır. İki veya üç dişli ligandlar metal ile sırasıyla iki veya üç koordine ya da kovalent bağ yaparlar. Boya moleküllerinin metal kompleks boya üretiminde ara ürün olarak kullanıldığı boya molekülleri, tek metal iyonuna iki veya daha çok sayıda koordinasyon bağı kurabilecek geometride olmalıdır. Aşağıda verilen örnekler merkezdeki metal iyonu ile bağlanan iki ila altı ligand grubu içeren örneklerdir. Burada aynı iki dişli molekül aynı metal iyonu ile birleşerek heteroatomik bir halka oluşturmuştur.

Elektron verici iki grup içeren salisilik asit birimi ve M ile gösterilen metal arasında oluşan halka aşağıda gösterilmiştir. Bu etkileşim ilk olarak Morgan ve Drew (Morgan ve Drew, 1920) tarafından şelatlanma olarak adlandırılmış ve şelatlanma hem metal atomu hem de ligand sisteminin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden ciddi biçimde etkilendiği görülmüştür. Tek bir heterosiklik halkanın oluşumu komplekse



bir miktar kararlılık kazandırmasına rağmen bu kararlılık genellikle direkt boyama için yeterli değildir. Bir denge reaksiyonu olan etkileşimde şelatlanma metalin ayrılması ortam şartlarına önemli derecede bağlıdır. Metal şelatı termodinamik olarak kararlı olmasına rağmen kinetik açıdan kararlı olmayabilir. Kromojen ligand sistemi su molekülleri gibi elektron verici gruplarla yer değiştirilebilir. Bu durum 1-nitrozo-2-naftol-6-sülfonik asidin 1:3 demir(II) kompleksi gibi *o*-nitrozonaftollerin bazı komplekslerinde görülmesine rağmen bu boyalar yine de yün liflerini boyayabilmektedir. Çok dişli ligandlar bakır, kobalt ve krom ile iki bitişik heteroatomik halka sistemi içeren sayısız kompleks oluşturabilirler. Bunların çoğu

hem termodinamik hem de kinetik açıdan kararlı olup, oldukça yavaş ligand değişim reaksiyonu verirler.

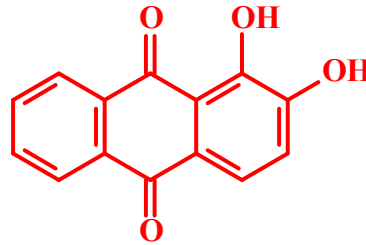
2.2.6.2. Koordinasyon Sayısı

Bir kompleks içerisindeki metal atomu ile birleşen ligand sistemi sayısı Koordinasyon Sayısı olarak adlandırılır ve genellikle KS olarak kısaltılır. Düşük yükseltgenme basamaklarındaki geçiş metallerinin (+1,+2,+3) KS'si 4 ya da 6'dır. Boya molekülleri ile oluşturulan metal kompleksleri bu sınıfa dâhil olmaktadır. Daha nadir komplekslerde KS 2 ila 10 arasında değişiklik göstermektedir. Merkezdeki kation büyüdükçe, metale daha çok sayıda ve çeşitte ligand bağlanabilmektedir.

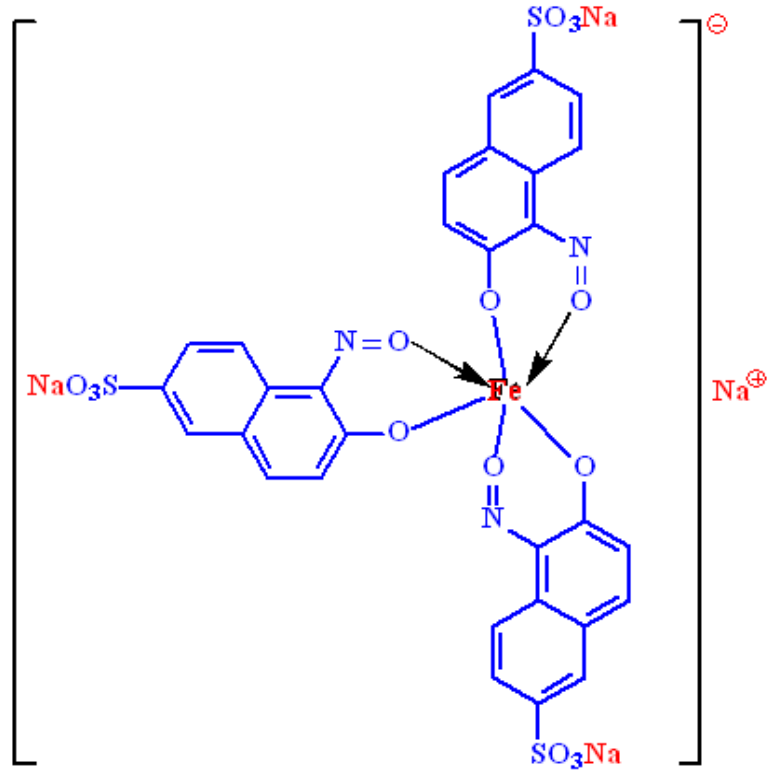
Kationun yükü de KS'yi etkilemektedir. +6, +7 gibi yükseltgenme basamağı yüksek olan metaller genellikle düşük koordinasyon sayısına sahiptir. Bunun sebebi ise çok sayıda elektronun yapıdan ayrılması ile iyon çapının küçülmesi (dolayısıyla iyon hacminin küçülmesi) ile çok sayıda ligandın bu iyonla bağlanmasının sterik olarak imkânsızlaşmasıdır.

2.2.6.3. İki Dişli Ligand Sistemleri

İki dişli ligand sistemlerinde olduğu gibi en uçta bulunan salisilik asit ya da CI Acid Green 1'de olduğu gibi o-nitrosoaftol kökü içeren üç boya molekülü; krom(III) ya da demir(III) gibi KS'si 6 olan +3 değerlikli metal iyonu ile şelat oluşturarak 1:3 metal-boya kompleksini meydana getirirler. Tarihsel açıdan en yaygın iki dişli ligand sistemi alizarindir. Bu bileşikteki hidroksi ve keto grupları şelatlanma mekanizmasında metal atomları ile ilintilidir.

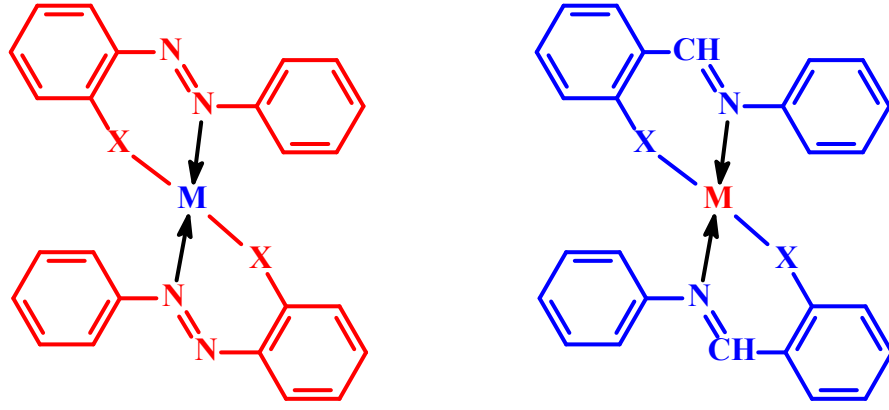


Alizarin



CI Acid Green 1

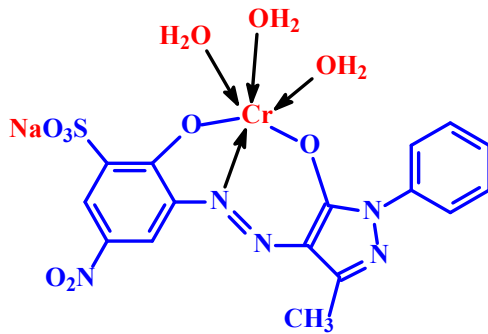
Ticari öneme sahip metal kompleks boyalarının çoğu azo sınıfına dahildir. Hem *o,o'*-süstitüent hem de azo grubu ile bağlanan üç dişli ligand sistemleri yeterli kararlılık ve haslık değerlerini sağlamaktadır. Azo(-N=N-) ve azometin (-CH=N-) gruplarındaki tüm azot atomları koordine olabilecek serbest elektron çiftleri içermektedir. Süstitüent içermeyen azobenzendeki azo grubu birinci sıra geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. Diğer yandan *o*-aminoazo ya da *o*-hidroksiazo grupları, koordinasyona katılan azo grupları ile iki dişli ligand sistemi gibi davranır. Aşağıda gösterildiği gibi, iki değerlikli kobalt, nikel, bakır içeren 1:2 metal kompleksleri *o*-süstitüentli azobenzenden (M = Co, Ni ya da Cu, X = O veya NH) ya da benzer azometin türevlerinden sentezlenmiş ve bu sentezler azo grubundaki β azot atomları elektron verici görev üstlendiğini göstermiştir (Drew ve



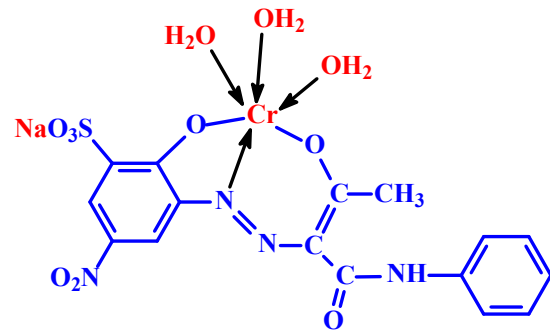
Landquist, 1939). İki dişli azo kromojenleri boya olarak sıkça kullanılmamasına rağmen, pigmentlerde önemli bir yere sahiptir.

2.2.6.4. Üç Dişli Ligand Sistemleri

1915'ten beri yün lifleri için düşük pH'ta tek banyolu boyanmasında kullanılan önceden metale edilmiş 1:1 krom-boya komplekslerinin çoğu şelatlanmış krom(III) iyonu içeren *o,o'*-dihidroksiazo bileşikleridir. Günümüzde halen kullanılanlara, renkleri sarıdan mavimsi kırmızıya kadar değişiklik gösteren azopirazolonlar ve onlardan biri olan CI Acid Orange 74 ve CI Acid Yellow 99 gibi azoasetoasetanilitler örnek verilebilir. Bu boyalar ortaya ilk çıktıklarında sadece bir hidroksi grubu ile birlikte azo grubu dikkate alındığı için iki dişli sistem olarak yorumlanmıştı. Bu yanlış salisilat kompleksleri (Morgan ve Drew, 1920), *o*-süstitüe azo ve azometin benzeri yapılar gibi gerçek iki dişli ligand sistemlerinden dolayı kaynaklanmaktaydı. Bu yanlış,1939 yılında *o,o'*-dihidroksiazo boyalarının 1:1 krom komplekslerinin üç dişli ligand sistemi oldukları anlaşıncaya kadar devam etmiştir (Drew ve Fairbairn, 1939).

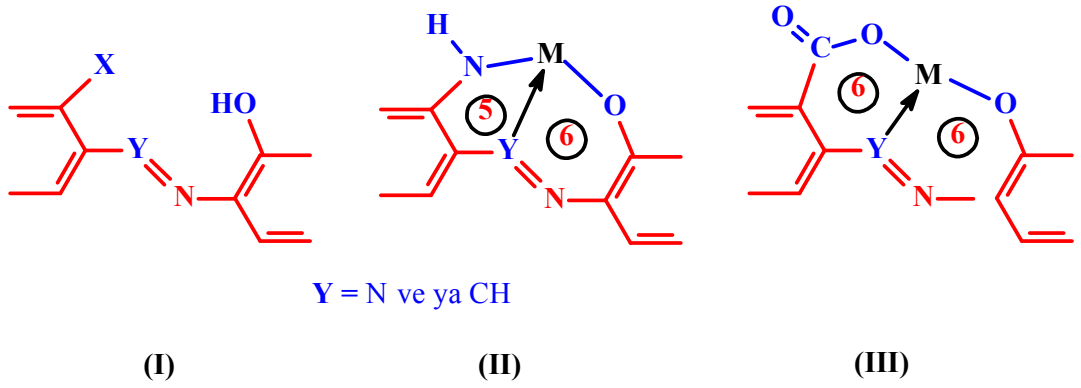


CI Acid Orange 74



CI Acid Yellow 99

Üç dişli azo sistemleri metal kompleks yapılar için çok dişli ligand sistemleri arasında en uygun olan sistemdir. Bu sistemler KS'si 6 ve 4 olan metaller ile kompleks oluşturmaya elverişlidir. (I; X = OH, NH₂, ya da COOH, Y = N ya da CH). Yün veya naylon için daha uygun olan boyalar, X'in kompleks oluşumu sırasında proton kaybetmesini sağlayan hidroksi, amino, karboksi gibi gruplar taşıyan boyalardır. Bu sistemlerin koordinasyonu N→M bağının ortaklaşa kullanıldığı iki halkalı sistemlerin oluşmasına yol açmaktadır. *o*-Süstitüent olan X amino ya da hidroksi grubu ise bu halkalı sistem beşgen olurken (II), karboksil grubu ise her iki halka da altıgen olmaktadır (III). Oluşan bu halkalar boyanın fiziksel özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. İkinci tip boyalar konvansiyonel boyama şartlarına uygun metal komplekslerin kararlılığını kuvvetlendirirken; birinci tip boyalarda bu kararlılık daha düşük olmaktadır.

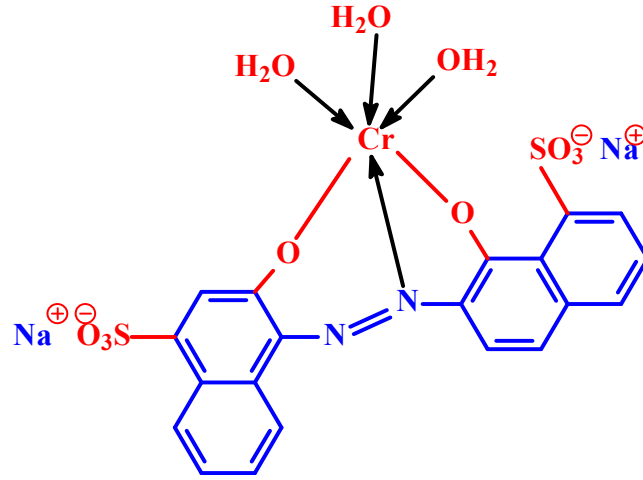


2.2.6.5. Metal Kompleks Boyalar

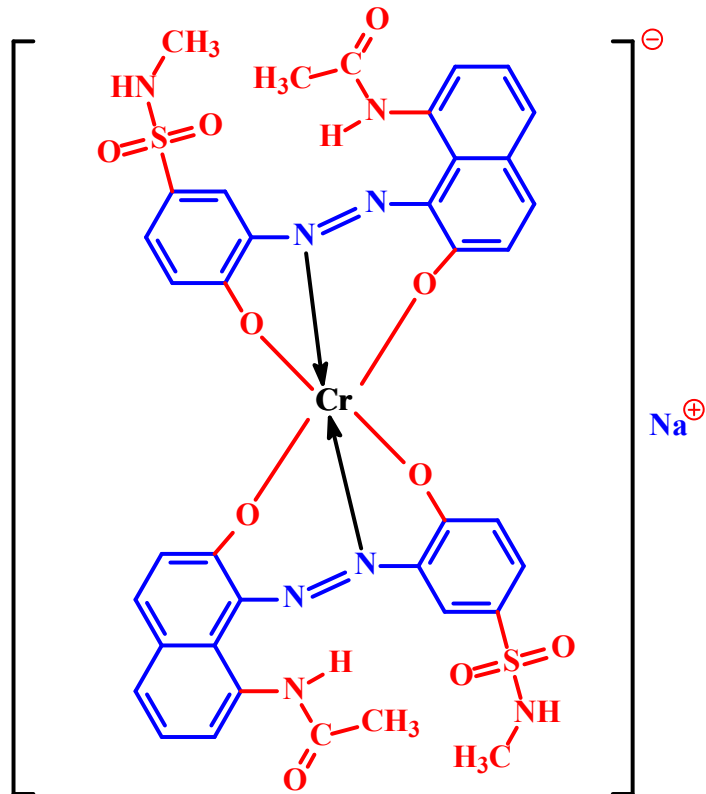
Boya üreticileri tarafından asit boyalarının yıkama haslıklarının artırılmasındaki bir sonraki adım geçiş metallerinin iyonlarının boya molekülleri ile birleştirilmesi olmuştur. Bu tip boyalarda genellikle krom, kobalt, nikel, bakır iyonları kullanılmaktadır (Rivlin, 1992).

Boya molekülü ile metal iyonları arasında 5 ya da 6 halkalı kompleksler oluşabilmesi için boya molekülünde elektron verici grupların bulunması gerekmektedir. Metalize asit boyalarının en önemli tipleri 1:1 ve 1:2 metal kompleksleridir (Perkins , 1996).

Krom iyonlarından bir tanesi CI Acid Blue 158’de olduğu gibi bir boya molekülü ile birbirine bağlıysa 1:1 metal kompleks boya; CI Acid Black 60’da olduğu gibi iki boya molekülü ile birbirine bağlıysa 1:2 metal kompleks boya olarak adlandırılmaktadır. Boyanın yıkama ve ışık haslıkları metalin varlığı ile artmaktadır (Rivlin, 1992).



CI Acid Blue 158



CI Acid Black 60

Bazı metal kompleks asit boyalarında sülfonik asit grubu da bulunmasına rağmen; sülfonil ve sülfonamit gibi diğer polar gruplar yeterli polariteyi sağladığından bu boyalar suda çözünür özellik kazanır (Perkins , 1996).

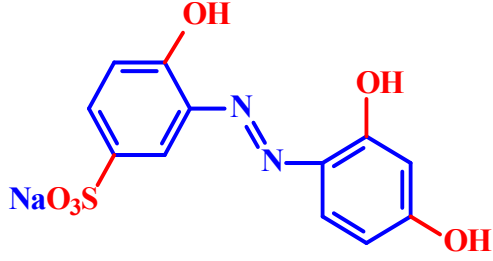
Geçiş metal atomlarının organik bileşiklerle şelat kompleks oluşturması; katalizleme reaksiyonlarında, biyolojik sistemlerde ve metallerin geri kazanılmasında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu tip kompleksler fotokopçılık, fotoğrafçılık gibi tekstil dışı alanlarda da kullanılmaktadır (Shore, 2002).

o-Hidroksi fenolik veya antrakinoid yapılar içerdiği bilinen; alizarin, kermes, kırmızı böceği boyası gibi doğal boyalar geçiş metallerinin oksitleri veya tuzları şeklinde doğal liflere yüzyıllardır fiske edilebilmektedir. Mordanlanmış yün alizarin ile boyandığında mükemmel haslıklar elde edilmesine rağmen, içerisinde bulunan işlenmemiş maddelerden dolayı aynı renk tonlarının elde edilmesi zor olmaktadır.

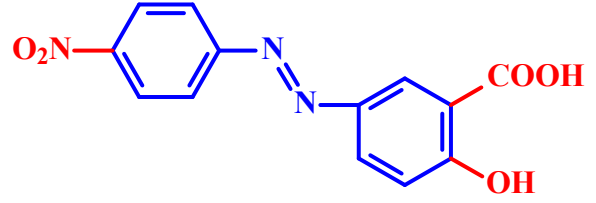
20. yüzyılın başlarında Werner'in koordinasyon değeriği üzerine araştırmaları bir metal kompleks boyasının konseptini belirlemiş ve mordanlama işlemini anlayabilmemizi sağlamıştır (Werner, 1908). Warner bir metal iyonunun birincil ve ikincil adını verdiği iki tip değeriği ile karakterize edileceği sonucuna varmıştır. Birincil değeriği metal iyonu üzerindeki pozitif yüklerin doyurulmasına karşılık gelirken, ikincil değeriği koordinasyon bağlarına karşılık gelmektedir. Günümüzde birincil değeriği için merkezdeki metal atomunun yükseltgenme basamağı kullanılırken, ikincil değeriği koordinasyon sayısının tamamlanması için gerekli olan ligand atomlarının sayısına karşılık gelmektedir. Metandaki C-H bağlarındaki tetrahedral konfigürasyonda olduğu gibi bağ açısı kavramının ve ligandın merkezdeki atoma bağlanma şeklinin o günlerde muğlak olduğu unutulmamalıdır.

Werner teorisinin ortaya atıldığı yıllarda alizarin, CI Mordant Red 5, CI Mordant Orange 1, metal kompleks oluşturabildiği bilinen ve yaygın olarak kullanılan ilk azo boyaıydı. Lifen içerisinde oluşturulmasından ziyade, ayrı olarak hazırlanan ilk metal kompleks boyalar Bohn tarafından 1912 yılında hidroksi antrakinon sülfonik asit ile krom(III) tuzu çözeltisi ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir. Aynı yıl içerisinde mordan azo boyalarının metal komplekslerinin patentleri alınmış olmasına rağmen 1915 yılında Ciba tarafından; sülfirik asit çözeltisi içerisinde düşük pH'da

sülfonlanmış 1:1 krom-boya komplekslerinin yün liflerine uygulanmasına dek ekonomik boyama değerleri elde edilememiştir (Shore, 2002).

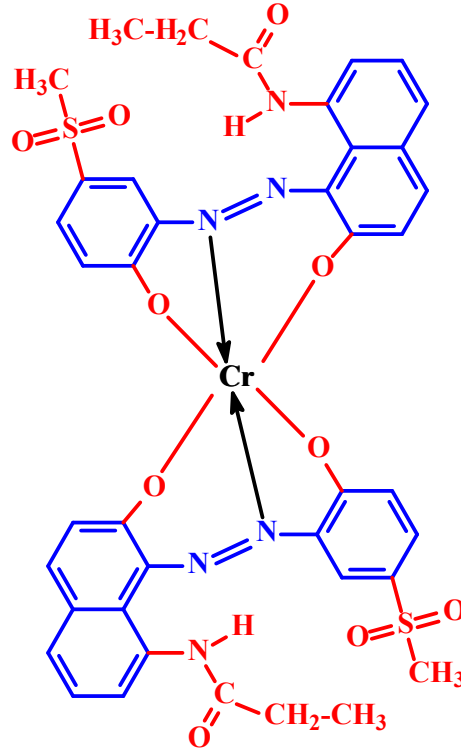


CI Mordant Red 5

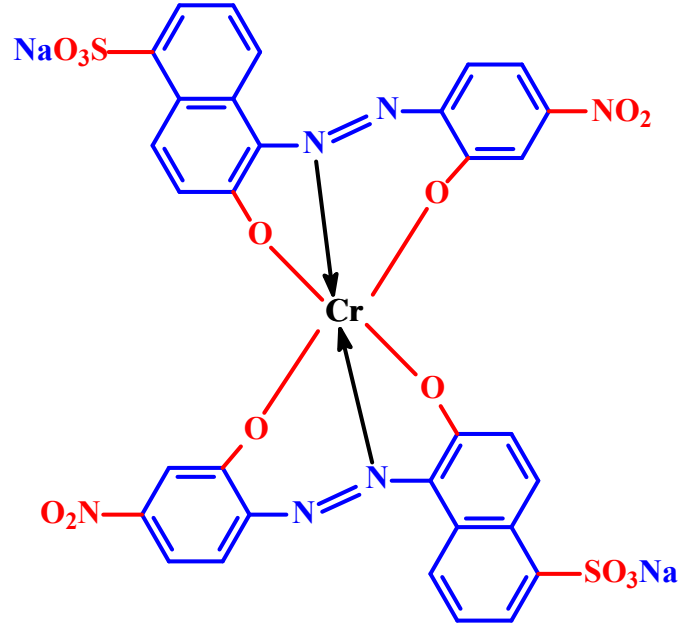


CI Mordant Orange 1

Sülfo grubu içermeyen suda çözünebilir ilk simetrik 1:2 metal kompleks boya Schetty tarafından nötr boyama koşulları altında yüne uygulanmıştır (Schetty, 1950). Bu boya yün boyamacılığında halen gri tonlar için önemli bir esas teşkil eden CI Acid Black 58'dir. CI AcidGreen12 gibi simetrik disülfonlanmış 1:2 metal kompleks

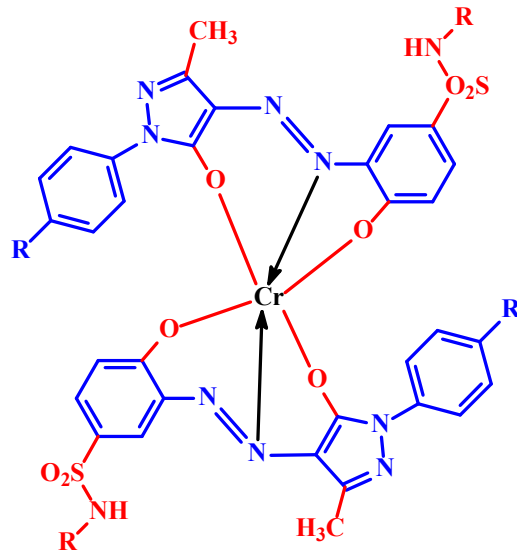


CI Acid Black 58



CI Acid Green 12

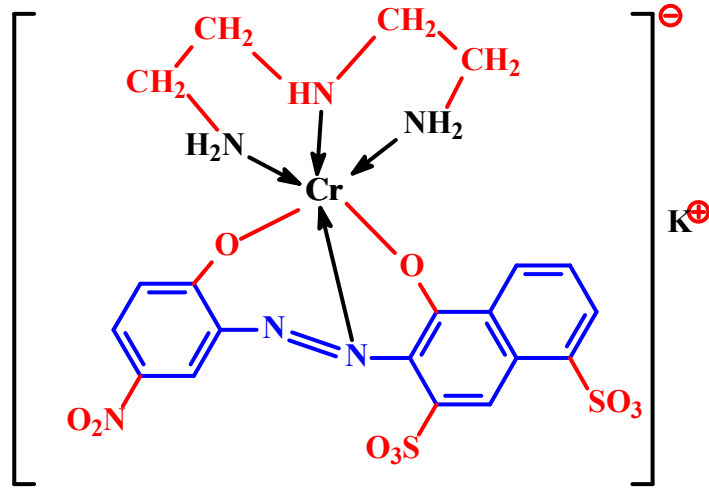
boya elde etmek için sülfonlanmış ara ürünler kullanılırsa, yeterli boya kullanılması için gerekli pH değeri düşük tutulması gerektiğinden düzensüz boyama olur. Bu sorun non-iyonik (iyonik olmayan) veya zayıf katyonik düzenleyicilerin kullanılması ile kısmen ortadan kaldırılmıştır; ancak en önemli etken non-iyonik olup polar çözünebilir grupların eklenmesi ile gerçekleşmiştir[(Schetty, 1955; Pfitzner, H., 1954). Bu gruplar; alkil sülfoniller (RSO_2), mono alkil sülfonamitler, dialkil sülfonamitler (R_2NSO_2) ve halkalı sülfonlardır. Tipik sülfonamit-süstitüentli boyalara CI Acid Orange 60 ($\text{R}=\text{H}$) ve CI Acid Orange 87 ($\text{R}=\text{CH}_3$) örnek verilebilir.



Acid Orange 87

2.2.6.5.1. 1:1 Metal-Boya Kompleksleri

Bu tip yapılar daha önce de bahsedildiği gibi üç dişli ligand sistemleridir. Krom kompleksleri düşük pH değerlerinde kobalt komplekslerine göre daha kararlı yapıya sahiptirler. Bunun sebebi ise oluşan kompleksteki tek dişli amonyak gruplarıdır ve eğer bu gruplar üç dişli dietilentriamin gibi üç dişli gruplarla değiştirilirse, aşağıdaki örnekte olduğu gibi, kararlılık sağlanabilir (Mack ve Price, 1967). Kromojen ligandaki sülfonik gruba sayısı 0 ile 3 arasında değiştirilerek kompleksin net yükü +1 ile -2 arasında değiştirilebilir.



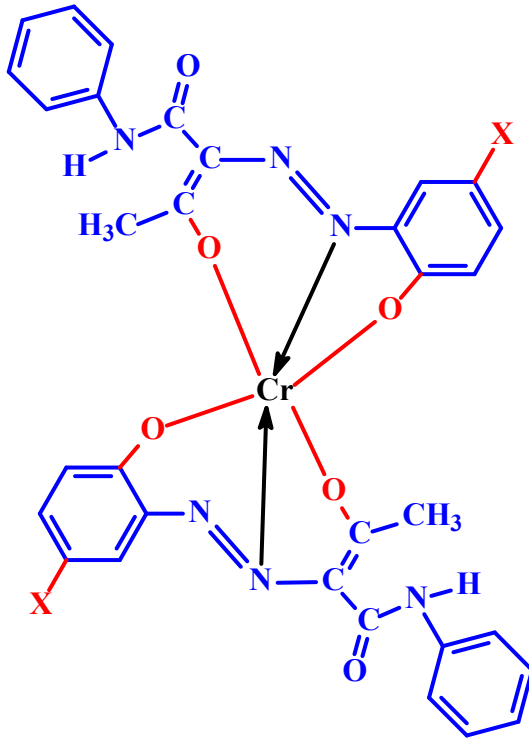
1:1 krom veya kobalt komplekslerindeki sülfonik asit grupları sudaki çözünürlüğü artırmakta ve yündeki amino gruplarla elektrostatik bağ yapımına yardımcı olmaktadır. Yüksek substantivite için yüksek pH gereklidir ve bu sebepten dolayı yün lifleri üzerindeki bir miktar bozunma kaçınılmazdır. Belirtilen şartlar altında göreceli olarak düşük sayılabilecek molekül ağırlıkları düzgün boyanma sağlamaktadır. Oluşan yapının elementel analizi yapılırken kompleks içerisindeki iyonize olmuş sülfonik gruplar sebebiyle anormal sonuçlar gözlenebilmektedir. Bunun sebebi ise bu aniyonik sülfonik grupları ile geçiş metal katyonları arasında yeni metal tuzlarının oluşabilmesidir.

1:1 metal kompleks boyalar; asit boyaları gibi liflere hem iyonik hem de ikincil bağlarla bağlanırken; aynı zamanda metal iyonu aracılığıyla koordine bağlar ile de bağlanmaktadır. Bu tip boyalar orta seviyede parlaklığa sahip olup geniş renk yelpazesine sahiptirler; kolay çözünürler ve düzgün boyama özellikleri iyidir. Temel

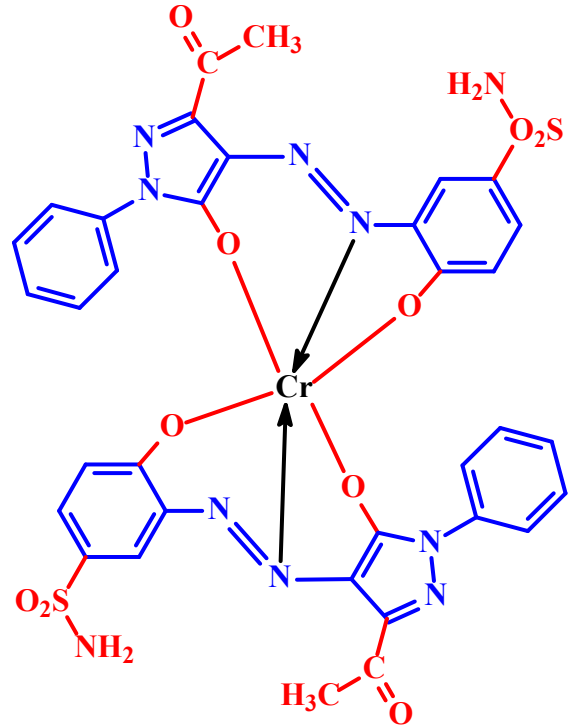
dezavantajı ise boyamayı tamamlayabilmek için gerekli olan asit miktarının fazla oluşudur (yaklaşık %8 H₂SO₄; pH= 2). Bu kuvvetli asitlik yüne zarar verebilmektedir; bu sebeple kullanılacak materyalin bu yöntemle boyanabilirliği önceden kontrol edilmelidir (Rivlin, 1992).

2.2.6.5.2. 1:2 Metal-Boya Kompleksleri

CI Acid Yellow 119 ve CI Acid Yellow 151’de olduğu gibi fenilazoasetanilitlerin simetrik 1:2 kobalt kompleksleri sarı ila turuncu renk bölgesi için önemlidir. Bu sınıfın bir çok turuncu ve kırmızı boya ları, CI Acid Orange 60 (R = H) gibi, fenilazopirazoloların simetrik 1:2 krom kompleksleridir. Kahverengi renkler genellikle azopirazolon ve azonaftol ligandların krom ya da kobalt metalleriyle kullanılarak elde edilen asimetrik kompleksleridir. Bu gruplara örnek olarak CI Acid Brown 240 verilebilir. Mor, mavi, yeşil ve siyah renkli boyalar simetrik ya da asimetrik olabilirken; CI Acid Black 58’de olduğu gibi genellikle iki arilazonaftol grupları içerirler (Shore, 2002).



CI Acid Yellow 119 (X = NO₂)
CI Acid Yellow 151 (X = SO₂NH₂)

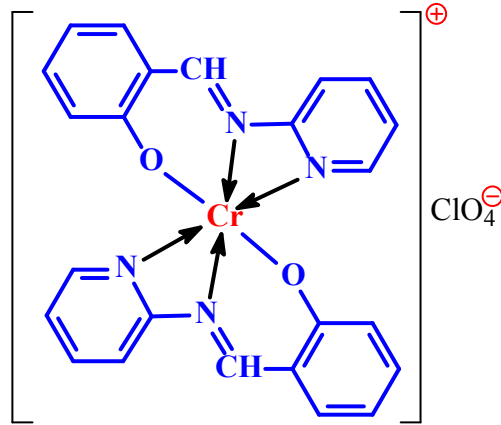


CI Acid Brown 240

1:2 metal kompleks boyalar büyük molekül yapıları sebebiyle nötr ortamda boyayan asit boylarıyla benzerlik gösterirler ve bu sebepten dolayı onlar gibi boyanırlar. Bu tip metal kompleks boyalar çok iyi yıkama ve ışık haslıklarıyla ön plana çıkmaktadırlar. Bu tip boyların diğler bir avantajı ise; birden fazla boya ile aynı banyoda aynı anda kullanıldığında aynı oranda ve aynı derecede boyama yapma eğilimleri vardır. Bu tip boyların dezavantajı ise yüksek maliyetleri ve kötü migrasyon özelliklerine sahip olmasıdır (Rivlin, 1992).

1:2 metal kompleks boyları ile alakalı olan bir diğler grup ise sülfonlanmış 1:2 metal kompleks boylarıdır. Bu boylar 1:2 metal kompleks boylarına sülfonik asit gruplarının ilavesi ile elde edilir. Bu boyların temel avantajı; yünün izoelektonik noktasına yakın olan pH 4.5-5 kullanılabilmesidir (Rivlin, 1992).

o-Hidroksi Schiff bazlarının metal kompleksleri ve Schiff bazlarının bir çok metal kompleksleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Oluşan komplekslerin çoğu



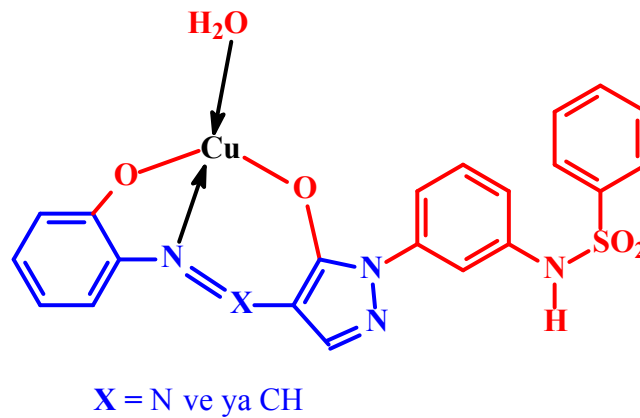
boyama özelliğine sahiptir. Yukarıda Schiff bazına ait bir krom kompleksi verilmiştir (Garbic *ve ark.*, 1993).

2.2.6.5.3. Metal-Schiff Bazı Kompleksleri

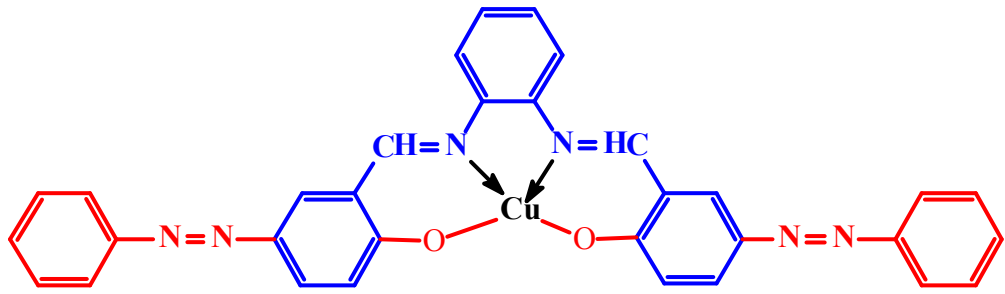
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiminin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur.

Azometinler ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. *o*-Hidroksi Schiff bazları koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılabilirdiği gibi, meydana gelen bu kompleksler katalizör olarak kullanılabilirler (Garnovskii ve ark., 1993; Boghaei ve Mohebi, 2002; . Patel ve ark., 2003). Literatürde azometin krom komplekslerinin poliamid ve yün ipliklerini başarıyla boyadığını bildiren çalışmalarda mevcuttur (Bird, 1972; Beffa ve ark., 1985). Azometinler azo boyarmaddelere benzer kompleksler oluşturduğundan boya endüstrisinde de kullanılan maddelerdir (Zolinger, 1987; Beffa ve ark., 1985; Baumann ve Grychto, 1976). Bir azometin boyarmaddesi olan 2-(2-pridilmetilenamo)fenol'ün iki dişli magnezyum kompleksinin yün ve nylon 6.6'yı boyadığını rapor eden araştırmalarda mevcuttur (Grabaric ve ark., 1993).

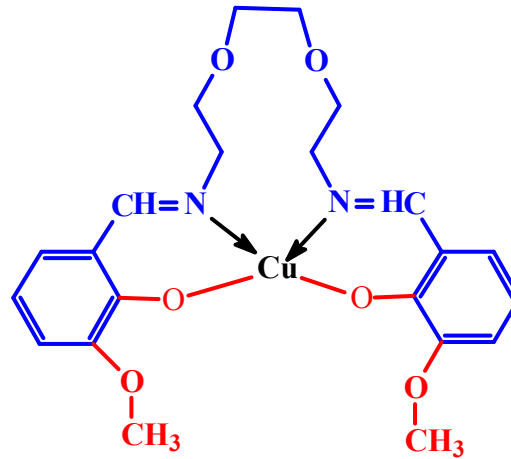
Bakır(II)'in koordinasyon sayısı 4 olduğundan üç dişli azo veya azometin ligandlarıyla elde edilen tek bakır kompleksleri genellikle 1:1 kompleksler olmaktadır. Bu kompleksler azolu bileşik ile bakır(II) tuzlarının sulu ortamda 60 °C'de reaksiyona sokulması ile elde edilirler. Bakır komplekslerinin en çok kullanıldığı lif pamuk olmakla beraber yün veya naylon üzerinde de kullanılabilir. Son zamanlarda bu lifler üzerinde zayıf asidik ortamda boya yapabilmeye uygun turuncu ve kırmızı renklere sahip 1:1 bakır pirazolonlar sentezlenmiştir (Grabaric ve ark., 1993).



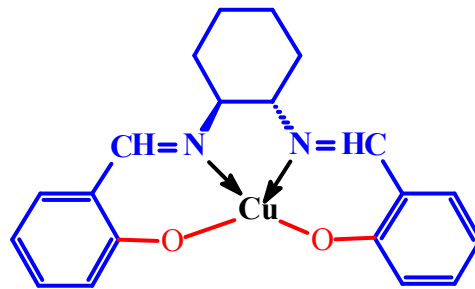
Aşağıda verilen örneklerde olduğu gibi, koordinasyon sayısı 4 olan ligantlarla oluşturulan Cu kompleksleri 1:1 bakır kompleksleridir.



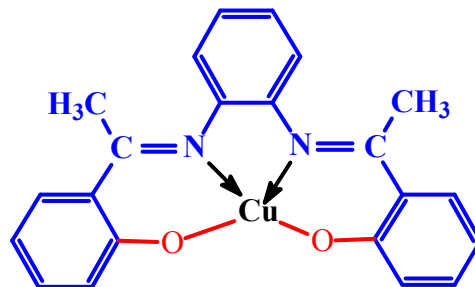
(Jalali-Heravi *ve ark.*, 1999)



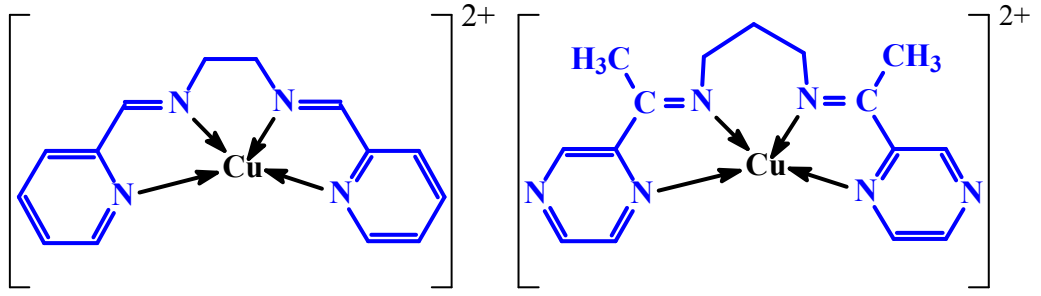
(Arslan *ve ark.*, 2009)



(Liang *ve ark.*, 2002)

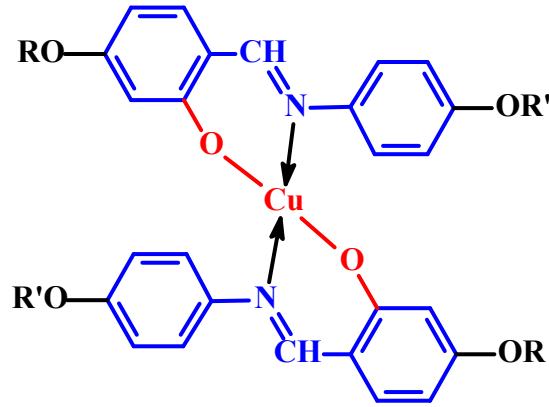


(Hamil *ve ark.*, 2009)

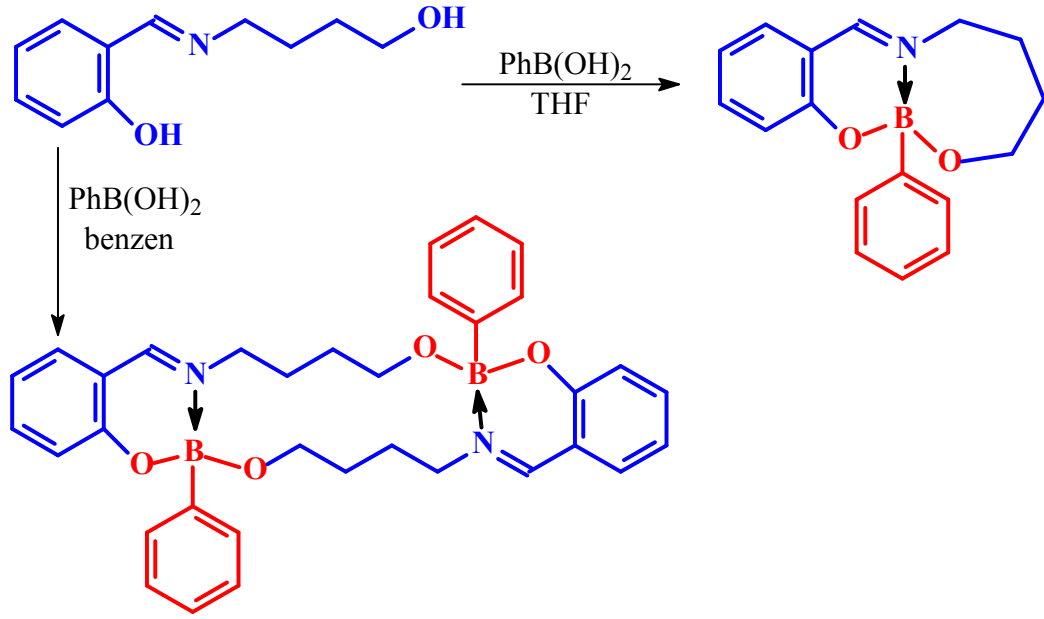


(Dias *ve ark.*, 2010)

Koordinasyon sayısı 2 olan ligantlarla oluşturulan Cu kompleksleri ise 1:2 komplekslerdir (Hui, 2004) .

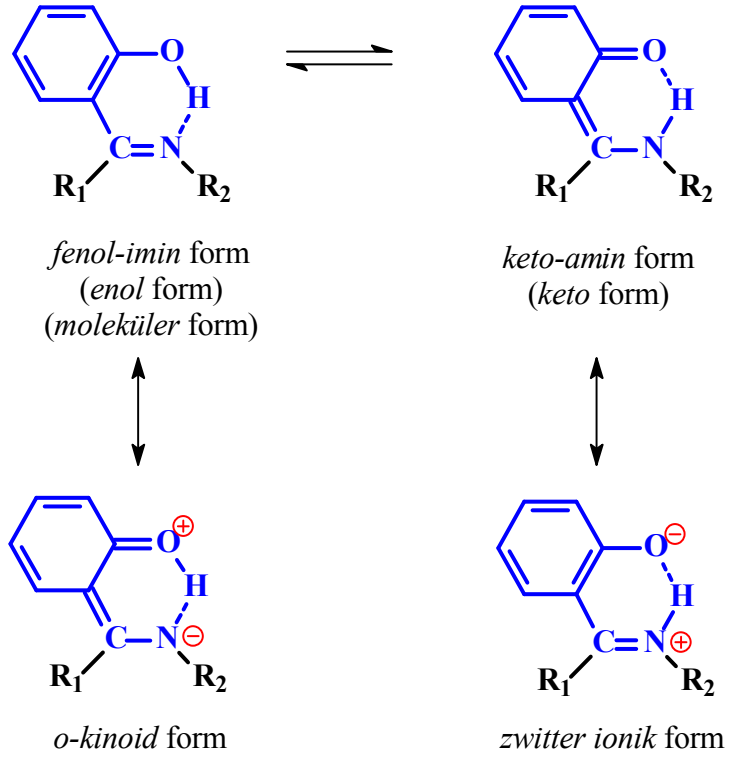


Bazı Schiff bazları fenilboronik asit ile kompleks meydana getirebilirler. Bu tür Schiff bazlarından biri olan *N*-salisiliden-4-aminobütanol THF içerisinde fenilboronik asitle etkileştirildiğinde monomer oluştururken tepkimede çözücü olarak benzen kullanıldığında dimerler meydana getirir (Barba *ve ark.*, 2000).

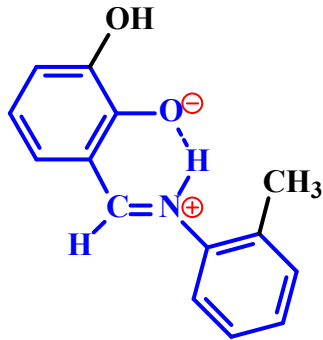


2.3. *o*-Hidroksi Schiff Bazlarının Tautomer Yapısı

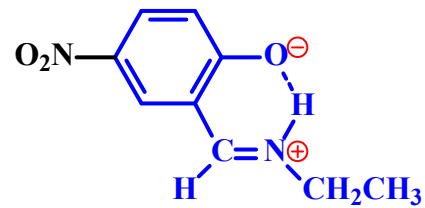
Atomların birbirlerine göre durumunun değiştiği izomer yapılara *tautomer* denir. Tautomerler rezonans yapılar değildirler, enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleriyle birbirlerine dönüşebilen yapılardır (Uyar, 1988). Yapılan araştırmalar *o*-hidroksi Schiff bazlarının farklı tautomerik yapılar oluşturabileceğini göstermiştir. Konfigürasyonları sterik ve elektronik etkilere bağlı olarak değişen bu bileşikler, *fenol-imin* formu (veya *enol formu*) ve *keto-amin* formu (veya *keto formu*) olarak adlandırılan iki tautomerik yapıda bulunabilirler (Filarowski ve ark., 2002). Aşağıda *o*-hidroksi Schiff bazlarındaki tautomerik yapılar gösterilmiştir.



Aşağıda gösterildiği gibi 3-hidroksi-*N*-salisiliden-*o*-tolilamin (Temel ve ark., 2006) ve 5-Nitro-*N*-salisilidenetilamin (Krygowski ve ark., 1997) katı halde iyonik formda bulunan bileşiklerdir.



Zwitter iyonik (*E*)-2-hidroksi-6-[(*o*-toliliminio)-metil]fenolat

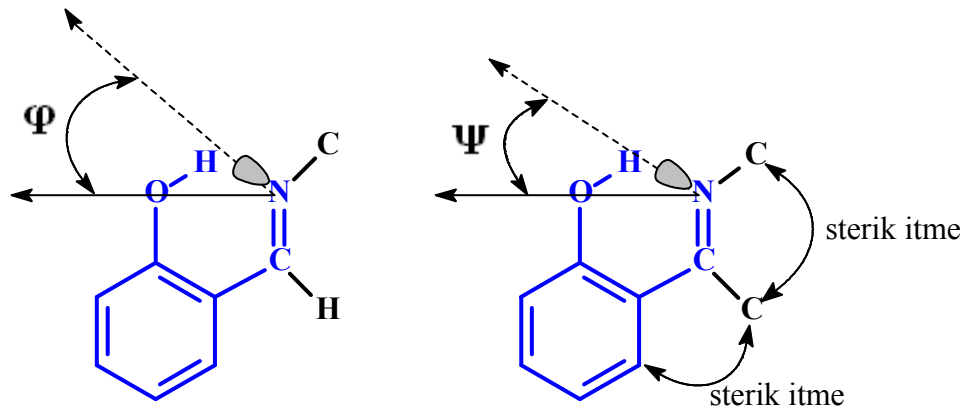


Zwitter iyonik (*E*)-2-[(etilimino)metil]-4-nitrofenolat

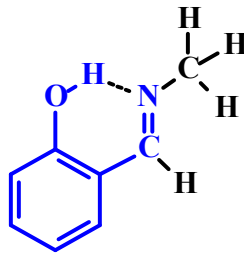
2.3.1. Hidrojen Bağı Kuvvetini ve Tautomerik Yapıyı Etkileyen Faktörler

2.3.1.1. Sterik Etki

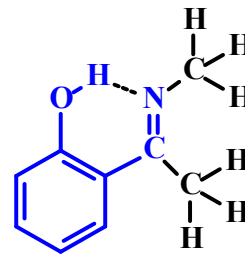
Yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının kuvvetlenmesine neden olmaktadır (Filarowski ve ark., 1999). Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan tanınmasının bir sonucudur.



(*E*)-2-[(metilimino)etil]fenol yapısındaki sterik itme daha fazla olması buradaki hidrojen bağının daha kuvvetli olmasına neden (*E*)-2-[(metilimino)metil]fenol için hesaplanan ϕ açısı $32,3^\circ$, (*E*)-2-[(metilimino)etil]fenol bileşiği için ise $24,8^\circ$ dir.



(*E*)-2-[(metilimino)metil]fenol

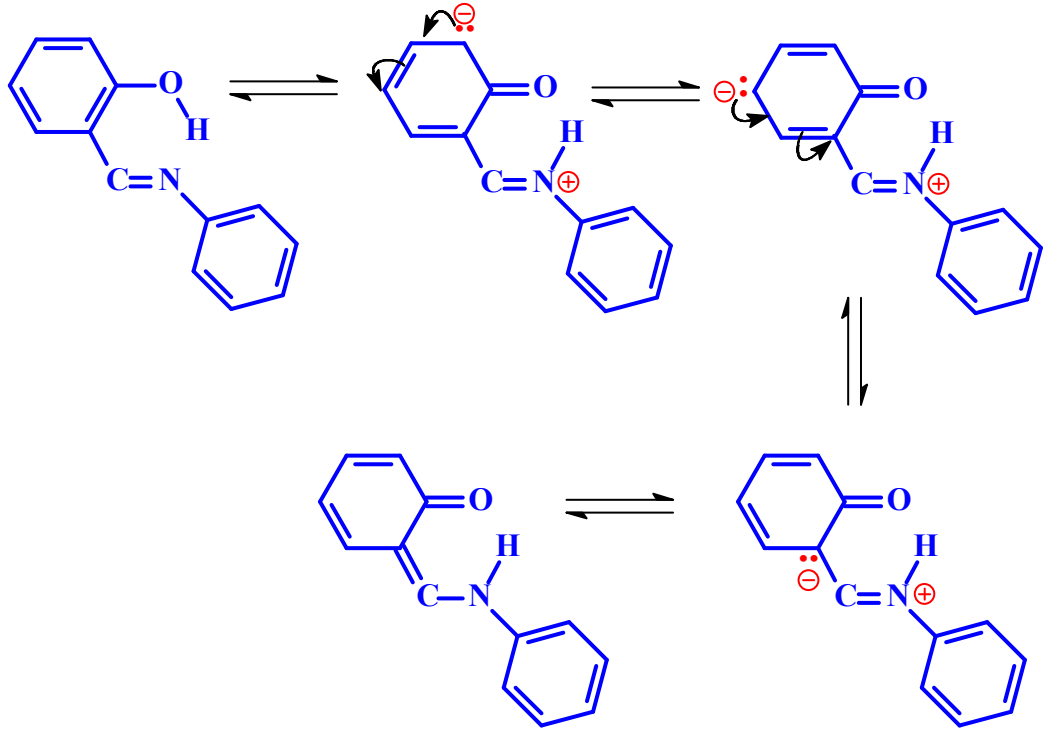


(*E*)-2-[1-(metilimino)etil]fenol

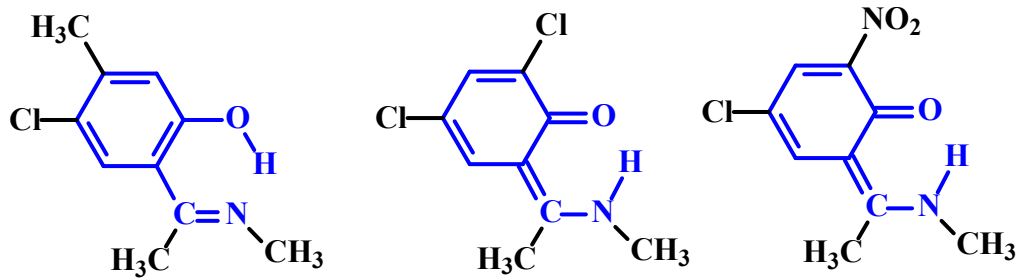
2.3.1.2. Elektronik Etkiler

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki sübstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre *o*- ve *p*- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğinin

artmasını sağladığı gibi, *keto* yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna geçmesine neden olur. Böyle bir proton transferi *keto* tautomer oranını artırmaktadır (Filarowski ve ark., 2002; Wozniak ve ark, 1995).

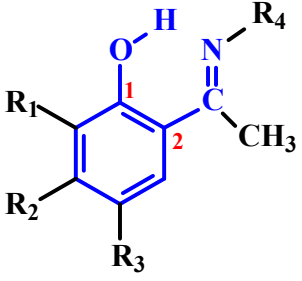


Yapılan tek kristal çalışmaları, OH grubuna göre *o*-pozisyonunda elektron çekici grup bulunduran iminlerin daha çok *keto formda* olduğunu ortaya koymuştur (Filarowski ve ark., 2002). Aşağıda verilen bileşiklerden en kuvvetli hidrojen bağı *o*- pozisyonunda NO₂ grubu bulunduran Schiff bazı göstermektedir. NO₂ grubu, yukarıda gösterilen rezonans sınır yapıların kararlılığını ve OH grubunun asitliğini arttırarak hidrojen atomunun azot atomuna geçmesini kolaylaştırır ve *keto formunun* oluşmasını sağlar.



Tablo 2.1: Süstitüentlerin bağ uzunluklarına etkisi

Bileşik	O-H	N-H	O-C1	C1-C2
I	1,20	1,32	1,327	1,412
II	1,22	1,30	1,319	1,423
III	1,42	1,14	1,288	1,435
IV	1,49	1,03	1,280	1,452
V	1,63	1,02	1,282	1,438



I - R1, R2, R3=H,
II - R1=H, R2=CH3, R3=Cl, R4=C2H5
III - R1=Cl, R2=H, R3=Cl, R4=CH3
IV - R1=NO2, R2=H, R3=Cl, R4=CH3
V - R1=NO2, R2=H, R3=CH3, R4=CH3

Tablo 2.1’de verilen bileşiklerde *orto* pozisyonuna elektron çekici grupların bağlanmasıyla O-H bağının uzadığı ve N-H bağının kısaldığı görülmektedir. Aynı etki C-O bağını da kısaltmıştır. Ketonların C=O bağ uzunluğu 1,21 Å ve fenollerin C-O bağ uzunluğu 1,343 Å dur. Tablo 2.1’de, *orto* pozisyonuna elektron çekici grup bağlanmasıyla O-C1 bağının karbonil C=O bağ uzunluğuna yaklaştığı ve N-H bağının O-H bağından daha kısa olduğu gözlenmektedir.

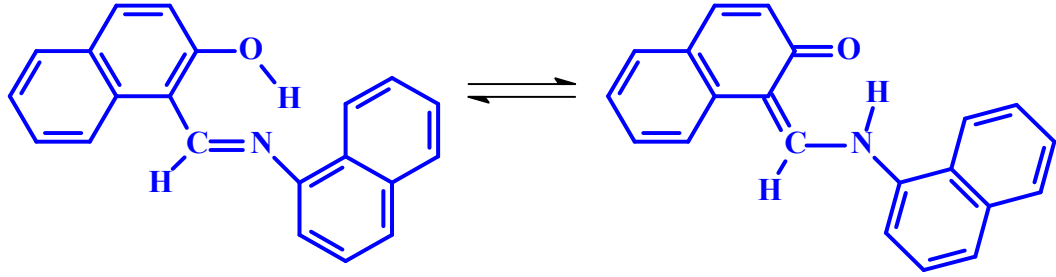
Tablo 2.1 incelenecek olursa elektron verici gruplarında tautomerik dengeyi etkilediği sonucuna varılabilir. R₃ pozisyonunda Cl atomu taşıyan IV bileşiği, aynı pozisyonda CH₃ grubu taşıyan V bileşiği ile karşılaştırıldığında, V bileşiğindeki O-C1 bağının biraz daha uzun, C1-C2 bağının ise daha kısa olduğu görülebilir. C1-C2 bağının kısılması bu bağın daha çok çift bağ karakterli olduğunu gösterirken, O-C1 bağının uzaması da bu bağın biraz daha tek bağ karakterli olduğunu gösterir. Bu veriler, elektron verici CH₃ grubunun tautomerik dengeyi biraz daha *enol* yönüne kaydırmasına işaret eder.

o-Hidroksi Schiff bazları üzerine yapılan araştırmalar, imin azotuna bağlı alkil veya aril gruplarının tautomerik dengeyi fazla etkilemediği ve fenolik halkada

sübstitüent taşımayan salisiliden türevlerinin genellikle *enol formunu* tercih ettiğini göstermiştir (Filarowski *ve ark.*, 1999; Mandal *ve ark.*, 2002). Fakat imin azotunda aril grubunun bulunması, azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltacağından, bu tür bileşiklerin daha zayıf hidrojen bağı yapmasına neden olur.

2.3.1.3. Çözücü Etkisi

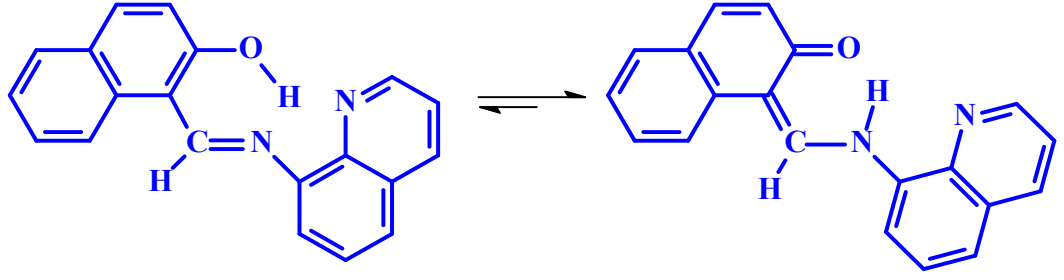
Schiff bazlarındaki proton transfer dengesini etkileyen etmenlerden birisi de çözücülerdir. Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazları polar çözücülerde bile genellikle *enol formunu* tercih ederken, 2-hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen Schiff bazları polar çözücülerde *keto formunu*, polar olmayan çözücülerde ise *enol formunu* tercih etmektedir (Abbas *ve ark.*, 1996). *N*-(2-hidroksinaftiliden)- α -naftilaminin tautomerik yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Yukarıda gösterilen bileşikte polar çözücülerde denge *keto formuna*, polar olmayan çözücülerde *enol formuna* kaymaktadır.

2-Hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen bazı Schiff bazlarının ise polar olmayan çözücülerde bile sadece *keto formunu* tercih ettikleri bilinmektedir (Abbas *ve ark.*, 1996).

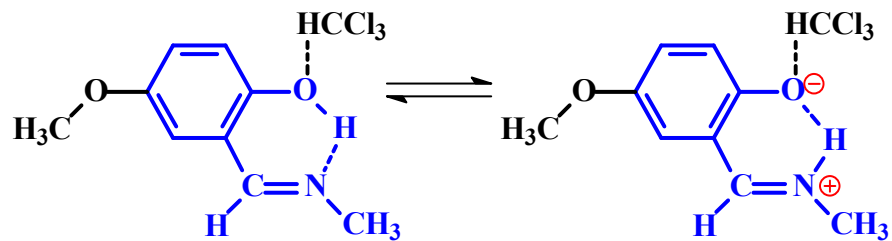
2-Hidroksi-1-naftaldehit ve 8-aminokinolinin tepkimesi sonucu elde edilen *N*-(2-hidroksinaftiliden)kinolinaminin UV spektrumunda hem polar hem de polar olmayan çözücülerde *keto formu* gözlenmiştir (Abbas *ve ark.*, 1996).



N-(2-hidroksinaftiliden)kinolinaminin *keto formunu* tercih etmesinin nedeni protonun imino grubundaki azot atomuna göçmesiyle hem oksijen ile hem de kinolindeki azot atomuyla hidrojen bağı yapabilmesidir. Bu da *keto formunu* kararlı hale getirmektedir (Abbas ve ark., 1996).

Dziembowska'nın süstitüe olmuş salisilaldehitten elde edilen Schiff bazları üzerine yaptığı çalışmalar tautomerik denge üzerine çözücü etkisinin özellikle süstitüentin elektronik yapısına bağı olduğunu göstermiştir. *N*-(3,5-diklorsalisiliden)metilamin ve *N*-(4-metoksisalisiliden)metilamin üzerine yapılan araştırmalarda *keto formunun* *N*-(4-metoksisalisiliden)metilaminde çözücünün hidrojen bağı yapabilme özelliği arttıkça arttığı, *N*-(3,5-diklorsalisiliden)metilaminde ise azaldığı belirtilmiştir (Dziembowska ve ark., 2001).

Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi *N*-(4-metoksisalisiliden)metilaminin bu davranışı fenolik grubun oksijen atomu ile proton verici çözücü molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır.

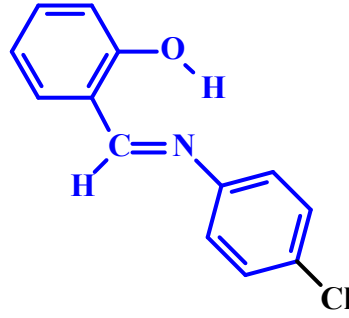


Oksijen atomu ve protik çözücü arasındaki hidrojen bağı oluşumu *keto formunun* stabilizasyonunu sağladığı için dengenin *keto formuna* kaymasını kolaylaştırır.

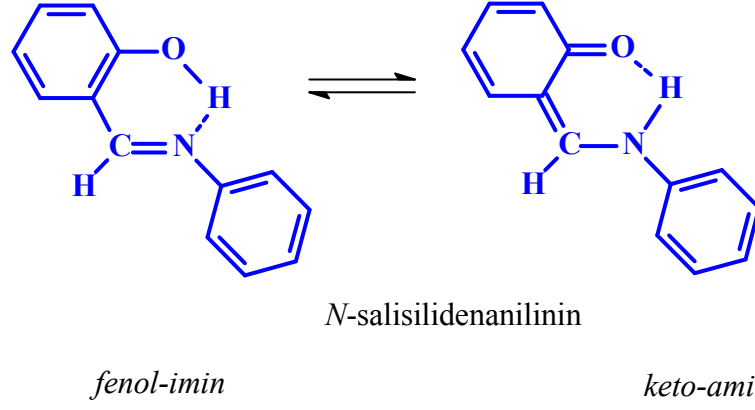
2.3.1.4. Schiff Bazlarının Fotokromik ve Termokromik Özellikleri

o-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm göstermesine neden olmaktadır. Fotokromizm, *phos* ve *chroma* kelimelerinden türetilmiş olup *phos* ışık, *chroma* ise renk anlamına gelmektedir. Adından da anlaşıldığı gibi fotokromizm bir molekülün ışıkla renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Bu reaksiyon tersinirdir ve oluşan maddelerin farklı absorpsiyon spektrumları vardır (Bouas-Laurent ve Dürr, 2001).

Termokromizm ise, bir bileşiğin ısı etkisinde renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Bu reaksiyon da tersinir bir reaksiyondur, yani ısı ortadan kalktığında molekül tekrar eski haline döner. Bu bileşiklere örnek olarak Schiff bazları, spiropiranlar, spirooksazinler verilebilir. Aşağıda termokromik bir Schiff bazı olan 4-klor-*N*-salisilidenanilin'in gösterilmektedir (Hadjoudis ve ark., 1987).



N-salisilidenanilin fotokromizm gösteren bileşiklerdendir. Açık sarı renkli olan *fenol-imin* şekli ışık etkisinde hidrojenini oksijenden azota verir ve kırmızı renkli *keto-amin* şeklini oluşturur. *Keto-amin* ürünü karanlıkta bırakılırsa daha kararlı olan *fenol imin* formuna geri döner (Patai, 1970).



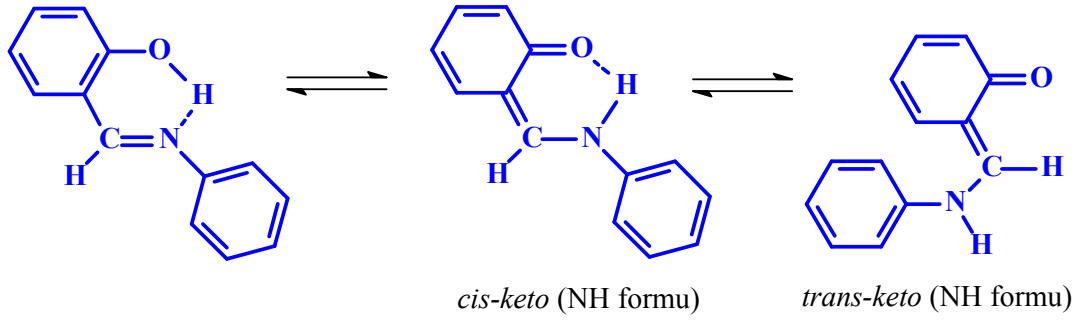
Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklere etkisi de büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis *ve ark.*, 1987). Bazı Schiff bazlarının özellikleri Tablo 2.2’de gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Fotokromik ve termokromik özellik gösteren bazı Schiff bazları

R	Özelliği	R	Özelliği	R	Özelliği
Cl	Fotokromik	Cl	Termokromik	Cl	Termokromik
I	Fotokromik	I	Termokromik	I	Termokromik
OCH ₃	Fotokromik	OCH ₃	Termokromik	OCH ₃	Termokromik
NH ₂	Fotokromik	OH	Termokromik	COOEt	Termokromik

Çeşitli süstitüe olmuş *N*-salisilidenanilinlerle yapılan çalışmalarda, anilin halkasında *orto* pozisyonunda süstitüent bulunduran Schiff bazlarında çoğunlukla fotokromizm gözlenmiştir. Bunun nedeni *orto* pozisyonundaki süstitüentin sterik etkisinin halkanın düzlemselliğini azaltmasıdır (Hadjoudis ve ark., 1987).

Molekülün düzlemselliği yada düzlemsellikten sapması da fotokromizm ve termokromizm göstermesinde yeterli değildir. Bir bileşiğin fotokromizm göstermesi için aşağıdaki şekilde gösterilen *cis-trans* izomerizasyonunu da sağlayabilmesi gereklidir (Hadjoudis ve ark., 1987).



Düzlemsel moleküllerde azotun ortaklanmamış elektronlarıyla anilin halkasının π elektronlarının örtüşmesi mümkün değildir. Buna karşın düzlemsel olmayan yapılarda bu mümkündür. Bunun sonucu olarak düzlemsel termokromik yapılarda azotun bazlığı ve N-H bağ kuvveti daha yüksektir. Termokromik türler *cis-keto form* ile meydana gelirken fotokromik türler *trans-keto form*la oluşmaktadır. *Cis-trans* dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak istiflenmelerinden dolayı mümkün değilken, fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır (Hadjoudis ve ark., 1987). Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3,5 Å olması gerektiği bildirilmiştir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır. Değerin 3,5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır (Hadjoudis ve ark., 1987).

2.4. Schiff Bazlarının Bileşiklerinin Spektroskopik ve Kristalografik Özellikleri

Schiff bazları ve azo boyarmaddelerinin spektroskopik olarak yapılarının aydınlatılmasıyla ilgili oldukça fazla çalışma yapılmış olmasına rağmen azo-azometin bileşikleriyle ilgili pek fazla bilgi bulunmamaktadır.

2.4.1. Kristalografik Çalışmalar

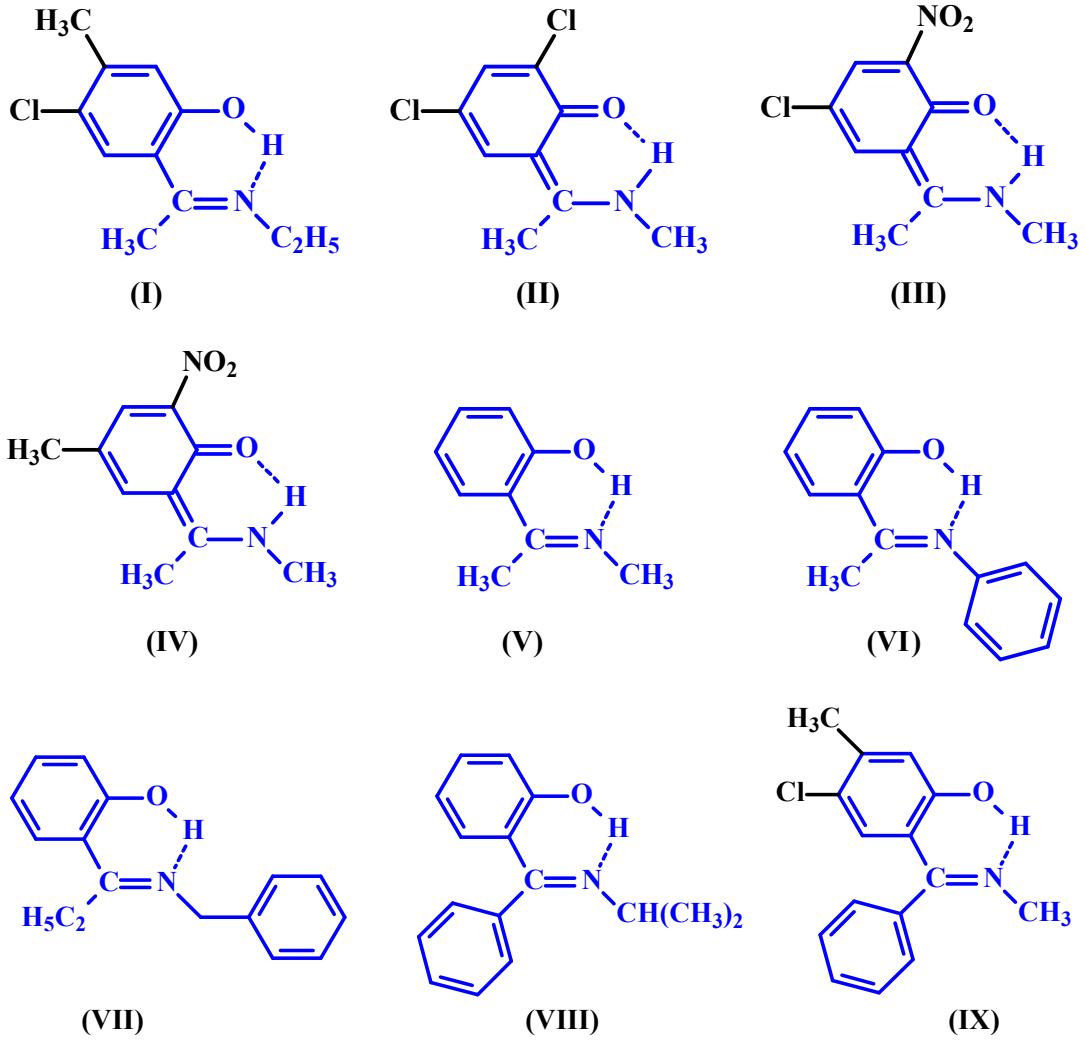
X-Işını kırınım yöntemi maddelerin yapılarını açıklamada kullanılan en önemli yöntemdir. Schiff bazlarının yapısını detaylı bir biçimde açıklamak üzere çok sayıda kristalografik çalışmalar yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getirebilen ve farklı yapılara sahip olabilen *o*-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. Elde edilen sonuçlar *o*-hidroksi Schiff bazlarının kristal halde, proton transferinin olduğu yapı (*keto formu*) ve proton transferinin olmadığı yapı (*enol formu*) olarak adlandırılan iki farklı yapıda olabileceğini göstermiştir. Ayrıca yapılan araştırmalara göre kristal halde her iki tautomerik yapının birlikte bulunabileceği de belirtilmiştir (Elmalı ve ark, 1999a). Bu çalışmalarla ilgili veriler iki başlık altında incelenecektir.

2.4.1.1. Bağ Uzunlukları

o-Hidroksi Schiff bazlarının iki farklı yapıda bulunabileceğine dair en önemli uzunluklar, N...O hidrojen bağında yer alan, N-H ve O-H bağ uzunluklarıdır. *Enol formda* bulunan Schiff bazlarının O-H bağı N-H bağından daha kısadır, *keto formda* N-H bağı O-H bağından daha kısadır. *Keto formda* aromatik halkadaki bağ uzunlukları da benzen için bağ uzunluğu değeri olan 1,393Å değerinden sapma göstermektedir.

Yapılan araştırmalar hem alifatik hem de aromatik aminlerden elde edilen *o*-hidroksi Schiff bazlarının her iki yapıda da olabileceğini göstermektedir. Yapılar daha önce de belirtildiği gibi süstitüentin yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Aşağıda alifatik aminlerden elde edilen bazı *o*-hidroksi Schiff bazlarının yapıları ve ölçülen bağ uzunlukları gösterilmektedir.



Tablo 2.3 incelendiğinde imino grubundaki C atomuna bağlı aromatik halkadaki süstitüentin yapıyı etkilediği, halkaya elektron çekici grupların bağlanmasıyla N-H bağının kısaldığı, O-H bağının ise uzadığı görülmektedir. C1-O ve aromatik halkanın bağ uzunluklarının incelenmesiyle fenil halkası üzerinde elektron çekici grup bulunduran bileşiklerde C1-O bağının fenoller için bağ uzunluğu olan 1,343 Å değerinden daha kısa olduğu ve ketonların bağ uzunluğu olan 1,210 Å değerine yaklaştığı gözlenmektedir. C1-C2 ve C1-C6 bağ uzunluklarının aromatik halkanın bağ uzunluğu olan 1,393 Å dan daha uzun olması, C7-N bağının elektron çekici grupların bağlanmasıyla uzaması bu bileşiklerin *keto formda* olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.3: Alifatik aminlerden elde edilmiş bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları

Bileşik	Bağ uzunlukları(Å)									Ref
	N-H	O-H	O-C1	C1-C2	C1-C6	C2-C3	C5-C6	N-C7	C2-C7	
I	1,30	1,22	1,319	1,423	1,403	1,401	1,387	1,286	1,464	*
II	1,14	1,42	1,288	1,435	1,421	1,410	1,368	1,296	1,448	*
III	1,03	1,49	1,280	1,452	1,407	1,387	1,365	1,282	1,445	*
IV	1,02	1,63	1,282	1,438	1,418	1,402	1,365	1,296	1,457	*
V	1,32	1,20	1,328	1,414	1,384	1,393	1,345	1,280	1,473	**
	1,38	1,15	1,327	1,412	1,381	1,395	1,350	1,278	1,468	
VI	1,47	1,10	1,335	1,414	1,393	1,396	1,367	1,286	1,471	**
VII	1,48	1,07	1,334	1,415	1,390	1,395	1,370	1,288	1,471	**
VIII	1,54	1,05	1,346	1,405	1,395	1,392	1,367	1,285	1,470	*
IX	1,67	0,91	1,340	1,417	1,387	1,391	1,377	1,287	1,469	*

* Filarowski ve ark., 2002. ** Filarowski ve ark., 1999.

Aromatik aminlerden elde edilen *o*-hidroksi Schiff bazlarının bağ uzunluklarının incelenmesiyle alifatik aminlerde olduğu gibi iki formda bulunabileceği görülmektedir. Tablo 2.4 aromatik aminlerden elde edilen bazı Schiff bazlarının bağ uzunluğu değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.4: Aromatik aminlerden elde edilen bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları

Bileşik	Bağ uzunluğu(Å)								Ref
	N-H	O-H	N-C7	C1-C6	C6-C7	C1-C2	C1-O1	N1-C8	
I	1,72	0,96	1,280	1,402	1,441	1,381	1,350	1,417	*
II	1,73	0,95	1,276	1,403	1,446	1,386	1,346	1,423	**
III	1,82	0,835	1,281	1,392	1,446	1,383	1,354	1,412	***

* Elmali ve ark, 1999b. ** Elmali ve ark, 1998. *** Elmali ve Elerman, 1998.

Süstitüe olmamiş salisilaldehit ve süstitüe anilinlerden elde edilen Schiff bazları genellikle *enol formda* bulunmaktadırlar. Tablo 2.4 incelendiğinde bu bileşiklerin de *enol formda* oldukları görülmektedir. II ve III bileşikleri karşılaştırıldığında 5-pozisyonunda Cl taşıyan yapıdaki OH bağının daha kısa olduğu görülebilir. Bu durum elektron çekici özelliği daha fazla olan klor atomunun, azotun bazlığını azaltarak yapıyı daha çok *enol formuna* kaydırmasıyla açıklanabilir.

2-Hidroksianilinlerle elde edilen Schiff bazlarının genellikle *keto formda* olduğu yapılan araştırmalar sonucu bulunmuştur.

Tablo 2.5: Bazı *o*-hidroksi Schiff bazlarının bağ uzunlukları

Bileşik	Bağ uzunluğu(Å)								
	N-H	O1-H	N-O1	N-C7	C1-O1	N1-C8	C1-C6	C6-C7	Ref
I	0,95	1,73	2,555	1,301	1,312	1,409	1,430	1,423	*
II	1,57	1,08	2,567	1,279	1,362	1,422	1,405	1,449	*
III	0,89	1,73	2,515	1,303	1,299	1,403	1,432	1,418	**
	1,67	1,01	2,515						
IV	-	-	2,553	1,328	1,328	1,406	1,441	1,380	***
			2,567	1,328	1,328	1,407	1,366	1,423	
V	0,99	1,59	2,582	1,301	1,291	1,412	1,427	1,405	#

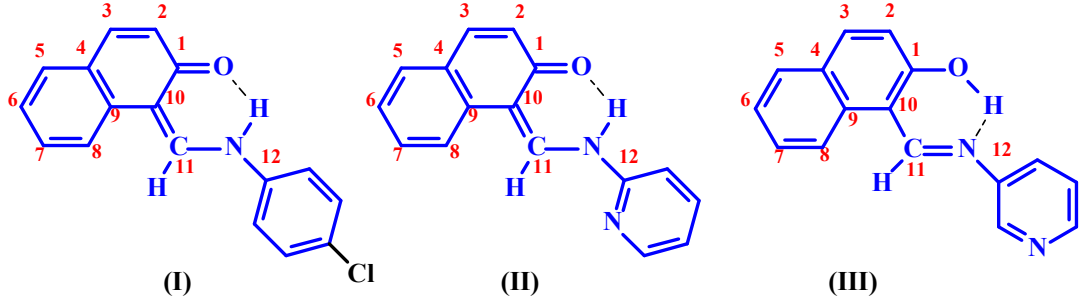
* Popović ve ark., 2002. ** Elmali ve ark, 1999b. *** Elerman ve ark., 2002.

Kabak ve ark, 1999.

I ve II bileşiklerinde sadece Y grubunun pozisyonu farklıdır. *o*- pozisyonunda –OH grubu varken molekül *keto formunu* tercih ederken, *m*-pozisyonunda –OH grubu varken *enol formunu* tercih etmektedir. III bileşiği hem *keto* hem de *enol formunu*

meydana getirirken, IV ve V bileşikleri sadece *keto formuna* sahiptirler. IV bileşiğinde moleküllerin *keto formuna* sahip olmasına rağmen farklı bağ uzunluklarına sahip birimlerin olduğu gözlenmiştir (Elerman ve ark., 2002).

2-Hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen Schiff bazlarının çoğunlukla *keto formunu* tercih ettikleri bildirilmiştir. Bu bileşiklerin yapılarıyla ilgili birkaç örnek aşağıda verilmektedir.



Tablo 2.6: 2-Hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen bazı Schiff bazlarının bağ uzunlukları

Bileşik	Bağ uzunlukları(Å)					Ref
	N-H	O-H	C1-O1	C1-C10	C10-C11	
I	1,14	1,47	1,297	1,430	1,401	*52
II	-	-	1,263	1,445	1,380	**53
			1,279	1,436	1,392	
III	1,69	0,94	1,316	1,447	1,419	***54

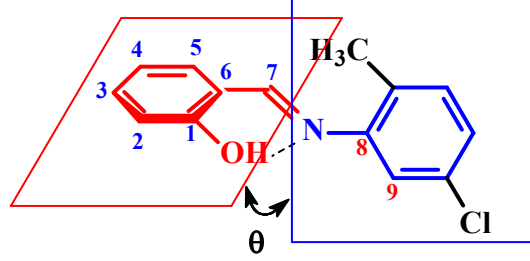
* Ünver ve ark., 2001a. ** Nazır ve ark., 2000. *** Ünver ve ark., 2001b.

II bileşiğinin hem *keto* hem de *enol formda* bulunduğu III bileşiğinin ise tablodan görüleceği gibi sadece *enol formda* olduğu tespit edilmiştir.

2.4.1.2. Bağ Açıları

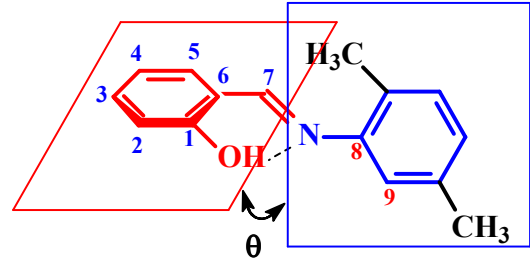
o-Hidroksi Schiff bazları fotokromik veya termokromik özellikler gösterdiği için bu bileşiklerin düzlemsel olup olmadıkları önemlidir. Fotokromik bileşikler düzlemsel değilken, termokromik moleküller düzlemsel bir yapıya sahiptir.

Moleküllerin düzlemsellikleri ise iki aromatik halka arasındaki dihedral açı (θ) ile belirlenir. Bunlarla ilgili birkaç örnek aşağıda gösterilmektedir.



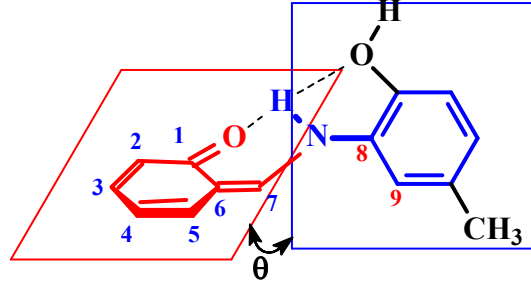
N-(5-kloro-2-metilfenil)salisilaldimin

Yukarıda verilen molekül düzlemsel olmayan fotokromik bir moleküldür (Elmalı ve Elerman, 1998). C9-C8-N1-C7 torsiyon açısı $39,9^\circ$ 'dir. Anilin halkası metil grubunun sterik etkisiyle düzlemden saptmıştır. Anilin halkası ve salisilaldimino kısmı arasındaki açı $36,2^\circ$, O-H..N açısı ise $153,5^\circ$ 'dir. C7-N1-C8 açısı 121° iken O-C1-C2 açısı $118,4^\circ$ 'dir.



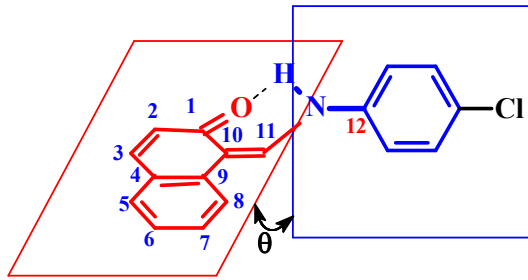
N-(2,5-dimetilfenil)salisilaldimin

N-(2,5-dimetilfenil)salisilaldimin molekülü de düzlemsel olmayan ve fotokromik gösteren bir moleküldür (Elmalı ve ark., 1998). Anilin halkası salisiliden kısmına göre düzlemden saptmıştır ve anilin halkası ile salisilaldimino kısmı arasındaki açı $43,3^\circ$, O-H..N1 açısı $150,0^\circ$ 'dir. C7-N1-C8 açısı $121,1^\circ$ iken O-C1-C2 açısı $119,3^\circ$ ve O-C1-C6 açısı $121,2^\circ$ 'dir.



(E)-6-[(2-hidroksi-5-metilfenilamino)metilen]sikloheksa-2,4-dienon

(E)-6-[(2-hidroksi-5-metilfenilaminometilen)sikloheksa-2,4-dienon molekülü *keto formda* bulunan ve düzlemsel olmayan bir moleküldür. Araştırmalar bu bileşiğin fotokromik olduğunu göstermiştir (Elerman *ve ark.*, 2002). Aromatik halkalar arasındaki dihedral açı $24,3^\circ$ ve N1-H..O1 açısı 139° 'dir. C7-N1-C8 açısı $126,4^\circ$, O1-C1-C2 açısı $122,5^\circ$ ve O1-C1-C6 açısı $120,6^\circ$ 'dir.



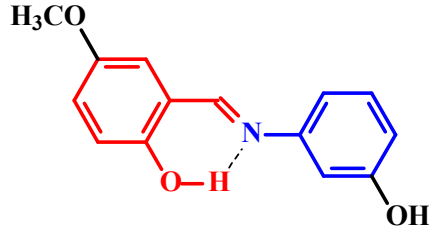
(E)-1-[(4-klorofenilamino)metilen]naftalen-2(1H)-on

Yukarıda verilen naftaldehit türevi Schiff bazı da düzlemsel değildir. Molekülde dihedral açı $20,1^\circ$, N-H..O açısı 152° , C11-N1-C12 açısı $123,3^\circ$ 'dir (52).

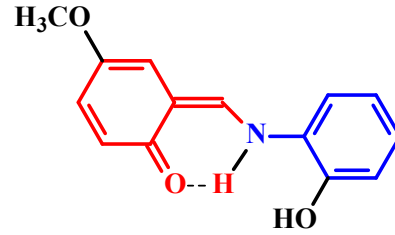
2.4.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi

Daha önce ifade edildiği gibi azometin bileşikleri yapılarında azometin fonksiyonel grubu taşıyan moleküllerdir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarında imino grubuna göre *o*-pozisyonunda hidroksil grubu bulunduran azometin bileşikleri kristal halde *keto* veya *enol formda* olabilirler. *o*-Hidroksi Schiff bazlarında *keto formunun* delokalize π bağı taşıyan karbonil grubundan (C=O) kaynaklanan keskin bandlar 1600 cm^{-1} 'den daha büyük değerde gözlenmektedir. 5-Nitro-*N*-salisilidenetilamin asetonitril içerisinde alınan spektrumda karbonil grubu frekansının 1680 cm^{-1} 'de

geldiği gözlenmiştir (Majers *ve ark.*, 2000). Bu sonuç *keto* karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir.



(*E*)-2-[(3-hidroksifenilimino)metil]-4-metoksifenol



(*Z*)-6-[(2-hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon

Kristal halde yukarıdaki bileşiklerden (*E*)-2-[(3-hidroksifenilimino)metil]-4-metoksifenol *enol formuna* sahipken (*Z*)-6-[(2-hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon bileşiği *keto formda* bulunur. I bileşiği için yapılan araştırmalarda 1604 cm^{-1} 'de $\nu_{(C=N)}$ piki gözlenmişken II bileşiğinde gözlenen 1629 cm^{-1} deki keskin bant $\nu_{(C=O)}$ delocalize karbonil pikini göstermektedir (Popović *ve ark.*, 2002).

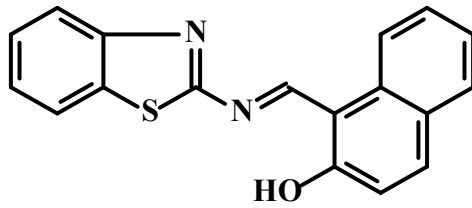
Azometin ($>C=N-$) grubunun absorpsiyonu $1689-1471\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmektedir. C=N gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir (Silverstein *ve ark.*, 1981).

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda bileşikler $1550-1500\text{ cm}^{-1}$ ve $1360-1290\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde $3550-3450\text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli absorpsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkarken aromatik C=C gerilme titreşimleri $1600-1585\text{ cm}^{-1}$ ve $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve CH₂ için alifatik C-H asimetric gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetric C-H gerilmesi 2853 cm^{-1} , CH₃ için asimetric C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetric C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi $1096-1089\text{ cm}^{-1}$, florun varlığında C-F gerilme titreşimi $1250-1100\text{ cm}^{-1}$, C-Br

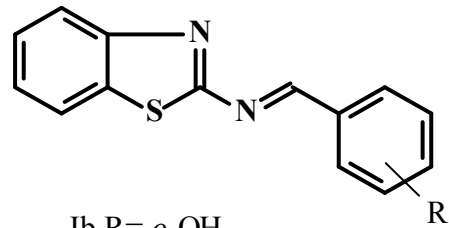
gerilme titreşimi 1090-1025 cm^{-1} ve C-I gerilme titreşimi de 1080-1025 cm^{-1} aralığında gelmektedir (Silverstein *ve ark.*, 1981; George *ve* McIntyre, 1987; Gündüz, 1988; Özden, 1988).

2.4.3. Ultraviole-Visible (UV-VIS) Spektroskopisi

UV-VIS spektroskopisi ile Schiff bazlarında azometin grubu ve bağlı aromatik halkalardan kaynaklanan karakteristik elektronik geçişler gözlenir. Yapılan çalışmalara göre Schiff bazlarındaki elektronik geçişler başlıca dört absorpsiyon bandı olarak kendini gösterir (Issa *ve ark.*, 2008; Odabaşoğlu *ve ark.*, 1999; El-Bayoumi *ve ark.*, 1971). Bu bandlardan ikisi yüksek enerjili bölgede, 210-230 nm (Band A) ve 250-270 nm (Band B) bölgelerinde gözlenen ve aromatik halkalara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan geçişlerdir. 275-350 nm (Band C) bölgesinde gözlenen üçüncü band C=N grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle 325-470 nm (Band D) bölgesindeki dördüncü band molekülün tamamıyla ilgili olan molekül içi yük transfer bandı olarak yorumlanır. Tablo 2.7 aşağıda verilen I ve II bileşiklerinin etanol içerisindeki absorpsiyon değerlerini, Şekil 2.1 bu bileşiklerin UV-Vis spektrumlarını gösterilmektedir.



Ia



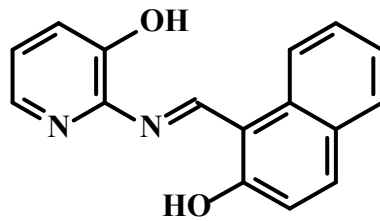
Ib R= *o*-OH

Ic R= *p*-OCH₃

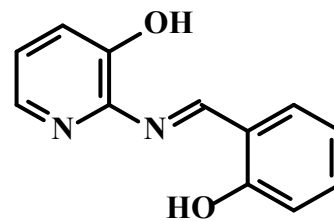
Id R= *p*-OH

Ie R= H

If R= *p*-N(CH₃)₂



IIa

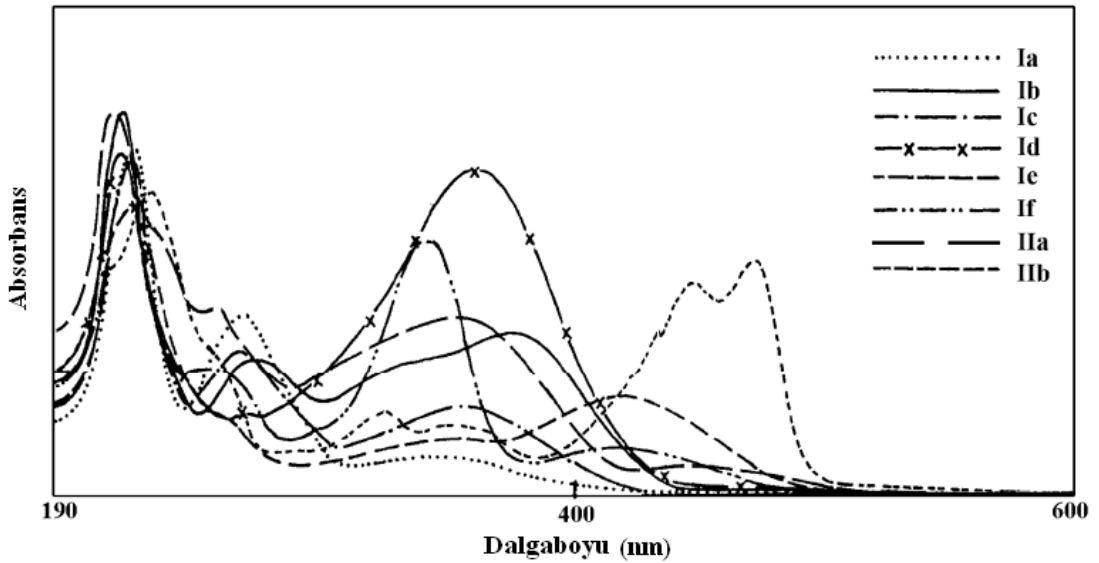


IIb

Tablo 2.7: Etanol içerisinde bazı azo-azometin türevlerinin UV-VIS absorpsiyon değerleri (Issa ve ark., 2008).

Ia	Ib	Ic	Id	Ie	If	IIa	IIb	λ_{\max}	ϵ_{\max}	Band
221	217	221	218	221	221	210, 230	214, 231	λ_{\max}		Band A
2.4	3.3	2.8	2.6	2.9	3.3	2.1, 2.8	1.9, 1.3	ϵ_{\max}		(π - π^* Ar)
252	2.65	265	268	266	255	230, 255	255, 270	λ_{\max}		Band B
0.7	1.2	1.3	0.6	1.6	1.2	2.8, 1.4	0.9, 0.6	ϵ_{\max}		(π - π^* Ar)
306	278	290	310	275	297	324, 353	306, 334	λ_{\max}		Band C
0.3	1.2	0.6	1.0	0.7	0.6	0.8, 0.6	0.6, 0.8	ϵ_{\max}		(π - π^* C=N)
349, 427	325, 375	356	360	344	341, 427	446, 471	362, 433	λ_{\max}		Band D
0.5, 0.9	1.1, 1.4	0.7	2.5	0.4	2.5, 0.5	2.0, 2.2	0.8, 0.2	ϵ_{\max}		

λ_{\max} in (nm), ϵ_{\max} ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 10^4$).



Şekil 2.1: I ve II Schiff bazlarının UV-VIS spektrumları

2.5. Schiff Bazlarının Termal Özellikleri

Schiff bazları metal kompleksleri, metal ve ligandın yapısına bağlı olarak tek veya çok basamakta bozunma gösterir (Başkale, 2007; Duman, 2007). Genellikle ilk adımda molekülde bulunan su gibi küçük ligandlar ayrılırken daha sonraki adımlarda

Schiff bazı parçalanma ürünleri uzaklaştır. Yüksek sıcaklıklardaki bozunmalarla metal oksitler oluşur ve bozunma sonlanır.

Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı metal komplekslerinin termik özelliklerinin incelenmesinde termik analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu sebeple aşağıda termik analiz ve yöntemleri hakkında kısa bilgi verilmiştir.

2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) ve Mackenzie (1979)'ye göre termal analizin genel tanımı şöyledir: 'Maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.' Bu tanıma göre bir termal analiz yönteminde, fiziksel bir özellik ölçülmeli, ölçüm sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmeli ve analiz kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir (Skoog ve Leary, 1991).

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu parametreler ise kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerinin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolünde kullanılabilir. Termal analiz yöntemleri endüstride polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çeşitli ürünlerin kalite kontrol ve araştırmalarında kullanılır (Toğrul 1995).

Herhangi bir numune önceden belirlenmiş bir programa göre ısıtılıyor veya soğutuluyorken numunede meydana gelen fiziksel değişimlerin aynı anda kaydedildiği tekniklerin genel adına termik analiz (TA) denir. Isıtma sonucu meydana gelen erime, süblimleşme, buharlaşma, faz geçişi, termik bozunma, oksitlenme, heterojen kataliz, katılma ve çift bozunma gibi olaylar TA tekniklerinin tek tek veya eş zamanlı olarak numuneye uygulanmasıyla aydınlatılabilir (İçbudak, 1996; Turgut, 2004).

TA çalışmalarında termogravimetri (TG), türevsel termogravimetri (DTG), diferansiyel termik analiz teknikleri (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) oldukça sık kullanılmaktadır. Bunların tanımı ve önemi aşağıda özetlenmiştir.

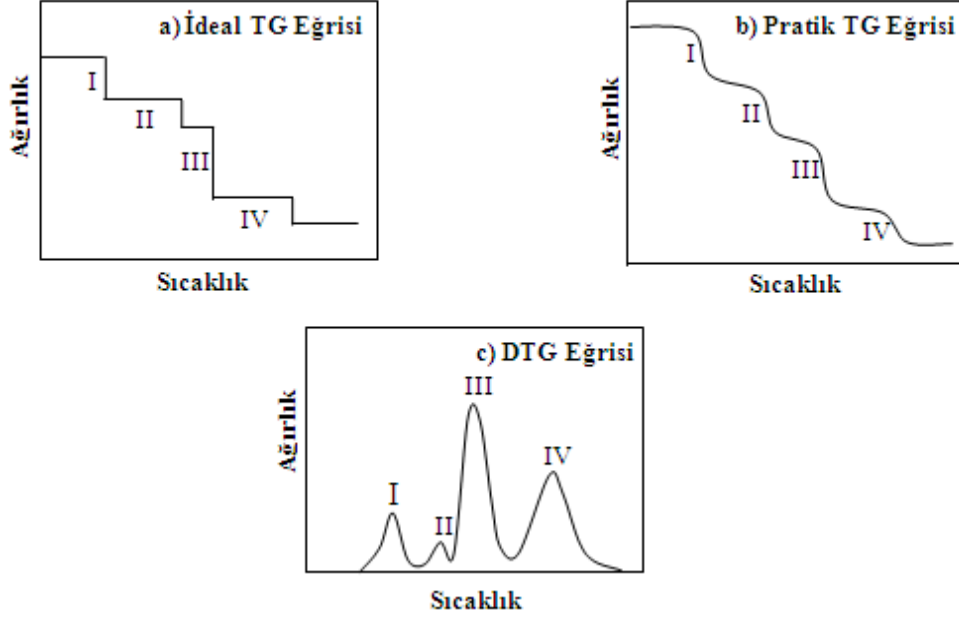
2.5.1.1. Termogravimetri (TG)

Numunenin sıcaklığı doğrusal bir hızla artarken, aynı anda numune sıcaklığı ve ağırlığının sürekli olarak kaydedildiği tekniğin adıdır. Termogravimetrik bir eğri ağırlık kaybının sıcaklığa bağlı olarak değişimiyle elde edilir. Isıtma ile ayrılan bir maddenin uçucu ürünlerini kaybetmesi sonucu ağırlığında bir azalma meydana gelir. Uçucu tepkime ürünlerinin uzaklaşması sonucu meydana gelen numune ağırlığındaki azalma bir maddedeki kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde önemli bir değişken olarak kullanılmaktadır. Bir TG eğrisi, farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelen ve birbirini izleyen tepkimelerle oluşan uçucu ürünleri, bir seri ağırlık kaybı basamağı olarak gösterir. Numune ısıtılırken, etrafındaki atmosferle etkileşmediği sürece ağırlığı aynı kalır veya azalır. Bazı durumlarda ağırlık artışı da gözlenebilir. Ağırlık artışı çok sık rastlanan bir olay olmayıp, genellikle yükseltgen bir atmosfer varsa meydana gelir. Numune ağırlığındaki değişim, kalan ağırlık veya ağırlık kaybı olarak gram, miligram cinsinden verildiği gibi, yüzde veya fraksiyonel ağırlık kaybı olarak da ifade edilebilir (İçbudak, 1996; Turgut, 2004). Fiziksel olaylarda (erime ve faz geçişi gibi) ağırlık kaybı olmadığından, bunlar TG ile belirlenemezler. Yani TG, numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayları ayırmak için kullanışlı bir tekniktir. Kimyasal olaylar, numune ısıtılırken gerçekleştiğinden soğutma programı TG’de pek uygulanmaz. Bazı reaksiyonlar üst üste gelebilir ve aralarında yeteri kadar sabit ağırlık platoları oluşmayabilir. Şekil 2.1a’daki ideal TG eğrisi, pratikte Şekil 2.1b’deki gibi gerçekleşir. TG eğrisinin şeklini atmosfer cinsi, ısıtma hızı, numune şekli, numune miktarı gibi işlemsel değişkenler etkilemektedir (İçbudak, 1996; Turgut, 2004).

2.5.1.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)

Bu teknikte numunenin ağırlık kaybı hızı, numune sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG eğrisi yakın sıcaklıklarda meydana gelen iki veya daha fazla olayın çözümünü, TG eğrisine göre daha iyi gösterir (Şekil 2.2c). Aynı zamanda DTG eğrilerinden elde edilen sonuçların diğer termik analiz teknikleri ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması daha kolaydır. Bir DTG eğrisi, farklı basamaklara karşılık

gelen bir seri pikten ibarettir. DTG eğrisinin pik sıcaklığı, TG eğrisinin dönüm noktası sıcaklığına karşılık gelir (İçbudak, 1996; Turgut, 2004).



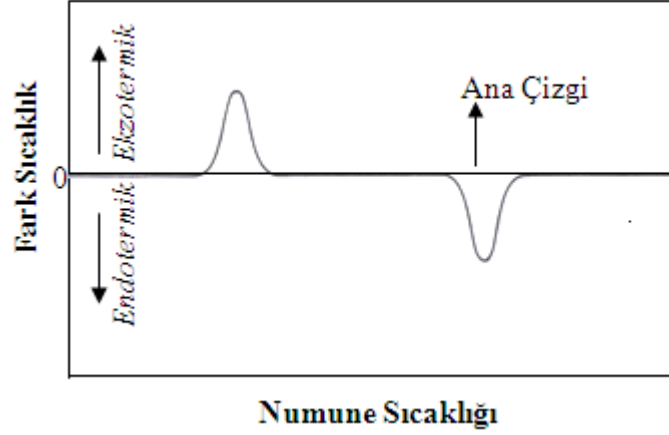
Şekil 2.2: TG ve DTG Eğrileri

2.5.1.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Aynı şartlar altında ısıtılan (veya soğutulan) numune ve inert referans arasındaki sıcaklık farkının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniğin genel adına DTA denir.

Isıtma sırasında numunede gerçekleşen fiziksel veya kimyasal olay sonucu bir ısı açığa çıkıyorsa, numune sıcaklığı referansa göre geçici olarak yükselir ve DTA eğrisinde ekzotermik pik şeklinde gözlenir. Tersine gerçekleşen olay ısı alarak oluşuyorsa, numunenin sıcaklığı referansa göre geçici olarak düşer ve bu olay da endotermik pik şeklinde gözlenir (Şekil 2.3). Numunede oluşan kimyasal dönüşümler DTA eğrilerinde geniş ve yayvan pikler oluştururken, erime, faz dönüşümü gibi fiziksel olaylar genellikle hızlı değişen keskin pikler oluştururlar. Bununla birlikte numunede herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişiklik olmasa bile normal olarak numune ve referans arasında ısı kapasitesi ve termik iletkenlikten ileri gelen küçük bir sıcaklık farkı gözlenir (İçbudak, 1996; Turgut, 2004).

Schiff bazları ile ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda başlamıştır. Polimerik Schiff bazları ile ilgili çalışmalar 1996 yılında Li ve Wang tarafından yapılmıştır (Li ve Wang, 1996) .

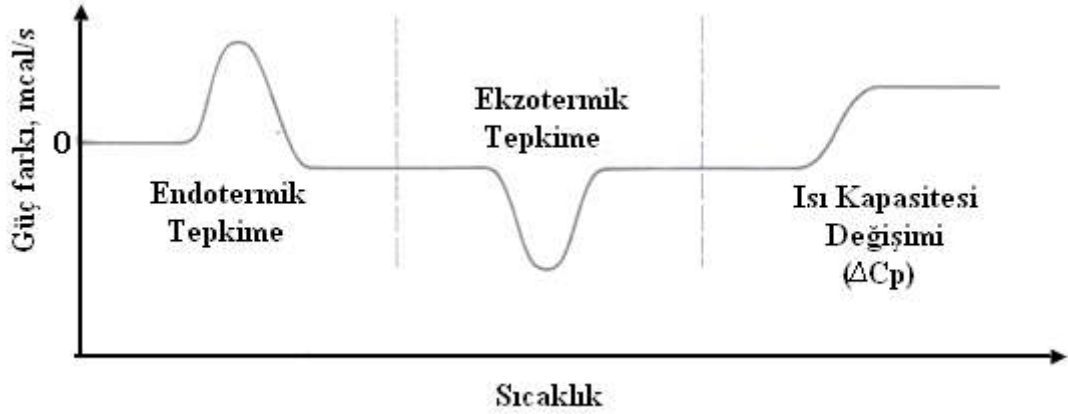


şekil 2.3: DTA Eğrisi

2.5.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC, termal yontemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yontemdir (Skoog ve Leary 1991). DSC yonteminde, numune ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Numunede bir değişiklik olursa, numuneye veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir (Yıldız 1997). DSC denemeleri genellikle sıcaklık tarama modunda yapılır.

Kararlı evre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlarda biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. rnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrikli g ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur ve kalorimetreye bağlanmış gler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder (şekil 2.4).



Şekil 2.4: Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler

3. YÜN ELYAFI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Tekstilde kullanılmak amacıyla hayvanlardan elde edilen liflerin başında yün gelir. Yün elyafı hayvansal liflerin kıl kökenliler grubuna girer. Çok eski devirlerden beri yün lifi değerli bir konfeksiyon lifi olarak daima popülaritesini korumuştur. Günümüzde, yün sadece konfeksiyonda, döşemecilikte ve halıcılıkta kullanılmayıp artık teknik uygulamalarda da kullanımı giderek artmaktadır. Bunun nedeni yün lifinin benzersiz özellikleridir. Yün lifinin güç tutuşurluk, antimikrobiyalılık, kir iticilik, koku absorpsiyonu, dayanıklılık, esneklik ve antistatiklik gibi bazı özellikleri teknik uygulamalar açısından cazibesini her geçen gün arttırmaktadır. Yün lifi bu özellikleri nedeniyle teknik uygulamalarda istenilen pek çok özelliği karşılayabilen ender liflerdendir. Bu nedenle teknik uygulamalardaki kullanım miktarının giderek artacağı düşünülmektedir (Bahtiyar ve ark., 2008). Yün lifinin önemli olan özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Yün elyafı deri üzerinde meydana gelen hayvansal elyafın en önemlisidir. Koyundan yün, tiftik keçisinden moher, deveden deve yünü, alpakadan alpaka yünü vb. elde edilmektedir (Duran ve ark, 2006). Yün elyafı koyundan, genellikle canlı hayvanlardan kırılmak suretiyle olmak üzere değişik yöntemlerle elde edilir. Bu tür yüne *kırkım yünü* denir. Bu yünün ticari değeri diğer yöntemlerle elde edilenlerinkinden yüksektir. Kasaplık hayvanların kesildikten sonra derilerinin işlenmesi ile elde edilen yüne ise *tabak yünü* veya *kasapbaşı yünü* denir. Herhangi bir nedenle ölmüş hayvanın postundan elde edilen yün ise *post yapağısı* adını alır.

Tabak yünü veya post yapağısı (yapak) deriden yolunarak alınmışsa kıl köklerini de içerdiğinden kirkım yününe göre daha düşük kalitelidir.

İşlenmemiş yün elyafın yapısındaki maddeler % olarak şöyle sıralanabilir: %33 keratin (yün proteini), %28 ter tuzları, %26 kir, %12 yün yağı, %1 anorganik maddeler.

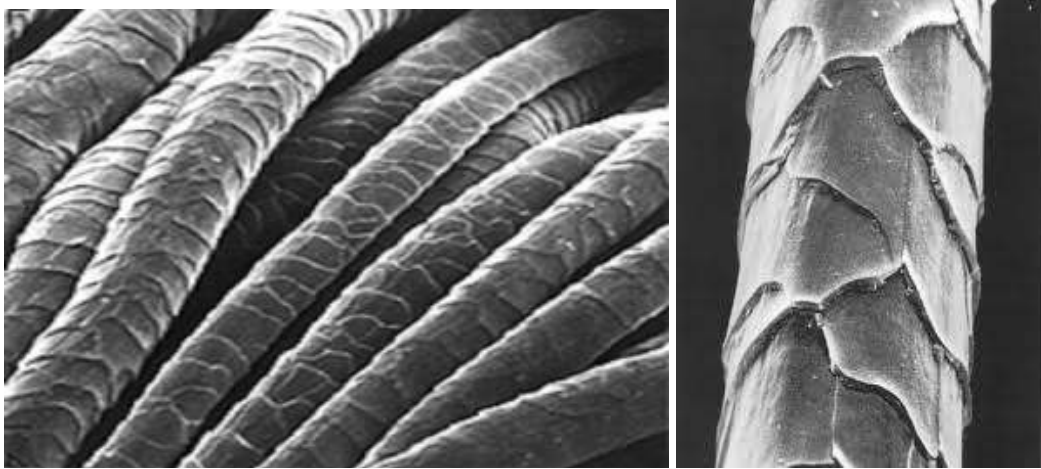
3.1. Yün Liflerinin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri

3.1.1. Yün Lifinin Fiziksel Yapısı

Gelişmesini tamamlamış bir yün lifin enine kesiti mikroskop altında incelenecek olursa, bunun üç tabakadan meydana geldiği görülür. Bu tabakalar dıştan içe doğru aşağıdaki gibi sıralanır (Anonim, 2011);

- i. Epiderm (pul) tabakası
- ii. Korteks (orta) tabaka
- iii. Medula (ilik) tabakası

Her tabaka kimyasal ve histolojik yapı bakımından birbirinden farklıdır (Harmancıoğlu, 1974). Yün tabii elyaflar içerisinde dalgalı bir yapıya sahip olan tek elyaftır. Elyaf silindirik olup uç kısımları incelmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Yün liflerinin boyuna kesit görünümü

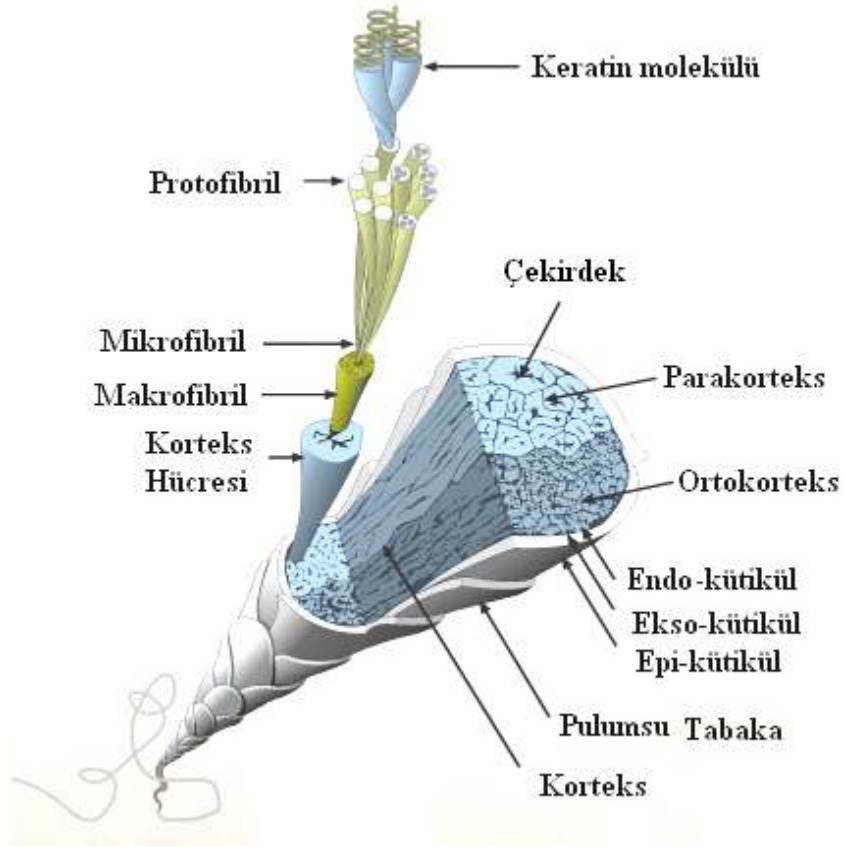
3.1.1.1. Epiderm tabakası

Kütikül de denilen epiderm tabakası, elyafın en dış yüzeyidir. Lifin mikroskop altında görünen yüzeyi bu tabakadır. Birbiri üzerine kapanan pul şeklinde hücrelerden ibarettir. Balık pullarına benzer görünüştedir. Bu tabaka, düz ve düzensiz pullardan oluşmuştur. Boynuzlaşmış, cansız bir sıra epitel hücrelerinden ibaret olduğundan bunlara örtü hücreleri de denilmektedir (Harmancıoğlu, 1974). Örtü hücrelerinin üstleri epikütikül denilen bir zarla örtülüdür. Aslında bunların da epikütikül, ekzokütikül ve endokütikül olmak üzere üç kısımdan ibaret olduğu, elektron mikroskopuyla yapılan araştırmalardan anlaşılmaktadır (Harmancıoğlu, 1974).

Şekil 3.2’de yün lifinin yapısı gösterilmiştir. Bu kısımların göstermiş olduğu davranışlar birbirinden farklıdır. Epikütikül ve ekzokütikül, kimyasal etkenlere karşı koruyucu vazifesi görürken; endokütikülünün direnci daha azdır.

Kütikül tabakası özellikle epikütikül tabakası, boyama yönünden çok önemlidir. Çünkü bu tabaka hidrofob tabaka özelliği gösterdiğinden dolayı boyarmadde çözeltilerinin lif içine girmesini engeller. Yani kütikül tabakası, boyarmaddenin elyafa nüfuz etmesine karşı direnç gösterir.

Tabakanın çok ince olması nedeniyle dış etkenlere maruz kaldığında elyafın uçlarında bulunan kısmı tahrip olur. Tahribatın derecesi boyama kolaylığını tayin eder (Özcan, 1984).



Şekil 3.2: Yün lifinin yapısı

3.1.1.2. Korteks tabakası

Lifin esas yapısını, ortalama % 90'ını oluşturur. Uzun, kat kat, iğ şeklinde az veya çok bükülmüş ve boynuzlaşmış hücrelerden yapılmıştır. Yünün mukavemeti, elastikiyet özellikleri, doğal rengi ve boyanabilme yeteneği bu hücrelerin yapısı ile ilgilidir. Yün liflerinin asıl maddesini teşkil eder. Bu bakımdan yün teknolojisinde büyük önem taşır (Harmancıoğlu, 1974). Merinos yünü gibi, ince liflerin içi tamamen bu tabaka ile doludur. Bu hücrelerin yapı taşları amino asitlerdir. Amino asitler, poli peptit halkalar halinde birleşerek makro molekülleri oluştururlar. Aslında bunlar birleşirken önce protodfibriller ve bunlardan da mikrodfibriller meydana gelir. En son da mikro fibriller birleşerek makro fibrilleri oluştururlar.

Korteks tabakası ortokorteks ve parakorteks olmak üzere iki kısımdan meydana gelmiştir. Boyama ve ağartma işlemleri ortokorteks hücrelerinde meydana gelir. Parakorteks hücreleri dolgu maddesi olarak ortokorteks kısımla kütikülün irtibatını sağlar.

3.1.1.3. Medula tabakası

Birçok değişik hücrelerden oluşmuştur. Bu tabaka çok ince liflerde yoktur, daha çok orta ve kaba yünlerde bulunur. Bu tabakanın varlığı istenmez çünkü bu tabaka yünün eğrilebilme özelliğini düşürür (Harmancıoğlu, 1974). Kalın yapılı hayvansal bir lif mikroskop altında incelendiğinde orta kısmında siyah renkli bir borunun bulunduğu görülür. Buna kılın medula tabakası veya mih kanal denir. Bu kanal, lifin deride meydana gelişi sırasında ortasında yer alan gevşek yapılı geniş hücrelerin sonradan kurumaları ile meydana gelir. İçleri hava ile dolu olduğundan mikroskopla incelenirken siyah renkli görülür.

Medula içeren liflere daha çok yerli koyunlarımız gibi pirimitif koyunların yapağlarında (yünün üzerinde bulunan yün yağı, ter maddeleri ve deri döküntüleri) rastlanır. Bu tür lifler kaba ve kalın oldukları gibi, Medula korteks tabakasının büyük kısmını işgal ettiğinden böyle lifler iyi boya tutmazlar.

3.1.2. Yün Liflerinin Fiziksel Özellikleri

3.1.2.1. İncelik

Yünün iplik yapılabilmesine en çok etki eden özelliğidir. İncelik, lif çapının mikron cinsinden ifadesidir. Lifin inceliği ile uzunluğu arasında yakın bir ilişki vardır. Lif uzadıkça kalınlaşır, inceldikçe kısalır. Yün lifi aynı tulufta bile, incelikleri bakımından farklı özellikler gösterir.

3.1.2.2. Uzunluk

Yün lifinin iplik yapılabilirlik özelliğine incelikten sonra en önemli faktör uzunluktur. Elyaf uzunluğu hayvanın cinsine ve tulubun bölgelerine göre değişim gösterir. Yünde uzunluk arttıkça çap artar ve kalınlaşır. Uzunluk azaldıkça çap küçülür ve elyaf inceler.

3.1.2.3. Mukavemet

Elyafın kuvvet tesiri altında kopmaya karşı gösterdiği dirençtir. Yün oldukça dayanıksız bir lifdir. Yün ıslandığında dayanıklılığı daha da azalır. Pamuk ve keten gibi bitkisel liflerle karşılaştırıldığında daha dayanıksız olduğu görülür.

3.1.2.4. Keçeleşme özelliği

Yün ve diğer hayvansal liflerde görülen bu özellik; lifin üzerindeki pulların rutubet, sıcaklık ve basıncın etkisiyle birbiri içerisine girerek, girift bir yapı oluşturmasıdır. Keçeleşen yünlü materyalde doku sıklaşır, boyca ve ence kısalır. Bu kısalma sırasında, pullar dışa ve geriye doğru kıvrılır. Bu kıvrılmalarla birlikte lifler birbiri üzerine dolanır, düğümlenir. Keçeleşme daha çok ince yünlerde görülür. Keçeleşme istenmeyen bir durumdur ancak bazı kumaşların yapımında keçeleşme özelliğinden yararlanılır.

3.1.2.5. Yaylanma yeteneği

Bir tutam lif demetini sıkıştırdıktan sonra basıncın kalkması ile ilk biçimine dönme yeteneğine denir. Yaylanma elastikiyetten farklı bir özelliktir. Yünün yaylanma yeteneği iyi olduğundan mamulün buruşmaya ve ezilmeye karşı dayanıklılığı fazladır. Bu özellik halı ve kilim gibi mamullerde önemlidir. Kısa yün elyafının yaylanma yeteneği yüksektir.

3.1.2.6. Uzama esneklik

Yün liflerinde en önemli özelliktir. Çekim kuvveti kısa zamanda kaldırılırsa eski boyutuna geri dönmesini sağlar.

3.1.2.7. Biçimlenme yeteneği

Yün ve diğer kıl kökenli liflere özgü olan bu özellik, geçici ve devamlı olarak meydana gelir. İslatılmış yünlü kurutulurken belli bir basınçla istenen şekilde

tutulursa, tamamen kurduğunda bu şekli alır ve kuru kaldığı sürece şeklini muhafaza eder. Ancak ıslatıldığında yeniden eski biçimine döner.

3.1.2.8. Nem çekme özelliği

Yün en fazla nem çeken elyafıdır. Kendi ağırlığının yarısı kadar nem çekebilir. Bu bakımdan ticarete üzerindeki nem miktarı % 16- 18 olarak sınırlandırılmıştır. Yün lifi, nem alırken fazla miktarda ısı açığa çıkarır. Kışın bu özelliğinden dolayı tercih edilir.

3.1.2.9. Elektriklenme özelliği

Yün lifi elektriği çok zayıf iletir. Bu nedenle iplik eldesi sırasında statik elektrikle yüklenir. Bunu önlemek için çalışma ortamının rutubet ve sıcaklığı % 12'den aşağı olmamalıdır.

3. 2. Yün Liflerinin Kimyasal Yapısı

Yün lifi protein yapıda olup keratinden meydana gelmektedir. Bu protein ihtiva ettiği kükürt miktarının fazla olması nedeniyle diğer proteinlerden ayrılır. Keratin makro molekülleri katyonik, anyonik hidroksil gruplar ve kükürt içeren, polar ve hidrofob karakterlerde yirmi ayrı alfa amino asidinden oluşmuştur (Duran ve ark., 2006). Bunlardan en önemlisi, kükürt içeren sistindir çünkü miktar olarak en fazla bu amino asit bulunmaktadır.

Yün liflerindeki keratin ve protein, bu lifin eşsiz özelliklerinden birçoğunu sağladığına inanılan, zincir içi ve zincirler arası güçlü bağlar sayesinde oluşan katlı olmaktan ziyade helisel formda bulunan bir zincir yapısına sahiptir. Yün lifleri diğer tüm doğal ve yapay liflerden daha fazla çeşitte moleküller arası çekime sahiptir. Bunlar; kovalent bağlar, iyonik bağlar (tuz köprüleri), hidrojen bağları ve apolar etkileşimler (*van der Waals etkileşimleri*) olarak gruplandırılabilir. Fakat aralarında en önemli olanı makropeptit zincirleri birbirine bağlayan disülfür bağlarıdır.

Yünün kimyasal reaktifliği büyük ölçüde sistin aminoasitine bağlıdır. Sistin, yükseltgenebilir, miktarı azaltılabilir ya da hidrolize uğratarak çeşitli karmaşık reaksiyon ürünleri verebilir. Sistin bir diaminoasittir ve komşu polipeptid zincirleri disülfür bağları olarak bağlamaktadır. Bu yapı yün lifinin fiziksel ve mekanik özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Tarakçıoğlu, 1983).

Yün, lineer formda olmayıp, uzunluğu boyunca sarmal bir yapıda olan polipeptid zincirlerinden ibarettir. Yün lifini oluşturan aminoasitler; hem asidik karboksil grubu, hem de bazik amino grubu içerdiklerinden amfoter özellik göstererek, hem asitler hem de bazlarla tuz oluşturabilmektedirler.

Amino asitlerdeki karboksil gruplarından kopan H^+ iyonlarının kendi amino gruplarına bağlanarak iç tuz oluşturdıkları *pH*, isoiyonik noktadır. Bu *pH* değerinde amino asitler iç tuz, daha düşük *pH*'larda katyon, daha yüksek *pH*'larda ise anyon halinde bulunmaktadır. İsoiyonik noktada tuz köprüleri sayısı en fazladır. Bu nedenle isoiyonik bölgede yün lifleri en dayanıklı durumdadırlar ve tepkimelere girme istekleri düşüktür (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Kuru yün lifinin elementel olarak bileşiminde %50-52 C, %6,5-7,5 H, %22-25 O, %16-17, %3-4 S vardır (Simpson ve Crawshaw, 2002). Yoğunluğu ortalama $1,3 \text{ g/cm}^3$ tür. Yünün bileşiminde bulunan kükürt, mukavemet ve kimyasal etkenlere karşı koyma bakımından önemlidir (Özcan, 1984).

3.2.1. Yünün Yapısını Oluşturan Protein ve Özellikleri

Bütün hayvansal lifler keratin denen polipeptit zincirini oluşturmak üzere polimerize olmuş amino asitlerden meydana gelmişlerdir. Bunların bileşimlerinde C, H, O ve N den başka S de bulunur ki, bunlardan ilk dördü bütün amino asitlerinde bulunan elementlerdir. Ancak S'ye yalnız yünün ve diğer keratin içeren hayvansal maddelerin bileşimlerinde bulunan sistin ve methionin gibi amino asitlerde rastlanır.

Keratinin temel taşı olan polipeptit makro molekülleri lifin içerisinde gelişiğızel bulunmazlar, belirli bir düzene sahiptirler. Yapılan araştırmalara göre

polipeptit zincirleri düz bir yapıya sahip değildirler, aksine bular sarmal (spiral) bir şekilde bulunurlar.

Yünün kimyasal yapısını teşkil eden proteinler, genel olarak büyük moleküller halinde bulunurlar. Fakat bunlar yün lifinin her tarafında aynı homojen yapıya sahip değildirler. Geiger'in araştırmalarına göre örtü hücrelerinin proteinlerindeki kükürt miktarı korteks tabakasının proteinlerinden daha fazladır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1: Yün Lifi ve Örtü Hücrelerinin Bileşimlerinde Bulunan Değişik Oranlardaki Bazı Kimyasal Maddeler (%)

	Yün Lifi	Örtü Hücreleri
Kükürt	3,5	4,83
Sistin	12,2	18,10
Azot	16,67	13,53
Arginin	8,60	4,30
Tyrozine	6,10	3,00
Serine	9,50	9,90
Etil Grupları	-	4,00
Kül	0,20	4,10
Lipit Maddeler	-	2,70

Kükürdün değişik oranlarda bulunması ve sistin bağının daha kuvvetli olması, örtü hücrelerinin alkalilere karşı daha dayanıklı olmasını sağlar. Bu nedenle sodyum sülfat korteks tabakasını daha çok etkiler. Ayrıca örtü hücreleri, enzimlerin parçalayıcı etkilerinden daha az zarar görürler.

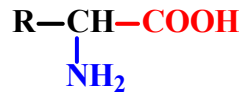
3.2.2. Yün Liflerinde Bulunan Başlıca Aminoasitler

Yün liflerinin bileşiminde çeşitli amino asitler bulunur. Bunların bir kısmı orantılı olarak aşağıdaki tabloda gösterilmektedir (Tablo 3.2) (Harmancıoğlu, 1974; Sarı, 1982; Tarakçıoğlu, 1983).

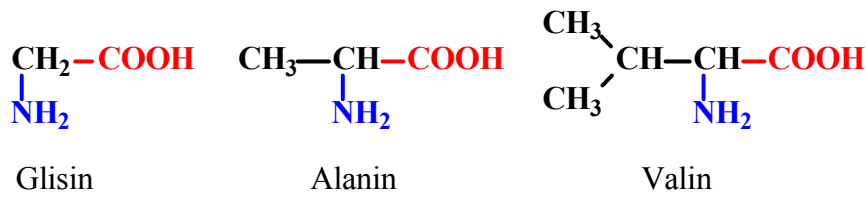
Tablo 3.2: Çeşitli Yünlerin Bileşiminde Bulunan Aminoasitler ve % Miktarları (100g kuru haldeki proteine göre)

Amino Asitler	Yeni Zelanda İnce Yünleri	Avustralya İnce Yünleri	A.B.D. Orta Yünleri	A.B.D. İnce Yünleri
Alanin	3,80	3,71	3,85	3,73
Arginin	9,18	9,03	9,23	9,09
Aspartik asit	6,14	6,29	6,60	6,23
Sistin	11,3	11,0	70,9	10,8
Glutamik asit	13,5	12,8	13,2	12,6
Glisin	5,27	5,26	5,26	5,56
Histidin	0,94	1,02	0,96	1,00
İsolösin	3,87	3,79	3,88	3,72
Lösin	7,55	7,64	7,68	7,74
Lisin	3,03	3,15	3,10	3,11
Metiyonin	0,52	0,55	0,56	0,54
Fenilalanin	3,28	3,40	3,50	3,42
Pirolin	6,46	6,46	6,34	6,34
Serin	7,52	7,15	7,07	7,23
Treonin	6,73	6,58	6,62	6,53
Tirosin	4,10	4,10	4,08	4,28
Valin	5,68	5,78	6,02	5,82

Amino asitlerin genel formülünde bulunan R gruplarının farklı oluşu bu bileşiklere farklı özellikler kazandırır. Yünde bulunan amino asitlerin açık formüllerine bakıldığı zaman bunların, alifatik, aromatik, hidrosiklik, asidik, heterosiklik karakter gösterdikleri, bir kısmının da kükürt içerdiği görülür. Amino asitler protein zincirlerinde bu yan gruplar aracılığıyla su, tuz, asit ve bazlarla etkileşirler (Harmancıoğlu, 1974; Sarı, 1982; Tarakçıoğlu, 1983).



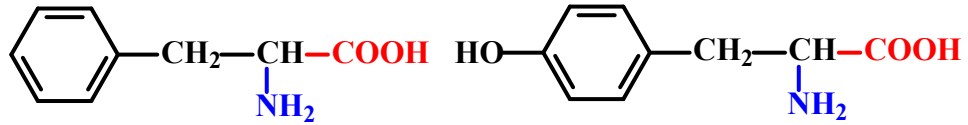
α -Amino asit





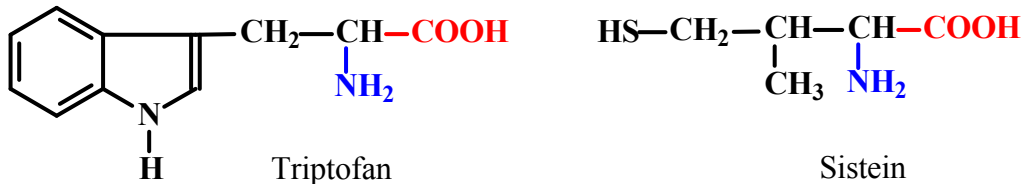
Lösin

İsolösin



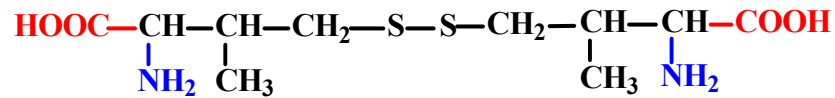
Fenilalanin

Tirosin



Triptofan

Sistein

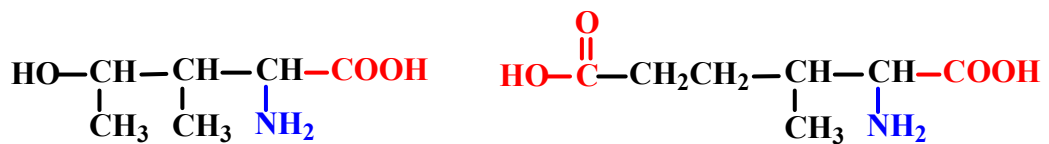


Sistin



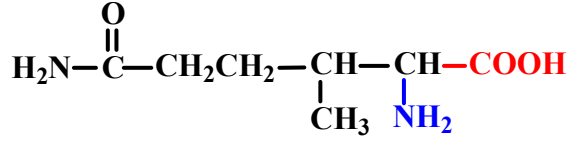
Metiyonin

Serin

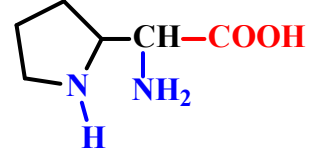


Treonin

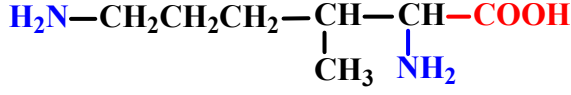
Glutamik asit



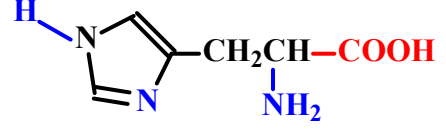
Glutamin



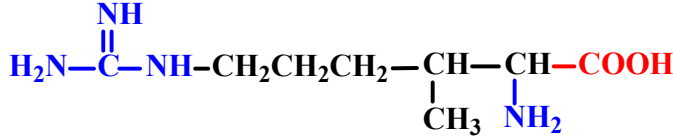
Pirolin



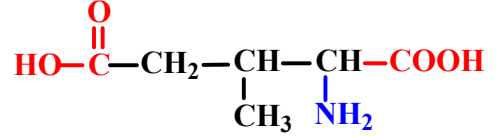
Lisin



Histidin

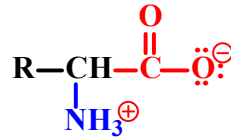


Arginin



Aspartik asit

Amino asitlerin yukarıda verilen formüllerde gösterildiği gibi serbest amino ve karboksil grupları taşımadığı bunun yerine aşağıda gösterildiği gibi zwitter iyonik yapıda buldukları unutulmamalıdır.



Alanin, valin, lösin, isolösin ve fenlalanin'de (R) gruplarının hidrokarbonlardan meydana gelmiş oldukları, bunların ilk dördünde hidokarbon zincir büyüyerek, beşincide ise, aromatik halkanın yer almasıyla meydana gelmiş oldukları görülür.

Yan gruplarında hidroksil içeren serin, treonin ve tirozin gibi amino asitler bunlar tüm proteinlerde yaygın olarak bulunurlar. Yün yalnızca serin ve treonin amino asitleri bakımında daha zengindir.

Bunlardan başka aspartik ve glutamik asitlerinin yan gruplarında -COOH grubu bulunur. Protein zincirinde bu şekilde yer almış bulunan asit grupları serbest halde olup, bazlarla kolaylıkla birleşebilirler. Yün içeriğinde aspartik ve glutamik asit oldukça fazla bulunur.

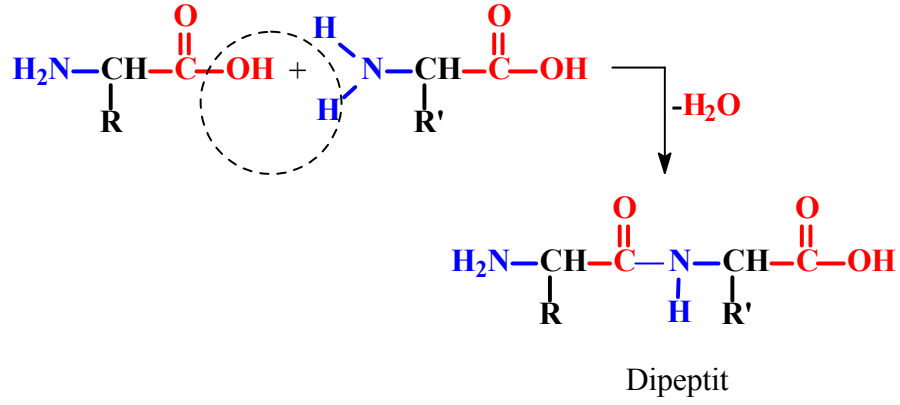
Arginin, lizin ve histidin amino asitleri bazik yan gruplar taşırlar. Bunlardan özellikle arginin yünde oldukça fazladır. Lizin ve histidin ötekilerden daha azdır. Bu üç amino asit de bazik karakterde oldukları için protein zincirinin bazik karakterli yan gruplarını oluştururlar ve asitlerle veya moleküllerinde asit grubu içeren boyar maddelerle etkileşebilirler.

Yukarda bahsedilen amino asitlerden başka yünün içeriğinde pirolin, metiyonin, triptofan ve sistin amino asitleri de bulunur. Bunlar karakter bakımından başkalık gösterirler. Pirolin amino asidi bütün proteinlerde önemli miktarda bulunup, proteinlerin yapılarına etki yapmakla önemli amino asitlerden sayılır. Metiyonin ve triptofan amino asitlerine yünün içeriğinde rastlanmakla beraber, bunlar miktarca fazla olmadıklarından pek önemli sayılamazlar.

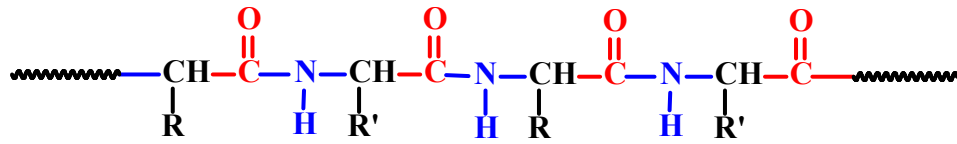
Sistin amino asidi ise, yünün kimyası için çok önemlidir. Saç, tırnak, boynuz gibi... hayvansal proteinli maddelerde fazla miktarda bulunur. Bilindiği gibi bu hayvansal proteinli maddelere keratin denir. Keratinin bünyesinde yer alan kükürdün oneli kısmının sistin yapısında bulunması bunun önemini daha da artırmaktadır. Yün liflerinin özellikleri üzerinde sistin bağının büyük rol oynaması genellikle liflerin mukavemet ve elastikiyet özellikleri üzerine etkili olur. Yünlerin bileşiminde %10-13 oranında sistin bulunması bunun önemini ortaya koyar (Harmancıoğlu, 1974; Sarı, 1982; Tarakçıoğlu, 1983)

3.2.3. Protein Molekülü

Glisin her amino asidin α -karbon atomu ayrı karakterli dört grup içerir. Bu amino asitlerden ikisi yan yana gelince, ki bunlar birbirlerinin benzeri olabileceği gibi tamamen ayrı da olabilirler, birinin -NH₂ grubu ile diğerinin -COOH grubu bünyelerinden bir molekül su kaybederek birleşerek bir dipeptit meydana gelir. Amino asitleri birbirine bağlayan bağlara peptit bağı adı veriler.



Dipeptit incelenince, amino asitlerde olduğu gibi bir tarafta serbest halde -NH₂ grubunu diğer tarafında serbest -COOH grubu içerdiği görülür. Bu haliyle serbest amino asitler gibi davranır ve başka amino asitlerle peptitleşme tepkimeleri verebilir. Aynı şartlar altında peptitleşme devam ettiği takdirde, bu bileşiğe yeniden bir, iki, üç, dört... sayıda amino asidin bağlanması mümkün olur. Bu şekilde meydana gelen ürünlere içerdikleri amino asit sayısına göre dipeptit, tripeptit, tetrapeptit... polipeptit gibi isimler verilir ki, tabiattaki proteinler bu şekilde meydana gelirler.



Bir protein molekülü

Yan yana bulunan protein zincirleri komşularıyla köprü kurmak suretiyle birbirlerine tutunmak ve örgü şeklinde ağlar oluşturarak hayvansal liflerin kuvvetli ve elastiki birer bünyeye sahip olmalarını sağlar. Zincirler arasındaki bu şekilde bağlanma, zincirlerde bulunan (C=O) grupları ile karşılıksında yer alan öteki zincirin (NH) grupları arasında meydana gelir ve bu etkileşme hidrojen köprüsü veya hidrojen bağı olarak adlandırılır (Harmancıoğlu, 1974; Sarı, 1982; Tarakçıoğlu, 1983).

3.2.4. Yün Proteinindeki Diğer Bağlar

Daha önce açıklananlardan başka şekil ve nitelik yönünden özellik gösteren, diğer bağların bulunduğu anlaşılır ki, bunlar yünün kendine özgü bazı nitelikleri kazanmasını da sağlar. Bu bağlardan biri tuz bağı veya beatin bağı, öteki ise sistin bağı veya çapraz bağı diye adlandırılır (Harmancıoğlu, 1974; Sarı, 1982; Tarakçıoğlu, 1983).

3.2.4.1. Yündeki Tuz Bağı

Yan yana birbirine yaklaşık durumda bulunan molekül zincirlerinden birinin karboksilat ($-\text{COO}^-$) grubu, diğerinin amonyum ($-\text{NH}_3^+$) grubu karşı karşıya geldiklerinde birbirlerine elektrostatik kuvvetlerle bağlanırlar (iyonik bağı). Bu gruplardan biri pozitif, öteki negatif yüklü iyonlar haline geçtiğinden birbirini kuvvetle çekerek asit ve bazlarla birleşir ve bir tuz meydana getirmiş olurlar. Bundan dolayı meydana gelen bağı tuz bağı adı verilir.

3.2.4.2. Yündeki Sistin Bağı

Yünün yapısında bulunan bağlardan biri de sistin bağıdır. Sistinin bileşiminde kükürt vardır. Aynı zamanda sistin iki sistein molekülünün $-\text{S}-\text{S}-$ bağıyla birbirine bağlanmış hali olmasından dolayı iki amino ile iki karboksil grubu içerir. Bu bağlanma farklı protein zincirlerinde bulunan sisteinlerin bağlanmasıyla da meydana gelebilir. Bu sayede iki protein molekülünün kükürtleri arasında çok sağlam bir kükürt köprüsü kurulmuş ve kuvvetli bir bağı meydana gelmiş olur. Bu bağı esası keratin olan yün liflerinin teknolojik özellikleri bakımından büyük önem taşır. Kimyasal işlemlerde ve boyama esnasında sistin bağlarının fiziksel ve kimyasal yapısının bozulmamasına dikkat edilmelidir. Liflerde sistin bağı bozulunca mukavemet ve esneklik özellikleri kaybolur. Yün ve yünlü ürünlerin yıkanmaları sırasında fazla bazik, boyanmalarında fazla krom ve sülfürik asit, ağartmalarında fazla hidrosülfid gibi maddeler kullanılır ve fazla kaynatılırsa yün liflerinin sistin bağı bozulur.

Yukarıda açıklanan özellikler dikkate alınarak Tablo 3.3'de yün elyafının kimyasal özellikleri özet halinde sunulmuştur.

Tablo 3.3: Yün Elyafının Kimyasal Özellikleri

Su	Uzun müddet su ile kaynatılırsa sistin bağları kopmaktadır. Dolayısıyla parlaklık ve dayanım azalmakta ve form bozulmaktadır
Asitler	Asitlere karşı dayanıklı elyaflardandır. Ancak, nitrik asit ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitler konsantre halde yünü yok etmektedir.
Bazlar (alkaliler)	Bazlar yünü kolay etkilemektedir. Çok zayıf konsantrasyonlar hariç çok çabuk etkilenmektedirler. Zarar gören yün elyafında mukavemet ve kullanım özellikleri olumsuz etkilenmektedir.
Ağartma maddeleri	Sodyum hipoklorit, yünü sarartmakta ve erimektedir. İndirgen ağartıcılar yüne oksitleyiciler kadar zararlı değildir.
Organik çözümler	Kuru temizleme çözümleri yünü etkilemezler.
Işık, atmosfer koşulları	Güneş ışınları sistin bağlarını koparır ve elyaf zayıflar, mukavemet düşer.
Küf ve mantar	Küf ve mantardan en az etkilenen doğal elyafıdır. Ancak yaş şekilde uzunca zaman bırakılırsa küflenmektedir. Eğer sistin bağları zarar görmüşse küften daha kolay etkilenmektedir.
Güveler, böcekler	Güve ve halı biti kolayca zarar vermektedir. Bunlar sistin bağlarına hücum etmektedirler.

3.2.5. Tutuşma Sıcaklığı

Sıklıkla kullanılan bütün tekstil lifleri arasında yün yanmaya en dayanıklı olan lifdir. Tutuşması zordur; herhangi bir alevin yayılması zor ve söndürülmesi kolaydır. Akriik, poliamid ve poliesterin aksine yanma artıkları düşük sıcaklıkta, ufalanabilir ve yapışmayan bir kül halindedir.

Yünün tutuşması ile ilgili doğal özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Yüksek tutuşma sıcaklığı (750 – 800°C)
- ii. Yüksek LOİ (% 25-26)
- iii. Düşük yanma ısısı (196 kJ/g) ve ısı açığa çıkması (9,6 kJ/g)

- iv. Yüksek azot içeriği (% 16)
- v. Yüksek nem içeriği (%10-14);
- vi. Erimez, damlamaz ve kömürleşir olması

Yünün yüksek tutuşma sıcaklığı yanma esnasında ortamda en son yünün tutuşmasını sağlamaktadır. Yüksek LOİ sayesinde de yünün tutuşması zorlaşmaktadır. Bunun yanında yünün kimyasal yapısındaki yüksek azot ve nem içeriği yüne doğal güç tutuşurluk özelliği kazandırmaktadır. Ayrıca yanma esnasında daha kolay tutuşabilir olan erime ve damlama ürünleri oluşmamaktadır (Johnson *ve ark.*, 2003).

3.2.6. Antimikrobiyal Özellikler

Egzersizleri esnasında uzun süre giysilerini çıkarmayan denizciler, dağcılar ve atletlerin birçoğu yün veya yün karışımı kumaşlardan üretilmiş giysileri diğer lif cinslerine göre daha uzun bir süre kötü bir koku oluşmadan sağlıklı bir şekilde kullanabildiklerini ifade etmişlerdir. Doğal antimikrobiyal özelliği bu liflerden üretilen iç giyim ve çorapların pazarlanmasında artan bir ilgiyi sağlamıştır.

Yünün doğal ortamda gelişmesi bakteri ve mantarların üreme olanağını azaltmakta ve bunlara karşı gelişmiş mekanizmaya sahip olmasını sağlamaktadır. Yünün kütikula tabakası lif yüzeyini düzgünsüz yapmakta fakat bunun yanında mikropların life tutunmasını zorlaştırmaktadır. Epikütikulanın yağ tabakası karakteristik ıslak yün kokusu ile life antimikrobiyel özellik kazandırmaktadır. Ayrıca lif yüzeyinin hidrofobik olması su moleküllerinin life mikroorganizmaların kullanamayacağı şekilde bağlanmasını sağlamaktadır. Bu özelliği nedeniyle yün ıslaklık hissi vermeden ağırlığının %30'u kadar nem tutabilmekte, bakteri ve mantarlara daha az uygun bir mikroklima ortamı oluşturmaktadır (Johnson *ve ark.*, 2003).

3.2.7. Kimyasal Modifikasyon

Yünün kompleks kimyasal yapısına karşın sentetik lifler reaktif bileşikler içermeyen ya monofonksiyonel yada alifatik yapıdadır. Bu sayede yün çeşitli

maddeleri direk kovalent bağ ile veya polar veya van der Waals bağları ile tutabilmekte bu da kullanım alanında bir dizi imkânlar sunmaktadır (örneğin akıllı tekstiller). Bunun yanında lif içersindeki intracellular boşluklar bir dizi molekülün tutulmasını olanaklı kılmakta ve bunların yavaş şekilde bırakılması ve bazı çevresel koşullar altında aktive olmaları ile yeni özellikler kazandırılmış lifler ve giysiler elde edilebilmektedir (Johnson *ve ark.*, 2003).

3.2.8. Hidrokarbonların Absorbsiyonu ve Filtrasyonu

Yün hidrokarbonlara karşı yüksek afiniteye sahiptir. Bu sayede yağ ile kirlenmiş suların arıtılması için fitrelerde ve yağ tabakasının kontrolü için yüzen engellerde kullanılabilir (Bahtiyar *ve ark.*, 2008).

3.2.9. Kirletici Madde ve Koku Absorbsiyonu

Halılar diğer bina içi materyallerle karşılaştırıldığında geniş bir alana sahiptirler ve yünün kimyasal yapısı ev içinde bulunabilen formaldehit, azot oksit ve kükürt dioksit gibi bazı önemli kirlilikleri absorblayabildiğinden yün halıların kullanımını oldukça büyük bir öneme sahiptir. Formaldehitin kolayca absorblanmasının en önemli nedeni bunun arginin ve triptofan amino zincirleri ve birincil amino grupları ile kimyasal olarak reaksiyon verebilmesidir. Ayrıca amonyak, kaprik ve asetik asit gibi uçucu yağ asitleri vb vücut kokuları ile ilgili bileşikler de yün tarafından absorblanmaktadır (Johnson *ve ark.*, 2003).

3.3. Yünün Boyanması

Yünlü mamuller genel olarak renkli durumda kullanılır. Doğal halde krem bir beyaza sahip olmaları ve birçok durumda ağartmadan sonra tekrar sararmaları nedeniyle, çoğu durumda renklendirilirler.

Yünlü malzemelerde, elyaf halinde boyama ile elde edilen melanj etkisi ve vigore baskı ile elde edilen kırçillı efektler önemli bir yer tutar.

Yünlü malzemenin baskısı; kumaş halinde desenlendirmeden ziyade, kamgarn kumaşlarda melanj efektleri için tarama bandı baskısı olarak uygulanmaktadır.

Yün; elyaf, tarama bandı, iplik ve kumaş şeklinde, üretimin çeşitli adımlarında boyanabilir. Yün; kumaş oluşumu için çok çeşitli yaş işlemler görür ve birçok durumda da, bu işlemlerin birçoğu boyamadan sonra gerçekleştirilir.

Yün boyamada boyama üzerine etki eden ana faktörler;

-pH,

-Tuz miktarı,

- Sıcaklık,

- Süre'dir.

Çoğu durumda egalize maddesi de kullanılmaktadır. Yün boyamada yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, süre kısa tutulmalıdır. HT boyamalarda 106°C'de 1 saat kesinlikle aşılmamalı, 108°C'de muamele 1/2 saati geçmemelidir.

3.3.1. Yünün Yapısının Boyamaya Etkisi

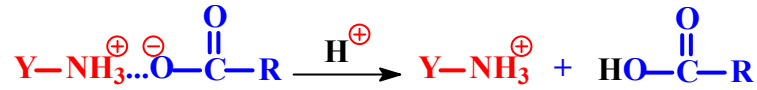
Yünün boyanmasında fiziksel faktörler, örneğin elyafın fiziksel yapısı, çok önemlidir. Aynı kalitedeki bir örnekte yün liflerinin çapı oldukça farklıdır. Boyar maddenin elyaf içine difüzyonu yüzeyde meydana geldiğinden ince liflerde materyalin birim ağırlığına karşılık gelen yüzey daha fazla olduğundan, genellikle ince lifler, kalın liflere göre boyarmaddeyi daha çabuk adsorblar. Diğer taraftan, kalın ve ince lifler aynı yüzde şiddetinde boyarmadde içerdiklerinde, ışığın ince liflerden geçmesine karşılık, kalın ve renkli liflerde yansıma olur. Bu nedenle kalın lif ince life göre daha koyu renkte görünür. Boyarmaddenin yavaş nüfuz etmesinin diğer sebebi de yüzeyde yün yağının kalmış olmasıdır. Fakat boyama hızı, en fazla hidrofob karakterli epikütikül tabakasının yıpranma derecesine bağlıdır. Epikütikül tabakası kimyasal işlemlerle uzaklaştırılmışsa boyarmadde düşük sıcaklıkta bile elyaf içerisine kolayca nüfuz edebilir. İşlem görmemiş bir yünde epikütikülün durumu sadece liften life değil, tek bir lifte bile lifin bir ucundan diğer ucuna değişir (Lifin fiziksel özelliklerindeki farklılık açık olarak biliniyorsa, özellikle boyarmadde karışımları kullanıldığında "Skittery" boyama denilen dalgalı boyama ortaya çıkar) (Özcan, 1984; Kayhan, 2010).

3.3.2. Yünün Boyanma Mekanizması

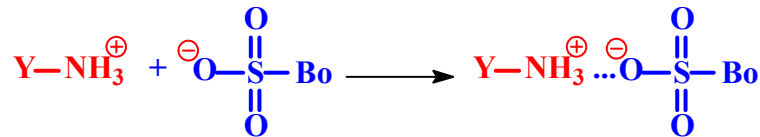
Yüksek moleküllü polimerler sınıfından proteinlerden oluşan yünde, daha önce de belirtildiği gibi proteinler amino asitlerin peptitleşmesiyle meydana gelir. Proteini oluşturan amino asitlerin hepsi monoamino-monokarboksilli asitler olmayıp aynı zamanda diamino-monokarboksilli (bazik amino asitler) ve monoamino-dikarboksilli asitler (asidik amino asitler) de olduğu için polipeptit makro moleküllerinde peptit bağlarını meydana getirenlerin dışında serbest amino ve karboksil grupları da bulunmaktadır. Bu nedenle yün amfoter bir karakter gösterir (Önal, 2000). Serbest amino ve karboksil grupları arasında meydana gelen asit baz tepkimesi ise yapıyı, aşağıda gösterilen iç tuz halinde dönüştürür.



Yünde isoiyonik noktanın altındaki pH ' larda ($pH=4,9-5$) yani ortama asit ilave edildiğinde karboksil gruplarının dissosiasyonu (ayrışması, iyonlaşması) azalacağından iyon halindeki amino grupları serbest kalır.



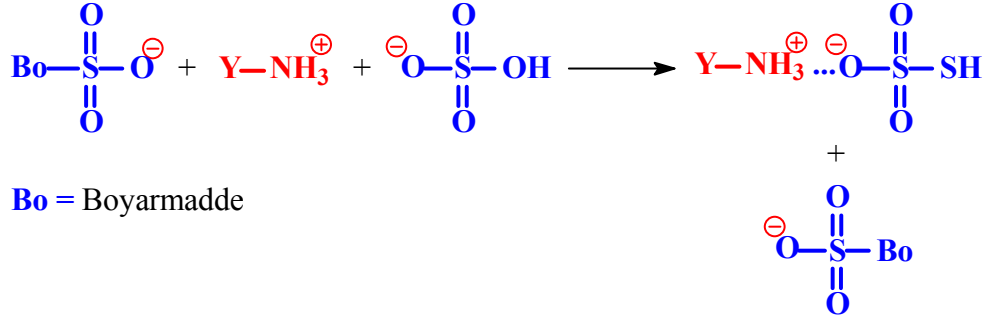
Ortama asidik karaktere sahip bir boyarmadde, örneğin sülfonat grubu taşıyan bir boyarmadde ilave edildiğinde, boyarmaddenin anyonu, amino gruplarıyla elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlanır.



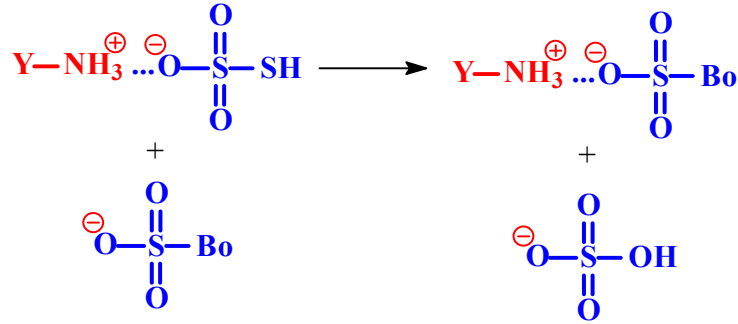
Bo = Boyarmadde

Bağın oluşumu incelenecek olursa bu bağlanmanın şu aşamalar sonucu meydana geldiği görülür. Yukarıda belirtildiği gibi, boyama asidik ortamda yapıldığı için, boya banyosuna bir asit (Sülfürik asit, Formik asit veya Asetik asit) ilave edilir.

Ortama H₂SO₄ ilave edildiği farz edilirse, H⁺ iyonları karboksil gruplarıyla birleşeceğinden geriye kalan anyon (HSO₄⁻) aşağıda gösterildiği gibi boyarmaddenin anyonu ile birlikte boya banyosunda yün lifinin (+) yüklü amino gruplarının etrafında yer alır. Bu yerleşme (+) yüklü amino grupları ile hem asidin hem de boyarmaddenin anyonunun birleşebileceğini gösterir. Daha küçük olmaları sebebiyle, asit anyonları amino grupları ile birleşen ilk anyonlar olacaktır (Önal, 2000).



Bununla birlikte, meydana gelen tuz çabuk ayrıştığı için, zamanla asit anyonlarının yerine boyarmadde anyonları geçer.



Boyarmadde anyonlarının asit anyonlarına göre daha kararlı tuz meydana getirebilmeleri, bunların yün moleküllerine yalnız elektrostatik çekim kuvvetleriyle değil, aynı zamanda van der Waals, dipol-dipol kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi yardımcı kuvvetlerle de bağlanmalarıyla izah edilebilir.

Bazık ortamda, asit boyarmaddeleriyle yapılan boyamaların yüne olan ilgisi azalır. Bazın etkisi ile karboksil gruplarının iyonlaşması artar ve (+) yüklü amino gruplarının bir kısmı karboksil anyonlarına bağlanır ve boyarmadde anyonu açıkta

kalır, hatta (-) yüklü karboksil anyonları tarafından itilerek yüne tutunması engellenir.

Diğer boyarmadde gruplarından bazik boyarmaddelerle hafif bazik ortamda yapılan boyamalar en iyi neticeyi verir. Asidik ortamda iyonlaşması azalan karboksil gruplarına boyarmadde katyonları bağlanmaz. Kuvvetli bazik ortamda ise boyarmadde molekülünün iyonlaşması azalacağı için yüne bağlanma olmaz (Önal, 2000; Kayhan, 2010).

3.3.3. Yün Elyafının Asit Boyarmaddeleri ile Boyanması

Asit boyarmaddeleri protein ve poliamid liflerini asidik ortamda boyadıkları için bu adı almış genellikle suda çözünebilen boyarmaddelerdir. Yukarıda ifade edildiği gibi boyama esnasında boyarmadde ile lif arasında iyonik bağ oluşur. Asit boyarmaddeleri boyanma yöntemleri flotte durumlarına göre üç sınıfta toplanabilir (Anonim, 2008);

- i. Kuvvetli asidik ortamda boyayan (iyi egalize eden) asit boyarmaddeleri ($pH=2 - 3,5$),
- ii. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan (orta egalize eden) asit boyarmaddeleri ($pH=3,5 - 5,5$),
- iii. Zayıf asidik veya nötr ortamda boyayan (zor egalize eden dinkleme) asit boyarmaddeleri ($pH=5,5 - 7$).

Asit boyarmaddeleri yün, poliamid ve doğal ipek liflerinin boyanmasında en sık kullanılan boyarmadde grubudur. Asit boyarmaddelerin avantajları;

- i. Ucuz, kolay ve düzgün boyama özeliğine sahip olmaları
- ii. Işık haslıklarının iyi olması
- iii. Canlı ve parlak renk elde edilmesi

şeklinde sıralanabilirken dezavantajları;

- i. Bazılarında yıkama haslıklarının iyi olmaması
- ii. Kuru temizleme haslıklarının vasat olması
- iii. Ter haslıklarının düşük olması olarak ifade edilebilir.

Asit boyarmaddelerle boyama işlemi sırasında yünlü materyalin boyanmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

Su: Boyama banyosunda kullanılacak işletme suyu yumuşak (metal iyonları içermeyen saf su) olmalı veya boya banyosu içine su sertliğini giderici maddeler konulmalıdır. Suya sertlik veren ağır metal iyonları boyamayı olumsuz yönde etkiler.

Tuz: Boyarmaddenin lif tarafından kontrollü çekimini sağlamak için kullanılır.

Asit: Banyonun pH'ını asidik olarak ayarlamak için kullanılır.

Egalize maddesi: Düzgün boyamaya yardımcı olur.

Koruyucu maddeler: Yün lifinin mekanik etkilerden zarar görmesini engellemek için kullanılır.

3.3.3.1. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan (İyi Egalize Eden) Asit Boyarmaddeleri

Kuvvetli asidik ortamda yün liflerinde bulunan amonyum ($-NH_3^+$) grupları sayısı en fazladır ve boyarmadde anyonları da amonyum gruplarına bağlanır. Bu durumda, amonyum grubu sayısına bağlı olarak çok hızlı bir boyarmadde alımı sağlanır.

Bağlanmayı sağlayan esas güç elektro statik çekim kuvvetleri olduğundan, bu tür boyarmaddelerin liflere karşı olan afiniteleri fazla değildir. Bundan dolayı, özellikle kaynama sıcaklığında, sonradan düzgünleşme yetenekleri çok iyidir.

Boyarmaddenin, yün lifleri tarafından hızlı ve düzensüz alınması sakıncalı değildir. Migrasyon yetenekleri iyi olduğundan, kaynama sıcaklığında, boyarmaddenin çok olduğu yerlerden az olduğu yerlere doğru bir göç başlayacaktır. Düzgün boyama, migrasyon kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle (Molekül yapılarının küçük ve lifle kurulan iyonik bağlar zayıf olduğundan) kolaydır. Bu nedenle "Egalize Boyarmaddeleri"de denir.

Yüksek ışık haslığına sahiptir. Ancak yaş haslıkları kötüdür. Bu durum sonradan düzgünleşme yeteneği olan bütün boyarmaddeler için aynıdır. Çünkü genel olarak molekül yapıları küçüktür. $pH=2-3,5$ ayarı için sülfürik asit kullanılır. Ayrıca boyarmaddenin elyafa çekişini yavaşlatmak için sodyum sülfat tuzu kullanılır. Düzgün boyanması zor olan (keçeleşmiş mamuller) ve fazla yıkama gerektirmeyen mamullerde tercih edilirler.

Reçete:

Banyo oranı : 1/20

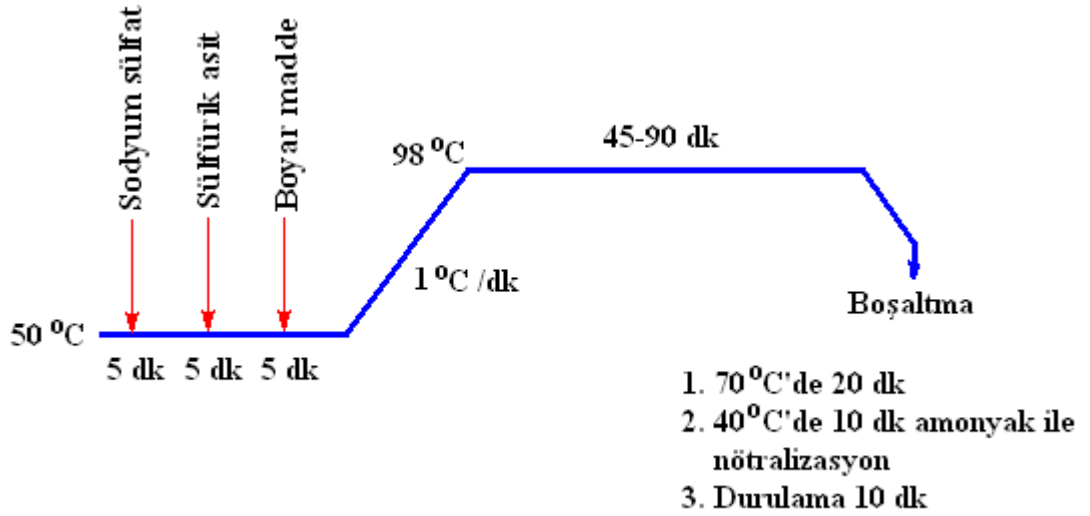
Materyal : X g.

Boyarmadde : % X

Sülfürik asit : % 2-4 ($pH=2-3,5$)

Sodyum sülfat : % 10-20

Islatıcı : 0,5 g/l



Şekil 3.3: Kuvvetli asidik ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı

3.3.3.2. Orta Kuvvette Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri

Bunlar formik veya asetik asit ile $pH=4-5,5$ ortamında boyama yaparlar. Diğer iki grup asit boyarmaddenin arasında değerlerde haslık özellikleri verirler. Boyama sonunda formik asit ilavesi ile çekim tamamlanır.

Life elektro statik çekim kuvvetleri yanında, Hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri ile bağlanırlar. Sonradan düzgünleşme yetenekleri düşük olduğu için, baştan düzgün alınma gerekir. Bu amaçla, amonyum grupları sayısı daha az olduğu $pH=4-5,5$ 'te çalışılır. Bilindiği gibi, $pH=5-7$ civarında (isoiyonik bölge) yün nötr bir özellik gösterir. Yani, pozitif yüklü amonyum grupları ile negatif yüklü karboksil grupları birbirine eşittir. Bu nedenle flotteye sodyum sülfat ilavesi, alınmayı arttırıcı veya geciktirici bir etki göstermez. Ancak, materyaldeki afinite farklılıkları nedeniyle oluşabilecek düzgünsüz boyamayı engellemek için sodyum sülfat ilave edilir.

%1-3 Asetik asit (% 60'lık). pH (4-5,5) %5-10 Kalsine sodyum sülfat (glauber tuzu) içeren 40-50 °C'deki flottede, mamul bir müddet muamele edildikten sonra boyarmadde ilavesi yapılır. 30-45 dakikada 80-85 °C'ye çıkılır ve 45-90 dakika boyamaya devam edilir. Bu asit boyarmadde grubu ile elde edilen yaş haslıklar, egalize tipe nazaran daha iyidir.

Reçete:

Banyo oranı : 1/20

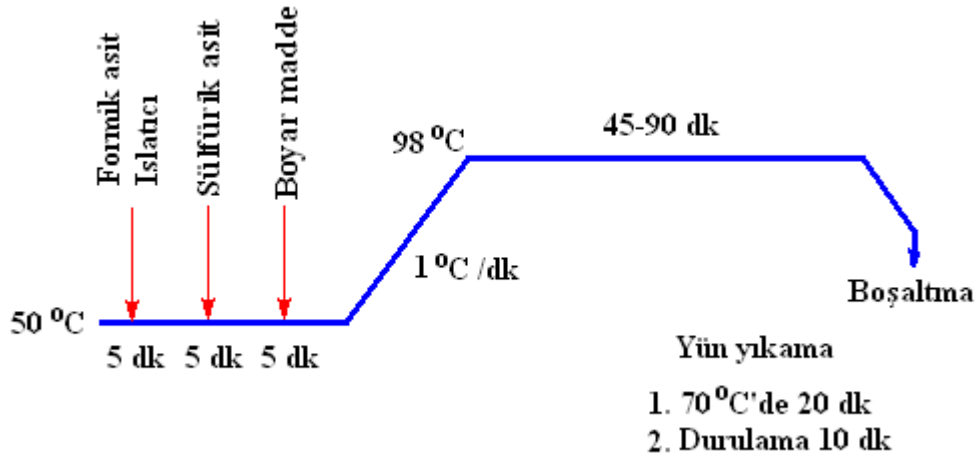
Materyal : X g.

Boyarmadde : % X

Sülfürik asit : % 1-3 ($pH=4,5-5$)

Sodyum sülfat : % 5-10

Islatıcı : 0,5 g/l



Şekil 3.4: Orta kuvvette asidik ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı

3.3.3.3. Zayıf Asidik veya Nötral Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri

Yünün yaş apresine (özellikle dinklemeye), yüksek haslığı olan asit boyarmaddeleridir. Normal olarak zayıf asidik veya nötr boya banyolarında, protein elyafına uygulanır. Dinkleme haslıkları iyi olduğundan, bunlara dinkleme boyarmaddeleri denir. Yaş haslıkları mükemmel, ışık haslığı iyidir. Ancak boyama düzgünsüzlüğü tehlikesi fazladır.

Boyarmaddenin migrasyon yeteneği azdır, yani boyama oldukça zordur. Düzgün boyama zor olduğu için kumaş boyamada tavsiye edilmez. Yapak, tarama bandı ve ipliklerin boyanmasında kullanılırlar.

Yapıları bakımından disazo sınıfı olan bu tip boyarmaddeler, afiniteleri fazla olduğundan yün liflerine çeşitli bağlar ile bağlanır (elektrostatik çekim kuvvetleri, hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri). Bu yüzden, bu tip boyarmaddenin lifler tarafından alınması çok yavaş olmalıdır. Düzgün bir boyama, düzgün bir alınma ile sağlanabilecektir.

Zayıf asidik veya nötr ortamda ($pH=5,5-6,5$), yün lifleri nötr veya anyon yüklüdür. Boyarmadde anyonu ile lif anyonu birbirini iter. Bu nedenle, elektrostatik çekim ile boyarmaddelerin bağlanması mümkün değildir. Boyarmaddenin lif

tarafından alınmasını sağlamak için, ortama tuz ilave edilir. Tuz itmeyi azaltır ve boyarmaddenin agregasyon derecesini arttırarak, alınmayı hızlandırır. Renk tonunun artmasına bağı olarak tuz miktarı da arttırılır.

Boyarmaddenin düzgün alınması için;

- i. Boyamaya düşük sıcaklıkta başlanır,
- ii. Sıcak kaynama derecesine kadar yavaş yavaş arttırılır
- iii. Kaynama sıcaklığında bir müddet bekleddikten sonra boyama bitirilir.
- iv. Düzgün boyama için uygun bir egalize maddesi kullanmak önemlidir.

Reçete:

Banyo oranı : 1/20

Materyal : X g.

Boyarmadde : % X

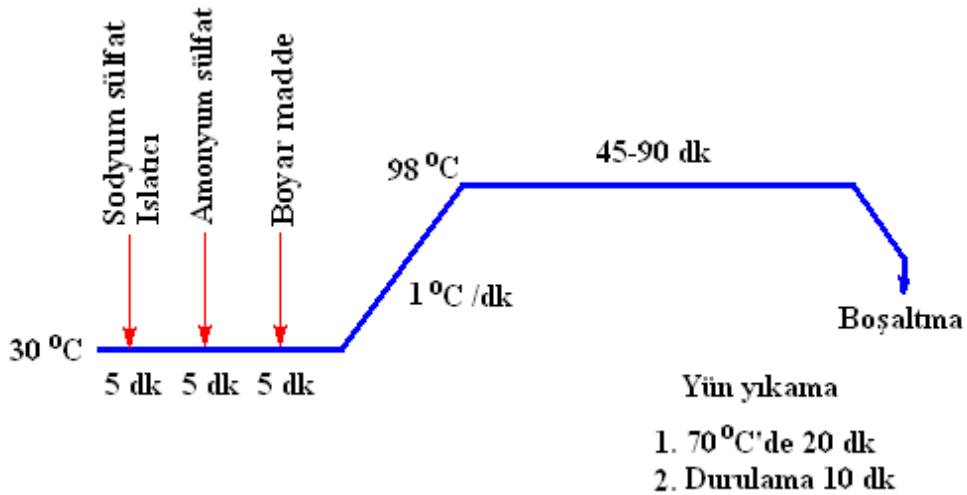
Sülfürik asit : % 2-4 (pH=5-6,5)

Sodyum sülfat : % 2-10

Amonyum sülfat : % 2- 10

Egalize maddesi : % 1-2

Islatıcı : 0,5 g/l



Şekil 3.5: Zayıf asidik veya nötr ortamda yünlü materyalin boyanma diyagramı

3.3.3.4. Asit Boyarmaddeleriyle Yünün HT Boyaması

Yün lifleri, kuru halde yüksek temperatürlere dayanıklı iken, yaş halde sınırlı bir dayanıma sahiptir. 106 °C'de 1 saatten fazla boyama life zarar verir.

HT boyama metodunun yüne uygulanması, özellikle düzgün boyamanın zor olduğu dinkleme tip boyarmaddelerde önemlidir. HT boyamada, aparatların flotte sirkülasyonu çok iyi olduğundan düzgün boyama kolaydır. 20 dakikada 106 °C'ye çıkılır ve bu sıcaklıkta 20 dakika boyama yapılır. Daha uzun boyamalar life zarar verir.

Nüanslama gerekirse, kaynama sıcaklığında devam edilir.

Flotteye bir lif koruyucu konulması olumlu olacaktır.

Kuvvetli asidik ortamda, sülfürik asit yerine formik asit kullanılmalıdır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleriyle birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Saflık (%)
Salisil aldehit	Acros Org.	99
3-Etoksisalisil aldehit	Alfa Aesar	97
<i>o</i> -Vanilin	Alfa Aesar	99
TRIS	Acros Org.	>99
2-AminobenzotriFlorür	Avacado	98
3-AminobenzotriFlorür	Alfa Aesar	99
4,4’-Diaminodifenil eter	Merck	>98
4,4’-Diaminodifenil sülfon	Avacado	98
2-Amino-4-metilfenol	Alfa Aesar	98
2-Amino-5-metilfenol	Alfa Aesar	98
2-Amino-4-nitrofenol	Alfa Aesar	96
2-Amino-4-klorfenol	Alfa Aesar	97
2-Aminobenzil alkol	Merck	98
Sodyum dihidrojenfosfat dihidrat	Merck	98
Disodyum hidrojen fosfat dodekahidrat	Merck	99
Sodyum klorür	Merck	99,5
2,4-Dikloranilin	Merck	98
2,4-Dimetilanilin	Alfa Aesar	99
3,4-Dimetilanilin	Alfa Aesar	98
2,5-Dimetilanilin	Alfa Aesar	>99
Antranilik asit	Fluka	>98
Sodyumperborat tetrahidrat	Merck	96
Sülfürik asit	Madekim	95-98
Bakır asetat monohidrat	Merck	98
DMSO	Lab-san	99,5
DMF	Sigma-Aldrich	99
Asetik asit	Kimetsan	99
Sodyum asetat	Emboy	99
Glauber tuzu	Sigma-Aldrich	
Egalize Maddesi (ERIONAL FRN)	Huntsman	
Egalize Maddesi (ALBAFIX ECO)	Huntsman	
ECE Phosphate Reference Detergent(B)	SDC Enterprises Unlimited	
L-Histidin monohidroklorür monohidrat	Merck	

4.1.2.Kullanılan Aletler

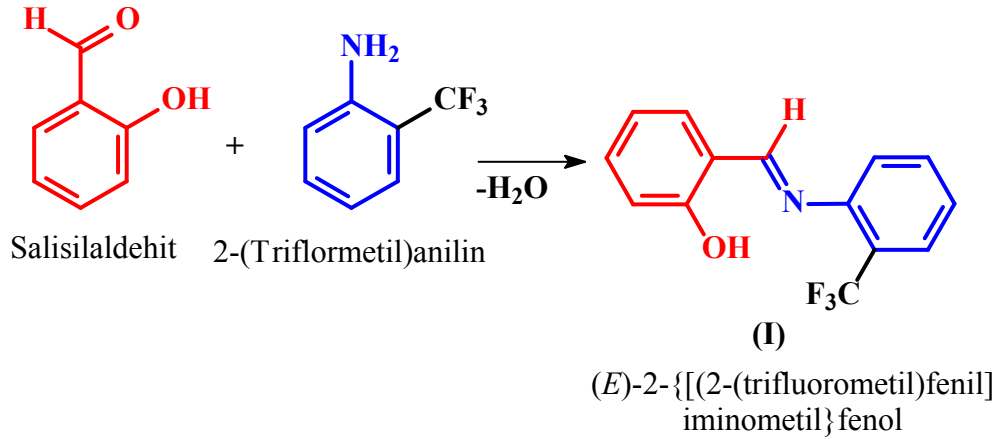
1. Saflık kontrollerinde DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ özelliğindeki ince tabaka,
2. Erime noktasını belirlemek için Barnstead elektrotermal dijital göstergeli erime noktası tayini aleti,
3. UV-VIS Spektrumlarının çekilmesinde ve % boya alım değerlerinin ölçülmesinde Perkin Elmer UV spektrofotometre,
4. IR Spektrumlarının çekilmesinde Perkin Elmer FT-IR Spectrum BX Spektrofotometresi,
5. Kristallerin yapılarının çözümlerinde ise STOE IPDS II difraktometresi ve STOE STADI 4 difraktometresi,
6. Kumaşların boyanmasında ATAÇ LAB-DYE HT boyama makinesi,
7. Boyanan kumaşların renk ölçümleri ve yıkama haslığı (renk değişimi) değerlerinin ölçülmesinde Datacolor 600 model spektrofotometre; kumaşların renk kirlenme, ter haslığı ve sürtme haslık değerlerinin ölçülmesinde ATAÇ LightBox kabini,
8. Boyanan kumaşların kuru ve yaş sürtme haslık değerleri için Healink Model 670 Hand Driven kromometre,
9. Yıkama Haslığı (renk kirlenme ve renk değişimi tayini) için SDL ATLAS M228 Rotawash makinesi,
10. Perkin-Elmer PYRIS Diamond TG/DTA termik analizörü kullanılarak termoanalitik veriler elde edilmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

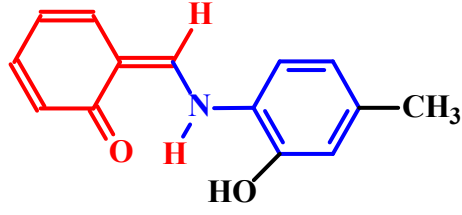
Çalışmada kullanılan bütün Schiff bazları salisilaldehit veya 3-etoksialisilaldehitin süstitüe anilinlerle etanol ortamında kondenzasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. Aşağıdaki birinci reaksiyon salisilaldehit ile anilinlerin, ikinci tepkime ise 3-etoksialisilaldehit ile anilinlerin Schiff bazı oluşturmasını gösteren kondenzasyon tepkimeleridir.

4.2.1.1. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün (I) Sentezi



1,22 g (0,01 mol) salisilaldehit 25 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine yavaş yavaş 25 mL etanolde çözülmüş 1,61 g (0,01 mol) 2-triflormetilanolin ilave edildi. Tepkime sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım süzüldü, su ve etanolle yıkandı ve kurutuldu. Etanolden kristallendirildi. Verim = %95, e.n = 64,4-64,8°C. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol (I) bileşiği sentezlendikten sonra bu bileşiğin tek kristalleri etanol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. I bileşiğinin hesaplanan elementel analiz sonucu %C = 63,40; %H = 3,80; %N = 5,28 iken bulunan elementel analiz sonucu %C = 63,35; %H = 3,95; %N = 5,15'dir.

Diğer Schiff bazları da aynı şekilde sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Sentezlenen azometin bileşiklerinin isimleri, erime noktaları, verimleri, elementel analizleri ve tek kristallerin hazırlandığı çözücüler aşağıda gösterilmektedir.



(IV)

(Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon

Verim = % 92; e.n. = 199,2-200,0 °C

Saflaştırmada kullanılan çözücüler:

Etil alkol

Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:

Etil asetat

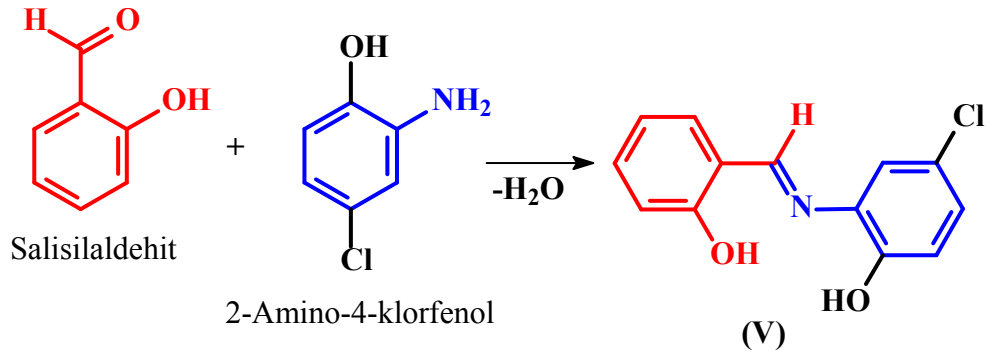
Hesaplanan:

%C= 73,99; %H= 5,77; %N= 6,16

Bulunan:

%C= 73,60; %H= 5,90; %N= 6,10

4.2.1.5. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-klorfenol'ün (V) Sentezi



Verim = % 90; e.n. = 161,5-163,0 °C

Saflaştırmada kullanılan çözücüler:

Etil alkol

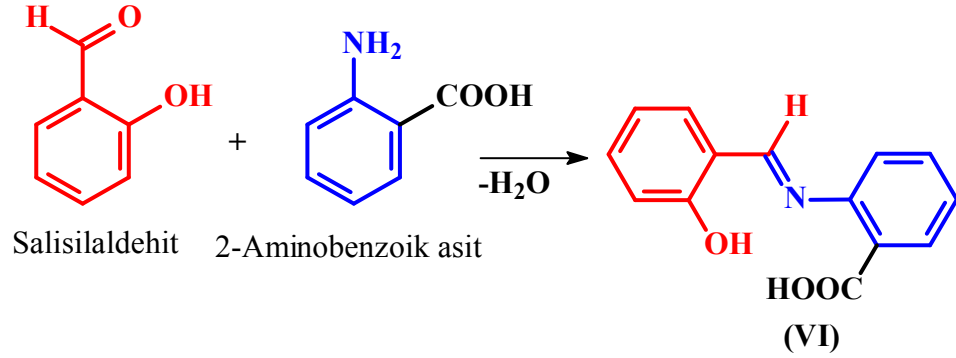
Hesaplanan:

%C= 63,04; %H= 4,07; %N= 5,66

Bulunan:

%C= 62,65; %H= 4,11; %N= 5,42

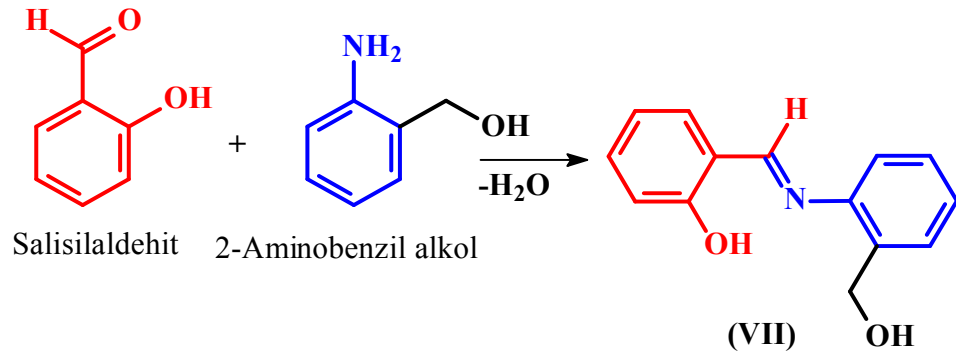
4.2.1.6. (E)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit'in (VI) Sentezi



Verim = % 85; e.n. = 270-271 °C
Safıaıırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, etil asetat

Hesaplanan:
%C= 69,70; %H= 4,60; %N= 5,81
Bulunan:
%C= 70,22; %H= 4,80; %N= 5,58

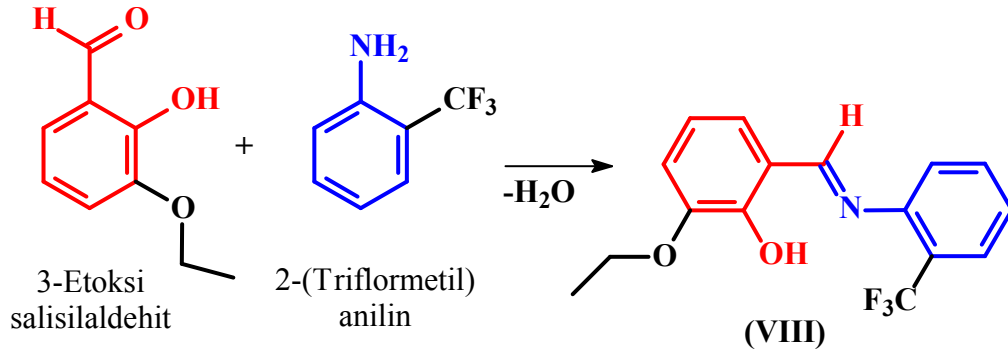
4.2.1.7. (E)-2-([2-(hidroksimetil)fenilimino]metil}fenol'ün (VII) Sentezi



Verim = % 95; e.n. = 124-125 °C
Safıaıırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, etil asetat

Hesaplanan:
%C = 73,99; %H = 5,77; %N = 6,16
Bulunan:
%C = 73,43; %H = 5,72; %N = 6,00

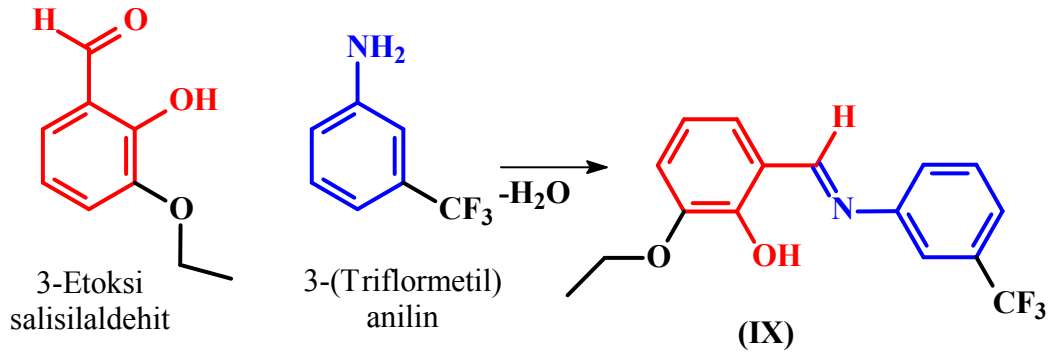
4.2.1.8. (E)-2-etoksi-6-{{2-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (VIII) Sentezi



Verim = % 90; e.n. = 75-76 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol
Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:
THF: Etil alkol (1/1)

Hesaplanan:
%C = 62,13; %H = 4,56 %N = 4,53
Bulunan:
%C = 61,82; %H = 4,61 %N = 4,37

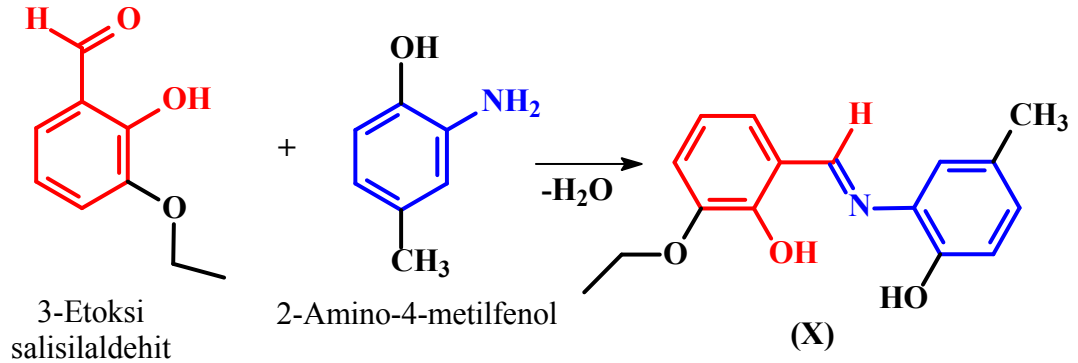
4.2.1.9. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (IX) Sentezi



Verim = % 93; e.n. = 111-112 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, etil asetat

Hesaplanan:
%C = 62,13; %H = 4,56 %N = 4,53
Bulunan:
%C = 61,90; %H = 4,65 %N = 4,41

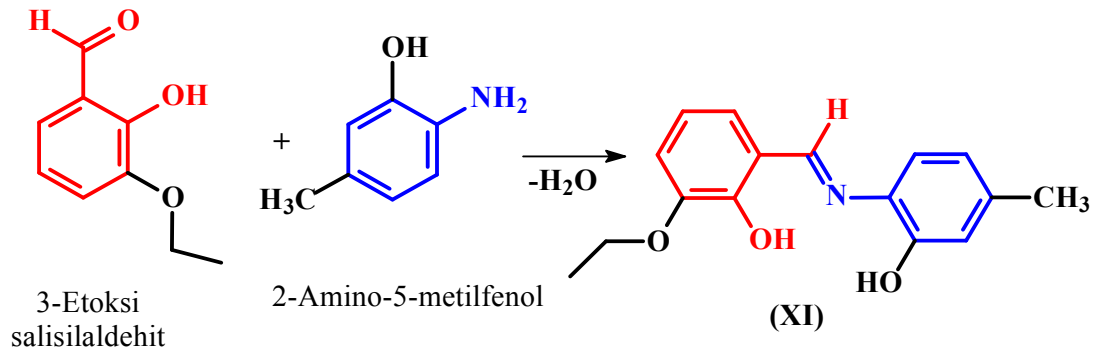
4.2.1.10. (E)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün (X) Sentezi



Verim = % 88; e.n. = 179-180 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, etil asetat
Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:
Etil asetat

Hesaplanan:
%C = 70,83; %H = 6,32 %N = 5,16
Bulunan:
%C = 70,22; %H = 6,60 %N = 5,44

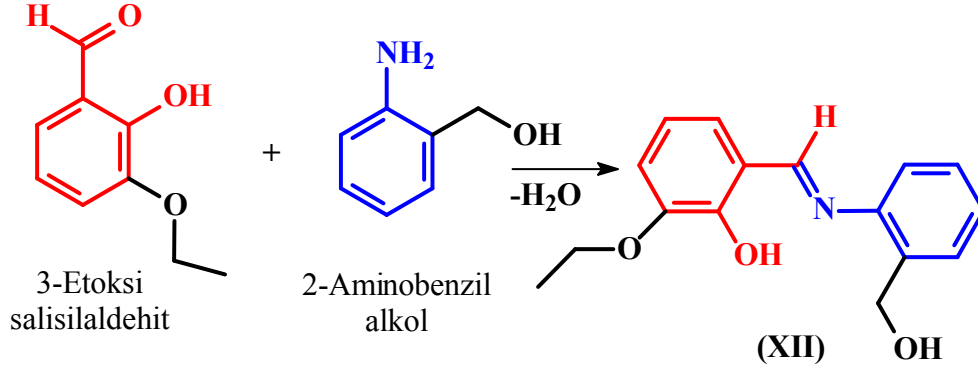
4.2.1.11. (E)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'ün (XI) Sentezi



Verim = % 90; e.n. = 204,3-205,6 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, etil asetat
Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:
Etil asetat

Hesaplanan:
%C = 70,83; %H = 6,32 %N = 5,16
Bulunan:
%C = 70,31; %H = 6,65 %N = 5,49

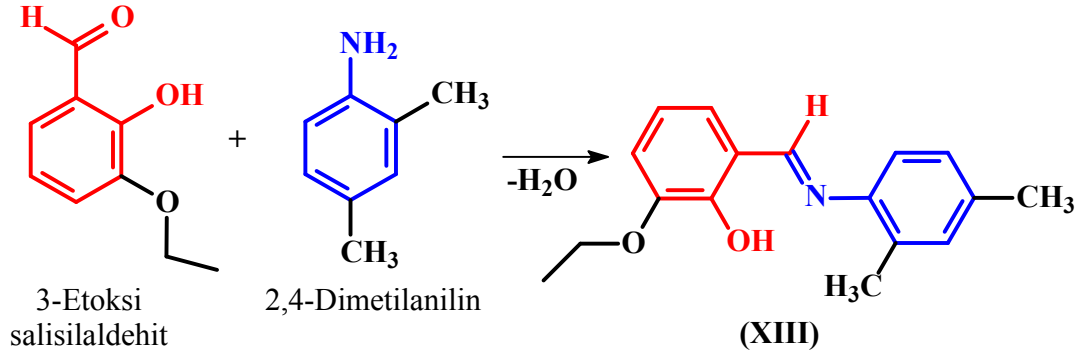
4.2.1.12 (E)-2-etoksi-6-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil}fenol'ün (XII) Sentezi



Verim = % 92; e.n. = 74-75 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol

Hesaplanan:
%C = 70,83; %H = 6,32 %N = 5,16
Bulunan:
%C = 70,14; %H = 6,41 %N = 4,83

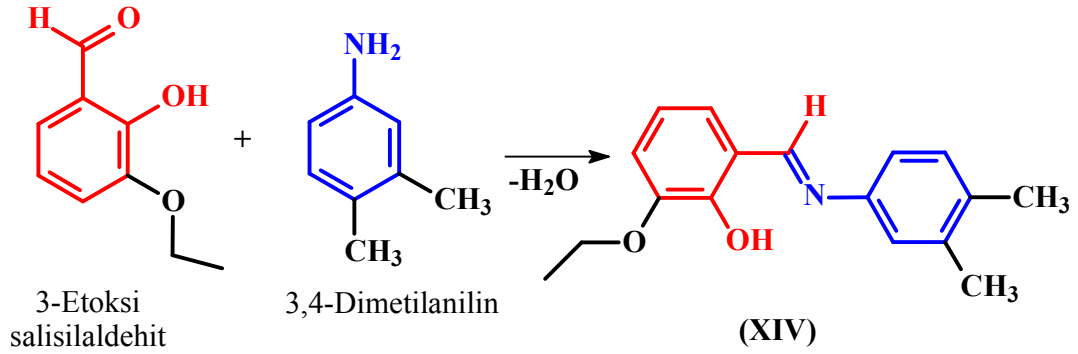
4.2.1.13. (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIII) Sentezi



Verim = %85; e.n. = 77,0-78,0 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, THF
Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:
THF

Hesaplanan:
%C = 75,81; %H = 7,11 %N = 5,20
Bulunan:
%C = 75,24; %H = 7,12 %N = 5,51

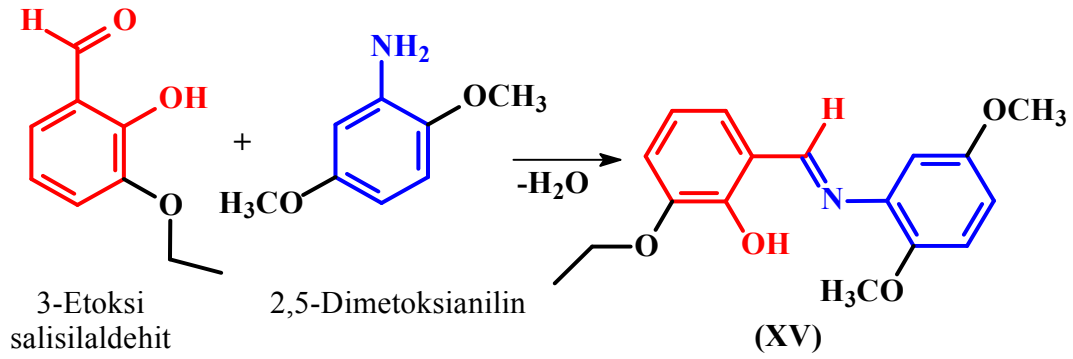
4.2.1.14. (E)-2-[(3,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIV) Sentezi



Verim = % 85; e.n. = 79,5-80,4 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, THF

Hesaplanan:
%C = 75,81; %H = 7,11 %N = 5,20
Bulunan:
%C = 75,44; %H = 7,10 %N = 5,22

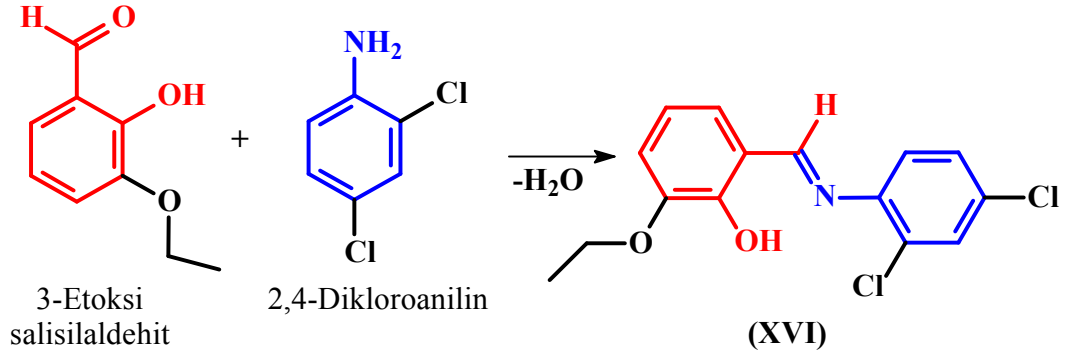
4.2.1.15. (E)-2-[(2,5-dimetoksifenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XV) Sentezi



Verim = % 94; e.n. = 74,0-75,0 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, THF

Hesaplanan:
%C = 67,76; %H = 6,36; %N = 4,65
Bulunan:
%C = 67,47; %H = 6,40; %N = 5,00

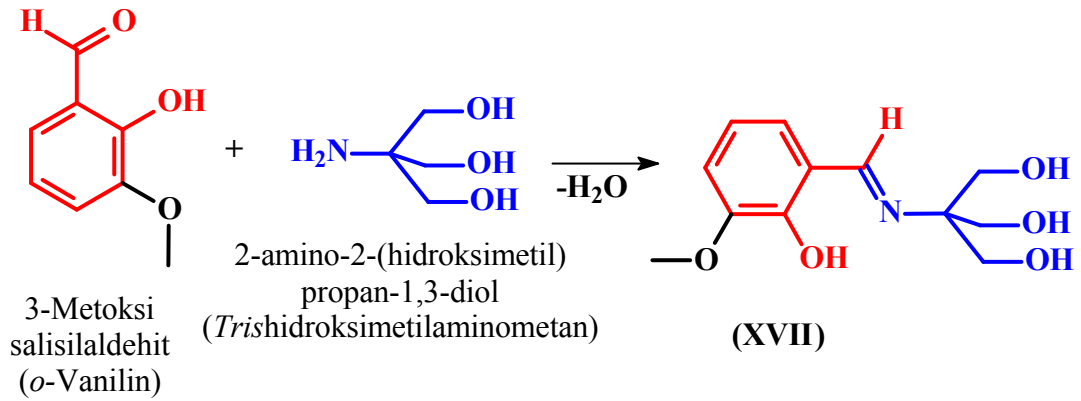
4.2.1.16. (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) Sentezi



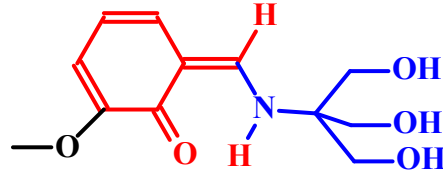
Verim = %92; e.n. = 97,3-98,1 °C
Safılaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol
Tek kristallerin hazırlandığı çözücü:
Asetonitril

Hesaplanan:
%C = 58,08; %H = 4,22; %N = 4,52
Bulunan:
%C = 57,71; %H = 4,14; %N = 4,73

4.2.1.17. (E)-2-[[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino]metil]-6-metoksifenol'ün (XVII) Sentezi



(XVI) bileşiği 2003 yılında (Odabaşoğlu ve ark., 2003b) sentezlenerek moleküler ve kristal yapısı X-ışınları difraksiyonuyla incelenmiş ve katı fazda bileşiğin yukarıda gösterildiği gibi *enol formda* değil aşağıda gösterilen *keto formda* olduğu bulunmuştur. Bu yapıya sahip olan bileşiğin adı (Z)-6-[[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen]-2-metoksisiklohekza-2,4-dienon'dur.

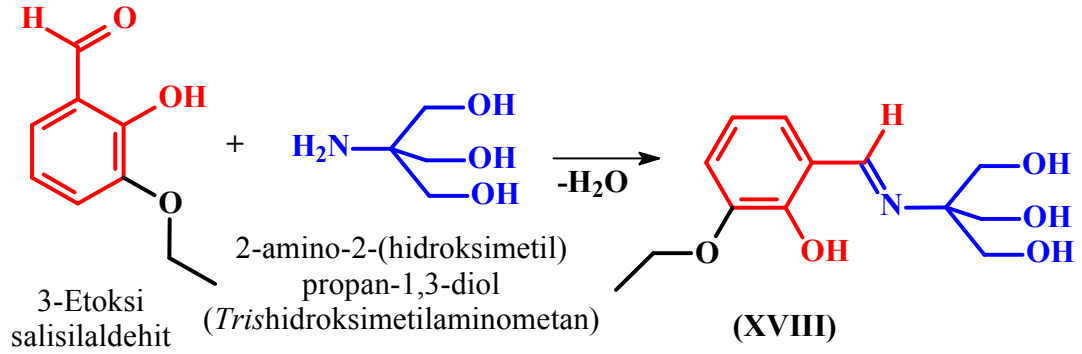


(XVII)

(Z)-6- {[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksisiklohekza-2,4-dienon

XVII bileşğinin erime noktası 181,6-182,8 °C bulunmuştur. Bu bileşik için literatürde verilen erime noktası 181-182 °C dir (Odabaşoğlu *ve ark.*, 2003b). Bulunan erime noktası literatür değerleriyle uyuştuğundan XVII bileşğın elementel analizinin yaptırılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Verim %95.

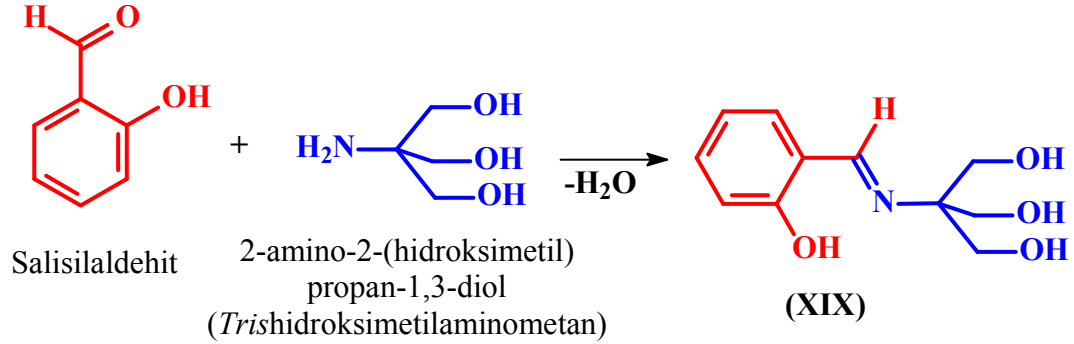
4.2.1.18. (E)-2- {[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino]metil}-6-etoksifenol'ün (XVIII) Sentezi



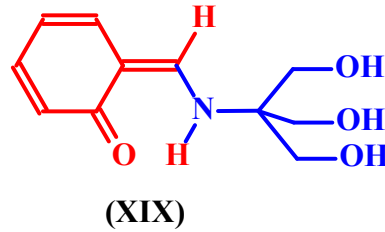
Verim = % 95; e.n. = 165-166 °C
Saflaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol

Hesaplanan:
%C = 58,93; %H = 8,12; %N = 4,91
Bulunan:
%C = 58,72; %H = 8,03; %N = 4,77

4.2.1.19. (E)-2-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino}metil}-6-etoksifenol'ün (XIX) Sentezi

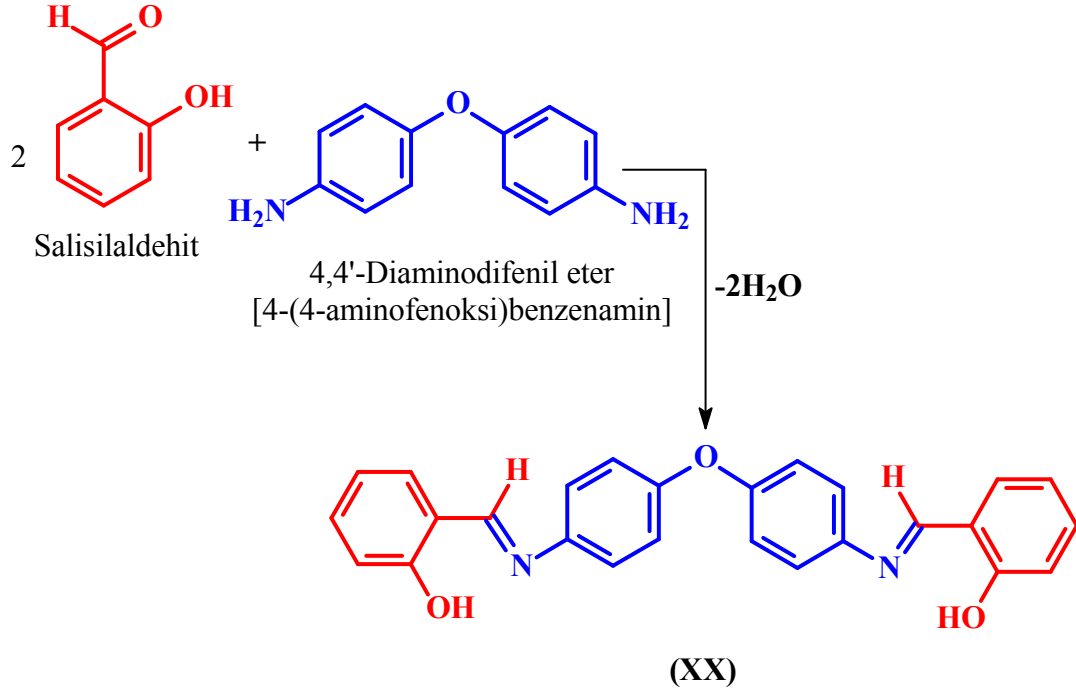


(XVII) bileşiği 2003 yılında (Odabaşoğlu ve ark., 2003b) sentezlenerek moleküler ve kristal yapısı X-ışınları difraksiyonuyla incelenmiş ve katı fazda bileşiğin yukarıda gösterildiği gibi *enol formda* değil aşağıda gösterilen *keto formda* olduğu bulunmuştur. Bu yapıya sahip olan bileşiğin adı (Z)-6-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino}metilen}-2,4-dienon'dur.



XIX bileşiğinin erime noktası 142,4-142,9 °C bulunmuştur. Bulunan erime noktası literatür değerleriyle uyduğundan XVII bileşiğin elementel analizinin yaptırılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Verim %90.

4.2.1.20. 2-*(E)*-{4-[4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]fenilimino}metil}fenol'ün (XX) Sentezi



2-*(E)*-{4-[4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]fenilimino}metil}fenol

Verim = % 85; e.n. = 213,6-214,3 °C

Safıaştırmada kullanılan çözücüler:

Etil alkol, Etil asetat

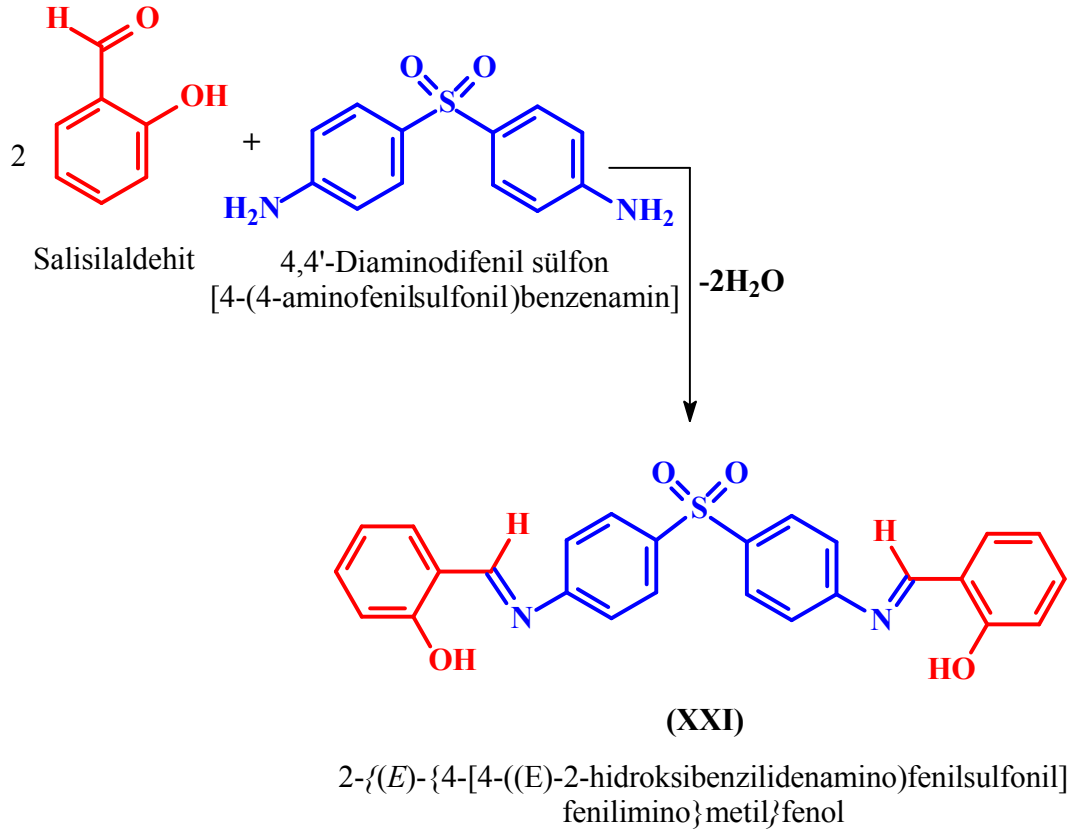
Hesaplanan:

%C = 76,46; %H = 4,94; %N = 6,86

Bulunan:

%C = 75,98; %H = 5,09; %N = 6,70

4.2.1.21. 2-*(E)*-{4-[4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)fenilsülfonil]fenilimino}metil}fenol'ün (XXI) Sentezi



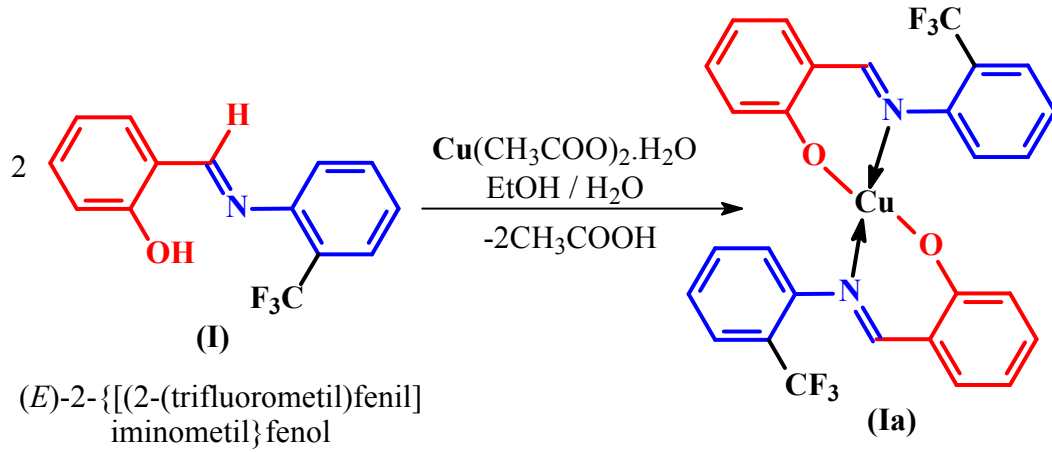
Verim = % 83; e.n. = 234-235 °C
Safıaştırmada kullanılan çözücüler:
Etil alkol, Etil asetat

Hesaplanan:
%C = 68,41; %H = 4,42; %N = 6,14
Bulunan:
%C = 67,91; %H = 4,37; %N = 6,31

4.2.2. Schiff Bazı Cu(II) Komplekslerinin Sentezi

0,1 mol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25 mL suda çözüldü ve üzerine 0,1 mol ligandın 25 mL etanolde hazırlanan çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime ortamında meydana gelen çökelek süzüldü saf su ve etanolle yıkandıktan sonra kurutularak erime noktası ve verim hesabı yapıldı. Tepkime süresince oda sıcaklığında bir çökelek oluşturmayan tepkime karışımları 2 saat geri soğutucu altında kaynatılarak çökelek oluşması sağlandı.

4.2.2.1. (*E*)-2-{{(2-(triflormetil)fenil)iminometil}fenol}'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Ia) Sntezi



Verim = % 88; e.n. = 221 °C

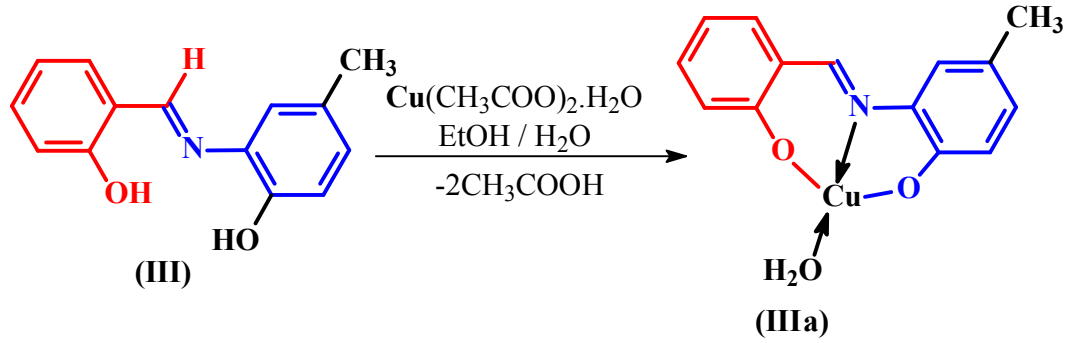
Hesaplanan:

%C = 56,81; %H = 3,06; %N = 4,73

Bulunan:

%C = 56,17; %H = 3,17; %N = 4,85

4.2.2.2. (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IIIa) Sentezi



Verim = % 90; e.n. = 321 °C

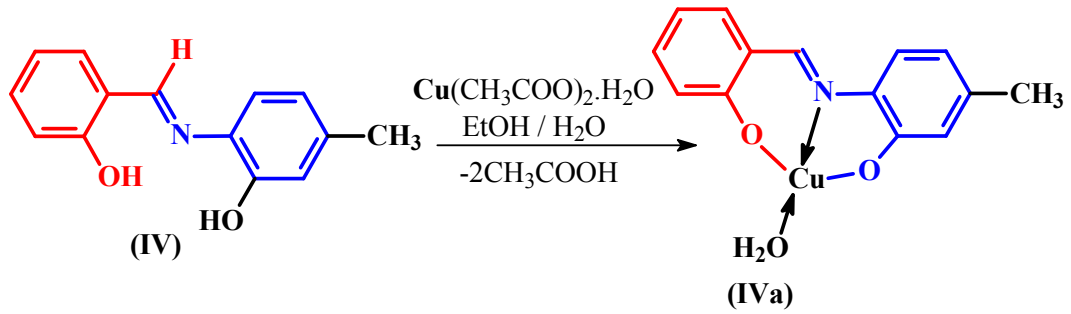
Hesaplanan:

%C = 54,81; %H = 4,27; %N = 4,57

Bulunan:

%C = 55,35; %H = 4,02; %N = 4,68

4.2.2.3. (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IVa) Sentezi



Verim = % 86; e.n. = 320 °C (bozunma)

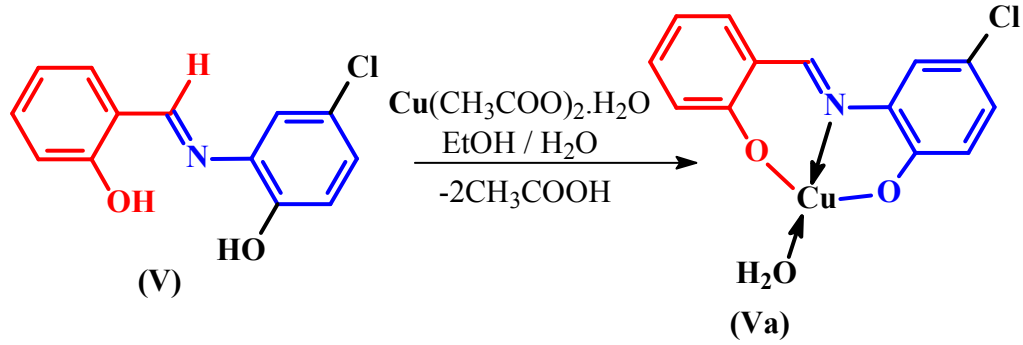
Hesaplanan:

%C = 54,81; %H = 4,27; %N = 4,57

Bulunan:

%C = 55,23; %H = 3,96; %N = 4,58

4.2.1.4. (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-klorfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Va) Sentezi



Verim = % 83; e.n. = ???-??? °C

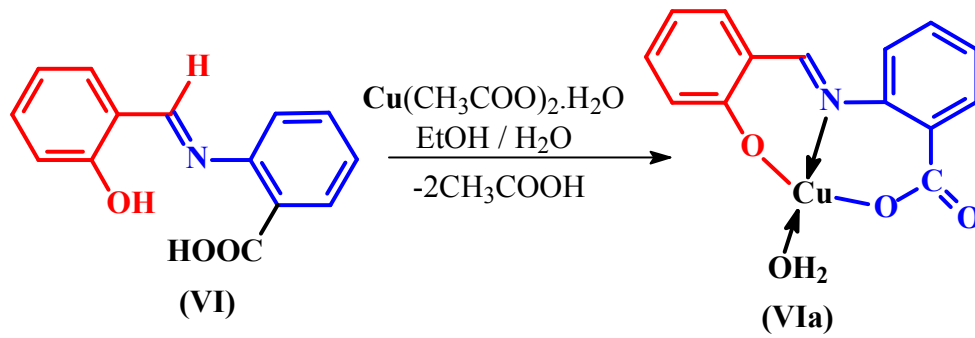
Hesaplanan:

%C = 47,72; %H = 3,08; %N = 4,28

Bulunan:

%C = 47,25; %H = 2,94; %N = 4,20

4.2.2.5. (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit'in Bakır (II) Kompleksi'nin (VIa) Sentezi



Verim = % 85

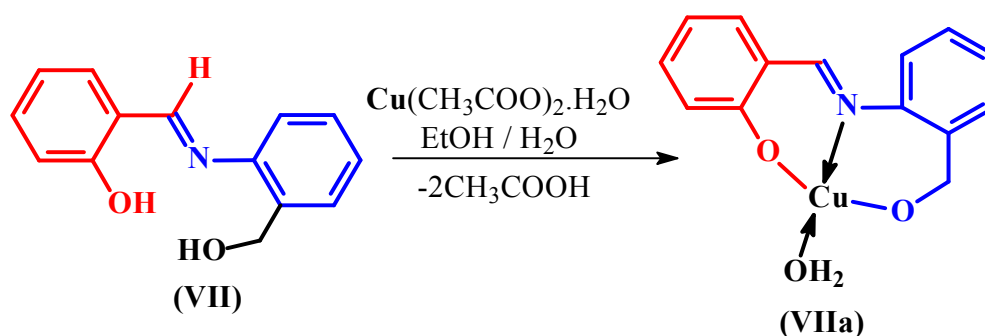
Hesaplanan:

%C = 52,42; %H = 3,46; %N = 4,37

Bulunan:

%C = 53,03; %H = 3,19; %N = 4,33

4.2.2.6. S. (*E*)-2-{{2-(hidroksimetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (VIIa) Sentezi



Verim = % 88; e.n. = 272 °C

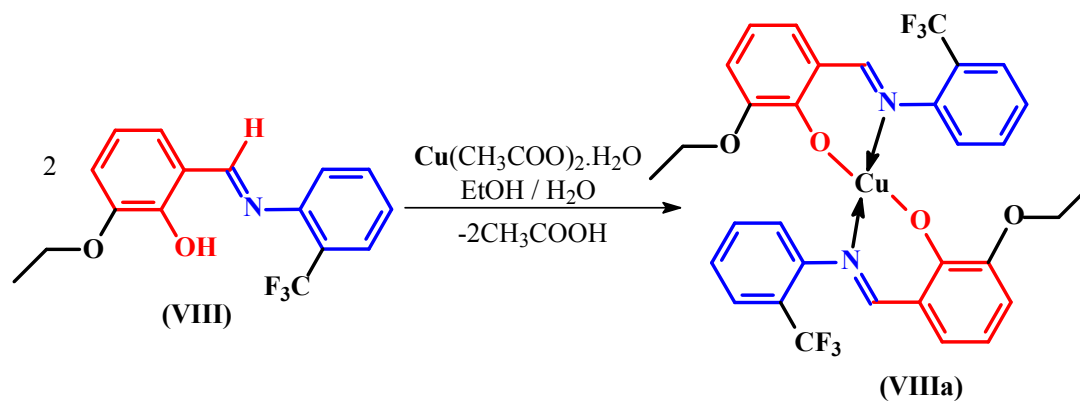
Hesaplanan:

%C = 54,81; %H = 4,27; %N = 4,57

Bulunan:

%C = 55,37; %H = 3,98; %N = 4,86

4.2.2.7. (*E*)-2-etoksi-6-{{2-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (VIIIa) Sentezi



Verim = % 82

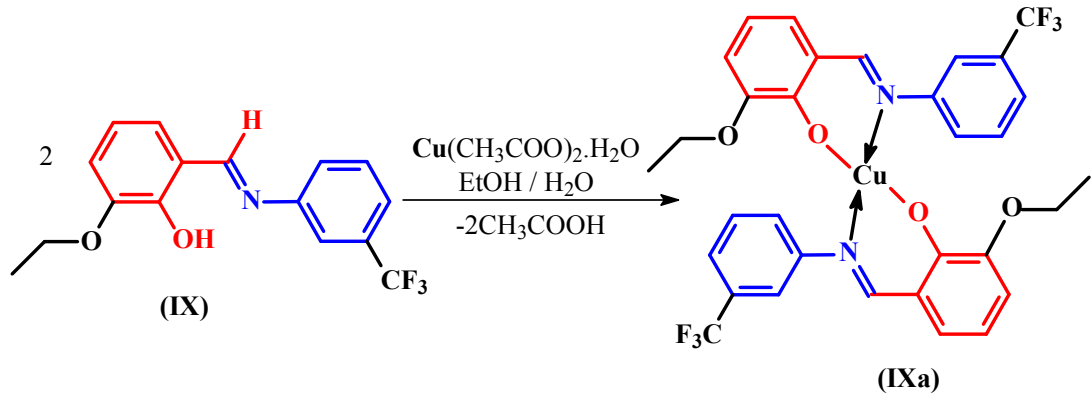
Hesaplanan:

%C = 56,51; %H = 3,85; %N = 4,12

Bulunan:

%C = 56,07; %H = 4,00; %N = 3,95

4.2.2.8. (*E*)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (IXa) Sentezi



Verim = % 80; e.n. = 192 °C

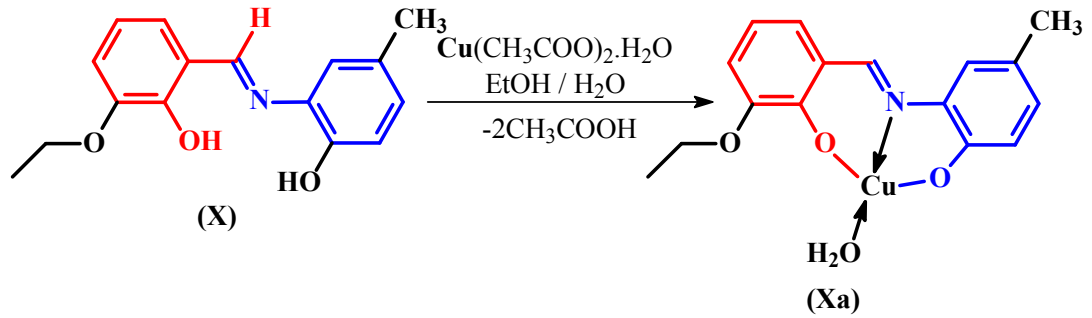
Hesaplanan:

%C = 56,51; %H = 3,85; %N = 4,12

Bulunan:

%C = 56,02; %H = 4,03; %N = 4,00

4.2.2.9. (*E*)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (Xa) Sentezi



Verim = % 85

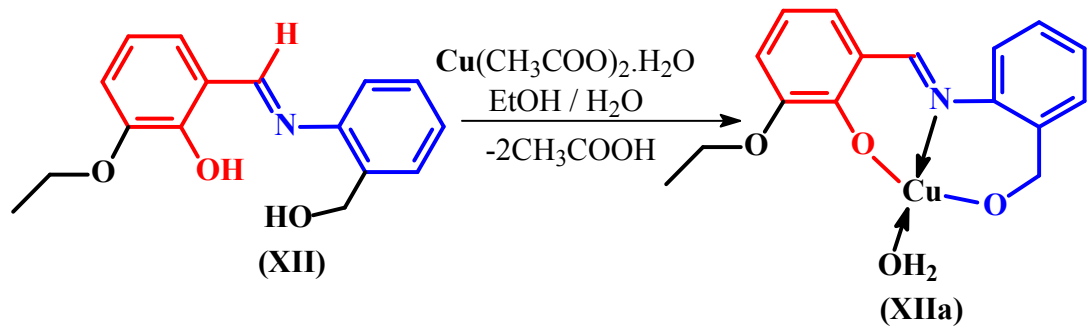
Hesaplanan:

%C = 54,77; %H = 4,88; %N = 3,99

Bulunan:

%C = 54,44; %H = 5,04; %N = 3,81

4.2.2.10. (*E*)-2-etoksi-6-{[2-(hidroksimetil)fenilimino]metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (XIIa) Sentezi



Verim = % 90

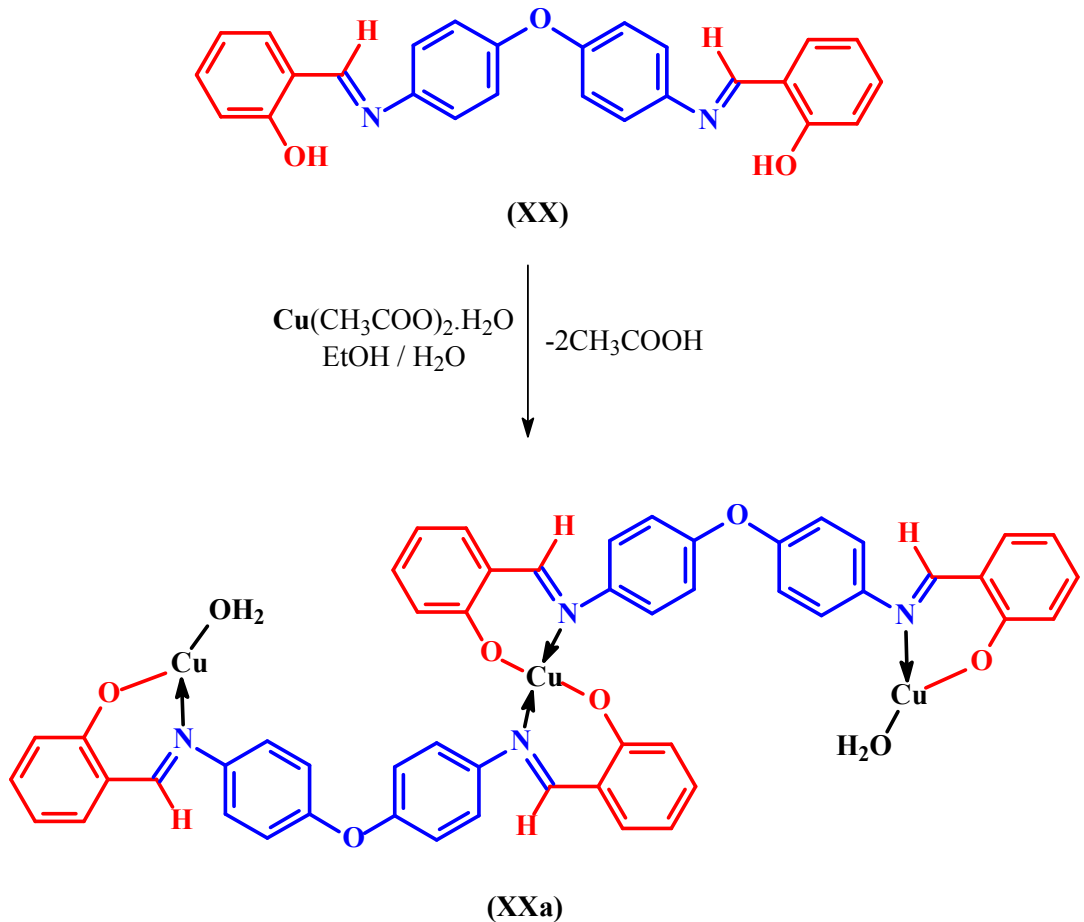
Hesaplanan:

%C = 54,77; %H = 4,88; %N = 3,99

Bulunan:

%C = 55,34; %H = 3,61; %N = 4,08

4.2.2.10. 2-{(E)-[4-[4-((E)-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]fenilimino]metil}fenol'ün Bakır (II) Kompleksi'nin (XXa) Sentezi



Verim = % 82; e.n. = 343,5-344,8 °C

Hesaplanan:

%C = 60,08; %H = 3,88; %N = 5,39

Bulunan:

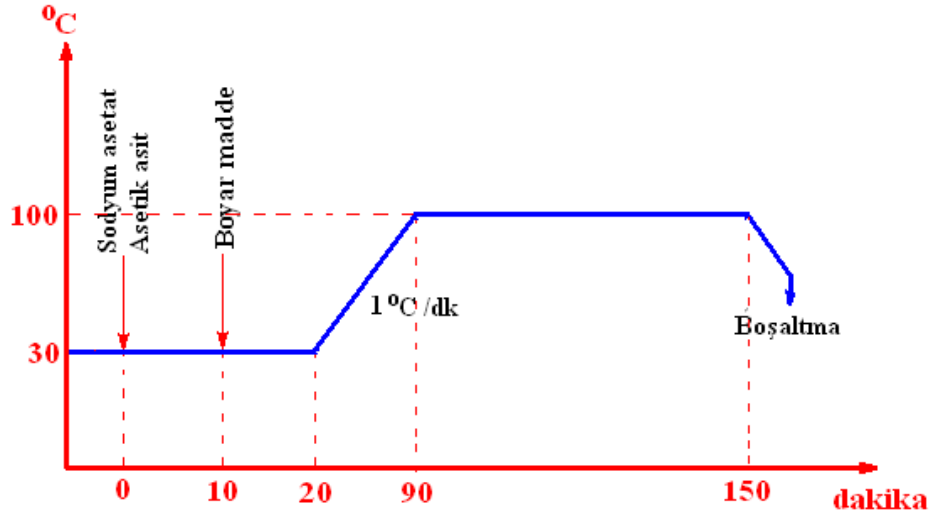
%C = 60,67; %H = 3,86; %N = 5,45

4.3. Boyama

4.3.1 Boyama yöntemi

%100 yün liflerinden üretilmiş kumaşlar, sentezlenen Schiff bazları değişik konsantrasyonlarda (% 0.5, 1, 2, 3, 4) ATAÇ LAB-DYE HT boyama makinesinde boyanmıştır. Yün kumaşların Schiff bazlarıyla boyama bilgileri ve boyama prosedürleri aşağıdaki gibidir;

Yün lifinde uygulanan boyama şartları: pH=5.5, 100°C, 60 dakika



Şekil 4.1: Yün lifinin Schiff bazları ile boyama prosedürü

Boyama işlemleri için en uygun pH'ın belirlenmesi için yün kumaşlar;

- 1) III, XIV, XIX boyalarmaddeleriyle pH=3, 4, 5, 6'da %2'lik konsantrasyonda boyandı.
- 2) IX, X, XI, XX boyalarmaddeleriyle pH=3, 4, 4.5, 5, 5.5 ve 6'da %2'lik konsantrasyonlarda boyandı.

Yapılan bu boyamalar sonucunda kumaşların K/S değerleri ölçülerek;

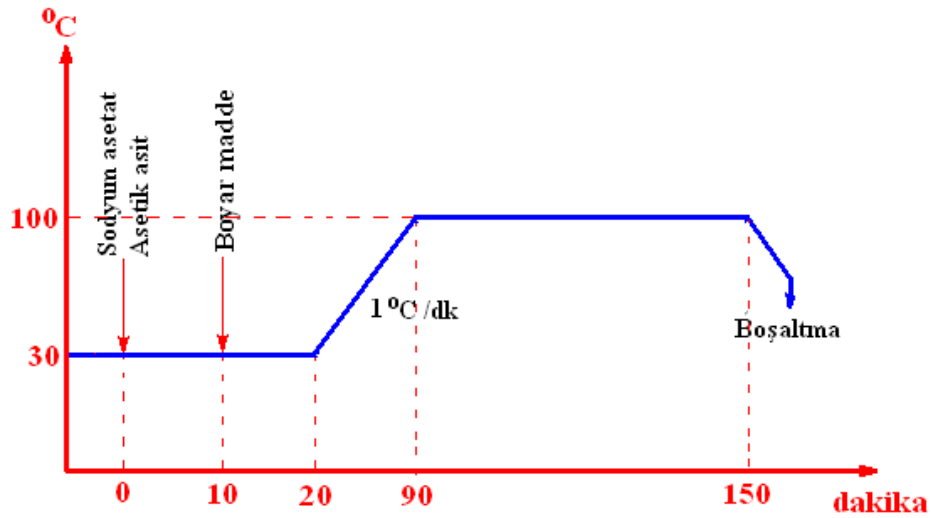
- 3) Geri kalan tüm boyalarmaddelerle öne çıkan pH=4.5 ve 5.5'de % 0.5, 1, 3, 4'lük boyamalar yapıldı.

Boyamalar sonucunda K/S değerlerinden faydalanarak boyamalara en uygun pH'ın 5.5 olduğu bulundu ve sonrasında Schiff bazları yapılan boyamalar pH=5.5 ve %2 konsantrasyon şartlarında yürütüldü.

Boyama işlemleri sonrasında boyanan tüm kumaşlar 5 dakika soğuk suda çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standard laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

%100 yün liflerinden üretilmiş kumaşlar, sentezlenen Schiff bazlarının Cu kompleksleriyle %2 konsantrasyonda ATAÇ LAB-DYE HT boyama makinesinde boyanmıştır. Yün kumaşların Schiff bazlarının Cu kompleksleriyle boyama bilgileri ve boyama prosedürleri aşağıdaki gibidir;

Yün lifinde uygulanan boyama şartları: pH=2/5.5, 100°C, 60 dakika



Şekil 4.2: Yün lifinin Schiff bazlarının Cu kompleksleriyle ile boyama prosedürü

Elde edilen elementel ve termik analiz verilerine göre yapıları belirlenen komplekslerden 1:1 metal kompleksleri pH=2’de 1:2 metal komplekslerini ise pH=5.5’de boyanmıştır.

Boyama işlemleri sonrasında boyanan tüm kumaşlar 5 dakika soğuk suda çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standard laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

4.3.2. Boyama Sonrası Ard İşlemler

Boyama sonrası yün liflerinin yüzeyinde kalan boyarmaddeleri uzaklaştırmak ve neticede renk haslıklarını iyileştirmek için ard işlem uygulanmıştır.

Yün kumaşların ard işlem bilgileri aşağıdaki gibidir;

Schiff bazlarıyla boyanmış kumaşlar için ard işlemde 1:50 çözücü ortamında pH=5.5’de %2 HUNTSMAN ERIONAL FRN ve 1g/L ALBAFIX ECO kullanılarak 70 °C’de 20 dakika muamele edilmiştir.

Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış kumaşlar için ard işlemde 1:50 çözücü ortamında pH=5.5’de %4 HUNTSMAN ERIONAL FRN ve 1g/L ALBAFIX ECO kullanılarak 70 °C’de 20 dakika muamele edilmiştir.

Ard işlem sonrası kumaşlar, ılık suda 5 dakika ve soğuk suda 5 dakika çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standart laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

4.3.3. Ölçüm ve Testler

4.3.3.1. Boya Alımı Ölçümü

Kumaşların %2’lik yapılan boyamalarda boya banyosundan aldıkları % boya alım değerleri Perkin Elmer UV spektrofotometre ile belirlenmiştir. Boyama öncesi ve sonrasında alınan boya banyosu örnekleri Schiff bazları için DMF, Schiff

bazlarının Cu kompleksleri için DMSO ile seyreltilmiştir. Boyama öncesi ve sonrası banyo flottelerinin maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyundaki (λ_{max}) absorbans değerleri ölçülmüş ve aşağıdaki formül kullanılarak her bir boyarmadde için liflerin boyarmadde alımları yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Boya Alımı} = ((A_0 - A_1) / A_0) \times 100$$

Burada, A_0 ve A_1 sırasıyla boyama işleminden önceki ve sonraki maksimum absorbansı göstermektedir.

4.3.3.2. Renk Ölçümleri

Boyanmış ve ard işlemde geçmiş olan yün kumaşların renk ölçümleri Datacolor 600 model spektrofotometre’de standard ışık D65, 10° standard gözlemci koşullarında yapılmıştır. Boyanan kumaşlar iki tekrarlı olarak kumaşların her iki yüzü de okutularak ölçülmüş ve elde edilen ortalama değerler hesaplanmıştır. Schiff bazları ve bunların Cu kompleksi boyarmaddeler ile değişik konsantrasyonlarda (%0,5, 1, 2, 3, 4) boyanmış kumaşların boyama eğrileri, reflektans spektralleri ve renk kuvvetleri (K/S), L^* , a^* , b^* değerleri tayin edilmiştir.

4.3.3.3. Haslık Testleri

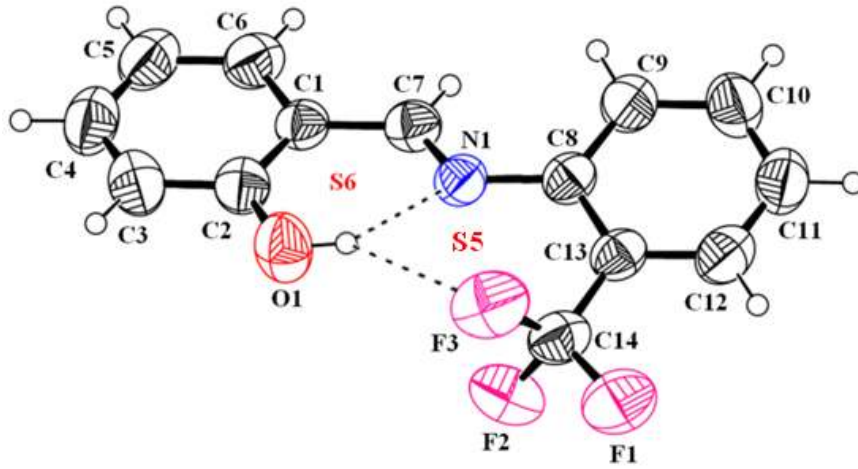
Schiff bazları ve bunların Cu kompleksi boyarmaddeler ile değişik konsantrasyonlarda (0.5, 1, 2, 3, 4) boyanmış ve ard işlemde geçmiş olan yün lifli kumaşların yıkama haslığı (renk kirlenme ve renk değişimi tayini) için C06/A2S (40°C), terleme haslığı (asidik ve bazik) (ISO 105 - E04), sürtme Haslığı (Yaş ve kuru) (ISO 105: X12) ve ışık haslığı (ISO 105: B02) testleri yapılmıştır. Yıkama Haslığı (renk kirlenme ve renk değişimi tayini) (ISO 105: C06/A2S) SDL ATLAS M228 Rotawash makinesi ile yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. X-Işını Kırınımı

5.1.1. (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil] iminometil}fenol'ün (I) Kristal Yapısı¹

Tez çalışmasında sentezlenen Schiff bazlarından bir tanesi olan (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün moleküler yapısı Şekil 5.1, kristal verileri Tablo 5.1'de, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılar Tablo 5.2 ve hidrojen bağları Tablo 5.3'de verilmektedir.



Şekil 5.1: (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün (I) moleküler yapısı

o-Hidroksi Schiff bazlarında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları meydana gelir. Tablo 5.3'den görülebileceği gibi (E)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol molekülünde de kuvvetli molekül içi hidrojen bağları mevcuttur ve O1...N1 bağ uzunluğu 2.621 (2) Å değerindedir. Bu mesafe azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,07 Å değerinden oldukça kısadır (Etkileşme arttıkça çekirdekler arası mesafe kısalmır). *Enol formda* olan yapıda hidrojenin oksijen atomu üzerinde yerleşmiş ve N...H bağ uzunluğunun 1.87 (3) Å olduğu görülmektedir. C1-C2 [1.389 (3) Å], C2-O1[1.344 (3) Å], C1-C7 [1.447 (3) Å] ve C7-N1 [1.263 (2) Å] bağ uzunlukları yapının *enol formda* olduğunu destekleyen en önemli delildir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum halindedir (Ersanlı ve

¹ Odabaşoğlu, H.Y., Büyükgüngör, O., Avinç, O.O., Odabaşoğlu, M., *Acta Crystallographica E68*, o578, 2012.

ark., 2004a,b; Şahin ve ark., 2005; Koşar ve ark., 2005a,b; Özek ve ark., 2007; Temel ve ark., 2007; Özek ve ark., 2009a,b; Koşar ve ark., 2009; Keleşoğlu ve ark., 2009a,b; Koşar ve ark., 2010a,b; Albayrak ve ark., 2010a,b; Petek ve ark., 2010; Soydemir ve ark., 2011; Albayrak ve ark., 2010a,b,c; Koşar ve ark., 2011a). O(1)-C(2) bağ uzunluğu fenoller için bağ uzunluğu olan 1,343 Å değeriyle hemen hemen aynı olduğu, aromatik halka bağ uzunluklarının benzenin bağ uzunluğu olan 1,393 Å değerine yakın olduğu görülebilir (Tablo 5.2). Bütün bu veriler bileşiğin *enol* (veya *fenol*) formunu tercih ettiğini göstermektedir.

Tablo 5.1: (*E*)-2-[[2-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol (**I**) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₄ H ₁₀ F ₃ NO
Molekül ağırlığı	265.23
Sıcaklık (K)	296
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pca</i> 2 ₁
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 17.9907 (18) α = β = γ = 90 b = 5.0898 (4) c = 13.2564 (10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1213.88 (18)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.451
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	544.00
R _{int} / S	0.038 / 0.961

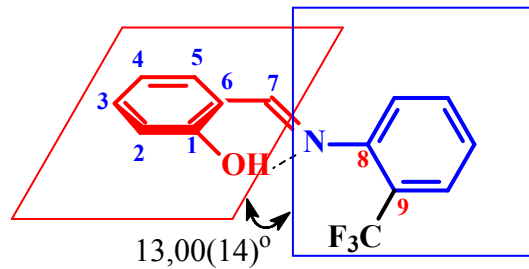
Tablo 5.2: (*E*)-2-[[2-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol (**I**) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

C1—C2	1.389 (3)	C1—C6	1.405 (3)
C1—C7	1.447 (3)	C2—O1	1.344 (3)
C2—C3	1.386 (3)	C3—C4	1.370 (4)
C4—C5	1.365 (4)	C5—C6	1.373 (3)
C7—N1	1.263 (2)	C8—C13	1.396 (3)
C8—C9	1.384 (3)	C8—N1	1.412 (2)
O1—H13	0.84 (3)		
C2—C1—C7	121.77 (19)	C7—N1—C8	121.35 (16)
N1—C7—C1	122.61 (18)	C13—C8—N1	118.23 (19)
C9—C8—N1	123.83 (19)	C2—O1—H13	109 (2)
C7—C1—C2—O1	1.6 (3)	N1—C8—C13—C12	-179.44 (16)
C2—C1—C7—N1	-1.9 (3)	C1—C7—N1—C8	-178.44 (17)
N1—C8—C9—C10	-179.1 (2)	C13—C8—N1—C7	-166.92 (17)

Tablo 5.3: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

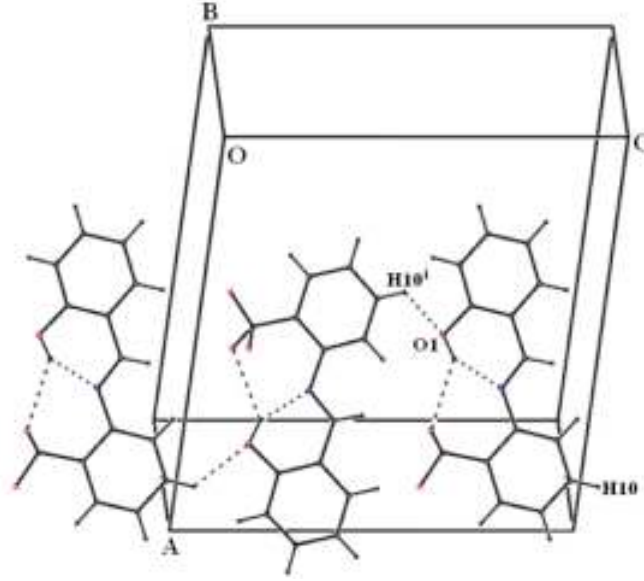
<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1—H13...N1	0.84 (3)	1.87 (3)	2.621 (2)	147 (3)
O1—H13...F3	0.84 (3)	2.55 (3)	3.176 (3)	133 (3)
C10—H10...O1 ¹	0.93 (3)	2.80 (3)	3.343 (3)	118 (3)

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, z+1/2$.



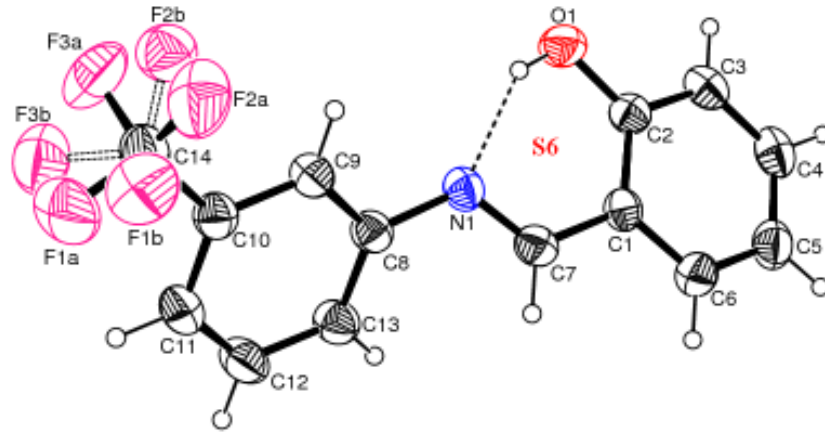
Molekül hemen hemen düzlemsel olan molekülde aromatik halkalar arasındaki dihedral açı $13,00(14)^\circ$ dir. Moleküller kristal yapıda O-H...N, O-H...F ve C-H...O hidrojen bağlarıyla bir arada tutulur. O1-H13...F3 ve O1-H13...N1 molekül içi hidrojen bağları S5 ve S6 motiflerini meydana getirir (Bernstein *ve ark.*, 1995) (Şekil

5.1, Tablo 5.3). Ayrıca C10-H10...O1 hidrojen bağları C(9) zincirlerini meydana getirir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: (E)-2-[[2-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol (I) moleküllerinin hidrojen bağlı C(9) zincirleri [Simetri kodu: (i) 1-x, y-1, z-1/2].

5.1.2. (E)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol'ün (II) Kristal Yapısı



Şekil 5.3: (E)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol'ün (II) moleküler yapısı

(E)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil]fenol'ün moleküler yapısını Şekil 5.4, kristal verileri Tablo 5.4, karakteristik bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarını Tablo 5.5 ve hidrojen bağları Tablo 5.6 göstermektedir.

Molekülde bulunan triflormetil grubu üzerindeki flor atomları belirli bir yerde durmazlar (Şekil 5.3). Örneğin F1 atomu zamanının %83'ünü F1A da %17'ini F1B de geçirir. Diğer flor atomları için de durum aynıdır.

Sentezlenen (*E*)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol molekülü (*E*)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol molekülü gibi kuvvetli molekül içi hidrojen bağlarına sahiptir. O1...N1 mesafesi 2.624 (2) Å olup azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,07 Å değerinden kısadır. *Enol formda* olan yapıda hidrojenin oksijen atomu üzerinde yerleşmiş ve N...H bağ uzunluğunun 1.90(3) Å olduğu görülmektedir. C1-C2 [1.401 (3) Å], C2-O1[1.346 (3) Å], C1-C7 [1.448 (3) Å] ve C7-N1 [1.271 (3) Å] yapının *enol formda* olduğunu destekleyen bağ uzunlukları (*E*)-2-{{(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol molekülündeki bağ uzunlukları ile hemen hemen aynıdır.

Tablo 5.4: (*E*)-2-{{(3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol (**II**) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₄ H ₁₀ F ₃ NO
Molekül ağırlığı	265.23
Sıcaklık (K)	296
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 13.8720 (15) β = 101.415 (9) b = 11.5186 (11) c = 7.7004 (9)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1206.1 (2)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.461
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	544.00
R _{int} / S	0.043 / 0.99

Tablo 5.5: (*E*)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol (**II**) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

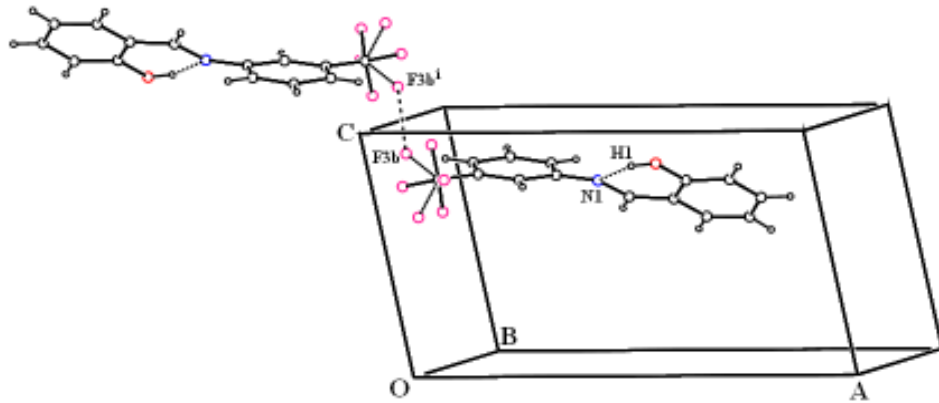
C1—C6	1.390 (4)	C3—C4	1.371 (4)
C1—C2	1.401 (3)	C5—C6	1.370 (4)
C1—C7	1.448 (3)	C7—N1	1.271 (3)
C2—O1	1.346 (3)	C8—N1	1.420 (3)
C2—C3	1.387 (3)	O1—H1	0.8200
C6—C1—C7	119.7 (2)	N1—C7—C1	122.7 (2)
C2—C1—C7	121.5 (2)	C9—C8—N1	118.1 (2)
		C2—O1—H1	109.5
C7—C1—C2—O1	6.0 (4)	C6—C1—C7—N1	-179.6 (3)
C1—C7—N1—C8	172.7 (2)	C2—C1—C7—N1	-4.0 (4)
C9—C8—N1—C7	146.6 (3)	C13—C8—N1—C7	-36.6 (4)

Düzlemsel olmayan molekülde ve aromatik halkalar arasındaki dihedral açı 42,45(3)° dir. O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağı S6 motifini meydana getirir ve kristal yapıda moleküller C-F...F halojen etkileşmeleriyle bir arada tutulur. (Şekil 5.4, Tablo 5.6).

Tablo 5.6: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1—H1...N1	0.82	1.90	2.624 (2)	147
<i>D—F...F</i>	<i>D—F</i>	<i>F...F</i>	<i>D...F</i>	<i>D—F...F</i>
C14—F3B...F3B ⁱ	1.30 (1)	2.56 (1)	3.576 (3)	133 (1)

Simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+2$.

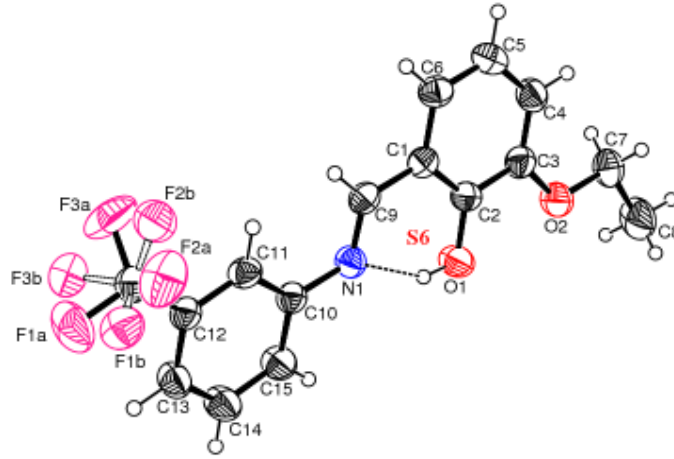


Şekil 5.4: (*E*)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenolde (**II**) molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler [Simetri kodu: (i) $-x, 1-y, z+1/2$].

5.1.3. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (IX) Kristal Yapısı

(E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün moleküler yapısı Şekil 5.5, kristal verileri Tablo 5.7'de, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları Tablo 5.8 ve hidrojen bağları Tablo 5.9'da verilmektedir.

Molekülde bulunan triflormetil grubu üzerindeki flor atomları belirli bir yerde durmazlar (Şekil 5.5). Örneğin F1 atomu zamanının %89'unu F1A da %11'ini F1B de geçirir. Diğer flor atomları için de durum aynıdır.



Şekil 5.5: (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (IX) moleküler yapısı

Tablo 5.9'dan görülebileceği gibi (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol molekülünde de kuvvetli molekül içi hidrojen bağları mevcuttur ve O1...N1 bağ uzunluğu 2.594 (3) Å değerindedir. 2.594 (3) Å değeri azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,07 Å değerinden oldukça kısadır. *Enol formda* olan yapıda hidrojenin oksijen atomu üzerinde yerleşmiş ve N...H bağ uzunluğunun 1.87 Å olduğu görülmektedir. (E)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol molekülündeki bağ uzunluklarına çok benzer uzunluklara sahip olan molekülde karakteristik bazı bağ uzunlukları C1-C2 [1.398 (3) Å], C2-O1 [1.346 (3) Å], C1-C9 [1.441 (3) Å] ve C9-N1 [1.278 (3) Å] şeklindedir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum halindedir. Bütün bu veriler bileşiğin *enol formunu* tercih ettiğini göstermektedir.

Tablo 5.7: (*E*)-2-etoksi-6- {[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol (**IX**) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₆ H ₁₄ F ₃ NO ₂
Molekül ağırlığı	309.28
Sıcaklık (K)	296
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 12.5792 (12) β = 114.036 (7) b = 4.7900 (3) c = 26.287 (2)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1446.5 (2)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.420
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	640.00
R _{int} / S	0.090 / 0.81

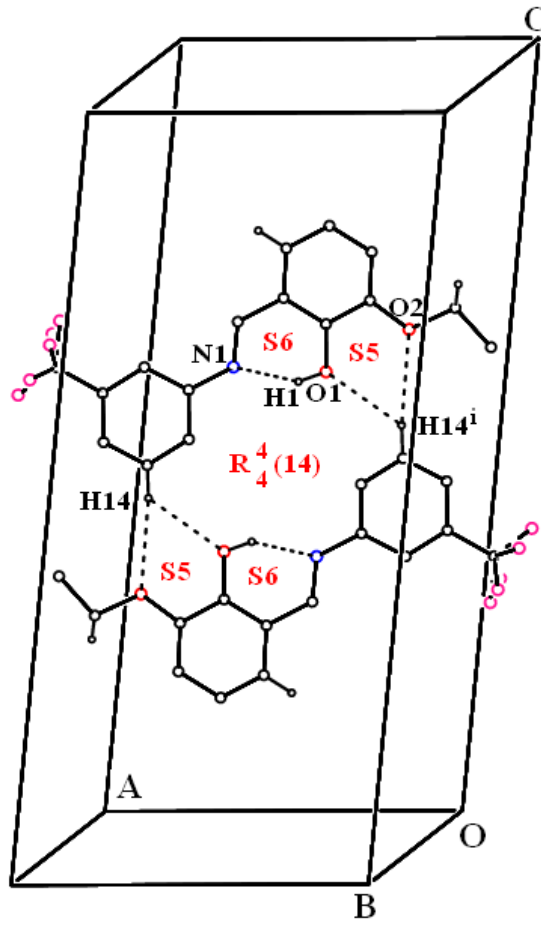
Tablo 5.8: (*E*)-2-etoksi-6- {[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol (**IX**) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

C1—C2	1.398 (3)	C1—C6	1.403 (3)
C1—C9	1.441 (3)	C2—O1	1.346 (3)
C2—C3	1.397 (3)	C3—O2	1.368 (3)
C3—C4	1.369 (3)	C10—N1	1.411 (3)
C4—C5	1.394 (3)	C5—C6	1.361 (3)
C7—O2	1.426 (3)	C9—N1	1.278 (3)
O1—H1	0.8200		
C2—C1—C9	120.6 (2)	O1—C2—C3	118.1 (2)
C6—C1—C9	120.5 (2)	O1—C2—C1	122.0 (2)
C9—N1—C10	122.7 (2)	C2—O1—H1	109.5
C2—O1—H1	109.5		
C2—C1—C9—N1	-0.3 (4)	C15—C10—N1—C9	173.1 (2)
C9—C1—C2—O1	0.3 (4)	C11—C10—N1—C9	-8.4 (4)

Tablo 5.9: (*E*)-2-etoksi-6- {[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenolde (**IX**) hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1···N1	0.82	1.87	2.594 (3)	147
C9—H9···F2B ⁱ	0.93	2.61	3.499	159
C6—H6···F3A ⁱ	0.93	2.57	3.397	148
C7—H7A···F3B ⁱⁱ	0.93	2.48	3.155	126
C14—H14···O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.70	3.624	173
C14—H14···O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.240	127

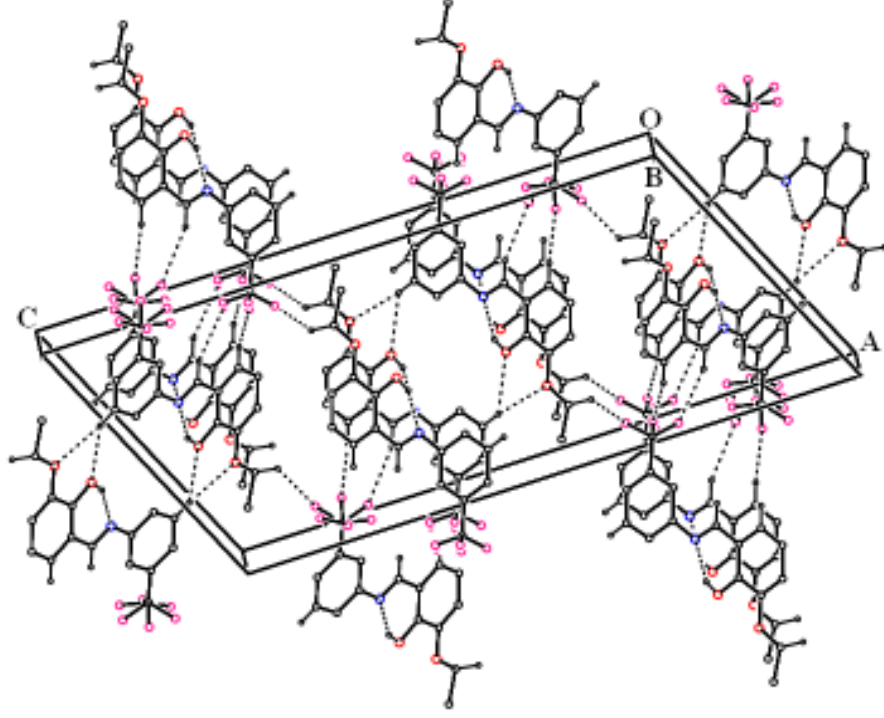
Simetri kodları: (i) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x-1, y+1, z$; (iii) $-x+1, -y, -z$.



Şekil 5.6: (*E*)-2-etoksi-6- {[3-(triflormetil)fenilimino]metil} fenol'de (**IX**) O1-H1...N1 C14-H14...O1 ve C14-H14...O2 hidrojen bağlarıyla meydana gelen S6S5R44(14)S5S6 motifi [Simetri kodu: (i) $1-x, 1-y, 1-z$].

Molekül hemen hemen düzlemsel ve aromatik halkalar arasındaki dihedral açı $7,92(3)^\circ$ dir. Kristal yapıda moleküller O-H...N, C-H...F ve C-H...O hidrojen bağlarıyla bir arada tutulur. O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağı S6 motifini

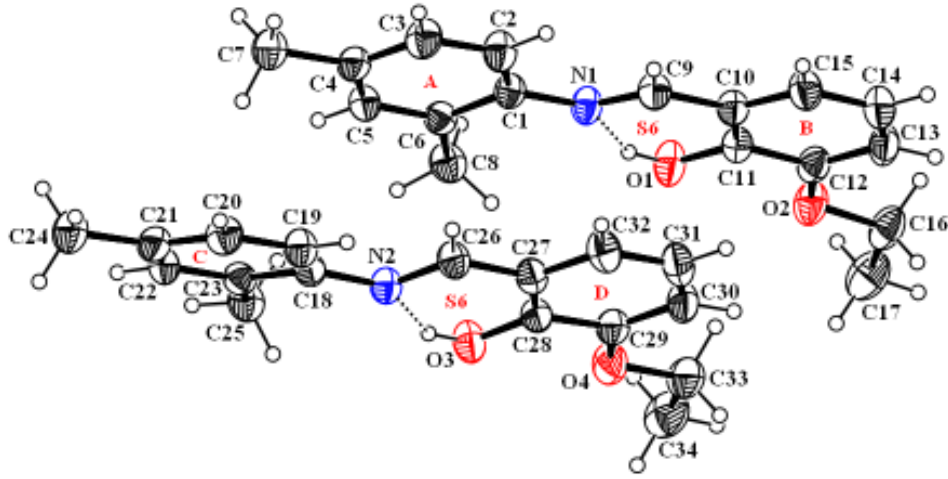
meydana getirirken (Bernstein *ve ark.*, 1995), (Şekil 5.5, Tablo 5.9). Şekil 5.6 de görüldüğü gibi O1-H1...N1 C14-H14...O1 ve C14-H14...O2 hidrojen bağları meydana gelen S6 S5 R₄⁴(14) S5 S6 motifini meydana getirir getirirken (Bernstein *ve ark.*, 1995) (Şekil 5.6). Bu hidrojen bağlı yapı C-H...F hidrojen bağlarıyla üç boyutlu hidrojen bağlı bir ağa dönüşür (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: (*E*)-2-etoksi-6-{{3-(triflormetil)fenilimino}metil}fenol'ün (IX) kristal yapıda yerleşimi

5.1.4. (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XIII) Kristal yapısı

Şekil 5.8'de (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün moleküler yapısı, Tablo 5.10'de moleküle ait kristal veriler, Tablo 5.11'de molekül için karakteristik bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları ve Tablo 5.12'de hidrojen bağları verilmiştir.



Şekil 5.8: XIII Bileşiğinin moleküler yapısı

Tablo 5.10: (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (XIII) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	
Molekül ağırlığı	269.33	
Sıcaklık (K)	296	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	$P\bar{1}$	
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 7.3209 (6)	$\alpha = 66.293 (6)$
	b = 14.8962 (12)	$\beta = 82.974 (6)$
	c = 15.0078 (12)	$\gamma = 79.070 (6)$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1469.4 (2)	
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.217	
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	576.00	
R _{int} / S	0.034 / 1.00	

(*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol birim hücrede iki farklı asimetric birim olarak yer alır (Şekil 5.10). Kuvvetli molekül içi hidrojen bağları taşıyan (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino) metil]-6-etoksifenolde O1...N1 ve O3...N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2.6067 (17) Å ve 2.6016 (18) Å değerindedir. *Enol form*da olan molekülde hidrojenlerin O1 ve O3 atomları üzerinde yerleşmiş ve N1...H1A ve N2...H3A bağ uzunluklarının 1.88 Å olduğu görülmektedir (Tablo 5.15). Molekülde aromatik halkalardaki bağ uzunlukları beklenen değerlerdedir. Karakteristik bağ

uzunlukları C1-N1 [1.417 (2) Å], C18-N2 [1.411 (2) Å], N1-C9 [1.271 (2) Å], N2-C26 [1.277 (2) Å], C9-C10 [1.449 (2) Å], C26-C27 [1.442 (2) Å], C10-C11 [1.398 (2) Å], C27-C28 [1.396 (2) Å], C11-O1 [1.347 (2) Å], C28-O3 [1.348 (3) Å] asimetrik birimlerin bağ uzunluklarının literatürdeki değerlerle uyum halinde olduğunu ve her iki yapının da *enol formu* tercih ettiğini göstermektedir.

Tablo 5.11: (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol için (XIII) bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

C1—N1	1.417 (2)	C18—N2	1.411 (2)
C9—N1	1.271 (2)	C26—N2	1.277 (2)
C9—C10	1.449 (2)	C26—C27	1.442 (2)
C10—C11	1.398 (2)	C27—C32	1.406 (3)
C10—C15	1.404 (2)	C27—C28	1.396 (2)
C11—O1	1.347 (2)	C28—O3	1.348 (2)
C11—C12	1.397 (2)	C28—C29	1.403 (2)
C12—C13	1.383 (3)	C29—C30	1.382 (3)
C13—C14	1.390 (3)	C30—C31	1.395 (3)
C14—C15	1.359 (3)	C31—C32	1.355 (3)
O1—H1A	0.8200	O3—H3A	0.8200
C9—N1—C1	122.56 (14)	C26—N2—C18	122.32 (15)
C6—C1—N1	116.67 (14)	C19—C18—N2	123.87 (14)
C2—C1—N1	124.43 (15)	C23—C18—N2	117.24 (14)
N1—C9—C10	122.51 (16)	N2—C26—C27	122.59 (16)
C11—C10—C9	120.95 (15)	C28—C27—C26	120.83 (16)
C15—C10—C9	119.45 (16)	C32—C27—C26	119.75 (17)
C2—C1—N1—C9	7.8 (3)	C19—C18—N2—C26	-20.2 (3)
N1—C9—C10—C11	-3.2 (3)	N2—C26—C27—C28	5.5 (3)

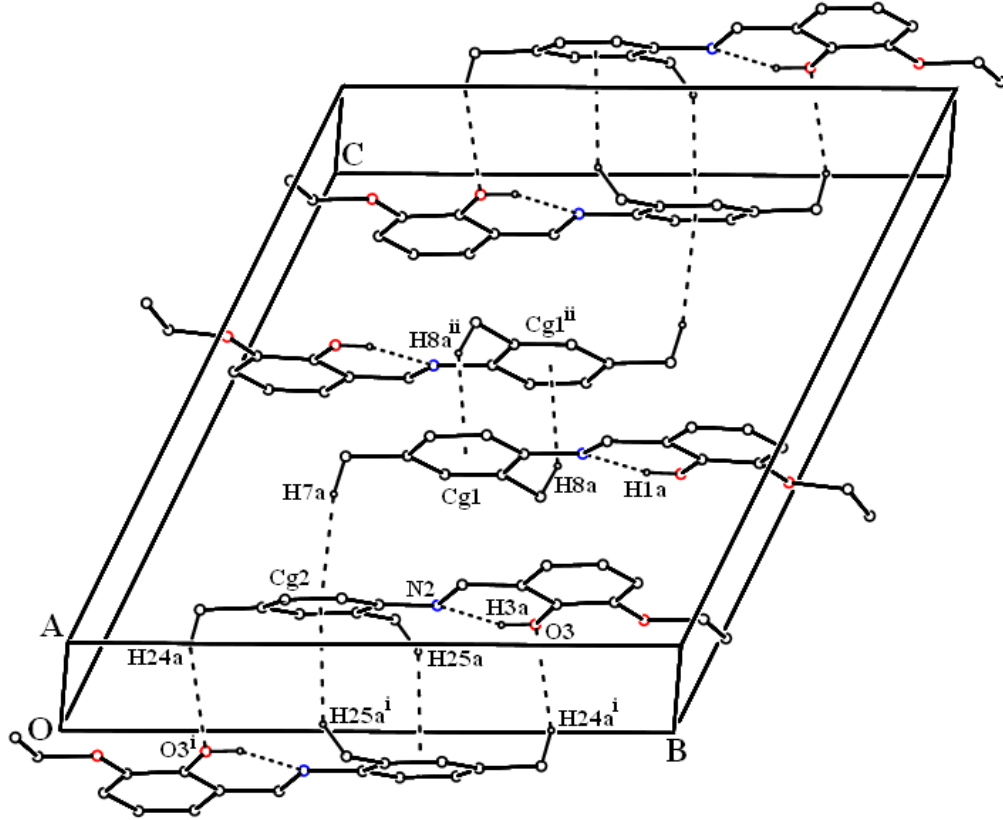
Moleküller yaklaşık düzlemsel, A/B ve C/D aromatik halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla 4,95(2)° 13,79(2)° dir. Moleküller kristal yapıda O-H...N, C-H...O hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimleriyle bir arada tutulur. O1-H1A...N1 ve O3-H3A...N2 molekül içi hidrojen bağları S6 motiflerini meydana getirirler (Şekil 5.8, Tablo 5.12). Şekil 5.11 de görüldüğü gibi moleküller kristal yapıda C8-H8A...Cg1 (Cg1=C1-C6 halkası), C7-H7A...Cg2, C25-H25A...Cg2 (Cg1=C18-C23 halkası) C-H... π etkileşimleriyle ve C24-H24A...O3 moleküller arası hidrojen bağı ile bir arada dururlar. H8A...Cg1 ve C25-H25A...Cg2, C24-H24A...O3

etkileşmeleriyle meydana gelen dimerler C7-H7A...Cg2 etkileşmesiyle birbirine bağlanarak hidrojen bağlı üç boyutlu bir ağ meydana gelir.

Tablo 5.12: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1A...N1	0.82	1.88	2.6067 (17)	147
O3—H3A...N2	0.82	1.88	2.6016 (18)	147
C24—H24A...O3 ⁱ	0.96	2.62	3.5030 (18)	155
C8—H8A...Cg1 ⁱⁱ	0.96	2.75	3.6205 (18)	150
C7—H7A...Cg2 ⁱⁱ	0.96	2.82	3.6864 (17)	151
C25—H25A...Cg2 ⁱ	0.96	2.83	3.6533 (17)	145

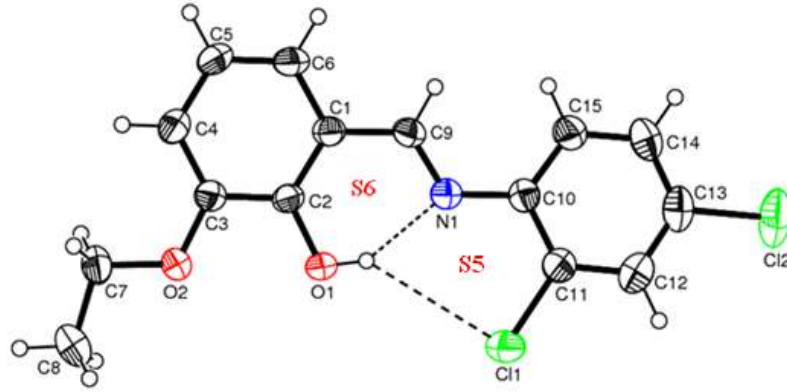
Cg1= C1-C6; Cg2=C18-C23 halkası; Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.



Şekil 5.9: (E)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol'ünde (XIII) molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler [Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$].

5.1.5. (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) Kristal Yapısı

Şekil 5.10'de (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün moleküler yapısı, Tablo 5.13'de moleküle ait kristal veriler, Tablo 5.14'de molekül için karakteristik bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları ve Tablo 5.15'da hidrojen bağları verilmiştir.



Şekil 5.10: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) moleküler yapısı

Daha önce incelenen bileşiklerde olduğu gibi (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenolde de kuvvetli molekül içi hidrojen bağları mevcuttur ve O1...N1 bağ uzunluğu 2.598 (2) Å değerindedir. *Enol formda* olan yapıda hidrojenin oksijen atomu üzerinde yerleşmiş ve N...H bağ uzunluğunun 1.87 Å olduğu görülmektedir. Moleküldeki karakteristik bağ uzunlukları C1-C2 [1.401 (3) Å], C2-O1 [1.350 (2) Å], C1-C9 [1.444 (3) Å] ve C9-N1 [1.276 (3) Å] şeklindedir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum halindedir. Bütün bu veriler bileşiğin *enol formunu* tercih ettiğini göstermektedir.

Molekül yaklaşık düzlemsel ve aromatik halkalar arasındaki dihedral açı 12,47(3)° dir. Moleküller kristal yapıda O-H...N, O-H...Cl hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimleriyle bir arada tutulur. O1-H1...N1 O1-H1...Cl1 molekül içi hidrojen bağları S6 ve S5 motiflerini meydana getirirler (Şekil 5.10, Tablo 5.15). Şekil 5.9 de görüldüğü gibi moleküller kristal yapıda C7H7B...Cg1 (Cg1=C1-C6 halkası) etkileşimleriyle bir arada dururlar.

Tablo 5.13: (*E*)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol (**XVI**) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂	
Molekül ağırlığı	310.16	
Sıcaklık (K)	296	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$	
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 6.9862 (6)	α = 92.684 (8)
	b = 9.4933 (10)	β = 104.870 (7)
	c = 11.3264 (11)	γ = 90.570 (8)
Birim hücre hacmi (Å ³)	725.05 (12)	
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2	
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.421	
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	320.00	
R _{int} / S	0.035 / 1.10	

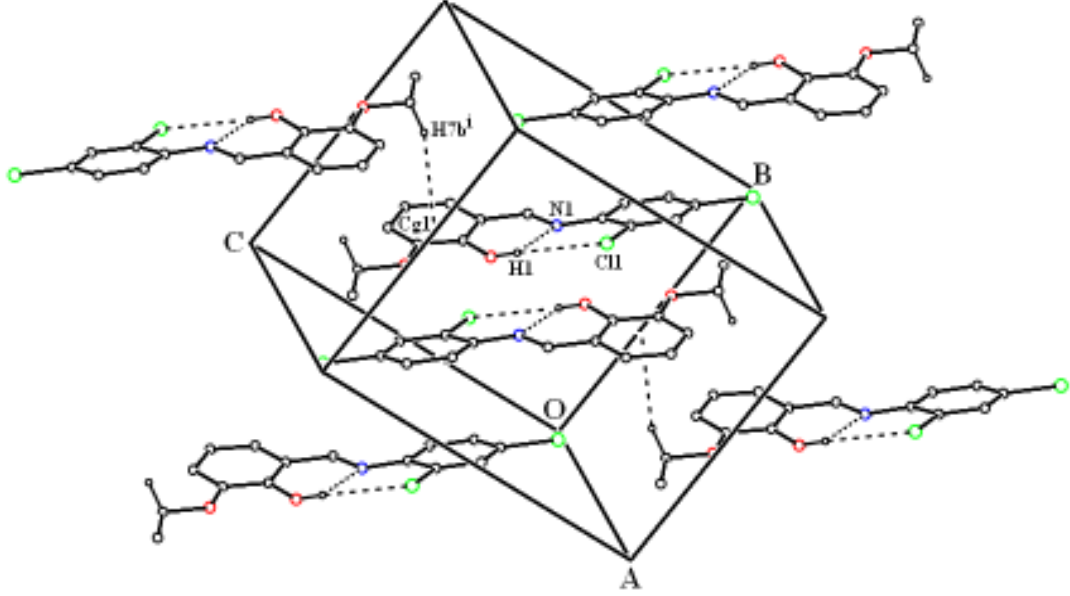
Tablo 5.14: (*E*)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol (**XVI**) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

C1—C2	1.401 (3)	C1—C6	1.405 (3)
C1—C9	1.444 (3)	C9—N1	1.276 (3)
C2—O1	1.350 (2)	C2—C3	1.398 (3)
C3—C4	1.385 (3)	C4—C5	1.395 (3)
C5—C6	1.361 (3)	C10—N1	1.404 (3)
O1—H1	0.8200	C10—N1	1.404 (3)
C2—C1—C9	120.76 (18)	C6—C1—C9	119.81 (19)
O1—C2—C3	118.22 (18)	O1—C2—C1	122.13 (18)
C9—N1—C10	122.56 (18)	C9—N1—C10	122.56 (18)
C2—O1—H1	109.5		
C9—C1—C2—O1	-2.2 (3)	N1—C10—C11— C12	179.6 (2)
C2—C1—C9—N1	-1.7 (3)	N1—C10—C11—C11	-0.7 (3)
C6—C1—C9—N1	176.1 (2)	C1—C9—N1—C10	-177.3 (2)

Tablo 5.15: Hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 \cdots N1	0.82	1.87	2.598 (2)	147
O1—H1 \cdots Cl1	0.82	2.95	3.6195 (17)	140
C7—H7B \cdots Cg1 ¹	0.97	2.83	3.739 (3)	156

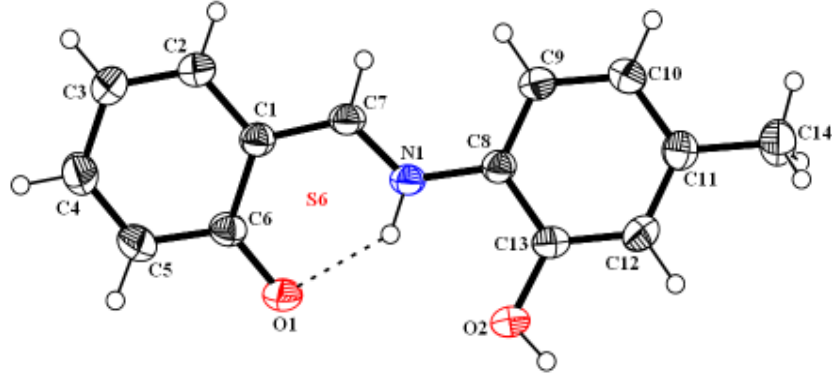
Cg1= C1-C6 halkası; Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z$.



Şekil 5.11: (E)-2-[(2,4-diklorofenilimino)metil]-6-etoksifenol'ün (XVI) kristal yapıda yerleşimi [(Simetri kodu: (i) $1-x, 1-y, 2-z$)].

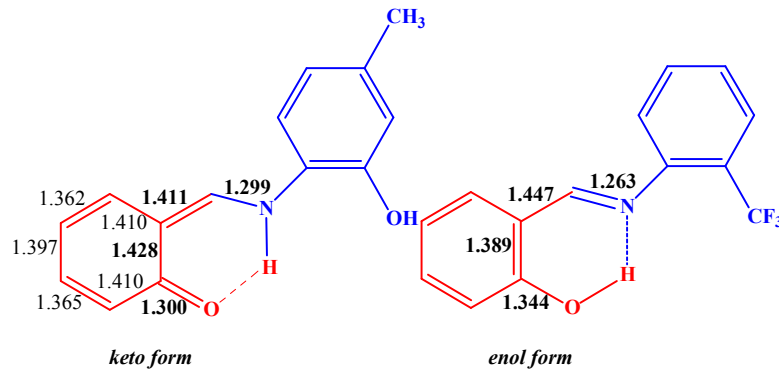
5.1.6. (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'un (IV) Kristal yapısı

Şekil 5.12'de (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'un moleküler yapısı, Tablo 5.16'de moleküle ait kristal veriler, Tablo 5.17'de molekül için karakteristik bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları ve Tablo 5.18'de hidrojen bağları verilmiştir.



Şekil 5.12: (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon'un (IV) moleküler yapısı

O...H bağ uzunluğu 1,900(17) Å ve N1...O1 uzunluğunun ise 2,5965(16) Å olduğu bulunmuştur (Tablo 5.18). Hidrojenin azot atomu üzerine göçmesi ve moleküldeki bağ uzunlukları bileşiğin *keto formda* oluşunun delilidir. Moleküldeki karakteristik bağ uzunlukları C1-C2 [1.4280 (19) Å], C2-C3 [1.410 (2) Å], C3-C4 [1.365 (2) Å], C4-C5 [1.397 (2) Å], C5-C6 [1.362 (2) Å], C1-C6 [1.410 (2) Å], C2-O1 [1.3006 (17) Å], C1-C7 [1.411 (2) Å] ve C7-N1 [1.2997 (18) Å] şeklindedir. Şekil 5.13'de *keto formda* olan (Z)-6-[(2-hidroksi-4-metilfenilamino)metilen]siklohekza-2,4-dienon ile *enol formda* olan (E)-2-[(2-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün bağ uzunlukları karşılaştırılmıştır. C-N bağı *enol formda* kısa *keto formda* uzun, C-O bağı ise *enol formda* uzun *keto formda* kısadır. Bu bağlara komşu C-C bağları *keto formda* uzamıştır. Bu bağ uzunlukları bileşiğin *keto formda* olduğunun kanıtıdır.



Şekil 5.13: Keto ve enol formda bulunan iki molekülde karakteristik bağ uzunlukları

Keto formun karakteristik bağ uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum halindedir (Kabak ve ark., 1999; Popović ve ark., 2002; Odabaşoğlu ve ark., 2003a,b,

2004, 2006; Ersanlı *ve ark.*, 2003, 2004; Albayrak *ve ark.*, 2004, 2012; Özek *ve ark.*, 2004a,b,c, 2006;).

Tablo 5.16: (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (**IV**) için kristal yapıya ait verileri

Kapalı formül	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	
Molekül ağırlığı	227.25	
Sıcaklık (K)	296	
Kristal sistemi	Ortorombik	
Uzay grubu	<i>Pca</i> 2 ₁	
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 10.3377 (7)	α = γ = 90
	b = 9.3451 (4)	β = 106.559 (5)
	c = 12.3088 (8)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	1139.80 (12)	
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	
Yoğunluk (hesaplanan) (Mg/m ³)	1.324	
Birim hücredeki elektron sayısı [F(000)]	480.00	
R _{int} / S	0.043 / 1.12	

Tablo 5.17: (*E*)-2-[(2,4-dimetilfenilimino)metil]-6-etoksifenol (**IV**) için bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları (Å, °)

C1—C6	1.410 (2)	C2—O1	1.3006 (17)
C1—C7	1.411 (2)	C2—C3	1.410 (2)
C1—C2	1.4280 (19)	C3—C4	1.365 (2)
C4—C5	1.397 (2)	C8—N1	1.4119 (19)
C5—C6	1.362 (2)	N1—H1	0.8600
C7—N1	1.2997 (18)	C1—C7	1.411 (2)
C6—C1—C7	119.07 (13)	C7—C1—C2	121.00 (13)
O1—C2—C3	121.93 (13)	O1—C2—C1	121.33 (14)
N1—C7—C1	123.15 (13)	C7—N1—C8	127.58 (12)
C9—C8—N1—C7	167.57 (14)	C1—C7—N1—C8	178.89 (14)
C7—C1—C2—O1	-1.4 (2)	C6—C1—C7—N1	178.03 (15)
N1—C8—C13—C12	-179.13 (15)		

5.2. Infrared (IR) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

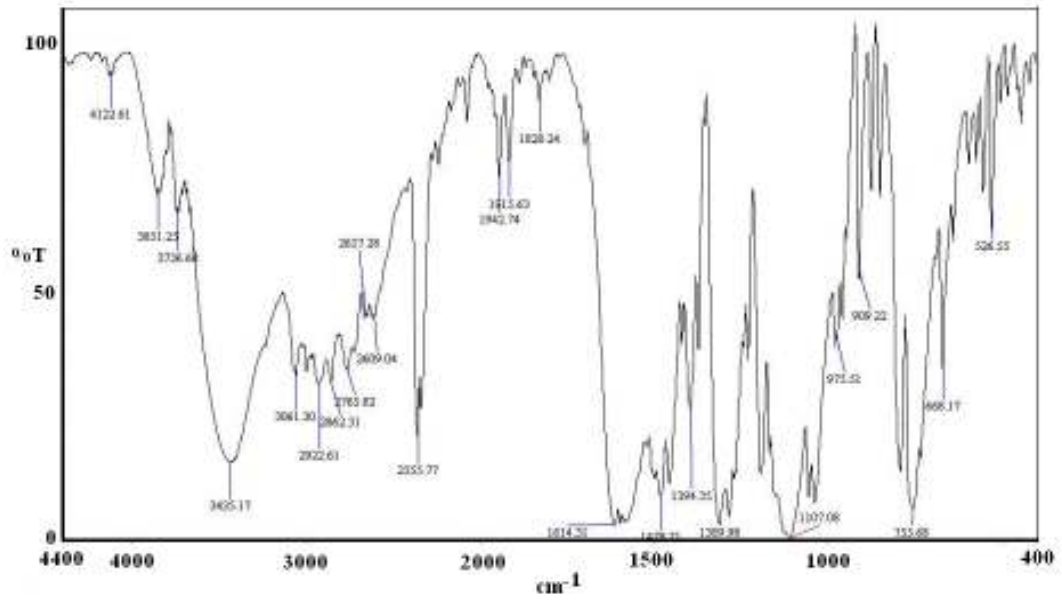
Sentezlenen bileşiklerden tek kristali hazırlanan altı bileşikten beşinin *enol* diğerinin *keto formda* olduğunu göstermiştir. Salisilaldehitten türetilen Schiff bazları genellikle *enol formda* bulunmayı tercih etmelerine ilave olarak *enol forma* sahip bileşiklerde genellikle elektron çekici gruplar yer aldığından ve bu gruplar halkaya bağlı azot atomu üzerindeki elektronları halkayla daha çok rezonansa girmeye zorladığından bazlık düşer ve OH üzerindeki hidrojeni bağlama gücü azaldığından *enol yapı* daha çok tercih edilir.

Tablo 5.19: Sentezlenen Schiff bazları ve Cu(II) komplekslerine ait karakteristik gerilme titreşimleri

Bileşik	ν_{O-H} ν_{N-H} (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=N}$ (cm^{-1})	Bileşik	ν_{O-H} ν_{N-H} (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=N}$ (cm^{-1})
I	3435	1614	XII	3470	1614
II	3474	1620	XIII	3413	1617
III	3415	1635	XIV	3414	1617
IV	3420	1632	XV	3392	1608
V	3413	1618	XVI	3411	1604
VI	3470 2994	1680 1620	XVII	3340	1643
VII	3434	1616	XVIII	3335	1632
VIII	3435	1617	XIX	3414	1631
IX	3419	1616	XX	3477	1619
X	3420	1630	XXI	3460	1618
XI	3420	1635			
Ia	-	1611	VIIIa	-	1600
IIIa	3477	1615	IXa	-	1595
IVa	3414	1591	Xa	3424	1613
Va	3414	1611	XIIa	3416	1606
VIa	3411	1596	XXa	3412	1604
VIIa	3412	1604			

I-XVIII bileşiklerinin IR spektrumlarında (KBr disk) 1680-1604 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli keskin absorpsiyon pikleri göstermiştir. VI nolu bileşik diğerlerinden farklı olarak bu bölgede iki absorpsiyon vermiştir. Bu absorpsiyonlardan 1680 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon karboksil grubuna ait C=O gerilme titreşiminden, 1620 cm^{-1} 'deki absorpsiyon ise C=N gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyona karşılık gelir. Aynı bileşik 3470 cm^{-1} 'de fenolik O-H gerilmesi 2994 cm^{-1} 'de ise karboksilik O-H gerilmesinden kaynaklanan iki farklı O-H gerilmesi gösterir. Kristal yapıları incelenen III ve IV bileşiklerine ait spektrumlarda C=O, C=N bölgesindeki absorpsiyonlar sırasıyla 1635 ve 1632 cm^{-1} 'de gerçekleşmiştir. Kristal yapı incelemeleri bu bileşiklerin katı fazda *keto formda* olduğunu gösterdiğine göre bu absorpsiyonlar C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyonlar olmalıdır. Kristal yapıları incelenmemiş olan bileşiklerden X, XI, XVII, XVIII, XIX nolu bileşiklerin bu bölgedeki absorpsiyonları ise sırasıyla 1630, 1635, 1643, 1632, 1631 cm^{-1} 'dedir. Bu absorpsiyon değerlerini dikkate alarak bu bileşiklerin de katı fazda *keto formda* olabileceği söylenebilir. *Keto form* karakterinin artmasıyla C=O pikinin kuvvetlendiği ve kinonlar için karakteristik olan 1680 cm^{-1} 'e kaydığı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Majers ve ark., 2000). Kristal yapıları incelemeliyle I, II, IX, XIII ve XVI nolu bileşiklerin katı fazda *enol formda* olduğu belirlenmişti. Buna göre bu bileşiklerin C=O, C=N bölgesindeki absorpsiyonlar C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu veriler dikkate alınarak 1620-1604 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli ve keskin absorpsiyon gösteren ve kristal yapıları incelenmemiş olan bileşiklerin *enol formda* olduğu sonucuna varılabilir. Çok benzer yapılar gösteren ve *keto formda* buluna III ve IV nolu bileşiklere benzeyen V nolu bileşik için C=O, C=N bölgesindeki absorpsiyon 1618 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu absorpsiyon yapının *eneol formda* olduğuna işaret eder. II ve IV nolu bileşiğe çok benzeyen V nolu bileşiğin *enol formda* olmasının sebebi anilin halkasındaki metil grupları yerine elektronegatif Cl un geçmesi ve 3411-3477 cm^{-1} bölgesinde gözlenen yayvan ve kuvvetli absorpsiyon bandı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H ve N-H (O-H...N, O-H...O, ve N-H...O hidrojen bağları) gerilme titreşimlerine ait absorpsiyonlardır.

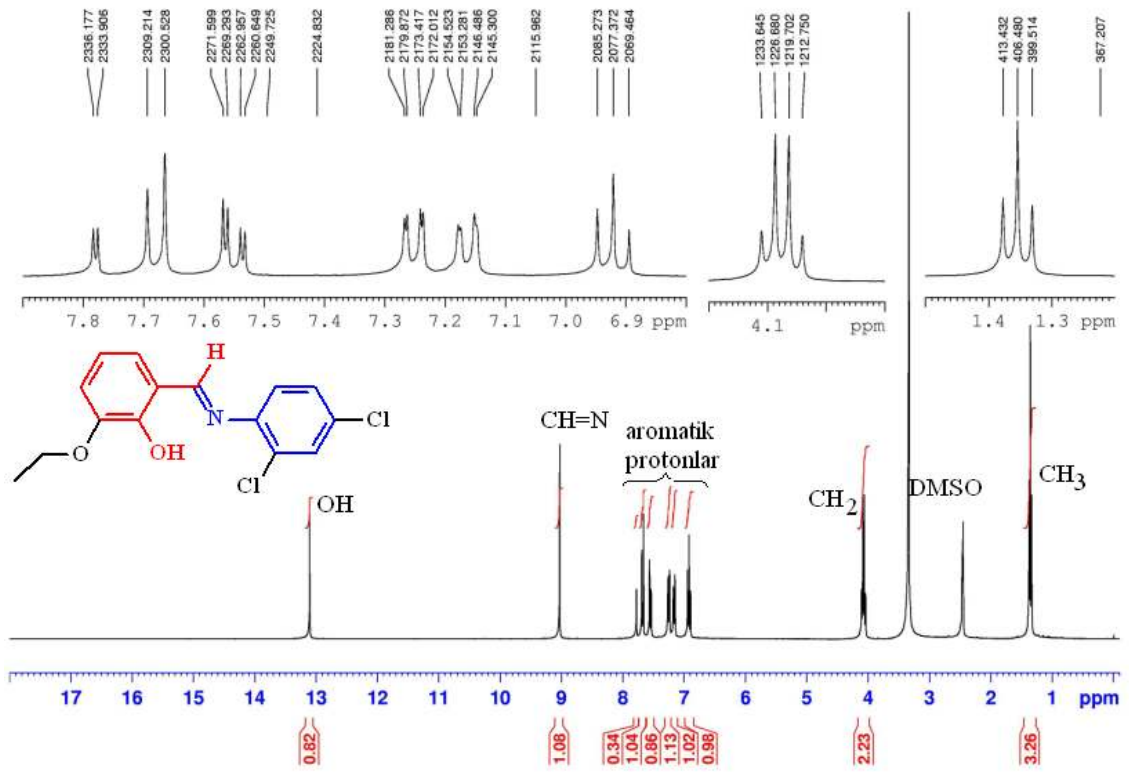
Schiff bazlarının Cu komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde C=N, ve C=O gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon frekanslarında az da olsa küçülme, bazılarının O-H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon piklerinin kaybolduğu olduğu gözlenmiştir. Ligandlara ait C=O, C=N bölgesindeki absorpsiyonların metal komplekslerinde yaklaşık 20 cm^{-1} daha küçük dalga sayısına kaydığı bilinmektedir (Alghool ve ark., 2010). Elementel analiz verilerinin IR spektrumlarıyla da desteklendiği ve yapılarında bir OH grubu taşıyan Schiff bazlarının 1:2, iki ya da daha fazla OH grubu taşıyanların ise 1:1 bakır kompleksleri oluşturduğu gözlenmiştir. Şekil 5.15 I bileşiğinin IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 5.15: I bileşiğinin FT-IR spektrumları

5.3. Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) Spektrumlarının Değerlendirilmesi

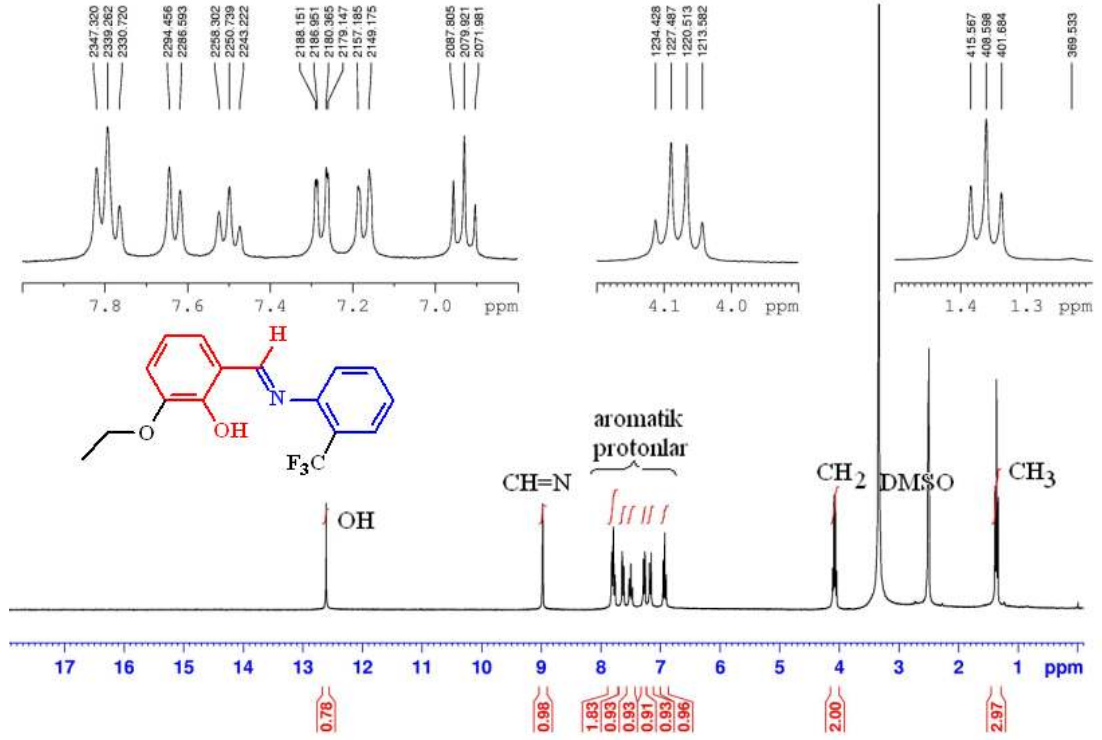
Sentezleri gerçekleştirilen Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde yararlanılmıştır. Bileşiklere ait karakteristik absorpsiyonlar Tablo 5.20 de özetlenmiş, Şekil 5.16 örnek spektrum olarak incelenmiştir.



Şekil 5.16: XVI nolu bileşiğin DMSO içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.16 da etil grubuna ait sinyaller 1,35 ppm (triplet) ve 4,07 ppm (kuartet) de gözlenmiştir. İmin protonu (CH=N) 9,00 ppm de absorpsiyon yaparken molekülicü hidrojen bağlı fenolik proton (OH protonu) 13,10 ppm de rezonansa gelmiştir. Salisiliden ve anilin halkalarına ait protonlar ise (aromatik protonlar) 6,90-7,80 ppm bölgesinde sinyal vermiştir. I-XXI nolu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 5.16 ya benzerdir.

Tablo 5.20 CH=N grubuna ait protonun 8,50-9,00 ppm bölgesinde, fenolik protonun 12,40-14,80 ppm abölgesinde, aromatik protonların ise 6,50-8,10 bölgesinde absorpsiyon yaptığını göstermektedir. ¹H-NMR verileri literatürle uyum halindedir (Odabaşoğlu ve ark., 2007).



Şekil 5.17: VIII nolu bileşiğin DMSO içerisindeki ¹H-NMR spektrumu

Tablo 5.20: Sentezlenen Schiff bazlarına ait karakteristik ¹H-NMR absorpsiyonları (ppm)

Bileşik	OH (δ)	CH=N (δ)	Aromatik protonlar (δ)	Bileşik	OH (δ)	=CH=N (δ)	Aromatik protonlar (δ)
I	12,60	8.95	6,95-7,85	XII	13,40* 4.70 ^{##}	8.90	6,85-7,60
II	12,65	9.00	6,95-7,80	XIII	13.75	8.85	6,95-7,30
III				XIV	13.50	8.90	6,85-7,25
IV	13,90* 9.65**	8.95	6,65-7,40	XV	14.10	8.90	6,80-7,20
V	13,50* 10.00**	9.00	6,90-7,65	XVI	13.10	9.00	6,90-7,80
VI	12,75* 10.70 [#]	9.00	6,90-8,10	XVII	14,70* 4.80 ^{##}	8.60	6,60-7,10
VII	13,00* 4.70 ^{##}	8.85	6,85-7,65	XVIII	14,80* 4.80 ^{##}	8.50	6,55-7,00
VIII	12.65	8.95	6,90-7,85	XIX	14,75* 4.85 ^{##}	8.50	6,50-7,00
IX	12.80	9.00	6,85-7,80	XX	13.10	9.00	6,95-7,70
X	14,15* 9.50**	8.90	6,80-7,30	XXI	12.40	8.95	6,50-8,10
XI	14,20* 9.70**	8.90	6,70-7,30				

*salisiliden halkasındaki OH; **anilin halkasındaki OH;

[#] karboksil grubundaki OH; ^{##} CH₂OH grubundaki OH

Şekil 5.17 VIII nolu bileşiğin DMSO içerisindeki ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 karşılaştırıldığında kimyasal kaymalardaki küçük farklılıklarla benzer spektrumlar olduğu görülmektedir. Schiff bazlarının

Cu(II) komplekslerinin spektrumlarının Schiff bazlarının spektrumlarından farkı Schiff bazlarının salisiliden halkasındaki OH protonuna ait sinyalin kaybolmasıdır.

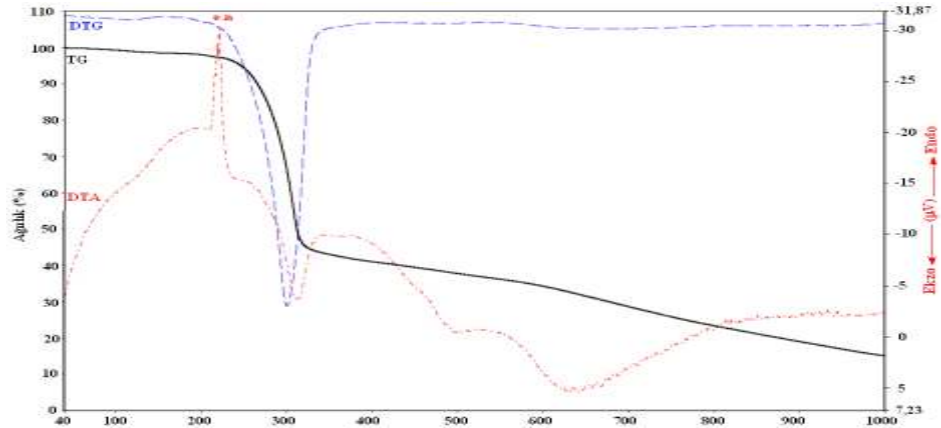
Tez kapsamında hazırlanan diğer metal komplekslerinde de benzer değişiklikler gözlenmiştir.

5.4. Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi

Termik analiz çalışmalarında, Perkin-Elmer PYRIS Diamond TG/DTA termik analizörü kullanılarak; TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	: 10°C/dak
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: N ₂
Numune miktarı	: ≈10mg
Sıcaklık aralığı	: 35-1350°C

Ia bileşiğinin Şekil 5.18 deki termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) incelendiğinde, bileşiğin dört basamakta bozunma gösterdiği ve bu bozunma basamaklarının; Tablo 5.21’de verildiği gibi 53–161; 168–360; 360–538; 538–1000 °C aralıklarında olduğu görülmektedir (DTG eğrisi).

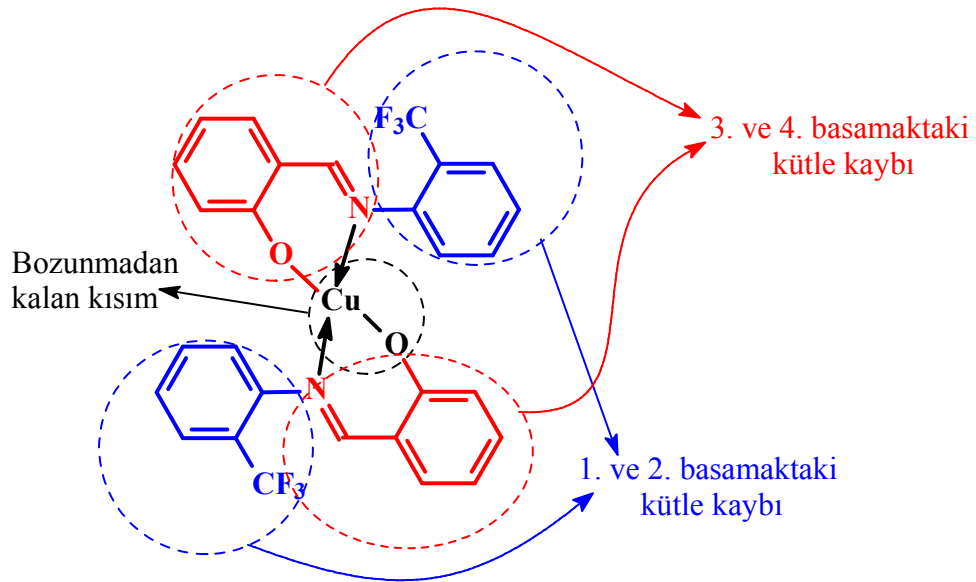


Şekil 5.18: Ia bileşiğinin TA eğrileri

Tablo 5.21: Ia kompleksi için termoanalitik sonuçlar

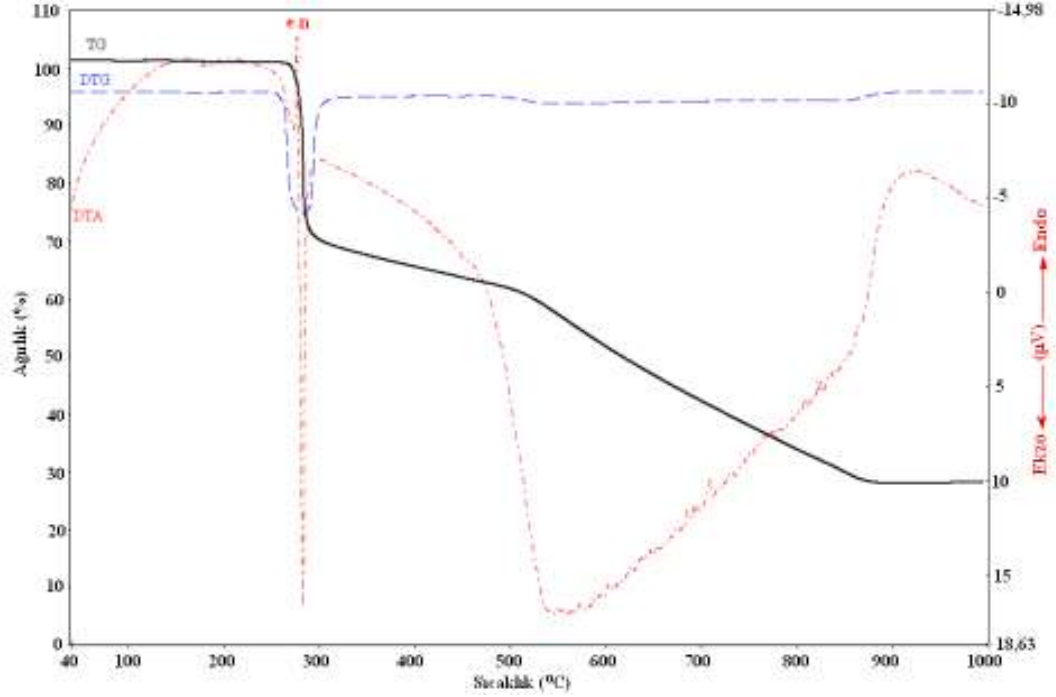
Kompleks	Basamak	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)
Ia (590 g/mol)	1	53 - 161	117	1,37
	2	168 - 360	300	46,6
	3	360 - 538	463	10,2
	4	538 - 1000	697	27,5

Ia bileşiğinin molekül kütlesi dikkate alındığında (MA=592 g/mol) 1. ve 2. basamakta gözlenen %47,97 oranındaki kütle kaybının 283,98 gramlık triflormetilfenil gruplarının uzaklaşmasından ileri geldiği söylenebilir. Bileşiğin yapısında bulunan iki C₆H₄-CF₃ grubunun toplam kütlesi 290 grama karşılık gelir. Ayrıca 2. basamakta bir erime olayı olduğu ve bileşiğin erime noktasının 221°C olduğu saptanmıştır. 3. ve 4. Basamaklarda gözlenen toplam kütle kaybı (%37,7) 223,18 grama karşılık gelir ve bu kütle bileşikteki diğer organik kısım ayrılarak geriye CuO'ın bozunmadan kaldığı gösterir. Bozunmadan kalan kısım molekül kütlesinin %14,33'ü olup bu oran 84,83 grama karşılık gelir. Bozunmadan kalan 84,83 gramlık kütle, molekül kütlesi 80 gram olan CuO bileşiğine karşılık gelir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19: Ia bileşiğinin N₂ atmosferinde parçalanması

VIIa bileşiğinin Şekil 5.20 deki termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) incelendiğinde, bileşiğin iki basamakta bozunmakta gösterdiği ve bu bozunma basamaklarının; Tablo 5.22’de verildiği gibi 158–323; 323–902 °C aralıklarında olduğu görülmektedir (DTG eğrisi).



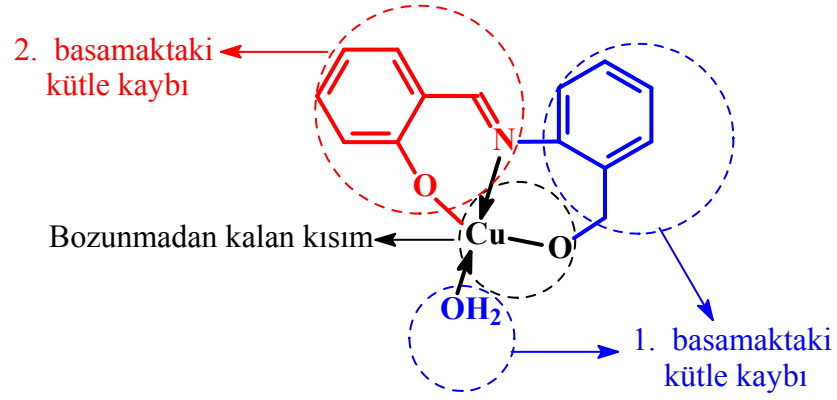
Şekil 5.20: VIIa bileşiğinin TA eğrileri

Tablo 5.22: VIIa kompleksi için termoanalitik sonuçlar

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)
VIIa (307 g/mol)	1	158 – 323	287	34,32
	2	323 – 902	674	38,96

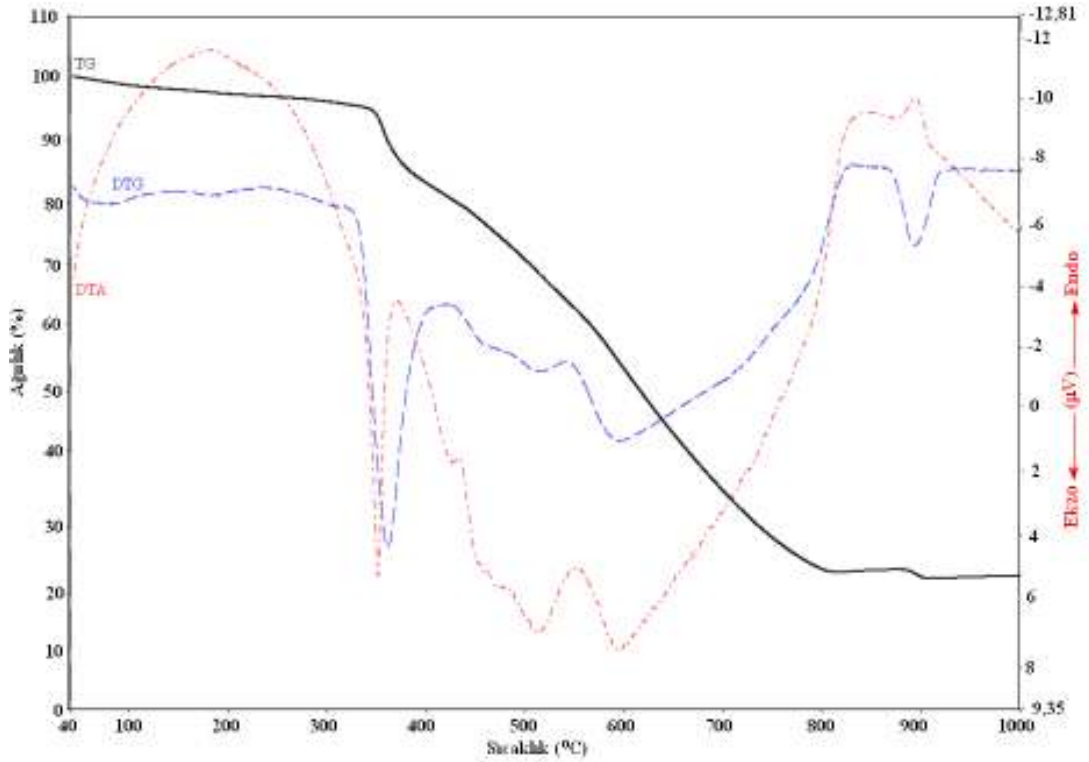
VIIa bileşiğinin molekül kütlesi dikkate alındığında (MA=307 g/mol) 1. basamakta gözlenen %32,32 oranındaki kütle kaybının 105,36 gramlık su ve C₇H₆ grubunun uzaklaşmasından ileri geldiği anlaşılır. Su ve C₇H₆ nin toplam kütlesi 108,14 gramdır. Ayrıca 1. basamakta bir erime olayı olduğu ve bileşiğin erimenin 272°C’de gerçekleştiği saptanmıştır. 2. basamakta gözlenen toplam kütle kaybı (%38,96) 119,6 grama karşılık gelir ve bu kütle bileşikteki diğer organik kısım ayrılarak geriye CuO’in bozunmadan kaldığı gösterir. Bozunmadan kalan kısım

molekül kütlelerinin %26,72'si olup bu oran 82,03 grama karşılık gelir. Bozunmadan kalan 82,03 gramlık kütle, molekül kütleleri 80 gram olan CuO bileşiğine karşılık gelir (Şekil 5.21).



Şekil 5.21: VIIa bileşiğin N₂ atmosferinde parçalanması

XXa bileşiğinin Şekil 5.22 deki termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) incelendiğinde, bileşiğin beş basamakta bozunma gösterdiği ve bileşiğinin bozunma basamaklarının; Tablo 5.23'de verildiği gibi 55 – 252; 252 – 421; 421 – 545; 545 – 831; 862 – 924 °C aralıklarında olduğu görülmektedir (DTG eğrisi).

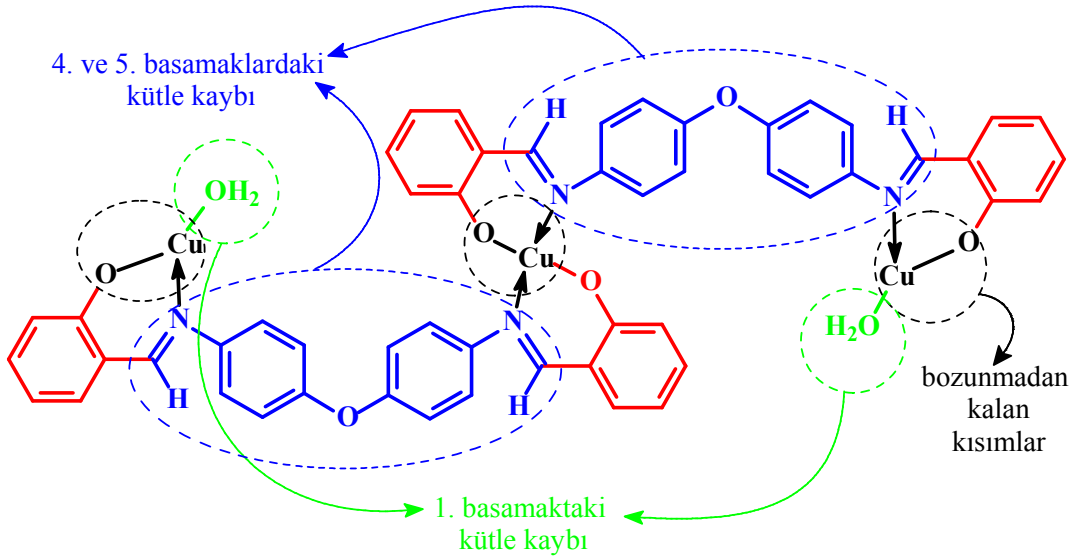


Şekil 5.22: XXa bileşiğinin TA eğrileri

Tablo 5.23: XXa kompleksi için termoanalitik sonuçlar

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)
XXa (976 g/mol)	1	55 - 252	76	3,50
	2	252 - 421	362	14,15
	3	421 - 545	515	16,90
	4	545 - 831	599	40,69
	5	862 - 924	894	1,34

XXa bileşiğinin molekül kütlesi dikkate alındığında 1. basamakta gözlenen %3,50 lik kütle kaybı (34,16 gram) yaklaşık 2 mol suya karşılık gelir. Bu sebeple 1. basamak su kaybı basamağı olarak adlandırılabilir. 2. ve 3. basamaktaki toplam %31,05 lik kütle kaybının (303,04 gram) 4 salisiliden halkasının ($C_6H_4 \times 4 = 304$ gram) molekülden uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Bu basamaklarda komplekse ait pikinin gözlenememişi bileşiğin erime noktasında bozunmasının bir sonucudur. 4. ve 5. basamaklarda molekülden bulunan diğer organik kısımlar (%42,03) bozunarak uzaklaştıktan sonra bozunmadan kalan %23,42 lik (228,6 gram) kütle bakır(II)oksittir ($CuO \times 3 = 240$ gram)(Şekil 5.23).



Şekil 5.23: XXa bileşiğinin N_2 atmosferinde parçalanması

Tablo 5.24: Kompleksler için termoanalitik sonuçlar

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle Kaybı Δm (%)	Toplam Kütle Kaybı (%)
IIIa (307g/mol)	1*	46,4 – 431,02	395,1	39,07	74,77
	2	431,0 – 767,5	467,88	33,60	
	3	767,5 – 932,9	896,98	2,10	
IVa (307g/mol)	1	43 - 120	77	1,68	74,14
	2	130 – 442	408	49,07	
	3	44 – 782	469	20,98	
	4	782 – 926	897	2,41	
Va (327g/mol)	1	41 - 122	60	2,68	74,34
	2	122 - 422	387	21,23	
	3	422 - 675	493	48,66	
	4	675 - 939	884	1,77	
VIa (321g/mol)	1	40 - 183	69	1,74	75,08
	2	272 - 383	346	31,79	
	3	384 – 522	427	34,32	
	4	527 - 631	537	5,58	
	5	711 - 850	774	0,35	
	6	850 - 926	887	1,30	
VIIIa (680g/mol)	1	43 – 178	56	3,26	87,70
	2	178 – 314	287	51,51	
	3	314 – 602	380	31,6	
	4	602– 919	889	0,70	
IXa (680g/mol)	1	44 - 110	84	2,40	87,70
	2**	134 - 356	298	51,97	
	3	356 - 395	381	4,85	
	4	395 - 502	427	13,53	
	5	520 - 709	597	14,07	
	6	859 - 919	889	0,69	
Xa (351g/mol)	1	41 – 261	55	16,74	75,89
	2	261– 430	405	38,22	
	3	430 – 699	541	20,65	
	4	852– 1000	885	0,28	
XIIa (351g/mol)	1	42 – 88	71	4,57	76,12
	2	89 - 221	120	3,89	
	3	221 - 326	273	30,9	
	4	326 - 841	600	34,96	
	5	841 - 934	888	1,80	

*IIIa bileşiği için 1. basamakta erime olayı gözlenmiş olup bu bileşiğe ait erime noktası 221 °C dir.

**IXa bileşiği için 2. basamakta erime olayı gözlenmiş olup bu bileşiğe ait erime noktası 192 °C dir.

Termik analiz incelemelerinden elde edilen diğer veriler Tablo 5.24 de özetlenmiştir. Tablo 5.24 incelendiğinde komplekslerin çoğunda su kaybı basamağının ve erime noktalarının net bir şekilde gözlenemediği görülmektedir. Bu durum bileşiklere su moleküllerinin oldukça güçlü bağlarla bağlı oluşunun ve su kaybı basamağında bileşikte bulunan diğer kısımlarında bozunmaya başlamasının bir sonucudur.

Termik analiz sonuçlarına göre izomer komplekslerin benzer bozunma göstermediği söylenebilir. Bu sonuç aynı süstitüentin komplekse kazandırdığını kararlılığın bulunduğu pozisyona göre değiştiğini göstermektedir. IIIa – Iva, VIIa – IXa ve Xa – XIIa izomer komplekslerinin bozunmasındaki basamak sayısı ve bozunma oranları farklılığı süstitüentlerin bulunduğu pozisyonun bozunma mekanizmasını etkilediğini göstermektedir.

Büyük kütle kayıplarının olduğu bozunmalar dikkate alındığında VIa, XIIa ve XXa komplekslerinin diğerlerine göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı diğer bir ifadeyle daha kararlı oldukları söylenebilir. XXa kompleksi diğerlerine göre daha büyük bir molekül olduğundan karşılaştırmada dikkate alınmaz ise VIa, VIIa ve XIIa kompleksleri diğerlerinden farklı olarak *6'lı şelat halkası-Cu-6'lı şelat halkası* yapısıyla farklılık gösterdikleri anlaşılır. Diğer kompleksler *6'lı şelat halkası-Cu-5'lı şelat halkası* yapısına sahiptirler ve bu tür yapılar Bölüm 2.2.6.4'de ifade edildiği gibi *6'lı şelat halkası-Cu-6'lı şelat halkası* yapısına sahip olanlara göre daha düşük kararlılık gösterirler. VIa, VIIa ve XIIa komplekslerinin diğerlerinden daha kararlı oluşunun sebebi farklı şelat halkalı yapıya sahip olmalarıdır.

5.5. Boyama Verilerinin Değerlendirilmesi

Yukarıda belirtilen şartlarda Schiff bazları ile yapılan boyamalar sonucu boyanan kumaşların renk özelliklerinin incelenmesinden elde edilen veriler Tablo 5.25’de verilmiştir.

Tablo 5.25: Schiff bazları ile değişik konsantrasyonlarda boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri

Boyarmadde	Boyarmadde Konsantrasyonu (%)	pH	K/S	L*	a*	b*
I	0.5	4,5	2,9814	81,51	-3,1	33,24
		5,5	4,1280	78,9	0,28	35,31
	1	4,5	5,9064	80,81	-2,76	40,74
		5,5	6,6199	80,47	-2,93	40,21
	3	4,5	9,2222	81,91	-2,04	42,22
		5,5	10,648	81,06	-3,09	43,47
	4	4,5	10,076	79,13	-2,75	42,94
		5,5	10,881	81,41	-2,7	44,68
II	0.5	4,5	0,8912	84,03	-1,92	22,29
		5,5	0,9979	82,49	-1,4	20,94
	1	4,5	0,9466	83,1	-1,46	21,99
		5,5	1,2962	81,8	-2,45	26,38
	3	4,5	1,1931	82,15	-1,31	22,8
		5,5	1,6895	81,17	-2,67	27,93
	4	4,5	1,3002	81,79	-1,33	23,51
III		3	3,7783	68,38	3,99	33,81
	2	4	3,238	70,39	4,65	32,29
		5	6,3711	61,62	8,32	35,69
		6	5,4377	60,71	6,89	31,72
IV	0.5	4,5	3,607	68,51	6,72	38,86
		5,5	4,8197	65,97	5,04	40,5
	1	4,5	9,9646	54,43	11,59	42,14
		5,5	7,1116	60,54	7,35	41,91
	3	4,5	17,767	47,99	13,15	43,82
		5,5	23,61	44,51	11,19	42,71
	4	4,5	18,885	47,6	13,27	44,42
		5,5	29,02	36,67	12,83	36,07
V	0.5	4,5	1,8759	75,59	3,54	30,97
		5,5	2,3615	73,48	4,88	33,55
	1	4,5	2,314	73,85	5,59	34,02
		5,5	3,1403	71,54	5,87	38,67
	3	4,5	5,6628	62,4	11,89	40,02
		5,5	5,9137	62,68	12,04	42,02
	4	4,5	5,5447	64,3	12,24	42,62
		5,5	7,7007	58,25	12,72	40,85

VI	0.5	4,5	1,1261	81,33	-1,39	22,21
		5,5	0,9922	82,33	-1,58	20,47
	1	4,5	1,1188	82,22	-1,68	23,67
		5,5	1,207	81,6	-2,11	25,28
	3	4,5	1,1725	82,11	-0,88	23,45
		5,5	1,23	81,22	-0,99	23,31
	4	4,5	1,0991	82,16	-1,38	22,74
		5,5	1,3863	80,58	-0,91	24,27
VII	0.5	4,5	1,6484	83,22	-2,66	28,53
		5,5	1,9501	81,92	-3,11	31,43
	1	4,5	1,8074	81,96	-2,2	28,51
		5,5	2,4145	81,13	-3,36	34,8
	3	4,5	4,5674	80,27	1,37	40,98
		5,5	4,3126	79,02	-1,15	44,98
	4	4,5	4,7527	80,14	-0,61	41,39
		5,5	4,559	78,32	-0,31	40,51
VIII	0.5	4,5	2,2357	79,9	0,44	38,25
		5,5	2,7263	79,98	-6,05	42,64
	1	4,5	2,8661	81,37	-3,74	45,53
		5,5	3,6373	78,9	-5,83	45,15
	3	4,5	3,9887	80,37	-4,17	52,25
		5,5	4,5905	79,66	-4,05	54,02
	4	4,5	4,7551	80,52	-3,68	56,35
		5,5	4,5293	79,28	-3,8	54,23
IX		3	1,5976	82,35	-3,74	48,14
		4	2,1758	80,65	-3,74	45,22
	2	4,5	2,5246	79,85	-2,98	43,78
		5	2,936	78,25	-3,41	42,63
		5,5	3,1197	78,51	-3,02	39,93
		6	3,7013	77,97	-3,01	34,77
X		3	4,5385	68,06	3,17	36,44
		4	9,1685	59,45	10,37	42,18
	21	4,5	8,4996	61,68	9,62	43,29
		5	8,9255	62,26	13,72	49,00
		5,5	11,182	59,96	15,04	51,14
		6	10,717	59,71	13,66	49,14
XI		3	5,3873	66,78	8,34	42,92
		4	9,0237	58,35	11,3	43,85
	1	4,5	9,8465	57,84	12,49	46,49
		5	10,549	57,46	12,1	47,61
		5,5	11,85	57,26	11,78	49,25
		6	14,784	55,09	10,49	48,95
XII	0.5	4,5	1,9340	81,23	-3,24	36,36
		5,5	2,6294	77,34	1,42	37,97
	1	4,5	2,9121	79,59	-1,42	43,51

		5,5	3,2502	78,98	-3,77	45,48
		4,5	6,1360	75,96	5,27	52,19
	3	5,5	6,7857	74,4	-1,29	55,64
	4	4,5	7,0086	76,13	7,52	54,84
		5,5	8,0978	74,07	2,84	59,06
XIII	0.5	4,5	1,3901	80,61	-2,06	29,34
		5,5	2,1545	80,65	-2,73	40,67
	1	4,5	2,0938	80,8	-1,02	40,75
		5,5	2,9001	78,34	-0,77	44,05
	3	4,5	2,7337	78,44	1,1	43,48
		5,5	4,3571	75,87	4,55	50,46
	4	4,5	2,8665	77,86	1,93	43,68
		5,5	4,7201	75,78	3,94	51,68
XIV	2	3	2,092	78,50	0,88	37,35
		4	2,4274	78,47	1,79	41,60
		5	3,2118	75,62	1,83	43,65
		6	2,6911	78,37	1,44	43,62
XV	0.5	4,5	1,8896	75,22	6,18	28,97
		5,5	2,2797	76,32	-1,68	35,26
	1	4,5	2,8732	71,98	3,28	33,75
		5,5	2,7294	72,91	-2,27	34,25
	3	4,5	5,3659	65,33	5,5	37,00
		5,5	4,9604	67,6	3,99	40,55
	4	4,5	6,3266	63,79	7,86	38,53
		5,5	6,4572	63,54	5,66	39,68
XVI	0.5	4,5	1,4509	81,77	-3,52	32,31
		5,5	4,8197	65,97	5,04	40,50
	1	4,5	9,9646	54,43	11,59	42,14
		5,5	7,1116	60,54	7,35	41,91
	3	4,5	17,767	47,99	13,15	43,82
		5,5	23,61	44,51	11,19	42,71
	4	4,5	18,885	47,6	13,27	44,42
		5,5	29,02	36,67	12,83	36,07
XVII	0.5	4,5	1,4357	82,18	-3,9	32,44
		5,5	2,5594	80,25	-5,1	42,59
	1	4,5	3,0684	73,58	2,49	40,11
		5,5	4,4821	73,26	1,3	47,12
	3	4,5	3,6462	78,59	-4,55	48,42
		5,5	8,0904	70,92	-0,14	54,35
	4	4,5	4,0258	79,1	-5,03	51,36
		5,5	9,6178	75,46	-2,12	62,41
XVIII	0.5	4,5	3,0066	80,36	-4,38	42,12
		5,5	2,1124	82,21	-4,7	40,32
	1	4,5	3,5129	79,56	-4,31	45,94
		5,5	3,494	79,78	-3,31	49,34

	3	4,5	5,8789	78,09	-3,99	57,18
		5,5	4,7303	79,67	-4,32	53,18
	4	4,5	7,6321	76,31	-3,61	60,04
		5,5	5,593	78,77	-3,58	57,32
XIX	2	3	1,7080	69,76	2,98	16,58
		4	1,3596	78,03	0,4	21,58
		5	1,4361	78,25	-0,11	23,32
		6	1,6035	78,26	-1,56	25,76
XX		3	1,0905	80,24	-1,36	23,30
		4	1,0484	80,48	-1,27	22,76
	1	4,5	1,0813	80,25	-0,54	22,68
		5	0,9872	80,99	-0,81	21,74
		5,5	0,8978	81,82	-0,35	21,39
		6	0,8446	82,92	-0,81	20,96
XXI	0.5	4,5	1,461	81,27	-2,00	29,55
		5,5	1,5469	81,19	-1,85	30,49
	1	4,5	1,2648	81,07	-1,21	25,96
		5,5	1,62	80,83	-3,16	30,00
	3	4,5	1,3542	81,61	-1,22	27,37
		5,5	1,7956	80,36	-1,06	29,94
	4	4,5	1,5279	81,7	-2,12	30,01
		5,5	1,888	81,27	-1,99	31,38

Yapılan ölçümler sonucunda % 4'lük / %2'lik numune boyamaları sonucunda K/S değerleri 3.00'dan küçük olan II, VI, XIX, XX ve XXI Schiff bazı boyaları, boyamaya uygun görülmeyip %2'lik büyük parça boyamalara dahil edilmemiştir.

Tablo 5.26: Schiff bazları ile %2 lik konsantrasyonda boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri

Boyarmadde	Boyarmadde Konsantrasyonu (%)	pH	K/S	L*	a*	b*
I	2	5,5	7,3104	83,13	-1,77	20,35
III	2	5,5	5,2081	66,34	5,21	37,22
IV	2	5,5	23,610	44,51	11,19	42,71
V	2	5,5	4,0916	65,58	9,82	41,68
VII	2	5,5	2,7715	81,77	-2,44	24,32
VIII	2	5,5	3,6489	80,26	-4,93	51,35
IX	2	5,5	4,7668	78,45	-5,14	53,95
X	2	5,5	8,5006	65,32	14,37	55,12
XI	2	5,5	19,535	49,02	9,33	45,16
XII	2	5,5	5,4484	68,63	3,72	44,90
XIII	2	5,5	6,3922	74,79	5,62	56,00
XIV	2	5,5	4,7233	77,48	3,36	54,73
XV	2	5,5	3,3774	79,7	-4,41	49,27
XVI	2	5,5	4,3370	78,9	-4,44	53,28
XVII	2	5,5	6,4665	77,1	-4,72	57,48
XVIII	2	5,5	4,2792	79,78	-5,39	53,67

Tablo 5.27: Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile %2 lik konsantrasyon da boyanmış yün kumaşların kolorimetrik renk verileri

Boyarmadde	Boyarmadde Konsantrasyonu (%)	pH	K/S	L*	a*	b*
Ia	2	5.5	4,0715	68,07	-0,59	24,58
IIIa	2	2	9,5522	57,18	6,97	42,44
IVa	2	2	7,4255	59,81	1,97	37,68
Va	2	2	6,1214	63,72	2,75	47,18
VIa	2	2	2,8251	73,47	-1,62	30,69
VIIa	2	2	3,1548	72,77	-2,56	26,73
VIIIa	2	5.5	5,0196	67,96	-1,99	28,29
IXa	2	5.5	4,6837	69,65	-2,05	29,06
Xa	2	2	6,8127	62,17	5,85	41,53
XIIa	2	2	7,2005	65,31	-1,33	32,08
XXa	2	5.5	3,4281	71,62	-1,05	25,71

5.5.1.Boya Alımı

Yün lifinin Schiff bazı boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımları ve renk verim değerleri Tablo 5.28'de Schiff bazı Cu (II) kompleks boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımı ve renk verim değerleri Tablo 5.29'da gösterilmiştir.

Tablo 5.28: Yün lifinin Schiff bazlarıyla %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımları ve renk verim değerleri

Boyarmadde	Boya alımı (%)	K/S
I	26,777	7,3104
III	59,225	5,2081
IV	31,952	23,610
V	78,455	4,0916
VII	67,835	2,7715
VIII	84,720	3,6489
IX	62,257	4,7668
X	84,647	8,5006
XI	74,541	19,535
XII	75,460	5,4484
XIII	63,175	6,3922
XIV	61,056	4,7233
XV	68,096	3,3774
XVI	73,764	4,3370
XVII	75,644	6,4665
XVIII	85,856	4,2792

Tablo 5.29: Yün lifinin Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen boya alımları ve renk verim değerleri

Boyarmadde	Boya alımı (%)	K/S
Ia	67,42	4,0715
IIIa	38,72	9,5522
IVa	23,03	7,4255
Va	34,72	6,1214
VIa	70,19	2,8251
VIIa	97,19	3,1548
VIIIa	61,61	5,0196
IXa	43,36	4,6837
Xa	41,39	6,8127
XIIa	74,66	7,2005
XXa	48,61	3,4281

5.5.2. Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri

5.5.2.1 Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri

Schiff bazı boyarmaddeleriyle %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış, ard işlem uygulanmamış yün liflerinin yıkama haslığı kirlenme değeri Tablo 5.30'da verilmiştir.

Tablo 5.30: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirlenme Değeri (C06/A2S Yıkama haslığı)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	4/5	5	5	5	5	5
III	4/5	5	5	4/5	5	5
IV	4	5	5	2/3	5	2/3
V	4/5	5	5	4/5	5	4/5-5
VII	4/5	5	5	5	5	5
VIII	4/5	5	5	5	5	5
IX	4	5	5	4/5	5	5
X	4/5	5	5	4/5	5	4/5-5
XI	4	4/5-5	5	2	4	2
XII	4/5	5	5	5	5	5
XIII	4	5	5	4	3	4
XIV	4	5	5	4	4	4
XV	4/5	5	5	4/5	4	4/5-5
XVI	4/5	5	5	4/5	4	5
XVII	4/5	5	5	4/5	4/5	4/5
XVIII	4/5	5	5	5	5	5

Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış, ard işlem uygulanmamış yün liflerinin yıkama haslığı kirlenme değeri Tablo 5.31'de verilmiştir.

Tablo 5.31: Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (kirletme) özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (C06/A2S Yıkama haslığı)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4/5	5	5	5	5	5
IIIa	4	5	5	3/4	4/5	4
IVa	4/5	5	5	3/4	4/5	4
Va	4/5	5	5	3/4	4/5	4
VIa	4	5	5	5	5	5
VIIa	4/5	5	5	5	5	5
VIIIa	4/5	5	5	5	5	5
IXa	5	5	5	5	5	5
Xa	4/5	5	5	4	4/5	4/5
XIIa	4/5	5	5	5	5	5
XXa	4/5	5	5	5	5	5

5.5.2.2. Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirletme) Özellikleri

Schiff bazı boyarmaddeleriyle %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış, ard işlem uygulanmış yün liflerinin yıkama haslığı kirletme değerleri Tablo 5.32.'de verilmiştir.

Tablo 5.32: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirlenme Değerleri (C06/A2S Yıkama haslığı)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	5	5	5	5	5	5
III	4/5-5	5	5	5	5	5
IV	4/5	5	5	3/4-4	5	5
V	4/5	5	5	4/5-5	5	5
VII	5	5	5	5	5	5
VIII	4/5	5	5	5	5	5
IX	4/5	5	5	5	5	5
X	4/5	5	5	5	5	5
XI	4/5-5	5	5	3	4/5	3-4
XII	4/5	5	5	5	5	5
XIII	4/5	5	5	5	5	5
XIV	4/5	5	5	5	5	5
XV	4/5	5	5	5	5	5
XVI	4/5	5	5	4/5	5	5
XVII	4/5	5	5	5	5	5
XVIII	4/5	5	5	5	5	5

Schiff bazı Cu(II) kompleks boyarmaddeleriyle %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış, ard işlem uygulanmış yün liflerinin yıkama haslığı kirlenme değerleri Tablo 5.33.'de verilmiştir.

Tablo 5.33: Schiff bazlarının Cu(II) kompleksi boyarmaddeleriyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirlenme Değerleri (C06/A2S Yıkama haslığı)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4/5	5	5	5	5	5
IIIa	4	5	5	3/4	4/5-5	4-4/5
IVa	4/5	5	5	3/4	4/5-5	4/5
Va	4/5	5	5	4	5	4/5
VIa	4/5	5	5	5	5	5
VIIa	4/5-5	5	5	5	5	5
VIIIa	4/5	5	5	5	5	5
IXa	4/5	5	5	5	5	5
Xa	4/5	5	5	4	4/5-5	4/5
XIIa	4/5-5	5	5	5	5	5
XXa	4/5	5	5	5	5	5

5.5.3. Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

5.5.3.1. Ard İşlem Uygulanmış ve Uygulanmamış Yün Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

Schiff bazları ve bunların Cu kompleksleriyle %2'lik boyanmış yün liflerinin yıkama haslığı (renk değişimi) değerleri sırasıyla Tablo 5.34. ve 5.35.'de verilmiştir.

Tablo 5.34: Schiff bazlarıyla %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış ve uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri

Boyarmadde	Renk Değişimi (C06/A2S)	
	Ard işlemsiz	Ard işlemlı
I	5	5
III	3	3/4
IV	2/3	3
V	2	2/3
VII	5	5
VIII	1/2	2
IX	1/2	2
X	1/2	3
XI	2	2/3
XII	1/2	2/3
XIII	1/2	2
XIV	1/2	1/2
XV	1/2	1/2
XVI	1/2	1/2
XVII	1/2	2
XVIII	1/2	2

Tablo 5.35: Cu kompleksiyle %2 konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmış ve uygulanmamış yün kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri

Boyarmadde	Renk Değişimi (C06/A2S)	
	Ard işlemsiz	Ard işlemlı
Ia	3/4	3/4
IIIa	2/3	3/4
IVa	2	3/4
Va	2/3	3/4
VIa	1/2	2/3
VIIa	1/2	2
VIIIa	2/3	3
IXa	2/3	3
Xa	2/3	2/3
XIIa	2	2/3
XXa	3	3/4

5.5.4. Yün Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri

5.5.4.1. Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri

5.5.4.1.1. Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri

Schiff bazları ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün liflerinin bazik ter haslıkları değerleri Tablo 5.36. da verilmiştir.

Tablo 5.36: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Bazik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5
III	4/5	5	4/5	4	3/4	4
IV	3	3/4	3/4	2/3	3	3
V	4	5	4/5	3/4	3	4
VII	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5
VIII	4	5	4/5	4	4/5	4/5
IX	4	5	4/5	3/4	4	4/5
X	4	5	4/5	3	3	3/4
XI	3	4	4	2/3	2	3
XII	4	5	4/5	3	4	4/5
XIII	4	5	4/5	3/4	3/4	4/5
XIV	4	5	4/5	3	3	3/4
XV	4	5	4/5	3/4	4	4/5
XVI	4	4	4/5	4	4	4/5
XVII	4	5	4/5	3	4	4/5
XVIII	4	5	4/5	4	4/5	4/5

Schiff bazlarının Cu kompleksler ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün liflerinin bazik ter haslıkları değerleri Tablo 5.37. da verilmiştir.

Tablo 5.37: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Bazik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4/5	5	5	4	4/5	4/5
IIIa	4	5	5	4	4	4/5
IVa	4	5	5	4/5	4	4/5
Va	4	5	4/5	4/5	4	4/5
VIa	4/5	5	5	4/5	5	5
VIIa	4	5	5	4/5	4	5
VIIIa	4	5	5	4	4/5	4/5
IXa	4	5	5	4	4	4/5
Xa	4	5	5	4	4/5	4/5
XIIa	4	5	5	4	4/5	4/5
XXa	4/5	5	5	4/5	5	5

5.5.4.1.2. Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Bazik Ter Haslığı Özellikleri

Schiff bazları ve Schiff bazlarının Cu kompleksler ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmış yün liflerinin bazik ter haslıkları değerleri sırasıyla Tablo 5.38 ve 5.39 da verilmiştir.

Tablo 5.38: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Bazik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5
III	4/5	5	5	4/5	4	4/5
IV	4	5	5	4	3/4	4
V	4	4/5	4/5	4	3/4	4/5
VII	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5
VIII	4	5	5	4	4	4/5
IX	4	5	5	4	4	4/5
X	4	5	5	4/5	4	4/5
XI	3/4	5	4/5	3/4	3	3/4
XII	4	5	4/5	3/4	4	4/5
XIII	4	5	4/5	3/4	4	4/5
XIV	4	5	5	4	4	4/5
XV	4	5	4/5	3/4	4	4/5
XVI	4	5	5	3/4	4	4
XVII	4	5	5	3/4	4	4
XVIII	4/5	5	5	4	4	4/5

Tablo 5.39: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Bazik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4	5	5	4/5	4/5	5
IIIa	4	5	5	4	4	5
IVa	4	5	5	4	4/5	5
Va	4	5	5	4/5	4/5	5
VIa	4/5	5	5	4/5	4/5	5
VIIa	4/5	5	5	4/5	4/5	5
VIIIa	4	5	5	4/5	4/5	5
IXa	4	5	5	4/5	4/5	5
Xa	4	5	5	4/5	4/5	5
XIIa	4	5	5	4	4/5	5
XXa	4/5	5	5	4/5	4/5	5

5.5.4.2. Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri

5.5.4.2.1. Ard İşlem Uygulanmamış Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri

Schiff bazları ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün liflerinin asidik ter haslıkları değerleri Tablo 5.40'da verilmiştir.

Tablo 5.40: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların asidik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Asidik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
III	4/5	4/5	4/5	4	4	4
IV	4	4	4	1/2	1/2	1/2
V	3	3/4	3/4	3	3	2/3
VII	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
VIII	4/5	4/5	5	4	4/5	4/5
IX	4/5	4/5	5	4	4/5	4/5
X	3/4	4/5	4/5	2/3	4	3
XI	2/3	4	4	2	2/3	2/3
XII	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
XIII	4	4/5	4/5	4	4	4/5
XIV	4	4/5	4/5	3	4/5	3/4
XV	4/5	4/5	5	4/5	4	4/5
XVI	4	4/5	5	4	4/5	4/5
XVII	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
XVIII	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Schiff bazlarının Cu kompleksler ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmamış yün liflerinin asidik ter haslıkları değerleri Tablo 5.41 de verilmiştir.

Tablo 5.41: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmamış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Asidik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4/5	5	4/5	3/4	4/5	4
IIIa	4/5	5	4/5	4	4	4/5
IVa	4	5	4	3/4	3/4	4/5
Va	4	5	3/4	4	4	4/5
VIa	4/5	5	4/5	4	4/5	4
VIIa	4/5	5	4/5	4	4/5	4
VIIIa	4/5	5	4/5	3/4	4/5	4
IXa	4/5	5	4/5	3/4	4/5	4
Xa	4/5	5	4	3/4	4/5	5
XIIa	4	5	4/5	3	4/5	3/4
XXa	4/5	5	4/5	3/4	4/5	4

5.5.4.2.2. Ard İşlem Uygulanmış Yün Kumaşların Asidik Ter Haslığı Özellikleri

Tablo 5.42: Schiff bazları ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların asidik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Asidik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
I	4/5	5	5	4/5	4/5	4/5
III	4	5	5	3/4	4	4
IV	4	5	5	3/4	3/4	3/4
V	3/4	4/5	4	3/4	3/4	3/4
VII	4/5	5	5	4/5	4/5	4/5
VIII	4/5	5	5	4/5	4/5	5
IX	4	5	5	3	4	4
X	3/4	5	5	3	3/4	3
XI	4/5	5	5	4/5	4/5	4/5
XII	4	5	4/5	3	3/4	4/5
XIII	4	4/5	4/5	4	4	3
XIV	4	5	5	3	4	4
XV	4/5	5	5	4	4	4/5
XVI	3/4	5	5	3/4	3/4	3
XVII	4	5	5	3/4	4	4
XVIII	4/5	5	5	4/5	4/5	5

Cu(II) kompleksleriyle %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmış yün liflerinin bazik ter haslıkları değerleri Tablo 5.43 de verilmiştir.

Tablo 5.43: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış ard işlem uygulanmış yün kumaşların bazik ter haslığı özellikleri

Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105 - E04, Asidik)					
	Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
Ia	4/5	5	5	4	4/5	4/5
IIIa	4/5	5	4/5	4	5	5
IVa	4/5	5	4/5	4	5	4/5
Va	4/5	5	5	4	5	5
VIa	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5
VIIa	4/5	5	4/5	4	4/5	4/5
VIIIa	4/5	5	4/5	4	4/5	4/5
IXa	4	5	4/5	4	4/5	4/5
Xa	4/5	5	5	4	4/5	5
XIIa	4/5	5	4/5	3/4	4/5	4/5
XXa	4/5	5	4/5	4	4/5	4/5

5.5.5. Yün Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri

Schiff bazları ile %2'lik konsantrasyonda boyanmış ard işlem uygulanmamış ve uygulanmış yün liflerinin sürtme haslıkları değerleri Tablo 5.44 de verilmiştir.

Tablo 5.44: Schiff bazları ile boyanmış yün kumaşların sürtme haslığı özellikleri

Boyarmadde	Sürtme Haslığı (ISO 105: X12) (Pamuğu Kirletme Değerleri)			
	Ard işlemsiz		Ard işlemlili	
	Kuru	Yaş	Kuru	Yaş
I	4/5-5	4/5-5	4/5-5	4/5-5
III	3/4	4/5	4/5	4
IV	4/5	4/5	4/5-5	4/5
V	4/5	3	4/5	3/4
VII	4/5-5	4/5-5	4/5-5	4/5-5
VIII	4/5-5	4/5	5	4/5-5
IX	4/5-5	4/5	4/5-5	4/5
X	4/5-5	3/4	4/5-5	4
XI	4/5	3/4	4/5	4
XII	4/5	3/4	4/5	4
XIII	4/5	3	4/5-5	4
XIV	4/5-5	4	5	4/5
XV	4/5-5	4/5	4/5-5	4/5-5
XVI	4/5	4/5	4/5-5	4/5-5
XVII	4/5-5	4/5	4/5-5	4/5
XVIII	4/5-5	4/5-5	4/5-5	4/5-5

Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış ard işlem uygulanmış ve uygulanmamış yün liflerinin sürtme haslık değerleri Tablo 5.45 de verilmiştir.

Tablo 5.45: Schiff bazlarının Cu kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların sürtme haslığı özellikleri

Boyarmadde	Sürtme Haslığı (ISO 105: X12) (Pamuğu Kirletme Değerleri)			
	Ard işlemsiz		Ard işlemli	
	Kuru	Yaş	Kuru	Yaş
Ia	4	3/4	4/5-5	4/5
IIIa	1/2	2	3	2
IVa	1/2	2/3	3/4	3/4
Va	2/3	3	4	3/4
VIa	4/5-5	4	5	4/5-5
VIIa	4	4	4/5-5	4/5
VIIIa	4	4	4/5-5	4/5
IXa	4	4	4/5-5	4/5
Xa	1/2	3	3/4	3/4
XIIa	4	4	4/5-5	4/5
XXa	4	4/5	4/5-5	4/5-5

5.6. Sonuçların Değerlendirilmesi

Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan 21 adet Schiff bazından elde edilen kristaller üzerinden yapılan X ışını kırınımı analizleri; kristal elde edilemeyen Schiff bazlarının ise erime noktası tayini, elementel analiz, ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları incelendiğinde sentezlenmesi amaçlanan Schiff bazlarının yüksek verimle sentezlendiği görülmüştür.

Elde edilen Schiff bazları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri üzerinde yapılan termik analiz, elementel analiz, ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları incelendiğinde sentezlenmesi amaçlanan komplekslerin yüksek verimle ve istenildiği şekilde sentezlendiği görülmüştür. Yapılan analizler sonucu, sentezlenen 11 adet Cu(II) komplekslerinden Ia, VIIIa, IXa, XXa numaralı bileşiklerin 1:2 metal kompleks; geri kalanlarının ise 1:1 metal kompleks boyarmadde olduğu anlaşılmıştır.

Sentezlenen 21 adet Schiff bazıyla %100 yünlü kumaşlar çeşitli konsantrasyon ve pH değerlerinde boyanmış ve bu boyamalar sonucunda boyamaya en uygun pH değerinin pH=5.5 olduğu yapılan spektrofotometrik renk ölçümlerinden elde edilen K/S değerleriyle tespit edilmiştir.

Sentezlenen Cu(II) kompleksleriyle %100 yünlü kumaşlar literatür çalışmalarına uygun şekilde (1:1 metal kompleks boyarmaddeler için pH=2, 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri için pH=5.5) boyanmıştır.

Schiff bazları ile %4'lük konsantrasyonda boyanan kumaşlara yapılan renk ölçümleri sonucu elde edilen K/S değerleri incelendiğinde II numaralı (*E*)-2-[[3-(triflormetil)fenil]iminometil}fenol'ün, VI numaralı (*E*)-2-(2-hidroksibenziliden amino)benzoik asit'in, XIX numaralı (*E*)-2-[[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino]metil]-6-etoksifenol'ün, XX numaralı 2-{{(*E*)-4-[4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi]fenilimino}metil}fenol'ün ve XXI numaralı 2-{{(*E*)-4-[4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino) fenilsülfonil] fenilimino} metil}fenol'ün yünlü kumaşları boyamaya uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Yünlü kumaşları boyamaya uygun olan Schiff bazlarının ve pH değerinin belirlenmesi sonrası %2'lik konsantrasyonda yapılan boyamalar ve yapılan renk ölçümleri; boyanan yünlü kumaşların 2 ile 23 arası değişik K/S değerlerine sahip olduğunu göstermiştir.

Schiff bazlarından koyu tonlarda boyamaya en uygun boyarmadde 23,61 K/S değerine sahip olan IV numaralı (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol'dür. 19,53 K/S değerine sahip XI numaralı (*E*)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol de koyu tonlar için tercih edilebilecek Schiff bazlarındandır. Sentezlenen bileşikler içerisinde açık tonda boyamalar için 2,78 K/S değerine sahip VII numaralı (*E*)-2-[[2-(hidroksimetil)fenilimino]metil}fenol ya da 3,65 K/S değerine sahip VIII numaralı (*E*)-2-etoksi-6-[[2-(triflormetil)fenilimino]metil}fenol tercih edilmelidir.

Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleriyle boyanan yünlü kumaşlara yapılan renk ölçümleri; yünlü kumaşların 2 ile 9 arası farklı K/S değerlerine sahip olduklarını göstermiştir.

Renk ölçümleri birbirine yakın olan metal kompleks boyarmaddeler içerisinde en koyu tonlarda boyama IIIa numaralı (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol'ün Cu(II) kompleksiyle sağlanırken, en açık tonlarda boyayan VIa numaralı (*E*)-2-(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit'in Cu(II) kompleksi olmuştur.

%2'lik konsantrasyonda Schiff bazlarıyla boyanan yünlü kumaşların boya banyolarından boyama öncesi ve boyama sonrası alınan numunelerin UV spektrofotometriyle incelenerek elde edilen absorban değerleri üzerinden yapılan % boya alım hesapları sonucunda %85,86'lık boya alımıyla en az atık boyarmadde oluşturan ve bu açıdan çevreye en duyarlı olan Schiff bazının XVIII numaralı (*E*)-2-{{1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil) propan-2-ilimino} metil} -6-etoksifenol olduğu tespit edilmiştir. Bu Schiff bazını %84,65'lik boya alımıyla X numaralı (*E*)-2-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilfenol takip etmektedir.

%2'lik konsantrasyonda Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile boyanan yünlü kumaşların boya alım yüzdeleri incelendiğinde %97,19'luk boya alımıyla en az atık boyarmadde oluşturan ve bu açıdan çevreye en duyarlı olan metal kompleks boyarmaddesi olarak VIIa numaralı (*E*)-2-{{2-(hidroksimetil) fenilimino} metil} fenol'ün Cu(II) kompleksi gösterilebilir.

Ard işlem uygulanmamasına rağmen IV ve XI hariç tüm Schiff bazlarıyla boyanmış yünlü kumaşların yıkama haslığı kirletme değerlerinin ticari seviyelerde (gri skala değerlendirmesinde 4 ve üstü) olduğu görülmüştür. %2'lik ard işlem uygulandıktan sonra bu bileşiklerin istenilen değerlere yaklaştığı tespit edilmiştir. %4'lük daha etkin bir ard işlem uygulamasıyla bu boyarmaddenin de ticari seviyelere çıkması beklenmektedir.

IV ve XI nolu boyarmaddelerin çok koyu tonlarda boyama yaptıkları; bu tip boyarmaddelerin daha açık tonlarda boyama yapan boyarmaddelere göre haslık değerlerinin daha düşük olduğu ve bu tip boyarmaddeler için ticari seviye aralıklarının daha esnek olabileceği unutulmamalıdır.

Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleriyle boyanmış ard işlem uygulanmamış ynl kumaşların yıkama haslığı kirletme değerleri incelendiğinde IIIa, IVa, Va nolu bileşiklerle boyanmış ynl kumaşlar haricindeki tüm kumaşların ticari seviyelerde (gri skala değerlendirmesinde 4 ve üstü) olduğu görülmüştür. Ard işlem uygulaması sonucunda Va nolu boyarmadde ile boyanan kumaşın ticari seviye aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Schiff bazlarıyla boyanmış ard işlem uygulanmamış ynl kumaşların yıkama haslığı renk değişimi değerleri incelendiğinde; I ve VII nolu bileşiklerle boyanan kumaşların ticari seviyelerde olduğu görülmektedir. %2'lik ard işlem sonucunda ise IIIa ve IVa nolu bileşiklerle boyanan kumaşlar da ticari seviyelere yaklaşmaktadır. %4'lük daha etkin bir ard işlem uygulamasıyla bu boyarmaddelerle birlikte birkaç boyarmaddenin de ticari seviyelere çıkması beklenmektedir.

Ard işlem uygulanmamış Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleriyle boyanmış ynl kumaşların yıkama haslığı renk değişimi değerlerinde birkaç boyarmaddenin ticari seviyelere yakın olduğu gözlemlenirken; ard işlem uygulandıktan sonra bu değerlerde belirgin artışlar olmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen asit boyarmaddeleri sınıfına dahil edilen Schiff bazlarının yıkama haslıklarını genel anlamda yorumlamak gerekirse elde edilen sonuçlar asit boyarmaddelerinin yıkama haslıklarının düşük olduklarını doğrular niteliktedir. Bununla birlikte Schiff bazlarından sentezlenen Cu(II) komplekslerininse asit boyarmaddelerine göre daha iyi yıkama haslıklarına sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Schiff bazlarıyla boyanmış ard işlem uygulanmamış ynl kumaşların bazik ter haslıkları incelendiğinde; IV ve XI numaralı boyarmaddeler hariç tüm boyarmaddelerle boyanan kumaşların ya ticari değer aralığında ya da ticari değer aralığına yakın olduğu anlaşılmaktadır. %2'lik ard işlem uygulandıktan sonra IV, V ve XI boyarmaddeleri hariç bu değerlerin tamamı ticari aralıklara yükselirken; IV, V ve XI boyarmaddelerinin haslık değerleri de ticari aralıklara çok yaklaşmaktadır. %4'lük daha etkin bir ard işlem uygulamasıyla bu boyarmaddelerin de ticari seviyelere çıkması beklenmektedir.

Yıkama haslığı kirletme değerlerinin yorumlarında bahsedildiği gibi IV ve XI numaralı Schiff bazlarının çok koyu tonlarda boyama yaptıkları; bu tip boyarmaddelerin daha açık tonlarda boyama yapan boyarmaddelere göre haslık değerlerinin daha düşük olduğu ve bu tip boyarmaddeler için ticari seviye aralıklarının daha esnek olabileceği unutulmamalıdır.

Cu(II) kompleksleriyle boyanmış ard işlem uygulanmamış yünlü kumaşların bazik ter haslığı değerlerinin tamamı beklenildiği gibi ticari aralıktayken; yapılan ard işlem sonucunda bu değerlerin daha da iyileştiği tespit edilmiştir.

Schiff bazlarıyla boyanan ard işlem uygulanmamış yünlü kumaşlar asidik ter haslıkları bakımından iyi sayılabilecek sonuçlar vermiştir. Sentezlenen 16 Schiff bazının 11 tanesi ticari seviyede haslıklara sahipken geri kalanlarının haslık seviyeleri istenilen düzeyde değildir. %2'lik ard işlem sonucu orta seviye haslıklara sahip olan 6 boyarmaddenin 5'i ticari seviyelere yaklaşmaktadır. %4'lük daha etkin bir ard işlem uygulamasıyla bu boyarmaddelerin de ticari seviyelere çıkması beklenmektedir.

Ard işlem uygulanmamış Cu(II) kompleksleriyle boyanan yünlü kumaşların asidik ter haslıkları bakımından ticari seviyede olanları tüm boyarmaddelerin yarısını oluşturmaktadır. Ard işlem sonucunda XIIa haricindeki tüm kumaşların değerlerinin ticari seviyelere çıktığı tespit edilmiştir. Bu da yapılan ard işlemin etkinliğini göstermektedir. Ard işlem sonucunda XIIa nolu boyarmaddenin de ticari aralığa çok yakın değerde olduğunu belirtmekte fayda vardır.

Elde edilen veriler hem Schiff bazı hem de Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile boyanan yün kumaşların bazik ter haslıklarının asidik ter haslıklarına göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

Ard işlem uygulanmamış Schiff bazlarıyla boyanmış yünlü kumaşların hem kuru hem de yaş sürtme haslık değerleri genel olarak ticari kabul edilebilir değerler içerisindedir. Bununla birlikte III nolu boyarmaddenin kuru; X, XI, XII, XIII nolu boyarmaddelerinse yaş sürtme haslıkları bu değerlerin altındadır. Ard işlem sonunda

V nolu boyarmaddenin yaş sürtme haslığı haricindeki tüm Schiff bazları hem kuru hem de yaş sürtme haslıkları ticari kabul edilebilir değerler içerisine girmektedir.

Ard işlem uygulanmamış Cu(II) kompleksleriyle boyanmış ynl kumaşların kuru ve yaş haslıklarından istenilen değerlerde olanların oranı tüm boyarmaddelerin yarısından fazladır. IIIa, IVa, Va, Xa haricindeki tüm kompleks boyarmaddelerin yaş ve kuru sürtme haslıkları istenilen değerler arasında ya da istenilen değere çok yakındır. Ard işlem uygulandıktan sonra ise bu boyarmaddeler istenilen aralıklara yaklaşırken; geri kalan boyarmaddelerin haslık değerleri artış göstermiştir.

Sonuç olarak;

Testlerden elde edilen veriler Schiff bazlarının ve Cu(II) komplekslerinin boyarmadde olarak kullanılabilirliklerini ve Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin Schiff bazlarına göre sürtme haslığı haricinde haslık değerlerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre yüksek sürtme haslıklarına ihtiyaç olan durumlar haricinde Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin boyarmadde olarak kullanılması, Schiff bazlarının boyarmadde olarak kullanılmasına göre daha uygundur.

6. KAYNAKLAR

- Abbas, K.A., Salman, S.R., Kana'n, S.M., Fataftah, Z.A.,** 1996; Tautomerism in Naphthylidene Naphthylamine and Naphthylidene Quinoline Amine, *Canadian Journal of Applied* 41, 119-122.
- Albayrak, Ç.,** 2003; Bazı Polihidroksi-Azo-Azometin Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi ,Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O., Lönnecke, P.** 2004; 5-(2-Chloro phenyldiazenyl)-salicylaldehyde and 4-(2-chlorophenyldiazenyl)-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl] aminomethylene}cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one, *Acta Crystallographica C*60, o318–o320,
- Albayrak, Ç., Koşar, B., Özek, A., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2010a; (E)-2-[(4-Fluorophenyl)iminomethyl]-5-methoxyfenol, *Acta Crystallographica E*66, o315-U2015.
- Albayrak, Ç., Koşar, B., Özek, A., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2010b; (E)-5-Methoxy-2-(o-tolyliminomethyl)fenol, *Acta Crystallographica E*66, o311-U1987.
- Albayrak, Ç., Kaştas, G., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2011a; Probing the compound (E)-2-[(4-bromophenylimino)methyl]-6-ethoxyfenol mainly from the point of tautomerism in solvent media and the solid state by experimental and computational methods, *Journal of Molecular Structure* 1000, 162-170.
- Albayrak, Ç., Koşar, B., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2011b; Molecular and Computational Structure Characterizations of (E)-2-Ethoxy-6-[(4-fluorophenylimino)methyl]fenol, *Journal of The Iranian Chemical Society* 8, 674-686.
- Albayrak, Ç., Kaştas, G., Odabaşoğlu, M., Rene, F.,** 2011c; Probing the compound (E)-5-(diethylamino)-2-[(4-methylphenylimino)methyl]fenol mainly from the point of tautomerism in solvent media and the solid state by experimental and computational methods, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81, 72-78.

- Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Özek, A., M., Büyükgüngör, O.,** 2012; Synthesis, spectroscopic characterizations and quantum chemical computational studies of (Z)-4-[(E)-(4-fluorophenyl)diazenyl]-6-[(3-hydroxypropylamino)methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 85, 85-91.
- Alghool, S., El-Halim, H.F.A., Dahshan, A.,** 2010; Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its Cobalt(II), Chromium(III) and Strontium(II) complexes Original Research Article *Journal of Molecular Structure*, 983, 32-38.
- Anonim,** 2008; T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Tekstil Teknolojisi, Proteini Boyama 2, Ankara.
- Anonim,** 2011; T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Tekstil Teknolojisi, Hayvansal Lifler, Ankara.
- Arslan, F., Odabaşoğlu, M., Ölmez, O., Büyükgüngör, O.,** 2009; Synthesis, crystal structure, spectral and thermal characterization of bis(o-vanillinato)-triethylenglycoldiiminecopper(II) and bis[(R)-(-)-hydroxymethylpropylimine o-vanillinato]copper(II), *Polyhedron* 28, 2943–2948.
- Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z., Yolacan, C.,** 2001; Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde. Synthesis of Thiazolidino-fused Compounds, *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 5 476-480.
- Bahtiyar, M.İ., Akça, C., Duran, K.,** 2008; Yün lifinin yeni kullnaım olanakları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1, 4-8.
- Barba, V., Cuahutle, D., Ochoa, M. E., Santillan, R., Farfán, N.** 2000; Two New Complexes of Phenylboronic Acid With N-salicylidene-4-aminobutanol, *Inorganica Chimica Acta* 303, 7-11.
- Başkale, G.,** 2007; Mononükleer ve Plinükleer Rutenyumoksim Komplekslerinin Sentezi ve Molekül Yapısı, Süleyman demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Beffa, F., Swiss,,Back, G., Steiner, E.** 1985; Patent No. 2620981, Swiss, 14.05.1985.

- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L.**, 1995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555–1573.
- Bird, C.L.**, 1972; *The Theory and Practice of Wool Dying*, Bradford.
- Boghaei, D.M., Mohebi, S.**, 2002; Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene, *Tetrahedron* 58, 5357-5366.
- Bouas-Laurent, H., Dürr, H.**, 2001; Organic Photochromism, *International Union of Pure and Applied Chemistry* 73, 639-665.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., Simionescu, C. I.**, 2001; Synthesis and characterization of Some Alifatik-aromatic Poly(Schiff base)s *Eurepan Polymer Journal* 37, 2213-2216.
- Cimerman, Z., Galic, N., Branka, B.**, 1997; The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents, *Analytica Chimica Acta* 343, 145-153.
- Çakır, S., Biçer, E., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç.** 2005; Electrochemical and Spectroscopic Study of 4-(Phenyldiazenyl)-2- {[tris-(hydroxymethyl)methyl] aminomethylene} cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one. Mechanism of the Azo and Imine Electroreduction, *Journal of Brazilian Chemical Societe* 16, 711-717.
- Dias, P.M., Kinouti, L., Constantino, V.R.L., Ferreira, A.M.D.C., Gonçalves, M.B., do Nascimento, R.R., Petrilli, H.M., Caldas, M., Frem, R.C.G.** 2010; Spectroscopic characterization of schiff base-copper complexes immobilized in smectite clays, *Quim. Nova*, 33, 2135-2142.
- Drew, H.D.K. ve Landquist, J. K.** 1939; *J. Chem. Soc.*, 140, 292.
- Drew, H.D.K. ve Fairbairn, R. E.** 1939; *J. Chem. Soc.*, 141, 823.
- Duman, H.**, 2007; 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termal Özelliklerinn İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Duran, K., Namlıgöz, E.S., Özdemir,** 2006; Yün ağartılmasındaki güncel gelişmeler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4, 262-267.

- Dziembowska, T., Jagodzińska, E., Rozwadowski, Z., Kotfica, M.,** 2001; Solvent effect on intramolecular proton transfer equilibrium in some *N*-(*R*-salicylidene)-alkylamines, *Journal of Molecular Structure* 598, 229-234.
- El-Bayoumi, M.A., El-Aasser, M., Abdel-Halim, F.,** 1971; Elektronic Spectra and Structure of Schiff Base. I. Benzanils, *J. Amer. Chem. Soc.* 586-590.
- Elerman, Y., Kabak, M., Elmali, A.,** 2002; Crystal Structure and Conformation of *N*-(5-Chlorosalicylidene)-2-hydroxy-5-chloroaniline, *Z. Naturforsch.* 57b, 651-656.
- Elizbarashvili, E., Matitaishvili, T., Topuria, K.,** 2007; Synthesis of Macrocyclic Polyazomethines, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 1254-1258.
- Elmali, A., Kabak, M., Kavlakoglu, E., Elerman, Y., Durlu, T.N.,** 1999a; Tautomeric properties, conformations and structure of *N*-(2-hydroxy-5-chlorophenyl)salicylaldimine, *Journal of Molecular Structure* 510, 207-214.
- Elmali, A., Kabak, M., Elerman, Y.,** 1999b; Conformation and structure of 3-methoxyphenyl-salisylaldimine, *Journal of molecular structure* 484, 229-234.
- Elmali, A., Elerman, Y., Zeyrek, C.T.,** 1998; Conformational study and structure of *N*-(2,5-methylphenyl)salicylaldimine, *Journal of Molecular Structure* 443, 123-130.
- Elmali, A., Elerman, Y.,** 1998; Structure and conformation of *N*-(2-methyl-5-chlorophenyl)salicylaldimine, *Journal of Molecular Structure* 442, 31-37.
- Elmali, A., Elerman, Y.,** 1998; Structure and conformation of *N*-(2-methyl-5-chlorophenyl)salicylaldimine, *Journal of Molecular Structure* 442, 31-37.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A., Thöne, C.** 2003; 2-[(2-Hydroxy-4-nitrophenyl) aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one " *Acta Crystallographica* C59, o601-o602.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A., Thöne, C.** 2004; 4-[(2-Chlorophenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]amino methylene}-cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one, *Acta Crystallographica* C60, o133-o135.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A.** 2004a; 2-[2-(Hydroxy methyl)phenyliminomethyl]fenol, *Acta Crystallographica* E60, o264-o266.

- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A.** 2004b; 4-(2-hydroxy phenyliminomethylene)fenol, *Acta Crystallographica E60*, o389-o391, 2004.
- Fernández, G.J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A., Salcedo, R.**, 2001; The structures of some *orto*-hydroxy Schiff base ligands, *Journal of Molecular structure* **561**, 197-207.
- Filarowski, A., Głowiak, T., Koll, A.**, 1999; Strengthening of the intramolecular O...H...N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion, *Journal of Molecular Structure* **484**, 75-89.
- Filarowski, A., Koll, A., Głowiak, T.**, 2002; Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases, *Journal of Molecular structure* **615**, 97-108.
- Fishwick, B., Griffiths, J., Hill, J.** 1991; Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases, *Journal of Chemical Research(s)*, 24-25.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I.**, 1993; Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates, *Coordination Chemistry Reviews*, **126**, 1-69.
- George, W.O., McIntyre, P.S.**, 1987; *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, London.
- Grabaric, Z., Koprivanac, N., Papic, S., Parac-Osterman, D., Matanic, H.**, 1993; Synthesis, application and biodegradation of a chromium azomethine dye, *Dyes and Pigments* **23**, 255-265.
- Gündüz, T.**, 1988; *İnstrümantal Analiz*, Ank. Üniv. Fen.Fak. Yayınları, Ankara.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I.**, 1987; Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, *Tetrahedron* **43**, 1345-1360.
- Hamil, A.M., Khalifa, K.M., Al-Houni, A., El-ajaily, M.M.**, 2009; Synthesis, Spectroscopic Investigation and Antiactivity Activity of Schiff Base Complexes of Cobalt (II) and Copper (II) Ions, *RASĀYAN J. Chem.*, **2**, 261-266.
- Harmancıoğlu, M.**, 1974, *Lif Teknolojisi (Yün ve Deri Ürünü Diğer Lifler)*, İzmir.

- Hui, J.**, 2004; Conjugated Schiff Bases Macrocycles and Their Metal Complexes, The University of British Columbia, Yüksek Lisans Tezi
- Ichijima, S., Kobayashi, H.**, 2005; Theoretical Study on Acylacetanilide Azomethine Dyes: A Relationship between Electronic Absorption Properties and Molecular Structures, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78, 1929-1938.
- Irie, M.**, 2000; Photochromism Memories and Switches, *Chemical Reviews* 100,1683-1683.
- Issa, R.M., Khedr, A.M., Rizk, H.**, 2008; ¹H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived From 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-hydroxypyridine, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55, 875-884.
- İçbudak, H.**, 1996; Bazı Trietanolamin-metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termal Özellikleri. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Jalali-Heravi, M., Khandar, A.A., Sheikshoae, I.**, 1999; *Spectrochimica Acta Part A* 55, 2537-2544.
- Johnson, N.A.G., Wood, E.J., Ingham, P.E., McNeil, S.J., McFarlane, I.D.** 2003; Wool as a Technical Fiber, *Journal of Textile Institute*, Part 3.
- Jones, R.A.Y.** 1984; *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, Cambridge University Press, USA.
- Jiang, H., Sun, W., Zheng, R.**, 2006. "Synthesis and magnetic properties of novel containing 1,10-phenanthroline polymeric complexes, *European Polymer Journal*, 42, 425-433
- Kabak, M., Elmali, A., Elerman, Y.**, 1999; Keto-enol tautomerism, conformations and structure of N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2-hydroxybenzaldehydeimine, *Journal of Molecular Structure* 477, 151-158.
- Kadaba, P.K., Parmley, G., Crooks, P. A., Agha, B.** 1993; Triazolines 24. Permanganete, Catalyzed Low Temperature Thermolysis of 5-(4-pyridyl)substituted 1,2,3-Triazolines[1], *J. Heterocyclic Chem.*, 30, 1191-1195.
- Karaer, H.**, 1997;.Schiff bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının

- Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun.
- Kayhan, E.**, 2010; Türkiye'de Yetişen Bitkilerden ve Doğal Bitkiselatıklardan Boyarmadde Eldesi ve Bu Boyarmaddelerin Tekstil Sanayinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Kazancı, A.**, 2010; Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Keleşoğlu, Z, Büyükgüngür, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M.**, 2009a; (E)-3-[(3-Bromophenyl)iminomethyl]benzene-1,2-diol: a combined X-ray and computational structural study, *Acta Crystallographica E65*, o2410.
- Keleşoğlu, Z, Büyükgüngür, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M.**, 2009b; (E)-4-Methoxy-2-[3-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]fenol, *Acta Crystallographica E65*, o3245-U1938.
- Khuawar, M.Y., Channer, A.H.**, 1995. "Synthesis and Characterization of new Schiff Base polymers and their Cu(II) and Ni(II) chelats", *Macromol Rep*, 32, 523-30
- Kirk, R. E., Othmer, D.F.**, 1954; Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, ABD.
- Kim, S-H., Matsumato, S.**, 2007; Electrochromism and X-ray crystal structure of a new azomethine dye derived from diaminomaleonitrile, *Dyes and Pigments* 72, 406-408.
- Kim, S-H., Yoon, S-H., Kim, S-H., Han, E-M.**, 2005; Red electroluminescent azomethine dyes derived from diaminomaleonitrile *Dyes and Pigments* 64, 45-48.
- Koprivanac, N., Papic, S., Grabaric, Z., Nagl, A., Parac-Osterman, D., Mesinovic, A.**, 1993; Synthesis, characterization and dyeing properties of copper(II), nickel(II) and cobalt(III) complexes of 2-pyridylmethylene-1-amino-2-naphthol, *Dyes and Pigments* 221-13.
- Koprivanac, N., Papic, S., Nagl, A., Hergold-Brundic, A., Parac-Osterman, D., Grabaric, Z. Grabaric, Z., Koprivanac, N., Papic, S., Parac-Osterman, D., Matanic, H.**, 1997; Constitution and dyeing properties of a 2:2 copper complex azomethine dye, *Dyes and Pigments* 35, 57-68.

- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2004a; 4-[(3-Chloro phenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl] aminomethylene} cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one, *Acta Crystallographica E60*, o190-o192.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2004b; 4-[(4-Methyl phenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene} cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one, *Acta Crystallographica E60*, o246-o247.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2005a; (E)-4-Methoxy-2-[(4-nitrophenyl)iminomethyl]fenol, *Acta Crystallographica E61*, o2106-o2108.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2005b; (E)-2-Ethoxy-6-[(4-nitrophenyl)iminomethyl] fenol, *Acta Crystallographica E61*, o2109-o2111.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2009; (E)-2-[(4-Chlorophenyl)iminomethyl]-5-methoxyfenol and (E)-2-[(2-chlorophenyl)imino methyl]-5-methoxyfenol: X-ray and DFT-calculated structures, *Acta Crystallographica E65*, o517-o520.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2010a; (E)-3-[(3-(Trifluoromethyl)phenylimino)methyl]benzene-1,2-diol: X-ray and DFT calculated structures, *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 481-487.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2010b; “(E)-2-[(2-Bromophenylimino)methyl]-5-methoxyfenol: X-ray and DFT-calculated structures“ *Crystallography Reports* 55, 1207-1210.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2011a; Theoretical and Experimental Studies on Electronic Structure, Cocrystallization, and Intramolecular Proton Transfer of Two Tautomers: (E)-2-[[2-(Hydroxymethyl)phenylimino]methyl]-5-methoxyfenol and (z)-6-[[2-(Hydroxymethyl)phenylamino] methylene]-3-methoxy-cyclohexa-2,4-dienone, *International Journal of Quantum Chemistry* 111, 3654-3663, 2011.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2011b; Molecular structure of (Z)-6-[(5-chloro-2-hydroxyphenylamino) methylene]-3-

- (diethylamino) cyclohexa-2,4-dienone: A combined experimental and theoretical study, *Journal of Molecular Structure* 989, 31–37.
- Köksal, H.**, 1999; Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. F.Ü. Doktora Tezi, Elazığ.
- Kurtoğlu, M.**, 2009; Synthesis, complexation, spectral, antibacterial and antifungal activity of 2,4-dihydroxy-5-[(E)-phenyldiazenyl]benzaldehyde oxime *J. Serbian. Chem. Soc.* 74, 917-926.
- Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E., Szady, A.**, 1997; Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-*N*-salicylideneethylamine, *Journal Physical Chemistry A* 101, 9399-9404.
- Layer, R.W.**, 1962; The Chemistry of Imines, B.F. Goodrich Co., Research center, Brecksville, Ohio.
- Li, W., Wang, M.**, 1996; Electrical and magnetic properties of conjugated schiff base polymers, *Journal of Applied polymer Science*, 62, 941-950.
- Liang, S.; Derveer, D.V.; Qion, S.Y.; Sturgeon, B.; Bu, X.R.**, 2002; A chiral salen vanadyl complex with two significantly different configurations in solid state: synthesis, characterization, and molecular structure, *Polyhedron*, 21, 2021-2026.
- Liu, S., Sun, W., He, B., Shen, Z.**, 2004. "Synthesis and properties of oligomers containing substituted bithiazole rings.", *European Polymer Journal*, 40: 2043-2051.
- Mack, P.A., R Price, R.**, 1967; *Ind. Chim. Belge Suppl.* 31.
- Majers, I., Pawlukojć, A., Sobczyk, L., Dziembowska, T., Grech, E., Szady-Chelmienicka, A.**, 2000; The infrared, Raman and inelastic neutron scattering studies on 5-nitro-*N*-salicylideneethylamine, *Journal of Molecular Structure* 552, 243-247.
- Mandal, A., Filarowski, A., Glowia, T., Koll, A., Mukherjee, S.**, 2002; Strengthening of the intramolecular hydrogen bond in 7-ethylsalicylidene aniline due to steric repulsion, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 577, 153-159.
- March, J.**, 1972; *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, NY.

- Maustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E., Mavridis, A.,** 1978; Crystal and Molecular structure of some Thermochromic Schiff bases, *Acta Crystallographica B34*, 3709-3715.
- Morgan, G.T. ve Drew, H.D.K.,** 1920; *J.Chem. Soc.*, 117, 1456.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D.,** 2000; Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-Oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Journal of Molecular Structure* 52, 4241-250.
- Niu, H. J., Huang, Y. D., Bai, X. D., Li, X.,** 2004. Novel poly- Schiff bases containing 4,4'- diamino- triphenylamine as hole transport material for organic electronic device, *Materials Letters*, 58, 2979-2983.
- Odabaşoğlu, M., Turgut, G., Karaer, H.,** 1999; Preparation and Characterization of Chromophor Group containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Cyclotriphosphazenes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, 152, 9-25.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngür, O., Goesmann, H.** 2003a; 4-[(3-Chlorophenyl)diazenyl]-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]-cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one, *Acta Crystallographica C59*, o234-o236.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngür, O., Lönnecke, P.** 2003b; ; 2-[[Tris(hydroxymethyl)methyl]amino-methylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one and its 6-hydroxy and 6-methoxy derivatives, *Acta Crystallographica C59*, o616-o619.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngür, O.,** 2004; 1-[N-(p-Hydroxyphenyl)aminomethylidene]naphthalen-2(1H)-one propan-1-ol hemisolvate, *Acta Crystallographica E60*, o142-o144.
- Odabaşoğlu, M.** 2005; Organik Kimya Aromatik Bileşikler, Samsun, 308-310.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngür, O.,** 2006; Z)-6-[(2-Methoxyphenylamino)methylene]-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1(2H)-one monohydrate, *Acta Crystallographica E62*, o1094-o1096..
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F.Z., Lönnecke, P.,** 2007; Some Polyhydroxy Azo-Azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and

Antimicrobial Activity Studies, *Journal of Molecular Structure*, 840, 71–89.

Orgel, L. E., 1960. An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field.

Önal, A., 2000; Doğal Boyar Maddeler, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Yayınları No: 07, Tokat.

Özcan, Y., 1984; Tekstil Elyafı ve Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, İstanbul.

Özden, S., 1988; Moleküler Spektroskopi, KTÜ.

Özek, A., Yüce, S., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2004a; 1-[(3-Hydroxypyridin-2-ylamino)methylene]naphthalen-2(1H)-one" *Acta Crystallographica E60*, o356-o358.

Özek, A., Yüce, S., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2004b; 1-[(4-Nitrophenylamino)methylene]-naphthalen-2(1H)-one, *Acta Crystallographica E60*, o826-o827

Özek, A., Yüce, S., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2004c; 1-[(2-Hydroxy-5-methylphenylamino)methylene]naphthalen-2(1H)-one, *Acta Crystallographica E60*, o828-o830, 2004.

Özek, A., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2006; (Z)-4-(2,6-Dichlorophenyldiazenyl)-6-[[1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl amino]-methylene}-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone and the 3-methoxy phenyldiazenyl and 4-methoxyphenyldiazenyl analogues, *Acta Crystallographica C62*, o173-o177.

Özek, A., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2007; Three (E)-2-[(bromophenyl)iminomethyl]-4-methoxy fenols, *Acta Crystallographica C63*, o177-o180.

Özek, A., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2009a; Crystallographic and Conformational Analysis of [(E)-2-[(3-Chlorophenylimino)methyl]-4-methoxyfenol], *Journal Of Chemical Crystallography*, 39, 353-357.

Özek, A., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., Odabaşoğlu, M., 2009b; (E)-4-Methoxy-2-(o-tolyliminomethyl)fenol" *Acta Crystallographica E65*, o791-u2302.

Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z. Parac-Osterman, D., 1994; Metal complex dyes of nickel with schiff bases, *Dyes and Pigments* 25, 229-240

- Patai, S.** 1970; Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley & Sons, London.
- Patel, S.A., Sinha, S., Mishra, A.N., Kamath, B.V., Ram, R.N.,** 2003; Olefin epoxidation catalysed by Mn(II)Schiff base complex in heterogenised-homogeneous systems, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 192, 53-61.
- Perkins W.S.** 1996; Textile Coloration and Finishing, North Carolina, Carolina. Academic Press,
- Petek, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngür, O.,** 2010; The proton transfer process observed in the structure analysis and DFT calculations of (E)-2-ethoxy-6-[(2-methoxyphenylimino)methyl]fenol, *Structural Chemistry* 21, 681-690,
- Popović, Z., Pavlović, G., Matković-Čalogović, D., Roje, V., Leban, I.,** 2002; On tautomerism of two 5-methoxysalicylaldehyde structural isomers in the solid state : structural study of N-(o-hydroxyphenyl)-5-methoxysalicylaldehyde and N-(m-hydroxyphenyl)-5-methoxysalicylaldehyde, *Journal of Molecular Structure* 615, 23-31.
- Pfützer, H.,** 1954; *Melliand Textilber.*, 35, 649.
- Rivlin, J.** 1992; The Dyeing of Textile Fibers,
- Sarı, Ö.,** 1982; Yün Liflerinin Oluşumu ve Yapısı. Ege Üniv.Zir.Fak. Yayın No: 420, İzmir
- Schetty, G.** 1950; *Textilrundschaue*, 5, 399.
- Schetty, G.,** 1955; *J.S.D.C.*, 71, 705.
- Schiff, H., Ed.** 1864; Verlag von J. Springer, *Untersuchungen über Metallhaltige Anilinderivate und über die Bildung des Anilinroths*, Berlin,
- Schiff, H.,** 1869; Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. Liebigs Ann. Chem, 150-197.
- Schiff, H., Ed.** 1876; Verlag von Theobald Grieben, *Einführung in das Studium der Chemie*, Berlin,
- Seitz, M., Alt, G.H.,** 2006. Transition metal complexes of polymeric Schiff bases as catalyst precursors for the polymerization of ethylene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 257, 73-77.
- Serin, S., Gök, Y.,** 1988; Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, *T.Kimya D.C.* 12, 325-331.

- Shore, J.** 2002; Colorants and Auxiliaries Chapter-5, 232-279, Society of Dyers and Colourists
- Şahin, O., Büyükgüngör, O. , Albayrak, Ç Odabaşoğlu, M.** 2005; (E)-2-Methoxy-6-[(2-trifluoromethyl-phenylimino) methyl]fenol, *Acta Crystallographica E61*, o1288-o1290, 2005.
- Silverstein, R.M., Basler, G.C., Morrill, T.C.,** 1981; Spectrometric Identification of Organic Compounds, Johnson & Sons, USA.
- Simpson, W.S., Crawshaw, G.H.,** 2002; Wool: Science and Technology, The Textile Institute, 2002.
- Skoog, D.A., Leary, J.J.,** 1992; Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, USA.
- Smith, P.A.S.,** 1965; The Chemistry of Open Chain Organic Compounds, V., I.W.A. Benjamin, Inc., New York.
- Soydemir, E, Büyükgüngör, O. , Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M.,** 2011; 5-Diethylamino-2-[(E)-(4-ethoxyphenyl)iminomethyl]fenol, *Acta Crystallographica E67*, o599-U1542.
- Taggi, A. E., Hafez, A. M., Wack, H., Young, B., Ferraris, D., Lectka, T.,** 2002; The Development of the First Catalyzed Reaction of Ketenes and Imines: Catalytic, Asymmetric Synthesis of beta-Lactams, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6626-6635.
- Tarakçioğlu I.** 1983; Tekstil Terbiyesi ve Makinaları Cilt II Protein Liflerinin Terbiyesi, Uludağ Üniversitesi Basımevi.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., Odabaşoğlu, M.,** 2006; Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolylimino)methyl]fenolate 0.07-hydrate” *Acta Crystallographica E62*, o4484-o4486.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., Odabaşoğlu, M.,** 2007; (E)-3-[(2-Bromophenyl)iminomethyl]benzene-1,2-diol, *Acta Crystallographica E63*, o1319-o1320.
- Togrul, T.** 1995; İnrümentel Analiz. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- Turgut, G,** 2004; Bazı Fenilazo- α -naftoksi- ve Fenilazo-o-Allilfenoksi-siklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Uyar, T.,** 1988; Organik Tepkimeler, Okan Yay., Ankara.

- Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D.M., Durlu, T.N.,** 2001a; Keto-enol tautomerism, conformation and structure of 1-[N-(4-chlorophenyl)]aminomethylidene-2(1H)naphthalenone, *Journal of Chemical Crystallography* 31, 203-209.
- Ünver, H., Yıldız, M., Zengin, D.M., Özbey, S., Kendi, E.,** 2001b; Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in N-(3-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Journal of Chemical Cristallography* 31, 211-216.
- Wang, Y., Poirier, R.A.,** 1997; Factors That Influence the C=N Stretching Frequency in Imines, *Journal Phys.Chem.*, Vol 101, pp 907-912.
- Werner, A.** 1908; *Ber.*, 41, 1062.
- Wozniak, K., He, H., Klinowski, J., Jones, W.,** 1995; Intramolecular Hydrogen bonding in *N*-Salicylideneanilines, *Journal of Chemical Society Faraday Trans* 91, 77-85.
- Yakartepe M., Yakartepe Z.,** 1983; *Tekstil Terbiye Teknolojisi*, Cilt : 7, 2171-2199.
- Yıldız, A. Genç, Ö., Bektas, S.,** 1997; *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yuang, J., Sun, W., Jiang, H., Shen, Z.,** 2005. Synthesis and properties of two novel poly(Schiff base)s and their rare-earth complexes, *Polymer*, 46, 10478-10483.

ÖZGEÇMİŞ

11 Ekim 1986 tarihinde Samsun'da doğdum. Sırasıyla Mustafa Kemal İlköğretim Okulu ve Samsun Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra 2005 yılında Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne başladım. Lisans eğitimimi 2010 yılında tamamladım.

III.Ulusal Tekstil Mühendisliği Öğrenci Kongresi'nde aktif görev aldım.

16-22 Ağustos 2009 tarihleri arasında gerçekleştirilen 25.European Crystallography Meeting (25. Avrupa Kristalografi Toplantısı) 'de **“Structure of 2-Amino-3-hydroxymethylpyridinium-2-benzoylbenzoate monohydrate”** adlı poster sunumunu yaptım.

29 Haziran-2 Temmuz 2010 tarihleri arasında gerçekleştirilen 24.Ulusal Kimya Kongresi'nde **“(R,E)-4-Bromo-2-[(2,3-dihidroksipropilimino)metil]fenol'ün Sentezi ve Molekül Yapısının İncelenmesi”** adlı poster sunumunu yaptım.

07-09 Haziran 2012 tarihleri arasında gerçekleştirilen 3.Ulusal Kristalografi Toplantısı'nda **“Molecular Structures of (E)-2-[(2-(Trifluoromethyl) phenyl) iminomethyl] phenol and (E)-2-[(3-Trifluoromethyl) phenyl] iminomethyl phenol”**de 1. isim; **“Molecular Structures of (E)-2-Ethoxy-6-[(3-(trifluoromethyl) phenyl) iminomethyl] phenol”** ve **“Structural Properties of Ammonium 5-nitroanthranilate monohydrate”** 'da 2. isim olarak poster sunumları yaptım.

Acta Crystallographica E dergisinde yayımlanmış **“2-Amino-5-Nitrobenzoic acid”** , **“(E)-2-[(2-Trifluoromethyl) phenyl] iminomethyl phenol”** ve **“2-Amino-3-(hydroxymethyl) pyridinium 2-benzoylbenzoate monohydrate”** isimli 3 adet makalem bulunmaktadır.