

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ HETEROSİKLİK DİSPERS DİSAZO-AZOMETİN
BOYARMADDELERİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİ VE BAZI HASLIK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAKKI YASİN ODABAŞOĞLU

DENİZLİ, KASIM - 2022

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



YENİ HETEROSİKLİK DİSPERS DİSAZO-AZOMETİN
BOYARMADDELERİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİ VE BAZI HASLIK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

HAKKI YASİN ODABAŞOĞLU

DENİZLİ, KASIM - 2022

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2016FBE08 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

HAKKI YASiN ODABAŞOğLU

ÖZET

**YENİ HETEROSİKLİK DISPERS DİSAZO-AZOMETİN
BOYARMADDELERİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ
VE BAZI HASLIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
HAKKI YASİN ODABAŞOĞLU
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, KASIM - 2022

Gerçekleştirilen çalışmada anilin ve türevleri sırasıyla diazolama, 3-amino krotononitrille kenetlenme ve hidrazin monohidratla halka kapama reaksiyonuna sokularak aril-azo-pirazol türevlerine dönüştürülmüştür (**2a-h**). Bu bileşikler ve 4-fenildiazenil salisil aldehit bileşiği (**3**) kondenzasyon reaksiyonuyla heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddeler olan **4a-h** bileşiklerine dönüştürülmüştür. Çalışmaları çeşitlendirmek amacıyla 7 adet arilfenildiazenil arilaldehit bileşikleri sentezlenmiştir (**5a-g**). Bu bileşikler **6** ve **2b** bileşikleriyle kondenzasyon reaksiyonuna sokularak sırasıyla **7a-g** ve **8a-g** bileşikleri elde edilmiştir. Belirtilen çalışmalar sonucunda toplam 22 adet yeni heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddeleri sentezlenmiştir ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır. Aynı zamanda sentezlenen bileşiklerin geometri optimizasyonları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır molekül orbitalleri ve kimyasal reaktivite değerleri teorik hesaplamalar sonucunda ortaya koyulmuştur. Elde edilen bileşiklerle %100 polyester kumaşların boyamaları gerçekleştirilmiş ve boyama özellikleri incelenmiştir. Boyanmış kumaşların yıkama, süblimleşme ve ter haslıkları ölçülerek çalışma tamamlanmıştır. Çalışma sonucunda 22 bileşiğin 5 tanesinin boyama sonrası herhangi bir ardıl işlem uygulanmadan ticari haslık değerleri verdiği görülmüştür. 10 tanesinin boyama sonrası ardıl işlem uygulamalarıyla istenilen seviyelere getirilebileceği, 8 tanesininse istenilen haslık değerlerine sahip olmadığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Dispers Boyarmadde, Heterosiklik Disazo-Azometin Bileşikler, Polyester Boyama, Haslık Testleri

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NOVEL HETEROCYCLIC DISPERSE DISAZO-AZOMETHINE DYES, INVESTIGATING THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND SOME FASTNESS PROPERTIES

PH.D THESIS

HAKKI YASIN ODABASOGLU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. FIKRET KARCI)

DENİZLİ, NOVEMBER 2022

In this study aniline and its derivatives were converted to aryl-azo-pyrazole derivatives (**2a-h**) by diazotization, coupling with 3-amino crotononitrile and ring closing reaction with hydrazine monohydrate respectively. These compounds and 4-phenyldazeryl salicyl aldehyde compound (**3**) were reacted into **4a-h** compounds, which are heterocyclic disperse disazo-azomethine dyes, by condensation reaction. In order to diversify the studies, 7 arylphenyldiazeryl arylaldehyde compounds were synthesized (**5a-g**). These compounds were subjected to condensation reaction with compounds **6** and **2b** to obtain compounds **7a-g** and **8a-g**, respectively. As a result of the mentioned studies, a total of 22 new heterocyclic disperse disazo-azomethine dyes were synthesized and their structures were elucidated by spectroscopic methods. Geometry optimizations, molecular electrostatic potential maps, boundary molecular orbitals and chemical reactivity values of the synthesized compounds were revealed as a result of theoretical calculations. 100% polyester fabrics were dyed with the obtained compounds and their dyeing properties were investigated. The study was completed by evaluating the washing, sublimation and perspiration fastness properties of dyed fabrics. As a result of the study, it was seen that 5 of the 22 compounds gave commercial fastness values after dyeing without any after-treatment. It has been observed that 10 of them can be brought to the desired levels with after-treatment applications subsequent to dyeing, and 8 of them do not have the desired fastness values.

KEYWORDS: Disperse Dyestuff, Heterocyclic Disazo-Azomethine Compounds, Polyester Dyeing, Fastness Tests

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.2 Azo Boyarmaddeler.....	6
2.2.1 Azo boyarmaddelerin Genel Özellikleri	15
2.2.2 Azo Bileşiklerinin Geometrik Yapısı	18
2.2.3 Azo Bileşiklerinin Tautomerik Özellikleri	22
2.2.4 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler	25
2.3 Azo-Azometin Boyarmaddeler.....	30
2.4 Dispers Boyarmaddeler	34
2.4.1 Dispers Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	36
2.4.1.1 Boyama Özellikleri ve Enerjilerine Göre Sınıflandırma.....	37
2.4.1.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	39
2.4.1.2.1 Azo Dispers Boyarmaddeler.....	39
2.4.1.2.2 Antrakinon Dispers Boyarmaddeler	42
2.4.1.2.3 Metin (Stiril) Dispers Boyarmaddeler	44
2.4.1.2.4 Nitrodifenilamin Dispers Boyarmaddeler.....	45
2.4.1.2.5 Heterosiklik Dispers Boyarmaddeler.....	45
2.4.2 Dispers Boyarmaddelerin Kimyasal Yapı - Haslık İlişkileri	45
2.4.2.1 Yaş Haslık	46
2.4.2.2 Süblimleşme Haslığı	48
2.4.2.3 Işık Haslığı	49
2.5 Polyester Lifleri	50
2.5.1 Polyesterin Monomerlerinin Eldesi	53
2.5.1.1 Tereftalik Asit	53
2.5.1.2 Dimetil Tereftalat	54
2.5.1.3 Etilen Glikol (Etan-1,2-Diol)	54
2.5.1.4 Bütan-1,4-Diol	55
2.5.1.5 Propan-1,3-Diol.....	56
2.5.1.6 Sikloheksandimetanol.....	56
2.5.1.7 Naftalin-2,6-Dikarboksilik Asit	57
2.5.1.8 Dimetilnaftalin-2,6-Dikarboksilat.....	58
2.5.1.9 Furan-2,5-Dikarboksilik Asit	58
2.5.2 Polyesterlerin Polimerizasyon Yöntemleri	58
2.5.3 Polyester Çeşitleri	60

2.5.3.1	Polietilen Tereftalat (PET)	60
2.5.3.2	Politrimetilen Tereftalat (PTT)	61
2.5.3.3	Polibütülen Tereftalat (PBT).....	62
2.5.3.4	Poli(1,4-sikloheksilen dimetilen tereftalat) (PCT).....	63
2.5.3.5	Poli(etilen-2,6-naftalat) (PEN).....	64
2.5.3.6	Polilaktik Asit (PLA)	67
2.5.4	Polyesterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	69
2.5.5	Polyester Liflerinin Boyanması	73
2.5.5.1	Taşıyıcıyla Boyama Metodu	76
2.5.5.2	Yüksek Sıcaklık Boyama Metodu.....	79
2.5.5.3	Yüksek Sıcaklık Boyama Metodu.....	80
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	82
3.1	Materyal.....	82
3.1.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	82
3.1.2	Kullanılan Cihazlar	82
3.2	Yöntem	83
3.2.1	DeneySEL Çalışmalar	83
3.2.1.1	2-Arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (1a-h) Bileşiklerinin Sentezi	86
3.2.1.2	5-Amino-4-arilazo-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol (2a-h) Bileşiklerinin Sentezi	87
3.2.1.3	4-Fenildiazenilsalisilaldehit (3) Bileşiğinin Sentezi	88
3.2.1.4	2-[(3-Metil-4-(4-arilfenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino] metil}-5-fenil-diazenil fenol (4a-h) Bileşiklerinin Sentezi	89
3.2.1.4.1	2-[(3-Metil-4-(4-fenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino] metil}-5-fenil diazenil fenol (4a) Bileşiğinin Sentezi	90
3.2.1.4.2	2-[(3-Metil-4-(4-metoksifenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5- il)imino] metil}-5-fenil diazenil fenol (4b) Bileşiğinin Sentezi	91
3.2.1.4.3	2-[(3-Metil-4-(4-klorfenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il) imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (4c) Bileşiğinin Sentezi.....	92
3.2.1.4.4	2-[(3-Metil-4-(3-nitrofenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il) imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (4d) Bileşiğinin Sentezi	93
3.2.1.4.5	2-[(3-Metil-4-(3-metoksifenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5- il)imino] metil}-5-fenil diazenil fenol (4e) Bileşiğinin Sentezi	94
3.2.1.4.6	2-[(3-Metil-4-(3-klorfenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5- il)imino]metil} -5-fenil diazenil fenol (4f) Bileşiğinin Sentezi.....	95
3.2.1.4.7	2-[(3-Metil-4-(3-metilfenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il) imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (4g) Bileşiğinin Sentezi	96
3.2.1.4.8	2-[(3-Metil-4-(2-metoksifenildiazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5- il)imino] metil}-5-fenil diazenil fenol (4h) bileşiğinin sentezi	97
3.2.1.5	5-((2-Arilfenil)diazenil)- <i>o</i> -Vanilin (5a-g) Bileşiklerinin Sentezi	98
3.2.1.6	5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol (6) Bileşiğinin Sentezi	99
3.2.1.7	7a-g Bileşiklerinin Sentezi	100
3.2.1.7.1	4-((2-Klorfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitro fenil)diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7a) Bileşiğinin Sentezi.....	100

3.2.1.7.2	4-((2-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7b)	
	Bileşiminin Sentezi.....	102
3.2.1.7.3	4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7c)	
	Bileşiminin Sentezi.....	103
3.2.1.7.4	4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7d)	
	Bileşiminin Sentezi.....	104
3.2.1.7.5	4-((2-Florfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7e)	
	Bileşiminin Sentezi.....	105
3.2.1.7.6	4-((2-Florfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7f)	
	Bileşiminin Sentezi.....	106
3.2.1.7.7	4-((2-İyotfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7g)	
	Bileşiminin Sentezi.....	107
3.2.1.8	8a-g Bileşiklerinin Sentezi	108
3.2.1.8.1	4-((2-Klorfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8a)	
	Bileşiminin Sentezi.....	108
3.2.1.8.2	4-((2-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8b)	
	Bileşiminin Sentezi.....	110
3.2.1.8.3	4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8c)	
	Bileşiminin Sentezi.....	111
3.2.1.8.4	4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil)-diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8d)	
	Bileşiminin Sentezi.....	112
3.2.1.8.5	4-((2-Florfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8e)	
	Bileşiminin Sentezi.....	113
3.2.1.8.6	4-((2-Florfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-metoksifenil)-diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8f)	
	Bileşiminin Sentezi.....	114
3.2.1.8.7	4-((2-İyotfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil) diazenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8g)	
	Bileşiminin Sentezi.....	115
3.2.2	Gerçekleştirilen Boyama Çalışmaları	116
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	119
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	119
4.1.1	FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	120
4.1.1.1	4a-h Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları.....	120
4.1.1.2	7a-g Bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	122
4.1.1.3	8a-g Bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	124
4.1.2	¹ H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	128
4.1.2.1	4a-h Bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	128
4.1.2.2	7a-g bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	131

4.1.2.1	8a-g bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	133
4.2	Teorik Hesaplamaların Değerlendirilmesi	135
4.2.1	Geometri Optimizasyonları.....	135
4.2.1.1	4a-h Bileşiklerinin Geometri Optimizasyonları	136
4.2.1.2	7a-g Bileşiklerinin Geometri Optimizasyonları	140
4.2.1.3	8a-g Bileşiklerinin Geometri Optimizasyonları	144
4.2.2	Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları Hesaplamaları	147
4.2.2.1	4a-h Bileşiklerinin MEP Haritaları	147
4.2.2.2	7a-g Bileşiklerinin MEP Haritaları	148
4.2.2.3	8a-g Bileşiklerinin MEP Haritaları	150
4.2.3	Sınır Moleküler Orbitaleri ve Kimyasal Reaktivite Hesaplamaları	151
4.2.3.1	4a-h Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitaleri ve Kimyasal Reaktivite Değerleri	151
4.2.3.2	7a-g Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitaleri Ve Kimyasal Reaktivite Değerleri	153
4.2.3.3	8a-g Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitaleri Ve Kimyasal Reaktivite Değerleri	155
4.3	Yapılan Boyama Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	157
4.3.1	4a-h Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi.....	157
4.3.2	7a-g Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi.....	161
4.3.3	8a-g Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi.....	163
4.4	Boyanan Kumaşların Haslık Sonuçlarının İncelenmesi	166
4.4.1	Yıkama Haslığı (ISO 105-C08:2010) Sonuçlarının İncelenmesi	166
4.4.1.1	4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi	168
4.4.1.2	7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi	172
4.4.1.3	8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi	176
4.4.2	Süblimleşme Haslığı (ISO 105-P01:1993) Sonuçlarının İncelenmesi	181
4.4.2.1	4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi	181
4.4.2.2	7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi	183
4.4.2.3	8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi	184
4.4.3	Ter Haslığı (ISO 105-E04:2013) Sonuçlarının İncelenmesi.....	186
4.4.3.1	4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi	187
4.4.3.2	7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi	190
4.4.3.3	8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi	192
4.5	Haslık Testleri Sonrası Genel Değerlendirme	199
5.	KAYNAKLAR.....	202
6.	ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Perkin'in sentezlediği Mauveine ile boyanan kumaş	4
Şekil 2.2: Mauveine bileşiklerinin kimyasal yapısı	5
Şekil 2.3: Azo boyarmaddelerin uygulama alanları.....	7
Şekil 2.4: Primer aminlerin diazolanması.....	8
Şekil 2.5: Nitröz asitten nitrozolayıcı türlerin oluşumunda yer alan denge.....	9
Şekil 2.6: Konsantre asitlerde nitrozolama mekanizması.....	9
Şekil 2.7: Diazonyum tuzlarının fenollere kenetlenmesi.....	10
Şekil 2.8: <i>p</i> -Aminoazobenzen sentezi.....	11
Şekil 2.9: <i>p</i> - <i>N,N</i> -dimetilaminoazobenzendir sentezi	11
Şekil 2.10: Krizoidin sentezi.....	12
Şekil 2.11: Metil oranj sentezi	12
Şekil 2.12: Metil oranj'ın pH'a bağlı renk değişimi	13
Şekil 2.13: Metil oranj II sentezi.....	13
Şekil 2.14: Para red sentezi.....	13
Şekil 2.15: Resorsin yellow sentezi	14
Şekil 2.16: Dispers red 1 sentezi.....	14
Şekil 2.17: Kongo kırmızısı sentezi	15
Şekil 2.18: Benzendiazonyum katyonunun bazik ortamdaki değişimi.....	16
Şekil 2.19: Diazonyum tuzunun fenolat iyonuna kenetlenme mekanizması	17
Şekil 2.20: (a) Azobenzenin trans ve cis izomerlerinin yapıları. (b) Elektrostatik potansiyele göre renklendirilmiş uzay-dolgu modelleri (kırmızı—negatif, mavi—pozitif). (c) Azobenzenin trans ve cis izomerlerinin etanoldeki elektronik absorpsiyon spektrumları.....	19
Şekil 2.21: (<i>E</i>)-[2-(4-metoksifenilazo)fenil]bis(pentaflorfenil)boran'ın floresans özelliği.....	19
Şekil 2.22: Azobenzen ve türevlerinde termal cis-trans izomerizasyonunun altın nanoparçacık katalizi.....	20
Şekil 2.23: Bazı azo bileşiklerinin dihedral açıları	21
Şekil 2.24: Bazı hidroksiazo boyarmaddelerinin tautomerik yapıları	23
Şekil 2.25: İndoller, pirazonlar ve piridonların kimyasal yapıları.....	25
Şekil 2.26: 5-Benzoil-1-(((<i>E</i>)-2-hidroksi-5-((<i>E</i>)-fenildiazenil)benziliden)amino-4-fenilpirimidin-2-(<i>IH</i>)-on bileşiğinin kimyasal yapısı.....	31
Şekil 2.27: 4-((4-hidroksi-3-((piridin-2-ylimino)metil)fenil)diazenil)benzotril (üstte) ve 4-(<i>p</i> -tolildiazenil)-2-((<i>E</i>)-(p-tolilimino)metil)fenol (altta) bileşiklerinin kimyasal yapıları	31
Şekil 2.28: 3,3'-bis((<i>E</i>)-((4-((<i>E</i>)-fenildiazenil)fenil)imino)metil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diol bileşiğinin kimyasal yapısı.....	32
Şekil 2.29: 6,6'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)-imino)metil)-4-nitrofenol (A) ve 6,6'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((<i>E</i>)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)-imino)metil)-4-nitrofenol (B) bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	32

Şekil 2.30: Oda sıcaklığında DMSO (1×10^{-3} M) içinde (A) ve (B)'nin fotoluminesans (PL) spektrumları, Xenon lamba ile uyarılmadan önce ve sonra azo-azometin bileşiklerinin fotoğrafı	33
Şekil 2.31: Polietilen tereftalatın kimyasal yapısı.....	59
Şekil 2.32: Politrimetilen tereftalatın kimyasal yapısı.....	60
Şekil 2.33: Polibütillen tereftalatın kimyasal yapısı	61
Şekil 2.34: Poli(1,4-sikloheksilen dimetilen tereftalatın) kimyasal yapısı	62
Şekil 2.35: Polietilen-2,6-naftalat'ın kimyasal yapısı.....	63
Şekil 2.36: Polilaktik asit'in kimyasal yapısı.....	66
Şekil 2.37: Vinil ester gruplarının bozunma mekanizmaları	69
Şekil 2.38: Vinil ester gruplarının diğer zincirin uçlarıyla verdiği reaksiyonlar	70
Şekil 2.39: PET liflerinin fotodegradasyonu	71
Şekil 2.40: Dispers boyar maddelerle polyesterin boyanmasındaki elyafboya dengesi	73
Şekil 2.41: PET liflerinin yüksek sıcaklık boyama metodunda boyama grafiği	78
Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen a) 4a-h b) 7a-g ve 8a-g bileşiklerin genel sentez şeması	82
Şekil 3.2: 1a-h bileşiklerinin genel sentez şeması	84
Şekil 3.3: 2a-h bileşiklerinin genel sentez şeması	85
Şekil 3.4: 4-Fenildiazenilsalisilaldehit bileşiğinin sentez şeması	86
Şekil 3.5: 4a-h bileşiklerinin genel sentez şeması	87
Şekil 3.6: 4a bileşiğinin sentez şeması.....	88
Şekil 3.7: 4b bileşiğinin sentez şeması	89
Şekil 3.8: 4c bileşiğinin sentez şeması.....	90
Şekil 3.9: 4d bileşiğinin sentez şeması	91
Şekil 3.10: 4e bileşiğinin sentez şeması.....	92
Şekil 3.11: 4f bileşiğinin sentez şeması	93
Şekil 3.12: 4g bileşiğinin sentez şeması	94
Şekil 3.13: 4h bileşiğinin sentez şeması	95
Şekil 3.14: 5a-g bileşiğinin sentez şeması	96
Şekil 3.15: 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol'ün sentez şeması .	97
Şekil 3.16: 7a-g bileşiğinin sentez şeması	98
Şekil 3.17: 7a bileşiğinin sentez şeması.....	99
Şekil 3.18: 7b bileşiğinin sentez şeması	100
Şekil 3.19: 7c bileşiğinin sentez şeması.....	101
Şekil 3.20: 7d bileşiğinin sentez şeması	102
Şekil 3.21: 7e bileşiğinin sentez şeması.....	103
Şekil 3.22: 7f bileşiğinin sentez şeması	104
Şekil 3.23: 7g bileşiğinin sentez şeması	105
Şekil 3.24: 8a-g bileşiklerinin sentez şeması	106
Şekil 3.25: 8a bileşiğinin sentez şeması.....	107
Şekil 3.26: 8b bileşiğinin sentez şeması	108
Şekil 3.27: 8c bileşiğinin sentez şeması.....	109
Şekil 3.28: 8d bileşiğinin sentez şeması	110
Şekil 3.29: 8e bileşiğinin sentez şeması.....	111
Şekil 3.30: 8f bileşiğinin sentez şeması	112
Şekil 3.31: 8g bileşiğinin sentez şeması	113

Şekil 3.32: Polyester kumaşlara uygulanan boyama prosedürü.....	115
Şekil 4.1: 2b (üstte) ve 4b (altta) bileşiklerinin FT-IR spektrumları	118
Şekil 4.2: 5b (üst), 6 (orta) ve 7b (alt) bileşiklerinin FT-IR spektrumları	121
Şekil 4.3: 5b (üst), 6 (orta) ve 8b (alt) bileşiklerinin FT-IR spektrumları	123
Şekil 4.4: 4b bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	125
Şekil 4.5: 5d (üst) ve 7d (alt) bileşiklerinin DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	127
Şekil 4.6: 5d (üst) ve 8g (alt) bileşiklerinin DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	129
Şekil 4.7: 4a bileşiğinin geometrik parametreleri	131
Şekil 4.8: 4b bileşiğinin geometrik parametreleri.....	132
Şekil 4.9: 4c bileşiğinin geometrik parametreleri	132
Şekil 4.10: 4d bileşiğinin geometrik parametreleri.....	133
Şekil 4.11: 4e bileşiğinin geometrik parametreleri	133
Şekil 4.12: 4f bileşiğinin geometrik parametreleri	134
Şekil 4.13: 4g bileşiğinin geometrik parametreleri.....	134
Şekil 4.14: 4h bileşiğinin geometrik parametreleri.....	135
Şekil 4.15: 7a bileşiğinin geometrik parametreleri	135
Şekil 4.16: 7b bileşiğinin geometrik parametreleri.....	136
Şekil 4.17: 7c bileşiğinin geometrik parametreleri.....	136
Şekil 4.18: 7d bileşiğinin geometrik parametreleri.....	137
Şekil 4.19: 7e bileşiğinin geometrik parametreleri	137
Şekil 4.20: 7f bileşiğinin geometrik parametreleri	138
Şekil 4.21: 7g bileşiğinin geometrik parametreleri.....	138
Şekil 4.22: 8a bileşiğinin geometrik parametreleri	139
Şekil 4.23: 8b bileşiğinin geometrik parametreleri.....	139
Şekil 4.24: 8c bileşiğinin geometrik parametreleri	140
Şekil 4.25: 8d bileşiğinin geometrik parametreleri.....	140
Şekil 4.26: 8e bileşiğinin geometrik parametreleri	141
Şekil 4.27: 8f bileşiğinin geometrik parametreleri	141
Şekil 4.28: 8g bileşiğinin geometrik parametreleri.....	142
Şekil 4.29: 4a-h bileşiklerinin MEP haritaları	143
Şekil 4.30: 7a-h bileşiklerinin MEP haritaları	144
Şekil 4.31: 8a-h bileşiklerinin MEP haritaları	145
Şekil 4.32: 4a-h bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları.....	146
Şekil 4.33: 7a-g bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları.....	149
Şekil 4.34: 8a-g bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları.....	151
Şekil 4.35: 4a-h, 7a-g ve 8a-g bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü	152
Şekil 4.36: 4a-h bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü	152
Şekil 4.37: Aromatik halkadaki metoksi grubunun pozisyonunun (4b: para, 4e: meta, 4h:orto) K/S değerine etkisi.....	155
Şekil 4.38: 7a-g bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü	156
Şekil 4.39: 7c-f bileşiklerinde o-vaniliniden halkasındaki metoksi grubunun K/S değerine etkisi	157
Şekil 4.40: 8a-g bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü	158

Şekil 4.41: 8c-f bileşiklerinde o-vaniliniden halkasındaki metoksi grubunun K/S değerine etkisi	160
Şekil 4.42: Multifiber DW Görseli	162
Şekil 4.43: 4a-h bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri.....	164
Şekil 4.44: 4a-h bileşiklerinin yıkama sonrası multifiber görselleri.....	165
Şekil 4.45: 7a-g bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri.....	167
Şekil 4.46: 7a-g bileşiklerinin yıkama sonrası multifiber görselleri.....	169
Şekil 4.47: 8a-g bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri.....	171
Şekil 4.48: 8a-g bileşiklerinin yıkama sonrası multifiber görselleri.....	173
Şekil 4.49: 4a-h bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	176
Şekil 4.50: 7a-g bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	177
Şekil 4.51: 8a-g bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	178
Şekil 4.52: 4a-h bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	181
Şekil 4.53: 4a-h bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	181
Şekil 4.54: 7a-g bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	184
Şekil 4.55: 7a-g bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	184
Şekil 4.56: 8a-g bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	186
Şekil 4.57: 8a-g bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri.....	187
Şekil 4.58: Haslık testleri sonunda en başarılı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları	192
Şekil 4.59: Haslık testleri sonucu yalnızca 1 değeri limit dışı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları	194
Şekil 4.60: Haslık testleri sonucu 2 ve 3 değeri limit dışı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları	194

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Görünür bölge spektrumunda absorblanan ışığın dalga boyuna karşılık görülen renk	2
Tablo 2.1: Polyester üretiminde kullanılan kimyasallar ve yapıları.....	50
Tablo 2.2: Elyaf tipleri için tavsiye edilen İV değerleri	60
Tablo 2.3: Taşıyıcı metoduyla boyamaya uygun bazı dispers boyalar	75
Tablo 3.1: 1b-h Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)	85
Tablo 3.2: 2b-h Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)	86
Tablo 3.3: 5b-g Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)	96
Tablo 4.1: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları ve elemental analiz sonuçları	117
Tablo 4.2: 4a-h Bileşiklerinin FT-IR değerleri.....	119
Tablo 4.3: 7a-g Bileşiklerinin FT-IR değerleri.....	120
Tablo 4.4: 8a-g Bileşiklerinin FT-IR değerleri.....	122
Tablo 4.5: 4a-h Bileşiklerinin ¹ H-NMR özellikleri.....	126
Tablo 4.6: 7a-h Bileşiklerinin ¹ H-NMR özellikleri.....	128
Tablo 4.7: 8a-h Bileşiklerinin ¹ H-NMR özellikleri.....	130
Tablo 4.8: 4a-h Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri	147
Tablo 4.9: 7a-g Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri	150
Tablo 4.10: 8a-g Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri	151
Tablo 4.11: 4a-h Bileşikleri ve standart kumaşının renk değerleri	153
Tablo 4.12: 7a-g Bileşikleri ve standart kumaşın renk değerleri.....	156
Tablo 4.13: 8a-g Bileşikleri ve standart kumaşın renk değerleri.....	159
Tablo 4.14: Fosfatsız ECE referans deterjanı/TAED prosedürü	161
Tablo 4.15: 4a-h Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri.....	163
Tablo 4.16: 4a-h ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları	166
Tablo 4.17: 7a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri.....	168
Tablo 4.18: 7a-g ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları	170
Tablo 4.19: 8a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri.....	171
Tablo 4.20: Sentezlenen 4a-h, 7a-g ve 8a-g bileşiklerinin sıralı renk değişim değerleri.....	172
Tablo 4.21: 8a-g ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları	174
Tablo 4.22: 4a-h Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri.....	176
Tablo 4.23: 7a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri.....	177
Tablo 4.24: 8a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri.....	179
Tablo 4.25: 4a-h Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri	182
Tablo 4.26: 4a-h Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri	182
Tablo 4.27: 7a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri	185
Tablo 4.28: 7a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri	185
Tablo 4.29: 8a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri	187
Tablo 4.30: 8a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri	188

Tablo 4.31: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin ter haslığı renk değişim sonuçları sıralaması	189
Tablo 4.32: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı kirletme sonuçları sıralaması	190
Tablo 4.33: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı kirletme sonuçları sıralaması	191
Tablo 4.34: Sentezlenen 4a-h, 7a-g ve 8a-g bileşiklerinin haslık değerlerinin ticari limitlere göre değerlendirilmesi	193

SEMBOL LİSTESİ

Å	:	Angstrom
nm	:	nanometre
mm	:	milimetre
cm	:	santimetre
m	:	metre
g	:	gram
l	:	litre
ml	:	mililitre
ppm	:	parts per million (milyonda bir)
<i>o</i>-	:	orto
<i>m</i>-	:	meta
<i>p</i>-	:	para
Ar-	:	Aril
Al-	:	Alifatik
Et-	:	Etil
Me-	:	Metil
İ.V.	:	İç Viskozite
kcal	:	kilokalori
kPa	:	kilopascal
CMC	:	Karboksimetil selüloz
TAED	:	Tetraasetilenetilendiamin
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
GSM	:	grams per square meter (g/m ²)
C.I.	:	Colour Index
FT-IR	:	Fourier Transform Infra Red
¹H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
Mhz	:	megahertz
mmol	:	milimol
e.n.	:	erime noktası
cm⁻¹	:	dalga sayısı birimi
s	:	singlet
m	:	multiplet
g	:	geniş
D65	:	gün ışığı
λ_{max}	:	maksimum absorbansın gerçekleştiği dalga boyu
ΔE	:	Renk değişimi
I	:	iyonlaşma potansiyeli
A	:	elektron afinitesi
μ	:	elektronik kimyasal potansiyeli
ω	:	elektrofilite indeksi
χ	:	elektronegativite
S	:	kimyasal yumuşaklık
η	:	kimyasal sertlik

ÖNSÖZ

Bu çalışmada 8 adet anilin ve türevlerinden başlayarak 22 adet heterosiklik dispers disazo-azometin boyamaddeler sentezlenmiş; polyester kumaşları boyama özellikleri ve haslık değerleri incelenmiştir.

Bu çalışmadaki sürecin her aşamasında bilgi, tecrübe ve desteğini bir gün bile benden esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Fikret KARCI'ya; Tez İzleme Komitesi'nde yer alan ve çalışmalarımı destekleyen sayın Prof. Dr. Tahir TİLKİ, Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN ve Doç. Dr. Çiğdem KARABACAK ATAY'a; tezimin ve makale çalışmalarımın tamamlanmasında fikir ve yardımlarıyla itici kuvvet olan sayın Doç. Dr. Taner Erdoğan'a; deneysel çalışmalarımındaki yardımlarından ötürü sayın Dr. Öğr. Üyesi Aykut DEMİRÇALI'ya; tez çalışmalarımı tamamlamam için iş yeri imkanlarını kullanımına açan sayın Nihat TOSLU'ya ve son olarak tezimi tamamlamamı heyecanla bekleyen Hayat Kimya Deterjan Arge Departmanı'ndaki kıymetli iş arkadaşlarıma sevgi, saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Zorlu tez sürecimde her zaman beni destekleyen, bana her şeyin üstesinden gelebileceğimi hissetmemi sağlayan biricik oğlum Giray Efe ODABAŞOĞLU'nu veren sevgili eşim Kübra ODABAŞOĞLU'na; desteğini ve dualarını benden hiç esirgemeyen canım annem Serpil ODABAŞOĞLU'na; çalışmalarımın ilk gününden son gününe kadar bilgi ve desteğiyle her zaman yanımda olan akıl hocam ve kıymetli babam Prof. Dr Mustafa ODABAŞOĞLU'na; her zora düştüğümde yardımına koşan canım kardeşim Ahsen Nisa ODABAŞOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP, 2016FBE08) vermiş oldukları proje destekleri ve Hayat Kimya A.Ş. Arge Merkezi'ne verdiği alt yapı destekleri için çok teşekkür ederim.

Ağustos 2022

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU

1. GİRİŞ

Renk, 400–800 nm dalga boyundaki ışığın gözün retina tabakasına düşmesiyle oluşan karmaşık psikolojik ve fizyolojik bir olgudur. Renk, farklı dalga boylarındaki ışığın gözün retina tabakasına düşmesi ile ortaya çıkan bir algılama olarak da tanımlanabilir. Eğer görünür ışığın bütün dalga boyları retinaya düşecek olursa bu beyaz olarak algılanırken hiçbir ışık düşmezse siyah ya da karanlık olur. Dalga boyların sadece 400–800 nm aralığı gözün retina tabakasına düştüğünde ise renkler görülür.

Herhangi bir maddenin renkli görünmesi için farklı yollar olsa da renklenmede en yaygın yol madde tarafından ışığın belli dalga boyunun absorpsiyonuyla renk oluşumudur. Renkli görünen maddelerin çoğu elektromanyetik spektrumun 400–800 nm bölgesindeki (Görünür Bölge) ışığı kısmen ya da tamamen absorplayabilen maddelerdir. Renkli organik bileşiklerin yapıları dikkate alındığında; yapılarında C=C, N=N, C=N, N=O, C=O, C=S, NO₂ gibi grupların biri ya da birkaçını bulunduran bileşiklerin renkli bileşikler olduğu görülür. Görünür bölgede absorpsiyon yapan ve renklerin ortaya çıkmasına yol açan bu gruplar *kromofor grup*, bu grupları taşıyan bileşikler ise *kromojen* olarak adlandırılırlar. Kromofor grupların görünür bölgede absorpladığı renk değil bunun tamamlayıcısı olan ve göze yansıyan renk maddenin rengi olarak görülür. Bu yüzden görünen renge bazen çıkarılan renk denilse de çoğunlukla *tamamlayıcı renk* olarak adlandırılır. Yani eğer yüzey yeşil ışığı absorbe ediyorsa o madde kırmızı renkte görünür. Absorplanan ve yansıyan ışığın birleşimi beyaz ışığı oluşturur.

Bir kromofora takıldığında dalga boyu veya absorpsiyon şiddetini değiştiren doymuş gruplar *oksokrom* olarak adlandırılırlar. Bir kromojenin boyarmadde özelliği kazanabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom gruplara da ihtiyaç vardır. Oksokrom gruplar gerçekte 200 nm ve üstünde, yani UV-VIS bölgede, bir absorpsiyon yapmayan fakat kromofor grubun rengini kuvvetlendiren -R, -OH, -OR, -NH₂, -COOH, -SO₃H vb. fonksiyonel gruplardır.

Yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılan maddeler, boyarmaddeler ve boyalar olmak üzere iki grup altında toplanabilirler. Boyarmaddelerin hepsi organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler, boyayacağı yüzeye etkileşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Cisim yüzeyi ile boyarmadde arasındaki etkileşme, genellikle kimyasal ve fizikokimyasal etkileşmelerdir. Bu yüzden boyanan yüzeye herhangi bir fiziksel etki uygulansa bile yüzey başlangıçtaki haline dönüşmez. Boya ise herhangi bir yüzeyi dış etkilerden korunmak ya da daha güzel bir görünüm kazandırmak için renklendirmede kullanılan maddelerdir. Boya, boyanan yüzeyi bir tabaka şeklinde kaplar. Bu işlem boyamadan ziyade örtme işlemi olup yüzeyde görünüm dışında hiçbir değişiklik meydana getirmez. Boya kazımak suretiyle uygulandığı yüzeyden uzaklaştırılabilir. Yani boya bir boyarmadde değildir.

Tablo 1.1: Görünür bölge spektrumunda absorblanan ışığın dalga boyuna karşılık görülen renk (Silverstein 2005)

Absorblanan ışığın		
Dalga boyu (nm)	Rengi	Cismin rengi
400-420	Mor	Sarı-Yeşil
420-490	Mavi	Sarı
490-570	Yeşil	Kırmızı
570-585	Sarı	Mavi
585-620	Turuncu	Mavi-Yeşil
620-780	Kırmızı	Yeşil

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentetik elyaf boyamada kullanılabilecek yeni heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizleriyle aydınlatılarak elde edilen boyarmaddelerin yıkama, süblimleşme, ter gibi haslık özellikleri incelenerek sanayide uygulanabilirliği araştırılmıştır.

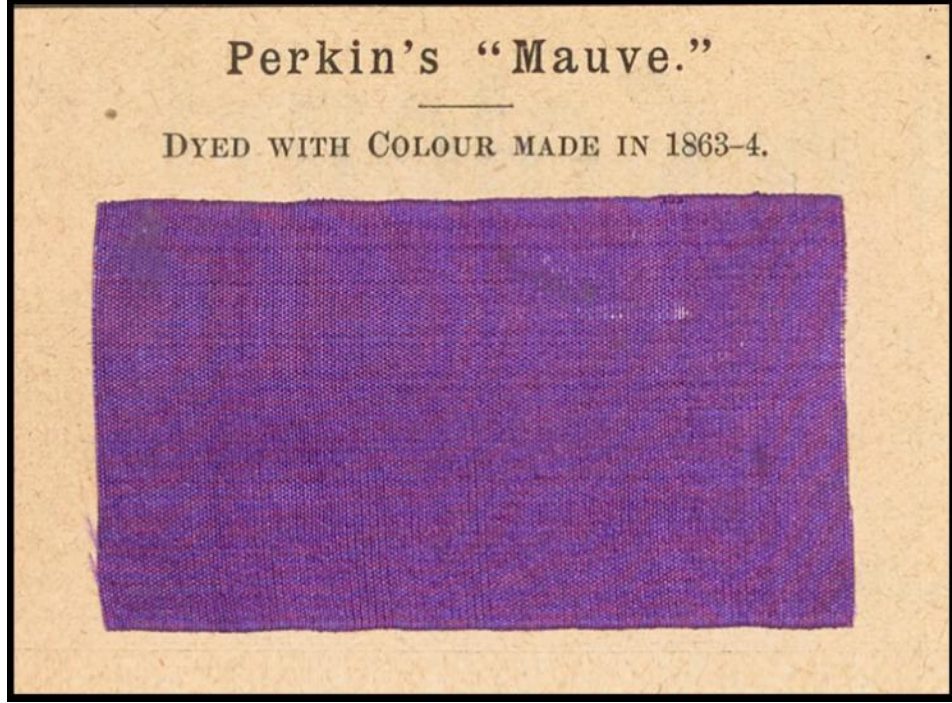
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Sınıflandırılması

Boyarmaddeler genellikle doğal boyarmaddeler ve sentetik boyarmaddeler olarak iki grup altında toplanabilirler. Artan ihtiyaçlar karşısında talebi karşılayamayan doğal boyarmaddelerin yerini zamanla sentetik boyarmaddeler almıştır. Ayrıca kullanılacakları alana göre üretilebilmeleri ve üretimde kullanılan maddelerinden çok ucuz ve kolay temin edilebilir olması sentetik boyarmaddelerin üretim ve kullanımını her geçen gün artmaktadır.

Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerin kullanımı ve boyama teknikleri binlerce yıl önce Mezopotamya'da uygulanmış, Mısır'da geliştirilmiştir. Sarı çiçek, kök boya, indigo gibi bitkilerden elde edilen doğal boyarmaddeler ile koşnil ve purpur gibi hayvansal kökenli boyarmaddeler kullanılan ilk boyarmadde örnekleridir. 4000 yıldan fazla bir süredir varlığını sürdüren tekstil boyama endüstrisi yaklaşık 150 yıl öncesine kadar renklendiriciler doğal kaynaklardan elde ediliyordu (Ferreira 2004).

İlk sentetik boyarmadde, Alman Kimyager Felix Hoffmann'ın asistanı olan İngiliz kimyager William Henry Perkin'in 1856 yılında, sıtma hastalığına karşı ilaç olarak kullanılan kinin'i sentezlemek üzere anilin ile çalışırken, anilinin potasyum dikromat ile tepkimesinden bir siyah bir çökelti ile mor renkli bir çözelti oluştuğunu görmesi, çözeltinin ipek liflerini mordansız olarak o zamana kadar görülmemiş canlılıkta mor renge boyadığını fark etmesiyle bulmuş oldu (Şekil 2.1). Perkin bu boyarmaddeyi *Mauvein* (mauveine) olarak adlandırdı. *Anilin moru* ve Perkin'in leylak rengi olarak da bilinen mauveine aynı zamanda seri üretilen ilk kimyasal boyalar arasındadır (Hicks 2017).

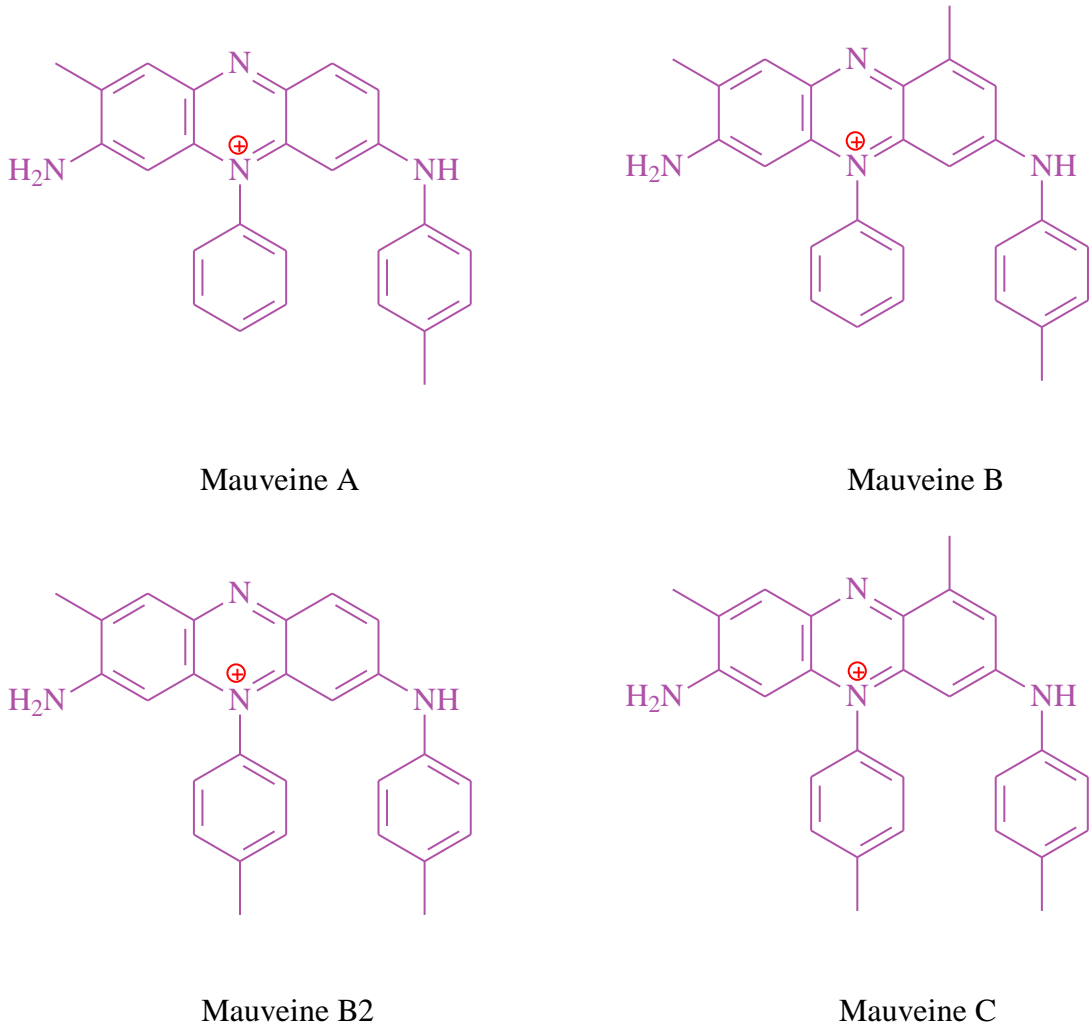


Şekil 2.1: Perkin'in sentezlediği *Mauveine* ile boyanan kumaş

Mauveine'in metil gruplarının sayısı ve yerleşimi bakımından farklılık gösteren dört aromatik bileşiğin bir karışımı olduğu bilinmektedir. Organik sentezi, anilin, *p*-toluidin ve *o*-toluidinin sülfürik asit ve su ortamında kabaca 1:1:2 oranında çözülmesini ve ardından potasyum dikromat eklenmesini içerir (Rhonda 1998).

$C_{26}H_{23}N_4^+X^-$ kapalı formülüne sahip olan Mauveine A birer *o*- ve *p*-toluidin ile iki anilin molekülünden meydana gelirken kapalı formülü $C_{27}H_{25}N_4^+X^-$ olan Mauveine B bir anilin, bir *p*-toluidin ve iki *o*-toluidin molekülü içerir.

Mauveine A ve B'nin yapısı 1994 yılında belirlendikten sonra 2007 yılında Mauveine B2 ve C izole edildi (Şekil 2.2) (Meth-Cohn 1994). Mauveine'in keşfiyle başlayan boyarmadde sentezleri milyonlarca boyarmaddenin sentezi ve yaklaşık on bin boyarmaddenin de endüstriyel üretimine imkân tanımıştır.



Şekil 2.2: Mauveine bileşiklerinin kimyasal yapısı

Sentetik boyarmaddeler kimyasal yapıları ya da uygulama yöntemleri dikkate alınarak sınıflandırılırlar. Kimyasal yapıları göz önünde tutularak yapılan sınıflandırmada; antrakinin, arilkarbonyum, azo, azometin, ftalosiyanın, indigo, nitro, polimetin ve sülfürler, uygulama yöntemleri dikkate alındığında ise; anyonik, katyonik, direkt, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler şeklinde gruplandırılabilirler. Bu gruplardan sayıca en çok olan ve en çok kullanılan boyarmaddeler dispers ve reaktif boyarmaddeler olmakla beraber kimyasal yapıları dikkate alındığında en azo boyarmaddeler geniş grubu teşkil ederler.

Azo boyarmaddeleri, boyama güçlerinin yüksek olması (karbonil ve ftalosiyanın sınıfı boyarmaddeler kadar iyi olmasa da azo boyarmaddelerin boyama gücü antrakinin boyarmaddelerinin iki katı kadardır), ucuz başlangıç maddelerinden çıkılarak kolayca sentezlenebilmeleri, oldukça geniş renk aralığını kapsamaları ve haslık özelliklerinin iyi olması sebebiyle en çok tercih edilen boyarmaddeler olarak ön plana çıkarlar. Günümüzde tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler yeterli olmakla beraber hızla değişen küresel müşterilerin ihtiyaçları nedeniyle sürekli olarak yeni malzemelerin üretimini gerektiren canlı ve zorlu bir alan olmaya devam ediyor (Khattab ve Rehan 2018).

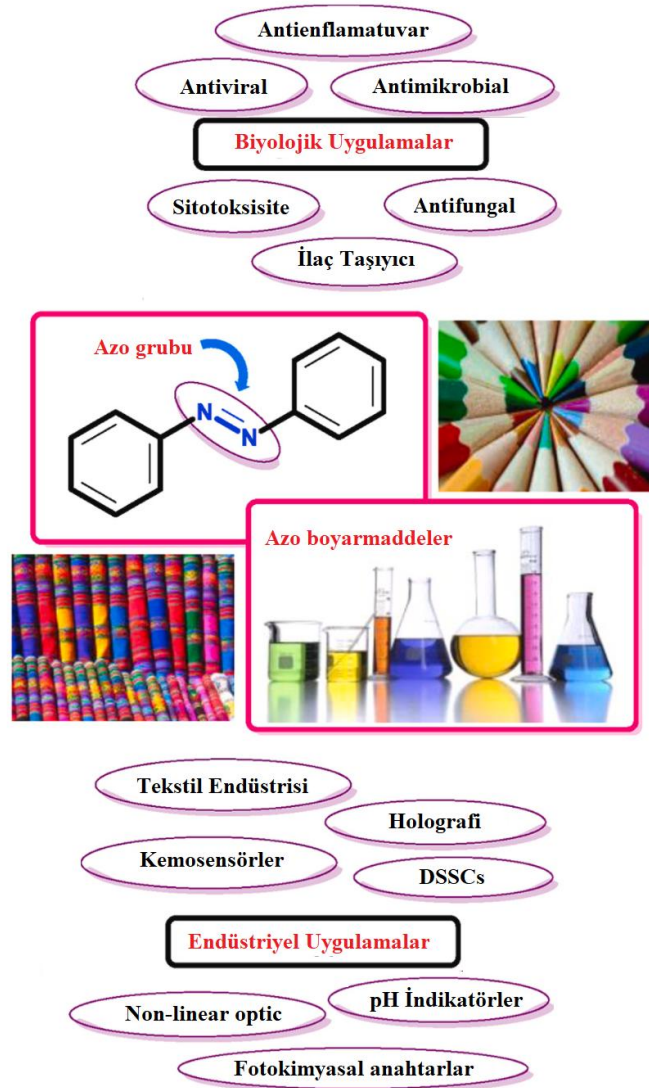
2.2 Azo Boyarmaddeler

Birçok uygulama alanı (Şekil 2.3) olan azo boyarmaddeler, tüm renklendiricilerin %60-70'ini kapsayan en büyük kimyasal sınıfı oluştururlar (Zollinger 2003; Alsantali ve diğ. 2022). Genellikle iki veya daha fazla aromatik halka arasında köprü oluşturan bir veya daha fazla azo grubunun ($-N=N-$) varlığı ile karakterize edilirler. Azo grubunun bağlı olduğu halkalardan biri homoaromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heteroaromatik, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincir de olabilir. Bu genel tanım dikkate alınacak olursa azo bileşiklerinde en az bir aril grubu yer alacağından genel formül $Ar-N=N-R$ şeklinde ifade edilebilir (Burada $R=Aril$, heteroaril veya enolleşebilen alkildir).

Azo boyarmaddeleri yapılarında azo grubu ($-N=N-$) bulundurduğundan hepsi renklidir. Azo grubunun bağlı olduğu aromatik halkalardaki hidrojenler yerine çeşitli grupların geçmesi ve azo grubu sayısının arttırılmasıyla hemen hemen bütün

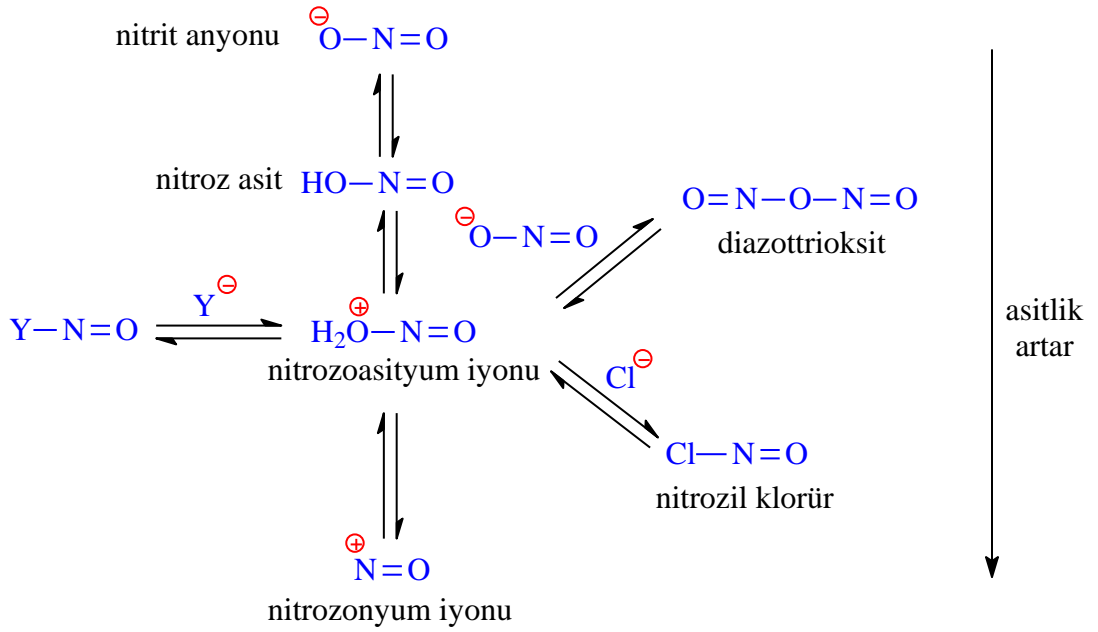
renklerin elde edilmesi mümkündür (Saunders 1985). Azo boyarmaddeler, yapısındaki azo grubu sayısı dikkate alınarak sınıflandırılırlar (Başer 1990):

- i. Monoazo boyarmaddeler: Molekül yapısında 1 tane azo grubu taşıyan azo boyarmaddeler
- ii. Diazo (disazo, bisazo) boyarmaddeler: Molekül yapısında 2 tane azo grubu taşıyan azo boyarmaddeler
- iii. Triazo (trisazo) boyarmaddeler: Molekül yapısında 3 tane azo grubu taşıyan azo boyarmaddeler
- iv. Poliazo boyarmaddeler: Molekül yapısında 3'ten fazla azo grubu taşıyan azo boyarmaddeler



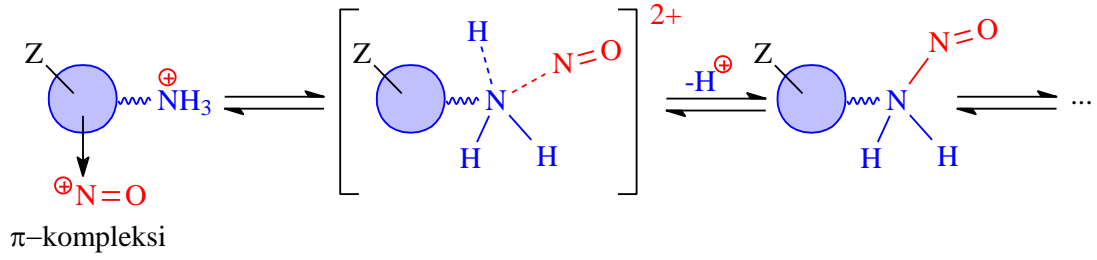
olur. Nitrozolayıcı türler, nitrozo-asityum iyonu ($\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$), nitrozil klorür (NOCl), dinitrojen trioksit (N_2O_3) veya nitrozonyum katyonu (NO^+) olabilir. Bu türlerin her biri nitröz asitten oluşur (Ridd 1965).

Diazolama reaksiyonu, organik reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında fiziksel kimya uygulamasının klasik bir örneğidir. Mekanizma üzerine yapılan çalışmalar, anyonları nispeten zayıf nükleofilik özellik gösteren sülfürik ve perklorik asitler gibi asitlerde yapılan diazolama reaksiyonlarında yer alan diazolama türlerinin; düşük asitlik şartlarda diazot trioksit, daha yüksek asidik ortamlarda ise nitrozo-asityum (nitrozonyum) iyonu olduğunu göstermiştir (Şekil 2.5).



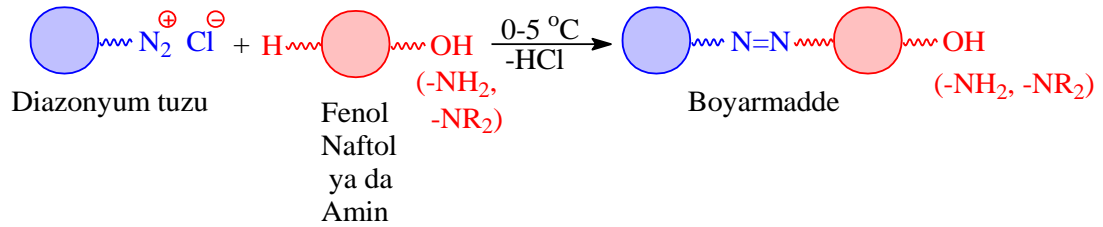
Şekil 2.5: Nitröz asitten nitrozolayıcı türlerin oluşumunda yer alan denge

Şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğunda, reaksiyonun hızını belirleyen basamağın serbest aminin nitrozolama basamağı olduğu görülmüştür. Yukarıda da ifade edildiği gibi derişik asitlerde diazolama gerçekleştirildiğinde, nitrozonyum katyonu (NO^+) nitrozolayıcı türdür. Bu durumda, aşağıda gösterildiği gibi, ilk adımda nitrozonyum katyonunun protonlanmış aminle reaksiyona girerek aromatik halka ile bir π -kompleksi oluşturduğu mekanizma önerilir (Şekil 2.6) (Christie 2015).



Şekil 2.6: Konsantre asitlerde nitrozolama mekanizması

2. Adım: Diazonyum tuzlarının fenoller, naftoller veya diğer aromatik aminlerle kenetlenmesi. Fenoller ve naftollerle kenetlenme, bazik ortamda gerçekleştirilirken aminlerle kenetlenmede asidik ortam kullanılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Diazonyum tuzlarının fenollere kenetlenmesi

Yukarıdaki reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda (0–5 °C) gerçekleştirilir çünkü diazonyum tuzları genellikle kararsızdır. Elde edilen boyarmaddelerde aromatik sistemler arasında yer alan azo grubu kromofor, hidroksil veya amino grubu oksokromdur.

Azo kenetlenmesi, elektrofilin diazonyum katyonu (Ar-N_2^+) olduğu, aromatik sistemlerde yaygın olarak karşılaşılan reaksiyonlardan aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarının bir örneğidir. Bununla birlikte, diazonyum katyonu nispeten zayıf bir elektrofil olduğundan sadece güçlü elektron yoğunluğuna sahip yüksek aktivite gösteren aromatik sistemlerle (hidroksil ve amino gruplarını içeren aromatik sistemler) reaksiyona girebilir. Buna göre en yaygın azo kenetlenmesi veren aromatik bileşiklerin başında fenoller ve primer aromatik aminler gelir. Kenetlenme

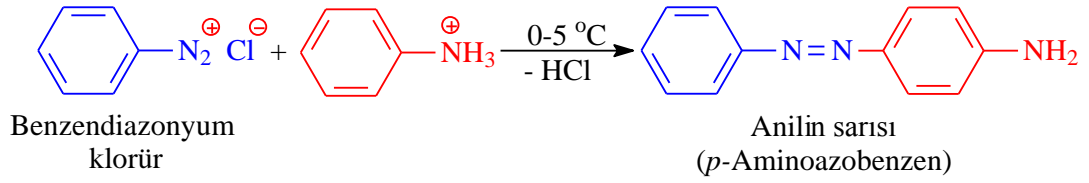
reaksiyonu veren üçüncü grup ise genellikle bir β -ketoasit türevleri olup bu bileşiklerin kenetlenme merkezi reaktif metilen grubudur.

Azo bileşiklerinin yüksek verim ve saflıkta elde edilmesini sağlamak ve yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek için reaksiyon şartlarının kontrolü esastır. Hem diazolama hem de azo kenetlenme reaksiyonlarının sulu ortamda gerçekleştirilebilmesi önemlidir. Diazolama reaksiyonlarında çok kritik olan sıcaklık kontrolü, azo kenetlenmesinde genellikle daha az önemlidir.

Azo kenetlenmelerinde en dikkatli kontrol gerektiren deneysel faktör pH'dır. Esas olarak kenetlenme bileşenine bağlı olarak belirli bir azo kenetlenme reaksiyonu için genellikle optimum bir pH aralığı vardır. Fenoller genellikle alkali şartlar altında kenetlenir ki bu şartlarda fenol (Ar-OH) ağırlıklı olarak fenolat anyonuna (Ar-O⁻) dönüşür. Bu şartlarda reaksiyonu kolaylaştıran iki faktör vardır. Bunlardan biri anyonik yapıdaki fenolün suda fenolden daha fazla çözünmesi, diğeri ise -O- grubunun aromatik halkaya -OH grubundan daha güçlü elektron vererek elektrofilik yer değiştirmeyi kolaylaştırmasıdır. Bununla birlikte, güçlü bazik şartlarda diazonyum tuzunun bozunmasını önlemek için genellikle kuvvetli alkali şartlardan kaçınılır. Kuvvetli alkali ortam, diazonyum katyonuna (ArN₂⁺) göre azo kenetlenmesinde önemli derecede daha az reaktif olan bir tür olan diazotat anyonuna (Ar-N=N-O⁻) dönüşmesine neden olabilir. Kenetlenme bileşeni olarak aromatik aminler kullanılması durumunda yaygın olarak zayıf asidik ila nötr pH'lar kullanılır.

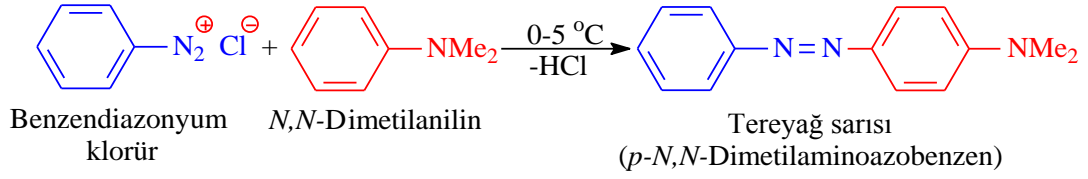
Aşağıda azo boyarmaddelere örnek vermek amacıyla, diazonyum tuzlarının karşılık gelen aminin diazolanması ile elde edildiği varsayılarak, sadece kenetlenme adımları gösterilen sentezler verilmiştir (Hussain 2008).

Anilin Sarısı: *Solvent Yellow 1*. Bu azo boyarmadde, p-aminoazobenzendir. Anilin sarısı en basit azo boyarmaddesidir ve benzendiazyonyum klorür ile anilinin asidik ortamda etkileştirilmesiyle elde edilir. Anilin sarısı, yağ ve cilalar için bir boyarmadde olarak kullanıldığı gibi diğeri boyarmaddeler için de bir ara maddedir (Şekil 2.8).



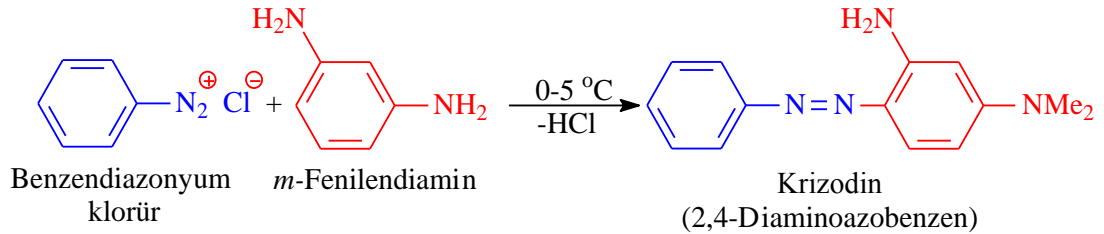
Şekil 2.8: *p*-Aminoazobenzen sentezi

Tereyağı Sarısı: Bu boyarmadde *p*-*N,N*-dimetilaminoazobenzen'dir. Tereyağı sarısı, benzendiazonyum klorürün *N,N*-dimetilaniline kenetlenmesiyle elde edilir. Tereyağı sarısı, tereyağı, margarin ve yağları renklendirmek için kullanılır (Şekil 2.9).



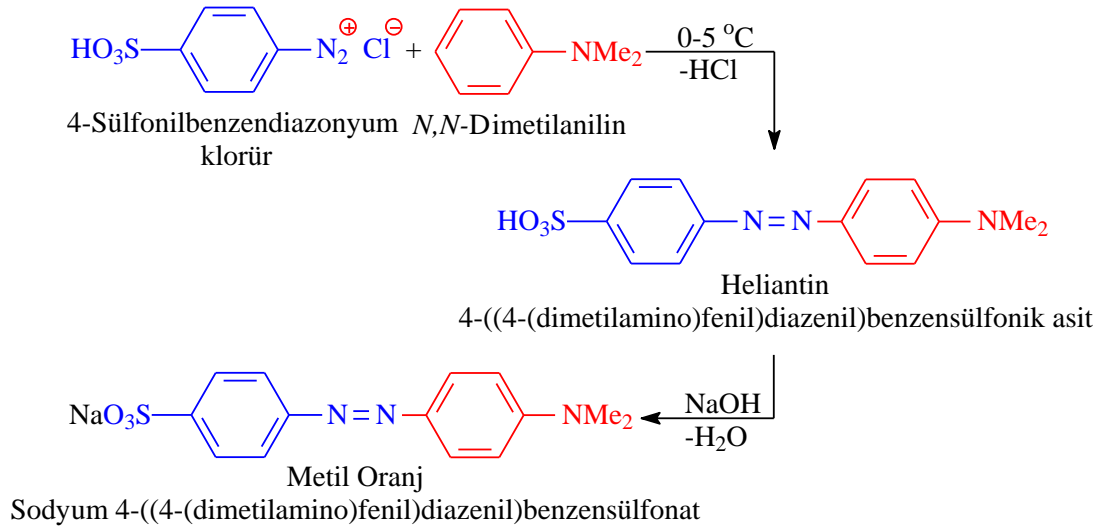
Şekil 2.9: *p*-*N,N*-dimetilaminoazobenzen sentezi

Krizoidin: *Basic Orange 2*. 2,4-Diaminoazobenzen olan krizoidin, benzendiazonyum klorürün *m*-fenilendiamine kenetlenmesiyle hazırlanır. Krizoidin, turuncu-kırmızı bir boyarmadde olup kağıt, deri ve jüt boyamada kullanılır (Şekil 2.10).



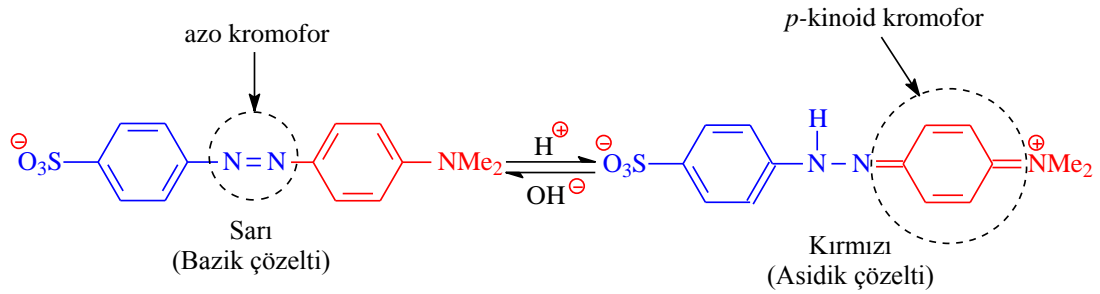
Şekil 2.10: Krizoidin sentezi

Metil Oranj: Sülfanilik asidin diazonyum tuzunun *N,N*-dimetilanilin ile etkileştirilmesinden elde edilen heliantinin sodyum hidroksitle tepkimesi sonucu ele geçen bir azo boyarmadde'dir (Şekil 2.11)



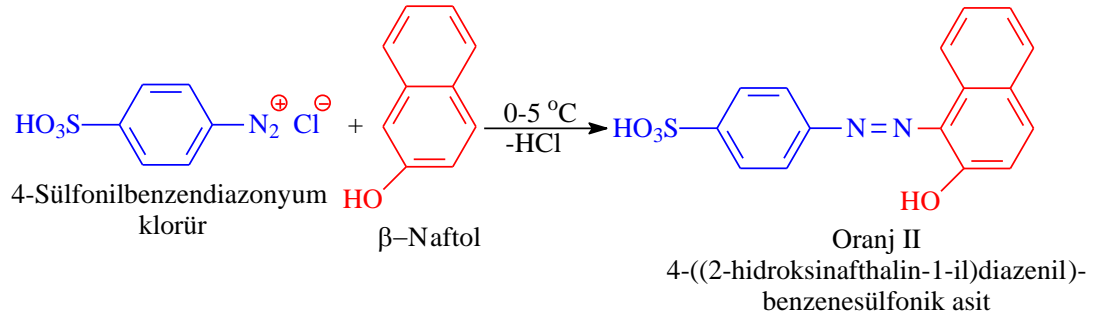
Şekil 2.11: Metil oranj sentezi

Metil oranj, asitlere karşı hassas olduğu için tekstiller için tatmin edici özelliklere sahip bir boyarmadde değildir. Asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak kullanılır. Bazik çözeltilerde (pH 4,4'ün üzerinde) sarı, asidik çözeltilerde (pH 3,1'in altında) kırmızıdır. Renkteki bu değişiklik, iyonunun yapısındaki değişikliğe bağlanır. Alkali şartlar altında iyon azo kromoforu içerirken asidik şartlar altında *p*-kinoid kromoforu içerir (Şekil 2.12).



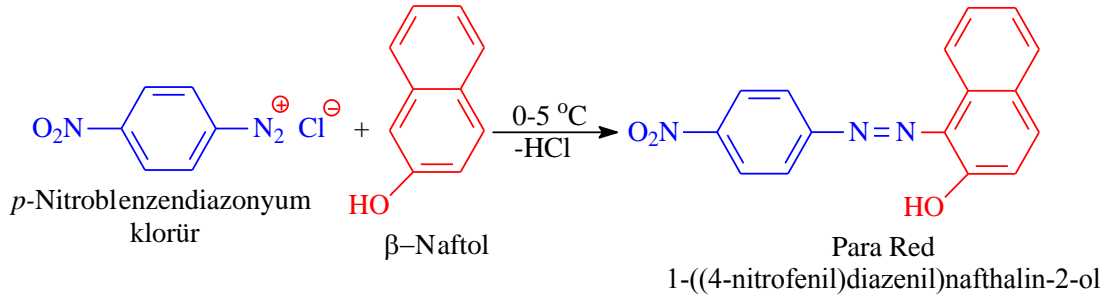
Şekil 2.12: Metil oranj'ın pH'a bağlı renk değişimi

Oranj II: Bazik ortamda β -naftol ile sülfanilik asidin diazonyum tuzunun kenetlenmesiyle elde edilir. Oranj II yün, ipek, naylon, kâğıt ve deriyi boyamak için kullanılır (Şekil 2.13).



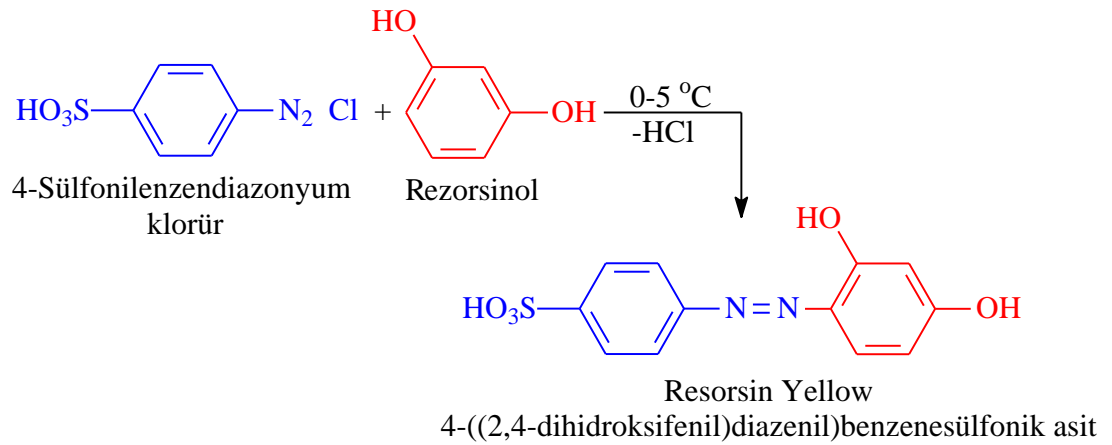
Şekil 2.13: Metil oranj II sentezi

Para Red: *p*-Nitrobenzodiazonyum klorürün β -naftol ile etkileştirilmesiyle hazırlanır (Şekil 2.14).



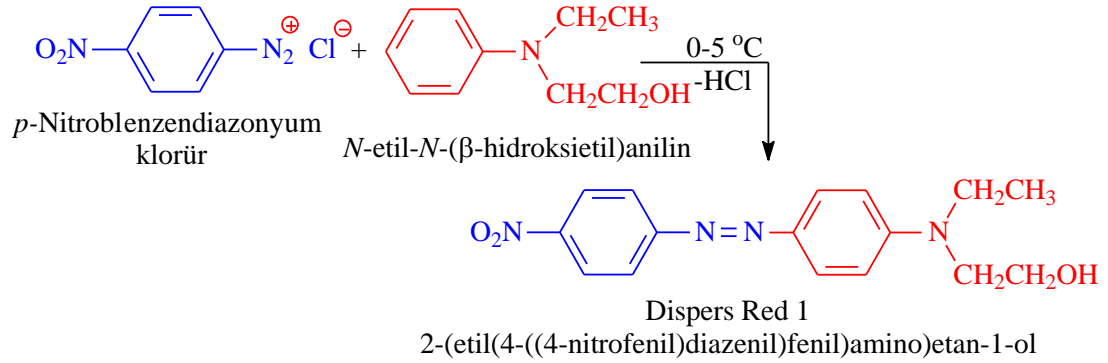
Şekil 2.14: Para red sentezi

Resorsin Yellow: Sülfanilik asidin diazonyum tuzunun resorsinol ile kenetlenmesiyle elde edilir. Resorsin Yellow, ipek boyamak için kullanılır (Şekil 2.15).



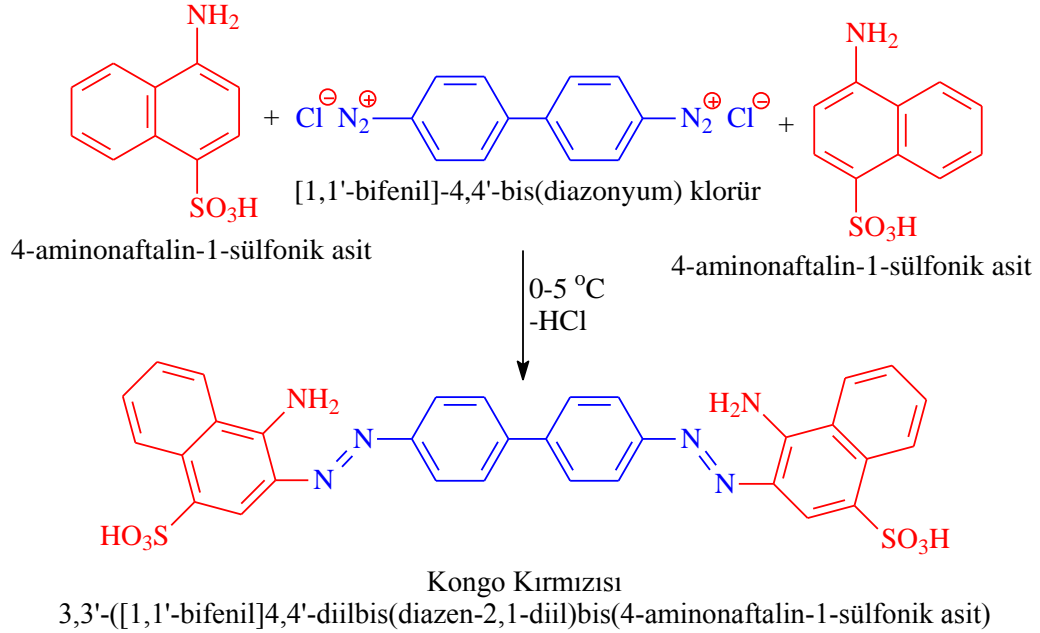
Şekil 2.15: Resorsin yellow sentezi

Dispers Red 1: Asidik ortamda *p*-nitrobenzodiazonyum klorürün *N*-etil-*N*-(β -hidroksietil)anilin ile kenetlenmesiyle sentezlenir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Dispers red 1 sentezi

Kongo Kırmızısı: Bir disazo boyarmaddedir. Kongo kırmızısı, benzidinin tetrazonyum tuzu ile iki molekül naftionik asidin kenetlenmesiyle sentezlenir. Deri, yün ve pamuğu boyamak için kullanılır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Kongo kırmızısı sentezi

2.2.1 Azo boyarmaddelerin Genel Özellikleri

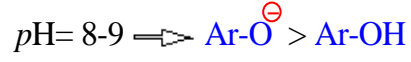
Yukarıda ifade edildiği gibi azo boyarmaddeler genel formülleri Ar-N=N-R olan bileşiklerdir. R grubunun aromatik olması halinde, daha güçlü bir elektron delokalizasyonu meydana geleceğinden bu tür bileşikler çok daha kararlı olurken azo grubuna bağlı her iki grubun alifatik olduğu azo bileşiklerinin kararlılığı aromatik azo bileşiklerine göre düşer. Örneğin dietildiazin bileşiği (Et-N=N-Et) yüksek sıcaklıklarda kararsız bir bileşik olduğundan ısıtılması halinde karbon-azot bağı kırılır ve azot gazı çıkışıyla karbon merkezli radikaller oluşur (Ohme ve diğ. 1988). Alifatik azo boyarmaddeler bu özelliklerinden dolayı bazı tepkimelerde radikal başlatıcı olarak kullanılırlar. Örneğin polimerleşme tepkimelerinde çoğunlukla tepkime başlatıcı olarak azobisisobütironitril türevidir (CH₃)₂C(CN)N=NC(CH₃)₂CN kullanılmaktadır (Zhong ve diğ, 2000).

Azo grubu elde etmek üzere diazonyum tuzlarının -OH, -NH₂, -NH(R), -NR₂ gibi bir grubu taşıyan bir aromatik halkaya bağlanmasına azo kenetlenmesi denir (Başer, 1990). -NH-COR (açillenmiş aminler), -OR, -OCOR (fenolik eterler ve esterler her azo kenetlenme tepkimesini verecek kadar aktif değildirler. Ancak *para*-konumunda elektron çekici gruplar taşıdığı için etkinliği yüksek olan diazonyum tuzları bu bileşiklere de kenetlenir. Çok yavaş yürüyen bazı kenetlenme tepkimeleri de piridinle katalizlenebilmektedir (March 1972). Fenol ve fenol türevlerine kenetlenmelerde -OH grubunun *orto* konumunda göstereceği sterik engel nedeniyle, kenetlenme daha çok hidroksil grubuna göre *para* konumunda gerçekleşir. Bununla birlikte bu kenetlenme tepkimelerinden çok az miktarlarda 2-azo ve 2,4-disazo türevleri de meydana gelebilir (Saunders 1985).

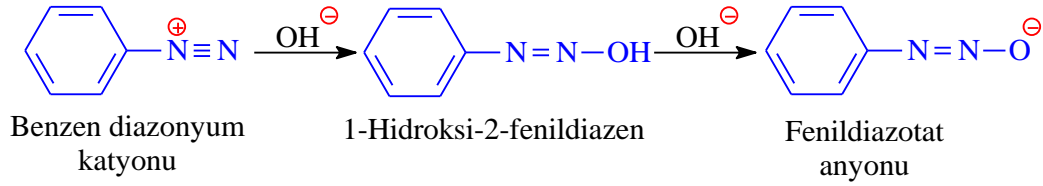
Tepkimelerde kullanılacak olan reaktiflerin yapısı kenetlenme tepkimelerinin hızlarını değiştirir. Diazonyum tuzunun *orto* veya *para* konumlarında elektron çekici süstitüentlerin yer alması diazonyum tuzunun etkinliğini arttırdığından tepkime hızları da artar. Ayrıca kenetlenme bileşeninin aromatik halkasındaki yüksek elektron yoğunluğu da tepkime hızını artırır. Tepkime hızı üzerine etki eden bir diğer faktör ise ortamın pH'ıdır. Aminlere kenetlenme yapılırken asitliğin çok yüksek olması ortamda serbest amin bırakmayacağı tepkimenin oluşumu engellenir. Bu sebeple bu tür tepkimeler için uygun pH'da (pH= 4-9) çalışmak gerekir. Bu pH aralığında ortamda bulunan serbest amin derişimi oluşturulan tuzunkinden daha fazla olur.



Fenol halkasına kenetlenme yapılacak ise fenoller fenolat anyonuna dönüştürülürse tepkimenin hızı maksimum olur. Fenollerin fenolat anyonuna dönüştürülmesi için en uygun pH=8-9 arasındır.

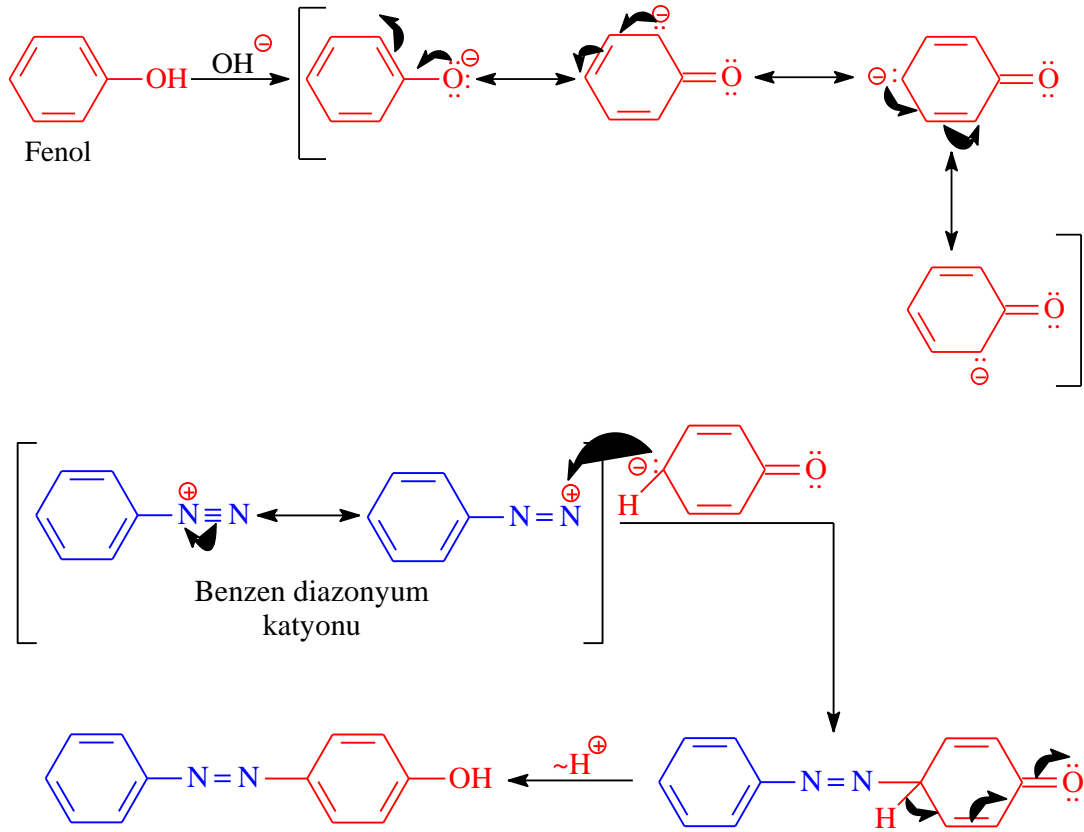


Kuvvetli bazik ortamda diazotat anyonu meydana geldiği için bazik ortamda çalışırken dikkatli olmak gerekir. Diazotat anyonunun olduğu ortamlarda fenol veya aminler tepkime vermezler (Şekil 2.18) (Başer 1990).



Şekil 2.18: Benzendiazyonyum katyonunun bazik ortamdaki değişimi

Diazyonyum tuzunun bazik ortamda fenolat iyonuna kenetlenme mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 2.19):



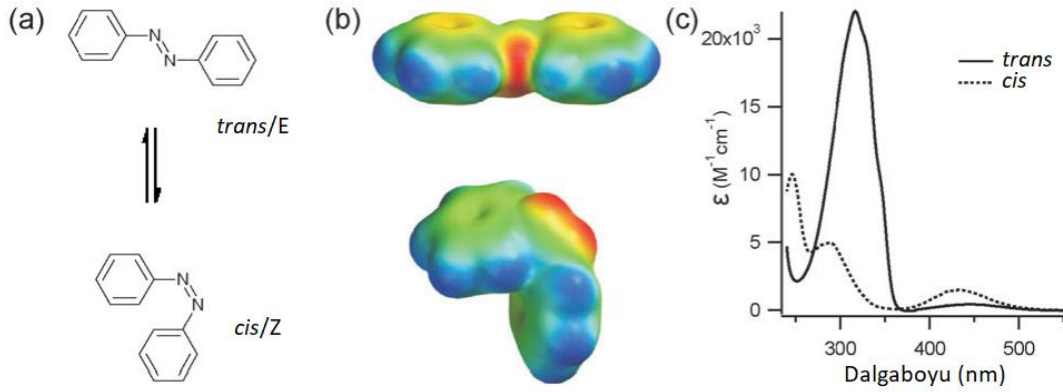
Şekil 2.19: Diazonyum tuzunun fenolat iyonuna kenetlenme mekanizması

2.2.2 Azo Bileşiklerinin Geometrik Yapısı

Azo bileşikleri *cis*- ve *trans*- olmak üzere iki kararlı izomere sahiptirler. Bu bileşik sınıfının aromatik grup taşıyan en basit üyesi olan azobenzen ilk olarak 1834'te Eilhard Mitscherlich tarafından tanımlanmış (Mitscherlich 1834) sarımsı-kırmızı kristal pullar halinde ise 1856'da elde edilmiştir (Noble 1856). Modern sentez yöntemine benzer bir yöntemle 1856 yılında gerçekleştirilen sentez, nitrobenzenin asetik asitli ortamda demir talaşları ile indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Modern sentezlerde nitrobenzen bazik ortamda çinko ile indirgendiği (Bigelow ve Robinson 1942) gibi endüstriyel elektrosentezde (Cardoso *ve diğ.* 2017) de uygulanmaktadır.

Düzlemsel olan *trans*-azobenzende N-N bağ uzunluğu 1,189 Å, dipol moment sıfıra yakındır (Harada *ve diğ.* 1997; Beharry ve Woolley, 2011). N-N bağ uzunluğu 1,251 Å ve 173,5°'lik bir C-N=N-C dihedral açısıyla düzlemsellikten sapan

cis-azobenzenin dipol momenti 3 Debye'dir (Mostad ve Rømming, 1971) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: (a) Azobenzenin *trans* ve *cis* izomerlerinin yapıları. (b) Elektrostatik potansiyele göre renklendirilmiş uzay-dolgu modelleri (kırmızı—negatif, mavi—pozitif). (c) Azobenzenin *trans* ve *cis* izomerlerinin etanoldeki elektronik absorpsiyon spektrumları (Beharry ve Woolley 2011).

Trans izomer yaklaşık 50 kJ/mol kadar daha stabildir ve temel durumda izomerizasyona karşı bariyer yaklaşık 100 kJ/mol'dür.

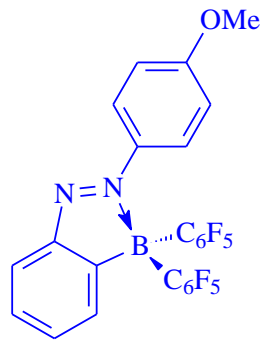
Azobenzen ve sübtitüe azobenzenler geri dönüşümlü olarak ısı veya ışık ile birbirine dönüşmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle bu tür bileşikler fotokromik özellik gösterdiklerinden teknolojide kullanılmaya başlanmasıyla önemleri gittikçe artmaktadır (Rau, 1990).

1937'de Hartley, azobenzen ışığa maruz kaldığında absorpsiyon ölçümlerinde tekrarlanabilirlik eksikliği gözlemledikten sonra *cis*-azobenzen oluşumuna dair bazı kanıtlar sunarak dikkatli çözücü ekstraksiyon yöntemlerini kullanarak *cis*-azobenzeni izole etmeyi başardı (Hartley 1937). O tarihten beri, azobenzen üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Griffiths 1972; Rau 1973 ve 1990; Tiberio ve diğ. 2010; Dokić ve diğ. 2009; Fliegl ve diğ. 2003; Knoll 2004). *Trans*- ve *cis*-azobenzenlerin UV-VIS spektrumlarında bazı farklılıklar görülür (Şekil 2.20c); *trans*-azobenzen, 440 nm civarında zayıf bir $n-\pi^*$ bandı ve 320 nm civarında güçlü bir $\pi-\pi^*$ geçişi gösterirken *cis*-azobenzen, 440 nm'ye yakın daha güçlü bir $n-\pi^*$ bandına ve 280 nm ve 250 nm'de, *trans* izomere göre daha kısa dalga bantlarına sahiptir.

Azobenzenin *trans* konformasyonu, *cis* konformasyonundan 10-12 kcal/mol daha karardır, bu nedenle, karanlıkta denge *trans* izomer lehine baskındır (%>99.99) (Rau 1973; Dias ve diğ. 1992). Düzlemsel konformasyondaki *trans* izomerin 340 nm dalga boylu ışınla ışınlanması yoluyla *cis* izomer elde edilir. *Cis* izomerin *trans* izomere dönüşmesi için *cis* izomer çözeltisini karanlıkta bekletilmesi veya 450 nm dalga boylu ışına ışınlanması yeterlidir.

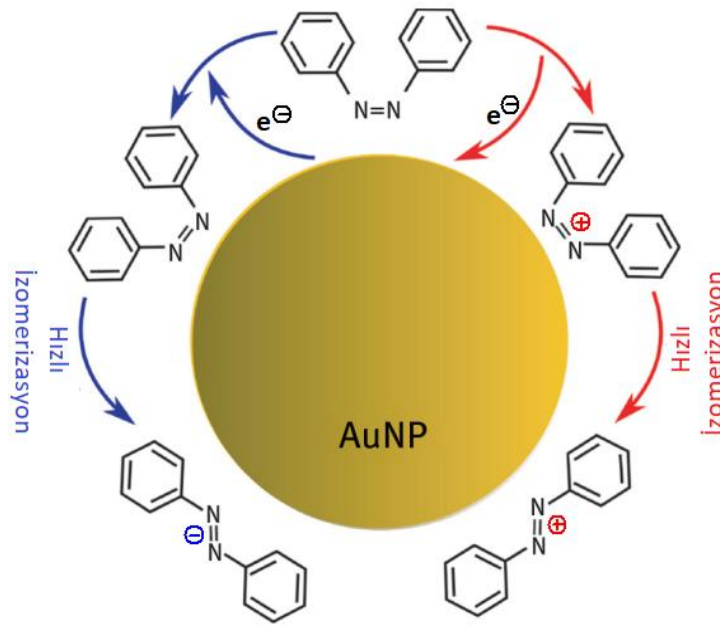
Azo bileşiklerinde gözlenen fotoizomerizasyon önemli bir moleküler harekettir. Molekülerdeki bu yönelimden özellikle sıvı kristal sistemlerinde (Ichimura 2000; Ruslim ve Ichimura 2002) ve sıvı kristal faz değişimlerinde yararlanılır (Tamaoki 2001).

Azo bileşiklerindeki fotoizomerizasyon biyolojik süreçlerden önemli derecede hızlı olup pikosaniye zaman ölçeğinde gerçekleştiğinden fotoanahtar olarak kullanılma imkânı sunarlar (Sporlein ve diğ. 2002; Ihalainen ve diğ. 2007). Bu konu üzerine yapılan çalışmalar, azobenzenin biyolojik sistemlerde faydalı olabilecek yeni özelliklerinin ortaya çıkarılabileceğini göstermiştir. Örneğin, modifiye edilmemiş azobenzen floresan değildir ancak *orto* pozisyonuna bis-pentaflorofenil boran parçası eklenerek azobenzenlere floresan özellik kazandırılan literatür çalışmaları da mevcuttur (Yoshino ve diğ. 2007). *Para* pozisyonlarına elektron verici gruplar bağlanarak bu bileşikler yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı floresan yayan bir dizi azobenzen türevlerine dönüştürülebilirler (Şekil 2.21) (Yoshino ve diğ. 2010).



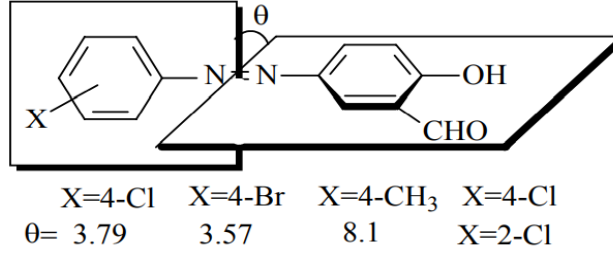
Şekil 2.21: (*E*)-[2-(4-metoksifenilazo)fenil]bis(pentaflorfenil)boran'ın floresans özelliği (Yoshino ve diğ. 2010)

Nispeten düşük bir aktivasyon enerjisine sahip azobenzenin termal izomerizasyonu, tipik olarak birkaç saat veya gün sürerken bu süre altın nanoparçacıkların mevcudiyetinde birkaç dakikaya kadar kısaltılabilir (Yoon ve Yoon 2011; Simoncelli ve Aramendía 2015). Altın nanoparçacıkların azobenzen moleküllerinin termal *cis-trans* izomerizasyonu üzerindeki katalitik etkisini deneysel ve teorik araştırmalar yoluyla Şekil 2.22'deki gibi özetlenmiştir (Titov ve diğ. 2015). Altın nanopartiküllerin katalitik aktivitesine ilişkin açıklamalardan biri, adsorbe edilen molekül ile altın partikül yüzeyi arasındaki elektron transferi ile ilgilidir (Ricci ve diğ. 2006; Van Bokhoven ve diğ. 2006).



Şekil 2.22: Azobenzen ve türevlerinde termal *cis-trans* izomerizasyonunun altın nanoparçacık katalizi

X-Işınları kırınımı yöntemiyle molekül yapıları ortaya konulan süstitüe azobenzenlerde aromatik halkalar *trans*tır. Yapılan incelemelere göre azo grubuna bağlı aromatik halkaları bulunduran düzlemler arası açıların çok küçük olduğunu göstermiştir (Odabaşoğlu 2005). Genellikle -N=N- grubunun *orto* konumları dolu değilse moleküller arası etkileşmelere bağlı olarak θ açısı $0-25^\circ$ arasında değişir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: Bazı azo bileşiklerinin dihedral açıları

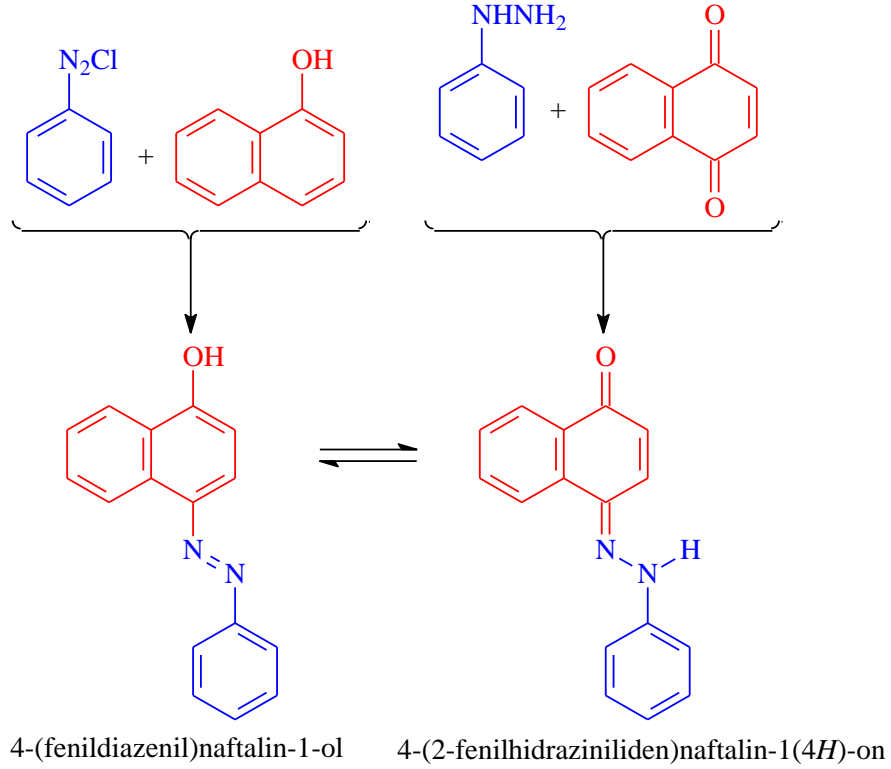
2.2.3 Azo Bileşiklerinin Tautomerik Özellikleri

Renklendiricilerin büyük bir kısmını oluşturan azo bileşiklerinin konvansiyonel kullanım dışında bilim ve teknolojide optik malzeme olarak, moleküler veri depolama, iyon sensörleri olarak biyolojik uygulamalarda da uygulama alanları vardır (Zollinger 2003). Aynı zamanda, azo boyarmaddelerinin önemli bir kısmı tautomerik veya potansiyel olarak tautomerik özelliğe sahiptirler (Kelemen 1981 ve 1982; Kelemen ve diğ. 1982 ve 1984). Bilindiği gibi atomların birbirlerine göre durumlarının değiştiği izomer yapılar tautomer olarak adlandırılırlar. Tautomerler rezonans sınır yapıları değildir, enerji seviyeleri birbirine oldukça yakın ve atomların uygun hareketleriyle birbirlerine dönüşebilen farklı moleküllerdir (Uyar 1988). Boyarmaddelerin renk ve kararlılıklarının tautomeriden güçlü bir şekilde etkilenmesinden dolayı azo bileşiklerinin tautomerik yapıları üzerine yoğun teorik ve deneysel çalışma yapılmasına sebep olmuştur (Antonov 2014).

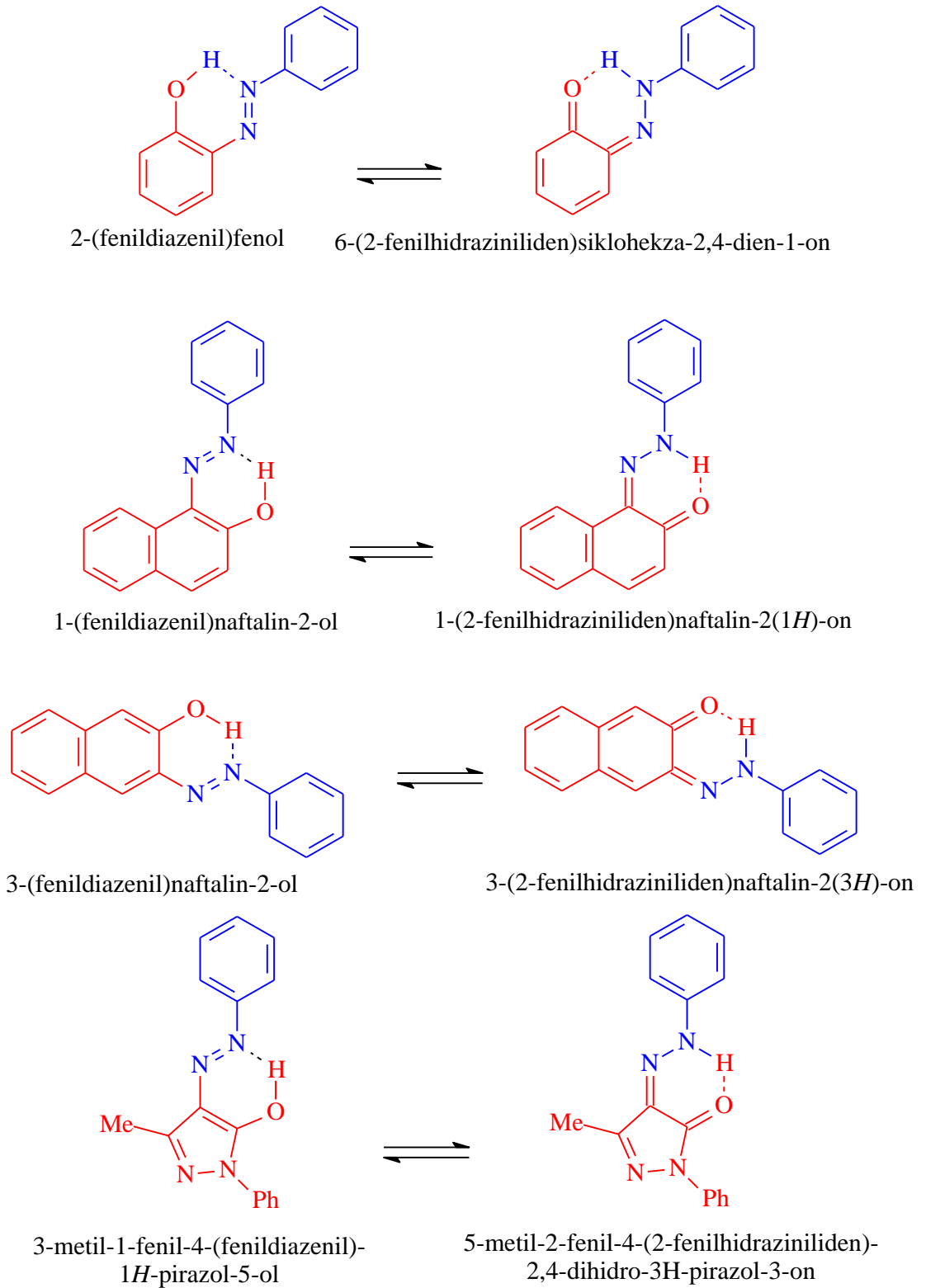
Çözeltideki tautomerik dengenin pozisyonunun yapısal faktörlerin yanı sıra sıcaklık, çözücüler, ışık, pH vb. gibi dış faktörlere de bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Zollinger 2003; Gordon ve Gregory 1987; Antonov ve diğ., 2015).

Azo grubuna göre *orto* veya *para* pozisyonunda hidroksil grubu taşıyan azo bileşiklerinin önemli bir özelliği tautomerizm sergilemeleridir. Bu tip boyarmaddelerde hidroksiazo/ketohidrazon tautomerizmi için klasik deneysel kanıtlar 1884 yılından beri bilinmektedir (Zincke ve Bindewald 1884). Aynı yılda benzendiazonyum klorürün 1-naftol ve fenilhidrazin in nafto-1,4-kinon ile reaksiyonları üzerine bir araştırma yapılmıştır. İlk reaksiyondan bir hidroksiazo

bileşiği olan 4-(fenildiazenil)naftalin-1-ol, ikincisinden 4-(2-fenilhidraziniliden)naftalin-1(4*H*)-on ketohidrazon vermesi beklenmekteydi. Fakat her iki reaksiyonun da aynı ürünün tautomerik bir karışımını verdiği bulundu. Bu tür tautomerik yapılar günümüzde spektroskopik yöntemlerle (Machacek ve diğ. 2000) X-ışını kristalografisi ile kolaylıkla tespit edilebilir. Renk özellikleri açısından, ketohidrazon izomerleri, hidroksiazo formlarına kıyasla genellikle batokromiktir ve daha yüksek molar absorptiviteye sahiptirler.



Hidroksiazo boyarmaddeleri olan 2-(fenildiazenil)fenol, 1-(fenildiazenil)naftalin-2-ol, 3-(fenildiazenil)naftalin-2-ol, 3-metil-1-fenil-4-(fenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-ol sırasıyla 6-(2-fenilhidraziniliden)siklohekza-2,4-dien-1-on, 1-(2-fenilhidraziniliden)naftalin-2(1*H*)-on, 3-(2-fenilhidraziniliden)naftalin-2-(3*H*)-on, 5-metil-2-fenil-4-(2-fenilhidraziniliden)-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on tautomerik biçimlerini göstermektedir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24: Bazı hidroksiazo boyarmaddelerinin tautomerik yapıları

Çözeltide, tautomerler hızlı bir dengede bulunurlar, ancak genellikle tautomerlerden birinin göreceli termodinamik kararlılığına bağlı olarak bir dereceye kadar baskındır (Stoyanov ve Antonov 1988 & 1995). 2-Fenilazofenol [2-

(fenildiazenil)fenol] ve izomeri 6-(2-fenilhidraziniliden)siklohekza-2,4-dien-1-on dengesinde azo izomer hidrazon izomere baskındır. Sadece moleküldeki bağ enerjileri dikkate alındığında, hidrazon izomerinin daha kararlı olmasının beklenir. Fakat, bu izomerde halkanın aromatik karakterinin bozulmasıyla kaybolan rezonans enerjisi, hidrazon yapısına dönüşme neticesinde kazanılan kararlılık enerjisine göre daha büyük olduğundan dengedeki azo yapı oranı yüksek olur.

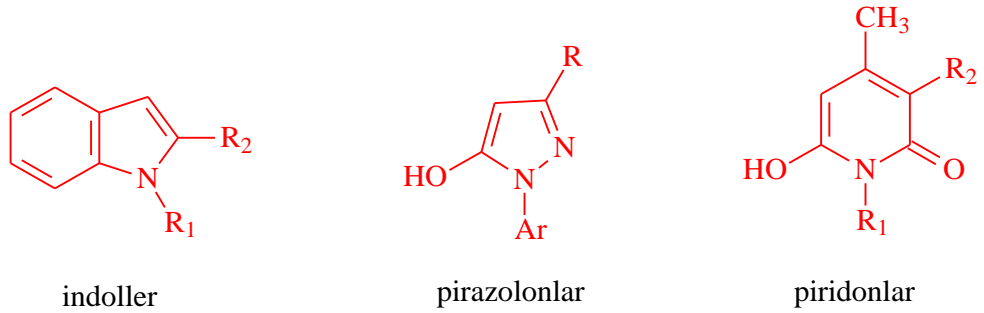
Hidroksiazonaftalinler, 4-fenilazo-1-naftol [4-(fenildiazenil)naftalin-1-ol] ve 1-fenilazo-2-naftol [1-(fenildiazenil)naftalin-2-ol] bileşikleri ve tautomerleri dikkate alındığında, naftalin halkalarından yalnız birinde aromatikliğin kaybolmasıyla beraber meydana gelen rezonans enerjisindeki azalma benzen serisine göre daha az olduğundan iki tautomerin kararlılıkları çok daha yakın hale gelir. Bu durumda baskın izomeri ortam, en önemlisi çözücünün yapısı belirler. 1-Fenilazo-2-naftol bileşiği kuvvetli molekül içi hidrojen bağları taşır. Yapılan incelemeler gaz fazı ve çözelti ortamında azo ve hidrazo yapılarının her ikisinin de bulunduğunu göstermiştir. Sıcaklığın düşürülmesiyle denge hidrazon yönüne kayar. Apolar çözücülerde sıcaklığın düşürülmesi halinde azo yapısı tamamen hidrazo yapısına dönüşür (Joshi ve diğ. 2001; Antonov ve diğ. 2000). İlginç bir şekilde, 3-fenilazo-2-naftolde [3-(fenildiazenil)naftalin-2-ol] naftalin sisteminin aromatik karakterinin tamamen kaybı ile hidrazon formunun [3-(2-fenilhidraziniliden)naftalin-2(3*H*)-on] kararsızlığı ortaya çıktığından yalnızca azo formu bulunur (Christie 2015).

[3-Metil-1-fenil-4-(fenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-ol] gibi heterosiklik azo boyarmaddeleri ise yalnızca hidrazon yapısında bulunurlar. Çeşitli endüstriyel azo pigmentleri üzerinde X-Işını kristalografik yapı belirlemeleri gerçekleştirilmiştir ve bu bileşiklerin katı halde her zaman yalnızca ketohidrazon formunda var oldukları gösterilmiştir (Özek ve diğ. 2004, Yüce ve diğ. 2004, 2005).

2.2.4 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Heterosiklik boyarmaddelerin önemi, derin ton ve parlaklıkları, yüksek renk mukavemeti ve benzen türevi boyarmaddelere göre daha iyi renk haslığı nedeniyle son zamanlarda artmıştır (Khattab ve Rehan 2018). Heterosiklik bileşikler, fen bilimlerinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılırlar (Elapasery ve diğ. 2017; El-

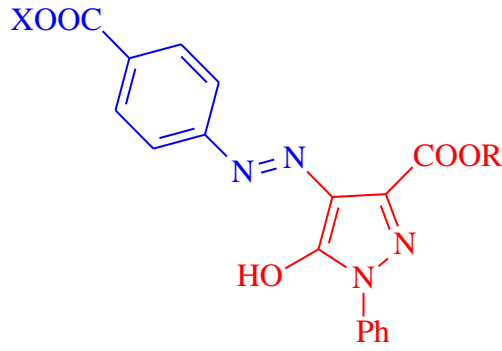
Hashash ve diğ. 2017; El-Sawy ve diğ. 2017; Hafez 2017; Mahmoud ve diğ. 2017; Rizk ve diğ. 2017; Elewa ve Mohamed, 2018; Khattab 2018; Othman ve diğ. 2018). Heterosiklik boyarmaddeler, mürekkep püskürtmeli baskı, fotovoltaik piller, fotoğrafçılık, dijital optik depolama, fotodinamik terapi, biyogörüntüleme gibi birçok alanda kullanılmıştır (Moreda ve Forrester 1997; Zollinger 2003; Genwa ve Chouhan 2004; Murphree 2011; Pozharskii ve diğ. 2011; Abou-Yousef ve diğ. 2017). Azo boyarmaddeler artık neredeyse tüm renk tonlarını oluşturmak için kullanılmaktadır. Örneğin, azo bileşiklerinin antrakininon türevleri genellikle kırmızı, mavi, mor ve turkuaz tonları için kullanılırken, diğer azo türevleri çoğunlukla sarı tonları üretmek için kullanılır (Abou-Yousef ve diğ. 2017). Ticari olarak önemli azo boyarmaddeleri hazırlanan tüm heterosiklik kenetlenme bileşenleri, indoller, pirazolonlar ve piridonlar gibi azot heteroatomu içeren bileşiklerdir (Fan ve diğ. 2014) (şekil 2.25).



Şekil 2.25: İndoller, pirazolonlar ve piridonların kimyasal yapıları

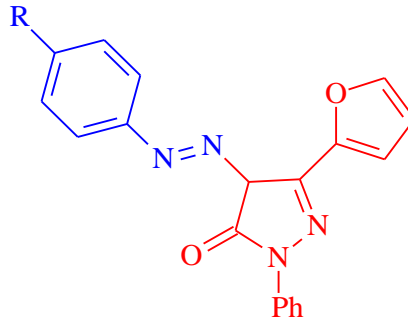
Aşağıda çoğunun mükemmel boyarmaddeler olduğu kanıtlanmış olan azot heterosiklik azo bileşiklerinden sentetik öneme sahip pirazol halkası içeren bazı bileşikler ele alınmıştır.

Dispers boyarmaddeler suda çözünmeyen boyalardır. Sentetik elyafa uygulanmadan önce uygun reaktiflerle disperse edilirler. Dispers boyarmadde olan pirazolon monoazo boyarmaddeler, polyester liflerin boyanması için kullanılırlar. Boyarmaddeler, 4-(2-fenoksietiloksikarbonil)anilinin diazolanıp 1-fenil-3-alliloksikarbonil-5-pirazolona kenetlenmesiyle hazırlanır. Bu bileşikler polyester elyafını sarı renge boyarlar (Niwa ve diğ. 1986).



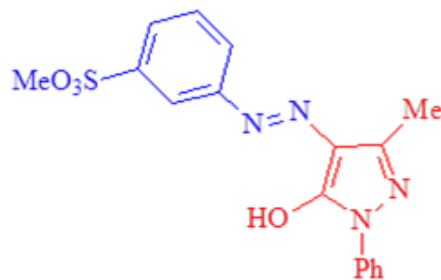
X = Fenoksietil, benzil R = alkenil

Pirazolin-5-on'lar, 3-okso-3-furilpropionatın fenil hidrazin (PhNHNH_2) ile siklo-kondenzasyonu ile elde edilen 3-furil-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un *p*-süstitüeanilinlerin ($p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesi neticesinde %67-94 verimle elde edilirler. Asetat, polyester ve poliamid lifleri, bu boylarla sarı ila kahverengi tonlarda boyarlar (Elgemeie ve diğ. 2001).

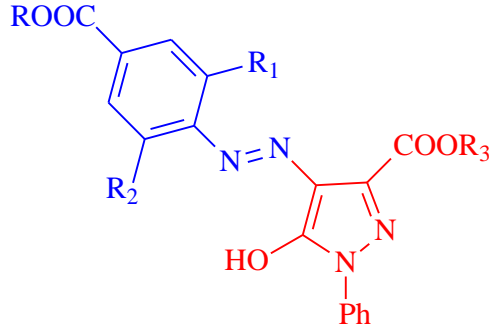


X = Cl, NO₂, COOH, SO₃H

Metilsülfonil gruplu azo dispers boyarmaddeler, polyester, poliamit ve akrilik liflerini açık sarı tonlarda boyama için kullanılırlar. 3-aminofenil- β -klorovinilsülfon diazolanarak 3-metil-1-fenil-5-pirazolona kenetlenmesiyle hazırlanır (Stefaniak ve diğ. 1982).

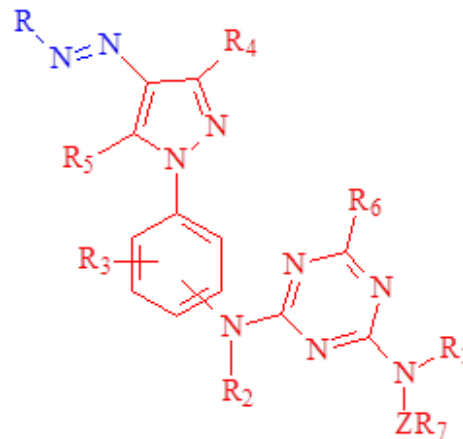


Pirazolon monoazo boyarmaddeler özellikle polietilentereftalat (PET) gibi hidrofobik kumaşların sarı tonlarda boyanmasında iyi boyama gücüne ve haslıklara sahiptirler. Bu boyarmadde türevlerinin bir örneği, *p*-karbotetrahidrofurfuriloksi anilinin diazolanması ve 1-fenil-3-karbo-(*n*-hekziloksi)pirazolona kenetlenmesiyle hazırlanır ve 425 nm'de maksimum absorpsiyon gösterirler (Nippon Kayaku Co. Ltd. 1984).



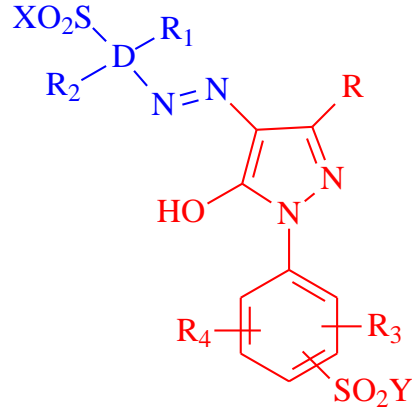
R = alkil, alkenil; R₁ = R₂ = H, Cl, Br
R₃ = C₅₋₈ alkil, aralkil

Reaktif boyarmaddeler, doğrudan selülozik liflerle etkileşen reaktif grup içerirler. Pamuğun sarı tonlarda boyanması için kullanılan pirazolon reaktif monoazo boyalar, siyanürik klorürün *p*-MeNHC₆H₄SO₂CH₂OSO₃H ve 1-(4-aminofenil)-3-metil-5-pirazolon ile etkileştirilmesinden sonra 2-aminoftalin-1,5-disülfonik asit ile kenetlenmesiyle hazırlanır (Cümle düşüktü kendimce düzenledim) (Sumitomo Chemical Co. Ltd. 1985^a)



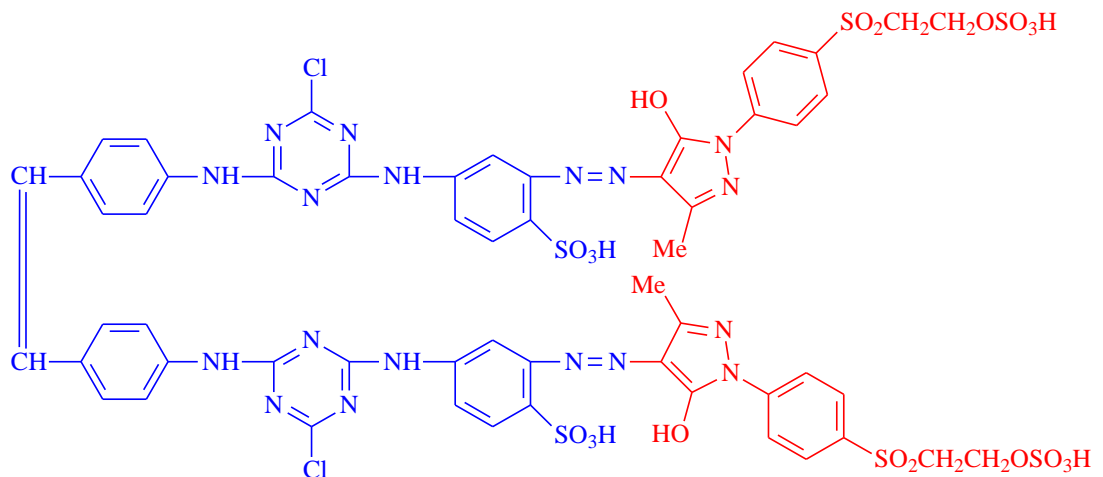
R = (un) sübtitüe fenil; R₁ = (un) sübtitüe alkil
R₂ = H; R₃ = H; R₄ = Me, MeOOC; R₅ = OH, NH₂
R₆ = halojen; R₇ = SO₂CH₂=CH₂

Pirazolon monoazo reaktif boyarmaddeler, hidroksil ve karbonamid grubu içeren kumaşların boyanması veya basılması için kullanılır. Bu boyarmaddeler, 4-(β -sülfatoetilsülfonil)anilin sodyum tuzunun diazolanması; diazonyum tuzunun siklo-kondenzasyonu ve dietasetilsüksinatla kenetlenmesiyle hazırlanır. Hazırlanan boyarmaddenin maksimum absorpsiyonu 418 nm'dir ve selülozik kumaşları sarı tonlarda boyamaktadır (Schlaefer ve diğ. 1989).

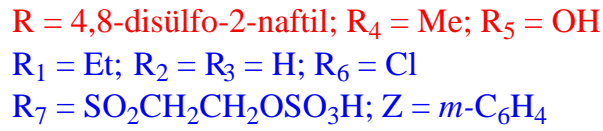
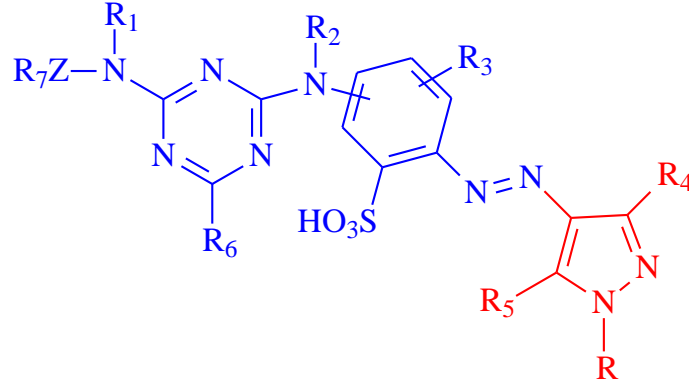


D = Benzen halka artığı veya $C_6H_4NHCOC_6H_4$
R = COOH; $R_1 = R_3 = H$; Me, MeO; $R_2 = R_4 = H$, Me
X = Y = β -tiyosülfatoetil, vinil

Reaktif klor- veya flortriazin türevi disazo boyaları özellikle polikoton karışımları için kullanılan dispers boyalarla kombinasyon halinde kullanılırlar ve genellikle yeşilimsi sarı tonlar verirler. Bu boyarmaddeler, siyanürik klorürün 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik ve daha sonra 4-sülfo-*m*-fenilendiamin ile kondenzasyon ürününün diazolanarak 3-metil-1-[4-(2-sülfatoetil)sülfonil]fenil-5-pirazolona kenetlenmesiyle hazırlanır (Schlaefer ve diğ. 1989).



Pirazol-reaktif azo boyarmadde olan 2,4-diaminobenzensülfonik asit ve siyanürik klorürün kondenzasyonunun ardından 1-(4,8-disülfo-2-naftil)-3-metil-5-pirazolonla kenetlenir. Kenetlenme ürünü daha sonra *m*-EtNHC₆H₄SO₂CH₂CH₂OSO₃H ile kondense edilerek sentezlenen boyarmadde pamuğun sarı tonlarda boyanması (Sumitomo Chemical Co. Ltd. 1985^b).

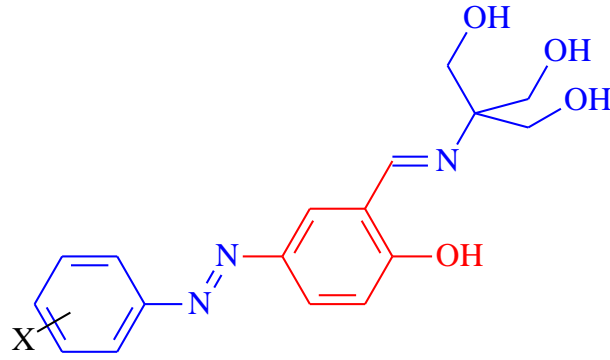


Yukarıda verilen dışında, yapılarında pirazol halkası içeren dispers ve reaktif azo boyarmaddelerin yanı sıra tekstil endüstrisinde kullanılan asit (Stefaniak, 1984), azoik (Krishnan ve Seshadri 1986), katyonik (Stigein ve Moser 1987) ve pigment (Chlost ve Lustig 1991) boyalar da bulunmaktadır.

2.3 Azo-Azometin Boyarmaddeler

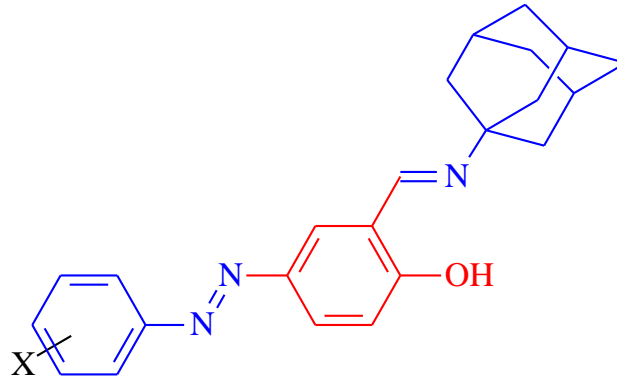
Azo-Schiff bazları da denilen azo-azometin bileşikleri, azo boyarmaddelerin kromoforik grubu -N=N- ile azometin boyarmaddelerinin kromoforik grubu olan -C=N- kromofor gruplarını birlikte bulunduran boyarmaddelerdir (Kate ve Thakare 2016; Norhafiefa ve diğ. 2018). Azo-azometinler, olağanüstü renklendirme özellikleri nedeniyle yün, deri ve sentetik kumaşlar için boyarmaddeler olarak ve fotonik cihazlarda, elektro optik modülatörlerde, ikinci dereceden doğrusal olmayan optik iletişim sistemlerinin bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kamel ve diğ. 1971; Ogawa ve Harada 2003; Karaer 1997; Gopal ve Srinivasan 1986).

Çok yönlü iki kromoforu tek bir bileşikte bulunduran azo-azometin bileşiklerinin boyarmadde olarak kullanılmalarının yanı sıra bu bileşikler ve metal kompleksleri biyolojik ve fizyokimyasal özelliklere de sahiptirler (Sarigül ve diğ. 2016; Ren ve diğ. 2002; El-Sonbati ve diğ. 2017). Örneğin, anilin türevlerinin diazolandıktan sonra salisilaldehite kenetlenmesiyle hazırlanan diazo bileşiklerinin tris(hidroksimetil)aminometan ile kondenzasyonu üzerinden sentezlenen azo-azometinlerin bazı gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve mayalara karşı etkili olduğu bulunmuştur (Odabaşoğlu 2007).



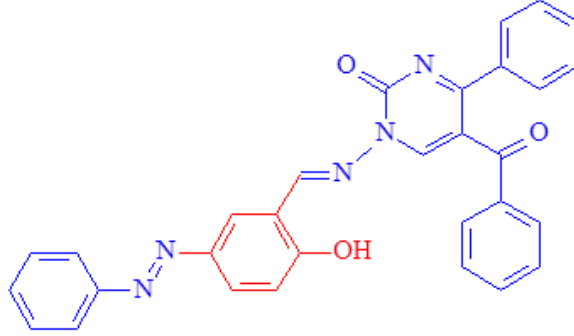
X = H, F, Cl, Br, I, NO₂, Me, Et, Buⁿ, Ac

Yukarıda verilen azo-azometin bileşiklerine benzer türevler atamantinilamin ile hazırlanmış olup bu bileşiklerin antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve karbonik anhidraz II inhibisyonu gösterdikleri ortaya konulmuştur (Channar ve diğ. 2018). (Düşük cümle)



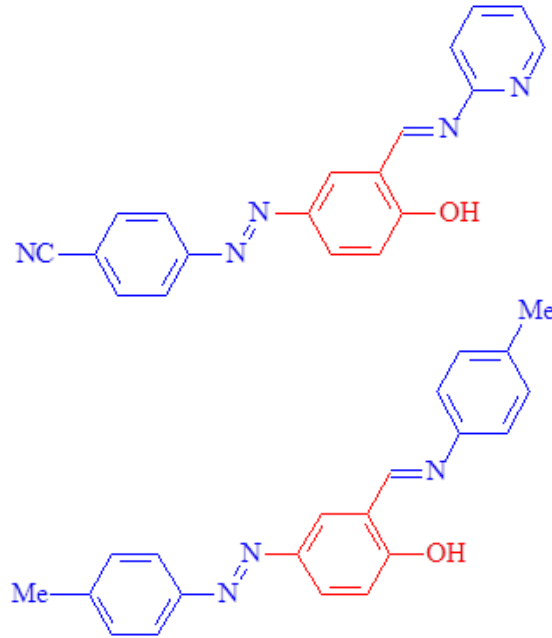
X = Me, Cl, SO₃Na

5-benzoil-1-(((*E*)-2-hidroksi-5-((*E*)-fenildiazenil)benziliden)amino)-4-fenil pirimidin-2(*1H*)-on bileşiği ve türevleri de antioksidan özellik gösteren bir azo-azometin bileşiğidir (Şekil 2.26) (Gülcan ve diğ. 2014).



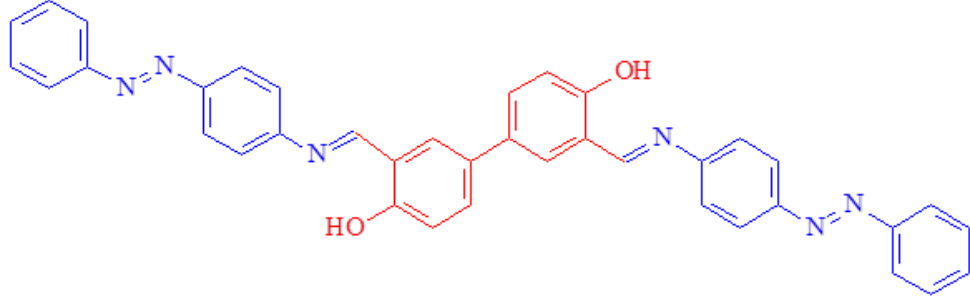
Şekil 2.26: 5-Benzoil-1-(((*E*)-2-hidroksi-5-((*E*)-fenildiazenil)benziliden)amino)-4-fenilpirimidin-2-(*1H*)-on bileşiğinin kimyasal yapısı

4-((4-hidroksi-3-((piridin-2-ilimino)metil)fenil)diazenil)benzontril ve 4-(*p*-tolildiazenil)-2-((*E*)-(*p*-tolilimino)metil)fenol gibi azo-azometinler korozyon önleyici etkiye sahiptirler (Şekil 2.27) (Abdulridha ve diğ. 2020; Abakedi ve diğ. 2020).



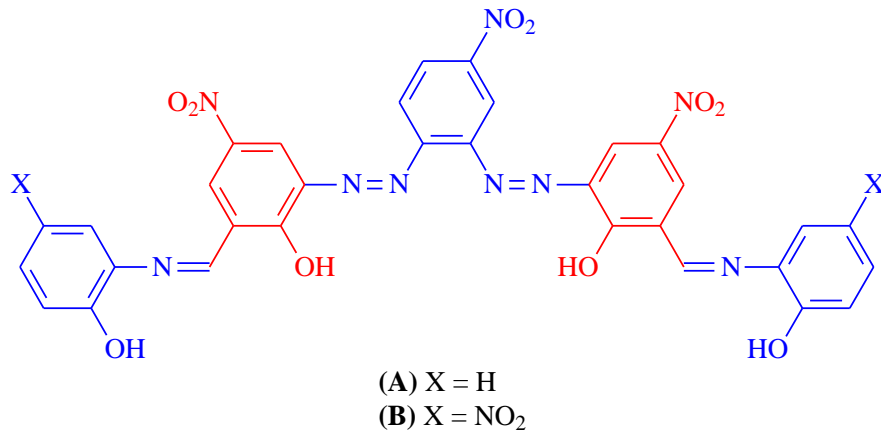
Şekil 2.27: 4-((4-hidroksi-3-((piridin-2-ilimino)metil)fenil)diazenil)benzontril (üstte) ve 4-(*p*-tolildiazenil)-2-((*E*)-(*p*-tolilimino)metil)fenol (altta) bileşiğlerinin kimyasal yapıları

Şekil 2.28'de kimyasal yapısı verilen ve azo-azometin bileşiği olan 3,3'-bis((E)-((4-((E)-fenildiazenil)fenil)imino)metil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diol ve benzeri bileşiklerse antibakteriyel ve antifungal özellik gösterirler (Pervaiz ve diğ. 2021).



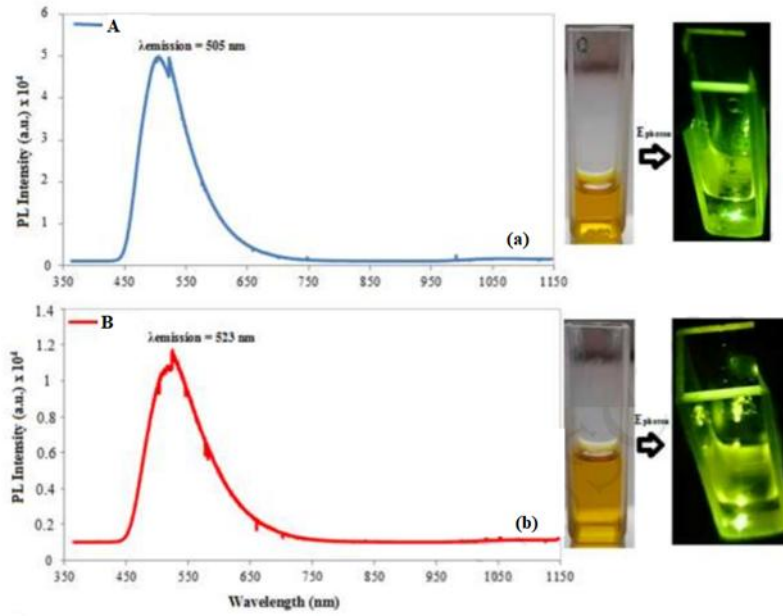
Şekil 2.28: 3,3'-bis((E)-((4-((E)-fenildiazenil)fenil)imino)metil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diol bileşiğinin kimyasal yapısı

Azo-azometin bileşiklerinde gözlenen tautomeri bu bileşiklerin farklı alanlarda kullanımına imkân sunabileceği düşünülmektedir. Fenol tipi kenetleme bileşenleri ile hazırlanan veya amino ya da konjuge karbonil süstitüenti içeren azo boyarmaddeler, molekül içi proton transferi sergileyerek ve azo veya hidrazon tautomerleri veya bunların karışımı olarak bulunabildikleri bilinmektedir (Nedeltcheva ve diğ. 2005). 4-



Şekil 2.29: 6,6'-((1E,1'E)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((E)-((2-hidroksifenil)-imino)metil)-4-nitrofenol) (A) ve 6,6'-((1E,1'E)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((E)-((2-hidroksi-5-nitrofenil)-imino)metil)-4-nitrofenol) (B) bileşiklerinin kimyasal yapısı

Nitro-1,2-fenilendiamin, 5-nitrosalisilaldehit ve salisilaldehit kullanılarak hazırlanan 6,6'-((1*E*,1'*E*)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((*E*)-((2-hidroksifenil)-imino)metil)-4-nitrofenol) (**A**) ve 6,6'-((1*E*,1'*E*)-(4-nitro-1,2-fenilen)bis(diazen-2,1-diil))bis(2-((*E*)-((2-hidroksi-5-nitrofenil)-imino)metil)-4-nitrofenol) (**B**) bileşiklerinin (Şekil 2.29) spektroskopik ve fotoluminesans özelliklerinin incelenmesinde, özellikle (**B**)'nin asit baz ve anyonlara (F^- , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}) karşı mükemmel bir kolorimetrik ve spektral tepki gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.30) (Özdemir 2019).



Şekil 2.30: Oda sıcaklığında DMSO (1×10^{-3} M) içinde (**A**) ve (**B**)'nin fotoluminesans (PL) spektrumları, Xenon lamba ile uyarılmadan önce ve sonra azo-azometin bileşiklerinin fotoğrafı (Özdemir 2019)

(**A**) bileşğinde, hidrazon-imin tautomeri, sıcaklığın artmasıyla azo-imin tautomerine dönüşürken yüksek sıcaklık çözeltideki (**B**) bileşiğinin azo-imin tautomerine kaydırıldığı bulundu. Hem (**A**) hem de (**B**) bileşiklerinin fotoluminesans spektrumlarının DMSO çözeltisinde bir emisyon bandı ($\lambda_{em} = 505$ ve 523 nm) verdiği ve oda sıcaklığında güçlü yeşil ışıldama yaydığı tespit edilmiştir.

2.4 Dispers Boyarmaddeler

İngiltere'deki Boyacılar ve Renkçiler Derneği dispers boyarmaddeleri "Esasında suda çözünürlüğü olmayıp selüloz asetat ya da polyester gibi bazı hidrofobik liflere substantivitesi olan ve genellikle seyreltik sulu dispersiyonlar halinde uygulanan boyarmaddeler" olarak tanımlamaktadır (Clark 2011). Dispers boyarmaddeler polyester, naylon ve asetat gibi hidrofobik karakterli elyafları boyayabilen noniyonik karakterli kimyasallardır.

İlk sentezlenen dispers boyarmadde olan 'SRA Orange 1' 1923 yılında British Celanese Ltd. için çalışan Holland Ellis tarafından sentezlenmiştir, ancak asıl ilgiyi 1924 yılında Baddiley ve Shepherdson tarafından üretilen 'Duranol' görmüştür (Fourness 1974).

İstenilen tona ve haslık değerlerine sahip sonuçlar alınabilmesi için dispers boyalar çeşitli boyama koşullarına, sıcaklığa ve pH'a dayanabilmelidir (Aspland 1992 & 1993). Dispers boyarmaddelerin bazı özellikleri aşağıdaki gibidir (Clark 2011):

- Genellikle antrakinon ve difenil aminden sentezlenen düşük molekül ağırlıklı azo boyarmaddeleridir. Bu tip boyarmaddelerin tekstil elyafına etkin biçimde dağılması için 400-600 arası molekül ağırlığına sahip olmalıdır.

- Erime noktaları genellikle 150 °C'den yüksektir. Boya banyosunda kararlı dispersiyonlar oluşabilmeleri için 0,5-2 mikron boyutlarına kadar disperse edici ajanlarla birlikte öğütülerek kullanılırlar. Çok seyreltik dispersiyonlar halinde uygulandıkları için partikül boyutu ve dispersiyon kararlılığı çok önemli faktördür. İdeal durumda dispers boyarmaddeleri suya eklendiğinde çözeltide hızlı biçimde dağılmalı; ince ve üniform parçacık boyutlarına sahip kararlı dispersiyonlar oluşturmalıdır. Aynı zamanda dispersiyon ortamda bulunan taşıyıcı ve tesviye maddeleri gibi yardımcı maddelerin varlığında da kararlı kalabilmelidir.

- Sıvı veya toz halde olabilirler. Toz formunda ciddi oranda disperse edici (naftalin sülfonik asit formaldehit kondensatı) ajanlar ve ıslatıcılar bulunur. Sıvı boyarmaddeler derişik sıvı dispersiyonları halinde bulunur. Sıvı formun avantajları tozuma probleminin olmaması, boya banyoları ve baskı patınının kolay hazırlanabilir olması, otomatik dozajlayıcı sistemlere uygun olmasıdır.

- Karboksil ya da sülfonik asit grupları gibi kuvvetli suda çözücü gruplar içermeyen noniyonik karakterli boyarmaddelerdir. $-NH_2$, $-NHR$ ve $-OH$ gibi zayıf suda çözünürlük kazandırıcı gruplar içerebilir.

- Boyama şartlarında görece zayıf çözünürlüğe sahiptir (en az 0,1 mg/l). $80^{\circ}C$ 'de çözünürlükleri 0,2 ila 100 mg/l arasındadır. Çözünürlük sıcaklık artışıyla logaritmik arttığından $130^{\circ}C$ 'de boya banyosunda ciddi oranda çözülmüş boyarmadde molekülü bulunur. Soğutma aşamasında bu çözünen boyarmadde molekülleri büyük partiküller halinde kristallenebilir.

- Saf dispers boyarmaddelerin elyaf içerisinde saturasyonu 30-200 mg/g lif seviyesindedir.

- İyonlaşabilir grup bulunmaması sebebiyle dispers boyarmaddeler süblimleşme eğilimindedir. Bu nedenle dispers boyarmaddelerle boyanan kumaşlar ütöleme esnasında solabilir.

- 70 Fransız su sertliğine sahip boya çözeltisinde bile boya alım yüzdesi, renk parlaklığı ve renk koyuluğu su sertliğinden etkilenmez.

- Diğer boya sınıflarında boyarmaddenin kimyasal yapısının tanımı boyama ve haslık özelliklerini belirlemektedir ancak bu durum dispers boyarmaddeler için geçerli değildir. Aynı C.I numarasına sahip olan farklı üretici firmalarda üretilmiş aynı dispers boyarmaddelerin renk koyuluğu farklılık gösterebilir. Renk koyuluğunu boya kristallerinin şekli ve boyutu, safsızlık miktarı, boyarmadde izomerlerinin varlığı, kullanılan disperse edici ajanların tipi ve miktarı gibi farklı kriterler etkileyebilir.

- Dispers boyarmaddelerle boyanan kumaşlar $170^{\circ}C$ ve üzeri sıcaklıklarda kurutulduğunda boyarmaddenin lifin merkezinden yüzeyine aktığı görülür. Bu duruma termal migrasyon denir. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı yüksek süblimleşme haslığına sahip dispers boyarmaddelerde daha yaygın olarak görülür. Termal migrasyon düşük yıkama haslıklarına neden olur. Bu durumu önleme adına boyama sonrası yıkama ve ardından da $140^{\circ}C$ 'nin altında kurutma önerilir.

2.4.1 Dispers Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

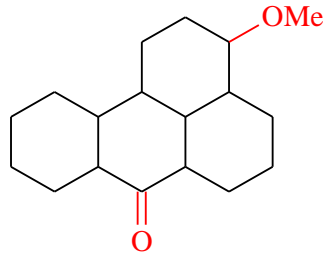
Dispers boyarmaddeler boyama özelliklerine göre ve kimyasal yapılarına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir.

2.4.1.1 Boyama Özellikleri ve Enerjilerine Göre Sınıflandırma

BASF Palanil dispers boyalarını belirli boyama şartlarında boyanın polyester filme penetrasyonunu temel alan “difüzyon sayısı”na göre sınıflandırmaktadır. Difüzyon sayısı boyanın hangi uygulamalara uygun olduğunu ve diğer boyalarla karıştırılabilmesi konularını da gösteren değerdir. Boyanın molekül büyüklüğü arttıkça difüzyon oranı azalmakta ve uygulanabilmesi için daha yüksek enerji gerekmektedir. Bu tip bir boyarmaddenin kuru havayla kurutma ve süblimleşme haslık değerleri de yüksek olacaktır. Bu sebeple dispers boyarmaddeler düşük, orta ve yüksek enerjili boyalar olmak üzere 3 sınıfa ayrılabilirler (Clark 2011).

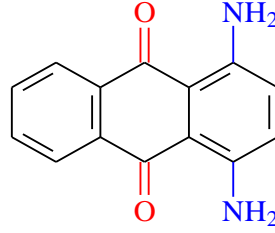
İngiltere’deki Boyacılar ve Renkçiler Derneği’ndeki dispers boyarmaddelerin boyama özelliklerini inceleme adına oluşturulan komite, selüloz asetat liflerinde kullanılan dispers boyaların sınıflandırılması için bir formül oluşturmuşlardır (SDC 1964). Bu sınıflandırma A-E arasında olacak şekilde yapılmıştır. A sınıf boyalar en iyi migrasyon yeteneğine, en geniş uygulanma sıcaklığına, en iyi renk alımına ve en hızlı boyama oranına sahip olan boyarmaddelerken; E sınıfı boyalar ise bu belirtilen özelliklerin en düşük olduğu boyarmaddelerdir. Bu çalışma daha sonra triasetat ve naylonu da kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Polyesterin yüksek sıcaklıkta boyanması konusunda (130°C) kritik boyama sıcaklığı, migrasyon özellikleri, boya alımı ve difüzyon oranlarını da kapsayan bir çalışma yayınlayan komite, her bir konu başlığı için en iyi özelliklerin A kabul edildiği A-D veya A-E arası değişecek şekilde bir sınıflandırma oluşturmuştur (SDC 1977). Dispers boyarmaddelerin bazı sınıfları ve özellikleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- C.I Dispers Yellow 13 gibi boyalar asetat lifleri ve naylon için uygundur.



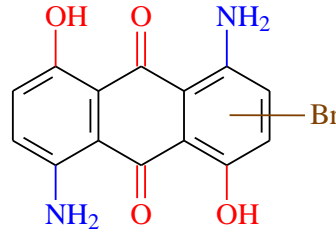
C.I. Disperse Yellow 13

- C.I Dispers Violet 1 gibi A sınıfı boyalar asetat lifleri ve naylon için uygundur. Bazıları polyestere uygun olmakla beraber bu tip boyalarla boyanan polyesterlerin ısı muamele haslıkları düşüktür.



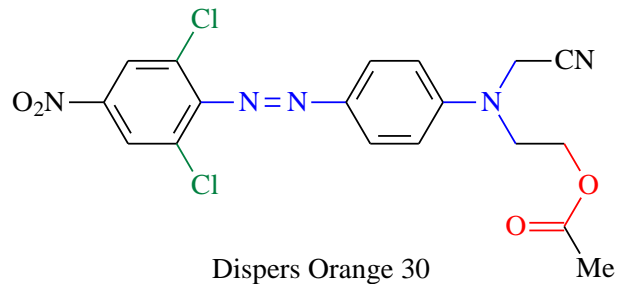
C.I Dispers Violet 1

- C.I Dispers Blue 56 gibi B sınıfı boyalar polyester lifleri için çok iyi boyama özelliklerine sahiptir. Bu boyaların ısı haslıkları orta seviyededir.



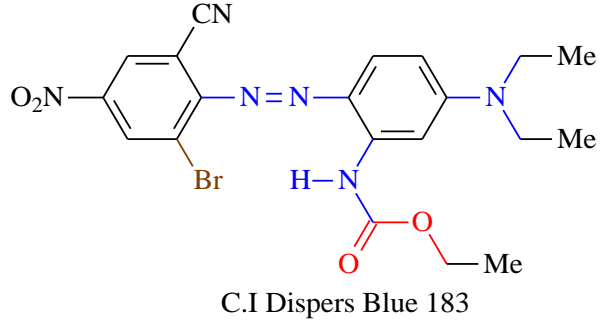
C.I. Disperse Blue 56

- Dispers Orange 30 gibi C sınıfı boyalar genel olarak asetat ve triasetat liflerin için uygundur. Taşıyıcı metodu uygulanması şartıyla polyester liflerinin boyanması için de uygundur.



Dispers Orange 30

- C.I Dispers Blue 183 gibi D sınıfı boyalar yüksek ısı haslık değerleriyle polyester boyama için uygundur. Uygulama yöntemi olarak yüksek sıcaklık ve termosol metoduna uygundur ancak taşıyıcı metoduna uygun değildir. Aynı zamanda bu tip boyalar yüksek yaş haslık değerleriyle naylon boyamaya da uygundur.



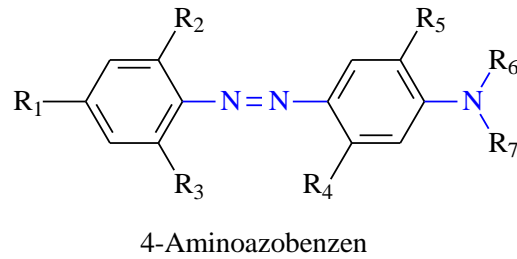
ICI dispers boyarmaddeleri B, C ve D olmak üzere üç sınıfkı (A sınıfı günümüzde kullanılmamaktadır) Clariant dispers boyarmaddeleri S (düşük enerjili), SE (orta enerjili) ve E (yüksek enerjili) olarak sınıflandırmaktadır.

2.4.1.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Dispers boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre azo, antrakınon, metin, nitrodifenilamin veya heterosiklik yapıda olabilir:

2.4.1.2.1 Azo Dispers Boyarmaddeler

Azo boyalar, sarıdan mavi-yeşil tonlara kadar büyük bir renk gamını kapsar. En önemli alt grubu aşağıda gösterilen yapıya sahip olan aminoazobenzen türevleridir (Nunn 1979). Aşağıda bazı aminoazobenzen türevleri örneklendirilmiştir.



Molekülde görülen:

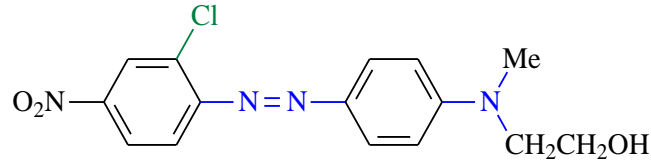
R₁: elektrofil grup; R₂ ve R₃: H veya elektrofil grup

R₄ ve R₅: H veya nükleofil grup

R₆ ve R₇: H veya alkil veya sübtitüe alkil gruplardır.

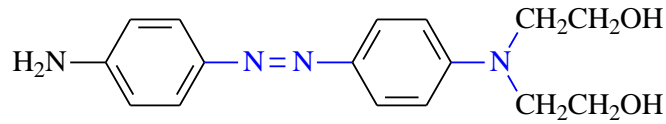
Aşağıda bazı aminoazobenzen türevleri örneklendirilmiştir.

C.I. Disperse Orange 5: Sekonder asetat liflerinin boyanmasına uygun A sınıf boyalardır.



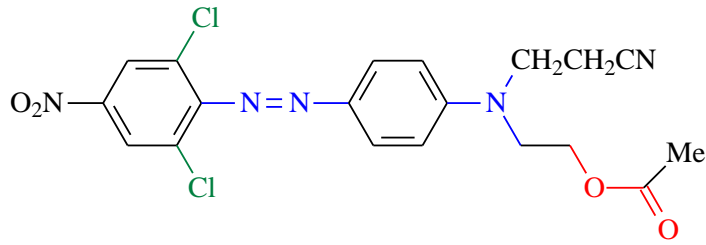
2-((4-((2-kloro-4-nitrofenil)diazenil)fenil)(metil)amino)etan-1-ol

C.I. Disperse Red 19: Sekonder asetat liflerinin boyanmasına uygun B sınıfı boyalardır.



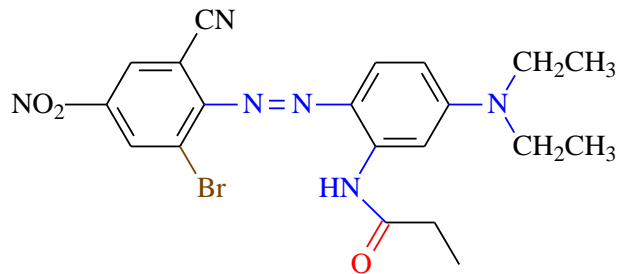
2,2'-((4-((4-aminofenil)diazenil)fenil)azanediil)bis(etan-1-ol)

C.I. Disperse Orange 30: C Sınıfı boyalara örnek verilebilir.



2-((2-siyanoetil)(4-((2,6-dikloro-4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etil asetat

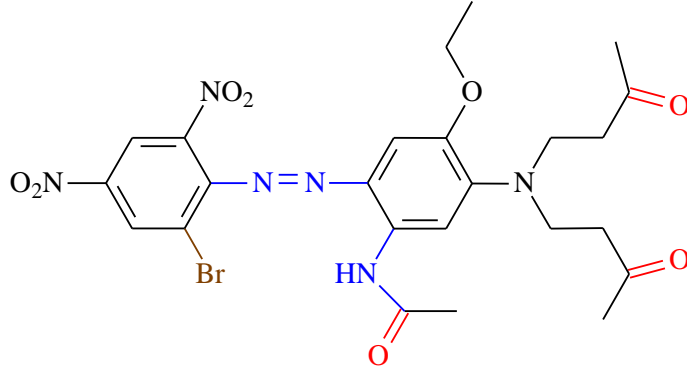
C.I. Disperse Blue 183: Polyester liflerinin boyanmasına uygun D sınıfı boyalardır.



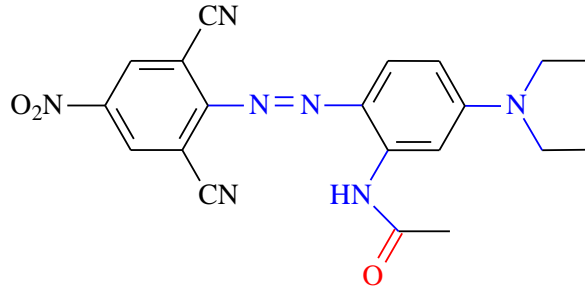
N-(2-((2-bromo-6-siyano-4-nitrofenil)diazenil)-5-(diethylamino)fenil)propionamid

Mavi renk boyamalar için benzenoid disazo bileşikleri olan mavi dispers boyalar üreilmeye başlamıştır. Genel haslıkları iyi olan bu boyalar antrakinon

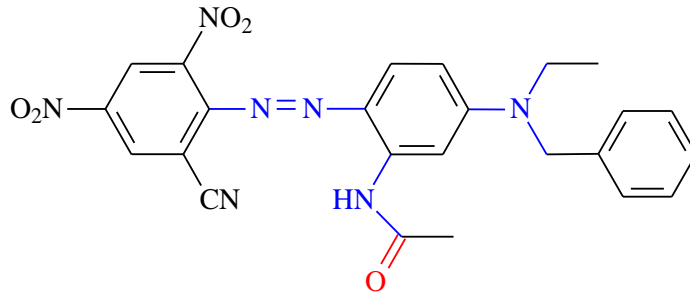
boyalarına muadildir ve parlak mavi ile yeşilimsi mavi arası renk gamına sahiptir. Mavi azo dispers boyalarının kimyasal yapısına aminoazobenzen üzerinden aşağıdaki bileşikler örnek verilebilir.



N-(5-(bis(3-oksobutil)amino)-2-((2-bromo-4,6-dinitrofenil)diazenil)-4-etoksifenil)asetamid

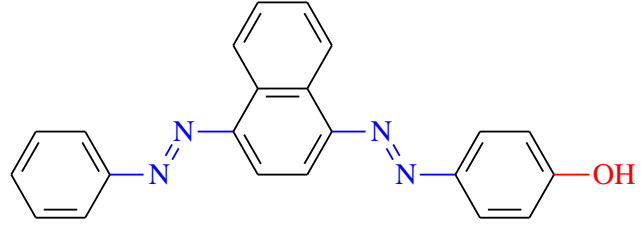


N-(2-((2,6-disiyano-4-nitrofenil)diazenil)-5-(diethylamino)fenil)asetamid

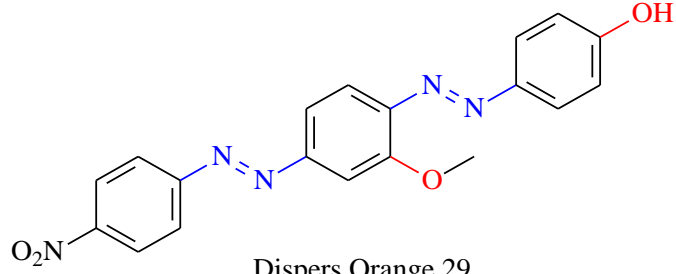


N-(5-(benzil(etil)amino)-2-((2-siyano-4,6-dinitrofenil)diazenil)fenil)asetamid

Polyester liflerinin icadından sonra disazo boyalarına olan ilgi artmıştır. Bunun sebebi uygun fiyata göre iyi performans sergilemesidir. Ancak diazonyum tuzu oluşturma ve kenetleme basamakları monoazo boyalarına göre iki kat olduğu için bu durum monoazo boyalarına göre maliyetleri artırmaktadır. Bu boyalar özellikle C.I. Disperse Orange 13 ve 29 gibi sarı ve turuncu renk boyamalar için önemlidir.



Dispers Orange 13

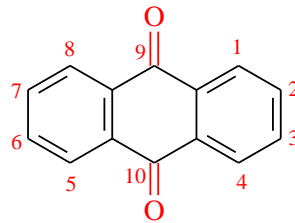


Dispers Orange 29

Azo dispers boyaların genellikle süblimleşme haslıkları iyidir ancak mavi azo dispers boyarmaddeleri antrakinon mavilerine göre daha mat renkler verir ve ışık haslıkları daha düşüktür.

2.4.1.2.2 Antrakinon Dispers Boyarmaddeler

Tarihsel açıdan antrakinon boyarmaddeleri doğal boyaları taklit eden en eski boyarmadde tipleridir (Hauser 2011). En temel antrakinon boyarmaddesi olan 9,10-antrakinon aşağıdaki kimyasal yapıya sahiptir.



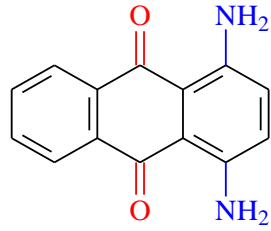
9,10-Antrakinon

Antrakinon dispers boyarmaddeler mor ve mavi renklere sahiptirler ancak çeşitli süstituentlerin eklenmesiyle sarıdan turkuaz mavisine kadar farklı renkler elde etmek mümkündür. 1,5-dihidroksi antrakinon 425 nm'de maksimum absorpsiyon veren sarı renklere sahipken; 1,4,5,8-tetraamino antrakinon 609 nm'de maksimum absorpsiyon veren yeşilimsi-mavi renklere sahiptir. Genellikle mavimsi

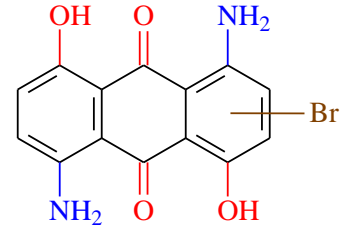
kırmızı, mor, mavi ve mavimsi yeşil renklerin eldesinde kullanılması sebebiyle bu boyarmaddeler önemlidir.

Antrakınon dispers boyarmaddelerle boyanan kumaşlarda parlak renkler elde edilir; mükemmel ışık haslığına sahiptirler. Azo dispers boyarmaddelerinin önüne geçen bu ışık haslığı özelliği uyarılmış halden normal hale geçerken yaydıkları floresan ışıktan kaynaklanmaktadır (Gordon ve Gregory 1983).

Antrakınon boyalarının üretimi için birden çok ara basamak gerekmesi ve üretimi için çevre problemi oluşturabilecek cıva bazlı katalizörlere ihtiyaç olması gibi sebeplerden bu boya tipi pazarda ilgisini kaybetmektedir. Bu gruba örnek olarak C.I Disperse Violet 1 ve C.I Disperse Blue 56 verilebilir.

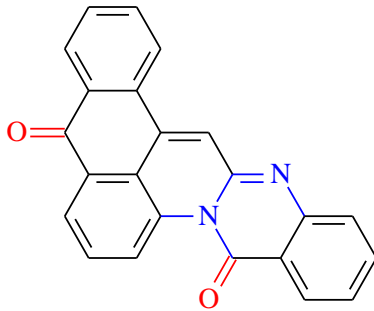


C.I Disperse Violet 1

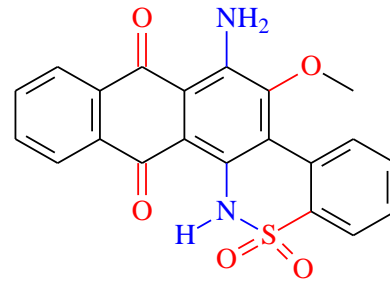


C.I Disperse Blue 56

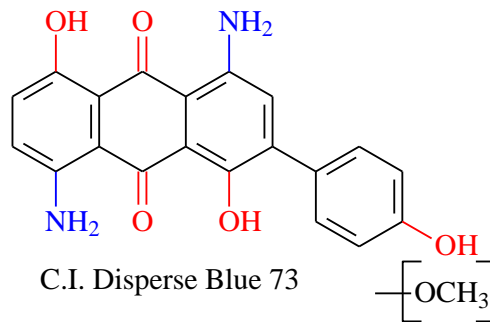
İlave bazı örnekler aşağıdaki gibidir:



C.I. Disperse Yellow 77



C.I. Disperse Red 86



C.I. Disperse Blue 73

Primer ve sekonder amin içeren antrakinin boyalarının süblimleşme haslıkları düşüktür. Amino grubuna göre *orto* pozisyonuna hidroksi grupları gibi elektronegatif grupların eklenmesi bu haslıkların artışını sağlar. Bununla birlikte, molekül zayıf asidik hale gelirse, boyama özelliklerinde olarak bozulmalar görülür.

Son dönemde yapılan çalışmalarda, arilaminlerin 4-arilamino-5-nitro-1,8-dihidroksi antrakinin, 4,8-diklor kinizarin (Kinizarin: 1,4-dihidroksi antrakinin) ve 4,5-dinitro krizazinle (Krizazin: 1,8-dihidroksi antrakinin) kondenzasyon reaksiyonu sonucunda batokromik kaymalar elde edilerek polyester kumaşlarda koyu mavimsi-yeşil renkte boyamalar gerçekleştirildiği görülmüştür (Peters ve Cheung 1985)

Antrakinin dispers boyarmaddelerinin olumlu özelliklerinin yanında ciddi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlara örnek olarak yüksek maliyetli oluşları ve oluşturdukları çevre kirliliği problemleri verilebilir. Bu boyarmaddelerin çevreye verdikleri zararlar sebebiyle benzodifuranon ve heterosiklik disazo bileşenleri içeren azo boyarmaddeleriyle yer değiştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Griffiths 1984; Weaver ve Shuttleworth 1982).

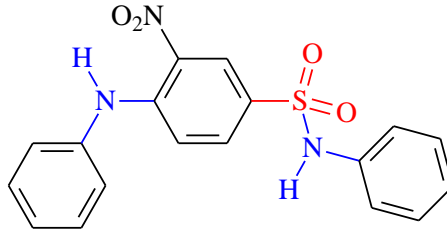
2.4.1.2.3 Metin (Stiril) Dispers Boyarmaddeler

Metin boyaları ikincil asetat liflerinin yeşilimsi sarı renk boyanabilmesi adına üretilen boyalardır. Bu sınıfa ait ilk boyaların özellikle bazik ortamda yüksek sıcaklıkta kararlılıkları ve süblimleşme haslıkları düşüktü. 4'-benzil-β-fenoksietil gibi grupların yapıya eklenmesiyle bu olumsuzluklar iyileştirilmiştir (Clark 2011).

Daha kompleks yapıları boyalar piren, trifenilamin ve fenoksazin gruplarının malonitril gibi reaktif metilen bileşikleriyle kondenzasyonu sonucu elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu sadece fenoksazinli bileşikler turuncu renkteyken diğer bileşiklerin fosforlu yeşilimsi sarı renktedir.

2.4.1.2.4 Nitrodifenilamin Dispers Boyarmaddeler

Genellikle sarı ve sarı-turuncu renklere sahip küçük bir boya sınıfıdır. Ucuz olması, kolay üretilebilir olması, soluk renklerde ışık haslıklarının çok iyi olması ve mavi antrakinon boylarıyla birlikte iyi ışık haslığına sahip yeşil rengin oluşturulmasında etkili olması gibi sebeplerden kullanılmaktadır. Molekül yapısına polar gruplar eklenerek süblimleşme haslıkları artırılabilir. Bu gruba ait en yaygın kullanılan ticari boya bir C sınıfı boya olan C.I Disperse Yellow 42'dir.



C.I Disperse Yellow 42

2.4.1.2.5 Heterosiklik Dispers Boyarmaddeler

Heterosiklik boyalar parlak renkler, özellikle yeşilimsi sarı, elde etmek için kullanılır. Bu boyaların uygulaması ve haslık özellikleri düşüktür. Metil boyları kadar yeşil ve parlak olmasalar da bu boya tiplerinin boya alımının iyi olması, ışık haslıkları yüksek olması ve uygulama koşullarında kararlı olması avantajlarıdır (Clark 2011).

Kumarin boyları polyester elyafı için fosforlu yeşilimsi-sarı renkler için kullanılır. Benzodifuran boyları genellikle kırmızı renk gamına sahip yeni bir dispers boya sınıfıdır. Bu boyların haslık özellikleri çok iyidir. Dispers boylara benzodifuran gruplarının eklenmesi bitim işlemleri aşamasında termal migrasyonu ortadan kaldırmış ve boyanan kumaşların yaş haslıklarını en yüksek seviyeye çıkarmıştır (Clark 2011).

2.4.2 Dispers Boyarmaddelerin Kimyasal Yapı - Haslık İlişkileri

Bir boyarmaddenin kimyasal yapısıyla haslık özellikleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymak adına birçok çalışma gerçekleştirilmiştir ancak bu iki kriter arası ilişkinin kompleks olması sebebiyle tam anlamıyla bu durumu açıklamak çok zordur. Genel anlamda bir trendin ortaya koyulması mümkündür ancak elektronik ve sterik engel gibi hassas etkileşimler kesin varsayımlar yapmayı zorlaştırmaktadır. Son yıllarda dispers boyalar için ışık, yıkama ve sürtme haslıklarının yapılan küçük yapısal değişikliklerle değişimini inceleyen çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Dawson 1984).

2.4.2.1 Yaş Haslık

Polyester için çevre dostu yüksek yaş haslığına sahip boyalara olan talep giderek artmaktadır. Geçmişte yeterli sayılabilecek haslık değerlerine sahip boyarmaddeler günümüzde bitim işlemlerinin çeşitlenmesi ve ardıl yıkama kriterlerindeki artışlar sebebiyle yetersiz kabul edilmesine neden olmuştur (Choi ve diğ. 1999 ve 2000).

Yıkama haslığı, kumaşın içinde ve dışındaki boya miktarının dengeye gelmesi kısıtlı yıkama süresinde pek mümkün olmayacağından daha çok difüzyona bağlıdır. Bu yüzden difüzyon kuvvetini etkileyen boya molekülünün boyut ve polaritesindeki değişimler gibi kriterler yaş haslığının doğrudan etkileyecektir. Örneğin artan molekül ağırlığı veya artan polarite moleküllerin lif içerisindeki hareketliliğini azaltarak difüzyon katsayısını düşürecek ve yaş haslığın artmasını sağlayacaktır.

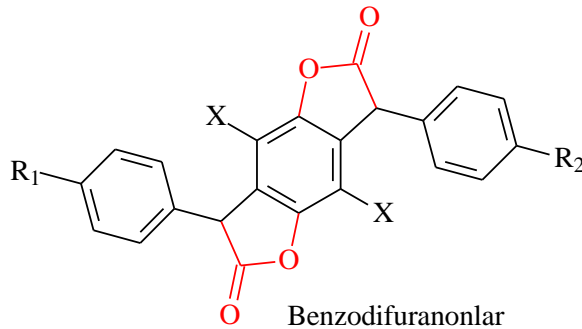
1970'lerden önce boyanmış polyester kumaşlar için geçerli olan yıkama haslığı testi ISO 105 C03'tü. Bu test temel olarak sabunlu suyla kumaşın yıkanmasını ve polyesterin pamuk veya yün kumaşları lekelemesini incelemekteydi. Bu yüzden neredeyse tüm dispers boyarmaddeler mükemmel yakın test sonuçları vermekteydi. Ancak 1970'lerden sonra yıkama testlerin geliştirilmesi ve daha zor şartlarda gerçekleştirilmesi tatmin edici haslık değerlerine sahip dispers boyarmaddelerin sayısı azaltmıştır (Baldwinson 1989). 1960'ların sonlarında Marks & Spencer pamuk veya yünden daha fazla lekelenme eğilimi gösteren naylon kumaşları kullanarak seçilen boyarmaddelerin test şartlarını zorlaştırmıştır.

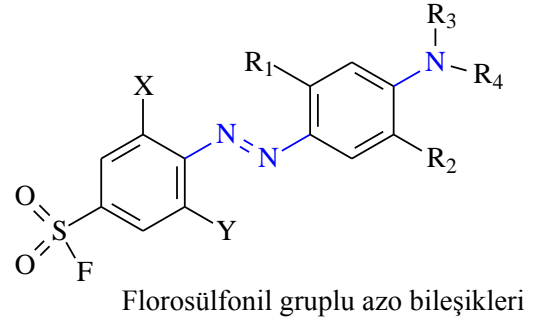
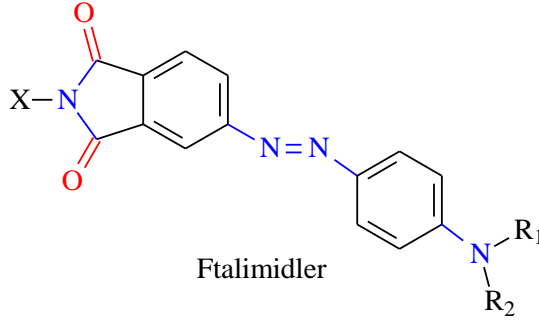
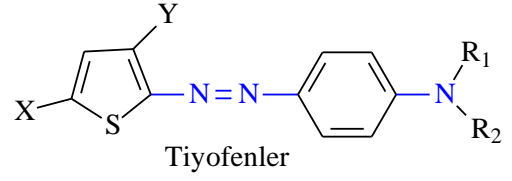
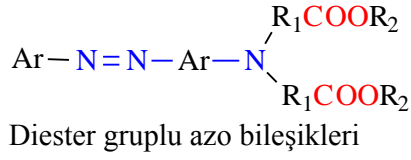
1980'lerin başlarında resmi Avrupa yıkama testleri yayınlanmıştır. Bu testte genellikle yıkanmış polyester kumaşlardan iyi sonuçlar alınması sağlayan sabun bazlı temizleyiciler yerine deterjan kullanılması şartı eklenmiştir. Eski yöntemde kullanılan sabun bazlı testte sabunun güçlü yüzey aktif özellikleri sebebiyle kumaştan ayrılan boyarmadde molekülleri yıkama çözeltisi içerisinde çözünmüş halde bulunmaktaydı. Sabun yerine kullanılan deterjan daha az yüzey aktif içermesi sayesinde boyanın kumaştan ayrılmasını sağlarken yıkama çözeltisi içerisinde çözünmesini engelleyerek lekeleme ölçümünü daha güvenilir kılmıştır.

1990'larda BS 1006 UK-TO ve ISO 105:C08 gibi yeni nesil test protokollerinin eklenmesi haslık kriterlerinin sürekli gelişmekte olduğunun bir göstergesidir (Choi ve diğ. 2000).

Bir diğer yaş haslık tipi olan ter haslığının ölçümü için insan terini simüle eden tuz ve amino asitler içeren bazı test yöntemleri oluşturulmuştur (Heir ve diğ. 1946). Vücut sıcaklığında insan teri tazeleyen asidik karakterdeyken bakteri etkisiyle bazikleşir (Ter Haslığı Alt Komitesi 1952); bu yüzden biri 5,5 diğeri 8,0 pH olmak üzere iki tip test metodu geliştirilmiştir. Dispers boyarmaddelerle boyanan polyester kumaşlardaki boya molekülleri vücut sıcaklığında kumaş içerisinde sıkı halde bulunması sebebiyle genellikle ter haslığı sonuçları iyi çıkmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda boyarmadde moleküllerine diester, tiyofen, benzodifuranon, ftalimit ve florosülfonil gibi kolay yıkanabilir grupları eklenerek yaş haslıkların iyileştirildiği görülmüştür (Koh ve Kim 1998^{a,b}; Koh ve Greaves 2001).





2-amino tiyofen ve/veya 2-aminopirazol gibi heterosiklik aminler kullanılarak sentezlenen boyarmaddelerin iyi boya alımına ve iyileştirilmiş yaş haslığa sahip olduğunu gösteren patentler bulunmaktadır (Freeman ve Sokolowska 1999).

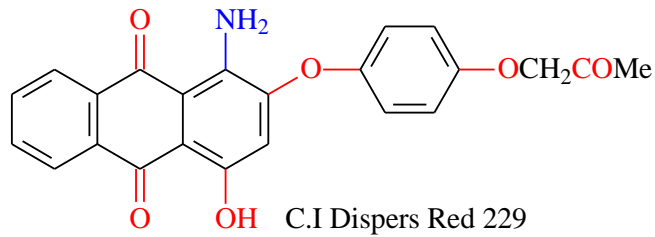
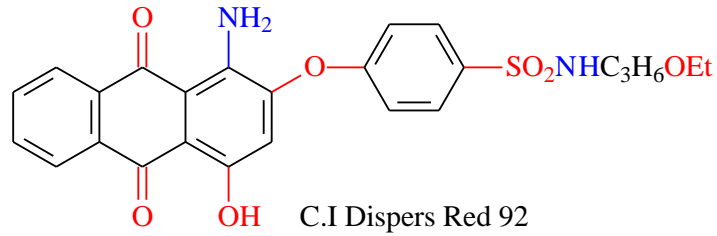
2.4.2.2 Süblimleşme Haslığı

Süblimleşme haslığı bitim işlemleri sırasında ısı işlem uygulanması sebebiyle dispers boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşlar için önemli bir kriterdir. Bu yüzden kullanılacak dispers boyarmaddeler molekül ağırlığı küçük noniyonik yapılar olmalıdır. Bu tip yapılara sahip olmaları sebebiyle buhar basınçları yüksektir ve fiksaj aşamasında ütöleme gibi ısı işleme maruz kaldıklarında süblimleşerek ekipmanın veya diğer kumaşların kirlenmesine sebep olabilirler(Gordon ve Gregory 1983). Kullanılan boyarmaddenin büyüklüğü ve/veya polaritesindeki artış difüzyon hızını azaltarak süblimleşme haslığını iyileştirir. Benzer bir durum boyama sırasında da oluşmaktadır. Azalan difüzyon katsayısı düşük boya alımına sebep olur. Bu sebeple hidrofobluktan, buna bağlı olarak da elyaf afinitesinde azalmadan ve polariteden ödün vererek bir seçim yapmak gerekmektedir. Bu özelliği sebebiyle dispers boyarmaddeler mükemmel boyama özellikleri ve zayıf süblimleşme haslığına sahip A sınıf boyarmaddelerden mükemmel süblimleşme haslığı ve zayıf boyama özelliklerine sahip D sınıfı boyarmaddelere doğru sınıflandırılmaktadır (Nunn 1979).

Molekül kütlesinin artırılmasının süblimleşme haslığını arttırmak adına olumlu etkisi bulunmaktadır. Donör halka üzerine 2-asetilamido grubu eklenmesi polariteyi artırarak süblimleşme haslığını iyileştirir (Gordon ve Gregory 1983).

Genellikle azo grubunda yapılan değişikliklerin haslık üzerinde ciddi bir etkisi bulunmamaktadır. Karbosiklik halkanın heterosiklik halkayla yer değiştirmesi ya da heterosiklik halkada yapılan değişiklikler haslığı iyileştirebilir (Peters ve Cheung 1985).

Antrakininon halkasına hidrofobik grup eklenmesi ya da molekül büyüklüğünün artırılması süblimleşme haslığını iyileştirebilir. Bu duruma örnek olarak C.I Disperse Red 60'nin orta süblimleşme haslıklarının iyileştirilmesi için tasarlanan C.I. Disperse Red 92 ve C.I. Disperse Red 229 verilebilir (Hauser 2011).



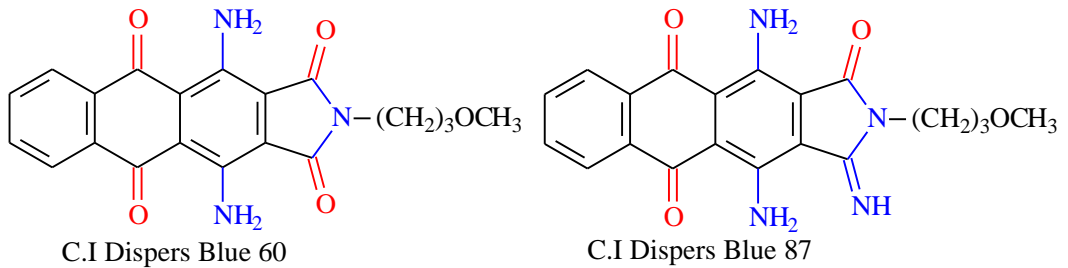
2.4.2.3 Işık Haslığı

Birçok boyarmadde uzun süre gün ışığına maruz kaldığında solma eğilimi göstermektedir; ışıkla solma tekstil endüstrisinde iyi bilinen teknolojik bir fenomendir (Zollinger 2003). Boyarmaddenin kimyasal yapısıyla ışık haslığı değerinin arasında yakın bir ilişki bulunmamaktadır ancak bazı faktörlerle arasında ilişki kurmak mümkündür. Giles ve McKay (1963)'a göre boyarmadde molekülünün doğal ışık stabilitesi genel olarak kromofor merkeze bağlıdır ancak bağlanan süstitüentlere bağlı olarak haslık değerleri ciddi olarak değişebilir. Genellikle

elyafın içerisindeki boyarmadde miktarı arttıkça ışık haslığı değerleri de artmaktadır. Atmosferdeki nem miktarının solma üzerinde belirgin bir etkisi bulunmaktadır. Gelen radyasyonun dalga boyu dağılımı solma süreci için önemlidir. Her absorpsiyon solma sürecinin başlamasında eşit oranda etkili değildir.

Yapılan bir araştırmaya göre ticari dispers boyarmaddelerle boyanmış polyester, naylon, diasetat ve triasetat kumaşlar arasında polyester en yüksek ışık haslığına sahip elyaf olmuştur. Polyester liflerini sırasıyla diasetat, triasetat ve naylon takip etmektedir. Molekül yapılarına göre inceleme gerçekleştirildiğinde *o*-nitro grubuna sahip boyarmaddelerin en düşük haslığa sahip olduğu görülmüştür. Araştırmacılar bu durumu nitro grubundaki oksijen atomu üzerindeki negatif yüke bağlamaktadırlar. Oksijen üzerindeki negatif yük, azo grubuna yakın olması sebebiyle delokalize olamamakta ve fotolitik parçalanmaya eğilimli olmaktadır (Mehta ve Peters 1981). 4-aminobenzende amino gruplarına β -siyanoetil grubu eklenmesi veya *o*-açillemeyle çeşitlendirilmesi polyester için ışık haslığının artırılmasını sağlamaktadır (Kassim ve Peters 1973).

-NHCOPh gibi elektron verici gruplara sahip antrakinon dispers boyarmaddelerin daha fazla solma eğiliminde olduğu görülmüştür. 1,4-diamino antrakinona β -pozisyonundan heterosiklik yapıların eklenmesi ışık haslıklarını iyileştirmektedir. DuPont ve BASF tarafından 1955 yılında üretilen C.I. Dispers Blue 60 ve C.I. Dispers Blue 87 içerdiği imid gruplarının elektron çekici etkisi sayesinde mükemmel ışık haslığına sahiptir (Dawson 1983).



2.5 Polyester Lifleri

"Polyester" terimi, polimerin ana zincirlerinde ester grupları içeren polimerik malzemeler için kullanılır. Her ester grubu içeren polimer polyester olarak

adlandırılmaz. Örneğin poli(vinil asetat) ve poli(metil metakrilat) gibi makromoleküllerin yan zincirlerindeki ester gruplarına sahip polimerler bu sınıfın dışındadır. "Polyester" terimi, dikarboksilik asitler ve diollerden türetilen ürünler için geçerlidir ancak bu terim dikarboksilik asitlerin türevleriyle sınırlı değildir. Üretim için zamanda fosfonik, sülfonik veya fosforik asitler gibi diğer asitler de kullanılabilir.

Lineer aromatik ticari polyesterler, polyester ana zincirinde bulunan aromatik kısmın tipine göre ikiye ayrılır. Bunlar (i) ftalatlar ve (ii) naftalatlardır. Polietilen tereftalat (PET), politrimetilen tereftalat (PTT), polibütülen tereftalat (PBT) ftalat grubuna aittir, çünkü bu polyesterler saflaştırılmış tereftalik asitten (PTA) (veya) dimetil tereftalattan (DMT) türetilmiştir. Polietilen izoftalat (PEİ) de ftalat grubuna aittir ve izoftalik asitten (İPA) (veya) dimetil izoftalattan (DMİ) türetilmiştir.

Polietilen naftalat (PEN), politrimetilen naftalat (PTN) ve polibütülen naftalat (PBN), naftalat grubuna aittir. Bu polimerler 2,6-naftalin dikarboksilik asitten (NDA) (veya) dimetil-2,6-naftalen dikarboksilattan (NDC) türetilmiştir.

Ticari anlamda en önemli polyester polietilen tereftalattır (PET) ancak politrimetilen tereftalat (PTT), polibütülen tereftalat (PBT), polisikloheksandimetilen tereftalat (PCT), polietilen naftalat (PEN) polietilen furanoat (PEF) gibi lifler PET'e alternatif olarak piyasada kullanılmaktadır.


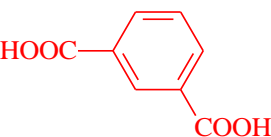
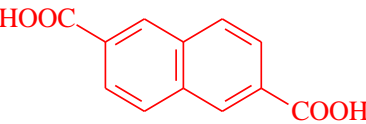
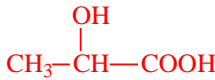
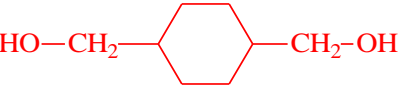
Polyester veya kopolyester yapımında kullanılan çeşitli dikarboksilik asitler ve diollerin kimyasal yapıları Tablo 2.1'de verilmiştir (Deopura, 2008).

Antik çağlardan beri, doğal polyesterler insanlık tarafından kullanılmaktadır. Lak böceği tarafından salgılanan ve doğal polyester olan gomalak, Antik Mısır'da mumyalama amacıyla kullanılıyordu. Berzelius tartarik asit ve gliserolü reaksiyona sokarak bilinen ilk polyesteri sentezlemiştir (Scheirs ve Long 2005).

Polyesterler başlangıçta kaplama uygulamaları için geliştirilmiş olup 'alkit reçineleri' olarak bilinmekteydi. "Alkit" terimi, "alkol" kelimesinin ilk kısmı ile "asit" kelimesinin son kısmının birleştirilmesiyle türetilmiştir. Alkit reçinesi ilk olarak ABD'deki General Electric Co. tarafından Glyptal ticari adıyla pazarlanmıştır (Kienle ve Hovey 1929).

Gliptaller, gliserol, ftalik anhidritle keten tohumu yağı, soya fasulyesi yağı, susuz hint yağı ve tung yağı gibi çeşitli yağların yağ asitlerini içeren uzun süreli yoğunlaştırma reaksiyonlarıyla üretilmiştir.

Tablo 2.1: Polyester üretiminde kullanılan kimyasallar ve yapıları

Dikarboksilik asit / Diol	Kimyasal Yapı
Tereftalik asit	
İzoftalik asit	
Naftalin-2,6-dikarboksilli asit	
Laktik asit	
Monoetilen glikol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
1,3-Propan diol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
1,4-Bütan diol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
1,4-Sikloheksan dimetanol	

Doymamış polyesterler daha sonra elyaf takviyeli kompozitlerin laminasyon reçineleri olarak kullanılmıştır. Bu reçineler, ftalik anhidrit, İPA, adipik asit, maleik anhidrit ve MEG, PDO, DEG gibi bir glükolle polikondenzasyon reaksiyonlarıyla üretilmektedir. Bu reçineler, metil etil keton peroksit ve kobalt (veya) bakır naftenat (veya) oktanoat kullanılarak oda sıcaklığında sertleştirilebilir. Alternatif olarak benzoil peroksit ve *N,N*-dimetil anilin de kullanılabilir.

İlk polyester elyafı W.H. Carothers ve ekibi tarafından DuPont laboratuvarlarında sentezlenmiştir (Carothers ve Arvin 1929). 1930 yılında J.W. Hill oktadekandioik asitin propan-1,3-diolla kondenzasyonu ile molekül ağırlığı yaklaşık

12000 olan ve lif çekimi yapılabilen polyester sentezlemeyi başarmıştır. Bu başarının ardından Carothers ve ekibi de lif haline getirilebilen başka polyesterler sentezlemeyi başarmıştır ancak hepsi alifatik monomerlerden üretildiği için erime noktaları tekstilde üretiminde kullanıma uygun olmamıştır. Ayrıca elde edilen polyesterlerin bir diğer olumsuz özelliği de çoğunun kuru temizleme çözücülerinde çözünmesiydi (Wardman 2015).

Carothers'ın çalışmaları İngiltere'deki Calico Printers Association'da çalışan J.R. Whinfield'in ilgisini çekmiş ve İkinci Dünya Savaşı sırasında J.T. Dickson'la polyester sentezleme amacıyla bir çalışma programı başlatmıştır. 1941 yılında etilen glikol ve tereftalik asit kullanımıyla elyaf oluşumuna uygun bir polyester sentezlemeyi başarmışlardır. Sentezlenen bu polyester sentetik liflerin tekstilde kullanımı konusunda devrim yaratan PET'tir. Elyafın ileri geliştirme aşamaları 1943 yılında Imperial Chemical Industries (ICI)'de ve 1944 yılında Amerika'da DuPont tarafından gerçekleştirilmiştir.

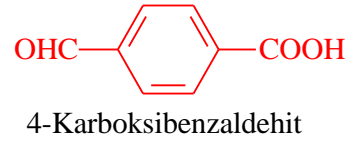
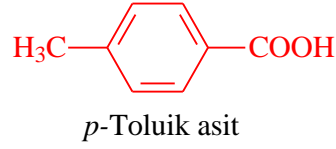
1945 yılında İkinci Dünya Savaşı'nın sonlanmasının ardından DuPont polyesterin Amerika üretim haklarını alırken ICI dünyanın geri kalan kısımları için üretim hakkını almıştır. ICI ürününü Terylene olarak piyasaya sunarken; DuPont ise 1951'e kadar 'Lif V' olarak adlandırmış, bu tarihten sonra da Dacron olarak adlandırarak piyasaya sürmüştür. Hem ICI hem de DuPont'un ürünleri çok başarılı olmuş, 1970'lerin ortasından itibaren PET üretimi poliamit üretimini geride bırakmıştır. Günümüzde PET lifleri sentetik lif endüstrisini domine eden en önemli elyaftır (Wardman 2015). Dikarboksilik asitler ve dioller değiştirilerek çok sayıda polyester ve kopolyester hazırlanabilmektedir ancak az sayıda ticarileştirilen polyester bulunmaktadır (Deopura 2008).

2.5.1 Polyesterin Monomerlerinin Eldesi

2.5.1.1 Tereftalik Asit

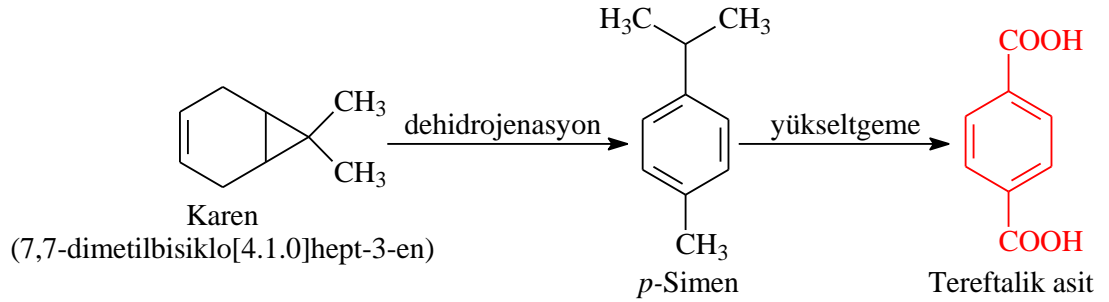
Tereftalik asit; ticari olarak asetik asit içerisinde *p*-ksilen'in kobalt ve mangan katalizörlüğünde yükseltgenmesiyle üretilir (Deopura 2008). *p*-Ksilen

yükseltendiğinde çözeltide çöker ancak elde edilen ürün *p*-toluik asit ve 4-karboksi benzaldehit gibi safsızlıklar içerir. Tereftalik asit, içerdiği bu safsızlıklar giderilmeden polyester üretiminde kullanıldığında elde edilen polyesterin kalitesi düşük olmaktadır.



Safsızlık içeren tereftalik asit basınç altında kızgın su içerisinde çözülerek soy metal gibi indirgeme katalizörleri varlığında hidrojenle reaksiyona sokulur. Bu reaksiyon sonucunda 4-karboksi benzaldehit *p*-toluik asite indirgenir ve yavaş yavaş soğutulan çözeltide tereftalik asit kristallendirilerek ortamdaki uzaklaştırılır.

Tereftalik asit eldesi için alternatif bir yöntem de bazı ağaçlardan elde edilebilen karene (carene) (7,7-dimetilbisiklo[4.1.0]hept-3-en) bileşiğinin *p*-simene dönüştürülmesi üzerinden yürütülür. Karenden üretilen *p*-simen yükseltgenerek tereftalik asit elde edilir (Deopura 2008).



2.5.1.2 Dimetil Tereftalat

Dimetil tereftalat PET üretiminden ziyade PBT üretiminde kullanılmaktadır. Tereftalik asitin yüksek basınç altında metanolla esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Elde edilen ester vakum altında damıtılıp metanolla kristallendirilmesiyle saflaştırılır.

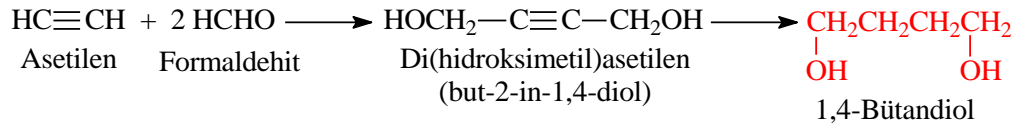
2.5.1.3 Etilen Glikol (Etan-1,2-Diol)

Etilen glikol etilenden iki basamakta sentezlenmektedir. İlk basamakta etilen 350 °C'de havayla yükseltgenerek etilen oksit oluşturulur. Suyula muamele edilen etilen oksit, etilen glikolü oluşturur (Deopura 2008).

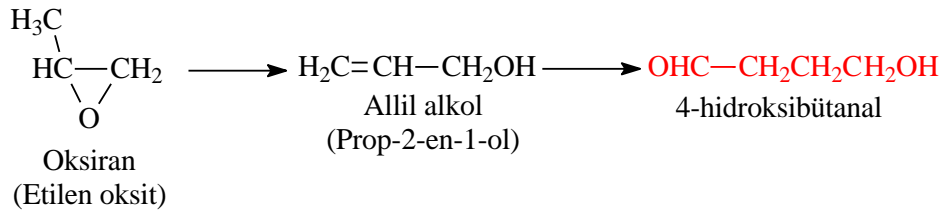
Etilen glikol geçmişte antifriz kullanımı için en önemli bileşendir. Daha az toksik olması sebebiyle yerini zamanla propilen glikole bırakmıştır.

2.5.1.4 Bütan-1,4-Diol

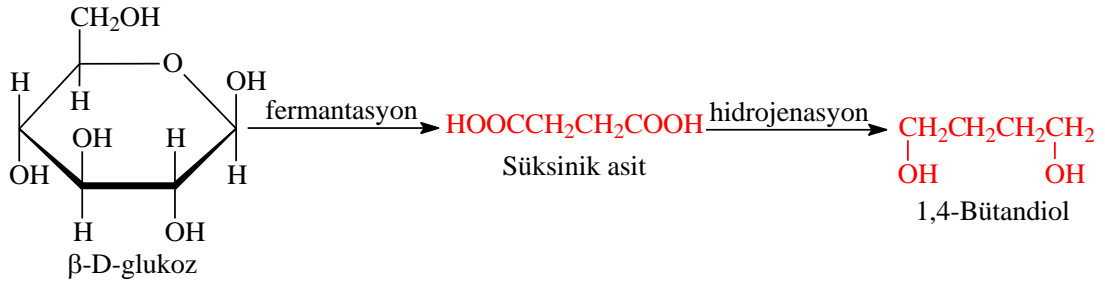
Bütan-1,4-diol için gerekli ana bileşen formaldehitten sentezlenen asetilen türevidir.



İlk basamak bizmut ve bakır asetilenür karışımıyla katalizlenerek gerçekleştirilir (Deopura 2008). Sonraki basamakta yapılan indirgenmede Ranay nikel katalizörüyle de gerçekleştirilebilir. Başka bir bütan-1,4-diol üretim alternatifi propilen oksitin allil alkole dönüştürülmesiyle elde edilen allil alkolün rodyum bazlı bir katalizörle 4-hidroksibütanale dönüştürülmesi ve son olarak da 4-hidroksi bütanalın indirgenmesiyle eldesidir.

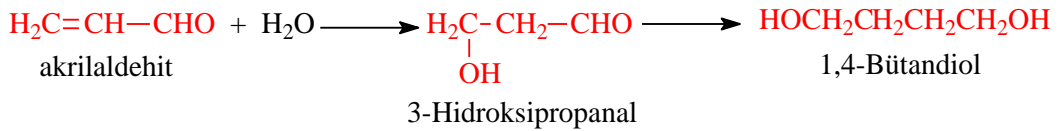


Bir diğer yolsa β-D-glikozun fermantasyonu sonucu elde edilen süksinik asitin indirgenmesidir (Deopura 2008).



2.5.1.5 Propan-1,3-Diol

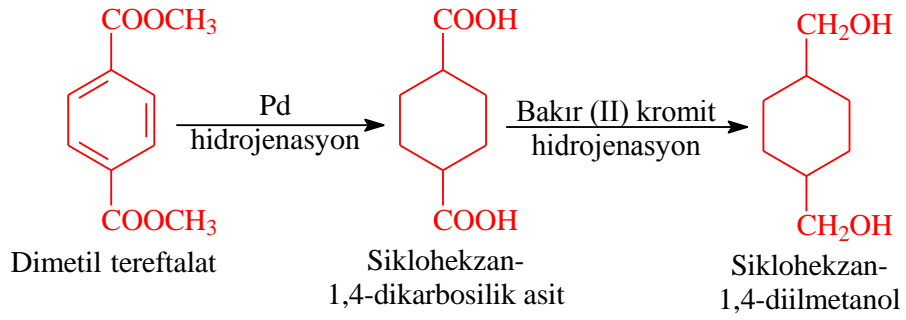
Propan-1,3-diol basınç altında propenale (akrolein) su katılmasıyla elde edilen 3-hidroksi propanolün Ranay-Nikel katalizörlüğünde indirgenmesiyle elde edilebilir. Ancak bu yöntemle saflığı düşüren dimerleşmiş propenal yan ürünleri de açığa çıkmaktadır. Propan-1,3-diolün sentezi için alternatif yol etilen oksitin hidroformillenmesidir (Deopura 2008).



Fermentasyon işlemi de propan-1,3-diol sentezinin ekonomik bir alternatifidir. Çoğunlukla glikozdan oluşan mısır şekeri uygun mayalarla gliserole (propan-1,2,3-triol) dönüştürülür. Sonra bu bileşik çeşitli bakterilerle propan-1,3-diole dönüştürülebilir (Deopura 2008).

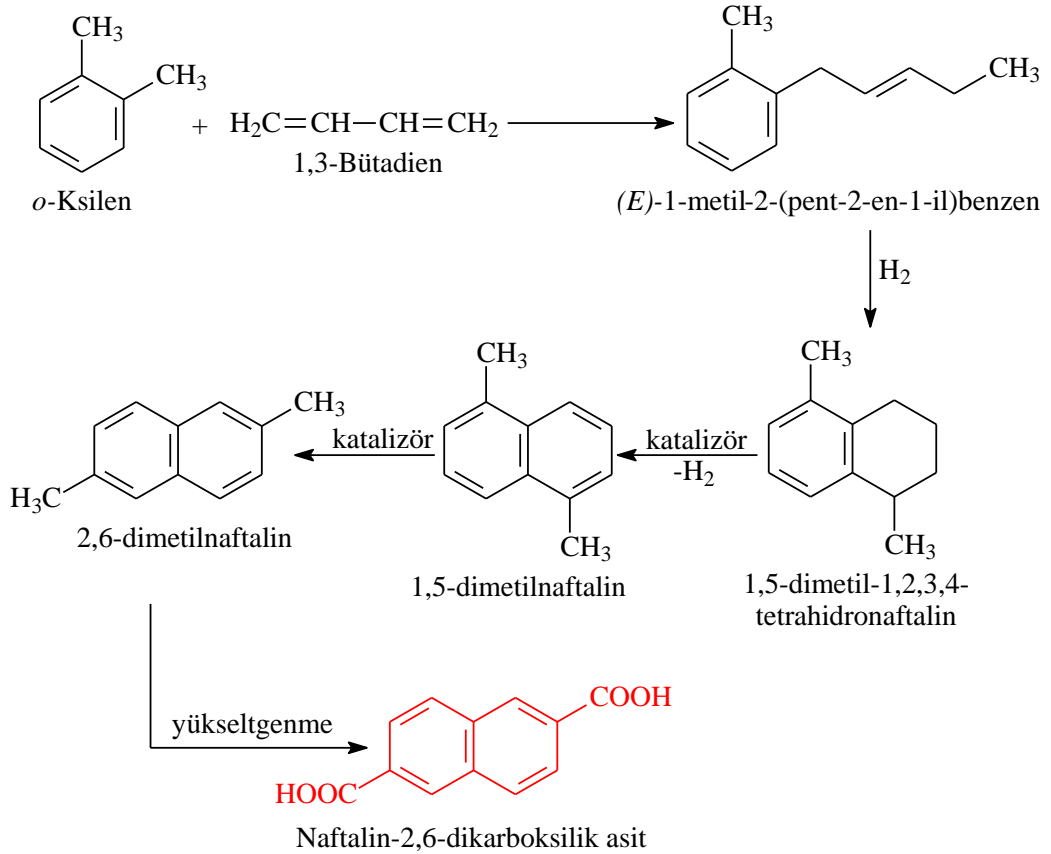
2.5.1.6 Sikloheksandimetanol

Sikloheksandimetanol, dimetil tereftalatın paladyum katalizörlüğünde indirgenmesiyle elde edilen sikloheksan-1,4-karboksilatın bakır (II) kromit ($\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$) katalizörüyle dönüştürülmesi yoluyla elde edilmektedir (Deopura 2008). Monomer ürün *cis* ve *trans* izomerleri halinde bulunmaktadır. Ticari PCT elyafı için gerekli olan *cis* / *trans* izomer oranı 1/2'dir.

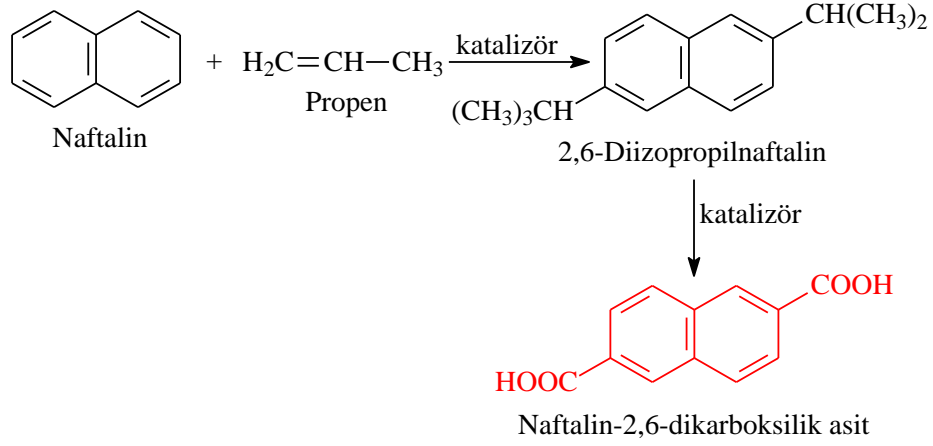


2.5.1.7 Naftalin-2,6-Dikarboksilik Asit

Naftalin-2,6-dikarboksilli asit, *o*-ksilen ve 1,3-bütadienden sentezlenebilir (Deopura 2008).



Alternatif olarak naftalin ve propenden de sentezlemek de mümkündür (Deopura 2008).

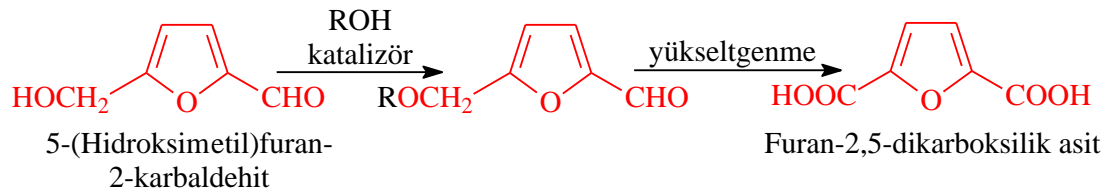


2.5.1.8 Dimetilnaftalin-2,6-Dikarboksilat

Dimetilnaftalin-2,6-dikarboksilat, naftalin-2,6-dikarboksilli asitten dimetil tereftalatın sentezine benzer yolla sentezlenebilir.

2.5.1.9 Furan-2,5-Dikarboksilik Asit

Furan-2,5-dikarboksilli asit mısır şurubu gibi doğal karbonhidrat kaynaklarından elde edilen 5-hidroksimetil furfuralden sentezlenebilir. Bu madde bir alkolle reaksiyona girerek alkoksimetil furfuralı oluşturur. Alkoksimetil furfural yükseltgenerek furan-2,5-dikarboksilli asit elde edilebilir (Deopura 2008).



2.5.2 Polyesterlerin Polimerizasyon Yöntemleri

Polyesterin polimerleştirilmesi için çeşitli yollar kullanılabilir.

i. Kondenzasyon Polimerizasyonu: Polyester, dikarboksilli asitler veya bu asitlerin diesterleriyle diollerin kondenzasyon polimerizasyonu ile oluşturulmaktadır. Kullanılan reaktanta göre yan ürünler su veya metanol olmaktadır. Diasit kullanımıyla oluşan yan ürün suyken; diester kullanımıyla metanol oluşur. Bu reaksiyonu katalizlemek için antimon, germanyum, titanyum, alüminyum bazlı katalizörler kullanılır. Antimon bazlı katalizörler 300 ppm dozajında kullanılırken; titanyum bazlı katalizörlerde bu miktar 20 ppm'dir. Titanyum bazlı katalizörlerin kullanımı sonucu elde edilen polyesterlerde daha az katalizör kalıntısı bulunur. Susuz tetrahidrofuranda dimetil tereftalat ve diollerin transesterifikasyonu ile aromatik polyester eldesi için *Bacillus Licheniformis*'den elde edilen proteaz enzimleri de katalizör olarak kullanılmaktadır.

ii. Halka Açma Polimerizasyonu: Jerome & Teyssie ve Penczek & Slomkowski çalışmalarında halkalı oligomerleri kullanarak düşük sıcaklıklarda halka açma polimerizasyonu reaksiyonunu gerçekleştirmeyi başarmışlardır (Allen ve Bevington 1989). Kondenzasyon polimerizasyonundan farklı olarak bu yöntemle elde edilen polimerde yan ürün oluşmamaktadır ve 100000'den büyük molekül ağırlığına sahip polimer elde edilebilir. Bu yöntemle PET ve PBT elde etmek mümkündür. Bu yöntemin dezavantajı katalizör ve solvent kullanılması gereken halkalı oligomerlerin oluşturulması aşamasıdır.

iii. Katılma Polimerizasyonu: Polyesterler, diepoksitlerin diasitlere katılma polimerizasyonu ile da üretilebilir (Madec ve Marechal 1985). Bu reaksiyon için aminler, kuarterner amonyum tuzları, antimon trioksit, antimon pentaklorür, trifenil arsin katalizör olarak kullanılabilir. Katılma polimerizasyonunun en önemli dezavantajı bu reaksiyona eşlik eden ve ana reaksiyon verimini düşüren çeşitli yan reaksiyonların bulunmasıdır. Bu durum lineer polyester üretimini olumsuz etkilemektedir. Bu yan reaksiyonlara bir örnek olarak epoksi halkasının suyla açılarak karboksil uçlu gruplar veya epoksi halkasıyla reaksiyona girebilecek hidroksil gruplarının oluşması verilebilir.

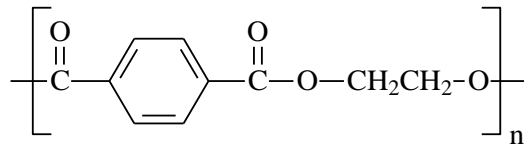
iv. Geri Dönüşüm: Polyester fiziksel ya da kimyasal metotlarla geri dönüştürülerek tekrar üretilebilir. Fiziksel metotta tüketicilerden toplanan polyester granülleri doğrudan eritme işlemiyle veya bir ekstrüderde eritilerek cips haline getirilerek yeniden kullanılabilir. Kimyasal geri dönüşüm PET'in içerisinde bulunan

kullanım kaynaklı kirliliklerin uzaklaştırılabilmesi sebebiyle daha etkin bir geri dönüşümdür. Kimyasal geri dönüşüm metodunda yüksek basınç ve sıcaklık altında sodyum hidroksit çözeltisi ya da nitrik asit ve sülfürik asit gibi inorganik asitlerin kullanımıyla gerçekleştirilen hidroliz yöntemi (Pitat 1959), katalizör, yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve bol miktarda metanol kullanılarak gerçekleştirilen metanoliz yöntemi (Anonim 1959) veya yüksek sıcaklık altında bol miktarda mono etilen glikol gibi glikoller kullanılarak gerçekleştirilen glikoliz yöntemi (MacDowell 1965) tercih edilmektedir.

2.5.3 Polyester Çeşitleri

2.5.3.1 Polietilen Tereftalat (PET)

Ticari anlamda en önemli aromatik polyester PET'tir. Bu kimyasalın diğer adları, polietilen glikol tereftalat ve etilen tereftalik asit etilen glikol polyesteridir. PET, ısı ve kimyasal dayanımı yüksektir. Asitler, bazlar, yağlar ve bazı solventlere karşı dayanıklı olan polyester beyaz ya da açık krem renge sahip bir materyaldir. Monomer molekül ağırlığı 192 olan PET'in kimyasal yapısı Şekil 2.31'deki gibidir;



Şekil 2.32: Polietilen tereftalatın kimyasal yapısı

PET mineral asitlerin birçoğuna karşı dayanıklıdır ancak derişik sülfürik asit PET'i çözer. Polyesterler, geleneksel ağartıcılara, temizleme solventlerine ve yüzey aktif maddelere karşı mükemmel direnç gösterir. Bu direnç moleküllerin oryantasyonuna bağlıdır. Kuvvetli bazlar lif yüzeyinin çözünmesine sebep olurken; amonyak ve metil amin gibi zayıf organik bazlar liflerin amorf bölgelerine nüfuz eder.

İç viskozite (İ.V.), moleküler ağırlığın bir ölçüsüdür ve PET'in kullanım alanını belirler. PET reçinesinin iç viskozitesini belirlemek için *o*-klorfenol, 60:40 fenol/tetrakloreten ve 50:50 fenol/1,2-diklorbenzen gibi çözücüler kullanılır. 0.40, 0.63, 0.72 ve 1.0 dL/g İ.V. değerleri, sırasıyla 10000, 18000, 24000 ve 40000 g/mol ortalama moleküler ağırlıkların sayısına karşılık gelir. Elyaf tipleri için tavsiye edilen İ.V. değerleri Tablo 2.2'deki gibidir (Deopura,2008)

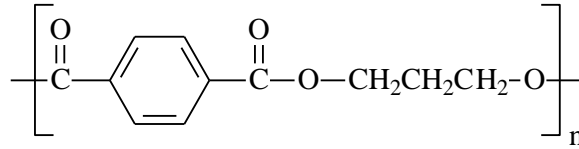
Tablo 2.2: Elyaf tipleri için tavsiye edilen İ.V. değerleri

Elyaf/İplik Tipi	İ.V. Değeri(dL/g)
Düşük boncuklanan ştapel elyaf	0,40 – 0,50
Yün tipi elyaf	0,58 – 0,63
Pamuk tipi elyaf	0,59 – 0,64
Halı elyafı	0,60
Yüksek mukavemetli pamuk tipi elyaf	0,62 – 0,70
Teknik iplik	0,72 – 0,90

PET'in doğal liflere oranla daha iyi boyutsal stabiliteye sahip olması, yüksek kırılma dayanımına sahip olması ve iyi tuşeye sahip olması gibi özellikleri sentetik liflerin tekstil anlamında daha geniş kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. PET'in kullanım alanının artmasını destekleyen diğer özellikleri, ısı ve ışık direncinin yüksek olması ve yüksek mukavemete sahip olmasıdır. PET gibi sentetik liflerin düşük nem çekme özelliği sayesinde kolay kuruması, yıkama direncinin kabul edilebilir seviyede iyi olması, bakteri ve mikroplara karşı dayanıklı olması gibi özellikleri sentetik liflerin tekstilde kullanımını arttırmıştır.

2.5.3.2 Politrimetilen Tereftalat (PTT)

Politrimetilen tereftalat (PTT) polipropilen tereftalat (PPT) adıyla bilinen bir elyaftır ancak PPT kısaltması molekül içerisindeki glikol kısmının yapısının dallanmış 1,2-propan diolden mi yoksa düz zincirli 1,3-propan diolden mi geldiğini açıklamaması sebebiyle PTT kısaltması daha çok tercih edilmektedir. Bu polimerin monomer molekül ağırlığı 206'dır. PTT'nin kimyasal yapısı Şekil 2.32'deki gibidir:



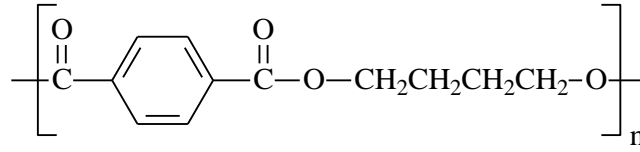
Şekil 2.32: Politetrametilen tereftalatın kimyasal yapısı

PTT ilk olarak Whinfield ve Dickson tarafından 1941 yılında sentezlenmiş ticari boyutta kullanımı son yıllara kadar gerçekleşmemiştir (Whinfield ve Dickson 1946). Shell ve DuPont tarafından üretilen PTT elyafının ticari isimleri sırasıyla Corterra ve Sorona'dır. PTT reçinesini Amerika dışında ilk üreten firma Futura Polyesters Limited'dir (Deopura 2008).

PTT'nin naylona benzer gerilme geri kazanım özelliği onu tekstil uygulamaları için iyi bir aday yapmaktadır. Diğer polyesterlerle karşılaştırıldığında elastik çekme geri kazanım özellikleri hem PBT hem de PET'ten daha iyidir (Ward 1976). PTT hekzaflorizopropanol veya triflorasetik asit/diklormetan (1:1) gibi kuvvetli solventler harici solventlerde çözünmemektedir; ancak 110°C'ye ısıtıldığında fenol/tetraklor etan (60:40) karışımında çözünebilir (Chuah 2001). Tek sayıda metilen grubu içeren aromatik polyesterlerin kristallenmesinin zor olduğuna dair olan genel kanının aksine PTT hızlı kristallenen bir aromatik polyesterdir. DSC ölçümlerine göre erime noktası 237°C (Pyda ve diğ. 1998), camsı geçiş sıcaklığı 37–45°C olarak ölçülmüştür. (Pyda ve diğ. 1998; Gonzalez ve diğ. 1988). Elyaf üretimi için kullanılan peletlerin İV değeri 0,92 dL/g olup buna karşılık gelen moleküler ağırlığı 48700'dür. PTT de PET gibi hidrolize karşı hassastır ve işlem görmeden önce iyi kurutulmalıdır.

2.5.3.3 Polibütülen Tereftalat (PBT)

Diğer adları politetrametilen tereftalat ve 4GT olan polibütülen tereftalat (PBT) aromatik yapılı bir polyesterlerdir. 1,4-Bütandiolle (BDO) tereftalik asit ya da dimetil tereftalatın kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Monomerinin molekül ağırlığı 220'dir. 1960'ın sonlarına doğru Celanese tarafından piyasaya sürülen bu elyafın kimyasal yapısı Şekil 2.33'deki gibidir:



Şekil 2.33: Polibütülen tereftalatın kimyasal yapısı

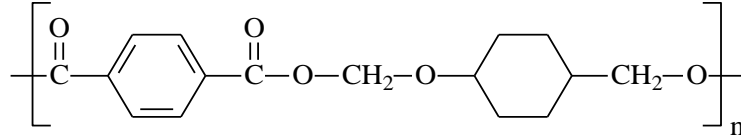
PBT kimyasal özellik anlamında PET'ten çok farklı değildir. İki polimer arasındaki temel farklılıklar PBT'nin yüksek kristallenme oranı ve düşük erime noktasıdır. PBT elyafı Celanex ticari adıyla Zimmer ve Ticona tarafından üretilmiştir. PBT reçinesi hızlı kristallenme, iyi çözücü direnci ve mekanik özelliklere sahip olma, birbirine yakın erime noktaları gibi özellikleri bakımından naylon 6 reçinesine benzemektedir. PBT'nin naylon 6'ya göre daha az nem çeker, lekelenmeye daha dirençlidir ve pigmentlerle boyanabilir.

PBT, iyi aşınma ve solvent direncine, yüksek ısı direncine sahiptir. İyi uzama özelliği olan bu elyaf, yüksek mukavemete sahiptir. Parlaklığı kabul edilebilir seviyede olan PBT iyi derecede doğal kayganlık gösterir. Amorf bölge yoğunluğu 1,265 g/ml kristalin bölge yoğunluğu 1,395 g/ml'dir. Erime noktası 225°C, camı geçiş sıcaklığı 25°C'dir. PBT ortam sıcaklığında deterjanlara, zayıf asit ve bazlara, alifatik ve florlu hidrokarbonlara, alkollere, ketonlara karşı dirençlidir.

PBT iyi gerdirilebilme ve boyanma özellikleri sebebiyle tekstilde kullanılmaktadır. PBT lifleri diş fırçası kıllarında, halı ipliklerinde, çoraplarda, spor ve iç giyimde kullanılmaktadır. Yüksek mukavemetli ve kloro karşı iyi dirence sahip olması sebebiyle mayolarda da kullanılmaktadır.

2.5.3.4 Poli(1,4-sikloheksilen dimetilen tereftalat) (PCT)

PCT, 1,4-sikloheksandimetanol (CHDM) ve tereftalik asit ya da dimetil tereftalat kullanılarak üretilmektedir. CHDM polyester reçinesine yüksek camsı geçiş sıcaklığı, yüksek reaktivite, parlaklık, esneklik ve şeffaflık gibi özellikler kazandırır. Buna karşın CHDM kullanımı viskozitenin artmasına, solventlere karşı dayanımın azalmasına ve düşük kristallenme eğilimine neden olur. PCT'nin kimyasal yapısı Şekil 2.34'deki gibidir:



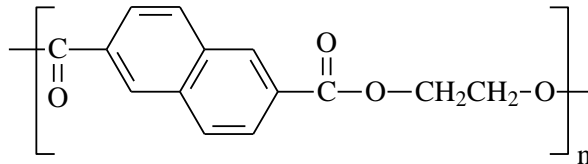
Şekil 2.34: Poli(1,4-sikloheksilen dimetilen tereftalatın kimyasal yapısı

PCT'nin yoğunluğu PET'e göre daha düşüktür (PCT: 1,23 g/ml, PET: 1,38 g/ml). Molekül yapısı itibariyle PCT doğal bir yumuşaklık sağlar. PCT'nin temizlenme ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri PET'e göre daha yüksektir. PCT'nin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları PET'e göre daha yüksektir (PCT: 290/250 °C ve PET: 88/80 °C).

PCT lifleri otoklav gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında ve filtreleme, yalıtım gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Yüksek dayanıklı yumuşaklığı nedeniyle yastık ve halılarda kullanılır. PCT'den üretilmiş kıyafetler 205°C'de zarar görmeden ütülenebilirken, PET için bu değer 145 °C'dir. PCT elyafın çekme eğilimi PET'e göre daha düşüktür (Deopura 2008).

2.5.3.5 Poli(etilen-2,6-naftalat) (PEN)

PET'e göre üç kat daha pahalı olan PEN'in kimyasal yapısı Şekil 2.35'deki gibidir:

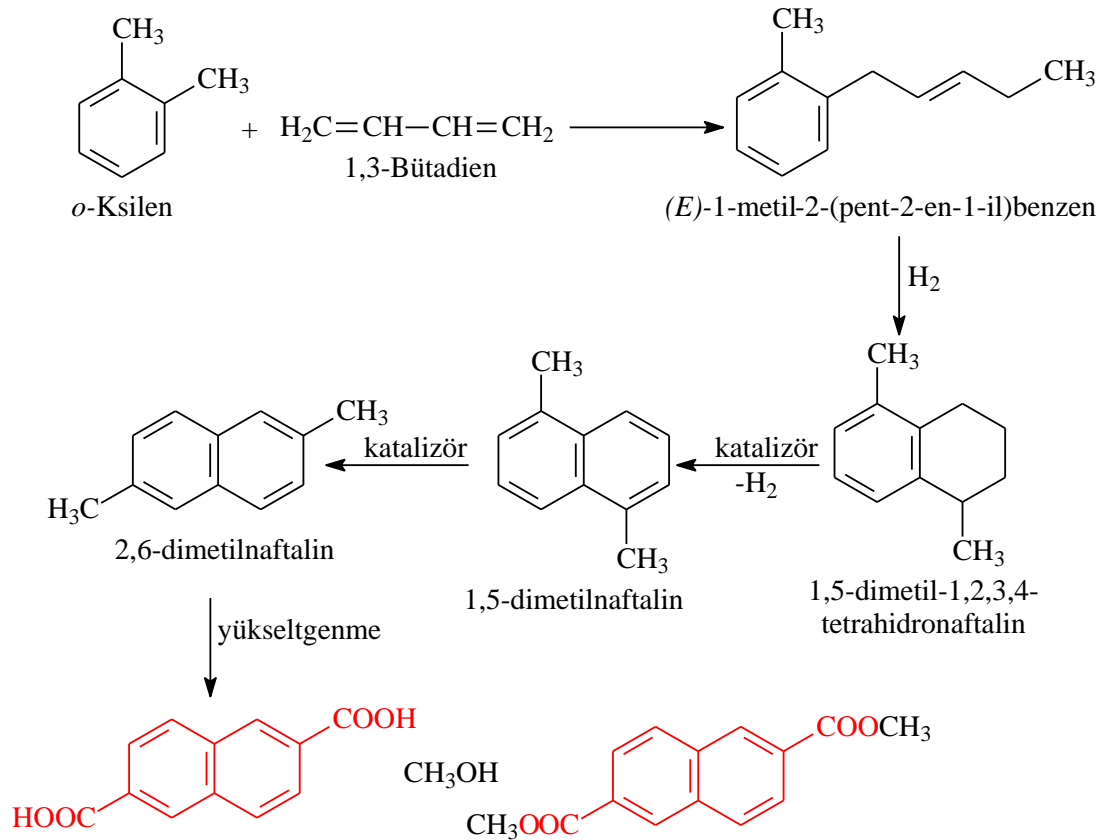


Şekil 2.35: Polietilen-2,6-naftalat'ın kimyasal yapısı

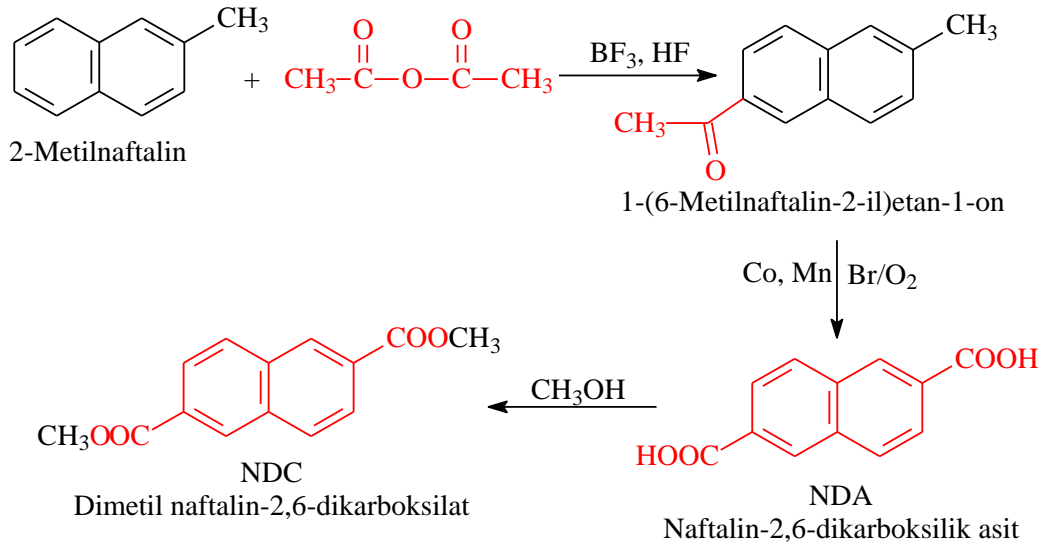
Literatürde poli(etilennaftalen-1,5-dikarboksilat) (White ve diğ. 1999), poli(etilennaftalen-1,8-dikarboksilat) (Sakai ve diğ. 1992; Yokota 1994), poli(etilennaftalen-2,7-dikarboksilat) (Khanna ve diğ. 1994; Sullivan ve Hoyt 1996) gibi polietilen naftalatlarla karşılaşmaktadır. Japon Teijin firması 1973 yılından beri kendi film üretiminde kullanmak üzere PEN'i üretmektedir. 1980'lerin sonlarına doğru Eastman Chemicals ve Goodyear PEN üretmiştir. Eastman'ın ürettiği PEN'in ticari adı 5XO iken, Goodyear'ın ürettiği PEN'in adı HP'dir. Futura Polyester Ltd. 0,45-0,85 dl/g aralığında değişen İV değerine sahip PEN üretmektedir.

Dimetil-2,6-naftalin dikarboksilat (NDC) 1996 yılından beri British Petrol tarafından ticari olarak üretilmektedir. 2,6-naftalin dikarboksilik asit (NDA) ve NDC aşağıdaki gibi çeşitli hammaddelerden (Shikkenga ve Wheaton 1989; Motoyuki ve diğ. 1999; Holzhauser ve Young 1993; Uchida ve Marumo 1989) üretilebilir:

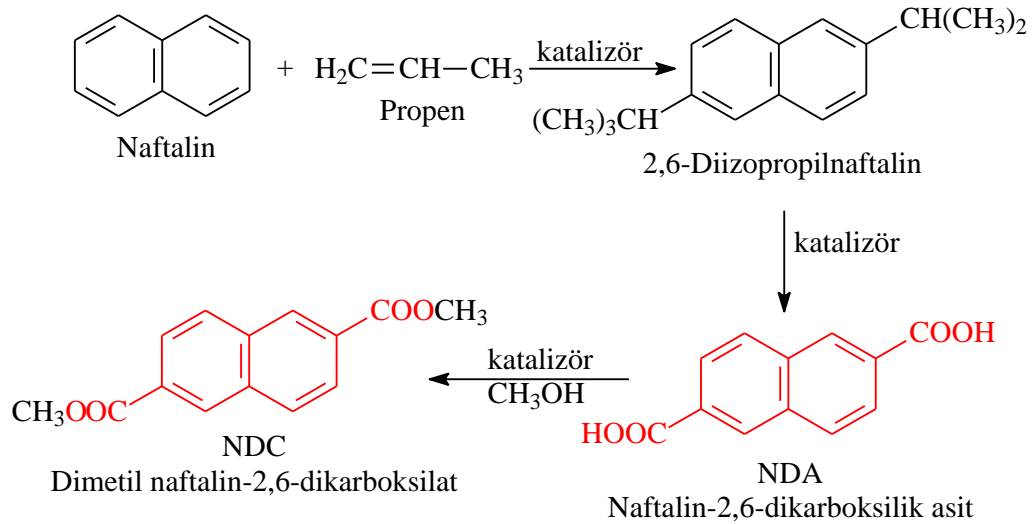
i. *o*-Ksilen ve 1,3-bütadienden:



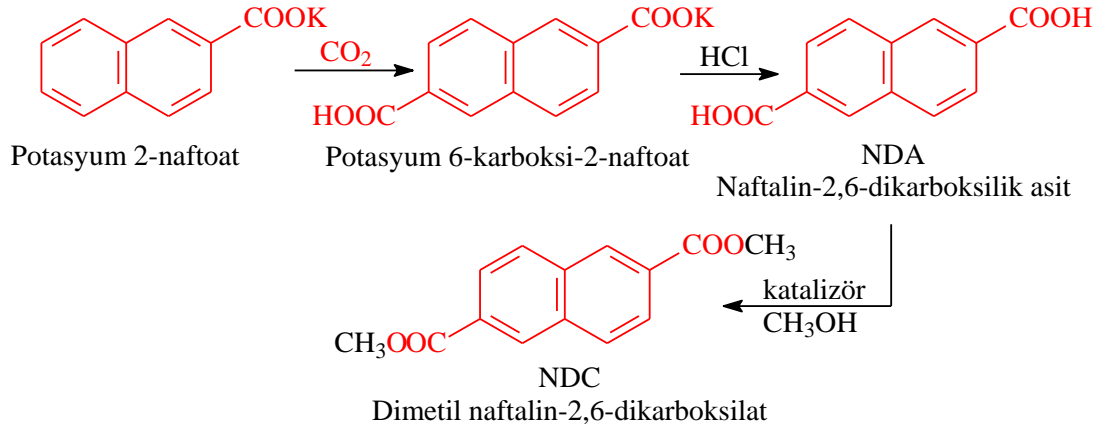
ii. β -Metil naftalin ve asetik anhidritten:



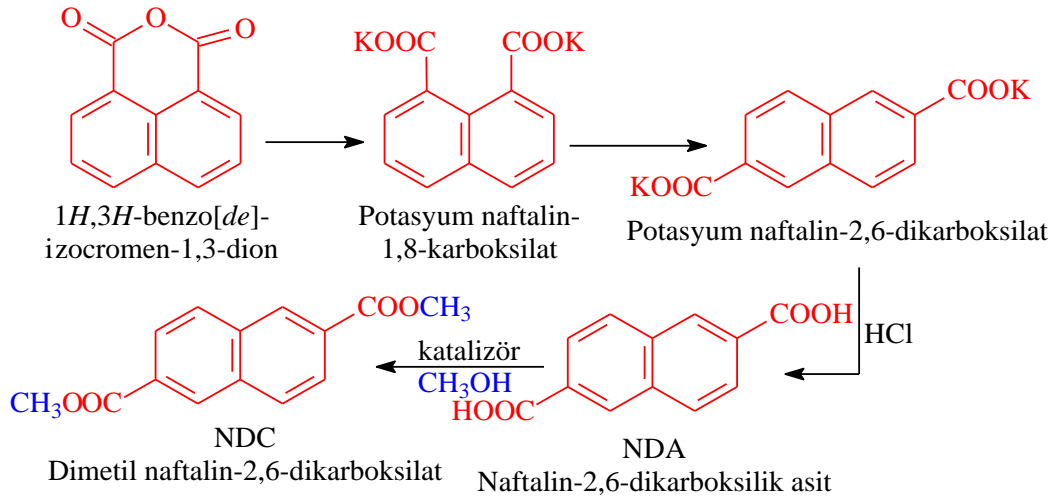
iii. Naftalin ve propilenden:



iv. Potasyum β -naftoattan:



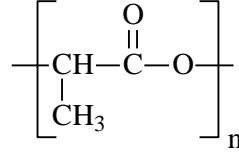
v. 1,8-Naftalik anhidritten:



PEN'in camsı geçiş sıcaklığı (121°C), erime noktası, çekme mukavemeti, elastik modülü ve kopma uzaması PET'ten yüksektir. PEN monofilamentleri, genellikle kağıt endüstrisinde kullanılır. PEN elyafı yüksek performanslı yelken üretiminde kullanılmaktadır. PEN aynı zamanda sıvı anestezi malzemelerinin saklama kaplarında da kullanılır.

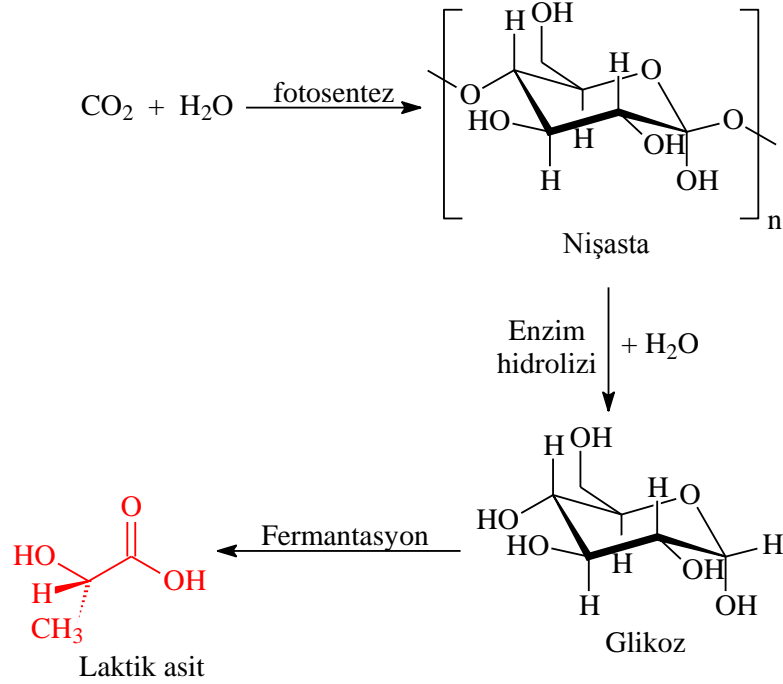
2.5.3.6 Polilaktik Asit (PLA)

DuPont firmasından Carothers 1932 yılında laktik asiti vakum altında ısıtarak PLA'yı üretmiştir. Poli(laktik asit) %100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi (Drumright 2000) ve biyobozunur olmasıyla diğer polyesterlerden ayrılmaktadır (Deopura 2008). Laktik asit monomerinden üretilen PLA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.36'deki gibidir:

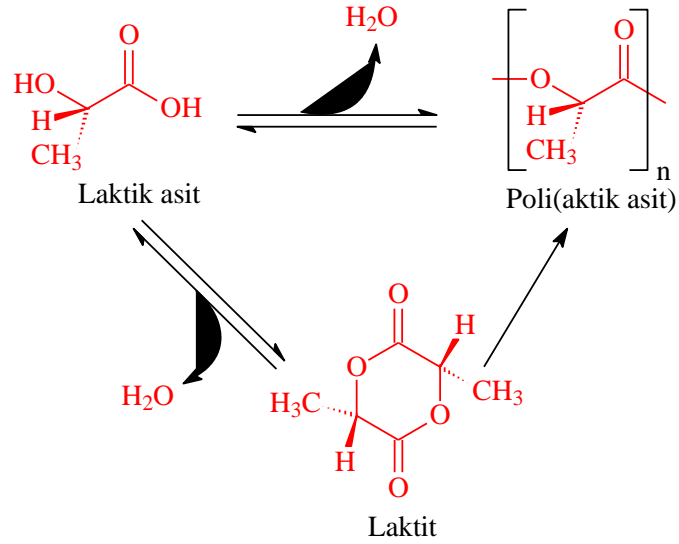


Şekil 2.36: Polilaktik asit'in kimyasal yapısı

Laktik asit yenilenebilir yıllık mahsullerden elde edilmektedir. Bitki hücresi içerisinde karbondioksit ve su güneş ışığının da etkisiyle nişastaya dönüşür. Nişasta bitkiden ekstrakte edilir ve enzimatik hidrolizle glikoz gibi fermente olabilir şekere dönüştürülür. Son olarak glikoz fermentasyonla laktik asite dönüştürülür (Deopura 2008). Laktik asitin yenilenebilir kaynaklardan üretim şeması aşağıda verilmiştir:



PLA polimeri laktik asitin doğrudan kondenzasyonu ya da bir halkalı dimer olan laktitin halka açılma işlemi sonucunda elde edilebilir. PLA aşağıda gösterilen iki yol üzerinden polimerleşir:



PLA'nın üretiminde kullanılan monomerin izomerlerine bağlı olarak erime noktası değişiklik göstermektedir. L ve D izomer kullanımıyla 150 ile 210°C arasında değişmektedir. Polimer zincirinde aromatik grup bulunmamasına rağmen metil grubundan kaynaklanan sterik engel sayesinde sertlik ve termal stabilite kazanmaktadır. PLA, PTT ve PBT'ye benzer elastikliğe ve dayanıklılığa sahiptir.

İcat edildiği ilk yıllarda biyo-bozunur, biyo-uyumlu ve toksik olmayan özelliklerine sahip bu polimerin üretiminin maliyetli olması sebebiyle kullanım alanı ilaç ve tıp endüstrisiyle sınırlıydı (Avinç 2009). Son yıllarda mısırdan dekstroz eldesinin laktik asit üretim maliyetlerini düşürmesi sayesinde ambalaj malzemeleri, tekstil malzemeleri olarak diğer alanlarda da kullanım alanı bulmaya başlamıştır. PLA diğer polyesterlerden daha pahalı olmasına rağmen ilerleyen süreçte ham petrol fiyatlarının yükselmesi sebebiyle daha cazip hale gelmesi beklenmektedir.

2.5.4 Polyesterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polyester elyafındaki amorf ve kristalin bölgelerin oranı polyesterin tipine ve elyafın oluşturulma şekline göre değişiklik göstermektedir. Buna ek olarak polyesterlerin kristalin hücre yapılarında çeşitlilikler de mevcuttur. PET kristalinin birim hücresi triklinikdir ve boyutları işlem şartlarına göre değişiklikler gösterir. Örneğin gerilim altındaki ısı muamele birim hücrenin lif eksenine neredeyse paralel olan c-eksenini uzatırken a- ve b-eksenlerini kısaltmaktadır. Herhangi bir gerilim uygulanmazsa, c-ekseni büzülür ve a- ve b-eksenleri genişler.

PBT kristalleri monoklinikdir ancak ilk gerildiğinde daralmış α -birim hücreden, aynı zamanda monoklinik olan genişletilmiş β -birim hücreye dönüşür. Bu dönüşüm PET zincirlerindeki karbon-karbon bağlarında konformasyon değişikliklerine neden olur.

PTT kristalleri triklinikdir. PCT sikloheksan halkasında hem cis hem de trans izomerlerini içermektedir. Her iki homopolimer ayrı bir birim hücre yapısına sahiptir bu sebeple ekstrüzyon sonrasında oluşan elyafların kristal hücresi bulunmaz.

PEN triklinik olan iki birim hücreye sahiptir. Normalde, PEN elyafları uzatılmış α -formunda üretilir, ancak belirli koşullar altında bunun yerine daha az uzatılmış bir β -formu oluşmaktadır.

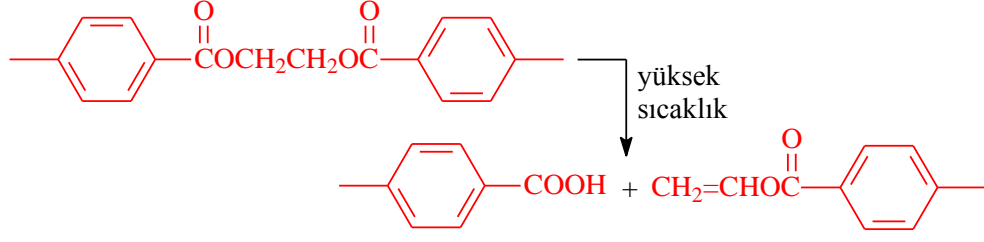
Polyesterler sıcak kuvvetli asitler haricindeki asitlere karşı dayanıklıdır ancak bazlara karşı daha hassastırlar. Çoğu çözücüye karşı dayanıklıdır ancak *m*-kresol, triflorasetik asit ve 2-klorfenolde çözünürler. Polimer zinciri 260 °C'nin üzerinde bozulma eğilimindedir.

Polyester lifleri asit ya da bazlarla hidrolize olduğunda polyesteri oluşturan monomerlerine geri döner. Bununla beraber lifin hidroliz hızı ve etkilenen lif kısımları, asit veya alkalinin lif içine difüzyon hızına bağlıdır. Sodyum hidroksit gibi birçok bazda difüzyon yavaştır ve saldırı sadece lif yüzeylerinde olur. Bu nedenle lif kesiti azalır, ancak lif kütlelerinin molar kütlesi büyük ölçüde değişmez. Asitler genellikle lif boyunca hidrolize neden olur. Molar kütle düşerken lif kesitinde çok az değişiklik olur.

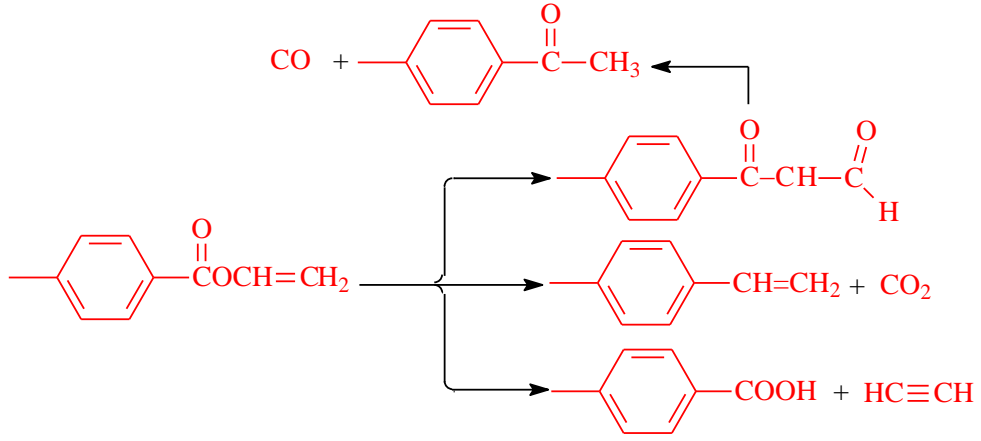
Polyester lifleri yüksek sıcaklıklarda nemle de hidroliz olurlar. Bu nedenle üretim aşamasında polyester cipsleri ekstrüdere girmeden önce iyi kurutulmalıdır. Polyester liflerinde 150 °C'nin üzerinde ciddi hidroliz görülür. Bu olay otokatalitiktir çünkü reaksiyon karboksilli asit uçlardan katalizlenmektedir ve hidrolizle yeni karboksilli asit grupları açığa çıkmaktadır.

Polyesterlerin çoğu 260 °C'nin üzerinde bozulma eğilimindedir. Oksijenin olmadığı ortamda PET'in bozunması erime noktasının altındaki sıcaklıklarda çok yavaştır ancak 300 °C'nin üzerinde bozunma çok kuvvetli olur. Aşağıda gösterildiği

gibi β -ayrılma tepkimesiyle rasgele parçalanmalar sonucu $-\text{CH}_2-\text{O}-$ grupları oluşarak serbest karboksilik asit ve vinil ester uç grupları açığa çıkar.

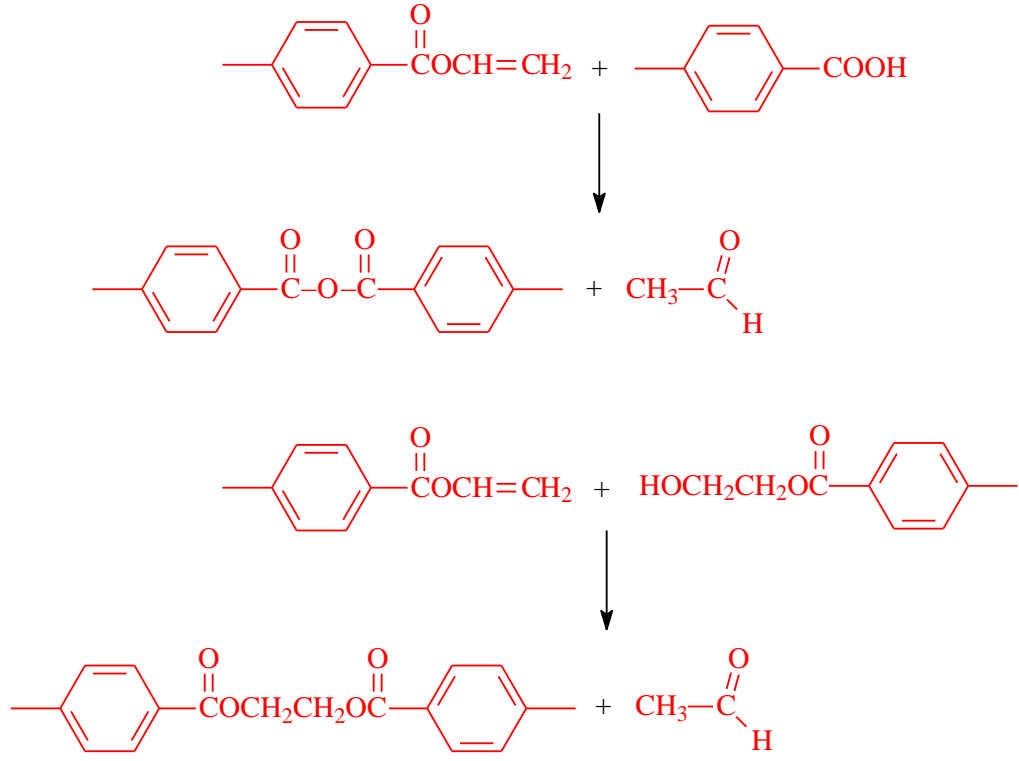


Devamında vinil ester grupları karbon monoksit, karbon dioksit ya da asetilen verecek şekilde bozunur. Bu süreçlerin bazıları Şekil 2.37’de verilmiştir.



Şekil 2.37: Vinil ester gruplarının bozunma mekanizmaları

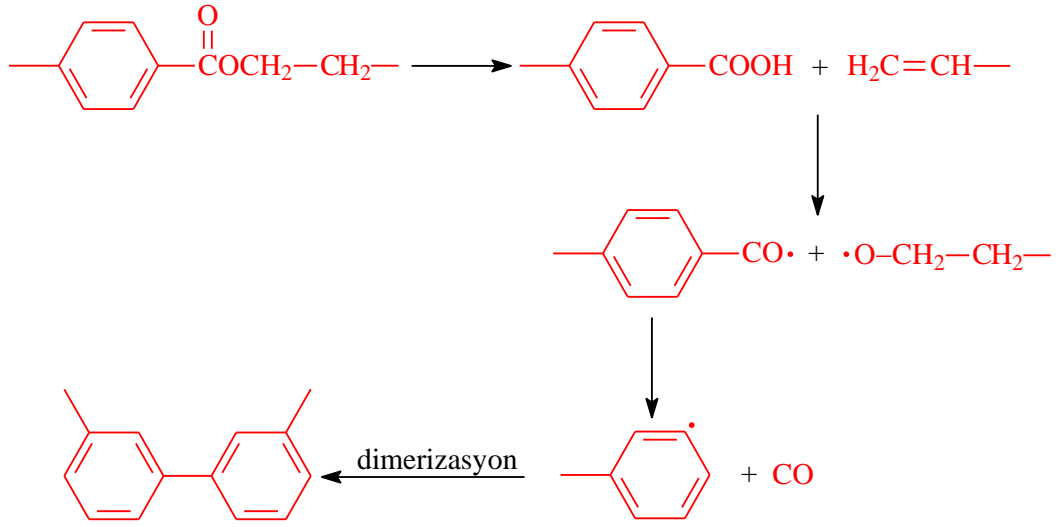
Alternatif olarak asit anhidrit veya ester oluşturmak üzere diğer zincirin uçlarıyla reaksiyona girer ve sonuç olarak asetaldehit açığa çıkar (Şekil 2.38) (Deopura 2008)



Şekil 2.38: Vinil ester gruplarının diğer zincirin uçlarıyla verdiği reaksiyonlar

PBT'nin termal kararlılığı PET kadar yüksek değildir. PBT'nin ana bozunma ürünleri bütadien ve tereftalik asittir. PTT'nin pirolizi allil alkol ve akrolein vermektedir. PCT'nin pirolizi viniliden-sikloheksan birimlerini verir. PEN lifleri PET liflerine benzer şekilde ürün vererek bozunur.

Birçok sentetik lifle karşılaştırıldığında polyester lifleri gün ışığına karşı yüksek dayanıklılık gösterir. PET kumaşlar, camın arkasında güneş ışığına maruz kaldığında, yaygın olarak kullanılan diğer kumaşların çoğuna karşı üstündür. Bununla birlikte, PET lifleri sıradan gün ışığında bir miktar fotodegradasyona uğrar. Oksijen yokluğunda, PET zincirlerinin parçalanması, karboksilik asit grupları ve karbon monoksit verir ve bunu zincirlerin çapraz bağlanması izler (Şekil 2.39). Oksijen varlığında zincir parçalanması karbondioksit verir.



Şekil 2.39: PET liflerinin fotodegradasyonu

2.5.5 Polyester Liflerinin Boyanması

PET lifleri Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından 1947 yılında piyasaya sürüldüğünde boyama anlamında ciddi sorunlar yaşanmıştır. Polyesterin selüloz liflerindeki hidroksi ve protein liflerindeki amino grupları gibi reaktif grup içermemesi sebebiyle suda çözünürlüğe sahip direkt, asit ve baz boyarmaddelerine karşı afinitesi yoktu. Yalnızca bir noniyonik boya sınıfı olan dispers boyarmaddelerin modifiye edilmemiş polyester üzerinde açık renkli boyama yaptığı ispatlanmıştı. Bu tip boyarmaddeler ilk olarak 1923 yılında Ellis tarafından selüloz asetat liflerinin boyanması için geliştirilmişti.

Polyester liflerinin boyanması konusunda ilk sistematik çalışma 1950 yılında Waters tarafından gerçekleştirilmiştir. Dört adet dispers boyayla 85 ve 100 °C'de yaptığı boyamaların ardından elde ettiği difüzyon katsayıları ve renk alma değerleri inceleyen Waters dispers boyaların polyestere karşı afinitesi olsa da zayıf boyamanın asıl nedeninin yavaş gerçekleşen difüzyon olduğunu tespit etmiştir. Koyu renk boyama elde edebilmek için boya banyosunun sıcaklığı olabildiğince yüksek olması gerektiğini belirtmiştir. Başka bir çalışmada (Lyle ve diğ. 1952) 121 °C'de dispers ve vat boyarmaddeleri uygulandığında polyester liflerine çok iyi penetrasyonun gerçekleştiği ancak bu işlem 100 °C'de tekrarlandığında sonuçların önceki çalışmalar kadar etkili olmadığı görülmüştür. Remington boyanın düzgün alımını engelleyen

sebebin polyesterin kompakt yapısı olduğunu ve düzgün boya alımı için yüksek sıcaklık ve/ veya taşıyıcı kullanımı ya da nihai boyanın lif içerisinde oluşturulması gerektiğini ortaya koymuştur.

Polyester liflerinin çeşitli dispers boyarmaddeleriyle boyama, stabilite ve haslık özelliklerinin incelenmesi hakkında yapılan detaylı araştırma (Fern 1955) polyester elyafının 2 saat boyunca 2,8-7,0 pH aralığında 160 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda muamele edilebileceğini; en uygun boyama sıcaklığının 130-140 °C arasında olduğunu ortaya koymuştur.

Patterson ve Sheldon (1959) polyesterin dispers boyarmaddeleriyle boyanması işleminin ilk olarak boyarmadde moleküllerinin su içerisinde dağılmasıyla başladığı ve sonrasında her bir boyarmadde molekülünün lif yapısı içerisine nüfuz ettiği kanısına varmıştır. Bu işlemin etkinliği lifin amorf bölgesi içerisinde boyarmadde molekülünün yerleşebileceği kadar büyüklüğe sahip uygun pozisyonun bulunma ihtimalinin artmasıyla artacağını ifade etmiştir.

Bir diğer çalışmada boyarmadde moleküllerinin boyama etkisinin artırılması için polyester lifleri arasındaki bağların boya molekülleri tarafından koparılması gerektiği ortaya konulmuştur (Glenz 1959^{a,b}). Buna ek olarak boyarmaddenin difüzyon hızının artırılması için sıcaklığın artırılması ya da bir taşıyıcı ilavesiyle aktivasyon enerjisinin düşürülmesi gerektiği ifade edilmiştir. Garrido (1965) C.I. Disperse Red 15 boyarmaddesinin çeşitli sıcaklıklardaki boyama oranlarından Arrhenius denkleminin de yardımıyla polyester elyafın dispers boyalarla boyanmasının aktivasyon enerjisini 70 kcal/mol olarak hesaplamıştır. Polyester hakkında yapılan bu ilk çalışmalar polyester boyama gelişmelerinin oluşturulmasında öncü olmuştur.

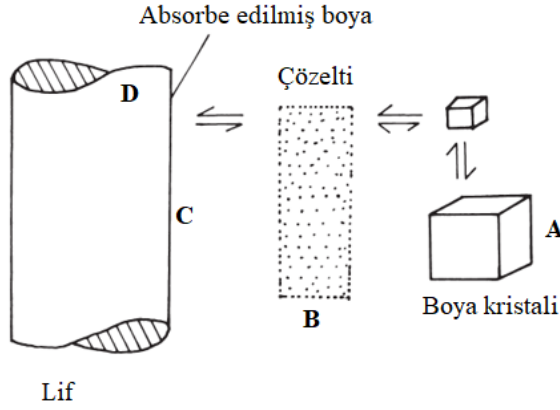
Polyesterin icadından sonra mevcutta kullanılan boyarmaddeler bu elyafın boyanmasında denemeye başlamıştır. Polyesterin boyanmasında kullanılan Duranol boyalarının süblimleşme haslıklarının düşük olduğu ve içerdiği antrakinon omurganın şehirlerde bulunan azotlu bileşiklerin gazlarıyla solduğu ortaya çıkmıştır. Bu problemi aşmak için mevcut dispers boyarmaddelerin modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Antrakinon esaslı dispers boyaların süblimleşme haslıkları molekül ağırlığının artırılmasıyla giderilirken, boyarmadde içerisindeki amino gruplarının

korunmasıyla da azot gazları sebebiyle solma problemleri giderilmiştir (Dawson 1972).

Polyester boyama için kullanılacak dispers boyarmadde geliştirilmesinde bir sonraki geliştirme adımı bu boyaların düşük termal migrasyon ve yaş haslık özelliklerinin iyileştirilmesi olmuştur. Bu amaca hizmet eden boyarmaddeler ICI tarafından 1975 yılında piyasaya tanıtılmıştır (Leaver Alan, 1992). Benzodifuranon omurgaya sahip C.I. Disperse Red 356 ve 367 gibi boyarmaddeler tanıtılan bu boyaların örnekleridir. Polikoton kumaşların boyama ihtiyacını karşılamak için bazik ortamda boyamaya uygun boyarmaddelerin geliştirilmesi de bu dönemde olmuştur.

Dispers boyarmaddelerle polyesterin boyanması boya banyosuyla elyaf arasında boya moleküllerinin dağılımı olarak özetlenebilir. McDowell'a göre (1977) boyama işlemi boyarmadde partiküllerinin süspansiyon halinde bulunduğu seyreltik boya çözeltisinde gerçekleşmektedir. Çözeltiden elyafa boya molekülleri emildikçe çözelti konsantrasyonunu korumak adına süspansiyondaki boya partikülleri çözünecektir. Boyama devam ettikçe azalan partikül konsantrasyonunu korumak için büyük partiküller çözünecek ve Şekil 2.40'deki gibi tüm sistem dengeye gelene kadar bu işlem devam edecektir.

Polyester liflerinin boyanmasında dispers boyalar çok önemli yer tutmaktadır. Bu boyalar geniş renk yelpazesine, iyi boya alım oranlarına ve kabul edilebilir seviyede haslık oranlarına sahiptir. Boyama oranını ticari kabul edilebilirlik seviyesine çıkarmak adına ya çalışma sıcaklığı 130 °C civarında olmalı ya da kaynama sıcaklığında "taşıyıcı" yardımıyla boyama gerçekleştirilmelidir (Waters 1950). Dispers boyalar polyester liflerine uygun dispersiyonlar aracılığıyla emprenyelenip



Şekil 2.40: Dispers boyarmaddelerle polyesterin boyanmasındaki elyaf-boya dengesi (Deopura, 2008)

190-220 °C’de kurutularak da uygulanabilir (Ingamells 1993). Polyester boyama aşamaları sırasıyla boyama, durulama, elyaf yüzeyinde biriken boyanın indirgeyerek temizlenmesi ve son olarak sabunlamadır. Açık renk boyamalarda indirgeyerek temizleme yapılmadan ilerlenebilir. Polyester liflerinin dispers boyalarla boyanması taşıyıcıyla boyama metodu, yüksek sıcaklık boyama metodu ve termosol boyama metodu olmak üzere 3 metotla gerçekleştirilebilir.

2.5.5.1 Taşıyıcıyla Boyama Metodu

Basınç altında boyamanın kullanıma henüz başlanmadığı dönemde kaynama sıcaklığında dispers boyarmaddelerin düşük boya alma problemi; atmosfer basıncında polyesterin boya alımının artmasını sağlayan “taşıyıcı” ihtiyacını doğurmuştur. Aşağıdaki listede görülen nispeten düşük molekül ağırlığına sahip suda çözünmeyen organik bileşikler; polyester elyafına absorbe olarak boya alımını hızlandırır:

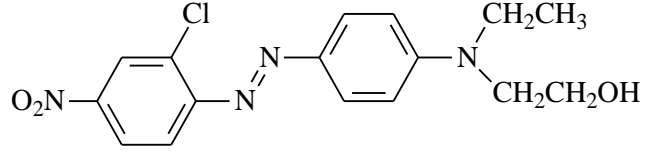
- Aromatik Hidrokarbonlar – difenil, naftalin ve tolüen
- Fenoller – fenol, *o*- ve *p*-klor fenol, *o*- ve *p*-fenil fenol ve *m*-krezol
- Klorlu Aromatikler – mono, di ve triklor benzen ve klornaftalin bileşikleri
- Aromatik asitler – benzoik, klorbenzoik ve *o*-ftalik asitler
- Aromatik esterler – metil benzoat, dimetil ve dietil ftalat, dimetil tereftalat
- Aromatik eterler – *p*-naftilmetil eter
- Asetofenon, fenilmetilkarbinol, metil salisilat gibi diğer kimyasallar

İdeal taşıyıcılar kabul edilebilir boyama zamanlarında kayda değer renk verimine sahip olmalı; elyafın fiziksel özelliklerini ya da haslık özelliklerini etkilememeli; toksik olmamalı ve düşük maliyetli olmalıdır. Hiçbir taşıyıcı bu özelliklerin tamamına sahip değildir bu sebeple taşıyıcı seçimi yapılırken yukarıdaki özellikler incelenerek en uygun taşıyıcı belirlenir. Tablo 2.3 taşıyıcı metoduyla boyamaya uygun bazı dispers boyarmaddeleri göstermektedir.

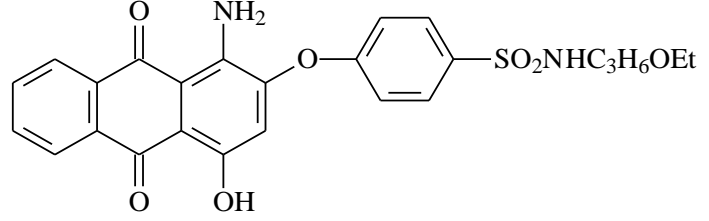
Tablo 2.3: Taşıyıcı metoduyla boyamaya uygun bazı dispers boyalar

Boyarmadde adı	Kimyasal Yapısı
Disperse Yellow 42	
Disperse Yellow 218	
Disperse Orange 13	
Disperse Orange 25	
Disperse Orange 37	
Disperse Red 13	

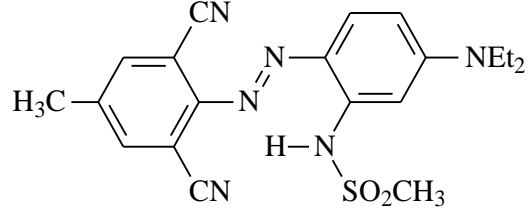
Disperse Red 50



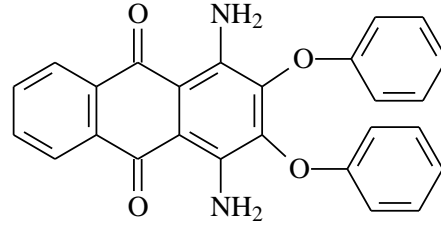
Disperse Red 92



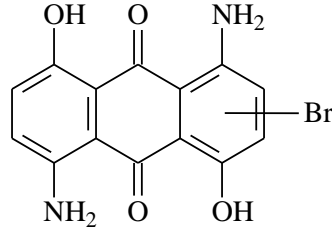
Disperse Red 343



Disperse Violet 28



Disperse Blue 56



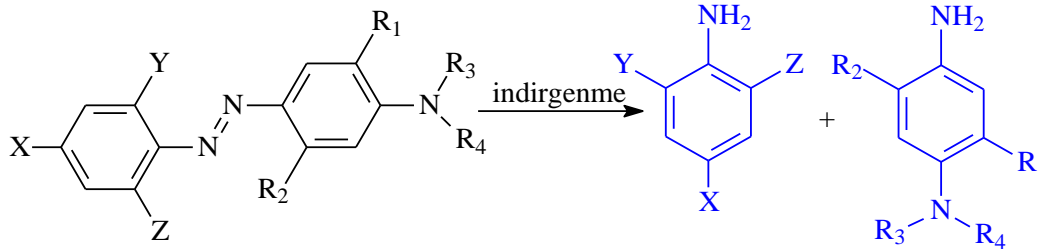
Taşıyıcı metoduyla boyama yapılırken:

- Boya banyosu 60 °C'ye ayarlanarak 0,5-1 g/l disperse edici ajan ve 6,5-9 g/l taşıyıcı eklenir.
- Asetik asit yardımıyla pH 5,5-6 arasına ayarlanarak kumaşlar 10 dakika muamele edilir.
- Önceden disperse edilen boya yavaşça eklenir ve sıcaklık kaynama noktasına 30-45 dakika arasında getirilir.
- Boyama boyunca pH 5,5-6 arasında olmalıdır. Bu yüzden gerekli oldukça asetik asit ilave edilir.

- Koyu renk eldesi için taşıyıcı miktarı arttırılır.

• Ticari polyester elyaflarının içerisinde %1,5-3,5 arasında oligomer bulunmaktadır. Boyama sonunda oligomerler ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin birikmesini önlemek için sıcaklık 85°C'nin altına indirilmemelidir.

• Kumaşlar bol suyla yıkanır ve 70-80°C'de 30 dakika boyunca 2 g/l kostik, 2 g/l sodyum ditiyonit ve 1 g/l disperse edici ajan kullanılarak indirgenerek temizlenir. Bu uygulama serbest azo boyarmaddelerindeki azo grubunun indirgenmesiyle uzaklaştırılmasını sağlar. İndirgeyerek temizlenme işleminin kimyasal reaksiyonu aşağıda verilmiştir:



Bu uygulamayla antrakinon dispers boyaları tamamen uzaklaştırılmamaktadır ancak dispers boyanın alkali ortamda geçici çözünürlüğünün artmasıyla kısmi uzaklaştırma mümkündür (Aspland 1997). Bu uygulama sürtme haslığını iyileştirir. Düşük boncuklanma özelliğine sahip polyester ve polyester-yün karışımı kumaşlar kostiğe hassas olması sebebiyle kostik yerine amonyak kullanılmalıdır.

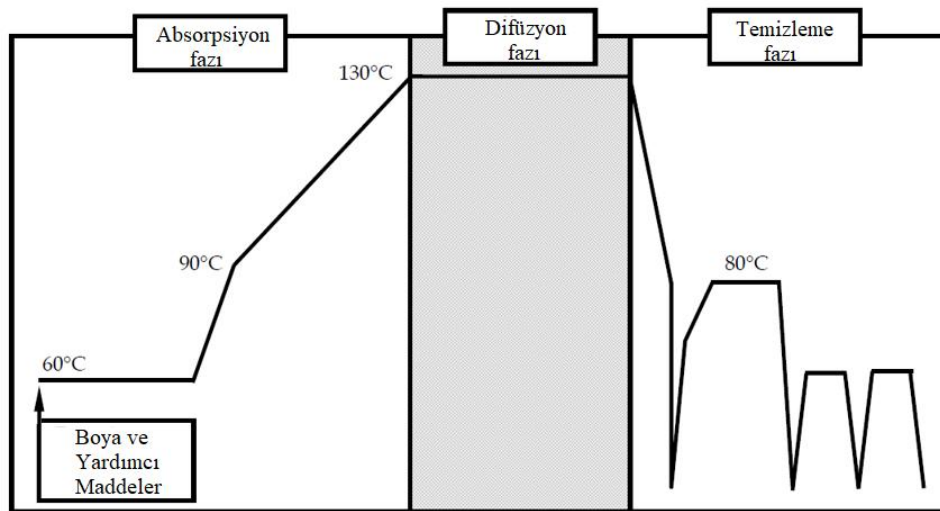
- Son olarak 1 g/l sabun ve 2 g/l ağır sodayla 70-80 °C'de 30 dakika muamele edilir.

2.5.5.2 Yüksek Sıcaklık Boyama Metodu

120-130°C'de polyester kumaşların basınç altında boyanmasıyla koyu renkte boyamalar mümkündür. Bu sırada taşıyıcı kullanımına gerek kalmadığından taşıyıcı maliyetleri ve bazı taşıyıcılardan kaynaklanan kötü koku ortadan kalkmakta; aynı

zamanda boyama sonunda taşıyıcının uzaklaştırılmasına gerek kalmamaktadır. Bazı dispers boyarmaddelerinin ışık haslıkları taşıyıcı kullanımında düşmektedir. Yine bu problem yüksek sıcaklık boyama metoduyla çözülebilir. Bu yöntemle daha kısa boyama süreleri elde edilmektedir. Son olarak bu yöntemle taşıyıcıyla boyama metoduna göre çok daha fazla sayıda dispers boyarmaddeler kullanılabilir. Taşıyıcı metoduyla boyamada olduğu gibi boyama sonunda oligomerler ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin birikmesini önlemek için sıcaklık 85 °C'nin altına indirilmemelidir.

Bu yöntemle boyamaya başlamadan önce; polyesterin üretimindeki temizleme aşamasında kullanılan alkali maddeler kumaştan tamamen uzaklaştırılmalıdır aksi takdirde yüksek sıcaklıklarda polyesterde bozunmalar meydana gelebilir. Boya banyosuna 0,25-2 g/l dispersleştirici ajan eklenir ve sodyum asetat-asetik asit ya da amonyum sülfat-formik asit tamponuyla pH 5,0-6,0 arısına ayarlanır. Boyama işlemine 60°C'de başlanır; sıcaklık önce 90 sonra yavaş yavaş 130°C'ye çıkarılarak 30-60 dakika işleme devam edilir. Koyu renkli boyamalardan sonra düşük sürtme haslığı elde etmemek için indirgeyerek temizleme işlemi gerçekleştirilmez. Son olarak 80°C'de durulama ve sabunla yıkama işlemleri uygulanır (Şekil 2.40).



Şekil 2.40: PET liflerinin yüksek sıcaklık boyama metodunda boyama grafiği (Hauser 2011)

2.5.5.3 Termosol Boyama Metodu

1950'lerin başlarında DuPont firması polyester ve polyester karışımı kumaşların kontüni boyanması yöntemini geliştirerek ve bu yöntemi "termosol metodu" olarak adlandırdılar. Bu yöntemde kumaşlar boyarmaddenin sulu dispersiyonuyla emdirilir. Daha sonra boyarmadde emdirilmiş kumaşlar 30-60 saniye boyunca 180-220°C'de fırınlanır. Hidrofob karakterli elyafın ve boyarmaddenin yüksek ısıyla muamele işlemi boyarmaddenin elyaf içerisine hızlıca difüzyonuyla sonuçlanır.

Termosol boyama yapılırken kumaş dispers boyarmadde, migrasyon inhibitörü (veya sodyum aljinat), askıda tutucu ajan (isteğe bağlı) içeren tartarik asitle pH'ı 5,0'e ayarlanan solüsyona daldırılır. Emdirme işleminin ardından kumaş ön kurutma ünitesinden geçirilir, sonrasında 180-220°C'de 30-60 saniye muameleyle fikse edilir. Son olarak diğer yöntemlerde olduğu gibi indirgenerek temizlenir ve sabunlu suyla yıkanır.

Polyester kumaşlar için termosol boyama metodunun temel akışı sırasıyla emdirme, kurutma, fırınlama ve yıkama şeklindedir. Bu yöntemde uygun boyarmadde seçimi çok önemlidir. Yüksek molekül ağırlıklı boyarmaddeler bu yöntemde uygundur. Benzer bir alternatif de yüksek enerjili boyarmaddeler olmalıdır. Termosol boyamada kurutma esnasında boyarmadde moleküllerinin lif merkezinden yüzeye migrasyon problemleriyle karşılaşılabilir. Bu durumu önlemek için emdirme çözültisine migrasyon inhibitörleri veya sodyum aljinat eklenir (Clark 2011). Renk alımını arttırmak için fiksaj işlemini arttırıcı ajanlar kullanılabilir. Genellikle bu kimyasallar yağ asitlerinin etilen diaminle kondenzasyonu ile elde edilmektedir.

Termosol boyama metodunun birçok avantajları bulunmaktadır. Kontüni bir işlem olması sebebiyle büyük parti boyamalar daha ekonomik olmaktadır. Kullanılan boyarmaddelerden azami fayda sağlanır. Taşıyıcı ihtiyacı olmaması sebebiyle ışık haslığının azalması ve lekelenme gibi problem riskleri ortadan kalkmaktadır. Kumaşlar açık en işlenebilmektedir. Kısa boyama süreleri sayesinde enerji tüketimi daha düşüktür (Gibson 1979).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Anilin, *m*-nitroanilin, kloranilinler (*m*-, *p*-), toluidinler (*o*-, *m*-), anisidinler (*o*-, *m*-, *p*-), *p*-iyotanilin, 3-aminokrotononitril ve hidrazin monohidrat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ağır soda Eti Soda San. A.Ş'den temin edilmiştir. Sodyum nitrit ve sodyum asetat Acros firmasından, *o*-floranilin, sodyum hidroksit, toluen, disodyum hidrojen ortofostat dihidrat, sodyum dihidrojen ortofostat dihidrat, sodyum klorür, L-histidin monohidroklorür monohidrat, sodyum ditiyonit, 1,2-diklorbenzen, 3 mm çapında cam boncuklar ve *N,N*-dimetilformamid (DMF) Merck Millipore temin edilmiştir. Etanol TEKEL'den temin edilmiştir. Lutensol AO7 ve Uniperol PEL BASF firmasından temin edilmiştir. Tetraasetiletilendiamin (TAED) ve perborat Weylchem firmasından satın alınmıştır. Satın alınan bileşikler ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

162 GSM, %100 polyester standart WFK 30 A kumaşları Testfabrics Inc.'den temin edilmiştir. Haslık ölçümlerinde kullanılan Multifiber DW SDC Enterprises Limited şirketinden temin edilmiştir. Article 600 ECE Test Detergent without Phosphate Swisstatest firmasından satın alınmıştır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları Schimadzu IR-Affinity-1 Fourier Transform Infrared (FT-IR) cihazından alınmıştır.

- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Thermo Fisher Scientific IA9100 Erime Noktası cihazıyla kaydedilmiştir.

- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Magritek Spinsolve 60 Carbon ve Agilent Technologies 400/54 Premium Shielded NMR Magnet System cihazlarıyla alınmıştır.

- Elemental analiz ölçümleri Leco CHNS-932 analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

- Teorik hesaplamalar GaussView 5, Discovery Studio Visualizer, Gaussian Rev.D01 ve VeraChem Vconf yazılım paketleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- PET kumaşların boyama öncesi temizleme işlemleri Copley Scientific firmasından alınan tergotometrede gerçekleştirilmiştir.

- Boyanmış PET kumaşların spektrofotometrik ölçümleri Minolta Spectrophotometer CM-3600d cihazında gerçekleştirilmiştir.

- Yıkama haslığı çalışmaları Atlas Linitest Plus kullanılarak gerçekleştirilmiş; Verivide firmasının DigiEye Color Measurement and Imaging System kabininde Nikon d7000 fotoğraf makinesi kullanılarak dijital ortamda değerlendirilmiştir. Ek olarak bazı değerlendirmeler Ataç Light Box ışık kabininde Empa Testmaterials firmasından alınan gri skalalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Ter Haslığı çalışmaları Testex perspitometre kullanılarak Memmert UN 110 marka etüvde gerçekleştirilmiştir.

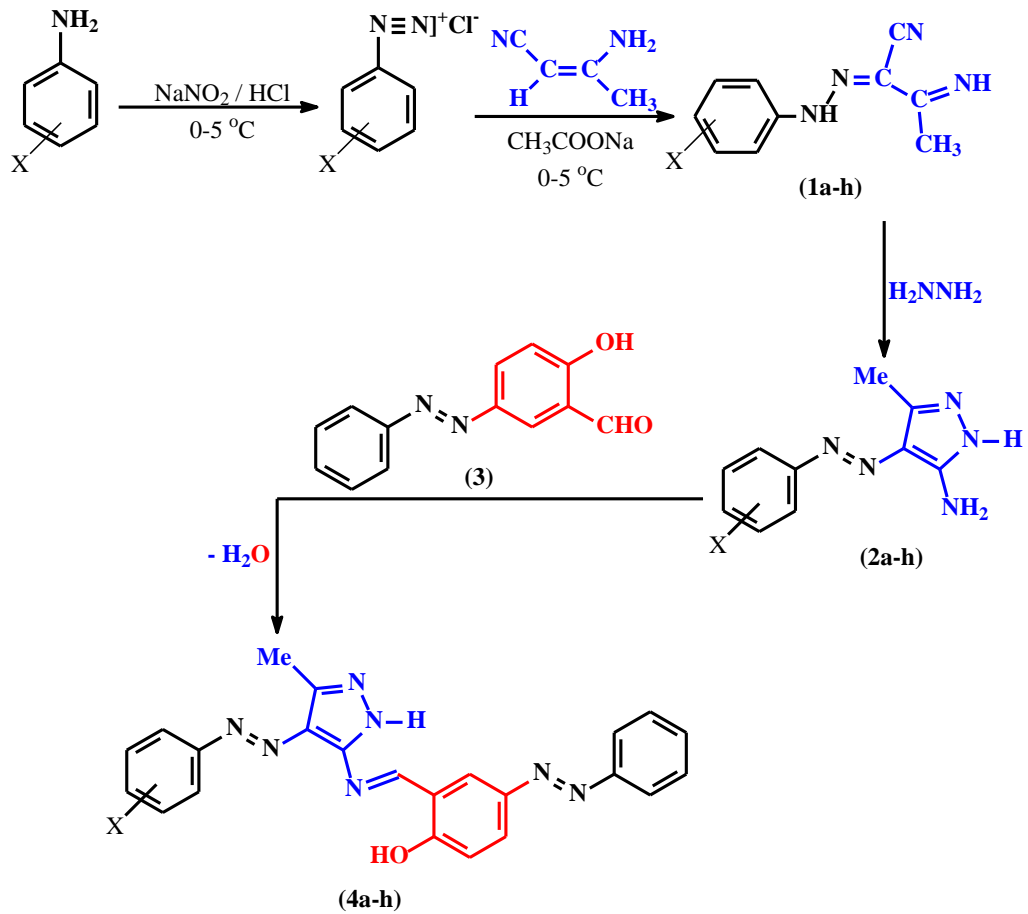
- Süblimleşme Haslığı çalışmaları Testex ütü haslığı test cihazında gerçekleştirilmiştir.

- Multifiber kumaşlar ve boyanan kumaşlar Singer Heavy Duty dikiş makinesinde Nerteks firmasından alınan 27 Tex polyester dikiş ipliği kullanılarak birbirine dikilmiştir.

3.2 Yöntem

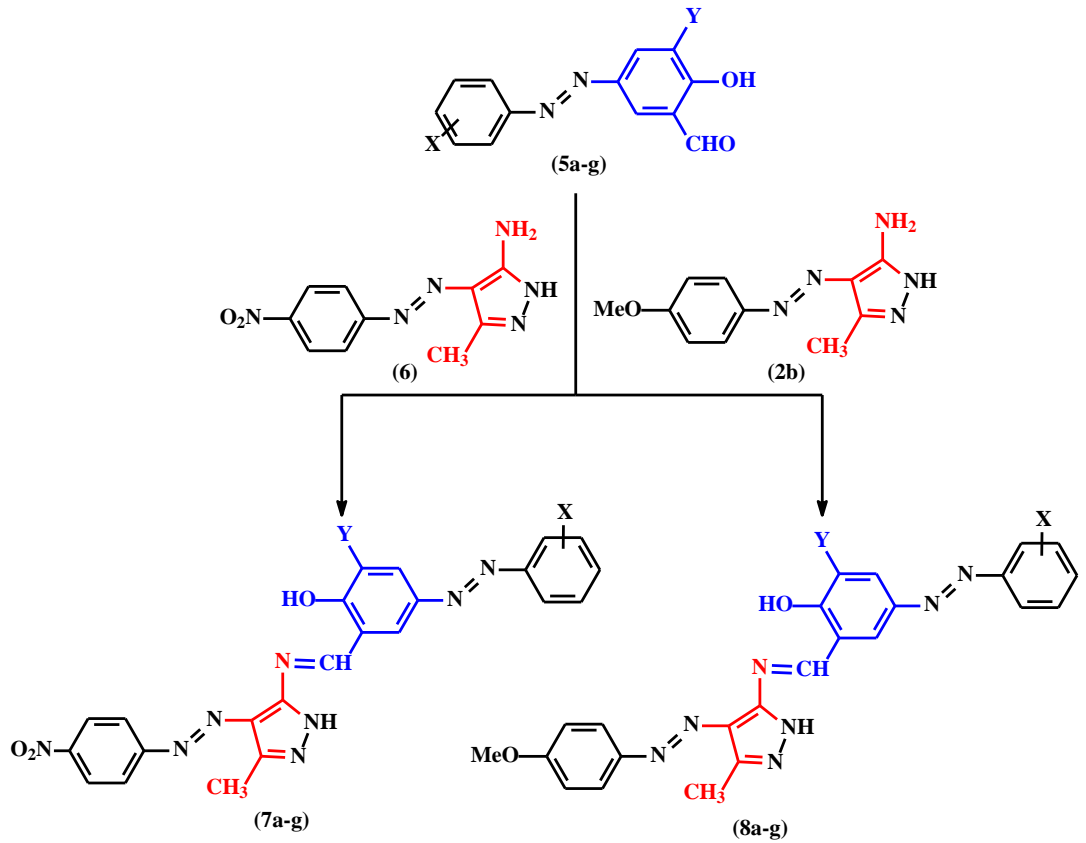
3.2.1 Deneysel Çalışmalar

Gerçekleştirilen çalışmada anilin ve 7 adet anilin türevi olmak üzere 8 bileşik diazonyum tuzu haline getirilerek 3-amino krotononitrille kenetlenmiştir (**1a-h**). Elde edilen bu bileşikler hidrazin monohidratla halka kapama reaksiyonuna sokularak aril-azo-pirazol türevlerine dönüştürülmüştür (**2a-h**). Schiff Bazı reaksiyonlarını gerçekleştirebilmek için anilin bileşiği diazonyum tuzuna dönüştürülerek salisil aldehit ile kenetleme reaksiyonuna sokulmuş ve 4-fenildiazenil salisil aldehit bileşiği (**3**) sentezlenmiştir. **2a-h** bileşiklerinde bulunan serbest amino grupları ve **3** bileşiğindeki aldehit grubu kondenzasyon reaksiyonuyla heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddeler olan **4a-h** bileşiklerine dönüştürülmüştür.



Bileşik	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	4-OMe	4-Cl	3-NO ₂	3-OMe	3-Cl	3-Me	2-OMe

Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen a) **4a-h** b) **7a-g** ve **8a-g** bileşiklerin genel sentez şeması



Bileşik	a	b	c	d	e	f	g
X	2-Cl	2-Me	3-Me	3-Me	2-F	2-F	4-I
Y	H	H	H	OMe	H	OMe	H

Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen a) 4a-h b) 7a-g ve 8a-g bileşiklerin genel sentez şeması (devamı)

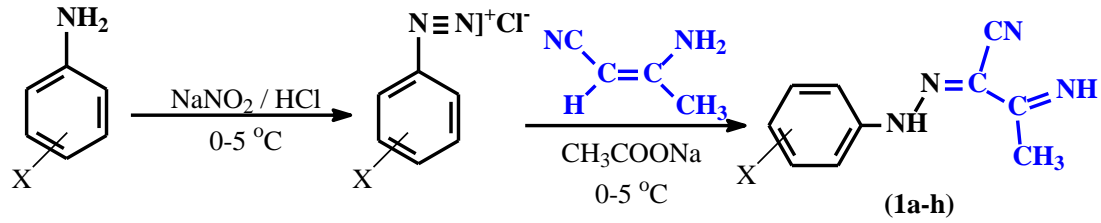
Çalışmaları çeşitlendirmek amacıyla 7 adet arilfenildiazenil arilaldehit bileşikleri sentezlenmiştir (5a-g). Farklı süstitüentlere sahip anilin türevleri diazonyum tuzları haline getirilip salisil aldehit veya *o*-vaniline kenetlenerek 5a-g bileşikleri elde edilmiştir. Azometin bileşiklerini oluşturmak için çıkış bileşiği olarak kullanılmak üzere *p*-nitro anilin bileşiği diazonyum tuzuna dönüştürülüp 3-amino krotononitrile kenetlenmiş ve sonrasında da hidrazin monohidratla halka kapama reaksiyonuna sokularak 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (6) bileşiği elde edilmiştir. 5a-g bileşikleri 6 ve 2b bileşikleriyle kondenzasyon reaksiyonuna sokularak sırasıyla 7a-g ve 8a-g bileşikleri elde edilmiştir. Yukarıda belirtilen

çalışmalarda toplam 22 adet yeni heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması Şekil 3.1'deki gibidir.

3.2.1.1 2-Arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (1a-h) Bileşiklerinin Sentezi

1a-h bileşiklerinin sentezi (Şekil 3.2) literatüre göre gerçekleştirilmiştir (Elnagdi ve diğ. 1976).

20 mmol (1,86 gram) aniline 10 ml hidroklorik asit eklenerek buz banyosunda manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak çözeltinin sıcaklığı 0-5 °C'de tutulur. Çözelti zerine 29 mmol (2 gram) NaNO₂'in 10 ml sulu çözeltisi eklendikten sonra 2 saat karıştırılır ve diazonyum tuzunun oluşması sağlanır.



Bileşik	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	4-OMe	4-Cl	3-NO ₂	3-OMe	3-Cl	3-Me	2-OMe

Şekil 3.2 : **1a-h** Bileşiklerinin genel sentez şeması

20 mmol (1,64 gram) 3-aminokrotononitril 25 ml etanol-su (3:2) karışımında çözülerek üzerine 49 mmol (4 gram) sodyum asetat eklenir. Hazırlanan bu karışıma diazonyum tuzu damla damla eklenerek 4 saat boyunca buz banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Elde edilen ham haldeki 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) etil alkolde kristallendirilir. Verim: %71; e.n:166-167 °C.

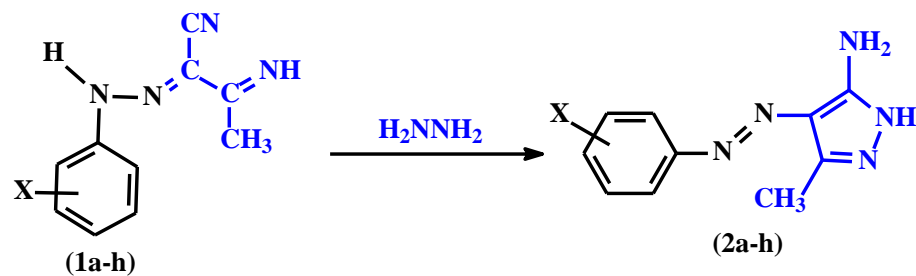
Yukarıda belirtilen yöntemle geri kalan **1b-h** bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklere ait bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: **1b-h** Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)

	Bileşik Adı	Verim	Erime Noktası (°C)
1b	2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%72	129-130
1c	2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%66	220-221
1d	2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%78	224-225
1e	2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%81	169-170
1f	2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%73	182-181
1g	2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%68	158-159
1h	2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril	%64	151-152

3.2.1.2 5-Amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol (2a-h) Bileşiklerinin Sentezi

2a-h bileşiklerinin sentezi (Şekil 3.3) literatüre göre gerçekleştirilmiştir (Karcı 2005).



Bileşik	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	4-OMe	4-Cl	3-NO ₂	3-OMe	3-Cl	3-Me	2-OMe

Şekil 3.3 : **2a-h** Bileşiklerinin genel sentez şeması

5,38 mmol (1 gram) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) bileşiği, 250 ml balonda 50 ml etanolde çözülür. Ceketli ısıtıcıda geri soğutucu kullanılarak

10,75 mmol (0,54 gram) hidrazin monohidratla 4 saat süreyle kaynatılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a**) bileşiği sentezlenir.

Sentezlenen 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a**) su ile çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Ham haldeki 2a bileşiği DMF-su karışımından kristallendirilir Verim: % 73; en: 175-176 °C.

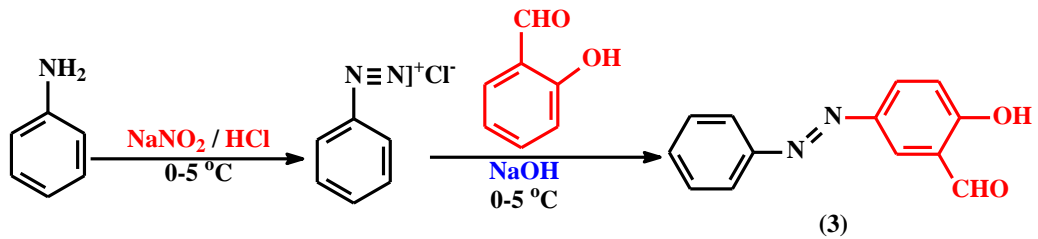
Yukarıda belirtilen yöntemle geri kalan **2b-h** bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklere ait bilgiler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: **2b-h** Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)

Bileşik Adı	Verim	Erime Noktası (°C)
2b 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%77	193-194
2c 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%72	220-221
2d 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%76	229-230
2e 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%69	187-188
2f 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%81	193-194
2g 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%74	147-148
2h 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol	%78	168-169

3.2.1.3 4-Fenildiazenilsalisilaldehit (3) Bileşiğinin Sentezi

4-Fenildiazenil salisilaldehit bileşiğinin sentezi (Şekil 3.4) literatüre göre gerçekleştirilmiştir (Odabaşoğlu ve ark. 2007).



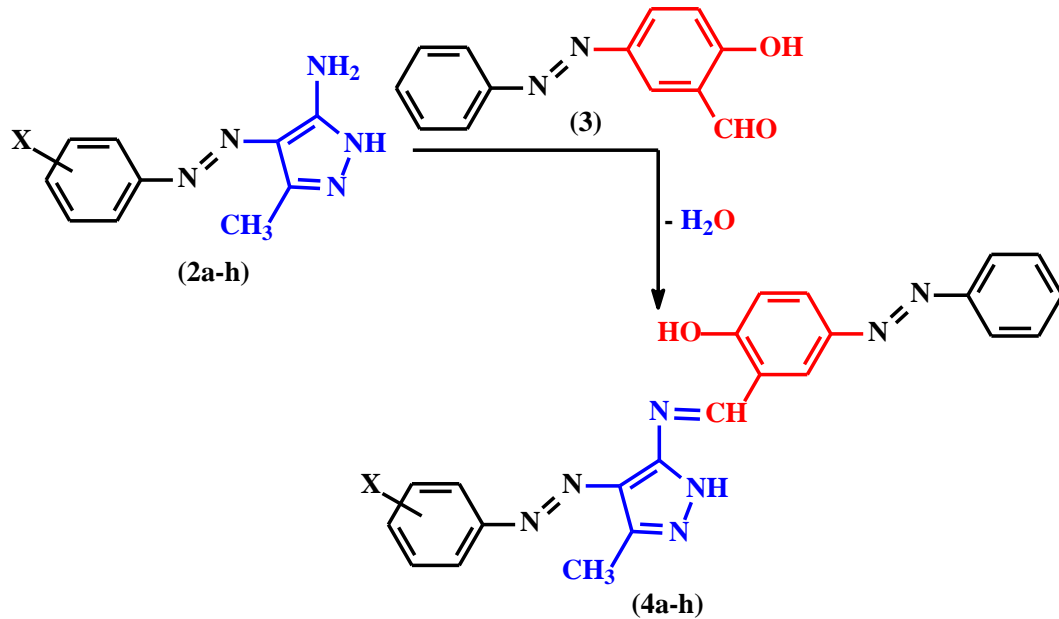
Şekil 3.4: 4-Fenildiazenilsalisilaldehit bileşiğinin sentez şeması

10 mmol (0,93 gram) aniline 10 ml hidroklorik asit eklenerek buz banyosunda manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak çözeltinin sıcaklığı 0-5 °C'de tutulur. Çözelti üzerine 14,5 mmol (1 gram) NaNO₂'in 10 ml sulu çözeltisi eklendikten sonra 2 saat karıştırılır ve diazonyum tuzunun oluşması sağlanır.

12,5 mmol (0,5 gram) sodyum hidroksit 30 ml etanol-su (2:1) karışımında çözülerek üzerine 10 mmol (1,22 gram) salisil aldehit eklenir. Hazırlanan bu karışıma diazonyum tuzu damla damla eklenerek 2 saat boyunca buz banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Elde edilen ham haldeki 4-fenildiazenil salisilaldehit (3) etil alkolde kristallendirilir. Verim: %96 (2,17 g); e.n:128-130 °C.

3.2.1.4 2-[[3-Metil-4-(4-arilfenildiazenil)-1H-pirazol-5-il)imino]metil]-5-fenil-diazenil fenol (4a-h) Bileşiklerinin Sentezi

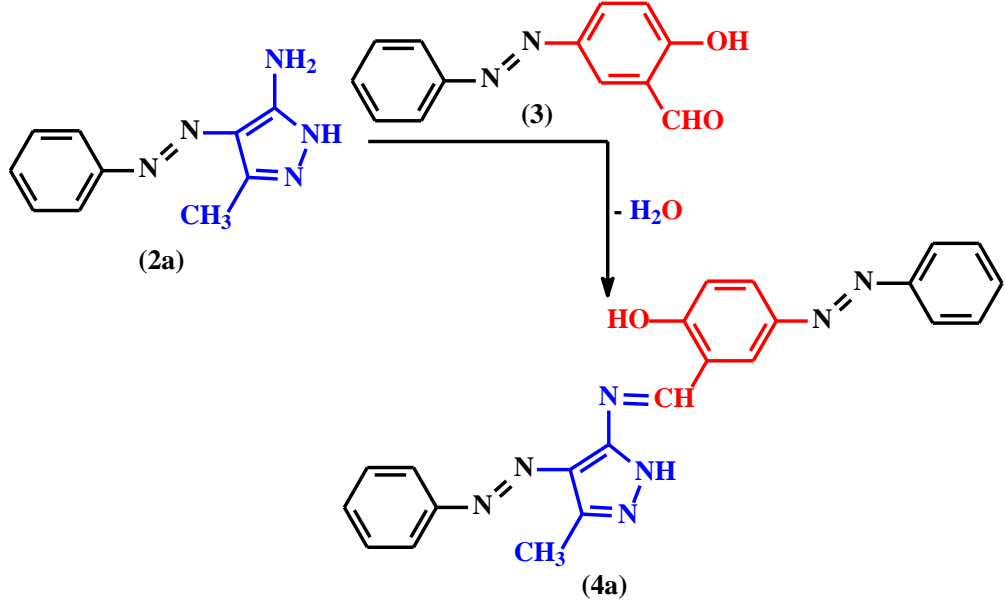
Sentezleri gerçekleştirilen 4a-h bileşiklerinin genel sentez şeması Şekil 3.5'de görüldüğü gibidir.



Bileşik	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	4-OMe	4-Cl	3-NO ₂	3-OMe	3-Cl	3-Me	2-OMe

Şekil 3.5: 4a-h Bileşiklerinin genel sentez şeması

3.2.1.4.1 2-[[3-Metil-4-(4-fenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4a**) Bileşğinin Sentezi



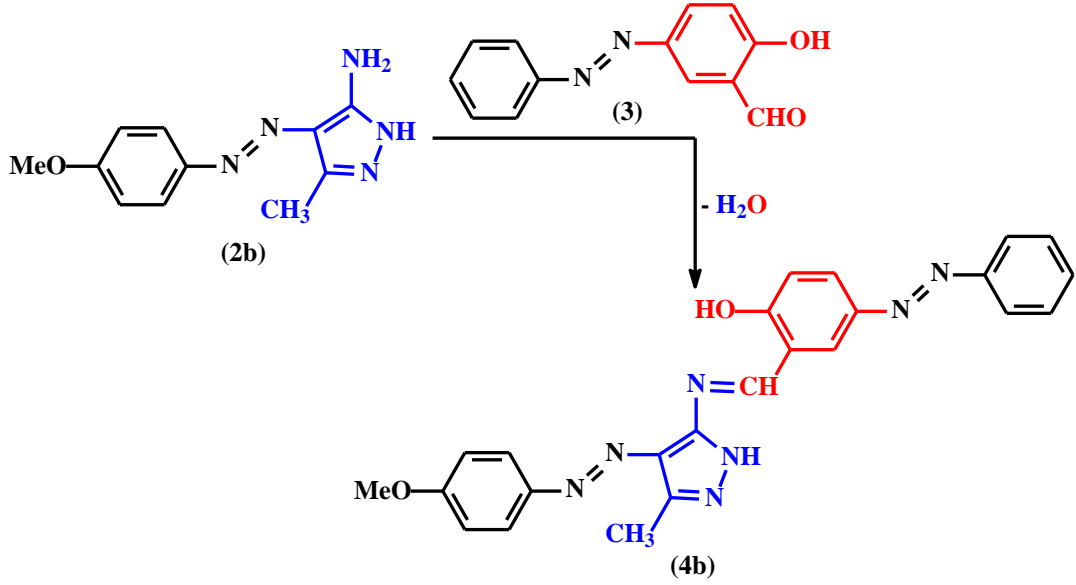
Şekil 3.6: **4a** Bileşğinin sentez şeması

1 mmol (0,2 gram) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a**) bileşği 25 ml manyetik karıştırıcı altında toluende tamamen çözünene kadar ısıtılarak karıştırılır. Başka bir beherde 15 ml toluen içerisinde çözünen 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) karışımı **2a** bileşği üzerine damla damla ilave edilir.

Reaksiyon sırasında açığa çıkan su moleküllerini ortamdaki uzaklaştırmak için balon üzerine Dean-Stark aparatı takılarak hazırlanan çözelti geri soğutucu altında 24 saat kaynamaya bırakılır. Reaksiyon sonucu balonun dibine çöken kahverengi-sarı **4a** bileşği sıcakta süzülür, kurutulur ve elde edilen bileşik DMF-su karışımıyla kristallendirilir (Şekil 3.6).

Verim: %63 (0,25 gram); **e.n.:** 236-237 °C. **IR:** ν (cm^{-1}) = 1630 & 1608 (2 C=N), ν = 1415 (N=N), ν = 3078 (Ar-H), ν = 2977 (CH₃). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,61 (3H, s, CH₃), δ = 7,15 - 8,36 (13H, m, Ar-H), δ = 9,49 (1H, s, N=CH), δ = 13,38 (1H, g, NH), δ = 14,45 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₉N₇O (409,40 g/mol); hesaplanan C: %67,47; H: %4,68; N: %23,95. bulunan C: %67,61; H: %4,59; N: %23,78.

3.2.1.4.2 2-[[3-Metil-4-(4-metoksifenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4b**) Bileşiminin Sentezi

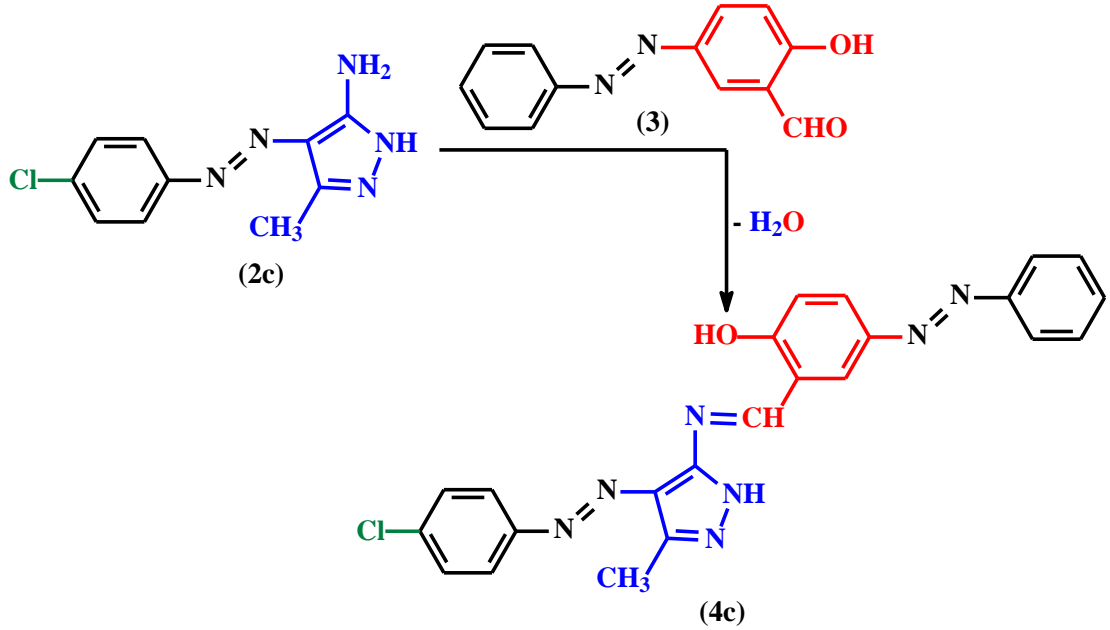


Şekil 3.7: **4b** Bileşiminin sentez şeması

1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2b**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle kırmızı renkli 2-[[3-Metil-4-(4-metoksifenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4b**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.7).

Verim: %72 (0,31 gram). **e.n.:** 236–237 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1649 & 1605 (2 C=N), ν = 1423 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3072 (Ar-H), ν = 2968 (CH₃), **¹H-NMR :** (DMSO-d₆) δ (ppm) = 2,58 (3H, s, CH₃), δ = 3,85 (3H, s, 4-OCH₃), δ = 7,11 - 8,33 (12H, m, Ar-H), δ = 9,46 (1H, s, N=CH), δ = 13,28 (1H, g, NH), δ = 14,54 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₁N₇O₂ (439,46 g/mol); hesaplanan C: %65,59; H: %4,82; N: %22,31; bulunan C: %65,44; H: %4,88; N: %22,52.

3.2.1.4.3 2-[[3-Metil-4-(4-klorfenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4c**) Bileşiminin Sentezi

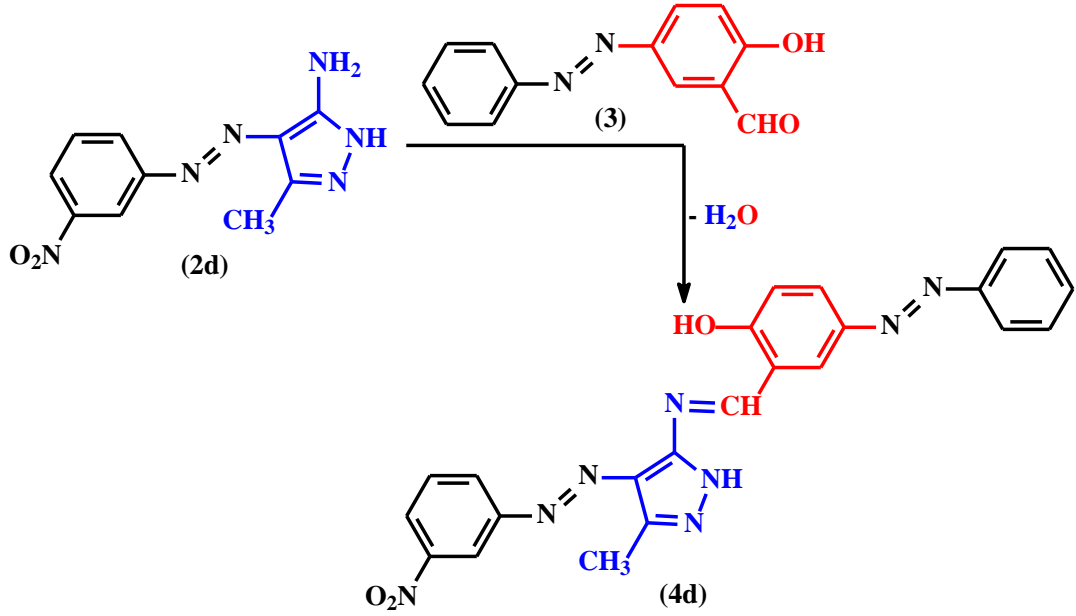


Şekil 3.8: **4c** Bileşiminin sentez şeması

1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2c**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle koyu kırmızı renkli 2-[[3-Metil-4-(4-klorfenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4c**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.8).

Verim: %86 (0,37 gram). **e.n.:** 264,2–264,5 °C. **IR:** ν (cm⁻¹) = 1635 & 1606 (2 C=N), ν = 1421 (N=N), ν = 3066 (Ar-H), ν = 2936 (CH₃). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,59 (3H, s, CH₃), δ = 7,13 - 8,33 (12H, m, Ar-H), δ = 9,46 (1H, s, N=CH), δ = 13,41 (1H, g, NH), δ = 14,43 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₈ClN₇O (454,43 g/mol); hesaplanan C: %62,23; H: %4,09; N: %22,09; bulunan C: %62,36; H: 4,20; N: %22,27.

3.2.1.4.4 2-[[3-Metil-4-(3-nitrofenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4d**) Bileşiğinin Sentezi

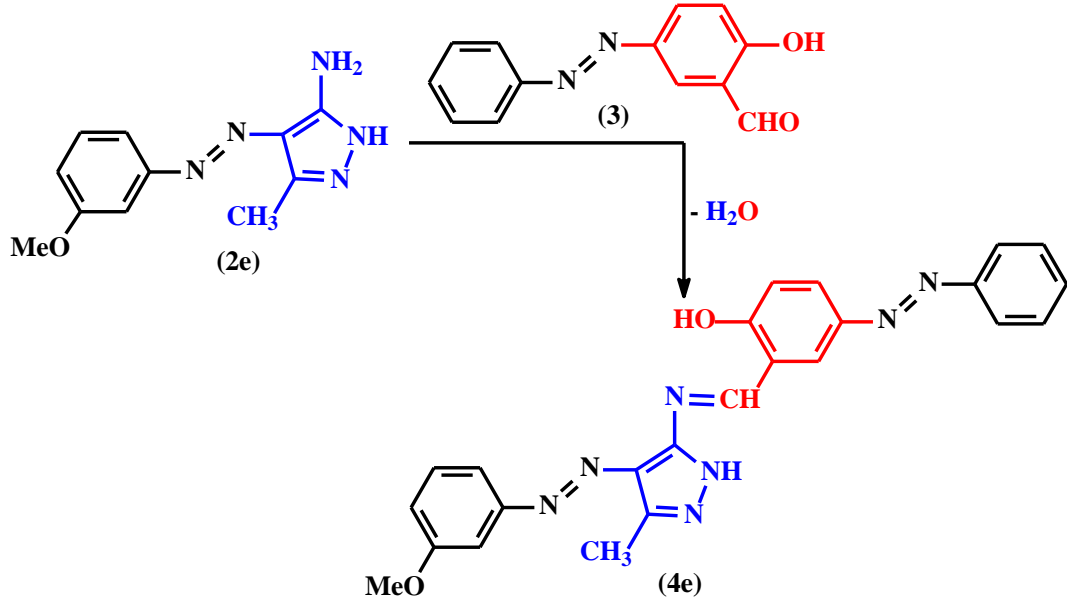


Şekil 3.9: **4d** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2d**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle kırmızı renkli 2-[[3-Metil-4-(3-nitrofenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4d**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.9).

Verim: %63 (0,27 gram). **e.n.:** 266-267 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1630 & 1604 (2 C=N), ν = 1415 (N=N), ν = 1523,1350 (N=O), ν = 3095 (CH₃), ν = 2966 (Al-H), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,59 (3H, s, CH₃), δ = 7,09 - 8,50 (12H, m, Ar-H), δ = 9,42 (1H, s, N=CH), δ = 13,46 (1H, g, NH), δ = 14,36 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₈N₈O₃ (454,43 g/mol); hesaplanan C: %60,79; H: %3,99; N, 24.66; bulunan C: %60,61; H: %3,92; N: %24,50.

3.2.1.4.5 2-[[3-Metil-4-(3-metoksifenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4e**) Bileşğinin Sentezi

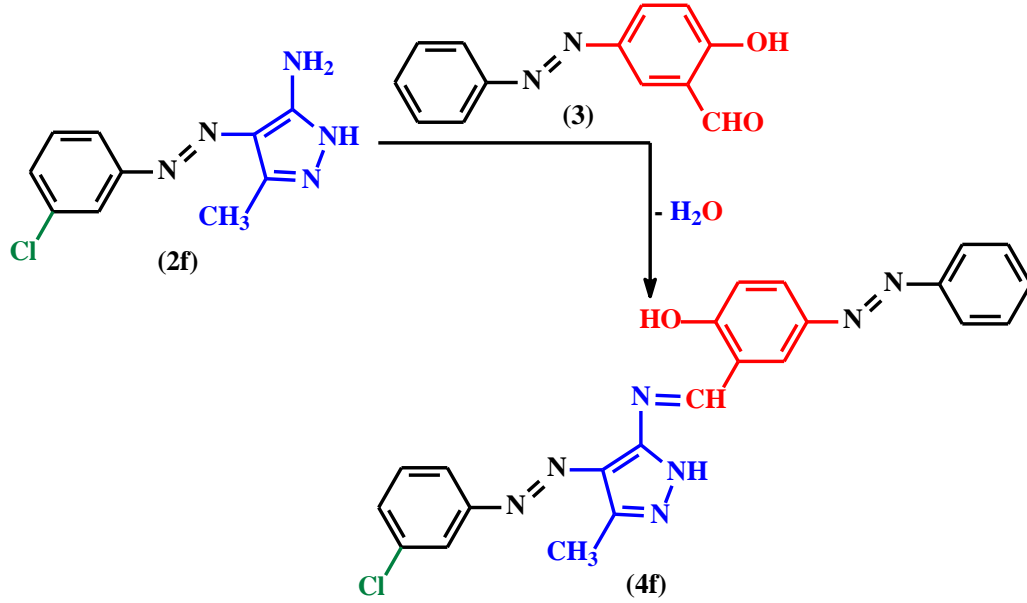


Şekil 3.10: **4e** Bileşğinin sentez şeması

1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2e**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle kahverengi-sarı renkli 2-[[3-Metil-4-(3-metoksifenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4e**) bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.10).

Verim: %75 (0,32 gram). **e.n.:** 215-216 °C. **IR:** ν (cm^{-1}) = 1630 & 1606 (2 C=N), ν = 1429 (N=N), ν = 1240 (C-O-Ar), ν = 3057 (Ar-H), ν = 2960 (CH₃), **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,60 (3H, s, CH₃), δ = 3,85 (3H, s, 3-OCH₃), δ = 7,05 - 8,33 (12H, m, Ar-H), δ = 9,47 (1H, s, N=CH), δ = 13,38 (1H, g, NH), δ = 14,43 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₁N₇O₂ (439,46 g/mol); hesaplanan C: %65,59; H: %4,82; N: %22,31; bulunan C: %65,67; H: %4,68; N: %22,59.

3.2.1.4.6 2-[[3-Metil-4-(3-klorfenildiazenil)-1H-pirazol-5-il)imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4f**) Bileşğinin Sentezi

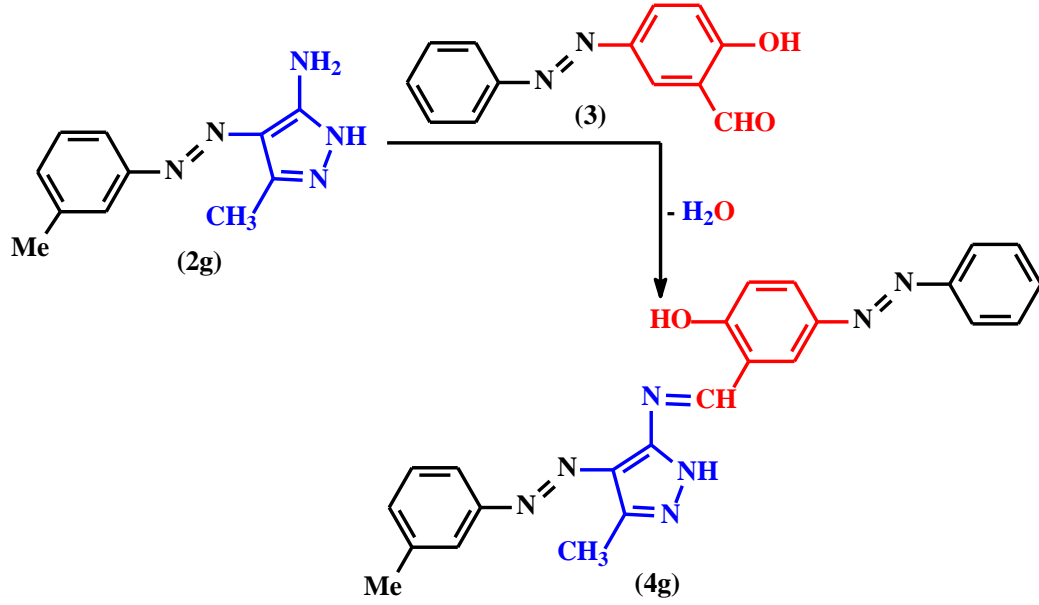


Şekil 3.11: **4f** Bileşğinin sentez şeması

1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2f**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle kırmızı renkli 2-[[3-Metil-4-(3-klorfenildiazenil)-1H-pirazol-5-il)imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4f**) bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.11).

Verim: %67 (0,32 gram). **e.n.:** 223,4-223,9 °C. **IR:** ν (cm^{-1}) = 1635 & 1606 (2 C=N), ν = 1423 (N=N), ν = 3055 (Ar-H), ν = 2974 (CH_3), **$^1\text{H-NMR}$:** (DMSO- d_6) δ (ppm) = 2,60 (3H, s, CH_3), δ = 7,12 - 8,31 (12H, m, Ar-H), δ = 9,44 (1H, s, N=CH), δ = 13,42 (1H, g, NH), δ = 14,38 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{O}$ (443,88 g/mol); hesaplanan C: %62,23; H: %4,09; N: 22,09%; bulunan C: %, %62,41; H: 4,00; N: %21,97.

3.2.1.4.7 2-[[3-Metil-4-(3-metilfenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (4g) Bileşiminin Sentezi

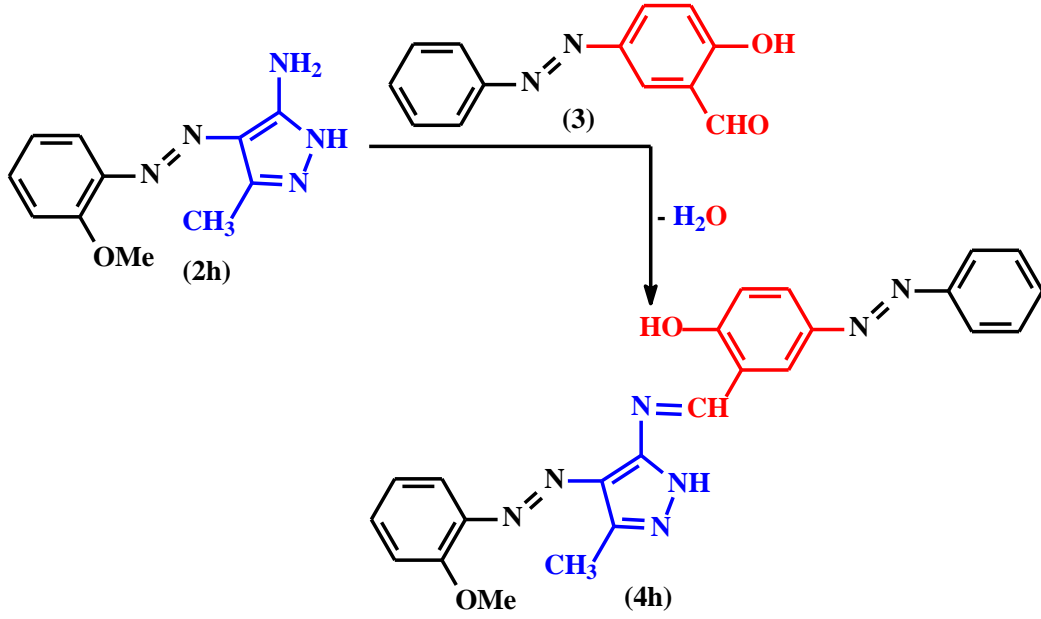


Şekil 3.12: 4g Bileşiminin sentez şeması

1 mmol (0,21 gram) 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (3) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle kırmızı renkli 2-[[3-Metil-4-(3-metilfenildiazenil)-1H-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (4g) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.12).

Verim: %57 (0,25 gram). **e.n.:** 230-231°C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1635 & 1606 (2 C=N), ν = 1417 (N=N), ν = 3055 (Ar-H), ν = 2954 (CH₃), **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,59 (3H, s, CH₃), δ = 2,36 (3H, s, 3-CH₃), δ = 7,11 - 8,33 (12H, m, Ar-H), δ = 9,47 (1H, s, N=CH), δ = 13,36 (1H, g, NH), δ = 14,35 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₁N₇O (424,46 g/mol); hesaplanan C: %68,07; H: %5,00; N: %23,15; bulunan C: %, %68,24; H: %4,87; N: %23,29.

3.2.1.4.8 2-[[3-Metil-4-(2-metoksifenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenil diazenil fenol (**4h**) bileşğinin sentezi



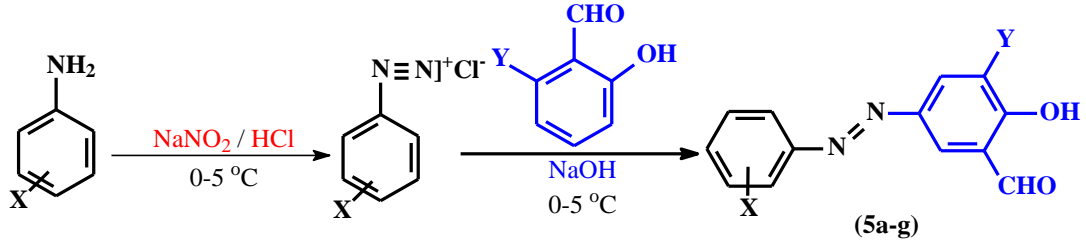
Şekil 3.13: **4h** Bileşğinin sentez şeması

1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2h**) ve 1 mmol (0,22 gram) 4-fenildiazenil salisilaldehit (**3**) kullanılarak Bölüm 3.2.1.4.1' de belirtilen yöntemle koyu sarı renkli 2-[[3-Metil-4-(2-metoksifenildiazenil)-1*H*-pirazol-5-il]imino]metil}-5-fenildiazenil fenol (**4h**) bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.13).

Verim: %54 (0,23 gram). **e.n.:** 204-205°C. **IR :** ν (cm^{-1}) = 1664 & 1610 (2 C=N), ν = 1414 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3066 (Ar-H), ν = 2961 (CH₃), **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,57 (3H, s, CH₃), δ = 3,89 (3H, s, 2-OCH₃), δ = 7,09 - 8,38 (12H, m, Ar-H), δ = 9,52 (1H, s, N=CH), δ = 13,31 (1H, g, NH), δ = 13,88 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₁N₇O₂ (439,46 g/mol); hesaplanan C: %65,59; H: %4,82; N: %22,31; bulunan C: %65,28; H: %5,01; N: %22,58.

3.2.1.5 5-((2-Arilfenil)diazenil)-*o*-Vanilin (5a-g) Bileşiklerinin Sentezi

5a-g bileşiklerinin sentez şeması Şekil 3.14'deki gibidir.



Şekil 3.14: 5a-g Bileşiklerinin sentez şeması

10 mmol (1,27 gram) 2-kloraniline 10 ml hidroklorik asit eklenerek buz banyosunda manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak çözeltinin sıcaklığı 0-5 °C'de tutulur. Çözelti üzerine 14,5 mmol (1 gram) NaNO₂'in 10 ml sulu çözeltisi eklendikten sonra 2 saat karıştırılır ve diazonyum tuzunun oluşması sağlanır.

12,5 mmol (0,5 gram) sodyum hidroksit 30 ml etanol-su (2:1) karışımında çözülerek üzerine 10 mmol (1,22 gram) salisil aldehit eklenir. Hazırlanan bu karışıma diazonyum tuzu damla damla eklenerek 2 saat boyunca buz banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Elde edilen ham haldeki 5-((2-klorfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (5a) etil alkolde kristallendirilir. Verim: %89 (2,30 gram); e.n:153-155 °C.

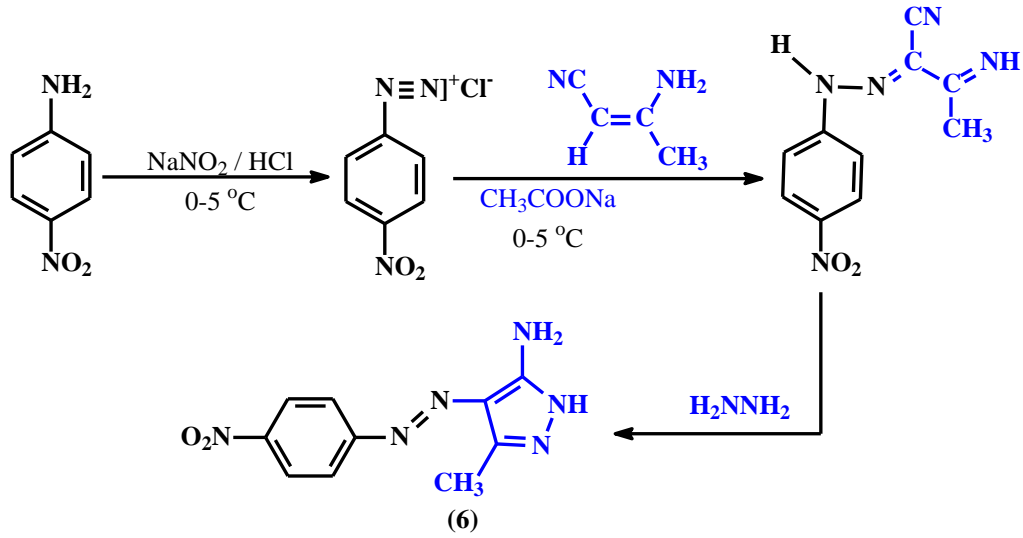
5b-5g bileşikleri de yukarıdaki yöntemle sentezlenmiş olup; sentezlenen bileşiklere ait bilgiler Tablo 3.3'deki gibidir.

Tablo 3.3: 5b-g Bileşiklerinin verim (%) ve erime noktaları (°C)

Bileşik Adı	Verim (%)	Erime Noktası (°C)
5b 5-((2-Metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit	82	124-126
5c 5-((3-Metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit	86	128-131
5d 5-((3-Metilfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit	91	259-260
5e 5-((2-Florfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit	87	149,5-152
5f 5-((2-Florfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit	84	169,5-172
5g 5-((4-İyotfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit	81	218-220

3.2.1.6 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (6)

Bileşiminin Sentezi



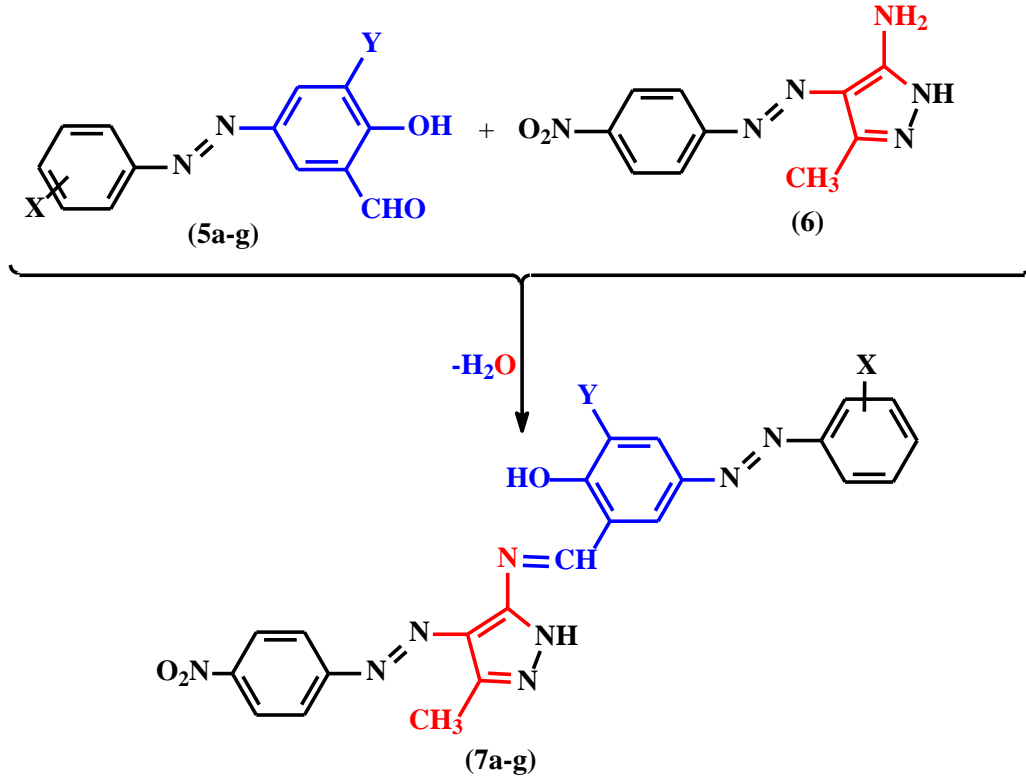
Şekil 3.15: 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol'ün sentez şeması

2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak Bölüm 3.2.1.1'de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı.

Elde edilen bu bileşiğin 4,33 mmol'ü (1 gram) kullanılarak Bölüm 3.2.1.2'de belirtilen genel yöntemle 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (6) bileşiği sentezlenmiştir ve DMF-su karışımında saflaştırılmıştır (Şekil 3.15). Verim: %79 (0,79 gram); e.n.: $226-227^\circ\text{C}$.

3.2.1.7 7a-g Bileşiklerinin Sentezi

7a-g bileşikleri Bölüm 3.2.1.4.1’de belirtilen yöntemle Şekil 3.16’deki gibi sentezlenmiştir.



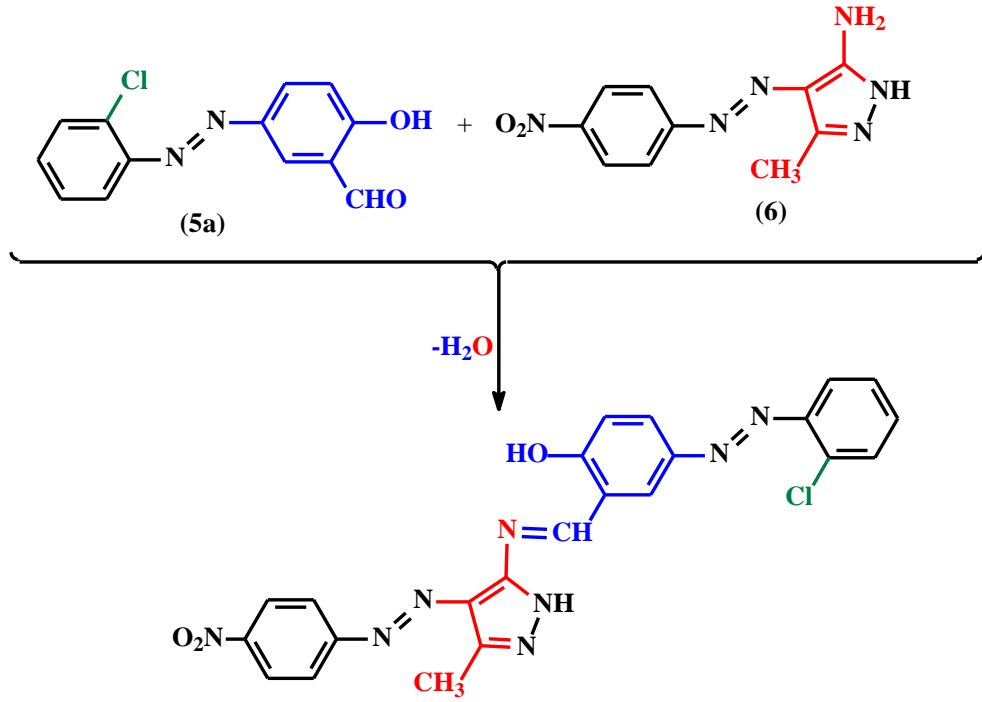
Bileşik	a	b	c	d	e	f	g
X	2-Cl	2-Me	3-Me	3-Me	2-F	2-F	4-I
Y	H	H	H	OMe	H	OMe	H

Şekil 3.16: 7a-g Bileşiklerinin sentez şeması

3.2.1.7.1 4-((2-Klorfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7a) Bileşiğinin Sentezi

1 mmol 1 mmol (0,26 gram) 5-((2-klorfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (5a) bileşiği 25 ml manyetik karıştırıcı altında toluende tamamen çözünene kadar ısıtılarak karıştırılır. Başka bir beherde 15 ml toluen içerisinde çözünen 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (6) karışımı 5a bileşiği üzerine damla damla ilave edilir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su moleküllerini

ortamdan uzaklaştırmak için balon üzerine Dean-Stark aparatı takılarak hazırlanan çözelti geri soğutucu altında 24 saat kaynamaya bırakılır.

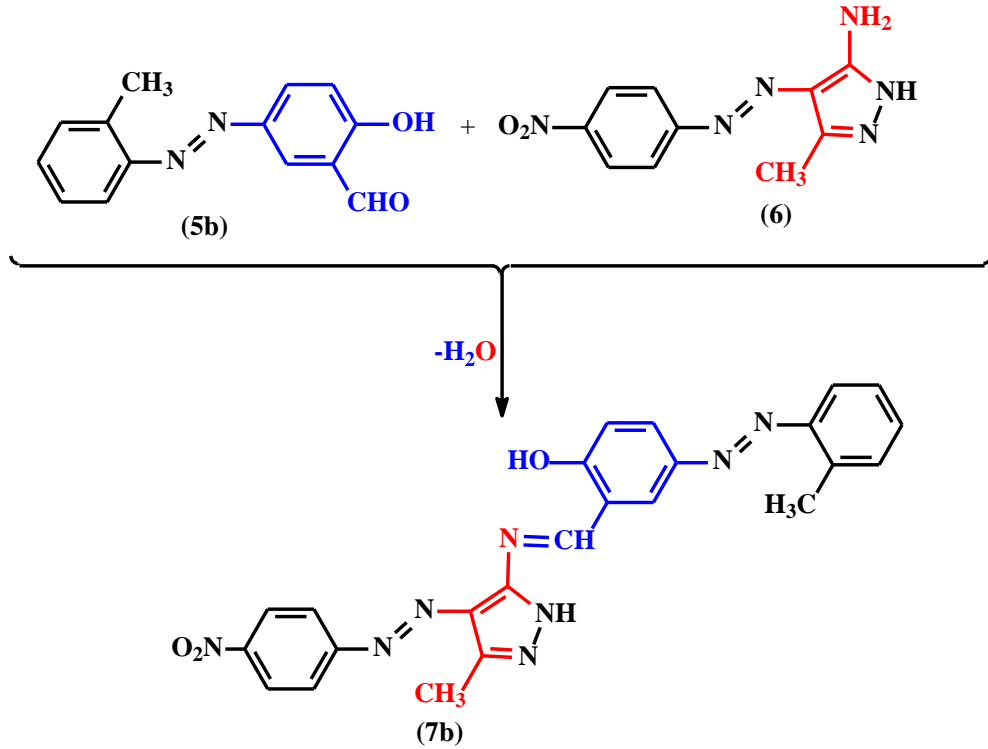


Şekil 3.17: 7a Bileşiğinin sentez şeması

Reaksiyon sonucu balonun dibine çöken 7a bileşiği sıcakta süzülür, kurutulur ve elde edilen bileşik DMF-su karışımıyla kristallendirilir (Şekil 3.17).

Verim: %42 (0,20 gram). **e.n:** 265-267 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1628 & 1604 (2 C=N), ν = 1404 (N=N), ν = 1504 & 1334 (N=O), ν = 3070 (Ar-H), ν = 2970 (CH₃). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,61 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 7,14 - 8,47 (11H, m, Ar-H), δ = 9,45 (1H, s, N=CH), δ = 13,54 (1H, g, NH), δ = 14,15 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₇ClN₈O₃ (488,89 g/mol); hesaplanan C: %56,51; H: %3,50; N: %22,92; bulunan C: %56,44; H: %3,52; N: %22,79.

3.2.1.7.2 4-((2-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (**7b**) Bileşiğinin Sentezi

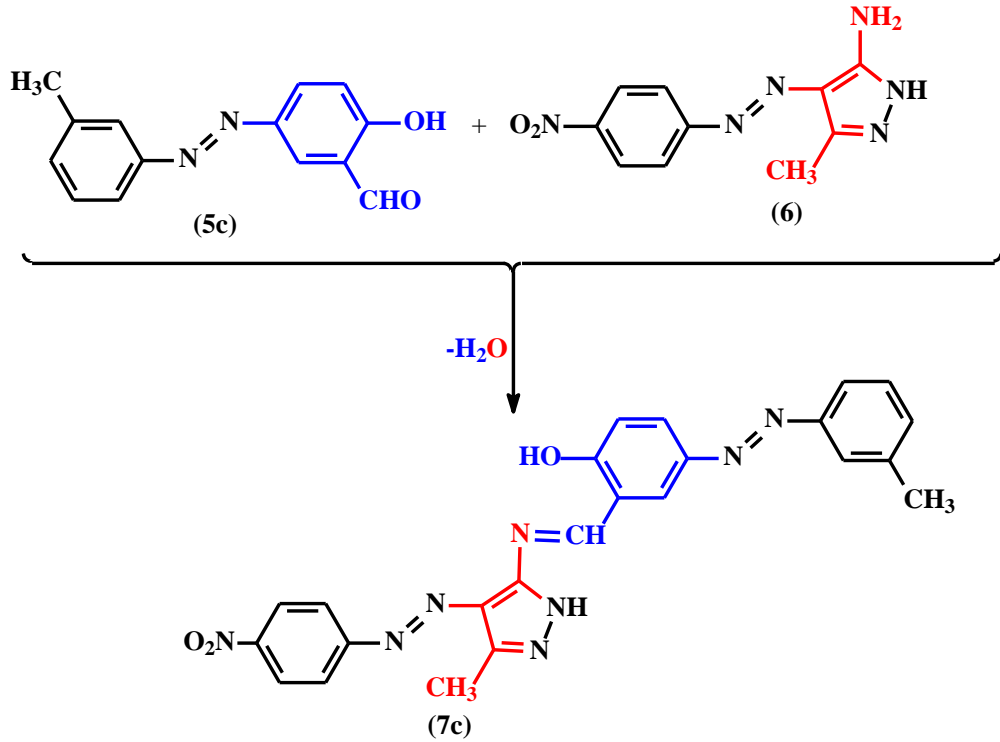


Şekil 3.18: **7b** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((2-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5b**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**6**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle **7b** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.18).

Verim: %61 (0,28 gram). **e.n:** 249-250 °C. **IR:** ν (cm^{-1}) = 1613 & 1604 (2 C=N), ν = 1460 (N=N), ν = 1504 & 1327 (N=O), ν = 3039 (Ar-H), ν = 2924 (Al-H). **1H -NMR:** (DMSO- d_6) δ (ppm) = 2,65 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 2,35 (3H, s, *o*-CH₃), δ = 7,11 - 8,36 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,47 (1H, g, NH), δ = 14,32 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₀N₈O₃ (468,16 g/mol); hesaplanan C: %61,53; H: %4,30; N: %23,92; bulunan C: %61,34; H: %4,40; N: %23,96.

3.2.1.7.3 4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7c) Bileşığının Sentezi

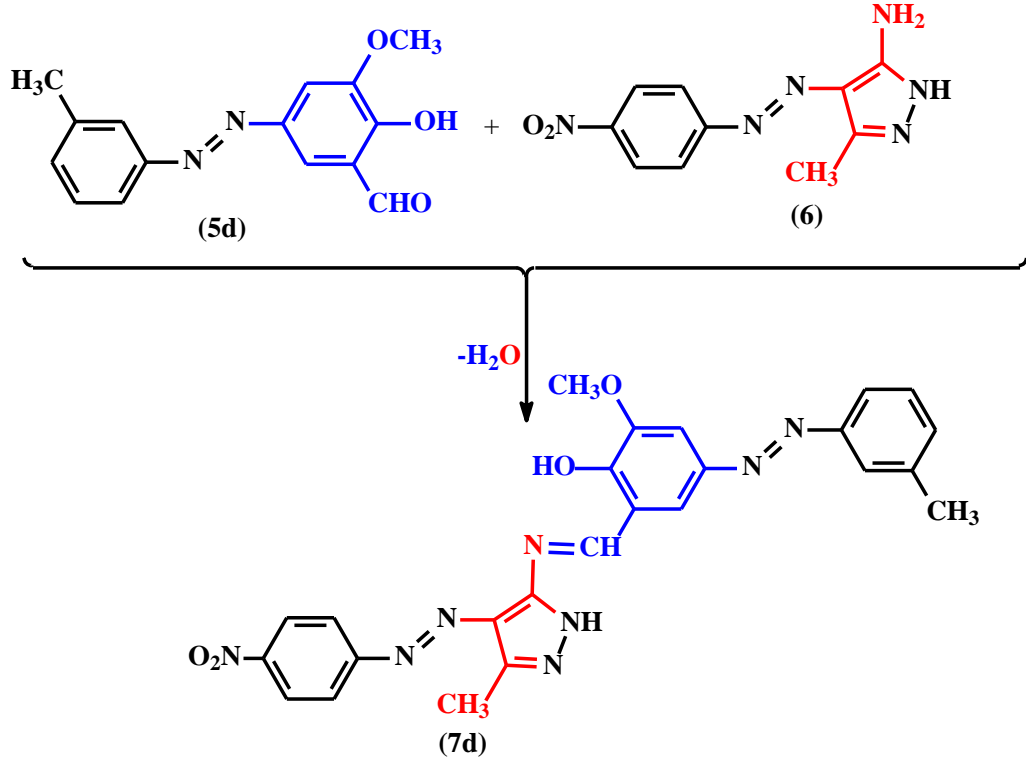


Şekil 3.19: 7c Bileşığının sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((3-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5c**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**6**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle **7c** bileşığı sentezlenmiştir (Şekil 3.19).

Verim: %67 (0,31 gram). **e.n:** 266-267 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1621 & 1604 (2 C=N), ν = 1412 (N=N), ν = 1504 & 1334 (N=O), ν = 3039 (Ar-H), ν = 2916 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,65 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 2,35 (3H, s, *m*-CH₃), δ = 7,05 - 8,51 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,53 (1H, g, NH), δ = 14,61 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₀N₈O₃ (468,16 g/mol); hesaplanan C: %61,53; H: %4,30; N: %23,92: bulunan C: %61,63; H: %4,41; N: %24,09.

3.2.1.7.4 4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7d) Bileşiğinin Sentezi

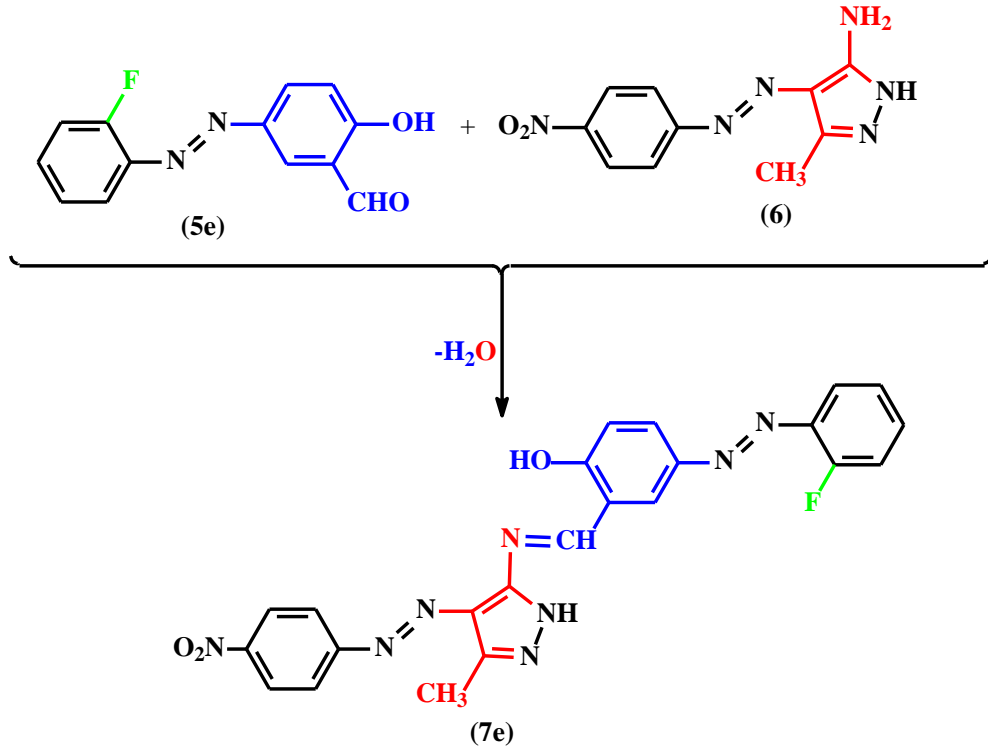


Şekil 3.20: 7d Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,27 gram) 5-((3-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit (**5d**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**6**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle **7e** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.20).

Verim: %73 (0,36 gram). **e.n:** 263-264 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1623 & 1612 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1512 & 1327 (N=O), ν = 1257 (C-O-Ar), ν = 3039 (Ar-H), ν = 2962 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,65 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 2,35 (3H, s, *m*-CH₃), δ = 3,95 (3H, s, *o*-Vanilin OCH₃), δ = 7,35 - 8,51 (10H, m, Ar-H), δ = 9,35 (1H, s, N=CH), δ = 13,58 (1H, g, NH), δ = 14,58 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₅H₂₂N₈O₄ (498,17 g/mol); hesaplanan C: %60,24; H: %4,45; N: %22,48: bulunan C: %60,20; H: %4,34; N: %22,39.

3.2.1.7.5 4-((2-Florfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7e) Bileşğinin Sentezi

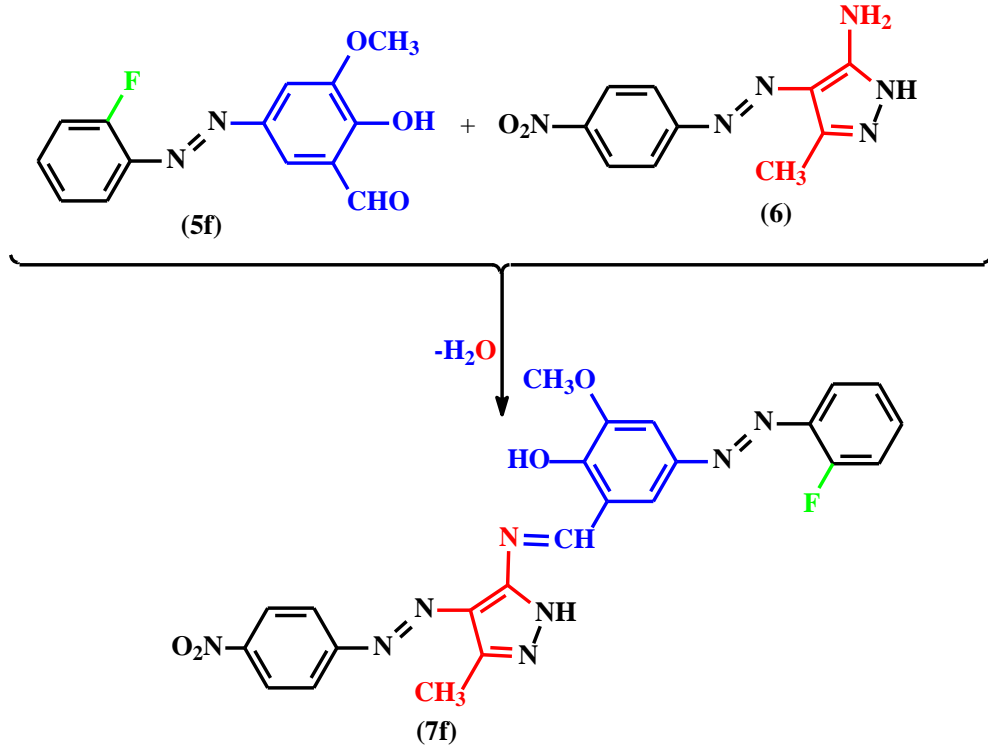


Şekil 3.21: 7e Bileşğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((2-florfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (5e) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (6) bileşikleri kullanarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle 7e bileşği sentezlenmiştir (Şekil 3.21).

Verim: %52 (0,24 gram). **e.n:** 263-265 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1618 & 1604 (2 C=N), ν = 1404 (N=N), ν = 1509 & 1334 (N=O), ν = 3047 (Ar-H), ν = 2916 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,60 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 7,13 - 8,50 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,45 (1H, g, NH), δ = 14,84 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₇FN₈O₃ (472,14 g/mol); hesaplanan C: %58,47; H: %3,63; N: %23,72; bulunan C: %58,34; H: %3,72; N: %23,92.

3.2.1.7.6 4-((2-Florfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7f) Bileşığının Sentezi

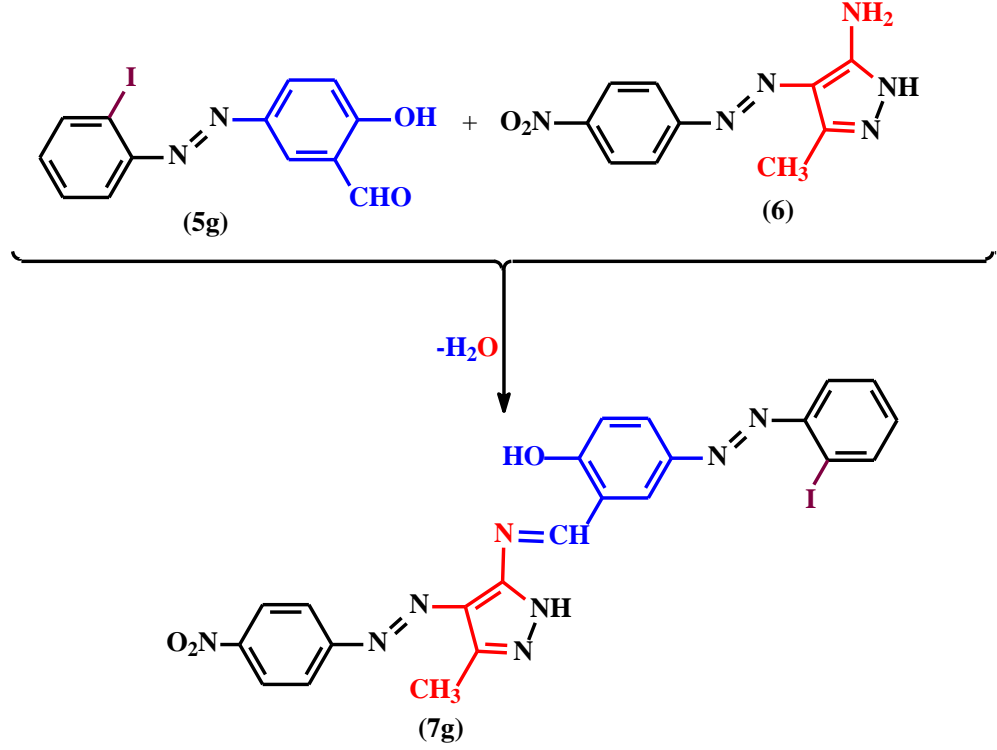


Şekil 3.22: 7f Bileşığının sentez şeması

1 mmol (0,27 gram) 5-((2-florfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit (**5f**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**6**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle **7f** bileşığı sentezlenmiştir (Şekil 3.22).

Verim: %69 (0,34 gram). **e.n:** 277-278 °C. **IR:** ν (cm^{-1}) = 1625 & 1612 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1508 & 1327, ν = 1257 (C-O-Ar), ν = 3062 (Ar-H), ν = 2970 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,61 (3H, s, CH₃), δ = 3,97 (3H, s, o-Vanilin OCH₃), δ = 7,33 - 8,50 (10H, m, Ar-H), δ = 9,32 (1H, s, N=CH), δ = 13,60 (1H, g, NH), δ = 14,64 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₁₉FN₈O₄ (502,46 g/mol); hesaplanan C: %57,37; H: %3,81; N: %22,30: bulunan C: %57,17; H: %3,72; N: %22,21.

3.2.1.7.7 4-((2-İyotfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (7g) Bileşiğinin Sentezi



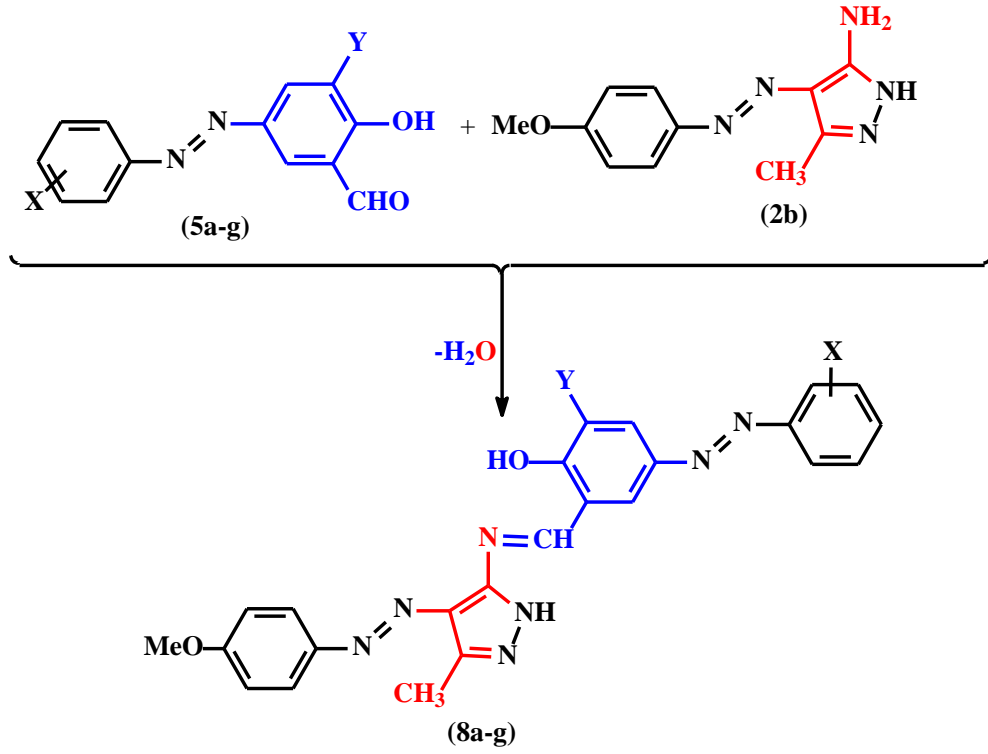
Şekil 3.23: 7g Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,35 gram) 5-((2-iyotfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5g**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**6**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.7.1' de belirtilen yöntemle **7g** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.23).

Verim: %77 (0,24 gram). **e.n:** 256-257 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1614 & 1606 (2 C=N), ν = 1421 (N=N), ν = 1502 & 1334 (N=O), ν = 3064 (Ar-H), ν = 2979 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,61 (3H, s, CH₃), δ = 7,55 - 8,50 (11H, m, Ar-H), δ = 9,49 (1H, s, N=CH), δ = 13,54 (1H, g, NH), δ = 14,31 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₃H₁₇IN₈O₃ (580,04 g/mol); hesaplanan C: %47,60; H: %2,95; N: %19,31: bulunan C: %47,59; H: %3,01; N: %19,39.

3.2.1.8 8a-g Bileşiklerinin Sentezi

Bölüm 3.2.1.4.1’de belirtilen yöntemle 8a-g bileşikleri Şekil 3.24’deki gibi sentezlenmiştir.

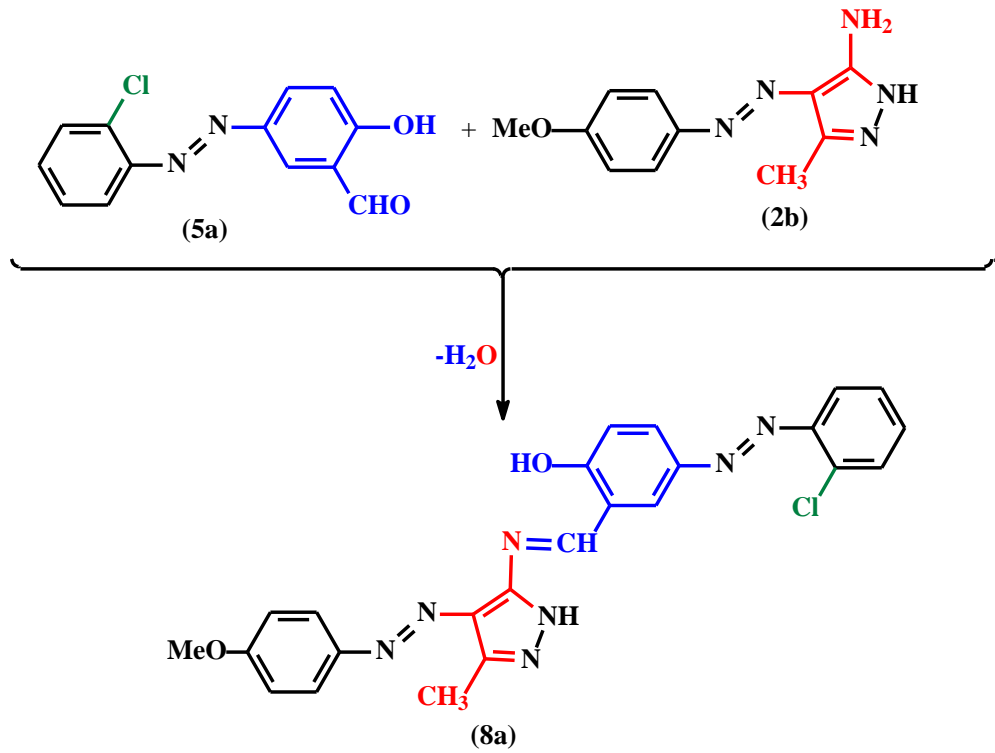


Bileşik	a	b	c	d	e	f	g
X	2-Cl	2-Me	3-Me	3-Me	2-F	2-F	4-I
Y	H	H	H	OMe	H	OMe	H

Şekil 3.24: 8a-g Bileşiklerinin sentez şeması

3.2.1.8.1 4-((2-Klorfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksifenil)diazenil)-1H-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8a) Bileşiğinin Sentezi

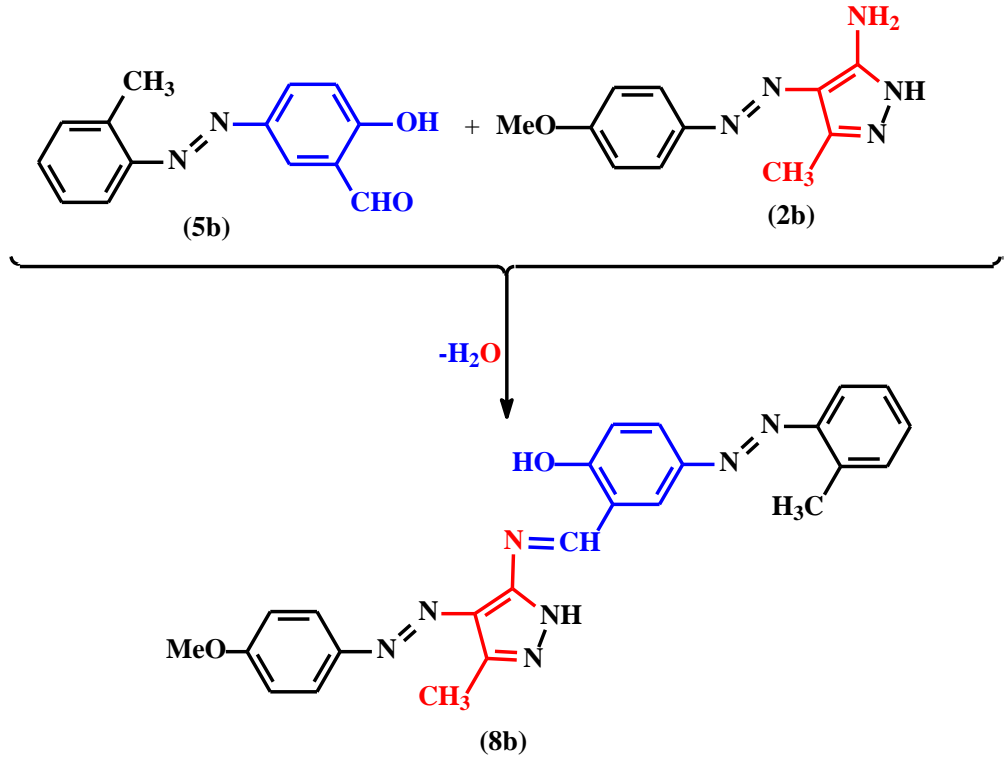
1 mmol (0,26 gram) 5-((2-klorfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5a**) bileşiği 25 ml manyetik karıştırıcı altında toluende tamamen çözüne kadar ısıtılarak karıştırılır. Başka bir beherde 15 ml toluen içerisinde çözünen 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) karışımı **5a** bileşiği üzerine damla damla ilave edilir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su moleküllerini ortamdan uzaklaştırmak için balon üzerine Dean-Stark aparatı takılarak hazırlanan çözelti geri soğutucu altında 24 saat kaynamaya bırakılır. Reaksiyon sonucu balonun dibine çöken **8a** bileşiği sıcakta süzülür, kurutulur ve elde edilen bileşik DMF-su karışımıyla kristallendirilir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: **8a** Bileşiğinin sentez şeması

Verim: %55 (0,25 gram). **e.n:** 239-240 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1616 & 1581 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3055 (Ar-H), ν = 2962 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,60 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,88 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 7,01 - 8,37 (11H, m, Ar-H), δ = 9,45 (1H, s, N=CH), δ = 13,54 (1H, g, NH), δ = 14,15 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₀ClN₇O₂ (473,92 g/mol); hesaplanan C: %60,83; H: %4,25; N: %20,69; bulunan C: %60,69; H: %4,22; N: %20,46.

3.2.1.8.2 4-((2-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (**8b**) Bileşiğinin Sentezi

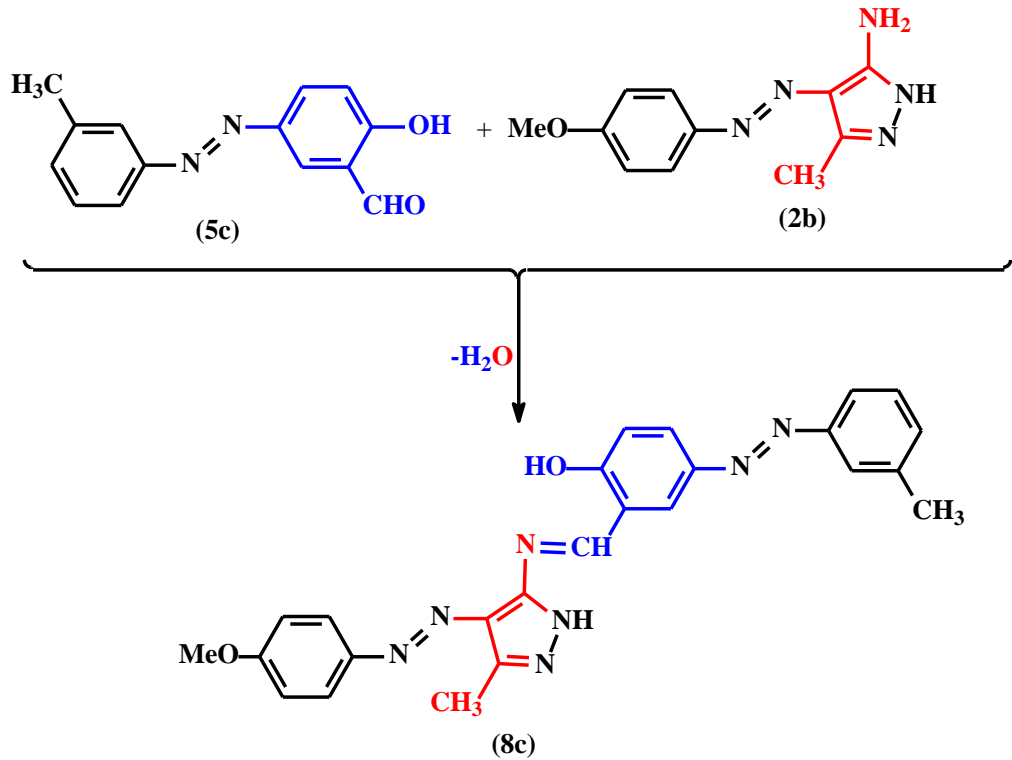


Şekil 3.26: **8b** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((2-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5b**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8b** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.26).

Verim: %66 (0,29 gram). **e.n:** 242-244 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1604 & 1573 (2 C=N), ν = 1435 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3062 (Ar-H), ν = 2962 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,67 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,85 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 2,36 (3H, s, *o*-CH₃), δ = 7,06 - 8,30 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,47 (1H, g, NH), δ = 14,32 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₅H₂₃N₇O₂ (453,50 g/mol); hesaplanan C: %66,21; H: %5,11; N: %21,62: bulunan C: %66,33; H: %5,20; N: %21,71.

3.2.1.8.3 4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8c) Bileşiğinin Sentezi



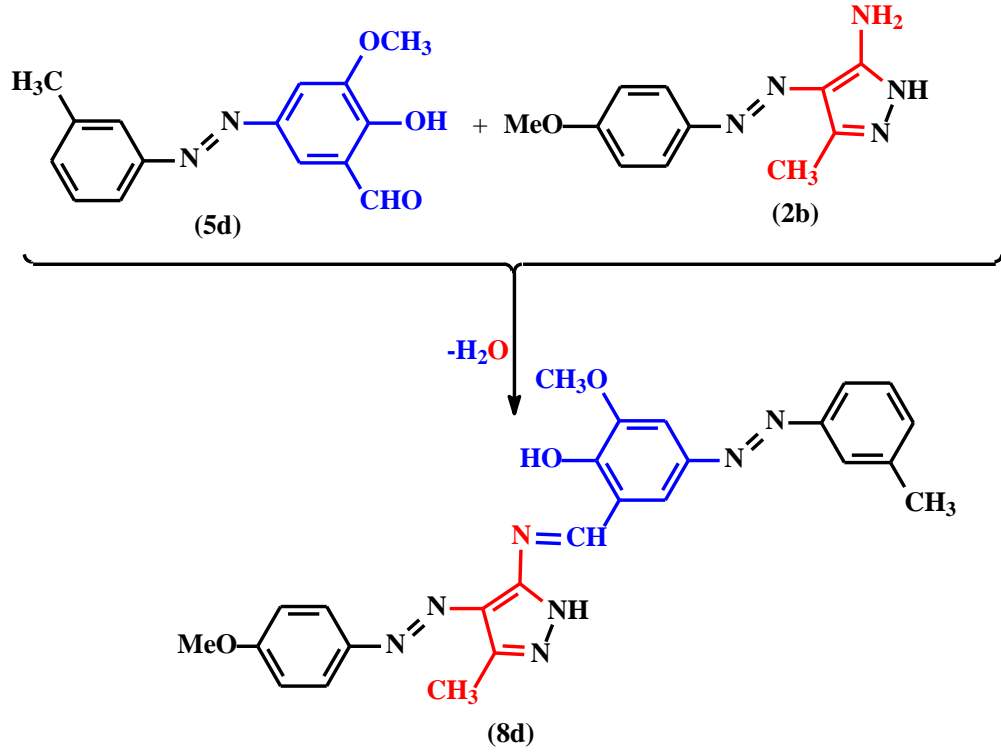
Şekil 3.27: **8c** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((3-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5c**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**)

bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8c** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.27).

Verim: %81 (0,36 gram). **e.n:** 235-236 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1604 & 1573 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3055 (Ar-H), ν = 2976 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,42 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,80 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 2,37 (3H, s, *m*-CH₃), δ = 6,92 - 8,31 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,53 (1H, g, NH), δ = 14,61 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₅H₂₃N₇O₂ (453,50 g/mol); hesaplanan C: %66,21; H: %5,11; N: %21,62: bulunan C: %66,40; H: %5,17; N: %21,48.

**3.2.1.8.4 4-((3-Metilfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil)-diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (8d)
Bileşiğinin Sentezi**

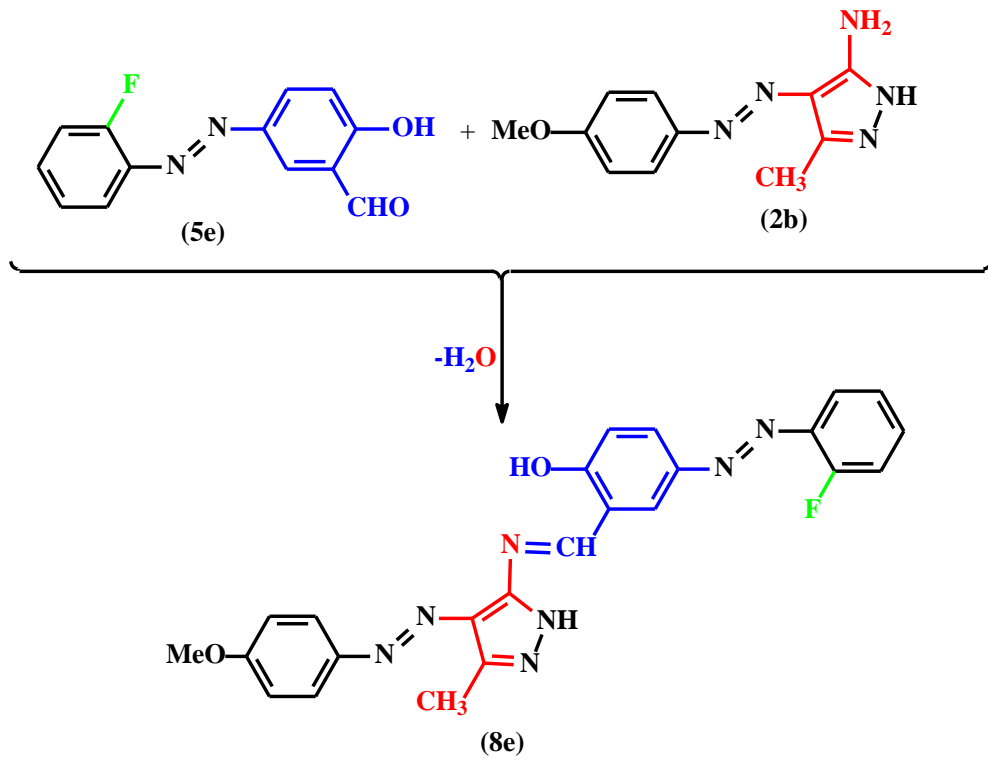


Şekil 3.28: **8d** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,27 gram) 5-((3-metilfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit (**5d**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8d** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.28).

Verim: %77 (0,37 gram). **e.n:** 242-244 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1604 & 1597 (2 C=N), ν = 1442 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3039 (Ar-H), ν = 2954 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,61 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 2,45 (3H, s, *m*-CH₃), δ = 3,87 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 3,94 (3H, s, *o*-Vanilin-OCH₃), δ = 7,07 - 8,08 (10H, m, Ar-H), δ = 9,35 (1H, s, N=CH), δ = 13,58 (1H, g, NH), δ = 14,58 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₆H₂₅N₇O₃ (483,20 g/mol); hesaplanan C: %64,58; H: %5,21; N: %20,28: bulunan C: %64,61; H: %5,09; N: %20,32.

3.2.1.8.5 4-((2-Florfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-(4-metoksifenil) diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (**8e**) Bileşiğinin Sentezi

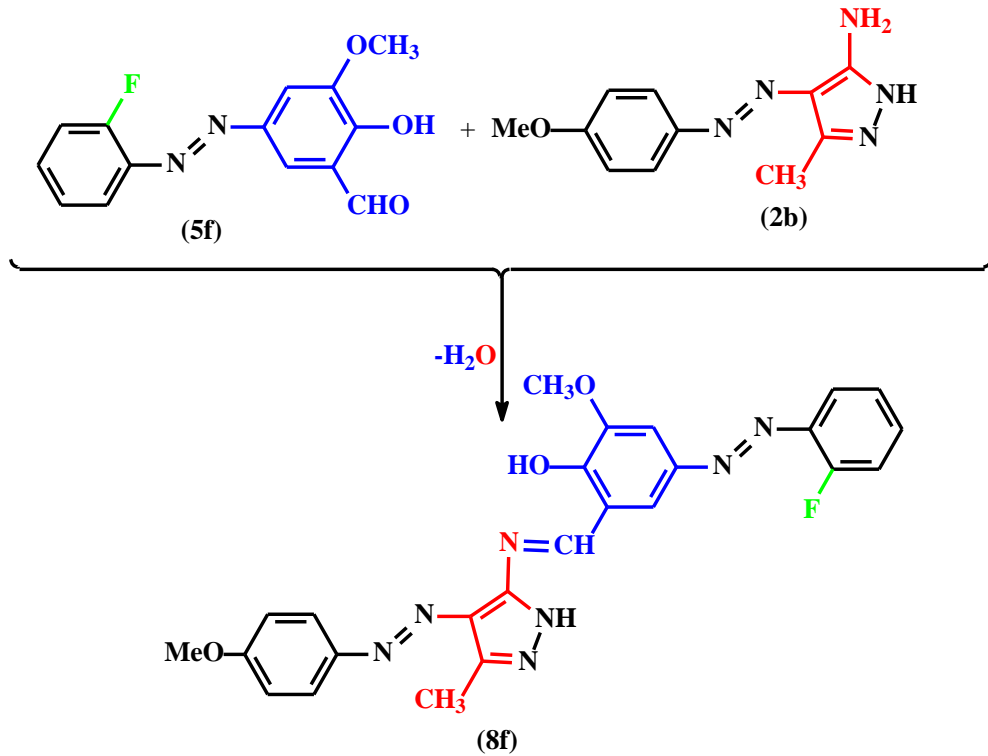


Şekil 3.29: **8e** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,24 gram) 5-((2-florfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5e**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8e** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.29).

Verim: %44 (0,19 gram). **e.n:** 235-236 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1604 & 1573 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3055 (Ar-H), ν = 2954 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,57 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,85 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 7,04 - 8,31 (11H, m, Ar-H), δ = 9,50 (1H, s, N=CH), δ = 13,45 (1H, g, NH), δ = 14,84 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₀FN₇O₂ (457,16 g/mol); hesaplanan C: %63,01; H: %4,41; N: %21,43; bulunan C: %63,12; H: %4,31; N: %21,55.

3.2.1.8.6 4-((2-Florfenil)diazenil)-2-metoksi-6-(((3-metil-4-((4-metoksi fenil)-diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (**8f**) Bileşiğinin Sentezi

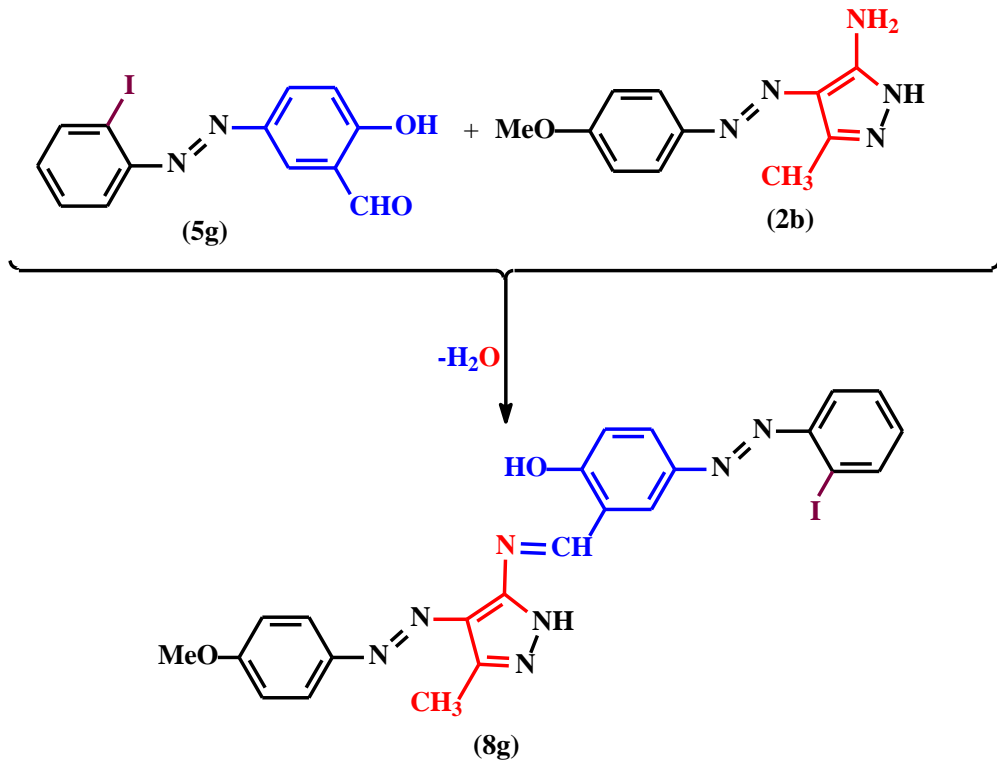


Şekil 3.30: **8f** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,27 gram) 5-((2-florfenil)diazenil)-2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit (**5f**) ve 1 mmol (0,24 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8f** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.30).

Verim: %47 (0,22 gram). **e.n:** 242-243 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1612 & 1573 (2 C=N), ν = 1435 (N=N), ν = 1249 (C-O-Ar), ν = 3062 (Ar-H), ν = 2970 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,57 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,86 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 3,94 (3H, s, *o*-Vanilin-OCH₃), δ = 6,92 - 8,08 (10H, m, Ar-H), δ = 9,32 (1H, s, N=CH), δ = 13,60 (1H, g, NH), δ = 14,64 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₅H₂₂FN₇O₃ (487,17 g/mol); hesaplanan C: %61,60; H: %4,55; N: %20,11: bulunan C: %61,38; H: %4,50; N: %20,18.

3.2.1.8.7 4-((2-İyotfenil)diazenil)-2-(((3-metil-4-((4-metoksifenil)diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)imino)metil)fenol (**8g**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.31: **8g** Bileşiğinin sentez şeması

1 mmol (0,35 gram) 5-((2-iyotfenil)diazenil)-2-hidroksi benzaldehit (**5g**) ve 1 mmol (0,23 gram) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşikleri kullanılarak Bölüm 3.2.1.8.1' de belirtilen yöntemle **8g** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.31).

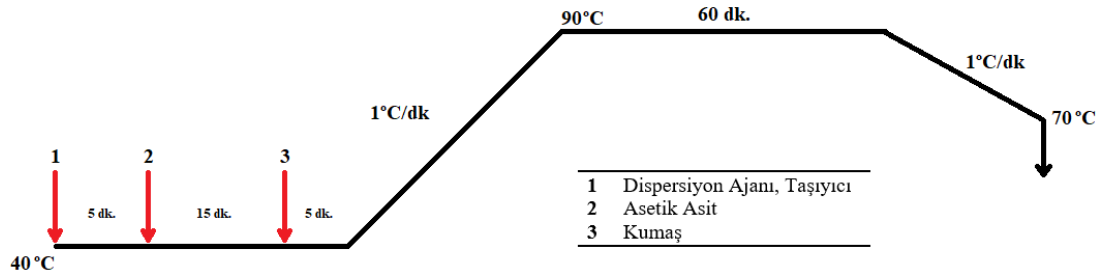
Verim: %84 (0,47 gram). **e.n:** 256-257 °C. **IR :** ν (cm⁻¹) = 1604 & 1573 (2 C=N), ν = 1427 (N=N), ν = 1242 (C-O-Ar), ν = 3047 (Ar-H), ν = 2960 (Al-H). **¹H-NMR:** (DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 2,60 (3H, s, pirazol CH₃), δ = 3,86 (3H, s, *p*-OCH₃), δ = 6,93 - 8,30 (11H, m, Ar-H), δ = 9,49 (1H, s, N=CH), δ = 13,54 (1H, g, NH), δ = 14,31 (1H, g, OH). **Elemental Analiz:** C₂₄H₂₀N₇O₂ (565,07 g/mol); hesaplanan C: %50,99; H: %3,57; N: %17,34; bulunan C: %50,88; H: %3,51; N: %17,19.

3.2.2 Gerçekleştirilen Boyama Çalışmaları

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen 22 adet dispers heterosiklik disazo-azometin boyarmaddelerinin polyester kumaşlara boyamaları gerçekleştirilmiştir. Boyama işlemine başlamadan önce kumaş üzerinde üretim aşamasında kalmış olabilecek yabancı maddelerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemdeki amaç kumaşta kalan yabancı maddelerin kumaştan uzaklaştırılmasını sağlayarak boyarmaddelerin liflerin arasına girmesini kolaylaştırmak ve kumaşta boyamanın eşit olmasını sağlamaktır. Bu işlem için polyester kumaşlar tergotometrede 60°C'de 15 dakika boyunca 1 g/l ağır soda ve 1 g/l Lutensol AO7 ile muamele edilmiştir. Ardından 5 dakika boyunca soğuk suyla durulanan kumaşlar açık havada kurutmaya bırakılmış ve boyamaya hazır hale getirilmiştir.

Boyamaya hazırlık aşamalarından biri de dispers boyarmaddelerin boyamaya hazır hale getirilmesidir. Boyarmadde moleküllerinin daha küçük boyutlara getirilerek boyama özelliklerini iyileştirmek adına 4a-h, 7a-g ve 8a-g bileşikleri ve dispersiyon ajanı olarak Uniperol PEL kullanılarak 3 mm çapında cam boncuklar yardımıyla 24 saat boyunca oda sıcaklığında öğütülmüştür.

%100 polyester liflerinden üretilmiş standart 162 GSM WFK 30 A kumaşları temizleme işleminden sonra, sentezlenen dispers disazo-azometin boyarmaddeleriyle boyanmıştır. Boyama işlemleri % 2'lik konsantrasyonda taşıyıcı metoduyla 90 °C'de gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıcaklıkta boyama süresi 1 saattir. Boyamalar için 1:30 flote oranı kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak 3 g/l konsantrasyonunda 1,2-diklorbenzen ve dispersiyon ajanı olarak 2 g/l konsantrasyonunda Uniperol PEL uygulanmıştır. Boya banyosu pH=5,5'a asetik asitle ayarlanmıştır. Polyester kumaşlara uygulanan boyama prosedürü Şekil 3.32'deki gibidir.



Şekil 3.32: Polyester kumaşlara uygulanan boyama prosedürü

Boyama işleminin ardından yıkanıp askıda kurutulan kumaşlar üzerinde kalan reaksiyona girmemiş boyarmaddelerin yüzeyden uzaklaştırılması için indirgeyerek temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada kumaşları temizlerken liflerin zarar görmemesi gerekmektedir. Bu sebeple indirgeyerek temizleme işlemi genellikle literatürde gerçekleştirildiği şekilde uygulanmıştır (Bakan ve diğ. 2018; Hallas ve Choi 1999). İndirgeyerek temizleme işlemi için dispers disazo-azometin boyarmaddeleriyle boyanan kumaşlar 70°C'deki 3 g/l kostik ve 3 g/l sodyum ditiyonit çözeltisinde 15 dakika boyunca muamele edilir. Sonrasında sıcak ve soğuk suyla durularak askıda kurumaya bırakılır ve sonrasında değerlendirme işlemleri gerçekleştirilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deneysel bölümde diazolama, kenetlenme ve Schiff bazı tepkimeleriyle elde edilen heterosiklik disazo-azometin boyarmaddelerinin yapıları bu bölümde FT-IR, ¹H-NMR spektrumlarından faydalanarak aydınlatılmıştır. Ek olarak sentezlenen bileşikler, çeşitli teknikler uygulanarak teorik hesaplamalarla da incelenmiştir. Teorik hesaplama kısmında sentezlenen dispers disazo azometin boyarmaddeleri üzerinde geometri optimizasyonları, frekans analizleri, sınır moleküler orbital hesaplamaları, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası hesaplamaları, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri yapılmıştır.

Elde edilen boyarmaddelerin %100 PET kumaşlarına uygulanmasının ardından, boyanmış kumaşların boyama özellikleri incelenmiştir. **4a-h**, **7a-g** ve **8a-g** bileşikleriyle boyanan PET kumaşların spektrofotometrede 10° gözlemci modunda gün ışığı (D65) altında L^* , a^* ve b^* koordinatları hesaplanmış ve bu koordinatlar kullanılarak renk değişimi (ΔE^*) değerleri incelenmiştir. Buna ek olarak spektrofotometre cihazında her bir boyanın maksimum absorpsiyon (λ_{max}) yaptığı dalga boyundaki reflektans değerleri kullanılarak renk kuvveti (K/S) değerleri ölçülmüştür. Renk değerleri ölçülen boyanmış kumaşların yıkama haslıkları (renk değişimi ve kirletme) ve süblimleşme haslıkları ölçülerek çalışma tamamlanmıştır.

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kısımda sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatmalarında katı halde çekilen FT-IR spektrumları ve DMSO-*d*₆'da çekilen ¹H-NMR spektrumlarından yararlanılmıştır. Bu yapı aydınlatmalarına ilave olarak sentezlenen dispers disazo-azometin boyarmaddelerinin elemental analiz sonuçları ve erime noktaları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

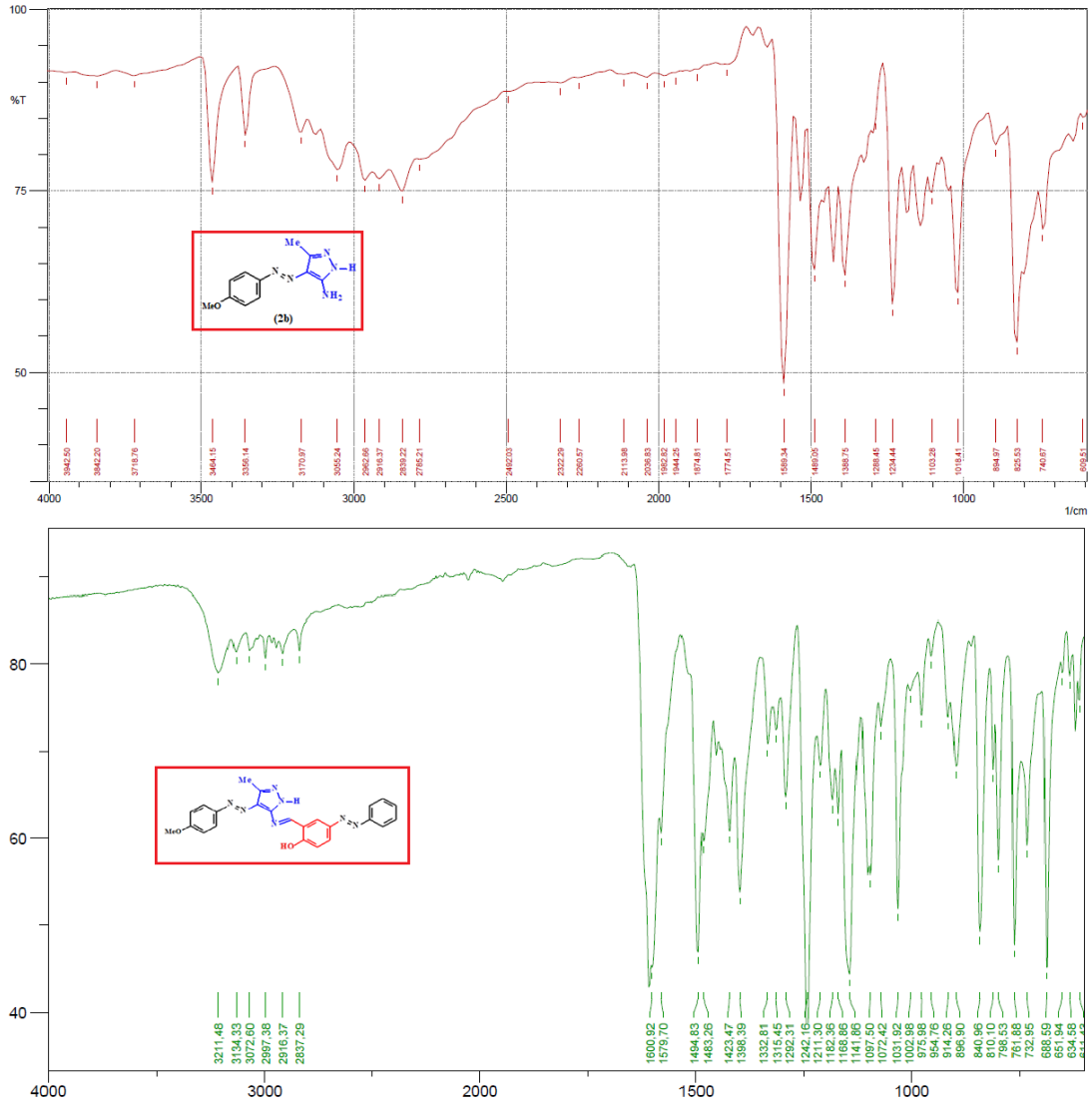
Tablo 4.1: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları ve elemental analiz sonuçları

	Molekül Formülü	Erime Noktası (°C)	Elemental Analiz					
			Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
			C	H	N	C	H	N
4a	C ₂₃ H ₁₉ N ₇ O	236-237	67,47	4,68	23,95	67,61	4,59	23,78
4b	C ₂₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	236-237	65,59	4,82	22,31	65,44	4,88	22,52
4c	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₇ O	264,2-264,5	62,23	4,09	22,09	62,36	4,20	22,27
4d	C ₂₃ H ₁₈ N ₈ O ₃	266-267	60,79	3,99	26,66	60,61	3,92	24,50
4e	C ₂₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	215-216	65,59	4,82	22,31	65,67	4,68	22,59
4f	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₇ O	223,4-223,9	62,23	4,09	22,09	62,41	4,00	21,79
4g	C ₂₄ H ₂₁ N ₇ O	230-231	68,07	5,00	23,15	68,24	4,87	23,29
4h	C ₂₄ H ₂₁ N ₇ O ₂	204-205	65,59	4,82	22,31	65,28	5,01	22,58
7a	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₈ O ₃	265-267	56,51	3,50	22,92	56,44	3,52	22,79
7b	C ₂₄ H ₂₀ N ₈ O ₃	249-250	61,53	4,30	23,92	61,34	4,40	23,96
7c	C ₂₄ H ₂₀ N ₈ O ₃	266-267	61,53	4,30	23,92	61,63	4,41	24,09
7d	C ₂₅ H ₂₂ N ₈ O ₄	263-264	60,24	4,45	22,48	60,20	4,34	22,39
7e	C ₂₃ H ₁₇ FN ₈ O ₃	263-265	58,47	3,63	23,72	58,34	3,72	23,92
7f	C ₂₄ H ₁₉ FN ₈ O ₄	277-278	57,37	3,81	22,30	57,17	3,72	22,21
7g	C ₂₃ H ₁₇ IN ₈ O ₃	256-257	47,60	2,95	19,31	47,59	3,01	19,39
8a	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₇ O ₂	239-240	60,83	4,25	20,69	60,69	4,22	20,46
8b	C ₂₅ H ₂₃ N ₇ O ₂	242-244	66,21	5,11	21,62	66,33	5,20	21,71
8c	C ₂₅ H ₂₃ N ₇ O ₂	235-236	66,21	5,11	21,62	66,40	5,17	21,48
8d	C ₂₆ H ₂₅ N ₇ O ₃	242-244	64,58	5,21	20,28	64,61	5,09	20,32
8e	C ₂₄ H ₂₀ FN ₇ O ₂	235-236	63,01	4,41	21,43	63,12	4,31	21,55
8f	C ₂₅ H ₂₂ FN ₇ O ₃	242-243	61,60	4,55	20,11	61,38	4,50	20,18
8g	C ₂₄ H ₂₀ IN ₇ O ₂	256-257	50,99	3,57	17,34	50,88	3,51	17,19

4.1.1 FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

4.1.1.1 4a-h Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

4a-h bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan **3** numaralı 4-fenildiazenil salisilaldehit bileşiğindeki $\nu = 1668 \text{ cm}^{-1}$ C=O gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir (Odabaşoğlu ve diğ. 2007). Diğer başlangıç bileşiği olan **2a-h** bileşiklerinde $3400 - 3456 \text{ cm}^{-1}$ ve $3292 - 3362 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde gözlenen primer N-H gerilmelerinin (Elnagdi ve diğ. 1976 & 1985; Karcı ve Demirçalı 2007) ortadan kalktığı; bunun yerine $3100-3400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde O-H ve N-H gerilmelerinin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: **2b** (üstte) ve **4b** (altta) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4a-h bileşiklerinde, azometin C=N ve imidazol C=N olmak üzere iki tür C=N gerilme titreşimi bulunmaktadır. FT-IR spektrumları, azometin ve imidazol C=N gerilme titreşimlerinin sırasıyla $1630 - 1664 \text{ cm}^{-1}$ ve $1604 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde olduğunu göstermiştir. Azometin ve imidazol gerilme titreşimlerinin bazı

spektrumlarda ayrı ayrı gözlemlendiği görülürken bazı spektrumlarda ayırımın net olmadığı görülmüştür. N=N (1414-1429 cm^{-1}) ve N=O (**4d**: 1523, 1350 cm^{-1}) absorpsiyonları literatürle uyumludur (Odabaşoğlu ve diğ. 2007; Karcı ve diğ. 2009; Mohamed ve Al-Khafagy 2013). Sentezlenen **4a-h** dispers disazo-azometin boyarmaddelerinin FT-IR spektrumlarının değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: **4a-h** Bileşiklerinin FT-IR değerleri

Madde	FT-IR (ν , cm^{-1})				
	No	C=N	N=N	Ar-H	Al-H
4a	1608(CH=N)	1415	3078	2977	--
	1630(imidazol)				
4b	1605(CH=N)	1423	3072	2968	1242
	1649(imidazol)				(C-O-Ar)
4c	1606(CH=N)	1421	3066	2936	--
	1635(imidazol)				
4d	1604(CH=N)	1415	3095	2966	1523(N=O)
	1630(imidazol)				1350(N=O)
4e	1606(CH=N)	1429	3057	2960	1240
	1630(imidazol)				(C-O-Ar)
4f	1606(CH=N)	1423	3055	2974	--
	1635(imidazol)				
4g	1606(CH=N)	1417	3055	2954	--
	1635(imidazol)				
4h	1610(CH=N)	1414	3066	2961	1242
	1664(imidazol)				(C-O-Ar)

4.1.1.2 7a-g Bileşiklerinin FT-IR spektrumları

7a-g bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan **5a-g** bileşiklerindeki $\nu = 1635-1658 \text{ cm}^{-1}$ C=O gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Diğer başlangıç bileşiği olan 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**6**) bileşiğindeki 3317 cm^{-1} ve 3425 cm^{-1} 'de gözlenen primer N-H gerilmelerinin ortadan kalktığı; bunun yerine $3100-3400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde O-H ve N-

H gerilmelerinin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 4.2). Sentezlenen **7a-g** dispers disazo-azometin boyarmaddelerinin FT-IR spektrum değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

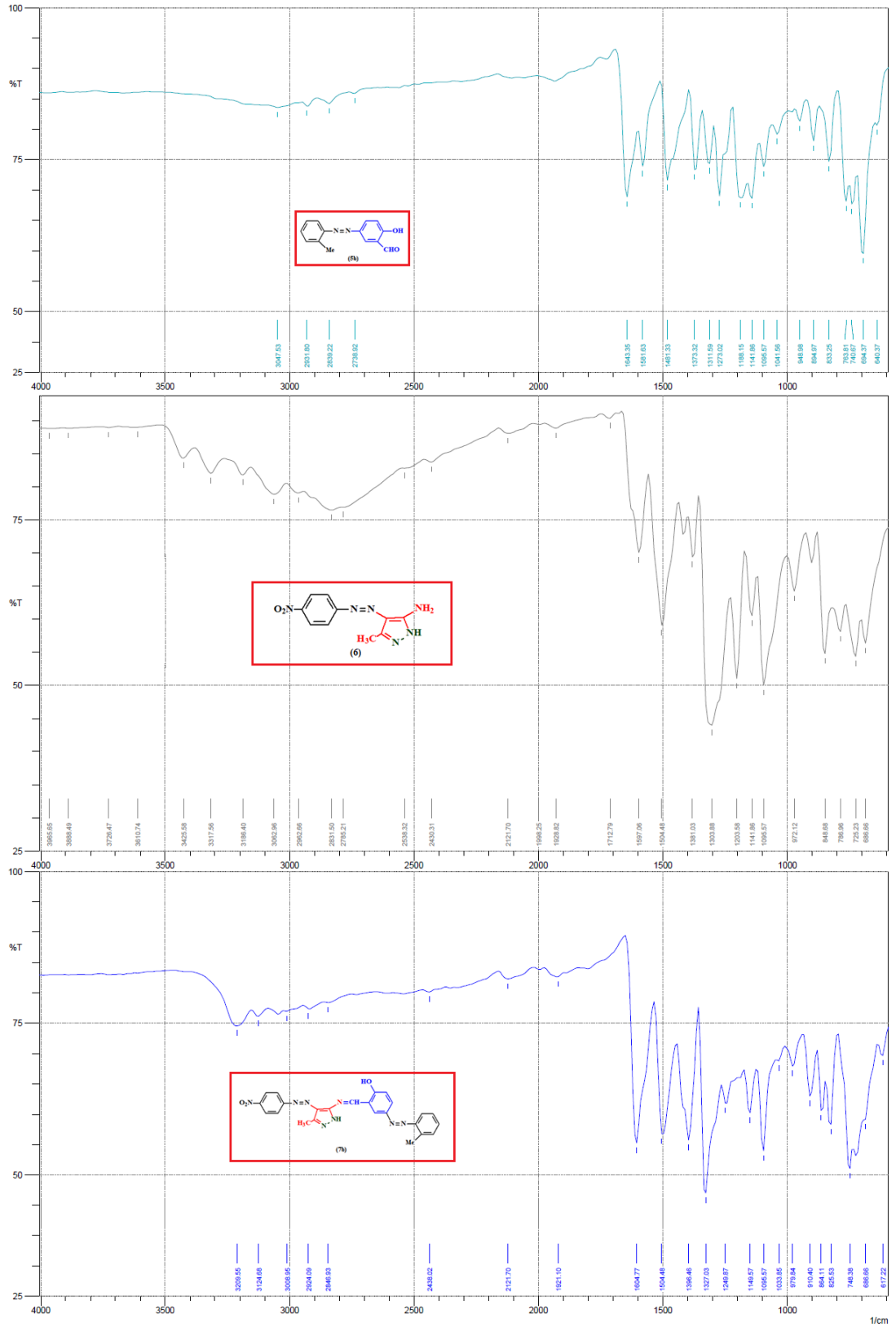
Tablo 4.3: **7a-g** Bileşiklerinin FT-IR değerleri

Madde No	FT-IR (ν , cm^{-1})					
	C=N	N=N	N=O	Ar-H	Al-H	Diğer
7a	1604(CH=N)	1404	1504,	3070	2970	--
	1628(imidazol)		1334			
7b	1604(CH=N)	1460	1504,	3039	2924	--
	1613(imidazol)		1327			
7c	1604(CH=N)	1412	1504,	3039	2916	--
	1621(imidazol)		1334			
7d	1612(CH=N)	1427	1512,	3039	2962	1257
	1623(imidazol)		1327			(C-O-Ar)
7e	1604(CH=N)	1404	1509,	3047	2916	--
	1618(imidazol)		1334			
7f	1612(CH=N)	1427	1508,	3062	2970	1257
	1625(imidazol)		1327			(C-O-Ar)
7g	1606(CH=N)	1421	1502,	3064	2979	--
	1614(imidazol)		1334			

7a-g bileşiklerinde, azometin C=N ve imidazol C=N olmak üzere iki tür C=N gerilme titreşimi bulunmaktadır. FT-IR spektrumları, azometin ve imidazol C=N gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1628 - 1613 cm^{-1} ve 1612 - 1604 cm^{-1} bölgelerinde olduğunu göstermiştir. Gözlenen C=N gerilme titreşimleri literatür ile uyumludur (Clougherty ve diğ. 1957; Anekal1 & Biradar 2009). Azometin ve imidazol gerilme titreşimlerinin bazı spektrumlarda ayrı ayrı gözlemlendiği görülürken bazı spektrumlarda ayırımın net olmadığı görülmüştür. N=N absorpsiyonları 1404-1427 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**6**) bileşiğinden gelen nitro grubuna ait absorpsiyonlar 1512 – 1502 ve 1334 – 1327 cm^{-1} aralıklarındadır.

4.1.1.1 8a-g Bileşiklerinin FT-IR spektrumları

8a-g bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan 5a-g bileşiklerindeki $\nu = 1635-1658 \text{ cm}^{-1}$ C=O gerilme titreşimlerinin kaybolduğu



Şekil 4.2: 5b (üst), 6 (orta) ve 7b (alt) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

gözlemlenmiştir. Diğer başlangıç bileşiği olan 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2b**) bileşiğindeki 3356 cm⁻¹ ve 3464 cm⁻¹'de gözlenen primer N-H

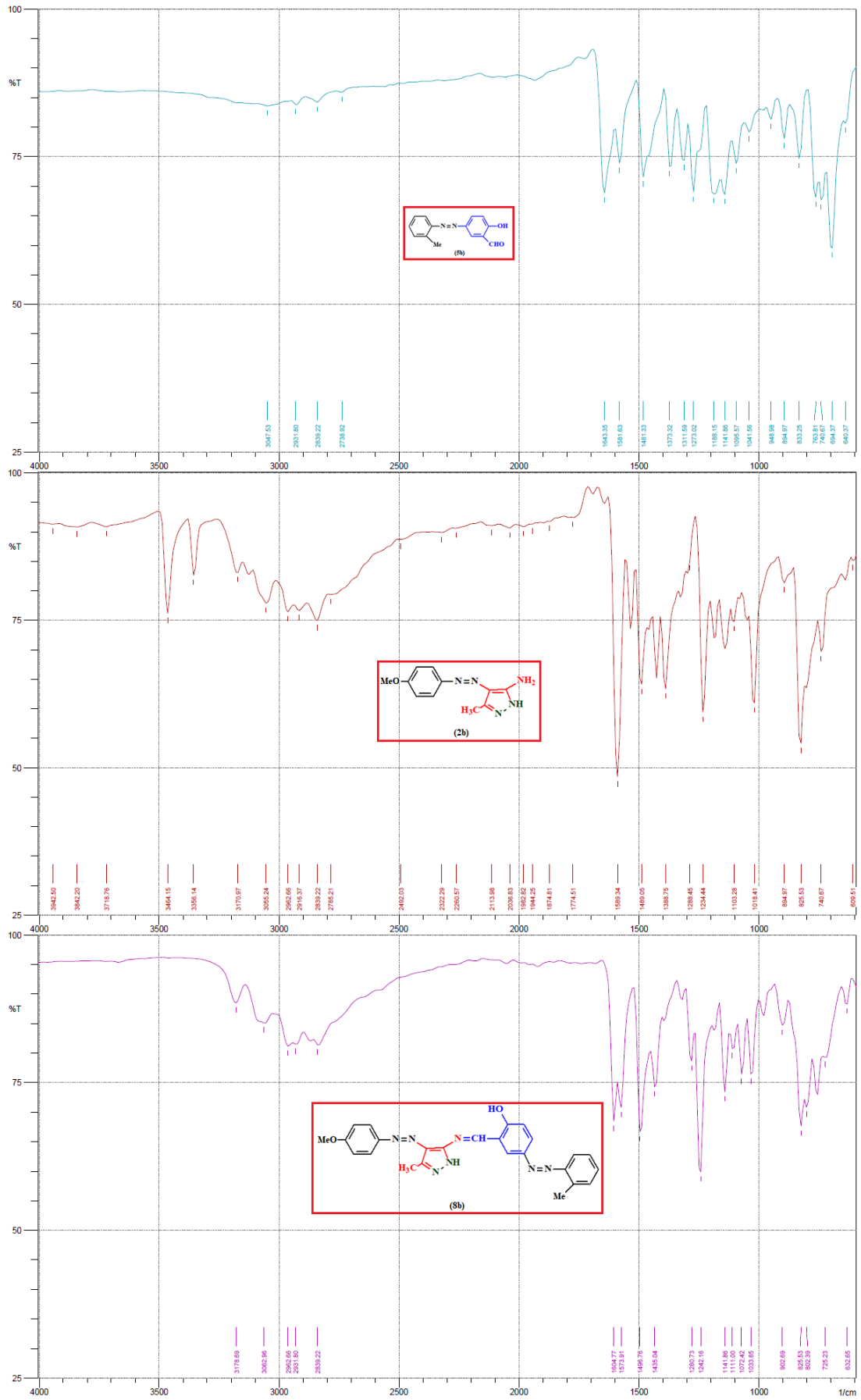
gerilmelerinin ortadan kalktığı; bunun yerine 3100-3400 cm⁻¹ bölgesinde O-H ve N-H gerilmelerinin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 4.3).

8a-g bileşiklerinde, azometin C=N ve imidazol C=N olmak üzere iki tür C=N gerilme titreşimi bulunmaktadır. FT-IR spektrumları, azometin ve imidazol C=N gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1616 - 1604 cm⁻¹ ve 1597 - 1573 cm⁻¹ bölgelerinde olduğunu göstermiştir. Gözlenen C=N gerilme titreşimleri literatür ile uyumludur (Clougherty ve diğ. 1957; Anekalı & Biradar 2009). Azometin ve imidazol gerilme titreşimlerinin bazı spektrumlarda ayrı ayrı gözlemlendiği görülürken bazı spektrumlarda ayırımın net olmadığı görülmüştür. N=N absorpsiyonları 1404-1427 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşiğindeki C-O-Ar absorpsiyonları 1242 – 1249 cm⁻¹ aralığındadır.

Sentezlenen **8a-g** dispers disazo-azometin boyarmaddelerinin FT-IR spektrum değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4: **8a-g** Bileşiklerinin FT-IR değerleri

Madde No	FT-IR (ν, cm ⁻¹)				
	C=N	N=N	C-O-Ar	Ar-H	Al-H
8a	1616(CH=N)	1427	1242	3055	2962
	1581(imidazol)				
8b	1604(CH=N)	1435	1242	3062	2962
	1573(imidazol)				
8c	1604(CH=N)	1427	1242	3055	2976
	1573(imidazol)				
8d	1606(CH=N)	1442	1242	3039	2954
	1597(imidazol)				
8e	1604(CH=N)	1427	1242	3055	2954
	1573(imidazol)				
8f	1612(CH=N)	1435	1249	3062	2970
	1573(imidazol)				
8g	1604(CH=N)	1427	1242	3047	2960
	1573(imidazol)				



Şekil 4.3: 5b (üst), 6 (orta) ve 8b (alt) bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.2 ¹H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

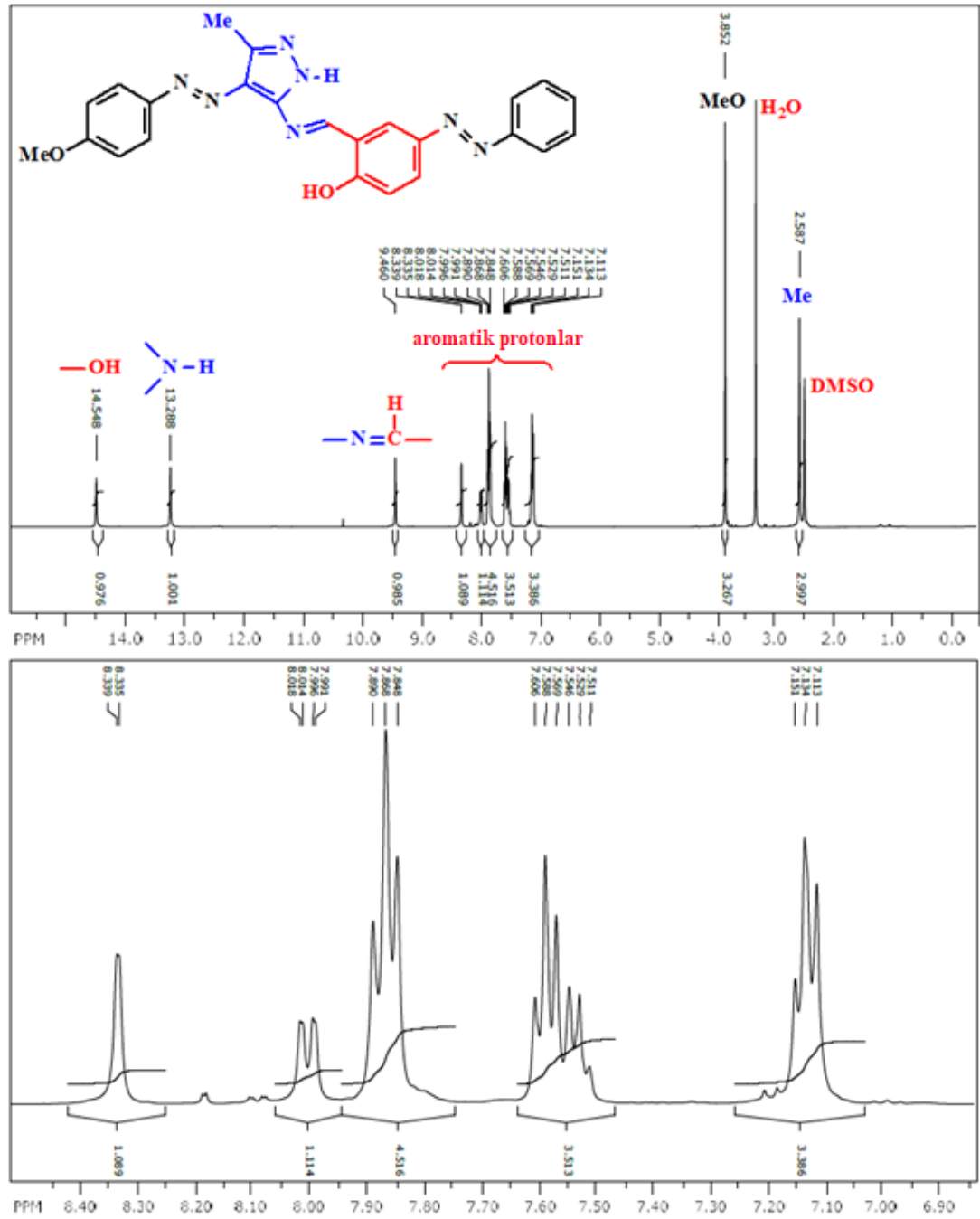
4.1.2.1 4a-h Bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları

¹H-NMR spektrumlarında Schiff bazı reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucu aldehit bileşiklerindeki karbonil grubu ve amin bileşiklerindeki –NH₂ piklerinin kaybolarak azometin protonuna ait CH=N piklerinin oluşması beklenir.

4a-h bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; sentez için başlangıç bileşiklerinden biri olan **3** numaralı 4-fenildiazenil salisilaldehit bileşiğindeki 10,36 ppm (Odabaşoğlu ve diğ. 2007)'de görülen aldehit pikinin ve diğer başlangıç bileşiği olan **2a-h** bileşiklerindeki pirazol halkasında 6,40 - 6,70 ppm (Karcı ve Demirçalı 2007) aralığında görülen amino grup piklerinin kaybolduğu görülmüştür. **4a-h** bileşiklerinde bu iki pik yerine 9,42 - 9,52 ppm aralığında azometin pikleri oluşmuştur. Oluşan bu azometin pikleri reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir (Şekil 4.4).

o-Hidroksi Schiff bazlarında genellikle karşılaşılan bir durum olan –OH protonlarının aşağı bölgeye kayma durumu **4a-h** bileşikleri için de geçerlidir. Bu geniş pikler 13,88 – 14,54 ppm arasında değişiklik göstermektedir.

Aromatik halka protonlarının 7,05 - 8,5 ppm aralığında multiyet verdiği görülmüştür. Aromatik halkaya bağlı *orto*-, *meta*- ve *para*- metoksi sübstitüentlerinin sırasıyla $\delta = 3,89, 3,85$ ve $3,85$ ppm'de singlet verdiği görülmektedir. Pirazol halkasındaki metil protonlarının $\delta = 2,57-2,61$ ppm aralığında singlet verirken; aromatik halkaya *orto* pozisyonunda bağlı metil protonlarının $\delta = 2,36$ ppm'de singlet verdiği görülmüştür.



Şekil 4.4: **4b** Bileşiğinin DMSO-d_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

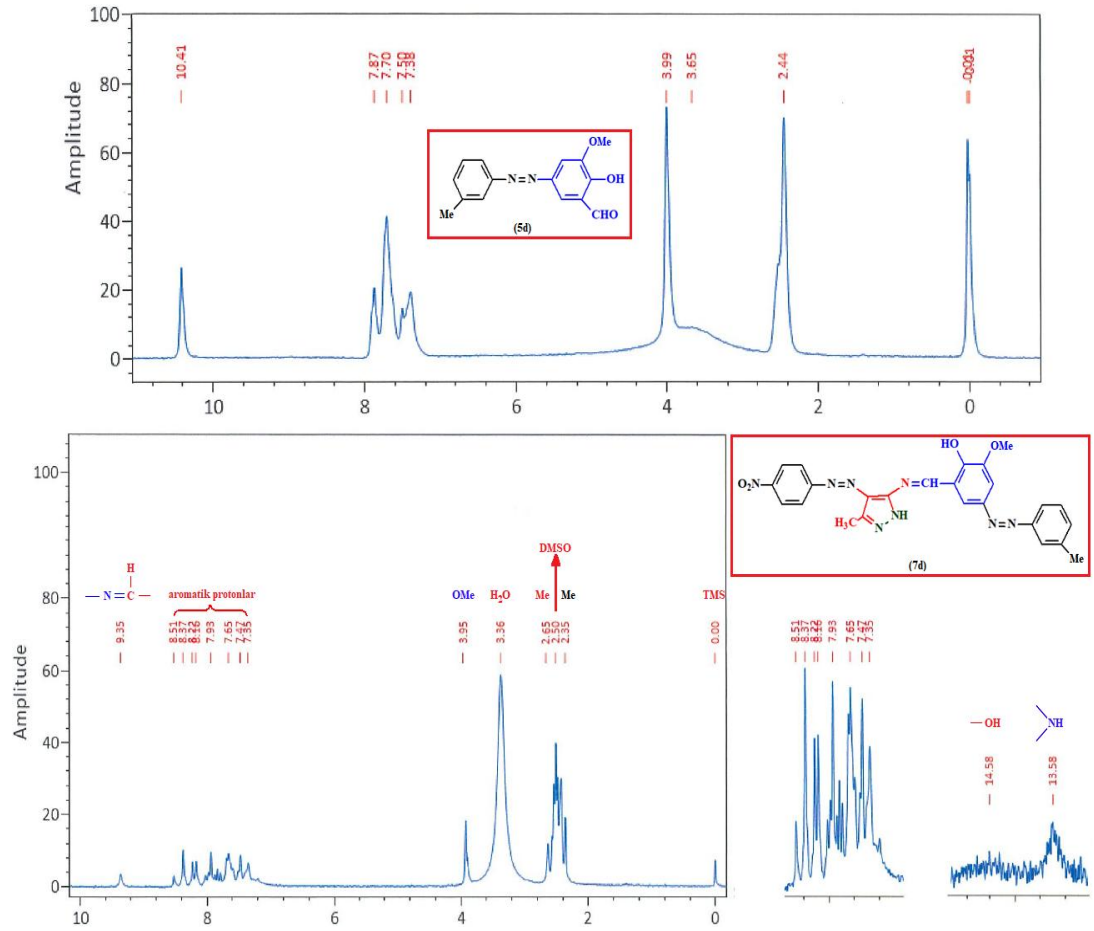
Sentezi gerçekleştirilen **4a-h** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ özellikleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: **4a-h** Bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ özellikleri

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, DMSO- d_6 içerisinde)				
	Alifatik – H	Aromatik – H	N=CH	X – H
				13,38 (g, -NH)
4a	2,61 (s, pirazol CH ₃)	7,15 – 8,36 (m, 13H)	9,49 (s)	14,45 (g, -OH)
	2,58 (s, pirazol CH ₃)			13,28 (g, -NH)
4b		7,11 – 8,33 (m, 12H)	9,46 (s)	14,54 (g, -OH)
	3,85 (s, <i>p</i> -OCH ₃)			13,41 (g, -NH)
4c	2,59 (s, pirazol CH ₃)	7,13 – 8,33 (m, 12H)	9,46 (s)	14,43 (g, -OH)
				13,46 (g, -NH)
4d	2,59 (s, pirazol CH ₃)	7,09 – 8,50 (m, 12H)	9,42 (s)	14,36 (g, -OH)
	2,60 (s, pirazol CH ₃)			13,38 (g, -NH)
4e		7,05 – 8,33 (m, 12H)	9,47 (s)	14,43 (g, -OH)
	3,85 (s, <i>m</i> -OCH ₃)			13,42 (g, -NH)
4f	2,60 (s, pirazol CH ₃)	7,12 – 8,31 (m, 12H)	9,44 (s)	14,38 (g, -OH)
	2,59 (s, pirazol CH ₃)			13,36 (g, -NH)
4g		7,11 – 8,33 (m, 12H)	9,47 (s)	14,35 (g, -OH)
	2,36 (s, 3-CH ₃)			13,32 (g, -NH)
4h		7,09 – 8,38 (m, 12H)	9,52 (s)	13,88 (g, -OH)
	3,89 (s, <i>o</i> -OCH ₃)			

4.1.2.2 7a-g bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları

4a-h bileşiklerinde olduğu gibi **7a-g** bileşiklerinde de azometin sentezi sebebiyle başlangıç bileşiklerine göre bazı değişimler meydana gelmiştir. Sentez için başlangıç bileşiklerinden olan **5a-g** bileşiklerinde bulunan, 10,36 – 10,41 ppm aralığında görülen aldehit piklerinin ve diğer başlangıç bileşiği olan 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**6**) bileşiğindeki pirazol halkasında 7,10 ppm'deki amino grup piklerinin kaybolduğu görülmüştür. **7a-g** bileşiklerinde bu iki pik yerine 9,32 - 9,50 ppm aralığında azometin pikleri oluşmuştur. Oluşan bu azometin pikleri reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir (Şekil 4.5). **4a-h** bileşiklerinde olduğu gibi **7a-g** bileşiklerinde de –OH protonları 14,15 – 14,84 ppm aralığında geniş pikler vermektedir. Alifatik protonlardaki durum da **4a-h** bileşikleriyle paralellik göstermektedir. Pirazol halkasındaki metil protonlarının $\delta = 2,60 - 2,65$ ppm aralığında singlet verirken; **7b** bileşiğindeki aromatik halkaya *orto* pozisyonunda bağlı metil protonlarının $\delta = 2,35$ ppm'de singlet verdiği görülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: **5d** (üst) ve **7d** (alt) bileşiklerinin DMSO- d_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

7c ve **7d** bileşiklerindeki *m*-metil protonları da 2,35 ppm'de singlet vermektedir. Son olarak **7d** ve **7f** bileşiklerindeki *o*-vaniliniden halkasında bulunan metoksi protonları sırasıyla 3,95 ve 3,97 ppm'de singlet vermiştir. Aromatik halka protonlarının 7,05 - 8,51 ppm aralığında multiyet verdiği görülmüştür.

Sentezi gerçekleştirilen **7a-g** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ özellikleri Tablo 4.6'de verilmiştir.

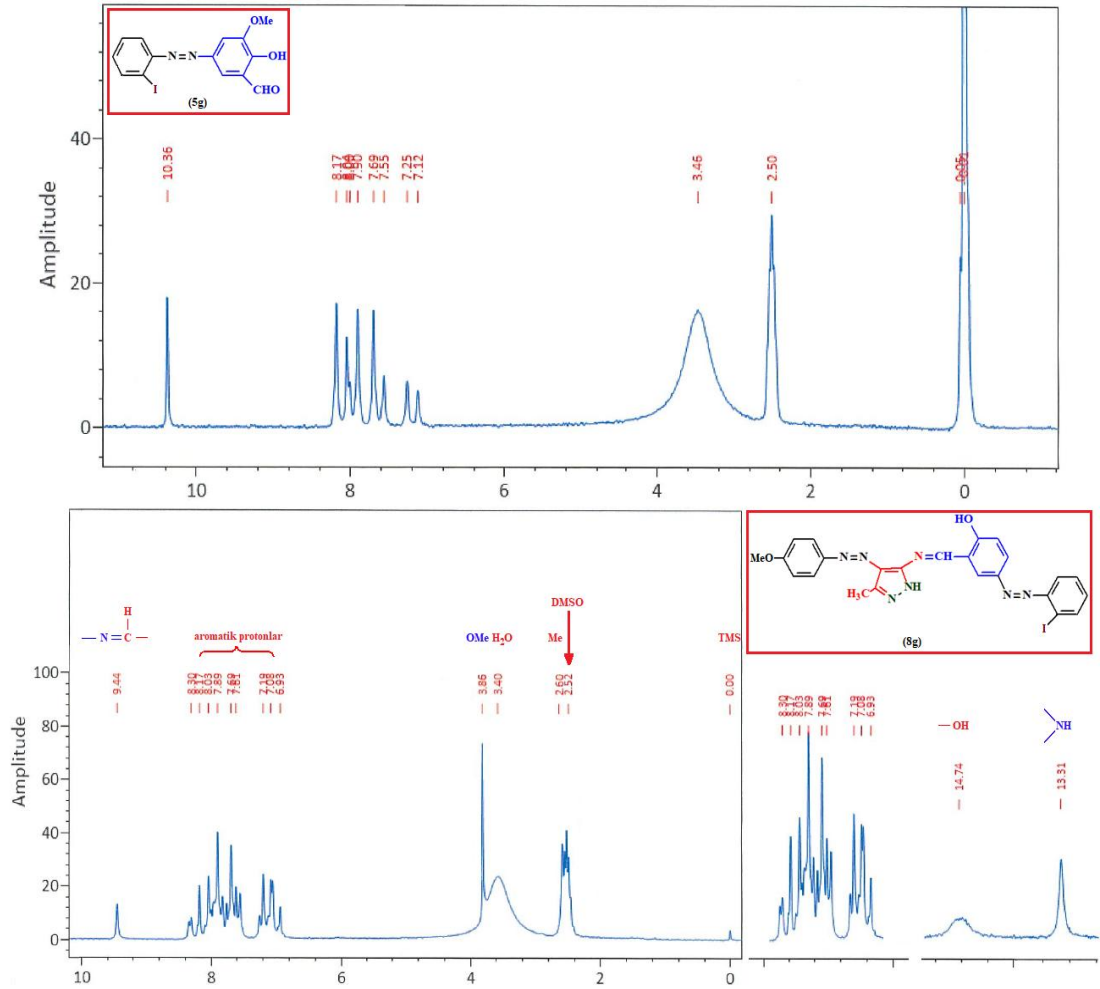
Tablo 4.6: **7a-h** Bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ özellikleri

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, DMSO- d_6 içerisinde)			
	Alifatik – H	Aromatik – H	N=CH X – H
			13,54 (g, -NH)
7a	2,61 (s, pirazol CH ₃)	7,14 – 8,47 (m, 11H)	9,45 (s) 14,15 (g, -OH)

7b	2,65 (s, pirazol CH ₃)		13,47 (g, -NH)
		7,11 – 8,36	9,50 (s)
	2,35 (s, <i>o</i> -CH ₃)	(m, 11H)	14,32 (g, -OH)
7c	2,65 (s, pirazol CH ₃)		13,53 (g, -NH)
		7,05 – 8,51	9,50 (s)
	2,35 (s, <i>m</i> -CH ₃)	(m, 11H)	14,61 (g, -OH)
7d	2,65 (s, pirazol CH ₃)		13,58 (g, -NH)
	3,95 (s, <i>o</i> -Vanilin OCH ₃)	7,35 – 8,51	9,35 (s)
	2,35 (s, <i>m</i> -CH ₃)	(m, 10H)	14,58 (g, -OH)
7e			13,45 (g, -NH)
	2,60 (s, pirazol CH ₃)	7,13 – 8,50	9,50 (s)
		(m, 11H)	14,84 (g, -OH)
7f	2,61 (s, pirazol CH ₃)		13,60 (g, -NH)
		7,33 – 8,50	9,32 (s)
	3,97 (s, <i>o</i> -Vanilin OCH ₃)	(m, 10H)	14,64 (g, -OH)
7g			13,54 (g, -NH)
	2,61 (s, pirazol CH ₃)	7,55 – 8,50	9,49 (s)
		(m, 11H)	14,31 (g, -OH)

4.1.2.1 8a-g bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları

8a-g bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; **7a-g** bileşiklerinde olduğu gibi başlangıç bileşiklerinden biri olan **5a-g** bileşiklerindeki aldehit gruplarının ($\delta = 10,36 - 10,41$ ppm) kaybolduğu görülmüştür. Benzer şekilde diğer başlangıç bileşiği olan 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1*H*-pirazol (**2b**) bileşiğindeki $\delta = 6,37$ ppm'de görülen amin pikinin kaybolduğu; bu iki pik yerine 9,26 - 9,46 ppm aralığında azometin pikleri olduğu görülmüştür. Oluşan bu azometin pikleri reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: **5g** (üst) ve **8g** (alt) bileşiklerinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumları

7a-g bileşiklerinde olduğu gibi *o*-hidroksi Schiff bazlarında karşılaşılan –OH protonlarının aşağı alana kayma durumu **8a-g** bileşikleri için de geçerlidir. Bu geniş pikler 14,42 – 14,82 ppm arasında değişiklik göstermektedir. Aromatik halka protonlarının $\delta = 6,92 - 8,37$ ppm aralığında multipler verdiği görülmüştür. Pirazol halkasındaki metil protonları $\delta = 2,42 - 2,67$ ppm aralığında singletler vermektedir. Aromatik halkaya bağlı metil protonları **8b** bileşiğinde $\delta = 2,36$ (*o*-CH₃) ppm, **8c** bileşiğinde $\delta = 2,37$ (*m*-CH₃, salisiliden) ppm ve **8d** bileşiğinde $\delta = 2,45$ (*m*-CH₃, *o*-Vaniliniden) ppm’de singlet verdiği görülmüştür. **8d** ve **8f** bileşiklerinde, *o*-vanilin halkasına bağlı metoksi grupları, **7d** ve **7f** bileşiklerinde olduğu gibi aromatik halkaya bağlı metoksi piklerinden daha aşağı bölgede ($\delta = 3,94$ ppm’de) singletler vermiştir. Sentezi gerçekleştirilen **8a-g** bileşiklerinin ¹H-NMR özellikleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: **8a-h** Bileşiklerinin ¹H-NMR özellikleri

¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO- <i>d</i> ₆ içerisinde)				
	Alifatik – H	Aromatik – H	N=CH	X – H
8a	2,60 (s, pirazol CH ₃)			13,54 (g, -NH)
	3,88 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	7,01 – 8,37 (m, 11H)	9,45 (s)	14,15 (g, -OH)
8b	2,67 (s, pirazol CH ₃)			13,47 (g, -NH)
	2,36 (s, <i>o</i> -CH ₃)	7,06 – 8,30	9,50 (s)	
8c	3,85 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	(m, 11H)		14,32 (g, -OH)
	2,42 (s, pirazol CH ₃)			13,53 (g, -NH)
8d	2,37 (s, <i>m</i> -CH ₃)	6,92 – 8,31	9,50 (s)	
	3,80 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	(m, 11H)		14,61 (g, -OH)
8e	2,61 (s, pirazol CH ₃)			13,58 (g, -NH)
	2,45 (s, <i>m</i> -CH ₃)	7,07 – 8,08	9,35 (s)	
8f	3,94 (s, <i>o</i> -Vanilin OCH ₃)	(m, 10H)		
	3,87 (s, <i>p</i> -OCH ₃)			14,58 (g, -OH)
8g	2,57 (s, pirazol CH ₃)			13,45 (g, -NH)
	3,85 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	7,04 – 8,31	9,50 (s)	14,84 (g, -OH)
8h	2,57 (s, pirazol CH ₃)			13,60 (g, -NH)
	3,94 (s, <i>o</i> -Vanilin OCH ₃)	6,92 – 8,08	9,32 (s)	
8i	3,86 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	(m, 10H)		14,64 (g, -OH)
	2,60 (s, pirazol CH ₃)			13,54 (g, -NH)
8j	2,60 (s, pirazol CH ₃)			13,54 (g, -NH)
	3,86 (s, <i>p</i> -OCH ₃)	6,93 – 8,30	9,49 (s)	14,31 (g, -OH)

4.2 Teorik Hesaplamaların Değerlendirilmesi

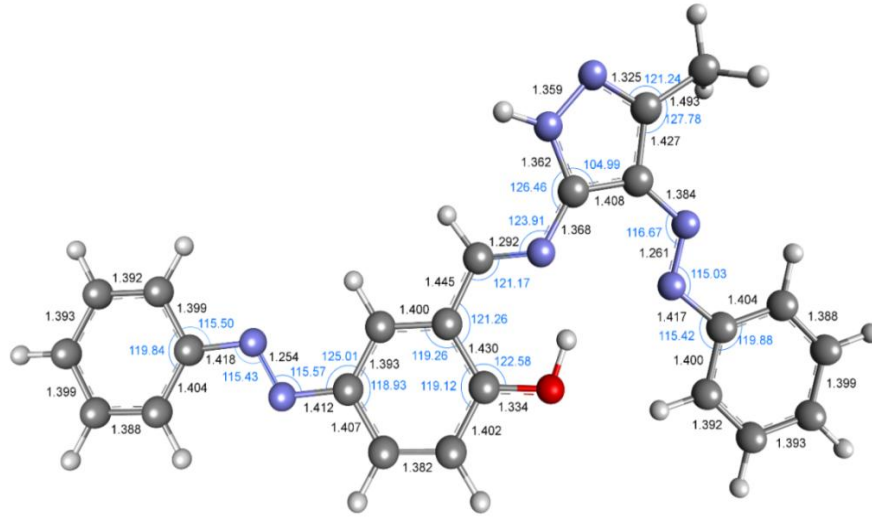
Teorik hesaplamalarda geometri optimizasyonları, frekans analizleri, sınır moleküler orbital hesaplamaları, moleküler elektrostatik potansiyel harita hesaplamaları yapılmıştır.

4.2.1 Geometri Optimizasyonları

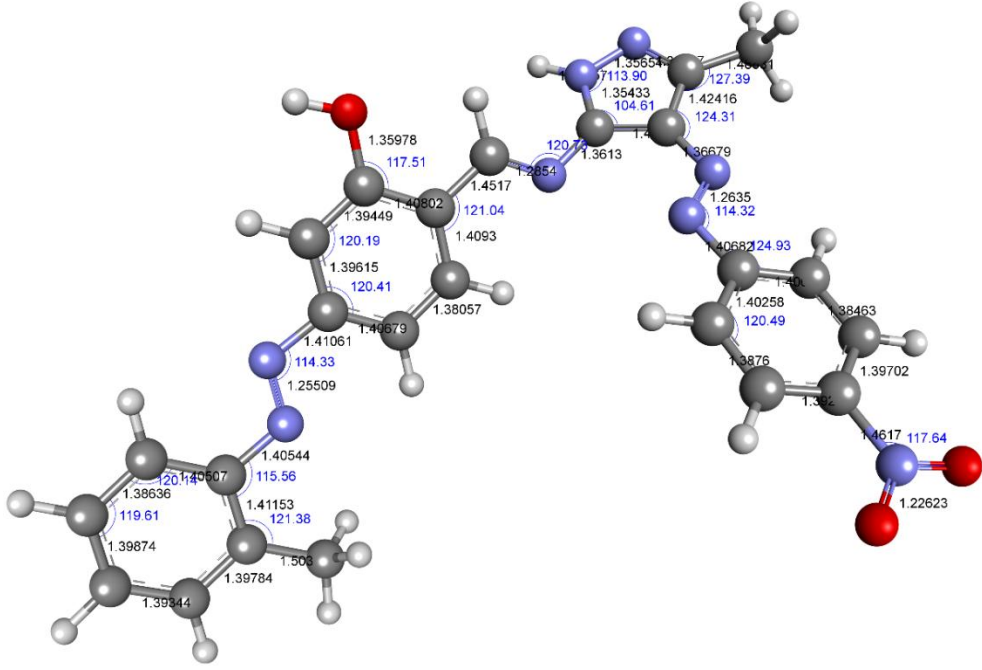
Geometri optimizasyonlarından önce her bir yapı için konformer analizi gerçekleştirilerek en kararlı konformer üzerinden geometri optimizasyonları gerçekleştirildi. Geometri optimizasyonları, B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) fonksiyonel ve 6-311+G(d,p) temel seti kullanılarak DFT yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Frekans analizleriyle desteklenen geometri optimizasyonları sonucu sentezlenen bileşiklerin bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları hesaplanmıştır.

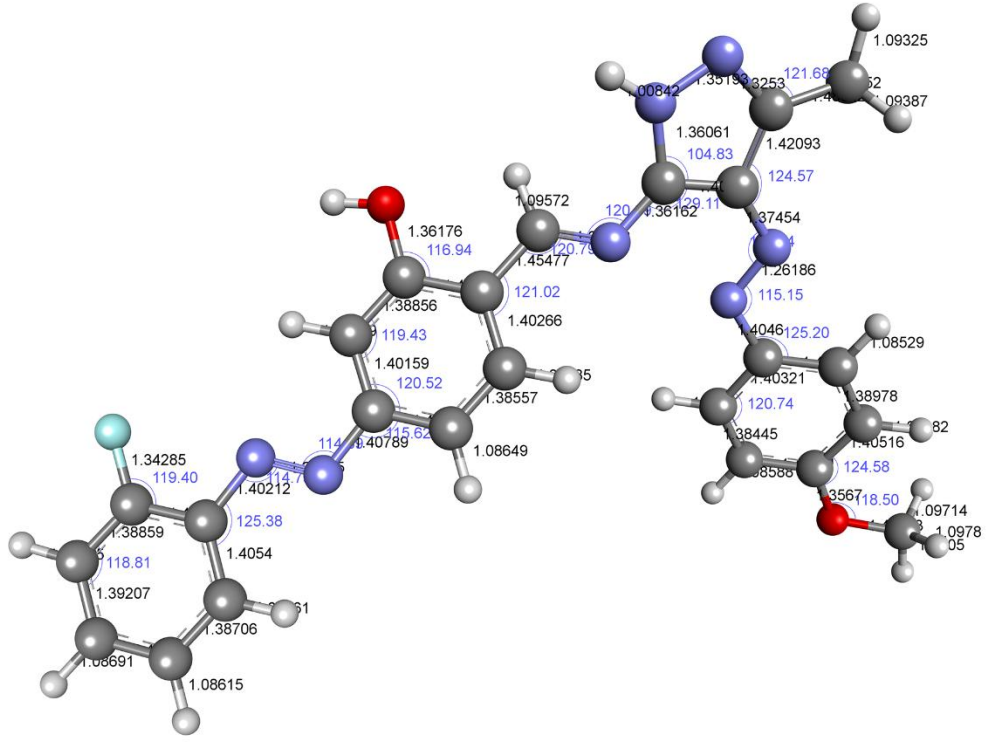
4.2.1.1 4a-h Bileşiklerinin Geometri Optimizasyonları

4a-h bileşiklerinin optimize edilmiş geometrileri ve geometri parametreleri Şekil 4.7 – 4.14’de gösterilmiştir. Şekiller üzerinde bağ uzunlukları siyahla, bağ açılarıysa maviyle gösterilmiştir.

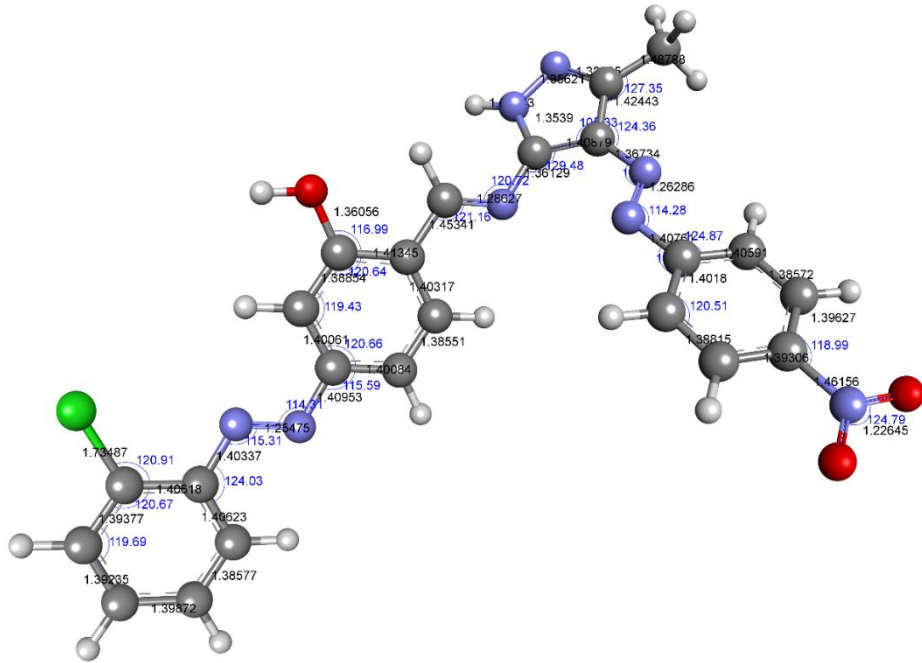


Şekil 4.7: 4a Bileşiğinin geometrik parametreleri

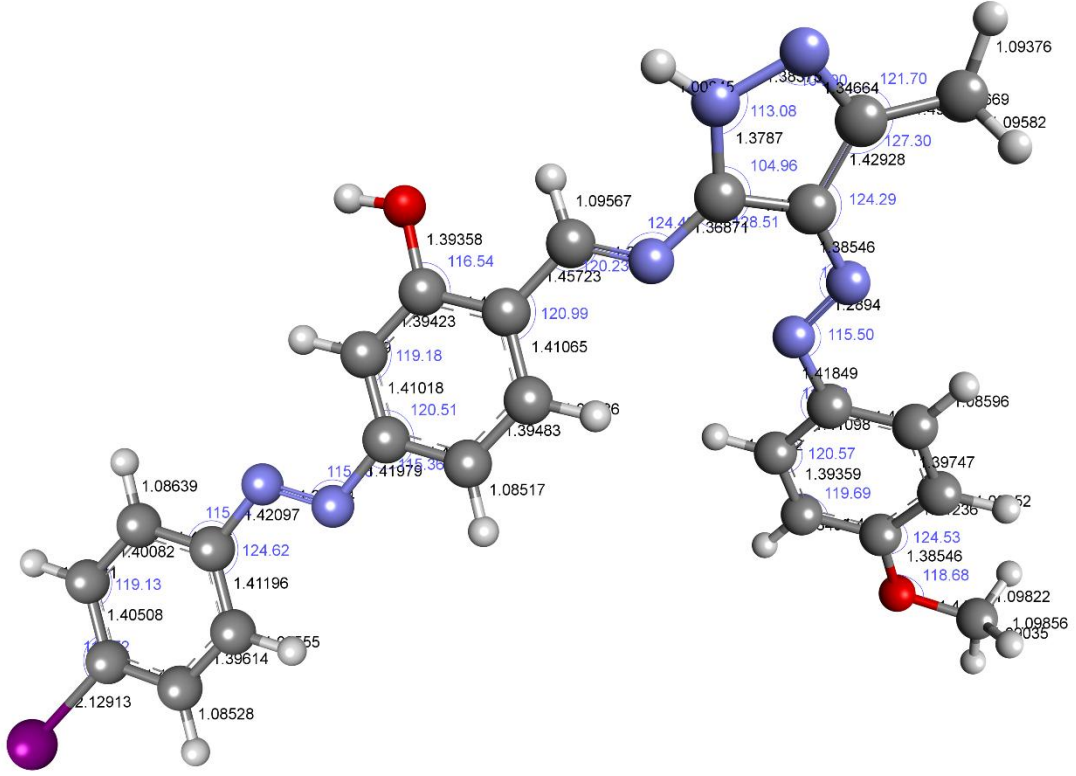




Şekil 4.26: 8e Bileşiminin geometrik parametreleri



Şekil 4.27: 8f Bileşiminin geometrik parametreleri



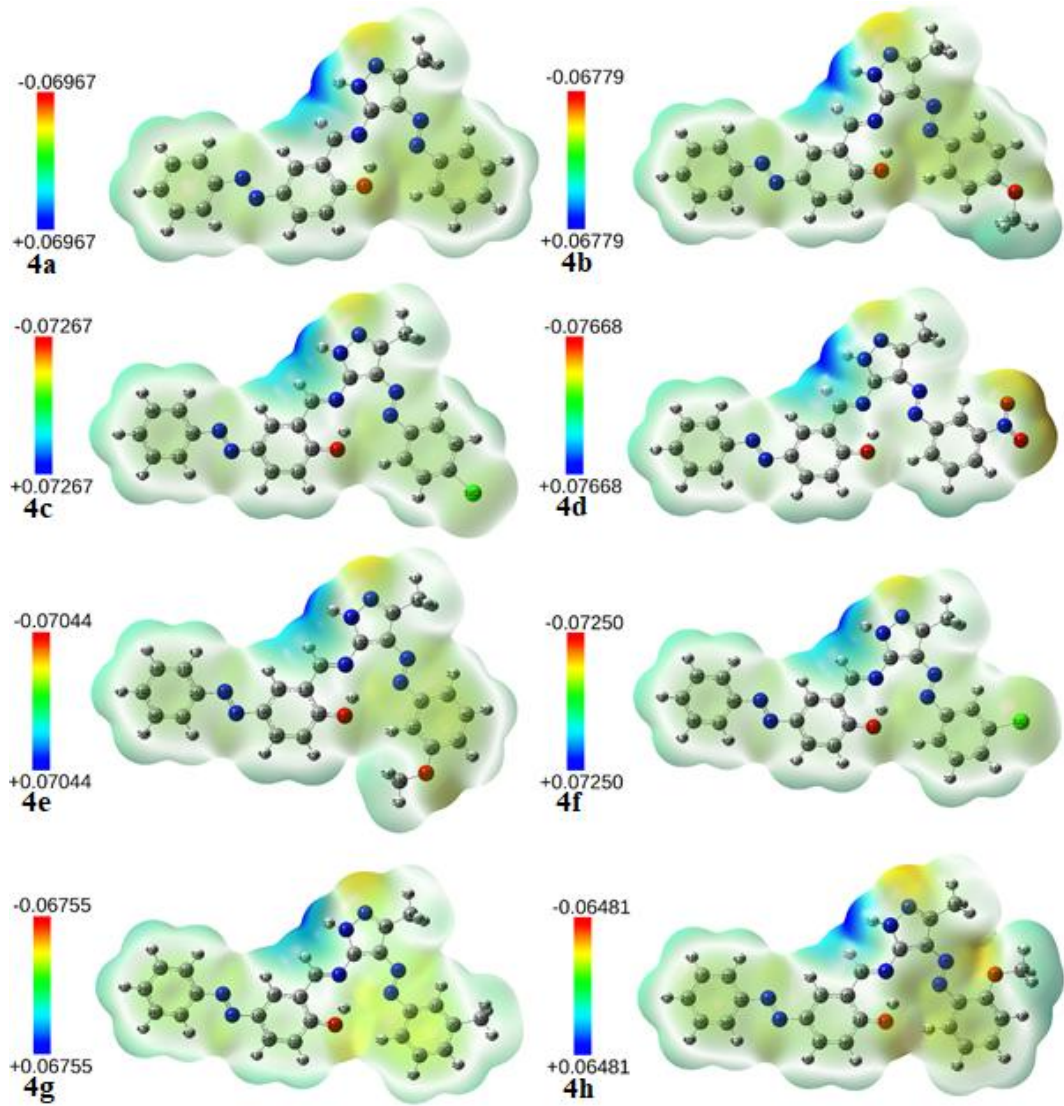
Şekil 4.28: 8g Bileşiğinin geometrik parametreleri

4.2.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları Hesaplamaları

4.2.2.1 4a-h Bileşiklerinin MEP Haritaları

4a-h bileşiklerinin hesaplanan MEP haritaları Şekil 4.29'da verilmiştir.

MEP haritaları incelendiğinde negatif yüklerin oksijen atomları, N-H grubu haricindeki azot atomları, aromatik halkalar ve (varsa) klor atomları etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Pozitif yükler genellikle N-H grubundaki hidrojen atomları etrafında lokalize olmaktadır.



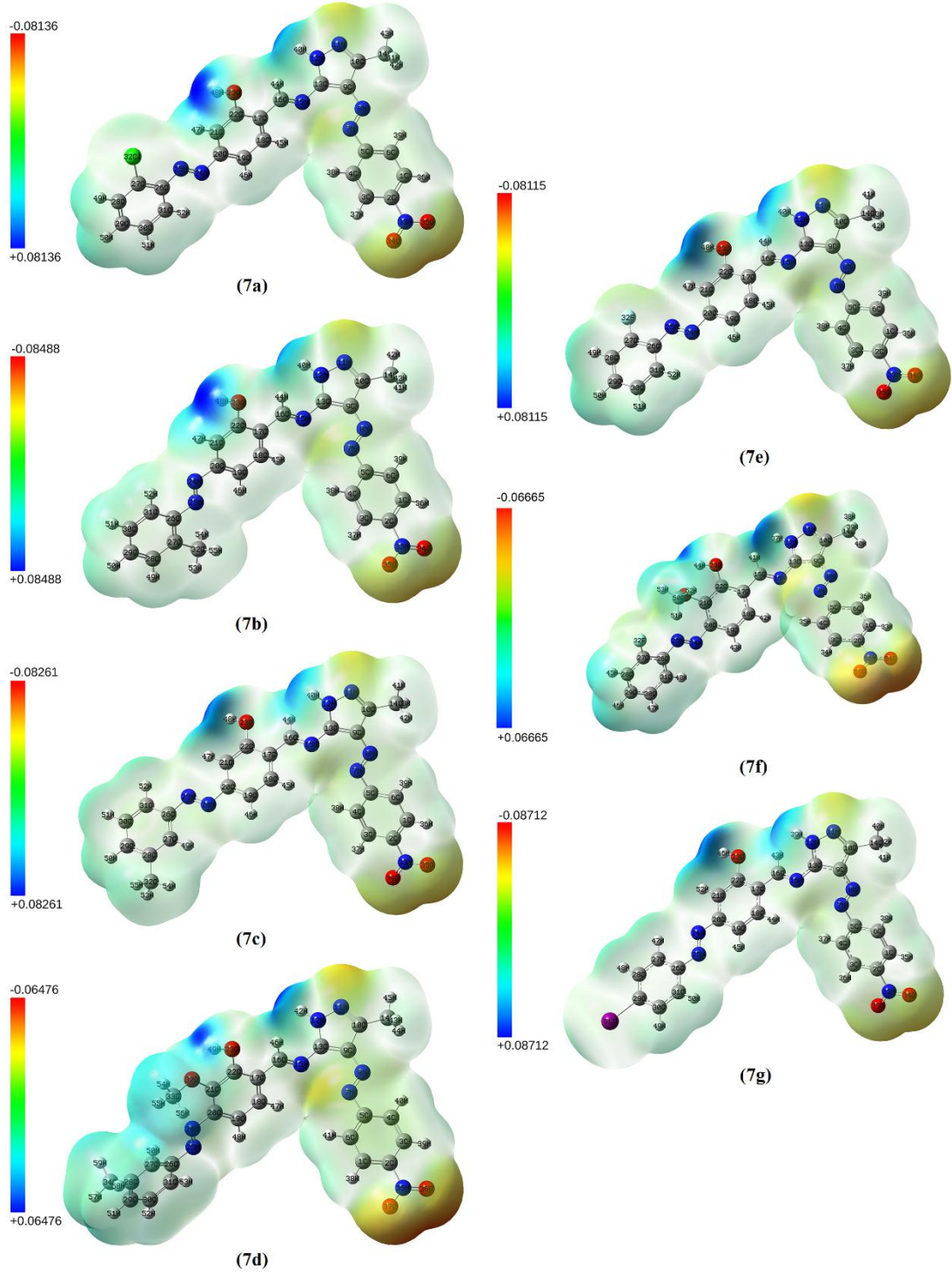
Şekil 4.29: 4a-h Bileşiklerinin MEP haritaları

4.2.2.2 7a-g Bileşiklerinin MEP Haritaları

7a-g bileşiklerinin hesaplanan MEP haritaları Şekil 4.30'da verilmiştir.

MEP haritaları incelendiğinde negatif yüklerin salisiliden ve o-vaniliniden hariç oksijen atomları, N-H grubu haricindeki azot atomları ve F, Cl, I atomları etrafında lokalize olduğu görülmektedir. Aromatik halkalar üzerinde 4a-h bileşiklerinde olduğu kadar negatif yükün birikmediği görülmüştür. Pozitif yükler

genellikle salisiliden grubundaki OH, *o*-vaniliniden grubundaki OCH₃ ve pirazol NH grubundaki hidrojen atomları etrafında lokalize olmaktadır.

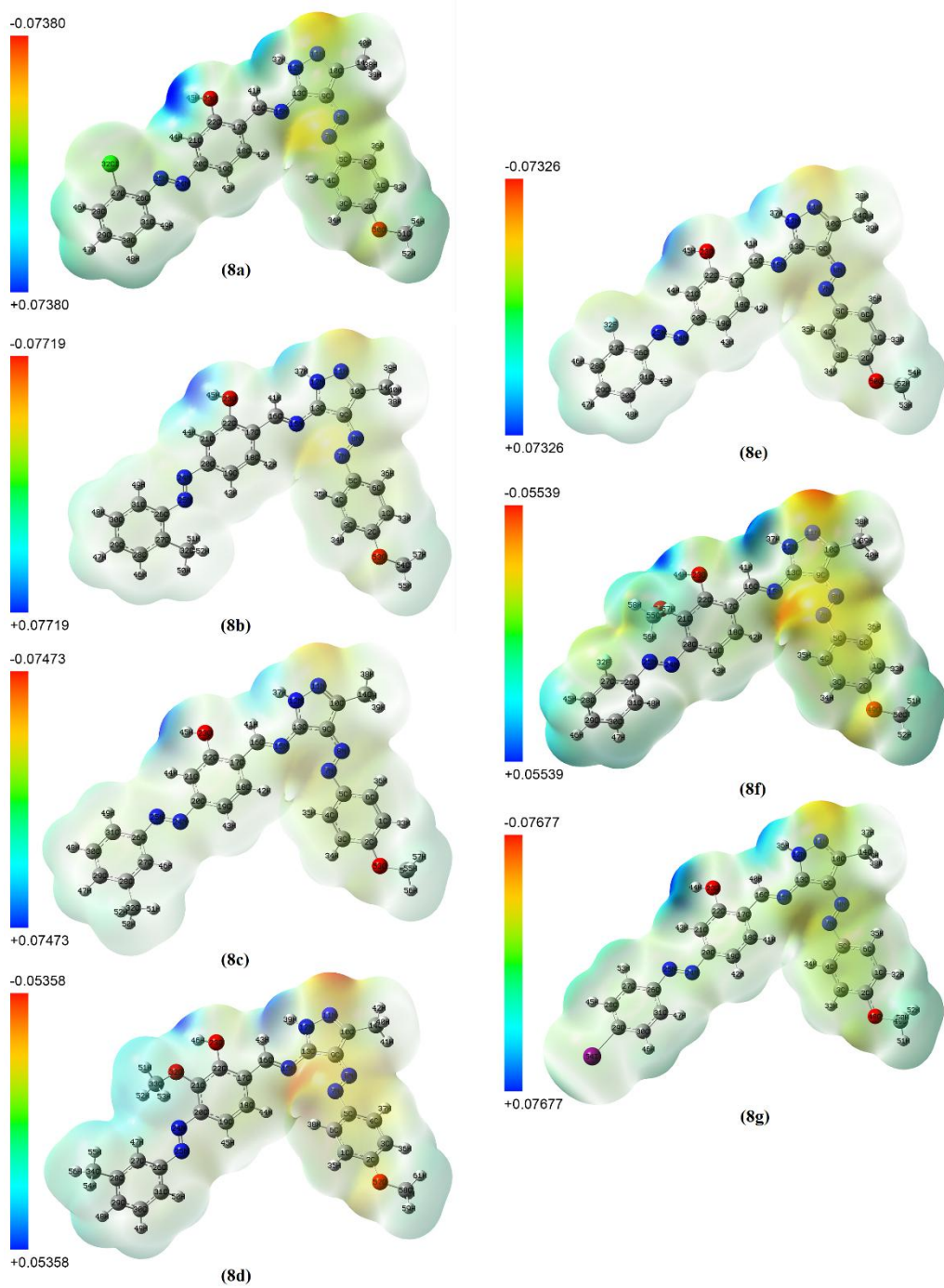


Şekil 4.30: 7a-h Bileşiklerinin MEP haritaları

4.2.2.3 8a-g Bileşiklerinin MEP Haritaları

8a-g bileşiklerinin hesaplanan MEP haritaları Şekil 4.31’de verilmiştir.

8a-g bileşiklerinin hesaplanan MEP haritaları incelendiğinde 7a-g bileşiklerinden farklı olarak genellikle heterohalkanın elektronca yoğun bir şekilde fakirleştiği görülmüştür.



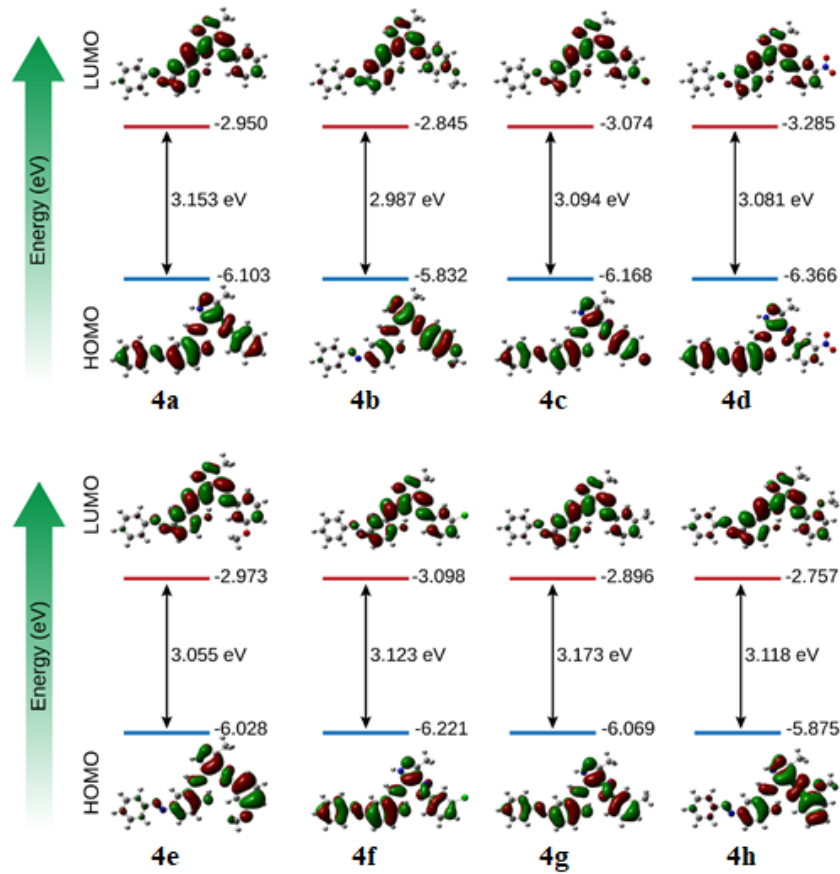
Şekil 4.31: 8a-h Bileşiklerinin MEP haritaları

4.2.3 Sınır Moleküler Orbitaleri ve Kimyasal Reaktivite Hesaplamaları

Sınır moleküler orbitaler kimyasal reaktivite üzerinde belirleyicidir. Bir molekülün kimyasal kararlılığını HOMO-LUMO farkı belirlemektedir. Bu çalışmada **4a-h**, **7a-g** ve **8a-g** bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları, geometri optimizasyonunda aynı teori düzeyinde elde edilmiştir.

4.2.3.1 4a-h Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitaleri ve Kimyasal Reaktivite Değerleri

4a-h bileşiklerinin sınır moleküler orbitaleri ve HOMO-LUMO farkları Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32: 4a-h Bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları

HOMO-LUMO farklarına göre büyükten küçüğe sıralama **4g** > **4a** > **4f** > **4h** > **4c** > **4d** > **4e** > **4b** şeklindedir. Bir bileşiğin HOMO-LUMO farkı ne kadar büyükse

o bileşik o kadar kararlıdır. Bu değerler incelendiğinde **4a-h** bileşikleri arasında en kararlı bileşik **4g**, en kararsız bileşik **4b**'dir. HOMO-LUMO farkı hesaplamalarına ek olarak **4a-h** bileşikleri için Formül 1-7 kullanılarak iyonlaşma potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), elektronik kimyasal potansiyeli (μ), elektrofilitite indeksi (ω), elektronegativite (χ), kimyasal yumuşaklık (S), kimyasal sertlik (η) hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.

$$I = -E_{HOMO} \quad (1)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2)$$

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (3)$$

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (4)$$

$$S = I / \eta \quad (5)$$

$$\mu = -(I + A) / 2 \quad (6)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (7)$$

Tablo 4.8: **4a-h** Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri

	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h
HOMO	-6.10297	-5.83222	-6.16801	-6.36556	-6.02760	-6.22080	-6.06869	-5.87548
LUMO	-2.94972	-2.84468	-3.07407	-3.28469	-2.97285	-3.09829	-2.89556	-2.75706
Fark	3.15326	2.98754	3.09394	3.08087	3.05475	3.12251	3.17312	3.11843
I	6.10297	5.83222	6.16801	6.36556	6.02760	6.22080	6.06869	5.87548
A	2.94972	2.84468	3.07407	3.28469	2.97285	3.09829	2.89556	2.75706
S	0.63426	0.66945	0.64643	0.64917	0.65472	0.64051	0.63029	0.64135
η	1.57663	1.49377	1.54697	1.54044	1.52738	1.56125	1.58656	1.55921
μ	-4.52634	-4.33845	-4.62104	-4.82512	-4.50022	-4.65954	-4.48213	-4.31627
χ	4.52634	4.33845	4.62104	4.82512	4.50022	4.65954	4.48213	4.31627
ω	6.49734	6.30022	6.90189	7.55689	6.62967	6.95318	6.33113	5.97423

İyonlaşma potansiyeli (I), izole bir atom veya molekülden bir elektronu koparmak için gereken enerji miktarıdır. Elektron afinitesi (A), bir atom veya moleküle bir elektron eklendiğinde serbest kalan enerji miktarı olarak tanımlanır. Hesaplamalar sonucunda en yüksek iyonlaşma potansiyeli **4d**, en düşük iyonlaşma potansiyeliyse **4b** bileşiğine aittir.

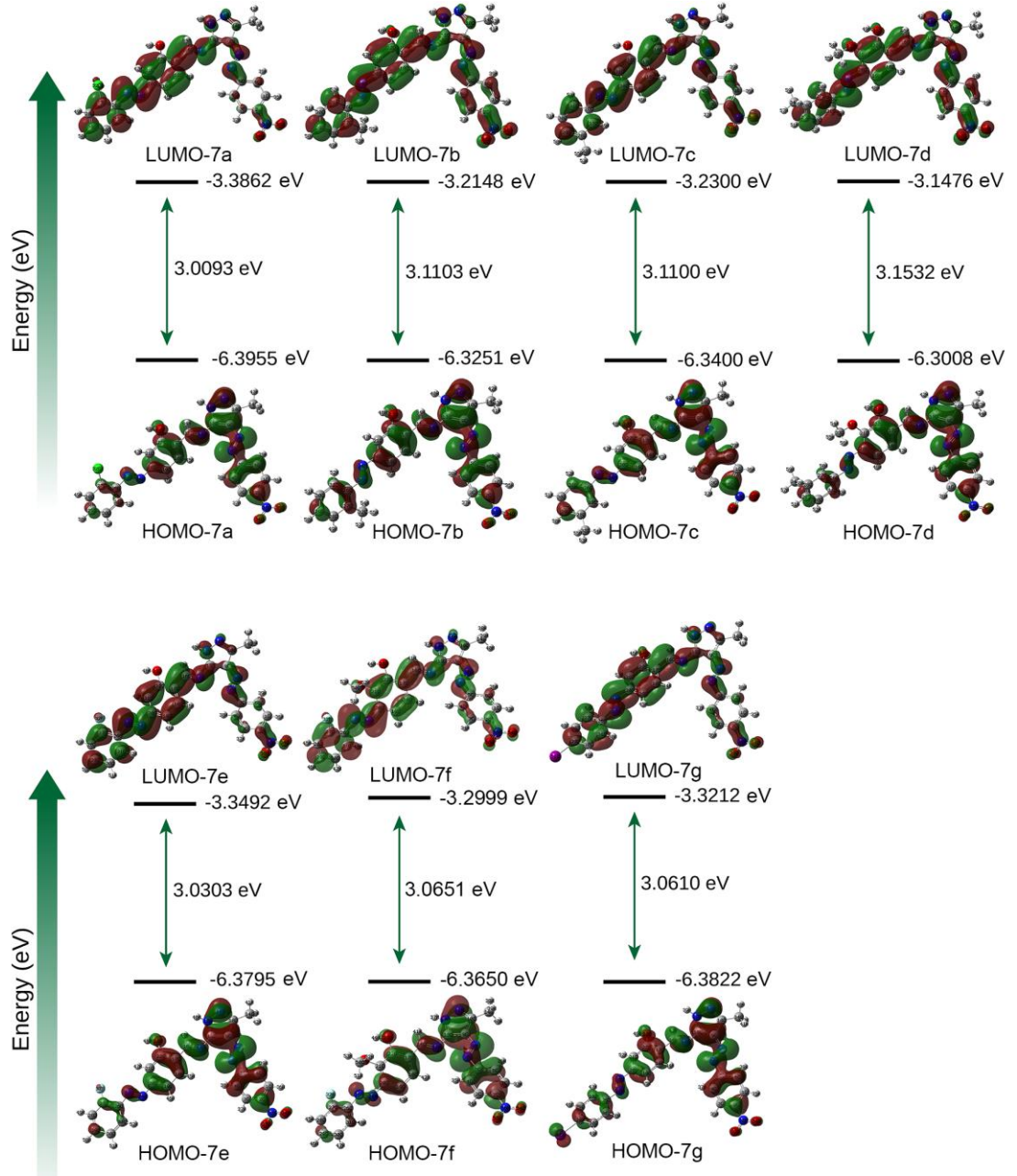
Kimyasal sertlik (η) bir moleküler sistemin elektron dağılımının değişmesine karşı direncinin bir ölçüsüdür ve HOMO-LUMO farkına benzer bir eğilim gösterir. Kimyasal açıdan en sert **4a-h** bileşiği **4g**'dir. Kimyasal yumuşaklık (S) kimyasal sertliğin tersidir ve en yumuşak bileşik **4b**'dir.

Elektronik kimyasal potansiyel (μ) bir sistemden elektronların kaçma eğilimini ölçerken; elektronegativite (χ) bunun tam tersidir. En yüksek elektronegativiteye sahip bileşik **4d** bileşiğidir. Düşük elektronik kimyasal potansiyeli ve yüksek elektronegativiteye sahip bileşiğin elektrofilité değerleri daha yüksek olacaktır. Bu sebeple en yüksek elektrofilité indeksine (ω) sahip **4a-h** bileşiği yine **4d** bileşiğidir.

4.2.3.2 7a-g Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitalleri Ve Kimyasal Reaktivite Değerleri

7a-g bileşiklerinin sınır moleküler orbitalleri ve HOMO-LUMO farkları Şekil 4.33'de verilmiştir.

7a-g bileşikleri için Formül 1-7 kullanılarak iyonlaşma potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), elektronik kimyasal potansiyeli (μ), elektrofilité indeksi (ω), elektronegativite (χ), kimyasal yumuşaklık (S), kimyasal sertlik (η) hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.33: 7a-g Bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları

Hesaplamalar sonucunda en yüksek iyonlaşma potansiyeli (I) elektronegativiteye (χ) ve en yüksek elektrofilite indeksine (ω) sahip 7a-g bileşiği 7a bileşiğidir. En düşük iyonlaşma potansiyeliyse 7d bileşiğine aittir. Yine kimyasal açıdan en sert 7a-g bileşiği 7d'dir. Kimyasal yumuşaklık (S) kimyasal sertliğin tersidir ve en yumuşak bileşik 7b'dir.

Tablo 4.9: 7a-g Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri

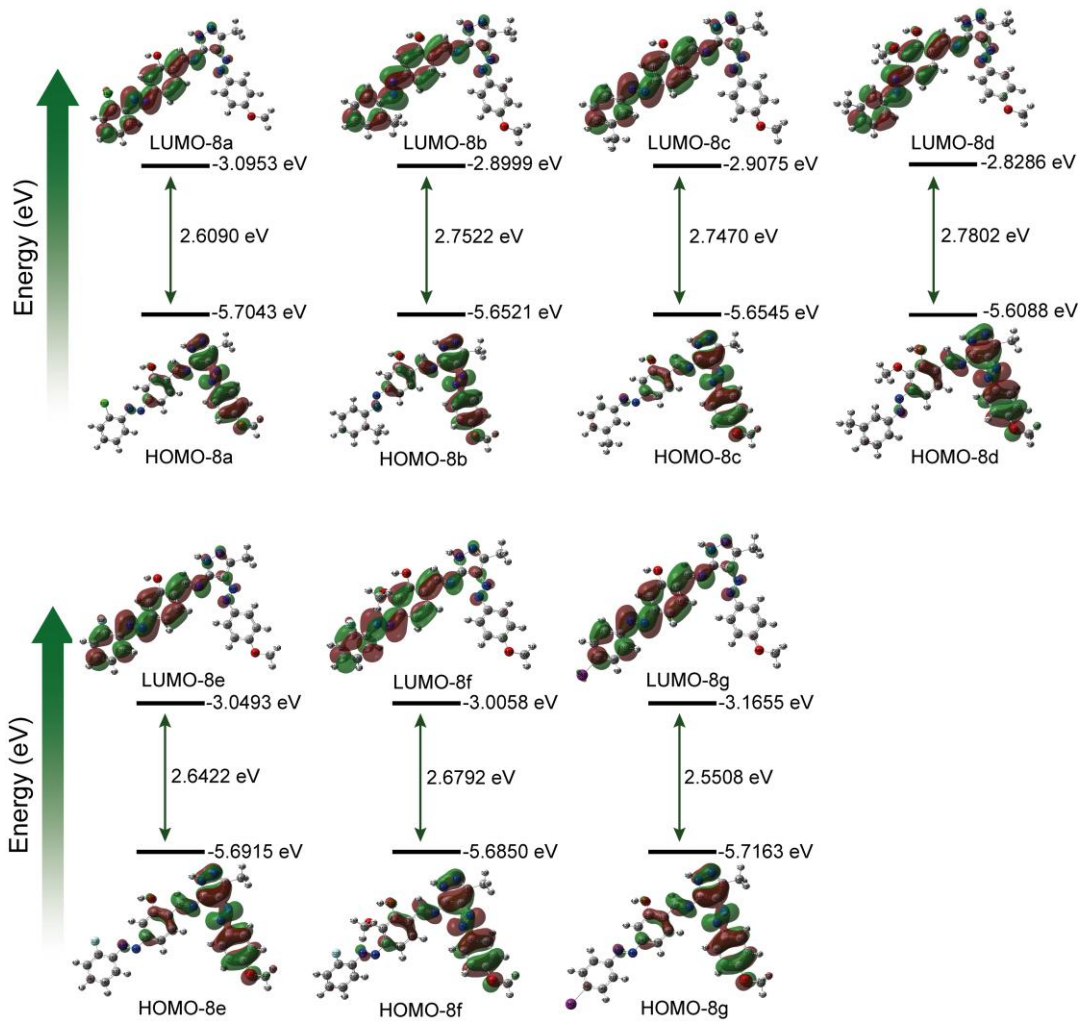
	7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g
HOMO	-6,3955	-6,3251	-6,3400	-6,3008	-6,3795	-6,3411	-6,3822
LUMO	-3,3862	-3,2148	-3,2300	-3,1476	-3,3492	-3,2344	-3,3212
Fark	3,0093	3,1103	3,1100	3,1532	3,0303	3,1067	3,0610
I	6,3955	6,3251	6,3400	6,3008	6,3795	6,3411	6,3822
A	3,3862	3,2148	3,2300	3,1476	3,3492	3,2344	3,3212
S	0,6646	0,6430	0,6431	0,6343	0,6600	0,6438	0,6534
η	1,5047	1,5552	1,5550	1,5766	1,5152	1,5534	1,5305
μ	-4,8909	-4,7700	-4,7850	-4,7242	-4,8644	-4,7878	-4,8517
χ	4,8909	4,7700	4,7850	4,7242	4,8644	4,7878	4,8517
ω	17,9959	5,6881	5,7241	5,5795	5,9155	5,7306	5,8847

4.2.3.1 8a-g Bileşiklerinin Sınır Moleküler Orbitalleri Ve Kimyasal Reaktivite Değerleri

8a-g bileşiklerinin sınır moleküler orbitalleri ve HOMO-LUMO farkları Şekil 4.34'de, kimyasal reaktivite değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Hesaplamalar sonucunda en yüksek iyonlaşma potansiyeline (*I*) **8a-g** bileşiği **8a** bileşiğidir. En düşük iyonlaşma potansiyelinin **8d** bileşiğine ait olduğu görülmüştür. En yüksek elektronegativite (χ) ve en yüksek elektrofilite indeksine (ω) sahip bileşik **8g**'dir.

Kimyasal açıdan en sert (η) **8a-g** bileşiği **8d**'dir. Kimyasal yumuşaklık (*S*) kimyasal sertliğin tersidir ve kimyasal açıdan en yumuşak **8a-g** bileşiği **8g**'dir.



Şekil 4.34: 8a-g Bileşiklerinin HOMO-LUMO farkları

Tablo 4.10: 8a-g Bileşiklerinin kimyasal reaktivite değerleri

	8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g
HOMO	-5,7043	-5,6520	-5,6545	-5,6088	-5,6915	-5,6850	-5,7162
LUMO	-3,0952	-2,8999	-2,9075	-2,8286	-3,0493	-3,0057	-3,1655
Fark	2,6090	2,7521	2,7469	2,7801	2,6422	2,6792	2,5507
I	5,7043	5,6520	5,6545	5,6088	5,6915	5,6850	5,7162
A	3,0952	2,8999	2,9075	2,8286	3,0493	3,0057	3,1655
S	0,7665	0,7267	0,7280	0,7193	0,7569	0,7464	0,7840
η	1,3045	1,3760	1,3734	1,3900	1,3211	1,3396	1,2753
μ	-4,3998	-4,2759	-4,2810	-4,2187	-4,3704	-4,3453	-4,4408
χ	4,3998	4,2759	4,2810	4,2187	4,3704	4,3453	4,4408
ω	7.4197	6,6435	6,6717	6,4015	7,2289	7,0476	7,7315

4.3 Yapılan Boyama Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Bölüm 3.2.2’de belirtildiği gibi taşıyıcı metoduyla boyamaları gerçekleştirilen kumaşların L^* , a^* ve b^* koordinatları ve bu koordinatlara bağlı olarak ΔE^* değerleri hesaplanmıştır.

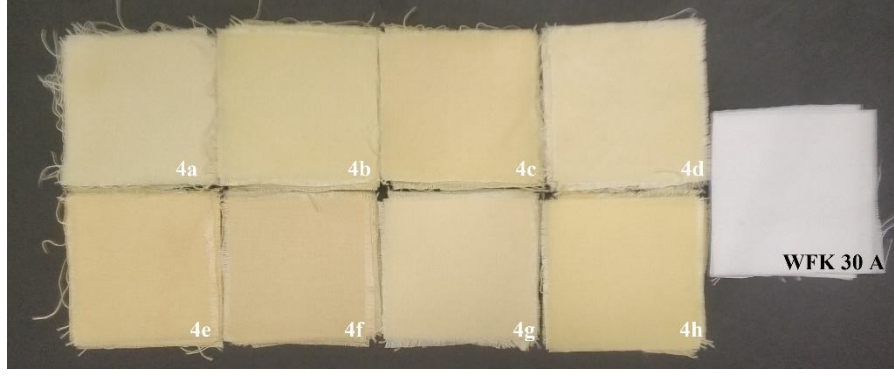
Standart WFK 30 A kumaşlarıyla yapılan boyamalar incelendiğinde genellikle açık tonda boyamaların gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.35). **4a-h** bileşiklerinin daha çok limon sarısı – kirli sarı arası renklere sahip olduğu görülürken, **7a-g** ve **8a-g** bileşiklerinin PET kumaşları yavruağzı – turuncu renklere boyadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.35: 4a-h, 7a-g ve 8a-g bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü

4.3.1 4a-h Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi

4a-h bileşikleriyle boyanan PET kumaşların görüntüsü Şekil 4.36’daki gibidir.



Şekil 4.36: 4a-h Bileşikleriyle boyanmış ve boyanmamış PET kumaşların görüntüsü

Spektrofotometre cihazında kumaşların L^* , a^* ve b^* koordinatları hesaplanmış ve bu koordinatlar kullanılarak renk değişimi (ΔE^*) değerleri incelenmiştir. Her bir boyanın maksimum absorpsiyon (λ_{max}) yaptığı dalga boyundaki reflektans değerleri kullanılarak renk kuvveti (K/S) değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler Tablo 4.11'deki gibidir.

Tablo 4.11: 4a-h Bileşikleri ve standart kumaşının renk değerleri

Bileşik Adı	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	K/S	Yorum
WFK 30 A	93,95	-0,61	1,34	--	--	--
4a	89,28	-5,31	35,37	34,66	2,23	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4b	89,10	-7,24	44,07	43,51	4,41	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4c	87,16	-5,61	44,86	44,32	3,80	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4d	89,14	-5,82	38,83	38,15	2,18	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4e	85,55	-1,18	43,11	42,61	3,50	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4f	83,97	-2,60	39,65	39,64	3,13	Daha koyu, daha yeşil, daha sarı
4g	88,04	-3,82	37,23	36,51	2,79	Daha koyu, daha yeşil,

daha sarı

4h 88,13 -5,88 46,95 46,28 2,70 Daha koyu, **daha yeşil**,
daha sarı

CIELAB koordinatlarına göre L^* açıklık-koyuluk olarak adlandırılabilir. L^* değeri 100 ise o renk beyaz olarak nitelendirilirken bu değer 0 olduğunda renk siyah olarak değerlendirilmektedir. Boyama işleminde kullanılan PET kumaşın ve **4a-h** bileşikleriyle boyanmış kumaşların CIE L^* değerleri incelendiğinde beklendiği üzere boyanan kumaşların renginin koyulaştığı görülmektedir. Boyanan kumaşlar içerisinde en koyu rengin **4f** bileşiği, en açık rengin **4a** bileşiğiyle elde edildiği görülmüştür.

CIELAB koordinatlarında a^* değeri rengin kırmızı-yeşil koordinatında bulunduğu konumu göstermektedir. Negatif a^* değeri yeşili, pozitif a^* değeriye kırmızıyı gösterir. Boyama işlemlerinden önce -0,61 a^* değerine sahip standart kumaşın boyama işlemlerinden sonra a^* değerinin negatif yönde artış göstermesi rengin daha yeşile kaydığını göstermektedir. Negatif yönde en büyük hareket **4b** bileşiğinde gözlemlenmiştir.

CIELAB koordinatlarında b^* değeri rengin sarı-mavi koordinatında bulunduğu konumu göstermektedir. Negatif b^* değeri maviyi, pozitif b^* değeriye sarıyı gösterir. **4a-h** bileşikleriyle boyanan WFK 30 A kumaşlarında yüksek b^* değeri artışı gözlemlenmiştir. Sarı koordinatında en fazla artış **4h** bileşiğinde, en az artışta **4a** bileşiğinde görülmüştür.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (8)$$

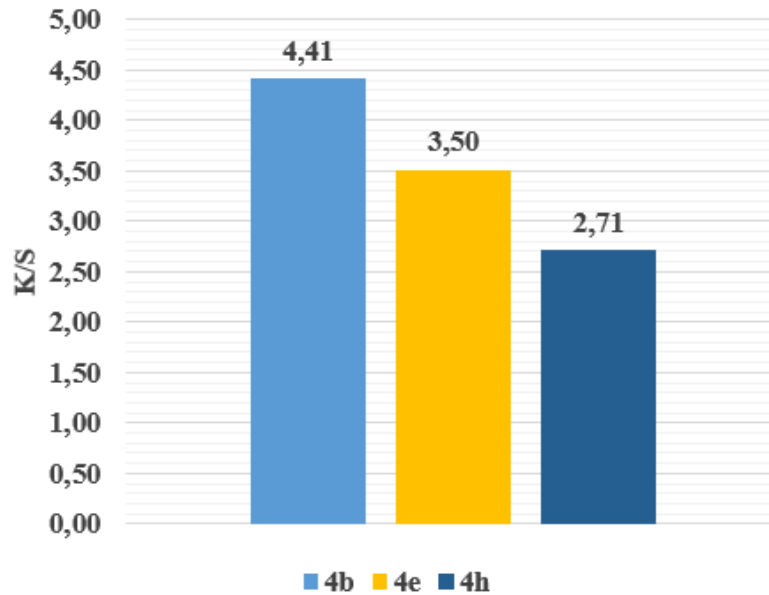
Renk değişimi (ΔE^*) görünen iki renk arasındaki farkı gösteren bir değerdir. Boyama öncesi ve sonrası elde edilen L^* , a^* ve b^* değerleri Formül 8'deki gibi kullanılarak boyama sonrası renk değişimi (ΔE^*) değerleri ölçülebilir. ΔE^* değeri 0-100 arası olabilir. İki renk arasındaki ΔE^* değeri 0 ise bu iki rengin birebir aynı olduğu anlamına gelirken bu değer 100 ise bu iki rengin birbirinin tam zıttı olduğu anlamına gelmektedir. Normal bir insanın gözü 1 den küçük ΔE^* değerlerini güçlkle seçebilmektedir. **4a-h** bileşiklerindeki renk değişimi 34 – 46 arasındadır.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (9)$$

Renk kuvveti olarak adlandırılan K/S değeri Formül 9'daki Kubelka-Munk denklemiyle hesaplanmaktadır. Denklemden görülen K değeri kumaşın maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyunda (λ_{\max}) ışığı absorblama katsayısını belirtirken, S değeri yine aynı dalga boyunda kumaşın ışığı saçma katsayısını belirtmektedir. Formülde belirtilen R değeri ise λ_{\max} 'da kumaşın ışığı yansıtmasını yani reflektansını belirtmektedir (Kubelka 1948; McDonald 1987; McLaren 1986).

4a-h bileşikleriyle yapılan %2'lik boyamalar sonucunda 2,23 – 4,41 arası K/S değerleri elde edildiği görülmüştür. En yüksek değerin (4,41) aromatik halkada *p*-metoksi süstitüenti bulunan **4b** bileşiminde, en düşük değerin (2,23) aromatik halka üzerinde herhangi bir süstitüent bulunmayan **4a** bileşiminde olduğu gözlemlenmiştir.

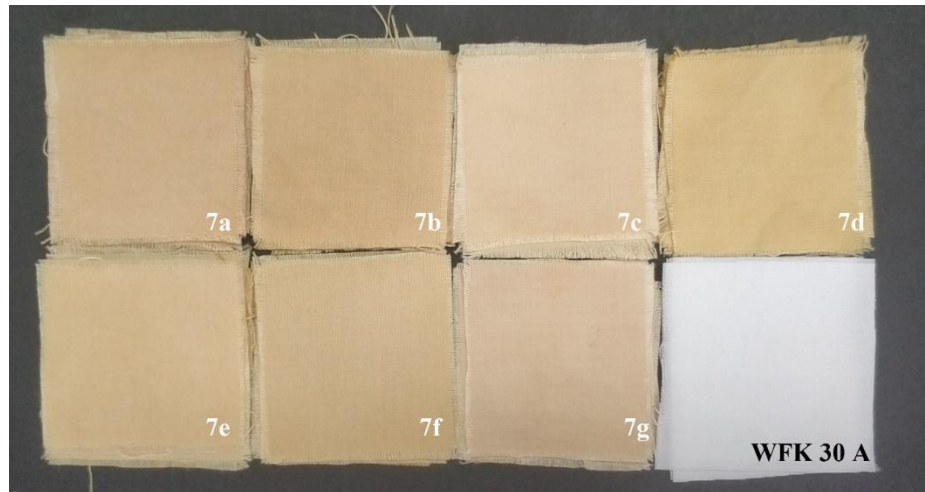
Aromatik halka üzerinde bulunan bir süstitüentin pozisyonunun K/S değerlerine etkisini incelemek için **4b**, **4e** ve **4h** bileşikleri karşılaştırılabilir. Bu üç bileşik de sırasıyla *p*-, *m*- ve *o*- pozisyonunda metoksi grubu taşımaktadır ve metoksi süstitüenti azo grubuna doğru yaklaştıkça K/S değerinin azaldığını söylemek mümkündür. Şekil 4.37 bu üç bileşikteki bağlı grubun K/S değerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.37: Aromatik halkadaki metoksi grubunun pozisyonunun (**4b**: *para*, **4e**: *meta*, **4h**: *orto*) K/S değerine etkisi

4.3.2 7a-g Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi

7a-g bileşikleriyle boyanan PET kumaşların görüntüsü Şekil 4.38'deki gibidir.



Şekil 4.38: 7a-g Bileşikleriyle boyanan ve boyanmayan PET kumaşların görüntüsü

Boyama işleminden sonra spektrofotometre cihazında ölçülen kumaşların L^* , a^* ve b^* koordinatları, ΔE^* değerleri ve maksimum absorpsiyon (λ_{max}) yapılan dalga boyundaki reflektans değerleri kullanılarak hesaplanan renk kuvveti (K/S) değerleri Tablo 4.12'deki gibidir.

Tablo 4.12: 7a-g Bileşikleri ve standart kumaşın renk değerleri

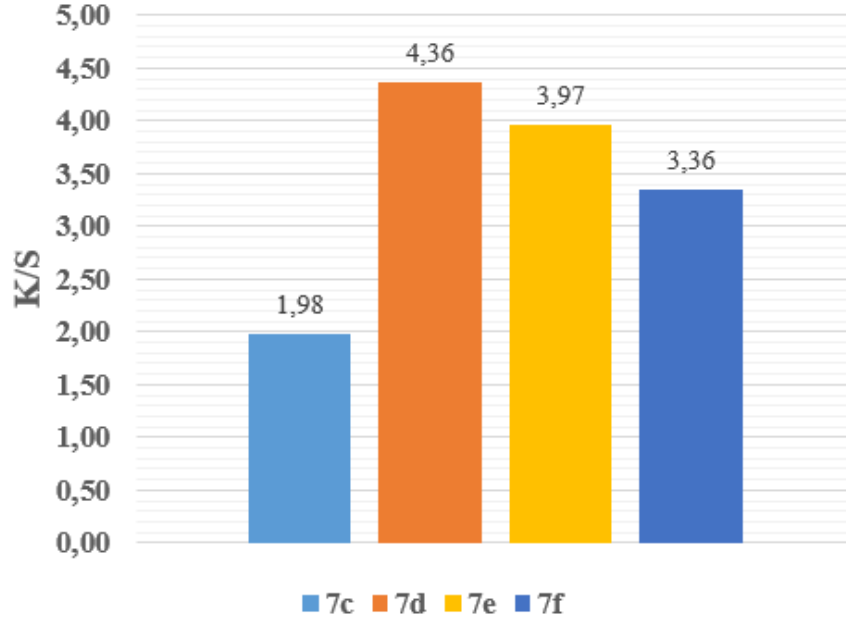
	L*	a*	b*	ΔE^*	K/S	Yorum
WFK 30 A	93,95	-0,61	1,34	--	--	--
7a	76,40	8,92	34,61	38,79	3,64	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7b	74,24	7,79	37,91	42,37	5,65	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7c	81,27	5,06	32,29	33,91	1,98	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7d	78,07	3,56	45,77	47,34	4,36	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7e	78,85	6,64	37,39	39,73	3,97	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7f	75,16	5,06	34,93	38,89	3,36	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
7g	80,14	6,43	27,04	29,99	2,38	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı

7a-g bileşikleriyle boyanmış PET kumaşların L^* değerleri incelendiğinde beklendiği üzere boyanan kumaşların renginin koyulaştığı görülmektedir. Boyanan kumaşlar içerisinde en koyu rengin **7f** bileşiği, en açık rengin **7c** bileşiğiyle elde edildiği görülmüştür. 74,24 – 81,27 L^* aralığına sahip **7a-g** bileşikleriyle, 83,97 – 89,29 L^* aralığına sahip **4a-h** bileşiklerine göre daha koyu tonlar elde edildiği belirtilebilir

4a-h bileşiklerinin aksine **7a-g** bileşikleriyle boyanan PET kumaşların a^* değerinde meydana gelen değişimler farklıdır. **7a-g** bileşiklerinde a^* değerinin kırmızıya kaydığı görülmüştür. Boyama işlemlerinden önce -0,61 a^* değerine sahip standart kumaşın boyama işlemlerinden sonra a^* değerinin pozitif yönde en büyük artış gösterdiği bileşiğin 8,92 değeriyle **7a** olduğu gözlemlenmiştir.

4a-h bileşiklerinde olduğu gibi **7a-g** bileşikleriyle boyanan WFK 30 A kumaşlarında yüksek b^* değeri artışı gözlemlenmiştir. Sarı koordinatında en fazla artış **7d** bileşiğinde, en az artış **7g** bileşiğinde görülmüştür. ΔE^* değerleri incelendiğinde **7a-g** bileşiklerindeki renk değişimi 29,99 – 47,34 arasındadır.

7a-g bileşikleriyle yapılan %2'lik boyamalar sonucunda 1,98 – 5,65 arası K/S değerleri elde edildiği görülmüştür. En yüksek değer (5,65) **7b** bileşiğinde, en düşük değerinse (1,98) **7c** bileşiğinde olduğu gözlemlenmiştir.



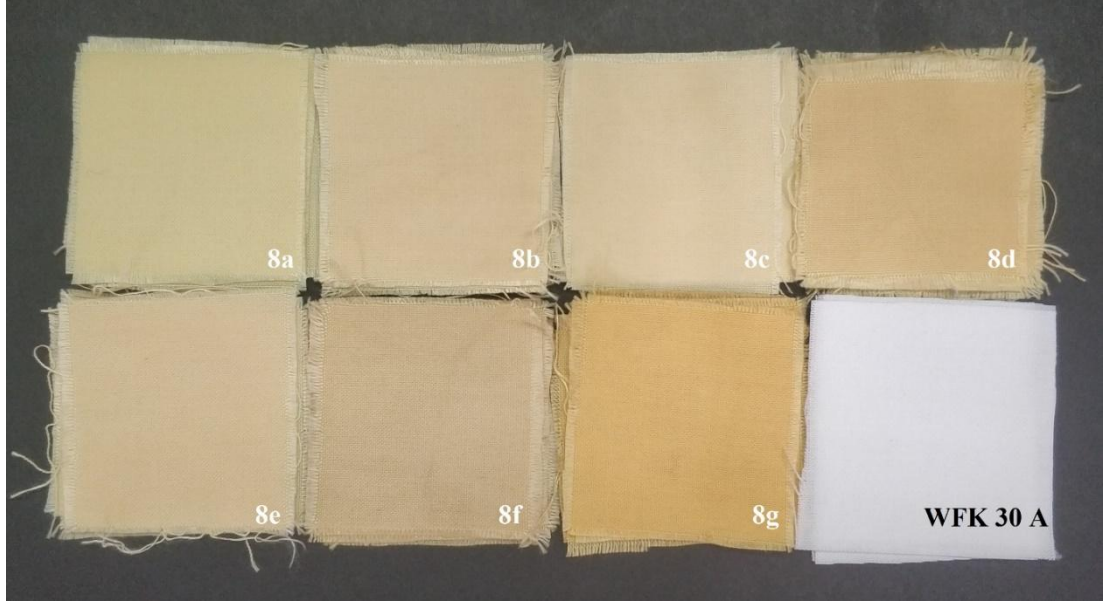
Şekil 4.39: 7c-f Bileşiklerinde *o*-vaniliniden halkasındaki metoksi grubunun K/S değerine etkisi

7a-g bileşikleri için aromatik halkalarda bulunan süstitüentlerin etkisi incelendiğinde farklı sonuçlarla karşılaşılmıştır. 5a-g bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşeni olan anilin halkasında bulunan farklı süstitüentlerin etkisi incelendiğinde *o*- pozisyonundaki grupların K/S değerlerine etkisi 7b (*o*-CH₃) > 7e (*o*-F) > 7a (*o*-Cl) şeklindedir.

Salisiliden ve *o*-vaniliniden halkalarının K/S değerleri incelendiğinde *o*-vaniliniden halkasının 7c-7d bileşik çiftinde K/S değerini arttırdığı gözlemlenirken, 7e-7f bileşik çiftinde bu değeri azalttığı görülmüştür (Şekil 4.38).

4.3.3 8a-g Bileşiklerinin Boyama Değerlerinin İncelenmesi

8a-g bileşikleriyle boyanan PET kumaşların görüntüsü Şekil 4.39'deki gibidir.



Şekil 4.40: 8a-g Bileşikleriyle boyanan ve boyanmayan PET kumaşların görüntüsü

Spektrofotometre cihazında ölçülen kumaşların L^* , a^* ve b^* koordinatları, ΔE^* değerleri ve renk kuvveti (K/S) değerleri Tablo 4.13'teki gibidir.

8a-g bileşikleriyle boyanmış PET kumaşların L^* değerleri incelendiğinde diğer boyamalarda olduğu gibi boyanan kumaşların renginin koyulaştığı görülmektedir. Boyanan kumaşlar içerisinde en koyu rengin **8g** bileşiği, en açık rengin **8a** bileşiğiyle elde edildiği görülmüştür. 74,24 – 81,27 L^* aralığına sahip **7a-g** bileşikleriyle, 76,20 – 86,43 L^* aralığına sahip **8a-g** bileşiklerine yakın tonlar elde edildiği belirtilebilir

Tablo 4.13: 8a-g Bileşikleri ve standart kumaşın renk değerleri

Bileşik Adı	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	K/S	Yorum
WFK 30 A	93,95	-0,61	1,34	-	-	-
8a	86,43	-3,18	41,47	40,87	2,44	Daha koyu, daha yeşil , daha sarı
8b	83,50	0,84	37,76	37,87	3,54	Daha koyu, daha kırmızı , daha sarı
8c	84,78	-1,08	36,31	36,12	2,62	Daha koyu, daha

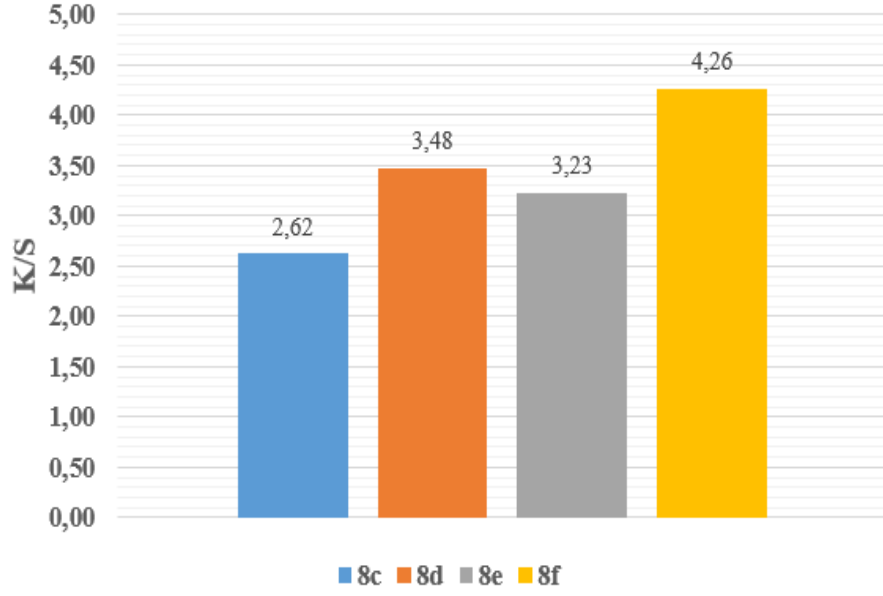
						yeşil, daha sarı
8d	79,28	4,23	43,42	44,77	3,48	Daha koyu, daha kırmızı, daha sarı
8e	82,44	3,43	37,42	38,04	3,23	Daha koyu, daha kırmızı, daha sarı
8f	76,51	2,81	37,26	40,03	4,26	Daha koyu, daha kırmızı, daha sarı
8g	76,20	10,17	46,33	49,50	2,60	Daha koyu, daha kırmızı, daha sarı

Hem **4a-h** bileşikleri hem de **7a-g** bileşikleriyle karşılaştırıldığında, **8a-g** bileşikleriyle boyanan PET kumaşların a^* değerinde meydana gelen değişimler farklı trendler göstermektedir. **8a** ve **8c** bileşiklerinde a^* değerinin yeşile kaydığı görülürken diğer bileşikler kırmızıya kaymıştır. Boyama işlemlerinden önce $-0,61$ a^* değerine sahip standart kumaşın boyama işlemlerinden sonra a^* değerinin pozitif yönde en büyük artış gösterdiği bileşik $10,17$ değeriyle **8g** bileşiğiiken negatif yönde en büyük artış $-3,18$ değeriyle **8a** bileşiğine aittir.

Sentezlenen diğer bileşiklerde olduğu gibi **8a-g** bileşikleriyle boyanan WFK 30 A kumaşlarında yüksek b^* değeri artışı gözlemlenmiştir. Sarı koordinatında en fazla artış **8g** bileşiğinde, en az artışsa **8c** bileşiğinde görülmüştür. ΔE^* değerleri incelendiğinde **8a-g** bileşiklerindeki renk değişimi $36,12 - 49,50$ arasındadır.

8a-g bileşikleriyle yapılan %2'lik boyamalar sonucunda $2,44 - 4,26$ arası K/S değerleri elde edildiği görülmüştür. En yüksek değer (4,26) anilin halkasında *o*-flor ve *o*-vaniliniden halkasında 3-metoksi sübstitüenti bulunan **8f** bileşiğinde, en düşük değer (2,44) aromatik halka üzerinde herhangi bir sübstitüent bulunmayan **8a** bileşiğinde olduğu gözlemlenmiştir.

8a-g bileşikleri için de aromatik halkalarda bulunan sübstitüentlerin etkisi farklı sonuçlar vermektedir. **7a-g** bileşiklerinde olduğu gibi *o*- pozisyonundaki grupların K/S değerlerine etkisi **8b** (*o*-CH₃) > **8e** (*o*-F) > **8a** (*o*-Cl) şeklindedir. **7a-g** bileşiklerinden farklı olarak salisiliden ve *o*-vaniliniden halkalarının K/S değerleri incelendiğinde *o*-vaniliniden halkasının hem **8c-8d** hem de **8e-8f** bileşik çiftinde bu değeri arttırdığı görülmüştür (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: 8c-f Bileşiklerinde *o*-vaniliniden halkasındaki metoksi grubunun K/S değerine etkisi

4.4 Boyanan Kumaşların Haslık Sonuçlarının İncelenmesi

Boyamaları gerçekleştirilen heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddelerin renk değerleri incelendikten sonra haslık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Haslık değerlendirmesi kapsamında yıkama, süblimleşme ve ter haslıkları incelenmiştir.

4.4.1 Yıkama Haslığı (ISO 105-C08:2010) Sonuçlarının İncelenmesi

Ev tipi yıkama haslıklarının değerlendirilmesi için gerekli yıkamalar ISO 105-C08:2010'a göre gerçekleştirilmiştir. Yıkamalarda fosfatsız ECE referans deterjanı/TAED prosedürüne (Tablo 4.14) uygun olacak şekilde ve Swisstat firmasına ait Article 600 çamaşır deterjanı ve ağartıcı ajan olarak perborat & TAED ağartıcı ikilisi kullanılmıştır.

Tablo 4.14: Fosfatsız ECE referans deterjanı/TAED prosedürü

Baz Deterjan	%
LABSA-Sodyum Tuzu	9,70
Noniyonik Yüzey Aktif (C ₁₂₋₁₈ , <7EO)	5,20

Sabun (C ₁₂₋₁₇ : %47, C ₁₅₋₂₀ : %54)	3,60
Köpük Kesici	4,50
Zeolit 4A	32,50
Ağır Soda	11,80
Akrilik / Maleik Asit Kopolimeri Sodyum Tuzu	5,20
Sodyum silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	3,40
Karboksimetil selüloz (CMC)	1,30
Dietilen triamin penta metilen fosfonik asit	0,80
Sodyum sülfat	9,80
Su	12,20
Tetraasetiletilendiamin (TAED) (%100* Aktif)	Ayrıca ilave edilir (0,15 g/l)
Sodyum perborat tetrahidrat	Ayrıca ilave edilir (1 g/l)

TAED aktivitesi ölçülür ve aşağıdaki formüle göre eklenir

$$Eklenecek TAED Miktarı (g/L) = \frac{0,15 \times 100}{\% Aktivite}$$

Yıkama sırasında boyanmış kumaşlarda sadece renk solma problemi gözlenmemektedir. Kumaş üzerinden ayrılan boyarmaddelerin diğer kumaşların üzerine tutunma ihtimali de bulunmaktadır. Bu duruma yıkamaya bağlı lekeleme adı verilmektedir. Bu durumu incelemek adına yıkama yapılırken boyanmış kumaşlarla birlikte farklı çeşit elyaf tiplerinin bir arada bulunduğu multifiber adı verilen eşlik kumaşı yıkama ortamına eklenir. Yıkamaya bağlı lekeleme değerlerini incelemek için SDC Enterprises Limited firmasından temin edilen Multifiber DW kullanılmıştır. Bu multifiberde sırasıyla yün, akrilik, PET, naylon, pamuk ve asetat kumaşlar bulunur (Şekil 4.41).

4 cm x 10 cm ebatlarında kesilen boyanmış kumaşlar ve Multifiber DW Singer Heavy Duty dikiş makinesinde 27 Tex polyester iplik kullanılarak dört tarafından birbirine dikilmiş ve yıkamaya hazır hale getirilmiştir. 4 g/l fosfatsız ECE referans deterjanı, 1 g/l perborat, 0,163 g/l TAED (aktivite: % 92) ve saf su (Grade 3) kullanılarak hazırlanan deterjan çözeltisi 1:50 flote oranında olacak şekilde laundrometre kefelere yerleştirilmiştir. Kefelerin ağzı kapatılmadan önce çamaşır makinelerindeki mekanik sürtünme etkisini simüle etmesi için ortalama 6 mm çapa sahip 25 adet çelik top kefelere ilave edilmiştir.



Şekil 4.42: Multifiber DW Görseli (<https://shop.wf-education.com/science/ma94085.html> kaynağından alınmıştır; görüntülenme tarihi: 27.03.2022)

Ağız kapatılan kefeler Atlas Linitest Plus marka & model laundrometreye yerleştirilerek 40 °C’de 30 dakika boyunca yıkanmıştır. Yıkama sonrasında kumaşlar ve multifiber oda sıcaklığında 1 dakika durulandıktan sonra soğuk suda 10 dakika muamele edilmiştir. Yıkama işleminden sonra açık havada kurutulan kumaşlar Verivide firmasının DigiEye Color Measurement and Imaging System isimli notlama kabininde değerlendirilmiştir. Notlama için gerekli olan fotoğrafların çekimi cihaz üzerindeki Nikon d7000 dijital kamerayla gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.1 4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi

4a-h bileşikleriyle boyanmış kumaşların yıkama sonucu renk değişimleri Şekil 4.42’deki gibidir. İlgili kumaşların CIELAB L^* , a^* , b^* koordinatlarındaki değişimleri, renk değişimi (ΔE^*) değerleri ve kumaşlardaki renk değişimlerinin gri skaladaki karşılıkları DigiEye yazılımında ölçülünerek gerçekleştirilmiştir. Gri skalada notlar 1-5 arasında olup 0,5 birim artacak şekilde ilerlemektedir (5 en iyi, 1 en kötü). DigiEye sisteminde renk değişimi gri skala notlamaları yapılırken kumaşların dijital kamerayla D65 ışığı altında çekilen fotoğrafları kullanılarak gri skala aralıkları ölçülmüştür. Elde edilen veriler Tablo 4.15’deki gibidir.

Tablo 4.15: 4a-h Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri

Boyar madde	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Renk Değişimi (ISO 105-C08:2010)	
				ΔE^*	Gri Skala
4a	-0,21	0,30	-1,93	1,96	4 / 5
4b	-0,61	0,67	-0,05	0,91	4 / 5
4c	0,48	-0,15	-2,19	2,25	4 / 5
4d	0,52	-0,09	-2,19	2,25	4 / 5
4e	1,92	-0,97	-2,10	3,01	4
4f	0,46	-0,53	-0,95	1,18	4 / 5
4g	0,77	-0,42	-1,66	1,88	4 / 5
4h	-0,33	0,50	-0,36	0,70	4 / 5

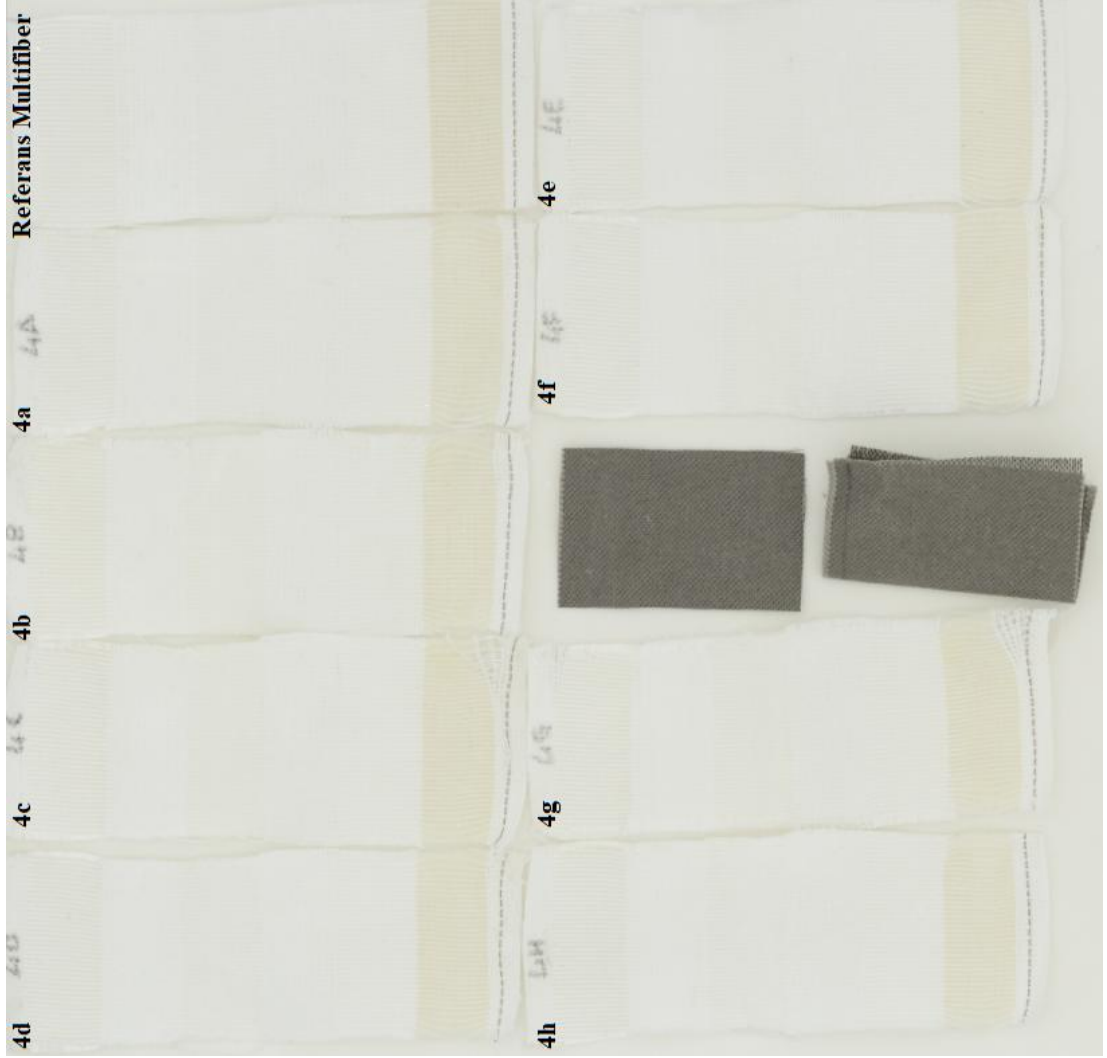


Şekil 4.43: **4a-h** Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri

Şekil 4.43 incelendiğinde görsel olarak yıkanmış ve yıkanmamış kumaşlar arasında ciddi bir fark görünmemektedir. Tablo 4.15'deki ΔE^* değerleri de bunu matematiksel olarak doğrular niteliktedir.

Sentezlenen 8 adet **4a-h** heterosiklik dispers disazo-azometin bileşikleriyle boyanan polyester liflerinin yıkama sonrası renk değişimine göre yalnızca 4 tanesi insan gözünün algılayabileceği derecede farklılığa sahiptir ($\Delta E^* > 1$). Gri skala değerleri incelendiğinde de tüm bileşiklerin kabul edilebilir seviyede renk değişimi gösterdiği görülmüştür. Hem gri skalada hem de spektrofotometrede yıkama sonrası en az renk değişimi *o*-metoksi sübtüentine sahip **4h** bileşiğiyle boyanan PET kumaşlardır. En fazla renk değişimi değeri *m*-klor sübtüentine sahip **4e** bileşiğiyle boyanan PET kumaşlardır.

Şekil 4.44'te **4a-h** bileşikleriyle boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları, referans multifiber ve DigiEye kamerasının odaklanmasını sağlamak adına ölçüm tepsisine yerleştirilmiş iki adet kumaş görülmektedir.



Şekil 4.44: **4a-h** Bileşikleriyle boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber görselleri

4a-h bileşikleriyle boyanan kumaşların ISO 105-C08:2010 prosedürüne uygun şekilde gerçekleştirilen yıkamaları sonucu elde edilen multifiber kirletme sonuçları Tablo 4.16'da gösterilmiştir.

Tablo 4.16: 4a-h ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları

Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-C08:2010)					
		Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4,11	4,76	4,69	4,73	4,70	4,70
4b	4,41	4,14	4,61	4,62	4,46	4,60	4,52
4c	3,80	4,02	4,52	4,51	4,45	4,61	4,62
4d	2,18	3,95	4,54	4,54	4,63	4,55	4,76
4e	3,50	3,95	4,83	4,84	4,75	4,80	4,81
4f	3,13	4,20	4,73	4,79	4,63	4,82	4,77
4g	2,79	4,05	4,59	4,65	4,51	4,50	4,55
4h	2,70	3,87	4,52	4,55	4,56	4,55	4,67

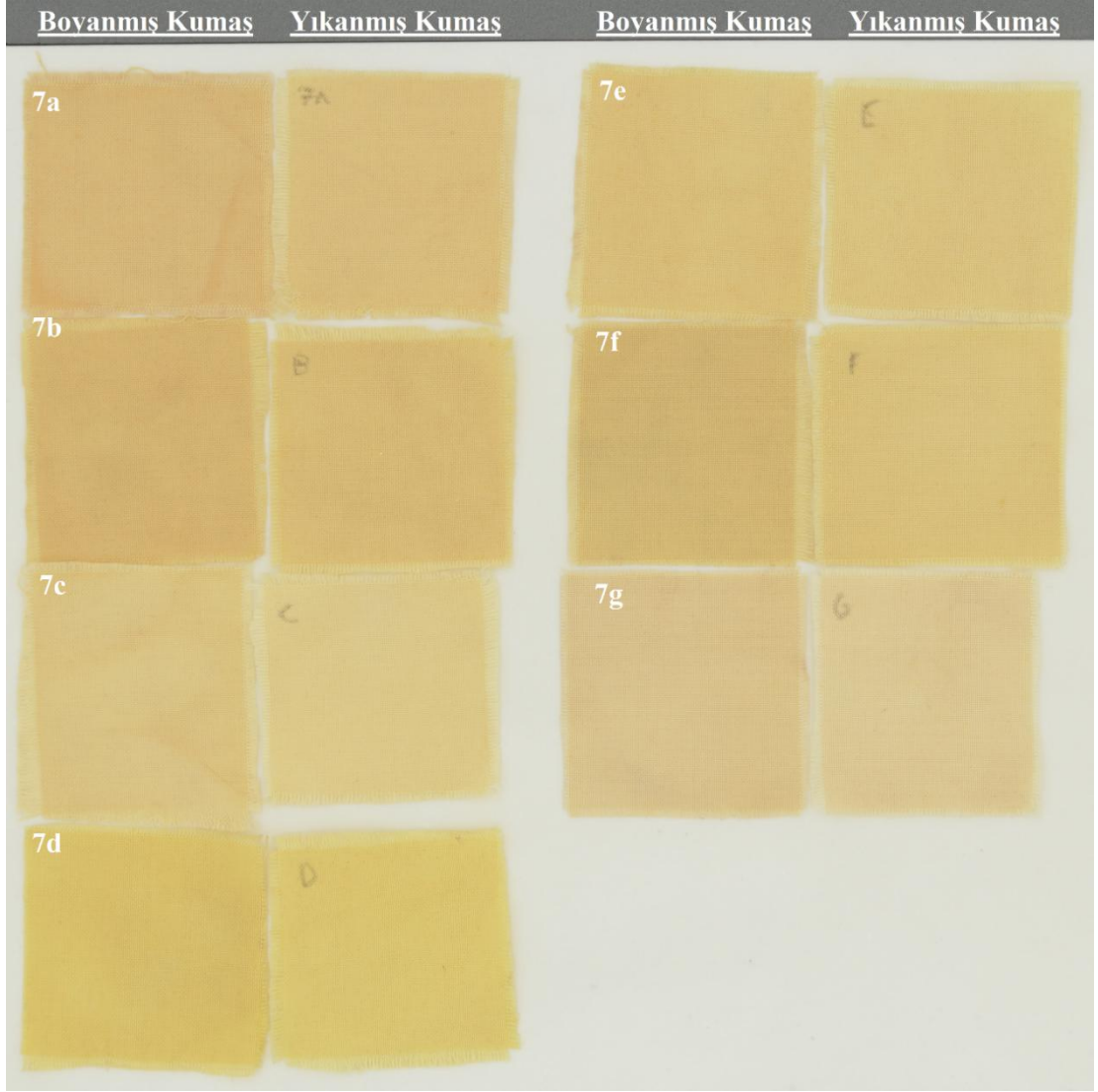
Tablo 4.16'daki multifiber kirletme sonuçları incelendiğinde yün kumaş harici tüm kumaş tiplerinde oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Genellikle bir ticari boyanın haslığı sonuçlarının 4 ve üzeri olması beklenmektedir. **4a-h** boyalarının neredeyse tamamının bu değer üzerinde olduğu; altında kalanların ise ticari sınır değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir (**4d** ve **4e**: 3,95; **4h**:3,87).

4.4.1.2 7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi

7a-g bileşikleriyle boyanmış kumaşların yıkama sonucu renk değişimleri Şekil 4.44'teki gibidir. **4a-h** bileşiklerinde olduğu gibi CIELAB L^* , a^* , b^* koordinatlarındaki değişimleri, renk değişimi (ΔE^*) değerleri ve kumaşlardaki renk

değişimlerinin gri skaladaki karşılıkları DigiEye yazılımında ölçülünerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.45: 7a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri

7a-g bileşikleriyle boyanan kumaşların ISO 105-C08:2010 prosedürüne uygun şekilde gerçekleştirilen yıkamaları sonucu elde edilen renk değişim değerleri Tablo 4.17'deki gibidir.

Tablo 4.17: 7a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri

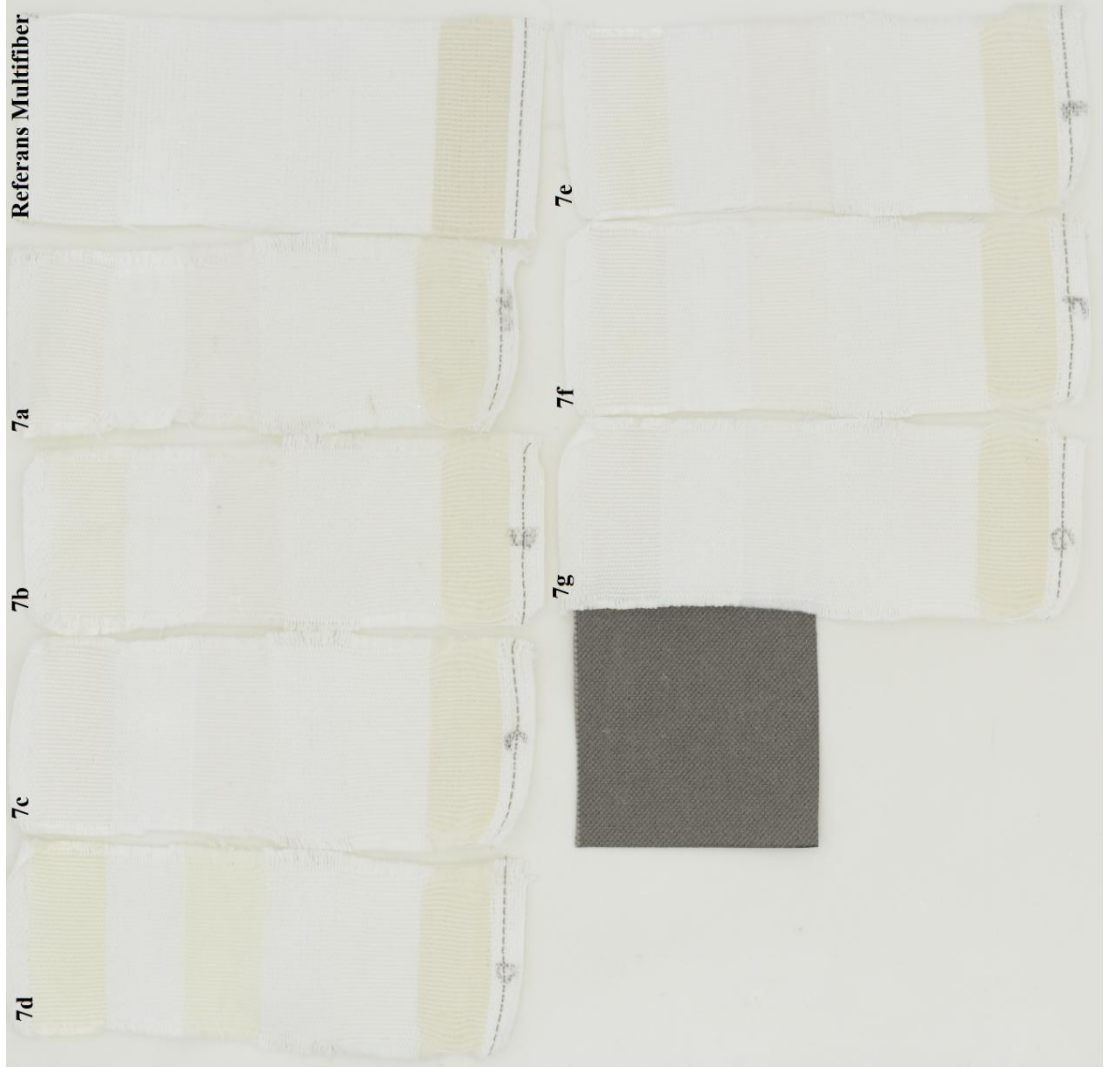
Boyar madde	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Renk Değişimi (ISO 105-C08:2010)	
				ΔE^*	Gri Skala
7a	2,79	-1,48	0,69	3,23	3 / 4
7b	2,03	-1,38	0,58	2,52	4
7c	2,01	-1,50	0,36	2,53	4
7d	2,69	-1,90	0,24	3,30	3 / 4
7e	1,60	-1,55	-1,36	2,61	4
7f	6,44	-1,96	1,47	6,89	2 / 3
7g	2,16	-1,63	-1,20	2,96	4

7a-g bileşikleriyle boyanan kumaşların renk değişim değerleri incelendiğinde sonuçların **4a-h** bileşiklerinde olduğu kadar başarılı olmasa da genellikle kabul edilebilir seviyelerde olduğu görülmektedir. Sentezlenen 7 serisi bileşiklerin dört tanesi ticari kabul değer aralığındadır. Limit dışı kalan **7a** ve **7d** bileşikleri ardıl işlem yapılarak kabul edilebilir seviyelere gelme ihtimali yüksektir. **7f** bileşiğinin yıkama haslığı renk değişimi değerleri istenilen seviyenin altındadır.

5a-g bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşeni olan anilin halkasında bulunan farklı süstituentlerin etkisi incelendiğinde *o*- pozisyonundaki grupların renk solma değerleri incelendiğinde **7b** (*o*-CH₃) > **7a** (*o*-Cl) > **7f** (*o*-F) şeklindedir. En ciddi renk solma **7f** bileşiğinde gözlemlenmiştir.

Salisiliden ve *o*-vaniliniden halkalarının renk değişim değerleri incelendiğinde *o*-vaniliniden halkasının hem **7c-7d** hem de **7e-7f** bileşik çiftinde solmayı arttırıcı yönde etki yaptığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.46'da **7a-g** bileşiklerinin yıkama sonrası kirletme haslığı için kullanılan multifiber kumaşları, referans multifiber ve DigiEye kamerasının odaklanmasını sağlamak adına ölçüm tepsisine yerleştirilmiş kumaş görülmektedir.



Şekil 4.46: **7a-g** ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber görselleri

7a-g bileşikleriyle boyanan kumaşların ISO 105-C08:2010 prosedürüne uygun şekilde gerçekleştirilen yıkamaları sonucu elde edilen multifiber kirletme sonuçları Tablo 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.18: 7a-g ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirlenme sonuçları

Boyar madde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-C08:2010)					
		Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
7a	3,64	4,45	4,68	4,74	4,48	4,74	4,60
7b	5,65	4,19	4,66	4,70	4,49	4,67	4,46
7c	1,98	3,80	4,55	4,53	4,62	4,55	4,63
7d	4,36	4,01	4,58	4,64	3,96	4,71	4,02
7e	3,97	4,03	4,81	4,79	4,51	4,79	4,49
7f	3,36	4,32	4,66	4,66	4,53	4,76	4,62
7g	2,38	4,18	4,66	4,63	4,75	4,77	4,70

Tablo 4.18 incelendiğinde tüm kumaş tiplerinde oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Tüm kumaşlar ticari haslık sınır değerine yakın olmakla birlikte yalnızca **7c** ile boyanan kumaşların yün kumaşları, **7d** ile boyanan kumaşların naylon kumaşları kirlenme özellikleri istenilen değerlerin altındadır.

4.4.1.3 8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Yıkama Haslıklarının Değerlendirilmesi

8a-g bileşiklerinin ölçülen yıkama sonrası renk değişimlerini gösteren görsel Şekil 4.47’de, ölçülen değerler de Tablo 4.19’daki gibidir. **8a-g** ve diğer bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimi değerleri incelendiğinde diğer sentezlenen bileşiklere göre en kötü sonuçların bu seriye ait olduğu görülmektedir. Sadece **8a**, **8b** ve **8g** renk değişimi açısından istenilen değerlere sahiptir. Bununla birlikte **8c-8e** bileşiklerine ardıl işlem uygulanması halinde renk değişimi haslıklarının istenilen seviyelere gelmesi muhtemeldir. Hem gri skala hem de ΔE^*

değerleri açısından en iyi bileşik **4a** bileşiği olurken en kötü bileşik 7 serisinde de olduğu gibi **8f** bileşiğidir.



Şekil 4.47: 8a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişimleri

Tablo 4.19: 8a-g Bileşiklerinin yıkama sonrası renk değişim değerleri

Boyar madde	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Renk Değişimi (ISO 105-C08:2010)	
				ΔE^*	Gri Skala
8a	-0,06	0,34	-1,93	1,96	4 / 5
8b	1,61	-1,15	-1,24	2,33	4
8c	2,33	-1,62	-3,07	4,18	3 / 4
8d	3,22	-2,40	1,75	4,38	3 / 4
8e	2,45	-2,36	-2,13	4,01	3 / 4

8f	3,97	-1,62	1,18	4,45	3
8g	1,85	-1,64	0,61	2,54	4

Sentezlenen bileşiklerin sıralı renk değişimi sonuçları Tablo 4.20'deki gibidir.

Tablo 4.20: Sentezlenen **4a-h**, **7a-g** ve **8a-g** bileşiklerinin sıralı renk değişim değerleri

Boyarmadde	Renk Değişimi (ISO 105-C08:2010)	
	ΔE^*	Gri Skala
4h	0,70	4 / 5
4b	0,91	4 / 5
4f	1,18	4 / 5
4g	1,88	4 / 5
4a	1,96	4 / 5
8a	1,96	4 / 5
4c	2,25	4 / 5
4d	2,25	4 / 5
8b	2,33	4
7b	2,52	4
7c	2,53	4
8g	2,54	4
7e	2,61	4
7g	2,96	4
4e	3,01	4
7a	3,23	3 / 4
7d	3,30	3 / 4
8e	4,01	3 / 4
8c	4,18	3 / 4

8d	4,38	3 / 4
8f	4,45	3
7f	6,89	2 / 3

Sentezlenen tüm bileşikleri içerisinde yıkama haslığı açısından en kötü renk değişimi değerine sahip bileşik **7f** bileşiğı (ΔE^* : 6,89, Gri skala : 2/3) olurken en iyi bileşik **4h** bileşiğı (ΔE^* : 0,70, Gri skala : 4/5) olmuştur.

Sentezleri gerçekleştirilen 22 boyarmaddeyle boyanmış kumaşların 15 tanesinin yıkama sonrası renk değişimi haslıkları ticari sınır değerleri içerisinde.

Şekil 4.48'de **8a-g** bileşiklerinin yıkama sonrası kirletme haslığı için kullanılan multifiber kumaşları, referans multifiber ve DigiEye kamerasının odaklanmasını sağlamak adına ölçüm tepsisine yerleştirilmiş kumaş görülmektedir.



Şekil 4.48: **8a-g** Bileşikleriyle boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber görselleri

Yıkama sonucu elde edilen multifiber kirletme sonuçları Tablo 4.21’de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: 8a-g ile Boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları

Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirletme Değerleri					
		(ISO 105-C08:2010)					
		Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
8a	2,44	4,35	4,80	4,84	4,59	4,62	4,63
8b	3,54	4,15	4,72	4,74	4,54	4,62	4,52
8c	2,62	3,91	4,61	4,59	4,11	4,46	4,31
8d	3,48	4,22	4,65	4,70	4,39	4,58	4,52
8e	3,23	4,20	4,79	4,80	4,45	4,65	4,54
8f	4,26	4,10	4,66	4,71	4,37	4,63	4,45
8g	2,60	4,08	4,70	4,67	3,90	4,64	4,13

Tablo 4.21’deki **8a-g** ile boyanan kumaşların yıkama sonrası multifiber kirletme sonuçları incelendiğinde tüm kumaş tiplerinde oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Tüm kumaşlar ticari haslık sınır değerine yakın olmakla birlikte yalnızca **8g** ile boyanan kumaşların naylon kumaşları ve **8c** ile boyanan kumaşların yün kumaşları kirletme özellikleri istenilen değer altındadır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yıkama haslıkları incelendiğinde genel olarak tüm multifiberlerin kabul edilebilir veya kabul edilebilir sınıra yakın kirletme değerlerine sahip olduğu söylenebilir. Birden fazla multifiber kumaş çeşidinde kabul edilebilir değerlerin altında kaldığı bir boyarmadde olmamıştır. **4a-h** bileşiklerinde üç, **7a-g** bileşiklerinde iki ve **8a-g** bileşiklerinde iki adet boyarmadde birer kumaş

tipinde ticari sınırın altında kalmıştır ancak bu değerler sınıra çok yakın olması sebebiyle ardıl işlem uygulanması halinde tüm bileşiklerin ticari sınır içerisine çekilmesi muhtemeldir.

4.4.2 Süblimleşme Haslığı (ISO 105-P01:1993) Sonuçlarının İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerle boyamaları gerçekleştirilen PET kumaşların süblimleşme haslıkları ISO 105-P01:1993 protokolüne uygun şekilde Testex Ütü Haslığı Test Cihazı kullanılarak 180 °C’de 30 saniye boyunca 4 kPa basınç altında test edilmiştir.

Protokolde belirtildiği şekilde 4 cm x 10 cm ebatlarında kesilen boyanmış kumaşlar, PET kumaş ve Multifiber DW; boyamaları gerçekleştirilen kumaşlar diğer iki kumaşın arasında kalacak şekilde üst üste yerleştirilmiştir. Tüm kumaşlar Singer Heavy Duty dikiş makinesinde 27 Tex polyester iplik kullanılarak kısa kenarlarından dikilerek test cihazına yerleştirilmiştir.

Test tamamlandıktan sonra kumaşlar 20 °C ve % 65 bağıl nem bulunan şartlandırma odasında 4 saat boyunca dinlendirilmiştir. Bu işlemin ardından yıkama haslıklarında olduğu gibi multifiber kirletme değerlerinin ölçülmesi için DigiEye sisteminde fotoğraflanarak dijital ortamda notlanmıştır. Renk değişim değerlerinin notlanması Ataç Light Box ışık kabini içinde gün ışığı (D65) altında gri skala kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.1 4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi

4.4.2’de belirtilen yöntemle süblimleşme haslıkları ölçülen **4a-h** bileşiklerinin sonuçları Tablo 4.22 ve görselleri Şekil 4.49’daki gibidir. Tablo 4.22 incelendiğinde naylon kumaş haricinde geri kalan tüm kumaşlarda genel manada başarılı

süblimleşme haslığı multifiber kirlenme değerleri elde edildiği görülmektedir. Yalnızca **4b** bileşiği yün kumaşlarda 3,95 değeriyle ticari sınır altı kalırken bu değer 4 değerine yakınlığı sebebiyle bu durum göz ardı edilebilir.

4a-h bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme değerleri açısından en başarısız olduğu kumaş tipi naylon olmuştur. Bu kumaş tipinde elde edilen 7 bileşiğin yalnızca 3 tanesi ticari sınır değerinin üzerinde haslık değerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.49: 4a-h Bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme görselleri

Tablo 4.22: 4a-h Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-C08:2010)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4	4,21	4,39	4,37	3,70	4,44	4,35
4b	4,41	4	3,95	4,21	4,17	3,60	4,27	4,21
4c	3,80	4/5	4,01	4,22	4,05	3,52	4,17	4,13

4d	2,18	4/5-5	4,24	4,40	4,42	4,03	4,47	4,36
4e	3,50	4/5	4,23	4,42	4,47	4,10	4,49	4,43
4f	3,13	4	4,15	4,30	4,25	3,70	4,30	4,23
4g	2,79	4/5-5	4,24	4,34	4,27	3,79	4,40	4,23
4h	2,70	4	4,20	4,40	4,35	4,02	4,38	4,37

4.4.2.2 7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi

4.4.2’de belirtilen yöntemle süblimleşme haslıkları ölçülen **7a-g** bileşiklerinin sonuçları Tablo 4.23 ve görselleri Şekil 4.50’deki gibidir.



Şekil 4.50: 7a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme görselleri

Tablo 4.23: 7a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-C08:2010)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
7a	3,64	4	4,36	4,51	4,55	4,07	4,61	4,48

7b	5,65	3/4-4	4,30	4,48	4,50	4,13	4,56	4,47
7c	1,98	4	4,43	4,59	4,65	4,32	4,68	4,62
7d	4,36	4	4,14	4,43	4,43	3,96	4,45	4,46
7e	3,97	3/4	4,29	4,43	4,51	4,05	4,51	4,49
7f	3,36	3/4-4	4,34	4,58	4,60	4,33	4,65	4,57
7g	2,38	3/4-4	4,36	4,63	4,69	4,06	4,63	4,56

Tablo 4.23 incelendiğinde tüm kumaş çeşitlerinde başarılı süblimleşme haslığı multifiber kirlenme değerleri elde edildiği görülmektedir. Yalnızca **7d** bileşiği naylon kumaşlarda 3,96 değeriyle ticari sınır altı kalırken bu değer 4 değerine yakınlığı sebebiyle bu durum göz ardı edilebilir.

7a-g bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirlenme değerleri açısından en düşük sonuçları aldığı kumaş tipi naylon olmuştur. Diğer kumaş tiplerinde yaklaşık 4/5 gri skala değeri gözlenirken naylon için bu değer 4 civarındadır.

7a-g bileşikleriyle boyanan PET kumaşların süblimleşme haslığı renk değişimi değerleri **4a-h** bileşikleriyle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Yalnızca **7a**, **7c** ve **7d** bileşikleri ticari limit değerleri içerisinde sonuçlar vermiştir.

4.4.2.3 8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Süblimleşme Haslıklarının Değerlendirilmesi

4.4.2’de belirtilen yöntemle süblimleşme haslıkları ölçülen **8a-g** bileşiklerinin sonuçları Tablo 4.24 ve görselleri Şekil 4.51’deki gibidir.



Şekil 4.51: 8a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı multifiber kirletme görselleri

Tablo 4.24: 8a-g Bileşiklerinin süblimleşme haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-C08:2010)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
8a	2,44	4/5	4,29	4,48	4,39	3,98	4,58	4,52
8b	3,54	4/5	4,39	4,52	4,57	4,10	4,66	4,60
8c	2,62	4/5	4,36	4,51	4,52	4,06	4,62	4,57
8d	3,48	5	4,12	4,49	4,52	3,89	4,61	4,59
8e	3,23	4/5	4,31	4,48	4,51	3,81	4,61	4,54
8f	4,26	5	4,23	4,41	4,32	3,81	4,52	4,45
8g	2,60	4/5	4,27	4,52	4,51	3,91	4,61	4,60

Tablo 4.24 incelendiğinde **8a-g** bileşiklerinin sonuçları **4a-h** bileşikleriyle paralellik göstermektedir. Bu bileşiklerin süblimleşme haslığı renk değişim değerler iyidir fakat multifiber kirletme değerleri naylon kumaşlarda limit dışı sonuçlara sahiptir.

Gerçekleştirilen süblimleşme haslığı test sonuçları incelendiğinde sentezlenen tüm bileşikler içerisinde renk değişimi açısından sıralama **8a-g > 4a-h > 7a-7h** şeklindedir. Multifiber kirletme değerleri açısından sıralama **7a-7h > 8a-g ≈ 4a-h** şeklindedir.

4.4.3 Ter Haslığı (ISO 105-E04:2013) Sonuçlarının İncelenmesi

Sentezlenen heterosiklik dispers disazo-azometin boyarmaddeleriyle boyanan PET kumaşların ter haslığı değerlendirmeleri ISO 105-E04:2013 protokolüne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin ter haslıkları asit ve bazik şartlarda incelenmiştir. Asidik ter haslığının ölçümü için 4 cm x 10 cm ebatlarında kesilmiş boyalı kumaşlar ve Multifiber DW birbirlerine kısa kenarlarından 27 Tex polyester iplik kullanılarak Singer Heavy Duty dikiş makinesinde dikilerek; pH değeri 5,5 olan 1:50 flote oranındaki 0,5 g/l L-histidin monohidroklorür monohidrat, 5 g/l sodyum klorür ve 2,2 g/l sodyum dihidrojen ortofostat dihidrat çözeltisine daldırılmış ve 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Çözeltiden alınan kumaşlarda bulunan fazla sıvı hafifçe sıkılarak uzaklaştırılmış ve iki akrilik plaka arasında Testex marka perspirometreye yerleştirilmiştir. Perspirometre akrilik plakaların üzerindeki 12,5 kPa basınçla sabitlenerek 37°C'deki Memmert UN 110 marka etüvde 4 saat boyunca bekletilmiştir. Testin sonunda açık havada kurutulan multifiber ve boyalı kumaşlar gri skala üzerinden renk değişimi ve multifiber kirletme değerleri incelenmek üzere DigiEye kabininde fotoğraflanarak notlanmıştır.

Bazik ter haslığının değerlendirilmesinde de asidik ter haslığında uygulanan yöntemler aynı şekilde uygulanmıştır. Tek fark kumaşların daldırıldığı çözeltilde kullanılan kimyasallar ve çözeltinin pH değeridir. Bazik ter haslığı çözeltisi için

asidik ter haslığı çözeltisindeki fosfat yerine 2,5 g/l disodyum hidrojen ortofostat dihidrat kullanılarak çözelti pH'ı 8'e ayarlanır.

4.4.3.1 4a-h Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi

4a-h bileşikleriyle boyanan kumaşların asidik ve bazik ter haslığı multifiber kirletme görselleri Şekil 4.52 ve 4.53'deki gibidir. Hem asidik hem de bazik ter haslığı sonuçları Tablo 4.25 ve 4.26'daki gibidir.



Şekil 4.52: 4a-h Bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirletme görselleri



Şekil 4.53: 4a-h Bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri

Tablo 4.25: 4a-h Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-E04:2013) (Asidik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4/5	4,69	4,67	4,66	4,60	4,75	4,63
4b	4,41	4/5	4,51	4,58	4,56	3,94	4,41	4,17
4c	3,80	4/5	4,33	4,40	4,28	3,57	4,22	3,76
4d	2,18	4/5	4,49	4,56	4,55	4,10	4,45	4,26
4e	3,50	4	4,46	4,64	4,55	3,88	4,32	4,28
4f	3,13	4/5	4,24	4,52	4,44	3,55	4,36	4,30
4g	2,79	4/5	4,35	4,61	4,55	3,76	4,48	4,30

4h	2,70	4/5	4,46	4,67	4,60	4,10	4,57	4,41
-----------	------	-----	------	------	------	------	------	------

Tablo 4.26: 4a-h Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-E04:2013) (Bazik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4/5	4,66	4,62	4,62	4,47	4,61	4,59
4b	4,41	4/5	4,57	4,64	4,60	4,49	4,52	4,48
4c	3,80	5	4,23	4,25	4,27	3,56	4,29	4,07
4d	2,18	5	4,55	4,62	4,63	4,50	4,61	4,50
4e	3,50	4	4,61	4,50	4,31	4,11	4,36	4,19
4f	3,13	4/5	4,40	4,52	4,42	3,72	4,43	4,12
4g	2,79	4/5	4,53	4,61	4,55	4,43	4,51	4,29
4h	2,70	4/5	4,43	4,58	4,47	4,00	4,53	4,47

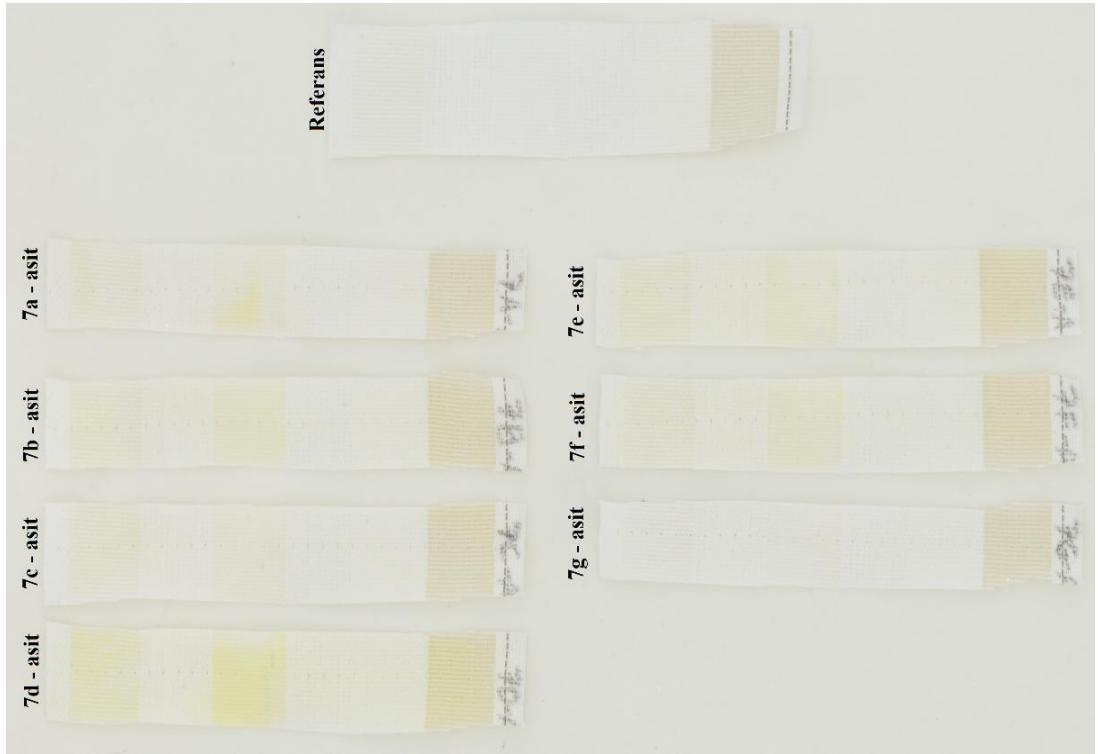
Tablo 4.25 ve 4.26 incelendiğinde **4a-h** bileşikleriyle boyanan PET kumaşların hem asidik hem de bazik ter haslığı testinde renk solma değerlerinin başarılı olduğu görülmektedir. Genel olarak gri skala değerlendirmesinde tüm boyarmaddeler 4/5 ve üzeri puana sahipken hem asidik hem de bazik ter haslığında *m*-metoksi süstitüentine sahip **4e** bileşiği en kötü renk değişimi puanını almıştır.

Multifiber kirlenme değerleri incelendiğinde bazik ter haslığının asidik ter haslığına göre daha iyi olduğu söylenebilir. Asidik ter haslığı için özellikle naylon kumaşlarda ticari sınır altında kalan kumaş sayısı daha fazladır. Ek olarak **4c** bileşiğinde mikrofiberdeki asetat kumaşın sonuçları da limit dışıdır. Asidik ter haslığı açısından naylon kumaşlarda en başarısız multifiber kirlenme değerinin *m*-klor süstitüentine sahip **4f** bileşiği olduğu görülmüştür. **4f** bileşiğine çok yakın sonuç veren *o*-klor süstitüentine sahip **4c** bileşiği de yine başarısız bulunmuştur. Bu iki bileşiğin sonuçlarından yola çıkarak klor grubunun asidik ter haslığında olumsuz etkisi

olduğunu belirtmek mümkündür. Aynı durumla bazik ter haslığı multifiber kirlenme değerlerinde de karşılaşılmıştır. **4c** ve **4f** bileşiklerinin naylon kumaş kirlenme değerleri tüm test içerisinde limit dışı kalan tek değerdir.

4.4.3.2 7a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi

7a-g bileşikleriyle boyanan kumaşların asidik ve bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri Şekil 4.54 ve 4.55'teki gibidir. Ölçümü gerçekleştirilen asidik ve bazik ter haslığı sonuçları Tablo 4.27 ve 4.28'deki gibi özetlenmiştir.



Şekil 4.54: 7a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri



Şekil 4.55: 7a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri

Tablo 4.27: 7a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-E04:2013) (Asidik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
7a	3,64	4	4,59	4,59	4,56	3,40	4,53	4,41
7b	5,65	4	4,17	4,49	4,46	3,65	4,37	4,04
7c	1,98	4	4,51	4,60	4,55	4,18	4,44	4,13
7d	4,36	4	3,78	4,11	3,97	3,01	4,04	3,48
7e	3,97	4	4,21	4,55	4,49	3,80	4,25	4,00
7f	3,36	3	4,38	4,57	4,52	3,75	4,26	4,12
7g	2,38	4	4,66	4,74	4,72	4,50	4,62	4,63

Tablo 4.28: 7a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirletme Değerleri					
			ISO 105-E04:2013 (Bazik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
7a	3,64	3/4	4,39	4,63	4,58	4,34	4,44	4,34
7b	5,65	3/4	4,21	4,34	4,21	3,85	4,17	4,18
7c	1,98	4	4,53	4,50	4,12	4,04	4,20	4,34
7d	4,36	3/4	3,88	4,06	4,00	3,04	3,92	3,28
7e	3,97	4/5	4,47	4,54	4,23	3,89	4,12	3,74
7f	3,36	3/4	4,26	4,35	4,33	3,58	4,26	4,03
7g	2,38	4	4,40	4,62	4,57	4,48	4,53	4,40

Tablo 4.27 ve 4.28 incelendiğinde **7a-g** bileşiklerinin ter haslığı açısından **4a-h** bileşiklerine göre daha başarısız olduğu görülmektedir. Asidik ter haslığı renk değişimlerinde 1, bazik ter haslığı renk değişimlerindeyse 4 bileşik limit altı kalmıştır.

Multifiber kirletme değerleri açısından **4a-h** bileşiklerinde olduğu gibi **7a-g** bileşikleri de naylon kumaşları limit dışı kalacak şekilde lekelemiştir. Bu etkinin asidik ter haslığında bazik ter haslığına göre daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Lekeleme değerleri incelendiğinde en başarısız boyarmaddenin **7d** (X: 3-Me, Y: - OMe) bileşiği en başarılı boyarmaddenin **7g** (X: 4-I, Y: -H) bileşiği olduğu görülmüştür.

4.4.3.3 8a-g Bileşikleriyle Boyanan Kumaşların Ter Haslıklarının Değerlendirilmesi

8a-g bileşikleriyle boyanan kumaşların asidik ve bazik ter haslığı multifiber kirletme görselleri Şekil 4.56 ve 4.57’de, asidik ve bazik ter haslıkları sonuçları Tablo 4.29 ve 4.30’daki gibidir.



Şekil 4.56: 8a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı multifiber kirlenme görselleri



Şekil 4.57: 8a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı multifiber kirlenme gorselleri

Tablo 4.29: 8a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirlenme Değerleri ISO 105-E04:2013 (Asidik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
8a	2,44	4/5	4,53	4,63	4,63	4,26	4,50	4,45
8b	3,54	4	4,50	4,60	4,62	4,30	4,52	4,47
8c	2,62	3/4	4,50	4,47	4,37	4,02	4,23	3,86
8d	3,48	3/4	4,41	4,54	4,41	3,71	4,37	4,18
8e	3,23	3/4	4,20	4,59	4,65	3,77	4,40	4,59
8f	4,26	3/4	4,38	4,57	4,58	3,80	4,36	4,26
8g	2,60	4	3,77	4,10	4,03	3,02	3,63	3,45

Tablo 4.30: 8a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı değerleri

Boyar madde	K/S	Renk Değişimi	Multifiber Kirletme Değerleri					
			ISO 105-E04:2013 (Bazik Ter Haslığı)					
			Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
8a	2,44	4/5	4,52	4,60	4,58	4,48	4,60	4,40
8b	3,54	4	4,51	4,62	4,59	4,31	4,51	4,39
8c	2,62	4	4,12	4,37	4,40	3,68	4,28	4,02
8d	3,48	3/4	4,45	4,41	4,32	3,67	4,37	4,19
8e	3,23	4	4,35	4,36	4,41	3,73	4,28	4,26
8f	4,26	3/4	4,48	4,46	4,35	3,71	4,36	4,22
8g	2,60	3/4	3,71	3,75	3,64	3,08	3,72	3,24

8a-g bileşiklerinin ter haslığı değerleri incelendiğinde **7a-g** bileşiklerine benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu durum *p*-nitro grubu yerine *p*-metoksi grubu barındırması sebebiyle beklenmesi muhtemel bir durumdur. Genel olarak renk değişimi değerlerinde bazik ter haslığı sonuçlarının asidik ter haslığı sonuçlarına göre daha iyi olduğu görülmektedir. Asidik ter haslığı renk değişim değerlerinde 3 boyarmadde ticari limit içerisinde bulurken, bu sayı bazik ter haslığında 4'tür. Her iki ter haslığında da ticari limit içi kalan bileşikler **8a** (X: 2-Cl, Y: -H) ve **8b** (X: 2-Me, Y: -H) bileşikleridir. Tüm **8a-g** bileşikleri içerisinde ter haslığı renk solma haslığı en yüksek olan bileşik **8a** bileşiğidir.

Multifiber kirletme sonuçları incelendiğinde naylon kumaş haricinde bazik ter haslığının asidik ter haslığına göre daha iyi olduğu söylenilebilir. **8c** bileşiği (X: 3-Me, Y: -H) asidik ter haslığında yalnızca asetat kumaşlarda ticari limit dışı kalmıştır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin ter haslığı renk değişimi değerlerinin iyiden kötüye doğru sıralı hali Tablo 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.31: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin ter haslığı renk değişim sonuçları sıralaması

Boyarmadde	K/S	Renk Değişimi (Asidik)	Renk Değişimi (Bazik)
4c	3,80	4/5	5
4d	2,18	4/5	5
4b	4,41	4/5	4/5
4f	3,13	4/5	4/5
4g	2,79	4/5	4/5
4h	2,70	4/5	4/5
8a	2,44	4/5	4/5
4a	2,23	4/5	4/5
7e	3,97	4	4/5
4e	3,50	4	4
7g	2,38	4	4
7c	1,98	4	4
7b	5,65	4	3/4
7d	4,36	4	3/4
7a	3,64	4	3/4
8e	3,23	3/4	4
8g	2,60	4	3/4
8f	4,26	3/4	3/4
8d	3,48	3/4	3/4
7f	3,36	3	3/4

Ter haslığı renk değişimi değerlerine göre sıralama yapıldığında **4a-h > 7a-g > 8a-g** şeklinde bir tablo açığa çıkmaktadır. Sentezlenen 22 bileşiğin 12 tanesinin hem asidik hem de bazik haslık değerleri ticari boya seviyesindeyken, 5 tanesinin yalnızca bir tip haslık değerinin limit dışı olduğu görülmektedir.

Tüm bileşiklerin asidik multifiber kirlenme sıralaması Tablo 4.32'deki gibidir.

Tablo 4.32: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin asidik ter haslığı kirlenme sonuçları sıralaması

Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (Asidik)					
		Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4,69	4,67	4,66	4,60	4,75	4,63
7g	2,38	4,66	4,74	4,72	4,50	4,62	4,63
8b	3,54	4,50	4,60	4,62	4,30	4,52	4,47
8a	2,44	4,53	4,63	4,63	4,36	4,50	4,45
4h	2,70	4,46	4,67	4,60	4,10	4,57	4,41
4d	2,18	4,49	4,56	4,55	4,10	4,45	4,26
7c	1,98	4,51	4,60	4,55	4,18	4,44	4,13
8e	3,23	4,20	4,59	4,65	3,77	4,40	4,59
4b	4,41	4,51	4,58	4,56	3,94	4,41	4,17
4e	3,50	4,46	4,64	4,55	3,88	4,32	4,28
7a	3,64	4,59	4,59	4,56	3,40	4,53	4,41
4g	2,79	4,35	4,61	4,55	3,76	4,48	4,30
8f	4,26	4,38	4,57	4,58	3,80	4,36	4,26
8d	3,48	4,41	4,54	4,41	3,71	4,37	4,18
7f	3,36	4,38	4,57	4,52	3,75	4,26	4,12
8c	2,62	4,50	4,47	4,37	4,02	4,23	3,86
7e	3,97	4,21	4,55	4,49	3,80	4,25	4,00
7b	5,65	4,17	4,49	4,46	3,65	4,37	4,04
4c	3,80	4,33	4,40	4,28	3,57	4,22	3,76
4f	3,13	4,24	4,52	4,44	3,55	4,36	4,30
7d	4,36	3,78	4,11	3,97	3,01	4,04	3,48
8g	2,60	3,77	4,10	4,03	3,02	3,63	3,45

Tüm bileşiklerin bazik multifiber kirletme sıralaması Tablo 4.33'deki gibidir.

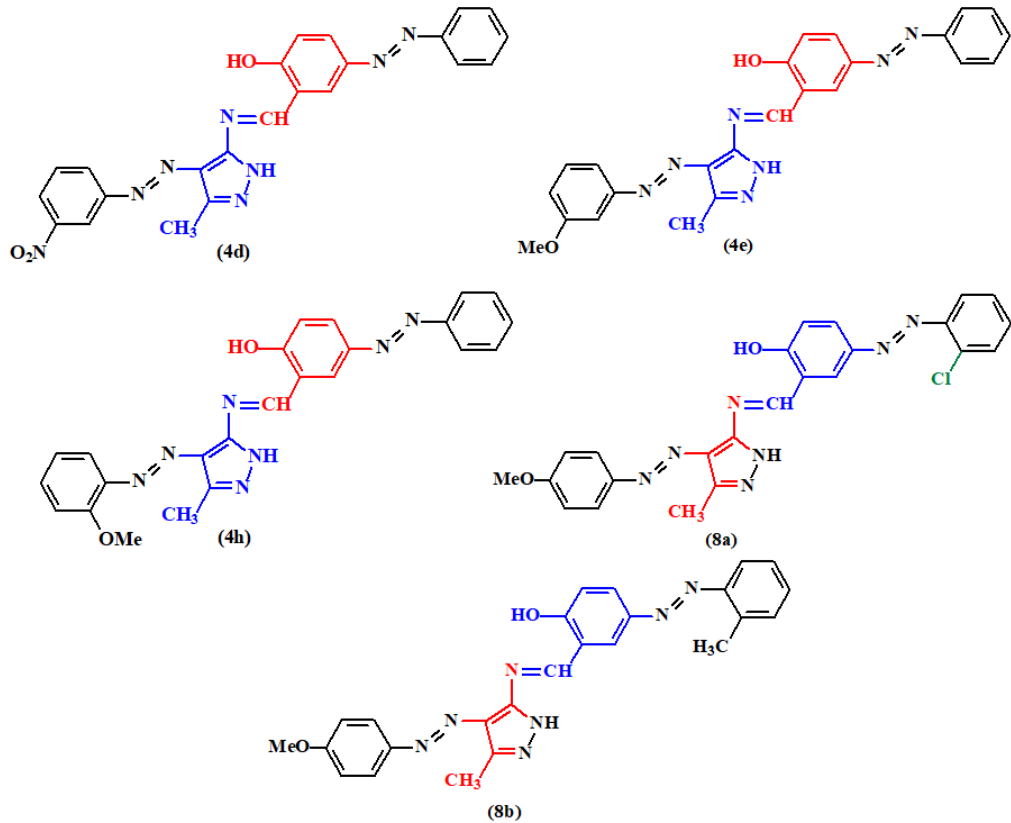
Tablo 4.33: 4a-h, 7a-g ve 8a-g Bileşiklerinin bazik ter haslığı kirletme sonuçları sıralaması

Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirletme Değerleri (Bazik)					
		Yün	Akrilik	PET	Naylon	Pamuk	Asetat
4a	2,23	4,66	4,62	4,62	4,47	4,61	4,59
4d	2,18	4,55	4,62	4,63	4,50	4,61	4,50
4b	4,41	4,57	4,64	4,60	4,49	4,52	4,48
8a	2,44	4,52	4,60	4,58	4,48	4,60	4,40
7g	2,38	4,40	4,62	4,57	4,48	4,53	4,40
8b	3,54	4,51	4,62	4,59	4,31	4,51	4,39
4g	2,79	4,53	4,61	4,55	4,43	4,51	4,29
7a	3,64	4,39	4,63	4,58	4,34	4,44	4,34
4h	2,70	4,43	4,58	4,47	4,00	4,53	4,47
4e	3,50	4,61	4,50	4,31	4,11	4,36	4,19
7c	1,98	4,53	4,50	4,12	4,04	4,20	4,34
4f	3,13	4,40	4,52	4,42	3,72	4,43	4,12
8f	4,26	4,48	4,46	4,35	3,71	4,36	4,22
8d	3,48	4,45	4,41	4,32	3,67	4,37	4,19
8e	3,23	4,35	4,36	4,41	3,73	4,28	4,26
7e	3,97	4,47	4,54	4,23	3,89	4,12	3,74
7b	5,65	4,21	4,34	4,21	3,85	4,17	4,18
8c	2,62	4,12	4,37	4,40	3,68	4,28	4,02
7f	3,36	4,26	4,35	4,33	3,58	4,26	4,03
4c	3,80	4,23	4,25	4,27	3,56	4,29	4,07
7d	4,36	3,88	4,06	4,00	3,04	3,92	3,28
8g	2,60	3,71	3,75	3,64	3,08	3,72	3,24

Tablo 4.32'deki asidik ter haslığı multifiber kirletme değerleri incelendiğinde bileşikler arasında **4a-h** > **7a-g** ≈ **8a-g** şeklinde bir sıralamayla karşılaşılmaktadır. Multifiberlerin her biri için (sırasıyla yün, akrilik, PET, naylon, pamuk, asetat) en iyi bileşikler sırasıyla **4a**, **7g**, **7g**, **4a**, **4a**, **4a** & **7g**'dir. Tablo 4.33'teki bazik ter haslığı multifiber kirletme değerleri incelendiğinde bileşikler arasında **4a-h** > **8a-g** > **7a-g** şeklinde bir sıralamayla karşılaşılmaktadır. Multifiberlerin her biri için (sırasıyla yün, akrilik, PET, naylon, pamuk, asetat) en iyi bileşikler sırasıyla **4a**, **4b**, **4d**, **4d**, **4a** & **4d**, **4a**'dir.

4.5 Haslık Testleri Sonrası Genel Değerlendirme

Haslık testleri sonucunda ticari limit değerlerinin üstünde kalan bileşikler Tablo 4.34'te "✓" işaretiyle gösterilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen 22 adet heterosiklik dispers disazo-azometin bileşiklerinin 5 tanesi (**4d**, **4e**, **4h**, **8a** ve **8b**) tüm haslık testlerinde beklenenin üzerinde performans göstermiştir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları Şekil 4.58'de gösterilmektedir.

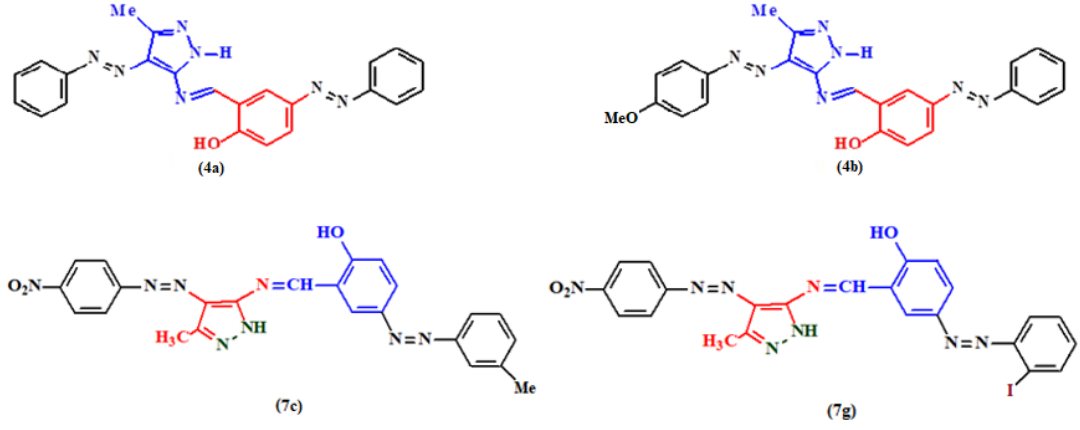


Şekil 4.58: Haslık testleri sonunda en başarılı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları

Tablo 4.34: Sentezlenen **4a-h**, **7a-g** ve **8a-g** bileşiklerinin haslık değerlerinin ticari limitlere göre değerlendirilmesi (R.D: Renk Değişimi, L: Lekeleme)

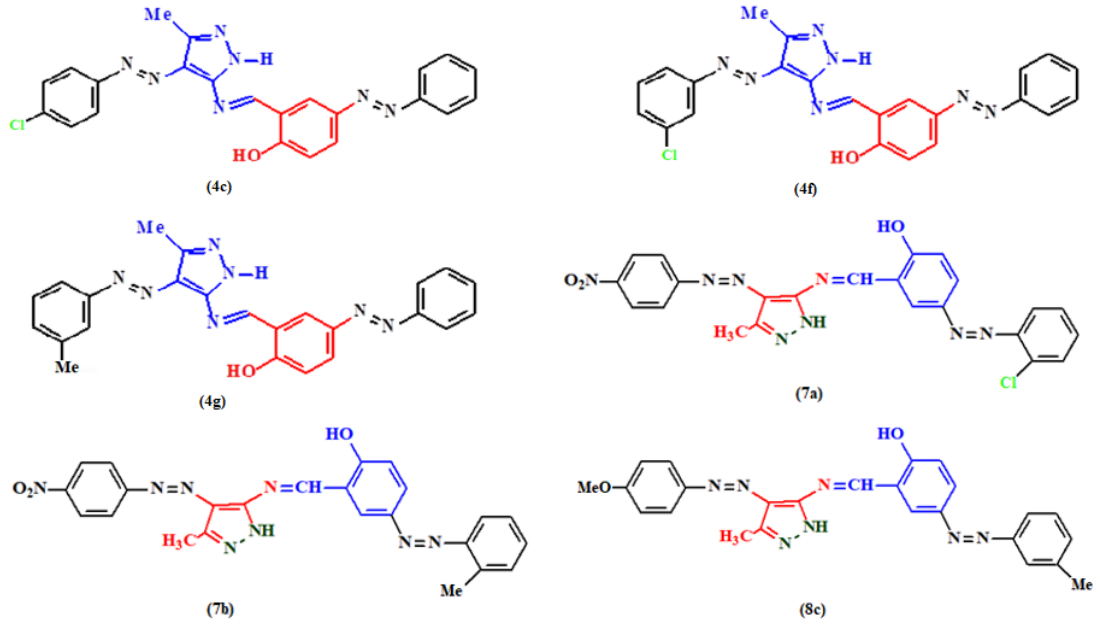
Boyar madde	Yıkama Hashğı		Süblimleşme Hashğı		Ter Hashğı			
	R.D.	L.	R.D.	L.	Asidik Ter Hashğı		Bazik Ter Hashğı	
					R.D.	L.	R.D.	L.
4a*	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
4b*	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
4c***	✓	✓	✓		✓		✓	
4d	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4e	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4f***	✓	✓	✓		✓		✓	
4g**	✓	✓	✓		✓		✓	✓
4h	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7a***		✓	✓	✓	✓			✓
7b***	✓	✓		✓	✓			✓
7c*	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
7d		✓	✓	✓	✓			
7e	✓	✓		✓	✓		✓	
7f		✓		✓				
7g*	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
8a	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8b	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8c***		✓	✓	✓		✓	✓	
8d		✓	✓	✓				
8e		✓	✓				✓	
8f		✓	✓					
8g	✓	✓	✓	✓	✓			

Tablo 4.34 incelendiğinde bazı bileşiklerin isimleri yanında farklı sayıda yıldız işaretleri bulunmaktadır. Bileşik isimlerinin yanında 1 adet yıldız bulunan bileşikler (**4a**, **4b**, **7c**, **7g**) tüm haslık testleri sonucunda yalnızca 1 adet limit dışı sonuca sahip olan bileşiklerdir (Şekil 4.58).



Şekil 4.59: Haslık testleri sonucu yalnızca 1 değeri limit dışı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları

Aynı durum 2 ve 3 yıldız bulunan bileşikler için de geçerlidir. 2 haslık sonucu limit dışı olan bileşik (**4g**) ve 3 haslık sonucu ticari limit değer dışı olan bileşiklerin (**4c**, **4f**, **7a**, **7b**, **8c**) kimyasal yapıları Şekil 4.59’da verilmiştir.



Şekil 4.60: Haslık testleri sonucu 2 ve 3 değeri limit dışı sonuca sahip bileşiklerin kimyasal yapıları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 22 bileşiğin 5 tanesi taşıyıcı yöntemiyle boyama sonrası herhangi bir ardıl işlem uygulanmadan ticari haslık değerleri verirken; 10 tanesi taşıyıcı yöntemiyle boyama sonrası ardıl işlem uygulamalarıyla ticari haslık değerlerine uygun seviyeye getirilerek kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

Abakedi, O. U., Mkpennie, V. N. and Ukpong, E. G., "Anti-corrosion behaviour of 4(p-tolyldiazenyl)-2-((E)-(p-tolylimino)methyl)phenol on mild steel in 1M H₂SO₄: Experimental and theoretical studies", *Scientific African*, 7, e00256, (2020).

Abdulridha, A. A., Allah, M. A. A. H., Mahmood A., Makki, S. Q., Sert, Y., Salman, H. E., Balakit, A. A., "Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new azo schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies", *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113690, (2020).

Abou-Yousef, H., Khattab, T. A., Youssef, Y. A., Al-Balakocy, N., and Kamel, S., "Novel cellulose-based halochromic test strips for naked-eye detection of alkaline vapors and analytes", *Talanta*, 170, 137-145, (2017).

Allen, G. and Bevington, J. C. (Ed.), *Comprehensive Polymer Science*. Oxford: Pergamon Press, (1989).

Alsantali, R. I., Raja, A. Q., Alzahrani, A. Y. A., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E. U., Al-Rooqi, M. M., El Guesmi, N., Moussa, Z., Ahmed, S. A., "Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications", *Dyes and Pigments*, 199, 110050, (2022).

Anekal, D. & Biradar, J.S. "Synthesis of novel substituted pyrazolines and isoxazolines containing indole and cumarines" *Heterocyclic Communications*, 15(6), 411-416 (2009).

Anonim, "Recovery of dimethyl terephthalate from crude polyesters", GB Patent 823,515, (1959).

Antonov, L., *Tautomerism: Methods and theories*, Weinheim: John Wiley & Sons, 133-134, (2014).

Antonov, L., Fabian, W. M. F., Nedeltcheva, D., Kamounah, F. S., "Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde schiff bases", *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2*, 6, 1173-1179, (2000).

Antonov, L., Hansen, P. E., Zwan, G. van der., "Comment on "Spectroscopic studies of keto–enol tautomeric equilibrium of azo dyes" by M. A. Rauf, S. Hisaindee and N. Saleh, *RSC Adv.*, 2015, 5, 18097" *RSC Adv.*, 5, 67165–67167, (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA10553F>

Aspland, J. R., "Disperse dyes and their application to polyester", *Textile Chemist and Colorist*, 24,18, (1992).

Aspland, J. R., "The structure and properties of disperse dyes and related topics" *Textile Chemist and Colorist*, 25, 21-25, (1993).

Avinc, O. and Khoddami, A., "Overview of poly(lactic acid) (PLA) fibre" *Fibre Chemistry*, 41.6, 391-401, (2009).

Baldwinson, T. M., "Post-stentered wash fastness of disperse dyes on polyester-the significance of various test conditions", *J. Soc. Dyers Colour.*, 105, 7-8, 269–276, (1989).

Bakan, E., Karcı F., Avinc O., "Synthetic fiber dyeing with new pyrazole disperse dyes and their colorimetric and fastness properties", *Fibers and Polymers*, 19, 3, 670-681, (2018). Doi: 10.1007/s12221-018-7227-y

Başer, İ., İnancı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayınları, (1990).

Beharry, A. A., Woolley, G. A., "Azobenzene photoswitches for biomolecules", *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4422–4437. (2011)

Bigelow, H. E., Robinson, D. B., "Azobenzene", *Organic Syntheses*. 22, 28, 103, (1942).

Cardoso, D. S., Šljukić, B., Santos, D. M., Sequeira, C. A., "Organic electrosynthesis: From laboratorial practice to industrial applications", *Organic Process Research & Development*, 21, 9, 1213–1226, (2017).

Carothers, W. H. and Arvin, J. A., "Studies on polymerization and ring formation: I. An introduction to the general theory of condensation polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 8, 2548-2559, (1929).

Channar, P. A., Saeed, A., Shahzad, D., Larik, F. A., Hassan, M., Raza, H., Abbas, Q., Seo, S.-Y., "Extending the scope of amantadine drug by incorporation of phenolic azo schiff bases as potent selective inhibitors of carbonic anhydrase: II. Drug likeness and binding analysis", *Chemical Biology & Drug Design*, 92, 3, 1692-1698. (2018).

Chlost, M., and Lustig, J., "Phenylpyrazolone-based azo pigment manufacture." *Eur. Pat. Appl.*, 114, 187559b, (1991).

Choi, J-H., Hong, S-H. and Towns, A. D., "Azobenzene disperse dyes-past development and future prospects", *Color. Technol.*, 115, 1, 32–37, (1999)

Choi, J-H., Hong, S-H. Lee E-J. and Towns, A. D., "Structure-wet fastness relationships of some blue disperse dyes for polyester", *Color. Technol.*, 116, 9, 273–278, (2000).

Christie, R. M., *Colour Chemistry*, UK: The Royal Society of Chemistry, (2015).

Clark, M., *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes*, Cornwall UK: Woodhead Publishing, (2011).

Clougherty, L., Sousa, J., Wyman, G. "Notes - C=N Stretching Frequency in Infrared Spectra of Aromatic Azomethines", *The Journal of Organic Chemistry*, 22(4), 462–462 (1957).

Dawson, J. F., "Development in disperse dyes", *Review of Progress in Coloration*, 3, 18–25, (1972).

Dawson, J. F., "The Structure and Properties of Disperse Dyes in Polyester Coloration", *J. Soc. Dyers Colour.*, 99, 7-8, 183–191, (1983).

Dawson, J. F., "Fifty Years of Disperse Dyes", *Rev. Prog. Coloration*, 14, 1, 90–97, (1984).

Dias, A. R., Minas da Piedade, M. E., Martinho Simoes, J. A., Simoni, J. A., Teixeira, C., Diogo H. P., Meng-Yan, Y., Pilcher, G., "Enthalpies of formation of cis-azobenzene and trans-azobenzene", *J. Chem. Thermodyn.*, 24, 439–447, (1992).

Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., *Polyesters and Polyamides*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, (2008).

Dokić, J., Gothe, M., Wirth, J., Peters, M. V., Schwarz, J., Hecht, S., Saalfrank, P., "Quantum chemical investigation of thermal cis-to-trans isomerization of azobenzene derivatives: Substituent effects, solvent effects, and comparison to experimental data", *J. Phys. Chem. A.*, 113, 6763–6773, (2009).

El-Hashash, M., Rizk, S., Kadhim, M., “Facile synthesis and structural characterization of some phthalazin-1(2H)-one derivatives as antimicrobial nucleosides and reactive dye”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(3), 407-20, (2017).

El-Sawy, E., Abo-Salem, H., Mandour, A., “1H-Indole-3-carboxaldehyde: Synthesis and reactions”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(5), 723-51 (2017).

El-Sonbati, A. Z., Diab, M .A., El-Bindary, A. A, Shoair, A. F., Hussein, M. A., El-Boz, R. A., “Spectroscopic, thermal, catalytic and biological studies of Cu (II) azo dye complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1141, 186–203, (2017).

Elapasery, M., Shakra, S., Abbas, D., Gaffer, H., Allam, E., “Synthesis of some azo disperse dyes based on pyridone moiety and their application on polyester fabrics”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 60, 97-102, (2017).

Elewa, S. I. and Mohamed, M. G., “Synthesis and study antimicrobial activities of some novel tetrazole derivatives”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 61(1), 90-100, (2018).

Elgemeie, G. H., Helal, M. H., El- Sayed, H. M. “Recent trends in synthesis and application of nitrogen heterocyclic azo dyes”, *Pigment & resin technology*, 30, 4, 210-228, (2001).

Elnagdi, M. H., Salam, M. M. M., Fahmy, H. M., Ibrahim, S. A. M., Elias, M. A.,M., “Reactions with the arylhydrazones of-cyanoketones: the structure of 2-arylhyazone-3-ketimino-nitriles”, *Helv. Chim. Acta*, 59, 551, (1976).

Elnagdi, M. H, Elgemeie, G. E. H, Abdelaal, F. A. E., “Recent developments in the synthesis of pyrazole derivatives”, *Heterocycles*, 23(12), 3121–3153, (1985).

Fan, Z., Song, S., Li, W., Geng, K., Xu, Y., Miao, Z-H., Zhang, A., “Rh^{III}-catalyzed redox-neutral C–H activation of pyrazolones: An economical approach for the synthesis of N-substituted indoles”, *Organic Letters*; 17(2), 310-313, (2014).

Ferreira, E. S. B., Hulme, A. N., McNab, H., Quye, A., “The natural constituents of historical textile dyes”, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 329–336, (2004).

Fliegl, H., Kohn, A., Hattig, C., Ahlrichs, R., “Ab Initio Calculation of the Vibrational and Electronic Spectra of trans- and cis-Azobenzene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9821–9827, (2003).

Fourness, R. K., "The development of disperse dyes for Acetate fibres", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 90, 5–21, (1974).

Freeman, H., Sokolowska, J., "Developments in Dyestuff Chemistry", *Rev. Prog. Coloration*, 29, 1, 8–22, (1999).

Genwa, K., Chouhan, A., "Studies of effect of heterocyclic dyes in photogalvanic cells for solar energy conversion and storage: NaLS-ascorbic acid system", *Journal of Chemical Sciences*, 116(6), 339-45, (2004).

Gibson, J. W. "The thermosol story", *Text. Chem. Colour.*, 11 , 241–245, (1979).

Giles, C. H., McKay, R. B., "The lightfastness of dyes : A review", *Textile Res. J.*, 33, 6, 528–575, (1963).

Glenz, O., "The velocity of diffusion of dispersed dyes in polyester fibres", *Melliand Textilberichte*, 40, 413–417, (1959a).

Glenz, O., Beckmann, W., Wunder, W., "The mechanism of the dyeing of polyester fibres with disperse dyes", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 75, 141–147, (1959b).

Gonzalez, C. C., Perena, J. M., Bello, A., "Dynamic mechanical relaxations of polyterephthalates based on trimethylene glycols", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 26, 1397-1408, (1988).

Gopal, J., Srinivasan, M., "Preparation and properties of polyazo schiff-bases", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 24, 2789-2796, (1986).

Gordon, P. F., Gregory, P. *Organic Chemistry in Colour*, New York: Springer-Verlag, (1983).

Griffiths, J., "II.Photochemistry of azobenzene and its derivatives", *Chem. Soc. Rev.*, 1, 481–493, (1972).

Griffiths, J., (Ed.) *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, (1984).

Gülcan, M., Özdemir, S., DüNDAR, A., İspir, E., Kurtoğlu, M., "Mononuclear complexes based on pyrimidine ring azo schiff-base ligand: synthesis, characterization, antioxidant, antibacterial, and thermal investigations", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(8-9), 1754–1762, (2014).

Hafez, H. N., "Microwave-assisted synthesis and cytotoxicity evaluation of some novel pyrazole containing imidiazoles, pyrazoles, oxazoles, thiadiazoles and benzochromene derivatives", *Egyptian Journal of Chemistry*; 60(6), 1015-28, (2017).

Hallas, G., Choi, J.-H., "Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2-aminothiophenes: Part 2: Application of some disperse dyes to polyester fibres", *Dyes and Pigments* 40, 119-129, (1999).

Harada, J., Ogawa, K., Tomoda, S., "Molecular motion and conformational interconversion of azobenzenes in crystals as studied by X-ray diffraction". *Acta Crystallogr. B.*, 53 (4), 662, (1997).

Hartley, G. S., "The cis-form of azobenzene", *Nature*, 140, 281–281. (1937).

Hauser, P. J. (Ed.), *Textile Dyeing*, Rijeka: InTech, (2011).

Heir, S. W., Cornbleet, T., Bergheim, O. "The amino acids of human sweat", *J. Biol. Chem.*, 166, 1, 327–333, (1946).

Hicks, J., William Henry Perkin and the world's first synthetic dye[online], (07.03.2022), Web Adresi: <https://blog.scienceandindustrymuseum.org.uk/worlds-first-synthetic-dye/>, (2017).

Hussain, N., *Textile Dyes*, Karachi: Rehbar Publishers, 35-38, (2008).

Ichimura, K., "Photoalignment of liquid-crystal systems", *Chem. Rev.*, 100, 1847-1874, (2000).

Ihalainen, J. A., Bredenbeck, J., Pfister, R., Helbing, J., Chi, L., van Stokkum, I. H., Woolley, G. A. ve Hamm, P., "Folding and unfolding of a photoswitchable peptide from picoseconds to microseconds", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104, 5383-5388, (2007).

Ingamells, W., *Colour for Textiles: A User's Handbook*, Bradford: SDC, (1993).

Joshi, H., Kamounah, F. S., Zwan, G. V. D., Gooijer, C., Antonov, L., "Temperature dependent absorption spectroscopy of some tautomeric azo dyes and schiff bases", *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 2303-2308, (2001).

Kamel, M., Galil, F., Abdelwahab, L., Osman, A., “Relations between chemical structure and lightfastness of monoazo dyes”, *J. Prakt. Chem.*, 313, 1011, (1971).

Karaer, H., “Schiff bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyar maddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun, (1997).*

Karci, F., “Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components”, *Color. Technol.*, 121, 271-280, (2005).

Karci, F. ve Demircali A., “Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines”, *Dyes and Pigments*, 74, 288-297, (2007).

Karci, F, Şener, N., Yamaç, M., Şener, İ. and Demircali A., “The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes”, *Dyes Pigments*, 80, 47–52, (2009).

Kassim, S. A. and Peters, A. T., “New intermediates and dyes for synthetic-polymer fibres derivatives of 2-chloro-4-nitro-4’-(N-β-hydroxyethyl-N-β-cyanoethylamino) azobenzene”, *J. Soc. Dyers Colour.*, 89, 10, 359–363, (1973).

Kate, S. S., Thakare N., “Synthesis & spectral characterization of some azo amine dyes”, *J. Global Biosci.*, 5(1), 3615–3617, (2016).

Kelemen, J., “Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. I. A comparative study of 1- phenylazo-2-naphthol and 1-phenylazo-2-naphthylamine derivatives by electronic spectroscopy”, *Dyes Pigments*, 2, 73–91, (1981).

Kelemen, J., Moss, S., Sauter, H., Winkler, T., “Azo—hydrazone tautomerism in azo dyes. II. Raman, NMR and mass spectrometric investigations of 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol derivatives”, *Dyes Pigments*, 3, 27–47, (1982).

Kelemen, J., “Azo—hydrazone tautomerism in azo dyes. III. The tautomeric structure of 1-(4'-nitrophenylazo)-2-naphthylamine from crystal structure determination”, *Dyes Pigments*, 3, 249–71, (1982).

Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S., “Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes”, *Dyes Pigments*, 5, 83–108, (1984).

Kienle, R. H. ve Hovey, A. G., "The polyhydric alcohol-polybasic acid reaction. I. Glycerol-phthalic anhydride", *J Am Chem Soc*, 51, 509-519 (1929).

Koh, J. and Greaves, A. J., "Synthesis and application of an alkali-clearable azo disperse dye containing a fluorsulfonyl group and analysis of its alkalihydrolysis kinetics", *Dyes Pigm.*, 50, 2, 117–126, (2001).

Koh, J. S. and Kim, J. P., "Synthesis of phthalimide Based alkali-clearable azo disperse dyes and analysis of their alkali-hydrolysis mechanism", *Dyes Pigm.*, 37, 3, 265–272, (1998a).

Koh, J. S. and Kim, J. P., "Application of phthalimide based alkali-clearable azo disperse dyes onto polyester and polyester/cotton blends", *J. Soc. Dyers Colour.*, 114, 4, 121–124, (1998b).

Khanna, Y. P., Belles, J. Jr., Reimschuessel, A. C., Banerjee, A., "Improving the properties of polymers", US Patent 5,324,816, (1994).

Khattab, T. A., "Synthesis and self- assembly of novel s- tetrazine- based gelator", *Helvetica Chimica Acta*, 101(4), e1800009, (2018).

Khattab, T. A. and Rehan, M., "A review on synthesis of nitrogen-containing heterocyclic dyes for textile fibers - Part 1: five and six-membered heterocycles", *Egypt.J.Chem.*, 61, 897- 937, (2018).

Knoll H., *Handbook of organic photochemistry and photobiology*, (ed: W. Horspool ve F. Lenci), Boca Raton: CRC Press, 1–16, (2004).

Krishnan, R., and S. Seshadri. *Dyes and pigments* 7.1 (1986): 69-77.

Krishnan, R. and Seshadri, S., "Synthesis of azoic dyes from 7-hydroxy-3-phenyl quinoline derivatives", *Dyes and Pigments*, 7, 67, (1986).

Kubelka, P., "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials part I", *J. Opt. Soc. Am.*, 38(5), 448-457, (1948).

Leaver Alan, T., Glover, B. and Leadbetter, P. W, "Recent advances in disperse dye development and applications", *Textile Chemist and Colorist*, 24(1), 18–21, (1992).

Madec, P.-J. and Marechal, E., "Kinetics and mechanisms of polyesterifications II Reactions of diacids and diepoxides", *Adv Polym Sci*, 71, 153–228, (1985).

Mehta, H. P. and Peters, A. T., "Substituent effects on the colour, dyeing and fastness properties of 4-N- β -cyanoethyl-N- β -hydroxyethylaminoazobenzenes part I—monosubstituted derivatives", *Dyes Pigm.*, 2, 4, 259–269, (1981).

Macdowell, J. T., "Reclaiming linear terephthalate polyesters", US Patent 3,222,299, (1965).

Machacek, V., Lycka, A., Simunek, P. and Weidlich, T., " ^{15}N , ^{13}C and ^1H NMR study of azo coupling products from diazonium salts and enaminones", *Magn. Reson. Chem.*, 39(4), 293, (2000).

Mahmoud, M., Abdelwahab, S. S., Saied, K., "Synthesis of novel 2, 3-disubstituted quinazolin-4-(3H)-ones and their antibacterial activity on the ultra-structure of some pathogenic microorganisms", *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(6), 1059-66, (2017).

March, J., *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, NY: Wiley, 1328, (1972).

McDonald, R., *Colour Physics for Industry*, London: SDC and Dyers Company Publications Trust, (1987).

McDowell, W. and Weingarten, R., "New experimental evidence about the dyeing of polyester materials with disperse dyes", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 85(12), 589–97, (1969).

McLaren, K. *The Colour Science of Dyes and Pigments*, Bristol: Adam Hilger Ltd., (1986).

Meth-Cohn, O. and Smith, M., "What did W. H. Perkin actually make when he oxidised aniline to obtain mauveine?", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1, 5-7, (1994)

Mitscherlich, E., "Ueber das Stickstoffbenzid". *Annalen der Physik und Chemie*, 12, 311–314, (1834).

Mohamed, Z. J. and Al-Khafagy, A. H., "Characterization and biological study of heterocyclic azo-schiff base compound and some of its metal complexes", *International Journal of Current Research*, 5(12), 3705-3710, (2013).

Moreda, W. and Forrester A. R., "Novel heterocyclic dyes as DNA markers. Part I. Synthesis and characterization", *Tetrahedron*, 53(37), 12595-12604, (1997).

Mostad, A. and Rømming, C., "A refinement of the crystal structure of cis-azobenzene", *Acta Chem. Scand.*, 25, 3561, (1971).

Motoyuki, M., Yamamoto, K., Yoshida, S., Yamamoto, S., Sapre, A. V., McWilliams, J. P., Donnelly, S. P. and Hellring, S. D., World Patent WO 9919 281, (1999).

Murphree, S. S., "Heterocyclic dyes: Preparation, properties, and applications", *Progress In Heterocyclic Chemistry*, 21-58, (2011).

Nedeltcheva, D., Damyanova, B., Popov, S., "Gas phase tautomerism of tautomeric azonaphthols and related schiff bases studied by mass spectrometry", *J. Mol. Struct.*, 749, 36–44, (2005).

Nippon Kayaku Co. Ltd., JP, 5953, 553 (C1. C09B29/52), (1984).

Niwa, T., Himeno, K., Hibara, T. and Shimizu, Y., JP, 6136, 366, (1986).

Noble, A., "III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins". *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 98, 253–256, (1856).

Norhafiefa, H., Yusoff, H., Rahamathullah, R., "Synthesis and characterization of alkoxy substituted p-cyano stilbene schiff bases", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 440, 012016 (2018).

Nunn D. M., *The Dyeing of Synthetic-polymer and Acetate Fibres*, Bradford: SDC, (1979).

Odabaşoğlu, M., *Organik Kimya, Aromatik Bileşikler*, Samsun: OMÜ Yayınları, (2005).

Odabaşoğlu, M., Albayrak, C., Özkanca, R., Aykan, F. Z., Lonecke, P., "Some polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies", *Journal of Molecular Structure*, 840, 71–89, (2007).

Ogawa, K., Harada, J., "Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines", *J. Mol. Struct.*, 647, 211, (2003).

Ohme, R., Preuschhof, H., Heyne, H-U., "Azoethane", *Organic Syntheses*, 6, 78. (1988),

Othman, H. S., Al-Hashash, M., Nawwar, G. A. E. M., "Cyanoacetyl urea in heterocyclic synthesis part V: Facile synthesis of poly-functionalized pyrimidines via different behaviors of its free urea amino group", *Egyptian Journal of Chemistry*, 61(1), 207-212, (2018).

Özdemir Ö., "Synthesis of new luminescent bis-azo-linkage schiff bases containing amino-phenol and its derivative. Part I: Studying of their tautomeric, acidochromic, thermochromic, ionochromic, and photoluminescence properties", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380, 111868, (2019).

Özek, A., Yüce, S., Albayrak, C., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., "1-[(5-Chloro-2-hydroxyphenylamino)methylene]naphthalen-2(1H)-one", *Acta Crystallographica E60*, o1162-o1164, 2004;

Pervaiz, M., Sadiq, S., Sadiq, A., Younas, U., Ashraf, A., Saeed, Z., Zuber, M., Adnan, A. "Azo-Schiff base derivatives of transition metal complexes as antimicrobial agents", *Coordination Chemistry Reviews*, 447, 214128, (2021).

Peters, A. T. and Cheung, S. K., "Dyestuffs for synthetic polymer fibres: 4-N-morpholinoazobenzenes", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35(7), 335–340, (1985).

Pitat, J., Holcik, V. and Bacak, M. "A method of processing waste of polyethylene terephthalate by hydrolysis", GB Patent 822,834, (1959).

Pozharskii, A. F., Soldatenkov, A. T., Katritzky, A. R., *Heterocycles in life and society: An introduction to heterocyclic chemistry, biochemistry and applications*, : West Sussex: John Wiley & Sons, (2011).

Pyda, M., Boller, A., Grebowicz, J., Chuah, H., Lebedev, B. V., Wunderlich, B. "Heat capacity of poly(trimethylene terephthalate)", *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 36, 2499–2511, (1998).

Rau, H., "Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12, 224–235, (1973).

Rau, H., *Photochromism: Molecules and Systems*, (Ed: H. Durr and H. Bouas-Laurent), Amsterdam: Elsevier, 165–192, (1990).

Ren, S., Wang, R., Komatsu, K., Bonaz-Krause, P., Zyrianov, Y., McKenna, C. E., Csipke, C., Tokes, Z. A., Lien, E., “Synthesis, biological evaluation, and quantitative structure–activity relationship analysis of new schiff bases of hydroxysemicarbazide as potential antitumor agents”, *J. Med. Chem.* 45, 410, (2002).

Ricci, D., Bongiorno, A., Pacchioni, G., Landman, U., “Bonding trends and dimensionality crossover of gold nanoclusters on metal-supported MgO thin films”, *Phys Rev Lett.*, 97(3), 036106, (2006).

Ridd, J. H., “The dependence of diazotisation rates on acidity”, *J. Soc. Dyers Colourists*, 81, 355, (1965).

Rizk, S., Attia, S., Osman, D. I., Nessim, M., “Synthesis and applications of pyridazinones for base oil improvement”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(1), 129, (2017).

Rhonda, L., Coughlin, D., Ball, D. W., “A microscale synthesis of mauve scaccia”, *J. Chem. Educ.*, 75, 769, (1998).

Ruslim, C. ve Ichimura K., “Photoswitching in chiral nematic liquid crystals: Interaction-selective helical twist inversion by a single chiral dopant”, *J. Mater. Chem.*, 12, 3377–3379, (2002).

Sakai, K., Fujimura, N. ve Nakano, M., ‘Electrostatographic photoreceptor with improved durability and manufacture’, JP 04 97, 161, (1992).

Sarıgül, M., Sarı, A., Köse, M., McKee, V., Elmastaş, M., Demirtaş, İ., Kurtoğlu, M., “New bio-active azo-azomethine based Cu (II) complexes”, *Inorg. Chim. Acta*, 444, 166–175, (2016).

Saunders, K. H. and Allen, R. L. M., *Aromatic Diazo Compounds*, London: Edward Arnold, 899, (1985).

Scheirs, J., and Long, T. E. (Eds.). *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, West Sussex: John Wiley & Sons, (2005).

Shikkenga, D. L. and Wheaton, I., “Preparation of a dimethyltetralyn”, US Patent 5,073,670, (1989).

Schlaefel, L., Schwaiger, G. ve Russ, W. H., *Chem. Abst.*, 110, 77496, (1989).

Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, (2005).

Simoncelli, S. and Aramendía, P.F., “Mechanistic insight into the Z–E isomerization catalysis of azobenzenes mediated by bare and core–shell gold nanoparticles”, *Catalysis Sci Technol.*, 5(4), 2110–2116, (2015).

Society of Dyers and Colourists, “Report of the committee on the dyeing properties of disperse dyes”, *J.S.D.C.*, 80, 237, (1964).

Society of Dyers and Colourists, “Report of the committee on the dyeing properties of disperse dyes”, *J.S.D.C.*, 93, 228, (1977).

Sporlein, S., Carstens, H., Satzger, H., Renner, C., Behrendt, R., Moroder, L., Tavan, P., Zinth, W. and Wachtveitl, J., “Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99, 7998–8002, (2002).

Stefaniak, S., *Chem. Abst.*, 124, 263382, (1984).

Stefaniak, S., Klimaszewski, R., Straka, K., Graczyk, B., *Chem. Abst.*, 97, 7804, (1982).

Stingelin, W. and Moser, P., *Chem. Abst.*, 106, 6407, (1987).

Stoyanov, S. and Antonov, L., “Quantitative analysis of azo-quinonehydrazone tautomeric equilibrium”, *Dyes Pigments*, 10, 33, (1988).

Stoyanov, S. and Antonov, L., “Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol”, *Dyes Pigments*, 28(1), 31-39, (1995).

Sumitomo Chemical Co. Ltd., JP, 59, 174, 648, (1985a),

Sumitomo Chemical Co. Ltd., JP, 59, 174, 649, (1985b),

Sullivan, J. P. and Hoyt, M. B. “Method for upgrading mixed, incompatible plastic wastes”, *Ger. Offen. D. E.*, 19, 542, 666, (1996).

Tamaoki, N., “Cholesteric liquid crystals for color information technology”, *Advanced Materials*, 13, 1135, (2001).

Ter Hashġı Alt Komitesi, “Investigations into fastness to perspiration”, *J. Soc. Dyers Colour.*, 68(10), 392–394, (1952).

Tiberio, G., Muccioli, L., Berardi, R., Zannoni, C., “How does the trans–cis photoisomerization of azobenzene take place in organic solvents?”, *ChemPhysChem*, 11, 1018–1028, (2010).

Titov, E., Lysyakova, L., Lomadze, N., Kabashin, A. V., Saalfrank, P., Santer, S., “Thermal cis-to-trans isomerization of azobenzene-containing molecules enhanced by gold nanoparticles: An experimental and theoretical study”, *J. Phys. Chem. C.*, 119(30), 17369–17377, (2015).

Uyar, T., *Organik Tepkimeler*, Ankara: Okan Yay., 539, (1988).

Van Bokhoven, J. A., Louis, C., Miller, J. T., Tromp, M., Safonova, O. V., Glatzel, P., “Activation of oxygen on gold/alumina catalysts: In situ high- energy- resolution fluorescence and time- resolved X- ray spectroscopy”, *Angewandte Chemie*, 118(28), 4767–4770, (2006).

Ward, I. M., Wilding, M. A., Brody, H., “The mechanical properties and structure of poly(m -methylene terephthalate) fibers”, *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 14, 263, (1976).

Wardman, R. H., *The Chemistry of Textile Fibers*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, (2015).

Waters, E., “The dyeing of terylene polyester fibre”, *J. Soc. Dyers Colour.*, 66, 12, 609–615, (1950).

Weaver, M. A. and Shuttleworth, L., “Heterocyclic diazo components”, *Dyes Pigm.*, 3, 81-121, (1982).

Whinfield, J. R., and Dickson, J. T., “Polymeric linear terephthalic esters”, Br Patent, 578,079, (1946).

White, J. E., Sanford, J. F. and Glass, T. W., “Thermally stable hydroxyl functionalized polyether-polyamines as barrier layer and laminated packaging materials and oxygen-sensitive materials thereof”, *PCT Int Appl*, WO 99,20,673, (1999).

Yokota, M. “Photographic materials with transparent magnetic recording layer”, JP 06 214,328, (1994).

Yoon, J-H., Yoon, S., “Photoisomerization of azobenzene derivatives confined in gold nanoparticle aggregates”, *Phys Chem Chem Phys.*, 13(28), 12900–129005, (2011).

Yoshino, J., Kano, N., Kawashima, T., “Synthesis of the most intensely fluorescent azobenzene by utilizing the B–N interaction”, *Chem. Commun.*, 559–561, (2007).

Yoshino J., Furuta A., Kambe T., Itoi H., Kano N., Kawashima T., Ito Y. ve Asashima M., Intensely Fluorescent Azobenzenes: Synthesis, Crystal Structures, Effects of Substituents, and Application to Fluorescent Vital Stain, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 5026–5035

Yüce, S., Özek, A., Albayrak, C., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., “1-[(4-Acetylphenylamino)methylene]naphthalen-2(*IH*)-one”, *Acta Crystallographica E60*, o1217–o1218, 2004;

Yüce, S., Özek, A., Albayrak, C., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., “2-Hydroxy-6-[(1-naphthyl-amino)-methylene]-cyclo-hexa-2,4-dien-1-one”, *Acta Crystallographica E61*, o3179–o3181, 2005.

Zhong, X-D., Ishifune, M. and Yamashita, N., “Study on copolymerization of acrylamide with styrene initiated by methyl ethyl ketone and its derivatives in comparison with conventional radical initiator”, *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, A37, 49-63. (2000).

Zincke T. und Bindewald H., “Ueber Phenylhydrazinderivate des α - und β -Naphtochinons. Identität des α -Derivats mit dem Azoderivat des α -Naphtols”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 17, 3026-3033, (1884)

Zollinger H., *Color Chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, Weinheim: John Wiley & Sons, (2003).