

BAZI ANTRAKİNON BOYAR MADDELERİNİN SENTEZLENMESİ

Melek CANBULAT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Melek CANBULAT tarafından hazırlanan “BAZI ANTRAKİNON BOYAR MADDELERİNİN SENTEZLENMESİ” adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye : Prof. Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof. Dr. Emine KILIÇ

Tarih : 29/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Melek CANBULAT

BAZI ANTRAKİNON BOYAR MADDELERİN SENTEZLENMESİ**(Yüksek Lisans Tezi)****Melek CANBULAT****GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Eylül 2006****ÖZET**

Bu çalışmada sıvı kristal boya olarak kullanılabileceği düşünülen sübtitüe 2,6-diaminoantrakinon türü 10 yeni azo boyar madde sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (FT-IR, ¹H-NMR, LC/MS, Element analizi) kullanılarak aydınlatıldı.

Bilim Kodu :201.1.112**Anahtar Kelimeler :Antrakinon azo boyaları, sıvı kristal boyalar****Sayfa Adedi : 54****Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Yılmaz YILDIRIR**

SYNTHESIS OF SOME ANTHRAQUINONE DYESTUFFS**(M . Sc. Thesis)****Melek CANBULAT****GAZI UNIVERSTY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****September 2006****ABSTRACT**

In this study, ten new derivatives of substituted 2,6-diaminoanthraquinone azo dyes, which are propable used as a dye in liquid crystals, have been synthesized. The structure of these compounds are elucidated by the spectroscopic methods (FT-IR, ¹H-NMR, LC/MS, Elemental analysis)

Science Code :201.1.112**Key Words :Anthraquinone azo dyes, Liquid crystal dyes****Page Number :54****Adviser : Prof.Dr. Yılmaz YILDIRIR**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR'a, deneylerim sırasında bana yol gösteren hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali DIŞLI'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasındaki destek ve yardımlarından ötürü Sayın Araş.Gör. Naki ÇOLAK'a, aynı laboratuvarı paylaştığım sevgili arkadaşlarım Özlem AYDIN, Mehtap SALMAN, Maksude OĞUZ ve Murat Faruk US'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında destek, ilgi ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Sıvı Kristal Boyaları.....	7
2.2. G-H Sistemleri (Guest-Host : Konuk-Konukçu).....	8
2.3. Boyanın Fotokararlılığı.....	10
2.4. Boyanın Çözünürlüğü.....	10
2.5. Dikroik Boya Molekülünün Tasarımı.....	11
2.6. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	12
2.7. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	13
2.8. Diazolama Tepkimeleri.....	14
2.9. Kenetlenme Tepkimeleri.....	17
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	18
3.1. Araç ve Gereçler.....	18
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	18

	Sayfa
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
4.1. 2,6- Diaminoantrakinon'un Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem.....	19
4.2. 2,6-Diaminoantrakinon ile Sentezlenen Boyar Maddeler.....	19
4.2.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi.....	19
4.2.2. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1- diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın sentezi	20
4.2.3. 2,6-bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi	20
4.2.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1- diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın sentezi	20
4.2.5. 2,6-bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi....	21
4.2.6. 2,6-bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi	21
4.2.7. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi.....	21
4.2.8. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi.....	21
4.2.9. 2,6-bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi....	22
4.2.10. 2,6-bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi...22	22
4.2.11. (2,6-bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi.....	22
5.SONUÇLAR.....	23
5.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion	23
5.1.1. FT-IR spektrum verileri.....	23
5.1.2. ¹ H NMR verileri.....	23
5.1.3. Kütle spektrum verileri.....	24

Sayfa

5.1.4. Element analiz verileri.....	24
5.2. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat	26
5.2.1. FT-IR spektrum verileri.....	26
5.2.2. ¹ H NMR verileri.....	26
5.2.3. Kütle spektrum verileri.....	27
5.3. 2,6-bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion.....	29
5.3.1. FT-IR spektrum verileri.....	29
5.3.2. ¹ H NMR verileri.....	29
5.3.3. Kütle spektrum verileri.....	30
5.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın	32
5.4.1. FT-IR spektrum verileri.....	32
5.4.2. ¹ H NMR verileri.....	32
5.4.3. Kütle spektrum verileri.....	33
5.5. 2,6-bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion	35
5.5.1. FT-IR spektrum verileri.....	35
5.5.2. ¹ H NMR verileri.....	35
5.6. 2,6-bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion	37
5.6.1. FT-IR spektrum verileri.....	37
5.6.2. ¹ H NMR verileri.....	37
5.7. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un.....	39
5.7.1. FT-IR spektrum verileri.....	39

	Sayfa
5.7.2. ¹ H NMR verileri.....	39
5.7.3. Element analizi verileri.....	39
5.8. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion	40
5.8.1. FT-IR spektrum verileri.....	40
5.8.2. ¹ H NMR verileri.....	41
5.8.3. Kütle spektrum verileri.....	41
5.9. 2,6-bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion	43
5.9.1. FT-IR spektrum verileri.....	43
5.9.2. ¹ H NMR verileri.....	43
5.10. 2,6-bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion.....	45
5.10.1. FT-IR spektrum verileri.....	45
5.10.2. ¹ H NMR verileri.....	45
5.11. (2,6-bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion.....	47
5.11.1. FT-IR spektrum verileri.....	47
5.11.2. ¹ H-NMR spektrum verileri.....	47
6. YORUM.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sıvı kristal göstergenin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.2. Sıvı kristal molekül tabakasındaki lineer dikroik boya paketi	11
Şekil 2.3. (a) Azobenzen (b) Bisazobenzen yapıları.....	12
Şekil 5.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 5.2. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 5.3. (2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu.....	25
Şekil 5.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil) bis(4,1-fenilen) diasetat'ın FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 5.5. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil) bis(4,1-fenilen) diasetat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 5.6. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil) bis(4,1-fenilen) diasetat'ın LC/MS spektrumu.....	28
Şekil 5.7. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 5.8. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 5.9. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu.....	31
Şekil 5.10. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1- diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 5.11. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1- diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 5.12. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1- diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın LC/MS spektrumu.....	34

Şekil	Sayfa
Şekil 5.13. 2,6-bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 5.14. 2,6-bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil.5.15.2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	38
Şekil.5.16.2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.17. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 5.18. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 5.19. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.20. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu.....	42
Şekil 5.21. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 5.22. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 5.23. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.24. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.25. 2,6-Bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu.....	48

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı aminoantrakinonların renkleri.....	2
Çizelge 1.2. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları.....	4

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

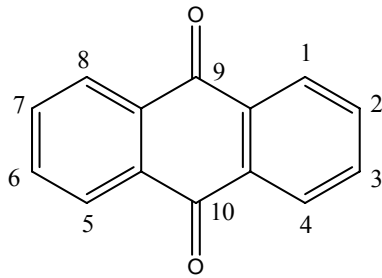
Kısaltmalar	Açıklama
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamit
e.n.	Erime noktası
g	Gram
cm⁻¹	Dalga sayısı birimi
mL	Mililitre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MK	Molekül Kütlesi
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma

1. GİRİŞ

Antrakininler doğada bulunmasına rağmen 1835 yılında Laurent tarafından antrasenin nitrik asit ile yükseltgenmesi ile elde edilene kadar farklarına varılamamıştır. Antra kelimesi Yunanca' da kömür anlamına gelmektedir [1].

Doğal bir karşılığı olmayan azo boyalarından farklı olarak, en önemli doğal kırmızı boyaların tamamı antrakininlerdir. Antrakinin boyalarında, moleküldeki süstitüentin türü ve konumu rengi belirlemektedir. Bir kural olarak, basit antrakininlerde süstitüentin bazikliği arttıkça batokromik kayma artar [2].

Antrakinin 9,10-dihidro-9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10-antrasendion olarak da bilinmektedir.



1, 4, 5 ve 8 konumları α , 2, 3, 6 ve 7 konumları ise β olarak tanımlanmaktadır. Antrakininler boyar madde üretiminde büyük bir öneme sahiptir.

Fiziksel Özellikleri

Antrakinin soluk sarı renkli, 286 °C' da eriyen ve atmosfer basıncında 379-381 °C' da kaynayan kristal yapılu bir katıdır. Alifatik alkoller ya da bilinen hidrokarbonlar içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır. Antrakinin en iyi asetik asitten ya da yüksek kaynama noktasına sahip olan nitrobenzenden ve diklorobenzen veya triklorobenzen kristallendirilir. Antrakininin metanol içerisinde soğurma

absorpsiyon yaptığı dalga boyları 250 nm ($\epsilon = 4,98$), 270 nm ($\epsilon = 4,5$), 325 nm ($\epsilon = 4,02$) dir.

Kimyasal özellikleri

Antrakininonun çinko ve amonyak ile indirgenmesi sonucu iyi bir verimle ve yüksek saflıkta antrasen elde edilir. Antrakininonların özellikleri sıradan kinon veya gerçek ketonlarla çok az benzerlik gösterir. Ayrıca antrakininonlar ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı oldukça dayanıklıdır [1].

Antrakininon boyları yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çok ilgi çekicidir. Ayrıca bu serideki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan boyalar sentezlemek mümkündür. Şöyle ki sadece aminoantrakininonlar sarıdan maviye kadar olan tüm aralığı kapsamaktadır [3].

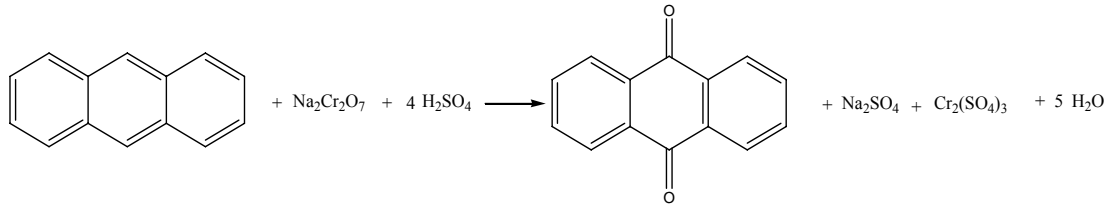
Çizelge 1.1. Bazı aminoantrakininonların renkleri

Bileşik	Renk
2-Aminoantrakininon	Sarı
2,6-Diaminoantrakininon	Sarı
1,5-Diaminoantrakininon	Turuncu
1,8-Diaminoantrakininon	Kırmızı
1,4-Diaminoantrakininon	Mor
1,4,5,8-Tetraaminoantrakininon	Mavi-yeşil

Elde Ediliş Yöntemleri

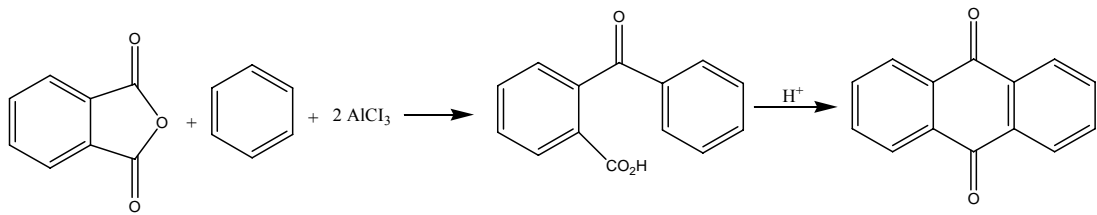
Antrasenin Yükseltgenmesi

Antrasenin antrakininona yükseltgenmesi için kullanılan yükseltgenler dikromat, nitrik asit, moleküler oksijen ve ozon olarak belirtilmiştir. Bunlardan sadece dikromat prosesi endüstriyel olarak çok fazla kullanılmaktadır.



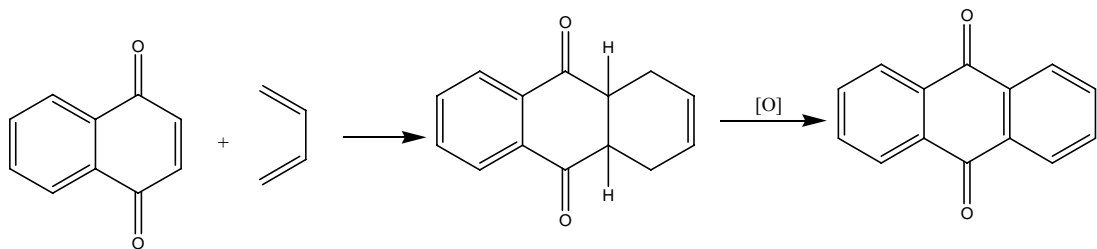
Fried-Crafts Reaksiyonu

Antrakinin üretiminde tercih edilen diğer bir yöntem de ftalik anhidritin alüminyum klorür varlığında benzen ile tepkimesi sonucu o-benzoilbenzoik asit elde edilmesi ve bunun asit katalizörlüğünde halka kapanmasının izlemesidir. İstenilen verimi elde etmek için her 1 mol ftalik anhidrit için 2 mol susuz alüminyum klorür kullanılmalıdır.



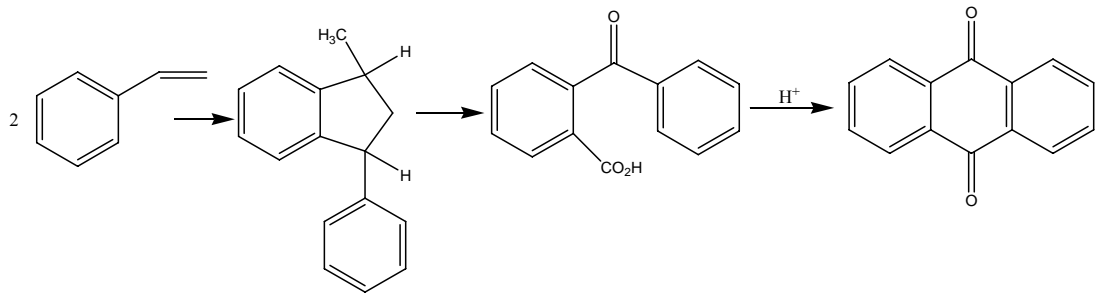
Diels-Alder Reaksiyonu

Antrakinin 1,4-naftokinonun az miktarda 1,3-bütadien içerisinde $100-110 \text{ }^\circ\text{C}$ ' da etkileştirilmesi, ardından baz varlığında tetrahidroantrakininun hava ile yükseltgenmesi ile saf olarak elde edilir.



İndan'ın Yükseltgenmesi

Strienin dimerleşmesi ile yüksek verimle 1-metil-3-fenilindan elde edilir. Sübstitüe indanın kimyasal ya da katalitik yükseltgenmesi, halkalaşma reaksiyonu sonucu antrakinon veren o-benzoilbenzoikası' in oluşmasını sağlar.



Aminoantrakinonlar

Antrakinon boyalarının hazırlanmasında aminoantrakinonlar çok büyük bir öneme sahiptir.

Fiziksel Özellikleri

Sübstitüe olmayan aminoantrakinonlar turuncu renkli ve yüksek erime noktalı katılardır.

Çizelge 1.2. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları

Amino grubunun konumu	Erime noktası (°C)
2-Aminoantrakinon	303-306
2,6-Diaminoantrakinon	310-320
1,5-Diaminoantrakinon	319
1,8-Diaminoantrakinon	265
1,4-Diaminoantrakinon	268
1,4,5,8-Tetraaminoantrakinon	332

Genel olarak çözünlükleri azdır ve çözüme için nitrobenzen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler veya çeşitli halobenzenler ve bazı heterosiklik aminler gerektirir.

Kimyasal özellikleri

Birincil aminoantrakinonlar genellikle zayıf bazik özellik gösterirler ve bazlıkları alkilleme ile artar.

α ve β aminoantrakinonların kuvvetli sülfirik asit ya da fosforik asit içinde çözünen sodyum nitritle reaksiyonları sonucu kararlı diazonyum bileşikleri ortaya çıkabilir.

Elde Ediliş Yöntemleri

Ticari olarak aminoantrakinonların elde edilmesinde en çok kullanılan yöntem sülfonik asit gruplarının amino gruplarıyla yer değiştirmesidir. 1,5 ya da 2,6-diaminoantrakinonlarda disülfonik asit grubunun aynı şekilde yer değiştirmesiyle elde edilebilirler.

Aminoantrakinonlar antrakinonkarboksilik asitlerin Hoffmann reaksiyonu ile amonyak varlığındaki reaksiyonu sonucunda da elde edilebilirler.

Kullanım Alanları

Aminoantrakinonlar önemli boyar maddelerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlar ayrıca ışıkla bozulan polistiren reçineler için ışık duyarlaştırıcı olarak da kullanılırlar [1].

Antrakinonun kendisi tüm asit ve bazlara karşı oldukça dirençlidir. Aminoantrakinon boyalarının asitlere karşı olan duyarlılıkları amino grubunun konum ve türüne bağlıdır.

1-konumunda birincil veya ikincil amino grubu bulunan boyalar asitlere karşı 2-izomerinden daha dayanıklıdır. Çünkü 1-konumunda bulunan amino grubu ile karbonil karbonları arasında hidrojen bağı meydana gelir. Bu da süstitüentin bazikliğini azaltır [4]. Aminoantrakinon boyar maddeleri sentetik ve doğal tekstil materyallerinin boyanmasında kullanılmaktadır [5].

Antrakinon boyalar, yüksek kimyasal ve elektrokimyasal karalılıklarından ötürü çok ilgi çekici boyalardır. Azo bileşikleri gibi antrakinon boyalar da konuk- konukçu sıvı kristal göstergeler için dikroik boya olarak önerilmektedir [6].

Antrakinonlar ve antrakinonların amino ve hidroksi türevleri ilaç ve boya endüstrisinde çok yaygın kullanım alanına sahiptir [7].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sıvı Kristal Boyaları

Tekstil endüstrisinde kullanıldığı bilinen antrakinin boyaları göstergeler için uygun değildir. Normalde bunların S değerleri düşüktür ve sıvı kristaldeki çözünürlükleri azdır. Bu dezavantajlar sıvı kristal içinde istenilen çözünürlüğü verebilecek ve yüksek S değerini sağlayabilecek özel gruplar içeren dikroik antrakinin serilerinin sentezlenmesine temel oluşturmuştur [3].

Boyadan yoksun sıvı kristal göstergeler belli alanlarla sınırlıdır. Örnek olarak renk kontrastı koyu gri üzerinde yetersiz kalan bir gri renk şeklinde olabilir. Bu durumda görünüm açısı sınırlı olacaktır. Yani gösterge eğimli olduğu zaman görülebilecek ve polarizör sıkıntısı belirecektir. Bu ve benzeri dezavantajlar, sıvı kristale eşlik eden bir boyarmadde ile aşılabılır. Şöyle ki; sıvı kristal boyaları naniyonik karakterde olmalı, sıvı kristalde çözünebilmeli ve sıvı kristale uygun olmalı, yüksek saflıkta olmalı, düzenlilik parametre değeri yüksek olmalı, hızlı tepki verebilmesi için uygun viskozite sağlamalıdır [8].

Dikroik azo boyalar uzun çubuk benzeri optikçe aktif bileşiklerdir. Bunlar bir moleküler eksenleri boyunca diğer eksenlerine göre düzlem polarize ışığı daha fazla absorplama özelliği gösterirler. Sıvı kristal içinde çözündüklerinde bu boyalar kendilerini yeniden yönlendirmektedir. Böylelikle bunların uzun moleküler eksenleri sıvı kristal yönlendiricisine bağlı olarak sıralanmaktadır. Sıvı kristal molekülleri kendilerini elektrik alan yönünde yönlendirerek elektrik alanı değiştirmekten sorumludur ve dikroik boyalar moleküler düzenlenmelerine bağlı olarak spesifik dalga boyu aralıklarında ışığı absorplar ve sıvı kristal göstergelerde piksellerin görünebilmesi için optik özellikler sergilerler. Dikroik boyalar sıvı kristal göstergelerin performansının kontrolünden sorumludur [9].

Dikroik boyalar aşağıdaki ana başlıklar altında toplanabilir;

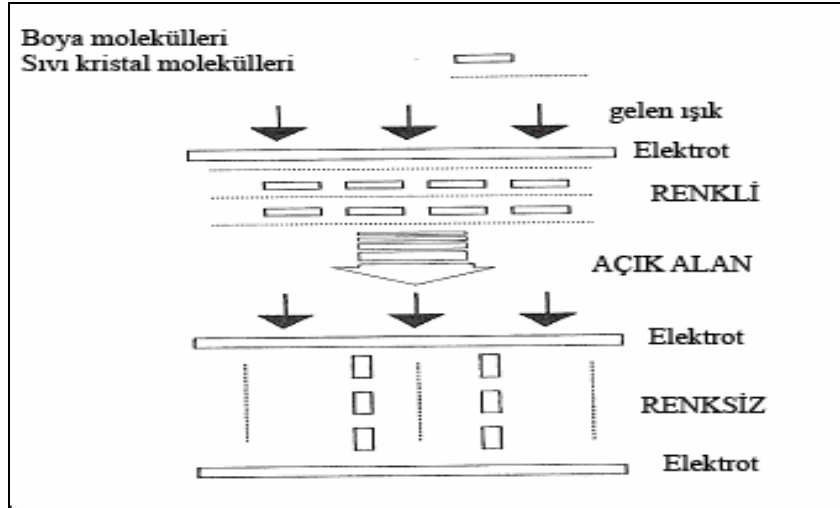
Azometinler, indigo ve tiyoindigo boyalar, merosiyanin boyalar, 1,3-bis(disianometilen)indanlar, azulenler, fitaloperinler, trifenodioksazinler, indolo[2,3-B]kinoksazinler, imidazo[1,2-B]-1,2,4-triazinler, tetrazinler, azo boyalar, benzo ve naftakinonlar ve antrakinin boyalar [10,11].

2.2. G-H Sistemleri (Guest-Host : Konuk-Konukçu)

Dikroik azo boyalar optik özellikleri nedeniyle konuk-konukçu göstergelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Dikroik boyalar (konuk), sıvı kristal (konukçu) içinde çözünürlerse boyaların kendi uzun moleküler eksenleri boyunca kendine özgü bir yönde sıralanmaları sıvı kristal moleküllerinin düzenleyici parametreleri tarafından belirlenir. Bu durum ilk olarak Heilmeyer, Castellano ve Zanoni tarafından gösterilmiş ve konuk- konukçu etkisi adı verilmiştir. Konuk-konukçu etkisi boyaların elektronik spektrumları ile ilgili bilgi edinmek ve renkli ya da siyah - beyaz elektrooptik göstergelerin yapılarında olmak üzere iki önemli alanda kullanılmaktadır. Bilinen göstergelerle karşılaştırıldığında konuk-konukçu sıvı kristal göstergelerin en büyük avantajı polarizör ihtiyacını ortadan kaldırması ve bunun sonucunda yüksek parlaklık, düşük fiyat ve görünüm açısının kontrastının bağımsız olmasını sağlamasıdır [13].

Konuk- konukçu sıvı kristal göstergelerinin kalitesi konukçu sıvı kristal ile konuk boya molekülleri arasındaki etkileşimlere bağlıdır [14]. Konuk-konukçu etkisi ile renkli sıvı kristal göstergelerinde kullanılabileceğinin farkına varılmıştır. Konuk-konukçu sıvı kristal göstergelerde dikroik boyanın (konuk) küçük bir miktarı konuk moleküllerini yönlendiren bir matris olarak davranan konukçu sıvı kristal içinde çözülür. Göstergeye uygulanan elektrik alan, sıvı kristal ve boya moleküllerini alan yönü boyunca ve dikroik boyanın seçimli absorpsiyonu içinde değiştirerek uyarıp yeniden yönlendirir [15].

Sıvı kristal göstergelerde istenen parametrelerin ortaya çıkmasını sağlamak için verilen sıvı kristal matris içinde seçilen boyanın özelleştirilmesi gerekir. Bu nedenle konuk ve konukçu moleküller arasındaki etkileşimin çok iyi bir şekilde bilinmesi gerekir [15].



Şekil 2.1. Sıvı kristal göstergenin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de boya içeren sıvı kristal hücrenin nasıl çalıştığı gösterilmektedir. Basitçe sıvı kristal hücre sıvı kristal materyal (konukçu) ve uygun bir boya (konuk) karışımı ile doldurulur ve elektrik alan uygulanır. Böylece boya molekülleri uygulanan elektrik alana paralel olarak sıralanmaya zorlanır ve boyanın geçiş dipol momenti ışık dalgasına bağlı olan elektrik vektörü ile dikey konuma gelir. Bu yönlendirmede boya daha fazla ışık soğurmaz ve hücreden geçen ışık renksiz bir şekilde görülür [8].

Nematik sıvı kristallerde bu tarz bir etkileşim üzerine yapılan ilk araştırmalardan birisi Heilmeyer ve Zanoni’nin çalışmalarıdır. Bu çalışmada dikroik, yani optik absorpsiyon spektrumu moleküler yönlenmeye göre gün ışığının polarizasyonuna kuvvetli derecede bağımlı olan bir boyanın (konuk - metil kırmızısı) yönlendirmesinin uygulanan elektrik alanı içinde nematik konukçu tarafından kontrol edildiği deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmacılar yaptıkları diğer bir çalışmada elektriksel alandaki bu yönlendirmenin malzemenin optik yoğunluğunda ve sonuç olarak ortamdaki geçen ışığın renginde değişimle sonuçlandığını ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada

pleokroizm sergileyen malzemelerin genellikle uzun, silindirik şekilli ve kromofor gruplar içeren maddeler olduğunu vurgulayan araştırmacılar pleokroik molekülün uzun eksenine polarize gün ışığının elektrik vektörüne paralel yönlendiği durumda molekül tarafından ışığın soğurulacağını (düşük enerji geçişi) ve boyanın karakteristik renginin gözleneceğini söylemişlerdir. Tersine, yani dik yönlendiği durumda ise az soğurma gerçekleşir veya hiç soğurulma olmaz ki gün ışığı değişmeden geçirilir [16,17].

2.3. Boyanın Fotokararlılığı

UV ışına maruz kalma sonucu ölçülen dirençte azalmayla birlikte hücre renginde görünür solma ve düzenlilik parametre değerinde değişme söz konusu olur. Yapılan incelemeler antrakinin boyaların uzun UV ışın maruz kalmasına rağmen hücre direnç ve düzenlilik parametre değerinde değişme söz konusu olmadığını, azo boyalarda ise deney şartları altında bozunma gözlemlendiğini göstermiştir. GE F20T12 Black Light ve Hanovia tarafından OVS 500 ark lamba kullanılarak bazı antrakinin boyalar test edilmiştir. 10^{11} ohm/cm civarında başlayan dirençler 2 aylık bir periyot boyunca yaklaşık 1 mertebe düşmüştür. Azo boyalarda ise 2 mertebe düşüş olmuştur. Antrakinin boyaların düzenlilik parametreleri 2 ay zarfında sabit kalırken, azo boyalarınki 400-1800 saat içinde 0,6-0,7 birim düşmüştür [10,16,17].

2.4. Boyanın Çözünürlüğü

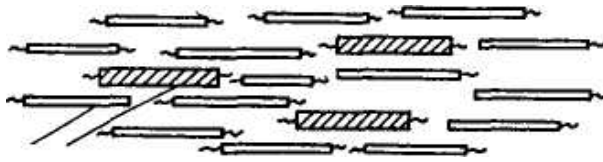
G-H tipi sıvı kristal göstergelerin performansında, sıvı kristal içinde dikroik boya çözünürlüğünün ve çözünürlükteki kararlılığının önemli olduğu, bu bakımdan boya ve sıvı kristal arası hidrojen bağı oluşumunun etkin olacağı vurgulanmıştır. Hidrojen bağlarının boyadaki -OH benzeri gruplarda bulunan verici bir hidrojen atomu ile kristaldeki -CN benzeri gruplarda bulunan elektronegatif hidrojen alıcı bir atom arasında oluşacağı ileri sürülmüştür. Hidrojen bağı etkileşim boyutunun FT-IR spektroskopisi ile belirlenebileceği belirtilen bir çalışmada, serbest ve hidrojen bağı

türlerin farklı infrared frekanslarında moleküler titreşime sahip oldukları hatırlatılmıştır [18,19].

12 mikrometrelik bir hücrede absorbansın en azından 1 olması için antrakınon boyada % 1,5 veya daha yüksek çözünürlük yeterli bulunmuştur.

2.5. Dikroik Boya Molekülünün Tasarımı

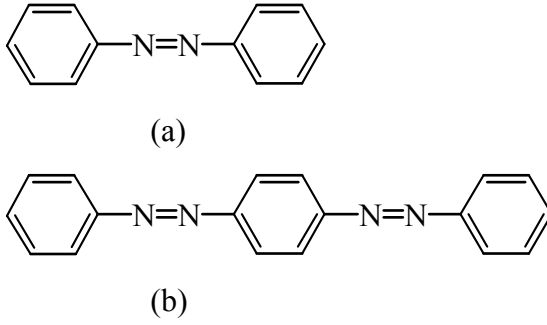
Boya molekülleri sıvı kristalde çözüldüklerinde, sıvı kristal moleküllerine benzer tarzda yerleşerek dizilirler (Şekil 2.6).



Şekil 2.2. Sıvı kristal molekül tabakasındaki lineer dikroik boya paketi

Uzunca bir süre, dikroik boya moleküllerinin tasarımı, çubuk şeklindeki yapılara ve temel yapıdaki ana gruplara farklı süstitüenlerin yerleştirilmesi yolu ile yapısal düzenlemeler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tür bir yaklaşım yalnızca L-boyalarda gelişme kaydedilmesine imkan sağlamıştır [3].

Çubuk yapılı dikroik boyaların bir çok çeşidi araştırılmıştır (özellikle azo ve antrakınon boyalar). Sonuçlanan çalışmalar çubuk yapılı boyaların düzenlilik değerinin büyük ölçüde molekülün geometrik anizotropi özelliğine, süstitüenlerin yapısı ve konumuna bağlı olduğunu göstermiştir. Dikroik azo boyaların düzenleyici parametreleri büyük ölçüde molekülün geometrik anizotropi özelliğine aynı zamanda yan ve uç grupların bulunmasına bağlıdır. Azobenzen (Şekil 2.7. a) yapısından bisazobenzen (Şekil 2.7. b) yapısına geçildiği anda S değerinin 0,37'den 0,64'e yükseldiği görülür [10,16,17].



Şekil 2.3. (a) Azobenzen (b) Bisazobenzen yapıları

S değeri, uç grupların azo benzen molekülü ile birleşmesi sonucu artmaktadır. Uç grup olarak alkoksi grubu içeren azo boyalara ait S değeri, alkilamino veya dialkilamino grupları içeren azo boyaların S değerinden daha yüksektir.

2.6. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir.

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir [4].

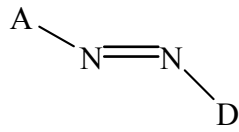
Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak

sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterohalkalı bileşenlerin kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir [20].

2.7. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. Azo boyaların en temel yapısı aşağıda görülmektedir. A ve D genellikle aromatik halkalardır. Önceki yıllarda A ve D genellikle süstitüe aromatik karbosilikler iken son yıllarda aromatik heterosiklik bileşikler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyalar; disazo ve trisazo gibi birden fazla azo grubu içerebilirler [4].



Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır.

Azo boyar maddeleri; boyama güçlerinin yüksek olması, kolaylıkla elde edilebilir olmaları, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilmeleri ve tüm renk aralığını kapsamaları nedeniyle önemlidirler [4].

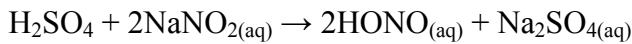
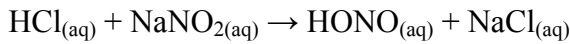
Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolan aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Sonraki kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

2.8. Diazolama Tepkimeleri

Azo boyarmaddelerin sentezi iki basamaktan oluşur. Birinci basamağı birincil aminin diazolanması oluşturur.

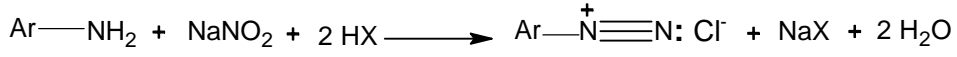
Diazonyum Tuzları

Diazonyum tuzları nitroz asitin birincil alifatik aminler ya da aril aminler ile tepkimesinden oluşur. Nitroz asit (HONO) zayıf ve kararsız bir asittir. Bu nedenle kullanılacağı zaman tepkime ortamında hazırlanmalıdır. Genellikle sodyum nitrit (NaNO_2) ile kuvvetli bir asidin tepkimesinden elde edilir .



Diazonyum tuzlarını hazırlamak için en genel yöntem bir aromatik aminin sulu mineral asitteki çözeltisini düşük sıcaklıkta NaNO_2 ile etkileştirmektir. Bu arada pek çok aromatik amin havayla yükseltgenerek safsızlık oluşturduğundan kullanılmadan önce saflaştırılmalıdır, böylece renklenmenin önüne geçilir. Birincil aromatik aminin sulu NaNO_2 çözeltisi ile muamele edilmesiyle alifatik birincil aminlerdekinin aksine azot ayrılmaz, onun yerine çözünen diazonyum tuzu meydana gelir. Çok kolay gerçekleşebilen bu tepkimeye ‘diazolama’ denir. Diazolama reaksiyonları ilk kez 1858 yılında Griess tarafından bulunmuştur.

Diazolama tepkimesi aşağıdaki gibidir [34];

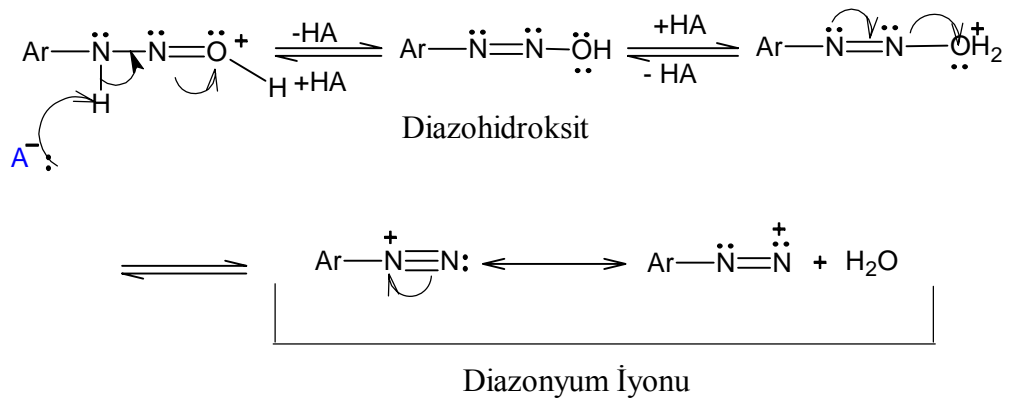
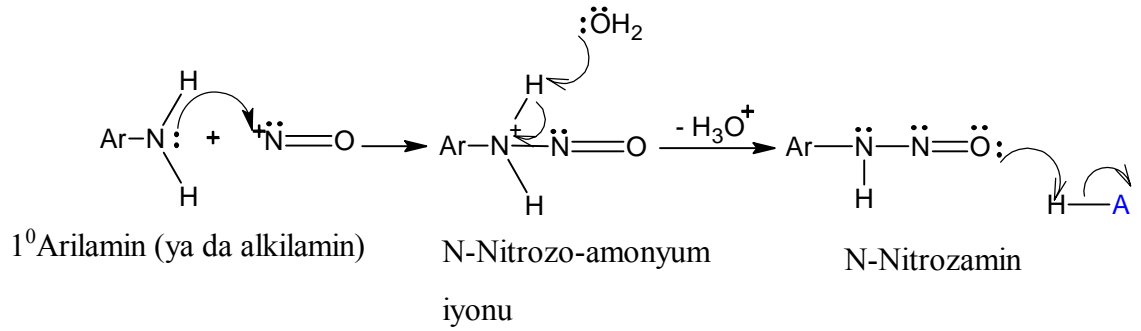
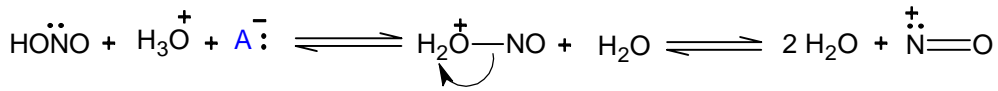


Birincil amin

Arendiazonyum tuzu

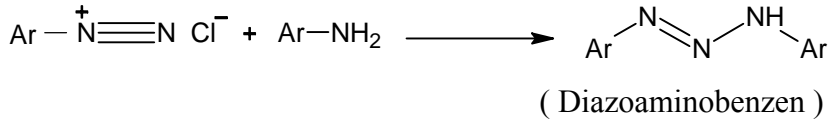
(5 °C'un altında kararlı)

Diazolama :



Aromatik diazonyum tuzunun oluşmasında kullanılacak olan asidin miktarı önemlidir ve bir eşdeğer mol amin için 2,5-3 eşdeğer mol asit gerekir. Bu asidin bir eşdeğer molü aminle tuz oluştururken, bir eşdeğer molü sodyum nitritle nitroz asit

vermekte; üçüncü eşdeğer molü ise meydana gelen diazonyum tuzunun kararlı olmasını sağlamaktadır. Yani diazaminobenzen oluşumunu engellemektedir.



Alifatik diazonyum tuzları çok kararsızdır. Düşük sıcaklıklarda bile bozunarak azot gazı çıkışıyla birlikte karbokasyonlar oluştururlar. Bu karbokasyonlar da proton kaybederek alkenleri, su ile tepkimeye girerek alkoller ve halojenürlerle tepkimeye girerek alkil halojenürleri oluştururlar.

Aromatik diazonyum tuzları ise daha kararludur ve 0–5 °C’da bozunmadan bekletilebilir. Aromatik diazonyum tuzları, pek çok aromatik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bileşiklerdir ve sulu çözeltileri kolayca hazırlanabilir. Diazonyum tuzları, suda çözünür, eterde ve diğer organik çözücülerde çözünmezler. Isıtıldıkları veya kuru oldukları zaman bozunurlar. Kuru diazonyum tuzları da hazırlanabilir, özellikle elektron çekici substitüentleri bulunan tuzlar kararludur. Katı diazonyum tuzları elde etmenin en kolay yolu, mutlak alkol içerisindeki amine HCl gazının mutlak alkoldeki çözeltisini ve nitroz asidin bir organik esterini, örneğin, izoamil nitrit, katmak ve eter ilavesiyle diazonyum tuzunu çöktürmektir [22].

Birincil arilaminlerin diazolama tepkimeleri oldukça önemlidir. Çünkü diazonyum grubu ($-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}:$) diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Aromatik diazonyum tuzlarının çoğu 5 – 10 °C’ un üzerinde kararsızdır ve kurutulduklarında patlarlar. Çoğu diazonyum tuzu, izole edilmeden yer değiştirme tepkimeleri verebilirler. Karışıma CuCl, CuBr, KI, vb. reaktifler ilave etmek ve hafifçe ısıtmak yeterlidir. Bu arada yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir ve azot gazı açığa çıkar.

2.9. 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 kullanılabilirler.

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

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenlenme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır [4].

3.ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan 2,6-diaminoantrakinon Aldrich firmasından, H₂SO₄ (sülfürik asit), NaNO₂ (sodyum nitrit), Na₂CO₃ (sodyum karbonat), N,N-dimetilanilin, anilin, fenol, asetanhidrit, metalik Na, 1-bromopropan, NaOH, benzoil klorür, 1-naftilasetik asit, anisol, benzil klorür, p-kloroanilin, p-iyodoanilin, etil alkol, metil alkol, CDCl₃, DMSO-d₆, DMSO (dimetilsülfoksit) ve kloroform Merck firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıkta olduğundan daha ileri bir saflaştırmaya gerek duyulmamıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- a) ¹H-NMR spektrumları Bruker 300 MHz NMR spektrometresi ile alındı.
- b) FT-IR spektrumları Mattson -1000 FT-IR spektrometresi ile alındı.
- c) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektumları Agilent 1100 LC/MSD spektrometresi alındı.
- d) Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları LECO CHNS 932 cihazında yapıldı.
- e) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallenkampf marka erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. 2,6- Diaminoantrakinon'un Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

2,6-Diaminoantrakinon (1,44 g, $6,05 \times 10^{-3}$ mol) 10 mL der. H_2SO_4 içinde çözüldü. Başka bir beherde 0,84 g (0,0121 mol) sodyum nitrit ($NaNO_2$) 5 mL saf suda çözülerek tuz-buz banyosunda soğutuldu. Sıcaklık 0-5 °C aralığında tutularak H_2SO_4 içinde çözülen 2,6-diaminoantrakinon damla damla ilave edildi. Oluşan diazonyum tuzu 2 saat süreyle magnetik karıştırıcı üzerinde ve tuz-buz banyosunda karıştırıldı. 2 saat sonunda ortamdaki fazla HNO_2 yi almak için ortama üre eklendi ve 15 dakika daha karıştırıldı. Ardından vakumda süzülde ve elde edilen katı içinde 150 mL saf su ve 50 g buz bulunan beher içine alındı. Doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 4-5 aralığına ayarlandı [23].

4.2. 2,6-Diaminoantrakinon ile Sentezlenen Boyar Maddeler

4.2.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,2 g (0,0121 mol) fenol, 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su içerisinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiliye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 2 saat buz banyosunda, 3 saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülde. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşik DMF - etil alkol çift çözücü sisteminden kristallendirildi. (elde edilen madde: 2,0 g, Verim =%75, e.n. : >350 °C)

4.2.2. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın sentezi

0,45 g (0,001 mol) (2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion üzerine asetanhidritin aşırısı (0,5 mL, 0,005 mol) ve 5-6 damla der.H₂SO₄ ilave edilerek 50-60 °C'da magnetik karıştırıcı üzerinde bir saat süreyle karıştırıldı. Ardından soğutulularak üzerine saf su eklendi ve süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşik DMF - etil alkol çift çözücü sisteminden kristallendirildi. (elde edilen madde : 0,71 g, verim = %94, e.n. = 258-262 °C)

4.2.3. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

0,45 g (0,001 mol) 2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion eşdeğer miktarda CH₃CH₂O⁻ Na⁺ içeren 15 mL susuz etanol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,2 mL (0,002 mol) 1-bromopropan eklendi ve geri soğutucu altında 8 saat süreyle kaynatıldı. Ardından soğutulularak süzüldü. Katı madde etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşik DMF - etil alkol çift çözücü sisteminden kristallendirildi. (elde edilen madde: 0,34 g, verim = %82, e.n. = 275-279 °C)

4.2.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın sentezi

0,45 g (0,001 mol) 2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion üzerine % 10'luk 15 mL NaOH çözeltisi ilave edilerek çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,5 mL (0,004 mol) benzoil klorür ilave edilerek kuvvetlice çalkalandı. Ardından magnetik karıştırıcı üzerinde de 1 saat süreyle karıştırıldıktan sonra oluşan katı süzülerek ayrıldı. Saf suyla yıkandıktan sonra kurutuldu. (elde edilen madde:1,5 g, verim = %82, e.n. = 290-295 °C)

4.2.5. 2,6-Bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

0,45 g (0,001 mol) 2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion eşdeğer miktarda $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ içeren 15 mL susuz etanol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,3 mL (0,002 mol) 1-bromoheksan eklendi ve geri soğutucu altında 8 saat süreyle kaynatıldı. Ardından soğutularak süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde: 0,35 g, verim = %57, e.n. : $>350^\circ\text{C}$)

4.2.6. 2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

0,45 g (0,001 mol) 2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion eşdeğer miktarda $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ içeren 15 mL susuz etanol içerisinde çözüldü. Üzerine 0,3 mL (0,002 mol) benzil klorür eklendi ve geri soğutucu altında 8 saat süreyle ısıtıldı. Ardından soğutularak süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde: 0,45 g, verim = %73, e.n. = $241-243^\circ\text{C}$)

4.2.7. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,56 mL (0,0121 mol) N,N-dimetilanilin, 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su ve 10 mL etil alkol içerisinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiliye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı iki saat buz banyosunda üç saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde: 2 g, verim = %57, e.n. = $245-250^\circ\text{C}$)

4.2.8. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,2 mL (0,0121 mol) anilin 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su ve 10 mL etil alkol içerisinde çözüldü, buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiliye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş

yavaş ilave edildi. 2 saat buz banyosunda 3 saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu.(elde edilen madde : 1,75 g , verim = %65, e.n. = 247-249 °C (bozundu))

4.2.9. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,2 mL (0,0121 mol) p-kloroanilin 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su ve 10 mL etil alkol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 2 saat buz banyosunda, 3 saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde: 2,1 g, verim = %67, e.n. = 262-265 °C)

4.2.10. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

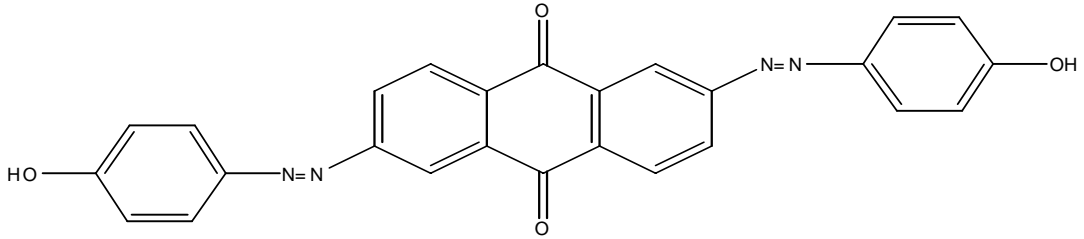
Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,3 g (0,0121 mol) p-iyodoanilin 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 2 saat buz banyosunda, 3 saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde : 2,6 g, verim = %62, e.n. = 290-293 °C)

4.2.11. 2,6-Bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un sentezi

Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlandı. 1,3 mL (0,0121 mol) anisol, 5 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren 100 mL su ve 10 mL etil alkol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 2 saat buz banyosunda, 3 saat ise oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Elde edilen katı önce saf su ile ardından etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. (elde edilen madde:1,9 g, verim = %64, e.n. : >350 °C).

5. SONUÇLAR

5.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



5.1.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.1). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3403 cm^{-1} 'de fenolik -OH bağına ait gerilme titreşimi, 3063 cm^{-1} 'de aromatik -CH bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik -C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1670'de antrakinon halkasında yer alan -C=O ikili bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

5.1.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion DMSO- d_6 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.2' de görülmektedir.

δ 7-8,5 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H), δ 10,7 ppm de çıkan birli pik fenolik -OH daki hidrojene aittir (2H).

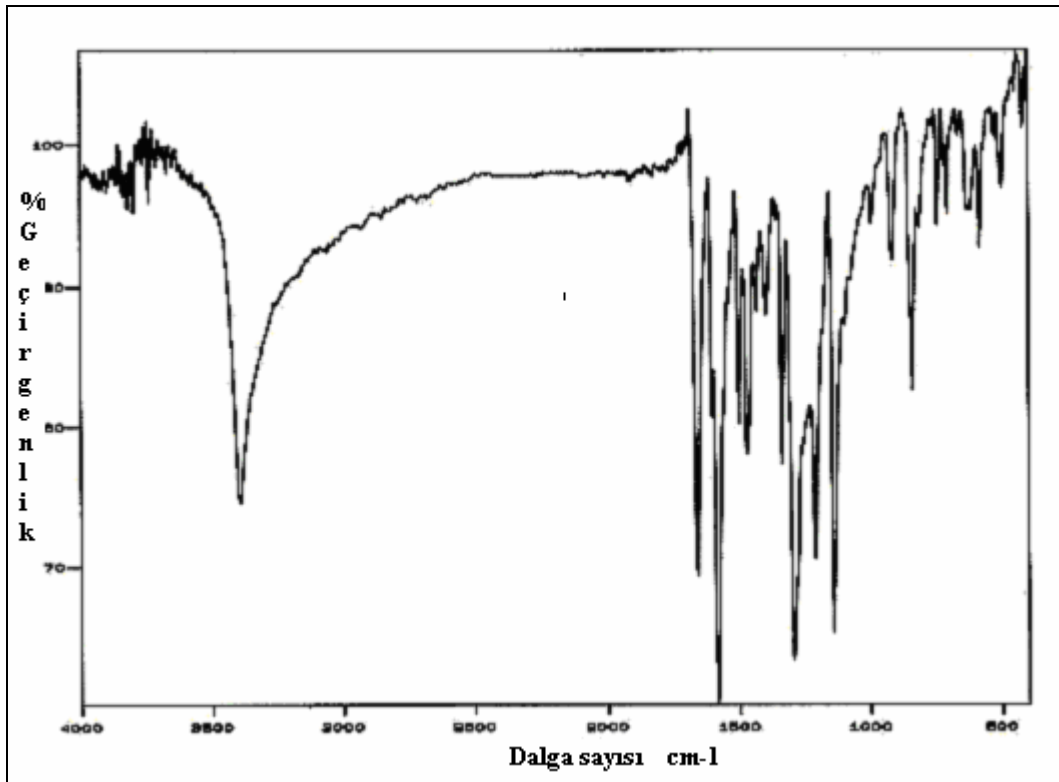
5.1.3. Kütle spektrum verileri

Sentezlenen 2,6-bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un mol kütlesi 448 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 5.3) moleküler iyon piki (M^+ 448 m/z değerinde) görülmektedir.

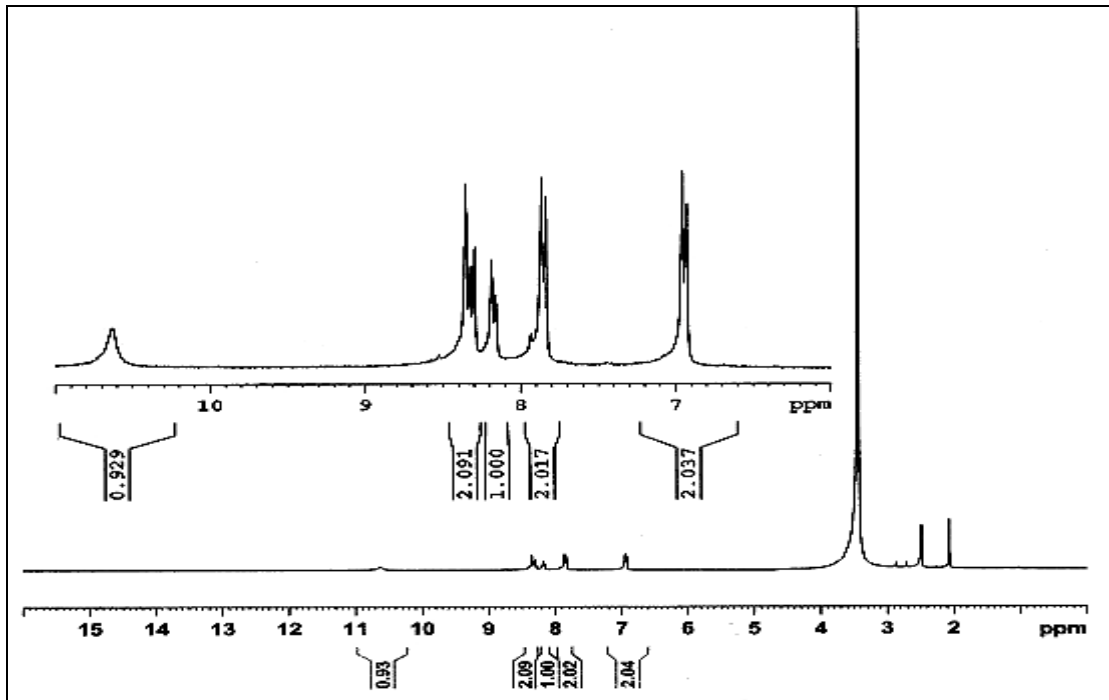
5.1.4. Element analizi verileri

2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un element analiz sonuçları aşağıda verimiştir.

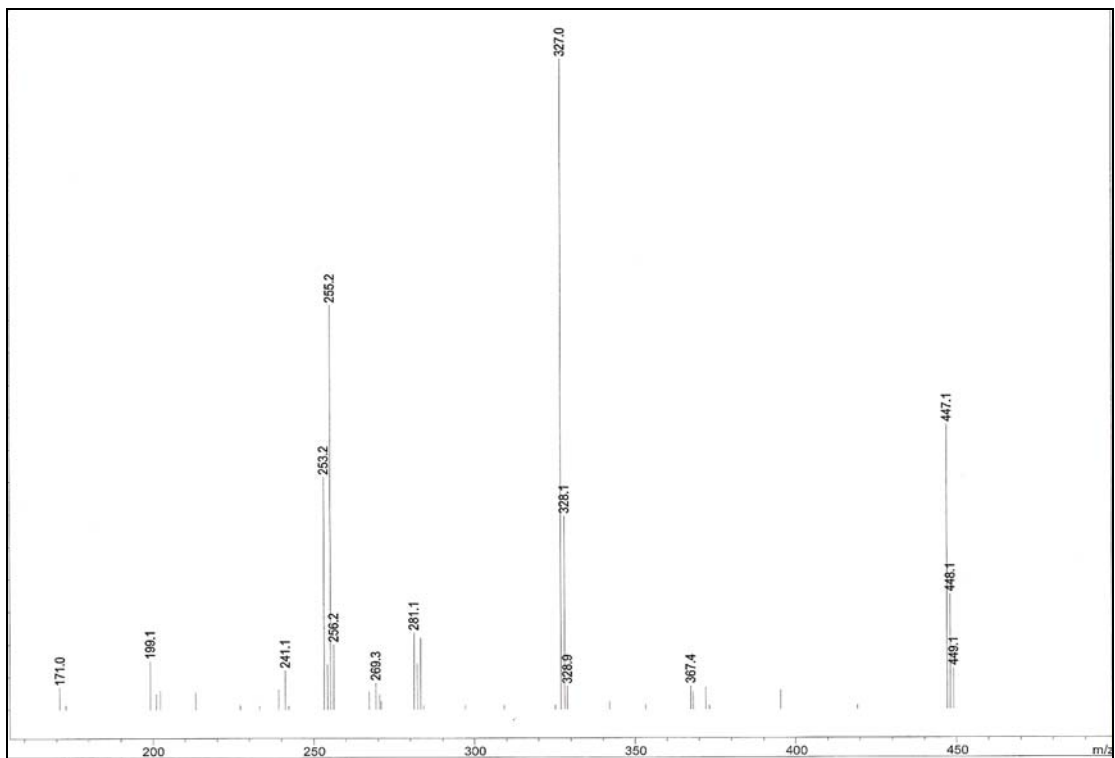
	% C	%H	%N
Analiz sonucu :	67,24	4,31	11,74
Teorik :	69,64	3,57	12,49



Şekil 5.1. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu

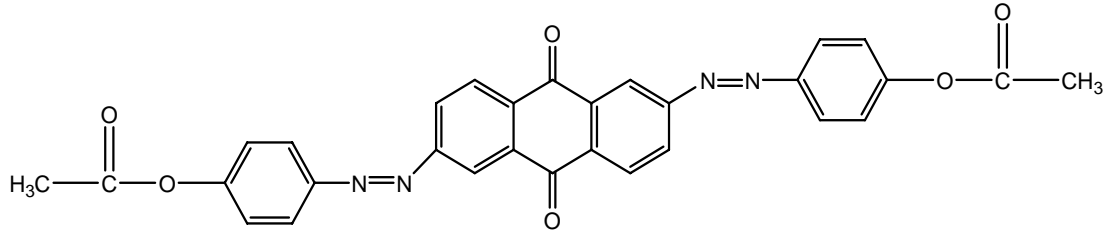


Şekil 5.2. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 5.3. 2,6-Bis((4-hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu

5.2. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat



5.2.1. FT-IR spektrum verileri

4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil) bis (diazen-2,1-diil) bis (4,1-fenilen) diasetat'ın FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.4). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3063 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2921 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ bağına ait gerilme titreşimleri, 1759 cm^{-1} 'de band $-\text{O}(\text{CO})-\text{CH}_3$ 'deki $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağına ait gerilme titreşimlerini, 1676 cm^{-1} 'de antrakinin halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri ve 1320 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}$ bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

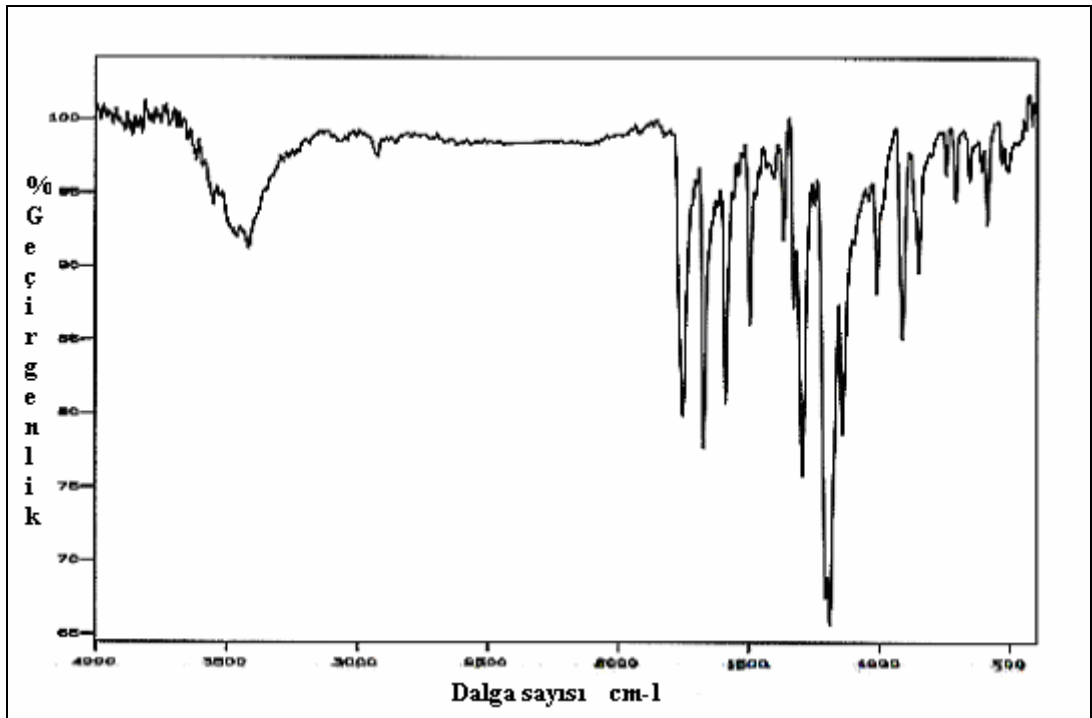
5.2.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat DMSO-d_6 ve DMF-d_7 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5' de görülmektedir.

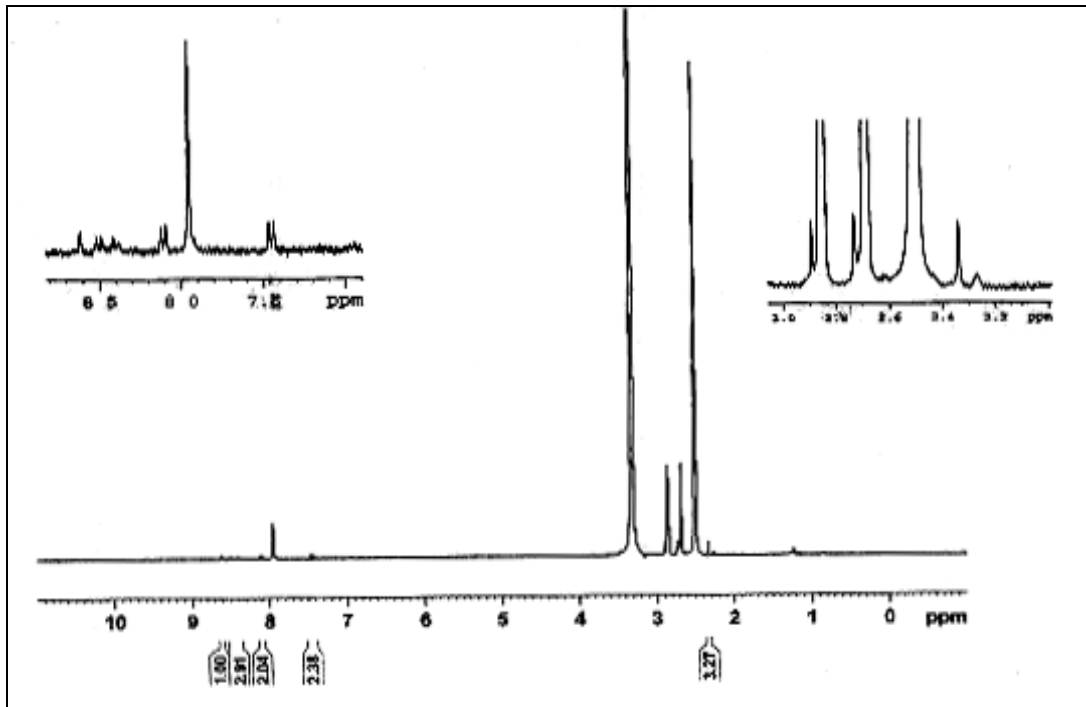
δ 2,3 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_3$ deki hidrojenlere aittir (6H). δ 7,4-8,6 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

5.2.3. Kütle spektrum verileri

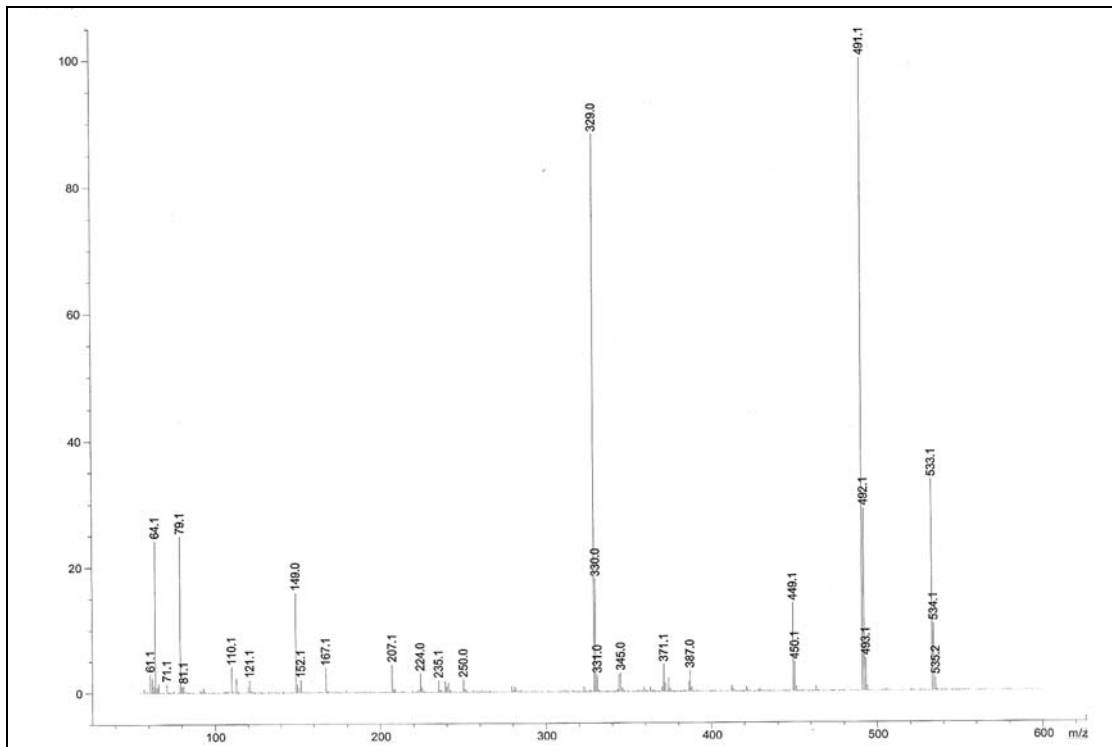
Sentezlenen 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın mol kütlesi 532 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 5.6) (M+1)⁺ piki (533 m/z değerinde) görülmektedir.



Şekil 5.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın FT-IR spektrumu

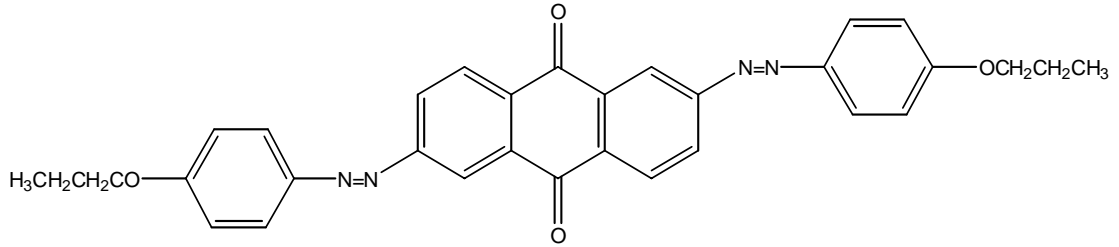


Şekil 5.5. 4,4'-(9,10-dikso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆ ve DMF-d₇)



Şekil 5.6. 4,4'-(9,10-dikso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat'ın LC/MS spektrumu

5.3. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



5.3.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.7). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3063 cm^{-1} 'de aromatik -CH bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik -C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2966-2877 cm^{-1} aralığında alifatik -CH bağına ait gerilme titreşimleri, 1670 cm^{-1} 'de antrakınon halkasında yer alan -C=O ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri ve 1304 cm^{-1} 'de -C-O bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

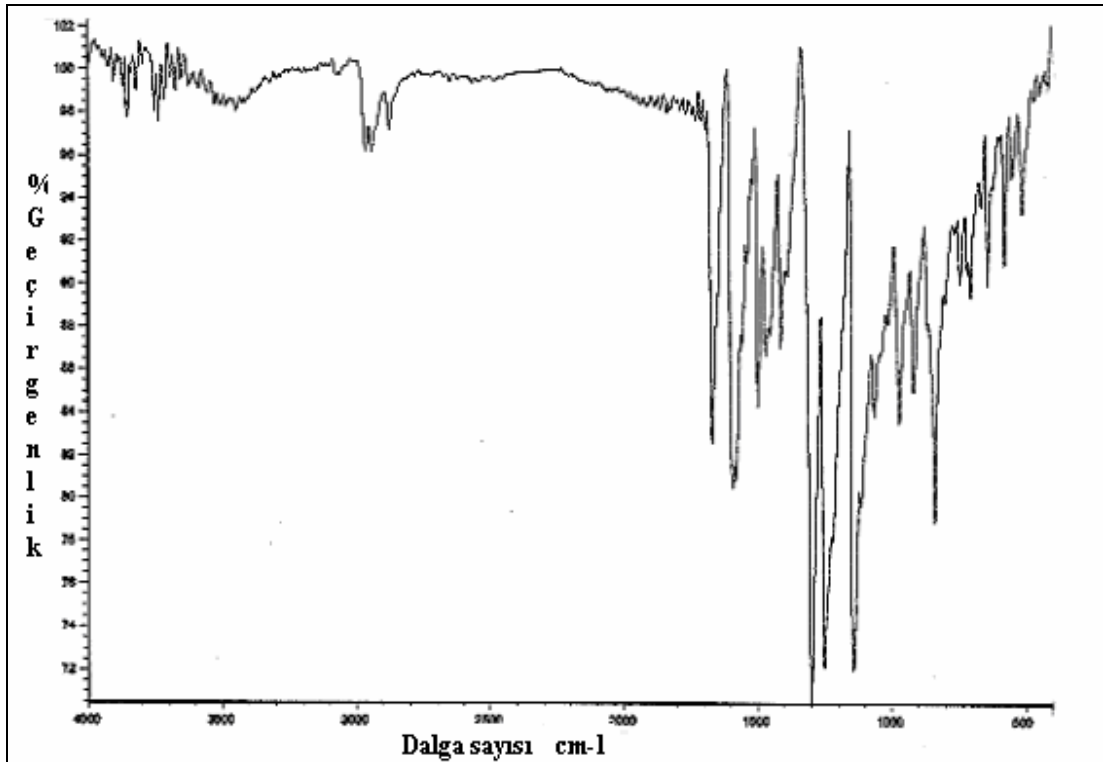
5.3.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion DMSO- d_6 ve DMF- d_7 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.8'de görülmektedir.

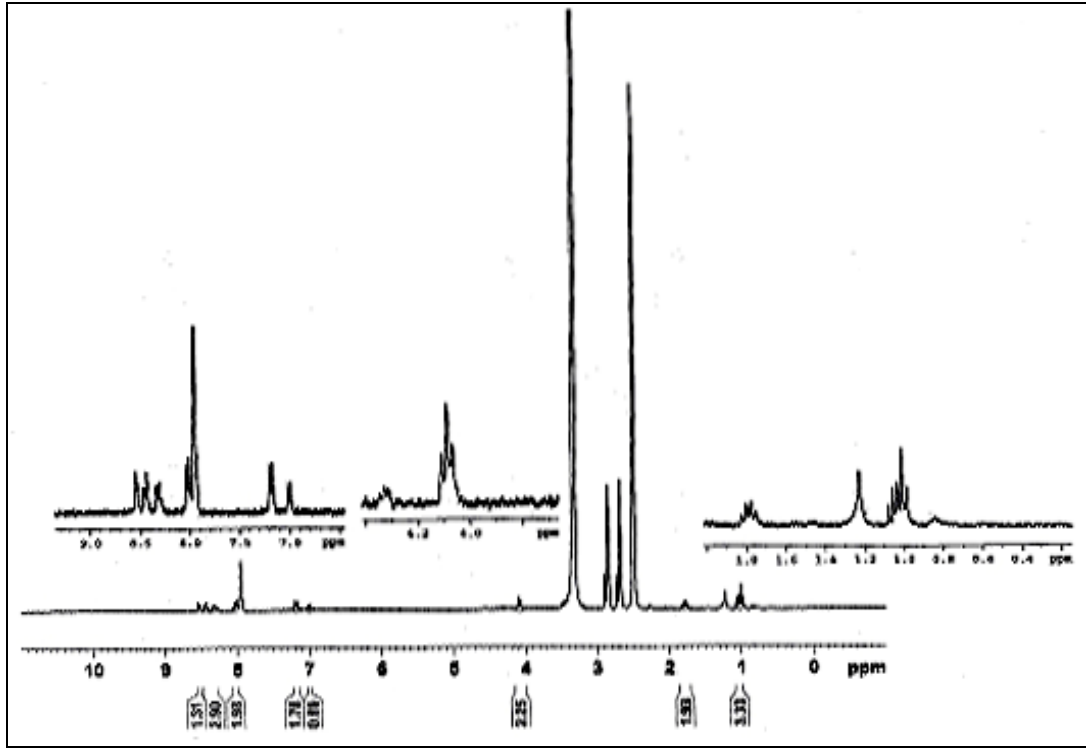
δ 1 ppm de çıkan üçlü pik alifatik -CH₃ deki hidrojenlere aittir (6H). δ 1,8 ppm de çıkan çoklu pik -CH₂- deki hidrojenlere aittir (4H). δ 4,1 ppm de çıkan üçlü pik -OCH₂ deki hidrojenlere aittir (4H). δ 7,1-8,6 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

5.3.3. Kütle spektrum verileri

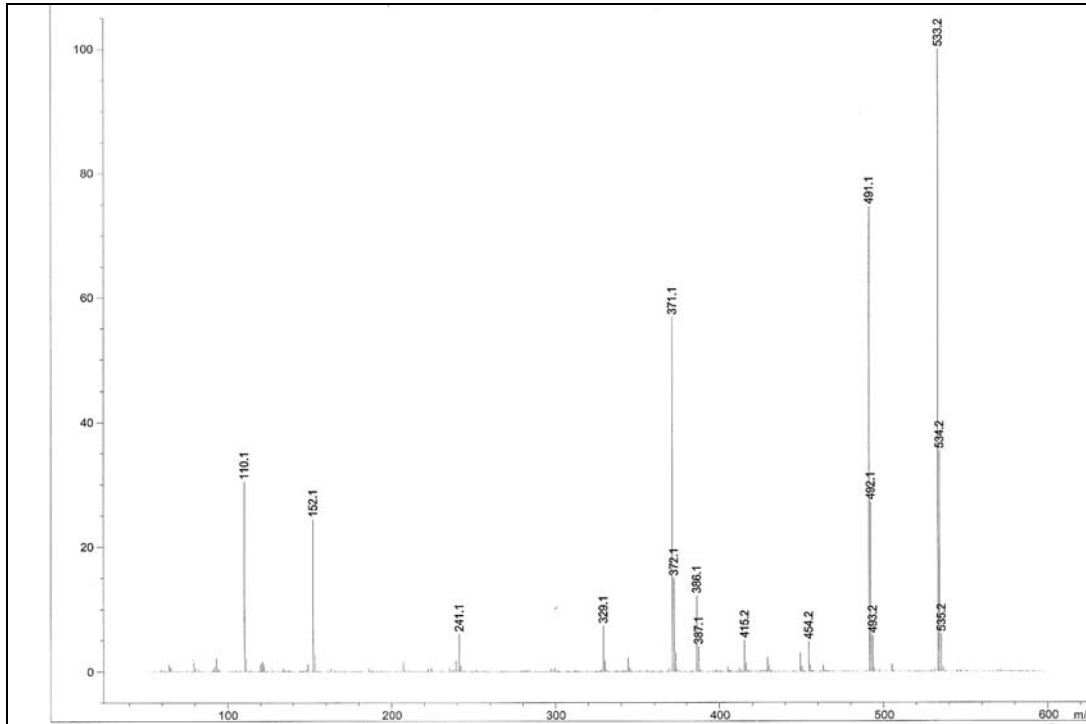
Sentezlenen 2,6-bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un mol kütlesi 532 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 5.9) $(M+1)^+$ piki (533 m/z) değerinde görülmektedir.



Şekil 5.7. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu

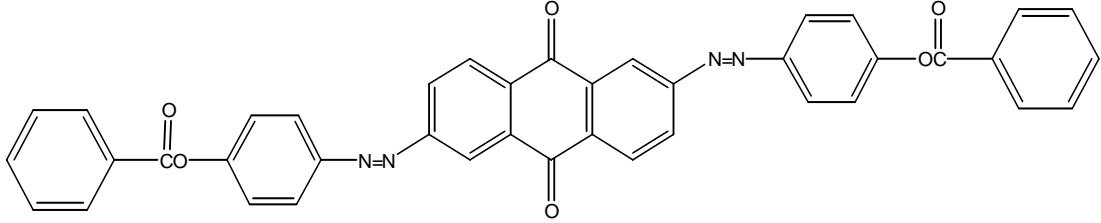


Şekil 5.8. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆ ve DMF-d₇)



Şekil 5.9. 2,6-Bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu

5.4. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat



5.4.1. FT-IR spektrum verileri

4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.10). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3063 cm^{-1} 'de aromatik -CH bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik -C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1753 cm^{-1} 'de -O(CO)-Ph' deki -C=O ikili bağına ait gerilme titreşimleri, 1683 cm^{-1} 'de antrakinin halkasında yer alan -C=O ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri ve 1320 cm^{-1} 'de -C-O bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

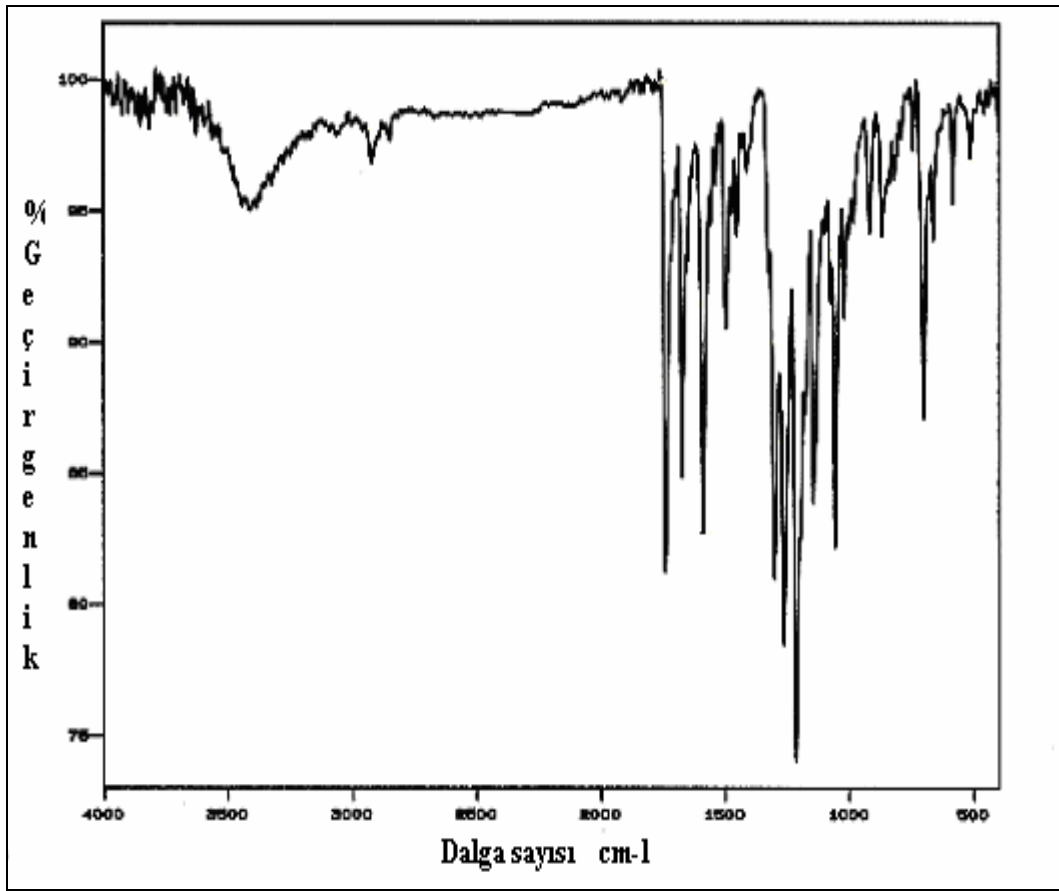
5.4.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat DMSO- d_6 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.11' de görülmektedir.

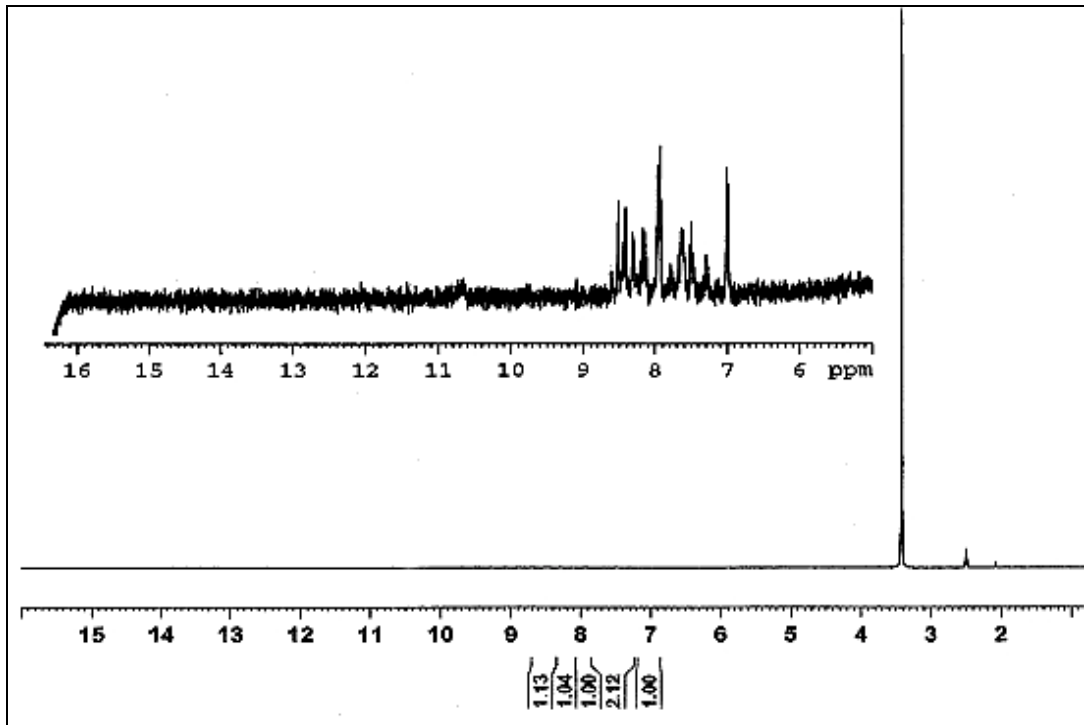
δ 7-8,7 ppm'de aralığında aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir.

5.4.3. Kütle spektrum verileri

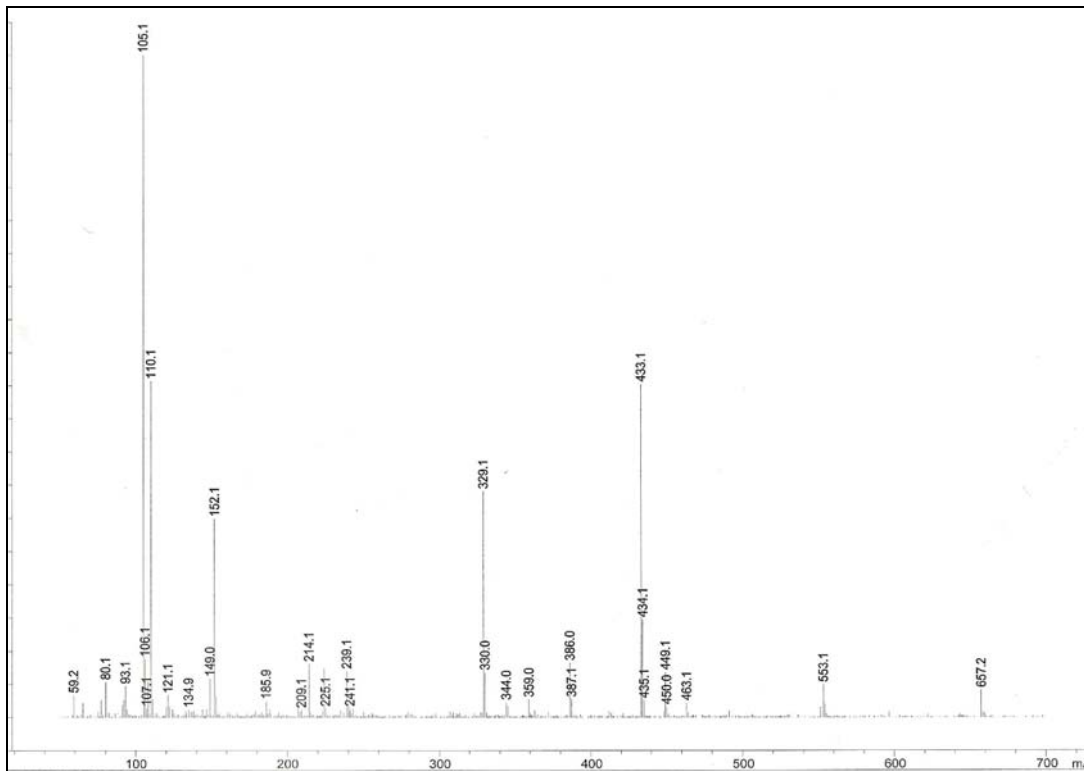
Sentezlenen 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın mol kütlesi 656 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 5.12) (M+1)⁺ piki (657 m/z değerinde) görülmektedir.



Şekil 5.10. 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın FT-IR spektrumu

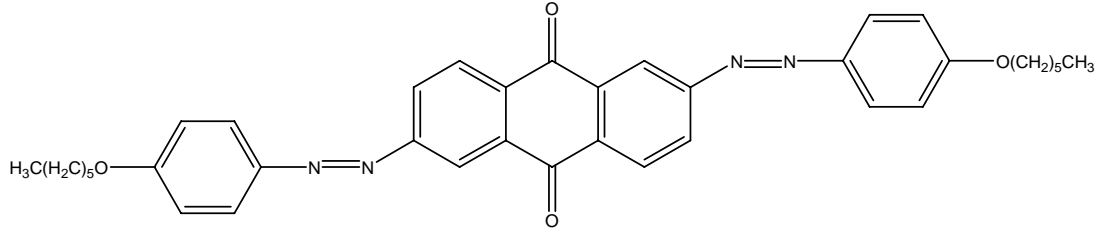


Şekil 5.11. 4,4'-(9,10-diookso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 5.12. 4,4'-(9,10-diookso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat'ın LC/MS spektrumu

5.5. 2,6-Bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



5.5.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-Bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.13). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

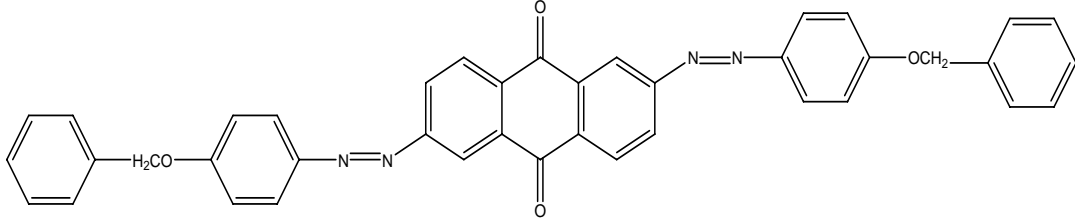
3070 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2947-2864 cm^{-1} aralığında alifatik $-\text{CH}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1676 cm^{-1} 'de antrakınon halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri ve 1304 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}$ bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

5.5.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion DMSO- d_6 ve DMF- d_7 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.14' de görülmektedir.

δ 0,9 ppm de çıkan üçlü pik alifatik $-\text{CH}_3$ deki hidrojenlere aittir (6H). δ 1,3-1,8 ppm arasında çıkan çoklu pikler $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ deki hidrojenlere aittir (16H). δ 4,1 ppm de çıkan üçlü pik $-\text{OCH}_2$ deki hidrojenlere aittir (4H). δ 7,1-8,6 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

5.6. 2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



5.6.1. FT-IR spektrum verileri

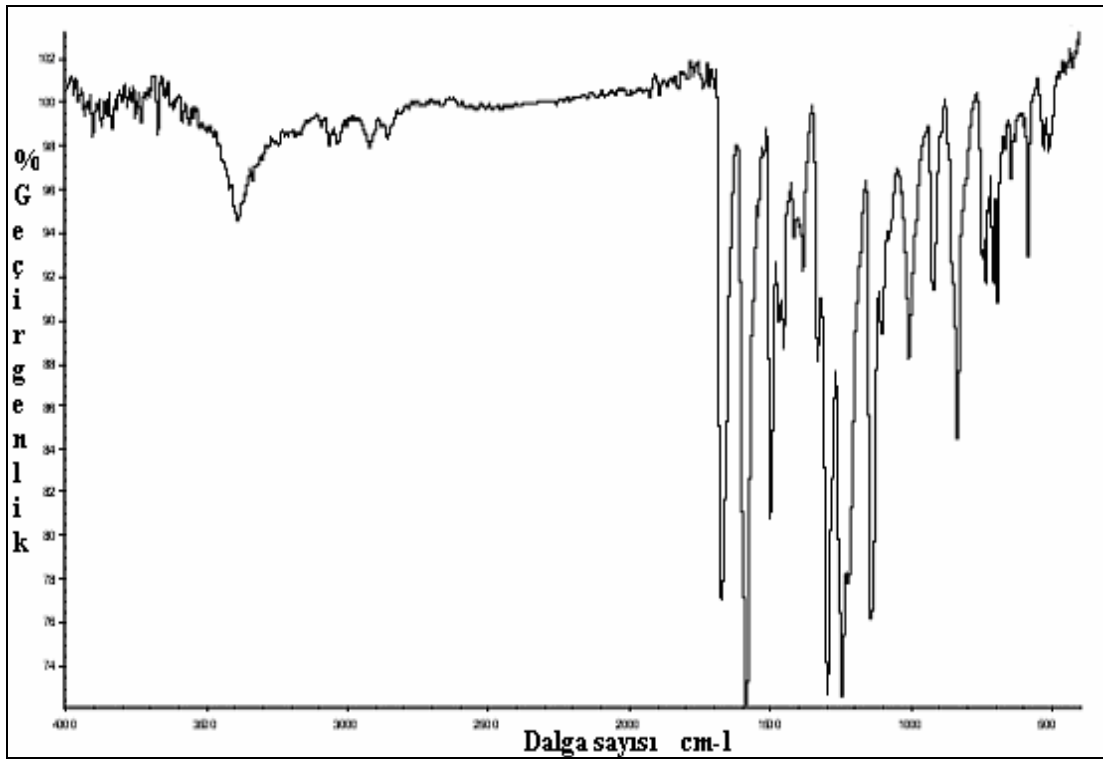
2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.15). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3070 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2921-2864 cm^{-1} aralığında alifatik $-\text{CH}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1676 cm^{-1} 'de antrakinon halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri ve 1297 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}$ bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

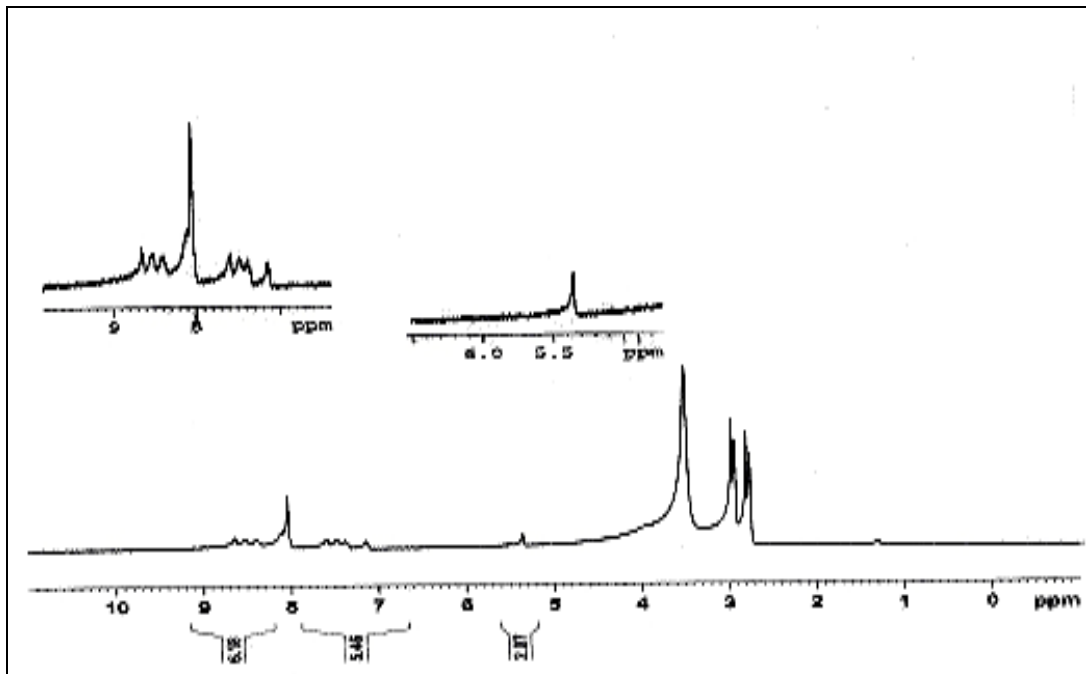
5.6.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion DMF- d_7 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.16' da görülmektedir.

δ 5,4 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ deki hidrojenlere aittir (4H). δ 7,1-8,9 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (24H).

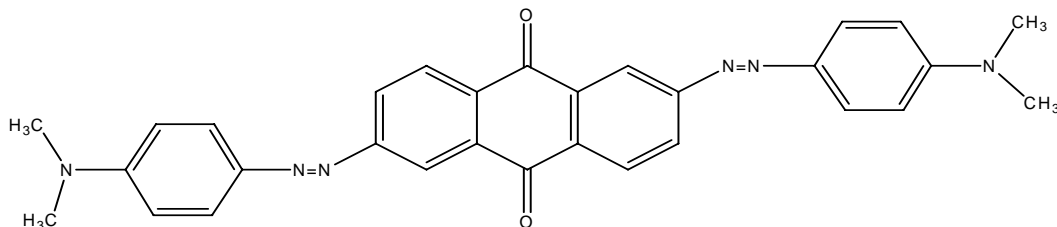


Şekil. 5.15. 2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil.5.16. 2,6-Bis((4-(benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMF- d_7)

5.7. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



5.7.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.17). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3063 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağlarına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2909 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1664 cm^{-1} 'de antrakinon halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

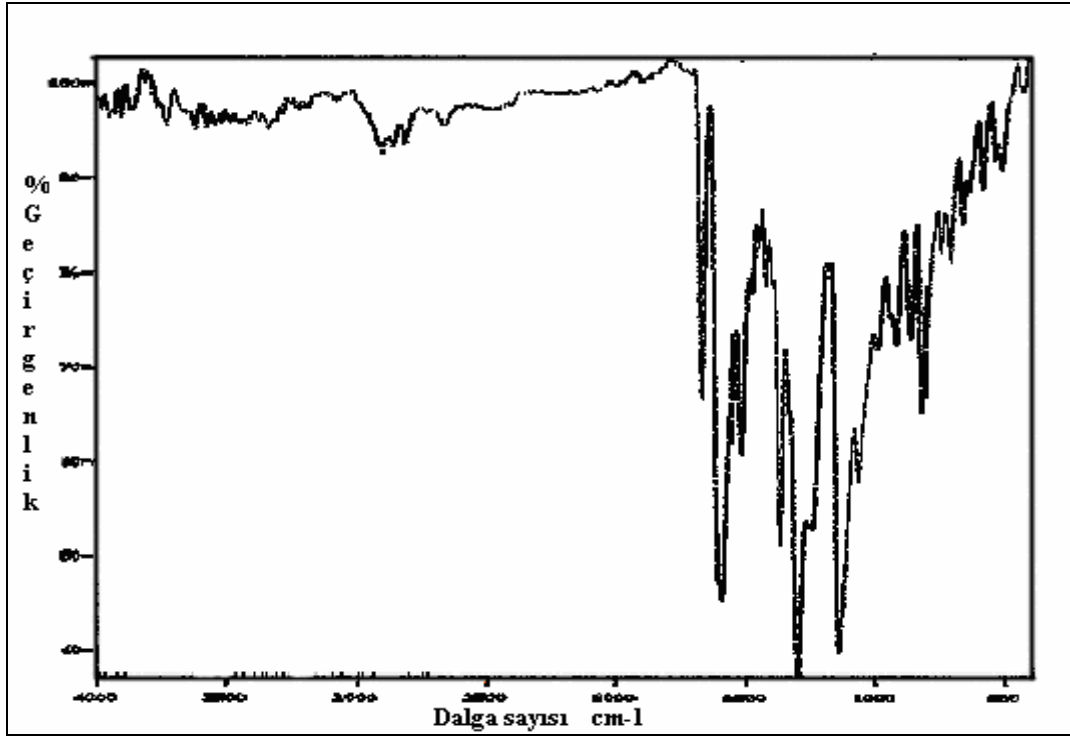
5.7.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

Uygun bir çözücü bulunamadığından $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

5.7.3. Element analizi verileri

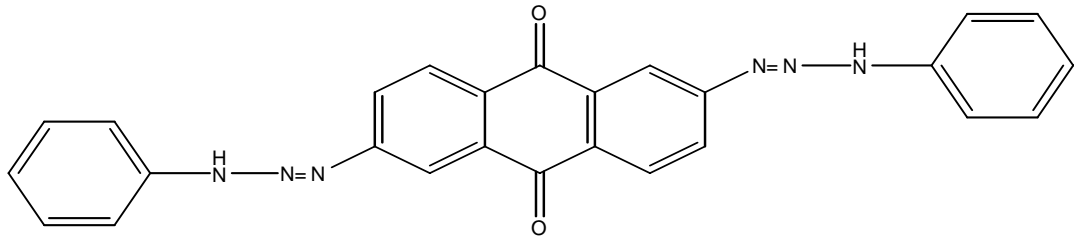
2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un element analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

	% C	%H	%N
Analiz sonucu :	68,53	5,18	15,60
Teorik :	71,70	5,21	16,72



Şekil 5.17. 2,6-Bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu

5.8. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion



5.8.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.18). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3210 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ bağına ait gerilme titreşimi, 3063 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1664

cm^{-1} 'de antrakinon halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

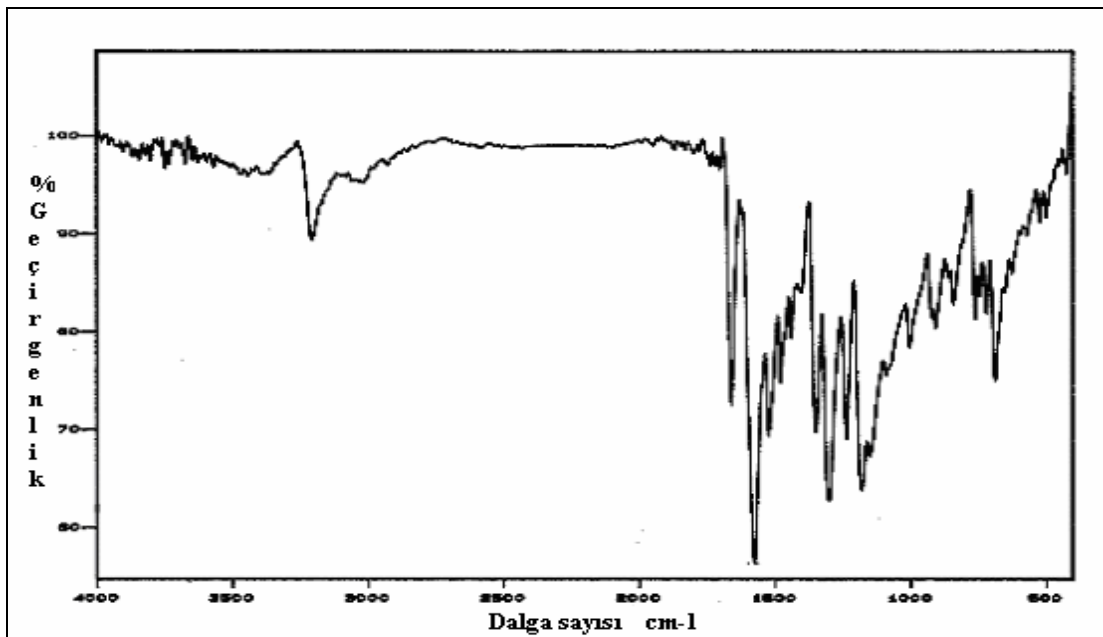
5.8.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion DMF- d_7 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.19' da görülmektedir.

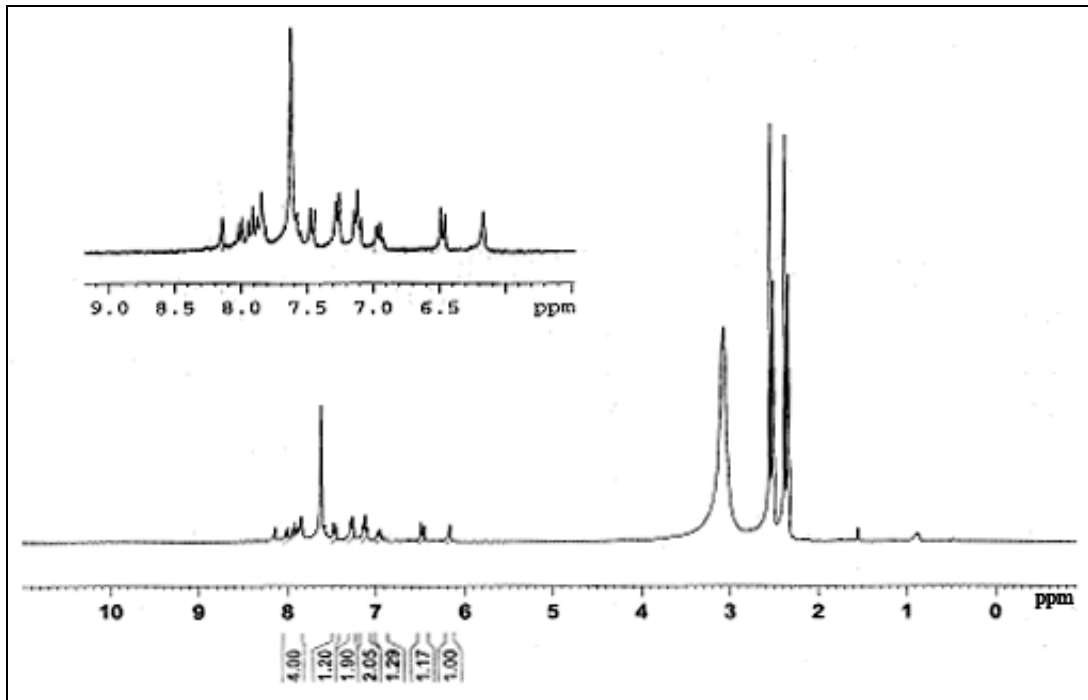
δ 6,2 ppm de çıkan birli pik NH daki hidrojenlere aittir (2H). δ 6,5-8,2 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

5.8.3. Kütle spektrum verileri

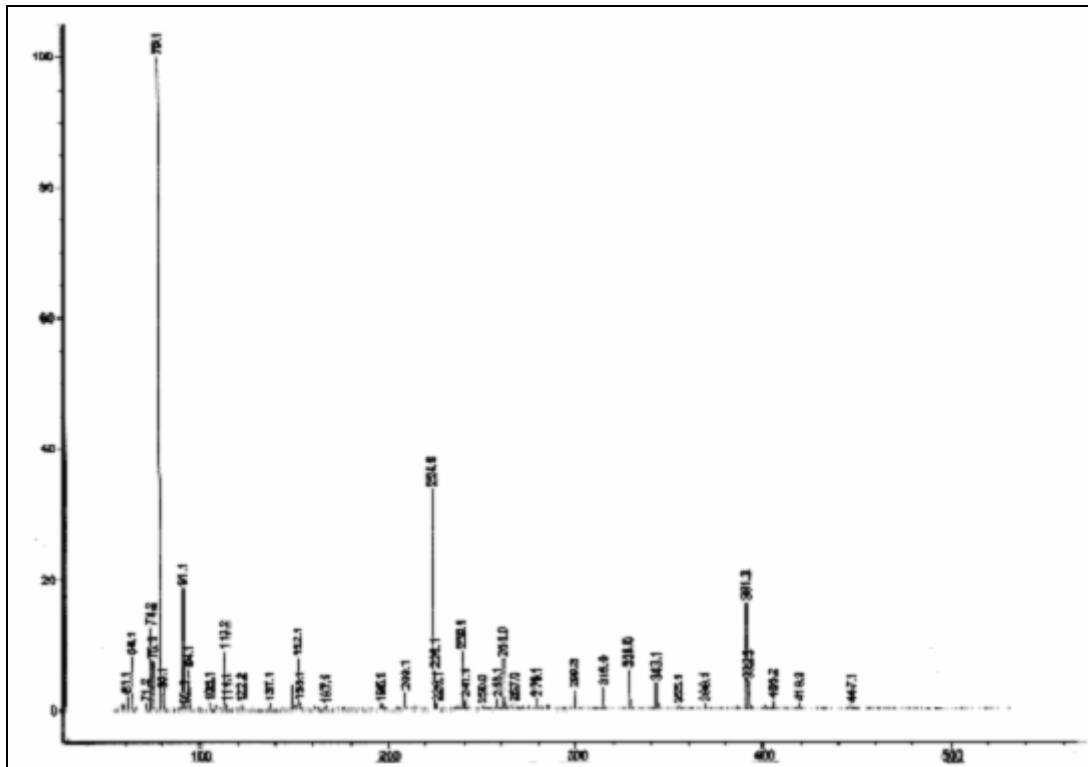
Sentezlenen 2,6-bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion molekül kütlesi 446 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 5.20) $(\text{M}+1)^+$ piki (447 m/z değerinde) görülmektedir.



Şekil 5.18. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu

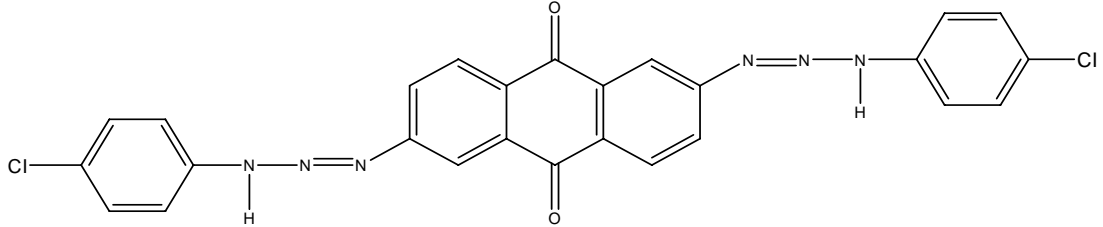


Şekil 5.19. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMF-d_7)



Şekil 5.20. 2,6-Bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un LC/MS spektrumu

5.9. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion



5.9.1. FT-IR spektrum verileri

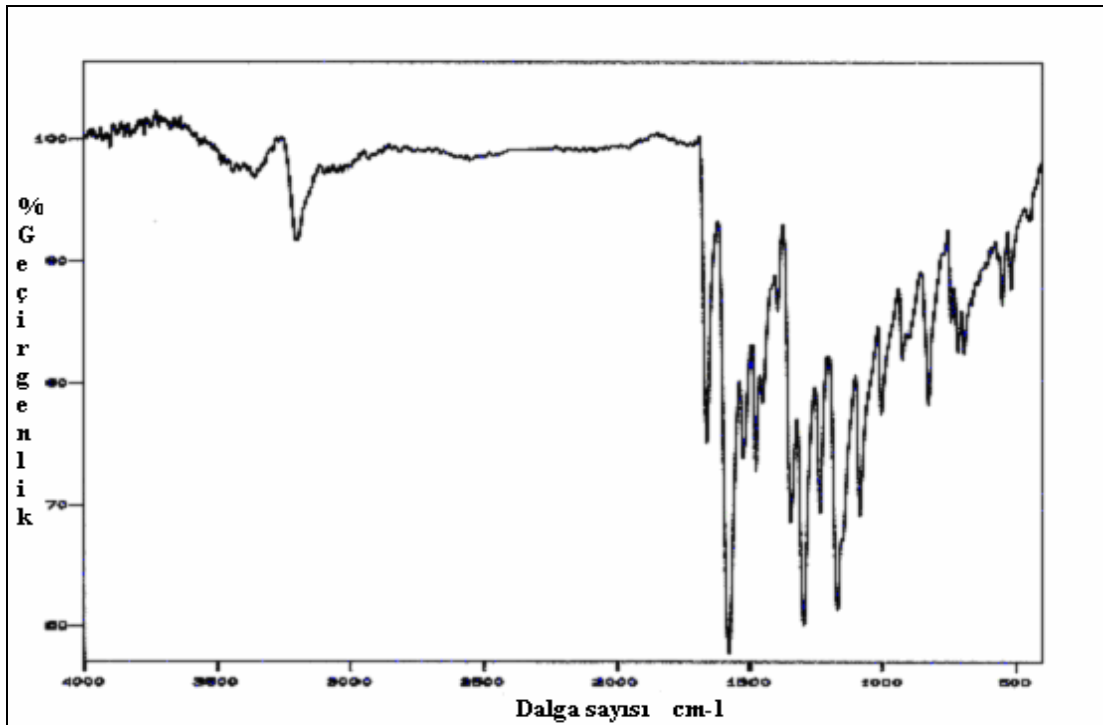
2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.21). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3204 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ bağına ait gerilme titreşimi, 3063 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağlarına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1664 cm^{-1} 'de antrakinon halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

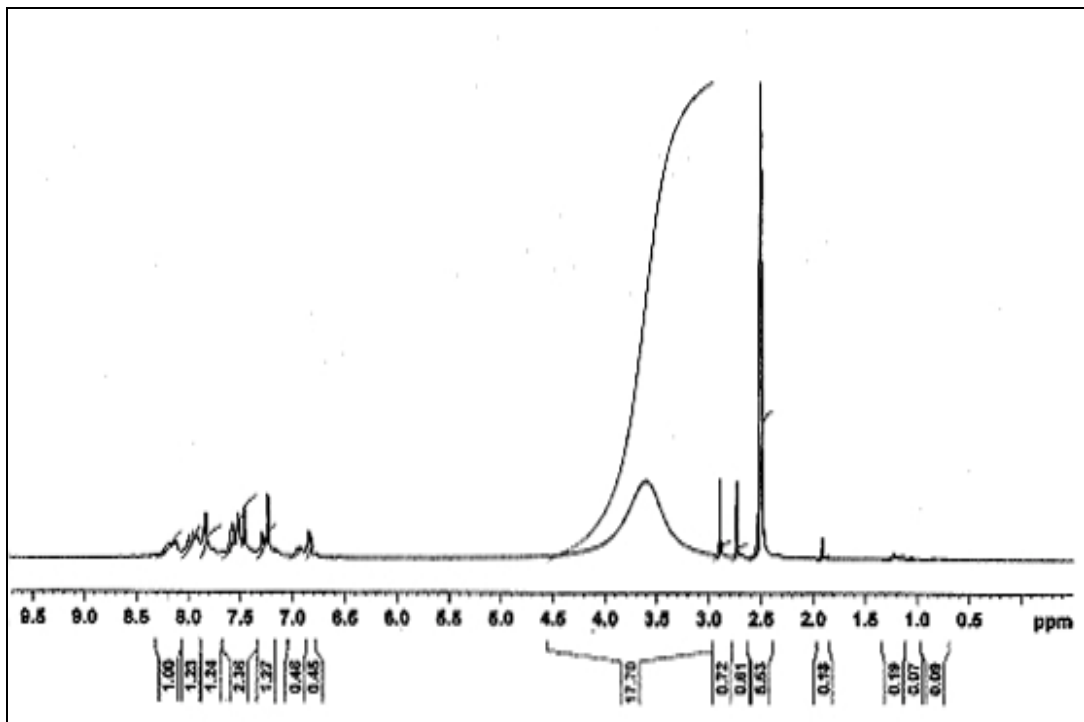
5.9.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion DMSO- d_6 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.22' de görülmektedir.

δ 6,8-8,5 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

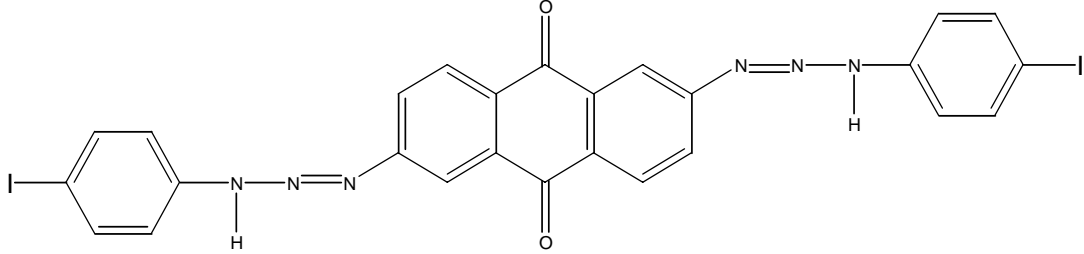


Şekil 5.21. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 5.22. 2,6-Bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

5.10. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion



5.10.1. FT-IR spektrum verileri

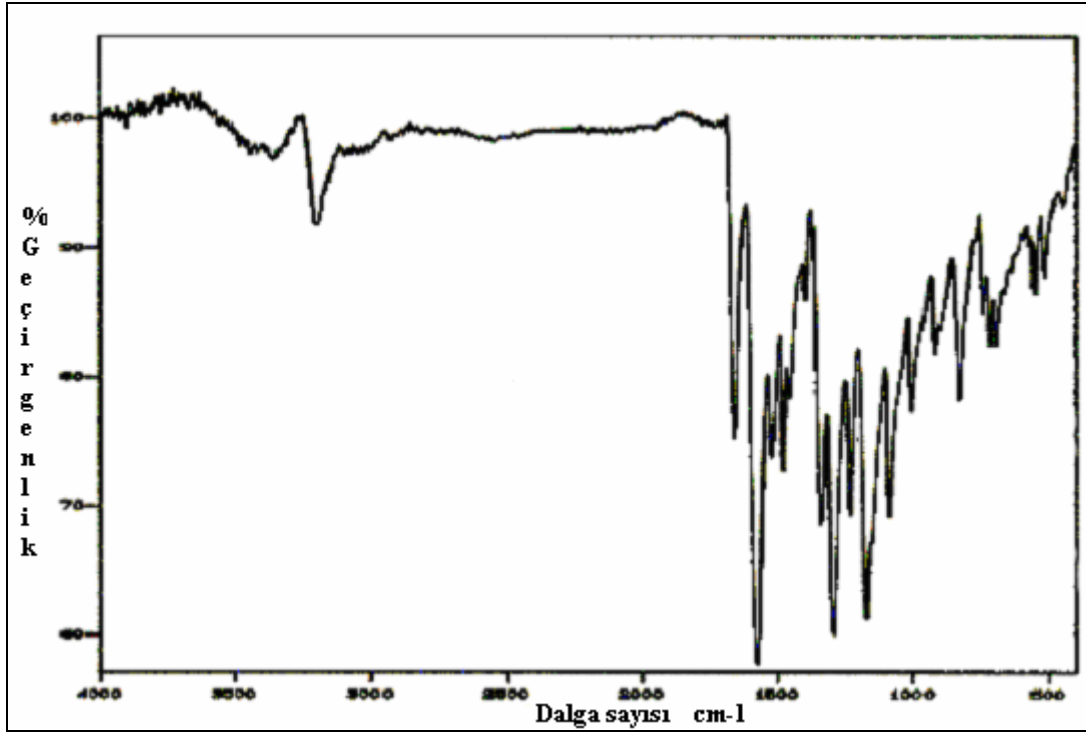
2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.23). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3204 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ bağına ait gerilme titreşimi, 3063 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik $-\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1664 cm^{-1} 'de antrakinin halkasında yer alan $-\text{C}=\text{O}$ ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

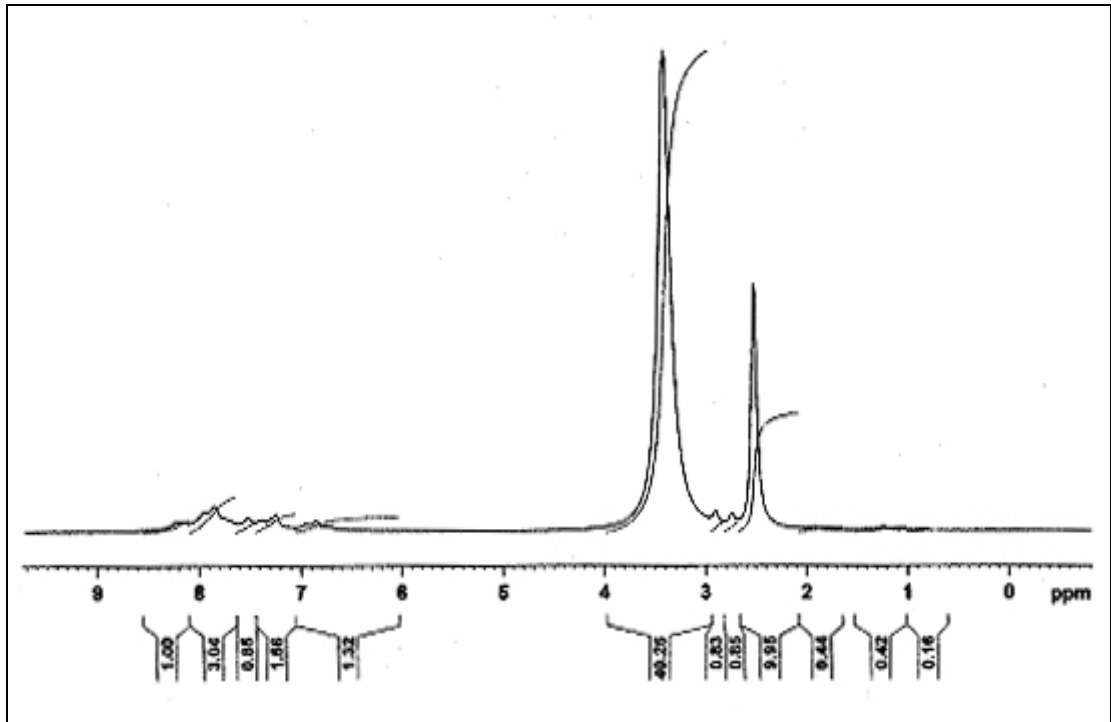
5.10.2. $^1\text{H-NMR}$ verileri

2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion DMSO- d_6 içerisinde çözülerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.24' de görülmektedir.

δ 6,8-8,5 ppm de çıkan çoklu pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (14H).

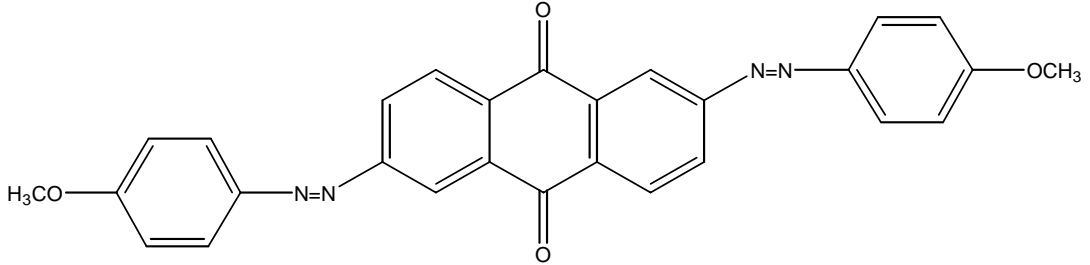


Şekil 5.23. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 5.24. 2,6-Bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

5.11. 2,6-Bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion



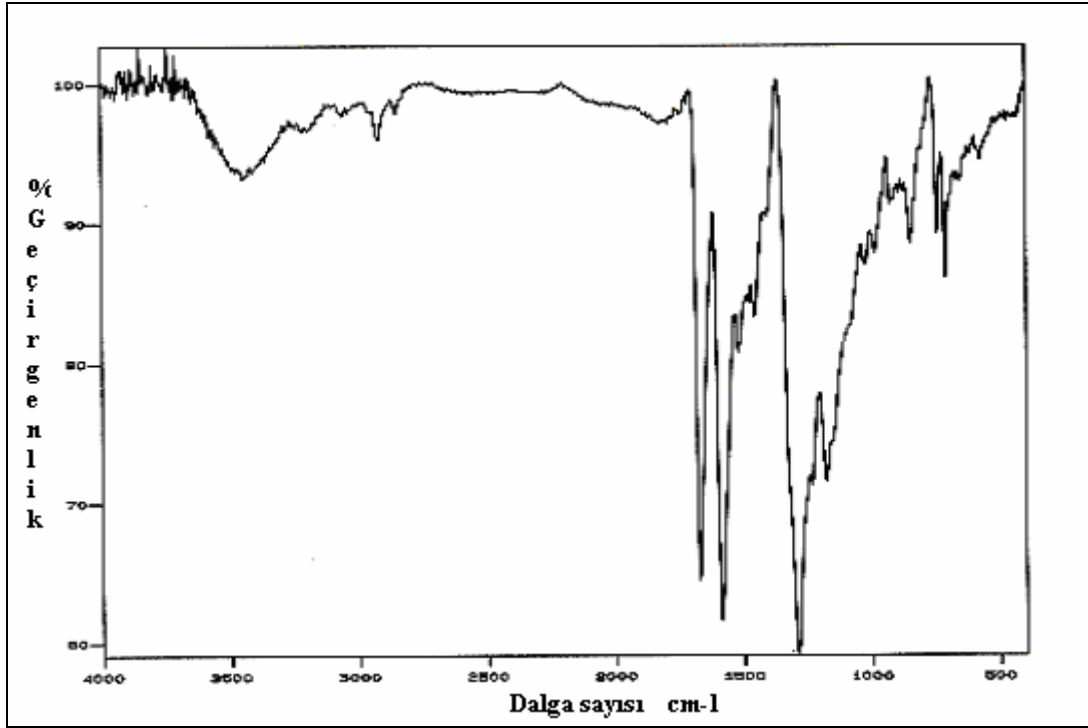
5.11.1. FT-IR spektrum verileri

2,6-bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 5.27). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

3063 cm^{-1} 'de aromatik -CH bağına ve 1650-1450 cm^{-1} arasında aromatik -C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri, 2921 cm^{-1} 'de alifatik -CH bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1676 cm^{-1} 'de antrakinon halkasında yer alan -C=O ikili bağlarına ait gerilme titreşimleri, 1291 cm^{-1} 'de -C-O bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir.

5.11.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Uygun bir çözücü bulunamadığından $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.



Şekil 5.25. 2,6-Bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion'un FT-IR spektrumu

6. YORUM

Yapılan bu tez çalışmasında 2,6-diaminoantrakinon'un diazolanması ile 2,6-bis((4 hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis((4 (dimetilamino)fenil)diazenil) antrasen-9,10-dion, 2,6-bis(3-feniltriaz-1-enil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis(3-(4-klorofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis(3-(4-iyodofenil)triaz-1-enil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion bileşikleri sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. İkinci basamakta ise 2,6-bis((4hidroksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion ile asetanhidrit, benzoil klorür kullanılarak yapılan esterleştirme tepkimeleri ile sırasıyla 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) diasetat, 4,4'-(9,10-diokso-9,10-dihidroantrasen-2,6-diil)bis(diazen-2,1-diil)bis(4,1-fenilen) dibenzoat, ve 1-bromopropan, 1-bromoheksan ve benzil klorür ile ise yapılan eterleştirme tepkimeleri sonucunda ise sırasıyla 2,6-bis((4-propiloksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis((4-heksiloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion, 2,6-bis((4-benziloksi)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion bileşikleri sentezlendi. Bu bileşiklerin de yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu on bir bileşikten 2,6-bis((4(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion dışındaki on tanesi yeni olup literatürde rastlanmamıştır.

Sentezlenen bileşiklerin çözünürlüklerinin oldukça az olması nedeniyle sentezlenen boyaların bir kısmı kristallendirilememiş ancak uygun çözücülerle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Bazı bileşikler (2,6-bis((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)antrasen-9,10-dion ve 2,6-bis((4-(metoksifenil)diazenil)antrasen-9,10-dion) için ise uygun çözücü bulunamadığından ¹H-NMR spektrumları alınamamıştır.

Sentezlenen bu bileşiklerin konuk- konukçu (Guest-Host) sistemlerinde konuk boya molekülü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla sikloheksilbenzen sıvı kristali içerisinde çözünen boyaların polarize mikroskop altındaki görüntüleri incelenmiştir. Fakat elde edilen veriler sonucu bu sıvı kristalin, sentezlenen boyalar için uygun olmadığı görülmüştür. Daha sonra bu boya moleküllerinin değişik sıvı kristaller içinde çözülerek sıvı kristal boya olma özellikleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

1. Othmer K., "Anthraquinone", Encyclopedia of chemical technology", *John Wiley Sons, Inc*, Zurich, 2: 701-750 (1978).
2. Hunger K., "Industrial dyes-chemistry, properties and applications" *Wiley-VCH Verlag GmbH*, United States of America, 35-37, 178-180,201-205 (2003).
3. A.V.Ivashchenko., "Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display", *CRC Press*, Boca Raton, 1-11 (2002).
4. P.F.Gordon., P. Gregory., "Organic Chemistry in Color", *GDR Press*, Berlin, 22-45,163- 173 (1983) .
5. Grabchev I., Philipova T., "Synthesis, spectral properties and application of some reactive anthraquinone dyes", *Dyes and Pigments*,39(2): 89-95(1998).
6. Matsui M., Sumiya Y., Shibata K., Muramatsu H., "Flourine-containing negative dichroic 1,4-bis(acylamino)anthraquinone dyes" *Liquid Crystals*, 23:821-832(1997).
7. Khan M.S., Khan Z.H., "Electronic absorption spectra of amino substituted anthraquinones and their interpretation using the ZINDO/S and AM1 methods" *Spectrochimica Acta Part A*, 59:1409-1426(2003).
8. G.Hallas, D.R.Waring, "The Chemistry and Application of Dyes" *Plenum Pres*, New York, 382-390 (1990).
9. Thote A., Guota B. R., " Hydrogen- bonding between a dichroic dye and liquid crystal –forming molecule, for application to LCD", *Fluid Phase Equilibria*, 220: 47-55 (2004).
10. Grabchev, I., Moneva, I., Bojinov, V. and Guittonneau, S., "Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays", *Journal of Materials Chemistry*, 10: 1291-1296 (2000).
11. Matsui, M., Shirai, K., Tanaka, N., Funabiki, K., Muramatsu, H., Shibata, Abeb, Y. and Ohgomoric, Y., " Synthesis of tris-, tetrakis-, and pentakisazo dyes and their application to guest-host liquid crystal displays", *Journal of Materials Chemistry*, 9: 2755-2763 (1999).
12. Vidal B.C., Volpe P.L.O., "Differential scanning calorimetry and optical properties of collagen- dichroic azo ponceau ss complexes"*Braz. J.morphol.ser.* 22(3): 105-111(2005).

13. Bauman D., Moryson H., "Guest-host interactions in dichroic dye-liquid crystal mixtures in smectic A and nematic phases", *Journal of Molecular Structure*, 404:113-120(1997).
14. Chigrinov V., Prudnikova E., Wah K., Drushlyak A., Kwok H.S., "An unusual effect of liquid crystal host on the absorption properties of "guest-host" mixture", *Japanese Journal of Applied Physic*, 43(3):1100-1101(2004).
15. Martynnski T., Biadasz A., Bauman D., "Molecular organization in langmuir films of dichroic azo dye liquid crystal mixtures", *Z.Naturforsch*, 58:97-102(2002).
16. Griffiths, J. and Feng, K.C., "The influence of intramolecular hydrogen bonding on the order parameter and photostability properties of dichroic azo dyes in a nematic liquid crystal host", *Journal of Materials Chemistry*, 9: 2333-2338 (1999).
17. Khosla, S. and Raina, K.K., "Dielectric relaxation spectroscopy of guest-host ferroelectric liquid crystals: influence of anthraquinone dye", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(6): 1165-1175 (2004).
18. Aftergut S., Cole H.S., "Photodecomposition rates of some anthraquinone dyes in liquid crystal", *Mol. Cryst. Liq.Cryst.*, 89:37-45(1982).
19. Dunmur D.A., Tomes A.E., "Molecular properties of pentyl-cyano mesogenes having different core" *Mol. Cryst. Liq.Cryst.*, 97:241-253(1983).
20. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components" , *Dyes and Pigments*, 42: 3-28 (1999).
21. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., "Organik Kimya ", Okay, G., Yıldırım, Y., *Literatür Yayıncılık*, Ankara, 966-970, 978 (2002).
22. Erdik, E., "Denel Organik Kimya", *Ankara Üniversitesi Fen Fak. Yayınları*, Ankara, 581-582 (1997).
23. Braun W., Paetzke I., "Dyes of anthraquinone azo series and their production", Patent No: 1,068,654, (1967).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : CANBULAT, Melek
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 26.10.1980 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 2323588/124
e-mail : mcanbulat@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Başkent Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce