

**8-HİDROKSİKİNOLİNİN DİAZOLANAN ÇEŞİTLİ KARBOSİKLİK VE
HETEROSİKLİK AMİNLERLE TEPKİMESİNDEN AZO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Aytül SAYLAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2006
ANKARA**

**8-HİDROKSİKİNOLİNİN DİAZOLANAN ÇEŞİTLİ KARBOSİKLİK VE
HETEROSİKLİK AMİNLERLE TEPKİMESİNDEN AZO
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Aytül SAYLAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

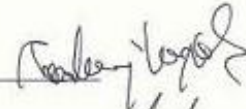
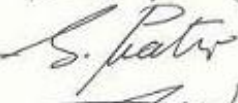
**NİSAN 2006
ANKARA**

Aytül Saylam tarafından hazırlanan 8-HİDROKSİKİNOLİNİN DİAZOLANAN ÇEŞİTLİ KARBOSİKLİK VE HETEROSİKLİK AMİNLERLE TEPKİMESİNDEN AZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. NERMIN ERTAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Tahsin UYAR 
Üye : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER 
Üye : Prof. Dr. Süleyman PATIR 
Üye : Prof. Dr. Nermin ERTAN 
Üye : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN 

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



**8-HİDROKSİKİNOLİNİN DİAZOLANAN ÇEŞİTLİ KARBOSİKLİK VE
HETEROSİKLİK AMİNLERLE TEPKİMESİNDEN AZO BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Aytül SAYLAM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Nisan 2006**

ÖZET

Bu çalışmada diazolanana çeşitli karboksiklik ve heterosiklik aminlerin 8-hidroksikinolin ile kenetlenmesinden iki seri azo dispers boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, UV ve MS spektrometresi ve element analizleriyle aydınlatıldı. Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi ve çözeltide azo-hidrazon tautomerik dengesi tartışıldı. Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent ve çözücü etkisi ayrıntılı olarak incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler: Azo boyar maddeleri, 8-Hidroksikinolin, Azo-Hidrazon Tautomerisi, Azo boyar maddelerine çözücü etkisi
Sayfa Adedi : 99
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF AZO
COMPOUNDS PREPARED REACTION OF FROM 8-
HYDROXYQUINOLINE WITH VARIOUS DIAZOTIZED CARBOCYCLIC
AND HETEROCYCLIC AMINES
(M.Sc. Thesis)**

Aytül SAYLAM

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
April 2006**

ABSTRACT

In this study, two series of azo disperse dyes have been prepared by subsequent diazotization of various carbocyclic and heterocyclic amines and coupling with 8-hydroxyquinoline. The structures of the compounds were evaluated by FT-IR, ¹H-NMR, UV spectra, MS spectrometry and elemental analysis. Absorption spectra of the dyes were examined in various solvents and azo-hydrazone tautomeric equilibria in solution were discussed. The substituent and solvent effects on the absorption spectra of the dyes were examined in detail.

Science Code : 201.1.112

**Key Words : Azo dyes, 8-Hydroxyquinoline, Azo-Hydrazone
Tautomery, The effects of some solvents on azo dyes**

Page Number : 99

Adviser : Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Nermin ERTAN'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım ve deneylerim sırasında bana yol gösteren hocam Zeynel Seferoğlu'na, her zaman beni destekleyen aileme ve laboratuarda beraber çalıştığım tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	4
2.3. Tautomerleşme	6
2.3.1. Hidroksiazo boyarlarında Azo-Hidrazo tautomerleşmesi	6
2.4. Dispers Azo Boyarları	7
2.5. Kinolin	10
2.5.1. Kinolinin bazı önemli reaksiyonları	11
2.5.2. 8-hidroksikinolinin yapısı	12
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	17
3.1. Araç ve Gereçler	17
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	17
3.1.2. Kullanılan cihazlar	17

	Sayfa
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	18
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri.....	20
4. DENEL KISIM	21
4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem	21
4.2. Heterosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem	21
4.3. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması	21
4.4. Karbosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler.....	22
4.4.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün sentezi (I-1).....	22
4.4.2. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-2)	22
4.4.3. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi. sentezi (I-3)	22
4.4.4. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-4).....	23
4.4.5. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-5).....	23
4.4.6. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-6)	23
4.4.7. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasit'in sentezi (I-7)	24
4.4.8. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un sentezi (I-8)	24
4.4.9. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-9).....	24
4.5. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler	25
4.5.1. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-1).....	25
4.5.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-2).....	25
4.5.3. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-3).....	26

Sayfa

4.5.4. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-4)	26
4.5.5. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-5)	26
4.5.6. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-6)	27
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Karbosiklik Aminlerden Elde Edilen Boyar Maddelerin Yapılarının Aydınlatılması	28
5.1.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün (I-1) yapısının aydınlatılması	28
5.1.2. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün (I-2) yapısının aydınlatılması	30
5.1.3. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün (I-3) yapısının aydınlatılması	32
5.1.4. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün (I-4) yapısının aydınlatılması	35
5.1.5. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün (I-5) yapısının aydınlatılması	37
5.1.6. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün (I-6) yapısının aydınlatılması	40
5.1.7. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıit'in (I-7) yapısının aydınlatılması	42
5.1.8. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un (I-8) yapısının aydınlatılması	45
5.1.9. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün (I-9) yapısının aydınlatılması	48
5.2. Heterosiklik Aminlerden Elde Edilen Boyar Maddelerin Yapılarının Aydınlatılması	50
5.2.1. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-1) yapısının aydınlatılması	50

Sayfa

5.2.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) yapısının aydınlatılması	53
5.2.3. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-3) yapısının aydınlatılması	57
5.2.4. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-4) yapısının aydınlatılması	60
5.2.5. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-5) yapısının aydınlatılması	62
5.2.6. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-6) yapısının aydınlatılması	65
5.3. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüentlerin Etkisi.....	68
5.3.1. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi	68
5.3.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi	75
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi	79
5.4.1. Karbosiklik aminlerle elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi.....	79
5.4.2. Heterosiklik aminlerle elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi	88
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 5-fenilazo-8-kinolinolin demir kelatı	14
Şekil 5.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde).....	29
Şekil 5.2. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 5.3. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)	31
Şekil 5.4. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 5.5. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)	34
Şekil 5.6. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 5.7. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)	36
Şekil 5.8. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 5.9. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde).....	39
Şekil 5.10. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.11. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)	41
Şekil 5.12. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 5.13. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün kütle spektrumu	42
Şekil 5.14. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıit'in IR spektrumu (KBr içinde)	44
Şekil 5.15. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıit'in ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 5.16. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıit'in kütle spektrumu	45
Şekil 5.17. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un IR spektrumu (KBr içinde)	47

Şekil	Sayfa
Şekil 5.18. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un ^1H -NMR spektrumu	47
Şekil 5.19. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)	49
Şekil 5.20. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu	49
Şekil 5.21. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)	51
Şekil 5.22. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu	52
Şekil 5.23. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu	52
Şekil 5.24. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)	54
Şekil 5.25. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu	54
Şekil 5.26. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu	54
Şekil 5.27. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) kristal yapısı	56
Şekil 5.28. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) kristal yapısındaki düzenlenimi	57
Şekil 5.29. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)	58
Şekil 5.30. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu	59
Şekil 5.31. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu	59
Şekil 5.32. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)	61
Şekil 5.33. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu	62

Şekil	Sayfa
Şekil 5.34. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde).....	64
Şekil 5.35. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 5.36. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde).....	66
Şekil 5.37. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 5.38. o- ve p-sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 5.39. o- ve p-sübstitüe bileşiklerin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 5.40. o- ve p-sübstitüe bileşiklerin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumları	73
Şekil 5.41. Kloroform içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	74
Şekil 5.42. DMF içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	74
Şekil 5.43. DMSO içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	75
Şekil 5.44. Kloroform içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	78
Şekil 5.45. DMF içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	78
Şekil 5.46. DMSO içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi	79
Şekil 5.47. 5-fenilazo-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	80
Şekil 5.48. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	81
Şekil 5.49. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	82

Şekil	Sayfa
Şekil 5.50. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	83
Şekil 5.51. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	84
Şekil 5.52. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	85
Şekil 5.53. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasit üzerine çözücü etkisi	86
Şekil 5.54. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon üzerine çözücü etkisi	87
Şekil 5.55. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi	88
Şekil 5.56. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	89
Şekil 5.57. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	90
Şekil 5.58. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	91
Şekil 5.59. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	92
Şekil 5.60. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	93
Şekil 5.61. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi	94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşik I-1'in element analizi sonuçları.....	28
Çizelge 5.2. Bileşik I-2'nin element analizi sonuçları.....	31
Çizelge 5.3. Bileşik I-3'ün element analizi sonuçları	33
Çizelge 5.4. Bileşik I-4'ün element analizi sonuçları	36
Çizelge 5.5. Bileşik I-5'in element analizi sonuçları.....	38
Çizelge 5.6. Bileşik I-8'in element analizi sonuçları.....	46
Çizelge 5.7. Bileşik I-9'un element analizi sonuçları	48
Çizelge 5.8. Bileşik II-4'ün element analizi sonuçları	61
Çizelge 5.9. Bileşik II-5'in element analizi sonuçları.....	63
Çizelge 5.10. Bileşik II-6'nın element analizi sonuçları	66
Çizelge 5.11. Karbosiklik aminlerle elde edilen boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm).....	69
Çizelge 5.12. Heterosiklik aminlerle elde edilen boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm).....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\lambda_{\max}$	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ϵ	Maksimum absorpsiyon katsayısı
ν	Dalga sayısı
Å	Angstrom
Kısaltmalar	Açıklama
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
g	Gram
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
$\text{S}_{\text{E}2}$	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
MK	Molekül Kütlesi

1.GİRİŞ

Dispers boyarmaddeler hidrofob karakterli, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir. Sentetik elyaflara olduğu kadar selüloz asetat elyaflara da sulu süspansiyonlar içinde uygulanırlar. Dispers boyalar asetat lifleri için geliştirilmiş olup günümüzde poliester elyafların hemen hemen tamamının boyanması için kullanılan boyarmaddelerdir. Dispers boyaların % 70 den fazlasını monoazo boyaları oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyalar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyaların oranı hızla azalmaktadır. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyaları antrakinon boyalarının yerini almıştır. Antrakinon tipi dispers boyaların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretiminde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [1].

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyaların çoğu azobenzen türevleridir. Dispers monoazo boyaları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri oldukça uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur [2].

Heterosiklik bileşikler kimyanın çeşitli dalları içinde oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir [3]. Birçok organik boyar maddenin yapısında heterosiklik bileşikler bulunmaktadır. Heterosiklik aminlerle sentezlenen azo boyaları karbosiklik kökenli olanlarına göre daha yüksek boyama gücüne sahip olmakta, daha parlak ve batokromik renkler vermekte, özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri göstermektedir. Bu nedenle karbosiklik amin türevlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers boyar maddeler poliester ve poliamid elyafların boyanması için

kullanılmaktadır. Heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyar maddeleri, sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralığında parlak ve kuvvetli renk tonları vermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı ticari önem taşıyan ürünlerde bu renk aralığına karşılık gelen azobenzen dispers boyarmaddelerinin yerlerini almışlardır [3,4,7]. Bununla birlikte selüloz asetata tutunma yeteneklerinden dolayı heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers azo boyarmaddelerin önemi artmıştır. Aminotiyofenler ve aminotiyazollerin türevleri diazo bileşikleri olarak oldukça önemlidir. Heterosiklik bileşikler, mavi dispers boyarlar için kenetlenme bileşeni olarak nadiren kullanılmasına karşın, 2-aminotiyazol ve 2-aminotiyofen türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılması sonucu elde edilen dispers azo boyarmaddelerin parlak tonlara ve yüksek renk kuvvetine sahip olduğu belirlenmiştir [3-5].

Literatürde hem kenetlenme bileşeni hem de diazobileşeni heterosiklik olan azo boyarmaddelerin sayısı oldukça azdır. Ayrıca, bu bileşiklerde, renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunacak sistematik bilimsel çalışma çok azdır [3-6].

Bu çalışmanın amacı, renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunmak ve sübstitüentler ile heterohalkaların azo boyarmaddelerinin rengi üzerine etkisini araştırmaktır. Bunun için, heterosiklik halka içeren 8-hidroksikinolin kenetlenme bileşeni olarak seçildi. p-sübstitüe anilinlerin ve çeşitli heterosiklik aminlerin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek iki seri azo bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilecek yapıda olan bileşiklerin katı fazda ve çözelti fazında tautomerik yapıları araştırıldı. Renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ayrıntılı olarak incelendi. Karbosiklik ve heterosiklik halkaların ve bu halkalardaki sübstitüentlerin renk üzerine etkisi karşılaştırıldı. Ayrıca, çözücü etkisi incelendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromagnetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700nm) ışığı kısmen veya tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir.1856 da W. H. Perkin tarafından Mauve in keşfiyle sentetik boyarmadde endüstrisi başlamıştır. Son 130 yılda birkaç milyon renk veren boyarmadde sentezlenmiştir. Bunların 10 000 kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir.

Renklendiriciler en geniş anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içerisinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir [2].

Boyar maddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre;azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler adı altında sınıflandırılır. Dünya üretiminde en geniş sınıfı dispers ve reaktif boyarmaddeler oluşturmaktadır.

Kimyasal yapılarına göre sınıflamada ise en geniş sınıf azo boyar maddeleridir. Bunun başlıca nedenleri, boyama güçlerinin yüksek olması, ucuz başlangıç maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özelliklerine sahip olmalıdır. Son yıllara

kadar, dezavantajları mor-mavi renk aralığında donuk renk vermeleriydi. Bu dezavantajı gidermek için heterosiklik halka içeren aminlerden çeşitli boyar maddeler elde edilmiştir. Elde edilen bu boyar maddelerin mor-mavi renk aralığında parlak renkler verdiği gözlenmiştir [3].

2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıfıdır ve dünyadaki boyarmadde üretiminin %50'sinden fazlasını kapsamaktadır.

Azo boyar maddeler şu özelliklerinden dolayı da önemlidirler;

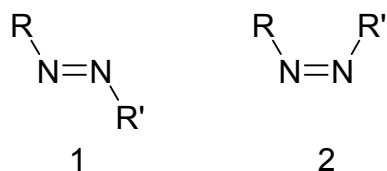
- Boyama güçleri yüksektir (azo boyarmaddelerin boyama gücü boyar maddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinon boyarların boyama gücünün yaklaşık iki katıdır).
- Bu boyarmaddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler.
- Tüm renk aralığını kapsarlar.

Özellikle ilk iki özellik azo boyarmaddelerini bir çok boyar madde sınıfından özellikle antrakinon boyarlarından üstün kılmaktadır. Diğer taraftan azo boyar maddelerinin uygun ara ürünlerden elde edilebilme kolaylıkları onların her kullanımda tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır [2].

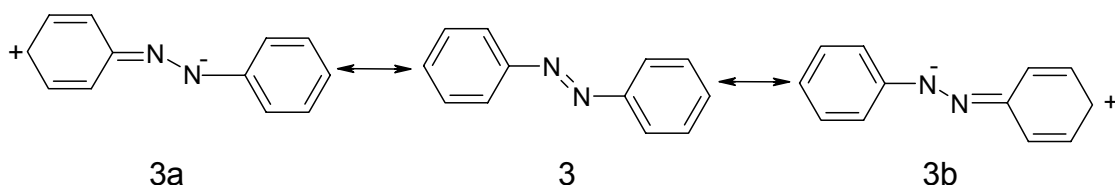
Bununla beraber azo boyar maddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinon boyarlarıyla karşılaştırıldığında azo boyar maddeleri daha donuk renkte olma eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler. Son zamanlarda yapılan araştırmalar özellikle mavi renk tonu aralığında bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Azo boyarmaddeleri

ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır. Azo boyarları yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır.

Tüm azo boyarmaddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla cis formundan (2) daha kararlı olan trans formunda (1) bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [8, 6].



Temel azo kromojen olan trans-azo benzen hem çözelti fazında hem de katı fazda düzlemseldir, oysa buhar fazında düzlemsel değildir. Bağ uzunluğu ölçümleri karbon-azot bağ uzunluğunun beklenenden çok az kısa olduğunu ve azot-azot bağının da beklenenden çok az uzun olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, 3a ve 3b deki rezonans yapılarının bir miktar katkısı olduğunu göstermektedir.



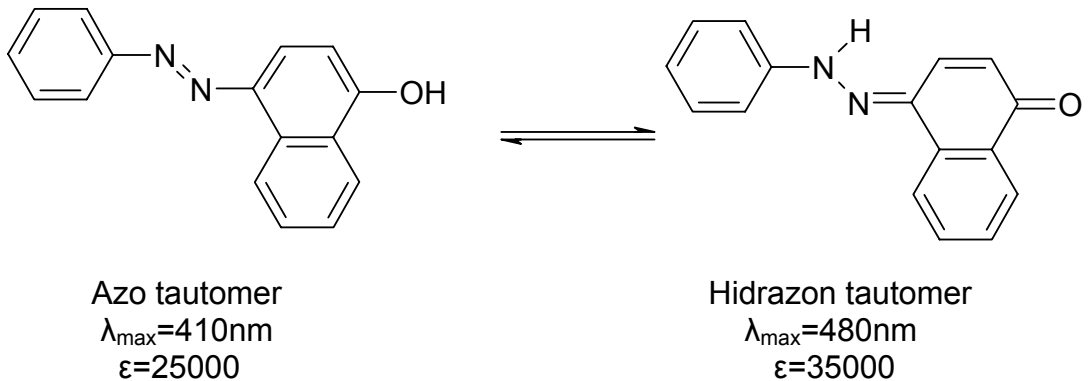
Ayrıca, her iki fenil halkası da bir miktar yüklü karakter göstermektedir. Halkanın bir tanesinde elektron veren, diğerinde elektron çeken gruplar bulunduğunda ve özellikle bu gruplar azo bağına konjuge ise mevcut rezonans yapılarını artırıcı etkileri olduğu gözlenmiştir. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır.

Benzen halkasında bir sübstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir [2].

2.3. Tautomerleşme

2.3.1. Hidroksiazo boyarlarında Azo-Hidrazo tautomerleşmesi

o- ve p-hidroksiazo bileşiklerinin asidik özellikten başka önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve $\epsilon_{\max}$ değerleri aşağıda verilmiştir.



Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde her iki tautomerinde bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir.

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

Boyarmadde ve çözücü arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları kadar molekül içi hidrojen bağları da önemlidir. 2-fenilazo-1-naftol ve 1-fenilazo-2-naftol bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve süstitüent etkisinin incelendiği bir çalışmada, hidrazon formunun azo formuna göre daha kararlı olduğu ifade edilerek hidrazon formunda oluşan moleküliçi hidrojen bağının hidrazon formunu azo formuna göre daha kararlı kılmasıyla açıklanmıştır.

Azo-hidrazon dengesine ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Son yıllardaki tauomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

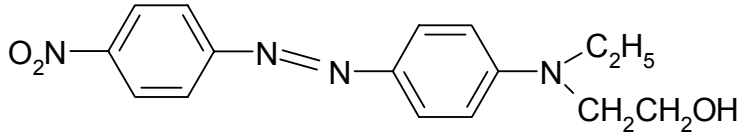
2.4. Dispers Azo Boyarları

1934 yılına kadar kadar selüloz asetat boyarları olarak bilinen dispers boyarlar, artık hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Günümüzde poliester elyaf boyamada sadece dispers boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarları oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarlar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır.

Antrakinon tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, Hg katalizörü kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [1].

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalen türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Dispers monoazo boyarları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



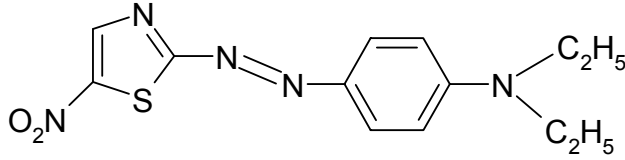
Dispersol Fast Scarlet B

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur [19].

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır.

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminoisotiyazoller, 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttleworth tarafından özetlenmiştir [20]. Heterosiklik

diazo bileşeni olarak 2- amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilmektedir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310 dur.



Eastman HTP Violet 310

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır.

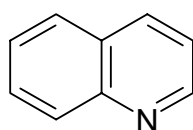
Peters ve Gbadamosi [21], diazolan an aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters ve arkadaşları [22], diklor-2-aminobenzotiyazolleri diazolarak N-sübstitüe anilinlerle kenetlemişler ve çok iyi haslık gösteren dispers boyarları elde etmişlerdir.

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-pirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, imidazol, barbitürikasit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır [19,23]. Ancak, bu patentlerde bileşiklerin tam yapıları ve sentezlerine ilişkin bilgiler açık değildir.

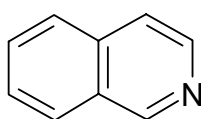
Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopiridon dispers boyarları parlak sarı-oranj renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-2-piridon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ilişkin 200 ün üzerinde patent bulunmaktadır.

2.5. Kinolin

Kinolin, benzen halkası ile piridin halkasının kaynaşmış gibi olduğu halkalı bir bileşiktir. Azot atomu 1- konumundadır, azot atomunun 2- konumunda olduğu izomeri ise izokinolindir.



Kinolin



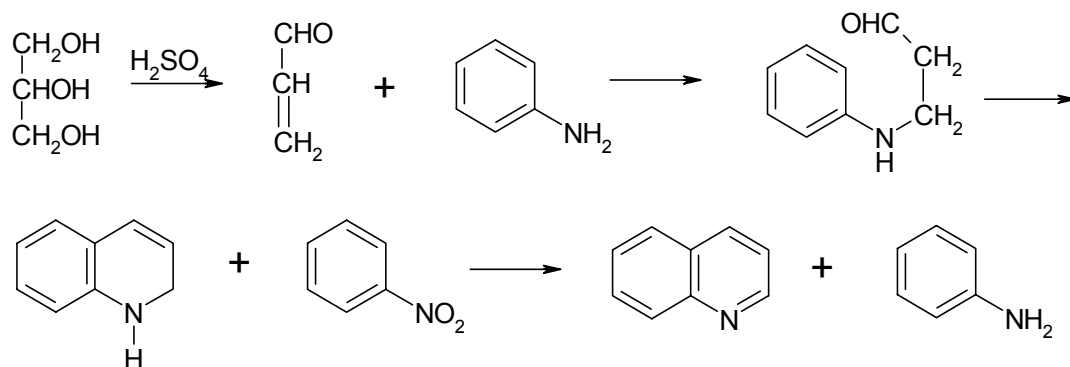
Izokinolin

İlk olarak 1934 te Runge tarafından kömür katranının damıtılmasından saf olmayan kinolin elde edilmiştir. Kömür katranı birbirinden ayırması zor olan izokinolin ile birçok alkilkinolinler içerir. Kinolinin eldesi için uzun yıllar yeterli sentezler geliştirilememiştir [12].

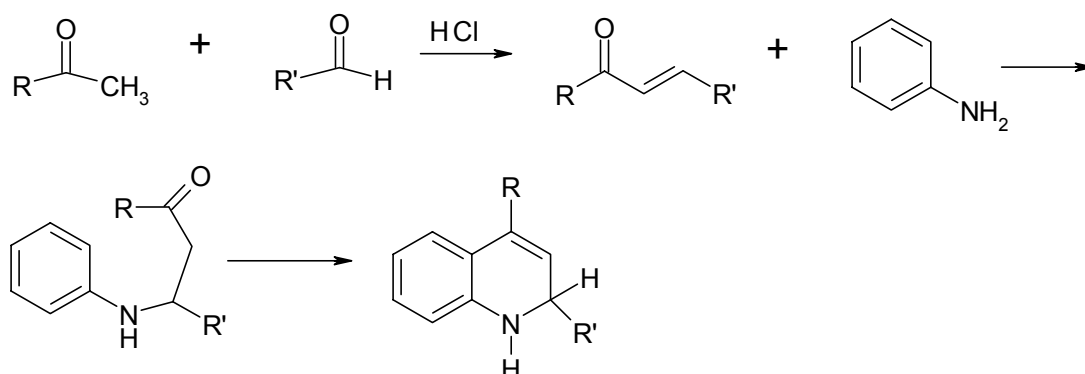
Saf kinolin renksiz, ışık etkisiyle rengi koyulaşan su çekici bir sıvıdır. 20° de pK_a değeri 4,94 tür, bu değer anilin (pK_a 4,58) ve piridin (pK_a 5,21) in pK_a değerleri arasındadır. Çoğu kimyasal özellikleri tersiyer aminlere benzemektedir [13].

Kinolin, naftalin gibi bir rezonans melezidir, ancak 1,2-, 3,4-, 5,6-, 7,8- bağları 2,3- ve 6,7- bağlarından daha çok çift bağ karakterine sahiptir.

Kinolinin en önemli sentez yöntemi Skraup sentezidir. Bu tepkime aromatik bir aminin akrolein ile H_2SO_4 varlığında halka kapanmasıyla gerçekleşmektedir. Akrolein çoğu zaman gliserolden derişik sülfürik asit katalizörlüğünde elde edilir. Yükseltgen olarak çoğunlukla nitrobenzen kullanılır.



Kinolin türevlerinin sentezinde bir diğer önemli yöntem de Doebner- Miller sentezidir. Burada aromatik amin, alifatik aldehit ve bir ketonun HCl varlığında etkileşmesiyle elde edilen α,β -doymamış karbonil bileşikler ile reaksiyona girer [12,13].



2.5.1. Kinolinin bazı önemli reaksiyonları

Kinolin, Raney Nikeli katalizörlüğünde oda sıcaklığında alkol içinde indirgenir, daha zayıf katalizörlerde yüksek sıcaklık ve basınç gerekir. Piridin halkası öncelikli olarak indirgenir, ürün 1,2,3,4,-tetrahidrokinolindir.

Kinolinin elektrofilik katılma tepkimeleri genel olarak etkin şartlar gerektirmektedir. Piridinin tepkimeleri nitrobenzen ile karşılaştırılabildiği gibi kinolinin tepkimelerinin de 1-nitronaftalene benzemesi gerekir. Heteroatom içeren halkanın deaktivasyonu genel olarak, katılmanın benzen halkasında

meydana gelmesine neden olur, fakat uygun etkinleştirici gruplar varsa 3-konumundan katılma olabilir.

Kinolinin nitrik asitle sülfürik asit içerisinde nitrolanması 5-nitro ve 8-nitrokinolinlerin bir karışımını daha etkin koşullarda ise 5,7- ve 6,8-dinitrokinolinleri verir.

Bununla beraber kinolinin metal nitratlarla asetikanhidrit içinde ve $H_2SO_4-HNO_3$ ile nitrolanması 3-, 6- ve 8-mononitro türevlerini verir.

Sülfolama, diğer önemli elektrofilik katılma tepkimesidir, katılma benzen halkasına olur. Kinolinin bromür ile hidroklorik asit içinde bromlanması ya da kinolindibromür hidrobromürün ısıtılması 3-bromkinolini verir. Aynı ürün kinolinin kükürt varlığında bromlanmasıyla da elde edilir. Klorlama benzer şekilde kükürtdiklorür ile yapılmaktadır.

Nükleofilik katılma tepkimeleri piridine benzer. Potasyum amitle tepkimesi 2-aminokinolin ve 4-aminokinolinin karışımını verir. Kinolinin diğer nükleofilik katılma tepkimeleri Grignard bileşikleriyle yapılır. Fenilmagnezyum bromür ve alilmagnezyum bromür 2-alilkinolin verir.

Kinolinin perasitlerle yükseltgenmesi kinolin-N-oksitleri vermektedir [12].

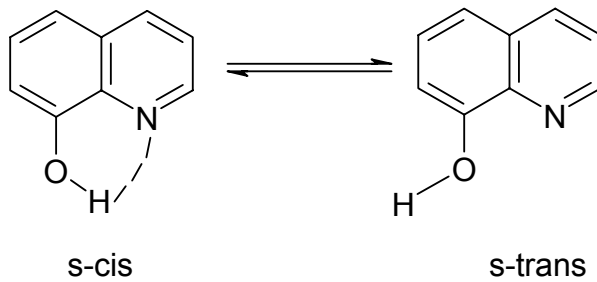
2.5.2. 8-hidroksikinolinin yapısı

8-hidroksikinolin, 8-aminokinolinin diazolanması ya da 8-kinolinsülfürikasitin bazla tepkimesiyle elde edilir. 8-hidroksikinolin çoğu tepkimelerinde fenoller gibi davranır.

8-hidroksikinolinde molekülüçi hidrojen bağları olması nedeniyle erime noktası diğer izomerik hidroksikinolinlerden 100° kadar daha düşüktür. Infrared

spektrumunda OH gerilme titreşimleri, 3416 cm^{-1} de beklenen H-bağı yapmayan OH grubuna göre 200 cm^{-1} düşük frekansta gözlenir.

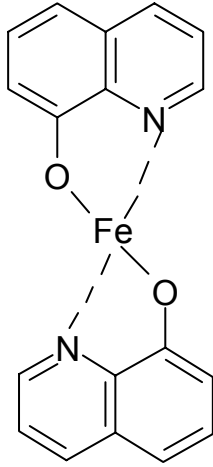
s-trans izomerinin s-cis izomerine oranla daha az olduğunu gösteren spektroskopik kanıtlar bulunmaktadır, moleküliçi hidrojen bağı 8-hidroksikinolinin s-cis formunun kararlı olmasını sağlar.



Süstitüe 8-hidroksikinolinler moleküliçi hidrojen bağı yapar ve bağıın kuvveti süstitüentin konumu ve yapısı ile ilişkilidir. 5-nitro-8-hidroksikinolin 3348 cm^{-1} de OH gerilme frekansına sahiptir [12].

Hidroksil grubunun N atomuna yakın olması sonucu 8-hidroksikinolinin çeşitli metal iyonlarıyla suda çözünmeyen kelat bileşikleri bulunmaktadır. Bakır, çinko, kadmiyum, alüminyum, bizmut, uranyum, mangan, demir ve nikel gibi metaller aşırı seyreltik çözeltilerde bile kelat oluşturabilmektedirler. Bu özelliğinden dolayı analitik kimyada özellikle magnezyum ve alüminyumun belirlenmesinde oldukça çok kullanılmaktadır.

8-hidroksikinolinin çözünmeyen kelatlar oluşturma yeteneği biyolojik çözeltilerde eser metalleri tespit etmekte kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. 8-hidroksikinolin demir kelatı

8-hidroksikinolin ve türevleri kuvvetli antibakteriyel özelliğe sahiptir. Bu antibakteriyel etkinlikleri kompleks oluşturma yetenekleriyle ilişkilidir ve demir kompleksleri genellikle zehirlidir. Diğer 8-hidroksikinolin türevleri farklı biyolojik etkinliklere sahiptirler [12].

8-hidroksikinolinin ve azo boyarlarının analitik kimyada kromatografik ve metalokromik indikatörler olarak kullanılmaları yanısıra çok sayıda başka uygulamaları da vardır [14].

8-hidroksikinolin floresans özelliğine sahiptir ve yapısında bulunan N ve OH gruplarının birbirine yakın olması nedeniyle kolaylıkla kelat oluşturabilir ve çözeltilerde eser miktardaki metallerin bile saptanmasında kullanılırlar. 8-hidroksikinolin metal(II) iyonlarına karşı etkinliği iyi bilinen bir liganttır [16].

8-hidroksikinolin ve türevlerinin Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Hg(II), Pd(II), UO₂(II) [19], Fe(III), Cr(III), La(III), Ru(III) ve Zr(IV) [16], ayrıca Zn(II) [17], Mn(II) [18], Sn(II), Vanadyum(V) [22] kompleksleri yapılmıştır [15,20].

8-hidroksikinolinin çeşitli karbosiklik aminlerle oluşturduğu azo boyar maddelerinin azo-hidrazo tautomerleşmesi gösterdiği gözlenmiştir. Bu

türevlerin metal komplekslerinin sadece azo formunda bulunduğu görülmüştür [21,22].

8-hidroksikinolinin molekül içi hidrojen bağı yapması azo tautomeri kararlı kılmaktadır [11].

8-hidroksikinolin içeren polimerik komplekslerin sentezlendiği bir çalışmada, bu komplekslerin iyi floresans özelliğe sahip olduğu ve 8-hidroksikinolinin 5 konumundaki sübstitüentlerin ya da para konumundaki sterik etkilerin Al, Zn metal komplekslerinin floresansını maviye kaydırduğu belirtilmektedir [20].

8-hidroksikinolin, antibakteriyel aktiviteye sahiptir [21, 22, 24]. 8-hidroksikinolinin sülfonamid türevleri ile Fe, Co, Cu, Ni ve Hg kompleksleri *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Micrococcus luteus* karşı değişik anti bakteriyel aktivite gösterir [25].

5-(3-asetil-4-hidroksi-1-fenilazo)-8-kinolinol ile Zn, Cu, Ni, Co ve Mn kompleksleri de çeşitli patojenik bitkilere karşı fungisidal aktiviteye sahiptir [26]. Kinolin sülfonamidler kanser, tüberküloz ve malerya tedavisinde kullanılırlar [18]. 8-hidroksikinolin azo bileşikleri endüstride polimerizasyon inhibitörleri olarak kullanılır [24].

8-hidroksikinolin çok sayıda diazolanmış karbosiklik aminle kenetlenmiştir. Bu ürünlerin bakteriyostatik etki gösterdiği fakat tekstil boyası olarak önemli olmadığı görülmüştür. Tekstil boyama elemanı olarak denenen bu boyalar hayvansal elyaflarda hafif sarı, turuncu ve kahve-kırmızı renkler vermişlerdir. Pamuk üzerine boyamada çok yetersizdirler. Yün üzerine ilk testler düşük ışık ve yıkama haslığı göstermiştir [27].

8-hidroksikinolinin naylon üzerinde mordan boya gibi özellik gösterdiği saptanmıştır [26].

6-nitro-3-(p-ya da m-arilazofenil)-2-metil-4-kinozolinon boyaları elde edilmiş, poliester ve poliamit elyaflarda iyi ışık haslığı, iyiden mükemmele yıkama, terleme haslıkları gösterdiği bulunmuştur. 8-hidroksikinolin ve sülfonamid içeren boyalar tekstilde kullanılır ve mordanlama ile uygulanır. Bu boyalar naylon ve yün üzerinde çok iyi haslık özelliklerine sahiptir [28].

5-sübstitüe-8-hidroksikinolin içeren indoanilin türü metalokromik yakın IR bölgesinde soğurma yapan boyalar sentezlenmiştir. Böyle boyalar ile metal tuzlarının karşılıklı etkileşimi etkin batokromik alana kayma ve boyarın absorpsiyon bantlarında önemli bir artma verdiği bulunmuştur [20].

Bu çalışmada daha önceki çalışmalarda sentezlenen karbosiklik 8-hidroksikinolin boyar maddelerine ilave olarak farklı karbosiklik aminlerle 5-(4-sübstitüe-fenilazo)-8-hidroksikinolinolilazo boyaları ile heterosiklik aminler ve heterosiklik boyarmaddeler sentezlenmiştir. Sentezlenen boyar maddelerin IR, NMR, kütle ve görünür bölge UV spektroskopisiyle yapı tayinleri yapılmıştır.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, p-toluidin, p-kloranilin, p-aminobenzoik asit, p-siyanoanilin, p-etoksianilin, p-fenoksianilin, p-aminoasetofenon, 2-aminotiyazol, 2-amino-5-metiltiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol, 2-amino-6-klorbenzotiyazol, 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol, 8-hidroksikinolin, NaNO₂, KOH, H₂SO₄, HCl, asetik asit, asetonitril, CDCl₃, DMSO-d₆, DMSO, kloroform, piperidin, metanol Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

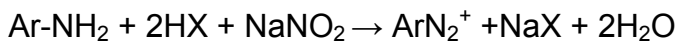
- a) ¹H-NMR spektrumları Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.
- b) FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- c) Görünür bölge spektrumları Analiticaljena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
- d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.
- e) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Apilent 5973 Network Kütle Seçici dedektör cihazında alındı (EI, 70 eV).
- f) Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları LECO CHNS 932 cihazında yapıldı.

3.2. Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem azo kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşikleri başka yöntemlerle elde edilir. Azo kenetlenme tepkimesi, diazolan birincil aromatik aminin bir kenetlenme bileşeni ile elektrofilik yer değiştirme tepkimesidir.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO_2 ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir.



(X = Cl, Br, NO_3 , HSO_4 gibi)

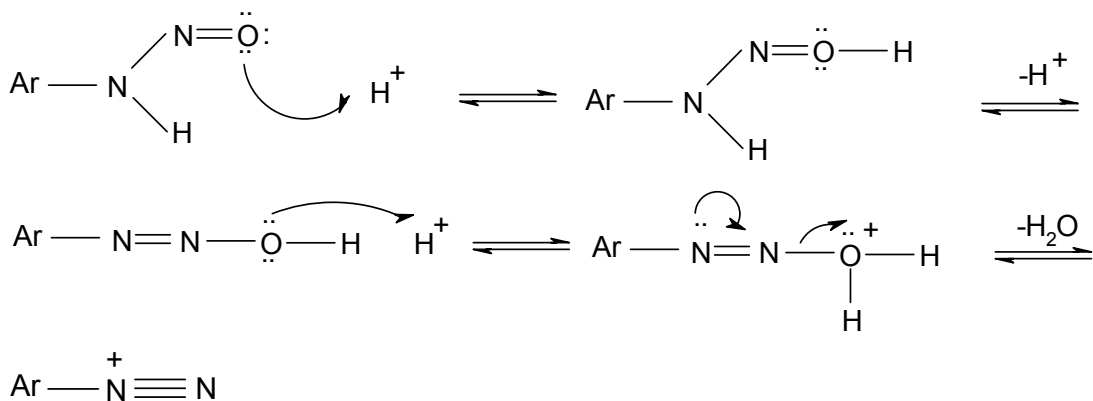
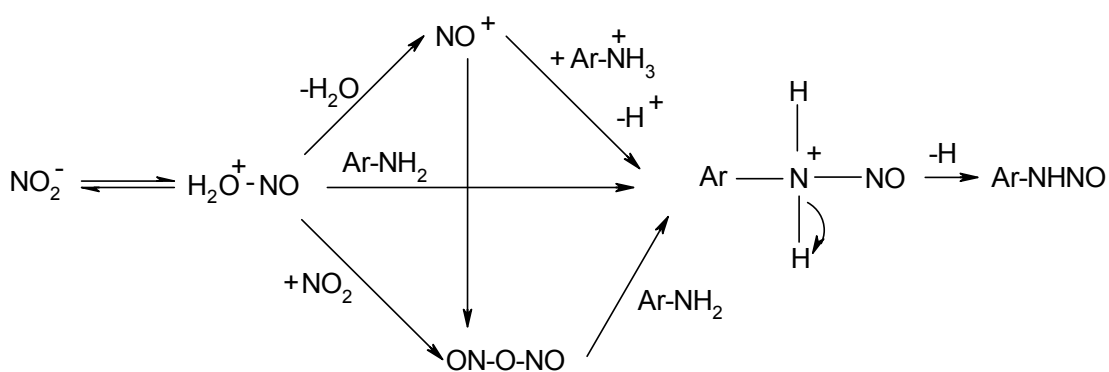
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından [24] aydınlatılmıştır. Son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [25].

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin

(nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilchlorür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitroz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarlara ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır.

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece OH, NH₂, NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı reaksiyon verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH sına bağlıdır.

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden dolayı teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9 arası, fenoller için ise 9 civarındadır [5].

Kenetlenme tepkimelerinin mekanizması nitrolama, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleriyle aynıdır. S_E2 mekanizması olarak adlandırılan bu yerdeğiştirmelerin ilk basamağında elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün oluşur. Daha sonra baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma ilk olarak Zollinger tarafından doğrulanmıştır [1].

4. DENEL KISIM

4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

0,002 mol NaNO_2 10 ml suda çözülür. 4 ml su üzerine 1,5 ml HCl eklenir ve çözelti karbosiklik aminin üzerine eklenerek amin çözülür. Amin çözeltisinin üzerine NaNO_2 çözeltisi 0°C de damla damla eklenir ve 30 dakika karıştırılır. 30 dakika tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 almak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

4.2. Heterosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

0,002 mol NaNO_2 3 ml derişik H_2SO_4 içerisine soğukta yavaş yavaş eklenir ve soğukta çözülerek berrak nitrozil sülfürik asit elde edilir. 0,002 mol heterosiklik amin tartılır ve buzlu asetik asit-propiyonik asit karışımında çözülür. Hazırlanan asit çözeltisi tuz-buz banyosuna yerleştirilir ve soğutulur. Soğuduktan sonra üzerine soğuk nitrozil sülfürik asit çözeltisi damla damla eklenir. Ekleme bittikten sonra 2 saat süreyle 0°C de buz banyosunda karıştırılır.

2 saat tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 almak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

4.3. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması

0,002 mol 0,29 g 8-hidroksikinolin tartılır ve 0,002 mol 0,112 g KOH içeren alkol-su çözeltisinde çözülür.

4.4. Karbosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

4.4.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün sentezi (I-1)

Anilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=249, e.n.=186°C, verim=%78).

4.4.2. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-2)

4-toluidinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=263, e.n.=188°C, verim=%75).

4.4.3. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-3)

4-fenoksianilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra

üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=341, e.n.=156°C (bozunma), verim=%85).

4.4.4. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-4)

4-asetamidoanilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=306, e.n.=265°C , verim=%78).

4.4.5. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-5)

4-etoksianilinden Bölüm 3.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 3.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=263, e.n.=182°C, verim=%85).

4.4.6. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-6)

4-kloranilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz

banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=283, e.n.=229°C, verim=%81).

4.4.7. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasit'in sentezi (I-7)

4-aminobenzoikasitten Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=293, e.n.=281°C (bozunma), verim=%80).

4.4.8. 4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)asetofenon'un sentezi (I-8)

4-aminoasetofenondan Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=291, e.n.=228°C, verim=%85).

4.4.9. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün sentezi (I-9)

4-siyanoanilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=274, e.n.=261°C (bozunma), verim=%80).

4.5. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

4.5.1. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-1)

2-aminotiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=256, e.n.=155°C (bozunma), verim=%56).

4.5.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-2)

2-amino-5-metiltiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı

eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=270, e.n.=232°C (bozunma), verim=%60).

4.5.3. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-3)

2-aminobenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=306, e.n.=191°C, verim=%57).

4.5.4. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-4)

2-amino-6-klorbenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=340, e.n.=267°C, verim=%54).

4.5.5. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-5)

2-amino-6-metoksibenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-

buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=336, e.n.=250°C, verim=%63).

4.5.6. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in sentezi (II-6)

2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 8-hidroksikinolin de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 8-hidroksikinolin üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (MK=334, e.n.=264°C (bozunma), verim=%54).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Karbosiklik Aminlerden Elde Edilen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

5.1.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün (I-1) yapısının aydınlatılması

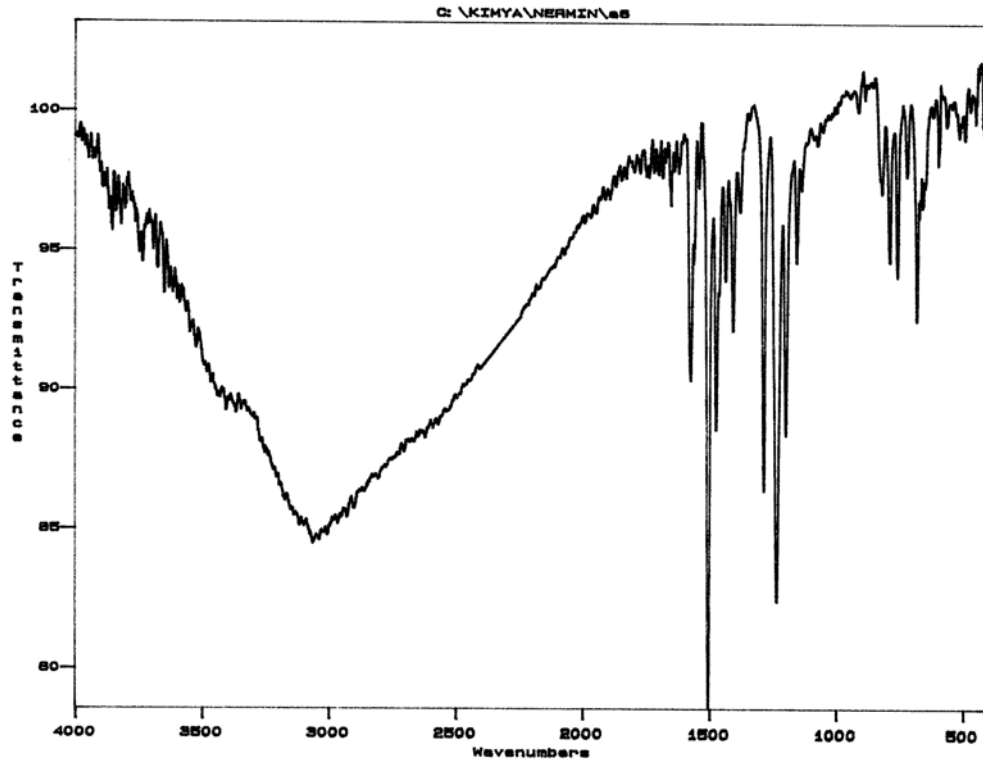
Bileşik I-1'in IR spektrumu Şekil 5.1'de, NMR spektrumu Şekil 5.2'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3063 cm^{-1} deki band benzen ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $3409\text{--}3147\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş band O-H gerilme titreşimlerine, 1580 cm^{-1} deki orta şiddetli band C=N gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.1).

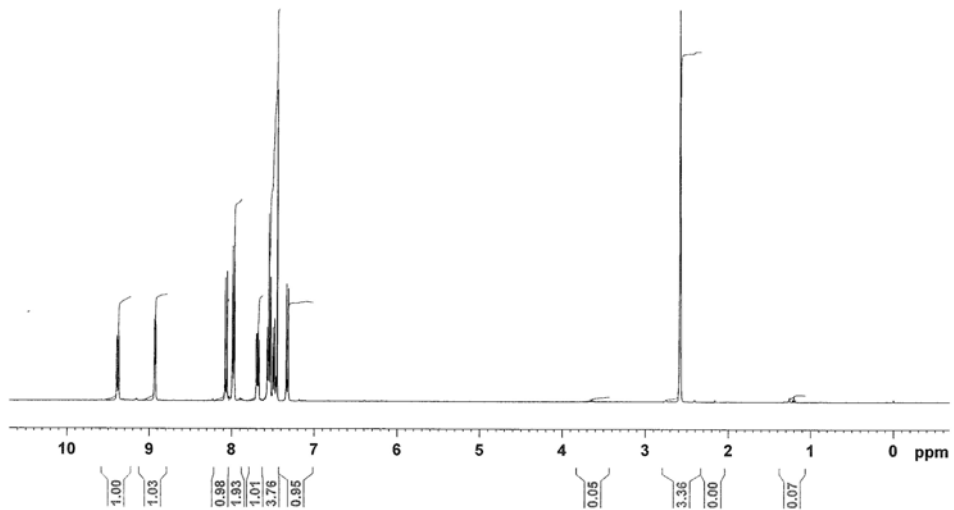
Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona ait, 7,4-7,6 ppm de 3 protonluk çoklu pik anilin halkasının 3, 4, 5 konumundaki protonlara, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,95 ppm de 2 protonluk ikili pik anilin halkasının 2, 6 konumundaki protonlara, 8,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,95 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona ve 9,4 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.2).

Çizelge 5.1. Bileşik I-1'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	72,28	4,45	16,86
Bulunan	71,52	4,59	16,76

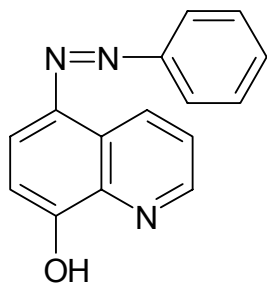


Şekil 5.1. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.2. 5-fenilazo-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-1 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-1

5.1.2. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün (I-2) yapısının aydınlatılması

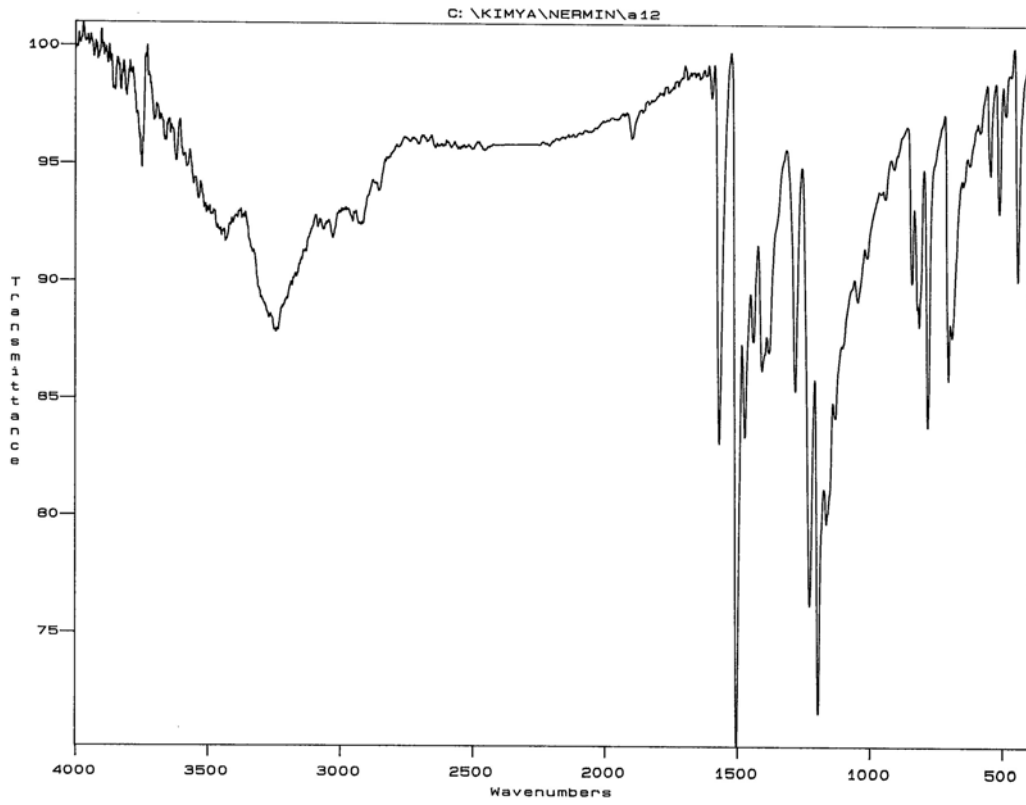
Bileşik I-2'nin IR spektrumu Şekil 5.3'te, NMR spektrumu Şekil 5.4'te, element analizi sonuçları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait band, 2960 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 3435 cm^{-1} deki pik OH gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} de aromatik halka C=C titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de ise C=N gerilme titreşimlerine ait bandlar gözlenmektedir (Şekil 5.3).

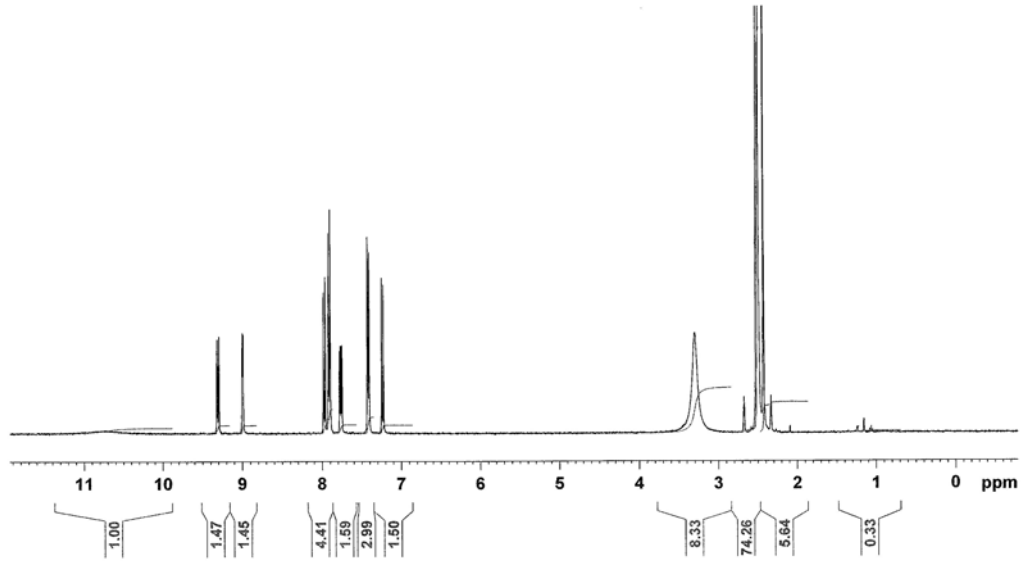
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.4) 2,4 ppm de 3 protonluk tekli pik toluidin halkasındaki metil protonlarına, 7,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,4 ppm de 2 protonluk ikili pik toluidin halkasının metil grubuna komşu karbonlarındaki protonlara, 7,8 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,9 ppm de 2 protonluk ikili pik toluidin halkasının azota komşu karbondaki protonlara, 8 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona ve 10,8 ppm de 1 protonluk geniş pik OH grubuna aittir.

Çizelge 5.2. Bileşik I-2'nin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	72,99	4,98	15,96
Bulunan	72,97	4,44	16,35

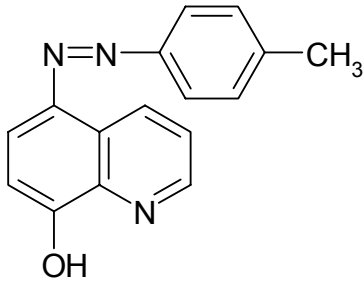


Şekil 5.3. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.4. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-2 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-2

5.1.3. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün (I-3) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-3'ün IR spektrumu Şekil 5.5, NMR spektrumu Şekil 5.6'da, element analizi sonuçları Çizelge 5.3'te verilmektedir.

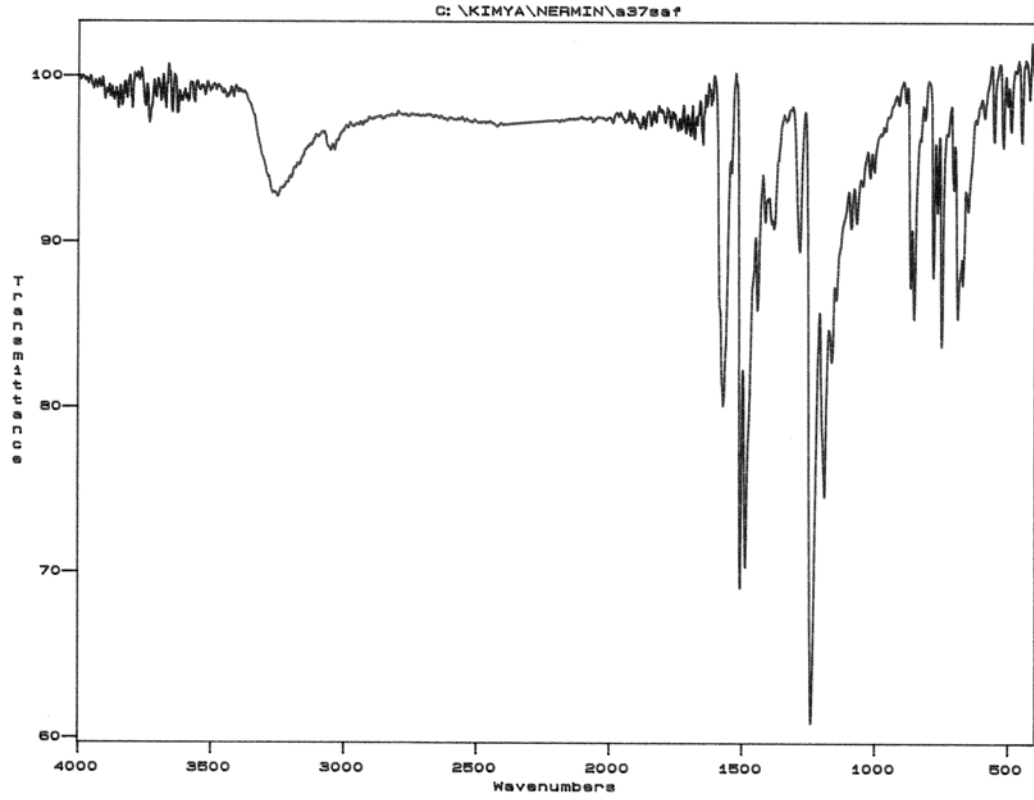
Bu bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3268 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimleri, 3056 cm^{-1} de benzen ve 8-hidroksikinolin halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine, 1510

cm^{-1} de ise C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar, 1240 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimlerine ait band görülmektedir (Şekil 5.5).

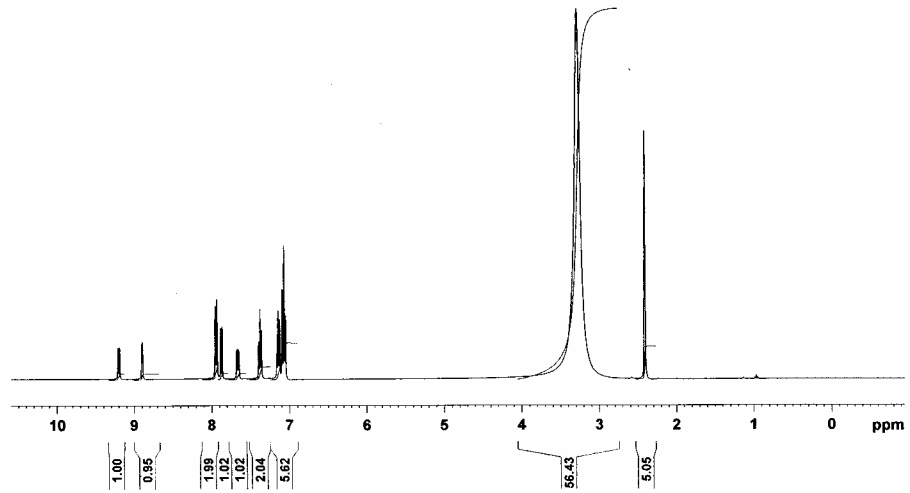
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,0-7,2 ppm de 6 protonluk çoklu pik fenoksi grubuna ait 5 protona ve 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,4 ppm de 2 protonluk çoklu pik fenilazo grubunun fenoksi grubına komşu karbonlardaki protonlara, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8 ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun azota komşu protonlarına, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protonuna, 9,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protonuna aittir (Şekil 5.6).

Çizelge 5.3. Bileşik I-3'ün element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	73,89	4,43	12,31
Bulunan	74,14	4,20	12,82

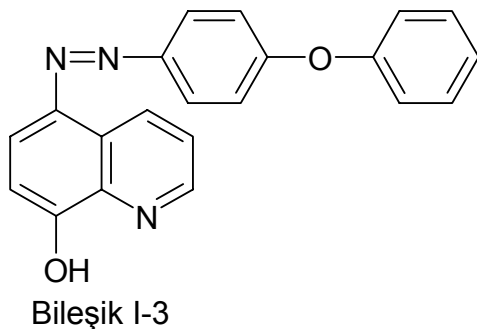


Şekil 5.5. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.6. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

Bu verilere bileşik I-3 için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.4. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün (I-4) yapısının aydınlatılması

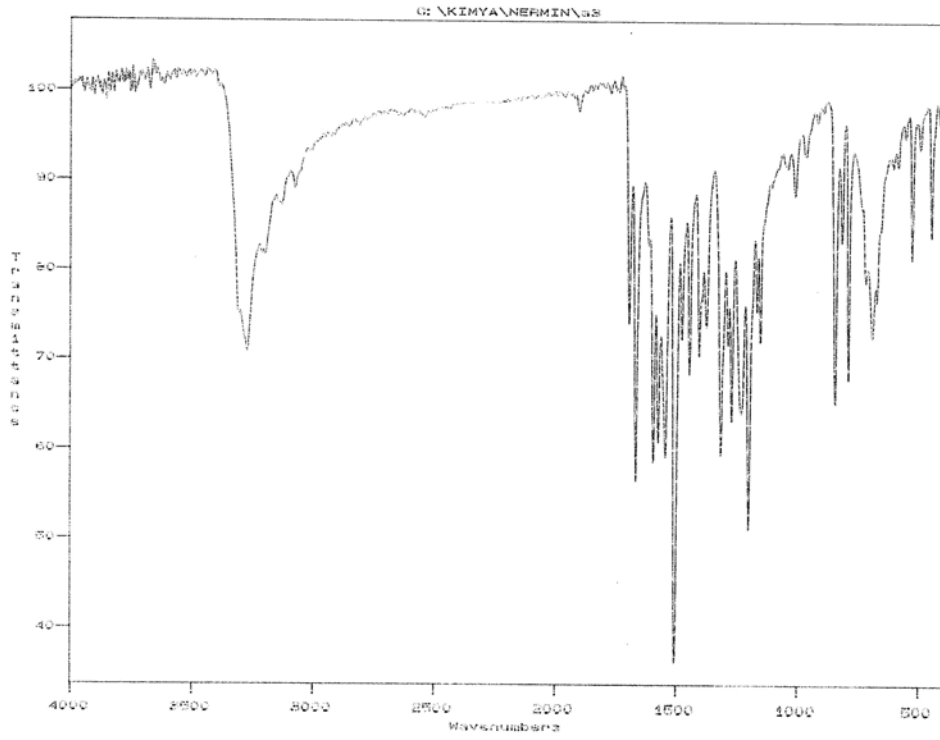
Bileşik I-4'ün IR spektrumu Şekil 5.7'de, NMR spektrumu Şekil 5.8'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.4'te verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3275 cm^{-1} de N-H gerilme titreşimleri, 3070 cm^{-1} de aromatik benzen ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2960 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait bandlar vardır, 1696 cm^{-1} de 1. amit bandı 1670 cm^{-1} de 2. amit bandı vardır. 1592 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimleri, 1510 cm^{-1} de ise C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 5.7).

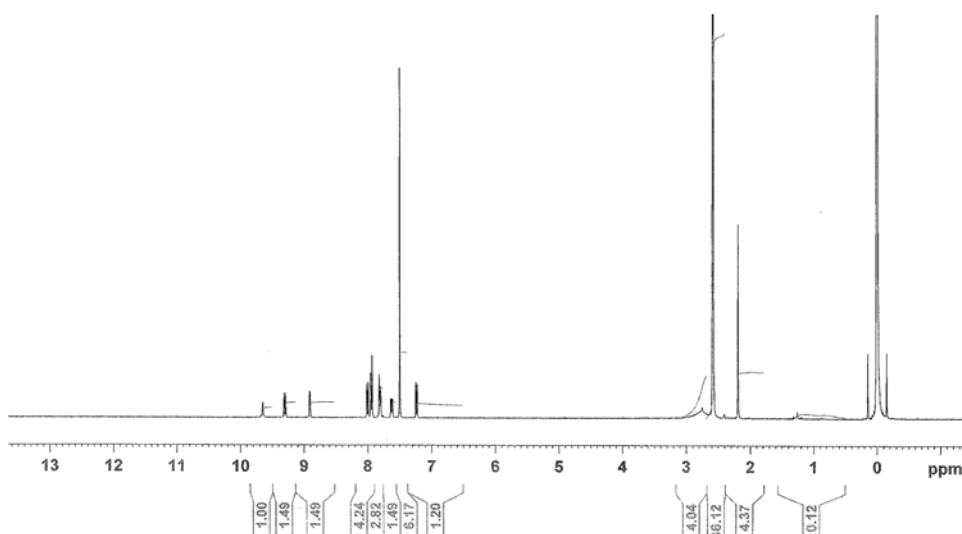
Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,2 ppm de 3 protonluk tekli pik asetamido grubunun metil protonlarına (NHCOCH_3), 7,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,6 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protonuna, 7,8 ppm de 2 protonluk ikili pik fanilazo grubunun azo grubuna komşu karbondaki protonlara, 7,9 ppm de 2 protonluk ikili pik asetamido grubuna komşu karbonlardaki protonlara, 8 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona ait ve 9,7 ppm de 1 protonluk tekli pik asetamido grubunun NH protonuna (NHCOCH_3) aittir (Şekil 5.8).

Çizelge 5.4. Bileşik I-4'ün element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	66,66	4,61	18,29
Bulunan	66,70	4,18	18,47

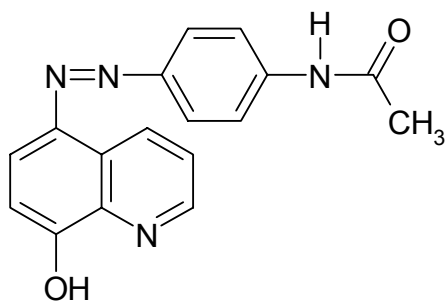


Şekil 5.7. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.8. 5-(asetamidofenilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-4 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-4

5.1.5. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün (I-5) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-5'in IR spektrumu Şekil 5.9'da, NMR spektrumu Şekil 5.10'da, element analizi sonuçları Çizelge 5.5'te görülmektedir.

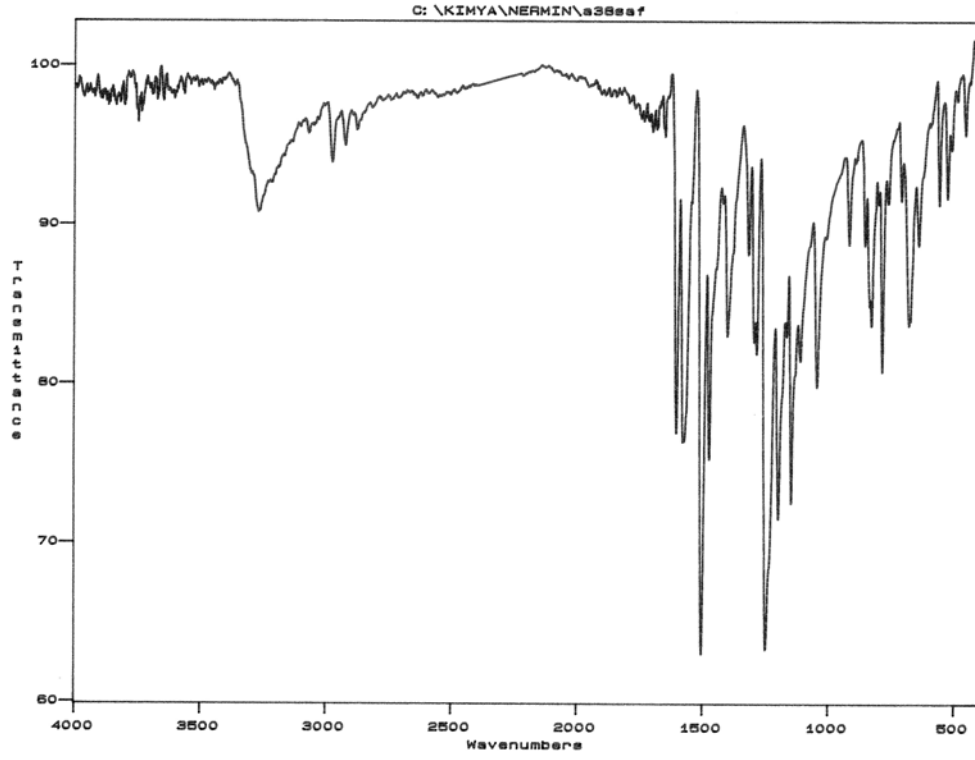
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3275 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimleri, 3075 cm^{-1} de benzen ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2979 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1606 ve 1573 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimleri, 1510 cm^{-1} de

C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar, 1246 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimlerine ait band görülmektedir (Şekil 5.9).

Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,4 ppm de 3 protonluk üçlü pik etoksi grubundaki CH_3 grubuna, 4,2 ppm de 2 protonluk dörtlü pik etoksi grubundaki CH_2 protonlarına, 7,1 ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun azota komşu karbonlarındaki protonlara, 7,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8 ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun etoksi grubuna komşu karbondaki protonlara, 9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.10).

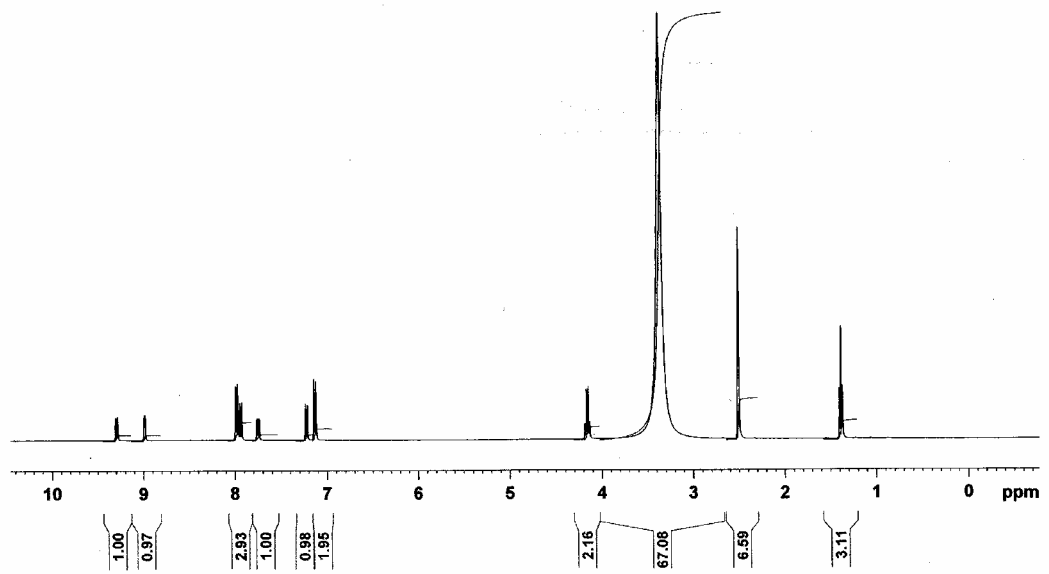
Çizelge 5.5. Bileşik I-5'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	69,61	5,15	14,33
Bulunan	69,66	5,28	14,53



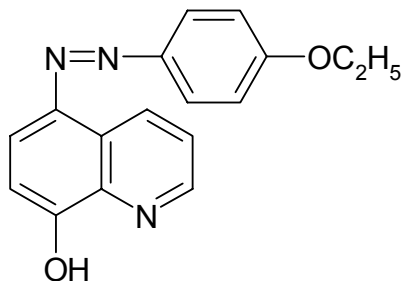
Şekil 5.9. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)

h a38.001



Şekil 5.10. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-5 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-5

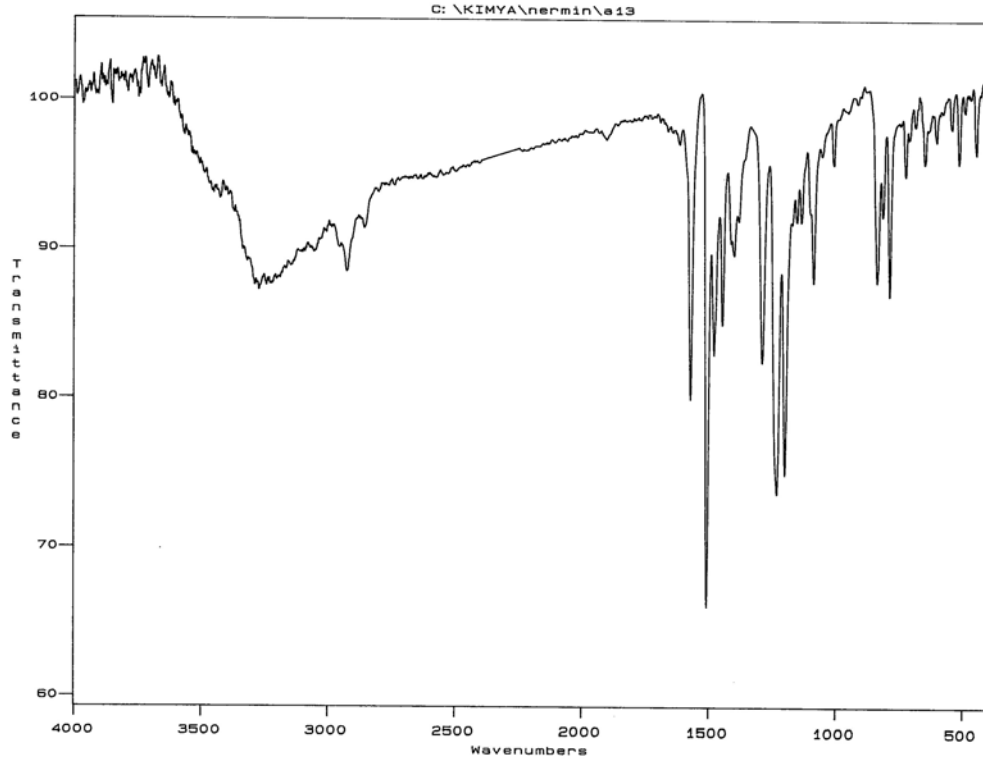
5.1.6. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün (I-6) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-6'nın IR spektrumu Şekil 5.11'de, NMR spektrumu Şekil 5.12'de, Kütle spektrumu Şekil 5.13'te verilmektedir.

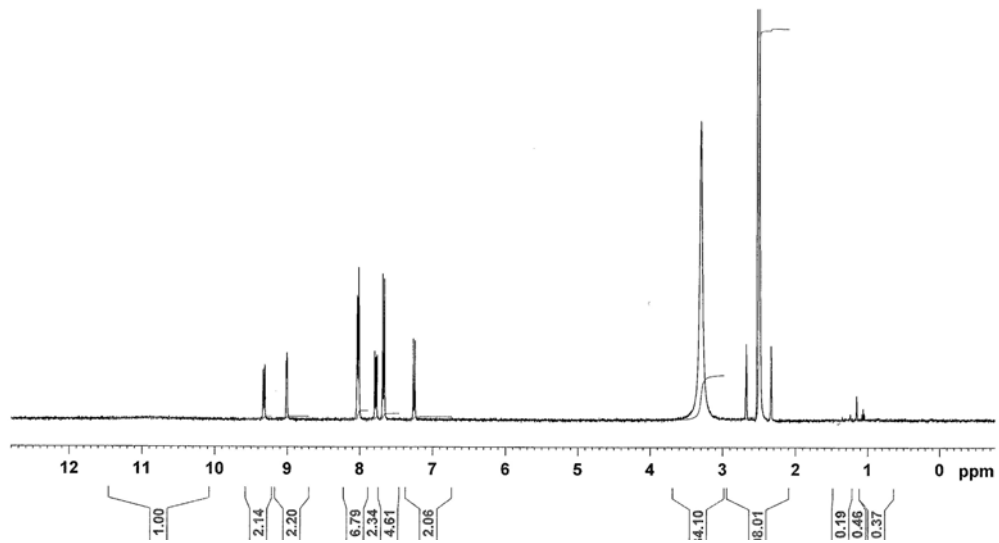
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumu 3056 cm^{-1} deki band aromatik benzen ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 3268 cm^{-1} deki geniş band OH gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} deki band C=C gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} deki band da C=N gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.11).

Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $7,2\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, $7,6\text{ ppm}$ de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun klor atomuna komşu karbonlarında bulunan protonlara, $7,8\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, $8,1\text{ ppm}$ de 3 protonluk ikili pik fenilazo grubunun azota komşu karbonlardaki protonlara ve 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, $9,3\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona ve $10,8\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik OH grubuna aittir (Şekil 5.12).

Bileşğin kütle spektrumunda m/e 283 te M^+ moleküler iyon piki, m/e 172 de (M^+-111), m/e 144 temel pik (M^+-139) pikleri görülmektedir (Şekil 5.13).

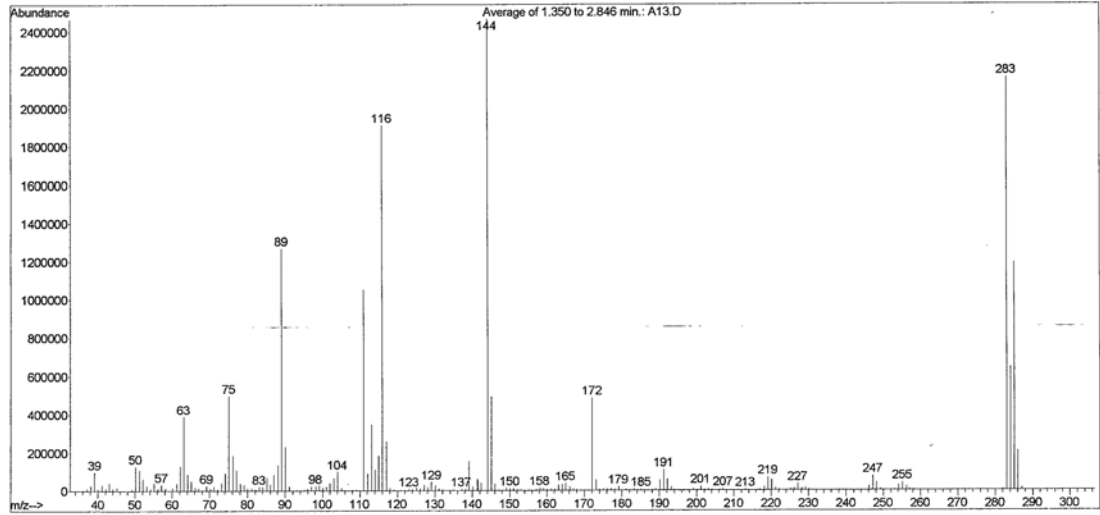


Şekil 5.11. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



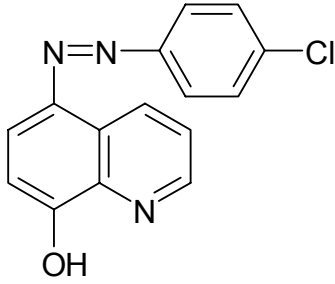
Şekil 5.12. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün ^1H -NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\MUTLU\A13.D
 Operator :
 Acquired : 10 Mar 2005 21:25 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.13. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol'ün kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik I-6 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-6

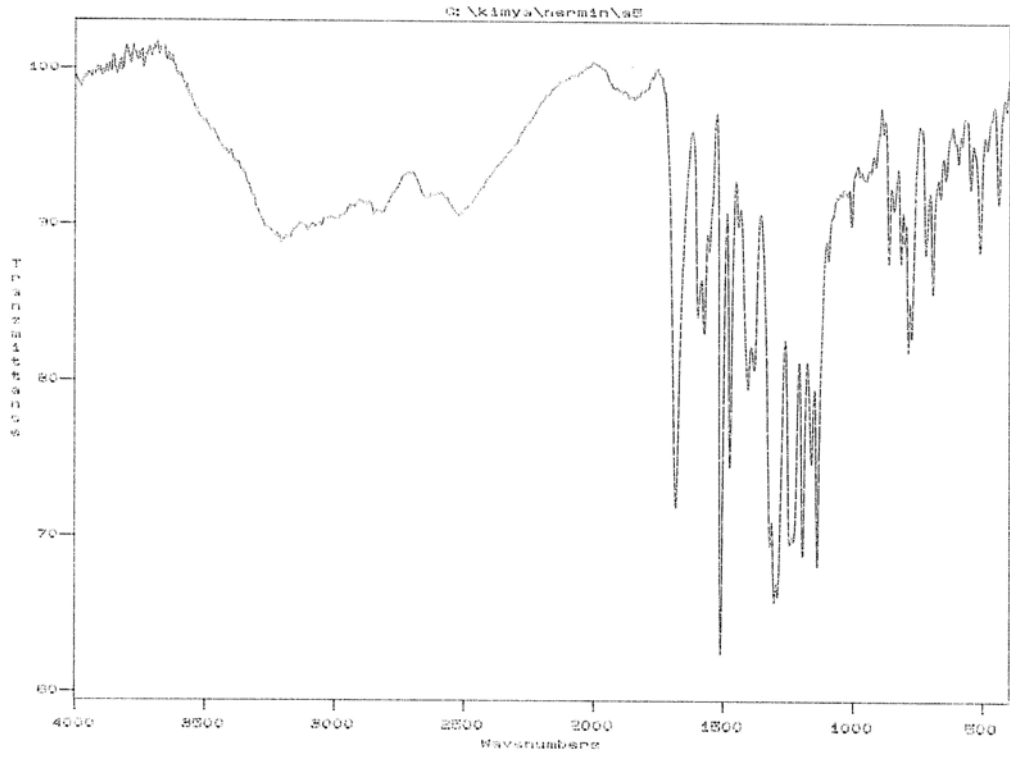
5.1.7. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıit'in (I-7) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-7'nin IR spektrumu Şekil 5.14'te, NMR spektrumu Şekil 5.15'te ve Kütle spektrumu Şekil 5.16'da verilmektedir.

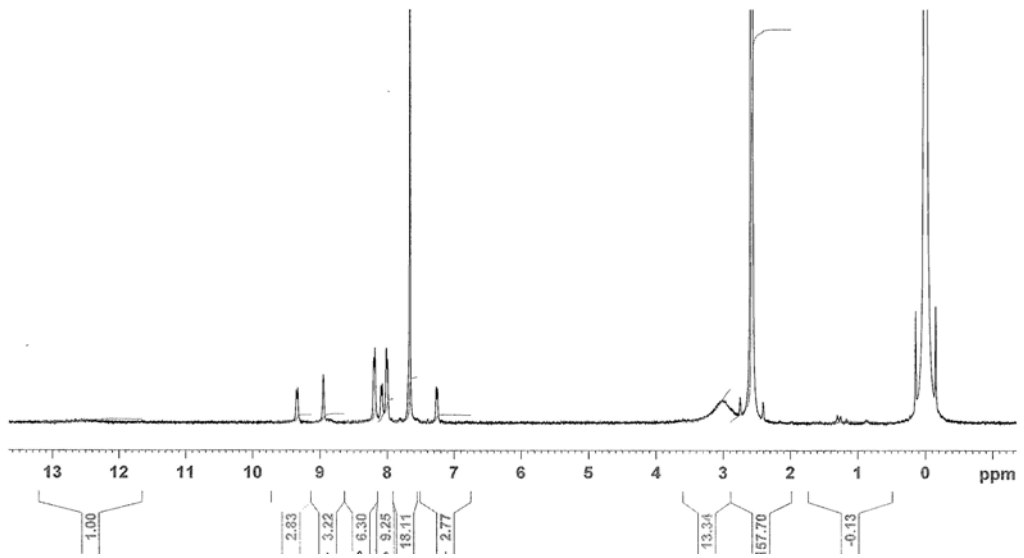
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumu 3056 cm^{-1} de aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine, 2928 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait bandlar gözlenmektedir. Ayrıca, $3210\text{-}2530\text{ cm}^{-1}$ deki geniş band COOH grubunun OH gerilme titreşimlerine, 1689 cm^{-1} deki band C=O gerilme titreşimine, 1606 ve 1510 cm^{-1} deki bandlar C=C aromatik halka gerilme titreşimlerine ve 1573 cm^{-1} deki band ise C=N gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.14).

Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $7,2$ ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 8 ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun COOH grubuna komşu karbonlardaki protonlara, $8,1$ ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, $8,2$ ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun azot atomuna komşu karbonlardaki protonlara, $8,9$ ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, $9,3$ ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona ve $12,5$ ppm de 1 protonluk geniş pik karboksilli asit protonuna (COOH) aittir (Şekil 5.15). $7,7$ ppm de 8-hidroksikinolinin 3 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik çözücü pikinin altında kaldığı için görülememektedir.

Bileşiğin kütle spektrumunda m/e 293 te M^+ moleküler iyon piki, m/e 172 de M^+-121 ve m/e 144 te temel pik (M^+-149) gözlenmektedir (Şekil 5.16).

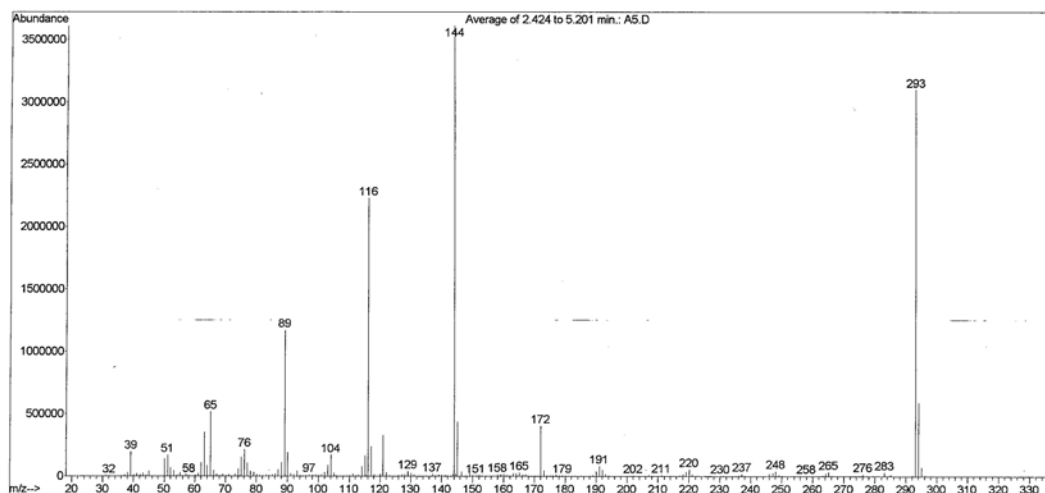


Şekil 5.14. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıt'in IR spektrumu (KBr içinde)



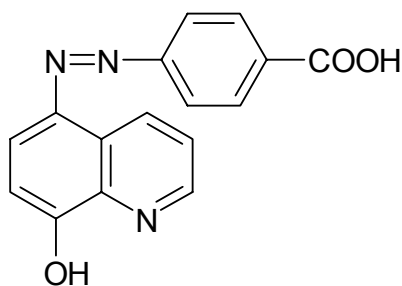
Şekil 5.15. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasıt'in ^1H -NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\MUTLU\A5.D
 Operator :
 Acquired : 10 Mar 2005 22:08 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.16. 4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)benzoikası'nın kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik I-7 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-7

5.1.8. 4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)asetofenon'un (I-8) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-8'in IR spektrumu Şekil 5.17'de, NMR spektrumu Şekil 5.18'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.6'da verilmektedir.

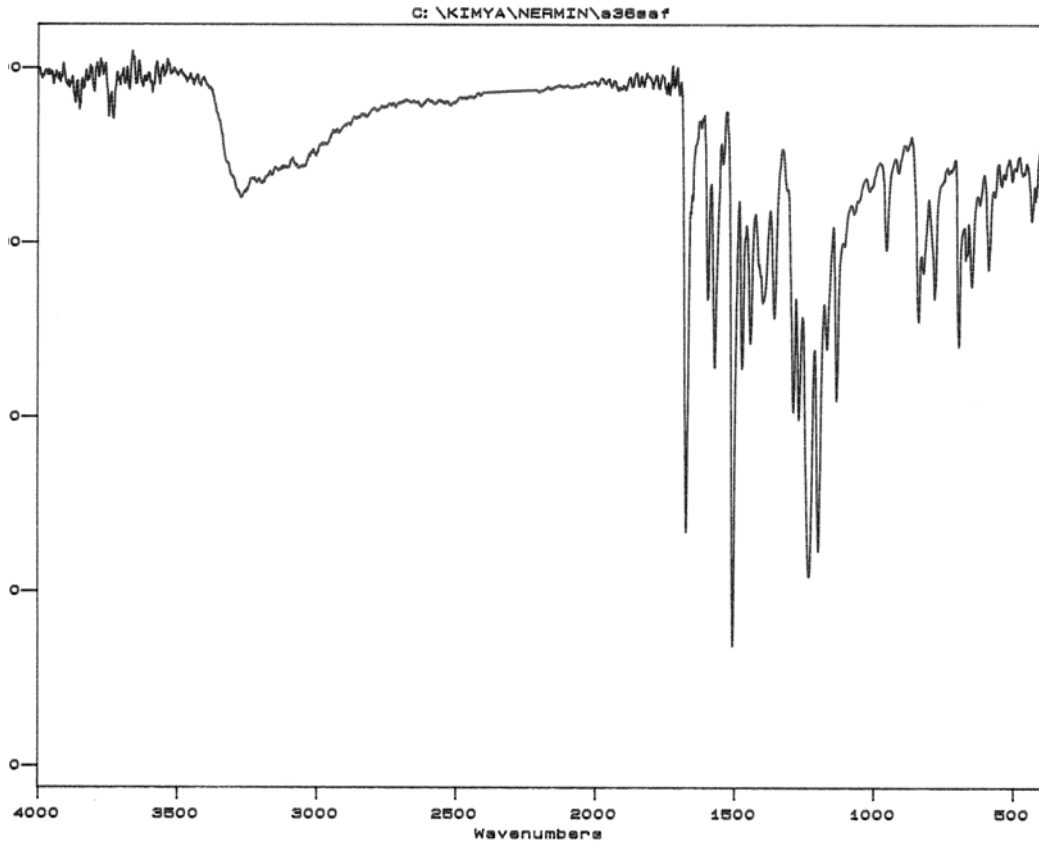
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3281 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimleri, 3050 cm^{-1} de benzen ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik

C-H gerilme titreşimlerine, 2979 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1676 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimleri, 1510 cm^{-1} de ise C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 5.17).

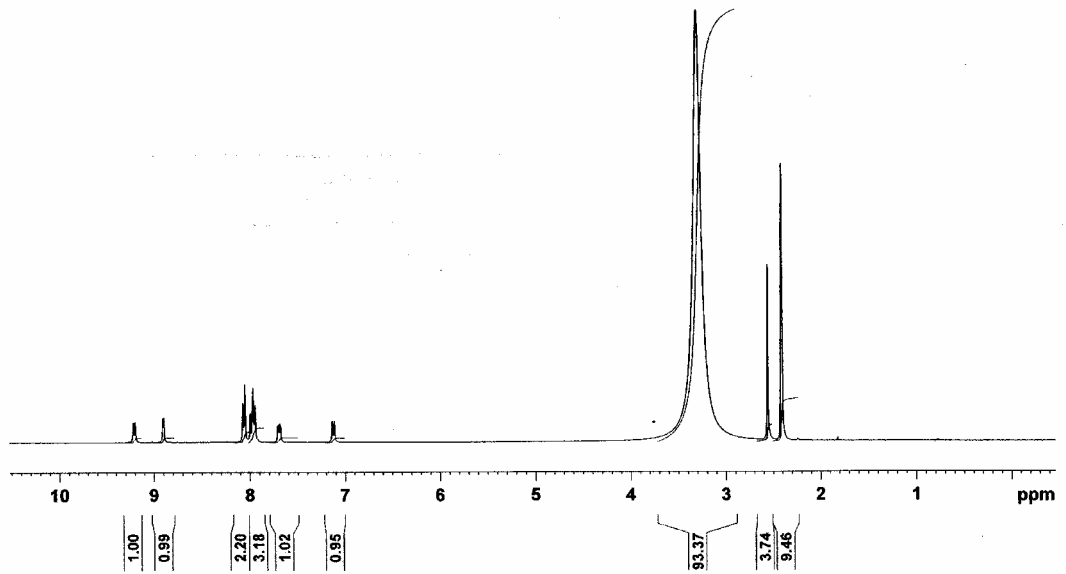
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,6 ppm de 3 protonluk tekli pik asetfenon grubunun CH_3 protonlarına, 7,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,9-8,0 ppm de 3 protonluk çoklu pik fenilazo grubunun karbonil grubuna komşu karbondaki protonlara ve 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,1 ppm de 2 protonluk ikili pik fenilazo grubunun azot atomuna komşu karbonlardaki protonlara, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.18).

Çizelge 5.6. Bileşik I-8'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	70,09	4,50	14,42
Bulunan	69,96	3,94	14,53

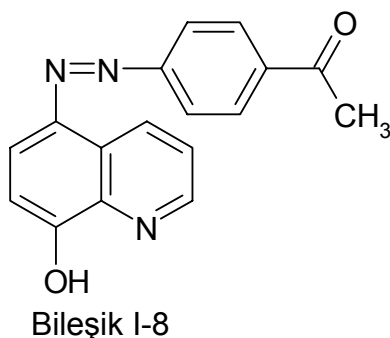


Şekil 5.17. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.18. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon'un ¹H-NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-8 için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.9. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün (I-9) yapısının aydınlatılması

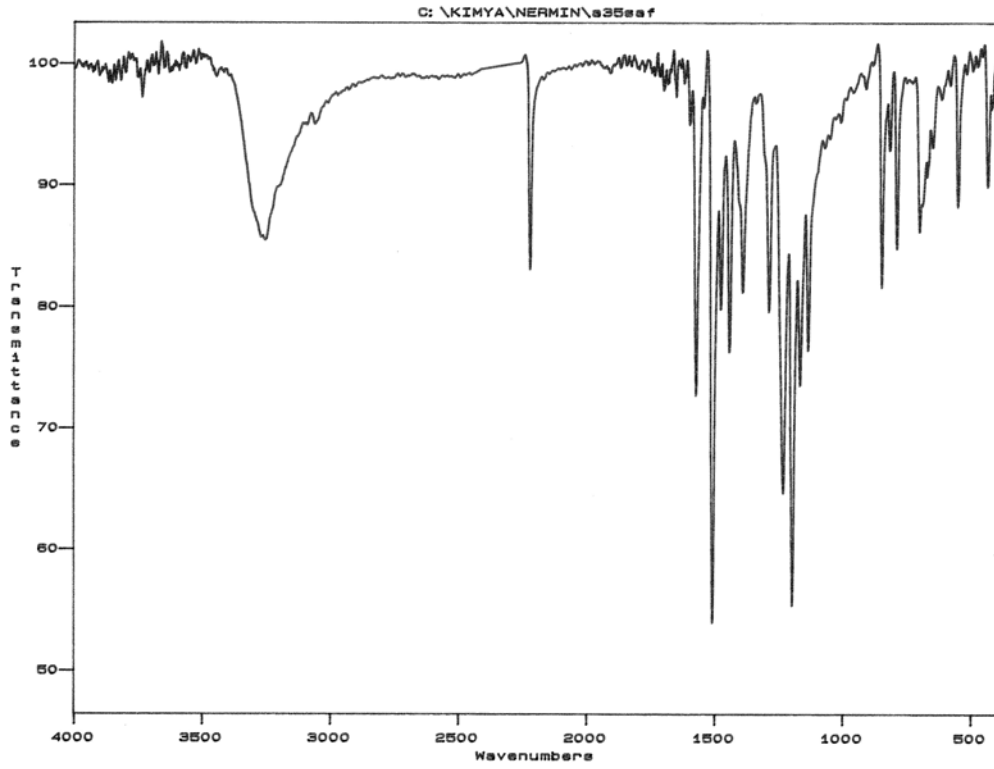
Bileşik I-9'un IR spektrumu Şekil 5.19'da, NMR spektrumu Şekil 5.20'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3256 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimlerine, 3063 cm^{-1} de benzen ve 8-hidroksikinolin halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2222 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} de ise $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 5.19).

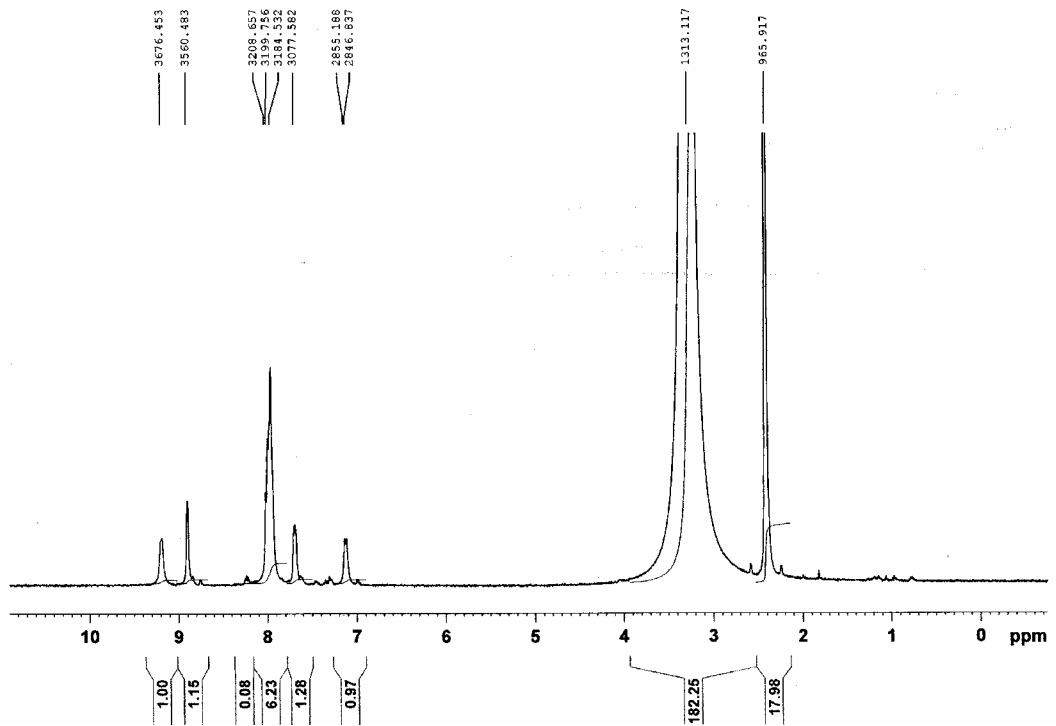
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,6 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 8 ppm de 5 protonluk çoklu pik fenilazo grubundaki protonlara ve 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.20).

Çizelge 5.7. Bileşik I-9'un element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	70,07	3,67	20,43
Bulunan	69,74	3,30	20,16

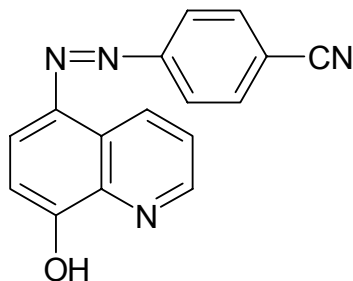


Şekil 5.19. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol'ün IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.20. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinoliol'ün ¹H-NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-9 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik I-9

5.2. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

5.2.1. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-1) yapısının aydınlatılması

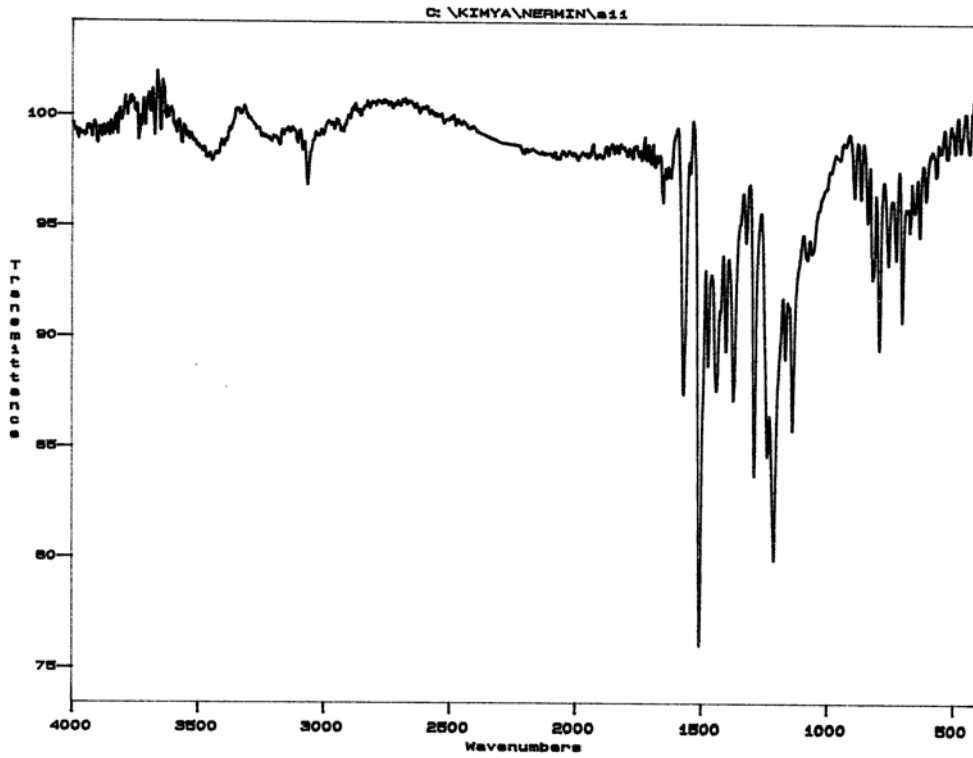
Bileşik II-1'in IR spektrumu Şekil 5.21, NMR spektrumu Şekil 5.22, Kütle spektrumu Şekil 5.23'te verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3448 cm^{-1} de OH gerilme titreşimlerine ait geniş band, 3070 cm^{-1} de tiyazol ve 8-hidroksikinolin halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine ait band, 1510 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimlerine ait band görülmektedir (Şekil 5.21).

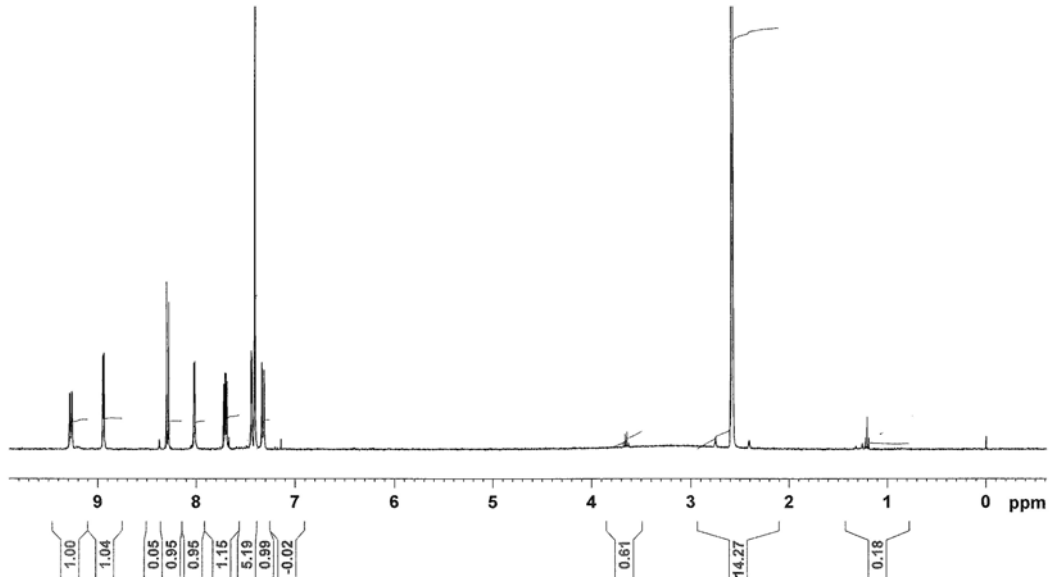
Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,4 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının kükürte komşu karbondaki protona, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 8 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının azota komşu karbondaki protona, 8,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 9,3 ppm de 1

protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.22).

Bileşiğin kütle spektrumunda m/e 256 da M^+ moleküler iyon piki, m/e 172 de M^+-84 , m/e 144 te temel pik (M^+-112) pikleri görülmektedir (Şekil 5.23).

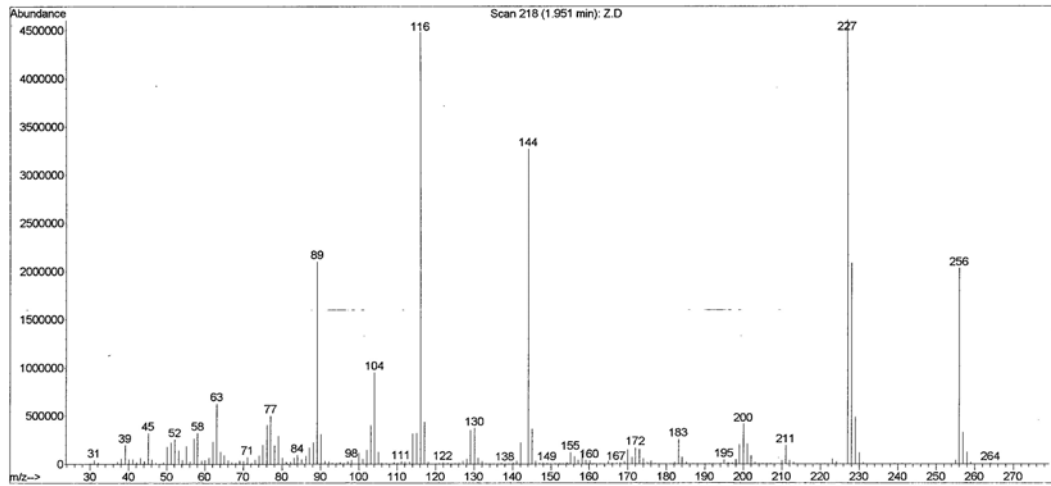


Şekil 5.21. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)



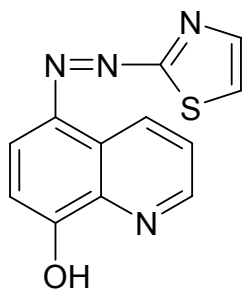
Şekil 5.22. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EBRU\Snapshot\Z.D
 Operator :
 Acquired : 26 Apr 2005 4:06 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.23. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik II-1 için aşağıdaki yapı önerilir.



Bileşik II-1

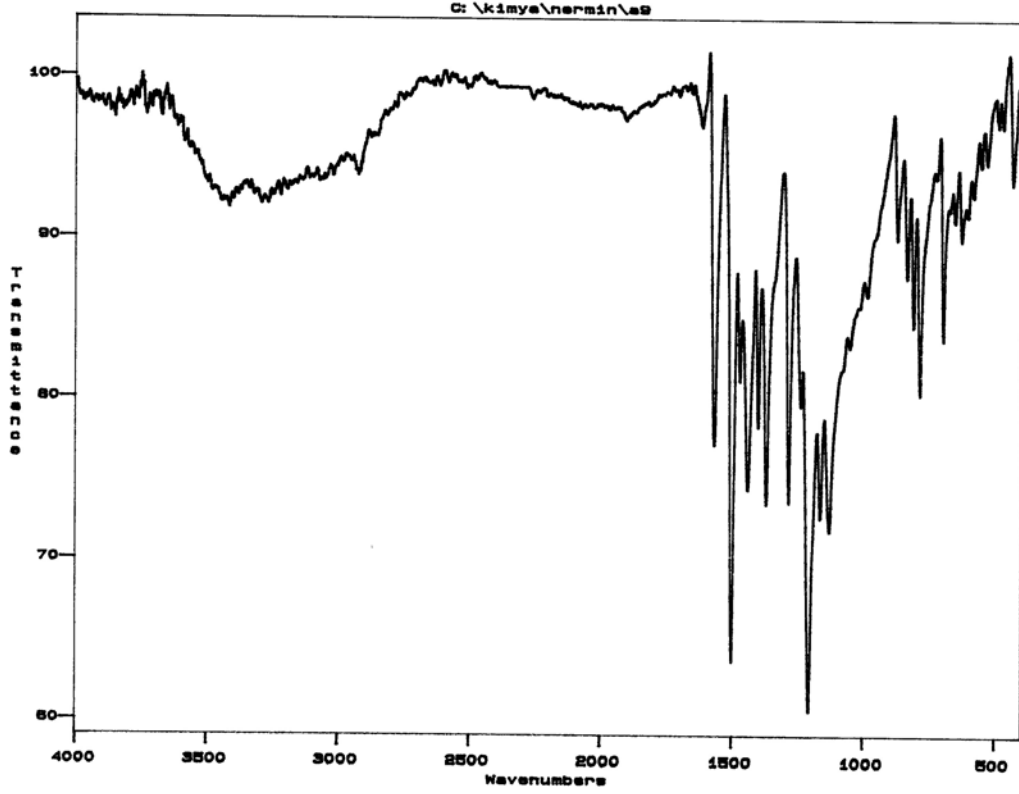
5.2.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-2'nin IR spektrumu Şekil 5.24, NMR spektrumu Şekil 5.25, Kütle spektrumu Şekil 5.26'da verilmektedir.

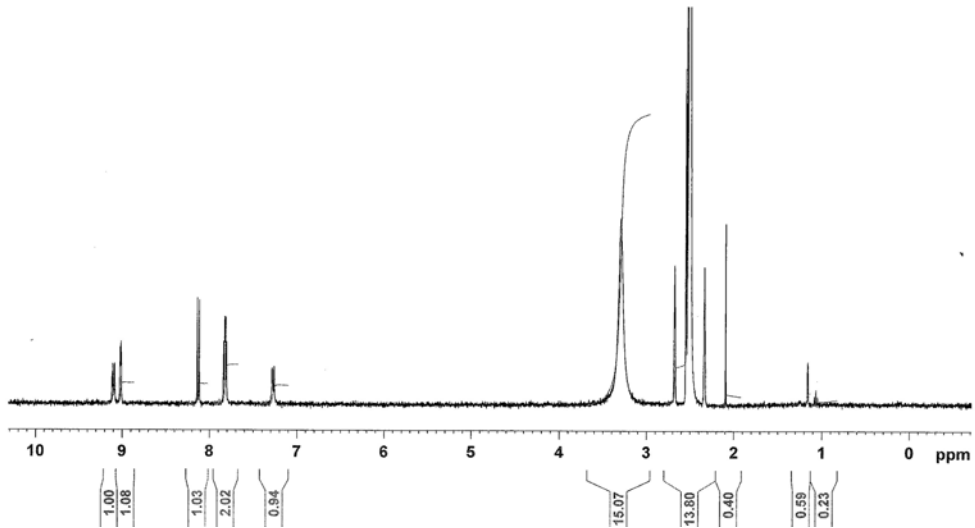
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda $3416-3070\text{ cm}^{-1}$ deki geniş band OH gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3070 cm^{-1} deki band tiyazol ve 8-hidroksikinolin halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2928 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1573 cm^{-1} deki band C=N gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} de ki band ise C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.24).

Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,6 ppm de 3 protonluk tekli pik tiyazol halkasındaki metil protonlarına, 7,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,8 ppm de 2 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona ve tiyazol halkasının 4 konumundaki protona, 8,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona ve 9,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.25).

Bileşğin kütle spektrumunda m/e 270 te M^+ moleküler iyon piki, m/e 144 te temel pik (M^+-126) görülmektedir (Şekil 5.26).

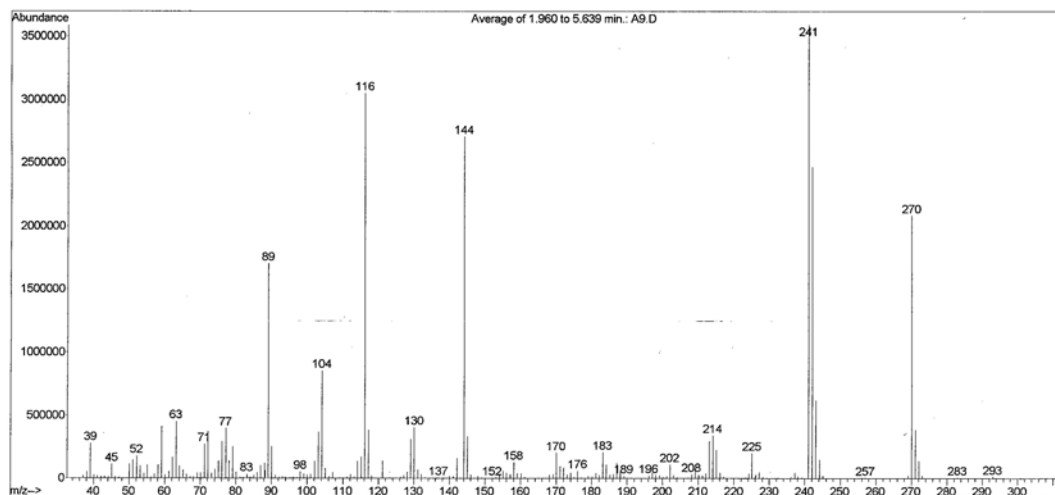


Şekil 5.24. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)



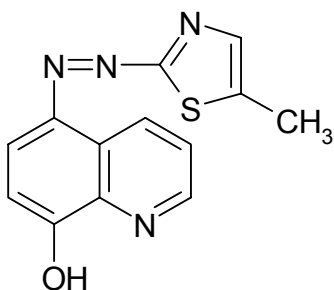
Şekil 5.25. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\MUTLU\A9.D
 Operator :
 Acquired : 10 Mar 2005 22:51 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.26. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu

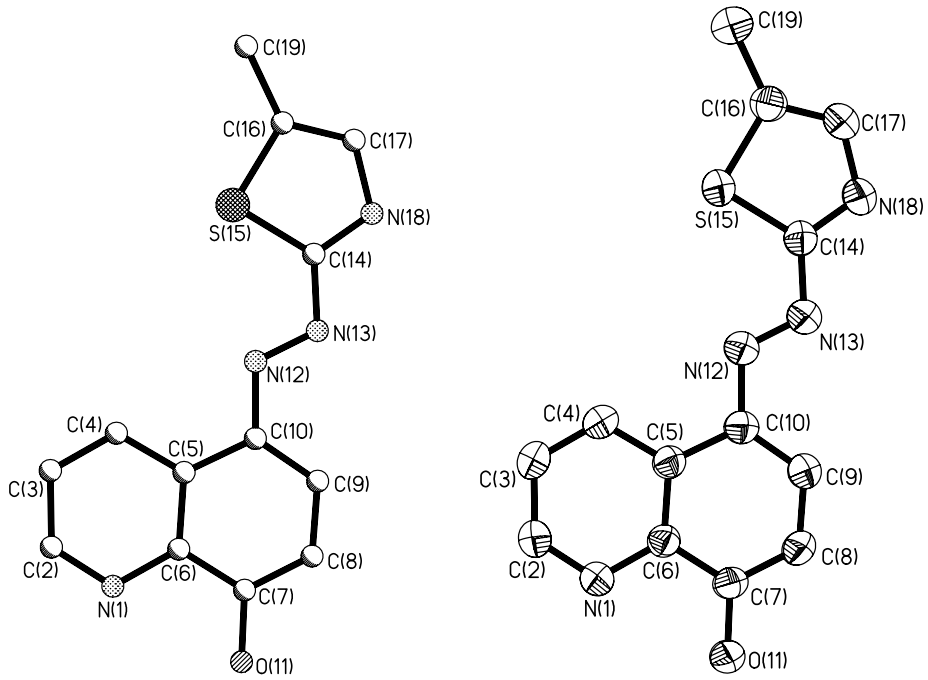
Bu verilerle bileşik II-2 için aşağıdaki yapı önerilir.



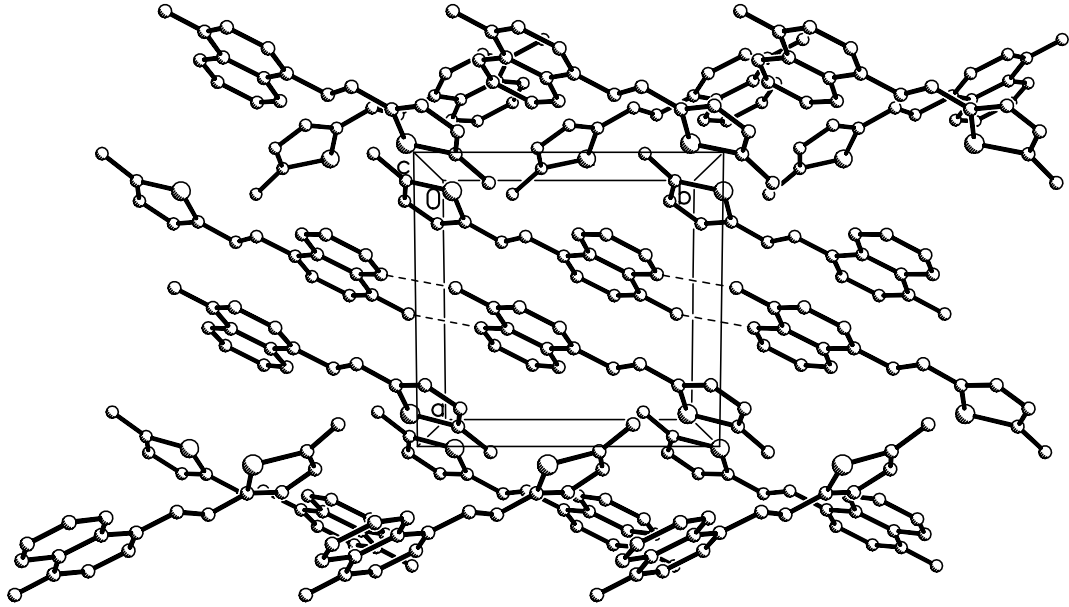
Bileşik II-2

Bileşik II-2 etanolden kristallendirildiğinde düzgün kristaller elde edilmiştir ve X-ışını kristalografisi ile yapısı aydınlatılmıştır. X-ışınım kristalografik verileri, bileşiğin katı fazda kuvvetli moleküller arası H-bağları içerdiğini göstermektedir (Şekil 5.28). Bu sonuç, Deda tarafından X ışını kristalografisi ile 5-(N,N-dimetilaminofenilazo)-8-kinolinol ve 5-(4-etilfenilazo)-8-kinolinolün kristal yapısının aydınlatıldığı çalışmada [17] elde edilen sonuçları desteklemektedir. X-ışını verileri ile belirtilen yapı Şekil 5.27'de verilmektedir.

Burada N(12) ile N(13) arasındaki uzunluk 1,26 Å ve C(7) ile O(11) arasındaki uzunluk 1,34 Å dur. Teoride N=N çift bağının uzunluğu 1,24 Å, C-O tek bağının uzunluğu 1,42 Å, C=O çift bağının uzunluğu 1,21 Å dur. Kristal verileri bileşiğin iki azot arasında çift bağ içerdiğini, karbon oksijen arasında tekli bağ içerdiğini göstermektedir. Bu da bileşiğin katı fazda azo formunda olduğunu kanıtlamaktadır.



5.27. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) kristal yapısı



5.28. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-2) kristal yapısındaki düzenlenimi

5.2.3. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-3) yapısının aydınlatılması

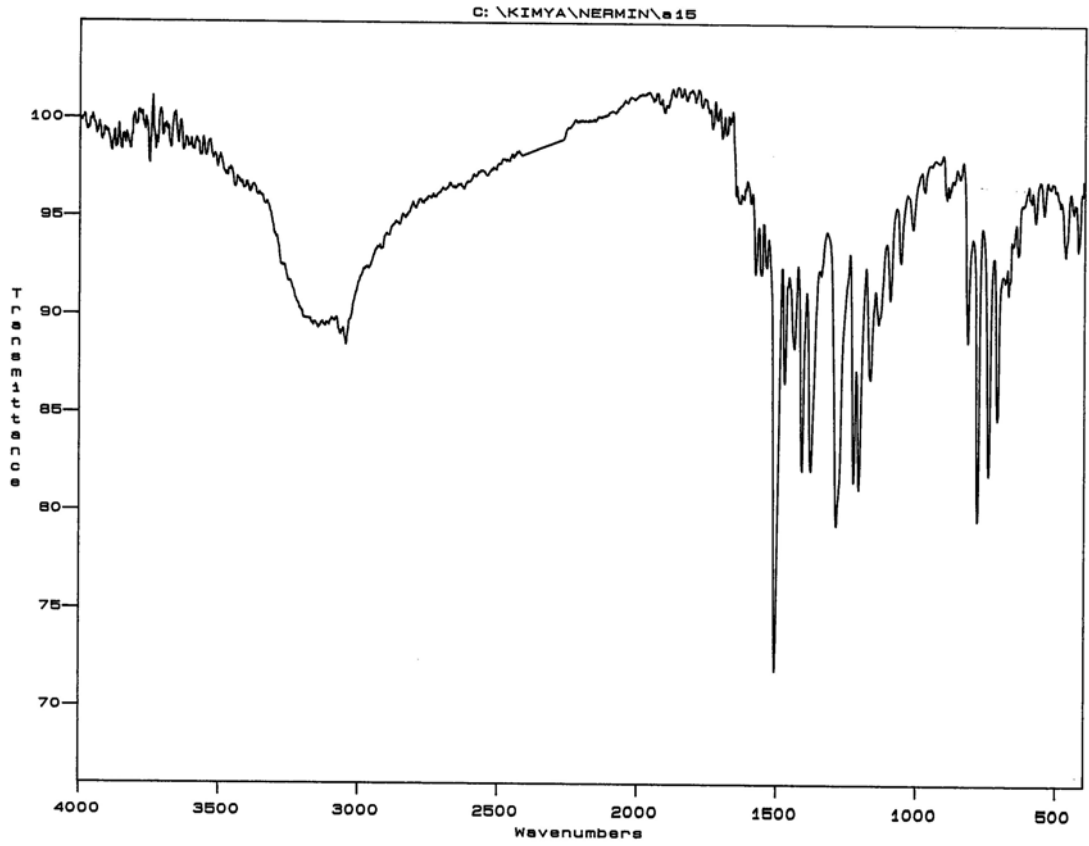
Bileşik II-3'ün IR spektrumu Şekil 5.29, NMR spektrumu Şekil 5.30, Kütle spektrumu Şekil 5.31'de görülmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda $3288-3147\text{ cm}^{-1}$ deki geniş band OH gerilme titreşimlerine, 3050 cm^{-1} de benzotiyazol ve 8-hidroksikinolin halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 5.29).

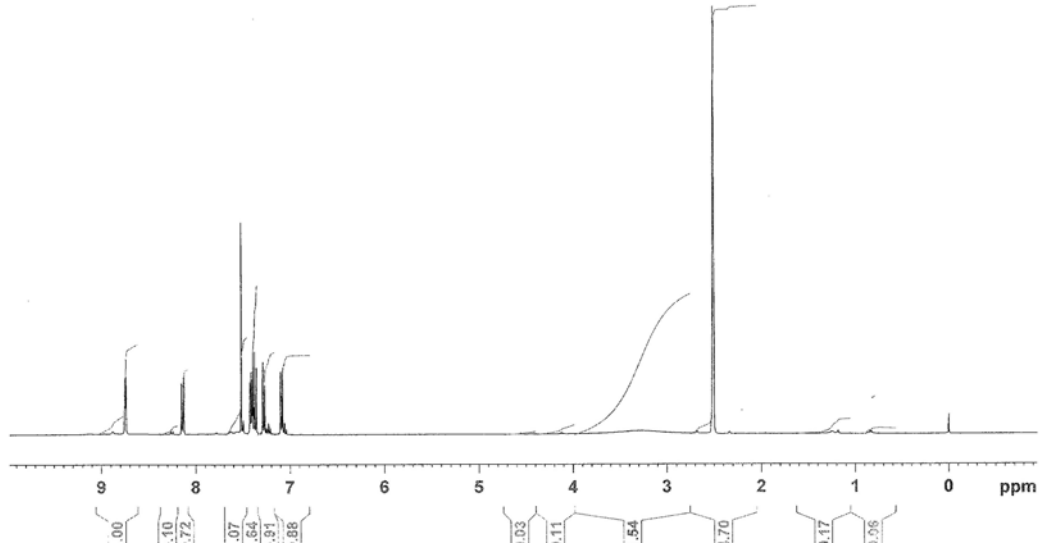
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,3 ppm de 2 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasındaki protona, 7,4 ppm de 3 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona ve benzotiyazol halkasındaki protonlara, 8,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,7 ppm de 1 protonluk

ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk pik 8-hidroksikinolinin 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.30).

Bileşiğin kütle spektrumunda m/e 306 da M^+ moleküler iyon piki, m/e 144 te temel pik ($M^+ - 162$) görülmektedir (Şekil 5.31).

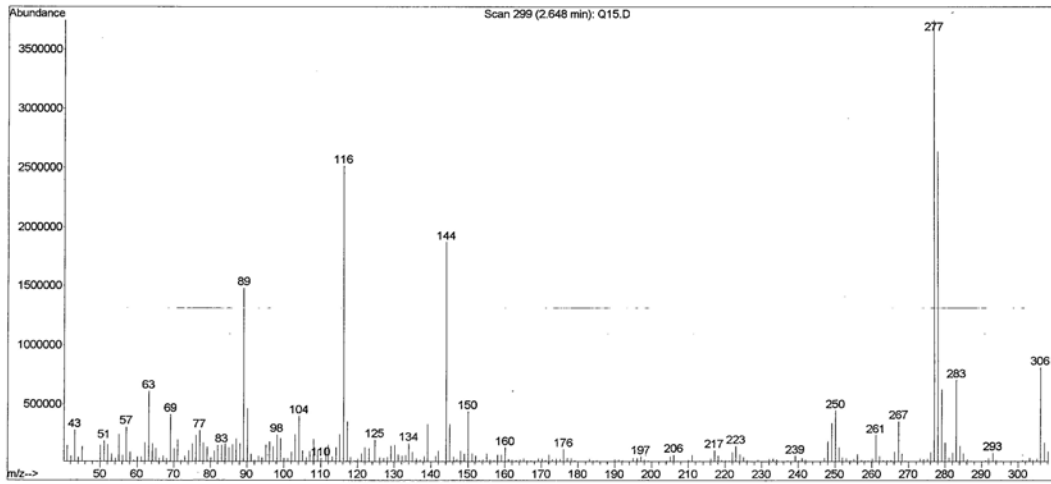


Şekil 5.29. 5-(2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)

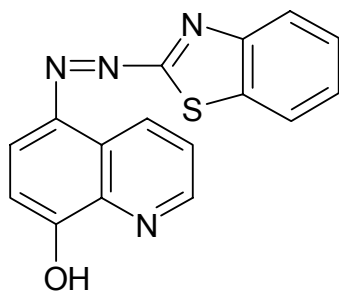


Şekil 5.30. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EVREN\Snapsho\Q15.D
 Operator :
 Acquired : 2 Jun 2005 18:29 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.31. 5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in kütle spektrumu



Bileşik II-3

5.2.4. 5-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-4) yapısının aydınlatılması

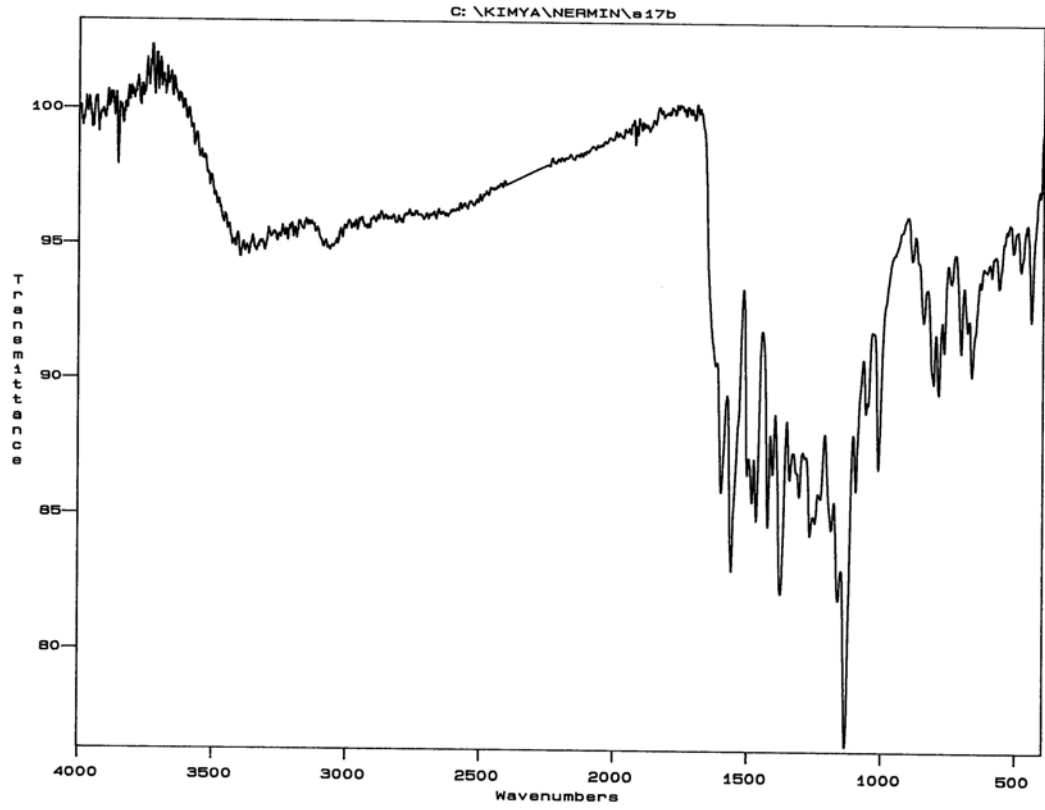
Bileşik II-4'ün IR spektrumu Şekil 5.32, NMR spektrumu Şekil 5.33'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.8'de görülmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda $3428-3191\text{ cm}^{-1}$ de OH gerilme titreşimlerine ait geniş band gözlenmiştir. 3063 cm^{-1} deki band benzotriazol ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1567 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine, 1510 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar gözlenmiştir (Şekil 5.32).

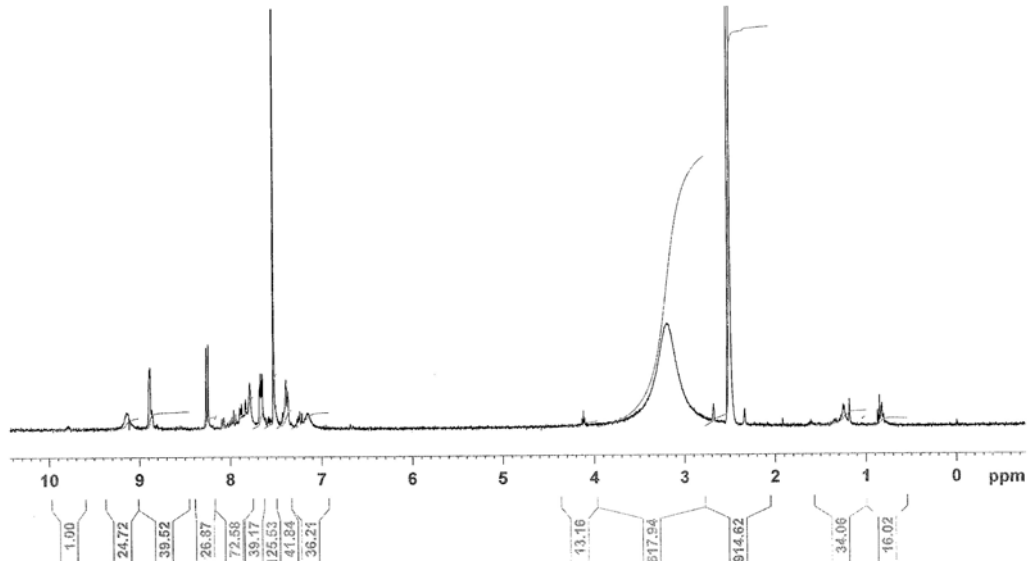
Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,4 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,8-8,1 ppm de 3 protonluk çoklu pik benzotriazol halkasındaki protonlara, 8,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona ve 9,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.33).

Çizelge 5.8. Bileşik II-4'ün element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	56,39	2,66	16,44	9,41
Bulunan	54,80	2,20	14,77	8,77

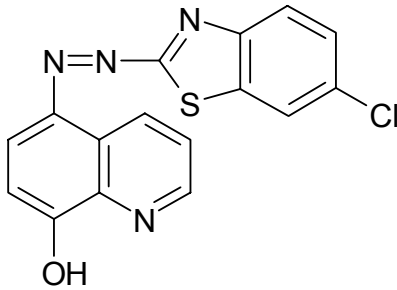


Şekil 5.32. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.33. 5-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-4 için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



Bileşik II-4

5.2.5. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-5) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-5'in IR spektrumu Şekil 5.34, NMR spektrumu Şekil 5.35'te, element analizi sonuçları Çizelge 5.9'da görülmektedir.

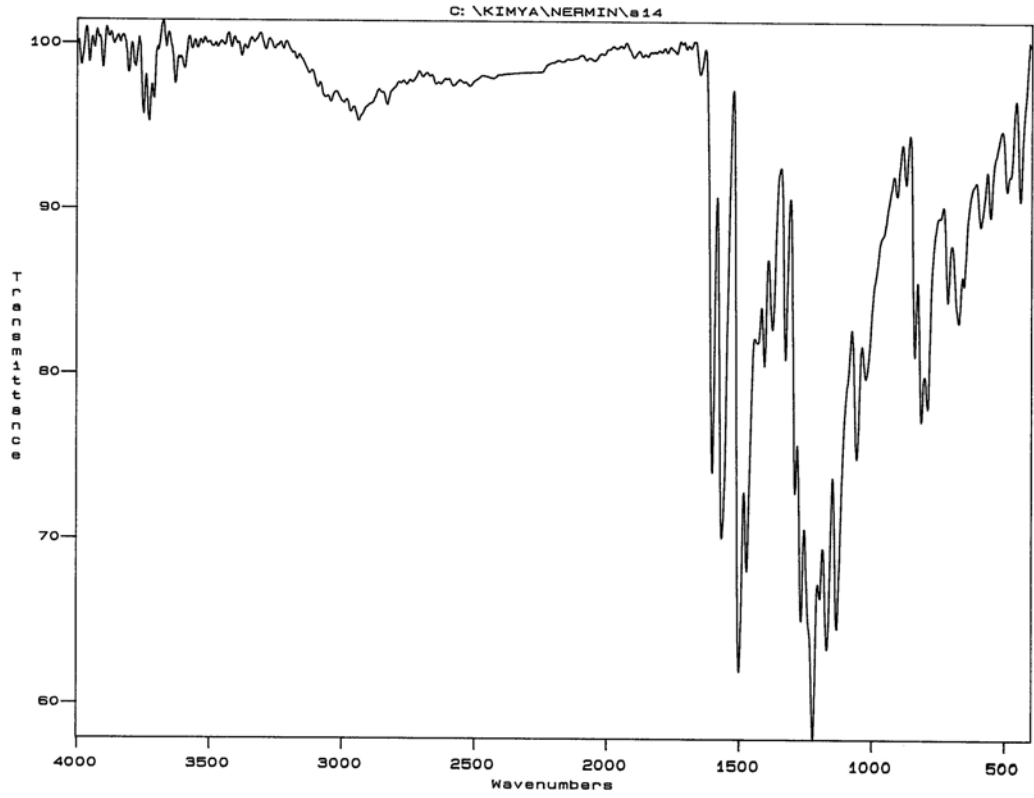
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3050 cm^{-1} de benzotiyazol ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2940 cm^{-1}

de alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait bandlar görülmektedir. 1567 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine ait, 1510 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimlerine ait bandlar, 1227 cm^{-1} de C-O-C asimetric gerilme titreşimlerine ait band görülmektedir (Şekil 5.34).

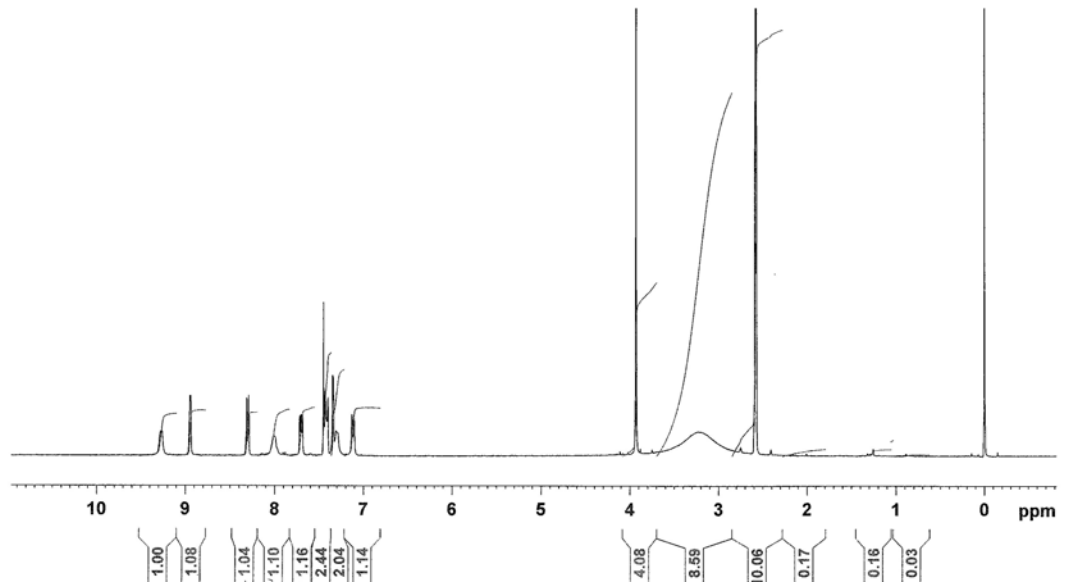
Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 3,9 ppm de 3 protonluk tekli pik metoksi grubu protonlarına, 7,1 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,3 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının 7 konumundaki protona, 7,4 ppm de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının 4 ve 5 konumundaki protonlara, 7,7 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 8 ppm de 1 protonluk tekli pik OH grubuna, 8,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,9 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona ve 9,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.35).

Çizelge 5.9. Bileşik II-5'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	60,34	4,17	16,56	9,48
Bulunan	59,18	3,64	15,32	8,22

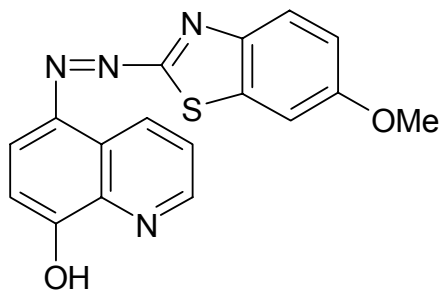


Şekil 5.34. 5-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.35. 5-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-5 için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



Bileşik II-5

5.2.6. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in (II-6) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-6'nın IR spektrumu Şekil 5.36, NMR spektrumu Şekil 5.37'te, element analizi sonuçları Çizelge 5.10'da görülmektedir.

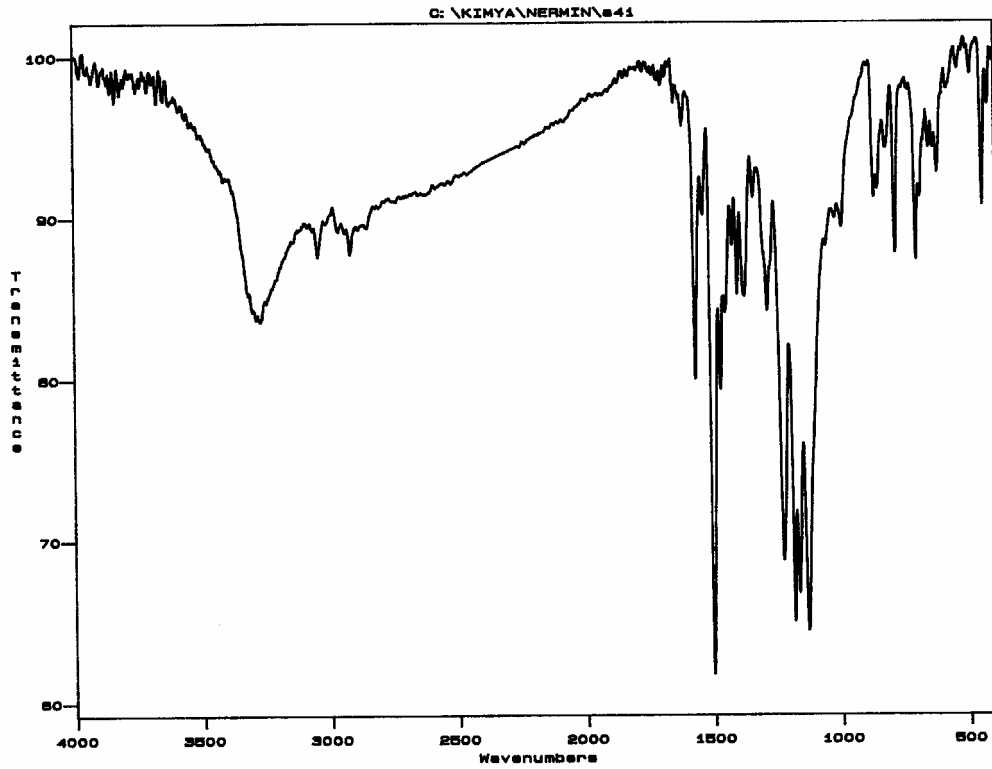
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3288 cm^{-1} deki band OH gerilme titreşimlerine ait, 3050 cm^{-1} deki band benzotiyazol ve 8-hidroksikinolin halkalarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2921 ve 2851 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1573 cm^{-1} deki band C=N gerilme titreşimlerine ve 1510 cm^{-1} deki band C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.36).

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,4 ppm de 6 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki metil gruplarına, 7,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 6 konumundaki protona, 7,5 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının 7 konumundaki protona, 7,6 ppm de 1 protonluk çoklu pik 8-hidroksikinolin halkasının 3 konumundaki protona, 7,8 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının 4 konumundaki protona, 8,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 7 konumundaki protona, 8,8 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-

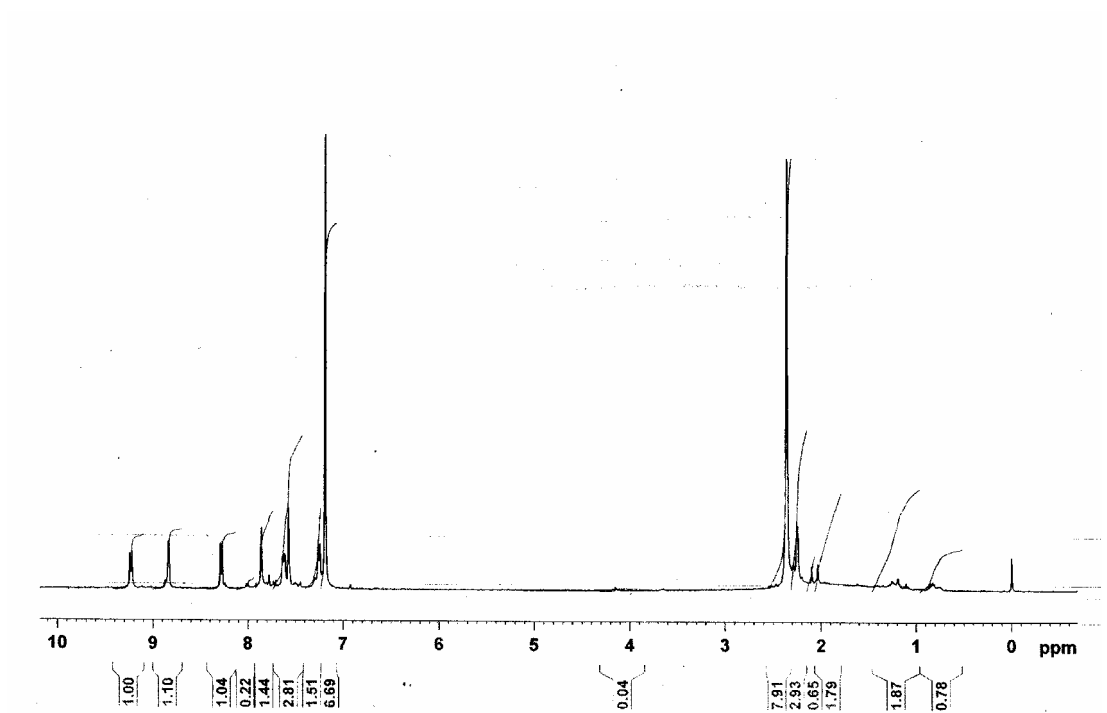
hidroksikinolin halkasının 4 konumundaki protona ve 9,2 ppm de 1 protonluk ikili pik 8-hidroksikinolin halkasının 2 konumundaki protona aittir (Şekil 5.37).

Çizelge 5.10. Bileşik II-6'nın element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	64,65	4,22	16,75	9,59
Bulunan	63,44	3,85	15,92	8,60

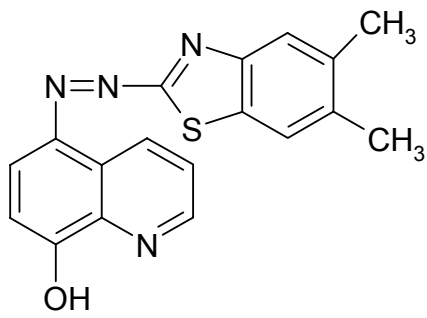


Şekil 5.36. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in IRspektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.37. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin'in ¹H-NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-6 için aşağıdaki yapı önerilmektedir.

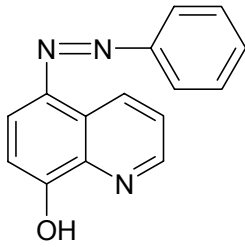


Bileşik II-6

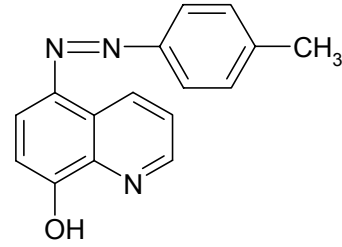
5.3. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüentlerin Etkisi

5.3.1. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi

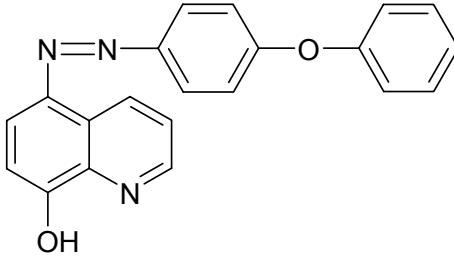
Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin yapısal formülleri aşağıda verilmektedir.



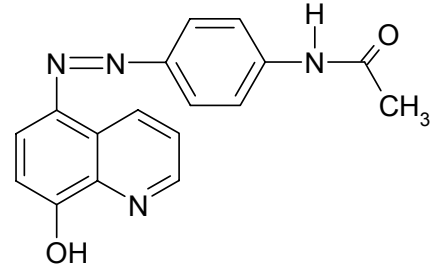
I-1



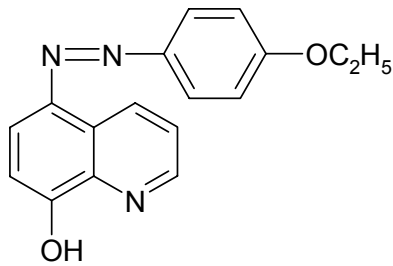
I-2



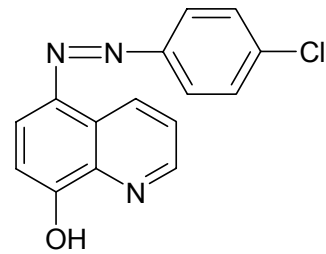
I-3



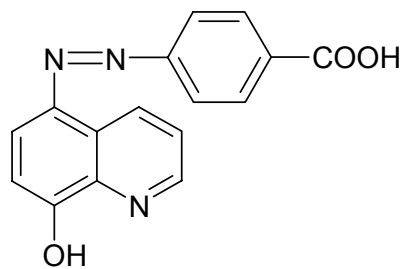
I-4



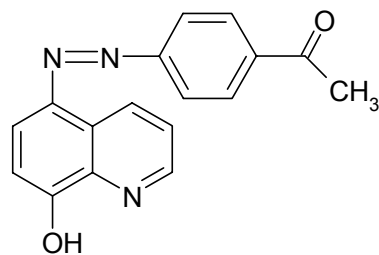
I-5



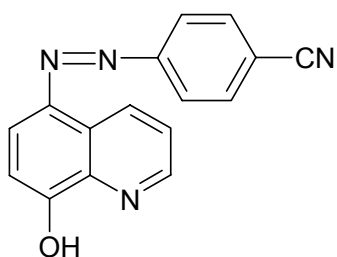
I-6



I-7



I-8



I-9

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.11’de verilmektedir.

Çizelge 5.11. Karbosiklik aminlerle elde edilen boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik no	Süstitüent	Kloroform	Asetik asit	Metanol	Asetonitril	DMF	DMSO
I-1	H	384	383	385, 450(o)	382, 476(o)	392,499	396
I-2	CH ₃	386	384	388, 447(o)	384, 454(o)	398,501	397,468(o)
I-3	OPh	391	376, 493(o)	390	390	401, 510(o)	407, 508
I-4	NHCOCH ₃	394	395	403, 464(o)	395	416, 518	417, 510(o)
I-5	OC ₂ H ₅	394	375, 423(o)	390	390	403, 510(o)	410, 508
I-6	Cl	390	390	394, 455(o)	388, 467(o)	403, 524	406
I-7	COOH	397	401, 478(o)	400	395	408, 523	413
I-8	COCH ₃	402, 491(o)	399, 494	405	398	413, 569	417, 560
I-9	CN	405	400, 482(o)	410	401	416, 562	425, 570

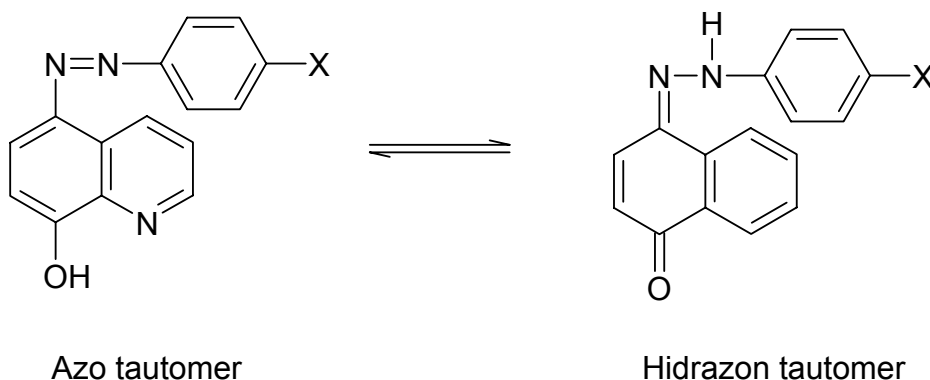
o, omuz

Çizelge 5.11 incelendiğinde, bileşiklerin CHCl_3 içinde hem elektron çeken grupların hem de elektron veren grupların absorpsiyon maksimumlarını batokromik kaydıracağı görülmektedir. Ancak elektron çeken grupların kaydırma etkisi daha çoktur. Örneğin, $\text{p-OC}_2\text{H}_5$ grubu 10 nm batokromik kaymaya neden olurken p-CN grubu 21 nm batokromik kaydırmaktadır.

Aynı etki, diğer çözücüler içinde de gözlenmektedir. Sübstitüentin elektron çekme gücü arttıkça kayma etkisinin de arttığı gözlenmiştir.

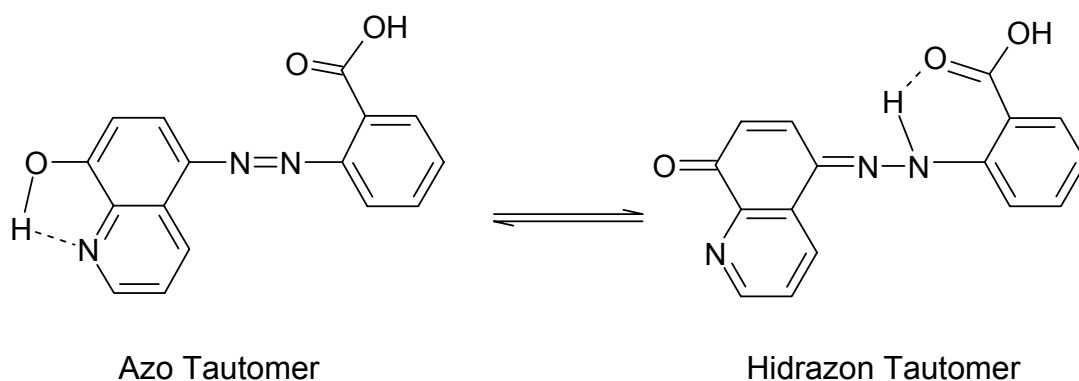
CHCl_3 içinde, p-asetil grubu dışındaki tüm sübstitüentlerde bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir (Şekil 5.41). CH_3OH ile özellikle DMSO ve DMF içinde ise hemen tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumunda uzun dalga boyunda omuzlanmalar ya da iki maksimum gözlenmektedir. DMF içinde tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.42, DMSO içinde tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.43'de görülmektedir.

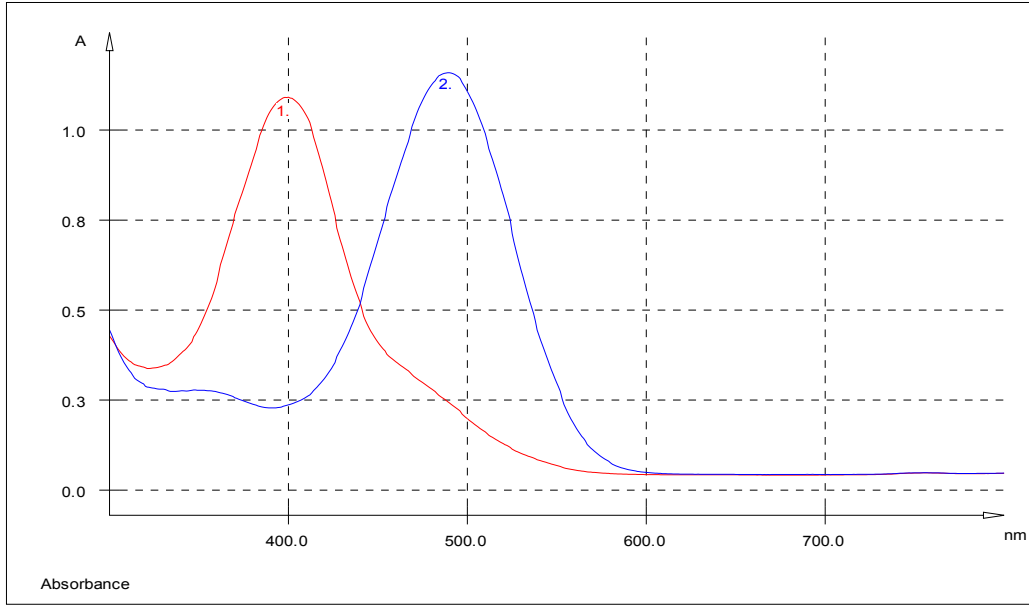
Sentezlenen bileşikler azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilecek yapıdadırlar ve bileşikler iki farklı tautomerik yapıda bulunabilirler. Bu yapılar aşağıda gösterilmektedir.



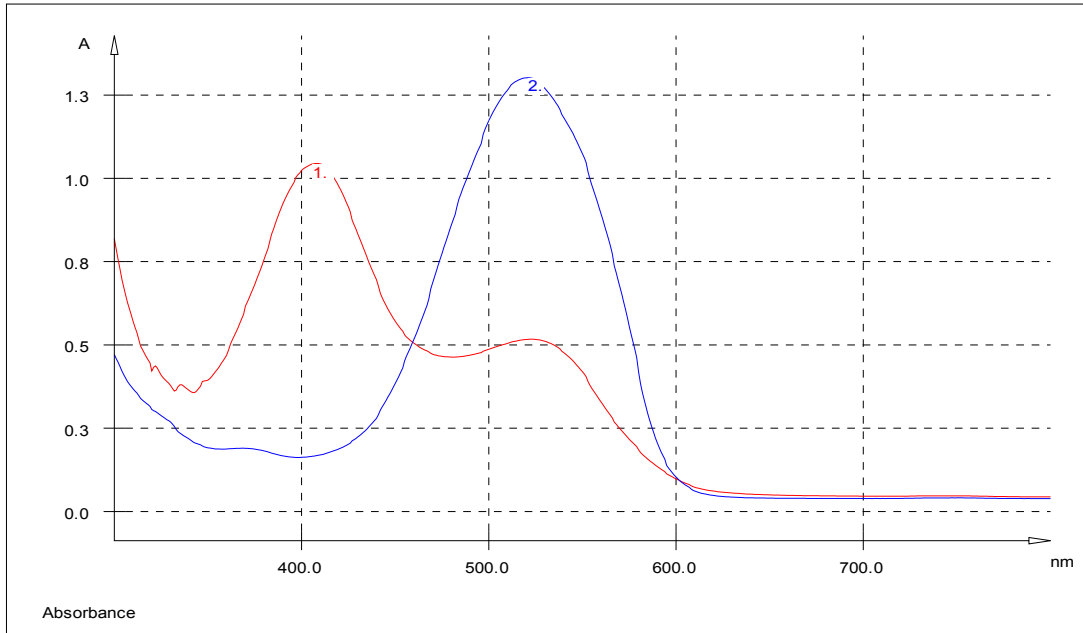
Çalışmada elde edilen bileşiklerin hangi tautomerik formda bulunduğunu belirlemek için Sawicki'nin [11] çalışmasında yaptığı gibi, o- konumunda molekülüçi hidrojen bağı yapabilecek grubu bulunan bir model bileşik

sentezlendi. Sawicki çalışmasında, 5-(2'-metoksikarbonilfenilazo)-8-hidroksikinolini sentezlemiş ve molekül içinde oluşması olası olan H-bağlı 6-üyeli halkanın H-bağlı 5-üyeli halkadan daha kararlı olduğunu ve bileşiğin hidrazon formunda olduğunu göstermiştir. Çalışmamızda o-aminobenzoikasit ile 2-(8-hidroksikinoliolil-5-azo)benzoikasit bileşiği sentezlendi ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları alınarak p-sübstütüe bileşik ile o-sübstütüe bileşiğin absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldı. o-Sübstütüe bileşiğin daha uzun dalga boyunda absorpsiyon verdiği gözlemlendi. o-Sübstütüe bileşik ile p-sübstütüe bileşiğin metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 5.38'de, DMF içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 5.39'da, DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 5.40'ta görülmektedir. p-Sübstütüe bileşik metanol içinde 400 nm de absorpsiyon yaparken o-sübstütüe bileşik 493 nm de absorpsiyon yapmaktadır. Bu değerler DMF içinde sırasıyla 408, 523; 517 nm ve DMSO içinde 413; 399, 509 nm dir. Bu verilerden bileşiklerin hidrazon formlarının daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve uzun dalga boyunda gözlenen omuzlanmaların ve absorpsiyonların hidrazon tautomerden ileri geldiği sonucuna varılmıştır.

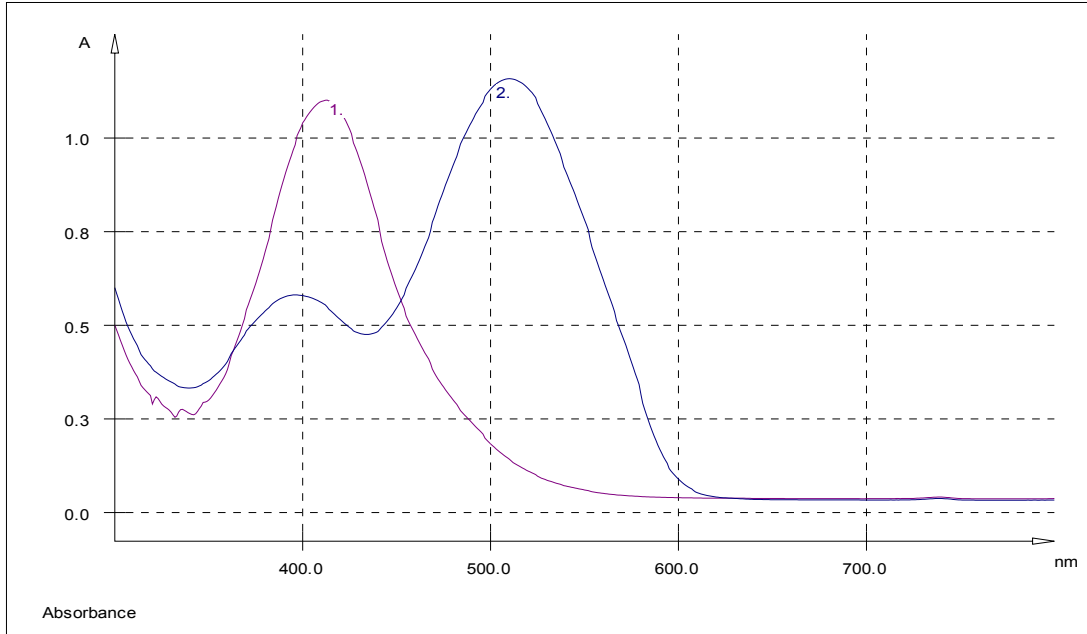




Şekil 5.38. o- ve p-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları 1. p-süstitüe bileşik 2. o-süstitüe bileşik

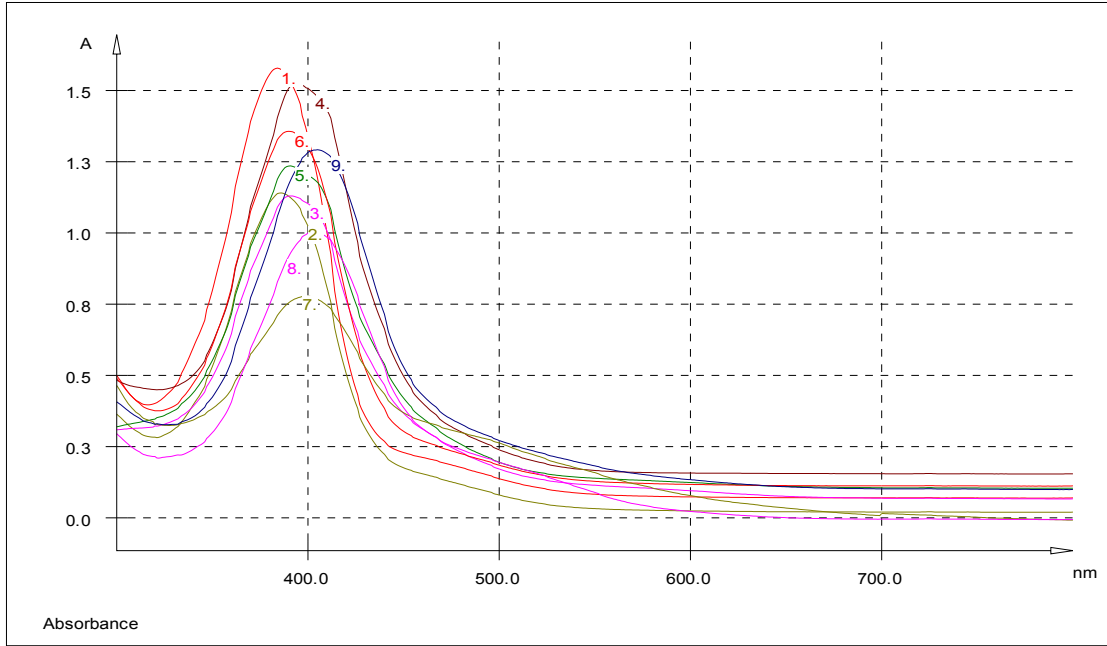


Şekil 5.39. o- ve p-süstitüe bileşiklerin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları 1. p-süstitüe bileşik 2. o-süstitüe bileşik

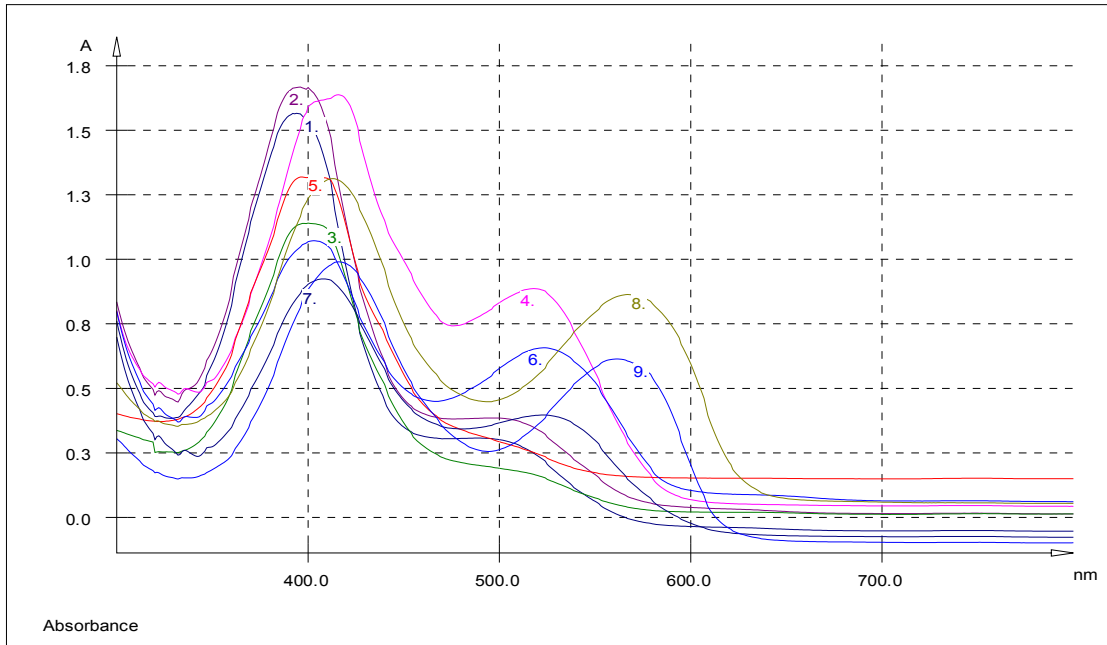


Şekil 5.40. o- ve p-süstitüe bileşiklerin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumları 1. p-süstitüe bileşik 2. o-süstitüe bileşik

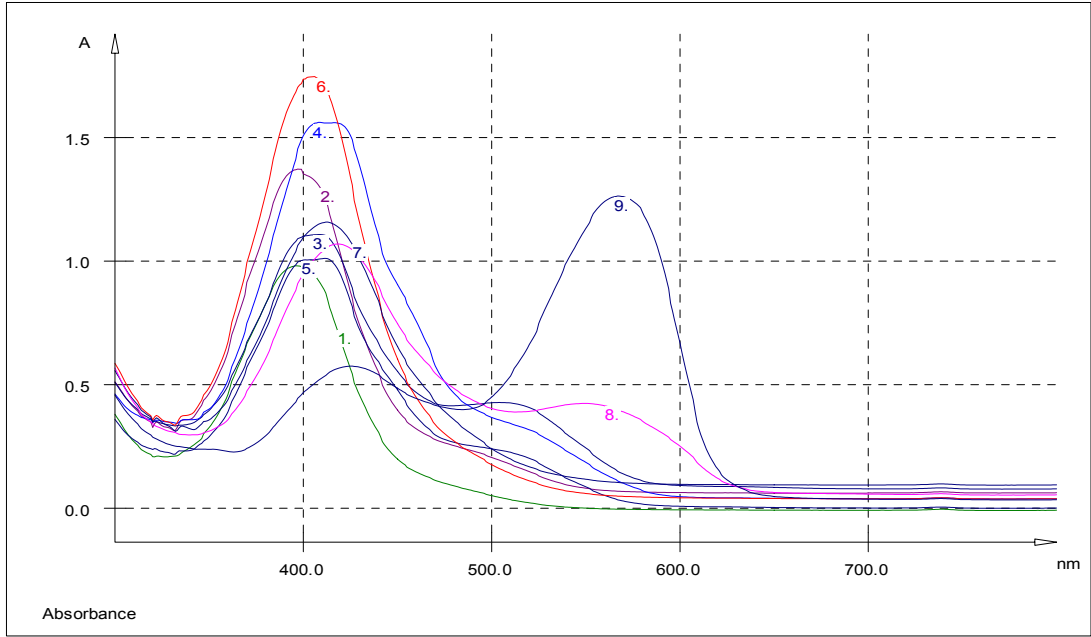
Bileşikler CHCl_3 içinde tek tautomerik formda (azo formu) bulunurken diğer çözücülerde hidrazon formunun da göreceli olarak kararlı hale geldiği görülmektedir.



Şekil 5.41. Kloroform içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine süstitüent etkisi 1. I-1 2. I-2 3. I-3 4. I-4 5. I-5 6. I-6 7. I-7 8. I-8 9. I-9



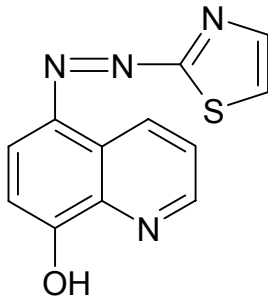
Şekil 5.42. DMF içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine süstitüent etkisi 1. I-1 2. I-2 3. I-3 4. I-4 5. I-5 6. I-6 7. I-7 8. I-8 9. I-9



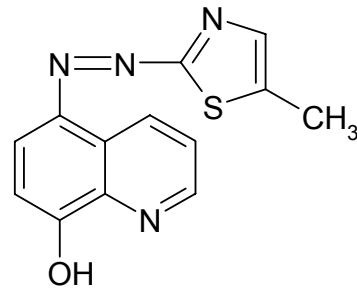
Şekil 5.43. DMSO içerisinde karbosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine süstitüent etkisi 1. I-1 2. I-2 3. I-3 4. I-4 5. I-5 6. I-6 7. I-7 8. I-8 9. I-9

5.3.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüentlerin etkisi

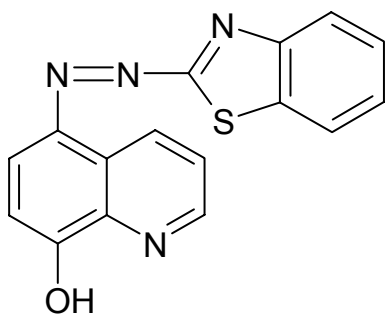
Heterosiklik aminlerle sentezlenen boyarmaddeler aşağıda gösterilmektedir.



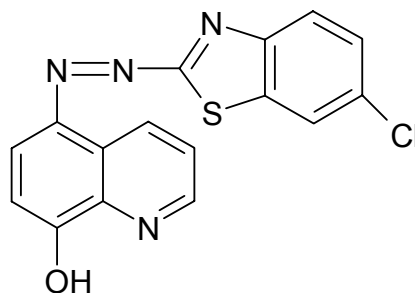
II-1



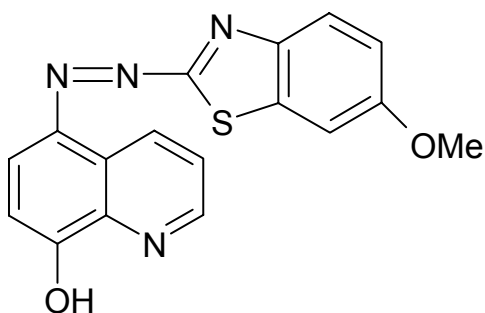
II-2



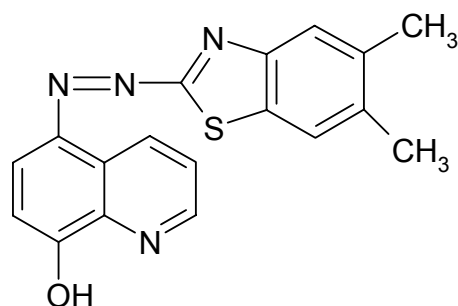
II-3



II-4



II-5



II-6

Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.12'de verilmektedir.

Çizelge 5.12. Heterosiklik aminlerle elde edilen boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik no	Heterosiklik Halka	Kloroform	Asetik asit	Metanol	Asetonitril	DMF	DMSO
II-1	Tiyazol	428	435	434, 517(o)	425, 548	445(o), 556	443
II-2	5-metiltiyazol	436	440	439	434, 551	444, 557	448, 563
II-3	benzotiyazol	442	444	552	428(o), 560	562	489, 572(o)
II-4	6-klor benzotiyazol	450	452	464	447, 559	564	461, 564
II-5	6-metoksi benzotiyazol	461	469	518	457, 561	570	480(o), 506
II-6	5,6-dimetil benzotiyazol	456	457, 562(o)	492	449	569	570

o, omuz

Tiyazol halkasında 5- konumunda CH_3 grubunun bulunması tüm çözücülerde az miktarda batokromik etki gösterirken, benzotiyazol serisinde CHCl_3 içinde hem elektron veren hem de elektron çeken gruplar batokromik kaymaya neden olmakta ancak daha kuvvetli elektron veren grup olan metoksi grubunda etki en çok (19 nm) gözlenmektedir (Şekil 5.44).

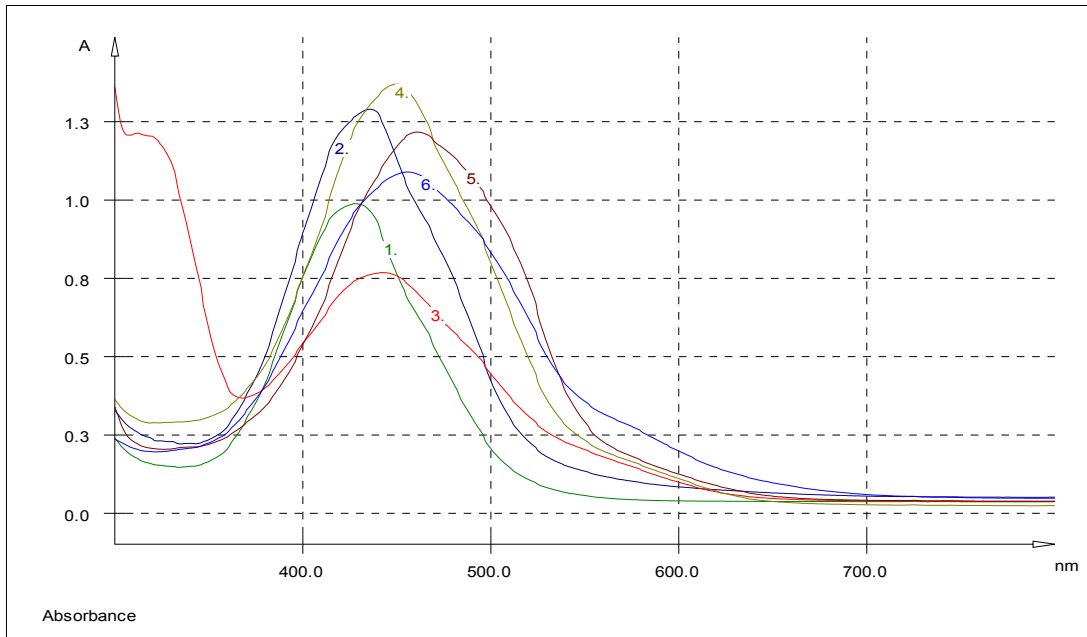
Metanol içinde sübstitüe olmayan benzotiyazol halkası hidrazon tautomeri kararlı kılmakta 6-konumunda klor bulunması dengeyi azo yönüne kaydırırken, elektron veren gruplar hidrazon tautomeri baskın hale getirmektedir. Sübstitüentin elektron çeken ve elektron veren olması dengeyi değiştirmektedir.

Asetonitril içinde; hem tiyazol hem benzotiyazol serisinde absorpsiyon spektrumlarında 5,6-dimetil-sübstitüe bileşik dışındaki bileşiklerin hepsinde iki maksimum gözlenmektedir. Sübstitüentler azo tautomerin absorpsiyonunu daha çok etkilerken, hidrazon tautomerin absorpsiyonu daha az etkilenmektedir.

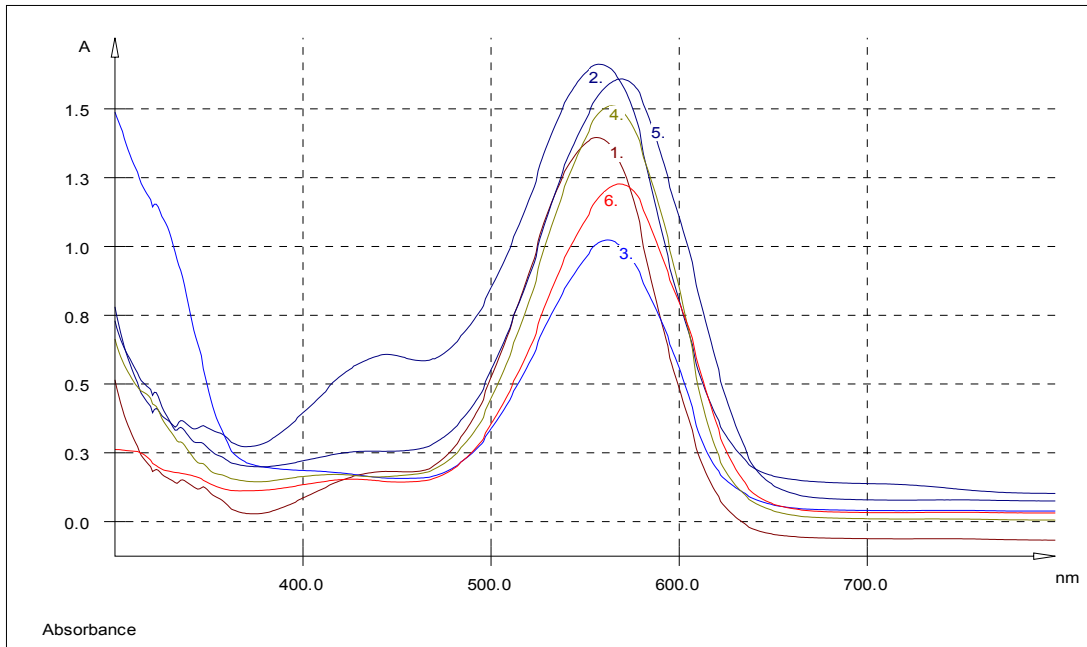
DMF içinde; tiyazol serisinde her iki bileşikte iki maksimum gösterirken, benzotiyazol serisinde uzun dalga boyunda tek maksimum gözlenmektedir (Şekil 5.45). Bu sonuç, benzotiyazol serisinde DMF içinde hidrazon tautomerin kararlı olduğunu ve sübstitüentle absorpsiyon maksimumunun az miktarda değiştiğini göstermektedir.

DMSO içinde; tiyazol serisinde 5-metil-sübstitüe bileşiğin absorpsiyon spektrumu iki maksimum gösterirken, benzotiyazol serisinde 5,6-dimetil-sübstitüe bileşik dışındakiler iki maksimum, 5,6-dimetil-sübstitüe bileşik uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir (Şekil 5.46).

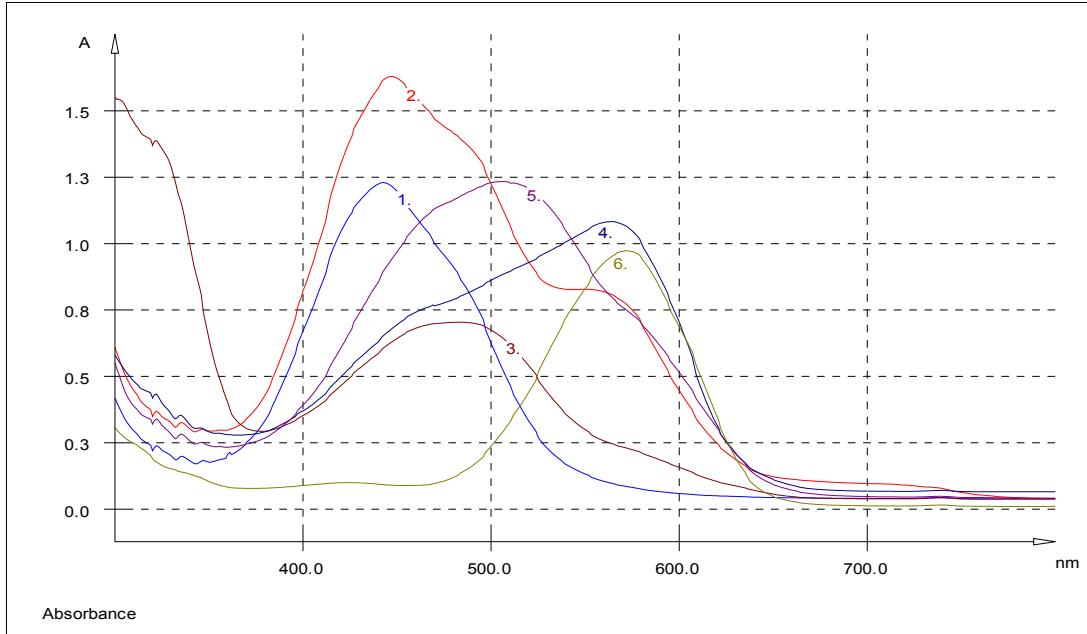
Genel olarak, benzotiyazol halkası tiyazol halkasına göre daha batokromik etki yapmaktadır.



Şekil 5.44. Kloroform içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi 1. II-1 2. II-2 3. II-3 4. II-4 5. II-5 6. II-6



Şekil 5.45. DMF içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi 1. II-1 2. II-2 3. II-3 4. II-4 5. II-5 6. II-6



Şekil 5.46. DMSO içerisinde heterosiklik aminlerle elde edilen bileşikler üzerine sübstitüent etkisi 1. II-1 2. II-2 3. II-3 4. II-4 5. II-5 6. II-6

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

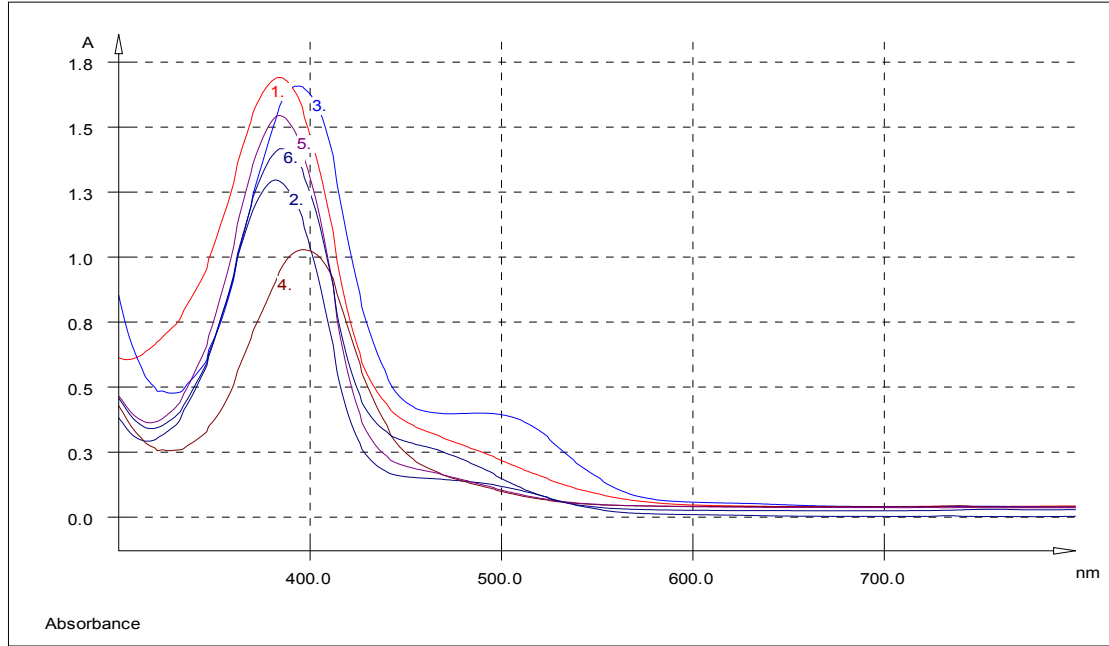
5.4.1. Karbosiklik aminlerle elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11’de verilmektedir.

5-Fenilazo-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-1)

5-fenilazo-8-kinolinolün farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.47’de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11’de verilmektedir. Bileşik, kloroform, asetik asit ve DMSO içinde tek maksimum verirken, metanol ve asetonitril içinde uzun dalga boylarında omuzlanmalar ortaya çıkmakta, DMF içinde ise bu omuzlanma maksimuma dönüşmektedir. Kloroform ve asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Dielektrik

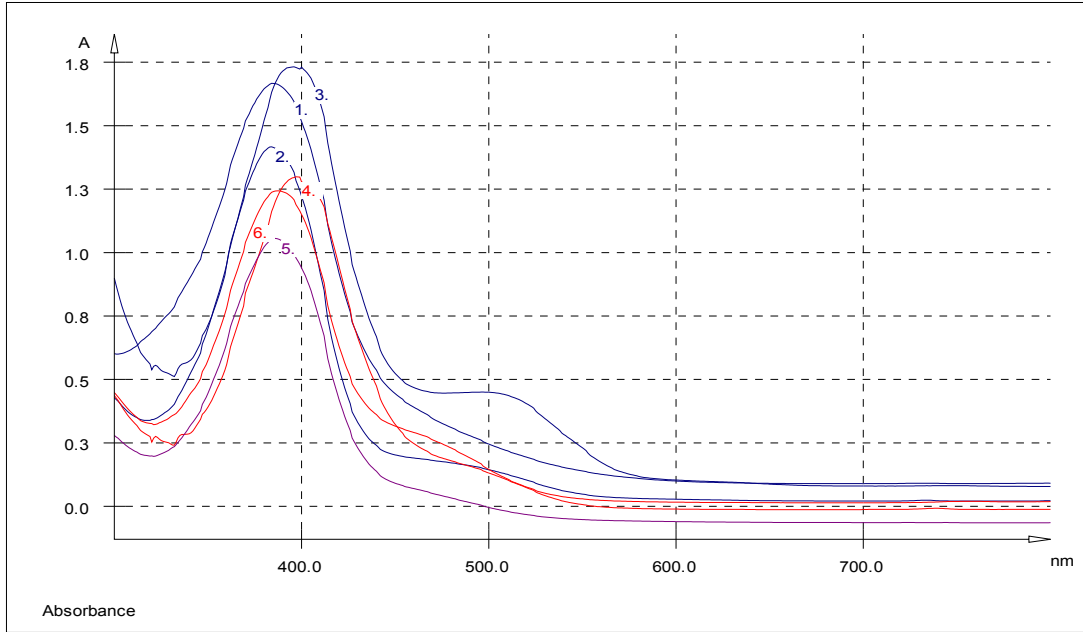
sabiti en yüksek olan DMSO ile en düşük olan kloroform içindeki absorpsiyon maksimumları arasında 12 nm fark vardır.



Şekil 5.47. 5-fenilazo-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-tolilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-2)

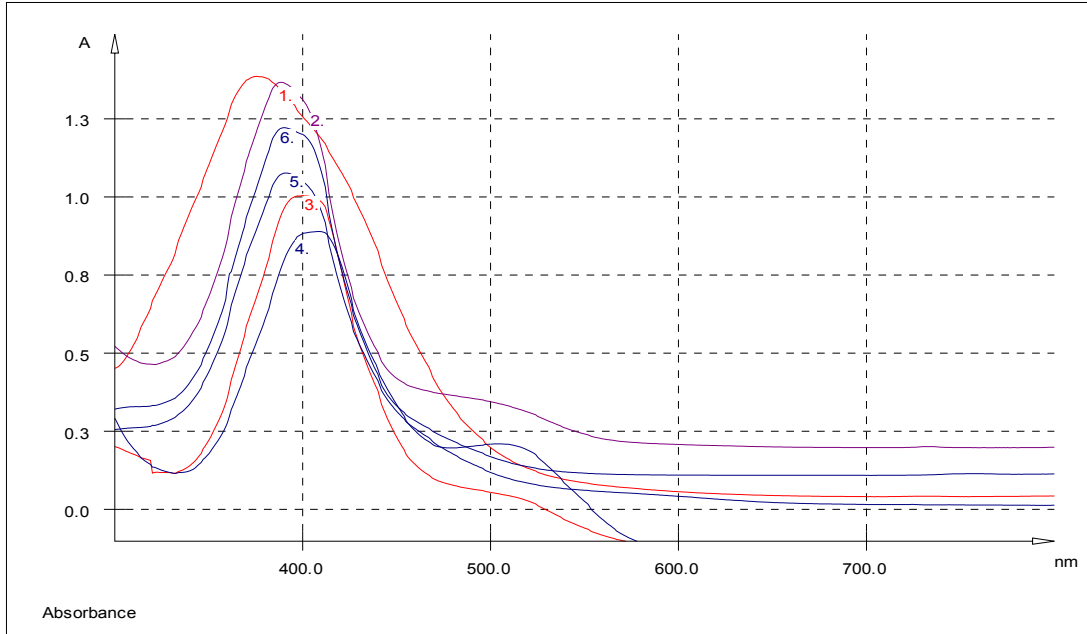
5-(4-tolilazo)-8-kinolinolün farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.48'de, $\lambda_{\max}$ değerleri de Çizelge 5.11'de verilmektedir. Bileşik asetik asit ve kloroform içinde tek maksimum verirken metanol, asetonitril ve DMSO içinde uzun dalga boyunda omuzlanmalar ortaya çıkmakta, DMF ise bu omuzlanma maksimuma dönüşmektedir.



Şekil 5.48. 5-(4-tolilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-3)

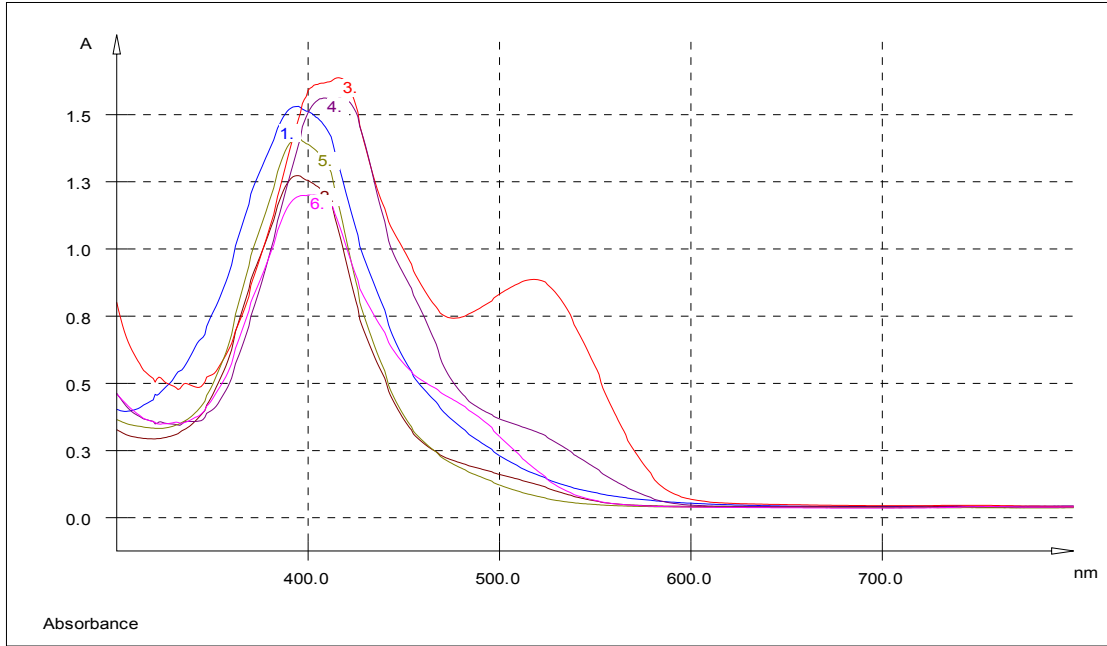
5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.49'da, λ_{max} değerleri de Çizelge 5.11'de görülmektedir. Bileşik, metanol, asetonitril ve kloroform içinde tek maksimum verirken, asetikasit ve DMF de uzun dalga boylarında omuzlanmalar ortaya çıkmakta, DMSO'da ise bu omuzlanma maksimuma dönüşmektedir. Asetonitril, metanol ve kloroformda absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile çok fazla değişmediği görülmektedir.



Şekil 5.49. 5-(4-fenoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetik asit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-4)

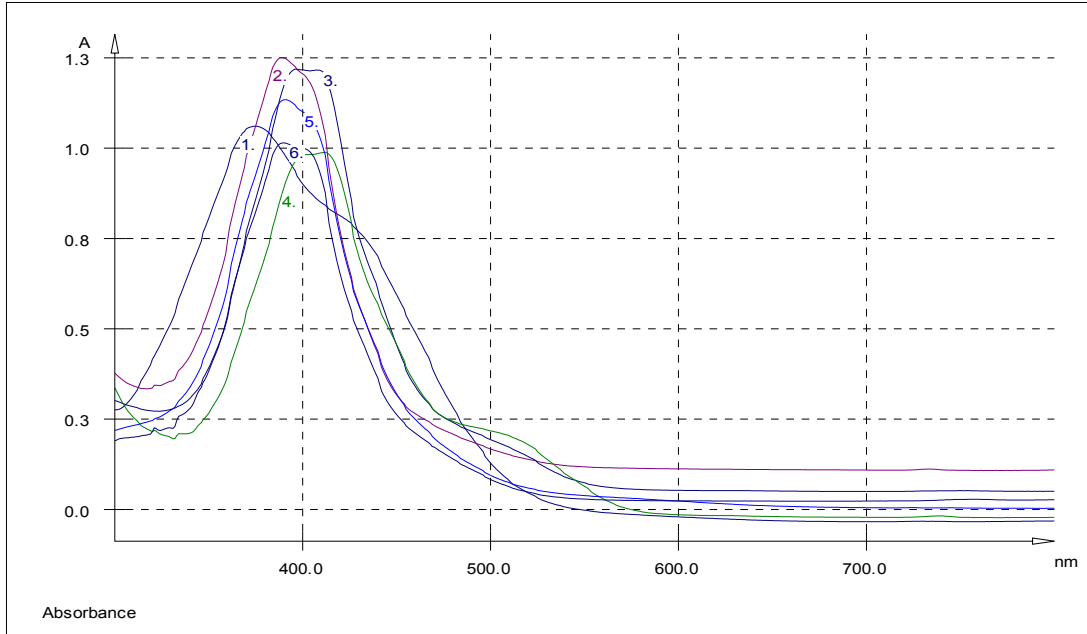
5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinolün farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.50’de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11’de görülmektedir. Bileşik, asetonitril, asetik asit ve metanol içinde tek maksimum verirken, metanol ve DMSO içinde yüksek dalga boylarında omuzlanmalar ortaya çıkarken, DMF içinde bu omuzlanma maksimuma dönüşmektedir. Asetonitril, asetik asit ve kloroformda absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile çok fazla değişmediği görülmektedir.



Şekil 5.50. 5-(4-asetamidofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-5)

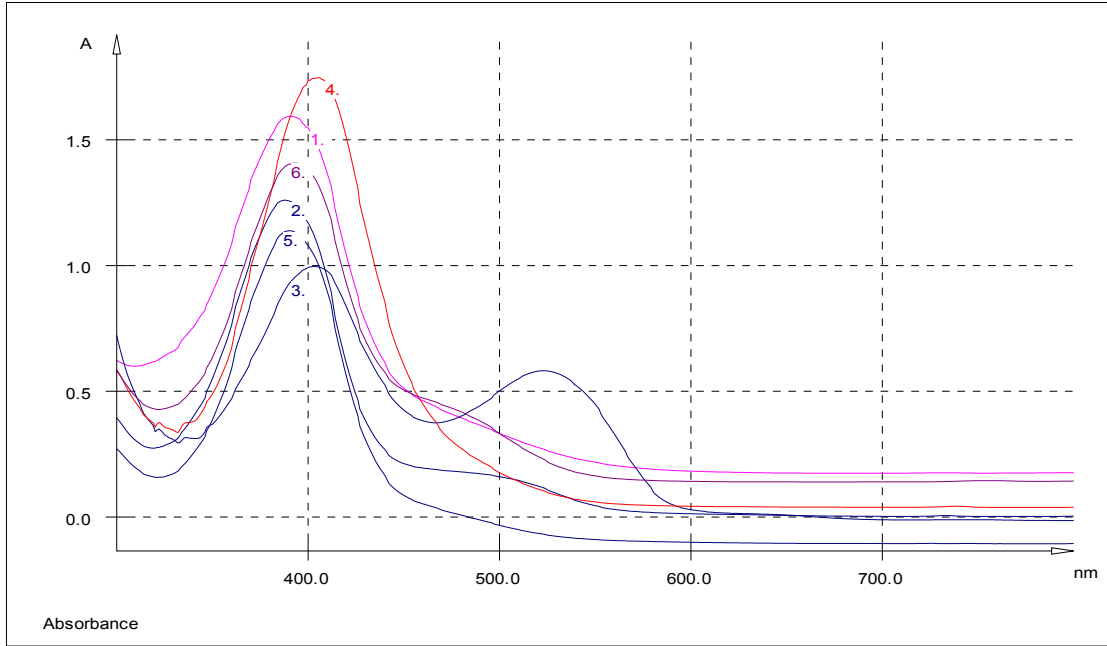
5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.51'de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir. Asetonitril, metanol ve kloroformda tek maksimum verirken, asetik asit, DMSO ve DMF'de yüksek dalga boylarında omuzlanmalar gözlenmektedir.



Şekil 5.51. 5-(4-etoksifenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetik asit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-6)

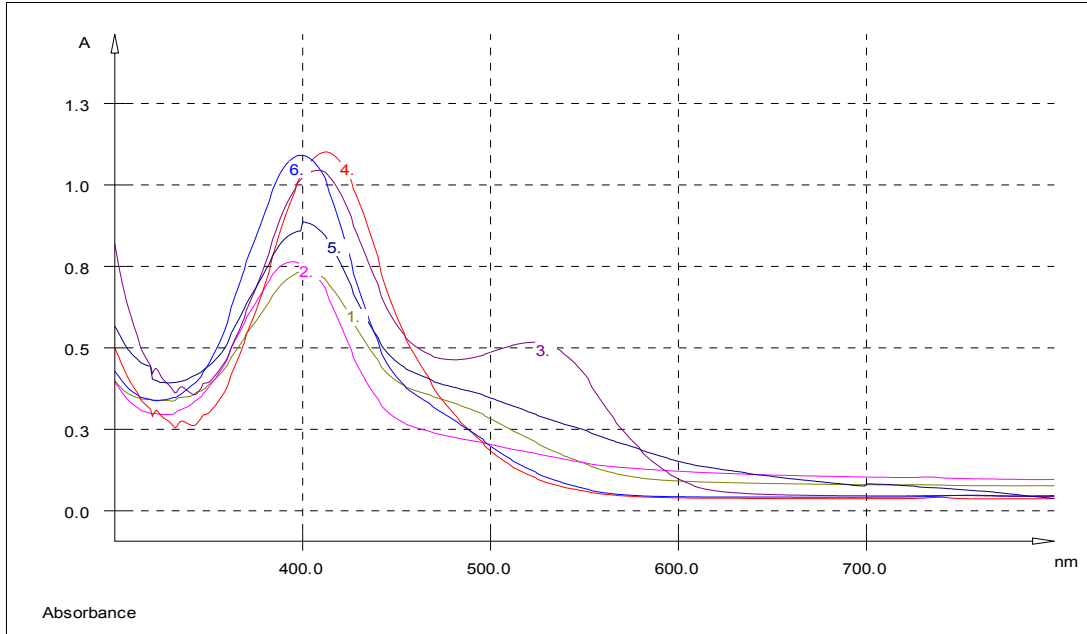
5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinolün farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.52’de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11’de görülmektedir. DMSO, asetik asit ve kloroform içinde tek maksimum verirken, asetonitril, metanol ve DMF içinde yüksek dalga boylarında omuzlanmalar verirken, DMF içinde bu omuzlanma maksimuma dönüşmüştür. Asetik asit ve kloroform içinde absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile değişmediği gözlenmiştir. En polar olan DMSO ile en az polar olan kloroform içindeki dalga boyları arasında 16 nm fark vardır.



Şekil 5.52. 5-(4-klorfenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasit üzerine çözücü etkisi (I-7)

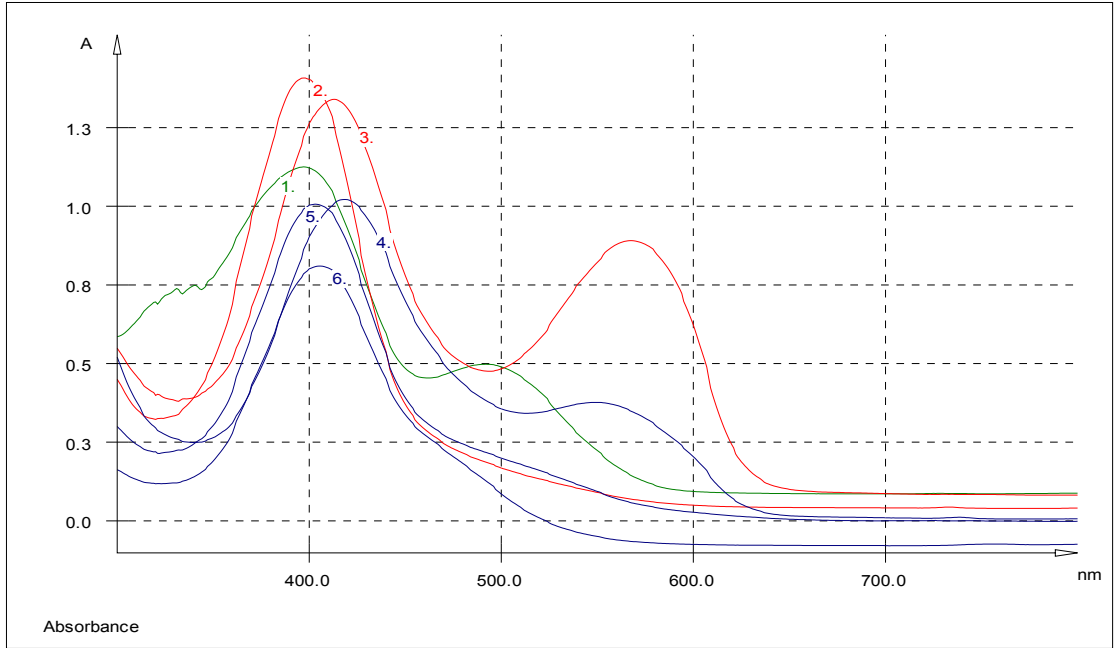
4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)benzoikasitin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.53'te, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir. Asetonitril, metanol, DMSO ve kloroform içinde tek maksimum verirken, asetik asit ve DMF içinde yüksek dalga boylarında omuzlanmalar verirken, DMF içinde bu omuzlanma maksimuma dönüşmüştür. En polar olan DMSO ile en az polar olan kloroform içindeki dalga boyları arasında 16 nm fark vardır.



Şekil 5.53. 4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)benzoikasit üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)asetofenon üzerine çözücü etkisi (I-8)

4-(8-hidroksikinolinil-5-azo)asetofenon farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.54'te, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir. Asetonitril ve metanol içinde tek maksimum verirken, kloroform içinde uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMSO, DMF ve asetik asitte bu omuzlanma maksimuma dönüşmektedir. En polar olan DMSO ile en az polar olan kloroform içindeki dalga boyları arasında 15 nm fark vardır.



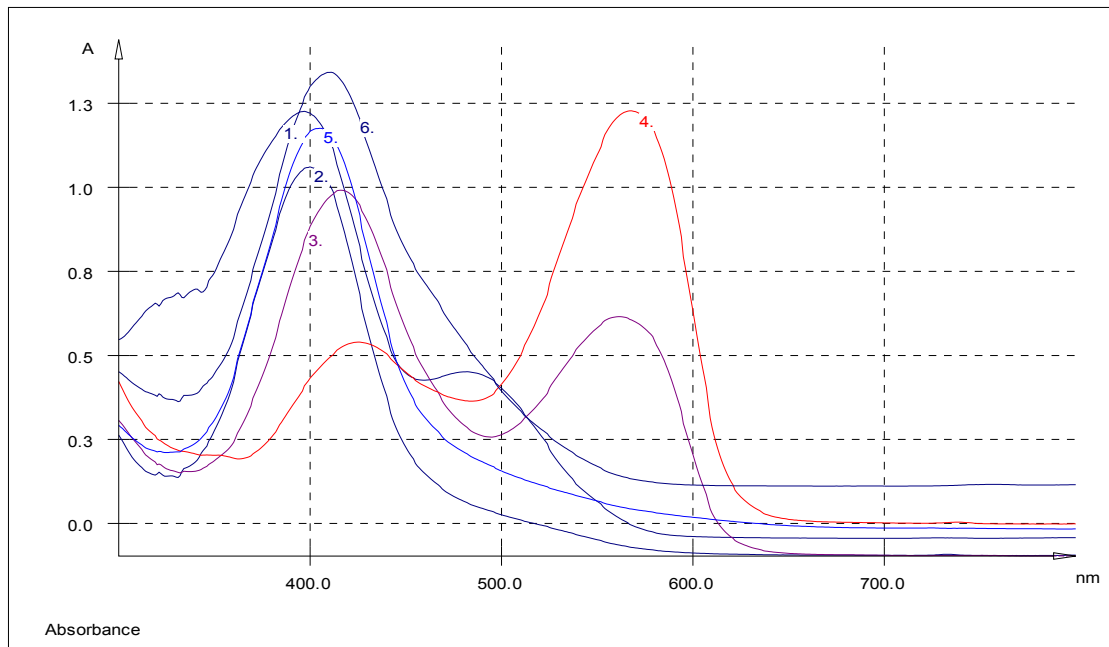
Şekil 5.54. 4-(8-hidroksikinolinolil-5-azo)asetofenon üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi (I-9)

5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinolün farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.55'te, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir. Asetonitril, metanol ve kloroform içinde kısa dalga boyunda tek maksimum verirken, asetik asit içinde uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmekte, DMSO ve DMF içinde bu omuzlanmalar maksimuma dönüşmektedir. En polar olan DMSO içindeki kısa dalga boyu ile en az polar olan kloroform içindeki dalga boyu arasında 20 nm fark vardır.

Genel olarak azo formunda çözücü polarlığı arttıkça batokromik kayma gözlenmektedir. Ancak aynı zamanda genel eğilim olarak çözücü polarlığı arttıkça dengenin hidrazon yönüne doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu sonuç, polar çözücülerin hidrazon formunu kararlı kıldığını, polarlığı az olan çözücülerin ise azo formunu kararlı kıldığını göstermektedir.

Çözücü polarlığının dalga boyunu nasıl etkilediğini görmek için, uzun dalga boyunda maksimum veren bileşiklerin dalga boyları karşılaştırıldığında; I-8 de çözücü polarlığı arttıkça hidrazon formunun da dalga boyunun uzun dalga boyuna doğru kaydığı gözlenmektedir. Örneğin I-8 bileşiğinin asetik asit içinde uzun dalga boyundaki maksimum absorpsiyonu 494 nm de iken DMF de 569, DMSO da bu değer 560 nm olmaktadır. I-9 bileşiğinde de asetik asit içindeki 482 nm deki omuzlanma DMF de 562 nm, DMSO da 570 nm de maksimumlara dönüşmektedir.



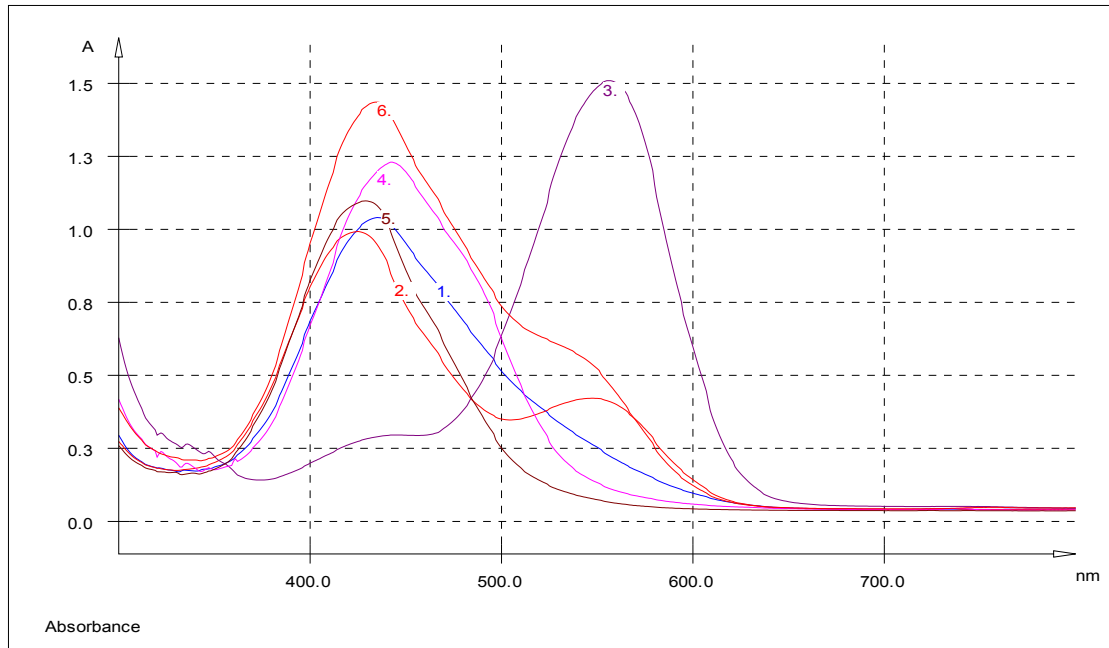
Şekil 5.55. 5-(4-siyanofenilazo)-8-kinolinol üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5.4.2. Heterosiklik aminlerle elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-1)

5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.56'da, λ_{max} değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir. DMSO, asetik asit ve kloroformda tek maksimum gözlenirken,

metanolde uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Asetonitril içinde iki maksimum, DMF içinde ise kısa dalga boyunda omuzlanmayla birlikte uzun dalga boyunda maksimum gözlenmektedir. Kısa dalga boyundaki maksimumlar ya da omuzlanma azo tautomerden, uzun dalga boyundaki maksimumlar ya da omuzlanmalar ise hidrazon tautomerden ileri gelmektedir. DMSO ve kloroform arasındaki dalga boyları arasında 16 nm fark vardır. Asetonitril içindeki iki maksimum arasında 123 nm fark vardır. Bu, çözücü etkisinden çok büyük bir etki olup farklı iki türe ait absorpsiyon maksimumlarıdır. Çözücü etkisi ise 16 nm kadardır.

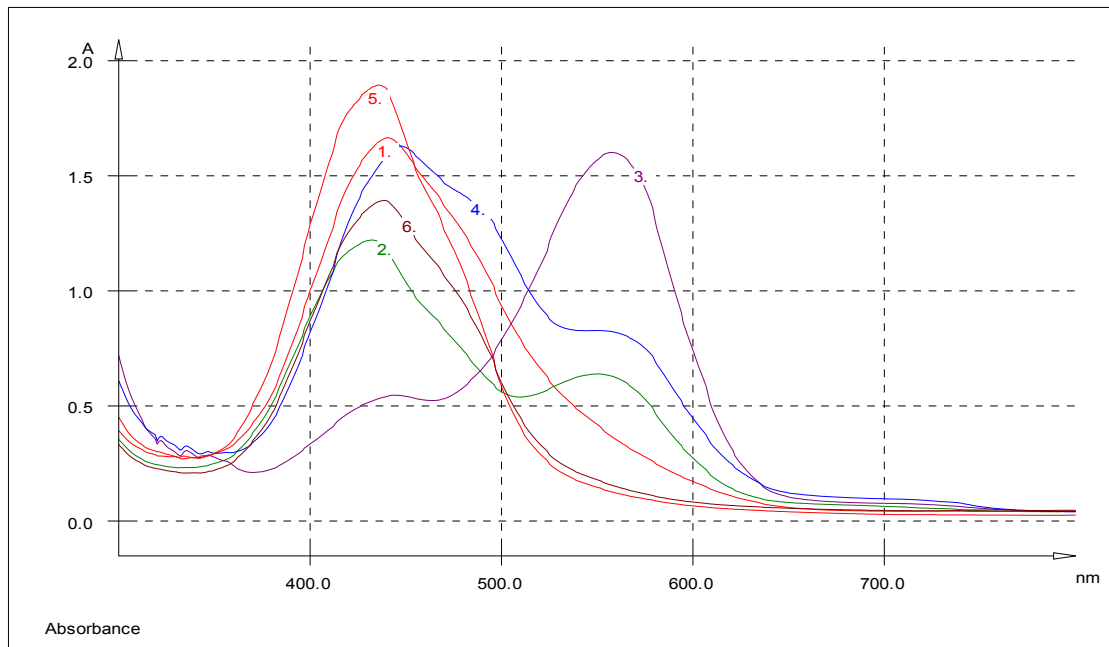


Şekil 5.56. 5-(2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-2)

5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.57’de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.12’de görülmektedir. Metanol, asetik asit ve kloroform içinde tek absorpsiyon maksimumu verirken DMSO, DMF ve asetonitrilde iki absorpsiyon

maksimumu vermektedir. DMSO içindeki kısa dalga boyundaki $\lambda_{\max}$ değeri ile kloroform içindeki değer arasında 12 nm fark vardır. Asetonitril, DMF ve DMSO içindeki uzun dalga boyundaki maksimumlar hidrazon tautomere ait olup asetonitrilden DMSO'ya doğru çözücü polarlığı arttıkça batokromik kayma gözlenmektedir. Asetonitril içindeki $\lambda_{\max}$ değeri ile DMSO içindeki $\lambda_{\max}$ değeri arasındaki fark, 12 nm olup beklenen çözücü etkisidir. Şekil 5.57'de yaklaşık 495 nm deki izobestik nokta da azo-hidrazon dengesinin varlığının bir kanıtıdır.

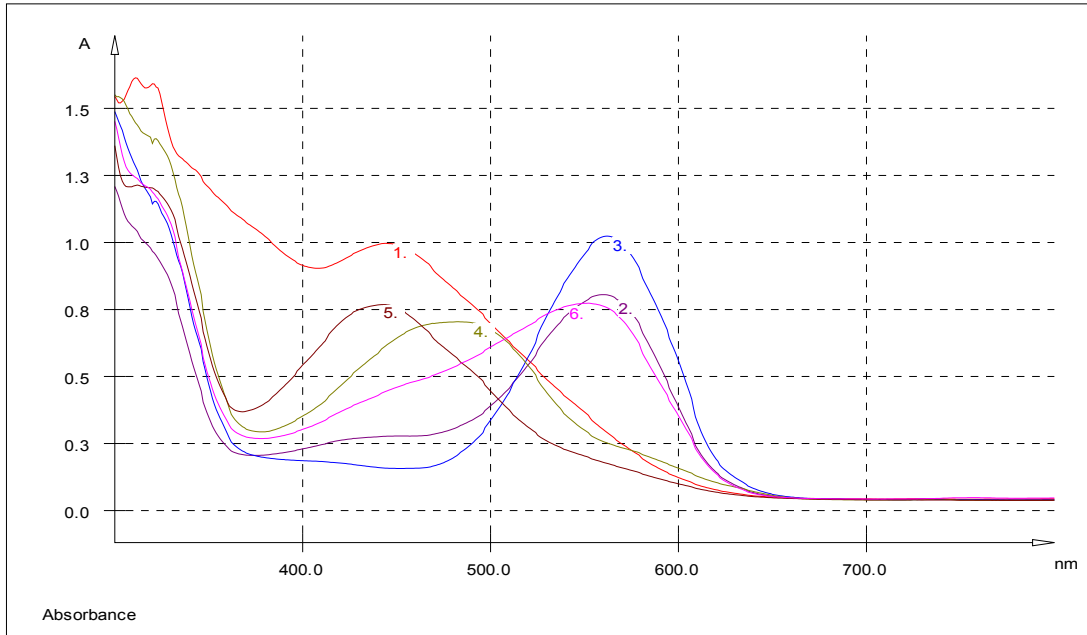


Şekil 5.57. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-3)

5-(2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.58'de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir. Kloroform ve asetik asit içinde kısa dalga boyunda tek maksimum, metanol ve DMF'de uzun dalga boyunda tek maksimum verirken asetonitril içinde kısa dalga boyuna doğru bir omuzlanma, DMSO içinde ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Kısa dalga boyundaki

absorpsiyonlar azo tautomere uzun dalga boyundakiler ise hidrazon tautomere aittir. Bu sonuçlara göre, bileşik kloroform ve asetik asit içinde azo formunda, metanol ve DMF’de hidrazon formunda iken asetonitrilde büyük oranda hidrazon, DMSO içinde ise büyük oranda azo formunda bulunmaktadır. Çözücü polarlığı arttıkça hidrazon tautomerin $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaktadır. Metanol ile DMSO içindeki dalga boyları arasında 20 nm fark vardır. Azo tautomerin $\lambda_{\max}$ değerinde de çözücü polarlığı arttıkça batokromik etki gözlenmekte olup kloroform ile DMSO içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri arasında 47 nm fark vardır. 510 nm civarındaki izobestik nokta Şekil 5.58’de gözlenmektedir.

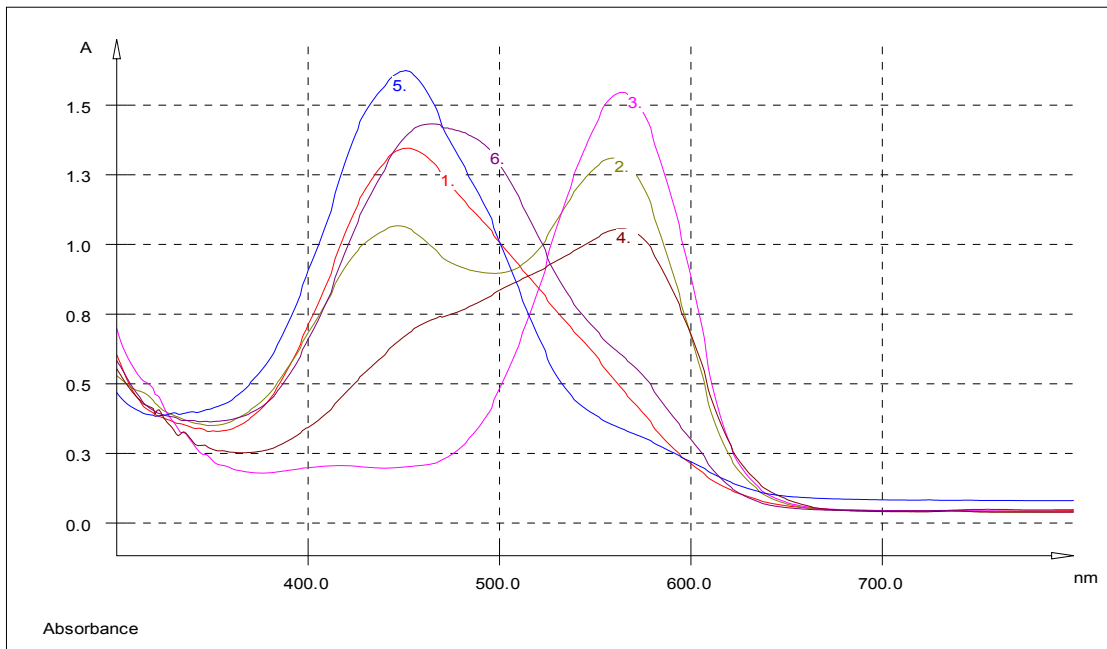


Şekil 5.58. 5-(2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-4)

5-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.59’da, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.12’de görülmektedir. DMF, metanol, asetik asit ve kloroform içinde kısa dalga boyunda tek absorpsiyon maksimumu verirken, asetonitril ve DMSO

içinde iki absorpsiyon maksimumu gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre, bileşik kloroform, asetik asit, metanol içinde azo formunda, DMF içinde hidrazon formunda iken asetonytril ve DMSO içinde her iki formunda önemli miktarlarda bulunduğu bir denge karışımı vardır. Her iki tautomerin absorpsiyon maksimumları çözücü polarlığı ile çok az değişmektedir. Şekil 5.59'da 510 nm civarında gözlenen izobestik nokta da bu dengenin varlığını kanıtlamaktadır.

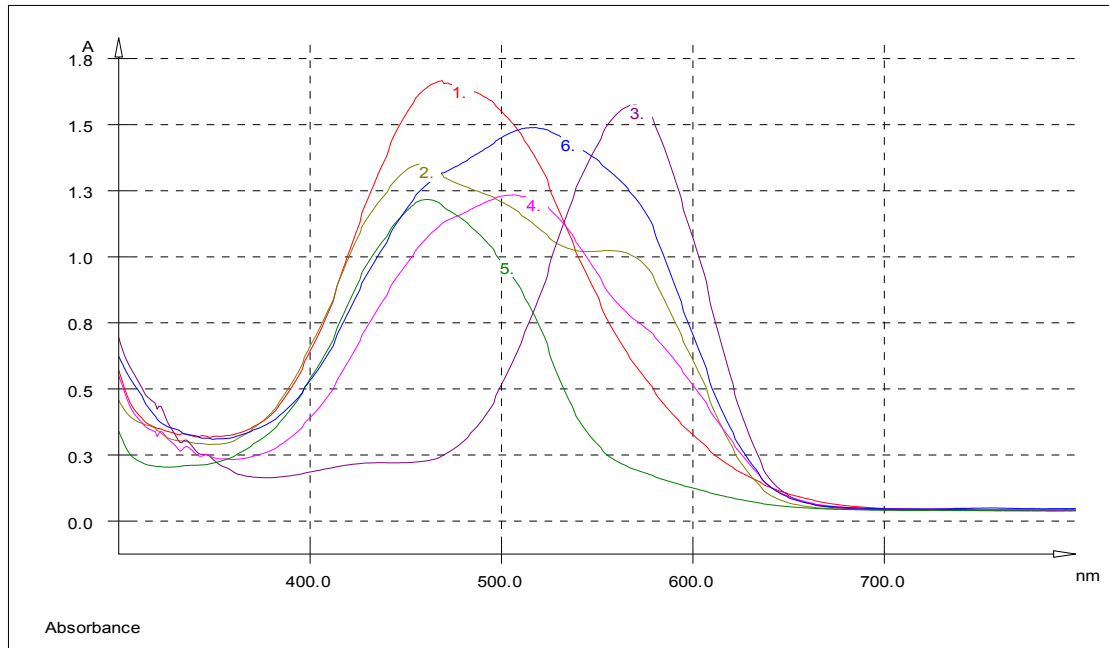


Şekil 5.59. 5-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-5)

5-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.60'ta, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir. Asetik asit ve kloroformda kısa dalga boyunda tek absorpsiyon maksimumu gözlenirken metanol ve DMF içinde uzun dalga boyunda iki maksimum gözlenmektedir. Asetonitril içinde iki maksimum, DMSO içinde ise kısa dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir.

Buna göre, bileşik kloroform ve asetik asit içinde azo formunda, DMF içinde ise hidrazon formunda iken, asetonytril içinde her iki tautomerin bağıl oranlarının önemli olduğu bir denge karışımı halinde bulunmaktadır. Metanol ve DMSO içinde her ne kadar tek maksimum gözlenmekte ise de absorpsiyon bandının şekli ve $\lambda_{\max}$ değerleri her iki formun dengedeki bağıl miktarlarının yaklaşık aynı olduğunu düşündürmektedir. Bu çözücüler içindeki $\lambda_{\max}$ değerlerinin Şekil 5.60'da yaklaşık 520 nm civarında gözlenen izobestik noktaya yakın olması da bu sonucu desteklemektedir.

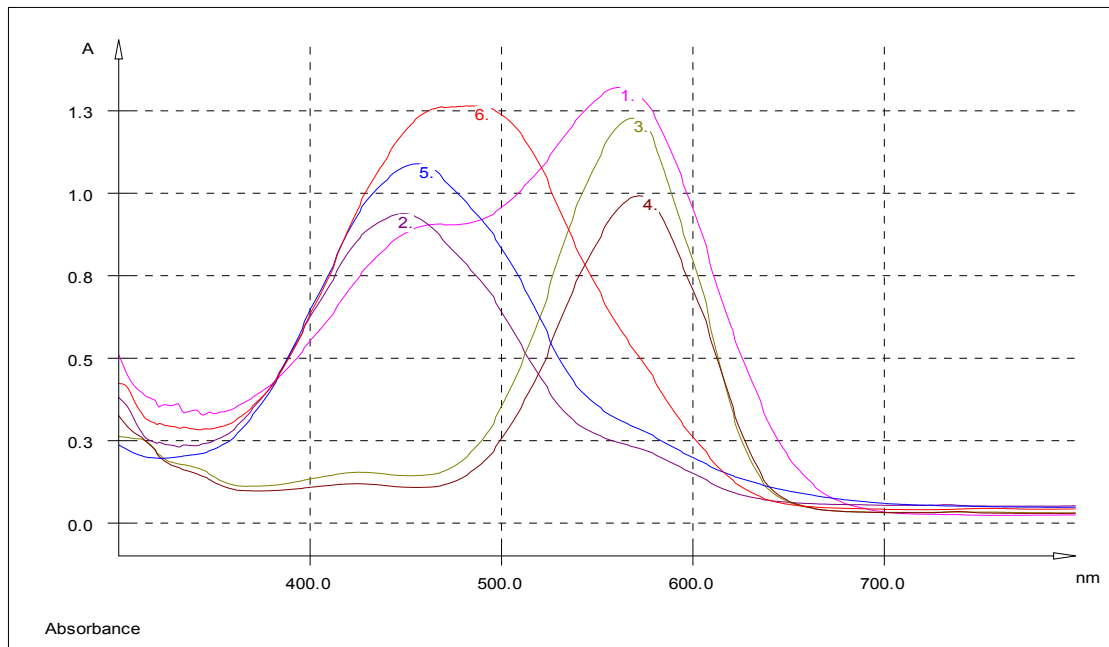


Şekil 5.60. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonytril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi (II-6)

5-(5,6-dimetil-2-tiyazolilazo)-8-hidroksikinolinin farklı çözücüler içindeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.61'de, $\lambda_{\max}$ değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir. Asetonytril ve kloroformda kısa dalga boyunda tek maksimum gözlenirken, DMF ve DMSO içinde uzun dalga boyunda tek

maksimum, asetik asit içinde uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Buna göre, bileşik kloroform ve asetonitrilde azo formunda, DMSO ve DMF de büyük oranda hidrazon formunda, asetik asit içinde ise büyük oranda azo formundadır. Metanol içinde ise tek maksimum gözlenmekle birlikte absorpsiyon maksimumu Şekil 5.61’de yaklaşık 520 nm civarında gözlenen izobestik noktaya yakın olması her iki tautomerin bağıl oranlarının çok olduğu bir denge karışımı halinde bulunduğunu düşündürmektedir.



Şekil 5.61.5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-8-hidroksikinolin üzerine çözücü etkisi 1. Asetikasit 2. Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6. Metanol

Sonuç olarak, heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde genel olarak çözücü polarlığı arttıkça özellikle de DMSO ve DMF de hidrazon formu kararlı hale gelmektedir. Özellikle benzotiyazol serisinde DMF içinde bileşiklerde tautomerik dengenin yönü hemen hemen hidrazon tautomere kaymaktadır. Bu sonuç, polar çözücülerin, uyarılmış halin enerjisini düşürdüğünü düşündürmektedir. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerde de aynı

durum gözlenmekte olup, polar çözücülerin kinoid yapıdaki hidrazon tautomerin uyarılmış halini kararlı kılarak enerjisini düşürdüğü şeklinde açıklanabilir.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında ise tautomerik dengenin çözücüye karşı çok daha duyarlı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Zollinger, H., "Color Chemistry", **Wiley-VCH**, Switzerland, 183-220 (2003).
2. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", **Springer-Verlag**, New York, 95-162 (1983).
3. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components", **Dyes and Pigments**, 42(1): 3-28 (1999).
4. Halas, G., Choi, J., "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", **Dyes and Pigments**, 42(3): 249-265 (1999).
5. Yen, M. S., Wang, I. J., "Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes", **Dyes and Pigments**, 61(3): 243-250 (2004).
6. Ertan, N., Eydurán, F., "The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 27(4): 313-320 (1995).
7. Karıcı, F., Ertan, N., "Visible absorption spectra of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthaquinone", **Coloration Technology**, 121: 153-157 (2005).
8. Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 44(1): 41-48 (2000).
9. Cheon, K., Park, Y. S., Kazmeier, P. M., Buncl, E., "Studies of azo-hydrazone tautomerism and model compounds", **Dyes and Pigments**, 53(1): 3-14 (2002).
10. Georgiadou, K. L., Tsatsaroni, E. G., "Hetarylazo disperse dyes derived from substituted N,N-bis- β -acetoxy-ethylaniline", **Dyes and Pigments**, 53(1): 73-78 (2002).
11. Sawicki, E., "Physical properties of aminoazobenzene dyes. VI. Intra molecular hydrogen bonding and tautomerism in 4-hydroxyazobenzene derivatives and higher homologues", **Journal Organic Chemistry**, 22 (7): 743-745 (1957).
12. Badger, G. M., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", **Academic Press**, New York, 303-340 (1961).

13. Elderfield, R. C., "Heterocyclic Compounds", Volume 4 Quinoline, Isoquinoline and their benzo derivatives, **John Wiley&Sons, Inc.**, New York, **Chapman&Hall Limited**, London, 3-137 (1952).
14. Hadi, A. K. A., "Medium effect on pK values of some 8-hydroxyquinoline azo dyes", **Polish Journal of Chemistry**, 68 (4): 803-806 (1994).
15. Aiello, I., Ghedini, M., "Monomeric and polymeric oxovanadium (IV) complexes containing 5-(4'-alkyl-phenylazo)-8-hydroxy-quinoline ligands", **Inorganica Chimica Acta**, 255: 133-137 (1997).
16. El-Bindary, A. A., El- Sonbati, A. Z., "Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehydes. II. Novel bis-bidentate azodye compounds", **Spectroscopy Letters**, 32 (4): 581-600 (1999).
17. La Deda, M., Grisolia, A., Aileo I., Crispini, A., Ghedini, M., Belviso, S., Amati, M., Lelj, F., "Investigations on the electronic effects of the peripheral 4'-group on 5-(4'-substituted)phenylazo-8-hydroxyquinoline ligands: zinc and aluminium complexes", **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 16: 2424-2431 (2004).
18. El-Sonbati, A. Z., El-Bindary, A. A., Shoair, A. F., Younes, R. M., "Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VII. Potentiometric, conductometric and thermodynamic studies of novel quinoline azodyes and their metal complexes with some transition metals", **Chemical&Pharmaceutical Bulletin**, 49 (10): 1308-1313 (2001).
19. Shoair, A. F., El-Bindary, A. A., El-Sonbati, A. Z., Younes, R. M., "Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VI. Novel structural and properties models of uranyl with quinoline azodyes", **Spectrochimica Acta Part A**, 57: 1683-1691 (2001).
20. Xie, J., Fan, L., Su, J., Tian, H., "Novel polymeric metal complexes based on bis-(8-hydroxylquinolinol)", **Dyes and Pigments**, 59(2): 153-162 (2003).
21. Deb, B. K., Ghosh, A. K., "Chelated compounds and derivatives of [β -(alkoxycarbonyl)alkyl]tin chlorides. 5-(Arylazo)-8-quinolates, alizarines, and thiocyanate. Preparation and Spectroscopic studies", **Canadian Journal of Chemistry**, 65(6): 1241-1246 (1987).
22. Henry, R. P., Mitchell, P. C. H., Prue J. E., "Complexes of Vanadium(V) with 8-Quinolates and its substituted derivatives", **Inorganica Chimica Acta**, 7(1): 150-152 (1973).

23. Kishimoto, S., Kişitahara, S., Manabe, O., Hiyama, H., "Tautomerizm and dissociation of 4-arylazo-1-naphtol in various solvents", **J. Organic Chemical Society**, 43(20): 3882-3886 (1978).
24. Zidan, A. S. A., "Studies on some transition metal mixed ligands complexes Glycinyldithiocarbamate and 8-hydroxyquinoline moiety", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 68: 1045-1059 (2002).
25. Hafez, A. A., Abdel A., Award, I. M. A., Hassan, K. M., "4-(8-Hydroxy-5-quinolinolylazo)benzensulfonamides and their metal chelates as potential drugs", **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, 52(11): 2753-2757 (1987).
26. Raj, D. S., "Co-ordination polymers based on mixed BIS-ligand: 5-(3-acetyl-4-hydroxy-1-phenylazo)-8-quinolinol (AHPQ)", **Research Journal of Chemistry and Environment**, 5(1): 35-39 (2001).
27. Shreve, N., Bennet, R., "Studies in azo dyes. II. Preparation and bacteristatic properties of azo deivatives of 8-quinolinol", **Journal American Chemical Society**, 65 (11): 2243-2245 (1943).
28. Patel, B. K., Pandaya, J. M., "Novel azo dyes containing sulfonamide and 8-hydroxyquinoline moiety", **Ultra scientist of Physical Sciencies**, 15(3): 373-376 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ankara’da doğdu. İlkokulu Yalçın Eskiyan İlköğretim okulunda, ortaokulu Kanuni Lisesi orta kısmında, liseyi Keçiören Lisesinde okudu. 1997 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi. 2002 yılında Hacettepe Üniversitesinden mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisansa başladı.