

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TETRAKİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE
ELEKTRONİK SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gülşah AYDIN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İzzet ŞENER

Temmuz 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429002 nolu öğrencisi Gülşah AYDIN tarafından hazırlanan “Yeni Tetrakisazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Elektronik Spektrumlarının İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İzzet ŞENER (Pamukkale Üniversitesi)




Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fikret KARCI (Pamukkale Üniversitesi)
(Jüri Başkanı)



Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Naki ÇOLAK (Hitit Üniversitesi)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
03.08.2011 tarih ve .27/..16.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Gülşah AYDIN

ÖNSÖZ

Bu çalışmada benzidinden çıkılarak yeni bir amin sentezlendi, sentezlenen amin diazolanarak değişik kenetlenme bileşenleri ile reaksiyona sokuldu ve yeni tetrakisazo boyarmaddeleri sentezlendi. Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen sayın hocam **Doç. Dr. İzzet ŞENER**' e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Denizli'de bulunduğum süre boyunca iyi-kötü her anımda hep yanımda olan, ablalığını, dostluğunu, desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, onu tanıdığım ve böyle bir manevi abla kazandığım için çok mutlu olduğum **Nesrin ŞENER**'e yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlileri'ne geçirdiğimiz güzel bir yıl için, destekleri için ve gerektiği zaman ablalıkları/abilikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Aldığım her kararda yanımda olan, varlıklarıyla bana güç veren, maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen herşeyim, canım aileme tüm emekleri için sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. İyi ki varsınız.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2011FBE036) proje desteği için teşekkür ederim.

Temmuz 2011

Gülşah AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Boya Kimyası ve Tarihi.....	3
2.2 Renk Teorileri.....	5
2.3 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1 Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	8
2.3.1.1 Suda çözünen boyar maddeler.....	8
2.3.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	8
2.3.2 Boyama özelliklerine göre sınıflandırma.....	9
2.3.3 Kimyasal yapıya göre sınıflandırma.....	12
2.3.3.1 Nitro boyalar.....	12
2.3.3.2 Nitrozo boyaları.....	13
2.3.3.3 Azo boyalar.....	13
2.3.3.4 Triarilmetan boyaları.....	14
2.3.3.5 Ksanten boyaları.....	16
2.3.3.6 Akridin boyaları.....	16
2.3.3.7 Diarilmetan boyaları.....	17
2.3.3.8 Kinakridonlar ve kinakridonkinon.....	18
2.3.3.9 Kinonimin boyaları.....	19
2.3.3.10 Oksazin boyaları.....	21
2.3.3.11 Tiazin boyaları.....	21
2.3.3.12 Anilin siyahı.....	23
2.3.3.13 Antrakinin boyalar.....	23
2.3.3.14 İndigoid boyalar.....	26
2.3.3.15 Kükürtlü boyalar.....	27
2.3.3.16 Reaktif boyarmaddeler.....	28
2.3.3.17 Polimetin boyaları.....	29
2.3.3.18 Bazik boyarmaddeler.....	30
2.3.3.19 Azometin boyaları.....	30
2.3.3.20 Polimerik boyarmaddeler.....	31
2.4 Azo bileşiklerinin bazı özellikleri.....	32
2.4.1 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri.....	32
2.4.2 Azo-hidrazon tautomerisi.....	34
2.4.3 Dispers azo boyaları.....	35
2.4.4 Heterosiklik diazo bileşenleri.....	36
2.4.5 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri.....	37
2.5 Sentez yöntemleri.....	39

2.5.1 Diazolama tepkimeleri.....	39
2.5.2 Kenetlenme tepkimeleri.....	42
2.6 Benzidin ile ilgili yapılan çalışmalar.....	47
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	52
3.1 Araç ve Gereçler.....	52
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	52
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	52
3.2 2,2' [(4,4'-dihidrazon bifenil)]-bis(3-iminobutironitril) (1) bileşiğinin sentezi.....	53
3.3 4,4'-bis [3-metil-5-amino-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (2) bileşiğinin sentezi.....	53
3.4 Tetrakisazo boyarmaddelerin sentezi.....	54
3.4.1 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksinaftalin-1'-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (3) bileşiğinin sentezi.....	54
3.4.2 4,4'-bis [3-metil-5-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (4) bileşiğinin sentezi.....	55
3.4.3 4,4'-bis [3-metil-5-(3'-metil-5'-hidroksi-1'-H-pirazol-4'-ilazo)- 1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (5) bileşiğinin sentezi.....	55
3.4.4 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (6) bileşiğinin sentezi.....	56
3.4.5 4,4'-bis [3-metil-5-(8'-hidroksikinolin-7'-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (7) bileşiğinin sentezi.....	57
3.4.6 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksipiridin-3'-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (8) bileşiğinin sentezi.....	58
3.4.7 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksikumarin-3-ilazo)-1-H- pirazol-4-ilazo]bifenil (9) bileşiğinin sentezi.....	59
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR.....	60
4.1 Bileşiklerin yapılarının aydınlatılması.....	60
4.1.1 2,2'[(4,4'-dihidrazon bifenil)]-bis(3-iminobutironitril)) (1) bileşiğinin yapısı.....	60
4.1.2 4,4'-bis [3-metil-5-amino-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (2) bileşiğinin yapısı.....	62
4.1.3 4,4'-bis[3-metil-5-(2'-hidroksinaftalin-1'-ilazo)-1-H-pirazol-4- ilazo]bifenil (3) bileşiğinin yapısı.....	63
4.1.4 4,4'-bis[3-metil-5-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-ilazo)-1-H pirazol-4-ilazo] bifenil (4) bileşiğinin yapısı.....	65
4.1.5 4,4'-bis [3-metil-5-(3'-metil-5'-hidroksi-1'-H-pirazol-4'-ilazo)- 1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (5) bileşiğinin yapısı.....	67
4.1.6 4,4'-bis[3-metil-5-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-ilazo)-1-H pirazol-4-ilazo]bifenil (6) bileşiğinin yapısı.....	68
4.1.7 4,4'-bis [3-metil-5-(8'-hidroksikinolin-7'-ilazo)-1-H-pirazol-4 ilazobifenil (7) bileşiğinin yapısı.....	70
4.1.8 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksipiridin-3'-ilazo)-1-H-pirazol-4- ilazo]bifenil (8) bileşiğinin yapısı.....	71
4.1.9 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksikumarin-3-ilazo)-1-H-pirazol-4- ilazo]bifenil (9) bileşiğinin yapısı.....	73
4.2 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi.....	78
4.3 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının asit ve baz ilavesi ile değişiminin incelenmesi.....	89

KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler Açıklama

λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Dalga sayısı

Kısaltmalar

e.n.	Erime noktası
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamid
mL	Mililitre
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
g	Gram
ppm	Kimyasal kayma birimi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
$S_{\text{E}2}$	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme

TABLO LİSTESİ

Tablolar	Sayfa
2.1: Bazı kromofor ve oksokrom gruplar	5
2.2: Bazı boyar maddeler, kromojen ve oksokrom grupları	6
2.3: Alifatik yapılarda konjugasyonla renk değişimi.....	6
2.4: Aromatik yapılarda halka sayısına bağlı dalga boyu değişimi.....	7
2.5: Triarilmetan boyalarının sınıflandırılması.....	14
4.1: 1-9 Bileşiklerinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler.....	75
4.2: 1-9 Bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları.....	76
4.3: 1-9 Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının değişimi (nm).....	87
4.4: 1-9 Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit-baz etkileşimi ile değişimi (nm).....	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller	Sayfa
2.1: Anilin boyalar.....	4
2.2: Nitro boya eldesi.....	12
2.3: Sarı renkli nitro boya eldesi.....	12
2.4: Işığa dayanıklı nitro boya eldesi.....	13
2.5: Nitrozo boya eldesi.....	13
2.6: Renksiz trifenilmetan, leyko ve trifenilkarbinol bileşiklerinin yapısı	15
2.7: Bazik karbinol bileşiği.....	15
2.8: Renkli bazik karbinolün asit ile etkileşimi.....	15
2.9: Bazik karbinolden boya eldesi.....	16
2.10: Ksanten ve türevleri.....	16
2.11: Akridon ve 9,10-dihidroakridin eldesi.....	17
2.12: Akridin ve 9-fenilakridin türevi boyalar.....	17
2.13: Renksiz imin türevi ve renkli tuz hali.....	17
2.14: Mihler ketonu sentezi.....	18
2.15: Auramin sentezi.....	18
2.16: Kinakridon grupları.....	18
2.17 Kinondiakridon.....	19
2.18 Kinondiakridon sentezi.....	19
2.19 Kinonimin ve p-kinondiimin bileşiklerinin indirgenmesi ve hidrolizi	20
2.20 Kinondiiminlerin polimerleşmesi.....	20
2.21 Kinonaniller.....	20
2.22 Oksazin boyası eldesi.....	21
2.23 Bazik mendol mavisi boyası eldesi.....	21
2.24 Fenaztiozil tuzu eldesi.....	22
2.25 Tianin boyası.....	22
2.26 Tianin türevi metilen mavisi eldesi.....	22

2.27	Anilin boyasının formülü.....	23
2.28	Alirazin sentezi.....	24
2.29	Antragallol sentezi.....	24
2.30	Alirazin boyası içeriğindeki sodyum tuzları.....	25
2.31	Antrasen mavisi.....	25
2.32	Alirazin Safirol SE eldesi.....	25
2.33	Antrahidrokinon eldesi.....	26
2.34	İndigo oluşumu.....	27
2.35	2-nitrobenzaldehyitten indigo sentezi.....	27
2.36	Tiazin eldesi.....	28
2.37	Sianin boyası.....	29
2.38	Bazık boyarmadde örneği.....	30
2.39	Nötral, katyonik ve anyonik azometin boyaları.....	30
2.40	Lümojen açık sarı boya.....	31
2.41	İrgazin boya eldesi.....	31
2.42	Poliamid boyarmaddesinin sentezi.....	32
2.43	4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin konjuge asitlerinin pKa değerleri....	33
2.44	1-Fenilazo-2-naftolün tautomerleri.....	33
2.45	4-Fenilazo-1-naftolün tautomerleri.....	34
2.46	4-Fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on'un tautomerleri.....	35
2.47	Diazolama basamakları ve türleri.....	40
2.48	1-Fenil-3-metil-pirazol-5-on'un tautomerleri ve konjuge bazları.....	42
2.49	1-Alkil-3-metil-pirazol-5-on'un tautomerleri.....	43
2.50	2-Naftol'ün diazonyum tuzu ile kenetlenme.....	44
2.51	3-Amino-5-metilpirazol türevlerinin sentezi.....	45
2.52	4-arilazo-3,5-diaminopirazol türevlerinin sentezi.....	45
2.53	Arilazopirazol türevlerinin sentezi.....	46
2.54	3-Amino-5-metilpirazol türevlerinin sentezi.....	46
2.55	Yazıcı mürekkebi.....	48
2.56	3,3',5,5'-tetrametil benzidin.....	48
2.57	Benzidin halkası içeren azopolimerlerin sentezi.....	49
2.58	Oksidatif kenetlenme reaksiyonu ile benzidin türevlerinin sentezi....	49

2.59	Benzidin türevi azoboyarmadde örneği.....	50
2.60	Fotoduyarlı benzidin türevinin sentezi.....	50
2.61	Benzidin türevi sarı boyarmadde örnekleri.....	51
2.62	Benzidin türevi turuncu boyarmadde örnekleri.....	51
2.63	Kaliksaren bazlı azo benzidin türevi.....	51
4.1	Bileşik 1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	61
4.2	Bileşik 1'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	62
4.3	Bileşik 2'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	63
4.4	Bileşik 2'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	63
4.5	Bileşik 3'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	64
4.6	Bileşik 3'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	65
4.7	Bileşik 4'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	66
4.8	Bileşik 4'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	66
4.9	Bileşik 5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	67
4.10	Bileşik 5'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	68
4.11	Bileşik 6'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	69
4.12	Bileşik 6'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	69
4.13	Bileşik 7'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	70
4.14	Bileşik 7'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	71
4.15	Bileşik 8'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	72
4.16	Bileşik 8'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	72
4.17	Bileşik 9'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	73
4.18	Bileşik 9'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	74
4.19	Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	77
4.20	Bileşik 1'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	78
4.21	Bileşik 2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	79
4.22	Bileşik 3'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	80
4.23	Bileşik 4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	81
4.24	Bileşik 5'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	82
4.25	Bileşik 6'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	83
4.26	Bileşik 7'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	84
4.27	Bileşik 8'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	85

4.28	Bileşik 9'un farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	86
4.29	Bileşik 1'in asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	89
4.30	Bileşik 2'nin asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	90
4.31	Bileşik 3'ün asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	91
4.32	Bileşik 4'ün asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	92
4.33	Bileşik 5'in asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	93
4.34	Bileşik 6'nın asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	94
4.35	Bileşik 7'nin asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	95
4.36	Bileşik 8'in asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	96
4.37	Bileşik 9'un asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	97

ÖZET

YENİ TETRAKİSAZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE ELEKTRONİK SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

Bu çalışmada benzidinden çıkılarak bir seri reaksiyonla yeni bir amin sentezlendi, sentezlenen amin diazolanarak değişik kenetlenme bileşenleri ile reaksiyona sokuldu ve bir seri yeni tetrakisazo boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemler ve element analizi ile aydınlatıldı. Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

Anahtar kelimeler: Benzidin, Diazolama reaksiyonu, Tetrakisazo boyarmaddeleri.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW TETRAKISAZO DYES AND INVESTIGATED OF THEIR ELECTRONIC SPECTRA

In this study, a series of new amines were synthesized from benzidine. These amines were diazotised and coupled with various coupling compounds and a series of new tetrakisazo dyes. Structures of compounds were characterized by spectral methods and elemental analysis. Visible region absorption spectra of synthesized compounds were examined in terms of various solvent and acid-base effects.

Keywords: Benzidine, Diazo reaction, Tetrakisazo dyes

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Renkler insan hayatında önemli yer tutmaktadırlar. İlk çağlardan beri insanlar kullandıkları eşyaları ve çevrelerini renklendirme eğilimindedirler. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. M.Ö. 'sine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)'da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır.

Renklendiriciler; elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-800 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneğı olan maddelerdir. Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır.

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

Boyalarda önceleri çeşitli sanat eserlerinde dekoratif amaçlarla estetik değerlere hizmet etmiştir. Günümüzde ise daha çok çeşitli yapı malzemelerini dış, atmosferik ve kimyasal etkilere karşı koruyucu, hijyenik ve yüzeysel ışığı düzenleyerek mimari kısımları aydınlatıcı bir malzeme olarak uygulanmaktadır.

Boyalardan istenilen renkte ve tonda uygun karışımlar elde edilmelidir. İsteğe göre parlak, mat, yarı mat dokulu olabilmelidir. Boyaların kullanım süresi içinde kullanıcı sağlığını olumsuz yönde etkilemesi bir diğer önemli husustur. Zararlı gazlar çıkarmamalı, pul pul dökülmemeli, toz olmaması, küf ve mantar oluşmasına izin vermemesi, temizleyici maddelerde çözünmemesi gerekmektedir.

Yapay boyarmaddeler ve pigmentler; süt rnleri, Őekerlemeler, gazoz, meyve suyu gibi alkol­söz içecekler, likrler, mürekkep ve baskı boyaları, deri, yer döŐemesi olarak kullanılan mantarlı muŐamba (linolyum), yağlıboyalar, kâğıt, plastik ve kauçuk gibi birçok ürünün renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 BOYA KİMYASI ve TARİHİ

Eşyalara renk vermek, onları dış etkenlerden korumak ve süslemek amacıyla onların üstüne sürülen ya da içine katılan renkli maddeler bütünü boya olarak adlandırılır. Bir cismin ya da ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki ise renk olarak tanımlanır.

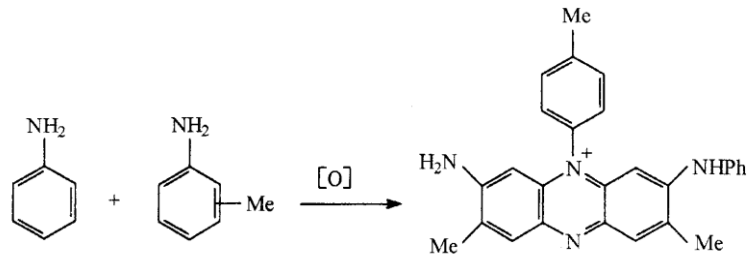
Eski çağlarda renklendirici olarak hayvan ve bitkilerde bulunan boyalar kullanılmıştır. En eski boya olan çivit mavisini Hindistan ve Java'da bulunan çivit fidanından (indigafera) ve Avrupa'da çivit otundan elde edilmiştir. Anadolu'da bitki köklerinden, Sumak ağacından, arı ve böceklerden elde edilmiştir. Bu tür doğal boyalar anorganik maddeler yardımıyla kumaşlara tatbik edilmiştir.

Sentetik boyaların gelişmesiyle doğal olanlar ikinci plana düşmüştür. Bu tür boyalar daha geniş bir renk çeşidi verirken kaliteninde artmasına sebep olmuşlardır. 1771'de Noulfe, indigodan nitrik asit yardımıyla pikrik asidi elde etmiş ve sonucunun ipek ve yünlü kumaş üzerine sarı mürekkep etkisi yaptığını belirlemiştir. Bu her ne kadar tam sentetik boya sayılmasada bu yönde ilk adımı teşkil etmiştir.

İlk sentetik boya 19. Yüzyılın sonlarında ortaya çıkmıştır. 1856'da leylak rengi, Sir William Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. Hemen takip eden senede bu boyanın ticari imalatına başlanmıştır. Bu olay boya sanayisinin temel taşı teşkil etmiştir. Bunu pek çok teknik keşifler takip etmiş ve suni boyaların gelişmesi hız kazanmıştır. Bunlar arasında 1859'da Verguin'in morumsu kırmızı boyası, 1858'de Peter'in Griess Diazonyum tuzları bulunmaktadır. Son olay 1864'te diazonyum tuzunun diğer bağlanma reaksiyonlarının geliştirilmesine yol açmıştır. İlk kahverengi sülfür boya 1873'te Croissant ve Bretonnierre; metilen mavisini 1876'da Heinrick Caro; sentetik çivit 1880'de Adolf Von Baeyer; ilk petrol boyaları 1880'de Read Hilliday ve Sons Ltd. tarafından keşfedilmiştir. Rene Bohn 1901'de mavi çivite rakip

bir sentetik indigo boya bulurken, A.G. Dandridge 1928’de koyu mavi ve yeşil metal sentetik boya geliştirmiştir.

Perkin’in ilk yaptığı boya anilinden elde edilmiştir. Perkin anilini yükseltgeyerek siyah renkli madde elde etmiştir. Oluşan bu maddenin alkolde kaynatılmasıyla şeffaf kırmızı renkli çözelti elde etmiş, çözeltinin soğutulmasıyla kırmızı kristal ürün çökmüştür (şekil 2.1). Perkin’in bu keşfi boya üretimi sahasında çalışan kimyacılar için büyük öneme sahip olmuştur. Boya üretimini arttırmak için anilin üretimine geçilmiştir. Perkin’in yaptığı ilk boya anilin yağından elde edildiği için ilk başlarda bunlara “Anilin Boyalar” ‘da denilmiştir (Kurbanova 1998).



Şekil 2.1 Anilin Boyalar

2.2 RENK TEORİLERİ

1868 yılında Graebe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu farketmişlerdir.

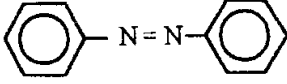
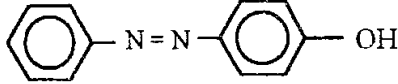
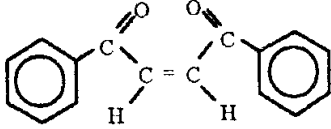
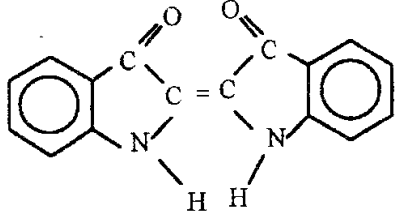
Bunu izleyen çalışmalardan biri de 1876'da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt'e göre bir bileşiğin renkliliği, molekül yapısında doymamış karakterde nitrozo (-N=O) veya nitro (NO₂), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazik karakterde hidroksil(-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir.

Doymamış karakterdeki gruplara renk verici anlamına gelen "kromofor" , diğerine ise renk arttırıcı anlamına gelen "oksokrom" (tablo 2.1), bu grupları taşıyan bileşiklere ise "kromojen" (tablo 2.2) adı verilmektedir.

Tablo 2.1 Bazı kromofor ve oksokrom gruplar

Kromofor Gruplar	Oksokrom Gruplar
$-\text{N}=\text{N}-$ (Azo)	$-\text{NH}_2$ (Amino)
$\diagup\text{C}=\text{O}$ (Karbonil)	$-\text{NH}$ } $-\text{NR}_2$ } (Substitüe amin)
$-\text{N}=\text{O}$ (Nitro)	$-\text{OH}$ (Hidroksil)
$\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$ (Etilen)	$-\text{SH}$ (Tiyohidroksi)
$\diagup\text{C}=\text{NH}$ (Karboamino)	$-\text{OCH}_3$ (Metoksi)
$\diagup\text{C}=\text{S}$ (Tiyokarbonil)	$-\text{SO}_3\text{H}$ (Sülfanik asit)
$-\text{N}=\text{O}$ (Nitrozo)	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ (Fenolik)

Tablo 2.2 Bazı boyar maddeler, kromojen ve oksokrom grupları

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen	-OH	 p-hidroksi-azobenzen
 Dibenzoil-etilen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-N-} \end{array}$	 İndigo


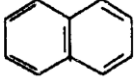
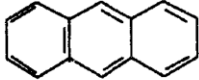
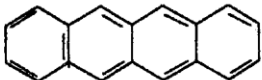
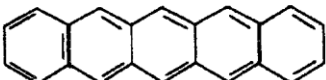
Organik bileşiklerdeki kromofor grupların miktarına bağlı olarak onların renklendirme etkisi de değişmektedir. Mesela; alifatik zincirde doymamış grupların (-C=C-) sayısının artması rengin açık sarıdan koyu pembeye kadar değişmesine sebep olabilir (tablo 2.3).

Tablo 2.3 Alifatik yapılarda konjugasyonla renk değişimi

Kromofor sistemler	Bileşikler	λ mak, nm	Renk
C=C-C=C	Butadien	217	renksiz
C=C-C=C-C=C	Hekzatrien	259	renksiz
(C=C) ₄	Oktatetraen	310	açık sarı
(C=C) ₅	Dekapentaen	328	açık sarı
(C=C) ₆	Tetradekaheksen	360	sarı
(C=C) ₁₀	α -karotin	445	kök rengi
(C=C) ₁₁	β -karotin	450	kök rengi
(C=C) ₁₂	Likopin	472	kırmızı
(C=C) ₁₅	Dehidrolikopin	523	pembe

Absorpsiyon spektrumunda gözlenen bu durum sadece alifatik bileşikler için değil aromatik bileşikler içinde mümkündür. Molekül yapısında birbirine bağlı aromatik bileşiklerin sayıları arttığında absorpsiyon spektrumu yükselir ve buna uygun olarak renkte sarıdan mavi-yeşile kadar değişim gözlenebilir (tablo 2.4).

Tablo 2.4 Aromatik yapılarda halka sayısına bağlı dalga boyu değişimi

Kromofor sistemler	Bileşikler	λ mak.,nm
	Benzen	255
	Naftalin	275
	Antrasen	370
	Tetrasen	460
	Pentasen	580

Boyarmaddelerin molekül yapısına bazı aktive ya da deaktive edici gruplar eklenerek onlara gerekli özellikler kazandırılabilir. Deaktive edici grup eklenmesi doymamış gruptaki π bağlarının polarlaşmasına, elektronların yer değiştirmesi ile molekülün aktifleşme enerjisinin azalmasına ve sonuç olarak rengin daha da koyulaşmasına sebep olur.

Elektron verici gruplar:



Elektron çekici gruplar:



2.3 BOYARMADELERİN SINIFLANDIRILMASI

2.3.1 Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

2.3.1.1 Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (R-SO₃⁻), kısmen de karboksilik (R-COO⁻) asitlerin sodyum tuzları örnek gösterilir. Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup , asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya karboksilli asitler gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur ve bir içi tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

2.3.1.2 Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Organik boyarmaddeler lak halinde uygulanabilir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girerler. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azo boyarmaddeler ve ftalosiyoninler bu sınıfa girerler.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanır.

2.3.2 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

a) Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak azot veya kükürt atomu içerirler. Başlıca poliakrilonitril boyanmasında kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir, boyarmadde katyonu elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturur.

b) Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $(-COOH)$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler öncelikle yün, ipek, poliamit, katyonik modifiye akrilonitril elyafı, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Uygulama asidik banyolarda yapılır ve hemen hemen hepsi organik asitlerin tuzlarıdır. Asidik boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

c) Direkt Boyarmaddeler

Bu sınıfı oluşturan bileşikler genellikle sülfonik bazen karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Direkt ve asidik boyarmaddeler arasında yapı bakımından kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide iç tuz şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılıkları (yaş haslıkları) sınırlıdır fakat boyama sonrası yapılan işlemlerle yaş haslık düzeltilebilir.

d) Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşim anlamı taşır. Birçok doğal ve sentetik madde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel veya hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur.

e) Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplarla gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılırlar. Kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetlice tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddeler kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan renkli grup içerir.

f) Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilir ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. Daha çok selülozik kısımda protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli

olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesinde karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

g) İnkışaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Naftol-AS (azo) boyarmaddeleri ile ftalosiyonin boyarmaddeleri bu sınıfa girerler. Bunlardan elyaf afinitesi olan bileşik önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

h) Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeler ile metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu elde edilen boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

i) Dispersiyon Boyarmaddeler

Suda eser miktarda çözünebilen bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen maddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf üzerinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafıda boyarlar.

j) Pigment Boyarmaddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine

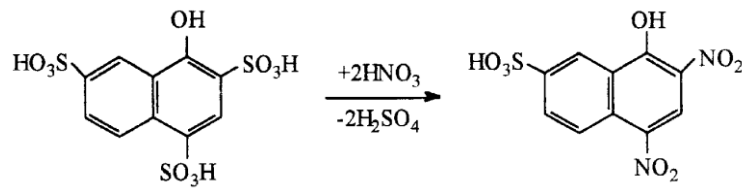
bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C’de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisi ile parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özelliklerdir (Kurbanova 1998).

2.3.3 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

2.3.3.1 Nitro Boyalar

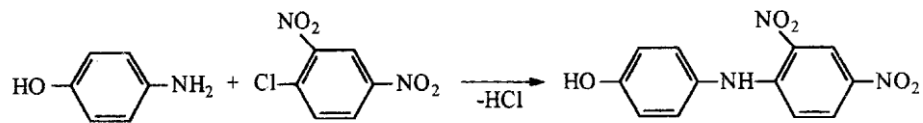
Nitro boyalar yapısında nitro grubu olan fenol, naftol veya aromatik amin türevleridir. Bu grup boyalar en eski sentetik boyalardandırlar. Suyu ve ışığa karşı dayanıklılıkları az olduğundan tekstil sanayisinde pek kullanılmazlar. Nitro boyalar teknik sınıflandırmaya göre asidik boyalara aittir. Nitro boyalar o-nitrofenol türevleri ve aromatik o-nitroamin türevleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Birinci gruba ait olan bileşik 2,4,6- trinitrofenol veya pikrik asittir. Bunlar önceleri ipek ve yün materyallerin boyanması için kullanılmaktaydı fakat ışığa, sıcaklığa ve suya karşı dayanıksız olduklarından şimdi boya olarak kullanılmamaktadırlar.

Büyük pratik öneme sahip olan nitro boyalar 1-naftol-2,4,7-trisulfoasidinin nitrolanmasından elde edilen boyalardır (şekil 2.2).



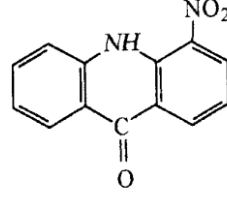
Şekil 2.2 Nitro boya eldesi

İkinci grup nitro boya olan aromatik nitroamin bileşikleri asetat ve poliester liflerinin (lavsan) boyanması için kullanılır. Örneğin sarı renkli boya olan nitro boya 4-aminofenolün 2,4-nitroklorbenzen ile kondensasyonundan elde edilir (şekil 2.3).



Şekil 2.3 Sarı renkli nitro boya eldesi

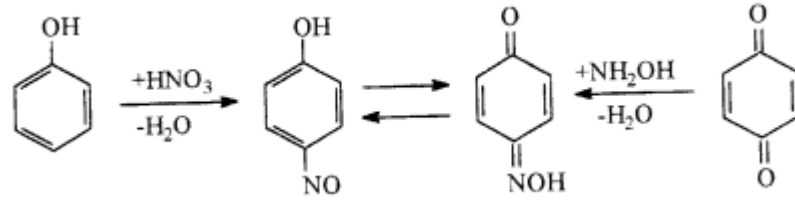
İkinci grup boyalara ait nitroakridonlar sellüloz ve poliester liflerin boyanması için kullanılmaktadırlar. Bu boya ışığa dayanıklıdır (şekil 2.4).



Şekil 2.4 Işığa dayanıklı nitro boya

2.3.3.2 Nitrozo Boyaları

Nitrozo boyalar o-nitrozofenol veya o-nitrozonaftollerin türevleridir. Onlar fenol ve naftollerin nitrozilleşmesi veya uygun olarak benzokinon veya naftokinonun hidroksilaminle reaksiyonundan elde edilir (şekil 2.5).



Şekil 2.5 Nitrozo boya eldesi

Naftollerden de buna benzer reaksiyonla nitrozonaftoller elde edilir. Bunlar suda çok zor çözüldüğü için onların yeşil renkli, suda çözünen bisülfid türevleri elde edilir. Bisülfid türevi bileşik kumaş üzerine sürüldüğünde çok kolaylıkla bazik ortamda parçalanarak suda çözünmeyen yeşil renk verir (Kurbanova 1998).

2.3.3.3 Azo Boyalar

Azoboyalar tüm boya maddeleri içinde en önemli yeri tutarlar. Tekstil, lak boya, lastik,

deri, plastik materyaller, sentetik lifler ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Sanayi alanlarında kullanılan boyaların yarısı azoboyalardır.

Azoboyaların molekül yapısında bir veya birkaç azo grubu bulunur. Azo gruplar genel olarak, aromatik radikaller arasında olup, aromatik radikali heterosiklik, alifatik veya iki heterosiklik radikalle birleştirir.

Azoboyalar aromatik aminlerin diazolanması ve sonra elde edilen diazo bileşiklerinin amin veya oksijen bileşiklerle reaksiyonu sonucu elde edilir.

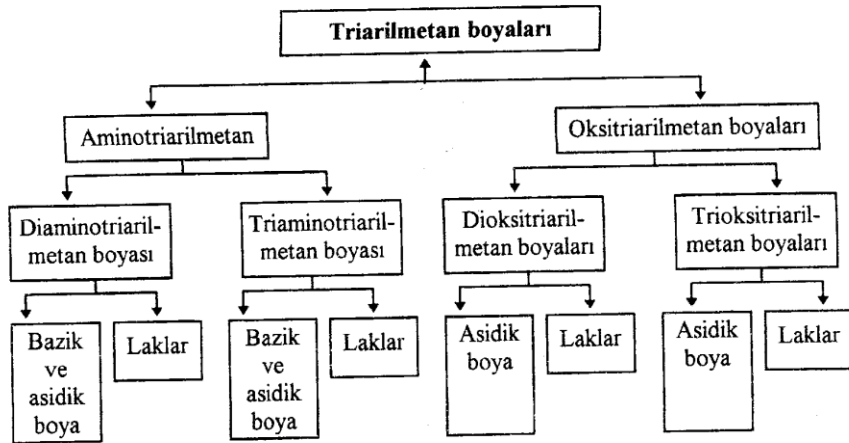
Diazolama için kullanılan aromatik aminlerin yapısında halojen, sulfo, oksijen, karboksil, nitro grupları gibi bazı gruplarda olabilir.

Aminlerin diazolama reaksiyonunun hızı bağlı grupların yapısıyla ilişkilidir. Aminlerin aromatik halkasına elektron çekici gruplar (NO_2 , SO_3H , COOH , Cl .vb.) bağlandığında çok hızlı diazolanırken elektron sağlayıcı gruplar (CH_3 , OH , OCH_3 , vb.) varlığında reaksiyon yavaşlar.

2.3.3.4 Triarilmetin Boyaları (Yağlı Boyalar)

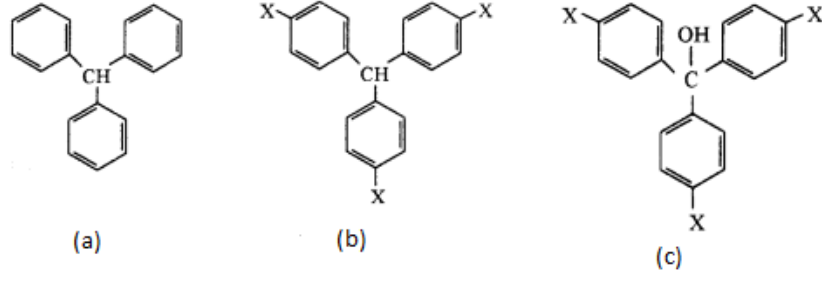
Triarilmetin boyaları renksiz trifenilmetan türevleridir. Boyaların aril gruplarında merkezi karbon atomuna göre para konumunda elektron çekici veya elektron verici gruplar bulunmaktadır. Bu grupların yapısına bağlı olarak bu sınıf boyalar aminotriaril metan ve oksitriaril metan boyaları olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Her bir gruba dahil olan boyalarda bazik ve asidik olarak ayrılır (tablo 2.5).

Tablo 2.5 Triarilmetan boyalarının sınıflandırması



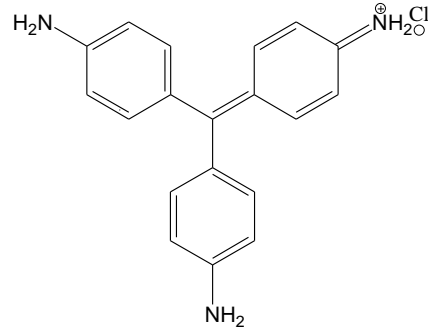
Triarilmetan boyaları parlak ve temiz olmalarına rağmen ışığa ve bazik işlemlere karşı dayanıklılığının az olması gibi eksik özelliklere sahip olduklarından pamuk ve yün kumaşların boyanmasında az kullanılmaktadırlar.

Triaril metanda merkezi karbon atomuna göre para durumunda $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$ gibi gruplar bağlandığında, trifenil metan türevleri renksiz bileşikler elde edilir. Bunlara “leyko bileşikler” de denir. Oksidasyonundan ise renksiz trifenil karbinol türevleri elde edilir (şekil 2.6).



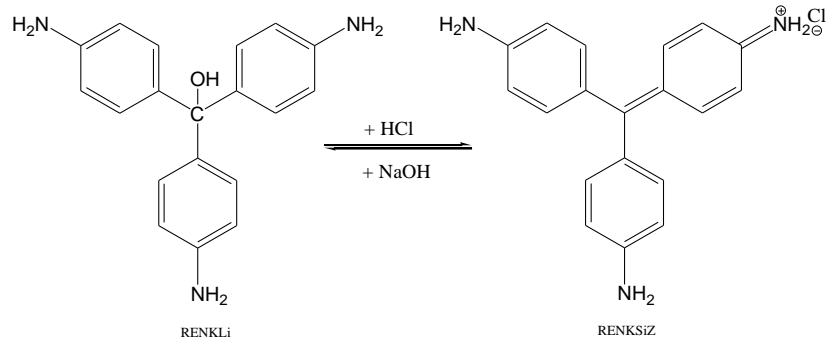
Şekil 2.6 Renksiz trifenilmetan (a), leyko (b) ve trifenilkarbinol (c) bileşiklerinin yapısı

X grubunun amino olduğu karbinol türevine bazik karbinol denir. Asit etkisi ile su molekülü ayrılır ve boya tuz haline dönüştürülür (şekil 2.7). Sulu çözeltide boyanın renkli kationuna ve tuz oluşumunda kullanılan asit anyonuna dissosiyasyon olur.



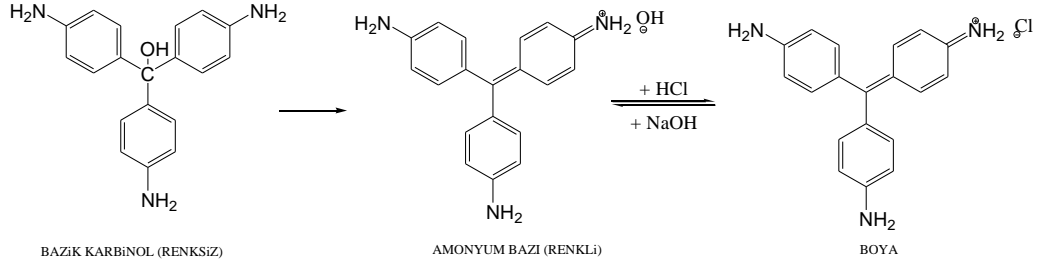
Şekil 2.7 Bazik karbinol bileşiği

Bazik ortamda bu boya tuzunun önceki rengi kaybolarak karbinol türevine dönüşür (şekil 2.8).



Şekil 2.8 Renkli bazik karbinolün asit ile etkileşimi

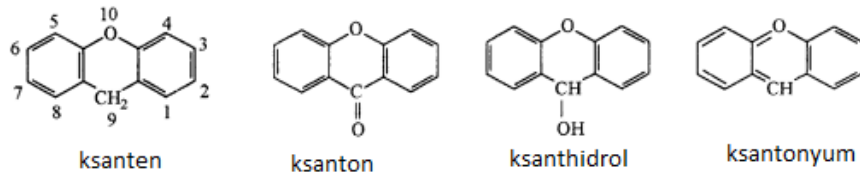
Şemadan görüldüğü gibi renksiz bazik karbinol türevinden boya eldesinde, önce molekül dahili etkiden dolayı amonyum bazı oluşur, sonra asit etkisinden dolayı boya elde edilir (şekil 2.9).



Şekil 2.9 Bazik karbinolden boya eldesi

2.3.3.5 Ksanten Boyaları

Ksanten boyaları ksanten bileşiklerinin renksiz heterosiklik türevleridir. Ksantenin oksidasyonundan ksanton, redüksiyonundan 9-oksiksanten elde edilir. 9-oksiksantenin asitle etkileştirilmesinden renkli madde (ksanton tuzu) oluşur (şekil 2.10).

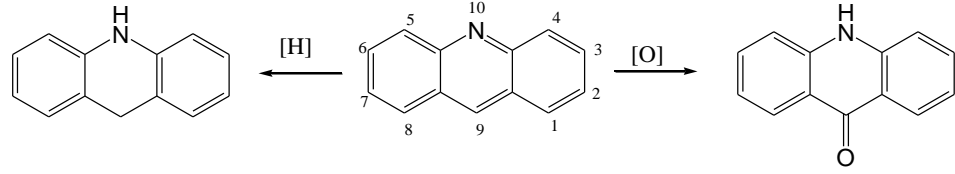


Şekil 2.10 Ksanten ve türevleri

Genellikle, 9-fenilksanten türevi ksanten boyaları daha büyük öneme sahiptir. Ksanten boyaları da triaril metan boyalarına benzerler. Özellikle yapısında karboksil grubu olan 9-fenilksantenler daha önemlidirler. Bu boyalar “ftaleinler” olarak adlandırılırlar. Yapısında oksijen grubu olan ftalein boyalarına “fluoresan boyalar” , amin gruplu boyalara ise “rodaminler” denir.

2.3.3.6 Akridin Boyaları

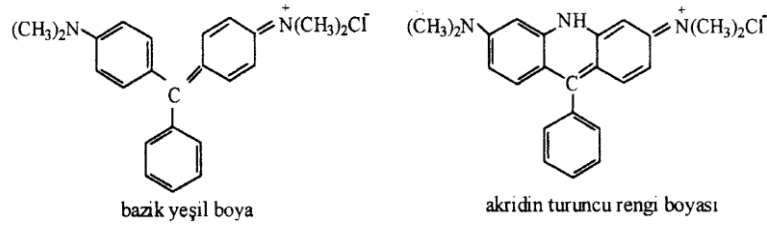
Akridinin renksiz heterosiklik türevleri akridin boyalarıdır. Az miktarda taş kömür katranından (reçinesinden) elde edilir. Akridinin yükseltgenmesiyle akridon, indirgenmesiyle de 9,10-dihidroakridin elde edilir (şekil 2.11).



Şekil 2.11 Akridon ve 9,10-dihidroakridin eldesi

Akridin molekülünde merkezi karbon atomuna bağlı hidrojen atomu fenil radikaliyle yer değiştirerek 9-fenil akridin elde edilir.

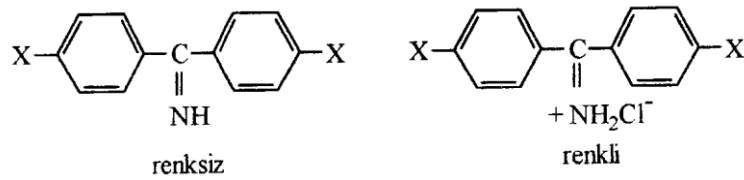
Akridin ve 9-fenil akridin moleküllerinde 3 ve 6 pozisyonlarına elektron çekici ve elektron verici gruplar bağlandığında onlardan boyalar elde edilir (şekil 2.12).



Şekil 2.12 Akridin ve 9-fenilakridin türevi boyalar

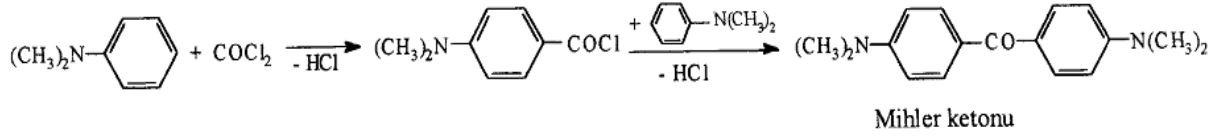
2.3.3.7 Diaril Metan (Ketonimin) Boyaları

Merkezi karbon atomuna göre para konumunda elektron çekici ve elektron sağlayıcı grupları içeren ketonların imin türevleri renksizdir. Bu yapıların iyonlaşmış tuz hali yoğun sarı renk verir (şekil 2.13).



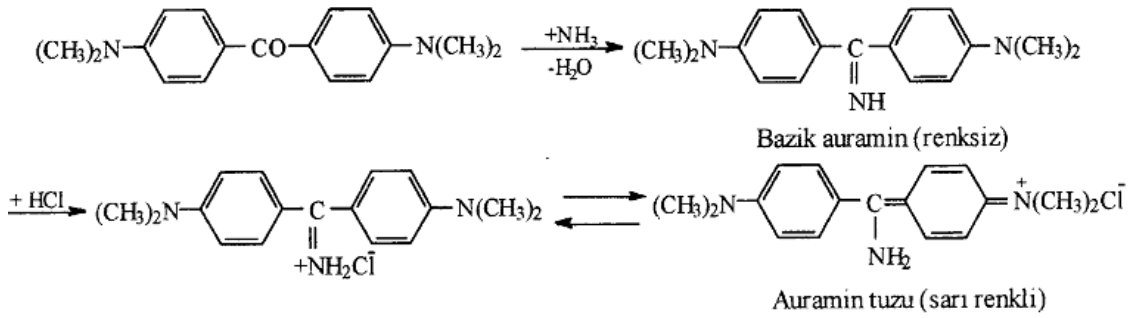
Şekil 2.13 Renksiz imin türevi ve renkli tuz hali

Ketonimin boyalardan pratik öneme sahip olan auramindir. Mihler ketonunun [4,4'-bis-(N-dimetilamino-)-benzofenon] imininin hidroklorür tuzudur. Mihler ketonu N-dimetilanilin fosgenle reaksiyonundan elde edilir (şekil 2.14)



Şekil 2.14 Mihler ketonu sentezi

Mihler ketonunun amonyumklorürle susuz $ZnCl_2$ ortamında ısıtılması ile su ayrılarak, auramin elde edilir (şekil 2.15).

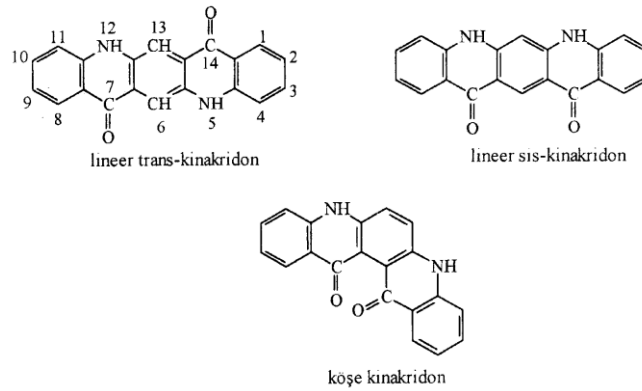


Şekil 2.15 auramin sentezi

2.3.3.8 Kinakridonlar ve Kinakridonkinon

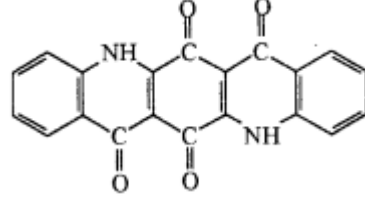
Akridon yapısında boyalar ışık etkisine karşı çok dayanıklıdır. Yapısında akridon grubu olan polisiklik bileşikler (antrakinonakridonlar, ftaloilakridonlar) 1910 yılında küp boya olarak belirlenmişlerdir (Kurbanova 1998).

Birbirleri ile iki $-CH=$ grubu ile birleşmiş iki akridon halkalı bileşikler kinakridon olarak adlandırılırlar. Moleküldeki iki akridon halkasının dizilişine bağlı olarak lineer-trans-kinakridon, lineer-cis-kinakridon ve köşe kinakridon olmak üzere üç gruba ayrılırlar (şekil 2.16).



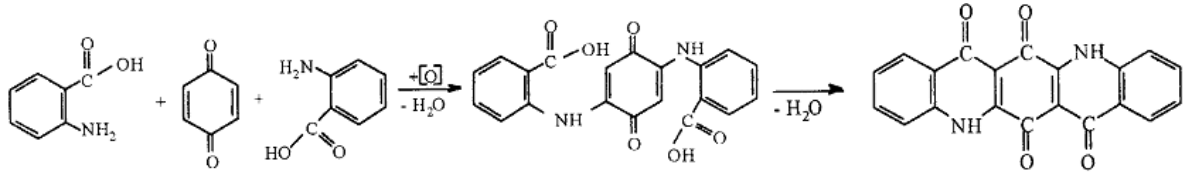
Şekil 2.16 Kinakridon grupları

Eğer iki akridon halkası karbonil köprüsüyle birleşmiş ise böyle bileşikler kinondiakridon (kinakridonkinon) olarak adlandırılırlar (şekil 2.17).



Şekil 2.17 Kinondiakridon

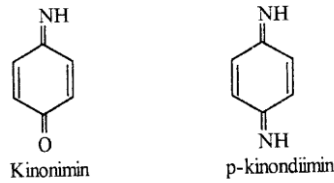
Bu bileşiklerden boya olarak önem taşıyan kinakridonkinon (kahverengi pigment) ve lineer trans-kinakridondur. Kinakridonkinon antranil asidin halkalaşmasından elde edilir (şekil 2.18).



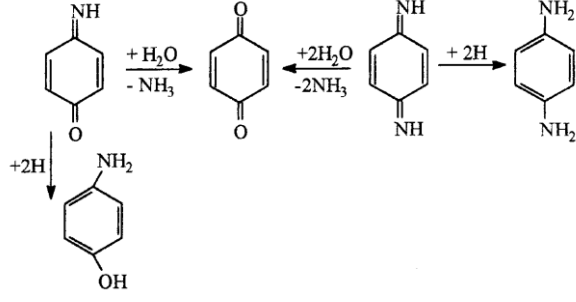
Şekil 2.18 Kinondiakridon sentezi

2.3.3.9 Kinonimin Boyaları

Bu grup boyalar renksiz kinonimin ve p-kinondiimin türevleridir.

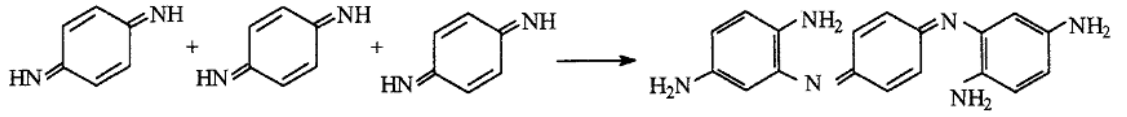


Bu bileşikler kolayca indirgenerek aminofenollere veya diaminlere dönüşürler. Hidroliz edilmeleri ile ise kinonlar elde edilir (şekil 2.19).



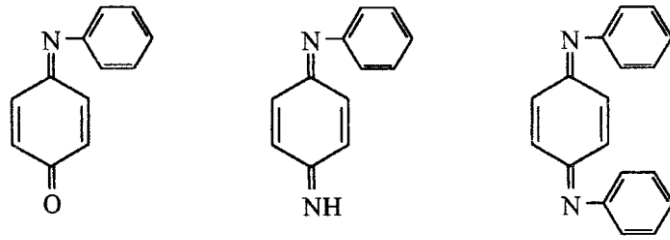
Şekil 2.19 Kinonimin ve p-kinondiimin bileşiklerinin indirgenmesi ve hidrolizi

Kinondiminler çok kolay polimerleşerek daha koyu renkte moleküller elde edilir (şekil 2.20).



Şekil 2.20 Kinondiiminlerin polimerleşmesi

Kinonimin boyalarının molekül yapısına aril türevlerinin bağlanması ile kinonaniller elde edilir (şekil 2.21).

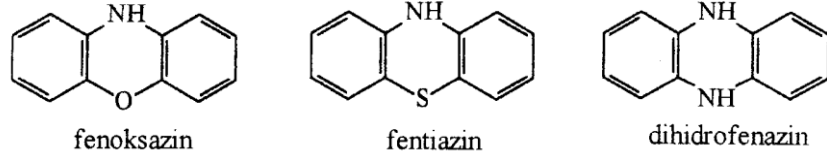


Şekil 2.21 Kinonaniller

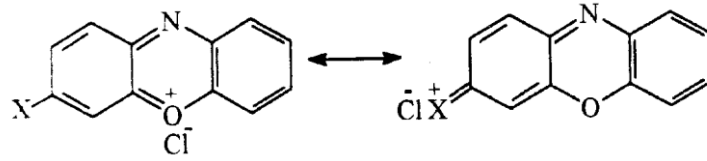
Kinonanillerin aril radikallerine azot atomuna göre para konumunda elektron çekici veya elektron sağlayıcı gruplar bağlanırsa yüksek boyama yeteneğine sahip daha koyu renkler (koyu mavi ve yeşil) elde edilir.

2.3.3.10 Oksazin Boyaları

Oksazin boyaları fenoksazin türevleridir.

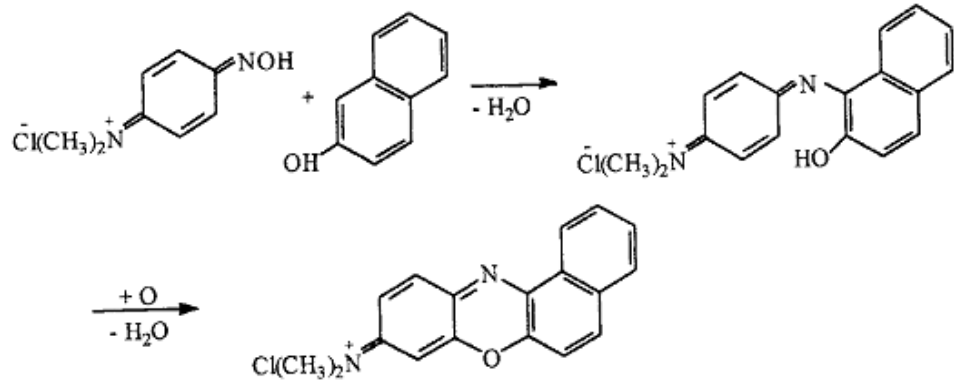


Fenoksazon halkasında azot atomuna göre para- konumunda elektron verici veya elektron çekici gruplar yer aldığında oksazin boyaları elde edilir (şekil 2.22).



Şekil 2.22 Oksazin boyası eldesi

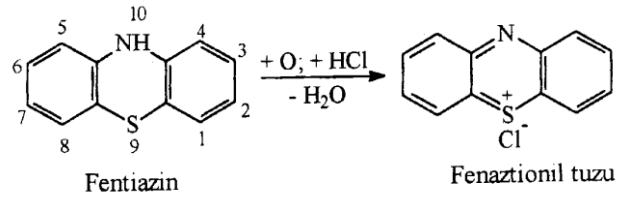
Oksazin boyaları teknik sınıflandırmaya göre genellikle bazik boyalar sınıfına aittir. Oksazin boyalarının en basiti bazik meldol mavisi boyasıdır. Bu boya deri boyanmasında kullanılmaktadır. 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin 2-naftol ile kondensasyonundan elde edilir (şekil 2.23)



Şekil 2.23 Bazik mordol mavisi boyası eldesi

2.3.3.11 Tiazin Boyaları

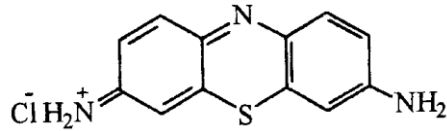
Bu gruba dahil olan boyalar fentiazin türevleridir. Fentiazinin asidik ortamda oksidasyonundan renkli fenaztionil tuzları elde edilir (şekil 2.24).



Şekil 2.24 Fenaztionil tuzu eldesi

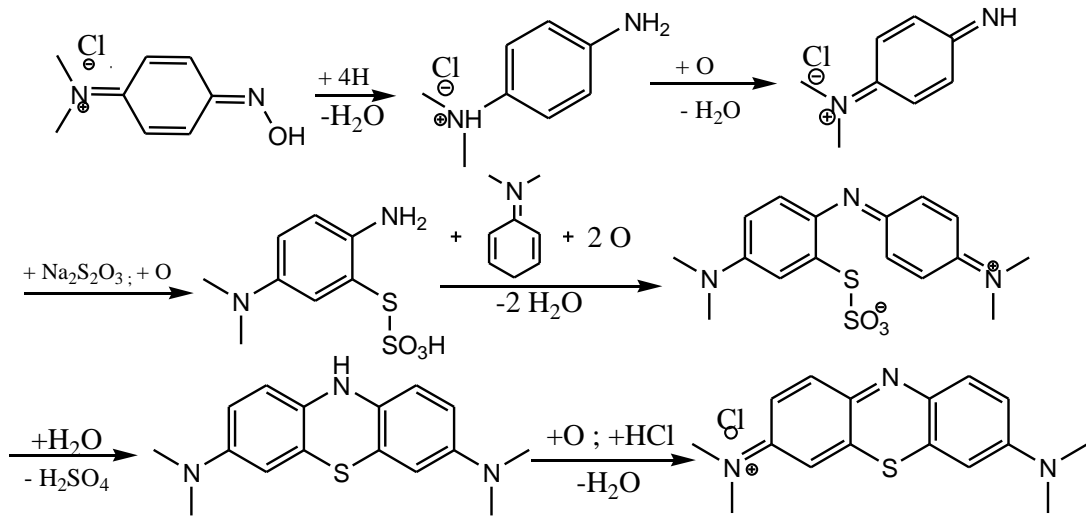
Fenaztionun 2 ve 7 konumlarında elektron çekici veya elektron verici gruplar bağlı olduğu durumda menekşe renginden mavi renge kadar değişik renkli boyalar elde edilir (Kurbanova 1998).

Teknik sınıflandırmaya göre tiazin boyaları bazik boyalar olup ipek ve aynı zamanda pamuk boyamasında kullanılırlar. Tiazin boyalarına örnek olarak tianin boyası gösterilebilir (şekil 2.25).



Şekil 2.25 Tianin boyası

Tianinin tetrametil türevi olan mavi metilen boyası daha yaygın kullanılan boyalardandır (şekil 2.26).



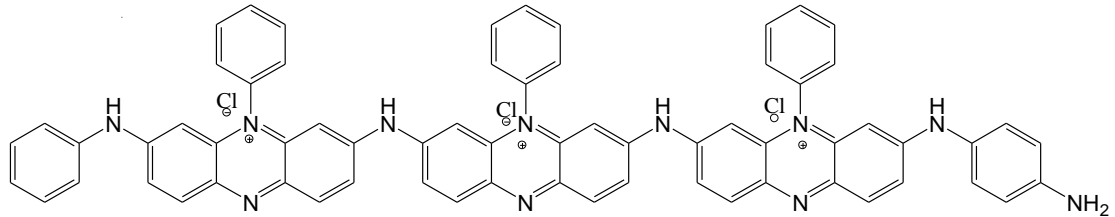
Şekil 2.26 Tianin türevi metilen mavisi eldesi

Metilen mavisi bazik boya olup dayanıklılığı az olduğundan pek tercih edilmese de genellikle ipek ve pamukları boyama alanlarında kullanılır. Metilen mavisi kalem (mürekkep) boyası hazırlanmasında ve tıpta da kullanılmaktadır.

2.3.3.12 Anilin Siyahı

Anilin siyahı anilinin asidik ortamdaki oksidasyonundan elde edilir. Anilin siyahı çözücülerde çözünmez. Sanayide anilinin sodyum bikromatın HCl'de çözeltisinin bakır sülfat kullanılarak yükseltgenmesiyle elde edilir. Temizlenmiş pigmentte krom ve bakır karışımı olur. Bu metaller seyreltik asitle uzaklaştırıldıktan sonra siyah pigment adı ile üretilir.

Anilin siyahının yapısının öğrenilmesi amorf halinde olduğundan, molekül ağırlığı çok yüksek olduğundan ve çözücülerde çözünmediğinden zor olmuştur. 1952 yılında Benkataraman anilin boyası için aşağıdaki formülü ileri sürerek boyanın azin boyaları sınıfına ait olduğunu söylemiştir (şekil 2.27).



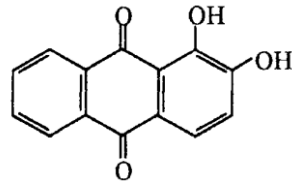
Şekil 2.27 Anilin boyasının formülü

2.3.3.13 Antrakinon Boyalar

a) Oksiantrakinon Boyaları

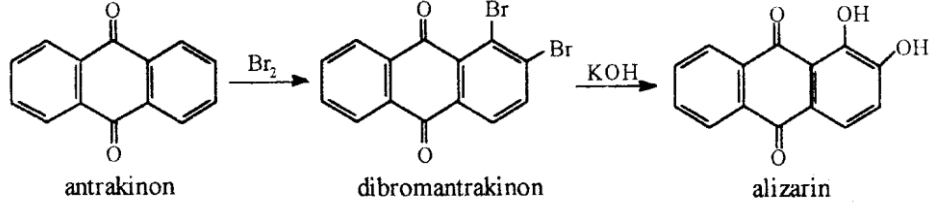
Dioksi, trioksi ve polioksiantrakinon boyalar olarak ayrılır.

Dioksiantrakinon örneği olarak 1,2-dioksiantrakinon (alirazin kırmızısı) gösterilir.



Alirazin boyasını 1868'de Grabe ve Liberman sentezlemişlerdir. Antrasenin oksidasyonundan antrakinon elde etmişler daha sonra antrakinonun

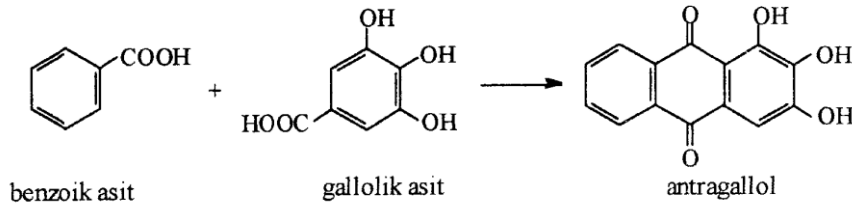
bromlanmasıyla dibromantrakinon elde etmişlerdir (Kurbanova 1998). Elde ettikleri dibromantrakinonun KOH ile kaynatılması ile alizarini sentezlemişlerdir (şekil 2.28).



Şekil 2.28 Alirazin sentezi

Bu metod doğal boyanın ilk sentezi olmuştur.

Trioksiantrakinon olarak teknik öneme sahip olan 1,2,3-trioksiantrakinon-antragalloldur. Bu boya antrasen kahvesi ve alizarin kahve boyası adı ile de kullanılır. Antragallol, benzoik ve gallolik asitlerin der. H₂SO₄ katalizörü ortamında kondensasyonundan elde edilir (şekil 2.29).



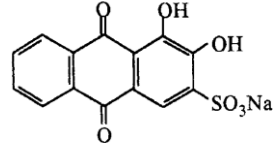
Şekil 2.29 Antragallol sentezi

Polihidroksiantrakinon oksiantrakinonun yükseltgenmesinden elde edilir. Bunlar boya olarak pek kullanılmazlar.

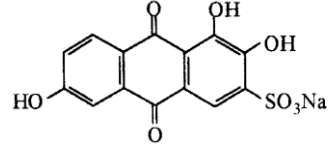
b) Asidik Antrakinon Boyaları

Antrokinon türevlerinin sülfoasitleridir. Onlar genellikle yün mamullerinin boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Sanayide üretilen krom kırmızısı alizarin boyası dioksi- ve trioksiantrakinonların sülfoasitlerinin sodyum tuzlarının karışımıdır (şekil 2.30).



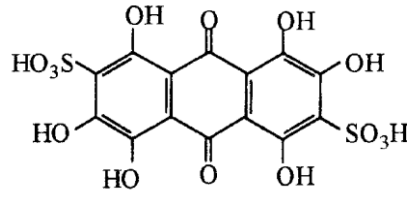
Alizarin sulfoasitin sodyum tuzu



Purpurinsulfoasitin sodyum tuzu

Şekil 2.30 Alirazin boyası içeriğindeki sodyum tuzları

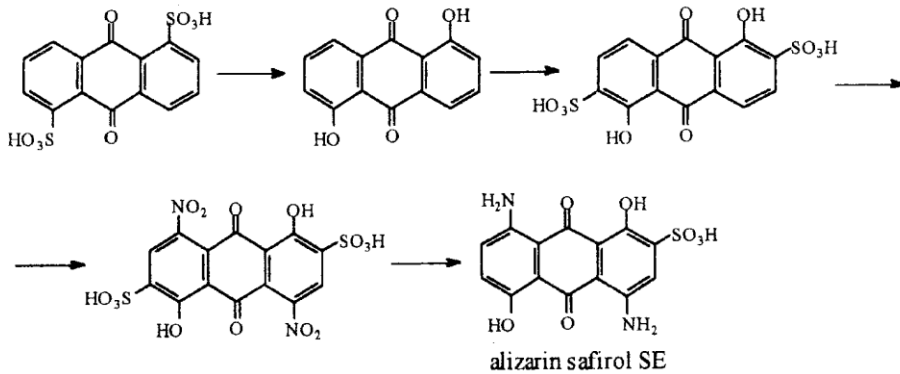
Asidik ortamda krom kırmızı alizarin boyası ile renklenen yün mamülleri parlak kırmızı renkte olur. Sülfolanmış polioksiantrakinonlar antrasen mavisidir (3,7-disulfoasit 1,2,3,4,5,6,8-heksaoksiantrakinon) (şekil 2.31).



Şekil 2.31 Antrasen mavisi

Bu boyların amino türevleri daha büyük öneme sahiptirler. Aminooksiantrakinon türevi asidik boyalar genellikle menekşe, mavi ve yeşil renkli boyalardır. Eğer amino grubundaki hidrojen atomu aril radikali ile yer değiştirirse, renk daha temiz ve dayanıklı olur.

Sülfolanmış aminooksiantrakinonlardan en büyük öneme sahip olanı alirazin safirol SE' dir (şekil 2.32).



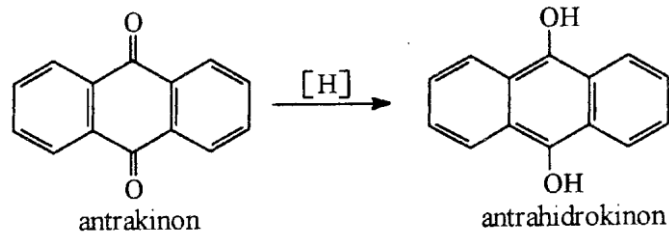
Şekil 2.32 Alirazin Safirol SE eldesi

Bu boya yünde parlak, temiz mavi renk verir, ışığa ve bazlara karşı çok dayanıklıdır.

c) Polisiklik Küpe (Polisikloketon) Boyarmaddeleri

Polisiklik küpe boyaları, başka boyalara benzer olarak suda çözünmez, bazik ortamda reaksiyonundan suda çözünen leyko bileşikler meydana gelir. İndirgenmiş boyanın bazik çözeltisine küpe denir. İndirgenme ürünü küpeden lifler ile absorbe edilir, daha sonra hava oksijeni ile oksidasyonu ile başlangıç küpe boyasına dönüşür.

Antrakininon türevlerinin indirgenmesi ile karbonil grubu hidroksil grubuna dönüşür. (şekil 2.33)



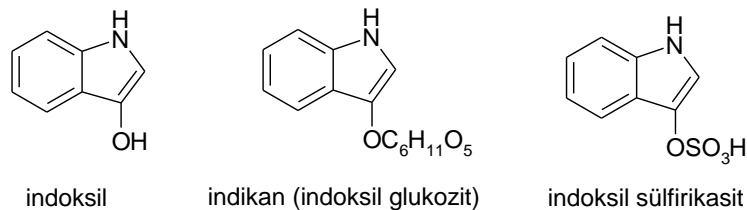
Şekil 2.33 Antrahidrokinon eldesi

Küpe boyalarının bazik ortamda indirgenmesi için genellikle sodyumdisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kullanılır.

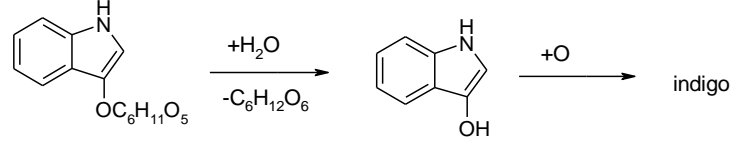
Antakinon boyaları suda (özellikle bazlarda) çözünmediğinden yıkama zamanı çok uzundur. Bu boyalar ışığa daha dayanıklıdır ve bu sebepten dolayı geniş kullanım alanına sahiptirler. Küpe antrakininon boyaları pamuk, yün, viskoz, ipek kumaşları ve iplikleri boyamak için kullanılırlar.

2.3.3.14 İndigoid Boyalar

İndigo küpe boyalarının ilk örneklerindedir. XIX. Yüzyılın sonuna kadar indigonun ham maddesi olarak indigonos bitkisi (İndigofera Tinctoria) kullanılmıştır. Bu bitkinin kaynağı Çin, Endonezya ve Hindistan olmuştur. Bu bitkilerin içeriğinde indikan (indoksil glükozit) olarak adlanan madde vardır. İndoksil ayrıca hayvan organizmalarından atık olarak indoksil sülfirik asidin tuzu şeklinde uzaklaşır.

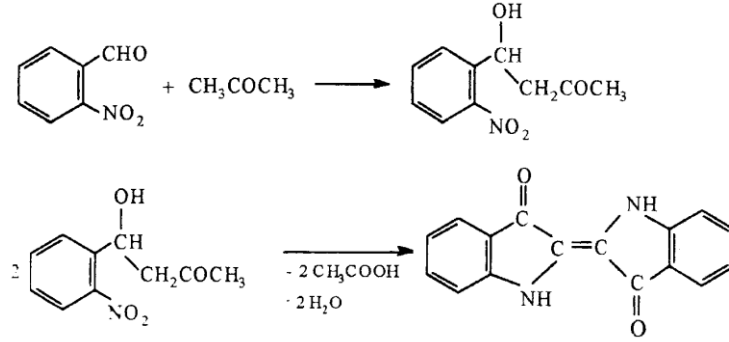


İndigonun eldesi indikanın mayalanması ile glukoz ve indoksil ile ayrılmasına dayanır. Daha sonra hava oksijeniyle yükseltgenerek indigoya dönüşür (şekil 2.34)



Şekil 2.34 İndigo oluşumu

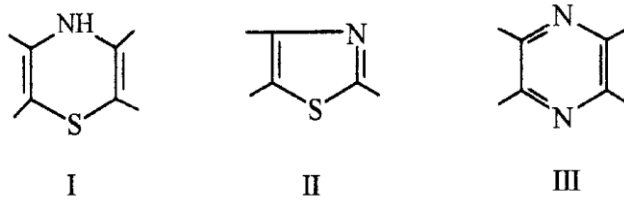
İndigo boyası uzun süre boya olarak yaygın kullanıma sahip olmuştur. Bu sebeple sanayide üretimi için çok çalışılmıştır. Bu konuda Bayer'in çalışmaları çok önemlidir. Hem indigonun yapısını tayin etmiş hem de sentezi için yeni metod sunmuştur. Bayer'in metoduna göre 2-nitrobenzaldehyitten bazik ortamda aseton içinde indigo sentezi aşağıdaki gibidir (şekil 2.35).



Şekil 2.35 2-nitrobenzaldehyitten indigo sentezi

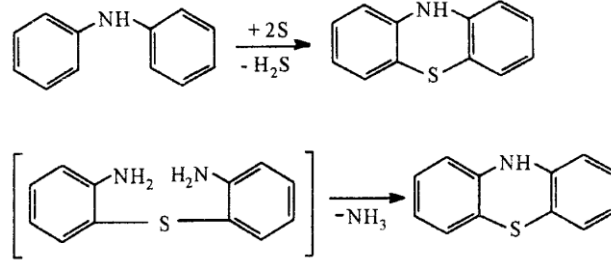
2.3.3.15 Kükürtlü Boyalar

Kükürtlü boyalar genellikle organik bileşiklerin kükürt, sodyum sülfid veya sodyum polisülfid ile yüksek sıcaklıklarda karşılıklı reaksiyonundan elde edilir. Siyah, mavi ve yeşil kükürtlü boyalar genellikle tiazin (I); sarı, turuncu ve kahverengi kükürtlü boyalar tiazol (II); kırmızı-kahve boyalar ise azin halkaları (III) içerirler (Kurbanova 1998).



Kükürtlü boyaların molekülünde sülfhidrür (-SH), sülfid (-S), disülfid (-S-S), polisülfid (-Sn-), sülfoksit (-SO-) ve diğer gruplar olabilir. m-toluidindiamin kükürt ile eritildiğinde az dayanıklı polisülfite elde edilir, sonra dayanıklı disülfite dönüşür, daha sonra uzun süre ısıtıldığında monosülfite dönüşür.

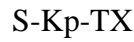
Heterosiklik bileşiklerin özellikle tiazinlerin eldesi aşağıdaki reaksiyonla gösterilebilir (şekil 2.36).



Şekil 2.36 Tiazin eldesi

2.3.3.16 Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler diğer sınıf boyalardan ucuzluğuna, parlaklığına ve dayanıklılığına göre farklıdır. Reaktif boyalar liflerin yapısında olan fonksiyonel gruplarla (mesela selülozun hidroksil grubu ile), poliamid liflerin, yünün amino grupları ile kovalent bağlarla bağlanırlar. Bu nedenle reaktif boyaların yapısında hidroksil ve amino gruplarıyla bağlanabilen yapılar olmalıdır. Reaktif boya molekülünün yapısı şematik olarak şöyle gösterilebilir:



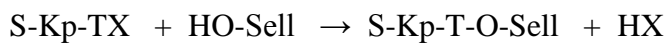
Kp- Kromofor grup

S- Boyaya suda çözünürlük veren grup

T- Reaksiyon kabiliyetli grubun taşıyıcısı

X- Reaksiyon kabiliyetli grup lifin yapısındaki hidroksil veya amin grubundaki hidrojenle yer değiştiren grup

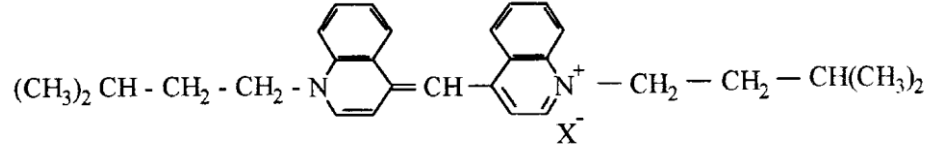
Selülozla reaktif boyanın karşılıklı etkisi aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Reaktif boyalar yapısındaki grupların karakterine bağlı olarak tiazin, vinilsülfon, sülfamidalkilsülfat vb. ayrılır (Kurbanova 1998).

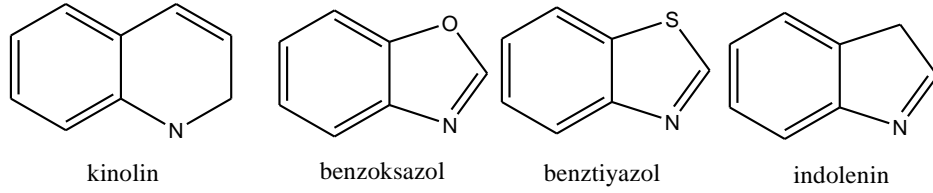
2.3.3.17 Polimetin Boyaları

Polimetin boyalar kromofor sistem olarak zincirlerinde metin grubu bulundurlar. Bu grubun her iki tarafında azot veya oksijen atomu bulunmaktadır. Bu sınıfa ait boyalardan pratik öneme sahip olanlar yapısında aromatik grup bulunduranlardır. Buna örnek olarak sianin boyası gösterilebilir (şekil 2.37).

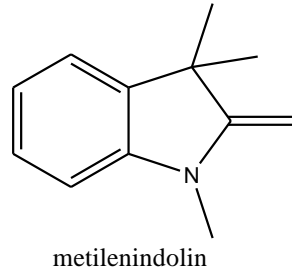


Şekil 2.37 Sianin boyası

Polimetin boyaları yapılarındaki heterohalkalara göre sınıflandırılırlar. Bunlardan en önemlisi kinolin, benzoksazol, benztiyazol ve indolenindir.



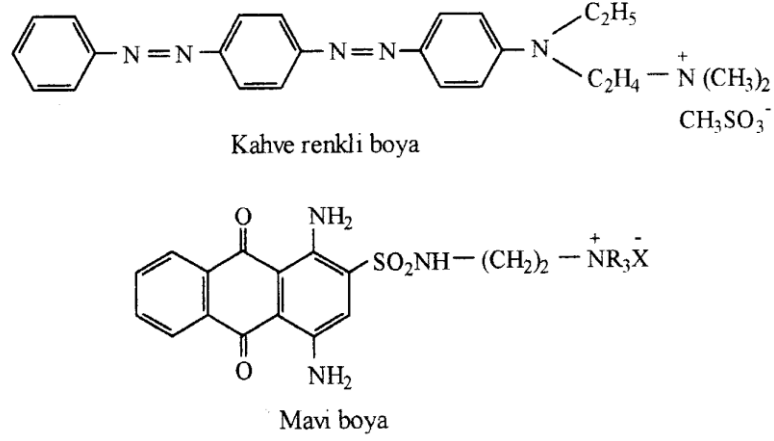
Tekstil materyallerinin asetat liflerinin boyanmasında indolenin boyaları kullanılmaktadır. Parlaklığına, boyama kuvvetine göre indolenin boyaları trifenilmetan boyalarından üstündür. İndolenin boyaları için kullanılan hammadde 1,3,3-trimetil-2-metilenindolindir.



Polimetin boyaları gün ışığında fluorescent renklerin hazırlanmasında kullanılır. Bu boyalar yol işaretlerini, uçak kısımlarını, hava alanındaki diğer işaretleri renklendirmek için kullanılır.

2.3.3.18 Bazik Boyarmaddeler

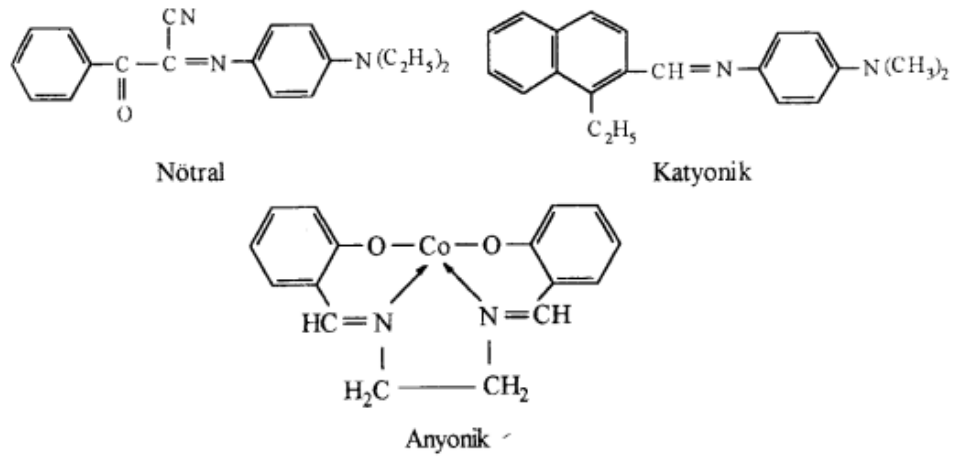
Yan zincirinde amonyum grubu bulunan boyalar bazik boyarmaddelere örnek olarak gösterilebilmektedirler (şekil 2.38)



Şekil 2.38 Bazik boyarmadde örneği

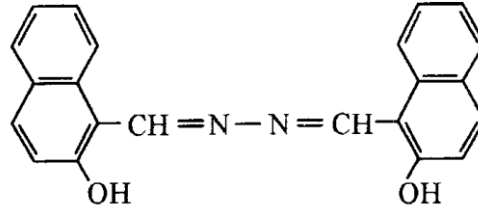
2.3.3.19 Azometin Boyaları

Yapısında azometin grubu (-N=CH-) olan boyalara azometin boyaları denir. Bu boyalar nötral, katyonik ve anyonik azometin boyalar olmak üzere ayrılırlar (şekil 2.39).



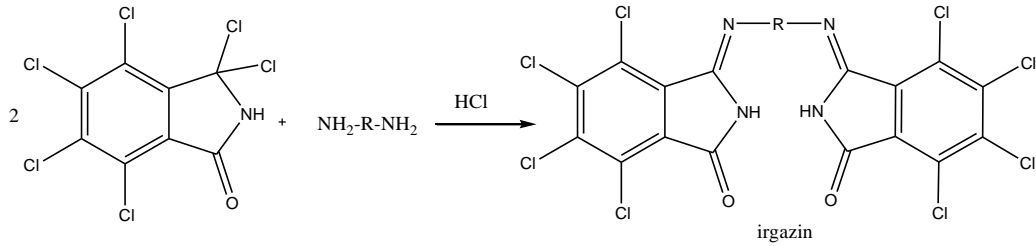
Şekil 2.39 Nötral, katyonik ve anyonik azometin boyaları

Azometin boyalar sınıfına Lümojen-açık sarı boyalar dahildir (şekil 2.40). Bu boya 2-oksi-1-naftaldehitin hidrazinle kondensasyonu sonucu elde edilir.



Şekil 2.40 Lümojen açık sarı boya

İzoindolinon türevleri de azometin boyalarına dahildir, bunlara irgazin boyalar denir. İki molekül 4,5,6,7-tetraklorizoindolinonun diaminle reaksiyonundan elde edilir (şekil 2.41).



Şekil 2.41 İrgazin boya eldesi

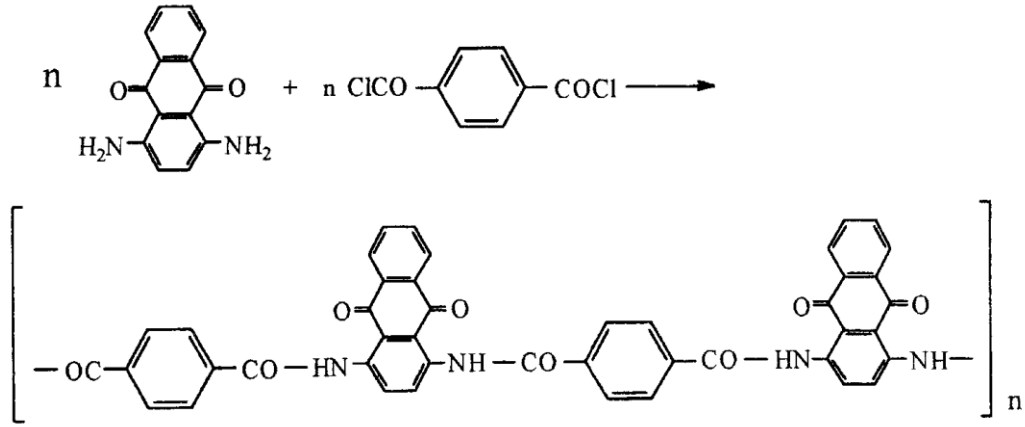
Bunların sentezi için diaminler olarak aromatik diaminler de kullanılabilir. Örnek olarak fenilendiamin, benzidin ve onun türevleri, naftilendiamin vb. gösterilebilir. İrgazin boyaları sarı, turuncu ve kırmızı renklere üretilmektedirler.

2.3.3.20 Polimerik Boyarmaddeler

Kromofor sistemin hazır polimer zincirine aşılması ile elde edilirler. Örnek olarak polistirenin benzen halkasına bir azot grubu bağlanması, daha sonra bu azot grubunun diazo bileşiğine dönüştürülerek çeşitli kenetleme bileşenleriyle kenetlenmesiyle polimerik azo boyarmaddeler elde edilebilir (Kurbanova 1998).

Bu boya gıda mamullerinin kaplanması için kullanılan materyallerin boyanmasında kullanılır.

Polimerik boyaların eldesi için üçüncü yöntem bifonksiyonel bileşiklerin polikondensasyonudur. Bu bileşiklerin herhangi birinde kromofor grup olmalıdır. 1,4-diamino antrakinonun teraftaloilklorürle polikondensasyonundan kırmızı renkte poliamid boyarmaddesi elde edilir (şekil 2.42).



Şekil 2.42 Poliamid boyarmaddesinin sentezi

Elde edilen renkli polikondensasyon ürünü plastik materyallerin ve sentetik liflerin boyanmasına kullanılmaktadır.

2.4 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan 1995).

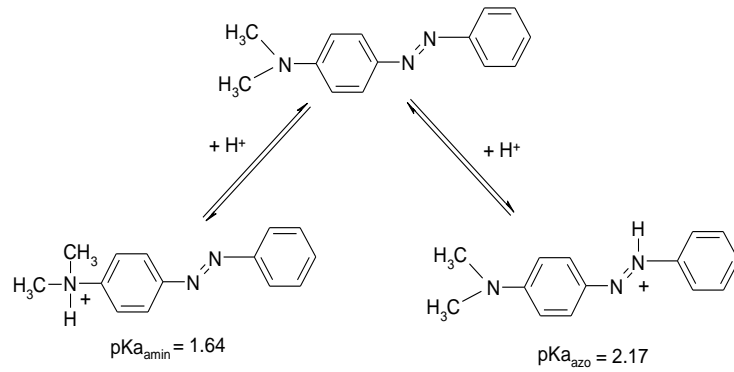
Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Syz 1965).

2.4.1 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidinin daha batokromik olduğunu belirtmiştir. Konjuge asidin pKa değeri -2,93 (%20 Etanol+Su+Sülfürik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach 1970).

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern 1962) (şekil 2.43).

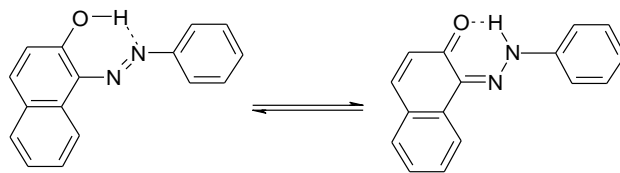


Şekil 2.43 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

Azo grubu üzerinde protonlama $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır.

Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

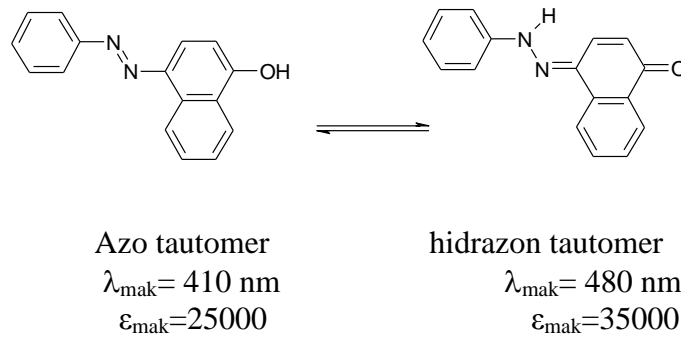
o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger 1991). Bu sebeple *o*-hidroksiazo bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir (şekil 2.44).



Şekil 2.44 1-Fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri

2.4.2 Azo-Hidrazon Tautomerisi

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları λ_{mak} ve ϵ_{mak} değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger 1991) (Şekil 2.45).



Şekil 2.45 4-Fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

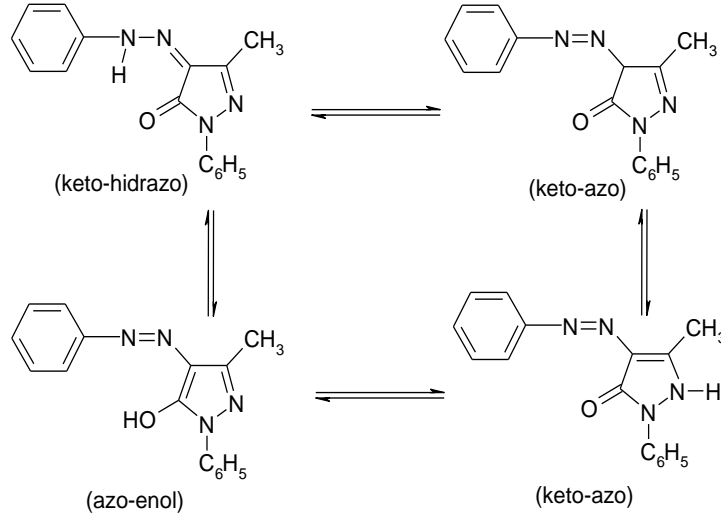
Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov 1995).

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

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

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, 4-hidroksikumarin ve 2-hidroksi-*p*-naftokinon'dan elde edilen azo boyar maddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.

Kenetlenme bileşeni olarak pirazonun kullanıldığı azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir. Diazolan anilinin fenilmetilpirazon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu bildirilmektedir (Lestina 1969, Yasuda 1966) (Şekil 2.46).



Şekil 2.46 4-Fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri

Bazı arilazopirazon boyarlarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda buldukları kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov 1981).

Lyčka ve arkadaşları, ¹⁵N- ve ¹³C-NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilazopirazonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını belirtmektedirler (Lyčka 1989, Nikolov 1981).

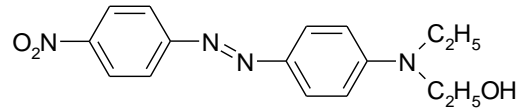
2.4.3 Dispers Azo Boyarları

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarlar

oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyalar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyaların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers boyaların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger 1991).

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyaların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

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



Dispersol Fast Scarlet B

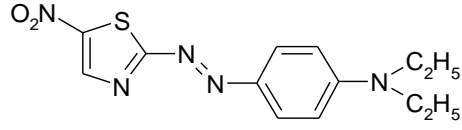
Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson 1983).

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyalar için geniş bir patent literatürü vardır. Dawson, yapmış olduğu özet yayında, dispers boyaların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir (Dawson 1978). Ayrıca 1984' de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimini, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyaların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir (Dawson 1984).

2.4.4 Heterosiklik Diazo Bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyalar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttlewort tarafından özetlenmiştir (Weaver 1982). Heterosiklik diazo

bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur.



Eastman HTP Violet 310

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır. Heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen boyarmaddelerle ilgili çalışmalar hakkında literatür örnekleri aşağıda belirtilmiştir.

Peters ve Gbadamosi, diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renk veren dispers boyarlar elde etmişlerdir (Peters 1992). Peters vd 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler (Peters 1992). Peters vd diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir (Peters 1995).

Arcoria ve grubu 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler (Arcoria 1993).

Towns, yapmış olduğu özet çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir (Towns 1999).

2.4.5 Heterosiklik Kenetlenme Bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbitirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson 1983, Schwander 1982).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmışlardır (Ertan 2000, Ayyangar 1986).

Elnagdi vd 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir (Elnagdi 1978).

Yine 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri Giri vd tarafından mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır (Giri 1984).

Sabnis ve Rangnekar bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir (Sabnis 1990).

Ho ve Wang çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol' den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliester üzerine uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir (Ho 1995).

Bello diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'ün bazı N-alkilnilin türevleri ile kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra sübstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmiştir (Bello 1995).

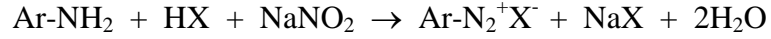
Naik ve Desai amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler (Naik 1990).

2.5 SENTEZ YÖNTEMLERİ

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

2.5.1 Diazolama Tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



(X= Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

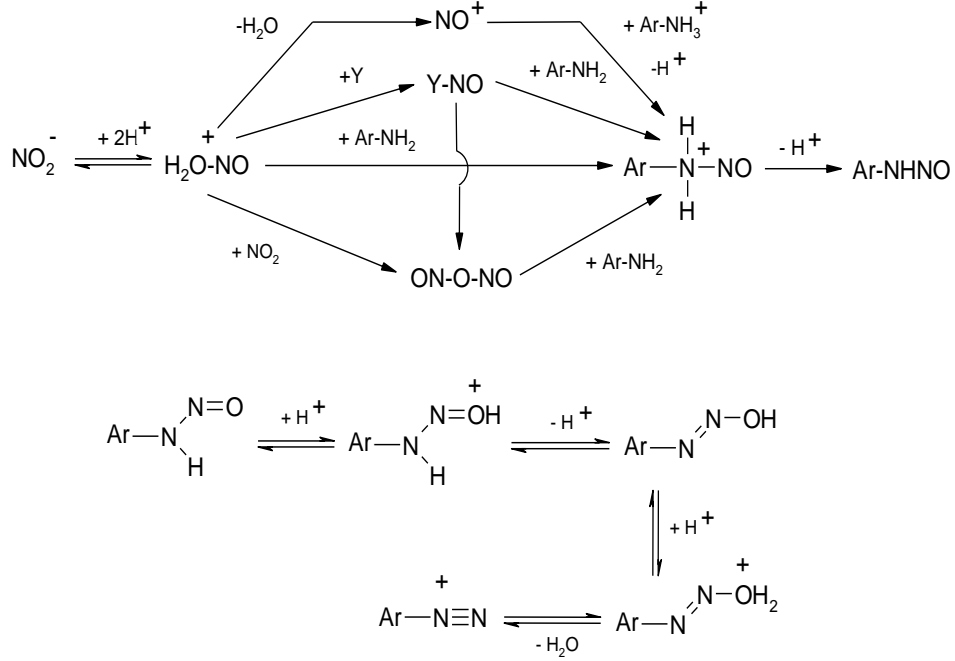
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges vd tarafından aydınlatılmıştır (Huges 1958).

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protone nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitröz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir (şekil 2.47).



şekil 2.47 Diazolama basamakları ve türleri

Zayıf bazik aminlerden 2-nitro, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltilisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson 1933).

N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarlara ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır.

Weaver ve Shuttword ve Butler heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır (Weaver 1982, Butler 1975).

6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH ı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Butler 1975).

2- ve 4-aminopiridinin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitroz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir (Kalatzis 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanması ile birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler vd derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrozaminleri elde etmiştir (Butler 1973).

Goerdeler ve Haubric 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde NaNO_2 ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmişlerdir. Ancak, verimler % 40 civarındadır ve yapılar açık değildir (Goerdeler 1960).

2-aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün konjuge asidinin pKa' sı 5,32 dir (Forlani 1980).

2-aminotiyazol' ün ^{13}C - ve ^{15}N -NMR spektrumları %90' lık H_2SO_4 içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermiştir (Toth 1984).

Diener ve Zollinger 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfürik asit içinde hazırlamışlar ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiğini incelemişlerdir. Tepkimenin sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşğinin kinetik kontrollü ürün olduğunu termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile heteroaromatik amin olduğunu kaydetmişlerdir (Diener 1986).

2-Aminotiyazol' ün % 65-75 H_2SO_4 içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener 1989).

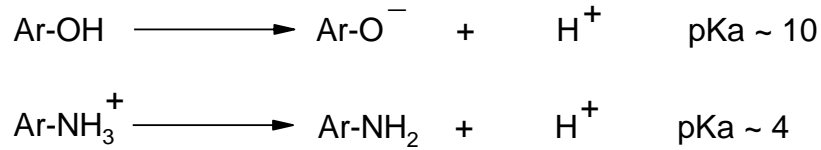
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson 1935).

Dann ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir (Dann 1949).

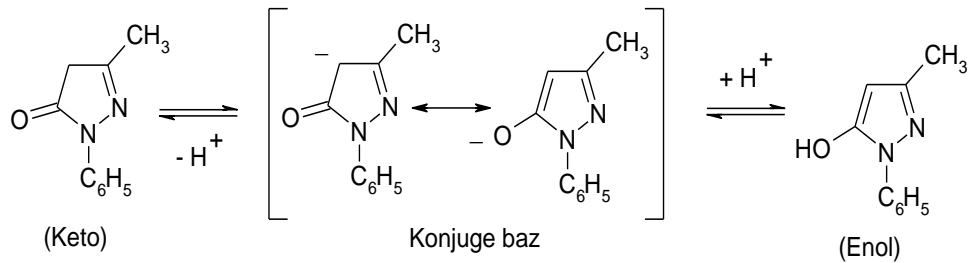
2.5.2 Kenetlenme Tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece –OH, –NH₂, –NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'ına bağlıdır.



Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Zollinger 1991) (Şekil 2.48).

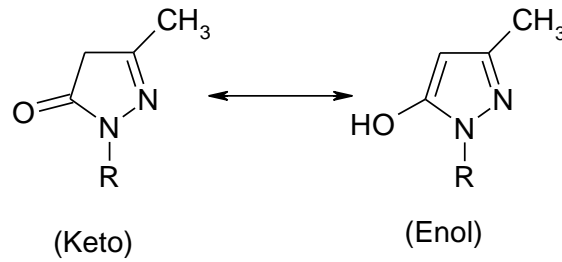


Şekil 2.48 1-Fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger 1991).

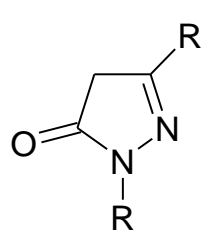
Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri pirazolon türevleridir. Son 20 yılda boyarmadde endüstrisinde kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevleri sıkça kullanılmıştır.

5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilir. Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır (Zollinger 1991) (Şekil 2.49).

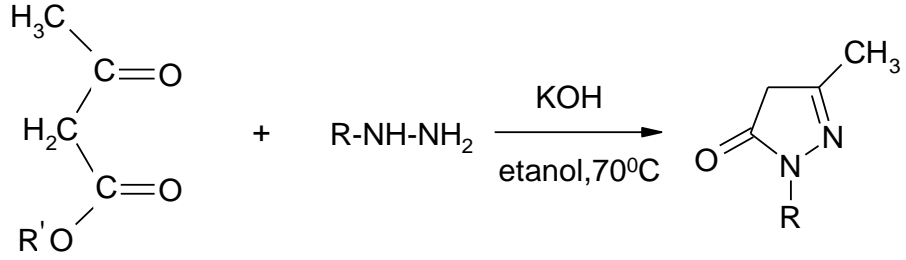


Şekil 2.49 1-Alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri

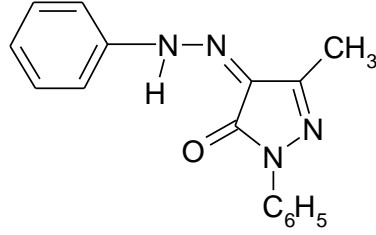
1,3-Süstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir.



Yapısal değişiklikleri yapmak kolaydır. Asetoasetik asit esteri ucuz olduğu için R' grubu genellikle metil grubudur. R grubu N-süstitüe hidrazinler kullanılarak kolayca değiştirilebilir. Pirazolonlar 4-konumundan kenetlenir.

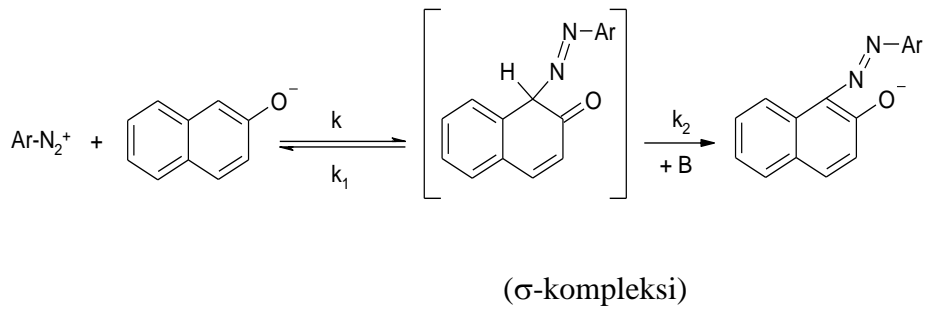


Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir.



Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır.

Genel olarak bu yer değiştirmeler S_E2 mekanizmaları olarak adlandırılır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 2.50).

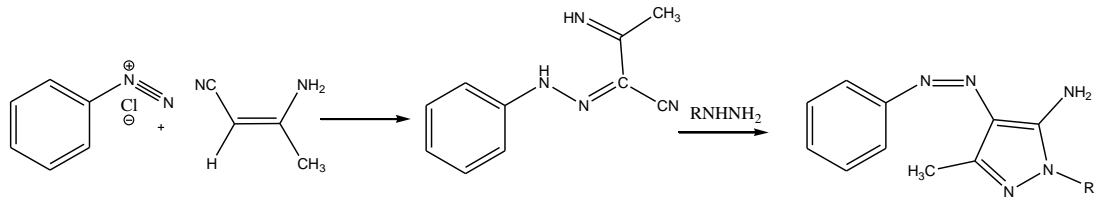


Şekil 2.50 2-Naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir.

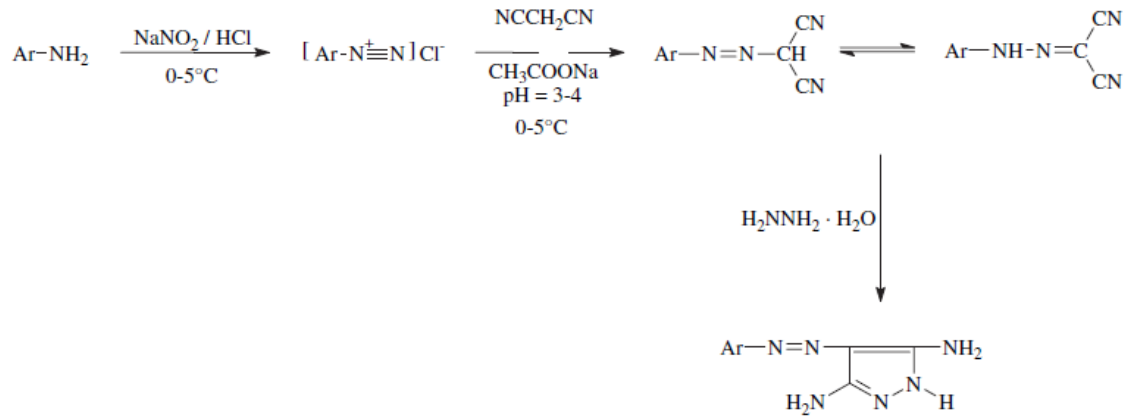
Ortamin pH'ını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann 1986).

Değişik aminlerin diazolanması ve krotonitrille reaksiyona sokulması ile ketiminobütironitril türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin hidrazinhidratla etkileştirilerek 3-amino-5-metilpirazol türevleri sentezlenmiştir (Ho 2005, Karcı 2005) (şekil 2.51).



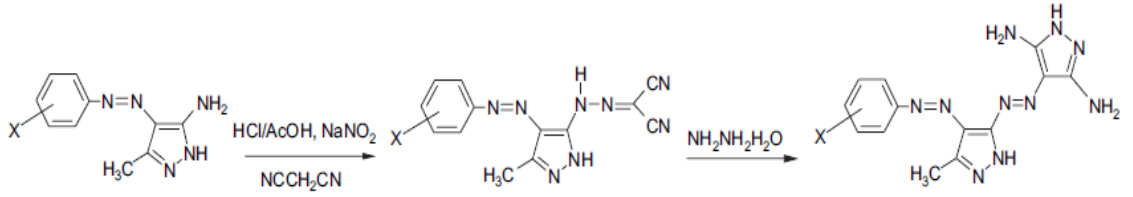
şekil 2.51 3-amino-5-metilpirazol türevlerinin sentezi

Pi tarafından yapılan çalışmada, arilazo malonnitril bileşikleri hidrazinhidratla reaksiyona sokularak 4-arilazo-3,5-diaminopirazol türevleri sentezlenmiş ve absorpsiyon özellikleri incelenmiştir (Pi 2005) (şekil 2.52).



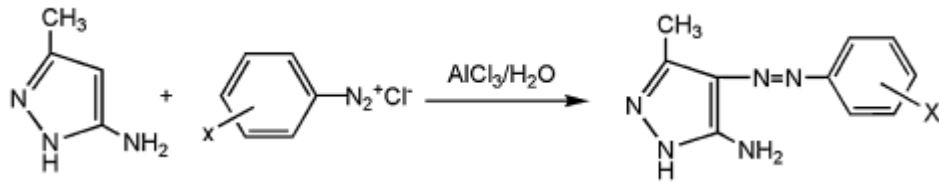
şekil 2.52 4-arilazo-3,5-diaminopirazol türevlerinin sentezi

2006 yılında Karcı tarafından yapılan bir diğer çalışmada arilazopirazol türevleri diazolanarak bir seri reaksiyonla disazo boyarmaddeler sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir (Karcı 2006) (şekil 2.53).



Şekil 2.53 Arilazopirazol türevlerinin sentezi

Lu tarafından yapılan bir başka çalışmada 3-amino-5-metilpirazol türevleri farklı bir yöntemle sentezlenmiştir (Lu 2009) (şekil 2.54).



Şekil 2.54 3-amino-5-metilpirazol türevlerinin sentezi

2.6 BENZİDİN İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

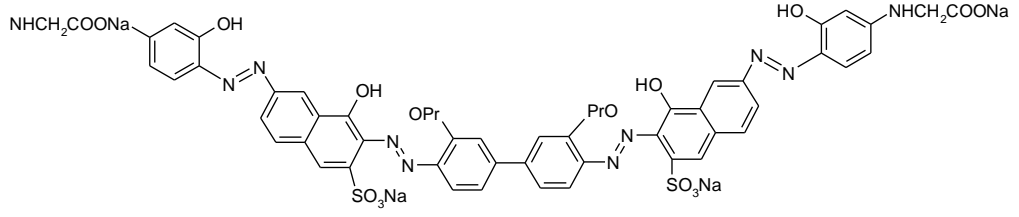
Benzidin kanserojen bir madde olarak bilinmektedir (Haddow 1965, Searle 1970). Benzidinin belli türevlerinin mutajenik ve kanserojen olduklarından şüphelenilmesine rağmen benzidin türevlerinden bazıları (3,3'-dimetilbenzidin , 3,3'-dimetoksibenzidin ve 3,3'-diklorobenzidin) boyarmadde sentezinde hala kullanılmaktadır. Bunların kanserojen olacağı düşünülmektedir (7th annual report on carcinogens 1994).

Genotoksik ara ürünlerden çıkılarak sentezlenen boyalar ya direk olarak mutajenik etki yapar ya da bir metabolik aktivasyonu takiben mutajenik aktivite gösterirler (Freeman 1996). Bundan dolayı genotoksik ara ürün ve renklendiricilerin kullanımı risklidir (OSHA 1974). Benzidin ve belli türevlerinin genotoksitesinin keşfi onların çoğu ülkedeki endüstriyel üretimini kısıtlamıştır veya tamamen durdurmuştur (Fishbein 1984).

Tüm bu olumsuzluklar nedeni ile benzidin içeren türevlerin sentezine ilişkin çalışmalar uzun yıllar yapılmamıştır. Bu yüzyılın ilk yarısı sırasında boya ve pigmentlerin sentezinde benzidin ve türevlerinin önemli olduğu düşünülmüş ve bunun üzerine genotoksik etki göstermeyen benzidin türevlerinin geliştirilmesinin yararlı bir çalışma olacağına karar verilmiştir. Bununla ilgili bazı uygulamalar hayata geçirilmiştir (Freeman 1996).

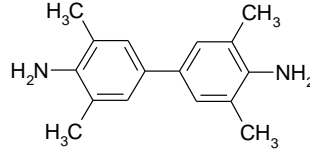
Shahin ve arkadaşları tarafından genotoksik olmayan aromatik aminlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmayla bir moleküldeki amino grubunun orto pozisyonuna hacimli, alkil veya alkoksi gruplarının takılmasıyla aromatik aminlerin mutajenikliğinin azaltılabileceği ortaya konulmuştur (Shahin 1980). Benzer şekilde Hunger ve arkadaşları da benzidinin mutajenik olmayan türevlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Hunger 1986, 1987).

Sentezlenen bu ürünlerden Bauer ve arkadaşları tarafından suda çözünmeyen, mutajenik olmayan disazo boyaların sentezi gerçekleştirilmiştir (Bauer 1987). Siyah mutajenik olmayan yazıcı mürekkebi bu uygulamalardan birisidir (Bauer 1992) (şekil 2.55).



Şekil 2.55 Yazıcı mürekkebi

3,3',5,5'-tetrametil benzidin, benzidinin mutajenik olmayan türevlerinden biridir (Holland 1974 , Genshaw 1980) (şekil 2.56).

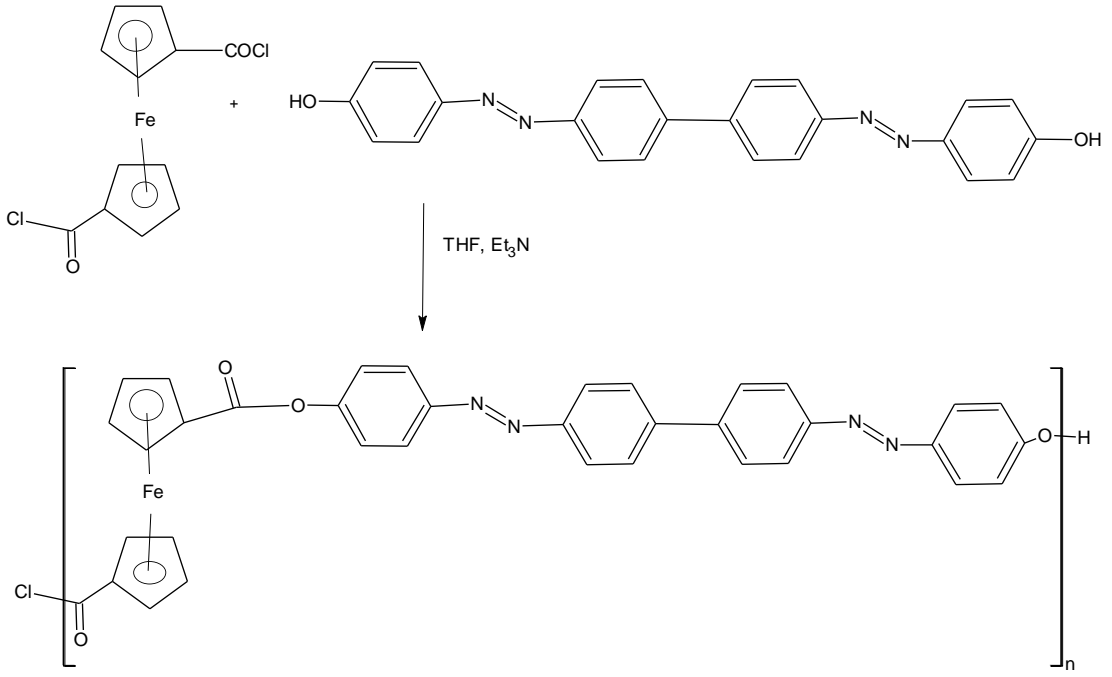


Şekil 2.56 3,3',5,5'-tetrametil benzidin

Bunlardan yola çıkarak David Hinks ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen bileşiklerden çoğunun mutajenik özellik göstermediği ortaya konmuştur (David 2001).

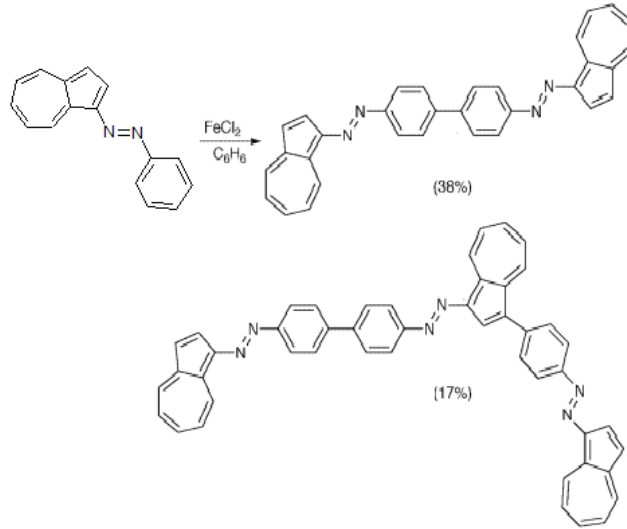
Azo bağı (-N=N-) çok sayıda termal, kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik özellik ortaya koyar ve bunların her biri polimerlerin farklı bir sınıfı için temel oluşturur (Kumar 1989, Natansohn 2001, Meng 1996, Kulinna 1998, Wu 1998, Todorov 1984). Azo temelli polimerler (özellikle aromatik azo polimerler) cis-trans izomerizasyonu aracılığıyla polimer konfigürasyonuna izin verdiği için, yüksek kararlılıkta olduğu için ilgi çekici olmuşlardır (Williams 2001, Iftime 2000). Böyle polimerler çeşitli optik uygulamalar için iyi adaylar olarak ortaya çıkarlar (Berg 1996, Hildebrandt 1998, Andruzzi 1999, Holme 1999, Rasmussen 1999).

Akhter vd yaptıkları çalışmada bu amaçla benzidin halkası içeren azo polimerlerin de sentezini gerçekleştirmişlerdir (Akhter 2004) (şekil 2.57).



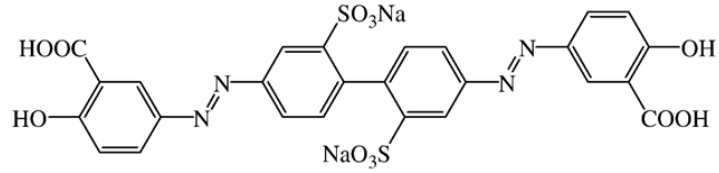
Şekil 2.57 Benzidin halkası içeren azo polimerlerin sentezi

Alexandru C. Razuş'un 2000 yılında yaptığı çalışmada azulen-1-azoaren'lerin benzen ve FeCl_3 ortamında oksidadif kenetlenme reaksiyonu vermesi ile de benzidin türevi azo boyaların sentezi gerçekleştirilmiştir (Razuş 2000, 2001) (şekil 2.58).



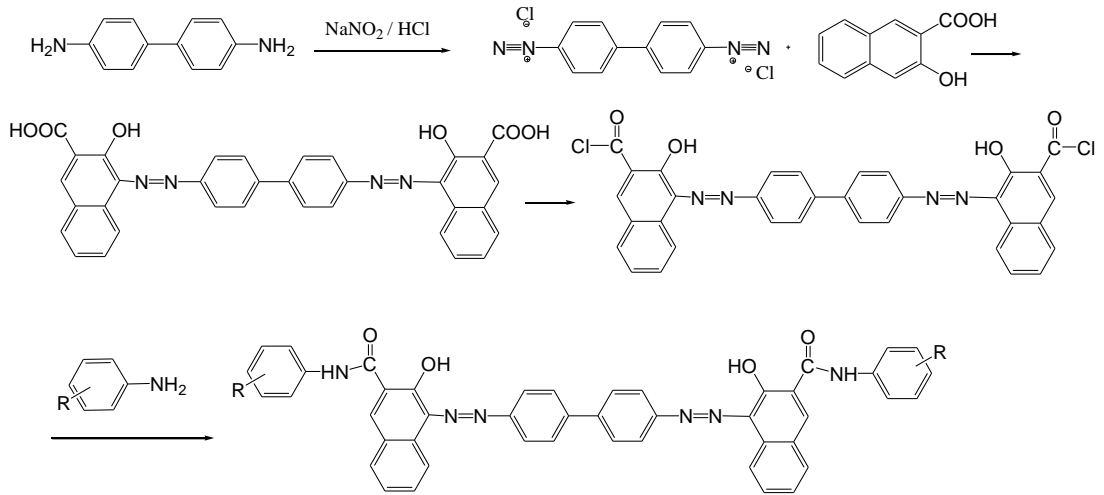
Şekil 2.58 Oksidadif kenetlenme reaksiyonu ile benzidin türevlerinin sentezi

Chigrinov vd tarafından yapılan bir çalışmada da benzidin türevi azoboyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir (Chigrinov, 2002) (şekil 2.59).



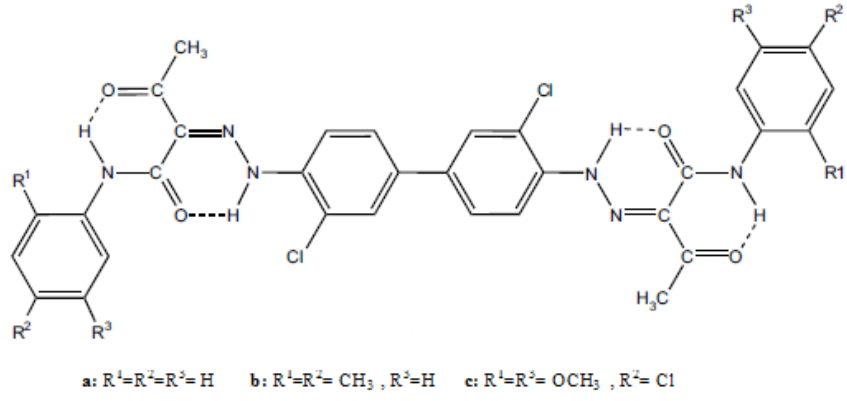
Şekil 2.59 Benzidin türevi azo boyarmadde örneği

1998 yılında Xue-Qin Zhou ve arkadaşları benzidin türevlerinin fotoiletkenlik gösterebileceği düşüncesiyle benzidin türevlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Çeşitli amin içeren hidrazon grupları ile 4,4'-bis(1''-azo-2''-hidroksi-3''-klorokarbonilnaftalin)bifenil bileşiğinin reaksiyonu ile yeni hidrazon grubu içeren yüksek fotoduyarlılıkta bisazo bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Xue-Qin Zhou 1998) (şekil 2.60).

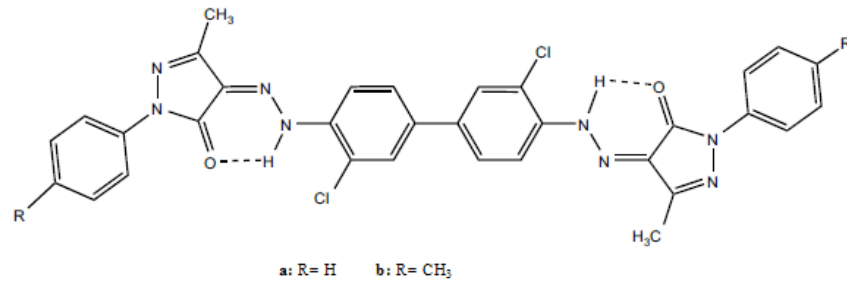


Şekil 2.60 Fotoduyarlı benzidin türevinin sentezi

Robert vd tarafından yapılan çalışmada 3,3'-diklorobenzidinden çıkılarak boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir (Robert 2009). 3,3'-diklorobenzidinden sentez edilen sarı boyarmadde örnekleri olarak şekil 2.61'teki a,b ve c bileşikleri ve turuncu boyarmadde örnekleri olarak ise şekil 2.62'teki a ve b bileşikleri gösterilmiştir.

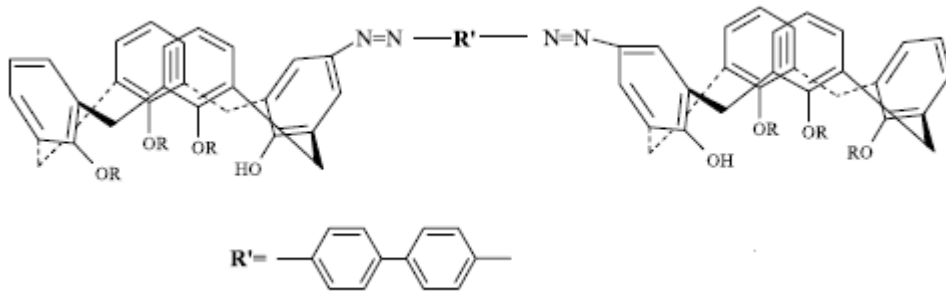


Şekil 2.61 Benzidin türevi sarı boyarmadde örnekleri



Şekil 2.62 Benzidin türevi turuncu boyarmadde örnekleri

Tilki vd yaptıkları çalışmada kaliksaren bazlı bis azo benzidin boyarmaddesini sentezlemiş ve bu maddenin değişik metallere olan ilgisini incelemiştir (Tilki 2005) (şekil 63).



Şekil 2.63 Kaliksaren bazlı azo benzidin türevi

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

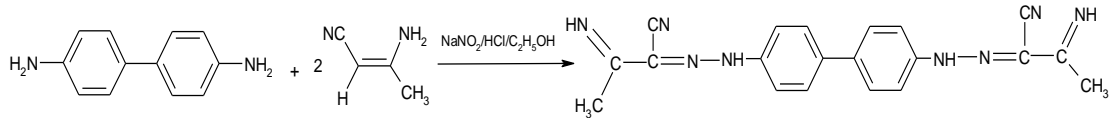
Benzidin, β -Naftol, 4-hidroksikumarin, 8-hidroksikinolin, 3-metil-2-pirazolin-5-on, 4-hidroksi-6-metil-2-piron, 2,4-kinolindiol, piridon, 3-aminokrotononitril, hidrazin monohidrat, malononitril ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO_2 , CH_3COONa Acros firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, metanol, kloroform, asetonitril, N,N-dimetilformamid MERCK firmasından, piperidin, dimetilsülfoksit SIGMA firmasından, temin edildi. Etanol TEKEL'den sağlanmış olup laboratuvarında saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

- 1) FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX spektrofotometresi ile alındı.
- 2) Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 4) Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

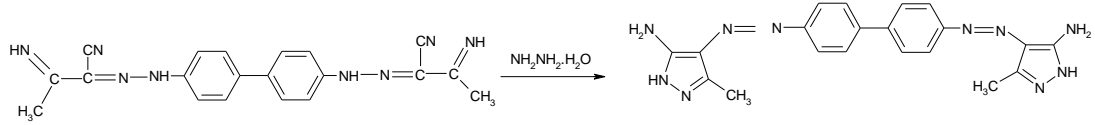
3.2 2,2' [(4,4'-dihidrazon bifenil)]-bis(3-iminobutironitril) (1) bileşiminin sentezi

0,92 gram (5 mmol) benzidin üzerine 2 mL HCl ve çok az miktar su ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,9 gram (13 mmol) NaNO_2 ' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,82 gram (10 mmol) 3-aminokrotononitril 15 ml etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 2 gram (24,4 mmol) CH_3COONa katılarak kenetlenme bileşiminin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3-aminokrotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 2 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %78 (1,44 g); **en:** $>289^\circ\text{C}$ bozundu. **IR(KBr):** V_{max} : (=NH): 3435 cm^{-1} ; (-NH): 3321 cm^{-1} ; (Ar-H): 3057 cm^{-1} ; (alifatik C-H); 2970 cm^{-1} ; (-CN): 2207 cm^{-1} **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz) (DMSO- d_6): $\delta=2,45$ (s, 6H, CH_3); 2,8 ve 2,9 (s, 2H, =NH); 7,60-7,80 (dd, 8H, Ar-H); 12,36 (s, 4H, -NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 64,86 , Bulunan %C: 64,35 ; Hesaplanan %H: 3,24 , Bulunan %H: 3,52 ; Hesaplanan %N: 30,27 , Bulunan %N: 29,86



3.3 4,4'-bis [3-metil-5-amino-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (2) bileşiminin sentezi

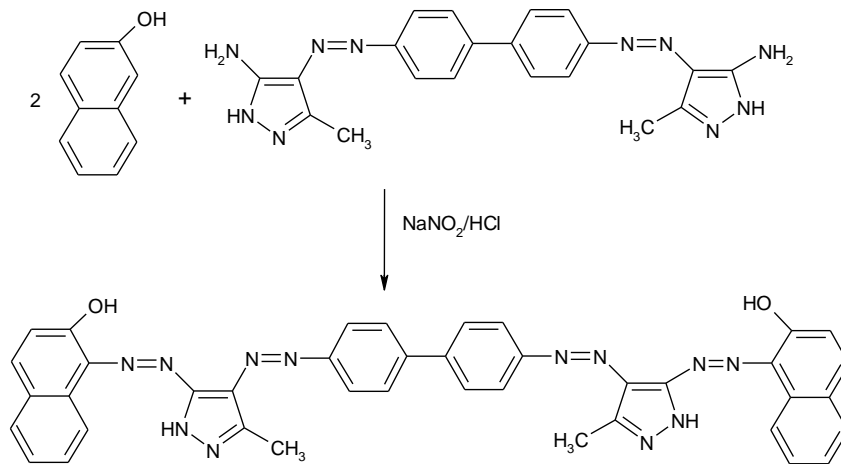
0,083 gram (0,225mmol) 1 bileşiminin üzerine 20 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 1 mL hidrazinmonohidrat varlığında 12 saat reflaks edildi. DMF-su karışımında kristallendirildi. **Verim:** %69 (0,062 g); **en:** $>343^\circ\text{C}$ 'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max} : (-NH₂): $3310-3195\text{ cm}^{-1}$; (-NH): 3446 cm^{-1} ; (Ar-H): $3100-3050\text{ cm}^{-1}$; (alifatik C-H); 2970 cm^{-1} **$^1\text{H-NMR}$** (400MHz) (DMSO- d_6): $\delta=2,35$ ve 3.32 (s, 6H, pirazol- CH_3); 6,06-7,10 (s, 4H, pirazol- NH_2); 7,83 (m, 8H, Ar-H, 2H pirazol-NH); 11,65-12,17 (s, 2H, hidrazo-NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 60 , Bulunan %C: 59,21 ; Hesaplanan %H: 5 , Bulunan %H: 5,61 ; Hesaplanan %N: 35 , Bulunan %N: 34,25



3.4 Tetrakisazo Boyarmaddelerin Sentezi

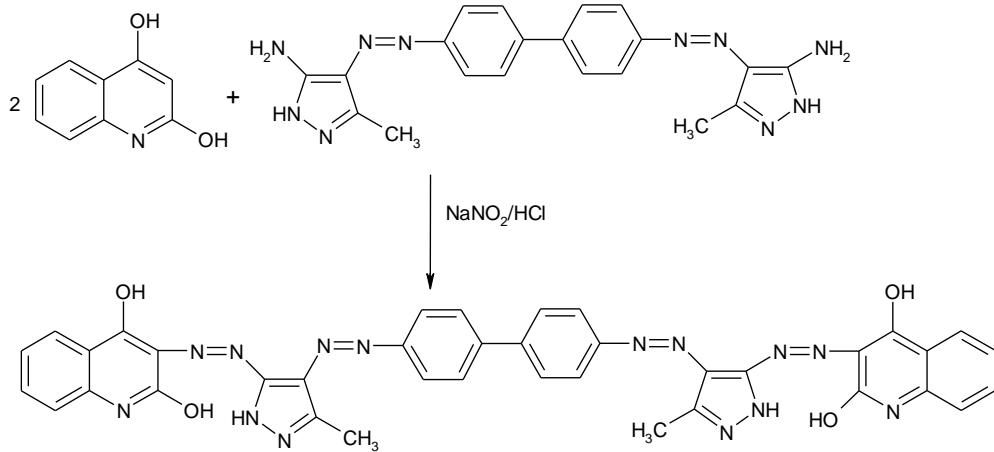
3.4.1 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksinaftalin-1'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (3) bileşğinin sentezi

0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.18g (1,25mmol) β -Naftol'ün 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan β -Naftol çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMSO-su karışımında kristallendirildi. **Verim:** %64 (0,284 g); **e.n.:** >240 °C'de bozundu. **IR (KBr):** V_{max} : (-OH): 3369 cm^{-1} ; (-NH): 3206 cm^{-1} ; (Ar-H): 3057 cm^{-1} ; (alifatik C-H); 2970 cm^{-1} **¹H-NMR**(400 MHz) (DMSO- d_6): δ =1,25 (s, 3 H, CH₃); 2,55 (s, 3H, CH₃); 2,66 ve 2,96 (s, 2H, -OH); 2,75 ve 2,90 (s,2:H, OH); 7,90 (m, 20H, Ar-H); 13,3 ve 13,4 (s, 2H, hidrazo-NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 67,6 , Bulunan %C: 66,97 ; Hesaplanan %H: 4,22 , Bulunan %H: 4,01 ; Hesaplanan %N: 23,66 , Bulunan %N: 23,24



3.4.2 4,4'-bis [3-metil-5-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (4) bileşğinin sentezi

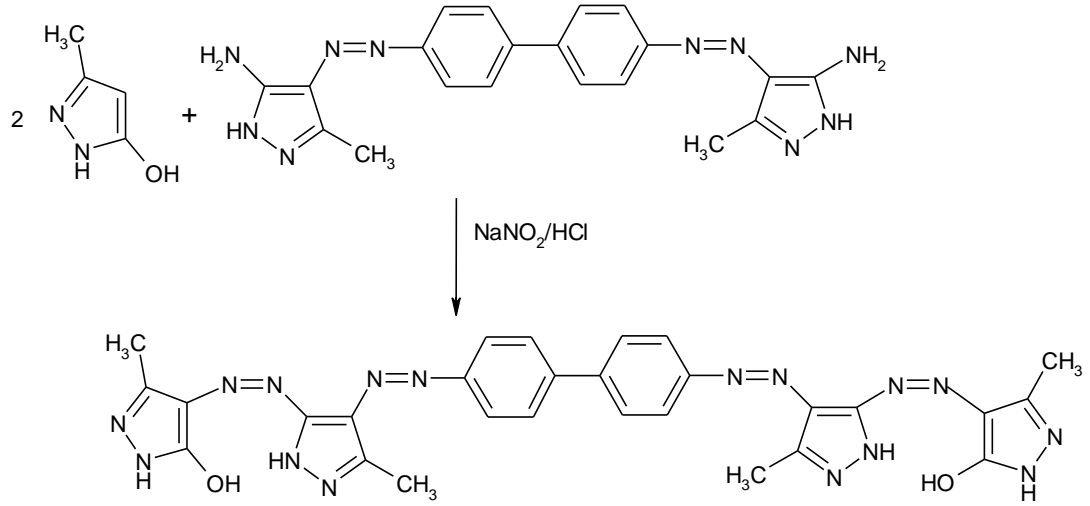
0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.221g (1,25mmol) 2,4-kinolindiol'ün 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 2,4-kinolindiol çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMF-Su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 62 (0,265 g); **e.n:** >255 °C 'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max} :(-OH):3400 cm^{-1} ; (-NH): 3200 cm^{-1} ; (Ar-H): 3090 cm^{-1} ; (alifatik C-H) ; 2954 cm^{-1} **¹H-NMR**(400MHz) (DMSO- d_6): δ =2,74 (s, 3H, pirazol-CH₃); 2,91 (s, 3H, pirazol-CH₃); 7,20-8,25 (m, 20H, Ar-H ve Ar-OH); 11,6 ve 13,4 (s, 2H, hidrazo-NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 66,6 , Bulunan %C: 66,3 ; Hesaplanan %H: 4,09 , Bulunan %H: 3,86 ; Hesaplanan %N: 24,56 , Bulunan %N: 24,23



3.4.3 4,4'-bis [3-metil-5-(3'-metil-5'-hidroksi-1'-H-pirazol-4'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (5) bileşğinin sentezi

0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.122g (1,25mmol) 3-metil-2-pirazolin-5-on'un 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı.

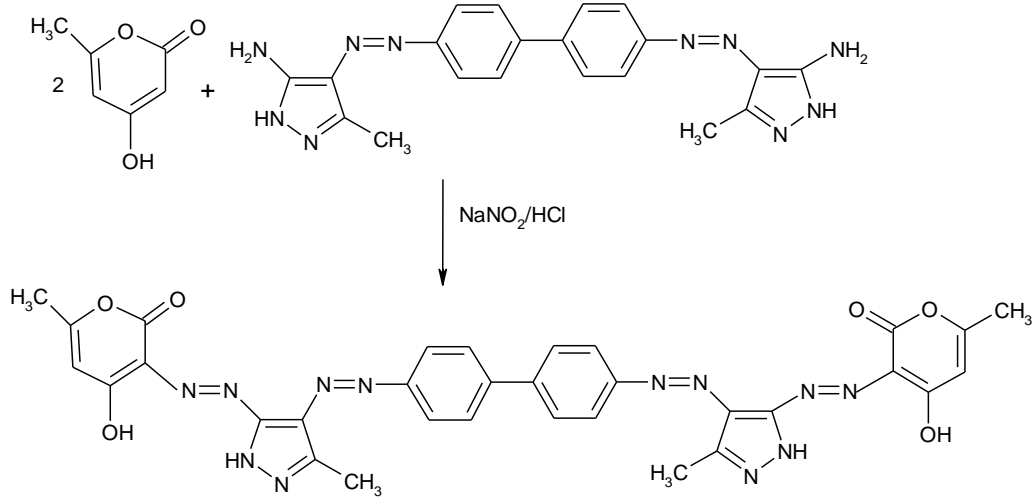
Hazırlanan 3-metil-2-pirazolin-5-on çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMSO-Su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 67 (0,258 g); **e.n:** >340 °C'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max} :(-OH):3368 cm^{-1} ; (-NH): 3199 cm^{-1} ; (Ar-H): 3020 cm^{-1} ; (alifatik C-H); 2922 cm^{-1} **¹H-NMR** (400MHz) (DMSO- d_6): δ =1,35 (s, 3H, pirazol-CH₃); 1,90 (s, 1H, pirazol-NH); 2,4 (s, 3H, -CH₃); 2,6 (s,1H, -NH); 2,7 (s, 1H, -NH); 2,9 ve 3,32 (s, 2H, OH); 3,63 (s, 3H, CH₃); 7,6 ve 8,01 (m, 8H, Ar-H); 12,7 (s, 1H, -NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 38,18 , Bulunan %C: 38,85 ; Hesaplanan %H: 4,2 , Bulunan %H: 4,06 ; Hesaplanan %N: 36,24 , Bulunan %N: 36,06



3.4.4 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (6) bileşiğinin sentezi

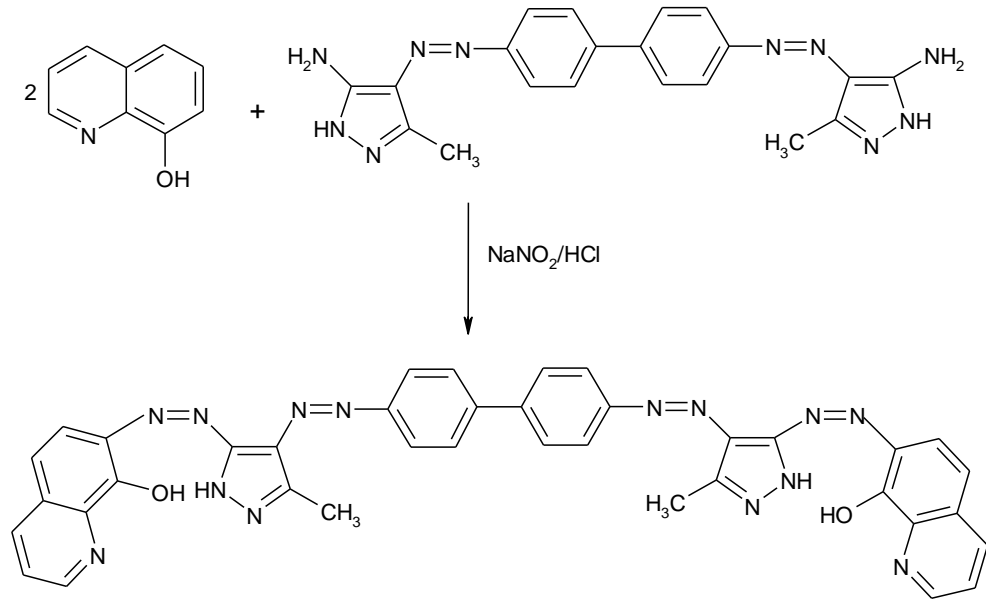
0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.156 g (1,25mmol) 4-hidroksi-6-metil-2-piron'un 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 4-hidroksi-6-metil-2-piron çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMSO-su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 68 (0,286 g); **e.n:** >262°C'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max} :(-OH):3374 cm^{-1} ; (-NH): 3199 cm^{-1} ; (Ar-H): 3020 cm^{-1} ; (alifatik C-H); 2970 cm^{-1} **¹H-NMR** (400MHz) (DMSO- d_6): δ =1,25 (s, 3 H,

pirazol-CH₃); 2,4 (s, 3 H, pirazol-CH₃); 2,7 (s, 3H, piron-CH₃); 2,8 (s,3H, piron-CH₃); 7,8 ve 8,2 (10H, Ar-H ve Ar-OH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 56,72 , Bulunan %C: 55,96 ; Hesaplanan %H: 3,84 , Bulunan %H: 3,72 ; Hesaplanan %N: 24,81 , Bulunan %N: 24,12



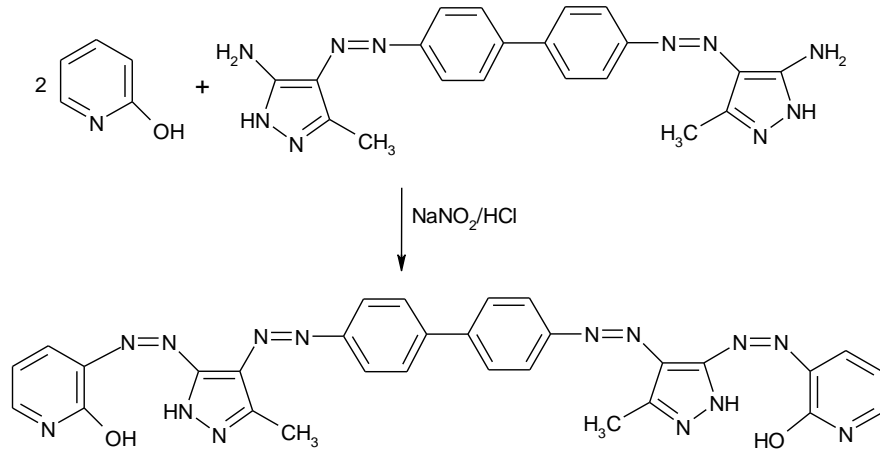
3.4.5 4,4'-bis [3-metil-5-(8'-hidroksikinolin-7'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (7) bileşiminin sentezi

0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.181g (1,25mmol) 8-hidroksikinolin'in 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 8-hidroksikinolin çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMSO-su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 72 (0,32 g); **e.n:** >247 °C'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max}:(-OH):3401 cm⁻¹ ; (-NH): 3212 cm⁻¹ ; (Ar-H): 3010 cm⁻¹; (alifatik C-H) ; 2922 cm⁻¹ **¹H-NMR** (400MHz) (DMSO-d₆): δ=1,25 (s, 2H, -NH); 2,25 (s, 2H, -OH); 2,75 ve 2,9 (s, 6H, -CH₃); 7,4 ve 7,5 (m, Ar-H). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 64,04 , Bulunan %C: 63,25 ; Hesaplanan %H: 3,93 , Bulunan %H: 3,84 ; Hesaplanan %N: 27,52 , Bulunan %N: 27,01



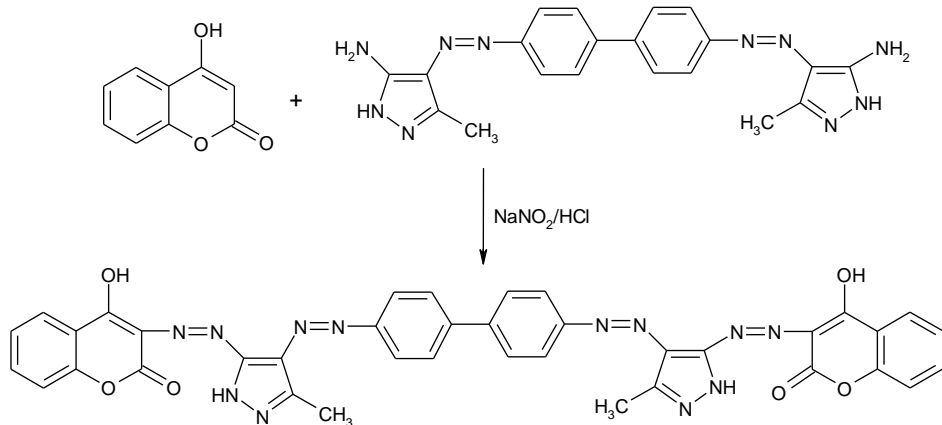
3.4.6 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksipiridin-3'-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (8) bileşiminin sentezi

0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.118g (1,25mmol) 2-hidroksipiridin'in 0,050 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 2-hidroksipiridin çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMF-su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 76 (0,29 g) **e.n:** >317 °C bozundu. **IR(KBr):** V_{max} : (-OH; 3374 cm^{-1} ; (-NH): 3204 cm^{-1} ; (Ar-H): 3020 cm^{-1} ; (alifatik C-H) ; 2950 cm^{-1} **¹H-NMR** (400MHz) (DMSO- d_6): δ =1,25 (s, 3H, pirazol- CH_3); 2,35 (s, 3 H, pirazol - CH_3); 2,61 (s, 1H, -OH); 2,75 (s, 1H, -OH); 2,9 (s, 1H, NH); 7,6 ve 8,2 (m, 14 H, Ar-H); 13,2 (s, 1H, hidrazo-NH). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 58,82 , Bulunan %C: 57,69 ; Hesaplanan %H: 3,92 , Bulunan %H: 3,45 ; Hesaplanan %N: 32,026 , Bulunan %N: 31,68



3.4.7 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksikumarin-3-ilazo)-1-H-pirazol-4-ilazo]bifenil (9) bileşğinin sentezi

0,25 gram (0.625 mmol) 4,4' [(4,4'-bifenilazo)]-bis(5-amino-3-metil-1-H-pirazol) üzerine 4mL asetik asit ve 2 mL hidroklorik asit az miktarda su katıldı. Tuz-buz karışımında dıştan soğutulan behere 0,1 gram (1.45 mmol) sodyum nitritin sudaki çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda 0.2g (1,25mmol) 4-hidroksikumarin'in 0,05 g (1,25mmol) sodyum hidroksitteki sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan 4-hidroksikumarin çözeltisi tuz çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve 2 saat süreyle buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü. DMF-Su karışımında kristallendirildi. **Verim:** % 73 (0,34 g) **e.n:** >232°C'de bozundu. **IR(KBr):** V_{max} :(-OH):3400 cm^{-1} ; (-NH): 3206 cm^{-1} ; (Ar-H):3010 cm^{-1} ; (alifatik C-H); 2970 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400MHz) (DMSO- d_6): δ =1,25 (s, 3H, pirazol-CH₃); 2,0 (s, 1H, pirazol-NH); 2,1 (s, 1H, pirazol-NH); 2,7 (s, 3 H, pirazol-CH₃); 2,8 (s, 2H, OH); 7,9 ve 8,1 (m, 16 H, Ar-H). **Elementel Analiz:** Hesaplanan %C: 61,12 , Bulunan %C: 61,86 ; Hesaplanan %H: 3,48 , Bulunan %H: 3,85 ; Hesaplanan %N: 22,52 , Bulunan %N: 22,14



BÖLÜM 4

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelenmiştir.

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir.

Tablo 4.1 FT-IR ve ¹H-NMR spektrum verilerini, Tablo 4.2 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

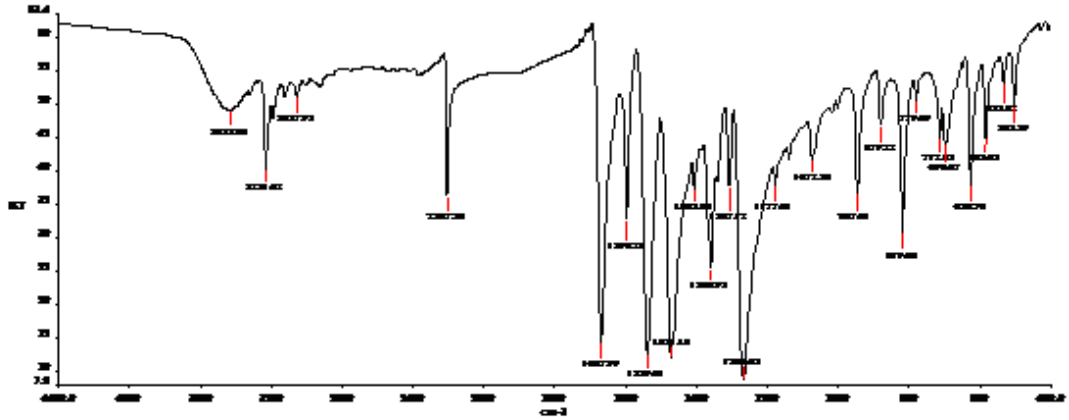
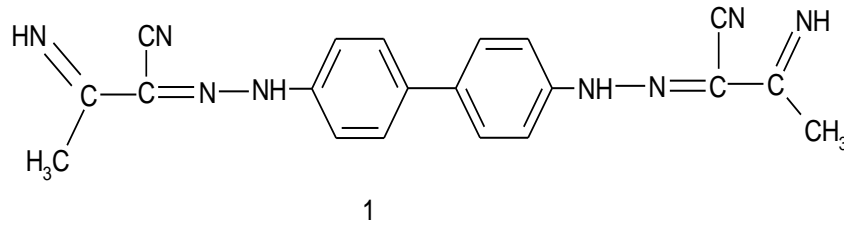
Sentezlenen bileşikler azo-hidrazo tautomerisi gösterirler. Ancak bu bileşikler IUPAC' a göre azo bileşikleri olarak adlandırıldıklarından önerilen yapısal formüllerde azo formları kullanılmıştır.

4.1.1 2,2' [(4,4'-dihidrazon bifenil)]-bis(3-iminobutironitril) (1) bileşiğinin yapısı

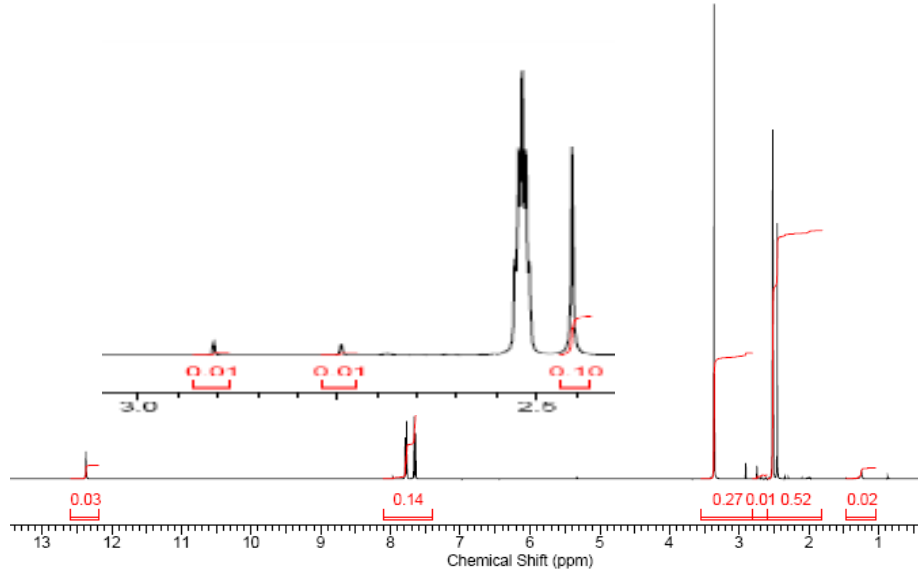
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1), 3335 cm⁻¹' deki band imit =NH titreşimlerinden, 3321 cm⁻¹' deki band NH titreşimlerinden, 3057 cm⁻¹' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2970 cm⁻¹' deki band alifatik metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 2207 cm⁻¹' deki band CN titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.2), δ=2,45 ppm' metil gruplarına ait 6 protonluk singlet bir pik, δ=2,8 ve 2,9 ppm' de imit bağındaki

=NH protonlarına ait singlet pikler, $\delta=7,60-7,80$ ppm' de aromatik halkadaki 8 protona ait dubletin dubleti pikler, $\delta=12,35$ ppm' de hidrazo -NH protonlara ait singlet pik görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=1,35$ ppm' de gözlenen singlet pik muhtemelen (**1**) bileşiğinin bir diğer tautomerindeki NH_2 protonlarına ait pik olarak gözlenmiştir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.1. Bileşik 1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

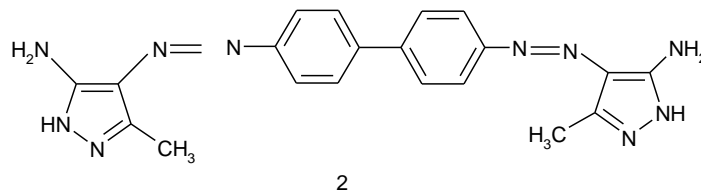


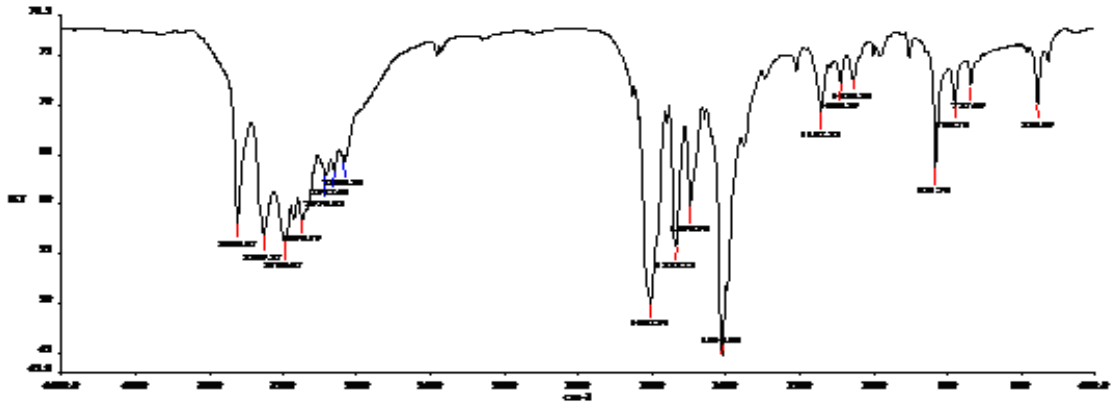
Şekil 4.2 Bileşik 1'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

4.1.2 4,4'-bis [3-metil-5-amino-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (2) bileşiğinin yapısı

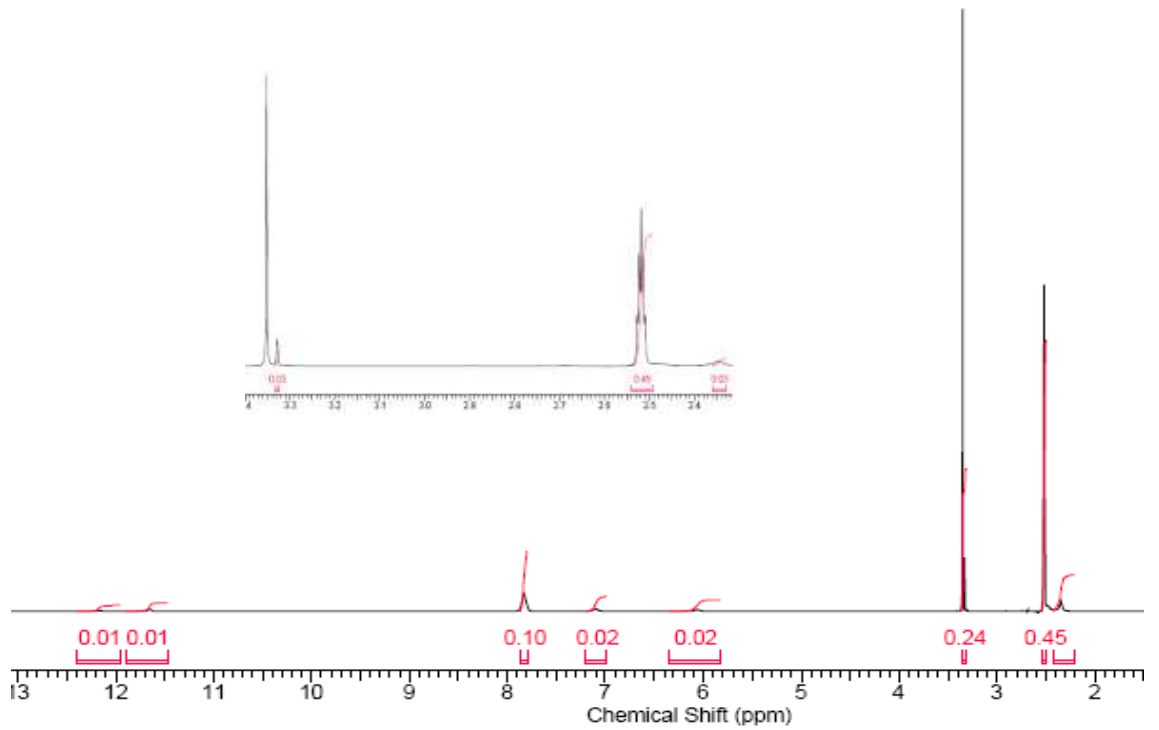
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3), 3446 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 33310-3195 cm⁻¹ deki bandlar pirazol halkasındaki NH₂ gerilme titreşimlerinden, 3100-3050 cm⁻¹ deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2970 cm⁻¹ deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.4), δ=2,35 ve 3,32 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait pikler, δ=6,06 ve 7,10 ppm' de pirazol halkarındaki -NH₂ gruplarına ait pikler, δ=7,83 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ve pirazol-NH protonlarına ait pikler, δ=11,65 ve 12,17 ppm' de hidrazo-NH protonlarına ait pikler görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.





Şekil 4.3 Bileşik 2'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

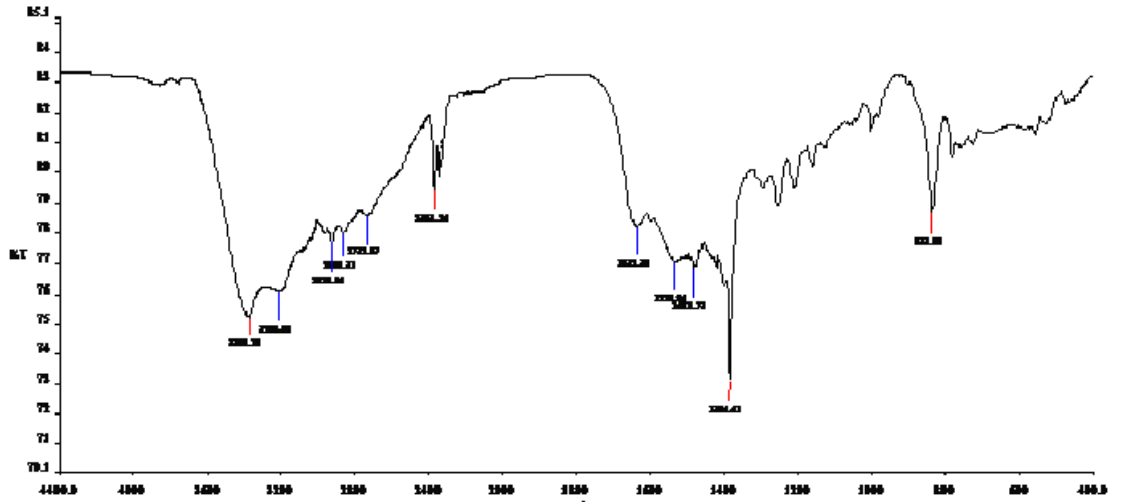
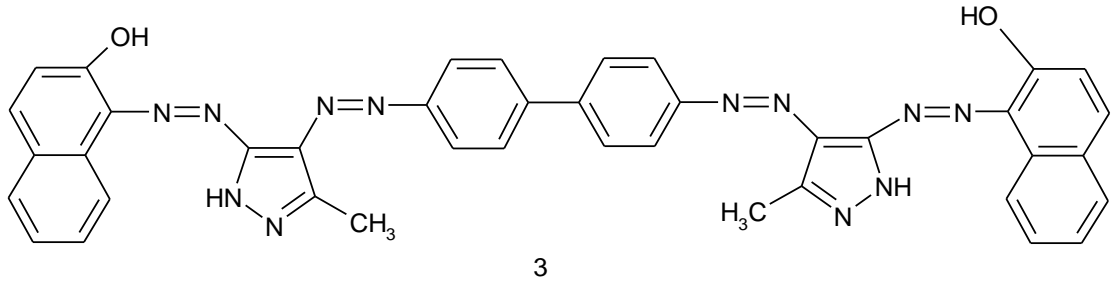


Şekil 4.4 Bileşik 2'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

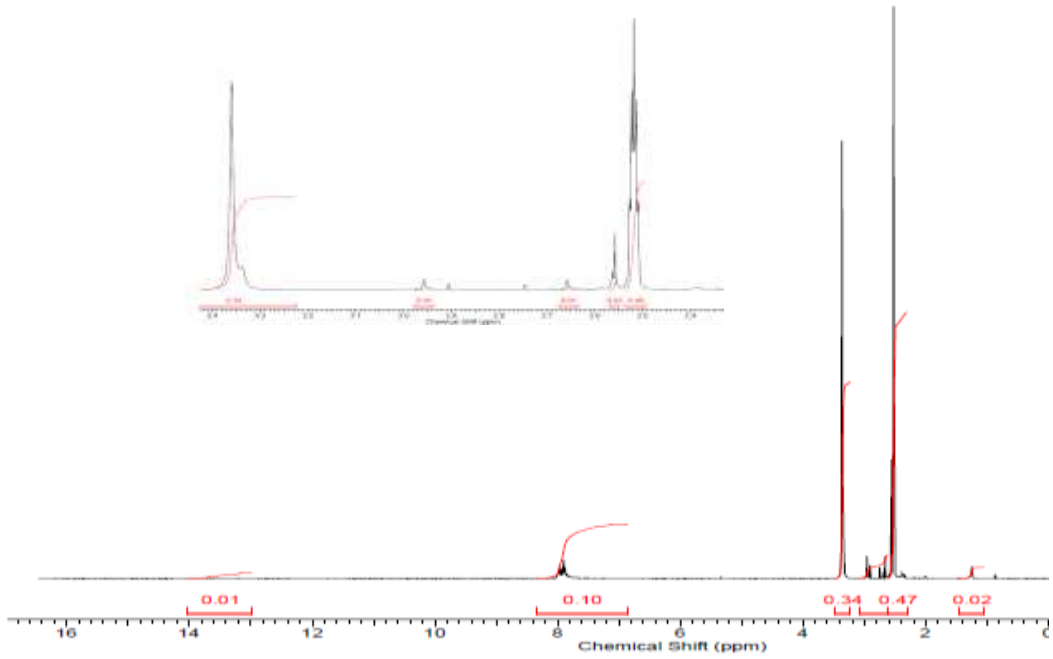
4.1.3 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksinaftalin-1'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (3) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3369 cm⁻¹'deki bandlar hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3206 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkarındaki N-H titreşimlerinden, 3057 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2970 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı alifatik metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.6), δ=1,25 ve 2,55 ppm’ de singlet halde pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait pikler, δ=2,66 ve 2,96 ppm’ de singlet pirazol-NH gruplarına ait pikler, δ=2,75 ve 2,90 ppm’de singlet 2H, OH protonlarına ait pikler, δ=7,90 ppm’ de aromatik halkadaki protonlara ait multipl pikler, δ=13,3 ve 13,4 ppm’ de hidrazo-NH protonlarına ait pikler görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşğin element analiz sonuçları tablo 4.2’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.5 Bileşik 3’nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

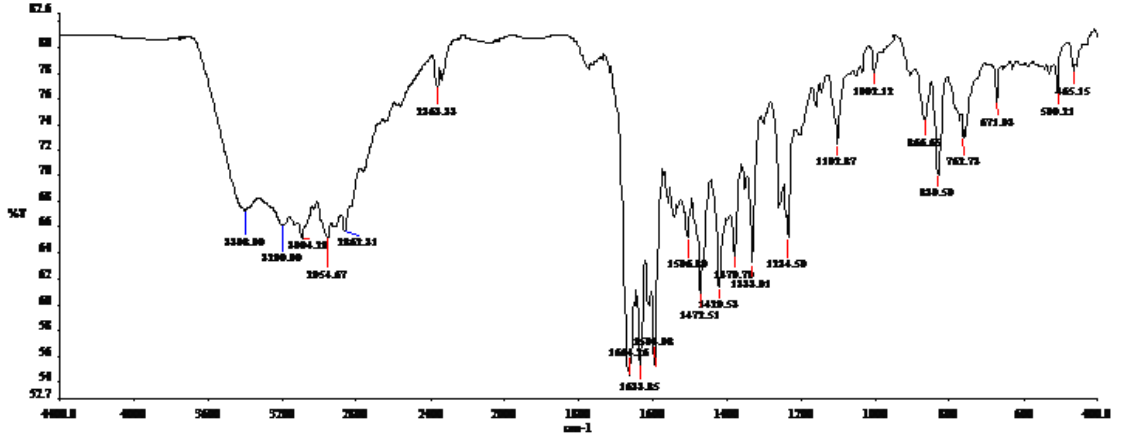
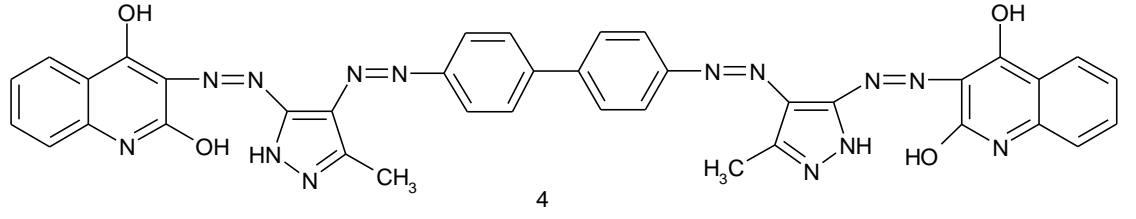


Şekil 4.6 Bileşik **3**'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

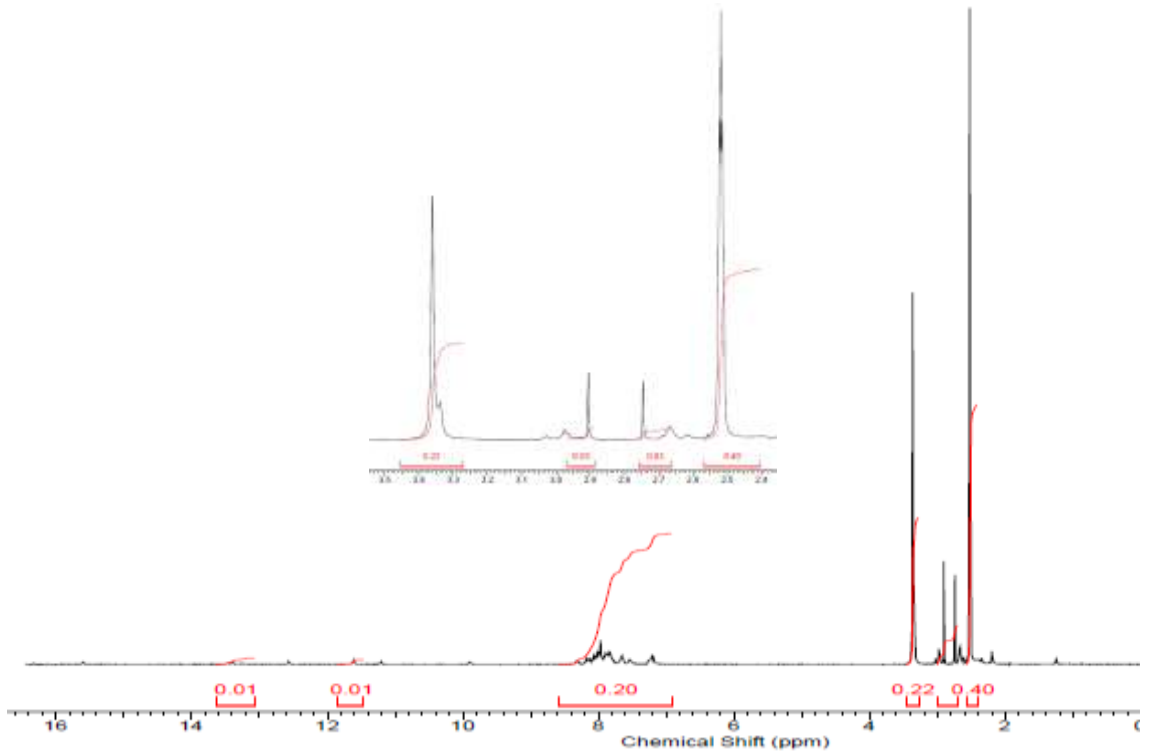
4.1.4 4,4'-bis[3-metil-5-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (4) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7), 34000 cm⁻¹' deki band hidroksil (-OH) titreşiminden, 3200 cm⁻¹' deki band pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3090 cm⁻¹' deki band aromatik halkadaki C-H titreşiminden, 2954 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.8), δ=2,74 ve 2,91 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait singlet pikler, δ=7,2-8,25 ppm' de kinolindiole bağlı hidroksil ve aromatik protonlara ait 20 protonluk multipler pikler, δ=11,6 ve 13,4 ppm' de hidrazo-NH protonlarına ait pikler görülmektedir. Pirazol halkalarındaki -NH protonlarına ait herhangi bir pikin görünmemesi sentezlenen bileşiğin muhtemelen tek bir tautomerik formda olduğunu göstermektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.7 Bileşik 4'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

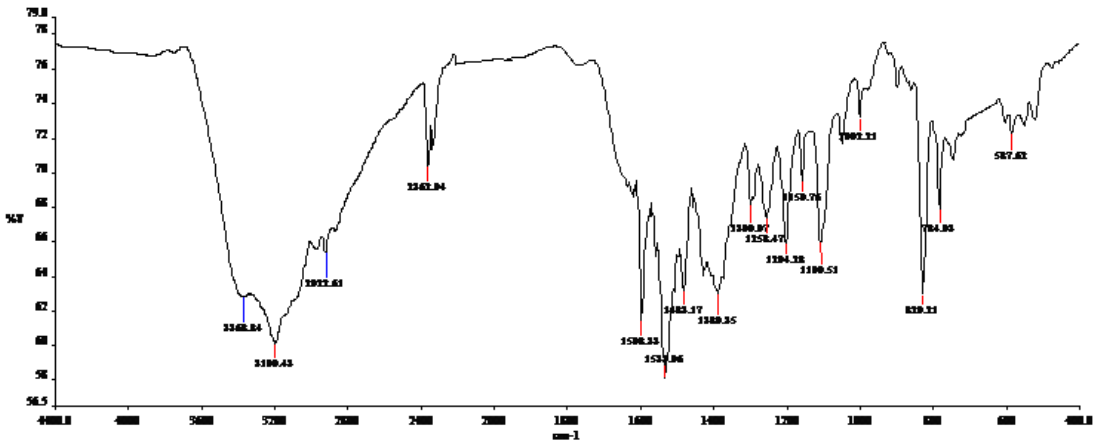
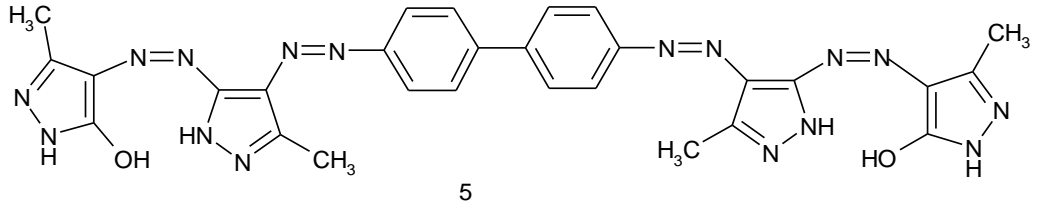


Şekil 4.8 Bileşik 4'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

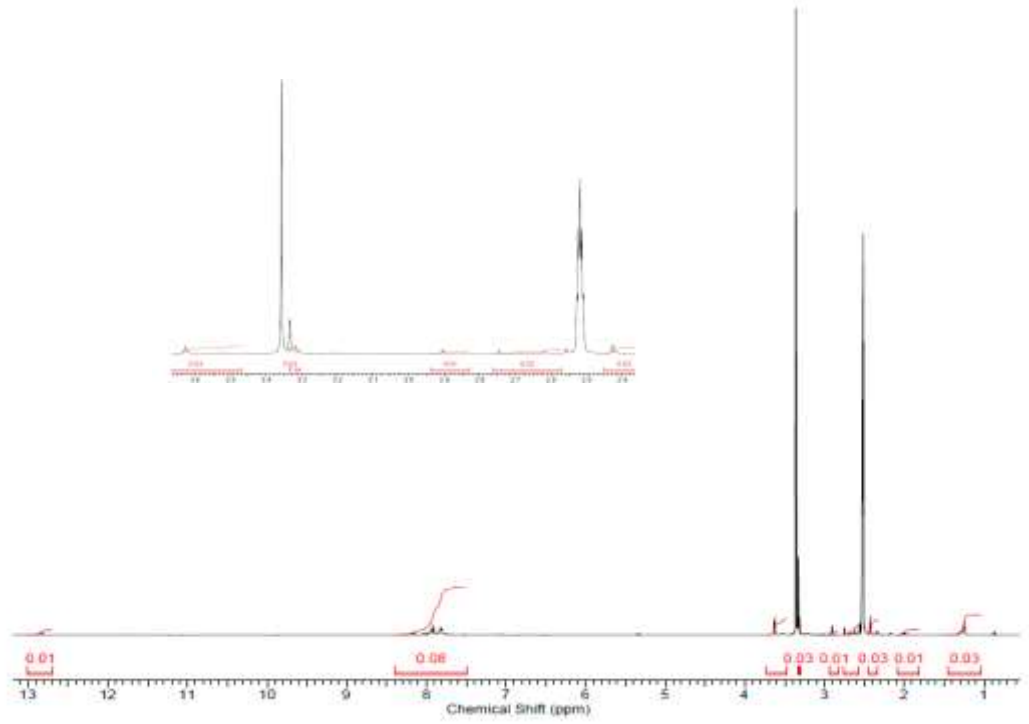
4.1.5 4,4'-bis [3-metil-5-(3'-metil-5'-hidroksi-1'H-pirazol-4'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (5) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9), 3398 cm^{-1} ' deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3199 cm^{-1} deki band pirazol halkalarındaki N-H titreşimlerinden, 3020 cm^{-1} deki band aromatik halkadaki C-H titreşiminden, 2922 cm^{-1} deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.10), $\delta=1,35$ ve 2,4 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait singlet pikler, $\delta=1,90$, 2,6 ve 2,7 ppm' de pirazol halkalarındaki -NH protonlarına ait singlet pikler görülmektedir. $\delta=2,90$ ve 3,32 ppm'de hidroksil gruplarına ait singlet pikler görülmektedir. $\delta=7,06$ -8,10 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=12,7$ ppm' de hidrazo -NH protonuna ait singlet pik görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.9 Bileşik 5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

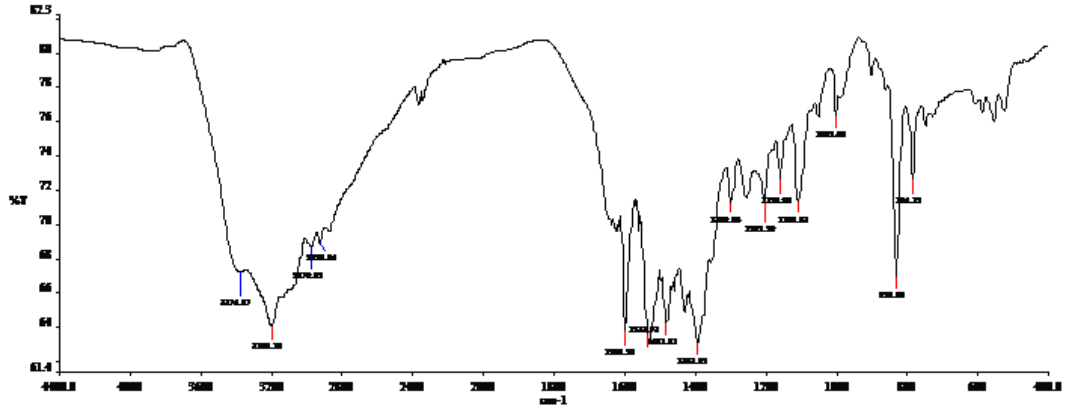
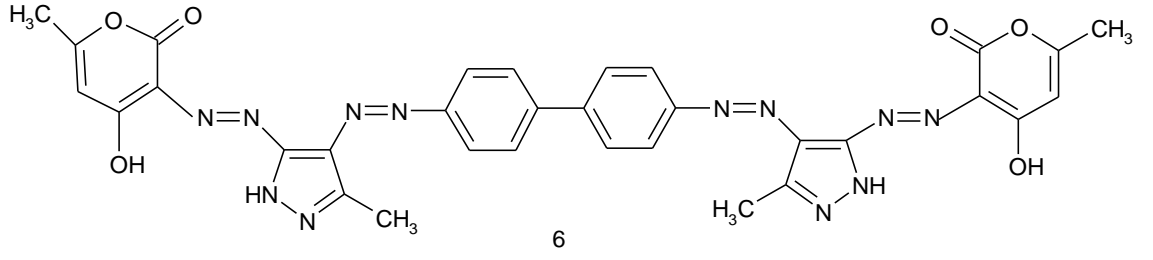


Şekil 4.10 Bileşik 5'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

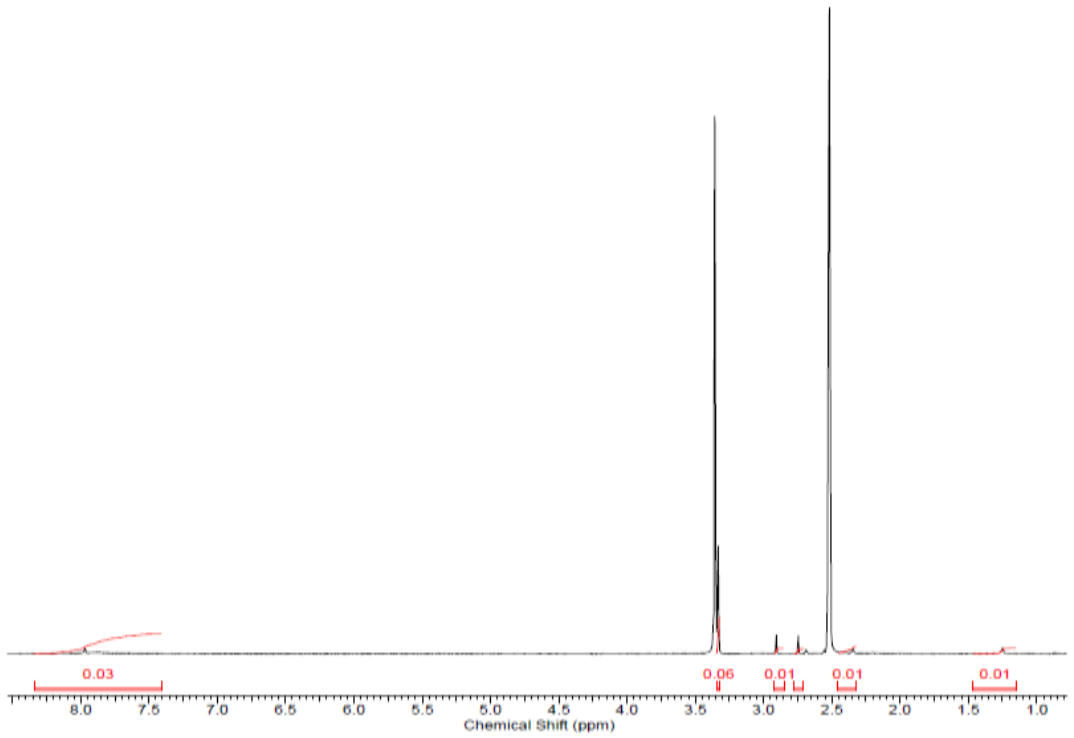
4.1.6 4,4'-bis[3-metil-5-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (6) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3374 cm⁻¹' deki band piron halkasındaki hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3199 cm⁻¹ deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H titreşimlerinden, 3020 cm⁻¹ deki band aromatik halkadaki C-H gerilme, 2970 cm⁻¹ deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12), δ=1,25 ve 2,4 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait singlet pikler, δ=2,7 ve 2,8 ppm' de piron halkalarındaki metil gruplarına ait singlet pikler, δ=7,08-8,02 ppm' de aromatik halkadaki protonlar ve hidroksil piklerine ait 10 protonluk pikler görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.11 Bileşik 6'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

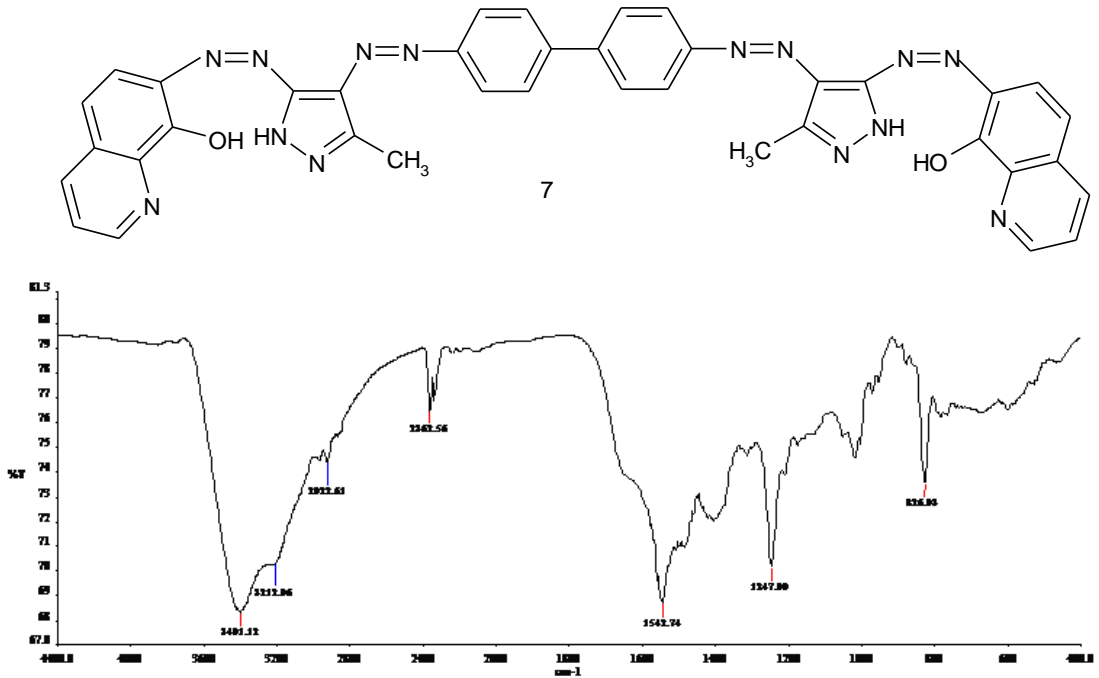


Şekil 4.12 Bileşik 6'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

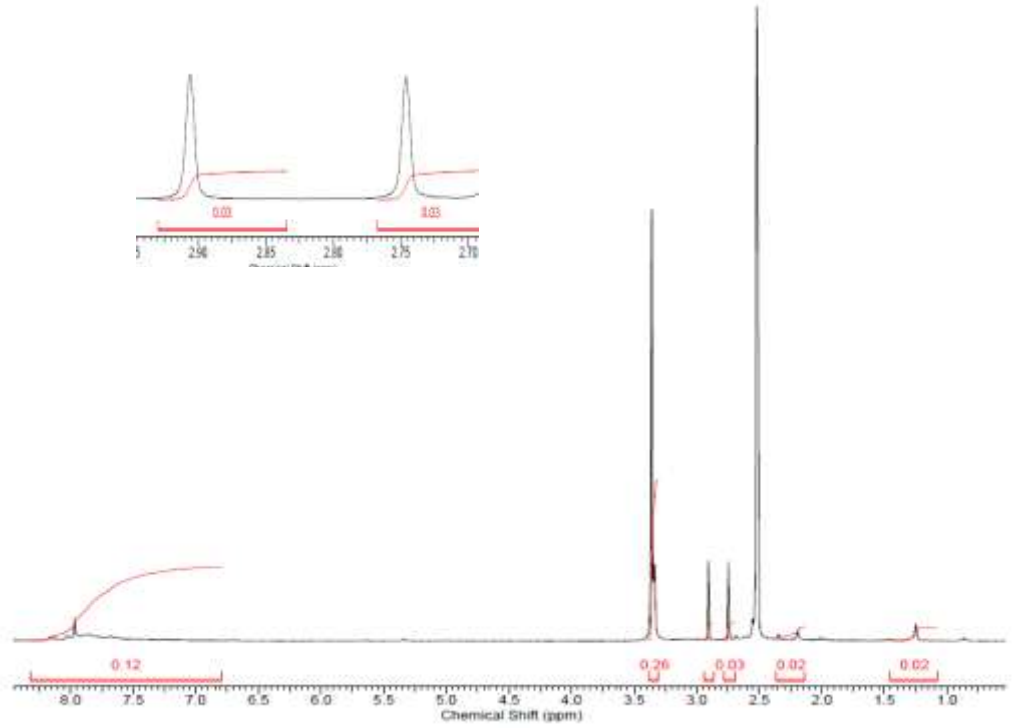
4.1.7 4,4'-bis [3-metil-5-(8'-hidroksikinolin-7'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (7) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.13), 3401 cm^{-1} ' deki band hidroksil gruplarına ait titreşimlerinden, 3212 cm^{-1} ' deki band pirazol halkalarındaki N-H titreşimlerinden, 3010 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2922 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.14), $\delta=1,25$ ppm' de pirazol halkasına bağı -NH protonuna ait singlet bir pik, $\delta=2,25$ ppm' de kinolin halkasına bağı hidroksil grubuna ait singlet bir pik, $\delta=2,75$ ve 2,9 ppm' de pirazol halkalarındaki metil gruplarına ait singlet pikler, $\delta=7,4-7,5$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler görölmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Şekil 4.13 Bileşik 7'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

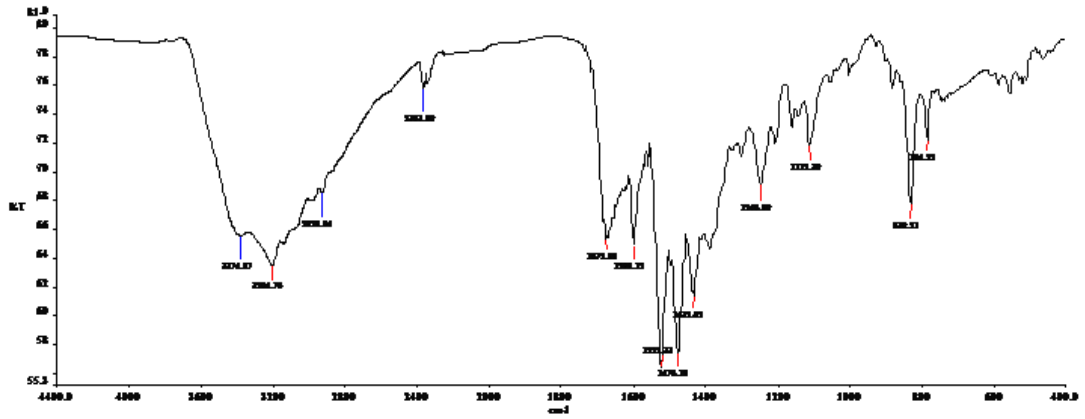
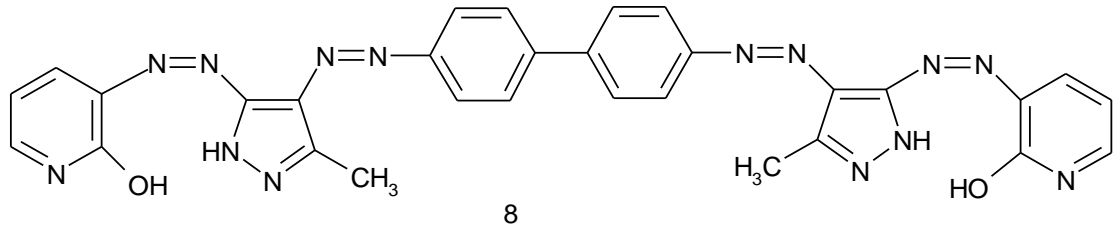


Şekil 4.14 Bileşik 7'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

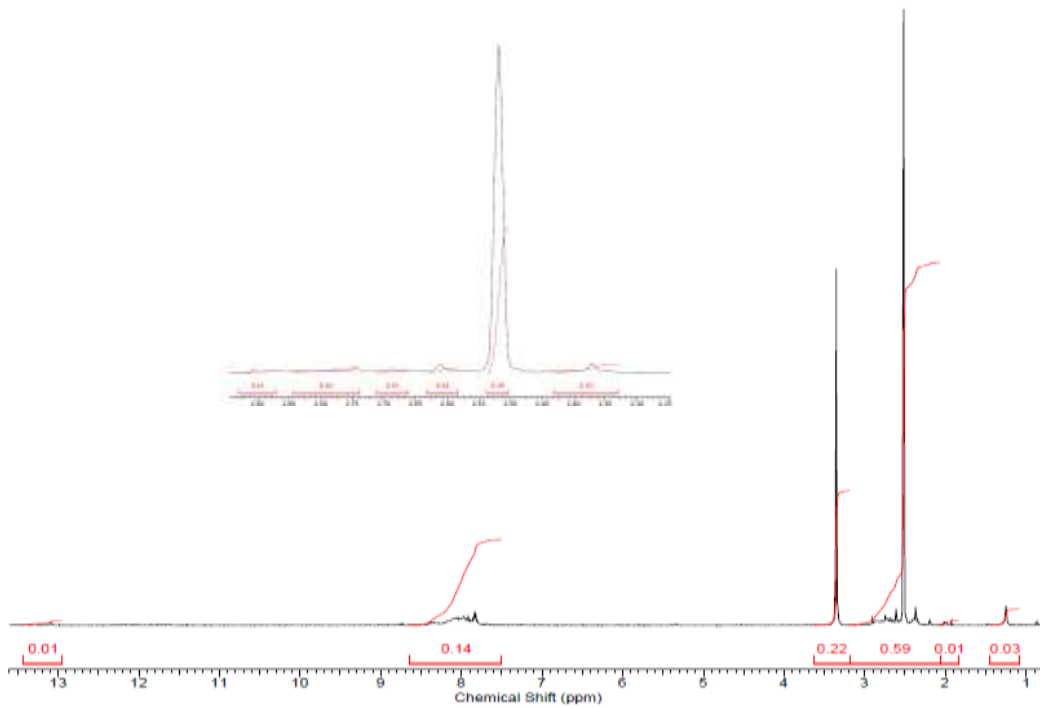
4.1.8 4,4'-bis [3-metil-5-(2'-hidroksipiridin-3'-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (8) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.15), 3374 cm⁻¹' deki band hidroksil grubuna ait titreşimlerinden, 3204 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarındaki N-H titreşimlerinden, 3020 cm⁻¹ deki band aromatik halkadaki C-H titreşiminden, 2950 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.116), δ=1,25 ve 2,35 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait singlet pikler, δ=2,61 ve 2,75 ppm' de hidroksil gruplarına ait singlet pikler, δ=7,6-8,2 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait 14 protonluk multiyet pikler, δ=2,7 ve 2,9 ppm' de pirazol halkalarındaki -NH protonuna ait singlet pik, δ=13,2 ppm'de hidrazo-NH protonuna ait singlet pik görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.15 Bileşik 8'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

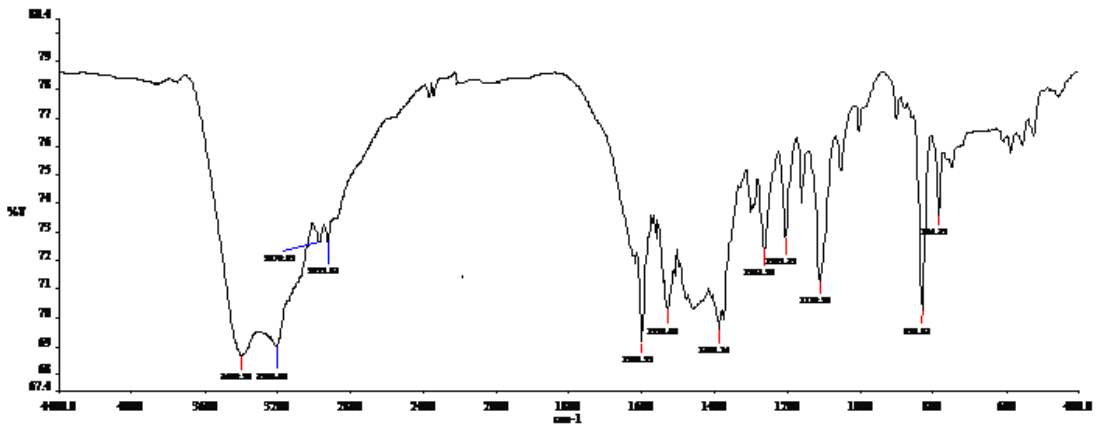
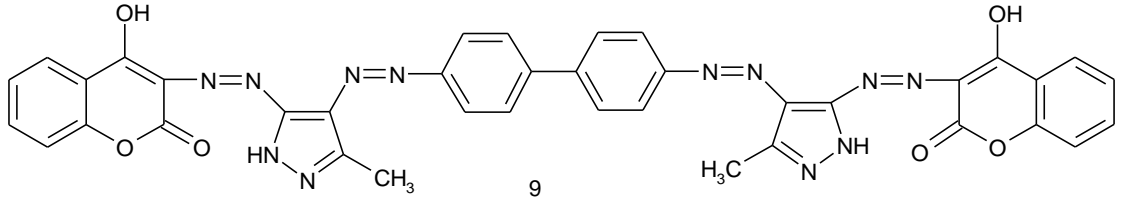


Şekil 4.16 Bileşik 8 'in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

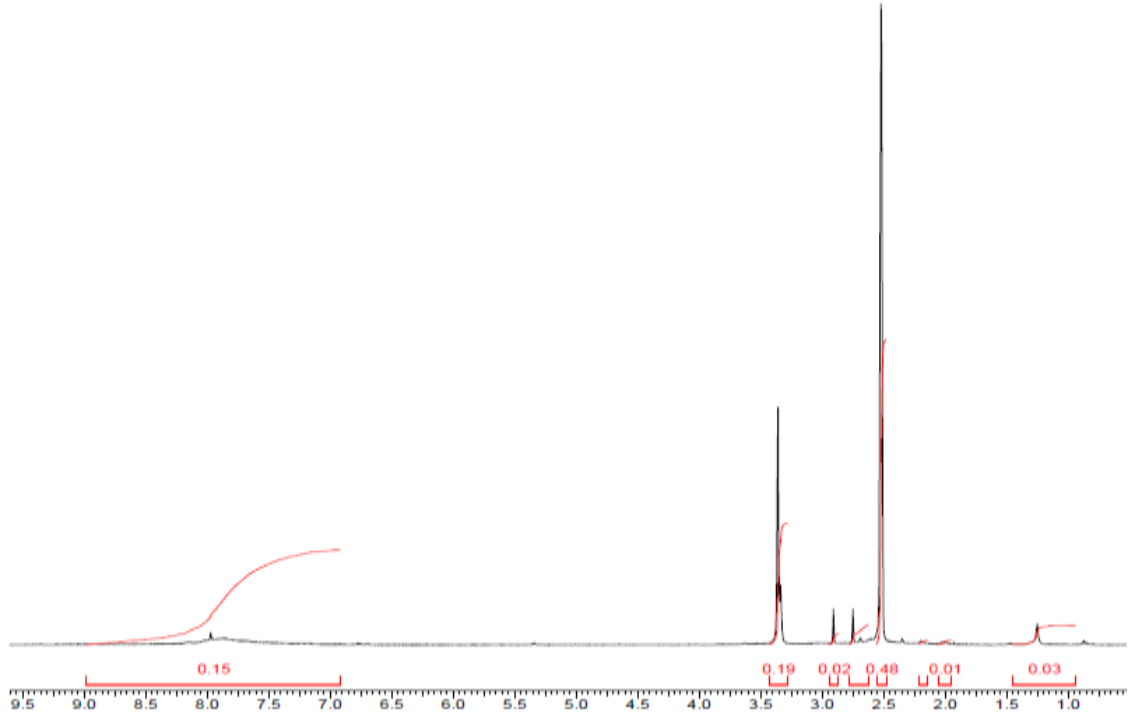
4.1.9 4,4'-bis [3-metil-5-(4'-hidroksikumarin-3-ilazo)-1H-pirazol-4-ilazo]bifenil (9) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3400 cm^{-1} ' deki band hidroksil gruplarına ait titreşimlerinden, 3206 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkarındaki N-H titreşimlerinden, 3010 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H titreşiminden, 2970 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.18), $\delta=1,25$ ve $2,7$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait singlet pikler, $\delta=2,0$ ve $2,1$ ppm' de pirazol halkarındaki -NH protonlarına ait singlet pikler, $\delta=2,8$ ppm' de hidroksil protonlarına ait singlet pik, $\delta=7,9$ ve $8,1$ ppm' de ait aromatik halkadaki protonlara ait multipler pikler görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.17 Bileşik 9'un KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.18 Bileşik 9'un DMSO-d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.1 1–9 Bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler
s: singlet, dd: dubletin dubleti, m: multiplet,

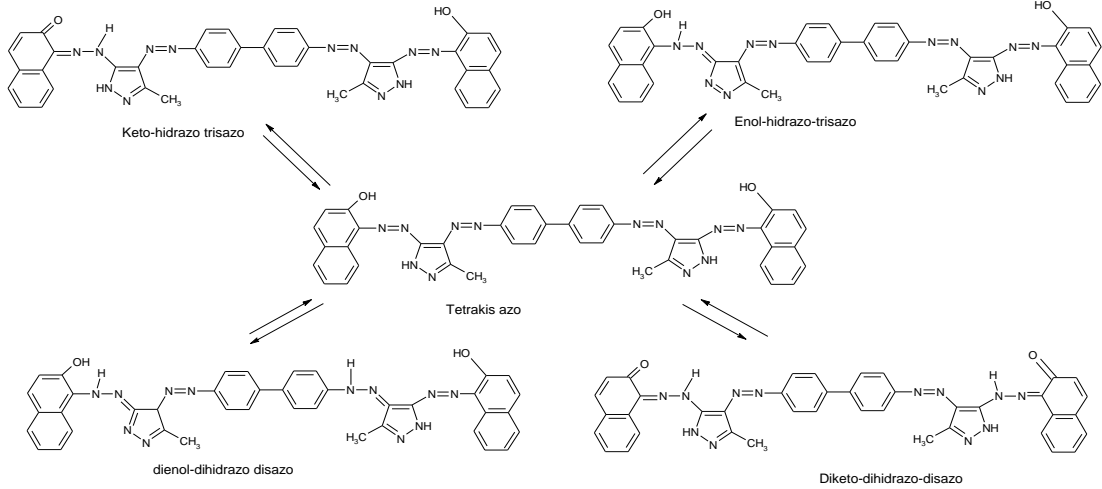
Madde adı	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)							¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)			
	V _{=NH}	V _{OH}	V _{NH2}	V _{-CN}	V _{-NH}	V _{Ar-H}	V _{Alifatik C-H}	Ar-H Ar-OH	Alifatik-H	OH	NH ₂ , -NH, =NH
1	3435			2207	3321	3057	2970	7,6-7,8 (dd, 8H)	2,45 (s, 6H, CH ₃)		1,35 (s, 2H, NH ₂) 2,8 ve 2,9 (s, 2H, =NH) 12,35 (s, 2H, hidrazo-NH)
2			3310- 3195		3346	3100- 3050	2970	7,83 (m, 10H, Ar-H ve pirazol- NH)	2,35 ve 3,32 (s, 6H, pirazol CH ₃)		6,06 ve 7,1 (s, 4H, pirazol-NH ₂) 11,65 ve 12,17 (s, 2H, hidrazo-NH)
3		3369			3206	3057	2970	7,9 (m, 20 H)	1,25 ve 2,55 (s, 6H, CH ₃)	2,75 ve 2,90 (s,2H,OH)	2,66 ve 2,96 (s,2H,pirazol-NH) 13,3 ve 13,4 (s,2H,hidrazo-NH)
4		3400			3200	3090	2954	7,20-8,25 (m, 20 H, Ar-H ve Ar-OH)	2,74 ve 2,91 (s,6H,pirazol-CH ₃)		11,6 ve 13,4 (s,2H,hidrazo-NH)
5		3368			3199	3020	2922	7,06-8,10 (m,8H,Ar-H)	1,35 ve 2,4 (s,6H,pirazol-CH ₃)		1,90 , 2,6 ve 2,7 (s,3H,pirazol-NH) 12,7 (s,1H,hidrazo-NH)
6		3374			3199	3020	2970	7,8-8,2 (10H Ar-H ve Ar-OH)	1,25 ve 2,4 (s,6H,pirazol-CH ₃) 2,7 ve 2,8 (s,6H,piron-CH ₃)		
7		3401			3212	3010	2922	7,4-7,5(m,Ar-H)	2,75 ve 2,9 (s,6H,CH ₃)	2,25 (s,2H,OH)	1,25 (s,2H,-NH)
8		3374			3204	3020	2950	7,6-8,2 (m,14H,Ar-H)	1,25 ve 2,35 (s,6H,pirazol-CH ₃)	2,61 ve 2,75 (s,2 H,OH)	2,7 ve 2,9 (s,2H,pirazol-NH) 13,2 (s, 1H, hidrazo-NH)
9		3400			3206	3010	2970	7,9-8,1(m,16H,Ar-H)	1,25 ve 2,7 (s,6H,pirazol-CH ₃)	2,8 (s,2H,OH)	2,0 ve 2,1 (s,2H,pirazol-NH)

Tablo 4.2 1-9 Bileşiklerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları

Madde no	Molekül formülü	Molekül kütlesi (g/mol)	% C Hesaplanan	% C Bulunan	% H Hesaplanan	% H Bulunan	% N Hesaplanan	% N Bulunan	Bozunma noktası (°C)
1	$C_{20}H_{18}N_8$	370	64,86	64,35	3,24	3,52	30,27	29,86	>289
2	$C_{20}H_{20}N_{10}$	400	60	59,21	5	5,61	35	34,25	>343
3	$C_{40}H_{30}N_{12}O_2$	710	67,6	66,97	4,22	4,01	23,66	23,24	>240
4	$C_{38}H_{28}N_{12}O_2$	684	66,6	66,3	4,09	3,86	24,56	24,23	>255
5	$C_{28}H_{26}N_{16}O_2$	618	38,18	38,85	4,2	4,06	36,24	36,06	>340
6	$C_{32}H_{26}N_{12}O_6$	677	56,72	55,96	3,84	3,72	24,81	24,12	>262
7	$C_{38}H_{28}N_{14}O_2$	712	64,04	63,25	3,93	3,84	27,52	27,01	>247
8	$C_{30}H_{24}N_{14}O_2$	612	58,82	57,69	3,92	3,45	32,026	31,68	>317
9	$C_{38}H_{26}N_{12}O_6$	746	61,12	61,86	3,48	3,85	22,52	22,14	>232

Sentezlenen boyarmaddelerin değişik tautomerik yapıları mevcuttur. Şekil 4.19' da görüldüğü gibi 4 numaralı bileşik üzerinde olası tautomer formlardan birkaç tanesi gösterilmiştir. Bunlardan tetrakisazo, keto-hidrazo-trisazo, enol-hidrazo-trisazo, dienol-dihidrazo-disazo, diketo-dihidrazo-disazo olanları şekilde verilmiştir. Bunların dışında bu tautomerlerin değişik gösterimleri mevcuttur. Ayrıca bu bileşiklerin değişik anyonik ve katyonik tautomerleri de mevcuttur.

Sentezlenen bileşiklerden hidroksil grubu içeren yapılarda FT-IR spektrofotometresinde (-OH) grubuna ait pikler gözlenmiştir. Buda bize diketo-dihidrazo-disazo tautomerik yapıların baskın olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında 9-14 ppm aralığında gözlenen (-NH) bandlarının hidrazo tautomerlerinden kaynaklandığı ve enol-hidrazo tautomerlerinin daha baskın olduğu düşünölmektedir. 3587-3307 cm⁻¹ gözlenen amino (NH₂) ve 3288-3144 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli imino (NH) bandı bütün tautomer formlarında olası olduğundan, bu bileşiklerin katı halde baskın olarak hangi tautomer formlarından biri olacağını tam olarak göstermemektedir.

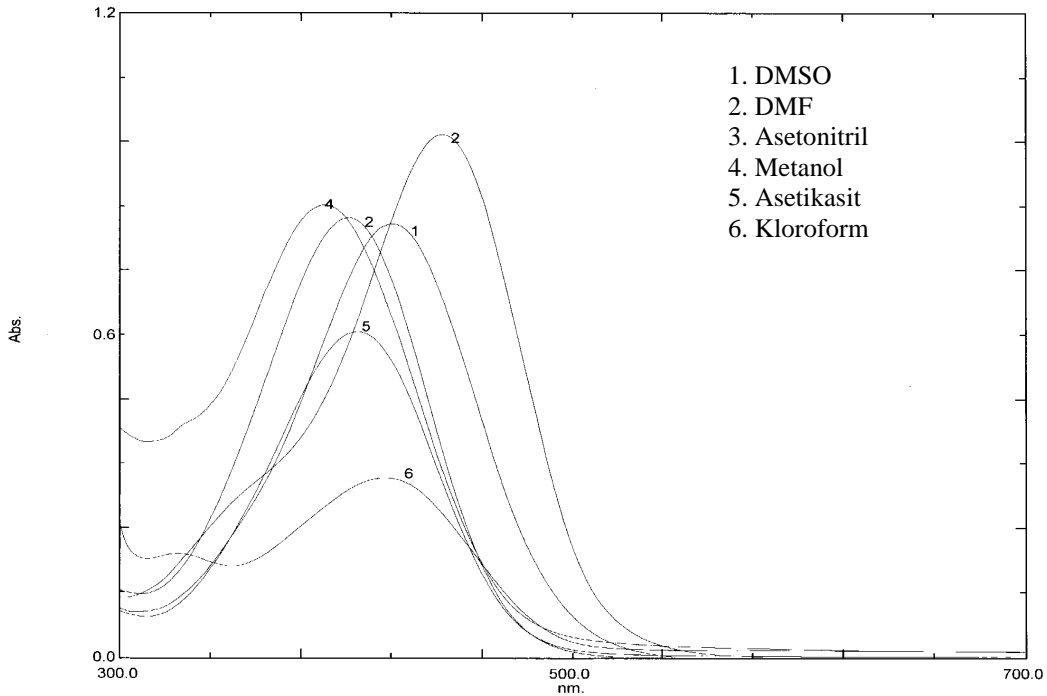


Şekil 4.19 Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

Bileşik 1'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.20'de görülmektedir.

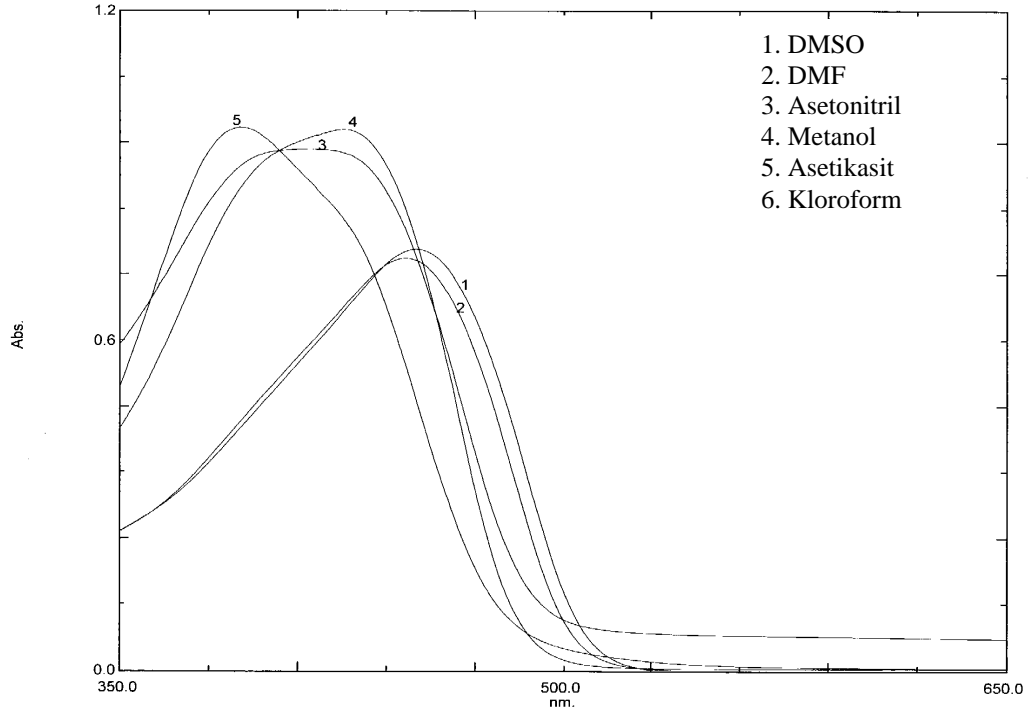


Şekil 4.20 Bileşik 1' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1'in asetikasit, asetonitril, metanol, DMSO içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform içerisinde alınan spektrum iki maksimum gözlenirken, DMF içerisinde alınan spektrumda tek maksimum ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Kloroform, DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Kloroform içinde kısa dalga boyunda düşük şiddetli ikinci bir pik gözlenmektedir. DMF içerisinde ise λ_{mak}

değeri 432 nm de gözlenirken kısa dalga boyunda 353 nm de bir omuzlanma gözlenmektedir. Bu sonuç DMF ve kloroform içinde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

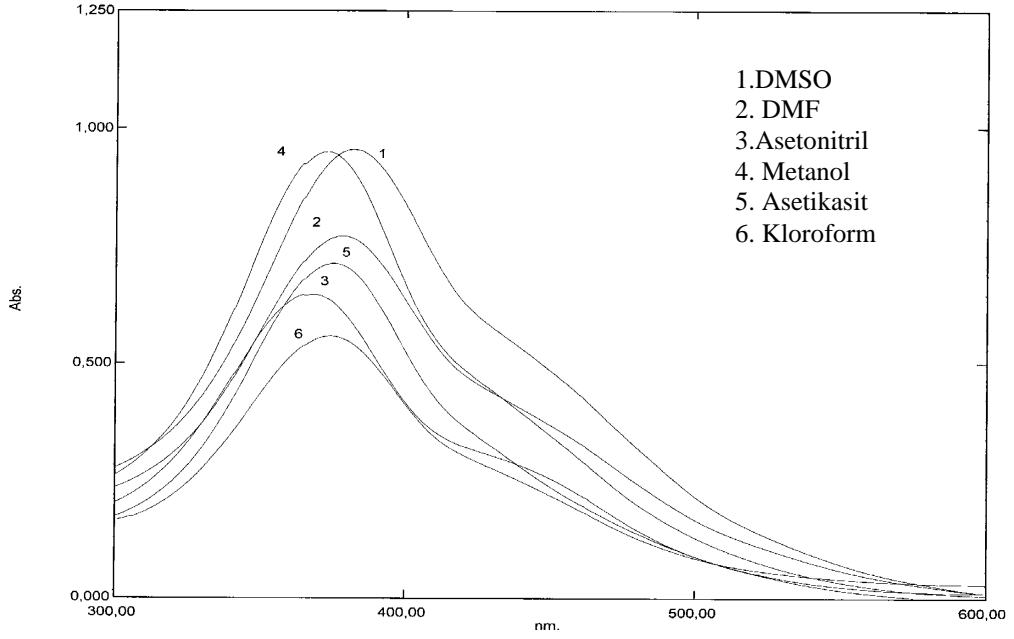
Bileşik 2'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21' de görülmektedir.



Şekil 4.21 Bileşik 2' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 2' nin asetikasit, asetonitril, DMSO ve DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. metanol içindeki spektrum ise simetrik olup tek maksimum ve kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. λ_{mak} değerleri incelendiğinde DMSO ve DMF içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin metanol ve asetonitrildekilere göre hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

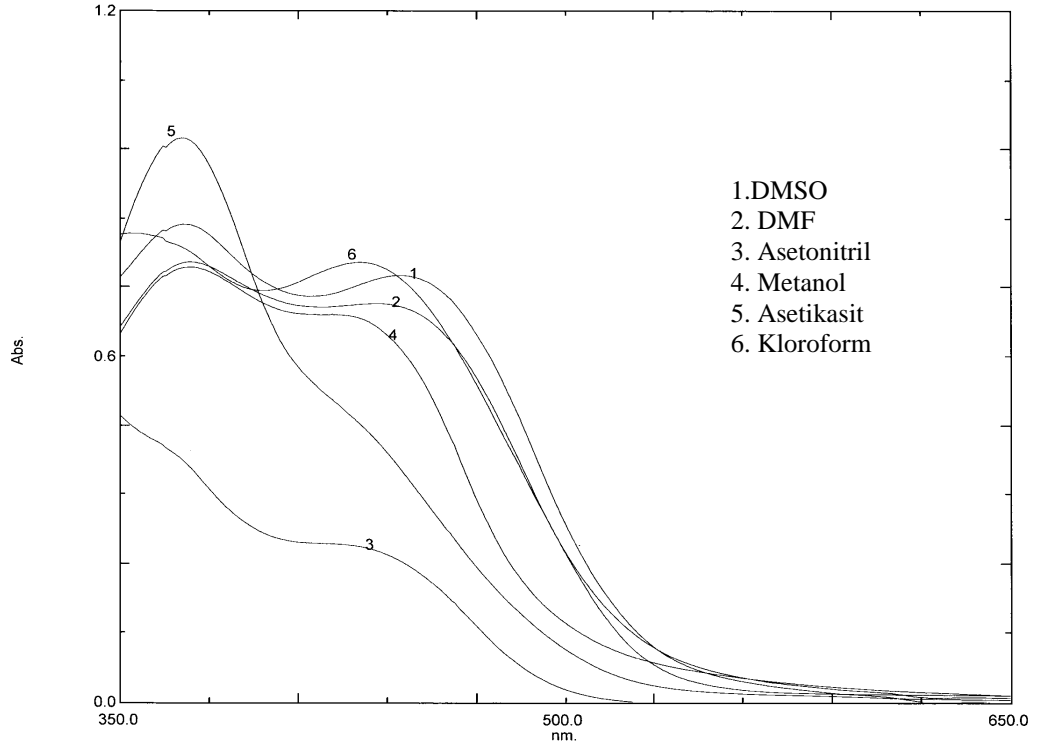
Bileşik 3'ün DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.22' de görülmektedir.



Şekil 4.22 Bileşik 3' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, DMF, asetonitril, metanol ve asetikasit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca tüm çözücülerde alınan spektrumlarda uzun dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. Bu sonuç 3 bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

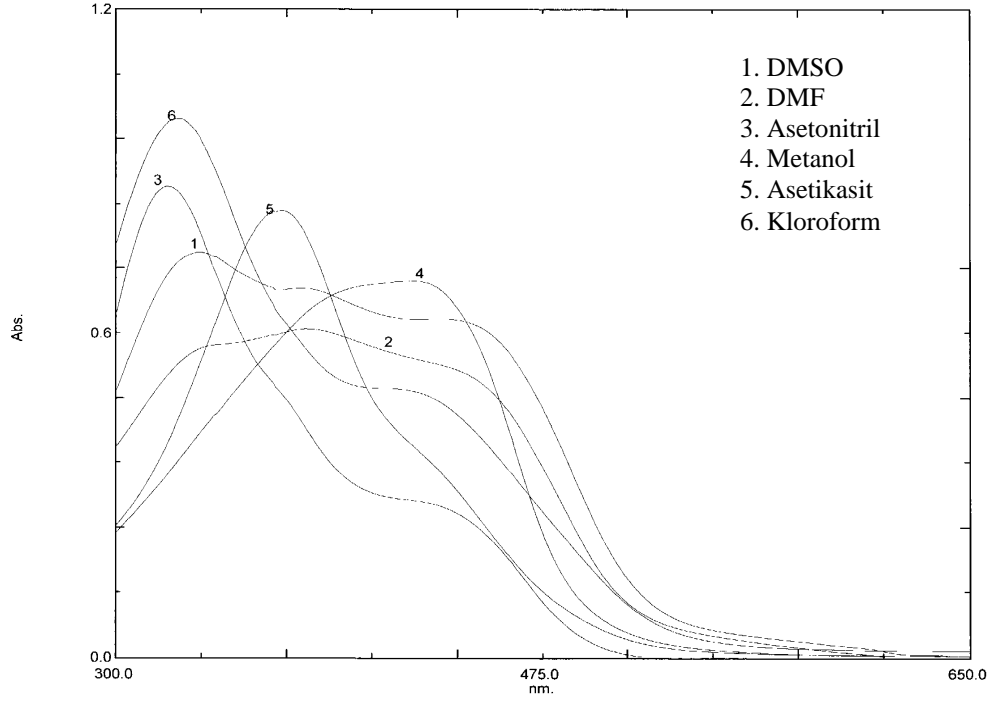
Bileşik 4'ün DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.23' de görülmektedir.



Şekil 4.23 Bileşik 4' ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4'ün, DMSO, DMF, metanol, kloroform, içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Asetikasit içerisinde 374 nm de λ_{mak} değerlerinin yanında uzun 433 nm de bir omuzlanma görülmektedir. Asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde 420 nm de bir absorpsiyon maksimumu görülmektedir. Bu sonuç bize, 4 bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formlar ve iyonik formların dengede olduğunu göstermektedir.

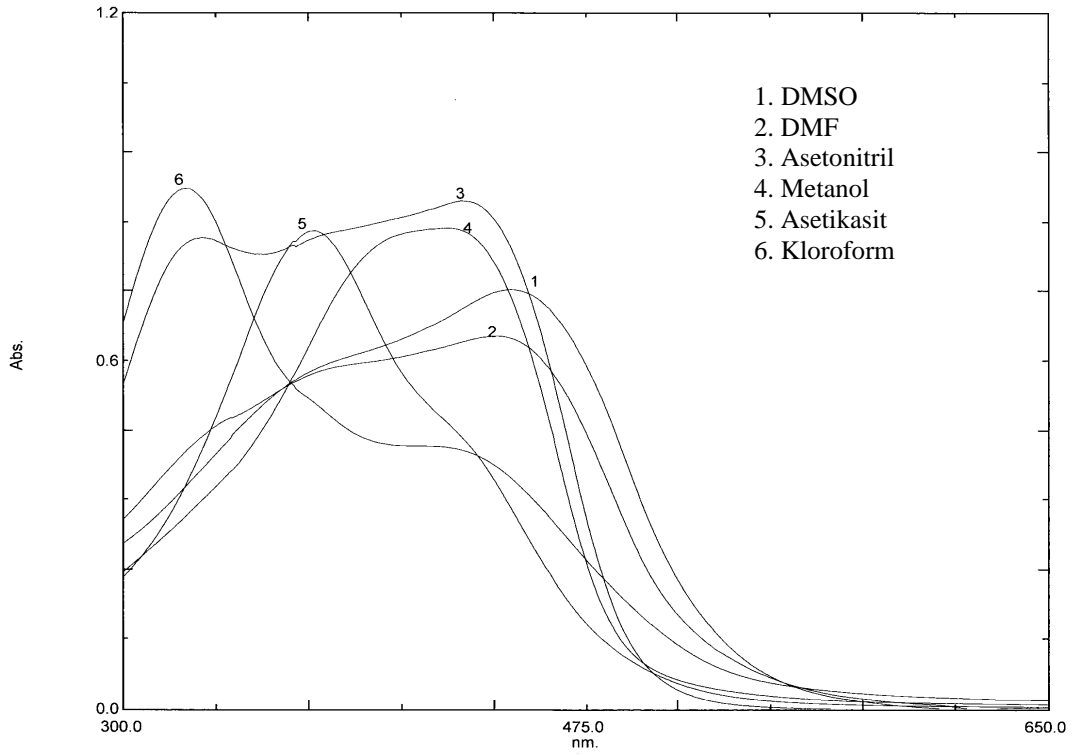
Bileşik 5'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.24' de görülmektedir.



Şekil 4.24 Bileşik 5' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenirken DMF içerisinde kısa ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenirken, metanol içinde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Diğer çözücülerde ise uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMF ve DMSO içinde birden fazla omuzlanma gözlenmektedir. Bu sonuçlar yapının, bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

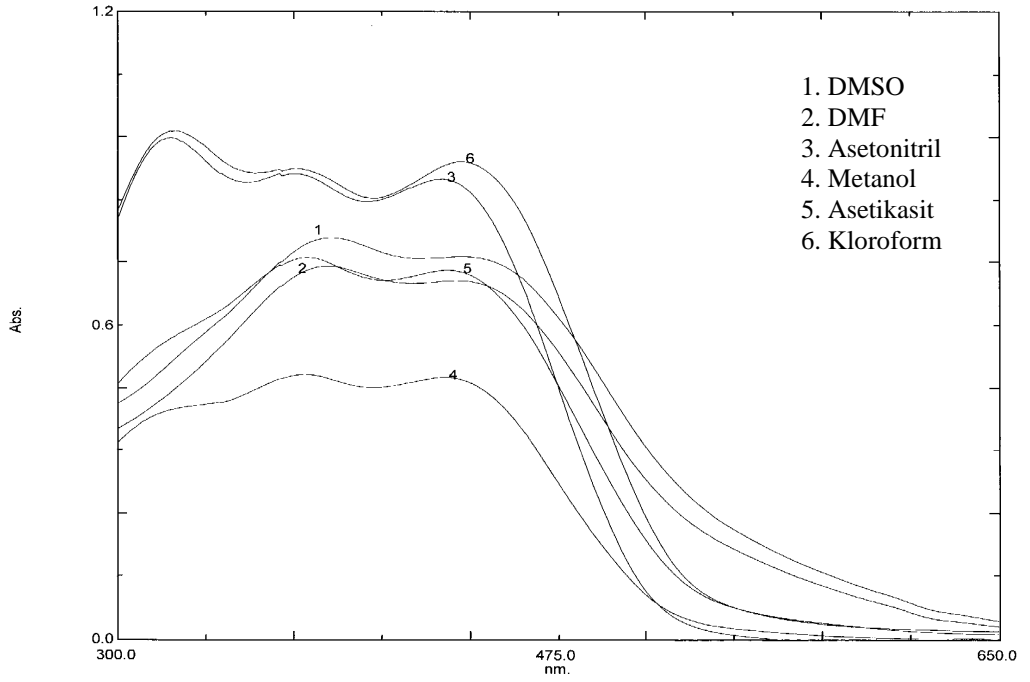
Bileşik 6'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25' de görülmektedir.



Şekil 4.25 Bileşik 6' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6'nın asetonitril içerisindeki absorpsiyon spektrumunda iki maksimum gözlenirken, kloroform ve asetikasit içindeki spektrumları tek maksimum ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Metanol içindeki spektrumda kloroform ve asetikasit içindeki omuzlar aynı dalga boyunda pike dönüşürken kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Kloroform ve asetikasit içinde alınan spektrumlardaki uzun dalga boyunda var olan omuzlanmalar metanol içerisinde pike dönüşürken, kısa dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmiştir. DMSO ve DMF içerisindeki spektrumlarda ise kloroform ve asetikasidin omuzlanmalarından daha uzun dalga boyunda pikler oluşurken kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmiştir. Bu sonuçlar 6 bileşiğinin bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile iyonik formların dengede olduğunu göstermektedir.

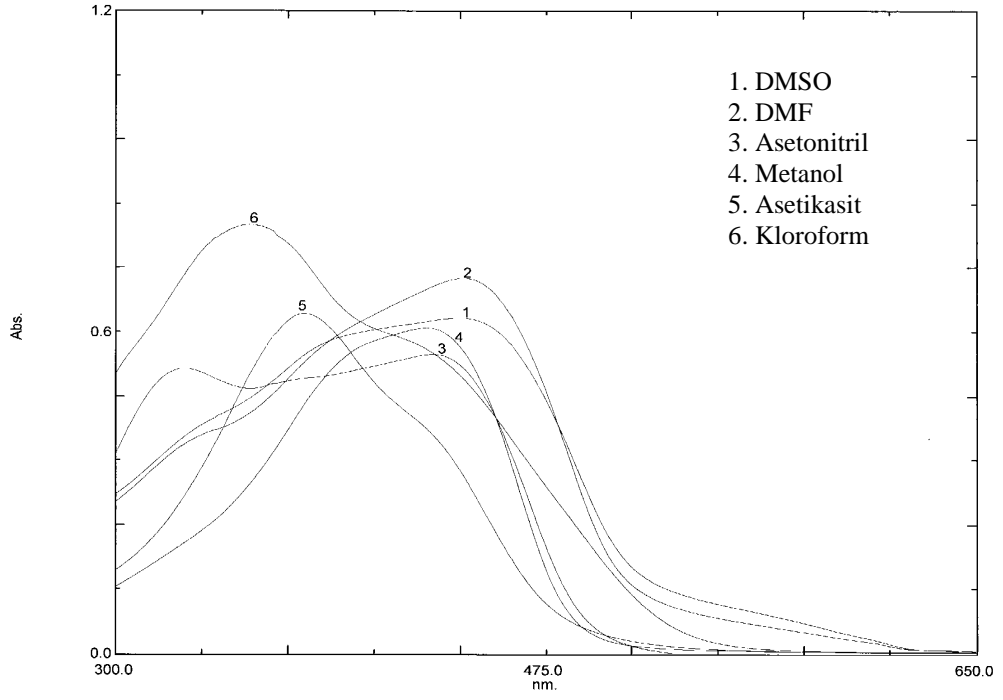
Bileşik 7'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.26' da görülmektedir.



Şekil 4.26 Bileşik 7' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 7'nin DMSO ve DMF, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında omuzlanma gözlenmektedir. Asetikasit içerisinde iki maksimum gözlenirken, asetonitril, metanol, ve kloroform içerisinde üç maksimum gözlenmektedir. Bu sonuçlar 7 yapısının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formların dengede olduğunu göstermektedir.

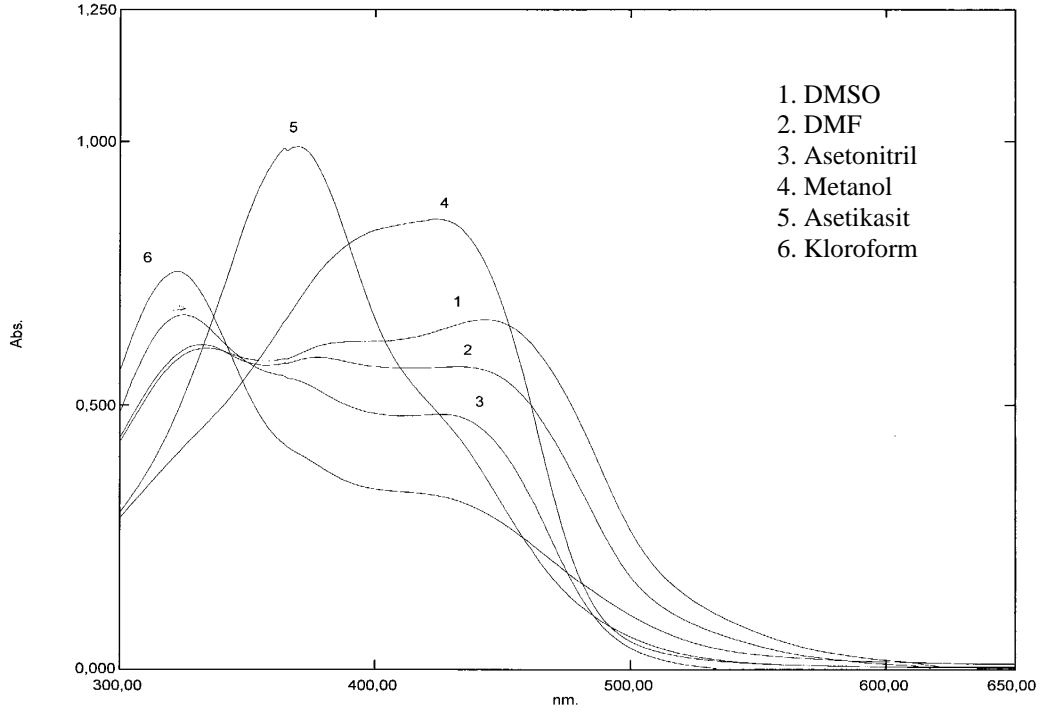
Bileşik **8**'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.27' de görülmektedir.



Şekil 4.27 Bileşik **8**' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **8**'in asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu iki maksimum gözlenirken, kloroform ve metanoldeki spektrumları incelendiğinde kısa dalga boyunda maksimum piki ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol içerisindeki spektrumlarda ise batokromik kayma gözlenirken kısa dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Bu sonuçlar **8** bileşiğinin bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik 9'un DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.28' de görülmektedir.



Şekil 4.28 Bileşik 9' un farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9'un asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu iki maksimum gözlenirken, kloroform ve metanoldeki spektrumları incelendiğinde kısa dalga boyunda maksimum piki ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol içerisindeki spektrumlarda ise batokromik kayma gözlenirken kısa dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Bu sonuçlar 9 bileşiğinin bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3 1-9 Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının değişimi (nm)

Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Asetikait	Kloroform	Metanol
1	420	442 353o	401	404	417	392 324o
2	450	446 333o	431 395o	391 426o	-	427 397o
3	382 454o	377 447o	369 442o	374	373 433o	371 434o
4	370,445	373 441o	433	371 428o	354,431	372 443o
5	334 387o,453o	377 445o	435	367 427o	324 429o	426 386o
6	446 368o	443 375o	433	371 432o	324 435o	423 394o
7	384 455o	381 445o	370,430	377,434	322,437 377o	374,429 316o
8	449 386o	441 380o	433	377 426o	355 427o	426 399o
9	448,335 384o	331,377 442o	435	368 426o	322 429o	426 391o

o: omuz

Tablo 4.3' de **1-9** bileşiklerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M' lık çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre 1 ve 2 bileşikleri DMSO içerisinde, 1,4,5,6,8,9 bileşikleri asetonitril içerisinde, 1 ve 3 bileşikleri asetikait içerisinde, 1 bileşiği kloroform içerisindeki çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki görülürken, bunların dışındaki spektrumlarda maksimum absorpsiyon pikinin yanında kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir.

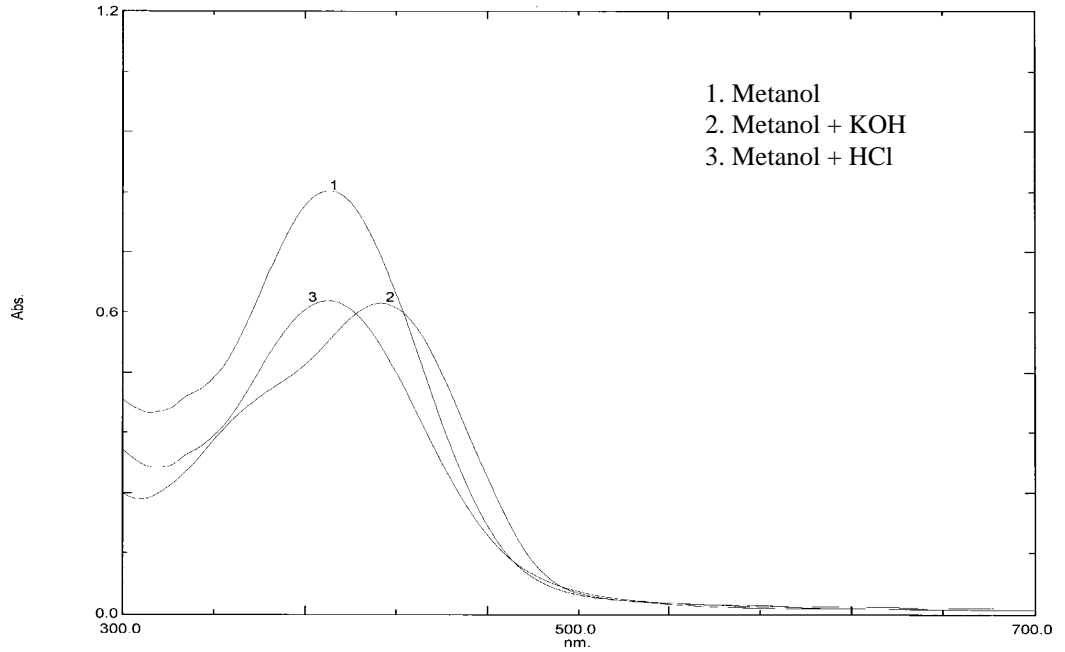
Ayrıca 1 ve 8 bileşiklerinin çözücülerde var olan omuzlanmaları kısa dalga boyunda göze çarpmaktadır. 2 bileşiğinin var olan omuzlanmalarından asetikait içerisinde olan uzun dalga boyunda diğerleri kısa dalga boyundadır. 3 ve 4 bileşiğinin var olan omuzlanmaları uzun dalga boyunda göze çarpmaktadır. 5 ve 7 bileşiklerinin var olan omuzlanmaları uzun dalga boyunda görülürken metanol içerisindeki spektrumda kısa dalga boyunda gözlenmiştir. 6 bileşiğinin var olan omuzlanmaları asetikait ve kloroformdaki uzun dalga boyunda diğerleri kısa dalga boyunda gözlenmiştir. 5 ve 9 bileşiklerinin DMSO içerisindeki spektrumlarında iki maksimum ve bir omuz

gözlenmektedir. 9 bileşiminin DMF içerisindeki spektrumunda iki maksimum ve bir omuz gözlenmektedir. 9 bileşiminin asetik asit ve kloroformdaki omuzlanmaları uzun dalga boyunda metanoldeki ise kısa dalga boyunda göze çarpmaktadır. Bu sonuçlara göre simetrik pik gösteren bileşikler bu çözücülerde tek bir tautomerik yapıda bulunurken, diğerleri hem tautomerik yapı hem de anyonik veya katyonik formda bulunmaktadır.

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz İlavesi İle Değişimin İncelenmesi

Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde daha nötr olan çözücülere göre hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol gibi çözücüler içindeki spektrumlar ise daha nötr olan çözücülere göre batokromik kaymaya neden olmaktadır. Çözücülerin bu tür etki göstermesi tautomerik dengelerin varlığını düşündürmektedir. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için metanol içinde hazırlanan çözeltilere KOH ve HCl ilave edilerek alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4’ de özetlenmektedir.

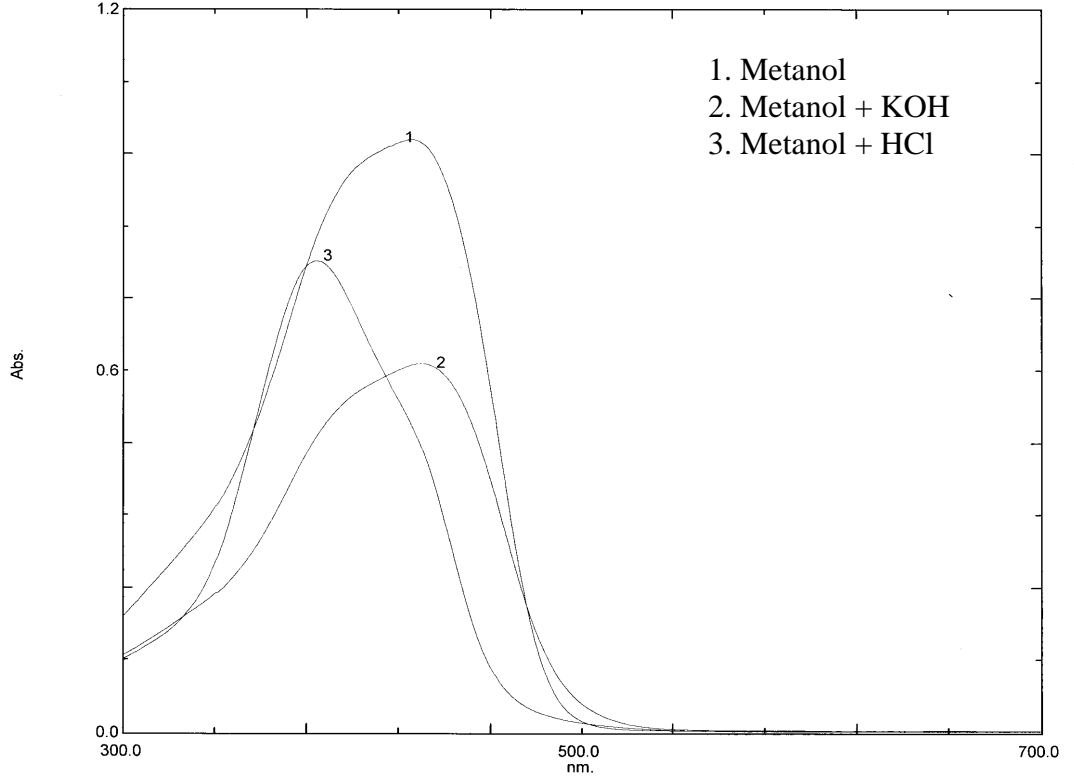
Bileşik 1’ in metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.29’ da verilmiştir.



Şekil 4.29 Bileşik 1’ nin asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1’ in metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

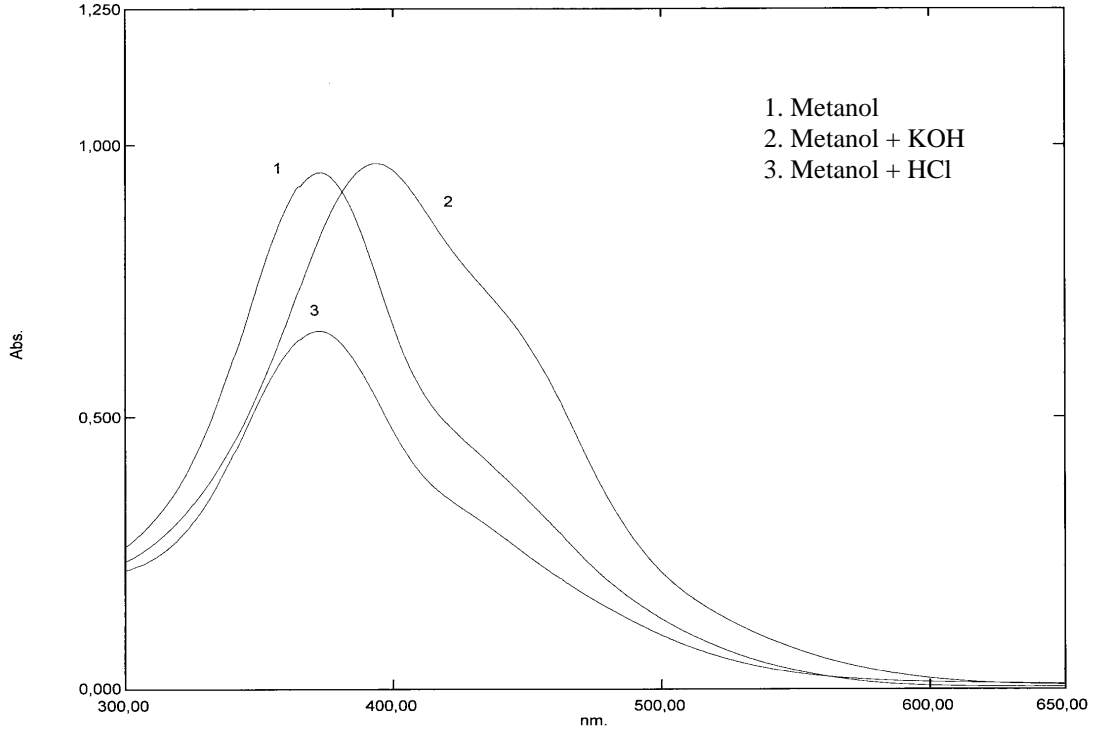
Bileşik 2’ nin metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.30’ da topluca verilmiştir.



Şekil 4.30 Bileşik 2' nin asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 2' nin metanol içerisindeki ve metanol + KOH çözeltisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmiştir. KOH ilave edildiğinde ise metanolde alınan spektruma göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

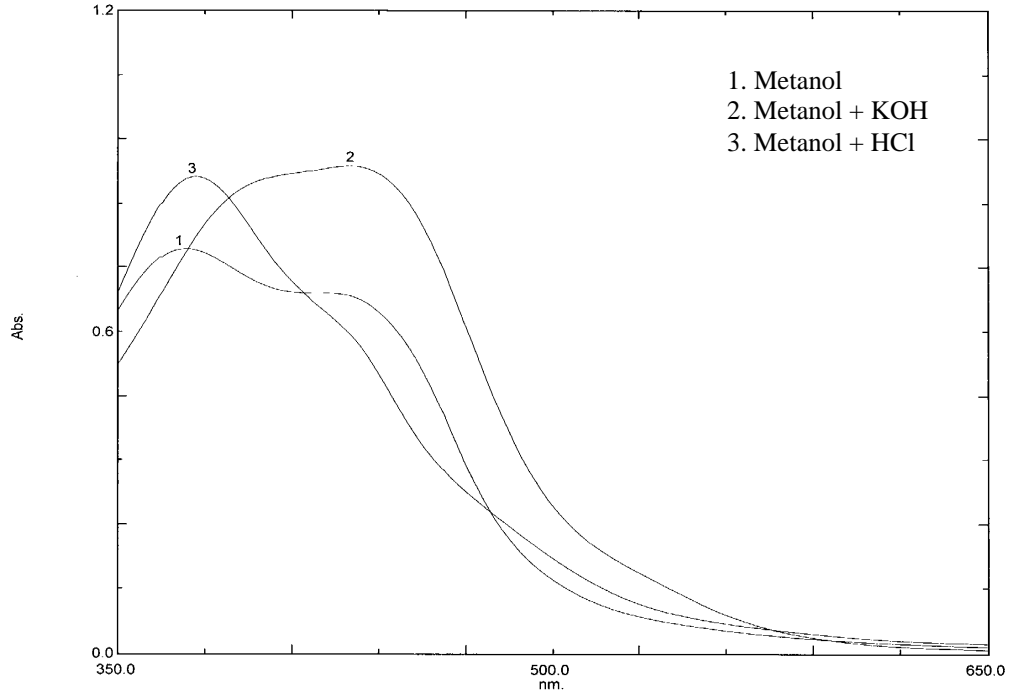
Bileşik 3' ün metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.31' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.31 Bileşik 3' ün asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 3' ün metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğramakla beraber her bir spektrumda uzun dalga boyunda omuzlanma olduğu gözlenmektedir.

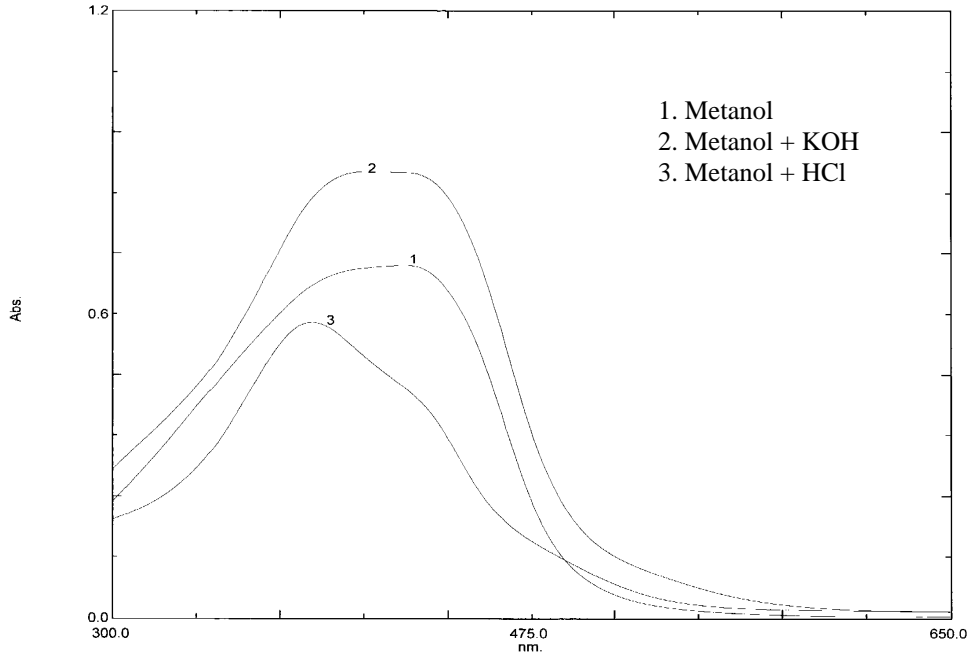
Bileşik 4' ün metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.32' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.32 Bileşik 4' ün asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4' ün metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma olduğu görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma olduğu gözlenmektedir.

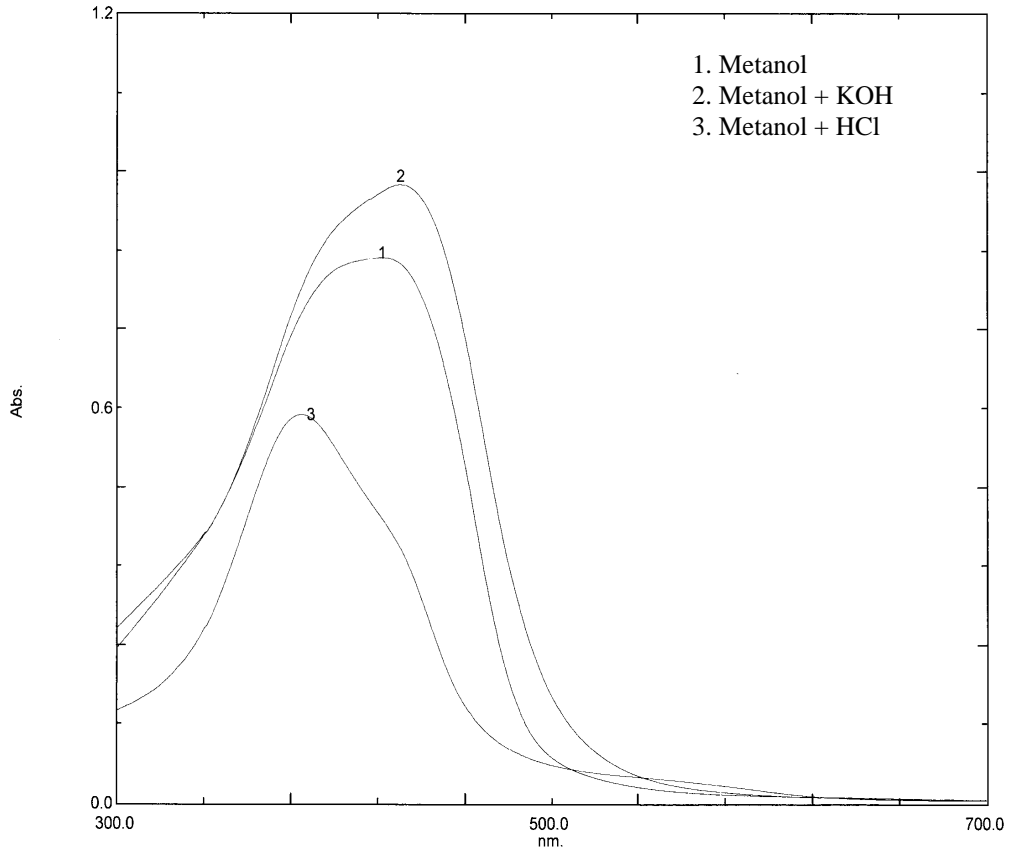
Bileşik 5' in Metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.33' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.33 Bileşik 5' in asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5' in metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde ise metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok fazla bir değişime uğramadığı gözlenmektedir.

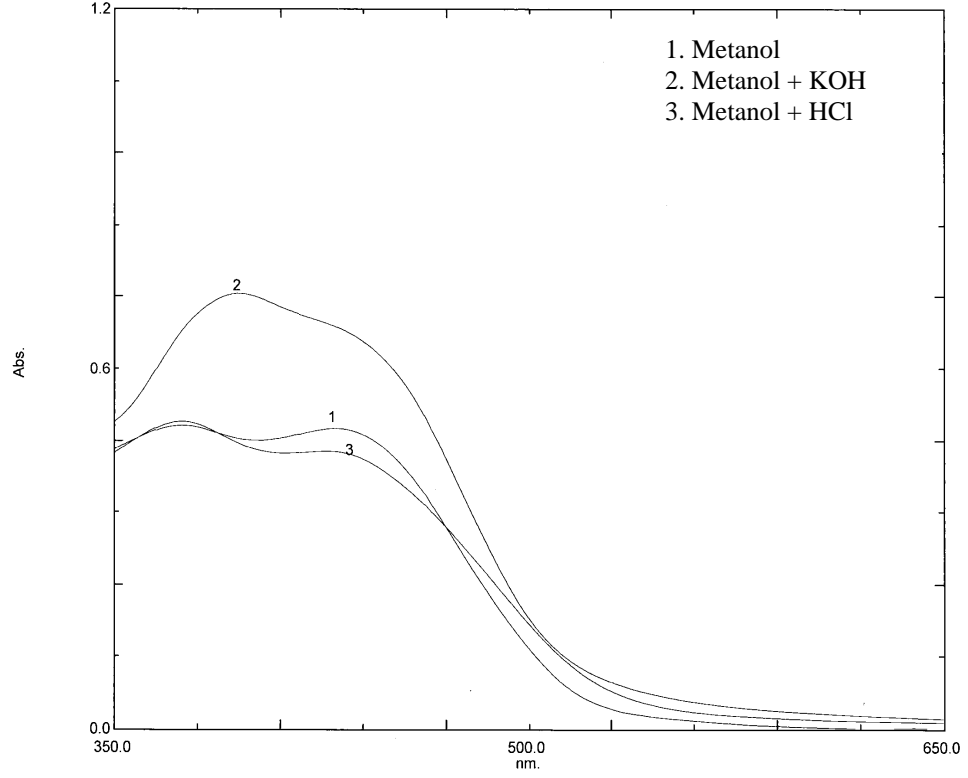
Bileşik 6' nın metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.34' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.34 Bileşik 6' nın asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 6' nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde ise metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmiştir.

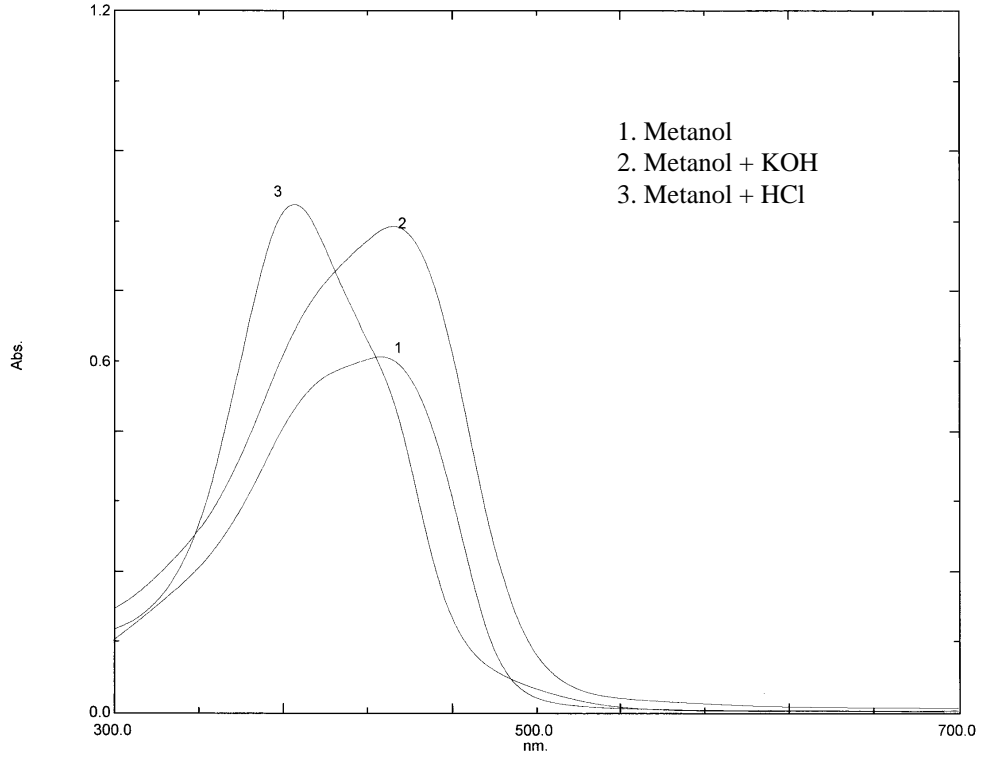
Bileşik 7' nin metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.35' de verilmiştir.



Şekil 4.35 Bileşik 7' nin asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 7' nin metanol içerisindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, HCl ilave edildiğinde ise herhangi bir değişime uğramadığı gözlenmektedir.

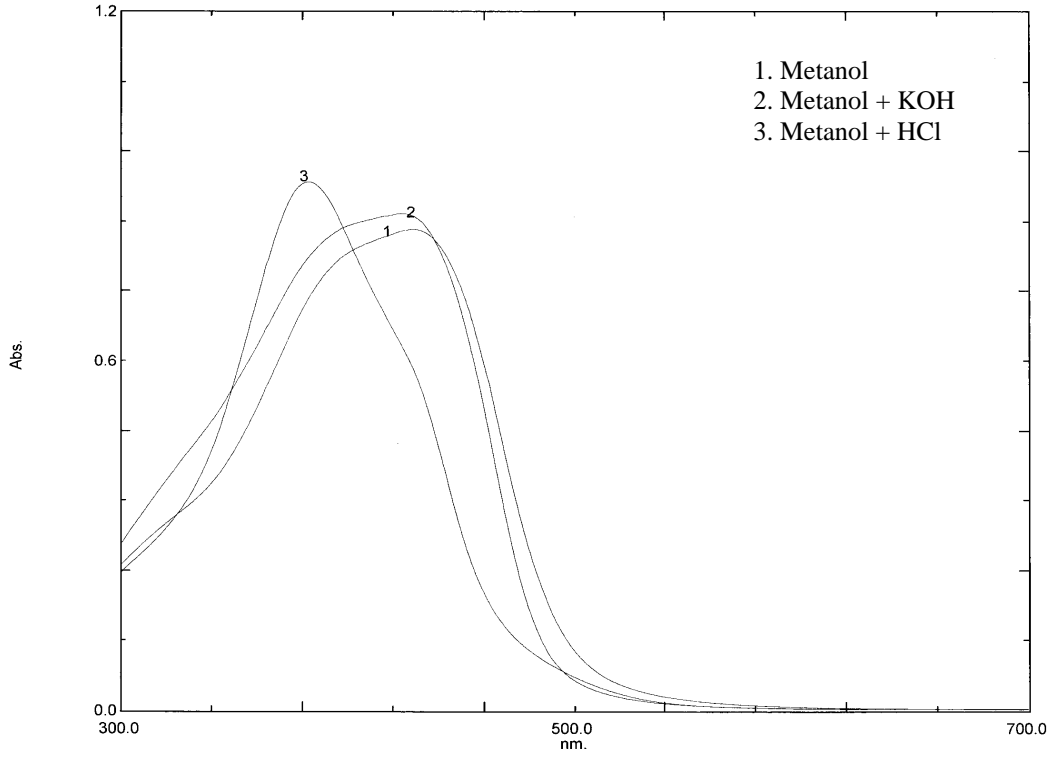
Bileşik **8**' in metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.36' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.36 Bileşik **8**' in asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **8**' in metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Metanol ve Metanol + KOH içerisinde alınan spektrumda kısa dalga boyunda omuzlanma, Metanol + HCl içerisindeki spektrumda ise uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmiştir.

Bileşik 9' un metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.37' de verilmiştir.



Şekil 4.37 Bileşik 9' un asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 9' un metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Metanol ve Metanol + KOH içerisinde alınan spektrumda kısa dalga boyunda omuzlanma, Metanol + HCl içerisindeki spektrumda ise uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmiştir.

Tablo 4.4 1-9 Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit-baz etkileşimi ile değişimi (nm)

Madde No	Metanol	Metanol + KOH	Metanol + HCl
1	392 324o	412 352o	390
2	427 397o	429 389o	383 425o
3	371 434o	392 450o	372 432o
4	372 443o	433 394o	377 433o
5	426 386o	430 390o	381 431o
6	423 394o	432 393o	386 436o
7	429, 374o	393 442o	372 444o
8	426 399o	432 396o	385 430o
9	426 391o	431 393o	382 436o

o: omuz

Tablo 4.4 'de bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerlerinin çözücüye baz ilavesi ile değişimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan spektrumları incelendiğinde, genel olarak bileşiklerin baz (KOH) eklenmesine karşı daha duyarlı oldukları gözlenmiştir. **1-9** bileşiklerinin metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarının, metanol içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarına göre batokromik kaydığı ve DMSO ve DMF içerisinde alınan maksimumlara benzediği görülmektedir. Metanol + HCl içerisindeki spektrumlar genel anlamda incelendiğinde λ_{mak} değerleri metanolde alınan spektrumlara göre hipsokromik kaymıştır. 3,4 nolu bileşiklerde çok fazla bir değişim olmamıştır.

Genel olarak absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında metanol içerisinde alınan spektrumların 3 ve 4 bileşikleri hariç tamamında kısa dalga boyunda bir

omuzlanmanın olduğu, HCl eklendiğinde ise kısa dalga boyundaki omuzların pik, piklerin ise omuza dönüştüğü gözlenmektedir. 1 bileşiğinde omuzun kaybolarak tek maksimuma dönüştüğü, 3 ve 4 nolu bileşiklerde fazla bir değişikliğin olmadığı gözlenmektedir. Bu durum bileşiklerin tautomer karışımları şeklinde bulunduğunu göstermektedir. (1) bileşiğinde ise metanolde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmekte iken, ortama HCl eklendiğinde omuzlanma kaybolmuş simetrik bir pik haline dönüşmüştür. Buda bize (1) bileşiğinin metanol ortamında tautomer karışımı şeklinde bulunduğunu HCl eklenince omuzlanmanın kaybolması omuzun anyonik formda olduğunu göstermektedir. (1) bileşiğinin yine DMF içerisinde var olan kısa dalga boyundaki omuzun asetikasit içerisinde kaybolması bu durumu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Akhter Z., Khan M.S., Bashir M.A.**, 2004: Novel Organometallic Aromatic Azo Polyesters Based on Ferrocene, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, Vol. 14, No. 4, 253-267.
- Andruzzi L., Altomare A., Ciardelli F., Solaro R., Hvilsted S. and Ramanujam P.S.**, 1999: Halographic gratings in azobenzene side-chain polimethacrilates, *Macromolecules*, Vol.,32, No.2, 448-454.
- Antonov, L. and Stoyanov, S.**, 1995: Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol, *Dyes and Pigments*, Vol.28, No.1, 31-39.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D. and Fatuzzo, F.**, 1993: Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiazole, *Dyes and Pigments*, Vol.21, 67-74.
- Ayyangar, N.R., Lahoti, R.J. and Lugade, A.G.**, 1986: Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties, *J. Soc. Dyers Colour*, Vol.102, 176-181.
- Bauer W, Hunger K.**, 1987: DE 3534634.
- Bauer W.**, 1992: The 2nd symposium on the chemistry of functional dyes, Osaka, Japan.
- Berg R.H., Hvilsted S., and Ramanujam P.S.**, 1996: Peptide oligomers for holographic data storage, *Nature*, Vol.383, No.660, 505-508
- Bello, K.A.**, 1995: Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component, *Dyes and Pigments*, Vol.27, No.1, 45-54.
- Butler, N.R.**, 1975: The diazotisation of heterocyclic primary amines, *Chemical Reviews*, Vol.75, No.2, 241-257.
- Butler, R.N., Lambe, T.M. and Tombin, J.C.**, 1973: Stable heterocyclic primary nitros amin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1357-1361
- Christie, R.M., Howie, B.D.**, 2009: Potential alternatives for 3,3-dichlorobenzidine as tetrazo components for diarylide yellow and orange pigments, Part 1: p-Phenylenediamine and its derivatives, *Dyes and Pigments* Vol. 80, No, 2 245-253.
- Chigrinov, V., Prudnikova, E., Kozenkov, V., Kwok, H., Akiyama, H., Kawara, T., Takada, H., Takatsu, H.**, 2002: Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells, *Liq. Cryst.* Vol. 29, No. 10 ,1321-1327

- Dann, O.**, 1949: Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester, *Chem. Ber.*, Vol. 82, 72-76.
- Dawson, J.F.**, 1983: The syructure and properties of disperse dyes in polyester coloration, *J.Soc. Dyers Colour*, Vol.99, 183-191.
- Dawson, J.F.**, 1978: Developments in disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, Vol.9, 25-35.
- Dawson, J.F.**, 1984: Fifty years of disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, Vol.1, 90-97.
- Diener, H. and Güleç, B.**, 1989: Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium, *Helv. Chim. Acta*, Vol.72, 800-805.
- Diener, H. and Zollinger, H.**, 1986: Mechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions, *Canadian J. Chem.*, Vol.64, 1102-1107.
- Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A. and El-Ees, S.K.**, 1978: Structure of 3-arylazo-4-hydroxycoumarins, *Indian J. Chem. Sect. B*, Vol.16B, No.4, 295-296.
- Ertan, N.**, 2000: Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, Vol.44, 41-48.
- Ertan, N. and Eyduran, F.**, 1995: The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, Vol.27, No.4, 313-320.
- Forlani, L., De Maria, P. and Fini A.**, 1980: Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-substituted-2-N,N-dimethylaminothiazole, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, No. 8, 1156-1158.
- Freeman H.S., Hinks D., Esancy J.**, 1996: Genotoxicity of azo dyes: bases and implications. In: Peters AT, Freeman HS, editors. Advances in color chemistry series, physico-chemical principles of color chemistry. London:Blackie Academic and Professional,. vol. 4, p. 254-292.
- Freemann, H.S., Williard, C.S. and Hsu, W.N.**, 1986: Purification procedures for synthetic dyes. 1.dry column chromatography, *Dyes and Pigments*, Vol.7, 397-405.
- Fishbein In: Hutzinger D**, 1984: The handbook of environmental chemistry, vol.3 part C. New York: Springer-Verlag,. p. 1-40.
- Giri, S. and Mishra, A.M.**, 1984: Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted-4-hydroxycoumarin derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, Vol.32, 759-762.
- Genshaw M.A.**, 1980:White WI. US patent 4211845.
- Goerdeler, J. and Haubric, H.**, 1960 Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer diazoverbindungen, *Chem. Ber.*, Vol.93, 397-405.
- Haddow A.**, 1965 , *New Scientist* ;25:348.

- Haselbach, E.** 1970: Elektronenstruktur und physikalisch-chemische eigenschaften von azo-verbindungen, teil XV über die struktur der protonierten azobridge in azobenzolderivaten, *Helv. Chim. Acta*, Vol. 53, 1526-1543.
- Hildebrandt R., Hegelich M., Keller H.M. Marowsky G., Hvilsted S., Holme N.C.R., and Ramanujam P.S.,** 1998: Time-resolved investigation of photoinduced birefringence in azobenzene side-chain polyester films, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 81, No. 25, 5548-5551.
- Hinks D., Freeman H.S., Nakpathom M., Sokolowska J.** 2000: Synthesis and evaluation of organic pigments and intermediates.1. Nonmutagenic benzidine analogs, *Dyes and Pigments*, Vol.44, 199-207.
- Hinks D., Freeman S., Arai Y., Ando H.,** 2001: Synthesis and evaluation of organic pigments. 2. Studies of bisazomethine pigments based on planar nonmutagenic benzidine analogs, Vol.48, No.1, 7-13.
- Ho, Y.W.,** 2005: Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno [2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes and Pigments*, Vol.64, No.3, 223-230.
- Ho, Y.W. and Wang, I.J.,** 1995: Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b] pyridine derivatives, *Dyes and Pigments*, Vol.29, No.2, 117-129.
- Hodgson, H.H. and Walker, J.,** 1935: The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenyldiamine, *J. Chem. Soc.*, 530-536.
- Hodgson, H.H. and Walker, J.,** 1933: The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction, *J. Chem. Soc.*, 1620-1621.
- Holland V.R., Saunders B.C., Rose F.L., Walpole A.L.,** 1974: A safer substitute for benzidine in the detection of blood, *Tetrahedron*, Vol.30, 3299-3302.
- Holme N.C.R., Nikolova L., Norris T.B., Hvilsted S., Pedersen M., Berg R.H., Rasmussen P.H., and Ramanujam P.S.,** 1999: Physical processes in azobenzene polymers on irradiation with polarized light, *Macromol. Symp.* Vol.137, 83-103
- Hunger K., Frolich H., Hertel H., Habig H.,** 1986: DE 3511544
- Hunger K., Frolich H., Hertel H., Habig H.,** 1987: DE 3511545
- Iftime G., Fisher L., Natansohn A., and Rochon P.,** 2000: Photoinduced birefringence in copolymers containing Disperse Red 1 and styrene, *Can. J. Chem.* Vol.78, No.4,409-414.
- Kalatzis, E. and Mastrokalos, C.,** 1974: Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 498-502.
- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S.,** 1984 Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes, *Dyes and Pigments*, Vol.5, No.2, 83-108.

- Kishimoto, S., Kitahara, S. and Manabe, O.**, 1975 , *Chem. Abst.*, 82: 30630r.
- Kumar, G.S. and Neckers D.C.**, 1989: Photochemistry of azobenzene-containing polymers, *Chem. Rev.* Vol.89, No.8, 1915-1925.
- Kulinna C., Hvilsted S., Hendann C., Siesler H. W., and Ramanujam P. S.**, 199: Selectively deuterated liquid crystalline cyanoazobenzene side-chain polyesters. 3. Investigations of laser-induced segmental mobility by Fourier transform infrared spectroscopy *Macromolecules*, Vol.31, No.7, 2141-2151.
- Kurbanova R., Mirzaoglu R., Ahmedova G., Şeker R., Özcan E.**, 1998: Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, No.34, 1-102
- Lestina, C.J. and Regan, T.H.**, 1969: The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled coumpound, *J. Org. Chem.*, Vol.34, No.6, 1685-1686.
- Lyčka, A. and Murstroph, H.**, 1989: ¹⁵N- and ¹³C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine, *J. Prakt. Chemie*, Vol.331, No.1, 11-14.
- Meng, X., Natansohn A., and Rochon P.**, 1996: Azo polymers for reversible optical storage. 11 poly{4,4'-(1-methylethylidene)bisphenylene 3-[4-(4-nitrophenylazo)Phenyl]-3-aza-pentanedioate, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* Vol.34, No.8, 1461-1466.
- Naik, D.N. and Desai, K.R.**, 1990: Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, *Dyes and Pigments*, Vol.14, 1-7.
- Natansohn, A. and Rochon P.**, 2001: 2000 Macromolecular Science and Engineering Award Lecture - The versatility of azobenzene polymers, *Can. J. Chem.* Vol.79, No.7, 1093-1100.
- Nikolov, P., Fratev, P. and Stoyanov, S.**, 198:) Flourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes , *Z. Naturforsch*, Vol.36A, 191-196.
- OSHA., Carcinogens: occupational health and safety standards. US Federal Register (1974);39:3756-3797.
- Peters, A.T., Yang, S.S. and Chisowa, E.**, 1995: Monoazo disperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, Vol.28, No.3, 151-164.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E. and Xisai, M.**, 1992: Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, Vol.20, No.1, 41-51.
- Peters, A.T. and Gbadamosi, A.**, 1992: Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano- N-β-hydroxyethylalaniline, *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol.53, 301-308.

- Rasmussen, P.H., Ramanujam P.S., Hvilsted S., and Berg R.**, 1999: A remarkably efficient azobenzene peptide for holographic information storage, *J. Am. Chem. Soc.* Vol.121, No.20, 4738-4743.
- Razus, A.C.**, 2000: Syntheses of polycyclic compounds by oxidative coupling of azulene-1-azoarenes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, No.6, 981-988
- Razus, A.C., Nitu C., Carvacı S., Birzan L., Razus S.A., Pop M., Tarko L.**, 2001: Synthesis and reactions of *N*-(azulen-1-ylmethylene)arylamines *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, No.10, 1227-1233.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W.**, 1990: Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol.47, No.1, 39-46.
- Schwander, H.R.**, 1982: Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, Vol.3, No.2,3, 133-160.
- Searle, C.E.**, 1970: *Chemistry in Britain*, Vol.6, No.5, 198-200.
- Shahin, M.M., Rovers A, Bugaut A, Kalopisis G.**, 1980: Structure-Activity-Relationships within a series of 2,4-diaminoalkoxybenzene compounds, *Mut Res*, Vol.79, No.4, 289-306.
- Syz, M. and Zollinger, H.**, 1965: Die Hammett'sche substituentanten für mund p-ständige phenylazogruppen, *Helv. Chim. Acta*, Vol.48, No.2, 383-385.
- Tilki, T., Şener, İ., Karcı, F., Gülce, A., Deligöz, H.**, 2005: An approach to the synthesis of chemically modified bisazocalix[4] arenes and their extraction properties, Vol.61, No.40, 9624-9629.
- The Carcinogenic Substances Regulations 1967: UK Statutory instrument no. 879.
- Toth, G. and Podanyi, B.**, 1984: Investigation of N-NO₂→C-NO₂ rearrangement of 2-nitroaminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 91-94.
- Todorov, T., Nikolova, L., and Tomova, N.**, 1984: Polarization holography.1. a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence, *Appl. Opt.* Vol.23, No.23, 4309-4312.
- Towns, A.D.**, 1999: Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, Vol.42, No.1, 3-28.
- Weaver, M.A. and Shuttleworth, L.**, 1982: Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, Vol.3, No.(2,3), 81-121.
- Williams, A.J. and Gupta, V.K.**, 2000: Incorporation of a photochromic hinge in a rodlike polypeptide and its influence on dielectric and optical properties *J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys.* Vol.39, No.22, 2957-2973.
- Wu, Y., Demachi, Y., Tsutsumi, O., Kanazawa, A., Shiono, T., Ikeda, T.**, 1998: Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 2. Effect of spacer length of the azobenzene unit on alignment behavior *Macromolecules* Vol.31, No.4, 1104-1108.

- Yasuda, H. and Midorikawa, H.**, 1966: The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes, *J. Org. Chem.*, Vol.31, 1722-1725.
- Zhou Xue-Qin, Pan Pu-Dun, Chen Hong-Zheng, Wang Mang.**, 1998: Synthesis and photoconductivity study of new bisazos containing hydrazone groups, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol.115, No.3, 207-212
- Zenhäusern, A. and Zollinger, H.**, 1962: Assoziation bei azoverbindungen II : Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten, *Helv. Chim. Acta*, Vol.45, No.6, 1890-1898.
- Zollinger, H.**, 1991: *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Werheim, New York, s 134.
- Zollinger, H.**, 1955: Abhängigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokupplung von basenkonzentraion und diazokomponente, *Helv. Chim. Acta*, Vol.38, 1597-1623.
- 7th annual report on carcinogens. 1994: PB95-109781,. p.152, 175, 178.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Gülşah AYDIN
Doğum Yeri ve Tarihi : Şişli / İSTANBUL, 30/06/1986
Lisans Üniversite : Karadeniz Teknik Üniversitesi

ULUSAL BİLDİRİLER

1. Aydın, G., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör O., “3-(piridilamino)izobenzofuran-1(3H)-on bileşiklerinin moleküler yapılarının incelenmesi”, XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak-Türkiye, 29 Haziran – 2 Temmuz 2010
2. Aydın, G., Şener İ., “Yeni tetrakisazo boyarmaddelerin sentezi ve elektronik spektrumlarının incelenmesi” XXV. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum-Türkiye, 27 Haziran – 2 Temmuz 2011