

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ BİS-AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ
VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Melek PAMUK

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Haziran, 2008
ÇANAKKALE

**YENİ BİS-AZO BOYARMADELERİN SENTEZİ
VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Melek PAMUK

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN**

**Haziran, 2008
ÇANAKKALE**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Melek PAMUK tarafından Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN yönetiminde hazırlanan “Yeni Bis-azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Yönetici

Prof. Dr. Keriman GÜNAYDIN

Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mehmet Emin ÖZEL

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN' a teőekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen başta değerli babam Ümit PAMUK ve değerli annem Ayla PAMUK olmak üzere sevgili ağabeyim Erkan PAMUK ve canım kardeşim Merve PAMUK' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütölmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına şükranlarımı sunarım.

Bu proje finansal olarak Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Melek PAMUK

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to thank my supervisor Ass. Prof. Dr. Fatma AYDIN for her interest and support through out this project.

I wish to thank my parents; my father Ümit PAMUK, my mother Ayla PAMUK, my brother Erkan PAMUK and my sister Merve PAMUK for their love, support, understanding, encouragement, patience and everthing they did for me.

Thanks are also extended to all the members of Chemistry Department for getting things much easier during this study.

Çanakkale Onsekiz Mart University Scientific Research Projects Committee is strongly acknowledged for financial support.

Melek PAMUK

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TEA	Trietilamin
TCA	Trikloroasetikasit
DCM	Diklorometan
DMF	N,N-Dimetilformamid
λ_{\max}	Maksimum soğurum dalga boyu
ppm	Kimyasal kayma
g	Gram
bs	Bold singlet (kalın tekli)
nm	Nanometre
s	Singlet (tekli)
d	Doublet (ikili)
t	Triplet (üçlü)
m	Multiplet (çoklu)

YENİ BİS-AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, -O-, -CH₂-, -SO₂- gruplarının bağladığı 4,4'-diaminodifenil iskeleti içeren bileşiklerden oluşturulan bis diazonyum tuzları hazırlandı ve β -hidroksi naftalin, *o*-hidroksibenzaldehit, *o,p*-dihidroksibenzaldehit ile kenetlenerek yeni bis-azo bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler;

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter,

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter,

Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter,

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon,

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon,

Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon,

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan,

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan,

Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan.

Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları yardımıyla kanıtlandı.

Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin UV-vis absorpsiyon spektrumu fonksiyonel gruplara ve kullanılan çözücülerin polaritesine bağlı olarak meydana gelen değişimler incelendi. Fonksiyonel grup ve çözücü polaritesi farkı ile maksimum soğurumlar arasındaki ilişkiler belirlenmeye çalışıldı. Asidik ve bazik ortamdaki renk değişimleri incelenerek asit-baz indikatörü olasılığı belirlenmeye çalışıldı.

Anahtar sözcükler : Bis-azo bileşikleri, Diazo kenetleme tepkimeleri, UV-vis absorpsiyon spektrumu, Solvatokromizm, 4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminodifenilsülfon, 4,4'-diaminodifenilmetan.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi **BAP** tarafından **2007 / 71** no'lu projeden desteklenmiştir.

THE SYNTHESIS OF NEW BIS-AZO DYES AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES

ABSTRACT

In this study, novel bis azo compounds were synthesized from bis diazonium consisting of 4,4'-diaminodiphenyl skeleton which is connected with -O, -CH₂-, -SO₂ - groups via the coupling reactions of β -hydroxynaphthalene, *o*-hydroxybenzaldehyde, *o,p*-dihydroxybenzaldehyde. The synthesized compounds are:

Bis[4,4'-(2''-hydroxy-naphtylazo)]-diphenyl ether,
Bis[4,4'-(4''-hydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl ether,
Bis[4,4'-(2'', 4''-dihydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl ether,
Bis[4,4'-(2''-hydroxy-naphtylazo)]-diphenyl sulphone,
Bis[4,4'-(4''-hydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl sulphone,
Bis[4,4'-(2'', 4''-dihydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl sulphone,
Bis[4,4'-(2''-hydroxy-naphtylazo)]-diphenyl methane,
Bis[4,4'-(4''-hydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl methane,
Bis[4,4'-(2'', 4''-dihydroxy-3''-formyl-phenylazo)]-diphenyl methane.

The structures of the compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy.

In addition, the changes in the UV-vis absorption spectra of each compound were investigated with respect to the present functional groups in the structure and the polarity of the solvent used. The relationships between the functional groups and the solvent polarity versus absorption maxima were determined. Also, the color changes of the compounds in both acidic and basic media were examined in order to reveal the possibility of using these compounds as acid-base indicators.

Keywords: Bis-azo compounds, Diazo coupling reactions, UV-vis absorption Spectra, Solvatochromism, 4,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylsulphone, 4,4'-diaminodiphenylmethane.

The present M.Sc. thesis was supported by Scientific Research Project Commission (BAP) under the project no of 2007 / 71

İÇERİK	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	i
TEŞEKKÜR	ii
ACKNOWLEDGEMENT	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM 1 - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 - KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Azo Boyalarmaddelerinin Sentezi.....	3
2.1.1. Birincil Arilaminlerin Nitröz Asitle Tepkimeleri.....	3
2.1.2. Arendiazonyum Tuzlarının Kenetlenme Tepkimeleri.....	4
2.2. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri.....	7
2.3. Azo Boyarmaddelerinde Tautomeri.....	8
2.4. Konuyla ilgili Yapılan Çalışmalar.....	9
BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	21
3.2. Yöntem.....	22
BÖLÜM 4 - DENEYSEL BÖLÜM.....	24
4.1. 4,4'-Diaminodifenileter İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi.....	24
4.1.1. 4,4'-Diaminodifenileter, β -Naftol Azoboyası [51a].....	24
4.1.2. 4,4'-Diaminodifenileter, 2-hidroksi benzaldehit Azoboyası [51b].....	25
4.1.3. 4,4'-Diaminodifenileter, 2,4-dihidroksi benzaldehit Azoboyası [51c]...	26
4.2. 4,4'-Diaminodifenilsülfon İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi.....	27
4.2.1. 4,4'-Diaminodifenilsülfon, β -Naftol Azoboyası [52a].....	27
4.2.2. 4,4'-Diaminodifenilsülfon, 2-hidroksi benzaldehit Azoboyası [52b]....	28
4.2.3. 4,4'-Diaminodifenilsülfon, 2,4-dihidroksi benzaldehit Azoboyası	
[52c].....	29

4.3. 4,4'-Diaminodifenilmetan İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi.....	30
4.3.1. 4,4'-Diaminodifenilmetan, β -Naftol Azoboyası [53a].....	30
4.3.2. 4,4'-Diaminodifenilmetan, 2-hidroksi benzaldehit Azoboyası [53b].....	31
4.3.3. 4,4'-Diaminodifenilmetan, 2,4-dihidroksi benzaldehit Azoboyası [53c].....	32
BÖLÜM 5 – BULGULAR VE TARTIŞMA	34
5.1. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter [51a].....	35
5.2. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51b]	36
5.3. Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51c].....	38
5.4. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon [52a].....	40
5.5. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52b].....	41
5.6. Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52c].....	43
5.7. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan [53a].....	44
5.8. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53b].....	46
5.9. Bis[4,4'-(2'', 4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53c].....	47
BÖLÜM 6 - SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	60
Ekler.....	63
Tablolar.....	87
Şemalar.....	88
Yaşam Öyküsü.....	89

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Tarihte, ilk çağlardan beri boyarmaddeler insanoğlunun yaşamında yer almıştır. Önceleri bunlar doğadan elde edilmiştir. Günümüzde ise kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu, artan kullanım ihtiyacı nedeniyle sentetik olarak elde edilmektedir.

Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve kullanım yerlerine göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal yapılarına göre; nitro, indigo, antrakinin ve azo boyarmaddeleri örnek verilebilirken, kullanım yerlerine göre ise; asidik boyarmaddeler, bazik boyarmaddeler, gıda boyaları, vat ve dispers boyarmaddeler örnek olarak verilebilir. Kimyasal yapıya göre sınıflandırmada en önemli yeri azo boyarmaddeleri oluşturur. Yapısında bir veya daha fazla azo grubu (-N=N-) bulunduran bu boyarmaddeler, oluşturulan diazonyum tuzlarının genellikle konjugasyon sağlayacak aromatik halka türevleri ile kenetlenmesi sonucu hazırlanırlar. İlk azo boyarmaddesi Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazobenzendir. Azo boyarmaddeleri içerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis vb. azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Zollinger, 1994).

Kenetlendiği aromatik halkada ve/veya oluşturulan diazonyum tuzunda bulunan (-OH, -COOH, -SO₃H, -NH₂, -NR₂...gibi) olası fonksiyonel grupların asidik ve bazik ortamdaki davranışları nedeniyle azo boyarmaddeler asit-baz indikatörleri olarak da kullanılmaktadır. β -naftol oranj, metil oranj, kongo kırmızısı örnek olarak verilebilir. Azo boyaları; tekstil sektöründe, bazı gıda sektöründe kullanılabildiği gibi indikatör olarak da kullanılmaktadır. Azo boyaları, tekstil ve bazı gıda sanayiinde kullanılan bütün boyaların yaklaşık yüzde 60-70'ini oluşturur (Bozok, 2005). Azo boyarmaddeleri, sentez maddelerinin ucuz olması ve kolayca elde edilebilmeleri,

boyama güçlerinin çok olması, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve boyama sonucu iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle diğer boyarmaddelere göre daha çok tercih edilir. Farklı fonksiyonel gruplara bağlı olarak sarı-kırmızı renkli olanları mavi-kahverengi renkli olanlara göre daha yaygındır. Bu nedenle fonksiyonel gruplar değiştirilerek ve heterohalkalı bileşikler kullanılarak renk değişimleri sağlanmaktadır (Karcı ve Ertan, 2005).

Literatürlerde, genellikle süstitüe benzen ve süstitüe naftalin halkalı azo boyaları yaygındır. Bu süstitüe gruplara göre azo boyarmaddelerinin renk, çözünme ve haslık gibi özellikleri değişmektedir (Zollinger ve diğ.,1994).

Son yıllarda ise yapılan çalışmalarda; triazin, pirolidin, benzotiyazol vb. heterosiklik halkalar içeren konjuge grupların birbirine azo (-N=N-) grubu ile kenetlenmesiyle çok çeşitli boyalar sentezlenmektedir. (Karcı ve Karcı, 2008, Town 1999).

Bu çalışmada, -O-, -CH₂-, -SO₂- gruplarının bağladığı 4,4'-diaminodifenil iskeleti içeren bileşiklerden oluşturulan bis diazonyum tuzları hazırlandı ve β -hidroksi naftalin, *o*-hidroksibenzaldehit, *o,p*-dihidroksibenzaldehit ile kenetlenerek yeni bis-azo bileşikleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları yardımıyla kanıtlandı. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin UV-vis absorpsiyon spektrumu, fonksiyonel gruplara ve kullanılan çözücülerin polaritesine bağlı olarak meydana gelen değişimler incelendi. Fonksiyonel grup ve çözücü polaritesi farkı ile maksimum soğurumlar arasındaki ilişkiler belirlenmeye çalışıldı. Asidik ve bazik ortamdaki renk değişimleri incelenerek asit-baz indikatörü olasılığı belirlenmeye çalışıldı.

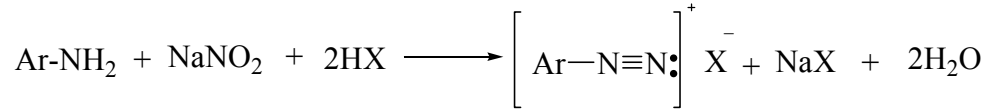
BÖLÜM 2

KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

2.1.1. Birincil Arilaminlerin Nitröz Asitle Tepkimeleri

Birincil arilaminler nitröz asitlerle tepkimeye girerek arendiazonyum tuzlarını verirler. Aren diazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte alifatik diazonyum tuzlarına göre çok daha kararlıdır. Tepkime karışımının sıcaklığı 5°C'un altında tutulduğunda, çözelti içerisinde belirli bir süre kararlı kalabilirler.

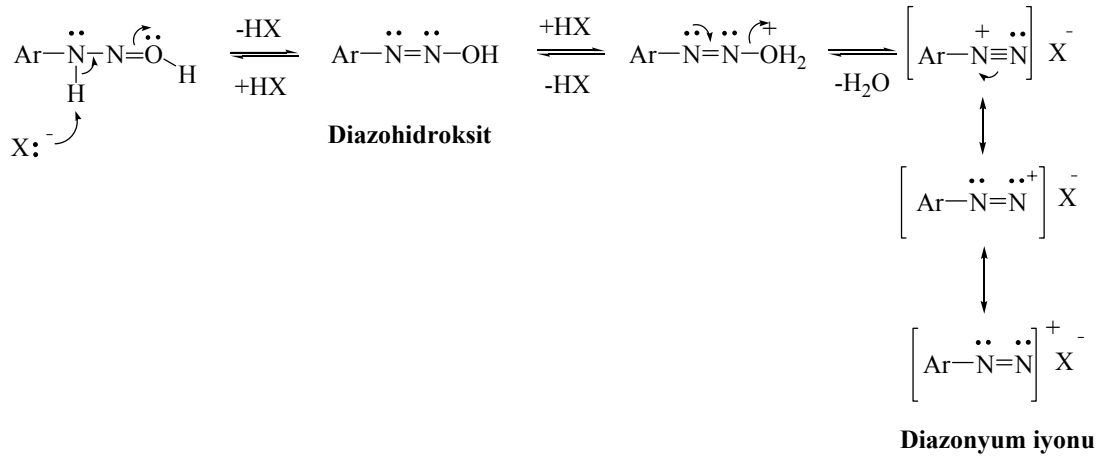
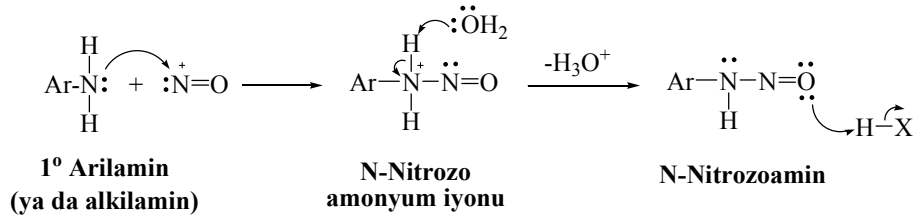
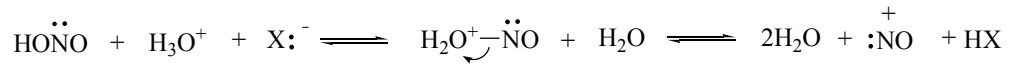


Birincil arilamin

Arendiazonyum tuzu

5 °C' un altında kararlı

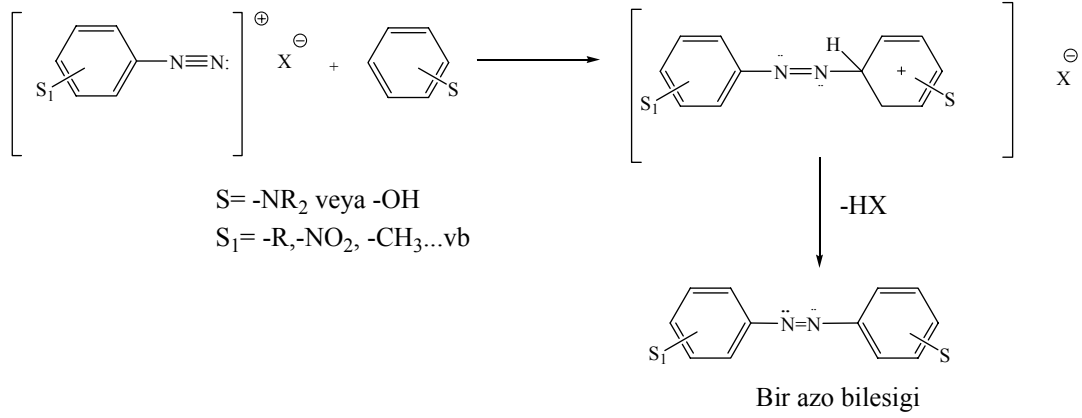
Bir birincil aminin diazolanması bir dizi basamakla gerçekleşir. Nitröz asit, güçlü bir asit etkisiyle ^+NO iyonlarına dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla tepkimeye girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur.



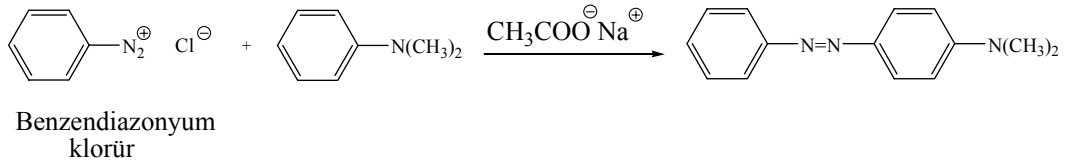
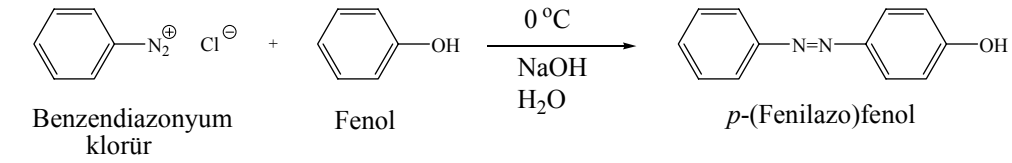
2.1.2. Arendiazonyum Tuzlarının Kenetlenme Tepkimeleri

Arendiazonyum iyonları elektrofilik özellik gösterirler. Bunlar çeşitli süstitüe aromatik bileşiklerle aromatik elektrofilik yer değiştirme tepkimesi verirler. Bu elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesine çoğu kez *diazo kenetlenme tepkimesi* adı verilir. Bu yerdeğişim tepkimesinin süstitüe gruplara göre hızı farklıdır.

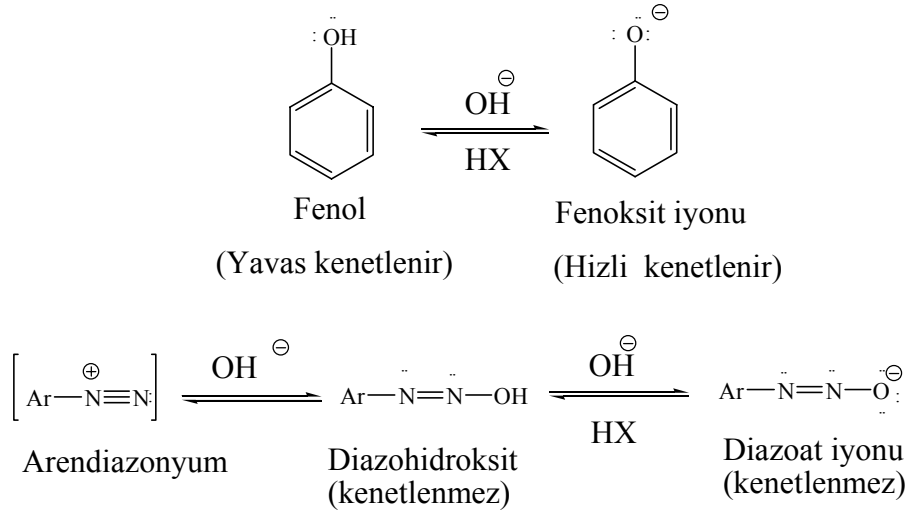
Genel Tepkime



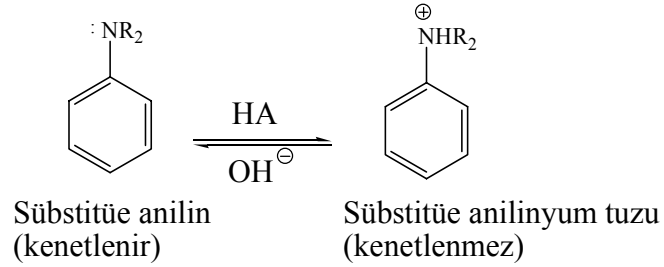
Özel Örnekler



Arendiazonyum katyonları ile suda çözünmeyen fenoller arasındaki kenetleme tepkimeleri en hızlı olarak hafif bazik çözeltilerde gerçekleşir. Bu koşullarda fenollerin büyük bir kısmı fenoksit iyonu şeklinde çözünür iyonlaşarak, ArO⁻ halinde bulunur. Fenoksit iyonu elektrofilik yer değiştirme tepkimelerinde fenolün kendisinden daha etkindir. Eğer çözelti çok bazik (pH > 10) olursa arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazoat iyonuna dönüşür:

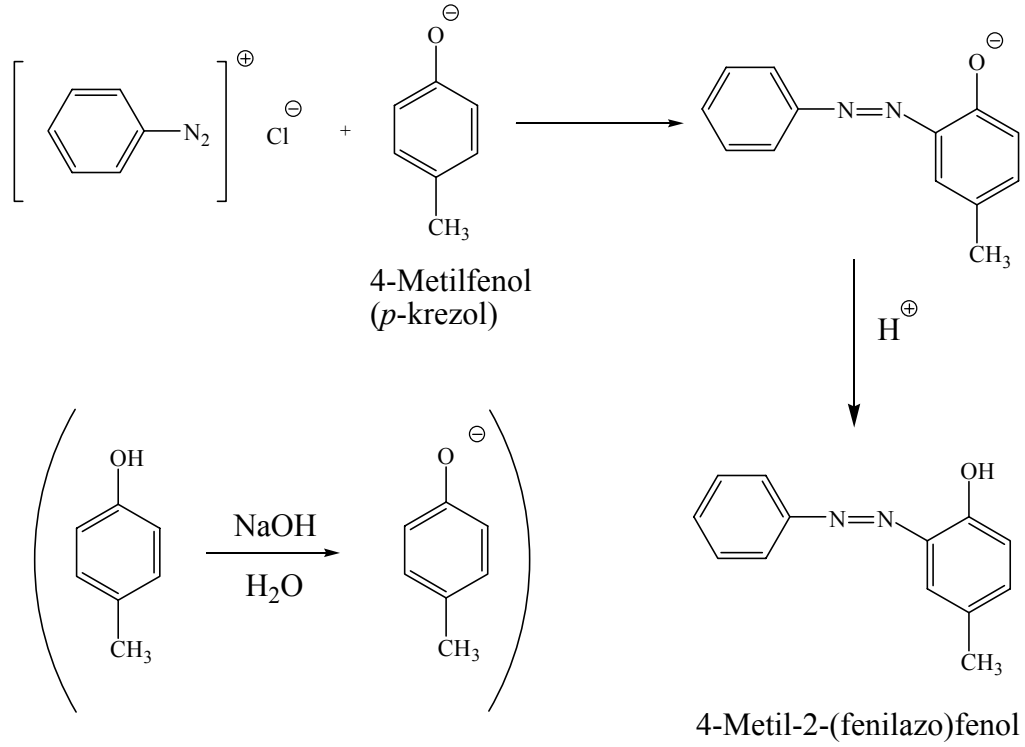


Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlemeler hafif asidik (pH=5-7) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, asidik ortamda çözünen aminin etkin olmayan amonyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır:



Eğer çözeltilinin pH'sı 5'ten küçük olursa aminin kenetlenme hızı daha yavaştır.

Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme merkezi olarak *para* konumu açıksa, sterik engelle de bağılı olarak hemen tümüyle *para* konumunda meydana gelir. *Para* konumu kapalıysa kenetlenme *orto* konumunda gerçekleşir.

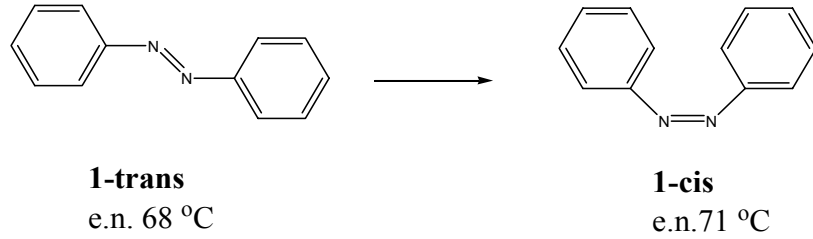


Azo bileşikleri genellikle parlak renkli bileşiklerdir. Çünkü iki aromatik halka azo (diazendiil), -N=N-, grubuyla birbirine bağlanmış ve bu nedenle konjugasyon artmıştır. π elektronlarının delokalizasyonu artırdığı için, ışığın soğurulması görünür bölgede meydana gelir. Azo bileşikleri, parlak renklerinden dolayı ve nispeten ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildiklerinden, boya olarak çok sık kullanılırlar (Solomons, 2002)

2.2. Azo Boyarmaddelerinde Stereoizomeri

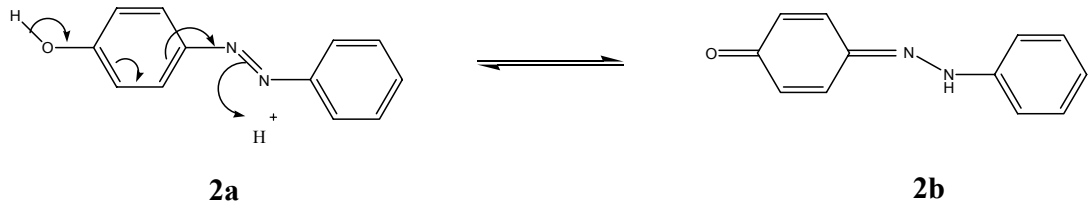
Azot atomları arasında π bağı olması nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. -N=N- (azo) düzlemsel bir geometri gösterir. Diarilazo bileşikleri adı altında toplanan maddelerin başlıca karakteristik özelliği bir azo grubunun aromatik bileşiklere bağlanmış olmasıdır. Bu çeşit bileşiklerin sentezi alifatik azo bileşiklerinin sentezine göre daha kolaydır ve daha fazla kararlılık gösterir. Diarilazo

bileşiklerinin sterik yapıları incelendiğinde azobenzenin cis- ve trans- formlarına ayrıldığı görülmüştür (Güner, 1984).



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

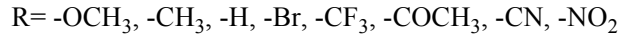
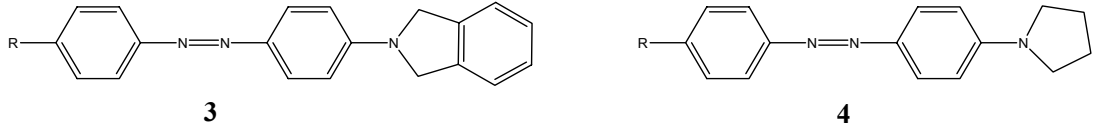
2.3. Azo Boyarmaddelerinde Tautomeri



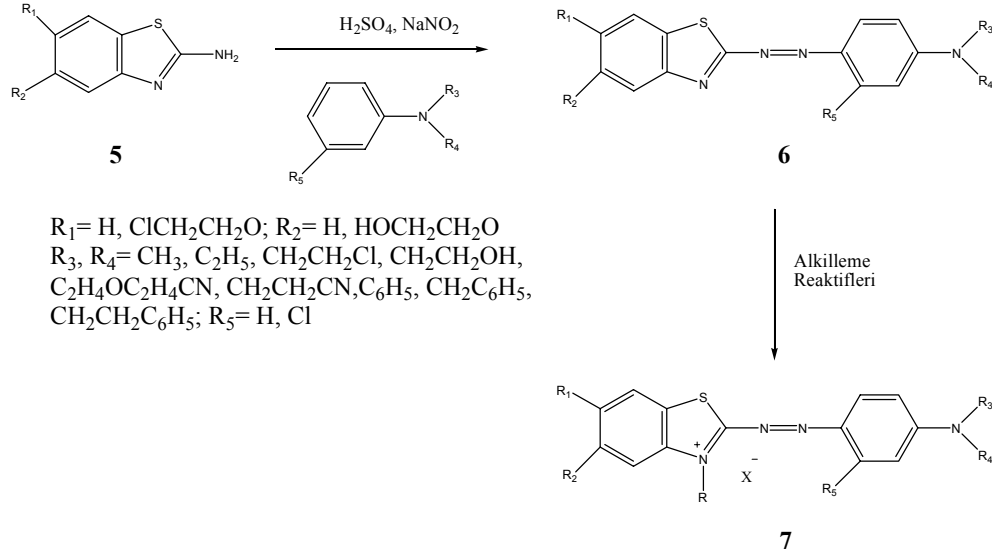
Molekülün bir kısmından bir hidrojenin kaldırılması ve bu hidrojenin molekülün farklı bir kısmına eklenmesi ile molekülde proton tautomerisi gözlenir. Bu durum, azo grubunun *orto* veya *para* konumunda bir -OH grubu olduğunda yaygın olarak gözlenir. Tautomerik yapı bileşiğin fiziksel özelliğini farklı kılar.

2.4. Konuyla ilgili Yapılan Çalışmalar

Halas ve Jalil (1996) çalışmalarında, kenetlenme halkasındaki uç grup olarak izoindolinil içeren monoazo boyalarını (**3**), N-fenil pirolidin içeren boyalarla (**4**) kıyaslandığında heterosiklik gruptaki benzen halkasının elektronik etkisi nedeniyle soğurma spektrumlarında hipsokromik kaymalar gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca izoindolinil grubunun konjugasyona katkısının pirolidinil halkasından daha az olduğunu belirtmişlerdir.



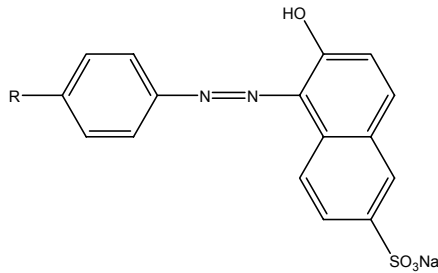
Deligeorgiev ve Simov (1997) çalışmalarında, 2-amino-4-(2-hidroksietoksi)-benzotiyazol ve 2-amino-6-(2-kloroetoksi) benzotiyazolden (**5**) elde edilmiş azo boyalarını (**6**), diazolama ve farklı N,N-disüstitüe anilinlerle kenetlenme tepkimeleri ile hazırlamışlardır. Daha sonra bu boyaları (**6**), dimetilsülfat, benzensülfonik asit metil esteri, akrilamidler ve epoksi bileşikleri gibi çeşitli alkilasyon bileşikleri ile quaternize etmişlerdir. Quaternizasyon reaksiyonlarının parametrelerini irdelemişler ve bu yeni katyonik boyaların (**7**), 606-636 nm' de soğurma verdiklerini ve 40000-80000 Lmol⁻¹ cm⁻¹ molar soğurma katsayısına sahip olduklarını rapor etmişlerdir.



$R_1 = \text{H}, \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}; R_2 = \text{H}, \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$
 $R_3, R_4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5,$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5; R_5 = \text{H}, \text{Cl}$

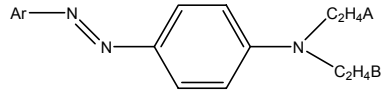
$R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Hamada ve Miyawaki (1998), çeşitli uzunlukta alkil grupları ve sülfü grubu içeren monoazo boyaları (**8**) sentezlemiş ve bu boyaların polivinilpirolidon ile etkileşimlerini UV-vis spektrofotometrik ölçümleriyle incelemiştir. Boyadaki alkil grubu uzunluğu arttıkça polimerle olan etkileşimin (bağlanma sabiti) arttığını ve ayrıca eşit sayıda karbon içeren alkil gruplarında ise dallanma arttıkça etkileşimin (bağlanma sabitinin) azaldığını gözlemlemişlerdir.



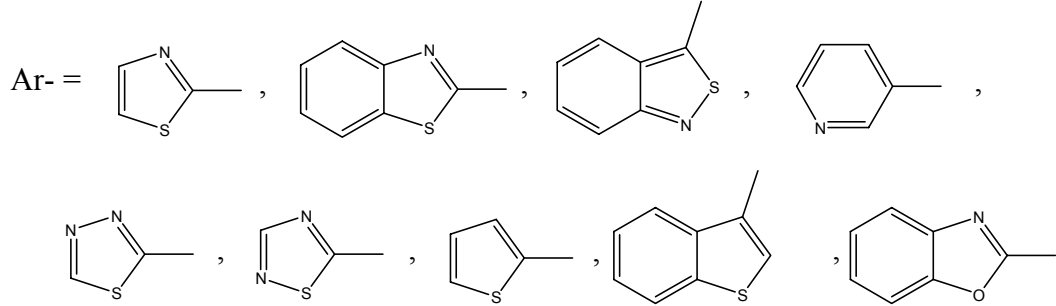
$R = \text{CF}_3, \text{F}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{i-Pr}, \text{But}, \text{sec-But}, \text{t-But}$

Town (1999) heterosiklik diazo bileşenlerinden son on yılda türetilen azo dispers boyalarının (**9**) sentezi, özellikleri ve bazı uygulamalarının da yer aldığı tüm gelişmeleri içeren oldukça kapsamlı bir derleme yayınlamıştır.

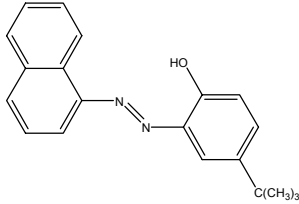


A, B= H, OH, OAc, CN

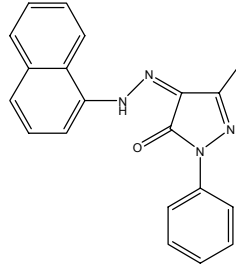
9



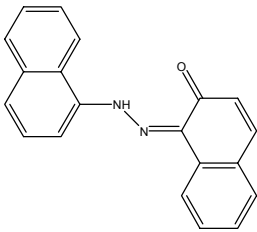
Lyčka (1999) naftalin diazonyum klorür ile uygun reaktifleri etkileştirerek bir grup azo boyası (**10-13**) sentezlemiş ve bu boyalarda azo-hidrazon tautomerizasyonunu ^{15}N -, ^{13}C - ve ^1H -NMR ölçümleriyle tespit etmiştir. (**10**) ve (**13**) boyalarının tamamen azo tautomeri, (**11**) boyasının tamamen ve (**12**) boyasının ise çoğunlukla hidrazon tautomeri formunda olduğunu göstermiştir.



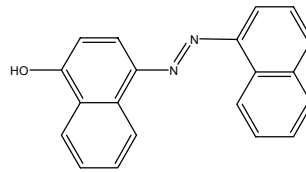
10 (azo tautomeri)



11 (hidrazon tautomeri)



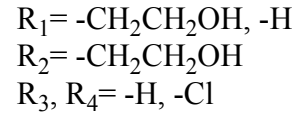
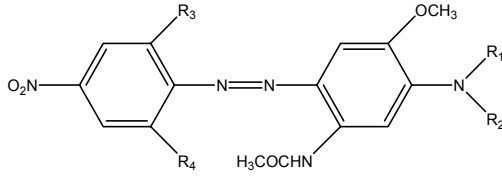
12 (hidrazon tautomeri)



13 (azo tautomeri)

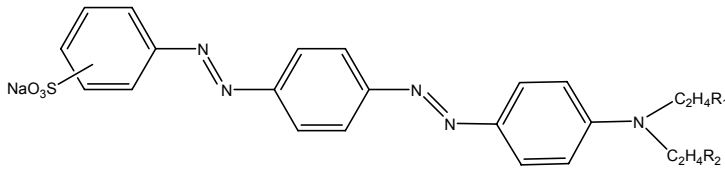
Bir diğer çalışmada, üç tane aminoazobenzen dispers boya (**14**) Gabriel ve Wenker's metotları kullanılarak sentezlenmiştir. Bu boyaların aseton içindeki

renklilikleri incelenmiştir. Uçtaki azota hidroksietil ve dihidroksietil gruplarının bağlanmasının etilenimin halkasının bağlanması ile kıyaslandığı zaman beklendiği gibi hipsokromik kaymaların olduğu ve ϵ_{\max} değerlerinde ise azalmalar olduğu görülmüştür. Bir veya iki klor sübstituentleri, aziridinil azo dispers boyalarının diazo bileşenine takıldığında renk ve dayanıklılık özellikleri değişmiştir (Sunwoo ve diğ.. 1999).



14

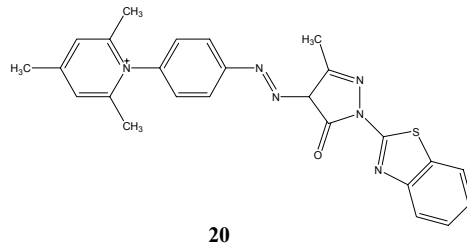
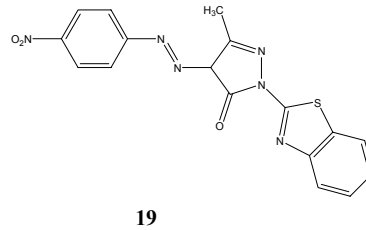
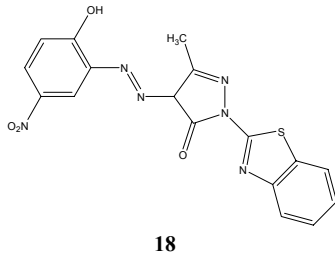
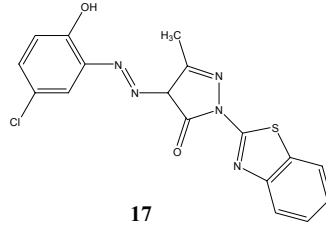
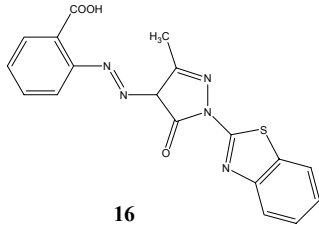
Blus (1999) çalışmasında, son bileşenler olarak fenol ve N,N-dialkylanilinden türetilmiş ve aradaki bileşenler olarak karsinejonik gruplara ait olmayan aminler kullanılarak disazo sarı, turuncu ve kırmızı boya (15) sentezlemiştir. Elde edilen boyaların dayanıklılık özelliklerini ve uygulama alanlarını incelemiş ve boyaların yapısal özelliklerini spektroskopik ölçümlerle belirtilmiştir. Boyaların poliamit elyaf lifleri zayıf asidik ortamlarda tamamen boyadığı ayrıca liflerin ışık ve suya karşı renk dayanıklılığının oldukça arttığı tespit edilmiştir.



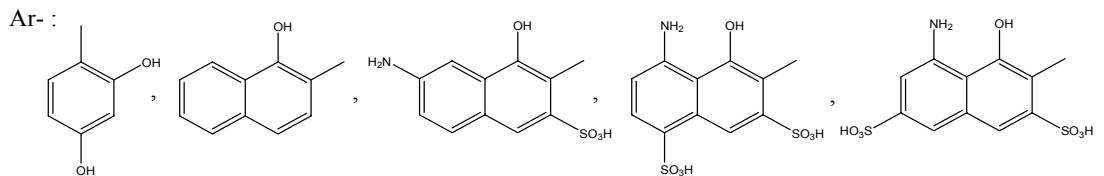
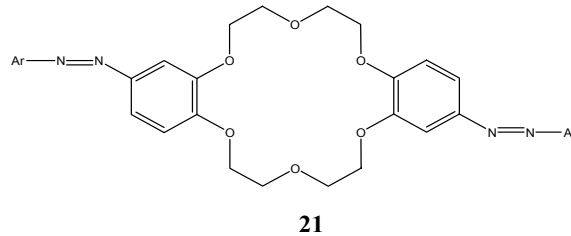
15 $R_1 = OH$ veya CN
 $R_2 = H, OH$ veya CN

Emandi ve diğ. (1999), yeni bazı 4-sübstitüe-pirazol-5-on türevlerini (16-20) sentezleyip spektroskopik (IR, 1H -NMR, UV-vis) ve Elementel Analiz yöntemleri ile karakterize etmişler ve bu bileşiklerin solvatokromik özelliklerinin yanısıra iyonlaşma sabitlerini belirlemişlerdir. Bileşiklerin (16-20) genel itibariyle yakın IR

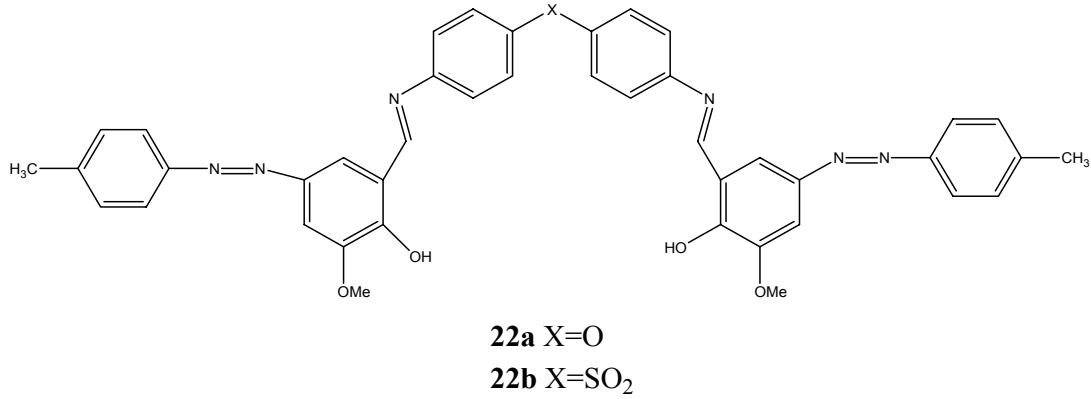
(11000 cm^{-1}) bölgesinde soğurum yapması nedeniyle lazer optik kayıt yapabilen yarı iletken boyalar olarak kullanılabilceği saptanmıştır.



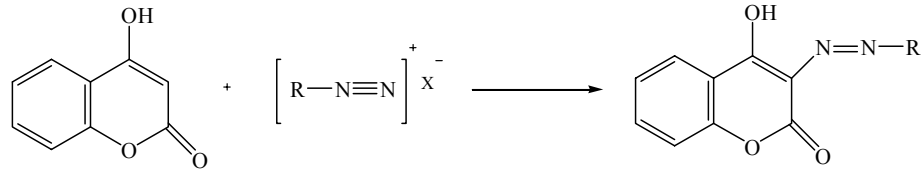
Pandya ve Agrawal (2002) yaptıkları bir çalışmada, taç eter içeren bazı azo boyaları (**21**) sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca bu taç eterli diazo bileşiklerini pamuk liflerini boyamada kullanmışlar ve bu boyaların dayanıklılığını test etmişlerdir.



Jarrahpour ve diğ. (2004), iki farklı metot kullanarak mükemmel bir verimle yeni azo Schiff bazları (**22**) sentezlemişlerdir. Bu yeni bileşikleri mikroorganizmalara karşı test ederek antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Bu bileşiklerin bazı bakterilere karşı kısmen aktif iken bazılarına karşı ise çok aktif olduğunu gözlemlemişlerdir.

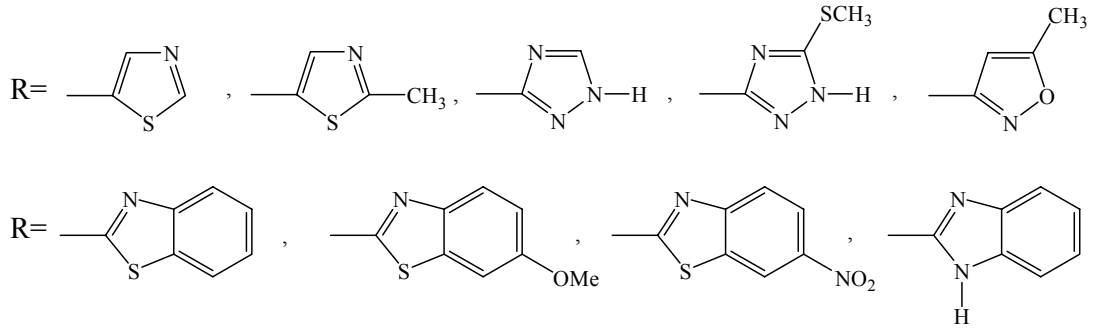


Literatürde, dokuz tane heterosiklik aminin nitrozil sülfirik asit kullanarak diazolanması ve 4-hidroksi-2*H*-1-benzopiran-2-on(4-hidroksikumarin) (**23**) ile kenetlenmesiyle bazı yeni hetarilazokumarin boyaları (**24**) sentezlenmiştir. Bu boyaların elemental analizleri ve UV-vis, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Azokumarinlerin (**24**) soğurma kabiliyetine hem pH hem de çözücü etkileri boyaların görülebilir soğurma spektrumları kullanılarak tartışılmıştır. Boyaların renkleri heterosiklik halkanın yapısı ve buna bağlı gruplar göz önüne alınarak tartışılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon, asit ve bazların boyaların görülebilir maksimum soğurma üzerine etkisi ayrıca rapor edilmiştir (Karcı ve Ertan, 2005).

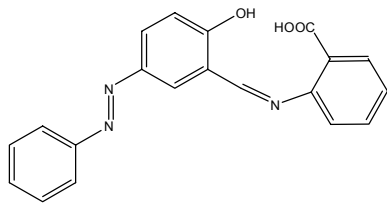


23

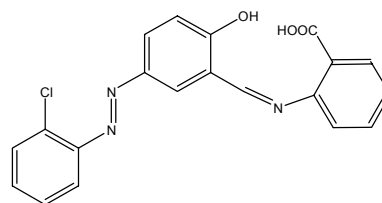
24



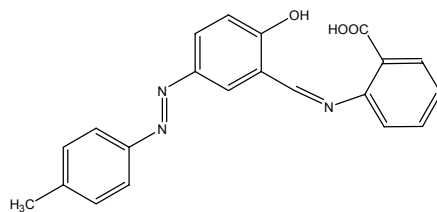
Refat ve diğ. (2006), 5-fenil azo salisilaldehit ve *o*-amino benzoik asitten elde edilen yeni heterosiklik Schiff bazlarını (**25-27**) ve bunların ilgili Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını, Elementel Analiz, IR ve ¹H-NMR spektrumları yanında SEM, termogravimetrik analizler, molar iletkenlik ölçümleri, X-ray yardımı ile karakterize etmişlerdir



25



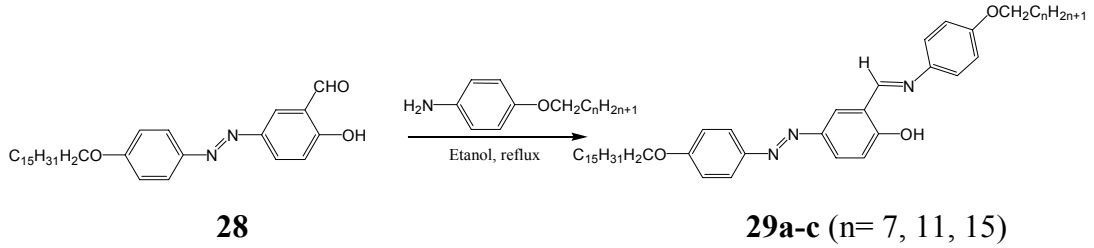
26



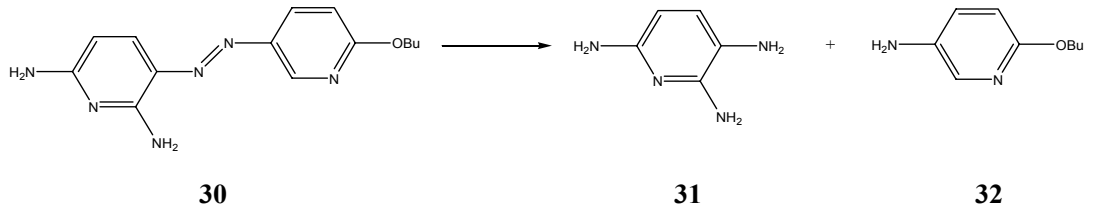
27

İranlı bir grup (Abbasi ve diğ., 2006) alkoksifenilazo grubu içeren bir seri Schiff bazları (**29a-c**) sentezleyerek bileşiklerin yapılarını IR, NMR, Kütle

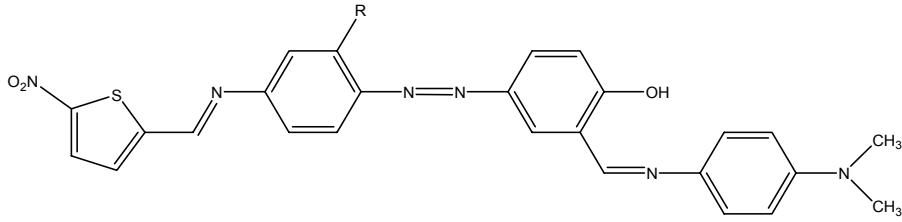
Spektroskopisi ve Element Analizi gibi yöntemlerle tayin etmişlerdir. Elde edilen bu bileşiklerin (**29a-c**) mezomorfik özellikleri incelendiğinde oktilokzi (C₈H₁₇O-) ve dodesilokzi (C₁₅H₃₁O-) zinciri içeren diazo bileşiklerinin sıvı kristal özellik gösterdiği saptanmıştır.



Menek ve Karaman (2006), 6-bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (**30**) boyasının özelliklerini polarografik ve voltametrik yöntemlerle incelemiş ve boyanın (**30**) değişik oranlardaki etanol-su karışımlarında ve çeşitli pH aralıklarında elektrokimyasal davranışını ortaya koymuşlardır. Boyanın (**31**) ve (**32**) bileşiklerine indirgeniği not edilmiştir.



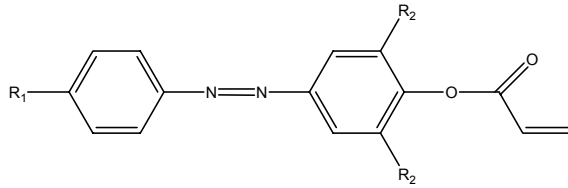
Dinçalp ve diğ. (2007) ana zincirde azo metin grubu içeren tiyofen tabanlı azo kromoforların (**33a-b**) sentezini rapor etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin spektroskopik özellikleri ve termal davranışlarının yanı sıra çeşitli metallerin (Cu²⁺ ve Co²⁺) varlığında absorpsiyon (Cu²⁺ varlığında) ve emisyon (Co²⁺ varlığında) spektrumlarında meydana gelen değişiklikleri tespit etmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin fotoizomerizasyonları çalışılmıştır.



33a R=H

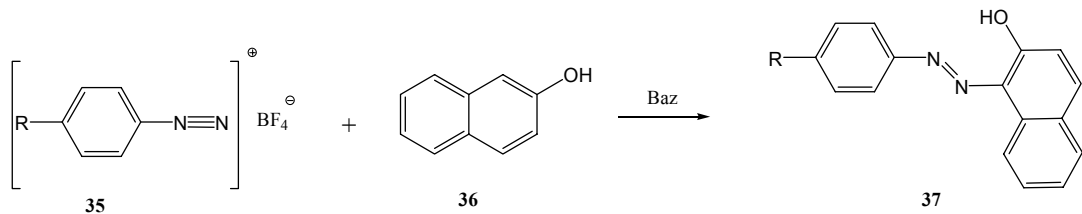
33b R=Cl

Fenol ve 2,6-dimetilfenolden türetilmiş aroil (akriloil) grubu içeren azo-ester bileşikleri (**34**) benzendiazonyum reaktiflerinden çıkılarak hazırlanmış ve spektroskopik (IR, UV-vis, NMR) ve Elementel Analiz yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir (Gür ve diğ., 2007). Akrilolokzi (4-(fenildiazenil)fenilakrilat) ve diğer bağlı grupların (R_1 ve R_2) spektral verilere etkisinin yanı sıra bileşiklerin termal davranışları incelenmiştir.



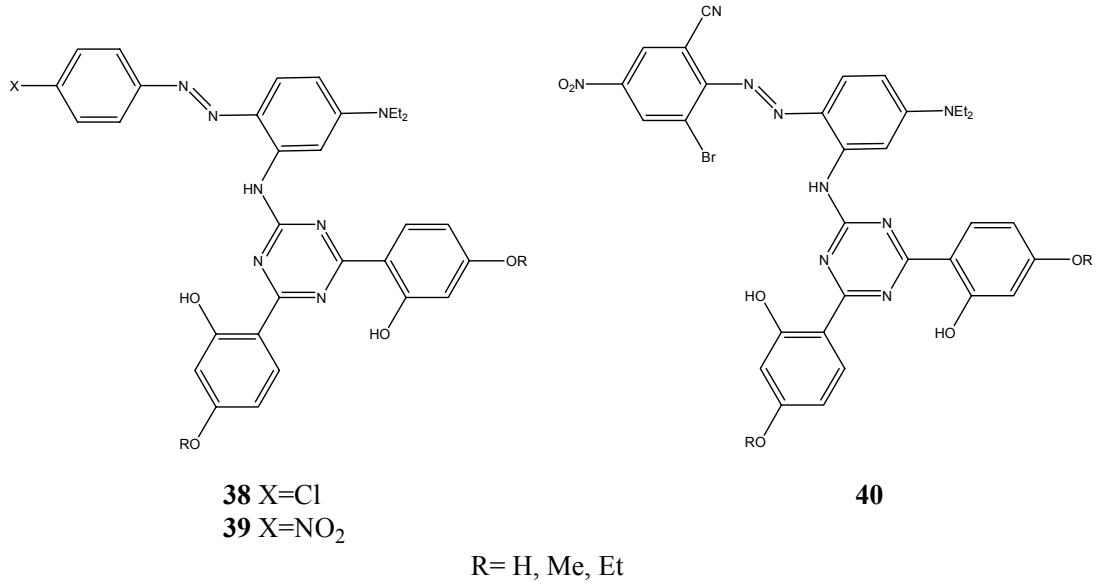
34 R_1 =H, alkil, alkoksi, NO_2 , halojen
 R_2 =H veya CH_3

Hanusek ve diğ. (2007) 4-substitüye benzendiazonyum tetrafloroborat tuzlarının (**35**), 2-naftol (**36**) ile diazo kenetlenme reaksiyonunun baz (NEt_3 ve/veya NEt_3BF_4) varlığında kinetiğini çalışmışlardır.

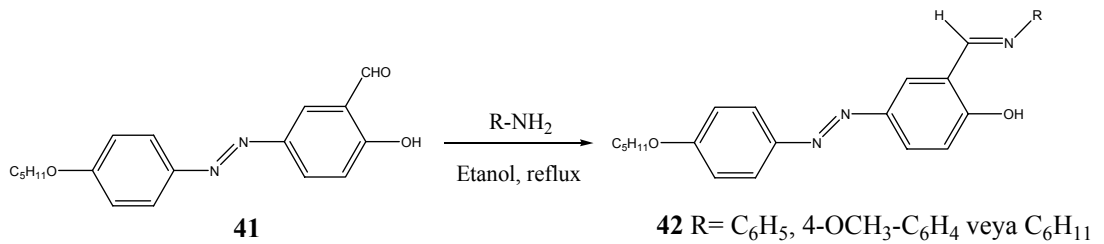


R= $N(CH_3)_2$, OCH_3 , CH_3 , H

Sentezlenen bazı triazin içeren dispers azo boyalarının (38-40) UV ışığın zararlı etkilerine karşı koruma sağlayıp sağlamadığı incelenmiş ve bu bileşikleri içeren poliester kumaşların cildi koruyucu etkisinin olduğu kanıtlanmıştır (Sun ve diğ., 2007). Ancak bu koruyucu etkinin çözünme özelliğinden dolayı kısmen azaldığı da ayrıca not edilmiştir.

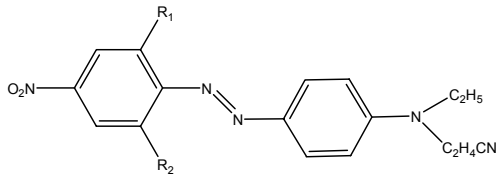


Nejati ve diğ. (2007) bir grup azo boyaları (42) ve bu boyaların bakır (II) komplekslerini sentezlemiş ve spektroskopik (IR, UV-vis, NMR, Kütle ve Elementel analiz) yöntemlerle karakterizasyonunun yanı sıra bileşik ve metal komplekslerinin termal davranışlarını bozunma ürünlerini de göz önüne alarak incelemişlerdir.

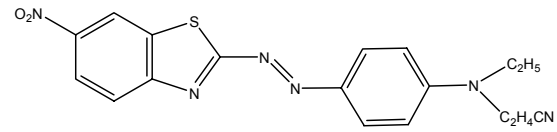


Bazı azo dispers boyalarının (43-45), poliüretan, poliester veya poliamit elyaf karışımlarında dağılma ve adsorplanmaları çalışılmıştır (Qian ve Song, 2007). Düşük sıcaklıklarda dispers boyaların (43-45) poliüretan elyafta poliester ve poliamite

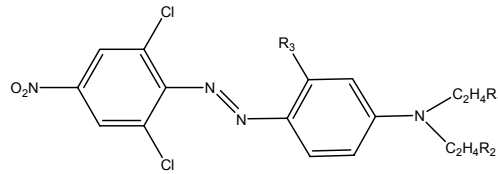
oranla daha çok adsorplandığı tespit edilmiştir. Ayrıca adsorplanmanın yapıyla ilişkisi incelendiğinde: diazo grubuna göre *orto*- pozisyonlarda halojenlerin bulunması boyanın poliüretana daha çok nüfuz etmesini; öte yandan boyada siyano ve 5-nitro-benzotiyazol gruplarının bulunması durumunda ise boyanın poliüretan elyaf üzerinde daha az adsorplandığı; ve son olarak hidroksil gruplarının ise poliüretan elyaf poliestlerle harmanlandığında adsorpsiyonu artırıcı poliamitle harmanlandığında ise azaltıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir.



43 R₁, R₂= H, Cl, Br veya CN

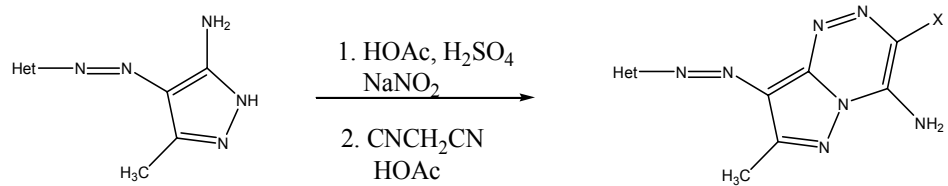


44



45 R₁= H, OH, CO₂CH₃, OCOCH₃ veya CN
R₂= OH, CO₂CH₃ veya CN
R₃= H veya Cl

Literatürde, 5-amino-4-hetarilazo-3-metil-1*H*-pirazol diazolanmış ve sırasıyla etil pirazolilazo siyanoasetat ve malononitril ile kenetlemiştir. On tane yeni pirazolo[5,1,-c][1,2,4]triazin boyası (**47a-b**), pirazolilazo malononitriller ve etil pirazolilazo siyanoasetatın ısıtılması ile soğuk asetik asitte sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyalar elemental analiz ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Boyaların (**47a-b**) çeşitli çözücülerde solvatokromik davranışları değerlendirilmiş; süstitüent, asit ve bazların boyalar üzerindeki görünür bölge maksimum soğurmaları üzerine etkileri ayrıca rapor edilmiştir (Karcı ve Karcı, 2008).

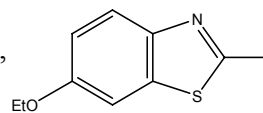
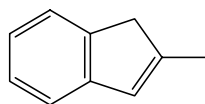
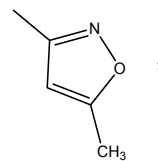
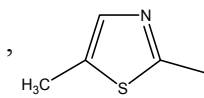
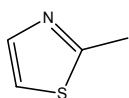


46

47a X=CN

47b X=CO₂Et

Het:



BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kullanılan Kimyasal Maddeler: 4,4'-Diaminodifenileter (Fluka), 4,4'-diaminodifenilsülfon (Fluka), 4,4'-diaminodifenilmetan (Fluka), 2-hidroksobenzaldehit (Fluka), 2,4-dihidroksobenzaldehit (Fluka), 2-naftol (Fluka), sodyum nitrit (Fluka), sodyum asetat (Merck), hidroklorik asit (Merck), kloroform (Merck), etilasetat (Merck), diklorometan (Merck), etanol (Merck), dimetilformamit (Merck), tetrahidrofuran (Merck). Çözücülerin bir kısmı damıtma yoluyla saflaştırılmıştır (Erdik ve diğ., 2001)

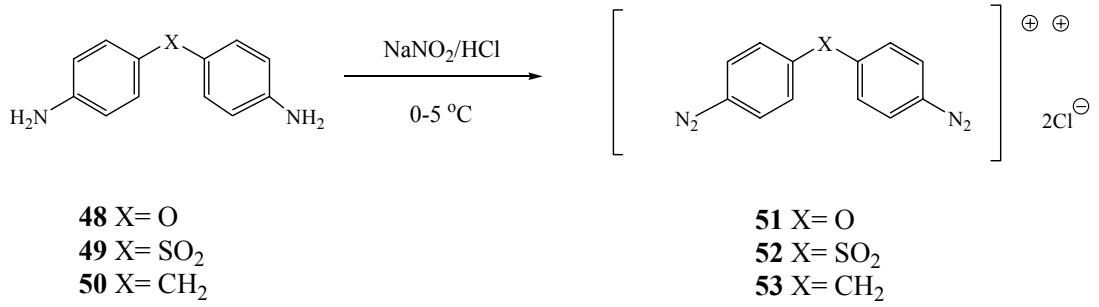
Kolon kromatografisi silika jel (Merck, 60-200 mesh) kullanılarak yapılmıştır.

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) Merck 0,2 mm silika jel 60 F254 Analitik Alüminyum Plakalar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan Cihazlar: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Elektrotermal IA 9100 erime noktası cihazı ile tayin edildi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrofotometre yardımıyla 4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} aralıkta 0,5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO) Bruker DPX 400 Model FT-NMR spektrofotometresi ile kaydedildi. Kütle spektroskopisi Direct Probe GC-MS ile ölçülmüştür.

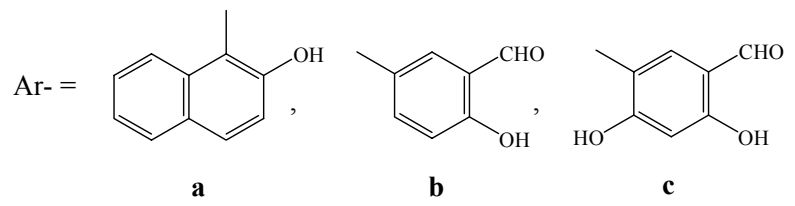
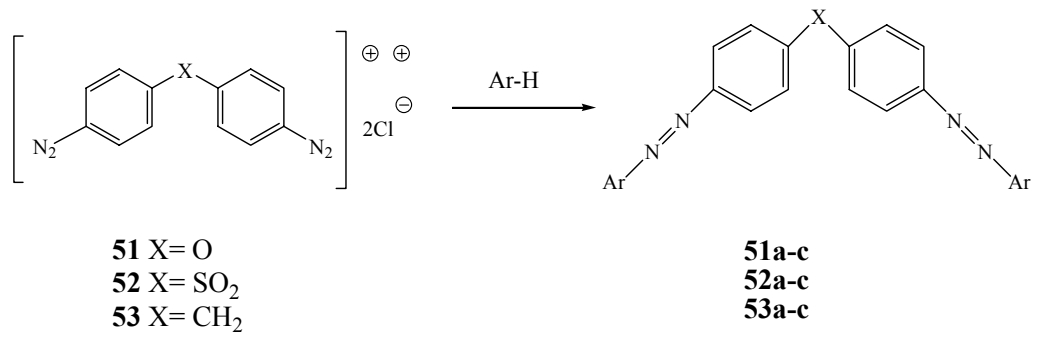
3.2. Yöntem

4,4'- Diaminodifenil iskeletli bileşikler **48**, **49**, **50** 0-5 °C sıcaklık aralığında der.HCl kullanılarak sulu ortamda NaNO₂ ile etkileştirildi ve bis diazonyum tuzları **51**, **52**, **53** elde edildi (Şema 3.2.1).



Şema 3.2.1 Bis diazonyum tuzlarının sentezi.

Oluşturulan bis diazonyum tuzlarının her biri (**51**, **52**, **53**) yine 0-5 °C sıcaklık aralığında sırası ile monohidroksi naftalin (**a**), monohidroksibenzaldehit (**b**) ve dihidroksibenzaldehit (**c**) uygun pH da çözülerek çözeltileri ile etkileştirildi. Kenetlenme tepkimeleri ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlenerek tepkime sonrası oluşan ham ürün süzülüp kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Böylece ilgili bis-azo boyarmaddeleri **51a, b, c**; **52a, b, c** ve **53a, b, c** olmak üzere toplam 9 ürün elde edildi (Şema 3.2.2).



Şema 3.2.2 Bis diazonyum tuzlarının çeşitli arenlerle kenetlenme tepkimeleri

BÖLÜM 4

DENEYSEL BÖLÜM

4.1. 4,4'-Diaminodifenileter İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

4.1.1. 4,4'-Diaminodifenileter/ β -Naftol Azoboyası [51a]

Bir behere 4,4'-diaminodifenileter (**48**) (1 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (2 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltilinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltilinin üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltilisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltilisi ise buz banyosundaki (**48**) nolu çözeltiye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**51**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,44 g β -naftol (**a**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltilisinde (4,5g/60mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltilisine (**51**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1 saat sonunda oluşturulan çözeltilinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : etilalkol (3:1) seçildi. Kolon çıkışı çözeltilinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak kırmızı renkli toz katı elde edildi (**51a**), e.n: 220 °C, verim: 2,19 g (% 90).

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter [51a]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 15,98 (s, OH, 2H), 8, 67 (d, J= 8,2 Hz, 2H, aromatik), 7,87 (d, J=8,8 Hz, 4H, aromatik), 7,79 (d, J=9,2 Hz, 2H, aromatik), 7,70 (d, J=7,9 Hz, 2H, aromatik), 7,60

(t, 2H, aromatik), 7,44 (t, J=7,2 Hz, 2H, aromatik), 7,22 (d, J=8,8 Hz, 4H, aromatik), 7,01 (d, J=9,3 Hz, 2H, aromatik). FT-IR (KBr peleti, cm^{-1}): 3427 (fenolik -OH), 3049 (Ar-H), 1493 (-N=N- gerilmesi), 1247 (-C-O-C- gerilmesi). Kütle (m/z): 510 (M^+). UV-vis (λ_{max} , nm) : 473 (aseton), 473 (etilasetat), 481 (DMF), 478 ve 313 (DMF + TCA), 478 ve 309 (DMF + TEA).

4.1.2. 4,4'-Diaminodifenileter/ 2-hidroksi benzaldehit Azoboyası [51b]

Bir behere 4,4'-diaminodifenileter (**48**) (1 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (2 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO_2 (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO_2) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**48**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**51**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,06 mL 2-hidroksi benzaldehit (**b**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,8g/75mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**51**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1,5 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'ı sodyum asetat ile 4,7' ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzöldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak kloroform : etilasetat (3:1) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak turuncu renkli toz katı elde edildi (**51b**), e.n: 225 °C, verim: 1,90 g (% 80).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51b]: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$): δ 11,46 (s, OH, 2H), 10,38 (s, CHO, 2H), 8,19 (d, J=2,6 Hz, 2H, aromatik), 8,08 (dd, J=8,8-2,5 Hz, 2H, aromatik), 7,96 (d, J=8,8 Hz, 4H,

aromatik), 7,29 (d, J=8,7 Hz, 4H, aromatik), 7,20 (d, J=8,8 Hz, 2H, aromatik). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ + DMSO-d₆): δ 192,2 (C₇), 164,6 (C₁), 159,7 (C₁₁), 149,5 (C₄), 146,1 (C₈), 130,8 (C₅), 125,7 (C₃), 124,9 (C₂), 123,7 (C₉), 120,6 (C₁₀) 119,5 (C₆). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3428 (fenolik -OH), 3177 (Ar-H), 1655 (karbonil gerilmesi), 1480 (-N=N- gerilmesi), 1237 (-C-O-C- gerilmesi). Kütle (m/z): 466 (M⁺).UV-vis (λ_{max}, nm): 358 (DCM), 358 (etilasetat), 377 ve 457 (DMF), 381 (DMF + TCA), 471 (DMF + TEA).

4.1.3. 4,4'-Diaminodifenileter/ 2,4-dihidroksibenzaldehit Azoboyası [51c]

Bir behere 4,4'-diaminodifenileter (**48**) (1 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (2 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**48**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**51**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,38 g 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,3g/50mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**51**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : kloroform (3:2) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak koyu turuncu renkli toz katı elde edildi (**51c**), e.n: 220 °C (Bozundu), verim: 2,14 g (% 90).

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51c]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 13,52 (s, OH, 2H), 10,27 (s, OH, 2H), 8,80 (s, CHO, 2H), 7,41 (d, J=8,8 Hz, 4H, aromatik), 7,10 (d, J=8,8 Hz 4H, aromatik), 6,41 (dd, J=8,4-2,3 Hz, 2H, aromatik), 6,30 (d, J=2.2 Hz, 2H, aromatik). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 164,3 (C₇), 163,8 (C₁), 163,4 (C₅), 156,5 (C₁₁), 145,1 (C₈), 135,6 (C₃), 123,8 (C₉), 120,6 (C₁₀), 113,2 (C₂), 108,9 (C₄), 103,4 (C₆). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3401 (fenolik -OH), 2925 (Ar-H), 1613 (karbonil gerilmesi), 1500 (-N=N- gerilmesi), 1258 (-C-O-C- gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 350 (etilasetat), 354 (DMF), 355 (THF), 266 ve 353 (DMF + TCA), 268 ve 353 (DMF + TEA).

4.2. 4,4'-Diaminodifenilsülfon İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

4.2.1. 4,4'-Diaminodifenilsülfon/ β-Naftol Azoboyası [52a]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilsülfon (**49**) (1,24 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltilerin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltilerin üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltilisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltilisi ise buz banyosundaki (**49**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**52**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,44 g β-naftol (**a**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltilisinde (4,5g/60mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltilisine (**52**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1,5 saat sonunda oluşturulan çözeltilinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzöldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : etilalkol (2:1) seçildi. Kolon çıkışı çözeltilinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı

ile uzaklaştırılarak kırmızı renkli toz katı elde edildi (**52a**), e.n: 275 °C, verim: 2,14 g (% 80).

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon [52a]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 16,16 (s, OH, 2H), 8,42 (d, J=8,0 Hz, 2H, aromatik), 8,04 (d, J=8,6 Hz, 4H, aromatik), 7,74-7,69 (m, 6H, aromatik), 7,56 (t, J=8,5 Hz, 4H, aromatik), 7,44 (t, J=7,5 Hz, 2H, aromatik), 6,72 (d, J=9,6 Hz, 2H, aromatik). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3430 (fenolik -OH), 3054 (Ar-H), 1503 (-N=N- gerilmesi), 1145 (-SO₂ gerilmesi). Kütle (m/z): 558. (M⁺). UV-vis (λ_{max}, nm): 480 (aseton), 481 (etilasetat), 486 (DMF), 485 ve 309 (DMF + TCA), 485 ve 309 (DMF + TEA).

4.2.2. 4,4'-Diaminodifenilsülfon/ 2-hidroksibenzaldehit Azoboyası [52b]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilsülfon (**49**) (1,24 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**49**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**52**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,06 mL 2-hidroksi benzaldehit (**b**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,8g/75mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**52**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 2 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzöldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : kloroform (3:2) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü

döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak ve turuncu renkli toz katı elde edildi (**52b**), e.n: 220 °C (Bozundu), verim: 1,82 g (% 70).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52b]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7,96-7,58 (m, OH, 2H), 7,56-7,45 (m, -CHO, 2H), 7,43 (d, J=8,8 Hz, 4H, aromatik), 6,64-6,61 (m, 2H, aromatik), 6,57 (d, J=8,8 Hz, 4H, aromatik), 5,97 (s, 4H, aromatik). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 154,1 (C₇), 130,6 (C₁, C₂), 129,7 (C₃, C₁₀), 129,3 (C₄, C₈, C₁₁), 114,2 (C₅), 113,9 (C₆, C₉). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3464 (fenolik -OH), 2925 (Ar-H), 1624 (karbonil gerilmesi), 1501 (-N=N-gerilmesi), 1144 (-SO₂ gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 364 (DCM), 364 (etilasetat), 384 (DMF), 382 ve 301 (DMF + TCA), 300, 377 ve 502 (DMF + TEA).

4.2.3. 4,4'-Diaminodifenilsülfon/ 2,4-dihidroksibenzaldehit Azoboyası [52c]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilsülfon (**49**) (1,24 g; 0,005 mol) alındı, üzerine HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (4 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**49**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**52**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,38 g 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,3g/50mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**52**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 2 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak kloroform : etilasetat (9:1) seçildi. Kolon

çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve turuncu renkli toz katı elde edildi (**52c**), e.n: 130 °C, verim: 2,1 g (% 80).

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52c]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 10,86 (bs, OH, 2H), 10,65 (bs, OH, 2H), 9.93 (s, -CHO, 2H), 7,53 (d, J=8,6 Hz, 4H, aromatik), 6,40 (dd, J=8,5-2,2 Hz, 4H, aromatik), 6,32 (d, J=2,2 Hz, 4H, aromatik). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 192,6 (C₇), 166,6 (C₁, C₂), 164,7 (C₅), 134,1 (C₁₁), 116,3 (C₄, C₈), 109,7 (C₃, C₁₀), 103,2 (C₆, C₉). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3115 (fenolik -OH), 2924, 1625 (karbonil gerilmesi), 1497 (-N=N- gerilmesi), 1161 (-SO₂ gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 278 ve 313 (etilasetat), 279 ve 314 (THF) 281 ve 316 (DMF), 314 ve 282 (DMF + TCA), 282 ve 322 (DMF + TEA).

4.3. 4,4'-Diaminodifenilmetan İskeletli Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

4.3.1. 4,4'-Diaminodifenilmetan/ β-Naftol Azoboyası [53a]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilmetan (**50**) (0,99 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (3 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**50**) nolu çözeltiye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**53**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,44 g β-naftol (**a**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (4,5g/60mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**53**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve

süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : etilalkol (3:1) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak ve kırmızı renkli toz katı elde edildi (**53a**), e.n: 270 °C, verim: 2.06 g (% 85).

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan [53a]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 16,26 (s, OH, 2H), 8,62 (d, J=8,3 Hz, 2H, aromatik), 7,75 (d, J=9,4 Hz, 2H, aromatik), 7,71 (d, J=8,3 Hz, 4H, aromatik), 7,65 (d, J=8 Hz, 2H, aromatik), 7,59 (t, J=8,3 Hz, 2H, aromatik), 7,41 (t, J=8 Hz, 2H, aromatik), 7,29 (m, 4H), 6,93 (d, J=9,4 Hz, 2H, aromatik), 3,05 (s, CH₂, 2H). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3448 (fenolik -OH), 3029 (Ar-H), 2926 (CH₂ gerilmesi), 1500 (-N=N- gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 475 (aseton), 474 (etilasetat), 481 (DMF), 317 ve 480 (DMF + TCA), 317 ve 480 (DMF + TEA).

4.3.2. 4,4'-Diaminodifenilmetan/ 2-hidroksibenzaldehit Azoboyası [53b]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilmetan (**50**) (0,99 g; 0,005 mol) alındı, üzerine derişik HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözümlenerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (3 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**50**) nolu çözeltiye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**53**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,06 mL 2-hidroksi benzaldehit (**b**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,8g/75mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**53**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak tepkime TLC ile kontrol edildi. 1,5 saat

sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak kloroform : etilasetat (7:3) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılarak koyu kırmızı renkli toz katı elde edildi (**53b**), e.n: 215 °C (Bozundu), verim: 1,40 g (% 60).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53b]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 13,16 (s, OH, 2H), 8,96 (s, -CHO, 2H), 7,82 (d, J=8,4 Hz, 2H, aromatik), 7,64 (d, J=9,4 Hz, 4H, aromatik), 7,48-7,27 (m, 6H, aromatik), 7,01-6,95 (m, 2H, aromatik), 3,30 (s, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 193,4 (C₇), 164,4 (C₁), 161,7 (C₈), 134,4 (C₄), 133,7 (C₁₁), 131,0 (C₅), 129,9 (C₂), 123,8 (C₁₀), 122,7 (C₃), 120,3 (C₉), 117,7 (C₆), 38,7 (C₁₂). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3438 (fenolik -OH), 2924 (Ar-H), 2857 (CH₂), 1614 (karbonil gerilmesi), 1459 (-N=N-gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 340 (DCM), 344 (etilasetat), 347 (DMF), 349 (DMF + TCA), 349 ve 443 (DMF + TEA).

4.3.3. 4,4'-Diaminodifenilmetan/ 2,4-dihidroksibenzaldehit Azoboyası [53c]

Bir behere 4,4'-diaminodifenilmetan (**50**) (0,99 g; 0,005 mol) alındı, üzerine HCl (3 mL) ilave edilerek çözüldü. Tepkime beheri buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklık tuz-buz karışımı yardımıyla 0 °C' ye düşürüldü. Bir diğer beherde 0,69 g NaNO₂ (0,01 mol) 10 mL suda çözülerek oluşturulan çözeltinin sıcaklığı 0 °C olacak şekilde sabitleştirildi. Daha sonra bu çözeltinin üzerine damla damla derişik HCl (3 mL) ilave edilerek nitroz asit (HNO₂) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan nitroz asit çözeltisi ise buz banyosundaki (**50**) nolu çözeltiliye 30 dakika içerisinde karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat beklemeye bırakılarak diazonyum tuzu (**53**) oluşturuldu. Bir diğer behere ise 1,38 g 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) (0,01 mol) alınarak sodyum karbonat çözeltisinde (5,3g/50mL) çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra, oluşturulmuş olan diazonyum tuzu çözeltisine (**53**) 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Kenetleme tepkimesinin tamamlanması için sürekli karıştırılarak

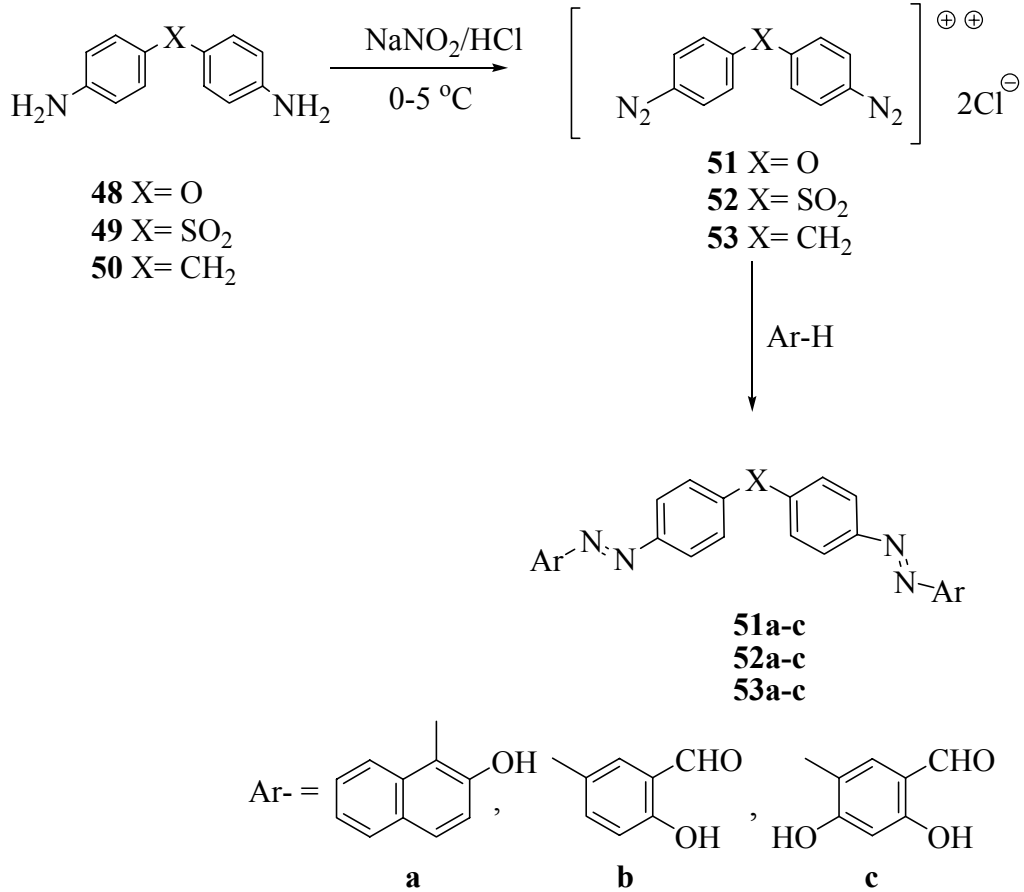
tepkime TLC ile kontrol edildi. 1 saat sonunda oluşturulan çözeltinin pH'sı sodyum asetat ile 4,7'ye ayarlanarak katı boya ürünü çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan çökelek saf suyla yıkandı. Elde edilen ham çökelek kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü şartı olarak etilasetat : kloroform (95:5) seçildi. Kolon çıkışı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve turuncu renkli toz katı elde edildi (**53c**), e.n: 127 °C, verim: 1,62 g (% 68).

Bis[4,4'-(2'',4'')-dihidroksi-3''-formil-fenilazo]-difenil metan [**53c**]: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 10,89 (bs, OH, 2H), 10,63 (bs, OH, 2H), 9.93 (s, -CHO, 2H), 7,53 (d, J=8,6 Hz, 4H, aromatik), 6,40 (dd, J=8,5-2,2 Hz, 4H, aromatik), 6,32 (d, J=2,2 Hz, 4H, aromatik), 3,33 (s, -CH₂, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 192,5 (C₇), 166,6 (C₁, C₂), 164,7 (C₅), 134,0 (C₁₁), 116,3 (C₄, C₈), 109,7 (C₃, C₁₀), 103,2 (C₆, C₉), 40,18 (C₁₂). FT-IR (KBr peleti, cm⁻¹): 3428 (fenolik -OH), 3133 (Ar-H), 2924 (CH₂), 1625 (karbonil gerilmesi), 1503 (-N=N- gerilmesi). UV-vis (λ_{max}, nm): 278 ve 313 (etilasetat), 277 ve 314 (THF) 281 ve 317 (DMF), 283 ve 313 (DMF + TCA), 280 ve 340 (DMF + TEA).

BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hedeflenen bileşiklerin sentezi için 4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminodifenilsülfon ve 4,4'-diaminodifenilmetan önce ilgili diazonyum tuzlarına (**51**, **52**, **53**) çevrilmiş ve sonra bu diazonyum tuzları sırasıyla β -naftol (**a**), 2-hidroksibenzaldehit (**b**) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) ile kenetleme tepkimesi sonucu toplam dokuz tane bisazo boyarmaddesi (**51a**, **b**, **c**; **52a**, **b**, **c**; **53a**, **b**, **c**) elde edilmiştir.



Şema 1 Bis-azo bileşiklerinin sentezi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Spektroskopik yöntemler sonucu elde edilen veriler ve verilerin yorumları aşağıda özetlenmiştir.

5.1. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter [51a]

4,4'-diaminodifenileterden oluşturulan (48) diazonyum tuzunun (51) β-naftol (a) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter (51a) boyarmaddesi sentezlenmiştir.

FT-IR spektrum piklerinden, 3427 cm⁻¹ fenolik OH grubunun, 3049 cm⁻¹ aromatik protonlarının (Ar-H), 1493 cm⁻¹ azo grubunun (-N=N-) ve 1247 cm⁻¹ ise eter grubunun (-C-O-C-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-1.2.).

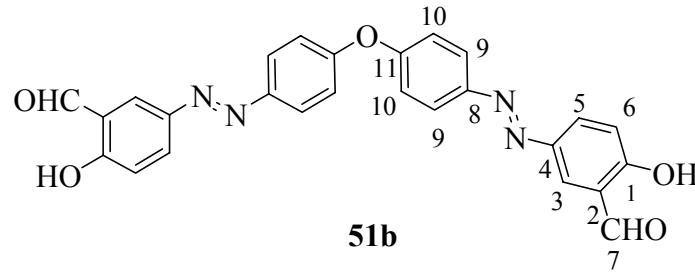
Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter (51a) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 15,98 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 8,67 ile 7,01 ppm arasında doublet ve triplet olarak gözlenen pikler (J=9,3-7,2 Hz) ise aromatik protonları göstermektedir (Ek-1.1.). Ayrıca, kütle spektrumu ölçümlerinde moleküler iyon piki gözlenerek (M⁺=510) bileşiğin molekül ağırlığı doğrulanmıştır (Ek-1.3.).

Bileşik 51a, aseton, etilasetat ve DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Aseton ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine çok yakındır (473 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise daha büyük dalga boyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (481 nm). Bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-1.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 481 nm iken 313-478 nm olmak üzere iki tane maksimum soğurum değeri ölçülmüştür. TEA bazı ilave edildiğinde ise soğurum 481 nm iken 309-478 nm olmak üzere yine iki tane maksimum soğurum vermiştir (Ek-1.5.).

5.2. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51b]

4,4'-diaminodifenilelerden oluşturulan (48) diazonyum tuzunun (51) 2-hidroksibenzaldehit (b) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter (51b) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3428 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 3177 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 1655 cm^{-1} karbonil grubunun (C=O), 1480 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) ve 1237 cm^{-1} ise eter grubunun (-C-O-C-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-2.4.).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter (51b) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ çözücü karışımında kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 11,46 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 10,38 ppm' de gözlenen pikin aldehit (CHO) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 8,19

ile 7,20 ppm arasında doublet olarak gözlenen pikler ($J=8,8-2,5$ Hz) ise aromatik protonları (Ar-H) göstermektedir (Ek-2.1.).

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrum verileri ise yine $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ çözücü karışımı kullanılarak elde edilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşğin yapısını doğrulamaktadır. 192,2 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C_7 , -CHO) aittir. 164,4 ppm' de gözlenen pik aromatik halkadaki OH grubunun bağlı olduğu karbonu (C_1) göstermektedir. Eter grubunun bağlı olduğu aromatik karbona ait olan pik ise (C_{11}) 159,7 ppm' de gözlenmektedir. Azo grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki karbona ait pik (C_4) 149,5 ppm' de gözlenmektedir. Azo grubunun bağlı olduğu diğer aromatik halkadaki karbona ait olan pik ise (C_8) 146,1 ppm' de gözlenmiştir. 130,8 ppm' de gözlenen pik C_5 karbonuna aittir. 125,7 ve 119,5 ppm' de gözlenen pikler sırasıyla C_3 ve C_6 karbonlarına aittir. 124,9 ppm' de gözlenen pikin ise aldehit grubunun bağlı olduğu C_2 karbonuna ait olduğu tespit edilmiştir. 123,7 ve 120,6 ppm' de gözlenen pikler ise sırasıyla C_9 ve C_{10} karbonlarına aittir. (Ek-2.2.). Ayrıca, kütle spektrumu ölçümlerinde moleküler iyon piki gözlenerek ($M^+=466$) bileşğin molekül ağırlığı doğrulanmıştır (Ek-2.3.).

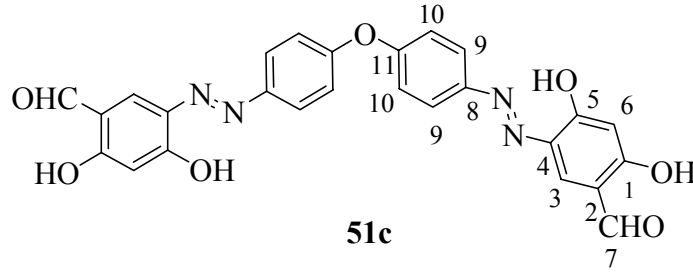
Bileşik **51b**, DCM, etilasetat, DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. DCM ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine çok yakındır (358 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise daha büyük dalga boyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (377 nm). Bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-2.5.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 377 nm'den 381 nm'ye kaymıştır.

TEA bazı ilavesi sonucu ise maksimum soğurum değeri 377 nm'den 471 nm'ye kaymıştır. Bu değer değişimi bize bileşikteki asidik fenolik-OH protonunun TEA ile etkileşerek bileşiğin konjügasyon değişimi nedeniyle renk değiştirebileceğini vurgulamaktadır (Ek-2.6.).

5.3. Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51c]

4,4'-diaminodifenilelerden oluşturulan (48) diazonyum tuzunun (51) 2,4-dihidroksibenzaldehit (c) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter (51c) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3401 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 2925 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 1613 cm^{-1} karbonil grubunun (C=O), 1500 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) ve 1259 cm^{-1} ise eter grubunun (-C-O-C-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-3.3.).

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter (51c) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları (C_1 nolu karbona bağlı OH) 13,52 ve (C_5 nolu karbona bağlı OH) 10,27 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 8,80 ppm' de gözlenen pikin aldehit (-CHO) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 7,41 ile 6,30 ppm arasında doublet olarak gözlenen pikler ($J=8,8-2,2$ Hz) ise aromatik protonları göstermektedir (Ek-3.1.).

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrum verileri ise yine DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşğin yapısını doğrulamaktadır. 164,3 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C_7 , -CHO) aittir. 163,8 ppm' de gözlenen pik aromatik halkadaki OH grubunun bağlı olduğu karbonu (C_1) göstermektedir. 163,4 ppm' de gözlenen pik C_5 karbonuna aittir. Eter grubunun bağlı olduğu aromatik karbona ait olan pik ise (C_{11}) 156,5 ppm' de gözlenmektedir. Azo grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki karbona ait pik (C_8) 145,1 ppm' de gözlenmektedir. Azo grubunun bağlı olduğu diğer aromatik halkadaki karbona ait olan pik ise (C_4) 108,9 ppm' de gözlenmiştir. 135,6 ve 103,4 ppm' de gözlenen pikler sırasıyla C_3 ve C_6 karbonlarına aittir. 113,2 ppm' de gözlenen pikin ise aldehit grubunun bağlı olduğu C_2 karbonuna ait olduğu tespit edilmiştir. 123,8 ve 120,6 ppm' de gözlenen pikler ise sırasıyla C_9 ve C_{10} karbonlarına aittir (Ek-3.2.).

Bileşik **51c**, etilasetat, DMF, THF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Polar aprotik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. Bileşğin etilasetat çözücüsündeki maksimum soğurum dalga boyu değeri 350 nm'de gözlenmiş olup, DMF ve THF gibi polar aprotik çözücülerde ise maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır (354 ve 355 nm). Etilasetat ile DMF ve THF arasındaki bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-3.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan (DMF) boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 354 nm iken 266 ve 353 nm'de iki tane soğurum vermiştir. TEA bazı ilavesi sonucu ise soğurum 354 iken 268 ve 353 nm olmak üzere yine iki tane soğurum vermiştir (Ek-3.5.).

5.4. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon [52a]

4,4'-diaminodifenilsülfondan oluşturulan (49) diazonyum tuzunun (52) β -naftol (a) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon (52a) boyarmaddesi sentezlenmiştir.

FT-IR spektrum piklerinden, 3430 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 3054 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 1503 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) ve 1145 cm^{-1} ise sülfü grubunun (-SO₂-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-4.2.).

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon (52a) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 16,16 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 8,42 ile 6,72 ppm arasında doublet ve triplet olarak gözlenen pikler (J=9,6-7,5 Hz) ise aromatik protonları göstermektedir (Ek-4.1.). Ayrıca, kütle spektrumu ölçümlerinde moleküler iyon piki gözlenerek (M⁺ =558) bileşiğin molekül ağırlığı doğrulanmıştır (Ek-4.3.).

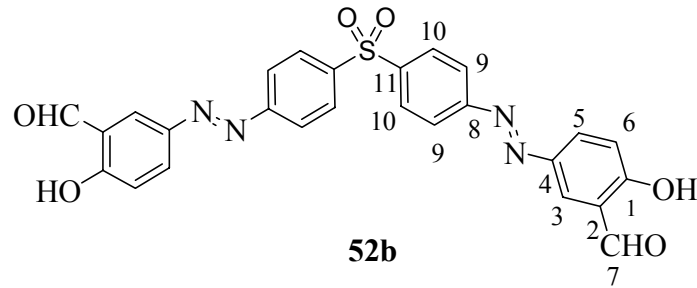
Bileşik 52a, aseton, etilasetat ve DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Aseton ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır (480 ve 481 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise daha büyük dalga boyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (486 nm). Bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-4.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 486 nm iken 309 ve 485 nm olmak üzere iki tane maksimum soğurum değeri ölçülmüştür. TEA bazı ilave edildiğinde

ise soğurum 486 nm iken 309-478 olmak üzere yine iki tane maksimum soğurum vermiştir (Ek-4.5.).

5.5. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52b]

4,4'-diaminodifenilsülfondan oluşturulan (49) diazonyum tuzunun (52) 2-hidroksibenzaldehit (b) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon (52b) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3464 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 2925 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 1624 cm^{-1} karbonil grubunun (C=O), 1501 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) ve 1144 cm^{-1} ise sülfö grubunun (-SO₂-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-5.3.).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon (52b) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 7,96 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 7,56 ppm' de gözlenen pikin aldehit (-CHO) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 7,43 ile 5,97 ppm arasında gözlenen pikler ise aromatik protonları göstermektedir (Ek-5.1.).

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrum verileri ise yine DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak kaydedilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. 154,1 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C₇, -CHO) aittir.

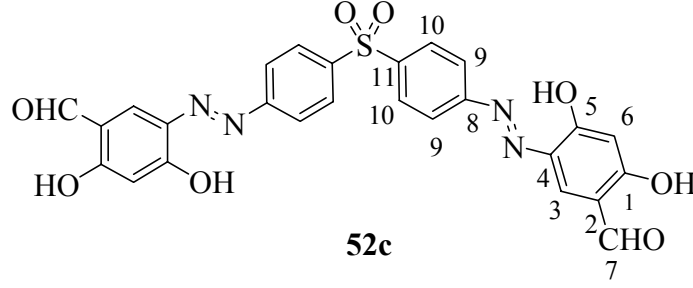
130,6 ppm' de gözlenen pik C₁ ve C₂ karbonlarını göstermektedir. 129,7 ppm'de gözlenen pik C₃ ve C₁₀ karbonlarına aittir. C₄, C₈ ve C₁₁ karbonları 129,3 ppm' de tespit edilmiştir. 114,2 ppm deki pik C₅ karbonuna aittir. 113,9 ppm deki sinyal C₆ ve C₉ karbonlarına aittir (Ek-5.2.).

Bileşik **52b**, DCM, etilasetat, DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. DCM ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirinin aynıdır (364 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise daha büyük dalga boyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (384 nm). Bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-5.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 384 nm iken 301 ve 382 nm'ye kayarak iki tane maksimum soğurum vermiştir. TEA bazı ilavesi sonucu ise soğurum 384 nm iken 300, 377 ve 502 nm olmak üzere üç tane maksimum soğurum değeri vermiştir. Bu değer değişimi bize bileşikteki asidik fenolik-OH protonunun TEA ile etkileşerek bileşiğin konjügasyon değişimi nedeniyle renk değiştirebileceğini vurgulamaktadır (Ek-5.5.).

5.6. Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [52c]

4,4'-diaminodifenilsülfondan oluşturulan (49) diazonyum tuzunun (52) 2,4-dihidroksibenzaldehit (c) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon (52c) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3115 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 2924 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 1625 cm^{-1} karbonil grubunun (C=O), 1497 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) ve 1161 cm^{-1} ise sülfü grubunun (-SO₂-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-6.3.).

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon (52c) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları (C₁ nolu karbona bağlı OH protonu) 10,86 ve (C₅ nolu karbona bağlı OH protonu) 10,65 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 9,93 ppm'de gözlenen pikin aldehit (-CHO) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 7,53 ile 6,32 ppm arasında gözlenen pikler ise aromatik protonları göstermektedir (Ek-6.1.).

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrum verileri ise yine DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. 192,6 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C₇, -CHO) aittir. 166,6 ppm' de gözlenen pik C₁ ve C₂ karbonlarını göstermektedir. 164,7 ppm' de gözlenen pik C₅ karbonuna aittir. Sülfü grubunun bağlı olduğu karbona ait olan pik

ise (C₁₁) 134,1 ppm' de gözlenmektedir. Azo grubunun bağlı olduğu karbonlara ait pik (C₄ ve C₈) 116,3 ppm' de gözlenmektedir. 109,7 ppm' de gözlenen pik C₃ ve C₁₀ karbonlarına aittir. 103,2 ppm' de gözlenen pikin ise C₆ ve C₉ karbonlarına ait olduğu tespit edilmiştir (Ek-6.2.).

Bileşik **52c**, etilasetat, DMF, THF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Polar aprotik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. Bileşiğin etilasetat çözücüsündeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri 278 ve 313 nm olmak üzere iki tane gözlenmiştir. DMF ve THF gibi polar aprotik çözücülerde ise maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır ve yine iki değer ölçülmüştür (281 ve 316 nm, 279 ve 314 nm) (Ek-6.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözünmüş olan (DMF) boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 281 ve 316 nm iken 282 ve 314 nm'ye kaymıştır. TEA bazı ilavesi sonucu ise soğurum 281 ve 316 nm iken 282 ve 322 nm'ye kayarak maksimum soğurum değerleri ölçülmüştür. Bu değer değişimi bize bileşikteki asidik fenolik-OH protonunun TEA ile etkileşerek bileşiğin konjügasyon değişimi nedeniyle renk değiştirebileceğini vurgulamaktadır (Ek-6.5.).

5.7. Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan [**53a**]

4,4'-diaminodifenilmetandan oluşturulan (**50**) diazonyum tuzunun (**53**) β -naftol (**a**) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan (**53a**) boyarmaddesi sentezlenmiştir.

FT-IR spektrum piklerinden, 3448 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 3029 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 2926 cm^{-1} alifatik protonların (-CH₂), 1500 cm^{-1} azo grubunun (-N=N-) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-7.2.).

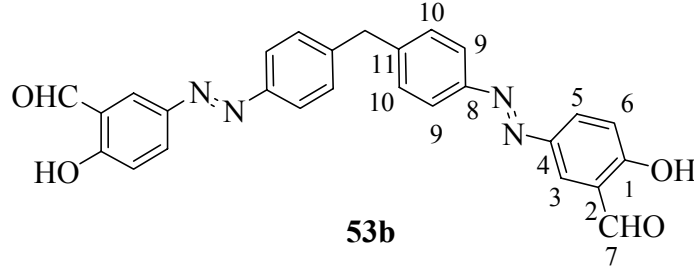
Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan (**53a**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 16,26 ppm' de singlet pik olarak, 8,62 ile 6,93 ppm arasında gözlenen pikler ise aromatik protonları göstermektedir. Doymuş bölgedeki (3,05 ppm) singlet olarak gözlenen sinyal benzilik proton olan metilen protonlarına (-CH₂ -) aittir (Ek-7.1.).

Bileşik **53a**, aseton, etilasetat ve DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Aseton ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır (475 ve 474 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise daha büyük dalga boyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (481 nm). Bu değer farklılığı çözücü polaritesi ile soğurum değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir (Ek-7.3.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözünmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 416 nm iken 317 ve 480 nm olmak üzere iki tane maksimum soğurum değeri ölçülmüştür. TEA bazı ilave edildiğinde ise soğurum 481 nm iken 317 ve 480 nm olmak üzere yine iki tane maksimum soğurum vermiştir (Ek-7.4.).

5.8. Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53b]

4,4'-diaminodifenilmetandan oluşturulan (50) diazonyum tuzunun (53) 2-hidroksibenzaldehit (b) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan (53b) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3438 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 2924 cm^{-1} aromatik protonlarının (Ar-H), 2857 cm^{-1} alifatik protonların ($-\text{CH}_2-$), 1614 cm^{-1} karbonil grubunun ($\text{C}=\text{O}$), 1459 cm^{-1} azo grubunun ($-\text{N}=\text{N}-$) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-8.3.).

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan (53b) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları 13,16 ppm' de singlet pik olarak gözlenmiştir. 8,96 ppm' de gözlenen pikin aldehit ($-\text{CHO}$) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 7,82 ile 6,95 ppm arasında gözlenen pikler ise aromatik protonları göstermektedir. 3,30 ppm de gözlenen singlet ise benzilik proton olan metilen ($-\text{CH}_2$) protonlarına aittir (Ek-8.1.).

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri ise yine DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak kaydedilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. 193,4 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C_7 , $-\text{CHO}$) aittir. 164,4 ppm' de gözlenen pik C_1 karbonuna ve 161,7 ppm deki sinyal C_8 karbonuna, 134,4 ppm deki sinyal ise C_4 karbonuna aittir. 133,7 ppm'de gözlenen pik C_{11} ve 131,0 ppm deki sinyal C_5 karbonuna aittir. 129,9 ppm'de C_2 , 123,8 ppm'de C_{10} ,

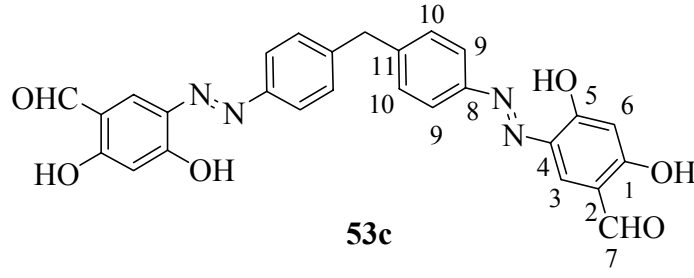
122,7 ppm de C₃, 120,3 ppm de C₉, 117,7 ppm'de C₆ ve 38,7 ppm de ise benzilik karbon olan metilen (C₁₂) karbonları gözlenmiştir (Ek-8.2.).

Bileşik **53b**, DCM, etilasetat, DMF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. DCM ve etilasetat gibi polaritesi birbirine yakın olan çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır (340 ve 344 nm). DMF gibi polar aprotik çözücüde ise yine diğer çözücülere yakın maksimum soğurum gözlenmiştir (349 nm) (Ek-8.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözünmüş olan boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 349 nm iken yine 349 nm de maksimum soğurum vermiştir. TEA bazı ilavesi sonucu ise soğurum 349 nm iken 349 ve 443 nm olmak üzere iki tane maksimum soğurum verdiği gözlenmiştir. Bu değer değişimi bize bileşikteki asidik fenolik-OH protonunun TEA ile etkileşerek bileşiğin konjügasyon değişimi nedeniyle renk değiştirebileceğini vurgulamaktadır (Ek-8.5.).

5.9. Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53c]

4,4'-diaminodifenilmetandan oluşturulan (**50**) diazonyum tuzunun (**53**) 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) ile kenetlenmesi sonucu Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan (**53c**) boyarmaddesi sentezlenmiştir.



FT-IR spektrum piklerinden 3428 cm^{-1} fenolik OH grubunun, 3133 cm^{-1} aromatik protonların (Ar-H), 2924 cm^{-1} alifatik protonların ($-\text{CH}_2-$), 1625 cm^{-1} karbonil grubunun ($\text{C}=\text{O}$), 1503 cm^{-1} azo grubunun ($-\text{N}=\text{N}-$) titreşim gerilmelerini göstermektedir (Ek-9.3.).

Bis[4,4'-(2'',4'')-dihidroksi-3''-formil-fenilazo]-difenil metan (**53c**) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedildi. Moleküldeki simetrik OH protonları (C_1 nolu karbona bağlı OH protonu) 10,89 ve (C_5 nolu karbona bağlı OH protonu) 10,63 ppm' de geniş singlet pik olarak gözlenmiştir. 9,93 ppm' de gözlenen pikin aldehit ($-\text{CHO}$) protonuna ait olduğu gözlenmiştir. 7,53 ile 6,32 ppm arasında gözlenen pikler ise aromatik protonları göstermektedir. Benzilik proton olan metilen protonları ise 3,33 ppm de singlet olarak gözlenmiştir (Ek-9.1.).

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri ise yine DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir ve spektrumdaki simetrik onbir karbon bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. 192,5 ppm' de gözlenen pik aldehit karbonuna (C_7 , $-\text{CHO}$) aittir. 166,6 ppm' de gözlenen pik C_1 ve C_2 karbonlarını göstermektedir. 164,7 ppm' de gözlenen pik C_5 karbonuna aittir. 134,0 ppm' de gözlenen sinyal C_{11} karbonuna aittir. Azo grubunun bağlı olduğu karbonlara ait olan pik ise (C_4 ve C_8) 116,3 ppm' de gözlenmektedir. 109,7 ppm' de gözlenen pik C_3 ve C_{10} karbonlarına aittir. 103,2 ppm' de gözlenen pik ise C_6 ve C_9 karbonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Benzilik karbon olan metilenik karbon (C_{12}) ise 40,18 ppm' de tespit edilmiştir (Ek-9.2.).

Bileşik **53c**, etilasetat, DMF, THF çözücülerinde çözülerek UV-görünür bölge soğurum spektrum değerleri incelenmiştir ve bu çözücülerdeki maksimum soğurum dalga boyları belirlenmiştir. Bileşik su, alkol gibi polar çözücülerde çözünmemektedir. Polar aprotik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. Bileşiğin etilasetat çözücüsündeki maksimum soğurum dalga boyu değerleri 278 ve 313 nm olmak üzere iki tane gözlenmiştir. DMF ve THF gibi polar aprotik çözücülerde ise maksimum soğurum dalga boyu değerleri birbirine yakındır ve yine iki değer ölçülmüştür (281 ve 317 nm, 277 ve 314 nm) (Ek-9.4.).

Ayrıca, polar aprotik çözücüde çözülmüş olan (DMF) boya çözeltisinin asidik ve bazik ortamdaki davranışı UV-görünür bölge soğurum spektrumu incelenerek yapılmıştır. Asit olarak TCA ilavesi ile soğurum 281 ve 317 nm iken 283 ve 313 nm'ye kaymıştır. TEA bazı ilavesi sonucu ise soğurum 281 ve 316 nm iken 280 ve 340 nm'ye kayarak maksimum soğurum değerleri ölçülmüştür. Bu değer değişimi bize bileşikteki asidik fenolik-OH protonunun TEA ile etkileşerek bileşiğin konjügasyon değişimi nedeniyle renk değiştirebileceğini vurgulamaktadır (Ek-9.5.).

FT-IR spektrum verileri sırasıyla Tablo 1-3'te verildi.

Tablo 1. 51a,b,c Bileşikleri için FT-IR spektrum verileri (ν , cm^{-1}).

Bileşik No.	ν_{OH}	$\nu_{\text{Ar-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$
51a	3427	3049	-	1493	1247
51b	3428	3177	1655	1480	1237
51c	3401	2925	1613	1500	1258

Tablo 2. 52a,b,c Bileşikleri için FT-IR spektrum verileri (ν , cm^{-1}).

Bileşik No.	ν_{OH}	$\nu_{\text{Ar-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	ν_{SO_2}
52a	3430	3054	-	1503	1145
52b	3464	2925	1624	1501	1144
52c	3115	2924	1625	1497	1161

Tablo 3. 53a,b,c Bileşikleri için FT-IR spektrum verileri (ν , cm^{-1}).

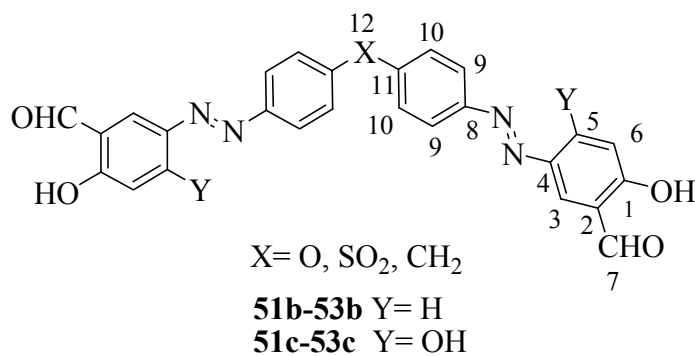
Bileşik No.	ν_{OH}	$\nu_{\text{Ar-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	ν_{CH_2}
53a	3448	3029	-	1500	2926
53b	3438	2924	1614	1459	2857
53c	3428	3133	1625	1503	2924

Bileşikler için NMR spektrum verileri Tablo 4-5'te verildi.

Tablo 4. 51a,b,c; 52a,b,c ve 53a,b,c Bileşikleri için ¹H-NMR spektrum verileri (ppm). (DMSO-d₆; 51b/ CDCl₃+DMSO-d₆)

Bileşik No.	-OH	-CHO	Ar-H	-CH ₂
-O- 51a	15,98	-	8,67 7,87 7,79 7,70 7,60 7,44 7,22 7,01	-
-O- 51b	11,46	10,38	8,19 8,08 7,96 7,29 7,20	-
-O- 51c	13,52 10,27	8,80	7,41 7,10 6,41 6,30	-
-SO₂- 52a	16,16	-	8,42 8,04 7,74-7,69 7,56 7,44 6,72	-
-SO₂- 52b	7,96	7,56	7,43 6,64-6,61 6,57 5,97	-
-SO₂- 52c	10,86 10,65	9,93	7,53 6,40 6,32	-
-CH₂- 53a	16,26	-	8,62 7,75 7,71 7,65 7,59 7,41 7,29 6,93	3,05
-CH₂- 53b	13,16	8,96	7,82 7,64 7,48-7,27 7,01-6,95	3,30
-CH₂- 53c	10,89 10,63	9,93	7,53 6,40 6,32	3,33

Tablo 5. 51b,c, 52b,c ve 53b,c Bileşikleri için ^{13}C -NMR spektrum verileri (ppm).
(DMSO- d_6 , 51b/ CDCl_3 +DMSO- d_6)



	-O-	-O-	-SO ₂ -	-SO ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -
	51b	51c	52b	52c	53b	53c
C ₁	164,6	163,8	130,6	166,6	164,4	166,6
C ₂	124,9	113,2	130,6	166,6	129,9	166,6
C ₃	125,7	135,6	129,7	109,7	122,7	109,7
C ₄	149,5	108,9	129,3	116,3	134,4	116,3
C ₅	130,8	163,4	114,2	164,7	131,0	164,7
C ₆	119,5	103,4	113,9	103,2	117,7	103,2
C ₇	192,2	164,3	154,1	192,6	193,4	192,5
C ₈	146,1	145,1	129,3	116,3	161,7	116,3
C ₉	123,7	123,8	113,9	103,2	120,3	103,2
C ₁₀	120,6	120,6	129,7	109,7	123,8	109,7
C ₁₁	159,7	156,5	129,3	134,1	133,7	134,0
C ₁₂	-	-	-	-	38,7	40,18

Tablo 6. 51a, 52a, 53a Bileşikleri için UV-vis (λ_{\max} , nm) soğurum spektrum verileri.

Bileşik No.		Aseton	Etilasetat	DMF	DMF+TCA	DMF+TEA
-O-	51a	473	473	481	478	478
-SO₂-	52a	480	481	486	485	485
-CH₂-	53a	475	474	481	480	480

Tablo 7. 51b, 52b, 53b Bileşikleri için UV-vis (λ_{\max} , nm) soğurum spektrum verileri.

Bileşik No.		DCM	Etilasetat	DMF	DMF+TCA	DMF+TEA
-O-	51b	358	358	377	381	471
-SO₂-	52b	364	364	384	382	502
-CH₂-	53b	340	344	347	349	443

Tablo 8. 51c, 52c, 53c Bileşikleri için UV-vis (λ_{\max} , nm) soğurum spektrum verileri

Bileşik No.		Etilasetat	THF	DMF	DMF+TCA	DMF+TEA
-O-	51c	350	355	354	353	353
-SO₂-	52c	278, 313	279, 314	281, 316	282, 314	282, 322
-CH₂-	53c	278, 313	277, 314	281, 317	283, 313	280, 340

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Hedeflenen azo boyarmaddeler 4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminodifenilsülfon ve 4,4'-diaminodifenilmetan bileşiklerinden oluşturulan bisdiazonyum tuzları (**51**, **52**, **53**), β -naftol (**a**), 2-hidroksibenzaldehit (**b**), 2,4-dihidroksibenzaldehit (**c**) ile kenetlenme tepkimeleri sonucu:

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter [**51a**]

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [**51b**]

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [**51c**]

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sülfon [**52a**]

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [**52b**]

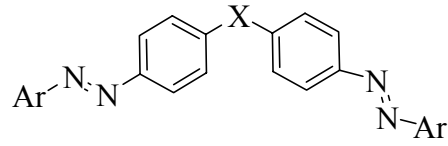
Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sülfon [**52c**]

Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan [**53a**]

Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [**53b**]

Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [**53c**]

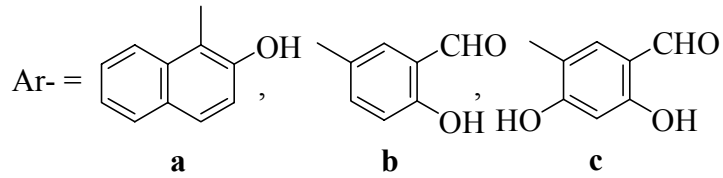
bileşikleri elde edilmiştir.



51a-c X= O

52a-c X= SO₂

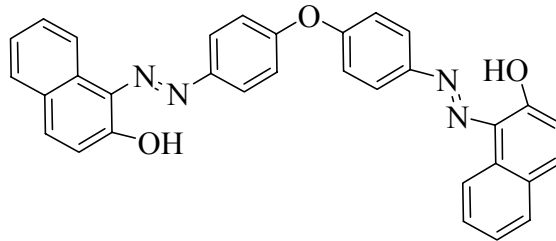
53a-c X= CH₂



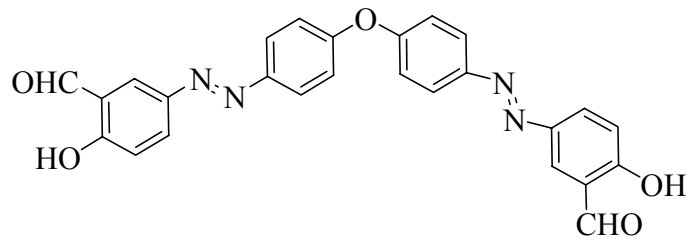
Şema 2 Bis[(süstitüe)fenilazo]4,4'-difenil-eter, -sülfon, -metan sentezi.

i) Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerden elde edilen veriler ile aydınlatıldı. Elde edilen verilere göre bileşiklerin yapısal formülleri önerildi.

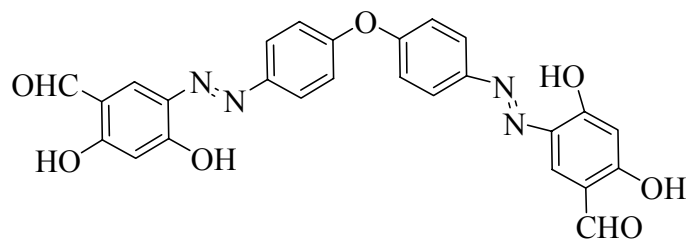
Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil eter [**51a**]



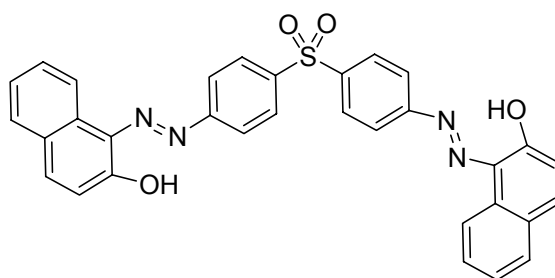
Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [**51b**]



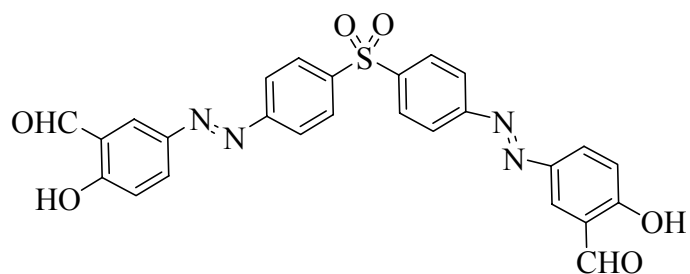
Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil eter [51c]



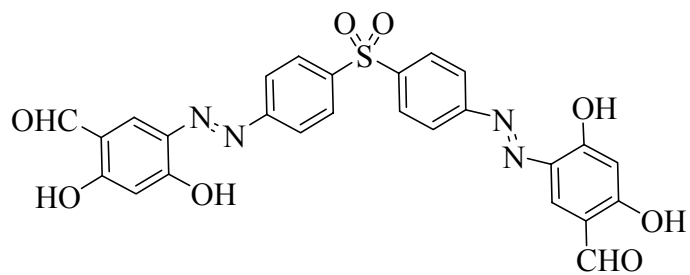
Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil sulfon [52a]



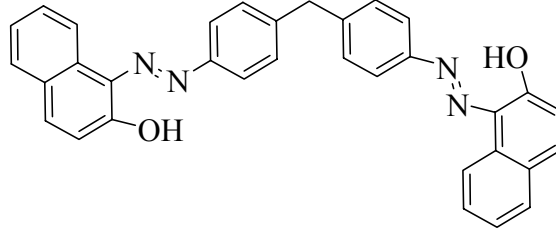
Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sulfon [52b]



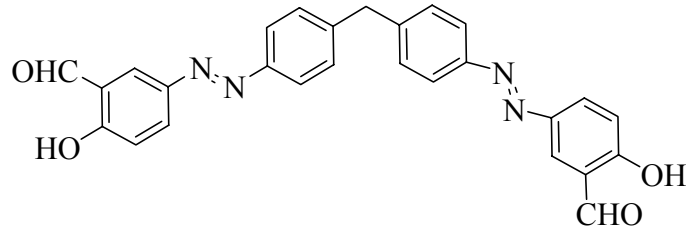
Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil sulfon [52c]



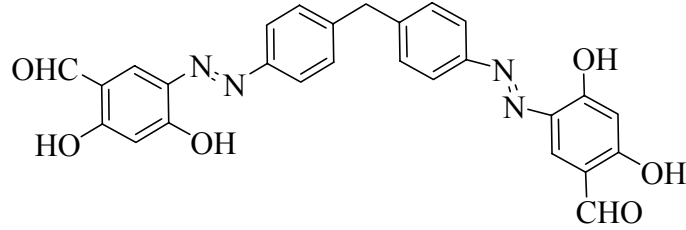
Bis[4,4'-(2''-hidroksi-naftilazo)]-difenil metan [53a]



Bis[4,4'-(4''-hidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53b]



Bis[4,4'-(2'',4''-dihidroksi-3''-formil-fenilazo)]-difenil metan [53c]



ii) Sentezlenen bis-azo bileşiklerindeki -O-, -SO₂-, -CH₂- merkezli grup değişimi ve kenetleme ürünü fonksiyonel grup değişimi nedeniyle farklı polariteli çözücülerdeki soğurum değerlerinin değişimleri UV-vis soğurum spektrum verileri ile incelendi.

Aynı kenetleme bileşeni ile sentezlenen bileşiklerde a) değişen köprü gruplarına, b) çözücü polaritesine ve c) asidik-bazik ortama göre elde edilen UV-vis (λ_{\max} , nm) spektrum verileri Tablo 6-8'de derlenmiştir.

β -naftol kenetleme bileşeni ele alındığında her üç bileşikte de çözücü polaritesi arttıkça maksimum soğurum değerlerinin batokromik kayma gösterdiği tespit edildi. Merkez grupları kıyaslandığında ise, -O- ve -CH₂- merkezlerinin hemen hemen aynı maksimum soğurum değerini (λ_{max}) verdiği, öte yandan merkeze elektron çekici sülfü grubunun (-SO₂-) gelmesi ile maksimum soğurum değerlerinin (λ_{max}) daha uzun dalga boyuna kaydığı tespit edildi (-O-: 473, -CH₂-: 475, -SO₂-: 480 nm/ aseton; -O-: 473, -CH₂-: 474, -SO₂-: 481 nm/ etilasetat; -O-: 481, -CH₂-: 481, -SO₂-: 486 nm/ DMF).

2-Hidroksibenzaldehit kenetleme bileşeni ele alındığında her üç bileşikte de çözücü polaritesi arttıkça maksimum soğurum değerlerinin batokromik kayma gösterdiği tespit edildi. -CH₂-, -O- ve -SO₂- merkezlerinin elektron çekici özelliği arttıkça maksimum soğurum dalga boyu değerlerinin de (λ_{max}) daha uzun dalga boyuna kaydığı tespit edildi (-CH₂-: 340, -O-: 358, -SO₂-: 364 nm/ DCM; -CH₂-: 344, -O-: 358, -SO₂-: 364 nm/ etilasetat; -CH₂-: 347, -O-: 377, -SO₂-: 384 nm/ DMF).

2,4-Dihidroksibenzaldehit kenetleme bileşeni ele alındığında eter (-O-) merkezli bileşiğin **51c** diğer köprü gruplarıyla kıyaslandığında daha uzun dalga boyunda soğurum yaptığı ancak çözücü polaritesinin ve ortamın pH'sındaki değişimlerin maksimum soğurum değerlerini (λ_{max}) çok fazla etkilemediği görüldü (-O-: 355, -CH₂-: 277, 314, -SO₂-: 279, 314 nm/ THF; -O-: 350, -CH₂-: 278, 313, -SO₂-: 278, 313 nm/ etilasetat; -O-: 354, -CH₂-: 281, 317, -SO₂-: 281, 316 nm/ DMF).

Böylece, kenetleme bileşenleri kıyaslandığında ise naftol türevli bileşiklerin süstitüe benzen türevli bileşiklere göre daha fazla konjugasyona sahip olmasından dolayı 400 nm nin üzerinde (473 ile 486 nm arasında) maksimum soğurum verdiği, süstitüe benzen türevli kenetleme bileşenlerinde konjugasyon daha az olduğu için 300 nm nin üzerinde (314 ile 384 arasında) maksimum soğurum değerleri verdiği tespit edildi.

Bu bis-azo bileşiklerinin asidik ve bazik ortamdaki davranışlarının incelenmesi için bunlar TCA ve TEA ile DMF çözücülü ortamda etkileştirildi. β -naftol kenetleme bileşiği kullanılması durumunda elde edilen bis-azo bileşiklerinin DMF deki çözeltisi üzerine TEA ilave edildiğinde maksimum soğurum dalga boyu değerlerinin çok fazla değişmediği gözlemlendi (-O-; 481-478 nm, -SO₂-; 486-485 nm; -CH₂-; 481-480 nm) (Tablo 6). 2-hidroksibenzaldehit kenetleme bileşiği kullanılması durumunda elde edilen bis-azo bileşiklerinin DMF deki çözeltisi üzerine TEA ilave edildiğinde maksimum soğurum dalga boyu değerlerinin çarpıcı bir biçimde daha uzun dalga boyuna kaydığı görüldü (-O-; 377-471 nm, -SO₂-; 384-502 nm, -CH₂-; 347-443 nm) (Tablo 7). 2,4-dihidroksibenzaldehit kenetleme bileşiği kullanılması durumunda ise elde edilen bis-azo bileşiklerinin DMF deki çözeltisi üzerine TEA ilave edildiğinde maksimum soğurum değerlerine (λ_{max}) çok az etkisinin olduğu görüldü (-O-; 354-353 nm, -SO₂-; 281-316/282-322 nm, -CH₂-; 281-317/280-340 nm) (Tablo 8).

Sentezlenen bis-azo bileşiklerinin TEA kullanılması durumundaki oluşturulan bazik ortamda 2-hidroksibenzaldehit kenetlenme ürünlü bis-azo boyalarının renk değişimine uğradığı, β -naftol ve 2,4-dihidroksibenzaldehit kenetleme ürünlü bis-azo boyalarının ise renk değişimine uğramadığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Abbasi A. R., Rezvani Z. ve Nejati K., 2006. Synthesis and Properties of New Liquid Crystalline Compounds Containing an Alkoxyphenylazo Group. *Dyes and Pigments*, 70: 71-75.
- Blus K., 1999. Synthesis and Properties of Disazo Acid Dyes. *Dyes and Pigments*, 43: 183-188.
- Bozok N., 2005. Vinil Sülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Deligeorgiev T. G. ve Simov D., 1998. Preparation of Cationic Azo Dyes Derived from 2-Amino-6-(2-chloroethoxy)benzothiazole and 2-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)benzothiazole. *Dyes and Pigments*, 38 (1-3): 115-125.
- Dinçalp H., Toker F., Durucasu İ., Avcıbaşı N. ve İcli S., 2007. New Thiophene Based Azo Ligands Containing Azo Methine Group in the Main Chain For The Determination of Copper (II) Ions. *Dyes and Pigments*, 75: 11-24.
- Emandi A., Serban I. ve Bandula R., 1999. Synthesis of Some New Solvatochromic 1(4)-Substituted Pyrazol-5-one Azo Derivatives. *Dyes and Pigments*, 41: 63-77.
- Erdik E., Obalı M., Yüksekışık N., Öktemer A., Pekel T. ve İhsanoğlu E., 2001. *Denel Organik Kimya*. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara. 29-32.
- Gür M., Kocaokutgen H. ve Taş M., 2007. Synthesis, Spectral and Thermal Characterisations of Some Azo-ester Derivatives Containing a 4-Acryloyloxy Group. *Dyes and Pigments*, 72: 101-108.
- Güner S., 1984. Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelenmeleri, Bitirme Çalışması, Trabzon.
- Hallas G. ve Jalil M. A., 1996. The Effects of Cyclic Terminal Groups in 4-Aminoazobenzene and Related Azo Dyes. Part 6. Electronic Absorption

- Spectra of Some Monoazo Dyes Derived from N-Phenylisoindoline. *Dyes and Pigments*, 32 (3): 129-133.
- Hamada K. ve Miyawaki E., 1998. Interaction Between Water-soluble Polymers and Azo Dyes Containing Fluorine Atoms. Part 4. Comparison with Azo Dyes Having Different Chain Length of Alkyl Groups. *Dyes and Pigments*, 38 (1-3): 147-156.
- Hanusek J., Macháček V. ve Lyčka A., 2007. Reaction of 2-Naphtol with Substituted Benzenediazonium Salts in [bmim][BF₄]. *Dyes and Pigments*, 73: 326-331.
- Jarrahpour, A. A., Motamedifar M., Pakshir K., Hadi N. ve Zarei M., 2004. Synthesis of Novel Azo Schiff Bases and Their Antibacterial and Antifungal Activities. *Molecules*, 9: 815-824.
- Karcı F. ve 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: 243-249.
- Karcı F. ve Karcı F., 2008. Synthesis of Some Novel Pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine Derivatives and Investigation of Their Absorption Spectra. *Dyes and Pigments*, 76: 97-103.
- Lyčka A., 1999. ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR Spectra and Azo-hydrazone Tautomerism of Some Dyes Prepared by Coupling of 1-Naphthalenediazonium Salt. *Dyes and Pigments*, 43: 27-32.
- Menek N. ve Karaman Y., 2006. Polarographic and Voltammetric Investigation of 6'-Butoxy-2,6-diamino-3,3'-azodipyridine. *Dyes and Pigments*, 68: 101-108.
- Nejati K., Rezvani Z. ve Massoumi B., 2007. Syntheses and Investigation of Thermal Properties of Copper Complexes with Azo-containing Schiff-base Dyes. *Dyes and Pigments*, 75: 653-657.
- Pandya B. R. ve Agrawal Y. K., 2002. Synthesis and Characterisation of Crown Ether Based Azo Dyes. *Dyes and Pigments*, 52: 161-168.

- Refat M. S., El-Deen I. M., Ibrahim H. K. ve 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 *o*-Amino Benzoic Acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 65: 1208-1220.
- Solomons G., Fryhle C., 2002. *Organik Kimya* (7. Baskı). In: Okay G., Yıldırım Y., Eds. *Organic Chemistry*. Mart Matbaacılık, İstanbul. 966-974.
- Sun Y., Zhao D. ve Freeman H., 2007. Synthesis and Properties of Disperse Dyes Containing a Built-in Triazine Stabilizer. *Dyes and Pigments*, 74: 608-614.
- Sunwoo K. H., Kim D. C., Shin, K. J., Yoo K. H., Kim D. J. ve Park S. W., 1999. Monoazo Disperse Dyes Containing Ethyleneimine Moieties Part 1: Synthesis and Application of Some Monoazo Disperse Dyes Derived from 3-Amino-4-methoxyacetanilide. *Dyes and Pigments*, 41: 19-29.
- Towns A. D., 1999. Developments in Azo Disperse Dyes Derived From Heterocyclic Diazo Components. *Dyes and Pigments*, 42: 3-28.
- Qian H. ve Song X., 2007. The Structure of Azo Disperse Dyes and Its Distribution on Polyurethane Fiber Blend with Polyester, or Polyamide Fiber. *Dyes and Pigments*, 74: 672-676.
- Zollinger H., 1994. *Diazo Chemistry –I*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. D-69451.

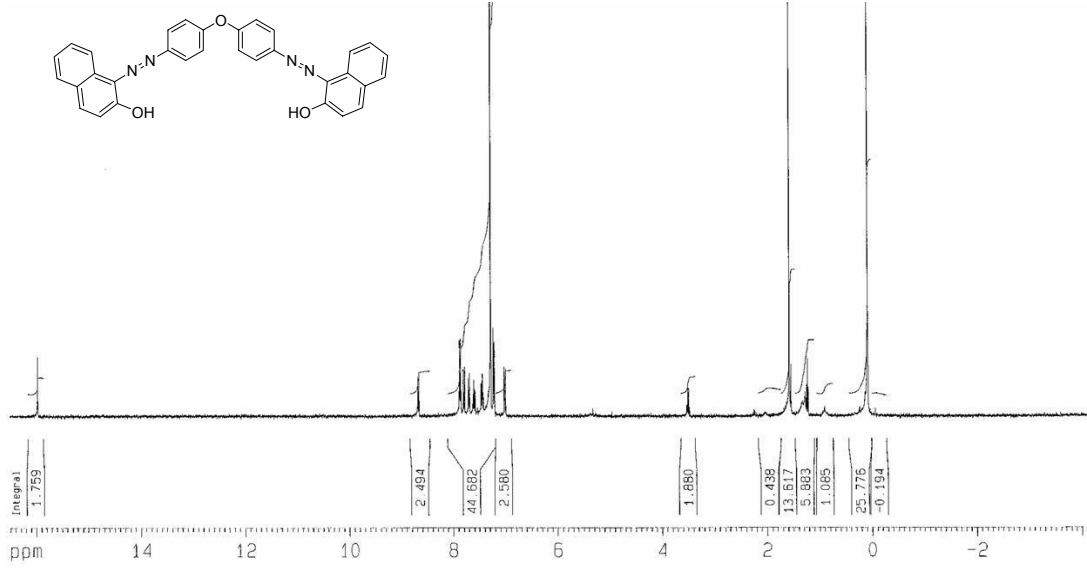
EKLER

Ekin Adı	Sayfa No
Ek-1. Bileşik 51a 'nin Spektrumları.....	IV
Ek-1.1. Bileşik 51a 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	IV
Ek-1.2. Bileşik 51a 'nin FT-IR spektrumu.....	IV
Ek-1.3. Bileşik 51a 'nin Kütle spektrumu.....	V
Ek-1.4. Bileşik 51a 'nin UV-vis spektrumu.....	V
Ek-1.5. Bileşik 51a 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	VI
Ek-2. Bileşik 51b 'nin Spektrumları.....	VI
Ek-2.1. Bileşik 51b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	VI
Ek-2.2. Bileşik 51b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	VII
Ek-2.3. Bileşik 51b 'nin FT-IR spektrumu.....	VII
Ek-2.4. Bileşik 51b 'nin Kütle spektrumu.....	VIII
Ek-2.5. Bileşik 51b 'nin UV-vis spektrumu.....	VIII
Ek-2.6. Bileşik 51b 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	IX
Ek-3. Bileşik 51c 'nin Spektrumları.....	IX
Ek-3.1. Bileşik 51c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	IX
Ek-3.2. Bileşik 51c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	X
Ek-3.3. Bileşik 51c 'nin FT-IR spektrumu.....	X
Ek-3.4. Bileşik 51c 'nin UV-vis spektrumu.....	XI
Ek-3.5. Bileşik 51c 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu	XI

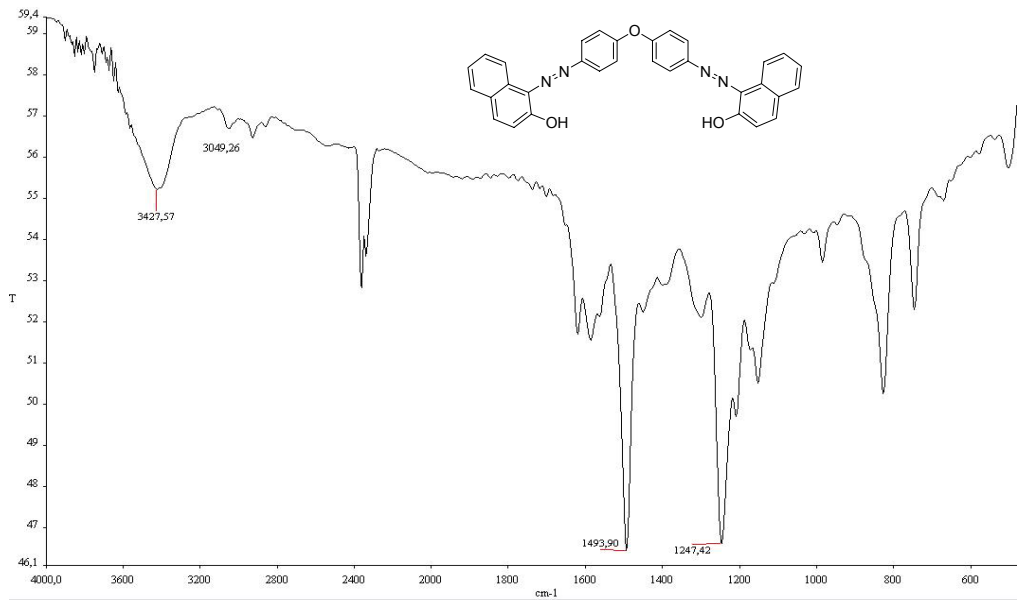
Ek-4. Bileşik 52a 'nin Spektrumları.....	XII
Ek-4.1. Bileşik 52a 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	XII
Ek-4.2. Bileşik 52a 'nin FT-IR spektrumu.....	XII
Ek-4.3. Bileşik 52a 'nin Kütle spektrumu.....	XIII
Ek-4.4. Bileşik 52a 'nin UV-vis spektrumu.....	XIII
Ek-4.5. Bileşik 52a 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	XIV
Ek-5. Bileşik 52b 'nin Spektrumları.....	XIV
Ek-5.1. Bileşik 52b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	XIV
Ek-5.2. Bileşik 52b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	XV
Ek-5.3. Bileşik 52b 'nin FT-IR spektrumu.....	XV
Ek-5.4. Bileşik 52b 'nin UV-vis spektrumu.....	XVI
Ek-5.5. Bileşik 52b 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	XVI
Ek-6. Bileşik 52c 'nin Spektrumları.....	XVII
Ek-6.1. Bileşik 52c 'nin ¹ H-NMRspektrumu.....	XVII
Ek-6.2. Bileşik 52c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	XVII
Ek-6.3. Bileşik 52c 'nin FT-IR spektrumu.....	XVIII
Ek-6.4. Bileşik 52c 'nin UV-vis spektrumu.....	XVIII
Ek-6.5. Bileşik 52c 'nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	XIX
Ek-7. Bileşik 53a 'nin Spektrumları.....	XIX
Ek-7.1. Bileşik 53a 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	XIX
Ek-7.2. Bileşik 53a 'nin FT-IR spektrumu.....	XX

Ek-7.3. Bileşik 53a ' nın UV-vis spektrumu.....	XX
Ek-7.4. Bileşik 53a ' nın asidik ve bazik ortamda UV-vis spektrumu.....	XXI
Ek-8. Bileşik 53b ' nin Spektrumları.....	XXI
Ek-8.1. Bileşik 53b ' nin ¹ H-NMR spektrumu.....	XXI
Ek-8.2. Bileşik 53b ' nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	XXII
Ek-8.3. Bileşik 53b ' nin FT-IR spektrumu.....	XXII
Ek-8.4. Bileşik 53b ' nin UV-vis spektrumu.....	XXIII
Ek-8.5. Bileşik 53b ' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	XXIII
Ek-9. Bileşik 53c ' nin Spektrumları.....	XXIV
Ek-9.1. Bileşik 53c ' nin ¹ H-NMR spektrumu.....	XXIV
Ek-9.2. Bileşik 53c ' nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	XXIV
Ek-9.3. Bileşik 53c ' nin FT-IR spektrumu.....	XXV
Ek-9.4. Bileşik 53c ' nin UV-vis spektrumu.....	XXV
Ek-9.5. Bileşik 53c ' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.....	XXVI

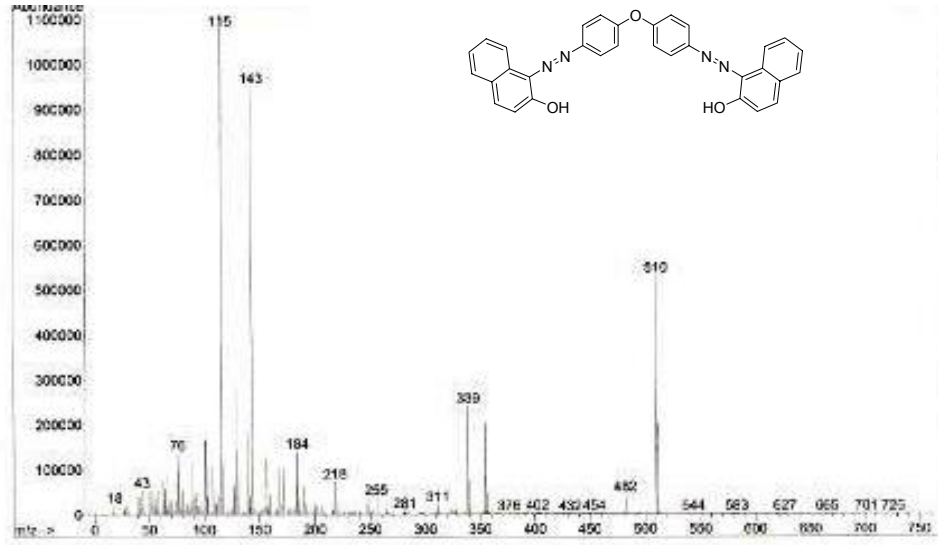
Ek-1. Bileşik 51a'nın Spektrumları



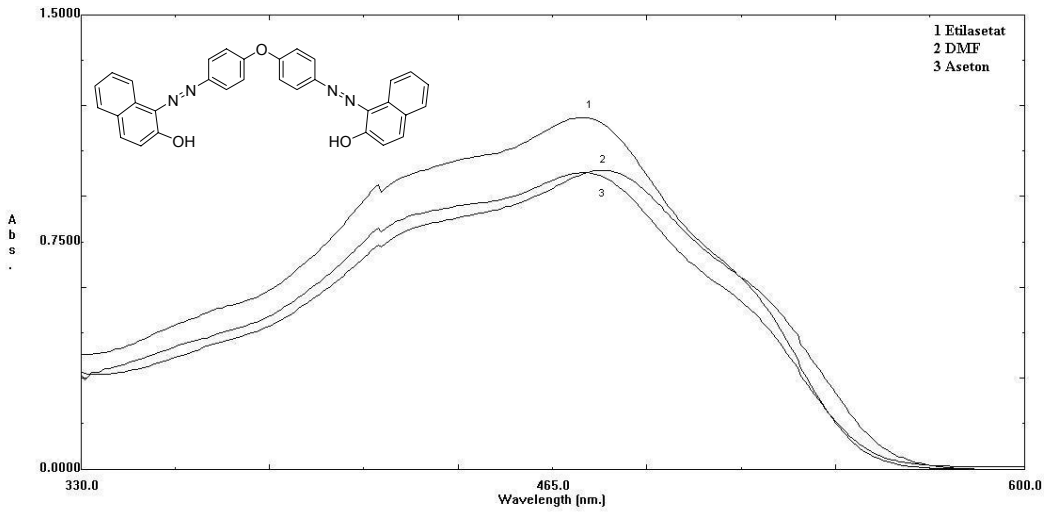
Ek-1.1. Bileşik 51a'nın ¹H-NMR spektrumu.



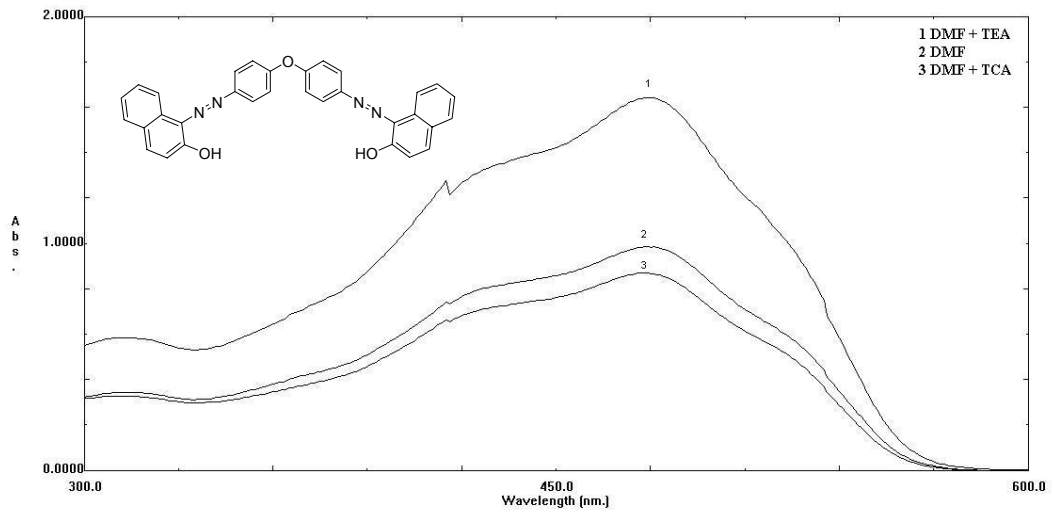
Ek-1.2. Bileşik 51a'nın FT-IR spektrumu.



Ek-1.3. Bileşik 51a' nın Kütle spektrumu

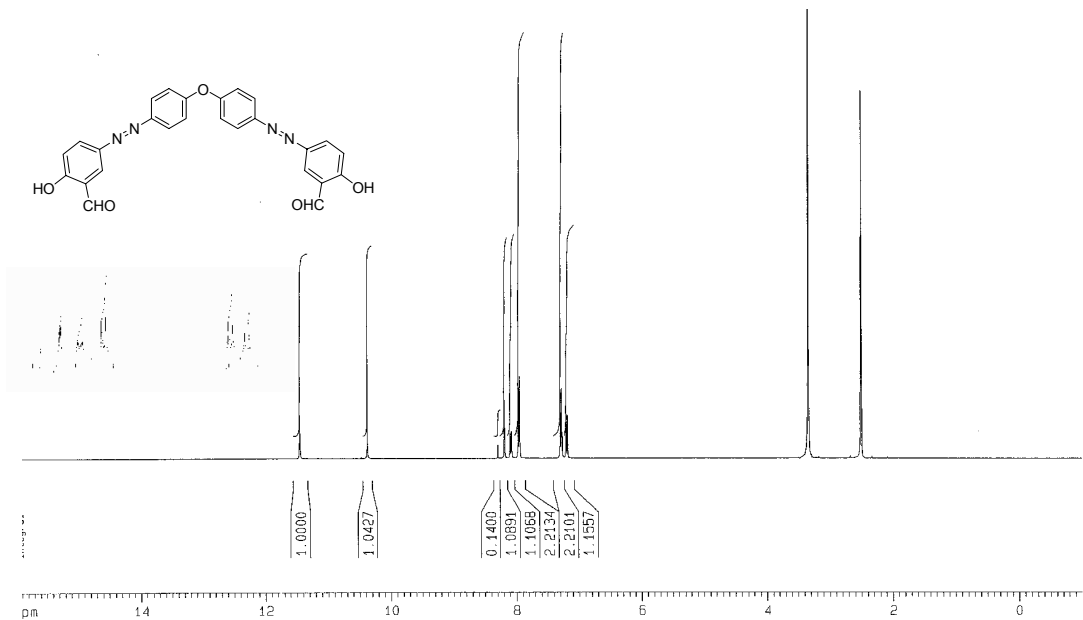


Ek-1.4. Bileşik 51a' nın UV-vis spektrumu.

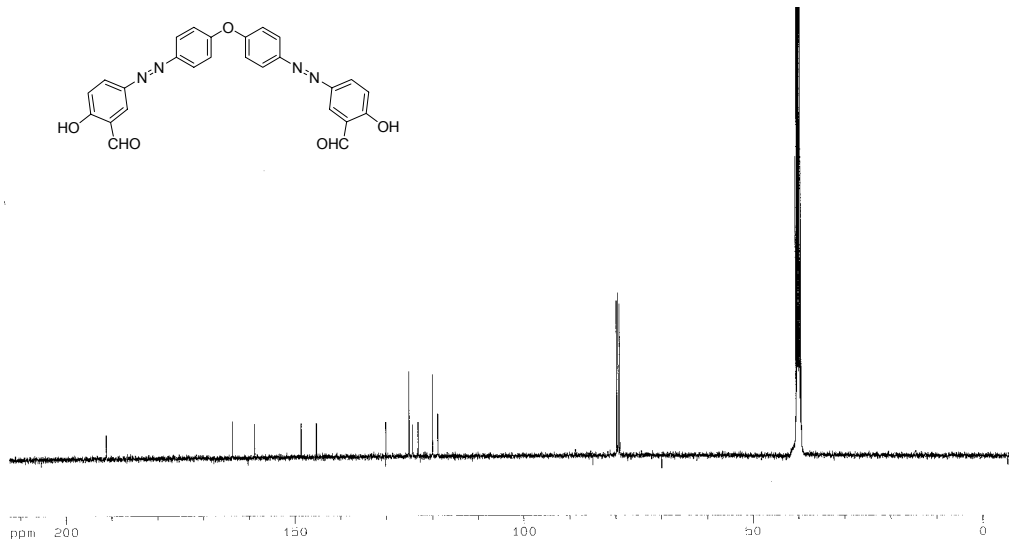


Ek-1.5. Bileşik 51a' nın asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

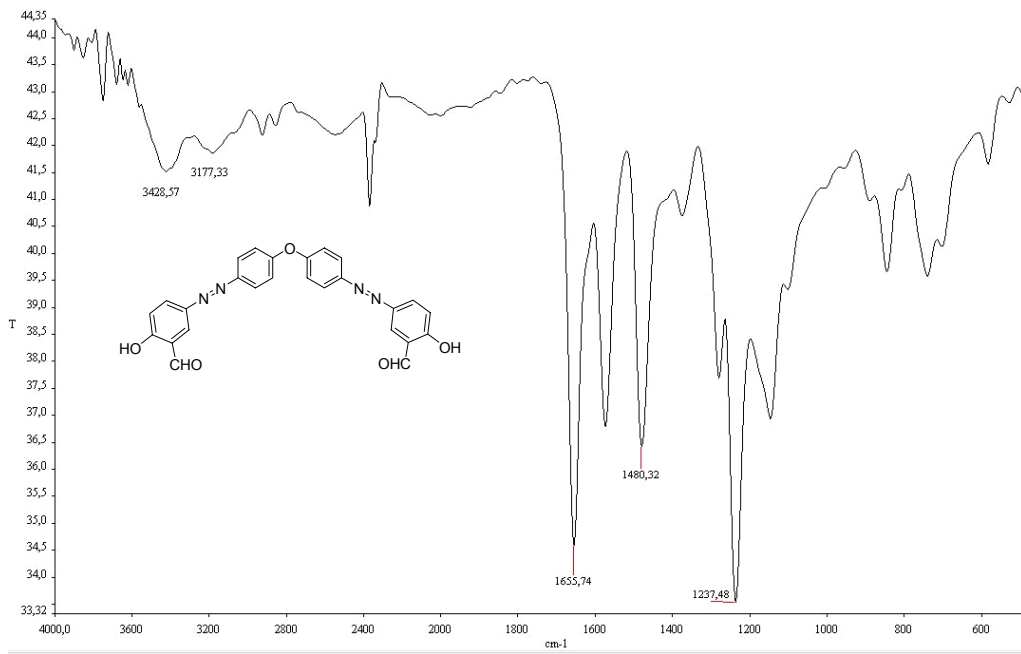
Ek-2. Bileşik 51b'nin Spektrumları



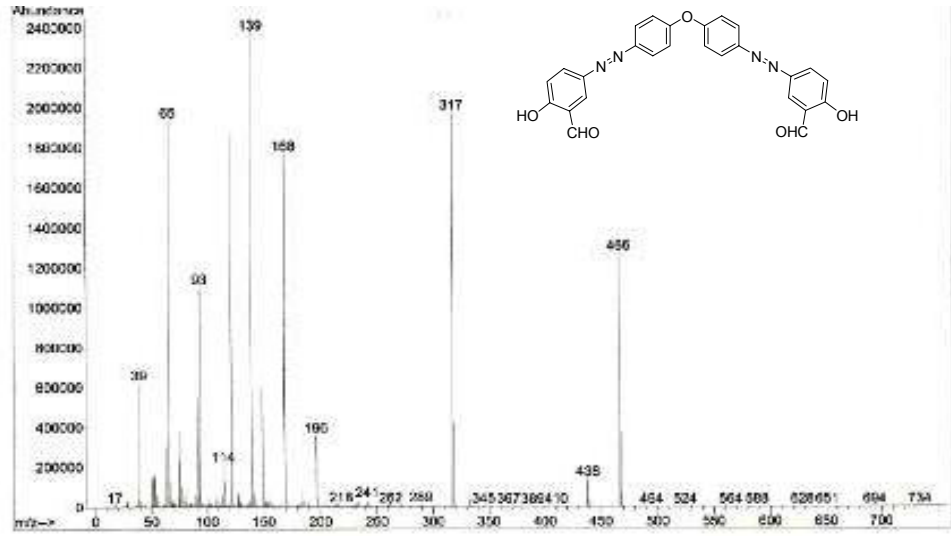
Ek-2.1. Bileşik 51b' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



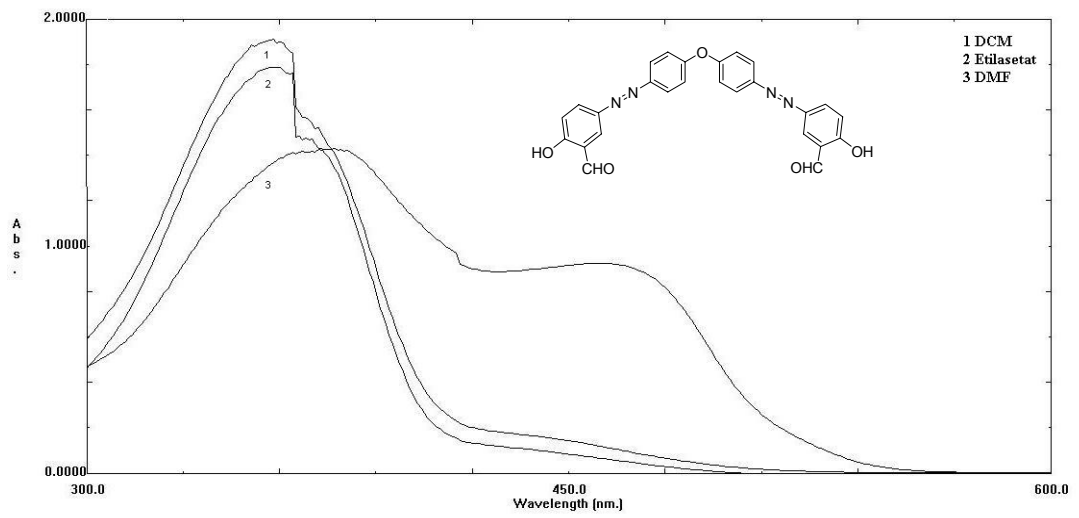
Ek-2.2. Bileşik 51b' nin ¹³C-NMR spektrumu.



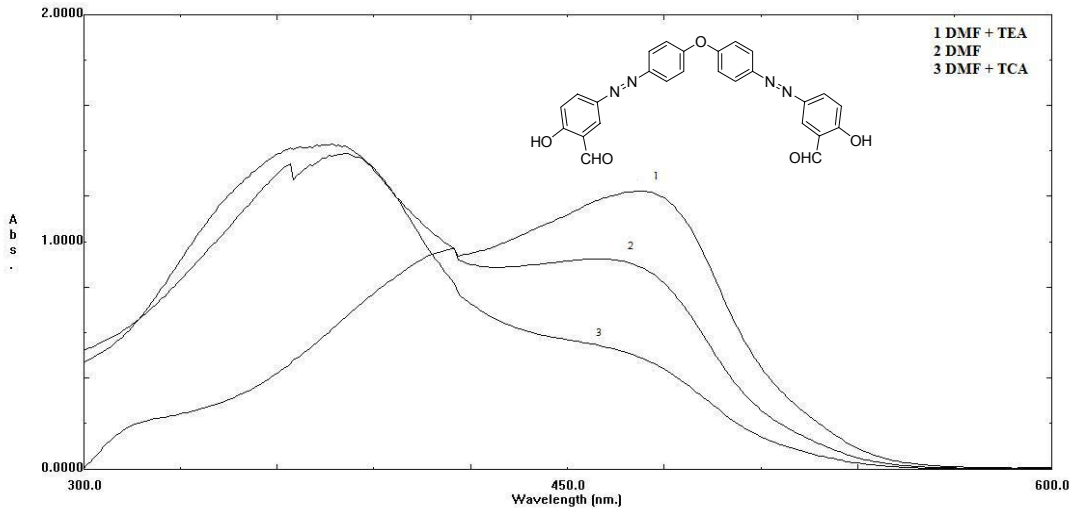
Ek-2.3. Bileşik 51b' nin FT-IR spektrumu.



Ek-2.4. Bileşik 51b' nin Kütle spektrumu.

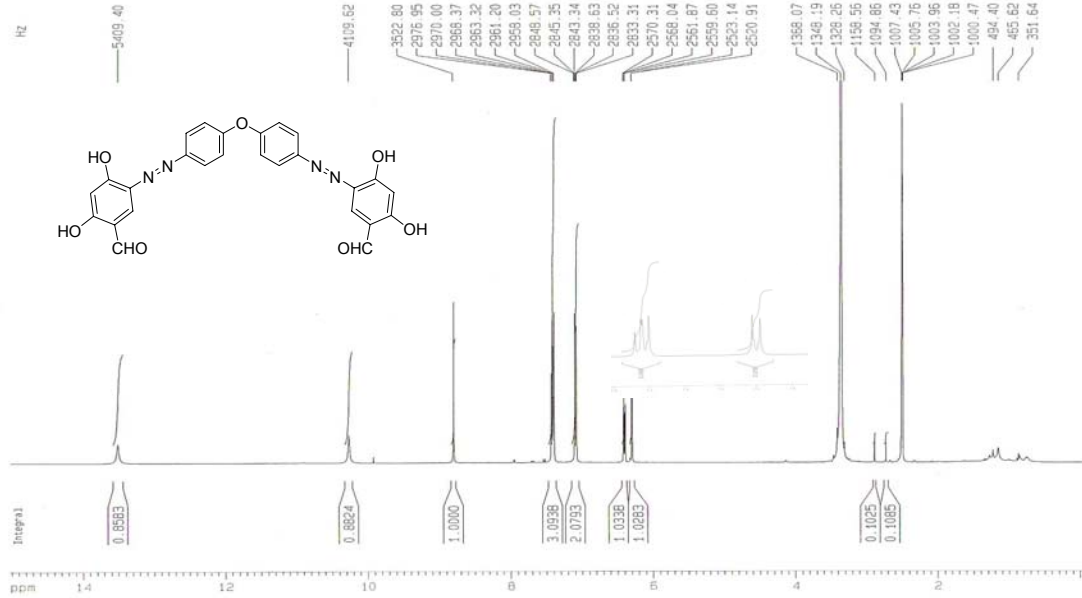


Ek-2.5. Bileşik 51b' nin UV-vis spektrumu.



Ek-2.6. Bileşik 51b' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

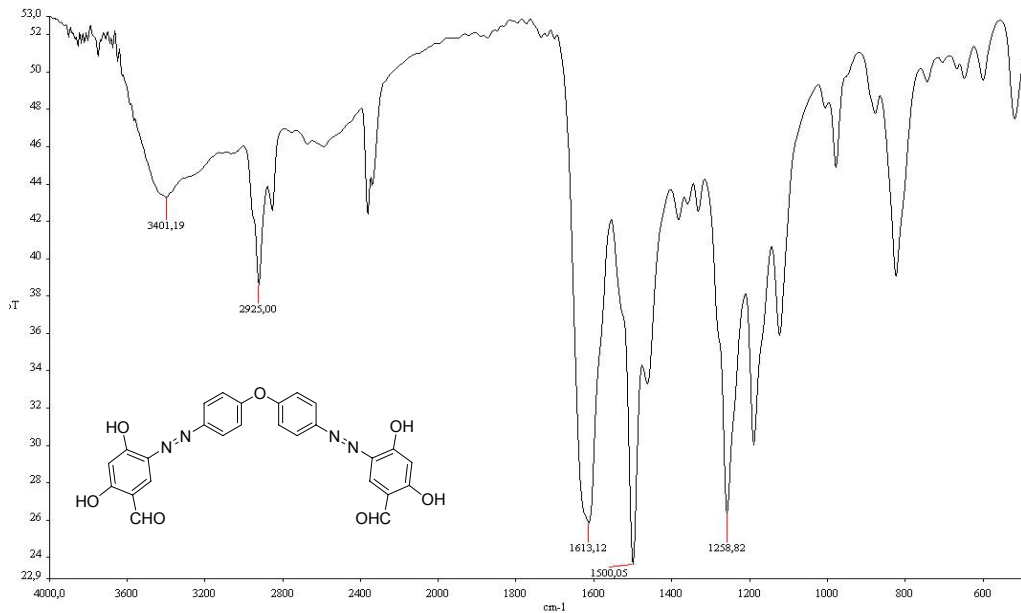
Ek-3. Bileşik 51c'nin Spektrumları



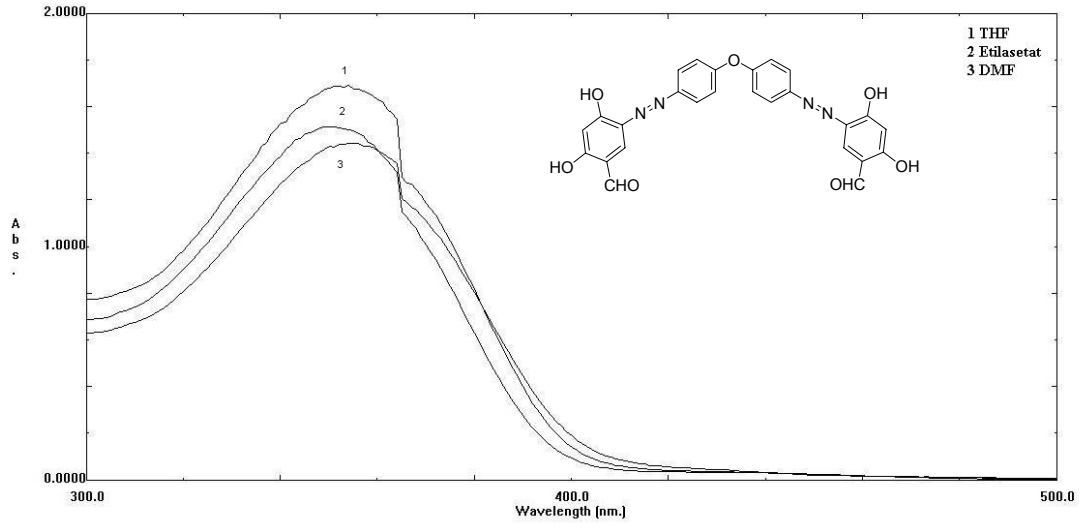
Ek-3.1. Bileşik 51c' nin ¹H-NMR spektrumu.



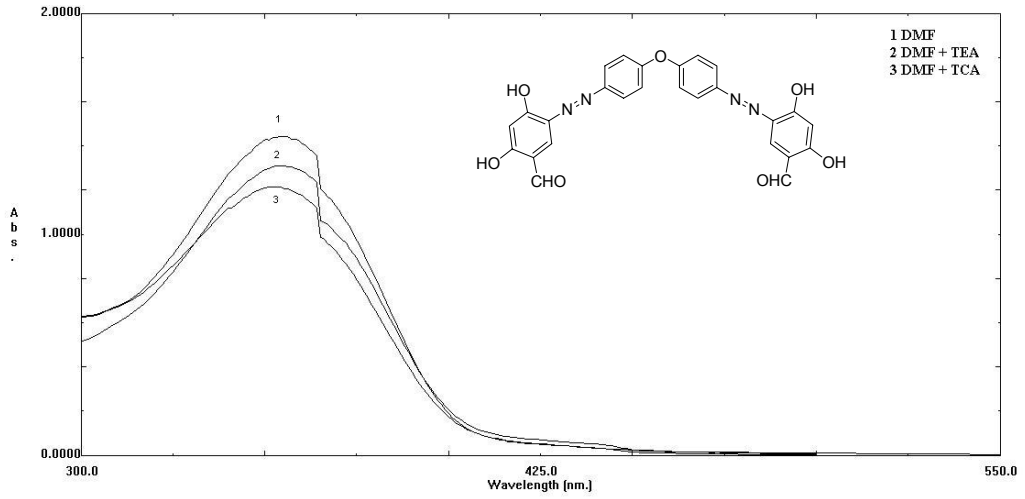
Ek-3.2. Bileşik 51c' nin ¹³C-NMR spektrumu.



Ek-3.3. Bileşik 51c' nin FT-IR spektrumu.

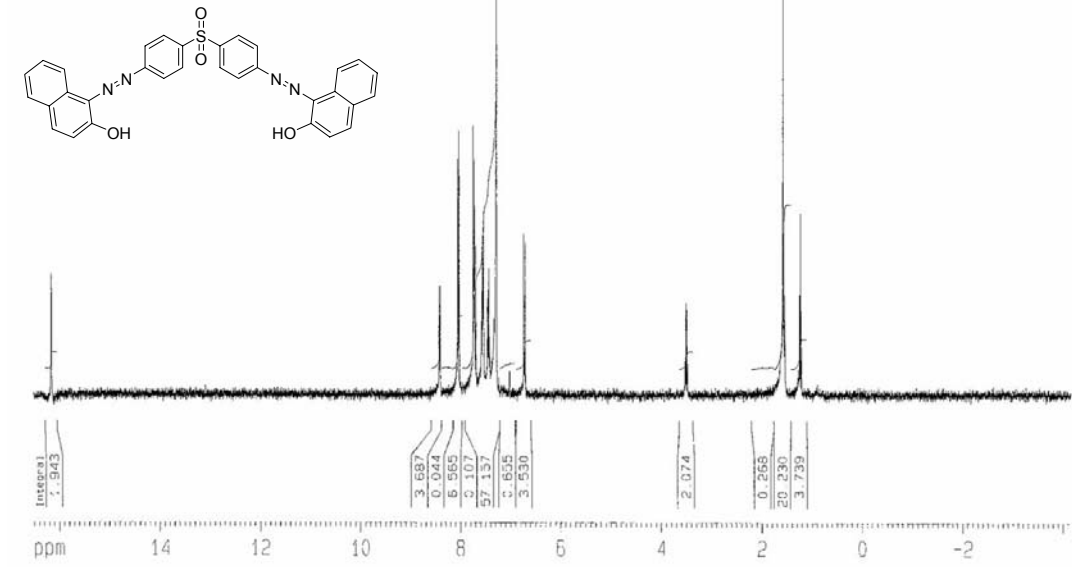


Ek-3.4. Bileşik 51c' nin UV-vis spektrumu.

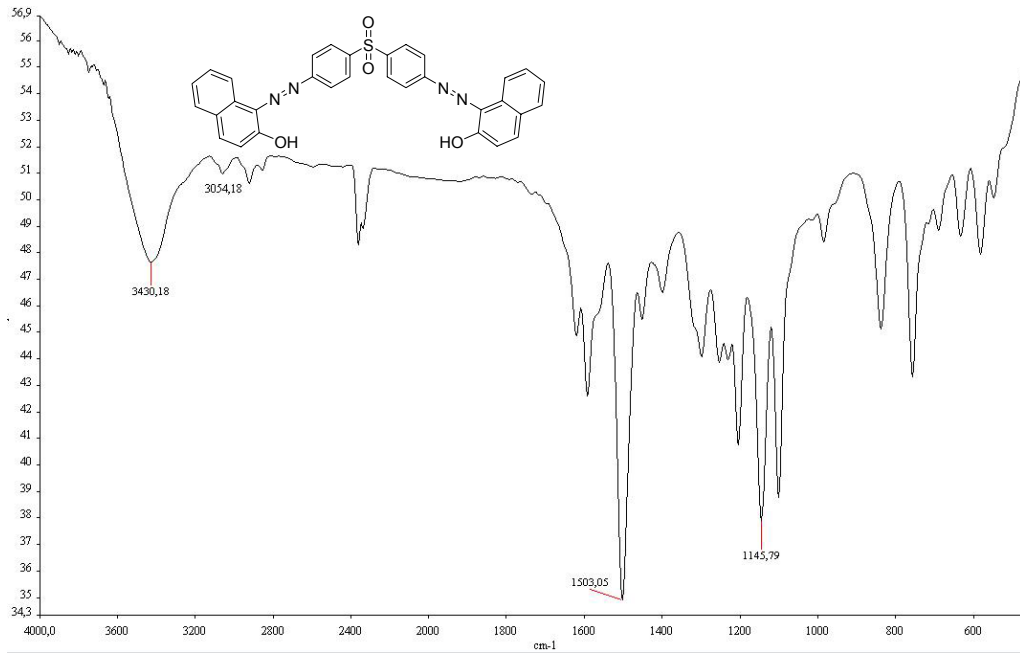


Ek-3.5. Bileşik 51c' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

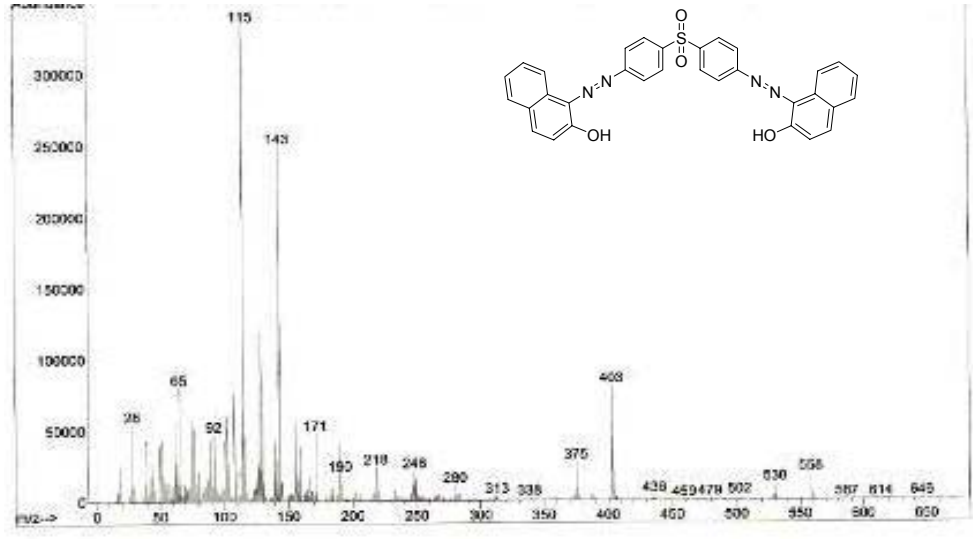
Ek-4. Bileşik 52a'nın Spektrumları



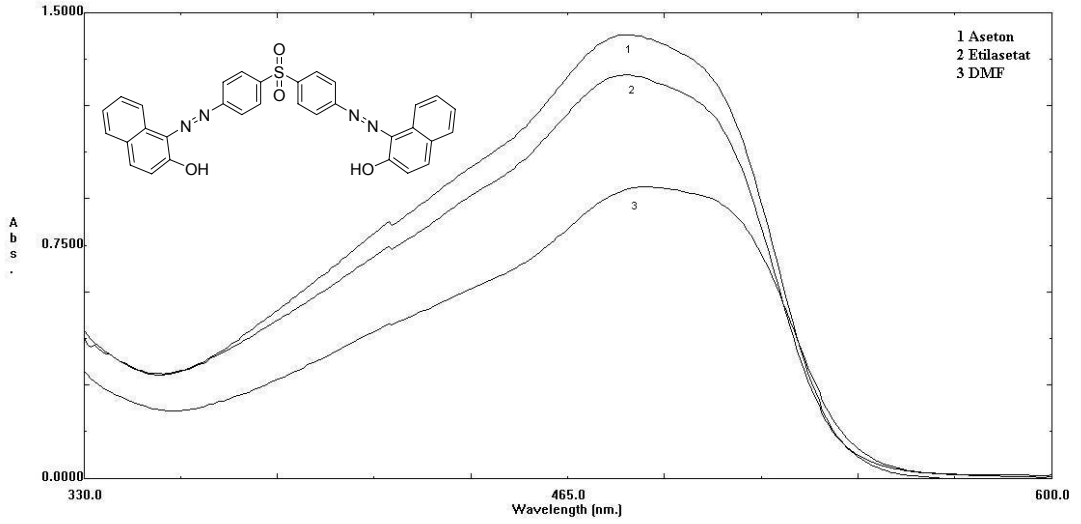
Ek-4.1. Bileşik 52a'nın ¹H-NMR spektrumu.



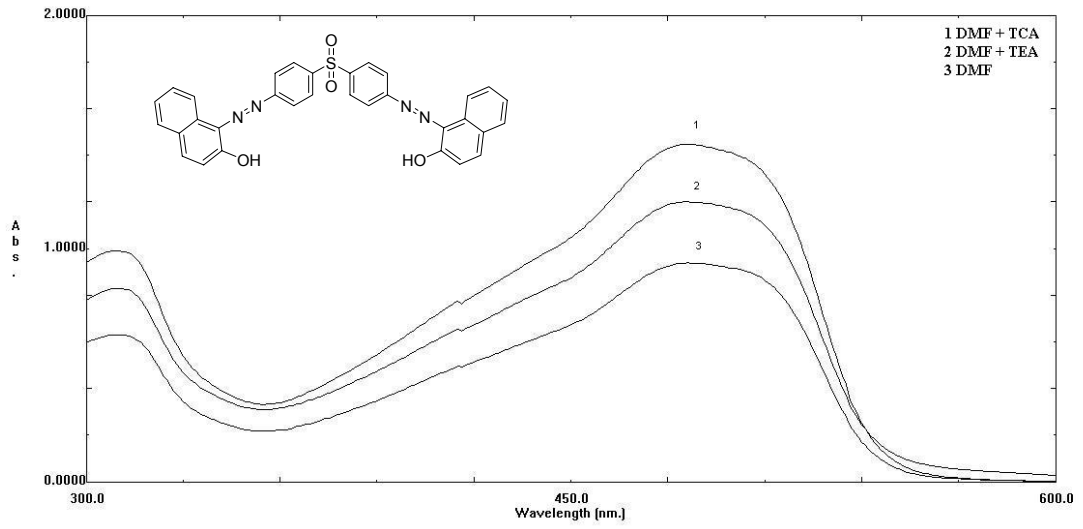
Ek-4.2. Bileşik 52a'nın FT-IR spektrumu.



Ek-4.3. Bileşik 52a' nın Kütle spektrumu.

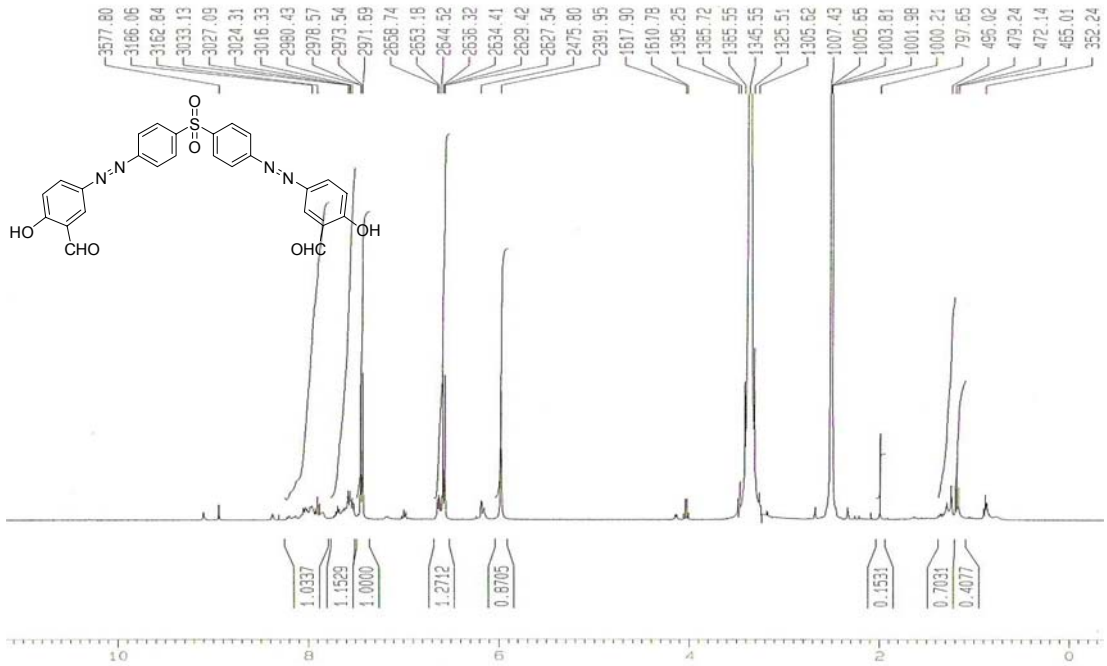


Ek-4.4. Bileşik 52a' nın UV-vis spektrumu.

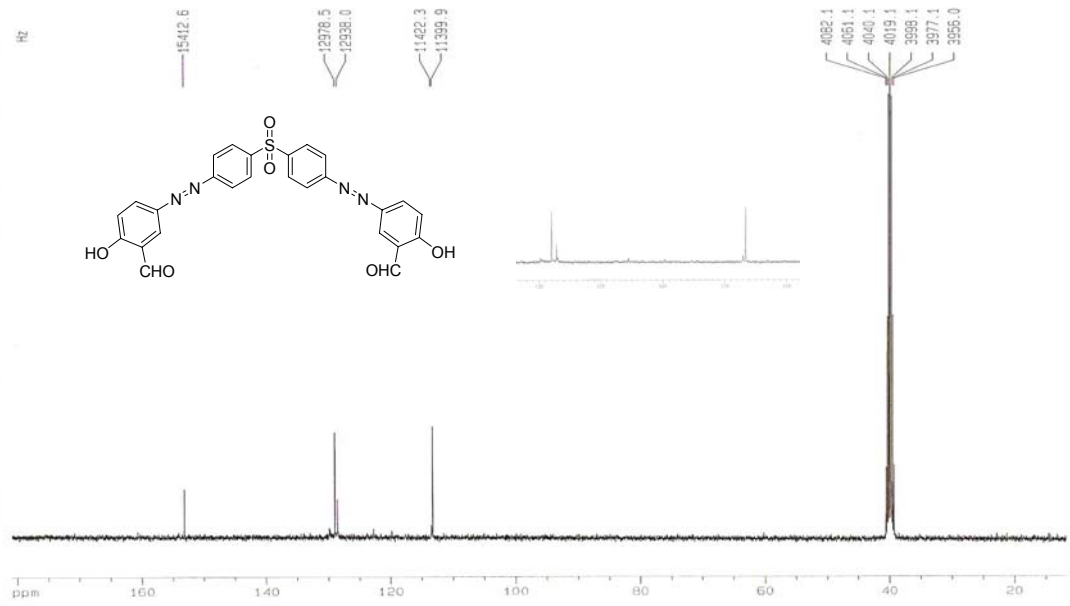


Ek-4.5. Bileşik 52a' nın asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

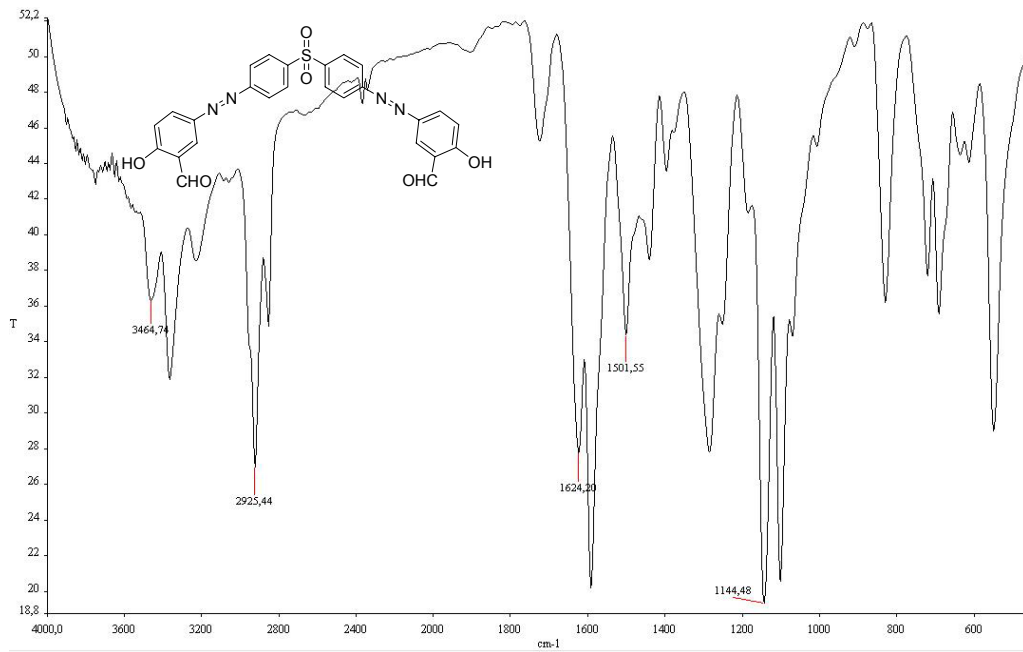
Ek-5. Bileşik 52b'nin Spektrumları



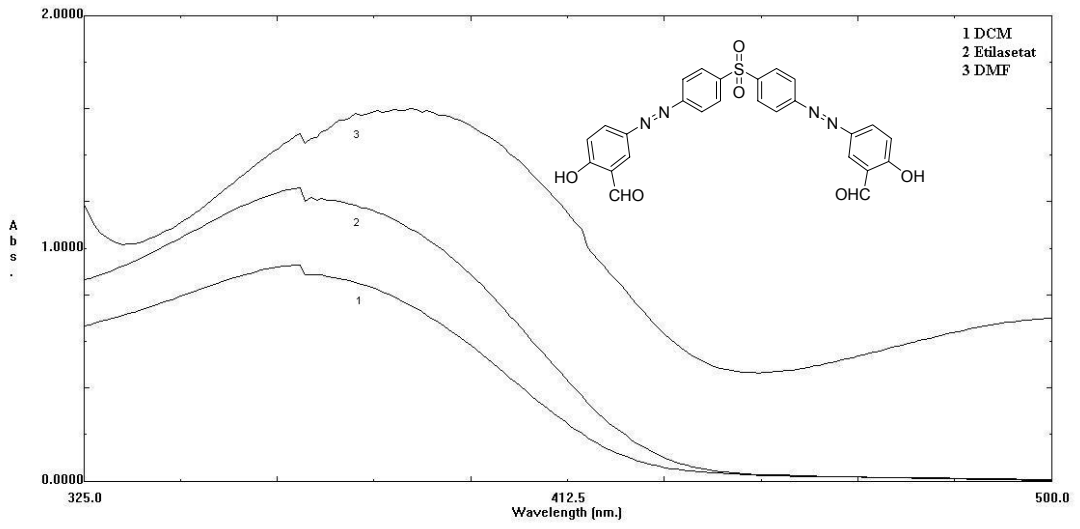
Ek-5.1. Bileşik 52b' nin ¹H-NMR spektrumu.



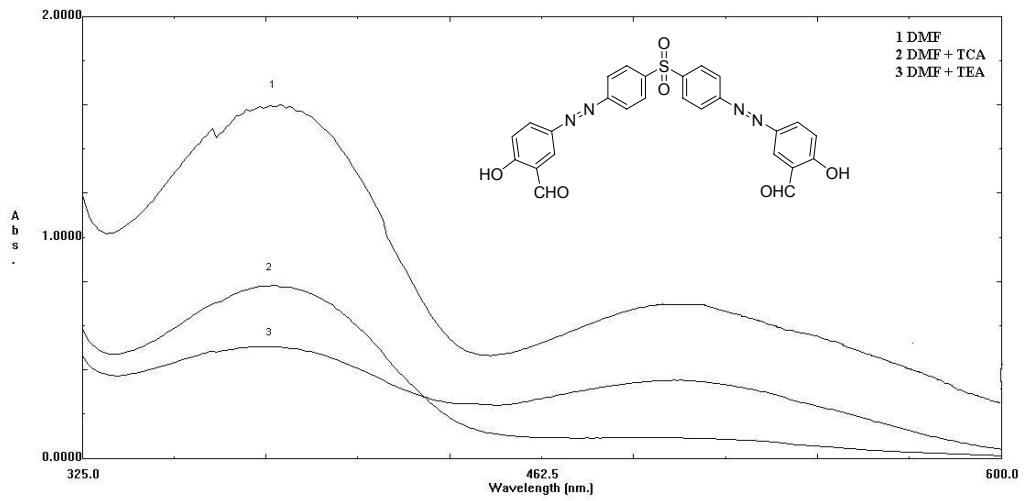
Ek-5.2. Bileşik 52b' nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Ek-5.3. Bileşik 52b' nin FT-IR spektrumu.

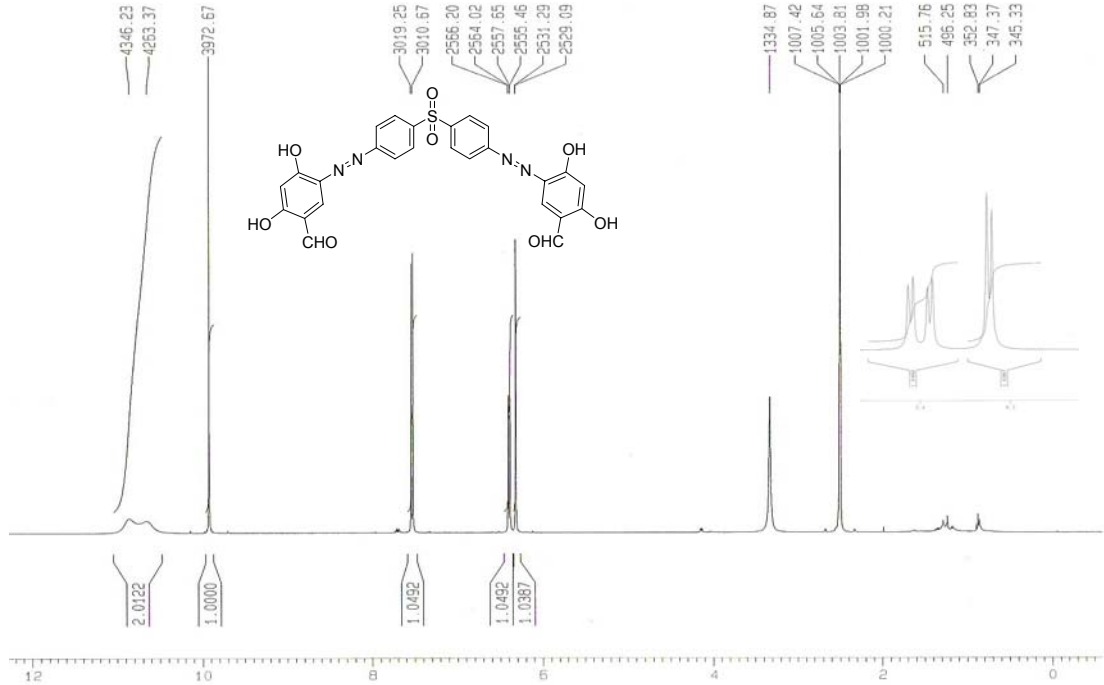


Ek-5.4. Bileşik 52b' nin UV-vis spektrumu.

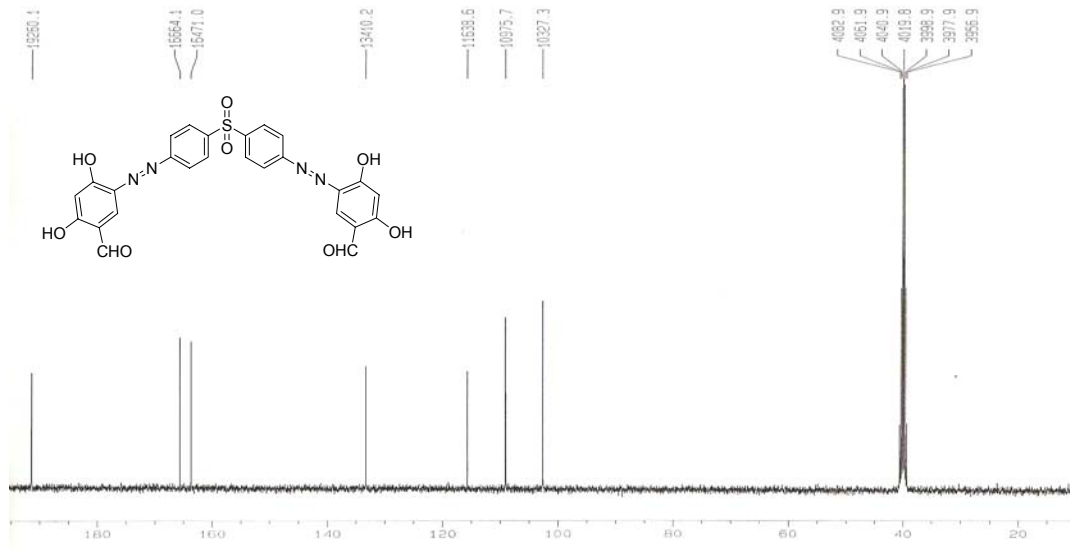


Ek-5.5. Bileşik 52b' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

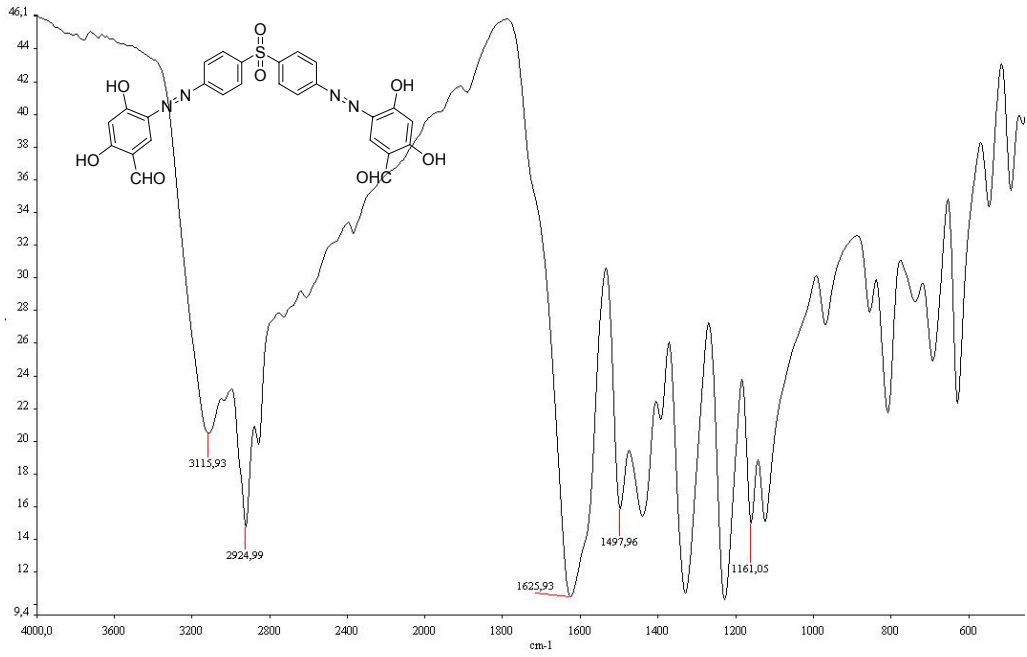
Ek-6. Bileşik 52c'nin Spektrumları



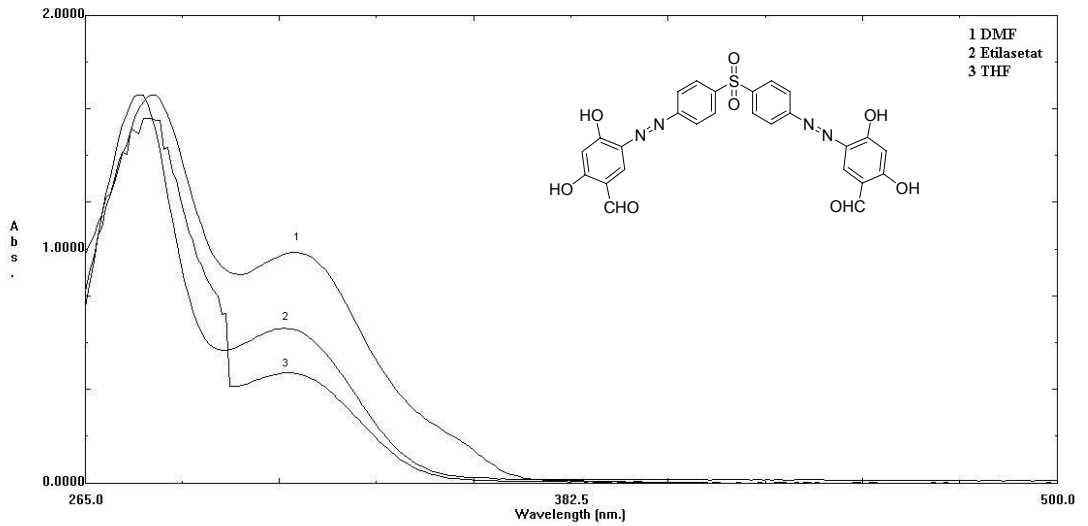
Ek-6.1. Bileşik 52c'nin ¹H-NMR spektrumu.



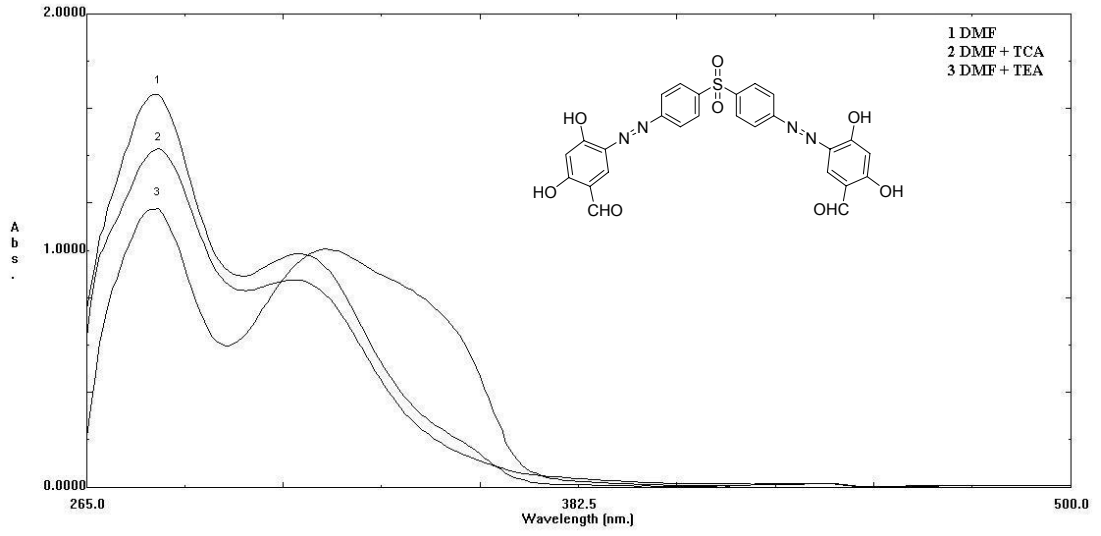
Ek-6.2. Bileşik 52c'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Ek-6.3. Bileşik 52c' nin FT-IR spektrumu.

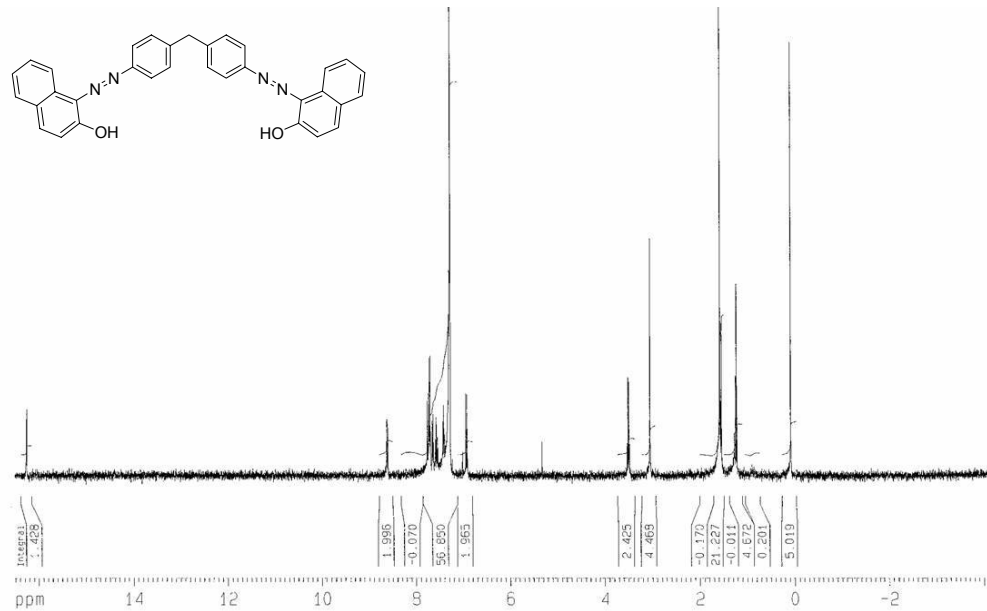


Ek-6.4. Bileşik 52c' nin UV-vis spektrumu.

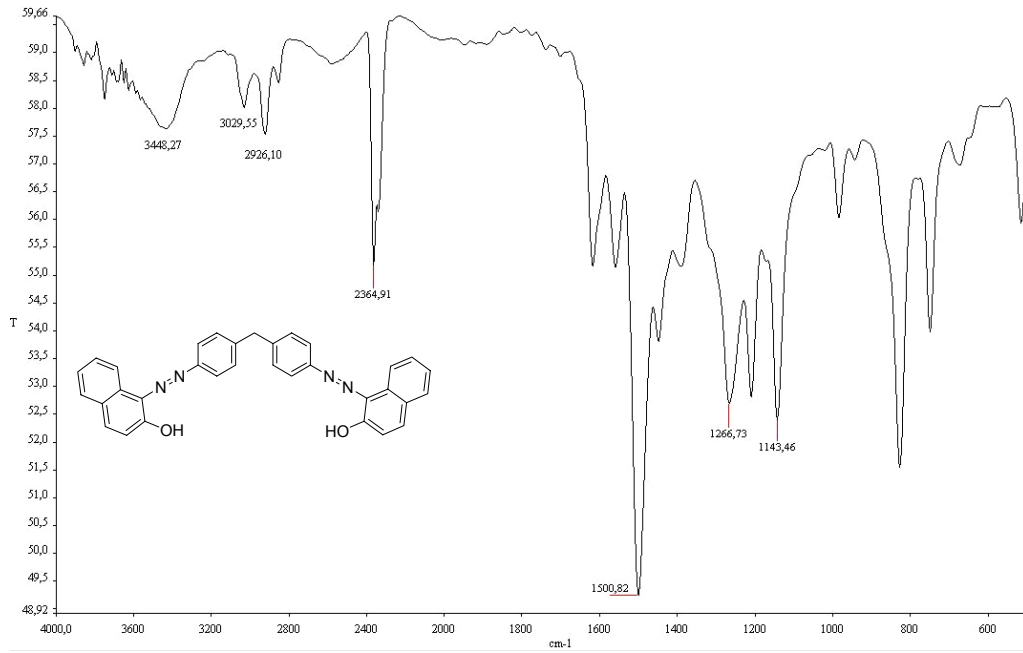


Ek-6.5. Bileşik 52c' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

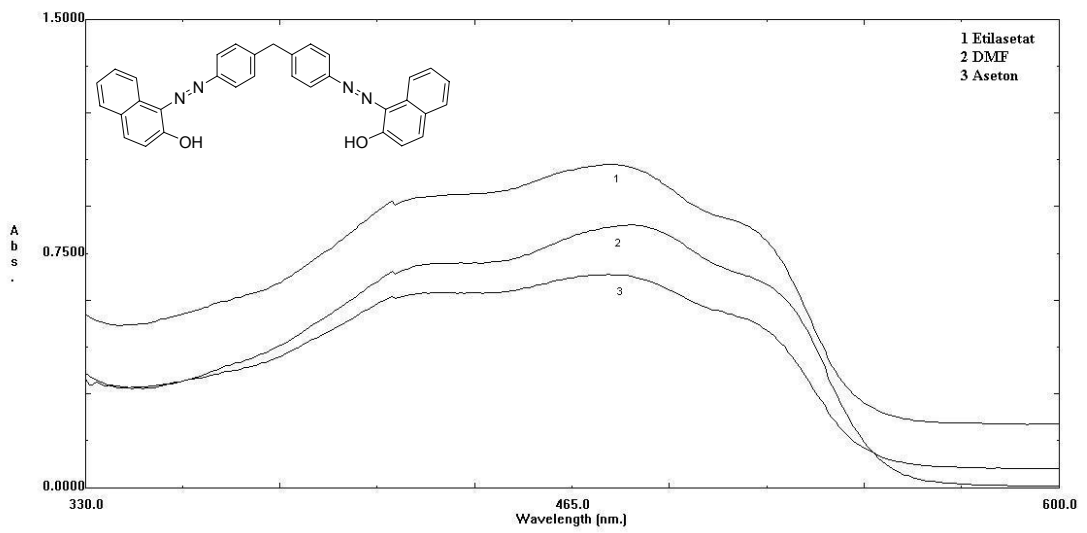
Ek-7. Bileşik 53a' nın Spektrumları



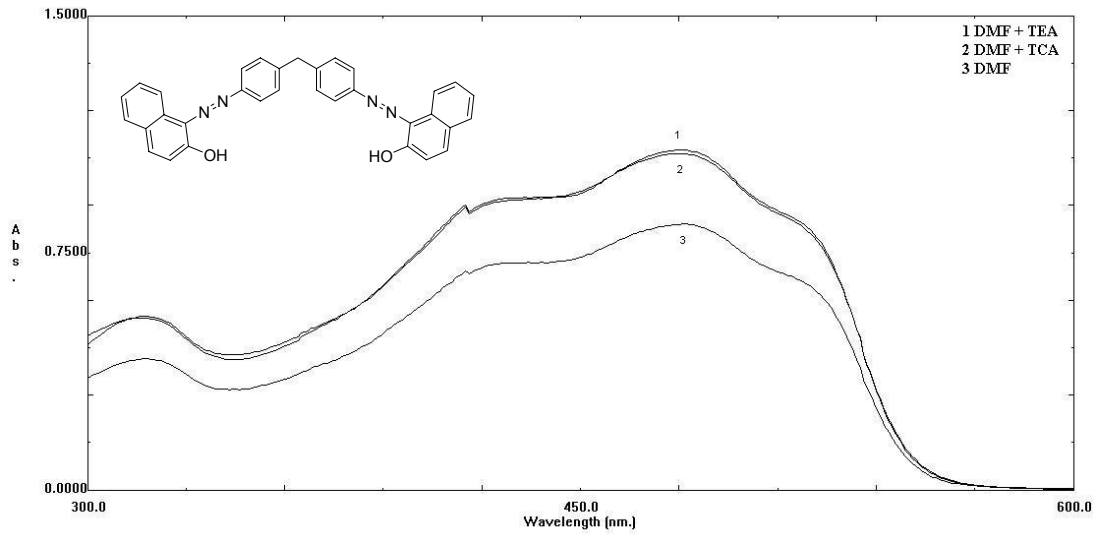
Ek-7.1. Bileşik 53a' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Ek-7.2. Bileşik 53a' nın FT-IR spektrumu.

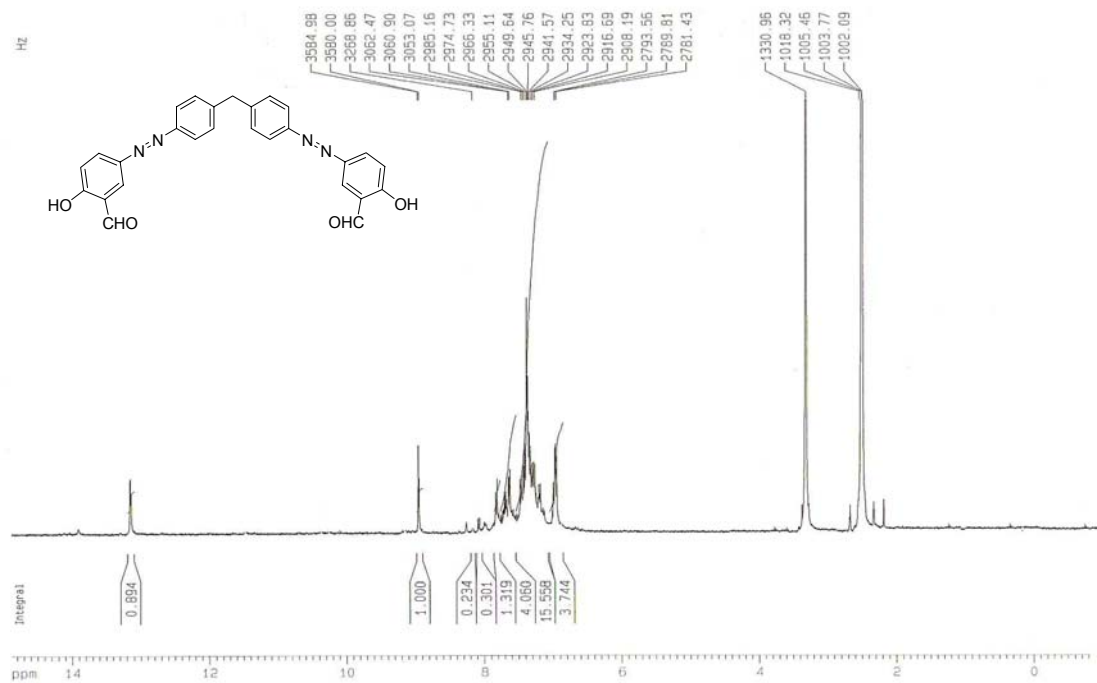


Ek-7.3. Bileşik 53a' nın UV-vis spektrumu.

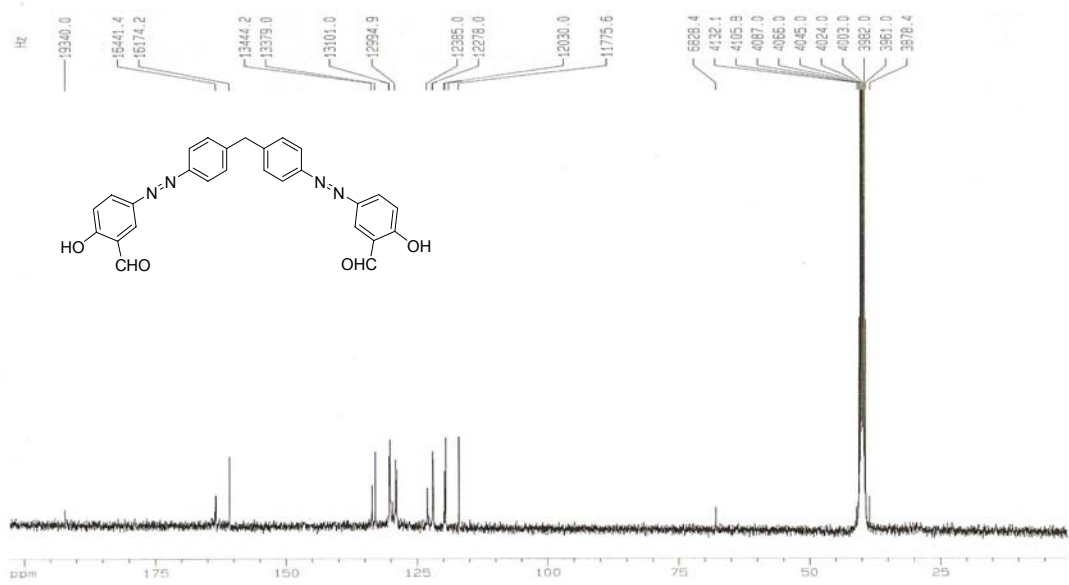


Ek-7.4. Bileşik 53a' nın asidik ve bazik ortamda UV-vis spektrumu.

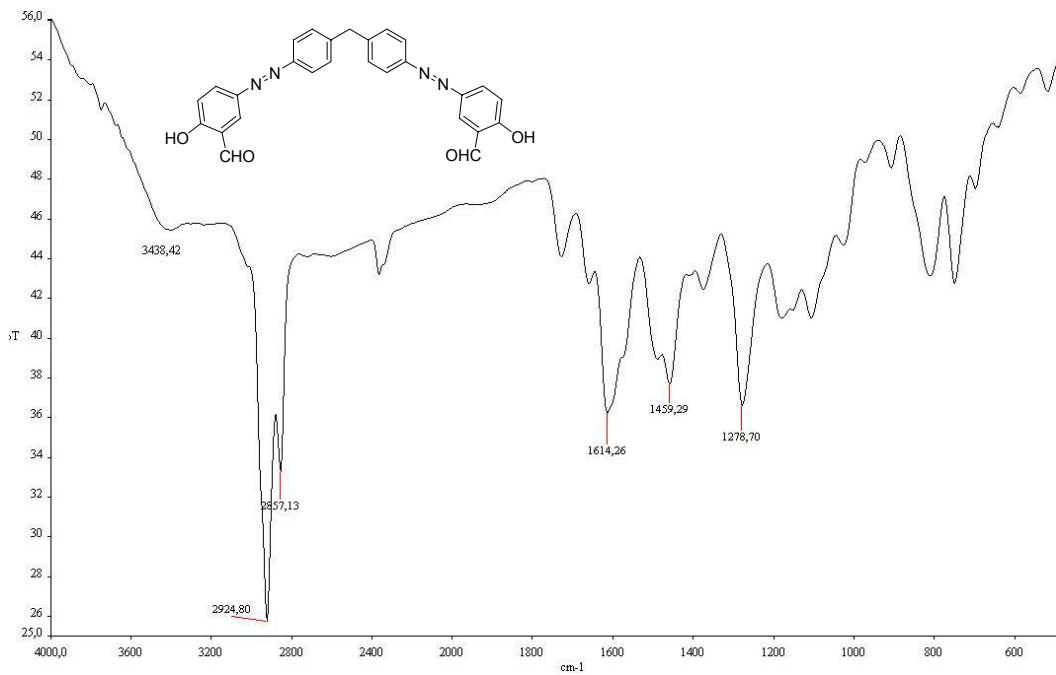
Ek-8. Bileşik 53b' nin Spektrumları



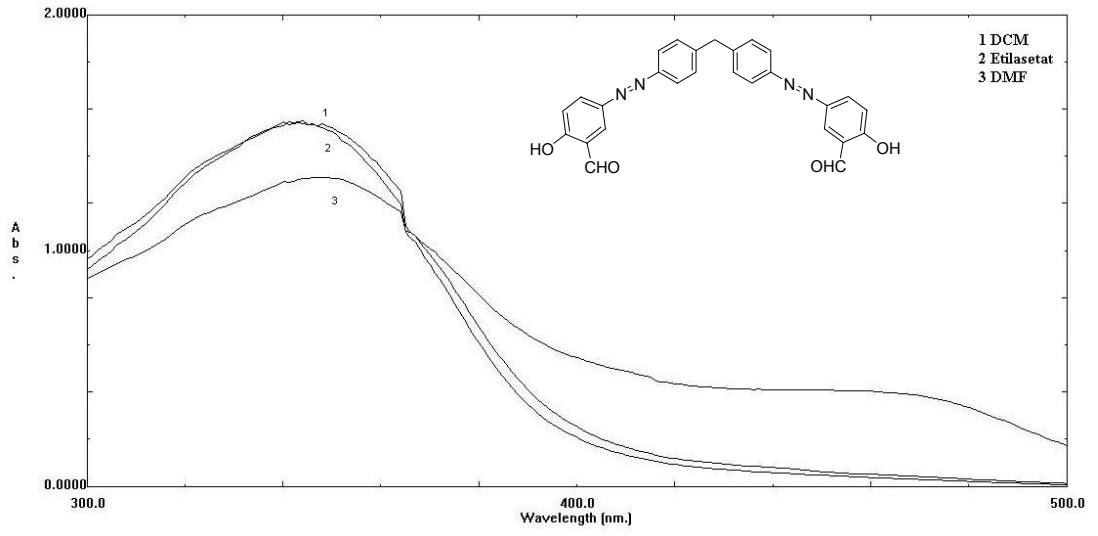
Ek-8.1. Bileşik 53b' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



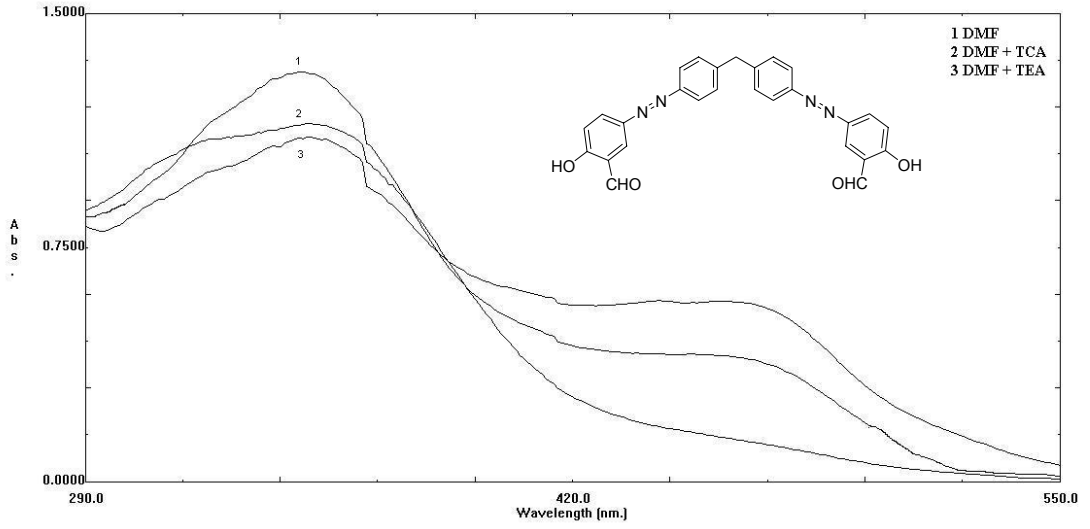
Ek-8.2. Bileşik 53b' nin ¹³C-NMR spektrumu.



Ek-8.3. Bileşik 53b' nin FT-IR spektrumu.

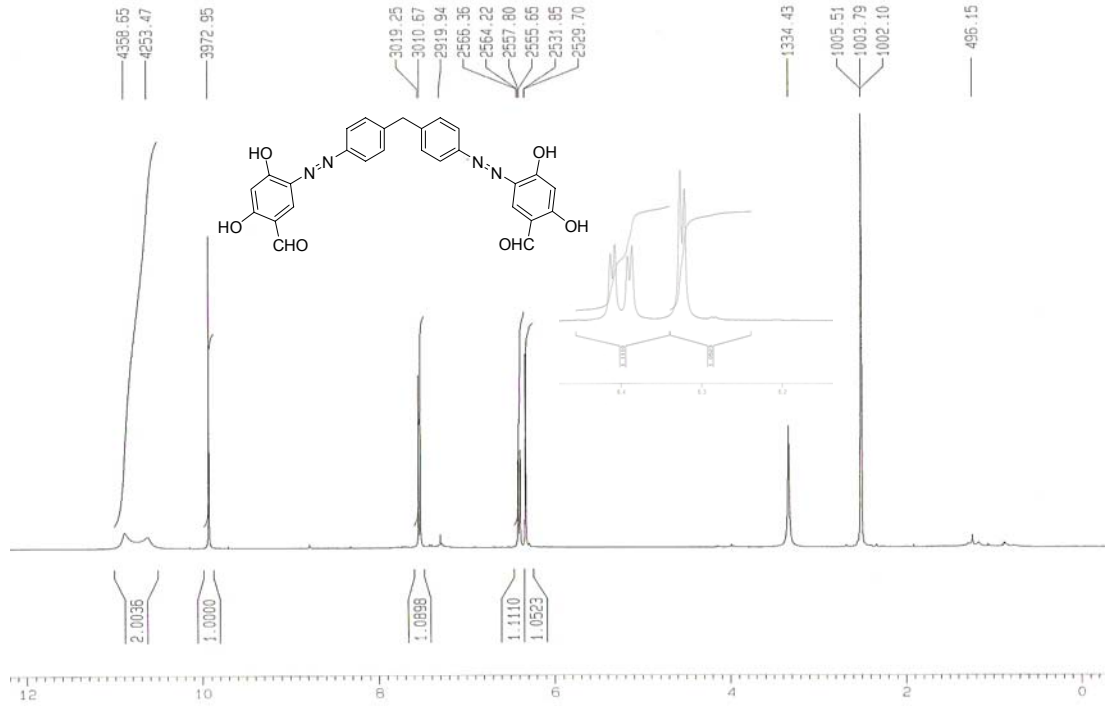


Ek-8.4. Bileşik 53b' nin UV-vis spektrumu.

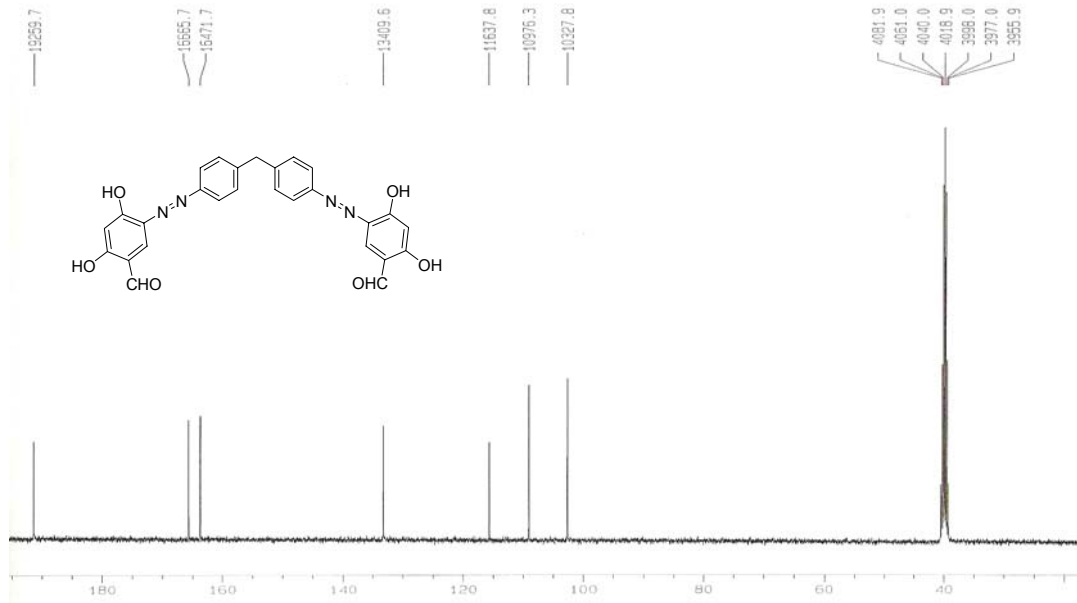


Ek-8.5. Bileşik 53b' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

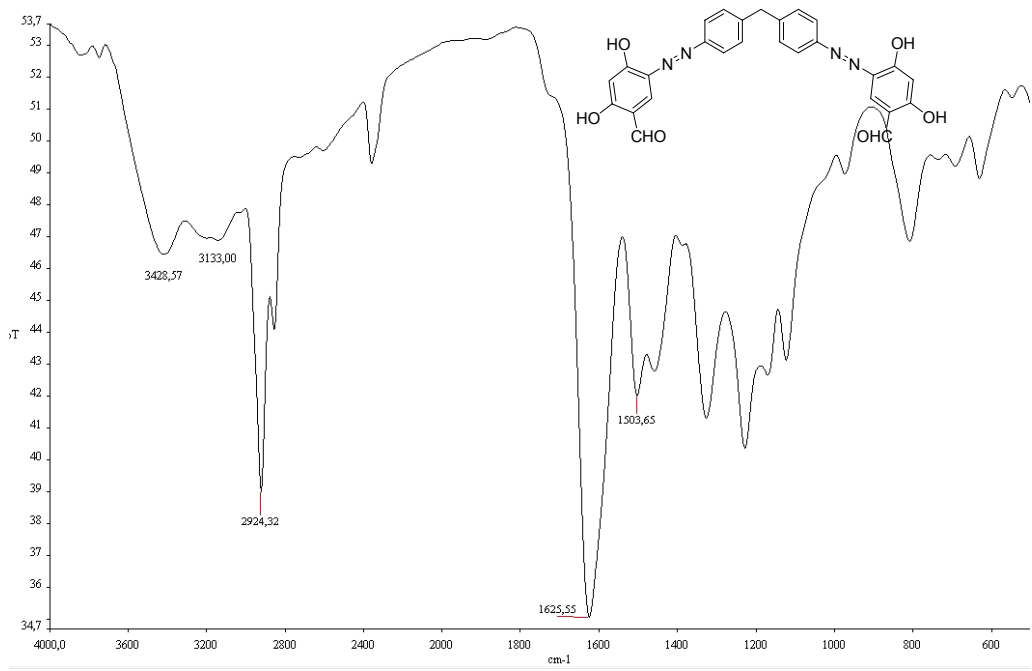
Ek-9. Bileşik 53c' nin Spektrumları



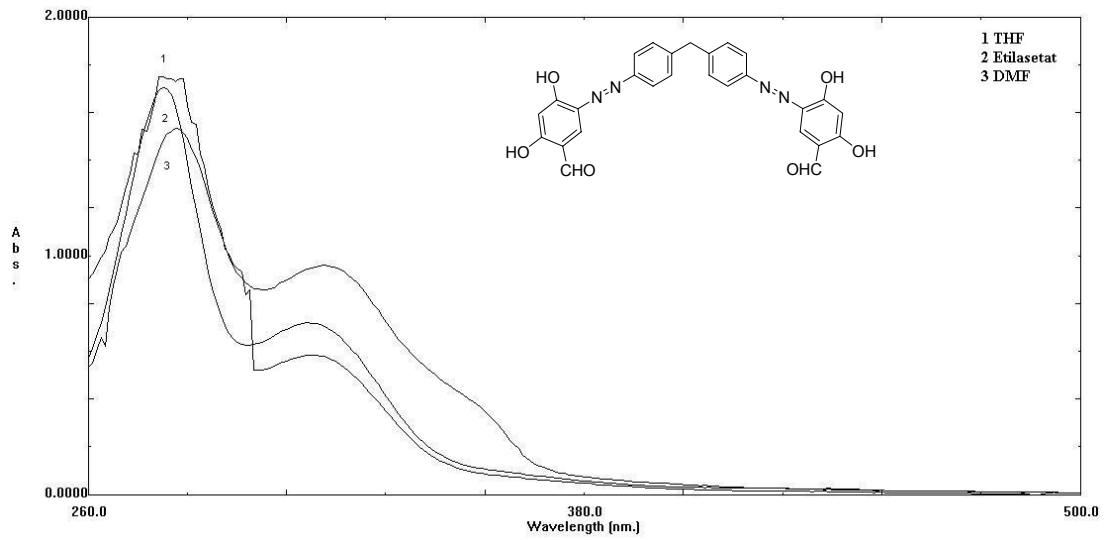
Ek-9.1. Bileşik 53c' nin ¹H-NMR spektrumu.



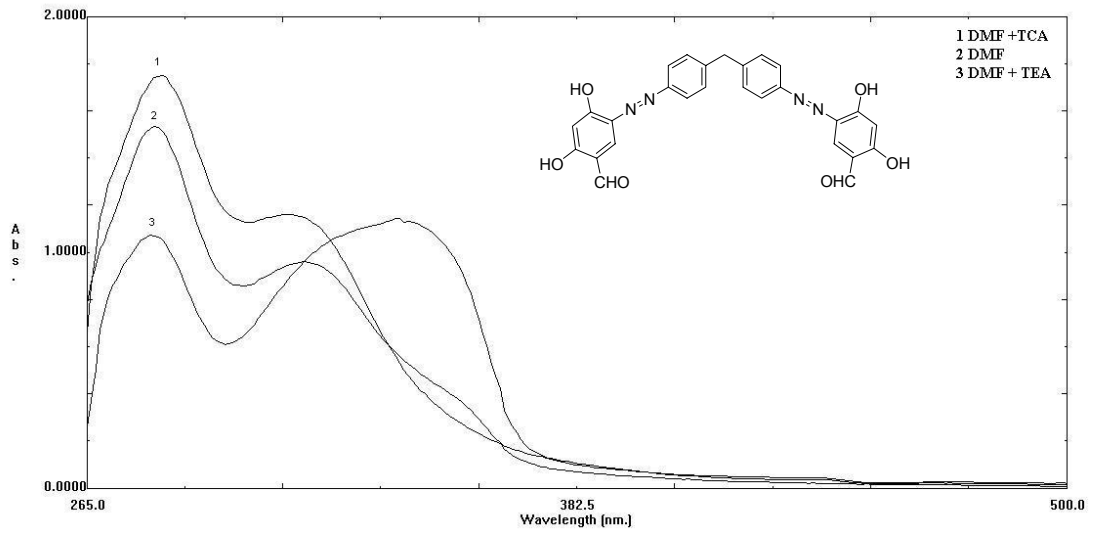
Ek-9.2. Bileşik 53c' nin ¹³C-NMR spektrumu.



Ek-9.3. Bileşik 53c' nin FT-IR spektrumu.



Ek-9.4. Bileşik 53c' nin UV-vis spektrumu.



Ek-9.5. Bileşik 53c' nin asidik ve bazik ortamdaki UV-vis spektrumu.

TABLULAR

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	51a-c Bileşiklerine ait FT-IR spektrum verileri.....	49
Tablo 2	52a-c Bileşiklerine ait FT-IR spektrum verileri	50
Tablo 3	53a-c Bileşiklerine ait FT-IR spektrum verileri.....	50
Tablo 4	51a-c, 52a-c ve 53a-c Bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrum verileri...	51
Tablo 5	51b-c, 52b-c ve 53b-c Bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrum verileri.	52
Tablo 6	51a-53a Bileşiklerine ait UV-vis (λ_{\max} , nm) spektrum verileri.....	53
Tablo 7	51b-53b Bileşiklerine ait UV-vis (λ_{\max} , nm) spektrum verileri.....	53
Tablo 8	51c-53c Bileşiklerine ait UV-vis (λ_{\max} , nm) spektrum verileri.....	53

ŞEMALAR

Şema No	Şema Adı	Sayfa No
Şema 1.	Bis-azo bileşiklerin sentezi.....	34
Şema 2.	Bis[(süstitüe)fenilazo]4,4'-difenil-eter, -sülfon, -metan sentezi.....	55

YAŞAM ÖYKÜŐÜ

KiŐisel Bilgiler:

Adı Soyadı: Melek PAMUK

Doğum Yeri ve Yılı: Bursa / 1985

Adres: Barbaros Mah. Aziziye Caddesi Deniz Sokak No:4 / 3 Çanakkale

Eğitim Durumu:

1991-1999: Tophane İlköğretim Okulu – Bursa

1999-2002: Bursa Kız Lisesi – Bursa

2002-2006: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Lisans - Çanakkale

2006-2008: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans - Çanakkale