

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SCHİFF BAZI İÇEREN BAZI AZO BOYARMADDELERİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**

Ramazan TURGUT

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa CENGİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA-2013**

©2013 [Ramazan TURGUT]

TEZ ONAYI

Ramazan TURGUT tarafından hazırlanan "**Schiff Bazı İçeren Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Mustafa CENGİZ
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Tahir TILKI
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Bülent DEDE
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ramazan TURGUT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Renklendiriciler	4
2.2. Boya ve boyarmadde	6
2.3. Boya ve boyarmaddelerin tarihsel akışı.....	7
2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları.....	10
2.4.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler	11
2.4.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	11
2.4.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	13
2.5. Azo Boyarmaddeler	15
2.5.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılmaları	16
2.5.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri.....	18
2.5.3. Azo boyarmaddelerin elde edilme yöntemleri.....	20
2.5.4. Azo boyarmaddelerinde stereoizomeri.....	24
2.6. Azo bileşikler	25
2.6.1. Azo bileşiklerinin özellikleri	25
2.6.2. Azo bileşiklerinin metal kompleksleri	27
2.6.3. Azo bileşikleri kullanım alanları.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Araç ve Gereçler	33
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	33
3.1.2. Kullanılan cihazlar	33
3.2. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1a) bileşiğinin sentezi.....	34
3.2.1. 4-Nitro-2-((fenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1b) bileşiğinin sentezi	34
3.2.2. 4-nitro-2-((4-nitrofenil) diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1c) bileşiğinin sentezi	35
3.2.3. 4-nitro-2-((3-nitrofenil) diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1d) bileşiğinin sentezi	35
3.2.4. 4-nitro-2-((2-nitrofenil) diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1e) bileşiğinin sentezi	36
3.2.5. 4-Nitro-2-((4-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1f) bileşiğinin sentezi.....	36
3.2.6. 4-Nitro-2-((3-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1g) bileşiğinin sentezi.....	37
3.2.7. 4-Nitro-2-((2-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1h) bileşiğinin sentezi.....	37
3.2.8. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(p-tolildiazenil)anilin (1i) bileşiğinin sentezi	38

3.2.9. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(m-tolildiazenil)anilinin (1j) bileşiminin sentezi	38
3.2.10. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(o-tolildiazenil)anilinin (1k) bileşiminin sentezi.....	39
3.2.11. 2-((4-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilinin (1l) bileşiminin sentezi	39
3.2.12. 2-((3-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilinin (1m) bileşiminin sentezi	40
3.2.13. 2-((2-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilinin (1n) bileşiminin sentezi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	42
4.1.1. (1a) bileşiminin yapısının aydınlatılması	42
4.1.2. (1b) bileşiminin yapısının aydınlatılması	44
4.1.3. (1c) bileşiminin yapısının aydınlatılması	45
4.1.4. (1d) bileşiminin yapısının aydınlatılması	47
4.1.5. (1e) bileşiminin yapısının aydınlatılması	48
4.1.6. (1f) bileşiminin yapısının aydınlatılması.....	50
4.1.7. (1g) bileşiminin yapısının aydınlatılması	51
4.1.8. (1h) bileşiminin yapısının aydınlatılması	53
4.1.9. (1i) bileşiminin yapısının aydınlatılması	54
4.1.10. (1j) bileşiminin yapısının aydınlatılması	56
4.1.11. (1k) bileşiminin yapısının aydınlatılması	57
4.1.12. (1l) bileşiminin yapısının aydınlatılması	59
4.1.13. (1m) bileşiminin yapısının aydınlatılması	60
4.1.14. (1n) bileşiminin yapısının aydınlatılması	62
4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	66
4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz İlavesi ile Değişimin İncelenmesi	77
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SCHİFF BAZI İÇEREN BAZI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Ramazan TURGUT

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa CENGİZ

Bu çalışmada, asetofenon ile 4-nitroanilinın kenetlenmesi sonucu 4-nitro-N-(1-feniletilliden)anilin bileşigi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik ile süstitüe anilinlerden oluşan diazonyum tuzlarının kenetlenmerek reaksiyonu sonucunda ise sırasıyla 4-Nitro-2-(fenildiazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin, o-,m-,p-4-nitro-2-((nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin, o-,m-,p-4-Nitro-2-((klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin, o-,m-,p-4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(tolildiazenil) anilin, o-,m-,p-2-((metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin) anilin olmak üzere 13 yeni azo boyarmadde sentezlenmiştir

Sentezlenen azo boyarmaddeler element analizi, FT-IR ve ¹H-NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit ve baz etkileri incelenmiştir.

İnceleme sonucunda absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında maksimum pikleri simetrik olup omuzlanmalar fazla gözlenmemektedir. Buda bize elde edilen bileşiklerin çok fazla tautomer karışımı şeklinde olmayıp tek formda olduklarını göstermektedir. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin tümünde DMSO ve DMF içinde batokromik kaymanın olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit-baz etkisi incelendiğinde ise, bazı bileşiklerin asidik ve bazik çözeltilerinde batokromik kaymaların olduğu gözlenmiştir. Ancak gözlenen bu batokromik kaymaların bir iyon oluşumuna sebep olmadığı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmadde, Azo kenetlenme reaksiyonu, Heterosiklik bileşikler, Diazo kenetlenme reaksiyonu, Disazo boyarmaddeleri

2013, 91 sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF AZO DYES CONTAINING SCHIFF BASES AND SPECTROSCOPIC FEATURES

Ramazan TURGUT

Suleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa CENGİZ

In this thesis study, 4-nitro-N-(1-phenylethylidene)aniline compound was synthesized by coupling acetophenone with 4-nitroaniline. Then 4-Nitro-2-(phenyldiazenyl)-N-(1-phenylethylidene) aniline, o-,m-,p-4-nitro-2-((nitrophenyl) diazenil)-N-(1-phenylethylidene) aniline, o-,m-,p-4-Nitro-2-((klorfenil) diazenil)-N-(1-fenilethylidene) aniline, o-,m-,p-4-Nitro-N-(1-phenylethylidene)-2-(tolildiazenil) aniline, o-,m-,p-2-((metoksiphenil) diazenil)-4-nitro-N-(1-phenylethylidene) aniline 13 new azo dyes synthesized by coupling 4-nitro-N-(1-phenylethylidene) aniline with diazonium salts that was obtained substitute anilines.

The synthesized heterocyclic azo dyes were characterized by elemental analysis and spectral methods such as FT-IR ve ¹H-NMR and was investigated different solvents and effects of acids and bases upon the absorption spectra of the visible region.

When we look absorption spectra of dyes, maximum peaks are symmetrical and there are some shoulder but not a lots. This shows that there aren't lots tautomeric form. When we investigate solvent effect upon absorption spectra of compounds, DMF and DMSO show bathochromic shift. And also when we investigate acid and base effect upon absorption spectra of compounds, some compounds show bathochromic shift in acidic and basic solutions. However; bathochromic shifts that are observed, we can be said that it don't lead to the forming of an ion.

KeyWords: Azo dye, Azo coupling reaction, Heterocyclic compounds, Diazo coupling reaction, Disazo dyes

2013, 91 pages

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, alıŐmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışman hocam Prof. Dr. Mustafa CENGİZ'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen Sayın hocalarımDo. Dr. Tahir TİLKİ'ye,Doç. Dr. Bülent DEDE'ye veDr. ığdem KARABACAK'a teŐekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalıŐmalarımnda benden desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Mehmet ULUTÜRK'e, Mustafa Ali TEZEREN'e, Seyfullah SÜTÇÜ'ye, Ömer DİLEK'e, Tolga Acar YEŞİL'e, Emre ÖZDOğAN'a, Zeynep ÇETİN'e ve Caner KARAKAYA'ya teŐekkürlerimi sunarım.

Varlıkları ile gurur duyduğum, her zaman yanımda olan, biricik eŐim Hacer TURGUT'a, ocuklarım Beyza ve Ömer TURGUT'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ramazan TURGUT
ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Tirozin yapısı	5
Şekil 2.2. p-hidroksiazobenzenin yapısı	5
Şekil 2.3. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri	13
Şekil 2.4. Kükürt boyarmaddesi	14
Şekil 2.5. Polimetin boyarmaddesi	14
Şekil 2.6. Arilmetin boyarmaddesi	14
Şekil 2.7. Aza (10) Annulen boyarmaddesi	15
Şekil 2.8. Karbonil boyarmaddesi	15
Şekil 2.9. Diazolama tepkime basamakları	21
Şekil 2.10. Diazotat Anyon oluşumu	22
Şekil 2.11. 2-naftol'ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi	24
Şekil 2.12. Azo bileşiklerinde geometrik izomeri	25
Şekil 2.13. 4-fenilazo-N,N-dimetilanalin'in konjuge asitlerinin değerleri	26
Şekil 2.14. 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerler	26
Şekil 2.15. Alizarin sarısı R.....	27
Şekil 2.16. Eriochrom siyahı T.....	28
Şekil 2.17. Metil kırmızısı.....	28
Şekil 2.18. Amido siyahı.....	29
Şekil 2.19. Trypan mavisi	29
Şekil 2.20. Sudan II.....	29
Şekil 2.21. Yağ sarısı DE	30
Şekil 2.22. Allura kırmızısı AC.....	30
Şekil 2.23. Kahverengi HT.....	30
Şekil 2.24. Kırmızı 2G	31
Şekil 3.1. 1a bileşiğinin reaksiyonu	34
Şekil 3.2. 1b bileşiğinin reaksiyonu.....	35
Şekil 3.3. 1c bileşiğinin reaksiyonu	35
Şekil 3.4. 1d bileşiğinin reaksiyonu.....	36
Şekil 3.5. 1e bileşiğinin reaksiyonu	36
Şekil 3.6. 1f bileşiğinin reaksiyonu	37
Şekil 3.7. 1g bileşiğinin reaksiyonu.....	37
Şekil 3.8. 1h bileşiğinin reaksiyonu.....	38
Şekil 3.9. 1i bileşiğinin reaksiyonu.....	38
Şekil 3.10. 1j bileşiğinin reaksiyonu.....	39
Şekil 3.11. 1k bileşiğinin reaksiyonu.....	39
Şekil 3.12. 1l bileşiğinin reaksiyonu.....	40
Şekil 3.13. 1m bileşiğinin reaksiyonu.....	40
Şekil 3.14. 1n bileşiğinin reaksiyonu.....	41
Şekil 3.15. Elde edilen (1a-1n) bileşiklerin sentez şeması.....	41
Şekil 4.1. Bileşik 1a	42
Şekil 4.2. Bileşik 1a'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.3. Bileşik 1a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ...	43
Şekil 4.4. Bileşik 1b.....	44
Şekil 4.5. Bileşik 1b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.6. Bileşik 1b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm) ..	45

Şekil 4.7. Bileşik 1c	45
Şekil 4.8. Bileşik 1c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.9. Bileşik 1c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ...	46
Şekil 4.10. Bileşik 1d	47
Şekil 4.11. Bileşik 1d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.12. Bileşik 1d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	48
Şekil 4.13. Bileşik 1e	48
Şekil 4.14. Bileşik 1e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.15. Bileşik 1e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	49
Şekil 4.16. Bileşik 1f	50
Şekil 4.17. Bileşik 1f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.18. Bileşik 1f'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	51
Şekil 4.19. Bileşik 1g	51
Şekil 4.20. Bileşik 1g'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.21. Bileşik 1g'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	52
Şekil 4.22. Bileşik 1h	53
Şekil 4.23. Bileşik 1h'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.24. Bileşik 1h'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	54
Şekil 4.25. Bileşik 1i	54
Şekil 4.26. Bileşik 1i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.27. Bileşik 1i'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm) ..	55
Şekil 4.28. Bileşik 1j	56
Şekil 4.29. Bileşik 1j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.30. Bileşik 1j'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm) ..	57
Şekil 4.31. Bileşik 1k	57
Şekil 4.32. Bileşik 1k'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.33. Bileşik 1k'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	58
Şekil 4.34. Bileşik 1l	59
Şekil 4.35. Bileşik 1l'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.36. Bileşik 1l'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm) ..	60
Şekil 4.37. Bileşik 1m	60
Şekil 4.38. Bileşik 1m'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.39. Bileşik 1m'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm) ..	61
Şekil 4.40. Bileşik 1n	62
Şekil 4.41. Bileşik 1n'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.42. Bileşik 1n'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm) ..	63
Şekil 4.43. Bileşik 1a' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	66
Şekil 4.44. Bileşik 1b' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 4.45. Bileşik 1c' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 4.46. Bileşik 1d' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	68
Şekil 4.47. Bileşik 1e' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 4.48. Bileşik 1f' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 4.49. Bileşik 1g' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 4.50. Bileşik 1h' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	71
Şekil 4.51. Bileşik 1i' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 4.52. Bileşik 1j' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 4.53. Bileşik 1k' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	73
Şekil 4.54. Bileşik 1l' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	74
Şekil 4.55. Bileşik 1m' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	74

Şekil 4.56. Bileşik 1n' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 4.57. Bileşik 1a' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	77
Şekil 4.58. Bileşik 1b' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	78
Şekil 4.59. Bileşik 1f' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	78
Şekil 4.60. Bileşik 1g' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	79
Şekil 4.61. Bileşik 1i' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	80
Şekil 4.62. Bileşik 1j' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	80
Şekil 4.63. Bileşik 1k' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	81
Şekil 4.64. Bileşik 1l' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	82
Şekil 4.65. Bileşik 1m' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	82
Şekil 4.66. Bileşik 1n' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Görünürbölge spektrumunda renkler.....	4
Çizelge 4.1. 1a-1n bileşiklerinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrum verileri.....	64
Çizelge 4.2. 1a-1n bileşiklerinin element analiz sonuçları.....	65
Çizelge 4.3. Bileşiklerin 1(a-n) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm).....	76
Çizelge 4.4. Bileşiklerin 1(a-n) metanol içinde asit baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm).....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

e.n.	Erime noktası
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamid
FT-IR	Fourier Transform Infrared
g	Gram
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
o-	Orto
m-	Meta
mL	Mililitre
p-	Para
ppm	Kimyasal kayma birimi
UV	UltraviyoleIşınları
λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
A	Alfa
Π	Pi
β	Beta

1. GİRİŞ

İlk çağlardan beri insanlar çevresini güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Milattan önce zamanlarda dahi insanlar süsleme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Fransa ve İspanya'da Milattan önce bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunlara örnektir.

Boyarmaddelerin ilk olarak süslemede, çanak-çömlek yapımında ve fresk (Islak kireç sıva üstüne, ezildikten sonra su ya da su - kireç bileşimi bir bağlayıcı ile karıştırılan pigmentlerle yapılan resim) yapımında kullanıldığı tahmin ediliyor. İnsan hayatında ve kimyada önemli bir yere sahip olan boyarmaddeler teknolojideki yeni kullanım alanları ile boyama ve süslemede kullanılır.

Boyama, kumaş, elyaf, deri ve kâğıt gibi cisimlerin renklendirilmesi, boyarmadde ise bir tekstil ürününün kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılan maddelere denir. Boyama, çözültideki bir boyarmaddenin tekstil malzemesine taşınması sonucu gerçekleşir. İnsanlar doğal elyaf olan yün gibi tekstil malzemelerini ilk çağlardan bu yana boyamaktadırlar. Kullanılan doğal boyarmaddeler bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilmektedir.

Azo boyarmaddeler, organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu azo bileşikleri ve azo benzen türevleri değişik özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanlarında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından en çok bilineni ve son yıllarda en çok konuşulan ve tartışılanı boyama özelliğinden dolayı tekstil endüstrisinde kullanımıdır. Tekstil endüstrisinde kullanılan mevcut ticari boyaların yaklaşık % 50 sini azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir (Gordon, 1983).

Azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinden başka birçok alanda kullanılmaktadır. Renk özelliği, kararlılığı ve değişik metal iyonlarına karşı seçiciliği gibi özelliklerinden dolayı analitik ve anorganik kimyada sıkça kullanılmaktadır. Yine azo benzen türevleri mürekkep püskürtmeli yazıcılarda, yiyeceklerde renk ajanları olarak,

elektrooptik cihazlarda, farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden dolayı tıpta ve biyolojide sıkça kullanılmaktadır (Demirçalı, A., 2006).

Çok büyük bir endüstriyel öneme sahip olan azo boyarmaddeleri, ayrıca birçok kimyasal araştırma alanında da kullanılmaktadır. Bilindiği gibi, aynı tür moleküllerde, süstitüe grupların moleküllerdeki yerleri ve türlerinin değişmesi farklı fiziksel ve kimyasal özellikteki yeni tip moleküllerin oluşmasına neden olmaktadır (Albayrak, Ç., 2008).

Özellikle son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması poliester elyaf boyamada kullanılan yeni dispers azo boyarmaddelerin sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda boyarmadde elde edilmiştir. Ancak sentezlenen bu boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renkler elde edilmesiyle giderilmiştir (Demirçalı, A., 2006).

Literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son yıllarda birçok çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı 2005; Hanna vd., 1992). Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir (Sabnis ve Rangnekar, 1990). 5-aminopirazoller, birçok polisüstitüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır (Abdel-Latif vd., 1999; Elagamey ve Taweel, 1991). 4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde edilebilmektedir (Ho, 2005; Tsai ve Wang, 2005). Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenebilmektedir. Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında heterosiklik monoazo boyarmaddelerin iyi haslık özellikleri gösterdikleri görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı; literatüre yeni bileşikler kazandırmak ve bu bileşiklerin renk ile kimyasal yapısı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunmaktır. Azo

yapıların boyarmadde endüstrisine getirdiği avantajlar göz önüne alındığında sentezlediğimiz bu boyarmaddelerin literatüre ve boyarmadde endüstrisine katkıda bulunacağı düşünölmektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ve elemental analizleriyle aydınlatılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Renklendiriciler

Işığın cisimlere çarptıktan sonra gözümüzde bıraktığı etkiye renk denir. Renk, ışığın değişik dalga boylarının gözün retinasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansması nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılır.

Renkli organik bileşikler incelendiğinde, görünür bölgedeki ışınların enerjisine uygun bir ışığın absorpsiyonu ile elektronları uyarılabilen bileşikler olduğu görülür. Bir madde kendine has dalga boyu aralığında gönderilen ışığı absorpladığında, gözlenen renk, absorplanan dalga boyunun tamamlayıcı rengidir ve ancak elektromanyetik spektrumun gözümüzün duyarlı olduğu 360-780 nm aralığındaki ışımaya bölgesine denk geliyorsa görülebilir. Teorik olarak bu alan 380-720 nm aralığı olarak alınır. Tamamlayıcı renk gelen ışının absorpsiyon sonrası geriye kalan (opak ise yansıyan ya da geçirgen ise geçen) dalga boylarına karşılık gelir (Köse, B., 2009).

Çizelge 2.1. Görünür bölge spektrumunda renkler

Dalga boyu (nm)	Renk	Tamamlayıcı Renk
400-435	Mor	Yeşilimsi sarı
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Pembe
560-580	Sarımsı Yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605-750	Kırmızı	Mavimsi yeşil

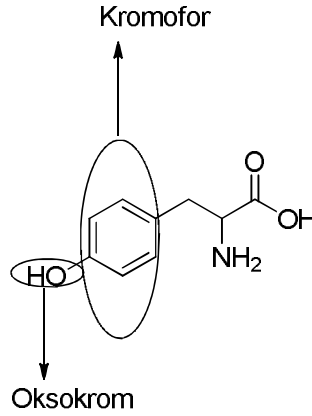
Bir bileşiğin renkli olmasını sağlayan faktörleri üç grupta incelemek mümkündür;

1) Molekülde yeterli miktarda π bağı olması gereklidir. Yeterli miktarda π bağı yok ise bileşik UV bölgesinde absorpsiyon yapar ve renkli olarak gözükmez.

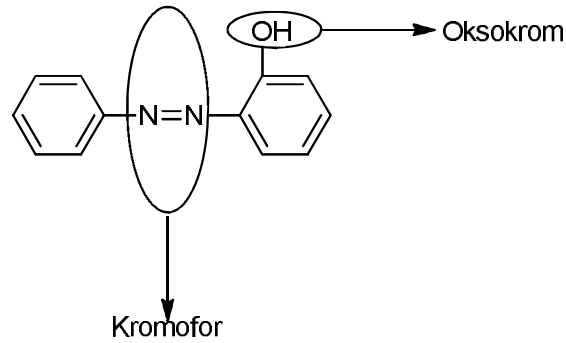
2) Molekülde konjuge çift bağların varlığı renkliliği sağlayabilir. Delokalizasyon sayesinde elektronun π bağ orbitalinden π^* anti bağ orbitaline geçmesi için gerekli enerji oldukça azalır ve bu da seçimli absorpsiyonun UV bölgesinden görünür bölgeye kaymasını sağlar.

3) Molekülde kromofor ve oksokromofor grupların varlığı renkliliği sağlayan unsurlardır (Köse, B., 2009).

Organik bileşiklerin yapısında C=O, NO₂, N=N, N=O, C=C gibi grupların bir ya da birkaçının bulunması halinde bileşikler renkli görünür. 360-780 nm arasında absorpsiyon yapan ve renkliliğe yol açan bu tür gruplara kromofor adı verilir. Kromofor gruplara örnek olarak -N=N-, -C=O, Etilen, NO₂, -C=NH, Nitrozo, -C=S- verilebilir. Renk artırıcı gruplara oksokrom grup denir. -NH₂, -OH, -OCH₃, -SO₃H, -O-C₆H₅ gibi gruplar oksokrom gruplara örnek verilebilir. Oksokrom (renk artırıcı) grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir (Zollinger, H., 1991). Örnek tirozin'in yapısı (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Tirozin yapısı



Şekil 2.2. p-hidroksiazobenzenin yapısı

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır. Bu terimler arasındaki fark çok net olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. Pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kâğıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüdüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir (P.F.Gordon., ve P. Gregory., 1983).

2.2. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılır. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatkar, ressam, badanaçı faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin (kumaş, elyaf) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir (Taşlıalan, N. Olcay., 2008).

Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmişlerdir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Taşlıalan, N. Olcay., 2008).

Yukarıda da açıklandığı gibi boya ve boyarmadde aynı kavramlar olmayıp aralarındaki tek benzerlik ikisinin de renklendirici maddeler olmasıdır. Boyama boyanın yüzeyi bir katman ile kaplanması söz konusu iken boyarmadde yüzeyle bağ yapması bu iki kavramı bu yönden ayırmaktadır. Renk cisimlerin aydınlanmasını sağlayan ışığa bağlı bir özelliktir.

2.3. Boya ve Boyarmaddelerin Tarihsel Akışı

İnsanoğlunun, ilk önceleri, malzemeleri renklendirmede, renkli toprakları boyarmadde olarak kullandığı bilinmektedir. İnsanlar tarafından çizilen resimlerde boyarmadde olarak topraklar kullanılmıştır. Milattan önce 4000 - 1000 yıllarına ait olduğu bilinen Lascaus ve Altamira (İspanya) da bulunan mağaralardaki resimlerin boyanmasında renkli topraklar kullanıldığı bilinmektedir. Daha sonraları çanak ve çömleklerin boyanmasında ve süslenmesinde renkli topraklar kullanılmıştır. Daha sonraları bitkisel ve hayvansal kaynaklı boyarmaddelerin çeşitli amaçlarla kullanılmaya başlandığı ve kumaşların boyanmasında kullanıldığı bilinmektedir (Koçak, G., 2011).

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal boyarmaddelerin, malzemelerin boyanmasında kullanımı ile ilgili ilk boyama tekniği binlerce yıl önce Mezopotamya'da uygulanmış ve Mısır'lılar tarafından geliştirilmiştir. Bu amaçla sarı çiçek, kök boya, indigo gibi doğal bitkilerden elde edilen boyarmaddeler; koşnil ve purpur gibi hayvansal kaynaklı boyarmaddeler ve suda çözünmeyen kurşun tuzları (sarı), bakır tuzları (yeşil ve mavi), mangan tuzları (viyole) anorganik pigment boyarmaddeler olarak kullanılmıştır (Koçak, G., 2011).

Çok eski zamanlarda mağara duvarlarına çizdikleri resimler ile kendilerini ifade eden insanlar, çevresindeki materyalleri süslemek için doğal boyarmaddelerden faydalanmıştır. Doğal boyarmaddelerin pahalı olması, az bulunması ve genelde kalitelerinin düşük oluşu araştırmacıları bunların yerini alacak kaliteli, ucuz ve potansiyel nitelikte üretilebilecek sentetik boyarmaddelerin araştırılmasına yönlendirmiştir. Ancak artan teknolojik imkânlar doğrultusunda sentetik boyarmaddeler keşfedilmiş ve doğal boyarmaddelere göre birçok avantaj içerdiği görülmüştür (Köse, B., 2009). Bunlar şu şekilde özetlenebilir;

- 1) Sentetik boyarmaddelerde renk çeşidi oldukça zengindir ve istenilen rengi veren boyarmaddelerin sentezi mümkündür. Oysa doğal boyarmaddeler kısıtlı renk çeşidine sahiptir ve yılın her döneminde rengin elde edileceği bitkiye ulaşmak mümkün değildir.
- 2) Sentetik boyarmaddelerin çoğunun haslık değerleri aynı rengi veren doğal boyarmaddelere göre daha iyidir.
- 3) Doğal boyarmaddelerin bitkilerden ekstraksiyonu uzun süreli ve oldukça zahmetli bir işlemdir, bitkiden gelen safsızlıklar rengi etkilemektedir.
- 4) Büyük miktarlarda ve aynı tonda rengin elde edilmesi sentetik boyarmaddeler ile mümkündür (Köse, B., 2009).

Doğal boyarmaddelerin pahalı, az ve genelde kalitelerinin düşük oluşu araştırmacıların bunların yerini alacak kaliteli, ucuz ve potansiyel nicelikte üretilebilecek sentetik boyarmaddelerin araştırılmasına yönlendirmiştir. 18. yy' da doğal boyarmaddelerin özütlenerek ayrılma tekniklerinin ve boyama yöntemlerinin hızla gelişmeye başlaması, sentetik boyarmaddelerin endüstriyel boyutta üretilmesine yol açmıştır. Doğal boyarmaddelerin yaygın kullanıldığı dönemlerde aromatik kimyasal maddelerin kaynağı kömür katranı olmuştur. Kömür katranında bulunan maddelerin kimyaları hakkında da çok az bilgi bulunması ve saf madde olmaması, boyarmaddenin türlerinin çok olmamasına neden olmuştur. İngiltere'de kimyager Sir William Henry PERKIN toludin ile kirlenmiş anilinden kinin sentezi yaparken ilk sentetik boyarmadde olan mauve'yi 1856 yılında keşfetmesi ile sentetik boyarmaddelerin sentezlenmesine başlanılmıştır. W. H. Perkin tarafından tesadüfen mor renk veren bir boyarmaddeyi keşfetmiştir. W. H. Perkin, malarya hastalığına karşı ilaç maddesi olan kinin maddesini sentezlemek için anilin'i potasyum dikromat kullanarak, seyreltik sülfürik asidin bulunduğu ortamda, oksitlenme ürünlerinden, kinin yerine siyah bir çökelti ile mor renkli bir çözelti oluştuğunu görmüştür. Bu sulu çözeltinin ipek liflerini mordansız olarak o zamana kadar görülmemiş canlılıkta mor renge boyadığı gözlenmiştir. Perkin' in ilk sentezlediği boyarmaddeler kömür katranına da anilinden elde edildiğinden, bütün boyarmaddelere ilk zamanlar "anilin boyarmaddeler" olarak tanımlanmıştır (Koçak, G., 2011).

Bir azin boyarmaddesi olan Mauve' in Perkin tarafından bulunması büyük bir sükse yaratmış ve birçok kimyagerin, anilinden hareket ederek, boyarmadde üretimi ile

ilgili araştırmalara yönlenmesine yol açmıştır. Perkin' in keşfinden sonra ikinci en önemli keşif, Ratti ve Stefen tarafından yapılmıştır. Araştırcılar, yapısında diklorotriazin grubu olan boyaların selüloz ile bazik ortamda reaksiyona girebildiğini, bu Şekilde boyanın kovalent bağlarla selüloza bağlandığını ve pamuğun dahadayanıklı boyanmasını sađladđını belirlemişlerdir (Koçak, G., 2011).

1860'lı yıllarda P. Griess, pirimer aromatik aminlerin diazolama çalışmaları sonucunda ilk azo boyarmaddesini bulmuştur. 1863 yılında ilk bazik azo boyarmaddesi olan bismarkbraun'u Martius tarafından keşfedilmiştir. 1869 yılında kkboyanın önemli boyarmaddesi olan alizarin boyarmaddesi Graebe ve Liebermann tarafından Almanya'da ve aynı anlarda Perkin tarafından İngiltere'de bulunmuştur. Boyarmaddelerinin keşfi, boyarmadde ticaretinde büyük bir patlamaya neden olmuştur. 1870 yılında Baeyer indigo boyarmaddesini bulmuştur. 1873 yılında Croissart ve Bretonniere tarafından ilk kükürt boyarmaddesi bulunmuştur. 1876 yılında Witt, chrysoidin bazik boyarmaddesini sentezleyerek, ilk boyarmadde teorisini de ortaya koymuştur. 1894 yılından sonra Almanya boya endüstrisi sistematik araştırmalara girerek 1897 yılında endüstriyel olarak, indigo boyarmaddesini üretmeye başlamıştır. Bu gelişmeler günümüze kadar sürmüş olup halen devam etmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

XIX. Yüzyılın ikinci yarısında bir yandan yeni boyarmaddeler bulunurken öteyandan bitkilerdeki boyarmaddelerin sentezi gerçekleşmiştir. Boyarmaddelerin büyük miktarlarda ve ucuz olarak sentezi XIX. yüzyılın sonunda doğal boyamacılığı büyük ölçüde ortadan kaldırmıştır. Son 130 yılda milyonlarca sentetik boyarmadde üretimi gerçekleştirilmiştir (Erener, A., 2011).

Çağımızda yeni boyarmadde sentezleri yapılmakta ve bunların teknolojik üretimlerine doğru gidilmektedir. Bitkisel kaynaklı boyarmaddelerin üretimi ve tüketimi, çağımızda tamamen ortadan kalkmış olmasına karşın, mineral yapılı pigment boyarmaddeler hala yağlı boya, vernik ve kâğıt boyamacılığında kullanılmaktadır. Organik sentetik boyarmaddelerin, bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal boyarmaddelerin yerlerini aldığı belirtilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

Türkiye'de boya sanayisinin gelişimi ordunun ihtiyacı olan haki (yeşile çalan toprak rengi) renkli boyanın üretimi ile başlamıştır. Sümerbank tarafından yapılan öneriler ışığında Karabük Demir Çelik Fabrikalarında bir tesis kurulmuş, bu tesiste fabrikanın yan ürünlerinden olan 'Antrasen' adlı maddenin eritilmesi sonucu elde edilen "Karabük Hakisi" adı ile boyarmadde üretimi ilk kez 1943 yılında gerçekleştirilmiştir (Karakuş M., 1996). Bilinen en eski boyarmaddeler indigofera bitkilerinden elde edilen alizarin, topraktan elde edilen krom sarısı vs. dir.

2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılmaları

Boyarmaddeler; boyama özellikleri, çözünürlük, kullanış yerleri ve kimyasal yapı gibi çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu özelliklerin bazıları aşağıda bölümler halinde sunulmuştur (Başer,1990; Özcan, 1984).

2.4.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

1) Suda çözünen boyarmaddeler: Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmadde sentezinde başlangıç maddeleri iyonik grup içermelidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun karakterine göre üçe ayrılır:

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (SO_3^-), kısmende karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (SO_3Na ve COONa). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik ($-\text{NH}_2$) grup asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH gibi) kullanılabilir.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Molekül içinde $-\text{NH}_2$ ve $-\text{COOH}$ gibi hem asidik hem de bazik merkezler bulunur. Bu gruplar iç tuz oluşumuyla çözünürlüğü sağlanır.

2) Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

a) Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddeler her tür organik çözücü içinde çözünebilen maddeler olduklarından solvent boyarmaddeler olarak da adlandırılırlar ve yüzeye bir sprej yardımı ile uygulanırlar.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: Bu gruptaki boyarmaddeler çeşitli indirgen maddelerle çözünür hale getirilir ve substrata uygulanır. Uygulama sonrasında yükseltgenerek suda çözünmeyen formlara dönüştürülürler. Küpe ve sülfür boyarmaddeleri bu guruba dâhildir.

ç) Polikondensasyon boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondenseolarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

d) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girerler. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu gruba girerler.

2.4.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Genellikle boyacılar, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle boyarmaddeler uygulanan yöntemlere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Kurbanova, 1998).

a) Bazik (katyonik) boyarmaddeler: Bu tür boyarmaddelerin yapılarındaki bazik merkezler (N,S içeren gruplar) ortamdaki asit dolayısı ile tuzları şeklinde bulunur. Organik bazların hidro klorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda

taşırlar. Başlıca poliakrilonitril olmak üzere yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

b) Asidik (anyonik) boyarmaddeler: Molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (SO_3H) veya karboksilik asit (COOH) grubu içerirler. Yün, ipek, poliamit, kationik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır.

c) Direkt boyarmaddeler: Kimyasal yapılarına göre mono, dis- veya poliazo bileşikleridir. Yapıları sülfö ve karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Bu boyarmaddeler suda çözünen boyarmaddeler olup, selülozik elyafı, nötral veya bazik ortamda bir elektrolit beraberinde kaynama sıcaklığında boyarlar.

ç) Mordan boyarmaddeler: Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim demektir. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu gruba girer. Asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar.

d) Reaktif boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar.

e) Küpe boyarmaddeleri: Bunlar suda çözünmezler. Fakat sodyum hidroksit gibi indirgenlerin etkisiyle suda çözünebilen renksiz bileşiklere dönüşürler. Selüloz ise bu teşekkül eden bileşiklere karşı alaka duyar. Yani selülozik elyaf bu renksiz (leuko) bileşikleri banyodan kendi üzerine çeker. Oksijenin etkisiyle yükseltgenme meydana gelir. Böylece suda çözünmeyen pigmentler hâsıl olur ki bu da boyanın elyafıta kalmasına sebeptir. Küpe boyarmaddeleri başlıca selülozik ve kısmen de protein (yün vb.) elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılır.

f) İnkişaf boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bu tip boyarmaddelerde elyafa afinitesi olan

bileşen önce elyafa emdirilir, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen hale dönüştürülür.

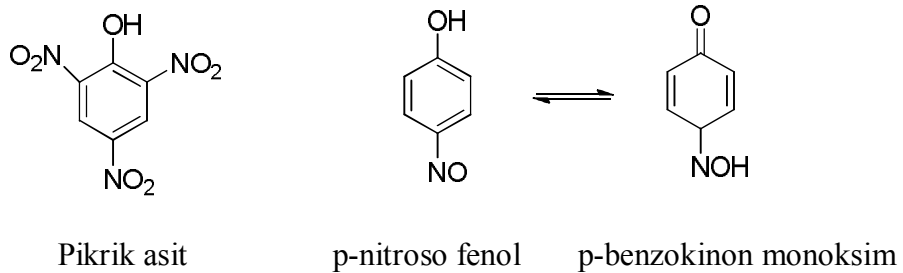
g) Metal-Kompleks boyarmaddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturmaları ile sentezlenen boyarmaddelerdir.

ğ) Dispersiyon boyarmaddeleri: Pudra gibi imal edilir. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça azdır. Süspansiyon şeklindeki banyoya elyaf sokularak boyama yapılır. Elyafa çözünerek geçer. Dispers boyalar, selüloz, triasetat, poliester ve akrilik elyaflar için çok iyidir. Fakat selüloz asetat ve naylon elyaflar için iyi bir boyarmadde değildir. Akrilik elyafta solmazlığı iyidir.

h) Pigment boyarmaddeleri: Boyarmaddelerin özel bir grubudur. Tekstil elyaf ile doğrudan birleşme özelliği yoktur. Ancak reçine gibi bir bağlayıcı ile elyafa tesbit edilir. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve ince doku (histolojik) yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir. Kumaşın yüzeyine sıcaklıktan etkilenen bir reçine ile kumaşa sabitleştirilir. Reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı pigmentlerin uygulanması hafif ve orta derinlikteki gölgelerle sınırlıdır.

2.4.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

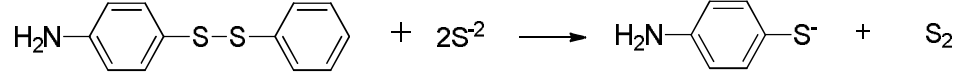
a) Nitro ve nitroso boyarmaddeleri: Bu sınıfa dâhil olan boyarmaddeler yapılarında nitro, nitroso grupları ile elektron veren gruplar bulundurlar. Genellikle bu iki grup birbirine orto konumdadır. Pikrik asit bilinen en eski nitro boyarmaddesidir.



Şekil 2.3. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri

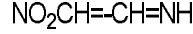
b) Azo boyarmaddeleri: Boyarmaddelerin en büyük kısmını oluşturan azo boyarmaddeler yapılarında $-N=N-$ köprüsü bulundurlar. Bu boyarmaddelerle ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.5’de verilmektedir.

c) Kükürt boyarmaddeleri: Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür ile reaksiyonları sonucu oluşan makromoleküler yapıdaki bileşiklerdir.



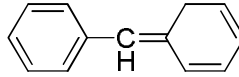
Şekil 2.4. Kükürt boyarmaddesi

ç) Polimetin boyarmaddeleri: Konjuge metin grupların bir köprü oluşturduğu bu boyarmaddelerde, köprünün bir ucunda elektron sağlayıcı bir grup, diğer tarafında ise elektron çekici grup bulunduran aromatik bileşikler vardır. Amaç donör-akseptör sistemleri kurarak delokalizasyonu güçlendirmektir. Renk oluşumunu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sağlar.



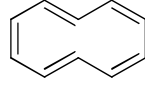
Şekil 2.5. Polimetin boyarmaddesi

d) Arilmetin boyarmaddeleri: Bu tip boyarmaddelerin genel formülü $\text{Ar}-\text{X}=\text{Ar}$ şeklindedir. X bir CH grubu ya da N olabilir. CH grubundaki H yerine bir aril grubunun geçmesi ile triarilkarbonyum boyarmaddeleri oluşur.



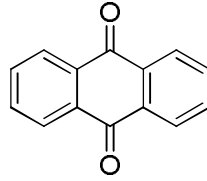
Şekil 2.6. Arilmetin boyarmaddesi

e) Aza (18) Annulen boyarmaddeleri: Konjuge çift bağları içeren boyarmaddelerdir. En bilinen örnekleri ftalosiyanimlerdir.



Şekil 2.7. Aza (10) Annulen boyarmaddesi

f) Karbonil boyarmaddeleri: Yapılarında π elektronlarının yanında birden fazla karbonil grubu bulundurlar. Bilinen en eski karbonil boyarmaddeleri indigo ve antrakinondur.



Şekil 2.8. Karbonil boyarmaddesi

2.5. Azo Boyarmaddeler

Organik kökenli boyarmaddelerin en önemli bölümünü oluşturan ve sayı açısından diğer gruplardaki boyarmaddelerin toplamından fazla olan azo boyarmaddeler çalışma konumuzun temelini oluşturmaktadır. Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu ($-N=N-$) bulunduran ve boyama özelliğine sahip olan bileşiklere azo boyarmaddeler adı verilmiş olup, yapılarındakikromofor grup olan azo grubu ile ayırt edilir (Zollinger, 1994).

Azo boyarmaddeleri dünyanın boya ihtiyacının çok büyük bir kısmını karşılayan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Azo boyarmaddeleri ve pigmentlerin oldukça yaygın kullanılmasının dört önemli nedeni bulunmaktadır;

- 1) Sentezlerinin kolay oluşu ve ucuz başlangıç bileşenlerinden elde edilebilmeleri maliyetlerinin ucuz olmasını sağlar.
- 2) Molekül üzerinde çeşitli grupların kolay modifiye edilebilmesi farklı azo boyarmaddelerin sentezine olanak sağlar.
- 3) Molar absorpsiyon katsayılarının yüksek olması oldukça önemli bir avantajdır.

4) Başta ışık ve yıkama haslığı olmak üzere iyi haslık değerlerine sahiplerdir (Zollinger, H.,2003).

Dünyada ve ülkemizde boyarmadde kullanım alanlarıve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanlarıçok genişolan sentetik boyarmaddelerin %80'i tekstil sanayisinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanmasıiçin kullanılmaktadır. Tekstil sanayisinden sonra sentetik boyarmaddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayi, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığıbilinmektedir (Kurbanova ve ark., 1998).

2.5.1. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılmaları

Azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre beş kısımda sınıflandırılır.

- a) R ve R' alifatik olan alifatik azo bileşikleri.
- b) R alifatik, R' aromatik olan karışık azo bileşikleri.
- c) R, R' nün her ikisi aromatik olan aromatik azo bileşikleri.
- ç) Bir amino grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri.
- d) Bir hidroksi grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri.

Son iki grup, azo boyalarının büyük bir kısmını meydana getirirler. Aromatik azo bileşikleri, aromatik diazonyum tuzlarının başka bir aromatik bileşikle kenetlenmesiyle elde edilirler.

1)Moleküllerindeki Azo Grubu Sayısına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

- a) Monoazo Boyarmaddeleri
- b) Disazo Boyarmaddeleri
- c) Trisazo Boyarmaddeleri
- ç) Tetrakisazo Boyarmaddeleri

2) Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

a) Anyonik azo boyarmaddeler: Moleküllerine bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere 'anyonik boyarmaddeler' adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren gruplar azo, antrakinon, trifenilmetan ve nitro gruplarıdır. Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil süstitüent, sülfonik asit grubudur. Nadiren karboksilik asit grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği ile dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılır. Protein ve poliamid elyafı asidik ortamda boyananlara asid boyarmaddeler, selülozik elyafa substantivitesi yüksek olanlara direkt boyarmaddeler adı verilir. Ayrıca asit boyarmaddeler yapısında olup da metal katyonları ile kompleks oluşturanlar krom boyarmadeeleri ve metal kompleks boyarmaddeleri olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağ oluşturan bir reaktif grup taşıyanlara ise reaktif boyarmaddeler adı verilir.

b) Katyonik azo boyarmaddeler: Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere "katyonik boyarmaddeler" adı verilmektedir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların azo analogları şeklindedir.

c) Azoik boyarmaddeler: Bu boyarmadde karakterlerinde olmayan ve suda çözünen bir diazonyum tuzu ile bir beta-naftol türevinin elyaf üzerinde reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu bileşik suda çözünmez. Bu boyarmaddeler başlıca pamuk, kısmen de asetat ipeği, ipek, naylon ve poliester elyafın boyanmasına yarar. Yıkanmaya karşı dayanıklıdır. Renk parlaklığı ve solmazlığı vardır.

ç) Dispersiyon azo boyarmaddeler: Her çeşit sentetik elyaf ile asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır.

e) Solvent boyarmaddeleri: Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısmı da solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki çözücülerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilirse de aralarında yapı bakımından bir fark yoktur. Azo ve antrakinin ile nadir olarak da ftalosiyanın ve triarilmetan boyarmaddeleri bu gruba ait yapılar olarak sayılabilir (Hunger, K., 2003). Bunlar plastik, yağ veya balmumu yapılan boyamada kullanılır.

2.5.2. Azo boyarmaddelerin özellikleri

Çözünürlük; azo boyalarının yapılarında okso- ya da amino- grupları bulunduğundan, asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfö- grup içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfö- (sülfonik $-SO_3$), karboksil (karboksilik $-COO$) grupları gibi asidik ve amin ($-NH_2$) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür (Karakuş, M.,1996).

Çözünürlük; çözücü ve çözünen madde arasındaki ilişkiye bağlıdır. Benzer yapıdaki çözücü ve çözünen maddeler birbiri içinde çözünür. Suda çözünen azo boyaları olduğu gibi suda çözünmeyip organik çözücüde çözünen azo boyalar da vardır. Bunlar, yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde çözünürler. Bu boyaların yapılarında -sülfö, -nitro ve halojen gibi gruplar bulunmaz. Bu yüzden sudaki çözünürlükleri hidrofob grupların etkisi nedeniyle düşüktür (Erener, A., 2011).

Renklilik; azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dâhildir. Azo boyaları bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre gruplandırılır. Bu durum moleküldeki azo grubundan kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır (Erener, A., 2011).

Bileşğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür (Erener, A., 2011).

- a) Molekülde π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması
- b) Konjuge çift bağlar
- c) Kromoforlar ve oksokromlar

Molekül yapılarında α elektronları yanında π elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π elektronu bulunursa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde seçimli absorpsiyon oluşabilir ve cisim renkli görünür (Erener, A., 2011).

Konjuge çift bağlar delokalize π -elektron sistemi oluştururlar ve π -elektronlarının sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece elektronu π -bağ orbitalinden π^* -antibağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil-siyah bölgesine kaymasına sebep olur (Erener, A., 2011).

Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, $-OH$, NH_2 , $COOH$ gibi gruplar da oksokrom grup olarak davranırlar. Oksokrom gruplar π -elektron sistemin delokalizasyonunu kuvvetlendirirler. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaymasıyla renklilik kazanılır. Bu gruplar aynı zamanda arzu edilen renklerin oluşmasını da sağlarlar (Erener, A., 2011).

Spektroskopik Özellikler; organik yapı analizleri için UV spektroskopisinden tek başına fazla bir bilgi çıkarmak oldukça güçtür. Fakat UV spektrumunu değerlendirmek için bazı genellemeler yapılabilir. Bu genellemeler, IR yapı değerlendirmesi sonuçları ile birleştirilirse çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil

grubu, nitro grupları, azo ve diğer kromoforlar için destekleyici delil oluştururlar (Erener, A., 2011).

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom grupların varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorblama yeteneklerini sağlar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi, yapıda oksokrom grubunun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorpsiyon dalga boyunun artmasını sağlar (Erener, A., 2011).

Azo boyarmaddelerinin yapıların aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntemlerden biri Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi yöntemidir. Bu yöntemle molekülün yapısındaki protonların yerleri ve sayıları belirlenerek yapı aydınlatılır. Bu metotlardan başka kütle, Elemental analiz, DTA-TG X-Işını kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır (Erener, A., 2011).

2.5.3. Azo boyarmaddelerin elde edilme yöntemleri

Azo boyarmaddelerinin sentezinde iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, iki ana çıkış maddesinden azo grubu oluşturulması esasına, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklere yan gruplar bağlama esasına dayanır. Bu sentezler, aşağıda belirtildiği gibi farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri;

- a) Kenetleme reaksiyonu
- b) Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- c) Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- d) Amino bileşiklerinin yükseltgenmesi(oksidasyonu)

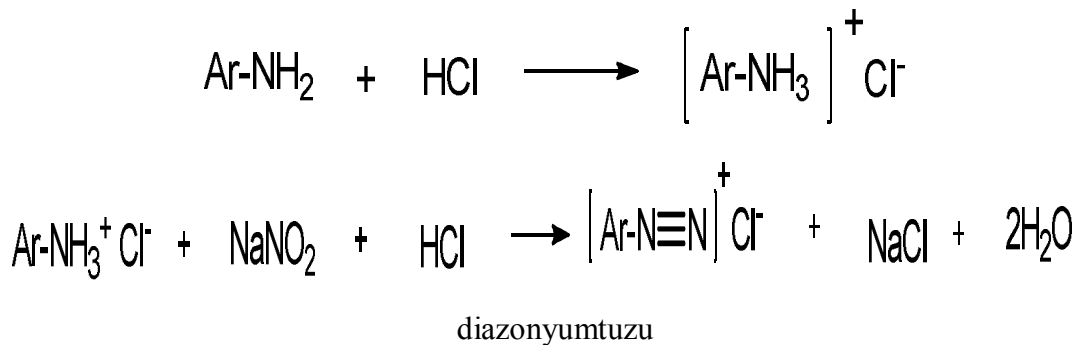
Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri ise:

- a) Korunmuş amino gruplarının açılması
- b) Amino azo bileşiklerinin açılması
- c) Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
- d) Metal-kompleks oluşturulması şeklinde verilebilir.

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetleme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlemesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur (Başer, 1990). Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu bölümde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

a) Diazolama Reaksiyonu: Organik kimyadaki en önemli tepkimelerden biri olan diazolama tepkimesi sonucu elde edilen diazonyum tuzları; hem çok sayıda bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak, hem de büyük endüstriyel öneme sahip olan azo boyarmaddelerin sentezinde kullanılan bir ara üründür. Diazonyum tuzlarının endüstriyel amaçlı üretimi; aromatik bileşiğin nitrolanması, amine indirgenmesi diazolanmayla gerçekleşmektedir. Oldukça güvenilir bir tepkime olan diazonyumtuzu oluşumu uygun şartlar altında gerçekleşmekte ve elde edilen ürünün yüksek etkinliği onu hem akademik hem de endüstriyel alanda önemli hale getirmektedir (Erener, A., 2011).

1858 yılında Peter Griess tarafından -5 °C de yapılan deneylerde, aromatik aminler nitroz asidi ile tepkimeye sokulduğunda azot gazı çıkışı izlenmiştir. Nitroz asidine gerek duyulduğu zaman, HCl veya H₂SO₄ maddeleri NaNO₂ ile muamele edilerek nitroz asidinin çözeltisi hazırlanıp, diazolandırma tepkimelerinde bu şekilde hazırlanmış olarak kullanılır. Asitlendirilmiş anilin çözeltisinin nitroz asidi ile tepkimesi aşağıdaki gibidir (Kocaokutgen, H. 1989).



Şekil 2.9.Diazolama tepkime basamağı

Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir. Diazonyum tuzları adlandırılırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonun adı, sonra diazonyum kelimesi en sonra da anyon söylenir (Çanakçı, D., 2006). Örneğin;

a) Benzen diazonyum klorür: $C_6H_5-N_2Cl$

b) P-Toluen diazonyum nitrat: $P-CH-C_6H_4N_2NO_3$

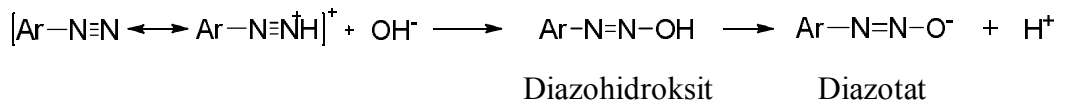
Diazolandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Diazolama, aromatik yapıdaki primer aminlerden diazonyum tuz çözeltileri elde edilmesidir. Aromatik primer amin, $NaNO_2$ ile $-5^\circ C$ de soğuk ortamda anorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler. Sadece kompleks tuzları suda çözünmezler. Diazonyum tuzları katı halde kararsız ve patlayıcı bileşiklerdir. Çözeltileri daha karardır. Diazonyum tuzları kararsız olduğu için hazırlandığında hemen kullanılmalıdır (Erener, A., 2011).

Diazyonyum iyonu bir Lewis asitidir. Hidroksil iyonu ilavesi ile diazohidroksite dönüşür. Bu bileşikten bir proton ayrılması ile diazotat anyonu oluşur.



Benzen diazonyum klorür

p-toluen diazonyum hidrojen sülfat



Şekil 2.10. Diazotat Anyon oluşumu

Primer aromatik aminler sulu HCl ve H_2SO_4 çözeltisinde çözülür ve sulu derişik $NaNO_2$ ilavesi ile soğukta diazolandırılır. Sülfonik veya karboksilik asit bulduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan, sulu yada zayıf alkali ortamda çözülürler. Diazolama reaksiyonunda pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin

konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozunmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolanma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış ve lastikle kaplanmış kaplarda yapılır (Erener, A., 2011).

Diazonyum tuzları, azo bileşiklerinin elde edilişi için önemli ara ürünlerden olup, aromatik bileşiklerle verdikleri kenetlenme reaksiyonları sonucunda azo bileşiklerini oluştururlar. Sekonder ve tersiyer yapılu aminler direkt olarak diazolanamadığından, diazolanacak aromatik amin primer yapıda olmalıdır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH'sı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Karadeniz, 2010).

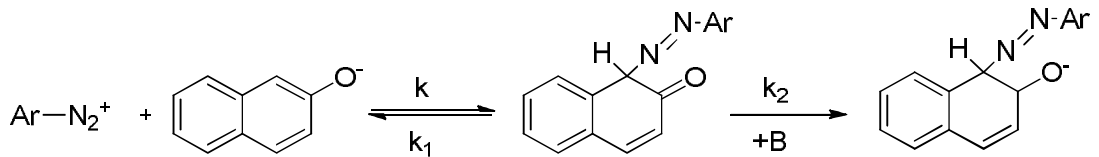
c) Doğrudan Diazolama: Doğrudan diazolama işlemi; anilin, toluidin, aminofenol ve monokloroanilin gibi kuvvetli bazik anilinlerin diazolanması için uygun bir yöntemdir. Diazolanacak süstitüe anilin yeterince bazik olmalı ve daha sonraki safhada gerçekleştirilecek tepkime sulu ortamda olursa bu yöntem daha elverişli yöntemdir. Bu yolun basit, hızlı ve ucuz olması avantaj sağlar. Primer aromatik amin, 2,5-3 eşdeğer miktarda derişik HCl veya derişik H₂SO₄ bulunan uygun hacim suda çözülür, gerekirse ısıtılır ve buz banyosunda 0-5 °C ye soğutulur, bu sırada çoğunlukla amin hidroklorür ayrılır. 0-5 °C' de NaNO₂'in sulu çözeltisi damla damla katılır, öyleki katma bittikten 3-4 dakika sonra reaksiyon çözeltisinden alınan bir örnek KI'lu nişasta kâğıdını maviye boyaması, bu ortamda HNO₂'in aşırısının bulunduğunu yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Çöken amin hidroklorür veya bisülfat diazolama sırasında berrak bir çözelti vererek çözünür. Asidin 0,5-1 eşdeğer miktarda aşırı kullanılması ile ortam asitli tutulur ki bu diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir (Erdik, 1993).

ç) Kenetleme reaksiyonu: Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonuna azo kenetlenmesi denilir. Azo-boya kimyası, diazolama ve kenetleme reaksiyonları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂ ve -NHR gibi bir süstitüent grup taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşenin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Bu yöntem, çok çeşitli renkte ve renk tonunda yüzlerce azo boyarmaddesi elde etmek için, boyarmadde endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak davranır. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını bir aromatik sübstitüsyon reaksiyonuna da benzetebiliriz. Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofiller olduğu için ancak -OH, -NH₂ ve -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar (Aktan, 2008; Kılıçarslan, 1999).

Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Yen, M.S., 2004).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir α -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baz'a bir proton transferi olur (Zollinger, H., 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. 2-naftol'ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi

2.5.4. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

Azo boyarmaddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine neden olur. Fototropi özellikler sarı ve turuncu renkli bazı boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşüyle sonuçlanır. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis

şekline kısmen dönüşmesi şeklinde olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner (Erener, A., 2011).



Şekil 2.12. Azo bileşiklerinde geometrik izomeri

2.6. Azo Bileşikler

2.6.1. Azo Bileşiklerinin Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. Tüm azo boyarmaddeleri bir, daha çok iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir. Karbon azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyaları olarak adlandırılırlar (Ertan, N.,1999).

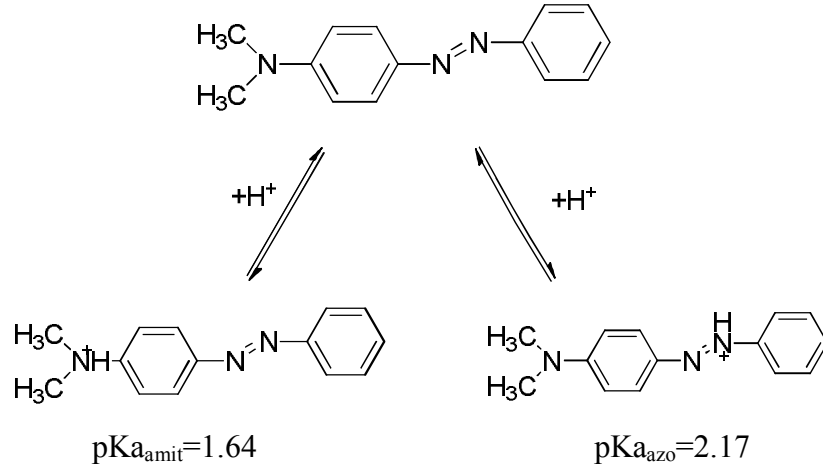
Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir.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

a) Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri: Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak

kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur(Demirçalı, A., 2006).

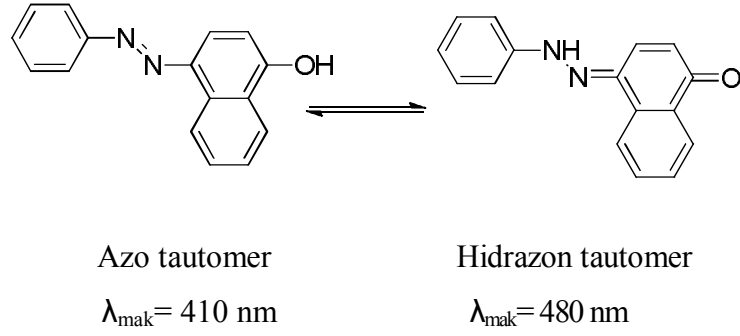
Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidinin daha batokromik olduğunu belirtmiştir. Konjuge asidin pKa değeri -2,93 (%20 Etanol+Su+Sülfürik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach, 1970).

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern ve Zollinger, 1962) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. 4-fenilazo-N,N-dimetilanalin' in konjuge asitlerinin değerleri

b) Azo-hidrazon tautomerisi: Asidik özellikten başka o- ve p-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları aşağıda verilmiştir (Zollinger, 1991) (Şekil 2.13).



Şekil 2.14. 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerler

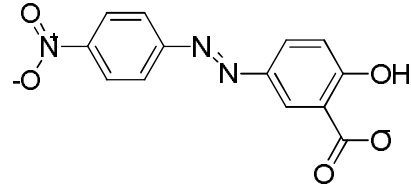
Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'ı, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen vd 1984).

2.6.2. Azo bileşiklerinin metal kompleksleri

En önemli metal-kompleks boyaları; o,o'-karboksihidroksiazon, o,o'-hidroksiaminoazo ve o,o'-dihidroksiazon ve o,o'-karboksihidroksi-azometin boyalarından sentezlenir. Halkalı grup, çoğunlukla benzen, naftalin ya da pirazolon gibi aromatik bir yapıya sahiptir. Fakat piridin, tiyazol gibi heterosiklik halkalı azo ligantlarda kullanılmaktadır. Metal kompleks boyaları tekstil ve birçok farklı kesimde (resim, yazı ve kartuş mürekkepleri) kullanılmaktadır. Ayrıca azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında kullanılır. (Güner, 1984). Metal kompleks boyarmaddeleri daima parlak olmayan tonlardadır.

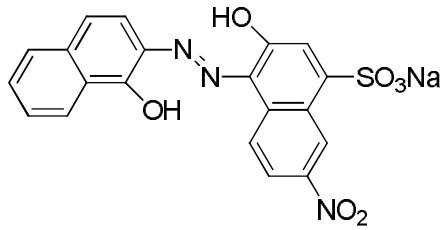
2.6.3. Azo bileşikleri kullanım alanları

Azo bileşiklerinin asit ve tuz yapılarının farklı renklerde olması nedeniyle pH indikatörü olarak kullanılmaktadır. Uygulamalarda pH indikatörü olarak kullanılan Alizarin Sarısı R'ninyapısı aşağıda gösterilmektedir (Mortimer, 1989; Kılıç ve Yılmaz, 2004).



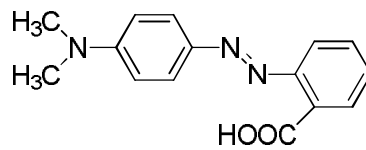
Şekil 2.15. Alizarin sarısı R

Eriochrome siyahı T, kompleksometrik titrasyonlarda ve suyun sertliğinin belirlenmesinde kullanılan indikatördür. Eriochrome Siyahı T'nin protonlanmış yapısı mavi iken; kalsiyum, magnezyum veya diğer metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğunda kırmızı rene dönüşmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).



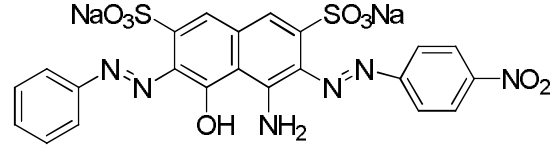
Şekil 2.16. Eriochrom siyahı T

Metil Kırmızısı asidik çözeltilerde kırmızıya dönen bir indikatör olup, pH 6,2'nin üstünde sarı iken, pH 4,4'ün altında kırmızı, bu iki pH arasında turuncu renktedir. Metil Kırmızısı aynı zamanda mikrobiyolojide bakterilerin belirlenmesinde (Metil Kırmızısı Testi) kullanılmaktadır (Oliveira ve ark., 2006).



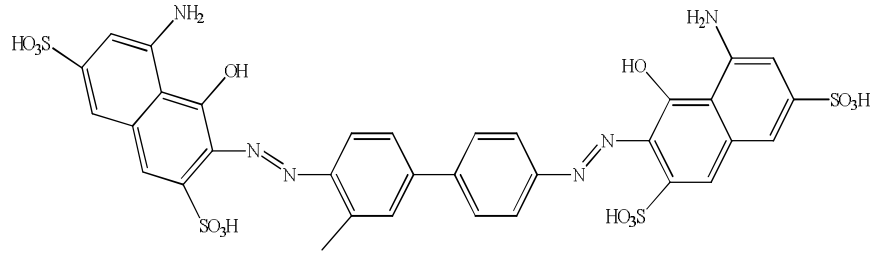
Şekil 2.17. Metil kırmızısı

Amido Siyahı boyarmaddesi ise, parmak izi ve kanın varlığının belirlenmesi için kriminal laboratuvarlarındaki araştırmalarda, amino grup asit boyanmasında kullanılan bir boyarmadde olup, kandaki proteinleri mavi-siyah rene boyamaktadır (Racusen, 1973; Zhang ve ark., 2002; Lux, 2005).



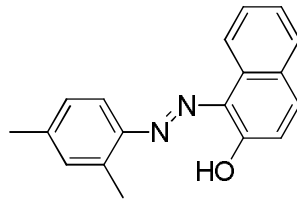
Şekil 2.18. Amido siyahı

Trypan Mavisi ölü doku veya hücreleri mavije boyamada kullanılan önemli bir azo boyarmaddesidir. Trypan Mavisi, yaygın olarak hücre sayımı için mikroskopta ve doku canlılığının değerlendirilmesi için de laboratuvarlarda fareler üzerine yapılan çalışmalarda kullanılmaktadır (Cheung ve ark., 2005; Bank, 1987).



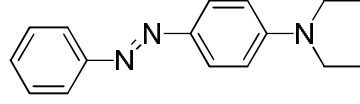
Şekil 2.19. Trypan mavisi

Sudan II, lipitlere bağlı bulunan bazı proteinlerin ve trigliseritlerin boyanmasında, endüstride sıvı ve katı yağlar ile mumları ve çeşitli hidrokarbon ürünlerinin renklendirde kullanılmaktadır (Albayrak, Ç., 2008).



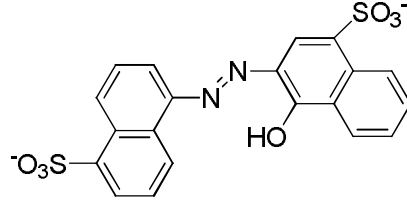
Şekil 2.20. Sudan II

Yağ Sarısı DE sentetik bir yeşilimsi-sarı azo boyarmaddesidir. Yağ Sarısı DE hidrokarbon çözücülerin, yağların, mumların, petrolün, mineral yağların boyanmasında ve ayakkabı boyalarında ve polistiren reçinelerinde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca havai fişeklerde sarı renkli dumannın ortaya çıkmasında da kullanılmaktadır (Albayrak, Ç., 2008).



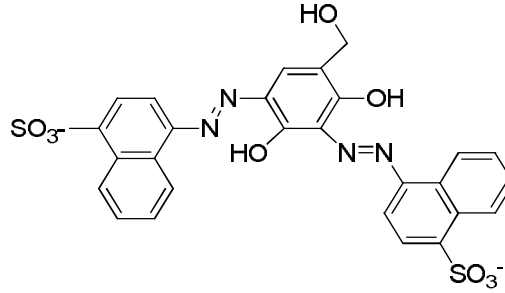
Şekil 2.21. Yağ sarısı DE

Allura Kırmızısı AC, kozmetikte, ilaçlarda ve yiyeceklerde renklendirici madde olarak kullanılmaktadır (McNally, 2007; European Community Comments, CL 2004/44-FAC).



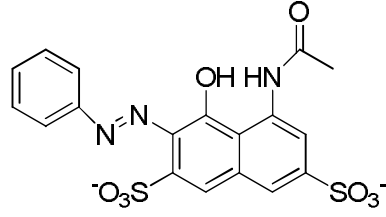
Şekil 2.22. Allura kırmızısı AC

Kahverengi HT, gıda boyarmaddesi olarak yararlanıldığı gibi, kahverengi renkte olması sebebiyle kakao ve karamel yerine de kullanılmaktadır. Yaygın olarak çikolatalı keklerde, süt ve süt ürünlerde, reçellerde ve meyve ürünlerinde kullanılmaktadır (Taha, 2005; World Health Organization, 2003).



Şekil 2.23. Kahverengi HT

Kırmızı 2G, genellikle sucuk, sosis gibi et ürünlerinde yararlanıldığı gibi, bazı reçellerde, alkollü içeceklerde, yumurta ve süt ürünlerinde de gıda boyası olarak kullanılan bu boyarmaddeler, aynı zamanda kumaşlarda, mürekkeplerde ve kâğıtta da boyama amacıyla kullanılmaktadır (FDII-Focus, 2007; Global Health Threats Monitor, 2007; World Health Organization, 2004).



Şekil 2.24. Kırmızı 2G

1858 yılında Peter Griess tarafından diazolama tepkimesinin keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda boyarmadde sentezlenmiştir. Azo boyarmaddeleri, sayı ve üretim miktarına göre bütün sentetik boyarmaddeler arasında en önemli gruptur. Azo boyaları, tekstil ve bazı gıda sanayinde kullanılan bütün boyaların yaklaşık yüzde 60-70'ini oluşturur (Bozok, 2005).

Evlerde kullanılan tekstil ürünü ev eşyalarının 2/3'si azo grubu içeren boyarmaddeler kullanılarak renklendirilmiştir. Azo boyarmaddeleri çok çeşitli malzemenin (yapay ve doğal tekstil lifleri, plastikler, deri, kâğıt, mineral yağı, vaks) boyanması için kullanılmaktadır. Aromatik azo bileşiklerinin diğer alanı pH, redoks ya da kompleksimetrik titrasyonlarda indikatör olarak kullanılırlar (Refat, M.S., 2006).

Azo boyarmaddelerinden bazıları insan sağlığı açısından zararlıdır ve kullanımları yasaklanmıştır. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bazı azo boyarmaddelerinin alerjik ve kanserojen etkilere yol açtığı belirlenmiştir (Moll, A.R.,1991). Kanserojen etki gösteren madde boyarmaddeler değil, bunların parçalanması sonucu oluşan arilaminlerdir. Doğal boyarmaddeler sentetik olanlardan 5-10 kat daha pahalıdır ve tekstil maddelerini boyama talebini karşılaması mümkün değildir. Dolayısıyla çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan boyarmaddelerin üretiminin ve kullanımlarının artması gerekmektedir (Aktan, 2008). Bazı azo boyaların zehirli olduğu belirtilmişse de kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanılmasına izin verilmektedir (Odabaşoğlu, M., 2007). Azo bileşikleri bakteriyel ve böcek öldürücü etki gibi biyolojik aktivite gösterirler. Azo metin grupları iyi donör özelliğe sahiptirler ve geçiş metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler (Oforka, N.C, 2007). Heterosiklik halkalar içeren azo bileşiklerinin bir kısmı kanser tedavisinde kullanılmakta ve çoğunun önemli biyolojik etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir

(Daskalova, L.I. ve Binev. 2006). Heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılan barbitürük asitin biyolojik aktifliklerinden dolayı bu kullanımlarına ilaveten nonlineer optik sistemlerde de kullanılmaktadır (Feng, J.D. 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

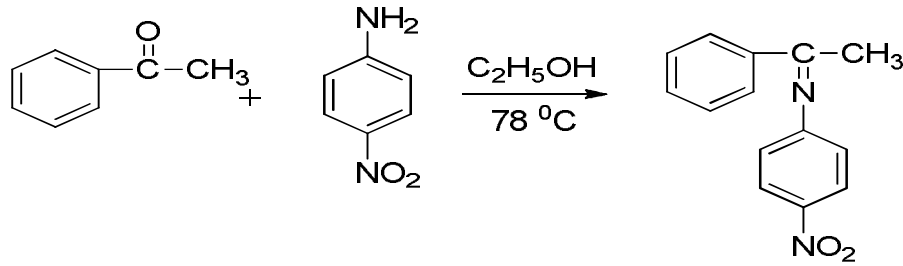
Anilin, o-nitroanilin, m-nitroanilin, p-nitroanilin, o-kloranilin, m-kloranilin, p-kloranilin, o-toluidin, m-toluidin, p-toluidin, o-anisidin, m-anisidin, p-anisidin, ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa Acros firmasından, hidroklorikasit, kloroform, N,N-dimetilformamid MERCK firmasından, dimetilsülfoksit SIGMA firmasından, temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıkta olduğu için saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- FTIR Spektrofotometresi IR Prestige-21 model FT-IR spektrometresi
- Döner Buharlaştırıcılar Heidolph Rotary Evaporator
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcılar Ika ısıtıcılı manyetik karıştırıcı
- Erime Noktası Tayin Cihazı Mel-Temp
- Hassas Terazi Hanna
- Elemental Analiz Leco CHNS 932
- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz NMR spektrometreleri cihazı ile alındı.
- Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.

3.2. 4-Nitro-N-(1-feniletildin)anilin (1a) bileşiminin sentezi

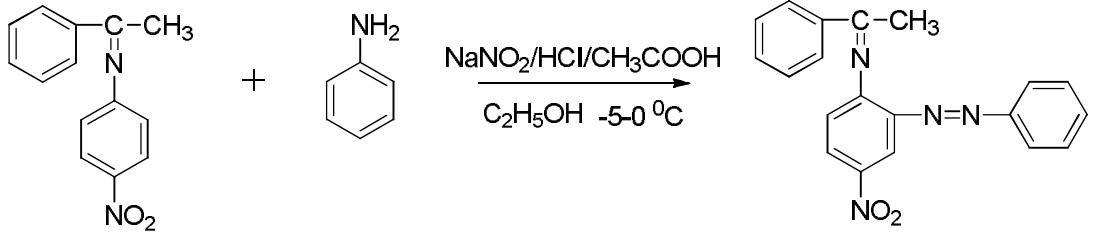
1.20 gram (10 mmol) asetofenon, 1.38 gram (10 mmol) 4-nitro anilin, 30 mL etanolde çözüldü. 3-4 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sıcak süzöldü, süzöntü buzdolabında bekletildi. Çözelti tekrar süzöldü oluşan katı madde kurutuldu ve kristallendirildi. Verim%63 (1,5065 gram) en:120-123 °C (Leven ve Hurtung, 1942).



Şekil 3.1. 1a bileşiminin reaksiyonu

3.2.1. 4-Nitro-2-(fenildiazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1b) bileşiminin sentezi

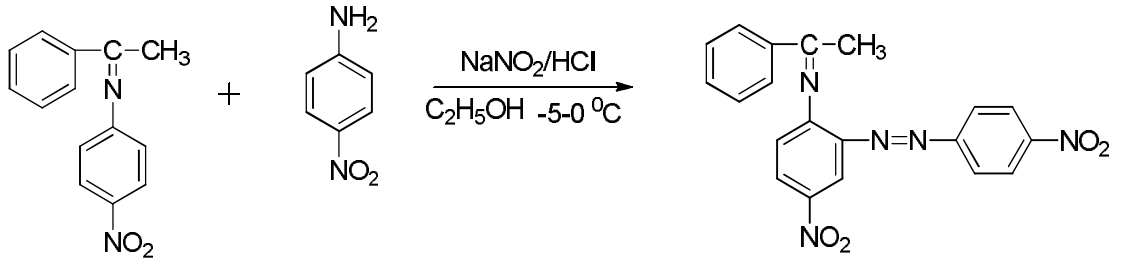
Anilin (1,86 gram, 20 mmol) üzerine 8-10 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken, üzerine NaNO₂'in (1,38 gram, 20 mmol) sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 4-nitro-N-(1-feniletildin)anilin (4,8 gram, 20 mmol), 15 mL etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve CH₃COONa (4,10 gram, 50 mmol) katılarak kenetlenme bileşiminin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 4-nitro-N-(1-feniletildin)anilin çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan ürün suyla çöktüröldü, süzöldü, kurutuldu ve etanol/su ile kristallendirildi. Verim: %70 (4,82 gram) en: 165° C (Demirçalı, 2006).



Şekil 3.2. 1b bileşiğinin reaksiyonu

3.2.2. 4-nitro-2-((4-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin (1c) bileşiğinin sentezi

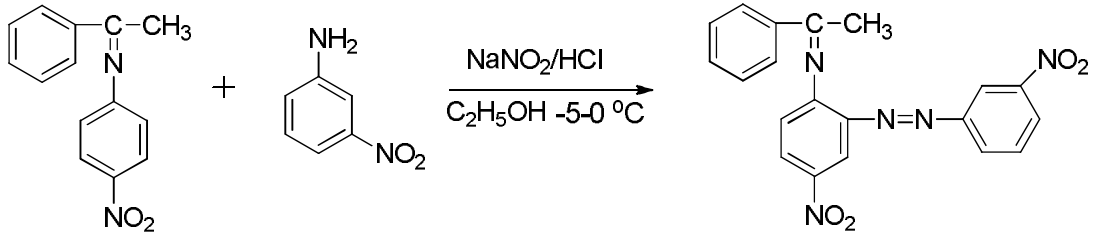
2,7626 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-2-((4-nitrofenil) diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Verim: %54 (4.156 gram) en: 185-186 °C



Şekil 3.3. 1c bileşiğinin reaksiyonu

3.2.3. 4-nitro-2-((3-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin (1d) bileşiğinin sentezi

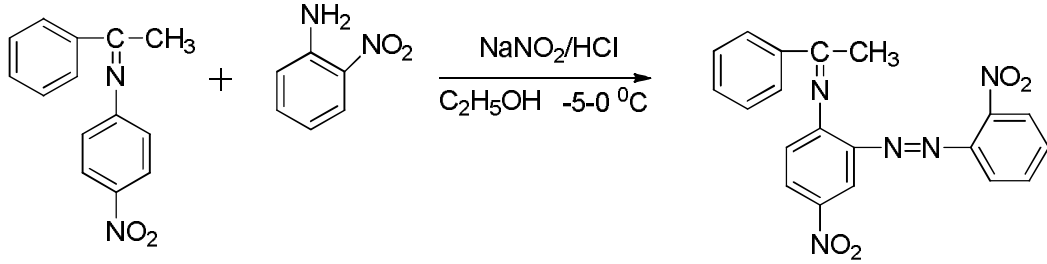
2,7626 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-2-((3-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Verim: %88 (6,9018 gram) en: 245-246 °C



Şekil 3.4. 1d bileşiğinin reaksiyonu

3.2.4. 4-nitro-2-((2-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1e) bileşiğinin sentezi

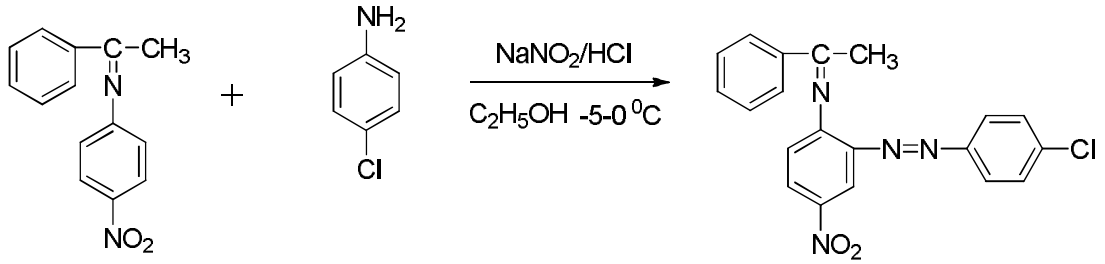
2,7626 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-2-((2-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Verim %91 (7,1285 gram) en: 205-206 °C



Şekil 3.5. 1e bileşiğinin reaksiyonu

3.2.5. 4-Nitro-2-((4-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1f) bileşiğinin sentezi

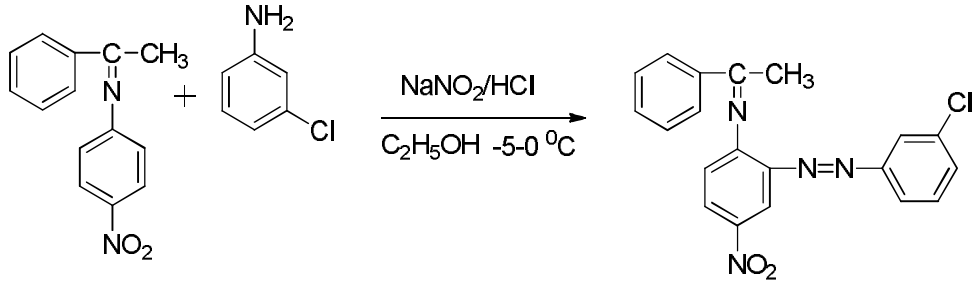
2,5514 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-2-((4-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Verim %51 (3,8371 gram) en: 150-151 °C



Şekil 3.6. 1f bileşiğinin reaksiyonu

3.2.6. 4-Nitro-2-((3-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1g) bileşiğinin sentezi

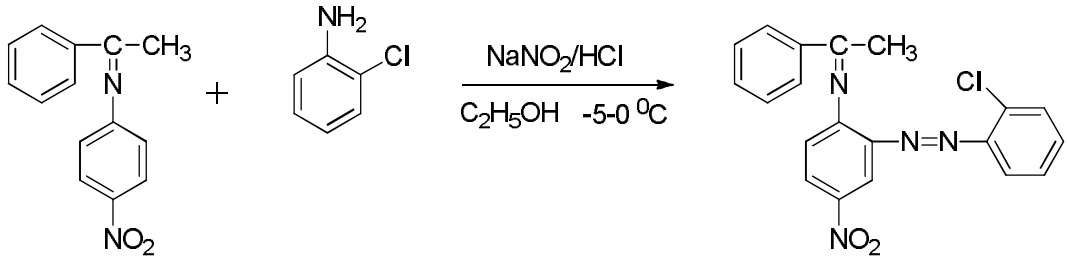
2,5514 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-Nitro-2-((3-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Sukarışımından kristallendirildi. Verim %64 (4,8 gram) en: 105-106 °C



Şekil 3.7. 1g bileşiğinin reaksiyonu

3.2.7. 4-Nitro-2-((2-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1h) bileşiğinin sentezi

2,5514 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-2-((2-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Sukarışımından kristallendirildi. Verim %63 (4,7537 gram) en: 165-166 °C

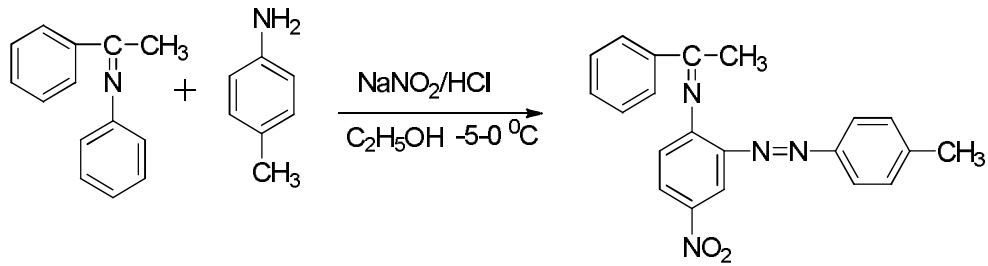


Şekil 3.8. 1h bileşğinin reaksiyonu

3.2.8. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(p-tolildiazenil)anilin (1i) bileşğinin sentezi

2,1430 gram (20 mmol) p-toluidine kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(p-tolildiazenil)anilin bileşği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol/Sukarışımından kristallendirildi.

Verim %53 (3,7868 gram) en: 155-156 °C

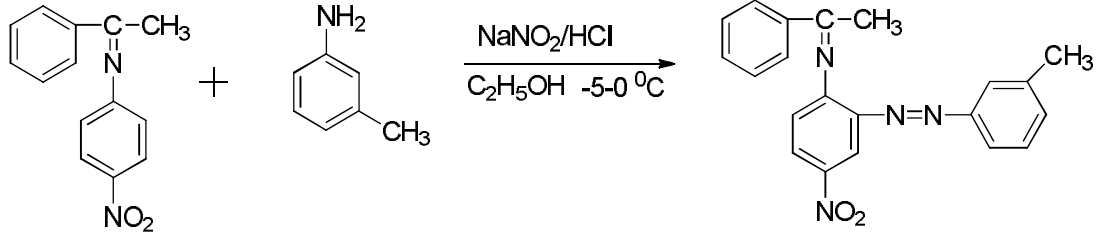


Şekil 3.9. 1i bileşğinin reaksiyonu

3.2.9. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(m-tolildiazenil)anilin (1j) bileşğinin sentezi

2,1430 gram (20 mmol) m-toluidin kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(m-tolildiazenil)anilin bileşği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-Sukarışımından kristallendirildi.

Verim %88 (6,9018 gram) en: 245-246 °C

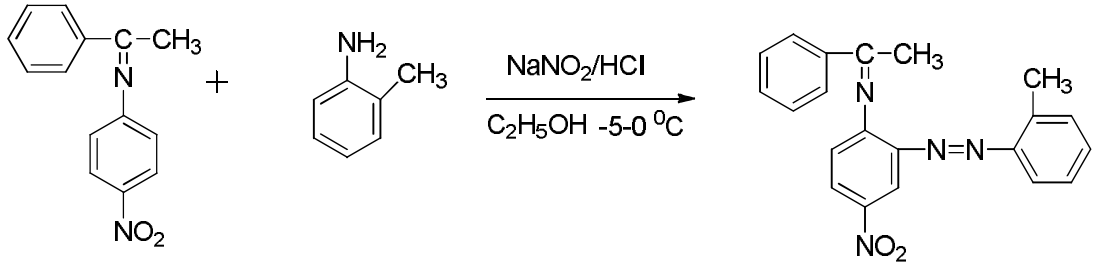


Şekil 3.10. 1j bileşiğinin reaksiyonu

3.2.10. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(o-tolildiazenil)anilin (1k) bileşiğinin sentezi

2,1430 gram (20 mmol) o-toluidine kullanarak 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 4-nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(o-tolildiazenil)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-Sukarışımından kristallendirildi.

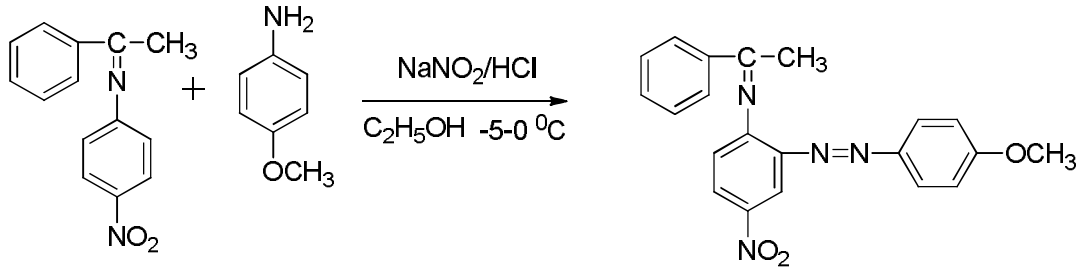
Verim %81 (6,3242 gram) en: 185-186 °C



Şekil 3.11. 1k bileşiğinin reaksiyonu

3.2.11. 2-((4-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1l) bileşiğinin sentezi

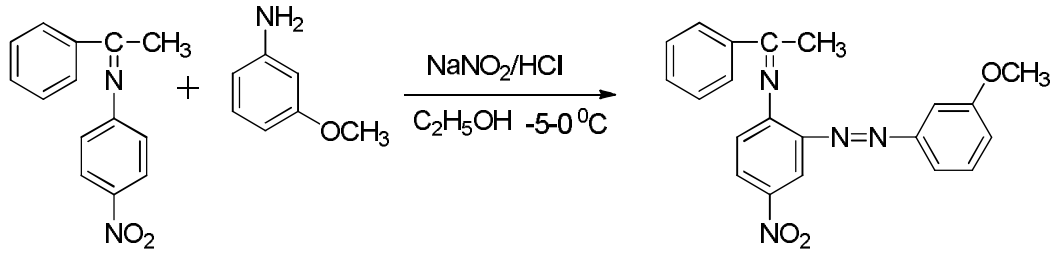
2,463 gram (20 mmol) 4-metoksifenil kullanarak 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 2-((4-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-Sukarışımından kristallendirildi. Verim %73 (5,4604 gram) en: 150-151 °C



Şekil 3.12. 1l bileşiğinin reaksiyonu

3.2.12. 2-((3-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1m) bileşiğinin sentezi

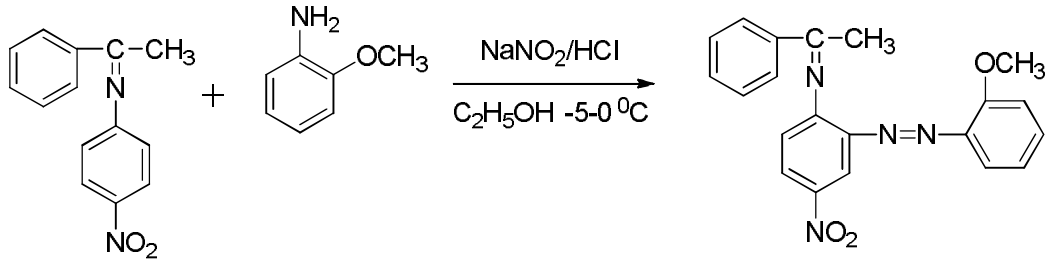
2,463 gram (20 mmol) 3-metoksifenil kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 2-((3-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-Sukarışımından kristallendirildi. Verim %67 (5,0232 gram) en: 140-141 °C



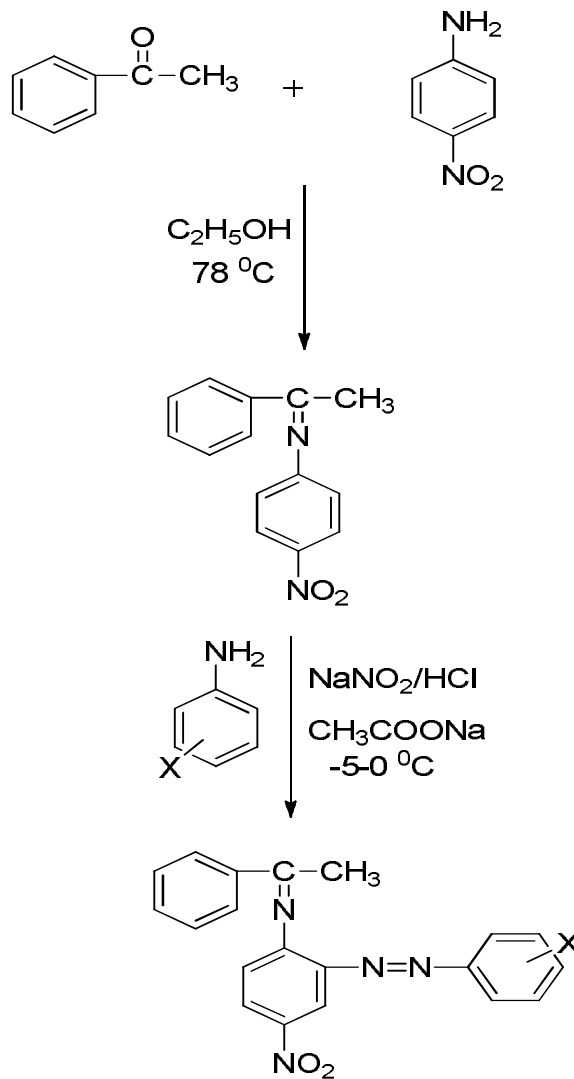
Şekil 3.13. 1m bileşiğinin reaksiyonu

3.2.13. 2-((2-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1n) bileşiğinin sentezi

2,463 gram (20 mmol) 2-metoksifenil kullanarak 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 2-((2-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-Sukarışımından kristallendirildi. Verim %62 (4,6238 gram) en: 145-146 °C



Şekil 3.14. 1n bileşğinin reaksiyonu



Şekil 3.15. Elde edilen (1a-1n) bileşğklerin sentez şeması

X: -H, *o*-, *m*-, *p*-, NO₂, *o*-, *m*-, *p*-, Cl, *o*-, *m*-, *p*-, OCH₃, *o*-, *m*-, *p*-, CH₃

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen azo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve elemental analiz sonuçları ile aydınlatılmıştır.

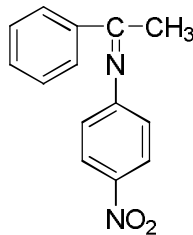
4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir. Çizelge 4.1 FT-IR ve ¹H-NMR spektrum verilerini, Çizelge 4.2 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

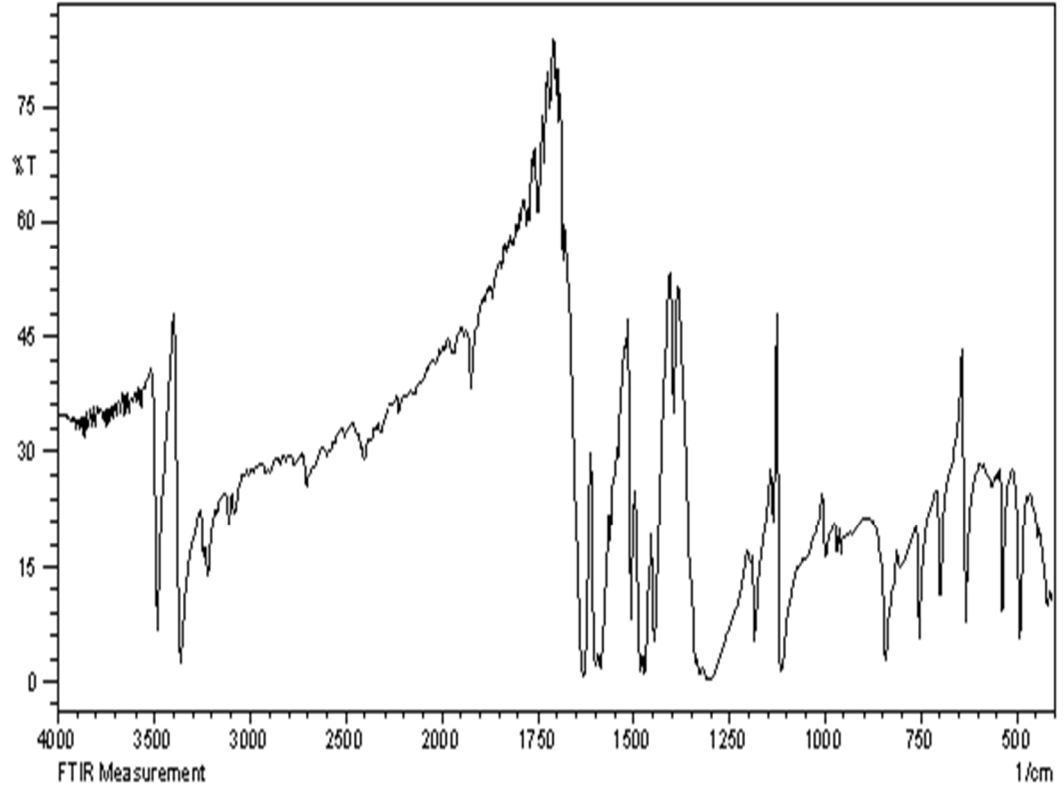
4.1.1. 4-Nitro-N-(1-feniletildin)anilin (1a) bileşiğın yapısı

Bileşiğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2), 1631 cm⁻¹' deki band C=N gerilme titreşiminden, 3107 cm⁻¹ ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1394-1504cm⁻¹'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

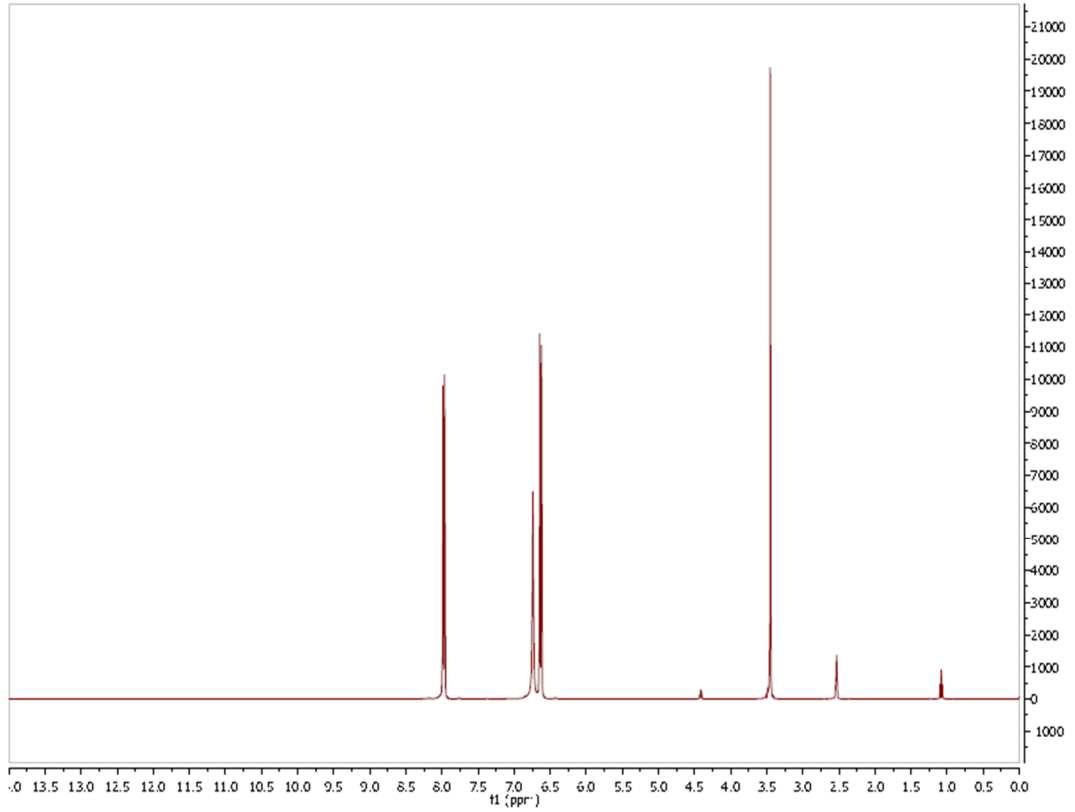
Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), δ=1,08 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=6,63-7,97 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.1.Bileşik 1a



Şekil 4.2. Bileşik 1a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

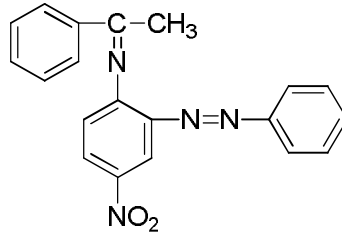


Şekil 4.3. Bileşik 1a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

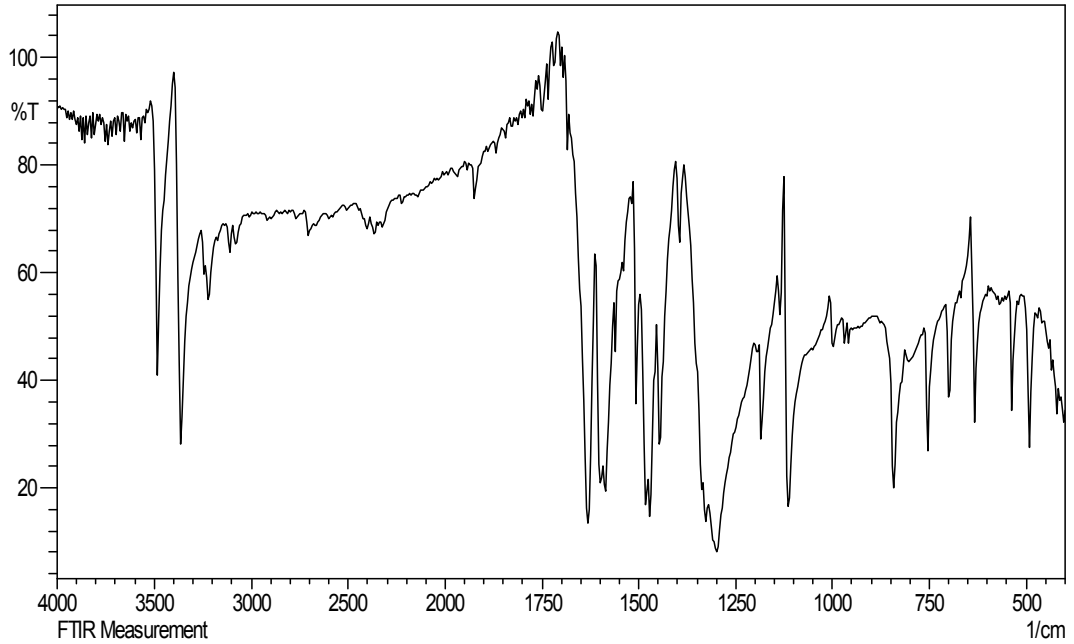
4.1.2. 4-Nitro-2-(fenildiazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin(1b) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 1590 cm^{-1} ' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1630 cm^{-1} ' deki band C=N gerilme titreşiminden, 3120 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, $1330\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

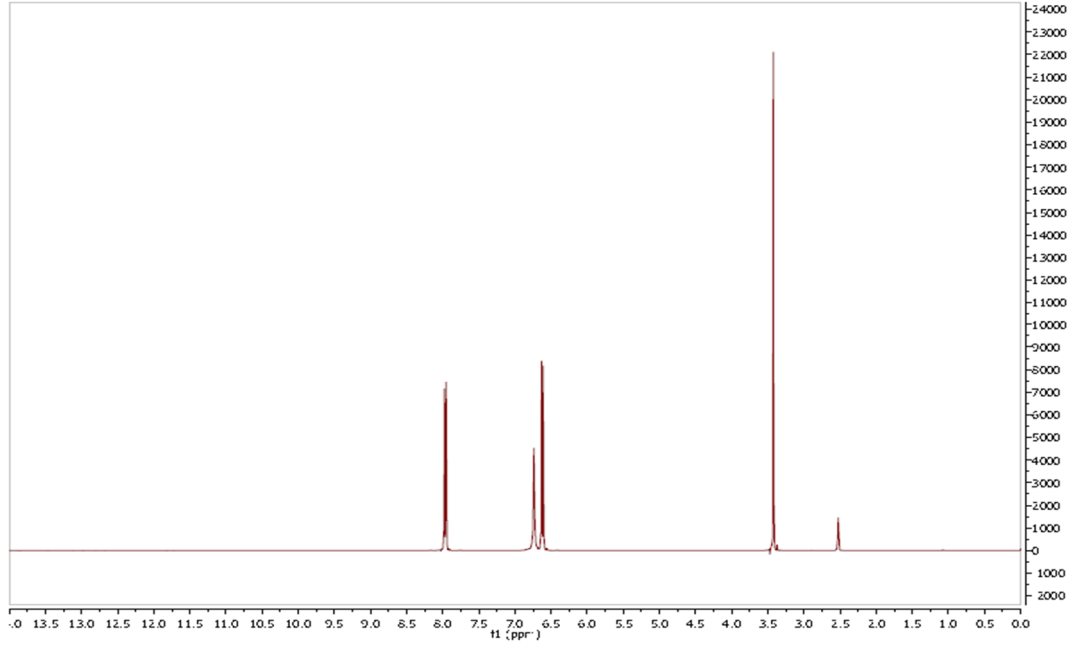
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.6), $\delta=3,44\text{ ppm}$ 'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,64\text{-}7,97\text{ ppm}$ ' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.4.Bileşik 1b



Şekil 4.5. Bileşik 1b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

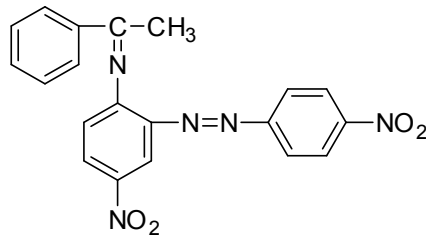


Şekil 4.6. Bileşik 1b'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

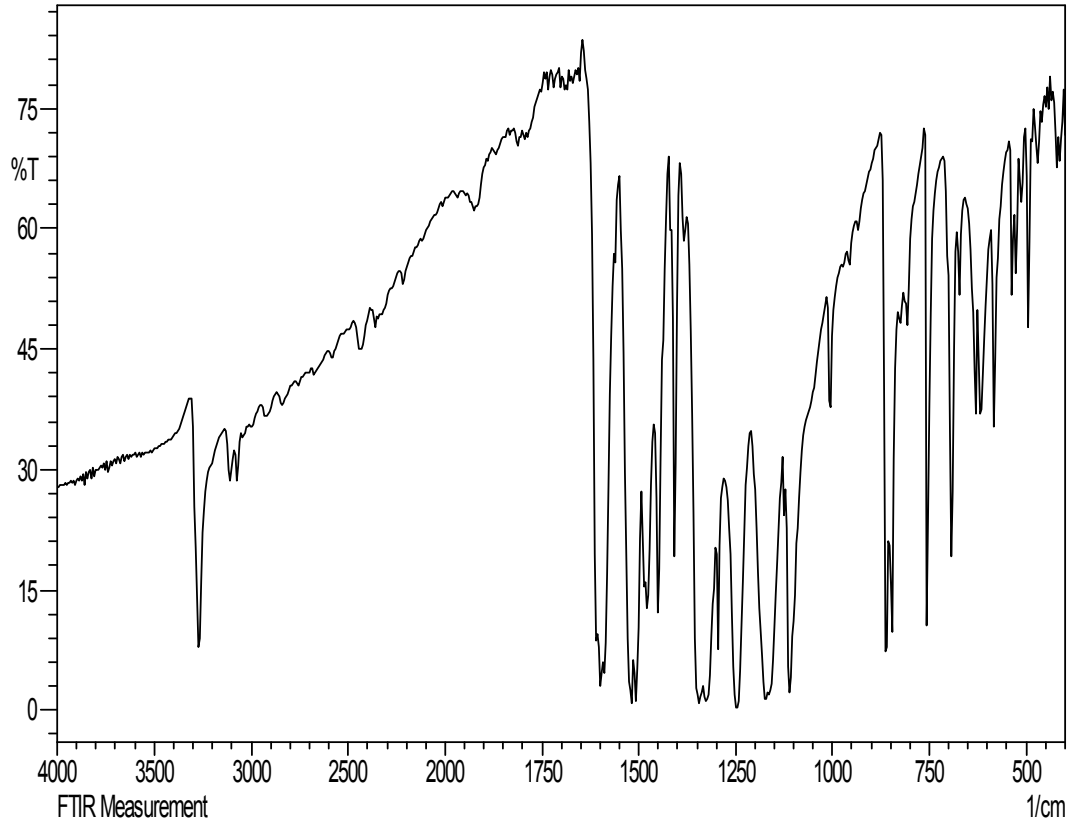
4.1.3. 4-nitro-2-((4-nitrofenil) diazenil)-N-(1-feniletilidin)anilin (1c) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.8), 1597 cm⁻¹' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1635 cm⁻¹' deki band C=N gerilme titreşiminden, 3109 cm⁻¹' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1344-1521 cm⁻¹' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

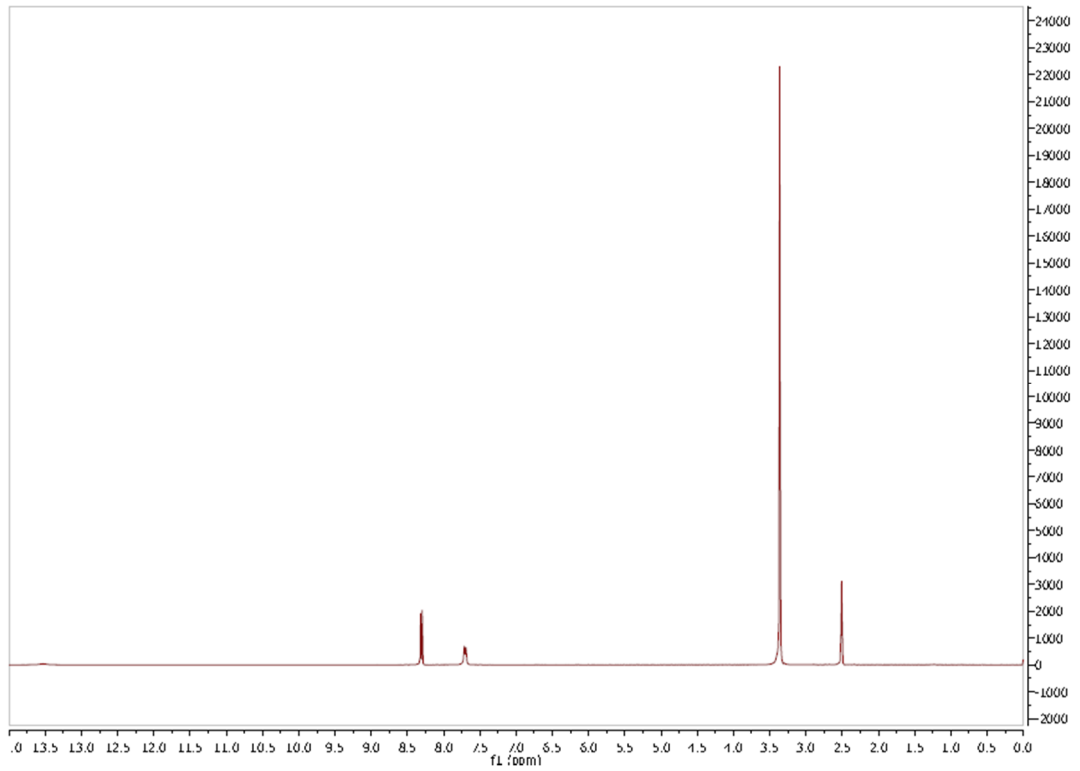
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9), δ=3,42 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=7,70-8,31 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.7. Bileşik 1c



Şekil 4.8. Bileşik 1c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

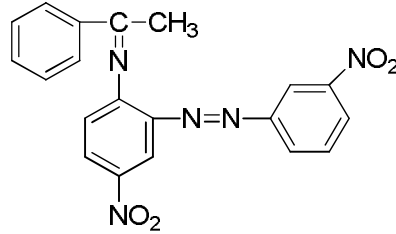


Şekil 4.9. Bileşik 1c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

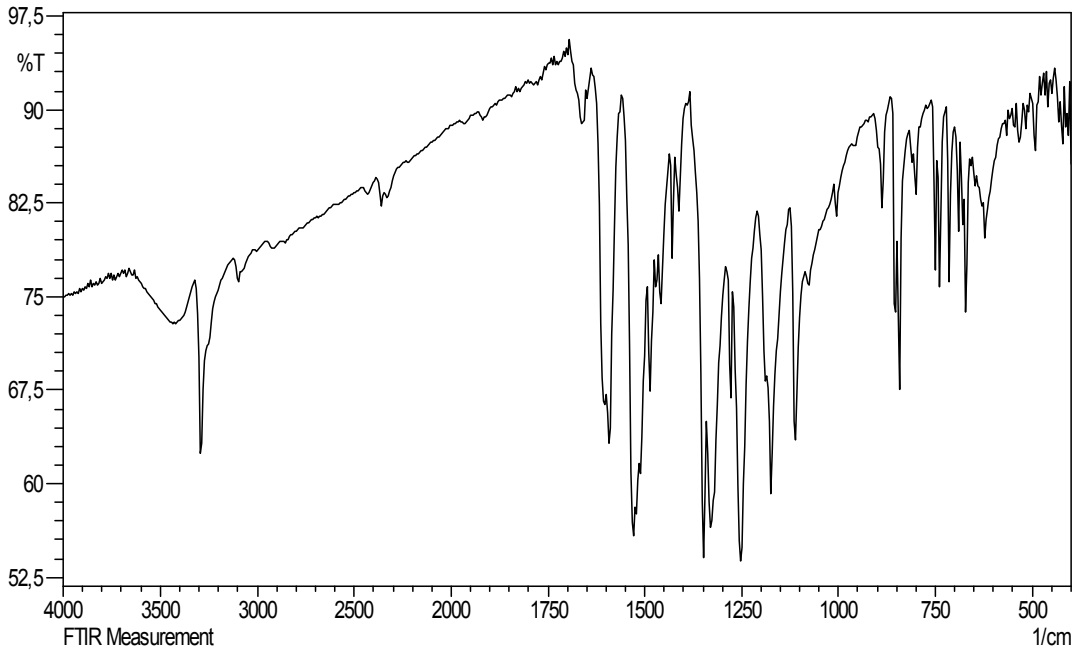
4.1.4. 4-nitro-2-((3-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin (1d) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 1591 cm^{-1} 'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1660 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 3095 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, $1348\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

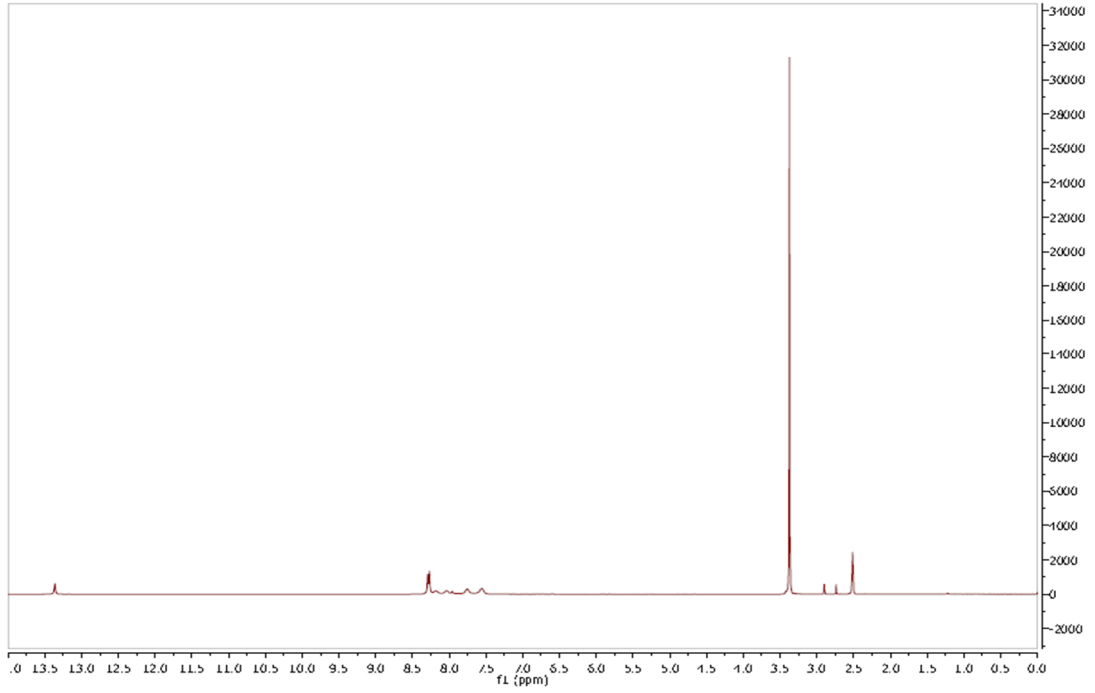
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12), $\delta=3,39$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=7,56\text{-}8,28$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.10. Bileşik 1d



Şekil 4.11. Bileşik 1d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

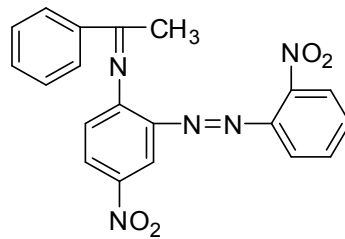


Şekil 4.12. Bileşik 1d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

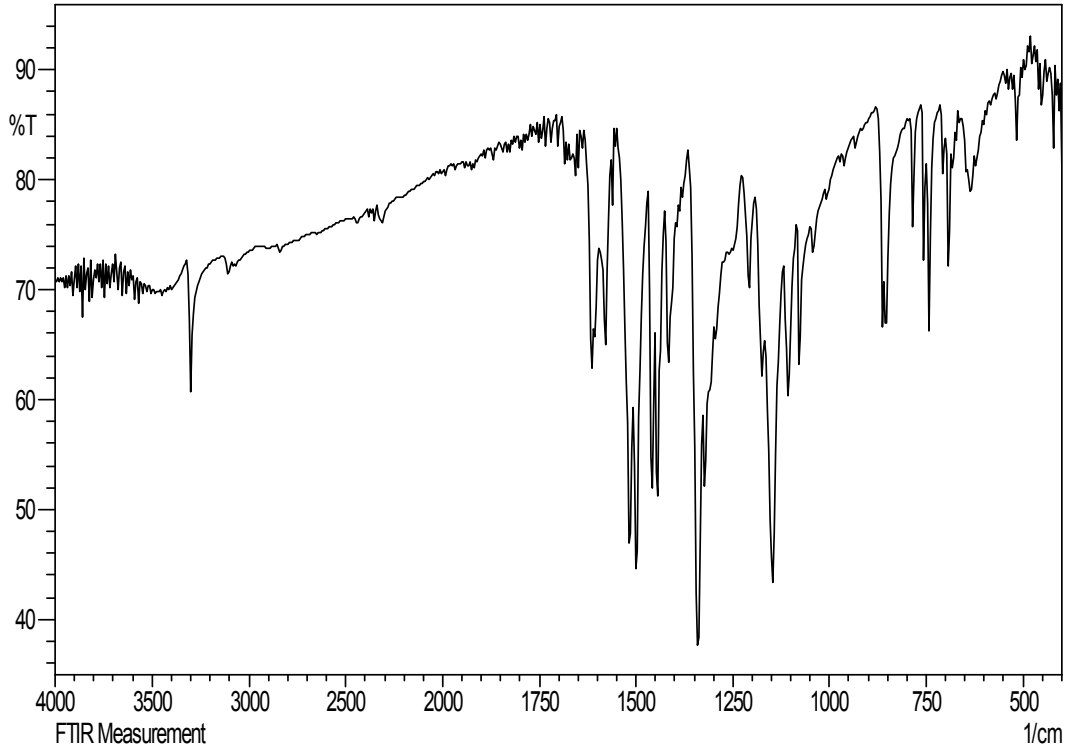
4.1.5. 4-nitro-2-((2-nitrofenil)diazenil)-N-(1-feniletildin)anilin (1e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.14), 1591 cm⁻¹' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1660 cm⁻¹' deki band C=N gerilme titreşiminden, 1338-1516 cm⁻¹' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

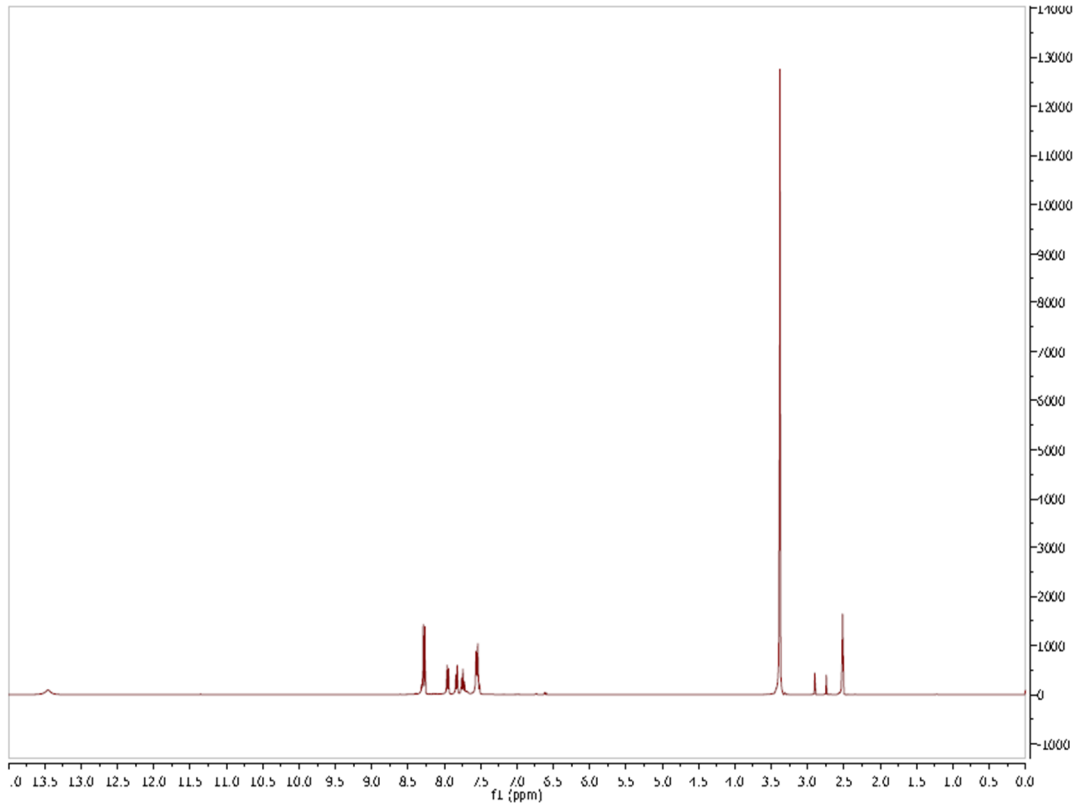
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.15), δ=3,39 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=7,54-8,28 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.13. Bileşik 1e



Şekil 4.14. Bileşik 1e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

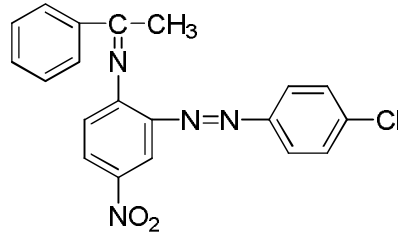


Şekil 4.15. Bileşik 1e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

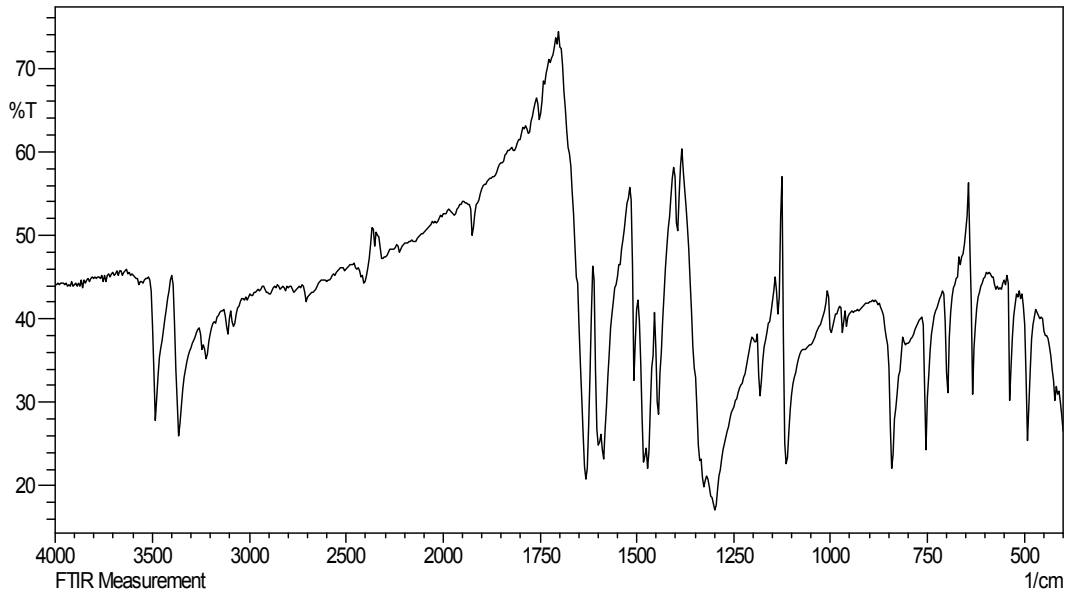
4.1.6. 4-Nitro-2-((4-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1f) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 1585 cm^{-1} ' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm^{-1} ' deki band C=N gerilme titreşiminden, 3100 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1100 cm^{-1} ' deki band Ar-Cl gerilme titreşiminden, 1350-1504 cm^{-1} ' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

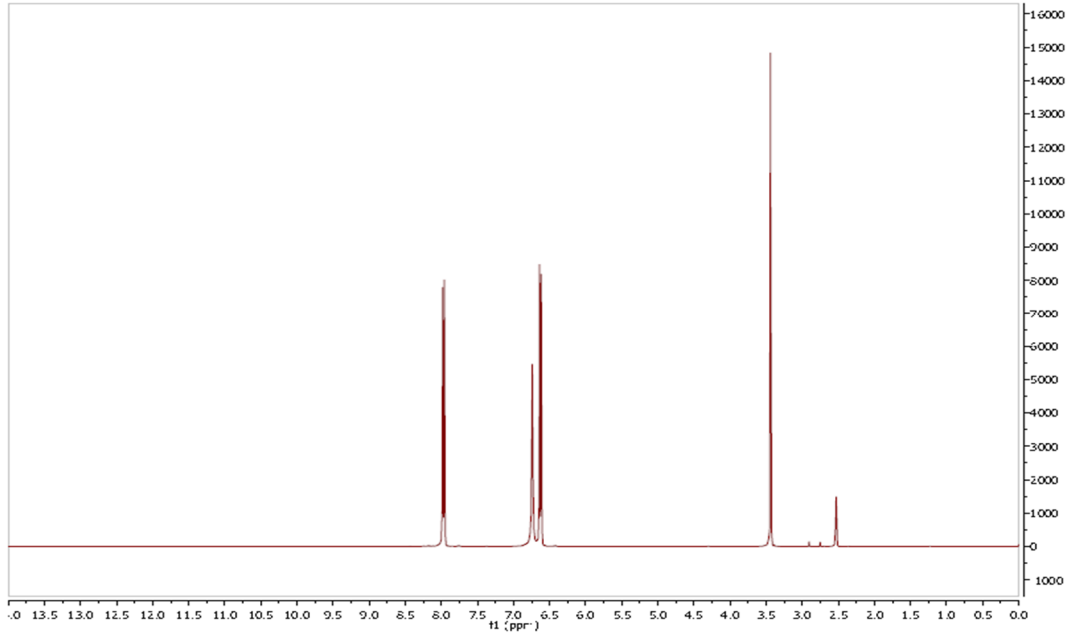
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.18), $\delta=3,47$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,63-7,97$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.16. Bileşik 1f



Şekil 4.17. Bileşik 1f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

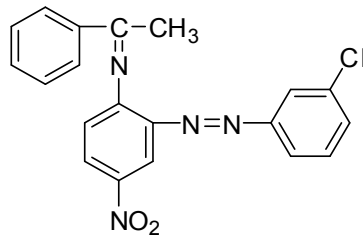


Şekil 4.18. Bileşik 1f'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

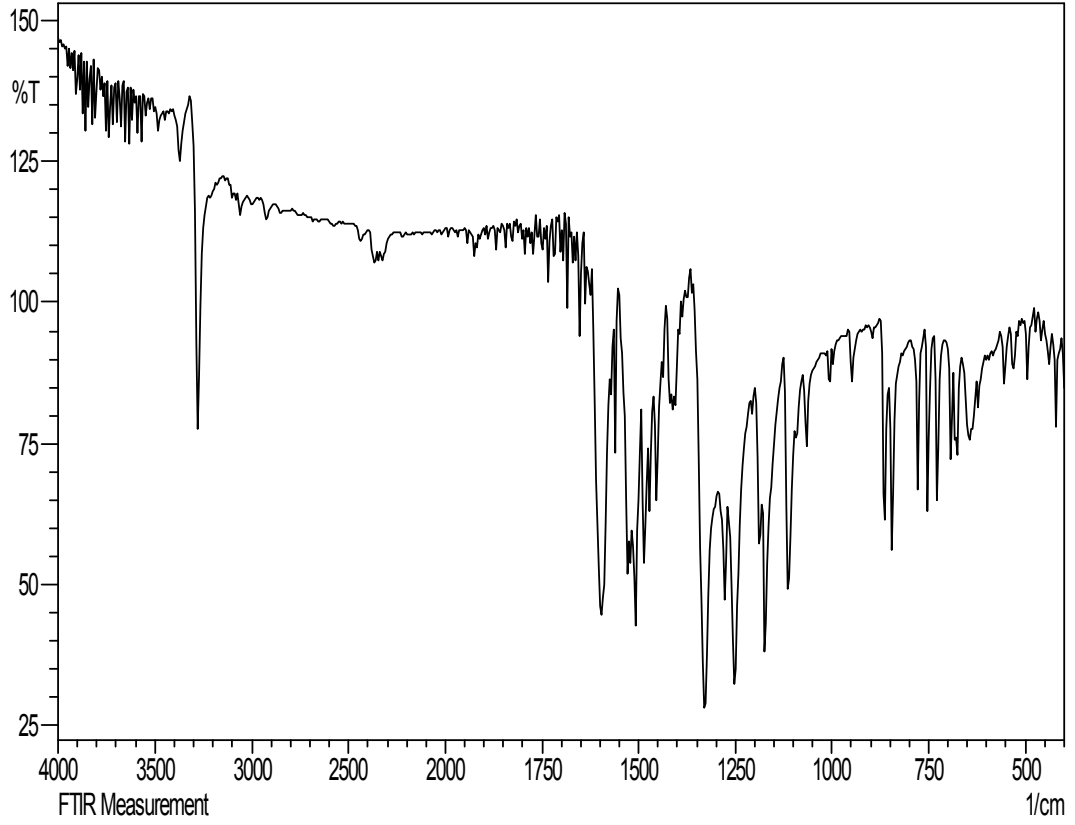
4.1.7. 4-Nitro-2-((3-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1g) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20), 1585 cm⁻¹'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1630 cm⁻¹'deki band C=N gerilme titreşiminden, 3100 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1197 cm⁻¹'deki band Ar-Cl gerilme titreşiminden, 1350-1504 cm⁻¹'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

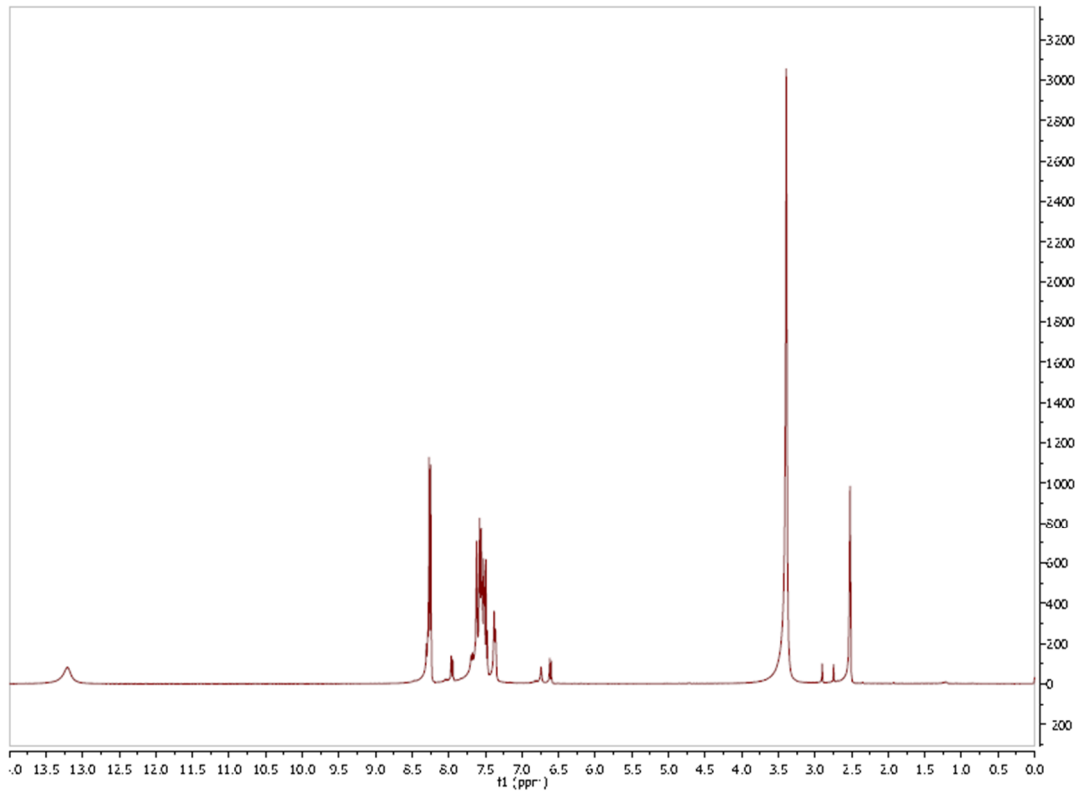
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.21), δ=3,34 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=6,62-8,27 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.19. Bileşik 1g



Şekil 4.20. Bileşik 1g'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

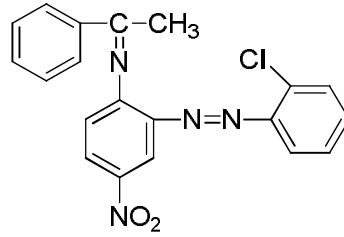


Şekil 4.21. Bileşik 1g'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

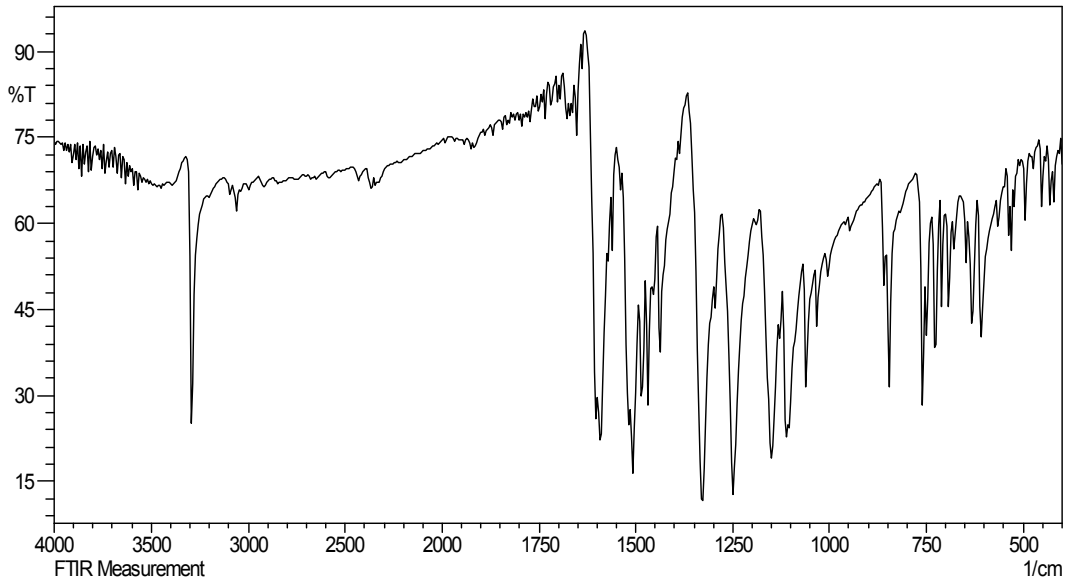
4.1.8. 4-Nitro-2-((2-klorfenil)diazenil)-N-(1-feniletillidin)anilin (1h) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.23), 1585 cm^{-1} 'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1630 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 3100 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1190 cm^{-1} 'deki band Ar-Cl gerilme titreşiminden, $1350\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

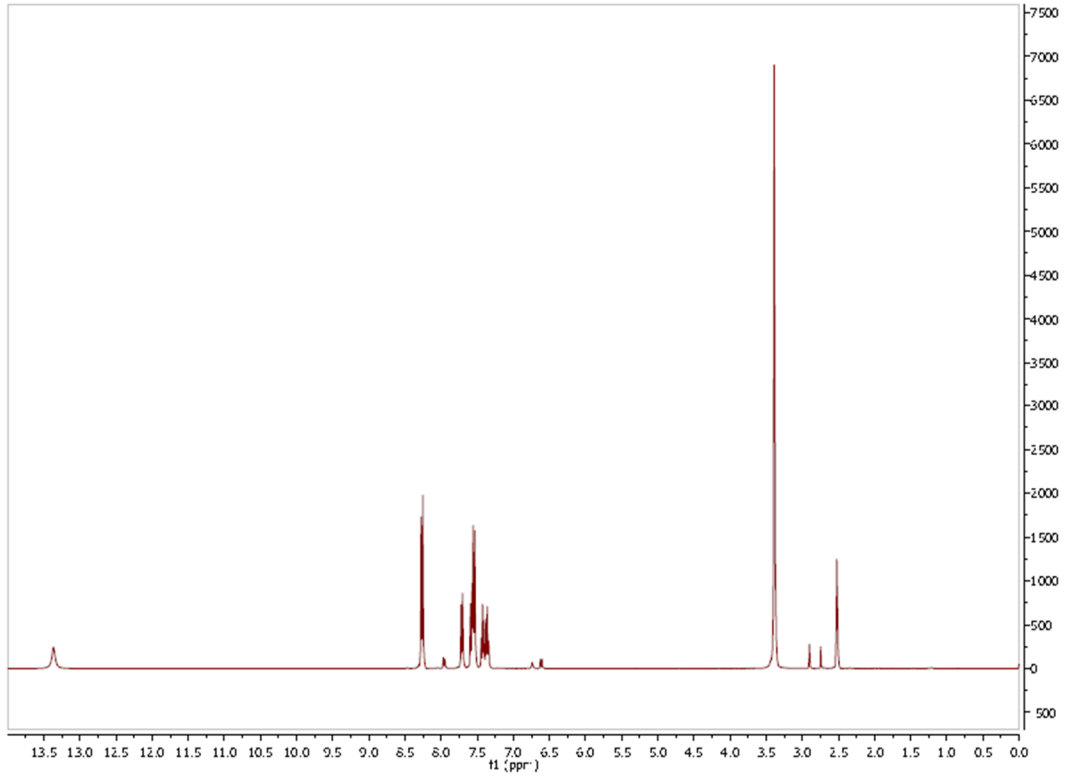
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.24), $\delta=3,34$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,61\text{-}8,26$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.22. Bileşik 1h



Şekil 4.23. Bileşik 1h'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

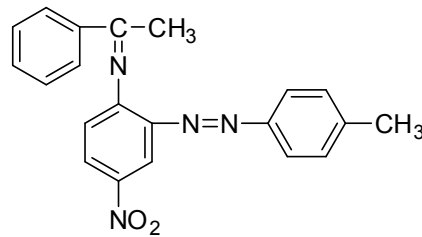


Şekil 4.24. Bileşik 1h'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

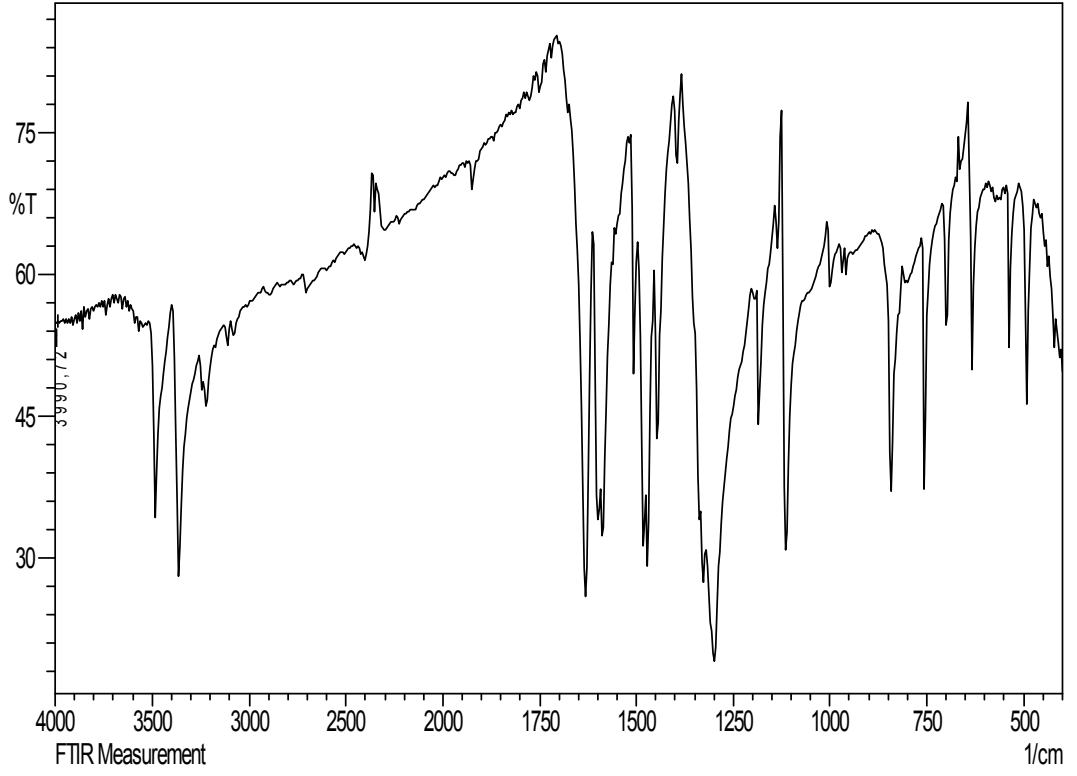
4.1.9. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(p-tolildiazenil)anilin (1i) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.26), 1587 cm⁻¹' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm⁻¹' deki band C=N gerilme titreşiminden, 1327-1504 cm⁻¹' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

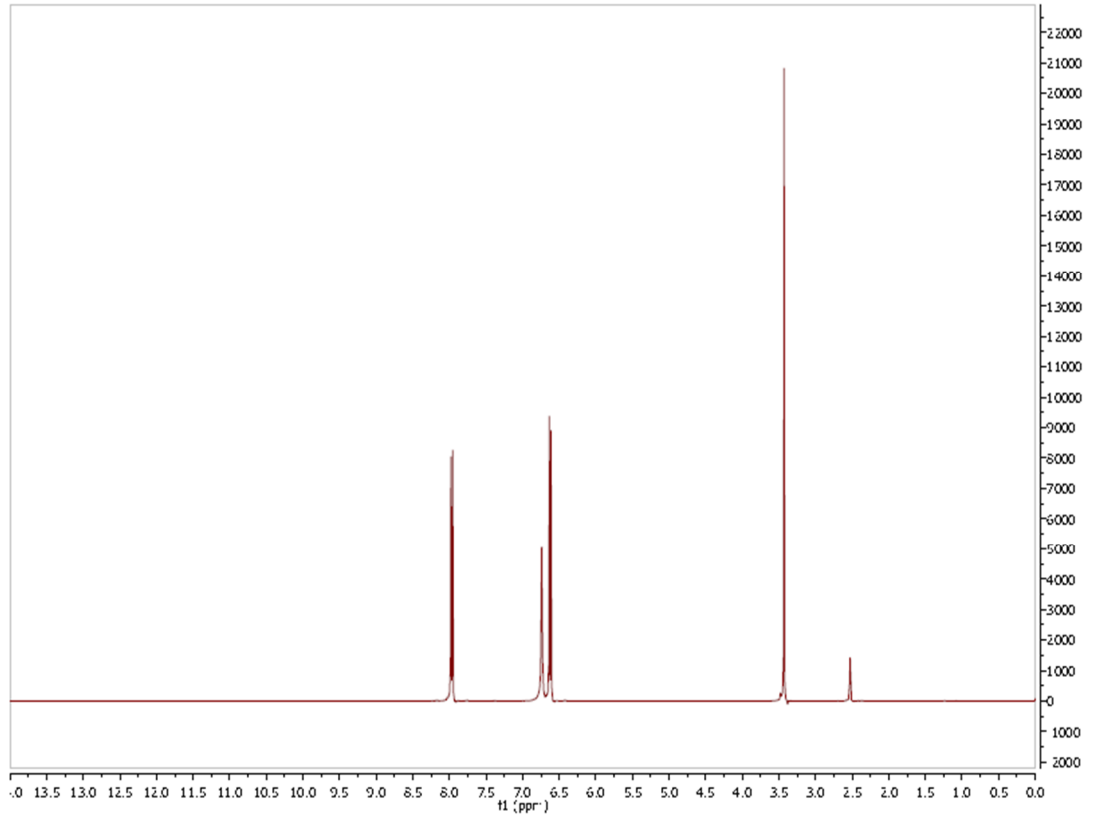
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.27), δ=3,47 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=6,65-7,97ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.25. Bileşik 1i



Şekil 4.26. Bileşik 1i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

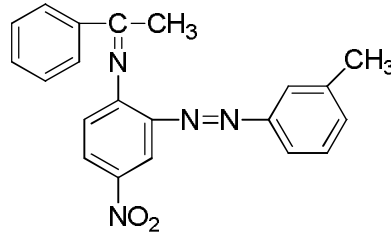


Şekil 4.27. Bileşik 1i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

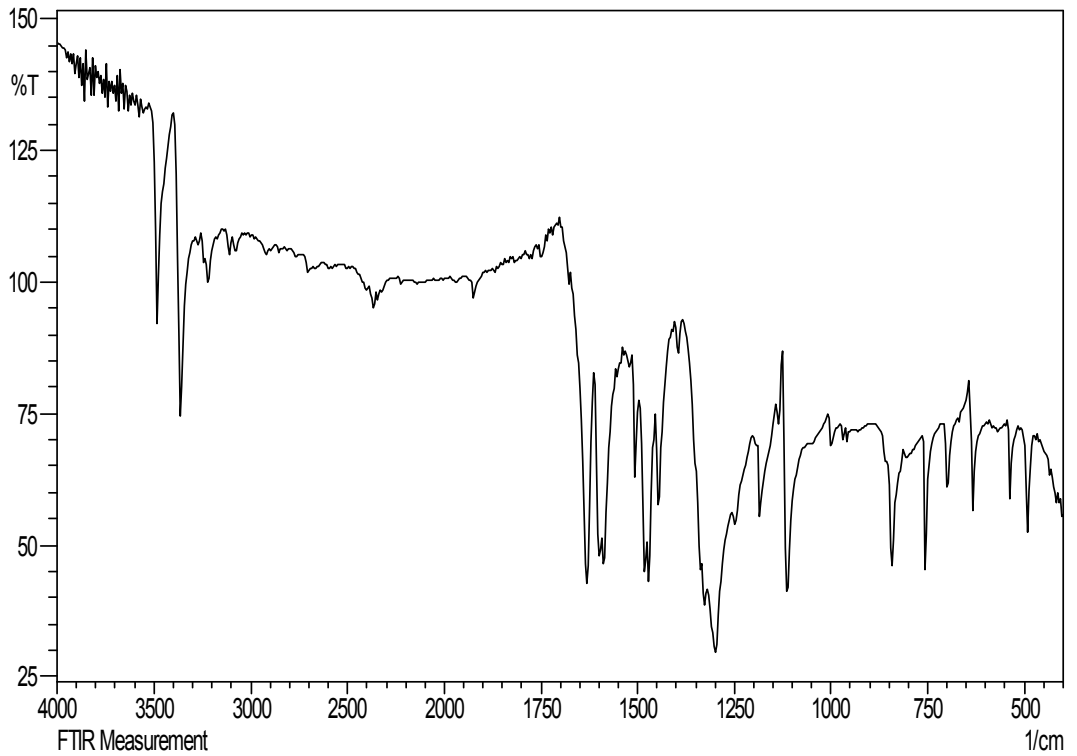
4.1.10. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(m-tolildiazenil)anilin (1j) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.29), 1587 cm^{-1} ' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm^{-1} ' deki band C=N gerilme titreşimlerinden, $1327\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$ ' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

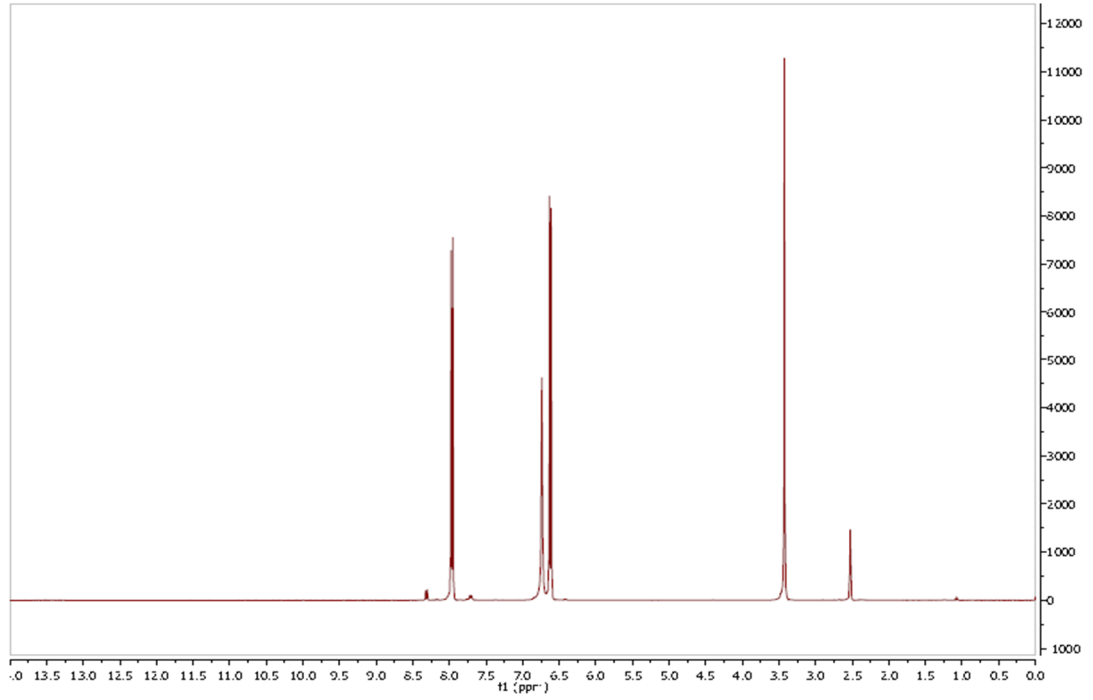
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.30), $\delta=3,46$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,62\text{-}7,97$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.28. Bileşik 1j



Şekil 4.29. Bileşik 1j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

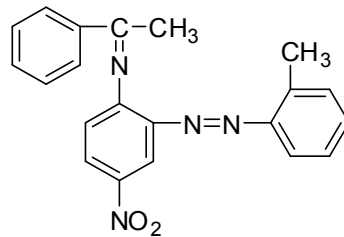


Şekil 4.30. Bileşik 1j'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

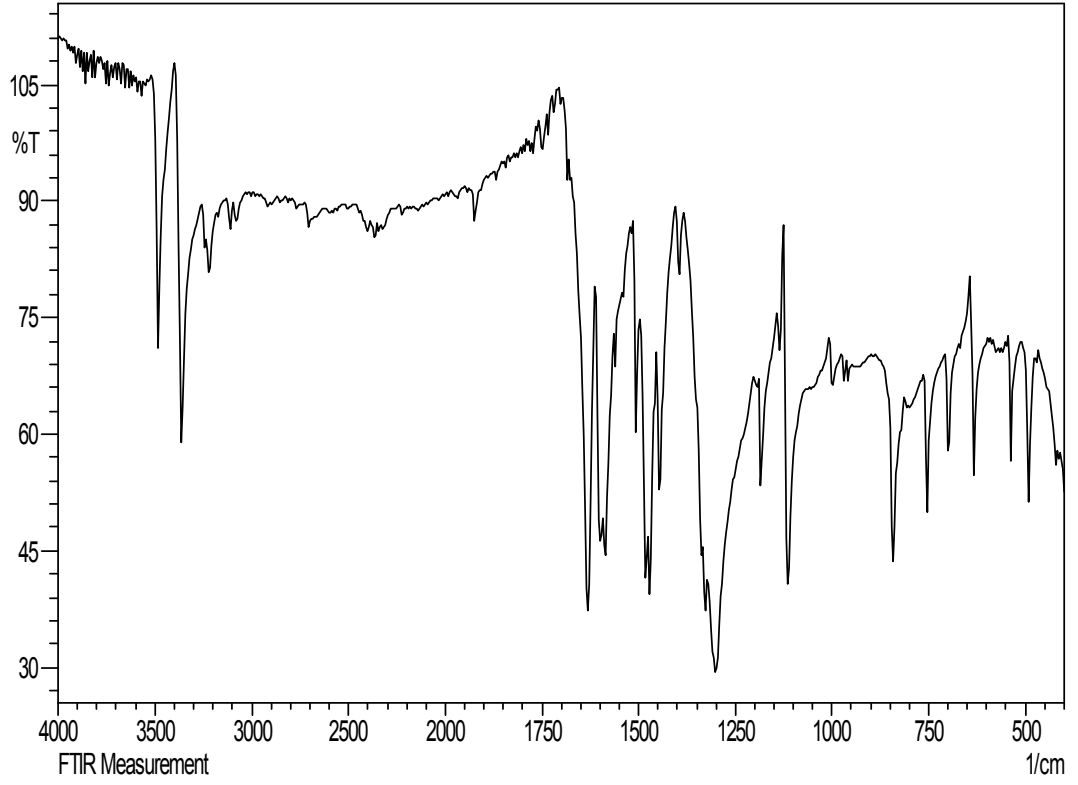
4.1.11. 4-Nitro-N-(1-feniletillidin)-2-(o-tolildiazenil)anilin (1k) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.32), 1587 cm⁻¹' deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm⁻¹' deki band C=N gerilme titreşiminden, 1327-1504 cm⁻¹' deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

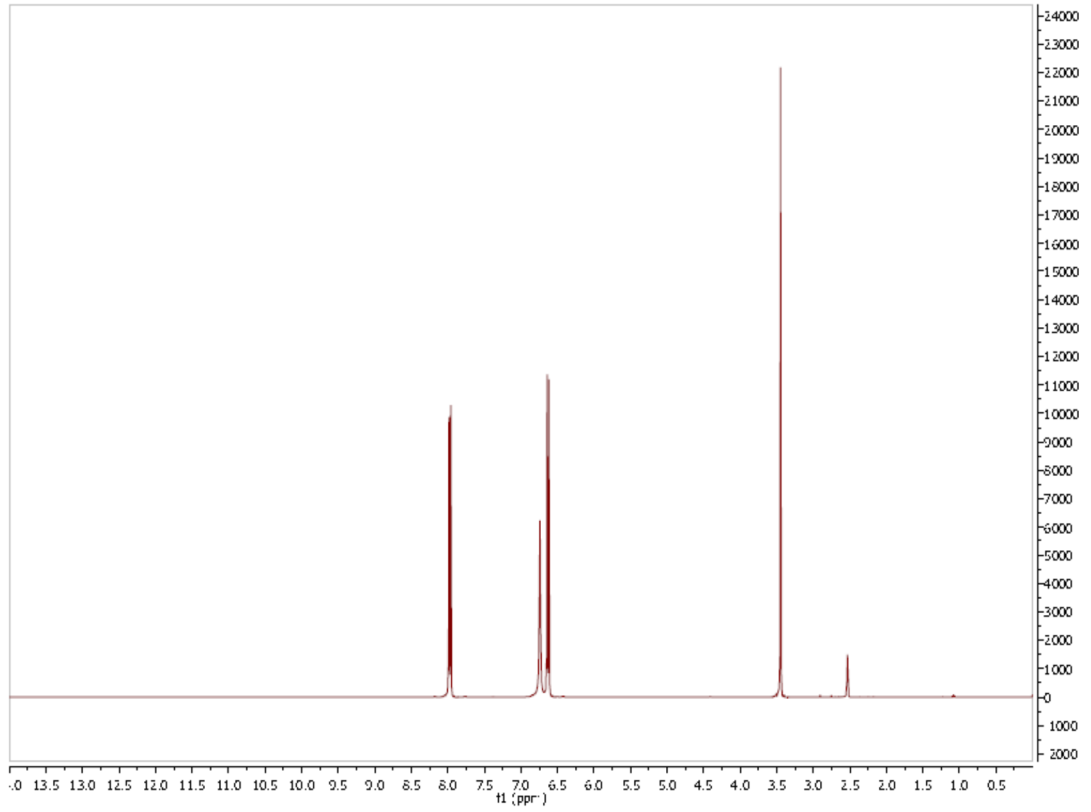
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.33), δ=3,47 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=6,65-7,97 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.31. Bileşik 1k



Şekil 4.32. Bileşik 1k'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

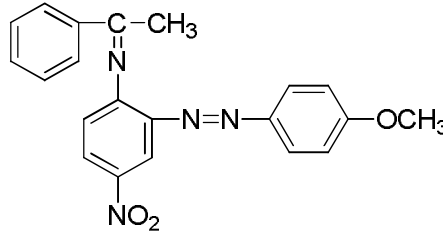


Şekil 4.33. Bileşik 1k'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

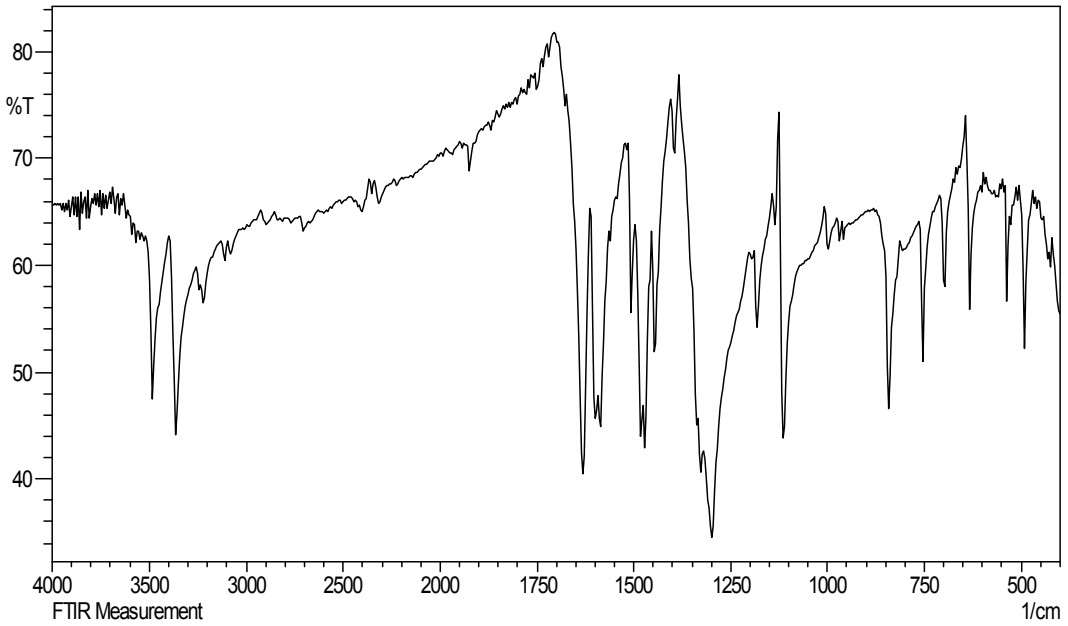
4.1.12. 2-((4-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (11)
bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.35), 1587 cm^{-1} 'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1182 cm^{-1} 'deki band Ar-O gerilme titreşiminden, 1327-1506 cm^{-1} 'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

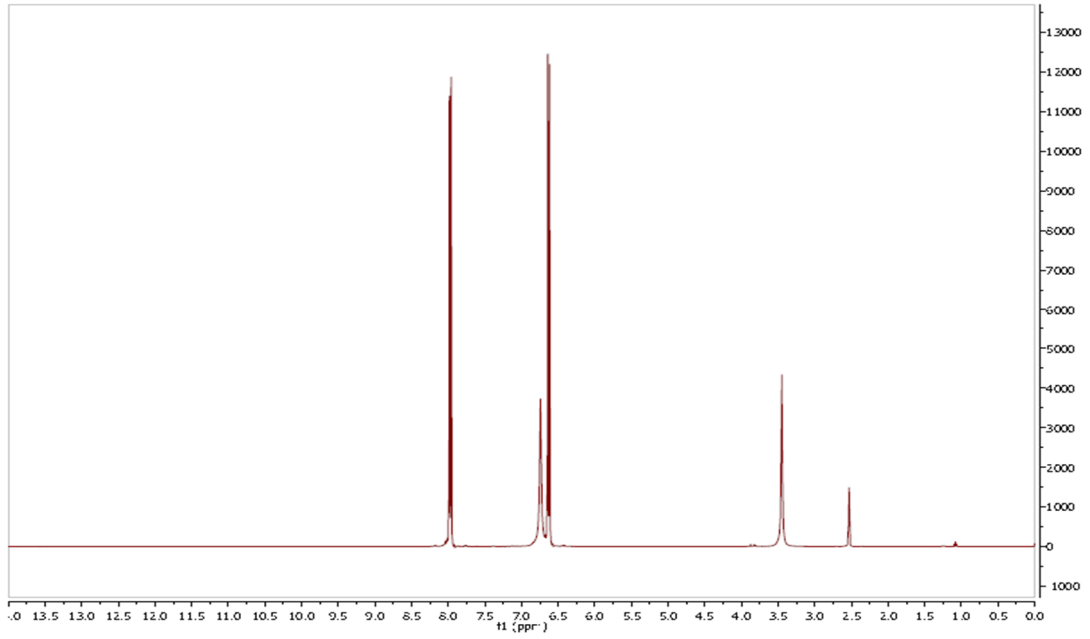
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.36), $\delta=3,46$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta=3,90$ ppm'de OCH₃ grubuna ait pik, $\delta=6,63-7,97$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.34. Bileşik 11



Şekil 4.35. Bileşik 11'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

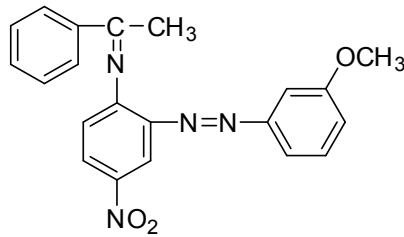


Şekil 4.36. Bileşik 11'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

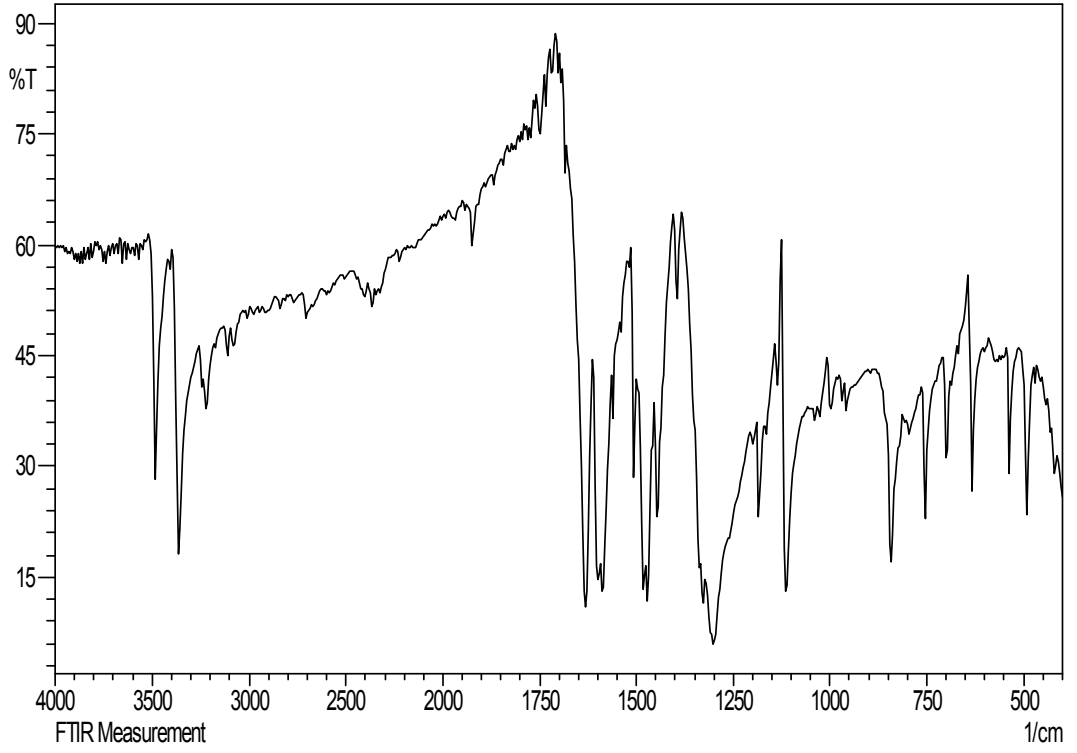
4.1.13. 2-((3-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1m) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.38), 1587 cm⁻¹'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm⁻¹'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1182 cm⁻¹'deki band Ar-O gerilme titreşiminden, 1327-1506 cm⁻¹'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

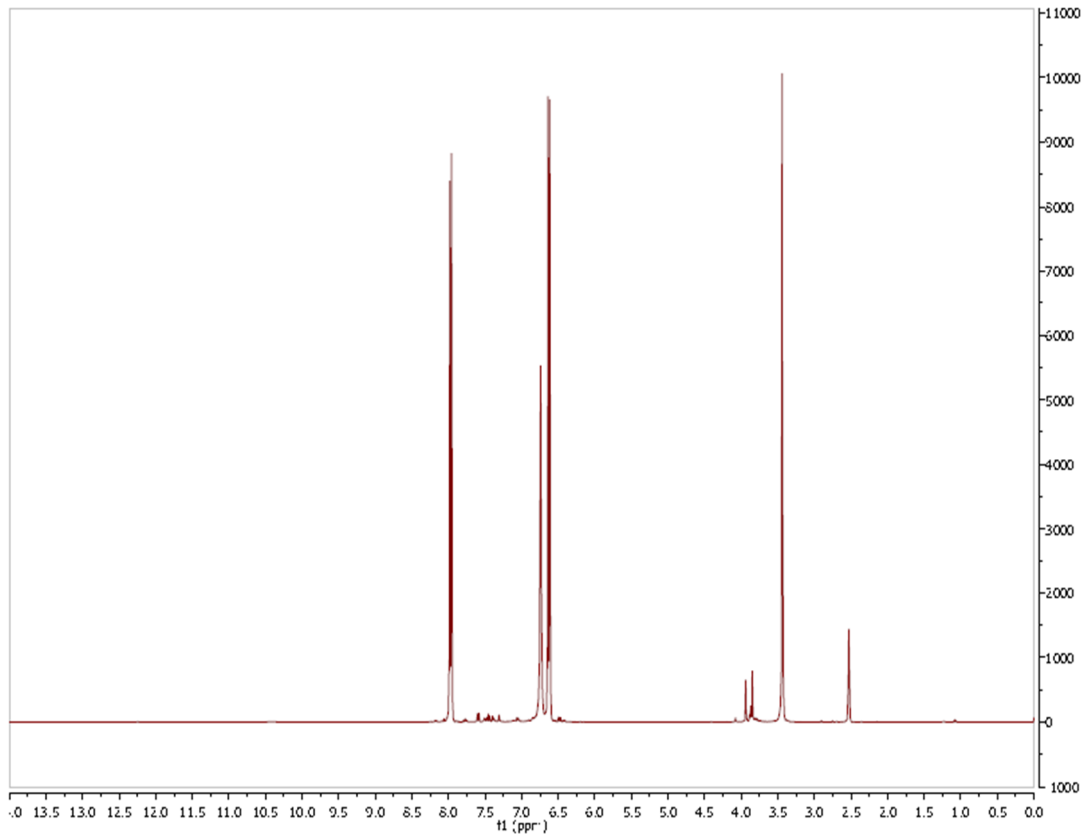
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.39), δ=3,87 ppm'de metil grubuna ait bir pik, δ=3,96 ppm'de OCH₃ grubuna ait pik, δ=6,63-7,97 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşiğin element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.37. Bileşik 1m



Şekil 4.38. Bileşik 1m'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

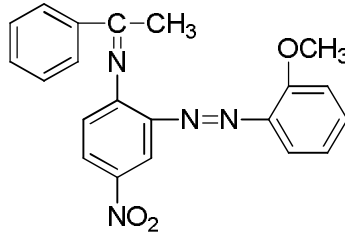


Şekil 4.39. Bileşik 1m'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

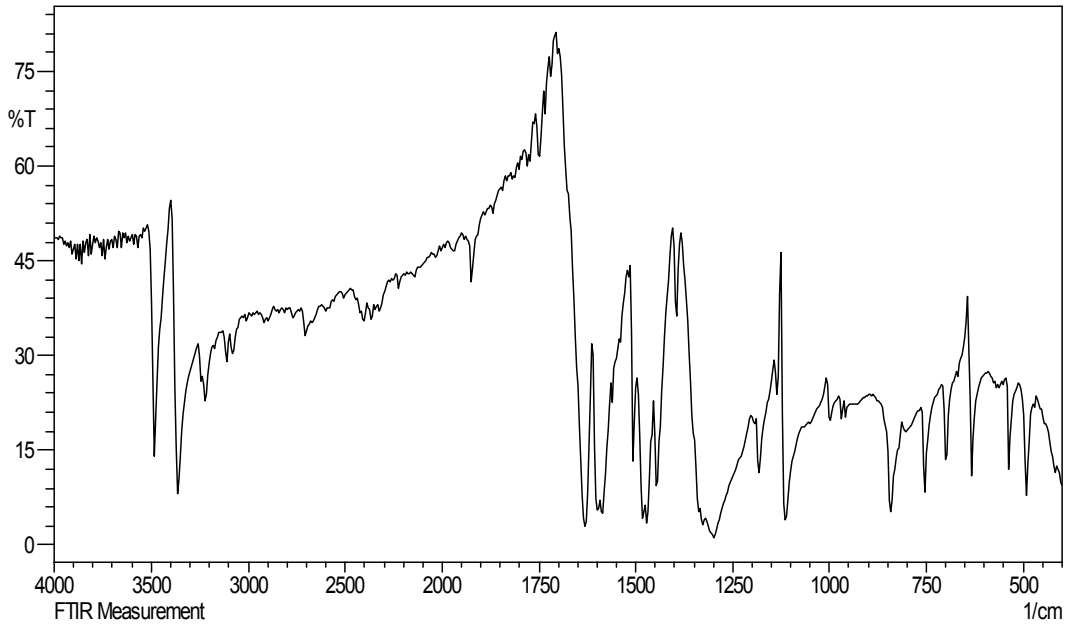
4.1.14. 2-((2-metoksifenil)diazenil)-4-nitro-N-(1-feniletillidin)anilin (1n)
bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.41), 1587 cm^{-1} 'deki band N=N gerilme titreşiminden, 1631 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1182 cm^{-1} 'deki band Ar-O gerilme titreşiminden, $1327\text{-}1506\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar Ar-NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

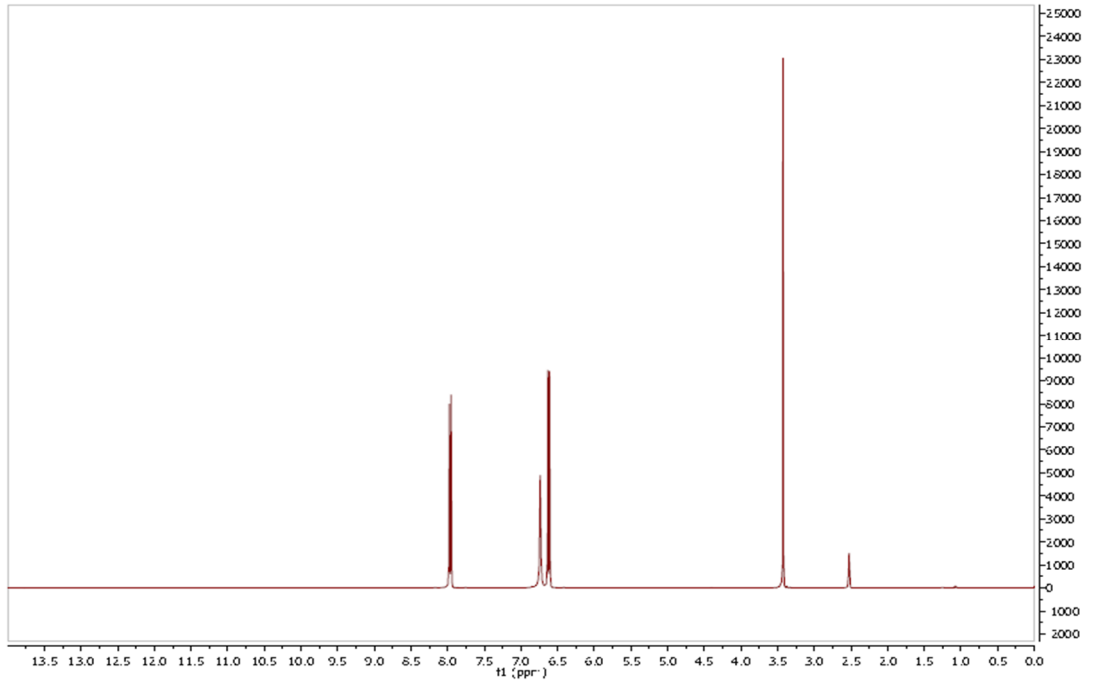
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.42), $\delta = 3,44$ ppm'de metil grubuna ait bir pik, $\delta = 3,69$ ppm'de OCH₃ grubuna ait pik, $\delta = 6,65\text{-}7,97$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler. Bileşğın element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.40. Bileşik 1n



Şekil 4.41. Bileşik 1n'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.42. Bileşik 1n'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

Çizelge 4.1. 1a-1n bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrum verileri

Madde No	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)	
	ν Ar-NO ₂	νC=N	ν N=N	ν Ar-H	Ar - H	Alifatik - H
1a	1394-1504	1631		3360	7.15-8.01	3.44(s,3H,CH ₃)
1b	1330-1500	1630	1590	3360	6.64-7.97	3.44(s,3H, CH ₃)
1c	1344-1521	1635	1597	3269	7.70-8.31	3.42(s,3H, CH ₃)
1d	1348-1525	1660	1591	3288	7.56-8.04	3.39(s,3H, CH ₃)
1e	1338-1516	1660	1591	3300	7.54-8.28	3.39(s,3H, CH ₃)
1f	1350-1504	1631	1585	3360	6.63-7.97	3.47(s,3H, CH ₃)
1g	1350-1504	1630	1585	3300	6.62-8.27	3.24(s,3H, CH ₃)
1h	1350-1504	1630	1585	3300	6.61-8.26	3.37(s,3H, CH ₃)
1i	1327-1504	1631	1587	3360	6.65-7.97	3.45(s,3H, CH ₃)
1j	1327-1500	1631	1587	3325	6.62-7.97	3.46(s,3H, CH ₃)
1k	1325-1500	1631	1587	3360	6.65-7.97	3.47(s,3H, CH ₃)
1l	1327-1506	1631	1587	3360	6.63-7.97	3.46(s,3H, CH ₃)
1m	1327-1500	1631	1587	3360	6.63-7.97	3.57(s,3H, CH ₃)
1n	1330-1500	1630	1590	3360	6.65-7.97	3.44(s,3H, CH ₃)

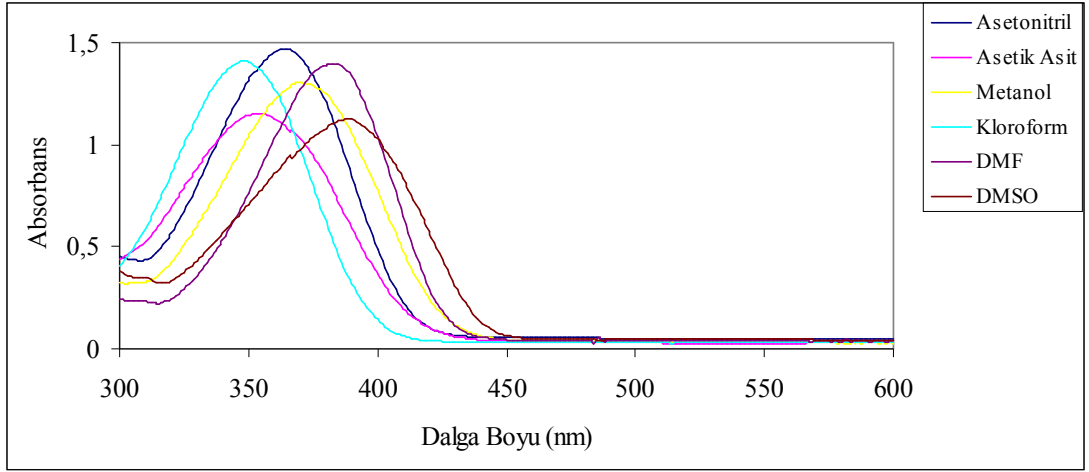
Çizelge 4.2. 1a-1n bileşiklerinin element analiz sonuçları

Madde No	Molekül Formülü	Molekül Kütlesi	%C		%H		%N	
			Hesap.	Bul.	Hesap.	Bul.	Hesap.	Bul.
1a	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	240.09	69.99	69.95	5.03	5.01	11.66	11.65
1b	$C_{20}H_{16}N_4O_2$	344.13	69.76	69.72	4.68	4.65	16.27	16.25
1c	$C_{20}H_{15}N_5O_4$	389.11	61.69	61.71	3.88	3.90	17.99	17.97
1d	$C_{20}H_{15}N_5O_4$	389.11	61.69	61.73	3.88	3.85	17.99	18.01
1e	$C_{20}H_{15}N_5O_4$	389.11	61.69	61.67	3.88	3.87	17.99	18.00
1f	$C_{20}H_{15}ClN_4O_2$	378.09	63.41	63.44	3.99	3.97	14.79	14.75
1g	$C_{20}H_{15}ClN_4O_2$	378.09	63.41	63.39	3.99	4.00	14.79	14.77
1h	$C_{20}H_{15}ClN_4O_2$	378.09	63.41	63.40	3.99	3.92	14.79	14.78
1i	$C_{21}H_{18}N_4O_2$	358.14	70.38	70.36	5.06	5.08	15.63	15.65
1j	$C_{21}H_{18}N_4O_2$	358.14	70.38	70.35	5.06	5.03	15.63	15.67
1k	$C_{21}H_{18}N_4O_2$	358.14	70.38	70.40	5.06	5.02	15.63	15.60
1l	$C_{21}H_{18}N_4O_3$	375.14	67.37	67.40	4.85	4.83	14.96	14.92
1m	$C_{21}H_{18}N_4O_3$	375.14	67.37	67.35	4.85	4.87	14.96	14.94
1n	$C_{21}H_{18}N_4O_3$	375.14	67.37	67.38	4.85	4.82	14.96	15.00

4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

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

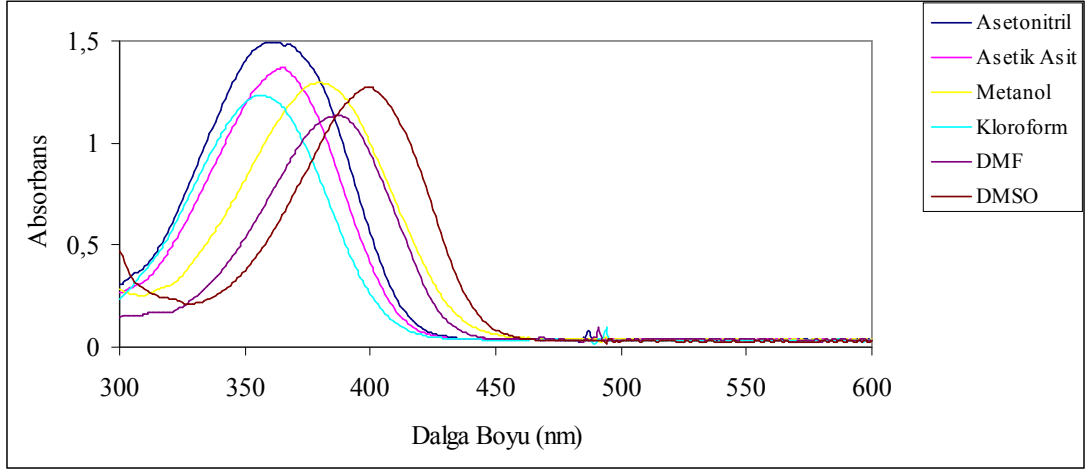
Bileşik 1a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.43'de görülmektedir.



Şekil 4.43. Bileşik 1a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Kloroform, asetikasit içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

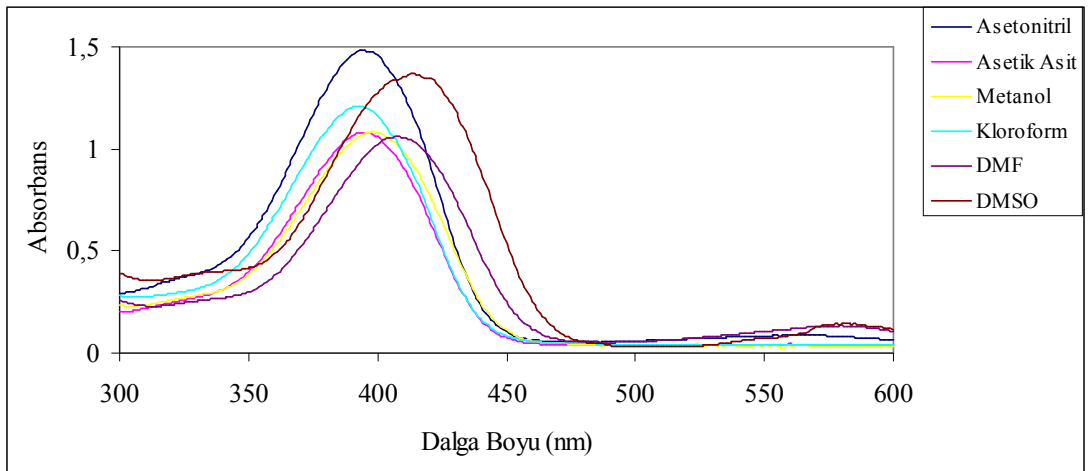
Bileşik 1b'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.44' de görülmektedir.



Şekil 4.44. Bileşik 1b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1b' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve asetikasit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO, DMF ve metanol içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğramaktadır.

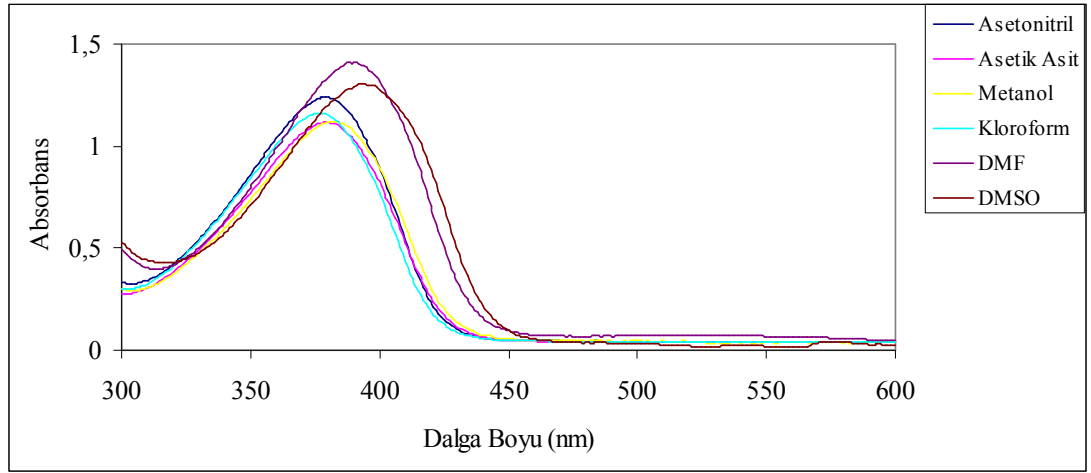
Bileşik 1c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.45' de görülmektedir.



Şekil 4.45. Bileşik 1c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

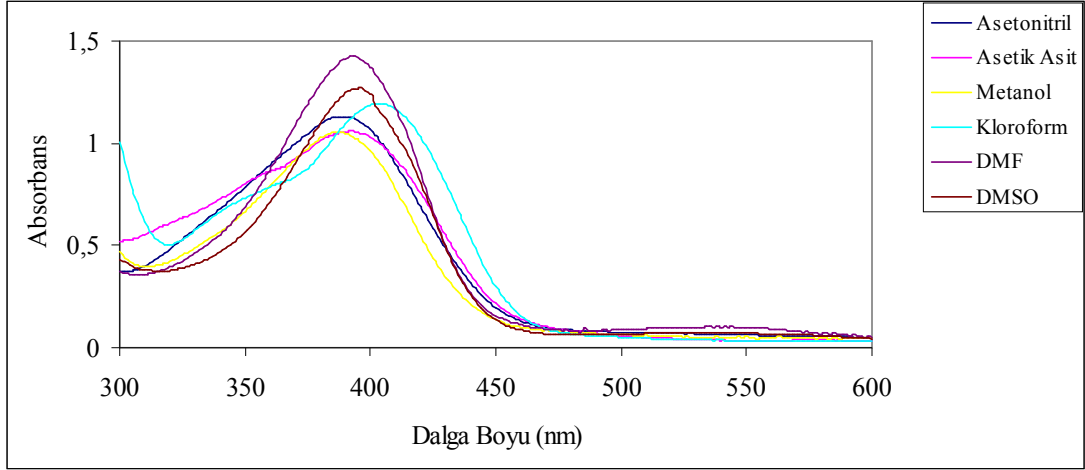
Bileşik 1d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, kloroform asetikasit ve içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.46' de görülmektedir.



Şekil 4.46. Bileşik 1d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, metanol, ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

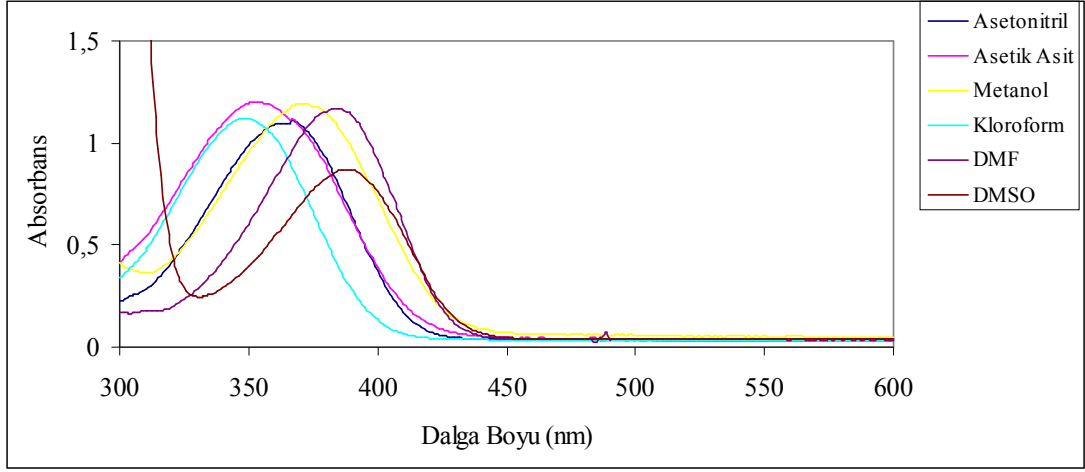
Bileşik 1e'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.47' de görülmektedir.



Şekil 4.47. Bileşik 1e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1e'nin DMSO, DMF, asetonitril ve metanol içindeki absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetik asit içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum gözlenmektedir. Asetikasit, metanol ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO, DMF ve kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Ayrıca kloroform ve asetik asit içerisinde alınan spektrumda kısa dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

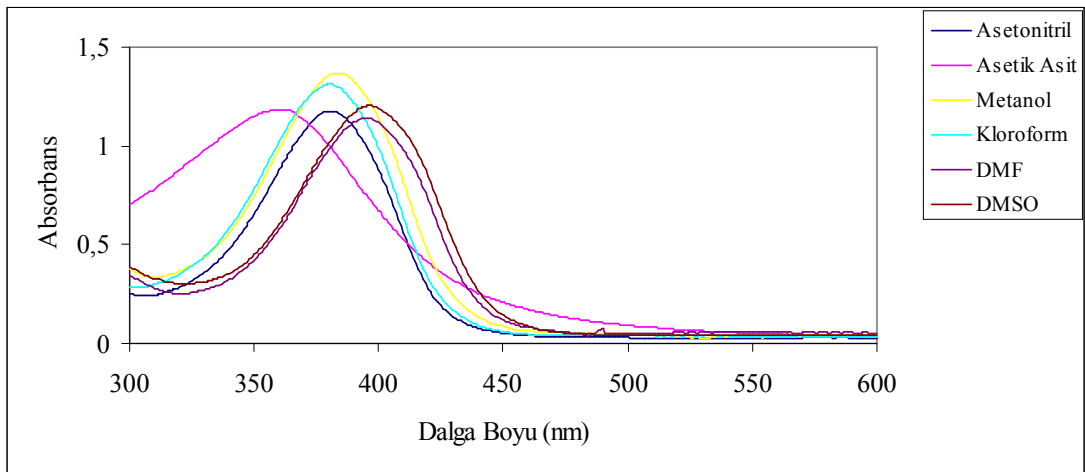
Bileşik 1f'ın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.48' de görülmektedir.



Şekil 4.48. Bileşik 1f'ın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1f'ın DMSO, DMF, metanol ve kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol,asetikasit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Kloroform içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

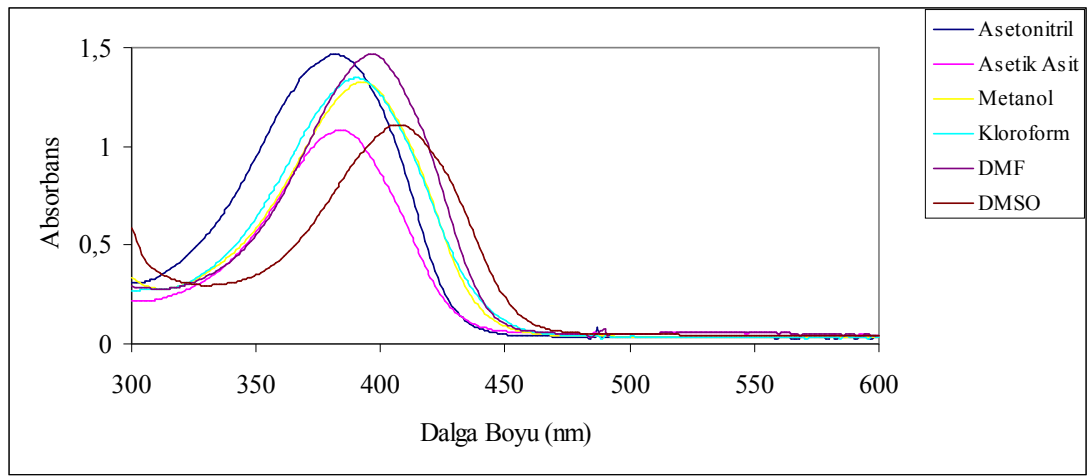
Bileşik 1g'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.49' de görülmektedir.



Şekil 4.49. Bileşik 1g'ın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1g'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, metanol ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

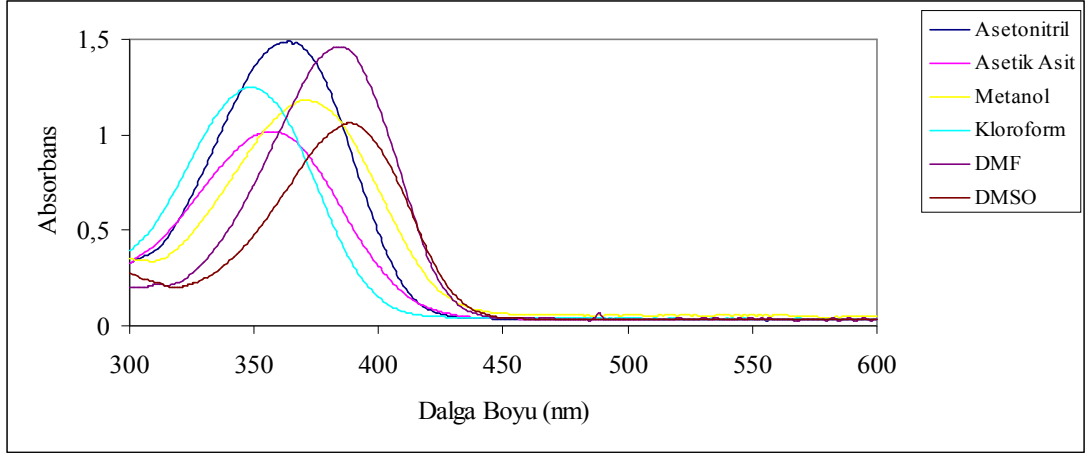
Bileşik 1h'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.50' de görülmektedir.



Şekil 4.50. Bileşik 1h' ın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1h'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, metanol, asetikasit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

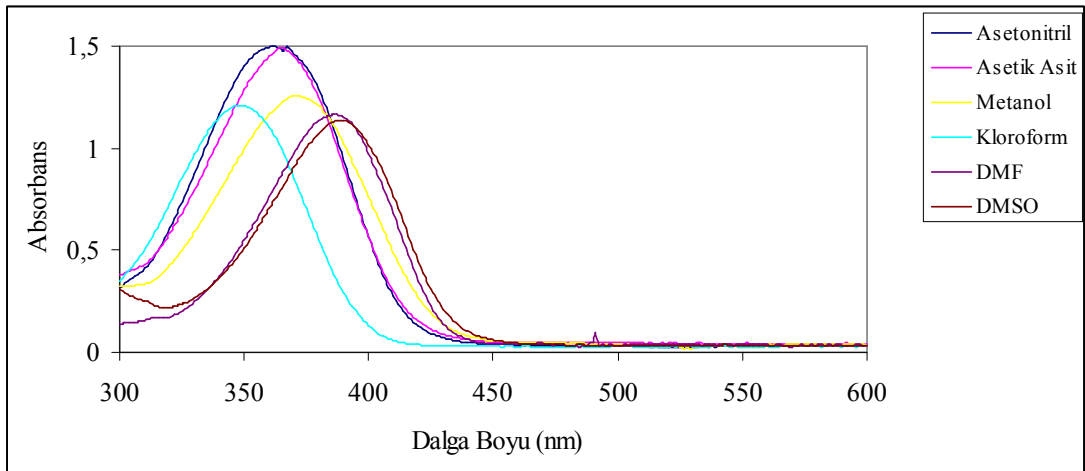
Bileşik 1i'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.51' de görülmektedir.



Şekil 4.51. Bileşik 1i' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1i'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol, asetikasit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, Kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

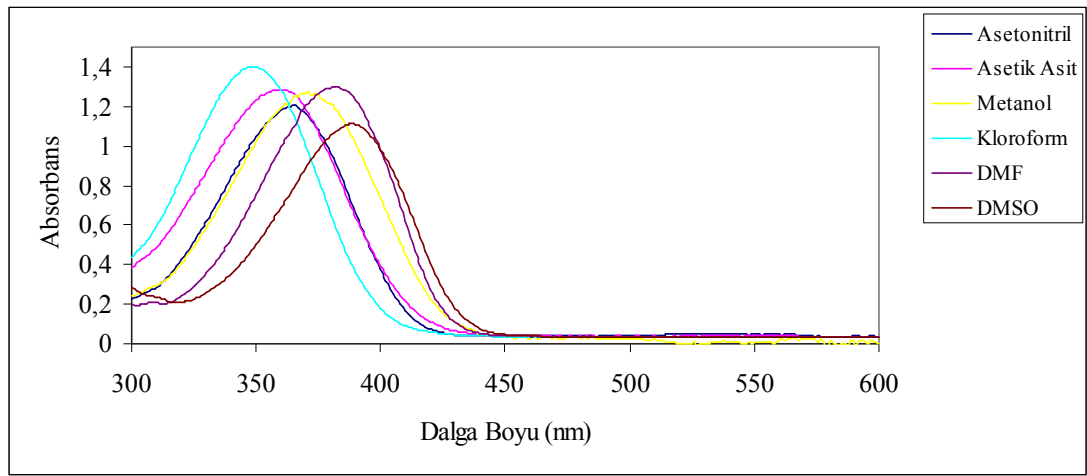
Bileşik 1j'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.52' de görülmektedir.



Şekil 4.52. Bileşik 1j' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1j'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol, asetikasit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, Kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

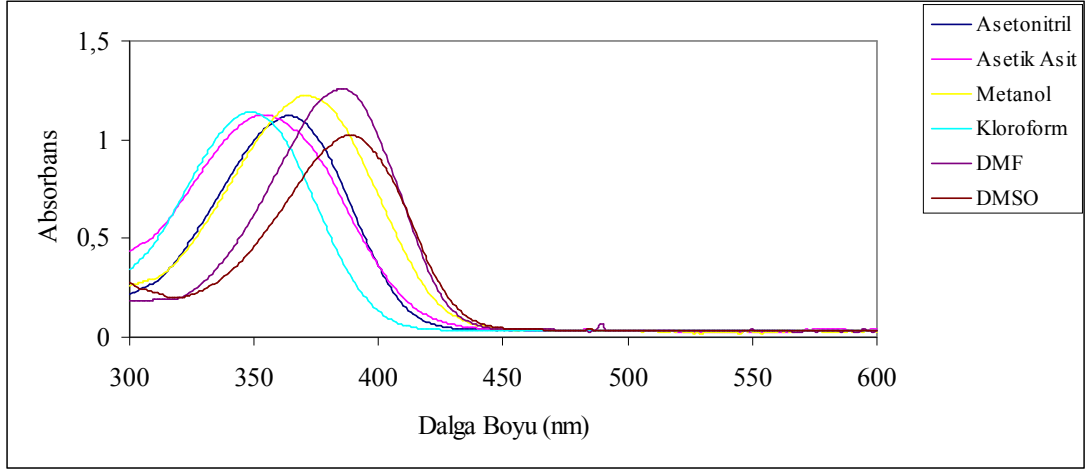
Bileşik 1k'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.53' de görülmektedir.



Şekil 4.53. Bileşik 1k' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1k'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol, asetikasit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, Kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

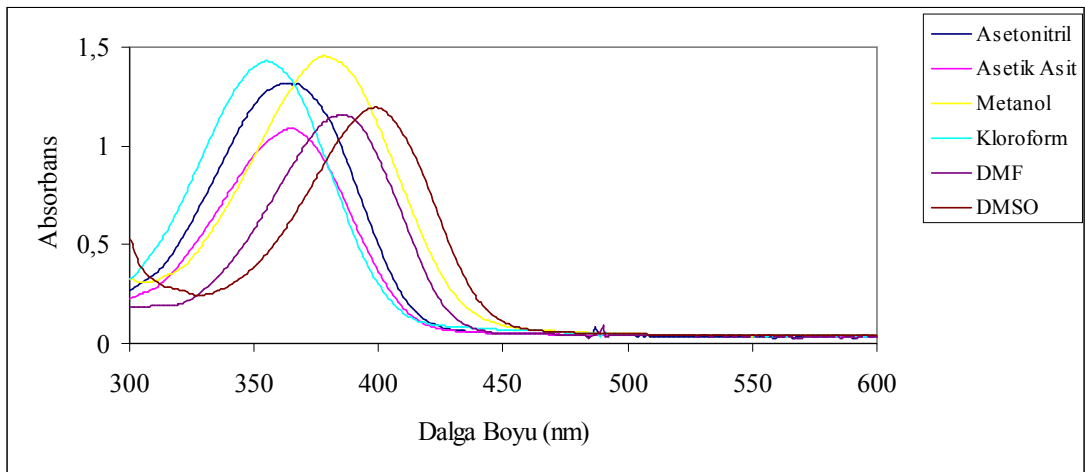
Bileşik 11'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.54' de görülmektedir.



Şekil 4.54. Bileşik 11' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 11'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, asetikasit ve kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

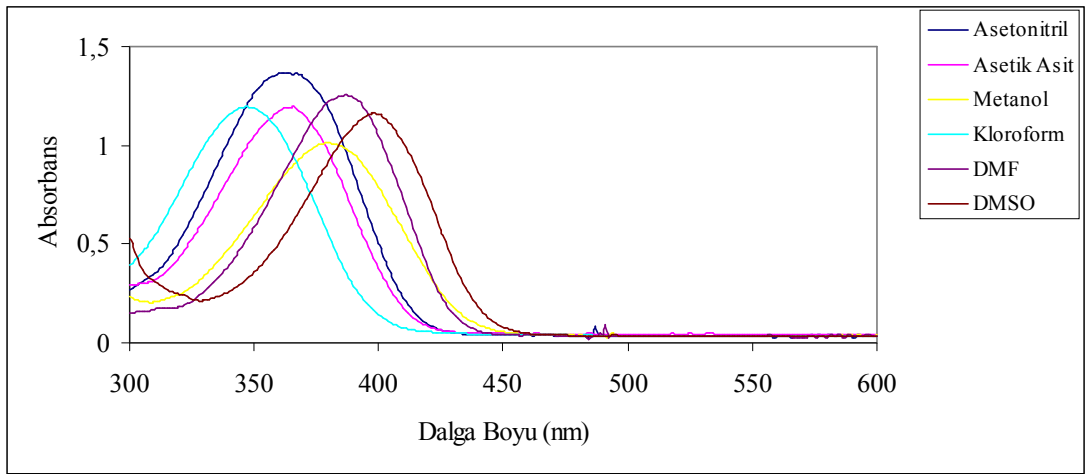
Bileşik 1m'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.55' de görülmektedir.



Şekil 4.55. Bileşik 1m' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1m'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetikasit, metanol, asetonitril ve DMF içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Bileşik 1n'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.56' de görülmektedir.



Şekil 4.56. Bileşik 1n' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1n'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu iki maksimum gözlenmektedir. Asetikasit metanol ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, kloroform içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Çizelge4.3.Bileşiklerin 1(a-n) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

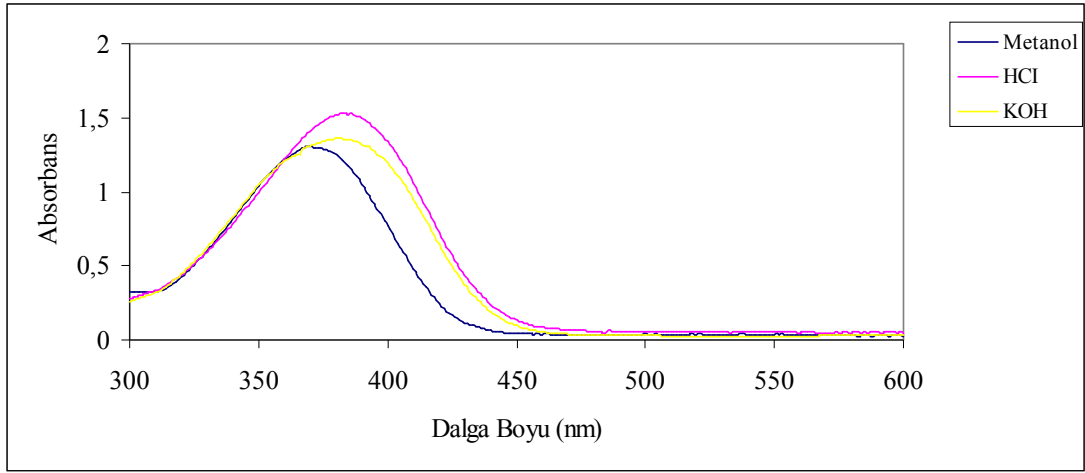
Madde No	Asetonitril	Asetik asit	Metanol	Kloroform	DMF	DMSO
1a	365	354	370	349	382	389
1b	359	365	379	357	387	400
1c	394	395	398	393	406	414
1d	379	380	382	377	388	393
1e	388	361-392	388	404	394	396
1f	364	367	370	346	384	383
1g	381	361	385	381	394	397
1h	381	384	394	390	398	406
1i	362	358	370	349	383	389
1j	362	365	370	348	387	389
1k	366	359	371	348	382	389
1l	364	354	371	349	385	388
1m	362	365	378	355	386	399
1n	367	366	380	347	387	398

Tablo 4,3'de, 1(a-n)bileşiklerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M'lık çözeltilerinin 300-600 nm aralığında ölçülen UV absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre 1a, 1b, 1c, 1d, 1f, 1g, 1h, 1i, 1j, 1k, 1l, 1m ve 1nbileşikleri için bütün çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki görülürken, 1e bileşiklerinin asetik asitiçerisindeki spektrumlarında gözlenen maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu sonuçlara göre 1a, 1b, 1c, 1d, 1f, 1g, 1h, 1i, 1j, 1k, 1l, 1m ve 1n bileşikleri bütün çözücülerde tek bir tautomerik yapıda bulunurken, 1ebileşiği asetik asitiçinde hem tautomerik yapı hemde anyonik veya kationik formda bulunabileceğini göstermektedir.

4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz İlavesi ile Değişimin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan KOH (stok çözeltiden tekrar alınıp baz ilave edilmiştir) ve metanol içinde hazırlanan HCl (stok çözeltiden tekrar alınıp asit ilave edilmiştir) ilave edilerek alınan spektrumları verilmektedir. Çizelge 4,4’de özetlenmektedir.

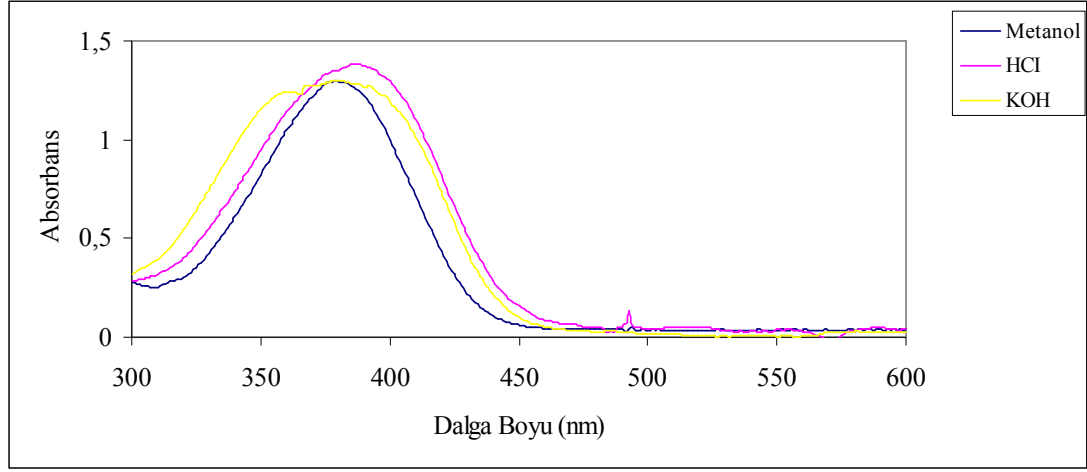
Bileşik 1a’ nın metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.57 da topluca verilmiştir.



Şekil 4.57. Bileşik 1a'nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1a’ nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

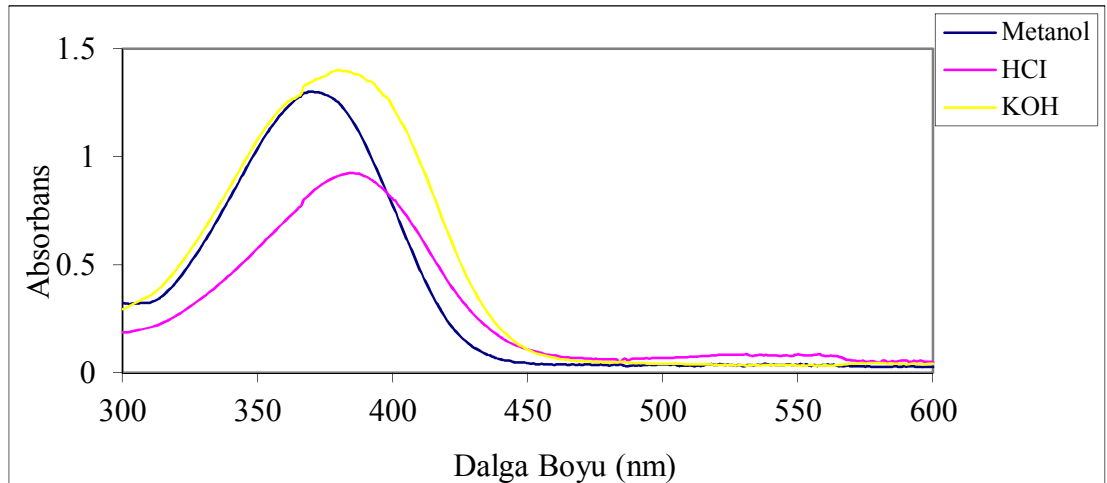
Bileşik 1b' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.58' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.58. Bileşik 1b' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1b' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

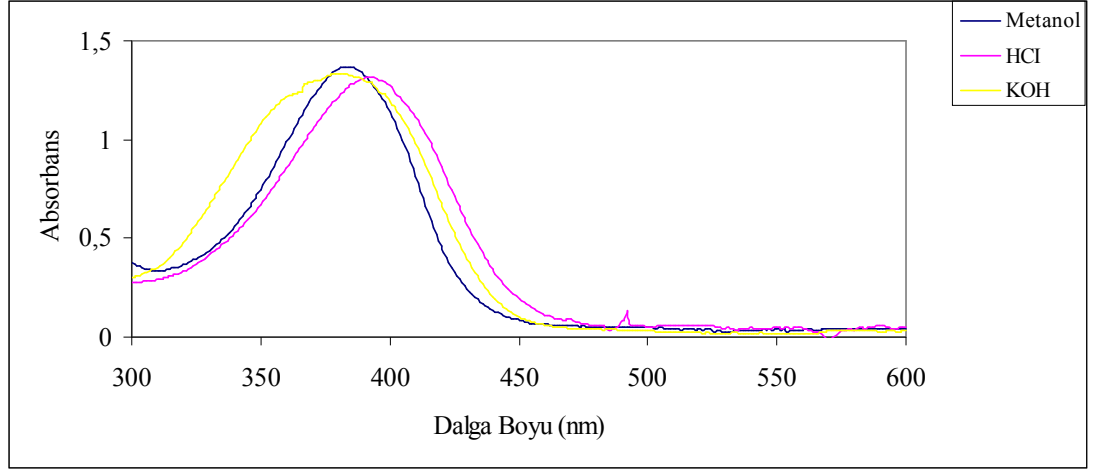
Bileşik 1f' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.59' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.59. Bileşik 1f' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1f' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

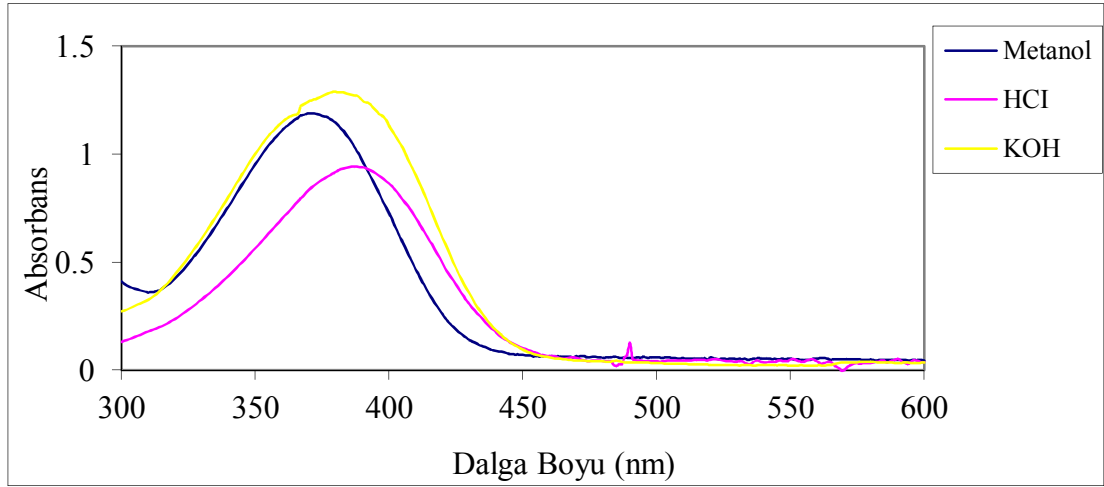
Bileşik 1g' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.60' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.60. Bileşik 1g' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1g' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

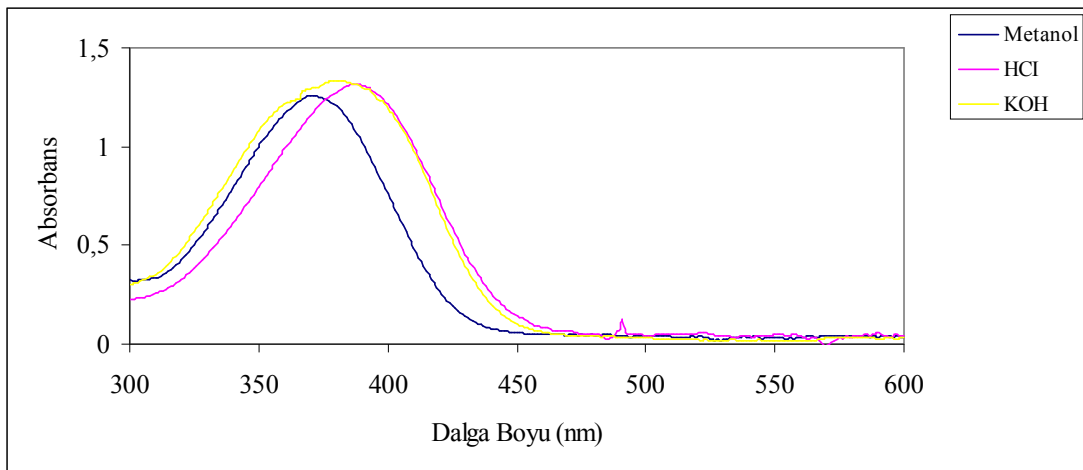
Bileşik 1i' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.61' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.61. Bileşik 1i' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1i' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

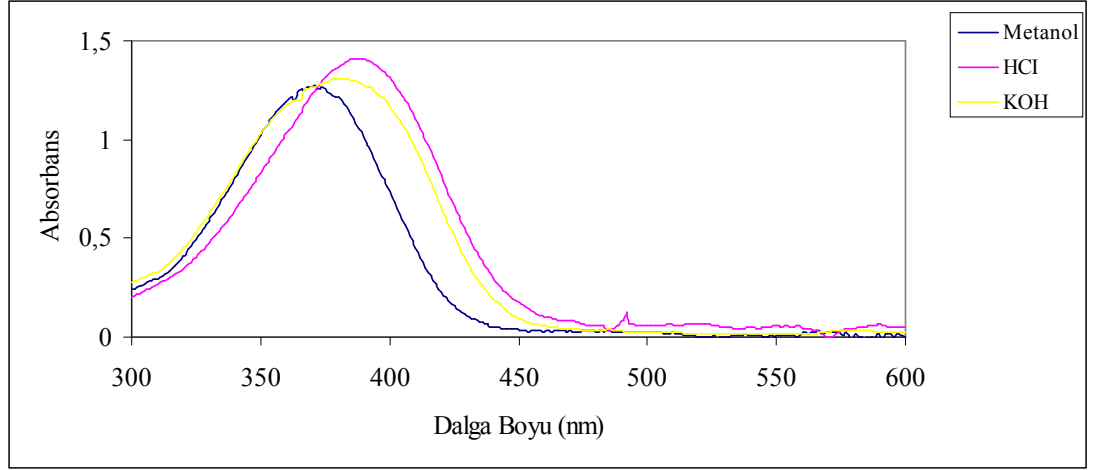
Bileşik 1j' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.62' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.62. Bileşik 1j' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1j' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

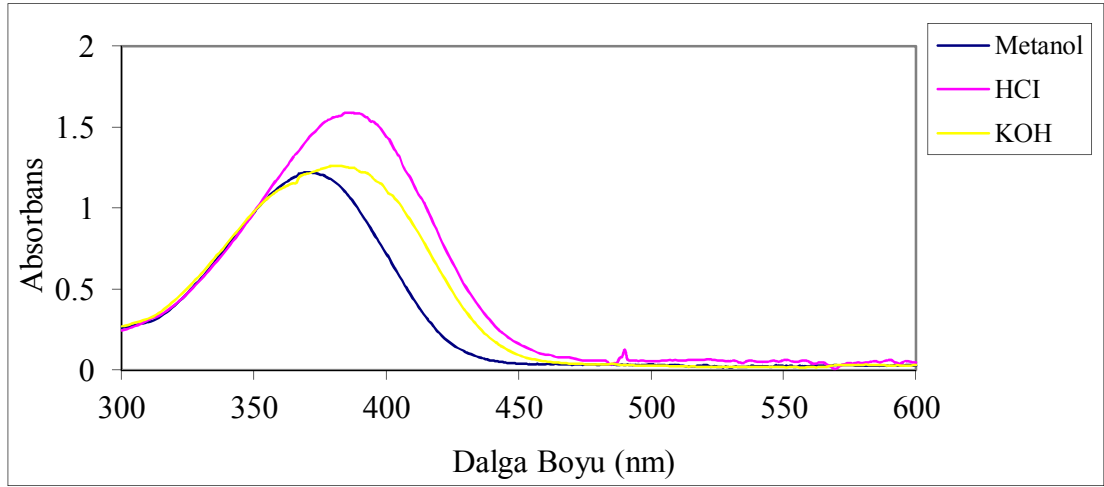
Bileşik 1k' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.63' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.63. Bileşik 1k' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1k' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

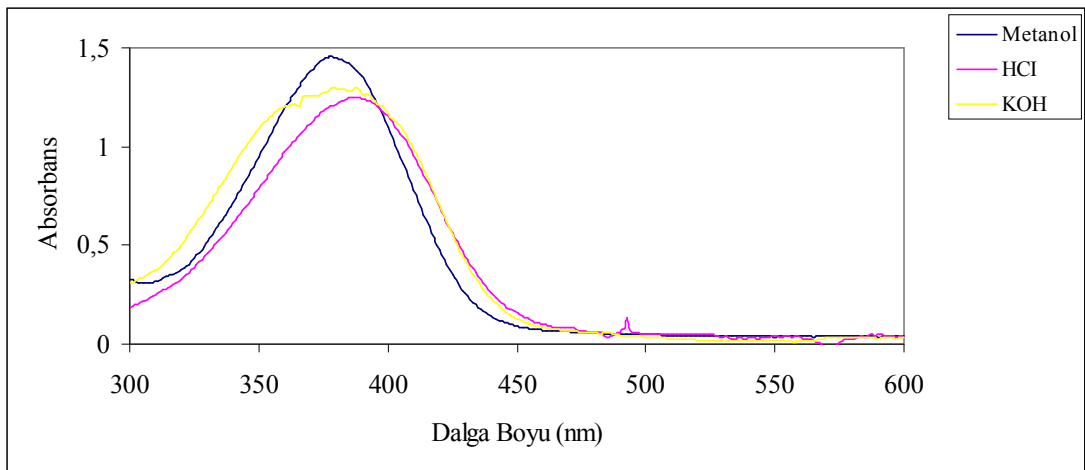
Bileşik 11' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.64' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.64. Bileşik 11' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 11' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

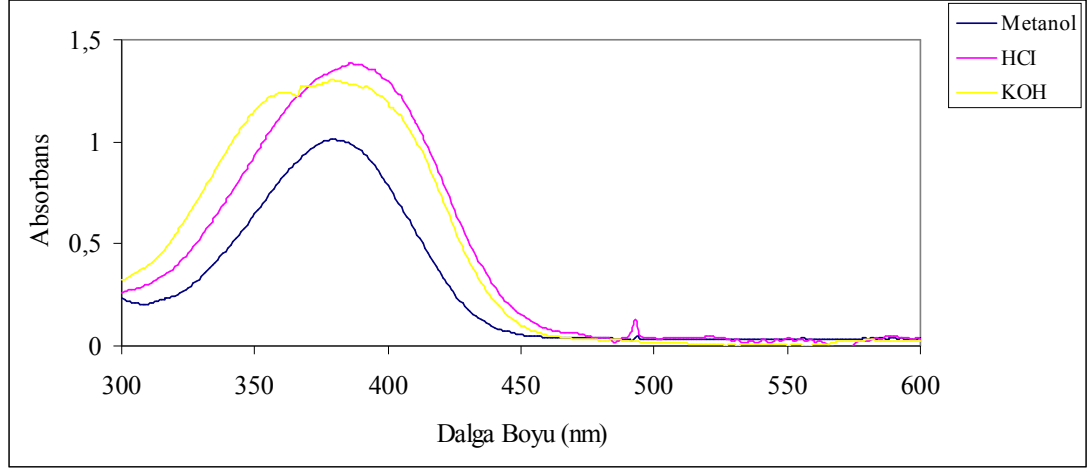
Bileşik 1m' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.65' de topluca verilmiştir.



Şekil 4.65. Bileşik 1m' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1m' nin metanol içerisindeki çözeltisine KOH ilave edildiğinde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

Bileşik 1n' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.66' da topluca verilmiştir.



Şekil 4.66. Bileşik 1n' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 1n' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

Bileşik 1c, 1d, 1e ve 1h'nin metanol içinde asit-baz ilave edildiğinde bileşikler çözünmediği için absorpsiyonspektrumları alınamamıştır.

Çizelge 4.4.Bileşiklerin 1(a-n) metanol içinde asit baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm)

Madde No	Metanol	Metanol + HCl	Metanol + KOH
1a	370	383	381
1b	379	387	367-379
1f	370	385	380
1g	385	393	368-387
1i	371	387	380
1j	370	387	387
1k	371	388	380
1l	371	387	379
1m	378	386	362-379
1n	380	386	367-386

5) SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde azo boyarmaddelerle ilgili birçok çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmada hem azo hem de kenetlenme bileşeni olan yeni bir seri azo boyarmaddeler sentezlenerek daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Azo kenetlenme bileşenleri olarak aromatik türevleri seçildi ve 13 tane literatürde olmayan azo bileşiği sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkisi incelendi.

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde, pikleri simetrik olup omuzlanmalar fazla gözlenmemektedir. Buda bize elde edilen bileşiklerin çok fazla tautomer karışımı şeklinde olmayıp tek formda olduklarını göstermektedir. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin çoğunluğunda DMSO ve DMF içinde batokromik kaymanın olduğu gözlenmiştir. Literatürle uyum içerisindedir (Şener, N., 2008). 1a ve 1l asetik asit ve kloroform içinde, 1g asetik asit içinde ve 1f, 1i, 1j, 1k ve 1n kloroform içinde hipsokromik kaymanın olduğu gözlenmiştir. 1e'deki maksimum absorpsiyon bantı gözlenmiştir. Sonuç olarak 1e çözücü ortamında birden fazla tautomerik formun bir arada dengede bulunduğu düşünülmektedir.

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit-baz etkisi incelendiğinde ise, 1a, 1f, 1i, 1j, 1k ve 1l bileşiklerin asidik ve bazik çözeltilerinde batokromik kaymaların olduğu gözlenmiştir. Ancak gözlenen bu batokromik kaymaların bir iyon oluşumuna sebep olmadığı söylenebilir.

Elde edilen azo boyarmaddelerin tekstil uygulamaları ve antimikrobiyal özellikleri incelendikten sonra boyarmadde endüstrisinin birçok alanında kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, F.M., Barsy, M.A., Elbadry, E.A., and Hassan, M., 1999. New Routes for Novel Pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, Pyrazolo [3,4-b] pyridine and Pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] Benzimidazole Derivatives, Journal of Chemical Research (S), 12, 696.
- Aktan, E., 2008. Heterosiklik Bileşen İçeren Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 115s, Ankara.
- Albayrak, Ç., 2008. Bazı Azo ve Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 176s, Samsun.
- Bank, H. L., 1987. Assessment of İslet Cell Viability Using Fluorescent Dyes, Diabetologia, 30, 812-816.
- Başer, İ., İnamcı, M., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1.Baskı, İstanbul, 264-265.
- Bozok N.,2005. Vinil Sülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Adana.
- Cheung, L. M., Wilcsek, G. A., Francis, I. C., Coroneo, M. T., 2005. Staining of the Tenon Capsule With Trypan Blue During Enucleation Surgery, Arch Ophthalmol, 123, 1125-1126.
- Çanakçı, D., 2006. Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Koplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s, Adana.
- Daskalova, L.I., Binev, I., 2006. Computational Study of Energies and Structures of 2,4,6-pyrimidinetrione and its Anions, International Journal of Quantum Chemistry, 106, 1338-1345.
- Demirçalı, A., 2006. Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 96s, Denizli.
- Elagamey, A.A., and Taweel, F.M.A., 1991. Substituted 3,3-diamino-2 propennitriles, Their Preparation and Use, JournalPraktische Chemie, 333(2), 333-338
- Erdik, E.,1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, 530s, Ankara.

- Erener, A., 2011. Yeni Azo Boyarmaddeleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, Kahramanmaraş.
- Ertan, N., and Eydurhan, F., 1995. The Synthesis of Some Hetarylazopyridon Dyes and Solvent Effects on Their Absorption Spectra, *Dyes and Pigments*, 27(4), 313-320.
- Ertan, N., 1999. Synthesis Of Some Hetarylazopyrazolone Dyes And Solvent Effects On Their Absorption Spectra, *Dyes and Pigments*, 44 (1), 41-48.
- FDII-Focus, 2007; Global Health Threats Monitor, 2007; World Health Organization, 2004
- Feng, J.D., 2006. Theoretical Studies on Electronic Spectra and Second-order Nonlinear Optical Properties of Barbituric Acid Derivatives Substituted with Schiff Base, *Chinese Journal of Chemistry*, 24, 119-123.
- Gordon, P. F., Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, 95, 108-111, New York.
- Güner, S., 1984. Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelemeleri, Bitirme Çalışması, 85s, Trabzon.
- Hanna, M.A., Girges, M.M., Fadda, A.A., 1992. New Dyestuffs for Polyester Fibres Synthesis and Comparative Tinctorial Behaviour of 3-Alkyl-4-aryl hidrazono-N1-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and Their İsomeric Pyrid-3-and-4-yl Analogues, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 55, 9-16.
- Haselbach, E., 1970. Elektronenstruktur und Physilisch-Chemische Eigenschaften Von Azo-Verbindungen, Teil XV Über Die Struktur Der Protonierten Azobrücke in Azobenzolderivaten, *Helvetica Chimica Acta*, 53, 1526-1543.
- Ho, Y.W. 2005. Synthesis of Some New Azo Pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine Derivatives and Their Application as Disperse Dyes, *Dyes and Pigments*, 64, 223.
- Hunger, K., 2003. *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, KGaA, 20-351.
- Karakuş, M., 1996. Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s, Denizli.
- Karacı, F., 2005. Synthesis of Disazo Dyes Derived From Heterocyclic Components, *Coloration Technology*, 121, 275-282
- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S., 1984. Azo-hydrazone Tautomerism in Azo Dyes. IV. Colour and Tautomeric Structure of Adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1- phenylazo-2-naphthol dyes, *Dyes and Pigments*, 5, 83.

- Kılıç, E., ve Yılmaz, H., 2004, Analitik Kimya Temel İlkeler., Bilim Yayıncılık, 706s. Ankara.
- Kılıçarslan, R., 1999. Yeni Azo boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s, Denizli.
- Kocaokutgen, H.,1989. Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, Samsun.
- Koçak, G., 2011. Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyarmaddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Adana.
- Köse, B., 2009. Bazı 2-amino Tiyofen Türevleri ile Karbosiklik ve Heterosiklik Aminlerden Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 216s, Ankara.
- Kurbanova, R.,Mirzaoğlu, R.,Ahmedova, A.,Şeker, R., ve Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yayın No:34, 264s, Konya.
- Leven, N. And Hurtung, W.H., 1942. Amino Alcohols, Arylglyoxy Lohydroxamyl Chlorides, Journal Organic Chemistry, 7, 408
- Lux, M. K., 2005. Chemical Processes Related to the Development of Latent Blood Fingerprints, American Academy Of Forensic Sciences, 11, 399s.
- McNally, 2007. European Community Comments, CL 2004/44-FAC.
- Moll, A.R., 1991. Die Toxikologie von Textilfarbstoffen-Sind Farbige Textilien Gesundheit Uch Unbedenklich, Melliand Textilberichte, 10, 836-840.
- Mortimer, C.E., 1989. Modern Üniversite Kimyası., Cilt 1, Çağlayan Kitabevi Yayınları, 522s, İstanbul.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Ayhan, F.Z.,Lonecke,P., 2007. Some Polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde Synthesis, characterization, spectroscopic, moleküler structure and antimicrobial activity studies, Journal of Molecular Structure, 840, 71-89.
- Oforika, N.C., Mkpenie, V. N., 2007. A New Method of Synthesis of Azo Schiff Baseligands with Azo and Azomethine Donors: Synthesis of N-4-methoxybenzylidene-2-(3-hydroxyphenylazo)-5-hydroxyaniline and its nickel(II) complex, Chinese Journal of Chemistry, 25,869-871.
- Oliveira, P. C. C., Masini, J. C., Galhardo, C. X., Lima, J. C. S., Sant'ana, A. E. G., Vasconcelos, A. M. G., Nunesa, W. P., and Amaral, O. L. C., 2006. A New Approach to Construct Diffusion/Permeation Cell for Use in Flow Systems.

- Application in the Spectrophotometric Determination of Bicarbonate Ions, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17, 5, 976-980.
- Özcan, Y.,1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul Üniversitesi Yayın No:31276, 597-612 İstanbul.
- P.F.Gordon., ve P. Gregory., 1983. Organic Chemistry in Color, GDR Press, 22-45,163- 173,Berlin.
- Racusen, D., 1973. Stoichiometry of the Amido Black Reaction with Proteins. Anal. Biochemistry, 52, 1, 96–101.
- Refat, M.S., El-Deen, I.M., İbrahim, H.K., El-Ghool, S., 2006. Syntehis and Spectroscopic Studies of Some Transition Metal Complexes of a Novel Schiff Base Ligands Derived From 5-phenylazo-salicylaldehyde and o-aminoBenzole Acid, Spectrochimica Acta Part A 65,1208-1220.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W. 1990. Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy Thiophene Derivatives and Their Application on Polyester Fibres, Journal Chemistry Technology Biotechnol, 4739.
- Sawyer, C.N., McCarty P.L.M. 1978. Chemistry for Environmental Engineers. 3rd Edition, New York: McGraw. HiU, 352s. Contaminants, 2004. (C1 2004/44-Fac). FDII-The Voice of the Irish Food and Drink Industry. FDII-Focus, 27, 2007.
- Seventekin, N.,1998. Boyarmadde Kimyasına Giriş, 1. Baskı,105s, Bornova.
- Syz, M., and Zollinger, H.,1965. Die Hammett'sche Substituentanten Für Mund p-Ständige Phenylazogruppen, Helvetica Chimica Acta, 48, 383.
- Şener, N., 2008. Yeni Heterosiklik Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve AbsorpsiyonÖzelliklerinin İncelenmesi,Pamukkale Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Denizli.
- Taha, M., 2005. Food and Agricultural Import Regulations and Standards, GAIN Report Number: MU5002, 11s.
- Taşlıalan, N. Olcay., 2008. Quaterner Amonyum Tuzu İçeren Azo Boyarmaddelerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Tekstil Elyafına Uygulanması ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 106s, Kahramanmaraş.
- Tsai, P.C. and Wang, I.J. 2005. Synthesis and Solvatochromic Properties of Some Disazo Dyes Derived From Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine Derivatives, Dyes and Pigments, 64(3), 259-264.
- World Health Organization, Food And Agriculture Organization of The United Nations, March 2003. Joint Fao/Who Food Standards Programme Codex

Committee On Food additives And Contaminants, Thirty-Fifth Session, Arusha, Tanzania, 5s. World Health Organization, Food And Agriculture Organization of The United Nations, April 2004. Joint Fao/Who Food Standards Programme Codex Committee On Milk And Milk Products, Sixth Session, Auckland, 6s, New Zealand.

Yen, M.S., Wang, I.J., 2004. Facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part I: Syntheses of 4-(p-substituted)phenyl-2-(2-pyridyl and 5-pyrazolyl) Azo Thiazole Derivatives, *Dyes and Pigments*, 63, 1-9.

Zenhäusern, A., and Zollinger, H., 1962. Assoziation Bei Azoverbindungen II: Einfluss der Assoziation Auf Das Tautomere Gleichgewicht Von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten, *Helvetica Chimica Acta*, 45, 1890.

Zollinger, H., 1991. *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Weinheim, New York.

Zollinger, H., 1994. *Diazo Chemistry -I*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. D-69451.

Zollinger, H., 1955. Abhängigkeit Des Kinetischen Isotopeneffektes Der Azo Kupplung Von Basenkonzentration Und Diazokomponente, *Helvetica Chimica Acta*, 38, 1597-1623.

Zollinger, H., 2003. *Color Chemistry*, Wiley VCH, 166-220, Switzerland.

Zhang, J., Cai, Z., Cong, W., Su, Z., and Ouyang, F., 2002. Mechanisms Of Protein Fouling In Microfiltration. I. Determination of Proteins Fouled on Microfiltration Membranes, *Separation Science and Technology*, 37, 13, 3025-3038.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Ramazan TURGUT
Doğum Yeri ve Yılı : Denizli / 1977
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ramazanturgutgs@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Denizli İmam Hatip Lisesi, 1996
Lisans : S.D.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim

Milli Eğitim Bakanlığı 2000-.....(halen)