

GİRİŞ

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerin genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: $Ar-N=N-R$. Burada R : aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyar maddelerin hiç birinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıfın boyarmaddelerinin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesini mümkün kılar.

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde kullanımında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır.[2]

Sentetik boyarmaddeler, 19. yüzyıl ortalarında doğal boyarmaddelerin kimyasal esaslarının araştırılması sonucu geliştirilmişlerdir. Sentetik boyarmaddeler doğal boyarmaddeye karşın hazır petrokimyasal hammaddeye dayanarak uygun maliyetlerde boyarmadde üretimi sağlanmıştır.

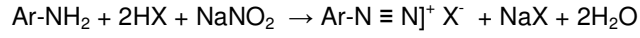
Halen kullanımda olan boyarmaddelerin % 70' i azo boyarmaddeler sınıfına aittir. Azo boyarmaddeler nispeten kolay ve bütün boyarmadde nüanslarında ve farklı kullanım amaçları için farklı haslıklarda üretilebilmektedir. Enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Bunlardan bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 azo boyarmaddesinden 130 tanesinin, belirli koşullar altında redüktif parçalanması sonucunda aromatik arilamin bileşiklerinin oluştuğu saptanmıştır. [1]

Azo grubunu üç ya da daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilebilir.

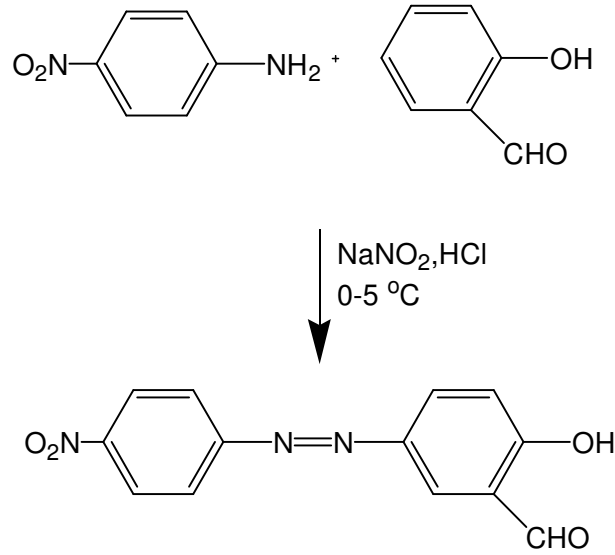
Bu çalışmada kullanılan bazı genel yöntemler aşağıda verilmektedir:

1.Azo Grubu İçeren Boyaların Sentezi

Azo boyarmaddelerin sentezi iki basamaktan oluşur. Birinci basamağı primer aminin diazolanması oluşturur. Primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0- 5° C de asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür.



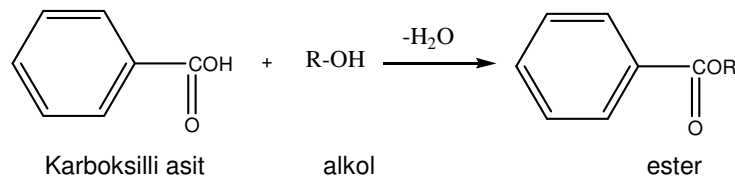
Oluşan diazonyum tuzunun 2-hidroksibenzaldehitte kenetlenme reaksiyonu sonucu azo boyarmadde sentezlenmiş olur.



Şekil.1. Azo grubu içeren Boyarmaddenin Sentez Reaksiyonu

2.Karboksilli Asitlerin Esterleşme Reaksiyonları

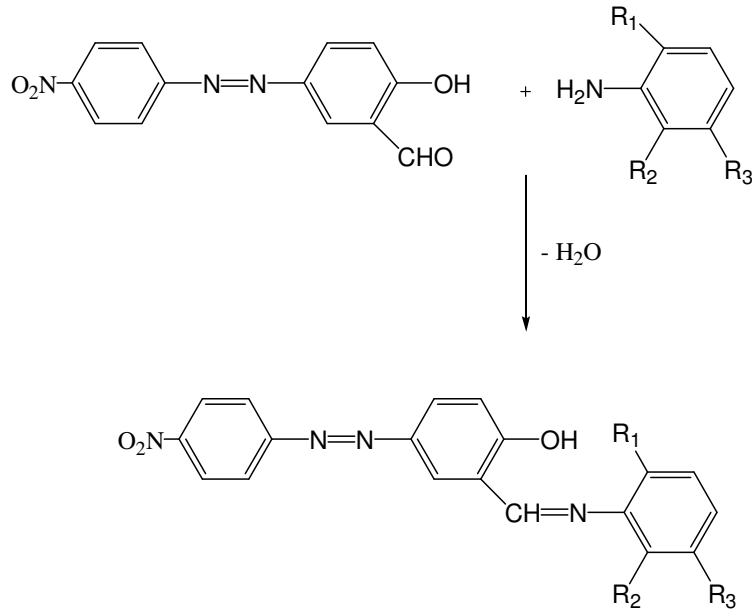
Karboksilli asit ile bir mol alkolün asit katalizörlüğündeki tepkimesiyle ester sentezi gerçekleşir. Ester reaksiyonları tersinirdir ve tepkimeyi ürünler yönüne kaydırmak için başlangıç maddelerinden birinin aşırısı kullanılmalıdır.



Şekil.2. Esterleşme Reaksiyonu

3. Azometin Grubu İçeren Azo Boyaların Sentezi

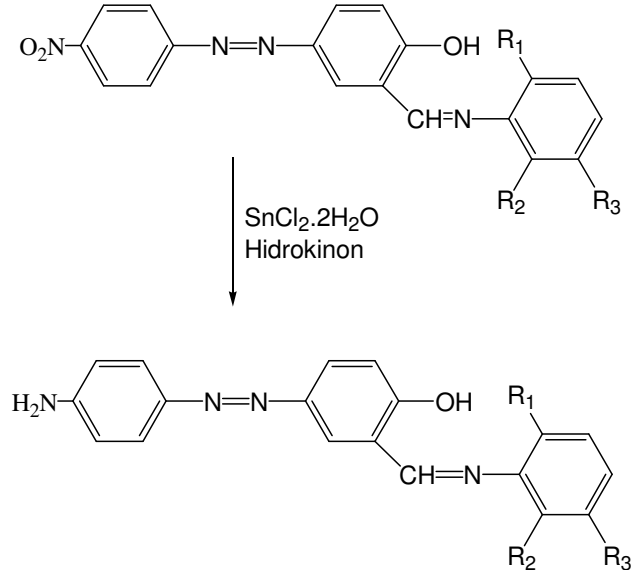
Azometin grubu içeren azo boyaları (ürün 2, ürün 3, ürün 4, ürün 5, ürün 6); literatürde bilinen aşağıdaki sentez reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonda elde edilen azo boyası ve 1 mol anilin türevleri kondenzasyon reaksiyonuna sokulup azometin grubu içeren azo boyası elde edilmiştir.



Şekil.3. Azometin grubu içeren boyarmaddelerin sentezi

4. Amin Grubu İçeren Azo Boyalarının Sentezi

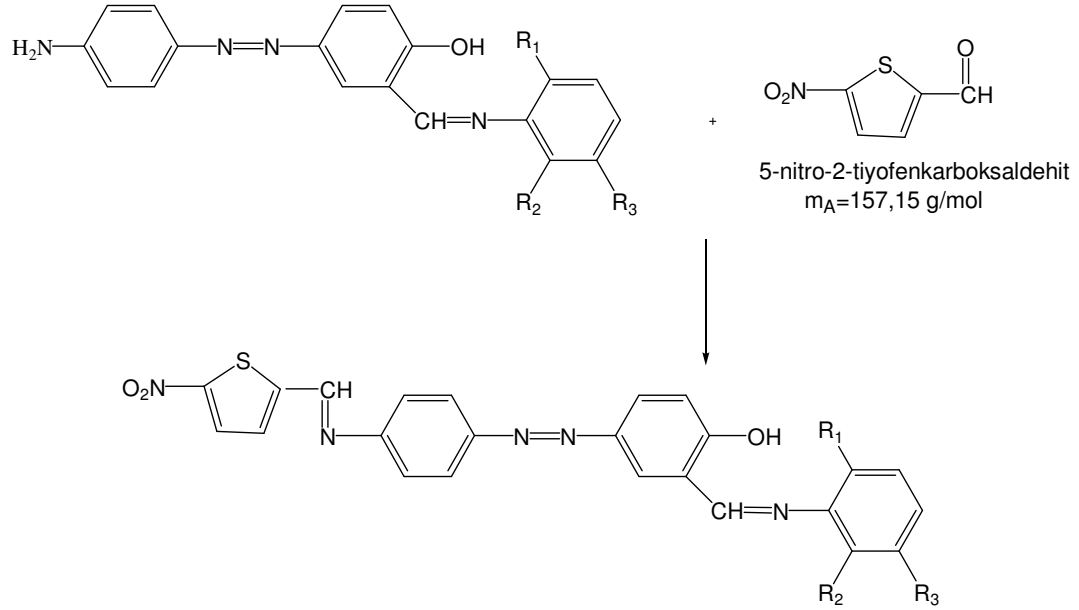
Azometin grubu içeren azo boyasının benzen halkasındaki nitro grubu, SnCl₂.2H₂O varlığında seçici olarak amin grubuna indirgenip aromatik amin bileşiği elde edilmiştir.



Şekil.4. İndirgenme reaksiyonu

5.Tiyofen Grubu İçeren Azo Boyalarının Sentezi

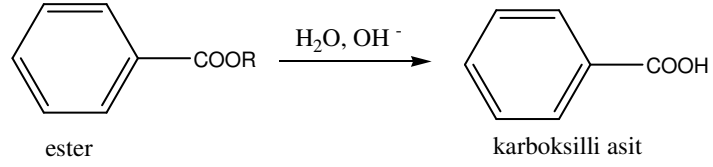
Aromatik amin yapısı içeren azo boyası ile 1mol 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit ' in kondenzasyonu ile amid yapısı elde edilmiştir.



Şekil.5.Tiyofen Grubu İçeren Azo boyalar

6.Azometin Grubu İçeren Azo Boyalarının Hidroliz Reaksiyonları

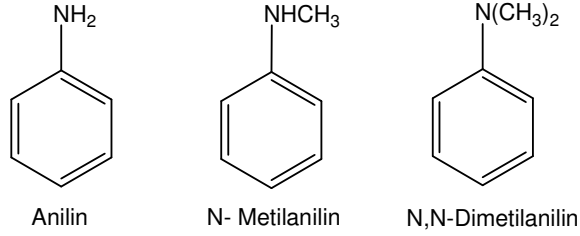
Azometin grubu içeren boyanın bazik ortamda hidroliz olarak etil esterinden asit formuna dönüşmesi reaksiyonudur.



Şekil.6. Hidroliz reaksiyonu

1.AROMATİK AMİNLER

Aromatik aminler, monoaril aminler, diaril aminler, triaril aminler şekilde ve primer, sekonder veya tersiyer olabilirler.

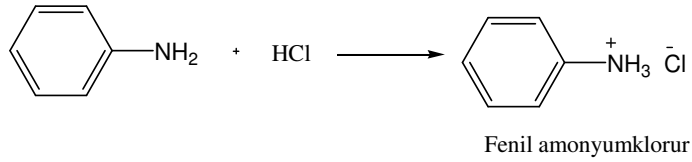


Şekil.1.1.Aromatik aminlerin sınıflandırılması

Aromatik aminler bazik özellikleri, tuz oluşturmaları, elde edilişleri ve birçok reaksiyonları bakımından alifatik aminlere benzerler. Bazik özellikleri, aromatik halkanın etkisiyle çok fazla, yaklaşık on bin kat azalmıştır. Mono aminler suda az, diaminler daha çok çözünürler; hepsi organik çözücülerde çözünürler.

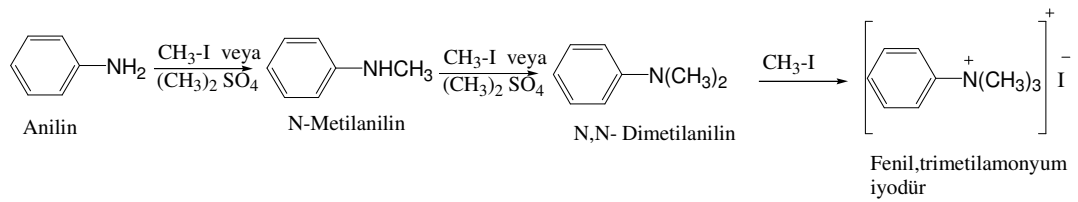
Aromatik aminlerin reaksiyonları:

1. Tuz oluşturma:



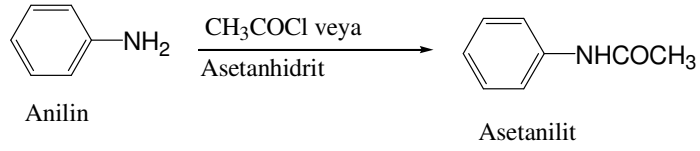
Şekil.1.2.Tuz oluşturma

2.Azot üzerine alkillenme:



Şekil.1.3. Anilinin N-metillenmesi

3. N- Üzerine açillenme:

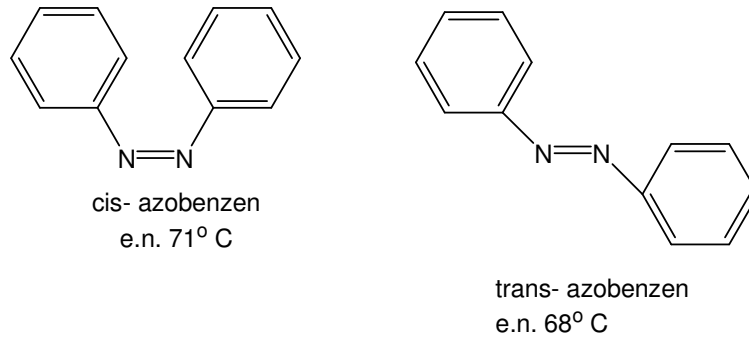


Şekil.1.4. Anilinin N-açillenmesi

2.AZO BOYARMADDELER

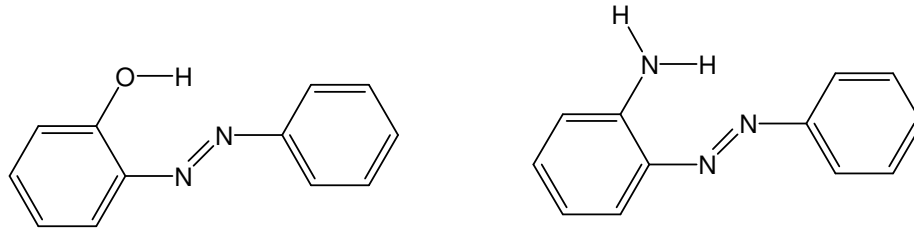
2.1.Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasındaki çifte bağ nedeni ile azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azobenzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli, *cis*- ve *trans*- izomeri izole edilmiştir.



Şekil.2.1.1.cis- ve trans- azobenzen

Moleküllerinde –OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde genellikle *cis* şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. *o*- hidroksi azo ve *o*- amino azo bileşiklerinin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot atomu ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeni ile *cis* şekline dönüşemez.(Şekil.2.1.2)



Şekil.2.1.2. *o*- hidroksi azo ve *o*- amino azo bileşikleri

Azo boyarmaddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine sebep olur. Fototropi özellikle sarı ve turuncu renkli bazı boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşü ile sonuçlanır. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis şekline kısmen dönüşmesi sonucunda olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner. Fototropi, boyarmaddenin yalnız elyafa çözündüğü durumlarda geçerlidir. Selüloz ve protein elyafa adsorbsiyon ile tutulduğu durumlarda cis- trans dönüşümü büyük ölçüde engellenir.

2.2. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi

Azo boyarmaddelerin fabrikasyonunda başlıca iki yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerine azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, aşağıda belirtildiği gibi farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri :

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

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açillenmesi
3. Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi veya alkillenmesi
4. Metal- kompleks oluşturması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur.

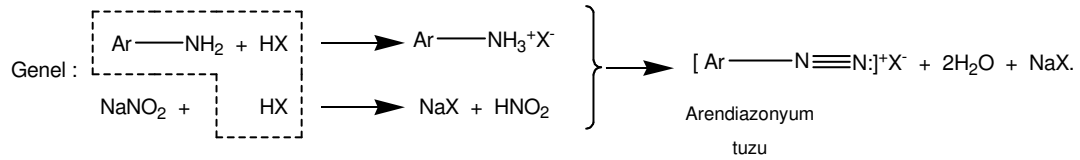
2.3.Azo Kenetlenmesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonlara "azo kenetlenmesi " denmektedir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile - OH, -NH₂ , -NH(R) gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşeninin karşılıklı

etkileşimi sonucu oluşur. Yukarıdaki tanıma göre sentez, diazolama ve kenetleme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir.

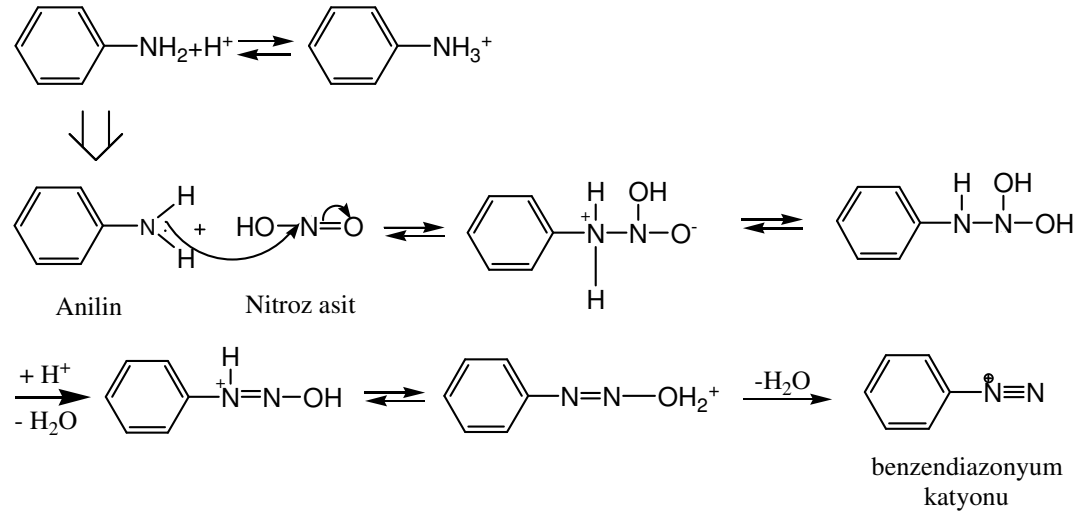
2.3.1.Diazolama Reaksiyonu

Diazolama reaksiyonu sulu ortamlarda yapılan bir reaksiyondur. Aromatik aminler suda çözünmediğinden, sulu asitte çözülerek tuzlarına dönüştürülürler ve soğukta doymuş NaNO_2 çözeltisiyle etkileştirerek diazonyum tuzlarına dönüştürülürler. Reaksiyonun genel denklemi ve mekanizması aşağıda verilmiştir:



Şekil.2.3.1.1.Diazolama reaksiyonu

Mekanizma (Anilin örnek alınmıştır) :



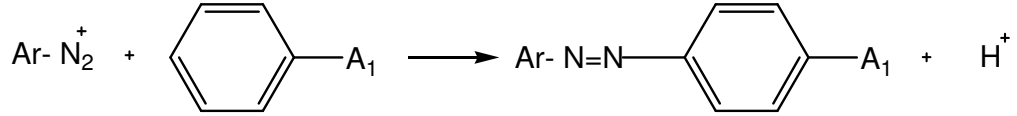
Şekil.2.3.1.2.Anilinin diazolanma reaksiyonu

Bu reaksiyonda amin iki eşdeğer asitte çözünmelidir. Bunlardan birisi aromatik aminden tuz oluşturmak, diğeri nitritten nitroz asit oluşturmak içindir. Ancak uygulamada, yan reaksiyonları önlemek için asidin biraz aşırısı, örneğin 2,5 katı alınır.

2.3.2.Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonları

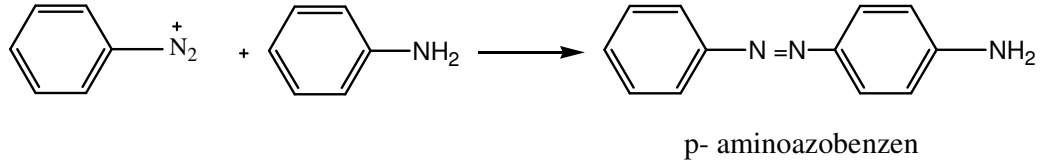
Diazonyum katyonu elektrofildir; örneğin ortamda pozitif azot üzerine negatif hidroksit iyonu bağlanarak diazohidroksit meydana gelir. Böylece $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gibi elektron salıcı grupların bağlı olduğu aromatik halka elektronca zenginleşeceğinden, nükleofilik gücü artar ve buna diazonyum katyonu bağlanabilir; proton ayrılmasıyla azo- bileşikleri meydana gelir. Buna **kenetlenme reaksiyonu** denir. Reaksiyon nötr veya zayıf asitli ortamda meydana gelir. Örneğin, benzendiazonyum katyonu ile anilinin kenetlenmesi *p*-aminoazobenzen verir.

Genel:

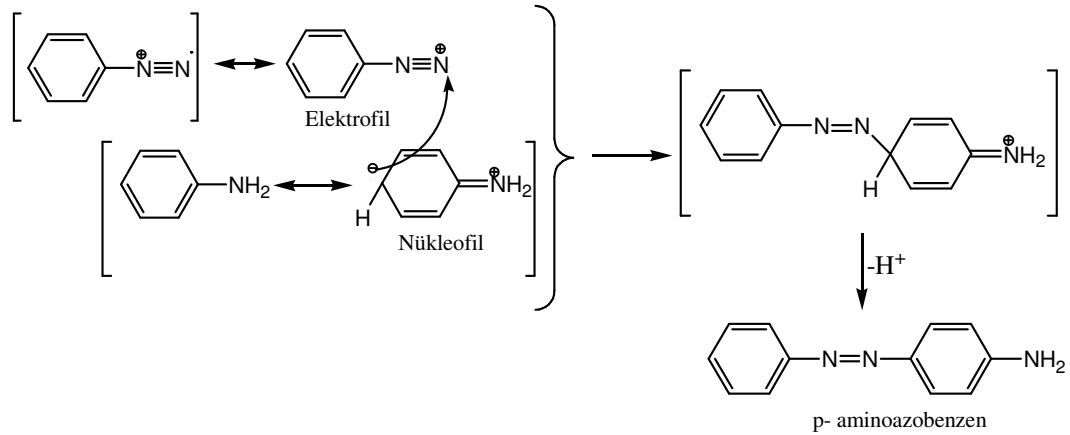


Şekil.2.3.2.1.Kenetlenme reaksiyonu

Örnek:



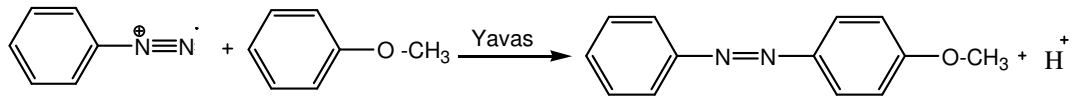
Şekil.2.3.2.2. Benzendiazonyum katyonu ile anilinin kenetlenmesi



Şekil.2.3.2.3. Kenetlenme reaksiyonunun mekanizması

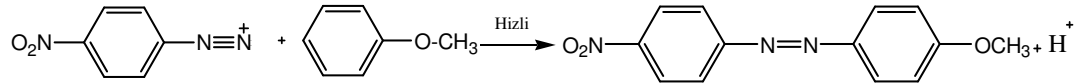
2.3.3.Kenetlenme Gücü ve Kenetlenme Yeteneği

Elektrofilin yani diazonyum katyonunun kenetlenme gücü, halkaya bağlanmış olan $-\text{NO}_2$, SO_3 , $-\text{COOH}$ gibi pozitifleştirici gruplarla artar. Kenetlenen bileşenin kenetlenilebilme yeteneği ise üzerine bağlanmış olan $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ gibi aromatik halkayı aktifleştirici grupların bağlanmasıyla artar.



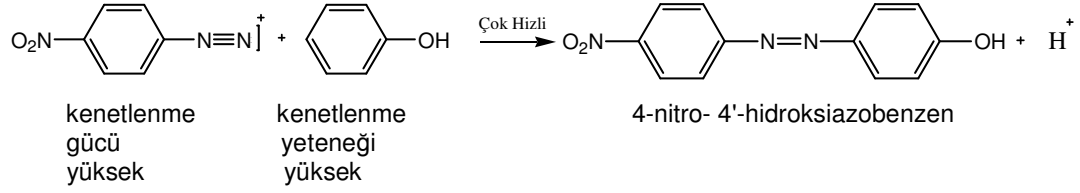
Şekil.2.3.3.1.Diazonyum katyonunun anisolle kenetlenme reaksiyonu

Pozitif metil grubu halkayı deaktive ettiğinden, anisölün kenetlenme yeteneği fenolden daha zayıftır.



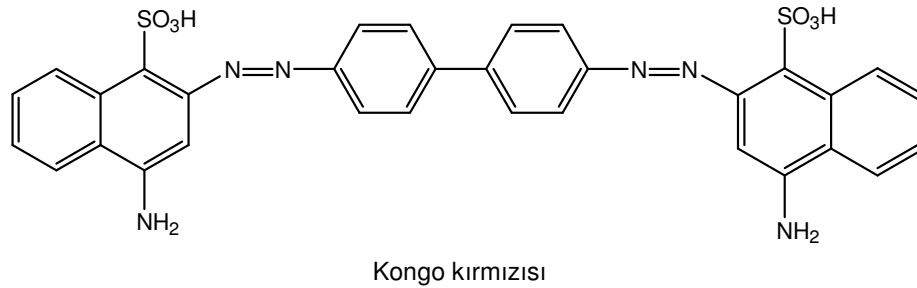
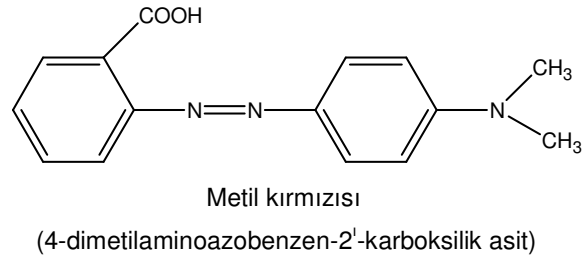
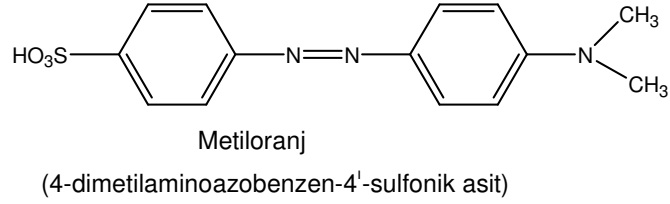
Şekil.2.3.3.2.p- nitrodiazonyum katyonunun anisolle kenetlenme reaksiyonu

Nitro grubunun pozitifleştirici etkisi ile kenetlenme gücü artmıştır.



Şekil.2.3.3.3. p- nitrodiazonyum katyonunun fenolle kenetlenme reaksiyonu

Azo- bileşiklerinde -N=N- grubu kromofor bir grup olduğundan, sarı veya kırmızı renk tonu egemen olmak üzere renkli bileşiklerdir. Bunlardan metil kırmızısı, metiloranj gibi bazıları asit-baz indikatörü olarak kullanılabilir. Molekülü büyük olan ve de tekstil ipliklerine yapışabilen SO_3^- gibi güçlü anyon grupları bulunan azo bileşikleri tekstil boyası olarak kullanılabilir. Ancak azo- grubu ışığın etkisiyle zamanla bozulacağı için, böyle boyalar zamanla solar, yani bunlar has boya değildir.



Şekil.2.3.3.4.Bazı azo boyarmaddeler

2.4.Dispers Azo Boyarmaddeler

Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispers boyarmaddeler suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya –NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

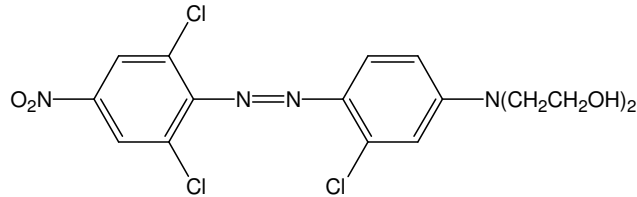
Dispers boyarmaddelerinin (%50' si mono-, %10' u di- olmak üzere) %60' ı azo ve %25' i antrakınon bileşikleridir. Bunlardan sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerinin aksine, dispers boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetlenme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2- hidroksietil-) ve N-(2- metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur.

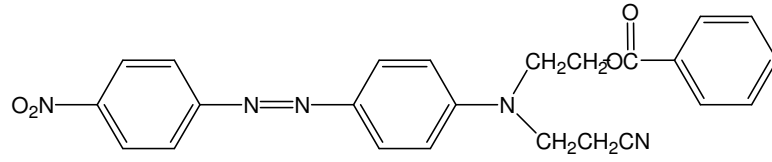
Son yıllarda dispers boyarmaddelerinin sentezinde diazo ve kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolitik reaktif olarak 2- aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 5-amino-pirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetlenme bileşeni olarak da 5-pirazoller, 2-metilindol, 2- fenilindol, imidazol ve piridon kullanılmaktadır.

Yapılarına göre dispers azo boyarmaddelerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

1. Monoazo dispers boyarmaddeler

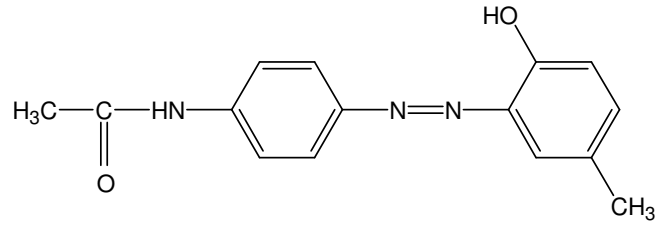
- Kenetlenme bileşeni olarak aromatik aminlerden türeyen dispers boyarmaddeler





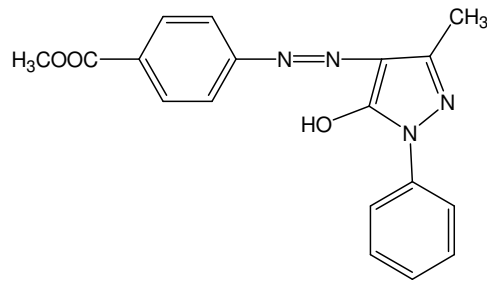
Şekil.2.4.1. Aromatik aminlerden türeyen dispers boyarmaddeler

- Kenetlenme bileşeni olarak aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler



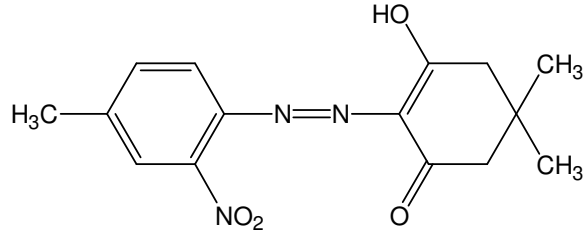
Şekil.2.4.2. Aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler

- Kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler



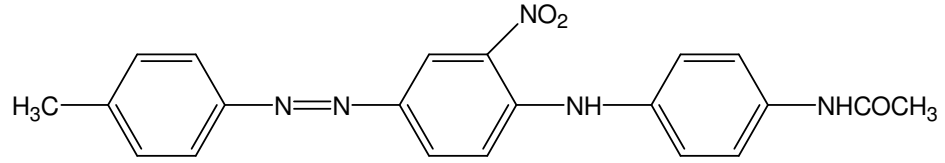
Şekil.2.4.3. Heterosiklik bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler

- Kenetlenme bileşeni olarak metilen aktif bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler



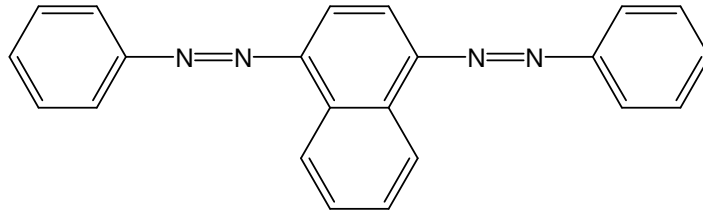
Şekil.2.4.4. Metilen aktif bileşiklerinden türeyen dispers boyarmaddeler

- Monoazo nitro dispers boyarmaddeler



Şekil.2.4.5. Monoazo nitro dispers boyarmaddeler

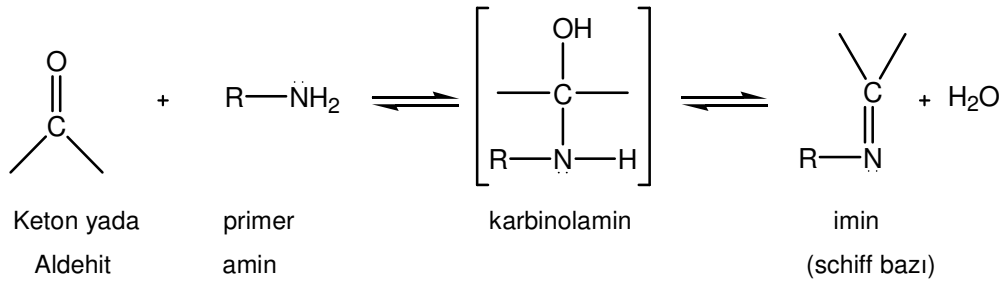
2.Diazo dispers boyarmaddeler



Şekil.2.4.6.Diazo dispers boyarmaddeler

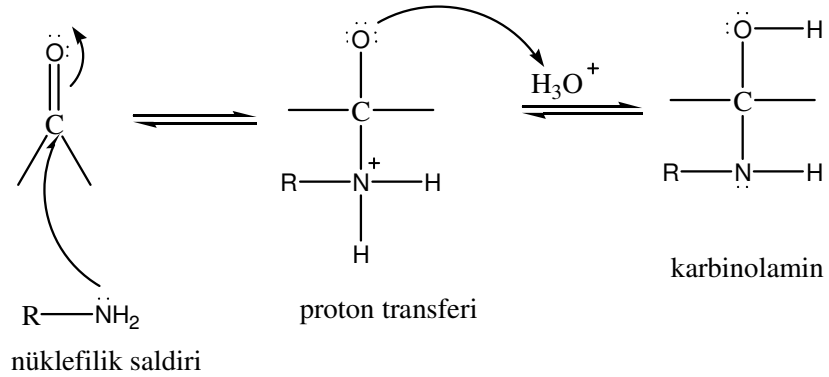
3.SCHIFF BAZI

Normal şartlar altında, amonyak ya da birincil aminin keton ya da aldehitlerle reaksiyonundan imin bağı oluşmaktadır. İmin bağı, karbonil grubunda yer alan karbon-azot çift bağıyla keton ve aldehitlerin nitrojen benzerleridir. İmin bağının bulunduğu bileşikler SCHIFF BAZI olarak da adlandırılırlar. İmin bağı, su ya da başka bir küçük molekülün eliminasyonu ile iki ya da daha fazla organik molekülün reaksiyonundan oluşan kondenzasyon reaksiyonlarıyla oluşmaktadır.



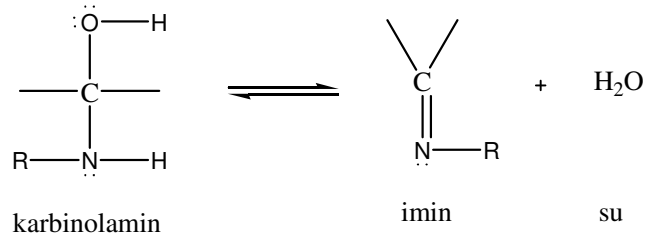
Şekil.3.1. İmin oluşumu

İmin oluşumunda, çözelti çok az asidik olduğunda bağ oluşumu hızlanırken, çözelti bazik ya da çok asidik olduğunda reaksiyon nispeten yavaşlar. Reaksiyon mekanizmasının ilk basamağında nükleofilik amin karbonil üzerine saldırır. Proton transferi sonucunda kararsız ara ürün karbinolamin oluşur.



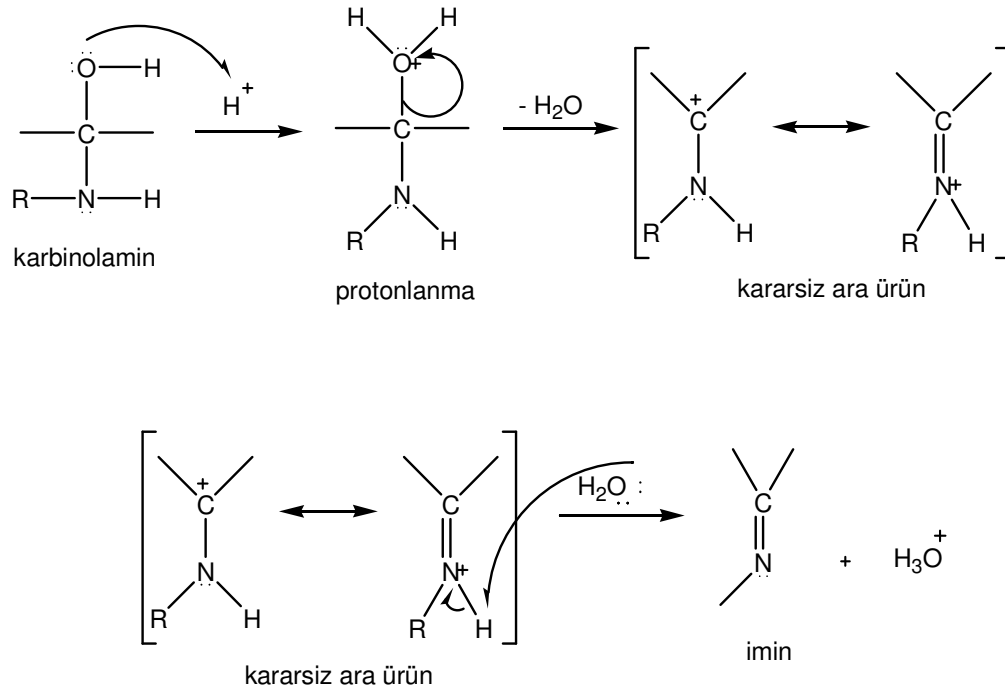
Şekil.3.2.Karbinolamin oluşum reaksiyonu

Karbinolamin dehidratasyonla çifte bağ oluşturarak imin bağı meydana getirir.



Şekil.3.3.Karbinolaminden imin oluşumu

Bu dehidratasyon alkollerin asit katalizli dehidratasyonu ile aynı mekanizmayı izler. Hidroksil grubu protonlanarak kolay ayrılan gruba dönüşür, bileşikten su olarak ayrılır. Oluşan katyon oktetini tamamlayarak kararlı hale gelir ve pozitif yük azot üzerine kayar. Azot bir proton kaybederek imin bağını oluşturur.

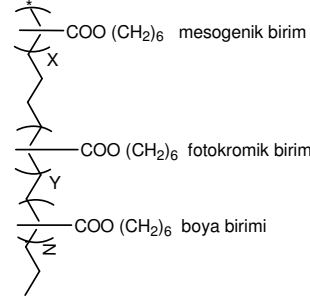


Şekil.3.4.Karbinolaminden imin oluşum mekanizması

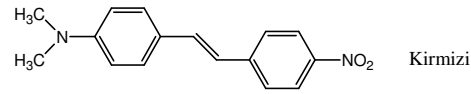
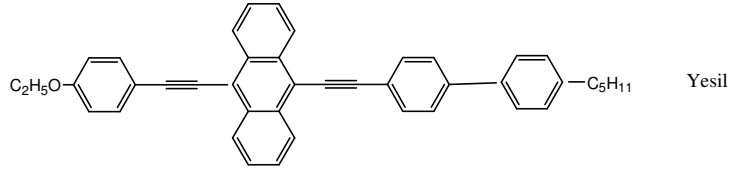
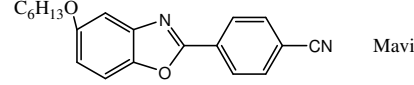
İkinci basamak ise asit kataliz basamağıdır. Dolayısıyla çözelti biraz asidik olmalıdır. Eğer çözelti çok asidik olursa, amin protonlanır ve nükleofilik özelliğini kaybeder bu da ilk basamağın oluşmasını engeller. Burada pH 4-5 aralığında imin oluşumu artmaktadır.

4.POLİMERLERLE BOYALARIN ETKİLEŞİMİ

Polimerler

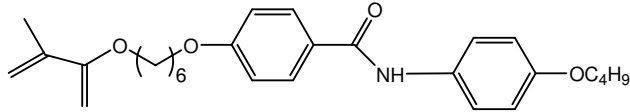


Boya Modelleri

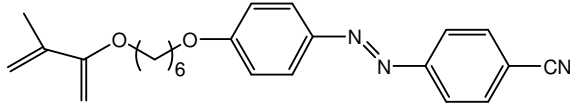


Monomerler

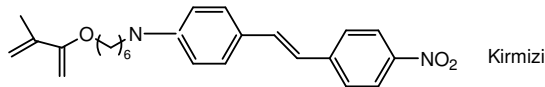
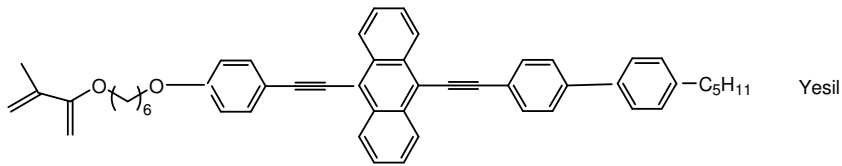
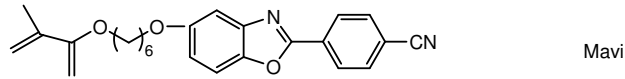
Mesomorfik monomer



Fotokromik monomer



Boya Monomerleri



Tablo.4.1.Polimer, monomer ve boya modellerinin kimyasal yapıları

Yukarıda verilen monomerlerle yapılan azopolimerlerin, termal özellikleri, fotokimyasal ve fotofiziksel çalışmaları yapılmıştır. Bu polimerler farklı üç tip monomer içermektedir. Herbiri çoğunlukla bir fonksiyondan sorumlu monomerler: mezogenik benzanilid, fotokromik azobenzen ve bir boya birimi (benzoksazol, antrasen ya da stilben türevi). Bu polimerler, benzer metakrilit fonksiyonelli birimlerin gelişi güzel radikal polimerizasyonlarıyla hazırlanmaktadır. Tüm materyaller iyi ısı kararlılığı ve sıvı kristal davranışı gösterirler. [2]

Fotokromik polimerlerin moleküler tasarımları için iki yaklaşım vardır, boya molekülleriyle polimer matrisin harmanlanması ya da kopolimerizasyon. İkinci seçenek polimerlerle kovalent bağlı boyaları verir ve bu yaklaşım polimer-ana boya-konuk karışımı üzerine bazı avantajlar sağlar. Örneğin, kovalent bağlanma faz ayrılmasıyla ilgili problemleri giderir ve matrisin sıvı kristal özellikleri bozulmadan farklı özel monomerlerin yüksek konsantrasyonlarına izin verir. Gerçekten, optik veri kaydı ve depolanması için üçlü kiral fotokromik sıvı kristal kopolimerleriyle bu yaklaşım başarılı olarak kanıtlanmıştır.[2]

Sıvı kristaller aktif medyada yaygın şekilde kullanılır, örneğin renkli televizyonlarda ve bilgisayarlar için sergilenen bazı aygıtlarda. Sıvı kristal polimeri azobenzen grubu içerirse, hafif bir titreşimle faz transferini harekete geçirebilir. Bu sıvı kristal azopolimerlerin düz çubuğa benzeyen şekillerinden dolayı kararlı *trans* izomeri mesogeniktir. Fotoizomerizasyonla elde edilen azobenzenlerin *cis* izomerleri, safsızlık olması ve kıvrımlı şekillerinden dolayı mesogenik değildir. Bu nedenle azobenzen kromoforunun *cis-trans* izomerizasyonu, faz yapısında düzensizliğe ve nematik-izotropik faz geçişine sebep olabilir.[1]

Politiyofen türevleri geçirgen materyaller gibi yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer konjuge polimerlerle karşılaştırıldığında, politiyofenler nispeten daha kolay işlevsellik kazanmakta ve β - karbonlara eklenmiş sübstitüentler, konjuge ana zincirin elektronik özelliklerini nispeten az etkilemektedir. Bu nedenle, azobenzen fonksiyonelli politiyofenlerin üç sübstitüentli sentezleri sentetik tasarımlara olduğu gibi materyal bilimine de ilgiyi çekmektedir. Üç pozisyonlu azobenzen grupları bulunan politiyofenler sadece daha iyi işlenebilirlik ve kararlılık kazanmayacak, alışılmışın dışında elektriksel, elektrokimyasal ve optiksel özellikler de kazanacaktır. Bu nedenle fotoaktif azobenzen gruplarıyla politiyofen zincirinin kombinasyonları, az bulunur elektronik ve optiksel özellikli alışılmışın dışında materyallerin gelişimine yeni bir yaklaşım getirebilmektedir.[1]

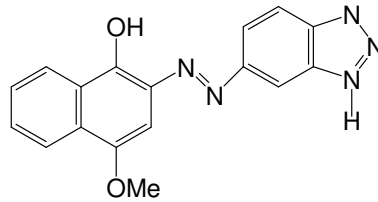
4.1. Polimer Azo Boyalarının Fotokimyası

Azo boyalar günümüzde ticari olarak kullanılan organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Azo boyaların üstünlüğündeki başlıca neden, azo bağlama reaksiyonlarındaki çok yönlülüğünden dolayı sentetikteki önemidir ve bu faktör azo boyalarının ışık hasılığının tüm kategorilerini göstermekte olduğunu açıklamaktadır. Neredeyse bütün ticari boyaların ihtiyacı olan şey yüksek ışık hasılığdır (renk sabitliği). Çözeltide ve polimer substratında bulunan azo boyaların fotokimyasal solma (renk parlaklığını yitirme) yöntemleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Pek çok mekaniksel solma araştırması boya- substrat sistemlerinin fiziksel özelliklerini dikkate alır. Ancak bu solma ürünlerini ya da reaksiyon zincirini tanımlamak ve izole etmek için yapılan çalışmalar azdır.

Rengini yitiren boya polimerleri, kristalin yapı, boyanın partikül boyutu, ortamdaki nem ve ışığa bağlı spektral düzenlenme gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Solma mekanizması dikkate alındığında ise substratın yapısı ve boya da önemli faktörlerdendir.

4.2. Azo Boyaların Çeşitli Fotokimyasal Uygulamaları

Azo boyalar foto-tasarımın pek çok alanında kullanılmaktadır. Görsel tasarımda azo-reçineleri aside duyarlı indikatör olarak kullanılırlar. Bazı renkli fotografik sistemlerde ve diazo tipi yöntemlerde ise kromofor olarak karşılaşırlar. Son zamanlarda bununla beraber azo boyalar gümüş halojenür kromatografisinde duyarlayıcı olarak rol oynayabilmektedir. Örneğin, aşağıda molekül formülü verilen boyanın gümüş bromürdeki emülsiyonu 690 nm' nin üzerinde güçlü spektral duyarlılık vermektedir.[3]



Şekil.4.2.1. Azo boyarmadde

5.MATERYAL VE YÖNTEM

5.1.Materyal

5.1.1.Kullanılan Aletler

NMR	: Bruker Spectrometer, 400 MHz
FT – IR spektrometre	: Perkin Elmer – Spektrum BX
UV – Vis spektrofotometresi	: Jasco – V – 530
Rotary Evaporatör	: Heidolph – Labaroto 4001
UV – Lambası	: Model UVGL – 58

5.1.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

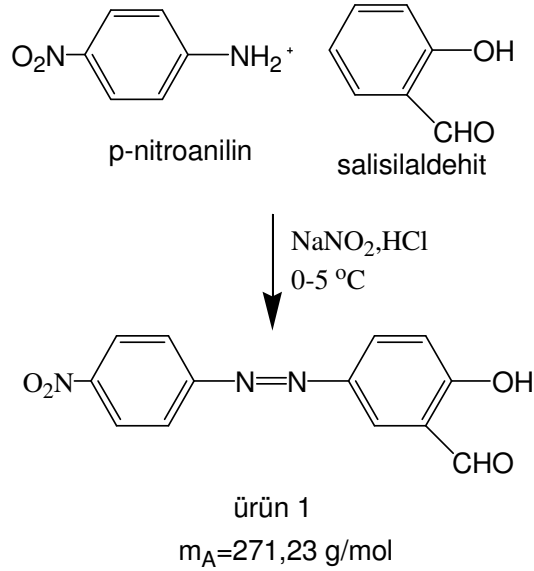
4-nitroanilin	: Merck	Metanol	: Merck
Salisilaldehit	: Merck	Etanol	: Merck
Hidrokinon($C_6H_6O_2$)	: Merck	Aseton	: Merck
$NaNO_2$	: Merck	Diklorometan	: Merck
Na_2CO_3	: Merck	HCl	: Merck
NaOH	: Merck	Etilasetat	: Merck
$NaHCO_3$	: Merck	Hekzan	: Merck
Na_2SO_4	: Merck	THF	: Merck
Tiyofen	:Aldrich	Kloroform	: Teknik
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	: Merck	Benzen	: Merck
Silikajel 60	: Merck	Toluen	: Merck
		H_2SO_4	: Merck

5.2.Yöntem

Azo boyarmadde eldesinden sonraki bütün sentezler, varolan imin bağlarının sentez sırasında bozunma riski sebebiyle azot gazı atmosferi altında gerçekleştirildi.

5.2.1.Azo Boyarmaddenin Sentezlenmesi

5.2.1.Ürün 1 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.1.1.Ürün 1 Bileşiğinin Sentezi

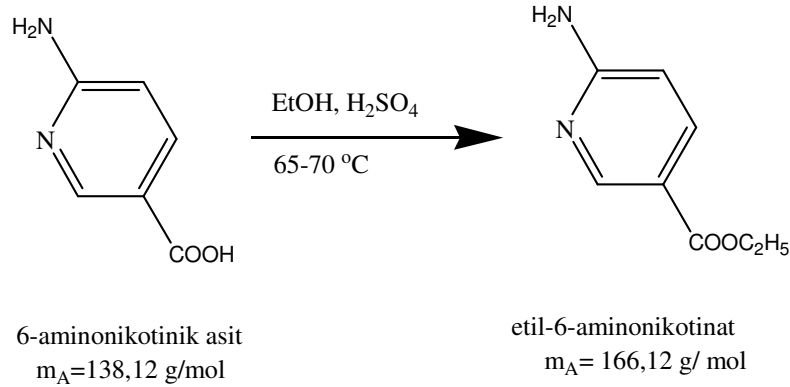
100 mL'lik balona 5,52 g (40 mmol) *p*-nitroanilin konuldu, üzerine ayrı bir beherde hazırlanmış olan 16 mL saf su ve 36 mL HCl asidin bulunduğu asit çözeltisi ilave edildi. Su banyosunda, geri soğutucu altında, 70°C de *p*-nitroanilin çözününceye kadar, yarım saat kaynatıldı. $25-30^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulduktan sonra buz su ortamına konuldu. Bu arada 2,8 g NaNO_2 soğuk ortamda 10 mL saf suda çözüldü. Sıcaklığın $0-3^\circ\text{C}$ olduğu buz su ortamında NaNO_2 çözeltisi yavaş yavaş *p*-nitroanilin çözeltisine eklenerek hızlıca karıştırıldı. Oluşan diazo bileşiği sarı renkli çöktü. 500 mL'lik beherde 4,26 mL salisilaldehit alındı, üzerine 1,6 g NaOH ve 14,8 g Na_2CO_3 eklenerek 150 mL saf su ile buz su banyosunda çözüldü. Böylece salisilaldehitin bazik ortamdaki çözeltisi hazırlanmış oldu.

Sıcaklığı 0-1 ° C olan buz su banyosunda bulunan bazik salisilaldehit çözeltisi üzerine, hazırladığımız diazo bileşiğinin bulunduğu çözelti 5-6 seferde kısım kısım boşaltıldı ve hızlıca yarım saat karıştırıldı. Çözeltinin rengi turuncu – pembe olarak değişti. Çözeltinin bulunduğu beherin ağzı saat camıyla kapatıldı, bir gece boyunca, oda sıcaklığında, orta karıştırma şiddetiyle karıştırıldı.

Ertesi gün oluşan açık turuncu renkli ürün su trompundan süzüldü ve % 10' luk 200 mL NaCl çözeltisi ile vakumda yıkandı. Oluşan ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. En uygun çözgen sistemi olarak *n*-hekzan: etilasetat (3 : 2) kullanıldı.

5.2.2. Esterleşme ve Sülfolanma Reaksiyonları

5.2.2.1. 6-Aminonikotinik asitin Esterleşme Reaksiyonu



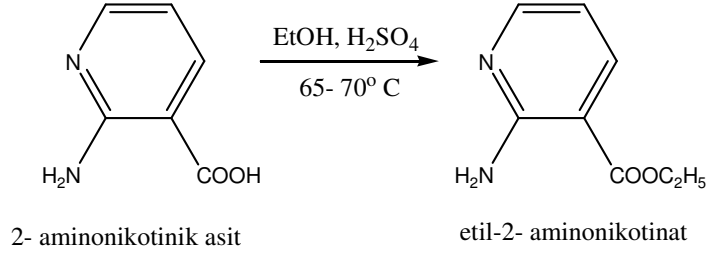
Şekil.5.2.2.1.1. 6-Aminonikotinik asitin Esterleşme Reaksiyonu

6-Aminonikotinik asitin organik çözücülerde kolayca çözünmemesi reaksiyona girmesini zorlaştırdığından çözünürlüğü arttırmak amacıyla esterinin yapılmasına karar verildi. Karboksilli asitlerin esterleşmesi bir alkolle ve asit katalizörlüğünde gerçekleştirildi.

100 mL'lik balona 2 g saf 6-aminonikotinik asit, 6,2 mL mutlak etanol ve 2,7 mL derişik H_2SO_4 den oluşan karışım alınır su banyosunda 65-70° C de ve 5 saat reflux edildi. Çözeltinin rengi başta açık bulanık sarı iken reaksiyon sonunda berrak zeytinyağı renginde olmaktadır. Reaksiyon kapatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutuldu ve 12 g ezilmiş buz parçaları üzerine ilave edildi. Yeterli miktarda NH_3 çözeltisi ana çözelti güçlü alkali oluncaya kadar üzerine eklendi. Karışım 25 mL eterin kısım kısım ilavesiyle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda eter fraksiyonları birleştirildi, $MgSO_4$ ile kurutuldu. Eter

fraksiyonları flash destilasyonla uzaklaştırılarak ürün kristaller şeklinde elde edildi. Reaksiyon kloroform: metanol (3: 2) sistemli TLC ile kontrol edildi.

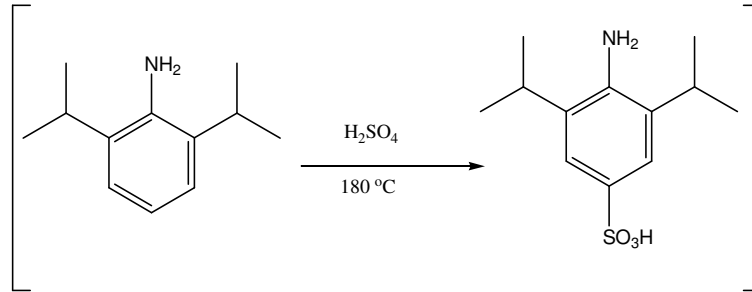
5.2.2.2. 2- Aminonikotinik asitin Esterleşme Reaksiyon



Şekil.5.2.2.2.1. 2- Aminonikotinik asitin Esterleşme Reaksiyonu

100 mL'lik balona 2 g saf 2-aminonikotinik asit, 6,2 mL mutlak etanol ve 2,7 mL derişik H₂SO₄ den oluşan karışım alındı, su banyosunda 65-70° C de ve 5 saat reflux edildi. Çözeltinin rengi başta açık bulanık sarı iken reaksiyon sonunda berrak zeytinyağı renginde olmaktadır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti 12 g ezilmiş buz parçaları üzerine ilave edildi. Yeterli miktarda NH₃ çözeltisi ana çözelti güçlü alkali oluncaya kadar üzerine eklendi. Karışım 25 mL eterin kısım kısım ilavesiyle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda eter fraksiyonları birleştirildi, MgSO₄ ile kurutuldu. Eter fraksiyonları flash destilasyonla uzaklaştırılarak ürün kristaller şeklinde elde edildi. (295 mg, verim % 15) , TLC (kloroform: metanol 3: 2).

5.2.2.3. 2,6- Diizopropilanilin'in Sülfolanma Reaksiyonu

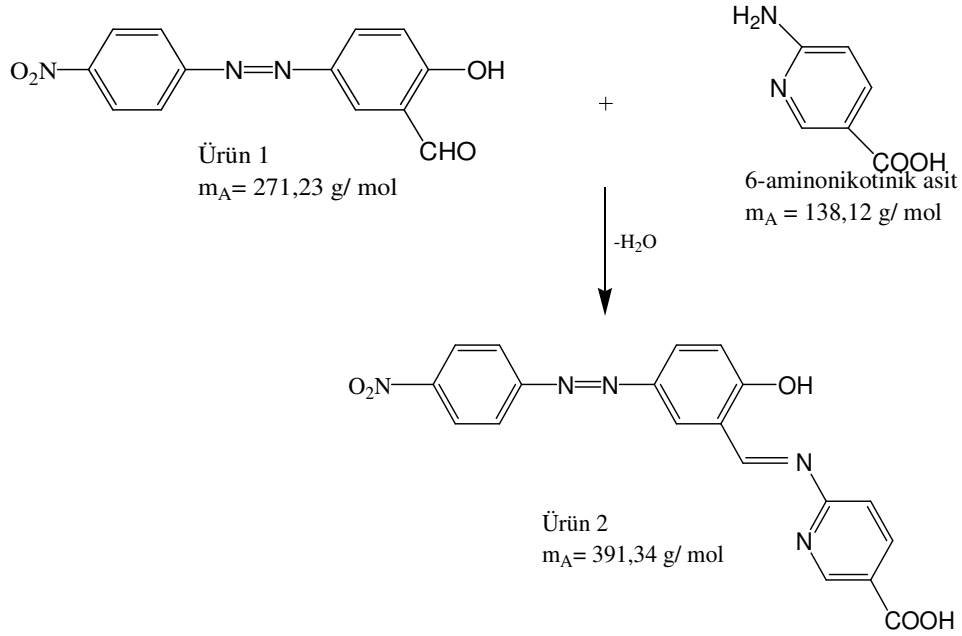


Şekil.5.2.2.3.1. 2,6- Diizopropilanilin'in Sülfolanma Reaksiyonu

50 mL' lik balona alınan %92' lik 2,6-diizopropilanilin buz- su banyosunda konularak üzerine 8,7 mL' lik derişik H₂SO₄ kısım kısım ilave edildi. Ekleme sırasında karışım girdap oluşturacak hızda karıştırıldı. Ekleme tamamlandıktan sonra karışım 180 °C' de 5 saat reflux yapıldı. Bu sürenin sorunda çözelti 50°C' ye kadar soğutularak 80 ml ezilmiş buz-su karışımına döküldü. 10 dakika kadar beklendikten sonra çökelek süzülerek ayrılır ve etüvde 70 °C 'de 1 gece kurutuldu. Ham ürün 100 mL kaynar suda çözülerek 1 gr aktif kömür eklenip 15 dakika kaynatıldı. Çözelti sıcak süzüldü ve süzöntü oda sıcaklığında kristallenmesi için bırakıldı. Süzgeç kağıdındaki maddeye tekrar aynı işlem uygulandı ve süzöntü kristallenmesi için bırakıldı. Bu işleme süzöntüde kristaller olmayıncaya kadar devam edildi. TLC (MeOH:EtAc 4.8:0.2)

5.2.3.Azometin Grubu İçeren Boyarmaddelerin Sentezi

5.2.3.1.Ürün 2 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.3.1.1. Ürün 2 Bileşiğinin Sentezi

1.yöntem:

100 mL' lik balona 0,5 g ürün 1 alındı, üzerine 10 mL mutlak etanol eklenerek azot gazı atmosferi altında, su banyosunda, 75 °C de çözününceye kadar reflux edildi. Çözelti süzülerek

çözünmeyen kısım ayrıldı ve süzüntüye 0,150 g 6-aminonikotinik asit ilave edildi. Reaksiyon aynı şartlar altında devam ettirildi. İnce tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek reaksiyonun bitip bitmediğine karar verildi. Reaksiyon 4 saat sürdü. Ancak bu reaksiyondan olumlu bir sonuç alınamadı. Bu durumun 6-aminonikotinik asitin etanolde çözünmemesinden kaynaklandığı düşünüldü. TCL (CHCl₃: MeOH 3,5: 1,5)

2.yöntem:

Yapılan ön çalışmalar sonucu 6-aminonikotinik asitin benzende daha iyi çözünmesinden dolayı reaksiyonun benzen ortamında tekrarlanmasına karar verildi.

100 mL'lik balona 0,5 g ürün 1 ve 20 mL benzen konuldu. Azot gazı atmosferi altında, su banyosunda, 80° C de çözününceye kadar reflux edildi. Madde tamamen çözüldükten sonra 0,150 g 6-aminonikotinik asit ve moleküler elek eklenerek reaksiyona aynı şartlar altında devam edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilerek, 12 saat sonra kapatıldı, ancak yapılan TLC ler sonucu reaksiyondan ürünün elde edilemediğine karar verildi. TLC (CHCl₃)

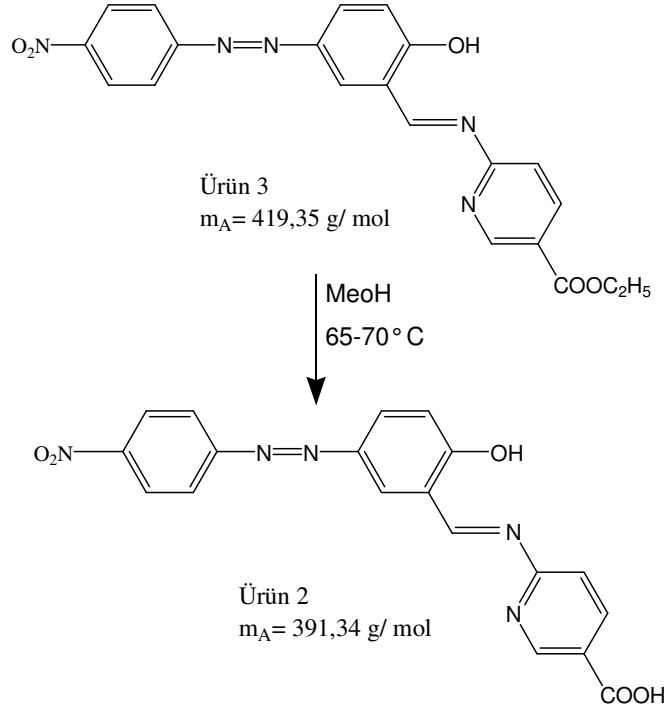
3.yöntem:

6-aminonikotinik asitin DMF (dimetilformamid)' te ısıtıldığında tamamen çözüldüğü tespit edildi.

100 mL'lik balona 0,5 g ürün 1 ve 10 mL DMF konuldu. Azot gazı atmosferi altında, yağ banyosunda, 90-95° C de çözününceye kadar reflux edildi. Bu arada başka bir beherde 0,255 g 6-aminonikotinik asit üzerine 10 mL DMF eklendi ve çözününceye kadar ısıtıldı. Ürün 1 ve 6-aminonikotinik asit her ikisi de çözüldükten sonra 6- aminonikotinik asit ürün 1'in bulunduğu balona eklendi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek 5 saat sonra kapatıldı. Oluşan ürün 2 katı olarak çöktü ve ürün 2 bileşiğinin çözünürlüğünün az olduğu gözlemlendi. TCL (CHCl₃: MeOH 3,5: 1,5)

Ancak ürün 2 bileşiğinin IR ve NMR spektrumu sonuçlarına bakıldığında aminin ve çözünenin (DMF) pikleri safsızlık olarak gözlemlendi. Katı eterle yıkanarak DMF uzaklaştırıldı, fakat ürünün çözünürlüğü az olduğundan kristallendirme ve kolon gibi saflandırma yöntemleri uygulanamadı.

5.2.3.2. Hidrolizle Ürün 2 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.3.2.1.Hidrolizle Ürün 2 Bileşiğinin Sentezi

1.yöntem:

50 mL' lik balona 50 mg Ürün 3 alınıp 4 mL metanolde çözününceye kadar 65° C de reflux yapıldı. Madde tam olarak çözündükten sonra 6 mL saf suda çözünmüş olan 11 mg KOH eklendi ve aynı düzenekte reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kısa zaman dilimlerinde yapılan ince tabaka kromatografisi ile kontrollü olarak yürütüldü. TLC için kloroform çözgen sistemi kullanıldı.

Reaksiyon toplam 3 saat sürdü. Ürün, piridin halkası bulunan azo boyasının potasyum tuzu olarak çökmektedir. Süzüntüde var olan ürünü alabilmek için, önce süzüntüye 2 M 100 mL HCl çözeltisinden 1 damla damlattıktan sonra etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Böylelikle su fazındaki ürün organik çözgene alındı. Etilasetat evaporatörde uçurulup ürün katı olarak elde edildi.

Ancak süzüntüden elde edilen katının, IR spektrumu sonuçlarından aradığımız madde olmadığı anlaşıldı.

Reaksiyon sonucu çöken katının ^1H NMR spektrumuna bakıldığında istenilen ürünün elde edilmediği, başlangıç maddesinin (Ürün 3), imin bağının hidroliz edildiği görüldü.

2.yöntem:

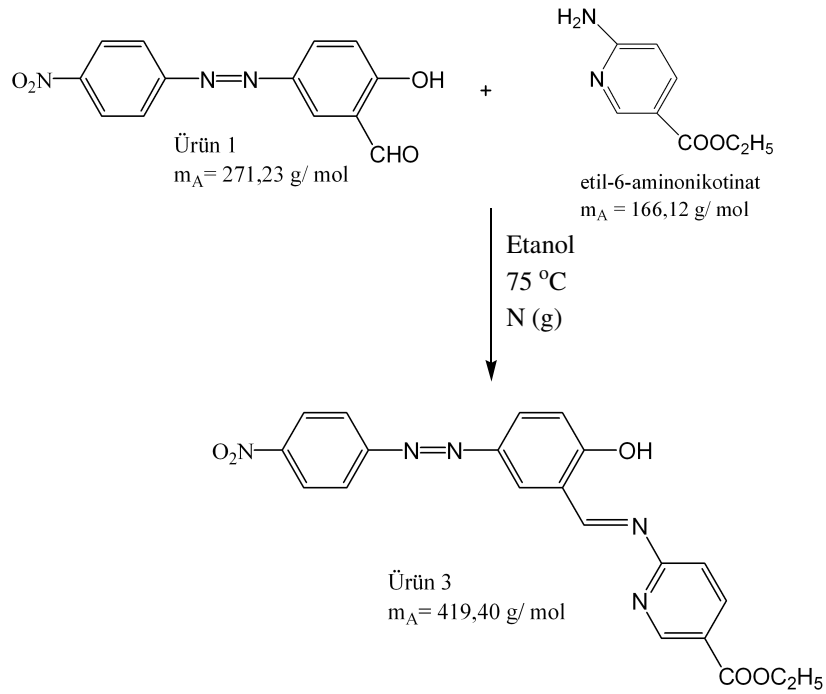
50 mL' lik balona 50 mg Ürün 3 alınıp 4 mL metanolde çözününceye kadar 65° C de reflux yapıldı. Madde tam olarak çözündükten sonra 6 mL saf suda çözünmüş olan 4 mg K₂CO₃ eklendi ve aynı düzende reaksiyona devam edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrollü olarak yürütüldü ve 3 saat sonra reaksiyon kapatıldı. İnce tabaka kromatografisi için kloroform çözgen sistemi kullanıldı. Ancak reaksiyondan istenilen sonuç alınamadı.

3.yöntem

50 mL'lik balona alınan 50 mg ürün 3 bileşiği, 4 mL metanolde 65-70° C de geri soğutucu altında kaynatıldı. Ürün 3 çözöldükten sonra üzerine 16 mg K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon toluen: metanol (4,5: 0,5) çözgen sistemli ince tabaka kromatografisi ile 15 dakikada bir kontrol edildi.

Reaksiyon 30 dakika sonra kapatıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözeltide bulunan ürün pH' ı 3 olan metanollü HCl çözeltisi ile pH 5' te çöktürüldü. Soğuk ortamda bekletilen çözelti çökme tamamlandıktan sonra süzöldü, katı madde 80° C deki etüvde kurutuldu.

5.2.3.3.Ürün 3 Bileşiğinin Sentezi

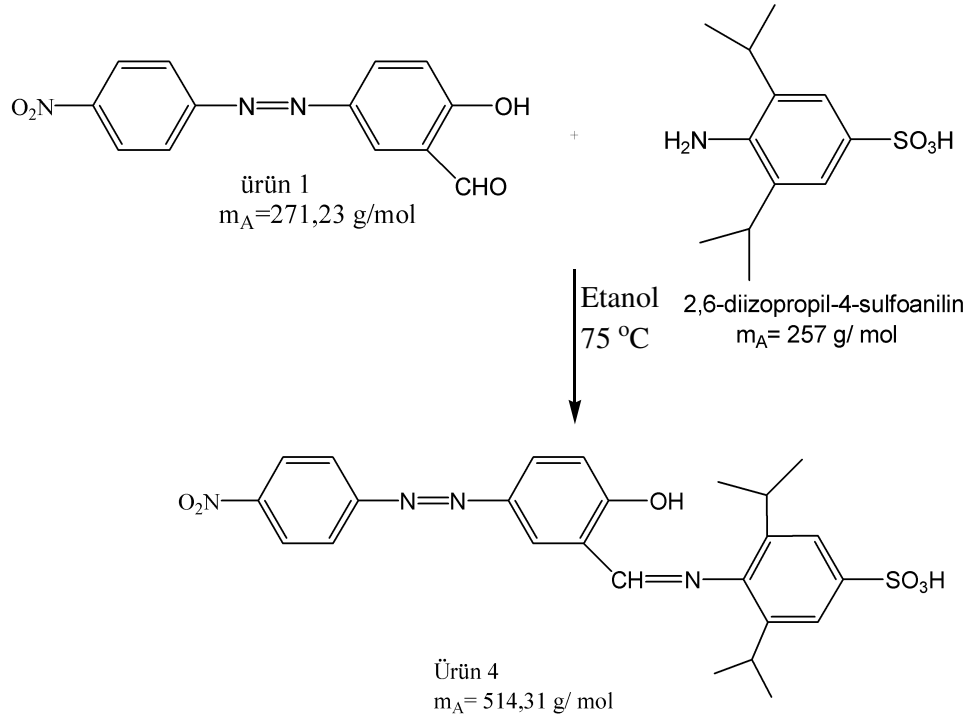


Şekil.5.2.3.3.1.Ürün 3 Bileşiğinin Sentezi

0,5 g ürün 1 100 mL 'lik balona alındı üzerine 20 mL etanol ilave edildi. 75° C de, azot gazı atmosferi altında, karıştırılarak 1 saat reflux yapıldı. Bir saatin sonunda balona 0,250 g etil-6-aminonikotinat ilave edildi. Reaksiyon sonucu çıkan suyu tutması için moleküler elek kullanıldı. Reaksiyon 7-8 saat sürdü. Reaksiyon sonucunda ürün katı olarak çöktü ve süzülerek ayrıldı.

Ancak ürünün TLC de (toluen : metanol 4,5: 0,5) saf olmadığı, etil-6-aminonikotinatın az miktarda safsızlık olarak bulunduğu görüldü. Ürün 3 etilasetatta kristallendirilerek saflaştırıldı.

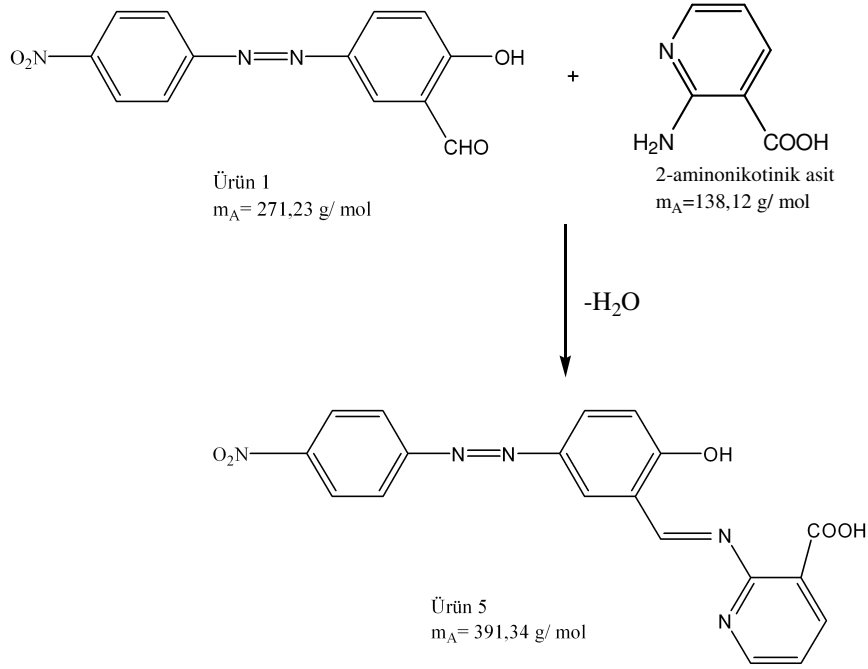
5.2.3.4.Ürün 4 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.3.4.1.Ürün 4 Bileşiğinin Sentezi

0,295 g ürün 1 100 mL' lik balona alındı, üzerine 10 mL etanol ilave edildi. 75° C de, azot gazı atmosferi altında, karıştırılarak 1 saat reflux yapıldı. Bir saatin sonunda balona 0,28 g 2,6-diizopropil-4-sulfoanilin ilave edildi. Reaksiyon sonucu çıkan suyu tutması için moleküler elek kullanıldı. Reaksiyon 6 saat sürdü. Reaksiyon sonucunda ürün katı olarak çöktü ve süzülerek ayrıldı. Reaksiyon CHCl_3 : MeOH 4,5 : 0,5 TLC sistemi ile kontrol edildi.

5.2.3.5.Ürün 5 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.3.5.1.Ürün 5 Bileşiğinin Sentezi

1.yöntem:

50 mL'lik balona 0,4 g ürün 1 alındı, 20 mL DMF' te azot gazı atmosferi altında 90- 95° C de geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Madde tamamen çözüldükten sonra 0,205 g 2-aminonikotinik asit ilave edilerek reaksiyona aynı düzeneğe devam edildi. Karıştırmanın şiddetiyle parçalanıp safsızlık yarattığı için, suyu tutması amacıyla moleküler elek (sieve) kullanılmadı. Reaksiyon metanol: kloroform (2: 3) çözgen sistemli ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri görülmediğinde reaksiyona son verildi. Reaksiyon 24 saat sürdü.

Ürün katı olarak çökmemekle birlikte süzüntüde bulunmaktadır. Süzüntüye saf su eklendiğinde yoğun bir şekilde çökme olduğu gözlemlendi, ancak oluşan katının başlangıç maddelerinden ürün 1 olduğu görüldü.

Yapılan ince tabaka kromatografisi sonucunda ürün tek spot olmaması ve aminin safsızlık olarak görülmesi sebebiyle kolon kromatografisi ile ayırma yöntemi kullanıldı. Çözgen sistemi olarak etilasetat: n-hekzan (1,5: 3,5) kullanıldı. Kolon bittiğinde yapılan ince tabaka kromatografisi sonucunda ürünün tek spot olarak elde edildiği gözlemlendi. TLC sonucu aynı

olduğu anlaşılan fraksiyonlar tek bir balonda birleştirilerek evaporatörde uçuruldu. Ancak kaynama noktası çok yüksek olan DMF vakum altında evaporatörde tamamen uçurulamadı.

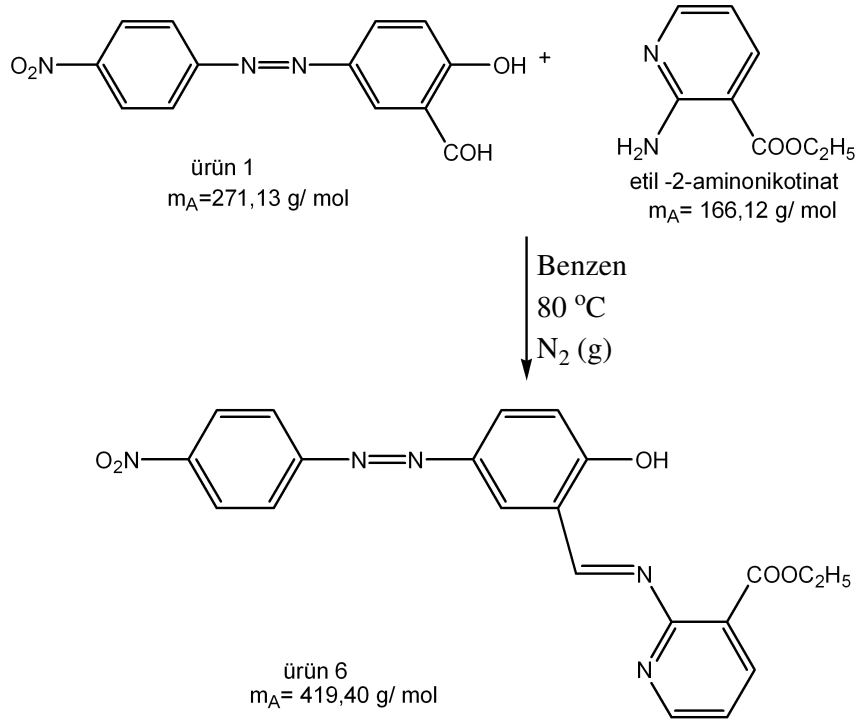
2.yöntem:

50 mL'lik balona 0,2 g ürün 1 alındı, 10 mL etanolde azot gazı atmosferi altında, 77° C de, geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Madde tamamen çözüldükten sonra 0,102 g 2-aminonikotinik asit ilave edilerek reaksiyona aynı düzeneğe devam edildi. Reaksiyona 2 damla asetik asit damlatılarak ortam asidik yapıldı ve başlangıç maddelerinin aktivasyonunun artırılması sağlandı.

Reaksiyon toluen: metanol (4,5: 0,5) çözgen sistemli TLC ile kontrollü olarak yürütüldü. Reaksiyon toplam 28 saat sürdü.

Ürün katı olarak çöktü. Katı ve süzüntünün ince tabaka kromatografisi ile saflıkları kontrol edildi. TLC sonucuna göre katı madde de 2-aminonikotinik asitin safsızlık olarak bulunduğu, süzüntüde ise hiç ürün bulunmadığı görüldü. Katı madde çeşitli organik çözgenlerde kristallendirilmeye çalışıldı, ancak olumlu sonuç alınamadı.

5.2.3.6.Ürün 6 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.3.6.1.Ürün 6 Bileşiğinin Sentezi

1.yöntem

50 mL' lik balonda 250 mg ürün 1 13 mL etanolde azot gazı atmosferi altında, 77° C de, geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Madde tamamen çözüldükten sonra 125 mg etil-2-aminonikotinat ilave edilerek reaksiyona aynı düzende devam edildi. Reaksiyon sonucu çıkan suyu tutması için reaksiyon ortamına moleküler elek konuldu.

Reaksiyon tolüen: metanol (4,5: 0,5) çözgen sistemli TLC ile kontrollü olarak yürütüldü. Reaksiyona toplam 16 saat devam edildi.

Reaksiyon sonucunda ürünün katı olarak çökmeyip çözelti halinde olduğu görüldü. Yapılan ince tabaka kromatografilerinden ürünün safsızlıklar içermesinden dolayı kolon kromatografi yapılması uygun görüldü. Çözgen sistemi olarak kloroform: etilasetat (4,5: 0,5) kullanıldı. Kolondan gelen elüentler ayrı ayrı tüplerde toplanarak, elüentlerin ince tabaka kromatografisine bakıldı. Spotları aynı yerde çıkan çözgenler tek bir balonda toplanarak evaporatörde vakum altında çözgeni uçuruldu. Ancak ürünün IR spektrumu alındığında, ürünün başlangıç maddesi olan ürün 1 olduğu anlaşıldı.

2.yöntem

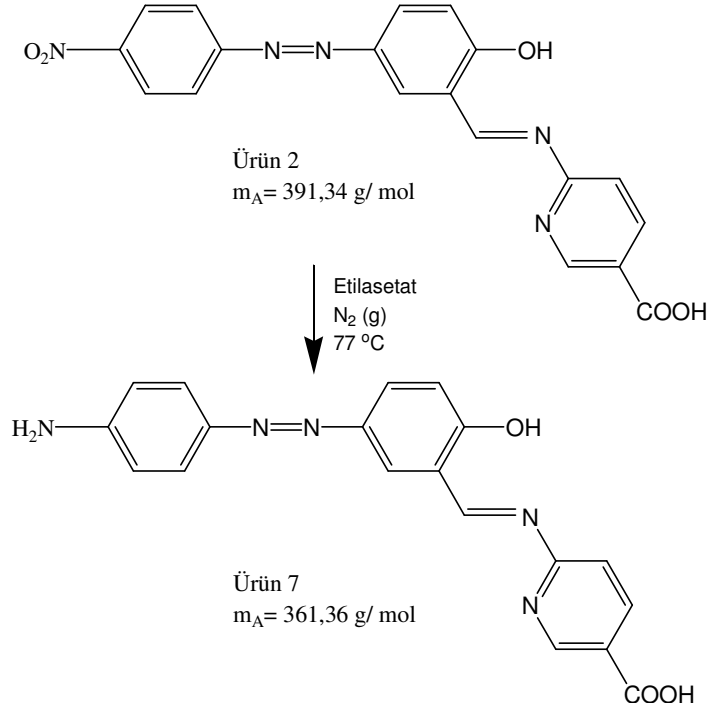
50 mL' lik balonda 250 mg ürün 1 13 mL benzende azot gazı atmosferi altında, 80° C de, geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Madde tamamen çözüldükten sonra 153 mg etil-2-aminonikotinat ve 2 damla asetik asit ilave edilerek reaksiyona aynı düzende devam edildi. Reaksiyon sonucu çıkan suyu tutması için reaksiyon ortamına moleküler elek konuldu.

Reaksiyona 3 gün 6 saat devam edildi ancak başlangıç maddelerinin bitmemesi üzerine reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzüldü. Çökmenin olmadığı, ürünün süzöntüde bulunduğu görüldü.

Reaksiyonun gerçekleştiği çözgen (benzen) evaporatörde vakum altında uçuruldu. Yerine 5 mL tolüen eklenip sıcaklıkla tüm maddenin çözünmesi sağlandı. Çözeltiye toplam hacmin ¼ i kadar n-hekzan eklenerek çökme sağlandı. Çözgen sistemi tolüen: metanol (4,8: 0,2) olan ince tabaka kromatografisi ile safsızlık olan başlangıç maddelerinin oranlarında azalma olduğu saptandı. Aynı işlemin 3-4 kez tekrarlanmasıyla ürün 6 saf olarak elde edilebildi.

5.2.4.Azometin Grubu İçeren Boyarmaddelerin Sentezlenmesi

5.2.4.1.Ürün 7 Bileşiğinin Sentezi

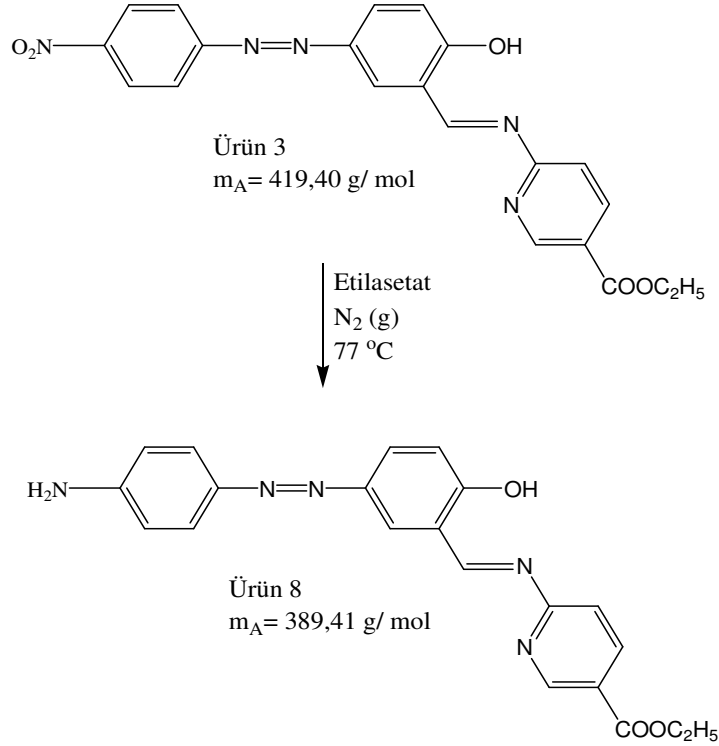


Şekil.5.2.4.1.1.Ürün 7 Bileşiğinin Sentezi

50 mL' lik balona 70 mg ürün 2 alındı üzerine 10 mL etilasetat eklendi. Azot gazı atmosferi altında, $77^\circ C$ de reflux edildi. Bu süre 2 saat 40 dakikadır. Bu sürenin sonunda 210 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve çok az miktarda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi (toluen: metanol 4,8: 0,2) ve 1 saat sonra reaksiyon kapatıldı.

Reaksiyon kapatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra 15 mL ince ezilmiş buz parçalarının üzerine ilave edildi. %10' luk $NaHCO_3$ çözeltisi pH 8 oluncaya kadar eklendi. 30 mL' lik etilasetatla 5 kez ekstraksiyon yapıldı ve etilasetat ekstratları bir kapta toplandı. Daha sonra etilasetat evaporatörde uçurularak ürün 7 katı olarak elde edildi. Reaksiyon % 86 verimle gerçekleşmektedir. Elde edilen ürün 60 mg dır.

5.2.4.2.Ürün 8 Bileşiğinin Sentezi

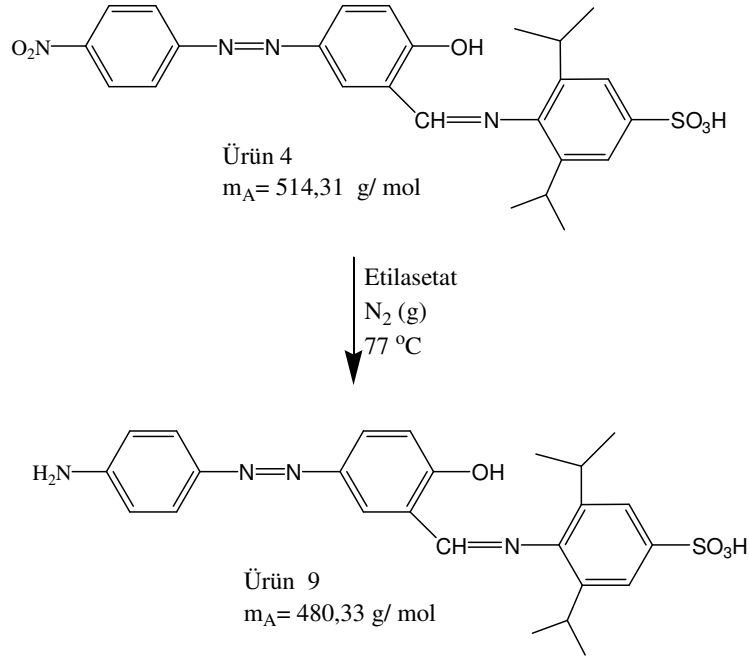


Şekil.5.2.4.2.1.Ürün 8 Bileşiğinin Sentezi

50 mL 'lik balona 70 mg Ürün 3 alındı üzerine 10 mL etilasetat ilave edildi. 77°C de madde çözününceye kadar reflux yapıldı. Madde tam olarak çözündüğünde 190 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve çok az miktarda hidrokinon eklendi. Azot gazı atmosferi altında, sıcaklık 77°C de sabit tutularak reflux yapıldı. Reaksiyon toluen : metanol (4,5 : 0,5) çözgen sistemindeki ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon kontrollü bir şekilde 2 saat sonra kapatıldı.

Reaksiyon kapatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 15 mL ince ezilmiş buzun üzerine eklendi. % 10' luk NaHCO_3 çözeltisi pH 8 oluncaya kadar eklendi. Daha sonra 10 mL' lik etilasetat ile 4 kez ekstraksiyon yapıldı. Toplanan etilasetat ekstraktları evaporatörde uçurularak ürün 8 katı olarak elde edildi. 60 mg ürün elde edildi, reaksiyon verimi %85' tir.

5.2.4.3.Ürün 9 Bileşiğinin Sentezi



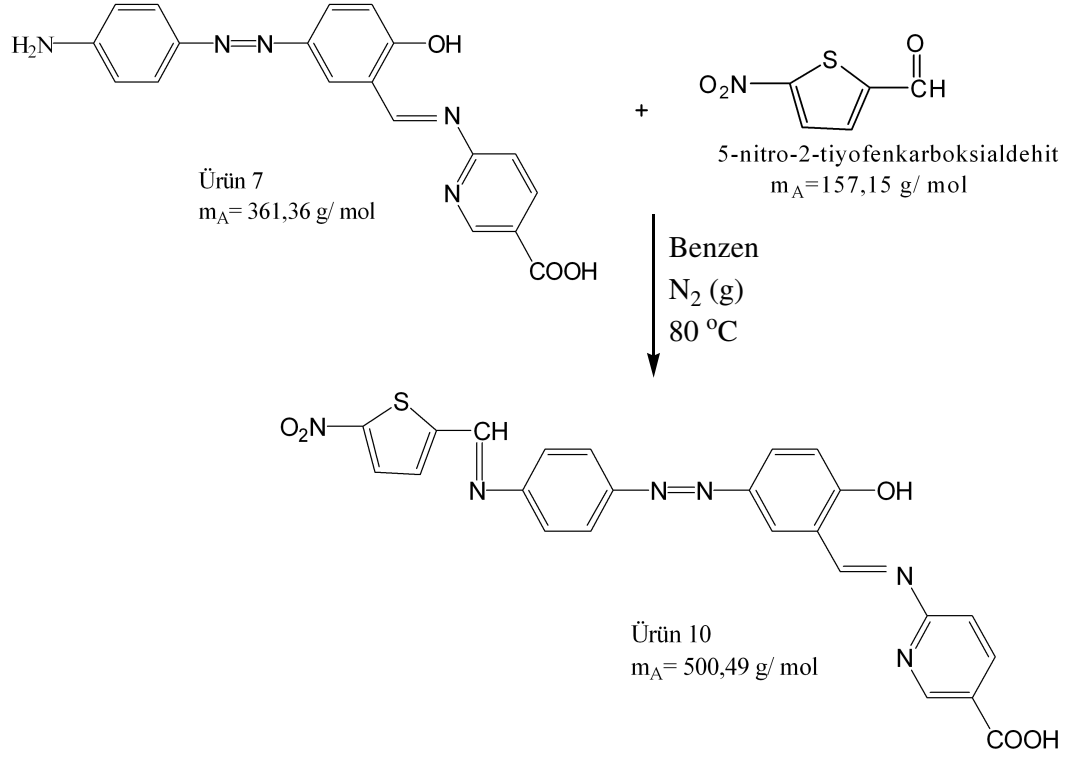
Şekil.5.2.4.3.1.Ürün 9 Bileşiğinin Sentezi

50 mL' lik balona 200 mg ürün 4 alınarak, üzerine 25 mL etilasetat ilave edildi. Azot gazı atmosferi altında, $77^\circ C$ de, geri soğutucu altında çözününceye kadar karıştırıldı. Madde çözündükten sonra 460 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve az miktarda hidrokinon eklendi. Reaksiyon metanol : etilasetat (1,5 : 3,5) çözgenli ince tabaka kromatografisi ile kontrolü olarak yürütüldü. Reaksiyon 3 saat sonra sonlandırıldı.

Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon çözeltisi ince ezilmiş buzun bulunduğu kaba konularak, % 10' luk $NaHCO_3$ çözeltisi pH 8 oluncaya kadar reaksiyon çözeltisinin üzerine damlatıldı. 30 mL 'lik etilasetat ile 4 kez ekstraksiyon yapıldı. Toplanan etilasetat ekstraktları $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra evaporatörde uçuruldu. Böylelikle 0,1122 g ürün 9 katı olarak elde edilmiş oldu. Reaksiyon verimi % 56' dır.

5.2.5.Tiyofen Grubu İçeren Azo Boyalarının Sentezi

5.2.5.1. Ürün 10 Bileşiğinin Sentezi



Şekil.5.2.5.1.1.Ürün 10 Bileşiğinin Sentezi

1.yöntem:

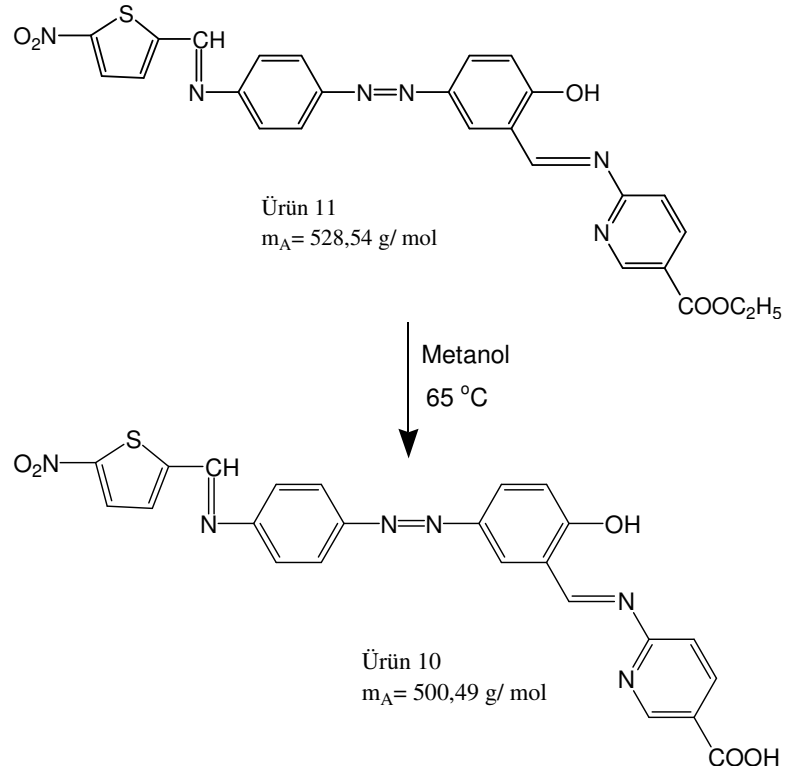
İndirgeme reaksiyonu sonucu elde edilen 68 mg ürün 7 üzerine 15 mL benzen ilave edilerek su banyosunda, azot gazı atmosferinde, geri soğutucu altında, $80^\circ C$ de karıştırılarak çözüldü. Ürün çözüldükten sonra 30 mg 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit eklendi. Ancak reaksiyonda istenen renk değişimi (kırmızı-bordo) gözlenmediğinden reaksiyonun gerçekleşmediği düşünülerek sonlandırıldı. TLC toluen : metanol (4,5 : 0,5)

2.yöntem:

Benzende istenilen sonuç elde edilemediğinden reaksiyon etanol ortamında tekrarlandı. 60 mg ürün 7 üzerine 15 mL etanol ilave edilerek, geri soğutucu altında çözüldü. Maddenin tamamı çözüldükten sonra 26 mg 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit ve suyu tutması için moleküler elek eklendi. $75^\circ C$ de, azot gazı atmosferi altında reflux yapıldı.

Ancak bu aşamada da istenilen renk değişimi gözlenmedi. Reaksiyonu bazık yapmak için 23 mg K_2CO_3 eklendi fakat renkte bir değişiklik olmadı. Reaksiyon gerçekleşmediği anlaşıldı. TLC toluen : metanol (4,5 : 0,5)

5.2.5.2. Hidrolizle Ürün 10 Bileşiğinin Sentezi

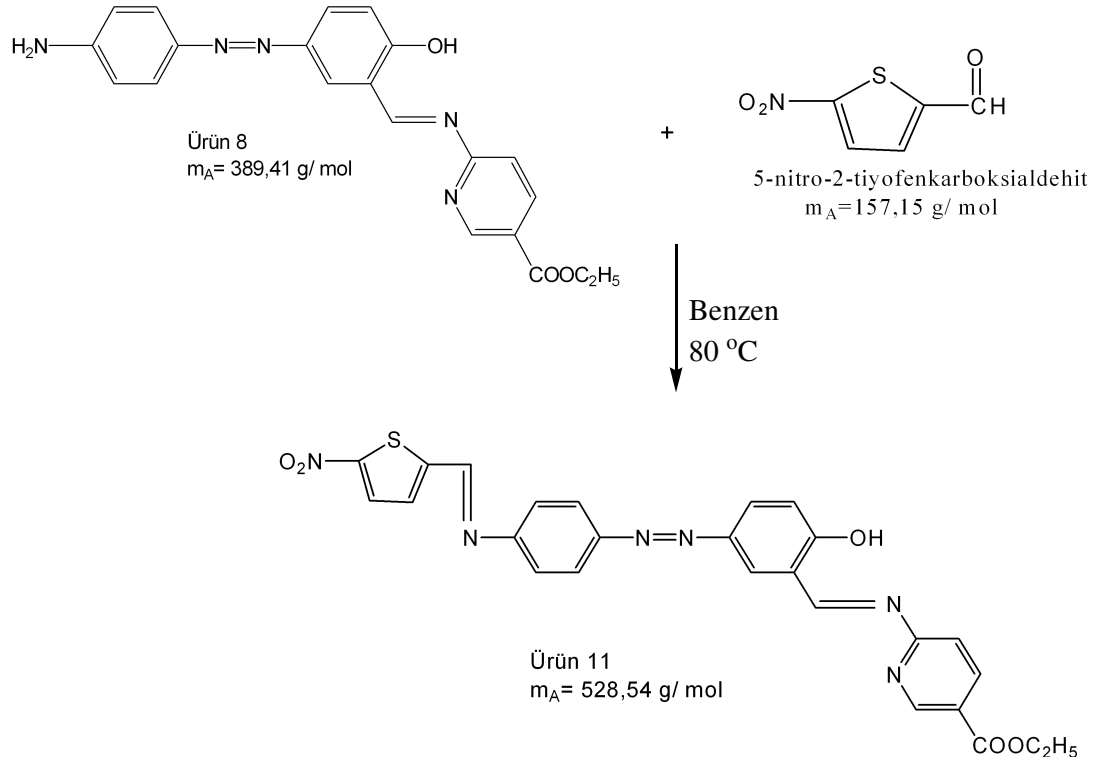


Şekil.5.2.5.2.1. Hidrolizle Ürün 10 Bileşiğinin Sentezi

50 mL' lik balona 21 mg ürün 11 alındı, 4 mL metanolde 65 ° C de çözününceye kadar geri soğutucu altında kaynatıldı. Üzerine 3 mL saf suda çözünmüş KOH eklenerek aynı düzenekte reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun kloroform çözgen sistemli ince tabaka kromatografisi ile bitip bitmediği kontrol edildi.

Reaksiyon 3 saat sonra sonlandırıldı. Katı olarak çöken maddenin istenen ürün olmadığı görüldü.

5.2.5.3. Ürün 11 Bileşiğinin Sentezi

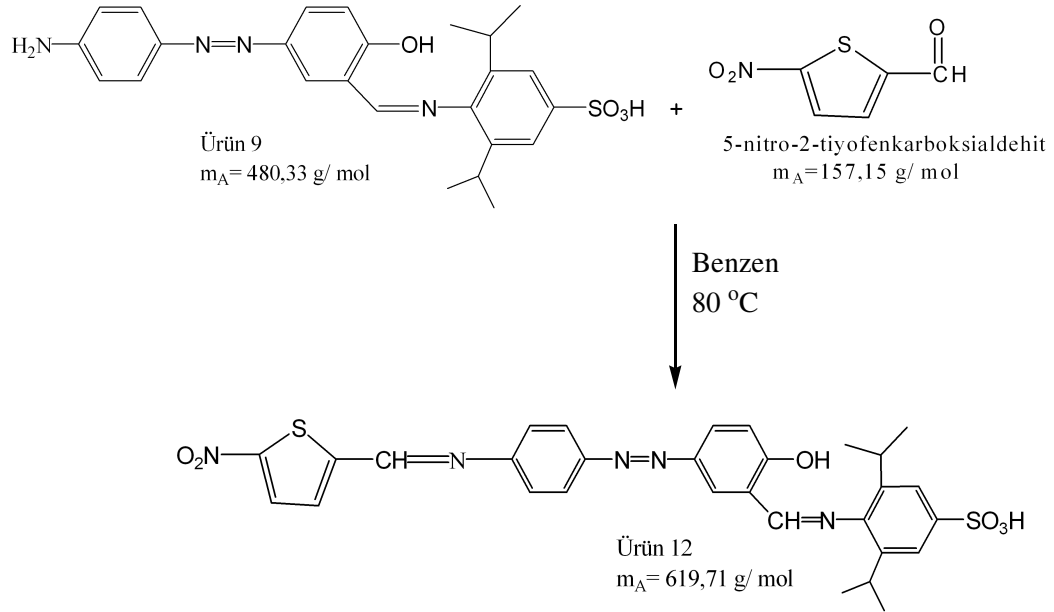


Şekil.5.2.5.3.1.Ürün 11 Bileşiğinin Sentezi

100 mL 'lik balona 60 mg ürün 8 alındı, üzerine 10 mL benzen ilave edilerek 80° C sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında çözüldü. Ürün çözüldükten sonra 25 mg 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit ve moleküler elek ilave edilerek azot gazı atmosferi altında aynı şartlar altında reaksiyona devam edildi.

Reaksiyon, toluen : metanol (4,5 : 0,5) yada kloroform : 5 çözgen sistemleriyle ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek başlangıç maddelerinin ince tabakada görülmediği zaman sona erdirildi. Reaksiyon toplam 27 saat sürdü. Ürün 11 katı olarak çöktü.

5.2.5.4.Ürün 12 Bileşiğinin Sentezi



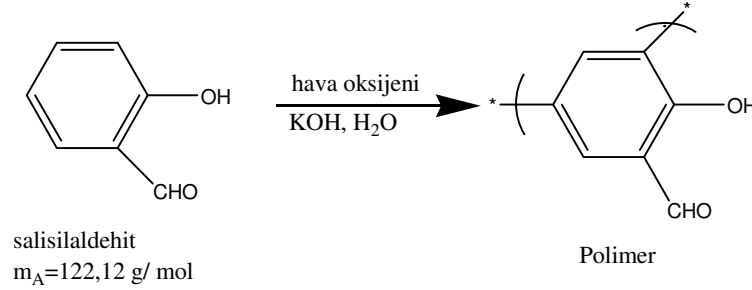
Şekil.5.2.5.4.1.Ürün 12 Bileşiğinin Sentezi

İndirgeme reaksiyonu sonucu elde edilen ürün 9, 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit 'in aldehit grubu ile reaksiyona girerek imin bağı oluşturmaktadır.

Elde edilen 0.1122 g ürün 9 üzerine 20 mL benzen ilave edildi ve tepkime sonucu çıkan suyu tutması için moleküler elek konuldu. Sıcaklık 80 ° C' ye gelinceye kadar azot gazı atmosferin de ve geri soğutucu altında madde çözüldü. 80° C' ye gelindiğinde 0,040 g 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit eklendi. Reaksiyon kloroform: metanol (4,5: 0,5) çözgen sistemli ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek yürütüldü. Reaksiyon 7 saat sonra kapatıldı.

5.2.6.Azometin Grubu İçeren Polimerlerin Sentezi

5.2.6.1.Polimer Sentezi



Şekil.5.2.6.1.1.Polimer sentezi

1.yöntem:

100 mL'lik çift boyunlu balona 1,621 g KOH (% 85'lik) alındı üzerine 15 mL saf su eklenerek geri soğutucu altında, 90° C' de madde çözününceye kadar kaynatıldı. KOH çözündükten sonra 2,56 mL salisilaldehit ilave edildi ve aynı sistemde reaksiyona devam edildi. Çift boyunlu balonun diğer girişine de oksijen tüpüne bağlı olan pastör pipeti yerleştirilerek oksijen gazı balonun içine verildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Uygun çözgen sistemi kloroform: metanol (4,8: 0,2) dir.

Reaksiyon toplam 20 saat sürdü, başta sarı renkli olan reaksiyon çözeltisi reaksiyon sonunda siyah renklidir. Ürün katı olarak çökmektedir.1,0776 g ürün oluşmaktadır.

Oluşan polimer ürününün çeşitli organik çözgenlerdeki ve çözgen karışımlarındaki çözünürlüğüne bakıldı. Ürünün çözünürlüğünün az olduğu ve diğer organik çözgenlerin yanında metanol' de daha iyi çözündüğü gözlemlendi.

Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda salisilaldehit monomerinin reaksiyona girmemesi ya da az miktarda girmesi sebebiyle, çok fazla monomerden oluştuğu ve sterik engelden dolayı reaksiyona çok zor girdiği anlaşılmıştır. Bu polimerin amin grubu içeren azo boyalarıyla olan reaksiyonları da başarısız olmuştur.

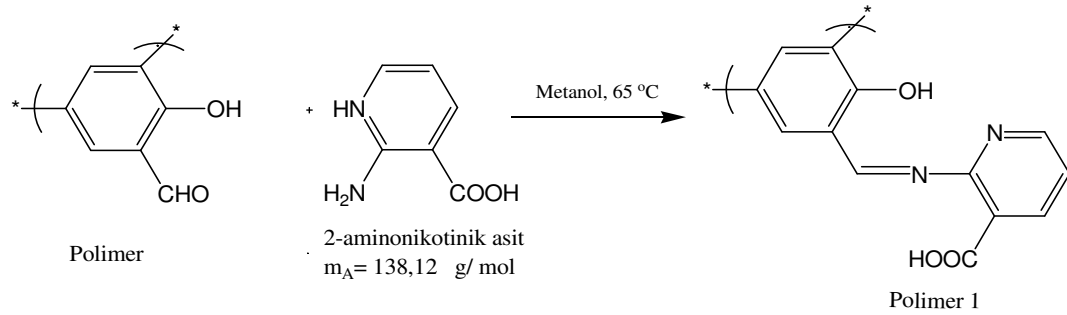
2.yöntem:

100 mL'lik çift boyunlu balona 1,621 g KOH (% 85'lik) alındı üzerine 15 mL saf su eklenerek geri soğutucu altında, 90° C' de madde çözününceye kadar kaynatıldı. KOH çözündükten sonra 2,56 mL salisilaldehit ilave edildi ve aynı sistemde reaksiyona devam edildi.

Çift boyunlu balonun diğer girişine de oksijen tüpüne bağlı olan pastör pipeti yerleştirilerek oksijen gazı balonun içine verildi.

Reaksiyon, sağlıklı sonuçlar vermediği için TLC ile kontrol edilmedi. Ancak bir önceki denemede kadar uzun süre reaksiyona devam edilmedi. Reaksiyonun rengi sarıdan kahverengine dönüştüğünde reaksiyona son verildi. Böylece polimerin daha az monomerden oluşması sağlandı. Reaksiyon 5 saat sonra sonlandırıldı.

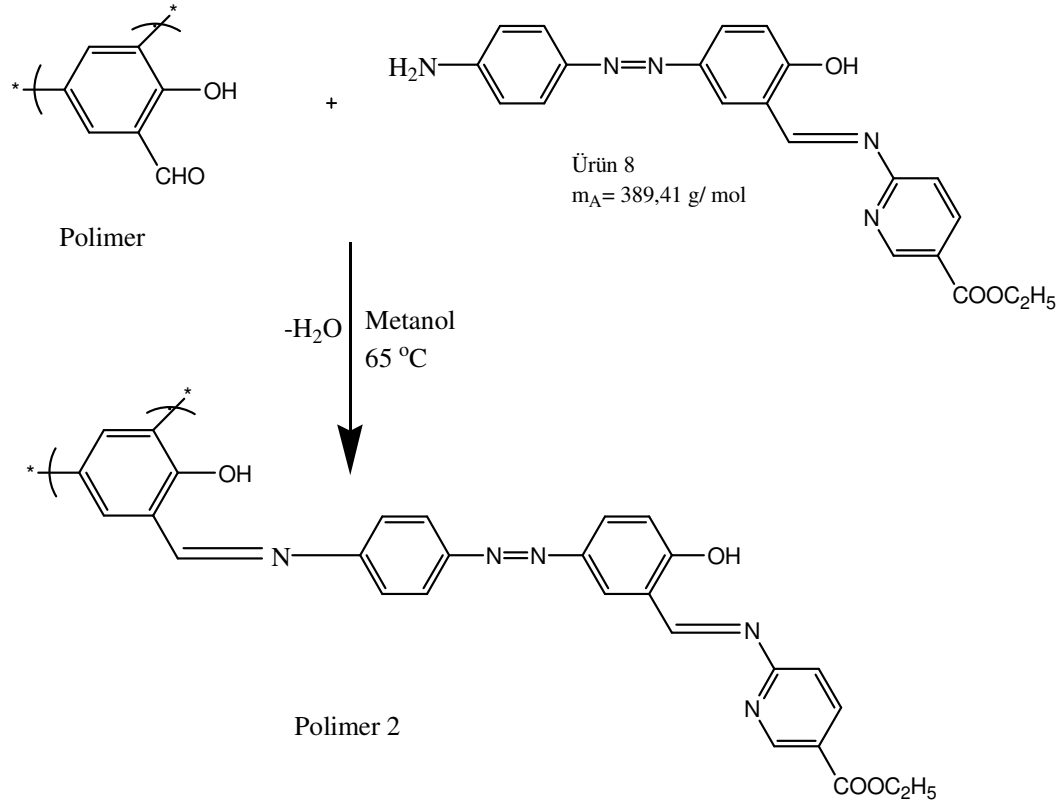
5.2.6.2. Polimer 1 Sentezi



5.2.6.2.1. Polimer 1 sentezi

50 mL' lik balona 50 mg polimer alındı 10 mL metanolde 65° C' de geri soğutucu altında çözününceye kadar karıştırıldı. Polimer çözündükten sonra reaksiyon balonuna 57 mg 2-aminonikotinik asit ve 3 damla asetik asit eklendi. Azot gazı atmosferi altında aynı reaksiyon düzeneğinde reaksiyona devam edildi. Reaksiyon metanol: etilasetat (3: 2) sisteminde TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon 23 saat sürdü. Ürünün katı olarak çöktüğü gözlemlendi.

5.2.6.3. Polimer 2 Sentezi

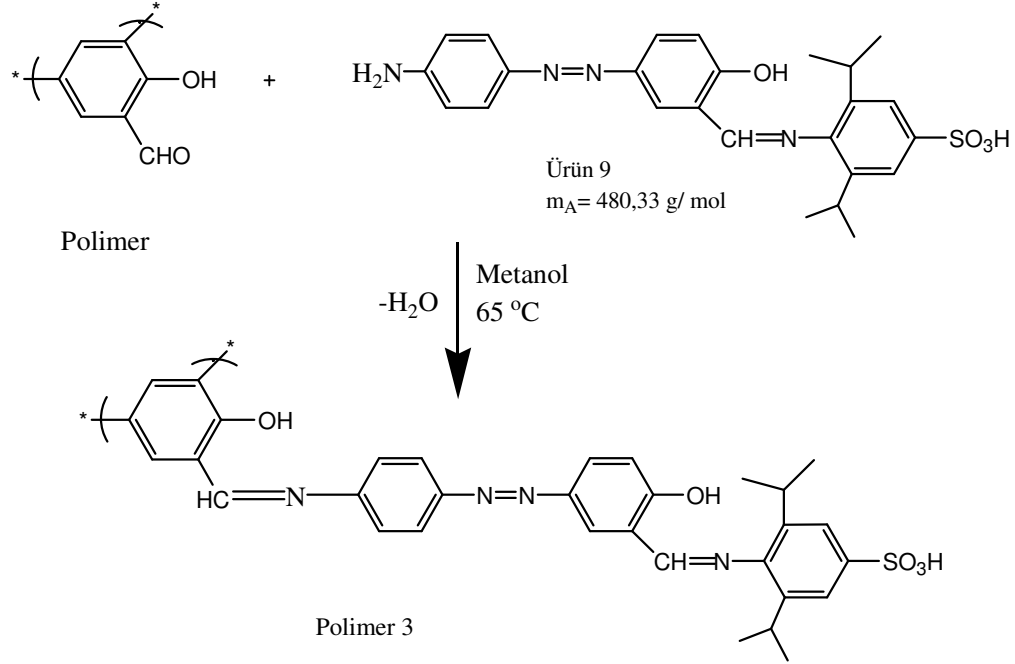


Şekil.5.2.6.3.1. Polimer 2 sentezi

50 mL'lik balona alınan 49 mg ürün 8, 8 mL metanol' de 65° C' de geri soğutucu altında çözününceye kadar karıştırıldı. Madde çözüldükten sonra reaksiyon balonuna 15 mg polimer ve 2 damla asetik asit ilave edilerek azot gazı atmosferi altında reaksiyona devam edildi.

Reaksiyon TLC ile kontrol edilmeden, renk değişimine ve katı madde çökmesine göre 20 saat sonra kapatıldı. Reaksiyon sonucu istenilen ürünün oluşup oluşmadığına IR spektrumu sonucu alınan verilere göre karar verildi.

5.2.6.4. Polimer 3 Sentezi



Şekil. 5.2.6.4.1. Polimer 3 sentezi

50 mL'lik balona alınan 59 mg ürün 9, 10 mL metanolde 65° C' de geri soğutucu altında çözününceye kadar karıştırıldı. Madde çözündükten sonra reaksiyon balonuna 15 mg polimer ve 2 damla asetik asit ilave edilerek azot gazı atmosferi altında reaksiyona devam edildi.

Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmeden, renk değişimine ve katı madde çökmesine göre 20 saat sonra kapatıldı. Reaksiyon sonucu istenilen ürünün oluşup oluşmadığına IR spektrumu sonucu alınan verilere göre karar verildi.

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1.Azo Boyarmaddeler

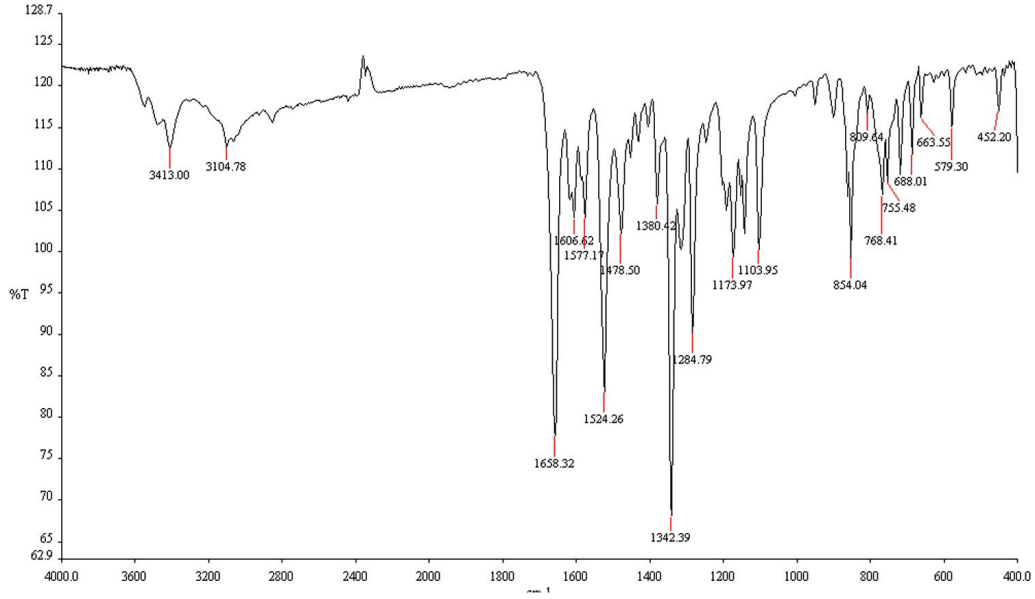
Sentezlenen azometin bağı içeren azo boyarmaddelerin bazı fiziksel özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

	Molekül Formülü (M.A.)	Renk
Ürün 1	$C_{13}H_9N_3O_4$ (271,23)	Turuncu
Ürün 2	$C_{19}H_{13}N_5O_5I$ (391,34)	Kırmızı
Ürün 3	$C_{21}H_{17}N_5O_5$ (419,40)	Turuncu
Ürün 4	$C_{25}H_{26}N_4O_6I$ (514,31)	Kiremit rengi
Ürün 5	$C_{19}H_{13}N_5O_5$ (391,34)	Kırmızı
Ürün 6	$C_{21}H_{17}N_5O_5$ (419,40)	Turuncu
Ürün 7	$C_{19}H_{15}N_5O_3$ (361,36)	Kahverengi
Ürün 8	$C_{21}H_{19}N_5O_3$ (389,41)	Yeşilimsi
Ürün 9	$C_{25}H_{28}O_4N_4S$ (480,33)	Koyu yeşil
Ürün 10	$C_{24}H_{16}O_5N_6S$ (500,49)	-
Ürün 11	$C_{26}H_{20}O_5N_6S$ (528,54)	Koyu kırmızı
Ürün 12	$C_{30}H_{29}O_5N_6S$ (619,71)	Koyu kırmızı

Tablo.6.1.Azo boyarmaddelerin bazı fiziksel özellikleri

6.1.1.Ürün 1 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

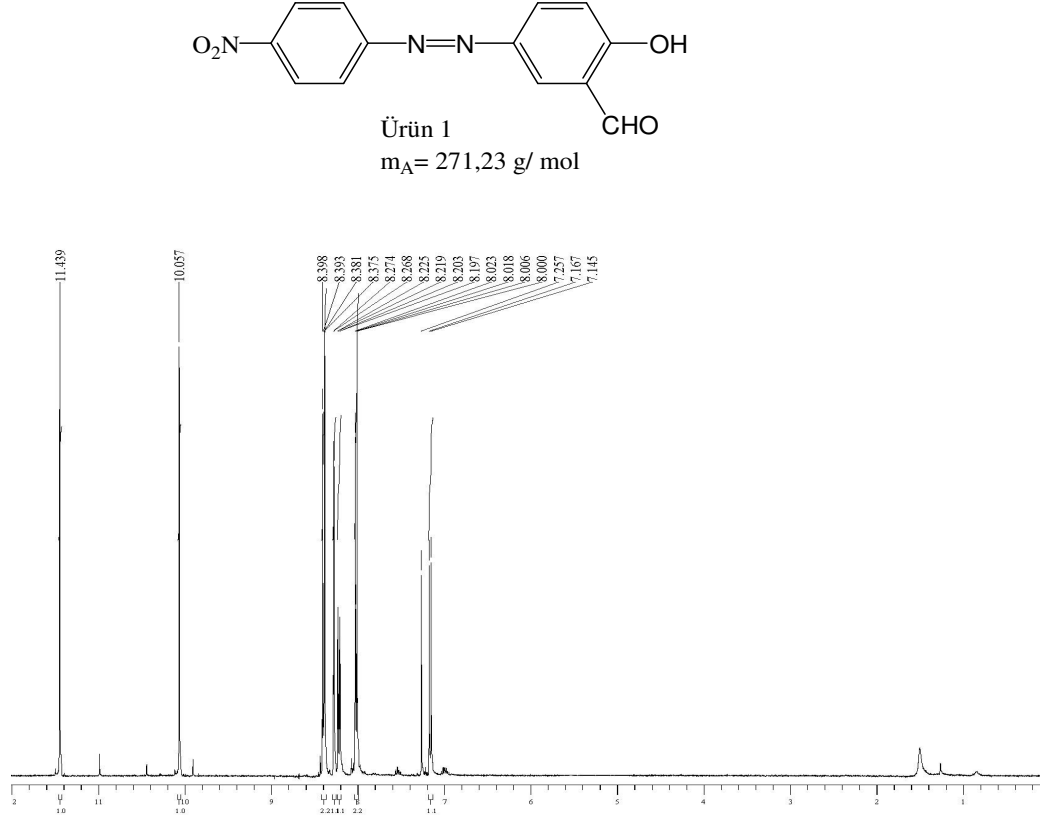
6.1.1.1 Ürün 1 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil.6.1.1.1.Ürün 1 Bileşiğinin IR spektrumu

Ürün 1'in KBr pelet ile alınan IR spektrumunda **3413 cm⁻¹**'de (**-OH**) grubuna ait pik, **1658 cm⁻¹**'de gözlenen pik aromatik halkadaki aldehit grubuna ait (**-C=O**) gerilme titreşimi, **1524 cm⁻¹**'de gözlenen pik azo grubuna ait (**-N=N-**) gerilme titreşimi ve **1342 cm⁻¹**'de gözlenen pik ise nitro grubuna ait (**-N=O-**) gerilme titreşimi olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.1.2. Ürün 1 ¹H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

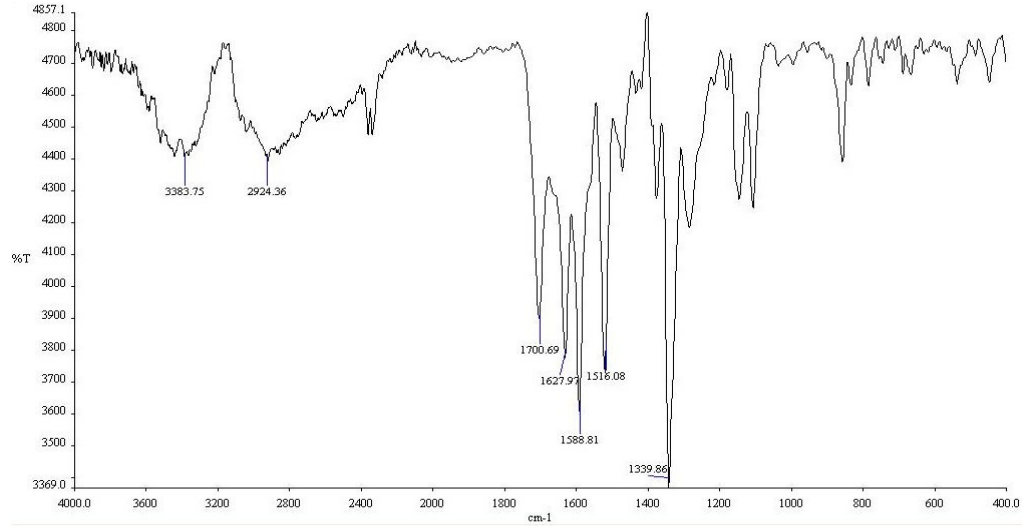


Şekil.6.1.1.2. Ürün 1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Ürün 1 bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ¹H NMR spekturumunda δ 8.000-8.398 ppm arasındaki gözlenen pikler bileşiğin her iki tarafında bulunan aromatik halkalara ait hidrojenlere, δ 10.057 ppm' deki gözlenen pik (-OH) grubu hidrojenine, δ 11.439 ppm' deki pik ise bileşikteki (-CH=O-) grubu hidrojenine yorumlandı. Aynı zamanda 7.257 ppm' de gözlenen pik döteryumlu kloroformda bulunan eser miktardaki kloroformdan gelen hidrojene ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[14]

6.1.2. Ürün 2 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

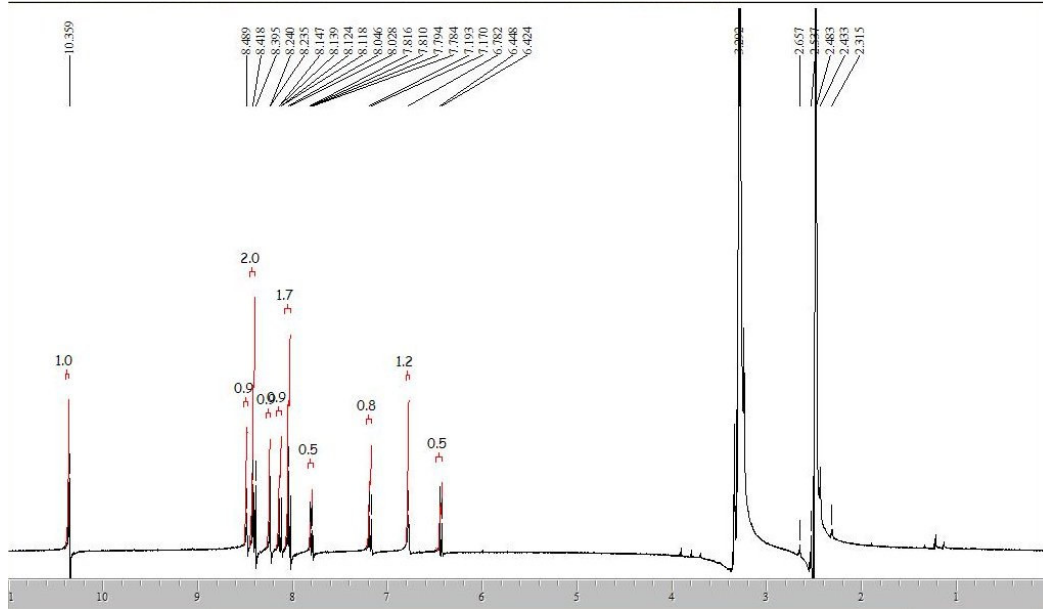
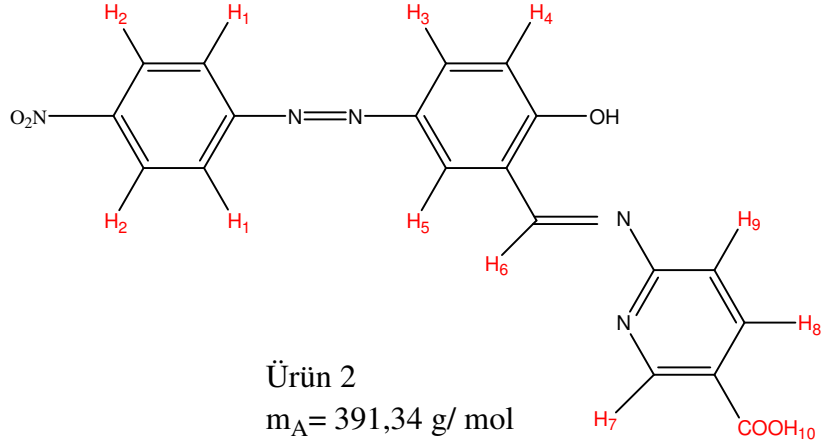
6.1.2.1. Ürün 2 Bileşiğinin IR Spektrumu ve Değerlendirilmesi



Şekil.6.1.2.1. Ürün 2 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 2 bileşiğinin KBr pelet ile alınan IR spektrumunda **3383 cm⁻¹** de gözlenen pik bileşikteki **(-OH)** grubu titreşimi, **1700 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asit grubundaki **(-C=O)** gerilme titreşimi, **1627 cm⁻¹** de gözlene pik imin bağı **(-C=N)** gerilme titreşimi, **1516 cm⁻¹** de gözlenen pik **(-N=N-)** grubu gerilme titreşimi, **1339 cm⁻¹** de gözlenen pik nitro grubundaki **(-N=O)** gerilme titreşimi olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.2.2. Ürün 2 Bileşiğinin ^1H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil. 6.1.2.2. Ürün 2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

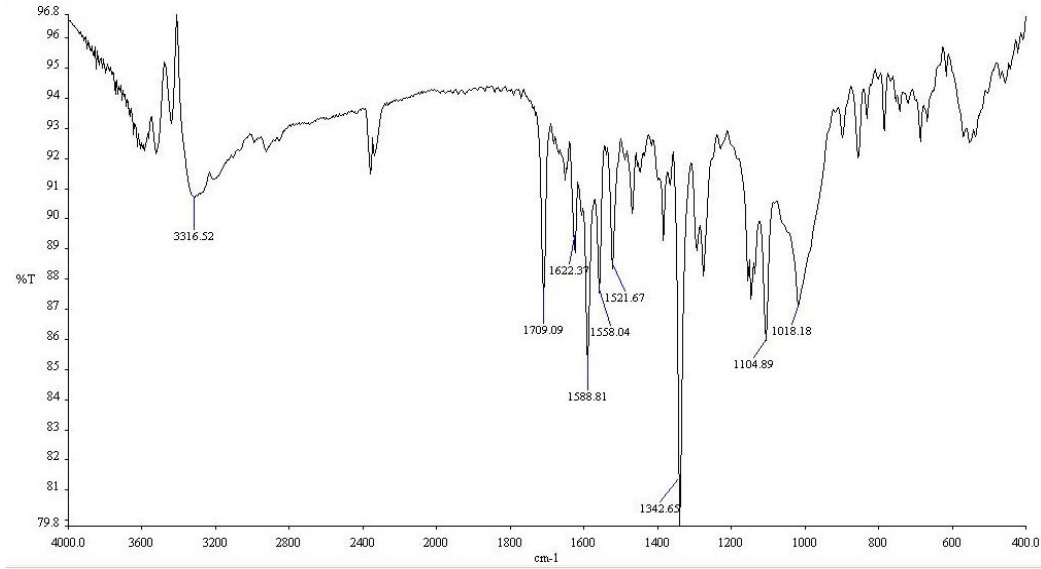
Ürün 2 bileşiğinin DMSO- d_6 da alınan ^1H NMR spektrumunda δ 2.42 ppm (5 pik) ve δ 3.29 ppm dimetilsulfoksit ve DMSO içindeki su olarak yorumlandı. δ 10.35 ppm deki singlet karboksilli asit hidrojeni H_{10} , δ 8.48 ppm de görülen singlet moleküldeki H_7 hidrojeni, δ 8.41 ppm de görülen dubletin dubleti moleküldeki H_2 hidrojenleri, δ 8.24 ppm de görülen dublet moleküldeki H_6 hidrojeni, δ 8.14 ppm de görülen dublet moleküldeki H_5 hidrojeni, δ 8.04 ppm de görülen dubletin dubleti moleküldeki H_1 hidrojenleri, δ 7.81 ppm de görülen dubletin dubleti moleküldeki H_3 hidrojeni, δ 7.19 ppm de görülen dublet moleküldeki H_8 hidrojeni, δ 6.78 ppm

de görülen dublet moleküldeki H_9 hidrojeni, δ 6.44 ppm de görülen dublet moleküldeki H_4 hidrojeni olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[14]

(NOT:Yukarıdaki bileşikteki hidrojenlerin numaralandırması sadece NMR yorumu için yapıldı.)

6.1.3.Ürün 3 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

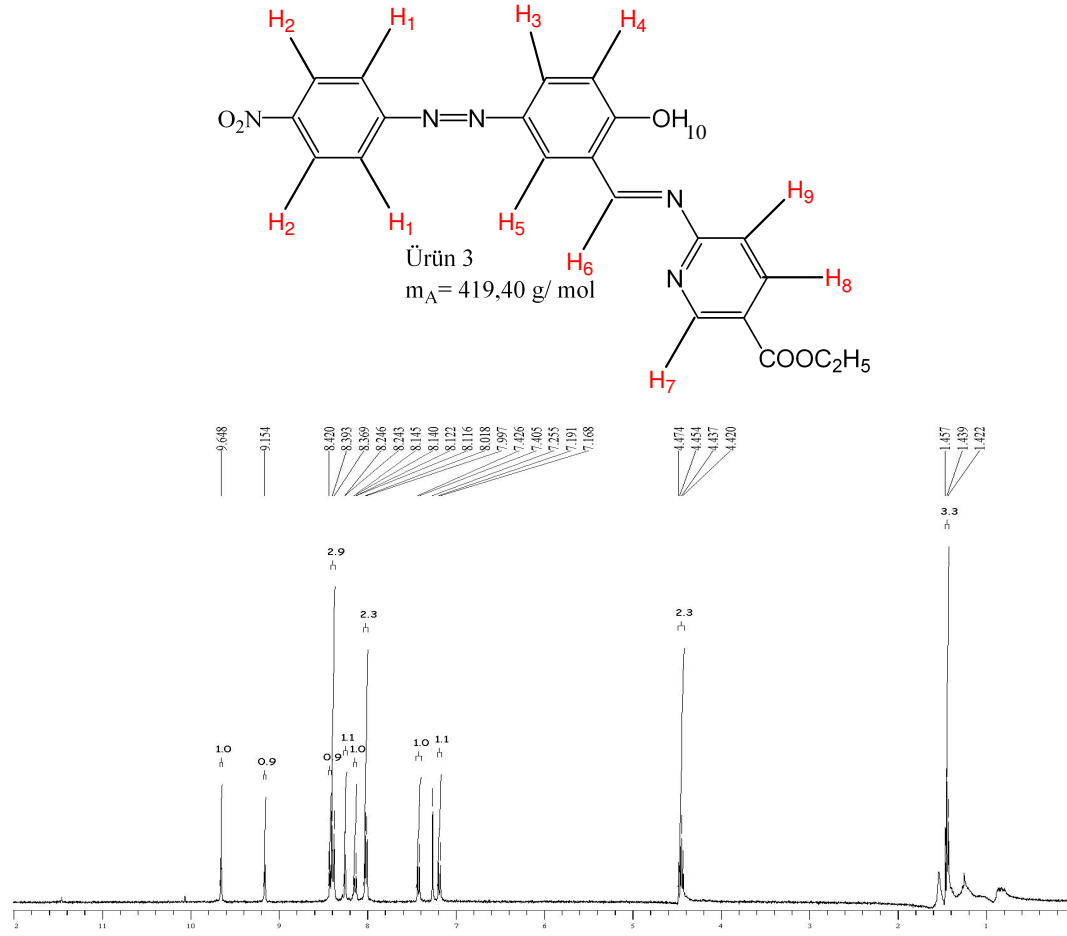
6.1.3.1. Ürün 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 6.1.3.1.Ürün 3 Bileşiğinin IR spektrumu

Ürün 3 bileşiğinin KBR pelet ile alınan IR spektrumunda, 3316 cm^{-1} de pik (-OH) grubuna, 1709 cm^{-1} deki pik karboksilli asit etil esterindeki (-C=O) grubuna, 1622 cm^{-1} de gözlenen pik imin bağı (-C=N) gerilme titreşimine, 1588 cm^{-1} deki pik aromatik (-C=C-) titreşimine, 1522 cm^{-1} de gözlenen pik azo grubu (-N=N-) gerilme titreşimine, 1342 cm^{-1} de gözlenen pik NO_2 grubu (-N=O) gerilim titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

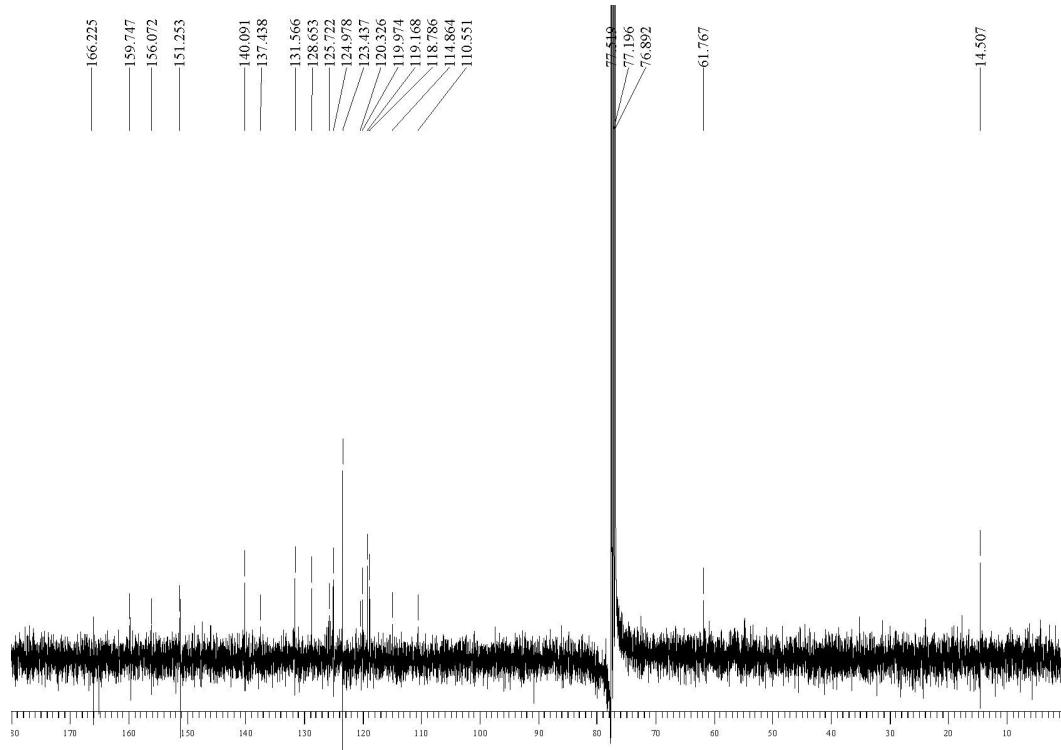
6.1.3.2. Ürün 3 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil.6.1.3.2.Ürün 3 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

Ürün 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içinde alınmıştır. δ 7.25 ppm de görülen pik kloroformdaki proton olarak yorumlandı. δ 9.65 ppm deki singlet moleküldeki ($-\text{OH}$) grubu hidrojenine (H_{10}), δ 9.15 ppm de görülen singlet moleküldeki H_7 hidrojenine, δ 8.42 ppm deki singlet moleküldeki H_6 hidrojenine, δ 8.40 ppm deki dubletin dubleti moleküldeki H_2 hidrojenlerine, δ 8.24 ppm deki dublet moleküldeki H_4 hidrojenine, δ 8.14 ppm deki diğer dublet ise moleküldeki H_3 hidrojenine, δ 8.02 ppm deki dubletin dubleti moleküldeki H_1 hidrojenlerine, δ 7.40 ppm deki dublet moleküldeki H_8 hidrojenine, δ 7.17 ppm de görülen dublet H_9 hidrojenine, δ 4.45 ppm deki quartet moleküldeki etil grubundaki ($-\text{CH}_2-$) hidrojenlerine, δ 1.44 ppm deki triplet moleküldeki etil grubu ($-\text{CH}_3$) hidrojenlerine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]
(NOT:Yukarıdaki bileşikteki hidrojenlerin numaralandırması sadece NMR yorumu için yapıldı.)

6.1.3.3. . Ürün 3 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

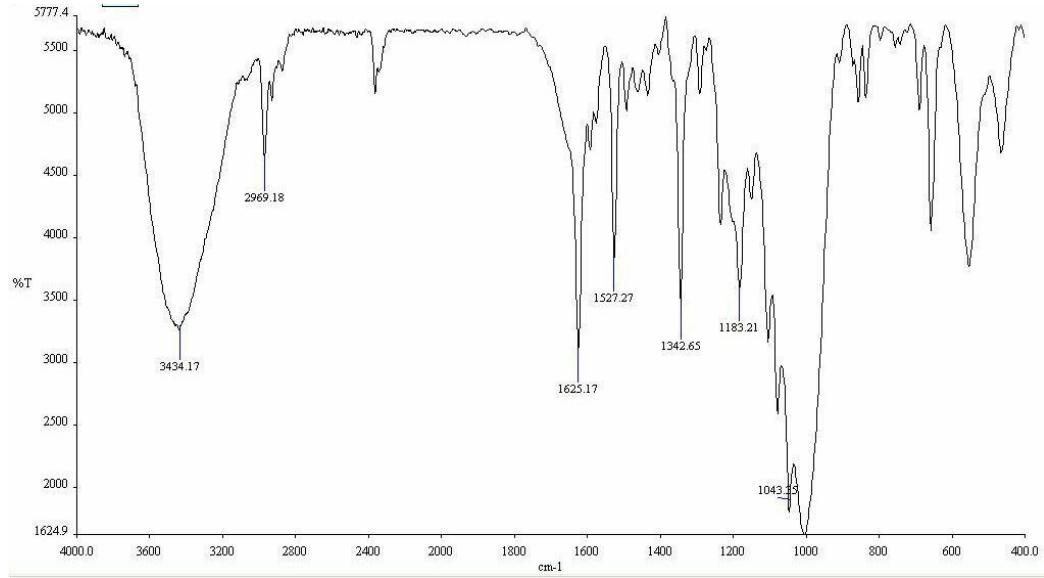


Şekil 6.1.3.3. Ürün 3 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

Ürün 3 bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR ında δ 77 ppm de görülen üç pik CDCl_3 e aittir. δ 110-166 ppm arasında moleküldeki aromatik ve imin grubu atomlarını da içeren 17 farklı karbon atomu gözlenmektedir. Bunlardan δ 166.23 ppm de görülen pik moleküldeki karbonil grubuna ait olarak yorumlandı. δ 61.76 ppm deki pik moleküldeki ($-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$) karbonuna, δ 14.50 ppm deki pik moleküldeki ($-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}-$) karbonuna ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.4.Ürün 4 Bileşiğinin Spektrum verileri ve Değerlendirilmesi

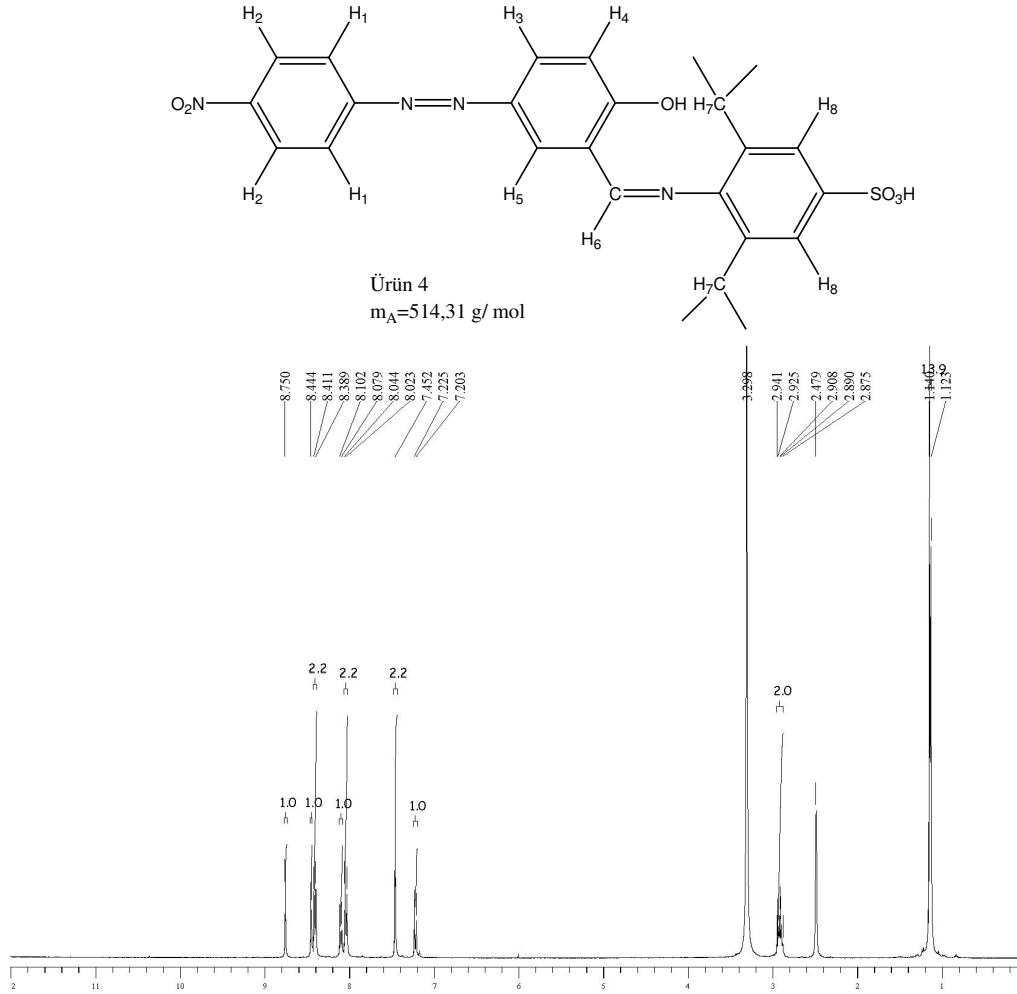
6.1.4.1. Ürün 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil.6.1.4.1.Ürün 4 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 4 bileşiğinin KBR pelet ile alınan IR spektrumunda **3434 cm⁻¹ (-OH)** grubu titreşimine, **2969 cm⁻¹** izopropil grubunun **(-C-H)** titreşimine, **1625 cm⁻¹** gözlenen pik **(-C=N-)** gerilme titreşimine, **1527 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubu **(-N=N-)** gerilme titreşimine, **1342 cm⁻¹** de gözlenen pik NO₂ grubundaki **(-N=O)** gerilme titreşimine, **1183 ve 1043 cm⁻¹** gözlenen pik SO₃H grubundaki **(-S=O)** gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.4.2. Ürün 4 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

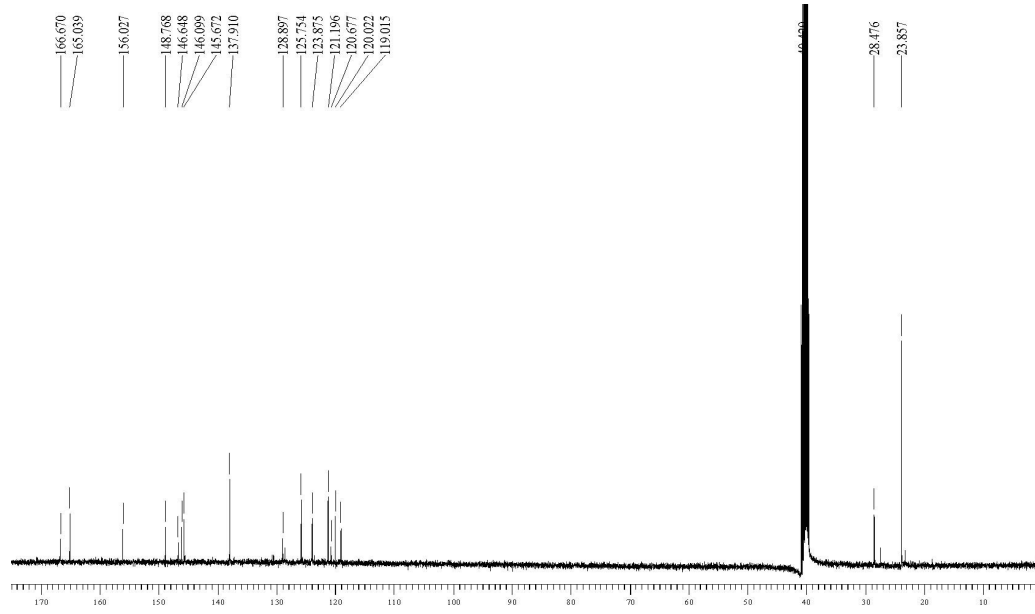


Şekil.6.1.4.2. Ürün 4 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

Ürün 4 bileşiğinin DMSO- d_6 da alınan ^1H NMR spektrumunda δ 2.47 ppm de görülen 5 pik ve δ 3.29 ppm deki pik DMSO ve DMSO içindeki suyun hidrojenine aittir. δ 8.75 ppm de görülen singlet moleküldeki H_6 hidrojenine, δ 8.44 ppm de görülen singlet moleküldeki H_5 hidrojenine, δ 8.41 ppm de görülen dubletin dubleti moleküldeki H_2 hidrojenlerine, δ 8.10 ppm de görülen dublet moleküldeki H_3 hidrojenine, δ 8.04 ppm de görülen dubletin dubleti moleküldeki H_1 hidrojenlerine, δ 7.45 ppm de görülen singlet moleküldeki H_8 hidrojenlerine, δ 7.20 ppm de görülen dublet moleküldeki H_4 hidrojenine, δ 2.90 ppm de görülen multiplet moleküldeki H_7 hidrojenlerine, δ 1.13 ppm de görülen dublet moleküldeki iki izopropil grubundaki 12 adet ($-\text{CH}_3$) hidrojenlerine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

(NOT:Yukarıdaki bileşikteki hidrojenlerin numaralandırması sadece NMR yorumu için yapıldı.)

6.1.4.3. Ürün 4 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

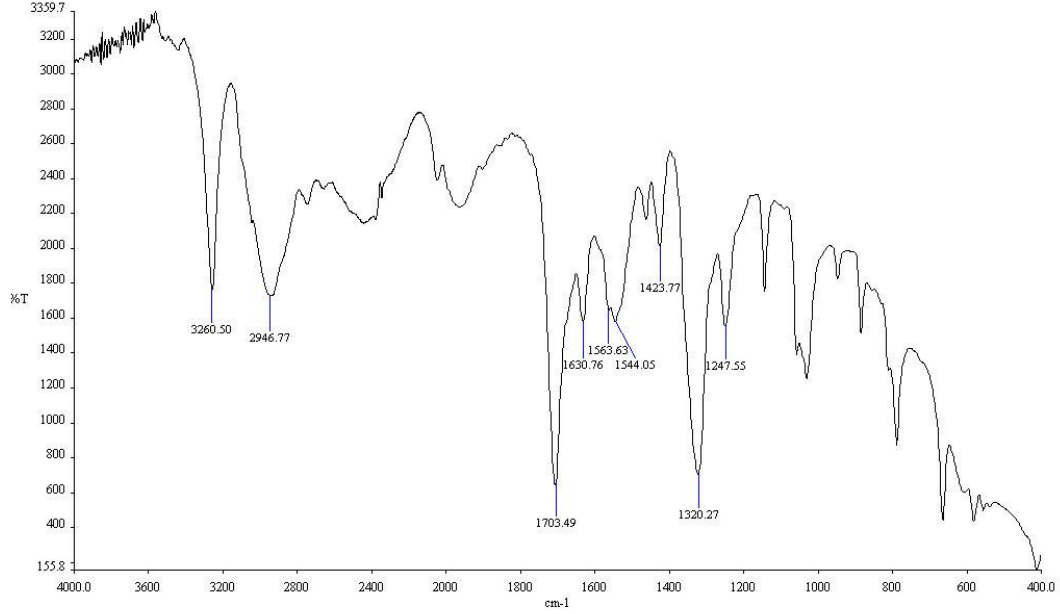


Şekil. 6.1.4.3. Ürün 4 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

Ürün 4 bileşiğine DMSO- d_6 da alınan ^{13}C NMR spektrumunda δ 40.49 ppm de görülen 7 pik çözüme aittir. δ 119-166 ppm aralığında moleküldeki aromatik ve imin karbon atomunuda içeren 15 farklı karbon atomuna ait pik gözlenmektedir. δ 28.47 ppm de görülen pik moleküldeki ($-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$) karbonuna, δ 23.85 ppm de görülen pik ise moleküldeki ($-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) karbona ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13-14]

6.1.5.Ürün 5 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.5.1. .Ürün 5 Bileşiğinin IR Spektrumu

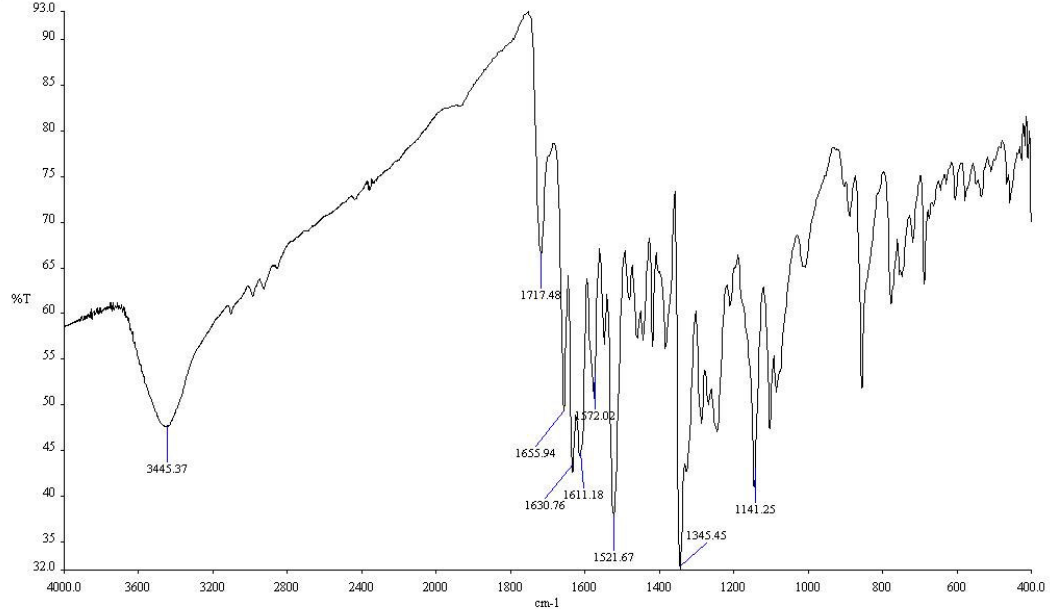


Şekil 6.1.5.1.Ürün 5 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 5 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1703 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asitteki (**-C=O**) gerilme titreşimine, **1630 cm⁻¹** de gözlene pik imin bağı (**-C=N-**) gerilme titreşimine, **1518 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubu (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1320 cm⁻¹** de gözlenen pik nitro grubu (**-N=O-**) gerilme titreşimine, **3260 cm⁻¹** de görülen pik (**-OH**) gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.6.Ürün 6 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.6.1. Ürün 6 Bileşiğinin IR Spektrumu

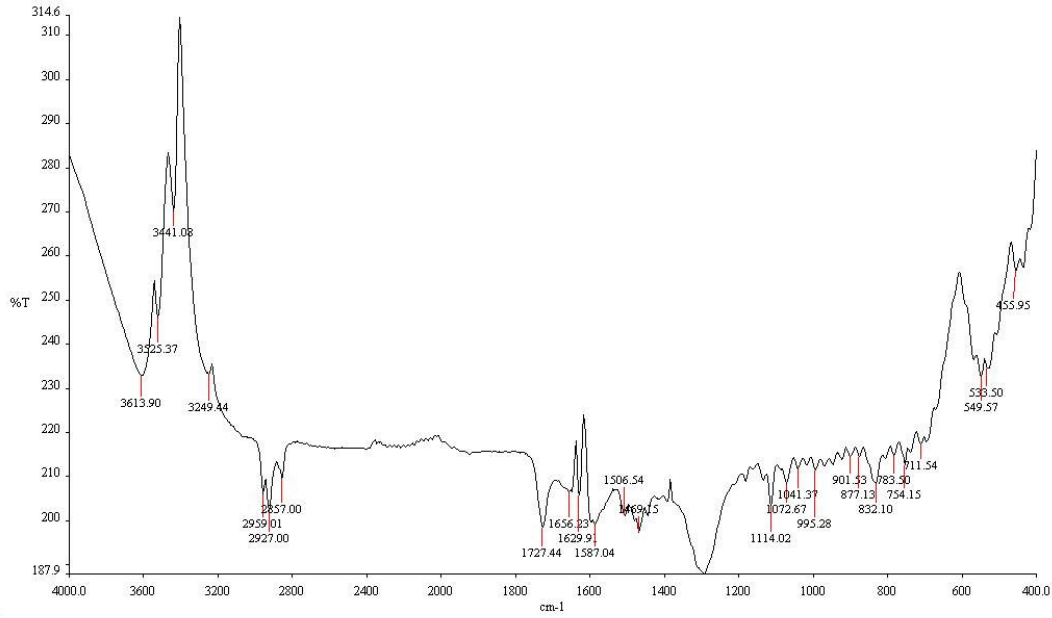


Şekil.6.1.6.1. Ürün 6 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 6 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1717 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asidin etil esterindeki karbonil grubu gerilme titreşimine, **1630 cm⁻¹** de gözlenen pik imin grubu (**-C=N-**) gerilme titreşimine, **1521 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubu (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1345 cm⁻¹** de gözlenen pik nitro grubu (**-N=O**) gerilme titreşimine, **3445 cm⁻¹** de gözlenen pik (**-OH**) gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.7. Ürün 7 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.7.1. Ürün 7 Bileşiğinin IR Spektrumu

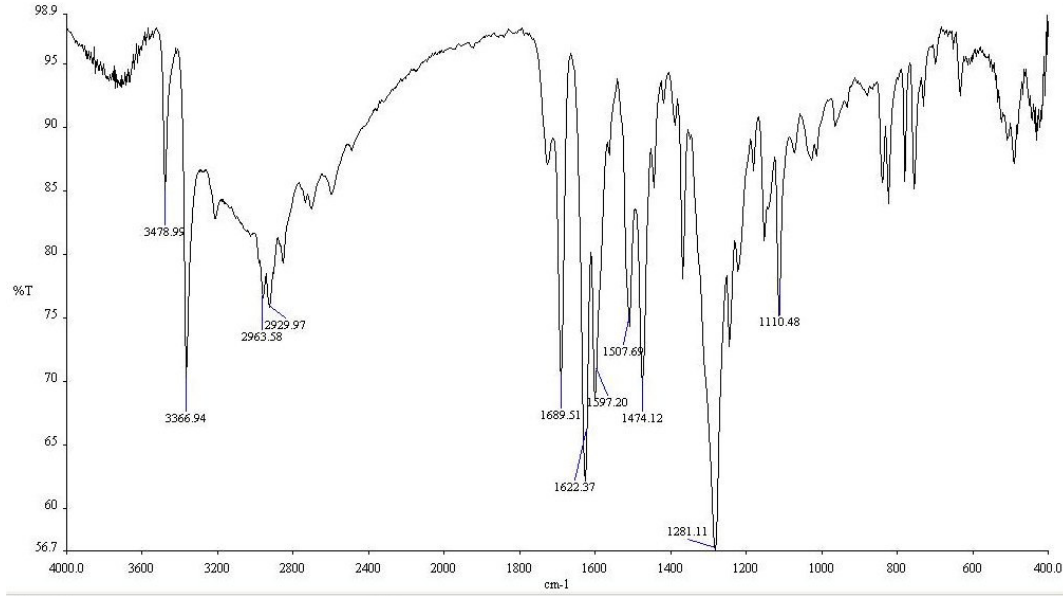


Şekil 6.1.7.1. Ürün 7 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 7 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1727 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asitteki karbonil (**-C=O**) grubu gerilme titreşimine, **1629 cm⁻¹** de gözlene pik imin bağı (**-C=N**) gerilme titreşimine, **1506 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubu (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **3249** ve **3441 cm⁻¹** deki pikler aromatik amin (**-NH₂**) gerilme titreşimine ve **3619 cm⁻¹** deki pik ise bileşikteki serbest (**-OH**) gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.8. Ürün 8 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.8.1. Ürün 8 Bileşiğinin IR Spektrumu

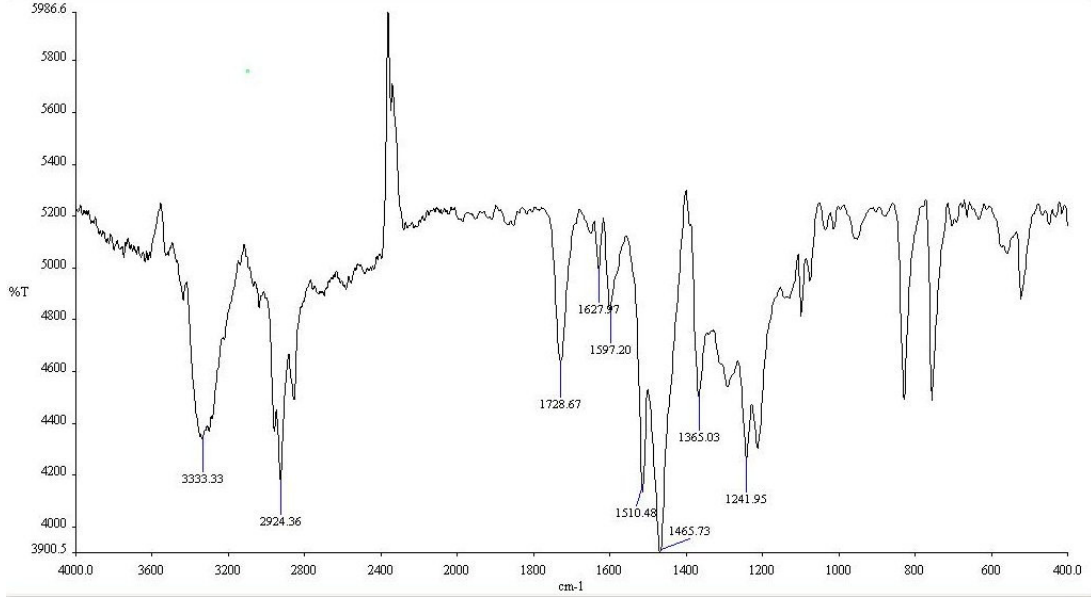


Şekil.6.1.8.1. Ürün 8 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 8 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1689 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asidin etil esterindeki karbonil grubu (**-C=O**) titreşimine, **1622 cm⁻¹** de gözlenen pik imin bağının (**-CH=N**) gerilme titreşimine, **1507 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubunun (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **3366 cm⁻¹** de gözlenen pik amino grubunun (**-NH₂**) gerilme titreşimine, **3478 cm⁻¹** de görülen pik (**-OH**) grubu gerilim titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.9. Ürün 9 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.9.1. Ürün 9 Bileşiğinin IR Spektrumu

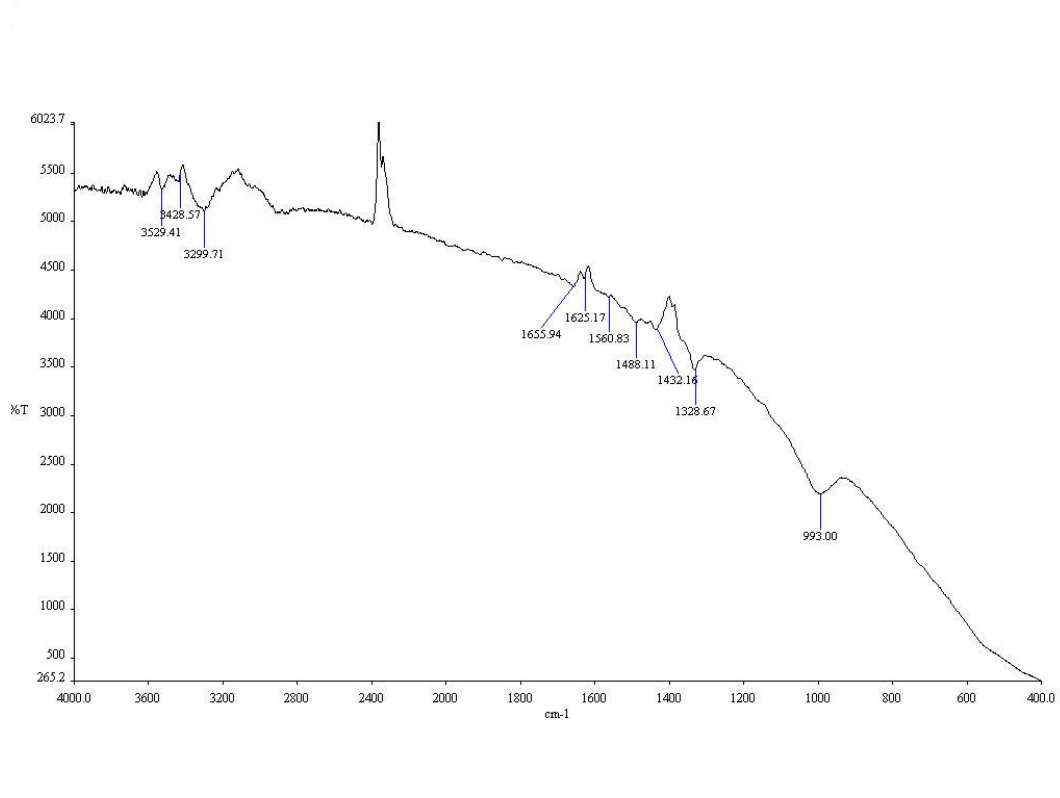


Şekil 6.1.9.1.Ürün 9 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 9 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1627 cm⁻¹** de gözlenen pik imin grubu (**-C=N**) gerilme titreşimine, **1510 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubunun (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1365 cm⁻¹** de gözlenen pik sülfonik asit grubundaki (**-SO₂-O-**) gerilme titreşimine, **2924 cm⁻¹** de gözlenen pikler bileşikteki metil gruplarındaki (**-C-H-**) titreşimine, **3333 cm⁻¹** de gözlenen pik (**-OH**) grubu gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.10.Ürün 10 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.10.1.Ürün 10 Bileşiğinin IR Spektrumu

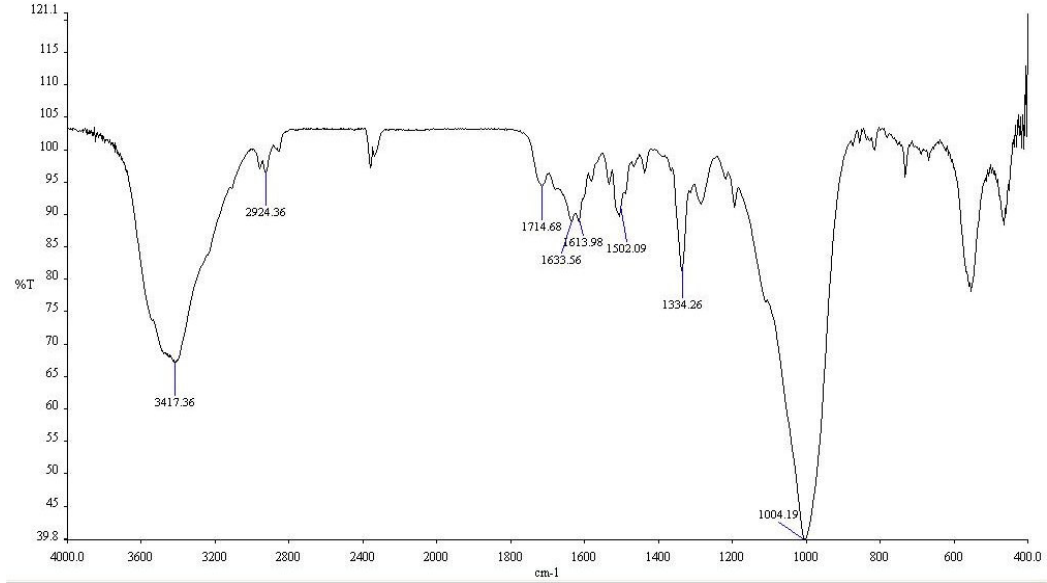


Şekil 6.1.10.1. Ürün 10 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 10 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1625 cm⁻¹** de gözlenen pik imin bağının (**-CH=N-**) gerilme titreşimine, **1488 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubu (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1328 cm⁻¹** de görülen pik tiyofen grubundaki nitro grubunun (**-N=O-**) gerilme titreşimine, **3299 cm⁻¹** de görülen pik bileşikteki (**-OH**) grubunun gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.11.Ürün 11 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.11.1. Ürün 11 Bileşiğinin IR Spektrumu

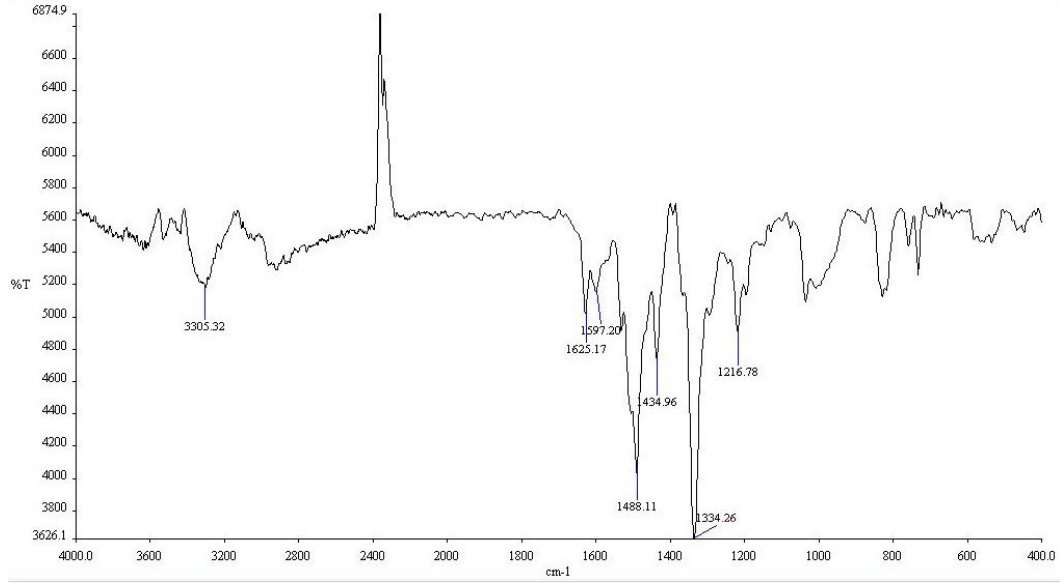


Şekil 6.1.11.1.Ürün 11 Bileşiğinin IR Spektrumu

Ürün 11 bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1714 cm⁻¹** de gözlenen pik karboksilli asidin etil esterinde karbonil grubu (**-C=O**) gerilme titreşimine, **1633 cm⁻¹** ve **1613 cm⁻¹** de gözlenen pik imin grubu (**-C=N-**) gerilme titreşimine, **1502 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubunun (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1334 cm⁻¹** de gözlenen pik tiyofen grubuna bağlı nitro grubunun (**-N=O-**) gerilme titreşimine, **3417 cm⁻¹** de gözlenen pik (**-O-H**) gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.12.Ürün 12 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.12.1. Ürün 12 Bileşiğinin IR Spektrumu

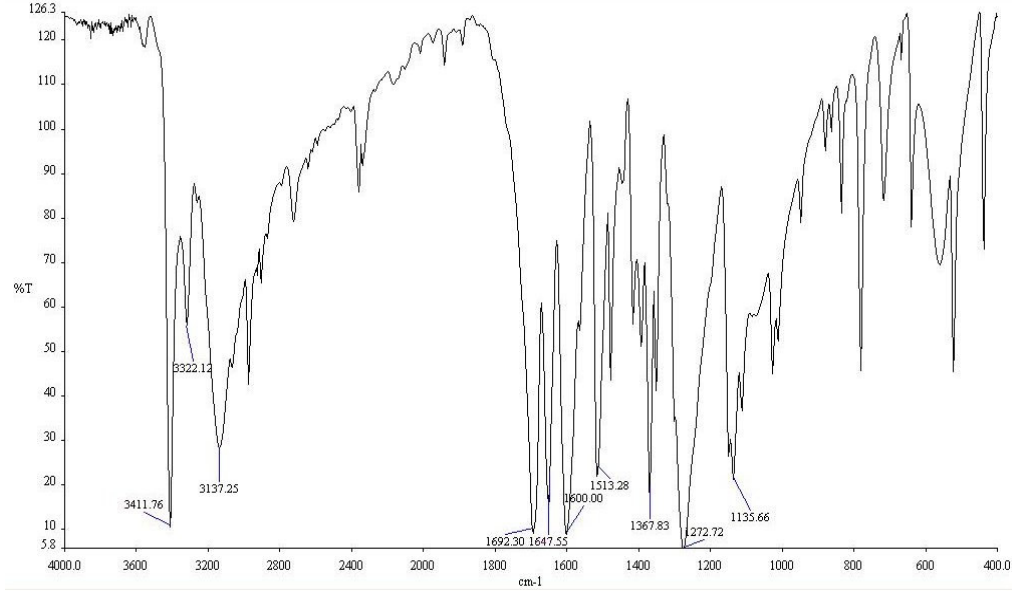


Şekil 6.1.12.1.Ürün 12 Bileşiğinin IR Spektrumu

Bileşiğe ilişkin spektrumda **1625 cm⁻¹** ve **1597 cm⁻¹** de gözlenen pik imin grubu (**-CH=N**) gerilme titreşimine, **1488 cm⁻¹** de gözlenen pik azo grubunun (**-N=N-**) gerilme titreşimine, **1334 cm⁻¹** de gözlenen pik tiyofen grubuna bağlı nitro grubunun (**-N=O**) gerilme titreşimine, **3305 cm⁻¹** de gözlenen pik (**-O-H**) grubu gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.13. Etil-6-aminonikotinat Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

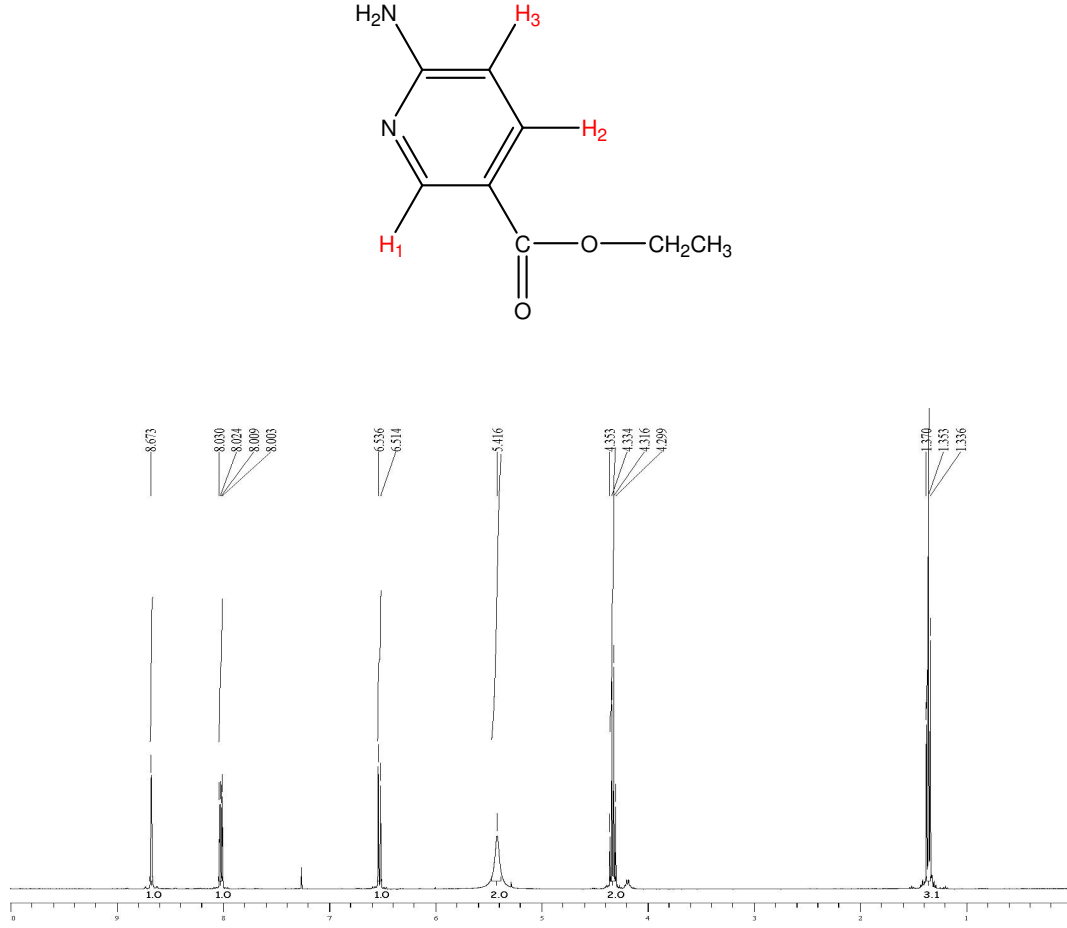
6.1.13.1. Etil-6-aminonikotinat Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 6.1.13.1. Etil-6-aminonikotinat Bileşiğinin IR Spektrumu

6-aminonikotinic asit bileşiğinin IR spektrumunda **1705 cm⁻¹** de görülen karboksilli asidin karbonil (**-C=O**) ait gerilme titreşimi piki, etil-6-aminonikotinat bileşiğinde **1692 cm⁻¹** e kaymıştır. Bileşikte bulunan amino grubu (**-NH₂**), **3322 cm⁻¹** ve **3411 cm⁻¹** de gerilme titreşimi vermektedir. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.13.2. Etil-6-aminonikotinat Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



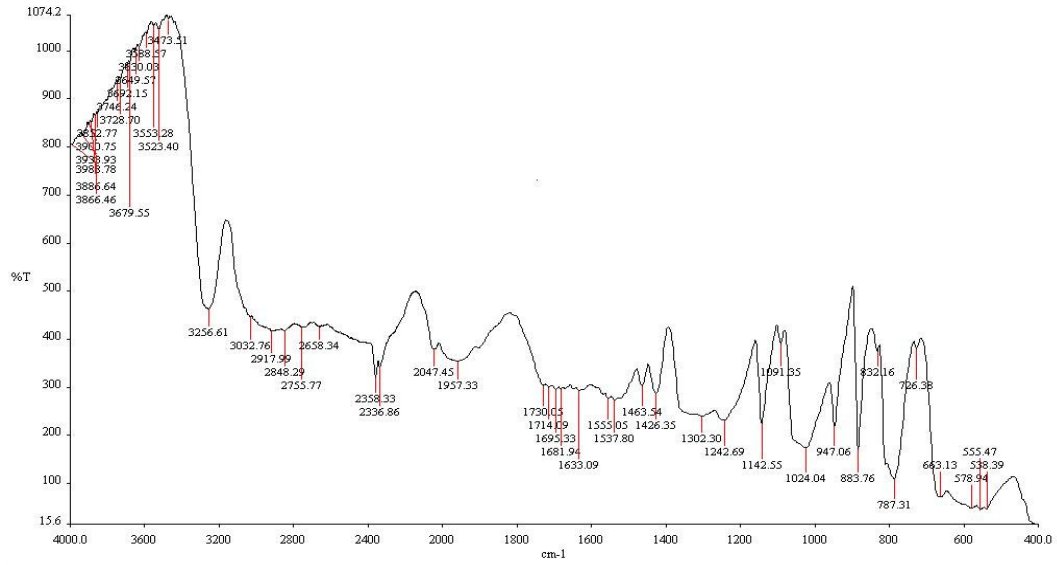
Şekil.6.1.13.2. Etil-6-aminonikotinat bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

Etil-6-aminonikotinat bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^1H NMR spektrumu δ 1.34- 1.37 ppm aralığındaki triplet, bileşikteki etil grubundaki ($-\text{CH}_3$) hidrojenlerine, δ 4.30- 4.35 ppm aralığındaki kuartet etil grubundaki ($-\text{CH}_2$) hidrojenlerine, δ 5.42 ppm deki geniş singlet amino ($-\text{NH}_2$) grubu hidrojenlerine, δ 6.51- 6.53 ppm aralığındaki dublet H_3 hidrojenine, δ 8.00- 8.03 ppm aralığında görülen dubletin dubleti H_2 hidrojenine, δ 8.67 ppm de görülen singlet ise H_1 hidrojenine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

(NOT:Yukarıdaki bileşikteki hidrojenlerin numaralandırması sadece NMR yorumu için yapıldı.)

6.1.13. Etil-2-aminonikotinat Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

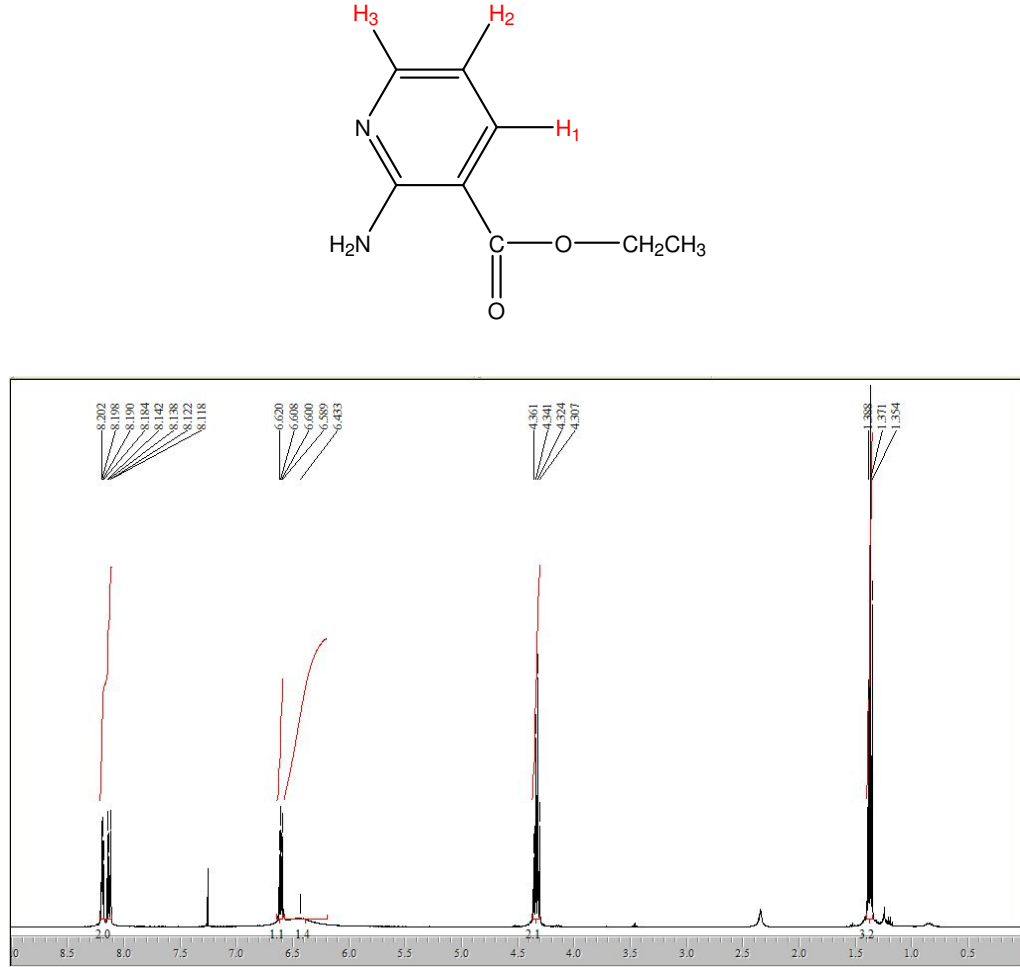
6.1.14.1 Etil-2-aminonikotinat Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 6.1.14.1 Etil-2-aminonikotinat Bileşiğinin IR Spektrumu

Etil-2-aminonikotinat bileşiğinin KBr pellet ile alınan IR spektrumunda **1730 cm⁻¹** deki pik ester grubundaki karbonil (**-C=O**) gerilme titreşimine, **3032 cm⁻¹** deki pik aromatik halkadaki (**-C-H**) gerilme titreşimine **3473 cm⁻¹** deki pik ise bileşikteki amino grubu (**-NH₂**) gerilme titreşimi olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.14.2. Etil-2-aminonikotinat Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



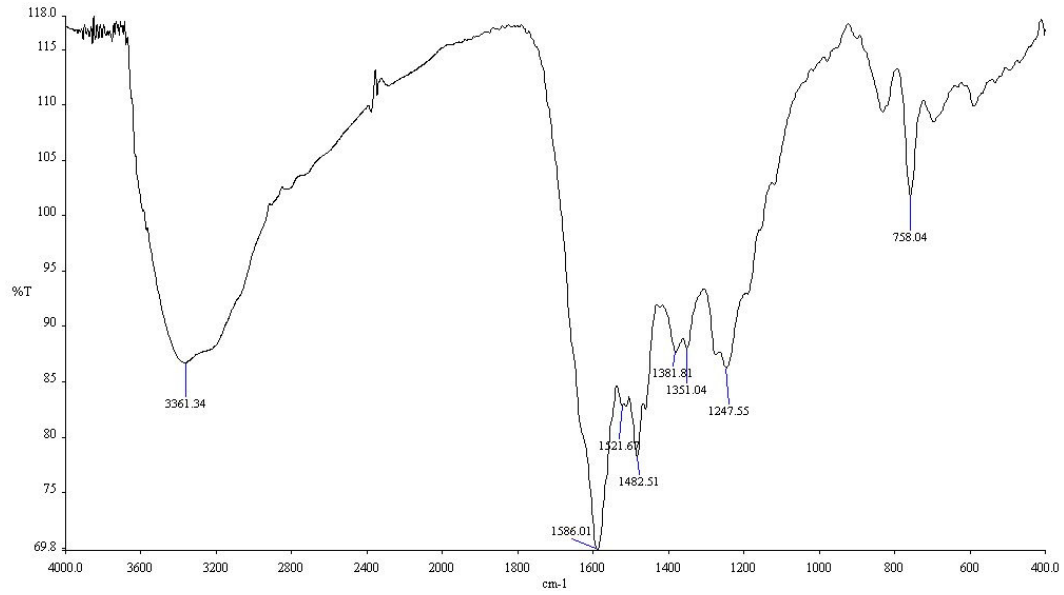
Şekil 6.1.14.2. . Etil-2-aminonikotinat Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

Etil-2-aminonikotinat bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda δ 1.35-1.39 ppm aralığında gelen triplet bileşikteki etil grubundaki ($-\text{CH}_3$) hidrojenlerine, δ 4.31- 4.36 ppm aralığında gelen kuartet bileşikteki etil grubu ($-\text{CH}_2$) hidrojenlerine, δ 6.43 ppm de gözüken geniş singlet amino grubu ($-\text{NH}_2$) hidrojenlerine, δ 6.59- 6.62 ppm aralığındaki dubletin dubleti H_2 hidrojenine, δ 8.12- 8.14 ppm aralığındaki dubletin dubleti H_1 hidrojenine, δ 8.18- 8.20 ppm aralığındaki dubletin dubleti ise moleküldeki H_3 hidrojenine ait olarak yorumlanmıştır. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

(NOT:Yukarıdaki bileşikteki hidrojenlerin numaralandırması sadece NMR yorumu için yapıldı.)

6.1.15. Polimer Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.15.1. Polimer Bileşiminin IR Spektrumu

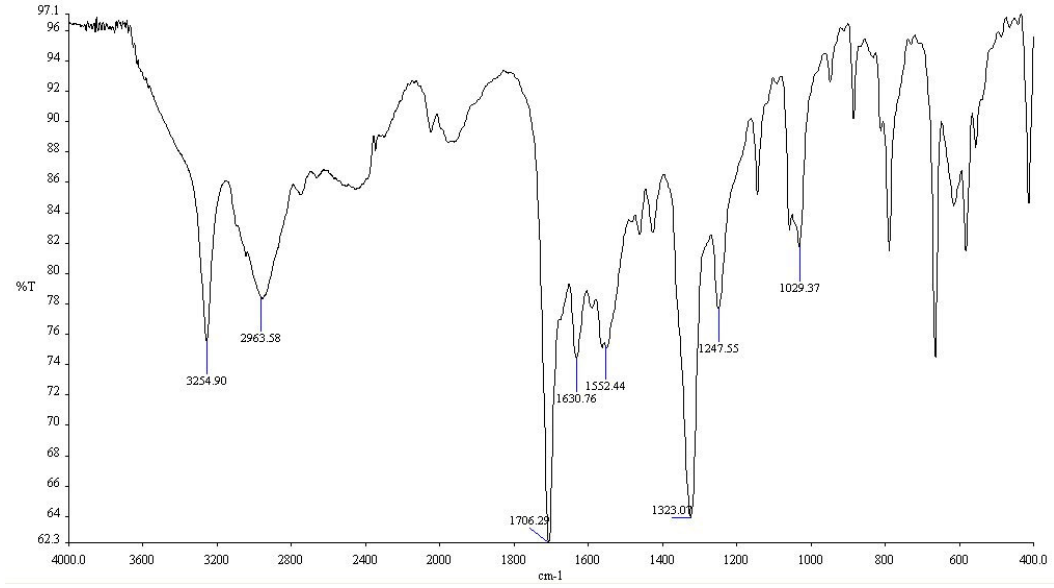


Şekil 6.1.15.1 Polimer Bileşiminin IR Spektrumu

Bileşiğe ilişkin IR spektrumunda **3361 cm⁻¹** de gözlenen pik (**-O-H**) gerilme titreşimine, **1586 cm⁻¹** de gözlenen pik aldehit grubundaki (**-C=O**) gerilme titreşimine aittir. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.16. Polimer 1 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.16.1. Polimer 1 Bileşiminin IR Spektrumu

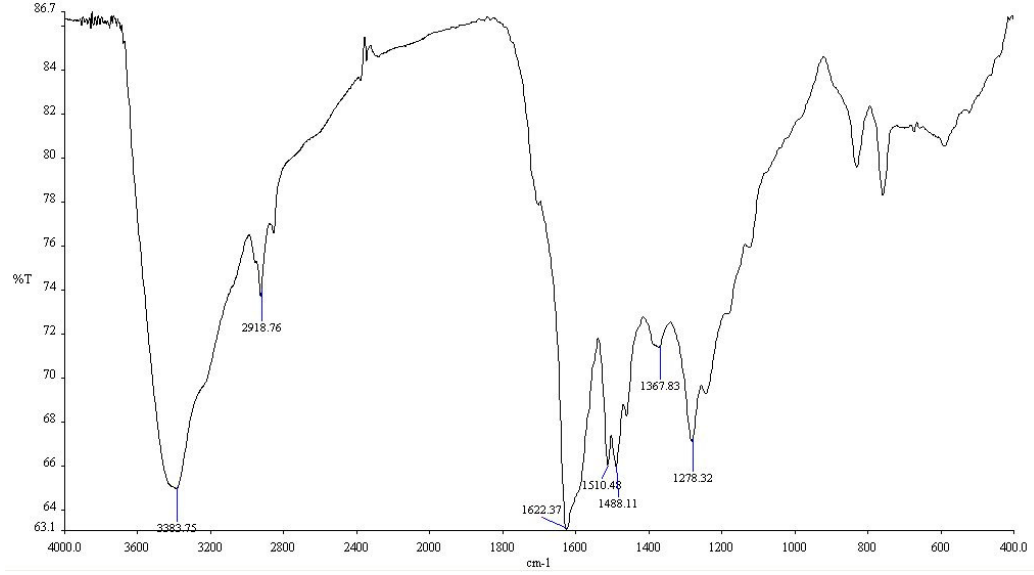


Şekil 6.1.16.1 Polimer 1 Bileşiminin IR Spektrumu

Bileşiğe ilişkin IR spektrumunda 1706 cm^{-1} de gözlenen pik karboksilli asidin karbonil (-C=O) grubunun gerilme titreşimine, 1630 cm^{-1} de gözlenen pik (-C=N) grubu gerilme titreşimine, 3254 cm^{-1} de gözlenen pik (-O-H) grubu gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi [13].

6.1.17. Polimer 2 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

6.1.17.1. Polimer 2 Bileşiminin IR Spektrumu

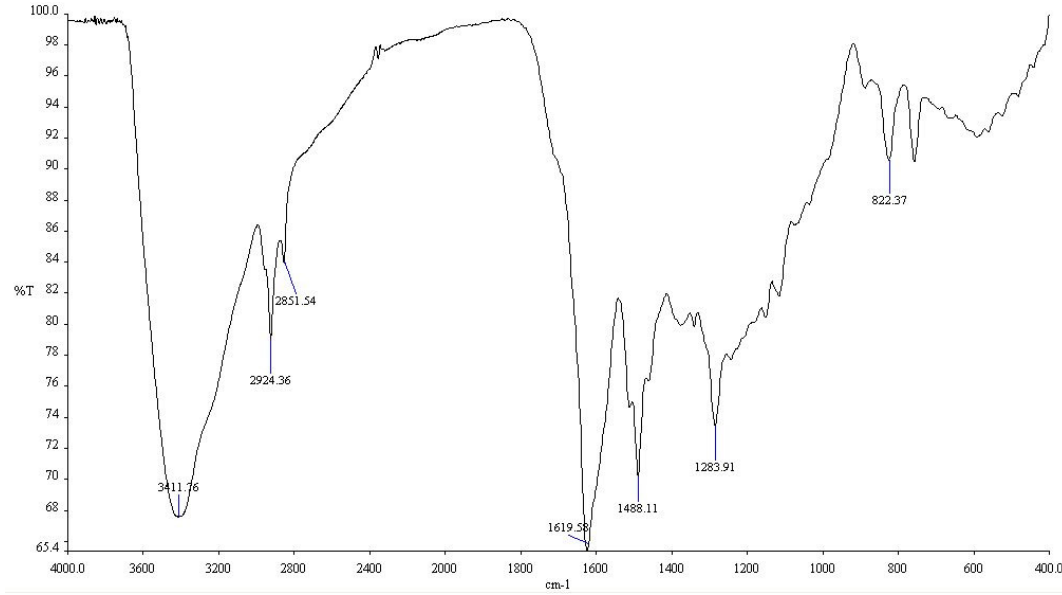


Şekil 6.1.17.1. Polimer 2 Bileşiminin IR Spektrumu

Bileşiğe ilişkin spektrumda 1622 cm^{-1} de gözlenen pik (-C=N) grubu gerilme titreşimine, 1510 cm^{-1} de gözlenen pik azo grubu (-N=N-) gerilme titreşimine, 3383 cm^{-1} de gözlenen pik (-O-H) grubu gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi [13].

6.1.18. Polimer 3 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

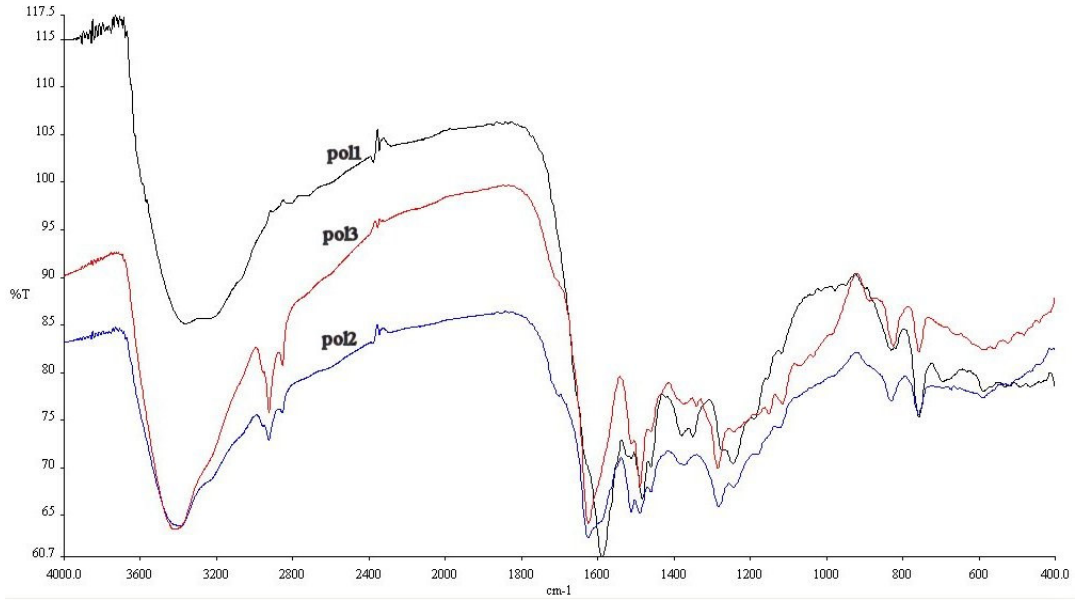
6.1.18.1. Polimer 3 Bileşiminin IR Spektrumu



Şekil 6.1.18.1. Polimer 3 Bileşiminin IR Spektrumu

Bileşiğe ilişkin IR spektrumunda 1619 cm^{-1} de gözlenen pik (-C=N) grubu gerilme titreşimine, 1488 cm^{-1} de gözlenen pik azo grubu (-N=N-) gerilme titreşimine, 3411 cm^{-1} de gözlenen pik (-O-H) grubu gerilme titreşimine, 2924 cm^{-1} de ve 2851 cm^{-1} gözlenen pik metil gruplarındaki (-C-H) gerilme titreşimine ait olarak yorumlandı. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.[13]

6.1.19. Polimer Bileşiklerinin Kıyaslanması



Şekil.6.1.19. Pol 1, Pol 2 ve Pol 3 e ilişkin IR Spektrumu

Azo grubu içeren polimerler, ışığa maruz kaldıklarında yapılarını, konformasyonlarını ve özelliklerini tersinir olarak değiştirebilme özelliğine sahiptirler. Bundan dolayı azo polimerler fotonik sistemler, optiksel depolama sistemleri, ışık etkisiyle dönüşüm gerçekleştiren biyomateryaller olmak üzere birçok alanda kullanılabilmektedirler. Azobenzen kromoforunun UV ışığın etkisiyle termodinamiksel olarak daha kararlı olan trans formundan daha az kararlı olan cis formuna izomerleştiği bilinmektedir. Böylelikle azo kromoforu bir polimerin yan zincirine yada ana zincirine bağlandığında polimer yapısının fotokontrolü sağlanmış olacaktır. Azo gruplu polimerik yapılar bu noktada önem kazanmaktadır.

7.SONUÇ

Bu çalışmada, azo kromoforu içeren iminofenol bileşikleri, literatürde bilinen yöntemlerle sentezlenmiştir.

Çalışmada sentezlenen ürün 2, ürün 3, ürün 4, ürün 5, ürün 6, ürün 7, ürün 8, ürün 9, ürün 10, ürün 11, ürün 12 bileşikleri, literatürde bulunmayan yeni sentezlenmiş bileşiklerdir.

Bu bileşiklerden bilinen organik çözücülerde çözünürlüğü iyi olan ürün 1, ürün 2, ürün 3 ve ürün 4 bileşikleri saf olarak elde edilmiş ve yapıları FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin spektrumları literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir.

Ürün 5, ürün 6, ürün 7, ürün 8 ve ürün 9 bileşiklerinin bilinen organik çözücülerde çözünürlüğünün az olması nedeniyle, bu bileşikleri saflaştırmak için uygulanan kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemlerinden olumlu sonuç alınamamıştır. Ürün 8 ve ürün 9 bileşikleri 5-nitro-2-tiyofenkarboksialdehit bileşiği ile etkileştirilerek, sırasıyla ürün 11 ve ürün 12 bileşikleri elde edilmiştir. Saflandırılmayan tüm bu bileşiklerin IR spektrumları, söz konusu bileşiklerin oluştuğunu doğrulamakta olup, spektrumlarda elde edilen piklerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada ayrıca ürün 3 bileşiği sentezinde kullanılan etil-6-aminonikotinat ve ürün 6 bileşiği sentezinde kullanılan etil-2-aminonikotinat bileşikleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu ester bileşiklerinin yapıları IR ve ^1H NMR spektrumu alınarak doğrulanmıştır. Yine çalışmada 2,6-diizopropil-4-sulfoanilin bileşiği saf olarak elde edilmiş ve ürün 4 bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır.

Çalışmada oligoiminofenol bileşikleri olarak literatürde de yeni olan polimer 1, polimer 2 ve polimer 3 bileşikleri sentezlenmiş ve bu polimerlerin yapıları IR spektrumu alınarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Giménez R., Millaruelo M., Piñol M., Serrano J. L. , Viñuales A., Rosenhauer R., Fischer T. and Stumpe J., Polymer, Volume 46, Issue 22, Pages 9230-9242, 24 October 2005
2. Zhao X., Hu X., Zheng P.J., Gan L.H., Lee C.K.P.,Thin Solid Films,2004
3. Odian G., Principles of Polymerization,167,2004
4. Diaz F. R., Moreno J., Tagle L. H., East G. A. and Radic D., Synthetic Metals, Volume 100, Issue 2, Pages 187-193, 12 April 1999
5. Tüzün C., Organik Kimya, 423-435, 1999
6. Başer İ., İnancı Y.,Boyarmadde Kimyası, 53-125,1990
7. Wade.L.G., Organic Chemistry, 804, 805, 806, 1987
8. Graham T.W., Organic Chemistry,727-728, 1983
9. Allen N.S., Developments in Polymers-1, 145-185, 1980
10. Crank J., Park G.S., Diffusion in Polymers, 335-338,1968
11. McMurry J.,Organic Chemistry, 921,2003
12. Bruice P. Y. , Organic Chemistry , 649-651,2003
13. Dudley,H. Williams, Ian Flewing Spektroskopik Methods in Organic Chemistry, Fifth Edition, (Mc Graw-Hill), 39-51,157-161,1995
14. Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, 311-315, 35-74,2000

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinem YAVUZ

Doğum Tarihi : 27/ 04 /1981

Doğum Yeri : İZMİR

Lisans :Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2000-2004)

Tezsiz yüksek lisans :Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Alan Öğretmenliği Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi/ Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programı (2004-2006)