

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

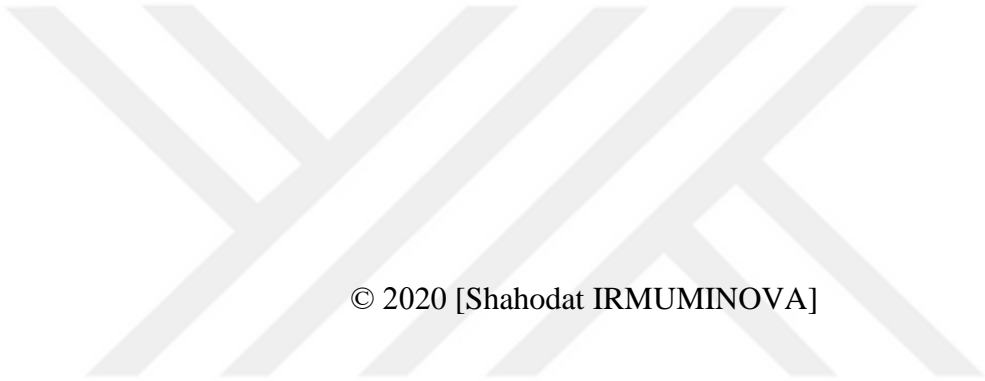
**BAZI PİRAZOL VE FENOLİK GRUP İÇEREN MONOAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Shahodat IRMUMINOVA

Danışman

Prof. Dr. Tahir TILKI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA-2020**



© 2020 [Shahodat IRMUMINOVA]

TAAHHÜTNAME

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

Shahodat IRMUMINOVA



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyar Madde	2
1.1.1. Boyar maddelerin genel özellikleri	4
1.1.2. Boyar maddelerin kullanım alanları	4
1.1.3. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
1.1.3.1. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	5
1.1.3.1.1. Asit boyarmaddeleri.....	5
1.1.3.1.2. Bazik boyarmaddeler	6
1.1.3.1.3. Direkt boyarmaddeler	7
1.1.3.1.4. Mordan boyarmaddeleri.....	8
1.1.3.1.5. Reaktif boyarmaddeleri	8
1.1.3.1.6. Küpe boyarmaddeleri.....	8
1.1.3.1.7. İnkişaf boyarmaddeleri	8
1.1.3.1.8. Metal-kompleks boyarmaddeleri	9
1.1.3.1.9. Dispersiyon boyarmaddeleri	9
1.1.3.1.10. Pigment boyarmaddeleri.....	9
1.1.4.1.10.1. Pigment boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	10
1.1.4.2. .Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	11
1.1.4.3 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	11
1.1.4.3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri	12
1.1.4.3.2. Kükürt boyarmaddeleri	13
1.1.4.3.3. Polimetin boyarmaddeleri	13
1.1.4.3.4. Arilmetin boyarmaddeler	14
1.1.4.3.5. Karbonil boyarmaddeleri.....	15
1.2. Renklendiricilerin Tanımı	15
1.3. Renk-Yapı İlişkisi.....	15
1.4. Azo Bileşikler.....	17
1.4.1. Azo boyarmaddelerin adlandırılması ve tanımlaması	17
1.4.2. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılmaları.....	19
1.4.2.1. Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması	19
1.4.2.2. Uygulama alanına göre azo boyarmaddelerin sınıflandırılması	20
1.4.3. Azo boyarmaddelerine örnekler	20
1.5. Azo Bileşiklerinin Özellikleri	23
1.5.1. Azo boyarmaddelerin absorpsiyon özellikleri	25
1.5.2. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri	26
1.5.3. Azo boyarmaddelerin çözünürlük özellikleri	27
1.6. Tautomerleşme	27
1.7. Dispers Azo Boyarmaddeleri	28
1.7.1. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri	28

1.7.2. Heterosiklik diazo bileşenleri	29
1.7.3. Pirazol ve pirozolon bileşikleri	30
1.8. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi	32
1.8.1. Diazolama reaksiyonu	32
1.8.2. Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonları	34
1.8.3. Nitro bileşiklerinin aminlere katılması	35
1.8.3.1. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi	35
1.8.3.2. Amino bileşiklerinin oksidasyonu	36
1.9. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları	36
1.10. Azo Boyar Maddelerin Zararları	37
2. KAYNAK ÖZETLERİ	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar.....	44
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	44
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	44
3.2. Deneysel Yöntem.....	44
3.2.1. 4-((5-hidroksi-1 <i>H</i> -pirazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol (79) molekülünün sentezi	44
3.2.2. 3,5-dihidroksi-2-((5-hidroksi-1 <i>H</i> -pirazol-3-il) diazenil) benzoik asit (80) molekülünün sentezi	45
3.2.3. 2-((1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-il) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit (81) molekülünün sentezi	45
3.2.4. 4-((5-hidroksi-1-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol (82) molekülünün sentezi	45
3.2.5. 3,5-dihidroksi-2-((5-hidroksi-1-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il) diazenil) benzoik asit (83) molekülünün sentezi	46
3.2.6. 4-((1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol (84) molekülünün sentezi	46
3.3. Sentezlenen Maddeler	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Elde Edilen Monoazo Boyaların Yapılarının Aydınlatılması	48
4.1.1. Bileşik 79'ın yapısı	48
4.1.2. Bileşik 80'nin yapısı	50
4.1.3. Bileşik 81'nin yapısı	52
4.1.4. Bileşik 82'nin yapısı	54
4.1.5. Bileşik 83'in yapısı	56
4.1.6. Bileşik 84'nin yapısı	58
4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	63
5. SONUÇ	68
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	75

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI PİRAZOL VE FENOLİK GRUP İÇEREN MONOAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Shahodat IRMUMINOVA

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tahir TİLKİ

Günümüz koşullarında yeni bir boyarmadde sentezlemekle birlikte farklı kullanım alanlarında da araştırma yapmak büyük önem taşımaktadır. Kâğıt, gıda, kozmetik, tekstil ve deri gibi birçok sektörde kullanım alanları olduğu gibi yüksek teknoloji ürünlerinde de (lazer baskı materyelleri, yazıcı tonerleri vb.) birden fazla kullanım alanı her geçen gün giderek artmaktadır. Bu çalışmada bu avantajları göz önünde bulundurarak bazı pirazol ve fenolik grup içeren monoazo boyarmaddelerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında başlangıç maddeleri olarak 3-amino-1*H*-pirazol-5-ol, 1*H*-1,2,4-triazol-3-amin, 3-amino-1*H*-fenil-5-ol bileşenlerinin resorsinol ve 3,5-dihidroksi benzoik asitle heterosiklik aminlerin diazonyum tuzlarıyla birleşmesi sonucu 6 adet yeni monoazo boyarmaddeleri sentezlenerek, yapıları FT-IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine farklı çözücü etkisi incelenmiştir. Yapılmış olan bu çalışma sonucunda heterosiklik amin grubu içeren monoazo boyarmaddelerinin daha batokromik etkiye ve parlak renklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bu sebeple heterosiklik bileşiklerinin yapısındaki pirazol halkalarının avantajları, batokromik etkileri ele alındığında elde ettiğimiz boyarmaddelerin boyarmadde endüstrisine ve literatüre önemli katkılarının olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pirazol, diazo kenetlenme reaksiyonu, monoazo boyarmaddeleri

2020, 76 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ABSORPTION PROPERTIES OF SOME PYRAZOLE AND PHENOLIC GROUP MONOAZO DYES

Shahodat IRMUMINOVA

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

Supervisor: Prof. Dr. Tahir TILKI

In today's conditions, while synthesizing a new dye, research is also important in different areas of use. Many areas of use are increasing day by day in high technology products (laser printing materials, printer toners, etc.) as well as in many sectors such as paper, food, textile, cosmetics and leather. In this study, taking into consideration these advantages, synthesis of monoazo dyestuffs containing some pyrazole and phenolic groups was carried out.

In this thesis step, 3-amino-1*H*-pyrazol-5-ol, 1*H*-1,2,4-triazol-3-amine, 3-amino-1*H*-phenyl-5-ol components are resorcinol and 3,5-dihydroxy benzoic acid and heterocyclic amines with diazonium salts, 6 new monoazo dyestuffs were synthesized and their structures were elucidated. These monoazo dyes have been characterized by spectroscopic methods such as FT-IR, 1*H*-NMR and different solvent effects on visible region absorption spectra have been investigated. As a result of this study, it has been observed that monoazo dyestuffs containing heterocyclic amine groups have more bathochromic effect and bright colors.

Therefore, considering the advantages of pyrazole rings in the structure of heterocyclic compounds, it is thought that the azo dyes we obtain will contribute to the dyestuff industry and the literature.

Keywords: Pyrazole, Diazo Coupling Reaction, monoazo dyes

2020, 76 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışması olarak takdim ettiğim bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle yol gösteren; bilgi ve tecrübelerini bana aktararak bu aşamaya gelmemde büyük emeği olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Tahir TİLKİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü bilgi ve desteğini benimle paylaşan çok saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Bülent DEDE ve Doç. Dr. Çiğdem KARABACAK ATAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Barış SEZGİN ve Merve GÖKALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvarında ve çalışmalarımında çok büyük desteği olan, tezimin hazırlanmasına yardımcı olan ve her kahrımı çekip bu zor anımda destek olan sevgili yüksek lisans arkadaşım Mahri NURMYRADOVA'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

FYL-2019-7399 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında beni sonsuz bir sevgiyle ve sabırla destekleyen, bugünlere gelmem için her türlü zorluğa katlanan sevgili aileme yanımda oldukları ve bana inandıkları için en derin duygularla teşekkür ederim.

Shahodat IRMUMINOVA
ISPARTA, 2020

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Asit özellik gösteren boyarmadde.....	4
Şekil 1.2. Diazonyum tuzunun oluşumu	7
Şekil 1.3. Nitro Boyarmaddesi	12
Şekil 1.4. Nitroso Boyarmaddesi	13
Şekil 1.5. Polimetin boyarmaddesi	14
Şekil 1.6. Polimetin bormaddelerinin yapısı	14
Şekil 1.7. Arilmetin	14
Şekil 1.8. Bazı dondan koruyucu preparatların Fe içeriğine etkileri.....	14
Şekil 1.9. Karbonil boyar maddesi	15
Şekil 1.10. Örnek bileşik.....	18
Şekil 1.11. Asit kırmızı 138. (suda çözünebilen aynı zamanda direkt boya sınıfında yer alır)	20
Şekil 1.12. Mordant siyah 9 (Suda çözünebilen bir boya olup aynı zamanda hem direkt boyalar hem de mordan boyalar sınıfında yer alır)	20
Şekil 1.13. Dispers siyah 9. (aynı zamanda dispers boyalar sınıfında yer alır)	21
Şekil 1.14. Tartrazin azo boyarmaddesi	21
Şekil 1.15. Sarı2G azo boyarmaddesi	21
Şekil 1.16. Sunset sarı azo boyarmaddesi	21
Şekil 1.17. Azorubin boyarmaddesi	22
Şekil 1.18. Amarant boyarmaddesi	22
Şekil 1.19. Ponso 4R boyarmaddesi.....	22
Şekil 1.20. Allura kırmızı boyarmaddesi	22
Şekil 1.21. 1-fenilazo-2-naftol'ün tautomerleri	24
Şekil 1.22. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki absorbands aralıkları	25
Şekil 1.23. 4-fenilazo-1-naftol'ün tautomerleri	27
Şekil 1.24. Eastman http Violet 310	29
Şekil 1.25. Pirazol yapısı.....	31
Şekil 1.26. Pirazolun tautomerik formları.....	31
Şekil 1.27. <i>p</i> -hidroksi azobenzen	32
Şekil 1.28. Diazonyum tuzu oluşum reaksiyonu.....	33
Şekil 1.29. Benzen halkasındaki mezomeri	33
Şekil 1.30. Kenetlenme reaksiyonlarının mekanizması	34
Şekil 1.31. Nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonu	35
Şekil 1.32. Amino bileşiklerinin oksidasyonu	36
Şekil 2.1. Pirazol halkası içeren disazo boyarmaddelerin sentezi.....	38
Şekil 2.2. 1-metilimidazolün kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi	39
Şekil 2.3. Barbutirik asidin kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli azo boyarmadde sentezi	39
Şekil 2.4. 2-aminotiyazol- 4-il metilester türevleri sentezi	40
Şekil 2.5. İndol ve türevlerinin 4-aminoasetofenon ile kenetlenmesiyle elde edilen monoazo boyarmaddeler	40
Şekil 2.6. 2-aminobenzotiyazol diazotizasyonu sentezi.....	41
Şekil 2.7. 2-metilindolün kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi	42
Şekil 3.1. Sentezlenen maddeler	47

Şekil 4.1. 79 bileşiği.....	48
Şekil 4.2. 79 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.3. 79 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	50
Şekil 4.4. 80 bileşiği.....	50
Şekil 4.5. 80 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.6. 80 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	52
Şekil 4.7. 81 bileşiği.....	52
Şekil 4.8. 81 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.9. 81 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	54
Şekil 4.10. 82 bileşiği.....	54
Şekil 4.11. 82 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.12. 82 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	56
Şekil 4.13. 83 bileşiği.....	56
Şekil 4.14. 83 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.15. 83 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	58
Şekil 4.16. 84 bileşiği.....	58
Şekil 4.17. 84 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.18. 84 bileşiğinin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	60
Şekil 4.19. 79 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	61
Şekil 4.20. 80 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	61
Şekil 4.21. 81 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	62
Şekil 4.22. 82 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	62
Şekil 4.23. 83 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	62
Şekil 4.24. 84 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı.....	63
Şekil 4.25. 79 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	64
Şekil 4.26. 80 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 4.27. 81 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 4.28. 82 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil 4.29. 83 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil 4.30. 84 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Kromofor ve oksokrom gruplar	16
Çizelge 1.2. Kromojen bileşikler	16
Çizelge 4.1. Elde edilen bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri.....	61
Çizelge 4.2. Elde edilen bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrum verileri	62
Çizelge 4.3. Elde edilen bileşiklerinin UV-vis spektrum verileri	68



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Celsius ölçeği
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
C.I.	Color indeks system
cm/s	Santimetre/saniye
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
DPPH	Potansiyel antioksidan madde tayini
E.N.	Erime noktası
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	Gram
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
m-	Meta
mL	Mililitre
nm	Nanometre
o-	Orto
p-	Para
pH	Hidrojenin gücü ppm milyonda bir birim
ppm	Kimyasal kayma birimi
RNA	Ribonükleik asit
UV-Vis	Görünür bölge spektrometresi
λ _{mak}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu

1. GİRİŞ

Boyarmaddeler denilen dokumacılık ürünleri, boyama işinde kullanılan renklendirici doğal maddelerdir. Geçmiş devirlerde bezlerin boyanması, bitki ve hayvanlarda bulunan renklendircilerin kullanılmasıyla gerçekleştirilmekteydi. İlk boya olan kökboyası (toz boya) mavisi Java ve Hindistan'da bulunmakta olan kökboyası fidanından (indigafera) ve Avrupa'da bulunan kökboyası otundan ortaya çıkmaktaydı. Anadolu'da ise bir baharat ağacı olan sumak ağacından, bitkilerin köklerinden, arı ve böceklerden kökboyası elde etmişler.

Boyarmaddelerin cisimlerin renklendirilmesinde kullanılması boyarmadde moleküllerinin bazı gruplarından kaynaklanır. Boyarmaddelerdeki esas rengi taşıyan kısma "kromofor" (renk taşıyan) ismi verilir. Bu kromofor gruplar $\pi-\pi^*$ geçişi yapan gruplardır. Önemli kromofor gruplar şöyle sıralandırılabilir; -etilen, -nitro, -azo, -karbonil, -karboamino, -tiyokarbonil ve -nitrozo grupları. Kromofor grupların her birinin içerdikleri titreşim frekansları ayrıdır. Bu sebeple ayrı ayrı kromofor grup başka dalga boyunda bulunan ışınları soğurur ya da yansıtmaktadır. Yapısında renk taşıyıcısı grup içeren bileşiklere "kromojen" adı verilir. Fakat bu gruplar yalnız kendi başlarına boya meydana getiremezler, "oksokrom" adıyla bilinen renk arttırıcı anlamı da olan gruplara ihtiyaç vardır. Başlıca oksokrom gruplar şöyle sıralandırılabilir; -amino, -tiyohidroksi, -hidroksi, -metoksi, -sülfonik asit, -fenoksi ve -süstitüe aminler. Rengi yükseltici gruplara "hipsokrom" rengin koyu hal almasını sağlayan gruplara ise "batokrom" adı verilir (Gordon ve Gregory ,1983).

Bilindiği gibi renklendiriciler görünür bölgedeki ışığı (400-700 nm) absorplama yetenekleri ile tanımlanmaktadır. Renklendiriciler, doğal inorganik ve doğal organik olmak üzere sınıflandırılır. 1856 senesinde 17 yaşında üniversite öğrencisi W.H. Perkin'ini ilk sentetik boyarmadde olan Movein'i sentezlemesiyle sentetik boyarmaddelerin üretimi başlamış ve büyük hızla artarak bilim adamlarının da bu alana yönelmesi sağlanmıştır. Bu madde ilk teknik ve sentetik öneme sahip boyarmadde olarak onay verilmektedir. Yaklaşık 160 yıllık gibi bir sürede birden fazla kompleks boyarmadde geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan bu dispers boyarmaddeleri daha çok turuncu, kırmızı ve sarı tonlarında renk vermiştir. 1862

senesinde P. Griess tarafından sentetik liflerin boyanmasında en çok kullanılan azo boyarmaddelerle başlanılmış olup, 1863 senesinde C. Matius tarafından “Bismarc Braun” azo boyarmaddesi sentezlenmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır.

Biyolojik aktiviteye sahip olan bileşik kümeleri arasında üzerinde en fazla çalışma yapılan pirazol ve pirazol türevleri bulunmaktadır (Rizk vd., 2015; Kinali-Demirci vd., 2013). Dispers boyarmadde eldesinde kenetlenme bileşenleri olarak kullanılan pirazolün kendisinin ve türevlerinin kullanıldığı birçok araştırma çalışması yapılmıştır (Karcı ve Bakan, 2015).

Biyolojik ve ilaç bilimi faaliyetlerini göstermekte olan pirazoller, azo bileşiklerin en önemli sınıfını kapsamaktadır (Karcı, 2005; Singh ve Devinder 1990). Boyalar ve karmaşık yapılu boyalar karışımındaki farklı muameleler bazı pirazol türevleri ile gerçekleştirmektedir (Ertan, 2000; Khalil vd., 2005; Emandia vd., 1999; Tsai ve Wang, 2005; Ho, 2005; Kandil vd., 2001; Abdel-latif, 2005). Moleküllerin $C_3H_4N_2$ bileşiğine bağımlı bölümlerinin antihiperglisemik, anti-bakteriyel, anti-iltihabik, sedatifhipnotik, analjezik gibi istisnai çalışmaları vardır (Braulio vd., 1999).

Bu çalışmada pirazolun bu özellikleri göz önünde tutularak bazı fenolik ve pirazol grup içeren monoazo boyarmaddelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Diazo bileşenleri olarak 3-amino-1*H*-pirazol -5-ol, 1*H*-1, 2, 4-triazol-3-amine, 3-amino-1*H*-fenil-5-ol ve kenetlenme bileşenleri de 3,5-dihidroksi benzoik asit ve resorsinol seçilmiş olup 6 adet literatürde olmayan yeni heterohalkalı bileşik bulunduran monoazo boyarmaddeler sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik metotlarla açıklığa kavuşturuldu. Heterohalkalı bileşiklerinin renk veren madde endüstrisine getirdiği olumlu yönleri göz önünde tutulduğunda sentezlenen bu renk veren maddelerin boyarmadde endüstrisine ve literatüre önemli katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

1.1. Boya ve Boyarmadde

Cisimlere renk verilmesi işlemi boyamak terimi ile ifade edilmektedir. Cisimlerin yüz kısmının dış etkilerden korunması, özel bir görünümün oluşturması ve rengarenk bir duruma getirilmesinde kullanılmakta olan maddeler “boya” olarak

isimlendirilmektedir. Boyalar bir bağlayıcıyla karıştırılmış ancak çözülmemiş yapıya sahip karışımlar olarak bilinmektedirler. Boya, bir yüzey üstüne kuruyabilen yağ vasıtasıyla beraber fırça ya da boya yapılan tabancalarıyla uygulanmaktadır. Boyanan cisimlerin yüzeyleri, yağın kurumasıyla kalın yeni bir tabakayla kaplanmış olur ve uygulandığı cisme kalıcı olarak rengini veren, ağır renge sahip ve karmaşık yapıya sahip organik bileşiklere “boyarmadde” denilmektedir. Yalnızca her renk verici bileşikler veya renkli olan bileşikler boyarmadde olmamaktadır. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyiyle kimyasal ya da fizikokimyasal bir tepkimeye girmesiyle birleşmenin gerçekleşmesidir. Boyanan cismin yüz kısmı ıslatma, yıkama, sert cisimlerle kazıma gibi fiziksel işlemler uygulanarak başlangıçtaki cansız ve renksiz hallerine geri dönemezler (Schwander, 1982; Karcı vd., 2006).

Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu yüksek oranda petrol ya da kömür katranından elde edilen sentez ürünleridir. Ayrıca bitkiler ya da hayvani olan kaynaklardan elde edilen boyarmaddeler de bulunmaktadır. Bunlar; hobi, el sanatları ve ilkel kültürlerde kullanılmaktadırlar. Boyarmaddeler, tekstil malzemeleri, saç, deri, kâğıt gibi farklı farklı cisimlere renk dağılımlarının daha düzenli ve daha iyi olması için genellikle süspansiyon çözeltiler hazırlanarak cisimlerin yüzeylerine uygulanırlar. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin çoğu çözünebilen yapıya sahip bileşiklerdir. Bu özellikleri sayesinde daha kolay bağlanma ve renk çeşitliliğinin artmasına imkân sağlarlar (Başer ve İnancı, 1990).

Son senelerde diazo ya da kenetleme bileşeni olarak heterosiklik aromatik yapılar azo boyarmaddelerin eldesinde daha fazla kullanılmaya başlanılmıştır. Diazo ya da kenetleme bileşeni olmak kaydıyla heterosiklik grupların kullanılması ile yeni farklı özelliklere sahip bileşiklerin oluşturduğu fazla miktarda patent bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak; amino grubuna bağlı olan tiyofen, tiyazol ve izo-tiyazol bileşikleridir. Bu bileşikler fazlaca baskın e^- (elektron) çekici özelliği sayesinde anilin türevlerine göre daha kırmızıya kayma özelliği göstermektedirler (Karcı ve Ertan, 2005).

Heterosiklik diazo bileşiklerinin sentezlenmesi sonucu elde edilen azo boyarmaddeler, sentetik elyaf üzerine uygulandıklarında kırmızı renkten mavi rengine kadar olan renk aralıklarında boyarmaddeleri oluşturmaktadırlar. Bu azo

boyarmaddeler kuvvetli ve parlak renk tonları göstermektedirler. Bu özelliğinden ötürü ticaret açısından önem taşımakta olan malzemelerde bu renk aralıklarına karşılık gelen azobenzen dispers boyarmaddelerinin yerini almışlardır. Ayrıca selüloz asetata tutunma marifetlerinden ötürü heterosiklik aminlerden meydana gelen dispersazo boyarmaddeleri önem kazanmıştır. Heterosiklik bileşikler, 2-aminotiyazol ve 2-aminotiyofen türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmasıyla ortaya çıkan dispersazo boyarmaddelerin ışıltılı tonlara ve yüksek renk şiddetine sahip olduğu tespit edilmiştir (Esener ve Uyar, 2007).

1.1.1. Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

Boyalar ve pigmentler olarak belli başlı iki gruptan söz edilebilir. Boyalar, kullanma sırasında değişik bir çözeltide kristalleri çözünerek hazırlanan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin fazlacası organik bileşikler olup, yapılarında aromatik gruplar bulundurmaktadırlar. İnorganik boyalar ise kullanım bakımından kısıtlı görülmektedir. Organik boyalar, kromojen ve oksokrom gruplar olmak üzere iki gruptan oluşurlar. Renkli maddeler, kromofor denilmekte olan grupları içerisine alan aromatik halkalar ya da bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşmaktadırlar. Bu oluşan maddeler kromojen olarak isimlendirilmektedir. Oksokrom grupları ise, boyanın rengine katkı sağlayabilen ve lifli kumaşa bağlanmayı sağlayabilen gruplar olarak nitelendirilmektedir. Belli grupların moleküle bağlanmasıyla aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde oluşan soğurma işlemi, görünür spektrum bölgesine kayabilmektedir. Bu biçimde etki gösteren gruplar “kromofor grup” olarak adlandırılır. Kromofor grup içermekte olan tüm aromatik halkalı sistemler “kromojen grup” olarak bilinmektedir. Kromojen sınıflara antioksochrom veya oksokrom gruplar bağlanması ile boyarmaddeler oluşmaktadır.

1.1.2. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Dünyamızda ve Türkiye’de boyarmadde kullanım alanları ve ihtiyacı zaman ilerledikçe artış göstermektedir. Kullanım alanları fazla büyük bir alanı kapsayan yapay boyarmaddelerin %80’i tekstil sektöründe, ipek, yün, pamuk, vb. boyanabilmesi için kullanılmaktadır. Tekstil sektöründen sonra yapay boyarmaddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif imalat sanayi, kereste sanayi,

lastik sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç üretimi, inşaat sanayisi, gıda sanayisi, cam ve porselen sanayisi, otomotiv sanayisi, makine sanayisi, güzel sanatlar, matbaacılık vb. gibi farklı sektörlerde kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova ve ark., 1998).

1.1.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler pek çok biçimde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmalar kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine, boyama özelliğine, kullanım yerine uygun olarak yapılmaktadır (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

1.1.3.1. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyama işlemini yapmakta olanlar boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, o maddenin hangi metotla elyafı boyayabilmesiyle ilgilenmektedirler. Bu nedenle boyarmaddeler uygulanmakta olan metotlara nazaran aşağıda gösterildiği biçimde sınıflandırılabilir (Özcan, 1984; Kurbanova vd., 1998);

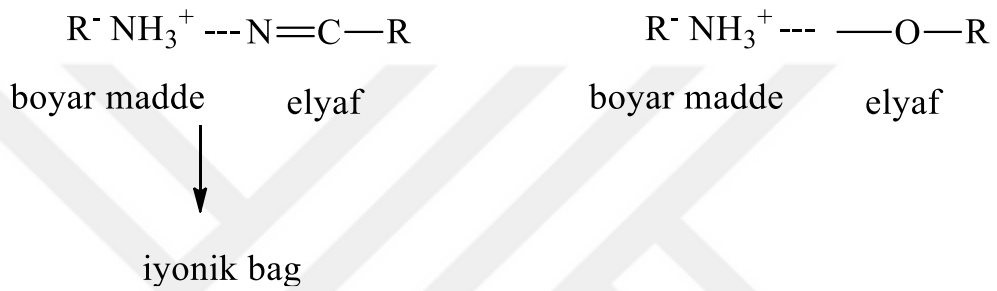
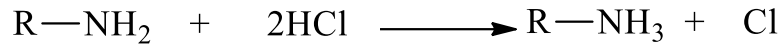
1. Asit boyarmaddeleri
2. Bazik boyarmaddeleri
3. Direkt boyarmaddeleri
4. Mordan boyarmaddeleri
5. Reaktif boyarmaddeleri
6. Küpe boyarmaddeleri
7. İnkışaf boyarmaddeleri
8. Metal-kompleks boyarmaddeleri
9. Dispersiyon boyarmaddeleri
10. Pigment boyarmaddeler

1.1.3.2. Asit Boyarmaddeleri

BM SO_3Na^+ formülü ile ifade edilen asit boyarmaddeler, molekülde bir ya da birden fazla ($-\text{SO}_3\text{H}$) sülfonik asit grubu ya da ($-\text{COOH}$) karboksilik asit grubu içermekte olan gruplar olarak anlatılabilir. Asit boyarmaddelerinin kullanım alanları; ipek, poliamit, yün, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin

yapısal bakımdan ötürü bazik özellikler göstererek anyonik grup içermekte olan lifler ile bağlanmaktadır. Örneğin, poliakrilonitrilin genellikle pamuk ve yün elyafın boyanmasında kullanıldığı bilinmektedir.

Boyarmadde ile elyaf iyonik bağ ile etkileşim sağlamaktadırlar. Elyafın anyonik grupları ile boyarmaddenin katyonik grubu etkileşerek tuz oluşturmaktadırlar (Şekil 1.1) (Özcan, 1984; Kurbanova vd., 1998).



Şekil 1.2. Diazonyum tuzunun oluşumu (Özcan, 1984; Kurbanova vd., 1998).

1.1.4.1.3. Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, yapısal özelliklerine göre mono, di- ya da poliazobileşikler olmak üzere sınıflandırılabilir. Yapılan sülfon ya da karbonik asitlerin Na tuzları biçiminde olabilirler. Direkt boyarmaddeler, suda çözünebilen bileşiklerdir ve selülozik elyafı nötral, bazik ya da asidik ortamda, bir elektrolit ile birlikte kaynama sıcaklığında renk verirler, yani boyarlar. Molekülde yer alan sülfon, bazen de karboksil grupları ile çözünürlük sağlanmaktadır. Bunlar çoğunlukla sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin Na tuzları olarak bilinmektedir. Anyon biçiminde oluşmuş olan kısım renkli kısma aittir. Bu sebeple $[BM-SO]^- Na^+$ genel formülü ile ifade edilirler. Yapısal bakımdan direkt ve asit boyarmaddeler arasında net bir sınır olmamaktadır. Boyama metodu yönünden farklılaşmaktadırlar. Direkt boyarmaddeler daha önceden mordanlama işlemi yapılarak boyarmadde çözeltisinden selüloz ya da yine doğrudan doğruya çekilirler. Renkli kısımda bazik grup içermekte olan direkt boyarmaddeler, sulu çözeltilerde zwitter iyon biçiminde bulunmaktadırlar. Suyu karşı sağlamlığı sınırlıdır (Kılıçaslan, 1999).

1.1.4.1.4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit edilen madde ya da bileşim anlamını taşımaktadır. Pek çok sentetik ve doğal boyarmadde bu sınıfa girmektedir. Bunlar asidik ya da bazik fonksiyonel grup içermekte olup, hayvansal ve bitkisel elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu sebeple hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı tıpatıp kimyasal alakayı gösterebilen bir madde olan mordan, ilk olarak elyafa yerleştirilmekte; sonrasında elyaf ile boyarmadde suda çözünemeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye sokulur (Kılıçaslan, 1999).

1.1.4.1.5 Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, uygun şartlar altında elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kimyasal tepkimeye girerek, kovalent bağ özelliğine sahip olan tek boyarmadde sınıfı olarak bilinmektedir. Reaktif boyarmaddeler yapısal olarak azo (metalize azo içerir), ftalosiyanın, trifenodioksazin, formazon ve antrakinin boyarmaddeleri olarak gruplandırılır (Çelik, 2007).

1.1.4.1.6 Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içerirler ve suda çözünemeyen boyarmaddeler olarak bilinmektedirler. Bunlar suda çözünür duruma indirgeme işlemiyle gelmektedir. İndirgeme gereci olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oksidasyon için hava oksijeni kullanılmaktadır. İndirgeme sonucunda boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir.

1.1.4.1.7. İnkişaf Boyarmaddeleri

İnkişaf boyarmaddeleri, suda çözünebilen bir diazonyum tuzuyla bir beta-naftol türevinin ve elyaf üzerinde karakterlerinde olmayan tepkimeye birlikte girdirilmesi ile oluşur. Bu bileşik suda çözünmemekte olup, bu boyarmaddeler daha çok pamuk olmak üzere, kısmen de asetat ipeği, ipek, naylon ve poliester elyafın boyanmasına

yaramaktadır. Ayrıca renk solmazlığı ve parlaklığı olup, yıkanmaya karşı dayanıklıdır.

1.1.4.1.8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Bilinen gruplara ait bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının karmaşık bir yapı oluşturmalarıyla sentezlenen boyarmaddelerdir. Karmaşık yapı eldesinde azo grubu büyük önem taşımaktadır. Co, Ni, Cu ve Cr iyonları, metal katyonu olarak kullanılmaktadır.

1.1.4.1.9. Dispersiyon Boyarmaddeler

Su içinde çok az sayıda çözünebilen, bu sebeple sudaki dispersiyonları durumunda uygulanabilen boyarmaddeler olarak tanımlanabilir. Dispersiyon boyarmaddeleri ilk olarak poliester elyafın boyanabilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca akrilik ve poliamid elyaf da boyamaktadırlar.

1.1.4.1.10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil malzemelerinin renklendirilmesinde anorganik ve organik pigmentler kullanılmaktadır. Bu pigmentler suda çözünemediklerinden dolayı elyaf ile aralarında affinite bahis konusu bile olmamaktadır. Kimyasal bağ ve koloidal soğurma işlemi yapamazlar. Bu sebeple klasik açıdan bir boyama işlemi gerçekleştiremezler. Bağlayıcı maddeler de denilmekte olan yapay reçineler albümin, kazein gibi yüksek moleküllü natürel maddeler yardımı ile pigmentler, benzer bağlanmaktadır. Suda çözünemediklerinden dolayı ya sudaki yağ ya da yağdaki su emülsiyonlarında ince dağılmış biçimde uygulanmaktadırlar. Her iki durumda da pigment, yağ fazında bulunmaktadır. Pigment boyarmadde olarak suda çözünemeyen azoik boyarmaddeler, küpe boyarmaddeleri, anilin siyahı, ftalosiyaninler kullanılır. Elyaf üstünde oluşturulan azoik pigmentlerin genellikle aynıdır. Ama elyaf üstünde oluşturulanlarda komponentlerin bilhassa naftol komponentlerinin seçimi sınırlı olduğu halde, bunlarda böyle bir sınır bahis konusu geçmemektedir. Pigment boyarmaddeler, plastik maddelerin renklendirilmesinde ve tekstilde kullanılan elyaftan farklı olarak lak, vernik, matbaa mürekkebi kullanılmaktadır

1.1.4.1.10.1. Pigment Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

a) Haslıklara Göre Sınıflandırma:

- Zayıf ve orta dirençte olanlar.
- Bazik boyarmadde lakları.
- Ftalosiyanın pigmentlere yakın dirençte olanlar.
- Ftalosiyanın pigmentler.

b) Renk Endeksi Numaralarına Göre Sınıflandırma: Bu sınıflandırma özellikle alım satım yapan yerlerde kullanılan bir sınıflandırmadır. Bu sınıflandırma Color Indeks (C.I) sistemi tarafından belirtilmiş olan kod numaralandırmasına yakışır şekilde yapılmaktadır.

c) Kimyasal Sınıflandırma: Boyarmaddelerin, kromofor grupları temel alınarak yapılmakta olan bugüne kadar alışılmış sınıflandırmalar, pigmentler için de düşünülebilir. Pigmentler başka kromofor grupları, başka renk ve haslıklar göz önünde bulundurularak aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır (Venkataravan, 1971);

- Aseto-asetaril azo pigmentler
- Beta Naftol azo pigmentler
- Azomethin pigmentler
- Naftindolizindion pigmentler
- 2-Hidroksi-3-naftoarylid azo pigmentleri
- 2-Hidroksi-3-naftoik asit azo pigmentleri
- Naftol sülfonik asit azo pigmentleri
- Ftalosiyanın azo pigmentleri
- Trifenilmetan azo pigmentleri
- Antrakinon ve indigoid azo pigmentleri
- Kuinakridon pigmentleri
- Dioksiazin pigmentleri
- Fluorubin pigmentleri

1.1.4.2. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Suda çözünebilir boyarmaddeler: Boyarmaddenin karışımı sırasında kullanılan giriş maddeleri suda çözündürücü grup içermiyor ise, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklenmesi ile de çözünürlük sağlanabilmektedir. Boyarmadde molekülü minimum bir tane tuz elde edilebilir grup taşımaktadır. Yalnızca, boyarmadde karışımında giriş maddelerinin iyonik grup içermesi öncelik edilen metottur.

Suda çözünemeyen boyarmaddeler: Tekstil sanayisinde ve başka farklı alanlarda kullanılan ve suda çözünemeyen boyarmaddeleri birçok farklı sınıflara bölmek mümkün olabilmektedir.

1. Substratta çözünebilir boyarmaddeler
2. Organik çözücülerde çözünebilir boyarmaddeler
3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
4. Polikondenzasyon boyarmaddeleri
5. Elyaf içinde oluşturulabilen boyarmaddeler
6. Pigmentler

1.1.4.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin kimyasal sınıflandırılmasında, molekülün renk veren ve kromojen özellikteki grupları ve molekülün temel yapısı esas alınabilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

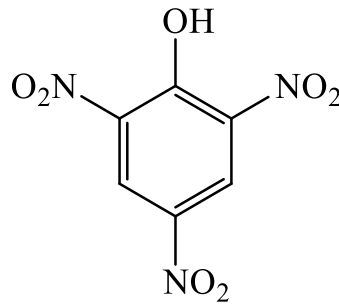
Sınıflandırma aşağıdaki gibidir;

1. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
2. Kükürt boyarmaddeler
3. Polimetin boyarmaddeler
4. Arilmetin boyarmaddeler
5. Aza [18] Anulen boyarmaddeler
6. Karbonil boyarmaddeler
7. Azo boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırılmada en kapsamlı olan grup azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri, ucuz çıkış maddelerinden kolayca oluşturulabilmeleri, boyama zorluklarının çok olmaması, iyi saflık özellikleri göstermeleri ve çok geniş renk aralığını kapsamaları nedeniyle çok tercih edilir.

1.1.4.3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

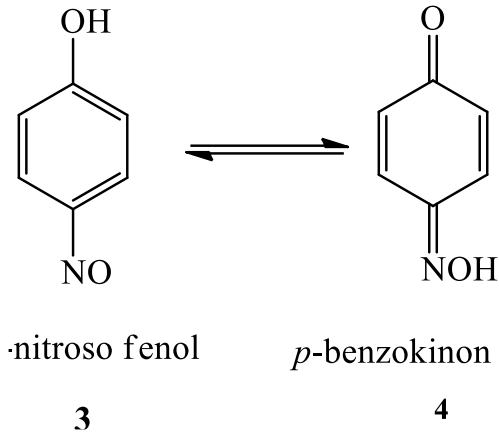
Nitro boyalar; aromatik aminlerin nitro grubu içermekte olan türevleri ya da naftol, fenol olarak bilinen en eski sentetik boyarmaddelerdir. Bazı durumlarda sülfü grubu olduğu için asidik özellik göstermekte ve nitro boyaların yapısında nitro ve ayrıca teknik sınıflandırmaya bakılarak asidik boyarmadde sınıfında bulunmaktadır. Kimyasal yapılarında nitro (-NO₂) grup taşıyan bileşikler olarak nitelendirilmektedir. Yapılarında aromatik amin türevleri veya -NO₂ grubu taşıyan fenol, naftol bu grupta yer almaktadırlar (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998). Işığa ve suya karşı hassas ve sağlamlıkları az olduklarından ötürü tekstil sanayiinde fazla kullanılmadıkları belirtilmiştir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998). Nitrozo boyarmaddeler *o*-nitro naftol ya da *o*-nitrofenol; naftolle ve fenollerin nitrolanması veya naftokinonun veya benzokinon, hidroksil aminle reaksiyonuyla uygun koşuldaki ortamda üretilmektedirler (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4).



Pikrik asit

2

Şekil 1.3. Nitro boyar maddesi (Başer vd., 1990)



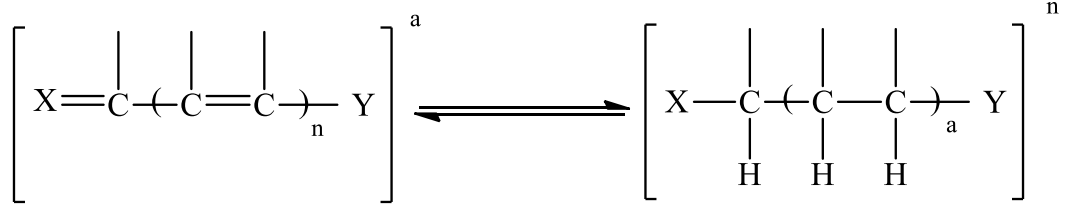
Şekil 1.4. Nitroso boyar maddesi (Başer vd., 1990)

1.1.4.3.2. Kükürt boyarmaddeleri

Çoğunlukla, organik bileşiklerin, sodyum polisülfid, kükürt ve sodyum sülfite yapmış olduğu bileşikler bu grupta yer alan boyarmaddelerdir. Polisülfür (-Sn-) Sülfür (-S-), disülfür (-S-S-), sülfoksit (-SO-), sülfohidrür (-SH) ve diğer gruplar içeren suda çözünebilen kükürtlü boyarmaddelerdir. Bunların mavi, yeşil ve siyah renk verenleri kükürtlü boyarmaddeler olup titazin türevleridir. Sarı, turuncu, kahve renkliler tiyazol, kırmızı ve kahverengili olanlar ise azin halkaları içeren kükürt boyarmaddeler olduğu bilinmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

1.1.4.3.3. Polimetin boyarmaddeleri

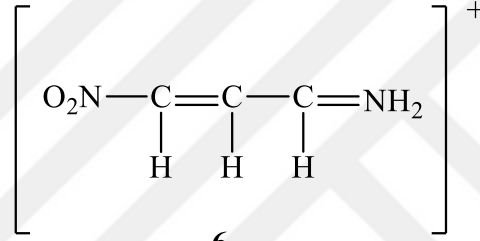
Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında önemli bir yere sahiptir. Polimetin boyarmaddelerinin yapısı aşağıdaki Şekil 1.5'deki şekilde tanımlanmıştır; (Başer vd., 1990)



5

Şekil 1.5. Polimetin bormaddelerinin yapısı (Başer vd., 1990)

X ve Y, tek sayıdaki metil gruplarına konjüge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron alıcısı olarak işlev gördüğünde öbürü elektron verici olarak işlev görür (Şekil 1.6).

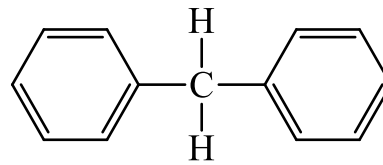


6

Şekil 1.6. Polimetin boyar maddesi (Başer ve ark., 1990)

1.1.4.3.4. Arilmetin boyarmaddeler

Genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde olup, bununla birlikte -N= veya X, -CH= biçiminde de adlandırılabilir. Yapı fomülünde X'in -CH= biçiminde olduğu bileşiklerine di-arilkarbonyum, -C-(Ar)= biçiminde ise tri-alkilkarbonyum adı verilmektedir (Şekil 1.7).

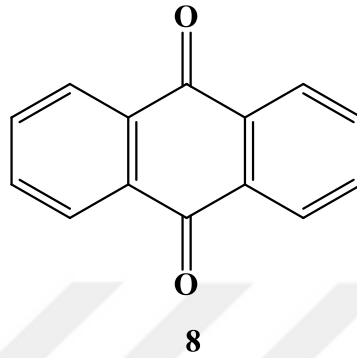


7

Şekil 1.7. Arilmetin

1.1.4.3.6. Karbonil boyarmaddeleri

Konjüğe halde minimum iki karbonil grubu içermekte olan bileşiklere ve molekül yapısında konjüğe çift bağlar barındıran bileşiklere karbonil boyarmaddeleri denir. Karbonil boyarmaddesi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 1.9).



Şekil 1.8. Karbonil boyar maddesi

1.2. Renklendiricilerin Tanımı

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde olan ışığı kısmen veya tamamen soğurma yeteneğindeki maddelerdir.

Yayılan ve yansıyan ışığın gözle görülmesinde parlaklık, ton, doymuşluk olmak üzere üç etkenin etkisiyle ortaya çıkarılan özelliğe renk adı verilir. Işık, renk kaynağının insanların gözlerinde ortaya çıkmış olduğu etkinin bir tabiridir.

1.2. Renk-Yapı İlişkisi

Renkliliğin ana koşulları arasında, renklerin moleküllerdeki doymamışlıktan dolayı olduğu, kromofor grupların içerdiği çift bağların olması düşüncesini doğrulamaktadır. 1876 senesinde Witt tarafından ortaya sunulan kromofor gruplar teorisi bileşiğin renkliliği molekülde bulunan doymamış gruplar içeren; nitro (-NO₂), azo (-N=N-), karbonil (-C=O), nitrozo (-N=O-), bazik veya zayıf asidik karakterdeki amino (NH₂), hidroksit (-OH) gibi grupların var olması ve bu bileşiklerin karşı karşıya etkileşimiyle gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

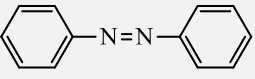
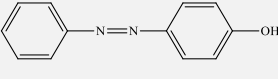
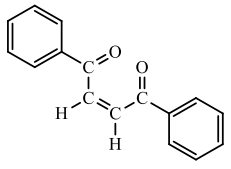
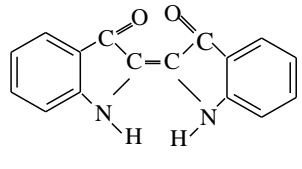
Çizelge 1.1’de kromofor grupları ve renk verici oksokrom grupları, Çizelge 1.2’de ise kromojen grupları gösterilmiştir (Kurbanova vd., 1998).

Çizelge 1. 1. Kromofor ve oksokrom gruplar (Kurbanova vd., 1998)

Kromofor Gruplar	Oksokrom Gruplar
—N=N— (Azo)	—NH_2 (Amino)
C=O (Karbonil)	$\left. \begin{array}{l} \text{-NHR} \\ \text{-NR}_2 \end{array} \right\}$ (Süstitüe amin)
C=C (Etilen)	—OH (Hidroksil)
O \parallel N \diagup O (Nitro)	—SH (Tiyohidroksi)
NH \parallel C \diagup \diagdown (Karboamino)	—OCH_3 (Metoksi)
S \parallel C \diagup \diagdown (Tiyokarbonil)	$\text{—SO}_3\text{H}$ (Sülfonik asit)
O=N— (Nitrozo)	$\text{—O—C}_6\text{H}_5$ (Fenolik)

Kromojen bileşikleri renkli yapıdadırlar ve renkleri donuktur. Rezonansın kolaylaşması oksokromların yapıya bağlı olmasıyla gerçekleşir. Elektronların aktif hale gelmesi için eser miktarda enerji gerekliliğinden ötürü daha uzun dalga boylu ışınların soğurulmasıyla bunun sonucunda yeşilimsi-mavi renk oluşumu gerçekleşmektedir.

Çizelge 1. 2. Kromojen bileşikler (Kurbanova vd., 1998)

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 <p>Azobenzen</p>	-OH	 <p><i>p</i>-hidroksi azobenzen</p>
 <p>Dibenzoil-etilen</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	

Boyalarda istenilen özellikler elektron çekici ve elektron verici polar gruplar bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bu polar grupların bağlanmasıyla molekülün aktif hale geçmesi ve bağlarının polarlaşması renk tonunun koyulaşmasını sağlamaktadır. Elektron çekici gruplara; $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, vb., elektron verici gruplara; $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, OH , vb. örnek olarak verilebilir.

1.4. Azo Bileşikler

Organik boyarmaddelerin diğerlerine göre en önemlisi olan azo boyarmaddelerin sayısı diğer boyarmaddelerinin türlerinin toplamına eşittir. Boyama yöntemlerinin tümünde kükürt boyarmaddeleri dışında azo grubu kullanılır. Azo boyarmaddeler organik madde sınıfında en kapsamlı yere sahiptir.

Azo bileşiklerinin karakterizasyonundaki çok mühim olan faktör, yapılarında bulunmakta olan azo ($-\text{N}=\text{N}-$) kromofor grubu olarak bilinmektedir. N (azot) atomlarının bulunduğu sınıfta hibritleşme olarak sp^2 hibritleşmesi görülür. Bu atomlar σ (sigma) bağıyla birbirlerine bağlıdırlar. Bağlanan C (karbon) atomlarından biri heterosiklik ya da aromatik halkada öbürü ise alifatik zincire bağlı olabilmektedir. Azo boyarmaddeler çoğunlukla aromatik azo bileşikleriyle meydana getirilir, bunun sebebi ise alifatik azo bileşiklerinin şiddetinin düşük olmasından kaynaklıdır. $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2$ (alifatik azo bileşikleri), $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ (alifatik-aromatik azo

bileşikleri), $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri) formülleri ile tabir edilebilirler (Başer vd., 1990).

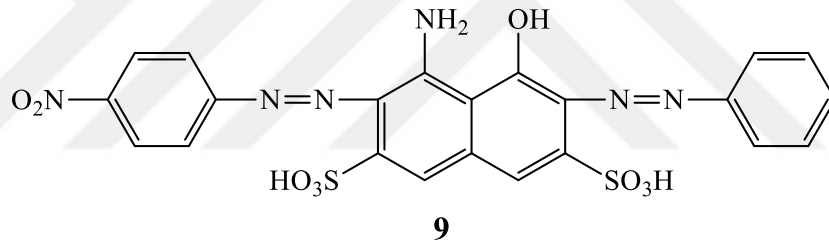
1.4.1. Azo boyarmaddelerin adlandırılması ve tanımlaması

Azo boyarmaddeleri yapısında bulunan azo grubu sayısına bakılarak mono-azoboyalar (1 azo grublu), dis-azoboyalar (2 azo grublu), tris-azoboyalar (3 azo grublu), poli-azo boyar maddeler (üçten fazla azo grublu) olmak kaydıyla adlandırılırlar. Bir azo boyarmaddesi üç biçimde tanımlanmaktadır. Bunlar;

- formülü
- IUPAC adı
- kolay tanımlama yöntemi şeklindedir.

Bir örnekte gösterilecek olursa;

- Boyar madde sadece formülü yazılarak tanımlanabilir.

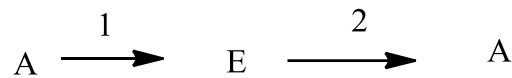


Şekil 1.9. Örnek bileşik

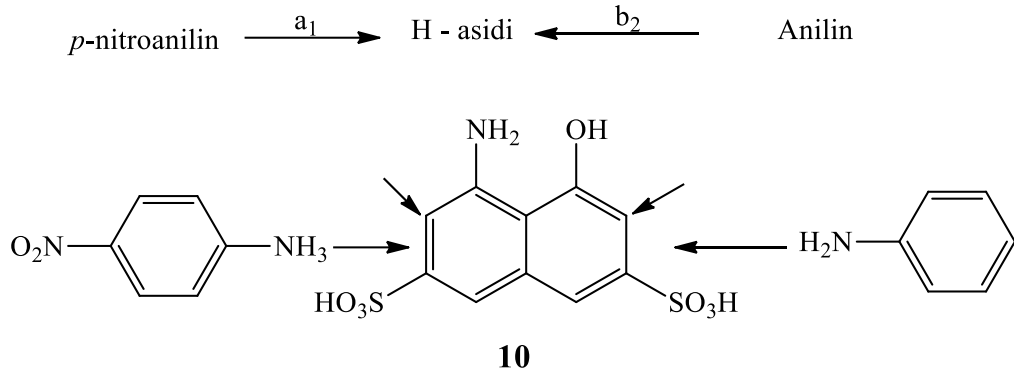
- IUPAC adı ile tanımlanabilir.

Yukarıda Şekil 1.9'da verilmiş olan bileşiğin IUPAC adı; 1-hidroksi-2-fenilazo-7-(4-nitrofenilazo)-8-amino-naftalin-3,6-disülfonikası şeklinde gösterilebilir.

- Kolay adlandırma metodunda, A; diazo bileşeni, E; kenetlenme bileşiği olmak üzere boyarmadde aşağıda gösterilen biçimde formüllendirme ile de adlandırılabilir:



Ya da



Şekil 1.10. Örnek bileşik

Bu metot üzerinde uygulanmakta olan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Bu adlandırma hem yöntemde hem de kaynaklarda yerleşmiş bir biçimdedir. Dis- ve poli-azo boyarmaddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstünde yazılan sayılar tepkime sırasını, harfler ise konumun hangi koşullarda olması gerektiğini (a: asidik, b: bazik gibi) göstermektedir.

1.4.2. Azo boyarmaddelerin sınıflandırılmaları

Azo boyarmaddeleri, molekülleri içinde bulunan uygulama alanlarına ve azo grubu sayısına göre dört bölümde sınıflandırılır. Bunlar;

1. R, R'nün her ikisi aromatik olan aromatik azo bileşikleri
2. R ve R' alifatik olan alifatik azo bileşikleri
3. Bir hidroksi grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri
4. Bir amino grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri

1.4.2.1. Moleküllerinde bulunan azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması

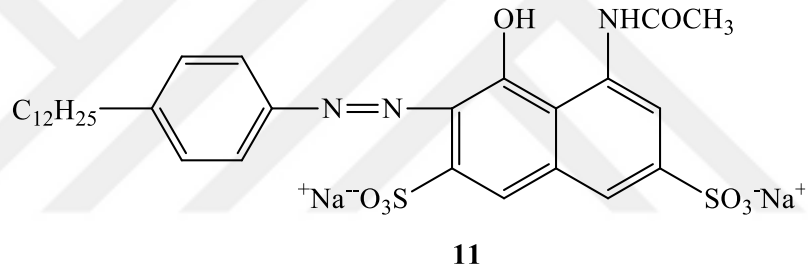
- Monoazo boyarmaddeleri
- Disazo boyarmaddeleri
- Trisazo boyarmaddeleri
- Tetrakisazo boyarmaddeler

1.4.2.2. Uygulama alanına göre azo boyarmaddelerin sınıflandırılması

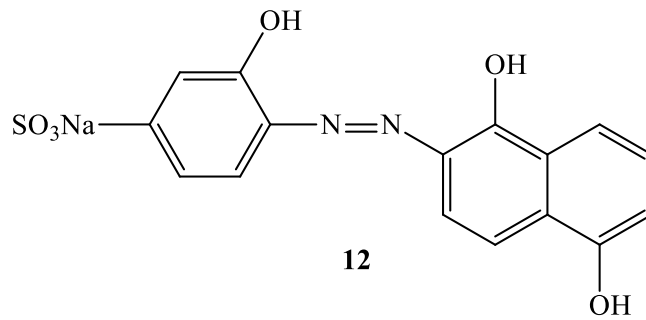
Uygulama alanı için bünyesinde içerdiği etkin grup ve özelliklerine göre azo boyarmaddeleri sınıflandırabiliriz (Erener, 2011).

- Anyonik azo boyarmaddeler
- Katyonik azo boyarmaddeler
- Azoik (inkışaf) azo boyarmaddeler
- Dispersiyon azo boyarmaddeler
- Azo Pigment boyarmaddeleri
- Solvent Boyarmaddeler

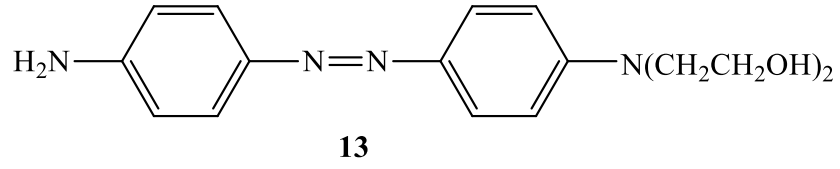
1.4.3. Azo boyarmaddelerine örnekler



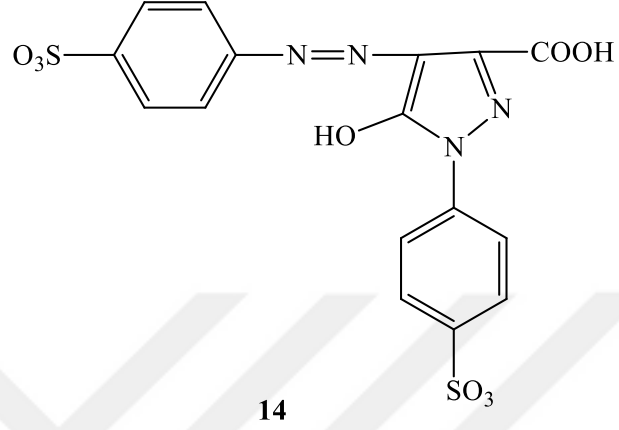
Şekil 1.11. Asit Kırmızı 138 (Suda çözünebilir aynı zamanda direkt boya sınıfında yer alır).



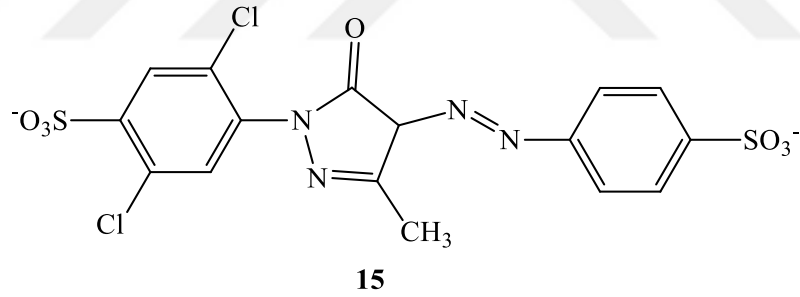
Şekil 1. 12. Mordant siyah (hem direkt boyalar hemde mordan boyalar grubunda yer alır, suda çözünen bir boyadır)



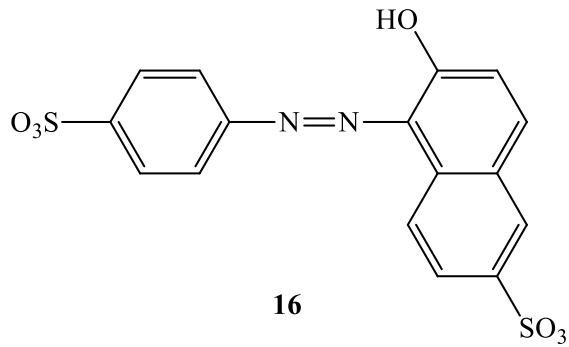
Şekil 1.13. Dispers siyah (bununla birlikte dispers boyalar sınıfında yer alır)



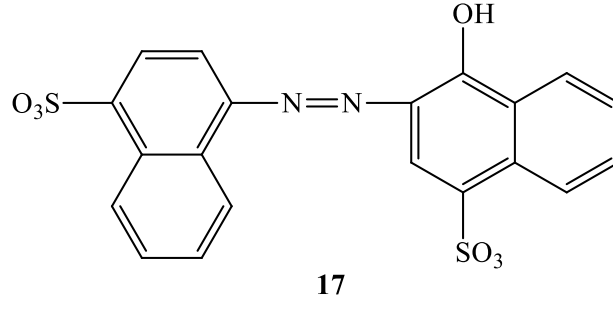
Şekil 1.14. Tartrazin azo boyarmaddesi



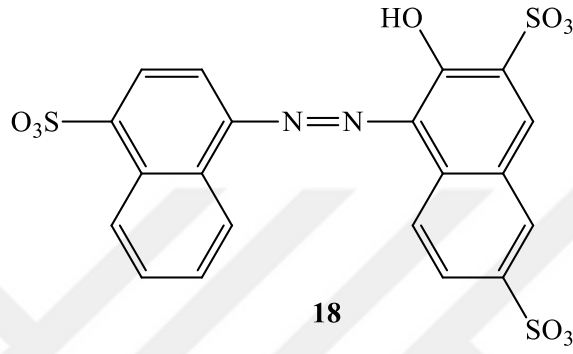
Şekil 1.15. Sarı2G azo boyarmaddesi



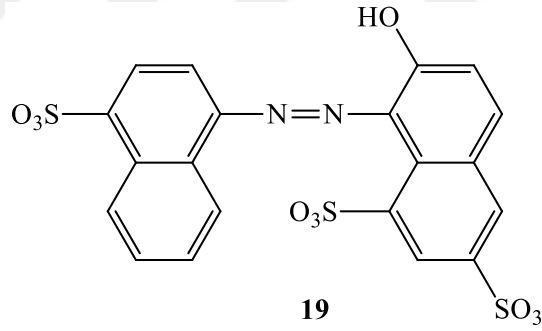
Şekil 1.16. Sunset sarı azo boyarmaddesi



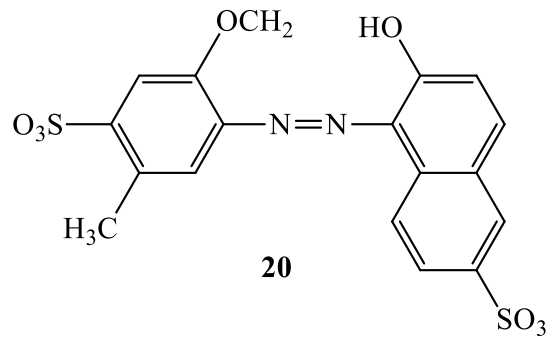
Şekil 1.17. Azorubin boyarmaddesi



Şekil 1.18. Amaran boyarmaddesi



Şekil 1.19. Ponso 4R boyarmaddesi



Şekil 1.20. Allura kırmızı boyarmaddesi

1.5. Azo Bileşiklerinin Özellikleri

Birden fazla azo bileşiklerinde ana kromojen yapı azo benzen olarak bilinmektedir. Fenilazobenzen; azo grubuna süstitüe aromatik halkalar bağlandığında adlandırılan bileşiktir. Süstitüe benzen türevlerinde kullanılmakta olan benzen halkasında bulunan fenilazo grubunun süstitüent tesiri belirlenmiştir. Bulunan değerler, fenil-azo grubunun hem mezomerik hem de indüktif etkisiyle elektron çekebilen bir süstitüent olarak davranışta bulunduğunu göstermektedir (Zollinger, 1961).

Azo boyarmaddelerin en mühim özelliklerinden biri de antibakteriyel ve antimikrobiyal alanlarda kullanılabilirlikleridir. Abd El-Aal (2004), Thakor ve arkadaşları (2007), Seferoğlu ve arkadaşları (2007), heterosiklik bileşiklerden meydana getirdikleri diazo boyarmaddelerin antimantar ve antibakteriyel özelliği göstermeleri ile birlikte çok iyi bir antimikrobiyal özellik gösterdiklerini de belirlemişlerdir. Karcı ve arkadaşları (2013) ise sentezleyerek elde ettikleri bazı piridon temelli dispers disazo boyarmaddelerde antimantar, antimikrobiyal özellikleriyle karşılaşılmış ve bu boyarmaddelerinin bazılarında ise patojenik organizmalara karşı dayanıklı oldukları gözlemlemişlerdir.

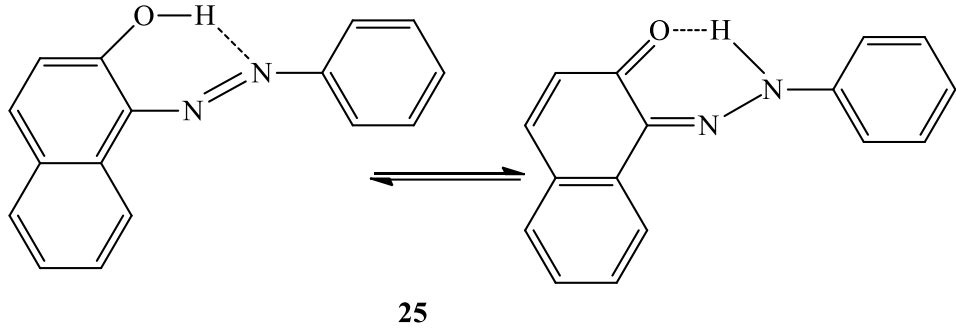
Karcı ve arkadaşlarının (2004) azokaliksaren çalışmasında yapmış olduğu 12 farklı yeni azokaliks [6] aren bileşikleri sentezlemişlerdir. Spektroskopik analiz yöntemiyle bileşiklerin element analizleri yapılmış, yapıları aydınlatmışlardır. Bileşiklerin orto-meta-para pozisyonlarındaki elektron verici ve çekici gruplara göre absorpsiyonlarına çözücünün etkisi ve pH etkisi incelemişlerdir. Alınan sonuçlar ile süstitüe olmayan azokaliks [6] aren ile kıyaslamışlardır. Reaksiyonlardan görüldüğü gibi kompleksleşme mekanizması azo grup ile metal katyon arasındaki etkileşime bağlıdır. Ayrıca fonksiyonel grupların ve kaliks [n] arenlerin konformasyonun iş birliği, iki fazlı ekstraksiyon sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Kaliks [n] arenlerdeki çalışılan hidrojen bağının değişkenliği; yeni çalışılacak aktüel kaliks [n] arenlerde önemi yüksek bir yönlendirici olacaktır. Azokaliks [n] arenlerin değeri yüksek önemli tekstil boyarmaddeleri olduğu denilebilir.

Başka bir azokaliksaren çalışmasında Şener ve arkadaşları (2004), 6 farklı heterosiklik aminin nitrosil sülfürik asit tepkimesi ile yeni hetarilazokaliks [4] aren

bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu hetarilazokaliks [4] arenlerin DMSO ve DMF çözücülerinin içinde asidik bir bölünme gösterip, eş anyona parçalandıkları gözlemlenmiştir. Bu boyarmaddelerin daha büyük batokromik etkiler gösterdiği benzer yapıda olan karboksilik aminlere kıyasla fark edilmiştir.

Tilki ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada bisazokaliks [4] aren sentezi yapmışlar ve ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada absorpsiyon özelliklerine çözücünün etkisi ve pH da incelemişlerdir. Gözlemler sonucunda sentezlenen bu bileşiklerin metal katyonların zayıf, ekstraksiyon özelliklerinin ağır olduğu fark edilmiştir.

Hidroksi grubunun asitliği hidroksi azo bileşiklerinde azo-hidrazon tautomeri denkliliğine ve –OH grubunun yerine bağlı olmaktadır. *o*-Hidroksiazobileşiklerinde hem hidrazon tautomerin hem de azo tautomerin molekül içi güçlü H bağı yaptıkları bilinmektedir. Bu nedenle *p*-izomerlerine bakışın *o*-hidroksiazobileşikleri daha zayıftır. Hidroksi grubunun basitçe iyonlaşması istenilmeyen renk değişiklikleri neden olacağından *o*-hidroksiazobileşikler ticaret amaçlı daha zayıf asit özelliği gösterdiğinden tercih edilir (Şekil 1.25).

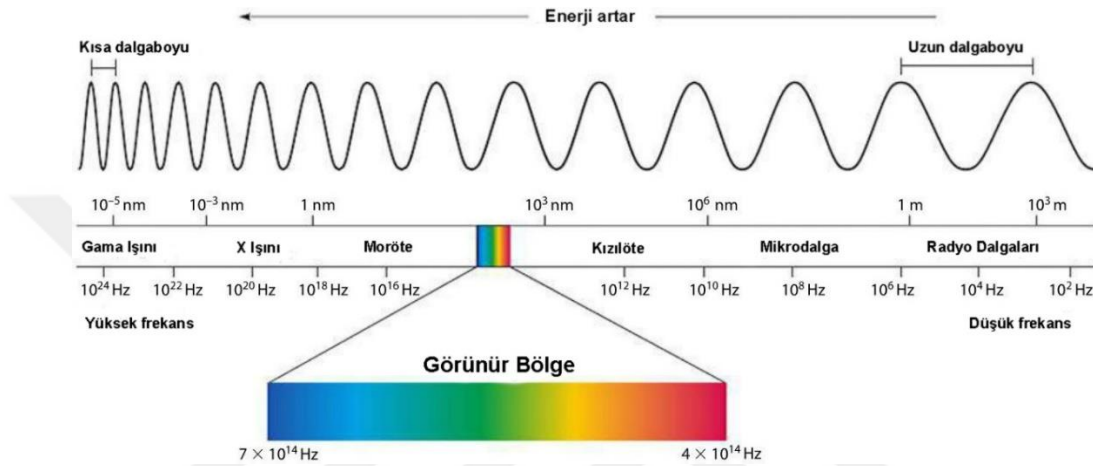


Şekil 1.21. 1-fenilazo-2-naftol'ün tautomerleri

Azo boyarmaddeleri, asit-baz dengesinin geliştirilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisinde, yapı ve renk teorilerinin test edilmesinde oldukça çok kullanılmıştır. Azo bileşiklerinin boyarmadde olarak kullanımlarında asit-baz özelliği göstermeleri kullanımlarında çok önem arz eder. Konjuga baz ve asitlerin renkte değişmeye sebep olmaktadır. Bu değişim elyaf boyamada istenmeyen bir durum olmasına karşın pH indikatörü olarak kullanılmasında yararlıdır.

1.5.1. Azo boyarmaddelerin absorpsiyon özellikleri

Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde bulunan (400-800 nm) ışığı tamamen veya kısmen absorbe etme yeteneği olan maddeler renklendiricilerdir. Organik bileşiklerin yapısında bulunan, O-N=O, N=O, N=N, C=C, C=O, gibi gruplardan bir veya birkaçının olması durumunda bileşik renkli bir görünüm kazanır (Şekil 1.22). (Karakuş, 1996).



Şekil 1.22. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki absorpsiyon aralıkları

NH₂, -SH, -OH gibi gruplar; renkli yapıda olmalarına rağmen renkli olan maddelerde tepki vermeleri sonucunda maddenin absorpsiyonunu uzun dalga boyuna kaydırırlar. Bu yardımla absorpsiyon şiddetini de yükseltirler. Bu gruplara ise oksokrom grup adı verilir.

Kromofor; 400-800 nm arasında renkliliğe yol açan ve absorpsiyon yapan bu tür gruplara denir. Kromofor grubun absorpsiyonunun, oksokrom grubundakilerinin etkisi ile uzun dalga boyu kaymasına batokromik etki (kırmızıya kayma) denir (Karcı, 2005).

Konjügasyonun kalkması veya ortamın değişmesi gibi nedenle kromofor grubun absorpsiyonunun kısa dalga boyuna kaymasıda hipsokromik etki (maviye kayma) denir. Absorpsiyon şiddetinin azalmasına hipokromik etki, artmasına ise hiperkromik adı verilir (Tsai ve Wang, 2007).

1.5.2. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Azo bileşiklerin boyarmadde olarak kullanımlarında asit-baz etkisi göstermeleri önemlidir. Konjuge baz ve asitlerin mevcudiyetleri renkte değişime sebep olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanılmasında faydalıdır, fakat elyafın boyanmasında istenen bir durum değildir.

Haselbach (1995), Azo bileşiklerinin yapısında bulunan azot atomlarından birinin protonlandığını ve birinin de konjuge asidinin daha kırmızıya kayma eğilimi olduğunu göstermiştir. Konjuge asidin pKa değerini -2,93 (su+sülfürik asit+%20 Etanol içerisinde) olarak bulmuşlardır (Haselbach, 1995).

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

Azo grubu üstünde protonlama $n \rightarrow \pi^*$ intikaline dair soğurma en çoğu kırmızı rengine kaydırmaktadır. Hidroksi grubunun asitliği hidroksiazobileşiklerinde azo-hidrazon tautomeri dengesine ve -OH grubunun konumuna bağlıdır. *o*-Hidroksiazobileşiklerinde hem hidrazon tautomerin hem de azo tautomerinmolekül içi güçlü H bağı yapmış oldukları bilinmektedir (Zollinger,1991). Bu nedenle *p*-izomerlerine göre *o*-hidroksiazobileşikleri daha zayıftır.

1.5.3. Azo boyarmaddelerin çözünürlük özellikleri

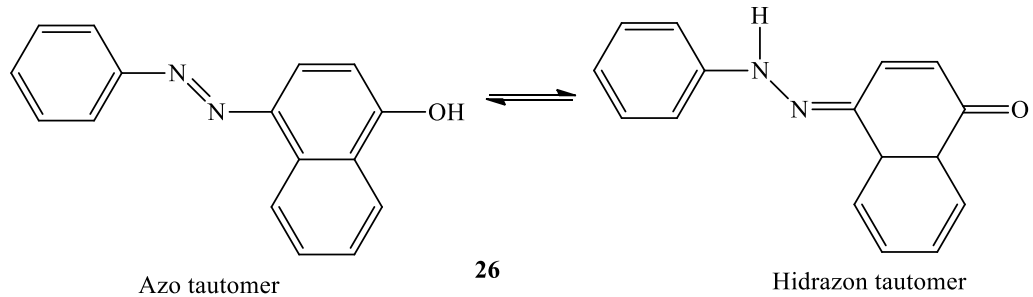
Çözücü ve çözünen madde arasındaki ilişki çözünürlüğü ifade eder. Bazı azo boyalar suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünürler. Bu organik çözücülere yağlar, alkoller ve benzen örnek olarak verilebilir. Sudaki çözünürlüklerinin düşük olması sebebi ise hidrofob grupların etkisinin fazla olmasıdır.

Asidik ve bazik özellik göstermesi yapılarında bulunan oksijen ya da amino grubundan kaynaklanır. Yapılarında sülfonik -SO₃ grubu içeren azo boyaları Na tuzları ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Tuzları suda çözünen azo boyaları ise asidik sülfonik (sülfonik -SO₃), asidik karboksil (karboksilik-COOH) grupları ve bazik amin (-NH₂) gruplarıdır (Karakuş, 1996).

1.6. Tautomerleşme

Tautomerler, atomların yer değiştirmeleri ile birbirine dönüşebilen ve enerji seviyeleri birbirine yakın olan izomer bileşiklerdir.

Azo-hidrazon tautomerleşmesi azo boyarmaddelerinde gözlenir. Bileşiklerde ne tür tautomerik yapıların daha etkin olduğu bilinmesi gereklidir. Zira azo-hidrazon tautomerlerin boyama güçleri, renkleri, haslık özellikleri birbirlerinden farklıdır. Çoğunlukla hidrazon yapısı, azo yapısından daha iyi boyama gücüne sahip ve daha uzun bir dalga boyunda absorpsiyon yapar (Zollinger, 2003).



Şekil 1.23. 4-fenilazo-1-naftol'ün tautomerleri

Azo bileşiklerde tautomerlerin termodinamik kararlılığı tautomerlerin hangilerinin daha etkin olacağını belirler. Fenilazofenollerde, rezonans ve termodinamik kararlılığı

keto-hidrazon tautomerden daha çok olduğundan dolayı, daha kararlı olan azo-enol tautomer iken, fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin değer aldığı, fakat daha baskın olan keto-hidrazon olduğu belirtilmektedir. Keto-hidrazon yapısında bulunan aromatik halkalardan biri aromatiğini kaybeder, hâlbuki azo-enol yapı iki tane aromatik halka içermektedir (Antonov ve Stoyanov, 1995).

Azo-hidrazo tautomerlik dengesi uygulanmış olduğu çözücünün türüne de bağlıdır. Polarlığı düşük olan çözücüler azo formunu dominant hale getirirken, polar çözücüler hidrazon formunu dominant kılar.

Sübstitüentlerin etkisi tautomerleşme üzerinde de önemlidir. Elektron verici gruplar azo yapısını kararlı duruma getirirken, elektron çekici gruplar hidrazon yapısını daha kararlı hale getirmektedir.

Azo-hidrazo tautomerlik dengesi ayrıca sterik ve elektronik etkiye, elyafın hidrofilik ya da hidrofobik oluşuna, pH'a ve sıcaklığa da bağlıdır (Kelemen vd., 1984).

1.7. Dispers Azo Boyarmaddeleri

Bütün yapay elyaflara sulu süspansiyonlar uygulanan, suda çözünmeyen boyarmaddelere dispers boyarmaddeleri denilmektedir. Azobenzen türevi dispers boyarmaddeler genellikle kırmızı, sarı, turuncu rengindedirler. Monoazo boyaları dispers boyalarının %70'den fazlasını oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarmaddeleri her sentezlendiği zaman, antrakinin tipi dispers boyalarının oranları düşmektedir. Antrakinin çeşidin de dispers boyaların boyama zorluklarının düşük olması, civa kullanılması, üretimde çok kademe gerektirmeleri gibi ekonomik dezavantajları bulunmaktadır.

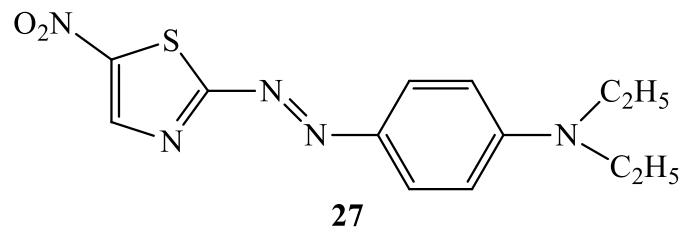
1.7.1. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri; 2-fenilindol ve 2-metil, 5-metilpirazol, pirazon, pirimidin, piridon türevleri, barbütirik asit ve imidazol bunun dışında hidroksil grup içeren kumarin, kinolin, kinolon, patent literatüründe bulunmaktadır (Dawson 1983, Schwander 1982).

Pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmaları son senelerde dispers boyalarla ilgili en önemli gelişmelerden biridir. Azopirazolon dispers boyarmaddeleri ışıltılı olan turuncu-sarı renk skalasında diğer bütün dispers boyaların yerini kapmıştır ve fazla güzel haslık özelliğini içerir (Hein ve Pierce 1955; Elnagdi ve Osman 1973). Sübstitüe-5- pirazolon sentezlenen azo bileşiklerine bağlı çok fazla derecede patent hakkı bulunur. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden meydana getirilen dispers azo pirazolon boyar maddeleri çok fazla adet araştırmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ayyangar vd 1986; Schetty 1964; Ramana vd. 1991; Schetty ve Beffa 1967; Yasuda 1967; Hanna vd. 1992).

1.7.2. Heterosiklik diazo bileşenleri

Heterosiklik bileşenleri olarak 2- aminotiyazoller, 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminodiazoller, pirazolon, pirimidin, barbüterik asit, imidazol ve piridon türevleri, bunun dışında hidroksil grubu içeren kumarin, kinolin, kinolon, kullanılmaktadır (Weaver ve Shuttlewort 1982; Dawson 1983; Schwander 1982). Mor dispers boyaların karışımında ve heterosiklik diazo bileşeni olan 2-amino-5-nitrotiyazol, ışıltılı mavi renge kullanım sağlanabilmektedir. Kimyasal olarak bu tipteki en kolay ticari amaçlı ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Eastman http Violet 310

Pirazolon türevlerinden ve piridondan elde edilen başka heterosiklik diazo boyarmaddeler de bazik çözeltilerinin iyonik form göstermiş oldukları fark edilmiştir. Bu bileşiklerdeki elektron dağıtıcı $-OC_2H_5$ ve $-CH_3$ gruplarının absorpsiyonlarına dikkatlice bakıldığı zaman her bir çözücüde batokromik kaymalara

rastlanmıştır (Karcı ve Karcı, 2008b; Karcı vd, 2009a). Sentezlenen bu pirazol [5,1c] [1,2,4] triazin bileşiklerinde de benzer etkilere rastlanılmış olup, bu boyarmaddelerin tıp ve biyoloji çalışmalarında da kullanılabilceği saptanmış ve önerilmiştir (Karcı ve Karcı, 2008a). Bunlarla birlikte sentezlenen bir diğere heterosiklik disazo boyarmaddesi olan 5-amino-4-arilazo-3metil-1-*H*-pirazol bileşğinde mantara karşı (antifungal) etkili özellik gösterdiklerine rastlanmıştır. Bu bileşiklerin yeni olan çalışmalarda mantara karşı etkili olan ilaçlar olarak kullanılabilceği önerilmiştir (Karcı vd. 2009b).

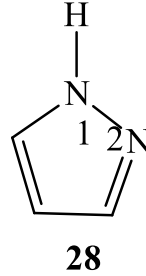
Karcı ve Ertan (2005), nitrosil sülfürik asidin diazolanmasıyla birlikte hetarilazonaftokinon boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Bu bileşikteki diazo bileşenindeki elektron dağıtıcı grubun varlığı batakromik kaymalara neden olmuştur. Değişik yapıdaki çözücülerin etkileri karmaşıktır ve açık bir sonuç göstermek olağan olmasa da boyarmaddelerin *o*- konumundaki tautomerik formundan etkilendiği söylenebilir. Boyanın konsantrasyonunun ve sıcaklığın nüansına ve renk tonuna etki yaptığı gözlemlenmiştir. Piperidin gibi bir bazın mevcudiyeti özellikle tiazol temelli olan boyarmaddelerde hipsokromik etki oluşturmaktayken, potasyum hidroksit gibi bir baz değişik biçimde etkiler uyandırmıştır.

1.7.3. Pirazol ve pirazolon bileşikleri

Üzerinde en çok çalışma yapılmakta olan biyolojik etkinliğe sahip bileşik gruplarında pirazol türevleri ve pirazolon bulunmaktadır (Rizk vd., 2015; Kinali Demirci vd., 2013). Dispers boyarmadde meydana getirilmesinde pirazol türevlerinin kenetlenme bileşenleri ve pirazolün kendisinin kullanıldığı birçok araştırma yapıldığı belirtilmiştir (Karcı ve Bakan, 2015).

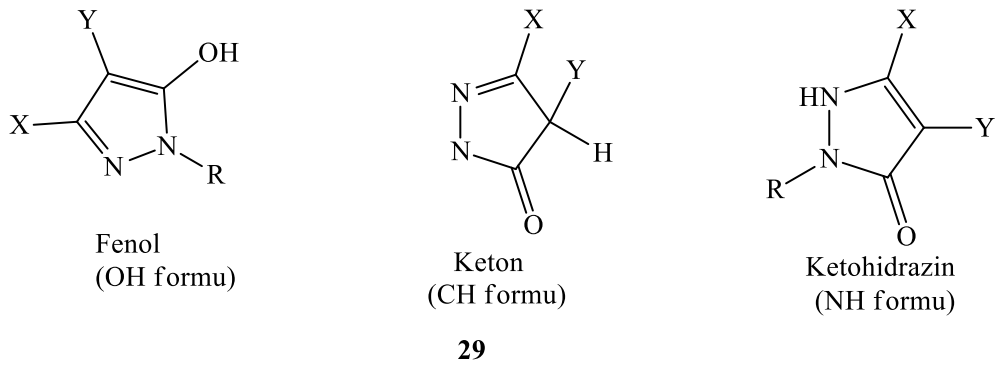
Heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla dispers boyarmaddeleri bilhassa, turuncu-sarı renk aralıklarında çok güzel ağarma, yıkama, ışıık gibi saflık özellikleri olan bu maddeler elde edilir (Sabnis ve Rangekar, 1990). Bu çalışmamızda pirazol halkası içeren 3-amino-5-hidroksi(1*H*)-pirazol ve 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on heterosiklik kenetlenme bileşikleri kullanılmıştır.

Pirazol birbirlerine komşu beş üyeli iki azot içeren aromatik bir halkadır. Kaynama noktası 188°C ve Erime noktası 70°C olan, suda çözünebilen, eterde çözünmeyen, kristal yapıda bir bileşiktir (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Pirazol yapısı

Pirazolün, piroldaki bir -CH yerine bir azometin azotu -N= girmesiyle türediği düşünülebilir. Pirazolde halka karbon atomlarının ve H atomunun bağlı olduğu N1'in durumu tamamen piroldaki karbon atomlarının ve azotun durumu gibidir. Pirazoldeki N2'nin elektronik durumu ise piridin azotundaki gibidir. Bu azotun hibritize olmayan *p* orbitalindeki bir elektron ile karbon atomunun bir *p* orbitalindeki tek elektronun ve N1'in hibritize olmayan *p* orbitalindeki iki elektronun tümü, bu orbitallerin halka düzleminin üstünden ve altından çakışmasıyla bir elektron bulutu oluşturur. Bu elektron bulutu halkanın aromatikliğinden sorumlu ve 6 e⁻ elektronu içerir. Bağ oluşumunda 2 elektron taşıyan ve kullanılmayan sp² hibrit orbitali, piridin azotunda olduğu gibi pirazolde N2'nin ortaklanmamış elektron çiftini meydana getirir. Pirazolün bazlığından aromatik rezonansa katılmayan bu elektron çifti sorumludur. Pirazol için alttaki tautomerik formlar söz konusudur (Şekil 1.32).



Şekil 1.26. Pirazolun tautomerik formları

Pirazolün en önemli türevleri pirazolonlardır. Pirazol ve pirazolonlar farmasötik özellikte olup boyarmadde olarak kullanılan türevleri de mevcuttur. Ayrıca pirazol halkasının, ağrı kesici olarak kullanılan ‘Piramidon’, romatizmal hastalıklarda kullanılan güçlü bir anti-enflamatuar olan ‘Bütazolidin’ ve ateş düşürücü etkisi olan “Antipirin” gibi ilaç olarak kullanılan bazı önemli türevleri de bulunmaktadır (Kees vd., 1996).

1.8. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi

Azo grubunun meydana getirilmesi için kullanılan sentez yöntemlerini maddeler şeklinde sıralayacak olursak;

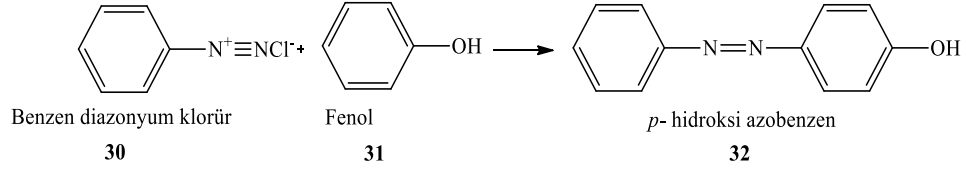
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Kenetlenme reaksiyonu
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi

Diazolama aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleri azo bileşiklerin sentezinde en önemli yöntemdir.

1.8.1. Diazolama reaksiyonu

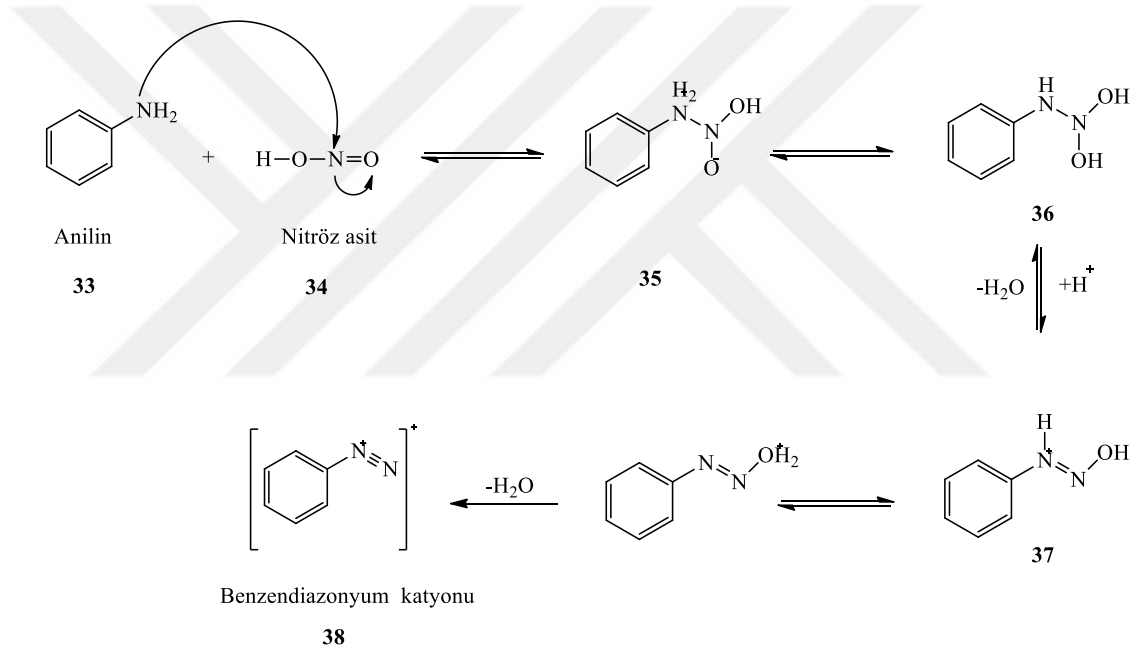
Primer aromatik aminlerin mineral asit ve sodyum nitrit ile soğukta tepkimeye sokulması sonucunda diazonyum tuzları oluşur. Asit olarak diazolama reaksiyonlarında çoğunlukla HCl tercih edilmektedir. Zira HCl, diğer asitlerle meydana getirilen diazonyum tuzlarına kıyasla daha basitçe çözünen diazonyum tuzları oluşturmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda diazonyum tuzları kararlıdır. Bu yüzden tepkime esnasında sıcaklıkları 0-5°C aralığında değişiklik gösterebilir. Yüksek sıcaklıkta sodyum gazı çıkmasından dolayı diazonyum katyonu fenol bileşiğine dönüşmektedir (Şekil 1.27).



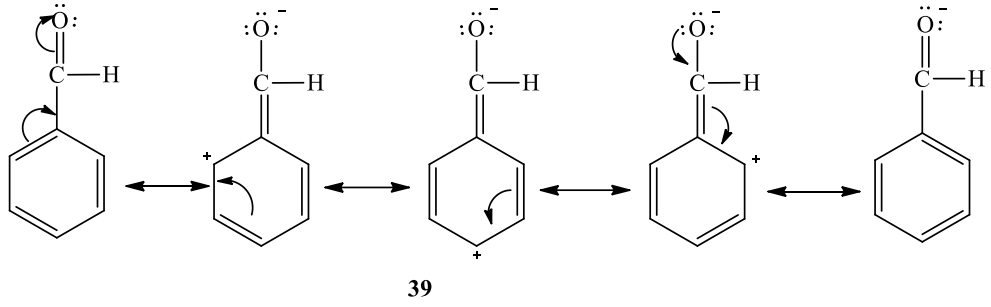
Şekil 1.27. *p*-hidroksi azobenzen

Diazonyum tuzları ısı ve darbe etkisiyle patlamaları, katı haldeyken kolayca bozulmaları sebebiyle çözülmüş haldeyken, reaksiyon çözeltisinden ayrılmayıp reaksiyona sokulurlar. Aromatik primer amin olarak çoğunlukla anilin kullanılmaktadır. Diazonyum tuzunun oluşum reaksiyonu aşağıdaki şekil 1.28'de gösterilmiştir.



Şekil 1.28. Diazonyum tuzu oluşum reaksiyonu

Aromatik diazonyum bileşiklerinin dayanıklı olmalarının nedeni diazonyum katyonunun benzen halkasındaki mezomeriye katılmasıdır (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. Benzen halkasındaki mezomeri

Elektrofilik özellikler nedeniyle diazonyum tuzları, nükleofilik bileşiklerle yani sekonder, tersiyer, primer aminlerle, fenol ve naftol gibi bileşiklerle reaksiyona girebilirler. Ayrıca reaksiyona giren enol-keto tautomerisi gösteren ve metil grubu içeren indol, pirol gibi heterosiklik bileşiklerle de reaksiyona girebilirler. Kenetlenme reaksiyonları; diazonyum tuzlarının bu bileşiklerle olan reaksiyonlarına verilen addır. Yani diazo bileşikleri ile kenetlenme bileşiklerinin kenetlenmesi sonucunda azo boyarmaddeleri oluşmaktadır.

1.8.2. Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonları

Azo kenetlenmesi; azo grubunu oluşturmak adına gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonlarına söylenmektedir. Bu tepkime aromatik birincil aminden ortaya çıkmış olan bir diazonyum tuzuyla birlikte $-NH_2$, $-NH(R)$, $-OH$ gibi bir süstitüent içeren aromatik yapıda olan kenetlenme bileşeninin birbiri ile olan etkileşim sonucunda oluşmaktadır.

Kenetlenme hızı ortamın pH değeri göz önünde tutulmayarak, diazo bileşiklerindeki bulunan kenetlenme bileşiğinin cinsine ve süstitüentlere bağlıdır. Pozitifleşmiş süstitüentler diazonyum bileşiğinde elektrofilliği artırır. Örneğin, nitro grubunun bulunması kenetlenme hızını arttırmaktadır.

Kenetlenme reaksiyonunun düzeneği, halojenleme, nitrolama, süfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonlarının sistemiyle benzerdir. Temel anlamda bu yer değiştirmeler SN_2 sistemleri ile adlandırılmaktadır. İlk adımda elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağ ile bağlanmakta ve ara

çıktı olarak bir σ -kompleksi oluşmaktadır. Daha sonraki adımda baza bir proton nakli olmaktadır (Şekil 1.30).



Şekil 1. 30. Kenetlenme reaksiyonlarının mekanizması

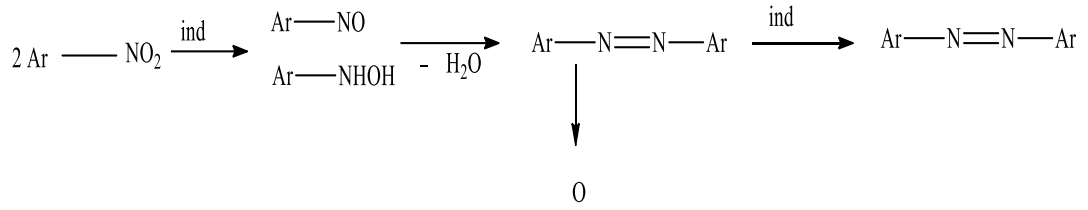
Diazonyum tuzları, güçlü bazik ortamlarda kararlı olmaları ile birlikte, fenolat iyonu ile parçalanma hızı, kenetlenme reaksiyonu verme hızından daha küçüktür. Yapısında hem hidroksil hem de amin grubu içeren aminonaftol ya da aminofenol gibi bileşiklerin kenetlenme reaksiyonu vermeleri, kenetlenmenin oluşumuna bakarak ya bazik ya da asidik ortamda yapılır. Bu sebeple reaksiyon iki adımda gerçekleşmiş oluyor. İlk önce asidik ortamda $-NH_2$ grubu için kenetlenme yapıldığı zaman daha sonra $-OH$ grubu için bazik ortamda ikinci bir kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmektedir.

1.8.3 Nitro bileşiklerinin aminlere katılması

Tepkime, nitro ve amin bileşiklerinin sulu ortamdaki tuz çözeltisi içerisinde $120^\circ C$ arasında 1 saat kadar ısıtılmasıyla oluşmaktadır. Aromatik aminler ile gerçekleştirilmekte olan tepkimelerde elektron alan substitüentler kondenzasyonu hızlanması dururken, e^- (elektron) verenler ise hızlandırmaktadır.

1.8.3.1. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi

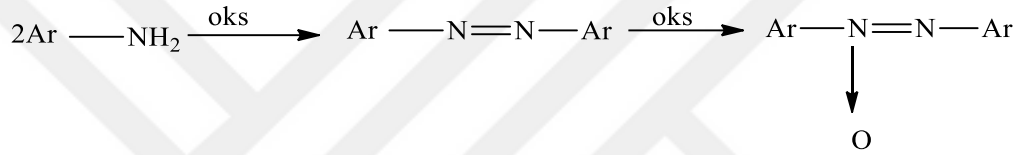
Nitro bileşiklerinin indirgenmesi, hidroksil amin türevlerinin ve nitrosoların ara ürün olarak ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Azo bileşikleri ise bunların kendi içinde kondenzasyonu sonucunda oluşmakta olan bileşiğin indirgenmesiyle oluşmaktadır. Simetrik azo bileşikleri bu metot ile sentezlenmektedir. En önemli indirgen maddelerin biri glikozdur. Glikoz hariç, demir, alkol, hidrazin ve çinko da indirgen madde olarak kullanılabilir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimesi

1.8.3.2. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Primer aromatik aminlerin uygun oksidasyonu ile simetrik azo bileşikleri meydana getirilmektedir. Tepkimelerde oksidasyon devam eder ise azoksi bileşikli çözeltiler gözlemlenebilir (Şekil 1.32).



Şekil 1.32. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

1.9. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Günümüzde yeni boyarmadde sentezlenmesi ve sentezlenen bu boyarmaddeler için yeni kullanım alanlarının bulunması büyük önem taşır. Hatta tekstil, deri, kağıt, gıda ve kozmetik gibi sektörlerde yüksek teknoloji ürünlerinde (yazıcı tonerleri, laser baskı malzemeleri, likit kristal ekranlar (LCDs), güneş enerji hücreleri) kullanımlarıyla alakalı çalışmalara eğilimler gün geçtikçe artış göstermektedir (Peters vd., 1991).

Ayrıca azo boyarmaddeler şu anki çağımızda yalnızca kimya sektöründe değil pek çok biyolojik tepkimede de antifungal, antibakteriyal ve genotoksik olarak işlek olarak önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir (Abd El-Aal vd., 2004).

1858 senesinde Peter Griess tarafından diazolama reaksiyonunun bulunmasından sonra azo grubu bulunduran fazla miktarda boyar madde sentezlenmiştir. Sentetik

boyarmaddeler arasında azo boyarmaddeler, en önemli grup olup, yaklaşık %60-70'i tekstil ve bazı gıda sektörlerinde kullanılmaktadır (Bozok, 2005).

Günümüzde, sıradan bir günde, evimizde kullandığımız tekstil malzemelerinin 2/3'sinin renklendirilmesi azo grubu içermekte olan boyar maddeler kullanılarak boyanmıştır. Bunlardan başka olarak ise; pH, redoks veya karmaşık simetrik titrasyonlarda indikatör olarak kullanılmaktadırlar (Refat vd., 2006).

Arilaminlerin parçalanma tepkimesi sonucunda kanserojen tesir göstermekte olan boyarmaddeler meydana gelmektedir. Bazı azo boyarmaddelerin zehir etkisi gösterdiği bilinmekle birlikte ilaç ve kozmetik sanayiinde kullanım sağlanmasına izin verilmektedir (Odabaşıoğlu vd., 2007).

Haşere öldürücü etkileri ve ayrıca bakteriyel etkileri ile azo bileşikler biyolojik etkinlik göstermektedirler. Azo metin grupları iyi bir verici özelliğine sahiptirler (Oforka vd., 2007).

Kanser ve tümör tedavisinde kullanılmakta olan heterosiklik halkalar içermekte olan azo bileşiklerinin birçoğunun önemli biyolojik bir işlevselliğe sahip olduğu bildirilmektedir (Daskalova vd., 2006).

1.10. Azo Boyarmaddelerin Zararları

Azo boyarmaddelerin kullanımıyla üretilmiş malzemelerin zararlarını konu olarak bilimsel araştırmalar sonunda, bu ürünlerin direkt temaslı ve uzun zamanlı kullanımı hâlinde cilt yolu ile vücuda absorbe olabileceği gözlemlenmiştir. Belli bir vakit içerisinde kanserojenik, alerjenik ve mutajenik etkileri ortaya çıkarmaktadır.

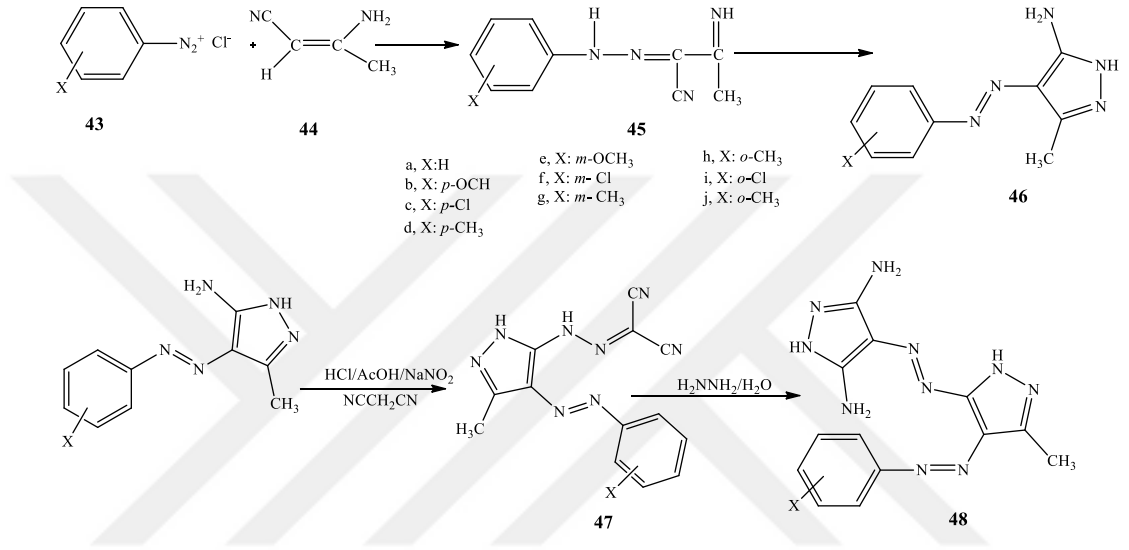
Azo boyarmaddeler, -N=N- azo grubundan oluşmaktadır ve ayrıca organikdir. Tekstilde ve deri ürünlerinin boyanması, boyanın ürüne tam olarak rengini vermesi işlevlerini görmektedir ve "renklendirici" adı ile nitelendirilmektedir. Azo boyarmaddeler altındaki arilamin, kanserojen özelliği taşımakta ve bu nedenle bu kimyasalların Avrupa Birliği'ne göre, belli bir seviyenin üstünde kullanılması hâlinde "yasaklı kimyasallar" grubuna girmesine karar verilmiştir.

Belli bir limitin üstünde kullanımı insan vücudunda alerjik tepkimelere ve birçok organda kansere yol açabilmektedir.



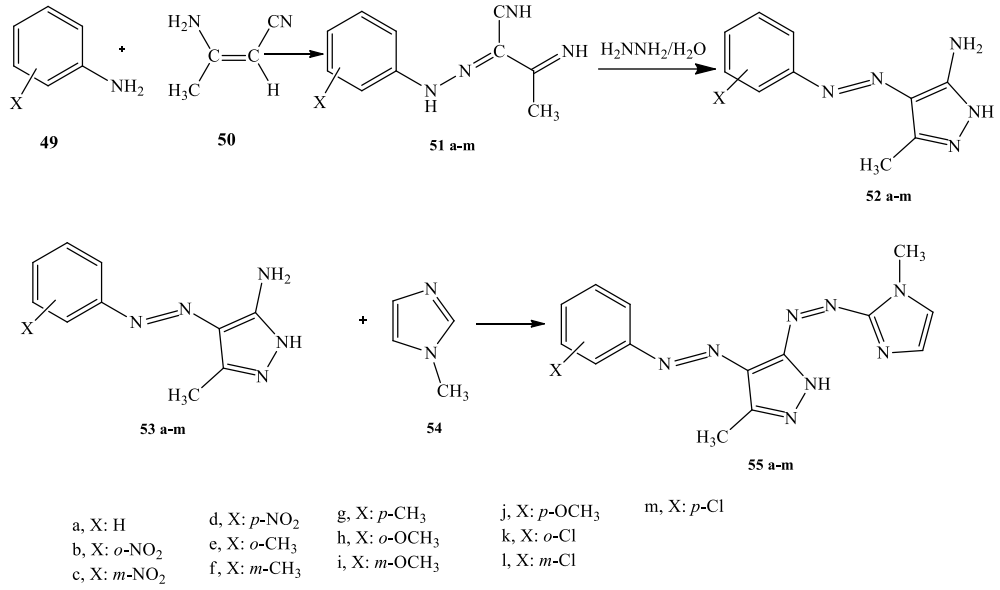
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2009 yılında yapılan bir araştırmada, anilin türevlerinin 3-aminokrotonitril ile kenetlenme tepkimesi sonunda yeni azo boyarmaddeler elde edilmiştir. Bu elde edilen disazo boyarmaddeleri spektral ve elemental analizi karakterize edilmiştir. Soğurma özellikleri ve boyaların antimikrobiyel etkinliklerinin detaylıca incelendiği tespit edilmiştir (Şekil 2.1) (Karcı vd., 2009).



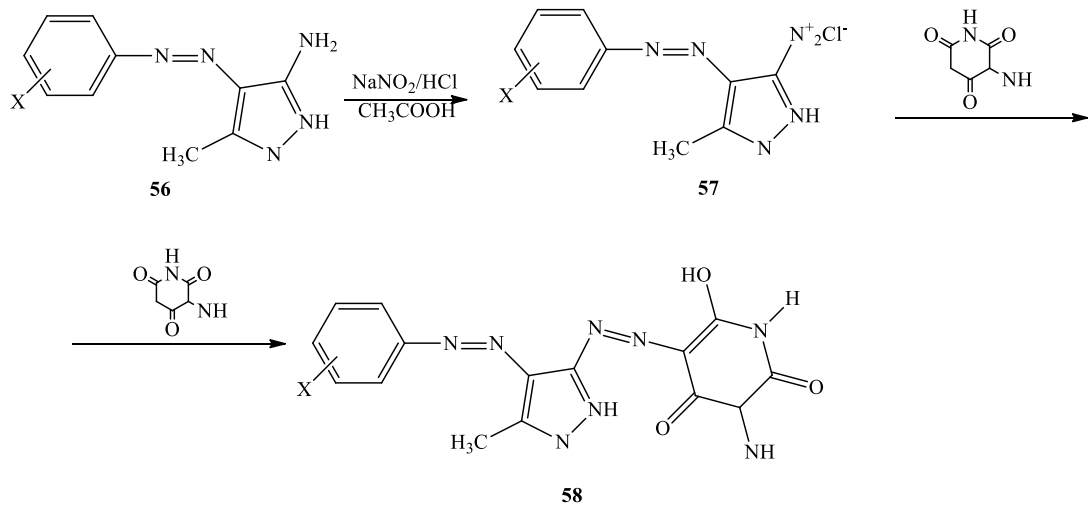
Şekil 2. 1. Pirazol halkası içeren disazo boyarmaddelerin sentezi

Karabacak Atay vd., 2017 yılında, yeni disazo imidazol boyalarını 5-amino-4-arilazo-3-metil-1*H*-pirazollerin 1-metil imidazol ile kenetlenme tepkimesi sonucunda meydana getirmişlerdir. Yeni sentezlenmiş 13 dispers disazo boyaları UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR ve elemental analizi ile karakterize etmişlerdir. Bu araştırma çalışmasının diğer bir önemli bölümü ise, boyaların on iki patojenik bakteri karşısında antimikrobiyal aktiviteleri detaylı olarak incelenmiş ve tüm boyaların farklı bakteri suşlarına karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği kaydedilmiştir (Şekil 2.2).



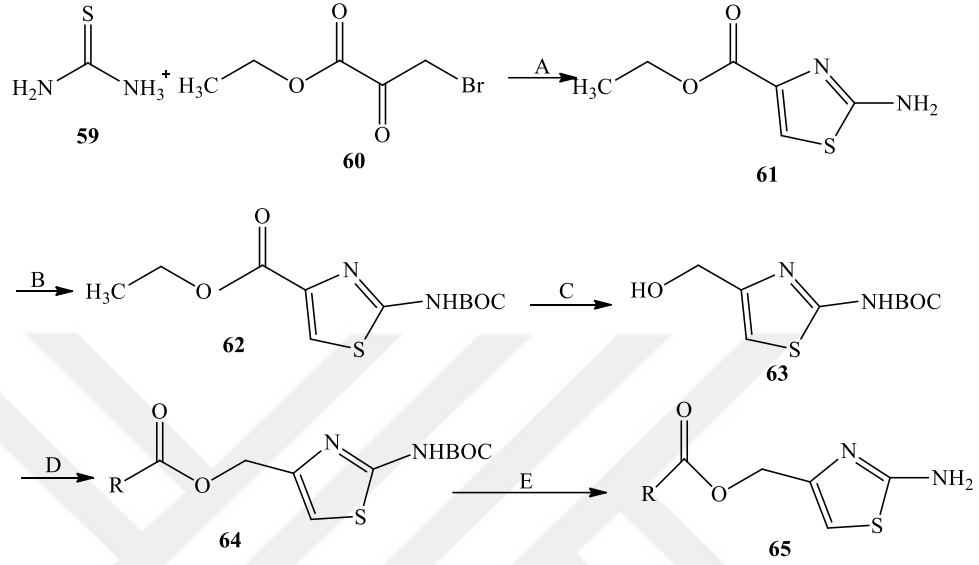
Şekil 2.2. 1-metilimidazolün kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi

2008 yılında yapılmış olan bir araştırmada; barbutirik asit ve 5-amino-4-arylazo-3-metil-1*H*-pirazol bileşikleri kenetlenerek element analiz ve spektral yöntemler ile yapıları aydınlatılan 13 adet yeni heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlenmiştir. *o*-, *m*-, *p*- konumlarından elektron alıcı ve elektron verici gruplarla süstitüe olmuş boyarmaddelerin soğurmalarına çözücü ve pH değişikliklerinin tesirleri detaylı olarak araştırılmış ve sonuçlandırılmıştır (Şekil 2.3) (Karcı ve Karcı, 2008).



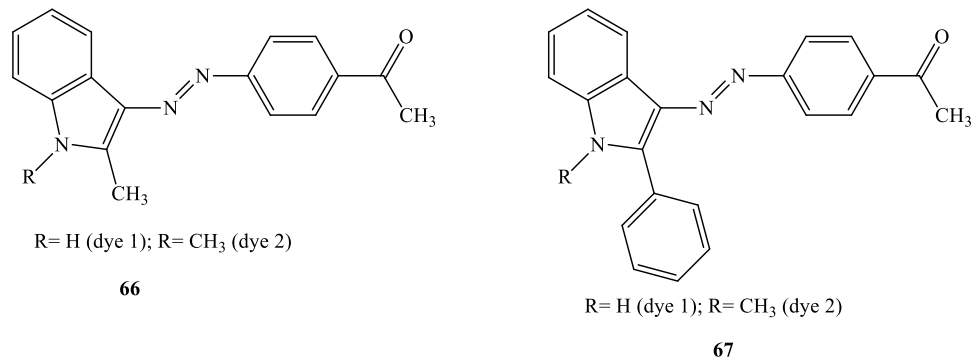
Şekil 2.3. Barbutirik asidin kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli azo boyarmadde sentezi

Karuvam vd., 2012 yılında, 2-aminotiyazol- 4-il metilester türevleri serisi sentezlenmiş ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektrumu ve elementel analizi tarafından karakterize etmişlerdir. Kristal yapılarını X-ray kırılma analizi ile kanıtlamışlardır. Sentezlenen ürünler, belli bir antimikrobiyal etkinlik göstermişlerdir (Şekil 2.4).



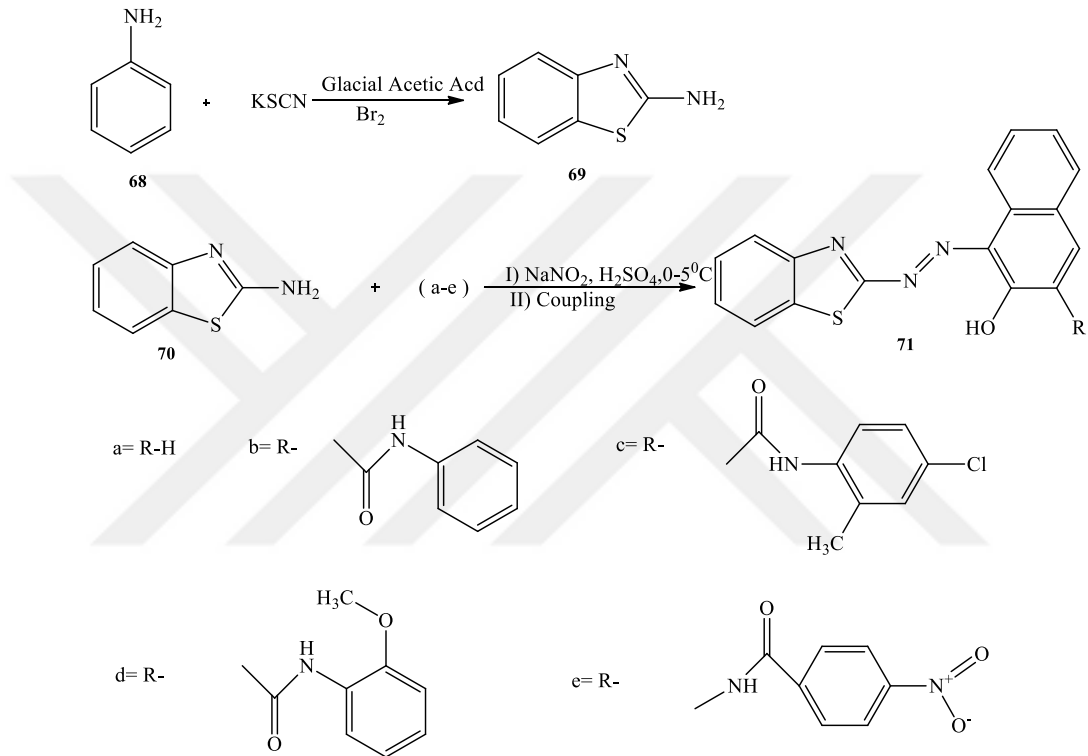
Şekil 2.4. 2-aminotiyazol- 4-il metilester türevleri sentezi

Seferoğlu vd., 2013 yılında, indol ve türevlerinin 4-aminoasetofenon ile kenetlenmesi sonucu yeni mono azo boyarmadde elde etmişlerdir. Elde edilen azo boyarmaddelerin yapılarını elementel analiz ve spektral yöntemler ile incelemişlerdir. Antimikrobiyal aktivitesi de değerlendirmişlerdir (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. İndol ve türevlerinin 4-aminoasetofenon ile kenetlenmesiyle elde edilen mono azo boyarmaddeler

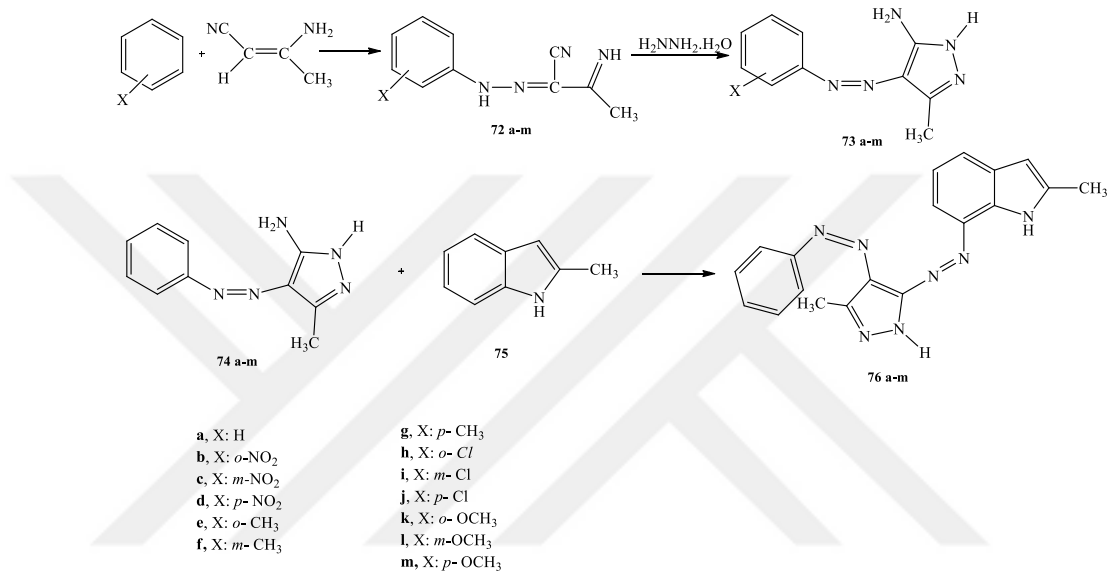
Kumar vd., 2013 yılında, sentezi sistematik araştırma ve biyolojik açıdan aktif bir bileşik olan 2-amino benzotiyazol, birçok sayıda yeni azo boyaları 2-amino benzotiyazol diazotizasyonu ile sentezlenmiştir. Boyaların yapıları UV-vis, ¹H-NMR ve FT-IR ölçümü teknikleriyle yapıları açığa kavuşturulmuştur. Yeni bileşikler, plaka yöntemiyle (inhibisyon bölgesinin) antimikrobiyal aktivite testi için incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin antioksidan çalışmaları DPPH radikal temizleme deneyi ve metal şelatlama yöntemi ölçülerek incelenmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. 2-aminobenzotiyazol diazotizasyonu sentezi

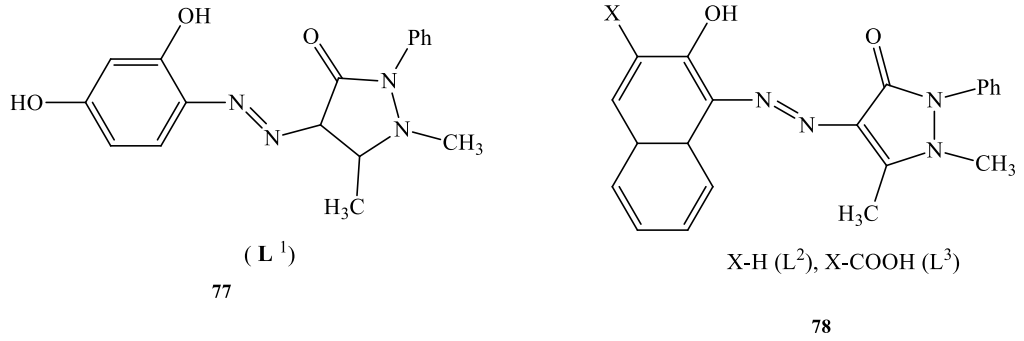
Karabacak Atay vd., 2016 yılında, yeni disazo indol boyaları 5-amino-4- arilazo-3-metil-1*H*-pirazollerin monoazolama reaksiyonuyla ve 2-metil indol ile kenetlenme reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Yeni sentezlenmiş 13 dispers disazo boyaları UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Farklı çözücülerdeki solvatokromik özellikleri incelenmiş ve ayrıca boyaların görünür bölge spektrumunda asit-baz etkileri tartışılmıştır. Çalışmanın bir diğer önemi ise teorik titreşim frekanslarının derecelendirildiği ve deneysel bulgularla uyumunun kıyaslanması ve ¹H-NMR spektrumlarının hesaplama programına kaydedilerek moleküllerin kimyasal kaymaları (GIAO) metodu kullanılarak TMS'ye göre

kıyaslandığı belirtilmesidir. Elektronik ve optik özellikleri, absorpsiyon dalga boyları, uyarılma enerjileri ve dipol momentleri hakkında DFT metodu kullanılarak araştırmalar yapmışlardır. NBO (doğal bağ yörüngesi) analizi elektron çiftleri ve lokalize bağlar arasındaki yük transferleri görüntüsünü yakalamak için gerçekleştirildiği, bütün spektroskopik özelliklerin bilgisayar sonuçlarıyla desteklendiği ve deneysel tekniklerle incelendiği belirtilmiştir (Şekil 2.7) (Karabacak Atay vd., 2016).



Şekil 2.7. 2-metilindolün kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi

Gaber ve arkadaşları 2007 yılında, yeni hidroksi antipridin azo boyarmaddeleri ve bu boyarmaddelerin Cu (II), Co (II) ve Ni (II), kompleks yapılarını sentezlemiş ve sentezi gerçekleştirilmiş olan bileşiklerin yapılarını spektroskopik metotlar kullanılarak aydınlatma kavuşturulmuştur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Hidroksi antipridin azo boyarmaddeleri

Bello, 1995 yılında yapmış olduğu bir araştırmasında; diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'ün kimi N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesi sonucu oluşmuş olan azo bileşiklerini sonrasında süstitüe piridon ile kondense ederek meydana getirdiği boyarmaddelerin kırmızıya kayan bir renk verdiğini kaydetmiştir.

Amino-4-okso-kinazolin'in diazolama yapılması ve bazı heterosiklik ve karboksiklik bileşenlerle kenetlenmesi ile meydana getirdikleri boyarmaddelerin poliester elyaf, viskon ve ipek üzerinde haslık ve boyama özelliklerinin iyi olduğu belirtmişlerdir (Naik ve Desai 1990).

Elnagdi ve arkadaşları (1978), karbosiklik diazonyum tuzları ile 4-hidroksikumarini kenetleyerek farklı dispers azokumarin boyarmaddeleri oluşturulmuştur.

Sabnis ve arkadaşları (1990; 1991), farklı enol tipi kenetlenme bileşenleri ile bazı 2-aminotiyofen türevleri ile elde ettikleri boyarmaddeleri poliester üzerine uygulamış oldukları çalışmalarında haslık ve boyama özelliklerini iyi olduğunu kaydetmişlerdir.

Karcı ve Demirçalı (2007), yaptıkları çalışmalarında para süstitüe anilinlerden yola çıkarak; bu bileşikleri malononitril, 3-aminokrotononitril, etilasetoasetat, etilsiyanoasetat bileşiklerine kenetlenmiş ve 3,5-diamino-4-arilazo-1-*H*-pirazol ve 5-amino-4-arilazo-3metil-1-*H*-pirazol bileşikleri ile ayrı ayrı halka kapanmaları sonucunda, disazo pirazol[1,5- α] pirimidin bileşiklerini meydana getirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bileşiklerin sentezi için kullanılan kimyasallar: 3-amino-1*H*-pirazol-5-ol, 1*H*-1,2,4-triazol-3-amin, 3-amino-1*H*-fenil-5-ol, 3,5-dihidroksi benzoik asit, resorsinol, NaNO₂, CH₃COONa, hidroklorik asit satın alınan bu kimyasallar yeterli saflıkta olduğu için saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı. Bu kimyasal maddeler Aldrich ve Merck'den sağlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- FT-IR spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 Fourier Dönüşümü Kızılötesi cihazı ile KBr kullanılarak diskler hazırlanmasıyla sonuçlar kaydedilmiştir.
- UV-Vis spektrumları, Shimadzu UV-1601 ile DMSO, DMF, metanol ve asetik asit olmak üzere dört farklı çözücünün çeşitli konsantrasyonlarda maksimum absorpsiyon dalga boyunda grafik değerleri tespit edilmiştir.
- ¹H-NMR spektrumları, Bruker-SpectrospinAvance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) içinde kaynak olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak elde edilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntem

Tezde elde edilen 6 adet monoazo boyarmadde genel prosedür 3.2.1'e göre sentezlenmiştir.

3.2.1. 4-((5-hidroksi-1*H*-pirazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol (79) molekülünün sentezi

3-amino-1*H*-pirazol (0,01 mol; 0,99 g) bileşiği üzerine 5 mL HCl ve 5 mL saf su ilave edildi ve tuz-buz banyosunun içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya bırakıldı. 0,7 g (0,01 mol) NaNO₂'ye 5 mL saf su ekleyerek sodyum

nitrit çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti diğer çözeltilere damla damla eklendi. Diazonyum tuzu oluşturmak için karışım 0-5°C'de sıcaklık sürekli kontrol edilerek 1 saat boyunca karıştırmaya bırakıldı. Kenetleme bileşeni hazırlamak için ise başka bir tuz-buz banyosunda resorsinol (0,01 mol; 1,11 g), 5 mL saf su ve 5 mL etanol içersinde çözülerek üzerine 2 gram (0,01 mol) sodyum asetat (CH₃COONa) ilave edildi ve çözünene kadar ultrasonik homojenizatörde karıştırıldı. Diazolandırmanın bu aşamasında kenetleme bileşeni olarak hazırlanan çözeltilerin üzerine diazonyum tuzu damlalılka ilave edildi. 4 saat süreyle 0-5°C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla tuz-buz banyosunda karıştırıldı. Süre bittikten sonra karışıma saf su ilave edilerek çöktürüldü. 24 saat buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 44,5. Renk: koyu kırmızı, E.N.: 253-255°C

3.2.2. 3,5-dihidroksi-2-((5-hidroksi-1-*H*-pirazol-3-ıl) diazenil) benzoik asit (80) molekülünün sentezi

Bölüm 3.2.1'deki genel prosedüre göre başlangıç maddesi olan 3-amino-5-hidroksi pirazol (0,99 g; 0,01 mol) ile 3,5-dihidroksi benzoik asiti (1,54 g; 0,01mol) kenetleyerek 2-((3-klorofenil) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit bileşiği sentezlendi. Verim: %45, Renk: Koyu kırmızı, E.N.: 214-216 °C

3.2.3. 2-((1*H*-1,2,4-triazol-3-ıl) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit (81) molekülünün sentezi

1*H*-1,2,4-triazol-3-amin (0,84 g; 0,01 mol) yola çıkarak 3,5-dihidroksi benzoik asit (1,54 g; 0,01 mol) bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle kenetlendi ve 2-((1*H*-1,2,4-triazol-3-ıl) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit bileşiği sentezlendi. Verim: %70, Renk: Koyu kırmızı, E.N.: 179-181 °C

3.2.4. 4-((5-hidroksi-1-fenil-1*H*-pirazol-3-ıl) diazenil) benzen-1,3-diol (82) molekülünün sentezi

Bölüm 3.2.1'deki genel prosedüre göre başlangıç maddesi olan 3-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-5-ol (1,75 g; 0,01 mol) yola çıkarak resorsinol (1,1 g; 0,01 mol) kenetlendi ve

2-((1*H*-1,2,4-triazol-3-il) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit bileşigi sentezlendi.
Verim: %53, Renk: Koyu kırmızı, E.N.: 190-193 °C

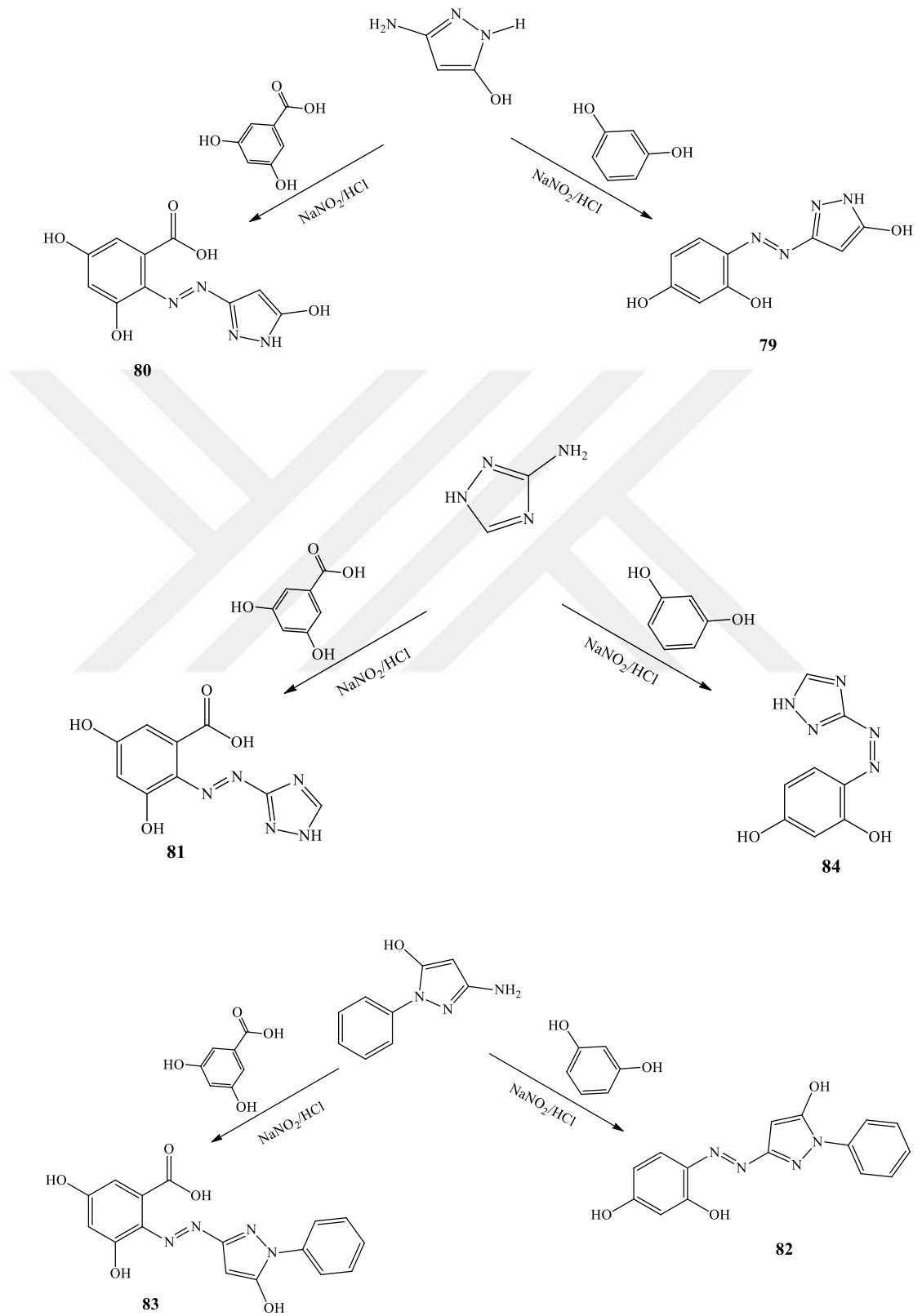
3.2.5. 3,5-dihidroksi-2-((5-hidroksi-1-fenil-1*H*-pirazol-3-il) diazenil) benzoik asit (83) molekülünün sentezi

3-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-5-ol (1,75 g 0,01 mol) kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 3,5-dihidroksi benzoik asit (1,54 g; 0,01 mol) kenetlenerek 3,5-dihidroksi-2-((5-hidroksi-1-fenil-1*H*-pirazol-3-il) diazenil) benzoik asit bileşigi sentezlendi. Verim: %45, Renk: Koyu kırmızı, E.N.: 185-187 °C

3.2.6. 4-((1*H*-1,2,4-triazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol (84) molekülünün sentezi

1*H*-1,2,4-triazol-3-amin (0,84 g 0,01 mol) kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle göre resorsinol (1,1 g; 0,01 mol) kenetlenerek 4-((1*H*-1,2,4-triazol-3-il) diazenil) benzen-1,3-diol bileşigi sentezlendi. Verim: %44, Renk: turuncu, E.N.: 208-210°C

3.3. Sentezlenen Maddeler



Şekil 3. 1. Sentezlenen maddeler

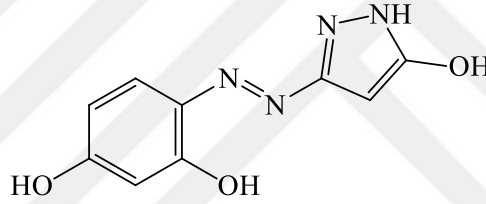
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu kısımda, materyal ve yöntem bölümünde elde edilen monoazo boyarmaddelerinin yapıları ¹H-NMR, FT-IR spektrumları ile karakterize edilmiştir ve görünür bölge soğurma maksimum dalga boyları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

4.1. Elde Edilen Monoazo Boyarmaddelerin Karakterizasyonu

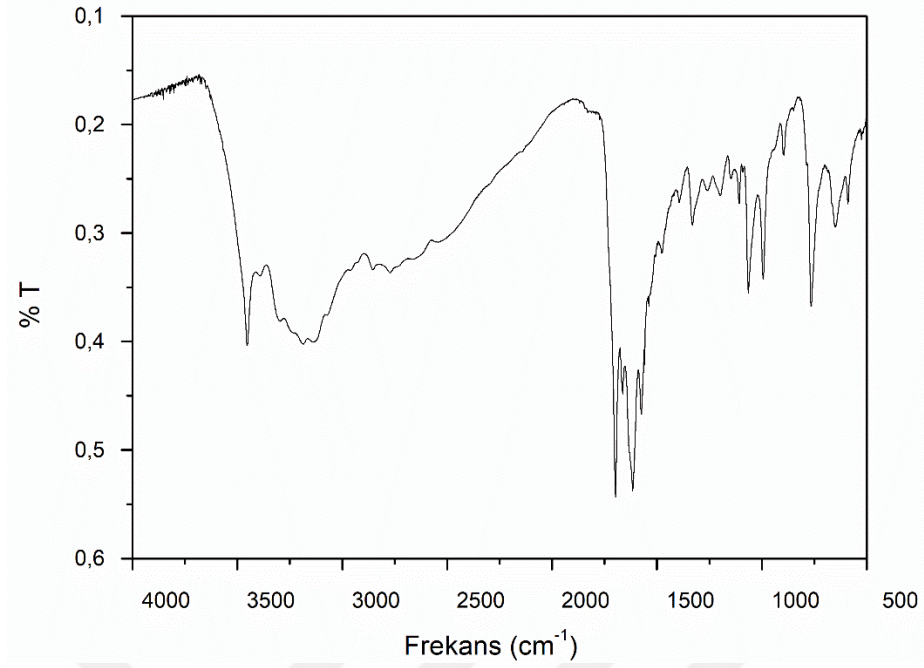
Bu başlık altında bileşiklerin yapılarını açıklamada istifade edilen spektrumlarla spektrum bilgilerini kısaca anlatan çizelgeler verilmiştir. Çizelge 4.1’de FT-IR, Çizelge 4.2’de ¹H-NMR, Çizelge 4.3’de UV-vis spektrum değerleri verilmektedir.

4.1.1. Bileşik 79’ın yapısı



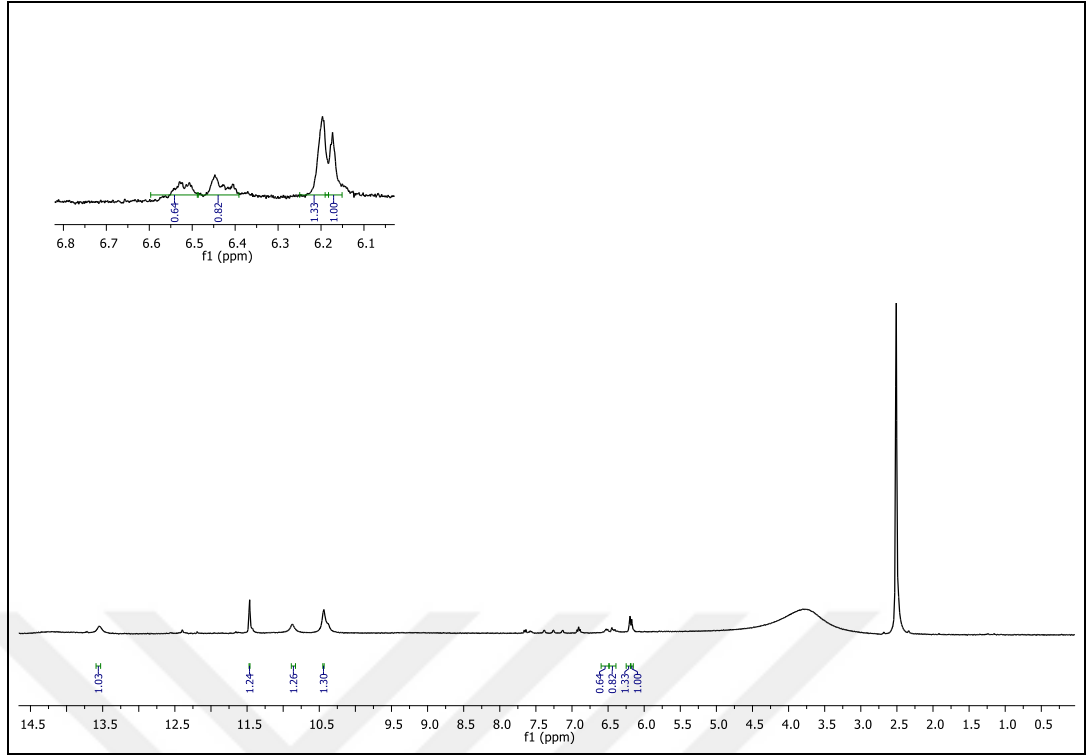
Şekil 4.1. 79 bileşiği

79 bileşiğin KBr içerisinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3452 cm⁻¹’deki bantlar bantlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3135 cm⁻¹’deki yayvan bant aromatik halkadaki O-H gerilme titreşiminden, 2770 cm⁻¹’deki bant aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1600 cm⁻¹’deki bant ise –N=N gerilme titreşiminden ileri gelmektedir (Şekil 4.2).



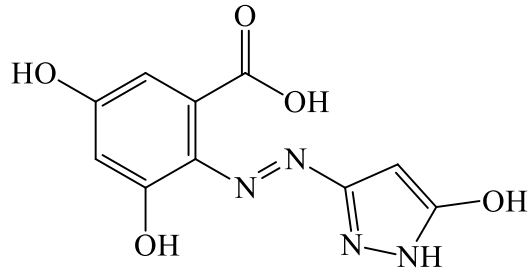
Şekil 4.2. 79 Bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu

79 bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde alınmış olan ¹H-NMR spektrumunda; δ=6,2-6,7 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=13,5 ppm'de pirazol halkasındaki N atomuna bağlı protona ait pik, δ=10,4 ve 11,5 ppm'de resorsinol halkasındaki hidroksit gruplarının protonlarına ait pikler ve 15,2 ppm'de pirazol halkasına bağlı hidroksit sınıfına dair pik grlmektedir (Şekil 4.3). Bu bilgiler ışığında bileşik için yukarıda gösterilmiş olan Şekil 4.1'de molekl yapısı önerilmektedir.



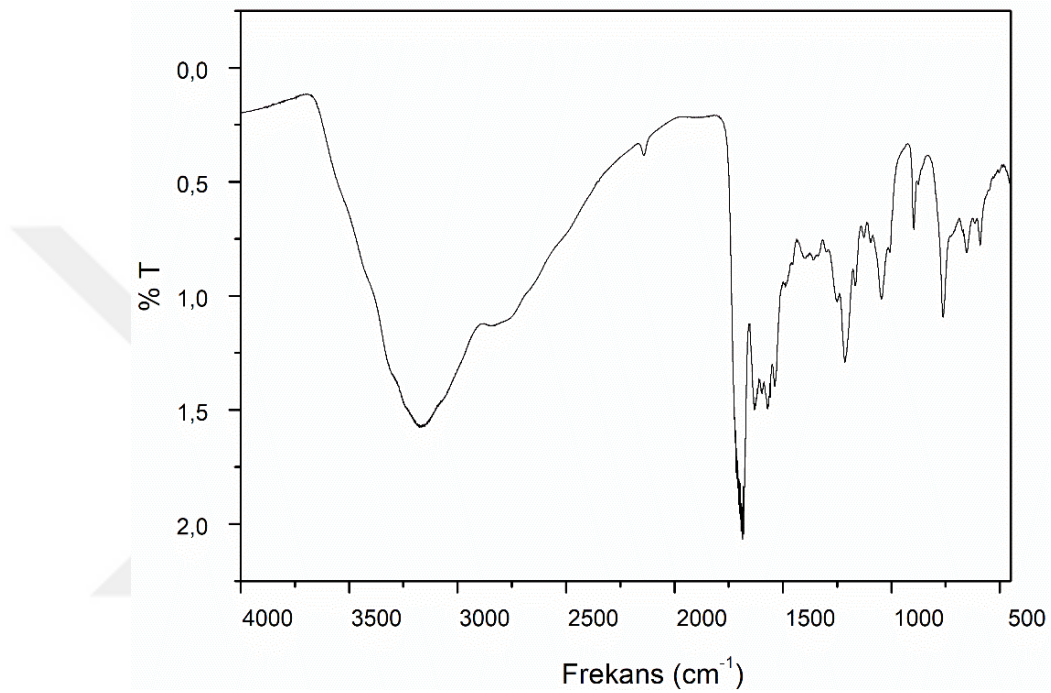
Şekil 4.3. 79 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.2. Bileşik 80'nin yapısı



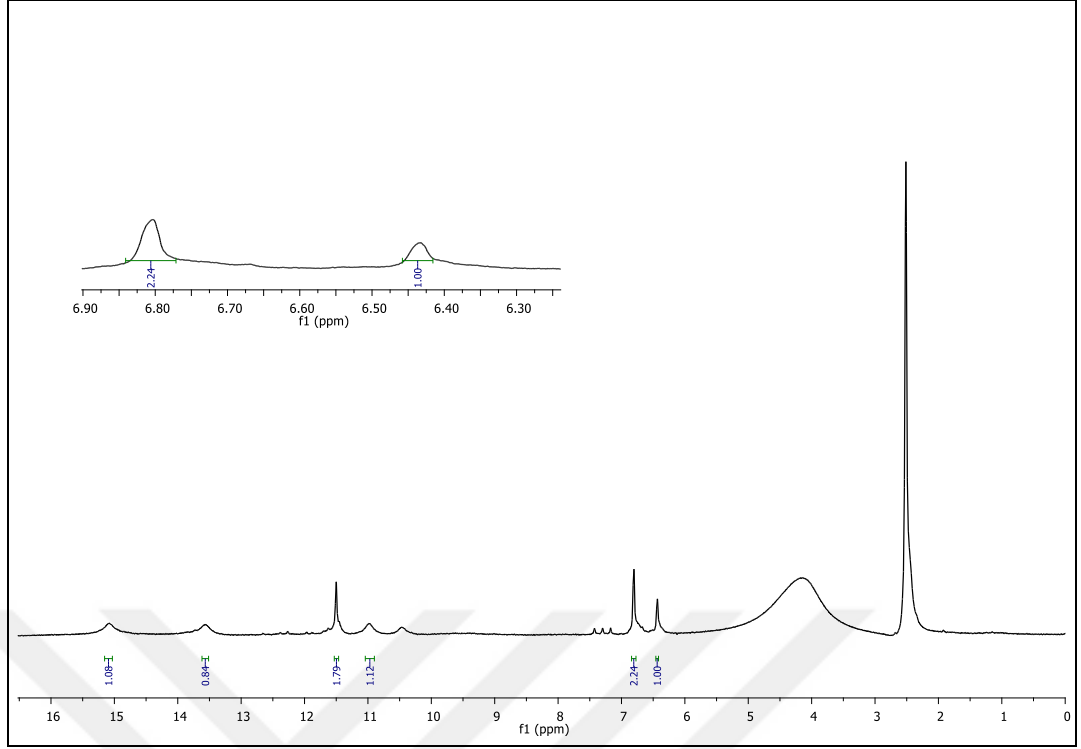
Şekil 4.4. 80 bileşiği

80 bileşiğın KBr içerisinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3158cm⁻¹'deki bantlar aromatik halkadaki O-H gerilme titreşiminden, 1685 cm⁻¹'deki bantlar benzoik asitteki C=O grubundan oluşan gerilme titreşiminden, 1630 cm⁻¹'deki bant pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1300 cm⁻¹'deki bant ise -N=N gerilme titreşiminden ileri gelmektedir (şekil 4.5).



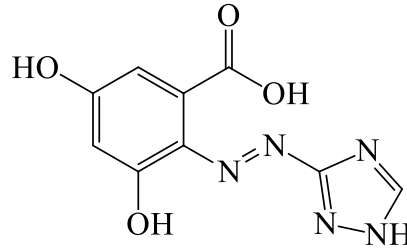
şekil 4. 5. 80 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu

80 bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde alınmış olan ¹H-NMR spektrumunda; δ= 6,5-6,8 ppm'de aromatik halkadaki protonlara dair pikler, δ=11ppm'de 3,5-dihidroksi benzoik asit halkasındaki O-H protonuna ait tekli pik grlmektedir. δ= 15,1 ppm'de pirazol halkasındaki azot atomuna bağlı protona ait pik, δ=13,6 ppm'de pirazol halkasındaki hidroksit grubuna dair pik grlmektedir (şekil 4.6). Bu bilgiler ışığında bileşiik için yukarıda gösterilen şekil 4.4'de molekl yapısı önerilmektedir.



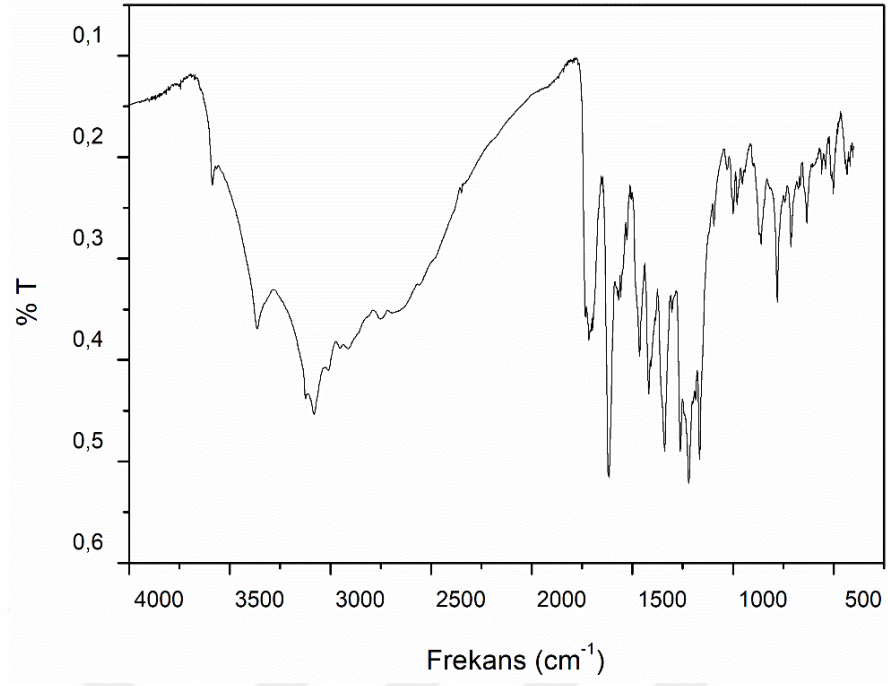
Şekil 4.6. 80 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.3. Bileşik 81'in yapısı



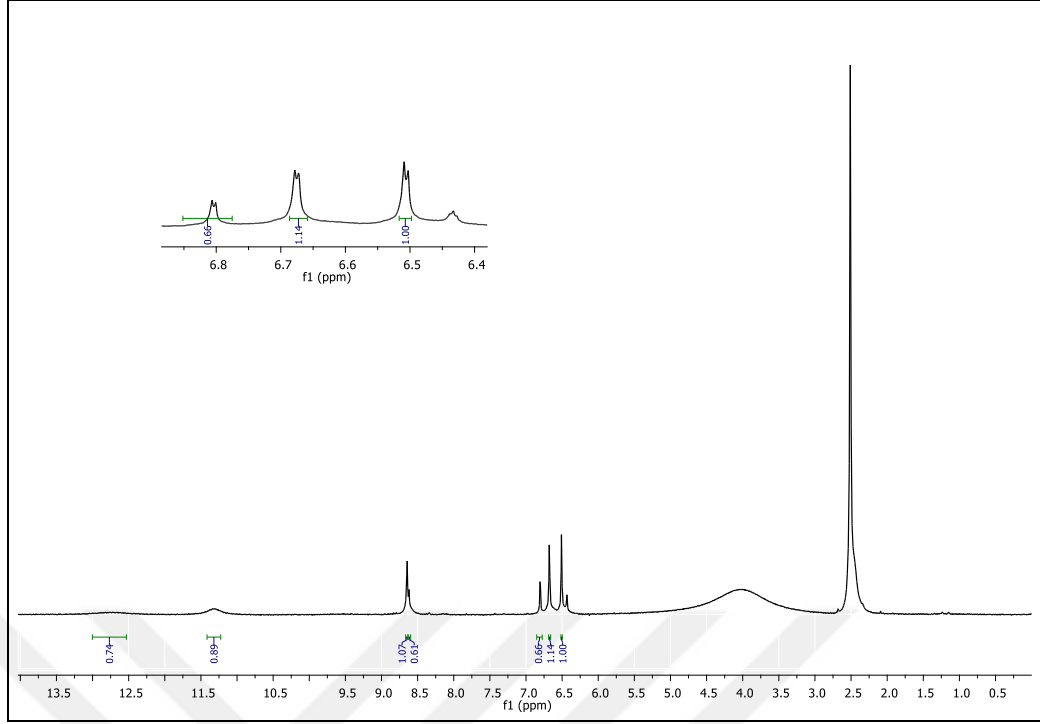
Şekil 4.7. 81 bileşiği

81 bileşiğin KBr içerisinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3361 cm⁻¹'deki bantlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3074 cm⁻¹'deki bant aromatik halkadaki O-H gerilme titreşiminden, 1725 cm⁻¹'deki bant benzoik asitteki C=O grubunun oluşturduğu gerilme titreşiminden, 1620 cm⁻¹'deki bant ise -N=N gerilme titreşiminden ileri gelmektedir (Şekil 4.8).



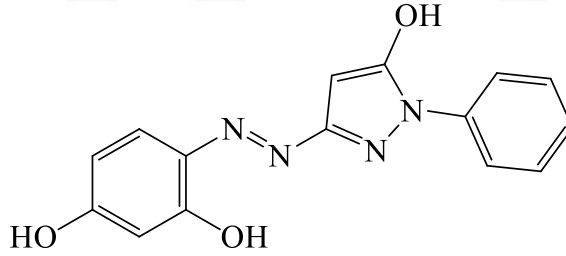
Şekil 4.8. 81 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu

81 bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda; δ= 6,6-6,9 ppm'de aromatik halkadaki protonlara dair pikler, δ= 8,6 ppm'de 3,5-dihidroksi benzoik asit halkasındaki O-H protonuna ait tekli pik görölmektedir. δ=11,2 ppm'de 3,5-dihidroksi benzoik asit halkasındaki hidroksit grupların özdeş olduğu için tekli pik, δ=12,6 ppm'de pirazol halkasındaki N atomuna bağlı protona dair pik görönmektedir (Şekil 4.9). Bu bilgiler ışığında bileşiğe ait yukarıda gösterilen Şekil 4.7'de moleköl yapısı önerilmektedir.



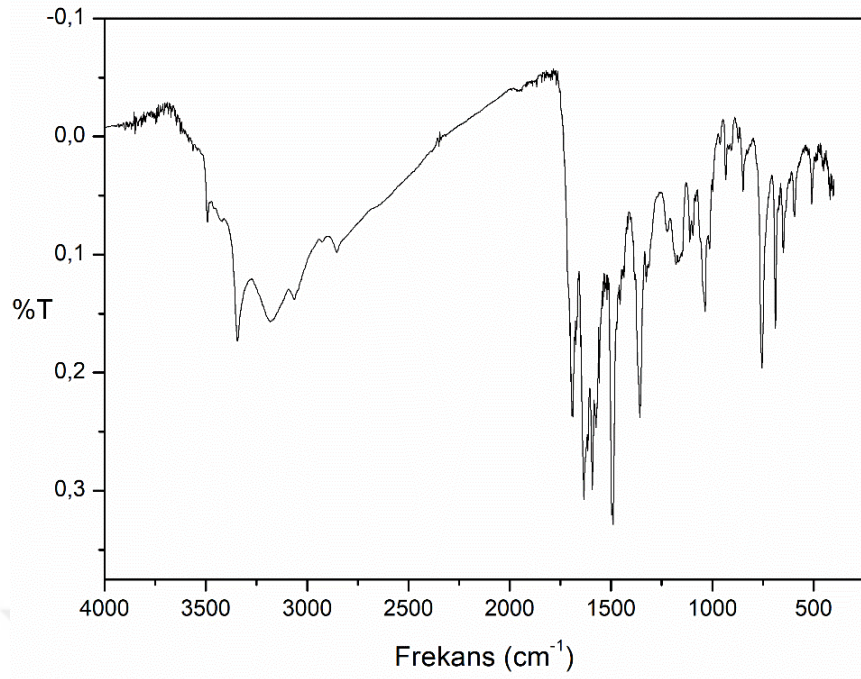
Şekil 4. 9. 81 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.4. Bileşik 82'nin yapısı



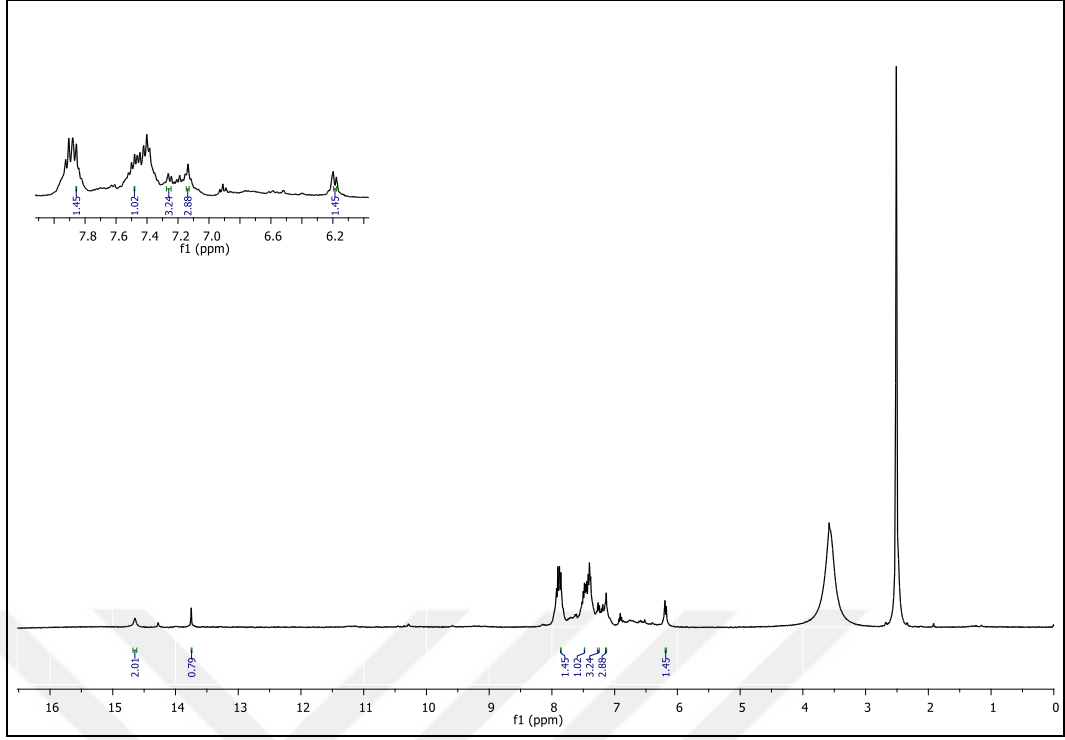
Şekil 4.10. 82 bileşiği

82 bileşiğin KBr içerisinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3340 cm⁻¹'deki bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 3184 cm⁻¹'deki yayvan pik halkadaki O-H gerilme titreşiminden, 1500 cm⁻¹'deki bant ise -N=N gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir (Şekil 4.11).



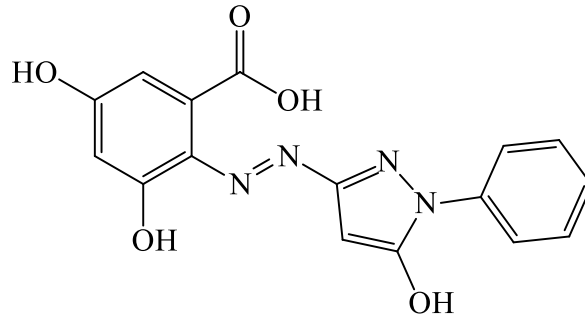
Şekil 4. 11. 82 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrum görüntüsü

82 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınmakta olan ¹H-NMR spektrumunda; δ=6,7- 8 ppm'de aromatik halkadaki protonlara dair pikler, δ=6,2 ppm'de resorsinol yapısındaki O-H gruplarının özdeş olduğu için tekli pik, δ= 13,8 ppm'de pirazol halkasında bulunan O-H grubuna dair pik görünmektedir (Şekil 4.12). Bu bilgiler ışığında bileşiğe dair yukarıda gösterilen Şekil 4.10'de molekül yapısı önerilmektedir.



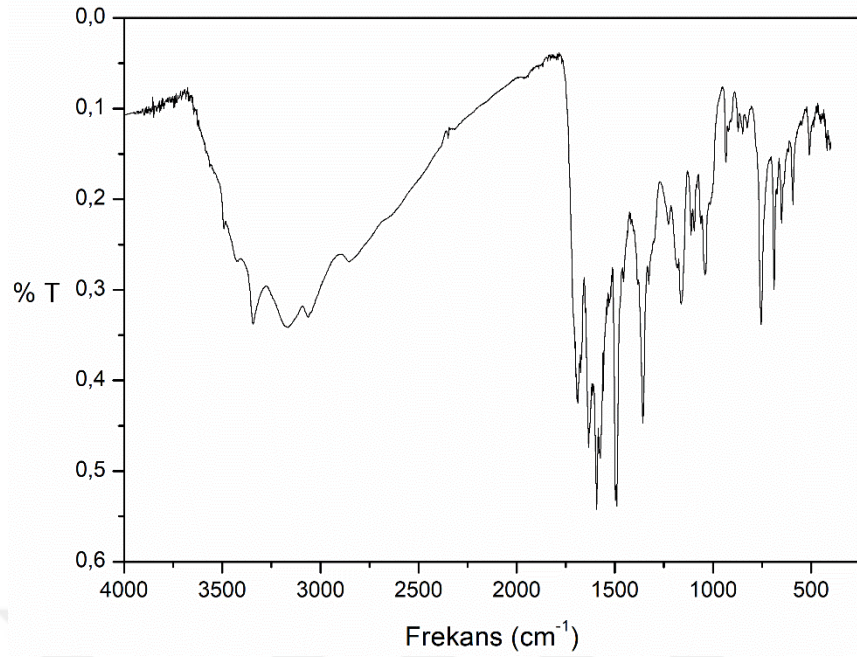
Şekil 4. 12. 82 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.5. Bileşik 83'in yapısı



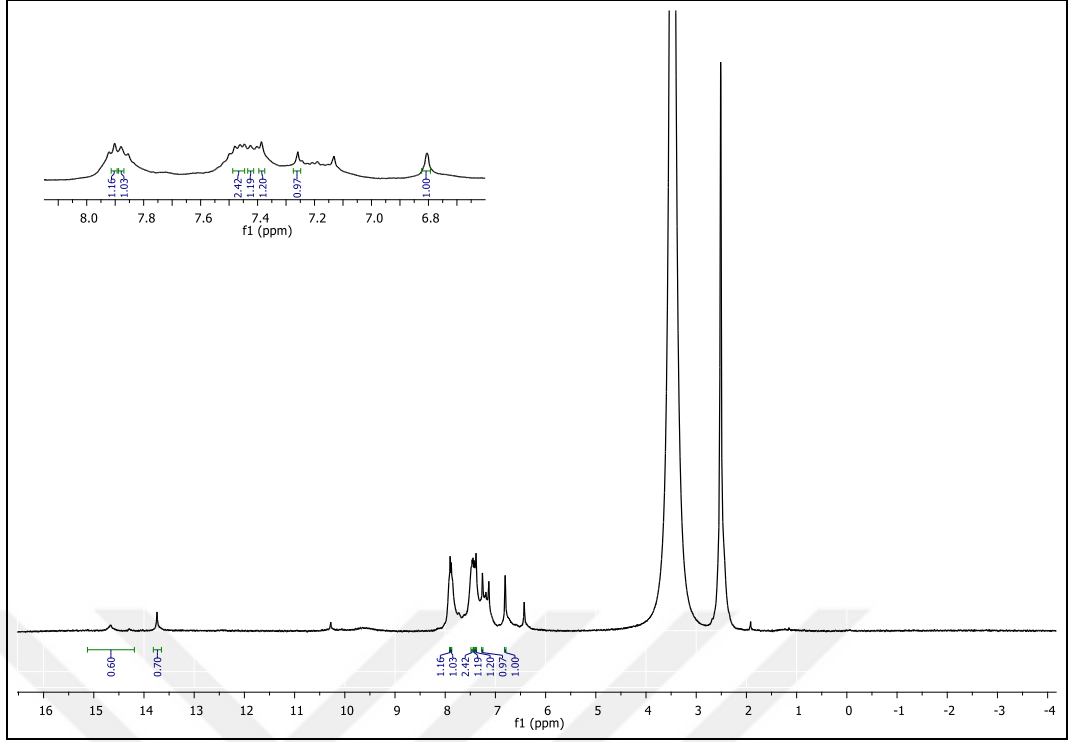
Şekil 4.13. 83 bileşiği

83 bileşiğın KBr içersinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3340 cm⁻¹'deki bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 3170 cm⁻¹'deki bantlar halkadaki O-H gerilme titreşiminden, 1700 cm⁻¹'deki bant ise -N=N gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir (Şekil 4.14).



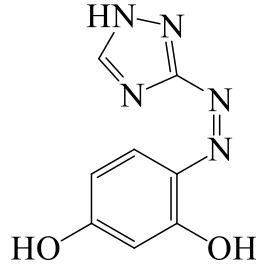
Şekil 4.14. 84 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu

84 bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde alınmış olan ¹H-NMR spektrumunda; δ= 6,5- 8 ppm'de aromatik halkadaki protonlara dair pikler, δ=10,3 ppm'de benzoik asit halkasındaki -COOH grubundaki protona ait pik, δ= 13,8 ppm'de 3,5- dihidroksi benzoik asit halkasındaki -OH grupların özdeş olduğu için tekli pik, δ= 14,7 ppm'de pirazol halkasındaki -OH grubuna dair pik görünmektedir (Şekil 4.15). Bu bilgiler ışığında bileşiğe ait yukarıda Şekil 4.13'de verilmiş olan moleköl yapısı önerilmektedir.



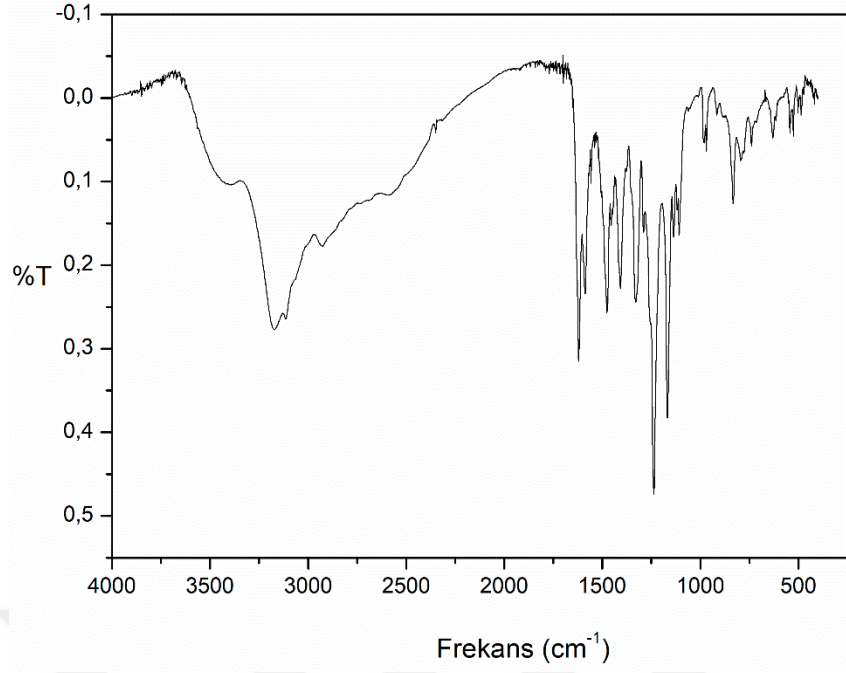
Şekil 4. 15. 84 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.6. Bileşik 85'in yapısı



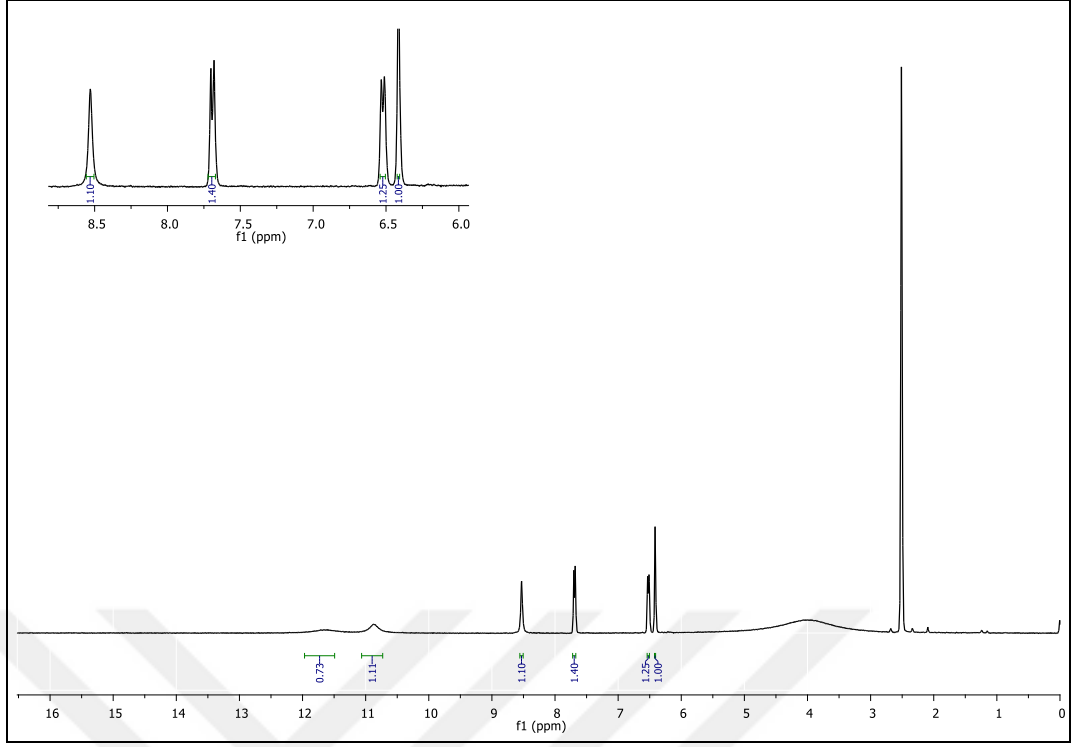
Şekil 4. 16. 85 bileşiğinin yapısı

85 bileşiğin KBr içerisinde alınmış olan FT-IR spektrumunda; 3180 cm⁻¹'deki bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 1621 cm⁻¹'deki bant pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1570 cm⁻¹'deki bant ise -N=N gerilme titreşim olayından ileri gelmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. 85 bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu

85 bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınmış olan ¹H-NMR spektrumunda; δ=6,2-8,5 ppm'de aromatik halkadaki protonlara dair pikler, δ=10,8 ppm'de pirazol halkasındaki N atomuna bağımlı protona dair pik görünmektedir (Şekil 4.18). Bu bilgiler ışığında bileşiğe ait yukarıda Şekil 4.16'daki molekül yapısı önerilmektedir.



Şekil 4. 18. 85 bileşiğinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

Bileşiklerin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarında elde edilen veriler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmiştir.

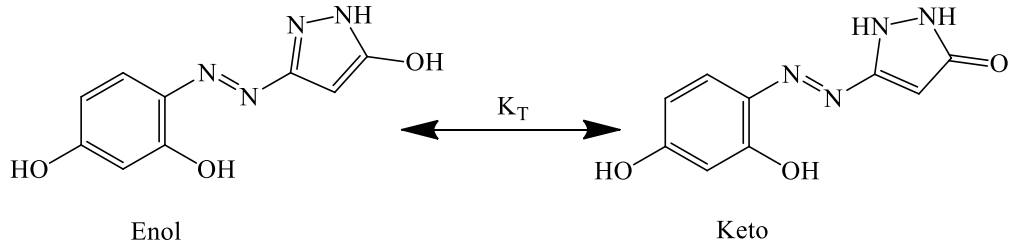
Çizelge 4. 1. Elde edilen bileşiklerinin FT-IR (cm⁻¹, KBr içinde) spektrum verileri

Molekül	$\nu_{\text{Ar-H}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
79	3452	1600	3135
80	3158	1300	1630
81	3361	1620	1725
82	3340	1592	1629
83	3200	1700	1500
84	3180	1570	1621

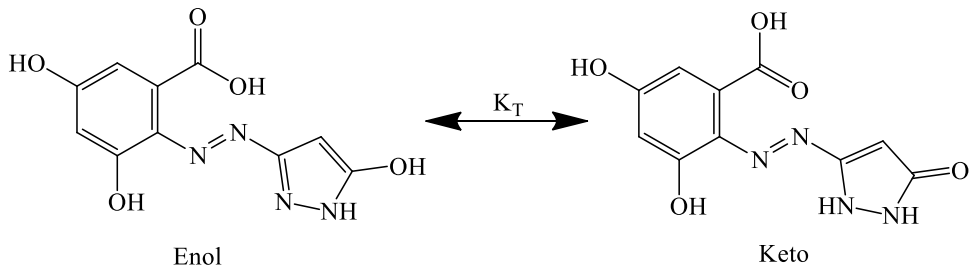
Çizelge 4. 2. Elde edilen bileşiklerinin ¹H-NMR (δ, ppm, DMSO-d₆ içinde) spektrum verileri

Molekül	Ar-H	X-H
79	6.2-6.7 (m. 4H)	10,4-11,5 (OH, resorsinol) 13,5 (NH, pirazol) 15,2 (OH, pirazol)
80	6.5-6.8 (s. 3H)	11 (OH, benzen K.asit) 11,5 (OH, benzen) 13,6 (OH, pirazol) 15,1 (NH, pirazol)
81	6.6-6.9 (s. 3H)	8,6 (OH, benzen K.asit) 11,2 (OH, benzen) 12,6 (NH, pirazol)
82	6.7-7.6 (m. 9H)	6,2 (OH, resorsinol) 13,8 (OH, pirazol)
83	6.5-8 (m. 8H)	10,3 (OH, benzen K.asit) 13,8 (OH, benzen) 14,7 (OH, pirazol)
84	6.2-8.5 (s 4H)	10,8 (NH, pirazol)

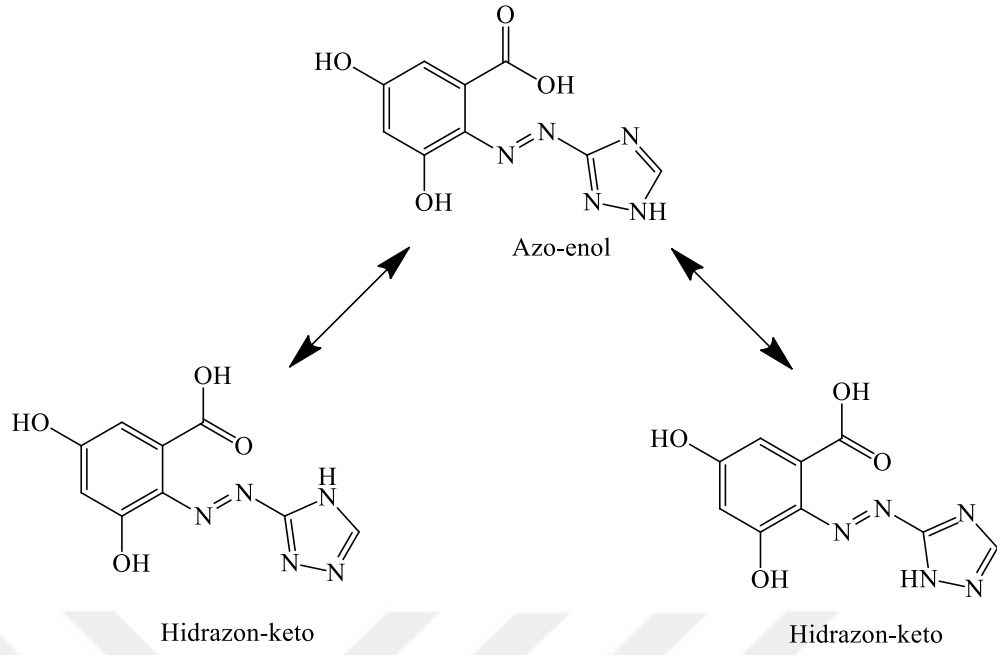
Aşağıda elde edilen monoazo boyarmaddelerin muhtemel tautomerik yapıları verilmiştir.



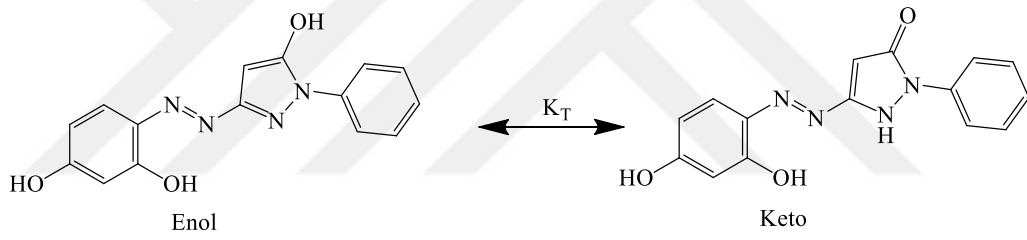
Şekil 4.19. 79 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı



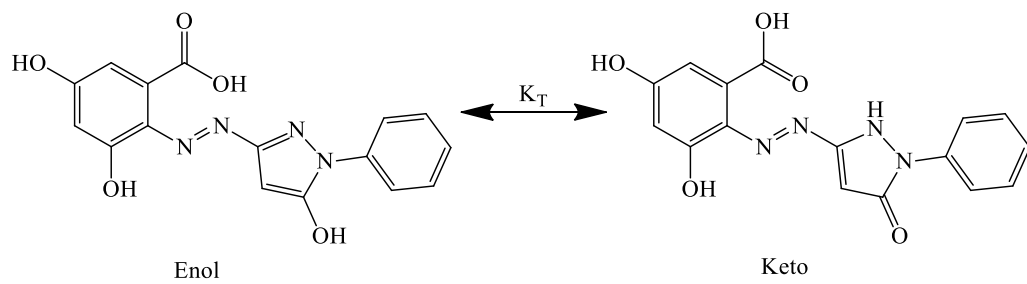
Şekil 4.20. 80 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı



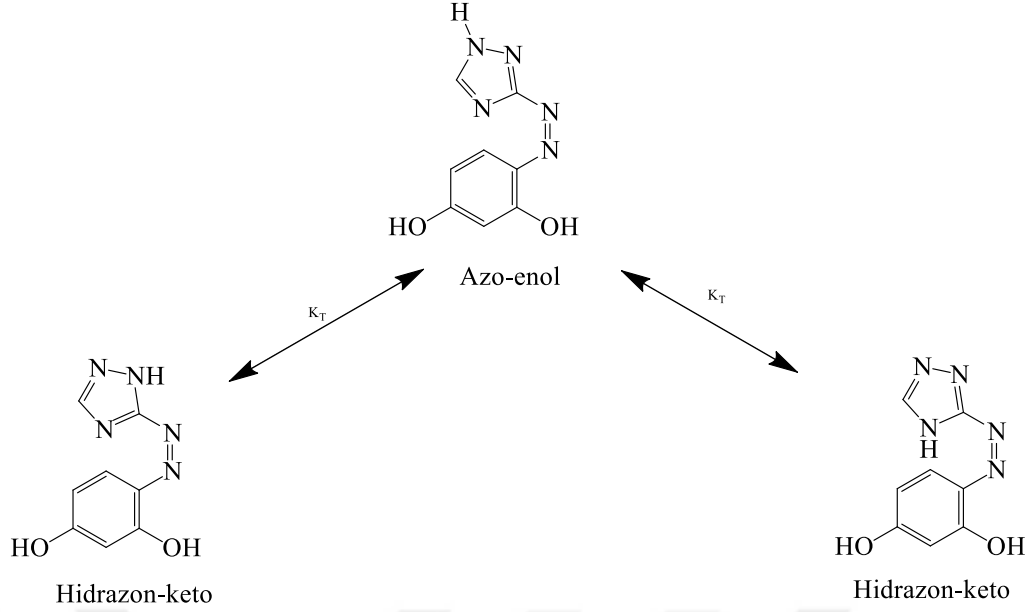
Şekil 4.21. 81 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı



Şekil 4.22. 82 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı



Şekil 4.23. 83 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı

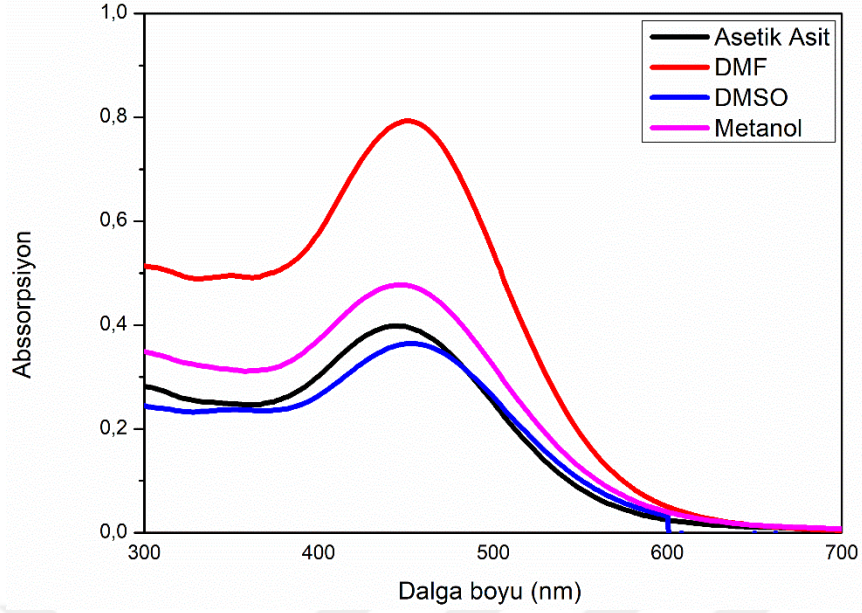


Şekil 4.24. 84 bileşiğinin muhtemel tautomerik yapısı

4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

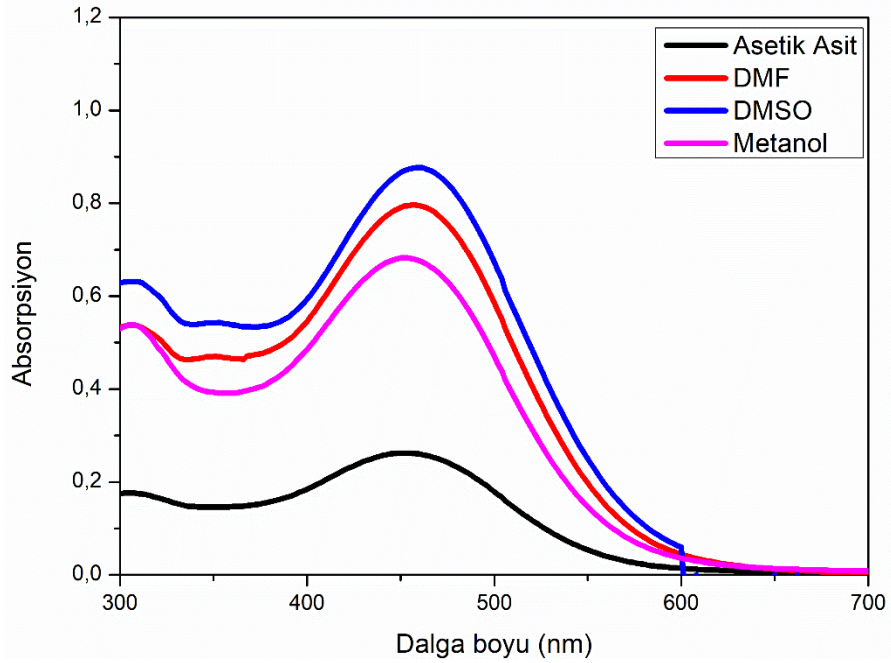
Çalışmamızın bu kısmında, elde edilen monoazo boyarmaddelerinin asetik asit, DMSO, DMF ve metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiş olup, her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

79 bileşiğinin asetik asit, DMF, DMSO ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. Birbirleriyle kıyasladığımız zaman DMF ile DMSO içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde batokromik kayma gösterirken, asetik asit ve metanol biraz daha hipsokromik kayma göstermiştir (Şekil 4.25).



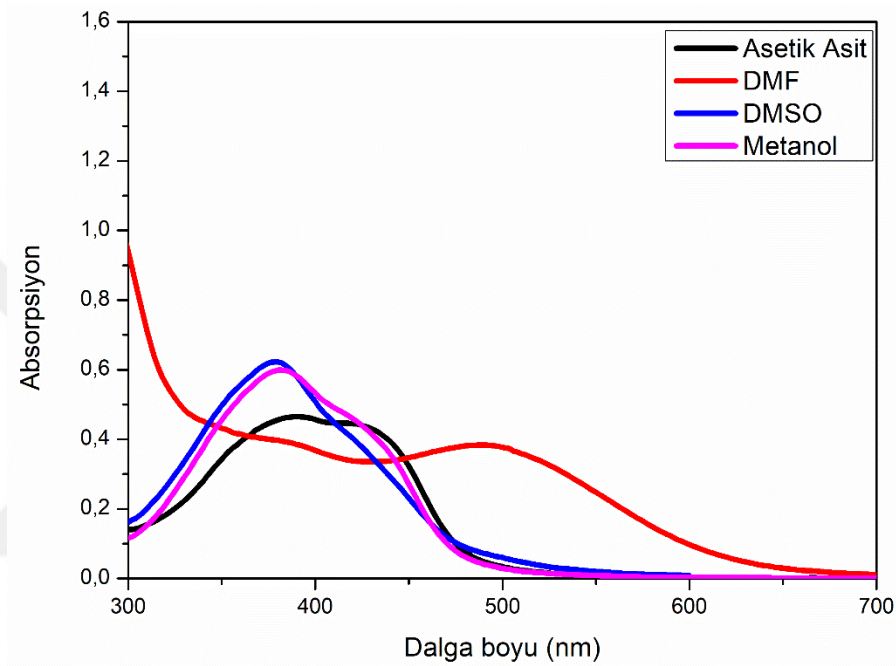
Şekil 4. 25. 79 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

80 bileşiğinin asetik asit, DMF, DMSO ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. Asetik asit içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde diğer çözücülere göre yayvan omuz gözlenmektedir. Absorpsiyon maksimumlarının pek fazla değişmediği gözlemlenirken, DMF ve DMSO içindeki λ_{mak} değerleri batokromik kayma göstermiştir (Şekil 4.26).



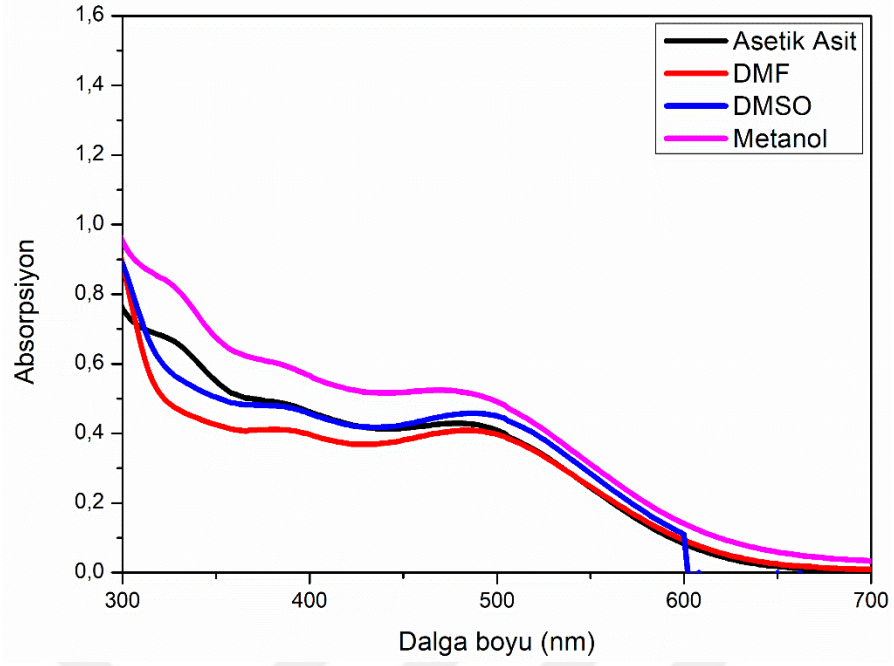
Şekil 4. 26. 80 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

81 bileşiminin asetik asit, DMF, DMSO ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve metanol içindeki λ_{mak} değerine bakıldığında diğer çözücülere kıyasla hipsokromik kayma göstermektedir. Asetik asit içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde ise yayvan omuz vermekte olup biraz farklı olarak batokromik kayma gözlenmektedir. DMF ise diğer bütün çözücülerden farklılık göstererek daha çok batokromige doğru kayma gözlenmektedir (Şekil 4.27).



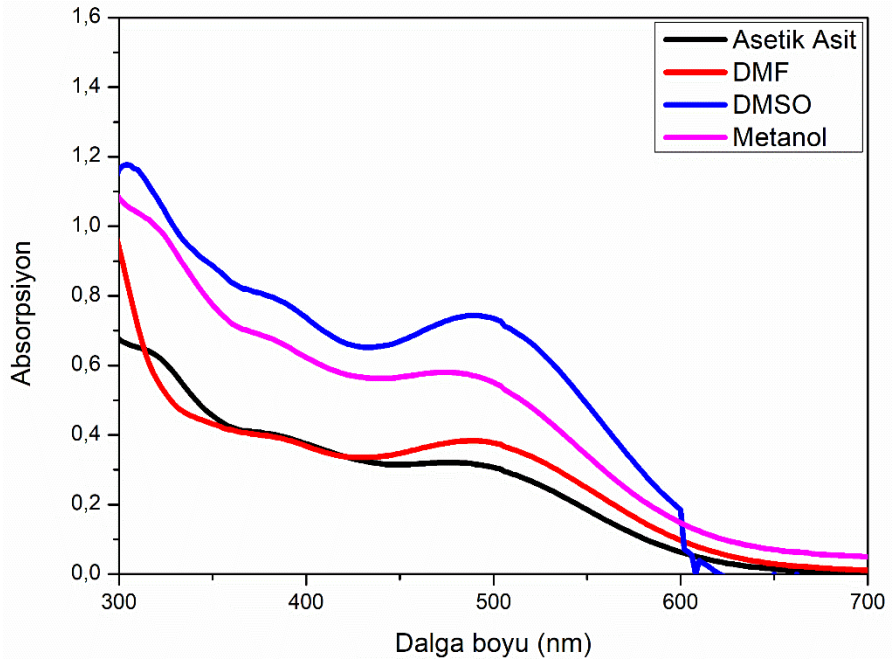
Şekil 4. 27. 81 bileşiminin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

82 bileşiminin kloroform, asetik asit, metanol, DMF ve DMSO içindeki spektrumlarında tek maksimum değil omuzlanma gözlenmektedir. Fakat bu bileşikte diğerlerinden farklı olarak bütün çözücü içersinde aynı yayvan omuzlanma gözlenmektedir. Hepsinin de omuzlanma değerleri batokromik kayma göstermiştir (Şekil 4.28).



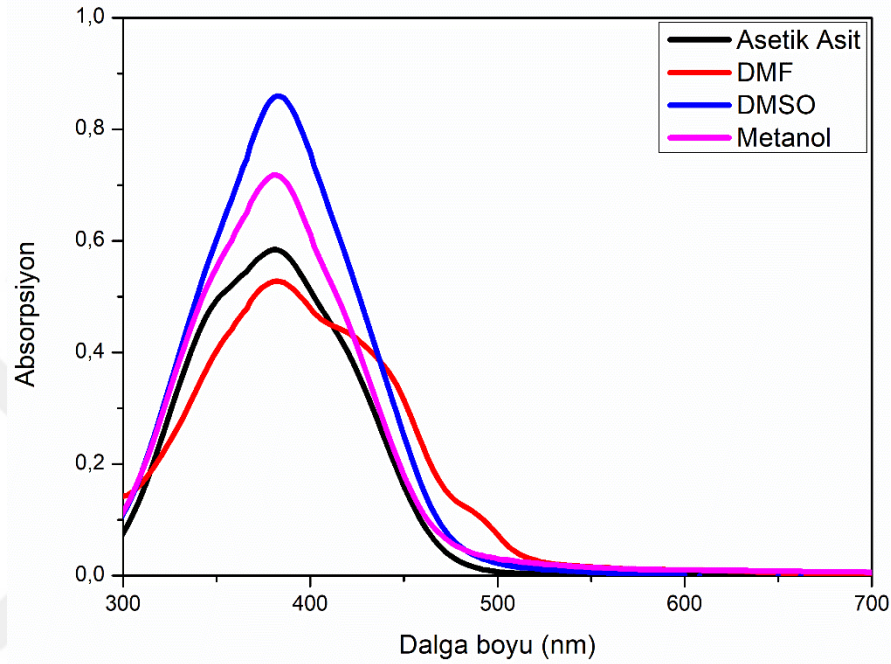
Şekil 4.28. 82 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

83 bileşiğinin asetik asit, metanol, DMF ve DMSO içindeki spektrumlarında tek maksimum değil omuzlanma gözlenmektedir. Bütün çözücü içerisindeki omuzlanma değerleri batokromik kayma göstermiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4. 29. 83 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

Bileşik 84'in DMSO, DMF, asetik asit ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, tek maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 84'nin DMF çözücüsü hariç olmak üzere diğer çözücülerde maksimum absorpsiyon değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmemiş olup hipsokrom kayma gösterirken, DMF içerisinde maksimum absorpsiyon değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. 84 bileşiğinin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

Çizelge 4. 3. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Molekül	DMSO	DMF	Metanol	Asetik Asit
79	288-488	273-471	255-470	254-465
80	289-480	270-480	253-483	256-466
81	380	250-500	260-415	400
82	300-550	300-500	250-500	250-500
83	300-530	250	250-500	250-530
84	380	380	380	380

4. SONUÇ

Literatürde, heterosiklik monoazo boyarmaddelerle ilgili pek çok fazla çalışmanın olmadığı dikkat çekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada da monoazo ve kenetleme bileşeni heterosiklik olan yapısında pirazol halkası içeren yeni monoazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Heterosiklik bileşenleri olarak resorsinol ve 3-5-dihidroksi benzoik asit tercih edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir ve erime noktası tayini da yapılmıştır. Bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde, her bileşiğin DMF, DMSO ve metanol çözeltilerinde batokromik kayma gösterdiği, asetik asit çözeltisinin ise bazen hipsokromik kayma bazen de batokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise elde edilen monoazo boyarmaddelerin farklı çözücüler içerisinde polarlıklarından ötürü bu sonuçların elde edildiği düşünülmektedir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin çözücü ortamında birden fazla tautomerik formun bir arada dengede bulunduğu düşünülmektedir.

Ayrıca bu çalışmada elde edilen 6 yeni heterosiklik bileşiklerinin yapısında bulunan pirazol halkalarının avantajları ele alındığında elde ettiğimiz boyarmaddelerin literatüre ve boyarmadde endüstrisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Aal, R. M., Younis, M., 2004. Synthesis and Antimicrobial Activity of Certain Novel Monomethine Cyanine Dyes, *Dyes and Pigments*, 60, 205214.
- Abdel-latif, S.A., 2001. Synthesis and characterization of some 3-phenyl-4arylazo-5-pyrazolones with La(III), Ce(III), Th(IV), and UO₂(VI) complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry*, 31 (8), 1355-1374.
- Aktan, E., 2008. ‘‘Heterosiklik Bileşen İçeren Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması’’, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Antonov, L., Stayanov, S.,1995. Azo- Qunonehydrazone Tautomerism in 2- Phenyl Azo- 1- Naphtol, *Dyes And Pigments*, 28,1, 31-39.
- Ayyangar, N. R., Lahoti, R. J., Lugade, A.G., ‘‘Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties’’, *J.Soc.Dyers Colour.*, 102: 176-181, (1986).
- Badea, M., Olar, R., Cristurean, E., Marinescu, D., Emandi, A., Budrugaec, P., 2004.
- Barragan, B.E., Costa, C., Marquez, M.C., ‘‘Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media’’, *Dyes and Pigments*, 75: 73-81, (2007).
- Barto, R. R., Frank, C. W., Bedworth, P. W., Taylor, R. E., Anderson, W. W., Ermer, S., alex, K., Jen, Y., Luo, J. D., Ma, H., Tang., 2006. ‘‘Near-Infrared Optical Absorption Behavior in Nonlinear Optical Monoazo ChromophorePolymer Materials’’, *Macromolecules*, 39 (22), 7566-7577.
- Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi 482-2, İstanbul.
- Bello, K.A., ‘‘Long Wavelength azo dyes derived from 2 – amino -4-chloro- 5-formylthiazole as diazo component’’, *Dyes and Pigments*, 27(1): 45-54, (1995).
- Bozok, N., 2005. ‘‘Vinil Sülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri’’, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Braulio, I. O., Henry, I. I. and Jairo, Q. P., 1999. Reaction of 4,5-diamino-3methyl-1phenylpyrazole with 3-dimethylaminopropiophenones. Synthesis of new 4-Aryl-6-methyl-8-phenyl-2,3dihydropyrazolo[3,4b] diazepines and 4-Aryl-8-methyl-6-phenyl-2,3dihydropyrazolo[4,3b] diazepines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 36 (3), 635-638.

- Çanakçı, D., 2006. "Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Çelik, M.E., 2007. "1,3-dimetilbarbitürik Asit ile Bazı Heterosiklik ve Karboksilik Aminlerden Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi" Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- 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.
- Dawson, J.F., "The Structure and Properties of Disperse Dyes in Polyester Coloration", J.Soc. Dyers and Colourists, 99(7-8),183-191, (1983).
- Elnagdi, M.H., Osman, S., "Reactions with the arylhydrazone of some α - cyano ketones", J. Prakt. Chemie., 315(6): 1009-1016, (1973).
- Emandia, A., Serban, I. and Bandula, R., 1999. Synthesis of some new solvatochromic 1(4) substituted Pyrazol-5-one Azo derivatives, Dyes and Pigments, 41, 63-77.
- Erener, A., 2011. "Yeni Azo Boyarmaddeleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Ertan, N., 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, Dyes and Pigments, 44, 41-48.
- Esener, H., Uyar, T., 2007. "The Synthesis of some azo dyes formed by s hydrindacene-1,3,5,7-tetrone with some aromatic amines and the Investigation of the effects of concentration, acid, base and substituents upon their UV-visible spectra", Dyes and Pigments, 72 (1): 109-112.
- Hanna, M.A., Girges, M.M., Fadda, A.A., "New Dyestuffs for Polyester Fibres-Synthesis and comparative Tinctorial Behaviour of 3-Alkyl-4-aryl hidrazono-N1-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-and4-yl Analogues", J. Chem. Tech. Biotechnol., 55: 9, (1992).
- Haselbach, EX, 1995. Elektronenstruktur Und Physilische Eigenschaftenvon Azoverbindungen, Teil Xv Über Die Struktu Der Protonierten Azobrücke İn Azobenzol derivaten, Helv. Chim. Acta, 53, 1526-1543.
- Hein, D. W., Pierce, E.S., "New pigments from 3,3' -dichloro and 3,3'dimethoxy 4,4'- diaminostilbene", J. Am. Chem.Soc.,77: 4107-4110, (1955).
- Ho, Y. W., 2005. Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidinethieno[2,3-b] pyridine derivatives and their application as disperse dyes, Dyes and Pigments, 64 (3), 223-230.

- Kandil, S.S., Abdel-Hay, F.I and Issa, R.M., 2001. Thermal studies of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of 4-(sulfonylazido phenylazo) pyrazolones, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 173-180.
- Karabacak Atay Ç., Çiçen G., Tilki T., 2016. Bir Seri Dispers Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Apsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *CBU Journal of Science*, 12(3), 579-584.
- Karabacak Atay, Ç., Gökalp, M., Tuncer Özden, B., Tilki, T., 2017. Antimicrobial Activities and Absorption Properties of Disazo Dyes Containing Imidazole and Pyrazole Moieties, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 236-242.
- Karakuş, M., 1996. ‘‘Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması’’, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Karcı, F., 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Coloration Technology*, 121, 275-80.
- Karcı, F., Ertan, N., 2005. ‘‘Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra’’ *Dyes and Pigments*, 64(3):243-249.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Tilki, T., 2006. Synthesis of 4-amino-1Hbenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: Phenylazo derivatives, *Dyes and Pigments*, 71: 90-96.
- Karcı, F., Karcı, F., 2008 ‘‘Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives’’, *Dyes and Pigments*, 76: 147-157.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Kara, İ., Uçun, F., 2009 ‘‘The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hidroksi-1-phenilpyrazole’’, *Molecular Structure*, 935:19-26.
- Karcı, F., Şener, N., Yamaç, M., Şener, İ., Demirçalı, A., 2009a. ‘‘The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes’’, *Dyes and Pigments*, 80, 47-52.
- Karcı, F., Bakan, E., 2015. New disazo pyrazole disperse dyes: Synthesis, spectroscopic studies and tautomeric structures, *Journal of Molecular Liquids*, 206, 309–315.
- Karuvallam, R.P., Haridas, K.R., Nayak, S.K., Guru Row, T.N., Rajeesh, P., Rishikesan, R., Suchetha Kumari, N., 2012. Design, synthesis of some new (2-aminothiazol-4-yl)methylester derivatives as possible antimicrobial and antitubercular agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 172-182.

- Kees, K.L., Fitzgerald, J.J., Steiner, K.E., Mattes, J.F., Mihan, B.T., Tosi, D.M., McCaleb, M.L., 1996. "New potent antihyperglycemic agents in db/db mice: Synthesis and structure-activity relationship studies of (4- substituted benzyl)(trifluoromethyl)pyrazoles and -pyrazolones", *Journal of Medicinal Chemistry*, 39(20): 3920-3928.
- Kelemen, J., Moss, S., 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(2): 83-108.
- Khalil, A.K., Hassan, M.A., Mohamed, M.M. and El-sayed, A.M., 2005. Metal salt catalyzed diazo coupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium, *Dyes and Pigments*, 66 (3), 241-243.
- Kılıçaslan, R., Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 1999.
- Kinali-Demirci, S., Demirci, S., Kurt, M., 2013. Synthesis, structure characterization and antimicrobial evaluation of 4-(substituted phenylazo)-3,5-diacetamido-1H-pyrazoles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106: 12-18.
- Kumar, C.T., Keshavayya, J., Rajesh, T., Peethambar, S.K., 2013. Synthesis, characterization and biological activity of heterocyclic azo dyes derived from 2-aminobenzothiazole. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, A., Şeker, R., Özcan, E., 1998. "Boya ve Tekstil Kimyaso ve Teknolojisi", Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, 34, Konya.
- M. Gaber, A.M. Hassanein, A.A. Lotfalla, 2007. Synthesis And Characterization Of Co(II), Ni(II) And Cu(II) Complexes Involving Hydroxy Antipyrine Azodyes *Polym. Degr. Stab.*, 83, 3, 395.
- Matsuoka, M., 1990. "Infrared Absorbing Dyes", Plenum Press, New York and London, 1-4, 89-90.
- Moll, A.R., 1991. "Die Toxikologie von Textilfarbstoffen-Sind farbige Textilien gesundheitlich unbedenklich?", *Melliand Textilberichte*, 10, 836-840.
- Naik, D. N., & Desai, K. R. (1990). Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. *Dyes and Pigments*, 14(1), 1-7.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Ayhan, F.Z., Lonecke, P., 2007. "Some Polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies", *Journal of molecular structure*, 840, 71-89.

- Ofarka, N.C., Mkpennie, V.N., 2007. "A new method of synthesis of azo schiff base ligands with azo and azomethine donors: Synthesis of N-4-methoxybenzylidene-2-(3-hydroxyphenylazo)-5-hydroxyaniline and its nickel(II) complex", *Chinese Journal of Chem*, 25, 869-871.
- Özcan, Y., 1984. *Tekstil Elyaf Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi, Fatih Yayın Evi, İstanbul.
- Peters, A.T., Freeman, H.S., 1991. *Color Chemistry*, Elsevier Applied Science, London and New York.
- Ramana, P. V., Suryanarayan, B. S., Ravindranath, L. K., Seshagiri, V., Ramados, S. R., "Electrochemical behaviour of some potential antidiabetic 1- phenyl - 3- Amino - (2'- substituted benzeneazo)-pyrazoline- 5- ones", *Chim. Acta Turcica*, 19: 26- 39, (1991).
- Raposo, M.M.M., Ferreira, A.M.F.P., amaro, M., Belsley, M., Maura, J.C.V.P., 2009. "The synthesis and characterization of heterocyclic azo dyes derived from 5-N,N-dialkylamino-2,2o-bithiophene couplers", *Dyes and Pigments*, 83, 59-65.
- Refat, M.S., El-Deen, I.M., Ibrahim, H.K., El-Ghool, S., 2006. "Synthesis and Spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-phenylazo-salicylaldehyde and oamino benzoic acid", *Spectrochimica Acta Part A* 65, 1208-1220.
- Rizk, H.F., Ibrahim, S.A., El-Borai M.A., 2015. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes and Pigments*, 112, 86-92.
- Sayed, A. Z., Aboul Fetouh, M.S., Nassar, H.S., 2012. Synthesis, biological activity and dyeing performance of some novel azo disperse dyes incorporating pyrazolo[1,5-a] pyrimidines for dyeing of polyester fabrics, *Journal of Molecular Structure*, 1010, 146–151.
- Schetty, G., "1:2 Chrom (III) komplexe vom sandwich-typus aus der anthranilsaure pyrazolon-reihe", *Helv. Chim. Acta*, 47: 921-933, (1964).
- Schetty, G., Beffa, F., "Zur frage der koordinationsweise von chrom komplexen aus dem azofarbstoff 1-amino-2-hydroxy-naphtalin-4sulfonsaurepiperidid→1-phenyl-3- methyl-5-pyrazolon", *Helv.Chim. Acta*, 50(1): 15-22, (1967).
- Schwander, H.R., 1982. Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, 3: 133-160.
- Seferoğlu, Z., Yalcın, E., Babur, B., Seferoğlu, N., Hokelek, T., Yılmaz, E., Sahin, E., 2013. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 314–324.

- Seventekin, N., Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, (1998).
- Singh, K., Mahajan, A., Robinson, W.T., "Single crystal X-ray structure analysis of some heterocyclic monoazo disperse dyes", *Dyes and Pigments*, 74: 95-102, (2007).
- Singh, S.P., and Devinder K., 1990. Reinvestigation of the reported synthesis of naphtho [2,1-4,5] thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazepines, *Heterocycles*, 31 (5), 855-860.
- 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.
- Tsai, P.C., and Wang, I.J., 2007. "A facile synthesis of some new pyrazolo [1,5a] pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behaviour", *Dyes and Pigments*, 74 (3), 578-584.
- Weaver, M A., Shuttleworth, L., "Heterocyclic diazo components", *Dyes and Pigments*, 3: 81, (1982).
- Yasuda. H., 1967. "Studies on 2-pyrazolin -5 -one dyes", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40(5):1239-1244.
- Youssef, Y.A., Kamel, M.M., Taher, M.S., ali, N.F., and Abd El Megiede, S.A., 2011. "Synthesis and application of disazo reactive dyes derived from sulfato ethylsulfone pyrazolo[1,5-a] pyrimidine derivatives", *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (3), 220-226.
- Zenhausern, A., Zollinger, H., 1962. Assoziation Bei Azoverbindungenı Einfluss Der Assoziation Auf Das Tautomere Gleichgewich Von 4 Dimethylamino-Azobenzol - Derivaten. *Helv.Chim.Acta*, 45.
- Zhao, X., Hardin, I.R., 2007. "HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*", *Dyes and Pigments*, 73: 322-325.
- Zollinger, H., 2003. *Color chemistry synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 3rd rev. ed. Wiley-Vch.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Shahodat IRMUMINOVA

Doğum Yeri ve Yılı : Türkmenistan, 1995

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, Rusça

E-posta : shahodat.irmum@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Türkmenistan/Lebap 20 nolu mektep/ 2012

Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya

Uluslararası Bildiriler:

Sh. Irmuminova, T. Tilki, Ç. Karabacak, B. Dede “Theoretical Pharmaceutical Similarity and Pharmacokinetic Properties of 5,5-dimethyl -2-(*p*-tolylidiazonyl) cyclohexane -1,3-dione”, Proceedings on 2nd International Conference on Technology and Science, November 14-16, 2019, Burdur.