

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EDARAVON BİLEŞİĞİYLE YENİ BOYARMADDE
SENTEZLERİ ve İNCELENMESİ**

Kimyager Merve SARAYLI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	.v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Boyarmaddeler.....	3
1.1.1 Renk ve Boyarmaddelerde Renklilik.....	3
1.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
1.2.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler.....	6
1.2.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	7
1.3 Azo Boyarmaddeler.....	8
1.3.1 Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi.....	9
1.3.2 Azo Kenetlenmesi.....	10
1.3.2.1 Diazolandırma Reaksiyonu.....	10
1.3.2.2 Kenetlenme Reaksiyonu.....	11
1.3.3 Ardarda Kenetlenme.....	11
1.3.4 Diazonyum Bileşiklerinin Eldesi.....	11
1.3.5 Diazolandırma Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler.....	12
1.3.6 Kenetlenme Komponentleri.....	12
2. DİSPERSİYON BOYARMADELERİ.....	13
2.1 Dispers Boyarmaddelerin Kullanım Yerleri.....	13
2.2 Dispersiyon Boyarmaddelerin Boyama Özelliği.....	13
2.3 Dispersiyon Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	14
2.4 Dispersiyon Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	14
2.4.1 Mono azo Dispersiyon Boyarmaddeleri.....	14
2.5 Dispersiyon Boyarmaddeleriyle Boyama.....	16
2.5.1 Carrier Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması.....	16
2.5.2 HT Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması.....	17
2.5.3 Termosol Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması.....	17
2.6 Dispersiyon Boyarmaddelerin Avantajları.....	18
2.7 Dispersiyon Boyarmaddelerin Dezavantajları.....	18
3. RENK HASLIKLARI.....	18
3.1 Yıkamaya Karşı Renk Haslığı.....	20
3.1.1 Testin Yapılışı.....	20
3.2 Tere Karşı Renk Haslığı.....	22
3.2.1 Testin Yapılışı.....	23
3.3 Işığa Karşı Renk Haslığı.....	26
3.3.1 Testin Yapılışı.....	26
3.4 Haslık Testlerinin Değerlendirilmesi.....	28

3.4.1	Gri Skala.....	28
3.4.1.1	Renk Solmasını Belirlemeye Yarayan Gri Ölçeğin Kullanılışı.....	28
3.4.1.2	Lekelenme Derecesinin Tayinine Yarayan Gri Ölçeğin Kullanılışı.....	29
3.4.2	Mavi Skala.....	31
4.	PİRAZOL VE SENTEZLERİ.....	32
4.1	Giriş.....	32
4.2	Pirazol Sentezleri.....	33
5.	SON YILLARDA PİRAZOLON BİLEŞİKLERİ İLE YAPILAN BİYOLOJİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARI.....	37
6.	SON YILLARDA PİRAZOLON BİLEŞİKLERİ İLE YAPILAN BOYARMADDE ÇALIŞMALARI.....	42
7.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	49
7.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
7.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	50
8.	DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR.....	51
8.1.	Genel Bilgi.....	51
8.2	Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-Metil-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 1, C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O).....	52
8.2.1.	Bileşik 1'in Spektral Verileri.....	53
8.3.	Bileşik 1'den Hazırlanan Boyarmaddeler.....	55
8.3.1.	1-Metil-3-fenil-4-(<i>p</i> -tolildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 2, C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O).....	55
8.3.1.1	Bileşik 2'nin Spektral Verileri.....	57
8.3.2.	4-[(4-Metoksifenil)diazenil]-1-metil-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 3, C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂).....	62
8.3.2.1	Bileşik 3'ün Spektral Verileri.....	64
8.3.3	4-[(4-Klorofenil)diazenil]-1-metil-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 4, C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ O).....	69
8.3.3.1	Bileşik 4'ün Spektral Verileri.....	71
8.3.4	1-Metil-4-[(4'-(5-okso-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)diazenil]bifenil-4-il) diazenil]-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 5, C ₃₁ H ₂₄ N ₈ O ₂).....	76
8.3.4.1	Bileşik 5'in Spektral Verileri.....	78
8.3.5	2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-4(5 <i>H</i>)-iliden)-3-feniltiyazolidin-5-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 6, C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S).....	83
8.3.5.1	Bileşik 6'nın Spektral Verileri.....	84
8.4	Pirazolotiyazolidin-5-on Boyarmaddelerinin Hazırlanması.....	87
8.4.1	Bileşik 7 ve Bileşik 8'in Hazırlanması.....	87
8.4.1.1	2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-4(5 <i>H</i>)-iliden)-3-fenil-4- (2-fenilhidrazono)-tiyazolidin-5-on Bileşiği (Bileşik 7, C ₃₁ H ₂₃ N ₇ O ₂ S).....	89
8.4.1.1.1	Bileşik 7'nin Spektral Verileri.....	90
8.4.1.2	2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-4(5 <i>H</i>)-iliden)-3-[4-(fenildiazenil)fenil]-4- (2-fenilhidrazono)tiyazolidin-5-on Bileşiği (Bileşik 8, C ₃₁ H ₂₃ N ₇ O ₂ S).....	95
8.4.1.2.1	Bileşik 8'in Spektral Verileri.....	96
8.4.2	Bileşik 9 ve Bileşik 10'un Hazırlanması.....	101

8.4.2.1	3-[4-((2-Hidroksifenil) diazenil) fenil]-4-[2-(2-hidroksifenil) hidrazono]-2-(1-metil-5-okso-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-4(5 <i>H</i>)-iliden) tiyazolidin-5-on (Bileşik 9, C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O ₃ S).....	102
8.4.2.1.1	Bileşik 9'un Spektral Verileri.....	103
8.4.2.2	1-Metil-4-[5-okso-4-(2-hidroksi) fenilazo-3-fenil tiyazolidin-2-iliden]-3-[4-(2-hidroksi) fenilazo] fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiği (Bileşik 10, C ₃₁ H ₂₃ N ₇ O ₂ S).....	108
8.5	Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-(2,4-Dimetilfenil)-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 11, C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O).....	109
8.5.1	Bileşik 11'in Spektral Verileri.....	110
8.6	Bileşik 11 ile Hazırlanan Boyarmaddeler.....	115
8.6.1	1-(2,4-Dimetilfenil)-3-fenil-4-(fenil diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O, Bileşik 12).....	115
8.6.1.1	Bileşik 12'nin Spektral Verileri.....	117
8.6.2	4-[4-(4-Bromofenil) diazenil]-1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (C ₂₃ H ₁₉ BrN ₄ O, Bileşik 13).....	122
8.6.2.1	Bileşik 13'ün Spektral Verileri.....	124
8.6.3	4,4'-[4,4'-(Eten-1,2-diil) bis(4,1-fenilen)] bis(diazen-2,1-diil) bis[1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on] Bileşiğinin Hazırlanması (C ₄₈ H ₄₀ N ₈ O ₂ , Bileşik 14).....	129
8.6.3.1	Bileşik 14'ün Spektral Verileri.....	131
8.6.4	4,4'-(4-Benzoil-1,2-fenilen) bis(diazen-2,1-diil) bis[1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on] Bileşiğinin Hazırlanması (C ₄₇ H ₃₈ N ₈ O ₃ , Bileşik 15).....	136
8.6.4.1	Bileşik 15'in Spektral Verileri.....	138
8.7	Pirazolon-5-karbaldehid'in Hazırlanması.....	143
8.7.1	Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-metil-5-okso-3-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-4-karbaldehid Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 16, C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂).....	143
8.7.2	Bileşik 16'dan Hazırlanan Boyarmaddeler.....	144
8.7.2.1	4-[(2-(2,4-Dimetilfenil) hidrazono) metil]-1-metil-3-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-5(4 <i>H</i>)-on Bileşiğinin Hazırlanması (C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O, Bileşik 17).....	144
8.7.2.2	Bileşik 17'nin Spektral Verileri.....	146
9.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	151
10.	KAYNAKLAR.....	164
	ÖZGEÇMİŞ.....	167

KISALTMA LİSTESİ

BIMAP	2,2-Bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftil
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidro furan
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TPAs	Trifenilarsin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	p-Aminoazobenzenin molekül yapısı.....	2
Şekil 1.2	Bir molekülün enerji seviyeleri.....	5
Şekil 1.3	Diazolandırma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.1	Aromatik aminlerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.....	15
Şekil 2.2	Aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.....	15
Şekil 2.3	Heterosiklik bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.....	15
Şekil 2.4	Metilen aktif bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.....	15
Şekil 2.5	Mono azo nitro dispersiyon boyarmaddeleri.....	16
Şekil 3.1	Çelik bilyeler.....	21
Şekil 3.2	Yıkamaya karşı renk haslığı test cihazı.....	22
Şekil 3.3	Cihaza test numunesinin yerleştirilmesi.....	22
Şekil 3.4	Tere karşı renk haslığı test cihazı – persipirometre.....	24
Şekil 3.5	Test numunesinin asidik ve bazik çözeltiler içerisinde bekletilmesi.....	24
Şekil 3.6	Test numunesinin akrilik plakalar arasına yerleştirilmesi.....	25
Şekil 3.7	Test numunesinin persipirometre içerisine yerleştirilmesi.....	25
Şekil 3.8	Tere karşı renk haslığı testinde kullanılan etüv.....	25
Şekil 3.9	Işık haslığı test cihazı.....	27
Şekil 3.10	Mavi yün skala yerleştirilmiş numune tutucu.....	28
Şekil 3.11	Test edilecek kumaşın yerleştirildiği numune tutucusu.....	28
Şekil 3.12	Renk solması skalası.....	29
Şekil 3.13	Lekeleme skalası.....	30
Şekil 3.14	Renk haslığı değerlendirme kabini.....	30
Şekil 3.15	Test numunesiyle birlikte test edilmiş multifiberin değerlendirilmesi.....	30
Şekil 3.16	Mavi yün skala.....	31
Şekil 4.1	Pirazol ve imidazol molekül yapıları.....	32
Şekil 4.2	Ketonlar ve asid klorürlerden pirazol eldesi.....	33
Şekil 4.3	Tek aşamalı sentezle substitue pirazol eldesi.....	33
Şekil 4.4	Paladyum-katalizörlü pirazol ve izoksazol eldesi.....	34
Şekil 4.5	Bakır katalizörlü C=N çifte bağının hidroaminasyonu ile pirazol sentezi.....	35
Şekil 4.6	Aktif karbon ve moleküler oksijen kullanımıyla pirazol sentezi.....	35
Şekil 4.7	Asetilen ile diazometanın reaksiyonundan pirazol sentezi.....	35
Şekil 4.8	Asetilen dikarboksilik asid ester ile diazoasetik esterin reaksiyonundan pirazol sentezi.....	36
Şekil 4.9	α,β -Doymamış aldehid ve ketonlardan pirazol sentezi.....	36
Şekil 4.10	1,3-Dibromürlerden pirazol sentezi.....	36
Şekil 5.1	Pirazolonların aldehitlerle kondenzasyonundan elde edilen ağır kesiciler.....	37
Şekil 5.2	IKB α -enzim inhibitörleri olarak etki eden pirazolon türevleri.....	38
Şekil 5.3	Pirazolon türevlerinin sentezi.....	40
Şekil 5.4	Pirazolon türevleri sentezi 5-9, 18.....	41
Şekil 6.1	1,3-Tiyazolidinon türevleri kullanılarak farmasötik özellik taşıyan bazı yeni tiyazol türevlerinin sentezlenmesi.....	43
Şekil 6.2	Dispers boya özelliği gösteren hetaril-azopirazolon bileşiklerinin sentezi.....	43
Şekil 6.3	4,4'-Diaminodifenilsülfonamid ve 4,4'-diaminodifenilüre bileşiklerinden diazo boyarmadde sentezi.....	44
Şekil 6.4	4-Hidroksimetil-2-pirazolin-5-on bileşiği kullanılarak azodispers boyarmadde sentezi.....	45

Şekil 6.5	Piridon ve pirazolon türevlerinden hazırlanmış bazı yeni heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi.....	46
Şekil 6.6	3-Amino-1-fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-5-on bileşiği kullanılarak bis azo bileşikleri sentezlenmesi.....	47
Şekil 6.7	Heterosiklik kromofor içeren oksazolon, pirazolon ve pirazolin yapılarının mikrodalga etkisi altında sentezlenmesi.....	48
Şekil 8.1	Bileşik 1'in FTIR spektrumu (ATR).....	54
Şekil 8.2	Bileşik 2'nin Renk Görünümü.....	56
Şekil 8.3	Bileşik 2'nin xy Renksellik Diyagramı.....	56
Şekil 8.4	Bileşik 2'nin UV spektrumu (CHCl ₃).....	58
Şekil 8.5	Bileşik 2'nin FTIR spektrumu (ATR).....	59
Şekil 8.6	Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	60
Şekil 8.7	Bileşik 2'nin ESI-MS spektrumu.....	61
Şekil 8.8	Bileşik 3'ün Renk Görünümü.....	63
Şekil 8.9	Bileşik 3'ün xy Renksellik Diyagramı.....	63
Şekil 8.10	Bileşik 3'ün UV Spektrumu (CHCl ₃).....	65
Şekil 8.11	Bileşik 3'ün FTIR spektrumu (ATR).....	66
Şekil 8.12	Bileşik 3'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	67
Şekil 8.13	Bileşik 3'ün ESI-MS spektrumu.....	68
Şekil 8.14	Bileşik 4'ün Renk Görünümü.....	70
Şekil 8.15	Bileşik 4'ün xy Renksellik Diyagramı.....	70
Şekil 8.16	Bileşik 4'ün UV spektrumu (CHCl ₃).....	72
Şekil 8.17	Bileşik 4'ün FTIR spektrumu (ATR).....	73
Şekil 8.18	Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	74
Şekil 8.19	Bileşik 4'ün ESI-MS spektrumu.....	75
Şekil 8.20	Bileşik 5'in Renk Görünümü.....	77
Şekil 8.21	Bileşik 5'in xy Renksellik Görünümü.....	77
Şekil 8.22	Bileşik 5'in UV spektrumu (CHCl ₃).....	79
Şekil 8.23	Bileşik 5'in FTIR spektrumu (ATR).....	80
Şekil 8.24	Bileşik 5'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	81
Şekil 8.25	Bileşik 5'in GC-MS spektrumu.....	82
Şekil 8.26	Bileşik 6'nın UV spektrumu (CHCl ₃).....	85
Şekil 8.27	Bileşik 6'nın FTIR spektrumu (ATR).....	86
Şekil 8.28	Bileşik 7 ve 8'in Kolon Kromatografisiyle Ayrılması.....	88
Şekil 8.29	Bileşik 7'nin Renk Görünümü.....	89
Şekil 8.30	Bileşik 7'nin xy Renksellik Diyagramı.....	89
Şekil 8.31	Bileşik 7'nin UV spektrumu (CHCl ₃).....	91
Şekil 8.32	Bileşik 7'nin FTIR spektrumu (ATR).....	92
Şekil 8.33	Bileşik 7'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	93
Şekil 8.34	Bileşik 7'nin ESI-MS spektrumu.....	94
Şekil 8.35	Bileşik 8'in Renk Görünümü.....	95
Şekil 8.36	Bileşik 8'in xy Renksellik Görünümü.....	95
Şekil 8.37	Bileşik 8'in UV spektrumu (CHCl ₃).....	97
Şekil 8.38	Bileşik 8'in FTIR spektrumu (ATR).....	98
Şekil 8.39	Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	99
Şekil 8.40	Bileşik 8'in ESI-MS spektrumu.....	100
Şekil 8.41	Bileşik 9'un Renk Görünümü.....	102
Şekil 8.42	Bileşik 9'un xy Renksellik Diyagramı.....	102
Şekil 8.43	Bileşik 9'un UV spektrumu (CHCl ₃).....	104
Şekil 8.44	Bileşik 9'un FTIR spektrumu (ATR).....	105
Şekil 8.45	Bileşik 9'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 8.46	Bileşik 9'un GC-MS spektrumu.....	107

Şekil 8.47 Bileşik 10'un Renk Görünümü.....	108
Şekil 8.48 Bileşik 10'un xy Renksellik Diyagramı.....	108
Şekil 8.49 Bileşik 11'in UV spektrumu (CHCl ₃).....	111
Şekil 8.50 Bileşik 11'in FTIR spektrumu (ATR).	112
Şekil 7.51 Bileşik 11'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	113
Şekil 8.52 Bileşik 11'in ESI-MS spektrumu.	114
Şekil 8.53 Bileşik 12'nin Renk Görünümü.....	116
Şekil 8.54 Bileşik 12'nin xy Renksellik Diyagramı.....	116
Şekil 8.55 Bileşik 12'nin UV spektrumu (CHCl ₃).	118
Şekil 8.56 Bileşik 12'nin FTIR spektrumu (ATR).	119
Şekil 8.57 Bileşik 12'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	120
Şekil 8.58 Bileşik 12'nin ESI-MS spektrumu.....	121
Şekil 8.59 Bileşik 13'ün Renk Görünümü.....	123
Şekil 8.60 Bileşik 13'ün xy Renk Diyagramı.....	123
Şekil 8.61 Bileşik 13'ün UV spektrumu (CHCl ₃).	125
Şekil 8.62 Bileşik 13'ün FTIR spektrumu (ATR).	126
Şekil 8.63 Bileşik 13'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	127
Şekil 8.64 Bileşik 13'ün ESI-MS spektrumu.	128
Şekil 8.65 Bileşik 14'ün Renk Görünümü.....	130
Şekil 8.66 Bileşik 14'ün xy Renksellik Diyagramı.....	130
Şekil 8.67 Bileşik 14'ün UV spektrumu (CHCl ₃).	132
Şekil 8.68 Bileşik 14'ün FTIR spektrumu (ATR).	133
Şekil 8.69 Bileşik 14'ün ¹ H NMR spektrumu(CDCl ₃).	134
Şekil 8.70 Bileşik 14'ün ESI-MS spektrumu.	135
Şekil 8.71 Bileşik 15'in Renk Görünümü.....	137
Şekil 8.72 Bileşik 15'in xy Renksellik Diyagramı.....	137
Şekil 8.73 Bileşik 15'in UV spektrumu (CHCl ₃).	139
Şekil 8.74 Bileşik 15'in FTIR spektrumu (ATR).	140
Şekil 8.75 Bileşik 15'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	141
Şekil 8.76 Bileşik 15'in GC-MS spektrumu.	142
Şekil 8.77 Bileşik 17'nin Renk Görünümü.....	145
Şekil 8.78 Bileşik 17'nin xy Renksellik Diyagramı.....	145
Şekil 7.79 Bileşik 17'nin UV spektrumu (CHCl ₃).	147
Şekil 7.80 Bileşik 17'nin FTIR spektrumu (ATR).	148
Şekil 7.81 Bileşik 17'nin ¹ H NMR spektrumu(CDCl ₃)	149
Şekil 7.82 Bileşik 17'nin ESI-MS spektrumu.	150
Şekil 9.1 Pirazolotiyazolidinonların molekül yapısı.	151
Şekil 9.2 Bileşik 2, 4, 12 ve 13'ün sentezi.....	153
Şekil 9.3 Bileşik 7, 8 ve 9'un sentezi.	154
Şekil 9.4 Bileşik 5, 14 ve 15'in sentezi.	155
Şekil 9.5 Bileşik 17'nin sentezi.	156
Şekil 9.6 Tüm boyarmaddelerin CHCl ₃ içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	157
Şekil 9.7 Bileşik 7'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....	157
Şekil 9.8 Bileşik 9'un asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....	158
Şekil 9.9 Bileşik 10'un asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....	158
Şekil 9.10 Bileşik 2, bileşik 3 ve bileşik 4'ün CHCl ₃ içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	159
Şekil 9.11 Bileşik 7 ve bileşik 8'in CHCl ₃ içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	159
Şekil 9.12 Bileşik 12 ve bileşik 13'ün CHCl ₃ içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	160
Şekil 9.13 Bileşik 9 ve bileşik 10'un CHCl ₃ içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	160
Şekil 9.14 Boyama akış diyagramı.....	161

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Referans mavi yünler.....	31
Çizelge 9.1 Sentezlenen boyarmaddelerin farklı ortamlardaki UV çalışmaları.....	159
Çizelge 9.2 Yıkamaya karşı renk haslığı testi değerlendirme sonuçları.....	161
Çizelge 9.3 Asidik tere karşı renk haslığı testi değerlendirme sonuçları.....	162
Çizelge 9.4 Bazik tere karşı renk haslığı testi değerlendirme sonuçları.....	162
Çizelge 9.5 Işığa karşı renk haslığı testi değerlendirme sonuçları.....	163

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamı derin bilgi ve tecrübesiyle yönlendiren, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nüket Öcal'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik çalışmalarımda desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Emine Bağdatlı'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince desteğini ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen Sayın Müdürüm Selahattin Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda yer alan bazı MS spektrumlarını çektirme olanağı sağlayan Sem Ltd.'de çalışan Dr. İrfan Ünlüsayın'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin tekstil çalışmaları süresince kumaş tedarikini sağlayan ENGÜR Tekstil'e, boyama işlemlerinin bünyelerinde yapılmasına imkan tanıyan AKIN Tekstil'e ve Emine Duman'a ve haslık testlerini gerçekleştirdiğim KOSGEB İKİTELLİ Tekstil Kalite Kontrol Test Laboratuvarı'na ve oradaki tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatım ve eğitim hayatım boyunca yanımda olup, her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan aileme ve tüm sevdiklerime teşekkür etmeyi borç bilirim.

Tüm hayatımı biz kızlarına adanmış olan, bana her zaman her konuda en büyük desteği gösteren ve eğitim hayatım boyunca en çok emek sarfeden sevgili anneciğime ve yaşadığı sürece en büyük hayali kızlarının okuması olan ve son nefesine kadar bu uğurda çalışan canım babama gönülden teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Edaravon Bileşiğiyle Yeni Boyarmadde Sentezlenmesi ve İncelenmesi

Heterohalkalı bileşikler kimyasının önemli bir kısmını teşkil eden pirazolon ve türevleri, başta analjezik olmak üzere, canlı sistemlerde çok çeşitli biyolojik etkilere sahip oldukları gibi, boyarmaddeler sınıfında da yer almaktadırlar. Bu grup bileşikler arasında yer alan ve edaravon adıyla bilinen 1-fenil-3-metilpirazol-5-on bileşiği, tıpta serbest radikal tutucu olarak in vitro oksidatif strese karşı nörovasküler birimi bileşenlerini korur, inme oluşumunu geciktirir. Aynı zamanda bu bileşiğin boyarmadde özellikleri de bilinmektedir.

Diğer taraftan, günümüzde halen büyük önem taşıyan azo dispers boyaların birçoğu kansere sebep olması nedeniyle yasaklanmıştır. Bu nedenle, çalışmamızda edaravon gibi toksik olmayan ve biyolojik aktivite gösteren heterohalkalı bileşiklerden yola çıkarak bir dizi pirazolon boyarmadesinin hazırlanması ve boyarmadde özelliklerinin test edilmesi planlanmıştır.

Bu çalışma başlıca dört kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısmında, edaravon bileşiği ve 2,4-dimetilfenil türeviyle çeşitli p-süstitüe fenil diazonyum tuzlarının kenetlenmesi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise 1-metil-5-okso-3-fenil--4,5-dihidro-1H-pyrazole-4-karbaldehid ve 2-(1-metil-5-okso-3-fenil-1H-pirazol-4(5H)-iliden)-3-feniltiyazolidin-5-on bileşikleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin çeşitli diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden bir dizi hetarilazo ve bisazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada, yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, süstitüent ve pH etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise boyarmaddelerin poliester kumaş üzerindeki renk haslıkları ISO standartlarına göre test edilmiştir.

Anahtar sözcükler: 5-Pirazolon, Azo dispers boyalar, Azo bağlanma, Boyama özellikleri.

ABSTRACT

Synthesis And Investigations Of New Dyestuffs By Edaravone Compound

Pyrazolone and its derivatives that constitute a significant portion of the heterocyclic compounds chemistry, particularly to analgesic, as they have very different biological effects in living systems, they are also located in dyestuff class. 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-one compound that is located in this group and known as edaravone protects the neurovascular unit as a free radical scavenger against in vitro oxidative stress and delays the formation of a stroke. This compound's colorant properties are also known.

On the other hand, many of the azo disperse dyes that are still of great importance today are prohibited because they cause cancer. Therefore, in our study it has been planned to prepare a series of pyrazolone dyestuff based on non-toxic and biologically active heterocyclic compounds and to test the colorant properties.

This study consists of four main parts. In the first section, the coupling reaction was carried out between edaravone and its 2,4-dimethylphenyl derivative and various p-substituted diazonium salts. In the second stage, 1-methyl-5-oxo-3-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole-4-carbaldehyde and 2-(1-methyl-5-oxo-3-phenyl-1*H*-pyrazol-4(5*H*))ylidene)-5-on-3-phenylthiazolidine compounds were prepared and the coupling reactions of these compounds with various diazonium salts, a series of hetarylazo and bisazo dyestuffs were synthesized. The third stage, the structure of new compounds have been illuminated by spectroscopic methods. The solvent, substituent and pH effects on visible absorption spectra of dyes were investigated. In the final stage, color fastness of dyes on polyester fabrics were tested according to ISO standards.

Keywords: 5-Pyrazolone, Thiazolidinones, Azo disperse dyes, Azo coupling, Fastness properties.

1. GİRİŞ

Tarihte ilk çağlardan beri boyarmaddeler insanoğlunun yaşamında yer almıştır. Önceleri doğadan birçok boya ve boyarmaddeler elde edilmiştir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız ve boya sanayinde kullanılan maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu sentetik olup çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır (Bozok, 2005).

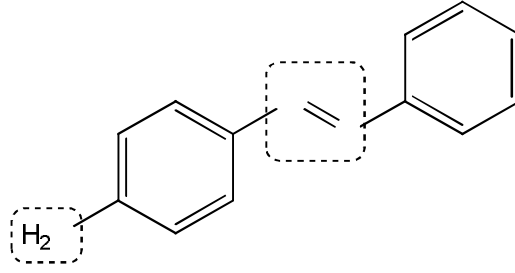
1915'te metal kompleks boyalar piyasaya çıkarılmış (Neolan boyalar, Ciba boyaları), 1928'de Dandridge tarafından pigment mavisi bulunmuştur. 1956 yılında ICI firması tarafından ilk reaktif boya piyasaya çıkarılmıştır.

Azo boyalar yapısında bir veya daha fazla $-N=N-$ grubu içeren bileşiklerdir. İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazobenzen dir.

Boyarmaddelerin moleküllerinde belirli bir $\pi-\pi^*$ geçişi yapan gruplar bulunur. Bunlara '**kromofor**' adı verilir. Ancak bu gruplar kendi başlarına boya meydana getiremezler. Elyafı boyayabilmek için ayrıca '**oksokrom**' gruplara ihtiyaç vardır. Hafif baz karakteri bulunan amino grubu veya hafif asit karakterli hidroksil grubu bu tür oksokrom gruplarındandır. Bileşimlerde kromofor gruplar ile aromatik bir kök bulunan, fakat oksokrom gruplar içermeyen cisimlere 'kromojen' cisimler adı verilir. Renklerin koyulaştırılmasını sağlayan gruplara 'batokrom', rengi yükseltici gruplara da 'hipsokrom' adı verilir.

Boyarmaddeler başlıca tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılan organik veya anorganik esaslı bileşiklerdir. Renkli bir maddenin boyarmadde olarak kullanılması için yapısında kromofor olarak bilinen renk verici ve ışığı absorblayıcı grupların yanısıra, boyanacak yüzeye kimyasal ve fizikokimyasal olarak bağlanabilmesi için oksokrom grupların da bulunması gerekir. Görünür bölge ışığının molekül tarafından soğurulmasından ileri gelen rengin yoğunluğu (şiddeti) ve miktarı molekül yapısına bağlıdır. Aromatik halkaya bağlı bulunan oksokrom gruplardaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin, aromatik halkadaki elektron bulutu ile etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetindeki artışa yani renk derinleşmesine ve boyarmaddenin elyafa karşı afiniteye sahip olmasına sebep olduğu bilinmektedir.

Azobenzenin bir türevi olan p-Aminoazobenzen, sarı renkli basit bir azo boyarmaddesidir.



Şekil 1.1 p-Aminoazobenzenin molekül yapısı.

Bu boyarmaddedeki oksokrom grup $-\text{NH}_2$, kromofor grup ise $-\text{N}=\text{N}-$ dir.

Boyarmaddeler, çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınarak sınıflandırılırlar. Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen boyarmaddeler; anyonik, katyonik ve zwitterion karakterli boyarmaddeler olarak da sınıflandırılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

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

Boyarmaddelerde bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ $-\text{H}$, gibi oksokrom gruplar boyarmaddeye çözünebilme özelliği verirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

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

Daha fazla koordine etme özelliğine sahip yeni tip ligandların sentezi ile koordinasyon kimyası daha da önem kazanmıştır. Bugün metal komplekslerinin sentezlenmesi sonucu koordinasyon bileşikleriy biyokimya, tıp, sanayi ve çevre kimyası alanlarında kullanılmaktadır (Yazdi vd., 1996).

Metal kompleks boyarmaddeler, koordinasyon bileşiği olup protein ve poliamid elyafın

boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyarmadde sınıfı bazı üstün özelliklerinden dolayı daha çok kullanılmakta ve giderek önem kazanmaktadır.

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

1.1 Boyarmaddeler

Bir yüzeyi dış etkilere karşı korumak için renkli bir tabakayla kaplamaya boyama, bu işlem için kullanılan maddelere boya veya pigment denir. Boyaların büyük bir kısmı renkli anorganik bileşiklerden yapılmasına rağmen bu amaç için bazı organik renkli bileşikler de kullanılmaktadır. Bazı ortamlarda çözünerek, uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıya organik bileşiklere boyarmadde denir. Boyarmaddeler kumaş boyanmasında kullanılır. Bir maddenin boyarmadde adını alması için diğer bir madde üzerinde sürekli bir renklendirme sağlaması gerekmektedir. Bu süreklilikten kastedilen yıkama veya temizleme sırasında boyanın kalıcılığını yitirmemesidir. Bu kalıcılık boyanın herhangi bir yolla kumaşa tutunmasını sağlar. Polipropilen ya da benzer hidrokarbonlardan oluşan liflerden dokunan kumaşların boyanması, boya moleküllerini bağlayacak işlevsel grupların olmaması nedeniyle zordur. Bununla beraber, bu kumaşların boyanması polimere metal-boya kompleksinin uygulanması ile başarılabilir. Pamuklu (selülozik) kumaşların boyanması glukoz birimlerindeki hidroksi gruplarıyla boya arasında hidrojen bağları oluşması nedeniyle daha kolaydır. Yün ve ipek gibi polipeptit lifleri boya molekülleri ile etkileşen birçok polar grupları içermeleri dolayısıyla en kolay boyanan kumaşlardır.

Pigmentlerin tersine, boyarmaddelerin hemen hepsi çözünebilir bileşiklerdir ve renk dağılımının homojen olabilmesi için genelde sulu çözeltileri haline getirildikten sonra uygulanırlar. Günümüzde uygulanan boyarmaddelerin çoğu hidrokarbon türevleridir. Renkli organik bileşiğin boyarmadde olması için molekülünde oksokrom gruplarının bulunması şarttır.

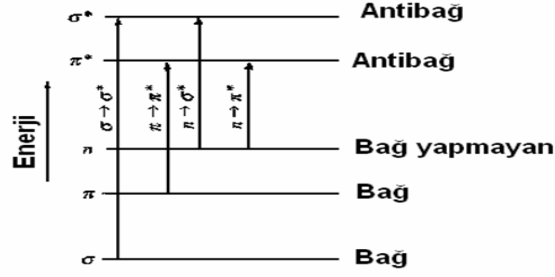
1.1.1 Renk ve Boyarmaddelerde Renklilik

Acı, tatlı, ekşi, soğuk gibi sübjektif kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki olarak tanımlanır. Ancak bu tanım oldukça sınırlıdır ve bazı fiziksel ve psikolojik olaylara bağlıdır. Örneğin beyaz bir cismin rengi aydınlıkta da, gece mum ışığında da beyaz görülür. Fakat gerçekte fiziksel ölçümlerle kıyaslandığında mum ışığındaki cismin rengi beyaz değil, mum alevinin sarımsı rengini taşır.

Çevremizdeki elektromagnetik dalgalar 10-15 m dalga boyundaki kozmik ışıklardan 104 m dalga boylu radyo dalgalarına kadar değişik boyutlarda bulunur. Işık denilen gözümüzle algıladığımız elektromagnetik dalga bölgesi çok dar bir alandır. Gözümüzün duyarlı olduğu bu bölge, 400-750 nm lik dalga boyuna sahiptir. Bunların dışındaki 800 nm ile 1000 nm arasındaki bölgeye ise morötesi denir. Güneşten gelen ışınla, görünen ışınlar yanında morötesi ışınları da kapsar.

Eğer bir cisim üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorblayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışınları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere **komplementer** (tamamlayıcı) renk adı verilir. Örneğin mavi ışık ile sarı ışık komplementerdir. Beyaz ışıktan sarı absorblanırsa mavi renk görülür. Spektroskopik incelemelerle bütün cisimlerin radyasyon absorpladıkları görülmüştür. Başer ve İnanıcı'nın (1990) belirttiğine göre, 1868 yılında Graebe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının, doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu farkettiler. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında renk kayboluyor, aynı bileşiklerden hidrojen çıkartıldığında renk tekrar ortaya çıkıyordu. Deneme sonunda rengin, moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi günümüzde halen başka sebeplerle birlikte renkliliğin temel şartlarından sayılır (İçoğlu, 2006).

İlerleyen zamanlarda bu konuyla ilgili pekçok teori ortaya atılmış ancak hiçbiri tam olarak bir açıklama getirememiştir. Rengin meydana gelişini açıklayan en önemli teorilerden biri de moleküler orbital teoridir. Bir molekül orbitali tam olarak doldurulmamış en dış atomik orbitallerin girişimi sonucunda meydana gelir. Atomik orbitallerin girişimi ile daima iki moleküler orbital oluşur. Bunlardan düşük enerjili olanı bağ orbitalidir (σ ve π bağ orbitalleri); yüksek enerjili olanı ise anti bağ orbitalleridir (σ^* ve π^* bağ orbitalleri). Ayrıca molekülün bağ enerjisine katkıda bulunmayan atomik orbitallerde yer alan elektronlara da çiftleşmemiş veya bağımsız elektronlar denir. Basit bir molekülün enerji seviyeleri artan sıraya göre: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklindedir (Zollinger, 2003).



Şekil 1.2 Bir molekülün enerji seviyeleri.

Organik molekülün ışık absorpsiyonu yapması ile elektronik geçişler meydana gelir. Bu şekilde molekül, değişik enerji seviyelerindeki orbitallerin elektronlarının daha üst seviyelere geçmesi ile uyarılmış olur. Organik moleküllerde durumlarına göre 3 türlü elektron vardır.

σ -elektronları: Doymuş hidrokarbonların tekli bağları yalnız σ elektronlarını içerirler. Bu bağlar çok kuvvetli olduklarından uyarılmak için yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu tip bileşikler renksizdirler.

n -elektronları: Azot, hidrojen, oksijen veya kükürt gibi hetero atomların bağ oluşturmayan elektronlarıdır. n -elektronları σ elektronlarına nazaran daha gevşek bağlanmışlardır. İki elektronik geçişe uğrarlar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi daha çok karbonil grubunda görülür. En az ışık enerjisine ihtiyaç duyar. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi ise eter, alkol, amin, sülfür ve alkil halojenürlerde görülür.

π -elektronları: Doymamış bileşikler σ elektronları yanında π -elektronlarını da içerirler. Uzak UV bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden, yakın UV bölgesindeki zayıf absorpsiyonlar $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden ileri gelir.

Boyarmadde moleküllerinde elektronik geçişler daha karmaşıktır. Çünkü; moleküllerinde konjuge durumda birçok π bağı içerirler. Moleküler orbital teori, konjuge zincir içeren bir moleküldeki elektronları C zinciri boyunca uzanan bir elektron bulut olarak kabul eder (Başer ve İnanıcı, 1990).

İnsan gözünün boyarmaddelerin rengini fark edebilmesi “kromofor (renk meydana getirici)” denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor grupların hepsi çifte bağ içerirler ($-N=N-$, nitro grubu; $-N=O$, nitrozo grubu; $C=O$, karbonil grubu; ...).

Kromofor içeren aromatik halkalı sistemlere “kromojen” denir. Bunlara “oksokrom” denilen elektron vericisi hidroksil, amin, karboksil, sülfü gibi 1. dereceden substituentlerin ve

“antioksochrom” denilen karbonil, nitrozo gibi 2. dereceden substituentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hem de renkli bileşik liflere karşı bir afinite kazanarak boyarmadde niteliği taşır (Yakartepe, 1993).

Oksokrom, boyarmadde içinde rengi ve boyama özelliklerini etkileyen ve kromofor grubun çevresinde bulunan substitue (ikincil) gruplardır.

1.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler doğal ya da sentetik olmaları, organik ya da anorganik olmaları, boyama özellikleri, kimyasal yapıları veya çözünürlükleri gibi özellikleri esas alınarak pekçok şekilde sınıflandırılabilirler.

1.2.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

- Azo Boyarmaddeler
- Nitro-nitrozo Boyarmaddeler
- Polimetin Boyarmaddeler
- Arilmetin Boyarmaddeler
- Aza (18) Annulen Boyarmaddeler
- Karbonil Boyarmaddeler
- Kükürt Boyarmaddeler

Azo Boyarmaddeler: Kimyasal yapıları bakımından çok büyük bir grup boyarmadde, boyama özellikleri dikkate alınarak inceleme yapıldığında azo boyarmaddeler hemen hemen her grupta yer alırlar. Bu boyarmaddeler, tekstilde kullanılan boyanın kumaşa tam olarak oturmasını sağlarlar.

Nitro-nitrozo Boyarmaddeleri: Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektron verici grup içerirler. Teknikte önemi olan bütün bu grup boyarmaddelerde nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici grup birbirine göre orto pozisyonunda bulunur.

Polimetin Boyarmaddeleri: Renkli bileşikler içerisinde büyük bir grup oluştururlar. Bu boyaların optik özellikleri yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklik gösterir. Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve substituent türleri nedeniyle, bu boyarmaddelerin sentezlerinde ayrıntılı bir tanımlama yapmak olanaksızdır.

Arilmetin Boyarmaddeler: Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. X grubu, $-CH=$ veya $-N=$ olabilir. Trifenilmetan, difenil, akridin, ksanten, fluoren boyarmaddeleri bu grup içerisinde yer alan önemli boyarmaddelerdendir.

Aza (18) Annulen Boyarmaddeleri: 18 π elektronlu ve konjuge durumda çifte bağları içeren bir renk verici yapıya sahiptir. Bu grubun en önemli üyeleri kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleridir.

Karbonil Boyarmaddeler: Molekül yapısında konjuge çifte bağlar ve bu bağlara konjuge durumda en az iki karbonil gurubu bulunduran bileşiklerdir.

Kükürt Boyarmaddeleri: Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Yaş haslıkları iyi, ışık haslıkları tatminkardır.

1.2.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

- Bazik Boyarmaddeler
- Asit Boyarmaddeler
- Direkt Boyarmaddeler
- Mordan Boyarmaddeler
- Reaktif Boyarmaddeler
- Küpe Boyarmaddeler
- İnkişaf Boyarmaddeler
- Metal-Kompleks Boyarmaddeler
- Dispersiyon Boyarmaddeler
- Pigment Boyarmaddeler

Bazik Boyarmaddeler: Organik bazların hidrürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettikleri için anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Asit Boyarmaddeler: Genel formülleri $Bm-SO_3-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen bu boyarmaddeler, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ (sülfonik asit grubu) veya $-COOH$ (karboksilik asit) grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin

boyanmasında kullanılır.

Direkt Boyarmaddeler: Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler.

Mordan Boyarmaddeler: Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer.

Reaktif boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturduklarında yaş haslıkları çok yüksektir. Soğuk çözeltilerde de boyayabildiklerinden ısıda tasarruf sağlarlar.

Küpe Boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir.

İnkişaf Boyarmaddeler: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer.

Metal-Kompleks Boyarmaddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Dispersiyon Boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır.

Pigment Boyarmaddeleri: Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyafa yüzeyine bağlanırlar.

1.3 Azo Boyarmaddeler

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

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

1.3.1 Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi

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

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

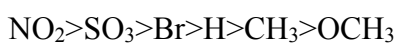
1. Kenetleme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

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

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

Elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu olarak diazonyum bileşiği ne kadar kuvvetli bir elektrofil ve kenetlenme komponenti de ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötral şekillerde reaksiyona sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrofil özellikleri arasındaki bağlantı incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p-süstitüe diazonyum bileşikleri için reaktivitenin aşağıdaki sıraya göre değiştiği bulunmuştur.



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

Kenetlenme pozisyonunda bulunan elektron yoğunluğunu arttırıcı sübtitüe aminobenzen bileşikleri, kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Ayrıca meta konumunda elektron salıcı özelliklere sahip bir sübtitüentin bulunması ise kenetlenmeyi güçleştiren ve yavaşlatan çeşitli orto sübtitüentlerin etkisini azaltarak kenetlenme reaksiyonlarının verimini arttırır. Bu nedenle, 1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler.

Bu bileşiklerin değişik gruplara sahip bileşikleri teknikte kenetlenme komponenti olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu kenetlenme serbest amino grubuna nazaran para konumunda olur. Eğer para konumu doluyorsa bu taktirde kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

Meta konumunda elektron verici özelliklere sahip sübtitüentler, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin para konumunda olmasını sağlar.

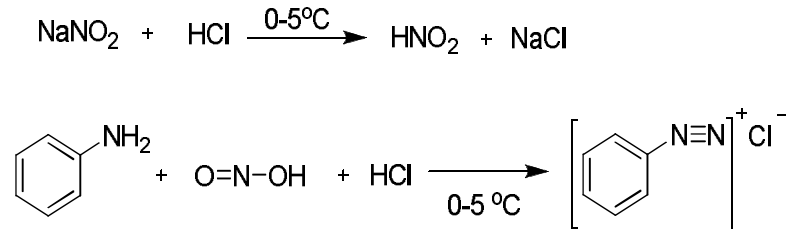
Meta konumunda bulunan karboksi veya sülfoksi gibi grupları ihtiva eden *N,N*-dialkilanilin bileşikleri de diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek azo bileşiklerini verirler.

1.3.2 Azo Kenetlenmesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonuna 'azo kenetlenmesi' denir. Bu reaksiyon aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile $-OH$, NH_2 , $NH(R)$ gibi bir sübtitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşenin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur.

1.3.2.1 Diazolandırma Reaksiyonu

Diazolandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bu madde, $NaNO_2$ ile $0^\circ C$ de anorganik asitli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.



Şekil 1.3 Diazolandırma reaksiyonu.

Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında yukarıdaki denklemin gösterdiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller. Çok zayıf bazik aminlerin diazolandırılmasında sülfürik asit kullanılır. Burada diazolandırma maddesi kolayca meydana gelen nitrozilsülfürik asittir (HSO_4NO).

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

1.3.2.2 Kenetlenme Reaksiyonu

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

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofiller olduklarından ancak $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ v.b. gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

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

1.3.3 Ardarda Kenetlenme

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

Ar_1 ve Ar_2 grupları aynı veya değişik seçilmesi ile çok sayıda diazo boyarmaddelerini sentezlemek mümkündür. Bu tepkimelerin ardarda yapılması için mutlaka asidik ortam tepkimelerinin önce yapılması gerekmektedir. Önce bazik ortam kenetlenmesi yapıldığında, ikinci basamakta asidik ortamda kenetlenmek mümkün değildir.

1.3.4 Diazonyum Bileşiklerinin Eldesi

Diazolama sırasında ve diazolanmanın bitiminde çözelti, asidik reaksiyon göstermelidir.

1. Yüksek pH değerlerinde amonyum iyonu ile amin arasındaki denge serbest amin lehine değişir. Bu nedenle amin bileşiği, karboksil ve sülfü gruplarını ihtiva etmedikçe suda daha az çözünür.

2. Düşük hidrojen iyonu konsantrasyonlarında oluşan diazonyum bileşiği, henüz reaksiyona girmemiş amin bileşiği ile diazoamino bileşiğini oluşturur.

3. pH yüksek olursa, etkili diazolandırma reaktifi etkili olmayan serbest nitröz asit ve nitrit iyonu hallerinden birine dönüşür.

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

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

1. Serbest nitröz asidin düşük sıcaklıkta çözünürlüğü daha fazladır. Bu nedenle asidik ortamda oluşan gazın uzaklaşma ihtimali daha azdır.

2. Önemli diazonyum bileşiklerinin kararlılığı sağlanır (Güner, 1984).

1.3.5 Diazolandırma Reaksiyonlarında Kullanılan Aromatik Primer Aminler

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

a. Anilin ve sübtitüe anilin bileşikleri:

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

b. Naftilamin ve naftilamin-sülfon asitleri

c. Diaminler

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

1.3.6 Kenetlenme Komponentleri

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

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

spektruma sahiptir.

2. DİSPERSİYON BOYARMADELERİ

Dispersiyon boyarmaddeleri, hidrofob karakterli, suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Dispersiyon boyarmaddeleri iki formda bulunur.

- Mikrodispers granüller veya toz boyarmaddeler
- Sıvı boyarmaddeler

Boyarmadde dispersiyonlarının stabil olması için gerekli dispersiyon maddesi %40-50 olabilmektedir. Bu şekildeki bir dispersiyonun püskürtülerek kurutulmasıyla elde edilen katı boyarmaddeler, genellikle %60 kadar dispersiyon maddesi içerirler.

Granül veya tozlardaki bu büyük dispersiyon maddesi oranı;

- Suda çözünürlüğün artması,
- Empregne elde edilen mamullerde kurutma esnasında migrasyona sebep olması,
- Floteden boyarmadde alınımı azaltması ve benzeri gibi problemlere neden olmaktadır.

2.1. Dispers Boyarmaddelerin Kullanım Yerleri

Dispersiyon boyarmaddeleri asetat lifleri için geliştirilmiş ve günümüzde poliesterin hemen hemen tamamının (%90) boyanması için kullanılan boyarmaddelerdir. Poliamidlerde %30 civarında, özellikle açık tonlarda ve kadın çorapların boyanmasında kullanılır. Akrilik liflerde de kullanımı yok denecek kadar azdır (%15 civarı).

Dispersiyon boyarmaddeleri süblüme olma, yani katı halden gaz fazına geçme özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Bu özellik transfer baskı uygulamasının temelini de teşkil eder. Dispersiyon boyarmaddelerinin kullanım yerleri, süblimasyon özellikleri ile sıkı sıkıya bağlıdır. Süblimasyon haslığı düşük olan ve ancak sulu ortamda iyi boyama özelliklerine sahip boyarmaddeler, selüloz asetat, triasetat ve poliamit liflerinin boyanması için kullanılır.

2.2. Dispersiyon Boyarmaddelerin Boyama Özelliği

Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyon içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda boyarmadde yeniden dispersiyon çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri,

moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya –NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

Dispersiyon boyarmaddelerinin (%50'si mono-, %10'u dis- olmak üzere) %60'ı azo ve %25'i antrakinin bileşikleridir. Bunlardan sarı, kırmızı ve turuncu olanları azo benzen türevleridir. Anyonik mono azo boyarmaddelerinin aksine, dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetlenme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan *N*-(2-hidroksietil-) ve *N*-(2-metoksietil)anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de, kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur.

Son yıllarda dispersiyon boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrofilik reaktif olarak 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 5-aminopirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetleme bileşeni olarak da 5-pirazoller, 2-metilindol, 2-fenilindol, imidazol ve piridon kullanılmaktadır.

2.3 Dispersiyon Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Dispersiyon boyarmaddeleri %60'ı azo %25'i antrakinin esaslıdır. Suda çözünürlük sağlayıcı grup içermezler ancak 0.1 mg/L çözünürlük gösterirler. Benzen, eter, aseton gibi organik solventlerde çözünürler.

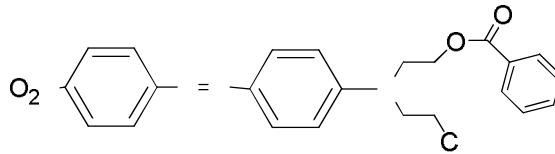
2.4 Dispersiyon Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

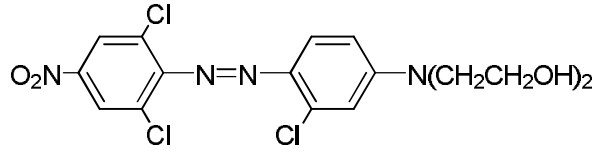
Yapılarına göre dispersiyon boyarmaddelerini şöyle sınıflandırabiliriz.

2.4.1 Mono azo Dispersiyon Boyarmaddeleri

a. Kenetleme bileşeni olarak aromatik aminlerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri

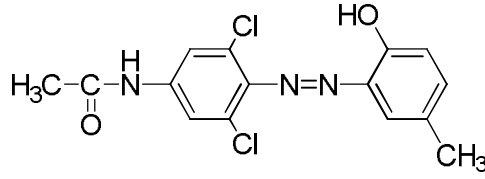
Bu sınıfın sentezinde kenetleme bileşeni olarak genellikle ya p-nitroanilin ya da heterosiklik aminler kullanılır. Gruba ait iki örnek boyarmadde aşağıda verilmiştir:





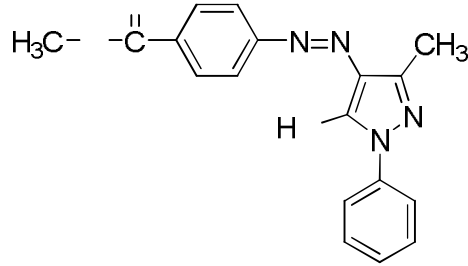
Şekil 2.1 Aromatik aminlerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.

b. Kenetleme bileşeni olarak aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri



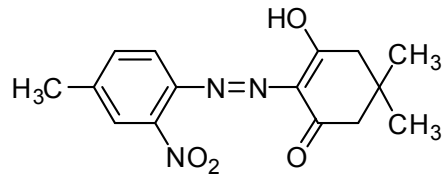
Şekil 2.2 Aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.

c. Kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri



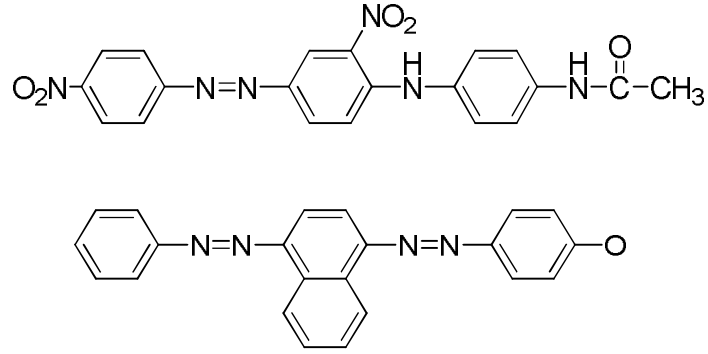
Şekil 2.3 Heterosiklik bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.

d. Kenetleme bileşeni olarak metilen aktif bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri



Şekil 2.4 Metilen aktif bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri.

e. Mono azo nitro dispersiyon boyarmaddeleri



Şekil 2.5 Mono azo nitro dispersiyon boyarmaddeleri.

f. Dis azo dispersiyon boyarmaddeleri

2.5 Dispersiyon Boyarmaddeleriyle Boyama

Poliesterin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir. Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmeleri gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve maksimum 100 °C ye kadar ısınan cihazlarda poliesterin ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük moleküllü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür.

Boyama hızının çok yavaş olması nedeniyle düzgün boyama kolaydır. Elyaf içine difüzyon zor olduğu gibi, difüzlenen boyarmaddenin elyaf dışına çıkması da zor olduğundan yaş haslıkları çok iyidir. Poliester liflerinin dispers boyarmaddelerle boyanması üç yöntemle yapılır.

- Carrier yöntemi
- HT (High Temperature) yöntemi
- Termosol yöntemi.

2.5.1 Carrier Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması

Akrilik ve poliester gibi sentetik liflerin yoğun ve sık düzenlerinden dolayı boyarmaddelerin camlaşma sıcaklığının altında bunları boyamaları zordur. Camlaşma sıcaklığı 60-80 °C'dir. Bu sebeple ya yüksek sıcaklık kullanılmalı ya da düşük molekül ağırlıklı bileşikler ki bunlar carrier olarak adlandırılırlar ve boyama oranı artırılabilir. o-Fenilfenol, metil

naftalen, bifenil ve klorlanmış benzen çok sık kullanılan carrier gruptandır. Fakat klorlanmış benzen tipi carrierlerin toksik oluşları ve çevreye fazla zarar vermeleri bunların kullanımını sınırlandırmıştır. Genellikle en etkili carrierler; nispeten suda az çözünen ve kendi kendine emülsiyon oluşturabilen sıvı karışımları olmalıdır. Boyama banyosunda carrierlerin düzgün dağılımı yeterli miktarda emülsiyon oluşturucu madde veya dispergator'e bağlıdır. Genellikle non-iyonik ve anyonik surfaktanlar, katyonik surfaktanlar'a göre boyama banyosundaki carrier ve boyaları daha iyi dispers ederler. Bununla beraber, anyonik emülsiyon oluşturucular non iyoniklere göre boya alımını daha iyi sağlarlar. Camlaşma sıcaklığı polimerin esnek halden cam haline geçtiği sıcaklıktır. Bu plastikleşme ile açıklanabilir. Piyasadaki carrierler, bunun yanında seçilmiş emülgator içeren (öncelikle iyonik olmayan ve anyonik tensidlerden) karışımlar halindedir. Su ile karıştırınca emülsiyon meydana gelir ve bu halde boyama banyosuna konur. Boyamada, önce istenilen ürün carrier içeren asitle banyoda işleme sokulur, banyo sıcaklığı 55-70 °C 'ye getirilir. Boya katıldıktan sonra 100 °C'ye ısıtılarak 1-2 saat bu sıcaklıkta tutulur ve soğutulur. Durulamadan sonra poliester temizlenir, fikse olmamış boya kalıntılarının giderilmesi için redüktif işleme sokulur. Liflerde kalan carrier için, bunu gidermek amacıyla kısa süre 160-170 °C' de işlem önerilir.

2.5.2 HT Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması

Koyu renkler bu metoda göre carriersiz boyanabilir. Normal basınç altında boyama yapıldığında yalnız küçük moleküllü boyarmaddeler kullanılabilir. Oysa bunlar pileleme esnasında süblimleşme yatkınlığı gösterirler. 120- 130 °C' deki boyamalarda kullanılan daha yüksek molekül ağırlıklı boyarmaddeler süblimleşemediklerinden daha iyi sonuçlar verirler. Düzgün boyanması güç boyarmaddelerle çalışıldığında boyamanın 130 °C' de yapılması gerekir. Çünkü sıcaklığın yükselmesiyle migrasyon artacağından düzgünleşme meydana gelir. Bazen de bu yüksek sıcaklıkta daha iyi boyama için carrier ilave edilir. Bu yüzden carrierler HT boyama da bile kullanılmaya devam etmektedir. Bununla birlikte daha düzgün boyadığı bilinen boyarmaddelerle kaynama sıcaklığının üstünde özellikle de 120 °C' nin üstünde boyamanın hiç gereği yoktur. Bunların başlangıç adsorbsiyonları oldukça üniform olduğundan migrasyon olmadan da düzgün boyarlar.

2.5.3 Termosol Yöntemiyle Poliester Liflerinin Boyanması

Bu yöntem poliester veya poliester ile diğer elyaf karışımlarından yapılan kumaşların boyanmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu metotlar kumaşın dispers boyarmadde ile fularlanmasına dayanır. Bunu kurutma işlemi izler. Kurutma esnasında elyaf yüzeyine boyarmadde partiküllerinin yapışmasıyla bir film tabakası oluşur. Kurutulan kumaş 30-60

saniye, 180-220 °C'de ısıtıldığında elyaf yüzeyine yapışmış olan boyarmadde partikülleri elyaf içine difüzlenererek fikse olur. Kurutma için infrared kurutucu veya kurutma silindirleri kullanılabilir.

Termofiksin yapıldığı yüksek temperatürde poliester ve boyarmadde moleküllerinin elyaf içine çok daha hızlı difüzyonuna neden olur. Termofiks mekanizması muhtemelen boyarmaddenin polimer içerisinde çözünmesinden ibarettir. Fakat polimerdeki karbonil gruplarıyla boyarmaddedeki $-NH_2$ ve $-OH$ grupları arasında hidrojen köprüsü bağları oluştuğu ve de Vander Waals kuvvetlerinin rol oynadığı bir gerçektir.

2.6 Dispersiyon Boyarmaddelerin Avantajları

- Poliester elyaf için, elyaf yapısı içinde çözünerek yüksek haslıklarda boyama veren tek boyarmadde sınıfıdır.
- Asit, baz ve kuru temizleme haslıkları iyidir.
- Transfer baskıda kullanılabilen tek boyarmadde sınıfıdır.

2.7 Dispersiyon Boyarmaddelerin Dezavantajları

- Işık haslıkları iyiden kötüye değişebilir.
- Boyama HT şartları ya da zehirli etkileri olan carier kullanımı zorunluluğu vardır.
- Süblimasyon haslığı düşük olan tiplerinde, ütöleme ve presleme haslığı kötüdür.

3. RENK HASLIKLARI

Tekstil materyalleri çeşitli şartların etkisiyle renk değiştirirler. Güneş ışığı, nem gibi çevresel faktörler ve sürtünme, yıkama gibi kullanıma bağlı olarak oluşan faktörler renk değişmesine sebep olmaktadır. Bazı kumaşlar kullanıldıkça renklerini önemli ölçüde değiştirirken, bazıları ise çok az değiştirir ya da hiç değiştirmezler. Bir kumaşın değerlendirilebilmesi için kumaşta renk değişimine neden olan faktörler hakkında ve bu değişimlerin derecelendirilmesi hakkında bilgi sahibi olunması gerekmektedir (Yakartepe, 1998).

Boyalı bir lifin en önemli özelliği renk haslıklarıdır. Renk haslığı, kumaşın renginin gerek üretimi, gerekse kullanımı sırasında karşı karşıya kaldığı etkenlere dayanma gücü olarak tanımlanmaktadır. Renk haslıkları boyarmadde ile lif arasındaki ilişkiyi gösteren değerler olup; toksikolojik bir parametre değildir. Ancak su haslığı, ter haslığı, tükürük haslığı özellikleri insan ekolojisi açısından önemli olabilir. Sayılan bu haslık değerleri düşük olan

tekstil mamullerindeki boyarmaddelerin cilt ve ağız yoluyla insan vücuduna geçebilme riski insan ekolojisi için tehlike oluşturabilmektedir.

Bir boyar maddenin haslıkları mutlak bir özellik değildir. Hem ışık, su, ter gibi belirli bir etkene karşı hem de boyar maddenin uygulandığı materyale göre farklılıklar gösterir. Bir boyar maddenin haslığı ışığa karşı yüksek fakat başka bir etkene karşı düşük olabilir.

Bir tekstil mamulünün renk haslığını belirlemek için yapılan testler, haslık testleri olarak isimlendirilmektedir. Bu testler mamul kalitesini belirlemede kullanılan objektif yöntemlerdir. Haslık testleri ile tekstil ürünlerinin günlük hayatta karşılaştığı fiziksel ve kimyasal etkiler sonucu gösterebileceği renk değişimlerinin derecesi ve/veya başka ürünleri kirletme derecesi belirlenmektedir (Duran, 2001).

Renkli bir mamulün haslıkları şu parametrelere bağlı olarak değişmektedir:

- Kullanılan boyarmadde grubu,
- Kumaş cinsi ve konstrüksiyonu,
- Terbiye prosesleri,
- Boyama yöntemi,
- Boyama sonrası uygulanan art işlemler (Demir, 2002).

Renk haslıkları:

- Yıkama Haslığı
- Sürtme Haslığı
- Ter Haslığı
- Işık Haslığı
- Su Haslığı
- Sıcak Prese Karşı Renk Haslığı (Ütü Haslığı)
- Deniz Suyu Haslığı
- Klorlu Su Haslığı
- Hava Şartlarına Karşı Renk Haslığı
- Kuru Temizlemeye Karşı Renk Haslığı
- Ozona Karşı Renk Haslığı

- Tükürüğe Karşı Renk Haslığı

başlıcaları olmak üzere çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır.

Tekstil ürünlerinin kullanım yerleri çok değişik olduğu için bazı haslık değerleri yerine göre diğerlerinden daha önce gelmektedir. Örneğin bir perdelik kumaşta ışık haslığı daha önemli iken, astarlık kumaşta ter ve sürtme haslığı daha önemlidir.

3.1 Yıkamaya Karşı Renk Haslığı

Yıkamaya karşı renk haslığı, boyalı ve baskılı tekstil mamullerinde, mamul cinsine ve kullanım amacına bağlı olarak farklı yıkama koşullarında rengin gösterdiği dayanıklılığın derecesidir. Yıkamaya karşı renk haslığı yıkama şartlarına, boyamada kullanılan boyarmadde grubuna, renge ve boyama sonrası yapılan art işlemlere bağlıdır.

Koyu ton boyamalarda yıkanınca boyarmadde akması daha fazla olabileceği için yıkama haslığı açık tonlu mamüllerde daha yüksektir.

Yıkama haslığı testinde kriterler;

- Boyanmış mamülün rengine etkisi,
- Refakat kumaşın lekelenmesidir.

Yıkama testinde dikkat edilecek hususlar;

- Yıkama sıcaklığı
- Zaman
- Ortama deterjan dışında konulan kimyasallar
- Yıkama esnasında maruz kalınan mekanik etkiler
- Flotte (deterjan çözeltisi) oranı

Yıkama haslığı testleri, laboratuvar şartlarında ilgili uluslararası standartlara göre, test numunesi ve multifiber adı verilen refakat kumaş ile özel yıkama makinesinde gerçekleştirilmektedir. Yıkama haslığı test sonucu gri skala veya spektralfotometre olarak isimlendirilen bir cihaz ile değerlendirilmektedir.

3.1.1 Testin Yapılışı

Kullanılan Standart:

Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Standardı: TS EN ISO 105-C06/ Kasım 2001 (A1S, 40 °C).

Gri Skala (Lekeleme Skalası) Değerlendirme Standardı: TS 423-3 EN ISO 20105-A03/ Nisan 1996.

Gri Skala (Renk Solması Skalası) Değerlendirme Standardı: TS 423-2 EN ISO 20105-A02/ Nisan 1996.

10 cm x 4 cm boyutlarında bir deney parçası yine 10 cm x 4 cm boyutlarındaki çok lifli refakat bezine (multifiber-asetat, pamuk, naylon 6,6, poliester, akrilik, yün) kısa kenarlarından birisi boyunca dikilerek, çok lifli refakat bezi deney parçasının ön yüzünde olacak şekilde tutturulur.

Bir litre destile suda 4 g deterjan (Referans ECE Deterjan) çözülerek yıkama banyosu hazırlanır. Paslanmaz çelik kapların her birine 150 ml yıkama çözeltisi konulur. Flote sıcaklığı ± 2 doğrulukla, 40 °C'ye ayarlanır ve kap içerisine deney parçası ile birlikte 10 adet çelik top konur. Kaplar kapatılır ve makine 40 °C'de 30 dakika çalıştırılır. Süre sonunda birleşik deney numunesi yıkama banyosundan çıkarılarak, 40°C sıcaklıkta 100'er ml su ile birer dakika süresince iki defa durulanır. Deney parçasının rengindeki değişme ve refakat bezlerine renk bulaşması gri skala ile değerlendirilir (Anonim, 2001b).



Şekil 3.1 Çelik bilyeler.



Şekil 3.2 Yıkamaya karşı renk haslığı test cihazı.



Şekil 3.3 Cihaza test numunesinin yerleştirilmesi.

3.2 Tere Karşı Renk Haslığı

Amaç, giysi olarak insan bedeniyle temasta olacak baskılı-boyalı bezlerin renklerinin ter etkisine dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir. Terleme kumaşın rengini değiştirebilir. Terden ıslanmış, yavaş kuruyan bir renkli materyal, sıvıyla kumaşın başka bir bölümüne taşınmış boyarmadde kayıplarına uğrayabilir. Bu durumda renk, kumaş üzerinde düzgünsüz olarak yerleşeceğinden tahta kesiti görüntüsü oluşturabilir. Fikse edilen boyarmadde bu renkli giysinin üzerine ya da altına giyilmiş beyaz ya da açık renk kumaşı boyayabilir. Bu boyarmadde, boyanan kumaştan yıkama ile uzaklaştırılabilir ya da uzaklaştırılamayabilir, bu da elyaf içeriğine bağlıdır.

Ter Haslığı testinde aşağıdaki 3 olaydan hepsi olabilir ya da hiçbiri olmayabilir:

- Boyanmış kumaşta renk değişmesi

- Rengin kumaş üzerinde migrasyonu ve düzgünsüz yerleşimi
- Refakat kumaşını boyaması

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

3.2.1 Testin Yapılışı

Kullanılan Standart:

Tere Karşı Renk Haslığı Standardı: TS EN ISO 105 E04/ Nisan 2006

Gri Skala (Lekeleme Skalası) Değerlendirme Standardı: TS 423-3 EN 20105-A03/ Nisan 1996

Gri Skala (Renk Solması Skalası) Değerlendirme Standardı: TS 423-2 EN 20105-A02/ Nisan 1996

Asidik Ter Çözeltisi (pH: 5.5) (1L):

5 g NaCl,

0.5 g L-Histidin Monohidroklörür ($C_6H_{10}ClN_3O_2.H_2O$)

2.2 g Sodyum dihidrojen ortofosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$)

Bazik Ter Çözeltisi (pH: 8.0) (1L):

5 g NaCl,

0.5 g L-Histidin Monohidroklörür ($C_6H_{10}ClN_3O_2.H_2O$)

2.5 g Disodyum hidrojen ortofosfat dihidrat ($Na_2HPO_4.2H_2O$)

Çözeltilerin pH ayarlaması NaOH çözeltisiyle yapılmaktadır.

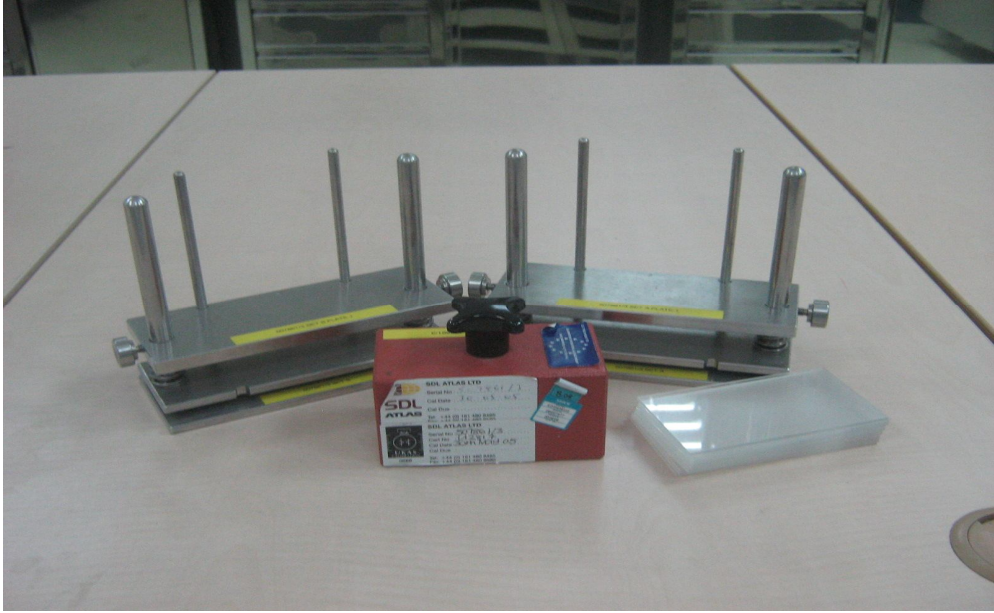
10 cm x 4 cm boyutlarında bir test numunesi yine 10 cm x 4 cm boyutlarındaki çok lifli refakat bezine (multifiber-asetat, pamuk, naylon 6,6, polyester, akrilik, yün) kısa kenarlarından birisi boyunca dikilerek, çok lifli refakat bezi test numunesinin ön yüzünde olacak şekilde tutturulur.

Birleşik test numunesi, düz tabanlı bir kaba düzgün bir şekilde serilir ve üzerini kapatıncaya kadar çözelti konulur. Birleşik bir test numunesi 50:1 banyo oranında pH'sı 8 olan alkali bir çözeltide tamamen ıslatılır. Test numunesi oda sıcaklığında çözelti içerisinde 30 dakika tutulur. Çözeltinin numuneye üniform bir şekilde nüfuz edebilmesi için numune, zaman

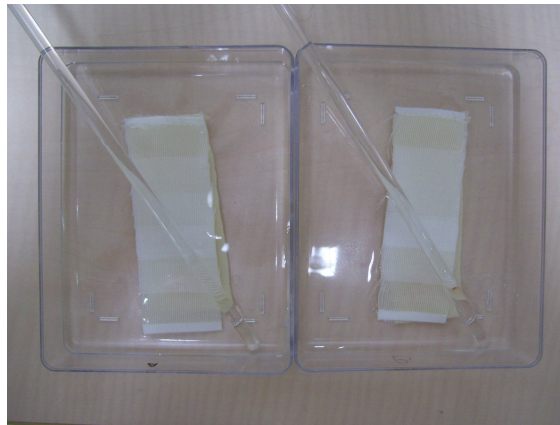
zaman çözelti içerisinde bastırılır ve çözelti içinde hareket ettirilir. Çözelti dökülür, iki cam çubukla sıkılarak numune üzerindeki çözeltinin fazlası alınır.

12.5 kPa basınç altında birleşik test numunesi iki cam veya akrilik reçine plaka arasına yerleştirilir ve daha önceden 37 °C'ye ısıtılmış etüv içerisinde konulur.

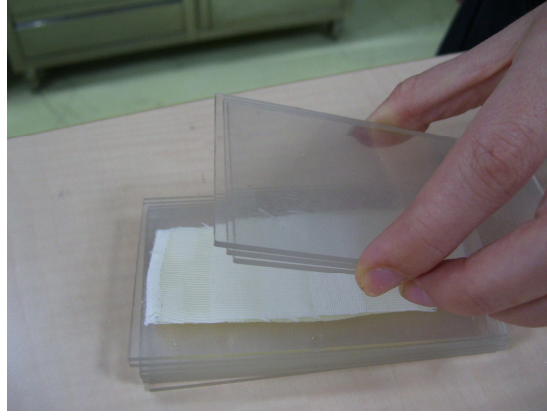
Aynı şekilde başka bir birleşik test numunesi pH'sı 5.5 olan asidik çözeltide ıslatıldı ve daha sonra önceden ısıtılmış ayrı bir test cihazında teste tabi tutulur. İçerisinde birleşik test numunesi bulunan deney cihazları etüvde 37±2 °C sıcaklıkta 4 saat bekletilir. Sonra her bir birleşik test numunesi açılır ve numune, sadece dikiş çizgisindeki iki veya üç yerinden asılarak, 60 °C'yi aşmayacak sıcaklıktaki havada kurutulur. Her numunenin renk solması ve refakat bezlerine renk akması gri skala ile değerlendirilir (Anonim, 2006).



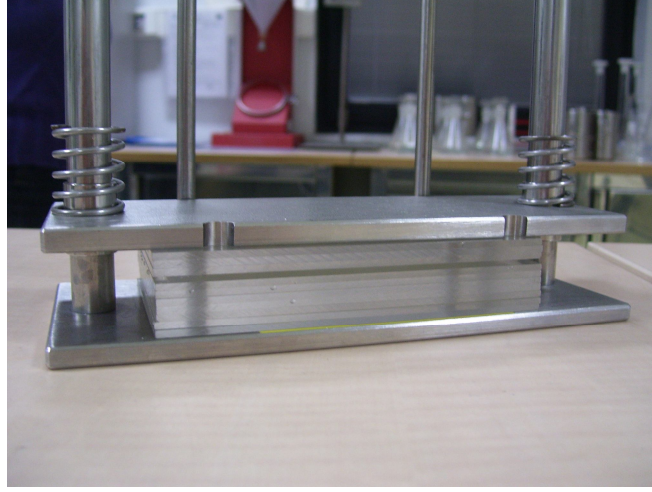
Şekil 3.4 Tere karşı renk haslığı test cihazı – persipirometre.



Şekil 3.5 Test numunesinin asidik ve bazik çözeltiler içerisinde bekletilmesi.



Şekil 3.6 Test numunesinin akrilik plakalar arasına yerleştirilmesi.



Şekil 3.7 Test Numunesinin perspirometre içerisine yerleştirilmesi.



Şekil 3.8 Tere karşı renk haslığı testinde kullanılan etüv.

3.3 Işığa Karşı Renk Haslığı

Gün ışığına maruz kalan boyalı materyaller zamanla solacak ve renk değişecektir. Renk değişimi ışık haslığı olarak adlandırılır. Renk haslığı ölçüm yöntemi geçmişte, numune kumaşların gün ışığında bir süre bırakılarak etkileşimi ile değerlendirilirdi. Gelişen teknoloji paralelinde gün ışığı etkisini veren cihazların kullanımı ortaya çıkmıştır. Amaç, kullanım sırasında ışık etkisine (gün ışığı ve/veya suni ışık) maruz kalacak baskılı-boyalı kumaşların renklerinin bu etkiye karşı dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir. Haslık materyalin cinsine bağlı olduğu gibi boyamanın renk şiddetine ve mamulün yüzey karakteristiklerine de bağlıdır. Boyanmış örnek ışık etkisine bırakılacak olursa, belirli bir süre sonunda bozunmuş olan (solan) boyarmadde moleküllerinin miktarı, elyaf üzerinde bulunan boyarmadde miktarına bağlı değildir. Yani solan boyarmadde miktarı, açık veya koyu şiddetteki boyamalarda mutlak değer olarak aynıdır. Böyle olunca açık renklerde meydana gelen solma, koyu renklerdeki nazaran daha belirgindir. Çünkü bozulan boyarmadde miktarının bozunmayan boyarmadde miktarına oranı açık renklerde daha büyük, koyu renklerde daha düşüktür. Bu nedenle ışık haslığından söz edilirken testin hangi renk şiddetinde yapıldığı belirtilmelidir. Işık haslığı değil de yıkama haslığı düşünöldüğünde, yıkama esnasında suya geçen boyarmadde moleküllerinin miktarı, elyaf üzerindeki boyarmadde miktarı ile orantılıdır. Dolayısıyla koyu renklerde elyaf üzerinden ayrılan boyarmadde miktarı açık renklerden daha fazla olduğundan solma koyu renklerde daha belirgindir.

3.3.1 Testin Yapılışı

Kullanılan Standart:

Işığa Karşı Renk Haslığı Standardı: TS 1008 EN ISO 105 B02/ Nisan 2001, Metot 2

Gri Skala (Renk Solması Skalası) Değerlendirme Standardı: TS 423-2 EN 20105-A02 /Nisan 1996

Test numunesinin büyüklüğü teste tabi tutulacak test numunesi sayısına göre değişiklik gösterebilir. Bir değerlendirme hatasından kaçınılması için teste tabi tutulan numuneler ile mavi yün referanslar boyut ve şekil olarak birbirinin aynı olmalıdır.

Test edilecek numune kartona zımba veya bant vasıtasıyla yerleştirilir. Bir kartona birden fazla numune yerleştirilebilir, ama böyle bir durumda numuneler kartonun arkasına gelecek şekilde numaralandırılmalıdır.

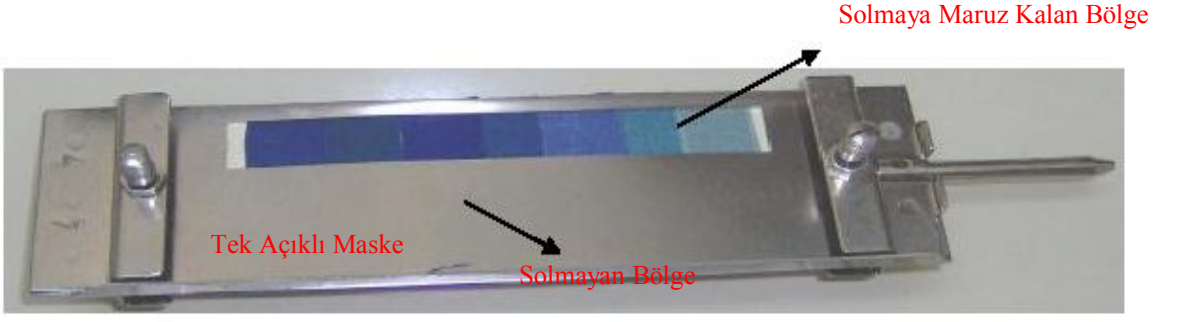
1'den 8'e kadar derecelenmiş olan mavi yün skaladan (her derece (1-...-8) için 1 adet olmak üzere) numuneler kesilerek kartona takılır ve hazırlanan bu karton bir tutucuya yerleştirilir. Tutucuların üzerine yarı açık maskeler yerleştirilir.

Test numunesinin yer aldığı tutucular ve mavi yün skala içeren tutucu birlikte cihazın test bölgesine yerleştirilir. Daha sonra cihazın test bölgesinin kapağı kapatılarak cihaz teste hazır hale getirilir.

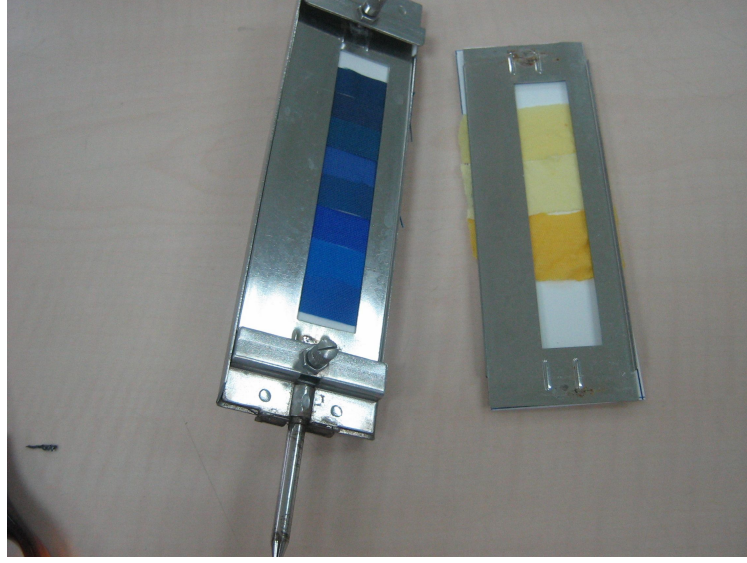
4. Mavi yün referansının solmaya maruz kalan bölgesi ile solmayan bölgesi arasındaki fark gri skalada 4'e denk gelene kadar test sürdürülür. Bu durum cihaz zaman zaman kapatılarak kontrol edilmelidir. Değerlendirme gün ışığı altında mavi skala ve gri skalaya göre yapılmaktadır (Anonim, 2001a).



Şekil 3.9 Işık haslığı test cihazı.



Şekil 3.10 Mavi yün skala yerleştirilmiş numune tutucu.



Şekil 3.11 Test edilecek kumaşın yerleştirildiği numune tutucusu.

3.4 Haslık Testlerinin Değerlendirilmesi

3.4.1 Gri Skala

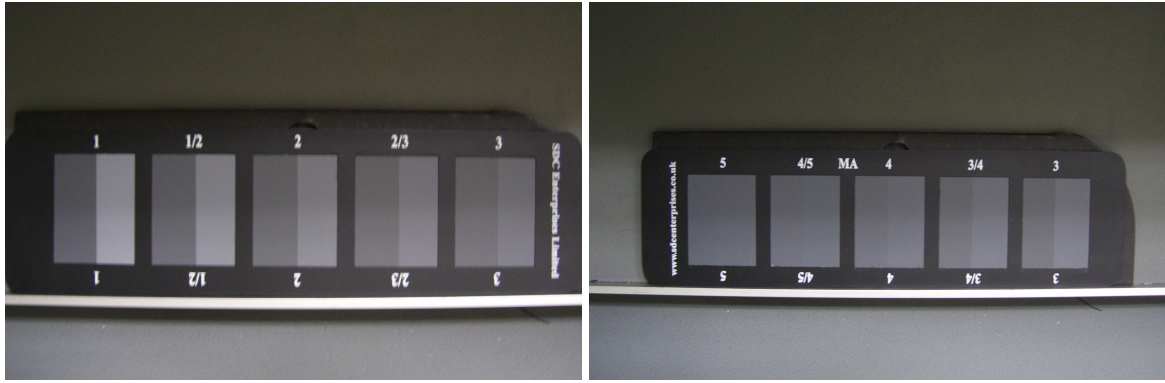
Gri skala, yıkama, ter, su, vs. haslık testleri sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan standart derecelendirmelere sahip bir değerlendirme skalasıdır. Yapılan haslık testi sonucunda; numune kumaşın renk değişim derecesinin ve numune kumaşın refakat kumaşını kirletme derecesini tespit etmek amacıyla 2 ayrı gri skala kullanılmaktadır. Her iki skalada da 1 en kötü değer 5 en iyi değer olmak üzere 9 ayrı değer bulunmaktadır. (1- 1/2- 2- 2/3-3 3/4- 4 -4/5- 5).

3.4.1.1 Renk Solmasını Belirlemeye Yarayan Gri Ölçeğin Kullanılışı

Işık haslığı dışında diğer haslıkların tayininde testin uygulandığı materyal ile testin uygulanmadığı orijinal boyalı materyal aynı düzleme aynı yönde yan yana yerleştirilir. Düzlem, gri ölçeğin en koyu üyesinin renginden biraz daha koyu üniform gri renkte olmalıdır.

Materyal ince ise zeminin koyu renginin etkisinden kaçınmak için 2-3 kat konması tavsiye edilir. Gri ölçek, bu çiftin yanına getirilerek 45 derecelik eğimle kuzey ışığı ile aydınlatılır. Işık şiddetinin 7,75 lümen/cm² den daha az olmamasına dikkat edilmelidir. Bakış yönü yüzey alanına dik olmalıdır. Test uygulanan örnekle, uygulanmayan örnek arasındaki renk farkı gri ölçekteki hangi çiftin farkının karşılığı ise boyamanın haslık derecesi onunkine eşittir. Eğer örnekteki fark, ölçekteki çiftlerin ikisi arasında ise haslıkta bu aradadır. Renk kaybından başka, renk tonunda, şiddetinde veya parlaklığında değişiklik olmuşsa, bu değişiklikler haslık derecesini belirten rakamdan sonra yazılan harflerle belirtilir (Anonim, 1996a).

B= Daha mavimsi, G= Daha yeşil, R= Daha kırmızı, Y= Daha sarı, D= Daha mat, Br= Daha parlak, Str= Daha şiddetli, W= Daha zayıf.

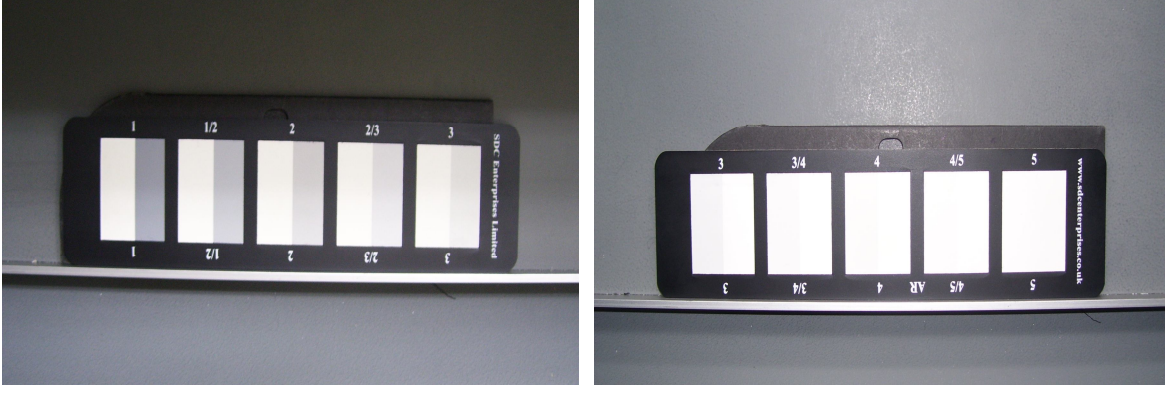


Şekil 3.12 Renk solması skalası.

3.4.1.2 Lekelenme Derecesinin Tayinine Yarayan Gri Ölçeğin Kullanılışı

Lekelenme derecesini tayine yarayan gri ölçekte 5 çift vardır. Bu çiftlerden biri daima beyaz bir kumaş veya karton olup, diğerleri gittikçe koyulaşan gri renktedir. Lekelenme derecesi 5'e karşılık olan çiftin her iki şeridi de aynı şekilde beyazdır. Yani lekelenme derecesi 5 olan boyama, test sonucu, bitişik olan beyaz materyali hiç lekelemez.

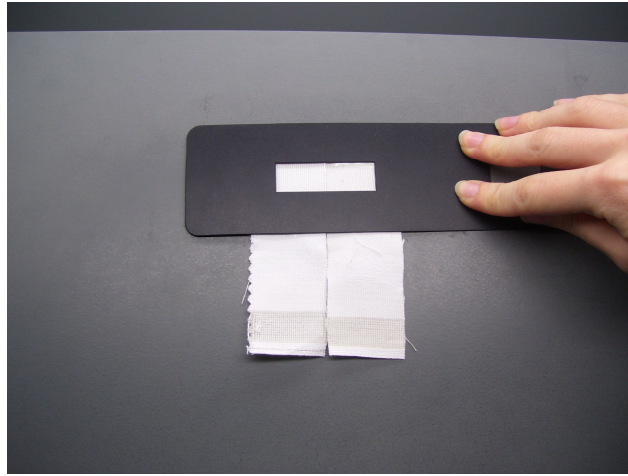
Lekelenme derecesinin tayini için, test sonucu lekelenen materyal boyanmamış orjinal kumaşla yan yana konulur ve aralarındaki fark gri ölçekteki farklarla karşılaştırılır (Anonim, 1996b).



Şekil 3.13 Lekeleme skalası.



Şekil 3.14 Renk haslığı değerlendirme kabini.



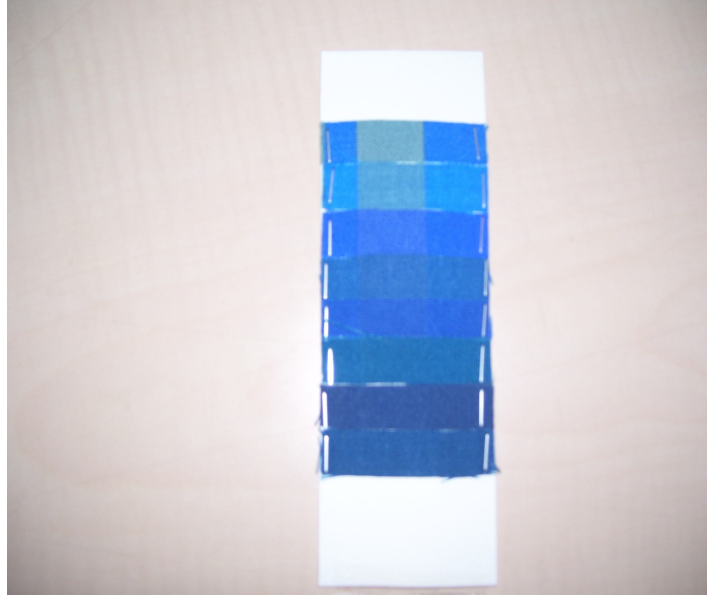
Şekil 3.15 Test numunesiyle birlikte test edilmiş multifiberin değerlendirilmesi.

3.4.2 Mavi Skala

Işık haslığı mavi skala adını verdiğimiz bir ölçü sistemine göre değerlendirilir. Mavi skala 8 mavi kademe ve yün ile ilgili ışık haslıklarını gösteren tip boya kademelerini gösterir. Mavi skala ilgili ışık haslığı kademesindeki tip boyarmaddelerle standart koşullarda oluşturulmuştur. Mavi skala ile her türlü tekstil elyafında gerek koyu renk gerekse açık renk boyamalar ve baskılı kumaşlardaki renk tonları görsel olarak değerlendirilebilir. Işık haslığı 8 kademe değerlendirilir. Burada ışık haslığı 8 çok iyi, 1 ise çok düşük ışık haslığı anlamına gelir. Numunedeki renk değişimi aynı şekilde ışık altında tutulan mavi skala ile karşılaştırılır. Işık görmüş tarafın ışık görmemiş tarafla karşılaştırmak suretiyle ışık haslığı tespit edilir.

Çizelge 3.1 Referans mavi yünler.

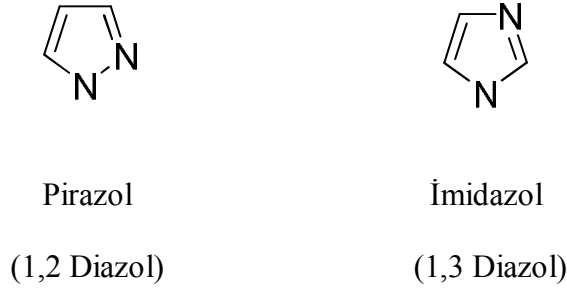
REFERANS	BOYA (RENK İNDEKS İŞARETİ)
1	CI Acid Blue 104
2	CI Acid Blue 109
3	CI Acid Blue 83
4	CI Acid Blue 121
5	CI Acid Blue 47
6	CI Acid Blue 23
7	CI Solubilized Vat Blue 5
8	CI Solubilized Vat Blue 8



Şekil 3.16 Mavi yün skala.

4. PİRAZOL VE SENTEZLERİ

4.1 GİRİŞ



Şekil 4.1 Pirazol ve imidazol molekül yapıları.

Pirazoller, organik kimyada, üç karbon atomu ile iki azot atomu olmak üzere beş üye içeren heterohalkalı yapılardır. Böylece yapılar diğer azot atomu üzerinden başlayarak imino-pozisyonunda meydana gelmektedir. Pirazolün molekül formülü $C_3H_4N_2$ olup, E. Buchner tarafından 1889 yılında bulunmuş ve L. Balbiano tarafından 1890 yılında çinko klorür içinde hazırlanan hidrazin hidratın konsantre edilmesiyle elde edilmeye çalışılmış ve diazometan ile asetilenin birleşmesiyle hazırlanmıştır.

Pirazolonların klorlu türevleri ise fosforoksi klorürlerin etkileşmesiyle hazırlanırlar. Pirazol karboksilik asitler; 3-diketon ya da oksimetilketon karboksilik asit esterlerinin hidrazin ile kondensasyonu ile ya da 3-diketon esterlerinin sodyum hidroksit ile ısıtılmasıyla elde edilir.

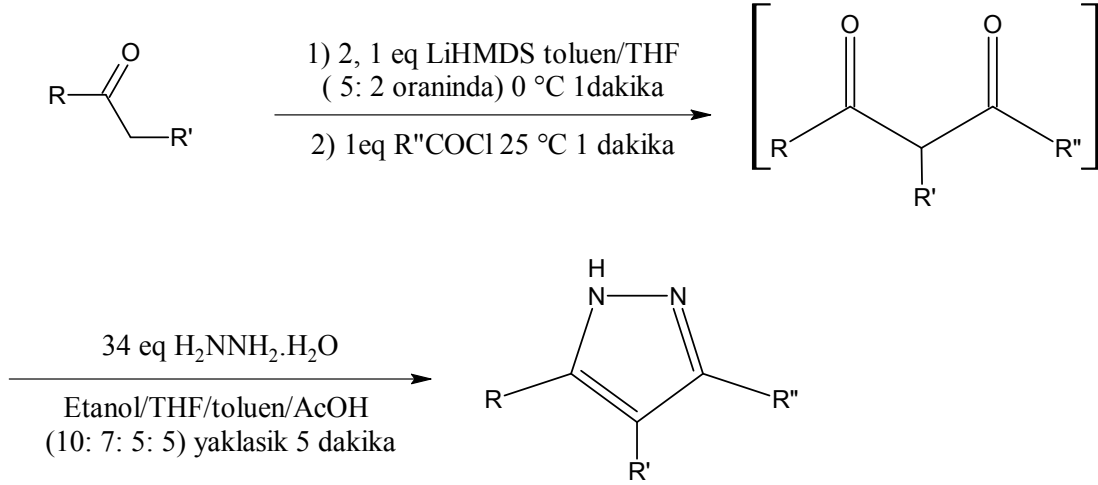
Pirazoller kararlı bileşikler olup, birçok organik çözücüde iyi çözünmektedirler. Pirazollerin halojenasyon reaksiyonları 4-pozisyonundan başlamaktadır. Genel reaksiyonlar, hidrazinler ile β -karbonil bileşikler ile α - β -doymamış karbonil bileşikler arasındadır. Pirazolinler dihidroksipirazoller olup pirazollerden daha az kararlı yapıdadırlar ve renksiz sıvı bileşiklerdir.

Pirazolonlar, ketohidroksipirazoller olup ilk defa 1883 yılında L. Knorr tarafından 1,3-diketonik asidin hidrazon ile eliminasyonu sonucu ya da pirazolidonların oksidasyonu sonucu elde edilmiştir. Üç farklı şekilde formüle edilebilmesi mümkündür. Pirazolonlar oksopirazolinler olup, üç izomerik forma sahiptir ve keto-enol tautomerisi gösterirler. Pirazolon hidrazinin formil asetik ester ile kondensasyonu ile elde edilebilir. Erime noktası $164^\circ C$ 'dir. 1-Fenil-3-metil-5-pirazolon antipirin olarak bilinir. 5-Pirazolonların 4-pozisyonları yüksek reaktif özellikte olup aktif metilen sayesinde tipik reaksiyonlara uğramaktadırlar. 5-Pirazolonlar genellikle β -ketoesterler ile hidrazinin reaksiyonundan sentezlenmekte ve genellikle kristal yapıda olup polar çözücülerde iyi çözünürler. Fenilbütazon ilaç olarak kullanılan bir pirazolon, tartrazin ise boya olarak kullanılan bir pirazolondur. Pirazolonların

kullanım alanları pirazolinler ve pirazollerden çok daha geniştir (http://encyclopedia.jrank.org/PRE_PRY/PYRAZOLES.html).

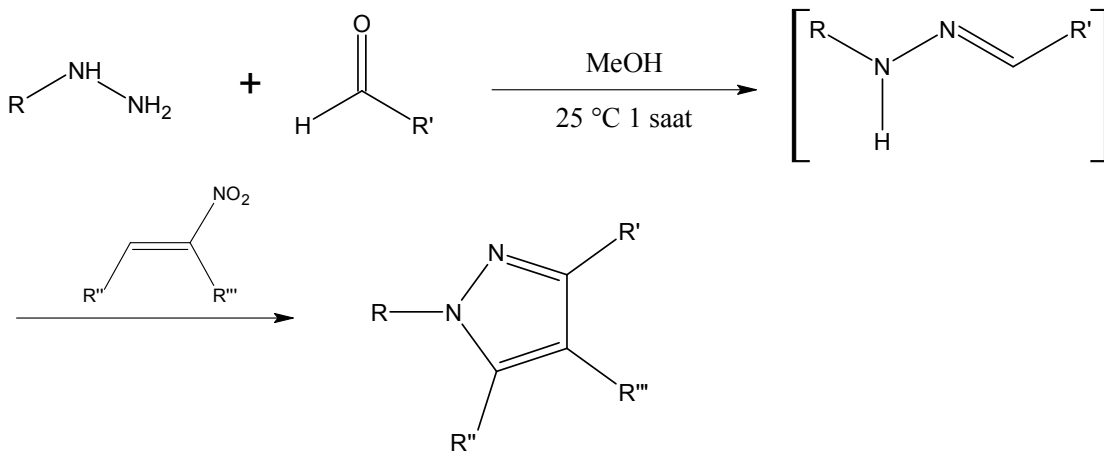
4.2 Pirazol Sentezleri

1-) Ketonlar ve asid klorürlerden 1,3-diketonların sentezlenmesi ve hidrazinle birleşmesi ile pirazole dönüştürülür. Bu yöntemin hızlı ve istenilen özellikteki pirazol halkalarının sentezlerini sağladığı kabul edilmektedir (Heller vd., 2006).



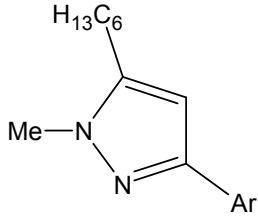
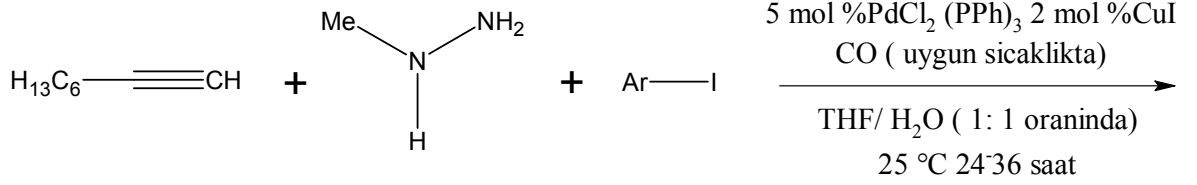
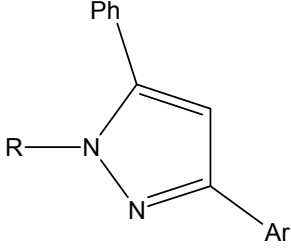
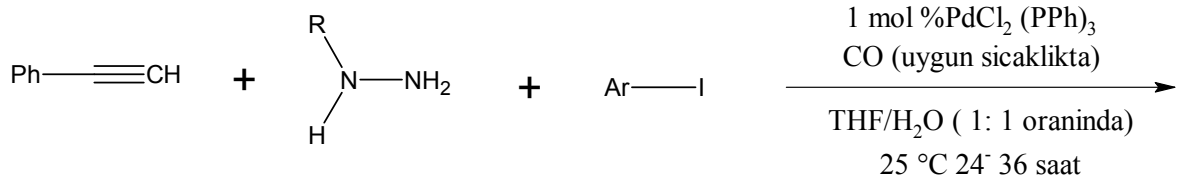
Şekil 4.2 Ketonlar ve asid klorürlerden pirazol eldesi.

2-) Tek aşamalı sentezle substitue pirazoller, N-monosubstitue hidrazinler ile nitroolefinlerin verdiği ürünlerden elde edilebilmektedir. Ara ürün olan nitropirazolidin ile reaksiyon belirlenip gerçekleştirilmektedir (Deng vd., 2006).



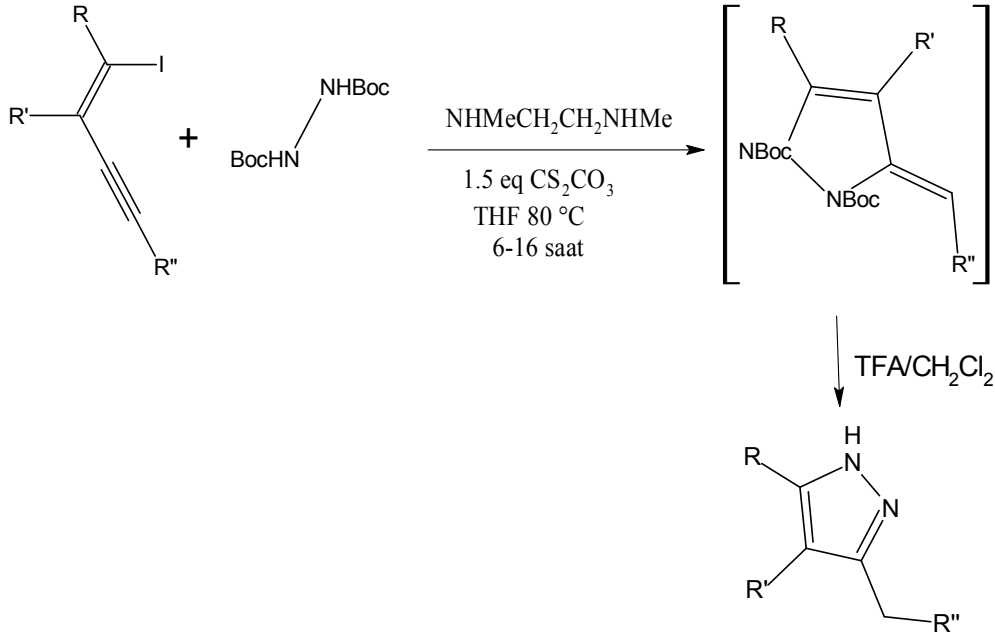
Şekil 4.3 Tek aşamalı sentezle substitue pirazol eldesi.

3-) Pirazol ve izoksazol yapılar, paladyum-katalizörlü hidrazin (hidroksilamin), karbon monoksit ve aril iyodür ile uygun sıcaklıkta elde edilmektedir (Ahmed vd., 2005).



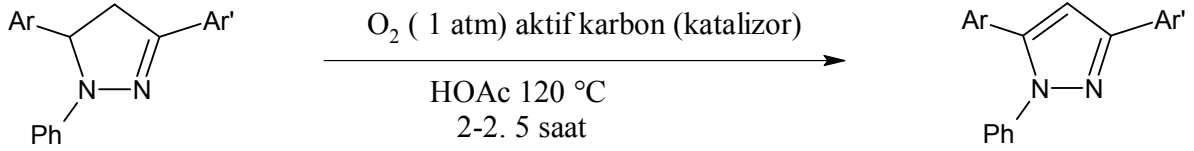
Şekil 4.4 Paladyum-katalizörlü pirazol ve izoksazol eldesi.

4-) Genelde, yüksek esneklik özelliğine sahip bakır katalizörlü C=N çifte bağının hidroaminasyon reaksiyonu sonucu pirol ve pirazollerin hazırlanması için var olan yöntemlere alternatif olarak yapılar oluşur:



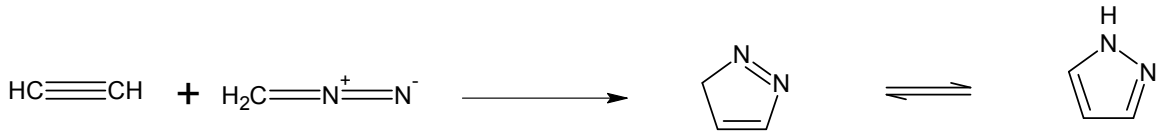
Şekil 4.5 Bakır katalizörlü C=N çifte bağının hidroaminasyonu ile pirazol sentezi.

5-) Aktif karbon varlığında 1,4-dihidropiridinlerin ve 1,3,5-trisubstüepirazolinlerin moleküler oksijenle aromatiklendirilmesiyle iyi verimlerle piridin ya da pirazol türevleri oluşturulur (Nakamichi vd., 2004).



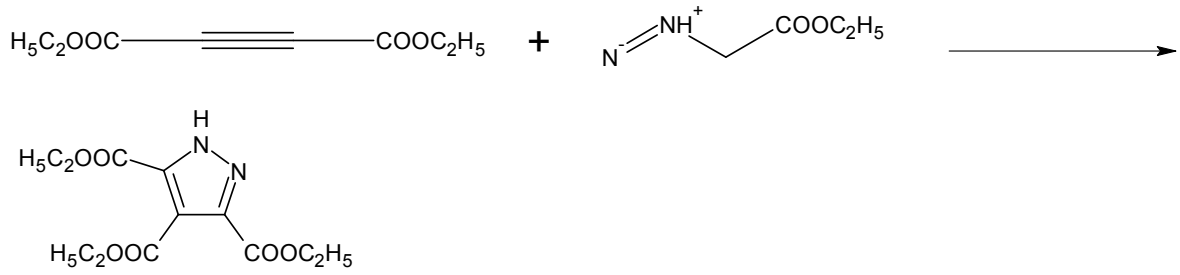
Şekil 4.6 Aktif karbon ve moleküler oksijen kullanımıyla pirazol sentezi.

6-) Alkinlerin diazoalkanlar ile reaksiyonda da pirazoller oluşur. Örneğin asetilene diazometan katılmasıyla pirazol elde edilebilir.



Şekil 4.7 Asetilen ile diazometanın reaksiyonundan pirazol sentezi.

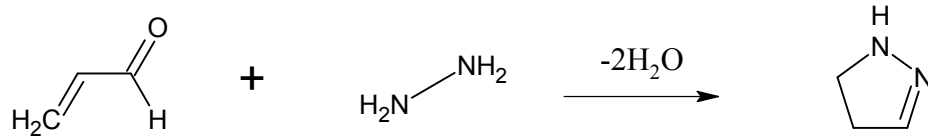
Bu yönteme bir başka örnek olarak da asetilen dikarboksilik asid estere diazoasetik esterin katılmasıyla verilebilir.



Şekil 4.8 Asetilen dikarboksillik asid ester ile diazoasetik esterin reaksiyonundan pirazol sentezi.

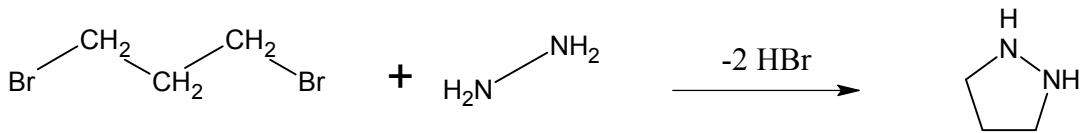
Buradan ele geçen pirazol-3,4,5-trikarboksillik asid esterin önce hidrolizi ve sonra dekarboksilasyonu ile pirazol elde edilebilir.

7-) α,β -Doymamış aldehid ve ketonların hidrazin veya hidrazin türevleri ile reaksiyonundan pirazolinler elde edilir.



Şekil 4.9 α,β -Doymamış aldehid ve ketonlardan pirazol sentezi.

8-) 1,3-Dibromürlerin hidrazin ile reaksiyonundan tetrahidrapirazoller elde edilir.

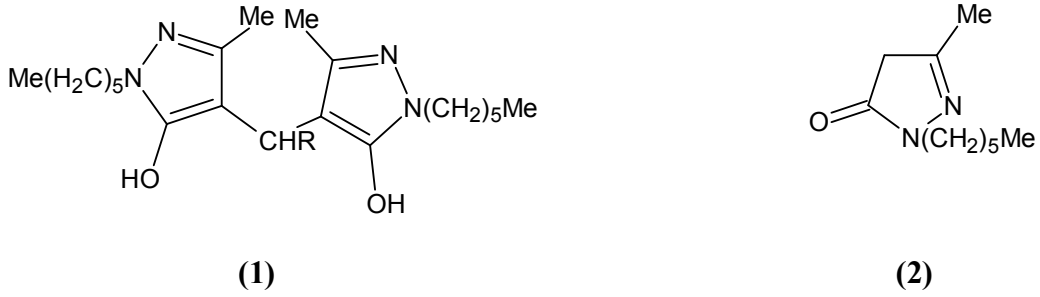


Şekil 4.10 1,3-Dibromürlerden pirazol sentezi.

5. SON YILLARDA PİRAZOLON BİLEŞİKLERİ İLE YAPILAN BİYOLOJİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARI

❖ Bazı pirazolon yapılarının biyolojik aktivitesi, 1998 yılında Pavlov ve arkadaşları tarafından incelenmiştir:

Dipirazolilmetanlar (1) (R:H, etil, pr, fenil, 2-furanil, 4-substitüefenil) pirazolonun (2) aldehitlerle kondenzasyonu ile elde edilebilmektedir. Bileşik 1'in tüm türevleri (R yerine gelebilecek substitüentlerin her biri ile oluşabilen tüm bileşikler) hafif tesirli ağrı kesici bileşik 2 ise ılımlı ağrı kesici etkisi göstermektedir. Anti-bakteriyel aktiviteleri saptanmamıştır.



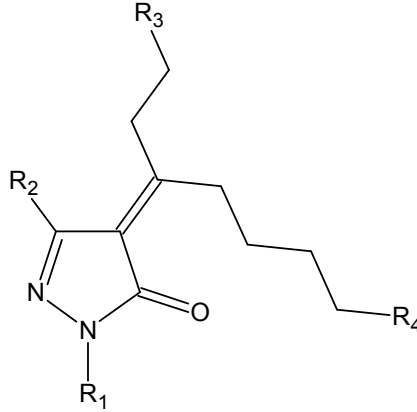
Şekil 5.1 Pirazolonların aldehitlerle kondenzasyonundan elde edilen ağrı kesiciler.

❖ 2006 yılında Cusan ve Arkadaşları, tarafından yapılan bir incelemede fenil pirazolon türevlerinin ağrı kesici ve antioksidan etkileri bulunmuştur.

Fenil-pirazolon türevlerinin yeni türlerinin ağrı kesici aktiviteleri yapısal olarak fenidona bağlıdır ve farelere uygulanan kroton yağı kulak testlerindeki kullanımı değerlendirilmektedir. Bu tür yapılar ödemlerin yüzdeliğinin azaltılmasında indometasine benzer şekilde olup, fenilbütazondan daha verimlidirler. Bu iki referans ilacın ağrı kesici aktivitesi COX inhibitasyonuna bağlıdır, fakat yapıların sentezlenmesi için önemli COX ya da LOX inhibitasyonu açıklanmamıştır. Fenidonun ağrı kesici aktivitesi antioksidan özelliklerine uygunluk sağlamaktayken, bu yapıların olası yükseltgenme reaksiyonlarında kesin inhibitasyon görülmemektedir. Bu yapıların etki mekanizmaları gözden geçirildiğinde antioksidan aktivasyonunu, lipofilsiti ve hesaplanan logP ile ödem yüzdesi arasındaki ilişki ölçülerek bulunabilir. Ağrı kesici aktivitesi, canlı dokularda yaşamların incelenmesi, yapıların lipofilik parametreler ile ilişkisi üzerine hipotez kurulabilir.

❖ Nakajima ve Arkadaşları, 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada pirazolon türevlerinin IKBa-enzim inhibitörleri olarak etkilerini incelemişlerdir:

Bileşik 3 olarak gösterilen yapı R_1 :substitüe veya substitüe olmayan alkil, sikloalkil, alkoksikarbonil, R_2 :süsbtitüe alkil, sikloalkil, 5 ile 10 arası üyeye sahip heteroaril, R_3 :H, alkil, R_4 :substitüe veya substitüe olmayan aril, 5 ile 10 arası üyesi olan substitüe veya substitüe olmayan heteroaril ya da 5 ile 8 üyeye sahip substitüe veya substitüe olmayan heterohalkalı yapılar tarafından hazırlanmıştır:



(3)

Şekil 5.2 IKB α -enzim inhibitörleri olarak etki eden pirazolon türevleri.

Böylece, 4-[3-benzil-4-[[5-(2-fluorofenil)furan-2-il]metilen]-5-okso-4-dihidropirazol-1-il]benzo-

ik asit; 4-(3-benzil-okso-4,5-dihidropirazol-1-il)benzoik asit ile 5-(2-florofenil)furan-2-karboksaldehit tarafından elde edilmektedir.

❖ Nakagawa ve arkadaşları 2007 yılında; pirazolon türevlerinin proteaz enzimine karşı dayanıklı prion proteinlerin birikimini inhibe eden yeni bir dizi anti-prion türleri üzerine çalışmışlardır.

Çeşitli pirazolon türevlerinin sentezlenmesi ve değerlendirilmesi ile anti-prion yapılarının etkileri bulunmuştur. Türevler PrP-res inhibasyonu birikimi göstermektedir. Fizyokimyasal ve biyokimyasal özellikleri üzerine yapılan çalışmalar sonunda bulunan sonuçlar; bu yapıların etki mekanizmalarının herhangi bir antioksidan aktivitesi veya bir hidroksil radikalinin aktivitesi ya da herhangi SOD aktivitesi ile karşılıklı ilişkisinin olmadığını göstermektedir.

Son zamanlarda; yeni pirazolon türevi; MCI-186 olarak da bilinen edaravon (3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on) beyin iskemisi için ilaç olarak geliştirilmiştir. Ayrıca bu madde miyokardiyal iskemisi içinde etkindir. Edaravondan türetilen pirazolon yapılarının bulunuşu ile yüksek aktiviteye sahip anti-prion türevleri de sentezlenmiştir.

Pirazolon türevlerinin hazırlanması, etanol ya da asetik asit içinde β -ketoesterlerin hidrazin türevleriyle geri dönüşümlü reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Ticari olarak kullanılmayan β -ketoesterler **8b,c,h,k**; açıl klorürler **4a,b**; nitril **5**; etil asetoasetat **8a** ya da etil esterler **7a,b** ile sentezlenmektedir. Amid özelliğinde olan **10** kloroformik asit ester ya da benzoil klorür ile karbomat **11** ya da **12** veya amid **13'** ü oluşturmaktadır. **12** numaralı yapı olan karbomatın **14** numaralı yapı olan üreye dönüştürülmesi ile siklopentilamin davranışı göstermektedir. **17** Numaralı yapı amid; **15** numaralı karboksilik asit ile **16** numaralı açıl klorürden sentezlenmektedir. **19** numaralı türev $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığında **18** numaralı edaravon benzoil klorürden elde edilmektedir.

a) (i) Malonik asit monoetil esterin potasyum tuzu, MgCl_2 , Et_3N , MeCN

(ii) 2M HCl(suda), 0°C 'de, %39-43

b) (i) LDA, THF

(ii) Ac_2O , THF, -78°C 'de, %78

c) HCl, Etil alkol, 40°C 'de, %89

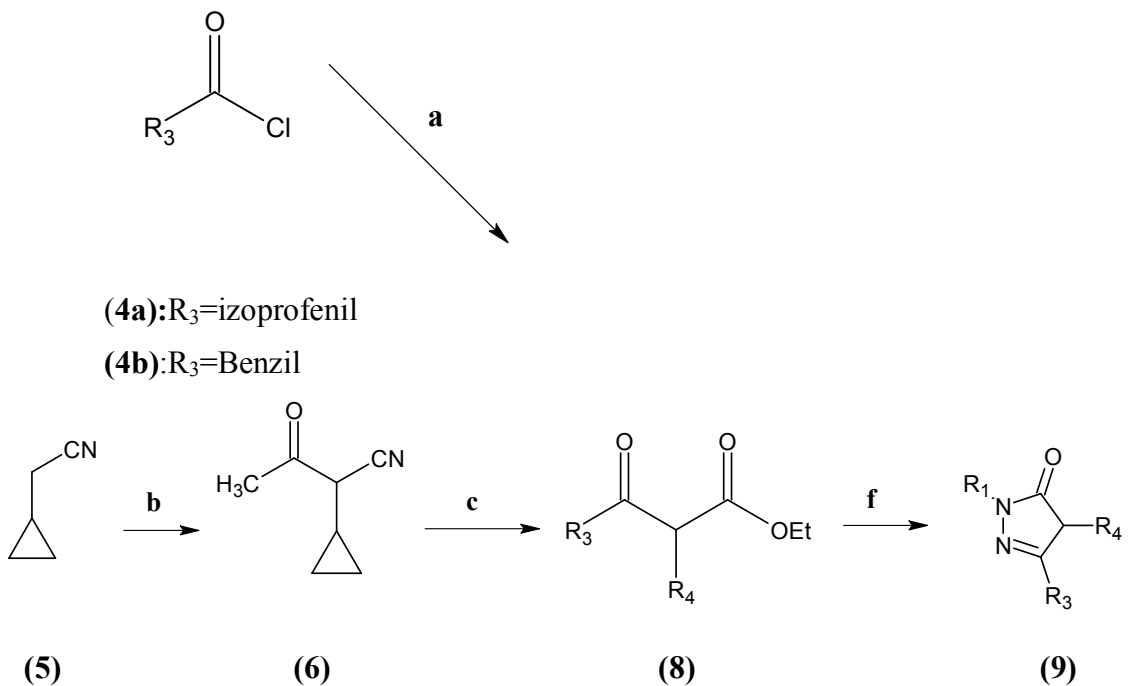
d) (i) NaH, THF, 60°C 'de

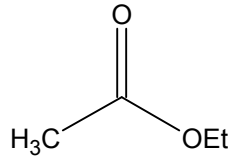
(ii) Ac_2O , THF, oda sıcaklığında, %7-51

e) (i) NaOEt, Etil alkol

(ii) İzobütil siyanür, THF, 80°C , %43

f) R_1NHNH_2 , Etil alkol, ya da AcOH, kaynatma, %11-85





(7a): $R_4 = \text{Ph}$

(7b): $R_4 = 2\text{-Piridil}$

(8a): $R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{H}$

(8b): $R_3 = \text{izoprofenil}, R_4 = \text{H}$

(8c): $R_3 = \text{Benzil}, R_4 = \text{H}$

(8d): $R_3 = \text{Ph}, R_4 = \text{H}$

(8e): $R_3 = 4\text{-MeOPh}, R_4 = \text{H}$

(8f): $R_3 = 4\text{-NO}_2\text{Ph}, R_4 = \text{H}$

(8g): $R_3 = \text{CF}_3, R_4 = \text{H}$

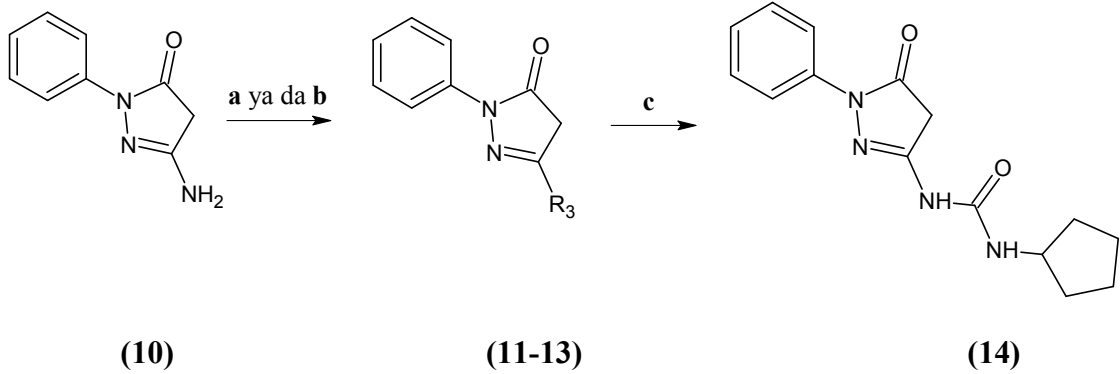
(8h): $R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Siklopropil}$

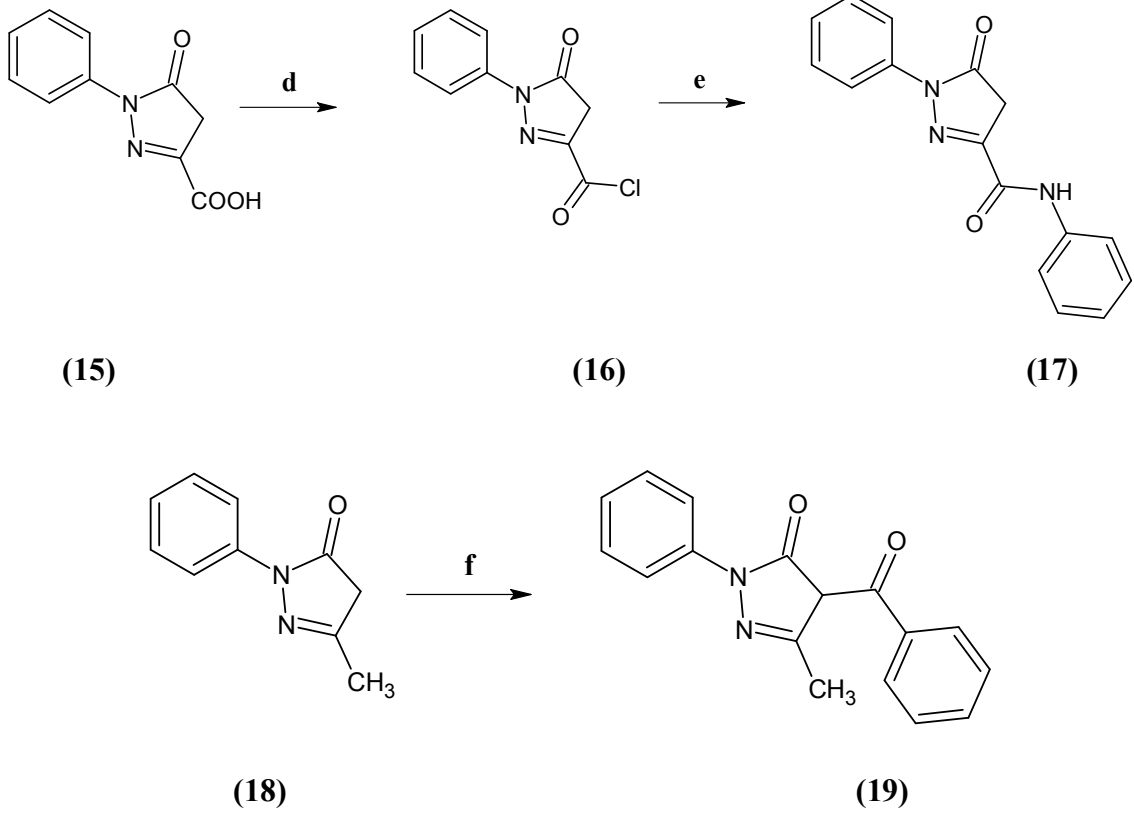
(8i): $R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{izobütil}$

(8j): $R_3 = \text{Me}, R_4 = \text{Ph}$

(8k): $R_3 = \text{Me}, R_4 = 2\text{-Piridil}$

Şekil 5.3 Pirazolon türevlerinin sentezi.





- a) 11 ve 12 için; $R_1\text{OCOC}\text{Cl}$, piridin, 50°C 'de, %16-23
- b) 13 için; benzoil klorür, dioksan, oda sıcaklığında, %5
- c) 12 için; siklopentilamin, ksilen ile kaynatma, %42
- d) Okzalil klorür, DMF, CH_2Cl_2
- e) Anilin, CH_2Cl_2 , oda sıcaklığında, %74 (iki basamaklı reaksiyon)
- f) Benzoil klorür, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dioksan, kaynatma, %79.

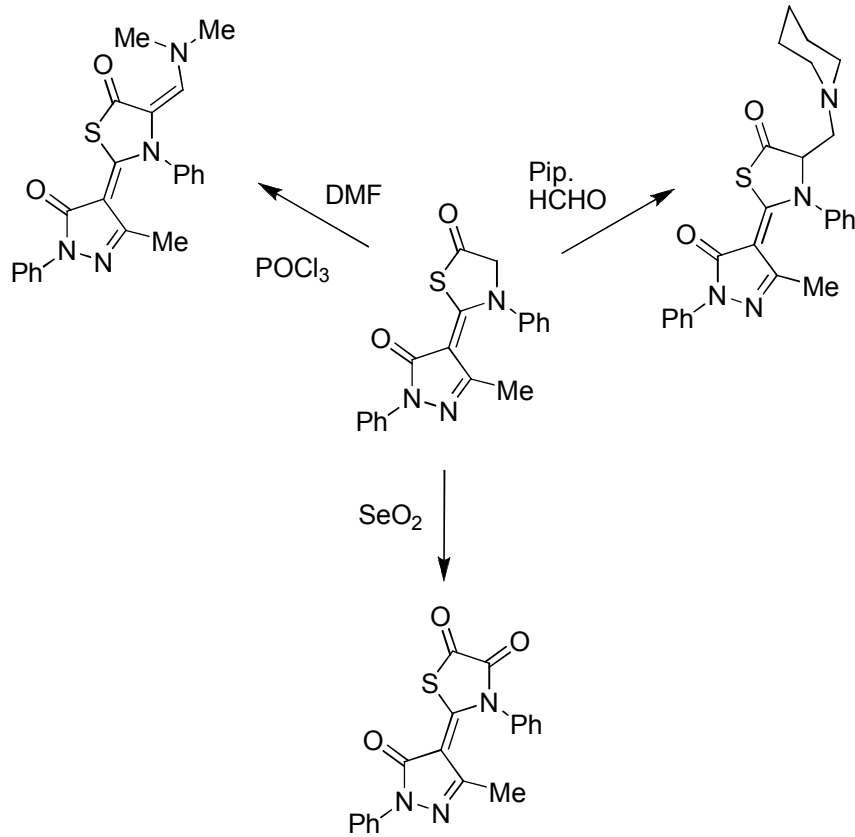
Şekil 5.4 Pirazolon türevleri sentezi 5-9, 18.

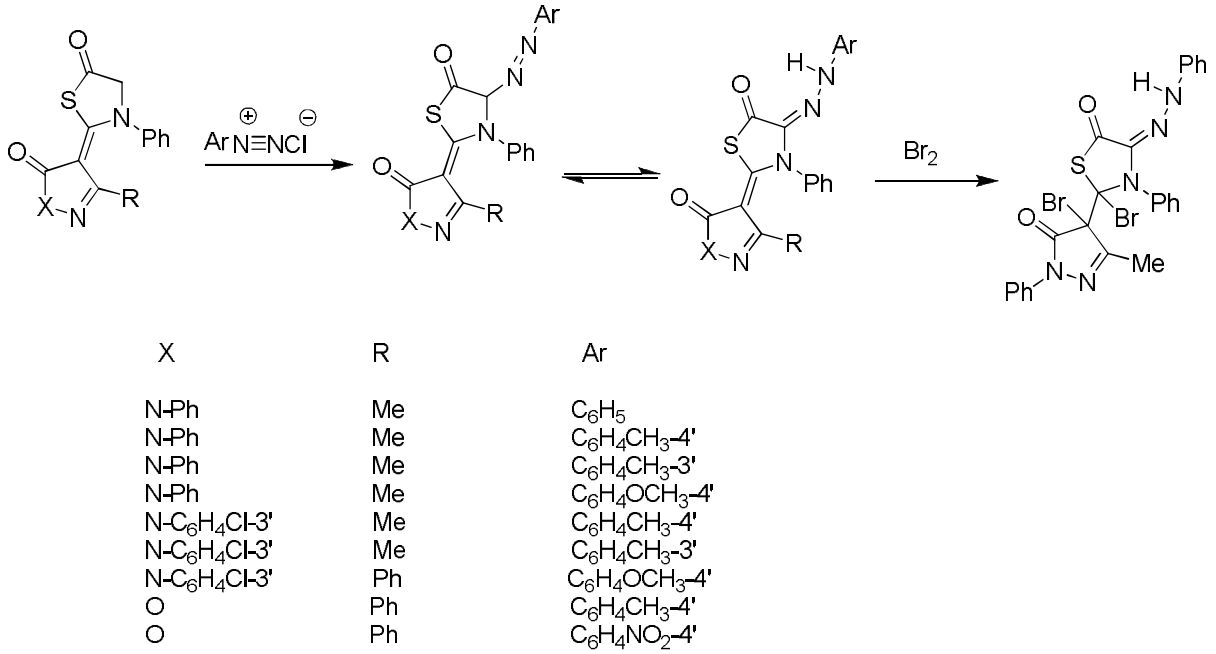
Başlıca orijinal yapı, edaravon, ScN2a'da hafif tesirli antiprion aktivitesi göstermektedir. Pirazolon türevlerinden (3) ve (16) numara ile gösterilenler etkindir. (1, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 18) ve (19) numaralı yapılar hem ScN2a hem de F3'de PrP-res inhibasyonuna sahipken diğerlerinde toksik olmayan sınır içinde görülmemektedir. $\text{IC}_{50}=3\text{nM}$ 'de pirazolon türevlerinin sentezlerinde, 3-(4-nitrofenil) türevi olan 13 numara ile gösterilen yapı PrP-res inhibasyon birikiminde yüksek aktivite göstermektedir. $\text{IC}_{50}=400\text{nM}$ 'de bugüne kadar en fazla etkisi olan kinakrinden daha aktiftir. Pirazolon türevlerinin bulaşıcı prionda PrP-res inhibasyon birikimi görülmemesine rağmen pirazolon halkası içeren yapılar antiprion aktivitesi olan maddelerin yeni serileri olabilirler.

Çünkü çeşitli tipteki türevlerin, örneğin 1-sikloheksil türevi (1), 3-izopropenil türevi(4), 3-(4-nitrofenil) türevi (13) ve 4-benzil türevi (18) diğerlerine göre yüksek antiprion aktivitesi göstermektedirler. Substitüentlerin PrP-res inhibitasyon birikimi aktivitesi ile doğrudan ilişkisi bulunmamaktadır, bu nedenle sentezlenen ürünlerin özellikleri araştırılmaktadır.

6. SON YILLARDA PİRAZOLON BİLEŞİKLERİ İLE YAPILAN BOYARMADDE ÇALIŞMALARI

❖ 2003 yılında, M. A. Metwally ve çalışma grubu farmasötik özellik taşıyan bazı yeni tiyazol türevleri sentezlenmesi üzerinde çalışmışlardır. 1,3-Tiyazolidinon türevleri çeşitli aromatik aldehytler ya da arildiazonyum klorürlerle kondenzasyon reaksiyonuna sokularak aniliden ve arilazo-1-3-tiyazolidinon yapılarında olan bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin bromlandırılmasıyla dibromo türevi yapılar sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-3-tiyazolidinon bileşiğinin hidroksimetille muamelesi, yükseltgenmesi ya da formillendirilmesi yöntemleriyle, ayrıca çeşitli diazonyum tuzlarıyla reaksiyonlarıyla çeşitli tiyazol bileşikleri sentezlenmiştir. Oluşan bu yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır.





Şekil 6.1 1,3-Tiyazolidinon türevleri kullanılarak farmasötik özellik taşıyan bazı yeni tiyazol türevlerinin sentezlenmesi.

❖ Mohamed A. Hassan ve çalışma grubu, 2007 yılında hetaril-azopirazolon bileşiklerini sentezlemiş ve dispers boya olarak özelliklerini incelemiştir. Suda gerçekleştirilen organik sentezler yeşil kimyada kullanılan yeni bir teknolojidir. Bu çalışmada 1-(aril/hetaril)-3-fenil-1*H*-pirazol-2-in-5-on bileşiği AlCl₃ katalizörlüğünde sulu ortamda çeşitli aril/hetaril diazonyum tuzlarıyla kenetlenme reaksiyonuna maruz bırakılmış ve yüksek verimde, renkli bileşikler olan hetaril-azopirazolon bileşiği sentezlenmiştir. Bu boyarmaddelerin yapıları spektroskopik yöntemler ve elementel analizle aydınlatılmıştır. Pamuk, yün, ipek ve polyester kumaşlar boyanmış ve renk özellikleri ve haslık değerleri incelenmiştir.

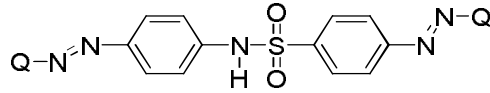


a, Ar' = pirid-2-il
 b, Ar' = klorofenil, 4-
 c, Ar' = metoksifenil, 4-

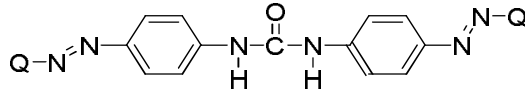
Şekil 6.2 Dispers boya özelliği gösteren hetaril-azopirazolon bileşiklerinin sentezi.

❖ 2007 yılında, Zeynel Seferoğlu ve grubu, 4,4'-diaminodifenilsülfonamid ve 4,4'-diaminodifenilüre bileşiklerini önce diazolandırıp daha sonra 3-metil-1-fenil-pirazolin-5-on,

2-metilindol, 8-hidroksikinolin, 2-fenilindol, 1-metil-2-fenilindol ve 3-amino-1-fenilpirazolin-5-on bileşikleriyle kenetlenme reaksiyonuna sokarak diazo boyaları sentezlemiştir. Bu boyarmaddelerin yapıları spektral analiz yöntemleri ve elementel analizle aydınlatılmıştır. Görünür bölge absorpsiyonları farklı çözücülerde ölçülmüş, asidik ve bazik ortamın etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca bu maddelerin antimikrobiyal etkileri de incelenmiştir.



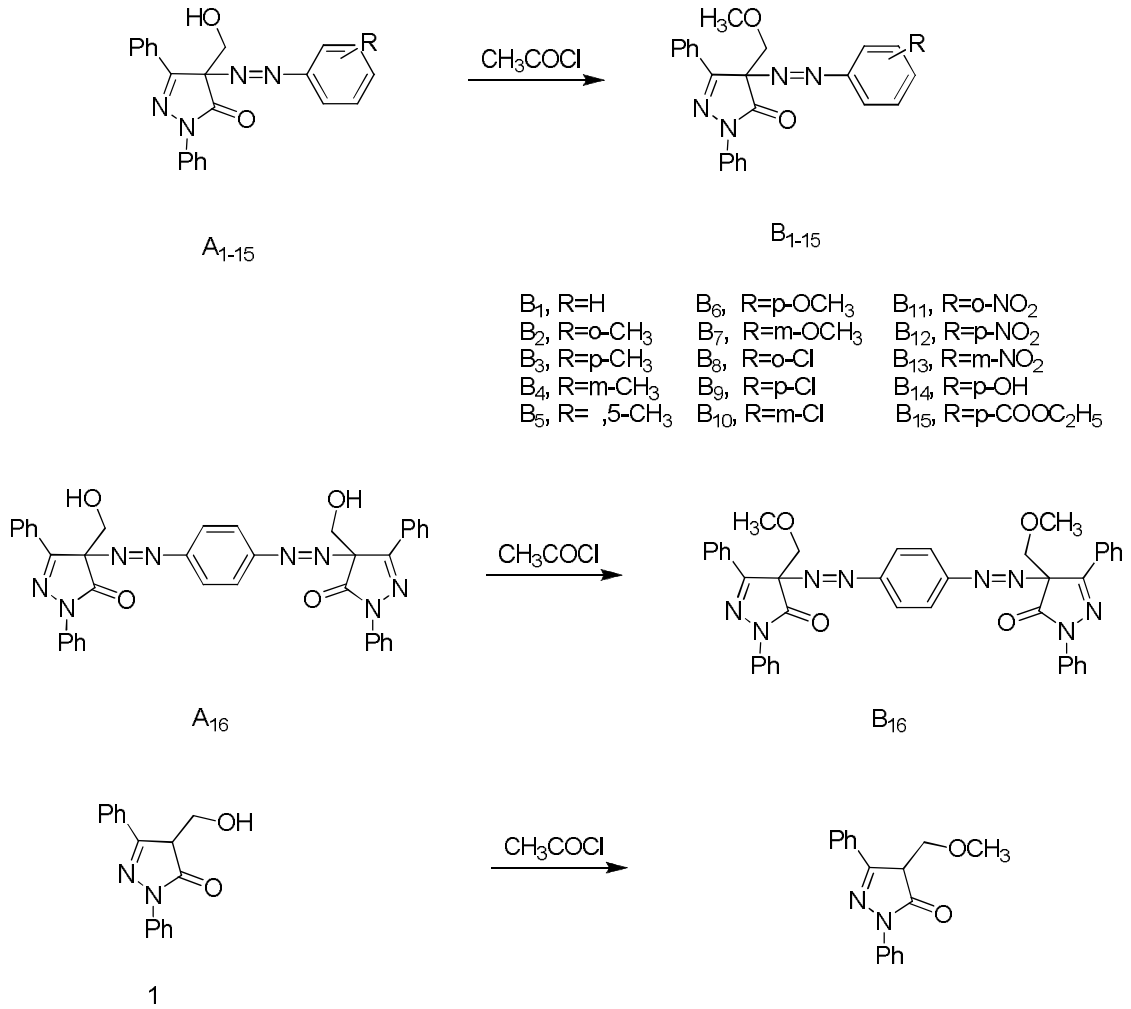
- 1 Q = 3-metil-1-fe ilpirazoli -5-o
- 2 Q = 2-metili dol
- 3 Q = 8-hidroksiki oli
- 4 Q = 2-fe ili dol
- 5 Q = 1-metil-2-fe ili dol
- 6 Q = 3-ami o-1-fe ilpirazoli -5-o



- 7 Q = 2-fe ili dol
- 8 Q = 2-metili dol
- 9 Q = 1-metil-2-fe ili dol
- 10 Q = 3-ami o-1-fe ilpirazoli -5-o
- 11 Q = 3-metil-1-fe ilpirazoli -5-o

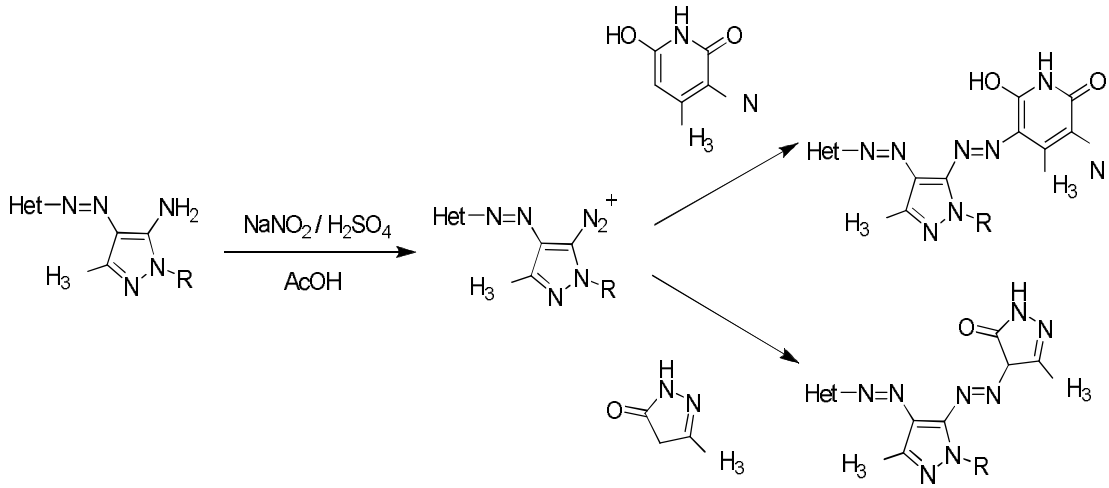
Şekil 6.3 4,4'-Diaminodifenilsulfonamid ve 4,4'-diaminodifenilüre bileşiklerinden diazo boyarmadde sentezi.

❖ M. A. Metwally ve arkadaşları, 2008 senesinde poliester kumaşları boyamak üzere yeni azodispers boyalar sentezlemiştir. 4-Hidroksimetil-2-pirazolin-5-on bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere 4-arilazo-4-hidroksimetil-2-pirazolin-5-on ve 4,4'-bisazo(o-, m- ve p-fenilen) türevleri sentezlenmiştir. Bu yeni boyarmaddelerin poliester kumaşlar üzerindeki boyama performansları da incelenmiştir.



Şekil 6.4 4-Hidroksimetil-2-pirazolin-5-on bileşiği kullanılarak azodispers boyarmadde sentezi.

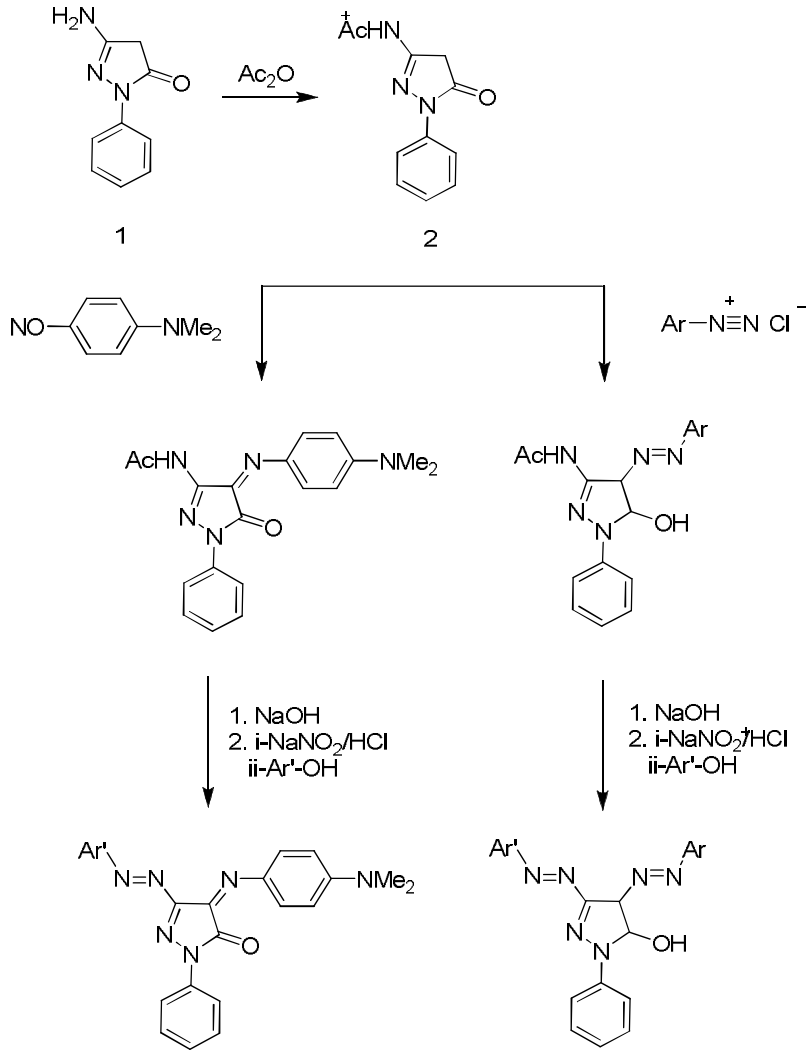
❖ Fikret Karcı ve Fati Karcı, 2008 yılında piridon ve pirazolon türevlerinden hazırlanmış bazı yeni heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi konusunda çalışmalar yapmış ve bu boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumlarını incelemiştir. Bu çalışmada, 6-hidroksi-4-metil-2-siyano-2-piridon ve 3-metil-1H-pirazol-5-on bileşikleri ve türevleri heterosiklik bağlanma bileşenleri olarak ve 5-amino-3-metil-4-hetarilazo-1H-pirazol ve 5-amino-3-metil-4-hetarilazo-1H-pirazol bileşikleri de heterosiklik diazo bileşenleri olarak kullanılmak suretiyle bazı yeni diazo boyaların sentezlenmesi açıklanmıştır.



Şekil 6.5 Piridon ve pirazolon türevlerinden hazırlanmış bazı yeni heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi.

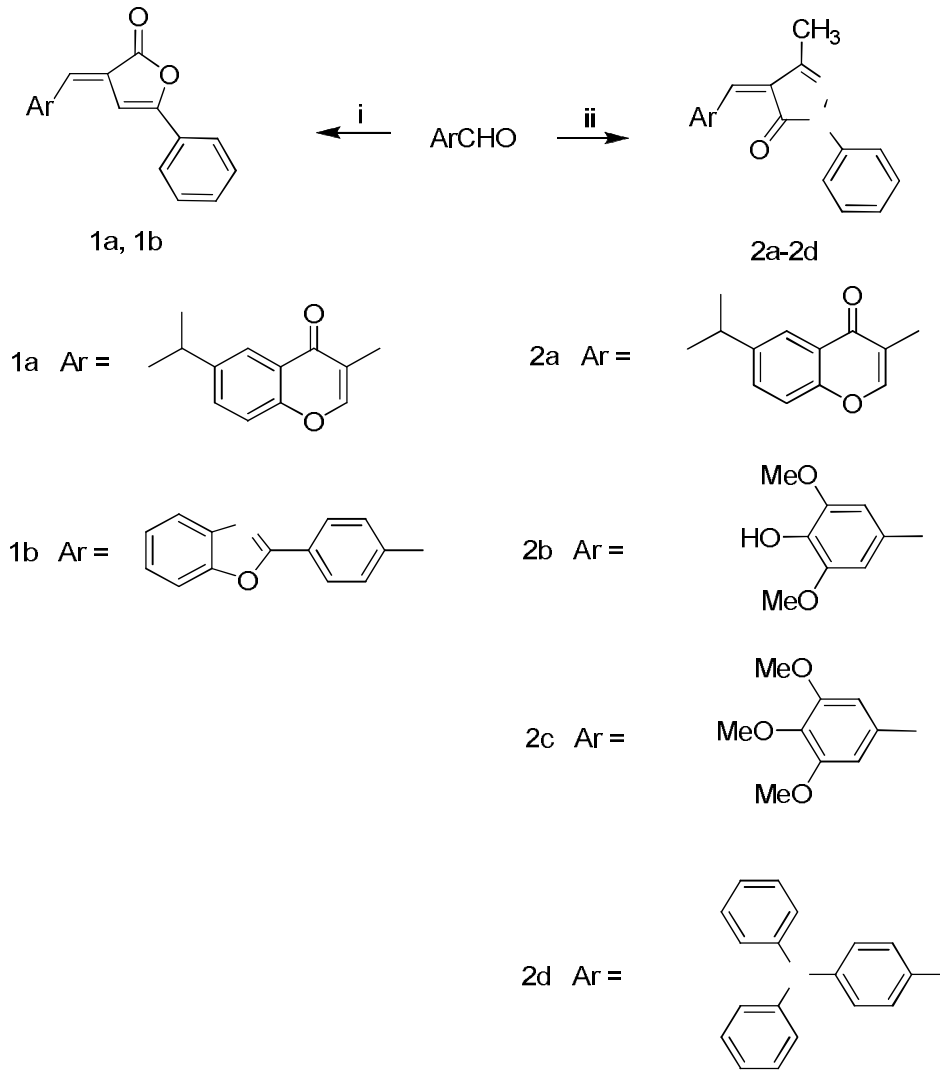
❖ El-Sayed ve arkadaşları, 2009 yılında 3-Amino-1-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-on bileşiğini başlangıç maddesi olarak kullanarak azometin pozisyonunda ve azoik grup içeren bis azo bileşiklerini sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Öncelikle etil siyanoasetat ve fenilhidrazinin sodyum metoksit içerisindeki reaksiyonundan 3-amino-1-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-on (**1**) bileşiği ve bu bileşiğin asetik anhidritle muamelesinden *N*-(4,5-dihidro-1-fenil-5-okso-1*H*-pirazol-3-il)asetamid (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin piridin içerisinde çeşitli aromatik diazonyum tuzlarıyla reaksiyonundan *N*-(4-arilazo-5-hidroksi-1-fenil-1*H*-pirazol-3-il) (**3**) asetamid bileşiği izole edilmiştir. Bileşik **2** ayrıca *p*-nitrozo-*N,N*-dimetilanilin ile de reaksiyona sokulmuş ve *N*-[4-(4-dimetilaminofenilimino)-1-fenil-4,5-dihidro-5-okso-1*H*-pirazol-3-il] (**4**) bileşiği elde edilmiştir. **3** ve **4** no.lu bileşiklerinin bazik hidrolizleri sonucu yapılarında serbest amino grupları oluşmuş ve çeşitli fenollerle birleşerek 3-(2-hidroksi-arilazo)-4-arilazo-1-fenil-1*H*-pirazol-5-ol (**7**) ve 4-[4-(dimetilamino)fenilimin]-3-(2-hidroksi-arilazo)-1-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-on (**8**) bileşiklerini sentezlenmiştir.



Şekil 6.6 3-Amino-1-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-on bileşiği kullanılarak bis azo bileşikleri sentezlenmesi.

❖ Yi-Ping Cui ve Yi-Feng Sun, 2009 senesinde, bir seri heterosiklik kromofor içeren oksazolon, pirazolon ve pirazolin yapılarını mikrodalga etkisi altında sentezlemiş ve spektroskopik çalışmalarla yapılarını aydınlatmışlardır. Çalışmada iki oksazolon türevi, dört pirazolon türevi ve iki pirazolin türevi kullanılmıştır. Uygun moleküler dizayn ve sentezlerle kumarin ve pirazolin gruplarının gerekli kombinasyonları yapılarak yeni organik fonksiyonel materyaller geliştirmek amaçlanmıştır. Bu nedenle kumarin ve benzotiyazolün birleşmesiyle yeni bir floresans boya olan kumarin-pirazolin hibridi sentezlenmiştir.



(i): PhCONHCH₂CO₂H, NaOAc, Ac₂O, MW
(ii): 1-Fenil-3-metil-5-pirazolon, MW

Şekil 6.7 Heterosiklik kromofor içeren oksazolon, pirazolone ve pirazolin yapılarının mikrodalga etkisi altında sentezlenmesi.

7. MATERYAL ve YÖNTEM

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
Anilin	Merck	822256
p-Anisidin	Merck	800458
p-Bromoanilin	Merck	801600
4,4'-Diaminostilben	Aldrich	D25206-1G
Benzidin	Aldrich	617490-100MG
3,4-Diaminobenzofenon	Aldrich	39070-63-8
Dietil eter	Merck	822270
Diklorometan	Merck	106049
2,4-Dimetilfenil hidrazin	Aldrich	462888-5G
Dimetilformamid	Merck	103034
1,4-Dioksan	Merck	103115
Disodyum hidrojen ortofosfat dihidrat	Merck	106576
Etanol	Merck	818760
Etil asetat	Merck	100864
Etilbenzoil asetat	Merck	801808
Fenil izotiyosiyanat	Merck	807028
Fosforil klorür	Merck	822339
n-Hekzan	Merck	101782
Hidroklorik asit	Merck	100314
o-Hidroksi anilin(2-Aminophenol)	Merck	800419
L-Histidin monohidroklorür	Merck	104354
p-Kloroanilin	Merck	802613
Kloroasetil klorür	Aldrich	802411
Kloroform	Merck	102431
Metil hidrazin	Aldrich	M50001-25G
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Potasyum karbonat	Merck	104928
See Sand	Merck	107711
Silika jel 60	Merck	107739
Sodyum asetat	Aldrich	127-09-3
Sodyum dihidrojen ortofosfat dihidrat	Merck	106342
Sodyum nitrit	Merck	822285
Teknik Buffer (pH 4.01)	Merck	199006
Teknik Buffer (pH 7.00)	Merck	199006
Teknik Buffer (pH 10.00)	Merck	199006
p-Toluidin	Merck	808315

7.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin uzaklaştırılmasında, "IKA, RV 05-ST 1BP" model döner buharlaştırıcı kullanıldı. Elde edilen saf maddelerin erime noktaları açık kapiler tüplerle "Gallenkamp" dijital termometreli erime noktası cihazında tayin edildi.

Kolon kromatografisinde "Merck Silika jel 60" (70-230 mesh) ile "Camag" (254/366 nm) UV lamba kullanıldı.

Infrared spektrumları ATR cihazı kullanılarak, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Perkin Elmer, FT-IR" spektrofotometresinde alındı.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H, DEPT), Boğaziçi Üniversitesi Araştırma merkezinde "Mercury-VX 400 MHz NMR" ve İstanbul Üniversitesi İleri Analizler laboratuvarında "Varian-INOVA-500 MHz NMR" cihazlarıyla, çözücü olarak CDCl₃ ve standart olarak TMS kullanılarak alındı.

Ultraviole-görünür (UV-vis) absorpsiyon spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Agilent 8453" cihazında maksimum absorpsiyon dalgaboyunda (λ_{max}) kloroform çözücüsü içerisinde alındı.

Kütle spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Agilent 6890N GC System-5973 MSD" kütle spektrofotometre cihazıyla ve Sam Limited'de "GC-EIMS Varian Sat 2100T/GC3900" cihazı kullanılarak çekildi.

Yıkamaya karşı renk haslığı ve tere karşı renk haslığı testleri testleri, KOSGEB İkitelli Tekstil Kalite Kontrol Test Laboratuvarı'nda, "SDL-ATLAS / 514024-M228B", yıkamaya karşı renk haslığı ve "SDL -Atlas-International / 507861/3 - M231", tere karşı renk haslığı-perspirometre cihazı kullanılarak uygulandı.

Işığa karşı renk haslığı testleri, KOSGEB İkitelli Tekstil Kalite Kontrol Test Laboratuvarı'nda, "SDL -Atlas-International 200404004", Xenotest Alpha ışık haslığı test cihazı kullanılarak yapıldı.

Haslık değerlendirmeleri, KOSGEB İkitelli Tekstil Kalite Kontrol Test Laboratuvarı'nda, "VeriVide Ltd. G210A", renk karşılaştırma kabini kullanılarak elde edildi.

Renk ölçümleri, KOSGEB İkitelli Tekstil Kalite Kontrol Test Laboratuvarı'nda, "Konica Minolta Spektrofotometre/cm-3600d" cihazı kullanılarak yapıldı.

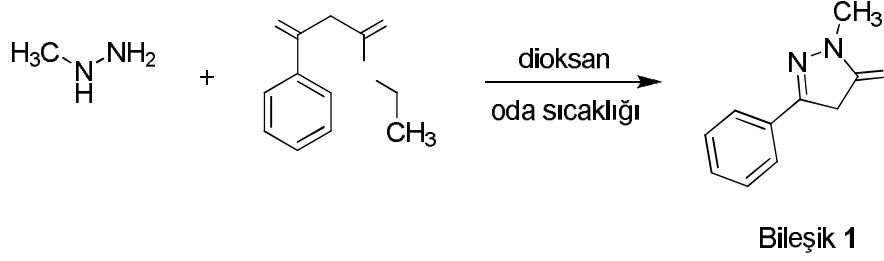
8. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

8.1. Genel Bilgi

Günümüzde halen büyük önem taşıyan azo dispers boyaların birçoğu kansere sebep olması nedeniyle yasaklanmıştır. Bu nedenle, çalışmamızda edaravon gibi toksik olmayan ve biyolojik aktivite gösteren heterohalkalı bileşiklerden yola çıkarak bir dizi pirazolon boyarmadesinin hazırlanması ve boyarmadde özelliklerinin test edilmesi planlanmıştır.

Bu çalışma başlıca dört kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısmında, edaravon bileşiği ve 2,4-dimetilfenil türeyle çeşitli p-süstitüe fenil diazonyum tuzlarının kenetlenmesi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise 1-metil-5-okso-3-fenil--4,5-dihidro-1H-pirazole-4-karbaldehid ve 2-(1-metil-5-okso-3-fenil-1H-pirazol-4(5H)-iliden)-3-feniltiyazolidin-5-on bileşikleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin çeşitli diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden bir dizi hetarilazo ve bisazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada, yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, süstitüent ve pH etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise boyarmaddelerin poliester kumaş üzerindeki renk haslıkları ISO standartlarına göre test edilmiştir.

8.2 Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-Metil-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 1, C₁₀H₁₀N₂O)

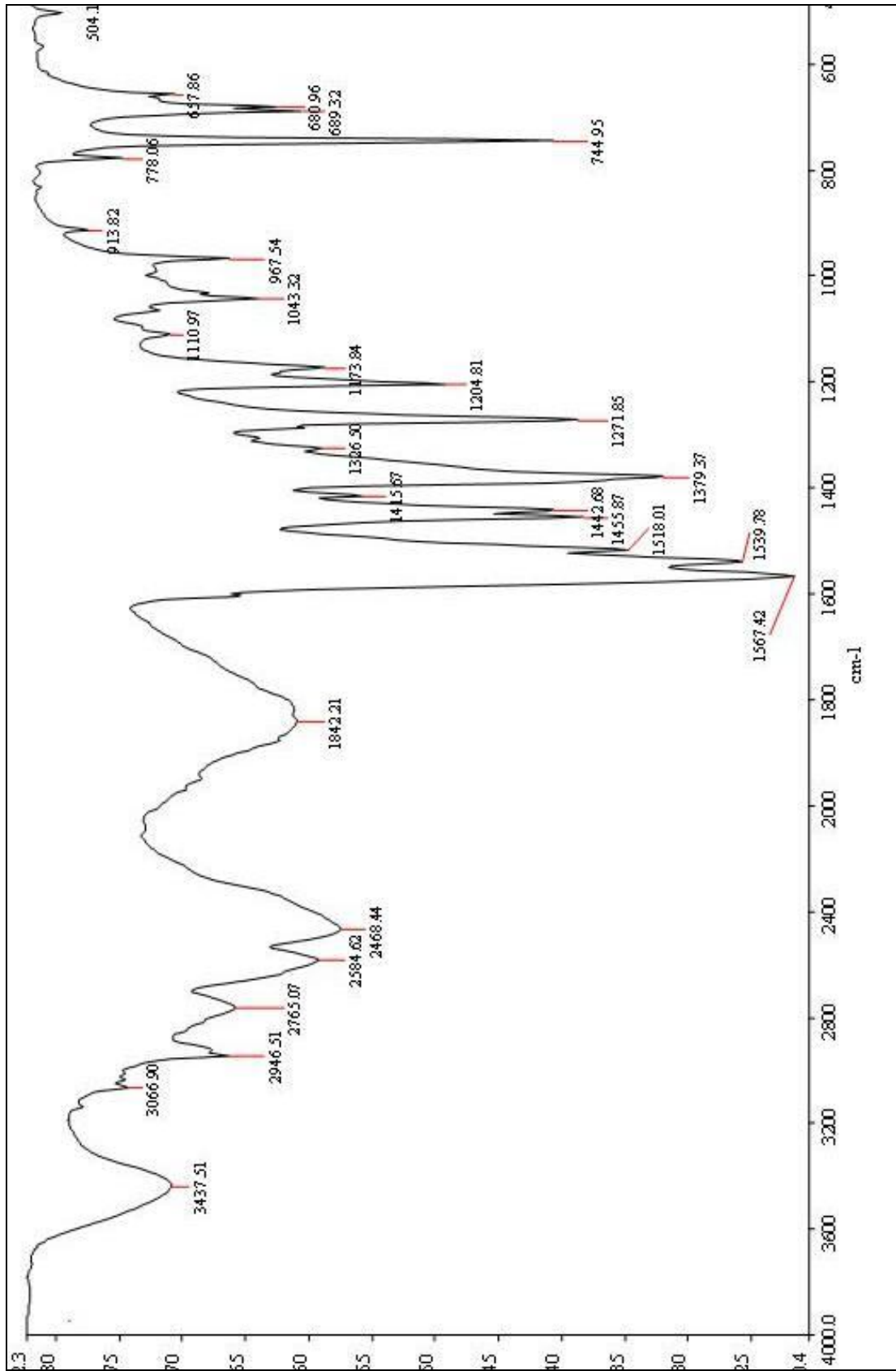


Metil hidrazin (0.750 g, 0.857 mL, 0.1 mol) ve etil benzoilasetat (3.13 g, 0.1 mol), dioksan (15 mL) içerisinde, azot atmosferi altında, oda sıcaklığında 23 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından dioksanın döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmasıyla elde edilen katı madde kurutuldu. TLC kontrolleri etil asetat/*n*-hekzan karışımı kullanılarak yapıldı. (Hiroyoshi vd., 1987)

Beyaz renkli katı; en:210-214°C, verim = %73, R_f=0.35 (2:1, etil asetat/*n*-hekzan).

8.2.1. Bileşik 1'in Spektral Verileri

FTIR (KBr): $\nu = 3066$ (aromatik, =C-H gerilimi), 2946 ve 2765 (alifatik, C-H gerilimleri), 1567 (C=O gerilimi), 1539 (C=N gerilimi), 1455-1442 ve 1379 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1043 (C-N gerilimi), 744 ve 689 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .

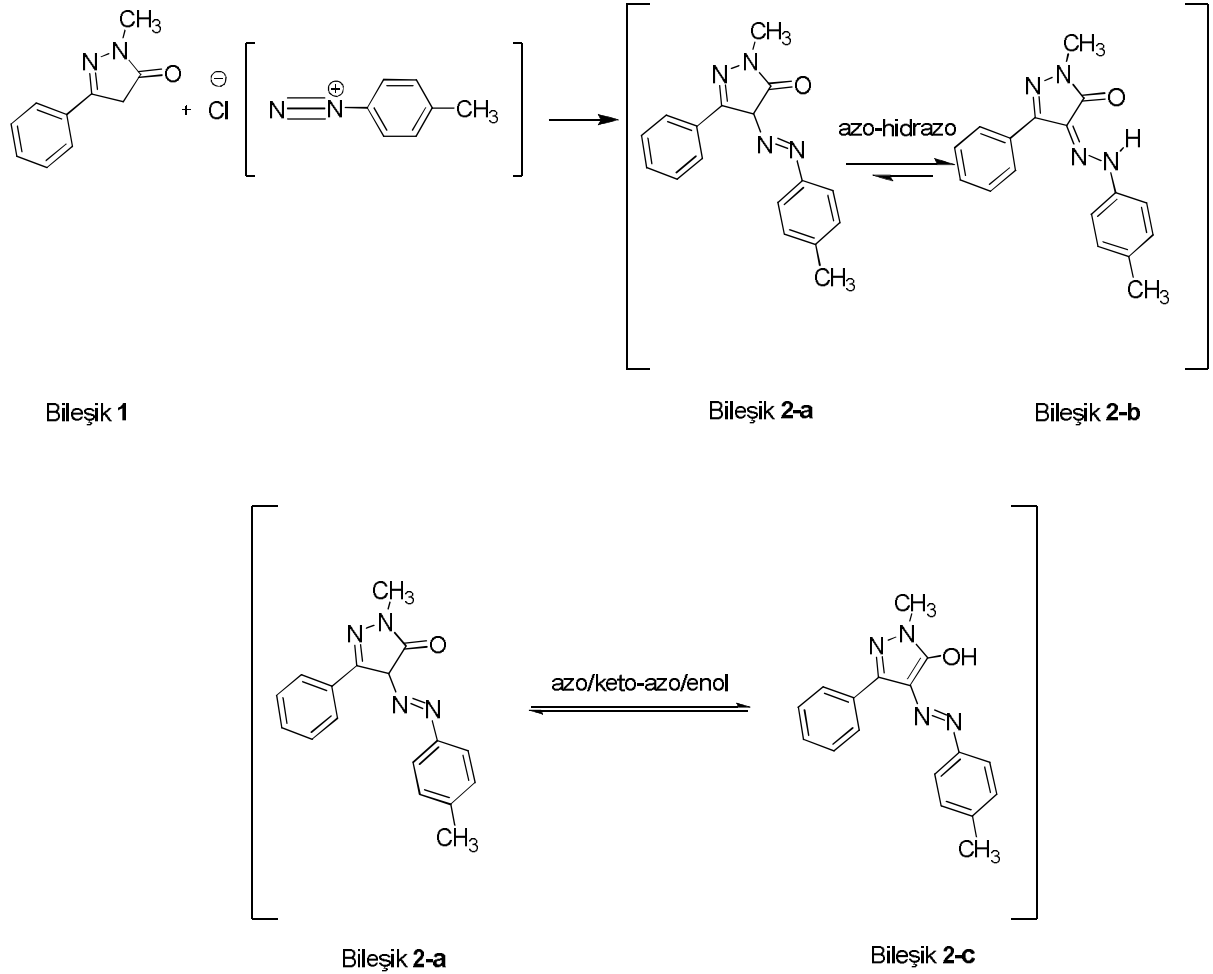


Şekil 8.1 Bileşik 1'in FTIR spektrumu (KBr).

8.3. Bileşik 1'den Hazırlanan Boyarmaddeler

8.3.1. 1-Metil-3-fenil-4-(p-tolildiazenil)-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması

(Bileşik 2, C₁₇H₁₆N₄O)



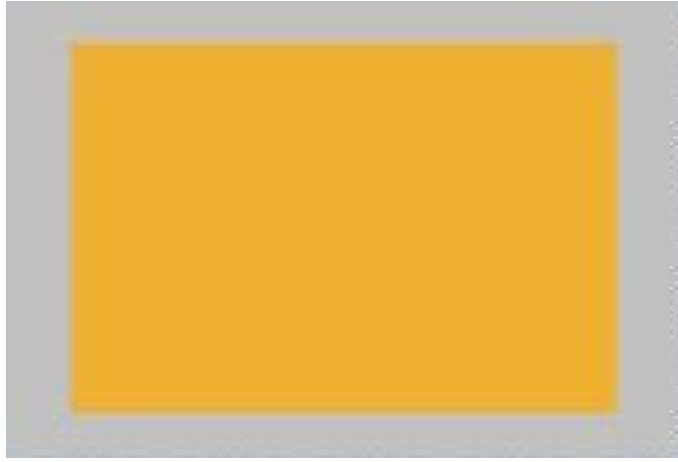
Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Prosedür

15 mmol NaNO₂ ve 10 mL su bir beher içerisinde karıştırılır ve sıcaklığı 0-5 °C'ye ayarlanır. Başka bir beherde hazırlanmış olan yine 0-5 °C'deki 10 mmol aril amin ve 3 mL HCl karışımı, damla damla ve sıcaklık 0-5 °C olacak şekilde eklenir. Diazonyum tuzu hazırlandığı anda kullanılmalıdır.

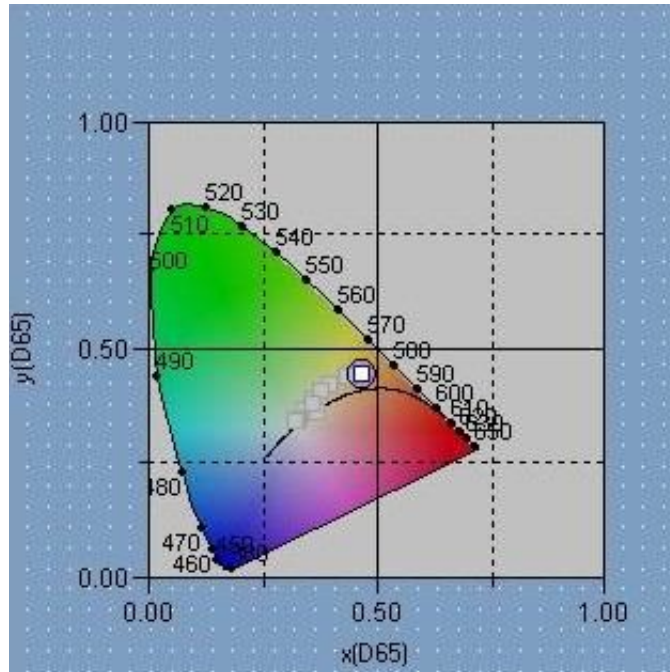
0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, DMF (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 1'e (200 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 165.5 mg)

eklendi. Maddede renk koyulaşması gözleendiğinde, p-toluidin kullanılarak hazırlanmış olan taze diazonyum tuzu (177.6 mg, 10 mmol) hemen eklendi, reaksiyon 5 saat süreyle buzda karıştırıldı. Madde, etil asetat/brine (1:2) karışımından ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen ve çözücüsü uçurulan madde 2:1 etil asetat/*n*-hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Turuncu renkli kristaller, en: 157 °C, verim = % 53, R_f: 0.71 (1:1 etil asetat/*n*-hekzan).



Şekil 8.2 Bileşik 2'nin renk görünümü.



Şekil 8.3 Bileşik 2'nin xy renksellik diyagramı.

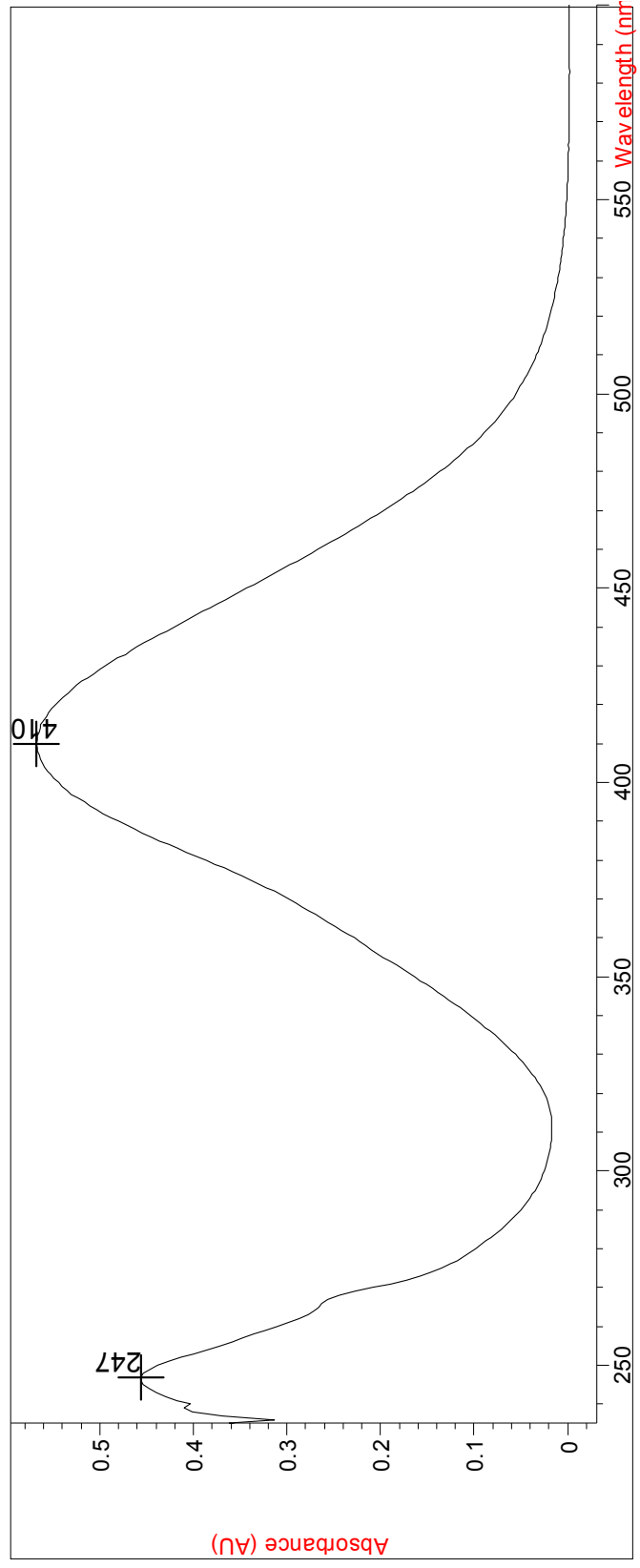
8.3.1.1 Bileşik 2'nin Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 247, 410 nm.

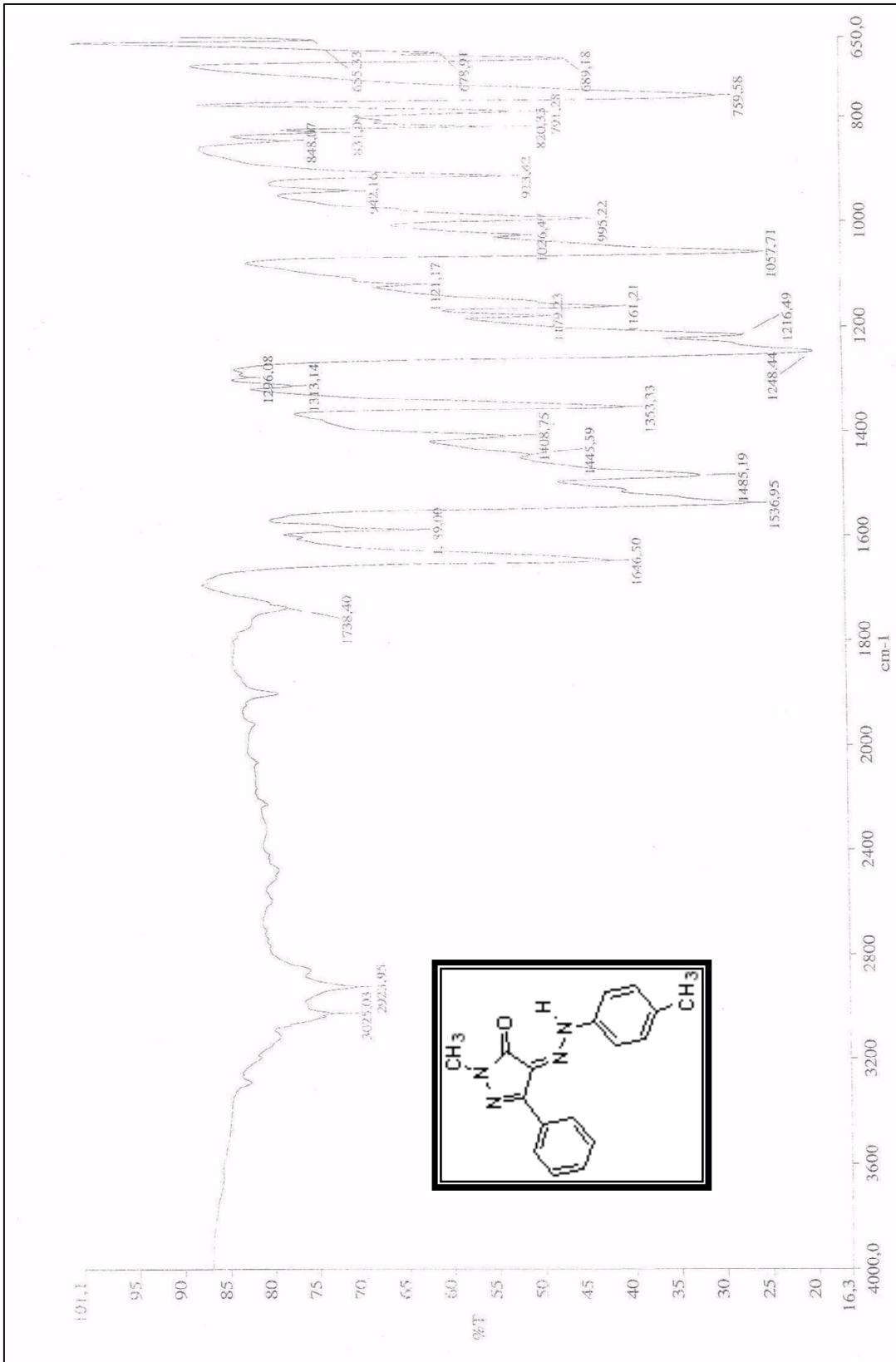
FTIR (ATR): ν = 3025 (aromatik, =C-H gerilimi), 2923 (alifatik, C-H gerilimi), 1646 (C=O gerilimi), 1589 (C=C ve C=N gerilimleri), 1353 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimi), 1057 (C-N salınımı), 759 (1,4-disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimi), 689 ve 678 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.37 (s, 3H, CH₃), 3.53 (s, 3H, CH₃), 7.22 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ar), 7.34 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ar), 7.41-7.49 (m, 3H, ar), 8.11 (dd, J = 1.9; 6.8 Hz, 2H, ar), 13.93 (brs, 1H, NH) ppm.

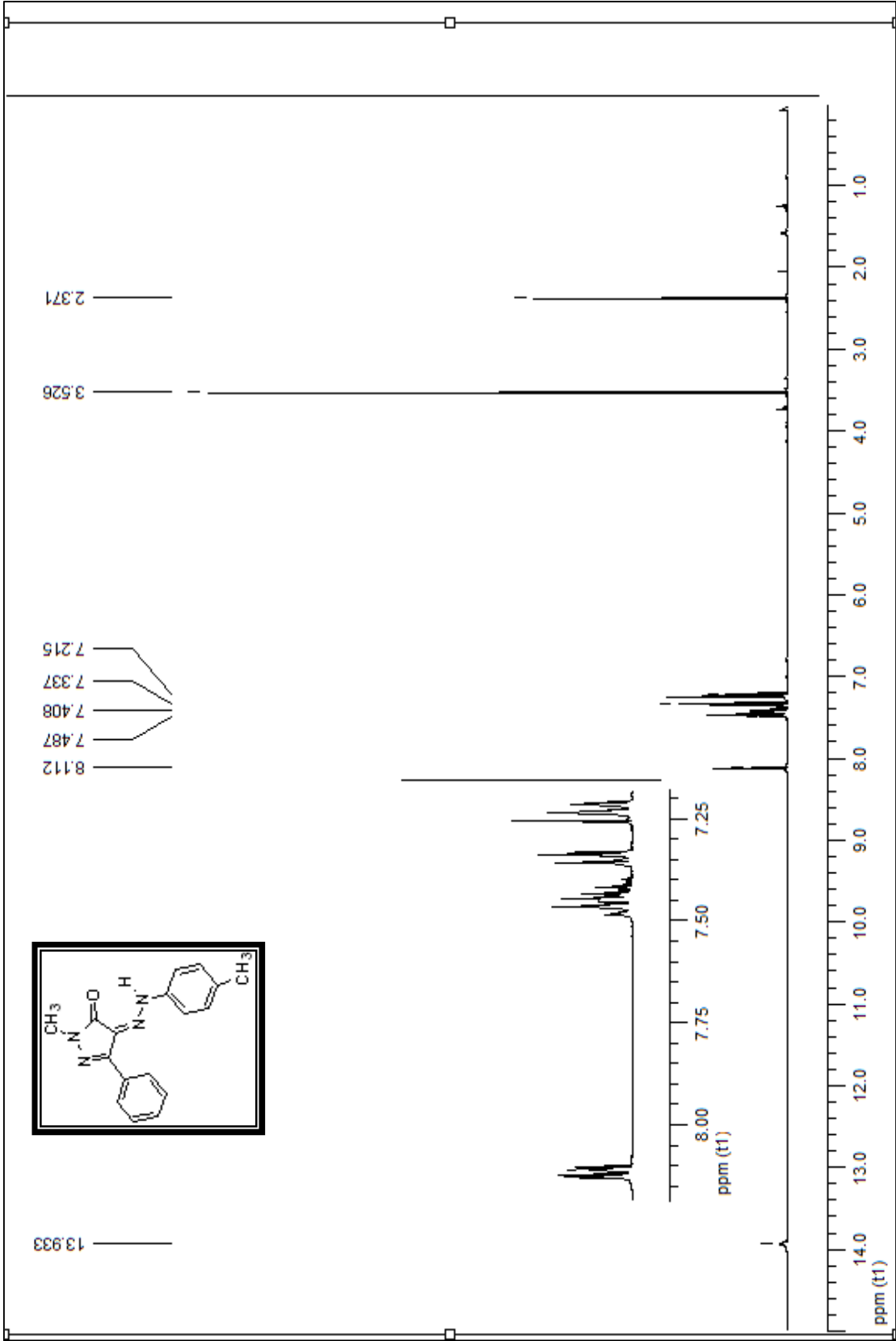
ESI-MS (m/z): 292 (M⁺), 291 (M⁺-1), 283, 280, 255, 227, (M⁺ -CH₃).

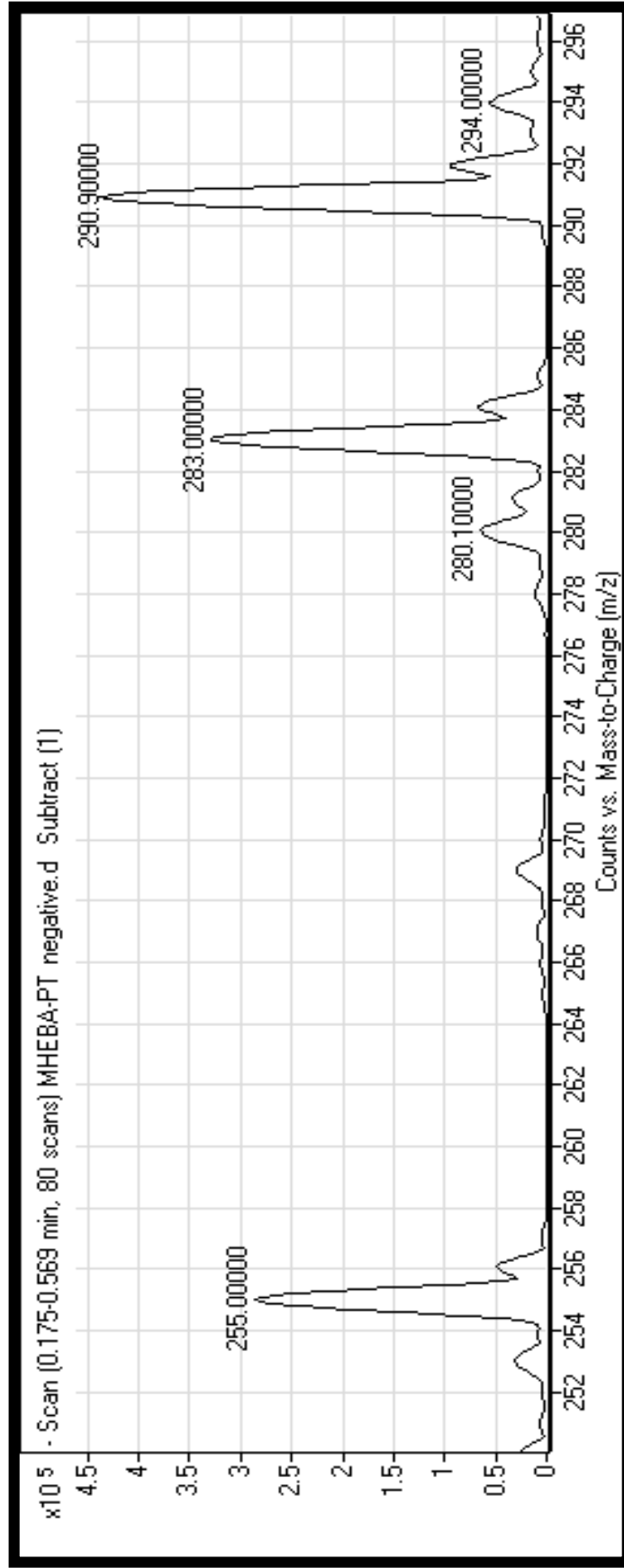


Şekil 8.4 Bileşik 2'nin UV spektrumu (CHCl₃).



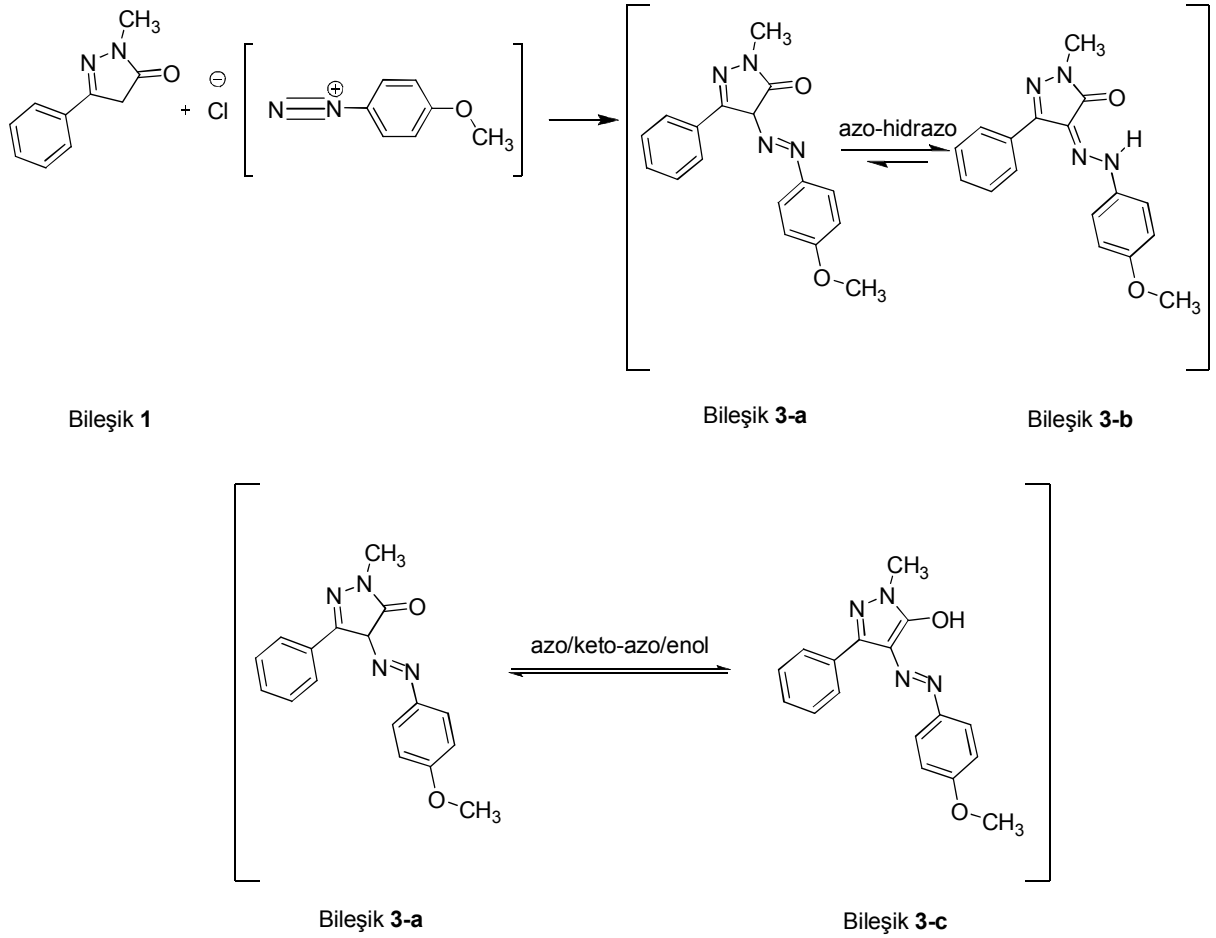
Şekil 8.5 Bileşik 2'nin FTIR spektrumu (ATR).

Şekil 8.6 Bileşik **2**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.7 Bileşik **2**'nin ESI-MS spektrumu.

8.3.2. 4-[(4-Metoksifenil)diazenil]-1-metil-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 3, C₁₇H₁₆N₄O₂)

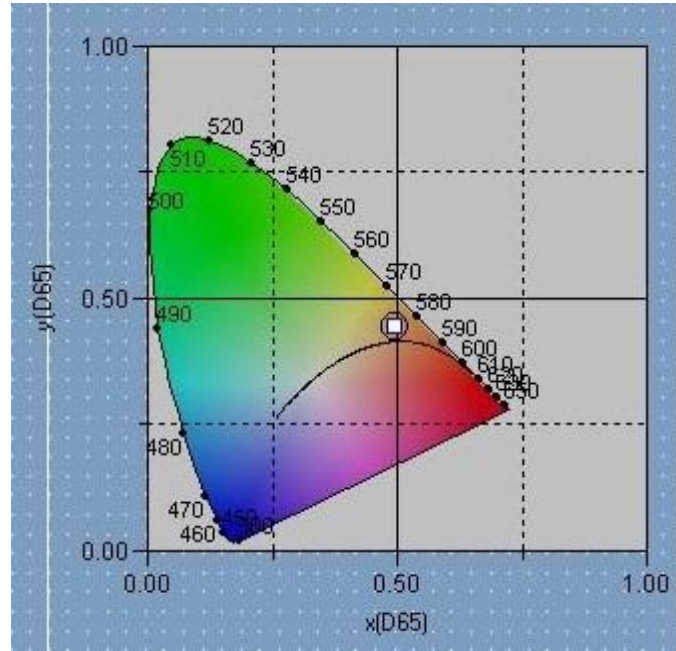


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, DMF ile çözülmüş (15 mL) karışmakta olan Bileşik 1'e (200 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 165.5 mg) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözleendiğinde, p-anisidin kullanılarak hazırlanmış olan taze diazonyum tuzu (195.97 mg, 10 mmol) hemen eklendi, reaksiyon 7 saat süreyle buzda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda madde buza döküldü, etil asetat/brine (1:2) karışımından ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen ve çözücüsü uçurulan madde etil asetat/*n*-hekzan (2:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Kırmızı renkli kristaller, en:218-220 °C, verim = %68, R_f: 0.77 (2:1, etil asetat/*n*-hekzan).



Şekil 8.8 Bileşik 3'ün renk görünümü.



Şekil 8.9 Bileşik 3'ün xy renksellik diyagramı.

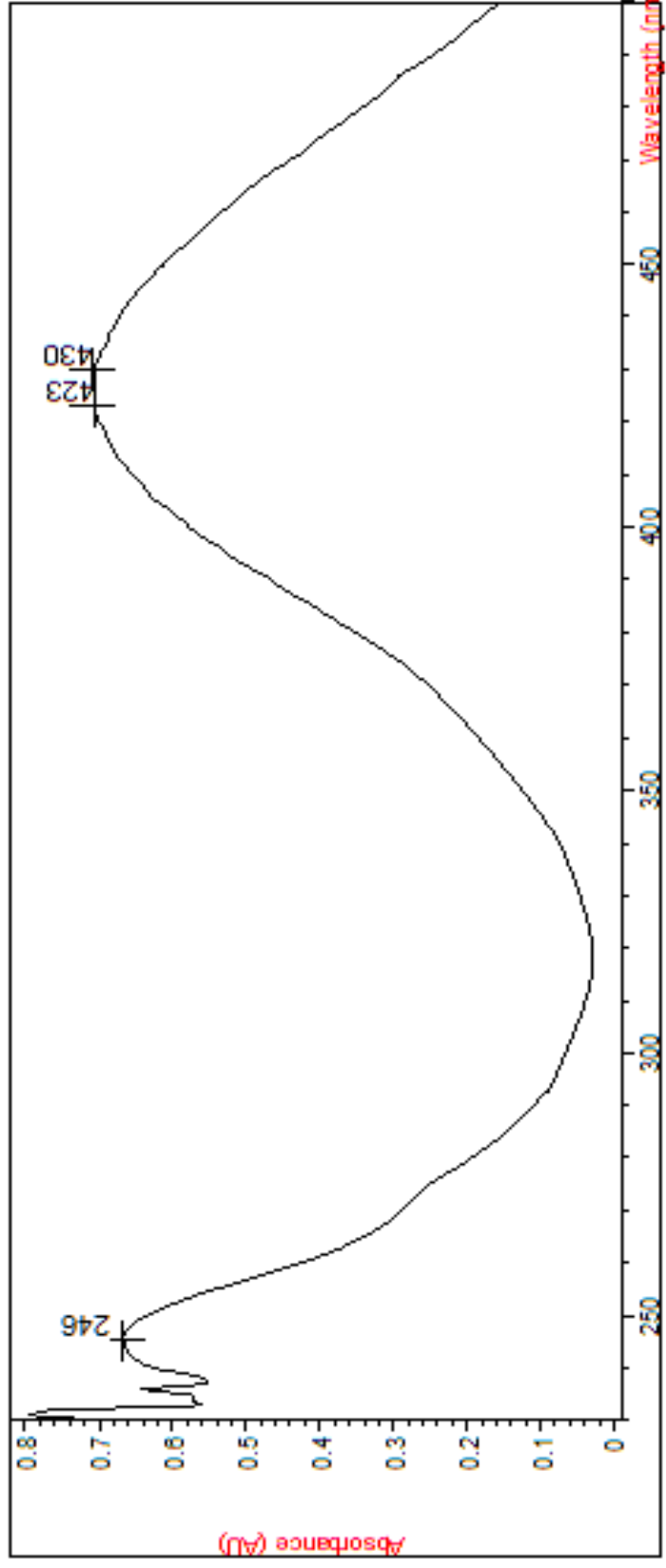
8.3.2.1 Bileşik 3'ün Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 246, 423, 430 nm.

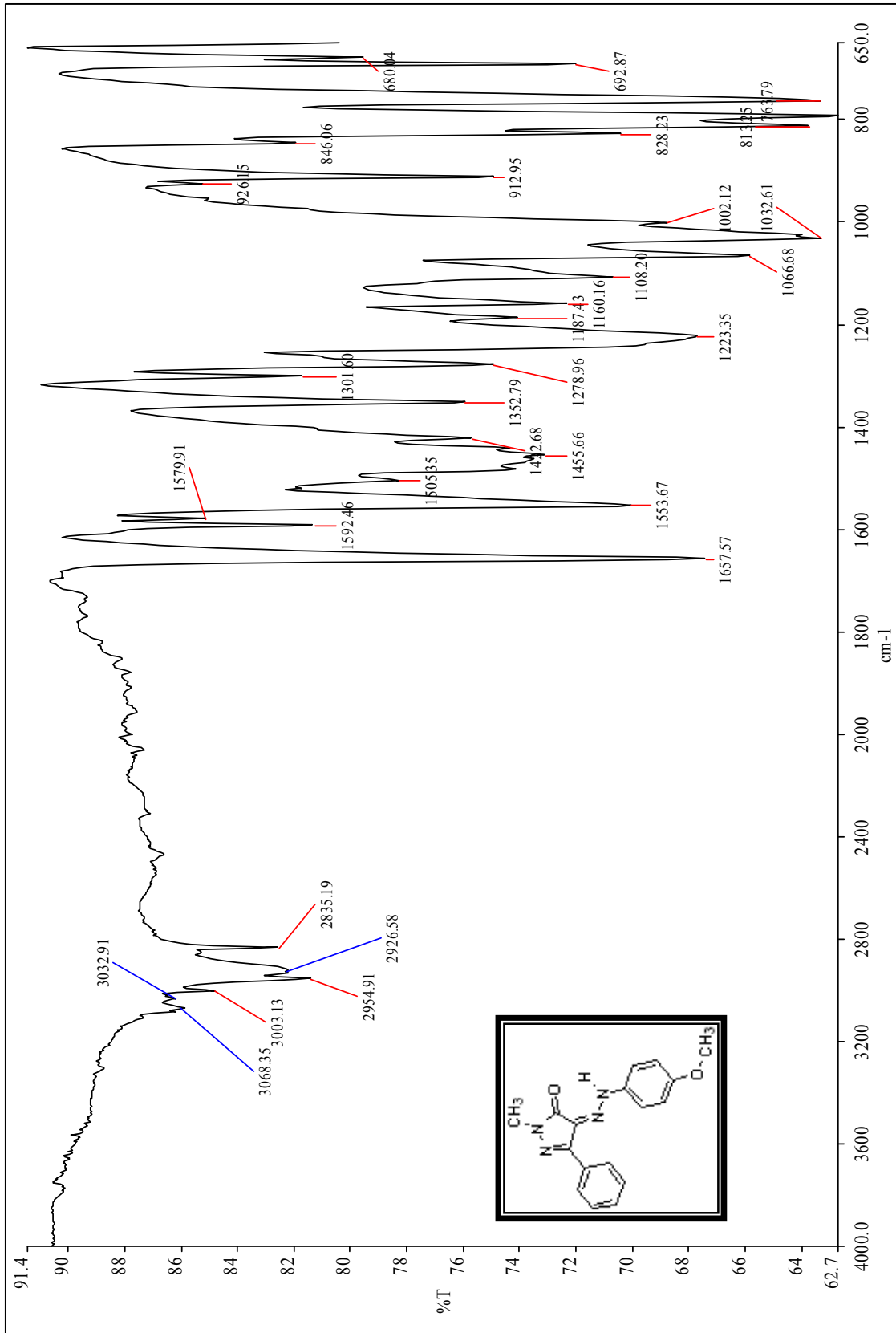
FTIR (ATR): ν = 3068 ve 3003 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2954, 2911 ve 2835 (alifatik, C-H gerilimleri), 1657 (C=O gerilimi), 1592 ve 1579 (C=C ve C=N gerilimleri), 1481, 1455, 1422 ve 1352 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1032 (C-N salınımı), 763 (1,4-disubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimi), 692 ve 680 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.53 (s, 3H, N-CH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.97 (d, J =8.8 Hz, 2H, ar), 7.40-7.48 (m, 5H, ar), 8.11 (d, J =7.8 Hz, 2H, ar), 14,04 (s, 1H, NH) ppm.

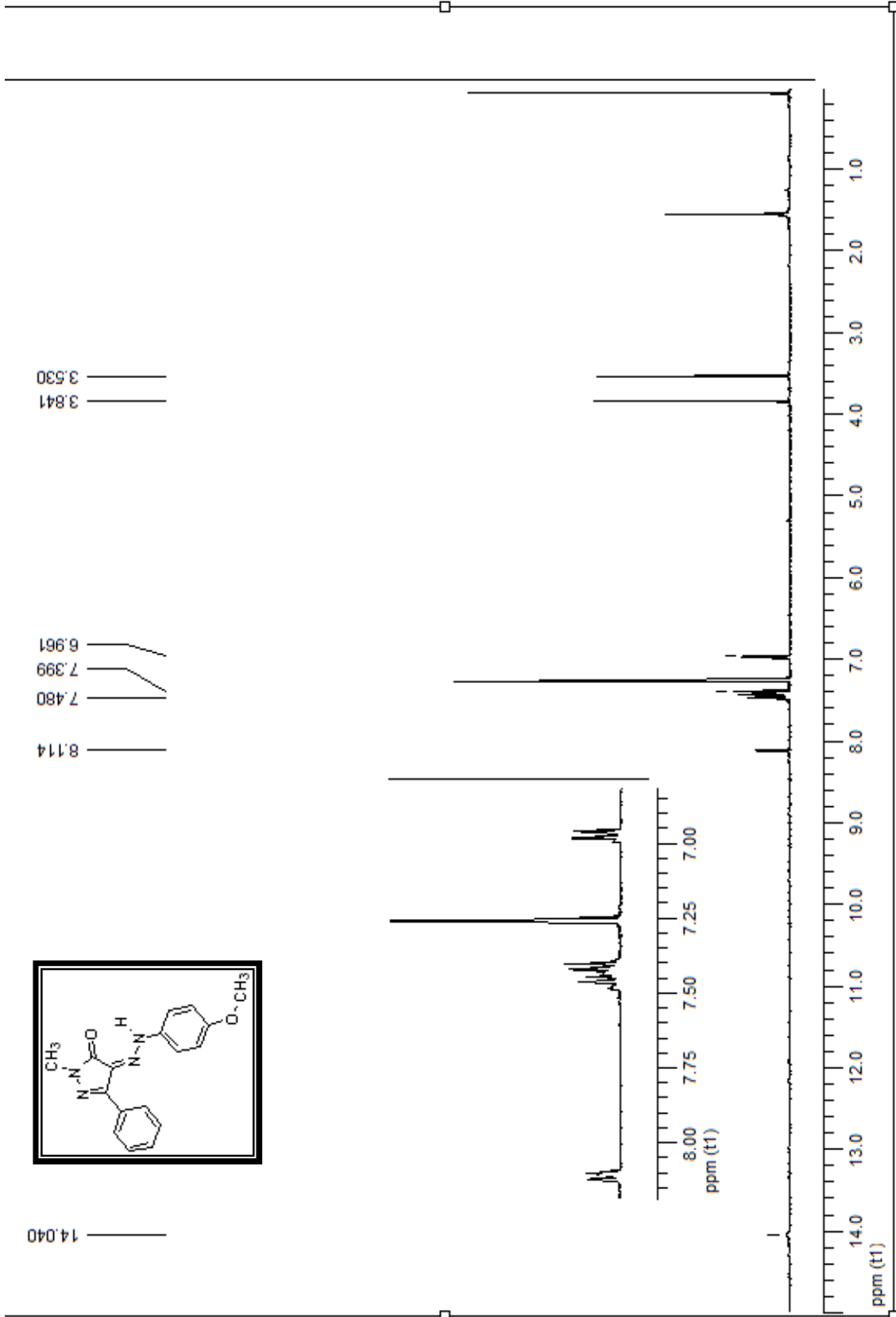
ESI-MS (m/z): 308 (M⁺), 307 (M⁺-1).



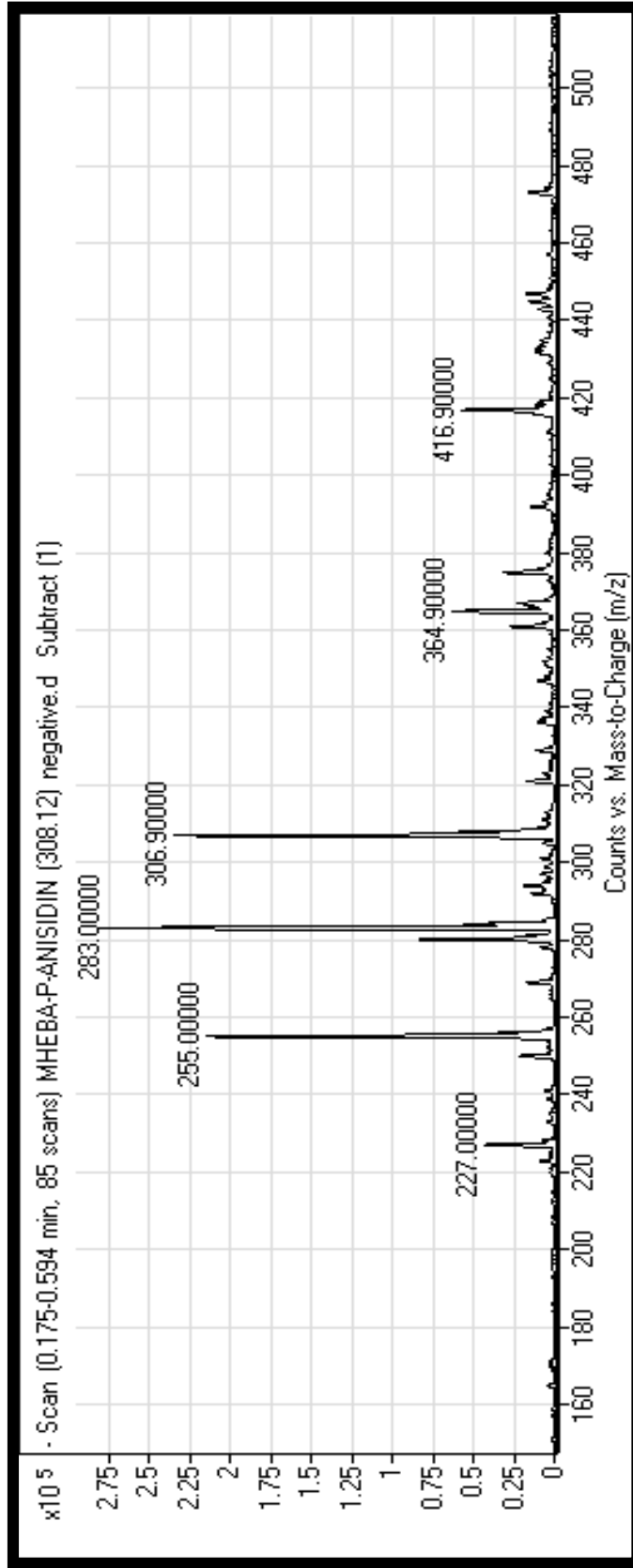
Şekil 8.10 Bileşik **3**'ün UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.11 Bileşik 3'ün FTIR spektrumu (ATR).

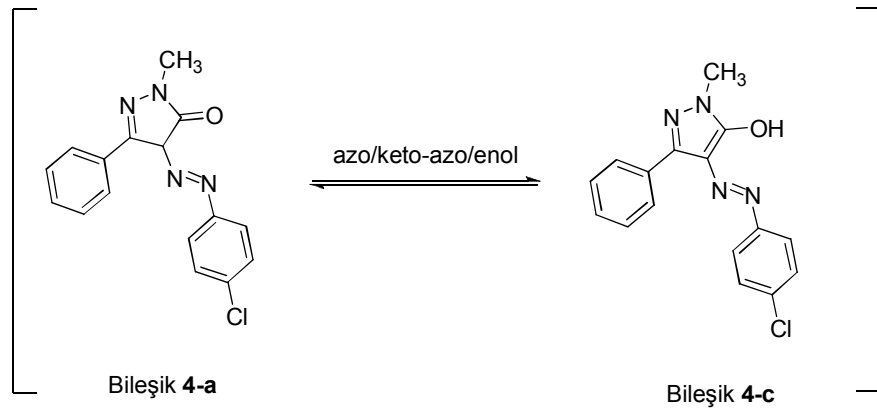
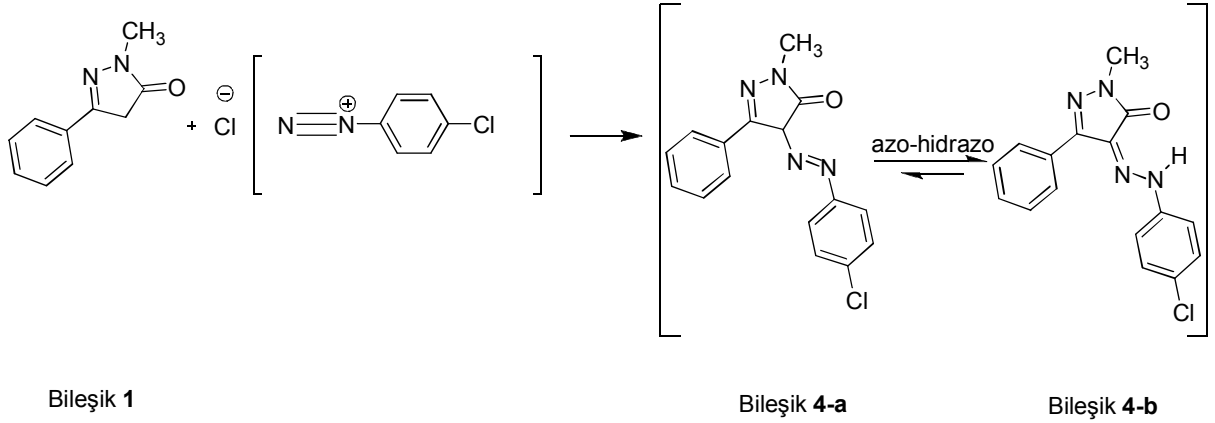


Şekil 8.12 Bileşik **3**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.13 Bileşik **3**'ün ESI-MS spektrumu.

8.3.3 4-[(4-Klorofenil)diazenil]-1-metil-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşik 4
Hazırlanması (Bileşik 4, C₁₆H₁₃ClN₄O)

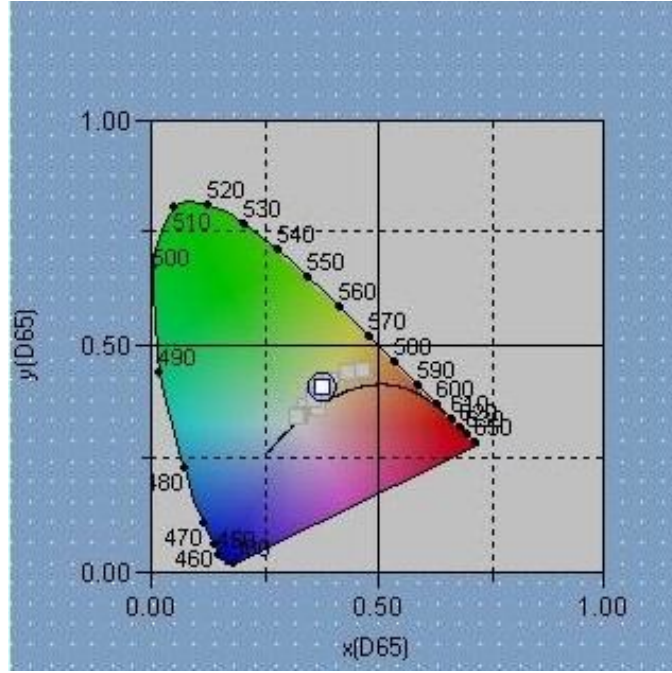


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, DMF (15 mL) ile çözülmüş karışmakta olan Bileşik 1'e (200 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (165.5 mg, 40 mmol) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözlemlendiğinde, p-kloroanilin kullanılarak hazırlanmış olan taze diazonyum tuzu (201.15 mg, 10 mmol) hemen eklendi, reaksiyon 5 saat süreyle buzda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda madde buza döküldü, madde çöktü. Buzdolabında birkaç gün bekletildi, tamamen çöktünce Gauche krozeden süzüldü.

Turuncu renkli kristaller, en:178 °C, verim = %52, R_f 0.8 (2:1, etil asetat/*n*-hekzan).



Şekil 8.14 Bileşik 4'ün renk görünümü.



Şekil 8.15 Bileşik 4'ün xy renksellik diyagramı.

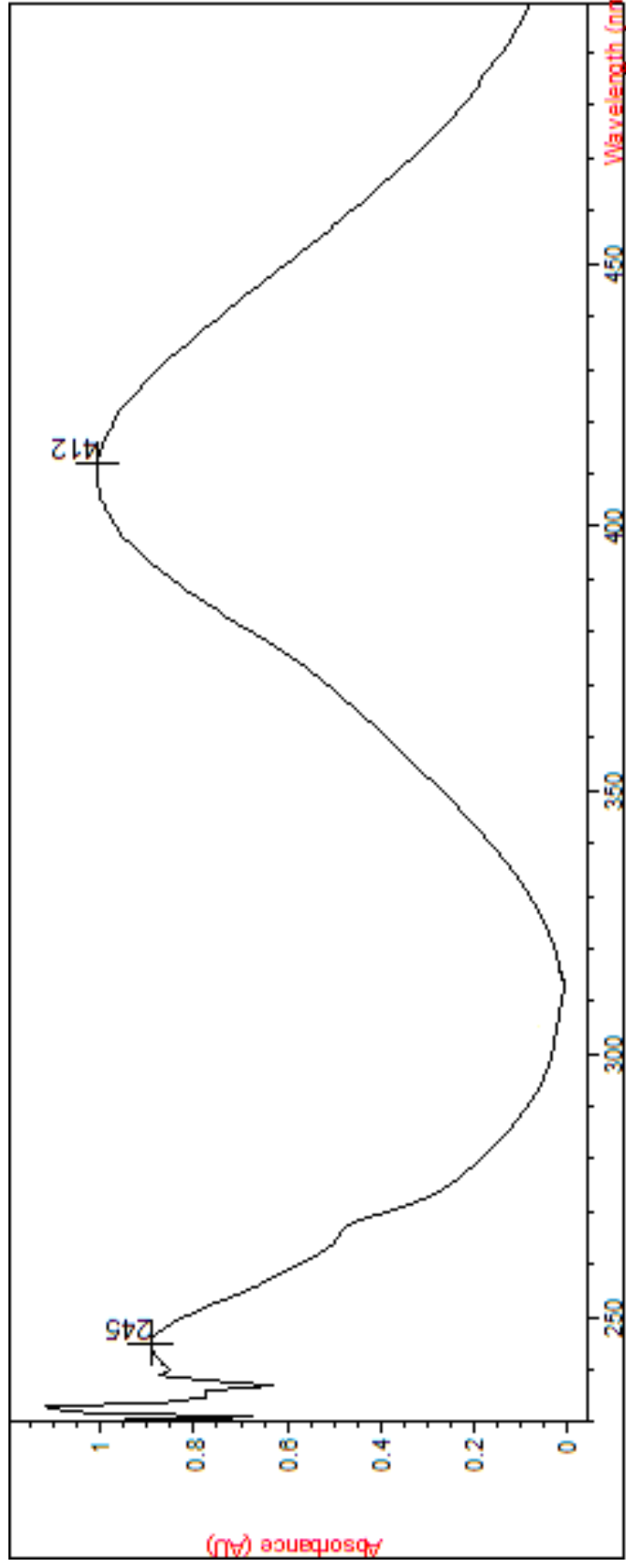
8.3.3.1 Bileşik 4'ün Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 245, 412 nm.

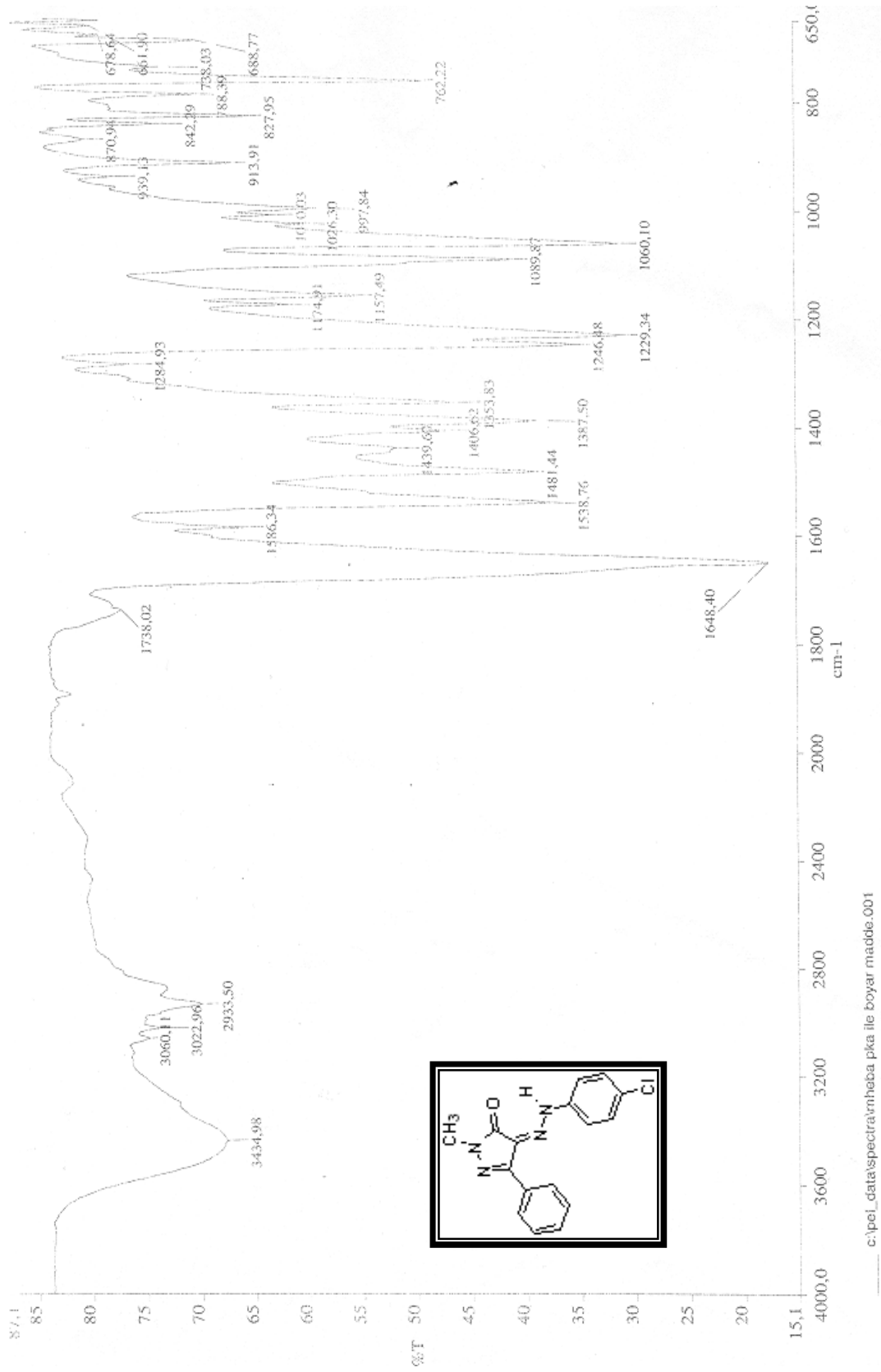
FTIR (ATR): ν = 3060 ve 3022 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2933 (alifatik, C-H gerilimi), 1648 (C=O gerilimi), 1586 ve 1538 (C=C ve C=N gerilimleri), 1481, 1439 ve 1387 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1060 (C-N salınımı), 762 (1,4-disubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimi), 688 ve 678 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 3.52 (s, 3H, N-CH₃), 7.35-7.48 (m, 7H, ar), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ar), 13.86 (brs, 1H, NH) ppm.

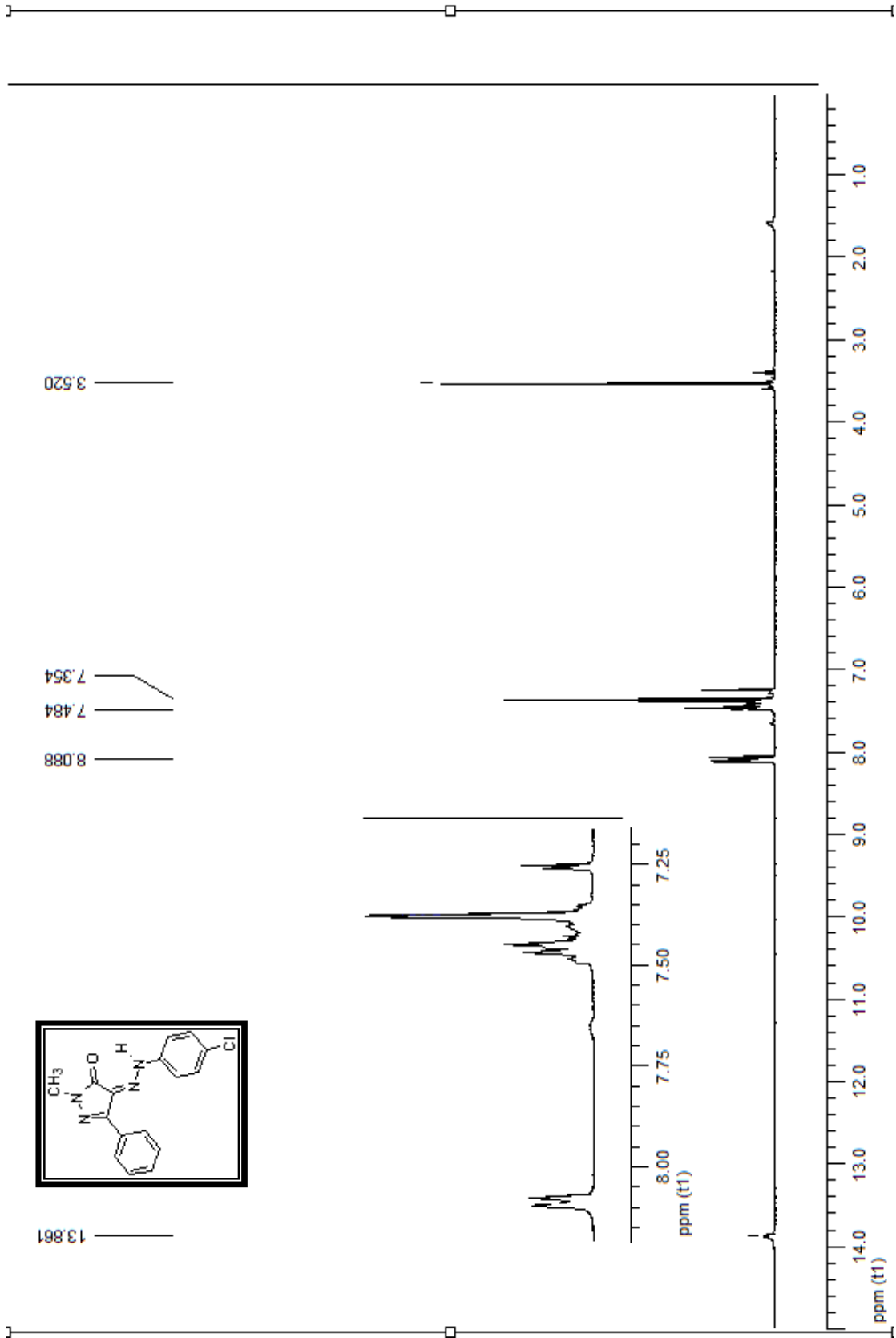
ESI-MS(m/z): 312 (M⁺), 307 (M⁺-1), 283, 255, 173.



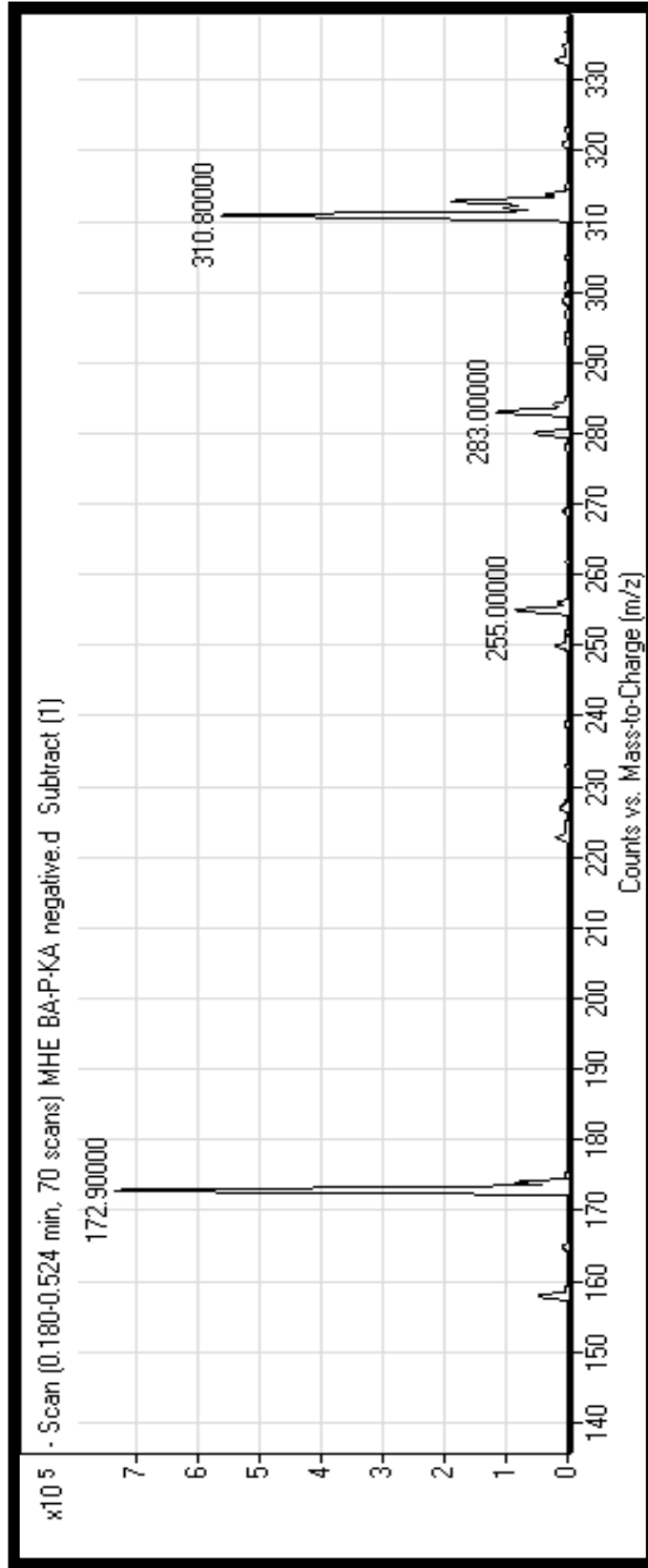
Şekil 8.16 Bileşik 4'ün UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.17 Bileşik 4'ün FTIR spektrumu (ATR).

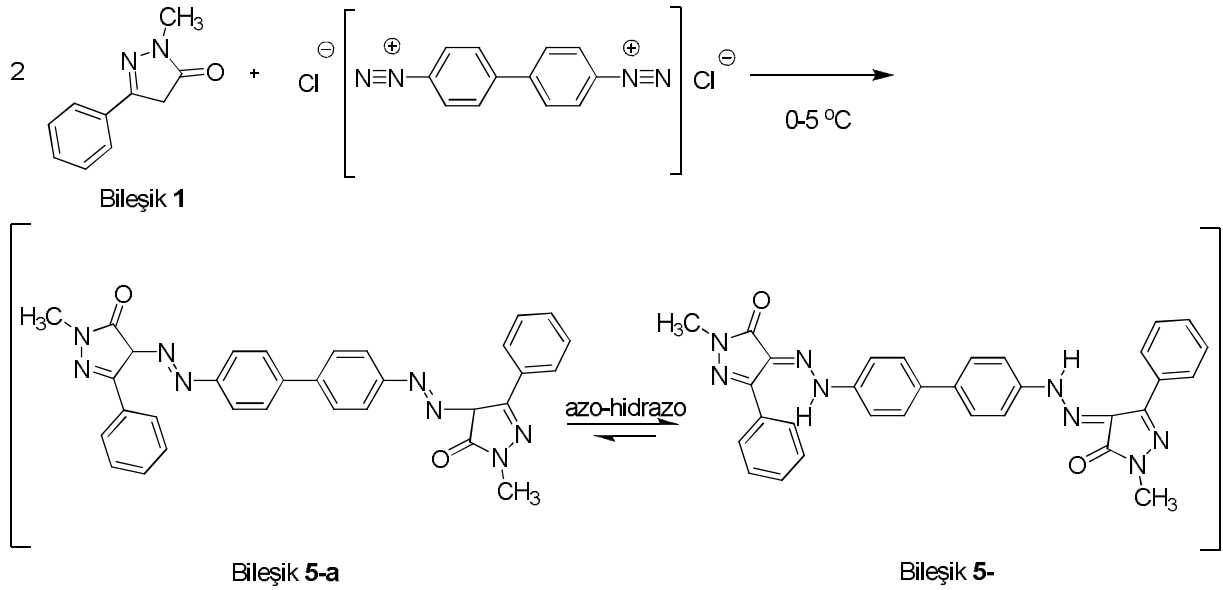


Şekil 8.18 Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



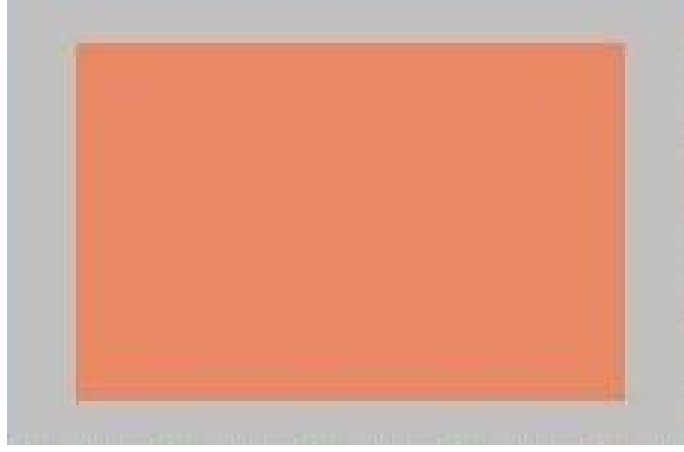
Şekil 8.19 Bileşik 4'ün ESI-MS spektrumu.

8.3.4 1-Metil-4-[(4'-(5-okso-3-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-4-il)diazenil]bifenil-4-il)diazenil]-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 5, C₃₁H₂₄N₈O₂)

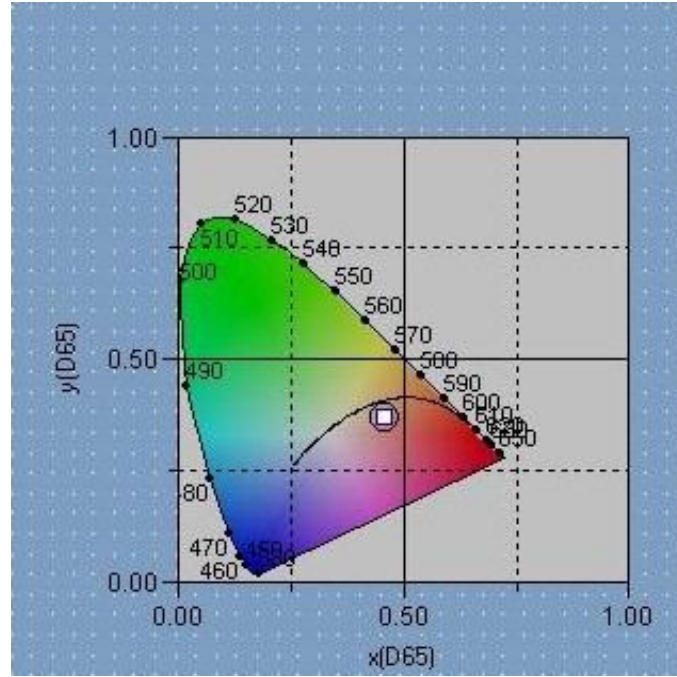


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, DMF (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 1'e (200 mg, 20 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 165.5 mg) eklendi. Maddede renk koyulaşması gözleendiğinde, 4,4'-Diaminobenzidin kullanılarak hazırlanmış olan taze diazonyum tuzu (160.34 mg, 10 mmol) hemen eklendi, reaksiyon 5 saat süreyle buzda karıştırıldı. Katı haldeki madde 1:1 etil asetat/*n*-hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Pembe renkli kristaller, en:293 °C, verim = % 82, R_f: 0.71 (1:1 etil asetat/*n*-hekzan).



Şekil 8.20 Bileşik 5'in renk görünümü.



Şekil 8.21 Bileşik 5'in xy renksellik görünümü.

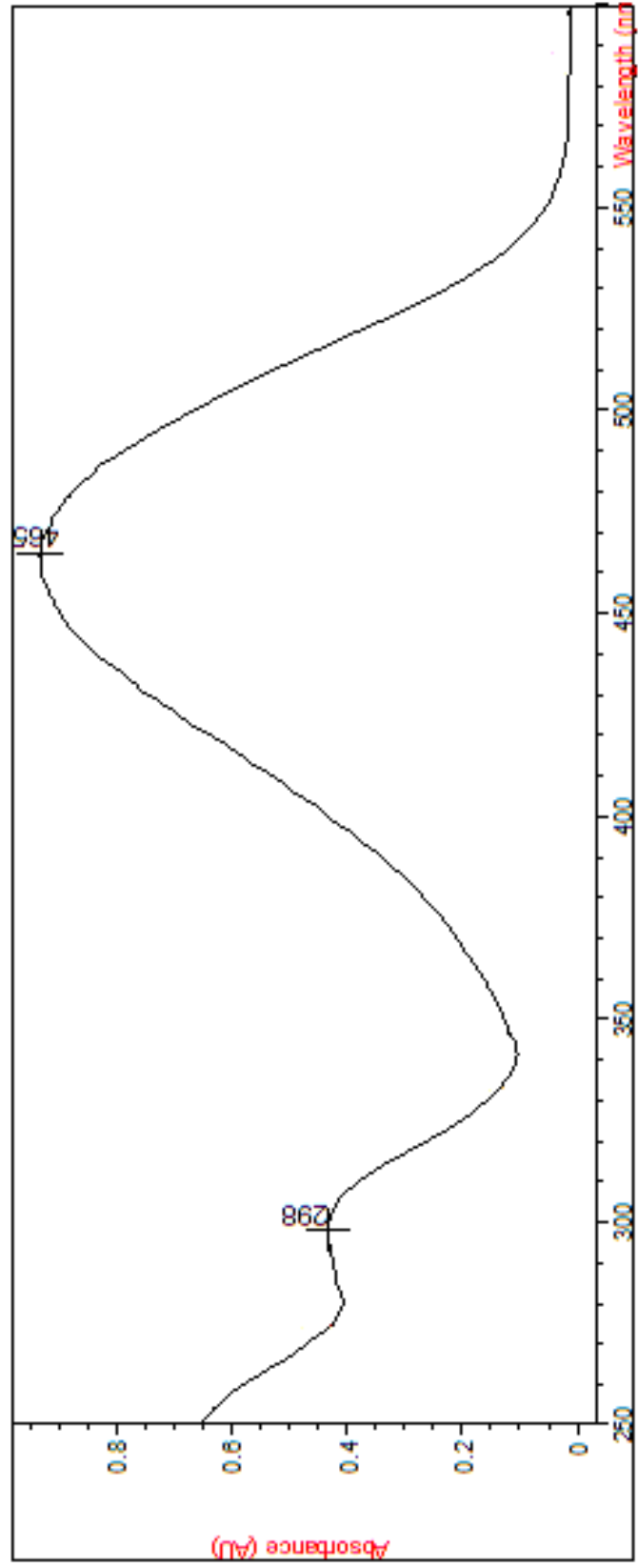
8.3.4.1 Bileşik 5'in Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 298, 465 nm.

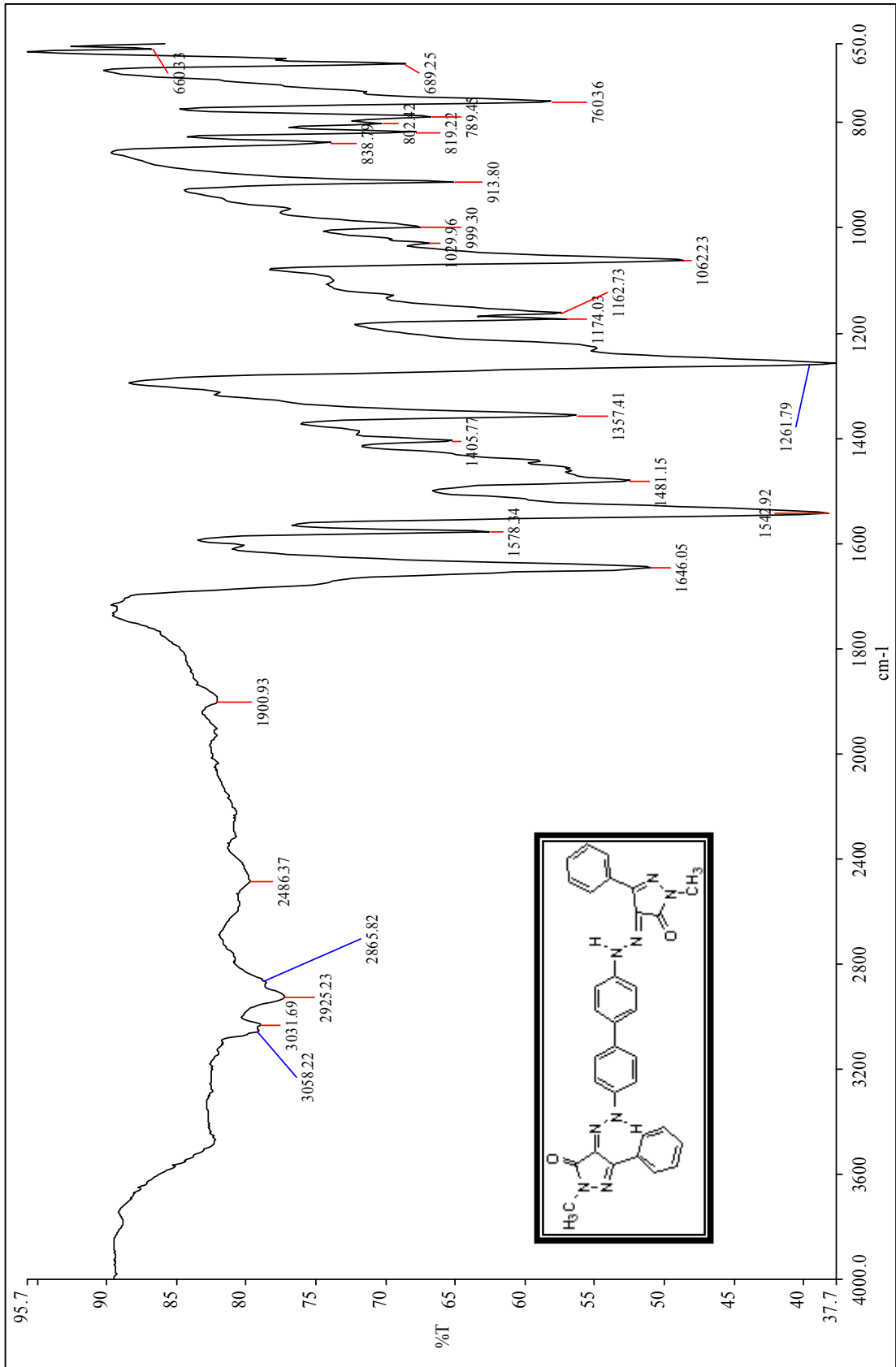
FTIR (ATR): ν = 3033 ve 3031 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2925 ve 2870 (alifatik, C-H gerilimleri), 1646 (C=O gerilimi), 1578 ve 1542 (C=C ve C=N gerilimleri), 1481, 1405 ve 1357 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1062 (C-N salınımı), 760 (1,4-disubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimi), 689 ve 680 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimi) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 3.45 (d, J = 7.4 Hz, 6H, N-CH₃), 7.41-7.54 (m, 8H, ar), 7.66-7.68 (m, 6H, ar), 8.12-8.14 (d, J = 6.2 Hz, 4H, ar), 14 (s, 2H, NH) ppm.

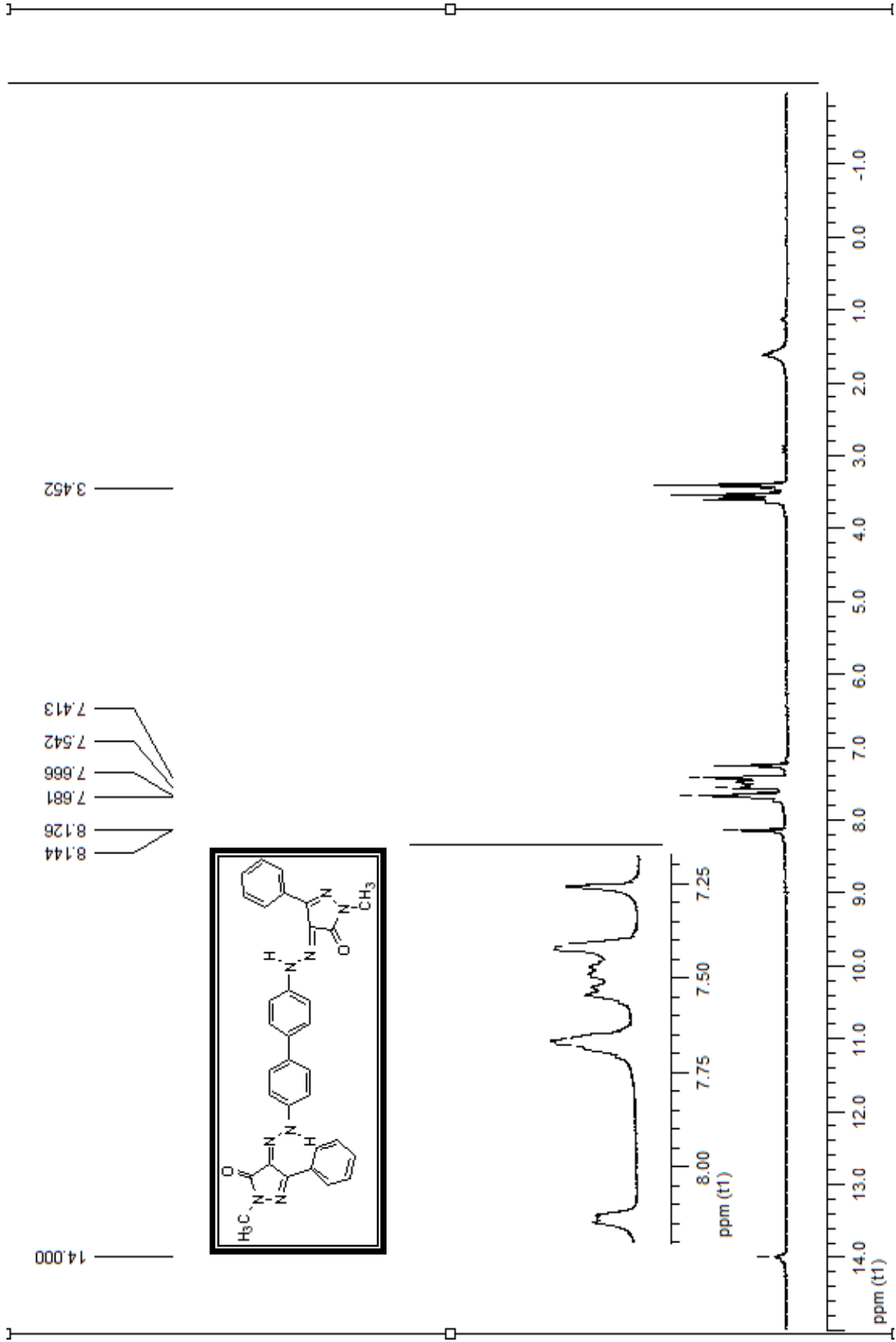
GC-MS(m/z): 352 (M⁺-1)-C₁₀H₉N₂O; 174 C₁₀H₁₀N₂O, 152 (C₆H₄-C₆H₄)⁺; 77 C₆H₅⁺



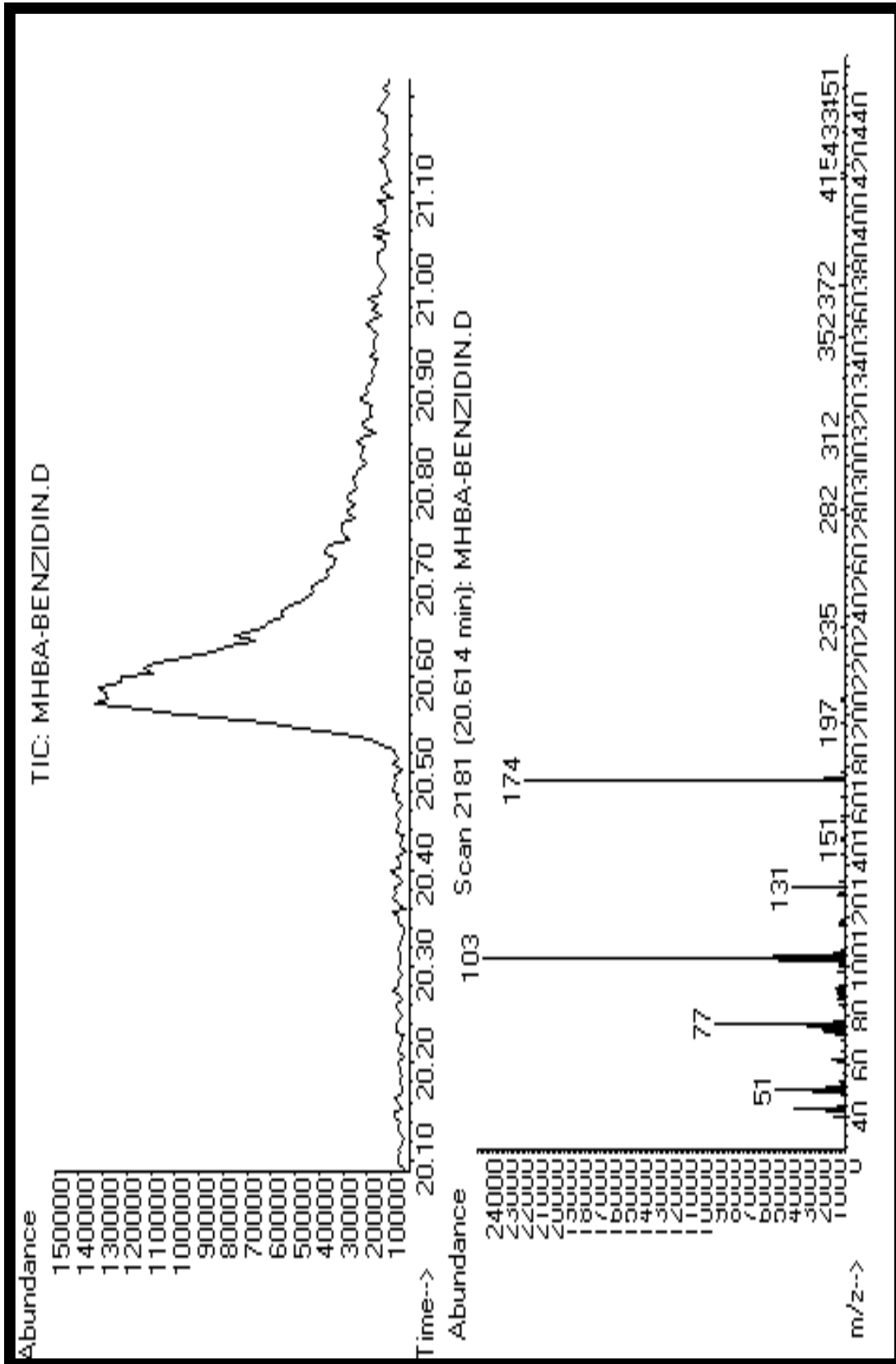
Şekil 8.22 Bileşik 5'in UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.23 Bileşik 5'in FTIR spektrumu (ATR).

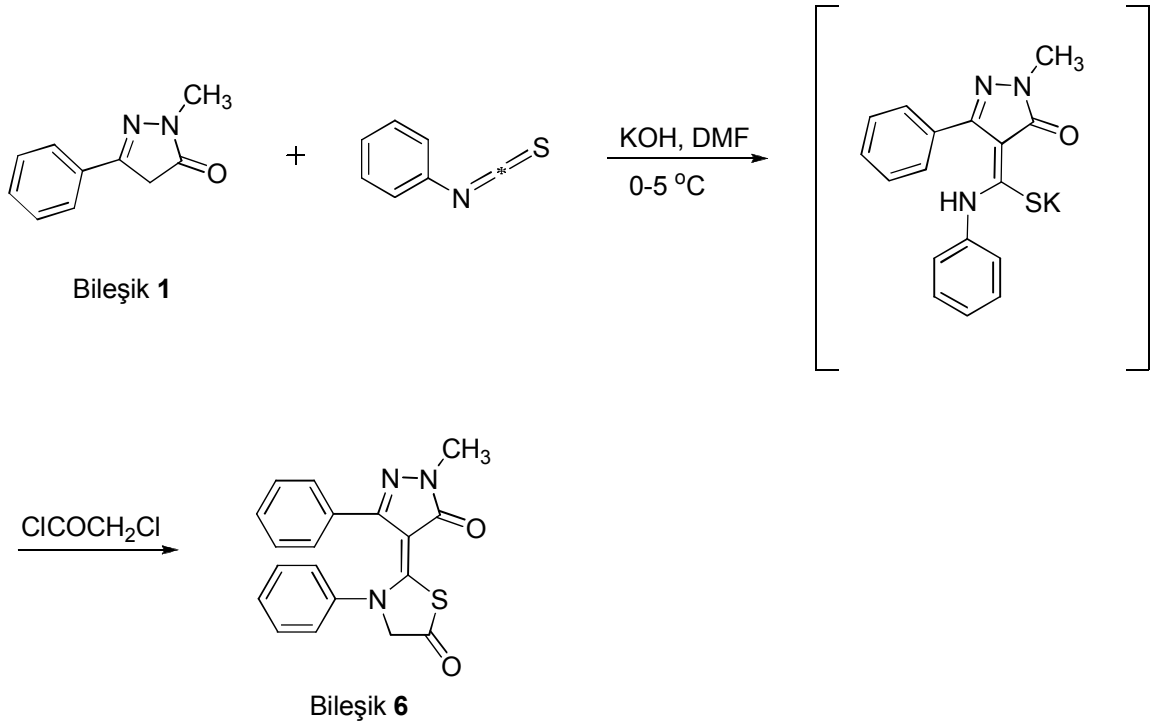


Şekil 8.24 Bileşik **5**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.25 Bileşik **5**'in GC-MS spektrumu.

8.3.5 2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1*H*-pirazol-4(5*H*)-iliden)-3-feniltiyazolidin-5-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 6, C₁₉H₁₅N₃O₂S)



İki boyunlu balonda, DMF içerisinde (20 mL) çözülmüş Bileşik 1 (300 mg, 10 mmol) ve KOH (96.55 mg, 10 mmol) içeren çözeltiye enjektör yardımıyla septum kolundan fenil izotiyosiyanat (232.75 mg, 0.206 mL, 10 mmol) eklendi. Azot atmosferi altında, buz banyosu içerisinde 10 saat karıştırılan reaksiyon karışımına septum kolundan kloroasetil klorür damla damla eklendi. 5 saat daha karıştırılan reaksiyon, buza dökülerek reaksiyon sonlandırıldı.

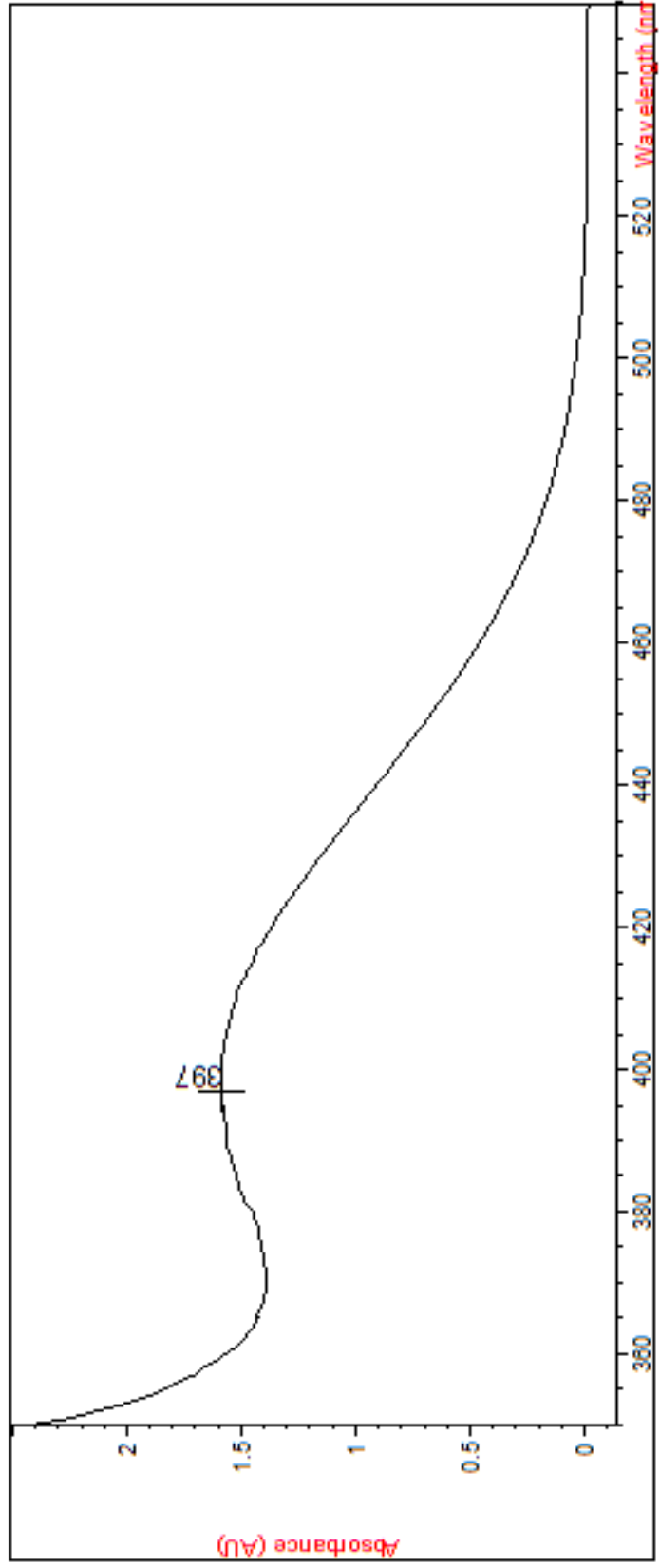
Sarı renkli kristaller, en: 179-181 °C, verim = %62, R_f: 0.35 (2:1, etil asetat/*n*-hekzan)

(Akkuş vd., 2007).

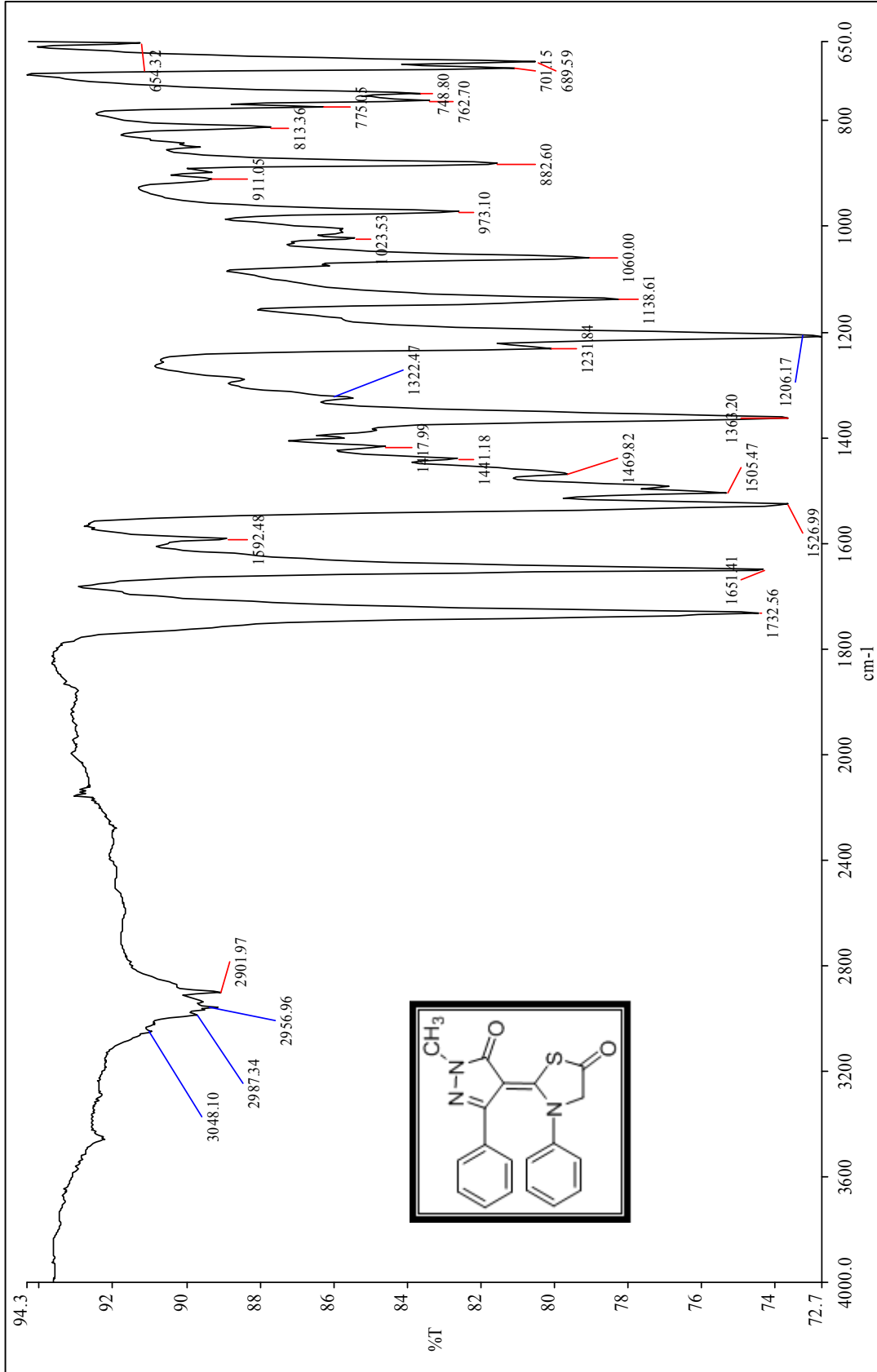
8.3.5.1 Bileşik 6'nın Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$.

IR (ATR) : $\nu = 3048$ (aromatik, =C-H gerilimi), 2901 (alifatik, C-H gerilimi), 1732 ve 1651 (C=O gerilimleri), 1592 (C=N gerilimi), 1527 ve 1505 (C=C gerilimleri), 1469-1417 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1060 (C-N gerilimi), 701 ve 654 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .



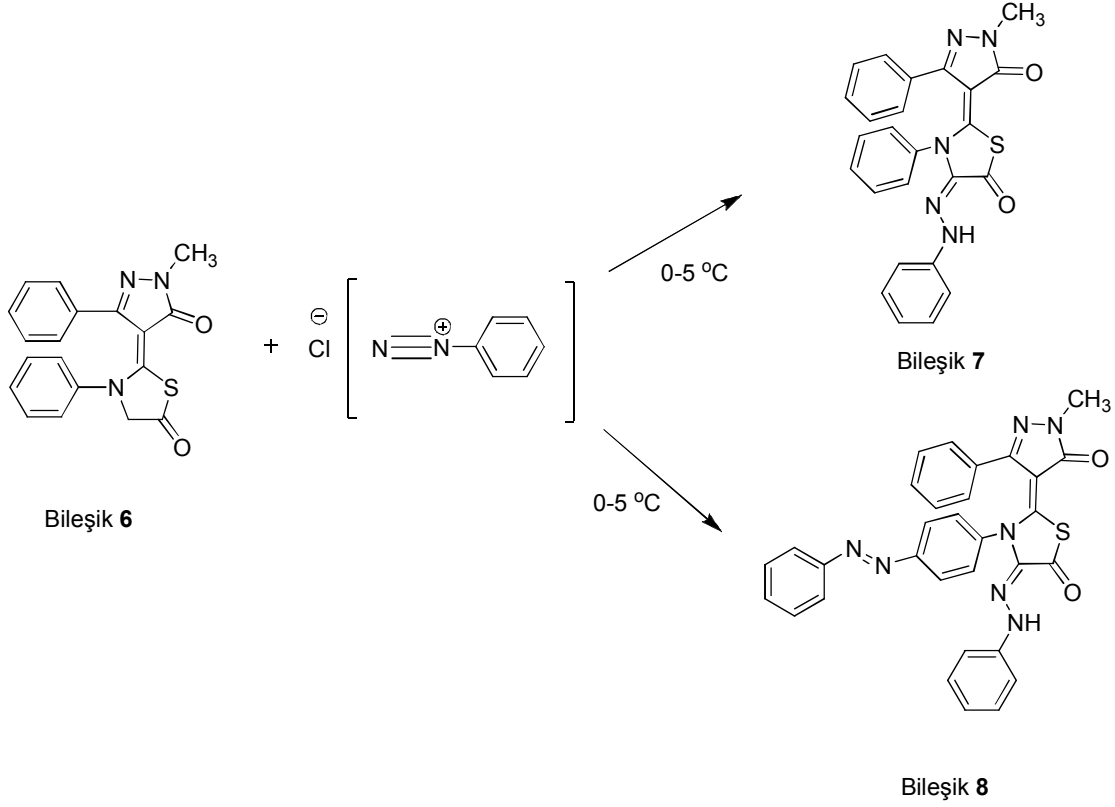
Şekil 8.26 Bileşik 6'nın UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.27 Bileşik 6'nın FTIR spektrumu (ATR).

8.4 Pirazolotiyazolidin-5-on Boyarmaddelerinin Hazırlanması

8.4.1 Bileşik 7 ve Bileşik 8'in Hazırlanması



0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş karışmakta olan Bileşik 6'ya (100 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için CH₃COONa (93.98 mg, 40 mmol) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözlemlendiğinde, taze hazırlanmış olan diazonyum tuzu (40.25 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 3 saat süreyle buzda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda madde etil asetat/*n*-hekzan (3:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Bu saflaştırma sonunda Bileşik 7 ve Bileşik 8 birbirinden ayrılmış oldu.



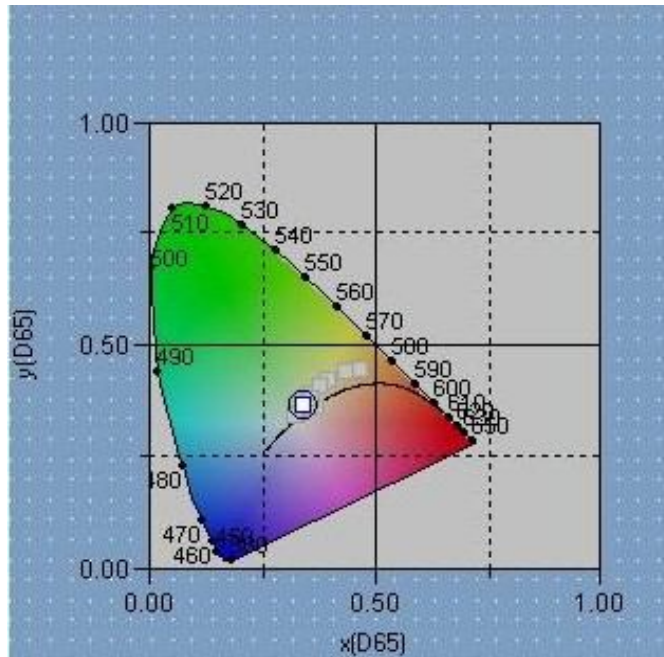
Şekil 8.28 Bileşik 7 ve 8'in kolon kromatografisiyle ayrılması.

8.4.1.1 2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1*H*-pirazol-4(5*H*)-iliden)-3-fenil-4-(2-fenilhidrazono)-tiyazolidin-5-on Bileşiği (Bileşik 7, C₃₁H₂₃N₇O₂S)

Turuncu renkli kristaller, en: 164 °C'de rengi koyulaştı, verim = %45, R_f: 0.58 (3:1, etil asetat/*n*-hekzan)



şekil 8.29 Bileşik 7'nin renk görünümü.



şekil 8.30 Bileşik 7'nin xy renksellik diyagramı.

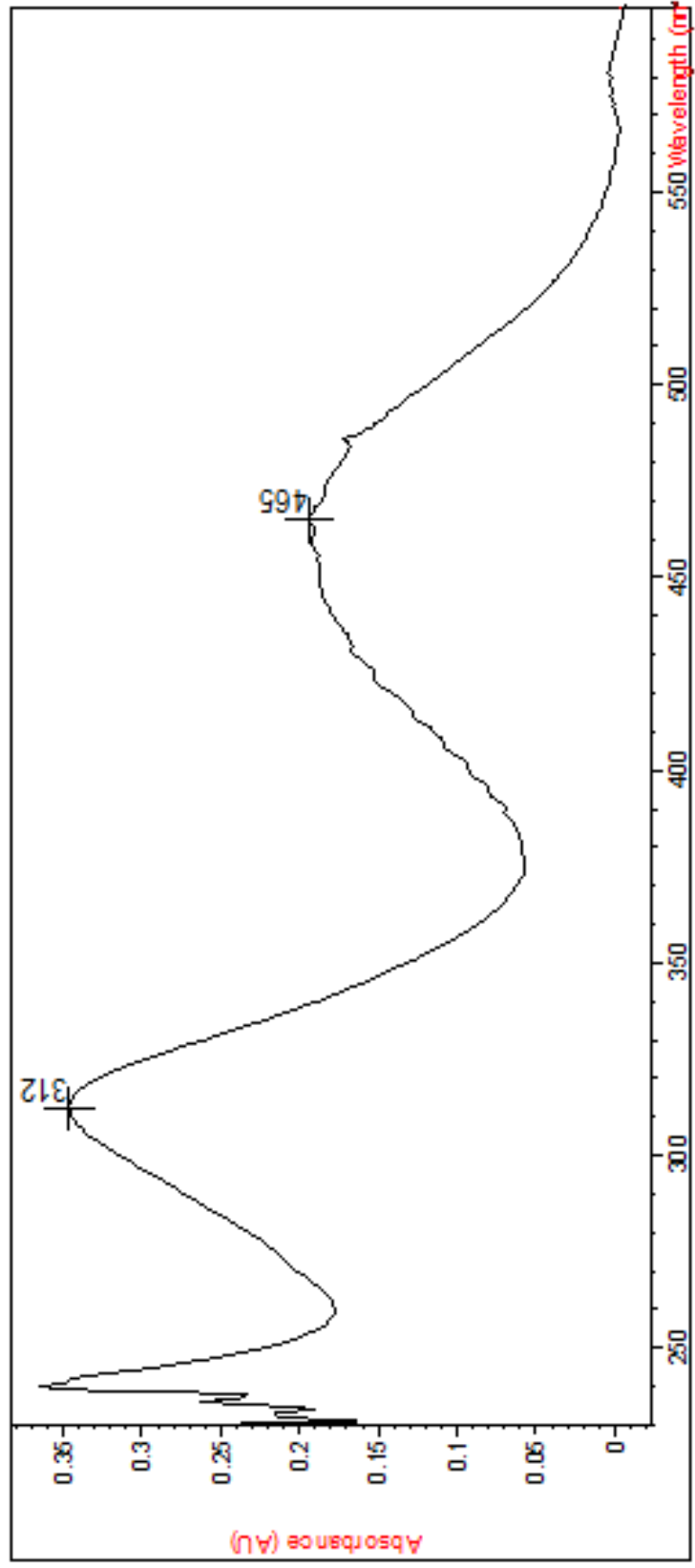
8.4.1.1.1 Bileşik 7'nin Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 312, 465 nm.

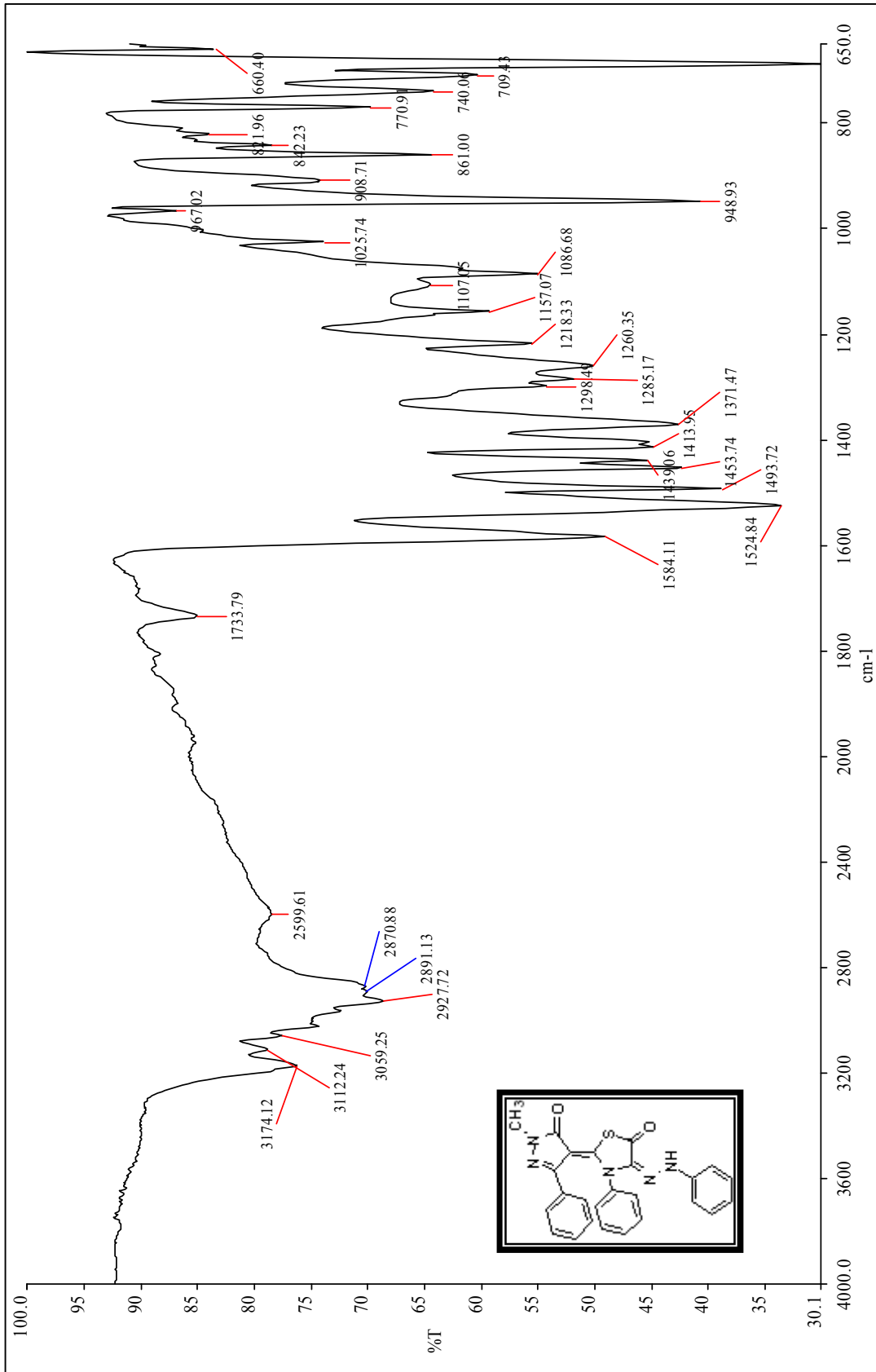
FTIR (ATR) : ν = 3174 (NH gerilimi), 3112, 3059 ve 3022 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2962 ve 2927 (alifatik, C-H gerilimleri), 1734 (S-C=O gerilimi), 1584 (C=C ve C=N gerilimi), 1524, 1493, 1453, 1439 ve 1371 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1086 (C-N salınımı), 689 ve 660 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 3.53 (s, 3H, N-CH₃), 6.91-7.15 (m, 10H, ar), 7.29-7.57 (m, 5H, ar), 8.42 (brs, 1H, NH) ppm.

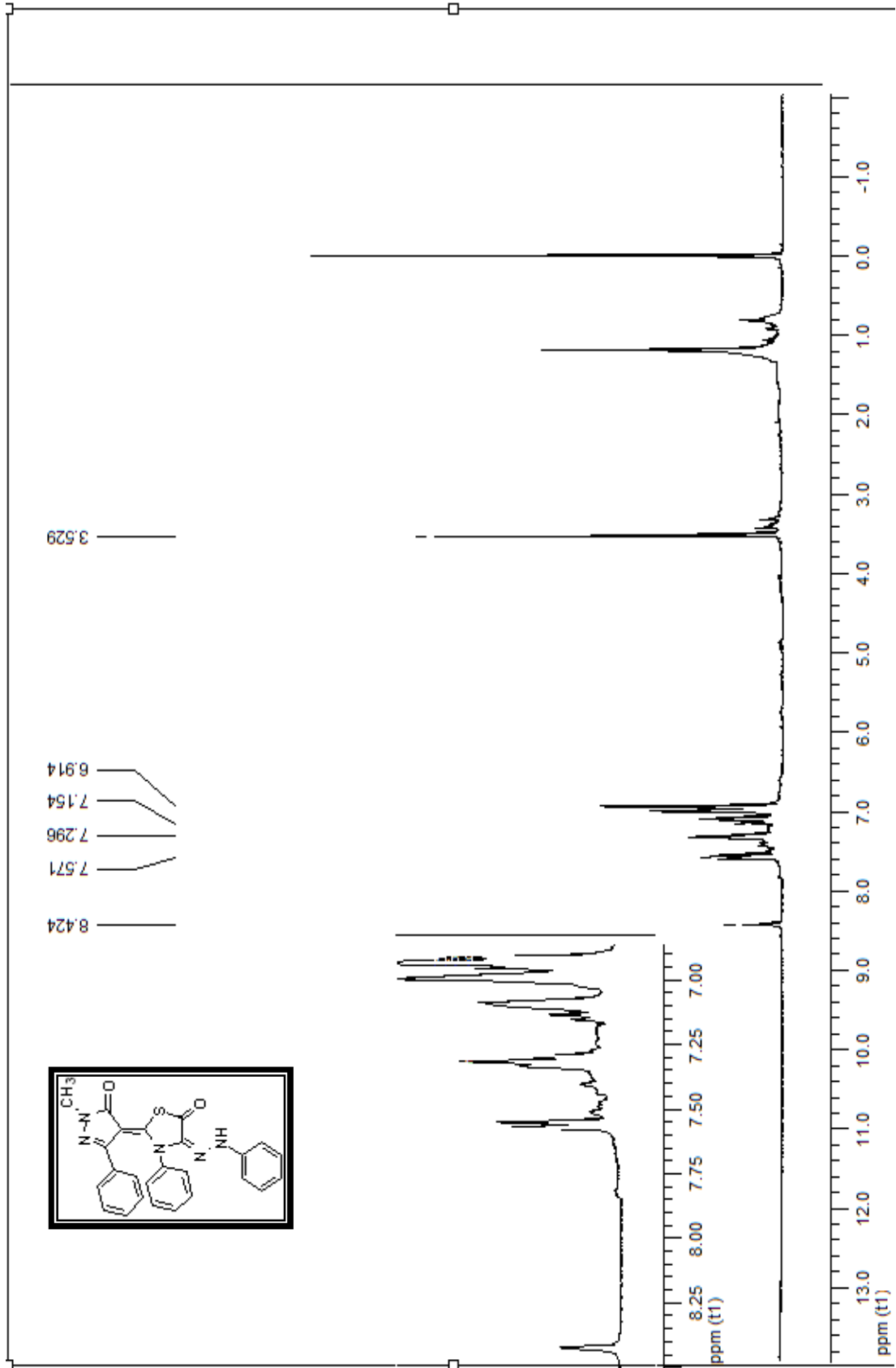
ESI-MS (m/z): 453 (M⁺), 452 (M⁺-1).



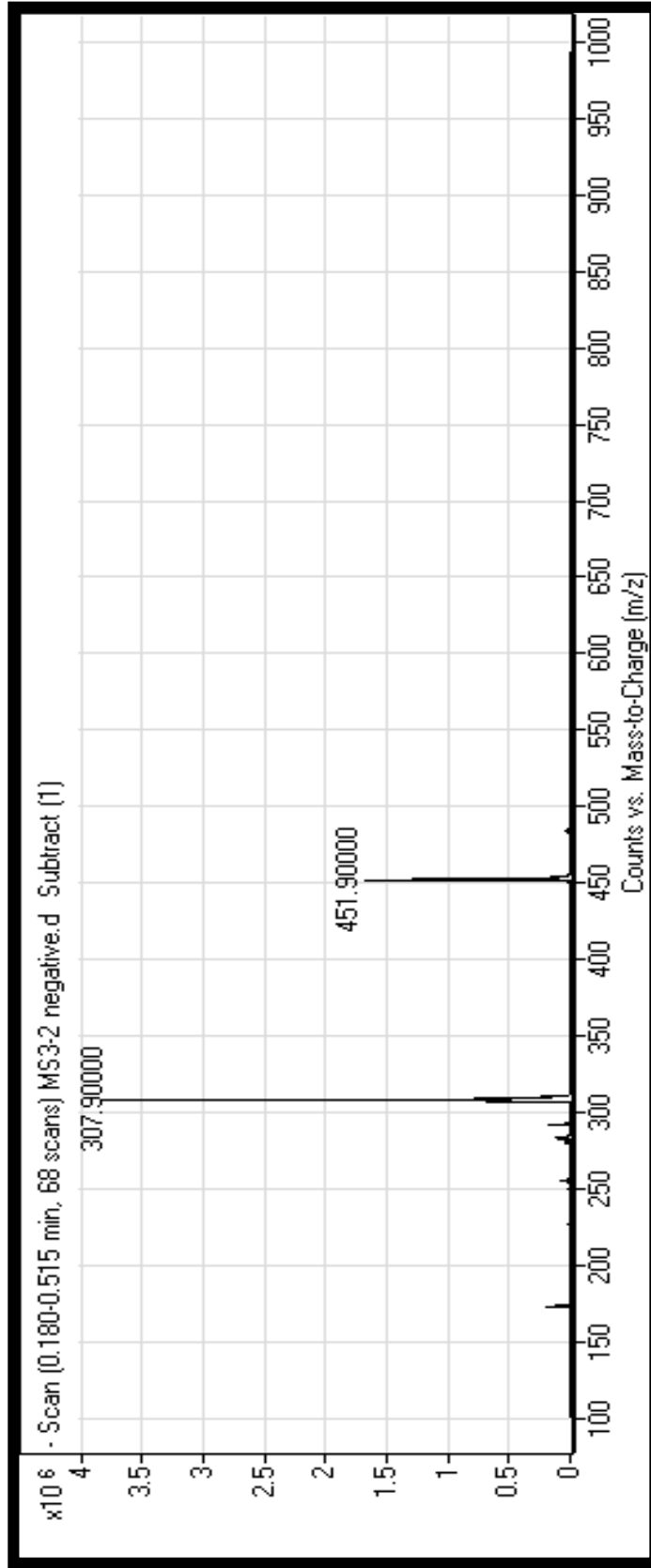
Şekil 8.31 Bileşik 7'nin UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.32 Bileşik 7'nin FTIR spektrumu (ATR).



Şekil 8.33 Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



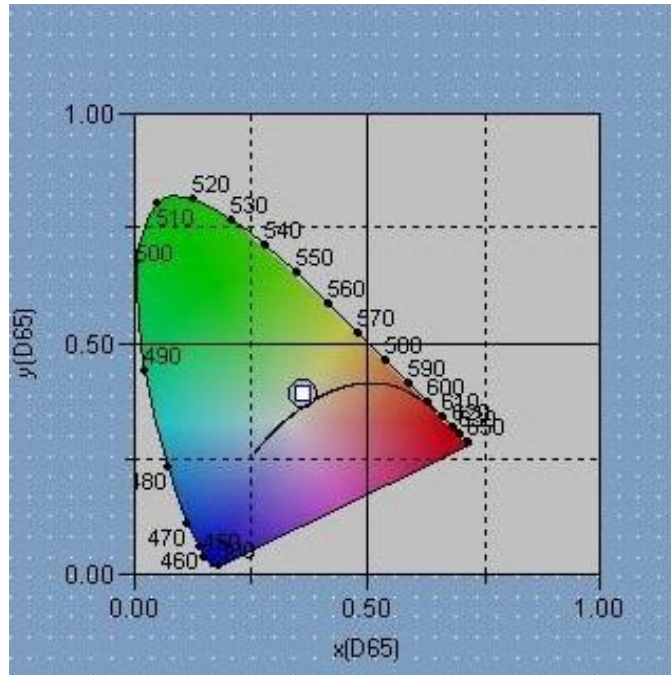
Şekil 8.34 Bileşik 7'nin ESI-MS spektrumu.

8.4.1.2 2-(1-Metil-5-okso-3-fenil-1*H*-pirazol-4(5*H*)-iliden)-3-[4-(fenildiazenil)fenil]-4-(2-fenilhidrazono)tiyazolidin-5-on Bileşiği (Bileşik 8, C₃₁H₂₃N₇O₂S)

Sarı renkli kristaller, en: 150 °C, verim = %39, R_f 0.76 (3:1, etil asetat/*n*-hekzan).



Şekil 8.35 Bileşik 8'in renk görünümü.



Şekil 8.36 Bileşik 8'in xy renksellik görünümü.

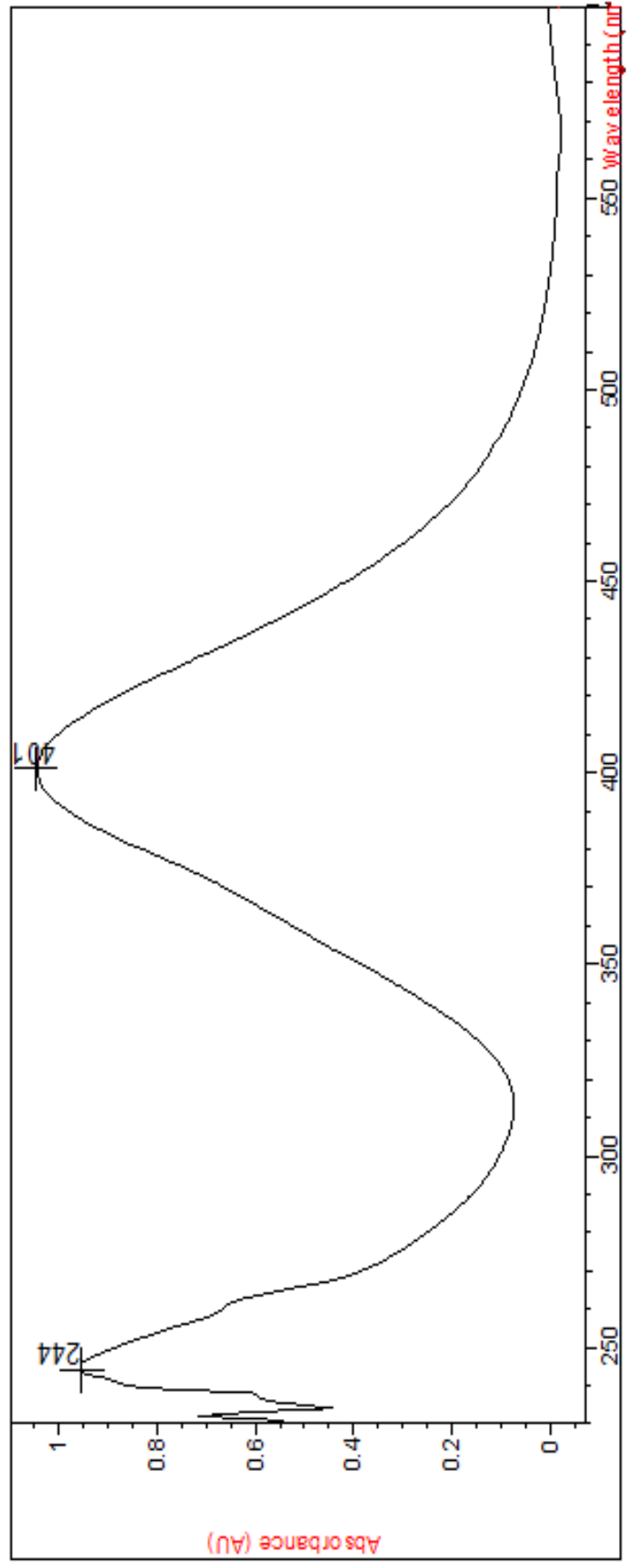
8.4.1.2.1 Bileşik 8'in Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 244, 401 nm.

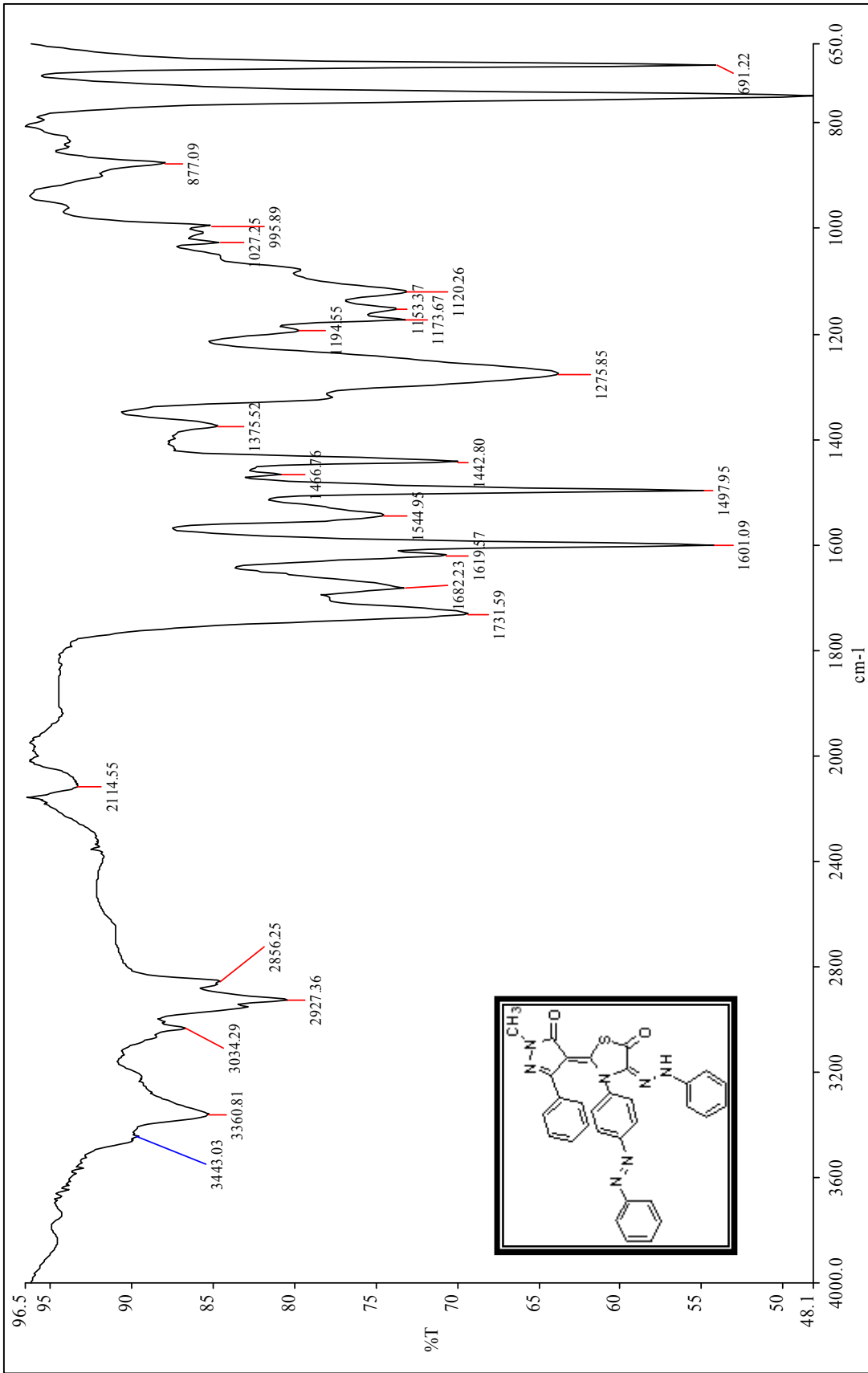
FTIR (ATR): ν = 3360 (N-H gerilimi), 3068 ve 3034 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2951, 2927 ve 2856 (alifatik, C-H gerilimleri), 1731 ve 1682 (C=O gerilimleri), 1619 ve 1601 (C=C ve C=N gerilimleri), 1544, 1497, 1442 ve 1375 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1275 (C-O gerilimi), 1120 (C-N salınımı), 877 (1,4-disubstituearomatik halka, düzlem dışı eğilimleri), 749 ve 691 (monosubstituearomatik halka düzlem dışı eğilimleri) cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 3.32 (s, 3H, N-CH₃) 6.74 (d, J = 7.8 Hz, 2H, ar), 6.82 (d, J = 7.8 Hz, 2H, ar), 6.87-7.10 (m, 9H, ar), 7.24-7.30 (m, 6H, ar), 9.45 (brs, 1H, NH) ppm.

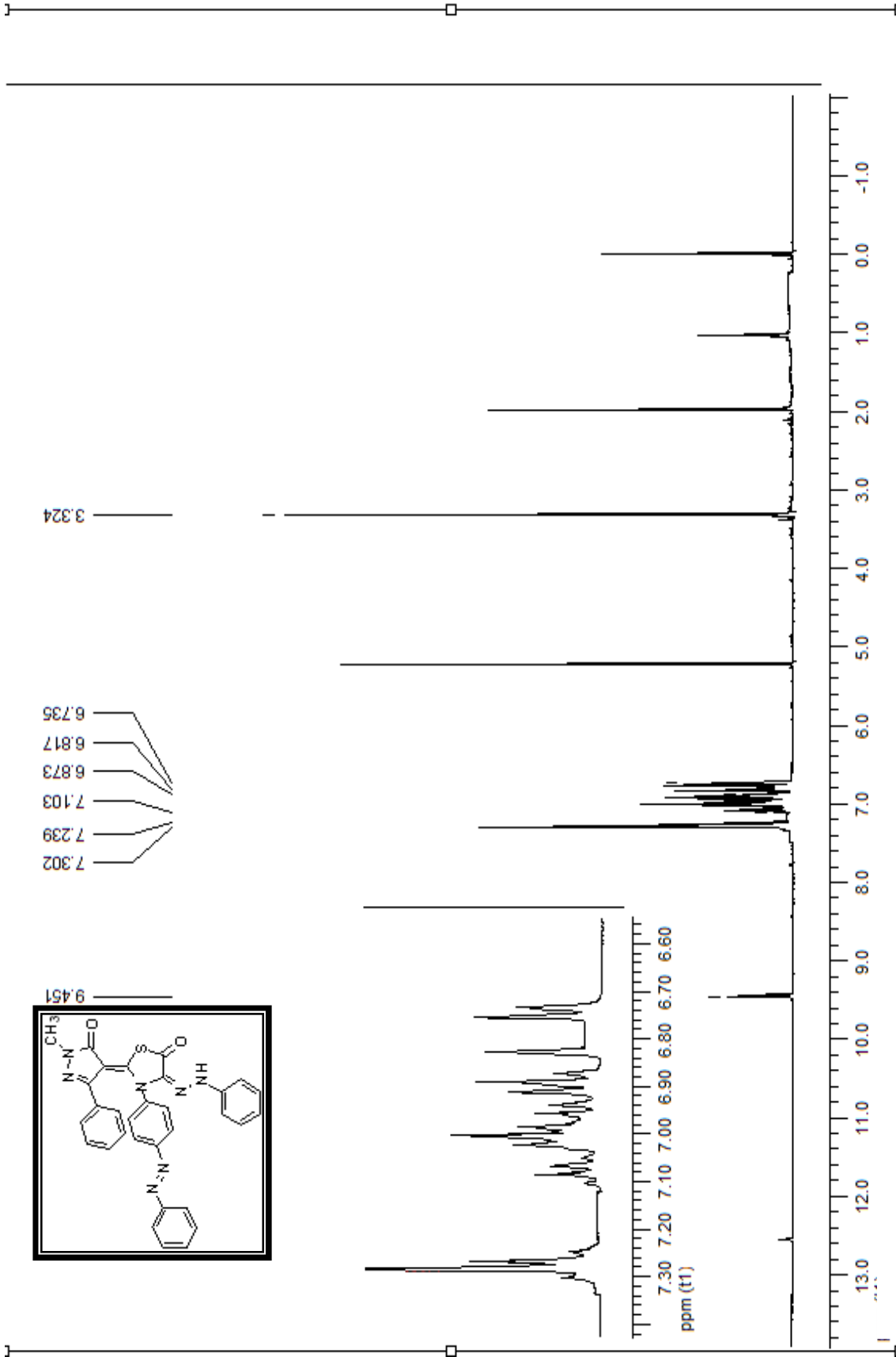
ESI-MS (m/z): 577 (M⁺ +20), 277 (M⁺/2-1).



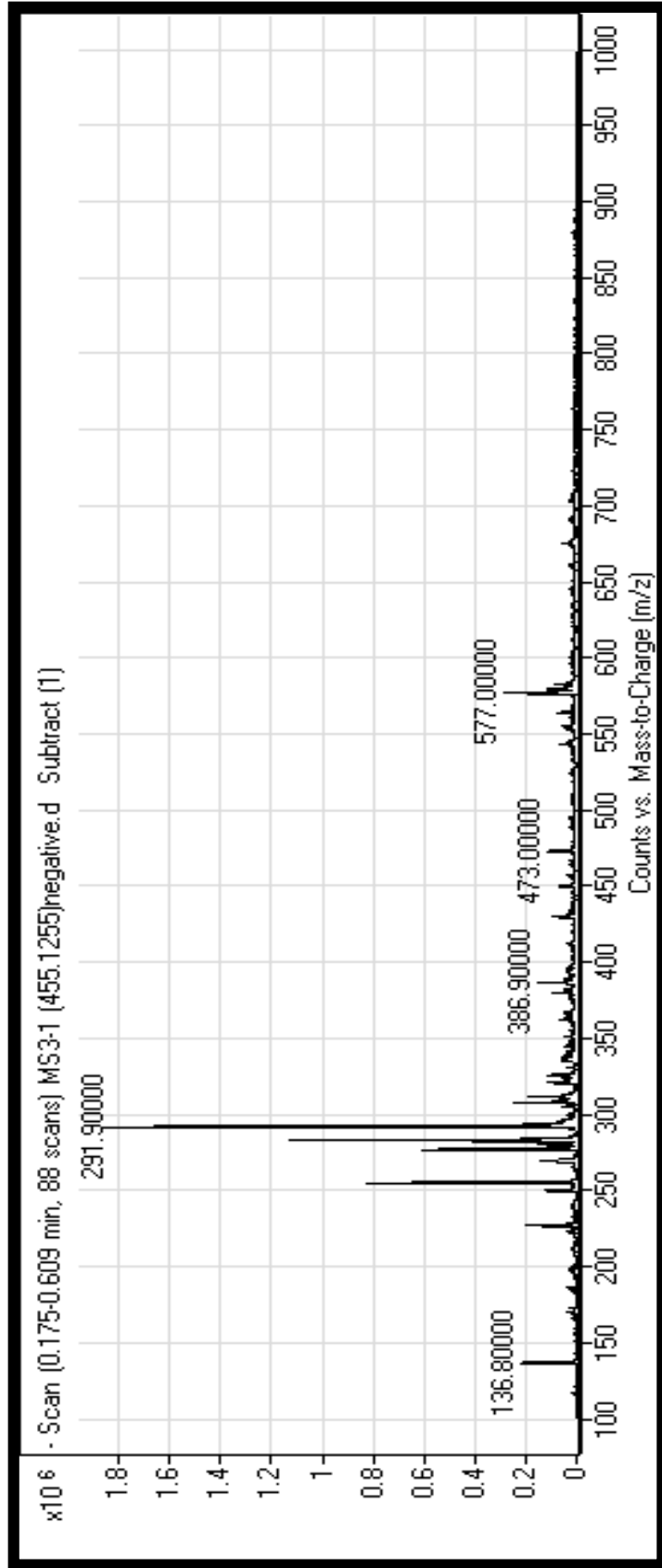
Şekil 8.37 Bileşik **8**'in UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.38 Bileşik 8'in FTIR spektrumu (ATR).

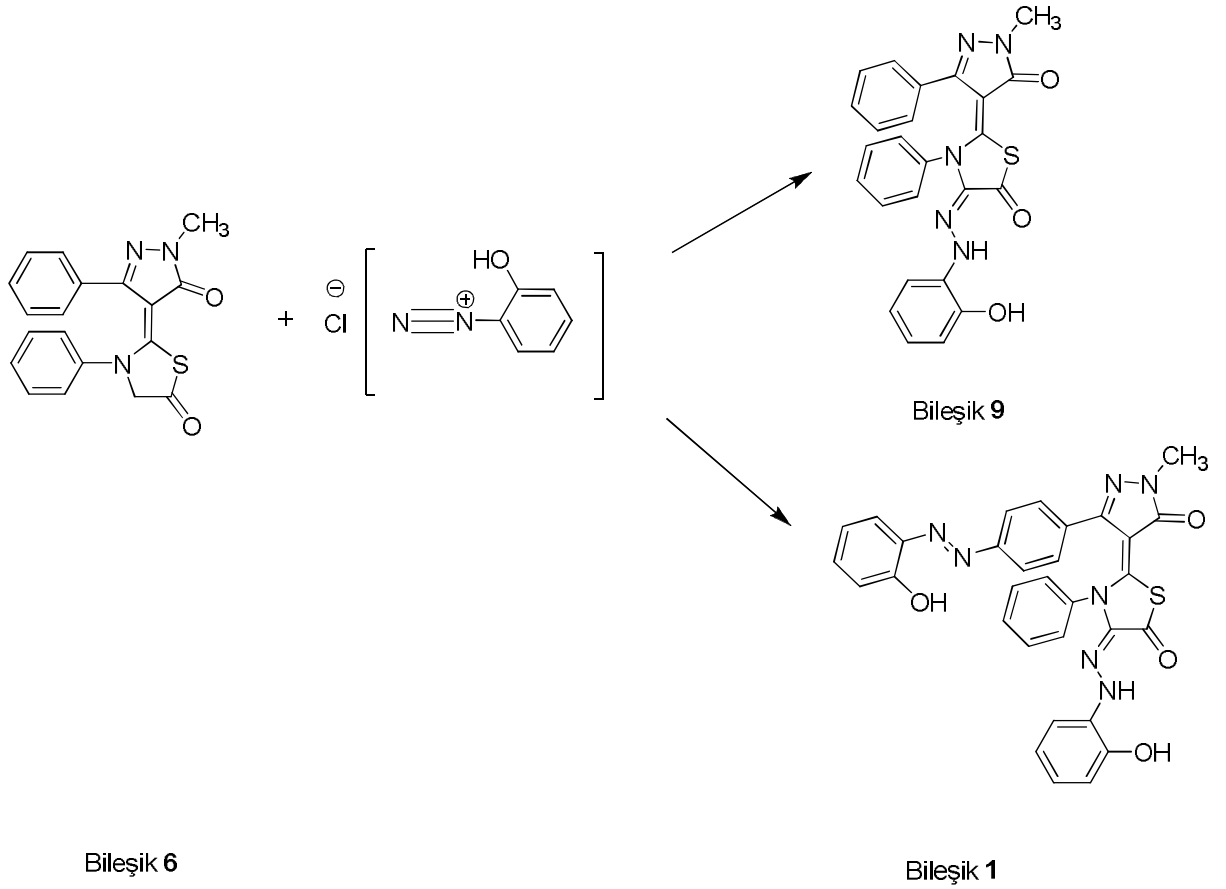


Şekil 8.39 Bileşik **8**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.40 Bileşik **8**'in ESI-MS spektrumu.

8.4.2 Bileşik 9 ve Bileşik 10'un Hazırlanması



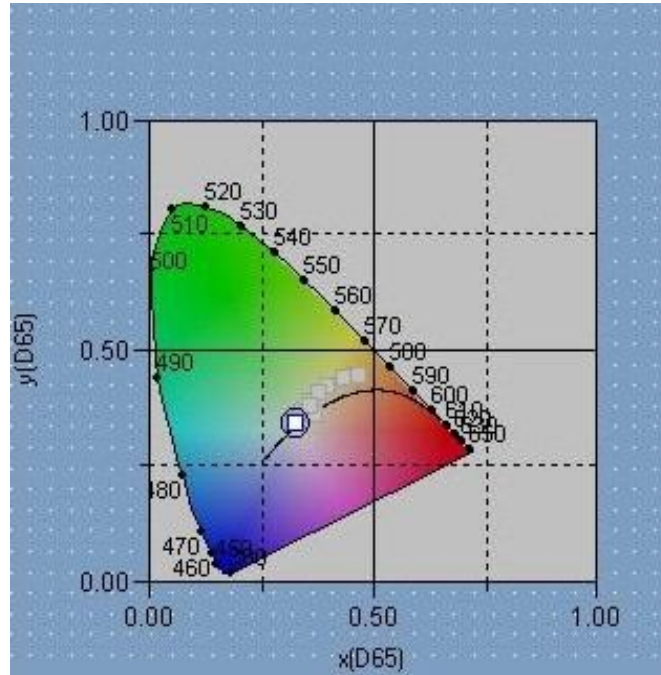
0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş karışmakta olan Bileşik 6'ya (100 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için CH₃COONa (93.98 mg, 40 mmol) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözlemlendiğinde, taze hazırlanmış olan diazonyum tuzu (40.25 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 3 saat süreyle buzda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda madde etil asetat/*n*-hekzan (5:2) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Saflaştırma sonunda sırasıyla Bileşik 9 ve Bileşik 10 ele geçmesine rağmen Bileşik 10'un bozunmaya uğradığı saptandı.

8.4.2.1 3-[4-((2-Hidroksifenil)diazenil)fenil]-4-[2-(2-hidroksifenil)hidrazono]-2-(1-metil-5-okso-3-fenil-1*H*-pirazol-4(5*H*)-iliden)tiyazolidin-5-on (Bileşik 9, C₂₅H₁₉N₅O₃S)

Sarı renkli kristaller, bn: 150 °C'de rengi koyulaştı, verim = %39, R_f: 0.60 (5:2, etil asetat/*n*-hekzan)



Şekil 8.41 Bileşik 9'un renk görünümü.



Şekil 8.42 Bileşik 9'un xy renksellik diyagramı.

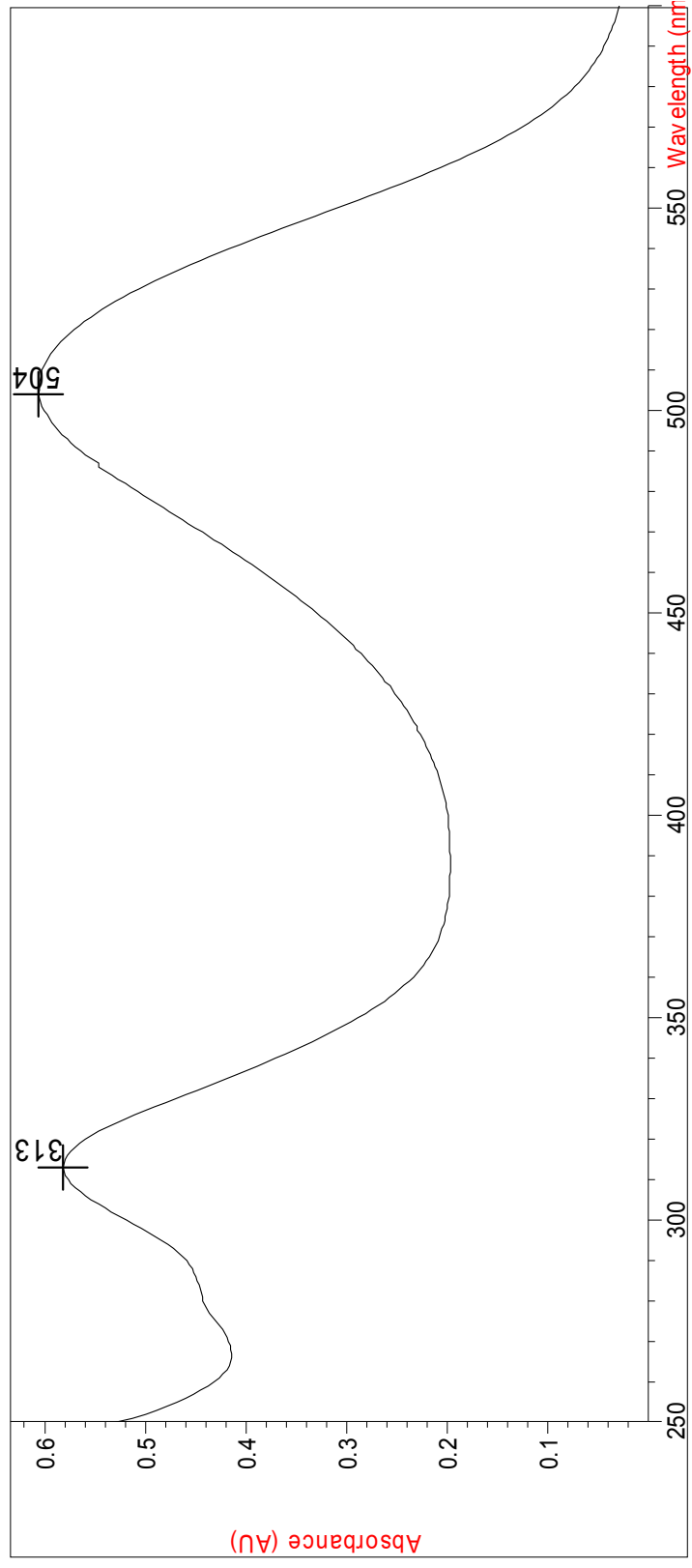
8.4.2.1.1 Bileşik 9'un Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 313, 504 nm.

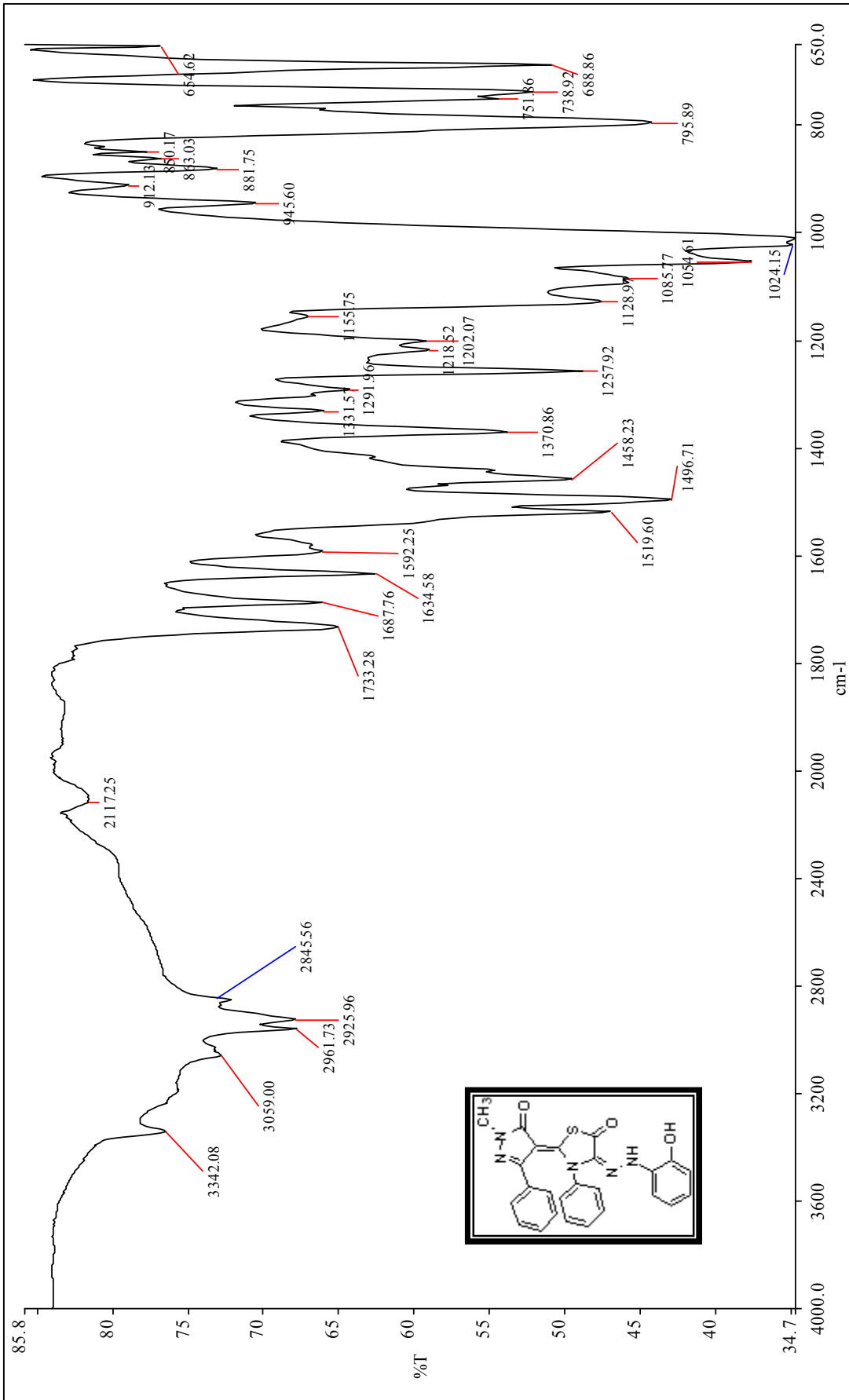
FTIR (ATR) : ν = 3343 (OH gerilimi), 3170 (NH gerilimi), 3059 (aromatik, =C-H gerilimi), 2961, 2925 ve 2845 (alifatik, C-H gerilimleri), 1733 (C=O gerilimi), 1687 (N-C=O gerilimi), 1634 ve 1592 (C=C ve C=N gerilmeleri), 1519, 1496, 1458 ve 1370 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1128 ve 1011 (C-O ve C-N salınımları), 795 (1,2-disubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri), 688 ve 654 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 3.76 (s, 3H, CH₃), 7.21-7.26 (m, 5H, ar), 7.31-7.33 (m, 4H, ar), 7.52-7.56 (m, 3H, ar), 7.62-7.63 (m, 2H, ar), 8.56 (brs, 1H, NH), 12.86 (s, 1H, OH) ppm.

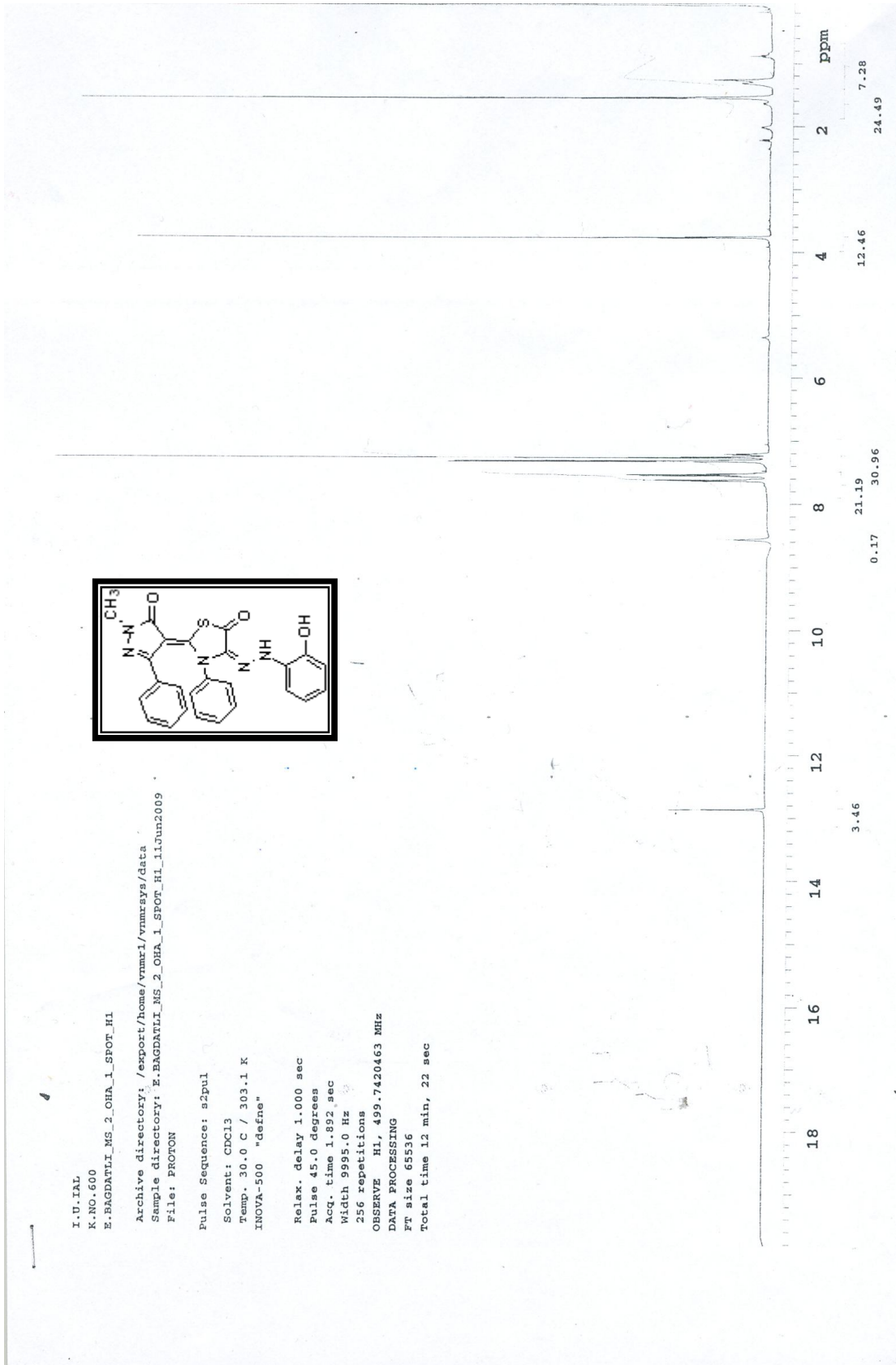
GC-MS (m/z): 427[M⁺-(CH₃, O, O)], 400, 339, 302, 205, 171, 135, 92, 77.

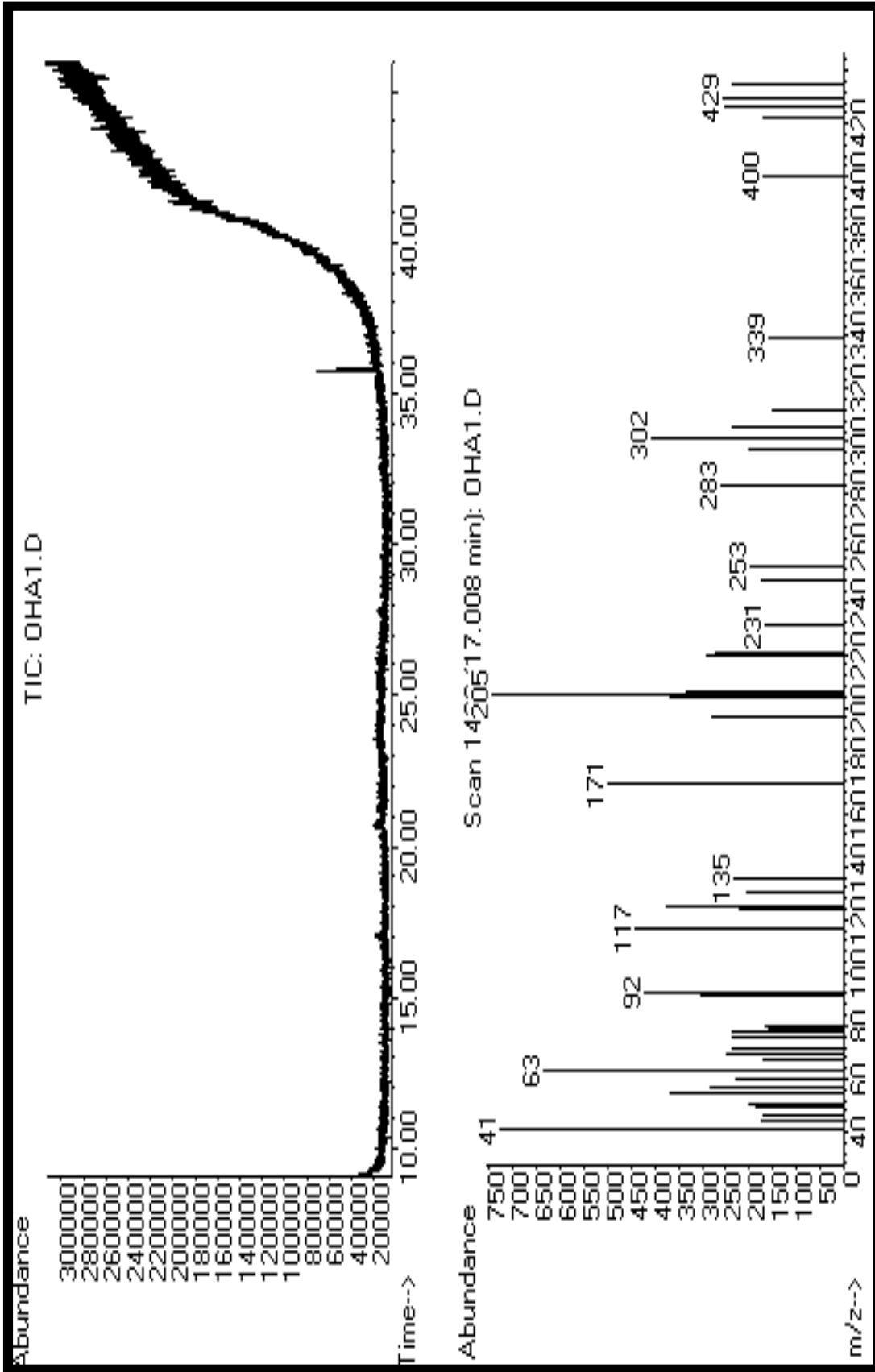


Şekil 8.43 Bileşik 9'un UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.44 Bileşik 9'un FTIR spektrumu (ATR).

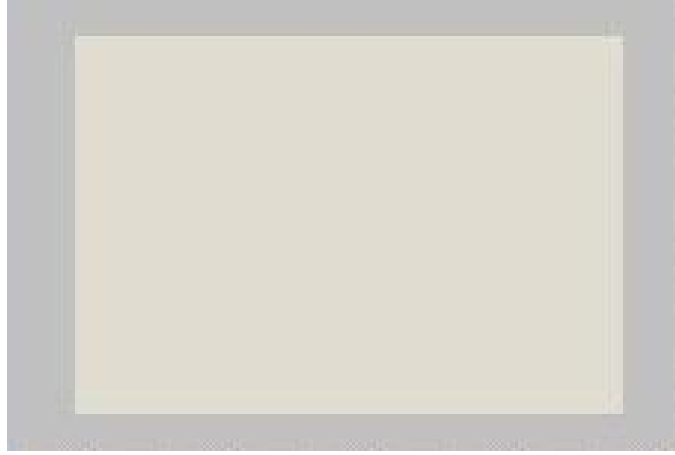
Şekil 8.45 Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



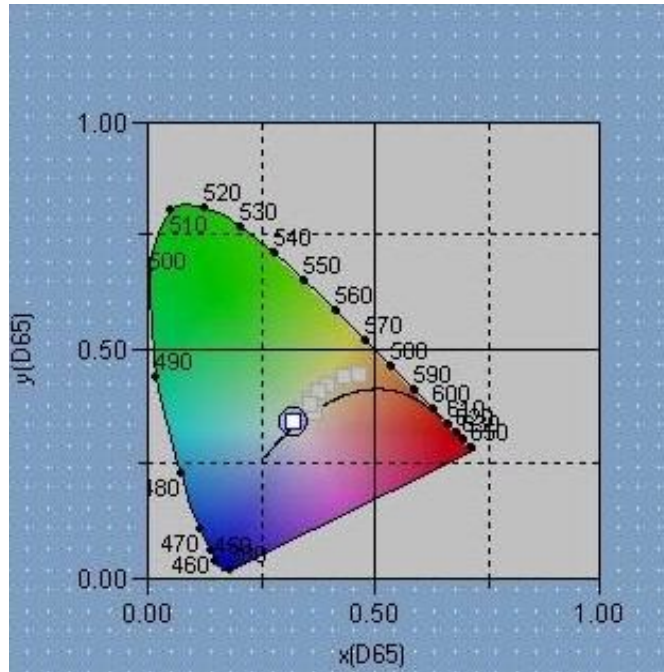
Şekil 8.46 Bileşik 9'un GC-MS spektrumu.

8.4.2.2 1-Metil-4-[5-okso-4-(2-hidroksi)fenilazo-3-feniltiyazolidin-2-iliden]-3-[4-(2-hidroksi)fenilazo]fenil-1H-pirazol-5(4H)-on Bileşigi (Bileşik 10, C₃₁H₂₃N₇O₂S)

Turuncu renkli kristaller, bn: 150 °C'de rengi koyulaştı, verim = %45, R_f: 0.67 (5:2, etil asetat/*n*-hekzan)

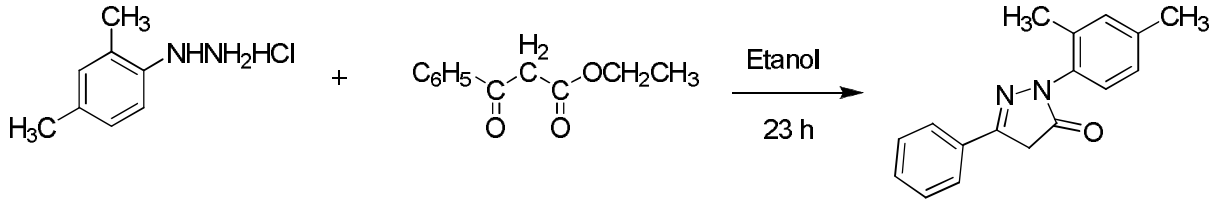


Şekil 8.47 Bileşik 10'un renk görünümü.



Şekil 8.48 Bileşik 10'un xy renksellik diyagramı.

8.5 Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-(2,4-Dimetilfenil)-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 11, C₁₇H₁₆N₂O)



Bileşik

2,4-Dimetilfenil hidrazin (500 mg, 10 mmol) ve etil benzoilasetat (556.52 mg, 10 mmol), etanol (15 mL) içerisinde, azot atmosferi altında, oda sıcaklığında 23 saat karıştırıldı. Elde edilen katı madde süzüldü ve soğuk dietil eterle iki defa yıkandı. Kurutulan madde 3:1 *n*-hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Beyaz renkli katı; en:128°C, verim = %65, R_f=0.58 (2:1, etil asetat/*n*-hekzan).

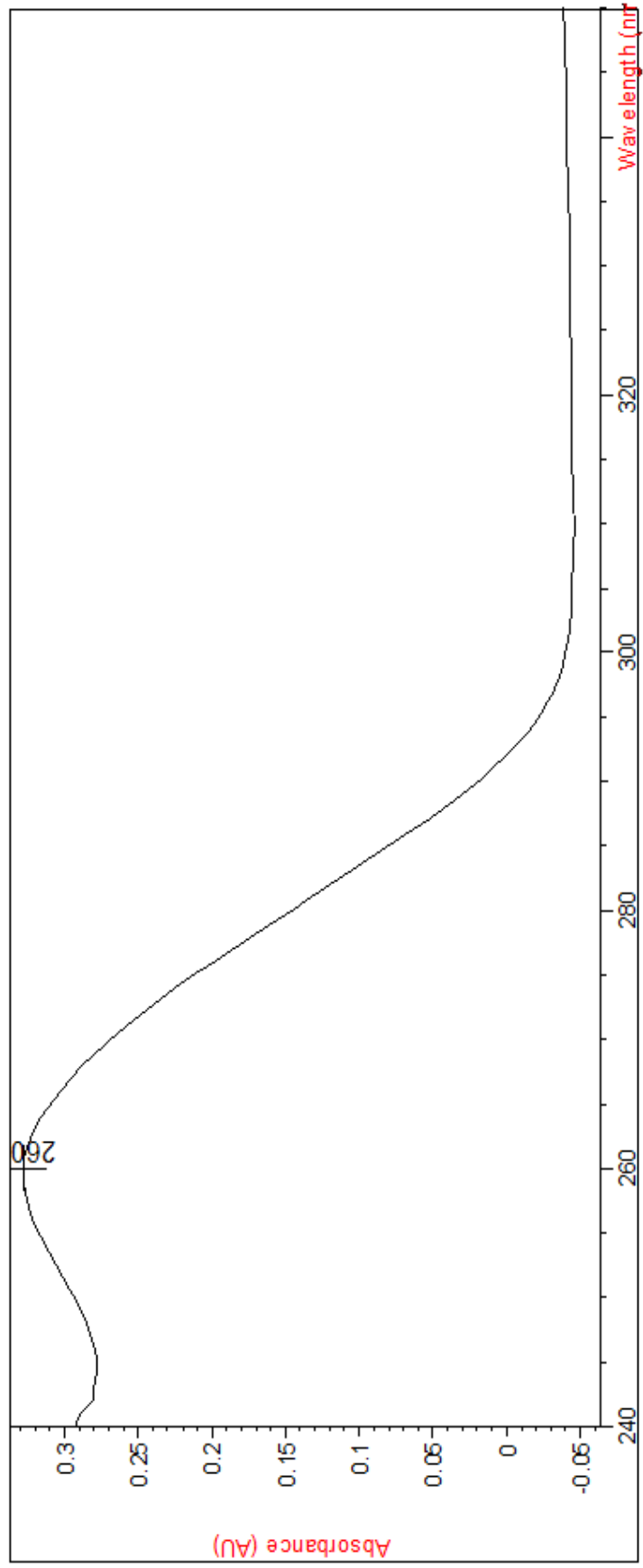
8.5.1 Bileşik 11'in Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 260 nm.

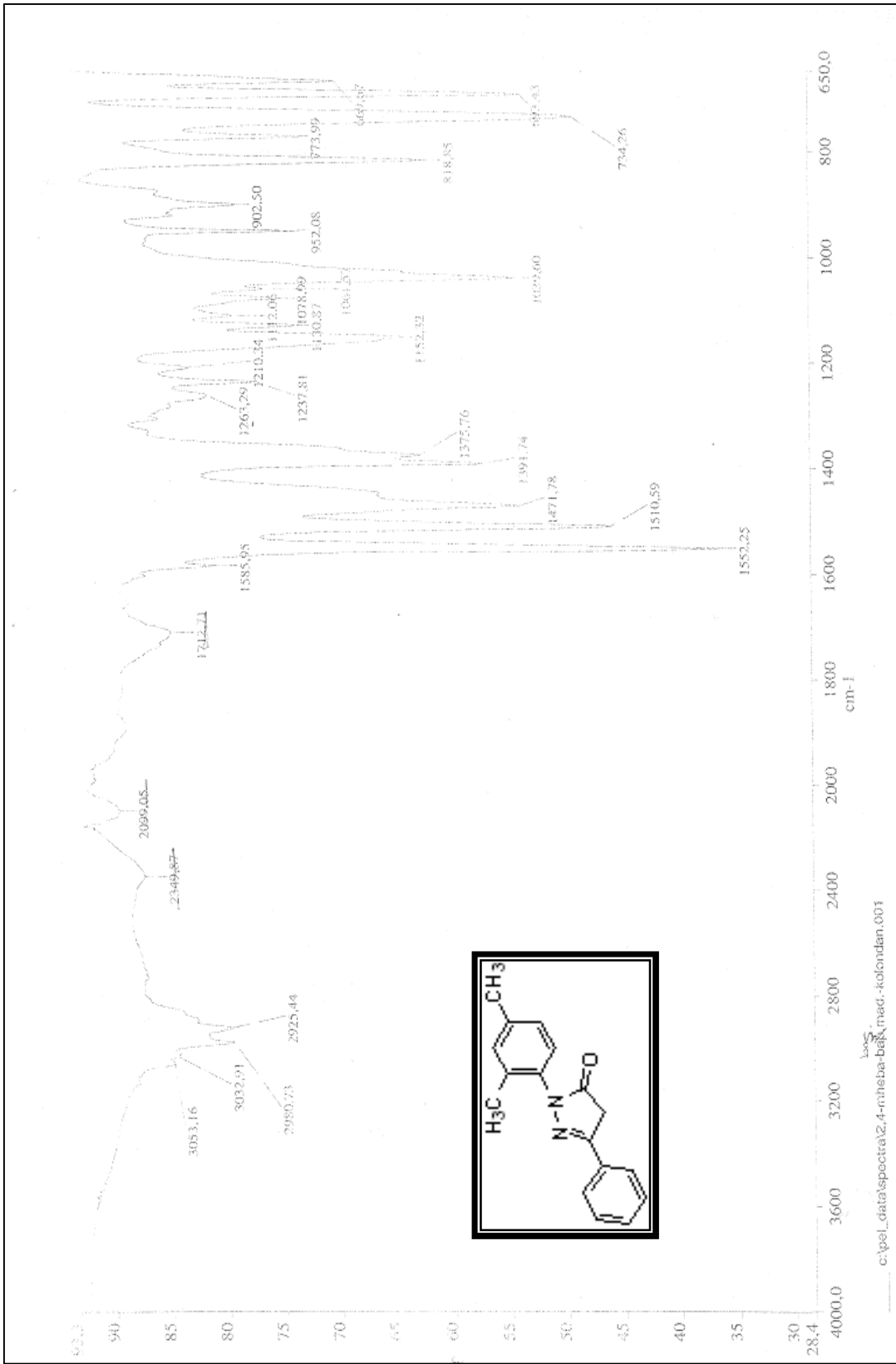
FTIR (ATR) : ν =3053 ve 3032 (aromatik, C=C gerilimleri), 2980 ve 2925 (alifatik, C-H gerilimleri), 1552 (C=O gerilimi), 1510 (C=C ve C=N gerilimi), 1471 ve 1391 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1039 (C-N salınımı), 773 ve 734 (1,2,4-trisubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri), 693 ve 669 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 5.88 (s, 2H, CH₂), 7.00-7.05 (m, 2H, ar), 7.16-7.24 (m, 3H, ar), 7.29-7.33 (m, 1H, ar), 7.75-7.73 (m, 2H, ar) ppm.

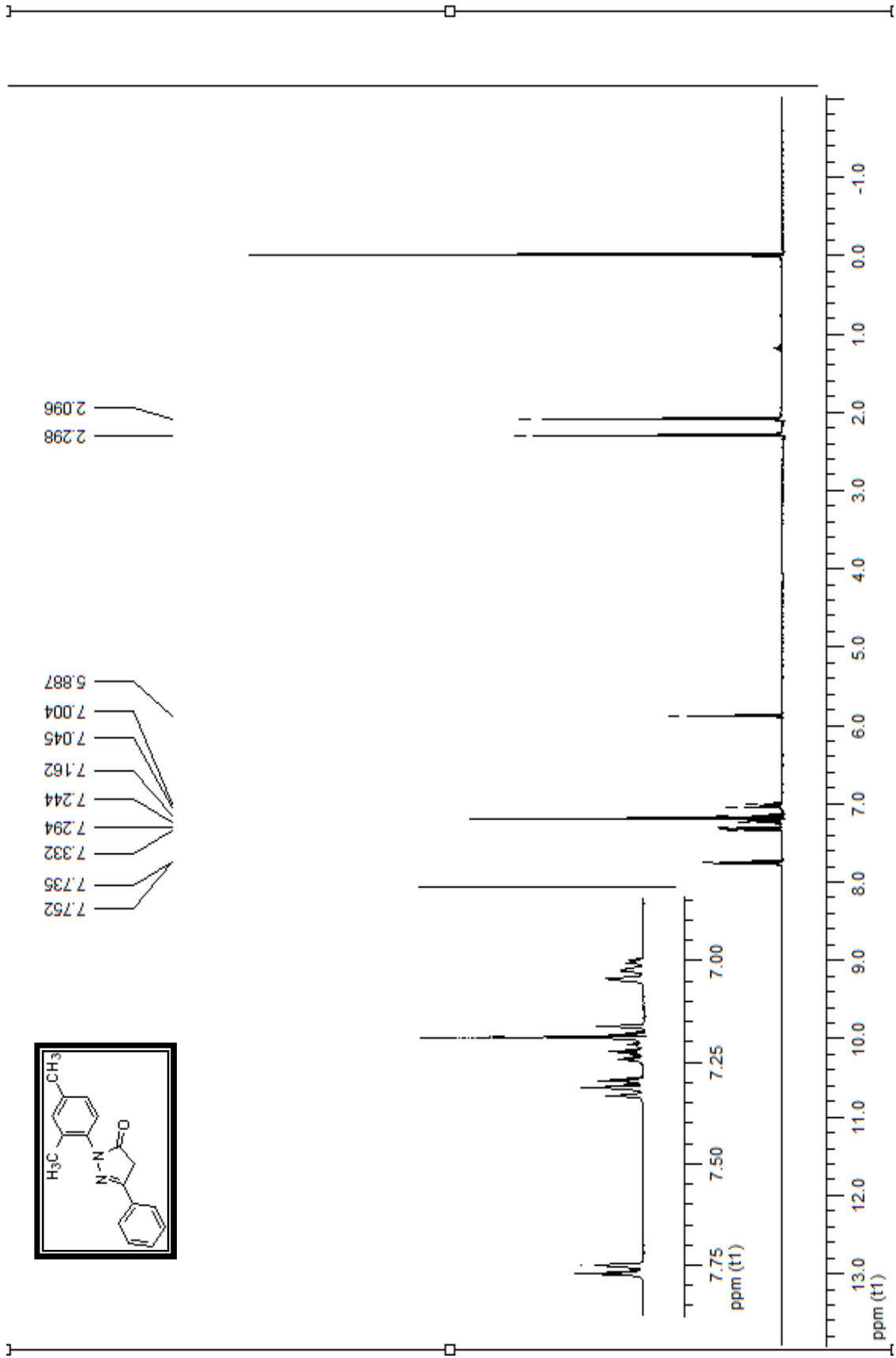
ESI-MS (m/z): 283 (M⁺+19), 308 (M⁺+44).

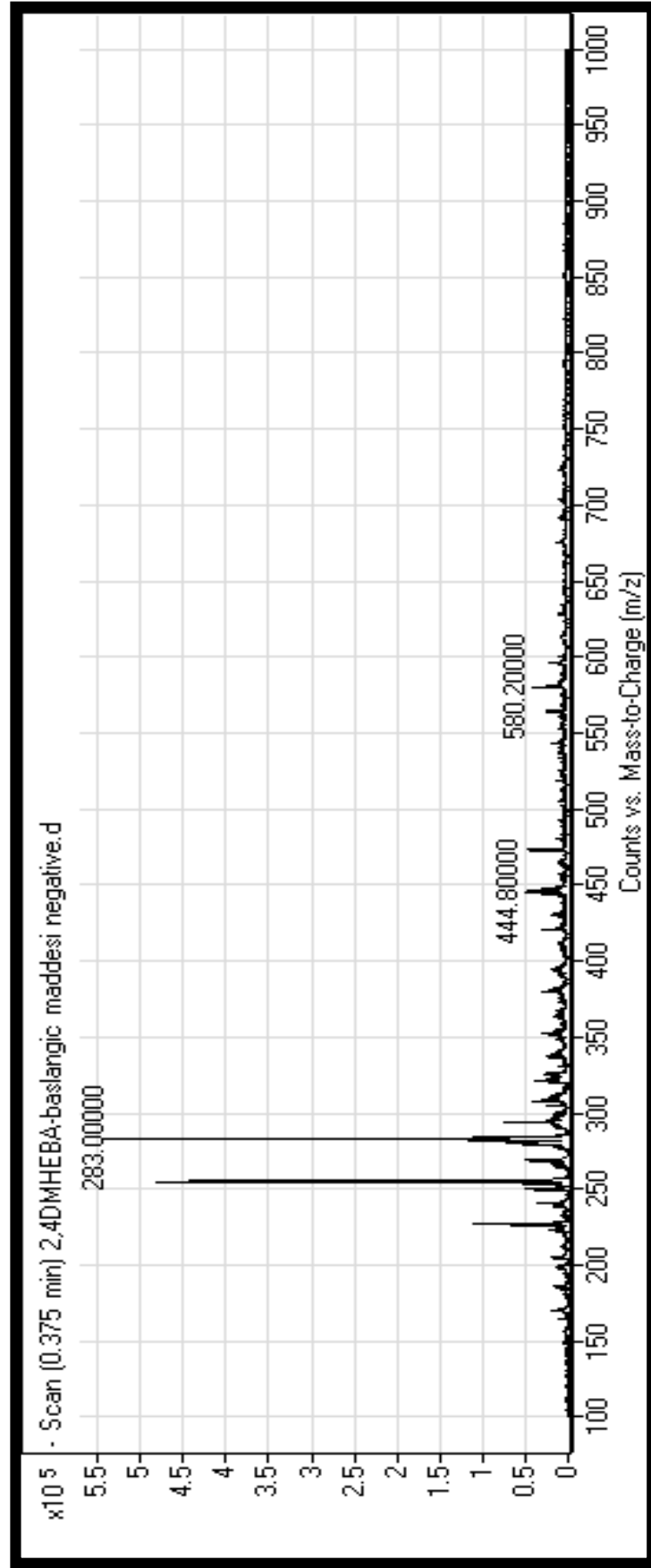


Şekil 8.49 Bileşik 11'in UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.50 Bileşik 11'in FTIR spektrumu (ATR).

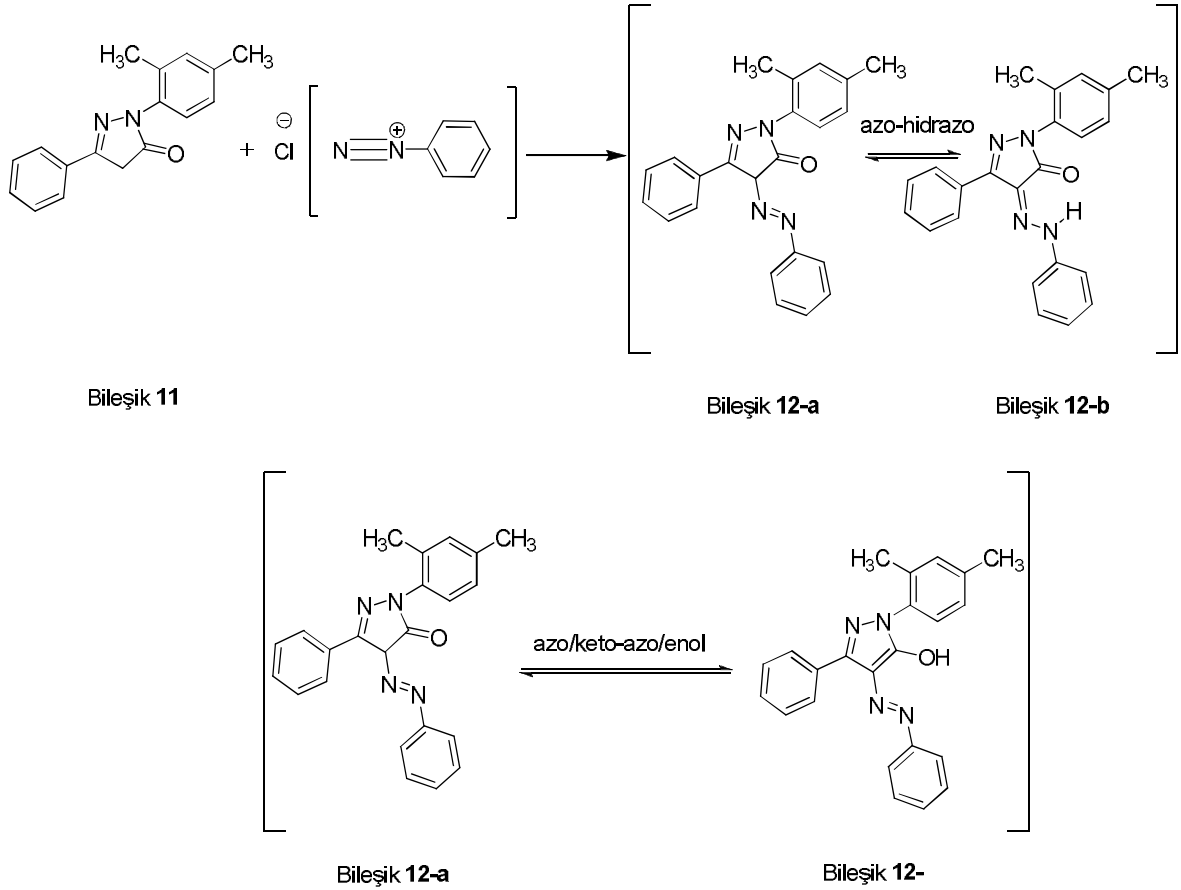
Şekil 8.51 Bileşik **11**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.52 Bileşik **11**'in ESI-MS spektrumu.

8.6. Bileşik 11 ile Hazırlanan Boyarmaddeler

8.6.1 1-(2,4-Dimetilfenil)-3-fenil-4-(fenildiazenil)-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 12, C₂₃H₂₀N₄O)

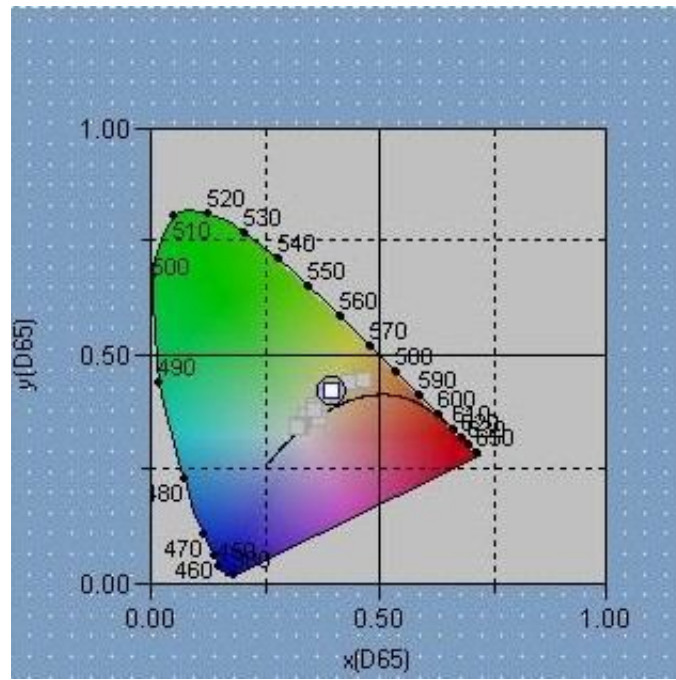


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 11'e (200 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 165.5 mg) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözlemlendiğinde, taze hazırlanmış olan diazonyum tuzu (177.6 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 1.5 saat süreyle buzda karıştırıldı. Çözücüsü uçurulan madde 3:1 *n*-hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Koyu turuncu renkli kristaller, en:131 °C, verim = % 58, R_f: 0.76 (3:1 *n*-hekzan/etil asetat).



Şekil 8.53 Bileşik 12'nin renk görünümü.



Şekil 8.54 Bileşik 12'nin xy renksellik diyagramı.

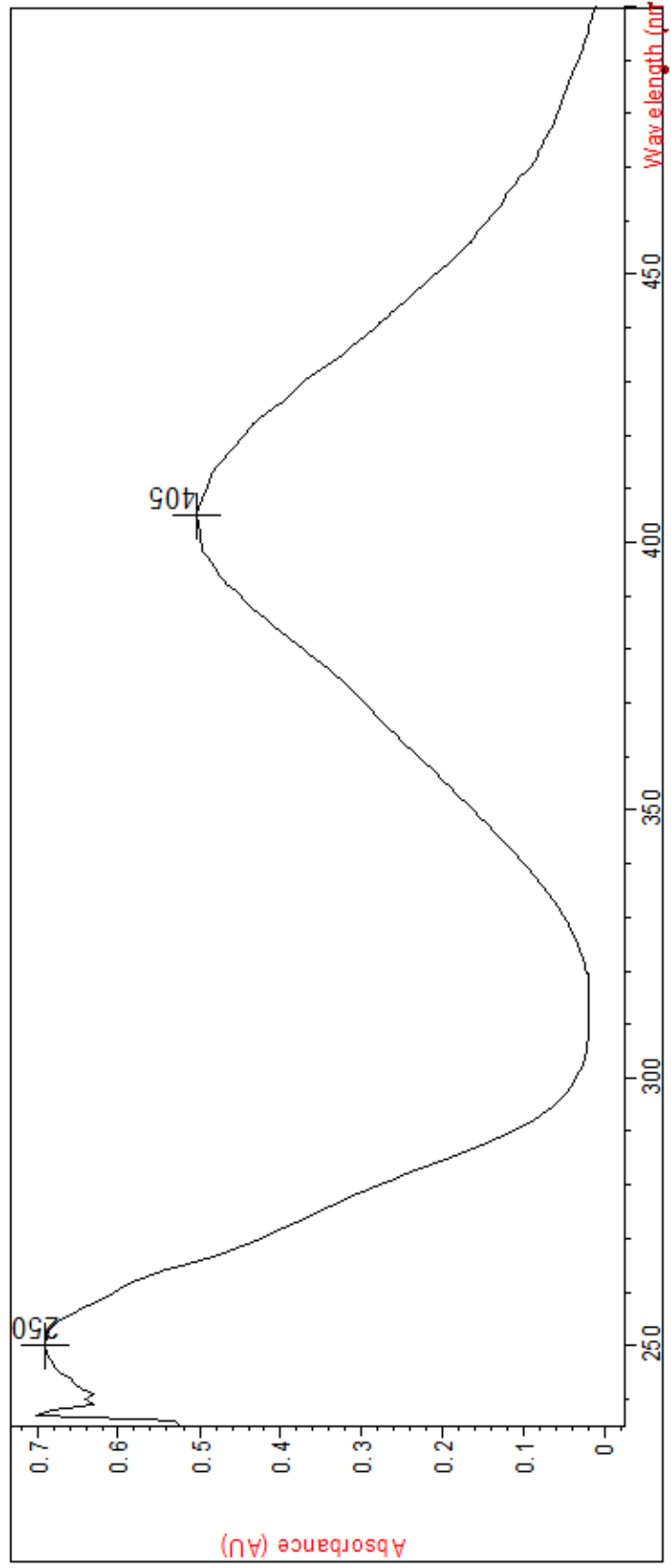
8.6.1.1 Bileşik 12'nin Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 250, 405 nm.

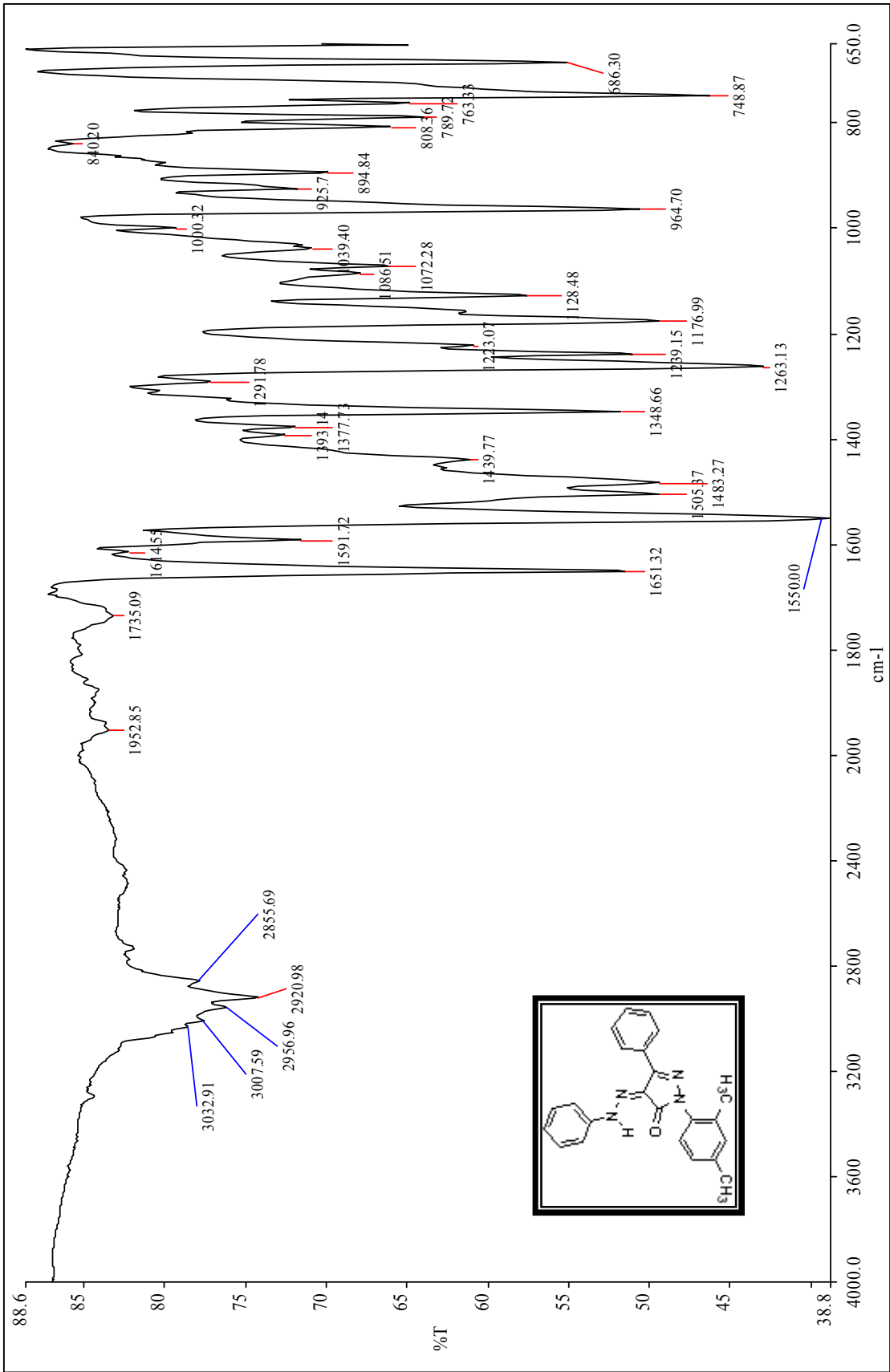
FTIR (ATR) : ν = 3012 (aromatik, =C-H gerilimi), 2956, 2920 ve 2855 (alifatik, C-H gerilimleri), 1651 (C=O gerilimi), 1591 ve 1551 (C=C ve C=N gerilimleri), 1483, 1439 ve 1377 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 964 (C-N salınımı), 686 ve 656 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃), 7.03-7.12 (m, 3H, ar), 7.15-7.25 (m, 3H, ar), 7.34-7.46 (m, 5H, ar), 8.16 (d, J = 6.2 Hz, 2H, ar), 13.95 (brs, 1H, NH) ppm.

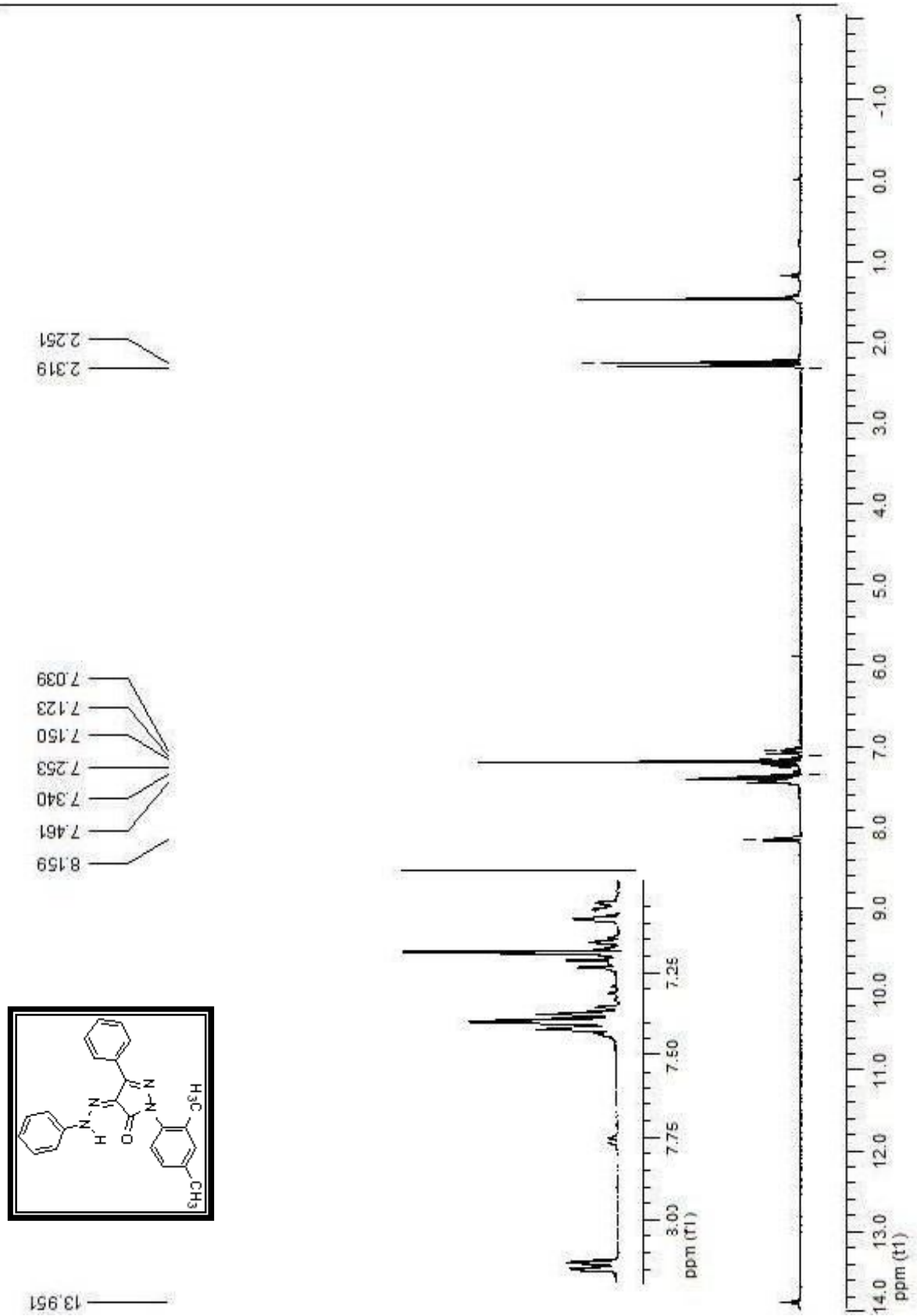
ESI-MS (m/z): 368 (M⁺), 367 (M⁺-1).

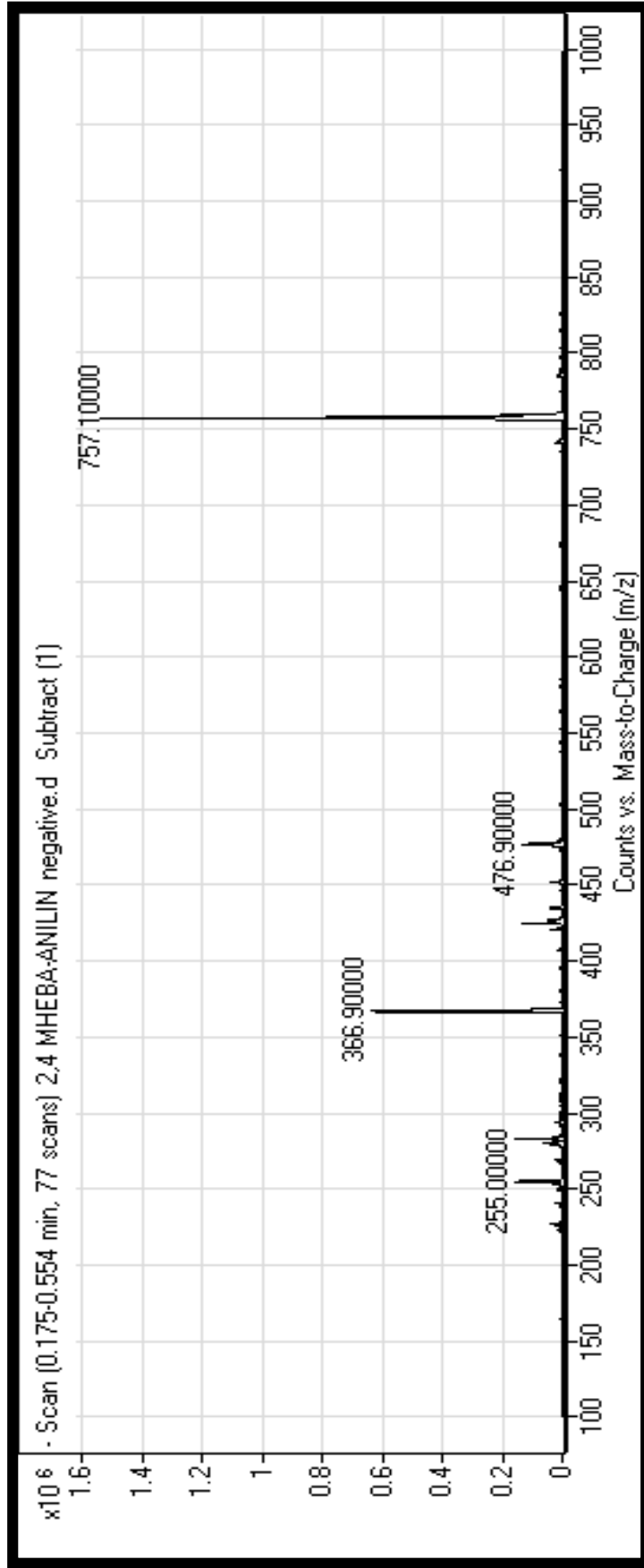


Şekil 8.55 Bileşik **12**'nin UV spektrumu (CHCl₃).



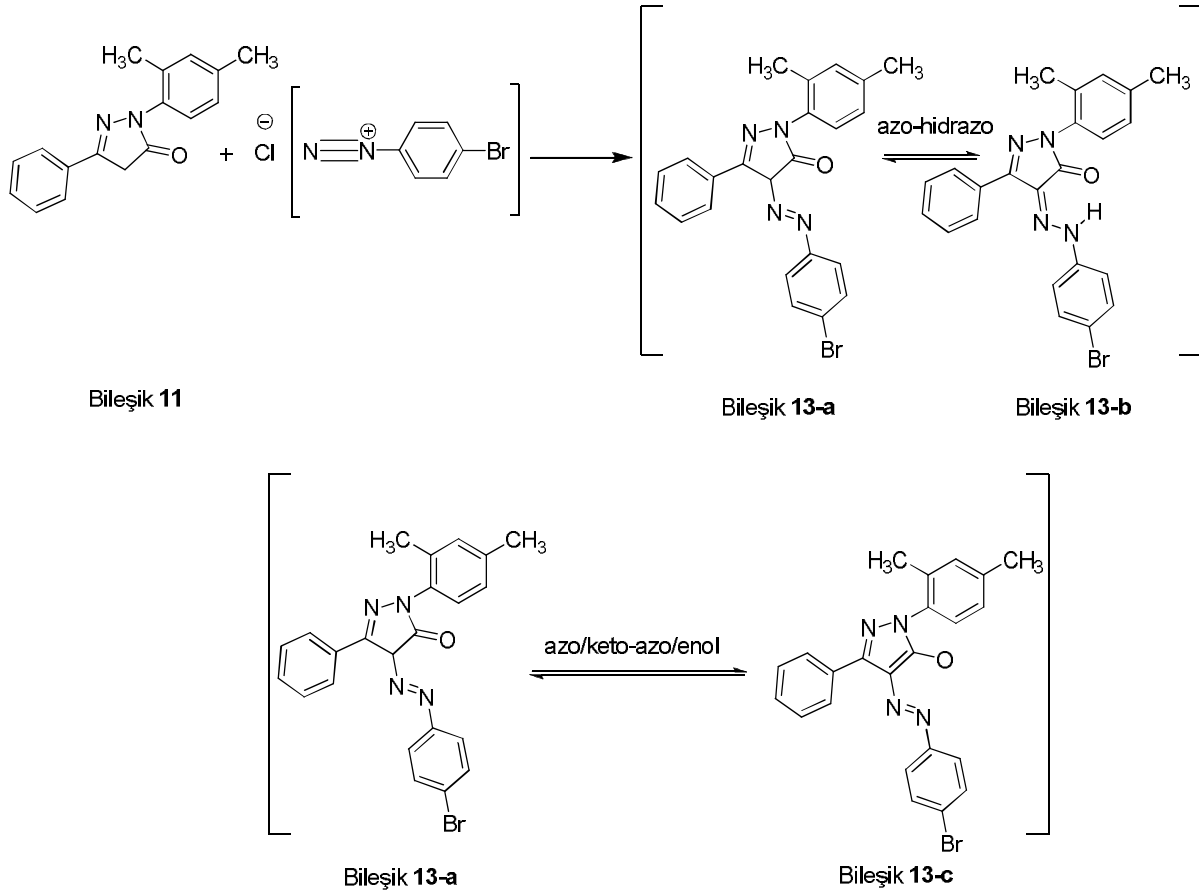
Şekil 8.56 Bileşik 12'nin FTIR spektrumu (ATR).

Şekil 8.57 Bileşik **12**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



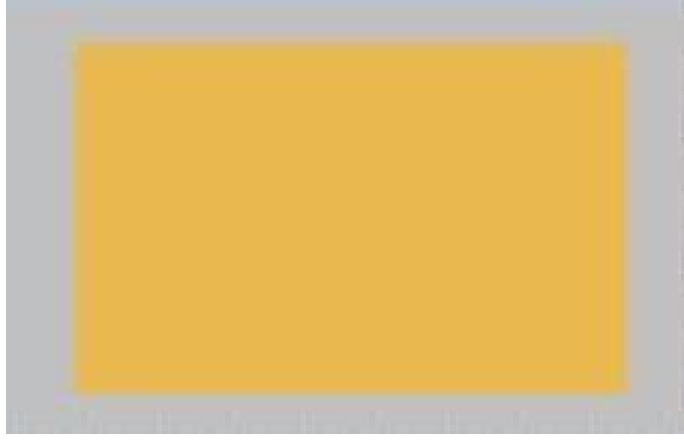
Şekil 8.58 Bileşik **12**'nin ESI-MS spektrumu.

8.6.2 4-[(4-Bromofenil)diazenil]-1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1H-pirazol-5(4H)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 13, C₂₃H₁₉BrN₄O)

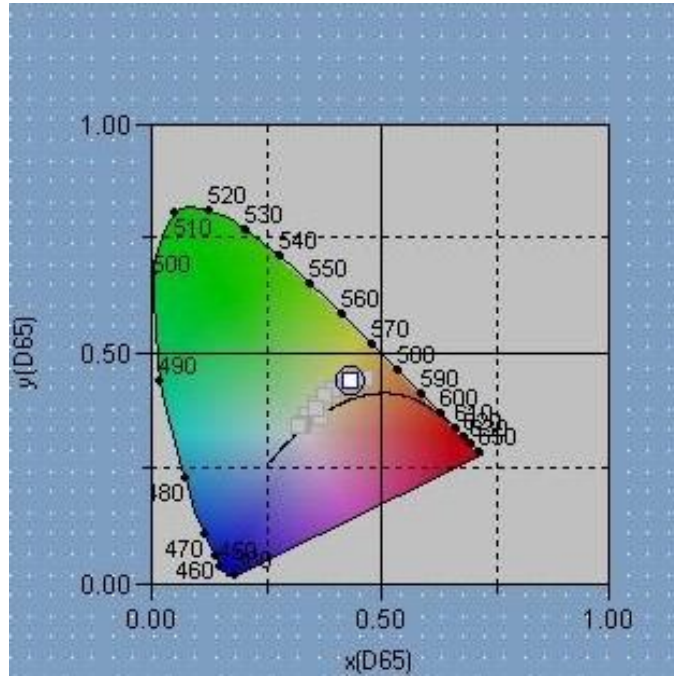


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 11'e (200 mg, 10 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 165.5 mg) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözlemlendiğinde, taze hazırlanmış olan diazonyum tuzu (177.6 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 2 saat süreyle buzda karıştırıldı. Elde edilen madde bir gece buzdolabında bekletildi. Çöken kısım soğuk etanolla 2 defa yıkandı, krozeden süzüldü ve bir gece oda sıcaklığında bekletilerek kurutuldu.

Turuncu renkli kristaller, en:294 °C, verim = % 73, R_f: 0.79 (3:1 *n*-hekzan/etil asetat).



Şekil 8.59 Bileşik **13**'ün renk görünümü.



Şekil 8.60 Bileşik **13**'ün xy renk diyagramı.

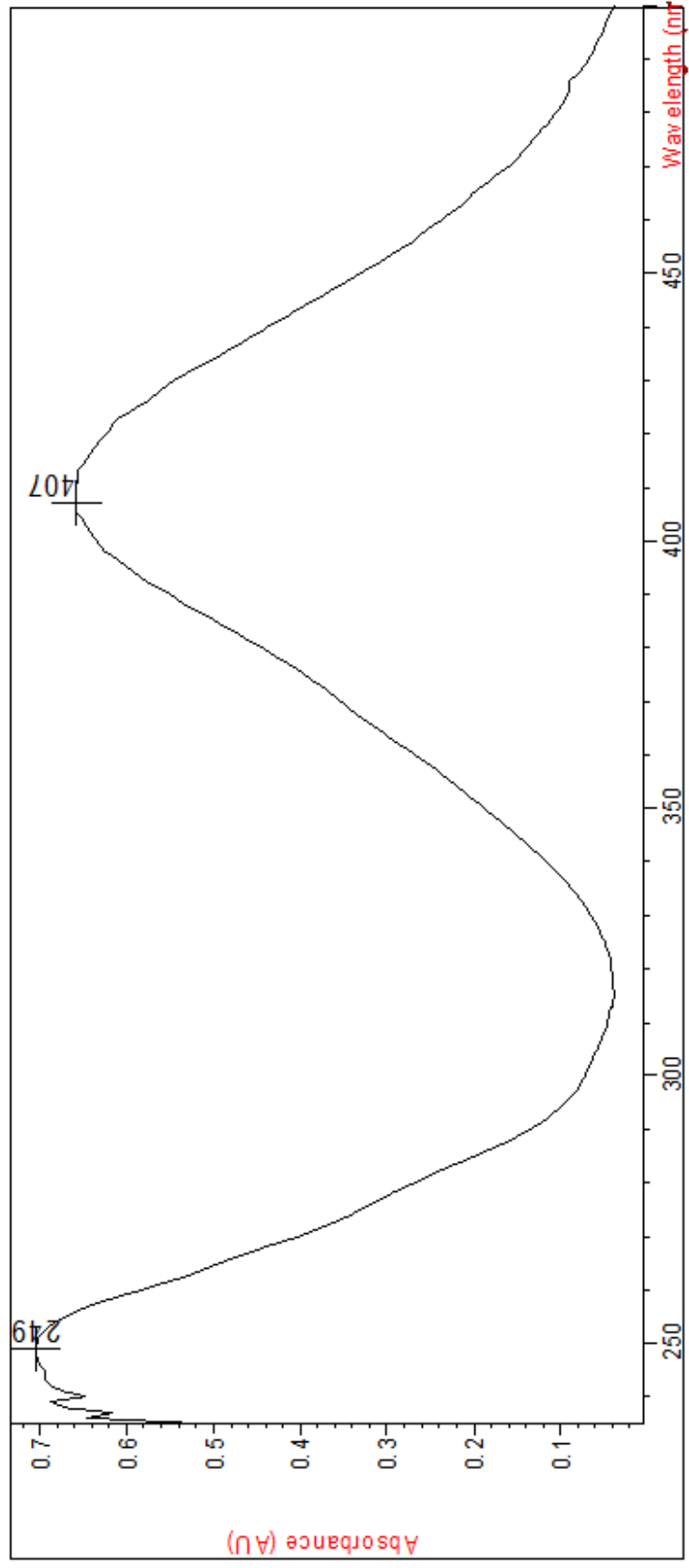
8.6.2.1 Bileşik 13'ün Spektral Verileri:

UV-visible (in CHCl₃): λ_{max} = 249, 407 nm.

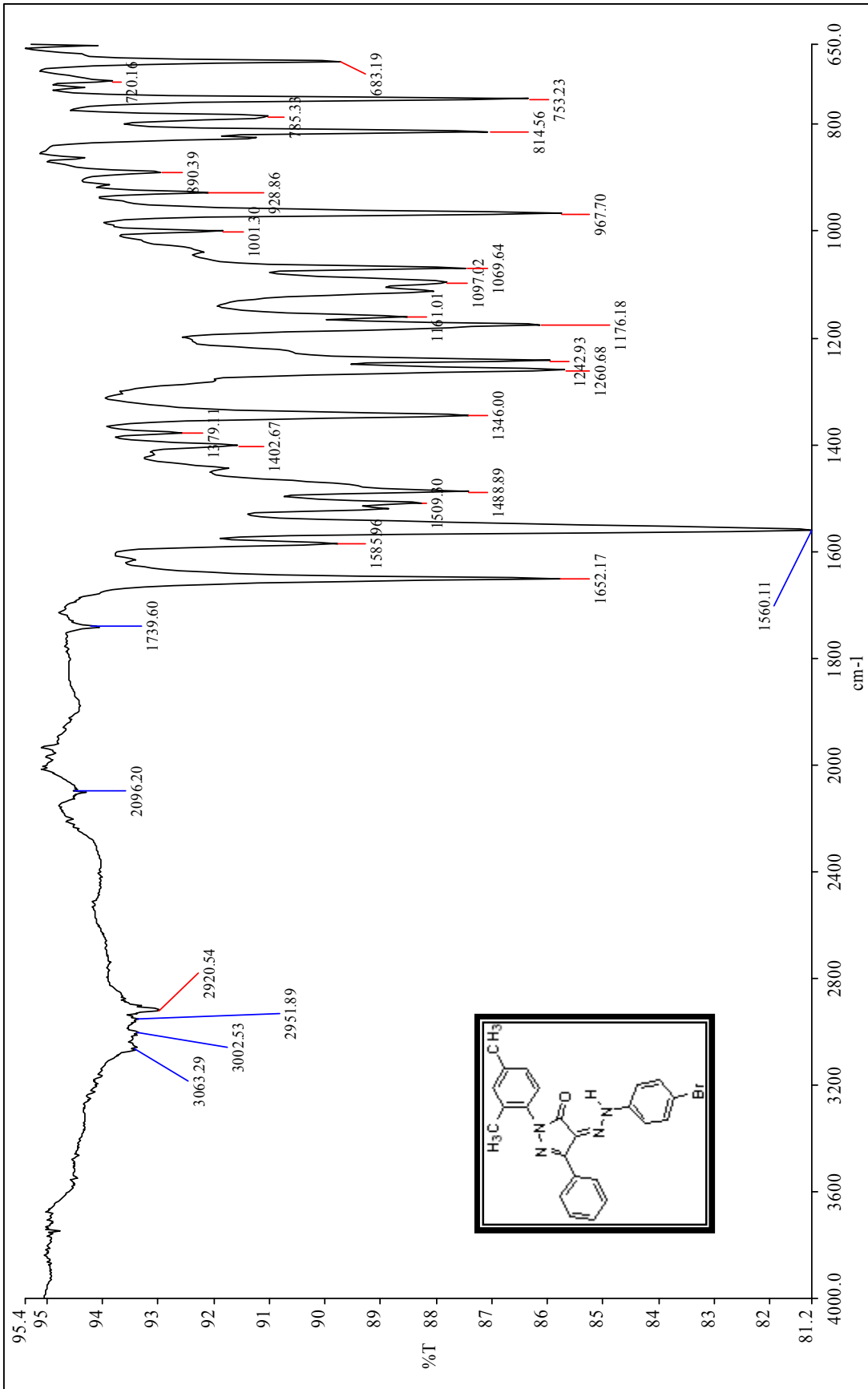
FTIR (ATR) : ν = 3063 ve 3002 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2956 ve 2920 (alifatik, C-H gerilimleri), 1652 (C=O gerilimi), 1585 ve 1560 (C=C ve C=N gerilimleri), 1509, 1488 ve 1346 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 967 (C-N salınımı), 820 ve 814 (1,2,4-trisubstitue aromatik halka, düzlem dışı eğilimleri), 753 (1,4-disubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri), 683 ve 660 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃), 7.10-7.15 (m, 1H, ar), 7.26-7.29 (m, 2H, ar), 7.34 (d, J = 9.4 Hz, 2H, ar), 7.45-7.51 (m, 3H, ar), 7.55 (d, J = 8.60 Hz, 2H, ar), 8.17 (dd, J =1.6; 7.8 Hz, 2H, ar), 13.98 (brs, 1H, NH) ppm.

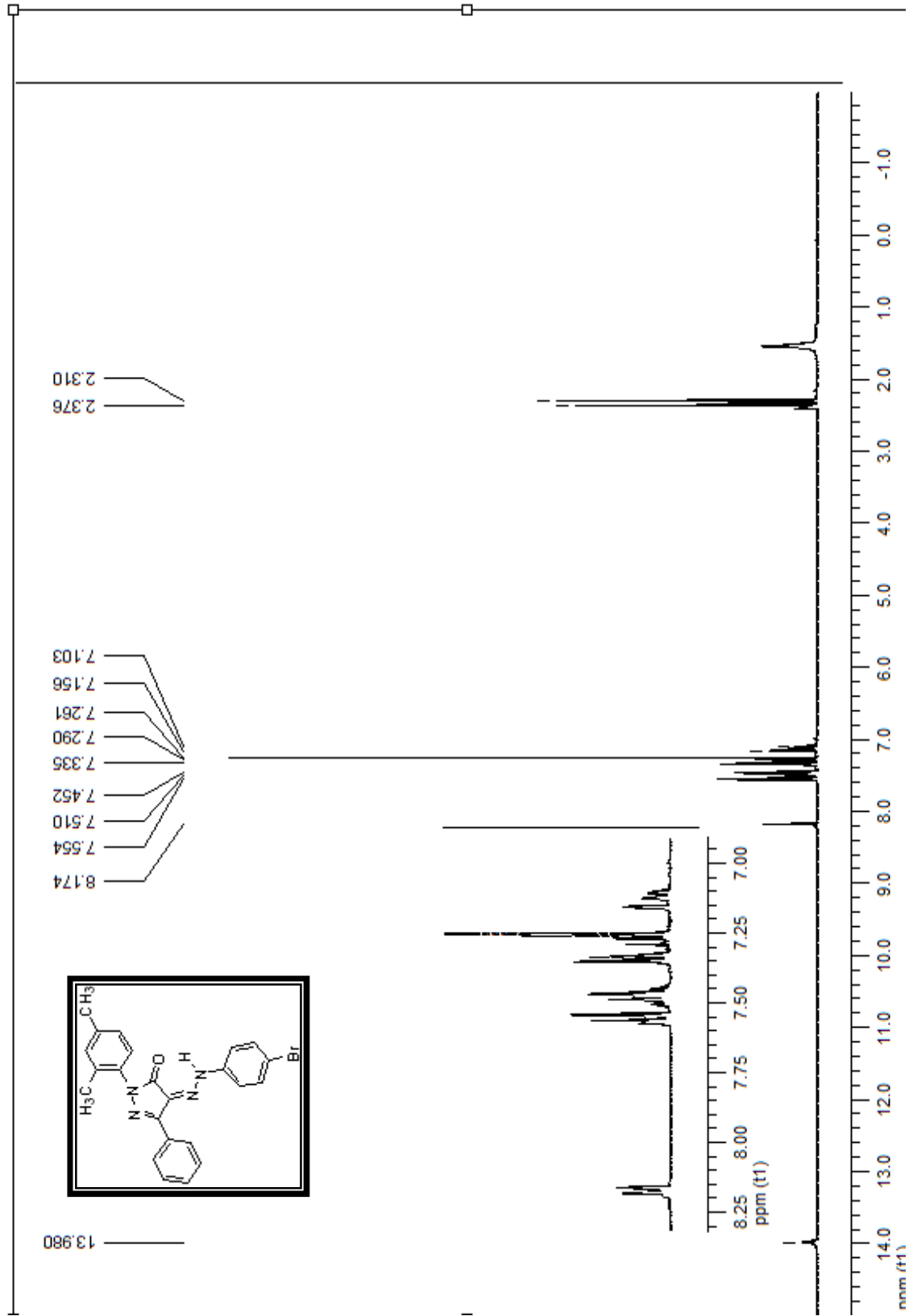
ESI-MS (m/z): 446 (M⁺), 445 (M⁺-1).



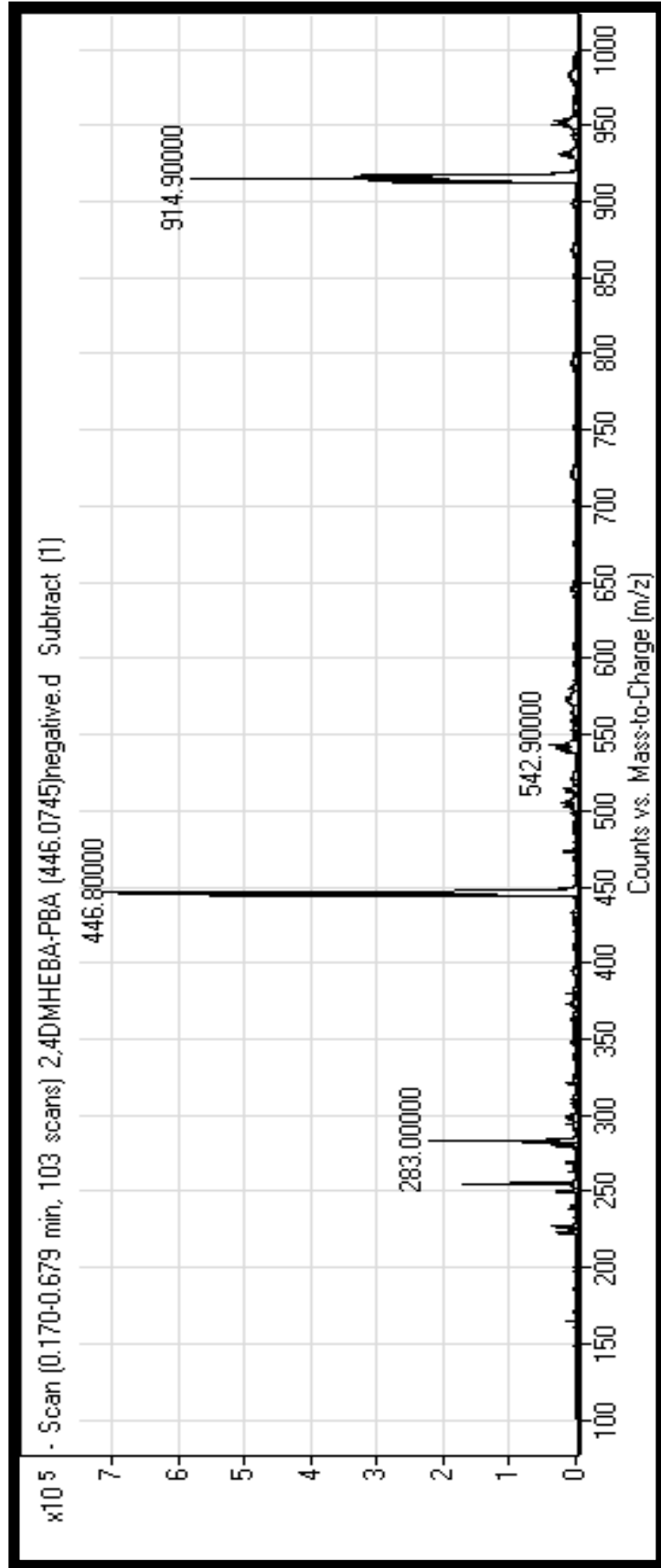
Şekil 8.61 Bileşik **13**'ün UV spektrumu (CHCl₃).



Şekil 8.62 Bileşik 13'ün FTIR spektrumu (ATR).

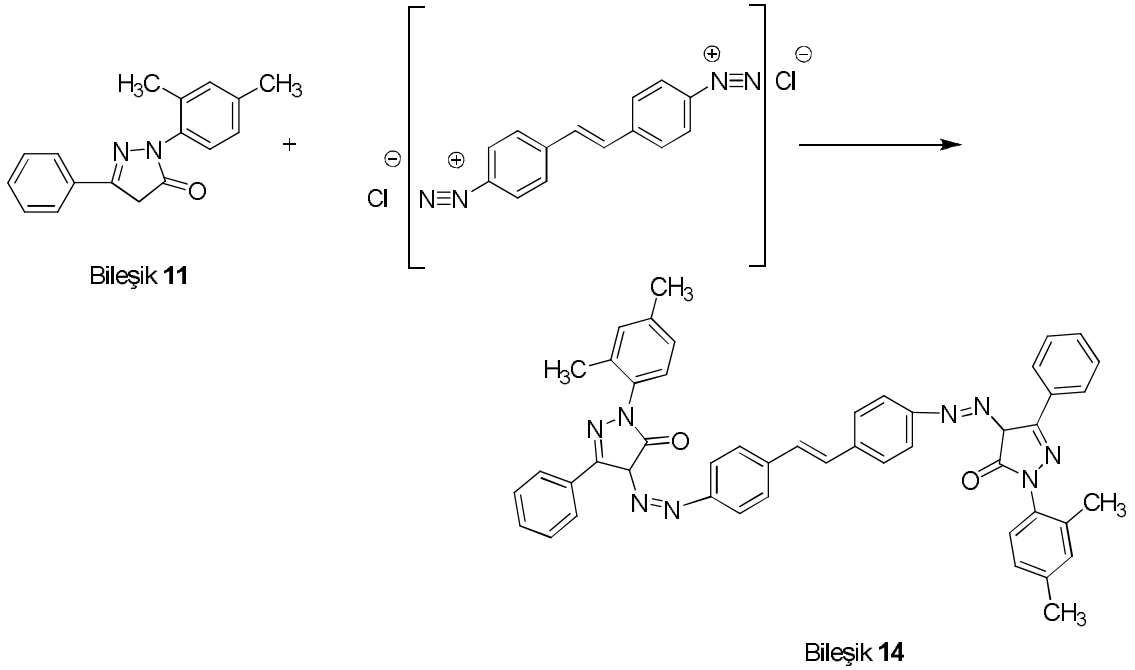


Şekil 8.63 Bileşik **13**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.64 Bileşik **13**'ün ESI-MS spektrumu.

8.6.3 4,4'-[4,4'-(Eten-1,2-diil)bis(4,1-fenilen)]bis(diazen-2,1-diil)bis[1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on] Bileşğinin Hazırlanması (Bileşik 14, C₄₈H₄₀N₈O₂)

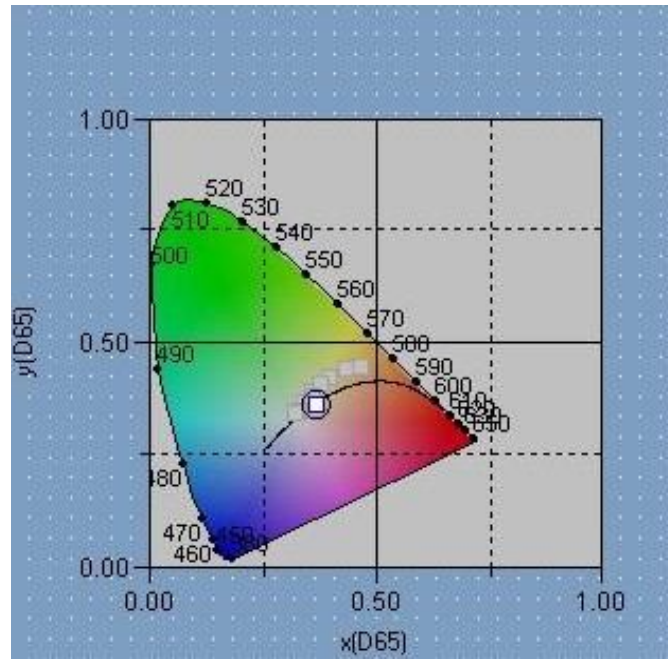


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 11'e (200 mg, 20 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 109.9 mg) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözleendiğinde, 4,4'-diaminostilbenden hazırlanmış olan diazonyum tuzu (115.5 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 2 saat süreyle buzda karıştırıldı. Çöken madde süzöldü, soğuk eterle iki kez yıkandı, kurutuldu.

Kırmızı renkli kristaller, en:255 °C, verim = % 69, R_f: 0.85 (1:1 etil asetat/ *n*-hekzan).



Şekil 8.65 Bileşik 14'ün renk görünümü.



Şekil 8.66 Bileşik 14'ün xy renksellik diyagramı.

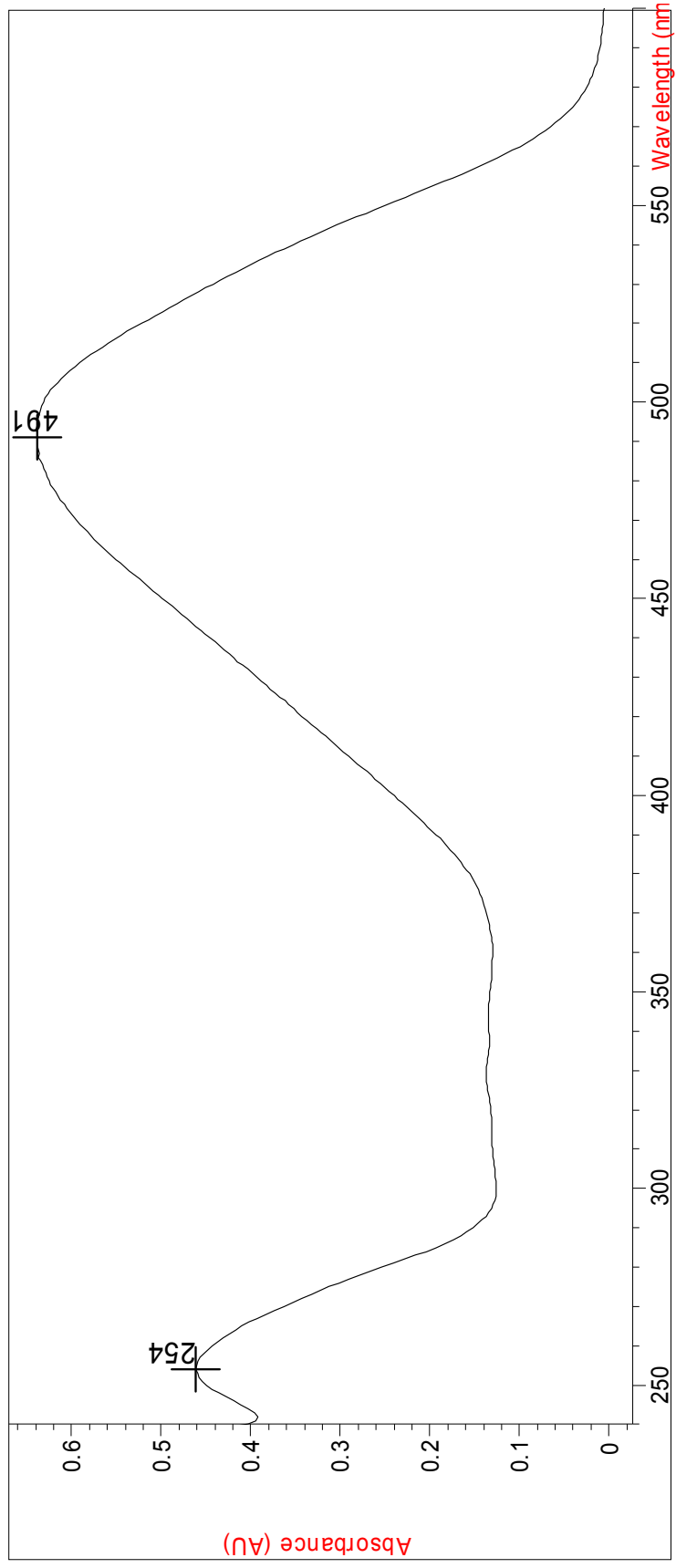
8.6.3.1 Bileşik 14'ün Spektral Verileri:

UV-visible (CHCl₃): λ_{max} = 254, 491 nm.

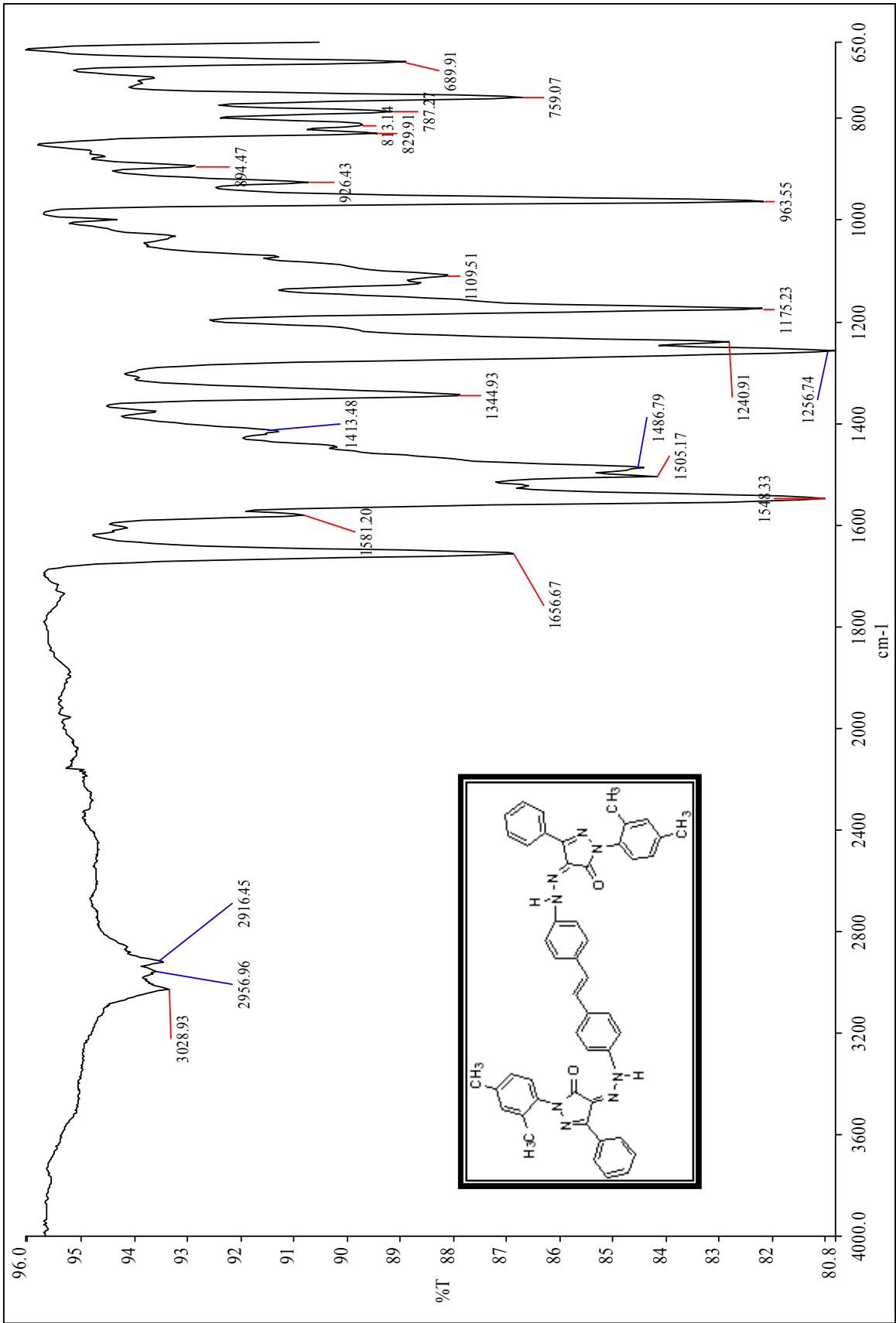
FTIR (ATR) : ν = 3028 (aromatik, =CH gerilimi), 2956 ve 2916 (alifatik, C-H gerilimleri), 1656 (C=O gerilimi), 1581 ve 1548 (C=C ve C=N gerilimleri), 1505, 1486 ve 1344 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1109 (C-N salınımı), 759 (1,4-disubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri), 689 ve 651 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.32 (s, 6H, CH₃), 2.37 (s, 6H, CH₃), 7.11-7.16 (m, 6H, ar ve =CH), 7.25-7.30 (m, 6H, ar), 7.47-7.49 (m, 8H, ar), 7.60 (d, J =8.5 Hz, 2H, ar), 8.20-8.22 (d, J =7.2 Hz, 4H, ar), 14.01 (s, 2H, NH) ppm.

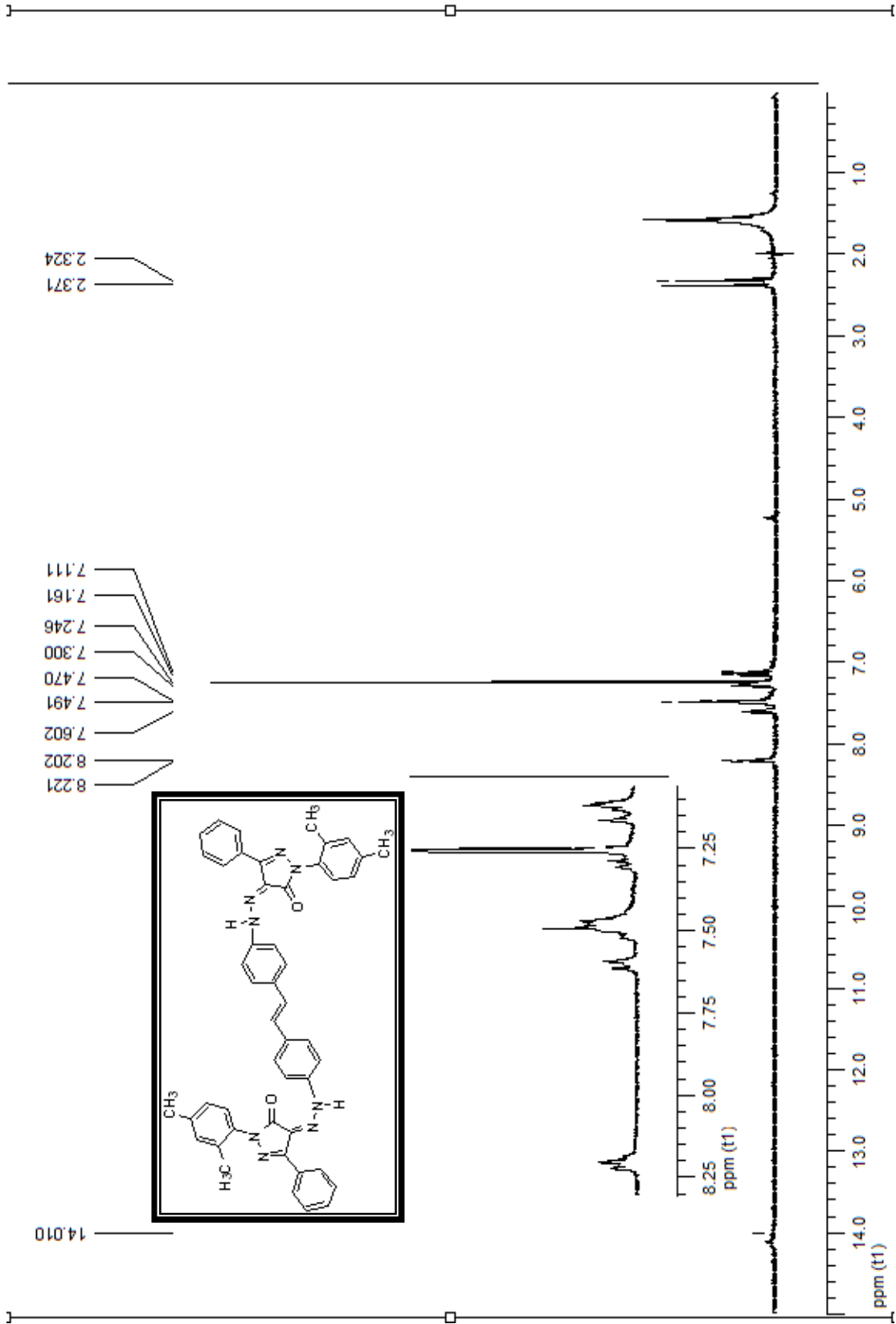
ESI-MS (m/z): 760 (M⁺), 759 (M⁺ -1).



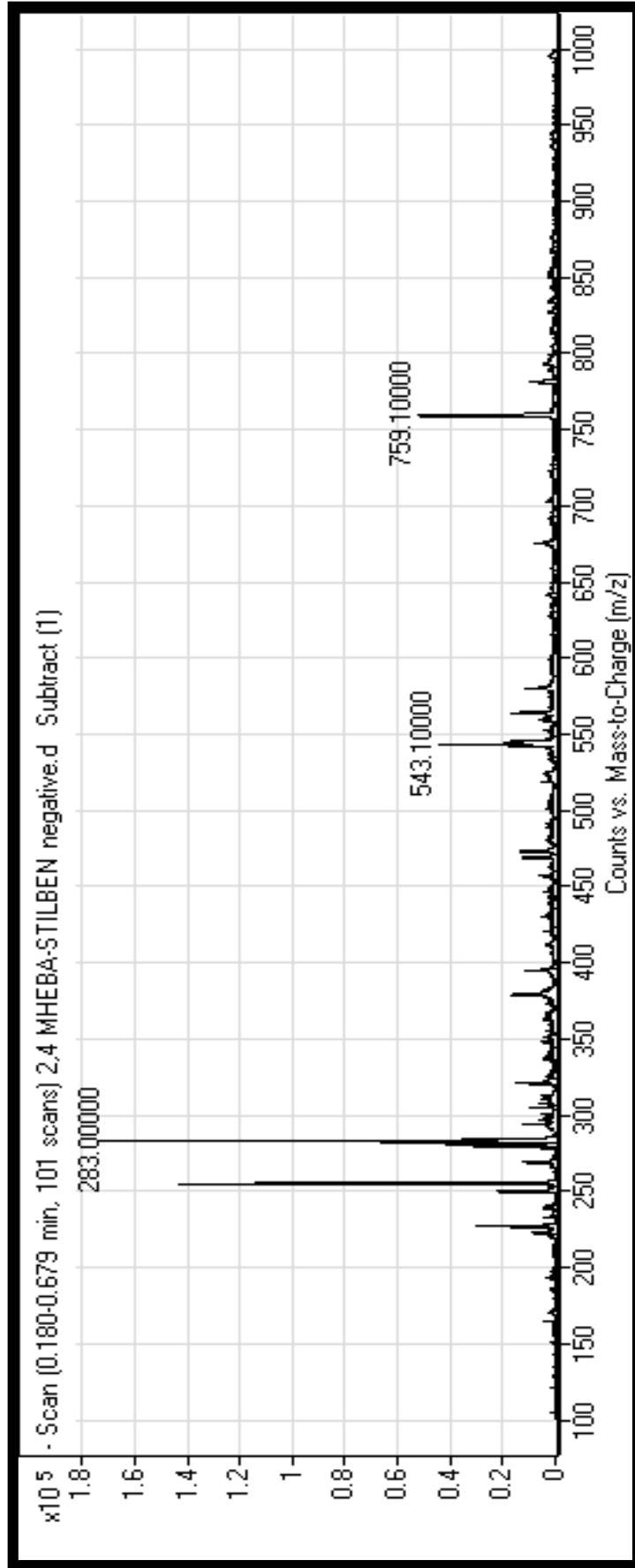
Şekil 8.67 Bileşik **14**'ün UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.68 Bileşik 14'ün FTIR spektrumu (ATR).

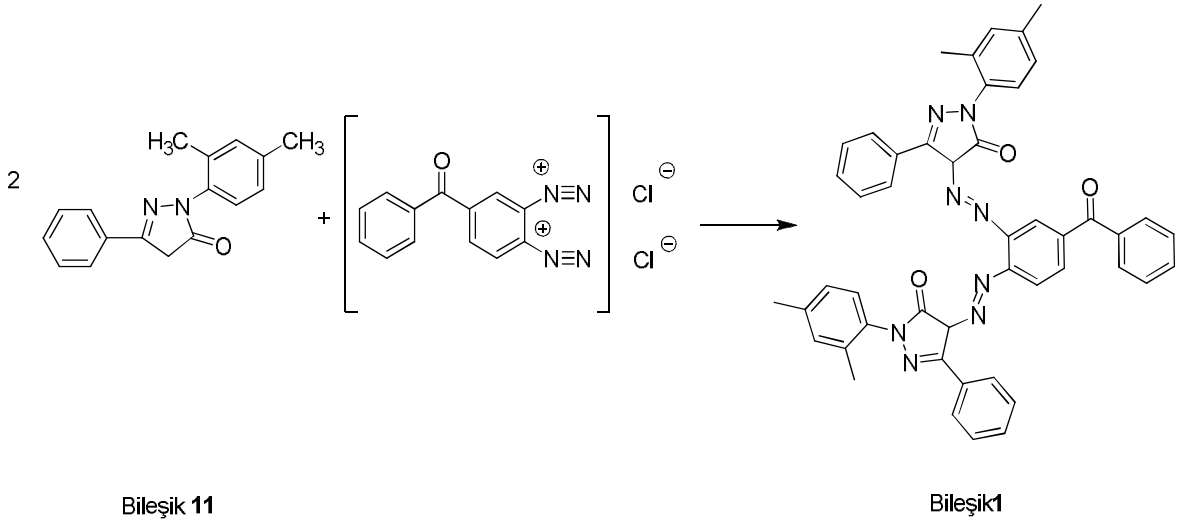


Şekil 8.69 Bileşik **14**'ün ^1H NMR spektrumu(CDCl_3).



Şekil 8.70 Bileşik 14'ün ESI-MS spektrumu.

8.6.4 4,4'-(4-benzoil-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil)bis[1-(2,4-dimetilfenil)-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on] Bileşiminin Hazırlanması (Bileşik 15, C₄₇H₃₈N₈O₃)

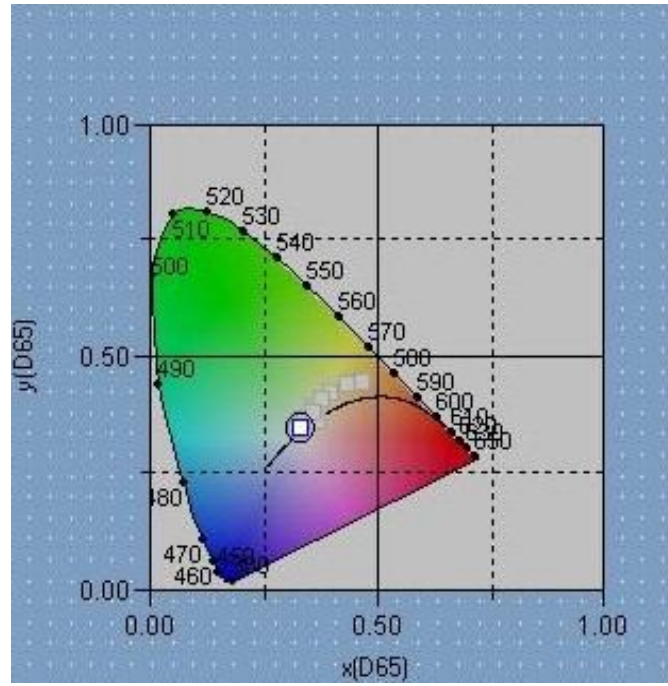


0-5°C Sıcaklıkta, tek boyunlu balon içerisinde, etanol (15 mL) ile çözülmüş, karışmakta olan Bileşik 11'e (200 mg, 20 mmol) asidik protonu kopartmak için KOH (40 mmol, 109.9 mg) katıldı. Maddede renk koyulaşması gözleendiğinde, 3,4-diamino benzofenon hazırlanmış olan diazonyum tuzu (116.3 mg, 10 mmol) eklendi, reaksiyon 2 saat süreyle buzda karıştırıldı. 1:1 Etil asetat/*n*-hekzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Turuncu renkli kristaller, en:95-97 °C, verim = % 73, R_f: 0.86 (2:1 etil asetat/ *n*-hekzan).



Şekil 8.71 Bileşik 15'in renk görünümü.



Şekil 8.72 Bileşik 15'in xy renksellik diyagramı.

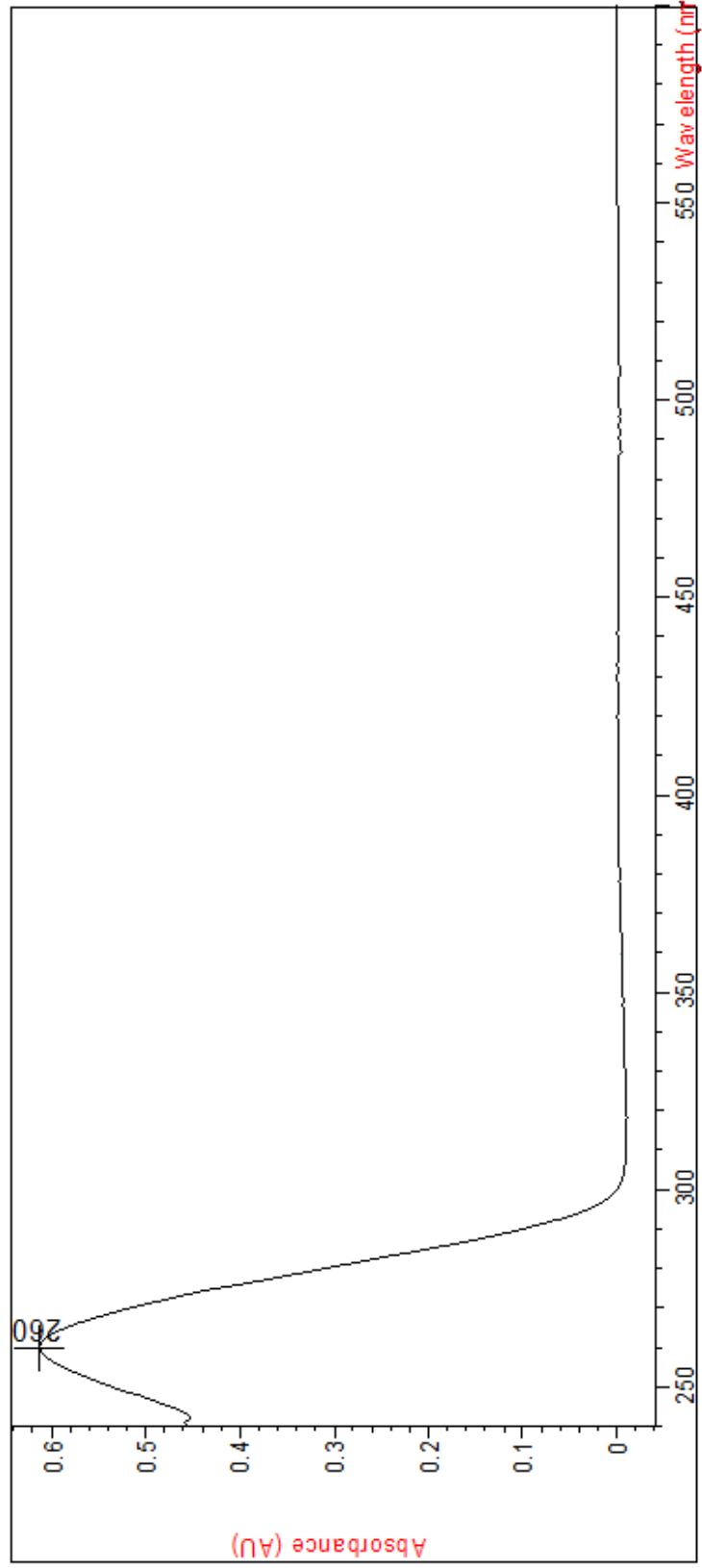
8.6.4.1 Bileşik 15'in Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 260 nm.

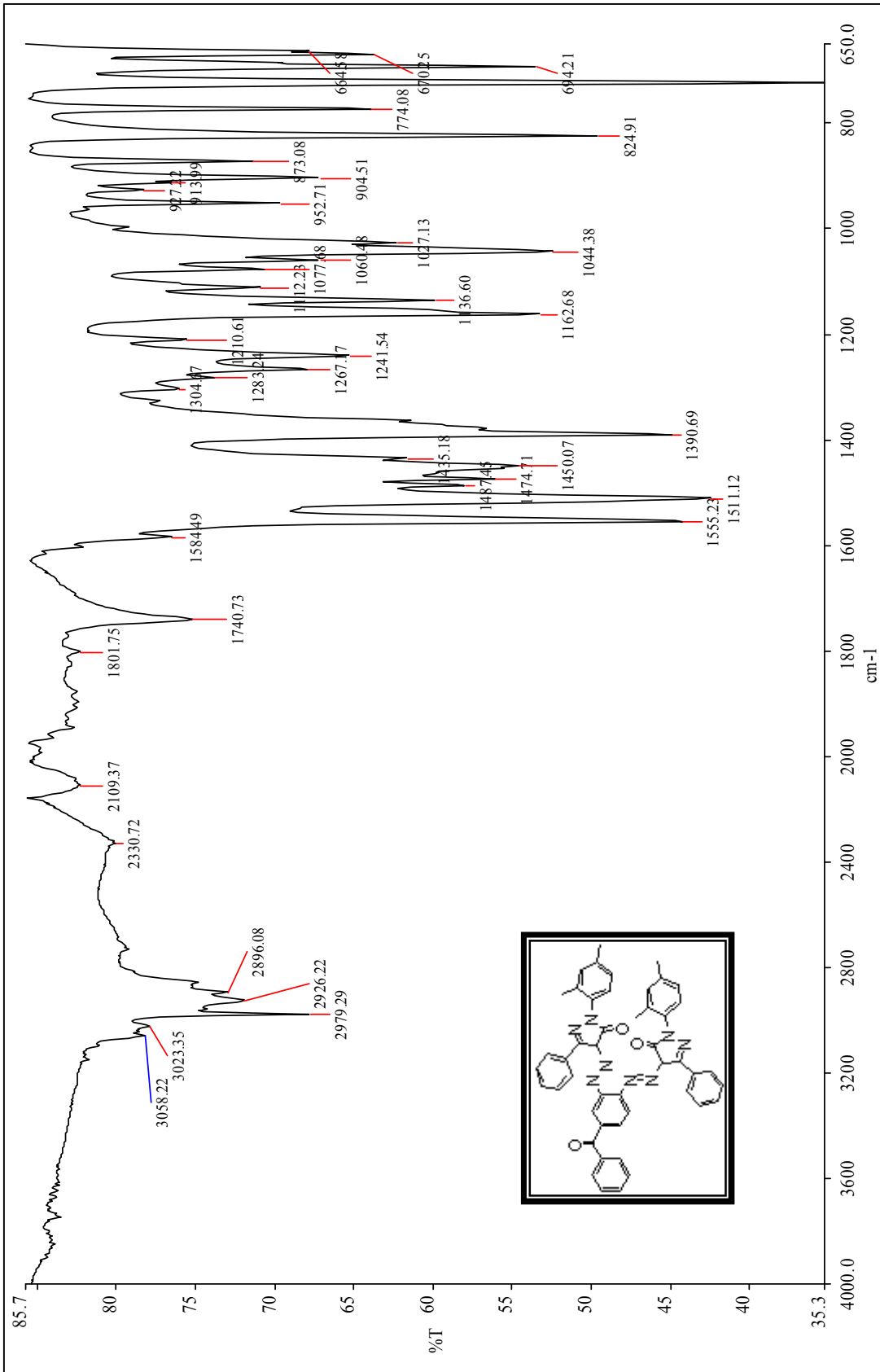
FTIR (ATR) : ν = 3058 ve 3023 (aromatik, =CH gerilimleri), 2982, 2979, 2926, 2896 ve 2850 (alifatik, C-H gerilimleri), 1584 ve 1555 (C=O gerilimleri), 1511 (C=C ve C=N gerilimi) 1474, 1450 ve 1390 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1162 (C-N salınımı), 694 ve 670 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.17 (s, 6H, CH₃), 2.37 (s, 6H, CH₃), 5.96 (brs, 2H, OH), 7.08-7.12 (m, 4H, ar), 7.23-7.26 (m, 8H, ar), 7.28-7.31 (m, 4H, ar), 7.37-7.40 (m, 4H, ar), 7.82-7.84 (d, J = 7.9 Hz, 4H, ar) ppm.

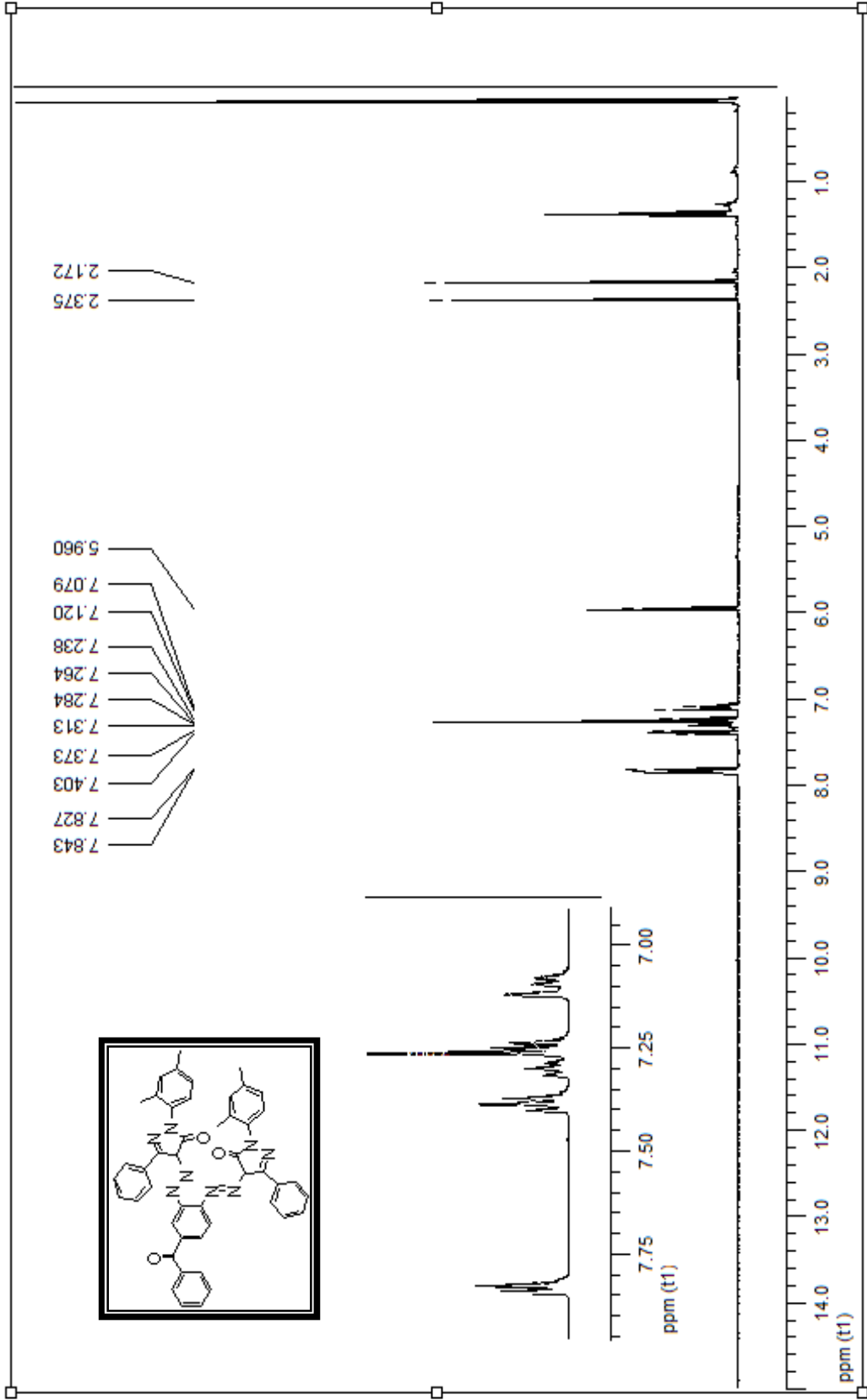
ESI-MS (m/z): 292 (M⁺-1)-C₁₇H₁₅N₄O⁺; 263 C₁₇H₁₅N₂O⁺; 180 (C₆H₄C=OC₆H₄)⁺; 105 C₆H₃(CH₃)₂⁺; 77 C₆H₅⁺



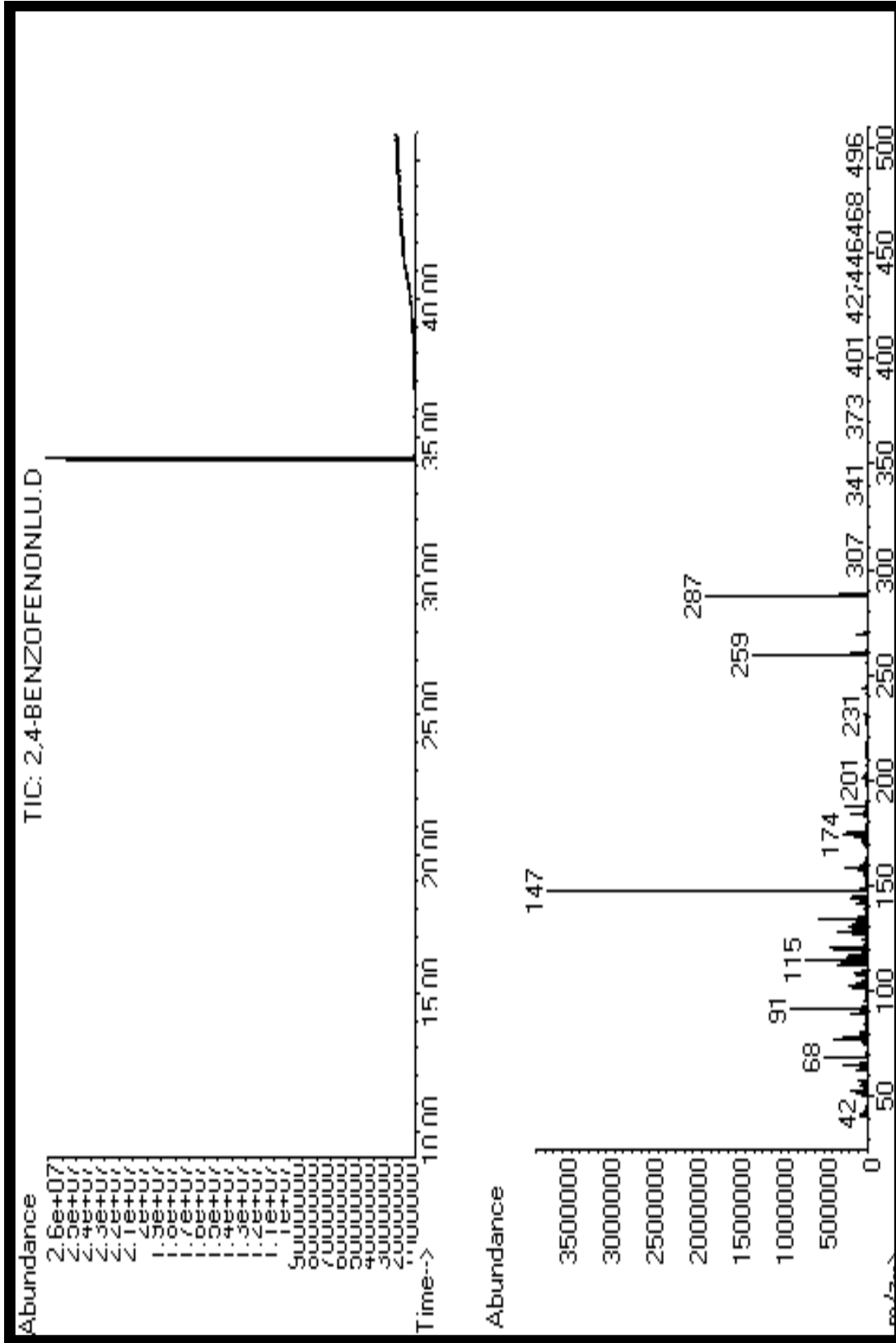
Şekil 8.73 Bileşik **15**'in UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.74 Bileşik 15'in FTIR spektrumu (ATR).



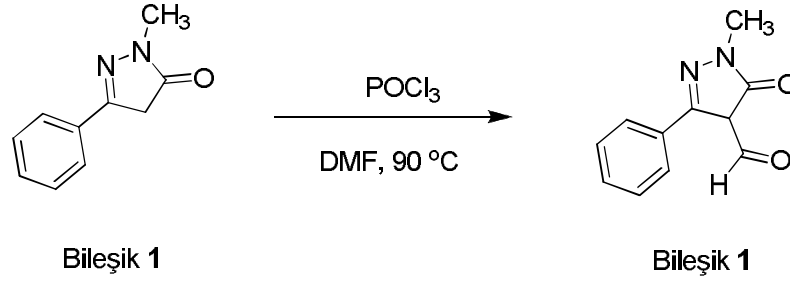
Şekil 8.75 Bileşik **15**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.76 Bileşik **15**'in GC-MS spektrumu.

8.7 Pirazolon-5-karbaldehid'in Hazırlanması

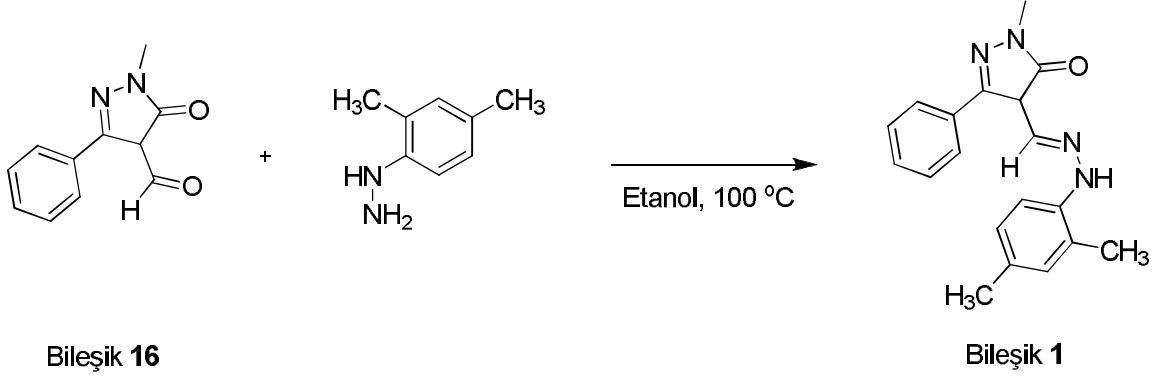
8.7.1 Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan 1-metil-5-okso-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-4-karbaldehid Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 16, C₁₁H₁₀N₂O₂)



Bileşik 1 DMF (0.05 mol, 10 cm³) içerisinde çözüldü ve 0 °C'ye soğutuldu. Üzerine sıcaklık 10-20 °C olacak şekilde POCl₃ damlatıldı. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı su banyosunda 90 °C'de 1.5 saat ısıtıldı. Madde buzlu suya döküldü, çöken kısım süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve kuruması için bekletildi(Surati vd., 2008).

8.7.2 Bileşik 16'dan Hazırlanan Boyarmaddeler

8.7.2.1 4-[(2-(2,4-Dimetilfenil)hidrazono)metil]-1-metil-3-fenil-1*H*-pirazol-5(4*H*)-on Bileşiğinin Hazırlanması (Bileşik 17, C₁₉H₂₀N₄O)

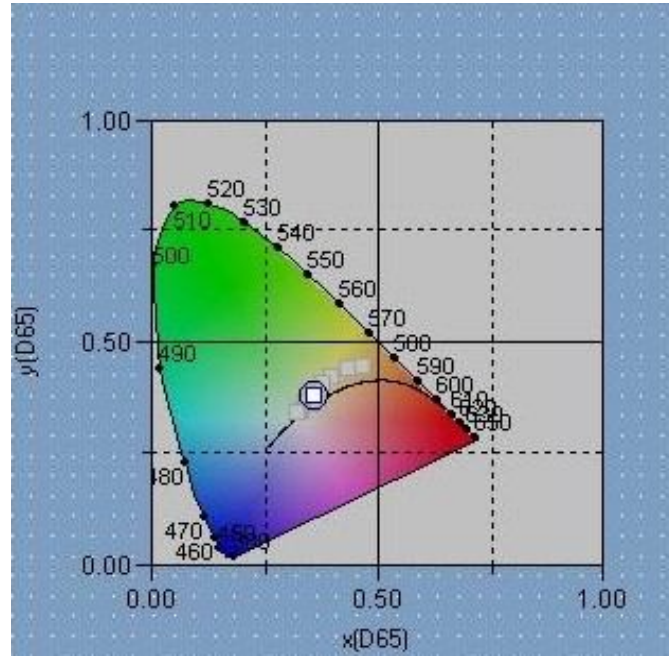


Bileşik 16 (150 mg) ve 2,4-dimetilfenil hidrazin bileşikleri etanol (15 mL) içerisinde çözüldükten sonra kaynama sıcaklığına gelmesi beklendi. Daha sonra az bir miktar kızdırılmış K₂CO₃ eklendi. Reaksiyon 4 saat kaynatıldı, çözücü vakumla uçuruldu. Elde edilen katı madde 2:1 *n*-hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Turuncu yağmsı, verim = % 48, R_f: 0.24 (1:1 etil asetat/ *n*-hekzan).



Şekil 8.77 Bileşik 17'nin renk görünümü.



Şekil 8.78 Bileşik 17'nin xy renksellik diyagramı.

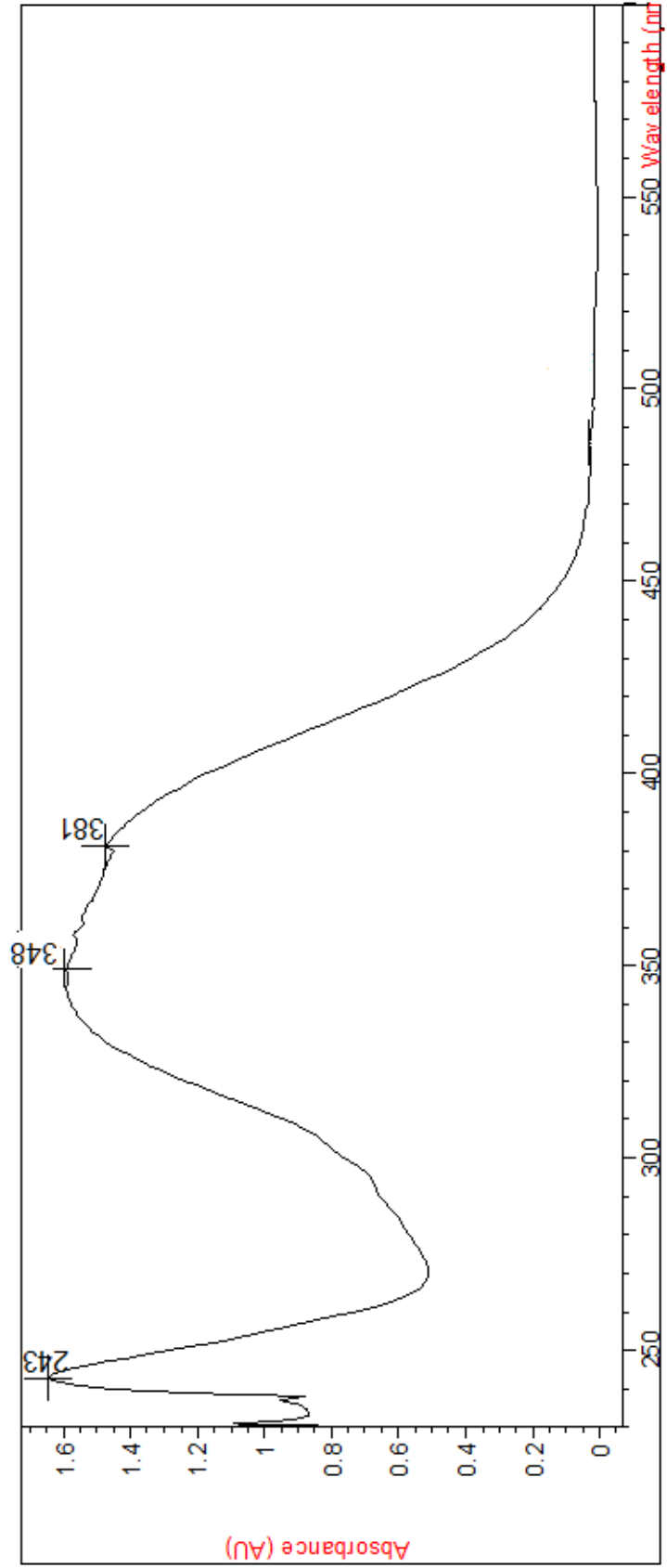
8.7.2.2 Bileşik 17'nin Spektral Verileri

UV-visible (CHCl₃): λ_{\max} = 243, 348, 381 nm.

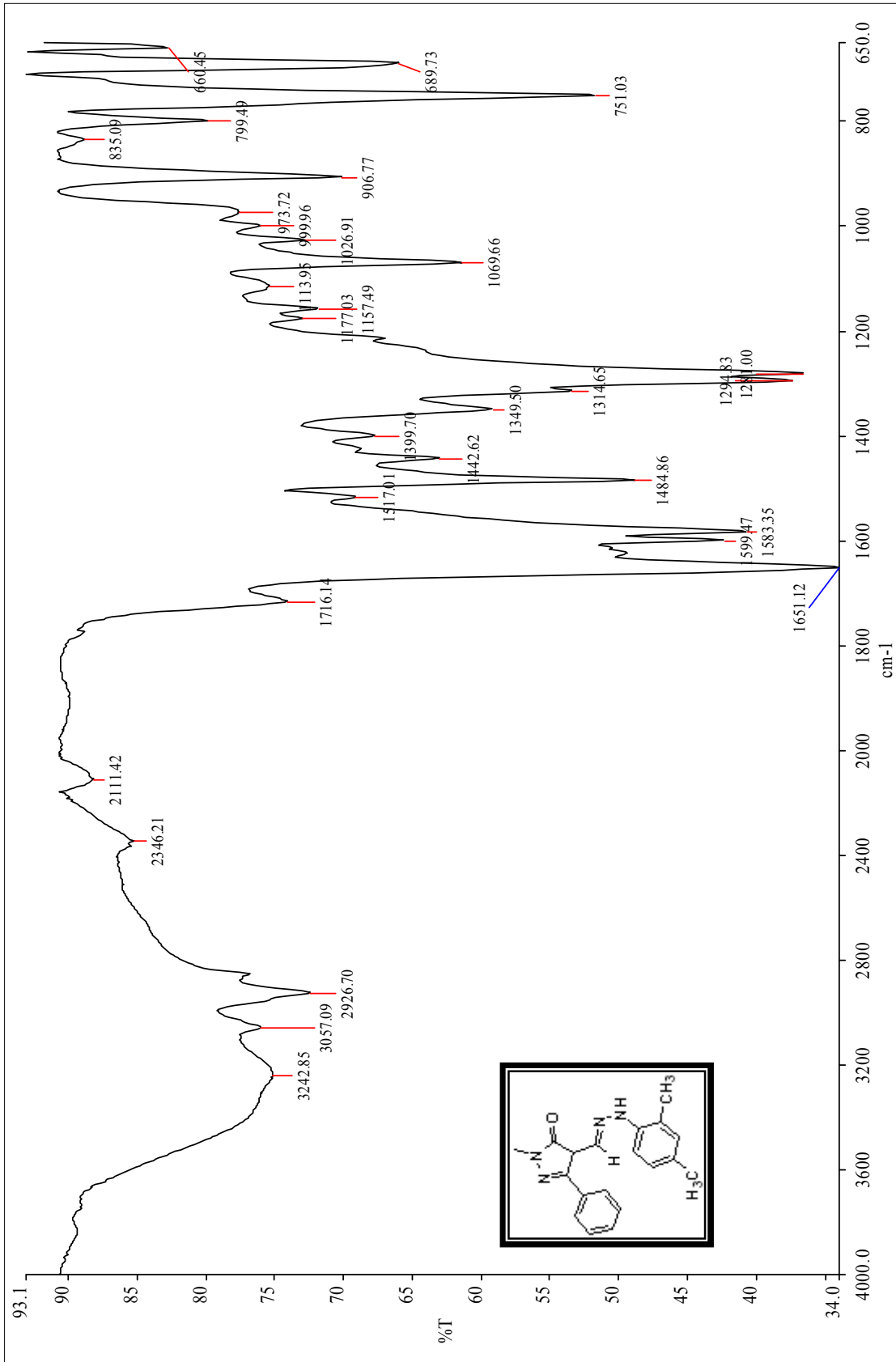
FTIR (ATR) : ν = 3242 (N-H gerilimi), 3057 (aromatik, =C-H gerilimi), 2926 ve 2850 (alifatik, C-H gerilimleri), 1651 (C=O gerilimi), 1599 ve 1583 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1069 (C-N salınımı), 689 ve 660 (monosubstituearomatik halka, düzlem dışı eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃), 3.58 (s, 3H, N-CH₃), 7.04-7.11 (m, 3H, ar), 7.42-7.49 (m, 3H, ar), 7.62 (dd, J = 1.6; 8.3 Hz, 2H, ar), 8.14 (s, 1H, =CH) ppm.

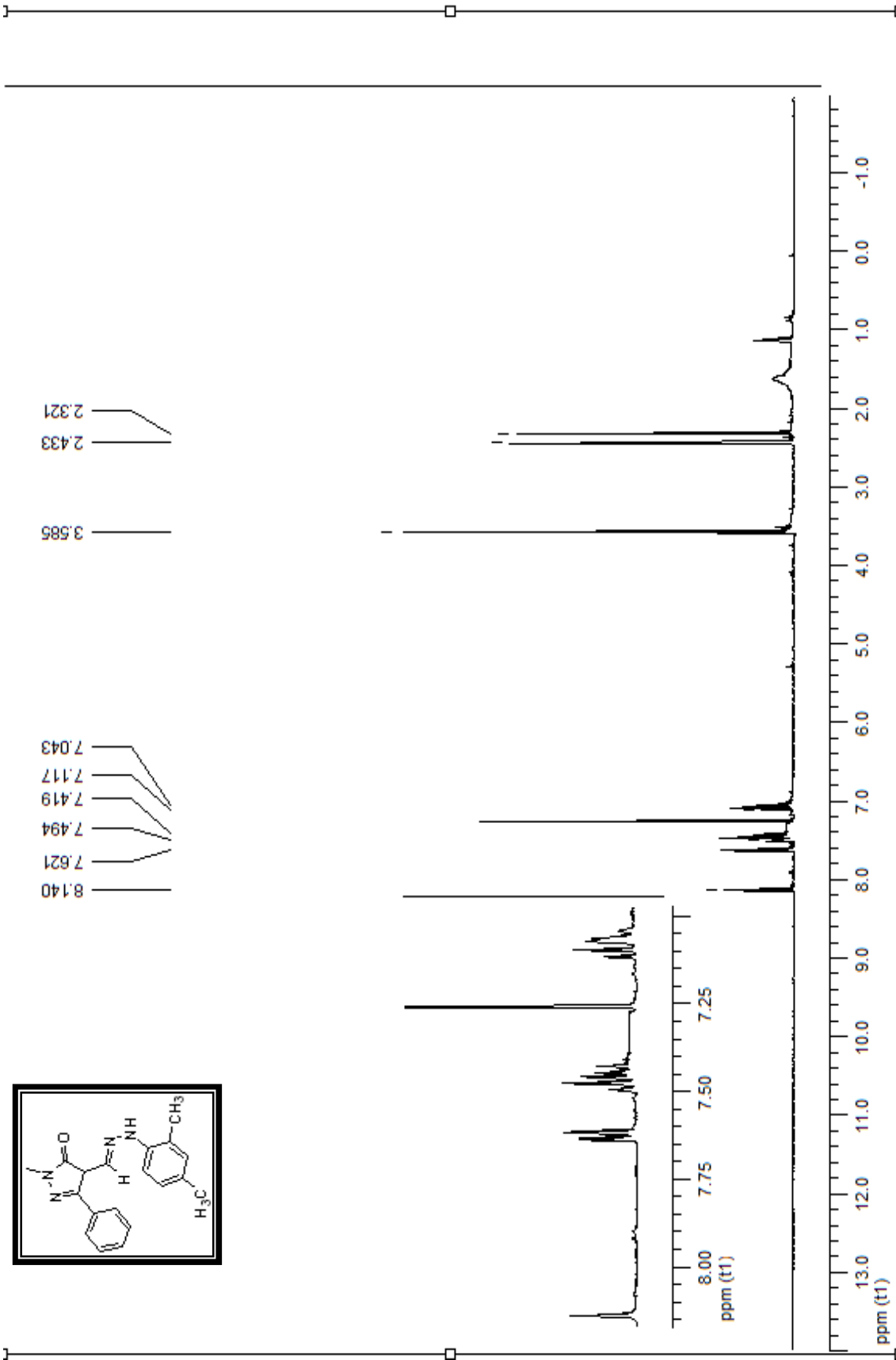
MS (% , m/z): 305 (100, M⁺-15), 290 (9.1, M⁺-2 CH₃), 185 [27.6, M⁺-NHNHPh(CH₃)₂], 174 [2.3, M⁺-C=NNHPh(CH₃)₂], 77 (6.4, Ph⁺).

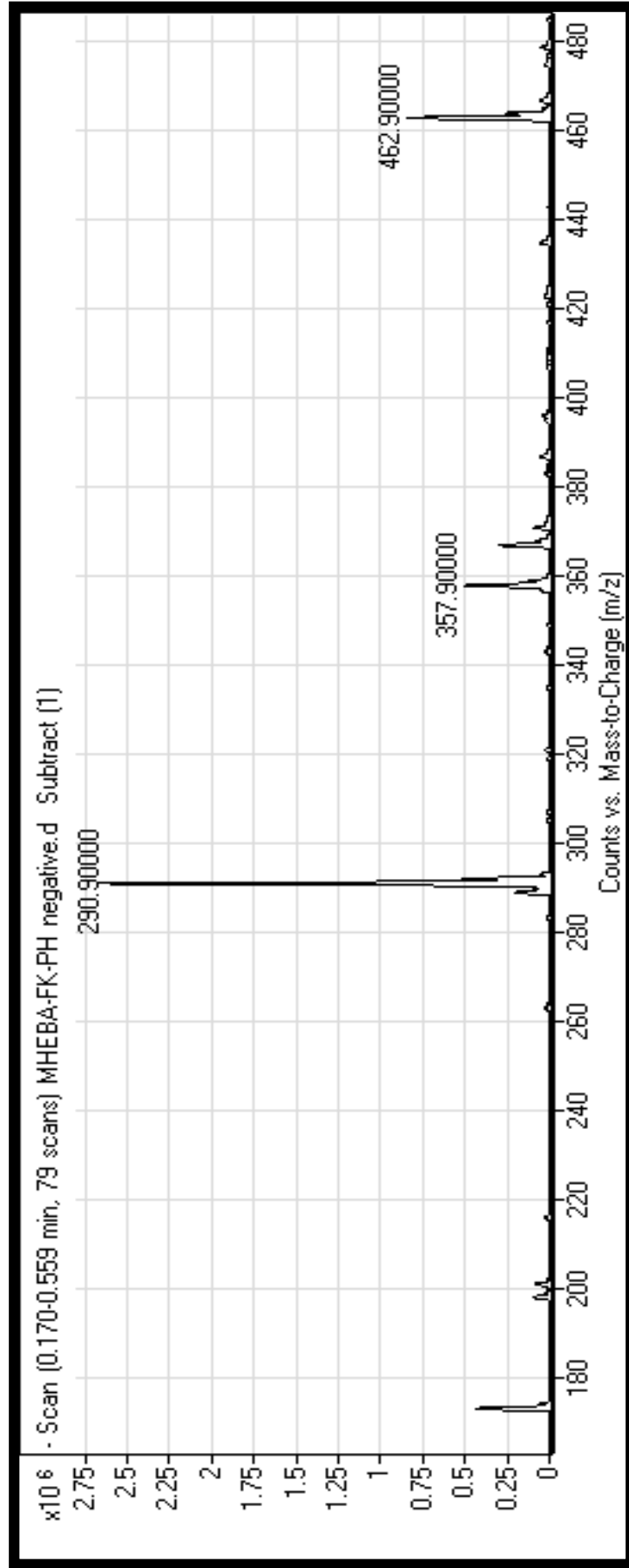


Şekil 8.79 Bileşik 17'nin UV spektrumu (CHCl_3).



Şekil 8.80 Bileşik 17'nin FTIR spektrumu (ATR).

Şekil 8.81 Bileşik **17**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

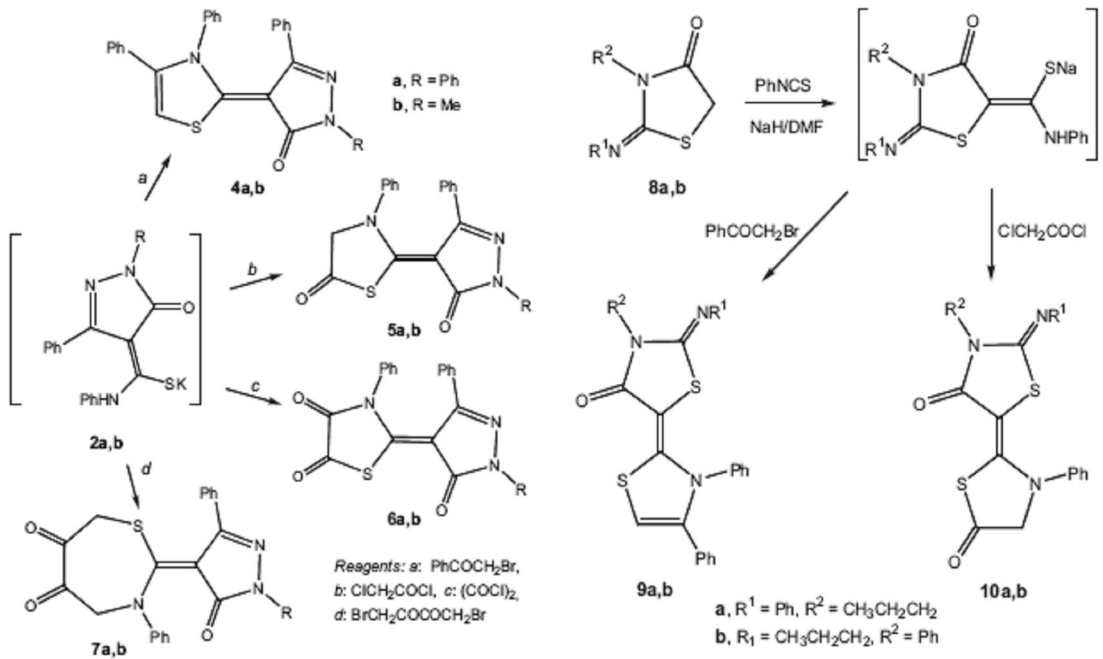


Şekil 8.82 Bileşik **17**'nin ESI-MS spektrumu.

9. TARTIŞMA ve SONUÇ

Organik kimyada önemli bir yeri olan heterohalkalı sistemler ve bunların süstitü türevleri endüstriyel ve tıbbi alanda son derece yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşik sınıfında bulunan pirazolon bileşikleri de geniş bir biyolojik aktivite göstermekte ve özellikle edavaron (1-metil-3-fenilpirazol-5-on) ve türevleri (Higashi vd., 2006) farmakolojik olarak geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Aynı zamanda, aktif metilen grubu taşımaları nedeniyle birçok pirazolon azo boyarmaddeleri sentezlenmiştir (Karcı, 2008; Metwally vd., 2008).

Diğer taraftan, aril izotiyosiyanatlar, biyolojik aktif heterohalkalı bileşikleri hazırlamak için önemli reaktifler olmaktadır (Mukerjee vd., 1991). Tiyazol, tiyazolin ve tiyazolidin gibi pestisidal, herbisidal, fungisidal, bakterisidal ve antiviral gibi çeşitli biyolojik ve psikolojik aktivitelere sahip kükürt içeren bileşikler, N-C-S bağı ile yeni biyolojik aktif olabilecek heterohalkalı sistemlerin oluşmasını sağlamaktadır (Metwally vd., 2003). Heterohalkalı sistemler içinde yer alan hem azot ve hem de kükürt içeren tiyazolidinonların; anestezik, analjezik, hipnotik, antituberkulostik özelliklere ve antibakteriyal, antileukemik, pestisid gibi aktivitelere sahip olup tarımsal ilaçların ve farmasötik amaçlı kimyasalların hazırlanmasında görev aldığı bilinmektedir. Ayrıca, grubumuzun yapmış olduğu bir çalışmada yeni potansiyel pirazolotiyazolidinonlar elde edilmiştir (Akkus vd. 2007).



Şekil 9.1 Pirazolotiyazolidinonların molekül yapısı.

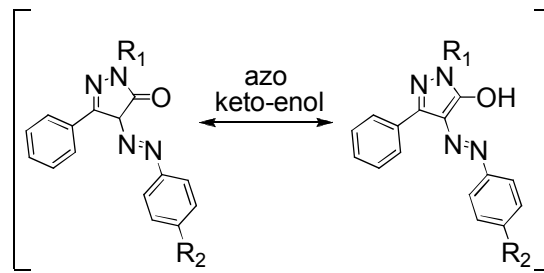
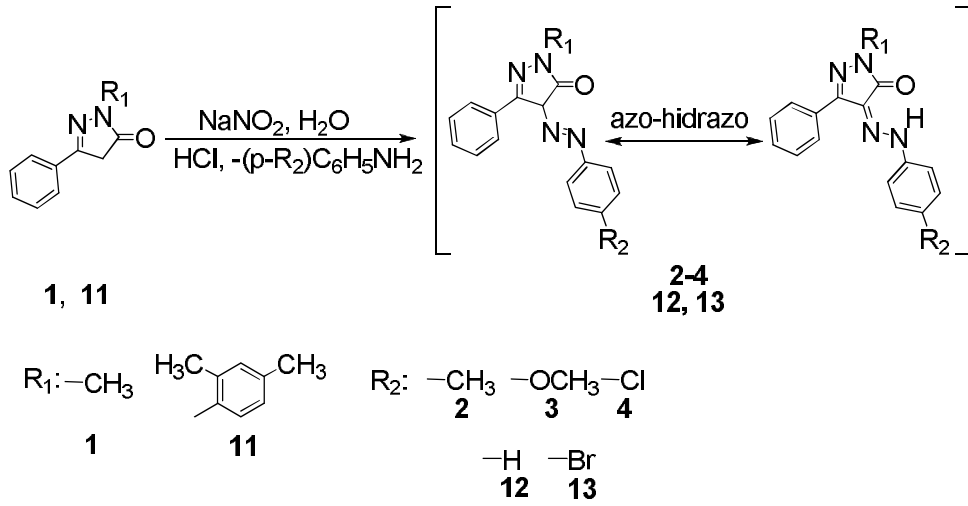
Aynı şekilde analgesik, antimikrobiyal, germisid ve boyalar olarak kullanılan pirazolonlar da fenil izotiyosiyanatla reaksiyona uğramaktadır (Masquelin vd., 2001). Ayrıca, bu tür bileşikler fotografik film endüstrisinde ve boyarmadde sentezlerinde de kullanılmıştır.

Günümüze kadar sentezlenmiş birçok azo boyarmaddesinin kanserojen olması nedeniyle yasaklanması, araştırmacıları toksik olmayan yeni boyarmaddelerin sentezlerine yönlendirmiştir.

Bu nedenle, toksik olmayan dispers azo boyarmaddeler sınıfına katkıda bulunmak amacıyla, çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak, canlı sistemlerde biyolojik aktivite gösteren bileşik **1** (1-Metil-3-fenil-1H-pirazol-5(4H)-on) ve bileşik **11** (1-(2,4-Dimetilfenil)-3-fenil-1H-pirazol-5(4H)-on) seçilmiş ve literatüre göre (Hiroyoshi vd., 1987) hazırlanmıştır. Yaptığımız kaynak araştırmalarında, bileşik **11**' in yeni bir pirazolon bileşiği olduğu saptanmış ve yapısı spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmıştır.

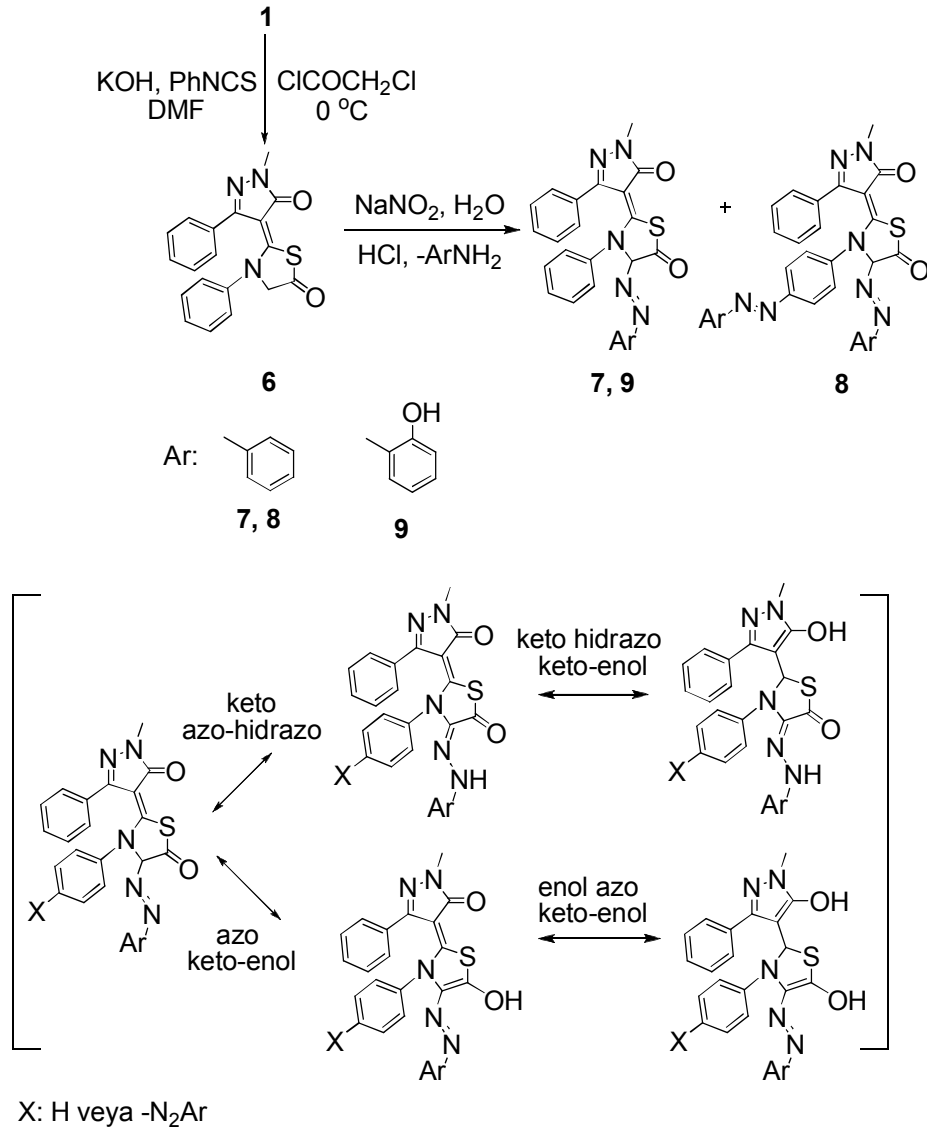
Bileşik **1**'in metilen pozisyonuna p-toluidin, p-anisidin ve p-kloroanilin ile hazırlanan diazonyum tuzlarının kenetlenmesiyle sırasıyla bileşik **2**, **3** ve **4** elde edilmiştir. Ayrıca, bileşik **1**'in iki molünün 4,4'-diaminobenzidin ile kenetlenmesiyle bileşik **5** sentezlenmiştir. Bileşik **11**'in fenildiazyum tuzuyla kenetlenmesiyle bileşik **12** ve p-bromofenildiazyum tuzuyla reaksiyonundan da bileşik **13** elde edilmiştir. Bu yeni boyarmadde bileşiklerinin yapıları UV, FTIR, ¹H NMR ve MS spektroskopik çalışmalarıyla ispatlanmıştır.

Beklenen olası yapılar, azo-hidrazo veya azo keto-enol tautomerleri şeklindedir. Yeni boyarmaddelerin FTIR spektrumları incelendiğinde NH geriliminin gözlenmemesi, solid halde azo şeklinde, buna karşılık, proton nükleer magnetik rezonans spektrumları incelendiğinde, sırasıyla 13.93 (bileşik **2** için), 14.04 (bileşik **3** için), 13.86 (bileşik **4** için), 14.00 (bileşik **5** için), 13.95 (bileşik **12** için) ve 13.98 (bileşik **13** için) ppm de gözlenen ve NH protonundan kaynaklanan piklerin bulunması çözültide hidrazo tautomeri şeklinde olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde UV spektrumları incelendiğinde 300 nm üzerindeki batokromik kaymaların bir tane olması nedeniyle çözültide boyarmaddelerin hidrazo şeklinde bulunduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, yapıların nmr spektrumunda metilen grubunun gözlenmemesi bu gruptan diazo kenetlenmesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bunları takiben yapılan GC-MS ve ESI-MS çalışmaları moleküllerin doğruluğunu ispatlamaktadır.



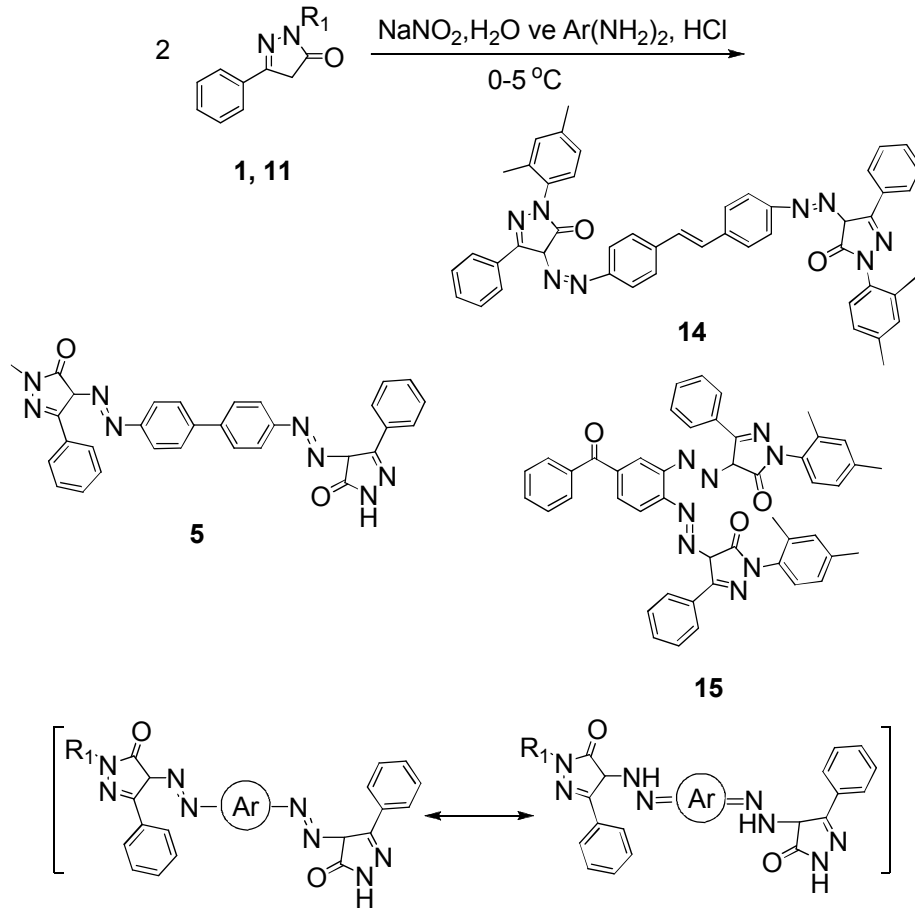
Şekil 9.2 Bileşik 2, 4, 12 ve 13'ün sentezi.

Bileşik 1' den elde edilen ve sentezi daha önce grubumuz tarafından gerçekleştirilen ve pirazolotiyazolidin türevi olan bileşik 6'nın (Akkus vd., 2007) fenildiazonyum tuzuyla kenetlenmesi sonucu oluşan reaksiyonundan kolon kromatografisi sonucu bileşik 7 ve 8, bunu takiben o-hidroksifenildiazonyum tuzuyla reaksiyonu sonucu bileşik 9 ve 10 olmak üzere yeni pirazolotiyazolidin-5-on boyarmaddeleri ele geçmiştir. Bileşik 10'un kararlı kalması mümkün olmadığı için spektroskopik çalışmaları sonucu spektrumları temiz olarak ele geçmemiştir. Bileşiklerin ¹H NMR ve kütle spektrumları incelendiğinde bileşik 8 ve 10'un yapısında bulunan fenil halkasının da aynı zamanda diazolandığı görülmüştür. Yine bileşiklerin FTIR ve ¹H NMR spektrumlarına baktığımızda sırasıyla 3174, 3360 ve 3170 cm⁻¹ ve 8.42, 9.45 ve 8.56 ppm de gözlenen NH bantları ve pikleri katı halde ve çözeltide yapıların hidrazo formunda olduğunu göstermektedir. Bunları takiben yapılan GC-MS ve ESI-MS çalışmaları moleküllerin doğruluğunu ispatlamaktadır.



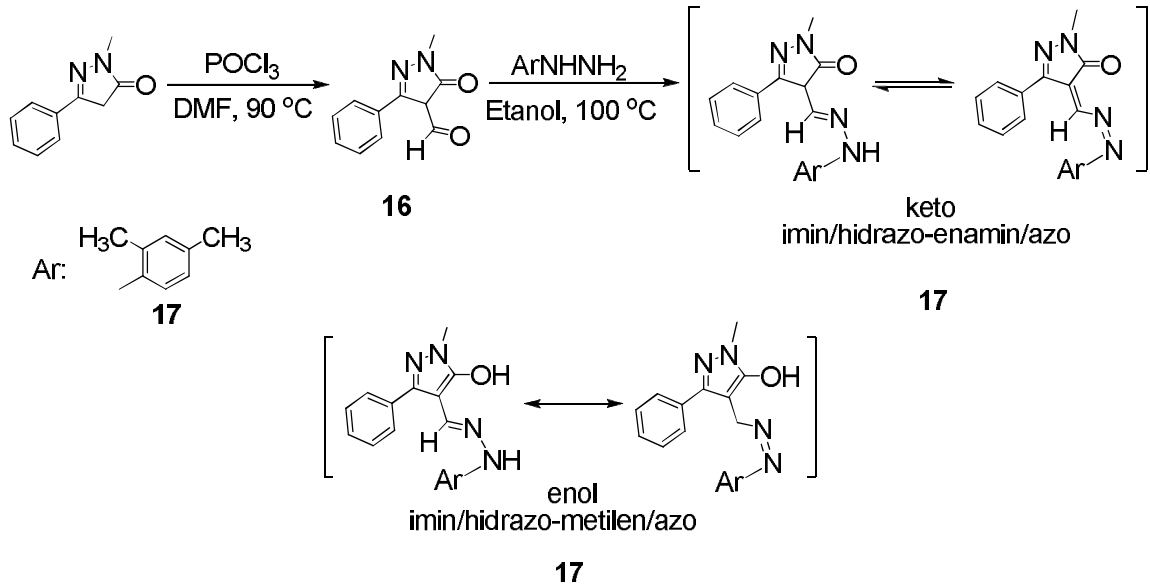
Şekil 9.3 Bileşik 7, 8 ve 9'un sentezi.

Bileşik **11**'in 4,4'-diaminostilben ile kenetlenmesinden bileşik **14** ve 3,4-diaminobenzofenon ile hazırlanmış diazonyum tuzuyla reaksiyonundan bileşik **15** yeni boyarmaddeler olarak sentezlenmiştir. Bileşik **14**'ün FTIR spektrumunda NH bandı yokken nmr spektrumunda 14.01 ppm de NH pikinin gözlenmesi katı halde azo, çözültide ise hidrazo şeklini tercih ettiğini göstermektedir. Bileşik **15**'in her iki spektrumu da incelendiğinde 5.96 ppm de gözlenen OH piki nedeniyle katı halde azo, çözültide ise enol şeklinde bulunduğunu ifade etmektedir. MS spektral analizleri ele alındığında, bileşiklerin elektron çarpması sonucu oluşan moleküler iyon piklerinden sağlanan m/z oranlarında yeni bileşiklerin molekül ağırlıkları net olarak gözlenmektedir.



Şekil 9.4 Bileşik 5, 14 ve 15'in sentezi.

Pirazolon bileşiklerinin kendilerinin de boyarmadde özellikleri olduğu ve ticari olarak da kullanıldıkları kaynaklarda yer almaktadır. Bu bileşiklerin hidrazon türevleri de aynı özelliği gösterecektir. Biyolojik aktif ve boyarmadde özelliği olan bileşik 1' den başlayarak önce pirazol-4-karbaldehid türevini (bileşik 16) kaynak verisinden yararlanarak hazırladık (Surati vd., 2008). Bu bileşiğin 2,4-dimetilfenil hidrazinle kondenzasyon reaksiyonunu takiben yapılan kromatografik çalışmalardan sonra bileşik 17 saf olarak elde edilmiştir. Bu molekül, imin/hidrazo-enamin/azo ya da imin/hidrazo-metilen/azo tautomeri şeklinde bulunabilir. FTIR spektrumu incelendiğinde, başlangıç maddesindeki aldehid grubuna ait karbonil bandının olmadığı kondenzasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanısıra, bileşiğin infrared spektrumunda NH bandının olmaması ve nmr spektrumu incelendiğinde NH pikinin beklenen yerde gözlenmemesi nedeniyle yapının azo-metilen şeklinde olduğu düşünülmektedir. MS spektral analizi ele alındığında, bileşiğin elektron çarpması sonucu oluşan moleküler iyon pikinden sağlanan m/z oranlarında molekül ağırlıkları net olarak gözlenmektedir.



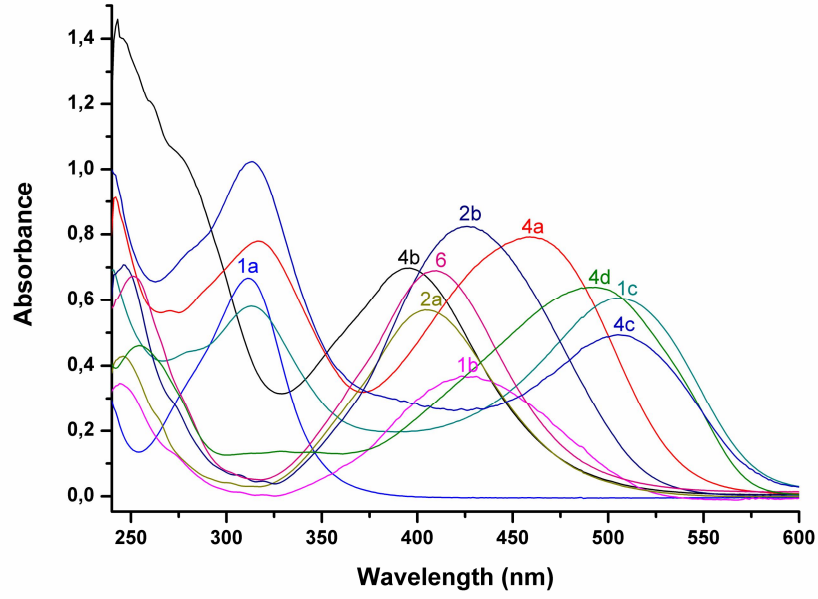
Şekil 9.5 Bileşik 17'nin sentezi.

Tüm bileşiklerin UV çalışmaları, kloroform, metanol ve tautomerik dengeleri değerlendirmek için metanol asidik ve metanol bazik şartlarda çalışıldı. Sonuçlar aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

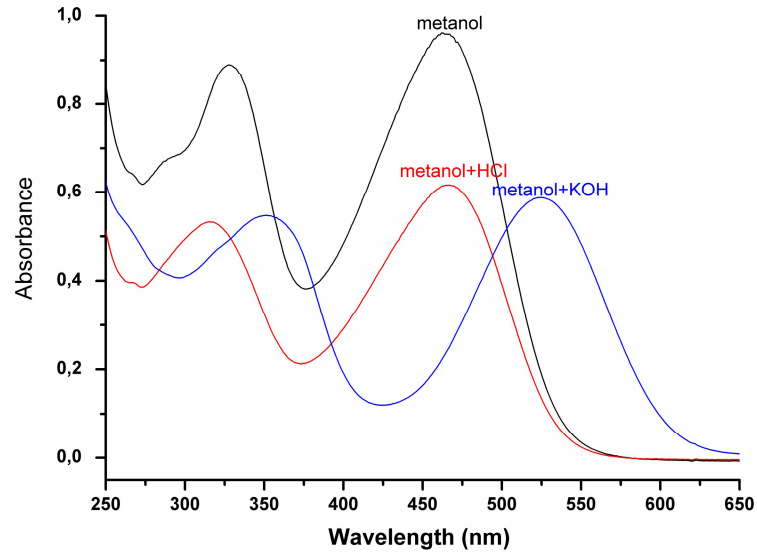
Çizelge 9.1 Sentezlenen boyarmaddelerin farklı ortamlardaki UV çalışmaları.

Boyarmadde no.	Renk	UV-visible λ_{\max} (nm)			
		Kloroform	Metanol	Metanol+HCl	Metanol+KOH
2	Turuncu	243, 410	408, 573	409, 581	406, 573
3	Kırmızı	245, 427	206, 243, 423	204, 243, 425	243, 422
4	Turuncu	245, 412	208, 244, 400	209, 244, 400	203, 244, 400
5	Pembe	298, 465	çzm	çzm	çzm
7	Sarı	243, 312, 465	327, 482	317, 487	352, 623
8	Sarı	244, 401	389	395	388
9	Sarı	313, 504	322, 497	309, 494	325, 536
12	Koyu Turuncu	260, 405	402, 573	403, 581	400, 581
13	Açık Turuncu	249, 407	405, 581	406, 581	405, 581
14	Kırmızı	254, 491	441	438	464
15	Turuncu	260	255	256	255
17	Turuncu	243, 350, 381s	283, 359	282, 362	282, 339

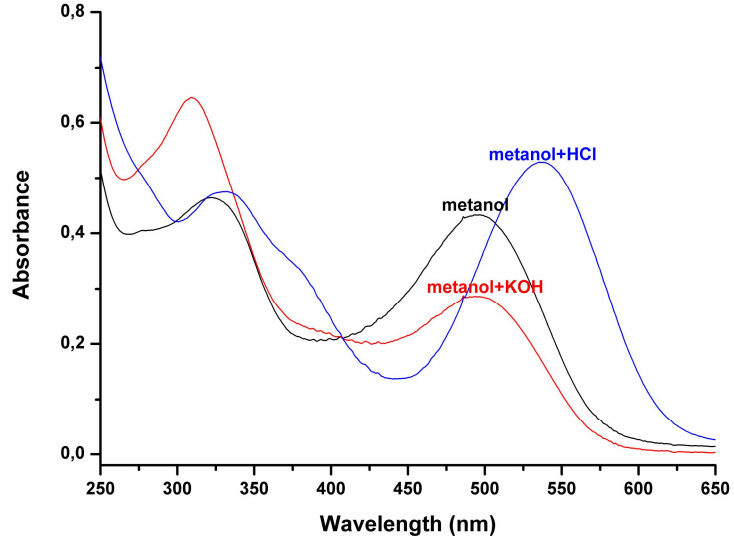
Kısaltma: çzm: çözünmüyor



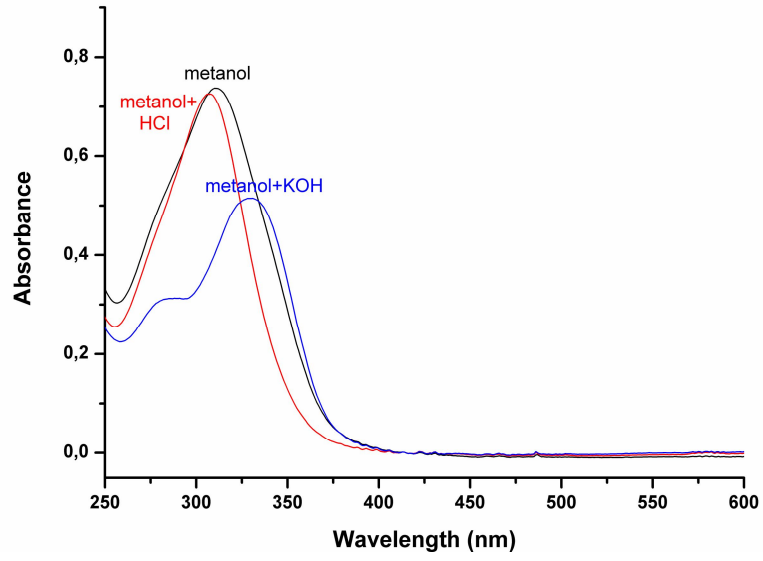
Şekil 9.6 Tüm boyarmaddelerin CHCl_3 içerisindeki absorpsiyon spektrumları.



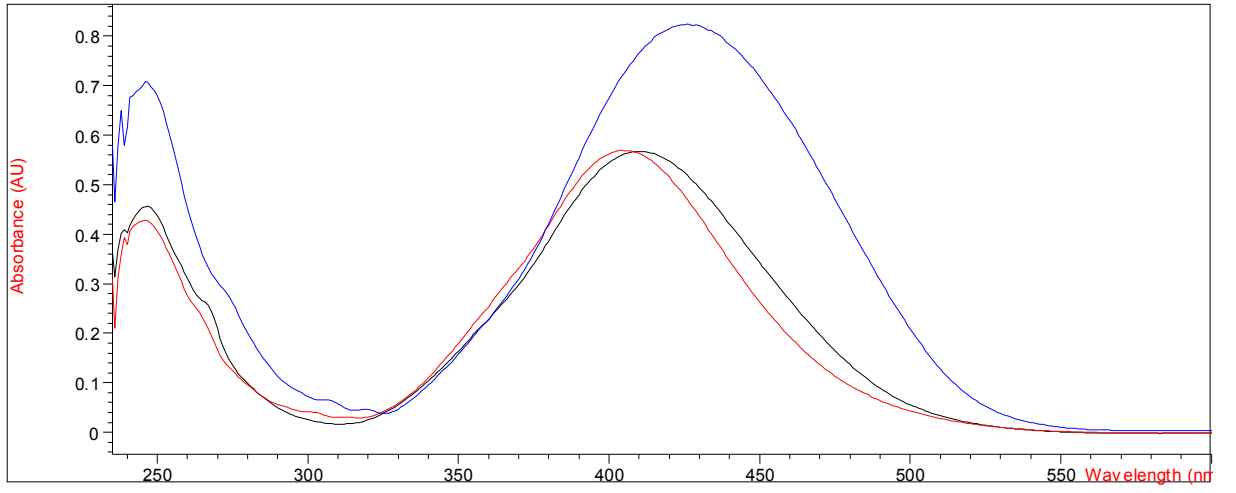
Şekil 9.7 Bileşik 7'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 9.8 Bileşik 9'un asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.

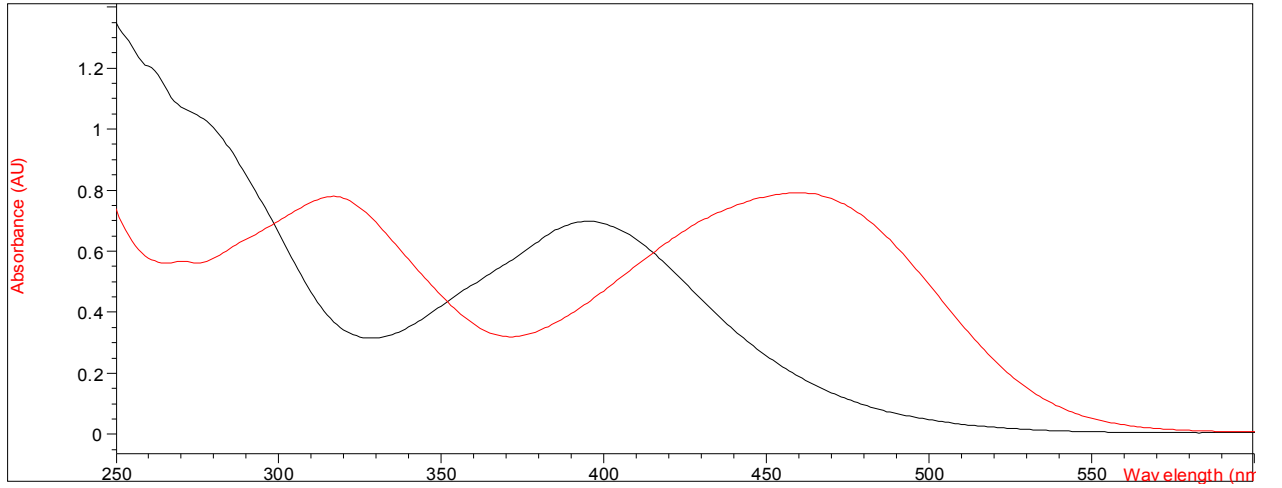


Şekil 9.9 Bileşik 10'un asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.



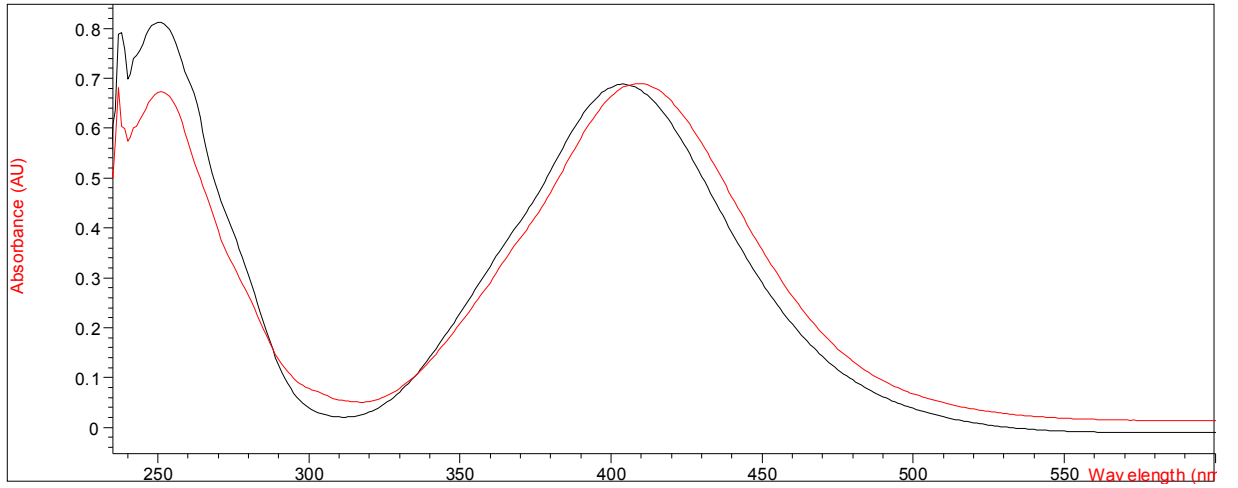
Şekil 9.10 Bileşik 2, bileşik 3 ve bileşik 4'ün CHCl_3 içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 3: Siyah
 Bileşik 4: Kırmızı
 Bileşik 5: Mavi



Şekil 9.11 Bileşik 7 ve bileşik 8'in CHCl_3 içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

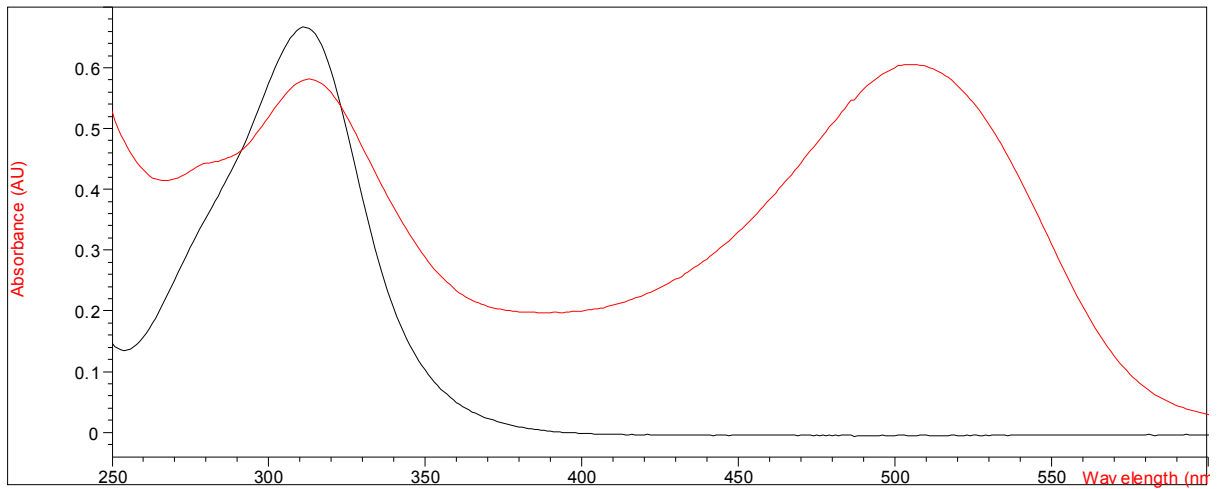
Bileşik 7: Siyah
 Bileşik 8: Kırmızı



Şekil 9.12 Bileşik 12 ve bileşik 13'ün CHCl_3 içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 12: Siyah

Bileşik 13: Kırmızı



Şekil 9.13 Bileşik 9 ve bileşik 10'un CHCl_3 içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 9: Kırmızı

Bileşik 10: Siyah

Çalışmamızın son aşamasında elde ettiğimiz tüm boyarmaddelerin boyama özellikleri incelenmiştir. Bunun için öncelikle boyarmaddeler kumaşa uygulanmıştır, fakat bu konuda kumaş seçimi çok önemlidir. Yapılan literatür araştırmaları eşliğinde boyarmaddelerimizin yapısı incelendiğinde, dispers boyarmadde sınıfına dahil olduğu saptanmıştır. Bu nedenle dispers boyarmaddelerin en iyi boyama özelliğine sahip olduğu poliester kumaş seçilmiş ve boyama işlemi %100 poliester kumaşa uygulanmıştır. Boyama işlemi poliester boyama prosedürüne göre ve yüksek sıcaklıkla boyama yöntemine göre yapılmıştır.

Işığa karşı renk haslığı testi TS 1008 EN ISO 105-B02/Nisan 2001 standardına göre ve standart içerisinde yer alan Metot 2 kullanılarak yapılmıştır. Değerlendirme sırasında ISO 105-A02 renk solması değerlendirme standardına göre gri skala ve ışığa karşı renk haslığı standardına göre mavi yün skala kullanılmıştır.. Bileşik 2, bileşik 3, bileşik 7, bileşik 9, bileşik 10 ve bileşik 15'in hem mavi skala hem de gri skalada 4'e denk gelen bir solmaya uğramış olması ışığa karşı renk haslıklarının iyi olduğunu göstermektedir. Bileşik 4, bileşik 5 ve bileşik 8 iyi derece ve orta derece arasında bir haslık değerine sahiptir. Bileşik 12, bileşik 13 ve bileşik 14 ise ışığa karşı orta dereceli haslık göstermektedir.

Çizelge 9.5 Işığa karşı renk haslığı testi değerlendirme sonuçları.

NUMUNE ADI	MAVİ YÜN SAKALA	GRİ SKALA
Bileşik 2	4	4
Bileşik 3	4	4
Bileşik 4	4	3-4
Bileşik 5	3-4	3-4
Bileşik 7	4	4
Bileşik 8	4	3-4
Bileşik 9	4	4
Bileşik 10	4	4
Bileşik 12	3-4	3
Bileşik 13	3-4	3
Bileşik 14	3-4	3
Bileşik 15	4	4
Bileşik 17	4	4

Tüm bu veriler incelendiğinde sentezlediğimiz boyarmaddelerin yıkama etkisi ve tere etkisine karşı yüksek derecede haslık gösterdiğini buna karşılık ışığa karşı aynı renk dayanıklılığını gösteremediğini ama yine de kötü denemeyecek haslık değerlerine sahip olduklarını söyleyebiliriz.

10. KAYNAKLAR

Ahmed, M.S.M., Kobayashi, A., Mori, A., (2005), "One-Pot Construction of Pyrazoles and Isoxazoles with Palladium-Catalyzed Four-Component Coupling", *Organic Letters*, 7: 4487-4489.

Akkus, S., Bagdatli, E., Yolacan, C., Ocal, N., (2007), "Sulfur-nitrogen Heterocycles from the Condensation of Pyrazolones and 2-iminothiazolidin-4-ones with Phenyl Isothiocyanate", *Journal of Chemical Research*, 302: 3-4.

Anonim, (1996a), *Tekstil-Renk Haslığının Tayin Metotları-Bölüm A02: Solmanın Değerlendirilmesinde Gri Skalanın Kullanılması*, TS 423-2 EN 20105-A02/Nisan 1996, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 59.080.10, Ankara.

Anonim, (1996b), *Tekstil-Renk Haslığının Tayin Metotları-Bölüm A03: Renk Akmasının Değerlendirilmesinde Gri Skalanın Kullanılması*, TS 423-3 EN 20105-A03/Nisan 1996, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 59.080.10, Ankara.

Anonim, (2001a), *Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri-Bölüm B02: Yapay Işığa Karşı Renk Haslığının Tayini-Ksenon Ark Soldurma Lambası Deneyi*, TS 1008 EN ISO 105-B02/Nisan 2001, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 59.080.01, Ankara.

Anonim, (2006), *Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri-Bölüm E04: Terlemeye Karşı Renk Haslığı Tayini*, TS EN ISO 105-E04/Nisan 2006, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 59.080.01, Ankara.

Anonim, (2001b), *Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri-Bölüm C06: Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı*, TS EN ISO 105-C06/Kasım 2001, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 59.080.01, Ankara.

Başer, İ., İnanıcı, Y., (1990), *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, I. Baskı, 217, İstanbul.

Birbiçer, N., (1998), "Suda Çözünebilen Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi" adlı Doktora Tez Çalışması, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Bozok, N., (2005), "Vinilsülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri", adlı Yüksek Lisans Tez Çalışması, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Cui, Y.P., Sun, Y.F., (2009), "The Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Novel Oxazolone-, Pyrazolone- and Pyrazoline- Containing Heterocycle Chromophores", *Dyes and Pigments*, 81: 27-34

Cusan, C., Altinier, G., Sosa, S., Sibilla., F., Bucar, F., Tubaro, A., Prato, M., Spalluto, G., Da Ros, T., (2006), "Anti-inflammatory and Anti-oxidant Activity of A New Class of Phenyl-pyrazolone Derivatives", *Current Drug Discovery Technologies*, 3(1): 67-73.

Demir, L. ve Mutlu Ö., (2002), *Boyahanede Kumaş Rengine Etki Eden Faktörlerin İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ile Belirlenmesi*, Pamukkale Üniveritesi Yayınları, Denizli.

- Deng, Mani, M.S., Neelakandha, S., (2006), "Reaction of N-Monosubstituted Hydrazones with Nitroolefins: A Novel Regioselective Pyrazole Synthesis" *Organic Letters*, 8: 3505-3508.
- Duran, K., (2001), *Tekstilde Renk Ölçümü ve Reçete Çıkarma, Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayını*, 308, E.Ü., İzmir.
- El-Sayed, H.F., El-Hefnawy, G.B., El-Borai, M.A., Rızk, H.F., (2009), "Synthesis and Application of Some Azo and Azomethine Dyes Containing Pyrazolone Moiety", *Chinese Journal of Chemistry*, 27(7): 1359-1364.
- Güner, S., (1984), "Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelemeleri" adlı Yüksek Lisans Tez Çalışması, K.T.Ü., Trabzon.
- Gündüz, T., (1994), *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, 334, Ankara.
- Hassan, M.A., Basaif, S.A., Gobouri, A.A., (2007), "AlCl₃-Catalyzed Diazocoupling of 1-(aryl/hetaryl)-3-phenyl-1*H*-pyrazol-2-in-5-ones in Aqueous Medium. Synthesis of Hetaryl-azopyrazolones and Their Application As Disperse Dyes", *Dyes and Pigments*, 72: 387-391.
- Heller, S.T., Natarajan, S.R., (2006), "1,3-Diketones from Acid Chlorides and Ketones: A Rapid and General One-Pot Synthesis of Pyrazoles" *Organic Letters*, 8: 2675-2678.
- Higashi, Y., Jitsuiki, D., Chayama, K., Yoshizumi, M., (2006), "Edaravone (3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one), A Novel Free Radical Scavenger, for Treatment of Cardiovascular Diseases" *Recent Patents on Cardiovascular Drug Delivery*, 1(1): 85-93.
- Hiroyoshi, N., Toshiaki, Y., Satoshi, Y., Yasuhiro, M., Katsuhiko, I. ve Hiroko, S., (1987), "Preparation of 2-Pyrazoline-5-one Derivatives As Prophylactic and Therapeutic Agents for Circulatory Disorders", *European Patent Convention, E.P.*, 0208874: 1 -25.
- http://encyclopedia.jrank.org/PRE_PRY/PYRAZOLES.html
- İçoğlu, H.İ., (2006), "Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi" adlı Yüksek Lisans Tez Çalışması, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Karcı, F., Karcı, F., (2008), "Synthesis and Absorption Spectra of Some Novel Heterocyclic Disazo Dyes Derived from Pyridone and Pyrazolone Derivatives", *Dyes and Pigments*, 76: 147-157.
- Masquelin, T. ve Obrecht, D., (2001), "A New General Three Component Solution-phase Synthesis of 2-Amino-1,3-thiazole and 2,4-Diamino-1,3-thiazole Combinatorial Libraries", *Tetrahedron Letters*, 57(1): 153-156.
- Metwally, M.A., Khalifa, M.E. ve Amer, F.A., (2008), "New Azodisperse Dyes with 4-hydroxymethyl-2-pyrazoline-5-one Ring for Dyeing Polyester Fabrics-Part 5", *Dyes and Pigments*, 76: 379-385.
- Metwally, M.A., El-Desoky, S.I., Bondock, S.B. ve Etman, H.A., (2003), "Synthesis of Some New Thiazole Derivatives of Pharmaceutical Interest", *Sulfur Letters*, 26: 127-135.

Mukerjee, A.K. ve Ashare, R., (1991), "Isothiocyanates in the Chemistry of Heterocycles" *Chemical Reviews.*, 91(1): 1-24.

Nakagawa, H., Miyata, N., Kimata, A., Ohyama, R., Fukuuchi, T., Ohta, S., Suzuki, T., (2007), "New Series of Antiprion Compounds: Pyrazolone Derivatives Have the Potent Activity of Inhibiting Protease-Resistant Prion Protein Accumulation", *Journal of Medicinal Chemistry*, 50(21): 5053-5056.

Nakajima, H., Fujiwara, H., Fujita, K., Furuichi, Y., Shimbara, N., (2006), "Pharmaceutical Composition Comprising Pyrazolone Derivative" *Patentscope Search International Patent Applications*, 266.

Nakamichi, N., Kawashita, Y., Hayashi, M., (2004), "Activated Carbon-Promoted Oxidative Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines and 1,3,5-Trisubstituted Pyrazolines Using Molecular Oxygen", *Synthesis*, 1015-1020.

Özcan, Y. (1984), *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3176: 597, İstanbul.

Pavlov, P.T., Goleneva, A.F., Leslov, A.E., Prokhorova, T.S., (1998), "Biological Activities of Some Pyrazolone Derivatives", *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, 32(7): 28-30.

Seferoğlu, Z., Ertan, N., Yılmaz, E., Uraz, G., (2007), "Synthesis, Spectral Characterization and Antimicrobial Activity of New Disazo Dyes Derived From Heterocyclic Coupling Components", *The Society of Dyers and Colourists*, 10.1111: j.1478-4408: 00117.x.

Surati, K.R., Thaker, B.T. ve Shah, G.R., (2008), "Synthesis, Spectroscopic and Thermal Investigations of O-Phd and P-Phd Bridged Binuclear Manganese (III) Schiff Base Complexes Derived from Pyrazolone Base Ligands", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 38: 272-279.

Yakartepe, M. ve Yakartepe, Z., (1998), "Genel Tekstil (Elyaf-İplik-Örme-Dokuma)", Yayın no:131, İstanbul.

Yakartepe, M. ve Yakartepe, Z., (1993), *T.K.A.M. Tekstil Ansiklopedisi*, Tex ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, Cilt: 5-6, 2158, İstanbul.

Yazdi, A.V., Lepilleur, C., Singley, E.J., Liu, W., Adamsky, F.A., Enick, R.M., Beckman, E.J., (1996), "Highly Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents", *Fluid Phase Equilibria*, 117: 297-303.

Zollinger, H., (2003), *Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley, UCH, Zurich.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 15.08.1985

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1999 – 2003 Şehremini Anadolu Lisesi

Lisans 2003 – 2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2007 – 2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum 2007 – Devam ediyor KOSGEB İkitelli Tekstil Kalite Kontrol Test
Laboratuvarı