

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurhan BOZOK

**VİNİLSÜLFON VE FLOR GRUBU İÇEREN REAKTİF BOYARMADDE
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİLSÜLFON VE FLOR GRUBU İÇEREN REAKTİF BOYARMADDE
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ**

Nurhan BOZOK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

**Bu tez 17/10/2005 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle
Kabul Edilmiştir.**

İmza.....
Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ
DANIŞMAN

İmza.....
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
ÜYE

İmza.....
Yrd.Doç.Dr.Emel Ceyhun SABİR
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr.Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No:FEF-2004-YL-43

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 54846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VİNİLSÜLFON VE FLOR GRUBU İÇEREN REAKTİF BOYARMADDE SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Nurhan BOZOK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ

Yıl: 2005, Sayfa: 69

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Yrd. Doç. Dr.Emel Ceyhun SABİR

Bu çalışmanın amacı; suda daha kolay çözünen, ışığa ve suya dayanıklı yüksek haslıkta yeni bir reaktif boyarmadde ve metal komplekslerini sentezlemektir.

Bu çalışmada; 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum tuzu (HSFANS) ve Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Analitik ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen bu boyarmaddeler tekstil elyaflarına (selülozik elyaf, pamuk ve viskon) uygulanarak uluslararası standartlardan Marks & Spencer ve ISO 105'e göre yıkama, ter, sürtme ve ışık haslıkları incelenmiştir.

Çalışma sonucunda amaca uygun olarak suda çok kolay çözünen, yıkama haslığı yüksek, boyama sonucunda açık renkler veren reaktif boyarmadde ve metal kompleksleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:dis azo boyarmadde, metal kompleks, vinilsülfon grubu, flor grubu.

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF REACTIVE DYE CONTAINING VINYLSULPHONE AND FLOUR GROUP AND ITS METAL COMPLEXES
--

Nurhan BOZOK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor : Assist.Prof.Dr. Emel YILDIZ

Year : 2005, Page: 69

Jury : Assist.Prof.Dr. Emel YILDIZ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Assist.Prof.Dr. Emel Ceyhun SABIR

The purpose of this study is the synthesized a new reactive dye and its metal complexes which are more soluble in water and high fastness stronger against light and water.

In this study, 1-hydroxy-2-(p-sulphatoethylsulphonyl)phenylazo-7-(2,4-difluoro)phenylazo-8-amino naphthalene-3,6-disulphonic acid di sodium salt (HSFANS) and its complexes with transition metals Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) have been synthesized. Their structures are determined by analytical and spectroscopic methods. The synthesized compounds have been applied to textile fibers (cellulose fiber, polyamide, viscon) and investigated their washing, perspiration, rubbing and light fastness features have been determined with International Standards (Marks& Spencer, ISO 105).

In the end of this study, reactive dye and its metal complexes have been synthesized due to some properties such as more soluble in water, high washing fastness and dyeing of light colors.

Key Words: dis-azo dye, metal complex, vinylsulphone group, flour group.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımını esirgemeyen, mesleki konularda yönlendiren, her türlü konuda ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Danışman Hocam Yrd.Doç.Dr. Emel YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hamit BOZTEPE'ye, özellikle saflaştırma konusundaengin bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ'a çok teşekkür ederim.

Bazı analizlerimde bölümdeki cihazların kullanılmasında bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Göktürk AVŞAR'a ve Sayın Arş. Gör. Özlem ALPTEKİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yoğun ve stresli olduğum durumlardan benden manevi desteğini esirgemeyen başta sevgili babam Nihat BOZOK ve sevgili annem Nimet BOZOK olmak üzere ablam Neslihan ÇİÇEK'e ve eniştem Adem ÇİÇEK'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Yine manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi desteğinden dolayı Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Sentezlenen boyarmaddelerin haslık testlerinde gri skala kullanımında yardımlarını esirgemeyen EKSOY Kimya Sanayi çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyarmaddeler.....	3
1.1.1. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması....	3
1.1.2. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri.....	4
1.1.3. Azo Boyarmaddelerin Adlandırılması.....	5
1.1.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi.....	6
1.1.5. Azo Kenetlenmesi.....	8
1.1.6. Ardarda Kenetlenme.....	9
1.1.7. Diazonyum Bileşiklerinin Eldesi.....	9
1.1.8. Diazolandırma Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler.....	10
1.2. Reaktif Boyarmaddeler.....	11
1.2.1. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	12
1.2.1.1. Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre.....	12
1.2.1.2. Kromofor Gruplarına.....	13
1.2.1.3. Reaktivliklerine Göre.....	13
1.3. Diarilazo Bileşiklerinin Metal Kompleksleri.....	15
1.4. Boyarmaddelerin Metal Kompleksleri.....	16
1.4.1. Metal Kompleks Boyarmaddelerin Genel Özellikleri.....	16
1.4.2. 1:1'lik Metal-Kompleks Boyarmaddeler.....	18
1.4.3. 1:2'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler.....	20
1.5. Boyarmaddelerin Tüketimine Genel Bakış.....	21
1.6. Boyama Reaksiyonu.....	21

1.6.1. Reaktif Boyamada Bazikliğin Ayarlanması.....	22
1.6.2. Yan Reaksiyonlar.....	24
1.7. Haslıkların İncelenmesi.....	25
1.7.1. Elyaf Üzerindeki Renklerin Ter Haslığı Tayini.....	25
1.7.2. Elyaf Üzerindeki Renklerin Yıkama Haslıklarının Tayini.....	25
1.7.3. Elyaf Üzerindeki Renklerin Sürtünme Haslığı Tayini.....	25
1.7.4. Elyaf Üzerindeki Renklerin Işık Haslığı Tayini.....	26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
2.1. Reaktif Boyarmaddesi İle İlgili Çalışmalar.....	27
2.2. Metal Kompleks Boyarmaddeler İle İlgili Çalışmalar.....	29
3. MATERYAL VE METOD.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	32
3.3. Metod.....	32
3.3.1.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum Reaktif Boyarmadde Sentezi (HSFANS)	32
3.3.2. HSFANS-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	34
3.3.2.1. HSFANS-Cr Kompleksinin Sentezi.....	34
3.3.2.2. HSFANS -Ni Kompleksinin Sentezi.....	35
3.3.2.3. HSFANS -Co Kompleksinin Sentezi.....	36
3.3.2.4. HSFANS -Cu Kompleksinin Sentezi.....	36
3.4. Boyarmaddelerin Elyafa Uygulanması.....	37
3.4.1. HSFANS'ın Pamuk ve Viskona Uygulanması.....	37
3.4.2. HSFANS-M'in Naylon ve Viskona Uygulanması.....	37
3.5.Haslık Testleri.....	37
3.5.1. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı.....	37
3.5.2. Tere Karşı Renk Haslığı.....	38
3.5.3. Sürtmeye Karşı Renk Haslığı.....	38
3.5.4. Işığa Karşı Renk Haslığı.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40

4.1.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8 amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum reaktif boyarmadde (HSFANS).....	40
4.2.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Cr kompleksi (HSFANS-Cr).....	42
4.3.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Co kompleksi (HSFANS-Co).....	43
4.4.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Ni kompleksi (HSFANS-Ni).....	44
4.5.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Cu kompleksi (HSFANS-Cu).....	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55
EKLER.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Önemli Reaktif boyarmadde grupları.....	57
Çizelge 1.2. Gri Skala İle Haslık Değerlendirilmesi.....	26
Çizelge 1.3. Haslık Değerlendirmede Derecelendirme Tablosu.....	26
Çizelge 3.1. Haslık Testleri Sonuçları.....	39

Şekil 1.1. Cibacron Brilliant Red B.....	1
Şekil 1.2. H-Asidinin bağlanma noktaları.....	4
Şekil 1.3. Azo benzenin cis ve trans formu.....	5
Şekil 1.4. A ve Z'nin oluşturduğu bileşik.....	5
Şekil 1.5. Kenetlenme reaksiyonu.....	6
Şekil 1.6. Kenetlenme konumları.....	7
Şekil 1.7. Kenetlenme komponentleri.....	11
Şekil 1.8. Reaktif boyarmadde yapısı.....	12
Şekil 1.9. Reaktif boyarmaddelerin bağlı reaktivlikleri.....	14
Şekil 1.10. (a) kovalent bağ (b) koordinat bağı.....	17
Şekil 1.11. Alizarinin Cr(III) ile kompleksleşmesi.....	17
Şekil 1.12. Azo boyarmaddeleriyle Cr(III) metal iyonunun bağlanması.....	18
Şekil 1.13. Hidroksil, karboksil veya amino içeren azo boyarmaddelerinin Cr(III) metal iyonu ile bağlanması.....	18
Şekil 1.14. 1:1 metal kompleks boyarmadde yapısı.....	19
Şekil 1.15. 1:1'lik metal kompleks boyarmaddenin yün molekülüne bağlanması....	19
Şekil 1.16. 1:2'lik metal kompleks boyarmadde yapısı.....	21
Şekil 1.17. Örnek reaktif boya molekülü.....	22
Şekil 1.18. Reaktif boyanın selüloza fiske edilmesi.....	23
Şekil.3.1.1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-aminonaftalin-3,6-disülfonik asit reaktif boyarmadde sentez reaksiyonu (HSFANS).....	34

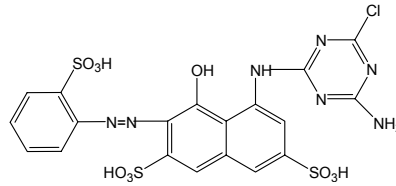
SİMGELER VE KISALTMALAR

HSFANS	: 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik di sodyum asit reaktif boyarmadde
HSFANS-Cr	: 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Cr kompleksi
HSFANS-Co	: 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyumCo kompleksi
HSFANS-Ni	: 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Ni kompleksi
HSFANS-Cu	: 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro) fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyumCu kompleksi
H-Asid	: 8-amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
TG/DTA	: Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer
A.A.	: Atomik Absorbsiyon
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans
BM	: Boyarmadde
g	: Gram
dk	: Dakika
ppm	: Miligram/litre
ml	: Mililitre
p	: Pamuk
v	: Viskon

1. GİRİŞ

Tarihte ilk çağlardan beri boyarmaddeler insanoğlunun yaşamında yer almıştır. Önceleri doğadan birçok boya ve boyarmaddeler elde edilmiştir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Boyarmaddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır

1915'te metal kompleks boyalar piyasaya çıkarılmış (Neolan boyalar, Ciba), 1928'de Dandridge tarafından pigment mavisi bulunmuştur. 1956 yılında ICI firması tarafından ilk reaktif boya piyasaya çıkarılmıştır. İlk örneklerinden olan Cibacron Brilliant Red B'nin yapısı (Şekil 1.1)(Yaşar, 1988).



Şekil 1.1. Cibacron Brilliant Red B (Yaşar, 1988)

Azo boyalar yapısında bir veya daha fazla $-N=N-$ grubu içeren bileşiklerdir. İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazo benzendir. Boyarmaddeler başlıca tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılan organik veya inorganik bileşiklerdir. Renkli bir maddenin boyarmadde olarak kullanılması için yapısında kromofor olarak bilinen renk verici ve ışığı absorblayıcı grupların yanısıra, boyanacak yüzeye kimyasal ve fiziko kimyasal olarak bağlanabilmesi için oksokrom grupların da bulunması gerekir. Görünür bölge ışığının molekül tarafından soğurulmasından ileri gelen rengin yoğunluğu (şiddeti) ve miktarı molekül yapısına bağlıdır. Aromatik halkaya bağlı bulunan oksokrom gruplardaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin aromatik halkadaki elektron bulutu ile

etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetindeki artışa yani renk derinleşmesine ve boyarmaddenin elyafa karşı affiniteye sahip olmasına sebep olduğu bilinmektedir.

Azo benzenin bir türevi olan p-amino azobenzen sarı renkli basit bir azo boyarmaddesidir. Bu boyarmaddedeki oksokrom grup $-NH_2$, kromofor grup ise $-N=N-$ dir(Ün, 1984).

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir; örneğin, çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınarak sınıflandırılırlar. Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre sınıflandırıldıklarında, pigmentler ayrı bir grup altında toplanırlar. Suda çözünen boyarmaddeler; anyonik, katyonik ve zwitterion karakterli boyarmaddeler olarak sınıflandırılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Azo grubu boyarmaddelere çoğu boyarmadde sınıfında rastlanmaktadır. Bu yapıda bilinen maddeler, ligand özelliğide taşıdığından metal kompleksleri elde edilebilir ve bunlarda boyarmadde özelliğinde olabilmektedirler. Bu grupta azot atomları sp^2 hibridleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halkanın üyesi iken diğeri enolleşebilen alifatik zincire bağlı olabilir. Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerin renk şiddeti düşüktür, renk tonları geniş bir spektruma sahip olup haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde basit olarak yapılması yanında başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesini mümkün kılar.

Boyarmaddelerde bulunan $-SO_3H$, $-OH$, $O(CH_2CH_2O)_n-H$, gibi oksokrom gruplar boyarmaddeye çözünebilme özelliği verirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

1950'li yıllarda koordinasyon kimyası büyük gelişmeler göstermiştir. Sonraki yıllarda kompleksler üzerine yapılan araştırmalar, metaller ve ligandlar arasındaki metal-karbon ve metal-metal bağları birçok inorganik kimyacının dikkatini çekmiştir (Gündüz, 1994).

Daha fazla koordine etme özelliğine sahip yeni tip ligandların sentezi ile koordinasyon kimyası daha da önem kazanmıştır. Bugün metal komplekslerinin

sentezlenmesi sonucu koordinasyon bileşikleri biyokimya, tıp, sanayi ve çevre kimyası alanlarında kullanılmaktadır (Yazdi ve ark., 1996).

Metal kompleks boyarmaddeler, koordinasyon bileşiği olup protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyarmadde sınıfı bazı üstün özelliklerinden dolayı daha çok kullanılmakta ve giderek önem kazanmaktadır.

Reaktif boyarmaddeler selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturdıklarından yaş haslıkları çok yüksektir. Metal-kompleks boyarmaddeler; yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyayan boyarmaddelerdir.

1.1. Boyarmaddeler

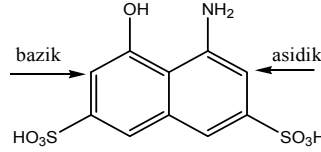
Bir yüzeyi dış etkilere karşı korumak için renkli bir tabakayla kaplamaya boyama, bu işlem için kullanılan maddelere boya veya pigment denir. Boyaların büyük bir kısmı renkli inorganik bileşiklerden yapılmasına rağmen bu maksat için bazı organik renkli bileşiklerde kullanılmaktadır. Kumaş boyaması için kullanılan maddelere ise boyarmadde denir. Boyarmaddelerin hepsi organik bileşiklerdir. Renkli organik bileşiğin boyarmadde olması için molekülünde oksokrom gruplarının bulunması şarttır.

1.1.1. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Azo boyarmaddeler: Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer sınıftaki tüm boyaların sayısına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Molekülde azo grubu sayısının artması rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olduğundan trisazo boyarmaddesi çok azdır (Özcan,1984).

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna ‘azo kenetlemesi’ denir. Aromatik primer bir aminden oluşmuş diazonyum tuzu H-asidinde olduğu gibi OH, NH₂ ve NHR gruplarından birini taşıyan bir aromatik yapı ile etkileştirilir. Kenetleme işlemi yapılırken ortamın pH’sı önemlidir. Örnek olarak

diazolanmış bir aminin, asidik veya bazik reaksiyon ortamına göre H-asidine bağlanma noktası değişir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. H-Asidin pH'ına göre bağlanma noktaları (Kirk-Othmer, 1970)

Reaktif boyarmaddeler: Selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturdıklarında yaş haslıkları çok yüksektir. Soğuk çözeltilerde boyayabildiklerinden ısıda tasarruf sağlarlar.

Boyaların %60-70' ini azo boyalar oluşturur(bazı azo boyarmaddeler bir azo grubu içerirken bazıları iki, üç veya daha fazlasını içerir). Azo boyarmaddeler canlı ve parlak renkler verirler. Karbonil ve ftalosiyenin kadar olmasa da iyi haslıklar verir. Aromatik diazo bileşiklerinin fenol veya aromatik aminlerle kenetlenmesi sonucu oluşan bu boyarmaddelerden asidik hidroksil grubu içerenlere asidik azo boyarmaddeler, bazik amin veya dialkil amin grubu içerenlere ise bazik azo boyarmaddeler denir.

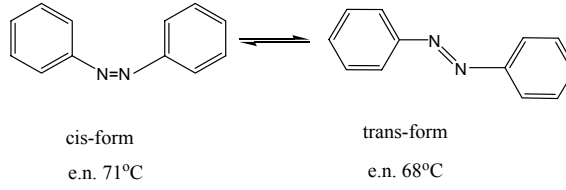
Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir.

1.1.2. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasında π bağı olması nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. $-N=N-$ düzlemsel bir geometri gösterir.

Diarilazo bileşikler adı altında toplanan maddelerin başlıca karakteristik özelliği bir azo grubunun aromatik bileşiklere bağlanmış olmasıdır. Bu çeşit bileşikler alifatik azo bileşiklerine göre bir termik kararlılık gösterirler.

Sterik olarak diarlazo bileşikler incelendiğinde azobenzenin cis- ve trans-formlarına ayrıldığı görülmüştür (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Azo benzenin cis ve trans formu (Güner, 1984)

Azo boyarmaddelerindeki geometrik izomeri bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine neden olur. Fototropi, özellikle sarı ve turuncu renkli boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında, kuvvetli ışık altında, renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji olarak kısmen cis şekline dönüşmesi ile olur. Fototropi yalnızca boyarmaddeler elyafıta çözündüğünde geçerlidir (Güner, 1984).

1.1.3. Azo Boyarmaddelerin Adlandırılması

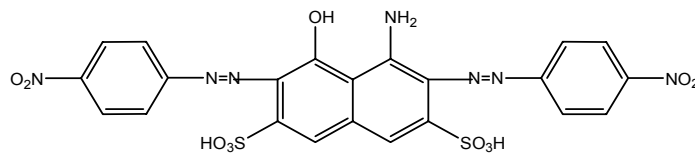
A: Diazolanabilen primer amin

D: Tetrazolanabilen diamin

E: Kenetleme bileşeni

M: Bir amino azo bileşiği şeklinde ikinci kez diazolanıp kenetlenebilecek yapıda bir primer aromatik amin

Z: İki veya daha fazla diazonyum bileşiğine eşdeğer yapıda kenetleme bileşeni



Şekil 1.4. A ve Z'nin oluşturduğu bileşik

p-nitro anilin $\xrightarrow{a}$ H-asidi (NH₂ grubuna göre orto konum)
p-nitro anilin $\xrightarrow{b}$ H-asidi (OH grubuna göre orto konum)

Z: H-asidi A: p-nitro anilin a: asidik ortam b: bazik ortam (Tuncel, 1996).

1.1.4. Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi

Azo boyarmaddelerin sentezinde iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Aşağıda belirtildiği gibi bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

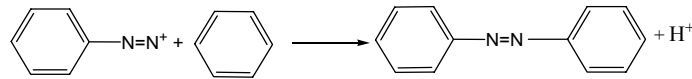
Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

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

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açılmesi
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
4. Metal kompleks oluşturulması (Başer ve İnancı 1990).

Kenetleme reaksiyonlarında, bir diazonyum tuzu uygun bir aromatik veya alifatik kenetleme komponenti ile reaksiyona girerek azo bağıni teşkil eder. Orta derecede asidik sulu çözeltide meydana gelen azo kenetlenmesinde elektrofilye karakterli diazonyum, nükleofilye kenetlenme komponenti ile birleşir. Bu kenetleme reaksiyonu ikinci dereceden bir reaksiyondur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Kenetlenme reaksiyonu (Güner, 1984)

Elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu olarak diazonyum bileşiğı ne kadar kuvvetli bir elektrofilye ve kenetlenme komponenti de ne kadar kuvvetli bir nükleofilye ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötrale şekillerde

reaksiyona sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrofil özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p-süstitüe diazonyum bileşikleri için reaktivitenin şu sıraya göre değiştiği bulunmuştur.

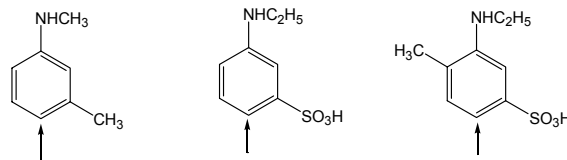


Bir hidrojen iyonunun ayrılması, reaksiyon hızını tayin eden faktör üzerine etki ettiği için protonun bir baz vasıtasıyla uzaklaştırılması azo bileşiğinin oluşumunu gerektiren kenetlenmeyi hızlandırır.

Kenetlenme mevkiinde bulunan elektron yoğunluğunu arttırıcı süstitüe aminobenzen bileşikleri, kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Ayrıca meta konumunda elektron salıcı özelliklere sahip bir süstitüentin bulunması ise kenetlenmeyi güçleştiren ve yavaşlatan çeşitli orto süstitüentlerin etkisini azaltarak kenetlenme reaksiyonlarının verimini artırır.

1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin değişik gruplara sahip bileşikleri teknikte kenetlenme komponenti olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu kenetlenme serbest amino grubuna nazaran para konumunda olur. Eğer para konumu doluyorsa bu taktirde kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

Meta konumunda elektron verici özelliklere sahip süstitüentler, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin para konumunda olmasını sağlar (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kenetlenme konumları (Güner, 1984)

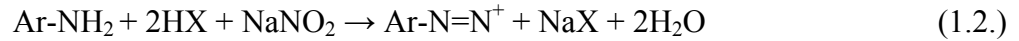
Meta konumunda bulunan karboksi veya sülfoksi gibi grupları ihtiva eden N,N-dialkylanilin bileşikleri de diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek azo bileşiklerini verirler.

1.1.5. Azo Kenetlenmesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonuna ‘azo kenetlenmesi’ 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.

a. Diazolandırma Reaksiyonu:

Diazolandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bu madde, NaNO₂ ile 0°C de anorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.



Ar: Aril, X: Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻

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

Amin grubunun nitrozolanırılması, diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır (Birbiçer, 1998).

b. Kenetlenme Reaksiyonu

Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır.

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak -OH, -NH₂, -NHR v.b. gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

Kenetlenme reaksiyonları, hem diazo hemde kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH=4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9 dur.

1.1.6. Ardarda Kenetlenme

H-asidi, hem asidik koşullarda hem bazik koşullarda diazolanmış bazlarla kenetlenme reaksiyonuna girer. Bu tepkimeler sonucu iki seri azo bileşiği oluşur. Asidik ortamda kenetlenme yaptıktan sonra ardından bazik ortam tepkimesiyle ikinci bir diazonyum tuzu ile birleşerek diazo boyarmaddeler oluşturulur.

Ar₁ ve Ar₂ grupları aynı veya değişik seçilmesi ile çok sayıda diazo boyarmaddelerini sentezlemek mümkündür. Bu tepkimelerin ardarda yapılması için mutlaka asidik ortam tepkimelerinin önce yapılması gerekmektedir. Önce bazik ortam kenetlenmesi yapıldığında, ikinci basamakta asidik ortamda kenetlemek mümkün değildir.

1.1.7. Diazonyum Bileşiklerinin Eldesi

Diazolama sırasında ve diazolanmanın bitiminde çözelti, asidik reaksiyon göstermelidir. Bu birkaç nedenden dolayı gereklidir.

1. Yüksek pH değerlerinde



arasındaki denge serbest amin lehine değişir. Bu nedenle amin bileşiği, karboksil ve sülfö gruplarını ihtiva etmedikçe suda daha az çözünür.

2. Düşük hidrojen iyonu konsantrasyonlarında oluşan diazonyum bileşiği, henüz reaksiyona girmemiş amin bileşiği ile diazoamino bileşiğini oluşturur.
3. pH yüksek olursa, etkili diazolandırma reaktifi etkili olmayan serbest nitroz asit ve nitrit iyonu hallerinden birine dönüşür.

Asit oranının aksine sodyum nitritin fazlası kullanılmamalıdır. Ayrıca amin-nitrit oranı, diazolandırmanın kantitatif yürüyen reaksiyon olmasından dolayı önemlidir. Nitritin fazlası diazonyum çözeltisinin kararlılığını azaltır.

Normalde diazolandırma 0°C de yapılır. Bu iki nedenle avantajlıdır.

1. Serbest nitroz asidin düşük sıcaklıkta çözünürlüğü daha fazladır. Bu nedenle asidik ortamda oluşan gazın uzaklaşma ihtimali daha azdır.
2. Önemli diazonyum bileşiklerinin kararlılığı sağlanır (Güner, 1984).

1.1.8. Diazolandırma Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler

Diazolandırma reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminleri yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz.

- a. Anilin ve sübtitüe anilin bileşikleri:

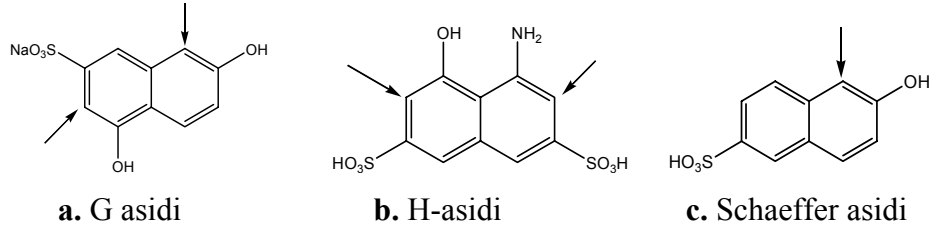
Diazolandırma işlemi için anilin ve molekülde $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$, OCH_3 , $-OC_2H_5$, $-OH$ ve $-SO_3H$ gibi sübtitüentleri taşıyan anilin türevleri kullanılmaktadır.

- b. Naftilamin ve naftilamin-sülfon asitleri

- c. Diaminler:

İki aminin sübtitüenti arasında kalan molekülün yapısına göre farklı bileşikler söz konusu olabilir. Bir diamin formülünü $H_2N-A-NH_2$ şeklinde gösterirsek, $-A-$ nın yapısına göre değişik bileşikler kullanılabilir. $-A-$, fenilen, naftilen veya bunların sübtitüe türevleri olabilir

- c. Kenetleme Komponentleri:



Şekil 1.7. Kenetlenme komponentleri (Tuncel, 1996)

Bu asitlerde kenetleme olayı asidik ortamda amino grubuna, bazık ortamda ise hidroksil grubuna göre orto mevkide meydana gelir.

Diazo boyarmaddeler, moleküllerinde kolay diazolandırılabilen en az bir tane amino grubu bulunan direkt boyarmaddeleridir (Birbiçer, 1998).

1.2. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyarmaddeler, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Pamuklu, viskon, rejenere selüloz, lyocell ve tencel'den üretilmiş mamüllerin boyanmasında, günümüzde yeterli haslık sağlayan ve en yaygın kullanılan boyarmadde sınıfıdır. Haslıkları, çok yönlü kullanım alanları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Tüketicinin son zamanlarda ivme kazanmasının nedenleri arasında, selüloz elyafın büyüyen tüketimi, reaktif boyaların etkin olduğu pamukların ve selülozik diğer elyafların kullanımının artması sayılabilir (Denge Kimya).

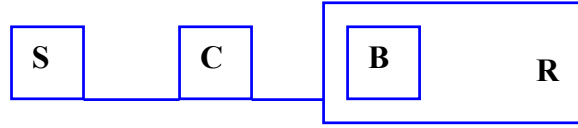
Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyarmaddelerden daha düşük, direkt boyarmaddelerden daha üstündür. Küp boyarmaddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyarmaddelerin tüketimi devamlı artmaktadır.

Boyarmaddelerin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir. Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar (Eksoy Kimya, 2002).

	<u>Ticari ismi</u>	<u>Boya üreticileri</u>
Sulfatoetilsülfonil (VS)	Remazol	Dystar
	Sumufix	Sumitomo
	Rifazol	Hochu
	Synozol	Kısc&Kısc

Günümüzde piyasada bulunan önemli reaktif boyarmadde grupları, piyasaya çıkış tarihleri, ticari isimleri, imalatçı firmalar ve kullanım sahaları Çizelge 1.1’de görülmektedir (Kanık, 1988).

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir (Şekil 1.8)(Başer, İnancıcı, 1990).



Şekil 1.8. Reaktif boyarmadde yapısı (Başer, İnancıcı, 1990)

S: suda çözülebilen çözünürlük sağlayıcı grup (genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, SO_3H)

C: moleküle renk veren grup

B: köprü bağları. $-\text{NH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ gibi gruplardır

R: reaktif grup

1.2.1. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

1.2.1.1. Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre

1. Oynak halojen atomu içeren heterohalka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bu gruba ait önemli reaktif gruplar şunlardır.

- Diklortriazin
- Monoklortriazin
- Monoflortriazin
- Triklorprimidin
- Diflormonoklorprimidin
- Flormetilklorprimidin
- Diklorkinoksalin

2. Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar; selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyarmadde grubu β -sulfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyarmaddeleridir (Kanık, 1988).

1.2.1.2. Kromofor Gruplarına Göre

Reaktif boyarmaddelerde bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyarmaddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinon ve ftalosiyanin türevleridir (Kanık, 1988).

1. Azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler; kromofor yapılarında azo ($-N=N-$) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir.

2. Antrokinon grubuna sahip reaktif boyarmaddeler; kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.

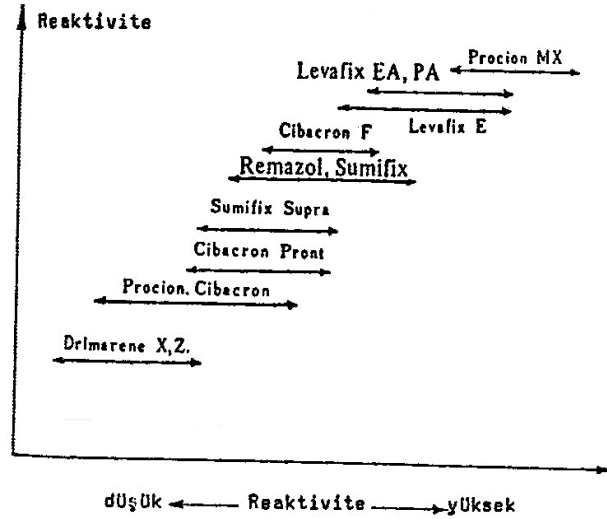
3-Ftalosiyanin grubuna sahip reaktif boyarmaddeler; kromoforlarında ftalosiyanin grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.

4-Metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler; kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır.

1.2.1.3. Reaktivliklerine Göre

Reaktif boyarmaddelerden aynı grupta bulunan değişik reaktif gruba sahip olan boyarmaddeler arasında olduğu gibi, bir boyarmadde markasının çeşitli renkleri

arasında da önemli reaktivite farkları olabilmektedir. Bu nedenle Şekil 1.9'da reaktivite bölgeleri substantiflik bölgelerinde olduğu gibi bir doğru parçası ile gösterilmiştir (Kanık, 1988).



Şekil 1.9. Reaktif boyarmaddelerin bağıl reaktivlikleri (Kanık, 1988)

Reaktif boyarmaddeleri reaktivliklerine göre soğukta boyayanlar (ılıkta boyayanlar da bu gruba dahil) ve sıcakta boyayanlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür (Kanık, 1988).

1. Soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler; diklortriazin, diflormonoklorprimidin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyarmaddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyarmaddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

2. Sıcakta boyayan reaktif boyarmaddeler; monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyarmaddeler bu grubun önemli üyelerindendir.

Soğukta boyayan reaktif boyarmaddelerin avantajları:

- a. Daha hızlı boyama yapmak mümkündür.
- b. Daha az kimyasal madde (özellikle alkali, fakat biraz da tuz) tüketilmektedir.

c. Boyama soğukta veya düşük sıcaklıkta (çektirme yöntemlerinde 40-50 °C civarında) yapıldığından enerji tüketimi daha azdır.

d. Hidrolize uğramış boyarmadde kısmının mamülden yıkayarak uzaklaştırılması daha kolay olmaktadır. Bu durum su ve enerji tasarrufu ile daha iyi yaş haslıklar demektir.

e. Tekrarlanabilirlik sıcakta boyayanlara nazaran daha iyidir.

f. Boyama düşük sıcaklıkta yapıldığından boyarmadde verimi genellikle daha yüksek olmaktadır.

Sıcakta boyayan reaktif boyarmaddelerin avantajları:

a. Çektirme yöntemine göre sıcakta yapılan boyamalarda boyarmaddenin liflerin içerisine işlemeleri ve migrasyon yetenekleri daha iyidir.

b. Yarı kontinu ve kontinu yöntemlerle çalışırken emdirme flottelerinin dayanıklılıkları daha iyidir.

c. Halat halindeki kumaşın, trikotajın makinedeki hareketi sıcakta daha iyi bir şekilde sağlanabilmektedir.

d. Özellikle rejenere selülöz mamüllerde boyamaya önce yüksek sıcaklıkta başlayarak, liflerin şişmesi ve mamülün çekmesi azaltılabilmektedir.

e. Ham veya yetersiz kasarlanmış kumaşlar da boyanabilmektedir, hatta boyamanın ardından aynı flottede ağartma yapılabilir. Nüanslama kolaydır.

1.3. Diarilazo Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

Genellikle aromatik azo bileşiklerinin iki tip kompleksleri vardır.

1. Belirli orto süstitüe grupların ve direkt azo grubunun metalle bağlanmasıyla elde edilen kompleksler; teknik bakımından büyük önem taşıyan bu tip kompleksler, o-hidroksi, o-amino ve o-karboksi azo bileşikleri tarafından oluşturulurlar. Tekstil boyarmaddeleri olarak büyük önem taşıyan Cr ve Cu kompleksleri genellikle 1:1 ve 1:2 tipinde komplekslerdir. İstenen kompleks bileşiğinin oluşumu reaksiyon şartlarına ve ortamın asitliğine bağlıdır. Bunun yanında azo bileşiğinin yapısı da önemli bir rol oynar. Örneğin, salisilik bileşikler kullanıldığında o,o'-dihidroksiazoz bileşiklerinden, zayıf asidik ortamdan bazik

ortama kadar daha çok 1:2 Cr kompleksleri meydana geldiği halde, asidik ortamda hemen hemen yalnız 1:1 Cr kompleksleri oluşur.

2. Metalin azo gruplarına bağlı olmadığı kompleksler (dış kompleksler); bu tip komplekslerde azo grupları kompleks oluşumuna katılmamıştır. Bunlar metal iyonu ve oksidasyon kademesine bağlı olarak 1:1, 1:2 ve 1:3 yapılarındadırlar.

Azo grubu ihtiva eden metal kompleksleri, tekstil boyacılığında, haslığı ve nüans zenginliği, metal girmesiyle önemli derecede yükselmiş olduğundan değerlidirler. Bu tip kompleksler pigment boyarmaddesi olarak ve analitik kimyada metal iyonlarının tayininde kullanılmaktadır. Tekstil boyarmaddesi olarak Cr(III)'ün poliamid ve polipeptid kompleksleri önemli olduğu halde, tabii ve rejenere edilmiş selüloz maddelerinin boyanmasında Cu(II) kompleksleri daha fazla kullanılır. Polipropilenden yapılmış elyafın boyanmasında bağ oluşturduğundan dolayı Ni(II) komplekslerinden yararlanılır (Güner, 1984).

1.4. Boyarmaddelerin Metal Kompleksleri

Boyarmadde-metal komplekslerinde metal atomu boyarmadde molekülünden gelen iki donör grup tarafından sıkıca tutulur. Böyle bileşiklere 'şelat', bu olaya da 'şelatlaşma' adı verilir. Şelatlaşma mekanizması azo boyarmaddeleriyle kompleks oluşmasını göstermek için de kullanılır.

Ancak azo grubuna göre orto konumdaki bir tek hidroksil grubu, krom atomunu azo boyarmaddesi ile kararlı yapıda tutmak için yeterli değildir. Kompleks azo boyarmaddelerinin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o,o'-konumlarında iki hidroksil veya bir hidroksil, bir karboksil veya bir hidroksil, bir amino grubu içermesi şarttır(Güner, 1984).

1.4.1. Metal Kompleks Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

Protein (yün) ve poliamid (nylon) elyafın boyanmasında metal-kompleks boyarmaddeleri kullanılır. Boyarmadde firmaları içerikleri bakımından krom, kobalt gibi bazı metal iyonlarla kompleksleşmeye elverişli olan bileşikleri 130°C'de uygun

pH'larda metal tuzu çözeltileriyle ısıtılarak, metal kompleksi haline getirdikten sonra piyasaya çıkardıklarından bunlara premetalize boyarmaddeler denir. Hazır kompleksler sayesinde hem boyama işlemi basitleşmiş hem de kromlama esnasında yünün kromat iyonları tarafından tahrip olması önlenmiş olur.

Bu boyarmaddeler iki grupta incelenirler (Özcan, 1984).

1. Asidik ortamda boyayan 1:1'lik metal-kompleks boyarmaddeler
2. Nötral ortamda boyayan 1:2'lik metal-kompleks boyarmaddeler.

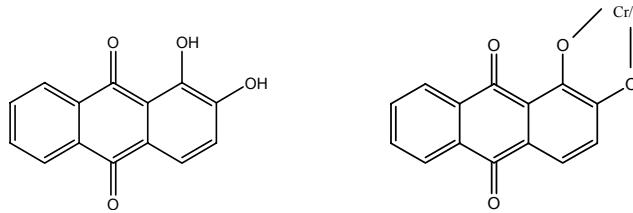
Metal-kompleks boyarmaddelerde boyarmadde molekülü ile metal iyon arasında koordine kovalent bağları vardır. Bu bağın oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar bu elektron çiftini diğer atomlarla ortaklaşa kullanırlar (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. (a) kovalent bağ (b) koordinat bağ

Birçok organometalik komplekslerde dolayısıyla metal kompleks boyarmaddelerde bu tip bağlar söz konusudur.

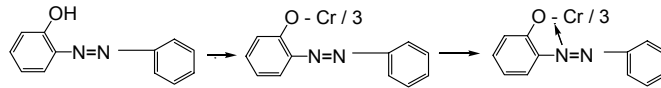
Metal atomunun bir boyarmadde molekülüne sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gerekir. Kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre 1 mol Cr^{3+} en fazla iki dişli olan 3 boyarmadde molekülünü bağlayabilir. Alizarin örnek olarak alındığında kompleksleşme mekanizması Cr- tuzu üzerinden şekil 1.11'de görülmektedir.



Şekil 1.11. Alizarinin Cr(III) ile kompleksleşmesi

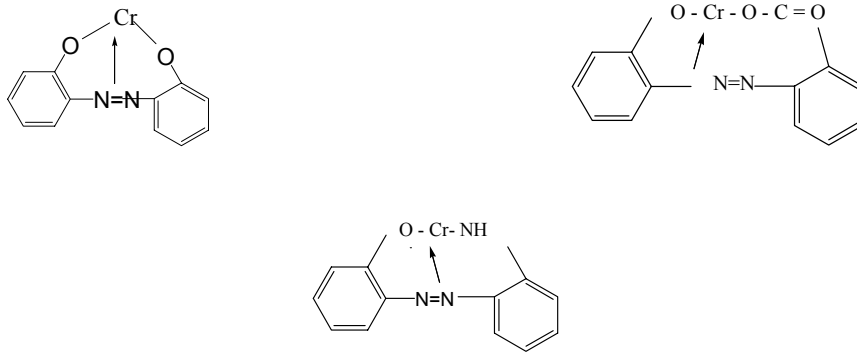
Üç değerlikli krom, 3 hidrojen atomunun yerine geçer yani 3 molekül alizarinle birleşir. Bu Cr/3 şeklinde ifade edilir. Boyarmadde metal komplekslerinde metal atomu istakoz kıskacında olduğu gibi boyarmadde molekülünden gelen iki bağ

tarafından sıkıca tutulmuş olarak gösterildiği için bu olaya şelatlaşma, meydana gelen bileşiğe de şelat denir. Aynı mekanizma azo boyarmaddeleriyle kompleks oluşmasını göstermek için de kullanılabilir. Boyarmaddenin sadece azo grubuna bağlı benzen halkaları gösterilmek suretiyle mekanizma şu şekilde yazılır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Azo boyarmaddeleriyle Cr(III) metal iyonunun bağlanması

Ancak azo grubuna göre orto mevkiindeki bir tek OH grubu krom atomunu azo boyarmaddesiyle kararlı kombinasyonda tutmak için yeterli değildir. Kompleks azo boyarmaddelerin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o-mevkiinde 2 hidroksil 1 karboksil veya 1 hidroksil 1 amino grubu içermesi şarttır (Şekil 1.13).



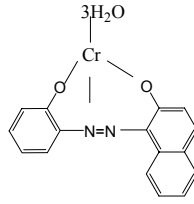
Şekil 1.13. Hidroksil, karboksil veya amino içeren azo boyarmaddelerinin Cr(III) metal iyonu ile bağlanması (Özcan, 1984)

1.4.2. 1:1'lik Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Suda çözülebilen bu boyarmaddelerde bir Cr^{3+} iyonuna karşılık bir boyarmadde molekülü bulunduğu bunlara 1:1'lik metal kompleks

boyarmaddeler dendiği gibi, sülfürik asitli banyoda pH=2 civarında yüne uygulandıkları için asidik ortamda boyayan premetalize boyarmaddeler de denir.

Azo boyarmadde krom komplekslerinin yapısı 1939'da Drew ve Fairbairn tarafından aydınlatılmıştır. Bunlar çeşitli azo boyarmadde çözeltilerini Cr(III) klorür ile ısıtarak çözünürlükleri farklı olan kompleksler elde etmişlerdir. Kristalin komplekslerin yapıları şöyledir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. 1:1 metal kompleks boyarmadde yapısı

1:1'lik metal kompleks boyarmaddelerin kullanım alanları ise kolay egalize olmaları ve haslıklarının yüksek olması nedeniyle kumaş boyamada tercih edilirler. Orta ve açık renk şiddetindeki elbiselik ve üniformalık kumaş boyaması, battaniye boyanması, gemi, otel, tiyatro ve vagon halılarının boyanmasında kullanılır.

1:1'lik metal kompleks boyarmaddelerin yüne bağlanması dört şekilde olur.

1. BM-SO₃⁻ H₃N⁺ asidik ortam tuz bağı

Boyarmadde bir tane sülfon grubu içerirse zwitter iyon (elektrik yüklü) şeklindedir. Elyaf ile tuz bağı oluşturamaz. İkinci sülfon grubunun varlığında boyarmadde anyonik karakter kazandığı için, asidik banyoda tuz bağı oluşturarak yün molekülündeki basit yan zincirlere bağlanır.

2. BM-Cr⁺⁻OOC nötral ortam tuz bağı

Boyarmadde (+) yüklü Cr atomu, nötral boya banyosunda yün molekülündeki karboksil gruplarıyla tuz bağı oluşturmak suretiyle elyafa bağlanır.

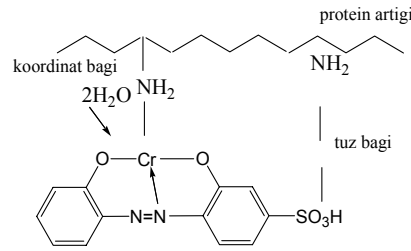
3. BM-Cr ← HN koordinat bağı

Boyarmaddenin merkezi krom iyonundaki su ligandlarından birinin yerini yün molekülündeki bazı uygun grupların örneğin (>NH) imino grubunun alması sonucu boyarmadde ile yün arasında koordinat bağları oluşur.

4. BM yün van der Waals adsorpsiyonu $\text{pH} < 2$ 'nin altında boyanmalıdır. Boyarmadde ile yün arasındaki ilginin bir kısmı van der Waals kuvvetleri nedeniyledir. Fakat kompleks çok büyük değilse bu kuvvetler fazla etkin değildir. İmino grupları zayıf bazik karakterde olduğundan ancak yüksek asit konsantrasyonunda ($\text{pH} = 3$ değerinin altında) proton bağlayabilir.



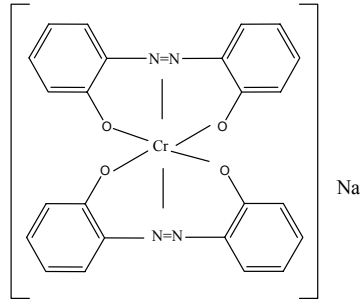
Burada proton bağlanması sonucu azot üzerinde ortaklanmamış elektron kalmadığından iminyum katyonu elektron donör özelliğe sahip değildir. Koordine kovalent bağı oluşturamaz (Özcan, 1984).



Şekil 1.15. 1:1'lik metal kompleks boyarmaddenin yün molekülüne bağlanması (Yıldız, 2001)

1.4.3. 1:2'lik Metal Kompleks Boyarmaddeler

1:1'lik metal kompleks boyarmaddelerinden uzun bir süre sonra ilk defa 1951 yıllarında CIBA ve GEIGY firmaları tarafından piyasaya çıkarılan bu boyarmaddeler bir metal atomuna karşılık iki boyarmadde molekülü içermektedir. Suda çözünebilen bu tip boyarmaddelerin yapılarına 2,2'-dihidroksi azo benzenin krom ile oluşturduğu kompleks örnek olarak verilebilir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. 1:2'lik metal kompleks boyarmadde yapısı

Bu komplekslerin çoğu Cr-kompleksleri olup çok az sayıda kobalt kompleksi vardır. 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler boya üretiminin her basamağında yüne uygulanabilir. Genellikle orta ve açık renk şiddetleri için elverişlidir. Çeşitli tipte yün karışımlarının boyanmasında düzgün boyama sağlanır. Molekül ağırlığı büyük olduğundan yaş haslığı artar ve molekülün çözünürlüğü azalır. Sülfon grupları çözünürlüğü arttırırken boyamanın pH=5.5-7 civarında yapılması elyafa karşı affiniteyi azaltır. Dalgalı boyama olacağından yaş haslığı düşer. Düşük pH'larda kompleks dayanıklı değildir ve parçalanır (Özcan, 1984).

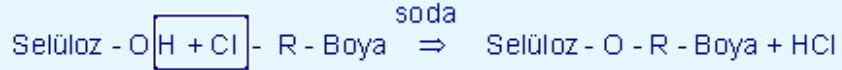
1.5. Boyarmaddelerin Tüketimine Genel Bakış

İngiltere ve Türkiye tekstil sanayisinde kullanılan boyarmadde sınıfı ve yüzdelerine bakacak olursak, reaktif boyaların %60.8'i İngiltere'de, %27.5'i Türkiye'de kullanılmaktadır. 1996 yılı VII. Beş yıllık kalkınma planına göre yurt içi boyarmadde sınıflarına göre tüketim miktarları 1993 yılında 5000 ton ve 1999 yılında 5100 tondur (Altay, 1996).

1.6. Boyama Reaksiyonu

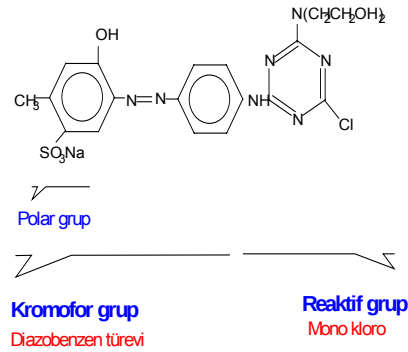
Reaktif gruplardaki klor, flor, sülfon iyonları, hidroksil iyonunun hidrojeni ile birleşerek asit yapar. Ortaya çıkan asit soda ilavesi ile nötr hale getirilerek ortamdan

uzaklaştırılır ve reaksiyon sağa doğru devam eder. Soda ilavesinin dozaj hızına göre boyama yavaş/ hızlı ve dolayısı ile düzgün/ abrajlı olur (Eksoy Kimya, 2002).

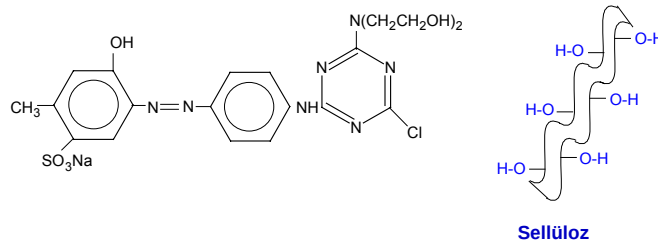


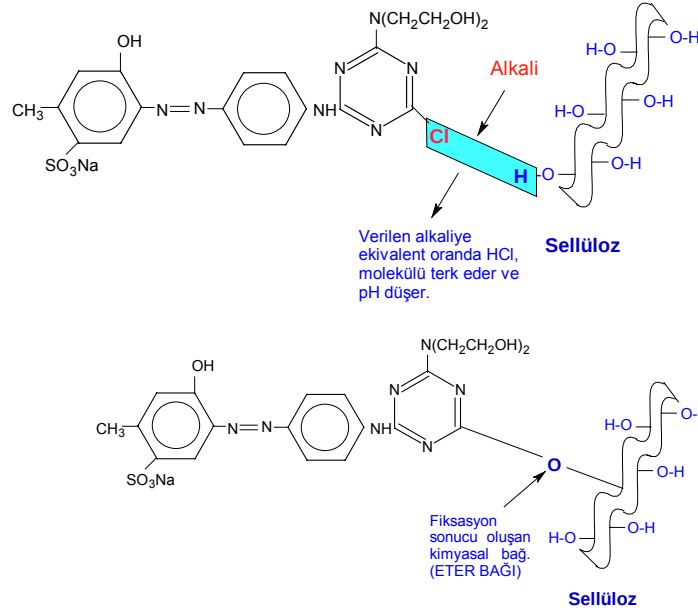
1.6.1. Reaktif Boyamada Bazikliğin Ayarlanması

1. Ortamın bazikliği; selülozun reaksiyona girebilmesi ve boyarmaddenin reaktifleşmesi için gereklidir.
2. Reaktif boyarmaddelerin tepkimeye girmesi, pH değerine ve sıcaklığa bağlıdır. pH'ın 1 derece artması reaksiyonu 9-10 kat artırır.
3. Reaktif boyarmaddelerle boyama flottesinin bazikliği, trisodyumfosfat, sudakostik, soda, sodyumbikarbonat ve su camı ile ayarlanabilir (Kimsoy Boya).



Şekil 1.17 Örnek reaktif boya molekülü





Şekil 1.18. Reaktif boyanın selüloza fiske edilmesi

Selüloz elyafının boyanması şu adımlarla gerçekleşir;

1. Amorf bölgeler, intermiseler bölgeler gibi liflerin kolay nüfus edilebilen bölgelerine suyun girmesi ve şişmesi,
2. Boyarmadde moleküllerinin ve agregatların liflerin içerisine (kolay nüfuz edilebilen bölgelerine) difüzyonu,
3. Boyarmadde moleküllerine ve küçük agregatların liflerin içerisine (kolay nüfuz edilebilen bölgelerine) difüzyonu,
4. Boyarmadde moleküllerinin lif içinde fiksajı.

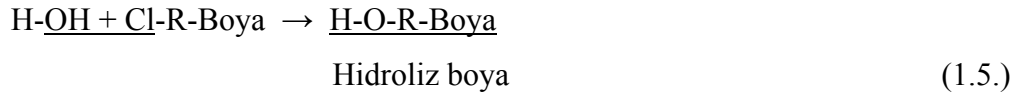
Flotte ile elyaftaki boyarmadde arasında dinamik bir denge mevcuttur. Bu denge aşağıdaki faktörlerce etkilenmektedir;

1. Boyanacak elyaf türü,
2. Boyarmadde sınıfı,
3. Kimyasal maddeler ve yardımcı maddeler,
4. pH değerinin boyama prosesi süresince sabit tutulabilmesi,
5. Flotte oranı,

6. Boyama sıcaklığı,
7. Boyama süresi (Kimsoy Boya).

1.6.2. Yan Reaksiyonlar

Ortama alkali konduğu zaman, boyarmadde selülozun -OH grubu ile reaksiyona girerken, bir kısımda banyoda bulunan -OH iyonları ile birleşir ve aktivitesini yitirir. Bu reaksiyona hidroliz olmuş boya denir.



Hidroliz olmuş boyanın elyafa ilgisi azdır ve elyafa fiziksel olarak bağlanırlar. Hidrolizin iki sakıncası vardır;

1. Hidrolize uğrayan boyarmadde lifle reaksiyona girme aktivitesini kaybederek boyama veriminin düşmesine neden olur.
2. Hidroliz olan boyarmadde liflerle mekanik olarak bağlanarak boyamanın yaş haslıklarının düşmesine neden olur.

Substantivite: Bir boyarmaddenin elyafa olan ilgisidir. Bu ilgi boyarmaddenin reaktif grubuna ve boyama koşullarına göre değişir. Substantivite;

- Reaktif grup
- Boyanın molekül ağırlığı
- Elektrolit miktarı
- Flotte oranı ve sirkülasyon hızı
- Boyama sıcaklığına göre değişir.

İlk iki madde boyarmaddenin spesifik özelliği olduğundan, diğer koşulları kontrol ederek substantiviteyi azaltıp çoğaltabilir ve dolayısıyla düzgün bir boyama elde edilebilir (Eksoy Kimya, 2002).

1.7. Haslıkların İncelenmesi**1.7.1. Elyaf Üzerindeki Renklerin Ter Haslığı Tayini**

Amaç, giysi olarak insan bedeniyle temasta olacak baskılı-boyalı bezlerin renklerinin ter etkisine dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir.

Terleme kumaşın rengini değiştirebilir. Terden ıslanmış, yavaş kuruyan bir renkli materyal, sıvıyla kumaşın başka bir bölümüne taşınmış boyarmadde kayıplarına uğrayabilir. Bu durumda renk, kumaş üzerinde düzgünsüz olarak yerleşeceğinden tahta kesiti görüntüsü oluşturabilir. Fikse edilen boyarmadde bu renkli giysinin üzerine ya da altına giyilmiş beyaz ya da açık renk kumaşı boyayabilir. Bu boyarmadde, boyanan kumaştan yıkama ile uzaklaştırılabilir ya da uzaklaştırılamayabilir, bu da elyaf içeriğine bağlıdır.

Terleme testinde aşağıdaki 3 olaydan hepsi olabilir ya da hiçbiri olmayabilir:

1. Boyanmış kumaşta renk değişmesi,
2. Rengin kumaş üzerinde migrasyonu ve düzgünsüz yerleşimi,
3. Yanındaki materyali boyaması.

Terleme oluştuğunda hafif asidiktir. Bakteri etkisiyle bazik hale gelir. Boyarmadde, terin asidik halinden ya da bazik halinden etkilenebilir. Hafif asidik ya da hafif bazik olmanın yanısıra ter, daha çok az tuzlu sudan ibarettir.

1.7.2. Elyaf Üzerindeki Renklerin Yıkama Haslıklarının Tayini

Amaç, kullanım sırasında yıkanacak baskılı boyalı elyafın renklerinin yıkama etkisine dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir.

1.7.3. Elyaf Üzerindeki Renklerin Sürtünme Haslığı Tayini

Amaç, kullanım sırasında tekstil mamullerine sürtünecek baskılı-boyalı kumaşların renklerinin sürtünme etkisine karşı dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir.

1.7.4. Elyaf Üzerindeki Renklerin Işık Haslığı Tayini

Amaç, kullanım sırasında ışık etkisine (gün ışığı ve/veya suni ışık) maruz kalacak baskılı-boyalı kumaşların renklerinin bu etkiye karşı dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir.

Çizelge 1.2. Gri Skala Değerleri

Haslık Derecesi	Değerlendirme
1	Çok az
2	Az
3	Orta
4	İyi
5	Çok iyi

Çizelge 1.3. Işık Haslığı Değerlendirilmesi

Haslık Dereceleri	Anlamları
Işık Haslığı İçin Değerlendirme	
1	Çok az
2	Az
3	Orta
4	Oldukça iyi
5	İyi
6	Çok iyi
7	Mükemmel
8	Olağanüstü iyi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**2.1. Reaktif Boyarmaddeler ile İlgili Çalışmalar**

Kuhn H. Hans (1964 U.S patent), 90 etilen oksi gruplu N,N-dihidroksietil polioksietilen p-fenilendiamin diazolanarak K asidine (naftolamin disülfonik asit) kenetlenmiştir. Bu bileşiğe diazolanmış benzidin ve daha sonra fenol kenetlemesi yapılarak bir triazo bileşiği elde etmişlerdir. 1,8-naftolamin-3,6-disülfonik asidin diazonyum tuzunun naftil amine kenetlenmesiyle elde edilen bileşiği diazolarak oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine toluidin-etilen oksit ilave ederek yaklaşık 100 etilen oksit içeren azo bileşiğini sentezlemişlerdir.

Saunders ve Zollinger (1965), birbirlerinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmalarda anilin, p-nitro anilin, 1-naftilamin ve sülfonilik asitlerin diazolanma koşullarını asidik ortamda ve 0-5 °C sıcaklıkta olması gerektiğini belirtmişlerdir. Böylece 1-naftol, 2-naftol, H-asidi, resorsinol gibi üzerinde –OH, NR₂, NH₂ gibi fonksiyonel grup bulunan aromatik aminlerle kenetleme reaksiyonlarının gerçekleştirilebilirliğini belirtmişlerdir.

Yoshino, N. ve arkadaşları (1992), floro alkil zinciri içeren altı yeni azobenzen türü boyarmadde sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu boyarmaddelerin yapılarını çeşitli spektroskopik ve analitik metotlarla aydınlattıktan sonra hava-su ara yüzeyinde mono moleküler film oluşumunu araştırmışlardır.

Sheng ve Zhenghua (1996), 3 ve 4-vinilsülfonil anilin grubu içeren iki yeni reaktif boya sentezlemişlerdir. Bu boyalar 90°C’de DMF içerisinde çalışılmıştır ve reaksiyonların derişim oranları TLC ile belirlenmiştir. 3-vinilsülfonil anilin ve yeni boyanın hızının 4-vinilsülfonil anilin’den 25 kez daha hızlı olduğu bulunmuştur. Elemental analiz ve ¹H-NMR ile yapıyı aydınlatmışlardır.

Limin ve Zhenghua (1997), iki vinil sülfon grubu içeren üç yeni reaktif boya sentezlemişler ve bu boyaların uygulama özelliklerini incelemişlerdir. Bu boyaların birincisi iki m-(β-sulfatoetil sülfonil) anilin grubu, ikincisi iki p-(β-sulfatoetil sülfonil) anilin grubu ve üçüncüsü ise m-(β-sulfatoetil sülfonil) ve p-(β-sulfatoetil

sülfonil) anilin grubu içermektedir. Birinci boyanın boyama özelliğinin mükemmel olduğunu görmüşlerdir.

Blus (1999), p-cresidin, o-tolidin, o-anisidin (MAK III A2 grup), 2-naftilamin (MAK III A1 grup) ile N,N-dialkylanilin ve fenol kullanarak disazo yellow, orange ve red boyalarını sentezlemişlerdir. Elde edilen boyaları poliamid üzerine uygulayıp haslıklarını incelemişlerdir.

Kraska ve ark, (1999), 3,10-bis(3'-aminopropilamino)-6,13-diklorotrifenodioksazin-4,11-disülfonik asit ile reaktif boyarmaddeler sentezlemişlerdir. Spektroskopik ve uygulama özelliklerini incelemişlerdir.

Phillips ve arkadaşları (1999), α -bromakrilamid grubu içeren üç farklı reaktif boya sentezlemişler ve pamuk elyafına çektirme yöntemiyle uygulamışlardır.

Lewis ve arkadaşları (2000), bis-etilsülfondisülfür grubu içeren yeni bir reaktif boya sentezlemişlerdir. Bu boya alkali koşullar altında iki küçük vinilsülfon boya molekülüne elimine olabilirliğini göz önünde bulundurmuşlar ve pamuklu kumaşa uygulandığında, bis-etilsülfondisülfür boyanın, sülfatoetilsülfon boyadan daha yüksek primer çektirme gösterdiğini ve pH'ın 11,5'e yükselerek substrata kovalent bağ ile bağlanabilirliğini incelemişlerdir.

Koh ve Greaves (2000), N-asetilsülfanilklorür ile 4-florosülfonilanilin elde etmişler ve bunu bir diazo komponenti olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri 4-florosülfonilanilin'in diazonyum tuzunu oluşturduktan sonra N,N-dietil-m-tolidine kenetleme reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Yıldız ve Boztepe(2001), o-aminofenolü diazolayıp H-asidine kentleyerek mono azo boyarmaddesi ve Cr(III) kompleksini sentezlemişler ve tekstil elyafını boyama özelliklerini incelemişlerdir. IR, NMR, Elementel Analiz, MS analizleri ile yapıyı aydınlatmışlardır.

Koh ve arkadaşları (2002), N-asetilsülfanilklorür ile 4-florosülfonilanilin elde etmişler ve bunu bir diazo komponenti olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri 4-florosülfonilanilin'in diazonyum tuzunu oluşturduktan sonra uygun kenetlenme komponentleri ile reaksiyon gerçekleştirilerek 4-(N,N-dietilamino)-4'-florosülfonil azo benzen ligandını elde etmişlerdir.

Matjas ve arkadaşları (2002), H-asidi ile iki veya dört grup içeren reaktif boyayı üç farklı yöntemle sentezlemişlerdir. Bu yöntemlerin hangisinden daha saf boya elde edileceğini ve daha derin renk sağlanacağını saptamışlardır. Elyafa uygulandıktan sonra haslıklarını test etmişlerdir.

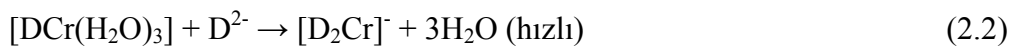
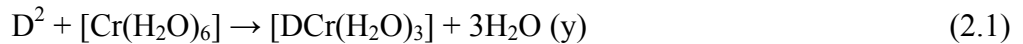
Phillips ve arkadaşları (2003), alkali ortamda 4-arilamino-6-kloro-1,3,5-triazin ve p-aminobenzen-β-sülfatoetil sülfon (PABSES) ile yeni bir reaktif boya sentezlemişlerdir.

2.2. Metal Kompleks Boyarmaddeler İle İlgili Çalışmalar

Yaşar ve arkadaşlarının (1988) bildirdiğine göre, Yazıcı ve Kaya, bazı azobenzenlerin geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, p-dimetilamino azobenzenin (L^I) ve p-aminoazobenzenin (L^{II}) Zn, Co, Cd geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiştir. Kompleksler, oda sıcaklığında katı metal tuzlarının asetonitrilde çözülmüş ligandlara ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Oluşan komplekslerin $[Co(H_2O)_5L^I]Cl_3$, $[Co(H_2O)_2L^{II}_2]Cl_2$, $[CdL^{II}_2](NO_3)_2$, $[ZnL^{II}_2]Cl_2$ yapılarını elementel analiz, FT-IR, NMR spektrumları ve manyetik süsseptibilite kullanılarak aydınlatmışlardır (Yaşar ve ark.1988'den).

Yaşar ve arkadaşlarının (1988) bildirdiğine göre, Talu ve Erk, bazı bakır(II) kompleksleri sentezlemiş ve sentetik elyafın boyanmasında kullanmışlardır. Kompleks bileşikleri reaktif ve pigment boya yapılarında geniş kullanım alanına sahiptir. Cu-kompleks reaktif boyarmaddeler pamuklu boyanmasında, Cr ve Co-kompleks reaktif boyarmaddelerde yün boyanmasında kullanılmaktadır. M-fenilen disalisilaldimin bakır(II) kompleksi sentezlenip tekstil maddelerini boyama özelliği incelenmiştir. Boyama işleminden sonra renk haslıkları araştırılmıştır. Bunun için çözücülerden, ışıktan ve deniz suyundan etkilenmesini incelemişlerdir.

Shore (1990)'a göre altılı koordinasyon yapısına sahip bir ligandın 1:1 ve 1:2'lik metal kompleksleri sentezlenirken aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşir. D: 3 dişli bir ligandı temsil eder (2.1, 2.2).



Ertan ve Gürkan (1996), para ve meta substitüe amin ile diazolanmış 3-siyano-6-hidroksi-4-metil-2(IH)pridon azopridon boyalarını ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiğin yapısını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-görünür bölge spektroskopisi ile aydınlatmışlardır. Boyaların asidik derişimlerini ve komplekslerin oluşum derişimlerini spektrofotometrik olarak belirlemişlerdir.

Kocaokutgen ve Erdem (1997), 1-(2-hidroksi-4-metilfenilazo)-2-naftol ile Co, Cr, Fe, Mn, ve UO₂ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. FT-IR, UV-vis, ¹H-¹³C NMR ile yapıyı aydınlatmışlardır.

Birbiçer (1998), 2-fenilazo-4-nonil fenilnonoksietilen glikol, 2-(3-nitrofenilazo)-4-nonil fenilnonoksietilen glikol ve benzeri azo bileşiklerini sentezleyip Ni, Cu, Co gibi geçiş metallerini kullanarak metal komplekslerini sentezlemiştir.

Wang, Shen ve Xu, (1999), bir dizi azo metal şelat boyaları sentezlemişler ve UV-görünür bölge spektrumlarını incelemişlerdir. Spektroskopik titrasyon metodu ile komplekslerin sitokiyometrisini belirlemişlerdir. TG-DT analizi ile keskin ekzotermik pik elde etmişlerdir.

Tuncel ve Serin (2003), 4-amino-5-hidroksinaftalen-2,7-disülfonik asid mono sodyum tuzu ile o-vanilin ve salisilaldehit'ten ligand ve sentezlenen ligandın bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. ¹H-¹³C NMR, FT-IR, elementel analiz, UV, kütle spektroskopisi ile yapıyı aydınlatmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal**

- 8-amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit (H-asidi); boyarmadde sentezinde kullanılmak üzere %85 saflıkta Fluka'dan temin edildi.
- 2,4-difloroanilin; ligand sentezinde diazolanarak kenetlenme reaksiyonunda kullanılmak üzere %99 saflıkta Aldrich'ten temin edildi.
- 4-(β -sülfatoetilsülfonil)anilin; ligand sentezinde diazolanarak kenetlenme sentezinde kullanılmak üzere %96.71 saflıkta Kimsoy firmasından temin edildi.
- Sodyum nitrit; ligand sentezi esnasında diazolama işleminde kullanıldı.
- Sodyum asetat; ligand sentezi esnasında diazolama işleminin tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek için kullanıldı.
- Krom(III)klorür ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); metal kompleks reaksiyonunda kullanıldı.
- Kobalt(II)klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); metal kompleks reaksiyonunda kullanıldı.
- Nikel(II)klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); metal kompleks reaksiyonunda kullanıldı.
- Bakır(II)klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); metal kompleks reaksiyonunda kullanıldı.
- Hidroklorik asit; diazolama işleminde ve pH ayarlamasında kullanıldı.
- Sodyum hidroksit; pH ayarlamasında kullanıldı.
- Karbontetra klorür; çözünürlük testinde, saflaştırma ve yıkamalarda kullanıldı.
- Kloroform; çözünürlük testinde, saflaştırma ve yıkamalarda kullanıldı.
- Heksan; çözünürlük testinde, saflaştırma ve yıkamalarda kullanıldı.
- Petrol eteri; çözünürlük testinde, saflaştırma ve yıkamalarda kullanıldı.
- Metil alkol; çözünürlük testinde kullanıldı.
- Etil alkol; çözünürlük testinde kullanıldı.
- DMSO; çözünürlük testinde kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- pH metre; Hanna Instruments pH 211 Microprocessor
- UV-Visible Spektrofotometre; Atı Unicam, UV2-100
- E.N. cihazı; Gallenkamp set 09149 marka
- Manyetik süssebtibilite; Sherwood Scientific Cambridge marka
- FT-IR; Perkin Elmer Spektrum RX I
- UV lambası; Model UVG-54
- Atomik Absorbsiyon cihazı: Atı Unicam 929
- ¹H-NMR: Bruker/XWIN-NMR. İnönü Üniversitesi'nde alınmıştır.
- Elemental analiz: İnönü Üniversitesi'nde alınmıştır.
- Termal analiz; Perkin Elmer Instruments Technology by SII Pyris Diamond TG/DTA Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer.
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı; Velp Scientifica Heating Magnetic Stirrer
- Vakumlu etüv; Nüve EV 018 ISO 9001

3.3. Metod**3.3.1.1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum Reaktif Boyarmadde Sentezi (HSFANS)**

1,29 g (10 mmol) 2,4-difloroanilin, H₂O ve %37' lik HCl içerisinde çözünüp ve sıcaklık 0-5°C'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 0.7 g (10mmol) NaNO₂'in sulu çözeltisi hazırlanıp ve 2,4-difloroanilin çözeltisine ilave edilmiştir. Diazolamanın tamamlanıp tamamlanmadığı çözeltiden bir damla sodyum asetat çözeltisine damlatılarak kontrol edilmiştir.

3,19 g (10mmol) 8-amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit (H-Asit), süspansiyonu haline getirilmiştir. Çözelti 0-5°C de manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken diazolan 2,4-difloroanilin çözeltisi ilave edilmiştir. 30 dk boyunca kenetlenme işlemi için

karıştırılmıştır. Asidik ortamda gerçekleşen bu işlemden sonra ikinci bir kenetlenmenin olması için ortam NaOH çözeltisi ile alkali yapılmıştır.

2,8 g (10mmol) p-(β -sülfatoetilsülfonil)anilin, H₂O ve %37' lik HCl içerisinde çözünüp ve sıcaklık 0-5°C' de karıştırılmıştır. 0.7 g (10mmol) NaNO₂'in sulu çözeltisi hazırlanıp ve p-(β -sülfatoetilsülfonil) anilin çözeltisine ilave edilmiştir.

Elde edilen bu ikinci diazonyum tuzu, asidik ortamda gerçekleşen kenetlenme çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyon, 0-5°C'de 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında ortama damla damla NaOH çözeltisi eklenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çökme sağlanması için 2 gün bekletilmiştir. Daha sonra süzülüp vakum etüvünde 60°C de kurutulmuştur. Kolon kromatografisi ve yeniden kristallendirme yapılmıştır. Karbontetraklorür, kloroform, heksan ve petrol eterinde çözünmemektedir. Metil alkol, etil alkol ve suda çözünmektedir. E.N=214°C'dir (DTA sonucu). Elementel analiz, Termal analiz, UV-vis, IR, ve ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Yapısı şekil 3.1'deki gibidir.

MA: 795 g/mol (903g/mol.10H₂O)

Renk: Menekşe

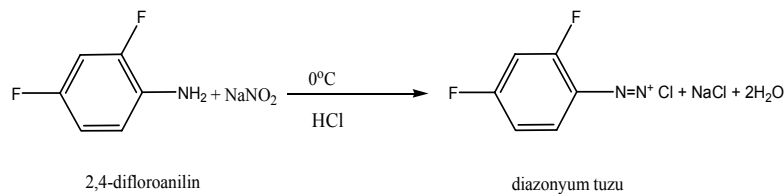
Deneysel(%): C: 31.8, H: 1.8, N: 7.7, S: 14.1

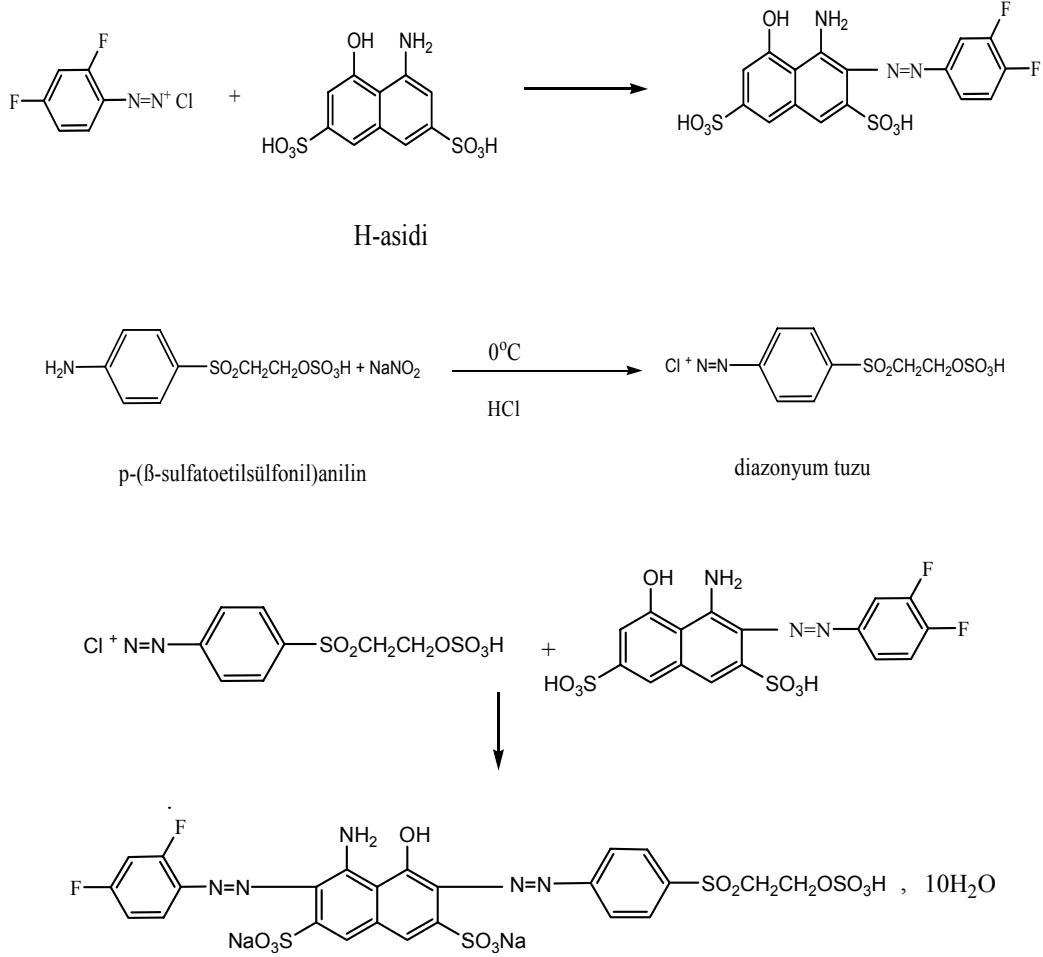
Elementel Analiz: Teorik(%): C: 27.87, H: 2.43, N: 5.3, S: 11.71

IR (KBr tabletleri, cm⁻¹): 3600 (Ar-OH geniş band), 3455 (Ar-N-H ikili piki), 3233 (Ar-CH), 2924 (Al-CH), 1617 (Ar-C=C), 1498 (N=N), 1138-1050 (asimetrik ve simetrik sülfonil grubu).

UV-vis (H₂O,nm):230 (aromatik band), 313 (naftalin B bandı), 588 (N=N).

¹H-NMR (DMSO-d₆,ppm): 7.2(Ar^I-H), 7.1(Ar^I-H), 6.8(Ar^I-H), 7.9(Ar^{II}-H), 7.4(Ar^{II}-H), 15(Ar^{II}-OH), 3.9(Ar^{II}-NH), 6.3(Ar^{III}-H), 6.2(Ar^{III}-H), 3.4(R-H), 3.3(R-H), 10.5(R-OH), 2.5(DMSO-CH₃). Ar^I(Flor bağlı aromatik yapı), Ar^{II}(H-asid), Ar^{III}(1-aminobenzen-4- β -sülfatoetilsülfon).





Şekil 3.1. 1-hidroksi-2-(p-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum reaktif boyarmadde sentez reaksiyonu (HSFANS)

3.3.2. HSFANS-Metal Komplekslerinin Sentezi

3.3.2.1. HSFANS-Cr Kompleksinin Sentezi

0,75 g (10mmol) HSFANS, suda çözülüp ve 1,15 g (5mmol) Cr(III) tuzunun sulu çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon 6 saat boyunca geri soğutucu altında pH 3'te manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen ürün pH 6'da NaOH çözeltisi

ile çöktürülerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra ürün süzülüp vakum etüvünde 60°C de kurutulmuştur. Karbontetraklorür, kloroform, hekzan ve petrol eterinde çözünmemektedir. Metil alkol, etil alkol ve suda çözünmektedir. E.N'ı 350°C'den büyüktür. Manyetik süssetbilibite ölçümleri, Elementel analiz, UV-vis, IR ve Atomik absorbsiyon spektrumları alınmıştır. Yapısı LCr şeklindedir. HSFANS-Cr için analiz değerleri aşağıdaki gibidir:

MA: 989 g/mol (1097g/mol, 10H₂O).

Renk: Lila

IR (KBr tabletleri cm⁻¹): 3450 (Ar-OH ve NH₂ örtüşme), 3131 (Ar-CH), 3055 (Al-CH), 1638 (Ar-C=C), 1560 (N=N), 1138-1049 (asimetrik ve simetrik sülfonil grubu), 646 (Cr-O).

UV-vis (Su,nm): 230 (aromatik band), 313 (naftalin B bandı), 565 (N=N).

Manyetik Süssetbilibite: n: 3

Teorik (AA): Cr %: 7.2

Deneyssel: Cr %: 5.6

3.3.2.2. HSFANS-Ni Kompleksinin Sentezi

Sentez aşaması 3.3.2.1. deki gibidir. Metal tuzu olarak Ni(II) kullanılmıştır. E.N: 580°C (DTA sonucu). Manyetik süssetbilibite ölçümleri, Elementel analiz, Termal analiz, UV-vis, IR ve atomik absorbsiyon spektrumları alınmıştır. Yapısı LNi şeklindedir. HSFANS-Ni için analiz değerleri aşağıdaki gibidir:

MA: 924.5 g/mol (1032.5 g/mol, 10H₂O).

Renk: Mavimsi menekşe.

IR (KBr tabletleri cm⁻¹): 3452 (Ar-OH ve NH₂ örtüşme), 3059 (Ar-CH), 2997 (Al C-H gerilmesi), 1640 (Ar C=C), 1557 (N=N), 1139-1048 (asimetrik ve simetrik sülfonil grubu), 653 (Ni-O).

UV-vis (Su,nm): 230 (aromatik band), 316 (naftalin B bandı), 588 (N=N).

Teorik (AA): Ni %: 8.4

Deneyssel: Ni %: 6.7

Manyetik Süssetbilibite: n: 2

TG(Ni) %9,5

3.3.2.3. HSFANS-Co Kompleksinin Sentezi

Sentez aşaması 3.3.2.1. deki gibidir. Metal tuzu olarak Co(II) kullanılmıştır. E.N'ı 350°C'den büyüktür. Manyetik süssebtibilite ölçümleri, Elementel analiz, UV-vis, IR ve Atomik absorbsiyon spektrumları alınmıştır. Yapısı LCo şeklindedir. HSFANS-Co için analiz değerleri aşağıdaki gibidir:

MA: 960.5 g/mol (1068.5 g/mol, 10H₂O).

Renk: Açık kahve

IR (KBr tabletleri cm⁻¹): 3451 (Ar-OH ve NH₂ örtüşme), 3057 (Ar-CH), 2919 (Al C-H gerilmesi), 1647 (Ar C=C), 1560 (N=N), 1136-1047 (asimetrik ve simetrik sülfonil grubu), 655 (Co-O).

UV-vis (Su,nm): 236 (aromatik band), 341 (naftalin B bandı), 531 (N=N).

Teorik (AA): Co %: 7.7

Deneysel: Co %: 6.4

Manyetik Süssebtibilite: n: 3

3.3.2.4. HSFANS-Cu Kompleksinin Sentezi

Sentez aşaması 3.3.2. deki gibidir. E.N'ı 350°C'den büyüktür. Manyetik süssebtibilite ölçümleri, Elementel analiz, UV-vis, IR ve AA spektrumları alınmıştır. Dimer bir yapı gösterir. HSFANS-Cu için analiz değerleri aşağıdaki gibidir:

MA: 1783 g/mol (1891 g/mol, 10H₂O).

Renk: Pembe

IR (KBr tabletleri cm⁻¹): 3589 (Ar-OH ve NH₂ örtüşme), 3020 (Ar C-H), 2865 (Al-CH), 1664 (Ar C=C), 1490 (N=N), 1140-1055 (asimetrik ve simetrik sülfonil grubu), 738 (Cu-O).

UV-vis (Su,nm): 235 (aromatik band), 348 (naftalin B bandı), 517 (N=N)

Teorik (AA): Cu %: 1.5

Deneysel: Cu %: 3.8

Manyetik Süssebtibilite: n: 2

3.4. Boyarmaddelerin Elyafa Uygulanması

3.4.1. HSFANS'ın Pamuk ve Viskona Uygulanması

Boyamaya başlamadan önce boyamada kullanılacak boya ve yardımcı kimyasalların pH'ı kontrol edilmiştir. Flotte oranına göre hazırlanan boya çözeltisi boya makinesinde elyaf üzerine uygulanmıştır. Yavaş yavaş sıcaklık arttırılmıştır. Bu esnada ortama her 10 dk'ya bir üç kez Na_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Sıcaklık 60°C 'ye ulaştıktan sonra 20 dk beklenip her 10 dk'ya bir üç kez Na_2CO_3 çözeltisi eklenmiştir. 20 dk daha işleme tabi tutulduktan sonra üç kez sabunlu su ve üç kez de duru su ile yıkanmıştır. Kumaşlar kurutulduktan sonra haslıklarına bakılmıştır.

3.4.2. HSFANS-M'in Naylon ve Viskona Uygulanması

Flotte oranına göre hazırlanan boya çözeltisi, kumaş ile etkileştirilerek boyamaya başlanmıştır. Yavaş yavaş sıcaklık arttırılmıştır. Bu esnada ortama her 10 dk'ya bir üç kez Na_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Sıcaklık 90°C 'ye ulaştıktan sonra 20 dk beklenip her 10 dk'ya bir üç kez Na_2CO_3 çözeltisi eklenmiştir. 20 dk daha işleme tabi tutulduktan sonra üç kez sabunlu su ve üç kez de duru su ile yıkanmıştır. Kumaşlar kurutulduktan sonra haslıklarına bakılmıştır.

3.5. Haslık Testleri

3.5.1. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı (Marks & Spencer-C4A)

Testi yapılacak kumaş ile multifibre eni 4, boyu 10 olacak şekilde kesilip birbirine dikilmiştir. Flotte oranı 1:50 olacak şekilde çözelti miktarına göre ayarlanan 0.001 katı kadar miktarda sodyum perborat tetra hidrat ve 0.004 katı kadar miktarda sabun çözeltisi hazırlanmıştır. Kumaş ile muamele edilip sıcaklık 60°C de 30 dk

kalacak şekilde ayarlanmıştır. Süre bitiminde kumaşlar birbirinden ayrılmıştır. 10 dk suda beklettikten sonra kurutulmuştur. Kurutulan multifibre gri skala'ya göre değerlendirilmiştir.

3.5.2. Tere Karşı Renk Haslığı (Marks & Spencer-C7)

Testi yapılacak kumaş ile multifibre eni 5, boyu 5 olacak şekilde kesilip iki multifibre arasına kumaş gelecek şekilde birbirine dikilmiştir. Dikilen kumaşlar petri kabına konmuştur. Flotte oranına göre ayarlanan miktarlarda $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl ve 1-histidin monohidroklörür monohidrat çözeltisi petri kabı içine dökülüp üstü kapatılmıştır. 30 dk. sonra çözelti dökülmüştür. Dikili kumaş iki cam lavha arasına konup üzerine 5 kg ağırlık uygulanarak sıcaklığı 37°C 'ye ayarlanan etüve koyulmuştur. Etüvde 4 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarıldıktan sonra multifibre beyaz kağıt üzerine yerleştirilmiştir ve sıcaklığı 60°C 'ye ayarlanan etüve koyulmuştur. Kumaş kuruduktan sonra gri skala'ya göre değerlendirilmiştir.

3.5.3. Sürtmeye Karşı Renk Haslığı (Marks & Spencer-E2)

Testi yapılacak kumaş ile beyaz bir kumaş üst üste konup sürme haslığı test cihazında belli bir süre sürünmeye maruz bırakılmıştır. Beyaz kumaş üzerine geçen boya rengi gri skala'ya göre değerlendirilmiştir.

3.5.4. Işığa Karşı Renk Haslığı (ISO105-B02)

Testi yapılacak kumaş refakat kumaşları ile üst üste gelecek şekilde konup ışık haslığı test cihazında 90 saat bekletilmiştir. Refakat kumaşların numaralarına göre ışık haslığı değerlendirilmiştir. Haslık testleri sonuçları çizelge 3.1'deki gibidir.

Çizelge 3.1. Haslık Testleri Sonuçları (p: pamuk, v: viskon)

Boyarmaddeler	Yıkama Haslığı	Ter Haslığı	Sürtme(yaş) Haslığı	Sürtme(kuru) Haslığı	Işık Haslığı	Naylon kirlenme
HSFANS (p)	5	4-5	4-5	5	4-5	-
HSFANS (v)	5	4-5	4-5	5	4-5	-
HSFANS-Co(v)	5	5	4-5	5	4-5	4
HSFANS-Cr(v)	5	5	4-5	5	3-4	3
HSFANS-Ni (v)	5	4-5	4-5	5	3-4	3-4
HSFANS-Cu(v)	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşikte, 2,4-difloroanilin ve p-(β -sulfatoetilsülfonil)anilin ile diazonyum tuzları elde edilmiştir. 8-amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit (H-Asit) ise kenetlenme bileşiği olarak kullanılmıştır. H-asidine önce asidik daha sonra bazik ortamda molekülün farklı yerlerinden kenetlenme gerçekleştirilmiştir. Eğer önce bazik ortamda kenetlenme yapılmış olsaydı, ikinci basamakta asidik ortamda kenetlenme gerçekleşmezdi. Kenetlenmenin alkali ortamda gerçekleştiği ve ortamdan sodyumun uzaklaşmamasından dolayı pH 2-3'te çöktürülse bile bileşiklerin -SO₃ grubuna sodyum bağlandığı belirtmiştir. Bu durum analiz sonuçları ile gösterilmiştir Tuncel (1996).

Yapıdaki sülfü grupları boyanın suda daha kolay çözünmesini sağlamıştır. Bundan dolayı boyarmadde direk su içerisinde çözülerek elyafa fiske edilmiştir. Boyama sonucunda da açık renk gamları ve yüksek haslıklar elde edilmiştir. Başer (1998), metal kompleks boyarmaddelerin moleküllerinin büyük olması nedeniyle haslıklarının yüksek olduğunu belirtmiştir. Elde edilen haslık değerlerinin de yüksek olduğu görülmüştür.

Shenai (1973), florlu boyaların kolay hidrolize olmadığını, flor grubunun zor koptuğu için reaktivitesinin çok düşük olduğunu, bu nedenle boya ile lif arasında reaksiyon olmasının çok zor olduğunu ve boyama hızının düşük olduğu için düzgün boyama sağlanacağını belirtmiştir. Flor grupları ile boyarmaddenin elyafa düzgün boyama sağladığı boyama sonucunda görülmüştür.

4.1.1-hidroksi-2-(p- β -sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum reaktif boyarmadde (HSFANS)

2,4-difloroanilinin diazonyum tuzunun asidik ortamda H-asidine kenetlenmesi ve daha sonra p-(β -sülfatoetilsülfonil) anilin'in diazonyum tuzunun bazik ortamda, kenetlenme yapılan H-asidine kenetlenmesi ile HSFANS boyarmaddesi sentezlenmiştir (Şekil 3.1.).

FTIR spektrum piklerinden 3600 cm^{-1} ' deki aromatik OH grubu ile 3455 cm^{-1} ' deki aromatik amin gruplarının overlap yaptığı görülmektedir. 2924 cm^{-1} ' de alifatik CH gruplarına rastlanmaktadır. 1617 cm^{-1} , aromatik C=C gruplarını göstermektedir. 3233 cm^{-1} ' de aromatik CH gruplarına rastlanmaktadır (Freeman ve ark. 1968). 1498 cm^{-1} , -N=N- azo grubunu, $1138\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ asimetric ve simetric sülfonil gruplarını göstermektedir (Ek 1).

Uv-görünür bölge spektrumunda görülen 230 nm 'deki absorbans aromatik yapıyı gösterirken 313 nm 'deki absorbans naftalin B bandına işaret etmektedir. 588 nm 'de ise -N=N- grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu düşünülmektedir(Ek 2).

Yapılan TG-DTA analizine göre HSFANS ligandının $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, %93 oranında kütle kaybettiği düşünülmektedir. TG eğrisine baktığımızda bileşiğin dört basamakta bozunmaya uğradığı gözlenmektedir. Bu basamakların sıcaklık aralıkları, sırayla $168\text{-}225^\circ\text{C}$, $225\text{-}679^\circ\text{C}$, $679\text{-}835^\circ\text{C}$ ve $835\text{-}1000^\circ\text{C}$ olup bu basamaklarda gözlenen deneysel kütle kayıpları %5, %24, %11 ve %47 tir. Deneysel olarak $25\text{-}168^\circ\text{C}$ aralığında %6'lık kayıp nem kaybına, %5'lik kütle kaybı, kuramsal olarak beklendiği gibi 2F grubunun kütle kaybına (%4.8), %24'lük kütle kaybı, kuramsal olarak $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_2\text{N}$ grubunun kütle kaybına (%22.9), %11'lik kütle kaybı, kuramsal olarak $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$ grubunun kütle kaybına (%11.2) ve %47'lik kütle kaybı, kuramsal olarak kapalı formülü ile $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ grubunun kütle kaybına (%47.1) karşılık geldiği düşünülmektedir.

DTA eğrisine baktığımızda beş adet endotermik pike rastlanmaktadır. Bu piklerin sıcaklık aralıkları $50\text{-}82.5^\circ\text{C}$, $168\text{-}224.5^\circ\text{C}$, $279\text{-}314^\circ\text{C}$, $697\text{-}721^\circ\text{C}$ ve $878\text{-}1000^\circ\text{C}$ dir ve TG sıcaklık aralıkları ile uyumludur. Piklerin maksimum sıcaklıkları ise 68.5°C , 214°C , 296.5°C , 710.5°C ve 984°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklardan 214°C , bileşiğin erime noktasına karşılık geldiği düşünülmektedir. İlk sıcaklık aralığının ise madde içerisindeki nemden kaynaklanan kütle kaybı olduğu düşünülmektedir (Avşar, 1999).

HSFANS'a ait $^1\text{H-NMR}$ verileri DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak elde edildi. Flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki protonlar 7.2 ve 7.1 ppm 'lerde dublet ve 6.8 ppm 'de singlet pik vermişlerdir. H-asidine ait aromatik halkadaki protonlar 7.9 ve 7.4 ppm 'de singlet pik olarak gözlenmiştir. 1-aminobenzen-4- β -

sülfatoetilsülfon halkasındaki protonlar ise 6.3 ve 6.2 ppm’de dublet pik vermişlerdir. Alifatik yapıdaki proton pikleri 3.4 ve 3.3 ppm’de gözlenmektedir. Moleküller arası köprü oluşturmuş OH ile molekül içi serbest OH protonu sırasıyla 15 ve 10.5 ppm’de gözlenmiştir. Literatürlere göre moleküller arası köprü oluşturmuş OH protonlarının 16-17 ppm’de, molekül içi köprülerde ise 11-13 ppm’de pik verebileceklerini bildirmişlerdir (Ergenç, 1988; Ahsen, 1985; Serin, 1988).

Bu boyarmadde, pamuklu ve viskon kumaşa uygulanmıştır ve uygulamadan sonra haslık testleri yapılmıştır. Yapılan testlerin sonucu gri skala ile kontrol edilmiştir. Gri skalaya göre yıkama haslığının 5, ter haslığının 4-5, sürtme (yaş) haslığının 4-5, sürtme (kuru) haslığının 5, ışık haslığının 4-5 olduğu tespit edilmiştir.

4.2. 1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Cr kompleksi (HSFANS-Cr)

HSFANS ve Cr(III) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Cr bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen 3450 cm⁻¹’deki geniş pik koordinasyon bileşiğini tamamlayan su ligandına aittir. Yapıda bulunan Ar-NH grubunun pikleri ile örtüşme yaptığı görülmektedir. Yıldız (2001), HSFANS-Cr bileşiğine ait FTIR spektrumunda 3425 cm⁻¹’deki geniş pik koordinasyon bileşiğini tamamlayan su ligandına ait olduğunu, yapıdaki Ar-NH grubunun pikleri ile örtüştüğü belirtmiştir. 3131 cm⁻¹’deki pik Ar-CH grubuna, 3055 cm⁻¹’deki band Alifatik-CH grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1638 cm⁻¹’deki band ise Ar-C=C grubunu göstermektedir. 1560 cm⁻¹’de -N=N- azo grubu varlığını gösterirken yapı üzerindeki sülfonil grupları 1138-1049 cm⁻¹’deki asimetrik ve simetrik ikili piki olarak görülür. 646 cm⁻¹ bandı ise Cr-O bağı göstermektedir Freeman ve ark. (1968), 900-420 cm⁻¹’de Cr-O ve Co-O bağlarının pik verdiğini belirtmişlerdir.(Ek.1)

UV-görünür bölge spektrumunda görülen 230 nm’deki absorbands aromatik yapıyı gösterirken 313 nm’deki absorbands naftalin B bandını göstermektedir. 565 nm’de ise -N=N- grubuna ait n → π* geçişine ait olduğu düşünülmektedir (Güzel, 1993)(Ek 2).

Job's yöntemiyle çizilen grafikte, HSFANS-Cr kompleksinin 1:1 oranda metal kompleks verebileceği anlaşılmıştır. Manyetik süssebtilibilite ölçümü sonunda beklenildiği üzere üç serbest değerlik elektron sayısı vermiştir. Oktahedral bir yapıda ve paramanyetiktir.

Bu boyarmadde viskon kumaşa ve naylona uygulanmıştır ve uygulamadan sonra haslık testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucu gri skala ile kontrol edilmiştir. Gri skalaya göre yıkama haslığının 5, ter haslığının 5, sürtme (yaş) haslığının 4-5, sürtme (kuru) haslığının 5, ışık haslığının 3-4, naylonu kirletmenin ise 3 olduğu tespit edilmiştir.

4.3. 1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Co kompleksi (HSFANS-Co)

HSFANS ve Co(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Co bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen 3451 cm^{-1} 'deki geniş pik koordinasyon bileşiğini tamamlayan su ligandına aittir. Yapıda buluna Ar-NH grubunun pikleri ile overlap yaptığı görülmektedir. 3057 cm^{-1} 'deki pik Ar-CH grubunu, 2919 cm^{-1} 'deki pik Al-CH grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1647 cm^{-1} 'deki pik ise Ar-C=C grubunu göstermektedir. 1560 cm^{-1} 'de -N=N- azo grubu varlığını gösterirken yapı üzerindeki sülfonil gruplarıda $1136-1047\text{ cm}^{-1}$ 'deki asimetrik ve simetrik ikili bandıyla kendisini göstermektedir. 655 cm^{-1} piki ise Co-O bağına aittir . Freeman ve ark. (1968), $900-420\text{ cm}^{-1}$ 'de Cr-O ve Co-O bağlarının pik verdiğini belirtmişlerdir.(Ek 1)

UV-görünür bölge spektrumunda görülen 236 nm 'deki absorbands aromatik yapıyı gösterirken 341 nm 'deki naftalinin B bandıdır. 531 nm 'de ise -N=N- grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olabilir (Güzel, 1993).(Ek 2)

Job's yöntemiyle çizilen grafikte HSFANS-Co kompleksinin 1:1 oranda metal kompleks verebileceği anlaşılmıştır. Manyetik süssebtilibilite ölçümü beklenildiği gib üç serbest değerlik elektron sayısı vermiştir. Oktahedral bir yapıda ve paramanyetik olarak tahmin edilmektedir.

Bu boyarmadde viskon kumaşa ve naylona uygulanmıştır ve uygulamadan sonra haslık testleri yapılmıştır. Yapılan testler gri skala ile kontrol edilmiştir. Buna göre yıkama haslığının 5, ter haslığının 5, sürtme (yaş) haslığının 4-5, sürtme (kuru) haslığının 5, ışıık haslığının 4-5, naylonu kirletmenin ise 4 olduğu tespit edilmiştir.

4.4. 1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Ni kompleksi (HSFANS-Ni)

HSFANS ve Ni(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Ni bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen 3452 cm⁻¹'deki geniş pik koordinasyon bileşiğini tamamlayan su ligandına aittir. Yapıda buluna Ar-NH grubunun pikleri ile örtüşme yaptığı görülmektedir. 3059 cm⁻¹'deki pikin Ar-CH grubuna, 2997 cm⁻¹'dekinin ise Al-CH grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1640 cm⁻¹'deki pik ise Ar-C=C grubunu göstermektedir. 1557 cm⁻¹'de -N=N- azo grubu varlığını gösterirken yapı üzerindeki sülfonil gruplarında 1139-1048 cm⁻¹'deki asimetrik ve simetrik ikili piki olarak görülmektedir. 653 cm⁻¹ deki ise Ni-O bağıını göstermektedir (Ek 1) .

Uv-görünür bölge spektrumunda, 230 nm'deki band aromatik yapıyı gösterirken 316 nm'deki absorbans naftalin B bandını göstermektedir. 588 nm'de ise -N=N- grubuna ait n → π* geçişi belirlenmiştir (Ek 2).

Yapılan TG-DTA analizine göre HSFANS-Ni kompleksinin 251-1021°C sıcaklık aralığında, %88 oranında kütle kaybettiği düşünülmektedir. TG eğrisine baktığımızda bileşiğin dört basamakta bozunmaya uğradığı gözlenmektedir. Bu basamakların sıcaklık aralıkları, sırayla 251-590°C, 590-720°C, 720-855°C ve 855-1021°C olup bu basamaklarda gözlenen deneysel kütle kayıpları %20, %5, %10 ve %45 tir. Deneysel olarak 75-251°C aralığında %8'lik kayıp nem kaybına, %20'lik kütle kaybı C₈H₈SO₂N grubunun kütle kaybına (20.5), %5'lik kütle kaybı, kuramsal olarak beklendiği gibi 2F grubunun kütle kaybına (%4.7), %10'luk kütle kaybı, kuramsal olarak C₆H₃N grubunun kütle kaybına (%9.99) ve %45'lik kütle kaybı, kuramsal olarak kapalı formülü ile C₁₀H₅S₂N₂O₇Na₂ grubunun kütle kaybına (42.4) karşılık geldiği düşünülmektedir.

DTA eğrisine baktığımızda beş adet endotermik pike rastlanmaktadır. Bu piklerin sıcaklık aralıkları 58-225°C, 575-590°C, 770-795°C, 867-886°C ve 980-1015°C dir ve TG sıcaklık aralıkları ile uyumludur. Piklerin maksimum sıcaklıkları ise 98°C, 580°C, 785°C, 879°C ve 995°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklardan 580°C, bileşiğin erime noktasına karşılık geldiği düşünülmektedir. İlk sıcaklık aralığının ise madde içerisindeki nemden kaynaklanan kütle kaybı olduğu düşünülmektedir (Avşar, 1999).

Job's yöntemiyle çizilen grafikte HSFANS-Ni kompleksinin 1:1 oranda metal kompleks verebileceği anlaşılmıştır. Manyetik süssebtibilite ölçümü sonunda beklenildiği üzere iki serbest değerlik elektron sayısı vermiştir. Tetrahedral bir yapıda ve paramanyetik olduğu düşünülmektedir.

Bu boyarmadde viskon kumaşa ve naylona uygulanmıştır ve uygulamadan sonra haslık testleri yapılmıştır. Yapılan testler gri skala ile kontrol edilmiştir. Buna göre yıkama haslığının 5, ter haslığının 4-5, sürtme (yaş) haslığının 4-5, sürtme (kuru) haslığının 5, ışık haslığının 3-4, naylonu kirletmenin ise 3-4 olduğu tespit edilmiştir.

4.5. 1-hidroksi-2-(p-β-sulfatoetilsülfonil)fenilazo-7-(2,4-difloro)fenilazo-8-amino naftalin-3,6-disülfonik asit di sodyum-Cu kompleksi (HSFANS-Cu)

HSFANS ve Cu(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Cu bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen 3589 cm⁻¹'deki geniş pik koordinasyon bileşiğini tamamlayan su ligandına aittir. Yapıda buluna Ar-NH grubunun pikleri ile overlap yaptığı görülmektedir. 3020 cm⁻¹'deki pik Ar-CH grubuna, 2865 cm⁻¹'dekinin ise Al-CH grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1664 cm⁻¹'deki pik ise Ar-C=C grubunu göstermektedir. 1490 cm⁻¹'de -N=N- azo grubu varlığını gösterirken yapı üzerindeki sülfonil gruplarıda 1140-1055 cm⁻¹'deki asimetrik ve simetrik ikili bandıyla kendisini göstermektedir. 738 cm⁻¹ deki ise Cu-O bağıını göstermektedir.(Ek 1)

UV-görünür bölge spektrumunda görülen 235 nm'deki band aromatik yapıyı gösterirken 348 nm'deki absorbans naftalin B bandını göstermektedir. 517 nm'de ise $-N=N-$ grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu belirlenmiştir (Ek 2).

Job's yöntemiyle çizilen grafikte HSFANS-Cu kompleksinin 1:2 oranında metal kompleks verebileceği düşünülse de manyetik süssebtibilite ölçümünde iki serbest değerlik elektron sayısının tespiti sonucu dimer bir yapı göstereceği anlaşılmıştır. Kare düzlem bir yapıda ve paramanyetik olacağı tahmin edilmektedir.

Bu boyarmadde viskon kumaşa ve naylona uygulanmıştır ve uygulamadan sonra haslık testleri yapılmıştır. Yapılan testler gri skala ile kontrol edilmiştir. Buna göre yıkama haslığının 4-5, ter haslığının 4-5, sürtme (yaş) haslığının 4-5, sürtme (kuru) haslığının 5, ışık haslığının 4-5, naylonu kirletmenin ise 4-5 olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yapısında vinilsülfon ve flor grupları bulunduran reaktif boyarmadde ve bu boyarmaddenin Cu(II), Co(II), Cr(III) ve Ni(II) metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

2,4-difloroanilin ve p-(β -sulfatoetilsülfonil)anilin'in diazolanarak elde edilen diazonyum tuzunun H-asidi'ne kenetlenmesiyle HSFANS simgesiyle gösterilen bir reaktif boyarmadde sentezi yapılmıştır.

HSFANS: Bu reaktif boyarmaddenin IR spektrumunda 1498 cm^{-1} civarında görülen pik --N=N-- azo grubunun varlığına yorumlanmıştır. 2924 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} , 3233 cm^{-1} , ve $1138\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler sırasıyla Al-CH , Ar-C=C , Ar-CH ile asimetrik ve simetrik sülfonil gruplarını gösteren piklerdir. 3600 cm^{-1} ve 3455 cm^{-1} de gözlenen örtüşmüş pikin aromatik OH ve aromatik amin gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.

UV-görünür bölge spektrumundaki 230 nm , 313 nm ve 588 nm 'de görülen maksimum absorpsiyon bandı sırasıyla aromatik yapı, naftalin B bandı ve --N=N-- bağının meydana geldiğini göstermektedir. Rengi menekşedir.

Yapılan TG-DTA analizine göre HSFANS ligandının belirli sıcaklık aralıklarında kütle kaybettiği görülmüştür. Dört basamakta bozunmaya uğramıştır. Bu bozunma aralıklarında gözlenen deneysel kütle kayıpları %5, 24, %11, %47 olup kuramsal olarak yapıda bulunan 2F , $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_2\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ gruplarına karşılık gelerek %4.8, %22.9, %11.2 ve %47.1 oranında kütle kaybına uğradığı yorumlanmıştır. Bu analiz sonucuna göre bileşiğin erime noktasının 214°C olduğu düşünülmüştür.

$^1\text{H-NMR}$ verilerine göre aromatik halkadaki protonlar 7.2, 7.1, 6.3 ve 6.2 ppm'lerde dublet pikler, 7.9, 7.4 ve 6.8 ppm'lerde ise singlet pikler olarak gözlenmiştir. Alifatik protonlar 3.3 ve 3.4 ppm'lerde pik vermişlerdir. Moleküller arası köprü oluşturmuş OH ile moleküller arası serbest OH protonları 15 ile 10.5 ppm'lerde gözlenmiştir.

Suda çözünbilme özelliği sağlayan sülfon gruplarını ve boyarmaddenin elyafa düzgün dağılımını sağlayan flor gruplarını içeren bu boyarmadde, pamuk ve

viskon elyafa uygulanarak haslıkları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çok iyi haslıklar elde edilmiştir.

HSFANS-Cr: HSFANS ve Cr(III) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Cr bileşiğinin IR spektrumunda 1560 cm^{-1} civarında görülen pik -N=N- azo grubunun varlığına yorumlanmıştır. 3450 cm^{-1} 'de gözlenen pikin yapıda bulunan Ar-NH grubunun pikleri ile örtüşen su ligandına ait olduğu kanısına varılmıştır. 3131 cm^{-1} , 3055 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} ve $1138\text{-}1049\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler sırasıyla Ar-CH, Al-CH, Ar-C=C ile asimetrik ve simetrik sülfonil gruplarının varlığı hakkında ipuçları veren piklerdir. 646 cm^{-1} pikinin ise Cr-O bağına yorumlanmıştır.

UV-görünür bölge spektrumundaki 230 nm , 313 nm ve 565 nm 'de görülen maksimum absorpsiyon bandı sırasıyla aromatik yapı, naftalin B bandı ve -N=N- bağının meydana geldiğini göstermektedir. Rengi liladır.

Job's yöntemiyle çizilen grafikte, HSFANS-Cr kompleksinin metal ligand oranının $1:1$ olduğu tahmin edilmektedir.

Bu metal kompleks boyarmadde, naylon ve viskon elyafa uygulanarak haslıkları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çok iyi haslıklar elde edilmiştir.

HSFANS-Co: HSFANS ve Co(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Co bileşiğinin IR spektrumunda 1560 cm^{-1} civarında görülen pik -N=N- azo grubunun varlığına yorumlanmıştır. 3451 cm^{-1} 'de gözlenen pik Ar-NH grubunun pikleri ile su ligandına ait pik örtüşür. 3057 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} ve $1136\text{-}1047\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler sırasıyla Ar-CH, Al-CH, Ar-C=C ile asimetrik ve simetrik sülfonil gruplarının titreşiminden kaynaklanır. 655 cm^{-1} pik ise Co-O bağına aittir.

UV-görünür bölge spektrumundaki 236 nm , 341 nm ve 531 nm 'de görülen maksimum absorpsiyon bandı sırasıyla aromatik yapı, naftalin B bandı ve -N=N- bağının varlığını göstermektedir. Rengi açık kahvedir.

Job's yöntemiyle çizilen grafikte, HSFANS-Co kompleksinin metal ligand oranının $1:1$ olduğu bulunmuştur.

Bu metal kompleks boyarmadde, naylon ve viskon elyafa uygulanarak haslıkları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çok iyi haslıklar elde edilmiştir.

HSFANS-Ni: HSFANS ve Ni(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Ni bileşiğinin IR spektrumunda 1557 cm^{-1} civarında görülen pik --N=N-- azo grubunun titreşiminden kaynaklanır. 3452 cm^{-1} 'de gözlenen pikin yapıda bulunan Ar-NH grubunun pikleri ile örtüşen su ligandına ait olduğu kanısına varılmıştır. 3059 cm^{-1} , 2997 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} ve $1139\text{--}1048\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler sırasıyla Ar-CH, Al-CH, Ar-C=C ile asimetrik ve simetrik sülfonil gruplarının varlığını gösterir. 653 cm^{-1} pikinin ise Ni-O bağının olduğuna yorumlanmıştır.

UV-görünür bölge spektrumunda 230 nm, 316 nm ve 588 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandları sırasıyla aromatik yapı, naftalin B bandı ve --N=N-- bağına aittir. Rengi mavimsi menekşedir.

Job's yöntemiyle çizilen grafikte, HSFANS-Ni kompleksinin metal ligand oranının 1:1 olabileceği gözlenmiştir.

Bu metal kompleks boyarmadde, naylon ve viskon elyafa uygulanarak haslıkları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çok iyi haslıklar elde edilmiştir.

Yapılan TG-DTA analizine göre HSFANS-Ni kompleksinin belirli sıcaklık aralıklarında kütle kaybettiği görülmüştür. Dört basamakta bozunmaya uğramıştır. Bu bozunma aralıklarında gözlenen deneysel kütle kayıpları %20, %5, %10, %45 olup kuramsal olarak yapıda bulunan $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_2\text{N}$, 2F, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ gruplarına karşılık gelerek %20.5, %4.7, %9.99 ve %42.4 oranında kütle kaybına uğradığı yorumlanmıştır. Bu analiz sonucuna göre bileşiğin erime noktasının 580°C olduğu düşünülmüştür.

HSFANS-Cu: HSFANS ve Cu(II) klorür tuzunun asidik ortamda reaksiyonu sonucu elde edilen HSFANS-Cu bileşiğinin IR spektrumunda 1490 cm^{-1} civarında görülen pik --N=N-- azo grubunun varlığına yorumlanmıştır. 3589 cm^{-1} 'de gözlenen pikin yapıda bulunan Ar-NH grubunun pikleri ile su ligandına ait pikin overlap yaptığı kanısına varılmıştır. 3020 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} ve $1140\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler sırasıyla Ar-CH, Al-CH, Ar-C=C ile asimetrik ve simetrik sülfonil gruplarının varlığı hakkında ipuçları veren piklerdir. 738 cm^{-1} pikinin ise Cu-O bağının olduğuna yorumlanmıştır.

UV-görünür bölge spektrumunda görülen 235 nm, 348 nm ve 517 nm’de görülen maksimum absorpsiyon bandları sırasıyla aromatik yapı, naftalin B bandı ve –N=N- bağının meydana geldiğini göstermektedir. Rengi pembedir.

Job’s yöntem sonucu ile manyetik süsebtibilite sonucu karşılaştırılarak HSFANS-Cu kompleksinin dimer bir yapıda olabileceği kanısına varılmıştır.

Bu metal kompleks boyarmadde, naylon ve viskon elyafa uygulanarak haslıkları incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çok iyi haslıklar elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, sentezlenen boyarmaddelerin molekül kütlelerinin büyük olmasından dolayı kumaşa fiksesi yavaş olacaktır. Bu nedenle de düzgün boyama elde etmek mümkündür. Flor gruplarının zor kopması ve elektronegatifliği nedeniyle boyarmadde kumaştan zor ayrılacaktır ve yaş haslığı yüksek olacaktır. Yapılan test sonucunda da yıkama haslıklarının yüksek olduğu görülmüştür. Işık haslıkları, diğer haslıklar gibi çok iyi olmasa da karşılaştırıldığında orta derecede bir sonuç elde edilmiştir. Elde edilen reaktif boyarmadde, Cr ve Co komplekslerinde daha iyi sonuç gözlenmiştir. Ancak özellikle metal komplekslerin elementel analiz sonuçları teorik değerlerden farklılık gösterdiği için saflaştırmanın yeterli olmadığı düşünülmektedir. Yapılan analiz sonuçlarında ligandın özellikleri ile karşılaştırıldığında birbirlerine göre ayrı değerlere sahip olması reaksiyonların gerçekleştiğini ama saflaştırma tekniklerinin uygun yapılamadığını ortaya koymaktadır. Bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- AHSEN, V. BEKAROĞLU, Ö., 1985. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 15(1), 61-73.
- AKKUŞ, Ö. N., BİLGİN, B., UZMAN, S., Substitüe/Non-substitüe Hidroksibenziliden Anilinlerin Bakır(II) Kompleksleri, İstanbul, Proje No: 95-B-01-02-01.
- ALTAY S., EKER M., GÜNEŞ A., 1996. VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Boyarmadde Özel İhtisas Kom. Rap., DPT, Yayın ve Temsil Dairesi Bşk., Yayın ve Basım Şube Müd., Ankara.
- AVŞAR, G., 1999. Bazı 3d Geçiş Metallerinin Benzoiltioüre ile Yapmış Olduğu Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin.
- BAL, H., 1982. Bazı α -dioksim Metal Komplekslerinin Tekstil Ürünlerinin Boyanmasında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Bitirme Ödevi, Trabzon.
- BAŞER, İ., 1998. Tekstil Teknolojisi, İstanbul, syf 264-265.
- BAŞER İ. İNANICI, M., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, İstanbul, 217s.
- BİRBİÇER N., 1998. Suda Çözünebilen Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Adana.
- BLUS, K., 1999. Synthesis and Properties of Disazo Acid Dyes, Dyes and Pigments, Poland, 183-188.
- DENGE KİMYA ve TEKSTİL, 2001.
- EKSOY KİMYA A.Ş., 2002, Rev: 09.
- ERGENÇ, N., 1988. Aktif Metilen Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenme Ürünlerinde Spektral Veriler, Spektroskopi 88 Yaz Okulu Seminer Notları, Trabzon.
- ERTAN N., GÜRKAN P., 1996. Synthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexes, Dyes and Pigments, Ankara, vol. 33, no. 2, p. 137-147.

- GÜNDÜZ, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara, 334s.
- GÜNER, S., 1984. Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelenmeleri, Bitirme Çalışması, Trabzon.
- GÜZEL, B., 1993. Tekstilde Kullanılabilir Metal Kompleks Yapısında Boyarmadde Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Adana.
- KANIK, M., 1988. Pamuklu Mamüllerin Reaktif Boyarmaddeler İle Boyanmasında Kullanılan Yarı Kontinü Boyama yöntemlerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- KİMSOY KİMYA A.Ş., 2002.
- KIRK-OTMER Encyclopedia of Chem. Tech., 1965-1970. Second Completely, revised edition.
- KOCAOKUTGEN H., ERDEM E., 1997. The Society of Dyers and Colors, kabul.
- KOH, J., GREAVES, A. J., 2000. Synthesis and Application of an Alkali-Clearable Azo Dispers Dye Containing a Fluorosulfonyl Group and Analysis of Its Alkali-Hydrolysis Kinetics, Dyes and Pigments, UK, 117-126.
- KOH, J., GREAVES, A. J., KIM, J. P., 2002. Synthesis and Spectral Properties of Alkali-Clearable Azo Dispers Dyes Containing a Fluorosulfonyl Group, Dyes and Pigments, UK, 69-81.
- KRASKA, J., BORUSZCZAK, Z., LANDWIJT, B., 1999. Synthesis and Properties of Reactive Dyes, Derivatives of 3,10-bis(3'-aminopropylamino)-6,13-dichlorotriphenodioxazin-4,11-disulphonic acid, Dyes and Pigments, Poland, 1-6.
- KUHN, H. H., 1964. United States Patent, 3, 157, 633.
- LEWIS D. M., RENFREW A. H., SIDDIQUE A. A., 2000. The Synthesis and Application of a New Reactive Dye Based on Disulfide-bis-ethylsulfone, Dyes and Pigments, UK, 151-167.
- LIMIN J., ZHEGHUA Z., 1997. Studies on New Reactive Dyes Having Two Vinyl Sulfone Groups. Part I: Synthesis and Application Properties, Dyes and Pigments, China, vol. 36, no. 4, pp347-354.
- ÖZCAN Y., 1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, s.3176, p.597.

- PALUSZKIEWICZ J., MATYJAS E., BLUS K., 2002. Di- and Tetrafunctional Reactive Red Dyes, Technical University of Lodz, Institute of Dyes, ul. Zeromskiego 116, 90-543 Lodz.
- PHILIPS D. A. S., TAYLOR J. A., KAO Y., ANSARI İ., 1999. The Dyeing Performance on Cotton of Reactive Dyes Containig the α -bromoacrylamido Group, Dyes and Pigments, UK, 153-160.
- RENFREW, A.H.M., PHILLIPS D.A.S., BATES, I., 2003. 4-Aryl-amino-6-chloro-1,3,5-triazin-2(1H)-ones; Nucleophilic Substitution of a Model Compound in Acid Medium to Produce Novel Fibre Reactive Triazinyl Derivatives, İNGİLTERE.
- SERİN, S., GÖK, Y., 1988. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,18(10), 975-988.
- SETAŞ KİMYA A.Ş., 1995. Eko Tekstiller Eki, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, s.1.
- SHENAI, V. A., 1973. Technology of Textile Processing Volume II Chemistry of Dyes and Principles of Dying.
- SHENG Y., ZHENGHUA Z., 1996. Kinetic Study of the Synthesis of Some Model Bifunctional Reactive Dyes, Dyes and Pigments, China, vol. 36, no. 1, pp. 27-34.
- SHORE J., 1990. Colorants and Auxiliaries, Manchester, England.
- TUNCEL, M., SERİN, S., 2003. Synthesis and Characterization of Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) Chelates with Tridentate Schiff Base Ligands Derived from 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, Niğde, vol. 33, no. 6, pp. 985-998.
- TUNCEL M., 1996. Değişik Gruplar İçeren Azoboyarmaddelerinin Potansiyometrik Titrasyon Metoduyla Asidik ve Bazık Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- ÜN, R., 1990. Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, ikinci baskı, İstanbul, 65, 361, pp. 740-756.
- WANG, S., SHEN, S., XU, H., 1999. Synthesis, Spectroscopic and Thermal Properties of a Series of Azo Metal Chelate Dyes, Dyes and Pigments, China, 195-198.

- YASONO, N., KITAMURA, M., SETO, T., SHIBATO, Y., ABE, M., 1992. Bull Chem Soc, Japan, 65:2141-2144.
- YAŞAR, B., ÜLKER, Y., KAHRAMAN, H., 1988. Color İndexde Yapıları Bilinen Siyanürik Klorür Türü Reaktif Boyalardan Bazılarının Sentezi, V.Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Ankara.
- YAZDI, A. V., LEPILLEUR, E., SINGLEY, J., LIU, W., ADAMSKY, F. A., ENIC, R. M., BECKMAN, E. J., 1996. Highly Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents. Fluid Phase Equilibria, 117:297-303.
- YILDIZ E., 2001. Bazı Metal Kompleks Mono Azo Boyarmaddelerin Sentezi Ve Ozonlama İle Renklerin Giderilmesi, Doktora Tezi, Adana.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Adana’da doğdum. İlköğrenimimi Adana Mimar Kemal İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimimi Adana Mehmet Kemal Tuncel Lisesi’nde tamamladım. 2000 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldum.

2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne bağlı olarak Anorganik Kimya Anabilim dalında ‘Vinilsülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri’ konulu yüksek lisans tezime başladım. Adana’da 2 yıl dersane öğretmenliği yaptım.

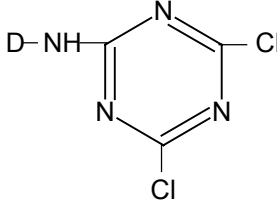
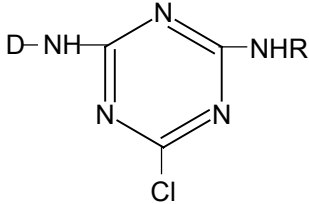
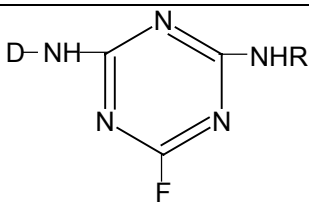
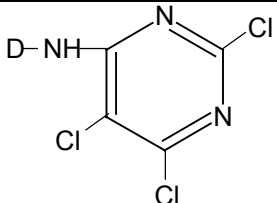
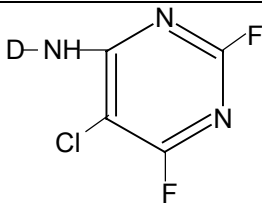
Ek.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin FTIR Spektrum Sonuçları (KBr, cm⁻¹)

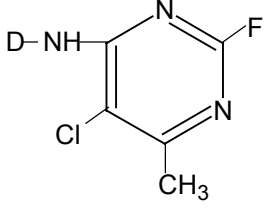
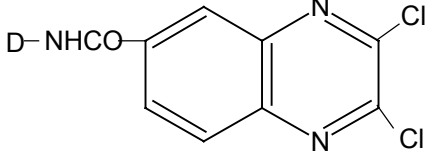
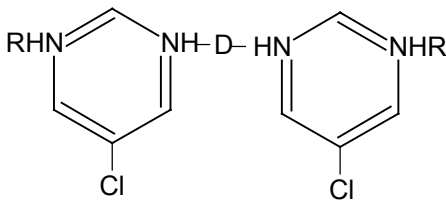
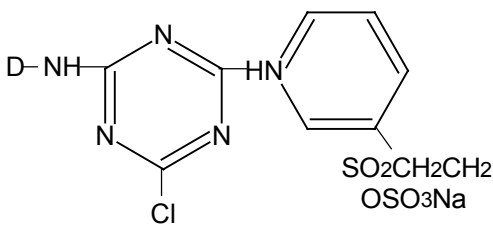
Bileşikler	Ar-NH ₂	Ar-OH	Al-CH	Ar-C=C	Ar-CH	N=N	As/simetrik sülfonil grubu	M-O
HSFANS	3455	3600	2924	1617	3233	1498	1138-1050	-
HSFANS-Cr	3450	-	3055	1638	3131	1560	1138-1049	646
HSFANS-Co	3451	-	2919	1647	3057	1560	1136-1047	655
HSFANS-Ni	3452	-	2997	1640	3059	1557	1139-1048	653
HSFANS-Cu	3589	-	2865	1664	3020	1490	1140-1055	738

Ek.2. Sentezlenen Boyarmaddelerin UV-visible Sonuçları

Bileşikler	Aromatik band		Naftalin B bandı		N=N	
	λ (nm)	ϵ max	λ (nm)	ϵ max	λ (nm)	ϵ max
HSFANS	230	24700	313	21260	588	25220
HSFANS-Cr	230	11310	313	8680	565	8830
HSFANS-Co	236	12300	341	5540	531	2850
HSFANS-Ni	230	14870	316	12600	588	14840
HSFANS-Cu	235	13560	348	6180	517	4570

Çizelge 1.1. Önemli Reaktif boyarmadde grupları (Kanık, 1988)

Reaktif	Grup	İmal Yılı	Ticari İsmi ve İmalatçı Firma	Uygulama Alanı
Vinilsülfon (VS)	$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ ($D-SO_2CH=CH_2$)	1957	Sumifix(Sumitomo) Remazol (Hoechst) Celmazol (Mitsui) Diamira(Mitsubishi)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Diklortriazin (DCT)		1956	Procion MX (ICI) Basilen M (BASF) Mikacion (Kayaku)	Emdirme
Monoklortriazin (MCT)		1957	Procion H (ICI) Cibacron (ciba-G.) DrimareneP(Sandoz) Basilen E, P(BASF) Kayacion P,A,E(Kayaku)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Monoflortriazin (MFT)		1978	Cibacron F(Ciba G.) Levafix EN(Bayer)	Emdirme
Triklorprimidin (TCP)		1960	Cibacron T(Ciba-G) DrimareneX(Sandoz) DrimareneZ(Sandoz)	Emdirme, Kontinü boyama,Baskı
Diflormono-klorprimidin (DFMCP)		1970	DrimareneK(sandoz) DrimareneR(SAndoz) LevafixE-A(Bayer) LevafixP-A(Bayer)	Emdirme, Çektirme ve Baskı

Flormetilklor-primidin (FMCP)		1980	Levafix PN(Bayer)	Kontinü Boyama ve Baskı
Diklorkinoksalin (DCQ)		1961	Levafix E(Bayer)	Emdirme
Bifonksiyonel (MCT+MCT)		1968	Procion HE(ICI) Cibacron E(Ciba-G.)	Çektirme
Bifonksiyonel (VS+MCT)		1980	Sumifix Supra (Sumitomo)	Emdirme, Çektirme ve Baskı