

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ - FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZOMETİN BAĞI İÇEREN AZO BOYAR MONOMERLERİNİN SENTEZLERİ VE  
KAREKTERİZASYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager**

**Fatih TOKER**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Organik Kimya**

**Manisa-2005**

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ - FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZOMETİN BAĞI İÇEREN AZO BOYAR MONOMERLERİNİN SENTEZLERİ VE  
KAREKTERİZASYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager**

**Fatih TOKER**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Temmuz 2005**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Ağustos 2005**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. İnci DURUCASU**

**Diğer Jüri Üyeleri : Yrd.Doç.Dr. Sabih ÖZER (C.B.Ü)**

**Yrd.Doç.Dr. Şerafettin DEMİÇ (E. Ü )**

**Manisa-2005**

**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa No</u>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>I</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>IV</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>VI</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b>	<b>VII</b>
<b>FORMÜL LİSTESİ</b>	<b>VIII</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>IX</b>
<b>ÖZET</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XI</b>
<b>GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>1. FOTOKİMYA</b>	<b>2</b>
<b>2. BOYAR MADDELER</b>	<b>3</b>
2.1. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi	3
2.1.1. Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi	3
2.1.1.1. Taş Kömürü Katranından Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi	3
2.1.1.2. Petrolden Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi	4
2.1.2. Ara Maddelerin Elde Edilmesi	4
2.1.3. Ara Maddelerden Boyar Maddelerin Elde Edilmesi	4
2.1.3.1. Ara Maddelerden Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi	4
2.2. Diazonyum Tuzlarının Aromatik Amin Bileşikleri İle Kenetlenmesi	6
2.3. Kenetlenme Reaksiyonlarının Mekanizması	7
2.4. Sübstitüentlere Göre Kenetlenme Kuralları	7
2.5. Azo Boyar Madde Yapımında Kullanılan Bazı Önemli Diazo Bileşikleri	9
<b>3. SCHIFF BAZLARI</b>	<b>10</b>
<b>4. AMİNLER</b>	<b>12</b>
4.1. Aminlerin Sınıflandırılması	12
4.2. Aminlerin Elde Edilmesi	12
<b>5. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>14</b>
5.1. Materyal	14
5.1.1. Kullanılan Aletler	14
5.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
5.2. Yöntem	15

5.2.1. Azo Grubu İçeren Boyaların Sentezi	15
5.2.1.1. Boya-1 Bileşiğinin Elde Edilmesi	16
5.2.1.2. Boya-2 Bileşiğinin Elde Edilmesi	17
5.2.2. Azometin Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi	18
5.2.2.1. Boya-3 Bileşiğinin Elde Edilmesi	19
5.2.2.2. Boya-4 Bileşiğinin Elde Edilmesi	20
5.2.3. Amin Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi	21
5.2.3.1. Boya-5 Bileşiğinin Edilmesi	22
5.2.3.2. Boya-6 Bileşiğinin Elde Edilmesi	23
5.2.4. Tiyofen Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi	24
5.2.4.1. Boya-7 Bileşiğinin Elde Edilmesi	25
5.2.4.2. Boya-8 Bileşiğinin Elde Edilmesi	26
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>27</b>
6.1. Azo Boyar Monomerler	27
6.1.1. Boya-1 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	28
6.1.1.1. Boya-1 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	28
6.1.1.2. Boya-1 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	28
6.1.1.3. Boya-1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	29
6.1.2. Boya-2 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	30
6.1.2.1. Boya-2 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	30
6.1.2.2. Boya-2 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	30
6.1.2.3. Boya-2 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	31
6.1.3. Boya-3 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	32
6.1.3.1. Boya-3 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	32
6.1.3.2. Boya-3 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	33
6.1.3.3. Boya-3 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	34
6.1.4. Boya-4 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	35
6.1.4.1. Boya-4 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	35
6.1.4.2. Boya-4 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	36
6.1.4.3. Boya-4 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	37
6.1.5. Boya-5 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	38
6.1.5.1. Boya-5 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	38
6.1.5.2. Boya-5 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	39
6.1.6. Boya-6 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	40
6.1.6.1. Boya-6 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	40
6.1.6.2. Boya-6 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	41
6.1.7. Boya-7 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	42

6.1.7.1. Boya-7 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	42
6.1.7.2. Boya-7 Bileşiminin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	43
6.1.7.3. Boya-7 Bileşiminin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	44
6.1.7.4. Boya-7 Bileşiminin <sup>13</sup> C NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	45
6.1.8. Boya-8 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	46
6.1.8.1. Boya-8 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	46
6.1.8.2. Boya-8 Bileşiminin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi	47
6.1.8.3. Boya-8 Bileşiminin <sup>1</sup> H NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	48
6.1.8.4. Boya-8 Bileşiminin <sup>13</sup> C NMR Verileri ve Değerlendirilmesi	49
<b>7. SONUÇ</b>	<b>50</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>53</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil	Sayfa No
2.1.3.1. Diazonyum tuzu oluşum reaksiyonu	5
2.1.3.2. Benzen halkasındaki mezomeri	5
2.2.1. Diazonyum tuzunun primer aminlerle kenetlenme reaksiyonu	6
2.2.2. Diazonyum tuzunun sekonder aminlerle kenetlenme reaksiyonu	6
2.2.3. Diazonyum tuzunun tersiyer aminlerle kenetlenme reaksiyonu	6
2.3. Kenetlenme reaksiyonlarının mekanizması	7
2.4. Sübstütientlere göre kenetlenme yerleri	8
2.5. Bazı önemli diazo bileşikleri	9
3.1. İmin bağı oluşum mekanizması	11
4.2. Aminoarenlerin elde edilmesi reaksiyonu	13
5.2.1. Azo boyalarının elde edilmesi	15
5.2.1.1. Boya-1 bileşiğinin elde edilmesi	16
5.2.1.2. Boya-2 bileşiğinin elde edilmesi	17
5.2.2. Azometin grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi	18
5.2.2.1. Boya-3 bileşiğinin elde edilmesi	19
5.2.2.2. Boya-4 bileşiğinin elde edilmesi	20
5.2.3. Amin grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi	21
5.2.3.1. Boya-5 bileşiğinin elde edilmesi	22
5.2.3.2. Boya-6 bileşiğinin elde edilmesi	23
5.2.4. Tiyofen grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi	24
5.2.4.1. Boya-7 bileşiğinin elde edilmesi	25
5.2.4.2. Boya-8 bileşiğinin elde edilmesi	26
6.1.1.1. Boya-1 bileşiğine ilişkin UV spektrumu	28
6.1.1.2. Boya-1 bileşiğine ilişkin IR spektrumu	28
6.1.1.3. Boya-1 bileşiğine ilişkin <sup>1</sup> H NMR spektrumu	29
6.1.2.1. Boya-1 bileşiğine ilişkin UV spektrumu	30
6.1.2.2. Boya-2 bileşiğine ilişkin IR spektrumu	30
6.1.2.3. Boya-2 bileşiğine ilişkin <sup>1</sup> H NMR spektrumu	31
6.1.3.1. Boya-3 bileşiğine ilişkin UV spektrumu	32
6.1.3.2. Boya-3 bileşiğine ilişkin IR spektrumu	33

6.1.3.3. Boya-3 bileşğine ilişkin $^1\text{H}$ NMR spektrumu	34
6.1.4.1. Boya-4 bileşğine ilişkin UV spektrumu	35
6.1.4.2. Boya-4 bileşğine ilişkin IR spektrumu	36
6.1.4.3. Boya-4 bileşğine ilişkin $^1\text{H}$ NMR spektrumu	37
6.1.5.1. Boya-5 bileşğine ilişkin UV spektrumu	38
6.1.5.2. Boya-5 bileşğine ilişkin IR spektrumu	39
6.1.6.1. Boya-6 bileşğine ilişkin UV spektrumu	40
6.1.6.2. Boya-6 bileşğine ilişkin IR spektrumu	41
6.1.7.1. Boya-7 bileşğine ilişkin UV spektrumu	42
6.1.7.2. Boya-7 bileşğine ilişkin IR spektrumu	43
6.1.7.3. Boya-7 bileşğine ilişkin $^1\text{H}$ NMR spektrumu	44
6.1.7.4. Boya-7 bileşğine ilişkin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu	45
6.1.8.1. Boya-8 bileşğine ilişkin UV spektrumu	46
6.1.8.2. Boya-8 bileşğine ilişkin IR spektrumu	47
6.1.8.3. Boya-8 bileşğine ilişkin $^1\text{H}$ NMR spektrumu	48
6.1.8.4. Boya-8 bileşğine ilişkin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu	49

## TABLO LİSTESİ

Tablo	<u>Sayfa No</u>
4.1. Aminlerin sınıflandırılması	12
6.1. Azo boyar monomerlerin bazı fiziksel özellikleri	27



**KISALTMALAR LİSTESİ**

THF	: Tetrahidrofuran
Reflux	: Geri Soğutma
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ml	: Mililitre
gr	: Gram
mmol	: Milimol

## FORMÜL LİSTESİ

$\text{NH}_2$	: Amin
$\text{OH}$	: Hidroksil
$\text{CDCl}_3$	: Dötorokloroform
$\text{NH}_2$	: Amin
$\text{OH}$	: Hidroksil
$\text{NO}_2$	: Nitro
$\text{CDCl}_3$	: Dötorokloroform
$\text{NaOH}$	: Sodyum hidroksit
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	: Kalay(II) klorür iki hidrat
$\text{NaNO}_2$	: Sodyum nitrit
$\text{HCl}$	: Hidroklorik asit
$\text{NaCl}$	: Sodyum klorür
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	: Sodyum karbonat
$\text{KBr}$	: Potasyum bromür

**TEŞEKKÜR**

Çalışmalarım sırasında bana en büyük desteği veren, değerli danışmanım ve saygıdeğer hocam Doç. Dr. İnci DURUCASU'ya, çalışmam boyunca bana yol gösteren, her konuda destek veren ve birikimlerini benden esirgemeyen değerli hocam Dr. Haluk DİNÇALP'a, bana hep destek olan bende çok özel bir yeri bulunan eşim Hale TOKER'e ve son olarak her zaman için benden maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, beni bu günlere getiren çok değerli aileme teşekkür etmeyi bir borç biliyorum.

Fatih TOKER  
Ağustos 2005

## ÖZET

Azo boyar maddeleri tekstil endüstrisinde çok kullanılmaktadır. Azo boyar maddelerin renk kaliteleri ve kumaşa tutunma kabiliyetleri yüksek seviyede olduğundan, farklı özellikteki kumaşların boyanmasında heterosiklik azo boyaları sıkça kullanılmaktadır. Azo grubu ihtiva eden boyalar, farklı kumaş türlerine emdirildikten sonra, ısıya ve ışığa dayanıklılık, yıpranma, solma vb. testler yapılmış ve azo boyalarının iyi kalitede ve kalıcı boyalar olduğu saptanmıştır.

Son yıllarda fotokimya teknolojilerindeki hızlı gelişmelerden dolayı azo boyar madde sentezleri konusundaki çalışmalar, elektro optik uygulamalarda kullanılabilecek özellik gösteren lineer olmayan optik materyal sentezlerine yönelmiştir. Bunun içinde azo grubu ihtiva eden boyalara azometin bağı ile aromatik ve heteroaromatik (tiyofen gibi iletken özellik gösteren) yapılar bağlanması suretiyle yeni azo boyar madde türevleri sentezlenmiştir.

Bu çalışma bilinen azo boyar maddelerin sentezlenmesi ve bu boyalara, aromatik ve heteroaromatik yapıların bağlanarak polaritenin değiştirilmesi suretiyle yeni azo boyar madde türevlerinin elde edilmesini kapsamaktadır. Sentezlenen bu boyaların, UV-VIS, Infrared,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi alınarak yapıları aydınlatılmıştır.

Anahtar sözcükler: Azo Boyaları, Kenetlenme Reaksiyonu, Schiff Bazı, Nitro Gruplarının İndirgenmesi, Tiyofen

**ABSTRACT**

Azo disperse dyes have been widely used in textile industry. Due to their high capacity of absorption into fabric surface and high quality of colour tone, azo dyes, especially heteroaromatic azo disperse, dyes have been preferably used. Dye molecules which include azo chromophore group in their molecular structure were dissolved in common solvents and, then dye solution was applied to the fabric surface to suck. It was found that these dyes showed high resistance to photo and thermal corrosion effects.

Because of the rapid growth of photochemical technologies in recent years, production of azo dyes have been directed to the synthetic pathway of non-linear optical materials which is useful in electrooptical applications. For this reason, synthesis of new azo derivative compounds have been designed. Azo chromophore containing dyes were attached to different aromatic and heteroaromatic groups, such as thiophene group which shows good conducting capacity, by azomethin bonds.

In this thesis, some common azo disperse dyes have been synthesized, and some aromatic and heteroaromatic compounds have been attached to the azo chromophore containing dye. As a result, new azo derivative compounds having different polarity have been synthesized. These new compounds have been characterized by UV-VIS, infrared,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic measurements.

Key words: Azo Dyes, Schiff Base, Coupling Reaction, Reduction of Nitro Groups, Thiophene

## GİRİŞ

Azo boyar maddeleri tekstil endüstrisinde çok kullanılmaktadır. Azo boyar maddelerin renk kaliteleri ve kumaşa tutunma kabiliyetleri çok iyi olduğundan, farklı özellikteki kumaşların boyanmasında azo boyaları ve türevleri sıkça kullanılmaktadır. Azo grubu içeren ve yapısında farklı sübstitüe konumlarda, nitrobenzen grubu içeren azo boyalarının sentezleri literatürde iyi bilinmektedir [1].

Farklı özellikteki kumaşların boyanmasında heterosiklik azo boyaları kullanılmaktadır. Azo grubu içeren boyalarda ( $-N=N-$ ) bağı bulunmaktadır. Bu boyalar, farklı kumaş türlerine emdirildikten sonra, ısıya ve ışığa dayanıklılık, yıpranma, solma vs. testler yapılmış ve azo boyalarının iyi kalitede ve kalıcı boyalar olduğu ispatlanmıştır [3-4].

Çoğu yapılan çalışmada, azo boyasına azometin bağı ile aromatik ve heteroaromatik yapılar bağlanarak, molekülün polaritesinin değiştirilmesi suretiyle farklı renkte ve kaliteli yeni azo boyar madde türevleri sentezlenmiştir [5].

Bilindiği üzere yapısında ( $-C=N-$ ) ya da ( $-N=N-$ ) bağı bulduran yapılar bazı metallere, özellikle Cu(I) ve Cu(II) metalleriyle kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedir. Böylelikle metal sensörler olarak kullanılabilir. Literatürde azometin grubu içeren 2-hidroksibenzaldehit molekülünün kolaylıkla metallere kompleks yaptığı ispatlanmıştır [5].

Son yıllarda fotokimya teknolojilerindeki hızlı gelişmelerden dolayı azo boyar madde sentezleri konusundaki çalışmalar, elektrooptik uygulamalarda kullanılabilecek özellik gösteren lineer olmayan optik materyal sentezlerine yönelmiştir [6].

Lineer olmayan optik materyal sentezinde önemli olan nokta, sentezlenecek molekülün yüksek değerinde polarize olabilme özelliğinin olmasıdır. Bunu sağlamak için yapıya farklı özellikte sübstitüe gruplar konjugate olarak bağlanmalıdır. Bu gruplar iyi elektron çekici ve elektron verici özellik taşımalıdır. Böylelikle molekülün polarize olabilme gücü artacaktır. Aynı zamanda lineerliği bozulan madde elektron ve enerji transfer işlemlerinde kullanışlı bir hale gelecektir [6-7].

Son dönemde yapılan çalışmalarda tiyofen grubu içeren ve yan zincirinde azo-aromatik yapılar ihtiva eden optik materyal sentezleri yapılmıştır [8]. Yapılan bu çalışmalarda, molekül içindeki benzen halkası, tiyofen gibi heteroaromatik halkayla yer değiştirdiğinde molekülün polarize olabilme gücünün arttığı gözlenmiştir [8-9].

Tiyofen grubunun, azometin bağı ile azo boyasına bağlanıp farklı kumaş boyaları türevlerinin elde edilmesinin yanı sıra, iyi bir iletken özellik göstermesi ve fonksiyonel grup takılmasının kolay olması, aynı zamanda takılan fonksiyonel grupların elektronik yapı üzerinde olumsuz etki göstermemesi, bu maddeyi fotokimyasal çalışmalar içinde kullanışlı bir hale getirmiştir [9].

## 1. FOTOKİMYA

Kimya bilimi atomlar ve moleküller arasında gerçekleşen elektron ve enerji alış-verişleri sonucunda oluşan yeni moleküler yapıların analizi ve bu yeni yapıların kullanım alanlarının oluşturulması olarak tanımlanabilir. Yeryüzündeki bütün yaşamların temelinde hiç durmadan devam eden kimyasal işlemler vardır. Fakat insanoğlu, bütün bu devininin çok az bir kısmını kontrol edebilmektedir. İnsanoğlu son iki bin yılda oluşturduğu kimya bilgisini kullanarak, giderek artan oranda kimyasal olayları anlamaya, kontrol etmeye çalışmakta ve yeni teknolojiler geliştirmektedir. Ancak yaşadığı çevreyi daha çok tahrip etmekte, kirletmekte ve sosyoekonomik sorunlara sebep olmaktadır. Fakat tabiatta gerçekleşen kimyasal işlemlerde atık sorunu yoktur ve olağanüstü bir kimyasal döngü-denge sistemi vardır. Bu olağanüstülükte yatan temel gerçek termal enerji ve kimyasal mekanizmalardan ziyade fotokimyasal enerji ve mekanizmaların kullanılmasıdır. Fotokimyasal işlemler ışık ile yani güneş enerjisi ile gerçekleşmektedir.

Fotokimya bilimi ışığın moleküller ve atomlar ile olan etkileşimini inceleyen bilim dalıdır ve enerji açısından klasik termal işlemlerden çok daha üstündür. Moleküller arası elektron alış-verişleri, enerji ve yük transferi için gerekli olan enerjisi ışık radyasyonu gereğinden fazla ve kolaylıkla sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık gerektiren termal bir reaksiyonu, uygun dalga boyunda veya güneş ışığı altında ve uygun katalizör kullanımı ile çok düşük sıcaklıklarda yapmak mümkündür. Fotokimyasal işlemlerde temel esas ve sıra:

- a) ışık radyasyonunun bir molekül tarafından absorblanması
- b) molekülün, elektronik yapısının özelliğine göre, almış olduğu bu enerjisi elektron veya enerji transferi ile diğer bir moleküle aktarması
- c) yeni ürünlerin oluşmasıdır.

Bu işlemler ile voltaj farklılığı oluşturarak enerji elde etmek mümkündür. Nitekim güneş pillerinin esası budur. Sudan hidrojen gazının fotokimyasal işlemle elde edilmesi halinde, enerji sorununun tamamen çözümlenmesi mümkün olabileceği gibi, enerjide petrole bağımlılık ve çevre kirlenmesi gibi problemler ortadan kalkabilecektir. Ancak yeterli verimle çalışabilecek fotosensörlerin henüz bulunamamış olması bu hedeflerin gerçekleştirilmesini geciktirmektedir. Dolayısı ile dünyada fotokimyasal teknolojilere yönelik çok yoğun fotokimya araştırmaları yürütülmektedir.

Tüm bu bilgilerin ışığında, ülkemizde, güneş enerjisinin sadece ısı kaynağı olarak mühendislik-ziraat çalışmalarında ve evsel su ısıtmada kullanıldığı görülmektedir. Fakat teorik olarak bilinmektedir ki, güneşten gelen ışık radyasyonunun 300-1300 nm arasındaki spektrumunda ısısal dönüşüm verimi %10 dan fazla olması mümkün değildir. Bu ısısal çevrimin maksimize edilmesine yönelik çalışmalar doyunluğa ulaşmıştır. İşte bu noktada fotokimya devreye girmektedir. Çünkü fotokimyasal işlemlerde bu verim %100 oranına ulaşabilmektedir [10].

## 2. BOYAR MADDELER

Kumaş, elyaf, deri, kağıt gibi cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere "Boyar Maddeler" denir. Boyar maddeler iki gruba ayrılır:

a) Boyalar: Yün, pamuk, ipek, deri v.b doğal elyafları ve pamuk, orlon, naylon gibi sentetik elyafları boyamakta kullanılan maddelerdir. Boyalar, kullanımları esnasında herhangi çözültide çözülerek kristal yapıları yok edilen boyar maddelerdir.

b) Pigmentler: Herhangi çözültide çözünmeden ve kristal yapıları bozulmadan kullanılan boyar maddelerdir.

### 2.1. Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Organik boyar maddelerin sentezi üç adımda olmaktadır.

1. Başlangıç maddelerin elde edilmesi
2. Ara maddelerin elde edilmesi
3. Ara maddelerden boyar madde elde edilmesi

#### 2.1.1. Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi

Başlangıç maddeleri önceleri taşkömürü katranından elde edilmiştir. Başlangıç maddeleri olarak Aromatik Hidrokarbonları (Benzen, Toluen, Naftalin, Antresen), Fenol ve Kresol gibi hidroksil türevlerini sayabiliriz.

##### 2.1.1.1. Taş Kömürü Katmanından Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi

Taşkömürü katranının yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu elde edilen gazlardan ayrılan katranın daha sonra, ayrımsal damıtmaya tabi tutulmasıyla aşağıdaki yağlar elde edilir.

Hafif Yağlar: Benzen, Toluen, Ksilen

Orta Yağlar: Fenol, Naftalin, Piridin

Ağır Yağlar: Fenol, Naftalin, Kinolin, Kresol

Antresen Yağları: Antresen, Akridin, Bifenil, Karbazol, Fenantren

Bu yağlar katranın %40'nı oluşturmakta olup katranın geriye kalan kısmı zifttir.



### 2.1.1.2. Petrolden Başlangıç Maddelerinin Elde Edilmesi

Başlangıç maddeleri olan aromatik bileşiklerin petrolden eldesi, yüksek sıcaklık ve basınçta uygun katalizör (krom, molibdenoksit veya tuzları) kullanılarak sağlanmaktadır.

Bu işlemlere genel olarak "Aromatikleştirme Reaksiyonları" adı verilmektedir. Bu reaksiyonları üç grup altında toplayabiliriz.

- Halkalı doymuş hidrokarbonların dehidrojenasyonu
- Alifatik hidrokarbonların dehidrojenasyonu ve halkalı yapıya dönüştürülmesi
- Dehidrojenasyon ile halkalı hidrokarbonların izomerizasyonu

### 2.1.2. Ara Maddelerin Elde Edilmesi

Başlangıç maddelerinden çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen ve boyar madde şekline kolaylıkla dönüştürülebilen maddelere "Ara Maddeler" denilmektedir.

Kimyasal reaksiyonlarla başlangıç maddelerine oksokrom gruplar sokulmaktadır. Bu reaksiyonlar: halojenleme, nitrolama, indirgeme, sülfolama, alkilleme, alkalieritme, oksidasyon ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

### 2.1.3. Ara Maddelerden Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Ara maddelerden boyar madde üretiminin esası, oksokrom grup içeren ara maddelere kromofor grupların bağlanmasına dayanır. Bu amaçla ara maddeler: diazolama, kenetleme, kondenzasyon, indirgeme, oksidasyon ve eritiş reaksiyonlarına sokulurlar.

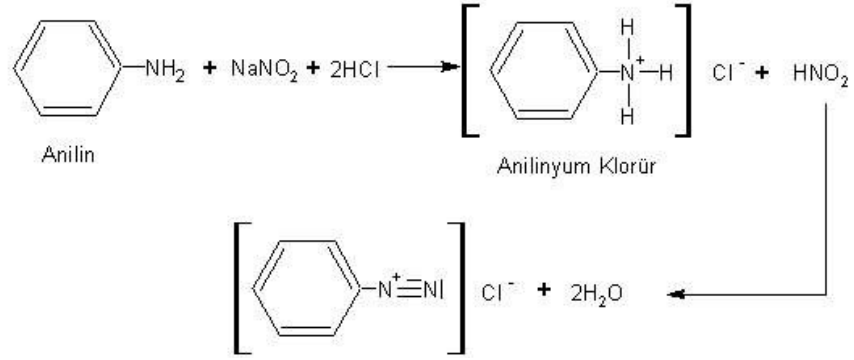
#### 2.1.3.1. Ara Maddelerden Azo Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Azo boyar maddeleri, üretilen tüm organik boyar maddelerin yarısından fazlasını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle büyük bir öneme sahiptirler. Bu boyalar, içerdikleri azo grubunun sayısına göre monoazo, disazo, triazo ve poliazo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar.

Azo boyar maddeleri diazonyum tuzlarının, fenoller, naftoller ve aromatik aminler ile kenetlenmesi sonucunda elde edilirler [11].

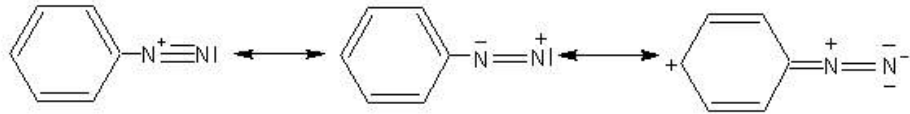
Diazonyum tuzları, primer aromatik aminlerin sodyum nitrit ve mineral asitleri ile soğukta reaksiyona sokulması sonucu elde edilirler. Diazolama reaksiyonlarında asit olarak genellikle HCl tercih edilmektedir. Çünkü HCl, diğer asitlerle elde edilen diazonyum tuzlarına nazaran daha kolaylıkla çözünen diazonyum tuzları oluşturmaktadır [11].

Diazonyum tuzları katı haldeyken kolayca bozunmaları, darbe ve ısı etkileri ile patlamaları nedeniyle reaksiyon çözeltilisinden ayrılmayıp, çözülmüş haldeyken kenetlenme reaksiyonuna sokulurlar. Aromatik primer amin olarak genellikle anilin kullanılmaktadır. Kenetlenme reaksiyonuna örnek Şekil 2.1.3.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1.3.1. Diazonyum tuzu oluşum reaksiyonu

Azot atomlarının bir tanesi (+) yüklüdür ve koordinatif olarak (+) değerli azota eşdeğerdir. Aromatik diazonyum bileşiklerinin dayanıklı olmalarının nedeni diazonyum katyonunun benzen halkasındaki mezomeriye katılmasıdır.



Şekil 2.1.3.2. Benzen halkasındaki mezomeri

Diazonyum tuzları elektrofilik özellikleri nedeniyle, nükleofilik bileşiklerle yani primer, sekonder ve tersiyer aminlerle, naftol ve fenol gibi bileşiklerle reaksiyona girebilirler.

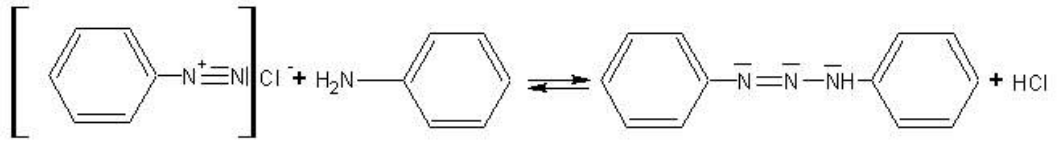
Ayrıca reaksiyona giren metil grubu içeren ve enol-keto tautomerisi gösteren pirrol, indol gibi heterosiklik bileşiklerle de reaksiyona girebilirler.

Diazonyum tuzlarının bu bileşiklerle olan reaksiyonlarına, "Kenetlenme Reaksiyonları" adı verilmektedir. Yani azo boyar maddeleri, diazo bileşikleri ile kenetlenme bileşiklerinin kenetlenmesi sonucu oluşmaktadır.

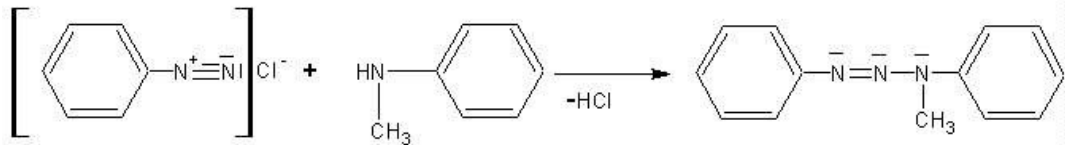
Bu bileşiklerinin seçiminde büyük çeşitlilik olanaklarının bulunması azo boyar maddelerinin sayısının sınırsız olmasını sağlamaktadır.

## 2.2. Diazonyum Tuzlarının Aromatik Amin Bileşikleri İle Kenetlenmesi

Diazonyum tuzlarının aromatik aminlerle kenetlenmesi zayıf asidik veya nötr ortamlarda gerçekleşmektedir. Primer veya sekonder aromatik aminlerin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi sonucunda diazoamino bileşikleri oluşmaktadır. Bunların amin tuzları veya mineral asitleri ile ısıtılması sonucunda amino bileşikleri elde edilmektedir.

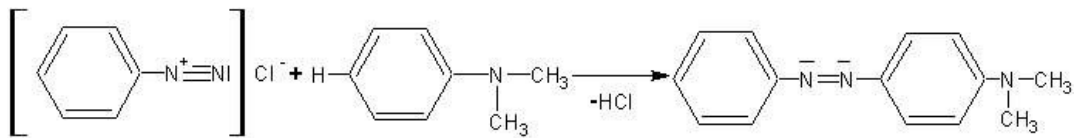


Şekil 2.2.1. Diazonyum tuzunun primer aminlerle kenetlenme reaksiyonu



Şekil.2.2.2. Diazonyum tuzunun sekonder aminlerle kenetlenme reaksiyonu

Tersiyer aminlerin kenetlenmesinde ise diazoamino bağları oluşmayıp, zayıf asidik ortamda, amin grubuna (*p*-) konumunda bulunan karbon atomu üzerinden kenetlenme olmaktadır.

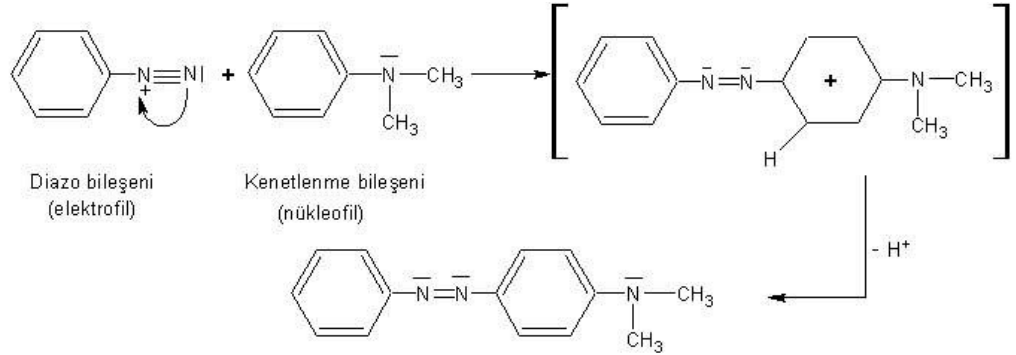


Şekil.2.2.3. Diazonyum tuzunun tersiyer aminlerle kenetlenme reaksiyonu

### 2.3. Kenetlenme Reaksiyonlarının Mekanizması

Ortamın pH değeri göz önüne alınmayarak kenetlenme hızı, diazo bileşiklerindeki mevcut süstitüentlere ve kenetlenme bileşiğinin cinsine bağlıdır. Diazonyum bileşiğinde elektrofiliği arttıran pozitifleşmiş süstitüentler, örneğin nitro bulunması kenetlenme hızını arttırmaktadır.

Kenetlenme bileşiği olarak dimetilanilin kullanıldığı zaman, hemen aminoazo bileşiği oluşmaktadır. Burada diazonyum tuzu elektrophil, kenetlenme bileşiği ise nükleofil olarak davranmaktadır.

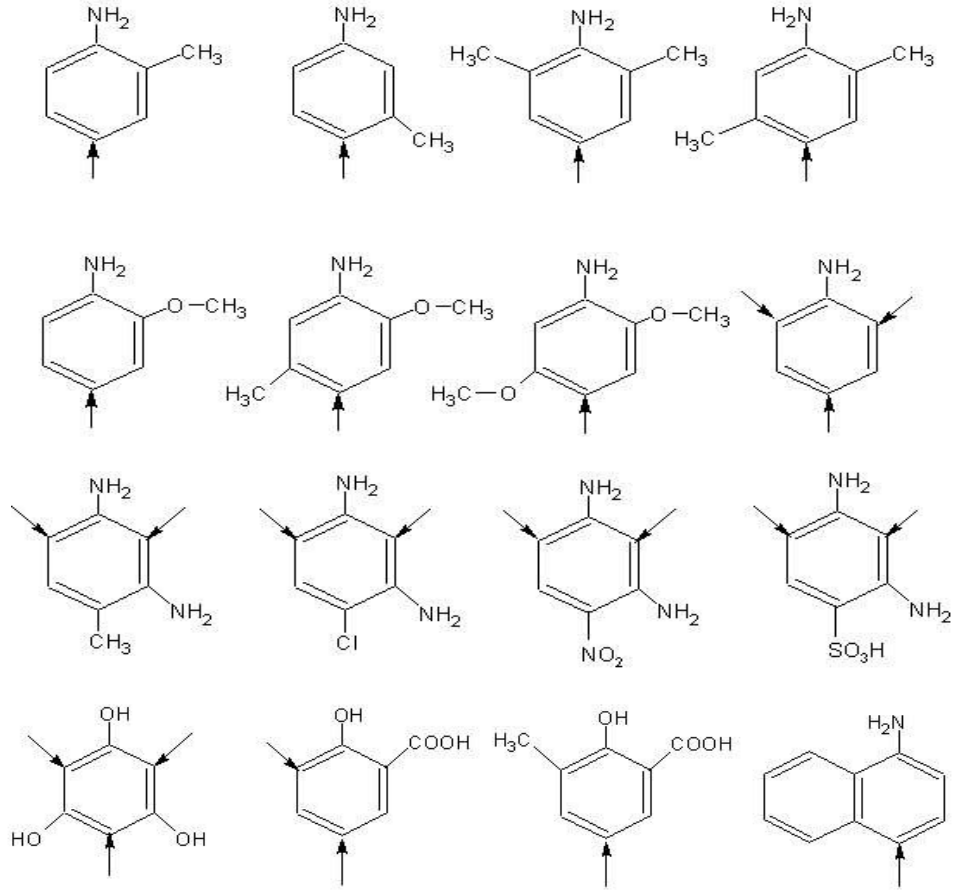


Şekil.2.3. Kenetlenme reaksiyonlarının mekanizması

Diazonyum tuzları, kuvvetli bazik ortamda kararlı olmakla beraber, fenolat iyonu ile kenetlenme reaksiyonu verme hızı, parçalanma hızından daha büyüktür [11]. Yapısında hem amin hem de hidroksil grubu içeren aminofenol veya aminonaftol gibi bileşiklerin kenetlenme reaksiyonu vermesi, kenetlenmenin oluşuna göre ya asidik ya da bazik ortamda yapılır. Bu durumda reaksiyon iki adımda gerçekleşmektedir. Önce asidik ortamda  $-NH_2$  grubuna göre kenetlenme yapıldıktan sonra,  $-OH$  grubuna göre bazik ortamda ikinci kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmektedir [11].

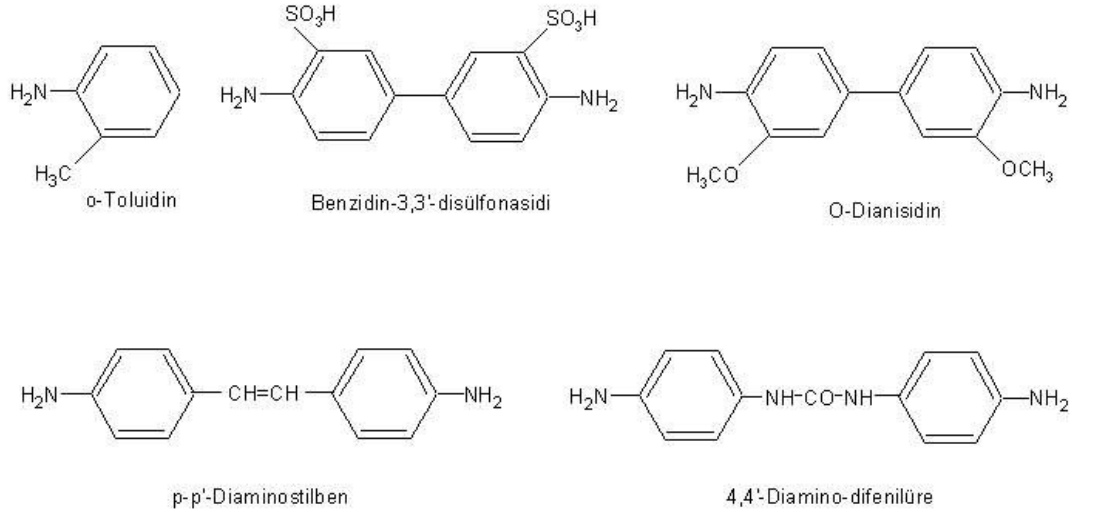
### 2.4. Süstitüentlere Göre Kenetlenme Kuralları

Aromatik aminlerde kenetlenme reaksiyonları  $-OH$  ve  $-NH_2$  gruplarına göre para-konumunda gerçekleşir. Eğer para konumu dolu ise kenetlenme orto konumunda gerçekleşir. meta konumunda hiçbir zaman kenetlenme reaksiyonu gerçekleşmez. Şekil 2.4.'de verilen örneklerde, kenetlenme reaksiyonunun olacağı kısımlar  $\rightarrow$  ile gösterilmiştir.



Şekil.2.4. Süstitüentlere göre kenetlenme yerleri

## 2.5. Azo Boyar Madde Yapımında Kullanılan Bazı Önemli Diazo Bileşikleri



Şekil.2.5. Bazı önemli diazo bileşikleri

### 3. SCHIFF BAZLARI

Çok uzun yıllardan beri bilinen Schiff bazı ve onların metal kompleksleri modern koordinasyon kimyasının gelişmesinde çok önemli rol oynamışlardır. Ana grup ve geçiş metalleri koordinasyon kimyasında Schiff bazı metal kompleksleri; hazırlanışları, kolay elde edilebilirlikleri ve yapısal çeşitlilikleri ile özel bir yer alırlar. Bu durum Schiff baz kimyası üzerine günümüze kadar yayınlanan sayısız çalışmadan anlaşılabilir.

Schiff bazlarının sentezi ilk kez 1864 yılında adlarıyla anıldıkları Schiff tarafından rapor edilmiştir [12]. Bu bileşikler, genellikle aktif karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar) ile primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonundan elde edilirler ve yapılarındaki fonksiyonel gruplar (-OH gibi) yardımı ile metal iyonuna 5 veya 6 üyeli halka oluşturarak bağlanırlar. Schiff bazlarının sentezinde kullanılan kondenzasyon reaksiyonu eski fakat yaygın bir yöntemdir [12]. Schiff bazının genel gösterimi  $-C=N-$  şeklindedir ve bu gruba imin denilmektedir.

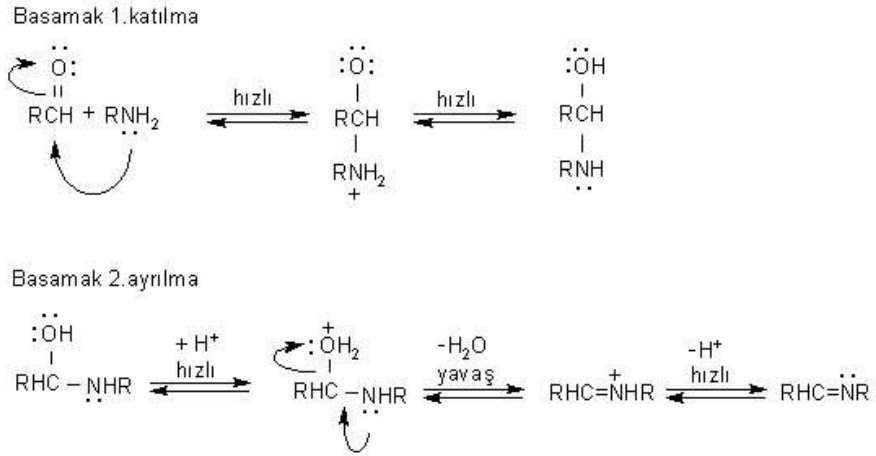
Aldehit grubu ihtiva eden azo boyar maddelerinin, primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu, azometin bağı içeren pek çok azo boyasının sentezi ve bu boyaların tekstil endüstrisinde çeşitli kumaşların boyanmasında kullanıldığı literatürde bilinmektedir [5].

İmin grubu içeren azo boyaları, tekstil endüstrisinin yanısıra, fotokimya bilimi içinde oldukça önemli bileşiklerdir. Bilindiği üzere yapısında  $-C=N-$  ya da  $-N=N-$  bağı bulunduran yapılar, bazı metallerle, kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedir. Böylelikle metal sensörler olarak kullanılabilirler [5]. Bu sebeple, yapısında azometin grubu ihtiva eden azo boyalarının, bazı metallerle kompleks oluşturması oldukça dikkat çekicidir.

Elde edilen metal kompleksleri, lineer olmayan optik materyaller olarak kullanılmaktadır. Lineer olmayan optik materyaller; optik gereçlerde, optik olarak bilgi depolama işlemcilerinde, optik çevirmede, tıbbi lazer teknolojisinde, sensörler vb. olarak kullanılmaktadırlar.

Aktif karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar), primer aminlerle çok dayanıklı süstitüe iminleri oluştururlar. Aromatik aldehitler de (benzaldehit gibi) çok dayanıklı iminleri oluştururlar. İmin bağı oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir.

İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamakta ise protonlanmış olan  $-OH$  grubu, su olarak ayrılmaktadır. Şekil 3.1.'de imin bağı oluşum mekanizması verilmektedir.



Şekil 3.1. İmin bağı oluşum mekanizması

İmin bağı oluşumu, pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti asidikse, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış  $-\text{OH}$  grubunun su olarak ayrılmasıdır. Kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup olan  $-\text{OH}$  grubunun, zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olan  $-\text{OH}_2$  grubuna dönüşüp,  $\text{H}_2\text{O}$  şeklinde kolayca ayrılmasından dolayı ikinci basamağın hızı artar [13].



#### 4. AMİNLER

Aminler azot atomuna bağlanmış bir ya da daha fazla alkil ya da aril grubu içeren  $\text{NH}_3$  türevi bileşiklerdir. Aminler, bitki ve hayvanlarda oldukça geniş olarak dağılmışlardır. Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterir. Aminler biyolojik aktivitelerinin yüksek olması sebebiyle tıpta kullanılmaktadır. Örneğin, epinefrin, amfetamin gibi aminler tıpta ilaç olarak kullanılmaktadır. Biyolojik etkinlik gösteren aminlerin önemli bir grubu da alkaloidlerdir. Bunlar çoğu kez bitkiler tarafından sentezlenen bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bir kısmı tıpta ağrı kesici olarak kullanılmaktadır. Alkaloid yapısındaki bileşiklere örnek olarak, kokain, nikotin ve meskalini verilebilir [14].

Ayrıca, azo grubu içeren aromatik amin bileşikleri tekstil endüstrisinde, ipek, elyaf gibi kumaşları boyamada ve azo boyar madde türevlerini elde etmek için çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler, azo boyasının içerdiği nitro grubunun seçici olarak indirgenmesi ile elde edilmektedir.

##### 4.1. Aminlerin Sınıflandırılması

Aminler azot atomuna bağlı alkil ya da aril grubunun sayısına göre, birincil, ikincil ve üçüncül diye sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.Aminlerin sınıflandırılması

Bir karbona bağlı	İki karbona bağlı	Üç karbona bağlı
$\text{RNH}_2$	$\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$	$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$
1 <sup>o</sup> alkilamin	2 <sup>o</sup> alkilamin	3 <sup>o</sup> alkilamin

##### 4.2. Aminlerin Elde Edilmesi

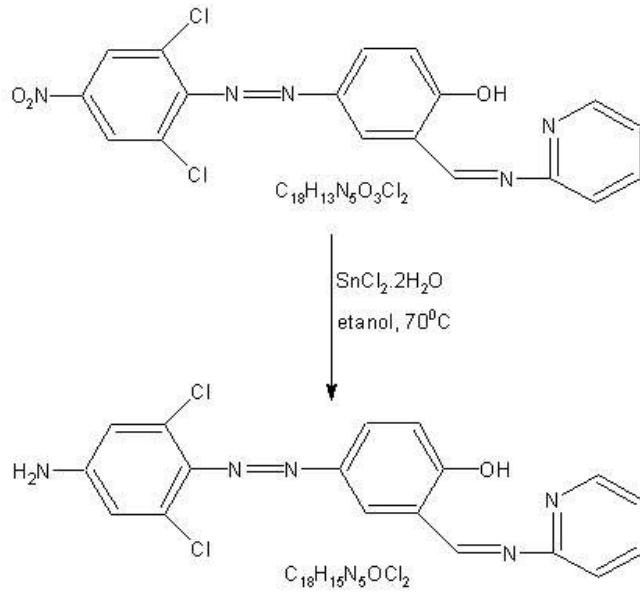
Aminlerin elde edilmesi için kullanılan teknikler üç genel sınıfa ayrılır. Bunlar, nükleofilik yer değiştirme ile alkil halojenürlerden amin eldesi, amit çevrilmesiyle amin eldesi ve indirgeme ile amin elde edilmesidir.

İndirgeme tepkimeleri çoğu kez amin eldesi için en uygun yoldur. Aromatik nitro bileşiklerinin seçici olarak indirgenmesi ile aril aminler elde edilmektedir. Bilindiği üzere, çoğu azo boyası nitro grubu içermektedir. Nitroarenlerin, aminoarenlere indirgenmesi literatürde iyi bilinmektedir [15].

Aminoarenler, endüstride ve farmosotiklerde sıkça kullanılmaktadır. Bu yüzden nitroarenlerin, aminoarenlere indirgenmesi oldukça önemlidir. Bu indirgeme reaksiyonu için çok sayıda yeni reaktif geliştirilmiştir [15].

Kalay(II) klorür, hidrazinhidrat, hidrazinyummonofomat, hidrazinyumhidrat ve sodyumformiyat gibi reaktifler, nitro bileşiklerinin amin bileşiklerine indirgenmesinde sıkça kullanılmaktadır. Nitroarenlerin, aminoarenlere indirgenmesinde kullanılan bunca reaktife rağmen, kalay klorür ile yapılan indirgeme reaksiyonunun seçici olarak gerçekleştiği literatürde belirtilmektedir [16].

Özellikle molekülde nitro grubundan başka indirgenebilir gruplar olduğu zaman (imin grupları gibi), hızlı ve seçici bir şekilde nitro bileşiklerinin, amin bileşiklerine indirgenmesi organik sentezde; hem endüstriyel olarak hem de amino türevlerinin hazırlanması için önem arz eder. Aşağıdaki reaksiyon, literatürde bilinen nitroaren bileşiğinin kalay klorür varlığında seçici olarak, aminoaren bileşiğine indirgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan bileşiğin yapısı aydınlatılmış ve nitro grubunun seçici olarak amin bileşiğine dönüştüğü yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [17,18].



Şekil 4.2. Aminoarenlerin elde edilme reaksiyonu

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

### 5.1. Materyal

#### 5.1.1. Kullanılan Aletler

NMR	: Bruker Avance DPX-400 (Ege Üniversitesi)
FT – IR spektrometre	: Perkin Elmer – Spektrum BX
UV-Vis spektrofotometresi	: Jasco – V – 530
Erime Noktası Tayin Cihazı	: Elektrothermal - 9100
Rotary Evaporatör	: Heidolph – Labaroto 4001
UV – Lambası	: Model UVGL – 58

#### 5.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-Nitroanilin	: Merck	Metanol	: Merck
2-Kloro-4-nitroanilin	: Alfa Aeasar	Etanol	: Merck
Salisil aldehit	: Merck	Aseton	: Merck
N-N'-Dimetil-p-fenilendiamin	: Aldrich	Diklorometan	: Merck
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	: Merck	HCl	: Merck
NaNO <sub>2</sub>	: Merck	Etilasetat	: Merck
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Merck	Hekzan	: Merck
NaOH	: Merck	THF	: Merck
NaHCO <sub>3</sub>	: Merck	Kloroform	: Teknik
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Merck	Benzen	: Merck
Tiyofen	: Aldrich	Toluen	: Merck
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	: Merck	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Merck
Slikajel 60	: Merck		

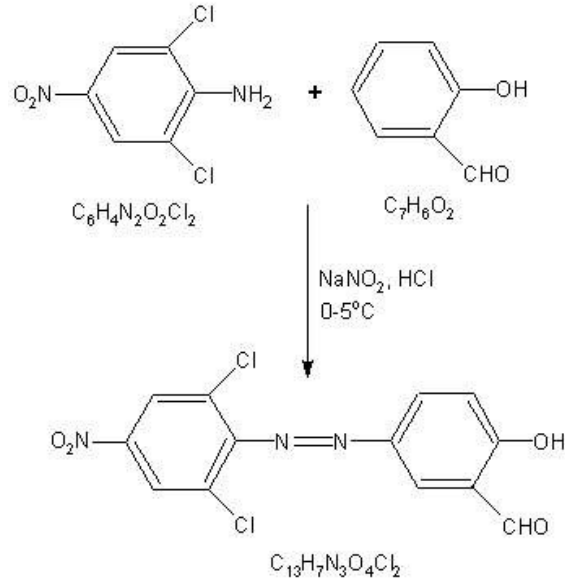
## 5.2. Yöntem

Azo boyar monomerlerin elde edilmesinden sonraki reaksiyonlar, yapıdaki imin bağlarının bozunma riski sebebiyle azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca imin bağı oluşum reaksiyonlarında su açığa çıkmaktadır. Çıkan suyu tutması amacıyla bu reaksiyonlar moleküler kurutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.1. Azo Grubu İçeren Boyalarının Elde Edilmesi

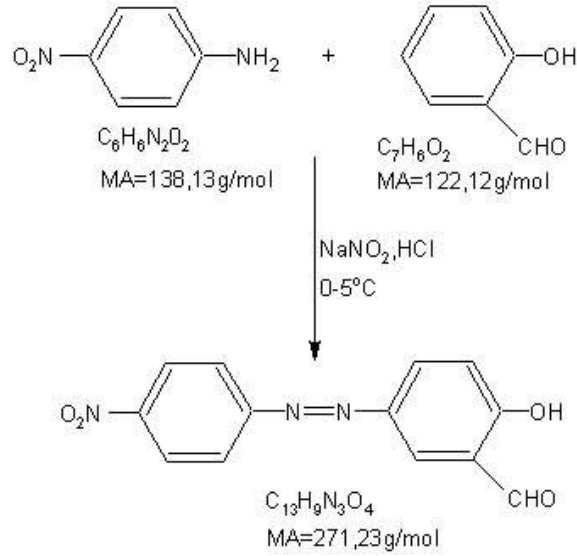
#### Genel Yöntem

Azo boyaları (Boya-1 ve Boya-2), literatürde bilinen aşağıdaki tepkime ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonda, 2,6-Dikloro-4-nitroanilin aromatik amin (1 mol) bileşiği, öncelikle  $\text{NaNO}_2$  ve  $\text{HCl}$  ile soğukta reaksiyona sokularak diazonyum tuzuna dönüştürülmüş, daha sonra bu tuz, 2-Hidroksibenzaldehit (1 mol) bileşiği ile kenetlenerek azo boyar madde elde edilmiştir [1-4].



Şekil 5.2.1. Azo boyalarının elde edilmesi

### 5.2.1.1. Boya-1 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.1.1.Boya-1 bileşiğinin elde edilmesi

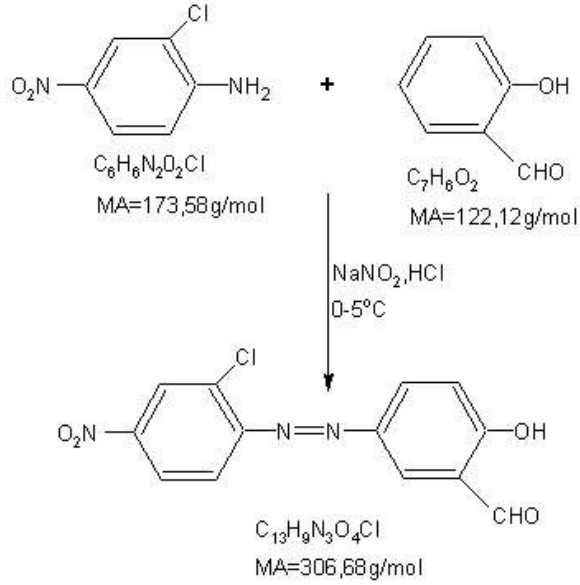
100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, 4-Nitroanilin (5,52 gr, 40 mmol), HCl (36 ml, 0,44 mol) ve H<sub>2</sub>O (16 ml) konuldu. Su banyosunda, geri soğutucu altında, 70°C'de tam çözünme sağlanıncaya kadar ısıtıldı. Daha sonra çözelti soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine suda çözünmüş, NaNO<sub>2</sub> (2,8 gr, 40 mmol) azar azar eklendi ve bagetle hızla karıştırıldı.

Ayrı bir kaptaki, salisil aldehit, NaOH (4,26 ml, 40 mmol) ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14,8 gr, 140 mmol) bileşiklerinin, (75 ml) sudaki çözeltisi hazırlandı. İçerisine birkaç parça buz atılarak 0°C'ye soğutuldu. Hazırlanan taze diazo çözeltisi 30 dakika boyunca bu karışım üzerine azar azar eklendi ve 1 gece karıştırıldı. Oluşan turuncu renkli ürün tromptan süzülür ve %10'luk NaCl (100 ml), çözeltisiyle yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Reaksiyon bitiminde yapılan ince tabaka kromatografisinde (n-hekzan - etilasetat, 3:2) tek ürün oluştuğu gözlemlendi.

( R<sub>f</sub> = 0,84; 9,76 gr, verim %90)

### 5.2.1.2. Boya-2 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.1.2. Boya-2 bileşiğinin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, 2-Kloro-4-nitroanilin (6,9 gr, 40 mmol), HCl (36 ml, 0,22 mol) ve H<sub>2</sub>O (16 ml) konuldu. Su banyosunda, geri soğutucu altında, 70°C'de tam çözünme sağlanana kadar ısıtıldı. Daha sonra çözelti soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine suda çözülmüş, NaNO<sub>2</sub> (2,8 gr, 40 mmol), azar azar eklendi ve bagetle hızla karıştırıldı.

Ayrı bir kaptaki salisil aldehit (4,26 ml, 40 mmol), NaOH (1,6 gr, 40 mmol) ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bileşiklerinin (14,8 gr, 0,07 mol), bileşiklerinin (75 ml) sudaki çözeltisi hazırlandı. İçerisine birkaç parça buz atılarak 0°C'ye soğutuldu. Hazırlanan taze diazo çözeltisi 30 dakika boyunca bu karışım üzerine azar azar eklendi ve 1 gece karıştırıldı. Oluşan kiremit renkli ürün, tromptan süzülde, %10'luk NaCl (100 ml) çözeltisiyle yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

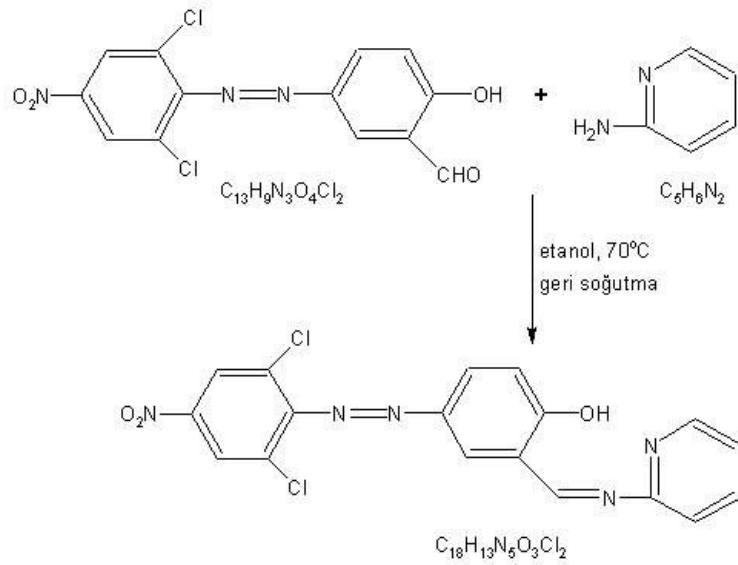
Reaksiyon bitiminde yapılan ince tabaka kromatografisinde, (n-hekzan - etilasetat, 3:2) tek ürün oluştuğu gözlemlendi.

(R<sub>f</sub> = 0,78; 10,42 gr, verim %85)

## 5.2.2. Azometin Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi

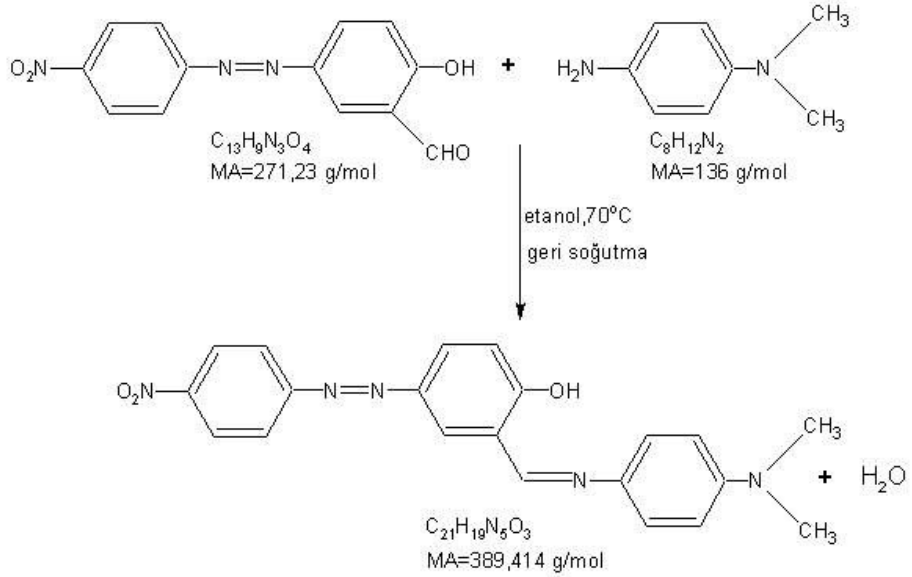
### Genel Yöntem

Azometin grubu içeren azo boyaları (Boya-3 ve Boya-4), literatürde bilinen aşağıdaki tepkime ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonda, Şekil 5.2.1.'de elde edilen azo boyası (1 mol) ile 2-aminopiridin (1 mol), bileşikleri etanol içinde kondenzasyon reaksiyonuna sokulup, azometin grubu içeren azo boyası elde edilmiştir [19-20].



Şekil 5.2.2. Azometin grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi

### 5.2.2.1. Boya-3 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.2.1. Boya-3 bileşiğinin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya-1 (3 gr, 11 mmol) alındı ve üzerine etanol (30 ml) ilave edildi. Su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında çözünme tamamlanincaya kadar kaynatıldı. Daha sonra çözelti süzüldü. Süzüntü tekrar balona alındı ve kaynatmaya devam edildi ve üzerine, N-N'-Dimetil-p-fenilendiamin (1,5 gr, 11 mmol), ilave edildi. Bu sırada sıcaklık 70°C'de sabit tutuldu.

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi ( kloroform ) ile gözlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi.

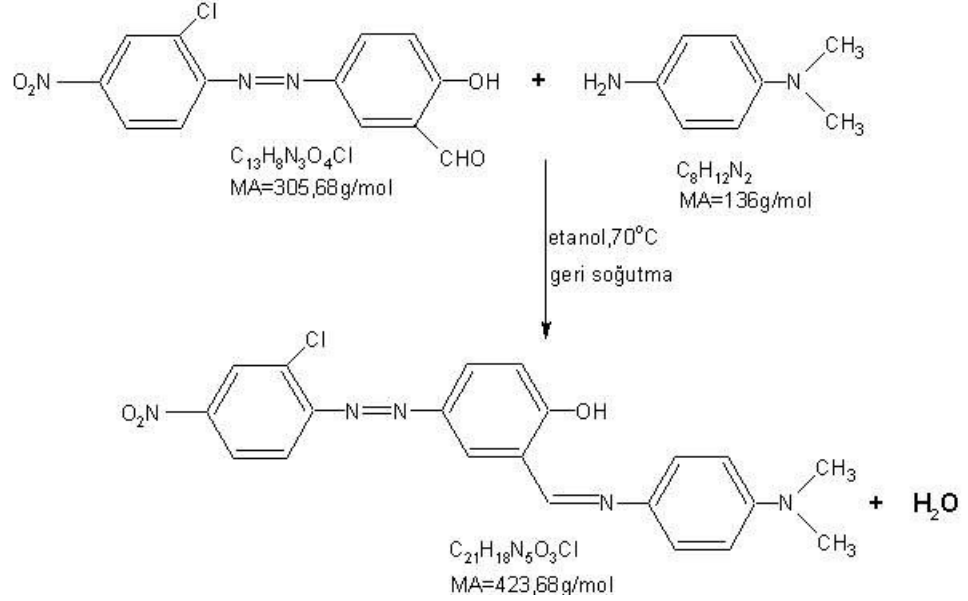
(Toplam süre: 4 saat)

Reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcıda deriştirildi ve ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (kloroform, slikajel) ile saflaştırıldı.

( Rf = 0,56; 3,3 gr, verim %77)



### 5.2.2.2. Boya-4 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.2.2. Boya-4 bileşiğinin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya 2 (3 gr, 9,8 mmol) alındı ve üzerine, THF (30 ml) ve etanol (18 ml) ilave edildi. Su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında çözünme tamamlanincaya kadar kaynatıldı ve üzerine, N-N'-Dimetil-p-fenilendiamin (1,37 gr, 9,8 mmol) ilave edildi. Bu sırada sıcaklık 70°C'de sabit tutuldu.

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (n-hekzan - kloroform, 1.5: 3.5 ) ile gözlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi.

(Toplam süre: 5 saat 30 dakika)

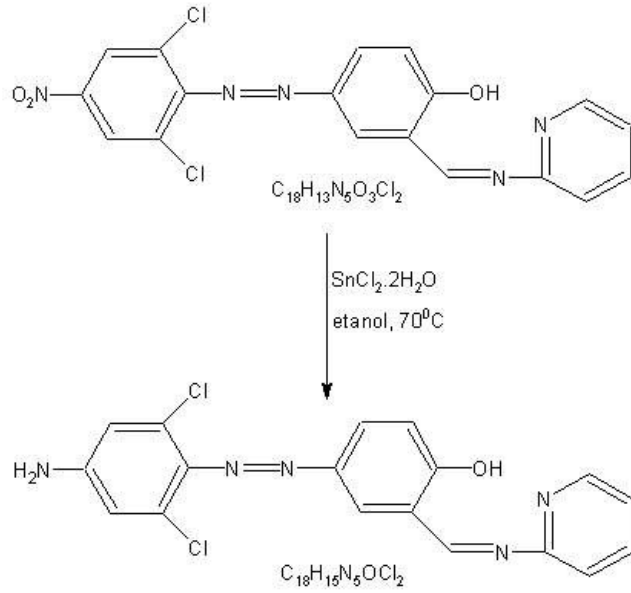
Reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcıda deriştirildi ve ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (n-hekzan - kloroform, 1.5: 3.5; slikajel ) ile saflaştırıldı.

( Rf = 0.44; 3.03 gr, verim %73)

### 5.2.3. Amin Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi

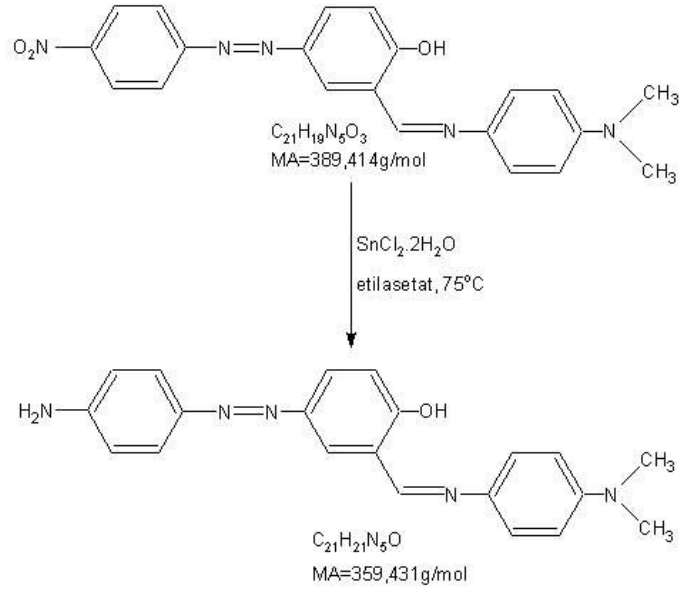
#### Genel Yöntem

Amin grubu içeren azo boyaları, (Boya-5 ve Boya-6), literatürde bilinen aşağıdaki yöntemle elde edilmiştir [16-17]. Bu reaksiyonda, Bölüm 5.2.2.'de elde edilen, azometin grubu içeren azo boyasındaki nitro grubunun (1 mol),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5 mol) varlığında seçici olarak amin grubuna indirgenmesiyle aromatik amin bileşiği elde edilmiştir [17-18].



şekil 5.2.3. Amin grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi

### 5.2.3.1. Boya-5 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.3.1. Boya-5 bileşiğinin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya-3 (1 gr, 2,78 mmol) alındı ve üzerine, etilasetat (40 ml) ilave edilerek çözününceye kadar, su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında kaynatıldı. Balonun içerisine,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (3,3 gr, 13,9 mmol) ve hidrokinon (0,004 gr, 0,036 mmol) eklenip kaynatılmaya devam edildi. Bu sırada sıcaklık 75°C'de sabit tutuldu.

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (metanol - kloroform; 0.5: 4.5) ile gözlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi.

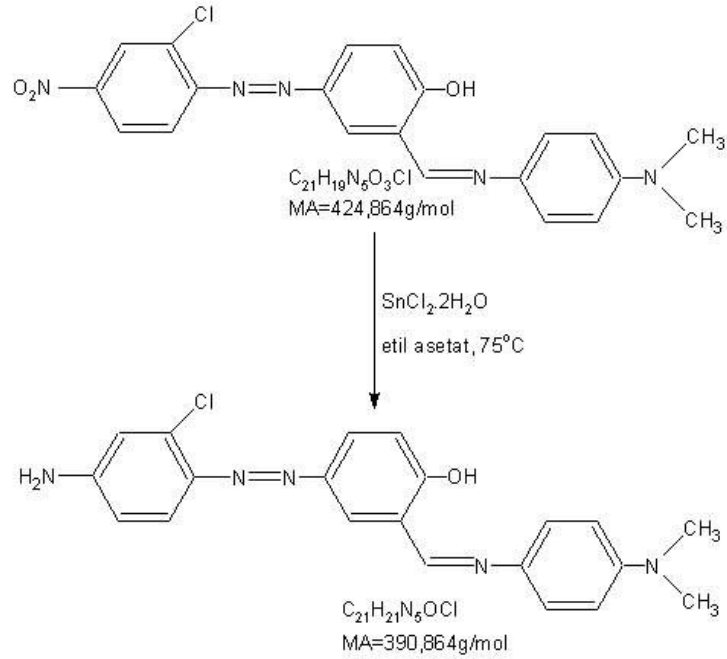
(Toplam süre: 1 saat 30 dakika)

Balon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, üzerine çok ince ezilmiş buz parçaları atıldı ve % 10'luk  $NaHCO_3$  (50 ml) çözeltisi azar azar eklenerek pH: 8 yapıldı. Daha sonra sulu fazı ekstrakte edildi (4x50 ml) ve organik fazlar birleştirildi.

Etil asetat döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (metanol - kloroform; 0.5: 4.5; slikajel) ile saflaştırıldı.

( $R_f = 0,50$ ; 0,64 gr, verim %70)

### 5.2.3.2. Boya-6 Bileşiminin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.3.2. Boya-6 bileşiminin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya-4 (1 gr, 2,55 mmol) alındı ve üzerine etilasetat (40 ml) ilave edilerek çözününceye kadar, su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında kaynatıldı. Balonun içerisine  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (3,02 gr, 12,75 mmol) ve hidrokinon (0,004 gr, 0,033 mmol) eklenip kaynatılmaya devam edildi. Bu sırada sıcaklık  $75^\circ C$ 'de sabit tutuldu.

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (n-hekzan - etilasetat; 3.5:1.5) ile gözlemlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi. (Toplam Süre: 1 saat 30 dakika)

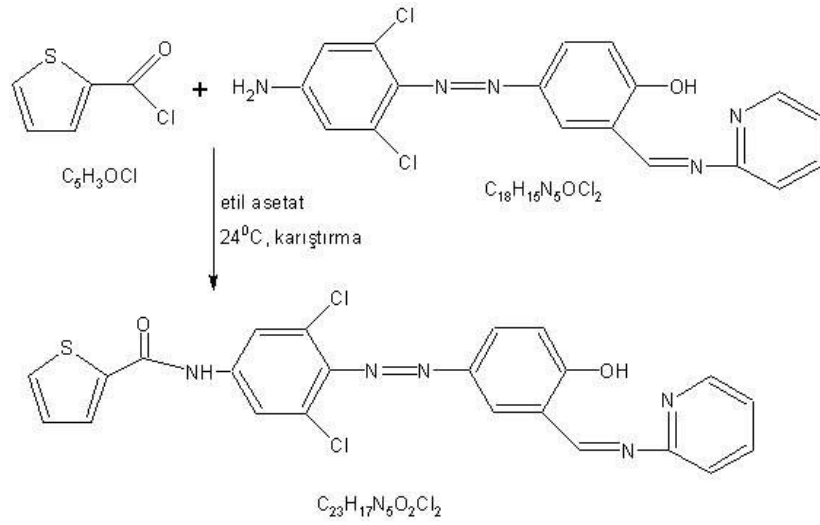
Balon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, üzerine çok ince ezilmiş buz parçaları atıldı ve % 10'luk  $NaHCO_3$  (50 ml) çözeltisi azar azar eklenerek pH:8 yapıldı. Daha sonra sulu faz ekstrakte edildi (4x50 ml) ve organik fazlar birleştirildi.

Etil asetat döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (hekzan - etilasetat; 3.5:1.5; slikaajel) ile saflaştırıldı.

( $R_f = 0,35$ ; 0,67 gr, verim %73)

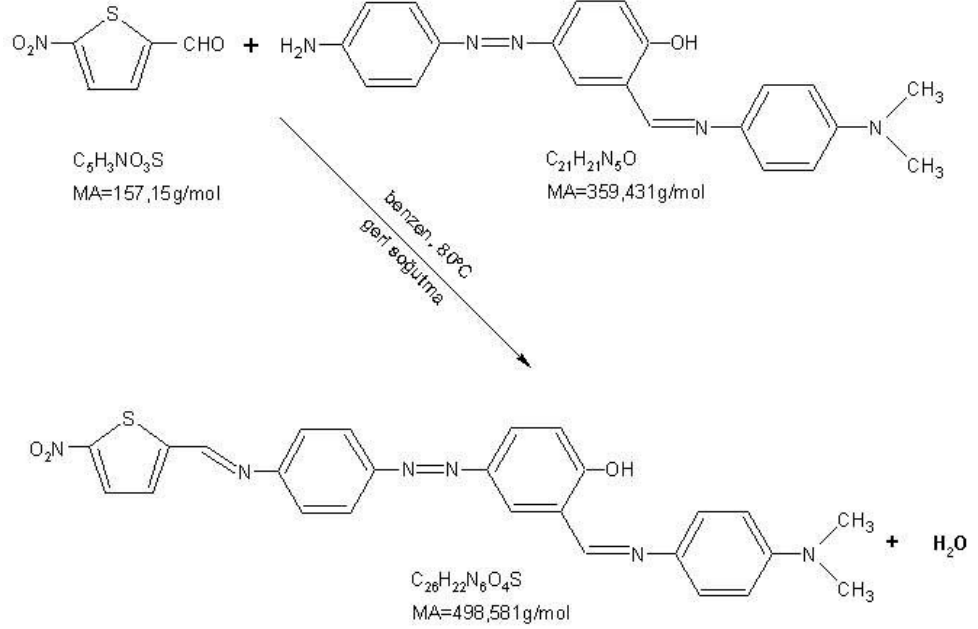
#### 5.2.4. Tiyofen Grubu İçeren Azo Boyalarının Elde Edilmesi

Tiyofen grubu içeren azo boyaları (Boya-7 ve Boya-8), literatürde bilinen aşağıdaki sentez reaksiyonuyla elde edilmiştir [21]. Bu reaksiyonda, Şekil 5.2.3.'de elde edilen aromatik amin grubu içeren azo boyası (1 mol) ile 2- tiyofenkarboksil klorür'ün (1 mol) kondenzasyonuyla amid yapısı elde edilmiştir.



Şekil 5.2.4. Tiyofen grubu içeren azo boyalarının elde edilmesi

#### 5.2.4.1. Boya-7 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.4.1. Boya-7 bileşiğinin elde edilmesi

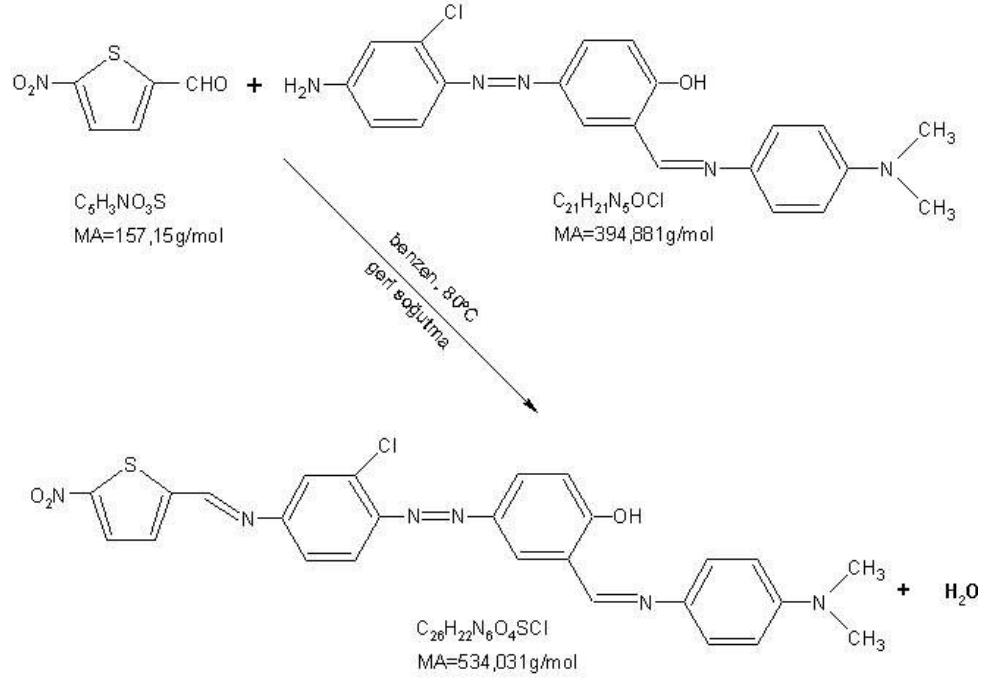
100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya-5 (0,3 gr, 0,83 mmol) alındı ve benzen (44 ml) ilave edilerek çözününceye kadar; su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında kaynatıldı. Bu çözeltiliye tiyofen bileşiği (0,13 gr, 0,83 mmol) eklenip kaynatılmaya devam edildi. Bu sırada sıcaklık 80°C'de sabit tutuldu.

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi ( kloroform) ile gözlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi. (Toplam süre: 1 saat, 30 dakika)

Reaksiyon bitiminde yapılan ince tabaka kromatografisi çalışmalarında tek ürün oluştuğu gözlendi. Ürünün saflığının tekrar kontrolü için, ince tabaka plakası, UV lambasında incelendi, iyot buharıyla yakıldı ve aynı zamanda bazik permanganat çözeltisine daldırıldı. Çözelti halindeki ürün balona alındı, döner buharlaştırıcı ve vakum altında çözgeni uçuruldu. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu.

(Rf = 0,78; 0,35 gr, verim %84,6)

#### 5.2.4.2. Boya-8 Bileşiğinin Elde Edilmesi



Şekil 5.2.4.2. Boya-8 bileşiğinin elde edilmesi

100 ml'lik yuvarlak dipli bir balona, Boya-6 (0,25 gr, 0,63 mmol) alındı ve benzen (37 ml) ilave edilerek çözüncüye kadar; su banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi altında kaynatıldı. Bu çözeltiye tiyofen bileşiği (0,1 gr, 0,63 mmol) eklenip kaynatılmaya devam edildi. Bu sırada sıcaklık 80°C'de sabit tutuldu. Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (n-hekzan - etilasetat, 1:1) ile gözlemlendi. Başlangıç maddesinin görülmediği anda reaksiyona son verildi. (Toplam süre: 1 saat, 45 dakika)

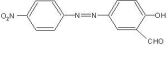
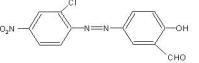
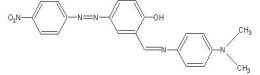
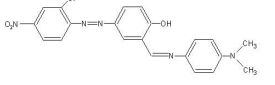
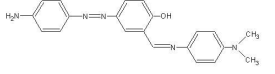
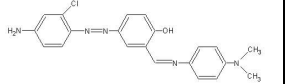
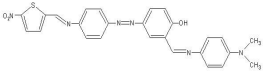
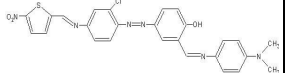
Reaksiyon bitiminde yapılan ince tabaka kromatografisi çalışmalarında reaksiyon karışımında birden fazla ürün olduğu gözlemlendi. Benzen döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ele geçen ham ürün kolon kromatografisi (n-hekzan - etilasetat, 1:1; slikajel) ile saflaştırıldı.

( Rf = 0,72; 0,26 gr, verim %78)

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Azo Boyar Monomerler

Azometin bağı içeren azo boyar monomerlerin sentezleri Bölüm 5.'de sırasıyla verilmiştir. Bu azo boyalarına ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, erime noktası, verim) Tablo 6.1.'de verilmiştir.

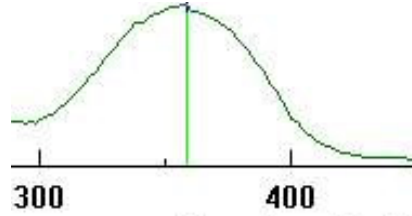
	Molekül Formülü	( M.A.)	Verim %	Renk	Erime Noktası
Boya-1		(271,23)	90	Turuncu	185-186°C
Boya-2		(306,68)	85	Kiremit	127-128°C
Boya-3		(389,414)	77	Siyah	231-233°C
Boya-4		(423,68)	73	Siyah	237-238°C
Boya-5		(359,431)	70	Siyah	100-109°C
Boya-6		(390,864)	73	Siyah	83-94°C
Boya-7		(498,581)	84,6	Siyah	120-121°C
Boya-8		(534,031)	78	Siyah	190-191°C

Tablo 6.1. Azo boyar monomerlerin bazı fiziksel özellikleri



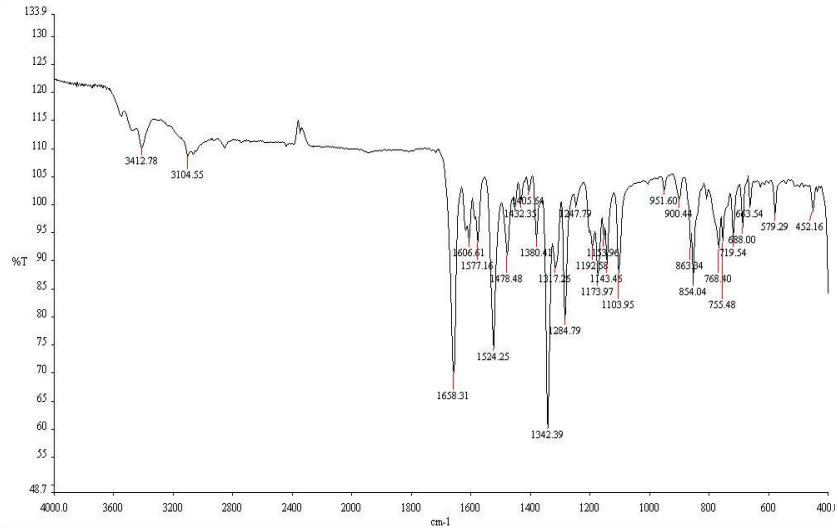
### 6.1.1. Boya-1 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

#### 6.1.1.1. Boya-1 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.1.1. Boya-1 bileşiğine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 358 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

#### 6.1.1.2. Boya-1 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



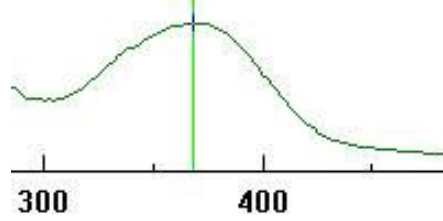
Şekil 6.1.1.2. Boya-1 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

Bileşiğe ilişkin IR spektrumunda,  $1658 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik aldehit grubuna ait ( $-\text{C}=\text{O}$ ) gerilme titreşimidir.  $1524 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik azo grubuna ait ( $-\text{N}=\text{N}$ ) gerilme titreşimidir. Bu da kenetlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.  $1342 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik ise nitro grubuna ait ( $-\text{N}=\text{O}$ ) gerilme titreşimidir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].



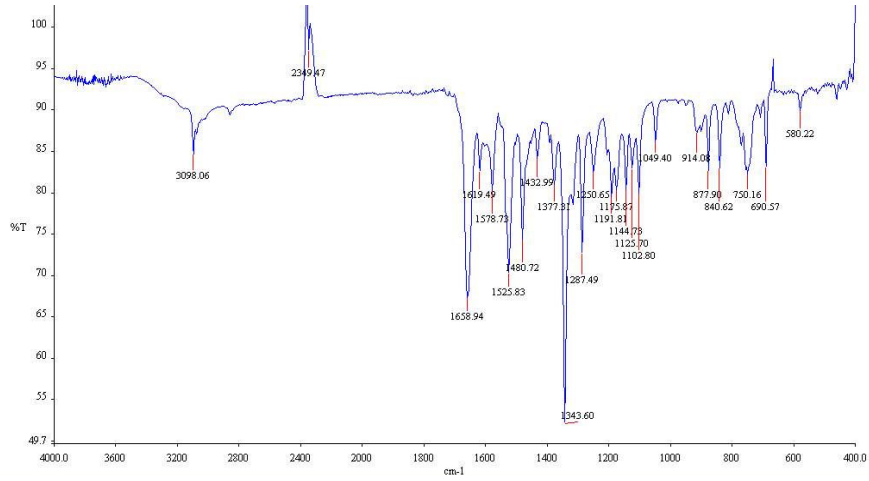
## 6.1.2. Boya-2 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

### 6.1.2.1. Boya-2 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.2.1. Boya-2 bileşiğine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 358 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 6.1.2.2. Boya-2 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

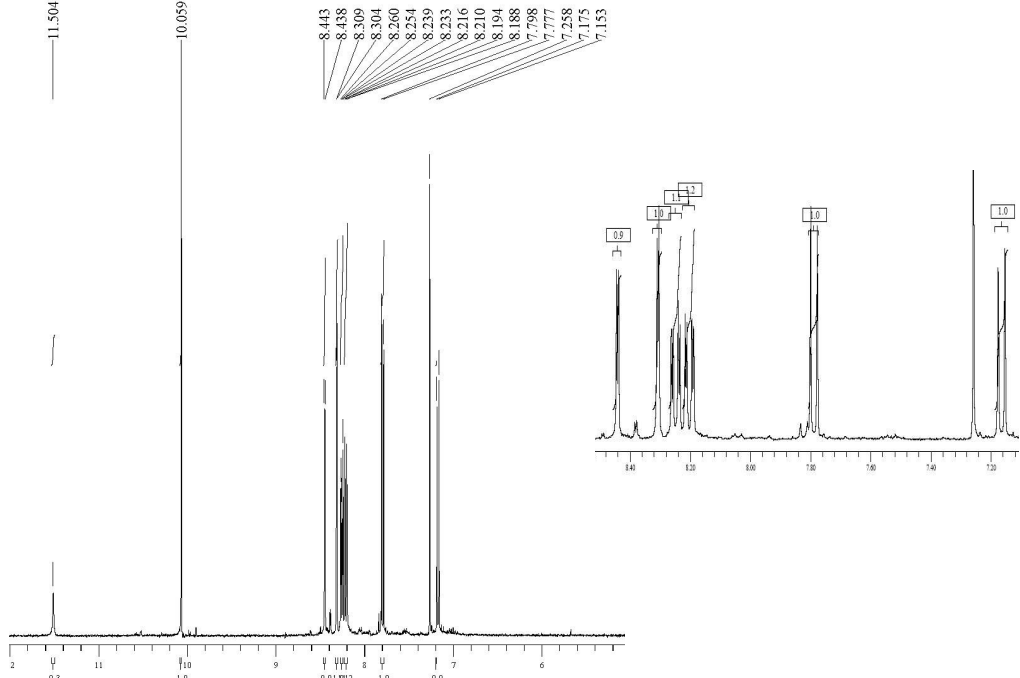


Şekil 6.1.2.2. Boya-2 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

Bileşiğe ilişkin IR spektrumunda,  $1658 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik aldehit grubuna ait ( $\text{-C=O}$ ) gerilme titreşimidir.  $1525 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik azo grubuna ait ( $\text{-N=N}$ ) gerilme titreşimidir. Bu da kenetlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.  $1343 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik ise nitro grubuna ait ( $\text{-N=O}$ ) gerilme titreşimidir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.2.3. Boya-2 Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-2 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.2.3.'de verilmektedir.

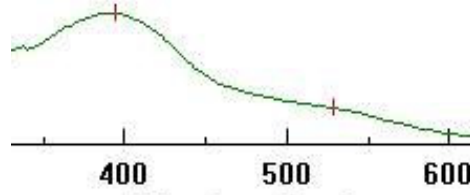


Şekil 6.1.2.3. Boya-2 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşiğe ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 7.15 - 8.44 ppm arasında gözlenen pikler bileşiğin her iki tarafında bulunan aromatik halkalara ait hidrojenlere, 10.06 ppm'de gözlenen pik (-OH) grubu hidrojenine, 11.05 ppm'de gözlenen pik ise aldehit grubu hidrojenine atfedilmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.3. Boya-3 Bileşiğinin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

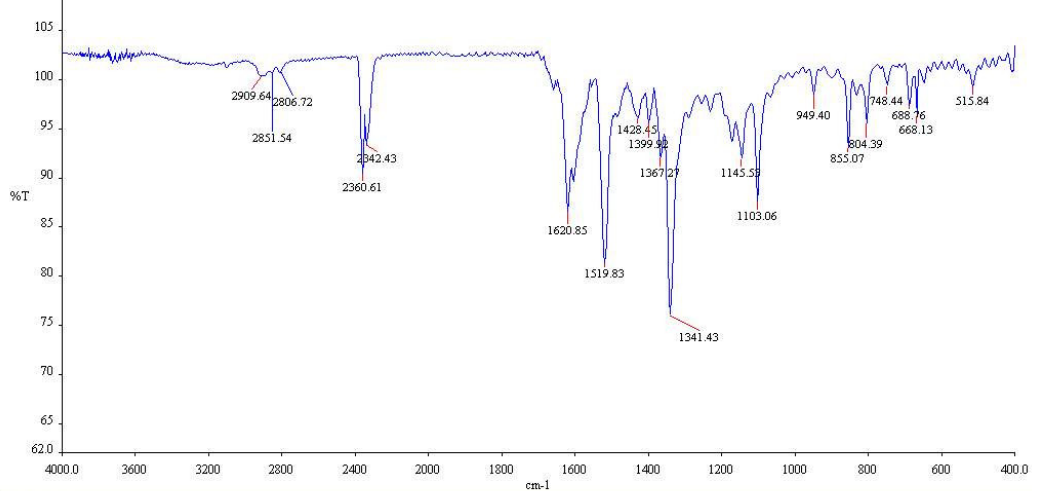
#### 6.1.3.1. Boya-3 Bileşiğinin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.3.1. Boya-3 bileşiğine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 394 nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

UV spektrumunda maksimum absorpsiyon bandı Boya-1 bileşiğinde 358 nm olarak tespit edilirken, Boya-3 bileşiğinde konjugasyonun artmasıyla maksimum absorpsiyon bandı, görünür bölgeye doğru kayma yaparak, 394 nm olarak gözlenmektedir. Bilindiği üzere yapıya, aromatik ya da heteroaromatik grupların bağlanmasıyla konjugasyon artmaktadır.

### 6.1.3.2. Boya-3 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

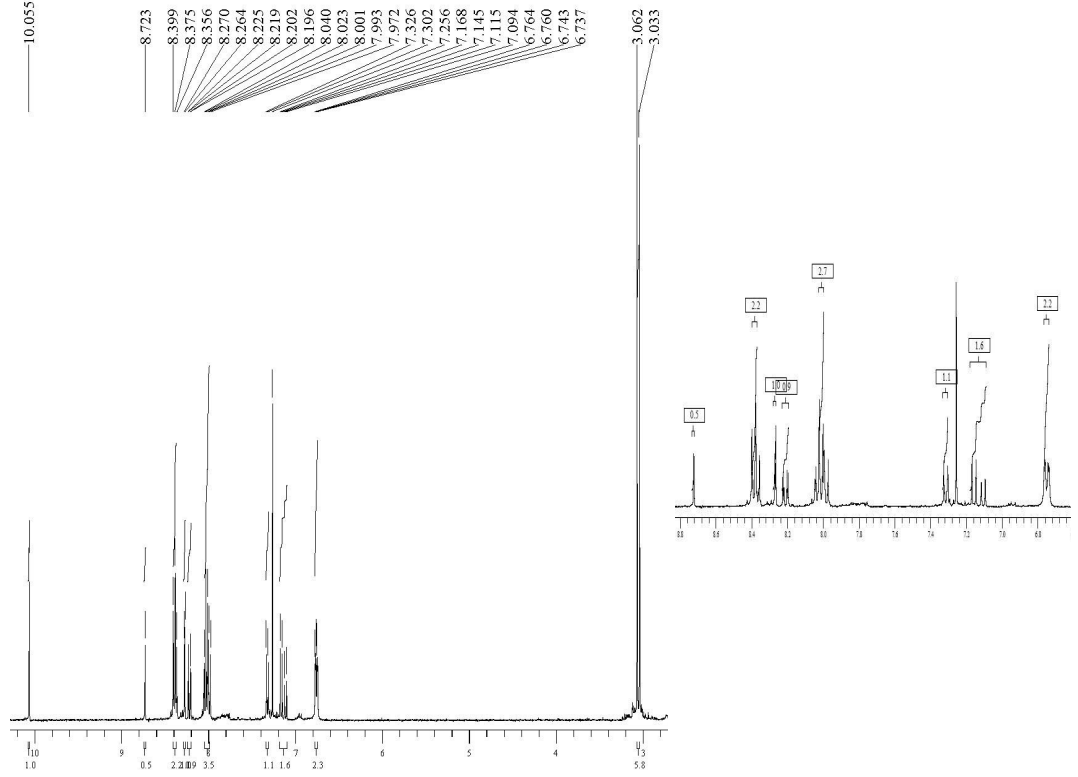


Şekil 6.1.3.2. Boya-3 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

Boya-1 bileşiğinin IR spektrumunda,  $1658\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aldehit grubuna ait ( $\text{-C=O}$ ) gerilme titreşiminin kaybolduğu, buna paralel olarak  $1620\text{ cm}^{-1}$  de imin grubuna ait ( $\text{-C=N}$ ) gerilme titreşiminin olduğu gözlenmiştir. Bu da imin oluşum reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Azo grubuna ait ( $\text{-N=N}$ ) gerilme titreşimi  $1519\text{ cm}^{-1}$  de, nitro grubuna ait ( $\text{-N=O}$ ) gerilme titreşimi  $1341\text{ cm}^{-1}$  de ve metil gruplarına ait ( $\text{-C-H}$ ) gerilme titreşimlerinin ise  $2851$  ve  $2909\text{ cm}^{-1}$  de olduğu gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.3.3. Boya-3 Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-3 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.3.3.'de verilmektedir.

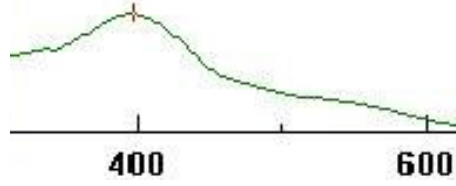


Şekil 6.1.3.3. Boya-3 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Bileşiğe ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 3.03-3.06 ppm'de gözlenen pikler metil gruplarına ait hidrojenlere, 6.74 - 7.33 ppm ve 7.97 - 8.40 ppm arasında gözlenen pikler, yapıdaki aromatik halkalara ait hidrojenlere ve 10.06 ppm'de gözlenen pik yapıdaki (-OH) grubu hidrojenine atfedilmiştir. Boya-1 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR'ında gözlenen aldehit grubuna ait pikin kaybolduğu ve buna paralel olarak 8.72 ppm'de imin grubu hidrojenine ait pik gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyushmaktadır [22-23].

#### 6.1.4. Boya-4 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

##### 6.1.4.1. Boya-4 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

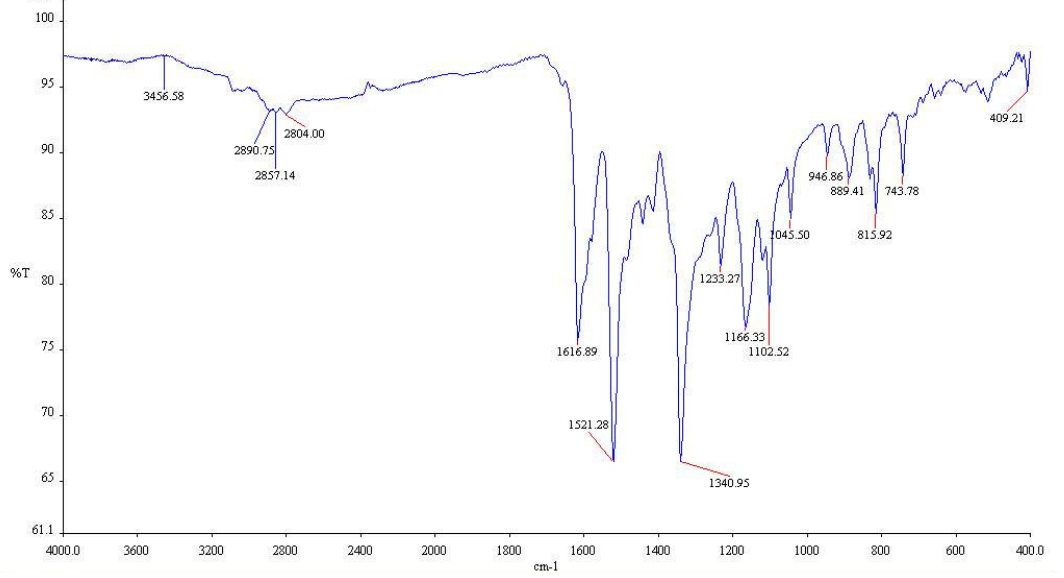


Şekil 6.1.4.1. Boya-4 bileşimine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 396 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

UV spektrumunda maksimum absorpsiyon bandı, Boya-2 bileşiminde 368 nm olarak tespit edilirken, Boya-4 bileşiminde konjugasyonun artmasıyla maksimum absorpsiyon bandı görünür bölgeye doğru kayma yaparak, 396 nm olarak gözlenmektedir.



#### 6.1.4.2. Boya-4 Bileşiminin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

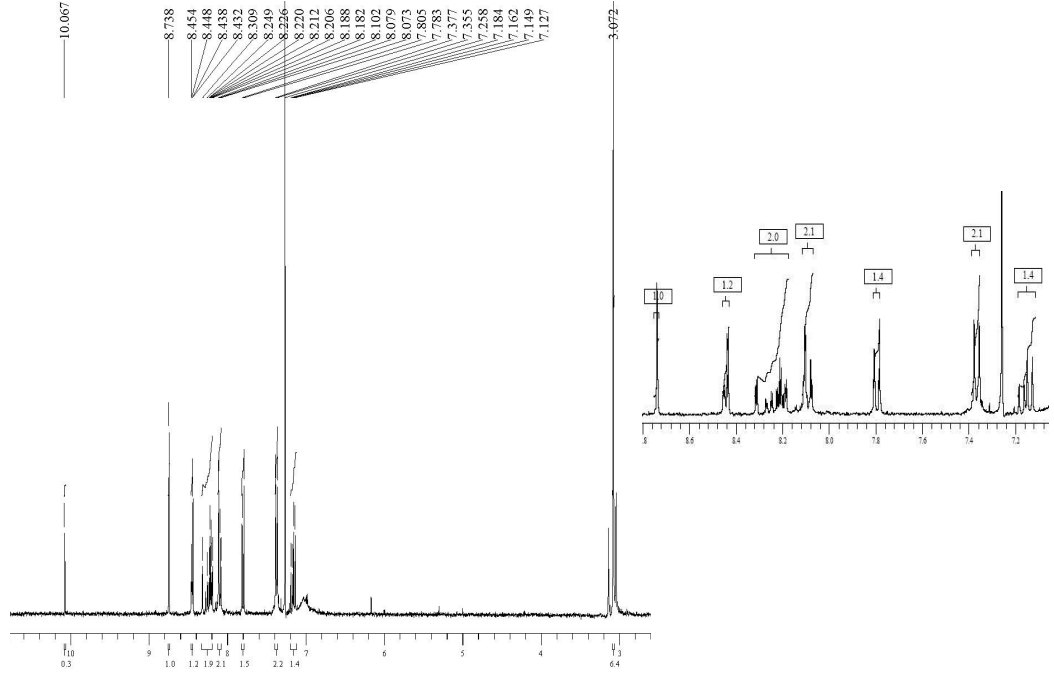


Şekil 6.1.4.2. Boya-4 bileşimine ilişkin IR spektrumu (KBr)

Boya-2 bileşiminin IR spektrumunda,  $1658\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aldehit grubuna ait ( $\text{-C=O}$ ) gerilme titreşiminin kaybolduğu, buna paralel olarak  $1616\text{ cm}^{-1}$  de imin grubuna ait ( $\text{-C=N}$ ) gerilme titreşiminin olduğu gözlenmiştir. Bu da imin oluşum reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Azo grubuna ait ( $\text{-N=N}$ ) gerilme titreşimi  $1521\text{ cm}^{-1}$  de, nitro grubuna ait ( $\text{-N=O}$ ) gerilme titreşimi  $1340\text{ cm}^{-1}$  de ve metil gruplarına ait ( $\text{-C-H}$ ) gerilme titreşimlerinin ise  $2857$  ve  $2890\text{ cm}^{-1}$  de olduğu gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.4.3. Boya-4 Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-4 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.4.3.'de verilmektedir.

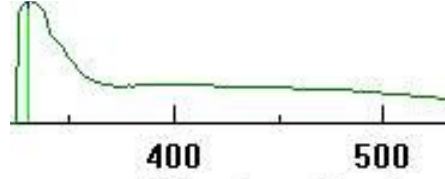


Şekil 6.1.4.3. Boya-4 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Bileşiğe ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 3.07 ppm civarında gözlenen pik metil gruplarına ait hidrojenlere, 7.12 - 7.37 ppm ve 7.78 - 8.45 ppm arasında gözlenen pikler yapıya bağlı aromatik halkalara ait hidrojenlere ve 10.06 ppm'de gözlenen pik (-OH) grubu hidrojenine atfedilmiştir. Boya-1 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR'ında gözlenen aldehit grubuna ait pikin kaybolduğu ve buna paralel olarak 8.73 ppm'de bileşikteki imin grubu hidrojenine ait pik gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyusmaktadır [22-23].

### 6.1.5. Boya-5 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

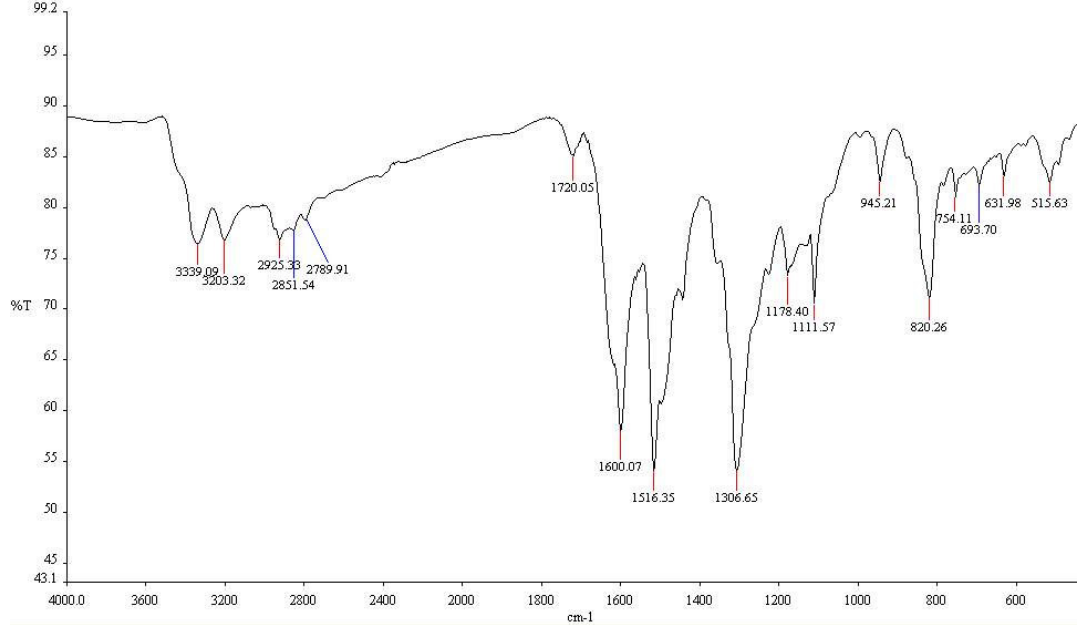
#### 6.1.5.1. Boya-5 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.5.1. Boya-5 bileşimine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 330 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Boya-3 bileşiminin nitro grubu seçici olarak amin grubuna indirgendiği için konjugasyon azalmıştır. Çünkü nitro grubu konjugasyonu sağlayıcı bir gruptur. Bu sebeple UV spektrumu önceki bileşiklere göre farklılık göstermiştir.

### 6.1.5.2. Boya-5 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.5.2. Boya-5 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

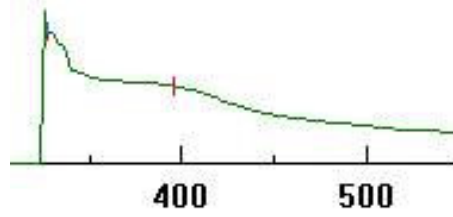
Boya-3 bileşiğinin IR spektrumunda,  $1341\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen nitro grubuna ait ( $-\text{N}=\text{O}$ ) gerilme titreşiminin kaybolduğu, buna paralel olarak  $3203 - 3339\text{cm}^{-1}$  aralığında amin grubuna ait ( $-\text{N}-\text{H}$ ) gerilme titreşimlerinin olduğu gözlenmiştir. Bu da indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Azo grubuna ait ( $-\text{N}=\text{N}$ ) gerilme titreşimi  $1516\text{cm}^{-1}$  de, imin grubuna ait ( $-\text{C}=\text{N}$ ) gerilme titreşimi  $1603\text{cm}^{-1}$  de ve metil gruplarına ait ( $-\text{C}-\text{H}$ ) gerilme titreşimlerinin ise  $2789-2925\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyşmaktadır [22].

Ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Yukarıda gözlemlenen IR spektrumundan sonra, ürünün birkaç kez  $^1\text{H}$  NMR spektrumu alındı, fakat bu spektrumlarda yapıya ait karakteristik pikler gözlemlenemedi.

Boya-5 bileşiğinden çıkılarak elde edilen Boya-7 bileşiğinin, UV, IR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında istenilen piklerin gözlenmesi, Boya-5 bileşiğinin elde edildiğini fakat saf olmadığını göstermektedir.

### 6.1.6. Boya-6 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

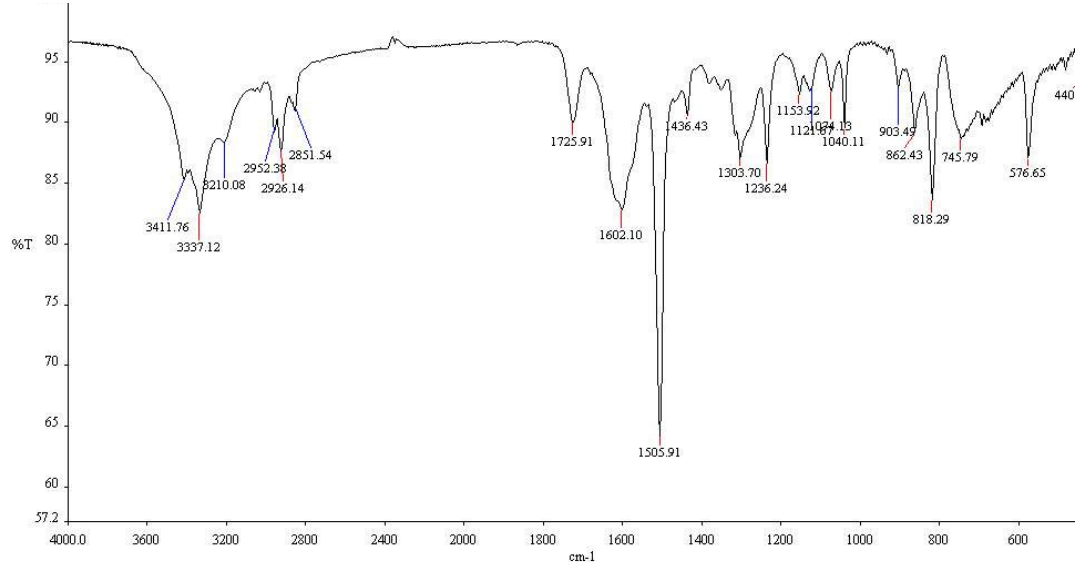
#### 6.1.6.1. Boya-6 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.6.1. Boya-6 bileşimine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 328 nm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Boya-4 bileşiminin nitro grubu seçici olarak amin grubuna indirgendiği için Boya-6 bileşiminin konjugasyonu azalmıştır. Çünkü nitro grubu konjugasyonu sağlayıcı bir gruptur. Bu sebeple UV spektrumu önceki bileşiklere nazaran farklı gözlenmiştir.

### 6.1.6.2. Boya-6 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.6.2. Boya-6 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

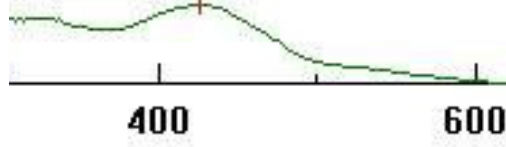
Boya-4 bileşiğinin IR spektrumunda,  $1340\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen nitro grubuna ait ( $\text{-N=O}$ ) gerilme titreşiminin kaybolduğu, buna paralel olarak  $3210 - 3411\text{ cm}^{-1}$  aralığında amin grubuna ait ( $\text{-N-H}$ ) gerilme titreşimlerinin olduğu gözlenmiştir. Bu da indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Azo grubuna ait ( $\text{-N=N}$ ) gerilme titreşimi  $1505\text{ cm}^{-1}$  de, imin grubuna ait ( $\text{-C=N}$ ) gerilme titreşimi  $1602\text{ cm}^{-1}$  de ve metil gruplarına ait ( $\text{-C-H}$ ) gerilme titreşimlerinin ise  $2851\text{-}2952\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

Ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Yukarıda gözlemlenen IR spektrumundan sonra, ürünün birkaç kez  $^1\text{H}$  NMR spektrumu alındı, fakat bu spektrumlarda yapıya ait karakteristik pikler gözlenemedi.

Boya-6 bileşiğinden çıkarak elde edilen Boya-8 bileşiğinin, UV, IR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında istenilen piklerin gözlenmesi, Boya-6 bileşiğinin elde edildiğini, fakat saf olmadığını göstermektedir.

### 6.1.7. Boya-7 Bileşığının Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

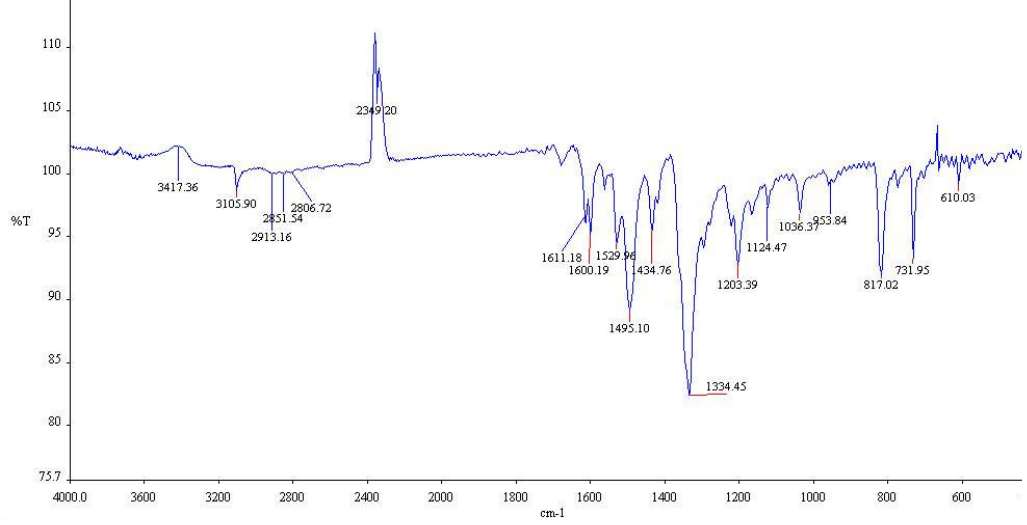
#### 6.1.7.1. Boya-7 Bileşığının UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.7.1. Boya-7 bileşığıne ilişkin UV spektrumu ( $\lambda$  max= 426 nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Boya-5 bileşığının amin grubuna, imin bağı ile tiyofen grubu bağlanmasıyla elde edilen Boya-7 bileşığında konjugasyon arttığından dolayı maksimum absorpsiyon bandı 426 nm olarak gözlenmiştir. Bilindiği üzere tiyofen grubu oldukça konjuge bir moleküldür.

### 6.1.7.2. Boya-7 Bileşiğinin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



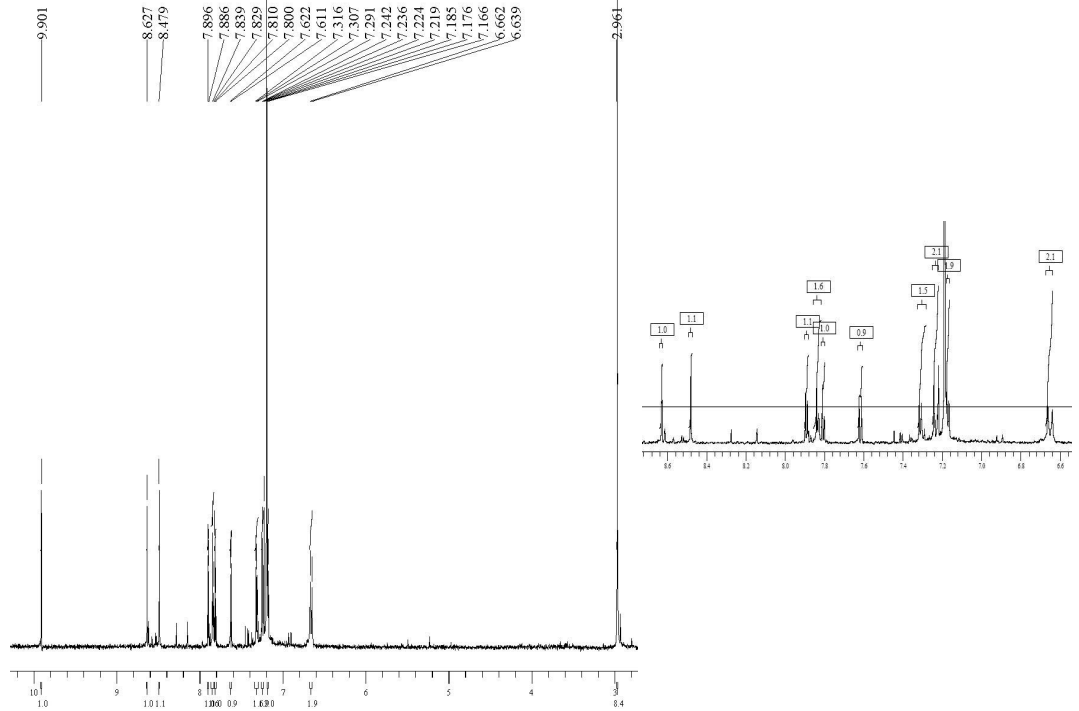
Şekil 6.1.7.2. Boya-7 bileşiğine ilişkin IR spektrumu (KBr)

Boya-5 bileşiğinin IR spektrumunda, 3303 - 3339  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen amin grubuna ait (-N-H) gerilme titreşimlerinin kaybolduğu ve buna paralel olarak 1611  $\text{cm}^{-1}$  de ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  de imin gruplarına (-C=N) ait gerilme titreşimlerinin olduğu gözlenmektedir. Bu da imin oluşum reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Metil gruplarına ait (-C-H) gerilme titreşimlerinin ise 2851 - 2913  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlenmiştir. Azo grubuna ait (-N=N) gerilme titreşimi 1495  $\text{cm}^{-1}$  de ve nitro grubuna ait (-N=O) gerilme titreşimi 1334  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].



### 6.1.7.3. Boya-7 Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-7 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.7.3.'de verilmektedir.

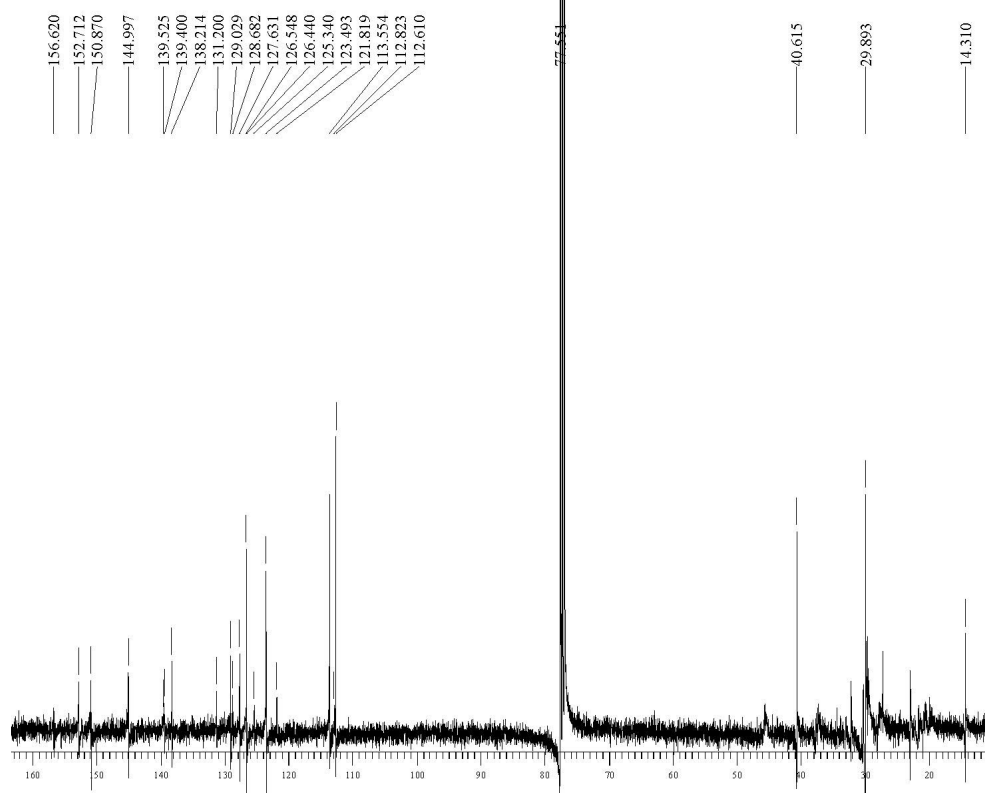


Şekil 6.1.7.3. Boya-7 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Bileşiğe ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 2.96 ppm'de gözlenen pik metil gruplarına ait hidrojenlere, 7.61 - 7.89 ppm ve 6.63 - 7.31 ppm arasında gözlenen pikler yapıdaki aromatik halkalara ait hidrojenlere, 8.48 ppm ve 8.62 ppm'de gözlenen iki pik imin gruplarına ait hidrojenlere ve 9.90 ppm'de gözlenen pik ise (-OH) grubuna ait hidrojene atfedilmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22-23].

#### 6.1.7.4. Boya-7 Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-7 bileşiğine ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.7.4.'de verilmektedir.

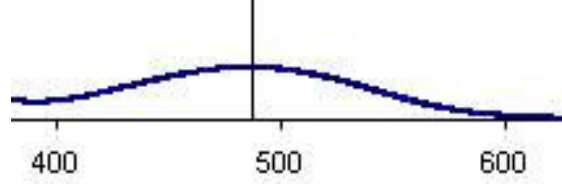


Şekil 6.1.7.4. Boya-7 bileşiğine ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşiğe ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, 112 ppm ve 156.620 ppm arasında gözlenen pikler, yapıdaki aromatik karbonlara ve imin karbonlarına aittir. Sentezlenen molekül aromatik halkalar ve imin grupları olmak üzere özdeş olmayan toplam 20 karbon atomuna sahipken,  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda verilen ppm değerleri aralığında, 19 pik gözlenmiştir. Spektrumda eksik olan tek pik, ya zayıf manyetik rezonanstan dolayı görülmemiş ya da diğer herhangi bir karbonun piki ile çakışmış olabilir. Ayrıca 40.615 ppm'de gözlenen pik ise (N-CH<sub>3</sub>) karbonlarına karşılık gelmektedir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.8. Boya-8 Bileşiminin Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

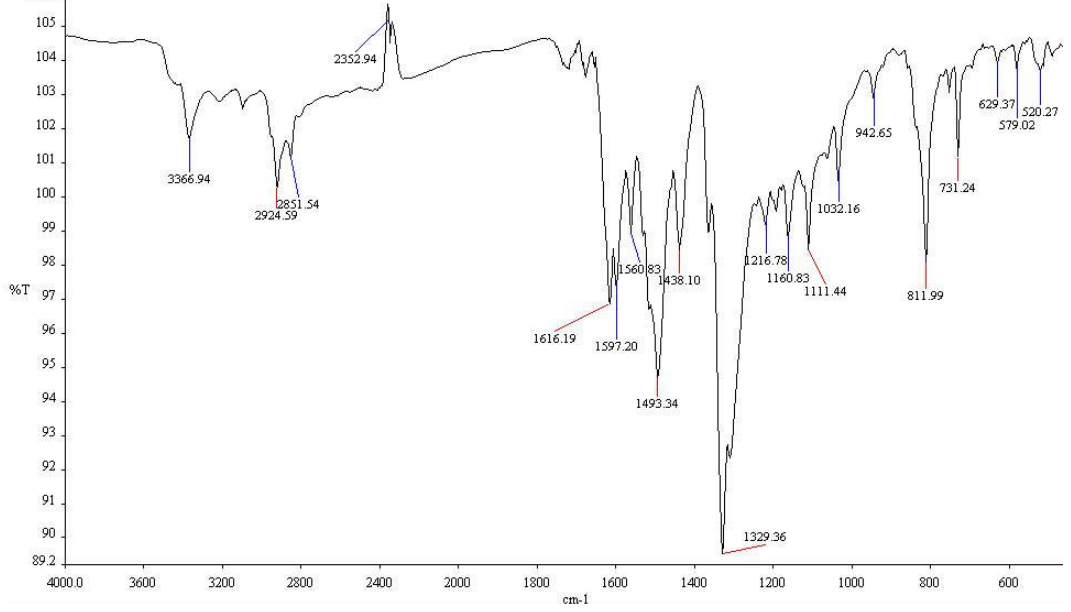
#### 6.1.8.1. Boya-8 Bileşiminin UV/VIS Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi



Şekil 6.1.8.1. Boya-8 bileşimine ilişkin UV spektrumu ( $\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Boya-6 bileşiminin amin grubuna, imin bağı ile tiyofen grubu bağlanmasıyla elde edilen Boya-8 bileşiminin konjugasyonu arttığından, maksimum absorpsiyon bandı 487 nm olarak gözlenmiştir.

### 6.1.8.2. Boya-8 Bileşiminin IR Spektrum Verileri ve Değerlendirilmesi

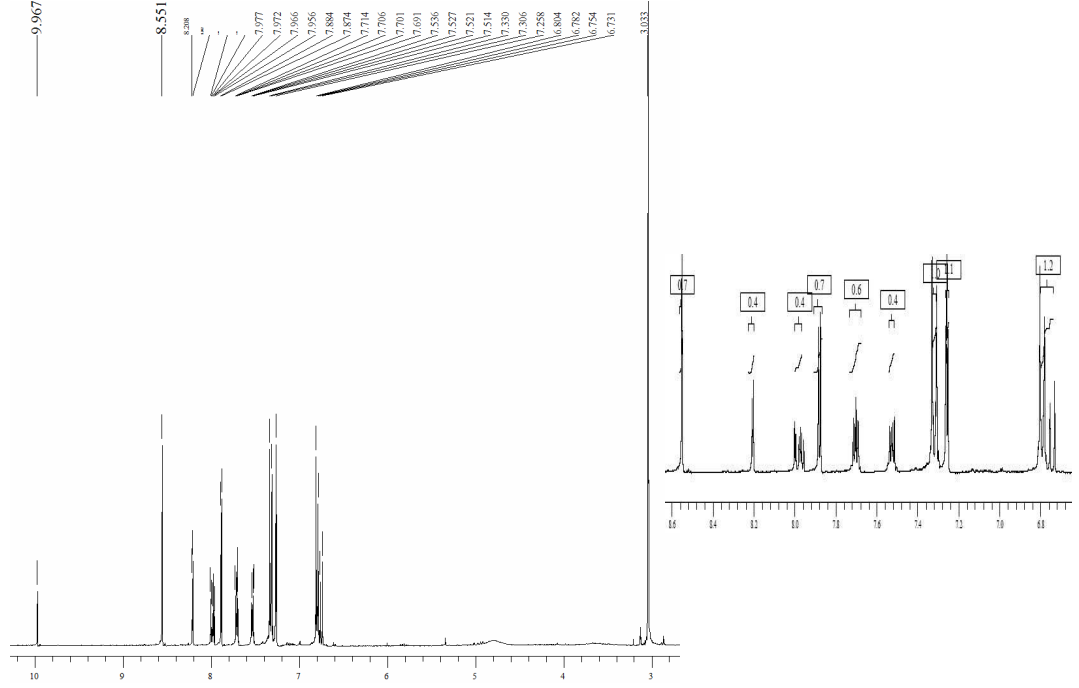


Şekil 6.1.8.2. Boya-8 bileşimine ilişkin UV spektrumu (KBr)

Boya-8 bileşiminin IR spektrumunda,  $1597\text{ cm}^{-1}$  de ve  $1616\text{ cm}^{-1}$  de imin gruplarına ait ( $\text{-C=N}$ ) gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Bu da imin oluşum reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Metil gruplarına ait ( $\text{-C-H}$ ) gerilme titreşimlerinin ise  $2851\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlenmiştir. Azo grubuna ait ( $\text{-N=N}$ ) gerilme titreşimi  $1493\text{ cm}^{-1}$  de ve nitro grubuna ait ( $\text{-N=O}$ ) gerilme titreşimi  $1329\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

### 6.1.8.3. Boya-8 Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-8 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.8.3.'de verilmektedir.

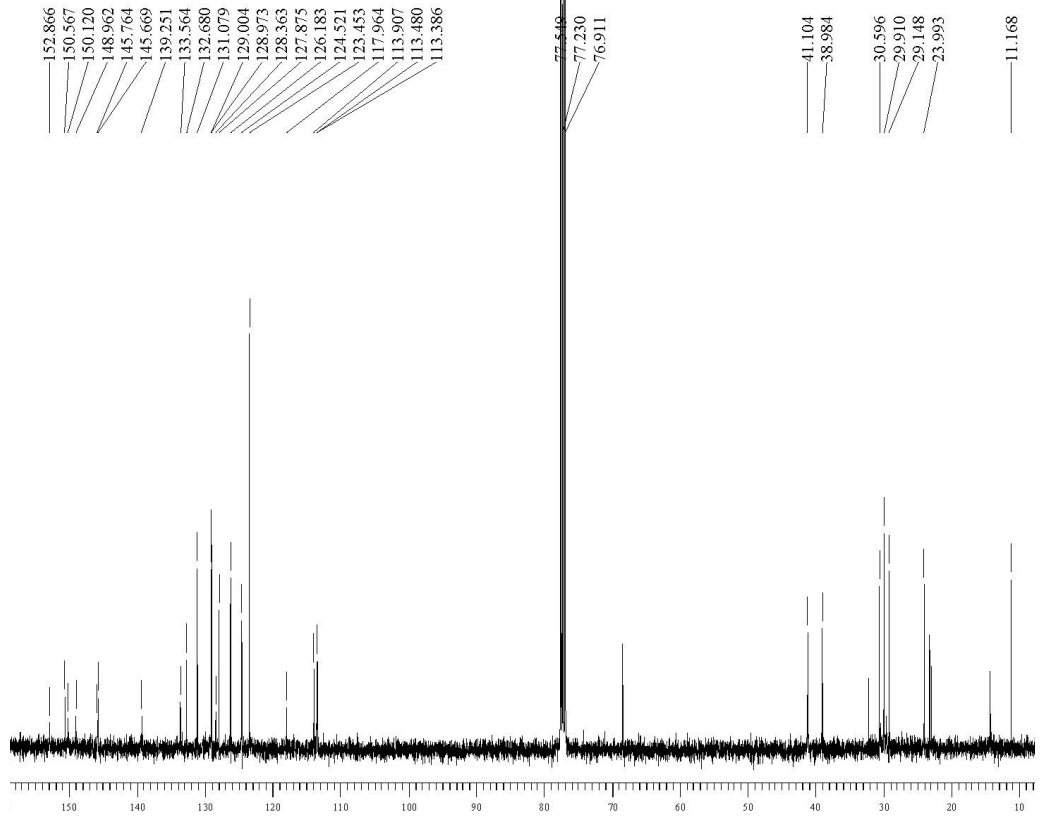


Şekil 6.1.8.3. Boya-8 bileşiğine ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşiğe ilişkin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 3.03 ppm'de gözlenen pik metil gruplarına ait hidrojenlere, 6.73 – 8.05 ppm arasında gözlenen pikler yapıdaki aromatik halkalara ait hidrojenlere, 8.21 ppm ve 8.55 ppm'de gözlenen iki pik imin gruplarına ait hidrojenlere ve 9.96 ppm'de gözlenen pik ise (-OH) grubuna ait hidrojene atfedilmiştir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22-23].

#### 6.1.8.4. Boya-8 Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR Verileri ve Değerlendirilmesi

Boya-8 bileşiğine ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu, Şekil 6.1.8.4.'de verilmektedir.



Şekil 6.1.8.4. Boya-8 bileşiğine ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşiğe ilişkin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, 113.38 ppm ve 152.86 ppm arasında gözlenen pikler, yapıdaki aromatik karbonlara ve imin karbonlarına aittir. Ayrıca 38.98 ve 41.10 ppm'de gözlenen iki pik ise (N-CH<sub>3</sub>) karbonlarına karşılık gelmektedir. Gözlenen pikler literatürlerle uyumaktadır [22].

## 7.SONUÇ

Bu çalışmada, azo boyar monomerlerin türevleri, literatürde bilinen yöntemlerle sentez edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, UV-VIS, IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR yöntemleriyle aydınlatılmış ve literatürlerle uyumlu sonuçlar vermiştir.

5 ve 6 no'lu azo boyalarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınamamıştır. Bu sonuç, sentezlenen bu azo boyalarına, saflaştırma yöntemleri uygulandıysa da, saf olarak elde edilememelerine bağlanabilir.

7 ve 8 no'lu azo boyalarının yapılarının aydınlatılması, bu boyaların çıkış maddeleri olan 5 ve 6 no'lu azo boyalarının elde edildiklerini, fakat saf olmadıklarını göstermektedir. Bu boyaların erime noktalarına bakılacak olursa, saf olmadıkları anlaşılmaktadır.

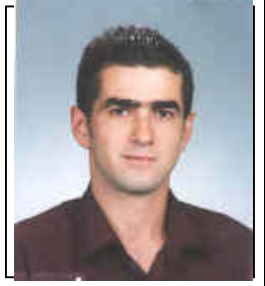
Elde edilen azo boyaları, yapılarındaki –OH grupları sayesinde, bu çalışmada kullanılan tüm organik çözücülerde tam olarak çözünmektedirler.

**KAYNAKLAR**

1. Demilt, C., Van Zant, G., Journal of the American Chemical Society, 58, 2044-2046, 1936
2. Maradiya, H.R., Patel, V.S., J, Serb.Chem.Soc., 66(6), 367-370, 2001
3. Hallas, G., Towns, A.D., Dyes and Pigments, 33(4), 319-316, 199
4. Towns, A.D., Dyes and Pigments, 42, 3-28, 1999
5. Hoshino, N., Murakami, H., Matsunaga, Y., Inabe, T., Maruyama, Y., Inorganic Chemistry, 29,1177-1180, 1990
6. Ho, M.S., Natansohn, A., Rochon, P., Macromolecules, 28, 6124, 1995
7. Chang, C.J., Whang, W.T., Hsu, C.C., Ding, Z.Y., Hsu, K.Y., Lin, S.H., Macromolecules, 32, 5637-5640, 1999
8. Nabeshima, Y., Shishido, A., Kanazava, A., Shiono, T., Ikeda, T., Hiyama, T., Chemistry of Materials, 9, 1480-1485, 1997
9. Zagorska, M., Bajer, I.K., Sukiennik, J., Raimond, P., Kajzar, F., Attias, A.J., Lapkowski, M., Macromolecules, 31, 9146-9151, 1998
10. Demić, Ş., Ege Üniv., Doktora tezi, İzmir, 105, 2001
11. Öktem, T., Benzen'den Hareket Ederek Bazı Azo Boyarmaddelerinin Eldesi İmkanlarının Ve Haslıklarının Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Ege Üniv., Yüksek lisans tezi, İzmir, 1986
12. Sözen, P., P-Fenilendiamin, O-Fenilendiamin İçeren Schiff Baz Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Magnetik Özelliklerin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2004
13. Fessenden, Ralph J., Fessenden, John S., Organic Chemistry, Fourth Edition, (Brooks/Cole Publishing Company), California, 13, 610-611, 1990
14. L.G.Wade, Jr., Organic Chemistry, third edition, (Schuster Company Englewood Cliffs), New Jersey, 19, 867-868, 1995
15. Sun, W.C., Gee, K.R., Haughland, R.P., Bioorg.Med.Chem.Lett., 8, 3107, 1998.
16. George, J., Chandrasekaran, S., Synth.Comm., 495, 1983
17. Bellamy, F.D., Ou, K., Tetrahedron Letters, 25(8), 839-842, 1984
18. Colotta, V., Catarzi, D., Varano, F., Filacchioni, G., Martini, C., Lucacchini, A., Trincavelli, L., Bioorganic & Medicinal Chemistry, 11, 3541-3545, 2003
19. Botros, R., Creek, B., U.S. Patent, 4, 041, 025, 1977
20. Hoshino, N., Takahashi, K., Matsunaga, Y., Tanaka, H., Sekiuchi, T., Inorganic Chemistry, 37, 882-889, 1998
21. Ali, S.M., Hoemann, Z.M., Aube, J., Georg, G.I., Mitscher, L.A., Jayasinghe, L.R., Journal of Medicinal Chemistry, 40, 236-241, 1997



22. Dudley, H. Williams, Ian Flewing Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Fifth Edition, (Mc Graw-Hill), 39-51, 157-161, 1995
23. Khoo, Lian E., Azomethin Proton Chemical Shift of Schiff Bases, 35, 993-995, 1979



### ÖZGEÇMİŞ

<b>İLETİŞİM</b>	<b>Adı Soyadı:</b>	<b>Fatih Toker</b>
	<b>Adresi:</b>	<b>50.Yıl Mah. Çınar Sokak No:6 MANİSA</b>
	<b>Telefon:</b>	<b>Cep: 0 536 643 15 20</b>
	<b>E – mail:</b>	<b>fatih.toker@bayar.edu.tr</b>
<b>TECRÜBE</b>	<b>07.1995-09.1995</b>	<b>Manisa Belediyesi Fen İşleri(Staj)</b>
	<b>01.1999-06.1999</b>	<b>Laleli İlköğretim Okulu(Manisa) Sınıf Öğretmenliği(Staj)</b>
	<b>06.1999-09.1999</b>	<b>Hayes Lemmerz İnci AŞ.(Manisa) Boyahane Bölümü(Staj)</b>
	<b>01.2003-04.2003</b>	<b>Ege Genetik AŞ.(Manisa)</b>
	<b>11.2003-01.2004</b>	<b>Artı Dershaneleri(Manisa)</b>
	<b>09.2003-06.2004</b>	<b>Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Laboratuvar Görevlisi</b>
<b>EĞİTİM</b>	<b>Eğitim Durumu:</b>	<b>C.B.Ü-Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans Organik Kimya Bölümü Mezunu</b>
	<b>Bölüm:</b>	<b>Kimya</b>
	<b>Üniversite:</b>	<b>Celal Bayar Üniversitesi</b>
	<b>Lise:</b>	<b>Manisa Endüstri Meslek Lisesi</b>
	<b>Yabancı Dil:</b>	<b>İngilizce (İyi)</b>
	<b>Bilgisayar Bilgileri:</b>	<b>Windows XP Office XP Araçları, İnternet Kullanıyorum</b>

<b>KURSLAR VE SEMİNERLER</b>	<b>09.1999-06.2000</b>	<b>Pedagojik Formasyon Sertifikası</b>
	<b>04.2004-06.2004</b>	<b>Bilgisayar İşletmeni Sertifikası (160 saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>08-09.06.2004</b>	<b>İş Ve İnsan İlişkileri (14Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>11.06.2004</b>	<b>Etkili Sunuş Teknikleri (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>23.06.2004</b>	<b>Kişisel Performans Geliştirme (7Saat / Elginkan Vakfı)</b>
	<b>2.4.06.2004</b>	<b>Sözsüz İletişim (Beden Dili) (7saat Elginkan Vakfı)</b>
	<b>12.07.2004</b>	<b>NLP (Beyin Dili) (7Saat / Elginkan Vakfı)</b>
	<b>13.07.2004</b>	<b>Pazarlama İletişimi Halkla İlişkiler (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>06.09.2004</b>	<b>Çalışanlar Nasıl Motive Edilir (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>07.09.2004</b>	<b>Zaman Yönetimi (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>10.09.2004</b>	<b>5s Prensibi (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>17.09.2004</b>	<b>Büro Yönetimi (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>25.09.2004</b>	<b>Aile İçi İletişim ve 5 Sevgi Dili (7 Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>28-29.09.2004</b>	<b>Toplam Kalite Yönetimi Felsefesi (14Saat/Elginkan Vakfı)</b>
	<b>13-14.10.2004</b>	<b>TS-En ISO 9001-2000Kalite Yönetim Sistemi (14Saat/Elginkan Vakfı)</b>
<b>KİŞİSEL</b>	<b>Doğum Tarihi:</b>	<b>25.01.1979</b>
	<b>Doğum Yeri:</b>	<b>Manisa</b>
	<b>Medeni Durum:</b>	<b>Evli</b>
	<b>Ehliyet:</b>	<b>Var</b>
	<b>Hobileri:</b>	<b>Pc ve İnternet</b>
	<b>İletişim:</b>	<b>Telefon veya e – mail</b>