



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**QUATERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
TEKSTİL ELYAFINA UYGULANMASI VE ANTİMİKROBİYAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

N. Olcay TAŞLIALAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
Temmuz-2008**

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**QUATERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
TEKSTİL ELYAFINA UYGULANMASI VE ANTİMİKROBİYAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

N. OLCAY TAŞLIALAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No :

Bu Tez 18/07/08 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr. Nurcan
KURTOĞLU
DANIŞMAN

.....
Doç.Dr. Mürkerrem KURTOĞLU
ÜYE

.....
Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ
ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.....
Prof.Dr. Süleyman TOLUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma K.S.Ü. Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2008/1-26YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.....	I□
ABSTRACT.....	□
ÖNSÖZ.....	□I
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	□III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
EK ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XI
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. BOYA VE BOYARMADDE.....	1
1.2. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI.....	1
1.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	1
1.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	2
1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	2
1.2.3.1. Azo Boyarmaddeleri.....	2
1.2.3.1.1. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi.....	3
1.2.3.1.1.1. Azo Kenetlemesi.....	3
1.2.3.1.1.1.i. Diazonlandırma Reaksiyonu.....	3
1.2.3.1.1.1.ii. Kenetleme Reaksiyonu.....	4
1.2.3.1.1.2. Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması.....	5
1.2.3.1.1.3. Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi.....	6
1.2.3.1.1.4. Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu.....	6
1.2.3.1.2. Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması.....	6
1.2.3.1.2.1. Anyonik Azo Boyarmaddeler.....	6
1.2.3.1.2.2. Katyonik Azo Boyarmaddeler.....	7
1.2.3.1.2.3. Azoik Boyarmaddeler.....	7
1.2.3.1.2.4. Dispersiyon Azo Boyarmaddeleri.....	7
1.2.3.1.2.5. Azo Pigment Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.1.2.6. Solvent Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.2. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.2.1. Nitroso Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.2.2. Nitro Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.3. Polimetin Boyarmaddeleri.....	8
1.2.3.4. Arilmetin Boyarmaddeleri.....	9
1.2.3.5. Aza(18) Annulen Boyarmaddeleri.....	9
1.2.3.6. Karbonil Boyarmaddeleri.....	9
1.2.3.7. Kükürt Boyarmaddeleri.....	9
1.3. TEKSTİL ÜRÜNLERİNİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ.....	10
1.3.1. Lif Cinsine Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Dermatitler.....	10
1.3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Ortaya Çıkardığı Problemler.....	10
1.3.3. Apre Maddelerinin Etkileri.....	12
1.3.3.1. Formal Reçineler.....	12
1.3.3.2. Epoksitler.....	12
1.3.4. Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkisi.....	12

	SAYFA
1.3.4.1. Krom Etkisi.....	13
1.3.4.2. Civa Etkisi.....	13
1.4. MİKROORGANİZMALAR.....	13
1.4.1. Mikroorganizmaların Tekstil için Önemi.....	14
1.5. ANTİMİKROBİYAL MADDELER.....	14
1.5.1. Antimikrobiyal Maddelerin Etkileri.....	15
1.5.2. Tekstil Materyaline Antimikrobiyal İşlem Uygulamaları.....	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
2.1. Boyarmadde Sentezi ile İlgili Çalışmalar.....	21
2.2. Mikrobiyolojik Çalışmalar.....	31
3. METARYAL VE METOD.....	40
3.1. MATERYAL.....	40
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.1.2. Kullanılan Tekstil Materyalleri.....	41
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	41
3.1.4. Mikroorganizmalar.....	41
3.1.4.1. Bakteriler.....	41
3.1.4.2. Mantarlar.....	41
3.2. METOT.....	42
3.2.1. Anilin'in Diazolanması ve H-asidine Kenetlenmesi, Sodyum-5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-fenildiazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, (I).....	42
3.2.2. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-fenildiazenil]-7-sulfonaphthalene-2-sülfonat'ın Sentezi, (Ia).....	43
3.2.3. (Ib) Sentezi.....	44
3.2.4. (Ic) Sentezi.....	45
3.2.5. (Id) Sentezi.....	46
3.2.6. o-Aminofenol'ün Diazolanması ve H- asidine Kenetlenmesi, (2).....	47
3.2.7. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, (2a) Sentezi.....	48
3.2.8. (2b) Sentezi.....	49
3.2.9. (2c) Sentezi.....	50
3.2.10. (2d) Sentezi.....	51
3.2.11. p-Nitroanilin'in Diazolanması ve H-asidine Kenetlenmesi, (3).....	52
3.2.12. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, (3a) Sentezi.....	53
3.2.13. (3b) Sentezi.....	54
3.2.14. (3c) Sentezi.....	55
3.2.15. (3d) Sentezi.....	56
3.3. BOYAMA.....	57
3.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve Boyama İşlemleri.....	57
3.4. ANTİBAKTERİYAL VE ANTİFUNGAL ÇALIŞMALAR.....	58
3.4.1. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması.....	58
3.4.2. (3b), (3c) ve (3d) Boyarmaddelerinin ve Boyanmış Kumaşların Mikroorganizma Kültürlerine Uygulanması.....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	60

	SAYFA
4.1. Anilin Kenetlenmiş H-asidi Esaslı Bileşiklerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması (1, 1a, 1b, 1c, 1d).....	60
4.2. o-aminofenol ve H-asidinden Elde Edilmiş Quarterner Amonyum Grubu İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Aydınlatılması (2, 2a, 2b, 2c, 2d).....	62
4.3. p-nitroanilin ve H-asidinden Elde Edilmiş Quarterner Amonyum Grubu İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Aydınlatılması(3, 3a, 3b, 3c, 3d).....	65
4.4. Boyama Sonuçları.....	67
4.5. Biyolojik Sonuçlar.....	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	106

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

**QUARTERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TEKSTİL ELYAFINA
UYGULANMASI VE ANTİMİKROBİYAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

N. OLCAY TAŞLIALAN

DANIŞMAN: Yrd. Doç.Dr. NURCAN KURTOĞLU

Yıl : 2008 Sayfa : 106

Jüri : Yrd. Doç.Dr. NURCAN KURTOĞLU
: Doç.Dr. Mükerrerem KURTOĞLU
: Yrd. Doç.Dr. Emel YILDIZ

Bu çalışmada ilk olarak anilin, o-aminofenol ve p-nitroanilin bileşikleri diazolanmış ve H – asidine kenetlenerek azo boyarmaddeleri (1, 2, 3) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyarmaddeler, monoklorasetilklorür ile etkileştirilerek (1a), (2a), (3a) ile gösterilen maddeler sentezlenmiştir. Daha sonra bu boyarmaddeler sırasıyla N,N-dimetilbutilamin, N,N-dimetiloktilamin ve N,N-dimetildodesilamin ile etkileştirilerek quaterner amonyum tuzu içeren ve (1b), (1c), (1d), (2b), (2c), (2d), (3b), (3c), (3d) ile simgelendirilen H- asidi esaslı boyarmaddeler elde edilmiştir. Bu boyarmaddelerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, UV-Görünür bölge, kütle ve elementel analiz sonuçları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmada elde edilen bileşiklerin bazı elyaf türleri ile boyama özellikleri de araştırılmış olup, 3b, 3c ve 3d boyarmaddelerinin bazı bakteri ve mantarlara karşı antifungal ve antibakteriyal aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Boyarmadde, Azo boyarmaddeleri, H-asidi, Quarterner amonyum tuzu, Biyolojik aktivite

UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF TEXTİLE ENGINEERING

MSc THESIS

ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZO DYES
CONTAINING QUATERNARY AMMONIUM SALT,
THEIR APPLICATION TO TEXTILE FIBER
AND EXAMINATION ANTIMICROBIAL ACTIVITIES**

N. OLCAY TAŞLIALAN

SUPERVISOR : Assist. Prof. Dr. Nurcan KURTOĞLU

Year : 2008 Pages : 106

Jury : Assist. Prof. Dr. Nurcan KURTOĞLU
: Assoc. Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU
: Assist. Prof. Dr. Emel YILDIZ

In this study, azo dyes (1, 2, 3) were prepared by diazotisation of aniline, o-aminophenol and p-nitroaniline and their subsequent coupling reaction with H-acid. (1a), (2a), (3a) were synthesised by reacting monochloroacetyl chloride with azo dyes. Then containing quaternary ammonium salt and fundamental H-acid dyes (1b), (1c), (1d), (2b), (2c), (2d), (3b), (3c), (3d) were prepared by reacting *N,N*-dimethylbutylamine, *N,N*-dimethyloctylamine ve *N,N*-dimethyldodecylamine with (1a), (2a), (3a), respectively. The structures of the prepared dyes were characterized by using FT-IR, ¹H-NMR, UV.-vis, Mass spectrometries and elemental analysis.

Synthesized dyes were investigated dyeing properties for several fiber species and (3b), (3c) and (3d) dyes were examined antimicrobial activities against both bacteria and fungi.

Key Words : Dyes, Azo dyes, H-acid, Quaternary ammonium salt, Biological activity

ÖNSÖZ

Son yıllarda artan gelir ve eğitim düzeyi sonucunda tüketicilerin beklentileri de artmaktadır. Aldıkları ürünün ekolojik ve insan sağlığına zarar vermeyen malzemelerden yapılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu kapsamda Tekstil mikrobiyolojisi, endüstriyel bakteriyolojinin önemli bir kolu ve gelişen bilim dallarından birisi olmuştur. Doğal lifler, mikroorganizmalar özellikle bakteri ve mantarlar tarafından saldırıya uğradıklarında zarar görmektedirler. Doğal liflere mikroorganizmaların verdikleri zararın şekil ve derecesi, mevcut buldukları şartlara bağlı olmaktadır. Koku oluşturan bakteri, küf yapan mantar ve patojenik bakteri gibi mikroorganizmaların, kumaş yüzeyleri üzerine yapışması sonucunda, elbiseler ve tekstil materyalleri bu organizmaların taşıyıcısı haline gelebilmektedir. Birçok tekstil materyali devamlı olarak hastanelerde ve otellerde kullanılmaktadır ve bunlar organizmalar nedeniyle meydana gelen hastalıklara ve enfeksiyonlara karşı iletken rol oynayabilmektedir. Bu nedenle de bulaşıcı maddeler tüketici sağlığı üzerinde potansiyel bir tehlike oluşturabilmektedir. Bütün bunların üzerine mikroorganizmaların güçlenerek büyümesi, kötü kokulara yol açabildiği gibi görsel bozulma ve renk değişimlerine de sebep olabilmektedir. Bu da bazı durumlarda hijyenik ve estetik olarak malzemenin kullanılmaması anlamına gelmektedir.

Bakteriler, sağlıklı insanın doğal cilt mikro florasının temel parçalarıdır ve oda atmosferinde minimum 0,3–1,0 µm olarak tespit edilmektedir. Bunlar, çamaşırlar ve giysiler ile ortama taşınabilmektedir. Ayrıca tekstil lifleri üzerinde mikroorganizmaların, uygun şartlar bulduğunda süratle çoğaldıkları da bilinmektedir.

Sağlık ve hijyen amaçlı kullanılan tekstil mamülleri önemli bir sektör haline gelmiştir. Kirlenmiş materyallere temas sonucu HIV ve hepatit virüslerinin yayılmasından dolayı medikal amaçlı ve araştırma enstitülerinde kullanılan konfeksiyon materyalleri, cerrahi elbiseler, hastane perdeleri, hemşire elbiseleri, yer kaplama ve yatak materyalleri, havlular ve işçi uniformaları gibi giysilerin antibakteriyal fonksiyon kazanması gerekli olabilmektedir. Fonksiyonel materyallerin sağlık kuruluşlarında uygulanmasından başka, hijyenik açıdan kullanılan giysiler ve spor giysilerinin de antibakteriyal özellikte olması gerekmektedir.

Antibakteriyal ve antimikrobiyal bitim işlemleri, tekstil ürünleri ve insan sağlığına zararlı bakteri, mantar ve mikropların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde tekstil materyaline antimikrobiyal özelliğin kazandırılması, sırasıyla boyama işlemi daha sonra da antimikrobiyal özellik kazandırma bitim işlemini gerektirmektedir. Bu durum endüstride kaybedilen büyük enerji ve zaman kaybı anlamına gelmektedir. Bu da maliyet ve iş gücüne yansımaktadır. Bu çalışmada tekstil materyali üzerinde birbirinden ayrı uygulanan boyama ve antimikrobiyal özellik kazandırma bitim işlemlerini tek bir basamakta gerçekleştirmek amaçlanmıştır.

Üniversitedeki lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden bilgi ve yakın ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen ve her türlü konuda bana yardımcı olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda bana çok emeği geçen hocam Doç. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU'na teşekkür ederim.

Her konuda benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Beyza TORAMAN'a ve UV-Görünür bölge spektrumlarının çiziminde bana yardımcı olan Mustafa BAL'a teşekkür ederim.

DTA grafiğini yorumlamamda bana yardımcı olan Prof.Dr. Mehmet TÜMER'e ve DTA için bana yol gösteren Arş. Gör. Barış AVAR'a teşekkür ederim.

Savunmama jüri üyesi olarak katılan Yrd. Doç.Dr. Emel YILDIZ'a ve ayrıca Yrd. Doç.Dr. Remzi GEMCİ, Öğr. Gör. Abdullah ŞENEL, Yrd. Doç. Dr. Yasemin KORKMAZ ve Arş. Gör. Sami TÜRKOĞLU'na teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana emeği geçen bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve nişanlım Ahmet HELVACI'ya çok teşekkür ederim.

Temmuz 2008, KAHRAMANMARAŞ

N. Olcay TAŞLIALAN

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 1.1. Tekstillere antimikrobiyal özellikler kazandıran işlemler.....	16
Çizelge 2.1. Boyarmaddelerin tekstil lifleri üzerindeki bazı boyama özellikleri.....	24
Çizelge 2.2. Katyonik boyarmaddelerin listesi.....	26
Çizelge 2.3. Antimikrobiyal renklendiricilerin listesi.....	29
Çizelge 2.4. PEG' li kumaşların antibakteriyal test sonuçları.....	32
Çizelge 2.5. Bakteriyosidik ve bakteriyositatik bitim işlemlerinde kullanılan maddeler.....	35
Çizelge 2.6. Çeşitli kumaşların inhibisyon zon çapları (cm).....	37
Çizelge 2.7. Boyanan orlon kumaşların antimikrobiyal etkisi.....	39
Çizelge 4.1. Sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddeleriyle boyanmış %50-%50 viskon-yün karışımı kumaşların inhibisyon zon çapları (mm).....	70
Çizelge 4.2. Sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddelerinin inhibisyon zon çapları (mm).....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Kenetleme komponentleri.....	5
Şekil.1.2. C.I. Dispers Blue 165.....	7
Şekil 1.3. Farklı antimikrobiyal etkiler.....	15
Şekil 2.1. Katyonik monoazo boyarmaddeleri.....	21
Şekil 2.2. Katyonik azo boyarmaddesinin yapısı.....	22
Şekil 2.3 Disazo boyarmaddesinin yapısı.....	22
Şekil 2.4. Katyonik azo boyarmaddesinin moleküler yapısı.....	23
Şekil 2.5. HFANS'nun sentezi.....	24
Şekil 2.6. HFANS-Cr'un sentezi.....	24
Şekil 2.7. Antimikrobiyal katyonik boyarmaddelerin yapısı (n= 3, 7, 11).....	25
Şekil 2.8. Katyonik boyarmaddelerin sentezi.....	25
Şekil 2.9. Ia-Ie bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	26
Şekil 2.10. (a) Metil Oranj, (b) Kango Kırmızısı, (c) DTAB kimyasal yapıları.....	27
Şekil 2.11. Antimikrobiyal katyonik monoazo boyarmaddelerinin yapısı.....	28
Şekil 2.12. Katyonik boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.13. Antimikrobiyal renklendiricilerin sentezi(n= 3, 7, 11 ve 15).....	29
Şekil 2.14. Antimikrobiyal renklendiricilerin FT-IR spektrumları.....	30
Şekil 2.15. Antimikrobiyal renklendiricilerin UV-Görünür bölge spektrumları.....	30
Şekil 2.16. DMDHEU ile PEG Çapraz bağlanmasının ağ örgü yapısında şekillenmesi.....	33
Şekil 2.17. Fonksiyonel MDMH içeren selüloz.....	34
Şekil 2.18. Triclosanın kimyasal yapısı (antimikrobiyal işlem).....	36
Şekil 2.19. Katyonik polielektrolitin H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 2.20. Antimikrobiyal katyonik boyaların yapıları.....	38
Şekil 3.1. Sodyum-5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-fenildiazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, Sentezi, (I).....	43
Şekil 3.2. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-fenildiazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat'ın Sentez Reaksiyonu, (Ia).....	44
Şekil 3.3. (Ib) Boyarmaddesinin Sentezi.....	45
Şekil 3.4. (Ic) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	46
Şekil 3.5. (Id) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	47
Şekil 3.6. Sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat'ın Sentez Reaksiyonu, (2).....	48
Şekil 3.7. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat, (2a)'nın Yapısı.....	49
Şekil 3.8. (2b) Boyarmaddesinin Sentez Reaksiyonu ve Önerilen Yapısı.....	50
Şekil 3.9. (2c) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	51
Şekil 3.10. (2d) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	52
Şekil 3.11. Sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat Sentezi, (3).....	53

	SAYFA
Şekil 3.12. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat, (3a) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	54
Şekil 3.13. (3b) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	55
Şekil 3.14. (3c) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	56
Şekil 3.15. (3d) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı.....	57
Şekil 3.16. Antimikrobiyal Boyarmaddelerle Yapılan Boyamada Sıcaklık-Zaman Diyagramı.....	58
Şekil 4.1. Sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış kumaş örnekleri.....	69
Şekil 4.2. Sentezlenen boyarmaddelerle ile emdirilmiş disklerin ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50viskon-%50yün karışımı kumaşların bakteri ve mantarlara karşı inhibisyon zonları.....	71
Şekil 4.3. Sentezlenen boyarmaddelerle ile emdirilmiş disklerin ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50viskon-%50yün karışımı kumaşların bakteri ve mantarlara karşı inhibisyon zonları.....	73

EK ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Ek Çizelge 1. Sentezi Yapılan Boyarmaddelerin (UV-Görünür Bölge) Analiz Verileri.....	90

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	SAYFA
Ek Şekil 1. (1), (1b), (1c) ve (1d) Bileşiklerinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	81
Ek Şekil 2. (2), (2b), (2c) ve (2d) Bileşiklerinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	82
Ek Şekil 3. (3), (3b), (3c) ve (3d) Bileşiklerinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları.....	83
Ek Şekil 4. (1) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	84
Ek Şekil 5. (1b) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	84
Ek Şekil 6. (1c) bileşiğinin H ₂ O ortamında alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	85
Ek Şekil 7. (1d) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	85
Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	86
Ek Şekil 9. (2b) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	86
Ek Şekil 10. (2c) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	87
Ek Şekil 11. (2d) bileşiğinin H ₂ O ortamında alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	87
Ek Şekil 12. (3) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	88
Ek Şekil 13. (3b) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	88
Ek Şekil 14. (3c) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	89
Ek Şekil 15. (3d) Bileşiğinin H ₂ O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	89
Ek Şekil 16. H-asidinin FT-IR Spektrumu.....	91
Ek Şekil 17. (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	91
Ek Şekil 18. (1a) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	92
Ek Şekil 19. (1b) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	92
Ek Şekil 20. (1c) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
Ek Şekil 21. (1d) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
Ek Şekil 22. (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	94
Ek Şekil 23. (2a) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	94
Ek Şekil 24. (2b) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
Ek Şekil 25. (2c) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
Ek Şekil 26. (2d) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
Ek Şekil 27. (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
Ek Şekil 28. (3a) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
Ek Şekil 29. (3b) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
Ek Şekil 30. (3c) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
Ek Şekil 31. (3d) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
Ek Şekil 32. H-asidinin ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Ek Şekil 33. (1b) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Ek Şekil 34. (1c) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Ek Şekil 35. (1d) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Ek Şekil 36. (2b) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	101
Ek Şekil 37. (2c) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	101
Ek Şekil 38. (2d) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	102
Ek Şekil 39. (1d) bileşiğinin kütle spektrumu.....	103
Ek Şekil 40. (3d) bileşiğinin kütle spektrumu.....	104

Ek Şekil 41. (2 <i>d</i>) bileŐiŐinin DTA grafiği.....	105
---	-----

1. GİRİŞ**1.1. BOYA VE BOYARMADDE**

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere *boya* denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılır. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatkar, ressam, badanacı faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise *boyarmadde* denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmişlerdir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

1.2. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI**1.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması**

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

- Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler
- Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler
- Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

2.Suda çözünmeyen Boyarmaddeler

- Substratta Çözünen Boyarmaddeler
- Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler
- Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler
- Polikondensasyon Boyarmaddeleri

- Elyaf içinde Oluşturulan Boyarmaddeler
- Pigmentler

1.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyanabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar.

- Bazik(Katyonik) Boyarmaddeler
- Asid Boyarmaddeler
- Direkt Boyarmaddeler
- Mordan Boyarmaddeler
- Reaktif Boyarmaddeler
- Küpe Boyarmaddeleri
- İnkişaf Boyarmaddeleri
- Metal-Kompleks Boyarmaddeler
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Pigment Boyarmaddeleri

1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıdaki boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir. Buna göre;

- Azo Boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo Boyarmaddeleri
- Polimetin Boyarmaddeleri
- Arilmetin Boyarmaddeleri
- Aza(18) annulen Boyarmaddeleri
- Karbonil Boyarmaddeleri
- Kükürt Boyarmaddeleri (Başer ve İnancıcı, 1990).

1.2.3.1. Azo Boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeleri günümüzde kullanılabilir boyarmaddelerin %50'den fazlasını kapsar (Liu ve ark., 2007). Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarında kromofor grup olan -N=N- grubu ile karakterize edilir (Erdik ve ark., 1987). 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 boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüle edebiliriz:

Ar-N=N-R

Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

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

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis-... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi denir.

1.2.3.1.1. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi

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

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

- Kenetleme Reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklere yapılan sentez yöntemleri:

- Korunmuş amino gruplarının açılması
- Amino azo bileşiklerinin açılması
- Fenolik hidroksi gruplarının açılması ve alkillenmesi
- Metal-kompleks oluşturulması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetleme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlemesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

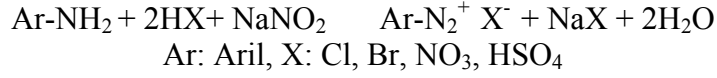
1.2.3.1.1.1. Azo Kenetlemesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna *azo kenetlemesi* denir. 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 tanımlamaya göre sentez diazonlandırma ve kenetleme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.2.3.1.1.1.i. Diazonlandırma Reaksiyonu

Diazonlandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bir primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5°C' de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum

iyonuna dönüşür. Tepkime için mineral asidin 2–2,5 katı kullanılması gerekir. Bu tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengesinin bir sonucudur.



Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında yukarıdaki denklemin gösterildiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi amin-amonyum dengesini reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller. Çok zayıf bazik aminlerde diazolandırmada sülfürik asit kullanılır. Burada diazolandırma maddesi kolayca meydana gelen nitrozilsülfürik asittir (HSO₄NO) (Zollinger, 1991).

Diazolandırma reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminler:

- Anilin ve süstitüe anilin bileşikleri
- Naftilamin ve naftilamin-sülfon asitleri
- Diaminler

Primer aromatik aminlerin sentetik önemi oldukça fazladır. Çünkü diazonyum grubu –N=N- diğer birçok fonksiyonel grubun yerine geçebilir (Solomons, 1988).

1.2.3.1.1.1.ii. Kenetleme Reaksiyonu

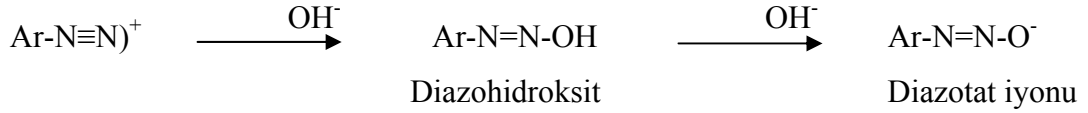
Bütün azo boyarmaddelerinin diazo bileşiği ve bir kenetleme bileşeninden azo kenetlemesi reaksiyonu ile meydana gelir. Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise bir nükleofil substrattır.

Diazoneyum iyonları oldukça elektrofilik reaktifler olduklarından ancak -OH,-NH₂,-NHR vb gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar (Zollinger, 1991).

Azo kenetlenmesinde yalnız diazo bileşiğinin değil, kenetleme bileşeninde durumu hesaba katılmalıdır. Reaksiyon sırasında diazoneyum tuzu diazoneyum iyonu halinde; kenetleme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır.

Yani diazoneyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetleme bileşenin de negatif yükünü artıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesini artırır. Örneğin, fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği fenolden daha yüksektir. Aminlerde ise serbest amin halinde iken aktiflik amonyum katyonundan daha yüksektir (Başer ve İnanıcı, 1990).

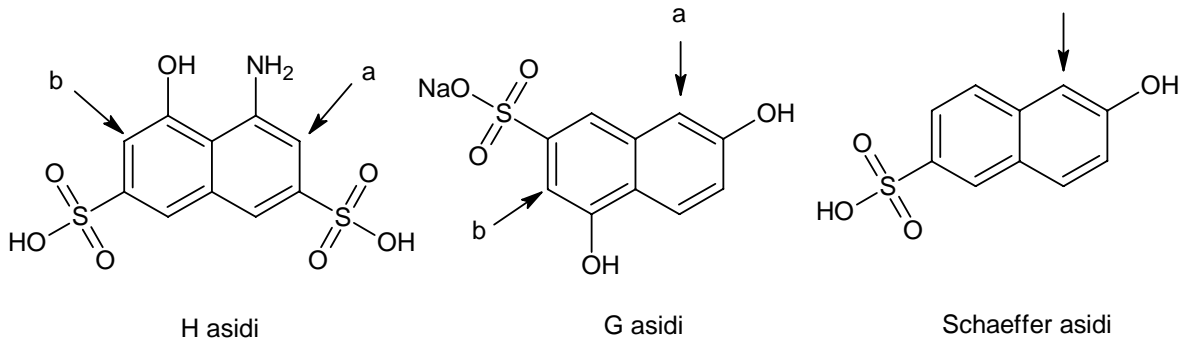
Bu nedenle kenetleme reaksiyonları hem diazo hem de kenetleme bileşenleri için bir optimum pH alanında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH=4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9'dur (Zollinger, 1991). Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazoneyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Kuvvetli bazik ortamda reaksiyon geriye döner.



Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi reaksiyon kenetleme bileşeninin para yerinden meydana gelir. Çünkü süstitüentler *o*- ve *p*- yerine yönelen gruplardır. Molekülde para yeri işgal edilmiş ise kenetleme orto yerinde olur.

Boyarmaddelerin elde edilmesinde kullanılan kenetleme bileşenlerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz;

- Aminler, daiminler ve türevleri
- Naftilamin ve naftilamin-sülfonik asitleri
- Fenoller ve naftoller
- Naftol-sülfonik asitleri
- Aminofenoller, amino-fenol sülfonik asitleri, aminonaftol-sülfonik asitler
- Heterosiklik kenetleme bileşenleri



Şekil 1.1. Kenetleme komponentleri

1.2.3.1.1.2. Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması

Azo bileşiklerinin ikinci elde edilme yöntemidir. Reaksiyonda aminlerin fazlası alınır. Çünkü reaksiyon sırasında aminlerin bir kısmı simetrik azo bileşiklerine ($R_1-N=N-R_1$) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiklerinin de oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40–120°C arasında bir saat ısıtılması ile meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren süstitüentler kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır.

4,4-dinitro-stilben-2,2-disülfonik asid ve aromatik aminde oluşan kondensasyon ürünü tekrar bir aromatik aminle reaksiyon verebilir. Böylece monoazo ve disazo boyarmaddeleri sentezlenebilir. Bu yöntemle pamuk boyamasında kullanılan substantif (direkt) boyarmaddeler elde edilebilir.

1.2.3.1.1.3. Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitrosa ve hidroksilamin türevleri meydana gelir. Bunların kendi aralarında kondensasyonu sonucu oluşan bileşiğin indirgenmesi ile de azo bileşikleri meydana gelir.

Bu yöntem simetrik azo bileşiklerinin sentezi için uygundur. Çünkü iki ayrı nitro bileşiği alınırsa çeşitli kombinasyonlar ortaya çıkar. İndirgen maddelerden en önemlisi glikozdur. Ayrıca alkoller, hidrazin, Zn ve Fe de kullanılmaktadır.

1.2.3.1.1.4. Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu

Primer aromatik aminler uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşiklerini verirler. Bazı durumlarda azo basamağından sonrada oksidasyon devam ettiğinde azoksi bileşikli karışımlar oluşabilir. En uygun oksidasyon maddesi hipoklorittir. Ayrıca, peroksit bileşikleri, sodyum perborat, kromik asit de kullanılabilir. Bu yöntemle Thiazol serisinden önemli boyarmaddeler elde edilir.

1.2.3.1.2. Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

Molekülündeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması;

- Monoazo Boyarmaddeleri
- Disazo Boyarmaddeleri
- Tetrakisazo boyarmaddeleri'dir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Uygulama alanına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması;

1.2.3.1.2.1. Anyonik Azo Boyarmaddeler

Molekülüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere anyonik boyarmaddeler adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo, antrokinon, trifenilmetan ve nitro gruplarına rastlanır (Zollinger, 1991). Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil substitüent sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeniyle dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.

- Azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeler;
- Asit Boyarmaddeleri
 - Krom Boyarmaddeleri
 - Metal-kompleks Boyarmaddeleri
 - Direkt Boyarmaddeleri
 - Reaktif Boyarmaddeler olmak üzere beş sınıfa ayrılır.

1.2.3.1.2.2. Katyonik Azo Boyarmaddeler

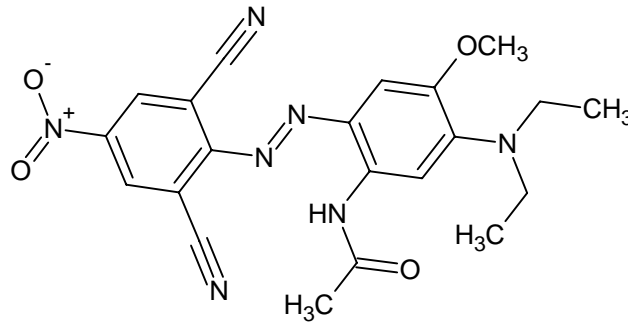
Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler veya bazik boyarmaddeler denir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir. Katyonik azo boyarmaddelerinin yapısında (+) yük grup olan genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.2.3.1.2.3. Azoik Boyarmaddeler

Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan azoik boyarmaddeler ilk defa 1880 yılında Thomas ve Robert Holiday tarafından pamuklu materyale uygulanmıştır (Aktürk, 2008).

1.2.3.1.2.4. Dispersiyon Azo Boyarmaddeleri

Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır (Zollinger, 1991). 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 suda içerisinde az miktarda çözünürlükleri, moleküllerindeki non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.



Şekil 1.2. C.I. Dispers Blue 165

Dispersiyon boyarmaddelerinin %60'ı azo ve %25'i antrokinon bileşikleridir. Bunlardan sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Dawson'ın 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında dispers boyaların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984'te yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934–1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyaf gelişimi ve uygulama teknikleri, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyaların ticari kullanımlarını özetlemektedir (Bitmez, 2008).

1.2.3.1.2.5. Azo Pigment Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerinin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tondakiler ftalosiyanın ve antrokinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir.

1.2.3.1.2.6. Solvent Boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısımda solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki solventlerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilse de aralarında pek fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal kompleks, triarilmetan, antrokinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı, turuncu ve kırmızı renktedirler (Aktürk, 2008).

1.2.3.2. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektron donör grup ihtiva eder.

1.2.3.2.1. Nitroso Boyarmaddeleri

Fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitroso bileşikleri çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımazlar. Orto-nitroso bileşikleri kompleks teşkil edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Hidrosi-nitroso bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler ya pigment veya – eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa- asit boyarmadde karakterine sahiptir.

1.2.3.2.2. Nitro Boyarmaddeleri

Teknik açıdan öneme sahip olanlar o- yerinde elektron donör grup ihtiva edenlerdir.

- Hidroksi-nitro boyarmaddeler
- Amino-nitro boyarmaddeler
- Azo-nitro boyarmaddeler
- Antrokinon-nitro boyarmaddeler
- Biyolojik aktif-nitro boyarmaddeler olarak beş gruba ayrılır.

1.2.3.3. Polimetin Boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Yapıları mezomer sistem ile tanımlanabilir.

Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanımı çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır.

1.2.3.4. Arilmetin Boyarmaddeleri

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde olabilir. Bu tür boyarmaddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofili özelliğine dayanır.

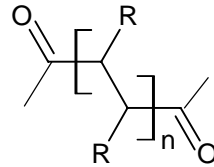
- Trifenilmetan boyarmaddeleri
- Difenilmetan boyarmaddeleri
- Akridin, Ksanten, Fluoren boyarmaddeleri
- Kinonimin boyarmaddeleri
- Azin, Oksazin, Tiyazin boyarmaddeleri bu gruba giren boyarmaddelerdir.

1.2.3.5. Aza(18) Annulen Boyarmaddeleri

Bu boyarmadde sınıfı 18π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden halkalı bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddelerini sayabiliriz. Ftalosiyanın hemen hemen %90'ı pigment boyarmadde olarak kullanılır. Bazı ftalosiyaninler ise küpe boyarmaddesi olarak kullanılabilir.

1.2.3.6. Karbonil Boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir. İndigo ve antrokinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formülleri aşağıdaki şekildedir:



Bu bileşiklerdeki karbonil grupları molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile uzun dalga boylu absorpsiyonlar meydana getirebilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesi çok karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen, 1,4-difenilamino antrokinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir.

1.2.3.7. Kükürt Boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilebilir. Bu sınıf boyarmaddeler bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları ($-S-S-$), merkaptto gruplarına ($-S^- Na^+$) dönüşerek suda çözünene leuko bileşikler meydana gelir. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir. Elyaf tarafından çekilebilirler. Elyafa çekilen monomer moleküller yıkamadan sonra hava oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşürler. Bu davranışları ile küpe

boyarmaddelerine benzerler. Farkları kullanılan indirgen maddedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.3. TEKSTİL ÜRÜNLERİNİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

1.3.1. Lif Cinsine Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Dermatitler

Lif cinsine bağlı olarak, deri üzerinde dermatitler (kontakt dermatit=deri iltihaplanması) oluşabilmektedir. Klasik dermatit olaylarında deriye yakın damarlar kızarmakta ve şişmektedir. Zamanında müdahale edilmezse derinin rengi koyulaşmakta ve derin çizgiler oluşabilmektedir. Doğal ve sentetik lifler bu gibi dermatolojik problemlere sebep olmaktadır. Doğal veya sentetik lifler alerji yapabilirler (Seventekin, 1995; Özerdem ve Seventekin, 1998; Toprakkaya ve ark., 2003).

1.3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Sebep Olduğu Problemler

Sentetik boyarmaddeler, 19. yüzyıl ortalarında doğal boyarmaddelerin kimyasal esaslarının araştırılması sonucunda geliştirilmişlerdir. Sentetik boyarmaddelerin ardı ardına geliştirilmesi sonucunda doğal boyarmaddeler anlamlarını yitirmişlerdir. Sentetik boyarmaddeler doğal boyarmaddeye karşın hazır petro kimyasal hammaddelere dayanarak uygun maliyetlerde boyarmadde üretimi sağlamıştır. Yüksek haslıklarda boyamalar, doğal boyarmaddelerle yapılan pahalı ve ayrıntılı boyama yöntemlerinin sadeleştirilmesini sağlamıştır.

Şu an 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 adet azo boyar maddesinden 130 tanesinin, belirli koşullar altında redüktif parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerini oluşturduğu saptanmıştır.

Çok parlak ve yaş haslığı yüksek boyamalar veren krom boyarmaddeleri de sağlık açısından zararlıdır, kanserojendir. Tekstil endüstrisinde sık sık kullanılan ve yüksek haslıklara ve parlak renklere sahip olan reaktif boyarmaddeler proteinlerle reaksiyona girebilmekte ve alerjiye neden olmaktadır.

Sentetik boyarmaddelerin insan sağlığına ve çevreye olumsuz yönde etkisi doğal boyarmaddelere ilginin artmasına sebep olmuştur. Ancak bitkisel boyarmaddeler, şartlı olarak sentetik boyarmaddelere alternatif sayılabilmektedir. Uygun bitki çok az miktarda doğal boyarmadde içermektedir. Öyle ki boyama bitkisinin üretimi için son derece büyük ekim alanlarına ihtiyaç duyulmaktadır ki, bu durum ekolojiye uygun değildir.

Yalnızca bitkilerden değil aynı zamanda bazı böceklerden de doğal boyarmadde elde edilebilir. Ancak yine burada gerekli boyarmadde için çok fazla böceğe ihtiyaç vardır. Bu durum da çevre dostu bir işlem değildir.

Bitkisel boyarmaddeler ile boyamada, fiksaj için ağır metal içeren tuzlara gereksinim duyulmaktadır. Ancak, çevre ve insan için ağır metallerin kullanılmaması gerekmektedir. Bunların yerine çevreye daha az yük veren demir sülfat ve şap kullanmak gerekmektedir. Hemen hemen bütün doğal boyarmaddelerle boyamada boyarmaddenin life fikse olabilmesi için mordan kullanılması zorunludur. Mordan maddeleri, lif ile boyar madde arasında bağlayıcı köprü görevi üstlenirler. Böylece suda çözünürlüğü olan boyar madde, boya molekülleri ile mordan ve lif arasında kurulan bağlar sayesinde suda çözülmez bir halde, liflerin üzerine sabitlenmiş olur.

Sentetik boyarmaddeler üretim koşullarına bağlı olarak toksin ağır metallerin yanında kalıntılar içermektedir. Düşük metal içeriği, metalin ek bir yöntemle uzaklaştırılması zorunlu olduğu için kalite belirtisidir. Haslıklardan dolayı bir kaç kullanım için metal kompleks boyarmadde kullanma zorunluluğu vardır. Metal, kimyasal olarak boyarmadde molekülüne bağlıdır ve boyarmadde parçalanmadan ayrılamamaktadır.

Boyalı tekstil malzemelerinde iyi veya çok iyi yaş haslıklar istenmektedir. Haslıklar su, ter, tükürük ve sürtme haslıkları gibi tekstil mamulünün belli şartlar altında ne kadar boyarmadde vereceğini görmek için yapılan testlerdir. Yaş haslıklar ne kadar yüksekse bu boyarmadde molekülünün, tekstil mamulünün lifine o kadar iyi bağlandığını gösterir. Tekstil malzemesine sıkı bağlarla bağlanmış bir madde, insan organizmasına deri yoluyla geçmemektedir. Bu nedenle de boyalı tekstil malzemelerinde iyi veya çok iyi yaş haslıklar istenmektedir. Bunun da yanı sıra yüksek haslık aynı zamanda mamulün renk bakımından uzun süre rengini muhafaza edeceğini ve kullanım süresinin uzun olacağını ifade eder.

Öko teks (Eko-teks olarak da geçebilir) 100 standardına göre yıkama ve ter haslıkları giyim, dekorasyon mamulleri, perde ve deriye temas halinde olan tekstiller için talep edilmektedir. Çocuk giyimi ve yatak malzemeleri için ise ter ve tükürük haslıkları daha büyük önem taşımaktadır. Burada istenen yüksek yaş haslıklara sahip boyarmadde kullanılması ve bu sayede de insan organizmasına deri yolu ile bulaşmamasıdır.

Çevre açısından kullanılan boyarmaddenin rengi de önemlidir. Bir mamulü koyu renklere boyamak demek daha fazla boyarmadde kullanmak, daha fazla kimyasal madde ve su kullanmak demektir ki; bunların hepsi çevreye fazladan bir yük getirmektedir. Özellikle siyah renkten vazgeçilirse çevreye iyilik edilmiş olunacaktır.

Doğal boyarmaddeler ile sentetik boyarmaddeleri karşılaştırsak;

- Doğal boyarmaddeleri elde etmek için çok fazla miktarda bitki ve hayvan yetiştirilmesine ve endüstriyel olarak ürün toplama ve ekstraksiyon teknolojisine gereksinim vardır. Yüksek boyarmadde verimini yakalayabilmek için boyama bitkisinin yetiştirilmesinin iyileştirilmesi düşünülmelidir.

- Endüstriyel arıtma yapılmıyorsa, sentetik boyarmaddelerle karşılaştırıldığında atık su yükünü çok fazla arttıran döküntü yığınları ortaya çıkmaktadır. Buna ilave olarak doğal boyarmaddelerin fiksajında ekolojik düşünen terbiyeciyi ürküten, “mordan” kullanılmaktadır.

• Doğal boyarmaddeler zor standardize edilmektedir. Az sayıda renk tonları kullanılabilir. Sentetik lifler için bu zamana kadar hiç bir doğal boyarmadde bilinmediğinden yalnızca yün ve pamuk için kullanılabilir.

• Doğal boyarmaddeler sentetik boyarmaddelerden 5-10 kat daha pahalıdır.

• Şu anda kullanılan doğal boyarmaddelerin tekstil maddelerini boyama talebini karşılamasının mümkün olmadığı da göz önüne alınarak, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan boyarmaddelerin üretiminin ve kullanımının her geçen gün artması beklenmektedir (Toprakkaya ve ark., 2003).

1.3.3. Apre Maddelerinin Etkileri

1.3.3.1. Formal Reçineler

Formaldehit reçineleri, pamuklu kumaşların buruşmazlık ve su geçirmezlik bitim işlemlerinde kullanılmaktadır. Formaldehit ise, yünlü mamullerin kimyasal fiksaj işlemlerinin kalıcılığını sağlamada, giysilerin dezenfeksiyonunda ve mantarları yok etmekte kullanılmaktadır (Seventekin, 1995; Özerdem ve Seventekin, 1998; Toprakkaya ve ark., 2003).

Giysiler üzerindeki formaldehitin insana etkileri ve formaldehit konsantrasyonu şu şekilde verilmektedir:

- 1300-4500 ppm: üst solunum yollarının tahrişi, gözlerinin yanması
- 750 ppm yukarısı: alerjik etki
- 300 ppm yukarısı: hassas kişilerde cilt tahrişi

1.3.3.2. Epoksitler

Yünlü mamullerin keçeleşmezlik işlemlerinde ve kalıcı presleme işlemlerinde epoksi reçineleri, poliakrilatlar ve poliamin bileşikleri ile birlikte kullanılmaktadır. Bunlar hassas kişilerde ciltteki aminlerle reaksiyona girerek dermatit olayını başlatabilmektedir.

1.3.4. Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkisi

Ağır metal iyonlarının tekstil mamulüne girmesi çeşitli şekillerde olabilir.

• Ağır metal iyonları, doğal bitkisel liflerin ziraatında kullanılan defoliantlardan veya pestisidlerden liflere geçebilmektedir. Ancak, arsenik içeren defoliantların ve civa içeren pestisidlerin kullanımı da ortadan kalkmıştır.

• Tekstil terbiyesinde kullanılan bazı kimyasalların içerisinde, çok az da olsa bazı ağır metaller bulunabilmektedir.

• Ağır metal iyonlarının bazıları çeşitli boyarmaddeler yoluyla tekstil mamulüne geçebilir. Nikel, kobalt, bakır ve krom iyonları ter yoluyla deriden insan vücuduna geçebilmektedir.

Ağır metal iyonlarının bazılarının insan sağlığına etkileri şu şekildedir:

1.3.4.1. Krom Etkisi

Krom, yünlü mamullerin boyanmasında mordan olarak kullanılan bir ağır metaldir. Kromun vücuda etkisinde en çok deri belirtileri önemlidir. Krom ülseri krom iyonlarının direkt etkisi ile oluşmaktadır ve deride deliklerin oluşmasına neden olur.

1.3.4.2. Civa Etkisi

Selüloz liflerinin çürümezlik, küflenmezlik ve antimikrobik bitim işlerinde çeşitli civa ve organik civa bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca kürklerin kırmızı renge boyanmasında da civa tuzları kullanılmaktadır. Civanın tipik kontakt dermatit oluşturucu özelliği deri proteinleri ile reaksiyonlara girmesinden ileri gelmektedir (Toprakkaya ve ark., 2003).

1.4. MİKROORGANİZMALAR

Mikroorganizmalar, soluduğumuz havada, vücudumuzda, toprakta ve temas ettiğimiz bütün yüzeylerde bulunabilir. Beslenme kaynağı, yeterli sıcaklık ve yeterli nem oranı, gelişmeleri için gerekli olan şartları oluşturur. İnsan vücudunun birçok bölgesinde, mikroskobik organizmalar bulunur. Derimiz, sayısız küçük organizma ile kuşatılmıştır ve bunların çoğu bizim deri floramızı ve doğal koruma tabakamızı oluşturur. Normal floranın bir üyesi olarak kabul edilen organizmalarla oluşan fırsatçı enfeksiyonlar, bazı koşullar altında sık karşılaşılan bir sorundur. Bakteriler, normal floranın en sık rastlanan üyeleridir, özellikle mukozalarda bulunur ve çoğu bölgelerde anaerob bakteriler baskındır (Toprakkaya ve ark.,2003; Menezes, 2002; Lindemann, 2000; Schmidt, 1997; Kayseri, 2002; Hart ve Shears, 2001).

Mikroorganizma terimi genel olarak bakteriler, mantarlar (küfler ve mayalar) ve virüsleri içerir. Tekstil ürünlerini ilgilendiren özellikle bakteriler ve daha sonra mantarlardır. Mikroorganizmalar, bir miktar nem ve uygun bir gıda varlığında gelişmeye başlar ve ideal koşullar altında mikrobik büyüme çok hızlı gelişir ve şiddetli koşullar altında bile varlığını devam ettirir. Tek bir bakteri ile başladığında, yaklaşık 9 saat sonra 6 milyar bakteri meydana gelmektedir ve bu da yeryüzünde yaşayan insanların sayısına eşittir. Bu durum kirlenmeyi, düşük ve emniyetli bir seviyede tutmak için uygun bir mikrobik korumanın ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır. Çoğu durumda, hoş olmayan kokuların oluşumu, aslında kontrolsüz bakteri büyümesinden kaynaklanmaktadır. Deri üzerinde mikroorganizmaların büyümelerini destekleyen koşullar, benzer şekilde tekstiller üzerinde de sağlanır. Nem, sıcaklık ve besin (ter ve üre) gibi deri ve tekstiller üzerindeki destekleyici koşullar, bakterilerin sayısal olarak hızla artmasına imkân sağlar ve kimyasal bozulma ürünleri olarak hoş olmayan kokular oluşturur. Deri ile temas sonucu çok kısa bir giyim süresi sonunda bile mikroorganizmalar tekstil yüzeyine nüfuz eder (Toprakkaya ve ark., 2003; Studer, 1999; Lindemann, 2000).

Tekstiller, mikroorganizmaların büyümeleri için gerekli ortamı sağladıklarından, mikroorganizmaların güçlenerek büyümesi, kötü kokulara yol açabildiği gibi (kumaş,

çoraplar vb.), görsel bozulma ve renk değişimlerine (perdeler, halılar, farklı ev döşemelikleri vb.) ürün kullanım ömrünün azalmasına (özellikle pamuk ve yün içerikli ürünler) ve insan sağlığı üzerinde potansiyel tehlikelere de sebep olabilir. Bu ise bazı durumlarda, hijyenik ve estetik olan bir malzemenin kullanılmaması anlamına gelebilir (Menezes, 2002).

Mikroorganizmaların, kumaş yüzeyleri üzerine tutunması (adhezyon) sonucunda, tekstil materyalleri taşıyıcı olabilmektedir. Bu sonuçlardan dolayı, tıbbi amaçlı kullanılan malzemeler, cerrahi elbiseler, hastane perdeleri, hemşire elbiseleri, yer kaplama ve yatak malzemeleri, havlular ve işçi üniformaları gibi giysilerin antimikrobiyal fonksiyon kazanması gereklidir (Studer, 1999; Asker, 2002; Başer, 1995).

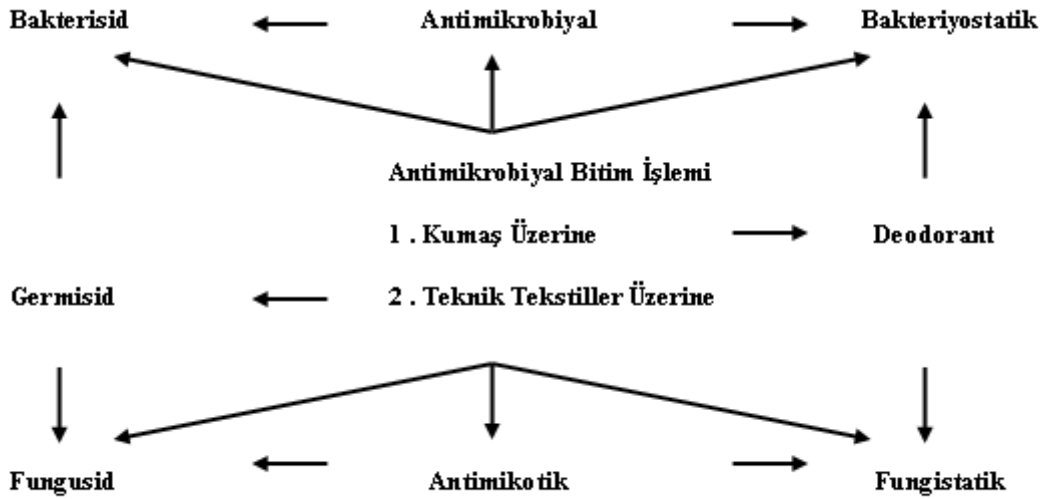
1.4.1. Mikroorganizmaların Tekstil için Önemi

İnsan vücudunun birçok bölgesinde, çok çeşitli mikroorganizmalar bulunur ve taşıyıcı ile hastalığa neden olmayacak şekilde uyum içerisinde. Aynı zamanda vücudumuzu saran tekstiller, deri üzerinde birçok mikroorganizmanın yaşaması için gerekli olan ortam şartlarını sağlamaktadır. Bununla birlikte mikroorganizmaların tekstil materyalleri üzerinde üreyebildikleri uzun yıllardan beri bilinmektedir. Tekstil materyalleri geniş yüzey alanı ve nem tutma özelliğine sahip olduğundan mikrobiyal büyüme için mükemmel ortam oluştururlar. Bu şartlar, mikroorganizmaların biyofilm oluşmasına ve hızla gelişmesine olanak sağlar. Hızla gelişen mikroorganizmalar, kötü kokulara, görüntü ve renk bozukluklarına, çirkinleştirici lekeler vb. sorunlara yol açabilir. Bu durum bir ürünü hijyenik ve estetik bakımlardan kullanılamaz hale getirebilir. Mikrobik kirlenmeye maruz kalan ürünlerin tüketici sağlığı için potansiyel bir tehdit oluşturması da buradaki diğer bir önemli konudur (Thiry, 2001; Studer, 1999; Toprakkaya ve ark., 2003).

Tekstil sanayisinde uygulanan antimikrobiyal ve antibakteriyel işlemler, bu organizmaların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu işlemlerin esası, tekstil ürününe antibakteriyel maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinliklerinin durdurulmasıdır. Bu işlemlerin sonucunda, rahatsız edici kokuların oluşumu, enfeksiyon ve reeneksiyon oluşumu, lif materyalinin zarar görmesi önlenir.

1.5. ANTİMİKROBİYAL MADDELER

Antimikrobiyal madde, bakteri, küf, maya ve mantarlar vb. mikroorganizmaları öldüren, büyümelerini veya üremelerini engelleyen doğal, sentetik veya yarı sentetik bir madde olarak tanımlanabilir. Dünya üzerinde mikroorganizmaları öldüren binlerce kimyasal madde bulunur. Bunlardan birçoğu, bitki ve hayvansal özler, arsenik, kurşun, kalay, civa, gümüş gibi doğal maddelerdir. Ancak bunların çoğu uygulamada insan ve çevreye karşı toksik olabilirler. Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyal madde, sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı, aynı zamanda insan ve çevre bakımından güvenli olmalı, tekstil materyalinin diğer özelliklerini eksi yönde etkilememelidir (Toprakkaya ve ark., 2003; Lindemann, 2000).



Şekil 1.3. Farklı antimikrobiyal etkiler

Antimikrobiyal etkinliği ifade etmek için tekstil endüstrisinde ve birçok kaynaktan farklı terimler kullanılmıştır. Bakterisidal, bakteriyostatik, fungusidal, fungistatik veya biyosidal ve biyostatik terimleri, en yaygın kullanılan örneklerdir. Şekil 1.3’de verilmiştir. Antimikrobiyal etkinlik, bakterilerin büyümesini durduran, mikrobiyal kolonilerin oluşumunu önleyen ve mikroorganizmaları yok eden tüm etkinlik ilkelerini kapsayan ortak bir terimdir. Mikroorganizmaların canlılığı üzerinde olumsuz etki, genel olarak antimikrobiyal etkinlik olarak tanımlanır (Mucha ve ark., 2002).

1.5.1. Antimikrobiyal Maddelerin Etkileri

Tekstillere uygulanan antimikrobiyal işlemler ile uzun süre boyunca tekstil ürününü koruması ve korunmasını sağlaması amaçlanmaktadır. Antimikrobiyal bitim işlemlerinin kullanılmasının dört ana amacı vardır.

- Mikrobiyal lif bozulmasının bir sonucu olarak performans özelliklerindeki kaybı önlemek
- Bakteri oluşum tekrarını önemli ölçüde sınırlandırmak
- Terin mikrobiyal bozunmasının bir sonucu olarak koku oluşumunu azaltmak
- Patojenlerin taşınması ve yayılmasını önlemek (Toprakkaya ve ark., 2003; Studer, 1999).

Bu amaçla kimyasal ve fiziksel yöntemler ile tekstil ürününe antimikrobiyal bir özellik kazandırabiliriz (Çizelge 1.1’de verilmiştir).

Çizelge 1.1. Tekstillere antimikrobiyal özellikler kazandıran işlemler

Antimikrobiyal Etki		
Kimyasal Yöntemler		Fiziksel Yöntemler
Fenol ve fenol bileşikleri	Klor ve türevleri	Sıcaklık
Alkoller	İyodinerler	Ozmotik
Ağır metaller ve bileşikleri	Boyalar	Basınç
Oksitleyici maddeler	Sabun ve Sentetik Deterjanlar	Radyasyon
		Filtrasyon (Süzme)

Kimyasal yöntemlerde kullanılan maddeler, uygun konsantrasyonlarda mikroorganizmaları öldürme veya üremelerini durdurma kapasitesinde olduklarından, kullanılma amaçlarına göre seçilir. Uygulanacak maddenin yapısı, etkilenmesi istenen mikroorganizma tipleri ve çevre şartları, sıcaklık, pH konsantrasyonu, uygulama süresi ve organik maddelerin varlığı, kimyasal ajanın aleyhine etki edebilirler. Bu yüzden seçilen kimyasal maddenin, çevre şartlarından mümkün mertebe etkilenmemesi gerekir.

Oksitleyici maddelerden oksijenli su, hidrojen peroksit adıyla da anılan etkili bir antiseptiktir. Yüksek molekülü yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzları olan sabunlar ve sentetik deterjanlar, mikroorganizma türüne göre değişen antiseptik güce sahiptirler ve etkileri mekaniktir. Yüzey gerilimini azaltıp suyun ıslatma gücünü artırır, köpüğe geçen organizmalar, durulama ile elimine olur (Schmidt, 1997; Gücin ve Dülger, 1995; Kılıçturgay, 1994).

Oksitleyici maddeler, aldehitler, halojenler ve peroksi bileşiklerini kapsar ve öncelikle mikroorganizmaların hücre zarını etkiler. Koagülantlar, ağırlıklı olarak alkollerdir, değiştirilmez şekilde protein yapılarını denatüre ederler. Halojenler, isotiazolar ve peroksi bileşiklerini kapsayan radikal oluşturucular, serbest elektron varlığından dolayı, yüksek reaktiviteye sahip maddelerdir. Hemen hemen tüm organik yapılarla özellikle amino asitlerdeki okside olan tiollerle tepkimeye girerler. Çok düşük konsantrasyonlarda bile mutasyon ve dimerizasyonu tetiklediklerinden dolayı radikal oluşturucular nükleik asitlere karşı özel bir risk oluştururlar. Dörtlü amonyum bileşikleri, biguanitleri, amin ve glukoprotamin, polikasyonik, gözenekli ve emici özellikler gösterir. Bu maddelerle işlem gören lifler, mikroorganizma hücre zarına bağlanır ve zarın penetrasyonu ve hücrenin bozulması sonucu lipopolisakkarit yapılar dağılır. Kullanılan metalik bileşiklerin bir çoğu, özellikle farklı gümüş bileşikleri günümüzde oldukça popülerdir. Genellikle kompleks oluşturan metalik bileşikler, aktif enzim merkezlerinin engellenmesine neden olur. Bu oligodinamik etki olarak tanımlanır. En etkili kadmiyumdur ve bu bileşiği sırasıyla gümüş, pirinç, bakır ve cıva takip eder. Altın, platinyum, demir, alüminyum ve çinko ile bu etki oluşmaz. Gümüş içerikli ürünleri bakterilere karşı etkilidir ancak mantarlar ve küflere karşı etkinlikleri iyi değildir. Dörtlü amonyum bileşikleri ve triklosan esaslı ürünler, bakteriler, küfler ve mantarlara karşı gümüşten daha etkilidir. Bununla beraber gümüş, poliester ürünlerde kullanılabilirken diğer ürünler kullanılamaz. Yengeç kabuklarından elde edilen kitin türevi olan Kitosan gibi doğal ürünler de çok sık kullanılmaktadır. Bakteri, mantar ve virüslere etkilidir. Kitosan durumunda, protonize olmuş amino grupları

bakterinin negatif yüklü hücre yüzeyi ile glikoz halkalarına bağlanır. Bakteriyel hücre zarı üzerinde polikasyonik etkinin n-alkillenmiş polivinilpiridinden geldiği bilinmektedir. Teknolojik olarak kullanışlı olmalarına karşın, diğer birçok antimikrobiyal orta derecede biyosidal özelliktedirler (Toprakkaya ve ark.,2003; Menezes, 2002; Mucha ve ark., 2002; Holme, 2002; Gücin ve Dülger, 1995; Anonim, 1998; Gang, 1999).

Fiziksel yöntemlerden sıcaklık, ucuz, kolay ve etkili bir metottur. Isı, hücre proteinlerini koagüle ederek, mikroorganizmaları inaktive eder. Kurutma sonucu ortamdaki su miktarı % 30' un altına düşer, bu nedenle hücrelerin kurutulması metabolik faaliyetlerin durdurulmasına neden olur. Radyasyon, bakterisid özelliktedir, radyasyon, stoplazmadaki suyu iyonize ederek, çeşitli aktif bileşiklerin (hidrojen peroksit, süperoksit) ve hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olur. Bu bileşiklerin ve radikallerin, protein ve nükleik asitler üzerinde ölümlü sonuçlanan denatüre edici etkileri vardır. Filtrasyon (süzme); ısıya duyarlı sıvıların sterilizasyonunda filtrasyon yöntemi kullanılır (Schmidt, 1997; Gücin ve Dülger, 1995; Kılıçturgay, 1994).

Tekstiller için antimikrobiyal uygulamalarda iki tip mekanizma mevcuttur:

- 1-Filtreleyici tip (Konvensiyonal antimikrobiyaller)
- 2-Filtreleyici olmayan tip

Filtreleyici tip mekanizmada, mikroorganizma ile karşılaşıldığında kumaş yüzeyinden antimikrobiyal madde yayılır. Kumaştan ayrılan antimikrobiyal maddeler, aktif bir küre oluşturur ve bu küre içerisine gelen mikroorganizma yok edilir. Ancak zamana bağlı olarak dayanım azalır ve yavaşça etkinlik kaybolur. Böylece mutasyon yardımıyla daha güçlü bir soy oluşturma olasılığı artar.

Filtreleyici olmayan mekanizmada, antimikrobiyal madde giysi yüzeyinde kalır ve yüzey ile temas sonucunda bakteriler yok edilir. Hücre zarına etki ederek mikroorganizmaları yok ettikleri için mikroorganizmalar antimikrobiyal maddeyi tüketmez ve sonuçta işlem kalıcı olur. Kumaşın kullanım süresi boyunca görevini yapar, etkinliğini kaybetmez ve 40 yıkamaya kadar dayanıklıdır (Menezes, 2002).

Triklolan gibi antimikrobiyal maddeler, göç edici özelliktedir. Lifin dışına doğru serbest kalır ve bir engelleme bölgesi oluşturur. Bu antimikrobiyaller, çok katlı malzemeler içerisinde geniş bir koruyucu bölge oluşturur ancak kumaştan salınma sonucu etkilerini yitirirler. Gümüş ve dörmlü silanlar gibi antimikrobiyal maddeler, tekstil yüzeyi üzerinde sabit bir şekilde bulunur. Antimikrobiyalin mikroorganizmaları öldürmesi için mikroorganizmaların kumaş ile temas halinde olması gerekir. Seçilecek antimikrobiyal tipi, çoğunlukla hangi lif çeşidinin korunacağına bağlıdır. Polyester gibi hidrofobik bir lif için sadece lif yüzeyi korunmalıdır. Pamuk gibi hidrofilik bir lif için, nem her nerede bulunuyorsa orası korunmalıdır. Bu iki temel mekanizma ticari olarak kullanılırken, tekstil bitim işlemlerinde uygulanan en yaygın yöntem kontrollü şekilde bırakma mekanizmasıdır (Thiry, 2001; Holme, 2002).

Antimikrobiyal maddelerin hepsi, aynı mekanizma ile etki göstermez. Bu nedenle doğru seçim yapabilmek için, kullanılan antimikrobiyaller arasındaki farklılıkların anlaşılması önemlidir.

- Antimikrobiyal uygulamalar;
- Kimyasal yapılarına
 - Çalışma mekanizmalarına ve şartlarına
 - Kalıcılıklarına
 - Etkinliklerine
 - Toksiklik ve güvenliklerine
 - Maliyetlerine göre birbirleriyle farklılık gösterirler (Toprakkaya ve ark., 2003).

Tekstiller üzerinde kullanılan antimikrobiyal maddelerin birçoğu, gıda ve kozmetik sektöründe de kullanılmaktadır. Bu maddeler, toksikolojik bakımdan güvenli olup test edilerek kullanılmaktadır. Örneğin kozmetik endüstrisine göre tekstil bitim işlemlerinde daha düşük konsantrasyonlarda kullanma eğilimi vardır (Mucha ve ark., 2002).

Antimikrobiyaller için üç önemli gereksinim önemlidir:

Güvenlik; ürünü kullanacak olan kişinin güvenliği, ürünü üretecek işçinin güvenliği, çevrenin güvenliği

Dayanıklılık; tekstiller yıkanabilme ve yeniden kullanılabilme gibi önemli bir özelliğe sahiptir ve tekstil ürünü kullanım ömrü boyunca antimikrobiyal özelliğe sahip olmalıdır

Tekstil özelliklerini ve işlemlerini koruma; antimikrobiyaller, uygulanacak tekstil fabrikaları için yaygın bir proses olmalı ve kolayca uygulanmalıdır. Antimikrobiyal madde, herhangi bir şekilde diğer tekstil özelliklerini etkilememelidir.

Seçilen antimikrobiyal madde, hedef mikroorganizmaların tamamı üzerinde kontrol edici etkiye sahip olmalı ancak doğal deri florası gibi hedef dışı mikroorganizmalar üzerinde etkili olmamalıdır. Bu gereksinimlere ayrıca düşük fiyat, formülasyon stabilitesi ve ürünün üniform uygulanmasını sağlayacak gereksinimler de eklenmelidir.

Kalıcılık, antimikrobiyal uygulamalar için en önemli faktördür. Antimikrobiyal etki oluşturmak o kadar da zor değildir. Toksikolojik olarak kabul edilebilir düzeyde birçok madde halen mevcuttur. Ancak bitim işlemleri için ana sorun, tutarlı kalıcılıktır. Kumaşlara uygulanan herhangi bir kimyasal antimikrobiyalde, şu ana kadar tutarlı bir kalıcılık görülememiştir.

Bunun yanında çevresel endişeler, birçok antimikrobiyal bileşiğin piyasadan kalkmasına veya pahalı üretimine neden olmuştur. Günümüzde piyasadaki pek çok antimikrobiyal madde, çevresel sorumlulukla üretilmektedir. Yeni ürünlere yönelik araştırmalar, pamuk ve polyester kumaşlarda kalıcılığın sağlanması ve çevre ile dost kimyasal yapıların ve magnezyum hidroperoksit gibi çevresel olarak zararsız maddelerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır.

Ayrıca organizmalar, belirli antimikrobiyallere karşı direnç geliştirebilir. Bileşiğin etkinliği ne kadar çok özelleştirilirse, organizmanın direnç geliştirmesi de o kadar artar. Bileşiğin öldürme etkisi ne kadar genel ise, organizmanın direnç kazanma olasılığı o kadar az olur. Antimikrobiyal olarak antibiyotiklerin kullanılması tehlikelidir ve bakteriler

arasında direnç gelişimine neden olabilir. Tekstillere yönelik uygulanan antimikrobiyal işlemlerin hiçbirisi antibiyotik olarak kullanılmaz. Bu nedenle bakteriyel direnç, gerçek bir sorun değildir. Bu yorumlar, el sabunlarında ve losyonlarda yaygın olarak kullanılan antimikrobiyal triklosan üzerinde genellikle yoğunlaşmıştır. Triklosan, birçok testten tamamen geçmiş antimikrobiyal bir maddedir. Ayrıca, triklosan ile 30 yıllık deneyimler sonucu organizmaların direnç kazandığına ilişkin herhangi bir kanıt yoktur (Thiry, 2001).

1.5.2. Tekstil Materyaline Antimikrobiyal İşlem Uygulamaları

Antimikrobiyal bitim işlemlerinde, tekstil ürününe antimikrobiyal maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinlikleri durdurulur. Bu işlemlerin sonucunda, rahatsız edici kokuların oluşumu, enfeksiyon ve reenfeksiyon oluşumu, lif materyalinin zarar görmesi önlenir. Bu işlemler, alerjik etki yaratmamalı, kullanılan maddeler birbirine uygun olmalı ve vücuda zarar vermemelidir, ışık, ter ve yıkama haslıkları iyi olmalıdır. Özellikle antimikrobiyal maddenin tekstil ürününe aktarılabilmesi için suda çözünür olması, bu işlemin yıkama direncini azaltır. Antimikrobiyal bitim işlemlerinde, çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Burada önemli olan nokta, bu kimyasalların yıkamaya olan dirençleridir. Yapılan çalışmaların çoğu, bu işlemlerin yıkamaya karşı dayanıklılıklarını arttırmaya yöneliktir (Toprakkaya ve ark., 2003).

Mikroorganizmaların üremesi için uygun olan zemine uygulanan işlemler ile mikroorganizmaların gelişmeleri önlenerek koruyucu etki sağlanır. Ter, katı yağlar, sabun kalıntılarının, bakteri ve mantarlar tarafından bozuşturulması önlenir. Böylece rahatsız edici ter kokusu, çürüme ve küf kokuları ortaya çıkmaz. Antimikrobiyal bitim işlemleri, hem bakteriler hem de mantarlara karşı etkilidir (Holme, 2002).

Antimikrobiyal maddeler, uygulamadan sonra yüzeyden yayılarak uzaklaştıklarından dolayı, tekstil yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacakları seviyeye iner. Bu durumda, mikroorganizmalar bu antimikrobiyallere karşı direnç kazanarak bağışıklık kazanırlar. Konvansiyonel (bağ yapmayan) antimikrobiyal maddeler, genellikle spesifik organizmalara karşı etkilidir, geniş bir spektruma sahip değildir, diğer bir deyişle, sadece birkaç bakteri türüne karşı etkilidirler veya tüm bakterilere etki gösterebilirler bile, küf, maya ve mantarlara karşı etkili değildirler. Güvenlik ve toksikolojik açıdan bağ yapmayan antimikrobiyallerin kimyasal yapısı önemlidir. Örneğin, pek çok organokalay içeren antimikrobiyal, tüketici sağlığı, atıklarının çevreye ve uygulamayı yapan kişiye olan etkisi açısından büyük bir dikkatle ele alınmalıdır. Antimikrobiyal bitim işlemleri, stabilite gereksinimlerine uyum sağlamalı ve tüketici sağlığına karşı bir risk oluşturmamalıdır. Bu aktif madde, yıkamayla uzaklaşmamalı ve kuru temizlemeye dayanıklı olmalıdır (Toprakkaya ve ark., 2003; Mucha ve ark., 2002).

Bunun yanında dış giyim, sağlık hizmetleri ve spor sektörleri için modern tekstillerin gelişmesiyle patojenik mikroorganizmaların taşınması ve yayılmasını önleme ve deodorantlama veya koku kontrol etkisi olmak üzere iki yeni amaç daha ortaya çıkmıştır. Deodorantlama etkisi, tekstil üzerindeki terin mikrobiyal bozulmasının önlenmesinden oluşur ve böylece koku maddesinin serbest kalması önlenir. Tekstil, terlemenin olduğu diğer bir deyişle doğrudan deriyle temas eden bölgelerde giyilir ve burada mikroorganizmaların yok edilmesi gerekli değildir. Derimize karşı yoğun deodorant bitim işlemi görmüş bir tekstil giyildiğinde, derimizin bakteriyel florasına veya derimize zarar

verir veya ürünü giyen kişinin sağlığını riske atar. Bu nedenlerden dolayı, yıkanmayan ve özel etkilere sahip biyostatik bitim işlemleri, iş giysisi ve gıda endüstrisinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Gang, 1999).

Tekstillere uygulanan bitim işleminin yararlarını kısaca özetlersek:

- Kumaşlara tazelik kazandırır
- Mikroorganizmaların neden olduğu kokuları yok eder
- Mikrobiyal büyümenin neden olduğu lekeleri kontrol eder
- Mikroorganizmaların büyümesini kontrol ederek kumaşın kullanım ömrünü artırır
- Birçok kumaşın tutumunu geliştirir
- Deri tahrişi olmaz ve sonuç olarak deri hastalıkları olmaz

Sonuç olarak mikroorganizmaların tekstil yüzeyleri üzerinde yerleşip çoğalmasının, hem materyale hem de insan sağlığına karşı sayısız zararları vardır. Bu durum özellikle doğal liflere yerleşen mikroorganizmalar için ürünün mukavemetini, tutumunu ve görünümünü olumsuz yönde etkileme şeklinde ortaya çıkmaktadır. Zamanla tekstillerde küflenmelere, lekelenmelere ve renk bozukluklarına yol açarlar. İnsan sağlığı için zararlı bazı mikroorganizmalar, tekstil yüzeylerine rahatlıkla yerleşip çoğalabilmektedirler. Ayrıca terlemenin de etkisiyle, vücudun ve kullanılan giysilerin kötü kokularına da sebep olmaktadır.

Tekstillere uygulanacak antimikrobiyal işlemlerde, organik cıva ve kalay bileşikleri, dörütlü amonyum bileşikleri, zirkonilasetat-peroksit kompleks

leri, dörütlü amonyum-sülfomanid türevleri, zeolit ve metal iyon bileşikleri gibi birçok kimyasal kullanılmaktadır. Burada en önemli olan nokta, bu kimyasalların yıkamaya olan dayanımlarıdır. Bu alanda yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu, bu işlemlerin yıkama dayanımlarını arttırmaya yöneliktir.

Bununla birlikte, yapılan uygulamalar sonucunda deri üzerindeki bulunan bakterilerin ölmesi, kesinlikle iyi değildir. Bu durum derinin koruyucu tabakası açısından ciddi sorunlara neden olabilir. Ayrıca deri hücreleri de kimyasal maddelerden kötü bir şekilde etkilenebilir. Bu nedenlerle, kuvvetli antimikrobiyal maddelerin kullanılması, her iki hücre tipine de zarar verebilir. Tekstil mamulleri mikroorganizmaları öldürmekten çok, deri üzerinde çoğalmasını azaltmalı veya durdurmalıdır. Eğer mikroorganizmalar, yavaş çoğalır veya hiç çoğalmazsa herhangi bir metabolik etki yapmazlar ve içinde önemli mineraller ve hormonların bulunduğu ter çözeltisini daha fazla ayrıştırılamazlar. Böylece daha fazla metabolik ürün ortaya çıkmaz ve deride hoş olmayan kokular ve diğer etkiler önlenir (Toprakkaya ve ark., 2003).

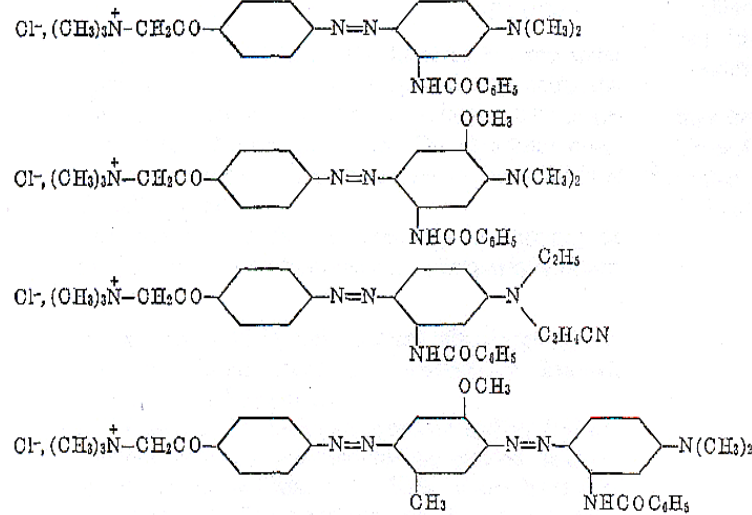
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nemli tekstil yüzeylerinin küflenmesinin hızla çoğalan mikroorganizmalardan dolayı oluştuğu bilinmektedir. Mikroorganizmaların güçlenerek büyümesi, kötü kokulara yol açabildiği gibi (kumaş, çoraplar vb.) görsel bozunma ve renk değişimlerine (perdeler, halılar, farklı ev döşemeleri gibi) ürünün kullanım ömrünün azalmasına ve insan sağlığı üzerinde potansiyel tehlikelere de neden olabilmektedir. Genellikle mukavemet kaybı, parçalanma ve bozulma şeklinde zararları görülebilmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında tekstil yüzeylerinde oluşan zararların en büyük nedeninin, mikroorganizmalar olduğu görülmüştür. Ancak etkili çamaşır ve kurutma makinelerinin kullanılmasıyla, bu problemin daha büyük boyutlara ulaşması önlenmiştir. Günümüzde ise daha farklı yöntemler geliştirilmiştir.

2.1. Boyarmadde Sentezi ile İlgili Çalışmalar

Sartori ve Wilmigton (1970), anyonik lifler için katyonik monoazo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen boyarmaddeler asit-modifiye poliakrilik, nylon ve poliester sentetik liflerinden birini ve yün içeren karışım kumaşlarına ekonomik yönden avantajlı bir şekilde uygulanmıştır. Ayrıca sentezlenen boyarmaddelerin parlak, dayanıklı, hidrolize karşı kararlı olduğu bulunmuştur.

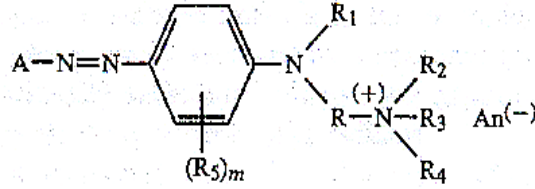
James ve Hockessin (1973), asid-modifiye nylonlar sentezlenen biskatyonik monoazo boyarmaddeleriyle (Şekil 2.1) pH 6–6,5'ta boyamışlar, boya alımının ve asid-modifiye nylonu üzerindeki ışık haslığının iyi olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 2.1. Katyonik monoazo boyarmadderi

James ve Hockessin (1975), iki kuarterner amonyum grubu içeren turuncudan sarıya doğru disazo katyonik boyalar sentezlemişler. Sentezlenen boyarmaddelerle ph 4-7'de asit-modifiye nylon lifleri boyamışlar ve boya alımının, ışık ve yaş haslığının iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

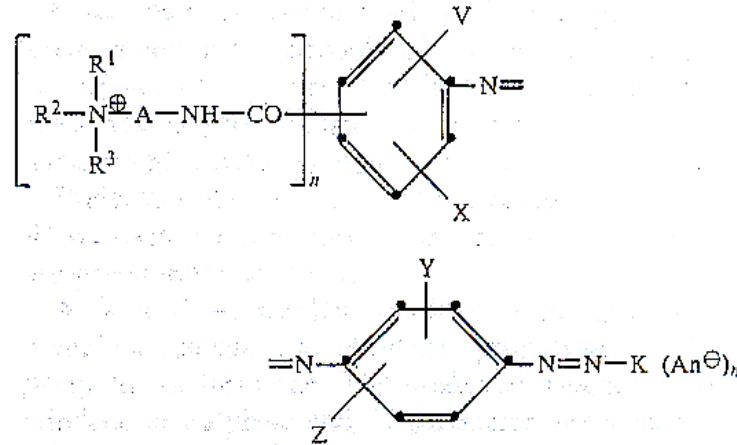
Linhart ve ark. (1984), çalışmalarında diazolama maddesi ve bağlama komponenti ile nitrit asit tuzu kullanılarak konsantre azo boyarmadde çözeltileri hazırlamışlardır. Bu boyarmaddelerin (Şekil 2.2) boyama özelliklerinin iyi olduğu ve haslıklarının standardın altına düşmediği bulunmuşlardır.



A: Aromatik karbosiklik, aromatik heterosiklik diazo komponent
 R: Alkilen; R₁: Hidrojen, alkil; R₂: Alkil, alkenyl; R₃: Alkil; R₄: Hidroksialkil; R₅:
 Halojen, alkil; An: Karboksilat iyonu

Şekil 2.2. Katyonik azo boyarmaddesinin yapısı

Stingelin ve Reinach (1989), kationik alkil amonyum ve primidin çift bileşen içeren diazo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Elde edilen diazo bileşikler özellikle kâğıt, deri olan tekstil materyallerinin baskısı ve boyaması için ve ayrıca mürekkep hazırlamak için kullanmışlar. Ayrıca tekstil materyali olarak asit grupları tarafından modifiye olan poliesterlerin veya sentetik poliamidlerin, akrilonitrilin kopolimerleri ve homopolimerleri sentezlenen azo bileşikler ile boyanmışlardır. Yapılan incelemelerde haslık değerlerinin (suyun yanında süt, meyve suyu, şekerli ve alkollü içeceklere karşı haslıklar, ışık haslığı, asit ve alkaliye karşı haslıklar vb.) iyi olduğu bulunmuşlardır. Ayrıca sentezlenen azo bileşiklerinin tekstil materyaline karşı afinitesinin çok iyi olduğu ve boya akma eğiliminin olmadığını gözlemlemişlerdir.

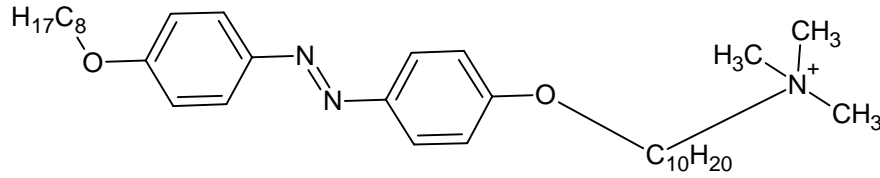


R¹, R², R³: alkil; A: alkilen; n: 1, 2; X, Y, Z ve V: noniyonik substituent;
 K: primidin; An: anyon

Şekil 2.3. Disazo boyarmaddesinin yapısı

Stingelin ve Reinach (1993), sülfonatsız katyonik azo boyarmaddeleri sentezlemiştir. Elde edilen azo bileşikleri özellikle kâğıt, deri olan tekstil materyallerinin baskısı ve boyaması için ve ayrıca mürekkep hazırlamak için kullanmışlardır. Ayrıca tekstil materyali olarak asit grupları tarafından modifiye olan poliesterlerin veya sentetik poliamidlerin, akrilonitrilin kopolimerleri ve homopolimerleri sentezlenen azo bileşikleri ile boyamışlar ve yapılan incelemelerde haslık değerlerinin (suyun yanında süt, meyve suyu, şekerli ve alkollü içeceklerle karşı haslıklar, ışık haslığı, asit ve alkaliye karşı haslıklar vb.) iyi olduğu bulmuşlardır. Ayrıca sentezlenen azo bileşiklerinin tekstil materyaline karşı affinitesinin çok iyi olduğu ve boya akma eğiliminin olmadığını gözlemlemiştir.

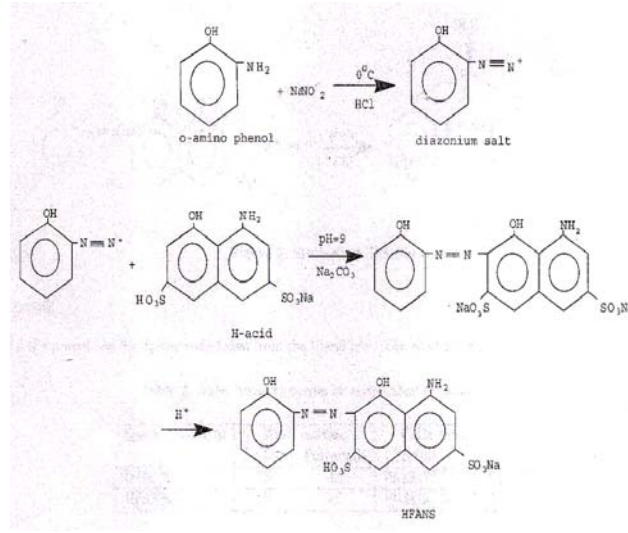
Ogawa ve Ishikawa (1998), montmorillonitenin katmanları arasındaki boşluğa katyonik amfifil azo boyalarının ilavesi geleneksel iyon değiştirme metodu ile yapmışlar ve mikro yapıları test etmişlerdir. Eklenen azo boyaları monmorillonitenin katmanları arasındaki boşluğa J'ye benzer bir yerleşme göstermiştir. Kullanılan bu boyaların (Şekil 2.4) ana yapıya benzer boşluklar vermesine rağmen, absorpsiyon spektrumu ürünlerin mikro yapılarında farklılıklar olduğunu göstermiştir.



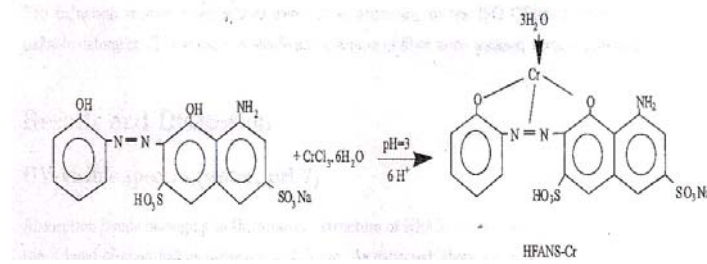
Şekil 2.4. Katyonik azo boyarmaddesinin moleküler yapısı

Schröder ve ark. (2000), katyonik sülfonik asit boyarmaddeleri sentezlemiştir. Polimerik materyalin (özellikle kâğıt selülozu, selüloz, pamuk, deri, sak kabuğu lifi, kenevir, keten, sisal, jüt, hindistan cevizi lifi, saman) sentezlenen boyarmaddelerle boyanmasının ve baskı yapılmasının uygun olduğunu bulmuşlardır. Sentezlenen boyarmaddelerin boyama çözeltisinde az boya bıraktığı veya hiç boya bırakmadığı, ışığa karşı haslığının iyi olduğu, su haslığının sadece suya karşı değil aynı zamanda süt, sabunlu su, sodyumklorit çözeltileri, meyve veya şekerli içecekler, alkollü içeceklerle karşı da iyi olduğunu gözlemlemiştir.

Yıldız ve Boztepe (2002), 1,2-hydroxo fenil azo, 8-amino naftalin, 3,6-disulfonik asid mono sodyum tuzu (HFANS) (Şekil 2.5) ve bu bileşiğin krom tuzu ile metal komplekslerini H-asidinin türevleri (Şekil 2.6) olarak sentezlemiştir. Asidik karakterde olan bu boyarmaddelerle poliamid ve protein liflerini boyamışlar ve boyama, yaş haslığı, renk sınıflandırma özelliklerini uluslararası standartlara göre araştırmışlardır (Çizelge 2.1).



Şekil 2.5. HFANS'nun sentezi



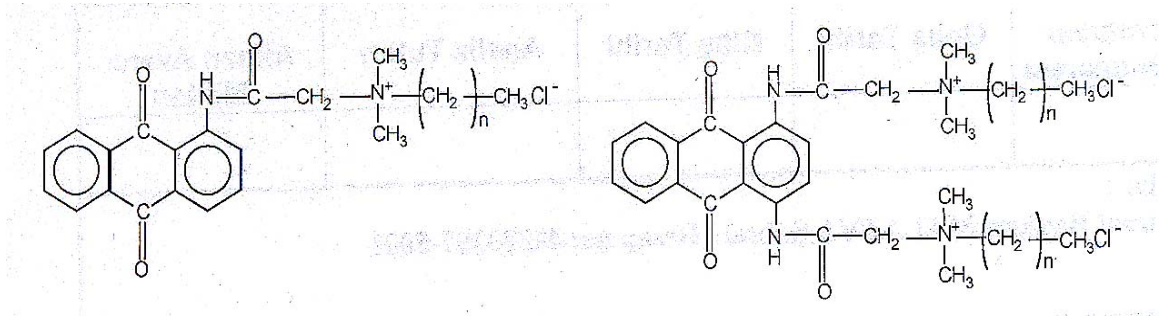
Şekil 2.6. HFANS-Cr'un sentezi

Çizelge 2.1. Boyarmaddelerin tekstil lifleri üzerindeki bazı boyama özellikleri

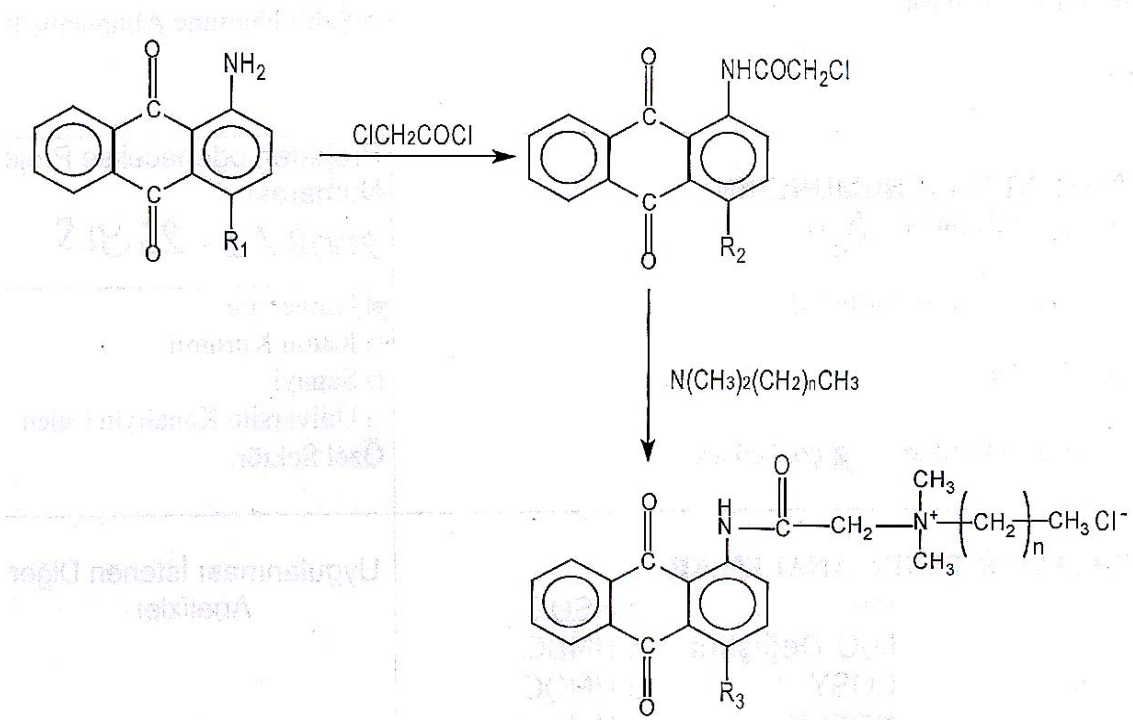
Sentezlenen boyarmaddeler	Yaş haslığı		Renk sınıflandırması	
	Protein	Poliamid	Protein	Poliamid
HFANS	2S	4S	19-2816TC	18-3025TC
HFANS-Cr	3S	4S	18-3415TC	15-2205TC

Etzbach ve ark. (2002), kationik azo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir. Polimerik materyalin (özellikle kâğıt selülozu, selüloz, pamuk, deri, sak kabuğu lifi, kenevir, keten, sisal, jüt, hindistan cevizi lifi, saman) sentezlenen boyarmaddelerle boyanmasının ve baskı yapılmasının uygun olduğunu bulmuşlardır. Sentezlenen boyarmaddelerin boyama çözeltisinde az boya bıraktığı veya hiç boya bırakmadığı, ışığa karşı haslığının iyi olduğu, su haslığının sadece suya karşı değil aynı zamanda süt, sabunlu su, sodyumklorit çözeltileri, meyve veya şekerli içecekler, alkollü içeceklerle karşı da iyi olduğunu gözlemlemişlerdir

Ma ve ark. (2003), yeni antimikrobiyal boyarmaddeleri, antrokinon türevleri ile sırasıyla tepkime veren *N,N*-Dimetilbütülin, *N,N*-Dimetiloktilamin, *N,N*-Dimetildodesilamin kullanarak hazırlamışlardır (Şekil 2.7 ve 2.8). Elde edilen boyarmaddelerin yapıları FTIR (Şekil 2.9), $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kullanılarak karakterize edilmiştir (Çizelge 2.2). Sentezlenen boyarmaddelerin özellikle *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı yüksek oranda antimikrobiyal aktivitesinin olduğu, QAS zincir uzunluğunun antimikrobiyal etkide önemli bir rol oynadığı bulmuşlardır. Ayrıca bakteriler arasında yapı farklılıklarından dolayı sentezlenen antimikrobiyal boyarmaddeler gram-pozitif (*S.aureus*) bakterilerden gram-negatif (*E.coli*) bakterilerinin daha yüksek antimikrobiyal etki sağladığını bulmuşlardır.



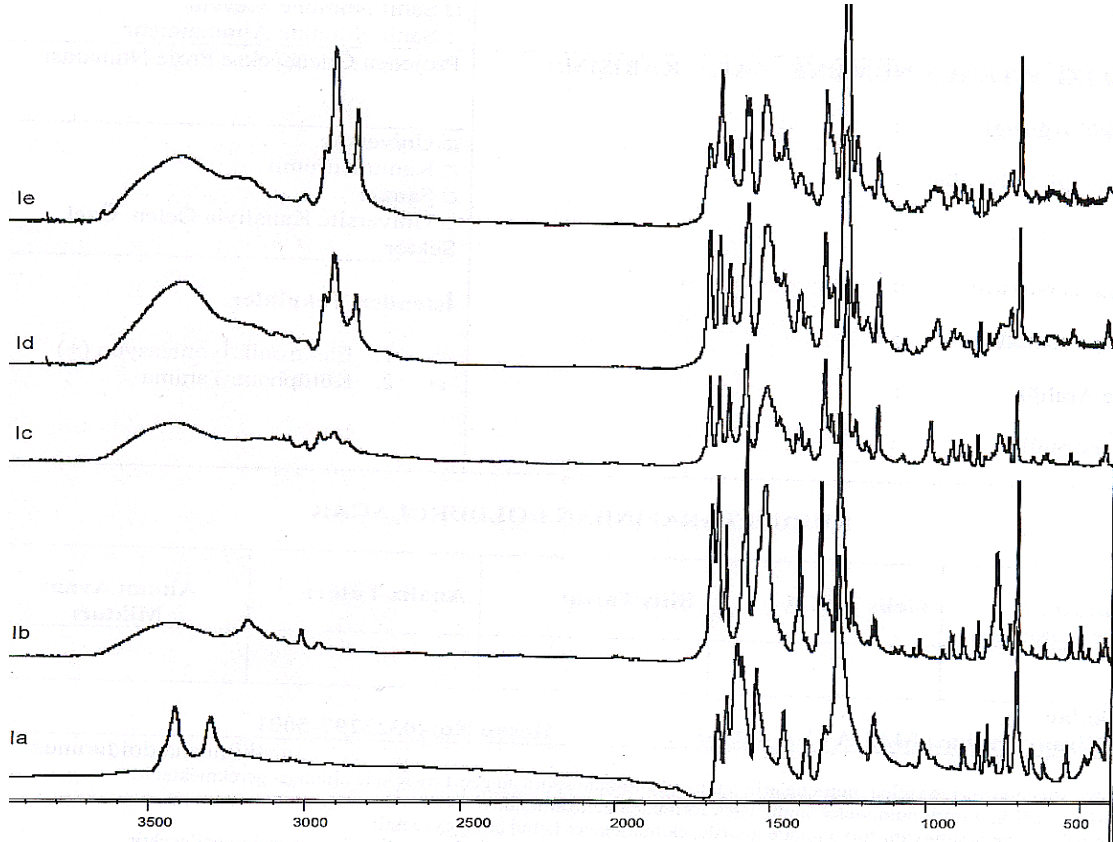
Şekil 2.7. Antimikrobiyal katyonik boyarmaddelerin yapısı ($n=3, 7, 11$)



Şekil 2.8. Katyonik boyarmaddelerin sentezi

Çizelge 2.2. Katyonik boyarmaddelerin listesi

Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃
I _a	H	-	-
I _b	-	H	-
I _c	-	-	H
I _d	-	-	H
I _e	-	-	H
II _a	NH ₂	-	-
II _b	-	NHCOCH ₂ Cl	-
II _c	-	-	NHCOCH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ Cl ⁻
II _d	-	-	NHCOCH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃ Cl ⁻
II _e	-	-	NHCOCH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₁ CH ₃ Cl ⁻

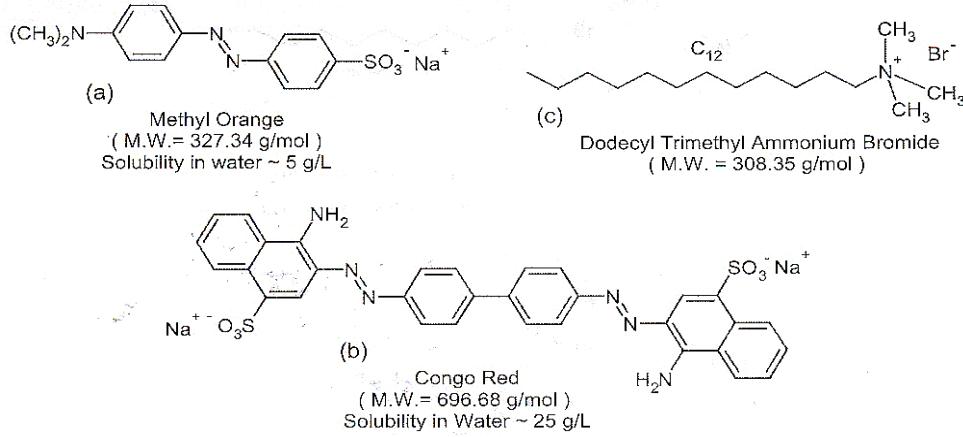


Şekil 2.9. Ia-Ie bileşiklerinin FT-IR spektrumları

Hrdina ve ark. (2004), reaktif mordan azo boyarmaddeleri ikincil bileşenler ile birleşim reaksiyonları ve aromatik aminlerin diazolanması tarafından hazırlamışlar. Reaktif boyarmaddeler 2-sulfatoetil-sülfonil, N-metil-N-karboksimetil-2-aminoetil-sulfonil ve 2,3-dibrompropanamid (uygulanan boya banyosunda reaktif vinil grubu serbest bırakabilen) reaktif grupları içermektedir ve sentezlenen boyalarla boyanan yün örnekleri demir ve krom tuzları ile muamele etmişlerdir. Demir mordan boyamanın krom kompleks boyalarına göre kabul edilebilir bir yıkama ve ışık haslığı olduğu gözlemlemişlerdir.

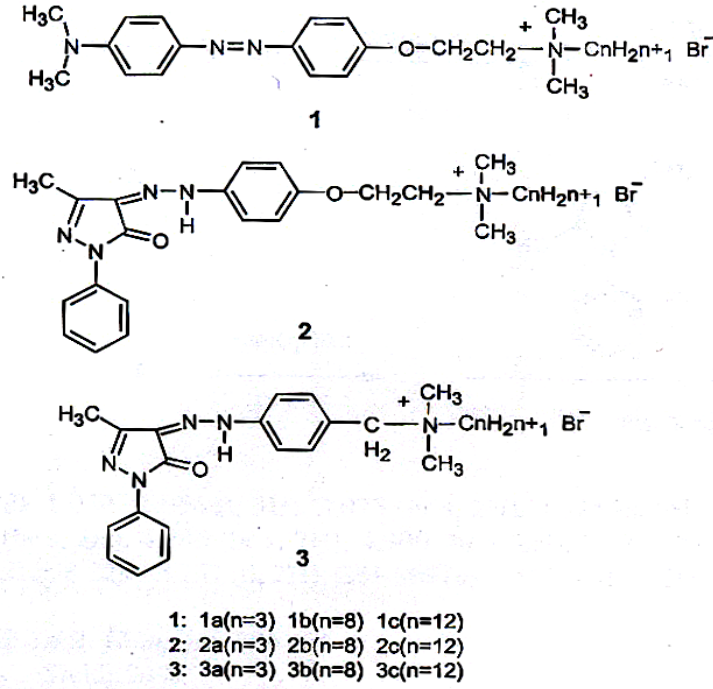
Gorgani ve Taylor (2006), bir ya da iki katyonik grubun dahil edilmesiyle çözünebilen reaktif boyalar sentezlemişler ve nylonu boyanmışlardır. Boyama performansındaki pH'ın etkisi araştırılmış ve nylonun katyonik reaktif boya ile boyanmasının ve fiksajının alkali durumlar altında iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu boya ile boyanan bazı kumaş türlerinde yıkama haslığına bakılmış ve yine nylonun iyi bir haslığa sahip olduğunu bulmuşlardır.

Bagha ve ark. (2007), sulu çözelti içerisindeki dodesiltrimetil amonyum bromür (DTAB) ve çift taraflı katyonik yüzey aktif maddelerinin bir serisi ile iki farklı anyonik azo boyamaddelerin (Metil Oranj ve Kango Kırmızısı) (Şekil 2.10) etkileşimi UV-Görünür bölge spektroskopisi yardımıyla araştırmışlar. Boya ve yüzey aktif maddenin birleşmesi yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonunun çok altındaki konsantrasyonlarda meydana geldiği gözlemlemişler. Ayrıca Kango kırmızısı ile pamuklu kumaşın boyanabilirliğinde katyonik yüzey aktif maddelerin engelleme etkisi üç farklı sıcaklıkta araştırılmış ve sonuçlar DTAB ve çift taraflı katyonik yüzey aktif maddeleri arasında büyük farklılıklar olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.10. (a) Metil Oranj, (b) Kango Kırmızısı, (c) DTAB kimyasal yapıları

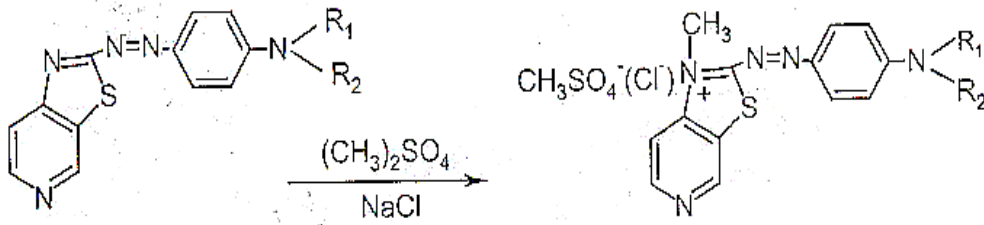
Liu ve ark. (2007), kuarterner amonyum tuzları içeren dokuz tane antimikrobiyal katyonik monoazo boyaları sentezlenmişler (Şekil 2.11). Bu dokuz boyanın yapıları FTIR, ¹H-NMR, C-NMR VE ESI-MS analizleri tarafından belirlenmiş, maximum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}) ve absorpsanları UV-Görünür bölge spektrofotometresi tarafından test edilmiştir. Dokuz boya arasında alkil zincir uzunluğunun absorpsansa etkisinin olduğunu ama λ_{max} 'a önemli derecede etkisinin olmadığı bulunmuştur. Minimum konsantrasyonlarda hazırlanan bu boyaların Staphylococcus aureus ve Esherichia coli bakterilerine karşı aktivitesi olduğu ve antimikrobiyal etkinin diğer faktörler sabit tutularak hidrokarbon zincir uzunluğunun artmasıyla arttığını bulmuşlardır.



Şekil 2.11. Antimikrobiyal katyonik monoazo boyarmaddelerinin yapısı

Okada ve ark. (2007), azo boya-montmorillonitin içerisindeki fenolün foto indükleme ilavesinde katyonik azo boyaların moleküler yapısının etkisi araştırılmışlar. (2-hidroksietil) dimetilamonyum ve trimetilamonyum grubu olmak üzere iki tip katyonik azo boya kullanılmışlar. Azo boya-montmorillonitesine ilave edilen fenol miktarının boyaların moleküler yapısına bağlı olarak farklılaştığını bulmuşlardır.

Radulescu ve ark. (2008), 2-aminothiazolo(5,4-c)piridin'den türetilmiş katyonik boyalar sentezlemişler (Şekil 2.12), bu boyaları saflaştırmışlar ve kimyasal yapılarını tanımlamak amacıyla fiziksel-kimyasal metotlarla analiz etmişlerdir. Bunun yanında sentezlenen katyonik boyaların boyamaya ait özellikleri poliakrilik liflerin boyama prosesinde test etmişler, su, ışık, 40°C'de yıkama, asidik ve bazik olarak terleme, ütüleme ve sürtünme haslıklarına bakmışlar ve de haslıklarla ilgili değerlerin iyi olduklarını bulmuşlardır.

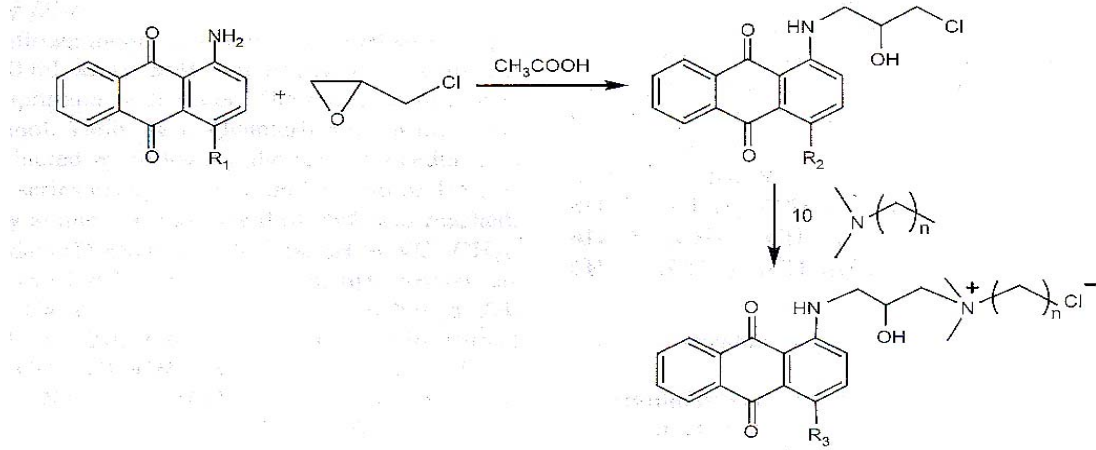


$R_1 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH, CN}$

$R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

Şekil 2.12. Katyonik boyarmaddelerin kimyasal yapısı

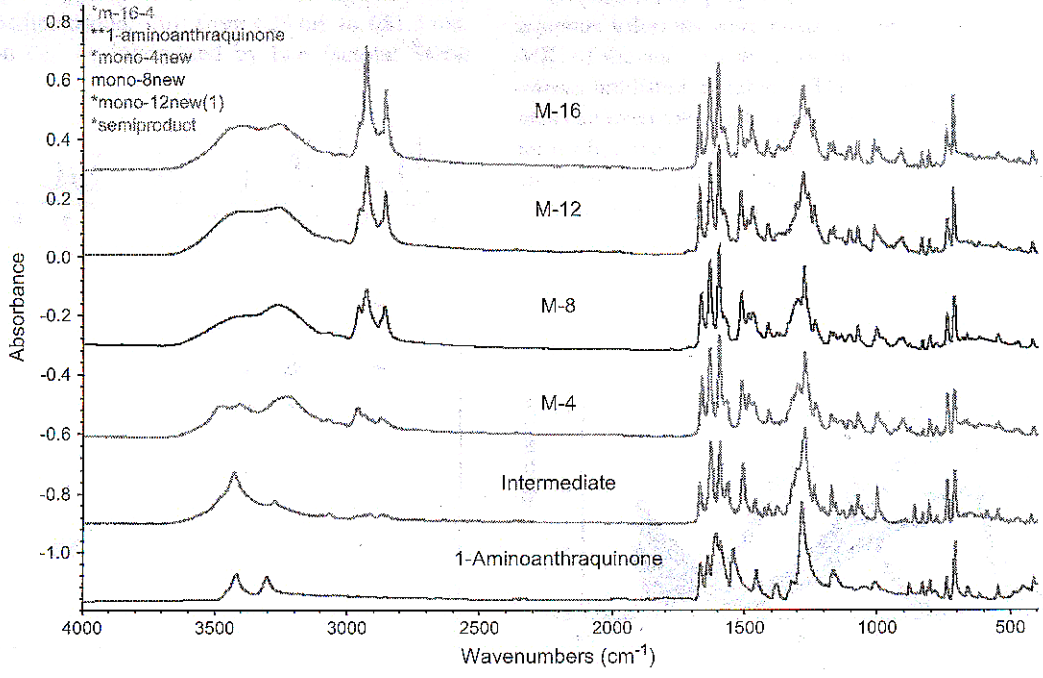
Liu ve Sun (2008), farklı hidrokarbon zincir uzunluğuna sahip antimikrobiyal renklendiricileri (Çizelge 2.3), antrokinon boyarmaddelerinin kuarterner amonyum tuzu içeren gruplarla bağ yapmasını sağlayarak sentezlemişlerdir (Şekil 2.13). Bu boyarmaddelerin E.coli ve S.aerus bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiğini ve farklı pH'lardaki sulu çözeltilere, sıcaklığa ve güneş ışığına karşı dayanıklı olduklarını bulmuşlardır. Sentezlenen bileşiklerin IR ve UV- Görünür bölge spektrumları sırasıyla Şekil 2.14 ve 2.15'te verilmiştir.



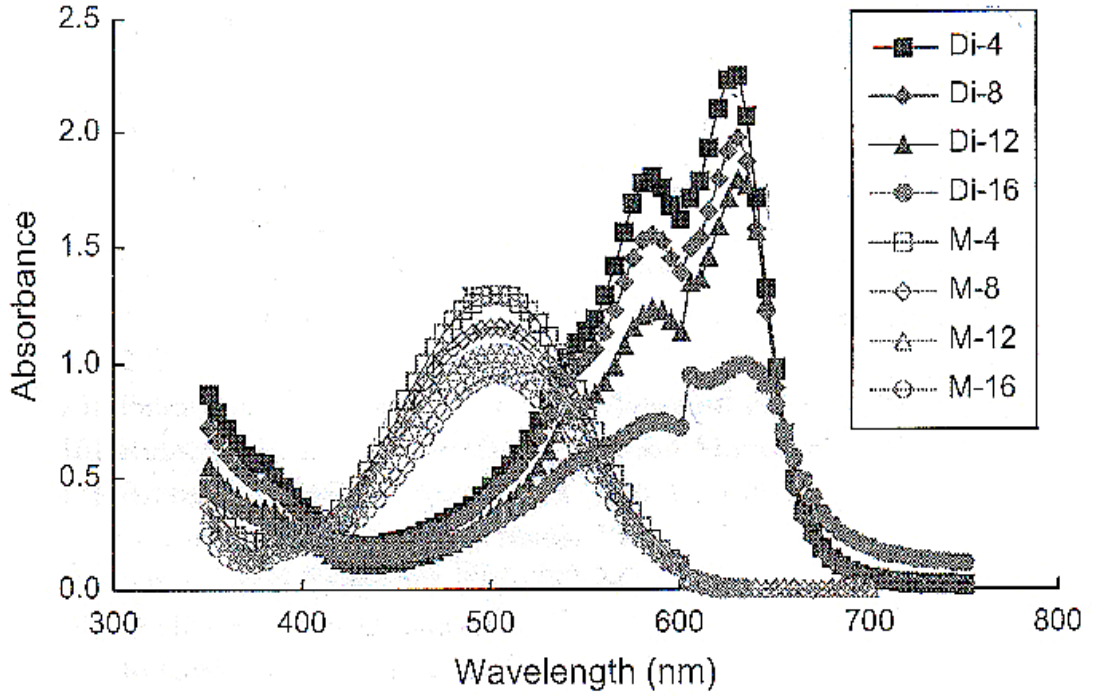
Şekil 2.13. Antimikrobiyal renklendiricilerin sentezi(n= 3, 7, 11 ve 15)

Çizelge 2.3. Antimikrobiyal renklendiricilerin listesi

Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃
M-4	H	H	H
M-8	-	-	-
M-12	-	-	-
M-16	-	-	-
Di-4	NH ₂	NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	NHCH ₂ (OH)CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ Cl ⁻
Di-8	-	-	NHCH ₂ (OH)CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃ Cl ⁻
Di-12	-	-	NHCH ₂ (OH)CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₁ CH ₃ Cl ⁻
Di-16	-	-	NHCH ₂ (OH)CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₅ CH ₃ Cl ⁻



Şekil 2.14. Antimikrobiyal renklendiricilerin FT-IR spektrumları



Şekil 2.15. Antimikrobiyal renklendiricilerin UV-Görünür bölge spektrumları

2.2. Mikrobiyolojik Çalışmalar

Briht ve ark. (1924), o dönem için bilinen en iyi antiseptik olarak çinko klorürü belirlemişlerdir. Oysa bu madde, bugün fungusid olarak çok az kullanılmaktadır. Salisilanilid 1928'de "Shirlan" adı altında piyasaya sürülerek, giysi, yatak çarşafı gibi malzemelerde yaygın olarak kullanılmış, savaş süresince de büyük talep görmüş ancak, Smith deneme testlerinde merkapte benzotiazol'ün Shirlan kadar etkili olduğunu saptamışlardır.

Thaysen ve Bunker (1926), tropikal bozulmaya uğramış pamukluların, mikroorganizma parçalanmasına gösterdikleri duyarlılık açısından geniş farklılıklar gösterdiğini bulmuşlardır. Thaysen ve Bunker çalışmalarında değişik orijinli pamuk liflerinin mikrobiyal parçalanmaya karşı oldukça farklı şekillerde direnç gösterdiği konusuna açıklıklar getirmişler, Amerikan pamuğunun en dirençli, Mısır pamuğunun daha az dirençli, en hızlı parçalanan pamuğun ise Hint pamuğu olduğunu bulmuşlardır.

Thom ve ark. (1934), uygun çevre koşulları altında bir mikroorganizmanın selülozu parçalama yeteneğinin pamuklularda ciddi hasarlara neden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun sonucu olarak, teknik gelişmeler tekstil ürünlerini mantarlara ve bakterilere karşı daha dirençli kılmaya yöneltmiştir. Bu uygulamaların etki derecelerini ve dayanımlarını ölçmek için de bazı metotlar geliştirmişlerdir.

Thom ve ark. (1934), selülozu parçaladığı bilinen birçok mikroorganizma türünü denedikten sonra, dış kullanım amacıyla tasarlanan tekstil yüzeylerinin mikroorganizma dayanım testlerinde kullanılmak üzere en uygun tür olarak Chaetomium globosum'u seçmişler ve daha sonra da çeşitli metotlar geliştirmişlerdir. Bu metotlar temelde sterilize edilmiş kumaş parçalarına bazı organizmaların saf kültürlerinin ekilmesi ve üreme periyodu sonunda oluşan kopma mukavemeti kayıplarının ölçülmesine dayanmaktadır.

Prindle (1935), lif türlerinin mikroorganizmaların büyümesine karşı göstermiş oldukları direnç değişimlerini araştırmıştır ve kolayca harap olmayan yünü parçalayan Alternaria, Stemphilium (Wallroth) ve Penicillum'u bulmuştur.

Furry ve ark. (1941), haşılı sökülmüş branda bezine çok çeşitli bitim işlemleri uygulamışlar ve bu işlemi görmüş yüzeylere Chaetomium glabosum ile kültür ekimi sonunda mukavemetlerindeki kayıpları ölçerek fungusu dirençleri hakkında fikir edinmişler. Fenoller, boyarmaddeler, mordonlar, organometal bileşikleri, organik asitlerin metal tuzları, inorganik tuzlar gibi birçok bileşiğin tatmin edici bir koruma gösterdiğini saptamışlardır.

Seventekin ve Uçarcı (1990) yaptıkları çalışmada tek bir mikroorganizma türü kullanılarak denemeler yapmışlardır. Uçarcı'nın yaptığı çalışmada antimikrobik ve antimikrobik olmayan kumaşlara verilen mikroorganizma sayıları kesin olarak saptanmamıştır. Yani içerisinde ne kadar sayıda mikroorganizmanın bulunduğu tespit edilmeyen belli miktardaki (1 mL) mikroorganizmalı besiyerleri kumaşlara verilip belli üreme periyotları kullanılarak üreyen mikroorganizmalar kesin olarak sayılarının da tespit edilemediği bir ortamda genelde mikroorganizmaların fazlalığına bakılarak değerlendirmeye tabi tutulmuşlardır. Uçarcı'nın bu şekilde yaptığı çalışma sonucunda

üreyen mikroorganizmalar hiç ürememesine veya çok az sayıda üremesine göre iyi sayılarak antimikrobiyal maddelerin yıkamaya dayanımı hakkında değerlendirmeler yapılmıştır.

Mikroorganizmaların pamuklu kumaşlara verdiği zararlar incelenmiş, değişik koşullarda deney mikroorganizmasının %100 pamuklu kumaşa ne ölçüde zarar verdiğini ve bu zararın, yurt dışında üretilen ancak kimyasal yapıları tam olarak açıklanmayan 7 değişik apre maddesiyle ne ölçüde engellenebildiği araştırılmıştır (Seventekin ve Uçarcı, 1992). Elde edilen sonuçlar verilmiştir.

AATCC 147–1993 ile her bir kumaş için antibakteriyal özellik tayin edilmiştir. Tekstil materyalinin antibakterial aktivitesinin tayininde, paralel streak metod, mikroorganizma olarak ta *S. aureus* ve *P.aeruginosa* kullanılmıştır. Antibakteriyal özellikli PEG’li kumaşların antibakteriyal test sonuçları Çizelge 2.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. PEG’li kumaşların antibakteriyal test sonuçları

Bakteri	Kumaş	Kumaş
	SMS	SPUNLACE
<i>S. aureus</i>	Y	Y
<i>P.aeruginosa</i>	Y	N

Y: Bakteri çoğalımı indirgenmiş

N: Bakteri çoğalımı indirgenmemiş

Sonuç olarak bulunan; PEG’ün hem yüzeysel bir davranış sergileyebildiği, hem de bakteriyal gelişimi azaltabildiğidir. Bakteriyal gelişimi engelleyen PEG’ lü mekanizma araştırılmış fakat faktörlerin kombinasyonundan dolayı tam sonuca ulaşamamışlardır.

Mikroorganizmalar kan veya diğer vücut sıvılarıyla taşınabildiğinden dolayı ameliyat elbiseleri için sıvı geçişinin engellenmesi önemli bir özelliktir (Jinkis ve Leo, 1994). Bir kumaşın ıslanmaya direnci sıvı ve kumaş arasındaki yüzey ilişkisine göre büyük değişimler göstermektedir. Kimyasal bileşiklerin uygulanması ile kumaş yüzey enerjisinin değişimi başarılabilir. Temas yüzeyi, katı yüzeyine sıvı damlası düşürülerek ölçülebilir.

Araştırmacılar antibakteriyal özelliğin kazanılmasında kumaş yüzeyindeki PEG ün çapraz bağlanması için DMDHEU dimetilol dihidroksi etilen üreli bir metod geliştirmiştir.

$MgCl_2$ H_2O /sitrik asit veya p-toluen sülfonik asit kataliz sistemi PEG ve çapraz bağlayıcı ajan arasında ilişkiyi geliştirmekte kullanılmıştır. Şekil 2.16’da ağ örgü yapısını çapraz bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.16. DMDHEU ile PEG Çapraz bağlanmasının ağ örgü yapısında şekillenmesi

Jinkis ve Leo (1994), çalışmalarında % 100 polipropilen SMS ve polyester kumaş kullanmışlardır. Kimyasal madde polietilenglikol (PEG) ve çapraz bağlanma ajanı olarak DMDHEU kullanmışlardır.

Lee ve Cho (1999), pamuklu ve nonwoven kumaşlar için chitosan ve floropolimer esaslı antimikrobiyal ve kan itici bitim işlemlerini ve apre işleminin kumaşın tutum ve hava geçirgenliği üzerindeki etkilerini araştırmışlar, sadece chitosan ile işlem görmüş pamuklu ve nonwoven kumaşlarda bükülme ve kopma rijitliğinin arttığı tespit etmişlerdir. Ayrıca kumaşların hava geçirgenliğinin çift apre işleminden sonra biraz azaldığı gözlemlenmiştir.

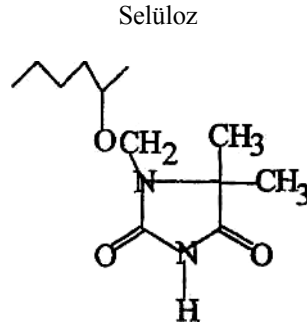
Seong ve ark. (1999), tamamen deasitelenmiş chitosan bileşimini pamuğa uygulayarak % bakteriyel azalma üzerine COS (chito-oligosakkarit) konsantrasyonunun ve deasitelenme derecesinin etkisi araştırmışlardır ve konsantrasyon değişimi %bakteriyel azalmayı değiştirmezken, farklı deasitelenme derecelerinde; 50 yıkama sonunda COS II % 100 bakteriyel azalma sergilerken, COS I, 30 yıkama sonunda % 100 bakteriyel azalma ve 50 yıkamada %95 bakteriyel azalma sergilemişlerdir.

Vigo ve Leonas (1999), ağartılmış %100 pamuk, 50/50 pamuk/polyester, polietilen glikoller, asit katalizörleri ve DMDHEU reçinesi ile işlem görmüş dokuma kumaşlar kullanmışlardır. Kumaşların değerlendirilmesinde iki pozitif bakteri (bravibacterium epidermis ve staphylococcus epidermis), iki spor oluşturan mantar (aspergillus furnigatus ve microsporium cookei), bir maya (candida albicans) olmak üzere beş mikroorganizma kullanılmış ve işlem görmüş ve görmemiş kumaşların antimikrobiyal aktivitesinin değerlendirilmesi AATCC Test Metot 147'ye göre yapılmıştır. PEG ile modifiye edilmiş kumaşların antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Vigo ve ark. (1999), $Mg(OCH_3CO)_2 \cdot 4H_2O$ ve H_2O_2 'nin reaksiyonundan türetilen yeni antibakteriyel maddeler ve bunların çeşitli liflere yapılan uygulamaları, son yıllarda hayli geliştirilmiş ve bu tür maddelerin daha öncesinden kullanılan çinko veya zirkonilasetat/peroksit'ten türetilen antibakteriyel maddelere göre daha fazla avantaja sahip olduklarını belirtmişlerdir. Pamuklu kumaşlar, aktarılan maddelere karşı CO/PES karışımlardan veya tüm sentetik kumaşlardan çok daha fazla bir afinite ve dayanıklılığa sahiptir.

Son yıllarda tekstil sanayisinin birçok alanında chitin ve chitosanın kullanılmaya başlandığı görülmektedir (Öktem ve ark., 1999). Bir polisakkarit olan chitin, özellikle Antartik bölgesi deniz mahsullerinin kabuklarından (yengeç ve karides), mantarların hücre duvarlarından ve planktonlardan elde edilmektedir. Elde edildiği kaynağa göre chitin miktarı ve özellikleri farklılık göstermektedir. Çoğu chitin formu α yapısında olup monomerler sıkı bir zincir yapısı ile birbirine bağlanmaktadır.

Sun ve Xu (1999), çalışmalarında pamuk polyester/pamuk karışımı kumaşlar kullanmışlardır. Kumaşlar MDMH içeren bileşik ile işleme girmiştir. Şekil 2.17'de fonksiyonel MDMH içeren (hyndantoin türevi) selüloz gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Fonksiyonel MDMH içeren selüloz

Biyosidal özelliklerin dayanıklılığı ve rejenere edilebilmeleri AATCC Test metot 124'e göre test edilmiştir.

Sonuç olarak; selüloz içeren kumaşlara dayanıklı ve rejenere edilebilen antibakteriyal özellik kazandırılmıştır. Kumaşların biosidal fonksiyonları 50'den fazla yıkamaya dayanıklı olduğu görülmüştür. Kumaşlar *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* gibi Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin geniş bir spektrumuna karşı uygun bir dayanım göstermiştir. Hydantoin konsantrasyonu %2'ye düşürüldüğünde dahi kumaşlar antibakteriyal özelliğini korumuştur. Pamuk/poliester karışımı kumaşların, saf pamuklu kumaşlara göre daha dayanıklı biosidal özellikler gösterdiği bulunmuştur.

Kadioğlu (2000), antibakteriyal ve antimikrobiyal bitim işlemlerinde, tekstil ürününe antibakteriyal maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinliklerini araştırmışlardır. Bu işlemlerin sonucunda rahatsız edici kokuların oluşumu, enfeksiyon ve reeneksiyon oluşumu, lif materyalinin zarar görmesi önlenmektedir. Bu işlemler ayrıca; alerjik etki yaratmamalıdır, kullanılan maddeler birbirine uygun olmalı ve vücuda zarar vermemelidir, ışık-ter ve yıkama haslıkları iyi olmalıdır. Özellikle antibakteriyal maddenin tekstil ürününe aktarılabilmesi için suda çözünür olması, bu işlemin yıkama dayanımını azaltmaktadır.

- Mümkün derece çok çeşitteki mikroorganizmalara karşı etkili olmak,
- Düşük konsantrasyonları bile yüksek derecede etkili olmak,
- Kullanılma yerine uygun yüksek haslıklar (Yaş haslıklar, dış hava etkenlerine dayanıklılık, ışık haslığı, uçucu olmaması, belirli temperatürlere kadar dayanıklılık) göstermek.
- Tekstil mamulünün özelliklerini olumsuz olarak etkilememek, (Kopma dayanımını

düşürmemeli, tutumunu bozmamalı, elastikiyetini azaltmamak, liflerin kimyasal ve fotokimyasal olarak zarar görmesine neden olamamalıdır).

- Boyamaları olumsuz olarak etkilememek, (Haslıklar düşmemeli, renk tonu nüansını değiştirmemeli).
- Diğer terbiye maddeleri ile geçinirliği iyi olmak,
- Normal aplikasyon yöntemleri ile çalışmaya uygun olmak,
- Rahatsız edici kokuya sahip olmamak,
- Deriye temas veya ağızdan toksik etki yapmamak veya insan sağlığına zarar vermeyecek düzeyde toksik olmak,
- Çok pahalı olmamaktır.

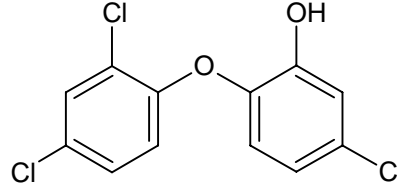
Hijyenik bitim işlemlerinde kullanılan bazı maddeler, bunların kimyasal yapıları, ticari isimleri, kalıcılıkları, etki mekanizmaları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Bakteriyosidik ve bakteriyositatik bitim işlemlerinde kullanılan maddeler

Kimyasal Yapısı	Etki Mekanizması	Ticari Adı	Kahcılığı
Çinko ve Bakır	Bilinmiyor	Steri-chrome	Var
Salisilik asit ve anilin	Bilinmiyor	Shirlan Vnicide	Var
Asetilasyon	Proteinin yapısını bozar	Asetat ve Triasetat lifi	Var
Neomycin	DNA'ya etki eder	Neomycin	Var
Kalay, bakır, ağır metal tuzları ve alaşımları	Bilinmiyor	Sanitized	Yok
Quaterner amonyum ve aminler	Hücre duvarını parçalar	Arocide Milducide	Yok
Fenoller	Hücre duvarını parçalar	Lysol, Dovicide, Car-ban, Phiso-hex, Hexachlorophene	Değişir
Civa esaslı bileşikler	Sistini parçalar	Steri-Tized, Car-ban (civalı tipi)	Var
Gümüş nitrat	Proteini parçalar	VD'nin bulunduğu kullanılmıştır	Yok
THPC	Bilinmiyor	Güç tutuşurluk maddesi	Var
Kalsiyum/sodyum propinat	Bilinmiyor	Food bacteriostat	Yok

Pamuklu mamullerin hijyenik bitim işlemlerinde bu kadar çok ve değişik bileşik kullanılabilirlerse de bunların hiç biri ideal ürün sayılmamaktadır.

Hung ve Leonas (2000), mikroorganizmaların yayılmasını azaltmak için yaygın kullanılan iki yöntem önermişlerdir. Bu yöntemlerden bir tanesi, kumaşı sıvıyı iten veya engelleyen hale getirmektir. Bu tür apre işlemleri tüketiciler açısından popülerdir. Çünkü bu işlemlerle sağlanan etki sonucu kumaşı ıslanmaya karşı korurken hava geçişine izin vermektedir. Havanın hareketi, rahatlığı ve giyim konforunu arttırmaktadır. Bu yöntem mikroorganizmaların geçirgenliğini azaltmasına rağmen, bazı mikroorganizmalar hala kumaş içersine geçebilmektedir. Kumaş içersine geçen mikroorganizmaları etkisiz duruma getirmek ve öldürmek için antimikrobiyal bileşik olarak Triklosan kullanılmaktadır (Şekil 2.18). Bu iki yöntem endüstride kullanılan nonwoven kumaşlara da uygulanmıştır. Tek banyo aplikasyonuna yönelik olarak literatürde çok fazla yayın yoktur. Tek banyo aplikasyonu işlem zamanını ve işlem adımlarını azaltmaktadır.



Şekil 2.18. Triclosanın kimyasal yapısı (antimikrobiyal işlem)

Ancak iki ayrı kimyasal apresi kombine edildiği zaman, son ürünün özellikleri farklı olabilir, kimyasallar ve/veya kimyasal ve kumaş arasındaki olası interaksiyon kumaşın performansını etkileyebilir.

Yang ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada antibakteriyal ürünler ile muamele edilmiş tekstil ürünlerinin dayanıklılıklarının geliştirilmesini araştırmışlardır. Antibakteriyal ürünler için dört ortak metod farklı sıcaklık, zaman ve konsantrasyonlarda denemiştir.

Endüstride antibakteriyal işlem için geniş anlamda geleneksel emdirme -kurutma-buharlama metodu kullanılır. Boya banyosu koşulları altında pamuk, akrilik ve PES liflerinin içerisine bakterisitlerin nüfuz etmesi daha iyi olacağından dayanıklılık geliştirilebilmektedir. Lif çekim çözeltilisine eklenen bakterisitlerin normal işlemlere göre daha dayanıklı özellik göstermektedir. Bu durum lif içerisine bakterisit yayılması ile açıklanmaktadır.

Kim ve Sun (2001), nylon kumaşların asit boyarmaddeleri ve bir kuarterner amonyum tuzu ile dayanıklı antimikrobiyal bitim işlemleri üzerine çalışmışlar ve 10 Lauder-Ometer yıkamasında sonra iyi renk haslığına sahip olduğunu bulmuşlardır.

Tsukada ve ark. (2002), metal içerikli boyarmaddeler kullanılarak antimikrobiyal olarak aktif ipek proteinlerin üretimi üzerine çalışmışlar ve ipek liflerinin tuz çekme ve boyama işleminden sonra kopma mukavemetinde önemli bir değişiklik olmadığı, kopma uzamasında hafif bir artma olduğunu bulmuşlardır.

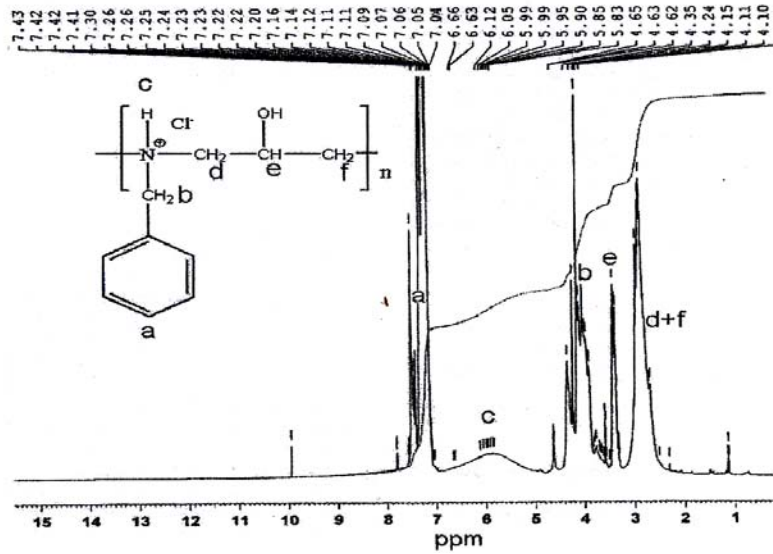
Alay ve Öktem (2002), çalışmalarında pamuk, pamuk/polyester ve modal kumaşlara ev tipi çamaşır yıkamalarında kullanılan bir ürün ile klasik antimikrobiyal bir ürün ve migrasyona uğramayan bir antimikrobiyal ürün kullanmışlar, bu üç değişik antimikrobiyal bileşiğin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakteri tiplerine karşı yıkama dayanımları incelemişlerdir (Çizelge 2.6). Konveksiyonel (bağ yapamayan) difenilalkan türevi antimikrobiyal bileşik ile bağ yapabilen alkosisilan kuarterner yapıdaki antimikrobiyal bileşik arasında, antimikrobiyal etki açısından 40 yıkamaya kadar bir fark gözlenmemiştir. Ethandiol, dodesildimetil amonyumklorür, bifenil-2-ol, 2 metil pentan-2 karışımı olan antimikrobiyal madde ile işlem görmüş pamuk, pamuk/polyester ve modal kumaşlarda; 10. yıkamadan sonra antibakteriyal aktivasyon azalması ve 15. ve 20. yıkamadan antibakteriyal etkinin kaybolduğu bulunmuştur. Ayrıca difenilalkan türevi (D), alkosisilan kuarterner yapıda (A), Ethandiol, dodesildimetil amonyumklorür, bifenil-2-ol, 2-metil pentan-2 karışımı (K) olan antimikrobiyal maddeler ile işlem görmüş kumaşların antibakteriyal aktiviteleri üzerine asidik-bazik tükürük çözeltilerinin ve asidik-bazik ter çözeltilerinin hiçbir olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir.

Çizelge 2.6. Çeşitli kumaşların inhibisyon zon çapları (cm)

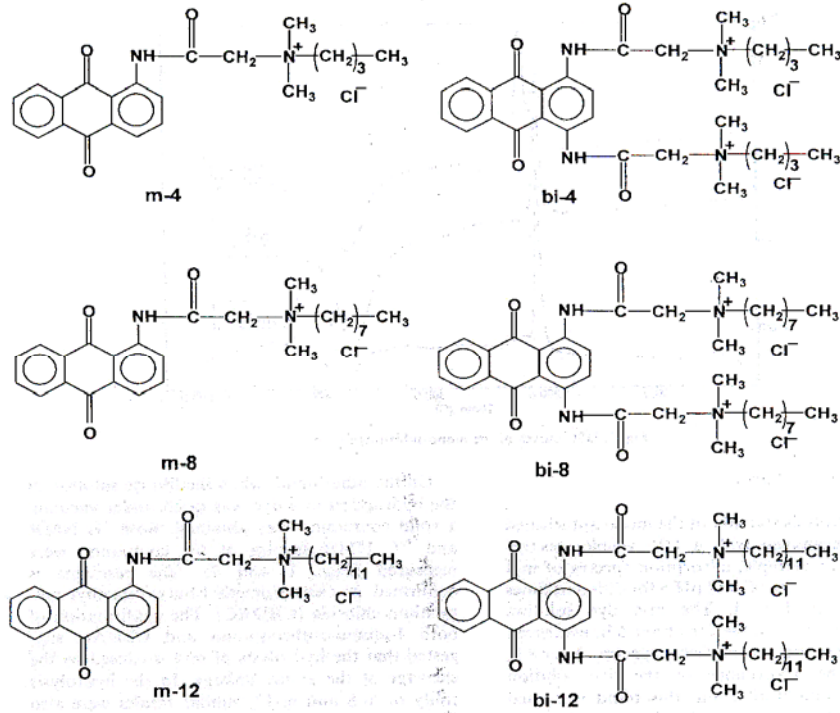
Bakteri Cinsi	<i>Staphylococcus aureus</i>						<i>Escherichia coli</i>					
	Pamuk		CO/PES		MODAL		Pamuk		CO/PES		MODAL	
	D	K	D	K	D	K	D	K	D	K	D	K
-	4	2,5	2	1	2,5	1	3	1,5	2	1	2	1
5	2	1,5	2	1	1	0,8	2,5	1,5	2	0,8	2	1
10	2	1,5	2	1	1	0,6	1,5	0,6	2	0,8	2	1
15	1,5	1	1,8	0,6	1	0,6	1,5	0,6	1,5	0,8	2	1
20	2,5	-	2,5	-	1,5	-	2,5	-	2	-	2	-
25	2	-	2,5	-	1,5	-	2,5	-	2	-	2	-
30	2	-	1,5	-	2	-	2,5	-	2	-	1,5	-
35	2	-	1,5	-	1,5	-	2,5	-	2	-	1,5	-
40	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1	-

El-Naggar ve ark. (2003), pamuk ve pamuk/polyester kumaşların ısınım ve ısıt işlemler ile antimikrobiyal korunması üzerine çalışmışlar ve apre işleminin boyamadan önce bir reaktif boyarmadde ile gerçekleştirildiğinde, boyamadan sonra geçleşene göre renk dayanımının daha çok etkilendiğini bulmuşlardır.

Çakmak ve ark.(2004), ana zincirde kuarterner nitrojen atomları içeren katyonik polielektrolitler benzilamin(BA) ile epiklorohidrinin(ECH) yoğunlaşma polimerizasyonu yoluyla sentezlemişler (Katyonik polielektrolitin H-NMR spektrumu Şekil 2.19'da verilmiştir), bu polielektrolitlerin farklı molekül ağırlıkları değişken ECH/BA mol oranları ile elde etmişlerdir. Ayrıca bu polimerlerin bakterilere, mayalara ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitesinin olup olmadığı araştırılmış ve belirli bir konsantrasyona kadar aktivitesi olduğunu bulmuşlardır.

Şekil 2.19.. Katyonik polielektrolitin ¹H-NMR spektrumu

Ma ve Sun (2004), antimikrobiyal katyonik boyarmaddelerin (Şekil 2.20) sıcaklığa ve hidrolize karşı dayanıklılığı araştırmışlar. Tek- substituentli ve iki- substituentli katyonik boyarmaddelerin 190 °C'nin altındaki sıcaklıklara dayanıklı olduğu, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bu boyaların bozunmasının, QAS bileşiklerinin bozunması ve antrokinon yapılarının bozunması olarak iki adımda gerçekleşebileceği bulmuşlardır. Bu boyaların asidik çözeltilere karşı (özellikle pH:3'e karşı) dayanıklı olduğu, hidrolizin QAS grupları ve antrokinon arasındaki amid bağında olduğu, QAS bileşenindeki alkil zincir uzunluğu arttıkça dayanıklılığın azalacağını bulmuşlardır.



Şekil 2.20. Antimikrobiyal katyonik boyaların yapıları

Ma ve Sun (2005), antimikrobiyal katyonik boyarmaddeler akrilik kumaşların boyanmasında kullanmışlar, boyama zamanının etkisi, boyama konsantrasyonu ve boyama sıcaklığı araştırmışlardır. Antimikrobiyal bitim işlemi ve boyama tek bir işlemde gerçekleştirilmiş olup, boyanan kumaşların Staphylococcus aureus ve Escherichia coli'ye karşı antimikrobiyal aktivitesinin olduğu bulmuşlardır. Boyanan kumaşlar üzerindeki antimikrobiyal aktivitenin yıkamaya karşı dayanımının daha az olmasının, yıkama boyunca lif üzerindeki boya kaybından kaynaklanmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. Boyanan orlon kumaşların antimikrobiyal etkisi

Wash times	Bacteria	Orlon treated by					
		m-4	m-8	m-12	bi-4	bi-8	bi-12
0 wash	<i>E. coli</i>	95.7%	98.6%	99.9%	97.1%	98.6%	99.9%
	<i>S. aureus</i>	86.4%	92.4%	99.9%	87.5%	93.9%	99.9%
5 washes	<i>E. coli</i>	44.0%	44.0%	81.3%	37.5%	50.0%	99.3%
	<i>S. aureus</i>	50.0%	37.5%	75.0%	36.4%	50.0%	81.8%
10 washes	<i>E. coli</i>	0%	0%	0%	0%	46.7%	60.0%
	<i>S. aureus</i>	0%	0%	0%	0%	37.5%	45.5%
20 washes	<i>E. coli</i>	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	<i>S. aureus</i>	0%	0%	0%	0%	0%	0%

Balcı ve Babaarslan (2005), antibakteriyel bitim işlemlerinin %100 pamuklu kumaş özelliklerine etkisi incelemiştir. Ön terbiyesi ve boyaması işletme şartlarında, antibakteriyel apresi laboratuvar ortamında yapılmış olan %100 pamuklu kumaş kullanmışlar. Antibakteriyel apre maddeleri kumaşlara hem emdirme hem de çektirme yöntemine göre applike edilmiştir. Apre yapılan kumaş numunelerine çeşitli performans testleri uygulanmıştır.

Buna göre kumaşın mukavemet özelliklerinde kullanılan kimyasalın cinsi ve derişiminin anlamlı etkisi görülürken, pilinglenme gibi yüzey özelliğinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Kumaşın tutum özelliklerinden olan buruşmazlık özelliklerine göre ise daha çok kullanılan kimyasalın cinsinin etki ettiği belirlenmiştir. Kumaşın haslık özelliklerine bakıldığında, referans numuneye göre hemen hemen tüm işlem görmüş numunelerin haslık özelliklerinde bir düşüş olduğu kaydedilmiştir. Kullanılan kimyasal cinsi, derişimi ve uygulama yöntemine bağlı olarak genellikle emdirme ve yüksek derişimde yapılan numunelerde daha iyi haslık sonuçları elde etmişlerdir.

3. METARYAL VE METOT**3.1. MATERYAL****3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

3.1.1.1. Dimetil sülfoksit (DMSO, %99); Merck firmasından elde edilen bu madde boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.2. Asetik asit (%); Merck firmasından elde edilen bu madde pH'ı düşürmek için kullanılmıştır.

3.1.1.3. *N,N*-Dimetilbütilamin (%98); Fluka, firmasından elde edilen bu madde boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.4. *N,N*-Dimetiloktilamin (%95); Merck firmasından elde edilen bu madde boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.5. *N,N*-Dimetildodesilamin (%95); Across firmasından elde edilen bu madde boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.6. *N,N*-Dimetilasetamid (C₄H₉NO, %99); Merck firmasından elde edilen bu madde, boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.7. 4-Nitroanilin (*p*-nitroanilin); Merck firmasından alınan bu madde diazolamada kullanılmıştır.

3.1.1.8. 8-Amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit monosodyum tuzu %85 (H-asidi); Merck firmasından alınan bu madde kenetleme bileşeni olarak kullanılmıştır.

3.1.1.9. 2-Aminofenol (*o*-aminofenol); Merck firmasından alınan bu madde, diazolamada kullanılmıştır.

3.1.1.10. Anilin; Merck firmasından alınan bu madde diazolamada kullanılmıştır.

3.1.1.11. Sodyum sülfat (Na₂SO₄); Merck firmasından alınan bu madde boyamada kullanılmıştır.

3.1.1.12. Kloroasetil klorid (C₂H₂Cl₂O, %98); Merck firmasından alınan bu madde asetilleme işlemlerinde kullanılmıştır.

3.1.1.13. Kloroform (CHCl₃, %99); sentezlerde çözücü olarak kullanılan bu madde Merck firmasından satın alınmıştır.

3.1.1.14. Dietyl eter (Et₂O, %99,5); Merck firmasından sağlanmıştır.

3.1.1.15. *N,N*-Dimetil formamid (DMF, C₃H₇NO) (%99 Merck) çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.16. EtOH (%96); Merck firmasından alınan bu madde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.17. MeOH; Aldrich den satın alınmıştır. Bu madde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.18. Aseton (%99); Merck firmasından alınan bu madde çözücü olarak kullanılmıştır

3.1.1.19. Hidroklorik asit (HCl, %37); Merck firmasından alınan bu madde çözücü olarak kullanılmıştır

3.1.1.20. Devanol (%95); Merck firmasından elde edilen bu madde boyarmadde sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.1.21. Sodyum Hidroksit(NaOH); Merck firmasından alınan bu madde pH ayarına olarak kullanılmıştır.

3.1.1.22. Sodyum Nitrit (NaNO₂); Merck firmasından alınan bu madde diazonyum tuzunun hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Tekstil Materyalleri

Viskon; Kahramanmaraş ve Gaziantep'deki Tekstil fabrikalarından sağlanmıştır. Pamuklu kumaşlar ve karışım liflerinden oluşan kumaşlar kullanılmıştır (%50 yün %50 viskon gibi); Kumaşlar Gaziantep Tekstil fabrikasından sağlanmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. pH metre: WTW 526 marka; pH kontrollerinde kullanılmıştır.

3.1.3.2. Electrothermal 9200 Erime Noktası Tayin Cihazı; (KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş)

3.1.3.3. İnkübatör: Medcenter Incucell 55,

3.1.3.4. FTIR spektral analizi; Shimadzu 8300 cihazında KBr peletleri hazırlanarak yapıldı.

3.1.3.5. UV-Görünür Bölge Spektrofotometre; Shimadzu 160 A UV-Görünür bölge Spektrofotometresi yardımıyla yapıldı.

3.1.3.6. Laboratuvar Boyama Makinesi; Ataç Lab-Dye HT10, KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş)

3.1.3.7. Ataç GK- 40 Gergefli kurutucu kullanılmıştır. KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş).

3.1.3.8. ¹H-NMR Spektrofotometresi: (İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı, Malatya).

3.1.3.9. LAB-LINE Vakum Etüvü: (KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş).

3.1.3.10. Memmert Etüvü: (KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş).

3.1.3.11. Kütle analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.3.12. BÜCHI Rotavapor R-200 Evaporatör: (KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimyasal ve Fiziksel Tekstil Laboratuvarı, Kahramanmaraş).

3.1.4. Mikroorganizmalar**3.1.4.1. Bakteriler**

Araştırmada, Escherichia coli ATCC 8739, Staphylococcus aureus Cowan 1, Klebsiella pneumoniae FMC 5, Mycobacterium smegmatis CCM 2067, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853, Enterococcus cloacae ATCC 13047, Bacillus megaterium DSM 32, Micrococcus luteus LA 2971 bakterileri kullanılmıştır.

3.1.4.2. Mantarlar

Araştırmada, n Kluyveromyces fragilis A 230, Rhodotorula rubra, Candida albicans ATCC 1023, Saccharomyces cerevisiae WET136, Trichoderma reesei RUT mantarları kullanılmıştır.

3.2. METOT

Son yıllarda artan gelir ve eğitim düzeyi sonucunda tüketicilerin beklentileri de artmaktadır. Aldıkları ürünün ekolojik ve insan sağlığına zarar vermeyen malzemelerden yapılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Doğal lifler özellikle bakteri ve mantarlar tarafından saldırıya uğradıklarında zarar görmektedirler. Doğal liflere mikroorganizmaların verdikleri zararın şekil ve derecesi, mevcut buldukları şartlara bağlı olmaktadır. Koku oluşturan bakteri, küf yapan mantar ve patojenik bakteri gibi mikroorganizmaların, kumaş yüzeyleri üzerine yapışması sonucunda, elbiseler ve tekstil materyalleri bu organizmaların taşıyıcısı haline gelebilmektedir. Birçok tekstil materyali devamlı olarak hastanelerde ve otellerde kullanılmaktadır ve bunlar organizmalar nedeniyle meydana gelen hastalıklara ve enfeksiyonlara karşı iletken rol oynayabilmektedir.

Antibakteriyal ve antimikrobiyal bitim işlemleri, tekstil ürünleri ve insan sağlığına zararlı bakteri, mantar ve mikropların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde tekstil materyaline antimikrobiyal özelliğin kazandırılması, sırasıyla boyama işlemi daha sonra da antimikrobiyal özellik kazandırma bitim işlemini gerektirmektedir. Bu durum endüstride kaybedilen büyük enerji ve zaman kaybı anlamına gelmektedir. Bu da maliyet ve iş gücüne yansımaktadır. Bu çalışmada tekstil materyali üzerinde birbirinden ayrı uygulanan boyama ve antimikrobiyal özellik kazandırma bitim işlemlerini tek bir basamakta gerçekleştirmek amaçlanmıştır.

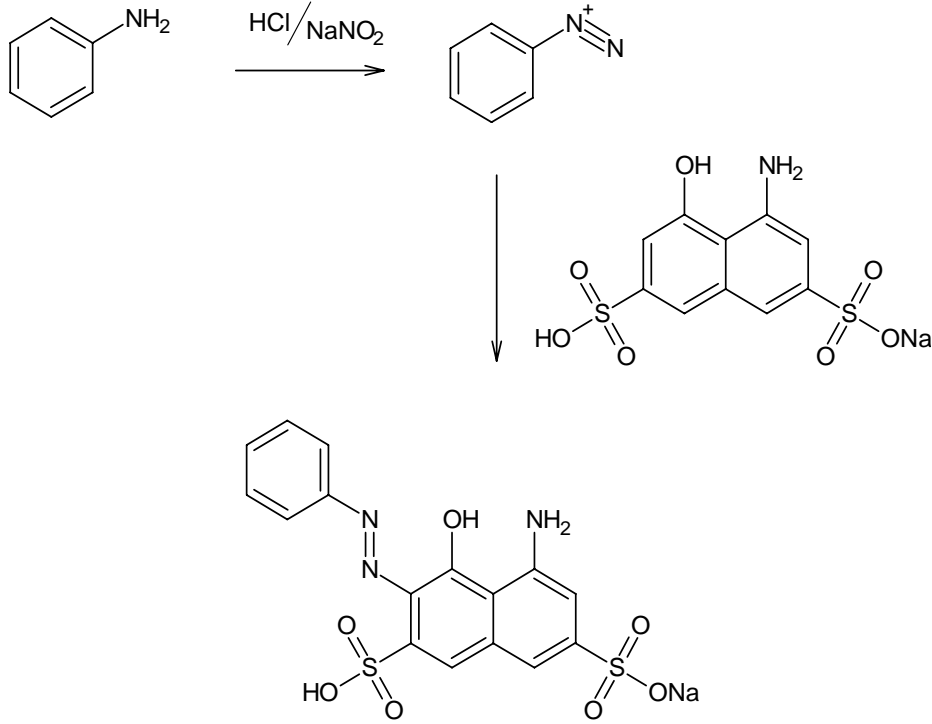
3.2.1. Anilinin Diazolanması ve H-asidine Kenetlenmesi, Sodyum-5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-fenildiazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, (I)

Literatürlerde mevcut olan bu madde, aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Erdik ve ark., 1987 ve Tunçel, 2001).

2,8 mL (0,03 mol) anilin (MK:93,13 g/mol), 15 mL su, 21 mL (0,09 mol) HCl içerisinde çözüldü. Bu karışımın sıcaklığı 0°C'ye soğutuldu. 2,2 g (0,03 mol) NaNO₂'in 4 mL sudaki çözeltisi buzdolabında ya da tuz-buz banyosunda soğutuldu. NaNO₂ çözeltisi ayırma hunisi ile damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı, 0°C'de tutuldu. İlave işlemi tamamlandığında, karıştırma işlemine bir saat daha devam edildi. Bir saat sonunda diazolanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği nişastalı iyodür kâğıdı ile test edildi.

10,23 g (0,03 mol) H-asidi, 40 mL su içerisinde çözüldü. Hazırlanan anilinin diazonyum tuzu damla damla eklendi. Kenetleme, pH 9-10 ve ortam sıcaklığı 0 °C'dir. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra, sıcaklık oda sıcaklığına getirilerek 16 saat daha karıştırıldı. Kenetlenmenin olup olmadığı TLC ile test edildi. Asitlendirilerek çöktürülen ürün süzülerek alındı. Asetonla iki kez yıkanan ürün vakum etüvünde kurutuldu. Pembe renkli ürünün (I), erime noktası, 250 °C'den büyük olup su, DMSO ve DMF'de çözünüyor. (I) boyarmaddesinin FT-IR (Ek Şekil 17) ve UV.-Görünür bölge (Ek Şekil 1 ve 4) spektral sonuçlarından, oluşturulan kimyasal yapı Şekil

3.1’de verilmiştir. (MA, 445 g/mol; MF = C₁₆H₁₂N₃NaO₇S₂). IR spektrum değerleri (KBr, cm⁻¹): 3450 (OH), 1347 (-N=N-). UV-Görünür bölge (λ_{max}, nm, H₂O): 320, 515.



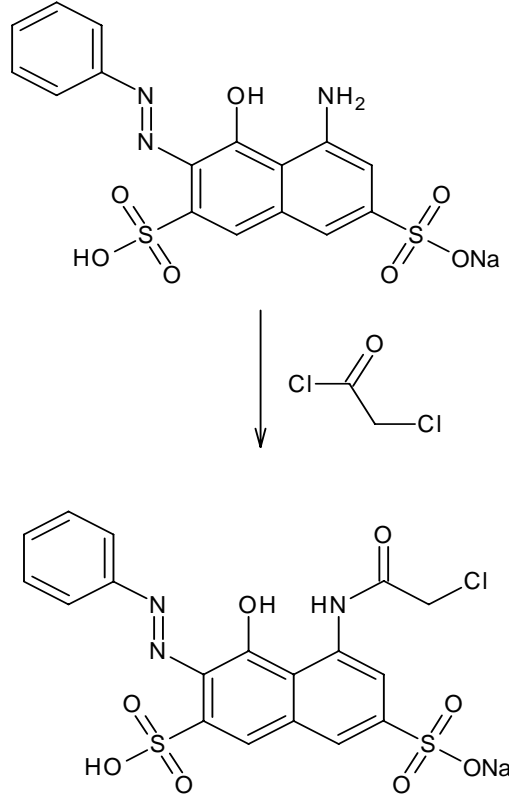
Şekil 3.1. Sodyum-5-amino-4-hidroksi-3-[(*E*)-fenildiazenil]-7-sulfonaftalin-2-sülfonat, Sentezi, (*I*)

3.2.2. Sodyum 5-[(kloroasetil)amino]-4-hidroksi-3-[(*E*)-fenildiazenyl]-7-sulfonaphthalene-2-sulfonat’ın Sentezi, (*Ia*)

Literatürlerde yer almayan bu madde, aşağıda verildiği şekilde sentezlenmiştir (Ma ve Sun, 2003).

8 g (0,0179 mol) (*I*) bileşiği ile 54 mL *N,N*-dimetilasetamid beher içerisinde karıştırıldı. Bu karışımın sıcaklığı 0°C’ye soğutuldu. 9 mL (0.112 mol) klorasetilklorid ile 268 mL kloroform ayırma hunisine kondu. Kuvvetli bir şekilde karıştırılan reaksiyon çözeltisi içerisinde klorasetilklorid-kloroform karışımı çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon çözeltisi 0°C’de 2 saat karıştırıldı ve deney ortamının sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek 16 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra; 1,8 mL (0.0224 mol) klorasetilklorid, 54 mL kloroform ayırma hunisine tekrar kondu ve damla damla deney çözeltisi içerisinde ilave edildi ve daha sonra 1 saat karıştırıldı. pH ölçümü yapıldı (pH = 0,26) ve pH’ı 3,5’a getirebilmek için 3 M’lık NaOH(12 g; 0,1 L) ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün aseton ile yıkanarak, etüvde kurutuldu. Erime noktası, 250 °C < olan kırmızı renkli (*Ia*) bileşiği, su, DMSO ve DMF’de çözünüyor (*Ia*) boyarmaddesinin önerilen kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

MK, 521,5 g/mol; MF, C₁₈H₁₃N₃NaO₈S₂Cl, IR spektrum değerleri (KBr, cm⁻¹): 3450 (OH), 1621 (-C=O), 1399 (-N=N-). (**1a**) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(*E*)-fenildiazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat’ın Sentez Reaksiyonu, (**1a**)

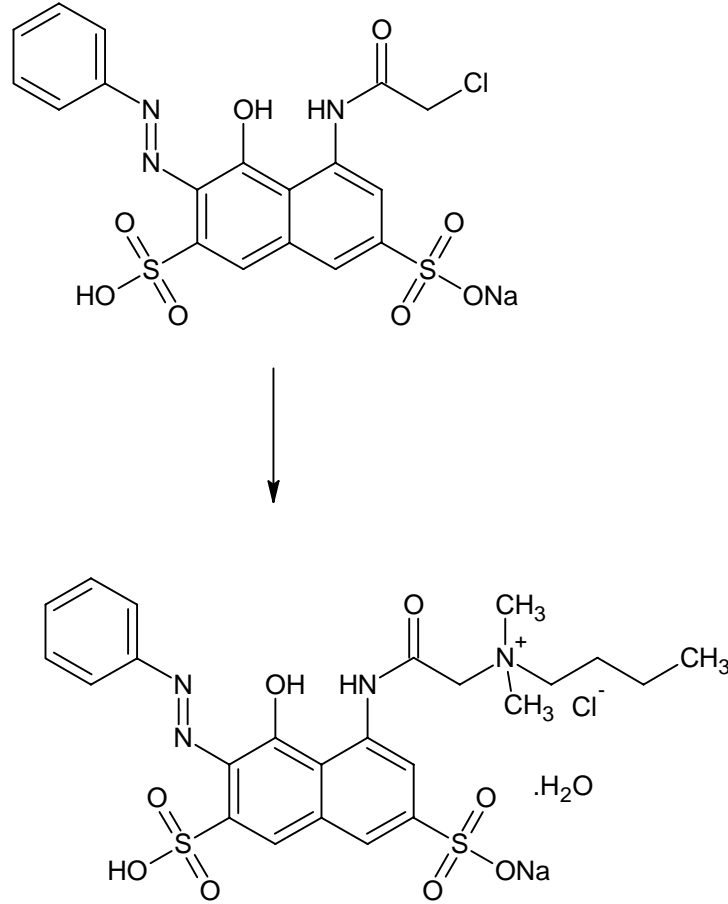
3.2.3. (**1b**) Sentezi

Literatürlerde yer almayan bu madde aşağıdaki gibi sentezlenmiştir (Kurtoğlu ve ark., 2008).

Metot 3.2.2’de verildiği şekilde sentezlenen 2 g (0,00383 mol) (**1a**) bileşiği ile 76,6 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 5,5 mL (0,0383 mol) *N,N*-dimetilbütülamın balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95°C’ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde, aseton ve eterle yıkandıktan sonra etüvde kurutuldu. Verimi %72 ve erime noktası, 250 °C’den büyük olan kırmızı renkli (**1b**) bileşiği, su, DMSO ve DMF’de çözünüyor. Molekül formülü = C₂₄H₂₈ClN₄NaO₈S₂ ve molekül kütlesi = 622,5 olan (**1b**) boyarmaddesinin elementel analiz, ¹H NMR (Ek Şekil 33), IR (Ek Şekil 19) ve UV.-görünür bölge (Ek Şekil 1 ve 5) spektral sonuçlarından, elde edilen verilerden oluşturulan kimyasal yapı Şekil 3.3 de verilmiştir.

^1H NMR verileri (300 MHz, D_2O , δppm): 8.40 (s, naph-NH-CO-), 7.53 (s, naph-H), 7.46 -7.45 (d, Ar-H), 7.37-7.35 (d, naph-H), 7.06-7.02 (t, Ar-H), 6.83-6.77 (s, naph-H), 6.66-6.61 (t, Ar-H), 4.35 (s, naph-OH), 3.76 (s, -NH-CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 3.67 [s, - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$], 3.36-0.53 (m, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 45.46; H, 5.03; N, 7.91; S, 9.35. Hesaplanan (%): C, 44.96; H, 4.72; N, 8.74; S, 10.00. IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3457 (-OH), 2925 (Alifatik C-H), 1632 (-C=O). 1396 (-N=N-). UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 275,1682; 325, 2135; 505, 5197.



Şekil 3.3. (Ib) Boyarmaddesinin Sentezi

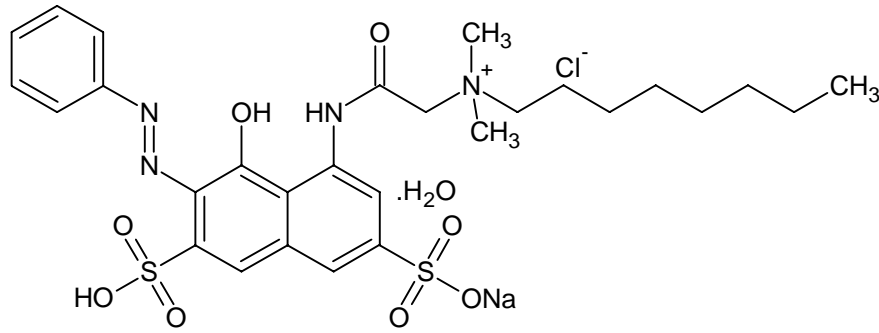
3.2.4. (Ic) Sentezi

2 g (0,00383 mol) (Ia) bileşiği ile 76,6 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 8,3 mL (0,0383) mol *N,N*-dimetiloktilamin, balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı $95\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde, aseton ve eterle yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %62 ve erime noktası, $250\text{ }^\circ\text{C}$ < olan (Ic) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor. Molekül formülü = $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{NaO}_8\text{S}_2$ ve molekül kütlesi = 678,5 olan kırmızı renkli (Ic) boyarmaddesinin elementel analiz, ^1H NMR (Ek Şekil 34), IR (Ek Şekil 20) ve UV.-görünür bölge (Ek Şekil

1 ve 6) spektral sonuçlarından, elde edilen verilerden oluşturulan kimyasal yapı Şekil 3.4'de verilmiştir.

^1H NMR verileri (300 MHz, D_2O , δppm): 8.71 (d, Ar-H), 8.24 (s, naph-NH-CO-), 8.05–8.03 (m, Ar-H), 7.65–6.92 (m, Ar-H), 4.03 (s, naph-OH), 3.76 (s, -CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$ -), 3.66 [s, -N(CH_3) $_2$ -], 3.34–3.29 [t, - $\text{N}^+\text{-CH}_2$ -], 3.02 (s, - CH_2 -), 0.669 (s, - CH_3). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 47.96; H, 5.03; N, 7.99; S, 9.15. Hesaplanan (%): C, 48.24; H, 5.49; N, 8.04; S, 9.20. IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3452 (-OH), 2928 (alifatik-H), 2857 (alifatik-H), 1632 (C=O), 1396 (-N=N-). UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 275, 1323; 325, 1477; 515, 3352.

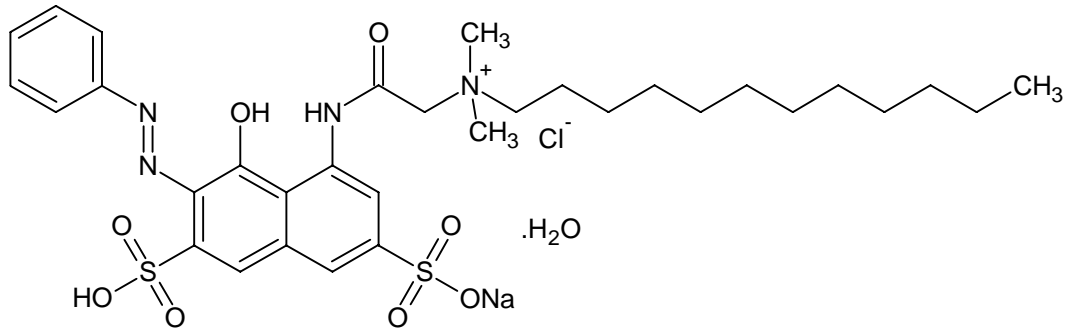


Şekil 3.4. (*1c*) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

3.2.5. (*1d*) Sentezi

2 g (0,00383 mol) (*1a*) bileşiği ve 76,6 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 11 mL (0,0383 mol) *N,N*-Dimetildodesilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95 °C'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı. Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde aseton ve eterle yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %66 ve erime noktası, 250 °C < olan kırmızı renkli (*1d*) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor. Molekül formülü = $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{NaO}_8\text{S}_2$ ve molekül kütlesi = 734,5 olan (*1d*) boyarmaddesinin UV-Görünür bölge (Ek Şekil 1 ve 7), FT-IR (Ek Şekil 21), ^1H -NMR spektrumu (Ek Şekil 35), kütle spektrumu (Ek Şekil 39) değerleri ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. (*1d*) maddesi için önerilen yapı Şekil 3.5'de verilmiştir.

^1H NMR verileri (300 MHz, D_2O , δppm): 8.79 (t, Ar-H), 8.54 (s, naph-NH-CO), 8.23 (s, naph-H), 8.15 (s, Ar-H), 7.8–6.90 (Ar-H ve naph-H), 6.57 (s, -OH), 3.76 (s, -CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$ -), 3.02 [s, -N(CH_3) $_2$ -], 1.43-0.59 (alifatik-H). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 49.56; H, 5.73; N, 7.89; S, 9.01. Hesaplanan (%): C, 51.02; H, 6.15; N, 7.44; S, 8.51. IR eğerleri (KBr, cm^{-1}): 3455 (-OH), 2928 (alifatik C-H), 2857 (alifatik C-H), 1396 (-N=N-). UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 275, 1220; 310, 1227; 515, 2522. Kütle (API-ES); (m/z, -Cl-C $_6$ H $_5$ -N=N): 570; (m/z M-HCl-C $_6$ H $_5$ -N-SO $_3$): 504; (m/z, -N-CO- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -(CH_2) $_{11}$ CH $_3$ Cl): 410; (m/z, -Cl-C $_6$ H $_5$ -N=N-C $_{10}$ H $_3$ -OH- (SO $_3$) $_2$ H): 272; (m/z, M- C $_6$ H $_5$ -N=N- C $_{10}$ H $_3$ -OH- (SO $_3$) $_2$ H-(CH_2) $_8$ CH $_3$): 179.



Şekil 3.5. (1d) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

3.2.6. *o*-Aminofenol'ün Diazolanması ve H- asidine Kenetlenmesi, (2)

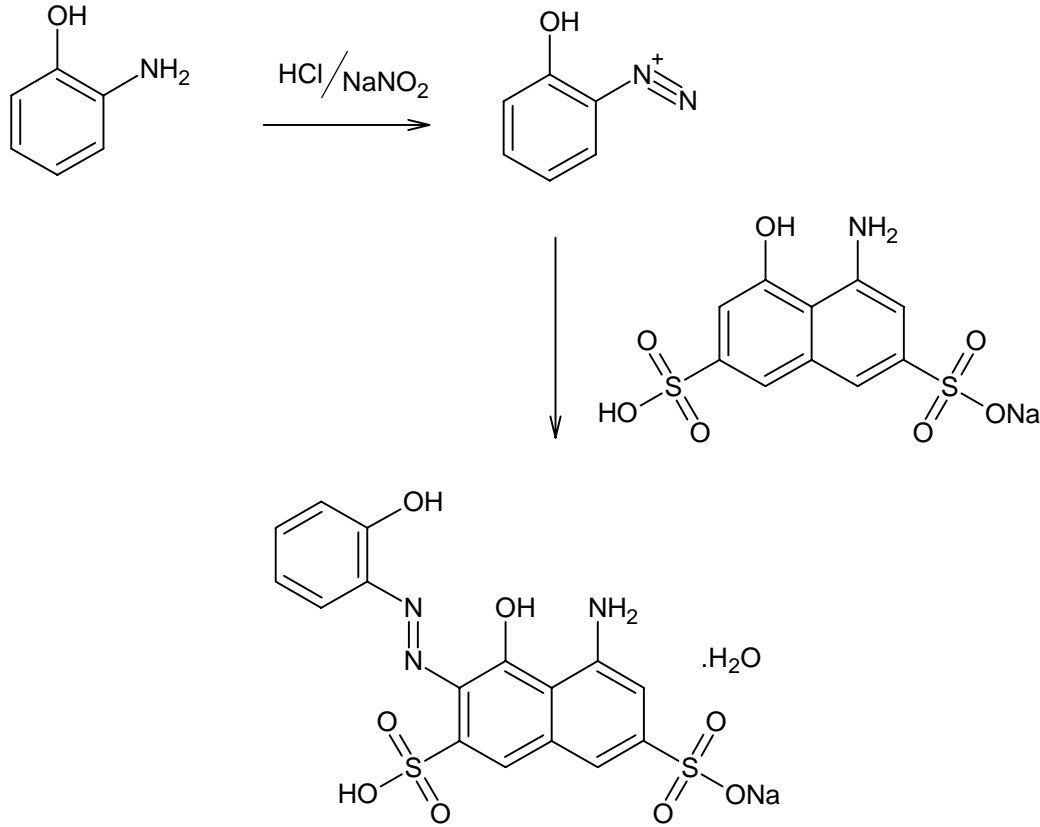
Literatürlerde mevcut olan bu madde aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Hrdina ve ark., 2004; Yıldız ve Boztepe, 2002).

5,02 g (0,046 mol) 2-aminofenol (MK:109,13 g/mol), 38,3 mL su, 8,1 mL (0.097 mol) HCl içerisinde çözüldü. Bu karışımın sıcaklığı 0°C'ye soğutuldu. 4,5 g (0.065 mol) NaNO₂'nin 50 mL sudaki çözeltisi buzdolabında ya da tuz-buz banyosunda soğutuldu. NaNO₂ çözeltisi ayırma hunisi ile damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 0 °C de tutuldu. İlave işlemi tamamlandığında, karıştırma işlemine bir saat daha devam edildi. Bir saat sonunda diazolanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği nişastalı iyodür kâğıdı ile test edildi.

15,69 g (0,046 mol) H-asidi, 20 mL su, 9 mL 5N'lik NaOH (20 g; 0,1 L) ve 15 g buz ile karıştırıldı. Hazırlanan *o*-aminofenolün diazonyum tuzu damla damla eklendi. Kenetleme pH'ı 9–10 ve ortam sıcaklığı 0 °C'dir. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına getirilerek, bu sıcaklıkta 16 saat daha kuvvetli bir şekilde karıştırıldı. Kenetlenmenin olup olmadığı TLC ile test edildi. Asitlendirilerek çöktürülen ürün süzülerek alındı. Asetonla iki kez yıkanan ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası, 250 °C < olan mor renkli (2) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözüldü.

Molekül formülü = C₁₆H₁₂N₃NaO₈S₂ ve molekül kütlesi = 461. (2) maddesinin UV-Görünür bölge (Ek Şekil 2 ve 8) ve FT-IR (Ek Şekil 22) analiz sonuçlarından elde edilen kimyasal yapısı Şekil 3.6'da verilmiştir.

IR değerleri (KBr, cm⁻¹): 3417 (-OH), 1390 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, H₂O): 280, 310, 520.



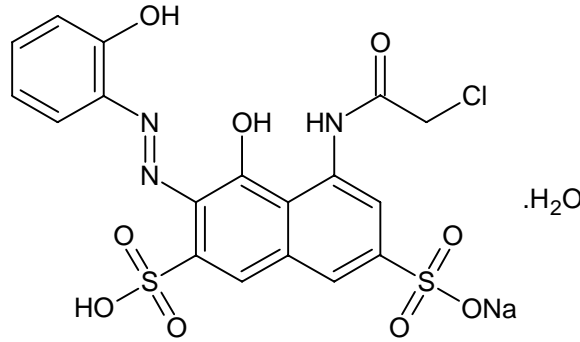
Şekil 3.6. Sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonafthalin-2-sulfonat'ın Sentez Reaksiyonu, (2)

3.2.7. Sodyum 5-[(kloroasetil)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonafthalin-2-sulfonat, (2a) Sentezi

3,6 g (0,008 mol) (2) bileşiği ve 20 mL saf su deney balonu içerisinde karıştırıldı. Bu karışımın sıcaklığının 0°C'ye ulaşması sağlandı. Reaksiyon çözeltisinin pH'ına bakılarak (pH = 5,93) pH %20'lik CH₃COONa çözeltisi ile 2–3 aralığına çekildi. 0,64 mL (0.008 mol) klorasetilklorid ve 28 mL devanol çözeltisi hazırlanarak buzdolabında soğutuldu. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 0°C'ye ulaştığında, %20'lik CH₃COONa çözeltisi yardımıyla, pH 2–3 aralığında tutularak, hazırlanan klorasetilklorid-devanol çözeltisi hızlı bir karıştırma ile deney balonu içerisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon çözeltisi 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra, sıcaklık oda sıcaklığına getirilerek sabah kadar karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra 1 mL devanol ve 0,1 mL klorasetilklorid çözeltisi tekrar hazırlandı ve reaksiyon karışımının içerisine oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışımın pH'ına bakılarak (pH: 1,1), 5 N'lik NaOH ile 3,5'a yükseltildi ve 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisinin çözücüsü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, aseton ve eterle yıkanarak, etüvde kurutuldu. Erime noktası, 250 °C' < olan mor renkli (2a) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözüldü.

Molekül formülü = C₁₈H₁₃ClN₃NaO₉S₂ ve molekül kütlesi = 537,5 olan (2a) boyarmaddesinin FT-IR (Ek Şekil 23) analiz sonuçları ve önerilen yapısı Şekil 3.7'de verilmiştir.

IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3415 (-OH), 2929 (alifatik C-H), 2860 (alifatik C-H), 1390 (-N=N-).



Şekil.3.7. Sodyum 5-[(kloroasetil)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat, (**2a**)'nın Yapısı

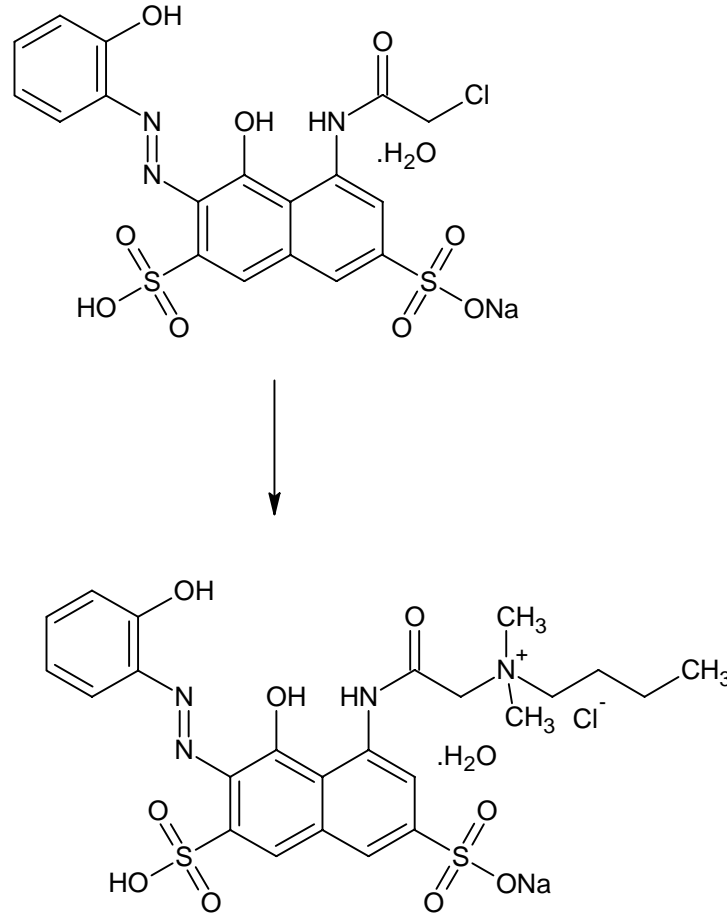
3.2.8. (**2b**) Sentezi

1 g (0,00186 mol) (**2a**) bileşiği ile 37,2 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 2,6 mL (0,0186 mol) *N,N*-dimetilbütilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında hızlı bir şekilde karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95 °C'ye ulaştırıldı 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde asetonla yıkanarak, etüvde kurutuldu. Bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (**2b**) bileşiği su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{NaO}_9\text{S}_2$ ve molekül kütlesi = 638,5 olan (**2b**) boyarmaddesinin UV-Görünür bölge (Ek Şekil 2 ve 9), FT-IR (Ek Şekil 24) ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Ek Şekil 36) değerleri ve elementel analiz sonuçlarına göre önerilen yapısı Şekil 3.8'de verilmiştir.

$^1\text{H NMR}$ verileri (300 MHz, D_2O , δppm): 15.61(s, Ar-OH), 10.50 (s, naph-NH-CO-), 7.91 (s, naph-H), 7.77 -7.75 (d, Ar-H), 7.37-7.35 (d, naph-H), 6.90-6.87 (t, Ar-H), 3.69 (s, naph-OH), 3.36 (s, -N-CO-CH₂-N⁺), 3.01 [s, -N⁺(CH₃)₂-], 2.50-0.86 (alifatik C-H). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 44.16; H, 5.03; N, 7.99; S, 9.25. Hesaplanan (%): C, 43.87; H, 4.60; N, 8.53; S, 9.76. IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3421 (-OH), 2929 (alifatik C-H), 1390 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , □): 280, 2403; 310, 2570; 520, 5134.



Şekil 3.8. (2b) Boyarmaddesinin Sentez Reaksiyonu ve Önerilen Yapısı

3.2.9. (2c) Sentezi

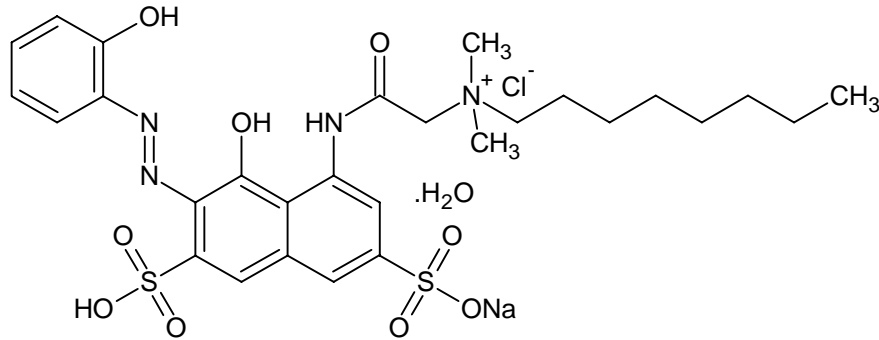
1 g (0,00186 mol) (2a) bileşiği ile 37,2 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 4,03 mL (0,0186 mol) *N,N*-Dimetiloktilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95°C'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde, asetonla yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %81 ve bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (2c) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = C₂₈H₃₆ClN₄NaO₉S₂ ve molekül kütlesi = 694,5 olan (2c) boyarmaddesinin elementel analiz, ¹H NMR (Ek Şekil 37), FT-IR (Ek Şekil 25) ve UV.-Görünür bölge (Ek Şekil 2 ve 10) spektral sonuçları ve önerilen kimyasal yapısı Şekil 3.9'da verilmiştir.

¹H NMR verileri (300 MHz, D₂O, δppm): 8.25 (s, naph-H), 7.43 (s, naph-NH-CO-), 7.41 (s, Ar-H), 7.34 (s, Ar-H), 7.25—7.22 (d, Ar-H), 3.75 (s, -OH), 3.19 (s, -CO-CH₂-N⁺-), 2.83 [s, -N(CH₃)₂-], 2.73-0.65 (alifatik-H). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 47.96; H, 5.03; N, 7.99; S, 9.15. Hesaplanan (%): C, 47.15; H, 5.37; N, 7.86; S, 8.99. IR

değerleri (KBr, cm^{-1}): 3454 (-OH), 2925 (alifatik C-H), 1631 (-C=O), 1346 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 280, 4842; 315, 5377; 515, 12622.



Şekil 3.9. (2c) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

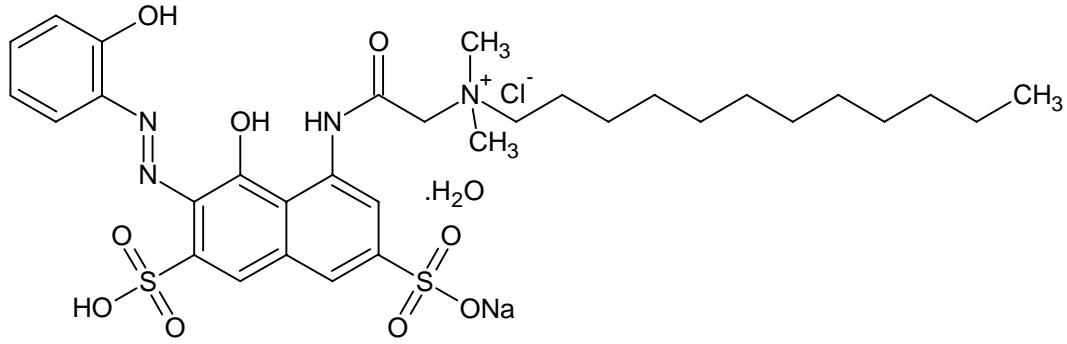
3.2.10. (2d) Sentezi

1 g (0,00186 mol) (2a) bileşiği ile 37,2 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 5,3 mL (0,0186 mol) *N,N*-Dimetildodesilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında hızlıca karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95°C 'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde asetonla yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %71 ve bozunma noktası, $250^\circ\text{C} <$ olan mor renkli (2d) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{NaO}_9\text{S}_2$ ve molekül kütlesi = 750,5 olan (2d) boyarmaddesinin, UV-Görünür bölge (Ek Şekil 2 ve 11), FT-IR (Ek Şekil 26), $^1\text{H-NMR}$ (Ek Şekil 38) spektrumu ve DTA grafiği (Ek Şekil 41) alınarak sonuçları yorumlanmıştır (Şekil 3.10).

^1H NMR verileri (300 MHz, D_2O , δppm): 8.25 (s, naph-NH-CO-), 7.75 (s, Ar-H), 7.30 (s, naph-H), 7.10 (s, Ar-H), 3.75 (s, -OH), 3.22 (s, -CO- CH_2 - N^+ -), 2.83 [s, - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -], 2.67 [s, - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ - CH_2 -], 0.97-0.95(d, - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 0.60 (t, N^+ - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3). Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 49.26; H, 6.33; N, 7.59; S, 8.05. Hesaplanan (%): C, 49.96; H, 6.03; N, 7.28; S, 8.34. IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3450 (-OH), 2925 (alifatik C-H), 1630 (C=O), 1375 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 280, 3044; 315, 3436; 515, 8924. DTA verileri; 50°C 'de görülen endotermik pik absorbe edilen su molekülünü ve 280°C 'de gözlenen ekzotermik pik (2d) boyarmaddesinin erime noktasını göstermektedir.



Şekil 3.10. (2d) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

3.2.11. *p*-Nitroanilin'in Diazolanması ve H-asidine Kenetlenmesi, (3)

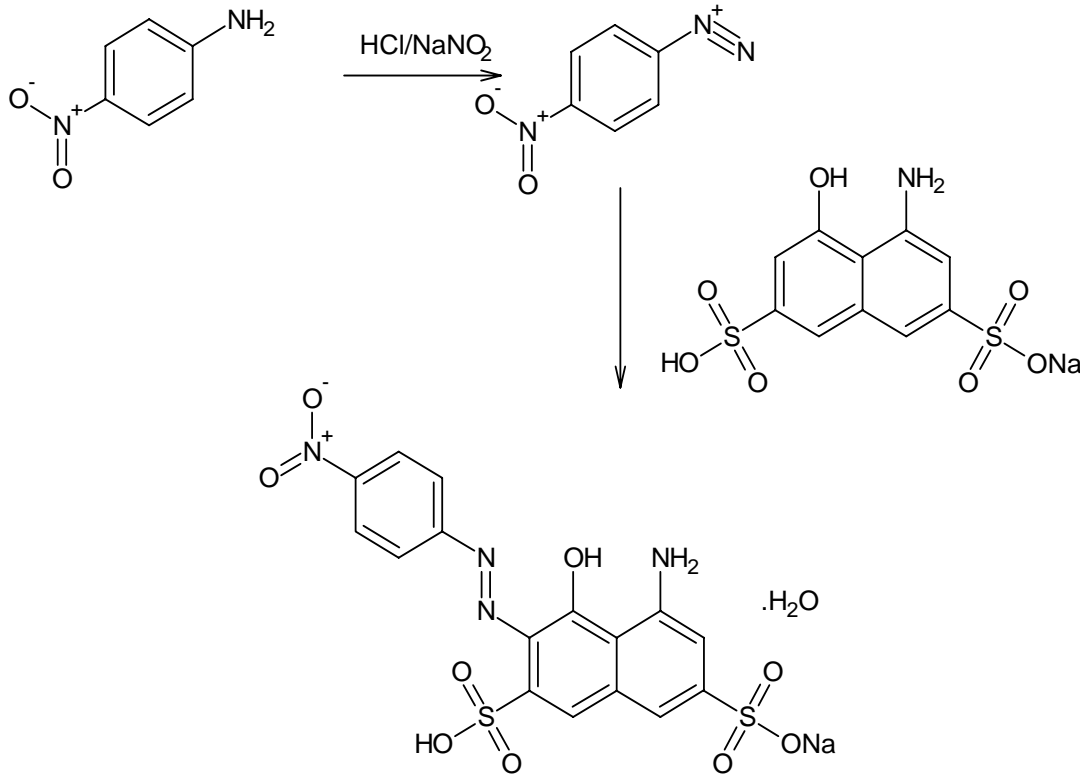
Literatürlerde mevcut olan bu madde aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Tunçel, 2001).

5 g *p*-nitroanilin (0,036 mol), 18 mL su, 10,8 mL (0.130 mol) HCl içerisinde çözüldü. Bu karışımın sıcaklığı 0°C'ye soğutuldu. 4,37 g (0.063 mol) NaNO₂'nin 20,6 mL sudaki çözeltisi buzdolabında soğutuldu. NaNO₂ çözeltisi ayırma hunisi ile damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 0 °C de tutuldu. İlave işlemi tamamlandığında, karıştırma işlemine bir saat daha devam edildi. Bir saat sonunda diazolanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği nişastalı iyodür kâğıdı ile test edildi.

12,28 g (0,036 mol) H-asidi, 48 mL su ile karıştırıldı. Hazırlanan anilinin diazonyum tuzu damla damla eklendi. Kenetleme pH 9–10 ve ortam sıcaklığı 0 °C'dir. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık oda sıcaklığına getirilerek 16 saat daha karıştırıldı. Kenetlenmenin olup olmadığı TLC ile test edildi. Asitlendirilerek çöktürülen ürün süzülerek alındı. Aseton ile iki kez yıkanan ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası, 250 °C< olan mor renkli (3) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = C₁₆H₁₁N₄NaO₉S₂ ve molekül kütlesi = 490. (3) boyarmaddesinin sentez reaksiyonu Şekil 3.11'de açıklanmıştır.

IR değerleri (KBr, cm⁻¹): 3417 (-OH), 2862 (alifatik C-H), 1384 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, H₂O): 325, 430, 515. (3) maddesinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 27'de, UV.-Görünür Bölge spektrumu Ek Şekil 3 ve 12'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat Sentezi, (3)

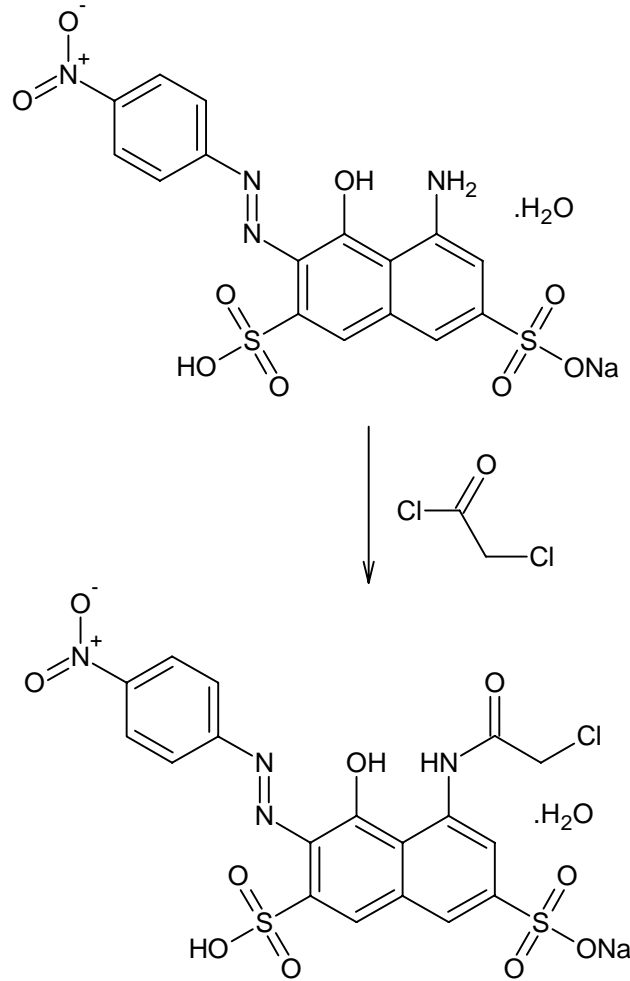
3.2.12. Sodyum 5-[(kloroasetil)amino]-4-hidroksi-3-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat, (3a) Sentezi

Literatürlerde yer almayan bu madde aşağıda verildiği şekilde sentezlenmiştir.

8 g (0,0163 mol) (3) bileşiği ve 49 mL *N,N*-dimetilasetamid beher içerisine kondu. Deney ortamının sıcaklığı 0 °C'ye ulaşması sağlandı. 8,2 mL (0.103 mol) klorasetilklorid ile 244 mL kloroform ayırma hunisine kondu. Hızlı bir şekilde karıştırılan reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 0°C'ye ulaştığında klorasetilklorid-kloroform çözeltisi çok yavaş bir şekilde deney çözeltisi içerisine damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon çözeltisi 0°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık oda sıcaklığına getirilerek 16 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra; 1.63 mL (0.0206 mol) klorasetilklorid, 49 mL kloroform ayırma hunisine kondu ve damla damla reaksiyon karışımının içine ilave edildi. 1 saat karıştırıldı. Karışımın pH'ına bakılarak (ortam pH'ı =1,6) 3,5'a yükseltmek için 3M NaOH ilave edildi. 3 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisinin çözücüsü evaporatör ile düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde aseton ile yıkanarak, etüvde kurutuldu. Bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (3a) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözüyor.

Molekül formülü = C₁₈H₁₂ClN₄NaO₁₀S₂ ve molekül kütlesi = 566,5 olan (3a) boyarmaddesinin, FT-IR (Ek Şekil 28) spektrumu alınmış olup önerilen yapı aşağıda verilmiştir.

IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3413 (-OH), 2922 (alifatik C-H), 2854 (alifatik C-H), 1616 (C=O), 1386 (-N=N-).



Şekil 3.12. Sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat, (**3a**) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

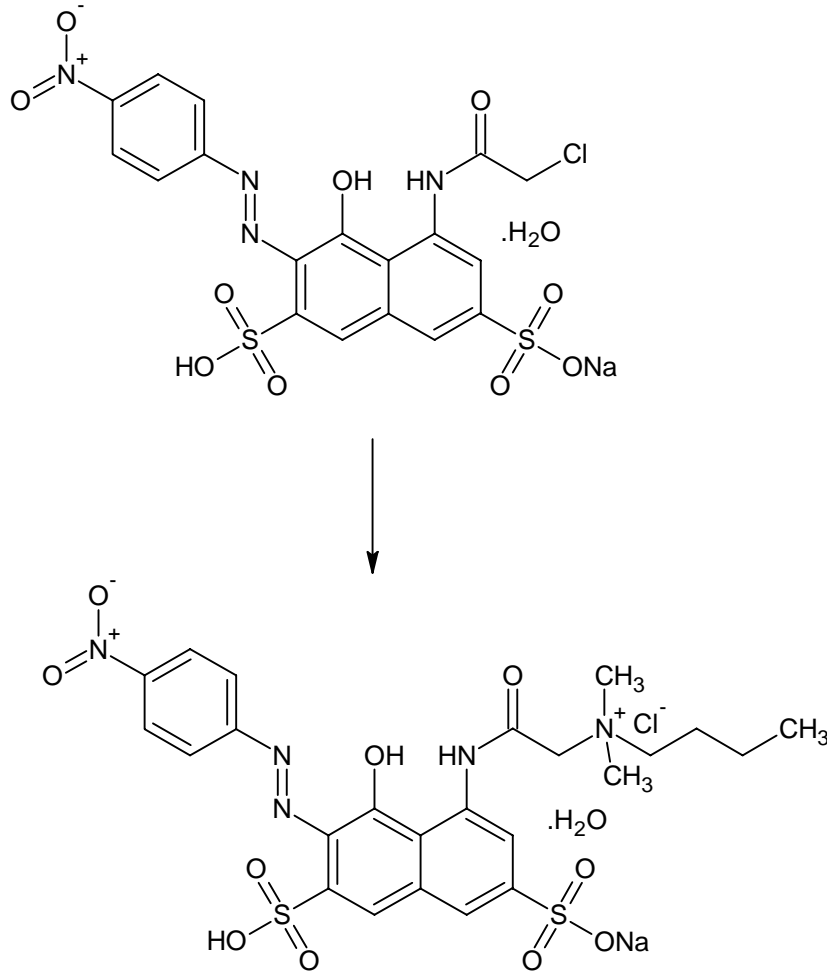
3.2.13. (**3b**) Sentezi

Metot 3.2.12'ye göre sentezi yapılan (**3a**) bileşiği 4 g (0,00705 mol) ile 141 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 10 mL (0,0705 mol) *N,N*-dimetilbütilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında hızlıca karıştırıldı ve reaksiyon karışımının sıcaklığı 95 °C'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen madde aseton ve eterle yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %53 ve bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (**3b**) boyarmaddesi, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ClN}_5\text{NaO}_{10}\text{S}_2$ ve molekül kütlesi = 667,5 olan (**3b**) boyarmaddesinin yapısı elementel analiz, IR (Ek Şekil 29) ve UV.-görünür bölge (Ek Şekil 3 ve 13) spektral sonuçları ve önerilen kimyasal yapısı Şekil 3.13'de verilmiştir.

IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3411 (-OH), 2927 (alifatik C-H), 2875 (alifatik C-H), 1616 (-C=O), 1334 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 275, 2022; 305, 2144; 345, 2222; 505, 4244. Elementel Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 42.66; H, 3.97; N, 9.96; S, 9.10. Hesaplanan (%): C, 42.01; H, 4.26; N, 10.21; S, 9.35.



Şekil 3.13. (3b) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

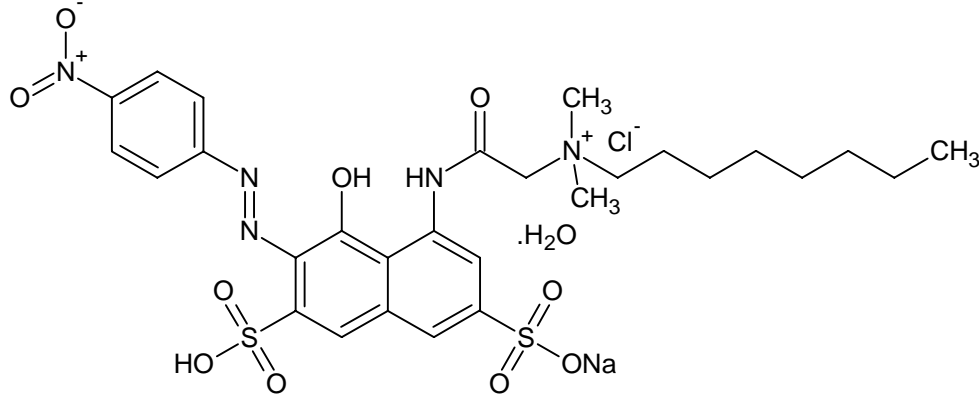
3.2.14. (3c) Sentezi

4 g (0,00705 mol) (3a) bileşiği ile 141 mL DMF ile deney balonu içerisine kondu. 15,2 mL (0,0705 mol) N,N-Dimetiloktilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında hızlıca karıştırıldı ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı 95 °C'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Daha sonra çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen ham madde eterle yıkandı ve etüvde kurutuldu. Verimi %64 ve bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (3c) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = $C_{28}H_{35}ClN_5NaO_{10}S_2$ olan molekül kütlesi = 723,5 olan (**3c**) boyarmaddesinin yapısı elemental analiz, IR (Ek Şekil 30) ve UV.-Görünür bölge (Ek Şekil 3 ve 14) spektral sonuçları ve önerilen kimyasal yapısı Şekil 3.14'de verilmiştir.

IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3450 (-OH), 2923 (alifatik C-H), 2854 (alifatik C-H), 1616 (C=O), 1332 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 345, 2413; 515, 4601. Elemental Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 45.06; H, 5.87; N, 9.69; S, 8.86. Hesaplanan (%): C, 45.31; H, 5.02; N, 9.44; S, 8.64.



Şekil 3.14. (**3c**) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

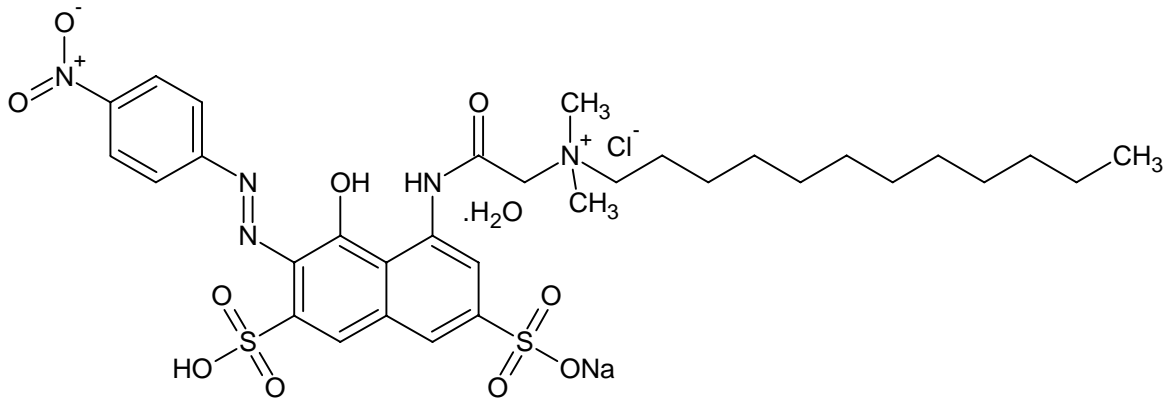
3.2.15. (**3d**) Sentezi

4 g (0,00705 mol) (**3a**) bileşiği ile 141 mL DMF deney balonu içerisine kondu. 20,1 mL (0,0705 mol) *N,N*-Dimetildodesilamin balon içerisine yavaşça ilave edildi. Balon sıcak su banyosunda geri soğutucu altında hızlıca karıştırıldı ve reaksiyon karışımının sıcaklığı 95 °C'ye ulaştığında 3 saat karıştırıldı.

Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün eterle yıkanarak, etüvde kurutuldu. Verimi %75 ve bozunma noktası, 250 °C < olan mor renkli (**3d**) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünüyor.

Molekül formülü = $C_{32}H_{43}ClN_5NaO_{10}S_2$ ve molekül kütlesi = 779,5 olan (**3d**) boyarmaddesinin UV-Görünür bölge (Ek Şekil 3 ve 15), FT-IR (Ek Şekil 31), kütle spektrumu (Ek Şekil 40) ve elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiş olup önerilen kimyasal yapı Şekil 3.15'de görülmektedir.

Elemental Analiz Sonuçları; Bulunan (%): C, 47.96; H, 5.03; N, 7.99; S, 9.15. Hesaplanan (%): C, 48.15; H, 5.68; N, 8.77; S, 8.03. IR değerleri (KBr, cm^{-1}): 3413 (-OH), 2923 (alifatik C-H), 2852 (alifatik C-H), 1616 (C=O), 1386 (-N=N-). UV.-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O , \square): 275, 14933; 345, 1337; 515, 1935. Kütle (API-ES); (m/z, M-H-C₆H₄-NO₂-): 635,5; (m/z, M-(CH₃)(CH₂)₁₁CH₃): 572,5; (m/z, M-NH-CO-CH₂N(CH₃)₂-(CH₂)₁₁-CH₃): 485,5; (m/z, M-NO₂-C₆H₄-N₂HOC₁₀H₅(SO₃)₂): 300,5; (m/z, M-NO₂-C₆H₄-N₂OH-C₁₀H₄(SO₃)₂-(CH₂)₁₁-CH₃Cl): 101; (m/z, M-NO₂-C₆H₄-N₂HOC₁₀H₅(SO₃)₂-(CH₂)₁₁-CH₃): 179.



Şekil 3.15. (3d) Boyarmaddesinin Önerilen Yapısı

3.3. BOYAMA

3.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve Boyama İşlemleri

Çalışma Şekli:

0,4g Boyarmadde

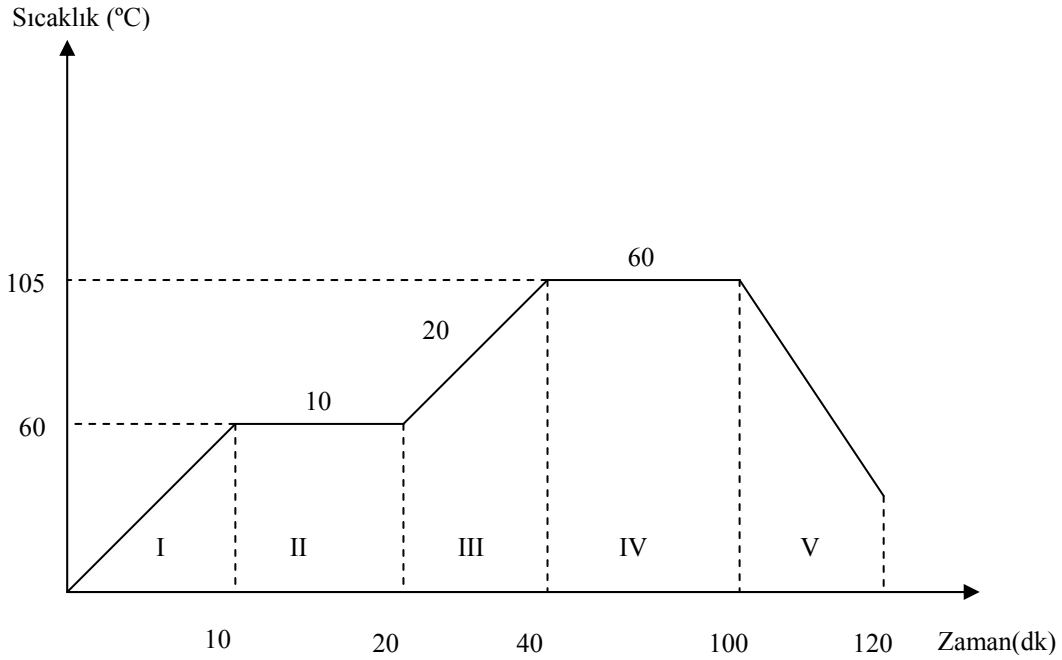
100 mL saf su

0,4g Na₂SO₄

pH:3 (asetik asit kullanılmıştır)

Sentezlenen bileşiklerin (*1, 1a, 1b, 1c, 1d, 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 3, 3a, 3b, 3c, 3d*) boya banyoları şu şekilde hazırlandı. Boyarmaddelerden 0,4 g tartıldı. Destile su ile 100 mL çözeltisi hazırlanarak boyama tüplerine kondu. Bu çözelti üzerine, 0,4 g Na₂SO₄ ilave edildi. Asetik asit çözeltisi ile ortamın pH'ı 3'e düşürüldü.

Boyama işlemi için pamuk, viskon, %50-%50 viskon-yün karışımı kumaş türlerinden küçük parçalar alınarak (her boya için 3'er tane olmak üzere) 45 ayrı numune hazırlandı. Bu kumaş örnekleri boyama tüplerine daldırıldı. Daha sonra boyama tüpleri, boyamada kullanılan IR Ataç Lab-Dye HT10 makinesine yerleştirilerek, aşağıdaki verilen boyama programına göre boyama işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.16. Antimikrobiyal Boyarmaddelerle Yapılan Boyamada Sıcaklık-Zaman Diyagramı

Boyama Programına Göre:

I. Bölgede 10 dakikada oda sıcaklığından, 60 °C yükseltilecek; II. Bölgede 60 °C sıcaklığında, 10 dakika bekleyecektir. III. Bölgede 20 dakika içinde sıcaklık 60 °C den 105 °C'ye çıkacak; IV. bölgede numune, 60 dakika süreyle, 105 °C'de bekleyecektir. V. bölgede 20 dakika içinde sıcaklık 105 °C'den 40 °C'ye düşürülecek yani soğutma yapılacaktır.

Boyama işlemi bittikten sonra tüpler boyama makinesinden çıkarıldı. Boyanmış kumaş parçaları musluk suyuyla durulandı. Yıkanan kumaşlar, 60°C'de kurutuldu.

3.4. ANTİBAKTERİYAL VE ANTİFUNGAL ÇALIŞMALAR

Elde edilen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddelerinin antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon metodu kullanılarak test edilmiştir. Bu boyarmaddeler öncelikle konsantrasyon 2000 ppm olacak şekilde saf su içerisinde hazırlanmıştır. Boyarmaddelerden mikropipet ile 50 µL çekilerek, 6mm çapındaki boş steril disklerle emdirilmiştir. Ayrıca sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddeleri ile boyanan %50-%50viskon-yün karışımı kumaşlar 6mm çapında kesilerek antimikrobiyal aktivitesi test edilmiştir.

3.4.1. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması

Bakteri suşları Nutrient Broth (Difco)'a aşılarak 37±0,1°C'de, maya suşları da Sabouraud Dextrose Broth (Difco)'a aşılarak 25±0,1°C'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Sterilize edilmiş ve 45–50°C'ye kadar soğutulmuş Mülller-Hinton Agar (MHA, Oxoid) ve Sabouraud Dextrose Agar (SDA) belirtildiği şekilde hazırlanan bakteri (0,1 mL

de108 adet/mL) ve maya (0,1 mL de 108 adet/mL) suşlarının buyyonlardaki kültürleri ile aşılansarak, Vortex t p karıştırıcıda çalkalandıktan sonra 9.0 cm çapındaki steril petri kutularına yaklaşık 15 mL dağıtılmıştır.

3.4.2. (3b), (3c) ve (3d) Boyarmaddelerinin ve Boyanmış Kumaşların Mikroorganizma Kültürlerine Uygulanması

Katılaşan Agar  zerine sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) ile emdirilmış diskleri ve kumaşlar hafifçe bastırılarak aralarında 2 cm kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4°C’de 2 saat bekletildikten sonra bakteri aşılanan plaklar $37 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ’de 24 saat, maya aşılanan plaklar $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ’de 48 saat inkübe edilmiştir. Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonları mm olarak ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada H-asidi (**1**, **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **2**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**) esaslı quarterner amonyum grubu içeren boyarmaddelerin sentezi yapılmıştır. Temel olarak boyarmadde sentezini amaçlayan bu çalışma;

1. Aromatik amin (anilin, *o*-aminofenol ve *p*-nitroanilin) bileşiklerinin NaNO₂ ile HCl'li ortamda diazolanması,
2. H-asidine kenetlenmesi (**1**, **2** ve **3**),
3. Kenetleme neticesinde elde edilen H-asidi türevi bileşiklerin monoklorasetilklorür ile asetillenmesi (**1a**, **2a** ve **3a**),
4. Asetilenmiş bileşiklerin quarternezasyonu (**1b**, **1c**, **1d**, **2b**, **2c**, **2d**, **3b**, **3c** ve **3d**)
5. Yapılarının karakterizasyonu,
6. Boyama özelliklerinin ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

Bugün tekstil endüstrisinde quarterner amonyum grubu içeren boyarmadde yapıları bileşikler, üstün özelliklerinden dolayı gittikçe önemli hale gelmektedir. Bu tür boyarmaddelerin kullanım özelliğinden dolayı, çeşitli boyarmaddelerin sentezi yapılmıştır.

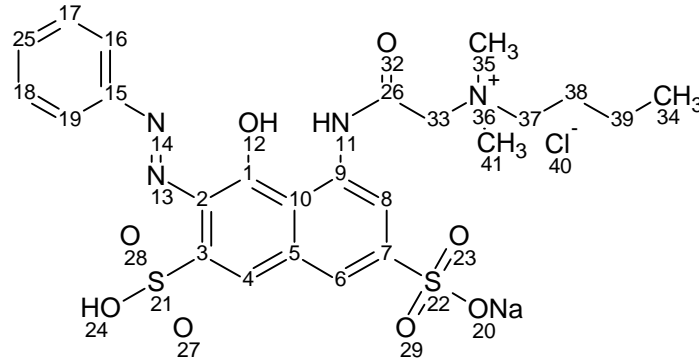
4.1. Anilin Kenetlenmiş H-asidi Esaslı Bileşiklerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması (**1**, **1a**, **1b**, **1c**, **1d**)

Anilin literatürlerden yararlanılarak NaNO₂ ve HCl ile diazolandı ve oluşan diazonyum tuzu çözeltisi, boyarmaddeler için önemli bir kenetleme komponenti olan H-asidine kenetlenerek (**1**) maddesi elde edilmiştir. Pembe renkli (**1**) maddesinin IR spektrumunda 3450 ve 1347 cm⁻¹'de ortaya çıkan titreşim bantları yapıda bulunan -OH ve azo grubuna yorumlanmıştır. (**1**) boyarmaddesinin UV-Görünür bölge spektrumu, su içerisinde hazırlanan çözeltide alınmış olup 320 ve 515 nm'de maksimum absorpsiyon bandı vermiştir. Bu bileşiğin sentez reaksiyonu ve kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.

(**1**) maddesinin literatürlerden yararlanılarak hazırlanan *N,N*-dimetilasetamid içerisindeki çözeltisinin 0°C'deki sıcaklıkta kloroform içerisindeki klorasetilklorid ilave edilerek kırmızı renkli (**1a**) ile gösterilen azo bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin KBr içerisinde hazırlanmış peletinde alınan IR spektrumunda 3450 cm⁻¹'de gözlenen geniş ve keskin pik yapıdaki -OH grubuna yorumlanmış olup, 1621 ve 1399 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla yapıda bulunan -C=O- ve -N=N- grubunun varlığından kaynaklanmıştır.

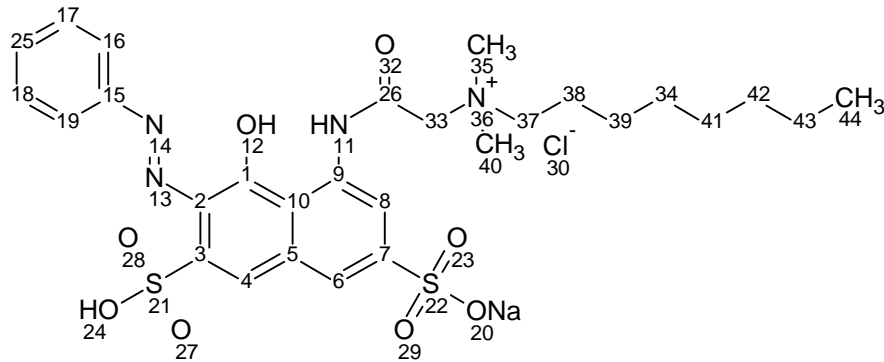
(**1a**) bileşiğinin DMF çözeltisi içerisinde *N,N*-dimetilbütilamin ilavesiyle (**1b**) ile simgelenen boyarmaddenin sentezi yapılmıştır. Erime noktası 250 °C'den büyük olan bu boyarmadde su, DMSO ve DMF'de çözünmektedir. Spektral ve analitik çalışmalar neticesinde bulunan kimyasal yapı Şekil 3.3'de verilmiştir. (**1b**) boyarmaddesinin D₂O'da alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.40 ppm'de singlet halinde gözlenen pik naph-NH-CO-protonunun varlığından ileri gelmiştir. Bu yapının 7.53, 7.46, 7.37, 7.06, 6.83, 6.66 ppm'de gözlenen pikler naftalin ve aromatik protonlardan dolayı ortaya çıkmıştır. Yine (**1b**) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumunda 4.35 ve 3.76 ppm'deki singletler sırasıyla yapıda bulunan naph-OH (C₁-H) ve -N-CO-CH₂-N- (C₃₂-H) protonlarının varlığına

yorumlanmıştır. 3.67, 0.53 ppm aralığında gözlenen pikler alifatik yapıdaki protonlardan (C₃₇-H, C₃₈-H, C₃₉-H ve C₃₄-H) kaynaklanmıştır.



(*Ib*) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda 3457, 2925, 1632, 1396 cm⁻¹'deki titreşim bantları bileşiğin yapısında mevcut olan -OH, alifatik C-H, C=O ve azo fonksiyonel gruplarının varlığından dolayı gözlenmiştir. Kırmızı renkli (*Ib*) boyarmaddesinin su içerisinde alınan UV-Görünür bölge spektrumunda 275, 325 ve 505 nm'de maksimum absorpsiyonlar görülmüştür.

(*Ia*) bileşiğinin DMF içerisindeki çözeltisine oda sıcaklığında *N,N*-dimetiloktilamin ilavesiyle (*Ic*) maddesi sentezlenmiştir. Erime noktası 250 °C'den büyük olan su, DMSO ve DMF'de çözünen bu ürünün ¹H-NMR, IR, UV-görünür bölge ve elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak yapısı aydınlatılmıştır. Kırmızı renkli (*Ic*) boyarmaddesinin önerilen yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir. Bu bileşiğin D₂O içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.71, 8.05, 7.65 ppm'de gözlenen pikler yapıda bulunan naftalin ve benzen protonlarına aittir. Naftalin halkasına bağlı amid protonu 8.24 ppm'de singlet halinde gözlenmiştir. 4.03 ppm'deki singlet naftol protonuna yorumlanmıştır (C₁-NH). 3.76 ppm'deki singlet ise CO-CH₂-N⁺ (C₃₃-H) protonunun varlığına yorumlanmıştır. (*Ic*) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumunda 3.66, 0.67 ppm aralığında gözlenen pikler (*Ib*) maddesinin ¹H-NMR spektrumunda olduğu gibi alifatik protonların (C₃₇-H, C₃₈-H, C₃₄-H, C₄₁-H, C₄₂-H, C₄₃-H, C₄₄-H) varlığından dolayı ortaya çıkmıştır.



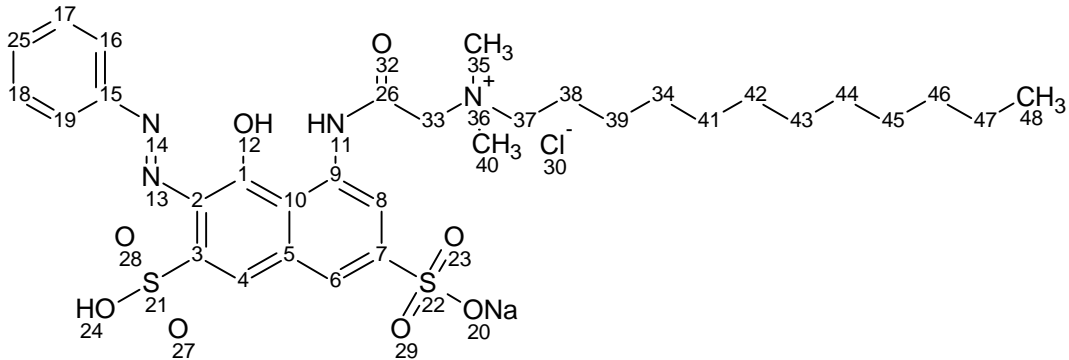
(*Ic*) maddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda 3452 cm⁻¹'deki geniş ve keskin pik -OH grubunun varlığına yorumlanmıştır. 2928 ve 2857 cm⁻¹'deki bantlar alifatik C-H gruplarının titreşimlerinden dolayı gözlenmiştir. 1632 ve 1396 cm⁻¹'deki bantlar ise C=O ve azo fonksiyonel gruplarının titreşim bantlarıdır. Bu bileşiğin su içerisinde alınan

UV-Görünür bölge spektrumunda, 275, 325 ve 515 nm'de maksimum absorpsiyon gözlenmiştir.

DMF içerisinde alınan (**1a**) bileşiğine *N,N*-dimetildodesilamin ilavesiyle kırmızı renkli (**1d**) bileşiği elde edilmiştir. Su, DMSO ve DMF'de çözünme özelliğine sahip olan bu ürünün erime noktası 250 °C'den yüksektir. Bu bileşiğin D₂O içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.79, 8.54, 8.23, 8.15, 7.8, 6.90 ppm'de gözlenen pikler yapıda bulunan naftalin ve benzen protonlarına aittir. Naftalin halkasına bağlı amid protonu 8.54 ppm'de singlet halinde gözlenmiştir. 6.57 ppm'deki singlet –OH grubuna yorumlanmıştır. 3.76 ppm'deki singlet ise CO-CH₂-N⁺ protonunun varlığına yorumlanmıştır. (**1d**) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumunda 3.02–0.59 ppm aralığında gözlenen pikler alifatik protonların varlığından dolayı ortaya çıkmıştır.

(**1d**) maddesinin IR spektrumunda 3455 cm⁻¹'deki gözlenen titreşim bandı -OH (C₁-OH) grubunun varlığından dolayı ortaya çıkmıştır. Alifatik C-H bantları ise, 2928 ve 2857 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Azo grubuna ait bant ise 1396 cm⁻¹'de gözlenmiştir. (**1d**) bileşiğinin UV-Görünür bölge spektrumu su içerisinde alınmıştır. 275, 310 ve 515 nm'de maksimum absorpsiyon verdiği gözlenmiştir. (**1d**) boyarmaddesinin kütle spektrumunda (API-ES); (m/z, -Cl-C₆H₅-N=N): 570; (m/z M-HCl-C₆H₅-N-SO₃): 504; (m/z, -N-CO-CH₂N(CH₃)₂-(CH₂)₁₁CH₃Cl): 470; (m/z, -Cl-C₆H₅-N=N-C₁₀H₃-OH- (SO₃)₂H): 272; (m/z, M- C₆H₅-N=N- C₁₀H₃-OH- (SO₃)₂H-(CH₂)₈CH₃): 179 pikleri gözlenmiştir.

Bu değerlendirmeler neticesinde (**1d**) için aşağıdaki yapı bulunmuştur.

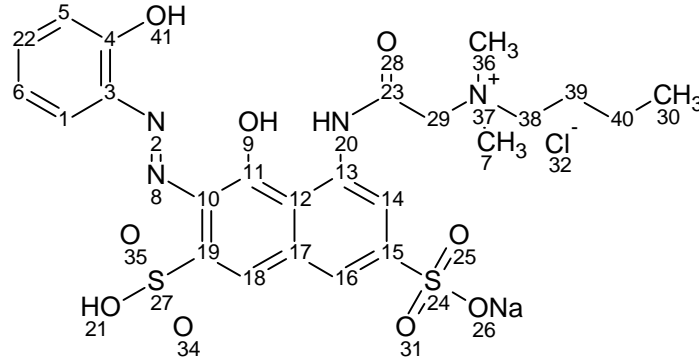


4.2. *o*-aminofenol ve H-asidinden Elde Edilmiş Quarterner Amonyum Grubu İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Aydınlatılması (2, 2a, 2b, 2c, 2d)

o-aminofenolün asidik ortamda NaNO₂ çözeltisi ile 0°C sıcaklıkta diazolanması ile elde edilen *o*-aminofenol diazonyum tuzu çözeltisi NaOH'li H-asidine kenetlenmesi ile (2) şeklinde simgelenen **sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat** adlı azo boyarmaddesinin sentezi yapılmıştır (Şekil 3.6). Çıkış maddesi olarak kullanılan bu madde literatürlerde mevcuttur (Hrdina ve ark., 2004; Yıldız ve Boztepe, 2002). Mor renkli (2) boyarmaddesinin IR spektrumunda 3417 ve 1390 cm⁻¹'deki titreşim bantları yapıda mevcut olan –OH ve azo fonksiyonel gruplarının varlığına yorumlanmıştır. Bu boyarmaddenin UV-Görünür bölge spektrumu su içerisinde alınmış olup 280, 310 ve 520 nm'de, λ_{max} değerleri gözlenmiştir.

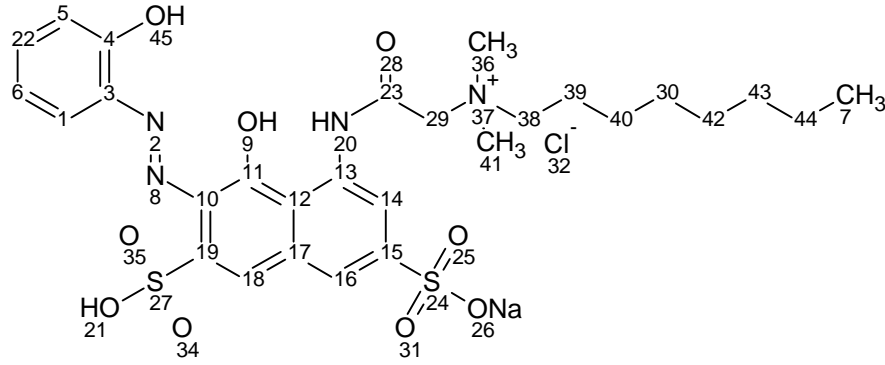
5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(2-hidroksifenil)diazenyl]-7-sulfoaftalin-2-sulfonat boyarmaddesi, (**2a**), (**2b**), (**2c**) ve (**2d**) boyarmaddelerinin sentezinde kullanılmıştır. (**2a**)'nın sentezinde (**2**) boyarmaddesi, klorasetilklorid ile etkileştirilmiştir. Su, DMSO ve DMF çözücülerinde iyi çözünen mor renkli (**2a**) boyarmaddesinin IR spektrumunda 3415 cm^{-1} 'de gözlenen geniş ve keskin pik yapıda bulunan –OH fonksiyonel grubunun varlığından kaynaklanmıştır. Yine bu bileşiğin IR spektrumunda 2929, 2860 ve 1390 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla alifatik –CH ve –N=N– gruplarından dolayı gözlenmiştir.

DMF içerisindeki (**2**) bileşiğinin klorasetilklorid ile asetillenmesi ile oluşturulan (**2a**) bileşiği *N,N*-dimetilbütülin ile etkileştirilerek (**2b**) şeklinde simgelenen H-Asidi esaslı quaterner amonyum tuzu elde edilmiştir. Mor renkli (**2b**) boyarmaddesinin spektral ve analitik metotlar yardımıyla yapısı karakterize edilmiştir. (**2b**) quaterner amonyum tuzunun ^1H NMR spektrumunda 10.50 ppm'deki kimyasal kayma değeri yapıda bulunan naph-NH-CO- protonunun varlığından dolayı ortaya çıkmıştır. 7.91–6.87 ppm aralığındaki pikler ise naftalin ve benzen halkasındaki protonlardan kaynaklanmıştır. 3.69 ve 3.36 ppm'deki singletler sırasıyla naph-OH (C_1 -OH) ve –N-CO- CH_2 - N^+ (C_{29} -H) protonlarına yorumlanmıştır.



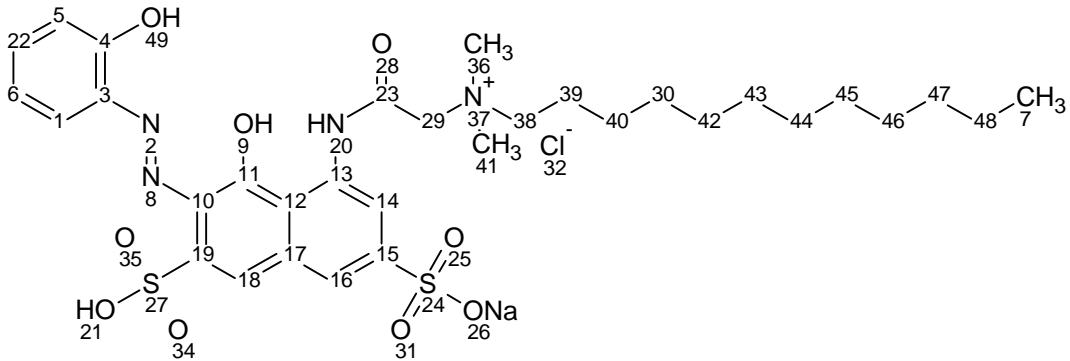
3.01–0.86 ppm aralığındaki pikler alifatik C protonlarından dolayı meydana çıkmıştır. (**2b**) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınmış FT-IR spektrumunda, 3421 ve 2929 cm^{-1} 'deki pikler –OH (C_1 -OH) ve alifatik –CH titreşiminden oluşmuştur. Azo grubuna yorumlanan titreşim bandı ise, 1390 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin UV-Görünür bölge spektrumunda elde edilen λ_{max} değerleri 280, 310 ve 520 nm'dir.

(**2a**) bileşiğinin *N,N*-dimetiloktilamin ile etkileştirilmesi neticesinde mor renkli (**2c**) H-asidi esaslı quaterner amonyum tuzu elde edilmiştir. Elde edilen bileşik su, DMSO ve DMF'de çözünmektedir. (**2c**) bileşiğinin çeşitli spektroskopik ve analitik tekniklerden yararlanılarak bulunan kimyasal yapısı Şekil 3.9'da verilmiştir. (**2c**) quaterner amonyum tuzunun ^1H NMR spektrumunda 7,43 ppm'deki kimyasal kayma değeri yapıda bulunan naph-NH-CO- protonunun varlığından dolayı ortaya çıkmıştır. 7.41–7.22 ppm aralığındaki pikler ise naftalin ve benzen halkasındaki protonlardan kaynaklanmıştır. 3.75 ve 3.19 ppm'deki singletler sırasıyla naph-OH ve –N-CO- CH_2 - N^+ protonlarına yorumlanmıştır. (**2c**) boyarmaddesinin ^1H -NMR spektrumunda 2.83–0.65 ppm aralığında gözlenen pikler alifatik protonların varlığından dolayı ortaya çıkmıştır.



Mor renkli (**2c**) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda 3454 cm^{-1} 'deki keskin bant, $-\text{OH}$ fonksiyonel grubunun titreşiminden ileri gelmiş olup alifatik $-\text{CH}$ gerilme bandı ise 2925 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1631 ve 1346 cm^{-1} 'deki titreşim bantları ise sırasıyla yapıdaki $-\text{C}=\text{O}$ ve $\text{N}=\text{N}$ gruplarından kaynaklanmıştır. Bu boyarmadde 280 , 315 ve 515 nm 'de maksimum absorpsiyon yaptığı gözlenmiştir.

Mor renkli (**2d**) boyarmaddesi, (**2a**) ve *N,N*-dimetildodesilamin ile Metot 3.2.10'da verildiği şekilde etkileştirilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik su, DMSO ve DMF'de çok iyi çözünme özelliğine sahiptir. (**2d**) boyarmaddesinin yapısal karakterizasyonunda, UV-Görünür bölge, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu bileşiğin D_2O içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.25 ppm 'de gözlenen singlet naph-NH-CO protonundan dolayı ortaya çıkmıştır ve literatürlerle uyumludur.



$7.75\text{--}7.10\text{ ppm}$ 'de ise naftalin ve benzen protonlarına ait pikler ortaya çıkmıştır. 3.75 ve 3.22 ppm 'de gözlenen singletler sırasıyla yapıdaki OH ($\text{C}_{11}\text{-OH}$) ve $-\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ($\text{C}_{29}\text{-H}$) protonlarından dolayı ortaya çıkmıştır. 2.83 , 0.60 ppm aralığındaki pikler ise alifatik zincire ait protonların varlığına yorumlanmıştır. (**2d**) boyarmaddesinin IR spektrumunda 3450 , 2925 , 1630 ve 1375 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $-\text{OH}$, alifatik $-\text{CH}$, $-\text{CO}$ ve $\text{N}=\text{N}$ gruplarının titreşiminden kaynaklanmış olup literatür değerleri ile uyumludur. Yine bu bileşiğin yapısal karakterizasyonunda UV-Görünür bölge spektroskopisinden yararlanılmıştır. UV-Görünür bölge spektrumunda elde edilen λ_{max} değerleri, 280 , 315 ve 515 nm olarak ölçülmüştür.

(**2d**) boyarmaddesinin DTA (diferansiyel termal analiz) grafiğinde 50°C 'de görülen endotermik pik absorbe olan su molekülünü göstermektedir. 280°C 'deki gözlenen ekzotermik pik (**2d**) boyarmaddesinin erime noktası olarak yorumlanmıştır. 430°C 'deki

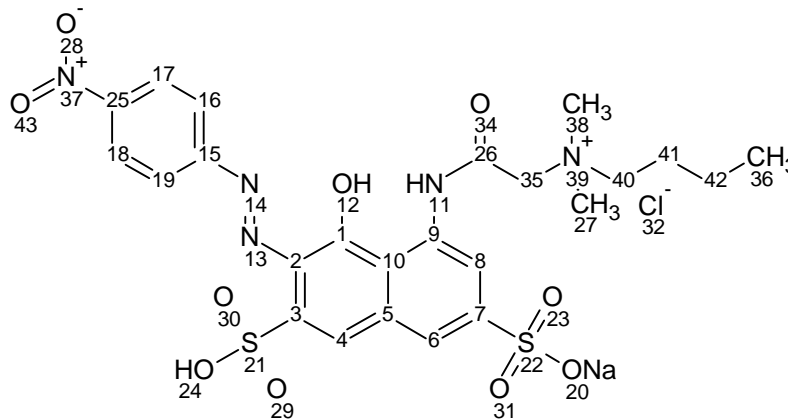
endotermik pik molekülden uzaklaşan grupları işaret etmektedir. 1010°C'deki ekzotermik pik ise uzaklaşan gruplardan sonra kalan molekülden kopan grupları göstermektedir.

4.3. *p*-nitroanilin ve H-asidinden Elde Edilmiş Quarterner Amonyum Grubu İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Yapı Aydınlatılması(3, 3a, 3b, 3c, 3d)

Literatürlerde mevcut olan bu madde (*sodyum 5-amino-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil) diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat*) (3) (Tunçel, 2001) Metot 3.2.11'de belirtildiği gibi *p*-nitroanilin'in HCl (%37) içerisinde sodyum nitrit ile diazolanması ve H-asidine kenetlenmesi ile sentezlenmiştir. (3) maddesinin kimyasal yapısı materyal ve metot kısmında verilmiştir (Şekil 3.11). (3) maddesi (3a), (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddelerinin sentezinde kullanılmıştır. Mor renkli (3) azo boyarmaddesinin IR spektrumunda -OH, alifatik C-H ve -N=N- gruplarına ait titreşim bantları sırasıyla, 3417, 2862 ve 1384 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır ve yapının uygunluğunu doğrulamaktadır. Bu boyarmaddenin UV-Görünür Bölge spektrumunda 325, 430 ve 515 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon değerleri gözlenmiştir.

(3) boyarmaddesinin monoklorasetiklorid ile etkileştirilmesi neticesinde *sodyum 5-[(kloroasetyl)amino]-4-hidroksi-3-[(E)-(4-nitrofenil) diazenyl]-7-sulfonaftalin-2-sulfonat*, (3a) adlı boyarmaddenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Mor renkli (3a)'nın sentez reaksiyonu Şekil 3.12 de verilmiştir (Molekül formülü = C₁₈H₁₂ClN₄NaO₁₀S₂ ve molekül kütlesi = 566,5). Oluşan bileşiğin IR spektrumu KBr yardımıyla hazırlanan peletlerinde alınmıştır. Bu maddenin spesifik IR değerleri (KBr, cm⁻¹): 3413 (-OH), 2922 (alifatik C-H), 2854 (alifatik C-H), 1616 (C=O), 1386 (-N=N-) olarak gözlenmiştir.

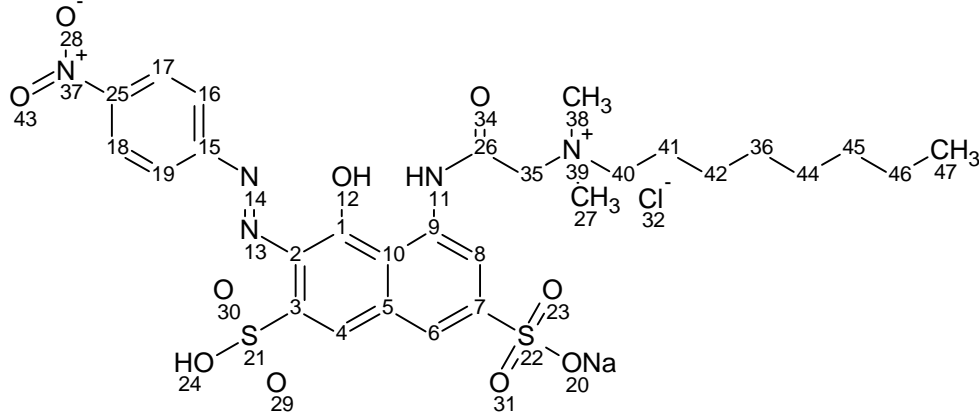
Metot 3.2.12'ye göre sentezi yapılan (3a) bileşiği, DMF içerisinde *N,N*-dimetilbütülamın bile etkileştirilerek (3b) bileşiği izole edilmiştir. Mor renkli (3b) boyarmaddesi, su, DMSO ve DMF'de çözünmektedir. Molekül formülü = C₂₄H₂₇ClN₅NaO₁₀S₂ ve molekül kütlesi = 667,5 olan (3b) boyarmaddesinin yapısı aşağıda verilmiştir. Bu boyarmaddenin yapı tayininde UV-Görünür bölge, FT-IR yöntemlerinden yararlanılmıştır.



(3b) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda, 3411 2927 ve 2875 cm⁻¹'de gözlenen bantlar, sırasıyla yapıda bulunan (-OH), (alifatik C-H) ve (alifatik C-H), fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, spektrumda 1616 (-C=O) ve 1334 cm⁻¹ de (-N=N-) yapı ile uyumlu bantlar gözlenmiştir. (3b) boyarmaddesinin UV.-

Görünür Bölge spektrumunda, 275, 305, 345 ve 505 nm'de maksimum absorpsiyon bantları verdiği görülmüştür.

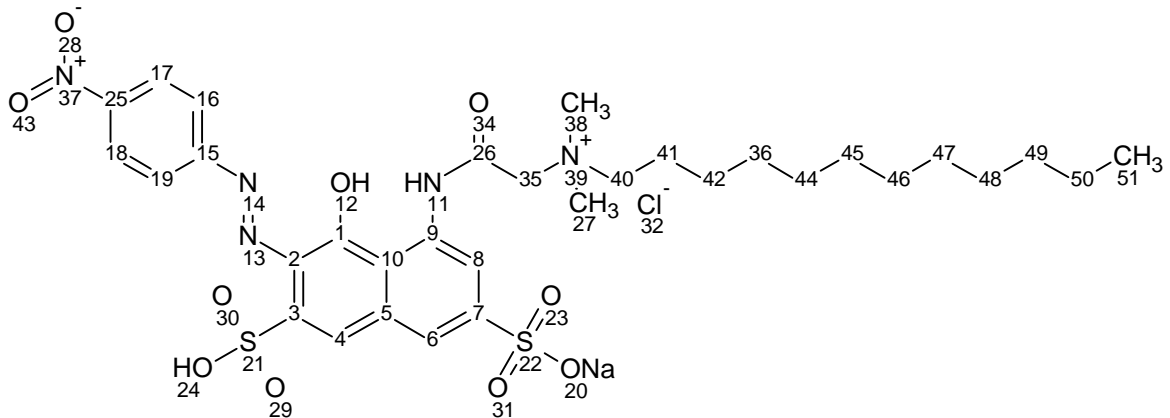
(3c) boyarmadde sentezi Metot 3.2.14'de detaylı olarak verildiği gibi, (3a) bileşiği ile *N,N*-dimetiloktilaminden elde edilmiştir.



Molekül formülü = $C_{28}H_{35}ClN_5NaO_{10}S_2$ olan molekül kütlesi = 723,5 olan mor renkli (3c) boyarmaddesinin analiz sonuçlarından yararlanılarak önerilen yapısı Şekil 3.14'de verilmiştir. Bu boyarmaddenin yapı tayininde, UV-Görünür bölge ve FT-IR yöntemlerinden yararlanılmıştır.

(3c) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda, 3450, 2923 ve 2854 cm^{-1} gözlenen bantlar, sırasıyla yapıda bulunan (-OH), (alifatik C-H) ve (alifatik C-H), fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, spektrumda 1616 (-C=O) ve 1332 cm^{-1} de (-N=N-) yapı ile uyumlu bantlar gözlenmiştir. (3c) boyarmaddesinin UV-Görünür Bölge spektrumunda, 345 ve 515 nm'de maksimum absorpsiyon bantları verdiği görülmüştür.

(3d) boyarmaddesi Metot 3.2.15'de detaylı olarak verildiği gibi, (3a) bileşiği ile *N,N*-dimetildodesilaminden elde edilmiştir. (3d) boyarmaddesinin yapısının karakterizasyonunda, UV-Görünür bölge, FT-IR, elementel analiz gibi spektroskopik ve analitik metotlardan yararlanılarak aşağıdaki yapı bulunmuştur.



Bozunma noktası, 250 °C'den büyük olan (**3d**) bileşiği, su, DMSO ve DMF'de çözünmektedir. Molekül formülü = $C_{32}H_{43}ClN_5NaO_{10}S_2$ ve molekül kütlesi = 779,5 olan mor renkli (**3d**) boyarmaddesinin önerilen kimyasal yapı Şekil 3.15'de verilmiştir.

(**3d**) boyarmaddesinin KBr içerisinde alınan IR spektrumunda, 3413, 2923 ve 2852 cm^{-1} gözlenen bantlar, sırasıyla yapıda bulunan (**-OH**), (**alifatik C-H**) ve (**alifatik C-H**), fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, spektrumda 1616 (**-C=O**) ve 1386 cm^{-1} de (**-N=N-**) yapı ile uyumlu bantlar gözlenmiştir. (**3d**) boyarmaddesinin UV-Görünür Bölge spektrumunda, 275, 345 ve 515 nm'de maksimum absorpsiyon bantları verdiği görülmüştür. Bu maddenin kütle spektrumunda gözlenen pikler (API-ES); (m/z, M-H-C₆H₄-NO₂-): 635,5; (m/z, M-(CH₃)(CH₂)₁₁CH₃): 572,5; (m/z, M-NH-CO-CH₂N(CH₃)₂-(CH₂)₁₁-CH₃): 485,5; (m/z M- NO₂-C₆H₄ -N₂HOC₁₀H₅(SO₃)₂):300,5; (m/z, M- NO₂-C₆H₄ -N₂OH-C₁₀H₄(SO₃)₂ .(CH₂)₁₁ -CH₃Cl): 101; (m/z, M- NO₂-C₆H₄ -N₂HOC₁₀H₅(SO₃)₂ - (CH₂)₁₁ -CH₃): 179 yapının doğruluğunu göstermektedir.

4.4. Boyama Sonuçları

Çalışmada sentezi yapılan boyarmadde yapıları bileşiklerin bazı tekstil elyafları ile boyama çalışmaları da yapılmıştır. **1, 1a, 1b, 1c, 1d, 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 3, 3a, 3b, 3c ve 3d** boyarmaddelerinin pamuk, viskon ve %50viskon--%50yün karışımı kumaşlar üzerinde boyama özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen boyarmaddelerle kumaşların boyama yöntemleri metot kısmında verilmiştir. Boyama sonucunda elde edilen boyanmış kumaşlar aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.1).







Şekil 4.1. Sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış kumaş örnekleri

4.5. Biyolojik Sonuçlar

Çalışma sonucunda elde edilen boyarmaddelerden (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddeleri ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50 viskon-%50 yün karışımı olan kumaş türü seçilerek bazı bakteri ve mantar türlerine karşı antibakteriyel ve antifungal aktivite değerleri ölçülmüştür. Çalışmada bu boyarmaddeler, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* Cowan 1, *Klebsiella pneumoniae* FMC 5, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Enterococcus cloacae* ATCC 13047, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Micrococcus luteus* LA 2971 bakterileri, *Kluyveromyces fragilis* A 230, *Rhodotorula rubra*, *Candida albicans* ATCC 1023, *Saccharomyces cerevisiae* WET136, *Trichoderma reesei* RUT mantarlarına karşı oluşturdukları inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerle ile emdirilmiş disklerin ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50viskon-%50yün karışımı kumaşların bakteri ve mantarlara karşı göstermiş oldukları antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri Şekil 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddeleriyle boyanmış %50-%50 viskon-yün karışımı kumaşların inhibisyon zon çapları (mm)

Madde Adı	<u>Bakteriler</u> (İnhibisyon Zonu, mm)								<u>Mantarlar</u> (İnhibisyon Zonu,mm)				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Mycobacterium smegmatis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Enterococcus cloacae</i>	<i>Bacillus megaterium</i>	<i>Micrococcus luteus</i>	<i>Kluyveromyces fragilis</i>	<i>Rhodotorula rubra</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
3b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	9	9
3c	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	10	9	11
3d	0	9	9	11	9	8	8	7	9	8	10	10	10

Kumaşlar 6mm çapında kesilmiştir.

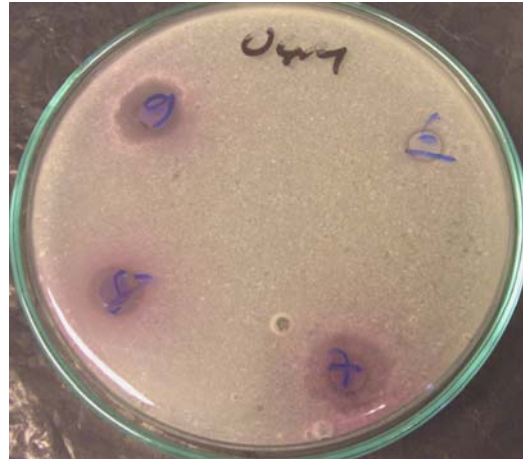
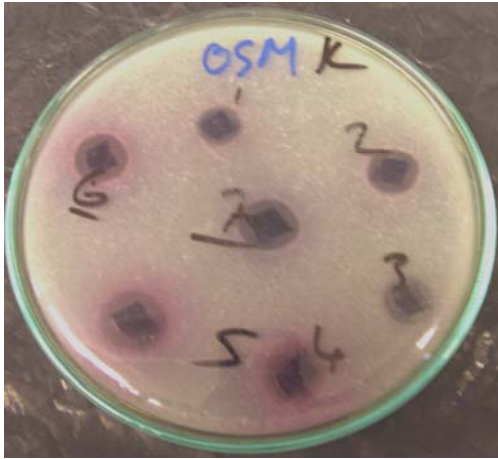
0: Aktivite yok

Çizelge 4.2. Sentezlenen (3b), (3c) ve (3d) boyarmaddelerinin inhibisyon zon çapları (mm)

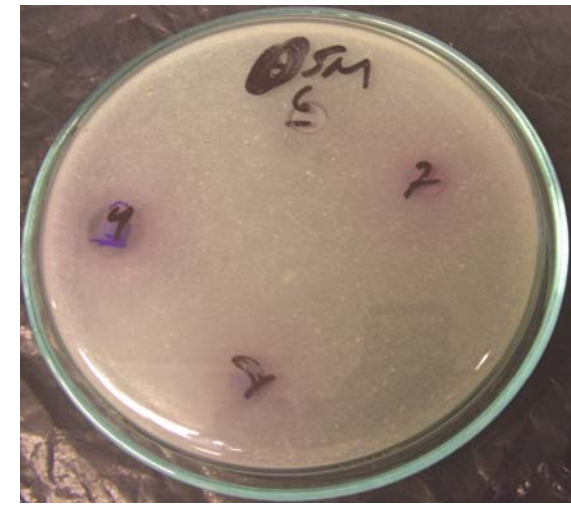
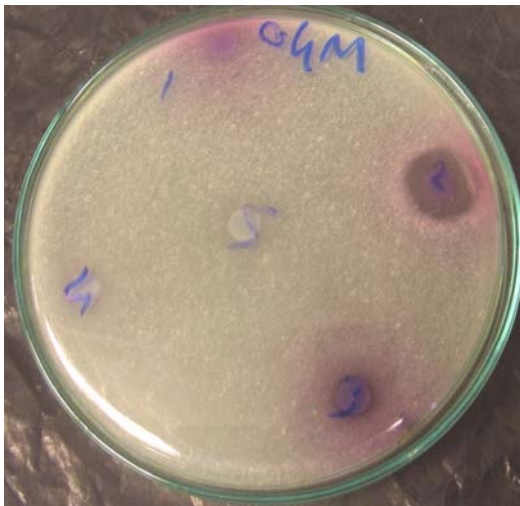
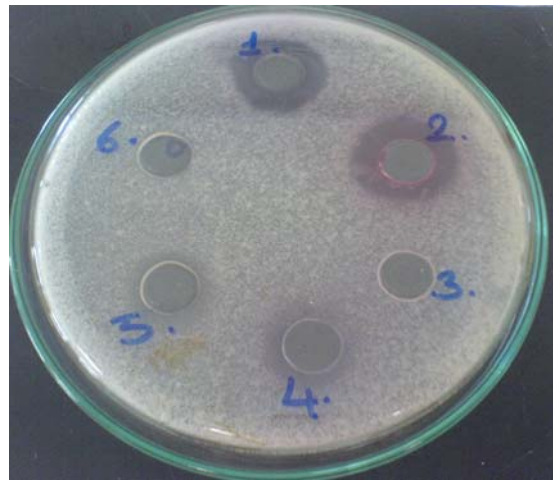
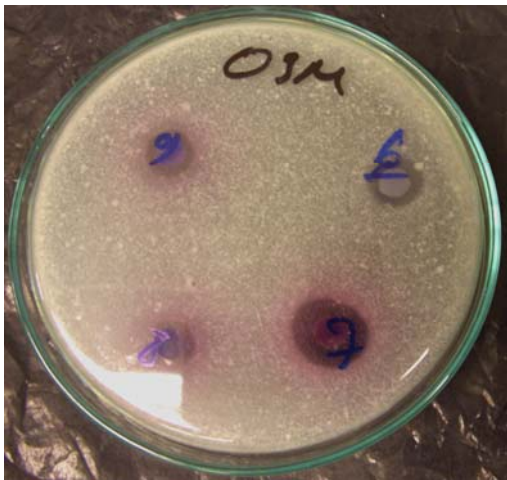
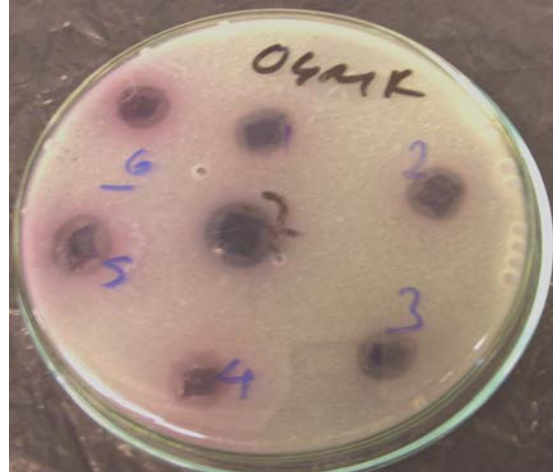
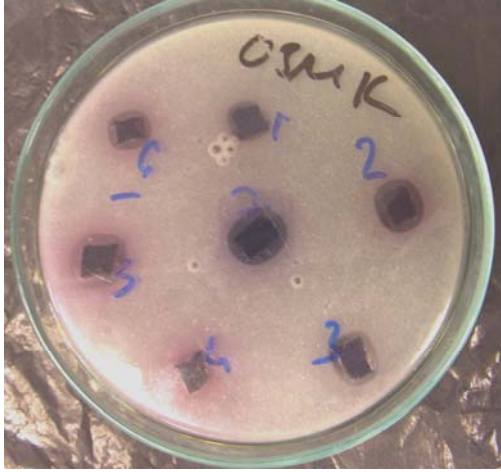
Madde Adı	<u>Bakteriler</u> (İnhibisyon Zonu, mm)								<u>Mantarlar</u> (İnhibisyon Zonu, mm)				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Mycobacterium smegmatis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Enterococcus cloacae</i>	<i>Bacillus megaterium</i>	<i>Micrococcus luteus</i>	<i>Kluyveromyces fragilis</i>	<i>Rhodotorula rubra</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
3b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	11
3c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0
3d	0	0	7	7	7	0	0	0	0	0	11	7	7

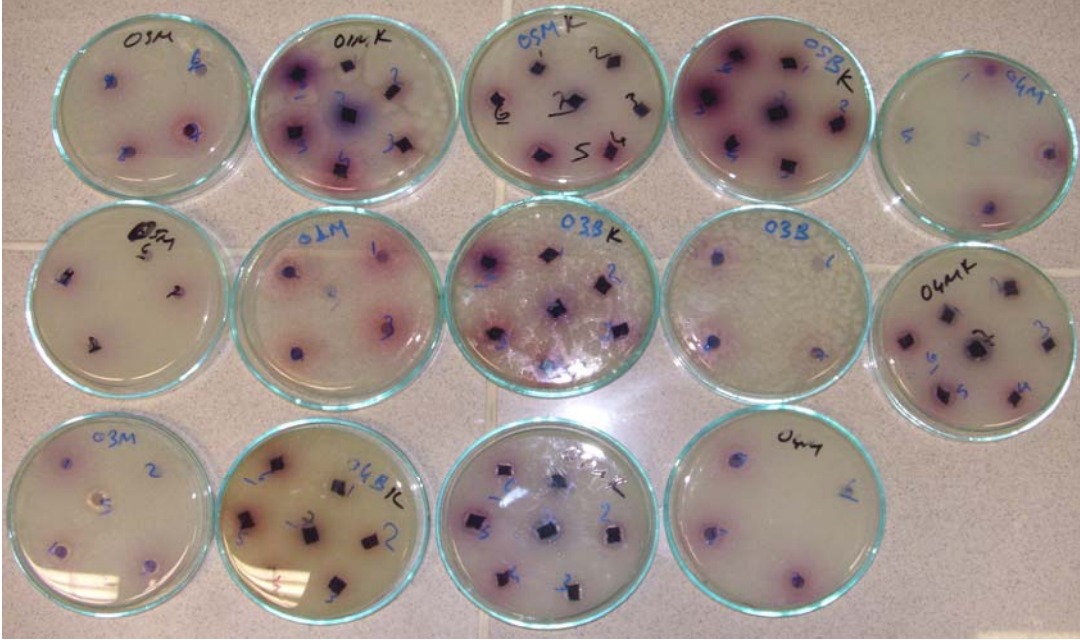
Boyarmadde emdirilen diskler 6mm çapındadır (Konsantrasyon: 2000 ppm. 50 µL/disk).

0: Aktivite yok



Şekil 4.2. Sentezlenen boyarmaddelerle ile emdirilmiş disklerin ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50viskon-%50yün karışımı kumaşların bakteri ve mantarlara karşı inhibisyon zonları





Şekil 4.3. Sentezlenen boyarmaddelerle ile emdirilmiş disklerin ve bu boyarmaddelerle boyanmış %50viskon-%50yün karışımı kumaşların bakteri ve mantarlara karşı inhibisyon zonları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada anilin, *o*-aminofenol ve *p*-nitroanilin diazonyum tuzlarının H-asidine kenetlenmesiyle elde edilen (1), (2) ve (3) boyarmaddeleri kullanılarak (1*b*), (1*c*), (1*d*), (2*b*), (2*c*), (2*d*), (3*b*), (3*c*) ve (3*d*) boyarmaddelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ¹H-NMR, UV-Görünür bölge, IR, DTA, Kütle ve elementel analiz tekniklerinden yararlanılmıştır.

Ülkemiz ve ilimiz bir tekstil ülkesi ve şehridir. Boyarmaddeler de tekstil sanayi için vazgeçilmez bir girdidir. Bundan dolayı yeni boyarmaddelerin sentezi ve yapılarının karakterize edilmesi, kullanım özelliklerinin araştırılması hem bilimsel hem de ticari açıdan son derece önemlidir.

KAYNAKLAR

- AKTÜRK, C. 2008. İki Hidroksi Azo Boyarmaddesinin Sentezi ve Su, DMF, DMSO, Etil alkol ve Metil alkol Gibi Farklı Polaritedeki Çözücülerde UV-Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi. Bitirme Tezi. KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- ALAY, M.K., ÖKTEM. T. 2002. Pamuk ve Poliester/Pamuk Karışımli Kumaşlarda Antibakteriyal Bitim İşlemleri. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bornova, İzmir, 1–63, 118–120.
- ANONİM, 1998. Courtaulds Fibers Coventry Amicor Antimicrobial Fibers, Chemical Fibers International,12.
- ANONİM, Grolier International Americana Encyclopedia. 1993. Medya Holding A.Ş, 202s.
- ANONİM. 2001. T.K.A.M, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi.
- ASKER, G. 1989. Giysilerde Oluşabilecek Rahatsız Edici Kokuların Önlenmesi Üzerine Bir Çalışma. No (9750):11–19 (yayınlanmamış).
- BAGHA, A.R.T., BAHRAMI, H., MOVASSAGH, B., ARAMI, M., MENGER. F.M. 2007. Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric, Dyes and Pigments 72, 331-338.
- BALCI, H., BABAARSLAN, O. 2005. Antibakteriyal Bitim İşleminin %100 Pamuklu Kumaş Özelliklerine Etkisi, Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makineleri Kongresi, TMMOB Tekstil ve Makine Mühendisleri Odası, Gaziantep.
- BAŞER, İ., İNANICI Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü.
- BAŞER, İ. 1995. Tıpta Kullanılan Tekstil Materyalleri, Tekstil Teknik, 5:100.
- BERBEROĞLU, N. 1996. Son Yıllarda Geliştirilen Tekstil Lifleri, No:(20425): 1–3:21-23. (yayınlanmamış).
- BİTMEZ, Ş. 2008. Hidroksi Grubu İçeren Azo Boyarmaddesinin Sentezi, FT-IR, Farklı Polaritedeki Çözücülerde Elektronik Spektral Çalışmaları ve Azo Boyarmaddelerinin Fotoluminesans Özellikleri, Bitirme Tezi. KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- BRIGHT, MORRIS, SUMMER, FLEMING, N.B., THAYSEN, A.C. 1924. Mildew in Cotton Goods, The deterioration of cotton on wet storage, J. T. I., 15, T547-8.
- BÜKEY, İ. 1995. Florkarbon ve Silikon Bileşikleriyle Elde Edilen Bitim İşlemlerinin Etkileri Üzerine Bir Araştırma, No(16047): 15–17 (yayınlanmamış).

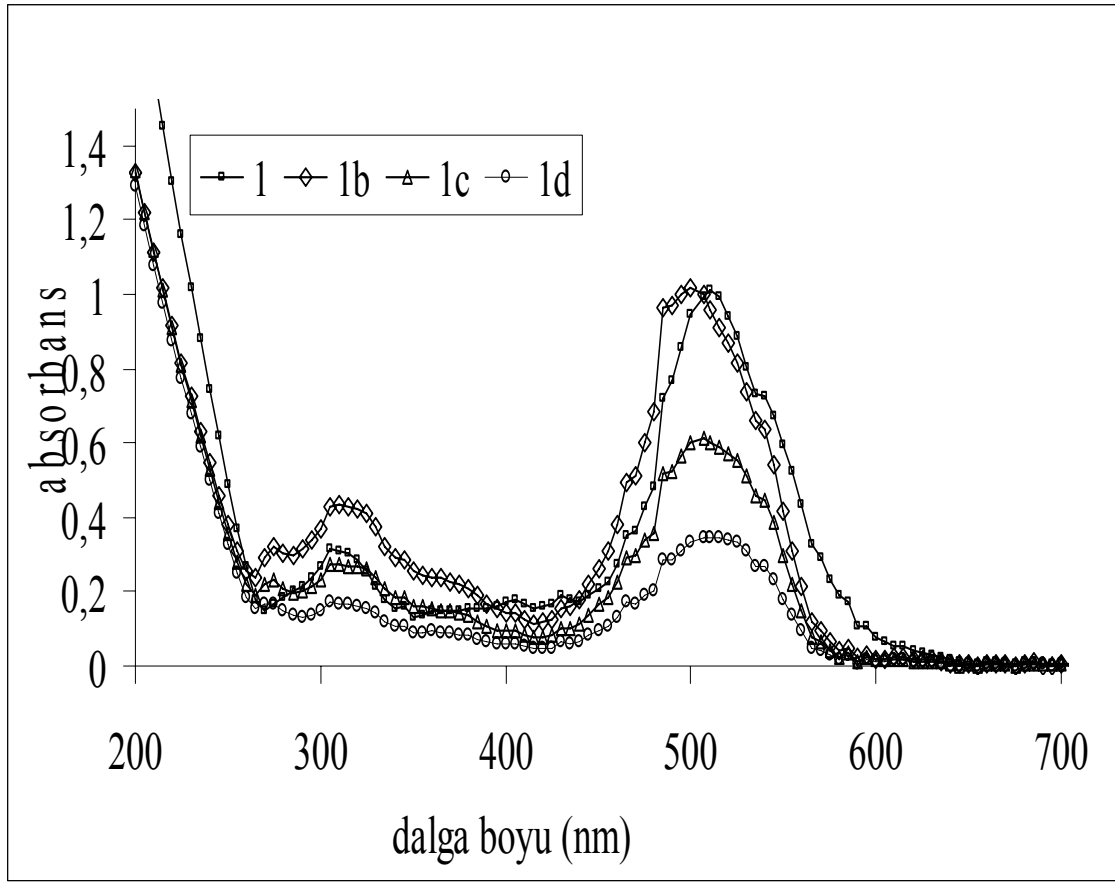
- ÇAKMAK, İ., ULUKANLI, Z., TUZCU, M., KARABUGA, S., GENÇTAV, K. 2004. Synthesis and characterization of novel antimicrobial cationic polyelectrolytes, *European Polymer Journal* 40, 2373–2379,
- DURAN, K. 2001. *Tekstilde Renk Ölçümü ve Reçete Çıkartma*. E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Bornova-İzmir.
- EL-NAGGAR, A. M., ZOHDY, M.H., HASSAN, M.S., KHALIL, E.M. 2003. Antimicrobial Protection of Cotton /Poliester Fabrics by Radiation and Thermal Treatments, I. Effect and Dyeing Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 88,1129–1137.
- ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKER, T., İHSANOĞLU, E. 1987. *Denel Organik Kimya*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Yayın no: 145.
- ETZBATCH, K.H., Frankenthal, FREUND, T., Limburgerhof, TRESCH, R., Maxdorf. 2002. Cationic Azo Dyes, US 6,346, 609 B1
- FURRY, M.S., ROBINSON, H.M. and HUMFELD, H. 1941. Mildew-Resistant Treatments on Fabrics. *Ind. Eng. Chem.*, 33, 538–45.
- GANG, S. 1999. Durable and Regenerable Antibacterial of Fabrics: Fabric Properties, *Chemist and Colorist*, 1:21–24.
1998. Durable and Regenerable Antibacterial of Fabrics. Biocidal Properties, *Textile Chemist and Colorist*, 6:26–30.
1999. Durable and Regenerable Antibacterial of Fabrics: Chemical Structures, *Textile Chemist and Colorist*, 5.
- GORGANI, A.S., TAYLOR J.A. 2006. Dyeing of nylon with reactive dyes, Part 3: Cationic reactive dyes for nylon. *Dyes and Pigments*, 76, 610–623.
- GÜCİN, F., DÜLGER, B. 1995. *Genel Mikrobiyoloji Laboratuar Kılavuzu*. Uludağ Üniversitesi Matbaası, Bursa, 119-36.
- HART, T., SHEARS, P. 2001. *Mikrobiyolojinin Kapsamı ve Mikroskopik İnceleme*. Tıp Mikrobiyolojisi, Nobel Tıp Kitabevleri Ltd Şti, İstanbul 1–79.
- HOLME, I. 2002. Antimicrobials Impart Durable Freshness, *International Dyer*. 9–11.
- HRDINA, R., LUSTINEC, D., STOLIN, P., BURGERT, L., LUNAK, S., HOLCAPEK, M. 2004. Iron complexes of reactive azo dyes, *Advences in Color Science and Tecnology*.7, (1).
- HUNG, W., LEONAS, K. 2000. Evaluating a One- Bath p. Imparting Antimicrobial Activity and Repellency to Nonwoven Surgical Fabrics. *Textile Chemist and Colorist American Dyestuff Reporter*, 9, University, Seoul, Korea, 774-782,

- JAMES, D. S., HOCKESSIN. 1973. Biscationic monoazo dyes for acid- modified nylons. US 3,759, 893.
1975. Yellow to orange disazo cationic dyes containing two quarternary ammonium groups. US 3, 890, 257.
- JINKS, R.S., LEONAS, K. 1994. Influence of Polyethylene Treatment on Surface, Liquid barrier and Antibacterial Properties. Chemist and Colorist American Dyestuff Reporter, 12, The University Georgia, Athens, 24-29.
- KADIOĞLU, Ş. 2000. Antibakteriyal ve Antimikrobiyal Bitim İşlemlerindeki Gelişmeler. Lisans Tezi, T.C. Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- KAYSERİ, F.H. 2002. Tıbbi Mikrobiyolojinin Temelleri. Tıbbi Mikrobiyoloji. 9.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri Ltd Şti, İstanbul, 23–159.
- KILIÇTURGAY, K. 1994. Normal Vücut Florası. In: Kılıçturgay K. (ed), Klinik Mikrobiyoloji, Nobel Tıp Kitabevleri Ltd Şti, İstanbul, 1–4.
- KIM, Y. H., SUN, G. 2001. Durable Antimicrobial Finishing of Nylon Fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt. Textile Research Journal, 71(4) 318-323.
- KURTOĞLU, N., ASLANTAŞ, M., ZENGİN, H., ŞAHİN, E., KURTOĞLU, M. 2008. The preparation, single crystal X-ray structure and optical properties of anthraquinone-based dyes. Dyes and Pigments.
- LEE, S., CHO, J., CHO, G. 1999. Antimicrobial and Repellent Finishes For Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan Fluoropolymers. Textile Research Journal, 2, Yonsei University, Seoul, 104-112.
- LINDEMANN, B. 2000. Durable Antimicrobial Effects on Textiles. Melliand, 10:E205.
- LINHART, K., LEVERKUSEN, GLEINING, H., ODENTHAL, BOEHMKE, G., LEVERKUSEN. 1984. Preparing concentrated azo dye solution using nitrite salt as both coupling component and diazotizing agent. Germany, US 4, 432, 899.
- LIU, S., MA, J., ZHAO, D. 2007. Synthesis and chracterization of cationic monoazo dyes incorporating quaternary ammonium salts. Dyes and Pigments, 75, 255–262.
- LIU, J., SUN, G. 2008. The synthesis of novel cationic anthraquinone dyes with high potent antimicrobial activity. Dyes and Pigments, 77, 380-386.
- MA, M., SUN, Y., SUN, G. 2003. Antimicrobial catioonic dyes: Part 1: synthesis and characterization. Dyes and Pigments, 58, 27–35.
2004. Antimicrobial catioonic dyes: Part 2: Thermal and hydrolytic stability. Dyes and Pigments. 63, 39–49.
2005, Antimicrobial catioonic dyes: Part 3: Simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics. 66, 33–41.

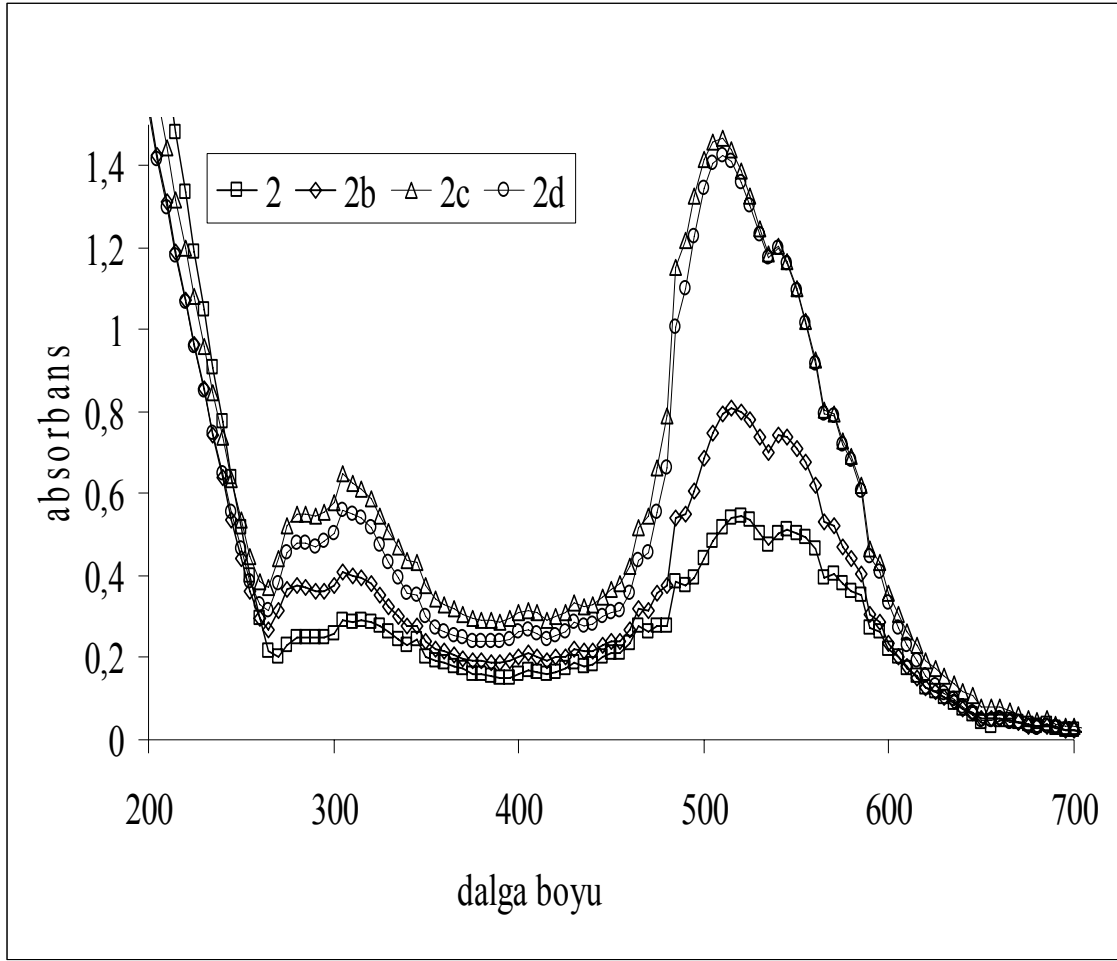
- MENEZES, E. 2002. Özel Tekstiller için Antimikrobiyal Bitim İşlemi, International Dyer. 13–16.
- MUCHA, H., HOFER, D., ABFALG, S., SWEREV, M. 2002. Antimicrobial Finishes and Modifications. Melliand International. 8:148–151.
- OGAWA, M., ISHIKAWA, A. 1998. Controlled microstructures of amphiphilic cationic azobenzene-montmorillonite intercalation compound. Journal of Materials Chemistry, 8(2), 463–467.
- OKADA, T., SAKAI, H., OGAWA, M. 2007. The effect of the molecular structure of a cationic azo dye on the photoinduced intercalation of phenol in a montmorillonite
- ÖKTEM, T., KORKMAZ, A., SEVENTEKİN, N. 1999. Chitin ve Chitosan'ın Tekstil Sanayisinde Kullanım Olanakları. Tekstil Terbiye ve Teknik, 50-58.
- ÖZERDEM, A., SEVENTEKİN, N. 1995. Ekolojik Açıdan Boyarmaddeler, Tekstil ve Konfeksiyon, 4
- PRINDLE, B. 1935. Studied the microflora of samples of raw back and shoulder wool. The microbiology of textile fibres. IV. Raw wool.
- RADULESCU, C., HOSSU, A.M., IONITA, I., MOATER, E.I. 2008. Synthesis and characterization of new cationic dye for synthetic fibres. Dyes and Pigments, 76, 366–371.
- SARTORI, M.F., WILMINGTON. 1970. Cationic Monoazo Dyes for Anionic Fibers. US 3, 532, 683.
- SCHMIDT, M. 1997. Dezenfeksiyon ve Sterilizasyon. In: Serter D.(ed). Nms-Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları, 3.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri Ltd Şti, İstanbul, 61–3.
- SCHRÖDER, G.R., Mannheim, MAYER, U., Frankenthal, TRESCH, R., Maxdorf. 2000. US 6, 048, 969.
- SEONG, H.S., KIM, J., KO, S.W. 1999, Chito-oligosaccharides as Antimicrobial Agent For Cotton. Textile Research Journal 69(7), National University, Seoul, Kore, 483–488.
- SEVENTEKİN, N. 1998. İnsan Ekolojisi. Eko Tekstiller, Ekim, Mayıs, yıl 5, sayı 1
- SEVENTEKİN, N ve UÇARCI, Ö. 1990. Mikroorganizmaların Pamukluya Verdiği Zararlar ve Bunların Önlenmesi ve Bunların Önlenmesi Yollarının Araştırılması. Yüksek lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bornova, İzmir.
- SOLOMONS, T.W.G. 1988. Organic Chemistry. New York, Wiley, 4th Ed.,p.1177.

- STINGELIN, W., REINACH. 1989. Disazo Dyes Containing a Pyrimidine Coupling Component and a cationic Alkyl Ammonium Group. US 4, 873, 319.
- STINGELIN, W., REINACH. 1993. Cationic Azo Dyes. US 5, 241, 054,
- STUDER, H. 1993. Poliiolefin Liflerinin Antimikrobik Korunması. Melliand Türkiye Sayısı,1.
- SUN, G., XU, X. 1999. Durable and Generable Antibacterial Finishing of Fabrics: Chemical Structures. Textile Chemist and C. American Dyestuff Reporter, 1, University of California, 40-45.
- THAYSEN, BUNKER. 1926. Studies of the Bacterial Decomposiho of Textile Fibres Biochem. J. 20(692-94).
- THIRY, M.C. 2001. Small Game Hunting: Antimicrobials Take The Field. ATCC, 11-6.
- THOM, HUMFELD, HOLMAN, H.P. 1934a. Included Stachybotrys among a group of other fungi. Oxford University, Uress.
1934b. Included Stachybotrys Among a Group of Other Fungi. Oxford Univ.,Uress.
- TOPRAKKAYA, D., ORHAN, M., GÜNEŞOĞLU, C. 2003. Tekstillerde Hijyen Uygulamaları. 3. Sterilizasyon ve Dezenfeksiyon Kongresi, Samsun.
- TSUKADA, M., KATOH, H., WILSON, D., SHIN B., ARAI, T., MURAKAMI, R., FREDDI, G. 2002. Production of Antimicrobially Active silk Proteins by Use of Metal-Containing Dyestuff. Journal of Applied Polymer Science, Vol.86, 1181-1188.
- TUNÇEL, M. 2001. Naftilamin türevi schiff bazlarının sentezi, metal kompleksleri, ve boyarmadde özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- VIGO, T.L., DANNE, G.F and GOYNES, R. 1999a. Affinity and Durability of Magnesium peroxide Based Antibacterial Agent to Cellulosic Substrates. Textile Chemist and Colorist America Dyestuff Reporter, I, Department of Agriculture, Southern Regional Research Center, Neworleans, 29-33.
- VIGO, T.L. and LEONAS, K.L. 1999a. Antimicrobial Activity of Fabrics Containing Crosslinked Polyethelene Glycols. Textile Chemist and Colorist American Dyestuff Reporter, 1, Department of Agriculture, Southern Regional Research Center, New orleans, 42-46.
- YANG, Y., CORCORAN, L., VORLIECK, KAND, S. 2000. Durability of Antibacterial Treatmentto Repeated Home Launderigs. Textile Chemist and Colorist America Dyestuff Reporter, 4(32), Institutue of Textile Technology,44-49.
- YILDIZ E., BOZTEPE H. 2002. Synthesis of Novel Acidic Mono Azo Dyes and an Investigation of Their Use in the Textile Industry. Turk J Chem, 26, 897-903.

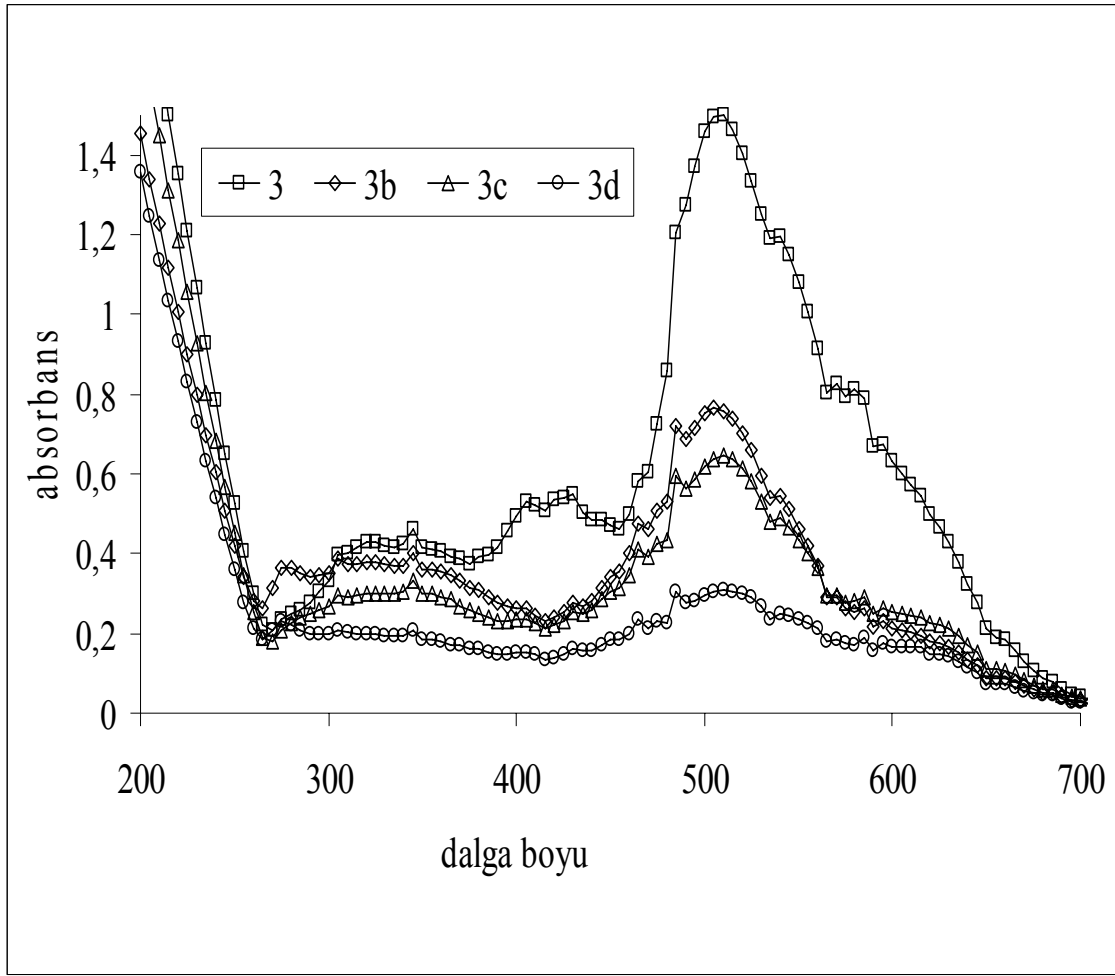
ZOLLINGER H. 1991. Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.



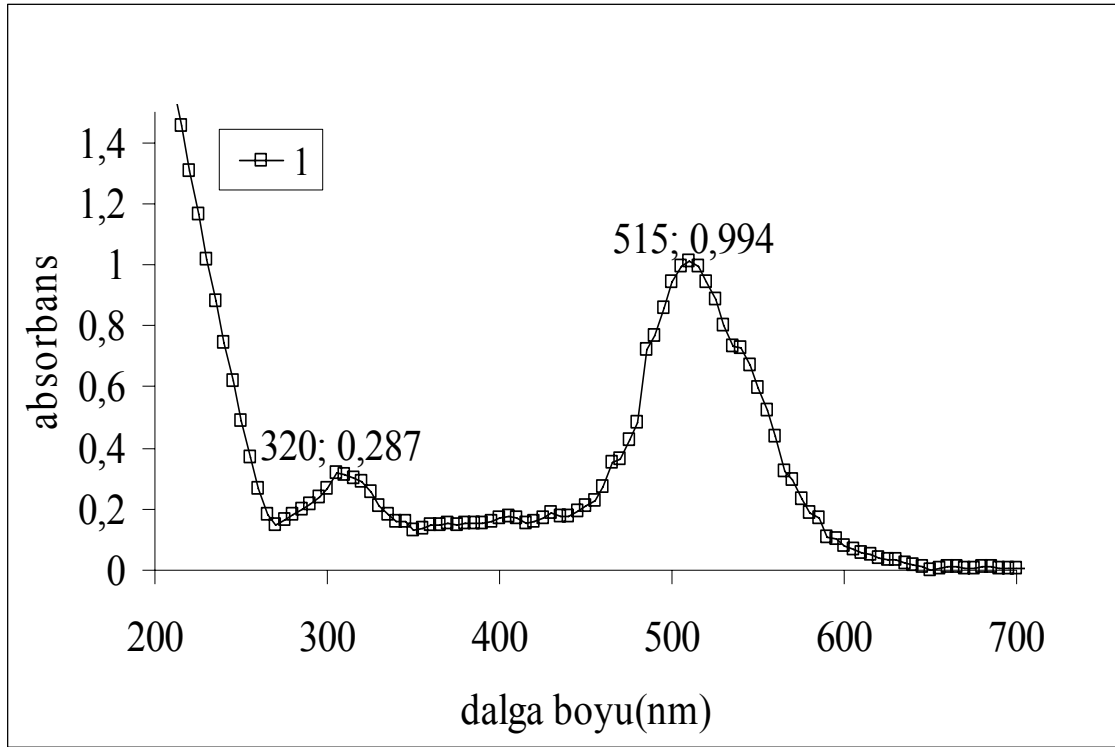
Ek Şekil 1. (1), (1b), (1c) ve (1d) Bileşiklerinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları



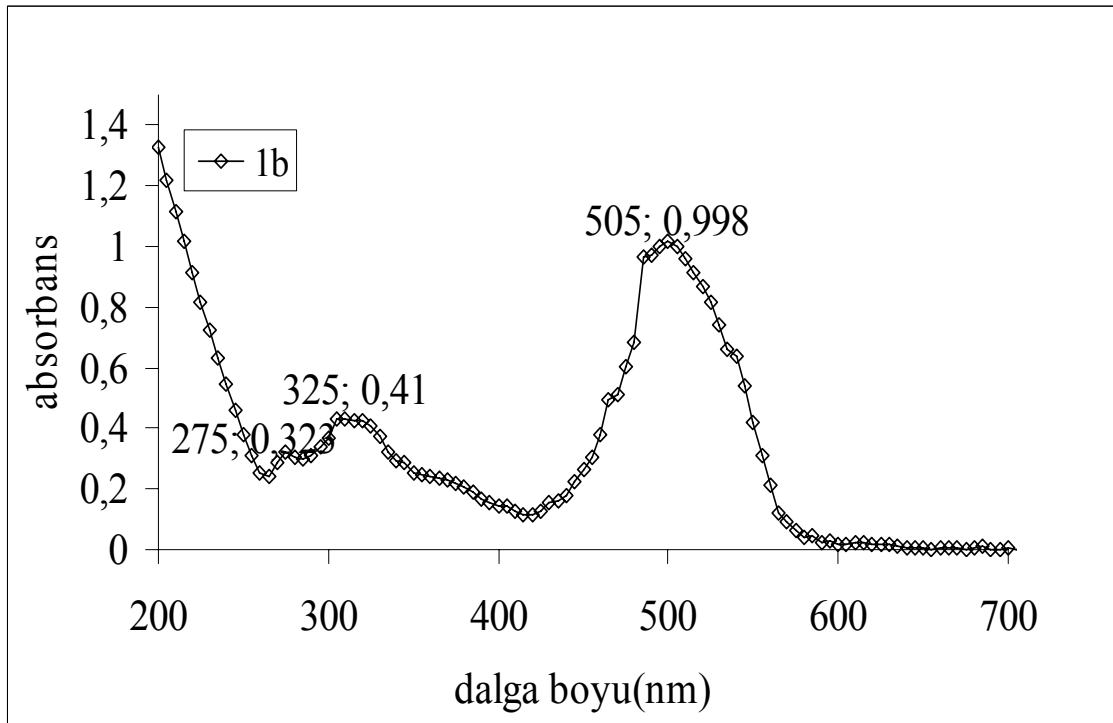
Ek Şekil 2. (2), (2b), (2c) ve (2d) Bileşiklerinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları



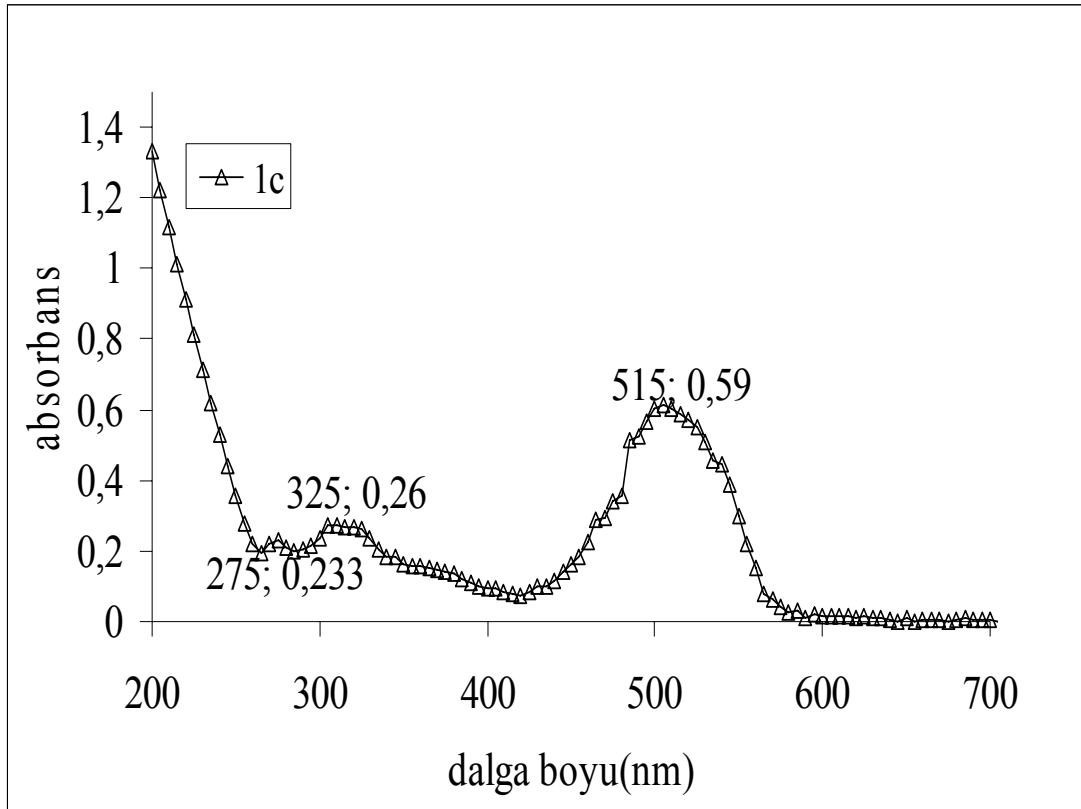
Ek Şekil 3. (3), (3b), (3c) ve (3d) Bileşiklerinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumları



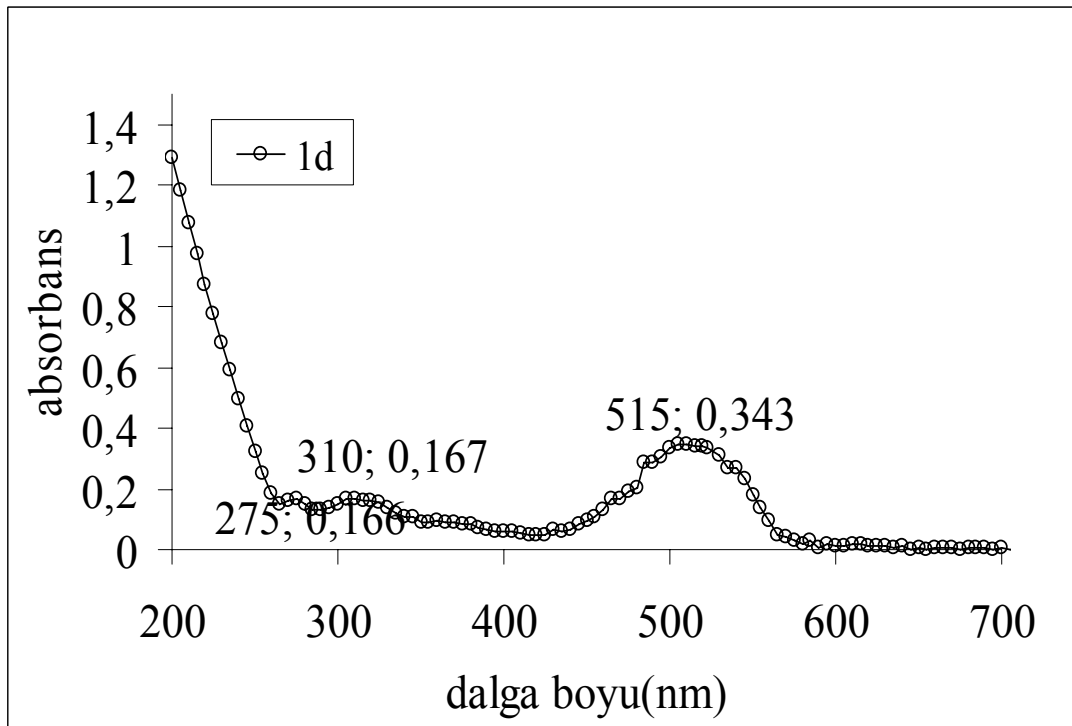
Ek Şekil 4. (I) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



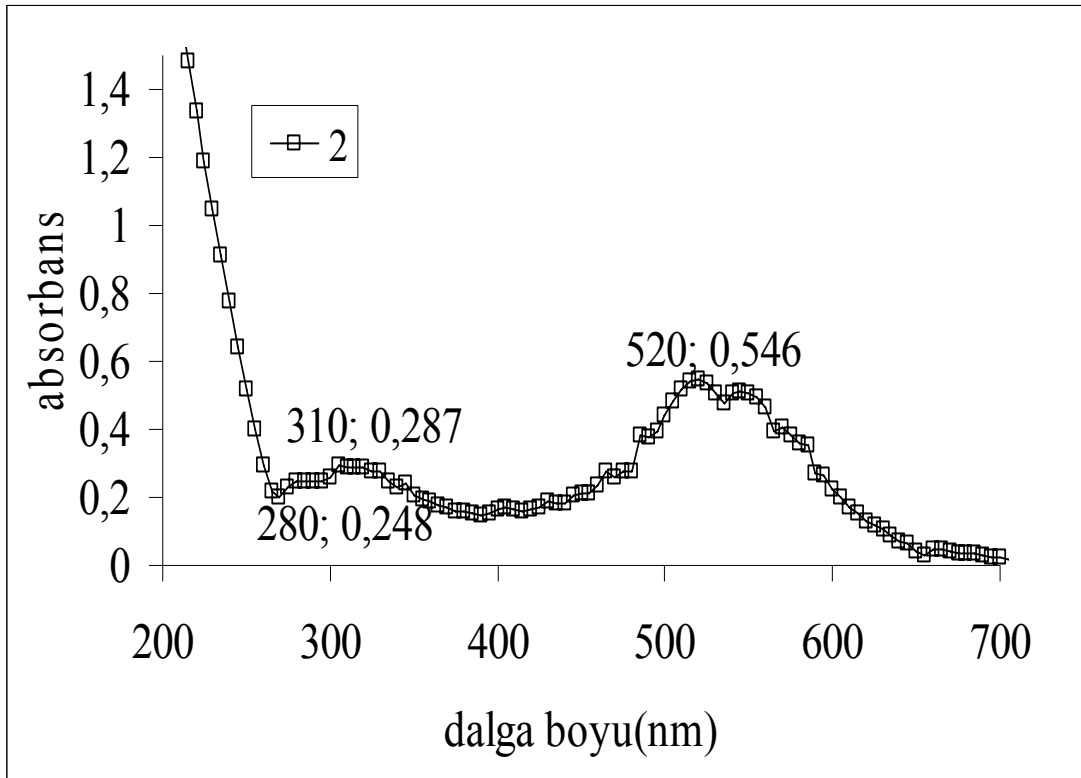
Ek Şekil 5. (Ib) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



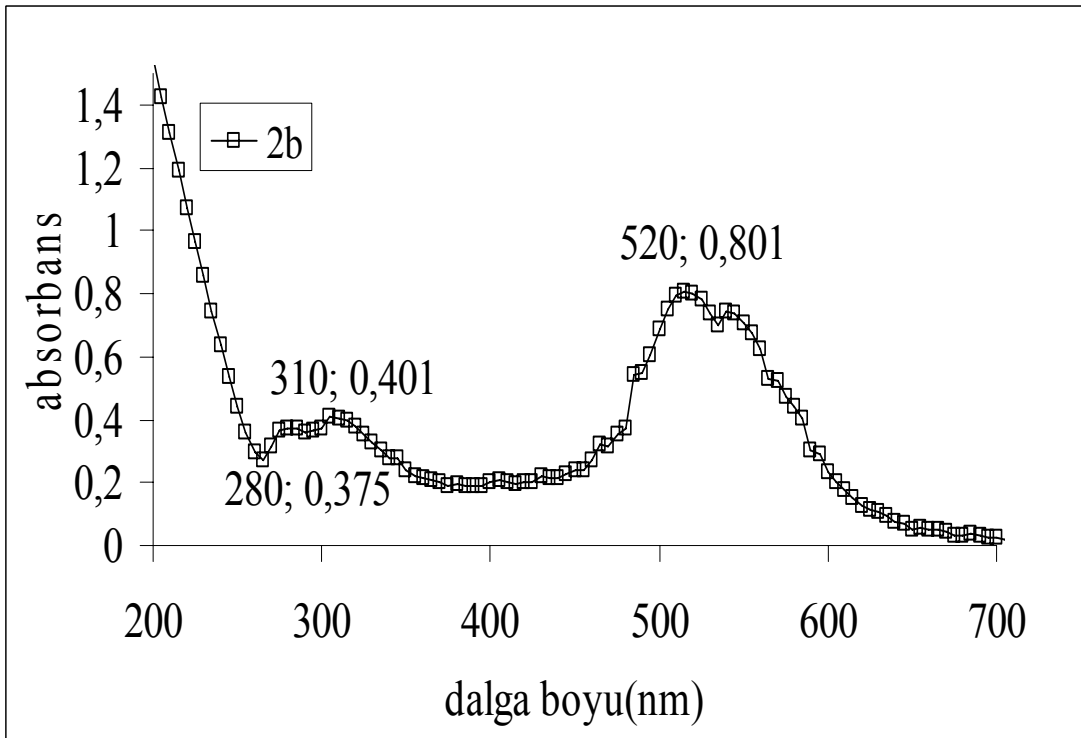
Ek Şekil 6. (1c) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



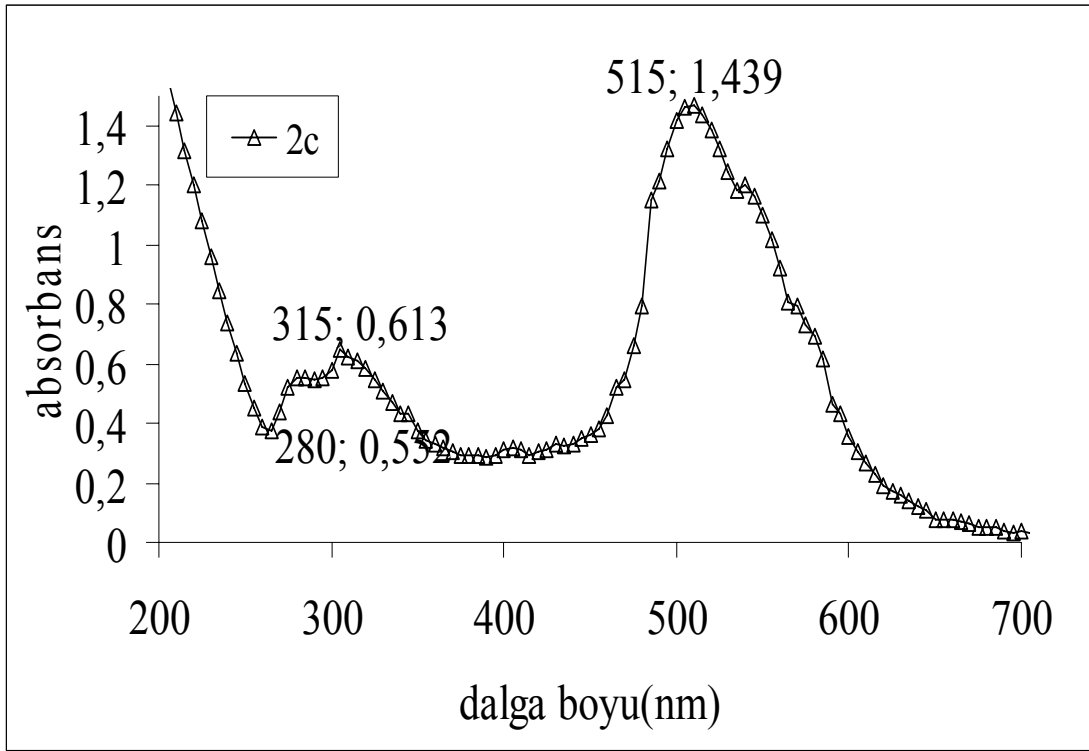
Ek Şekil 7. (1d) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



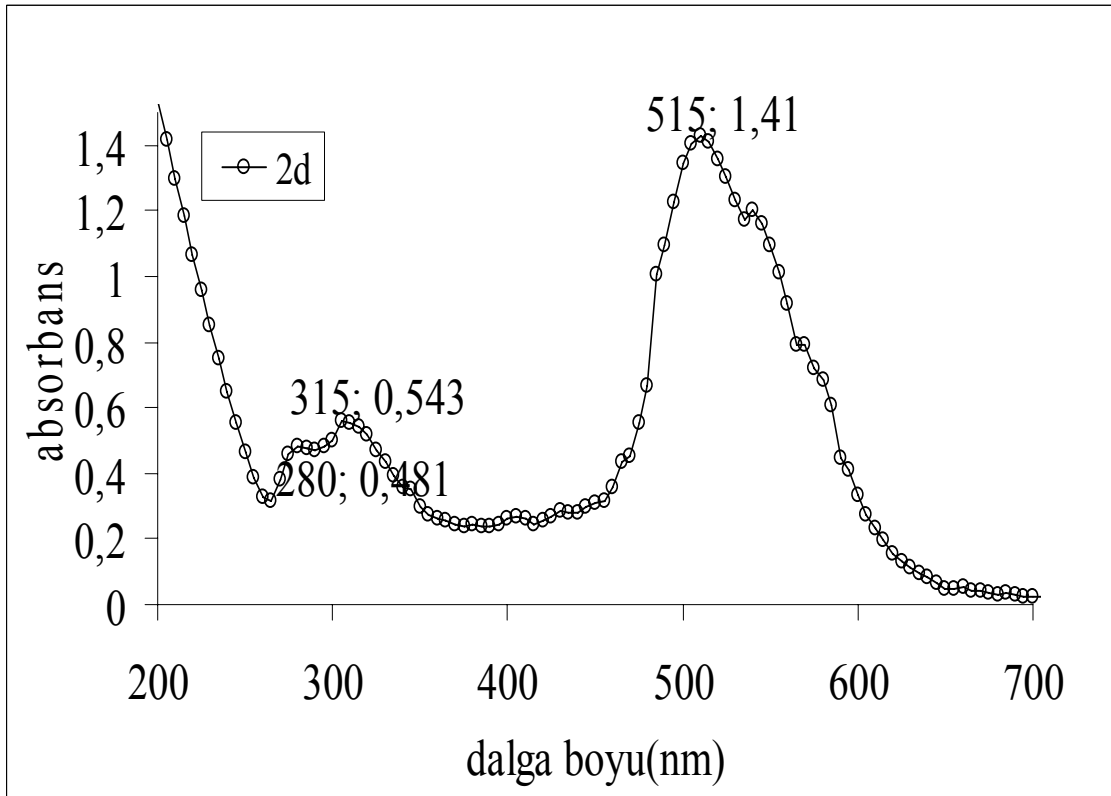
Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



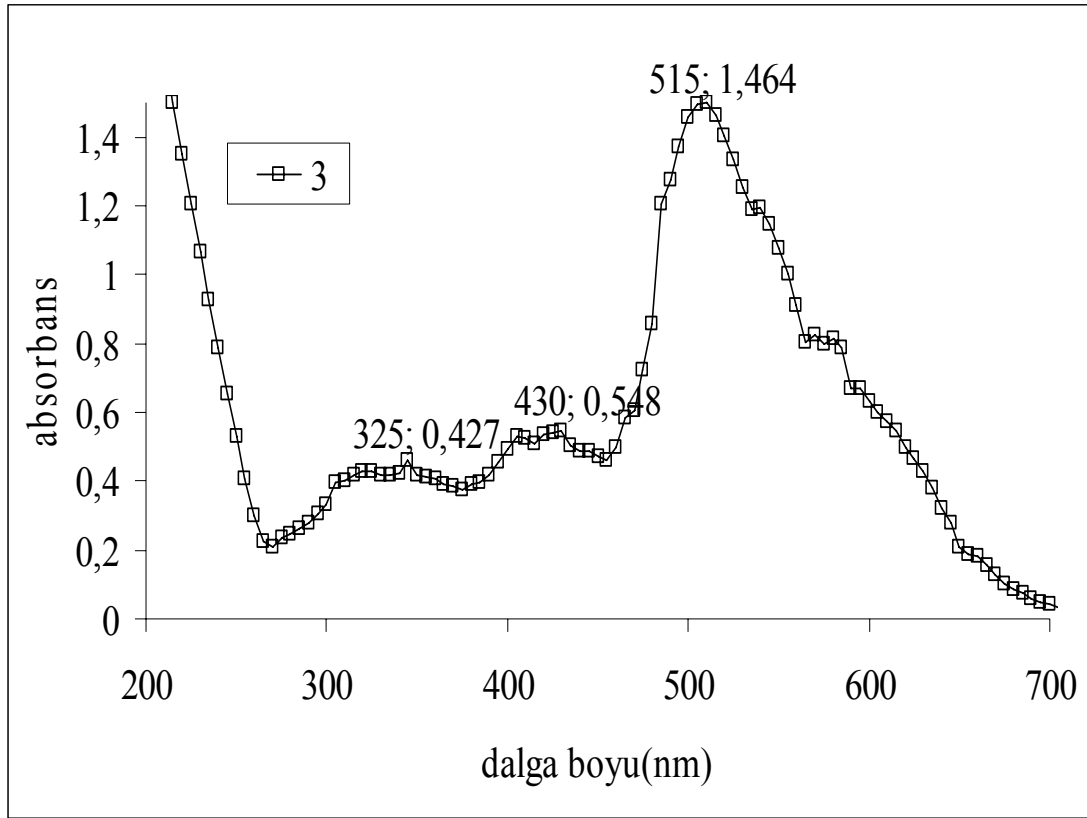
Ek Şekil 9. (2b) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



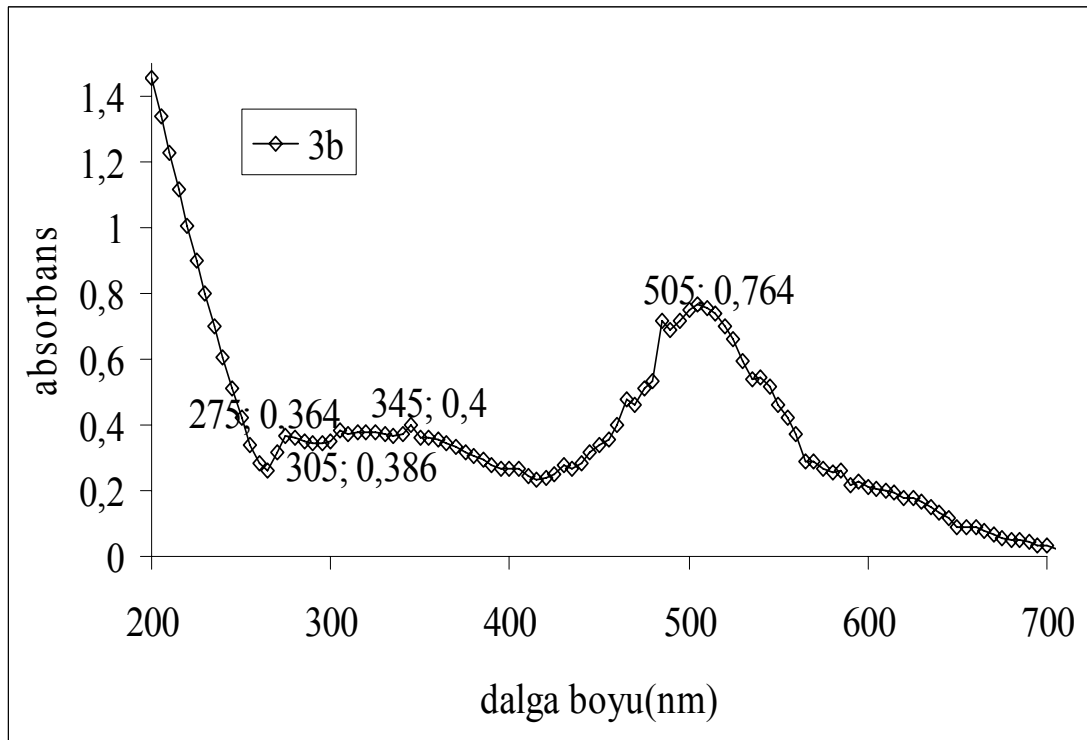
Ek Şekil 10. (2c) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



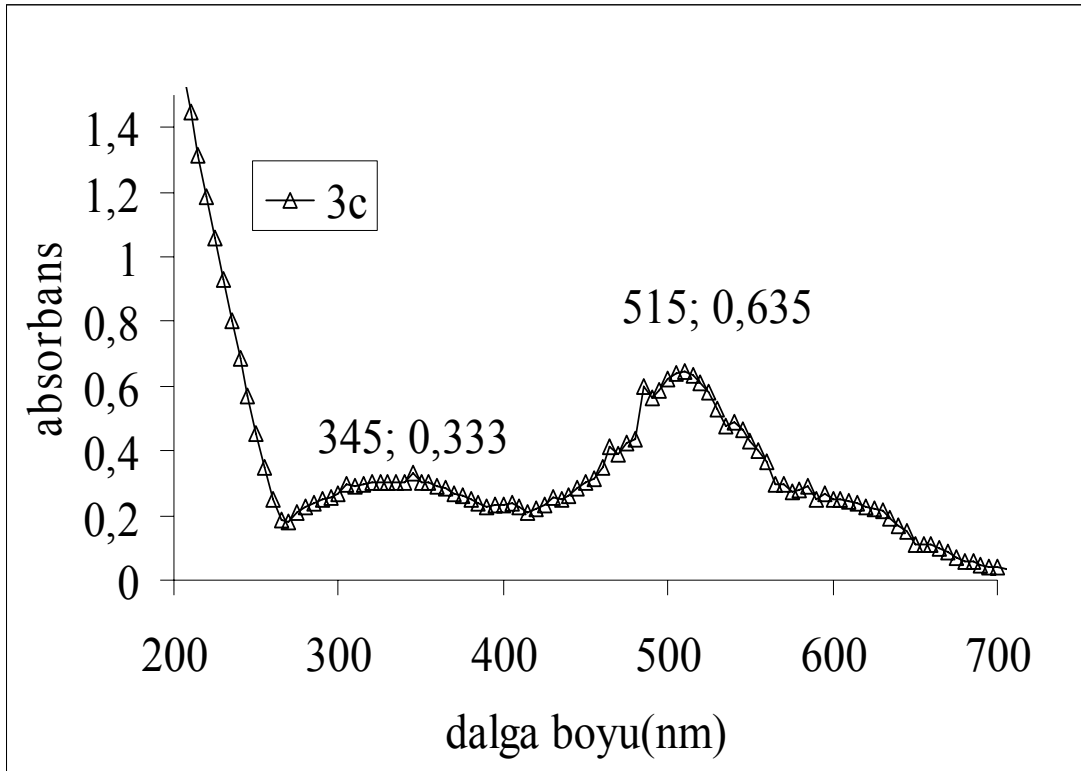
Ek Şekil 11. (2d) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



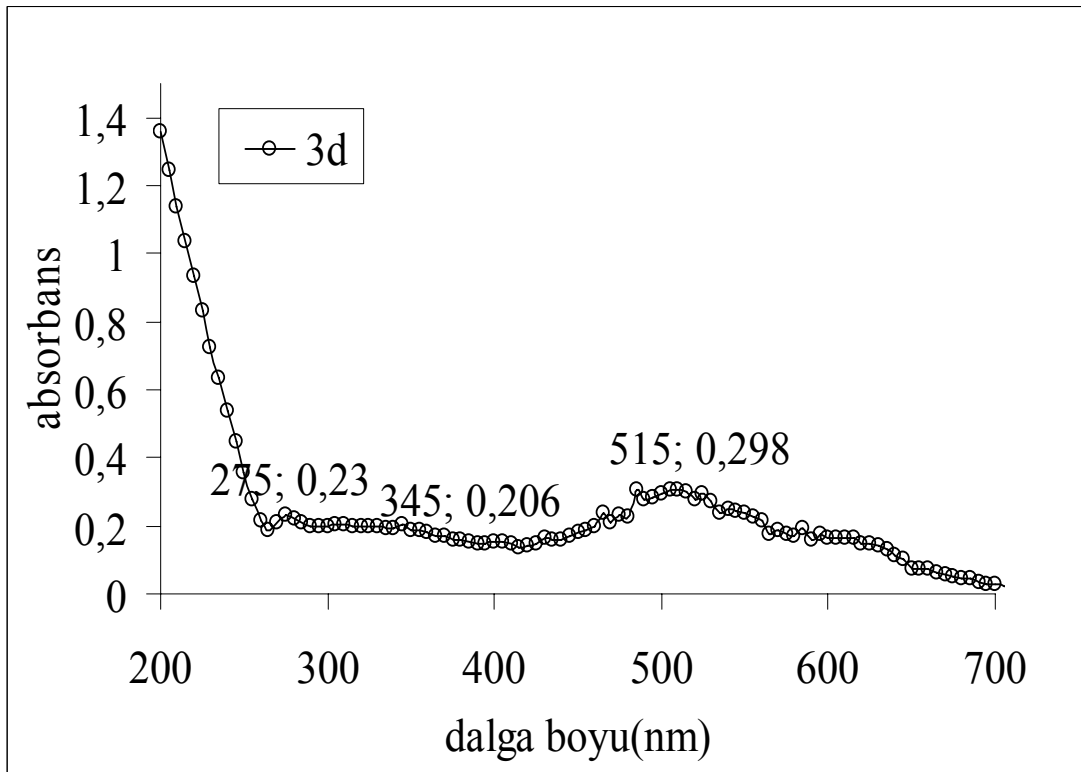
Ek Şekil 12. (3) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



Ek Şekil 13. (3b) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



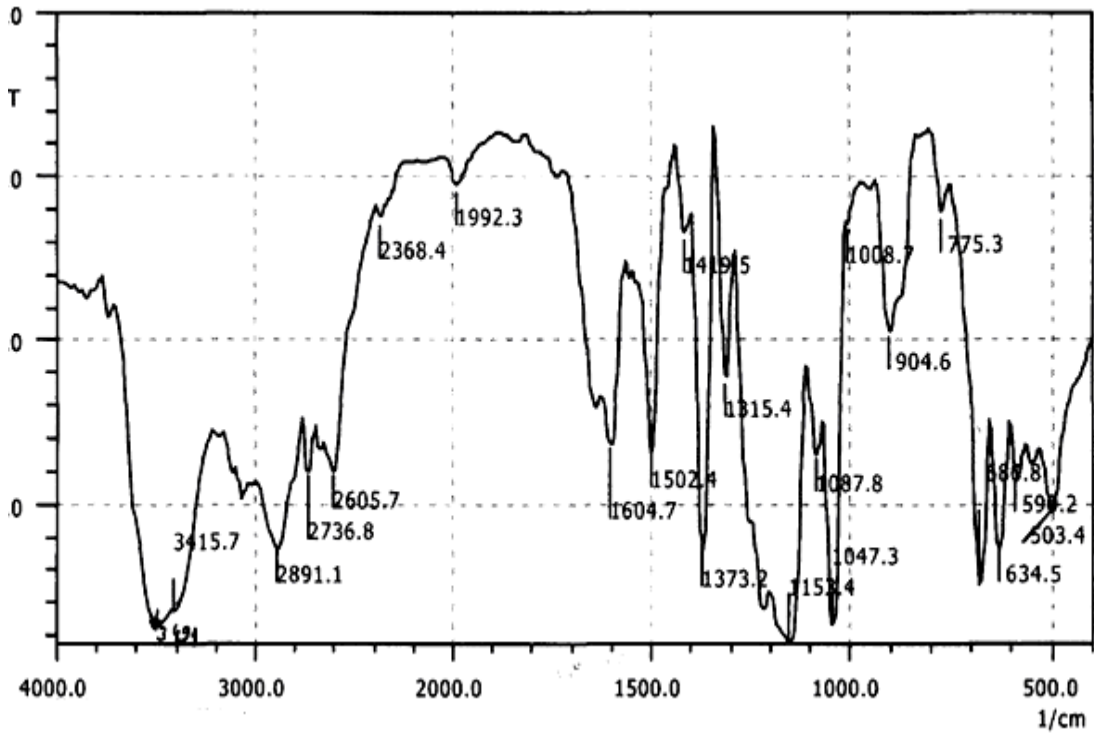
Ek Şekil 14. (3c) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu



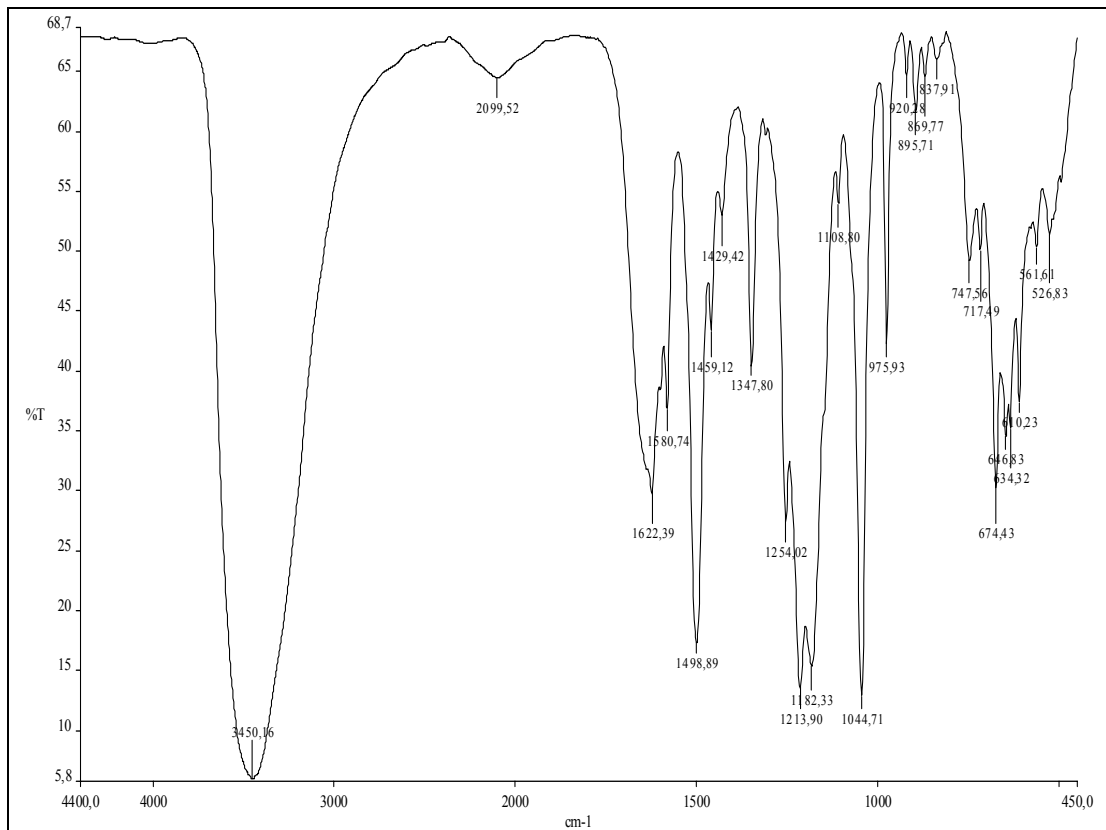
Ek Şekil 15. (3d) Bileşiğinin H₂O Ortamında Alınmış UV-Görünür Bölge Spektrumu

Ek Çizelge 1. Sentezi Yapılan Boyarmaddelerin (UV-Görünür Bölge) Analiz Verileri

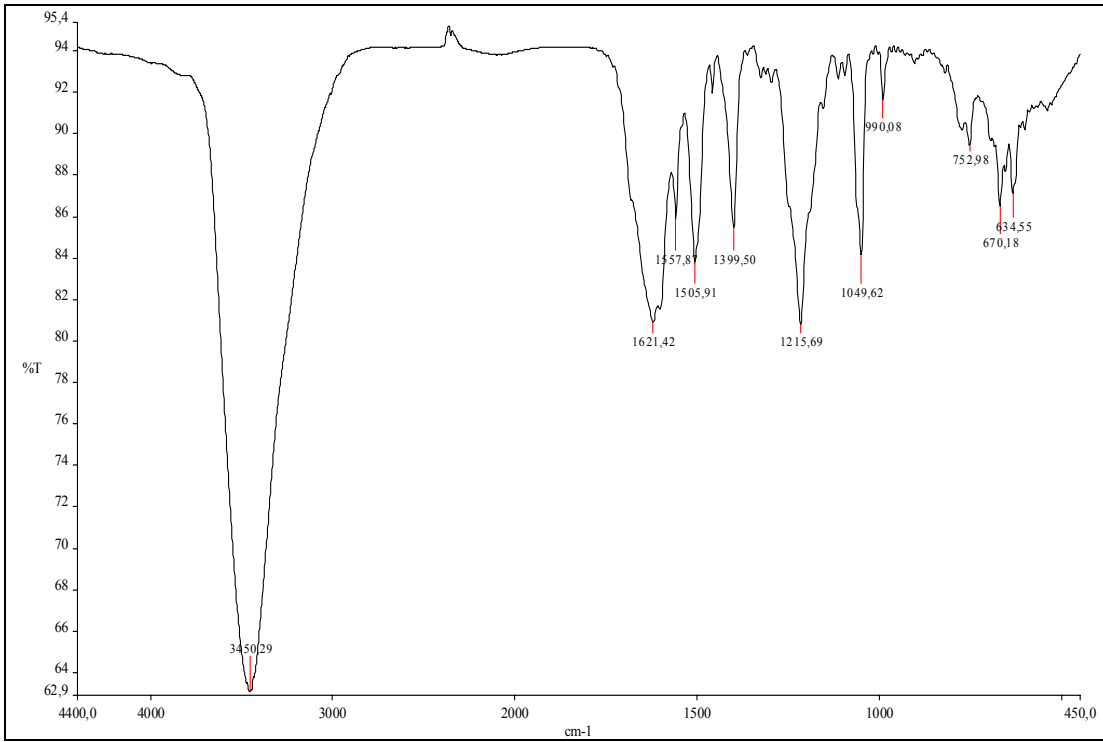
Boyarmadde	Çözücü	Mol Sayısı	Derişim (mol/l)	λ_{\max} (ϵ)
(1)	H ₂ O	1,34*10 ⁻⁶	67*10 ⁻⁶	320 (2141), 515 (7414)
(1b)	H ₂ O	9,6*10 ⁻⁷	96*10 ⁻⁶	275 (1682), 325 (2135), 505 (5197)
(1c)	H ₂ O	8,84*10 ⁻⁷	88,4*10 ⁻⁶	275 (1323), 325 (1477), 515 (3352)
(1d)	H ₂ O	6,8*10 ⁻⁷	68*10 ⁻⁶	275 (1220), 310 (1227), 515 (2522)
(2)	H ₂ O	1,3*10 ⁻⁶	65*10 ⁻⁶	280 (1907), 310 (2207), 520 (4200)
(2b)	H ₂ O	7,83*10 ⁻⁷	78,3*10 ⁻⁶	280 (2403), 310 (2570), 520 (5134)
(2c)	H ₂ O	8,63*10 ⁻⁷	57,5*10 ⁻⁶	280 (4842), 315 (5377), 515 (12622)
(2d)	H ₂ O	7,9*10 ⁻⁷	79*10 ⁻⁶	280 (3044), 315 (3436), 515 (8924)
(3)	H ₂ O	1,22*10 ⁻⁶	61*10 ⁻⁶	325 (3500), 430 (4491), 515 (12000)
(3b)	H ₂ O	8,98*10 ⁻⁷	89,8*10 ⁻⁶	275 (2022), 305 (2144), 345 (2222), 505 (4244)
(3c)	H ₂ O	6,91*10 ⁻⁷	69,1*10 ⁻⁶	345 (2413), 515 (4601)
(3d)	H ₂ O	7,69*10 ⁻⁷	76,9*10 ⁻⁶	275 (14933), 345 (1337), 515 (1935)



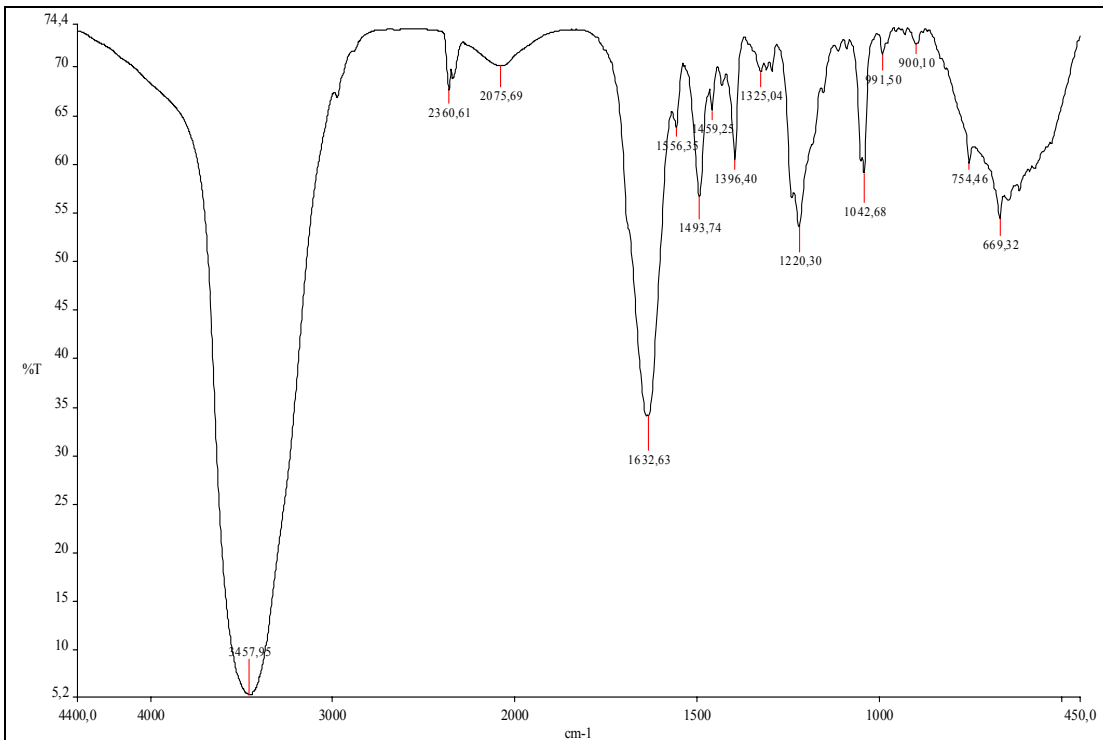
Ek Şekil 16 H-asidinin FT-IR Spektrumu



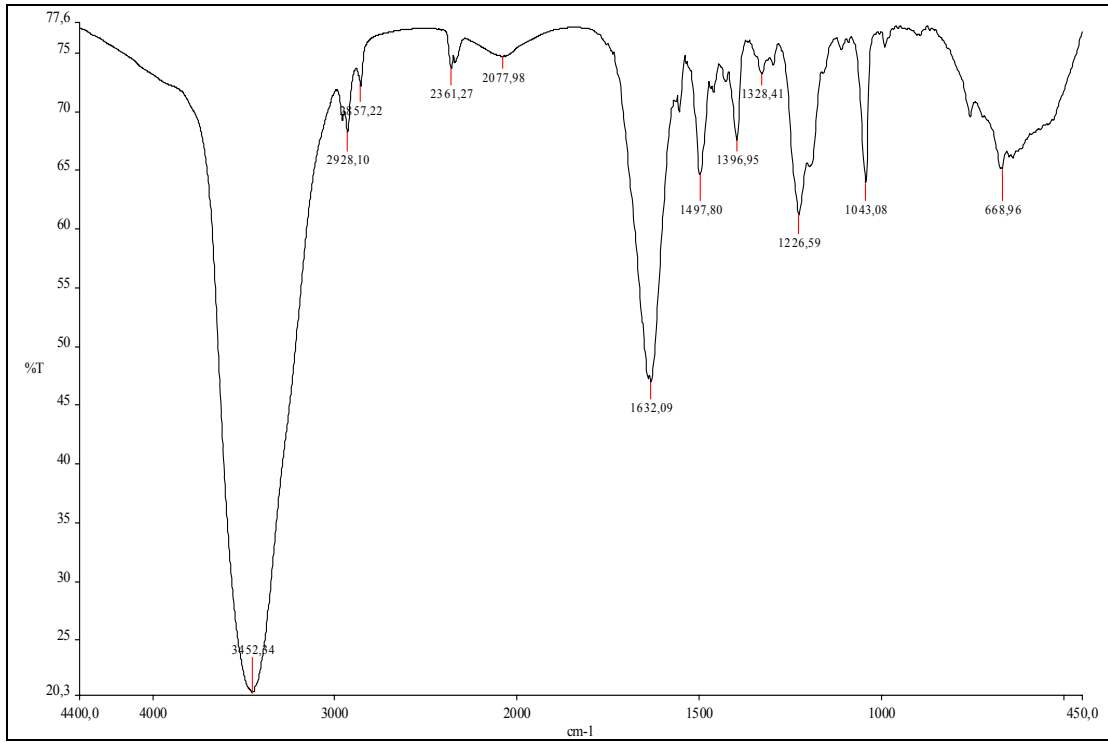
Ek Şekil 17. (I) bileşğinin FT-IR spektrumu



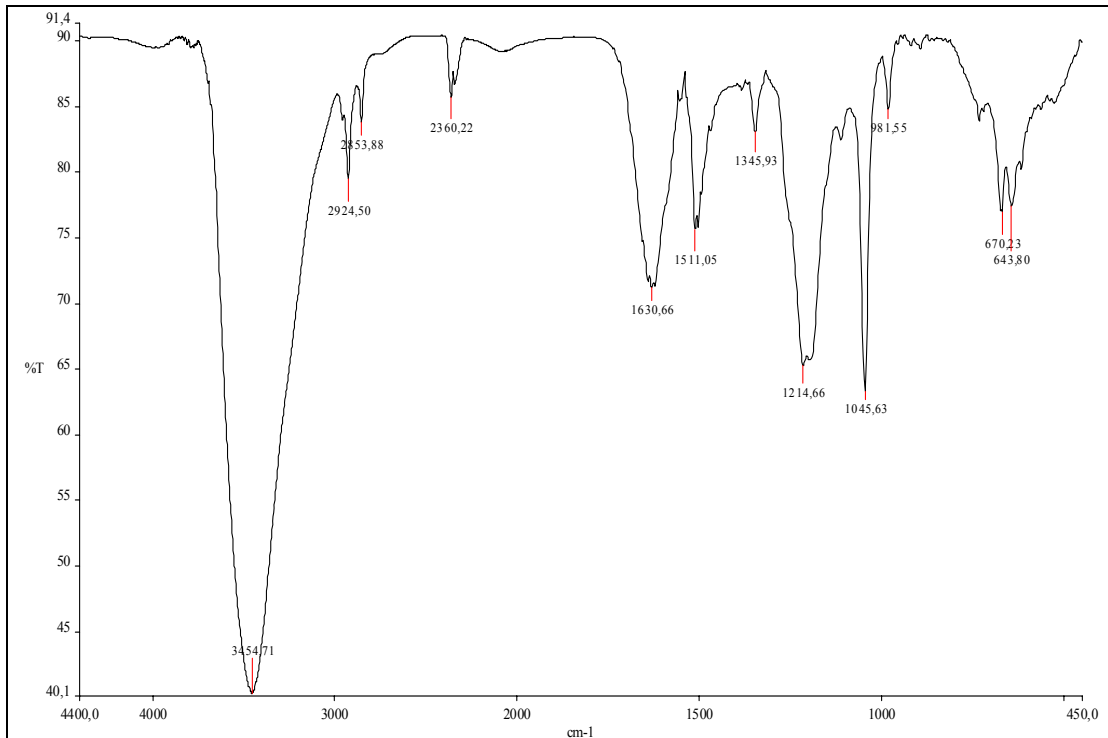
Ek Şekil 18. (1a) bileşiğinin FT-IR spektrumu



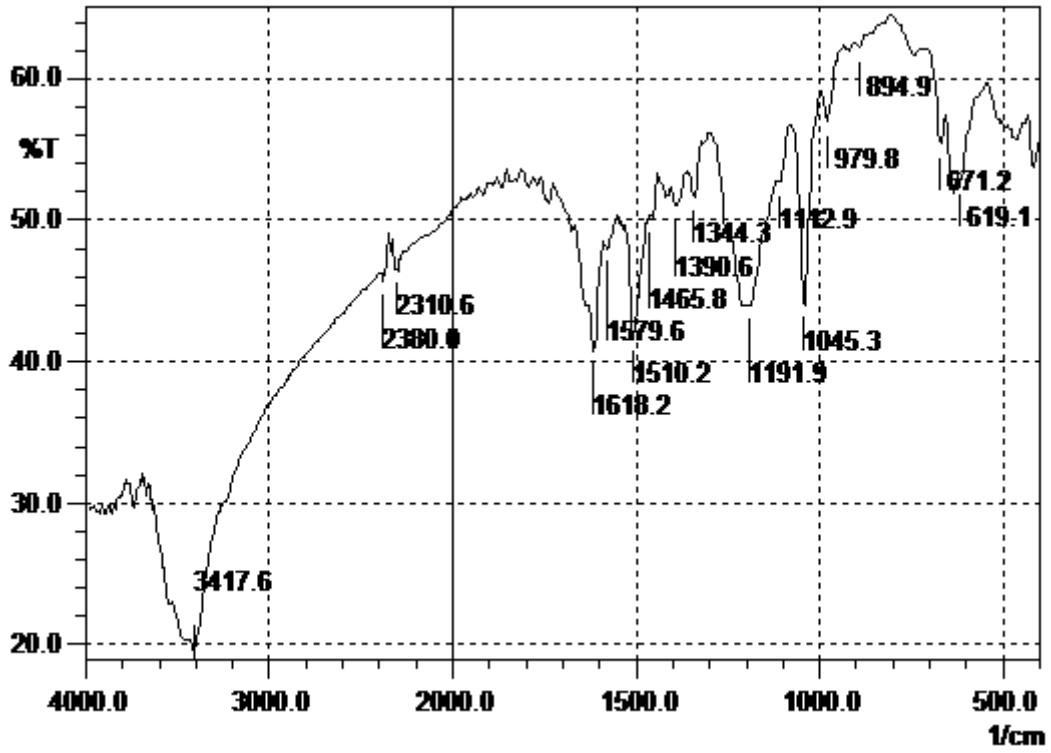
Ek Şekil 19. (1b) bileşiğinin FT-IR spektrumu



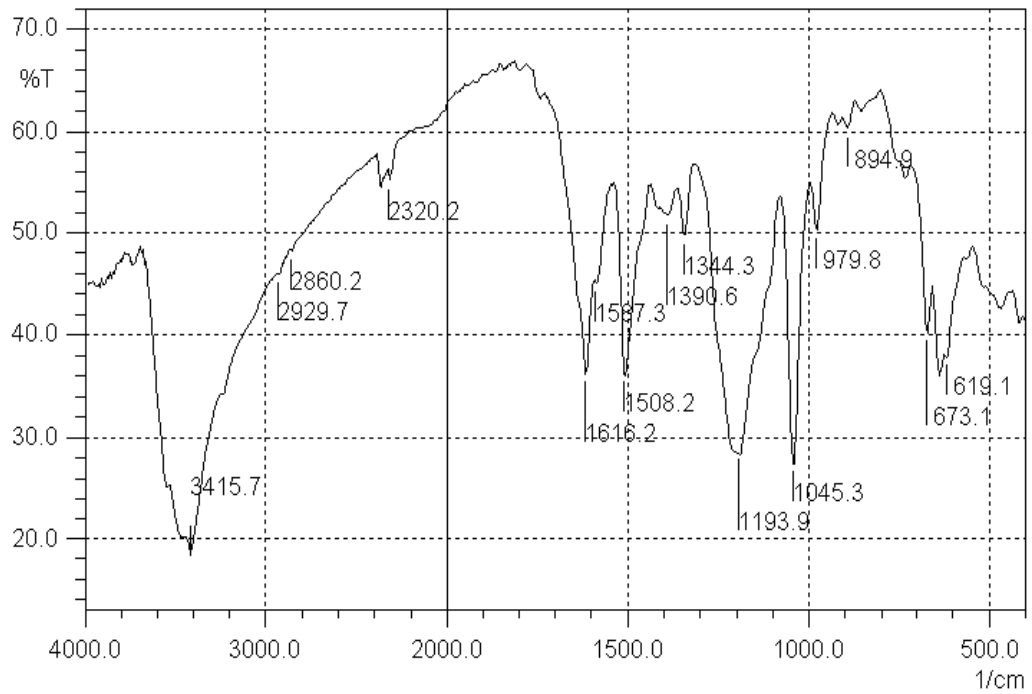
Ek Şekil 20. (1c) bileşiğinin FT-IR spektrumu



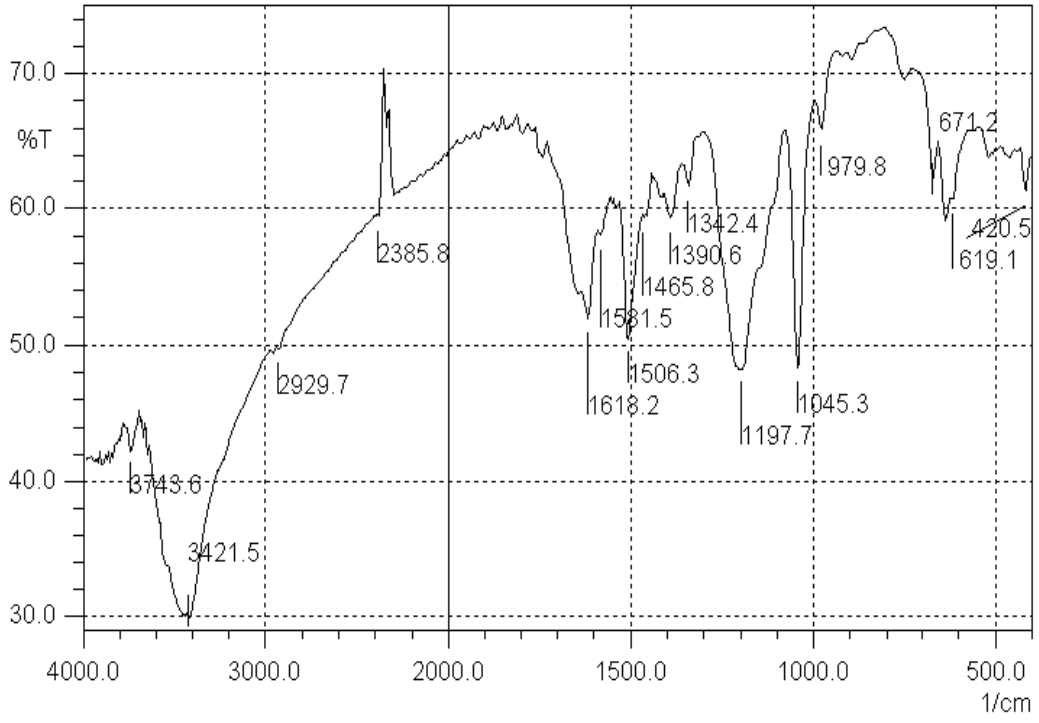
Ek Şekil 21. (1d) bileşiğinin FT-IR spektrumu



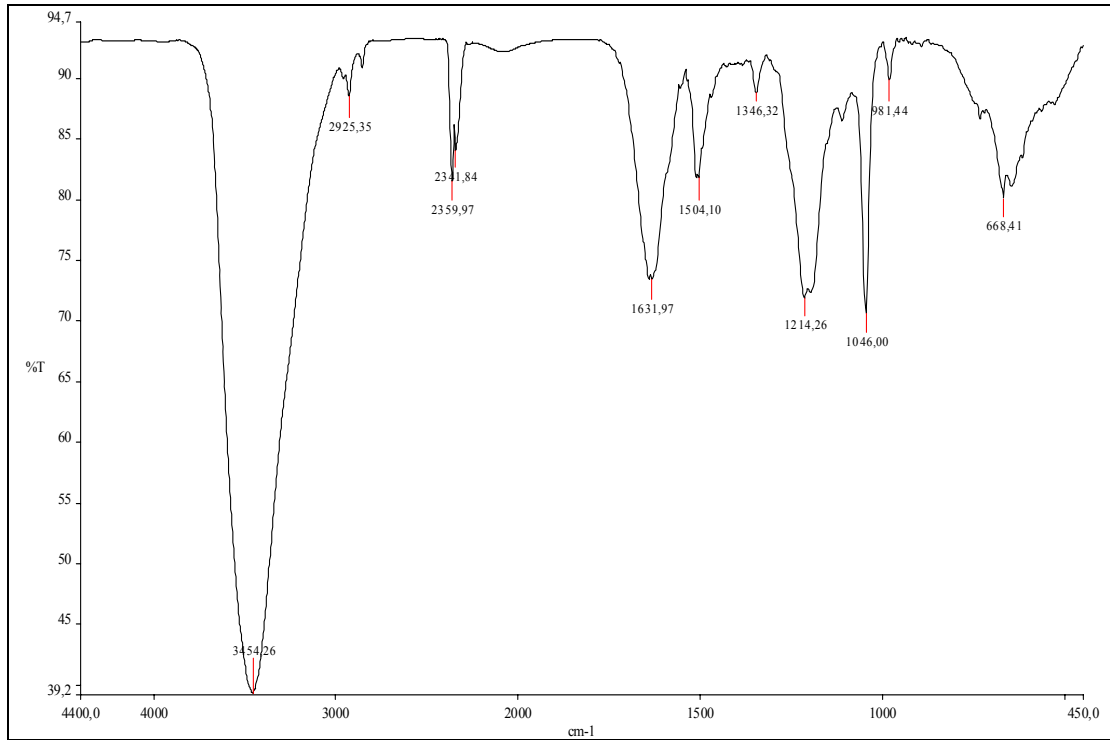
Ek Şekil 22. (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu



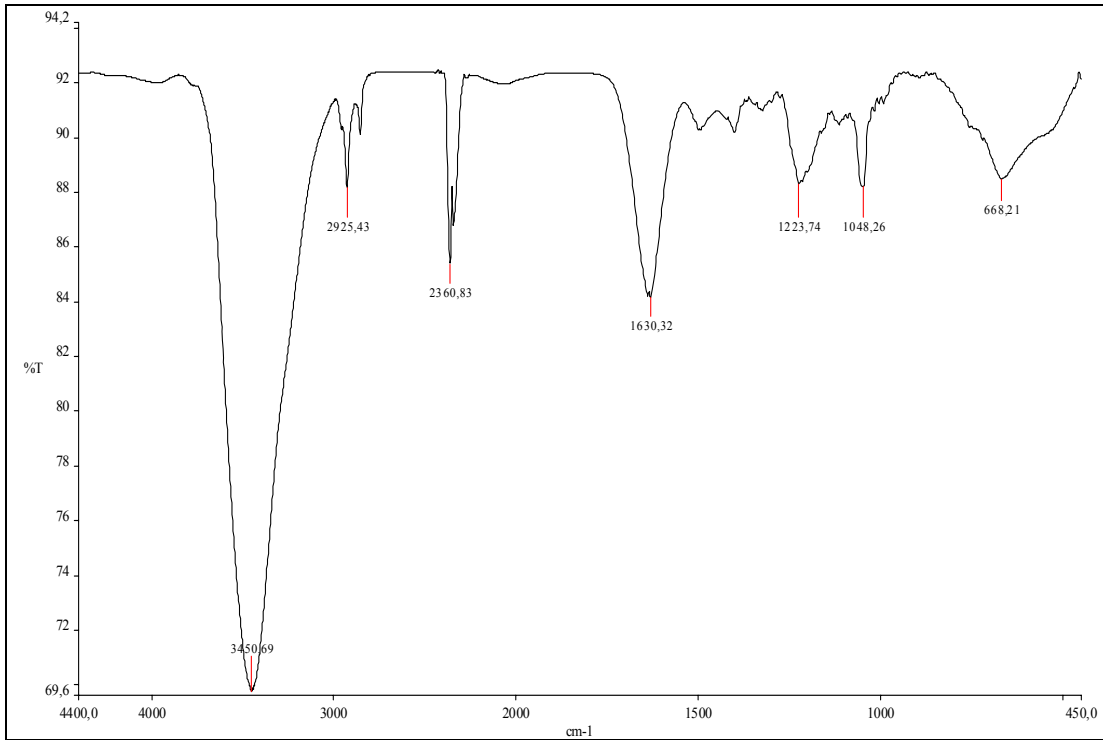
Ek Şekil 23. (2a) bileşiğinin FT-IR spektrumu



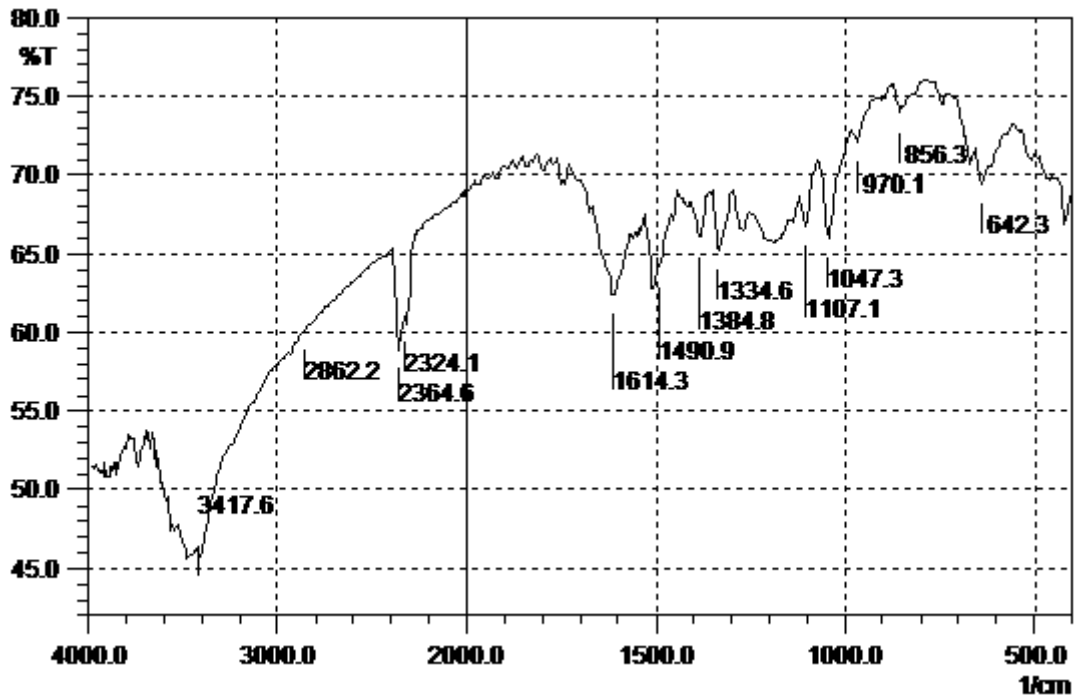
Ek Şekil 24. (2b) bileşiğinin FT-IR spektrumu



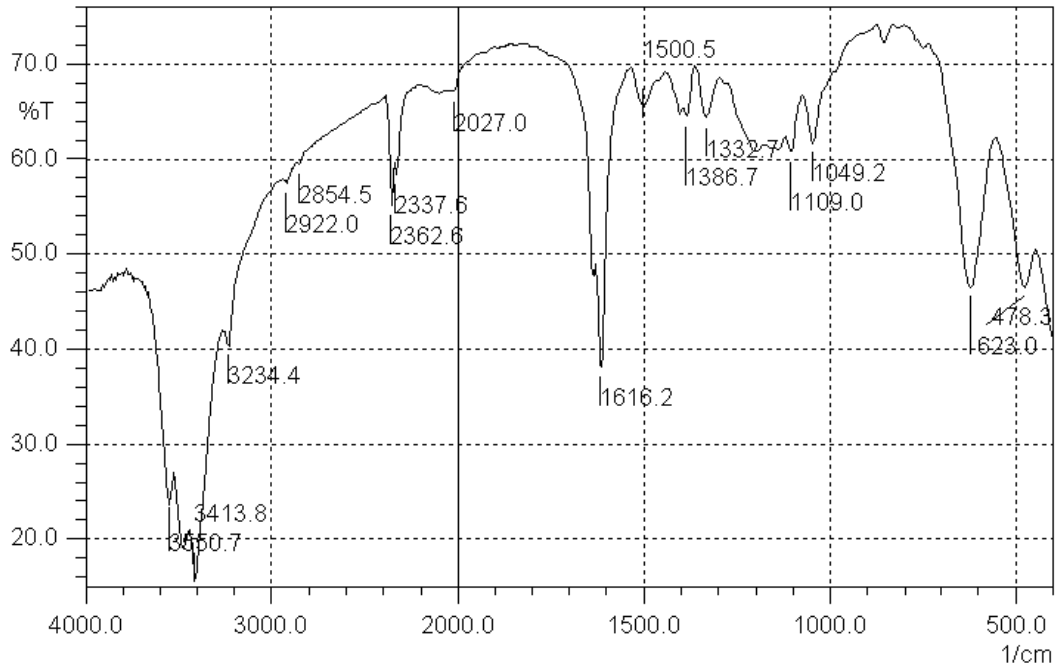
Ek Şekil 25. (2c) bileşiğinin FT-IR spektrumu



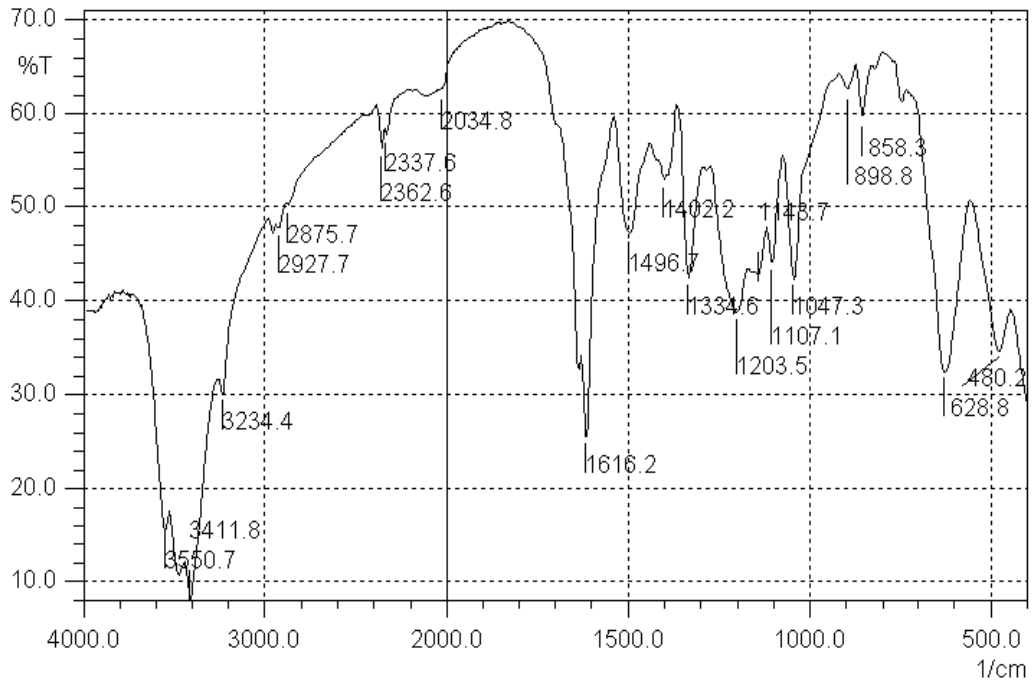
Ek Şekil 26. (2d) bileşiğinin FT-IR spektrumu



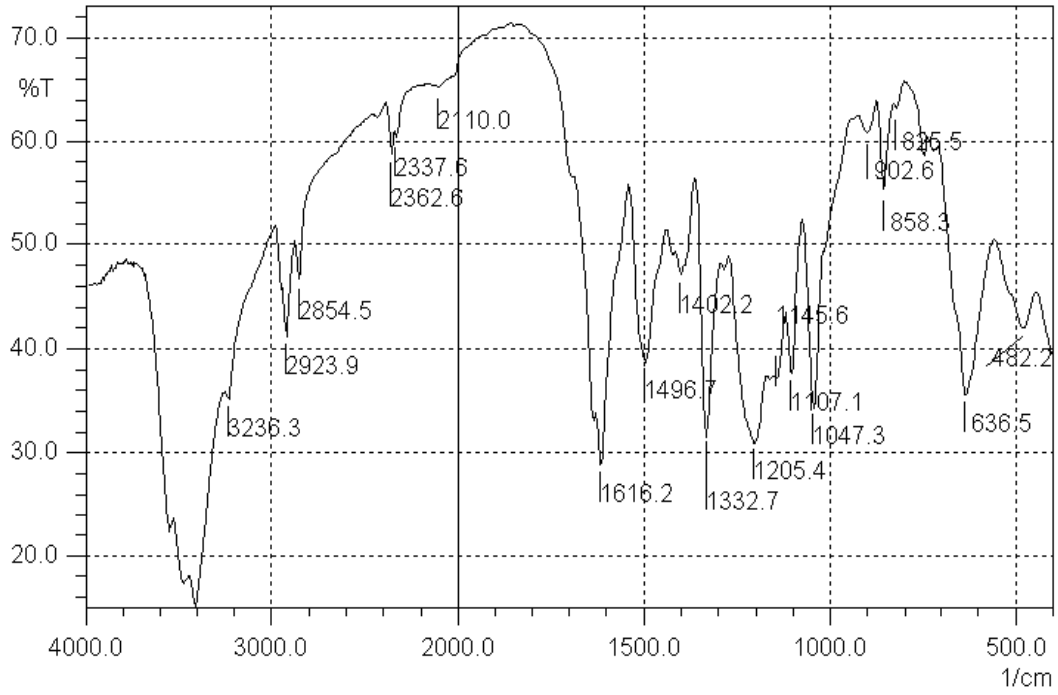
Ek Şekil 27. (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu



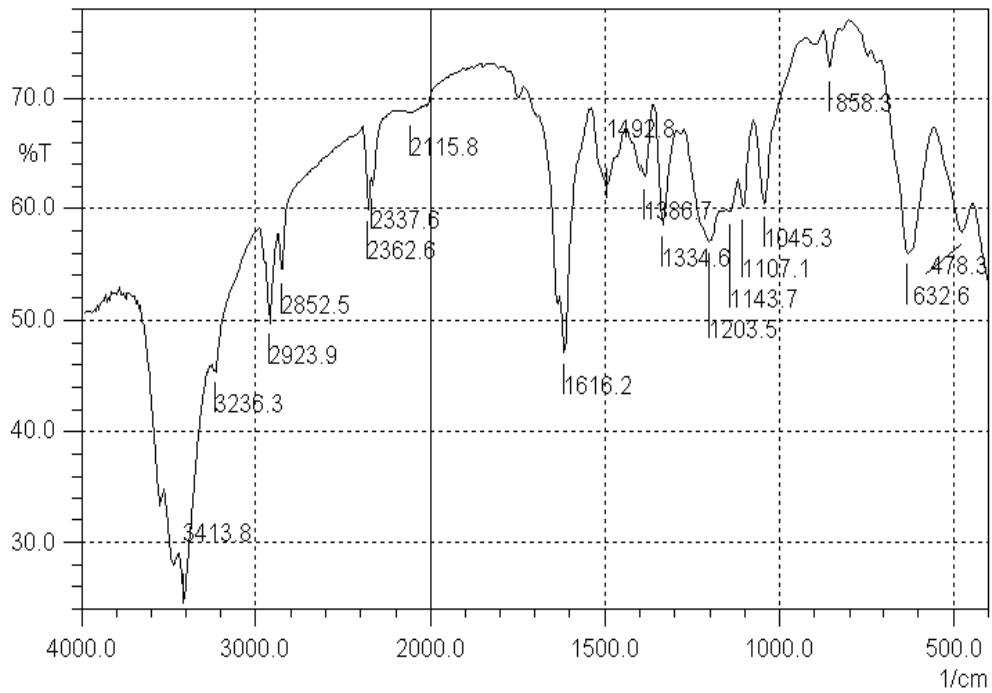
Ek Şekil 28. (3a) bileşiğinin FT-IR spektrumu



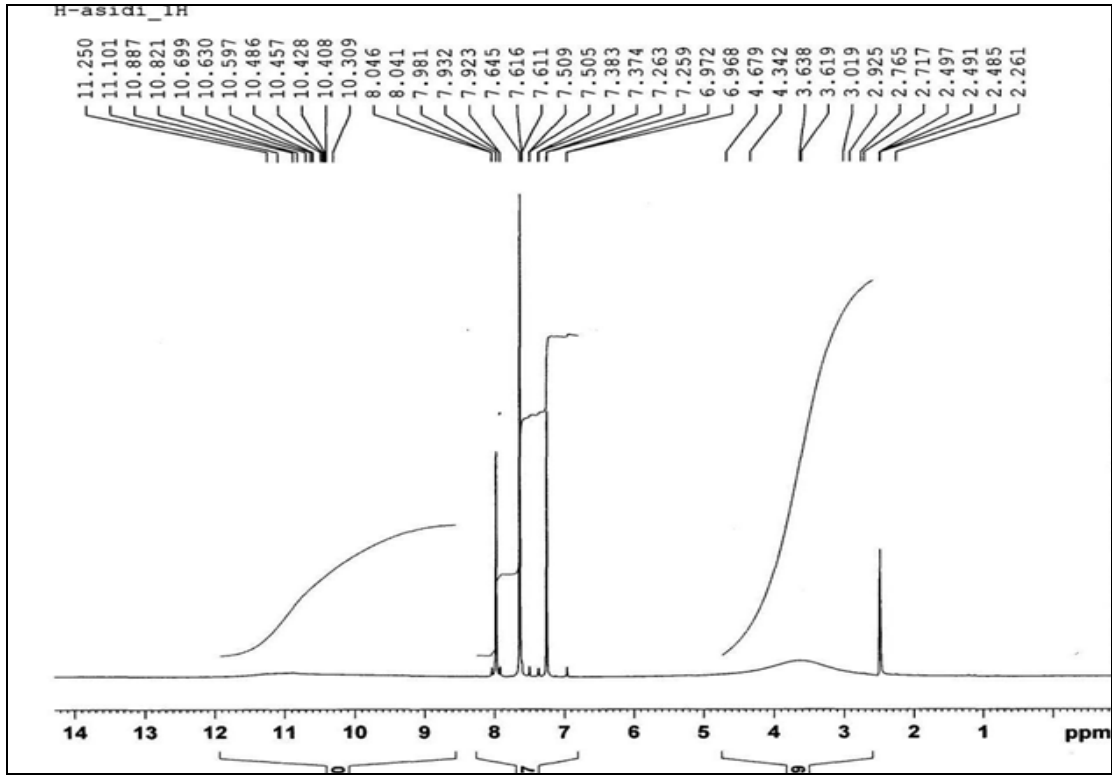
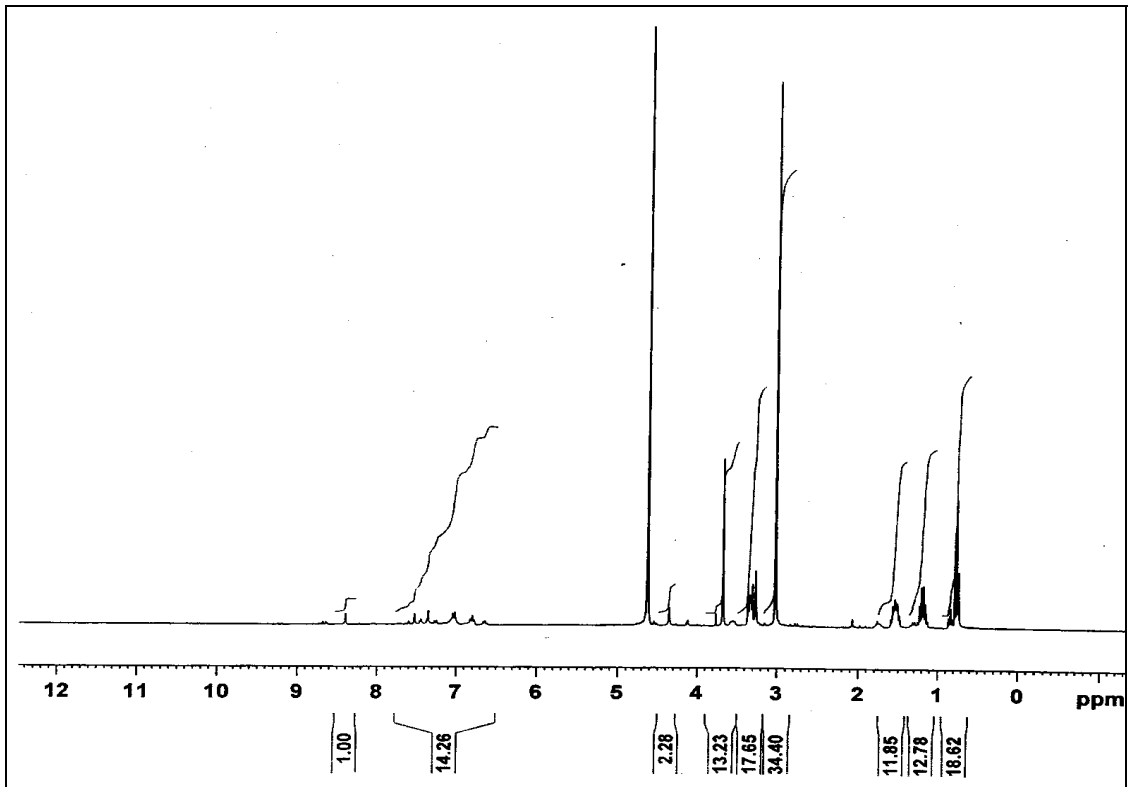
Ek Şekil 29. (3b) bileşiğinin FT-IR spektrumu

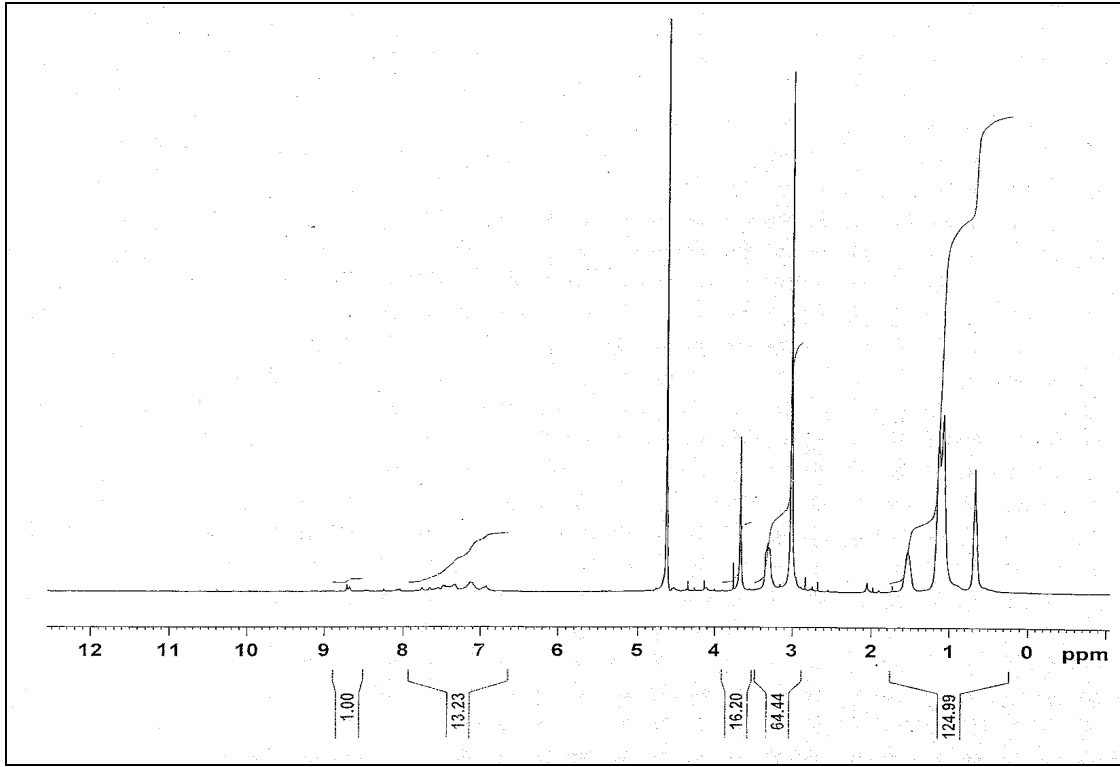
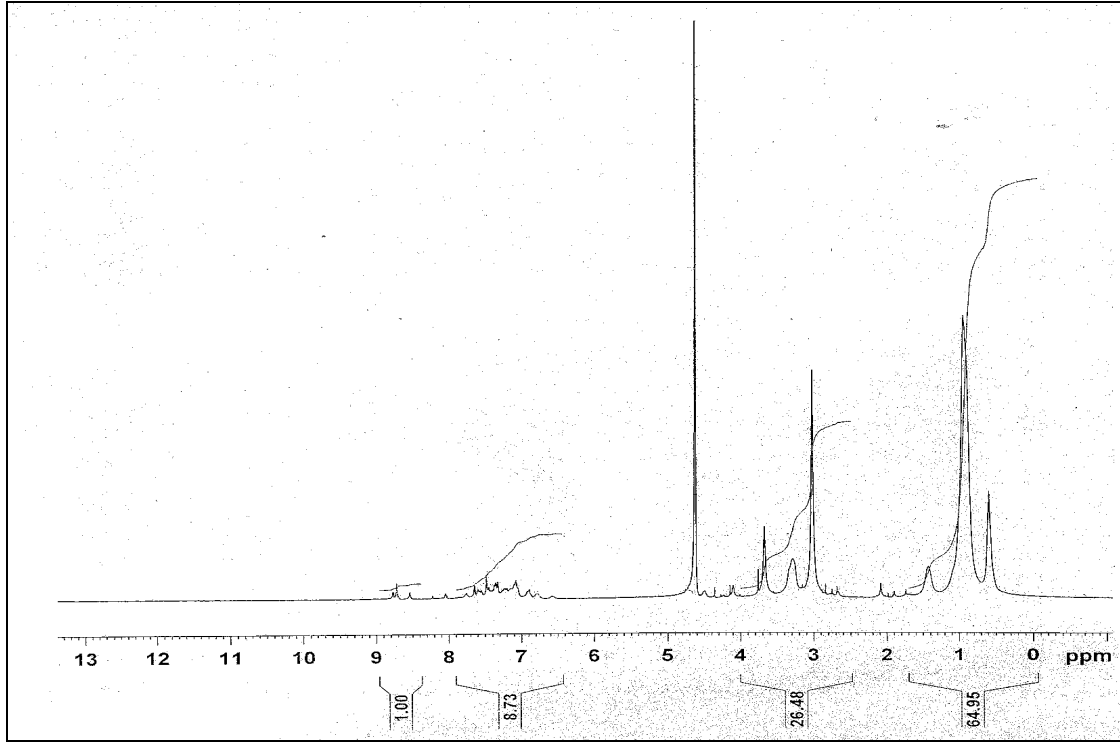


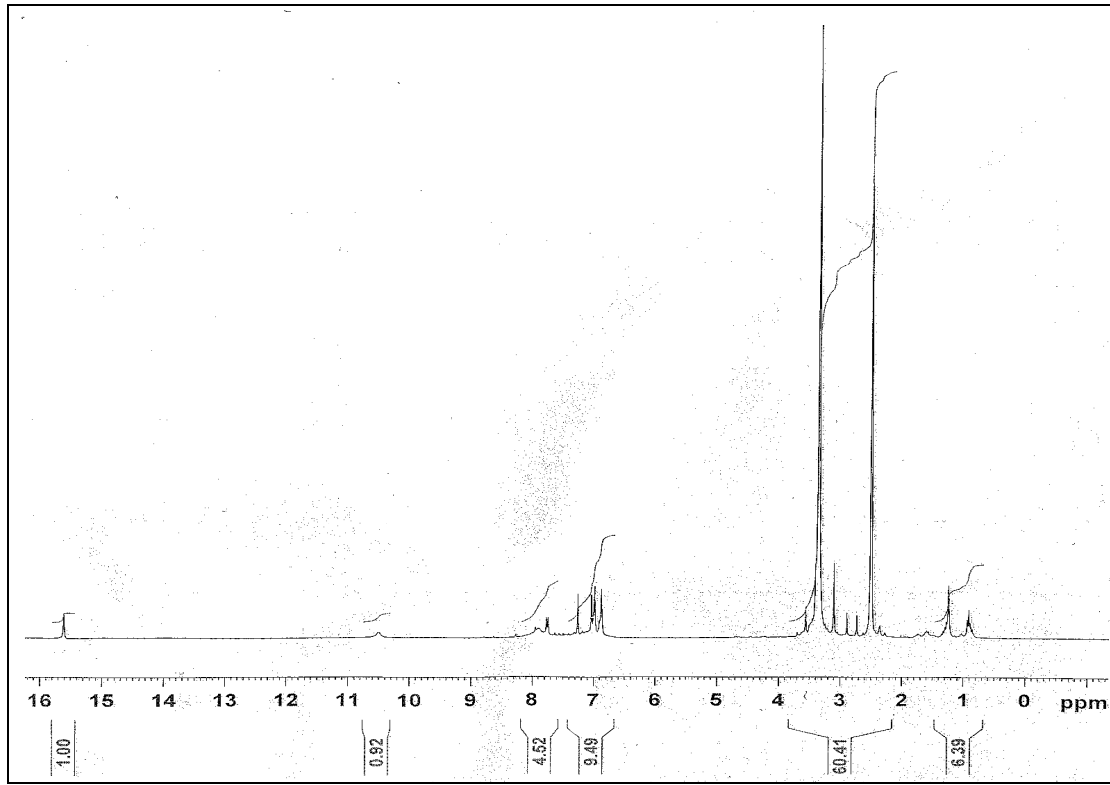
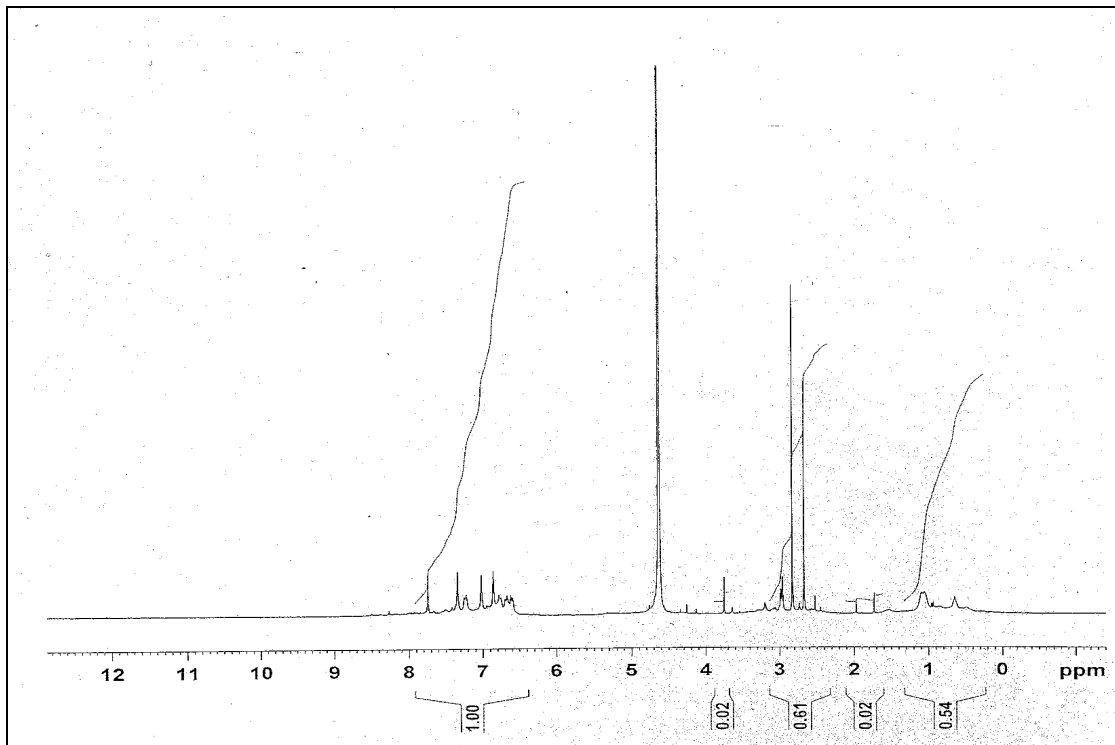
Ek Şekil 30. (3c) bileşiğinin FT-IR spektrumu

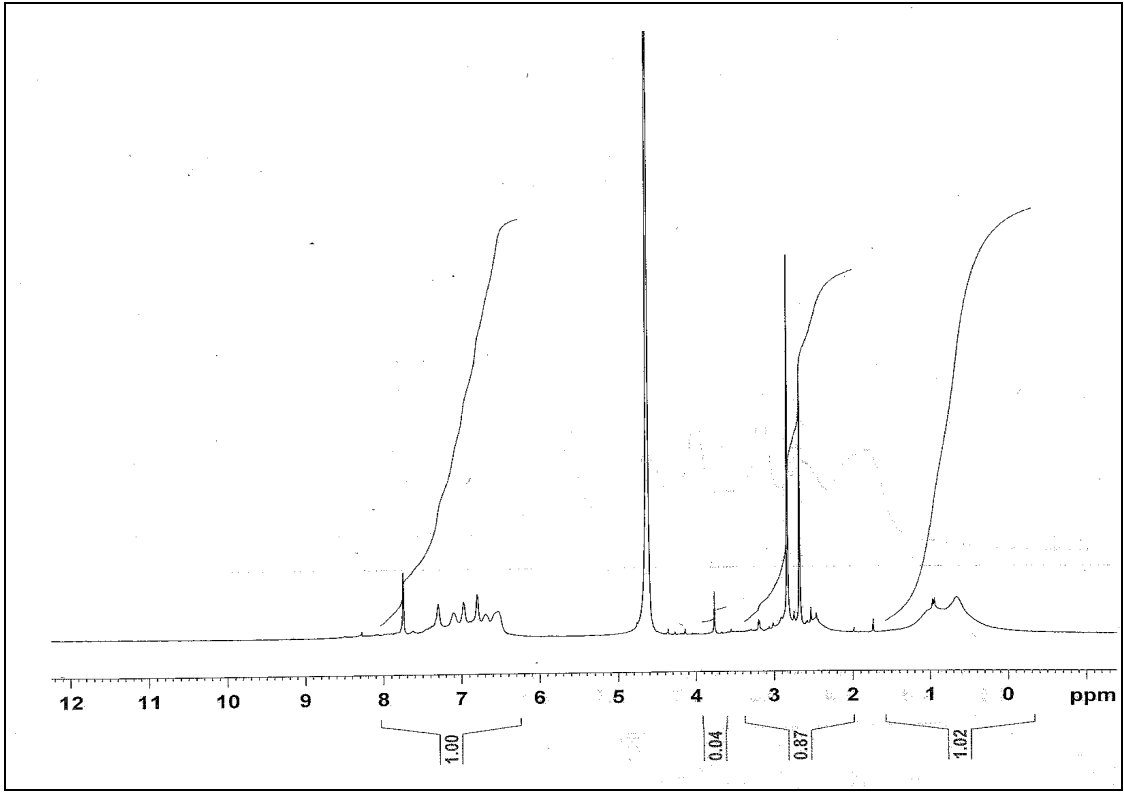


Ek Şekil 31. (3d) bileşiğinin FT-IR spektrumu

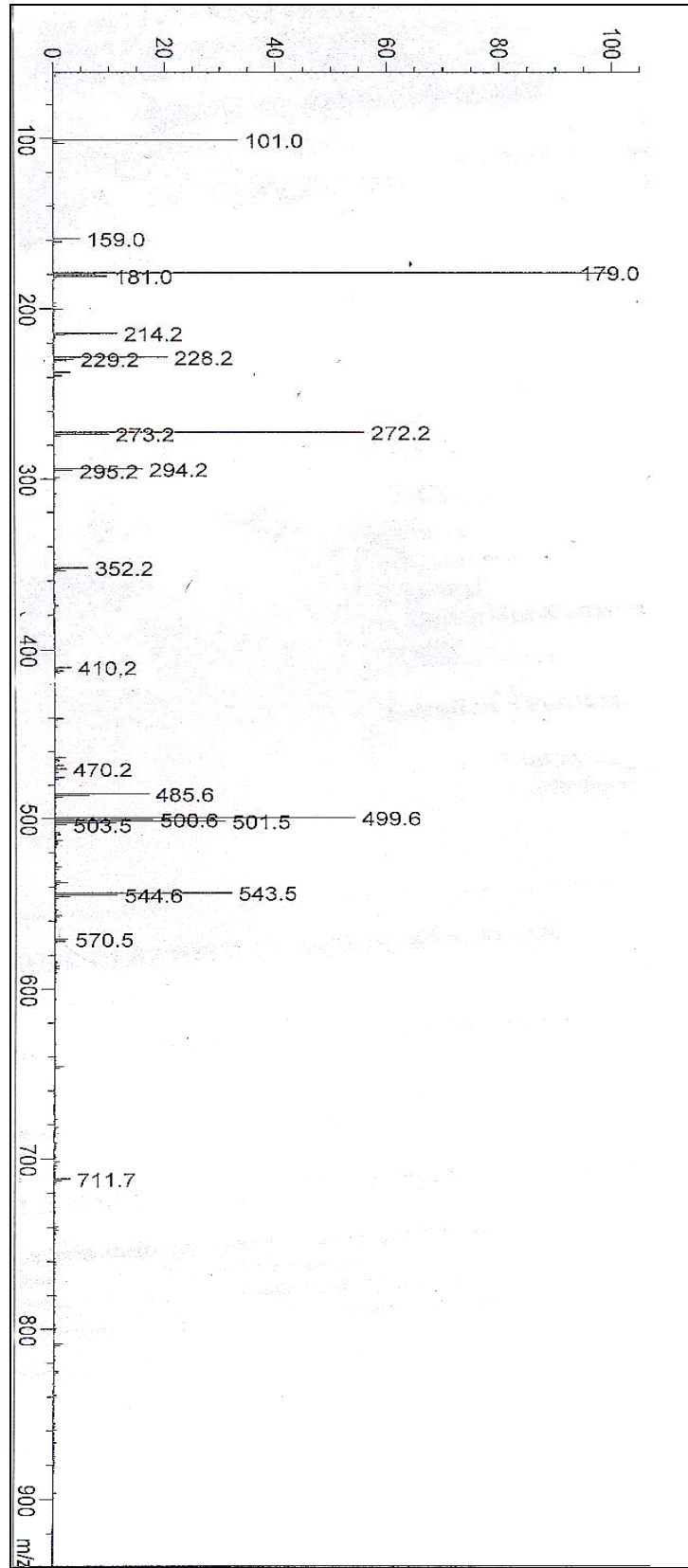
Ek Şekil 32. H-asidinin ^1H -NMR spektrumuEk Şekil 33. (Ib) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Ek Şekil 34. (Ic) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuEk Şekil 35. (Id) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

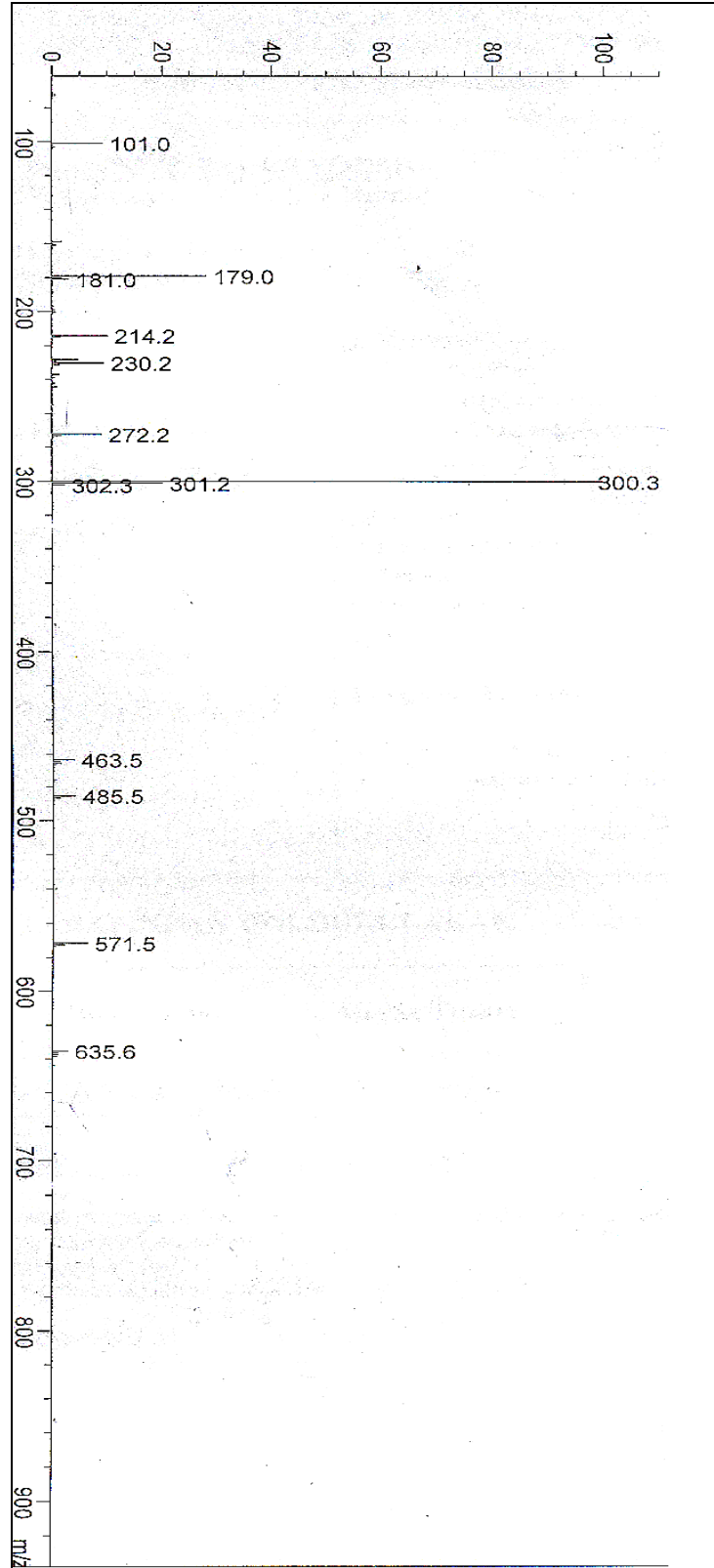
Ek Şekil 36. (2b) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuEk Şekil 37. (2c) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



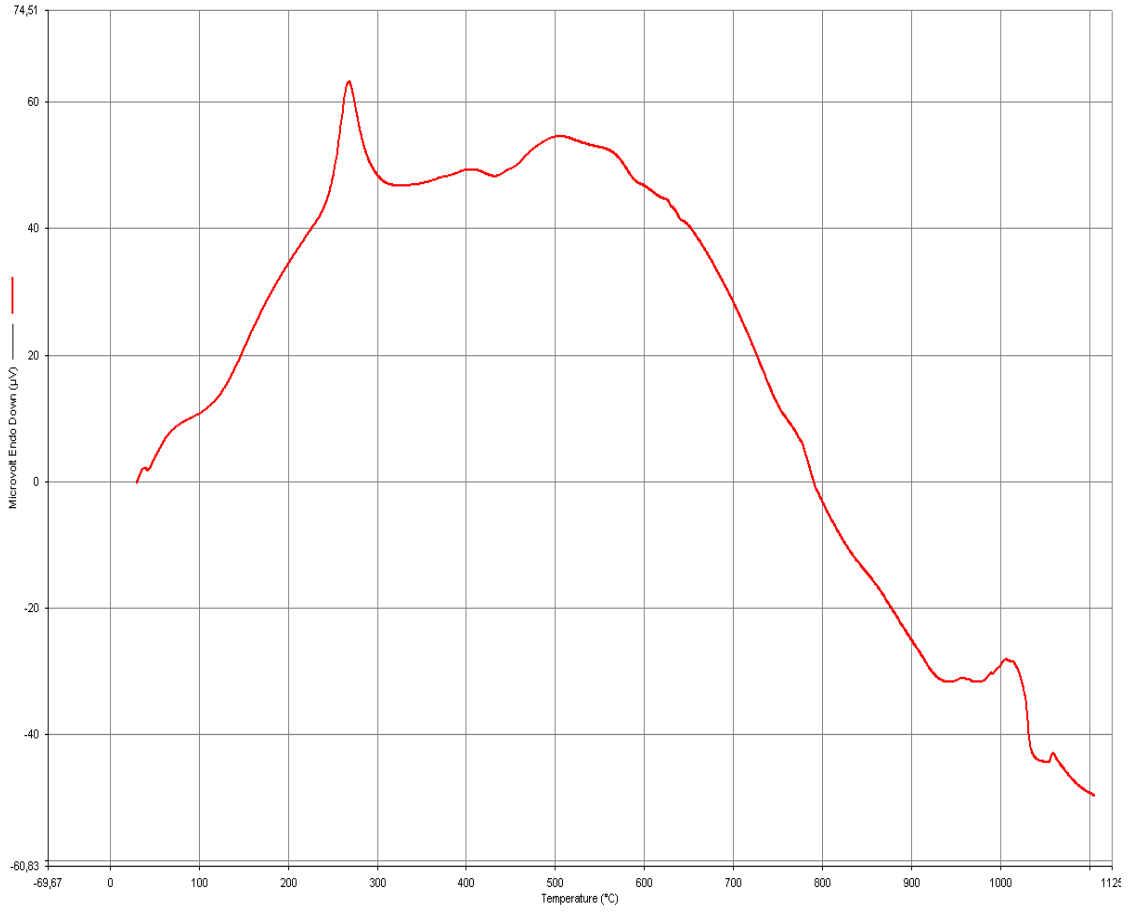
Ek Şekil 38. (2d) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 39. (Id) bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 40. (3d) bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 41. (2d) bileşiğinin DTA grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlkokulu Fatih İlkokulu'nda bitirdi. Orta ve lise eğitimini Kahramanmaraş Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2006 yılında üniversiteden dereceyle mezun oldu. 2006 Eylül ayında K.S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı, halen aynı bölümde yüksek lisans çalışmalarına devam etmektedir.