

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

**PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSPERS DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK VE
HASLIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

EMİNE BAKAN

DENİZLİ, TEMMUZ - 2015

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



**PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSPERS DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK VE
HASLIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

EMİNE BAKAN

DENİZLİ, TEMMUZ - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

EMİNE BAKAN tarafından hazırlanan “PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSPERS DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK VE HASLIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29.07.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Fikret KARCI



Üye
Doç. Dr. İzzet ŞENER
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Özlem Özen KARAKUŞ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Sema PALAMUTÇU
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/08/2015.. tarih ve 32/11..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2012FBE035 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.


EMİNE BAKAN

ÖZET

PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSPERS DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK VE HASLIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

EMİNE BAKAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2015

Bu çalışmada, ilk olarak 5-amino-4-arylazo-3-metil-1-fenilpirazol türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu 5-amino-4-arylazo-3-metil-1-fenilpirazol türevleri daha sonra diazolanarak 5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol ve 5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol bileşiklerine kenetlenmiş ve yeni pirazol türevi dispers disazo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu iki seri boyarmadde element analizi, UV, FT-IR ve ¹H-NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve pH, çözücü değişimi, elektron alıcı ve elektron verici grupların *o*-, *m*- ve *p*- köşelerinde bağlı olmasının bu bileşiklerin absorpsiyon yeteneklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Sentezlenen bu boyarmaddelerin tekstilde kullanımını değerlendirmek üzere Poliamid 6.6 (P.A. 6.6), Polyester (PES) ve Polilaktikasit (PLA) kumaşlar tüm elde edilen boyarmaddeler ile boyanmış ve ISO standartlarına göre haslıkları değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Dispers Azo Boyarmaddeler, Pirazol Bileşikleri, Spektroskopik Özellikler, Absorpsiyon Spektrumu, Haslık Özellikleri

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NOVEL PYRAZOLE DERIVATIVE DISPERSE DISAZO DYES AND INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC AND FASTNESS PROPERTIES

PH.D THESIS

EMİNE BAKAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. FİKRET KARCI

DENİZLİ, JULY 2015

In this study, mainly 5-amino-4-arylo-3-methyl-1-phenylpyrazole derivatives were synthesized. These obtained 5-amino-4-arylo-3-methyl-1-phenylpyrazole derivatives then diazotized and coupled with 5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazole and 5-hydroxy-3-methyl-1-phenylpyrazole and eventually novel pyrazole derivative disperse disazo dyes were synthesized. These compounds were characterized by UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR spectroscopic techniques and elemental analysis. The effect of varying pH, and solvent upon the absorption ability of pyrazole substituted with electron-donating and electron-withdrawing groups at their *o*-, *m*-, *p*- position was examined.

To evaluate the use of these dyes in textile, Polyamide 6.6 (P.A. 6.6), Polyester (PES) and Polylacticacid (PLA) fabrics were dyed with all of the synthesized dyes. Fastness properties were evaluated according to ISO standards.

KEYWORDS: Disperse Azo Dyes, Pyrazole Compounds, Spectroscopic Properties, Absorption Spectra, Fastness Properties

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xvi
SEMBOL LİSTESİ.....	xviii
ÖNSÖZ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Tarihçesi	5
2.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	8
2.2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	9
2.3 Azo Bileşikleri	13
2.3.1 Azo Bileşiklerinin Genel Özellikleri	13
2.3.2 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri	16
2.3.3 Azo-hidrazon Tautomerisi	17
2.3.4 Sentez Yöntemleri	18
2.3.4.1 Diazolama Tepkimeleri.....	18
2.3.4.2 Kenetlenme Tepkimeleri.....	20
2.4 Dispers Azo Boyarmaddeleri.....	22
2.4.1 Heterosiklik Kenetlenme Bileşenleri.....	23
2.4.2 Heterosiklik Diazo Bileşenleri.....	24
2.4.3 Pirazol (1,2-diazol) ve Pirazolon Bileşikleri.....	26
2.5 Boyanan Elyaf Hakkında Genel Bilgiler	28
2.5.1 Polilaktik Asit Lifi (PLA).....	28
2.5.2 Polietilen tereftalat (PET) lifi.....	32
2.5.3 Poliamid 6.6 lifleri.....	33
3. DENEYSEL BÖLÜM	35
3.1 Araç ve Gereçler	35
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.1.2 Materyal.....	35
3.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	35
3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminobütironitril (1a-1k) Bileşiklerinin Sentezi.....	37
3.2.1 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	37
3.2.2 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1b) bileşiğinin sentezi	38
3.2.3 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1c) bileşiğinin sentezi	38

3.2.4	2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1d) bileşiğinin sentezi.....	39
3.2.5	2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1e) bileşiğinin sentezi.....	39
3.2.6	2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1f) bileşiğinin sentezi.....	39
3.2.7	2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1g) bileşiğinin sentezi.....	40
3.2.8	2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1h) bileşiğinin sentezi.....	40
3.2.9	2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1i) bileşiğinin sentezi.....	41
3.2.10	2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1j) bileşiğinin sentezi.....	41
3.2.11	2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1k) bileşiğinin sentezi.....	41
3.3	5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1-Fenilpirazol (2a-2k) Bileşiklerinin Sentezi.....	42
3.3.1	5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2a) bileşiğinin sentezi.....	42
3.3.2	5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2b) bileşiğinin sentezi.....	43
3.3.3	5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2c) bileşiğinin sentezi.....	43
3.3.4	5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2d) bileşiğinin sentezi.....	44
3.3.5	5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2e) bileşiğinin sentezi.....	44
3.3.6	5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2f) bileşiğinin sentezi.....	45
3.3.7	5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2g) bileşiğinin sentezi.....	45
3.3.8	5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2h) bileşiğinin sentezi.....	46
3.3.9	5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2i) bileşiğinin sentezi.....	46
3.3.10	5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2j) bileşiğinin sentezi.....	47
3.3.11	5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2k) bileşiğinin sentezi.....	47
3.4	4-(4'-Arilazo-3'-Metil-1'-Fenilpirazol-5'-ilazo)-5-Hidroksi-3-Metil-1H-Pirazol (3a-3k) Bileşiklerinin Sentezi.....	48
3.4.1	4-(4'-(4"-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3a) bileşiğinin sentezi.....	49
3.4.2	4-(4'-(4"-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3b) bileşiğinin sentezi.....	49
3.4.3	4-(4'-(4"-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3c) bileşiğinin sentezi.....	50
3.4.4	4-(4'-(4"-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3d) bileşiğinin sentezi.....	51

3.4.5	4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3e) bileşığının sentezi.....	51
3.4.6	4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3f) bileşığının sentezi	52
3.4.7	4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3g) bileşığının sentezi.....	52
3.4.8	4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3h) bileşığının sentezi.....	53
3.4.9	4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3i) bileşığının sentezi	53
3.4.10	4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3j) bileşığının sentezi	54
3.4.11	4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3k) bileşığının sentezi.....	55
3.5	4-(4'-Arilazo-3'-Metil-1'-Fenilpirazol-5'-ilazo)-5-Hidroksi-3-Metil-1-Fenilpirazol (4a-4k) Bileşiklerinin Sentezi.....	55
3.5.1	4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4a) bileşığının sentezi.....	56
3.5.2	4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4b) bileşığının sentezi.....	57
3.5.3	4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4c) bileşığının sentezi.....	57
3.5.4	4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4d) bileşığının sentezi.....	58
3.5.5	4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4e) bileşığının sentezi.....	59
3.5.6	4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4f) bileşığının sentezi	59
3.5.7	4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4g) bileşığının sentezi.....	60
3.5.8	4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4h) bileşığının sentezi.....	61
3.5.9	4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4i) bileşığının sentezi.....	61
3.5.10	4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1 fenilpirazol (4j) bileşığının sentezi.....	62
3.5.11	4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi--metil-1 fenilpirazol (4k) bileşığının sentezi.....	63
3.6	Sentezlenen Boyarmaddeler (3a-3k, 4a-4k) ile PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Boyanması.....	64
3.6.1	Yıkama.....	64
3.6.2	Boyama	65
3.6.3	Boyama sonrası ard işlemler (Redüktif yıkama prosesleri).....	66
3.7	Ölçüm ve Testler	67
3.7.1	Boya alımı ölçümü	67
3.7.2	Renk ölçümleri.....	67
3.7.3	Haslık testleri	68
4.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	69
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	69

4.1.1	4-(4'-(4"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3a) bileşğinin yapısı.....	69
4.1.2	4-(4'-(4"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3b) bileşğinin yapısı	71
4.1.3	4-(4'-(4"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3c) bileşğinin yapısı	72
4.1.4	4-(4'-(4"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3d) bileşğinin yapısı	74
4.1.5	4-(4'-(3"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3e) bileşğinin yapısı	75
4.1.6	4-(4'-(3"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3f) bileşğinin yapısı.....	77
4.1.7	4-(4'-(3"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3g) bileşğinin yapısı	78
4.1.8	4-(4'-(2"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3h) bileşğinin yapısı	79
4.1.9	4-(4'-(2"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3i) bileşğinin yapısı	81
4.1.10	4-(4'-(2"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3j) bileşğinin yapısı	82
4.1.11	4-(4'-(2"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3k) bileşğinin yapısı	84
4.1.12	4-(4'-(4"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4a) bileşğinin yapısı	85
4.1.13	4-(4'-(4"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4b) bileşğinin yapısı	87
4.1.14	4-(4'-(4"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4c) bileşğinin yapısı	89
4.1.15	4-(4'-(4"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4d) bileşğinin yapısı	90
4.1.16	4-(4'-(3"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4e) bileşğinin yapısı	91
4.1.17	4-(4'-(3"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4f) bileşğinin yapısı.....	93
4.1.18	4-(4'-(3"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4g) bileşğinin yapısı	95
4.1.19	4-(4'-(2"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4h) bileşğinin yapısı	96
4.1.20	4-(4'-(2"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4i) bileşğinin yapısı.....	98
4.1.21	4-(4'-(2"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4j) bileşğinin yapısı.....	99
4.1.22	4-(4'-(2"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4k) bileşğinin yapısı	101
4.2	Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	108
4.2.1	4-(4'-(4"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3a) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	108

4.2.2	4-(4'-(4"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3b) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	110
4.2.3	4-(4'-(4"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3c) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	110
4.2.4	4-(4'-(4"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3d) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	112
4.2.5	4-(4'-(3"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3e) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	112
4.2.6	4-(4'-(3"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3f) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	114
4.2.7	4-(4'-(3"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3g) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	114
4.2.8	4-(4'-(2"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3h) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	116
4.2.9	4-(4'-(2"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3i) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	116
4.2.10	4-(4'-(2"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3j) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	118
4.2.11	4-(4'-(2"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3k) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	118
4.2.12	4-(4'-(4"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4a) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	120
4.2.13	4-(4'-(4"-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4b) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	120
4.2.14	4-(4'-(4"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4c) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	122
4.2.15	4-(4'-(4"-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4d) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	122
4.2.16	4-(4'-(3"-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4e) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	124
4.2.17	4-(4'-(3"-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4f) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	124

4.2.18	4-(4'-(3''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4g) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	126
4.2.19	4-(4'-(2''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4h) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	126
4.2.20	4-(4'-(2''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4i) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	128
4.2.21	4-(4'-(2''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4j) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	128
4.2.22	4-(4'-(2''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4k) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	130
4.3	Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Asit - Baz Etkisinin İncelenmesi	132
4.4	Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Süstitüent Etkisinin İncelenmesi	153
4.5	3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri.....	153
4.5.1	3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA Kumaşların Renk Özellikleri	153
4.5.2	3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PET Kumaşların Renk Özellikleri	157
4.5.3	3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri	160
4.6	4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri.....	163
4.6.1	4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA Kumaşların Renk Özellikleri	163
4.6.2	4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PET Kumaşların Renk Özellikleri	167
4.6.3	4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri	170
4.7	3a-3k ve 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Boya Alımlarının Karşılaştırılması	173
4.8	3a-3k ve 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri	182
4.8.1	3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri.....	182
4.8.1.1	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı(Kirletme) Özellikleri.....	182
4.8.1.2	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri.....	184
4.8.1.3	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri	185
4.8.1.4	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri.....	187
4.8.1.5	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Kirletme) Özellikleri.....	188

4.8.1.6	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri	188
4.8.1.7	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Işık Haslığı Özellikleri	190
4.8.1.8	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Su Haslığı Özellikleri	192
4.8.1.9	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Deniz Suyu Haslığı Özellikleri	193
4.8.2	4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri	195
4.8.2.1	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri	195
4.8.2.2	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri	197
4.8.2.3	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri	198
4.8.2.4	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri	200
4.8.2.5	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Kirlenme) Özellikleri	201
4.8.2.6	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri	202
4.8.2.7	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Işık Haslığı Özellikleri	204
4.8.2.8	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Su Haslığı Özellikleri	204
4.8.2.9	PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Deniz Suyu Haslığı Özellikleri	206
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	208
6.	KAYNAKLAR	213
7.	ÖZGEÇMİŞ	228

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Solway Blue B	10
Şekil 2. 2: İndigo boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2. 3: Sianin Boyarmaddesi.....	11
Şekil 2. 4: 1-fenilazo-2-naftol'ün Tautomerleri	16
Şekil 2. 5: 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.....	17
Şekil 2. 6: Diazolama tepkimesi	18
Şekil 2. 7: pH etkisi.....	20
Şekil 2. 8: 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on'un Tautomerleri ve Konjuge Bazları.....	20
Şekil 2. 9: 2-Naftol'ün Diazonyum Tuzu ile Kenetlenme Tepkimesi	21
Şekil 2. 10: Dispersol Fast Scarlet B	22
Şekil 2. 11: Eastman http Violet 310	24
Şekil 2. 12: Diazoller (Tüzün 1996)	26
Şekil 2. 13: Polilaktik Asit (PLA).....	28
Şekil 2. 14: Yenilenebilir bir kaynak olan mısırdan Laktik Asit üretimi.....	29
Şekil 2. 15: Poliamid 6.6'nın tekrar eden birimi ve lif yapısı	33
Şekil 3. 1: 1a-1k bileşiklerinin sentez şeması.....	37
Şekil 3. 2: 1a bileşiğinin sentez şeması.....	38
Şekil 3. 3: 1b bileşiğinin sentez şeması.....	38
Şekil 3. 4: 1c bileşiğinin sentez şeması.....	38
Şekil 3. 5: 1d bileşiğinin sentez şeması.....	39
Şekil 3. 6: 1e bileşiğinin sentez şeması.....	39
Şekil 3. 7: 1f bileşiğinin sentez şeması	40
Şekil 3. 8: 1g bileşiğinin sentez şeması.....	40
Şekil 3. 9: 1h bileşiğinin sentez şeması.....	40
Şekil 3. 10: 1i bileşiğinin sentez şeması	41
Şekil 3. 11: 1j bileşiğinin sentez şeması	41
Şekil 3. 12: 1k bileşiğinin sentez şeması.....	42
Şekil 3. 13: 2a-2k bileşiklerinin sentez şeması.....	42
Şekil 3. 14: 2a bileşiğinin sentez şeması.....	43
Şekil 3. 15: 2b bileşiğinin sentez şeması.....	43
Şekil 3. 16: 2c bileşiğinin sentez şeması.....	44
Şekil 3. 17: 2d bileşiğinin sentez şeması.....	44
Şekil 3. 18: 2e bileşiğinin sentez şeması.....	45
Şekil 3. 19: 2f bileşiğinin sentez şeması	45
Şekil 3. 20: 2g bileşiğinin sentez şeması.....	46
Şekil 3. 21: 2h bileşiğinin sentez şeması.....	46
Şekil 3. 22: 2i bileşiğinin sentez şeması	47
Şekil 3. 23: 2j bileşiğinin sentez şeması	47
Şekil 3. 24: 2k bileşiğinin sentez şeması.....	48
Şekil 3. 25: 3a-3k bileşiklerinin sentez şeması.....	49
Şekil 3. 26: 3a bileşiğinin sentez şeması.....	49
Şekil 3. 27: 3b bileşiğinin sentez şeması.....	50
Şekil 3. 28: 3c bileşiğinin sentez şeması.....	50
Şekil 3. 29: 3d bileşiğinin sentez şeması.....	51
Şekil 3. 30: 3e bileşiğinin sentez şeması.....	52

Şekil 3. 31: 3f bileşiğinin sentez şeması	52
Şekil 3. 32: 3g bileşiğinin sentez şeması.....	53
Şekil 3. 33: 3h bileşiğinin sentez şeması.....	53
Şekil 3. 34: 3i bileşiğinin sentez şeması	54
Şekil 3. 35: 3j bileşiğinin sentez şeması	54
Şekil 3. 36: 3k bileşiğinin sentez şeması.....	55
Şekil 3. 37: 4a-4k bileşiklerinin sentez şeması.....	56
Şekil 3. 38: 4a bileşiğinin sentez şeması.....	56
Şekil 3. 39: 4b bileşiğinin sentez şeması.....	57
Şekil 3. 40: 4c bileşiğinin sentez şeması.....	58
Şekil 3. 41: 4d bileşiğinin sentez şeması.....	58
Şekil 3. 42: 4e bileşiğinin sentez şeması.....	59
Şekil 3. 43: 4f bileşiğinin sentez şeması	60
Şekil 3. 44: 4g bileşiğinin sentez şeması.....	60
Şekil 3. 45: 4h bileşiğinin sentez şeması.....	61
Şekil 3. 46: 4i bileşiğinin sentez şeması	62
Şekil 3. 47: 4j bileşiğinin sentez şeması	62
Şekil 3. 48: 4k bileşiğinin sentez şeması.....	63
Şekil 3. 49: Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması.....	64
Şekil 3. 50: PLA lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü.....	65
Şekil 3. 51: PET lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü	65
Şekil 3. 52: Poliamid 6.6 lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü	65
Şekil 4. 1: 3a bileşiğinin açık yapısı.....	70
Şekil 4. 2: Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu	70
Şekil 4. 3: Bileşik 3a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	70
Şekil 4. 4: 3b bileşiğinin açık yapısı.....	71
Şekil 4. 5: Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu	72
Şekil 4. 6: Bileşik 3b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	72
Şekil 4. 7: 3c bileşiğinin açık yapısı	73
Şekil 4. 8: Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu	73
Şekil 4. 9: Bileşik 3c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	73
Şekil 4. 10: 3d bileşiğinin açık yapısı	74
Şekil 4. 11: Bileşik 3d'nin FT-IR spektrumu	74
Şekil 4. 12: Bileşik 3d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	75
Şekil 4. 13: 3e bileşiğinin açık yapısı	76
Şekil 4. 14: Bileşik 3e'nin FT-IR spektrumu	76
Şekil 4. 15: Bileşik 3e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	76
Şekil 4. 16: 3f bileşiğinin açık yapısı.....	77
Şekil 4. 17: Bileşik 3f'nin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 4. 18: Bileşik 3f'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	78
Şekil 4. 19: 3g bileşiğinin açık yapısı	79
Şekil 4. 20: Bileşik 3g'nin FT-IR spektrumu	79
Şekil 4. 21: Bileşik 3g'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	79
Şekil 4. 22: 3h bileşiğinin açık yapısı	80
Şekil 4. 23: Bileşik 3h'nin FT-IR spektrumu	80
Şekil 4. 24: Bileşik 3h'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	81
Şekil 4. 25: 3i bileşiğinin açık yapısı.....	82
Şekil 4. 26: Bileşik 3i'nin FT-IR spektrumu	82
Şekil 4. 27: Bileşik 3i'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	82
Şekil 4. 28: 3j bileşiğinin açık yapısı.....	83

Şekil 4. 29: Bileşik 3j'nin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 4. 30: Bileşik 3j'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	84
Şekil 4. 31: 3k bileşiğinin açık yapısı.....	85
Şekil 4. 32: Bileşik 3k'nin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 4. 33: Bileşik 3k'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	85
Şekil 4. 34: 4a bileşiğinin açık yapısı.....	86
Şekil 4. 35: Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 4. 36: Bileşik 4a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	87
Şekil 4. 37: 4b bileşiğinin açık yapısı.....	88
Şekil 4. 38: Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 4. 39: Bileşik 4b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	88
Şekil 4. 40: 4c bileşiğinin açık yapısı.....	89
Şekil 4. 41: Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 4. 42: Bileşik 4c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	90
Şekil 4. 43: 4d bileşiğinin açık yapısı.....	91
Şekil 4. 44: Bileşik 4d'nin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 4. 45: Bileşik 4d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	91
Şekil 4. 46: 4e bileşiğinin açık yapısı.....	92
Şekil 4. 47: Bileşik 4e'nin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 4. 48: Bileşik 4e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	93
Şekil 4. 49: 4f bileşiğinin açık yapısı.....	94
Şekil 4. 50: Bileşik 4f'nin FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 4. 51: Bileşik 4f'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	94
Şekil 4. 52: 4g bileşiğinin açık yapısı.....	95
Şekil 4. 53: Bileşik 4g'nin FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 4. 54: Bileşik 4g'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	96
Şekil 4. 55: 4h bileşiğinin açık yapısı.....	97
Şekil 4. 56: Bileşik 4h'nin FT-IR spektrumu.....	97
Şekil 4. 57: Bileşik 4h'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	98
Şekil 4. 58: 4i bileşiğinin açık yapısı.....	99
Şekil 4. 59: Bileşik 4i'nin FT-IR spektrumu.....	99
Şekil 4. 60: Bileşik 4i'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	99
Şekil 4. 61: 4j bileşiğinin açık yapısı.....	100
Şekil 4. 62: Bileşik 4j'nin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4. 63: Bileşik 4j'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	101
Şekil 4. 64: 4k bileşiğinin açık yapısı.....	102
Şekil 4. 65: Bileşik 4k'nin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 4. 66: Bileşik 4k'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	102
Şekil 4. 67: 3a-3k bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	106
Şekil 4. 68: 4a-4k bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	108
Şekil 4. 69: 3a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	109
Şekil 4. 70: 3b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	109
Şekil 4. 71: 3c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	111
Şekil 4. 72: 3d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	111
Şekil 4. 73: 3e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	113
Şekil 4. 74: 3f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	113
Şekil 4. 75: 3g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	115
Şekil 4. 76: 3h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	115
Şekil 4. 77: 3i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	117
Şekil 4. 78: 3j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	117

Şekil 4. 79: 3k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	119
Şekil 4. 80: 4a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	119
Şekil 4. 81: 4b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	121
Şekil 4. 82: 4c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	121
Şekil 4. 83: 4d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	123
Şekil 4. 84: 4e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	123
Şekil 4. 85: 4f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	125
Şekil 4. 86: 4g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	125
Şekil 4. 87: 4h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	127
Şekil 4. 88: 4i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	127
Şekil 4. 89: 4j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	129
Şekil 4. 90: 4k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	129
Şekil 4. 91: Bileşik 3a'nın asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	133
Şekil 4. 92: Bileşik 3a'nın farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	133
Şekil 4. 93: Bileşik 3b'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	133
Şekil 4. 94: Bileşik 3b'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	133
Şekil 4. 95: Bileşik 3c'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	135
Şekil 4. 96: Bileşik 3c'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	135
Şekil 4. 97: Bileşik 3d'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	135
Şekil 4. 98: Bileşik 3d'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	135
Şekil 4. 99: Bileşik 3e'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	136
Şekil 4. 100: Bileşik 3e'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	136
Şekil 4. 101: Bileşik 3f'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	136
Şekil 4. 102: Bileşik 3f'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	136
Şekil 4. 103: Bileşik 3g'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	138
Şekil 4. 104: Bileşik 3g'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	138
Şekil 4. 105: Bileşik 3h'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	138
Şekil 4. 106: Bileşik 3h'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	138
Şekil 4. 107: Bileşik 3i'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	140
Şekil 4. 108: Bileşik 3i'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	140
Şekil 4. 109: Bileşik 3j'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	140

Şekil 4. 110: Bileşik 3j'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	140
Şekil 4. 111: Bileşik 3k'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	141
Şekil 4. 112: Bileşik 3k'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	141
Şekil 4. 113: Bileşik 4a'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	141
Şekil 4. 114: Bileşik 4a'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	141
Şekil 4. 115: Bileşik 4b'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	143
Şekil 4. 116: Bileşik 4b'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	143
Şekil 4. 117: Bileşik 4c'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	143
Şekil 4. 118: Bileşik 4c'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	143
Şekil 4. 119: Bileşik 4d'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	144
Şekil 4. 120: Bileşik 4d'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	144
Şekil 4. 121: Bileşik 4e'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	144
Şekil 4. 122: Bileşik 4e'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	144
Şekil 4. 123: Bileşik 4f'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	146
Şekil 4. 124: Bileşik 4f'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	146
Şekil 4. 125: Bileşik 4g'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	146
Şekil 4. 126: Bileşik 4g'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	146
Şekil 4. 127: Bileşik 4h'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	148
Şekil 4. 128: Bileşik 4h'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	148
Şekil 4. 129: Bileşik 4i'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	148
Şekil 4. 130: Bileşik 4i'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	148
Şekil 4. 131: Bileşik 4j'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	150
Şekil 4. 132: Bileşik 4j'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	150
Şekil 4. 133: Bileşik 4k'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	150
Şekil 4. 134: Bileşik 4k'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi	150

Şekil 4. 135: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının a^*-b^* grafiği	156
Şekil 4. 136: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının L^*-C^* grafiği	156
Şekil 4. 137: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının K/S- C^* grafiği	156
Şekil 4. 138: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının a^*-b^* grafiği	159
Şekil 4. 139: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği	159
Şekil 4. 140: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının K/S- C^* grafiği	159
Şekil 4. 141: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının a^*-b^* grafiği	162
Şekil 4. 142: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği	162
Şekil 4. 143: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının K/S- C^* grafiği	162
Şekil 4. 144: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının a^*-b^* grafiği	166
Şekil 4. 145: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının L^*-C^* grafiği	166
Şekil 4. 146: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının K/S- C^* grafiği	166
Şekil 4. 147: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının a^*-b^* grafiği	169
Şekil 4. 148: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği	169
Şekil 4. 149: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının K/S- C^* grafiği	169
Şekil 4. 150: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının a^*-b^* grafiği	172
Şekil 4. 151: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği	172
Şekil 4. 152: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının K/S- C^* grafiği	172
Şekil 4. 153: %2 boya konsantrasyonunda PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmasındaki boya alımları	176
Şekil 4. 154: %2 boya konsantrasyonunda PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmasındaki boya alımları	176
Şekil 4. 155: PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boya konsantrasyonundaki K/S değeri	176
Şekil 4. 156: PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boya konsantrasyonundaki K/S değeri	178
Şekil 4. 157: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların oksokrom gruplarının konumlarına göre K/S değerleri	178
Şekil 4. 158: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların oksokrom gruplarının konumlarına göre K/S değerleri	178
Şekil 4. 159: Boyanmamış (beyaz) PLA ve PET kumaşların transmittans eğrileri	192

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1: Boyarmaddelerin sınıflandırılması [Hunger K., 2003]	12
Tablo 4. 1: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) FT-IR spektrumlarına ait değerler.....	103
Tablo 4. 2: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler.....	104
Tablo 4. 3: Boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) element analizi sonuçları ve erime noktaları.....	105
Tablo 4. 4: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi	131
Tablo 4. 5: 3a-3k ve 4a-4k bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltiler içindeki λ_{\max} (nm) değerleri	152
Tablo 4. 6: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PLA kumaşının kolorimetrik renk verileri	154
Tablo 4. 7: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PET kumaşının kolorimetrik renk verileri	157
Tablo 4. 8: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6 kumaşının kolorimetrik renk verileri	160
Tablo 4. 9: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PLA kumaşının kolorimetrik renk verileri	164
Tablo 4. 10: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PET kumaşının kolorimetrik renk verileri	167
Tablo 4. 11: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6 kumaşının kolorimetrik renk verileri	170
Tablo 4. 12: PLA kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri.....	173
Tablo 4. 13: PET kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri.....	174
Tablo 4. 14: PA 6.6 kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri.....	175
Tablo 4. 15: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PLA lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	179
Tablo 4. 16: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PET lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	180
Tablo 4. 17: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PA 6.6 lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	180
Tablo 4. 18: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PLA lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	180

Tablo 4. 19: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PET lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	181
Tablo 4. 20: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PA 6.6 lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri	181
Tablo 4. 21: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri.....	183
Tablo 4. 22: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri	184
Tablo 4. 23: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (asidik) özellikleri	185
Tablo 4. 24: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (bazik) özellikleri	186
Tablo 4. 25: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların sürtme haslığı özellikleri.....	187
Tablo 4. 26: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (kirlenme) özellikleri	189
Tablo 4. 27: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (renk değişimi) özellikleri	190
Tablo 4. 28: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ışık haslığı performansları.....	191
Tablo 4. 29: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların su haslığı özellikleri.....	193
Tablo 4. 30: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların deniz suyu haslığı özellikleri.....	194
Tablo 4. 31: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri.....	196
Tablo 4. 32: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri	197
Tablo 4. 33: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (asidik) özellikleri	198
Tablo 4. 34: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (bazik) özellikleri	199
Tablo 4. 35: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların sürtme haslığı özellikleri.....	200
Tablo 4. 36: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (kirlenme) özellikleri	202
Tablo 4. 37: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (renk değişimi) özellikleri	203
Tablo 4. 38: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ışık haslığı performansları.....	205
Tablo 4. 39: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların su haslığı özellikleri.....	206
Tablo 4. 40: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların deniz suyu haslığı özellikleri.....	207

SEMBOL LİSTESİ

e.n.	:	Erime Noktası
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
ml	:	Mililitre
cm⁻¹	:	Dalga Sayısı Birimi
g	:	Gram
ppm	:	Kimyasal Kayma Birimi
nm	:	Nanometre
¹H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
s	:	singlet
m	:	multiplet
o	:	omuz
mmol	:	milimol
PES	:	Poliester
PET	:	Polietilen Tereftalat
PA	:	Poliamid
UV	:	Ultraviyole ışınları
A	:	Absorbans
CI	:	Colour Index
CIE	:	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> , Uluslararası Aydınlatma Komisyonu

ÖNSÖZ

Ülkemizin tekstil alanında büyük atılımlar yaptığı herkes tarafından görülmekte ve takdir edilmektedir. Ancak, ülkemizdeki diğer sanayi dallarında olduğu gibi tekstil alanında da dışa bağımlılığımız devam etmektedir. Tekstil alanındaki dışa bağımlılığımızın en büyük nedenlerinden biri de kullanılan boyarmaddelerin hepsinin yurt dışı kaynaklı ve patentli olmasıdır. Maalesef şu ana kadar ülkemizde üretilen ve sanayide kullanılan tekstil boyarmaddeleri bulunmamaktadır. Yabancı ülkelerde, üniversitelerde ve sanayi kuruluşlarında insanlığın hizmetine olacak yeniliklerin araştırılması için büyük paralar harcanmaktadır. Bu çalışma kapsamında ise imkânlarımız ölçüsünde tekstil alanında kullanılabilen yeni iki seri boyarmadde sentezlenmiş ve bunların özellikleri incelenerek sanayide kullanılabilirliğine bakılmıştır. Bu çalışma esnasında elde edilen boyarmaddelerin iyi sonuçlar vermesi halinde bu konudaki dışa bağımlılığımız azaltılacak ve dışarıya ülke kaynaklarımızın akması kısmen de olsa önlenmiş olacaktır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçların yorumlanmasında her türlü yardım ve kolaylığı esirgemeyen, fikir ve düşünceleriyle yol gösteren değerli hocalarım; danışmanım sayın Prof.Dr. Fikret KARCI ve sayın Doç. Dr. Osman Ozan AVİNÇ' e içtenlikle teşekkürlerimi sunarım. Araştırmanın başlangıcından sonuçlanmasına kadar geçen süreçte yardım ve ilgisini esirgemeyen, Tez İzleme Komitesinde de görev alan saygıdeğer hocam Doç. Dr. İzzet ŞENER'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya laboratuvarları ve Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmam esnasında bana izin veren Bölüm Başkanı Hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma özverili davranışları için, ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2012FBE035) vermiş oldukları proje destekleri için ve Denizli Türk Standartları Enstitüsü çalışanlarına haslık testlerinin uygulanmasında yardımcı oldukları için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresinde görev yapmakta olduğum Uşak Üniversitesi Ulubey Meslek Yüksek Okulundaki tüm mesai arkadaşlarıma her zaman destek oldukları için teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımdaki başarılarımda en büyük paya sahip olan, maddi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

EMİNE BAKAN

Temmuz 2015

1. GİRİŞ

Dünya sanayinde önde gelen sektörlerden birisi olma özelliği gösteren tekstil sektörünün önceki yıllara nazaran kar marjları haricinde sürekli olarak gelişmekte ve yeni referans araştırma olanakları içersinde olduğunu bilmekteyiz. Bunların yanında tekstil sektörü ülkemizde birçok insanın iş istihdamını sağlamanın yanında Türkiye ihracatının da önemli bir oranını oluşturarak lokomotif sektörler arasında yer almaktadır.

Teknolojik gelişmelerin artması ile insanların yaşam biçimleri, ilişkileri, hayat standartları ve beklentileri de artmaktadır. Buna bağlı olarak gerek tekstil sektöründe gerekse de diğer sektörlerde firmaların rekabetçi konumlarını sürdürebilmeleri ve güçlendirebilmeleri, büyümelerini ve verimlilik artışlarına dayandırmalarına ve yeni mukayeseli üstünlük alanları yaratabilmelerine bağlıdır.

Teknoloji geliştirme, sanayileşme ve sanayileşirken de ileri teknolojiden yararlanarak yeni alanlar ve ürünler yaratma yarışı her geçen gün daha ileri bir boyuta ulaşırken, bu yolla erişilen güç, milletler için dünya piyasalarında büyük bir rekabet alanını da beraberinde getirmektedir. Bu yarışta başarılı olmanın temel şartları sürekli kalite, ileri teknolojiye ulaşma, ürün çeşitliliğinde zenginlik, eğitilmiş ve nitelikli iş gücü ve ucuz maliyet olarak belirginleşmektedir. Yani, hammadde ve emek yoğun bir sanayi yerine bilgiye, teknolojiye, gerek üretme, geliştirme yoluyla, gerek transfer yoluyla sahip olmaya dayalı, kalite egemen bir sanayi anlayışı hakim olmaktadır.

Dünya nüfusunun artışıyla birlikte diğer sektörlerde de olduğu üzere tekstil sektöründe de mevcut teknik ve hammadde yeterli gelmemekte ve bu durum araştırma geliştirme-ürün geliştirme faaliyetlerine hız kazandırılması gerekliliğini ön plana getirmektedir. Günümüzde, özellikle doğal elyafların artık nüfus artışına bağlı olarak ihtiyacı karşılayamaması, sentetik elyafların istenilen alanda ve özelliklerde kullanılabilmesi ve ekonomikliği gibi sebeplerden dolayı sektördeki sentetik elyaf üretimi giderek artmaktadır.

Sentetik elyaf üretiminin artması da bu liflerle yapılacak olan çalışmalara (dokuma, örme, ön terbiye, boya, baskı, bitim işlemleri... vb) araştırma olanağı tanımaktadır. Polyester, polyamid, polypropilen, polilaktikasit, akrilik gibi sentetik elyafların renklendirilmesinde kullanılan şimdiye kadar birçok renklendirici geliştirilmiştir.

Boyarmaddelerin kullanıldığı cisimlerin renklendirilmesi boyarmadde molekülündeki bazı gruplardan kaynaklanır. Boyarmaddelerdeki asıl rengi taşıyan kısma “**kromofor**” (renk taşıyan) adı verilir. Bu gruplar $\pi-\pi^*$ geçişi yapan gruplardır. Başlıca kromofor gruplar şöyle sıralandırılabilir; -azo, - karbonil, -etilen, - nitro, -karboamino, -tiyokarbonil, ve -nitrozo grupları. Kromofor grupların her birinin sahip oldukları titreşim frekansları farklıdır. Bu sayede her bir kromofor grup farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır. Yapısında kromofor grup bulduran bileşiklere “**kromojen**” adı verilir. Ancak bu gruplar kendi başlarına boya meydana getiremezler, “**oksokrom**” adı verilen renk arttırıcı anlamına da gelen gruplara ihtiyaç vardır. Başlıca oksokrom gruplar şöyle sıralandırılabilir; -amino, - hidroksi, -tiyohidroksi, -metoksi, -sülfonik asit, -fenoksi ve -süstitüe aminler. Rengin koyulaşmasını sağlayan gruplara “batokrom”, rengi yükseltici gruplara da “hipsokrom” adı verilir.

Bilindiği üzere renklendiriciler görünür bölgedeki ışığı (400nm-700nm) absorblama yeteneklerine göre tanımlanmaktadır. Renklendiriciler, doğal organik ve doğal inorganik olmak üzere temelde sınıflandırılırlar. İlk geliştirilen sentetik renklendirici 1856 yılında W.H.Perkin’in 17 yaşında üniversite öğrencisi olduğu sıralarda kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin ihtiva eden anilinden Mauvein’i (anilin moru) elde etmesi ile bulunmuştur. Bu madde ilk sentetik ve teknik öneme sahip olan boyarmadde olarak kabul edilir. Yaklaşık 160 sene boyunca birçok sentetik boyarmadde geliştirilmiştir. Geliştirilen bu dispers boyarmaddeleri daha çok sarı, turuncu ve kırmızı tonlarında renk vermiştir.

1862 yılında P. Griess tarafından sentetik liflerin boyanmasında en yaygın kullanılan azo boyarmaddelerin sentezine başlanılmış olup, 1863’de ise günümüzde hala kullanılmakta olan “ Bismarc Braun” azo boyarmaddesi C. Matius tarafından sentezlenmiştir.

Azo boyarmaddeler, organik bileşiklerin oldukça önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu azo bileşikler ve azo benzen türevleri çeşitli özelliklerinden dolayı endüstrinin değişik alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından en çok bilineni ve son yıllarda en çok konuşulan ve tartışılan boyama özelliğinden ötürü tekstil endüstrisinde kullanımındır. Tekstil endüstrisinde kullanılan mevcut ticari boyaların yaklaşık % 50 sini azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir.

Özellikle son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması poliester elyaf boyamada kullanılan yeni dispers azo boyarmaddelerin sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda boyar madde elde edilmiştir. Ancak sentezlenen bu boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

Heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenlerinin kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezi yeni sayılabilecek bir alandır ve üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir.

Sabnis ve Rangnekar (1990), 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir. Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son yıllarda yoğun çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı 2005; Hanna vd 1992). 5-aminopirazoller, birçok polisüstitüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Abdel-Latif vd 1999; Elagamey ve Taweel 1991). 4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde edilebilmektedir (Ho 2005; Tsai ve Wang 2005).

Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenebilmektedir.

Bu çalışmada 5-amino-4-arilazo-3-metil-1fenilpirazol türevleri sentezlenip, diazolanarak 5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol ve 5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol bileşiklerine kenetlenmiş ve yeni pirazol türevi dispers disazo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu iki seri boyarmaddenin spektral özellikleri ve Poliamid 6.6 (P.A.6.6), Polyester (PES) ve Polilaktikasit (PLA) kumaşlarını boyama karakteristikleri karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Tarihçesi

Cisimlerin yüzeyinin dış etkilerden korunması yada güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “BOYA” denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimeleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Fakat bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya, bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancası ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadırlar, ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

Cisimleri (elyaf, kumaş, vb) renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise “BOYARMADDE” denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnanıcı, 1990).

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür.

İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)'da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar boya ve boyarmaddelerin eski çağlarda da var olduğunun kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerin kırmızı renkli olması ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak ceset üzerine sürülen demiroksitten ileri geldiği sanılmaktadır. Böylece boyaların o zamanlarda bile kullanılmış olduğu düşünülebilir.

İlk kullanılan boyalar metal oksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özselleridir. Bunların su ile çözülerek boyanacak yüzeye sürüldüğü sanılmaktadır. Eski mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık kazandırmak için zamk karıştırmışlardır. Bunlara mumyalarda rastlanmıştır. Boyaların havanın etkisinden korunması amacıyla üzerleri mumla kaplanmıştır.

Boyalar anorganik yapıdayken, tekstilde kullanılan boyarmaddeler organik yapıdadır. Anorganik boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit v.b. maddeleri verilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Yukarıda verilen örnekler ve tarihi kalıntılar boyanın çok eski zamanlardan beri kullanıldığını göstermektedir. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu ise kimyasal sentez sonucu elde edilmektedir.

2.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir.

2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Suda Çözünen Boyarmaddeler: Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem,

boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır:

- Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik(-SO₃⁻), kısmen de karboksilik(-COO⁻) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (-SO₃Na ve -COONa).
- Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin -NH₂) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılır.
- Zwitter İyon karakterli Boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

- Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözümlenirler.
- Geçici Çözünlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözümlenebilir hale geldikten sonra elyafa uygulanabilirler.
- Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.
- Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.
- Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir.

2.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, kationik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar.

Asidik Boyarmaddeler: Genel formülleri $BM - SO_3^- Na^+$ (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer.

Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler): Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Suyu karşı dayanıklılığı sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

Mordan Boyarmaddeler: Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel grup içerirler. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır.

Reaktif Boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

Küpe Boyarmaddeler: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit, oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür.

İnkişaf Boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır.

Metal-Kompleks Boyarmaddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 lik ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır.

Dispersiyon Boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

Pigment Boyarmaddeleri: Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir.

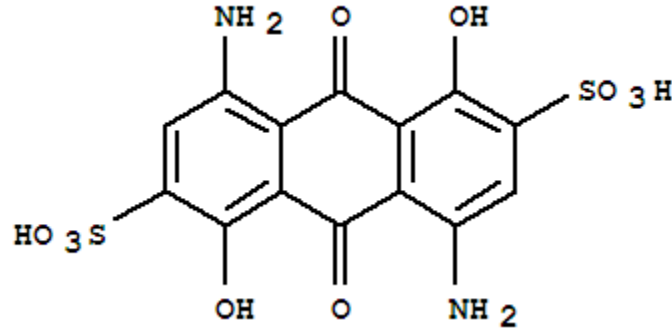
2.2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Azo Boyarmaddeler: Moleküllerinde azo grubu (-N=N-) içerir ve bu grubun sayısına göre adlandırılırlar. Moleküllerinde bir, iki, üç, dört ve birçok azo grubu bulunduğuna göre sırasıyla monoazo, bisazo, trisazo, tetrakisazo, poliazo boyarmaddeleri adını alırlar. Azoboyalar aromatik aminlerin diazolanması ve sonra elde edilen diazo bileşiklerin amin- veya oksidasyonuyla reaksiyonundan elde edilir. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir.

Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddeleri Ar-N=N-R şeklinde genel olarak formüllendirilebilir. Burada R: aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

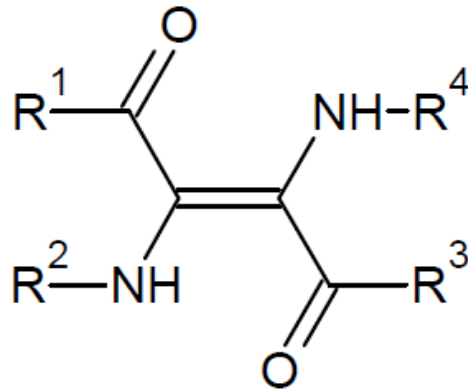
Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Antrakinon Boyarmaddeler: Yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Bu sınıfa ait olan boyalar; oksiantrakinon boyaları, asidik antrakinon boyaları ve polisiklik küpe boyaları olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Örnek olarak Solway Blue B (Şekil 2.1) gösterilebilir.



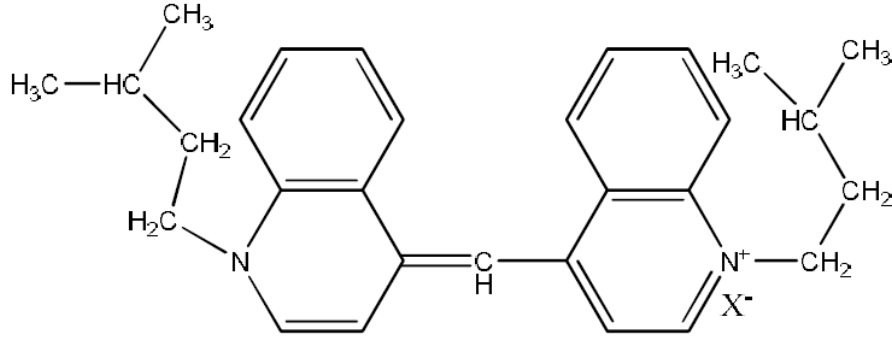
Şekil 2. 1: Solway Blue B

İndigo Boyarmaddeler: Bütün indigo boyarmaddeleri doğal kaynaklardan elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesinden türemiştir. Bunların kimyasal yapısı genel olarak Şekil 2.2.'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2. 2: İndigo boyarmaddelerin kimyasal yapısı

Polimetin Boyarmaddeler: Polimetin boyalarında kromofor sistem olarak zincirinde metin grubu (-CH=) olup, her iki tarafında azot veya oksijen atomu bulunmaktadır. Bu sınıfa ait olan boyalardan pratik öneme sahip olanı yapısında aromatik grup olan boyadır. Buna örnek olarak sianin boyası gösterilebilir.



Şekil 2. 3: Sianin Boyarmaddesi

Arilmetin Boyarmaddeleri ve Aza Analogları: Genel formülleri Ar- X = Ar şeklinde olan arilmetin ve poli (aza) metin boyarmaddeleridir. Bu formülde X, -CH= veya -N= şeklinde olabilir. X'in -CH= şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, -C= şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup -N= ise, aza türevidir.

Ftalosiyanın Boyarmaddeler: Ftalosiyanın boyarmaddeleri temel iskeleti ftalosiyaninden türeyen büyük bir gruptur. Ftalosiyanınların hemen hemen %90'ı pigment boyarmadde olarak kullanılır. Parlak mavi tonları, yüksek renk verici özellikleri, asit, baz, indirgen, yükseltgen ve organik çözücülere karşı dayanıklılığı ile ışık ve ısıya karşı haslıkları nedeniyle tercih edilirler.

Nitro ve Nitroso Boyarmaddeler: Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrodonör grup ihtiva eder. Teknikte önemi olan bütün bu grup boyarmaddelerde nitro veya nitroso grubu ile elektrodonör grup birbirine nazaran orto yerinde bulunur. Hidroksi-nitro boyarmaddeler, amino-nitro boyarmaddeler, azo-nitro boyarmaddeler, antraknon-nitro boyarmaddeler ve biyolojik aktif-nitro boyarmaddeler olmak üzere 5 başlık altında toplanırlar.

Sülfür Boyarmaddeleri: Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir.

Boyarmaddelerin sınıflandırılması özetle Hunger (2003)'in yapmış olduğu tabloda verilmiştir (Tablo 2.1).

Tablo 2. 1: Boyarmaddelerin sınıflandırılması [Hunger K., 2003]

Sınıf	Substrat	Uygulama Metodu	Kimyasal Yapısı
Asit	Naylon, yün, ipek, mürekkep ve deri	Genellikle nötral veya asidik boya banyosunda	Azo, antrakınon, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro ve nitrozo
Azoik Bileşikler	Pamuk, suni ipek, selülöz asetat ve polyester	Elyafa önce kenetlenme bileşeni emdirilir ve ardından karalı haldeki diazonyum çözeltisi emdirilir	Azo
Bazık	Kâğıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Asit banyosunda uygulanır	Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, oksazin ve antrakınon
Direkt	Pamuk, suni ipek, kâğıt, deri ve naylon	Nötral veya zayıf alkali ortamda uygulanır	Azo, ftalosiyenin, stilben ve oksazin
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Sulu ortamda yüksek sıcaklıkta veya yüksek basınç düşük sıcaklıkta uygulanabilir	Azo, antrakınon, stiril ve nitro
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Alkali ortamda ısıtılmayla reaktif merkez ile fonksiyonel grup birbiriyle bağlanır	Azo, antrakınon, ftalosiyenin, formazon, oksazin
Solvent	Plastikler, cilalar, mürekkep, yağlar	Bir organik çözücüde çözülerek uygulanırlar.	Azo, trifenilmetan, antrakınon ve ftalosiyenin
Sülfür	Pamuk ve suni ipek		Azo, trifenilmetan, antrakınon, ftalosiyenin
Vat	Pamuk, suni ipek ve yün	Suda çözünmeyen boyarmadde, sodyumhidrojen sülfid ile indirgenir ve elyafa emdirilip tekrar yükseltgenir	Antrakınon ve indigoid

2.3 Azo Bileşikleri

Azo bileşikleri boyarmaddelerin en önemli sınıflarından birisidir, dünyadaki toplam boyarmadde üretiminin % 50'den daha fazla kısmını oluşturmaktadır. Bunun başlıca sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ❖ Boyama güçlerinin yüksek olması (azo boyarmaddelerin boyama gücü antrakinin boyarmaddelerinin iki katı kadardır),
- ❖ Kolaylıkla sentezlenebilmeleri,
- ❖ Ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebilmeleri,
- ❖ Çok geniş bir renk aralığına sahip olmaları ve haslık özelliklerinin iyi olmasıdır.

Azo boyarmaddeleri en az bir tane, çoğunlukla iki tane olmak üzere aromatik yapı ve azo grubu içermektedir. *cis*- formuna göre *trans*- formunda daha kararlıdır. Her bir azot atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır bağlandığı karbonazot-azot bağı arasında 120° lik açı bulunmaktadır (Çelik, 2007).

2.3.1 Azo Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Günümüzde endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80'inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubu, sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür. Azo grubu $-N=N-$ içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir.

Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri göstererek *cis*- ve *trans*izomerlerine sahip olurlar. Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol

tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan, 1995).

Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun sübstitüent etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammet bağımtısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Zollinger, 1961).

Azo bileşenleri birçok alanda kullanılmaktadır (Townes 1999; Gupta vd. 2007; Wang vd. 2003; Metwally vd., 2004). Bunların başında tekstilde sentetik liflerin boyanmasında kullanımı gelmektedir (Hallas ve Choi 1999a; Hallas ve Choi 1999b; Gharanjig vd. 2008; Harikrishnan ve Menon 2008; Esener ve Uyar 2007; Metwally vd 2008). Ayrıca pigment olarak ve gelişmiş alanlarda, tıpta da yaygınlıkla kullanım alanı bulmaktadır (Zhao ve Hardin 2007; Barragan vd 2007; Singh vd 2007).

Son zamanlarda, bazı pirazollerin nükleosid olmayan HIV-1 ters transkriptaz inhibe edici aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Senga vd 1975; Sing ve Kumar 1990; Kkgzel vd 2000; Dias vd 1994; Lyga vd 1994; Genin vd 2000). Bazı azopirazol türevleri ise kompleks yapılar olarak boyarmadde, biyolojik ve farmakolojik uygulamalarda yer bulmaktadır (Ertan 1999; Khalil vd 2005; Emandi vd 1999; Tsai ve Wang 2005; Kandil vd 2001; Abdellatif 2001).

Azo boyarmaddelerin en önemli özelliklerinden bir tanesi de antimikrobiyal ve antibakteriyel alanlarda kullanılabilirlikleridir. Seferoğlu ve arkadaşları (2007), Abd El-Aal (2004), Thakor ve arkadaşları (2007), heterosiklik bileşenlerden elde ettikleri disazo boyarmaddelerin antibakteriyel ve antimantar özelliği göstermelerinin yanında çok iyi antimikrobiyal özellik gösterdiklerini de saptamışlardır. Karcı ve arkadaşları (2013) ise sentezledikleri bazı piridon temelli dispers disazo boyarmaddelerde antimikrobiyal, antimantar özelliklerine rastlamışlar ve bu boyarmaddelerinden bazılarında ise patojenik organizmalara karşı dayanıklı oldukları gözlemlenmiştir.

Karcı ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu azokaliksaren çalışmasında ise 12 farklı yeni azokaliks[6]aren bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik analiz yöntemleriyle aydınlatılmış, element analizleri yapılmıştır. Bileşiklerin orto-meta-para konumlarındaki eletron çekici ve verici gruplara göre absorpsiyonlarına pH ve çözücünün etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar süstitüe olmayan azokaliks[6]aren ile kıyaslanmıştır. Reaksiyonlardan görüldüğü üzere kompleksleşme mekanizması metal katyon ile azo grup arasındaki etkileşime bağlıdır. Ayrıca kaliks[n]arenlerin konformasyonu ve fonksiyonel grupların iş birliği, iki fazlı ekstraksiyon sistemlerinde önemli rol oynamaktadır. Çalışılan kaliks[n]arenlerdeki hidrojen bağının değişkenliği; yeni çalışılacak olan güncel kaliks[n]arenlerde çok önemli bir yönlendirici olacaktır. Azokaliks[n]arenlerin çok değerli tekstil boyarmaddeleri olduğu söylenilebilir.

Yapılan başka bir azokaliksaren çalışmasında Şener ve arkadaşları (2004a), 6 farklı heterosiklik aminin nitrosil sülfürik asit reaksiyonu ile yeni hetarilazokaliks[4]aren bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu hetarilazokaliks[4]arenlerin DMF ve DMSO çözücülerinin içinde asidik bir bölünme gösterip, aynı anyona parçalandıkları gözlemlenmiştir. Benzer yapıdaki karboksilik aminlere kıyasla bu boyarmaddelerin daha büyük batokromik etkiler gösterdiği fark edilmiştir.

Tilki ve arkadaşları (2005) ise yapmış oldukları çalışmalarında bisazokaliks[4]aren sentezi gerçekleştirmişler ve ekstraksiyon özelliklerini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada absorpsiyon özelliklerine pH ve çözücünün etkisi de incelenmiştir. Gözlemlere göre sentezlenen bu bileşiklerin ekstraksiyon özelliklerinin ağır metal katyonlarında zayıf olduğu fark edilmiştir.

Hetarilazokaliks[6]arenlerin sentezlenmesi ile yapılan bir çalışmada ise Şener ve arkadaşları (2004b), karboksilik amin grubu içeren boyarmaddelere kıyasla kaliks[6]arenlerin absorpsiyon değerlerinde büyük batokromik değerlere kayma olduğunu gözlemlemişlerdir. Azokaliksarenlerin renkleri heterosiklik halkanın doğasına ve süstitüentine göre değişmektedir. Birden fazla diazo ve hetarilazosiklik birimi içeren yeni moleküler dizaynlı azokaliksaren iyonoforlarının azo-enol ve keto-hidrazo formlarında çok yönlü afinite özelliği gösterdiği söylenebilir.

2.3.2 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri

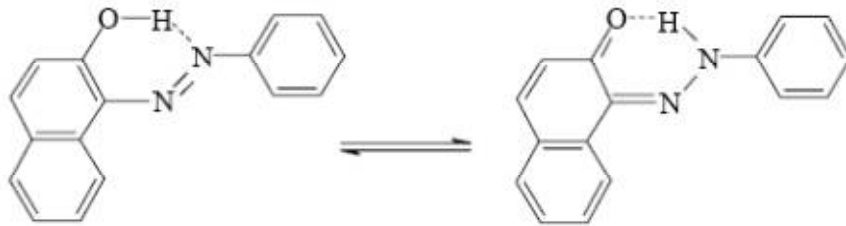
Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Haselbach (1995), azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidinin daha batokromik olduğunu belirtmiştir. Konjuge asidin pKa değeri -2,93 (%20 Etanol+Su+Sülfürik asit içinde) olarak bulunmuştur.

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin'in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern ve Zollinger, 1962).

Azo grubu üzerinde protonlama $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu batokromik kaydırmaktadır. Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır. *o*-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger,1991). Bu sebeple *o*-hidroksiazo bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler.

Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4: 1-fenilazo-2-naftol'ün Tautomerleri

2.3.3 Azo-hidrazon Tautomerisi

Molekül içinde σ bağı göçü ile birbirine dönüşebilen özel yapı izomerlerine tautomeri denir. Tautomerler, enerji düzeyleri birbirine çok yakın olan ve atomların yer değiştirmeleri ile birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. E bir elektrofil, Z bir hetero-atom olmak üzere; E-C-C=Z yapısında olan bir organik bileşikte E elektrofil Z üzerine geçer ve çift bağ C=C arasına kayarsa, C=C-Z-E şeklinde yeni bir yapı oluşur; bunlara birbirinin tautomerleri denir (Karabacak, 2011).

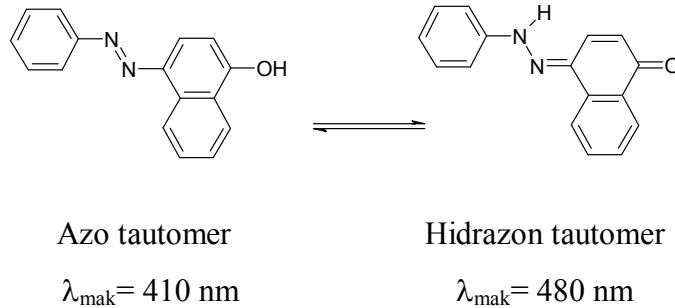
E, büyük çoğunlukla protondur ve proton tautomerliği söz konusudur:

- Proton tautomerliği: H-C-C=Z C=C-Z-H

Z, çift bağ yapabilen bir hetero-atomdur, O, S ve N olabilir.

- O ise keto-enol tautomerliği: H-C-C=O C=C-O-H
- S ise tiyon-tiyol tautomerliği: H-C-C=S C=C-S-H
- N ise imit-enamin tautomerliği: H-C-C=N-H C=C-NH₂

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azohidrazon tautomerlerin haslık özellikleri, boyama güçleri ve renkleri birbirinden farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir(Zollinger, 1961) (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5: 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı

iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov, 1995).

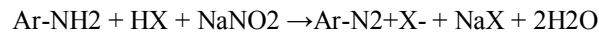
Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşimin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen vd, 1984).

2.3.4 Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşimi başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

2.3.4.1 Diazolama Tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinini oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C'de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur (Şekil 2.6).



(X= Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

Şekil 2. 6: Diazolama tepkimesi

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges tarafından 1958 yılında aydınlatılmıştır.

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

asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozyum kasyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protone nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitröz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Zayıf bazik âminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki âmin çözeltilisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933).

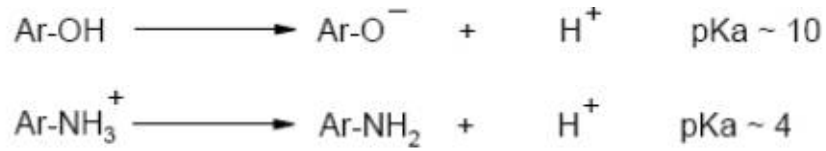
N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarmaddelere ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır. Weaver ve Shuttword (1982) ve Butler (1975) heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmalarını özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır.

6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH'ı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Butler, 1975).

2.3.4.2 Kenetlenme Tepkimeleri

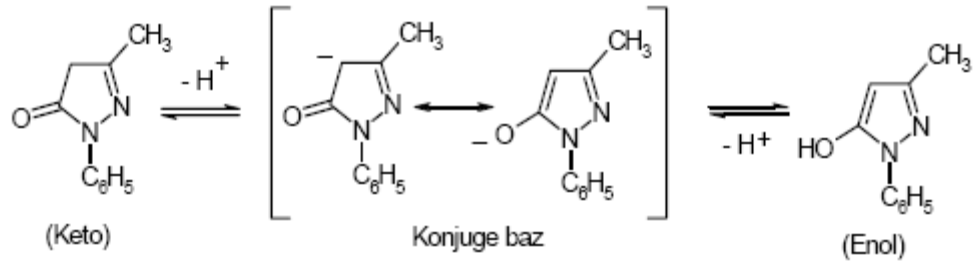
Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan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

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır (Şekil 2.7).



Şekil 2. 7: pH etkisi

Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenilpirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enollerde kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yer değiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Şekil 2.8)(Zollinger, 1961).



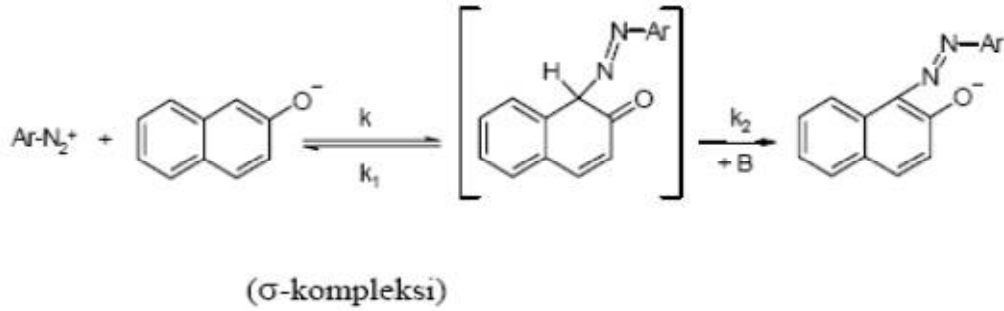
Şekil 2. 8: 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on'un Tautomerleri ve Konjuge Bazları

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir.

Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. Genel olarak bu yer değiştirmeler SN_2 mekanizmaları olarak adlandırılır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur.

Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından 1955 yılında doğrulanmıştır. Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 2.9).

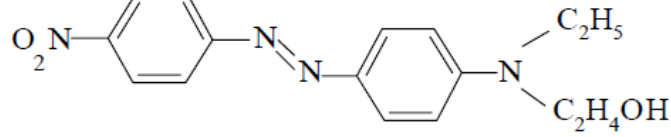


Şekil 2. 9: 2-Naftol'ün Diazonyum Tuzu ile Kenetlenme Tepkimesi

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto vd, 1978). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann, 1986).

2.4 Dispers Azo Boyarmaddeleri

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyafa sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddeler olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarmaddeler, poliester, poliamid, akrilik gibi sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz esterlerine de uygulanabilmektedir. Bugün poliester boyamada sadece dispers boyarmaddeler kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70'inden fazlasını da monoazo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarmaddeleri sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers azo boyarmaddelerinin oranı hızla azalmaktadır. Dispers monoazo boyarmaddeleri, temel kromojen olan azobenzenin her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler (Nuralın 2006). Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10: Dispersol Fast Scarlet B

Dawson (1978a, 1978b), yapmış olduğu çalışmasında dispers boyarmaddelerin gelişimini yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca ilerleyen zamanlarda yapmış olduğu bir diğer çalışmasında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorilerini, boyarmaddenin yapısı ile haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarmaddelerin ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemiştir (Dawson, 1984). Sunwoo ve arkadaşları (1999), Singh ve arkadaşları (2003a, 2003b)ve ayrıca Yen ve Wang (2004c) ise monoazo dispers boyarmaddeler üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir.

2.4.1 Heterosiklik Kenetlenme Bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson 1983, Schwander 1982).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler (Hein ve Pierce 1955; Elnagdi ve Osman 1973). Süstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Süstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan 2000, Ayyangar vd 1986; Schetty 1964; Ramana vd. 1991; Schetty ve Beffa 1967; Yasuda 1967; Hanna vd. 1992).

Bello (1995), diazolanın 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı N-alkilnilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmiştir.

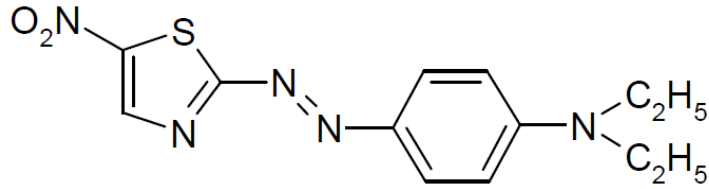
Naik ve Desai (1990), amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşenlerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmişlerdir.

Elnagdi ve arkadaşları (1978), 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir.

Sabnis ve arkadaşları (1990; 1991), bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarmaddeleri poliester üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir.

2.4.2 Heterosiklik Diazo Bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller, 2-aminodiazoller, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütürik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin kullanılmaktadır (Weaver ve Shuttlewort 1982; Dawson 1983; Schwander 1982). Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarlar n sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Şekil 2.11).



Şekil 2. 11: Eastman http Violet 310

5 farklı heterosiklik aminin nitrosil sülfürik asit ile diazolanması ve kenetlenme bileşeni olarak 3-metil-1-(3',5'-dipiperidin-s-triazinil)-5-pirazolon kullanılmasıyla hetarilazopirazolon boyarmaddeleri üretilmiştir. Farklı çözücüler içersinde absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında bu hetarilazopirazolon boyarmaddelerinin DMF ve DMSO'da aynı anyon gruplarını verdiği gözlemlenmiştir. Benzer karboksilik aminlere ve N-fenilpirazolon türevlerine nazaran bu boyarmaddeler daha büyük batokromik etki göstermişlerdir (Karcı 2002).

Piridon ve pirazolon türevlerinden elde edilen başka heterosiklik disazo boyarmaddeler de bazik çözeltilerinin iyonik form gösterdiği fark edilmiştir. Bu bileşiklerdeki elektron dağıtıcı -CH₃ ve -OC₂H₅ gruplarının absorsiyonlarına bakıldığında her çözücünde batokromik kaymalara rastlanmıştır (Karcı ve Karcı , 2008b; Karcı vd, 2009a). Sentezlenen pirazol[5,1-c][1,2,4]triazin bileşiklerinde de benzer etkilere rastlanmış olup, bu boyarmaddelerin biyoloji ve tıp çalışmalarında da kullanılabilirliği önerilmiştir (Karcı ve Karcı , 2008a). Bunların yanında sentezlenen bir başka heterosiklik disazo boyarmaddesi olan 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-H-pirazol bileşiğinde mantara karşı (antifungal) etkili özellik gösterdiğine

rastlanmıştır. Bu bileşiklerin yeni çalışmalarda mantara karşı etkili ilaçlar olarak kullanılabilirliği önerilmiştir (Karcı vd. 2009b).

Nitrosil sülfürik asit kullanılarak diazolama işlemiyle 9 farklı heterosiklik aminden 9 yeni hetarilazokumarin boyarmaddeleri elde edilmiştir (Karcı ve Ertan, 2005a). Yapılan analizler sonucunda elde edilen boyarmaddelerin, boyama sistemindeki polaritenin artmasından kaynaklı solvatokromik etki gösterdiği anlaşılmıştır.

Karcı ve Ertan (2005), nitrosil sülfürik asidin diazolanmasıyla bir diğer bileşik, hetarilazonaftokinon boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Bu bileşikte diazo bileşenindeki elektron dağıtıcı grubun varlığı batokromik kaymalara sebep olmuştur. Farklı yapıdaki çözücülerin etkisi karmaşıktır ve net bir sonuç çizmek mümkün olmasa da boyarmaddenin o andaki tautomerik formundan etkilendiği söylenilebilir. Boya konsantrasyonunun ve sıcaklığın renk tonuna, nüansına etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. Piperidin gibi bir bazın varlığı özellikle tiazol temelli boyarmaddelerde hipsokromik etki oluşturmaktayken, potasyum hidroksit gibi bir baz farklı tarzda etkiler uyandırmıştır.

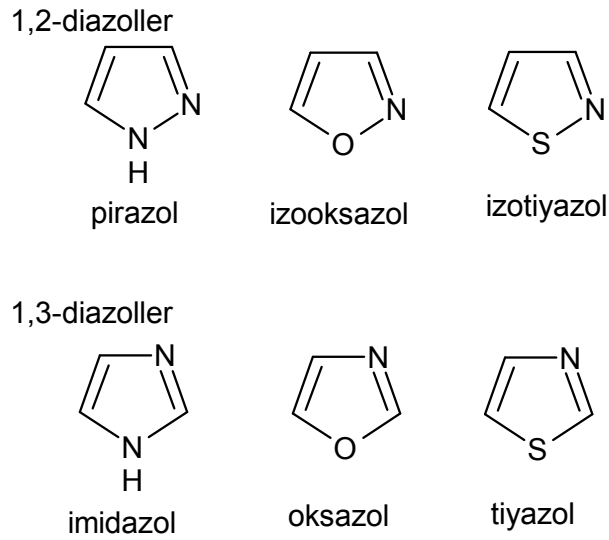
2,4-kinolindiolden türetilerek elde edilen hetarilazo dispers boyarmaddelerinin spektroskopik analizlerinden görüldüğü üzere sentezlenen 9 farklı bileşiğin de aynı tautomerik formda (azo-enol, hidrazon-keto) bulunduğu gözlemlenmiştir (Şener 2006).

Karcı (2005) heterosiklik bileşiklerden yola çıkarak sentezlemiş olduğu yeni disazo boyarmaddelerin analizlerinde diğer birçok azo boyarmaddelerde de görüldüğü üzere batokromik kaymalara rastlamıştır. Sentezlenen bu boyarmaddeler polyester vepolyamid gibi liflerin boyanmasında kullanılan dispers boyarmaddelerdir.

Karcı ve Demirçalı (2007), yapmış oldukları çalışmalarında para süstitüe anilinlerden yola çıkarak bu bileşikleri 3-aminokrotononitril, malononitril, etilsiyanoasetat ve etilasetoasetat bileşiklerine kenetlemiş ve 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-H-pirazol ve 3,5-diamino-4-arilazo-1-H-pirazol bileşikleri ile ayrı ayrı halka kapanmaları neticesinde disazo pirazol[1,5- α]pirimidin bileşiklerini elde etmişlerdir.

2.4.3 Pirazol (1,2-diazol) ve Pirazolon Bileşikleri

Beşli halkada iki hetero-atom bulunan bileşiklere diazoller denir. Bunlar 1,2-diazoller ve 1,3-diazoller olmak üzere iki farklı şekilde olabilirler. Bu bileşiklere azol denmesinin nedeni heteroatomlardan en az birinin azot olmasıdır. 1,2- ve 1,3-konumunda iki azot içeren bileşiklere sırasıyla, pirazol ve imidazol; azotla birlikte oksijen içeren iki atomlulara oksazol ve kükürt içerenlere ise tiyazol denir (Tüzün 1996) (Şekil 2.12).



Şekil 2. 12: Diazoller (Tüzün 1996)

İlk pirazol türevi Knorr tarafından 1883'te elde edildi. 1887'de fenil hidrazin ile etil asetoasetatın reaksiyonu sonucu yeni yapısı 1-fenil-3-metil-5-pirazolon olarak tespit edilen bileşik sentezlendi. Knorr'un antipiretik bileşiklere olan ilgisi onu bu bileşiklerin antipiretik aktivitelerini test etmeye yönlendirmiş, bu sayede antipirini keşfetmiştir. Knorr bu bileşiklere pirazol ismi vererek pirol çekirdeğinde karbonla azotun yer değişiminden oluştuğunu belirtmiştir. Sonrasında özellikle fenil hidrazinden türeyen ve kolaylıkla elde edilebilen birçok pirazol analogu sentezlenmiştir. 1889'da 1H-pirazol-3,4,5-trikarboksilik asitin dekarboksilasyonuna kadar süstitüe olmayan pirazol sentezlenememiştir (Arslan 2008).

Aminopirazol ve pirazol türevleri elde etmenin en yaygın yöntemlerinden birisi ise β -enaminonitriller ve β -ketoesterlerin hidrazin ile kondenzasyonudur (Hanefeld vd 1996; Ho 2005).

Aminoarilazopirazollerin aktif metilen bileşikleri ile reaksiyonlarını inceleyen Karcı ve arkadaşları (2006a), sentezlenen bu bileşiklerin heterosiklik hidroksi-azo ve amino-azo temelli olduklarını ve yüksek polariteleri sebebiyle azo-benzen temelli boyarmaddelere göre daha uzun solvatokromik etki gösterdiklerini söylemişlerdir. Benzer etkiler burada 7-aminopirazol[5,1-c][1,2,4]triazin halkasında görülmüştür.

Boyarmaddelerin absorpsiyon özellikleri çözücülerin dielektrik sabitlerine göre değişmektedir. Absorpsiyon değerleri diğer çözücülere nazaran DMSO ve DMF'de daha batokromik kayma göstermiştir. Süstitüenti $-NO_2$ olan anilin gruplarının absorpsiyon değerinin , $-Cl$, $-OCH_3$ ve $-CH_3$ süstitüe gruplarına göre daha büyük olduğu görülmüştür.

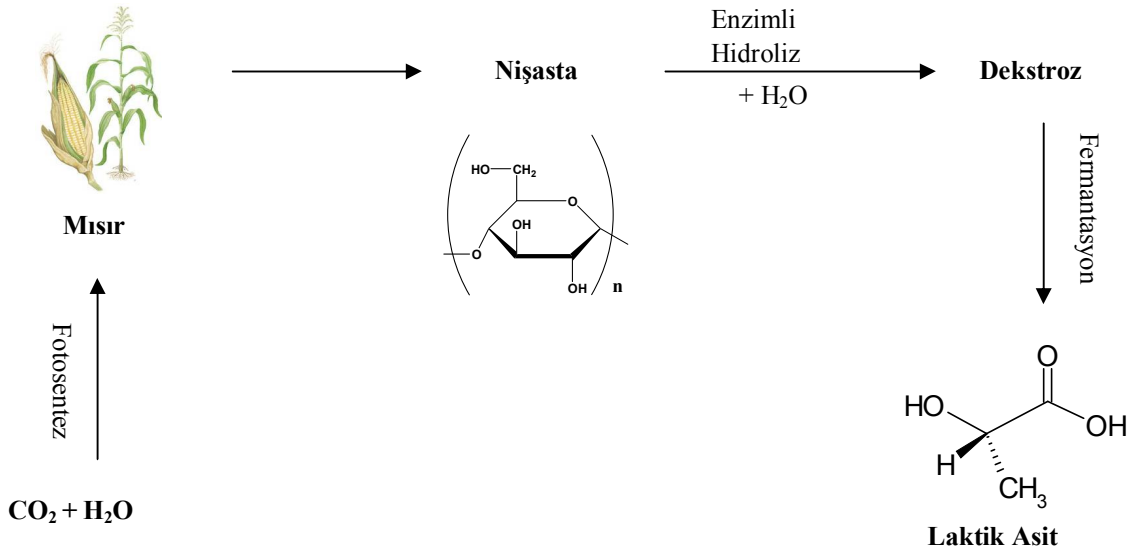
Tiyofenden yola çıkılarak sentezlenen bis-heterosiklik monoazo boyarmaddelerinde de diğer çoğu azo boyarmaddesinde olduğu gibi absorpsiyon eğrilerinde batokromik kaymalar gözlemlenmiştir (Karcı ve Karcı, 2012).

Hallas ve Choi (1999), 2-aminotiyofen ve 2-aminotiyazolden yola çıkarak azo boyarmadde sentezlemelerinin yanında, Hallas ve Towns (1996a-1996b), Fu ve Wang (2008), Abd-El-Aziz ve Afifi (2006), Yen ve Wang (2004a-2004b) Bhatti ve Seshadri (2004) tiyofen bileşikleri üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır. Bunların yanı sıra Emandi ve arkadaşları (1999), Tsai ve Wang (2007), Ho (2005), Panea ve arkadaşları (2006, 2007) daha çok pirazol bileşenleri üzerine çalışmışlardır. Song ve arkadaşları (2002), Ertan ve Gürkan (1996) ise piridon bileşenlerinin sentezi ve özellikleri üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir.

Aminobenzimidazol bileşiğinin etilsiyanoasetat ile reaksiyonundan elde edilen fenilazo ve hetarilazo türevi boyarmaddeler de dispers yapıda olup sentetik elyaf boyamacığında kullanılmaktadır (Karcı vd 2006b; Karcı ve Demirçalı 2006). Sentetik liflerin boyanmasında kullanılan dispers boyarmaddeleri Karcı ve Karcı (2008c) barbitürik asitten yola çıkarak elde etmişlerdir. Çıkan sonuçlarda bu boyarmaddelerin katı haldeyken üç keto formunda, çözücü içerisinde ise azo-enol formunda bulunduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmada bu bileşiklerin azo-kompleks boyarmaddelerin sentezinde ligand olarak kullanılabilirliği önerilmiştir(Karcı ve Karcı, 2008c; Karcı vd.,2009).

yol, laktidin sentezi ve PLA polimerinin üretilmesi için çözügen kullanımının yerine eriyikten çekilerek üretilmeyi tercih etmektedir. (Drumright vd 2000; Blackburn 2005; Gruber ve Brien 2002). Bu yöntemde birinci yönteme nazaran hem daha yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmekte, hem de pahalı ve çevresel açıdan dost olmayan çözücülerin kullanımı engellenmektedir.

PLA'nın kullanım alanlarına bakıldığında medikal alanda (tıbbi implantlar, dikiş iplikleri vb.), eczacılıkta (ilaç kapsülü vb.), paketlenmede (folyolarda), plastik sanayinde (kutu, bardak, şişe, plastik çatal, kaşık, tabak vb.), ev tekstilinde (perdelerde, döşemelik kumaşlarda, yatak örtülerinde vb.), doldurma elyafları olarak (yastıklarda, yataklarda, yorganlarda), elbise ve kıyafetlerde (spor yaparken kullanılan giysilerde, gömlelerde, iç çamaşırlarında, moda uygun giyim eşyalarında) ve dokusuz yüzey alanlarında (tarımsal kullanımda, jeotekstillerde, hijyenik ürünlerde ve ıslak mendillerde) uygulamalarına rastlanmaktadır (Hagen 2000).



Şekil 2. 14: Yenilenebilir bir kaynak olan mısırdan Laktik Asit üretimi

Polilaktik asit elyafının mekanik özellikleri büyük ölçüde polietilen tereftalat (PET) elyafının özellikleriyle benzer kabul edilir (Sawyer 2003; Dugan 2000; Drumright vd 2000). PLA lifinin kristalinite derecesi ve polimerin moleküler ağırlığı büyük oranda onun mekanik özelliklerini etkilemektedir (Sönergard ve Stolt 2002; Tsuji ve Ikada 1995). PLA'in camlaşma noktası 55-65 °C, erime noktasında 130-175 °C civarındadır (Blackburn 2005; Dartee vd 2001). Bu sebeptendir ki ütüleme

sıcaklığına ve ısı işlemlerdeki sıcaklığa dikkat etmek gerekir. PLA lifinin yüksek boyut stabilitesi ve yüksek esneklik göstermesi gibi özellikleri, PLA'in avantajlarından bazılarıdır (Gunduz vd 2004; Auras vd 2002). Bütün bunlara ek olarak PLA, diğer birçok sentetik liften daha iyi UV dayanımı göstermektedir (Sawyer 2003). Ayrıca PLA, poliester lifine oranla daha hidrofildir ve daha düşük tutuşabilirlik ve daha az duman oluşumuna sahiptir (Blackburn 2005; Auras vd 2002). PLA lifinin düşük kırılma indisi sayesinde boyamalarda PET'e göre daha koyu tonlar elde edilebilmektedir (Dugan 2000). En önemli özelliklerinden biri de PLA lifinin iyi nem yönetimi ve konfor özellikleri sergilemesidir (Blackburn 2005). Bu durum özellikle spor kıyafetleri, iç çamaşırı, yatak çarşafı ve yastık kılıfı üretimlerinde önemlidir. PLA nemin vücuttan çok çabuk atılmasını sağlar. PLA lifleri mikrobik besin kaynağı sağlamaz ve bakteriyel üremeyi sürdürmez (Blackburn 2005). PLA lifli kumaş, PET lifli lumaşa göre daha düşük seviyede kötü kokuyu muhafaza etme özelliği sergilemektedir. Kuru temizleme çözümlerinden etkilenmez. PLA, PET ile karşılaştırıldığında, alkalilere karşı daha hassastır (Dugan 2000). Daha sonraki yaş işlemlerde, bu hassasiyetten dolayı lifin boyama ve bitim işlemlerine gerekli özen gösterilmezse lifte mukavemet kaybı gözlemlenebilir.

Boyama ve bitim işlemleri konusunda PLA elyafı diğer sentetik liflerle ortak birçok özellik göstermektedir. Diğer sentetik elyaflardaki gibi yüksek sıcaklık ve basınç altında boyanabilmesinin yanı sıra, suda çözünen boyarmaddelere karşı afiniteleri düşüktür (Sawada 2007). PLA, PET lifine benzer koşullarda dispers boyarmaddelerle boyanabilmektedir (Lunt ve Bone 2000). Aynı boyama koşullarında dispers azo boyarmaddeleri ile boyanan PET ve PLA liflerinden, PLA liflerinin daha koyu ve parlak renk tonları sergilemektedir (Suesat vd 2011). Ancak yüksek sıcaklık ve alkalilere karşı olan hassasiyetleri sebebiyle işlem sıcaklığı PET liflerinden daha düşük olmalı ve kuvvetli alkalilerden etkilenme oranını en aza indirmek ve hidrolizi minimize etmek amacıyla bütün yaş işlem aşamaları boyunca pH 4 ile 7 arasında olmalıdır (Phillips vd 2004; Kameoka vd 1997; Lunt ve Bone 2001). Bu sebeple DyStar tarafından önerilen boyama şartları pH'ın 4,5-5 değerinde, 110-115 °C'de 15-30 dakikadır (DyStar Ingeo™ 2003; DyStar Ingeo™ 2004). Hidrolizden kaynaklanan mukavemet kayıplarını en aza indirmek amacıyla da maksimum sıcaklıktaki boyama zamanı mümkün olduğunda kısa tutulmalıdır. Koyu renk tonlarındaki maksimum renk skalasını elde etmek için PLA kumaşı 115 °C'de 30

dakikada boyanabilir (Yang ve Huda 2003a; 2003b). Boyama sonrası renk haslıklarını iyileştirmek için yapılan lif yüzeyinde kalan dispers boyarmaddeleri uzaklaştırmak için 2 g/l sodyum ditionit ve 2 g/l sodyum karbonat (Na₂CO₃) kullanarak 60 °C' de 15 dakika bazik redüktif işlem tavsiye edilmektedir (Avinç vd 2006; Avinç ve Khoddami 2010).

Liflerin renk mukavemeti, boya dağılımı ve boyanın yapısal özelliği boyama işlemi için çok önemli parametrelerdir. Boyarmaddenin lif tarafından alınması ne kadar fazla olursa, farklı partilerdeki boyamalarda aynı renk tonlarının tekrar edilebilirlikleri optimizasyonu o kadar kolay sağlanır ve neticede atık boya miktarları ve maliyetlerde düşer (Blackburn 2005, Scheyer ve Chiweshe 1999).

Farklı özellikteki elyafların boyanmasında kullanılacak boyarmaddenin seçimi için birçok faktörün denge içinde olup istenilen seviyelerde olması gerekmektedir. Kısaca bu faktörler; boya alımı seviyeleri, renk değerleri, haslık dereceleri, tekrar edilebilirlik, renk düzgünlüğü gibi parametrelerdir (Lunt ve Bone 2000). Scheyer ve Chiweshe (1999), yapmış oldukları çalışmada seçmiş oldukları ticari dispers boyar maddeler ile PLA'ı 100 °C'de %2 owf konsantrasyonunda boyamışlardır. Araştırılmış olan 9 dispers boyarmaddeden yedisinin %80'in altında boya alımı gösterdikleri görülmüştür. 9 farklı boyarmaddenin farklı renk tonlarında PLA'ye uygulanması Lunt ve Bone (2000) tarafından çalışılmıştır. PLA liflerinin boya alım değerleri PET liflerine nazaran daha düşük ya da eşittir. Karst ve Yang (2005) ise elyafların boya alım değerleri ile doğrudan alakalı olan bir eşitlik geliştirmişlerdir. Moleküllerin çözünürlük parametresinin hesaplandığı bu eşitlikte elyaf ile boyarmadde arasındaki yakın olan çözünürlük parametrelerinin sonucunda boya alımı değerleri de yüksek çıkmaktadır. Her ne kadar elyaf ile boyarmaddenin çözünürlük parametreleri birbirinden farklı olsaydı da elyafların boyarmaddeyi alım yüzdesi düşmektedir (Karst ve arkadaşları (2007)).

Sınırlı sayıdaki ticari dispers boyalar, uygun boyama şartlarında PLA' da iyi boya alımı göstermektedir (Negulescu ve Lowe 2001; Scheyer ve Chiweshe 2001; Dugan 2000; Nakamura vd 2001). Özellikle sübstitüe grubunda brom ve klor bulunduran boyarmaddelerin PLA elyafı ile düşük etkileşim gösterdiği ve boya alımının düşük olduğu görülmüştür (Karst ve arkadaşları (2007)). Yapılmış olan

araştırmalar gösterdiği üzere karbonil grubu içeren dispers boyalardan ve antrakinon boyalardan sakınılmalıdır (Lunt ve Bone 2000; Lunt ve Bone 2001).

Tekstilde bir kıyafet seçiminde rengi önemli rol oynamaktadır. Matsui ve Kondo'nun (1996) belirttiği üzere PLA'daki renk değerleri PET liflerine nazaran daha çeşitli tonlarda, hipsokromik (kısa dalga boyunda maksimum absorpsiyon) ve parlaktır. Ayrıca PLA elyafının kırılma indeksinin PET liflerine göre daha düşük olması, daha koyu ve parlak renk eldesi avantajı sağlamaktadır. Choi ve Seo (2006) ve Choi ve arkadaşları (2007) ise yapmış oldukları çalışmalarda PLA ve PET elyaflarının boyamalarını karşılaştırmışlardır. Gözlenen odur ki, PLA elyafının daha yüksek L^* ve C^* değerleri gösterdiğini saptanmıştır.

Dispers Boyarmaddeler ile aynı boyama koşullarında PET ve PLA liflerini boyayan Yang ve Huda (2003a), bu boyarmadde grubunun liflerde daha düşük yıkama ve sürtme haslıklarına sebep olduğunu belirtmişlerdir. Choi and Seo (2006) ise her bir PLA boyamasında (%4 o.w.f.'de) yaş haslıkların PET ile aynı ya da bir derece daha düşük çıktığını göstermiştir. Bunun yanında, Scheyer ve Chiweshe (1999), PLA'da kullanılan dispers boyaların yıkama haslıklarının kabul edilebilir düzeyde olduğunu iddia etmişlerdir. Yang ve Huda (2003b) ise PLA ve PET lifleri arasında görülen ışık haslığı farklılığının yıkama ve sürtme haslıklarında görülenden daha düşük olduğunu söylemişlerdir.

Elyaf ile boyarmadde arasında gerçekleşen düşük boya alımı, yüksek boya maliyeti ve atık içersinde yüksek renk konsantrasyonuna sebep olmaktadır (Bach 2006). Bunun yanısıra yüksek boya alımı ise yüksek haslığın yanında boyanın elyafa karşı afinitesinin yüksek olduğunun bir göstergesidir (Karst vd 2007).

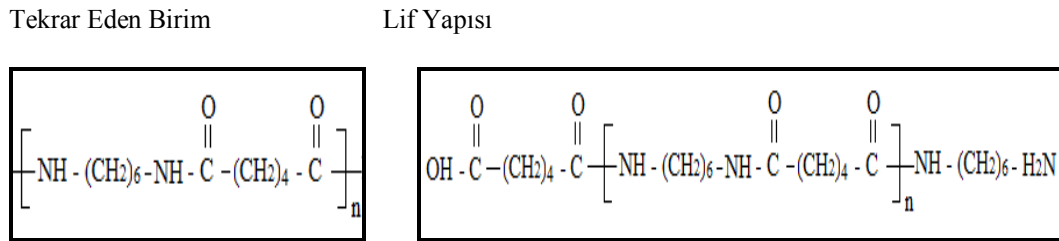
2.5.2 Polietilen tereftalat (PET) lifi

Dünyadaki elyaf üretiminin %40'lık bölümünü başta PET olmak üzere poliester grubu elyaflar oluşturmaktadır (Blackburn 2005). Tekstil sanayinde de poliester giderek artan bir kullanıma sahiptir. nemli zellikleri ve diğer liflerle kolay karıştırılabilirliği vesilesiyle sentetik lifler içersinde en yaygın kullanım alanına sahip olan poliester grubu elyaflardır (Ludewig 1971). Poliester lifleri

dokuma ve örme kumaşlarda ev tekstili, spor ve üst giysiler olmak üzere fonksiyonel tekstillerde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Ingamells 1993). İyi mekanik özellikler göstermesi, aşınmaya, ultraviyole ışınlarına, çözücülere ve ışığa karşı dayanımının yüksek olması, yüksek boyutsal stabilite göstermesi ve buruşma, kırışma dayanımının yüksek olması sebebiyle poliester grubu lifler içerisinde PET lifleri en önemli role sahiptir. PET lifleri hidrofobiktir ve %65 bağıl nemde, 25 °C’de %0.2 - 0.4 arasında standart nem alır (Hawkyard 2004, Auras vd 2002).

2.5.3 Poliamid 6.6 lifleri

Poliamid (Nylon) (PA) lifleri ilk ticari sentetik lif olma özelliği göstermektedir. 1930’lu yıllarda Du Pont firması tarafından üretilmiştir. Poliamid 6.6 (PA 6.6) lifleri adipik asit ile heksametildiamin moleküllerinden oluşmuştur. Her iki molekül de 6 karbon atomu içermektedir. Bu iki molekül, 6+6 karbon atomuna sahip tekrar eden birimler oluşturmak için birleştirilmektedirler, bu nedenle polimer Poliamid 6.6 olarak adlandırılmaktadır. Poliamid 6.6 liflerinin kimyasal yapısı şekil 2.15 ‘de gösterilmektedir.



Şekil 2. 15: Poliamid 6.6’nın tekrar eden birimi ve lif yapısı

PA 6.6’nın erime ve camlaşma sıcaklıkları ile ilgili olarak literatürde çeşitli değerler verilmektedir. PA 6.6’nın erime sıcaklığı (T_m) literatürdeki farklı kaynaklarda 250°C ile 295°C aralığında olduğu görülmektedir (Mcintyre 2000; Ay 2007; Lewin ve Pearce 1998; Waring ve Hollas 2013; Dawson 1978a; Weaver ve Shuttleworth 1982). PA 6.6’nın sahip olduğu camlaşma sıcaklığı (T_g) ise 40-55°C aralığındadır. PA 6.6’nın yoğunluk değeri ile de literatürde çeşitli değerler bulunmaktadır. Yoğunluk değerleri literatürde 1,14 g/cm³ (Dawson 1978b) ve 1,13-

1,15 g/cm³ aralığında (Deveci 2008) verilmiştir. PA 6.6 liflerine ait nem geri kazanımı değeri ise % 3,5-4 aralığındadır (Levin ve Pearce 1985).

Poliamid 6.6 lifleri yüksek çekme dayanımına, aşınma direncine ve çok iyi elastiki özelliklere sahiptirler. Lifler aynı zamanda, havaya, bazlara ve ağartma maddelerine karşı da dirençlidirler(Lewin ve Pearce 1998). Poliamid 6.6 liflerindeki amid gruplarının asidik koşullarda kolayca hidrolize olabilmeleri yüzünden asitler poliamid 6.6 liflerini alkalilerden daha fazla etkilemektedirler (Yurdakul ve Atav 2006).

Yüksek sıcaklıklardan önemli derecede etkilenen PA 6.6 liflerinde 100°C'nin üstündeki sıcaklıklarda mukavet kaybı ve kopma uzaması düşmesi görülmekteyken, uzun süre güneş ışığına veya diğer UV kaynaklarına maruz kaldıklarında ise lif özelliğinde bozulmalar görülmektedir (Rivlin 1992).

Poliamid lifleri hidrofob yapıları sebebiyle dispers boyarmaddelerle diğer sentetik liflerin boyandığı prosedürlerde boyanabilmektedir (Gohl ve Viensky 1983; Mcintyre 2000).

Elçin ve arkadaşları (2013) sentezledikleri kaliks[4]aren türevi azo boyarmaddeler ile yün ve naylon kumaşlarını boyamışlar, haslık özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada sentezlenen boyarmaddeler ile boyanan bu kumaşların yıkama, ter, sürtme, su ve klorlu su haslıklarının sonuçları test edilmiş olup, değerler mükemmel derecede iyi çıkmıştır.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentezlerde kullanılan anilin, *o*-, *m*-, *p*-nitroanilin, *o*-, *m*-, *p*-kloranilin, *o*-, *m*-, *p*-anisidin, *o*-, *m*-, *p*-toluidin, hidroklorik asit, asetik asit, *N,N*-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, fenilhidrazin, NaNO₂ ve CH₃COONa, MERCK firmasından temin edildi. Etanol ise Emir Kimya firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıkta olup, saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2 Materyal

Yapılan deneylerde %100 PLA, PET ve Poliamid 6.6 (PA 6.6) liflerinden süprem örgü yapısında örülmüş kumaşlar kullanılmıştır. Kumaşların özellikleri aşağıda verilmiştir:

PLA kumaşı: %100 PLA, 30/1 Ne şapel iplikten, süprem örme.

PET kumaşı: %100 PET, 30/1 Ne şapel iplikten, süprem örme.

Poliamid 6.6 (PA 6.6) kumaşı: %100 Naylon 6.6, filament (78 dtex/68 filament/2 kat) iplikten, süprem örme.

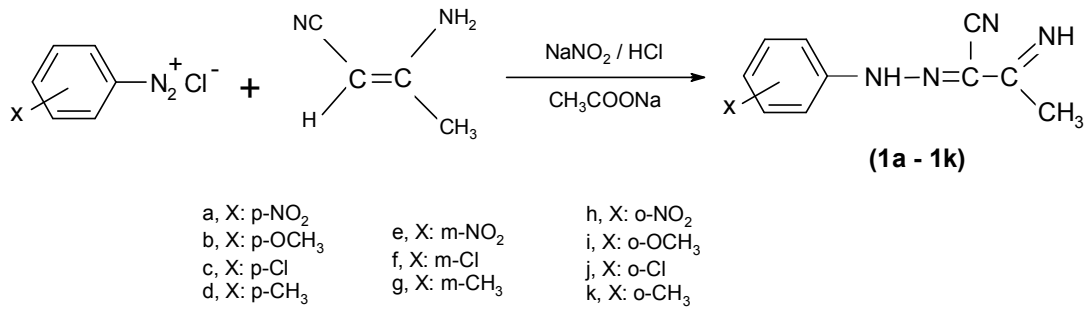
3.1.3 Kullanılan Cihazlar

- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.

- Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- FT-IR spektrumları Perkin Elmer - Spektrum Two spektrofotometresi ile alındı.
- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.
- Boyarmaddelerin molar hacimleri ve molekül ağırlıkları ACD/Chemsketch 12 yazılım programında hesaplandı.
- Kumaşların ön yıkama ve ard işlemleri laboratuvar tipi çamaşır makinesinde yapıldı.
- Kumaşların boyama işlemi ATAÇ lab-dye HT boyama makinasında yapıldı.
- Kumaşların boya alımı değerleri Perkin Elmer UV Lambda 25 Spektrofotometresinde belirlendi.
- Boyanmış ve redüktif işlemde geçmiş kumaşların renk ölçümleri Datacolor 600 model spektrofotometrede standard ışık D65, 10° standard gözlemci koşullarında yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların yıkama haslığı (renk kirletme ve renk değişimi tayini) ISO 105: PLA ve PET için C06/B2S, 50°C'de ve Poliamid 6.6 için C06/A2S, 40°C'de, SDL ATLAS M228 Rotawash makinesinde yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların terleme haslıkları (asidik ve bazik) ISO 105 - E04 standardına göre yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların sürtme haslığı (yaş ve kuru) ISO 105: X12 standardına göre crockmetre cihazında manuel olarak yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların süblimasyon haslığı (kirletme ve renk değişimi) ISO 105-P01 standardına göre SDL Scorch Tester M247B cihazında yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların ışık haslığı ISO 105-B02 standardına göre Pro White Solar Box cihazında yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların su haslığı ISO 105-E01 standardına göre yapıldı.
- PLA, PET VE PA 6.6 lifli kumaşların deniz suyu haslığı ISO 105-E02 standardına göre yapıldı.

3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminobütironitril (1a-1k) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen 1a-1k bileşikleri Elnagdi ve arkadaşlarının (1976) rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre hazırlanmıştır. Organik kimya laboratuvarında bulunan kimyasal maddeler ile 11 adet anilin türevi, NaNO₂ ve HCl li ortamda diazolanmış, oluşturulan diazonyum tuzları 3-aminokrotononitril'in bazik çözeltisi ile reaksiyona sokularak 11 adet 2-arilhidrazon-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.1).



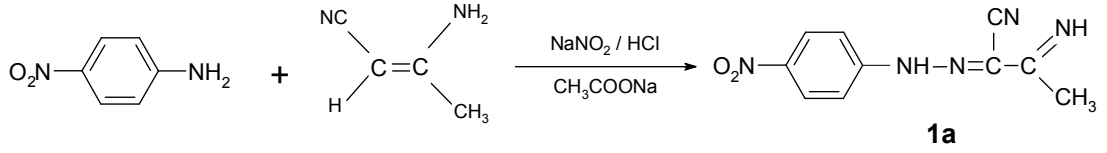
Şekil 3. 1: 1a-1k bileşiklerinin sentez şeması

3.2.1 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1a) bileşiğinin sentezi

2,76 gram (20mmol) 4-nitroanilin üzerine 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO₂'nin sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu.

Başka bir tuz-buz banyosundaki beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril 15 ml etanolde çözüldü, üzerine 10 ml su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH₃COONa katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3-aminokrotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.2).

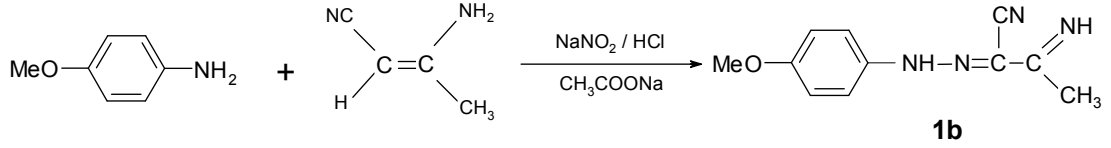
Verim: %79 (3,64 g); **en:** 260-261 °C.



Şekil 3. 2: 1a bileşiğinin sentez şeması

3.2.2 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1b) bileşiğinin sentezi

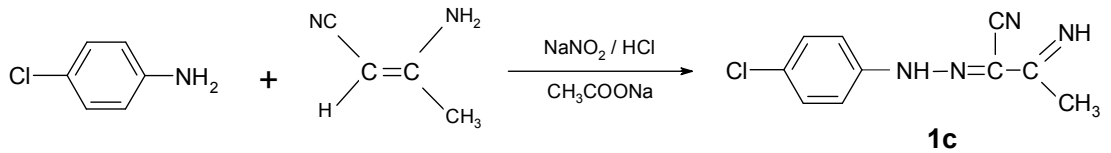
2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı (Şekil 3.3). **Verim:** %69 (2,98 g); **en:** 123–124 °C.



Şekil 3. 3: 1b bileşiğinin sentez şeması

3.2.3 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1c) bileşiğinin sentezi

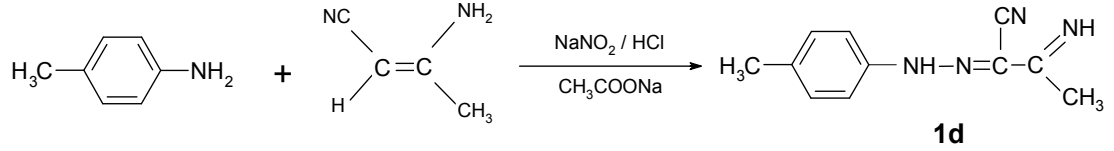
2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.4). **Verim:** %75 (3,30 g); **en:** 217–218 °C.



Şekil 3. 4: 1c bileşiğinin sentez şeması

3.2.4 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1d) bileşiğinin sentezi

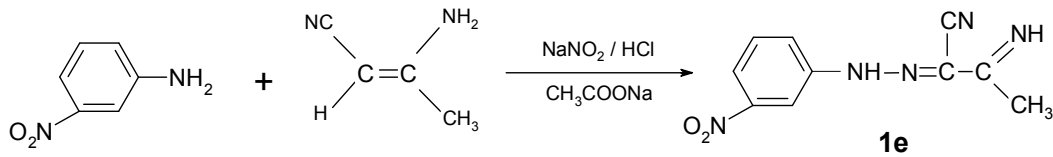
2,14 gram (20 mmol) 4-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.5). **Verim:** %71 (2,84 g); **en:** 170–171 °C.



Şekil 3. 5: 1d bileşiğinin sentez şeması

3.2.5 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1e) bileşiğinin sentezi

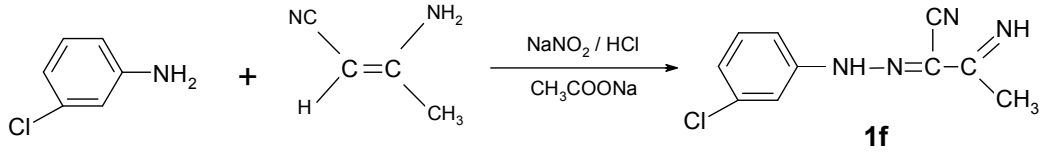
2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.6). **Verim:** %79 (3,64 g); **en:** 260–261 °C.



Şekil 3. 6: 1e bileşiğinin sentez şeması

3.2.6 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1f) bileşiğinin sentezi

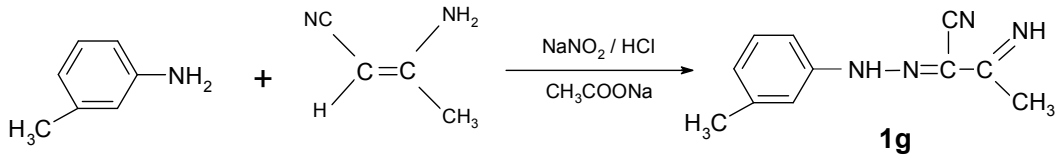
2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.7). **Verim:** %75 (3,30 g); **en:** 217–218 °C.



Şekil 3. 7: 1f bileşiğinin sentez şeması

3.2.7 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1g) bileşiğinin sentezi

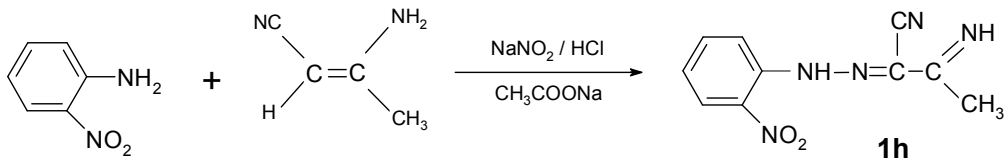
2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.8). **Verim:** %71 (2,84 g); **en:** 170–171 °C.



Şekil 3. 8: 1g bileşiğinin sentez şeması

3.2.8 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1h) bileşiğinin sentezi

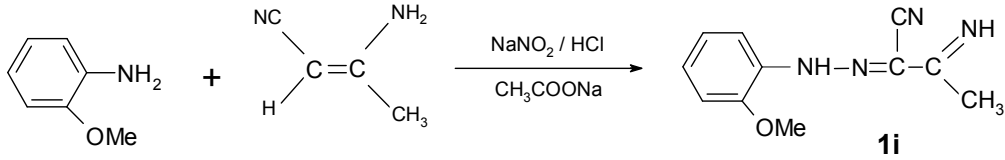
2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.9). **Verim:** %79 (3,64 g); **en:** 260–261 °C.



Şekil 3. 9: 1h bileşiğinin sentez şeması

3.2.9 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1i) bileşiğinin Sentezi

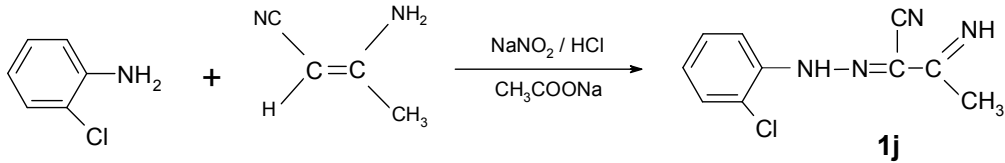
2,46 gram (20 mmol) 2-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı (Şekil 3.10). **Verim:** % 69 (2,98 g); **en:** 123–124 °C.



Şekil 3. 10: 1i bileşiğinin sentez şeması

3.2.10 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1j) bileşiğinin sentezi

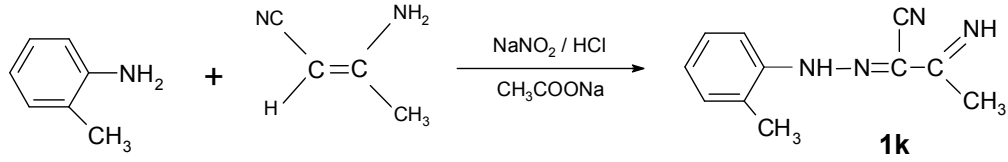
2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.11). **Verim:** %75 (3,30 g); **en:** 217–218 °C.



Şekil 3. 11: 1j bileşiğinin sentez şeması

3.2.11 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1k) bileşiğinin sentezi

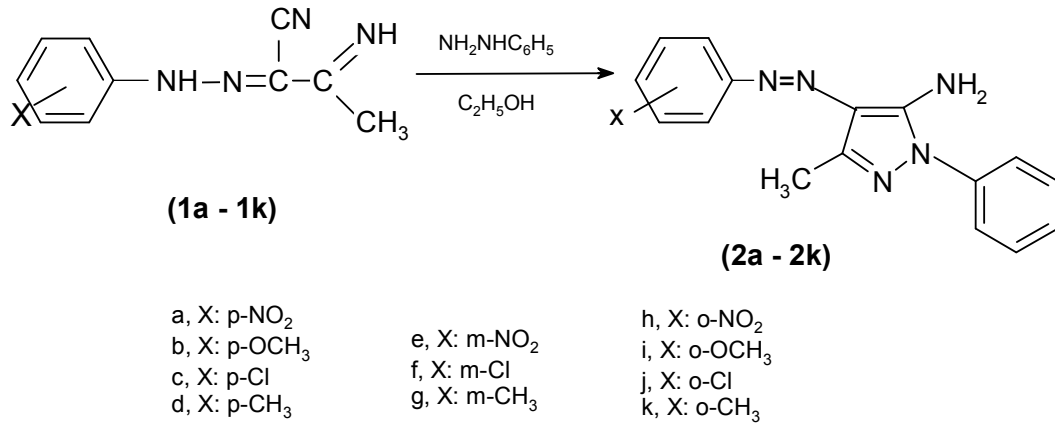
2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.12). **Verim:** %71 (2,84 g); **en:** 170–171 °C.



Şekil 3. 12: 1k bileşiğinin sentez şeması

3.3 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1-Fenilpirazol (2a-2k) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen 2a-2k bileşikleri Karcı (2005) ve Elnagdi ve arkadaşlarının (1976) rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre hazırlanmıştır. Önceki aşamada sentezlenen 1a-1k bileşikleri geri soğutucu altında etanol ve fenilhidrazin ile 4 saat süre ile ısıtılarak 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenilpirazol bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.13).

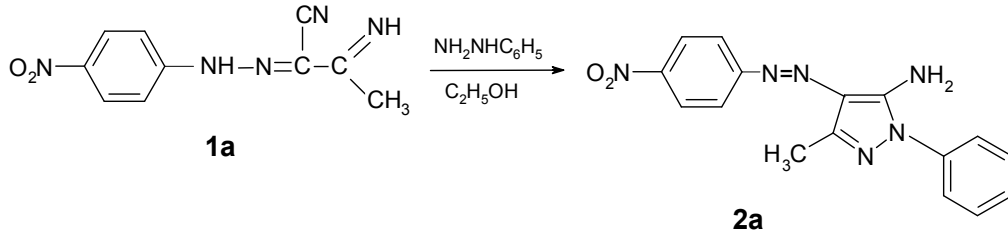


Şekil 3. 13: 2a-2k bileşiklerinin sentez şeması

3.3.1 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2a) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,33 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1a**) bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,934 gram (8,66 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi.

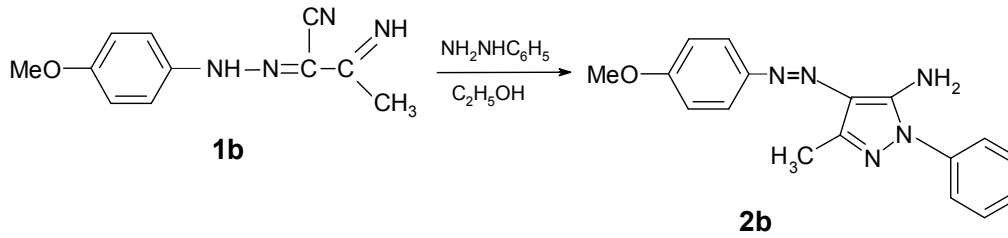
Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.14). **Verim:** %78 (1,08 g); **en:** 211–212 °C.



Şekil 3. 14: 2a bileşiğinin sentez şeması

3.3.2 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2b) bileşiğinin sentezi

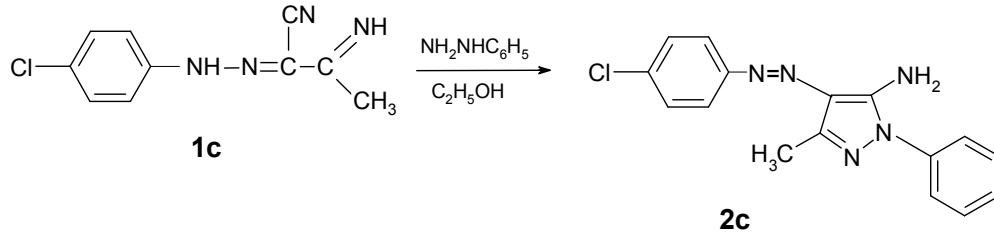
1 gram (4,63 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.15). **Verim:** %69 (0,917 g); **en:** 132–133 °C.



Şekil 3. 15: 2b bileşiğinin sentez şeması

3.3.3 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2c) bileşiğinin sentezi

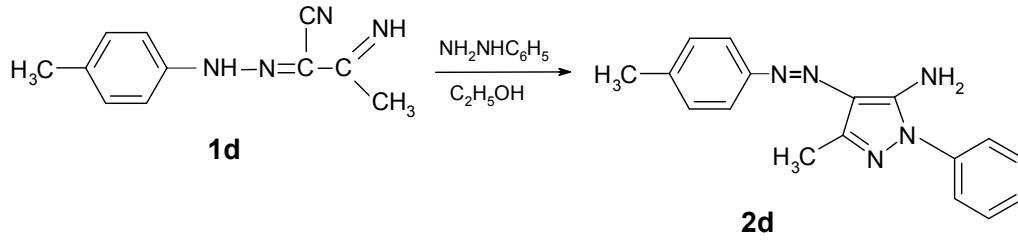
1 gram (4,53 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.16). **Verim:** %75 (1,011 g); **en:** 157-158 °C.



Şekil 3. 16: 2c bileşiğinin sentez şeması

3.3.4 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2d) bileşiğinin sentezi

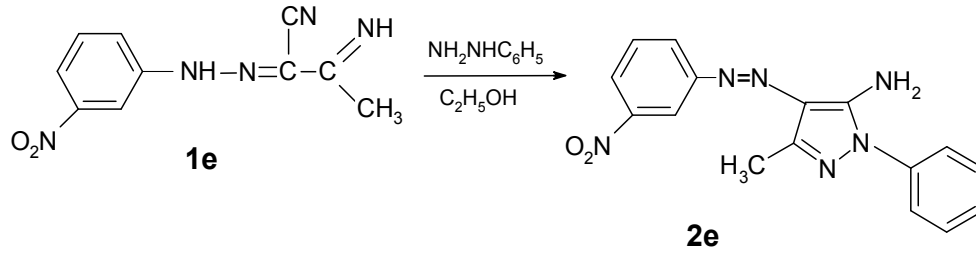
1 gram (5,00 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.17). **Verim:** %70 (0,882 g); **en:** 128–129 °C.



Şekil 3. 17: 2d bileşiğinin sentez şeması

3.3.5 5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2e) bileşiğinin sentezi

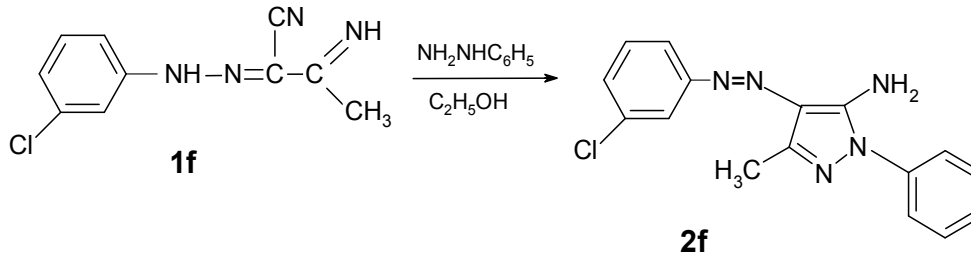
1 gram (4,33 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.18). **Verim:** %78 (1,08 g); **en:** 205–206 °C.



Şekil 3. 18: 2e bileşiğinin sentez şeması

3.3.6 5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2f) bileşiğinin sentezi

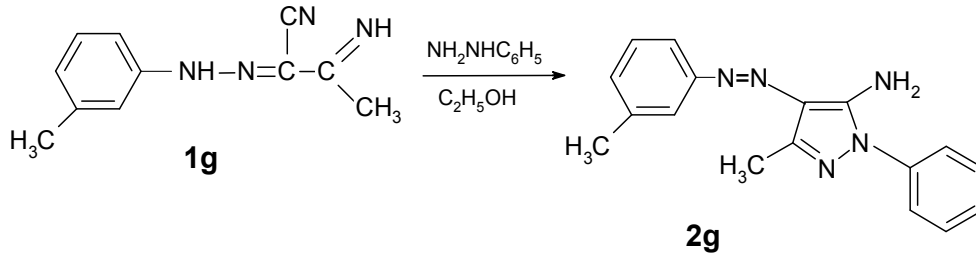
1 gram (4,53 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.19).
Verim: %75 (1,011 g); **en:** 154-155 °C.



Şekil 3. 19: 2f bileşiğinin sentez şeması

3.3.7 5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2g) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,00 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.20).
Verim: %70 (0,882 g); **en:** 150-151 °C.

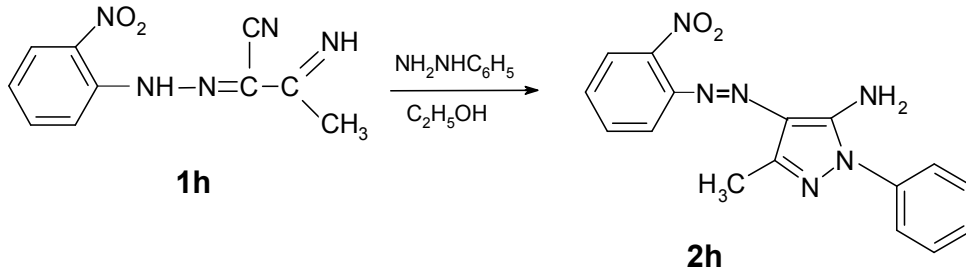


Şekil 3. 20: 2g bileşiğinin sentez şeması

3.3.8 5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2h) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,33 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1h**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.21).

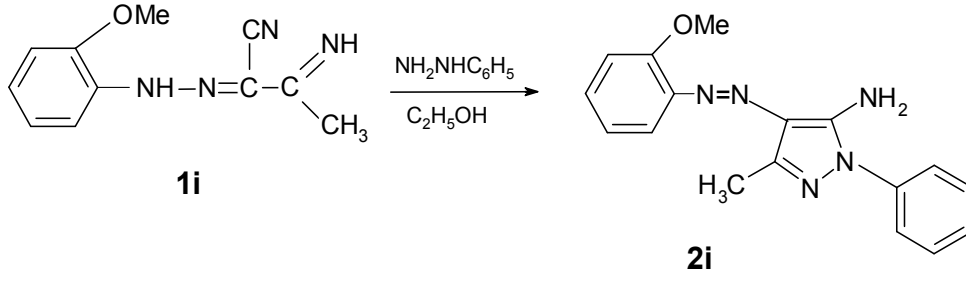
Verim: %78 (1,08 g); **en:** 207–208 °C.



Şekil 3. 21: 2h bileşiğinin sentez şeması

3.3.9 5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2i) bileşiğinin sentezi

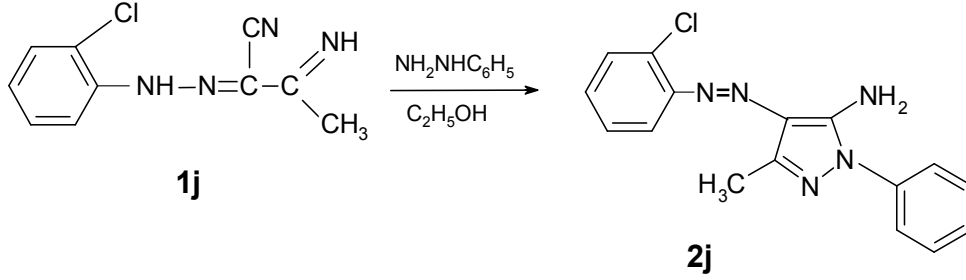
1 gram (4,63 mmol) 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.22). **Verim:** %69 (0,917 g); **en:** 132–133 °C.



Şekil 3. 22: 2i bileşiğinin sentez şeması

3.3.10 5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2j) bileşiğinin sentezi

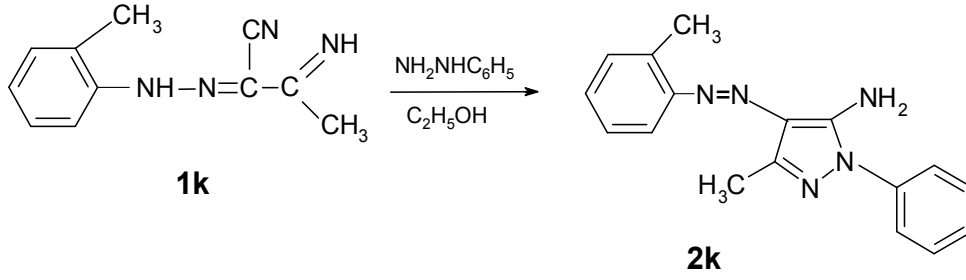
1 gram (4,53 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1j**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.23). **Verim:** %75 (1,011 g); **en:** 147-148 °C.



Şekil 3. 23: 2j bileşiğinin sentez şeması

3.3.11 5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2k) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,00 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (**1k**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.24). **Verim:** %70 (0,882 g); **en:** 119-120 °C

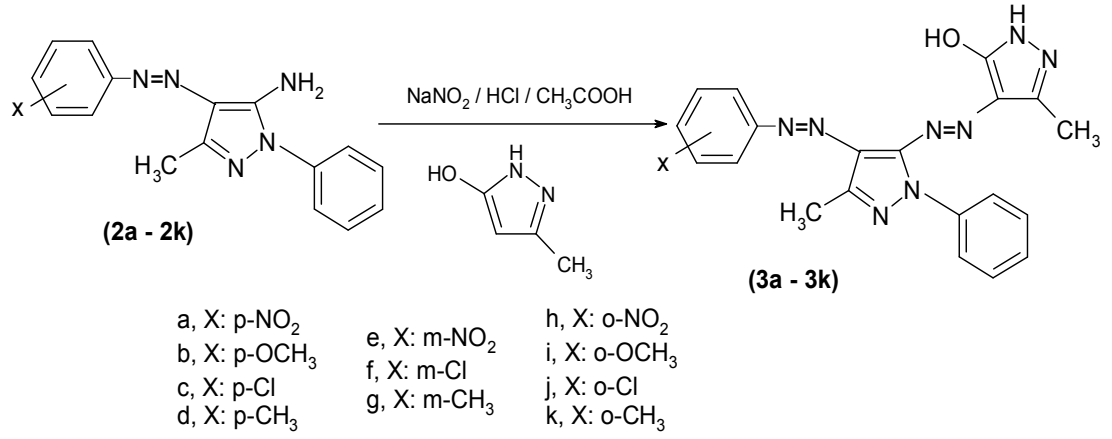


Şekil 3. 24: 2k bileşiğinin sentez şeması

3.4 4-(4'-Arilazo-3'-Metil-1'-Fenilpirazol-5'-ilazo)-5-Hidroksi-3-Metil-1H-Pirazol (3a-3k) Bileşiklerinin Sentezi

5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenilpirazol (0,01 mol) bileşikleri asetik asit içerisinde çözüldü ve üzerine derişik HCl (20 ml, oran 1:1) çözeltisi ilave edildi. Çözelti tuz-buz banyosunda soğumaya bırakıldı (0-5 °C). Bir başka beherde NaNO₂'nin (0,69 g; 0,01 mol) 10 mililitre su içerisinde çözünmesi sağlanarak tuz-buz banyosu içindeki çözeltiliye manyetik olarak karıştırılarak damla damla ilave edildi ve 1 saat süreyle yine tuz-buz banyosunda karıştırmaya devam edilerek diazonyum tuzunun oluşması sağlandı.

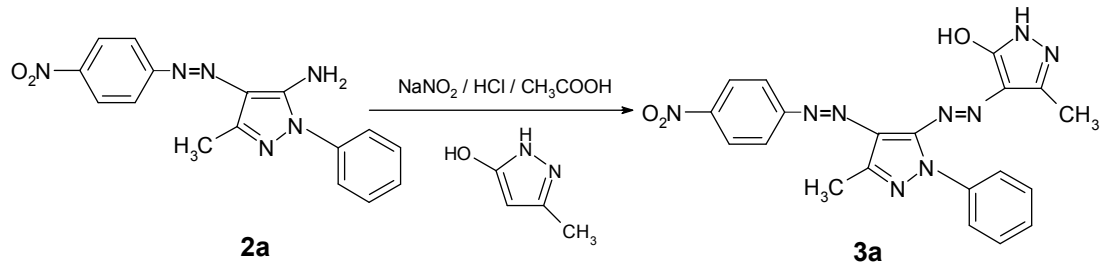
Oluşan diazonyum tuzu çözeltisi tuz-buz banyosu içerisinde karışmakta olan 5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (0,01 mol), KOH (0,56 g; 0,01 mol) ve su (10 ml) çözeltisine damla damla ilave edildi ve çözeltiye katı CH₃COONa ilavesi yardımıyla pH'ın 7-8 aralığında olması sağlandı. Çözelti, sıcaklık 0-5 °C aralığında olacak şekilde 2 saat süresince tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan ürün 50 ml su ile çöktürüldü, yıkandı, kurutuldu ve DMF-H₂O karışımında kristallendirildi (Şekil 3.25).



Şekil 3. 25: 3a-3k bileşiklerinin sentez şeması

3.4.1 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3a) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2a) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3a) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.26). **Renk:** Kırmızı kristaller; **Verim:** %74 (3,19 g); **en:** 210–211 °C.

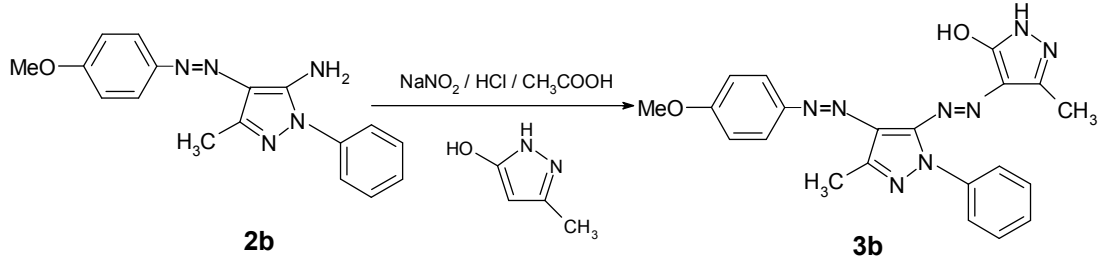


Şekil 3. 26: 3a bileşiğinin sentez şeması

3.4.2 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3b) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-

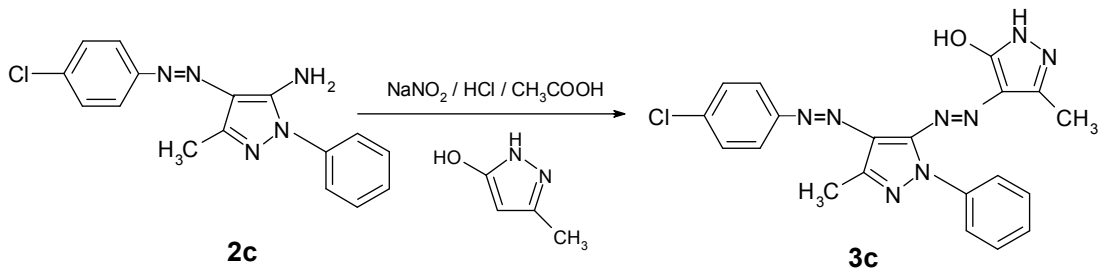
metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.27). **Renk:** Sarı kristaller; **Verim:** %48 (1,99 g); **en:** 96–97 °C (bozundu).



Şekil 3. 27: 3b bileşiğinin sentez şeması

3.4.3 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3c) bileşiğinin sentezi

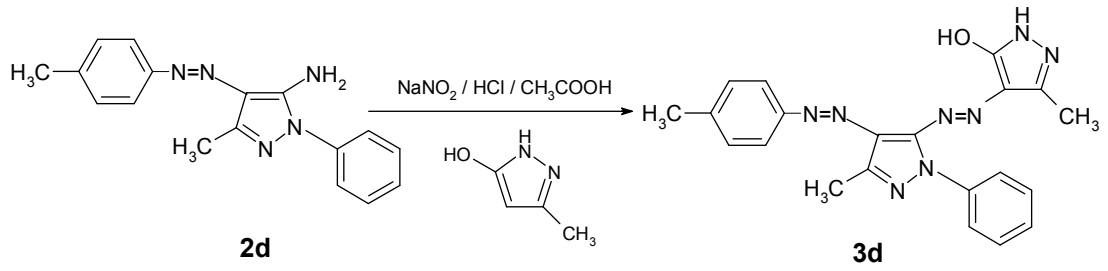
0,01 mol 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3c) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.28). **Renk:** Sarı kristaller; **Verim:** %65 (2,73 g); **en:** 120–121 °C.



Şekil 3. 28: 3c bileşiğinin sentez şeması

3.4.4 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3d) bileşığının sentezi

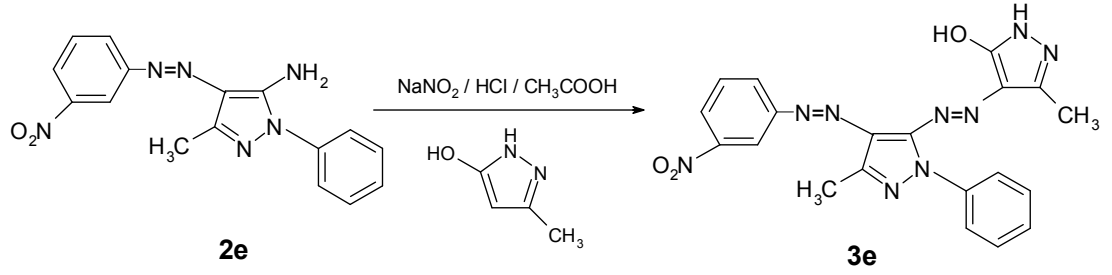
0,01 mol 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2d) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3d) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzöldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.29). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %58 (2,32 g); **en:** 90–91 °C.



Şekil 3. 29: 3d bileşığının sentez şeması

3.4.5 4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3e) bileşığının sentezi

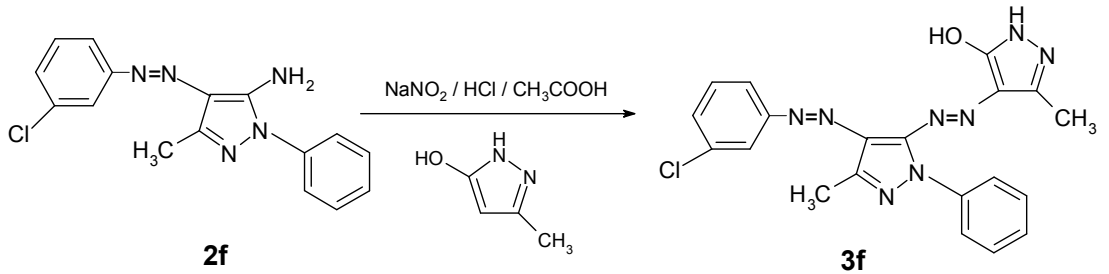
0,01 mol 5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2e) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3e) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzöldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.30). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %68 (2,93 g); **en:** 131–132 °C.



Şekil 3. 30: 3e bileşiğinin sentez şeması

3.4.6 4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3f) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2f) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3f) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.31). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %70 (2,94 g); **en:** 114–115 °C.

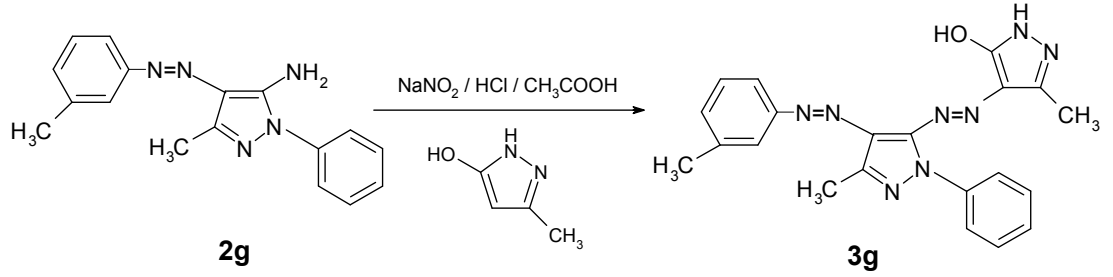


Şekil 3. 31: 3f bileşiğinin sentez şeması

3.4.7 4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3g) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2g) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3g) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından

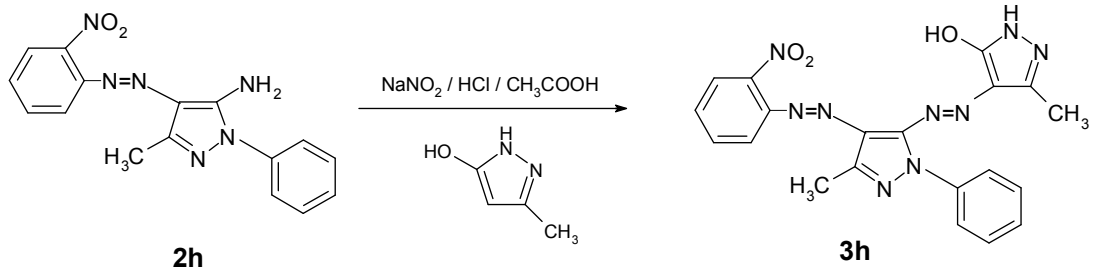
kristallendirildi (Şekil 3.32). **Renk:** Yeşilimsi siyah kristaller; **Verim:** %35 (1,40 g); **en:** 104–105 °C (bozundu).



Şekil 3. 32: 3g bileşiğinin sentez şeması

3.4.8 4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3h) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2h) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3h) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.33). **Renk:** Kırmızı kristaller; **Verim:** %55 (2,37 g); **en:** 200–201 °C.

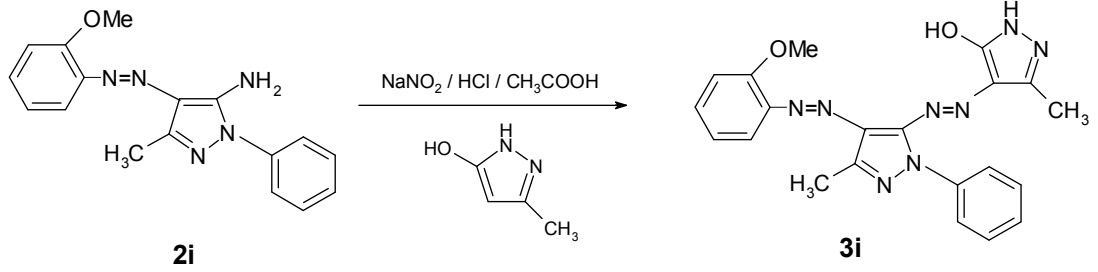


Şekil 3. 33: 3h bileşiğinin sentez şeması

3.4.9 4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3i) bileşiğinin sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'-

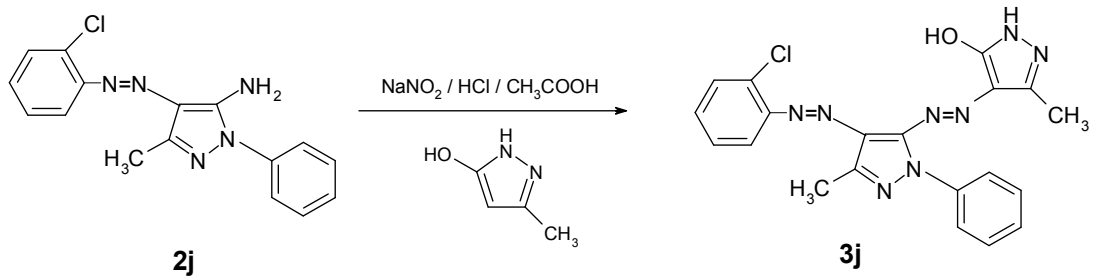
metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3i) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.34). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %36 (1,49 g); **en:** 117–118 °C.



Şekil 3. 34: 3i bileşiğinin sentez şeması

3.4.10 4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3j) bileşiğinin sentezi

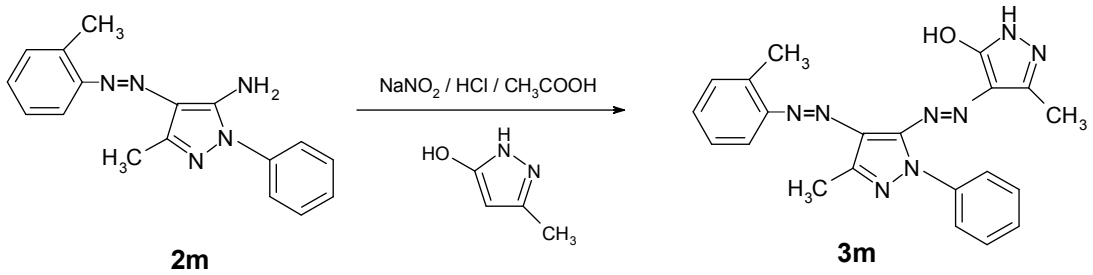
0,01 mol 5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2j) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3j) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.35). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %45 (1,89 g); **en:** 196–197 °C.



Şekil 3. 35: 3j bileşiğinin sentez şeması

3.4.11 4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3k) bileşığının sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2k) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1H-pirazol (3k) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.36). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %32 (1,28 g); **en:** 180–181 °C (bozundu).



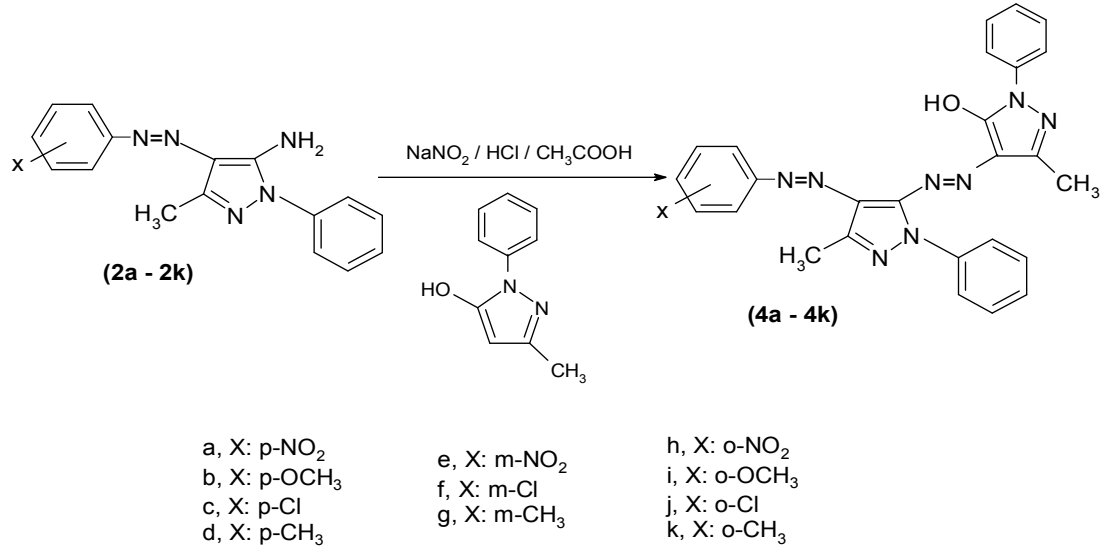
Şekil 3. 36: 3k bileşığının sentez şeması

3.5 4-(4'-Arilazo-3'-Metil-1'-Fenilpirazol-5'-ilazo)-5-Hidroksi-3-Metil-1-Fenilpirazol (4a-4k) Bileşiklerinin Sentezi

5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenilpirazol (0,01 mol) bileşikleri asetik asit içerisinde çözüldü ve üzerine derişik HCl (20 ml, oran 1:1) çözeltisi ilave edildi. Çözelti tuz-buz banyosunda soğumaya bırakıldı (0-5 °C). Bir başka beherde NaNO₂'nin (0,69 g; 0,01 mol) 10 mililitre su içerisinde çözünmesi sağlanarak tuz-buz banyosu içindeki çözeltiye manyetik olarak karıştırılarak damla damla ilave edildi ve 1 saat süreyle yine tuz-buz banyosunda karıştırmaya devam edilerek diazonyum tuzunun oluşması sağlandı.

Oluşan diazonyum tuzu çözeltisi tuz-buz banyosu içerisinde karışmakta olan 5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (0,01 mol), KOH (0,56 g; 0,01 mol) ve su (10 ml) çözeltisine damla damla ilave edildi ve çözeltiye katı CH₃COONa ilavesi yardımıyla pH'ın 7-8 aralığında olması sağlandı. Çözelti, sıcaklık 0-5 °C aralığında olacak şekilde 2 saat süresince tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırıldı. Süre

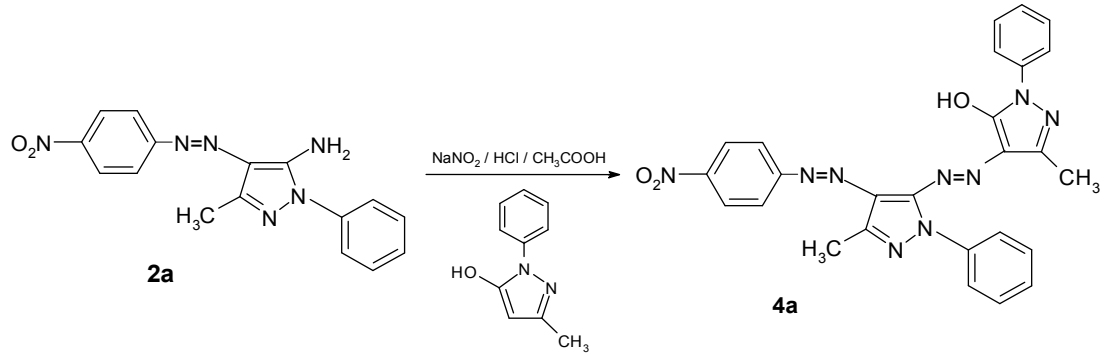
sonunda oluşan ürün 50 ml su ile çöktürüldü, yıkandı, kurutuldu ve DMF-H₂O karışımında kristallendirildi (Şekil 3.37).



Şekil 3. 37: 4a-4k bileşiklerinin sentez şeması

3.5.1 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4a) bileşiğinin sentezi

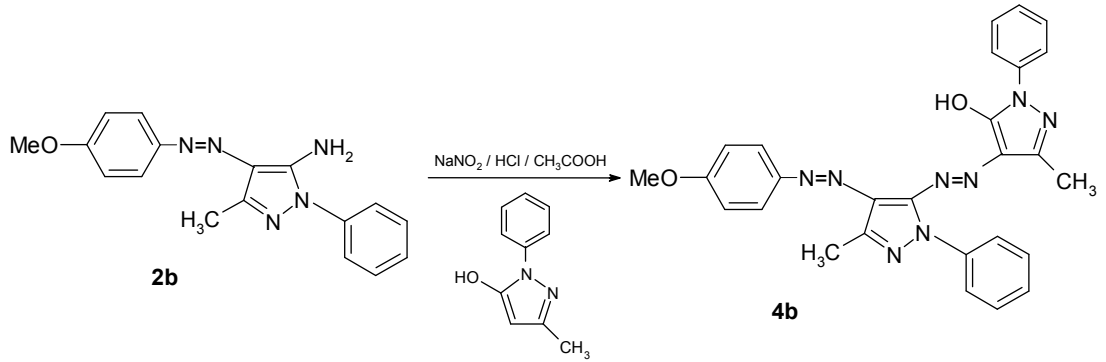
0,01 mol 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2a) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4a) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.38). **Renk:** Kırmızı kristaller; **Verim:** %67 (3,39 g); **en:** 332–333 °C.



Şekil 3. 38: 4a bileşiğinin sentez şeması

3.5.2 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4b) bileşığının sentezi

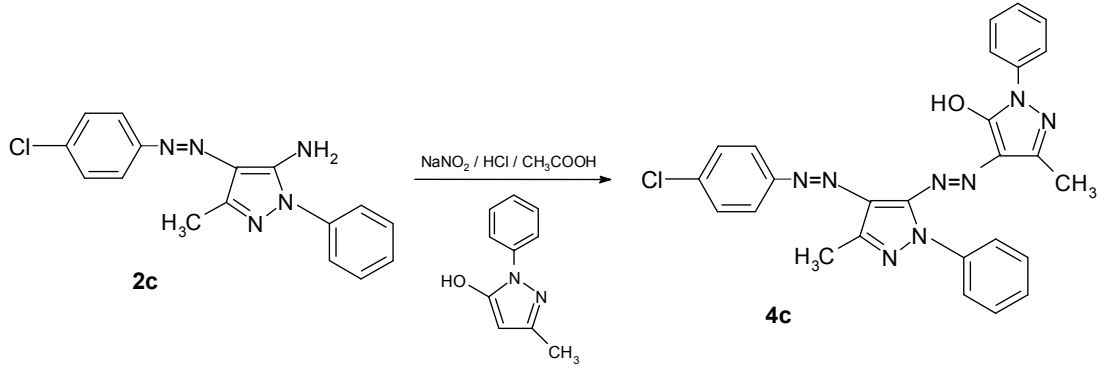
0,01 mol 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2b) bileşığı kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4b) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.39). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %33 (1,62 g); **en:** 104–105 °C (bozundu).



Şekil 3. 39: 4b bileşığının sentez şeması

3.5.3 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4c) bileşığının sentezi

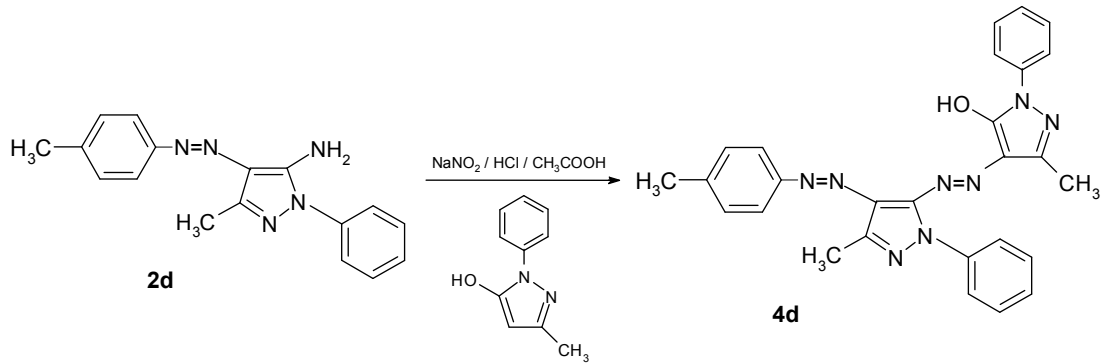
0,01 mol 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2c) bileşığı kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4c) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.40). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %62 (3,07 g); **en:** 300–301 °C.



Şekil 3. 40: 4c bileşiğinin sentez şeması

3.5.4 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4d) bileşiğinin sentezi

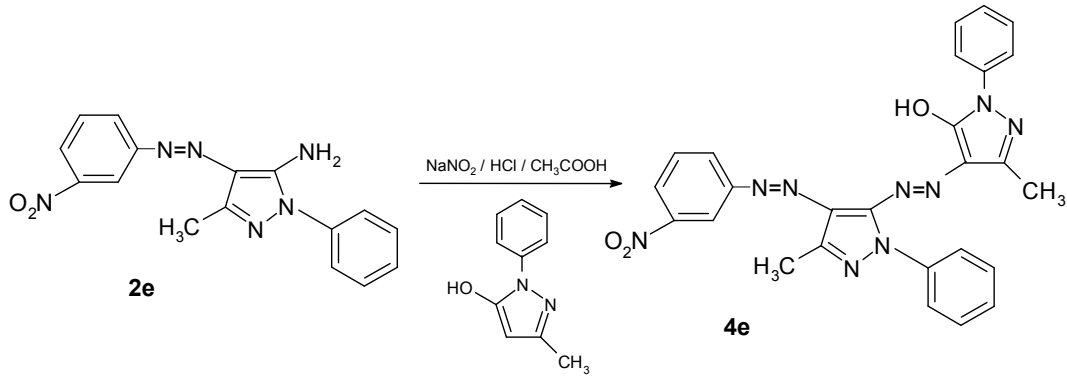
0,01 mol 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.41). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %60 (2,85 g); **en:** 259–260 °C.



Şekil 3. 41: 4d bileşiğinin sentez şeması

3.5.5 4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4e) bileşğinin sentezi

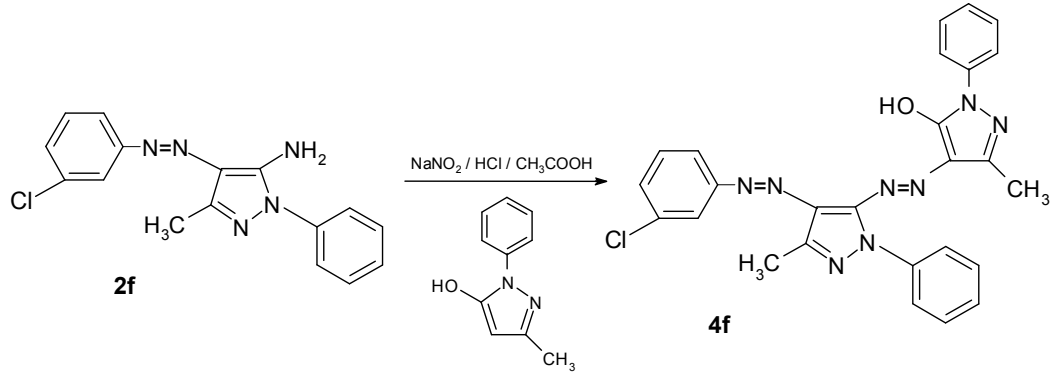
0,01 mol 5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2e) bileşğii kullanarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4e) bileşğii sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımdan kristallendirildi (Şekil 3.42). **Renk:** Kiremit rengi kristaller; **Verim:** %58 (2,94 g); **en:** 134–135 °C.



Şekil 3. 42: 4e bileşğinin sentez şeması

3.5.6 4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4f) bileşğinin sentezi

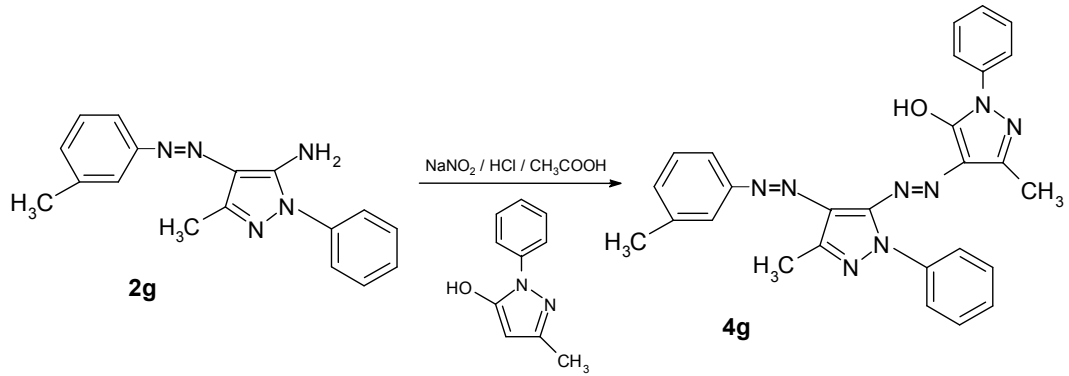
0,01 mol 5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2f) bileşğii kullanarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4f) bileşğii sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımdan kristallendirildi (Şekil 3.43). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %63 (3,12 g); **en:** 125–126 °C.



Şekil 3. 43: 4f bileşiğinin sentez şeması

3.5.7 4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4g) bileşiğinin sentezi

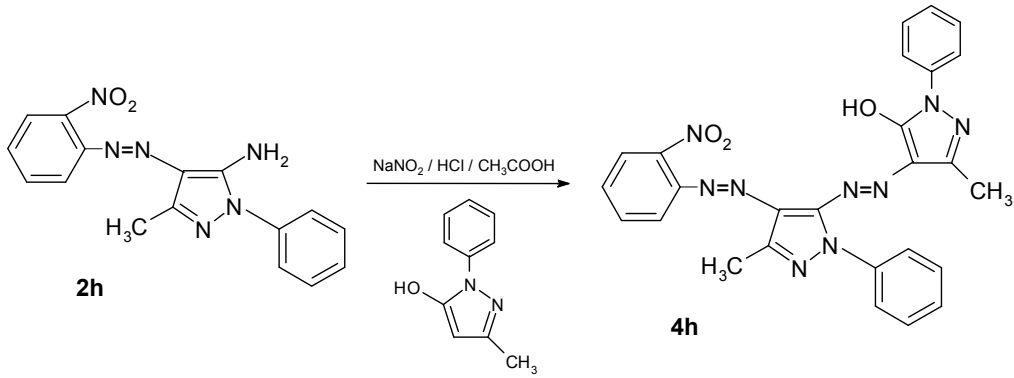
0,01 mol 5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2g) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4g) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.44). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %35 (1,66 g); **en:** 230–231 °C.



Şekil 3. 44: 4g bileşiğinin sentez şeması

3.5.8 4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4h) bileşiğinin sentezi

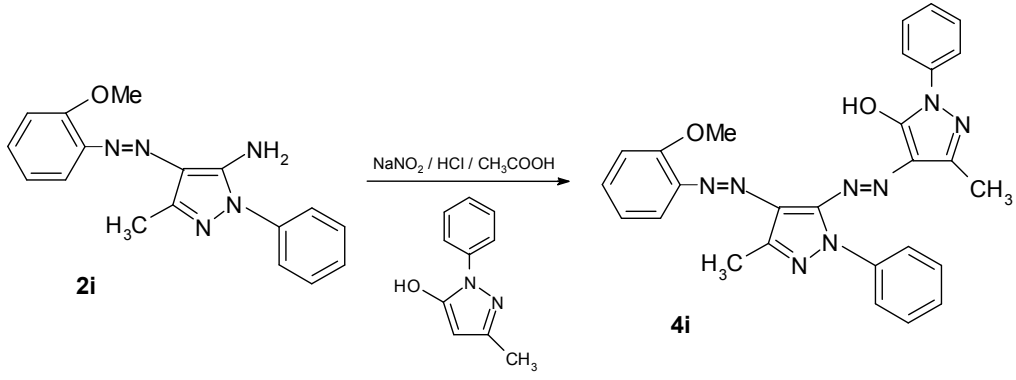
0,01 mol 5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2h) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4h) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.45). **Renk:** Kırmızı kristaller; **Verim:** %78 (3,95 g); **en:** 150–151 °C.



Şekil 3. 45: 4h bileşiğinin sentez şeması

3.5.9 4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4i) bileşiğinin sentezi

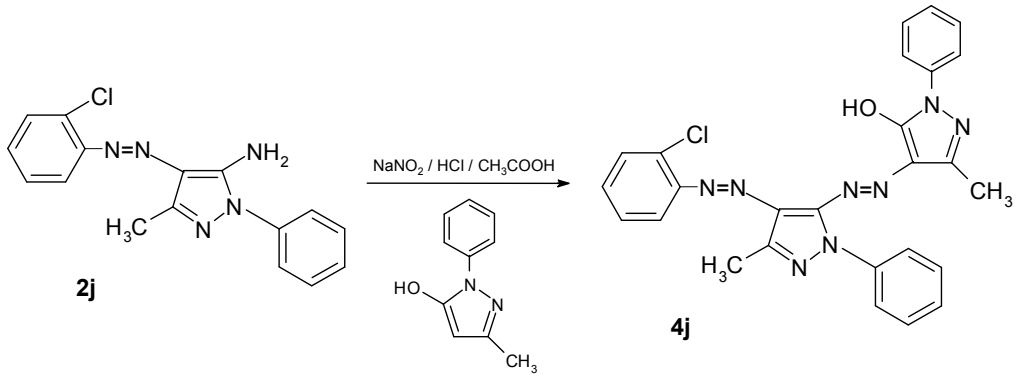
0,01 mol 5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4i) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.46). **Renk:** Kahverengi kristaller; **Verim:** %44 (2,16 g); **en:** 104–105 °C (bozundu).



Şekil 3. 46: 4i bileşiğinin sentez şeması

3.5.10 4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1fenilpirazol (4j) bileşiğinin sentezi

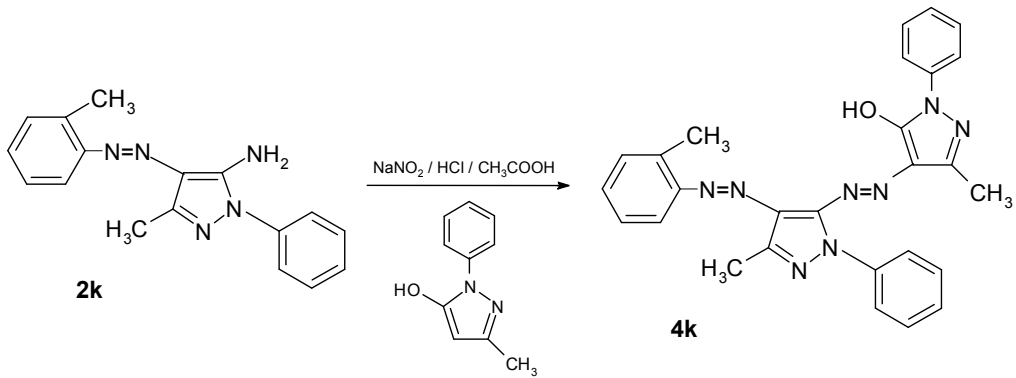
0,01 mol 5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2j) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4j) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.47). **Renk:** Turuncu kristaller; **Verim:** %90 (4,46 g); **en:** 175–176 °C.



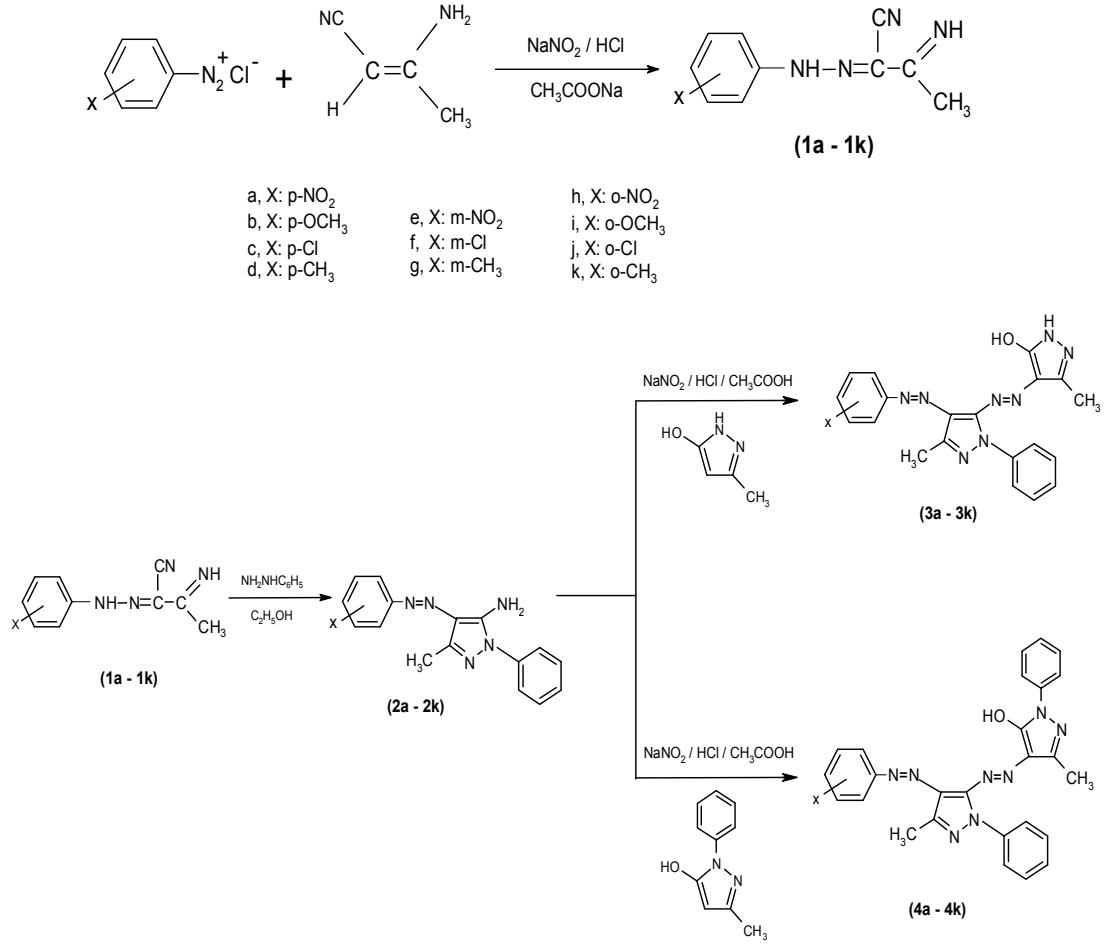
Şekil 3. 47: 4j bileşiğinin sentez şeması

3.5.11 4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4k) bileşığının sentezi

0,01 mol 5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenilpirazol (2k) bileşığı kullanılarak bölüm 3.5'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metil-1-fenilpirazol (4k) bileşığı sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzöldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.48). **Renk:** Turuncu kristaller;; **Verim:** %92 (4,37 g); **en:** 241–242 °C.



Şekil 3. 48: 4k bileşığının sentez şeması



Şekil 3. 49: Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması

3.6 Sentezlenen Boyarmaddeler (3a-3k, 4a-4k) ile PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Boyanması

3.6.1 Yıkama

%100 PLA, PET ve PA 6.6 liflerinden üretilmiş kumaşlar boyama işleminden önce, 1 g/L 'Kieralon Jet B' (noniyonik surfaktant, BASF) ve 1 g/L sodyum karbonat ile 60°C'de 15 dakikalık bir yıkama işleminden geçirilmişlerdir. Yıkama sonrası kumaşlar 10 dakika soğuk suyla çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standard laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

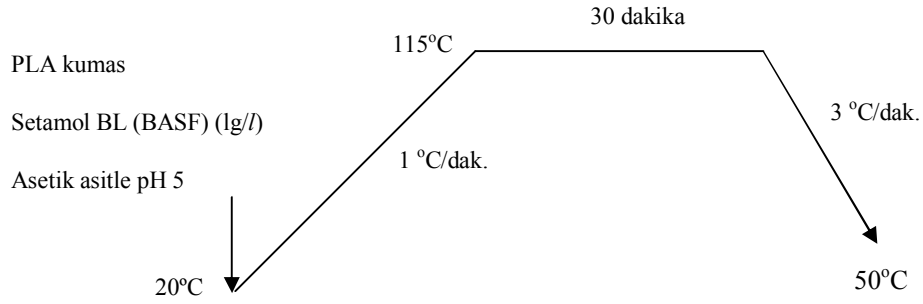
3.6.2 Boyama

%100 PLA, PET ve PA 6.6 liflerinden üretilmiş kumaşlar, sentezlenen iki seri boyarmaddelerle (3a-3k, 4a-4k) % 2 konsantrasyonda ATAÇ LAB-DYE HT boyama makinesinde boyanmıştır. PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların boyama bilgileri ve boyama prosedürleri aşağıdaki gibidir;

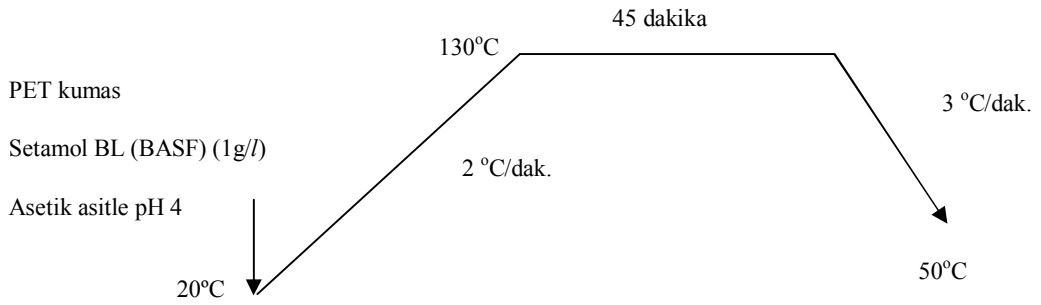
PLA lifinde uygulanan boyama şartları: pH=5, 115°C, 30 dakika (Şekil 3.50)

PET lifinde uygulanan boyama şartları: pH=4, 130°C, 45 dakika (Şekil 3.51)

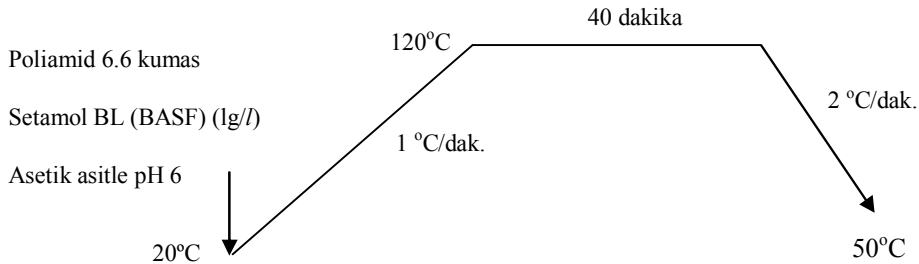
Poliamid 6.6 lifinde uygulanan boyama şartları: pH=6, 120°C, 40 dakika (Şekil 3.52)



Şekil 3. 50: PLA lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü



Şekil 3. 51: PET lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü



Şekil 3. 52: Poliamid 6.6 lifinin dispers boyarmaddeler ile boyama prosedürü

Boyama işlemleri sonrasında boyanan tüm kumaşlar ılık deterjanlı suda 15 dakika yıkanmış sonrasında 5 dakika soğuk suda çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standard laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

3.6.3 Boyama sonrası ard işlemler (Redüktif yıkama prosesleri)

Boyama sonrası PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin yüzeyinde kalan dispers boyarmaddeleri uzaklaştırmak ve neticede renk haslıklarını iyileştirmek için bazik redüktif işlem uygulanmıştır. Kumaşlara uygulanan redüktif işlem bilgileri aşağıdaki gibidir;

- PLA lifinde uygulanacak redüktif ard işlem şartları: 3 g/l sodyum ditionit, 3 g/l sodyum karbonat, 60°C, 15 dakika.
- PET lifinde uygulanacak redüktif ard işlem şartları: 3 g/l sodyum ditionit, 3g/l sodyum hidroksit, 70°C, 15 dakika.
- Poliamid 6.6 lifinde uygulanacak redüktif ard işlem şartları: 3 g/l sodyum ditionit, 3g/l sodyum karbonat, 40°C, 15 dakika.

PLA lifinin redüktif temizleme işlemi, lifin bazik işlemlere gösterdiği hassasiyet ve daha düşük camlaşma noktası (Tg) sebebiyle PET lifine nazaran daha ılıman şartlarda yapılmıştır.

Poliamid liflerinin redüktif temizleme işlemi, bu liflerin düşük camlaşma noktaları (Tg: 40-55 °C) sebebiyle PET ve PLA lifine nazaran daha ılıman şartlarda yapılmıştır.

Ard işlem sonrası kumaşlar, ılık suda 5 dakika ve soğuk suda 5 dakika çalkalanmıştır. Daha sonra kumaşlar serilerek standart laboratuvar şartları altında kurumaya bırakılmıştır.

3.7 Ölçüm ve Testler

3.7.1 Boya alımı ölçümü

Kumaşların %2 konsantrasyonda yapılan boyamalarda boya banyosundan aldıkları % boya alım değerleri Perkin Elmer UV spektrofotometre ile belirlenmiştir. Boyama öncesi ve sonrasında alınan boya banyosu örnekleri dimetilformamid ile seyrekleştirilmiştir. Boyama öncesi ve sonrası banyo flottelerinin maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyundaki (λ_{max}) absorbans değerleri ölçülmüş ve aşağıdaki formül kullanılarak her bir boyarmadde için liflerin boyarmadde alımları yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Boya Alımı} = ((A_0 - A_1) / A_0) \times 100 \text{ (Denklem 3.1)}$$

Burada; A_0 ve A_1 sırasıyla boyama işleminden önceki ve sonraki maksimum absorbansı göstermektedir.

3.7.2 Renk ölçümleri

Boyanmış ve redüktif işlemde geçmiş olan PLA, PET ve Poliamid 6.6 kumaşların renk ölçümleri Datacolor 600 model spektrofotometre'de standard ışık D65, 10° standard gözlemci koşullarında yapılmıştır. Boyanan kumaşlar iki tekrarlı olarak kumaşların her iki yüzü de okutularak ölçülmüş ve elde edilen ortalama değerler hesaplanmıştır. İki seri heterosiklik disazo dispers boyarmaddeleri ile %2 konsantrasyon değerinde boyanmış kumaşların boyama eğrileri, reflektans spektraları, renk kuvvetleri (K/S), L^* , a^* , b^* , C^* , h° değerleri, ve boyamaların CIE kromatisiti diyagramları ve CIELAB L^* C^* ve CIELAB a^* b^* diyagramlarındaki yerleri tayin edilmiştir.

3.7.3 Haslık testleri

İki seri heterosiklik disazo dispers boyarmaddeleri ile % 2 konsantrasyonda boyanmış ve redüktif işlemde geçmiş olan PLA, PET ve Poliamid 6.6 lifli kumaşların yıkama haslığı (renk kirlenme ve renk değişimi tayini) (ISO 105: PLA ve PET için C06/B2S (50°C) ve Poliamid 6.6 için C06/A2S (40°C)), terleme haslığı (asidik ve bazik) (ISO 105 - E04), sürtme haslığı (yaş ve kuru) (ISO 105: X12), ışık haslığı (ISO 105: B02), süblimasyon haslığı (solma ve akma) ISO 105-P01, su haslığı (ISO 105-E01) ve deniz suyu haslığı (ISO 105-E02) standardına göre yapılmıştır. Yıkama Haslığı (renk kirlenme ve renk değişimi tayini) (ISO 105: C06/B2S ve C06/A2S) SDL ATLAS M228 Rotawash makinesi ile yapılmıştır. Poliamid 6.6 kumaşların düşük camlaşma noktaları (Tg: 40-55°C) sebebiyle bu kumaşlara 40°C de uygulanan C06/A2S yıkama haslığı testi uygulanmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen boyarmaddelerin çözünürlük parametreleri, molar hacimleri ve molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Bunların yanında bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit, baz ve sübstitüent etkisi incelenmiştir.

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir.

Tablo 4.1 FT-IR, Tablo 4.2 ¹H-NMR spektrum verilerini ve Tablo 4.3 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

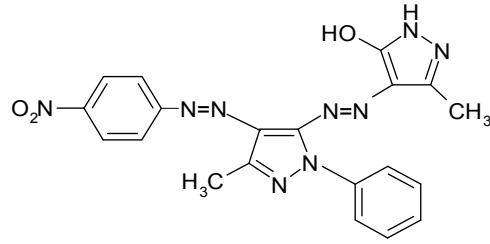
Sentezlenen bileşikler azo-hidrazon ve keto-enol tautomerisi gösterirler. Ancak bu bileşikler IUPAC' a göre azo bileşikleri olarak adlandırıldıklarından önerilen yapısal formüller azo formunu göstermektedir.

4.1.1 4-(4'-(4''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3a) bileşiğinin yapısı

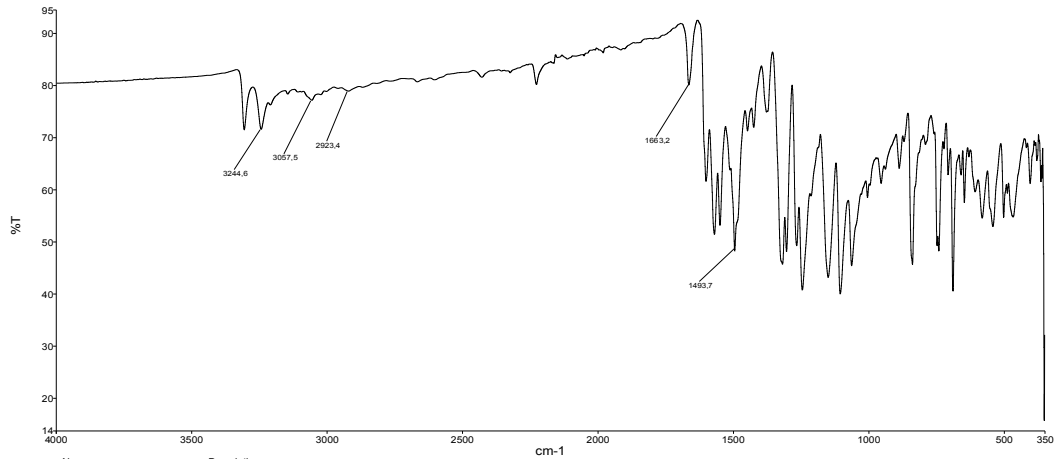
Bileşiğin Perkin Elmer - Spektrum Two spektrofotometresinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2), 3244 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3057 cm⁻¹' deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹' deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1663 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1493 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), δ=2,23 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 6,84-8,42 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=9,97 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (–OH) protonuna ait bir pik, δ=11,55 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

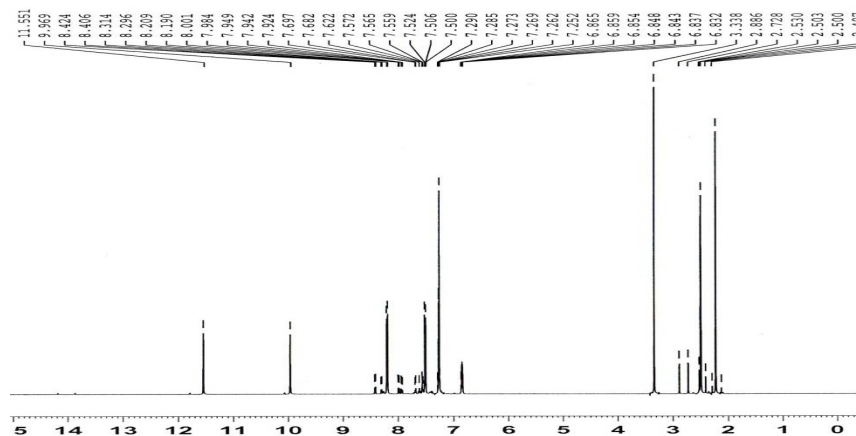
Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.1).



Şekil 4. 1: 3a bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 2: Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu



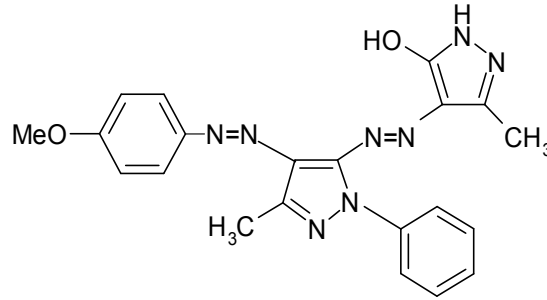
Şekil 4. 3: Bileşik 3a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.2 4-(4'-(4''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3b) bileşğinin yapısı

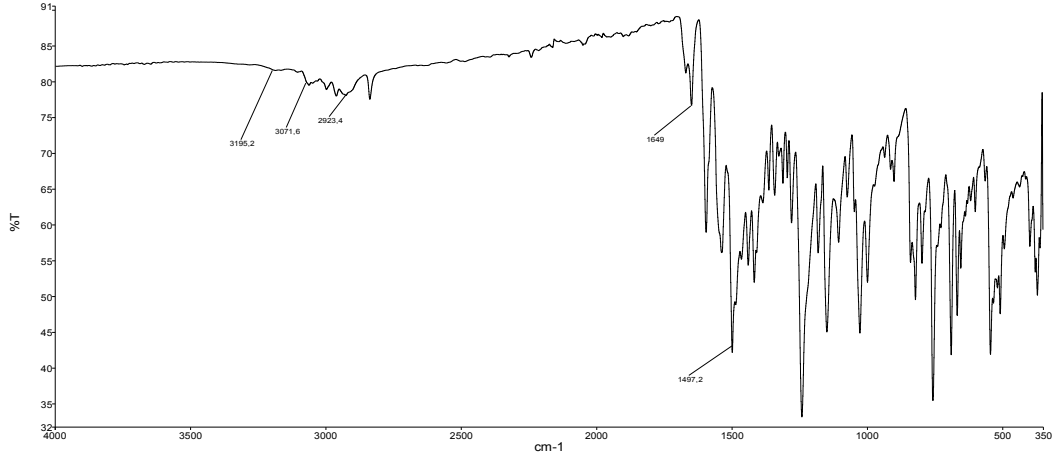
Bileşğın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3195 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3071 cm^{-1} ' deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm^{-1} ' deki band pirazol halkalarına bağılı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1649 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1497 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.6), $\delta=2,27$ ve $2,76$ ppm' de pirazol halkalarına bağılı metil grubuna ait pikler, $3,84$ ppm'de para konumundaki metoksi grubuna (-OCH $_3$) ait pik, $\delta=7,09-8,01$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=11,7$ ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, $\delta=13,37$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağılı veya hidrazo formundaki azota bağılı protona ait bir pik, $\delta=13,91$ ve $\delta=14,17$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağılı protona ait pikler görölmektedir.

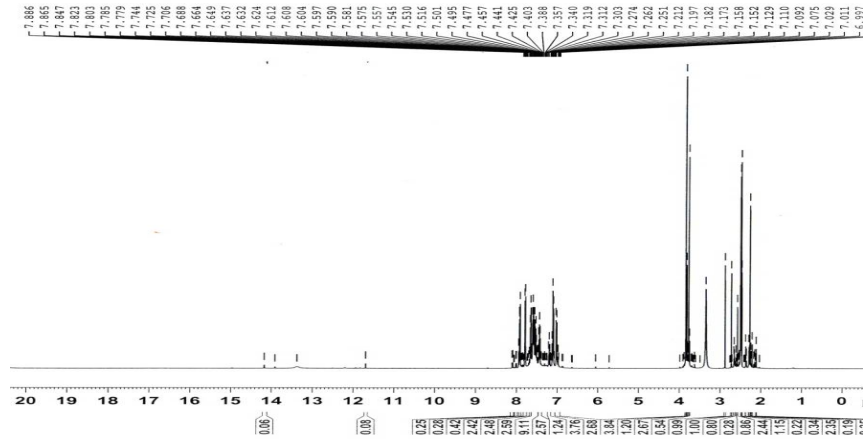
Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir (Şekil 4.4).



Şekil 4. 4: 3b bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 5: Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 6: Bileşik 3b'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

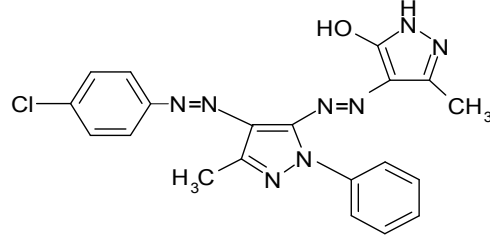
4.1.3 4-(4'-(4''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3c) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.8), 3188 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹' deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹' deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1529 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

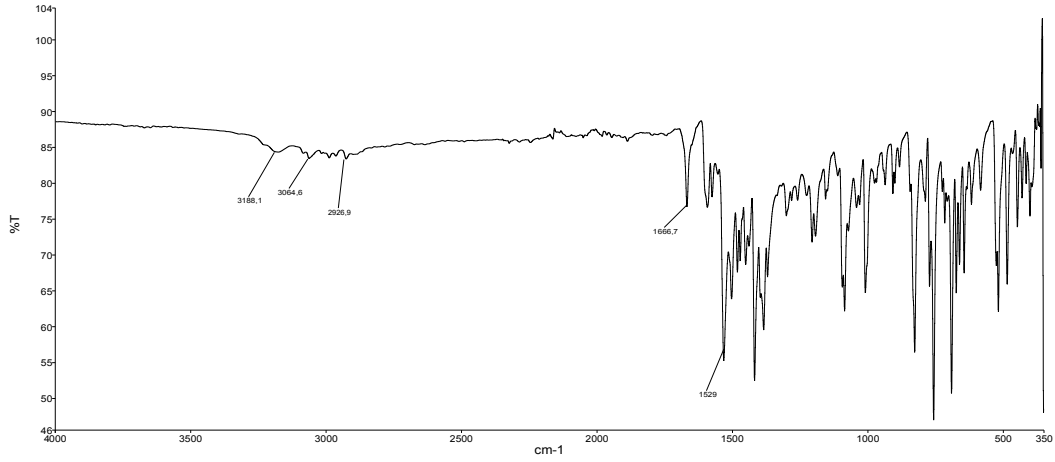
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9), δ=2,29 ve 2,69 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, δ=7,47-8,13 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,74 ppm' de pirazol

halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, $\delta=14,18$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

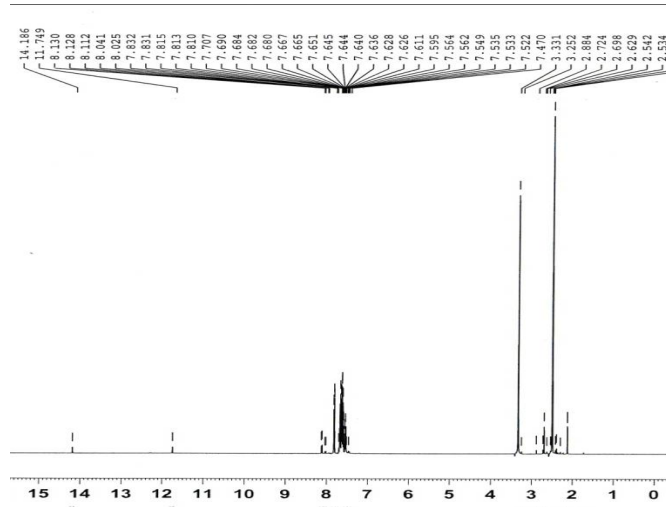
Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.7).



Şekil 4. 7: 3c bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 8: Bileşik 3c'nin FT-IR spektrumu

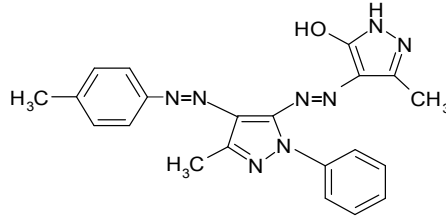


Şekil 4. 9: Bileşik 3c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

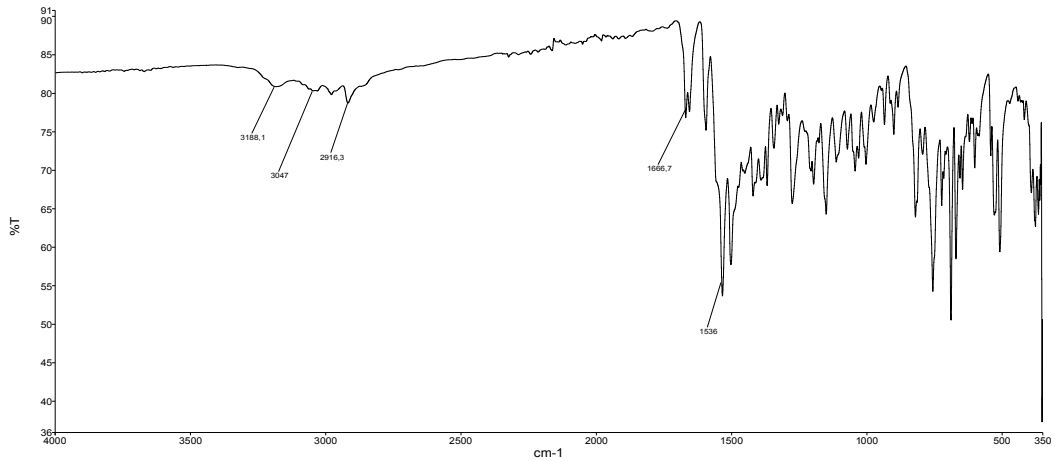
4.1.4 4-(4'-(4''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3d) bileşğinin yapısı

Bileşğın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3188 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3047 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2916 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağılı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1536 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

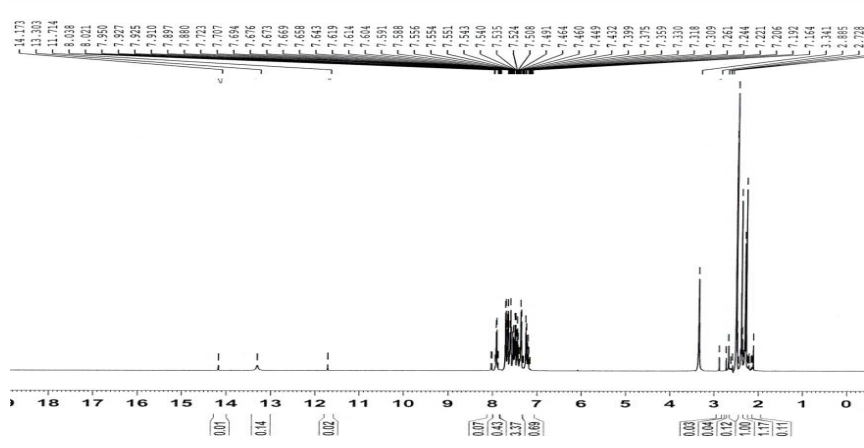
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12), δ=2,28 ve 2,67 ppm' de pirazol halkalarına bağılı metil grubuna ait pikler, 2,38 ppm'de para konumundaki metil grubuna (-CH₃) ait pik, δ=7,16-8,03 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,71 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=13,30 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağılı veya hidrazo formundaki azota bağılı protona ait bir pik, δ=14,17 ppm'de hidrazo formundaki azota bağılı protona ait bir pik görölmektedir.



Şekil 4. 10: 3d bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 11: Bileşik 3d'nin FT-IR spektrumu



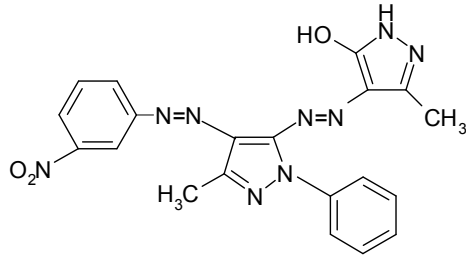
Şekil 4. 12: Bileşik 3d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.5 4-(4'-(3''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3e) bileşiğinin yapısı

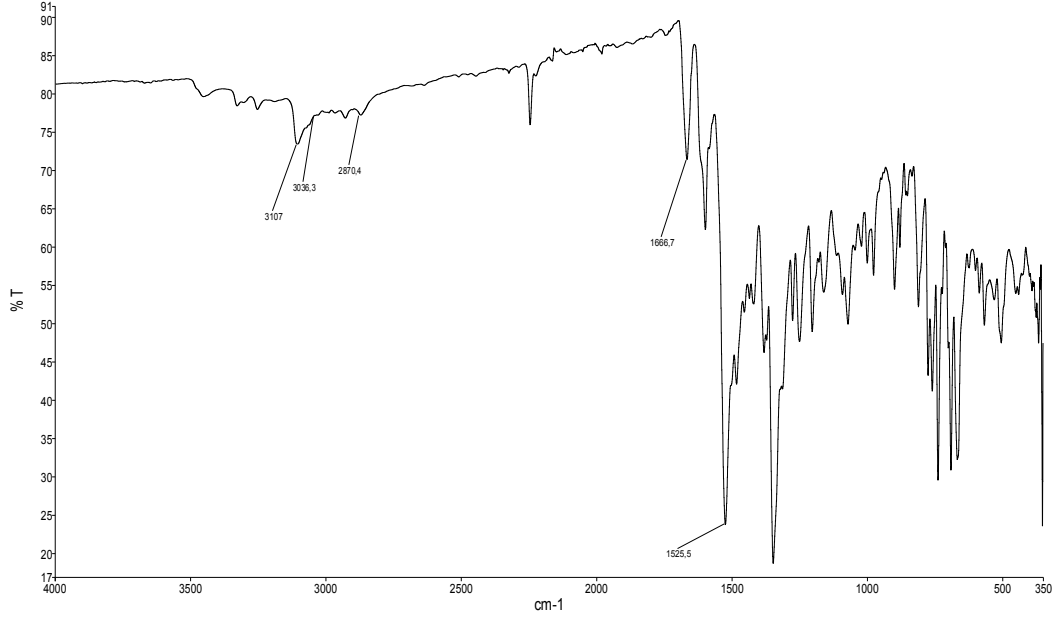
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.14), 3107 cm⁻¹, deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3036 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2870 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹, deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1525 cm⁻¹, deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.15), δ=2,21 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, δ=7,21-8,79 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=9,86 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=11,32 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=11,81 ve 14,13 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pikler görülmektedir.

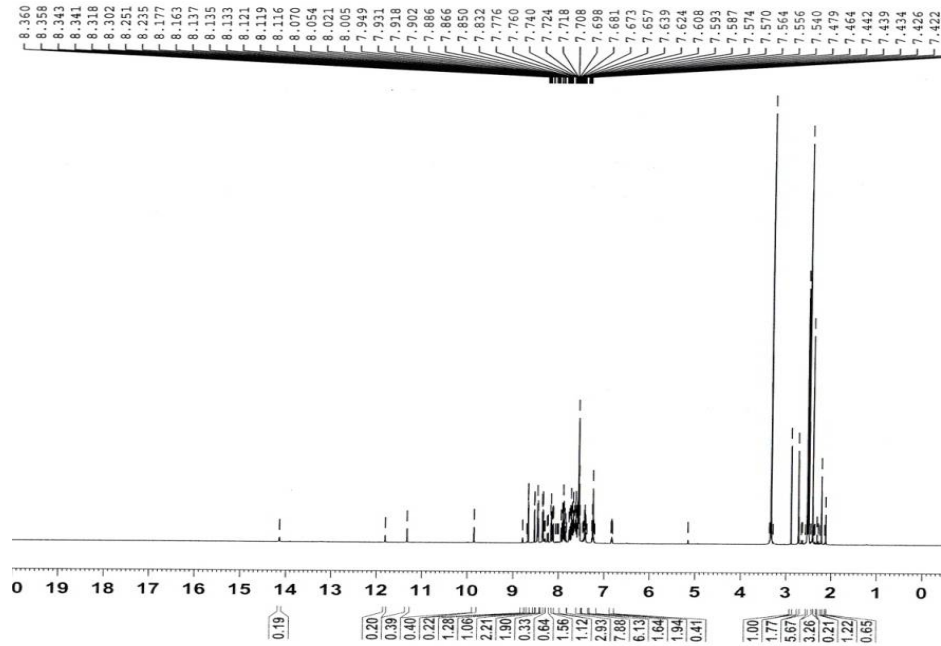
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.13).



Şekil 4. 13: 3e bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 14: Bileşik 3e'nin FT-IR spektrumu



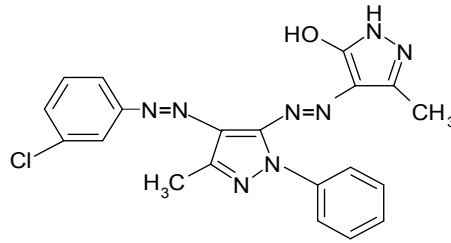
Şekil 4. 15: Bileşik 3e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.6 4-(4'-(3''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3f) bileşiğinin yapısı

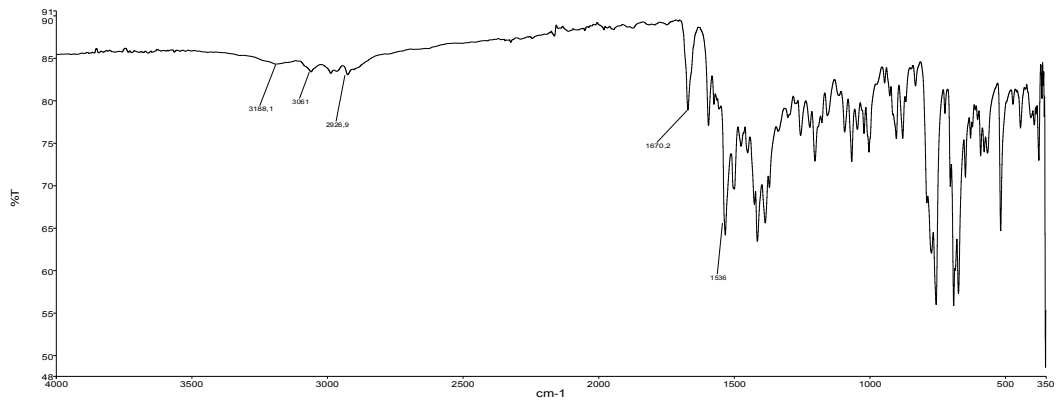
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3188 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3061 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1670 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1536 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.18), δ=2,20 ve 2,71 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, δ=7,22-8,13 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,79 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,17 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

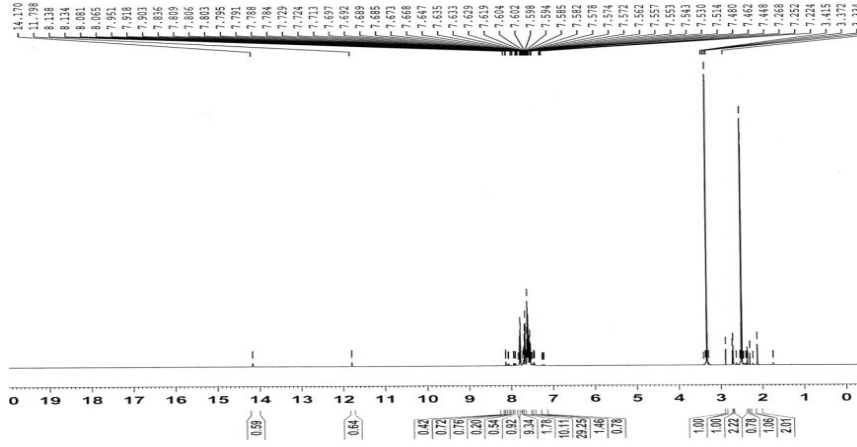
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16: 3f bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 17: Bileşik 3f'nin FT-IR spektrumu



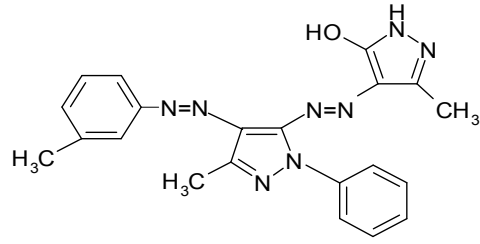
Şekil 4. 18: Bileşik 3f'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.7 4-(4'-(3''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3g) bileşiğinin yapısı

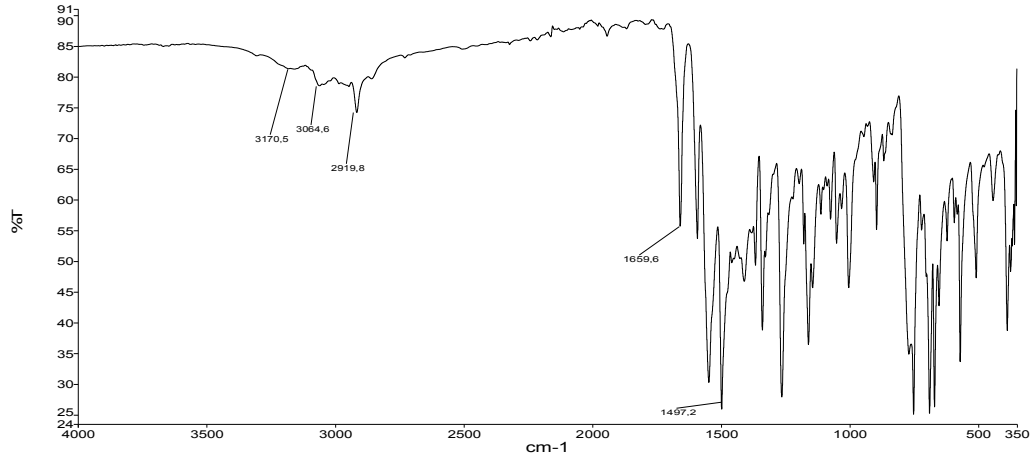
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20), 3170 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2919 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1659 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1497 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.21), δ=2,29 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 2,41 ppm'de meta konumundaki metil grubuna (-CH₃) ait pik, δ=7,04-7,95 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,74 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=13,26 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,15 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

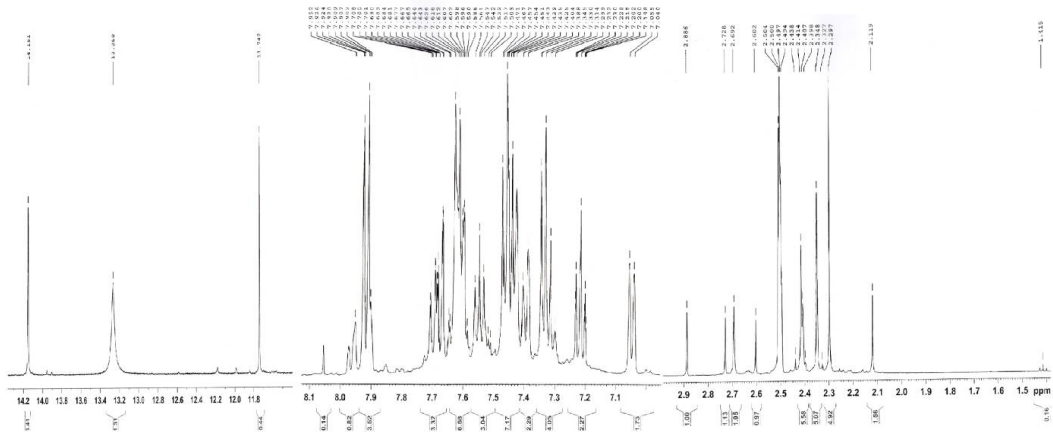
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.19).



Şekil 4. 19: 3g bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 20: Bileşik 3g'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 21: Bileşik 3g'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

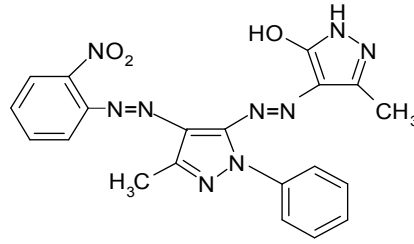
4.1.8 4-(4'-(2''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3h) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.23), 3262 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3054 cm⁻¹'deki band aromatik halkalardaki

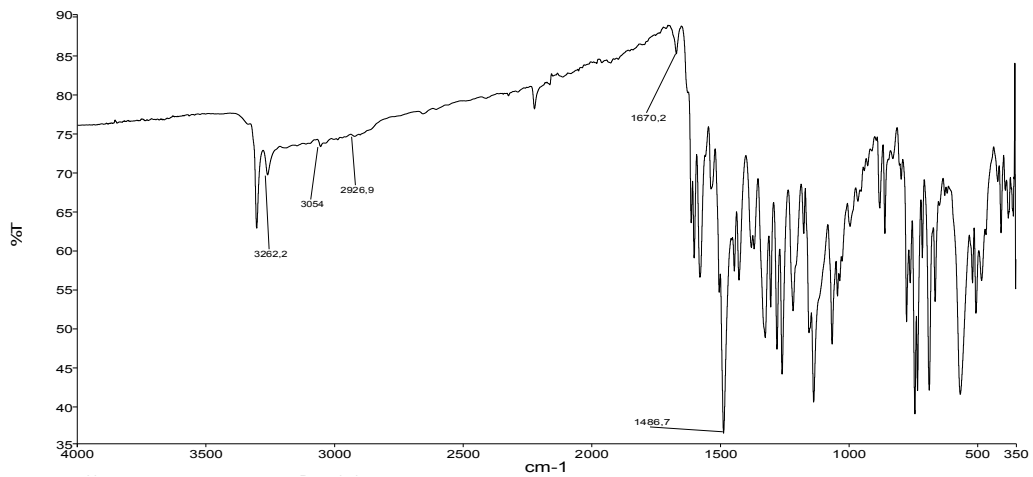
C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm^{-1} 'deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1} 'deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1486 cm^{-1} 'deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.24), $\delta=2,25$ ve $2,72$ ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, $\delta=7,29$ - $8,22$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=10,12$ ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, $\delta=11,57$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, $\delta=13,98$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

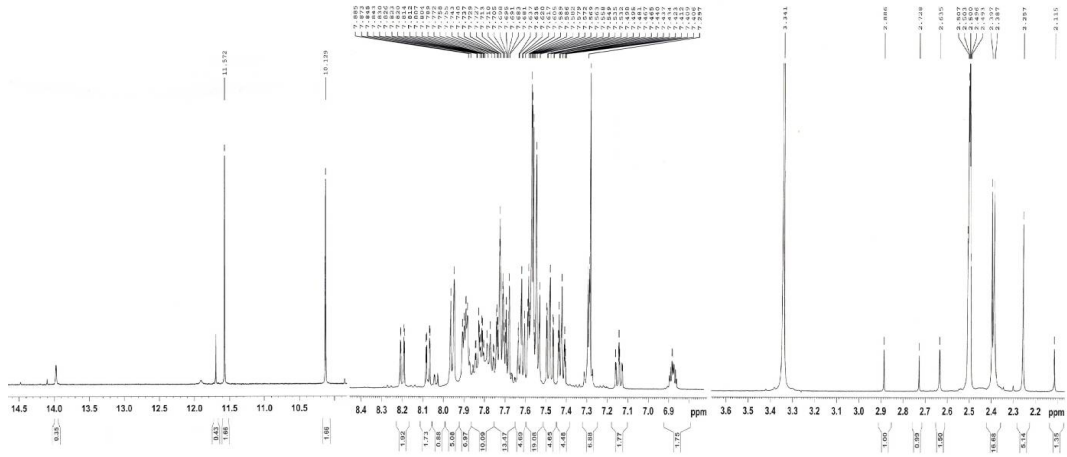
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.22).



Şekil 4. 22: 3h bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 23: Bileşik 3h'nin FT-IR spektrumu



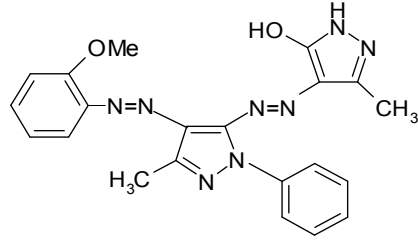
Şekil 4. 24: Bileşik 3h'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.9 4-(4'-(2''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3i) bileşiğinin yapısı

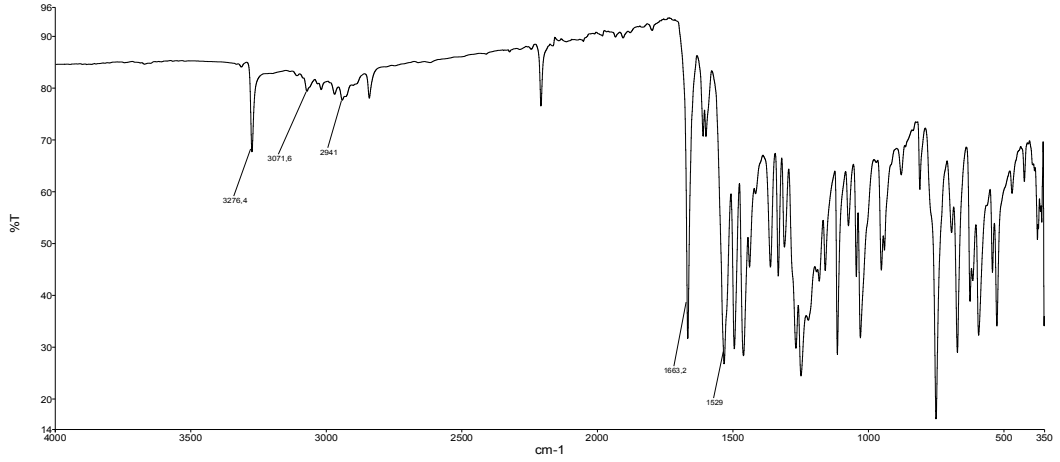
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.26), 3276 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3071 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2941 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1663 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1529 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.27), δ=2,30 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 3,92 ppm'de orto konumundaki metoksi grubuna (-OCH₃) ait pik, δ=7,04-7,92 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=10,59 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=11,59 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,64 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

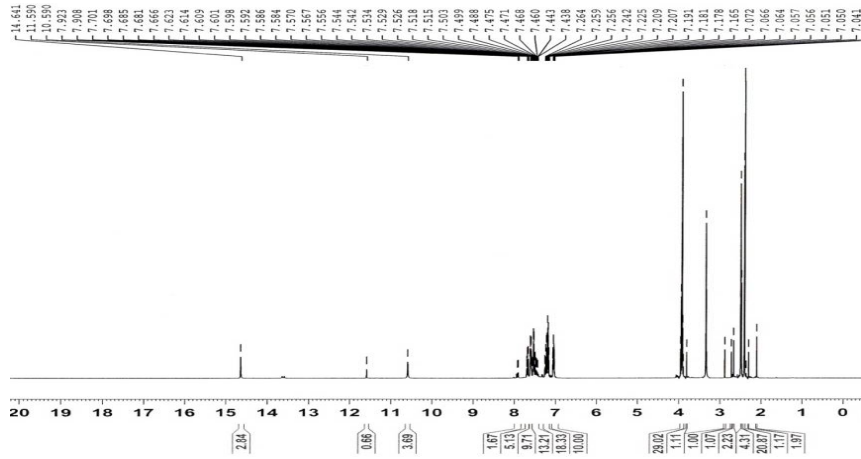
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.25).



Şekil 4. 25: 3i bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 26: Bileşik 3i'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 27: Bileşik 3i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

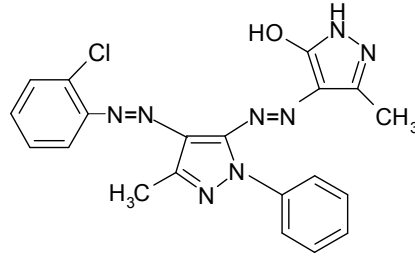
4.1.10 4-(4'-(2''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3j) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.29), 3230 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil

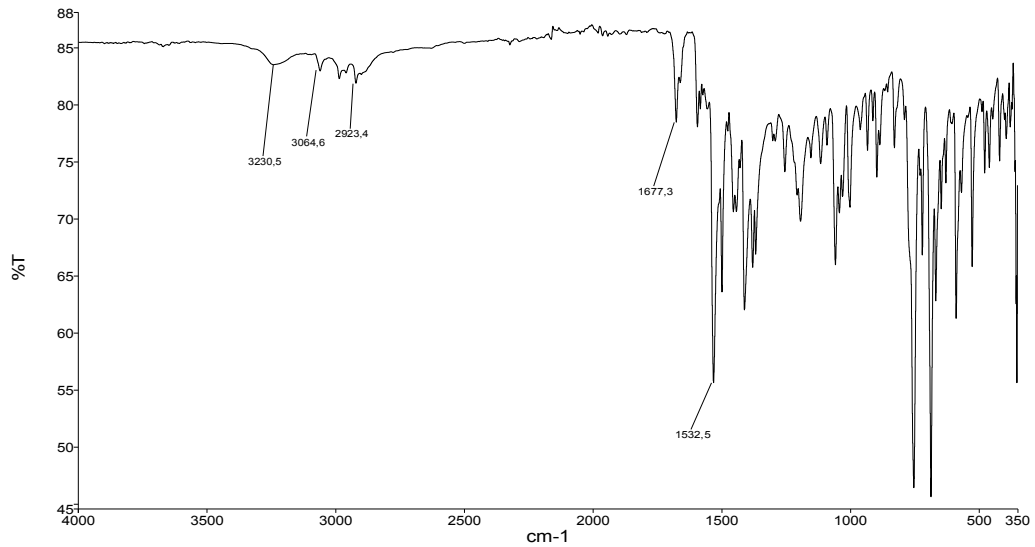
gruplarının gerilme titreşiminden, 1677 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu ($-\text{C}=\text{O}-$) gerilme titreşiminden, 1532 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu ($-\text{N}=\text{N}-$) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.30), $\delta=2,31$ ve $2,72$ ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, $\delta=7,41-7,70$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=11,61$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, $\delta=13,74$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

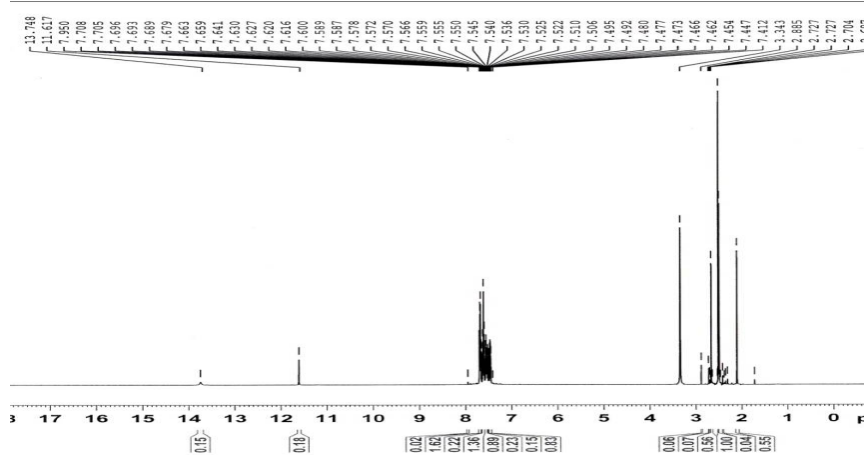
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.28).



Şekil 4. 28: 3j bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 29: Bileşik 3j'nin FT-IR spektrumu



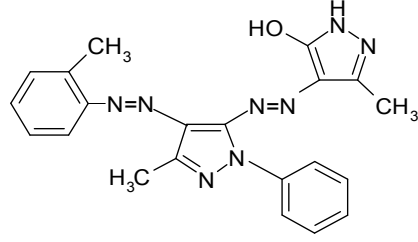
Şekil 4. 30: Bileşik 3j'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.11 4-(4'-(2''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3k) bileşiğinin yapısı

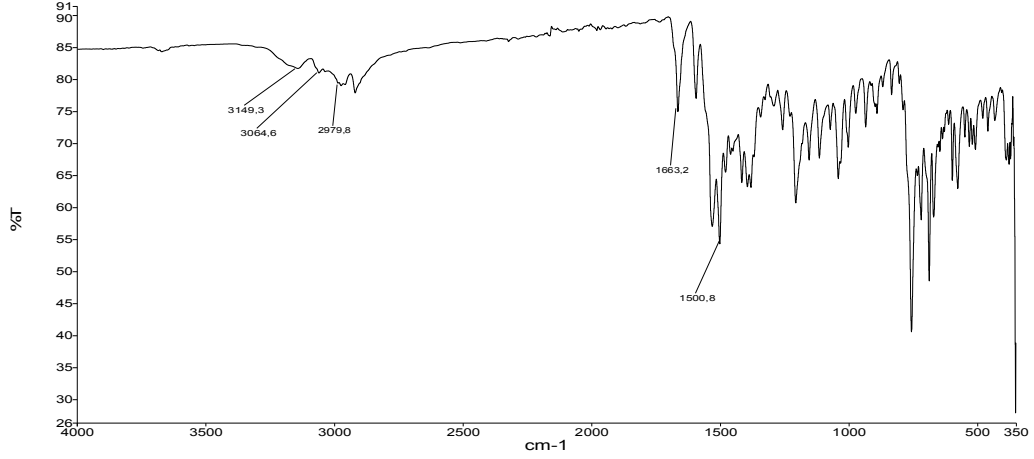
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.32), 3149 cm⁻¹, deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2979 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1663 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1500 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.33), δ=2,30 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 2,36 ppm'de orto konumundaki metil grubuna (-CH₃) grubuna ait pik, δ=7,30-7,93 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,65 ppm'de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=13,78 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

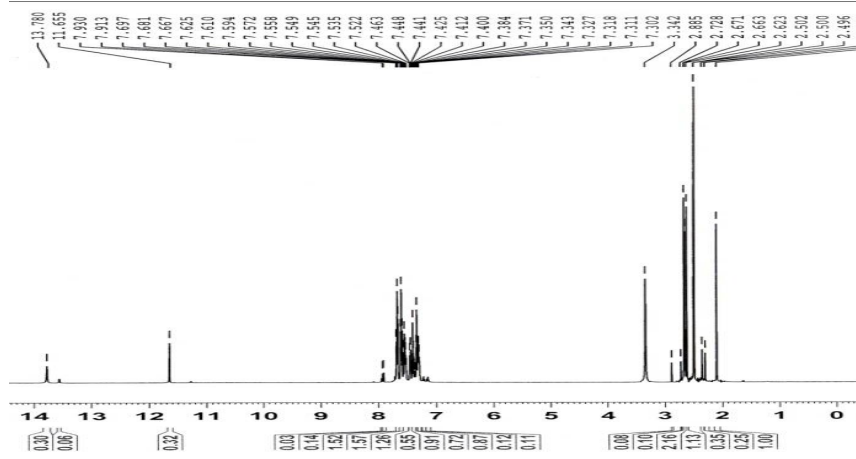
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.31).



Şekil 4. 31: 3k bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 32: Bileşik 3k'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 33: Bileşik 3k'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

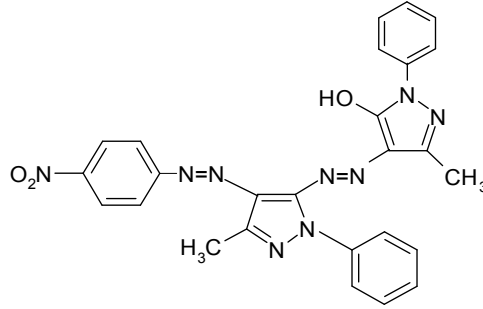
4.1.12 4-(4'-(4''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4a) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.35), 3128 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3164 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil

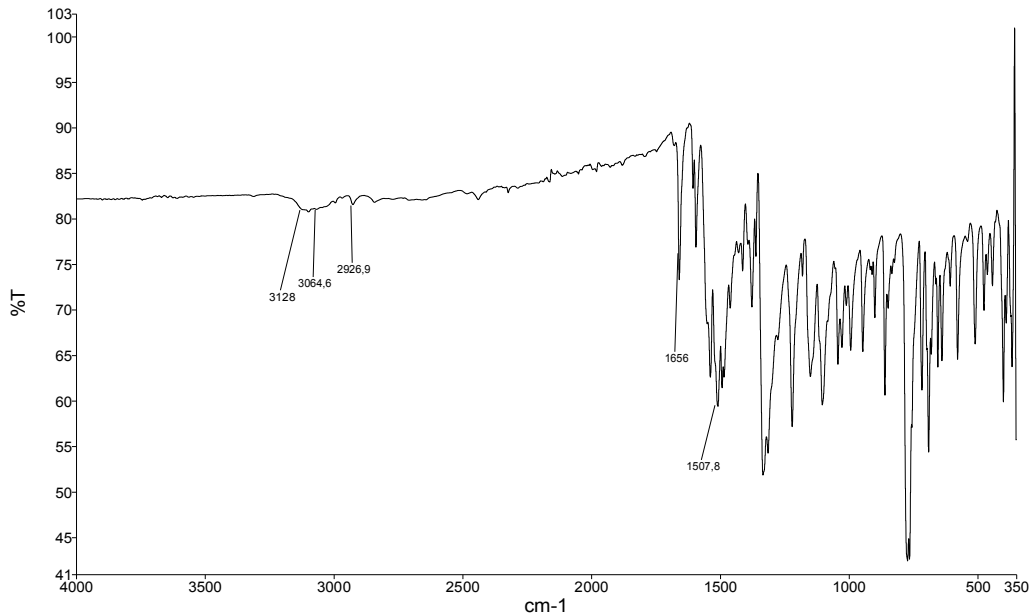
gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu ($-\text{C}=\text{O}-$) gerilme titreşiminden, 1507 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu ($-\text{N}=\text{N}-$) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.36), $\delta=2,20$ ve $2,76$ ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, $7,41-8,52$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=13,37$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, $\delta=14,30$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protonuna ait bir pik görülmektedir.

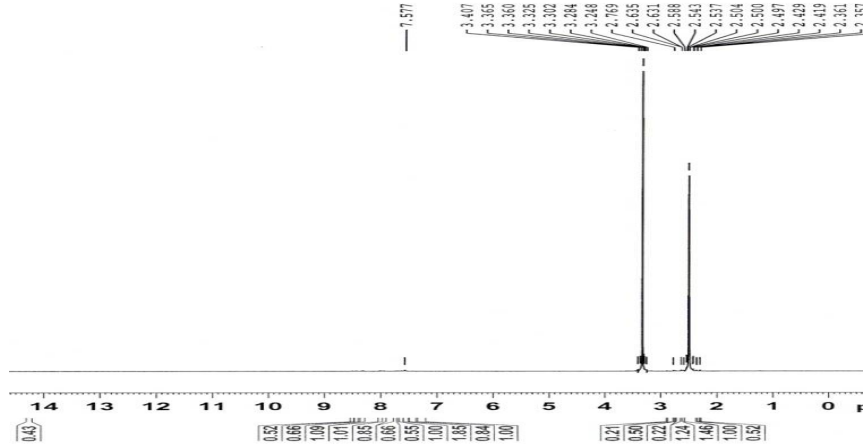
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.34).



Şekil 4. 34: 4a bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 35: Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu



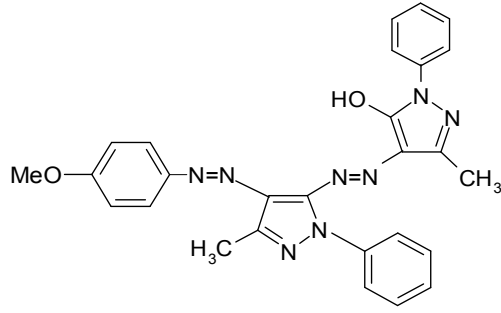
Şekil 4. 36: Bileşik 4a'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.13 4-(4'-(4''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4b) bileşiğinin yapısı

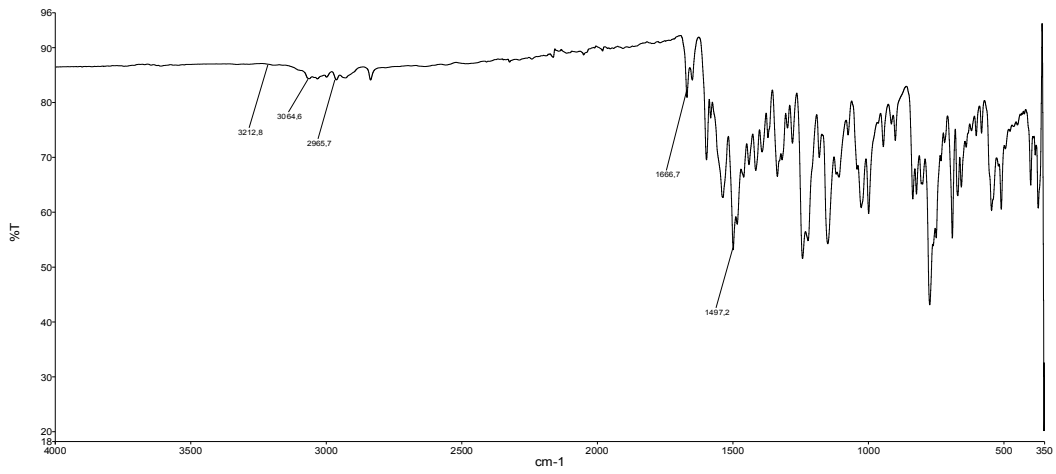
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.38), 3212 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2965 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1497 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.39), δ=2,28 ve 2,73 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 3,78 ppm'de para konumundaki metoksi grubuna (-OCH₃) ait pik, δ=7,02-8,14 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,38 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,20 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

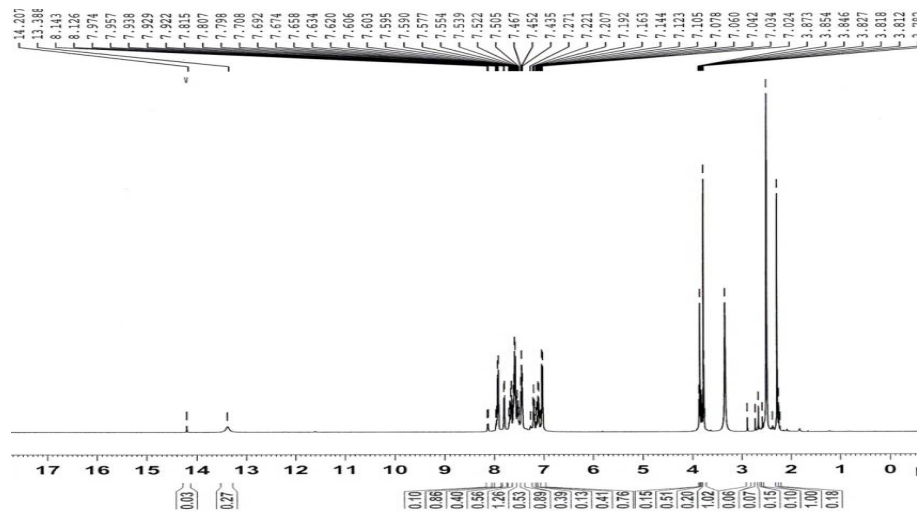
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.37).



Şekil 4. 37: 4b bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 38: Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu



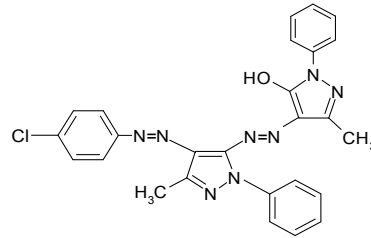
Şekil 4. 39: Bileşik 4b'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.14 4-(4'-(4''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4c) bileşğinin yapısı

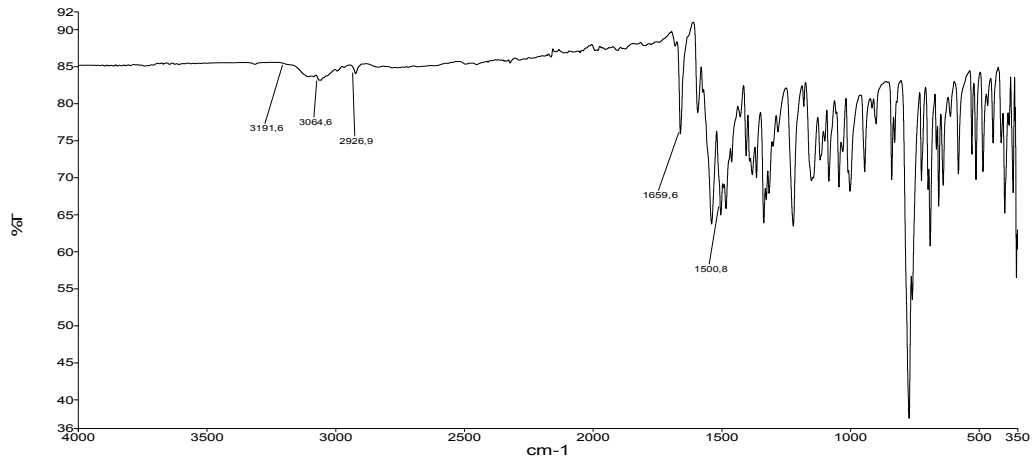
Bileşğın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.41), 3191 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağılı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1659 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1500 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.42), δ=2,30 ve 2,74 ppm' de pirazol halkalarına bağılı metil grubuna ait pikler, δ=7,20-8,19 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=14,30 ppm'de hidrazo formundaki azota bağılı protona ait pik görölmektedir.

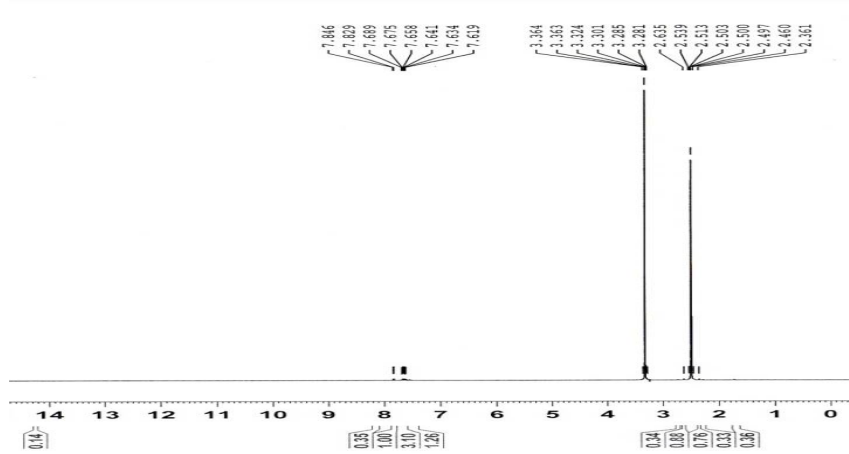
Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir (Şekil 4.40).



Şekil 4. 40: 4c bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 41: Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu



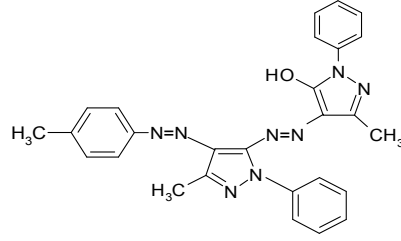
Şekil 4. 42: Bileşik 4c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.15 4-(4'-(4''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4d) bileşiğinin yapısı

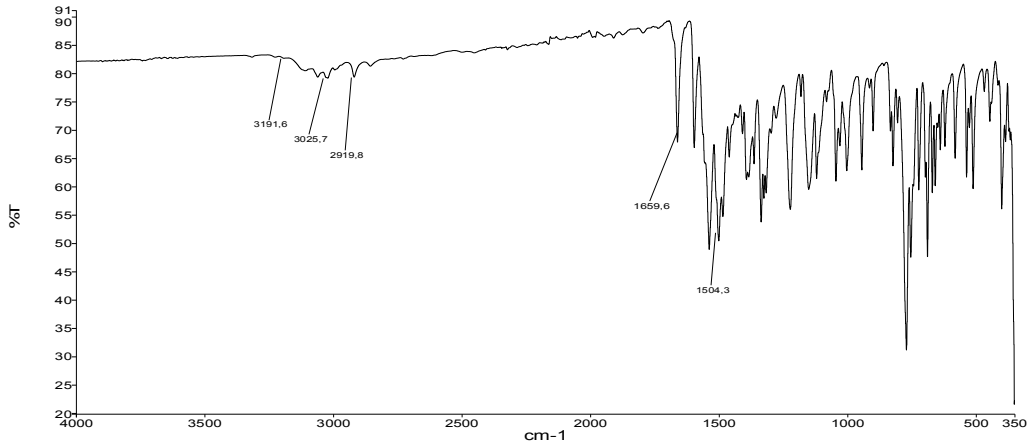
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.44), 3191 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3025 cm⁻¹' deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2919 cm⁻¹' deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1659 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1504 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.45), δ=2,30 ve 2,72 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 2,39 ppm'de para konumundaki metil grubuna (-CH₃) ait pik, δ=7,20-8,09 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,20 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=13,30 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,21 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

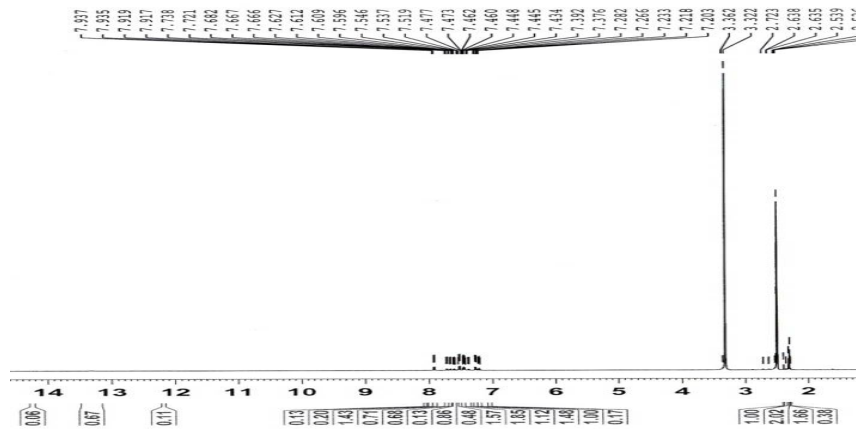
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.43).



Şekil 4. 43: 4d bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 44: Bileşik 4d'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 45: Bileşik 4d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

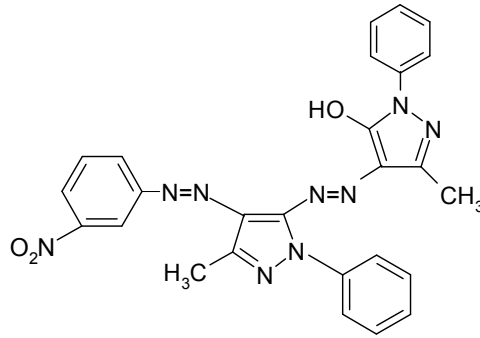
4.1.16 4-(4'-(3''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.47), 3248 cm⁻¹'deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3075 cm⁻¹'deki band aromatik halkalardaki

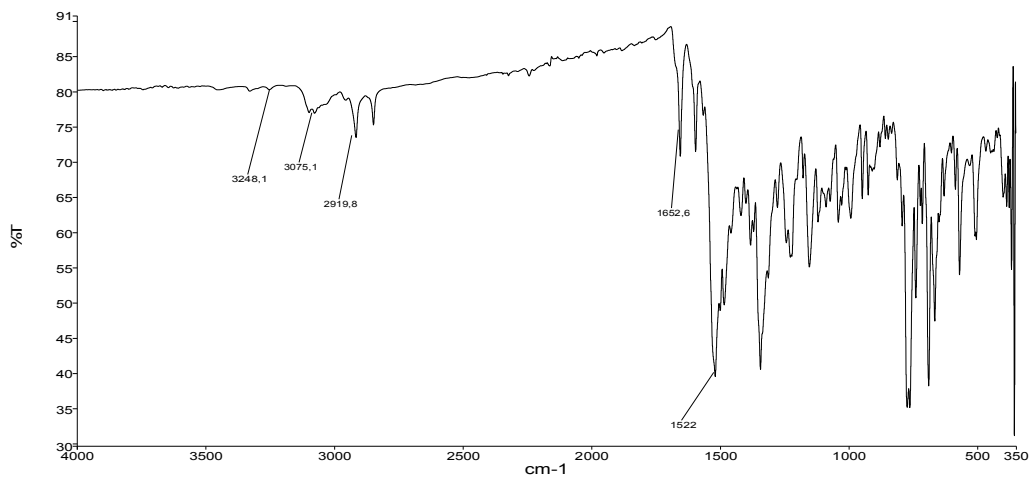
C-H gerilme titreşiminden, 2919 cm^{-1} ' deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1652 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1522 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.48), $\delta=2,33$ ve $2,72$ ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, $\delta=7,69$ - $8,70$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=9,86$ ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, $\delta=11,34$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, $\delta=13,28$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

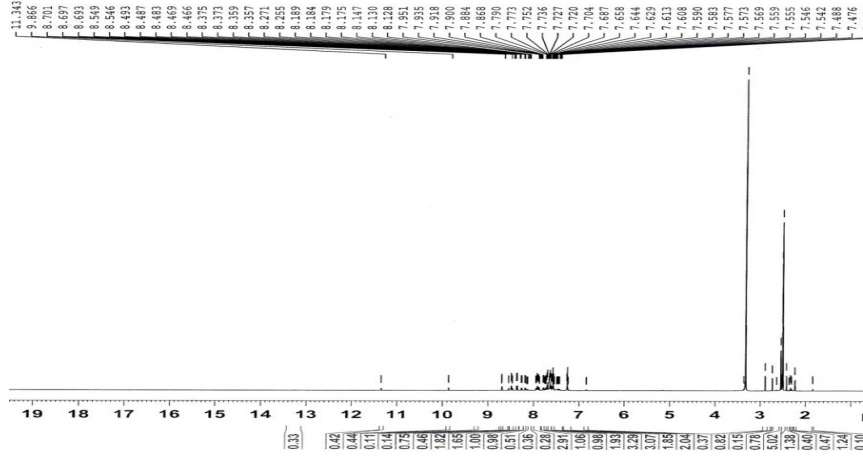
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.46).



Şekil 4. 46: 4e bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 47: Bileşik 4e'nin FT-IR spektrumu



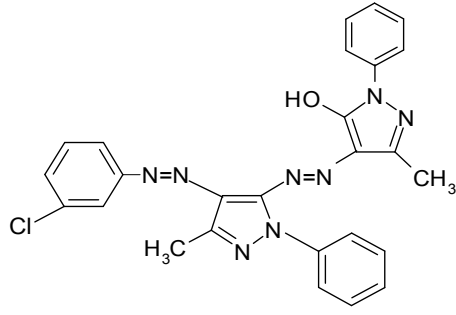
Şekil 4. 48: Bileşik 4e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.17 4-(4'-(3''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4f) bileşiğinin yapısı

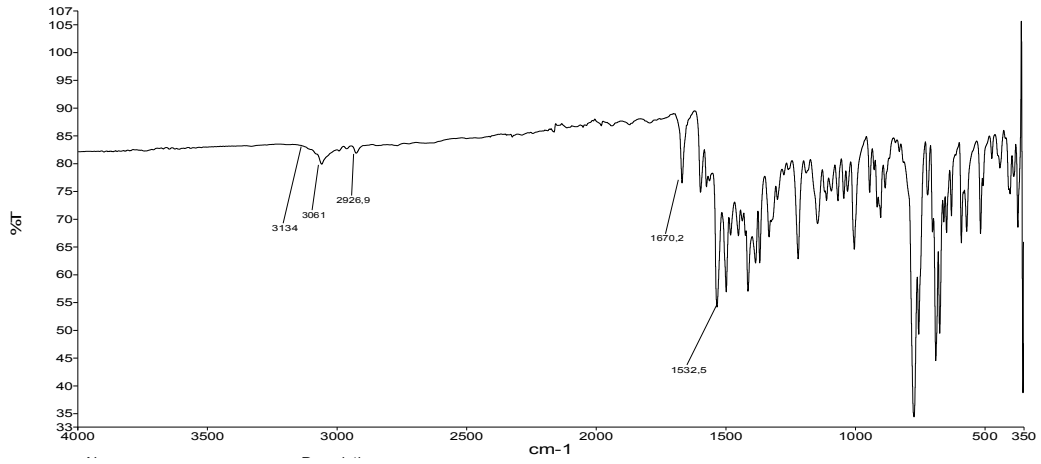
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.50), 3134 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3061 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1670 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1532 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.51), δ=2,31 ve 2,73 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, δ=7,51-7,81 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=14,34 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

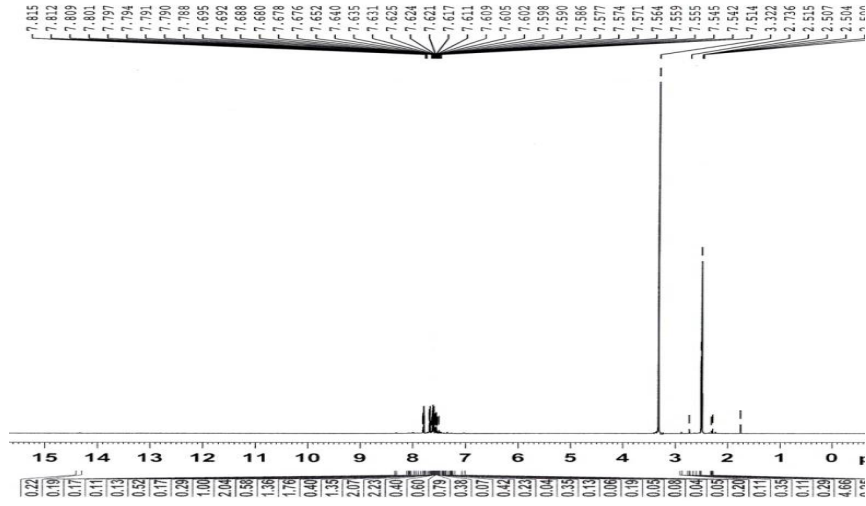
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.49).



Şekil 4. 49: 4f bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 50: Bileşik 4f'nin FT-IR spektrumu



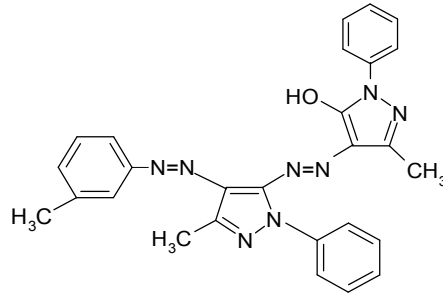
Şekil 4. 51: Bileşik 4f'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.18 4-(4'-(3''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4g) bileşğinin yapısı

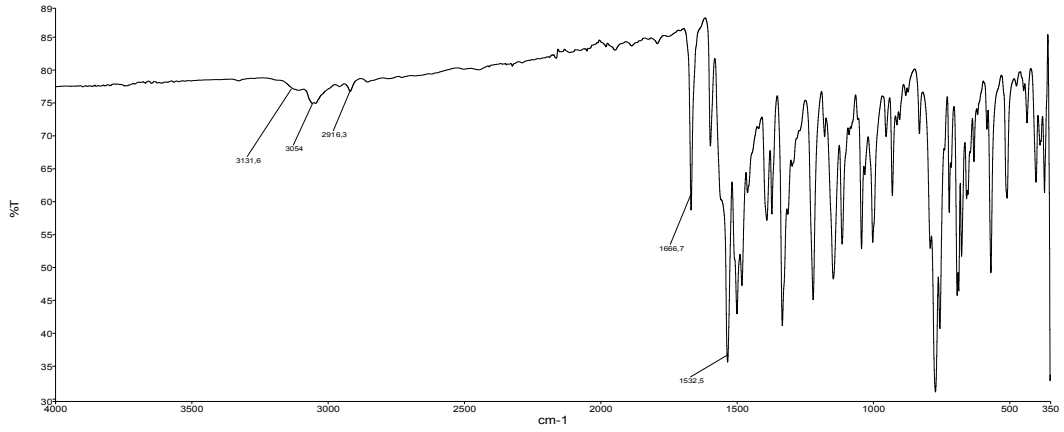
Bileşğın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.53), 3131 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3054 cm^{-1} ' deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2916 cm^{-1} ' deki band pirazol halkalarına bağılı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1532 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.54), $\delta=2,30$ ve $2,74$ ppm' de pirazol halkalarına bağılı metil grubuna ait pikler, $2,37$ ppm'de meta konumundaki metil grubunun (- CH_3) protonuna ait pik, $\delta=7,06-8,46$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=13,29$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağılı veya hidrazo formundaki azota bağılı protona ait bir pik, $\delta=14,34$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağılı protona ait pik görölmektedir.

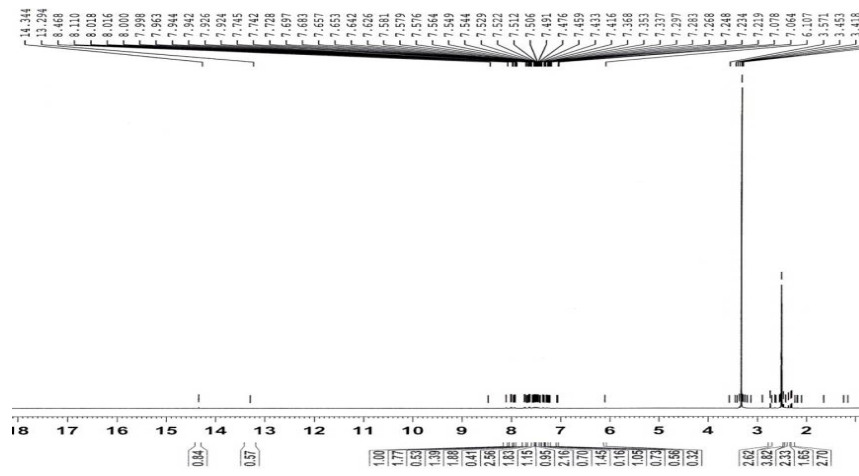
Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir (Şekil 4.52).



Şekil 4. 52: 4g bileşğinin açık yapısı



Şekil 4. 53: Bileşik 4g'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 54: Bileşik 4g'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

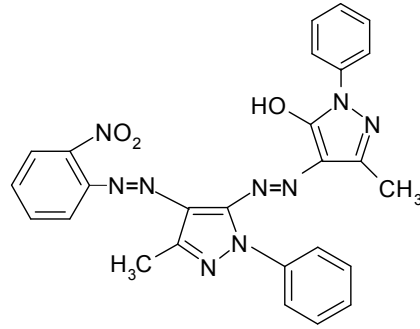
4.1.19 4-(4'-(2''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4h) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.56), 3262 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3057 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1486 cm⁻¹' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

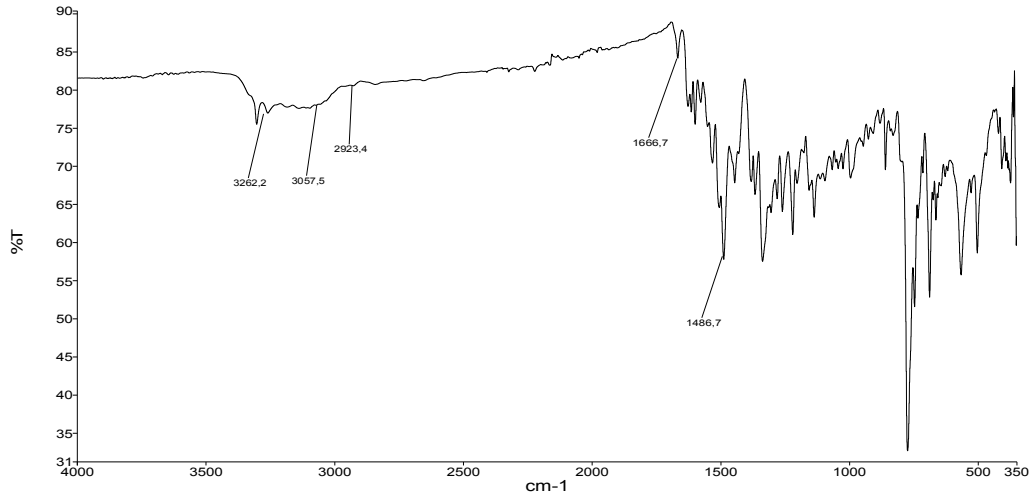
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.57), δ=2,26 ve 2,73 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, δ=7,28-

8,20 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=10,12$ ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu ($-OH$) protonuna ait bir pik, $\delta=11,57$ ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir.

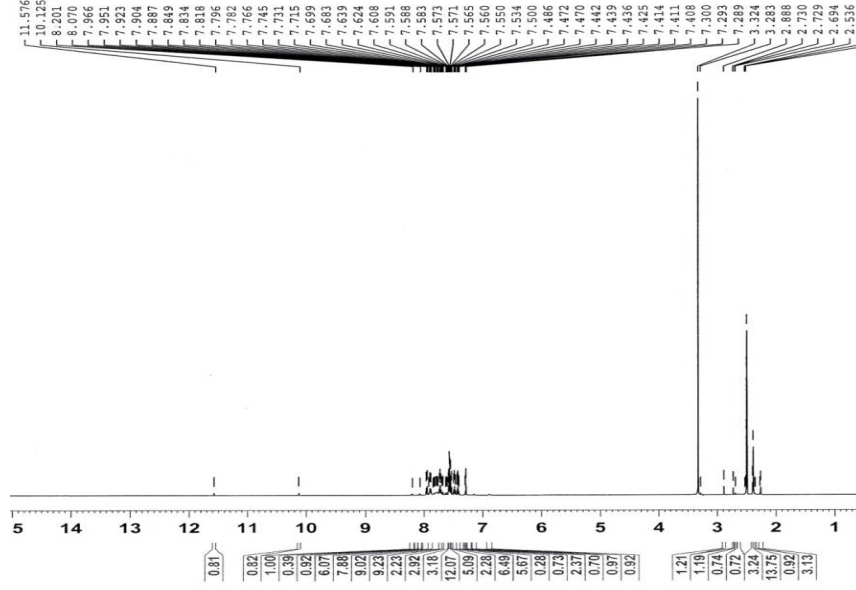
Bileşin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal forml önerilir (şekil 4.55).



şekil 4. 55: 4h bileşinin açık yapısı



şekil 4. 56: Bileşik 4h'nin FT-IR spektrumu



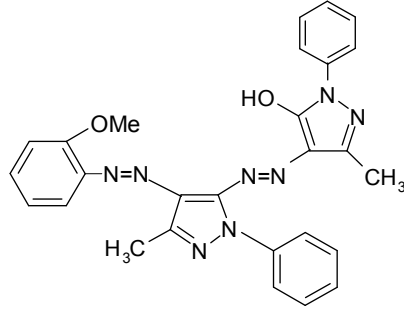
Şekil 4. 57: Bileşik 4h'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.20 4-(4'-(2''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4i) bileşiğinin yapısı

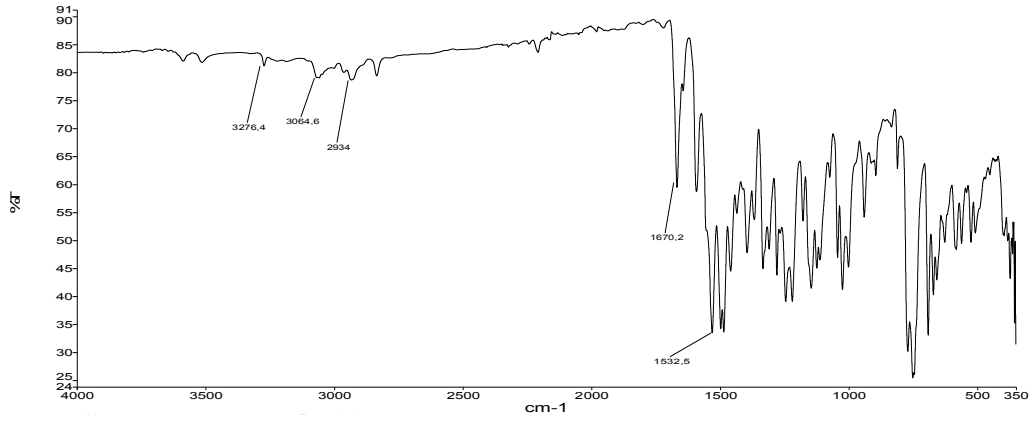
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.59), 3276 cm⁻¹, deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2934 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1670 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1532 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.60), δ=2,32 ve 2,73 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 3,97 ppm'de orto konumundaki metoksi grubundaki (-OCH₃) protona ait pik, δ=7,02-7,95 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=10,59 ppm' de enol tautomerisinin hidroksi grubu (-OH) protonuna ait bir pik, δ=13,73 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı veya hidrazo formundaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=14,64 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

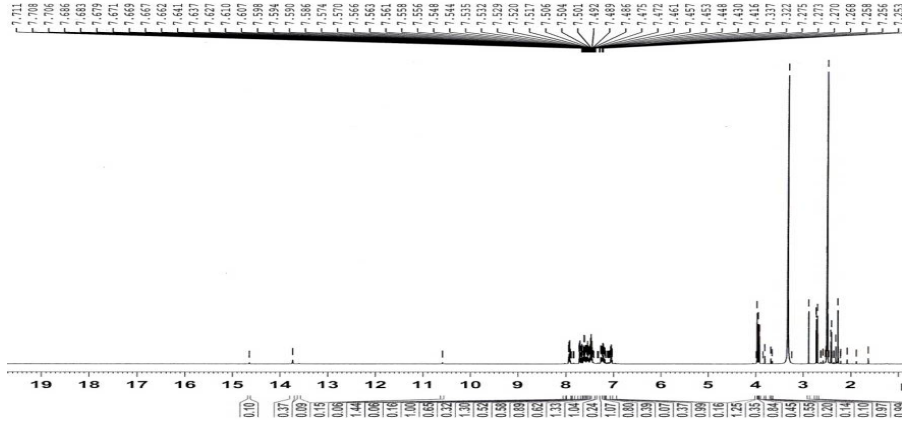
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.58).



Şekil 4. 58: 4i bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 59: Bileşik 4i'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 60: Bileşik 4i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

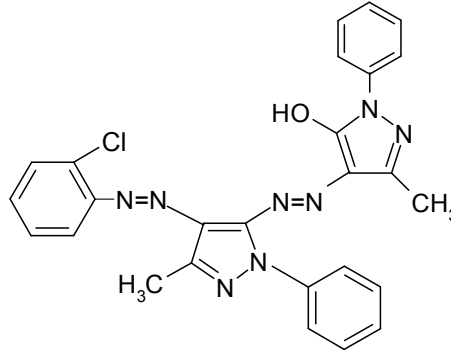
4.1.21 4-(4'-(2''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4j) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.62), 3141 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3061 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki

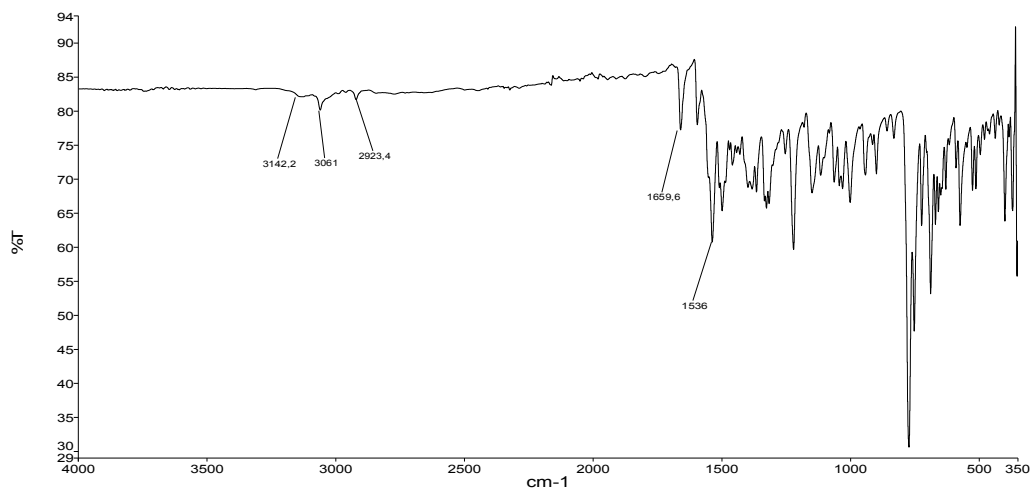
C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm^{-1} ' deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1659 cm^{-1} ' deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1536 cm^{-1} ' deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.63), $\delta=2,27$ ve $2,70$ ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, $\delta=7,23$ - $7,88$ ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, $\delta=13,77$ ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

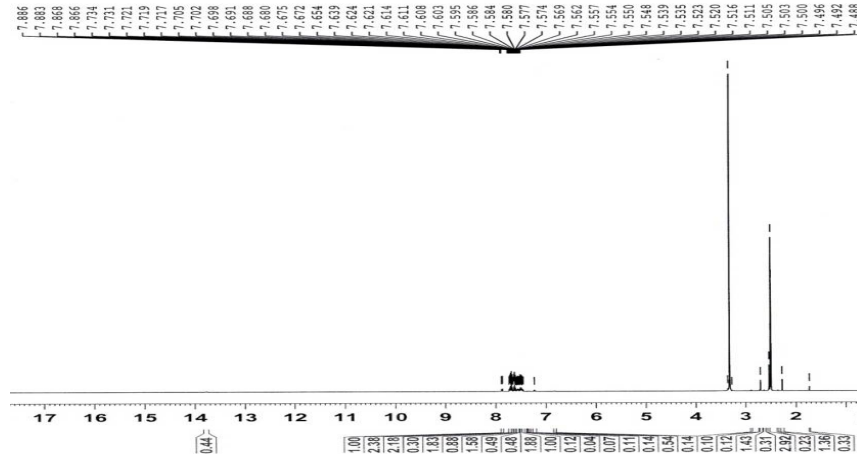
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.61).



Şekil 4. 61: 4j bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4. 62: Bileşik 4j'nin FT-IR spektrumu



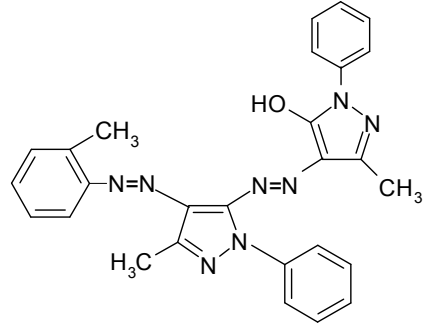
Şekil 4. 63: Bileşik 4j'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

4.1.22 4-(4'-(2''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4k) bileşiğinin yapısı

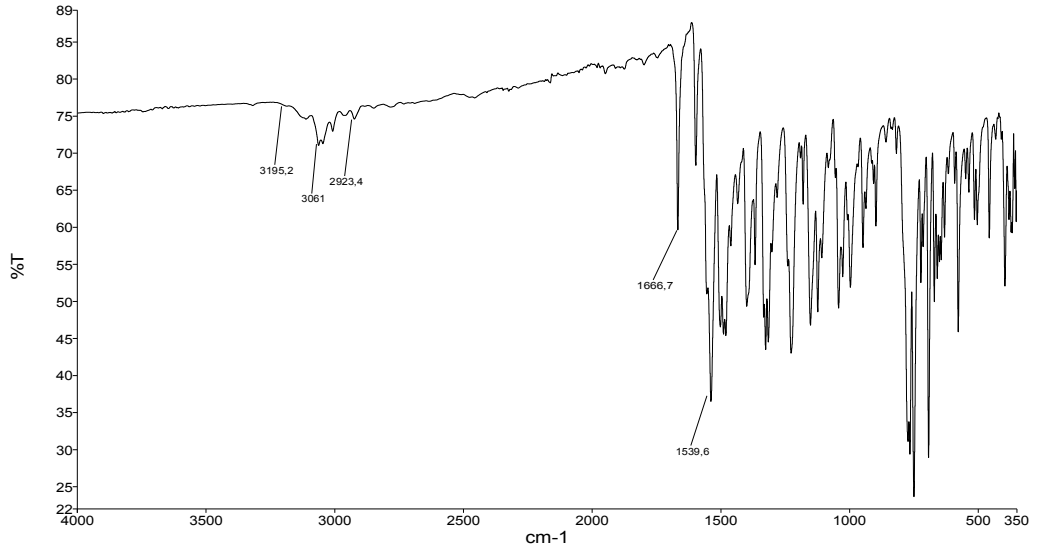
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.65), 3195 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3061 cm⁻¹ deki band aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹ deki band pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşiminden, 1666 cm⁻¹ deki band karbonil grubu (-C=O-) gerilme titreşiminden, 1539 cm⁻¹ deki band ise diazo grubu (-N=N-) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.66), δ=2,27 ve 2,73 ppm' de pirazol halkalarına bağlı metil grubuna ait pikler, 2,36 ppm'de orto konumundaki metil grubunun (-CH₃) protonuna ait pik, δ=7,23-7,87 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,85 ppm'de hidrazo formundaki azota bağlı protona ait pik görülmektedir.

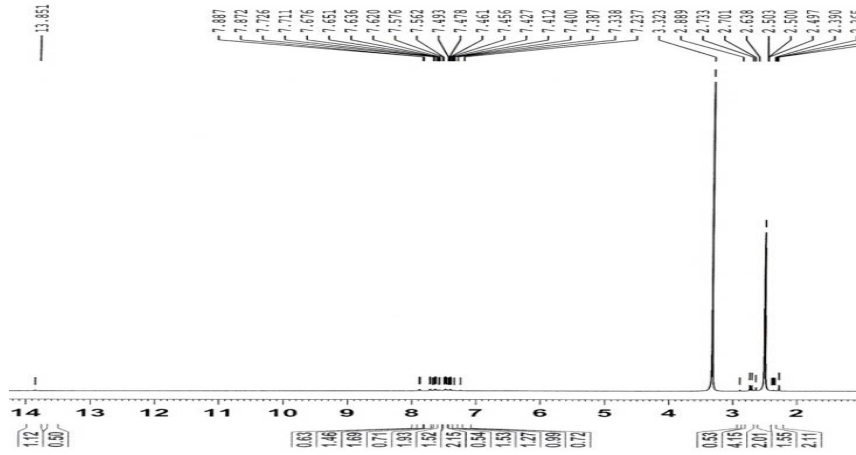
Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir (Şekil 4.64).



Şekil 4. 64: 4k bileşiminin açık yapısı



Şekil 4. 65: Bileşik 4k'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 66: Bileşik 4k'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

Tablo 4. 1: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) FT-IR spektrumlarına ait değerler

Bileşik No	FT-IR (cm ⁻¹)				
	ν_{NH}	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N=N}}$
3a	3244	3057	2923	1663	1493
3b	3195	3071	2923	1649	1497
3c	3188	3064	2926	1666	1529
3d	3188	3047	2916	1666	1536
3e	3107	3036	2870	1666	1525
3f	3188	3061	2926	1670	1536
3g	3170	3064	2919	1659	1497
3h	3262	3054	2926	1670	1486
3i	3276	3071	2941	1663	1529
3j	3230	3064	2923	1677	1532
3k	3149	3064	2979	1663	1500
4a	3128	3064	2926	1666	1507
4b	3212	3064	2965	1666	1497
4c	3191	3064	2926	1659	1500
4d	3191	3025	2919	1659	1504
4e	3248	3075	2919	1652	1522
4f	3134	3061	2926	1670	1532
4g	3131	3054	2916	1666	1532
4h	3262	3057	2923	1666	1486
4i	3276	3064	2934	1670	1532
4j	3142	3061	2923	1659	1536
4k	3195	3061	2923	1666	1539

Tablo 4. 2: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Bileşik No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X-H
3a	2,23 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃)	6,64-8,42 (m, 9H)	9,97 (g, -OH) 11,55 (g, -NH)
3b	2,27 (s, 3H, CH ₃) 2,76 (s, 3H, CH ₃) 3,84 (s, 3H, p-OCH ₃)	7,09-8,01 (m, 9H)	11,70 (g, -OH) 13,37 (g, -NH) 13,91 (g, -NH hidrazo) 14,17 (g, -NH hidrazo)
3c	2,29 (s, 3H, CH ₃) 2,69 (s, 3H, CH ₃)	7,47-8,13 (m, 9H)	11,74 (g, -NH) 14,18 (g, -NH hidrazo)
3d	2,28 (s, 3H, CH ₃) 2,67 (s, 3H, CH ₃) 2,38 (s, 3H, p-CH ₃)	7,16-8,03 (m, 9H)	11,71 (g, -OH) 13,30 (g, -NH) 14,17 (g, -NH hidrazo)
3e	2,21 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃)	7,21-8,79 (m, 9H)	9,86 (g, -OH) 11,32 (g, -NH) 11,81 (g, -NH hidrazo) 14,13 (g, -NH hidrazo)
3f	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,71 (s, 3H, CH ₃)	7,22-8,13 (m, 9H)	11,79 (g, -NH) 14,17 (g, -NH hidrazo)
3g	2,29 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃) 2,41 (s, 3H, m-CH ₃)	7,04-7,95 (m, 9H)	11,74 (g, -OH) 13,16 (g, -NH) 14,15 (g, -NH hidrazo)
3h	2,25 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃)	7,29-8,22 (m, 9H)	10,12 (g, -OH) 11,57 (g, -NH) 13,98 (g, -NH hidrazo)
3i	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃) 3,92 (s, 3H, o-OCH ₃)	7,04-7,92 (m, 9H)	10,59 (g, -OH) 11,59 (g, -NH) 14,64 (g, -NH hidrazo)
3j	2,31 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃)	7,41-7,70 (m, 9H)	11,61 (g, -NH) 13,74 (g, -NH hidrazo)
3k	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃) 2,36 (s, 3H, o-CH ₃)	7,30-7,93 (m, 9H)	11,65 (g, -NH) 13,78 (g, -NH hidrazo)
4a	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,76 (s, 3H, CH ₃)	7,41-8,52 (m, 14H)	13,37 (g, -NH) 14,30 (g, -NH hidrazo)
4b	2,28 (s, 3H, CH ₃) 2,73 (s, 3H, CH ₃) 3,78 (s, 3H, p-OCH ₃)	7,02-8,14 (m, 14H)	13,38 (g, -NH) 14,20 (g, -NH hidrazo)
4c	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,74 (s, 3H, CH ₃)	7,20-8,19 (m, 14H)	14,30 (g, -NH hidrazo)
4d	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃) 2,39 (s, 3H, p-CH ₃)	7,20-8,09 (m, 14H)	12,20 (g, -OH) 13,30 (g, -NH) 14,21 (g, -NH hidrazo)
4e	2,33 (s, 3H, CH ₃) 2,72 (s, 3H, CH ₃)	7,69-8,70 (m, 14H)	9,86 (g, -OH) 11,34 (g, -NH) 13,28 (g, -NH hidrazo)
4f	2,31 (s, 3H, CH ₃) 2,73 (s, 3H, CH ₃)	7,51-7,81 (m, 14H)	14,34 (g, -NH hidrazo)
4g	2,30 (s, 3H, CH ₃) 2,74 (s, 3H, CH ₃) 2,37 (s, 3H, m-CH ₃)	7,06-8,46 (m, 14H)	13,29 (g, -NH) 14,34 (g, -NH hidrazo)
4h	2,26 (s, 3H, CH ₃) 2,73 (s, 3H, CH ₃)	7,28-8,20 (m, 14H)	10,12 (g, -OH) 11,57 (g, -NH)
4i	2,32 (s, 3H, CH ₃) 2,73 (s, 3H, CH ₃) 3,97 (s, 3H, o-OCH ₃)	7,02-7,95 (m, 14H)	10,59 (g, -OH) 13,73 (g, -NH) 14,64 (g, -NH hidrazo)
4j	2,27 (s, 3H, CH ₃) 2,70 (s, 3H, CH ₃)	7,23-7,88 (m, 14H)	13,77 (g, -NH hidrazo)
4k	2,27 (s, 3H, CH ₃) 2,73 (s, 3H, CH ₃) 2,36 (s, 3H, o-CH ₃)	7,23-7,87 (m, 14H)	13,85 (g, -NH hidrazo)

s: singlet, m: multiplet, g: geniş

Tablo 4. 3: Boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) element analizi sonuçları ve erime noktaları

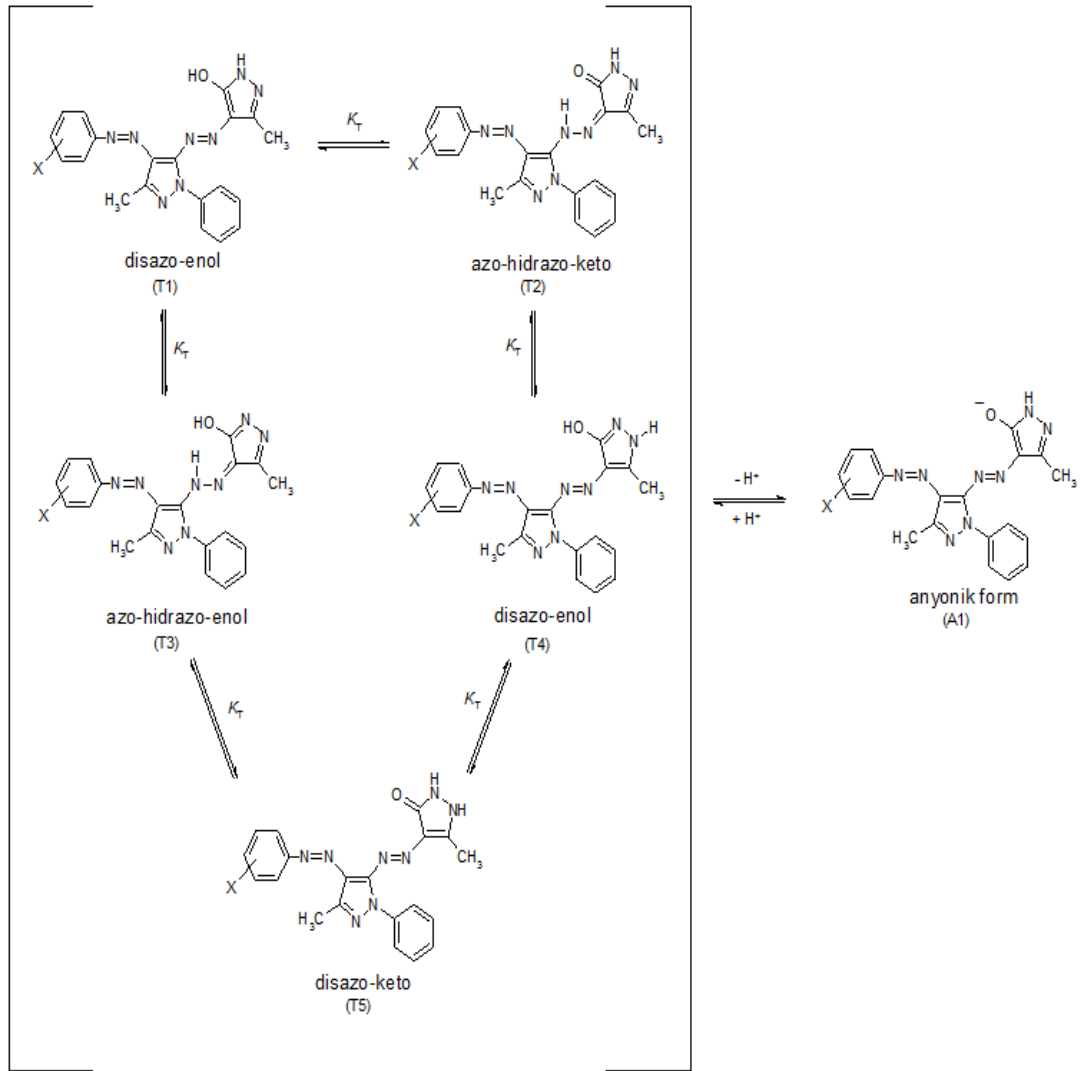
Bileşik No	Moleküler Formülü	Moleküler Ağırlığı (gr/mol)	Element % leri						Erime Noktası (°C)
			% C		% H		% N		
			Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	
3a	C ₂₀ H ₁₇ N ₉ O ₃	431	55,68	55,12	3,97	3,85	29,22	29,30	210-211
3b	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O ₂	416	60,57	60,35	4,84	4,89	26,91	26,80	Boz.>96
3c	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₈ O	420,5	57,08	56,95	4,07	4,23	26,63	26,55	120-121
3d	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O	400	62,99	62,90	5,03	4,90	27,98	27,91	90-91
3e	C ₂₀ H ₁₇ N ₉ O ₃	431	55,68	55,79	3,97	3,99	29,22	29,33	131-132
3f	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₈ O	420,5	57,08	57,14	4,07	3,89	26,63	26,69	114-115
3g	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O	400	62,99	63,15	5,03	5,12	27,98	28,21	Boz.>105
3h	C ₂₀ H ₁₇ N ₉ O ₃	431	55,68	55,56	3,97	4,03	29,22	29,45	200-201
3i	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O ₂	416	60,57	60,28	4,84	4,87	26,91	26,74	117-118
3j	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₈ O	420,5	57,08	57,33	4,07	4,19	26,63	26,86	196-197
3k	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O	400	62,99	63,23	5,03	4,95	27,98	28,05	180-181
4a	C ₂₆ H ₂₁ N ₉ O ₃	507	61,53	61,42	4,17	4,02	24,84	24,71	332-333
4b	C ₂₇ H ₂₄ N ₈ O ₂	492	65,84	65,71	4,91	4,98	22,75	22,94	Boz.>104
4c	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₈ O	496,5	62,84	62,90	4,26	4,33	22,55	22,59	300-301
4d	C ₂₇ H ₂₄ N ₈ O	476	68,05	68,14	5,08	5,32	23,51	23,65	259-260
4e	C ₂₆ H ₂₁ N ₉ O ₃	507	61,53	61,20	4,17	4,05	24,84	25,03	134-135
4f	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₈ O	496,5	62,84	62,88	4,26	4,34	22,55	22,63	125-126
4g	C ₂₇ H ₂₄ N ₈ O	476	68,05	68,11	5,08	5,22	23,51	23,70	230-231
4h	C ₂₆ H ₂₁ N ₉ O ₃	507	61,53	61,65	4,17	4,29	24,84	24,97	150-151
4i	C ₂₇ H ₂₄ N ₈ O ₂	492	65,84	65,91	4,91	5,01	22,75	22,63	Boz.>105
4j	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₈ O	496,5	62,84	62,75	4,26	4,30	22,55	22,24	175-176
4k	C ₂₇ H ₂₄ N ₈ O	476	68,05	67,92	5,08	4,87	23,51	23,45	241-242

3a-3k disazo pirazol dispers boyarmaddeleri Şekil 4.67’de görüldüğü gibi disazo-enol (T1 ve T4), azo-hidrazo-keto (T2), azo-hidrazo-enol (T3) ve disazo-keto (T5) formlarında olmak üzere 5 olası tautomerik formda bulunmaktadır.

Tablo 4.1 incelendiğinde 3a-3k bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3107–3236 cm⁻¹ aralığında imino (NH) bantları, 1649-1677 cm⁻¹ aralığında karbonil

(C=O) bantları ve 1486-1536 cm^{-1} aralığında azo grubu (N=N) bantları gözlenmektedir. Ayrıca ν_{max} değerlerine bakıldığında 3036–3071 cm^{-1} ' de aromatik -CH bantları ve 2870–2979 cm^{-1} ' de alifatik -CH bantları gözlenmiştir.

3a-3k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin FT-IR spektrofotometresinde –OH grubunun geniş bandı gözlenmemiştir. Bu durum diğer tautomerik yapılar nazaran 3a-3k pirazol dispers boyarmaddelerinin büyük olasılıkla azo-hidrazo-keto (**T2**) veya disazo-keto (**T5**) formunda olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4. 67: 3a-3k bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

Tablo 4.2 incelendiğinde **3a** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,97 ppm'de (OH) ve 11,55 ppm'de (NH) geniş birer pikleri görülmektedir. Bu değerler **3a** bileşiğinin DMSO içinde Şekil 4.67'de gösterilen (**T1**), (**T3**) ve (**T4**) tautomerik

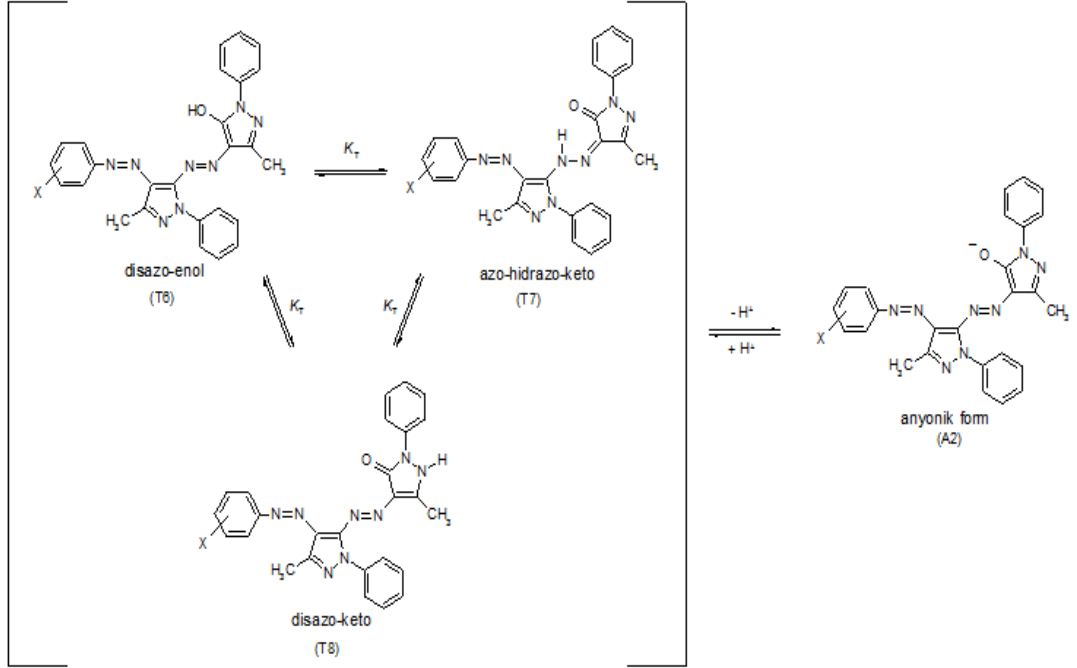
formlarından biri halinde olabileceğini göstermektedir. **3b**, **3d**, **3e**, **3g**, **3h**, **3i** boyarmaddelerinin ¹H-NMR spektrumlarında bir OH piki, bir imino NH piki ve bir hidrazo NH piki görülmektedir. Bu değerler **3b**, **3d**, **3e**, **3g**, **3h** ve **3i** bileşiklerinin tautomerik formların karışımı şeklinde bulunduğu göstermektedir. **3c**, **3f**, **3j**, **3k** boyarmaddelerinin ¹H-NMR spektrumlarında bir imino NH piki ve bir hidrazo NH piki görülmektedir. Bu değerler **3c**, **3f**, **3j** ve **3k** bileşiklerinin (**T2**) veya (**T3**) tautomerik formlarından birinde yada her ikisinin karışımı şeklinde bulunduğu göstermektedir.

4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddeleri ise Şekil 4.68'de görüldüğü gibi disazo-enol (**T6**), azo-hidrazo-keto (**T7**) ve disazo-keto (**T8**) formlarında olmak üzere 3 olası tautomerik formda bulunmaktadır.

Tablo 4.1 incelendiğinde **4a-4k** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3128–3276 cm⁻¹ aralığında imino (NH) bantları, 1652-1670 cm⁻¹ aralığında karbonil (C=O) bantları ve 1486-1539 cm⁻¹ aralığında azo grubu (N=N) bantları gözlenmektedir. Ayrıca v_{max} değerlerine bakıldığında 3025–3075 cm⁻¹'de aromatik -CH bantları ve 2916–2965 cm⁻¹'de alifatik -CH bantları gözlenmiştir.

4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin FT-IR spektrofotometresinde –OH grubunun geniş bandı gözlenmemiştir. Bu durum diğer tautomerik yapılara nazaran 4a-4k pirazol dispers boyarmaddelerinin büyük olasılıkla azo-hidrazo-keto (**T7**) veya disazo-keto (**T8**) formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.2 incelendiğinde **4a**, **4b**, **4c**, **4f**, **4g**, **4j** ve **4k** boyarmaddelerinin ¹H-NMR spektrumunda bir NH piki gösterdiği ve geniş OH piki göstermedikleri görülmüştür. Bu değerler **4a**, **4b**, **4c**, **4f**, **4g**, **4j** ve **4k** bileşiklerinin (**T7**) veya (**T8**) tautomerik formlarından birinde ya da her ikisinin karışımı şeklinde bulunduğu göstermektedir. Diğer taraftan **4d**, **4e**, **4h** ve **4i** boyarmaddelerinde NH ve OH piklerinden her ikisi de görülmektedir. Bu değerler neticesinde **4d**, **4e**, **4h** ve **4i** bileşiklerinin (**T6**), (**T7**) ve (**T8**) tautomerik formlarının karışımı şeklinde bulunduğu söylenebilir.



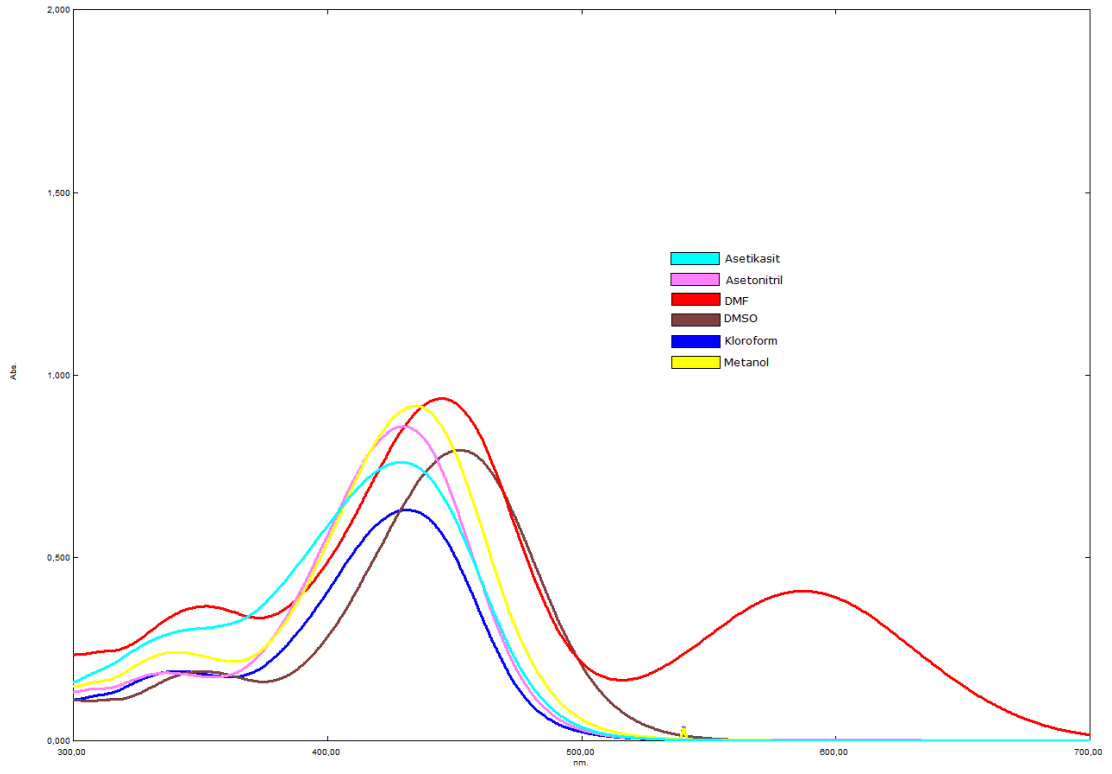
Şekil 4. 68: 4a-4k bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

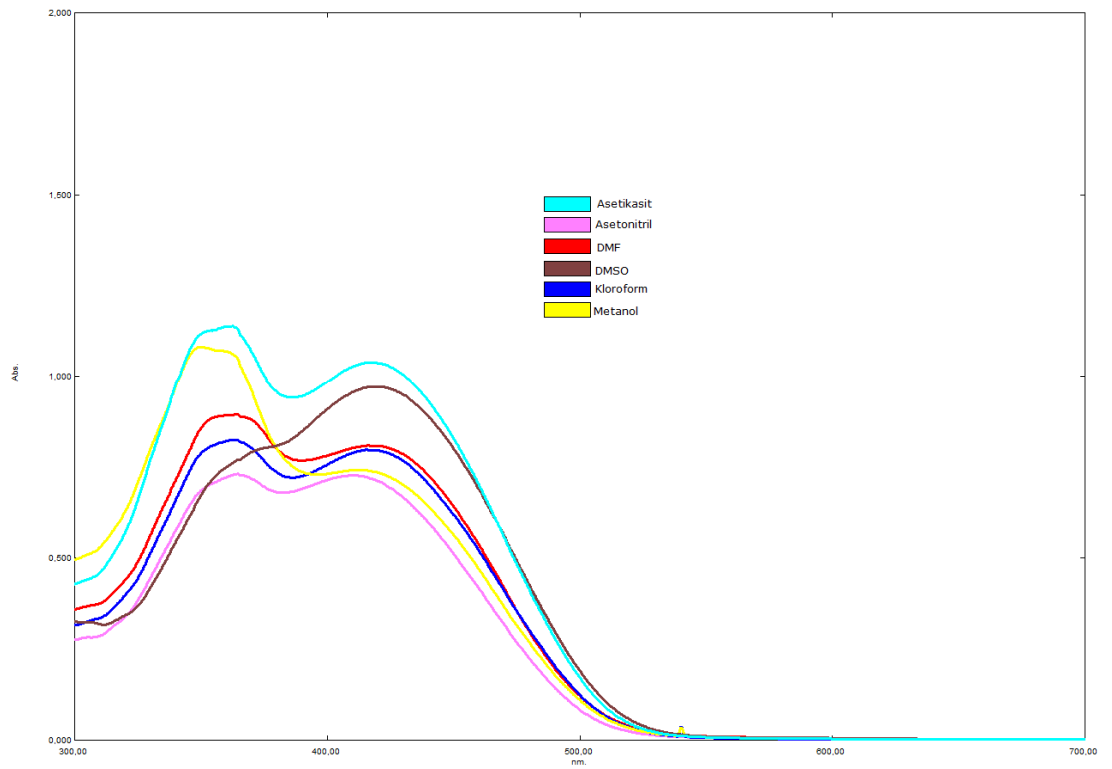
Bu kısımda bileşiklerin asetik asit, asetonitril, DMSO, DMF, kloroform ve metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Tablo 4.4' te özetlenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

4.2.1 4-(4'-(4''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3a) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3a'nın asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.69'da görölmektedir.



Şekil 4. 69: 3a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 70: 3b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3a'nın asetik asit, asetonitril, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları iki maksimum gösterirken, DMF içindeki spektrumunda uzun dalga boyuna doğru üçüncü bir maksimum gözlenmektedir. Asetik asit, asetonitril ve kloroform içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanol ve DMF içindeki λ_{mak} değeri batokromik kayma gösterirken DMSO içinde ise batokromik kayma daha fazla olmaktadır. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu, DMF içinde ise iki tautomerik yapı ve bir anyonik formun karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

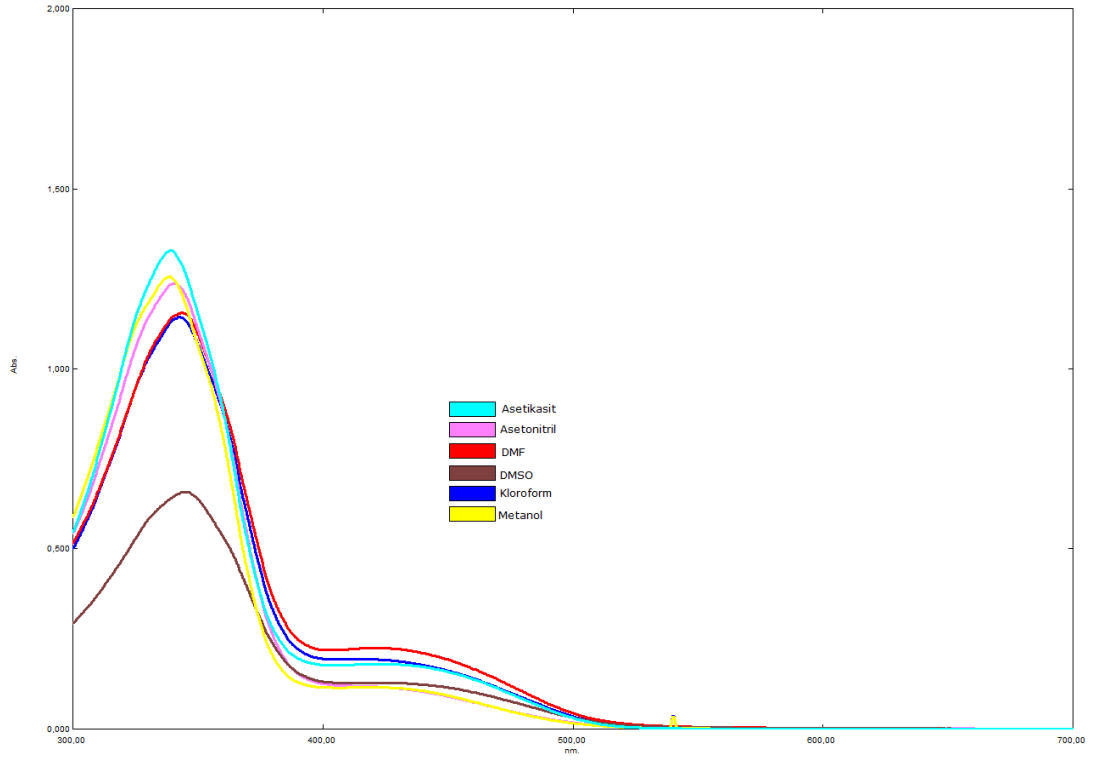
4.2.2 4-(4'-(4''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3b) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3b'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.70'de görülmektedir.

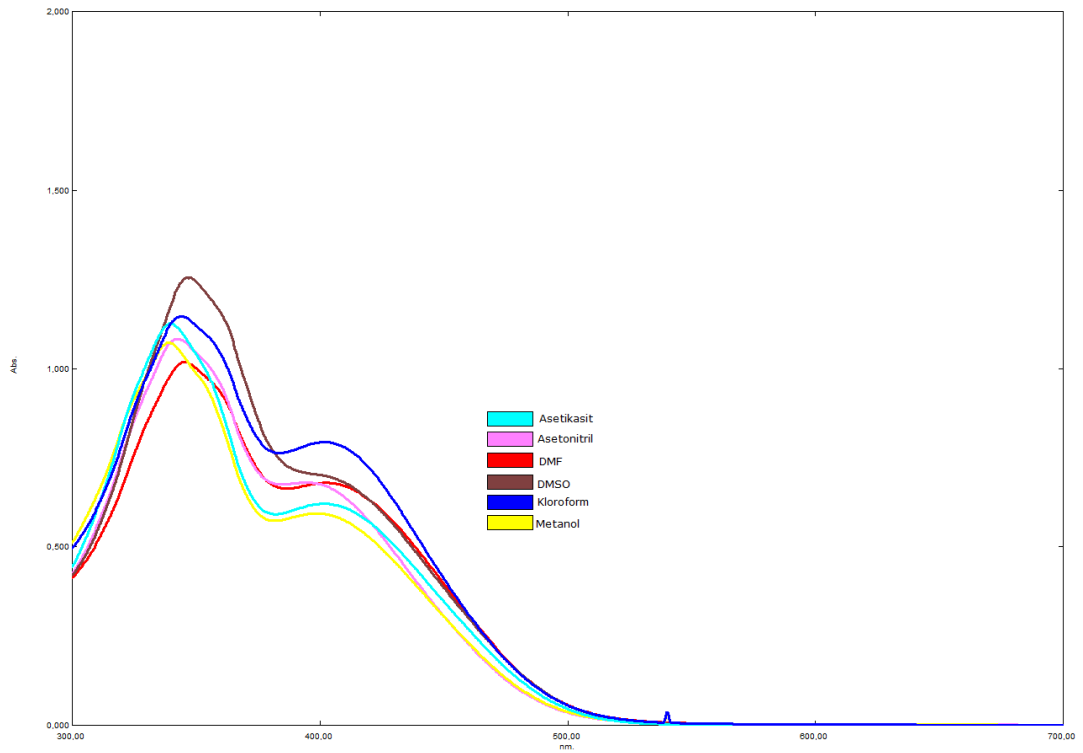
Bileşik 3b'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.3 4-(4'-(4''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3c) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3c'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.71'de görülmektedir.



Şekil 4. 71: 3c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 72: 3d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3c'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

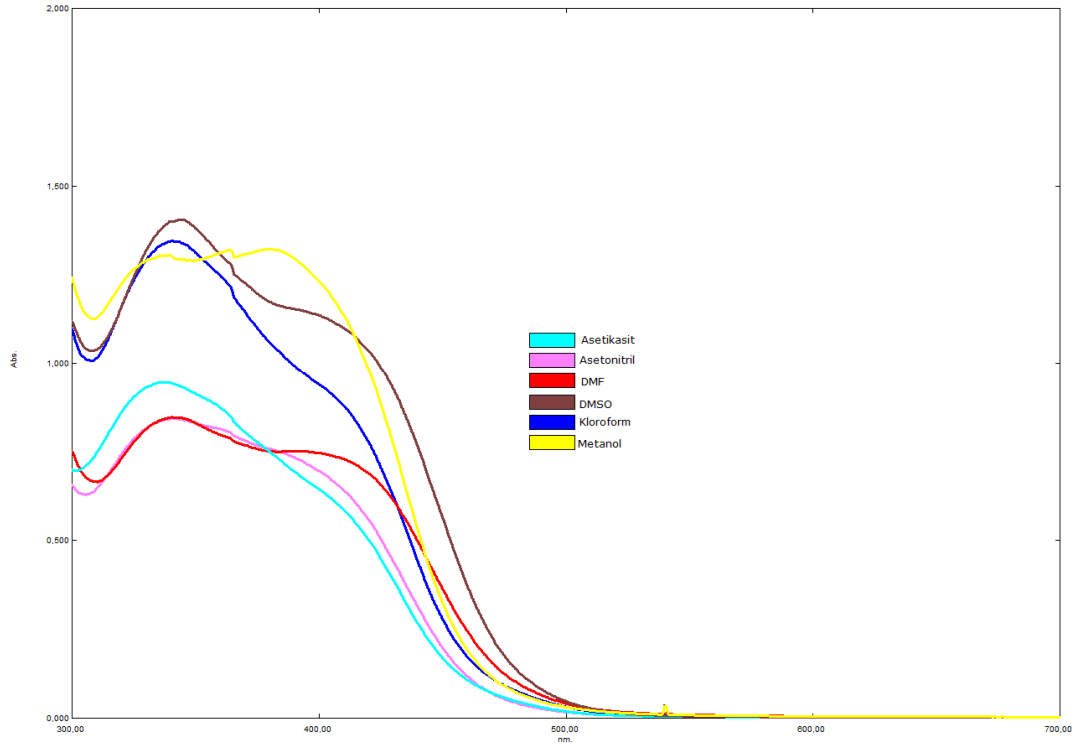
4.2.4 4-(4'-(4''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3d) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3d'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.72'de görülmektedir.

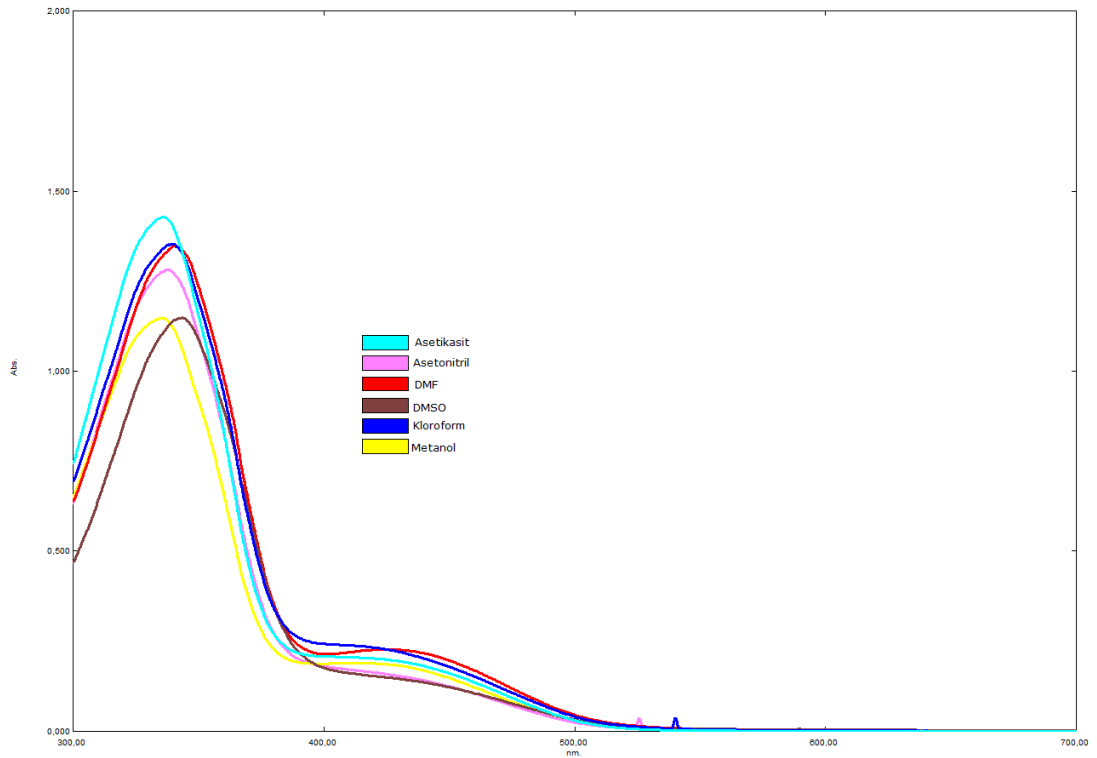
Bileşik 3d'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.5 4-(4'-(3''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3e) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3e'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.73'de görülmektedir.



Şekil 4. 73: 3e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 74: 3f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3e'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

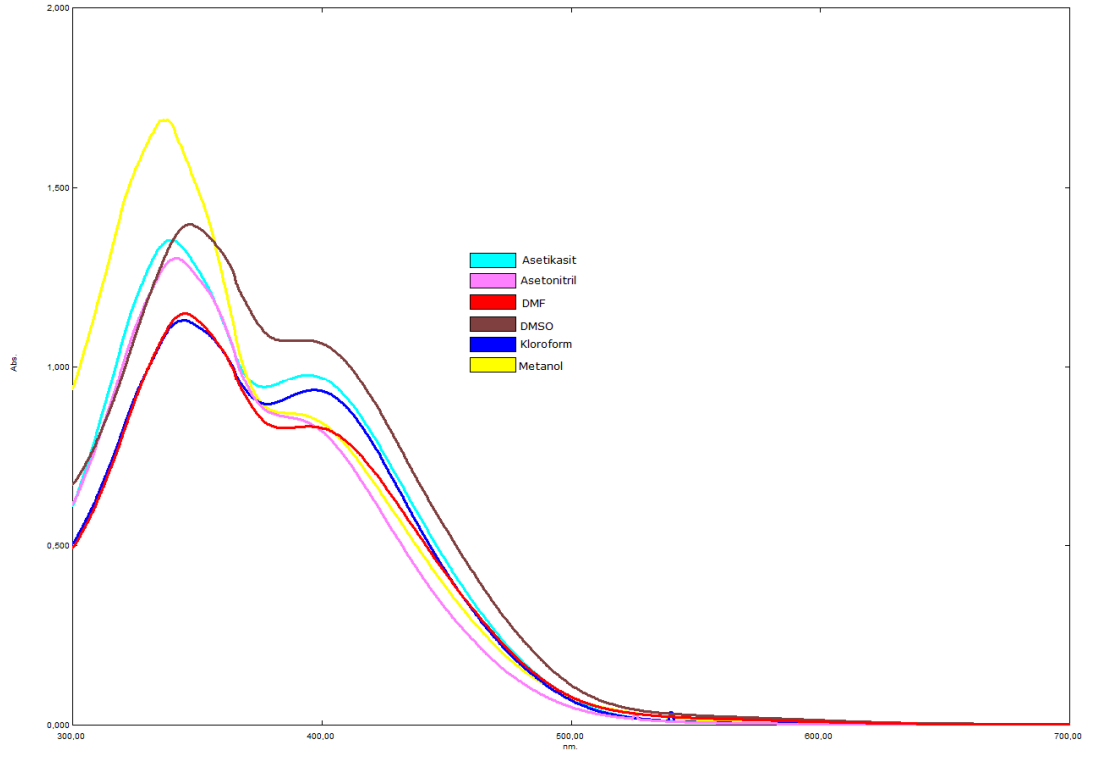
4.2.6 4-(4'-(3''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3f) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3f'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.74'de görülmektedir.

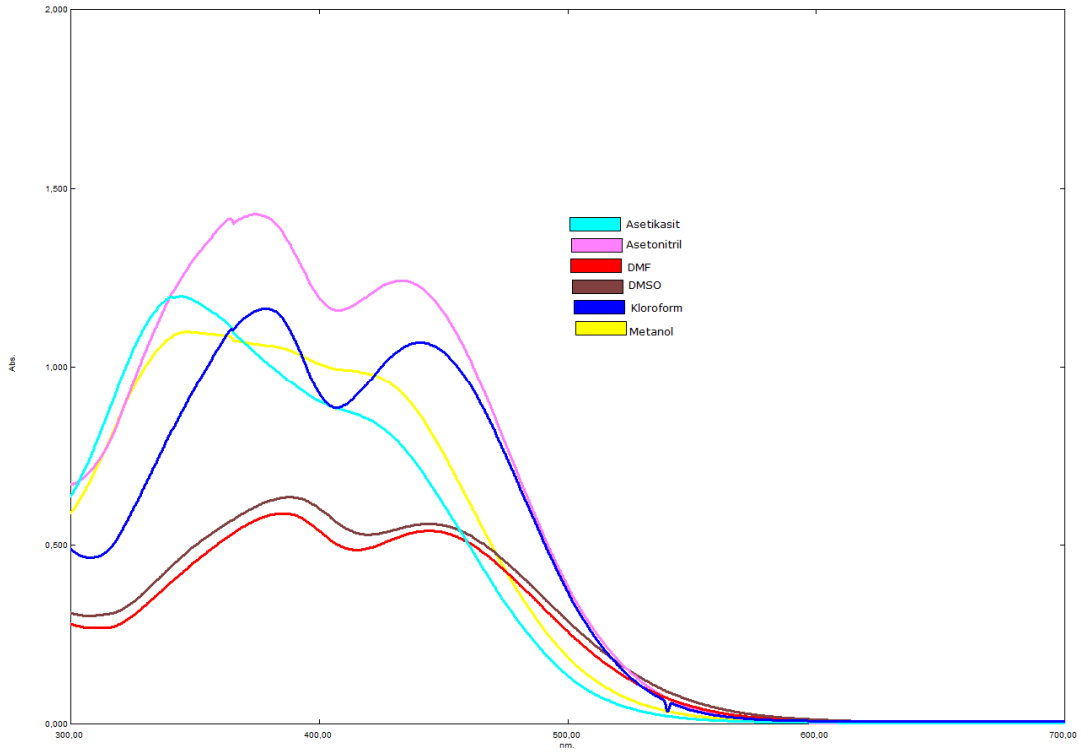
Bileşik 3f'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.7 4-(4'-(3''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3g) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3g'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.75'de görülmektedir.



Şekil 4. 75: 3g bileşğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 76: 3h bileşğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3g'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

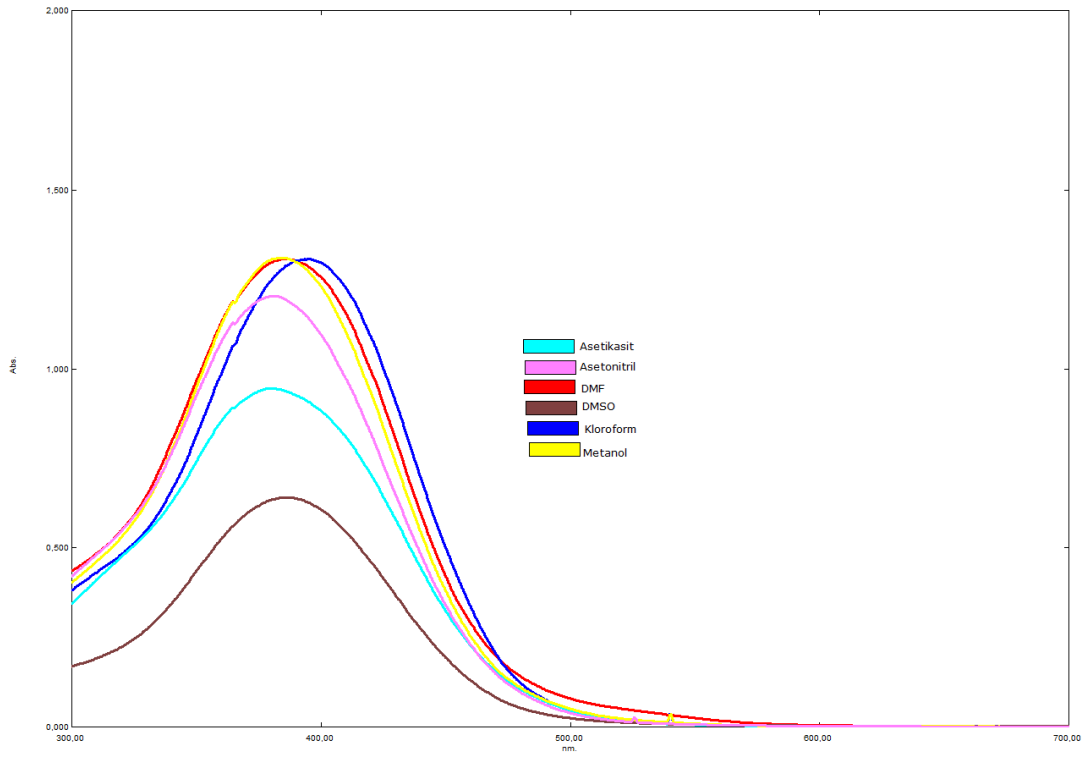
4.2.8 4-(4'-(2''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3h) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3h'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.76'da görülmektedir.

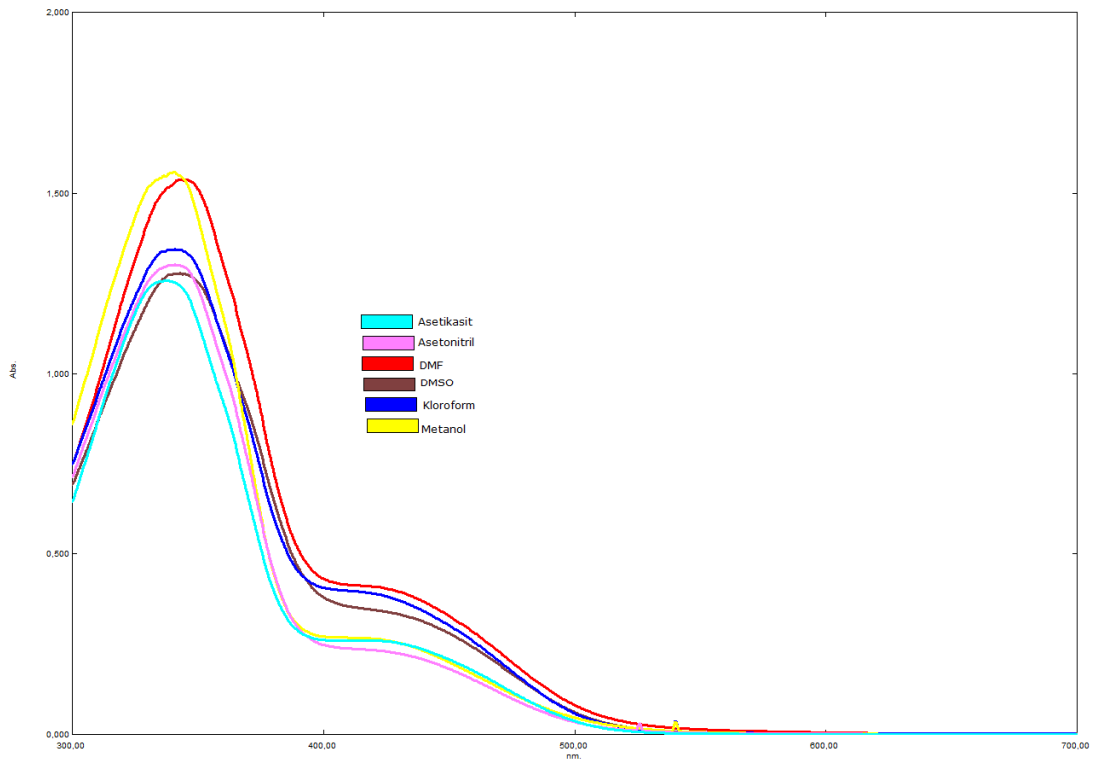
Bileşik 3h'nin asetik asit ve metanol içindeki spektrumları incelendiğinde bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenirken, asetonitril, DMF, DMSO ve kloroform içindeki spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca asetik asit ve metanol içindeki λ_{mak} değerlerinin diğer çözücüler içindeki göre hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.9 4-(4'-(2''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3i) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3i'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.77'de görülmektedir.



Şekil 4. 77: 3i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 78: 3j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3i'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde simetrik tek pik gösterdiği gözlenmektedir. λ_{mak} değerinin ise çözücü değişimiyle çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuç bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde tek bir tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir.

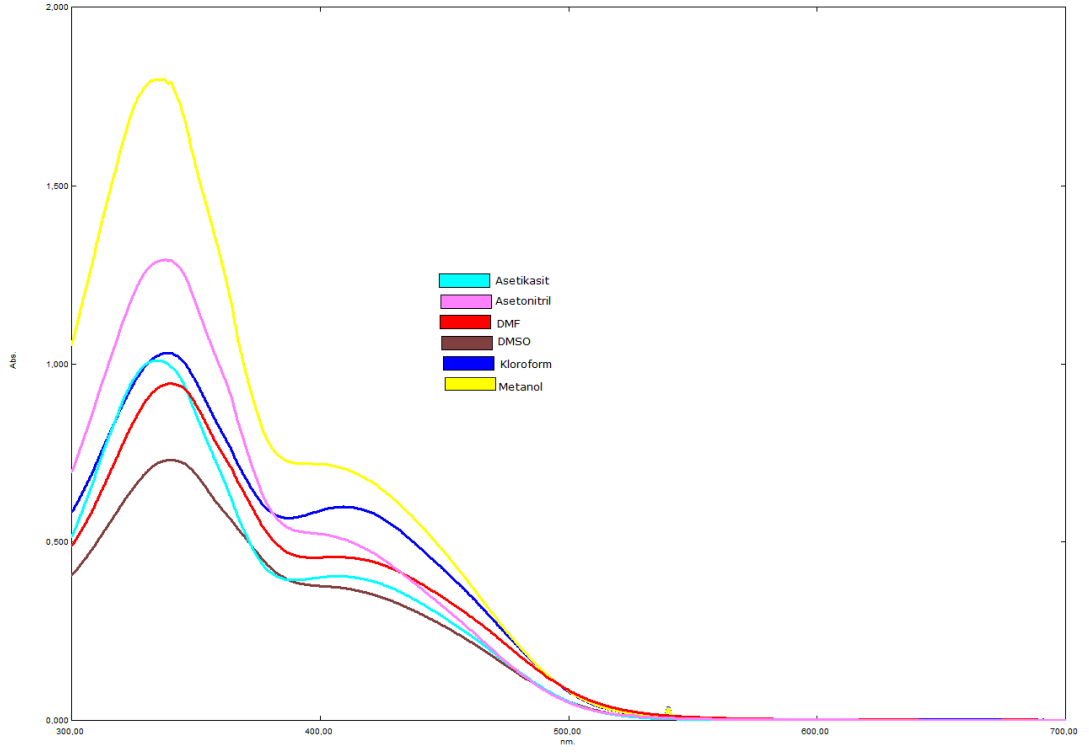
4.2.10 4-(4'-(2''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3j) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3j'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.78'de görülmektedir.

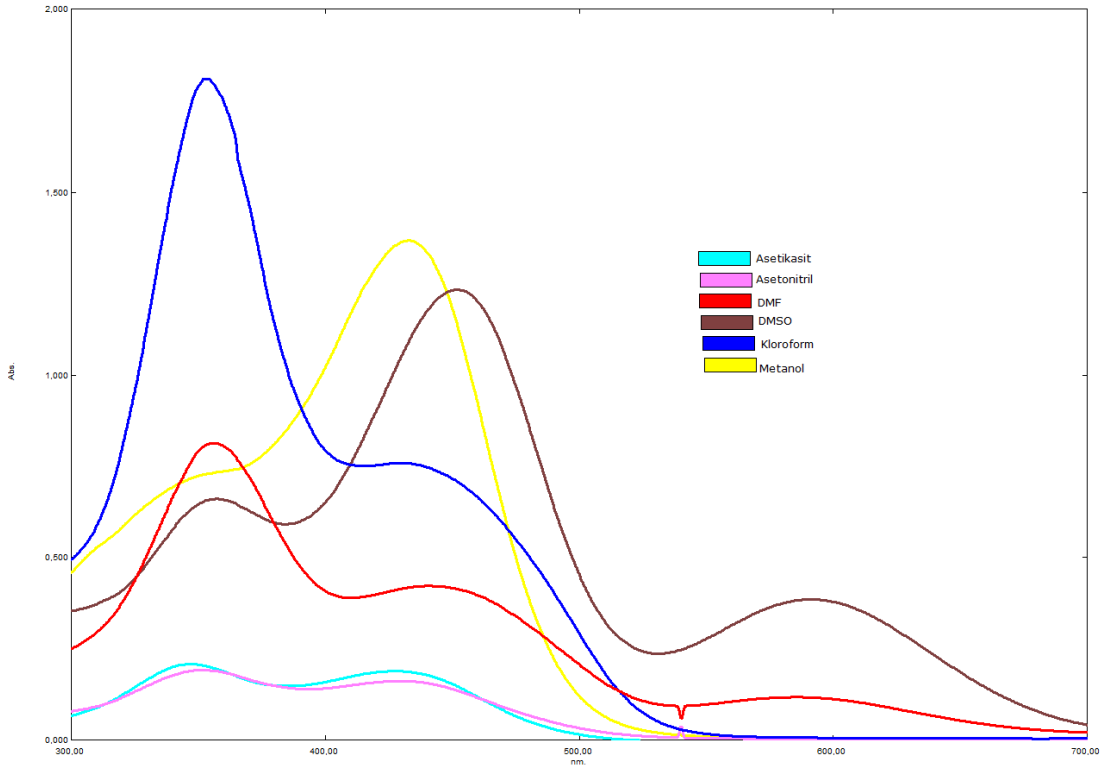
Bileşik 3j'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.11 4-(4'-(2''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol (3k) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 3k'nın asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.79'da görülmektedir.



Şekil 4. 79: 3k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 80: 4a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3k'nın kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

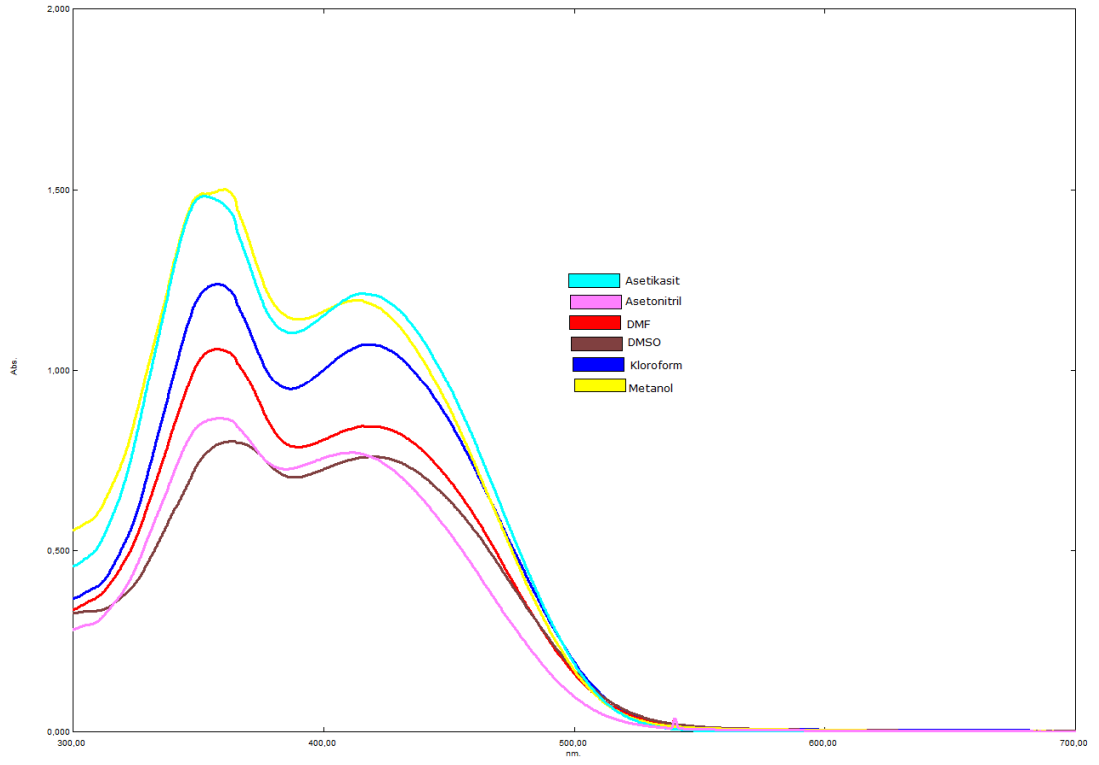
4.2.12 4-(4'-(4''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4a) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4a'nın asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.80'de görülmektedir.

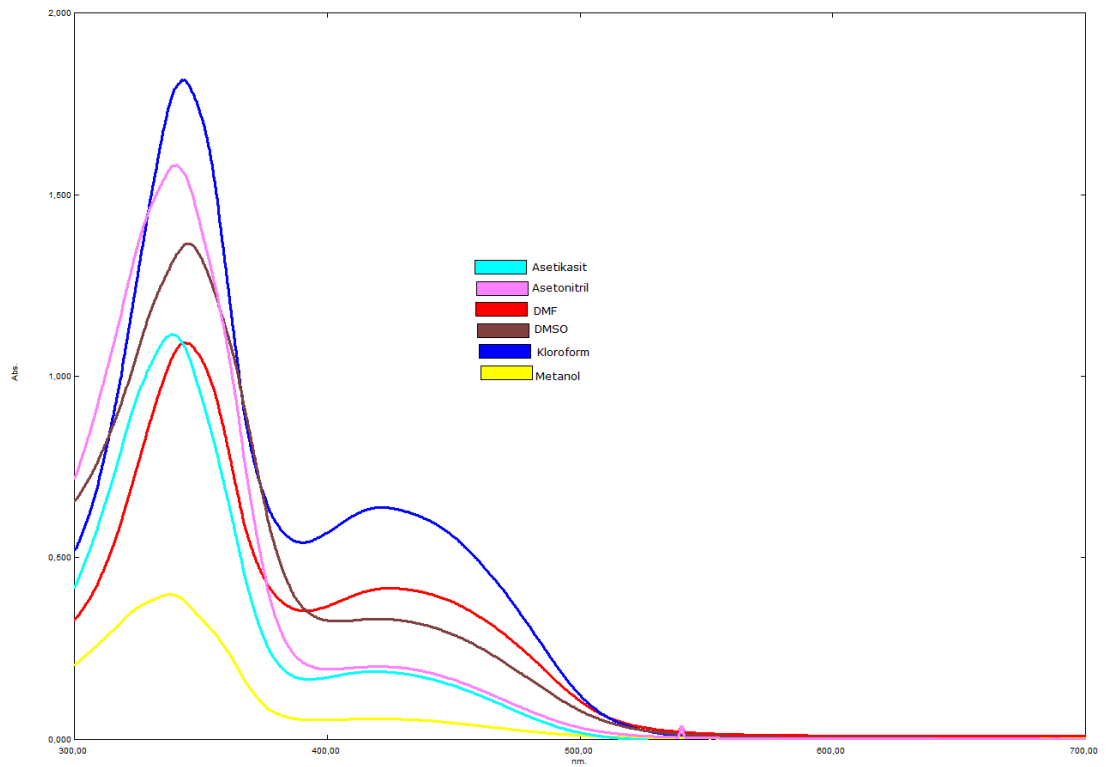
Bileşik 4a'nın absorpsiyon spektrumu DMF ve kloroform içinde bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma, DMSO ve metanol içinde bir maksimum ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma, asetik asit ve asetonitril içinde ise iki maksimum gösterdiği gözlenmektedir. Ayrıca DMF ve DMSO içindeki spektrumunda uzun dalga boyunda üçüncü bir pik gözlenmektedir. DMSO içindeki λ_{mak} değerinin diğer çözücüler içine göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin asetik asit, asetonitril, kloroform ve metanol içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu, DMF ve DMSO içinde ise iki tautomerik yapı ve bir anyonik formun karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.13 4-(4'-(4''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4b) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4b'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.81'de görülmektedir.



Şekil 4. 81: 4b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 82: 4c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4b'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

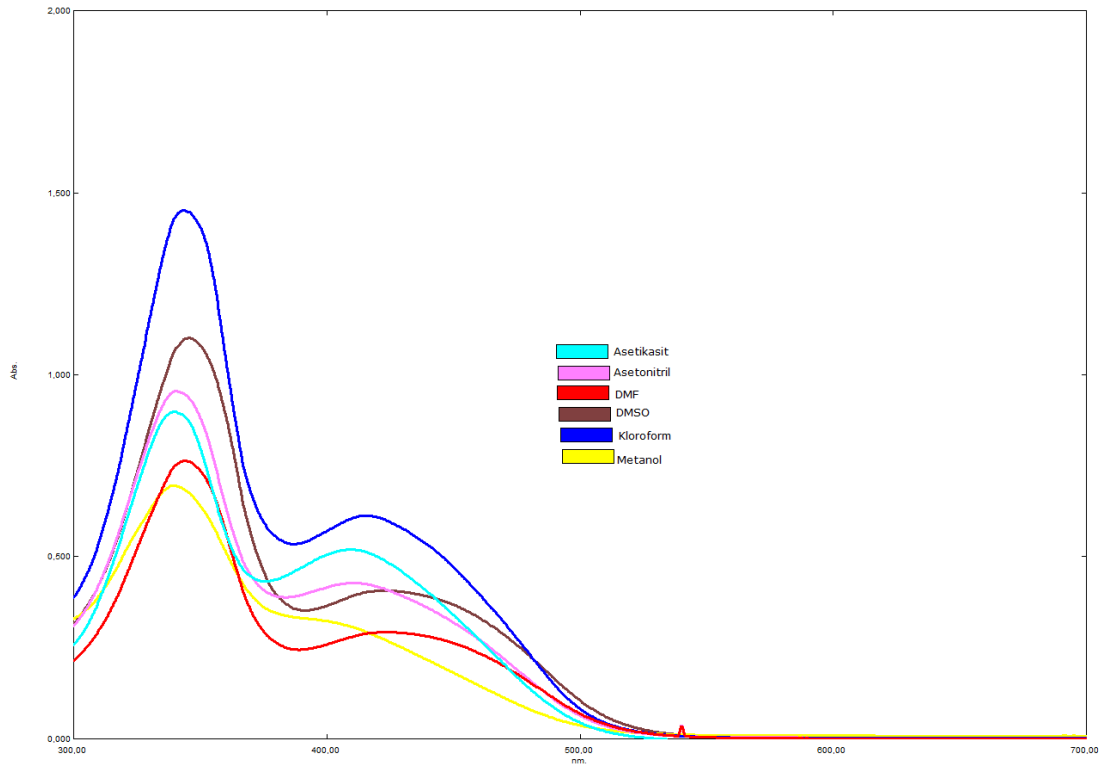
4.2.14 4-(4'-(4''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4c) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4c'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.82'de görülmektedir.

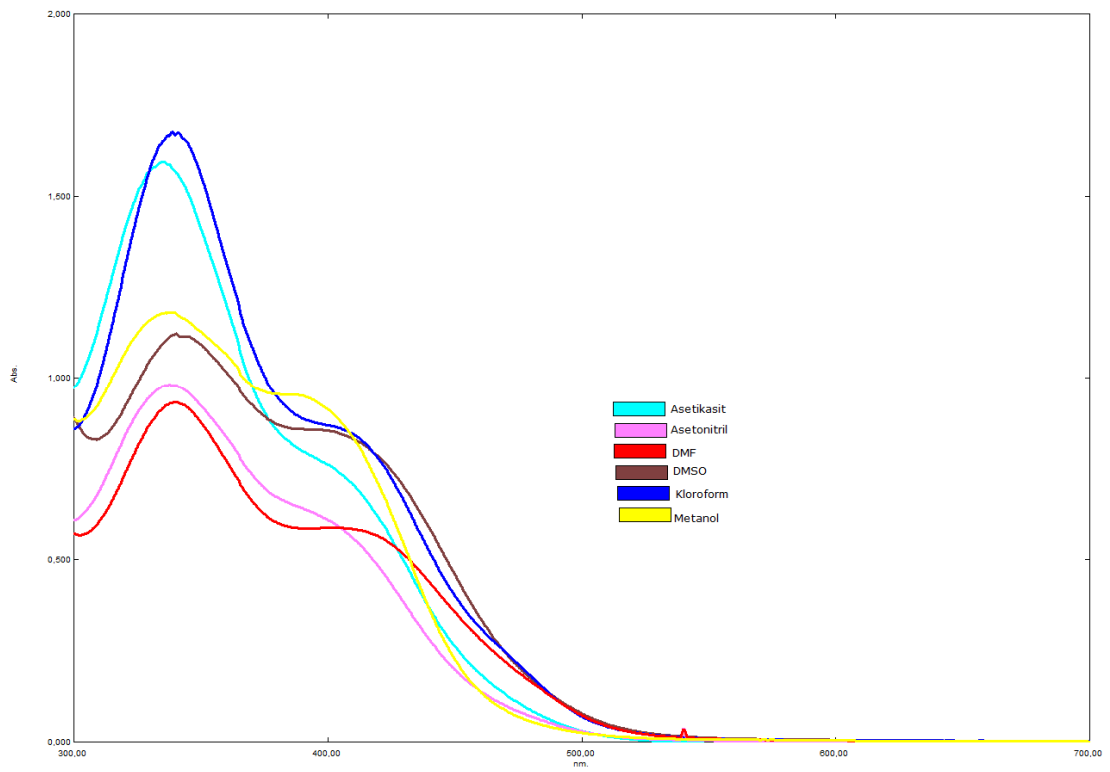
Bileşik 4c'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.15 4-(4'-(4''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4d) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4d'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.83'de görülmektedir.



Şekil 4. 83: 4d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 84: 4e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4d'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

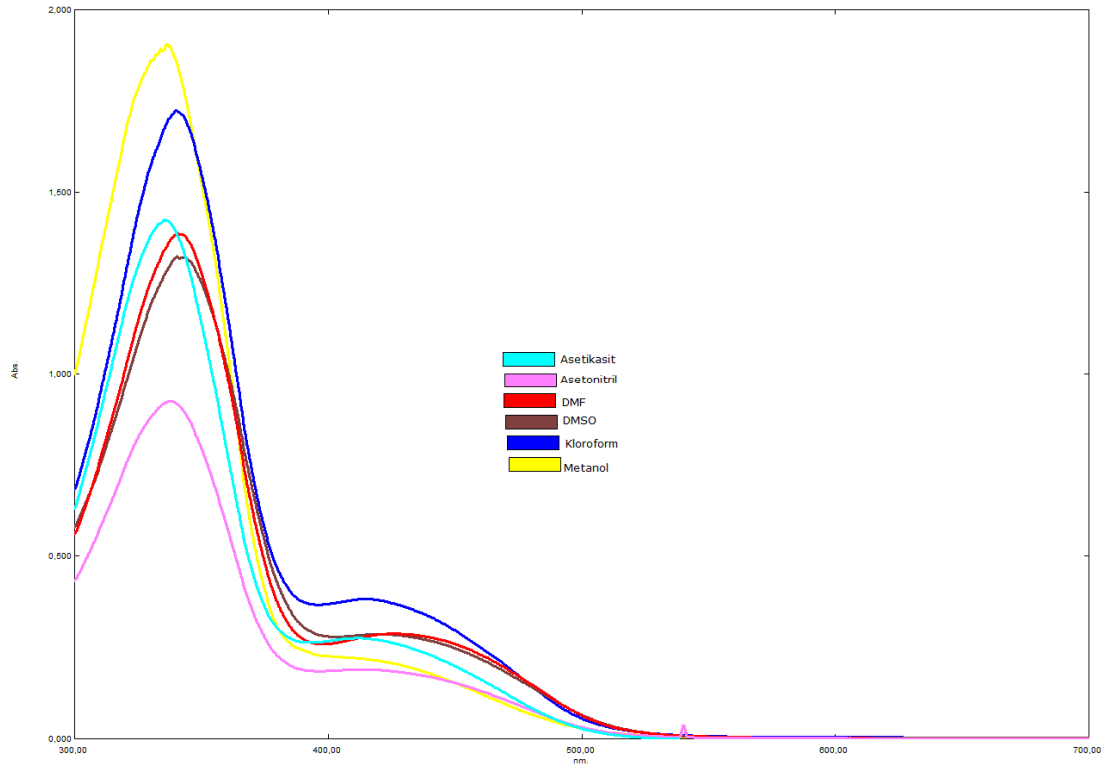
4.2.16 4-(4'-(3''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4e) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4e'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.84'de görülmektedir.

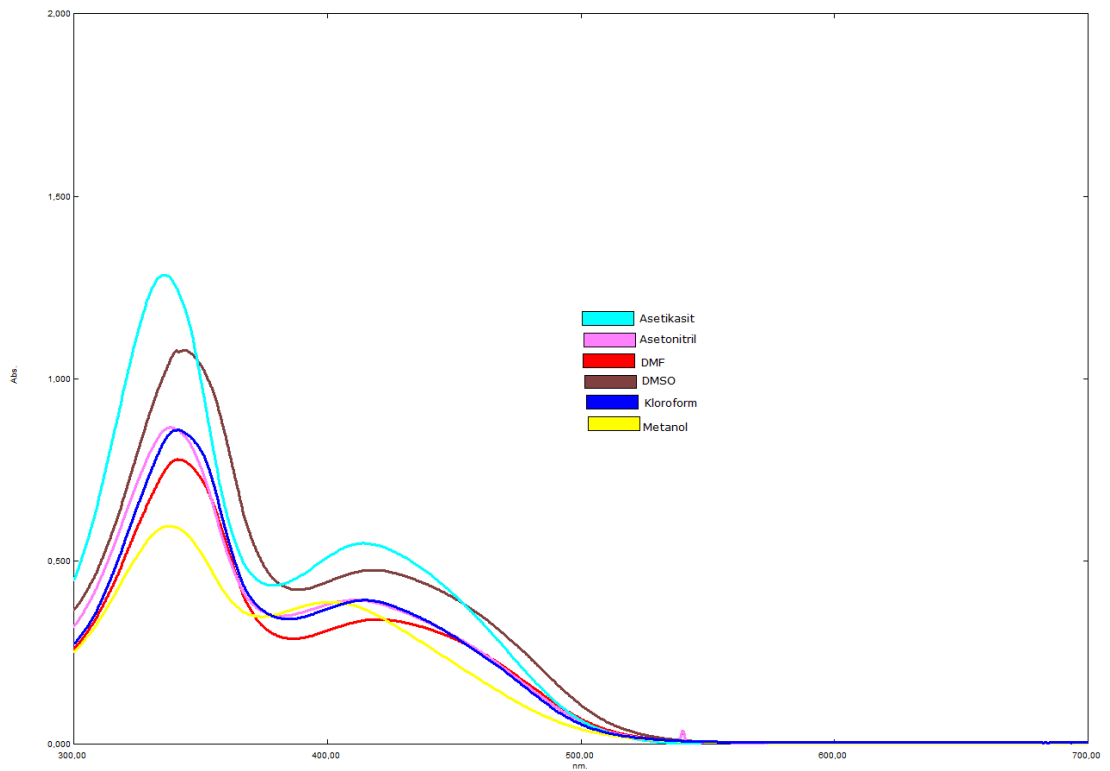
Bileşik 4e'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.17 4-(4'-(3''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4f) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4f'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.85'de görülmektedir.



Şekil 4. 85: 4f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 86: 4g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4f'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

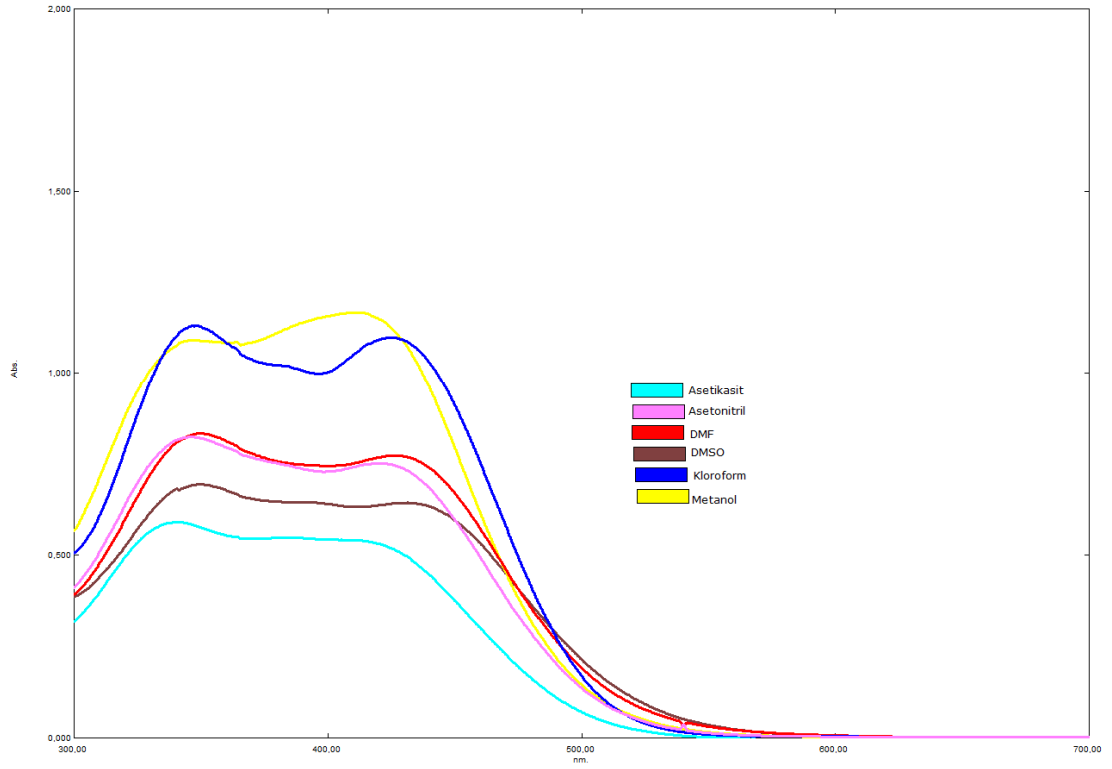
4.2.18 4-(4'-(3''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4g) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4g'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.86'de görülmektedir.

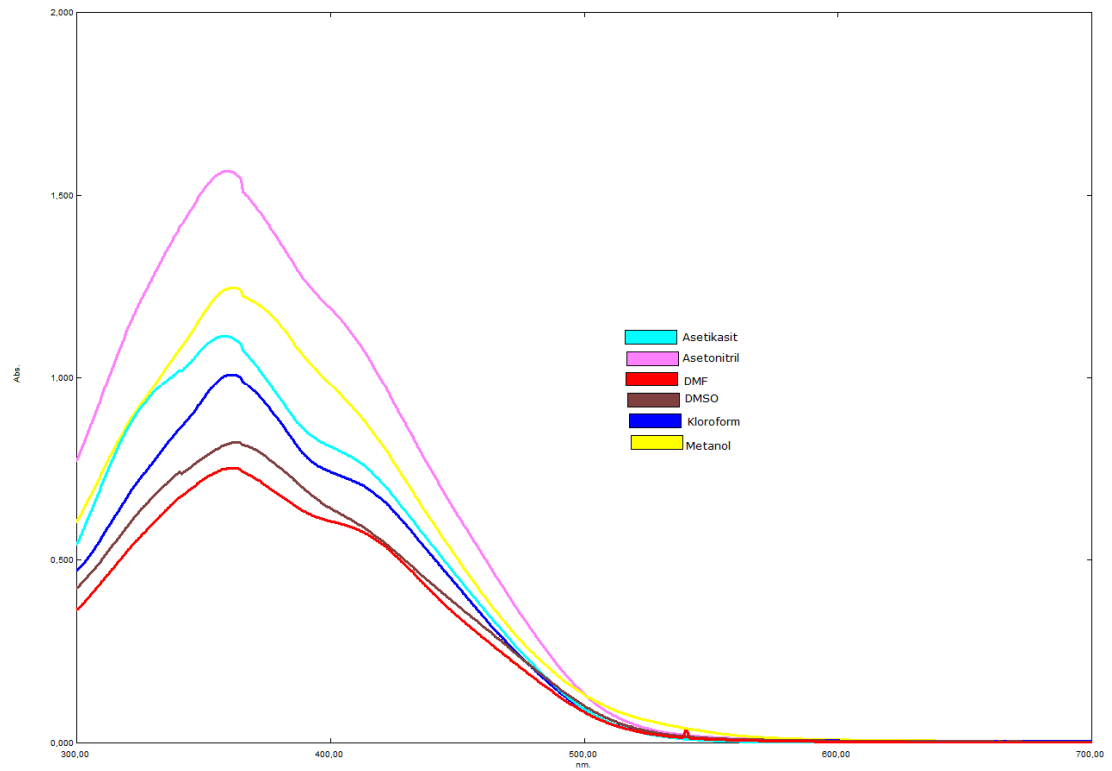
Bileşik 4g'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.19 4-(4'-(2''-nitrofenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4h) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4h'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.87'de görülmektedir.



Şekil 4. 87: 4h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 88: 4i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4h'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

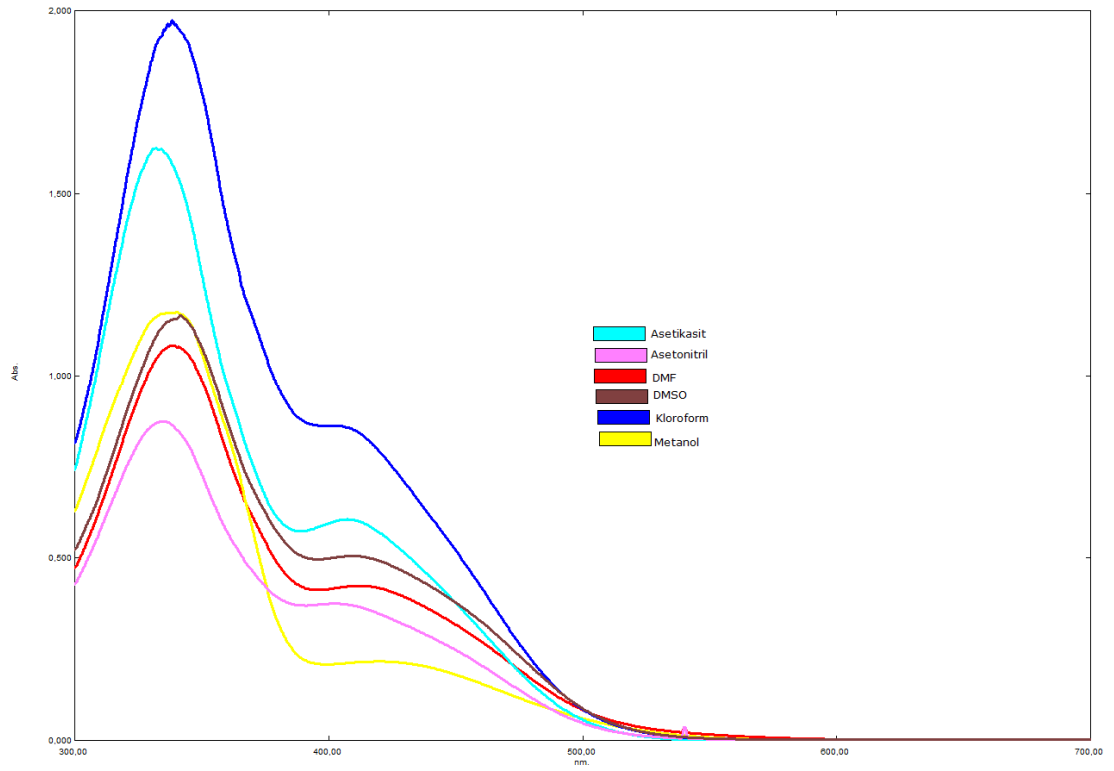
4.2.20 4-(4'-(2''-metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4i) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4i'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.88'de görülmektedir.

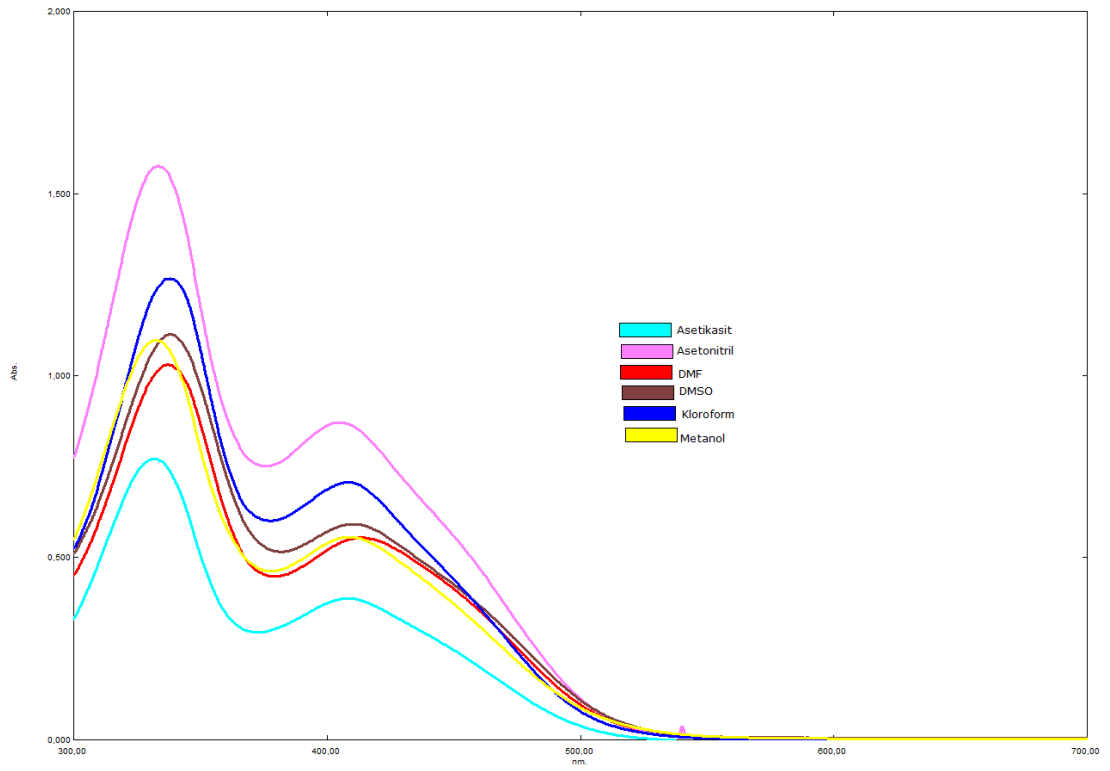
Bileşik 4i'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarında bir maksimum ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Ayrıca λ_{mak} değerlerinin kullanılan çözümler ile çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.21 4-(4'-(2''-klorfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4j) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4j'nin asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.89'da görülmektedir.



Şekil 4. 89: 4j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 90: 4k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4j'nin kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.22 4-(4'-(2''-metilfenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-5-hidroksi-1-fenilpirazol (4k) bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

Bileşik 4k'nın asetik asit, asetonitril, DMF, DMSO, kloroform ve metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.90'da görülmektedir.

Bileşik 4k'nın kullanılan tüm çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları iki maksimum göstermektedir. Ayrıca yine kullanılan tüm çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kullanılan tüm çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapının karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 4.4'de **3a-3k** ve **4a-4k** boyarmaddelerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M'lık çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlerden anlaşıldığı üzere **3i** bileşiği hariç diğer tüm boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) çözücüler içerisindeki spektrumlarında omuzlanma görülmektedir. Başka bir deyişle **3i** bileşiği hariç tüm boyarmaddeler çözücüler içersinde tautomerik formlarının karışımı halinde bulunmaktadır. **3i** boyarmaddesi ise tüm çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmaktadır.

Tablo 4.4'den de görüleceği üzere **3a** ve **4a** boyarmaddeleri haricindeki **3a-3k** ve **4a-4k** boyarmaddelerinin λ_{mak} değerlerinde çözücüler içersinde önemli oranda değişiklik görülmemiştir. Ayrıca **3a** ve **4a** boyarmaddelerinin DMF ve DMSO çözücülerini içersinde daha uzun dalga boylarında yeni pikler verdiği gözlenmektedir. Bu durum bu boyarmaddelerin DMF ve DMSO çözücülerini içersinde tautomerik formlarının karışımı ve anyonik formda bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 4. 4: Sentezlenen bileşiklerin (3a-3k, 4a-4k) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi

Bileşik No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
3a	452	586	429	435	428	432
	350	444	336	340		341
3b	418	416	411	413	415	416
	304	364	364	350	362	364
3c	420	420	420	421	423	415
	345	343	341	339	339	343
3d	397	402	394	398	401	402
	346	345	342	339	340	344
3e	386	390	381	379	378	385
	343	340	340	340	337	341
3f	438	424	438	413	400	399
	343	340	338	336	335	340
3g	391	394	387	394	394	397
	347	345	341	337	339	345
3h	443	443	434	385	409	440
	387	385	373	348	344	378
3i	386	385	381	385	380	395
3j	422	421	417	410	413	412
	343	342	341	341	337	341
3k	395	406	399	392	406	409
	340	340	338	337	333	340
4a	590	584	428	433	427	429
	451	440	351	353	346	354
	357	356				
4b	420	418	411	414	416	419
	364	357	358	361	352	358
4c	420	424	420	419	419	421
	345	344	341	337	339	343
4d	422	423	411	398	409	416
	345	344	341	340	341	344
4e	395	401	394	389	396	399
	340	340	338	337	335	339
4f	420	425	414	412	411	415
	340	340	338	337	336	340
4g	418	420	411	401	415	415
	343	341	339	337	336	341
4h	431	426	421	410	412	425
	348	349	347	348	341	349
4i	405	406	398	396	405	406
	363	361	359	361	358	361
4j	409	411	403	421	408	401
	341	339	335	340	332	339
4k	410	413	405	409	408	408
	338	337	334	333	332	338

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Asit - Baz Etkisinin İncelenmesi

3a-3k ve 4a-4k bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkisini belirlemek amacıyla tüm bileşiklerin ayrı ayrı metanol, metanol + HCl, metanol + KOH ve asetik asit, kloroform ve kloroform + piperidin çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları alınmıştır.

Bileşik 3a'nın metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.91'de görülmektedir.

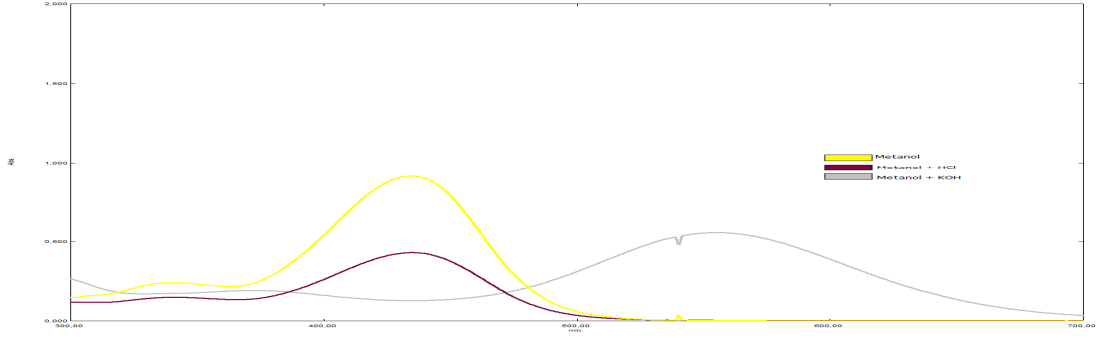
Bileşik 3a'nın metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında bir değişiklik olmazken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik 3a'nın asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.92'de görülmektedir.

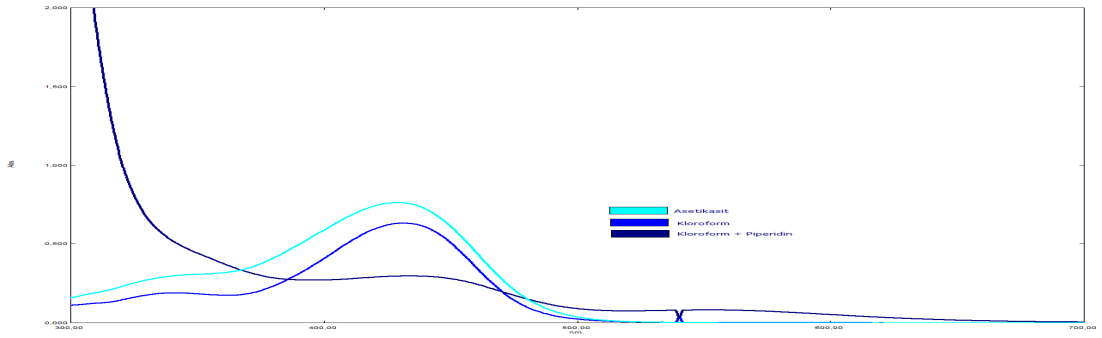
Bileşik 3a'nın kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bandında batokromik kayma gözlenmekteyken, asetik asit içerisindeki bileşikte kloroform çözeltisine nazaran hipsokromik kayma görülmektedir.

Bileşik 3b'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.93'de görülmektedir. 3b bileşiğinin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon spektrumunda çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

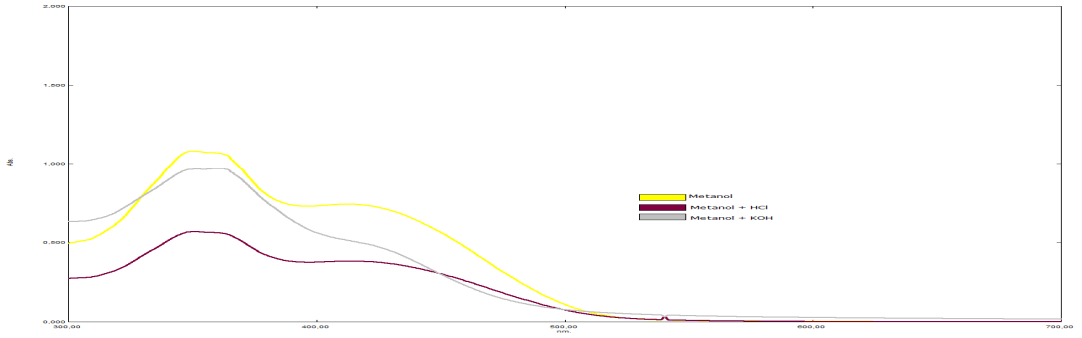
Bileşik 3b'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.94'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.



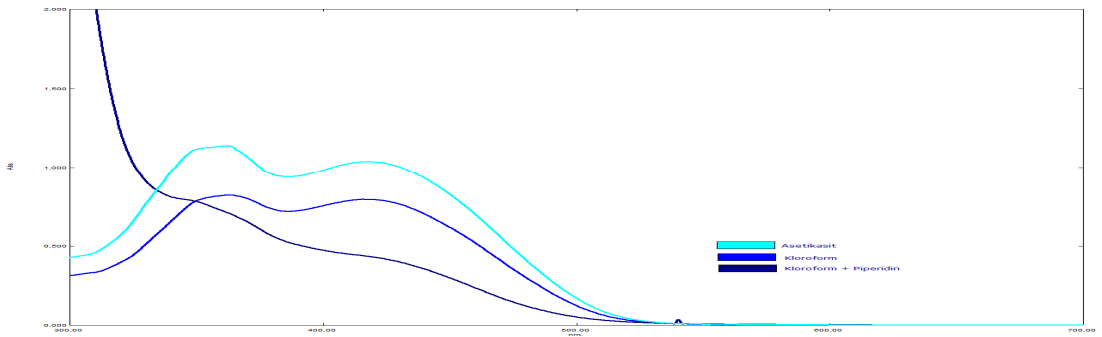
Şekil 4. 91: Bileşik 3a'nın asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 92: Bileşik 3a'nın farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 93: Bileşik 3b'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 94: Bileşik 3b'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 3c'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.95'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl veya KOH çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında bir değişiklik olmamaktadır.

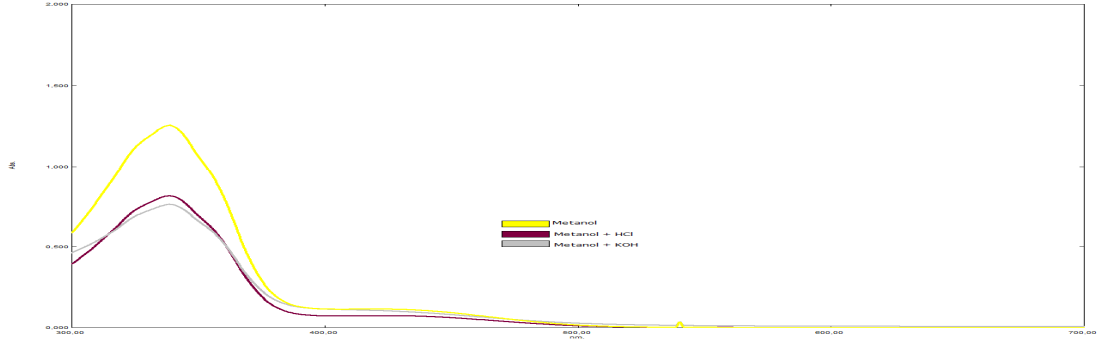
Bileşik 3c'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.96'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 3d'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.97'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl veya KOH çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında çok fazla bir değişimin olmadığı görülmektedir.

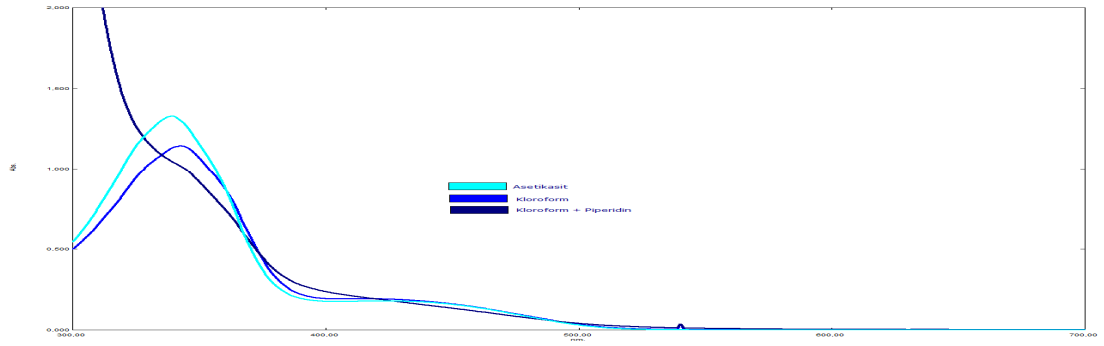
Bileşik 3d'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.98'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 3e'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.99'da görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde uzun dalga boyundaki ikinci maksimumun omuz haline dönüştüğü gözlenirken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre ikinci maksimum değerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

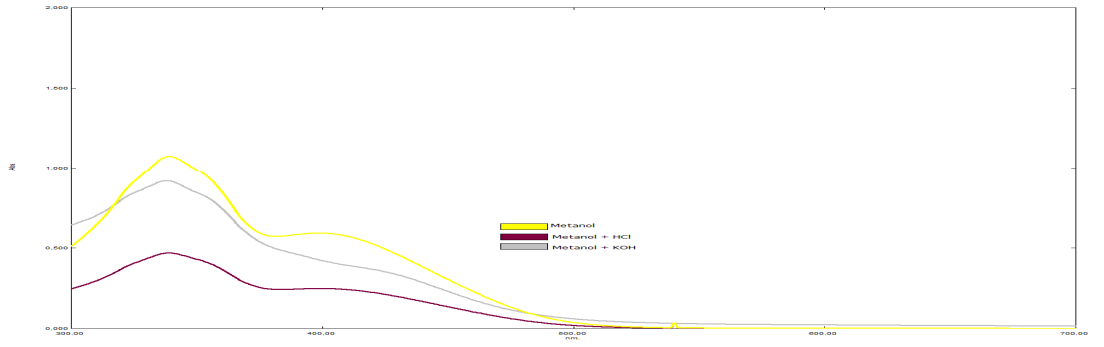
Bileşik 3e'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.100'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.



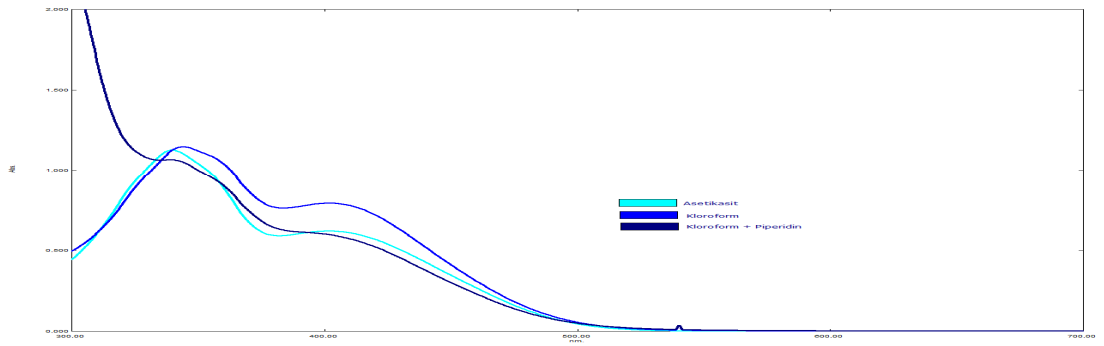
Şekil 4. 95: Bileşik 3c'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



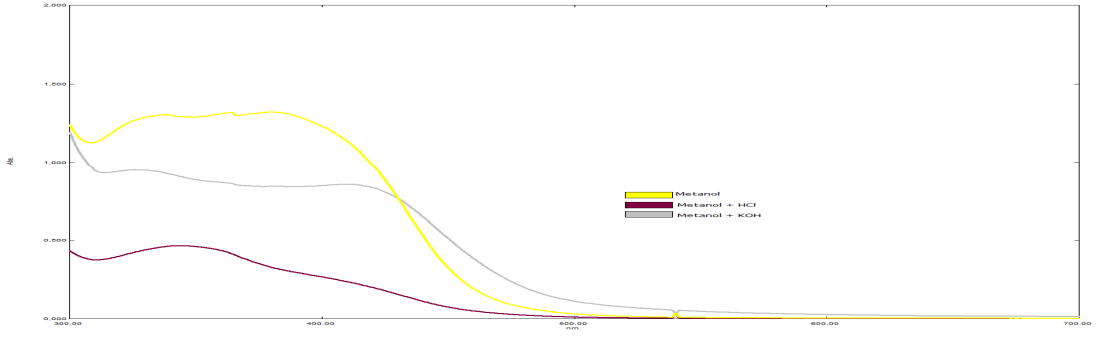
Şekil 4. 96: Bileşik 3c'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



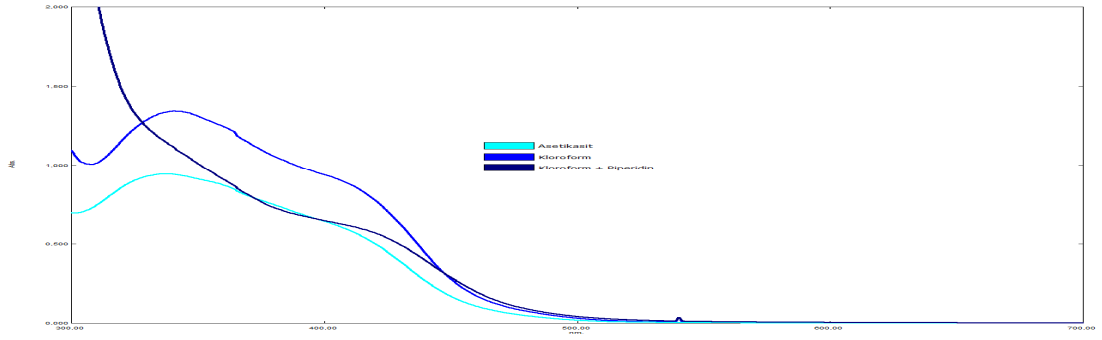
Şekil 4. 97: Bileşik 3d'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



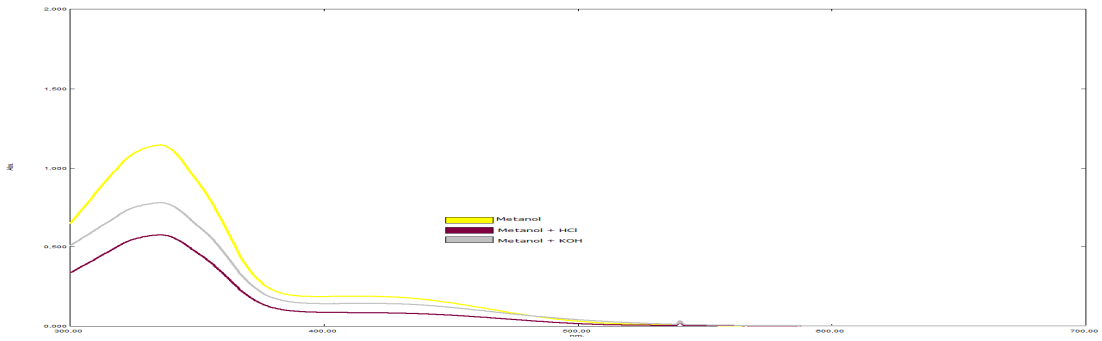
Şekil 4. 98: Bileşik 3d'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



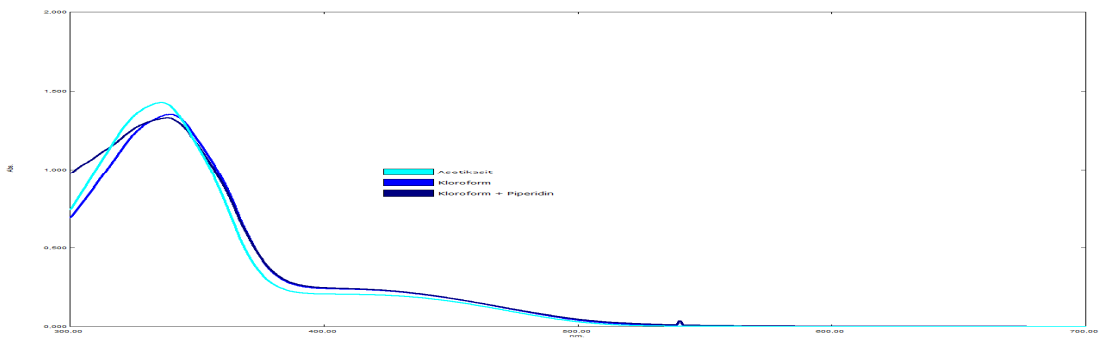
Şekil 4. 99: Bileşik 3e'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 100: Bileşik 3e'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 101: Bileşik 3f'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



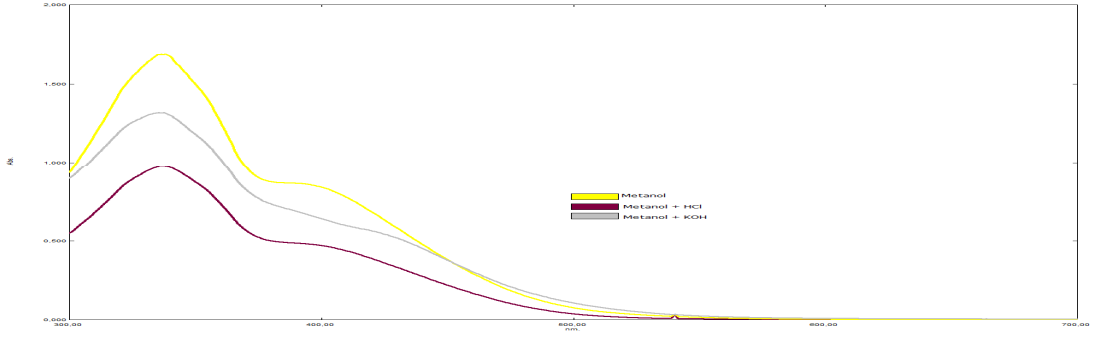
Şekil 4. 102: Bileşik 3f'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 3f'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.101'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir. Bileşik 3f'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.102'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde ve asetik asit içerisindeki spektrumları karşılaştırıldığında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

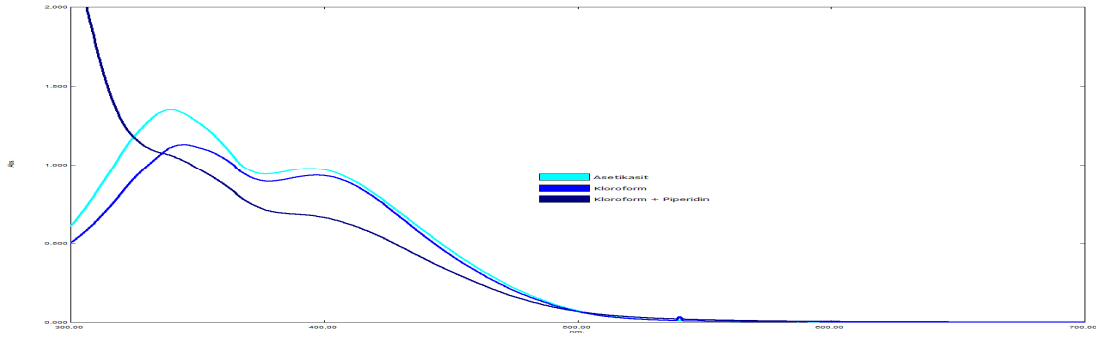
Bileşik 3g'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.103'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir. Bileşik 3g'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.104'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 3h'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.105'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde uzun dalga boyundaki ikinci maksimumun omuz haline dönüştüğü gözlenirken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre ikinci maksimum değerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

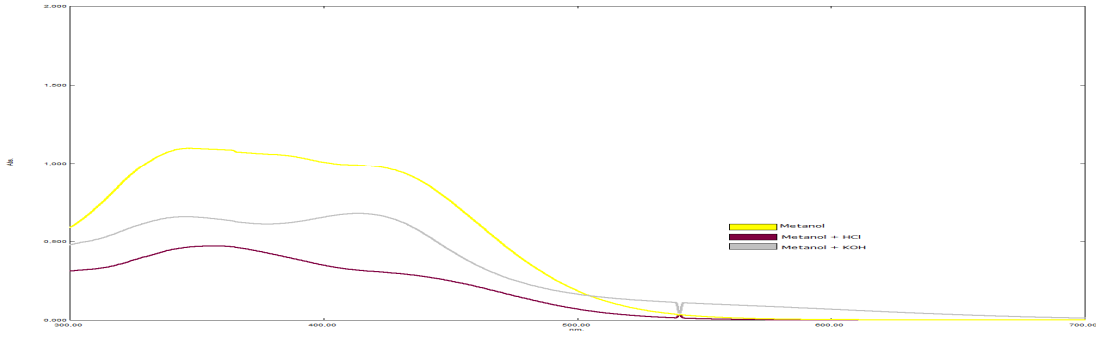
Bileşik 3h'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.106'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı, uzun dalga boyunda omuzlanma yaptığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlar incelendiğinde asetik asit içindeki absorpsiyon bandının kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre daha kısa dalga boyunda maksimum değerinin hipsokromik kaymaya uğradığı, uzun dalga boyundaki ikinci maksimumumu omuzlanma şeklinde gözlenmektedir.



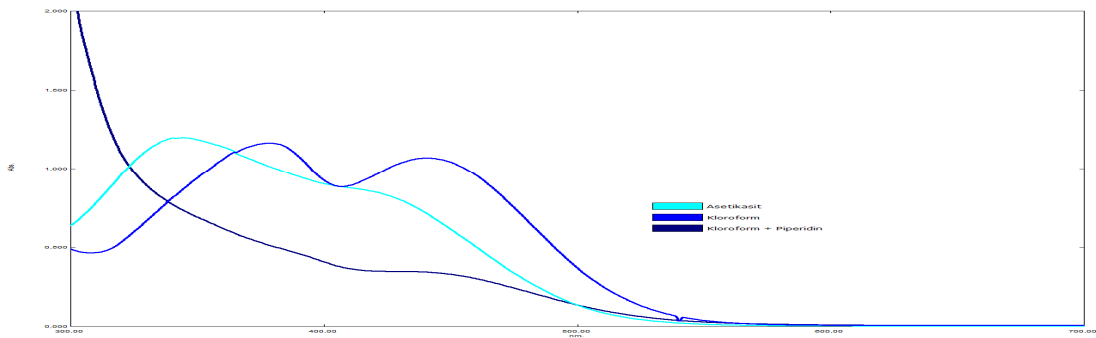
Şekil 4. 103: Bileşik 3g'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 104: Bileşik 3g'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 105: Bileşik 3h'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 106: Bileşik 3h'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 3i'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.107'de görülmektedir. 3i bileşiğinin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon spektrumunda çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

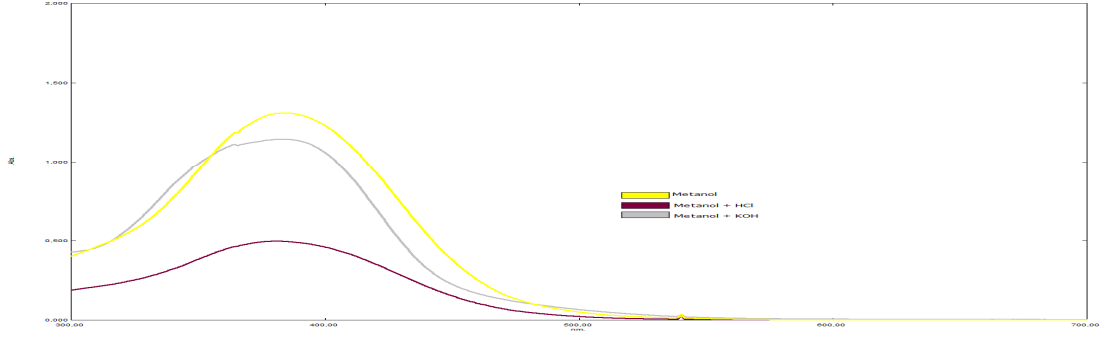
Bileşik 3i'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.108'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlar karşılaştırıldığında kloroform içindeki absorpsiyon bandının batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Bileşik 3j'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.109'da görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

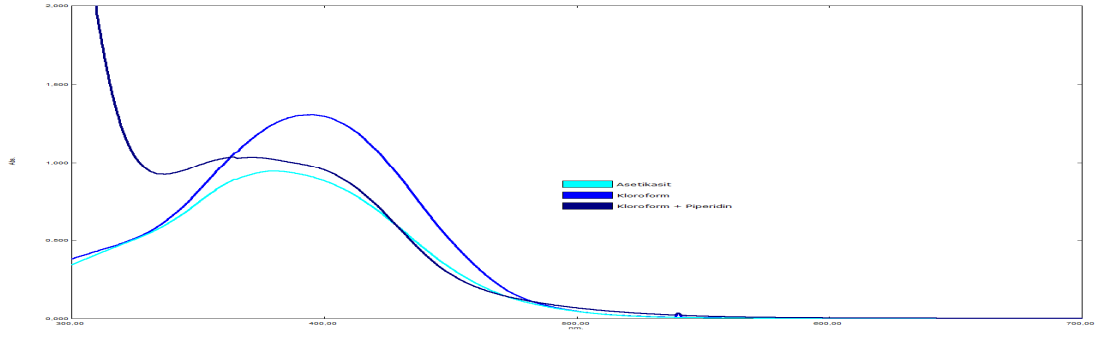
Bileşik 3j'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.110'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 3k'nın metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.111'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

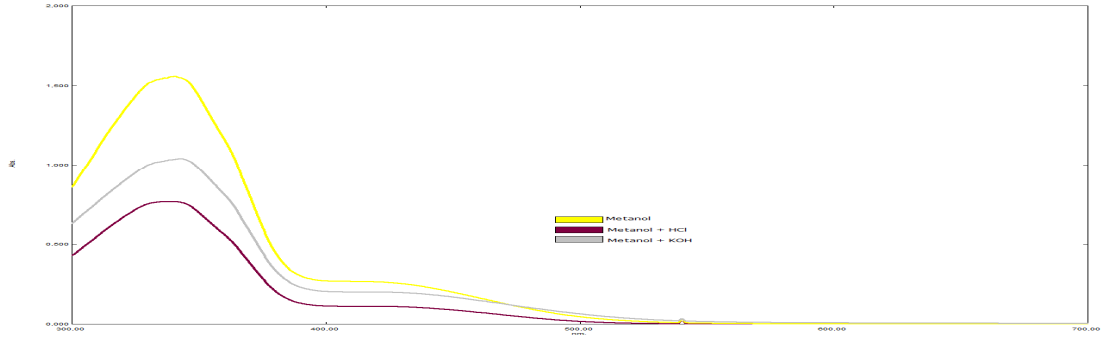
Bileşik 3k'nın asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.112'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.



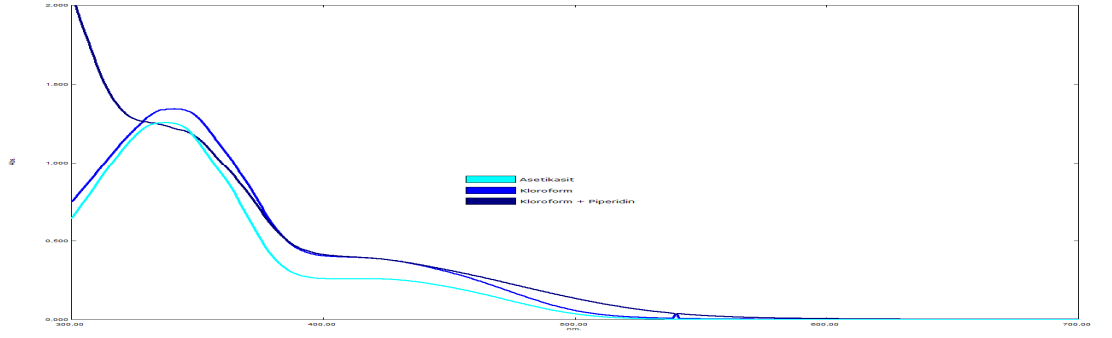
Şekil 4. 107: Bileşik 3i'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



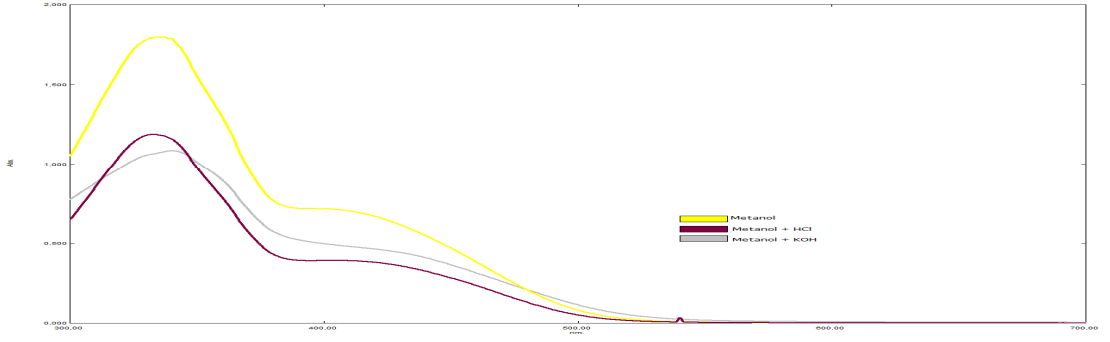
Şekil 4. 108: Bileşik 3i'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



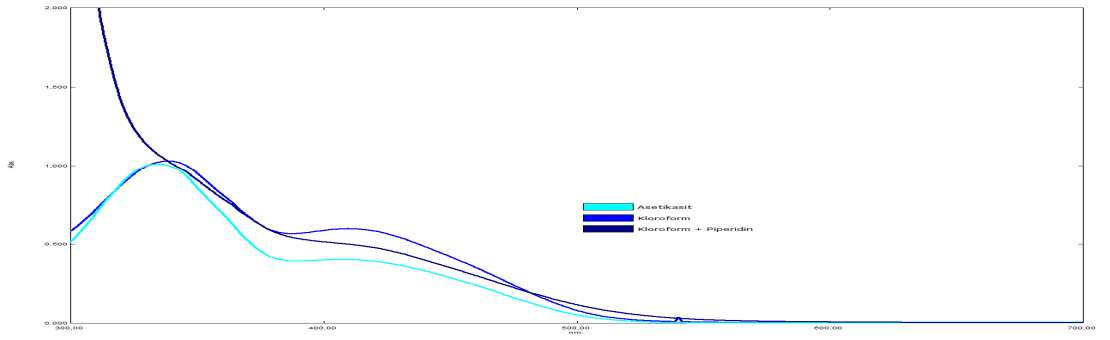
Şekil 4. 109: Bileşik 3j'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



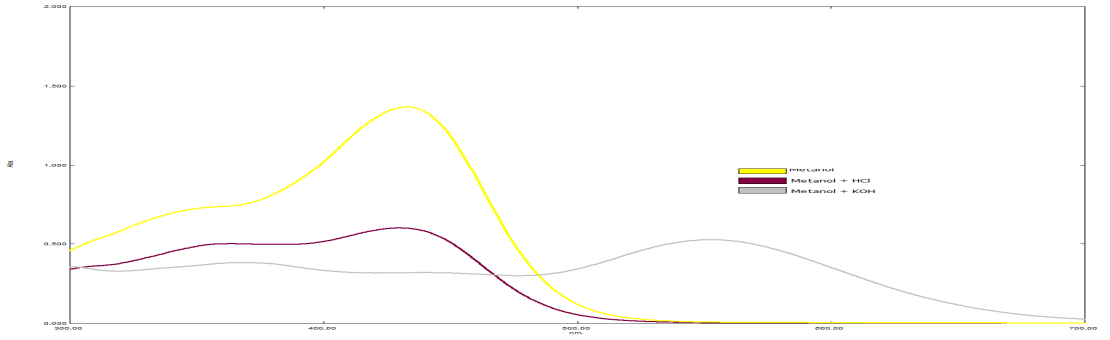
Şekil 4. 110: Bileşik 3j'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



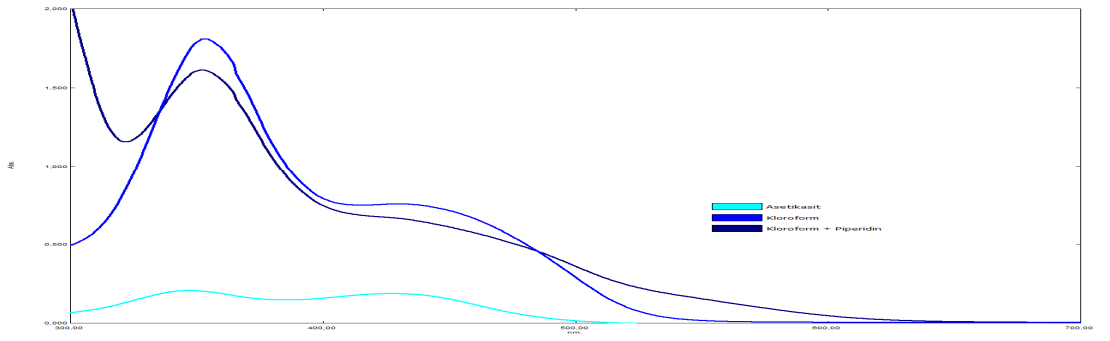
Şekil 4. 111: Bileşik 3k'nın asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 112: Bileşik 3k'nın farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 113: Bileşik 4a'nın asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 114: Bileşik 4a'nın farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 4a'nın metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.113'de görülmektedir. Bileşik 4a'nın metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında bir değişiklik olmazken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğramaktadır.

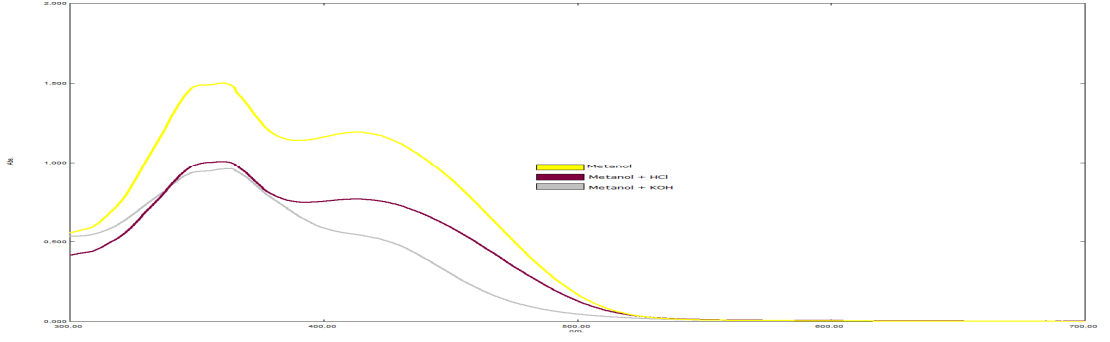
Bileşik 4a'nın asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.114'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 4b'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.115'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

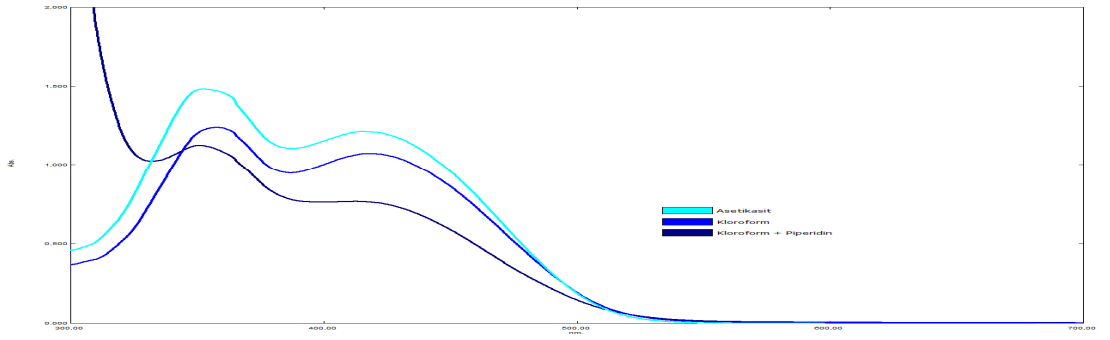
Bileşik 4b'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.116'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 4c'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.117'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

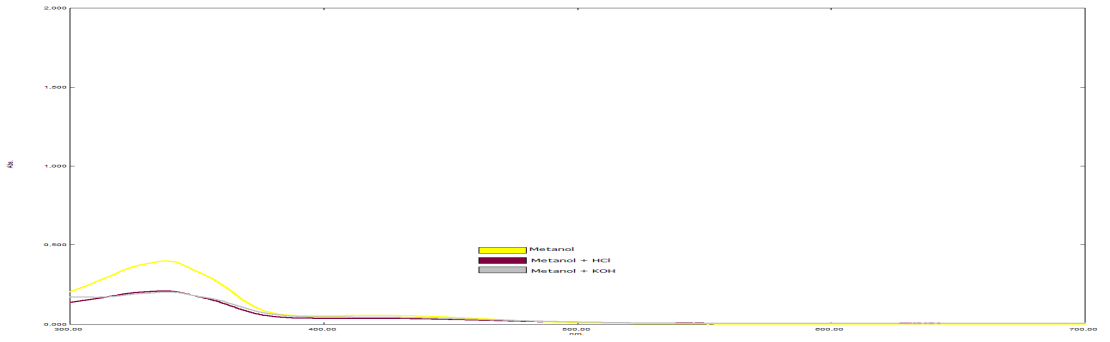
Bileşik 4c'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.118'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde ve asetik asit içerisindeki spektrumları karşılaştırıldığında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.



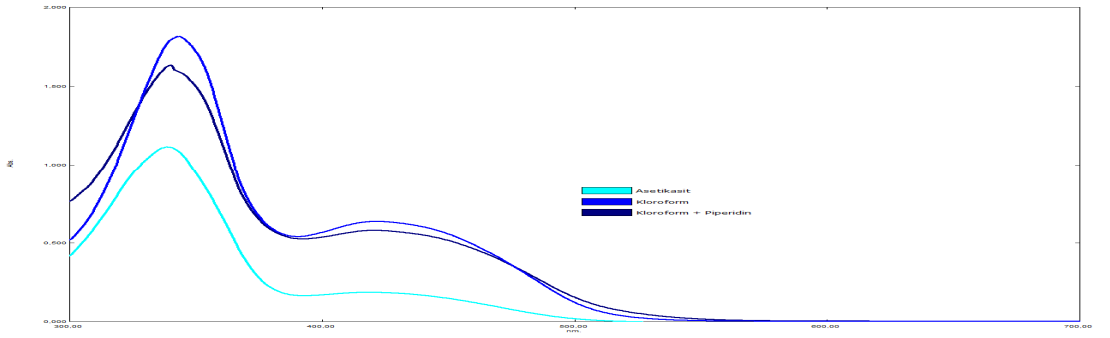
Şekil 4. 115: Bileşik 4b'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



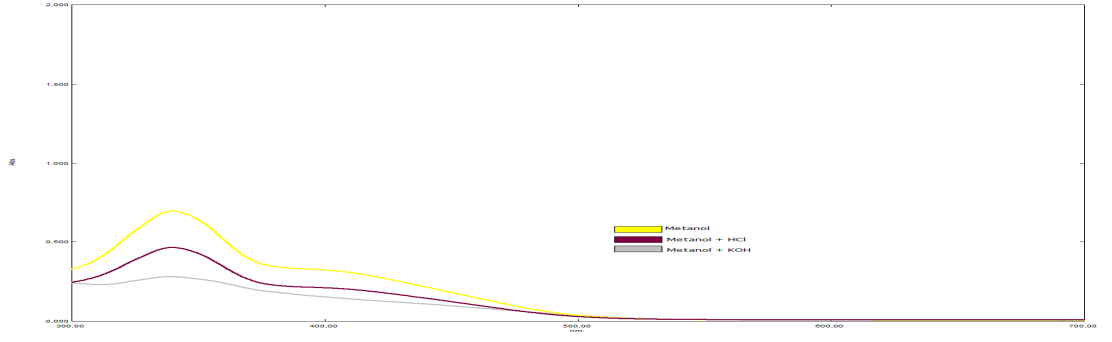
Şekil 4. 116: Bileşik 4b'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



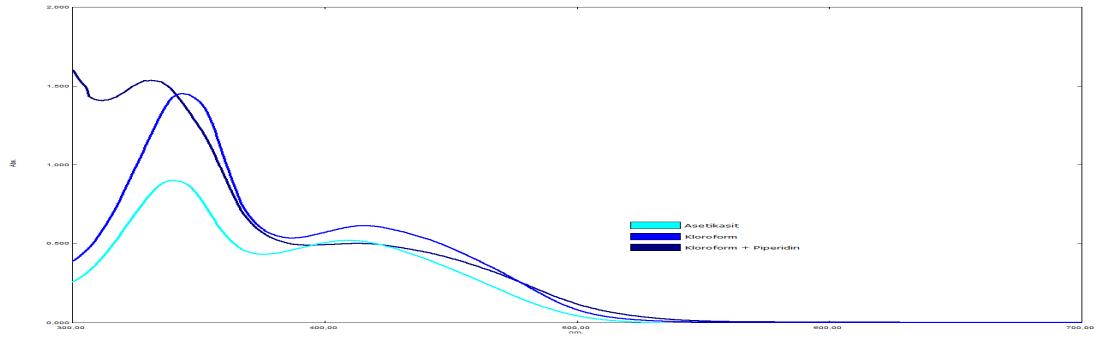
Şekil 4. 117: Bileşik 4c'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



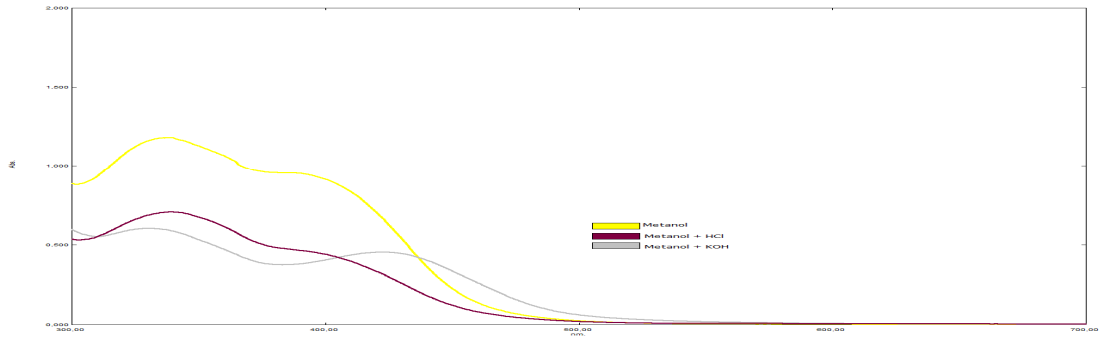
Şekil 4. 118: Bileşik 4c'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



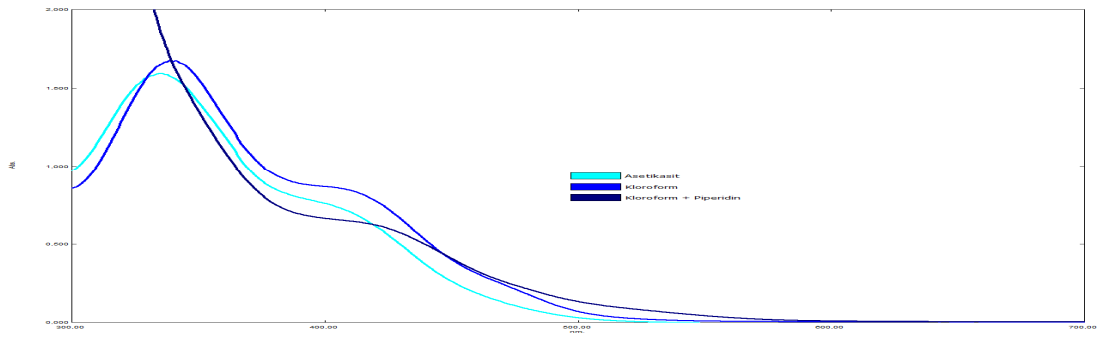
Şekil 4. 119: Bileşik 4d'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 120: Bileşik 4d'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 121: Bileşik 4e'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 122: Bileşik 4e'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 4d'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.119'da görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

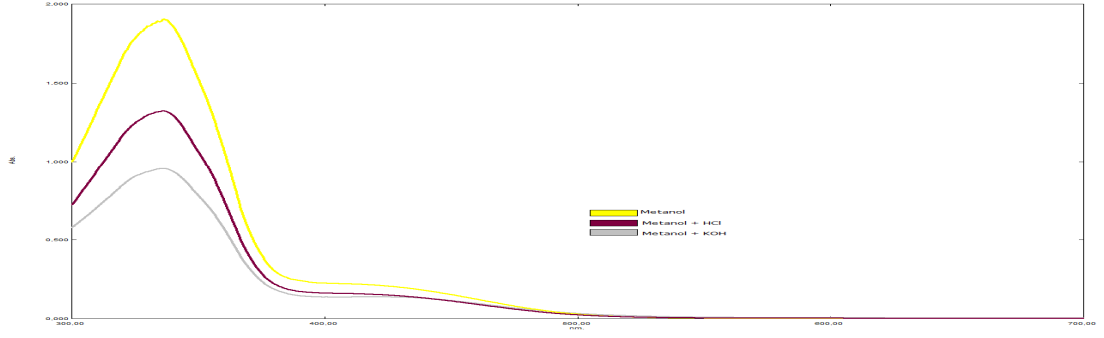
Bileşik 4d'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.120'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 4e'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.121'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde çok fazla bir değişim olmazken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre kısa dalga boyundaki maksimumunun değişmediği, uzun dalga boyundaki ikinci maksimum değerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

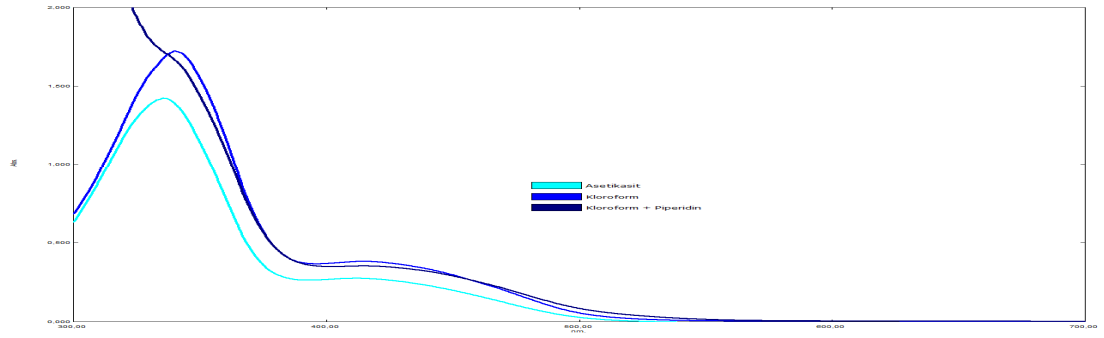
Bileşik 4e'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.122'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 4f'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.123'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

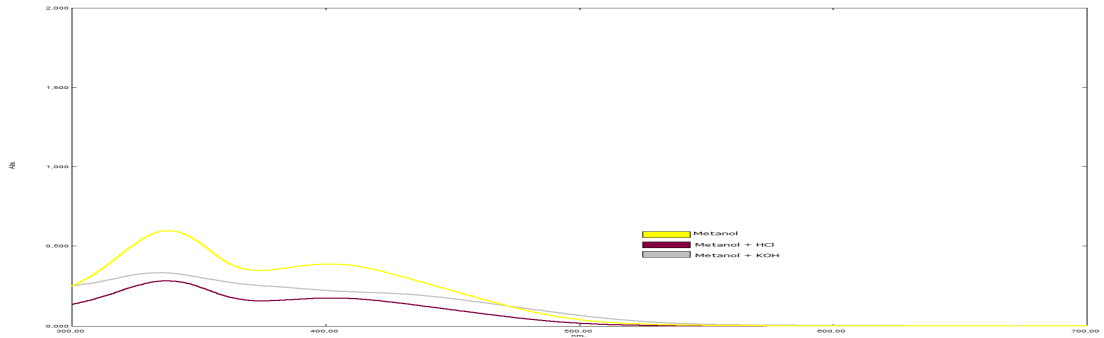
Bileşik 4f'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.124'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.



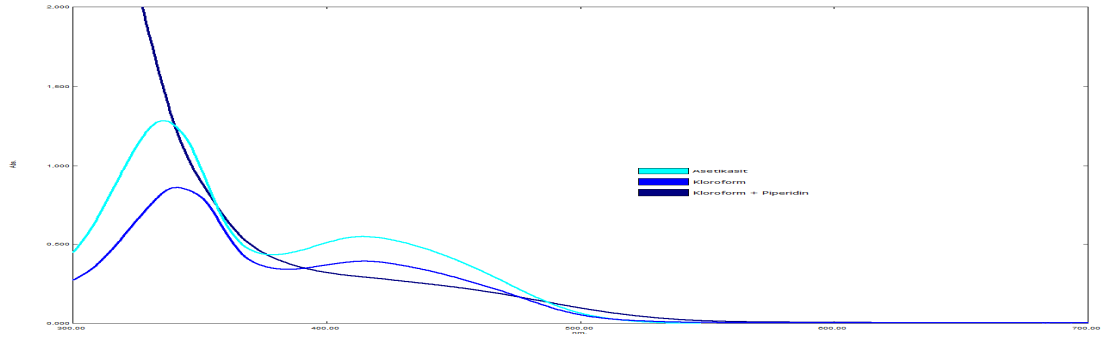
Şekil 4. 123: Bileşik 4f'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 124: Bileşik 4f'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 125: Bileşik 4g'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 126: Bileşik 4g'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 4g'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.125'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında çok fazla bir değişim olmazken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre kısa dalga boyundaki maksimumunda değişiklik görülmezken, uzun dalga boyundaki ikinci maksimum değerinin genişleyerek batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4g'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.126'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

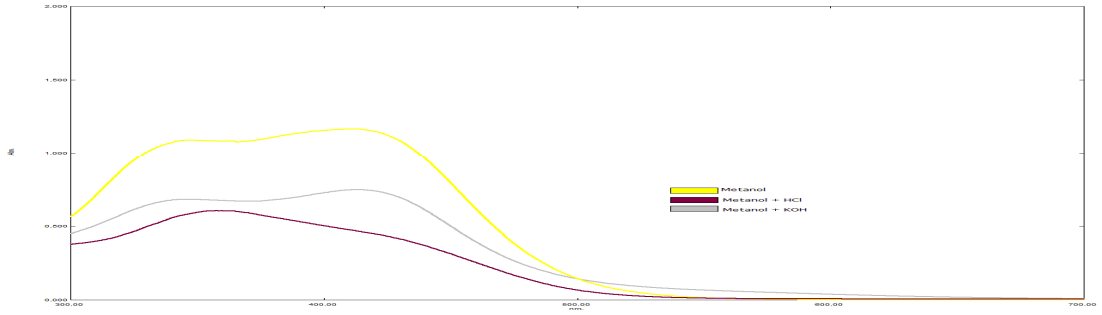
Bileşik 4h'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.127'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde uzun dalga boyundaki ikinci maksimumun omuz haline dönüştüğü gözlenirken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına göre ikinci maksimum değerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4h'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.128'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

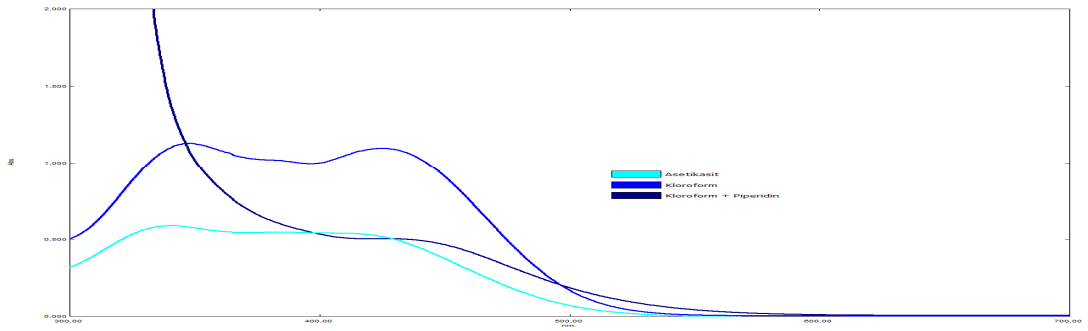
Bileşik 4i'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.129'da görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

Bileşik 4i'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.130'da görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde maksimum pikinin kısa dalga boyuna doğru

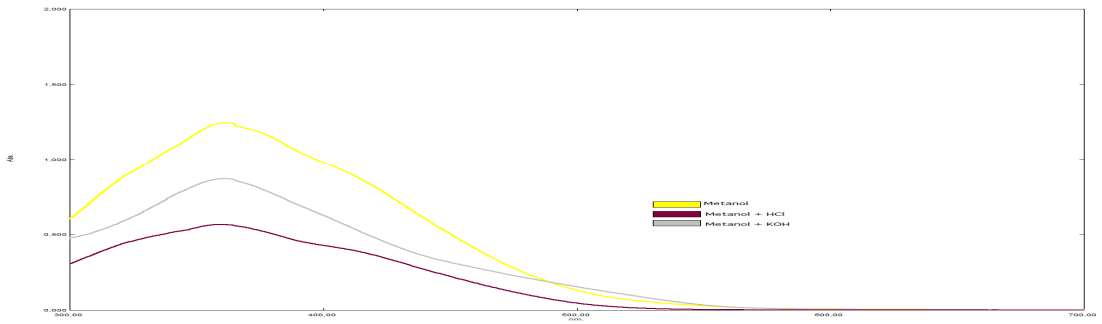
genişlemeye uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.



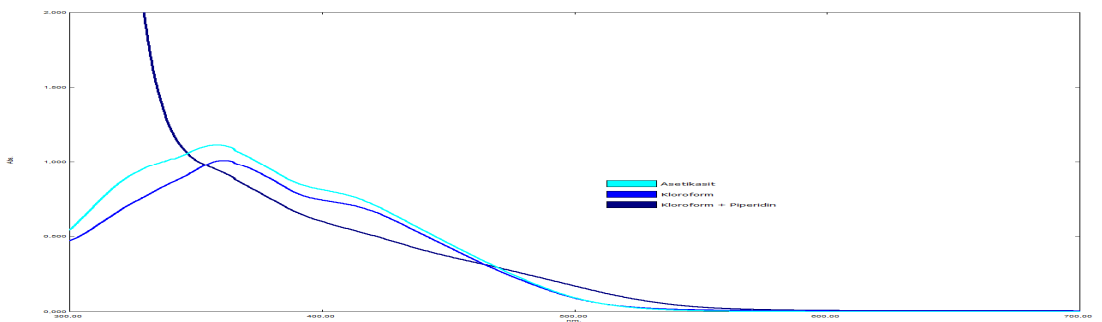
Şekil 4. 127: Bileşik 4h'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 128: Bileşik 4h'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 129: Bileşik 4i'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



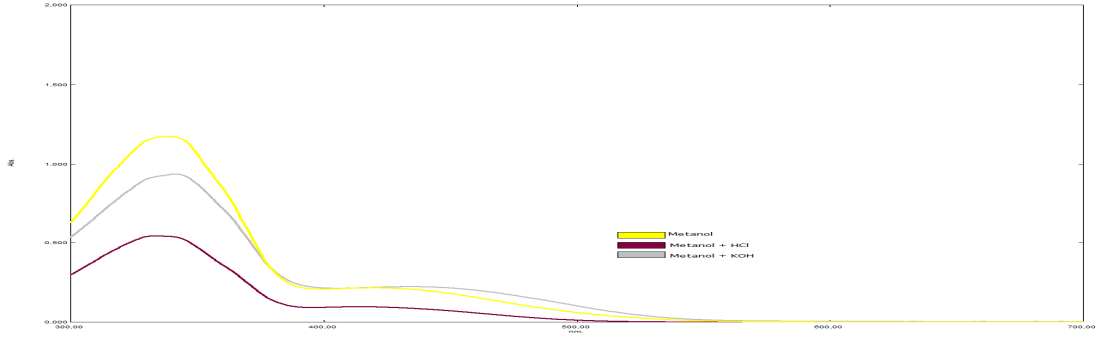
Şekil 4. 130: Bileşik 4i'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik 4j'nin metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.131'de görülmektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandlarında çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

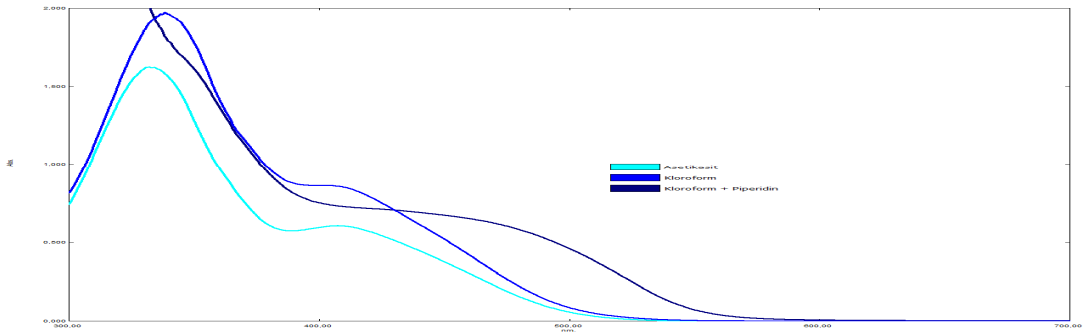
Bileşik 4j'nin asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.132'de görülmektedir. Bileşiğin kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı, ikinci maksimum değerinin ise omuzlanma yaptığı ve batokromik kaymaya uğradığı gözlenirken, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumların benzer olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 4k'nın metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.133'de görülmektedir. Bileşik 4k'nın metanol içindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında bir değişiklik görülmemekteyken, KOH çözeltisi ilave edildiğinde metanol içindeki absorpsiyon bandına batokromik kayma görülmektedir.

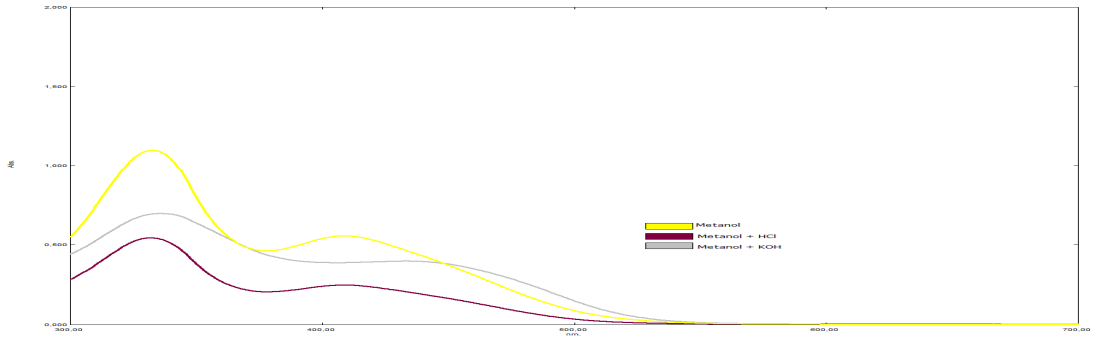
Bileşik 4k'nın asetik asit, kloroform ve kloroform+piperidin içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.134'de görülmektedir. Bileşiğin asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarının benzer olduğu gözlenmekteyken, kloroform içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde kısa dalga boyundaki maksimum pikinin daha da kısa dalga boyuna doğru genişlemeye uğradığı ve daha uzun dalga boyundaki maksimumun genişleyerek batokromik kayma gösterdiği gözlenmektedir.



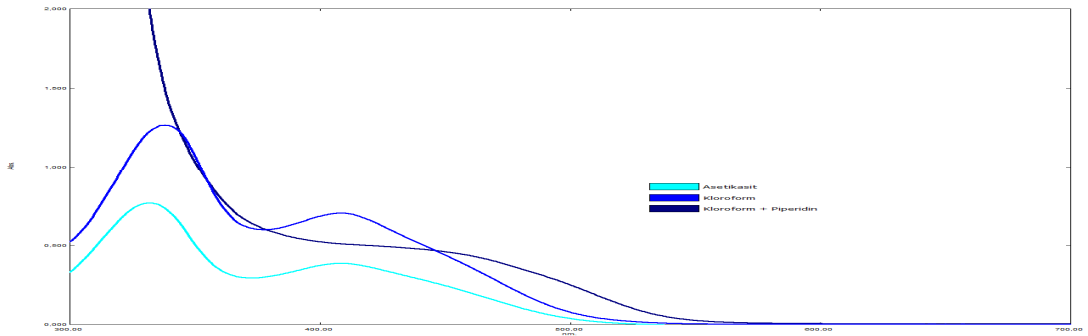
Şekil 4. 131: Bileşik 4j'nin asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 132: Bileşik 4j'nin farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 133: Bileşik 4k'nın asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Şekil 4. 134: Bileşik 4k'nın farklı çözücüler içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin absorpsiyon spektrumlarına asit ve bazın etkisi Tablo 4.5’de gösterilmektedir. Tablo 4.5’den de görüleceği üzere 3a ve 4a boyarmaddeleri alkali ilavesine karşı hassastırlar ve 0.1 M KOH eklendiğinde batokromik kayma göstermektedirler. Aynı durumla 3a boyarmaddesine DMF, 4a boyarmaddesine ise DMF ve DMSO çözücüleri eklendiğinde karşılaşılmıştır. Diğer boyarmaddelerde (3b-3k ve 4b-4k) alkali ilavesine karşı hassasiyet gözlenmemiştir. Bu durum 3a ve 4a boyarmaddelerinin kuvvetli bazik ortamda tautomerik formlarının karışımı veya anyonik formda bulunduğunu ispatlamaktadır.

Metanol içindeki boya çözeltilerine asit (0.1 M HCl) ilavesinde tüm boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) λ_{\max} değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır. Benzer durum asetik asit içindeki boyarmaddelerde de görülmüştür.

Kloroform içindeki 3a boyarmadde çözeltisine piperidin ilavesinde λ_{\max} değerinde batokromik kayma gözlenmiştir. Bu durum 3a boyarmaddesinin zayıf bazik ortamda tautomerik formlarının karışımı veya anyonik formda bulunduğunu ispatlamaktadır. Kloroform içindeki 3b-3k ve 4a-4k boyarmaddelerine az miktarda piperidin ilavesinde λ_{\max} değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır.

Tablo 4. 5: 3a-3k ve 4a-4k bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltiler içindeki λ_{\max} (nm) değerleri

Bileşik No	Metanol	Metanol + KOH	Metanol + HCl	Kloroform	Kloroform + piperidin	Asetik asit
3a	435	555	435	432	550	428
	340	371	341	341	433	334
3b	413	415	414	416	410	415
	350	361	351	364	348	362
3c	421	405	423	415	394	423
	339	339	339	343	344	339
3d	398	408	401	402	389	401
	339	339	339	344	339	340
3e	379	410	382	385	421	378
	340	326	344	341	380	337
3f	413	428	410	399	405	400
	336	336	335	340	339	335
3g	394	415	385	397	389	394
	337	335	338	345	340	339
3h	385	413	418	440	444	409
	348	344	358	378	342	344
3i	385	384	380	395	371	380
3j	410	409	414	412	421	413
	341	342	339	341	330	337
3k	392	400	403	409	405	406
	337	340	333	340	337	333
4a	433	553	430	429	421	427
	353	440	365	354	352	346
4b	414	408	413	419	413	416
	361	363	360	358	351	352
4c	419	418	416	421	421	419
	337	339	337	343	340	339
4d	398	402	405	416	412	409
	340	339	340	344	331	341
4e	389	423	389	399	399	396
	337	329	340	339	311	335
4f	412	419	414	415	415	411
	337	336	337	340	302	336
4g	401	403	401	415	412	415
	337	335	337	341	340	336
4h	410	413	411	425	427	412
	348	345	342	349	340	341
4i	396	401	400	406	407	405
	361	360	362	361	360	358
4j	421	433	413	401	403	408
	340	342	333	339	340	332
4k	409	434	408	408	414	408
	333	336	332	338	305	332

4.4 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bileşiklerin 6 farklı çözücü içindeki maksimum dalga boylarının değişimine (Tablo 4.4) bakıldığında elektron çekici orto ve para konumundaki nitro gruplar diğer boyarmaddelere kıyasla tüm çözücüler içerisinde batokromik kaymaya uğramıştır. Orto, meta ve para konumlarındaki elektron verici metil gruplar ise tüm boyarmaddeler (3a-3k ve 4a-4k) için tüm çözücüler içerisinde hipsokromik kaymaya neden olmuştur. Ayrıca elektron çeken nitro gruplar meta konumlarında (3e ve 4e) tüm çözücüler içerisinde diğer boyarmaddelere göre hipsokromik kayma göstermiştir.

4.5 3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri

%100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, ilk doğal esaslı sentetik lif olma özelliği gösteren ve çevre dostu PLA lifinin boyanmasından sonraki renk özelliklerinin kıyaslanması diğer sentetiklerden PET ve PA 6.6 lifleri ile karşılaştırılmıştır.

3a-3k grubu dispers disazo boyarmaddeleri ile boyanmış 3 farklı kumaş türünün boyama sonrasındaki renk özellikleri sırasıyla aşağıda verilmektedir.

4.5.1 3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (3a-3k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PLA kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.6'da, a^*-b^* grafikleri Şekil 4.135'de, L^*-C^* grafikleri Şekil 4.136'da ve $(K/S)^*-C^*$ grafikleri Şekil 4.137'de görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 6: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PLA kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	Süstitüe Grup	L*	a*	b*	C*	h°	K/S
PLA 3a	p-NO ₂	74,8	19,7	94,6	96,6	78,2	25,6
PLA 3b	p-OCH ₃	69,7	19,7	88,6	90,8	77,5	31,0
PLA 3c	p-Cl	79,5	4,02	64,1	64,2	86,4	6,66
PLA 3d	p-CH ₃	76,4	10,2	86,0	86,6	83,3	27,2
PLA 3e	m- NO ₂	77,7	5,05	71,8	71,9	86,0	20,2
PLA 3f	m- Cl	74,0	11,6	65,9	66,9	80,0	11,4
PLA 3g	m- CH ₃	72,8	14,9	80,7	82,0	79,5	28,8
PLA 3h	o- NO ₂	73,6	18,9	84,8	86,9	77,4	20,7
PLA 3i	o- OCH ₃	71,5	14,3	78,9	80,2	79,7	28,0
PLA 3j	o- Cl	78,1	9,11	67,4	68,0	82,3	7,83
PLA 3k	o- CH ₃	77,8	9,65	73,4	74,0	82,5	11,5

Tablo 4.6'dan anlaşılacağı üzere PLA kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların sarı-turuncu-kırmızı renk tonları arasında olduğu söylenebilir. h^o değerlerinin 90^o 'nin altında olduğu görülmektedir, başka bir deyişle 3a-3k boyarmaddeleriyle boyanan PLA numunelerinin renkleri sarı-kırmızı a^*-b^* eksenleri bölgesindedir.

PLA lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C^*) incelendiğinde $-NO_2$ ve $-OCH_3$ süstitüe gruplarındaki boyarmaddelerin doygunlukları daha yüksek olmakta, $-Cl$ süstitüe grubu bulunduran boyarmaddelerin ise daha düşük olmaktadır.

Bilindiği üzere L^* değerinin sıfıra yakınlığı siyahlığın (koyuluğun), yüze yakınlığı ise açıklığın (parlaklığın) göstergesidir. Bu durumda boyarmadde gruplarının L^* değerlerine bakıldığında PLA elyafı üzerinde en koyu renk tonunu p-OCH₃ süstitüe grubu bulunduran 3b boyarmaddesinin verdiği söylenebilir.

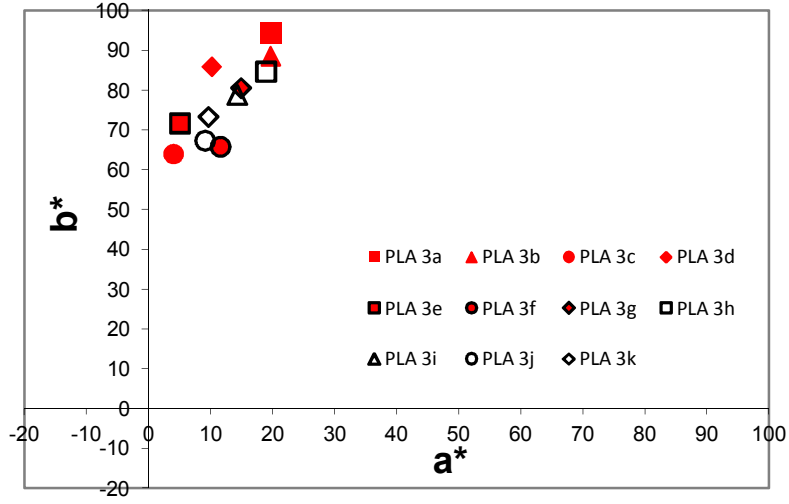
3a-3k grubu 11 farklı boyarmaddenin PLA lifine aplikasyonuyla oldukça yüksek renk verimi (K/S) değerlerine ulaşılmıştır. En düşük renk verimliliklerini veren boyarmaddeler 3c, 3f, 3j olup, hepsinin de süstitüe grupları -Cl'dir. Sırasıyla bu boyarmaddelerin K/S değerleri şöyledir; 6,66-11,4-7,83.

%2'lik boyama konsantrasyonunda 3c, 3f, 3j ve 3k boyarmaddelerinin renk verimliliklerine bakılarak orta renk tonunda, diğer tüm boyarmadde gruplarının ise (3a,3b, 3d, 3e, 3g, 3h, 3i) orta-koyu ve koyu renk tonlarında oldukları söylenebilir.

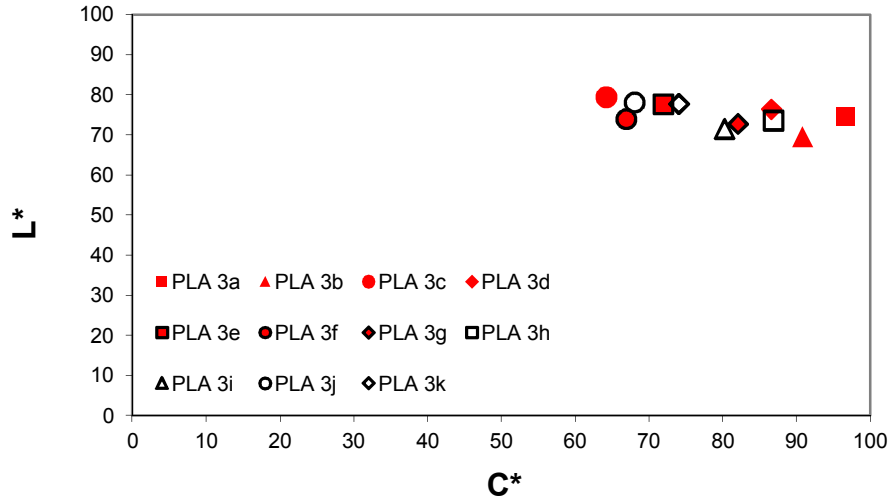
Şekil 4.135'den görüldüğü üzere 3a-3k boyarmaddelerinin PLA kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve kırmızı arasındadır.

Şekil 4.136'dan görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PLA kumaşların hem kroma- C^* , hem de L^* değerleri yüksek çıkmıştır. Bu değerler içersinde 3a boyarmaddesinin verdiği değerler en yüksek olup ($C^*=96,6$) ($L^*=74,8$), bu boyarmaddenin %2'lik boyama konsantrasyonunda PLA kumaşını boyayan boyarmaddeler içersinde daha parlak-temiz (cleaner-brighter) boyadığı söylenebilir. 3c boyarmaddesinin değerleri de diğer boyarmaddelerle karşılaştırıldığında renk doygunluğu (C^*) her ne kadar daha düşük olsa da, açıklık bakımından diğer boyarmaddelerle boyanmış kumaşlara göre daha açıktır denilebilir.

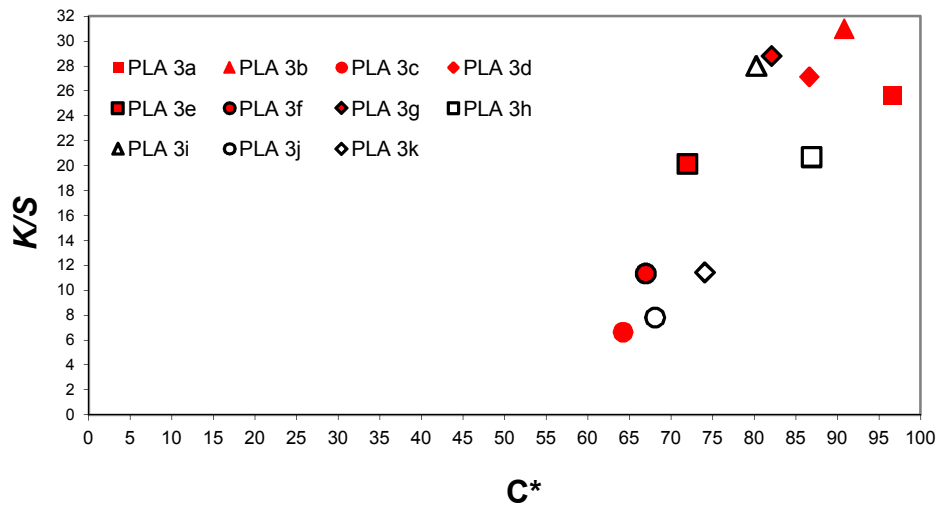
Şekil 4.137'den de görüldüğü üzere renk doygunluğu (C^*) yüksek olan boyarmaddelerin genel olarak renk kuvveti (K/S) değerleri de yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin çoğunluğunun K/S değeri 20'nin üzerinde çıkmıştır ki bu durum da 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanan PLA kumaşının orta-koyu ve koyu tonlarda boyandığını ispatlamaktadır.



Şekil 4. 135: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının a^* - b^* grafiği



Şekil 4. 136: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının L^* - C^* grafiği



Şekil 4. 137: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının K/S - C^* grafiği

4.5.2 3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PET Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (3a-3k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PET kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.7’de, a^*-b^* grafikleri Şekil 4.138’de, L^*-C^* grafikleri Şekil 4.139’da ve $(K/S)^*-C^*$ grafikleri Şekil 4.140’da görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 7: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PET kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	Süstitüe Grup	L^*	a^*	b^*	C^*	h^0	K/S
PET 3a	p-NO ₂	68,3	36,5	91,1	98,1	68,2	26,9
PET 3b	p-OCH ₃	67,7	25,6	84,9	88,7	73,2	22,9
PET 3c	p-Cl	79,3	10,4	69,7	70,5	81,5	9,33
PET 3d	p-CH ₃	74,7	17,9	86,8	88,6	78,4	21,5
PET 3e	m- NO ₂	76,4	10,0	78,1	78,7	82,7	18,1
PET 3f	m- Cl	72,8	16,9	72,5	74,4	76,9	13,4
PET 3g	m- CH ₃	71,8	21,8	84,7	87,5	75,6	22,9
PET 3h	o- NO ₂	64,5	36,4	78,5	86,5	65,1	20,8
PET 3i	o- OCH ₃	68,9	17,1	76,5	78,4	77,4	21,6
PET 3j	o- Cl	73,0	15,6	71,2	72,9	77,6	13,5
PET 3k	o- CH ₃	72,9	16,8	83,0	84,7	78,5	18,8

Tablo 4.7’den anlaşılacağı üzere PET kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların renk tonlarının sarı-turuncu-kırmızı arasında olduğu söylenebilir. h^0 değerlerinin 90°nin altında olduğu görülmektedir, başka bir deyişle 3a-3k boyarmaddeleriyle boyanan PET numunelerinin renkleri sarı-kırmızı a^*-b^* eksenleri bölgesindedir.

PET lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C^*) incelendiğinde $-NO_2$ ve $-OCH_3$ süstitüe gruplarındaki boyarmaddelerin doygunlukları daha yüksek olmakta, $-Cl$ süstitüe grubu bulunduran boyarmaddelerin ise daha düşük olmaktadır.

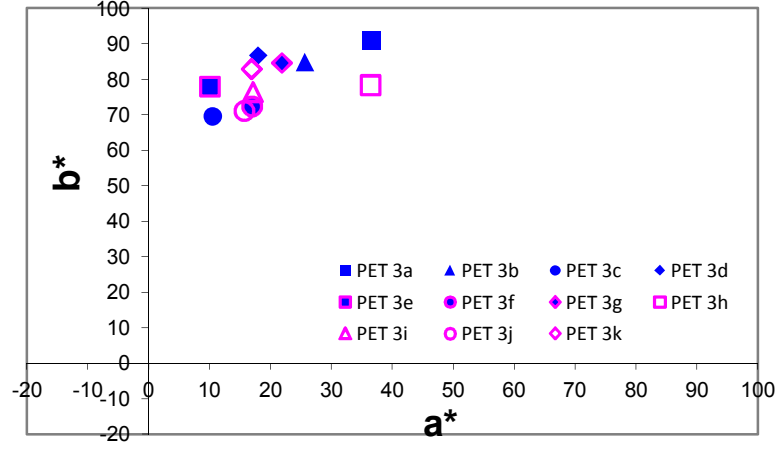
Boyarmadde gruplarının L^* değerlerine bakıldığında PET elyafı üzerinde en koyu renk tonunu o- NO_2 ve p- OCH_3 süstitüe gruplarını bulunduran 3h ve 3b boyarmaddelerinin verdiği söylenebilir. Ayrıca aynı boyarmadde gruplarıyla boyanan PET ve PLA elyaflarının L^* değerleri karşılaştırıldığında PET elyafının daha koyu renk tonları verdiği gözlemlenmiştir.

3a-3k grubu 11 farklı boyarmaddenin PET lifine aplikasyonuyla oldukça yüksek renk verimi (K/S) değerlerine ulaşılmıştır. En düşük renk verimliliği veren boyarmadde grubu p- Cl süstitüe olan 3c boyarmaddesidir. 3c grubu dışında diğer tüm boyarmaddelerin PET elyafında koyu tonlarda renk verdiği söylenebilir.

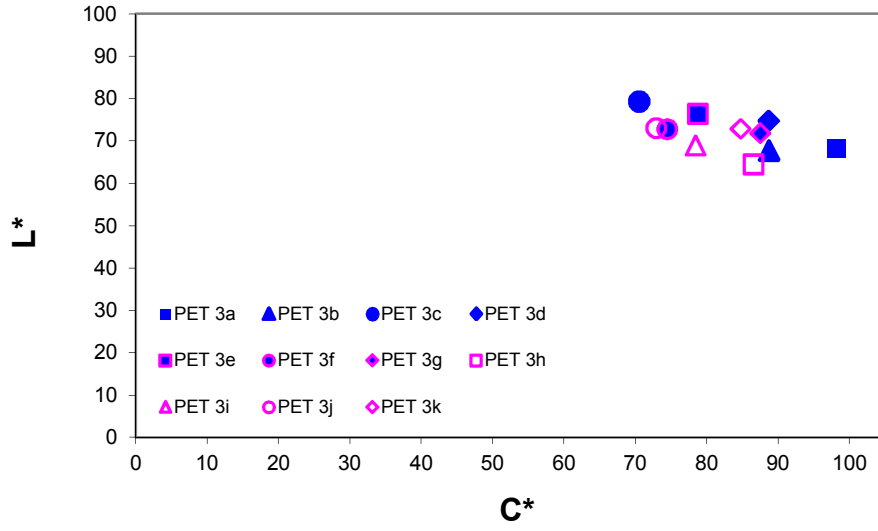
Şekil 4.138'den görüldüğü üzere 3a-3k boyarmaddelerinin PET kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve kırmızı arasındadır. (+a) değerinin daha kırmızı tonun, (+b) değerinin daha sarı tonun göstergesi olduğu düşünüldüğünde, p- NO_2 ve o- NO_2 süstitüe grupları içeren 3a ve 3h boyarmaddelerinin %2'lik boyama konsantrasyonunda PET kumaşını diğer boyarmaddelere kıyasla daha kırmızı renk tonlarında boyadığı söylenebilir.

Şekil 4.139'da 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PET kumaşların hem kroma- C^* , hem de L^* değerleri yüksek çıkmıştır. Bu değerler içerisinde 3a boyarmaddesinin verdiği renk doygunluğu en yüksek olup (98,1), parlaklığı en yüksek olan boyarmadde ise $L^*=79,3$ ile 3c boyarmaddesidir.

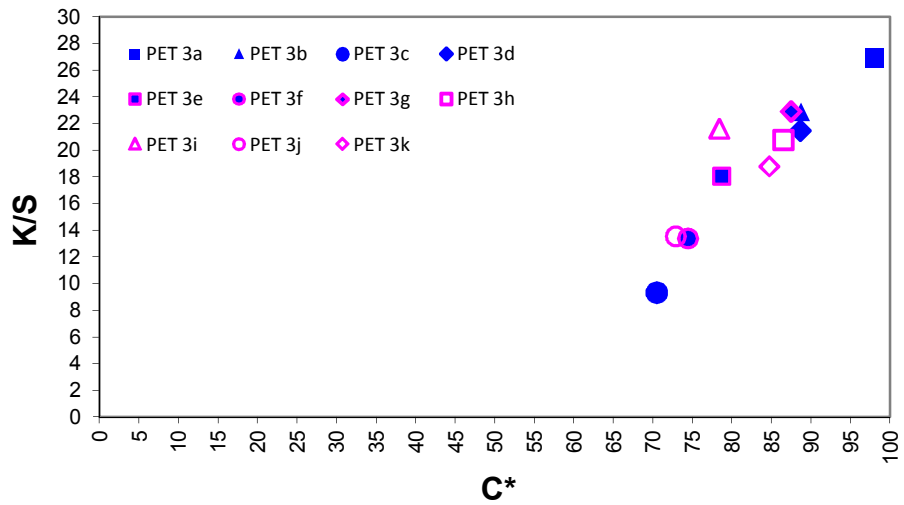
Şekil 4.140'dan görüldüğü üzere renk doygunluğu (C^*) yüksek olan boyarmaddelerin genel olarak K/S değerleri de yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin çoğunluğunun K/S değeri 20'nin üzerinde çıkmıştır ki bu durum da PET kumaşının orta-koyu ve koyu tonlarda boyandığını ispatlamaktadır.



Şekil 4. 138: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının a^*-b^* grafiği



Şekil 4. 139: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği



Şekil 4. 140: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının $K/S-C^*$ grafiği

4.5.3 3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (3a-3k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PA 6.6 kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.8’de, a^*-b^* grafikleri Şekil 4.141’de, L^*-C^* grafikleri Şekil 4.142’de ve $(K/S)^*-C^*$ grafikleri Şekil 4.143’de görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 8: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6 kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Süstitüe Grup</i>	L^*	a^*	b^*	C^*	h^0	K/S
PA 6.6 3a	p-NO ₂	63,1	34,5	63,9	72,6	61,6	10,6
PA 6.6 3b	p-OCH ₃	68,1	15,7	70,8	72,6	77,5	13,6
PA 6.6 3c	p-Cl	79,4	2,46	48,6	48,7	87,1	3,36
PA 6.6 3d	p-CH ₃	75,4	7,34	67,8	68,2	83,8	10,6
PA 6.6 3e	m- NO ₂	74,0	6,16	60,3	60,6	84,2	9,19
PA 6.6 3f	m- Cl	74,1	11,5	58,5	59,6	78,9	5,85
PA 6.6 3g	m- CH ₃	68,1	16,7	64,5	66,7	75,5	13,2
PA 6.6 3h	o- NO ₂	70,4	14,3	53,0	54,9	74,9	4,92
PA 6.6 3i	o- OCH ₃	64,1	18,8	57,2	60,2	71,8	13,3
PA 6.6 3j	o- Cl	75,1	6,80	53,8	54,2	82,8	5,29
PA 6.6 3k	o- CH ₃	72,8	9,43	59,5	60,2	81,0	7,32

Tablo 4.8’den anlaşılacağı üzere PA 6.6 kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların renk tonlarının sarı-turuncu-kırmızı arasında olduğu söylenebilir. h^0 değerlerinin 0^0-90^0 arasında olduğu, renklerin kırmızı-sarı a^*-b^* eksenleri bölgesinde bulunduğu gözlemlenmektedir.

PA 6.6 lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C^*) incelendiğinde $-NO_2$ ve $-OCH_3$ süstitüe gruplarındaki boyarmaddelerin doygunlukları daha yüksek olmakta, $-Cl$ süstitüe grubu bulunduran boyarmaddelerin ise daha düşük olmaktadır. Ayrıca PET ve PLA kumaşlarını da boyayan 3a-3k dispers disazo boyarmaddelerinin en düşük renk doygunluğu değerlerini PA 6.6 kumaşında verdiği söylenebilir.

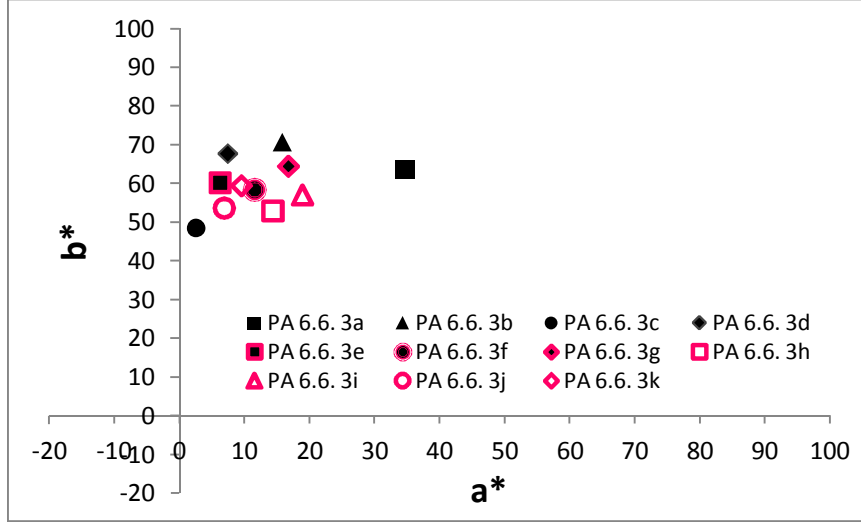
Boyarmadde gruplarının L^* değerlerine bakıldığında PA 6.6 elyafı üzerinde en koyu renk tonunu p- NO_2 ve o- OCH_3 süstitüe gruplarını bulunduran 3a ve 3i boyarmaddelerinin verdiği söylenebilir.

3a-3k grubu 11 farklı boyarmaddenin PA 6.6 lifine aplikasyonu ile diğer lif türlerine (PLA, PET) nazaran daha düşük renk verimi (K/S) elde edilmiştir. 3a-3k grubunun boyadığı PLA ve PET kumaşların çoğunluğu koyu renk tonları vermekteyken, aynı grup boyarmaddeler PA 6.6 kumaşında orta koyulukta renk tonları vermiştir. En düşük renk verimliliği veren boyarmadde grubu diğer kumaşlar da olduğu gibi p- Cl süstitüe olan 3c boyarmaddesidir.

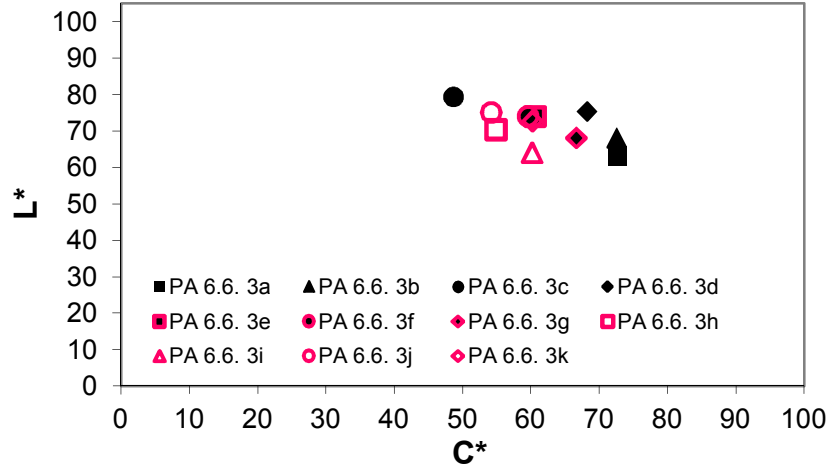
Şekil 4.141'den görüldüğü üzere 3a-3k boyarmaddelerinin PA 6.6 kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve kırmızı arasındadır.

Şekil 4.142'de 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PA 6.6 kumaşların kroma- C^* değerleri aynı grup boyarmaddeler ile boyanan PET ve PLA kumaşlarına göre düşük çıkmıştır. Bu değerler içersinde 72,6 ile 3a ve 3b gruplarının boyadığı PA 6.6 kumaşların renk doygunluğu en yüksek, 63,1 ile yine 3a grubunun boyadığı kumaşın parlaklığı en yüksek çıkmıştır.

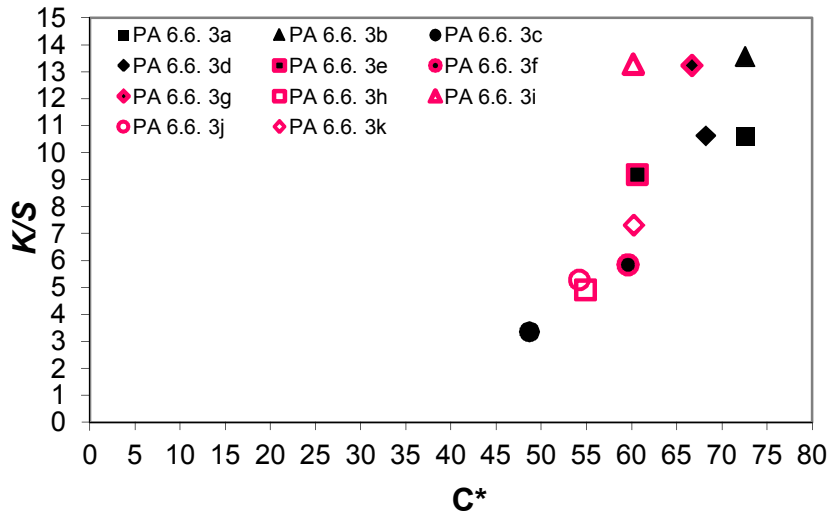
Şekil 4.143'den görüldüğü üzere PET ve PLA'yı boyayan aynı grup boyarmaddeler ile boyanan PA 6.6 kumaşların hem renk doygunluğu (C^*) değerleri hem de K/S değerleri diğer kumaşlara nazaran daha düşük çıkmıştır. Bu durum da PA 6.6 kumaşların çok yüksek renk doygunluklarına ulaşmadıkları için K/S değerlerinin düşük çıktığını ispatlamaktadır.



Şekil 4. 141: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının a^*-b^* grafiği



Şekil 4. 142: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği



Şekil 4. 143: 3a-3k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının $K/S-C^*$ grafiği

4.6 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri

%100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, ilk doğal esaslı sentetik lif olma özelliği gösteren ve çevre dostu PLA lifinin boyanmasından sonraki renk özelliklerinin kıyaslanması diğer sentetiklerden PET ve PA 6.6 lifleri ile karşılaştırılmıştır.

4a-4k grubu dispers disazo boyarmaddeleri ile boyanmış 3 farklı kumaş türünün boyama sonrasındaki renk özellikleri sırasıyla aşağıda verilmektedir.

4.6.1 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (4a-4k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PLA kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.9'da, a^*-b^* grafikleri Şekil 4.144'de, L^*-C^* grafikleri Şekil 4.145'de ve $(K/S)^*-C^*$ grafikleri Şekil 4.146'da görüldüğü şekildedir.

Tablo 4.9'dan anlaşılacağı üzere PLA kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların renk tonlarının 4c boyarmaddesi hariç sarı-turuncu-kırmızı arasında olduğu söylenebilir. h° değerlerine bakıldığında 4c boyarmaddesi haricinde tüm boyarmaddelerin 90° 'nin altında olduğu görülmektedir. Bu durum 4c boyarmaddesi haricindeki tüm boyarmaddelerle boyanan PLA numunelerinin renklerinin sarı-kırmızı a^*-b^* eksenleri bölgesinde olduğunu, 4c boyarmaddesinin ise $(-a^*-b^*)$ (eksi a^* artı b^*) bölgesinde olduğunu göstermektedir. 4c boyarmaddesi ile boyanan PLA kumaşının a^* değerinin -1,94 olması, renkte eser miktarda yeşil tona kayma olduğunun göstergesidir.

Tablo 4. 9: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PLA kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	Süstitüe Grup	L*	a*	b*	C*	h⁰	K/S
PLA 4a	p-NO ₂	82,5	4,52	56,1	56,3	85,4	2,62
PLA 4b	p-OCH ₃	70,4	20,5	89,7	92,0	77,1	31,2
PLA 4c	p-Cl	87,3	-1,94	41,4	41,4	92,7	1,42
PLA 4d	p-CH ₃	84,4	1,20	56,3	56,3	88,8	3,80
PLA 4e	m- NO ₂	79,6	9,05	68,2	68,8	82,4	12,4
PLA 4f	m- Cl	79,7	8,45	64,1	64,6	82,5	7,06
PLA 4g	m- CH ₃	78,7	14,7	73,0	74,5	78,6	7,89
PLA 4h	o- NO ₂	74,7	20,4	87,0	89,4	76,8	20,4
PLA 4i	o- OCH ₃	69,7	19,2	75,8	78,2	75,8	21,7
PLA 4j	o- Cl	79,9	5,54	57,5	57,8	84,5	4,01
PLA 4k	o- CH ₃	83,2	5,24	45,4	45,7	83,4	1,75

PLA lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C*) incelendiğinde o-NO₂ ve p-OCH₃ süstitüe gruplarındaki boyarmaddelerin doygunlukları daha yüksek olmakta, -Cl süstitüe grubu bulunduran boyarmaddelerin ise daha düşük olmaktadır.

Bilindiği üzere L* değerinin sıfıra yakınlığı siyahlığın (koyuluğun), yüze yakınlığı ise açıklığın (parlaklığın) göstergesidir. Bu durumda boyarmadde gruplarının L*değerlerine bakıldığında PLA elyafı üzerinde en koyu renk tonlarını p-OCH₃ ve o-OCH₃ süstitüe grubu bulunduran 4b ve 4i boyarmaddelerinin verdiği söylenebilir.

4a-4k grubu 11 farklı boyarmaddenin PLA lifine aplikasyonu ile açık-orta ve koyu tonlarda renkler elde edilmiştir. Boyarmaddelerin renk verimi (K/S) değerlerine bakıldığında 4b, 4h ve 4i boyarmaddeleri PLA kumaşta koyu, 4e, 4f ve 4g

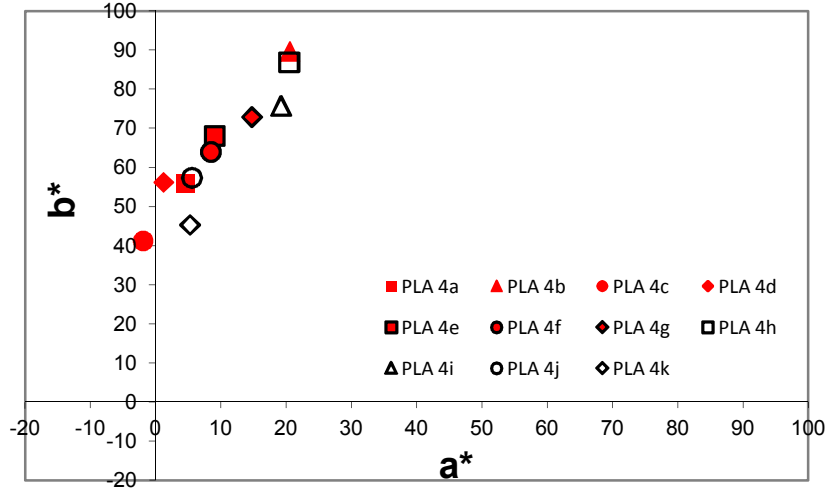
boyarmaddeleri orta, 4a, 4c, 4d, 4j ve 4k boyarmaddeleri ise açık tonlarda renk vermişlerdir.

Şekil 4.144'den görüldüğü üzere 4a-4k boyarmaddelerinin PLA kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve kırmızı arasındadır. Tek bir istisna olmuştur ki o da 4c boyarmaddesinin değeri -a'da çıkmıştır. Bu durum boyarmaddenin kumaşa kazandırdığı renkte eser miktarda yeşil tona kayma olduğunu göstermektedir.

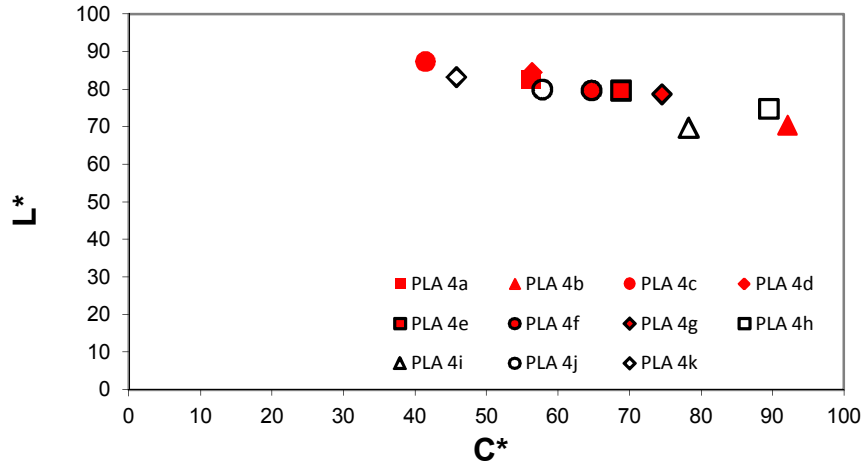
Şekil 4.145'den görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PLA kumaşların L^* değerleri yüksek çıkmaktayken, kroma- C^* değerleri PLA kumaşı boyayan 3a-3k boyarmadde grubuna nazaran daha düşük çıkmıştır.

Bu değerler içerisinde 92,0 ile 4b grubunun boyadığı PLA kumaşının renk doygunluğu en yüksek, 87,3 ile 4c grubunun boyadığı kumaşın parlaklığı/açıklığı en yüksek çıkmıştır.

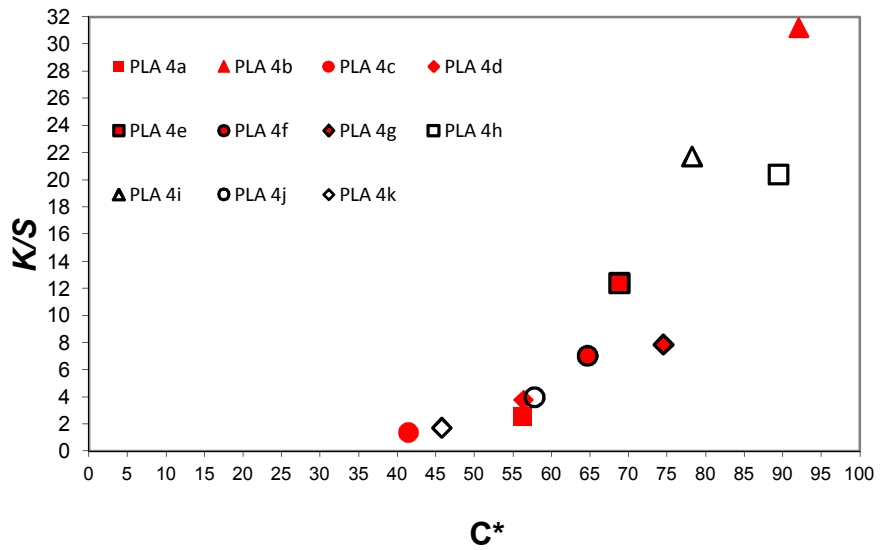
Şekil 4.146'dan da görüldüğü üzere renk doygunluğu (C^*) yüksek olan boyarmaddelerin genel olarak K/S değerleri de yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin K/S değerlerine bakıldığında 31,2 ile renk verimliliği en yüksek olan boyarmadde grubunun 4b olduğu görülmektedir. Bu durum da boyarmaddeler arasında maksimum renk doygunluğuna ulaşan 4b grubunun renk verimliliğinin de en yüksek olmasını ispatlamaktadır.



Şekil 4. 144: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının a^*-b^* grafiği



Şekil 4. 145: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının L^*-C^* grafiği



Şekil 4. 146: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PLA kumaşının $K/S-C^*$ grafiği

4.6.2 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PET Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (4a-4k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PET kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.10'da, a^* - b^* grafikleri Şekil 4.147'de, L^* - C^* grafikleri Şekil 4.148'de ve $(K/S)^*$ - C^* grafikleri Şekil 4.149'da görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 10: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PET kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	Süstitüe Grup	L^*	a^*	b^*	C^*	h^0	K/S
PET 4a	p-NO ₂	80,5	12,6	55,8	57,2	77,3	2,42
PET 4b	p-OCH ₃	65,3	28,0	83,5	88,1	71,5	25,7
PET 4c	p-Cl	84,4	4,88	42,2	42,5	83,4	1,81
PET 4d	p-CH ₃	80,7	10,6	63,8	64,6	80,6	5,08
PET 4e	m- NO ₂	74,4	11,9	73,4	74,3	80,8	15,9
PET 4f	m- Cl	74,6	16,5	70,0	72,0	76,7	10,7
PET 4g	m- CH ₃	76,0	17,7	69,6	71,8	75,7	8,31
PET 4h	o- NO ₂	65,2	38,4	80,7	89,4	64,5	21,7
PET 4i	o- OCH ₃	68,6	23,5	78,1	81,6	73,2	19,8
PET 4j	o- Cl	76,5	16,3	67,1	69,1	76,3	8,44
PET 4k	o- CH ₃	79,9	9,42	49,1	50,0	79,1	2,46

Tablo 4.10'dan anlaşılacağı üzere PET kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların renk tonlarının sarı-turuncu-kırmızı arasında olduğu söylenebilir. h^0 değerlerinin 90°nin altında olduğu görülmektedir, başka bir deyişle 4a-4k boyarmaddeleriyle boyanan PET numunelerinin renkleri sarı-kırmızı a^* - b^* eksenleri bölgesindedir.

PET lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C^*) incelendiğinde o-NO₂ ve p-OCH₃ süstitüe gruplarındaki boyarmaddelerin

doygunlukları daha yüksek olmakta, -Cl süstitüe grubu bulunduran boyarmaddelerin ise daha düşük olmaktadır.

Bilindiği üzere L^* değerinin sıfıra yakınlığı siyahlığın (koyuluğun), yüze yakınlığı ise açıklığın (parlaklığın) göstergesidir. Bu durumda boyarmadde gruplarının L^* değerlerine bakıldığında PET elyafı üzerinde en koyu renk tonlarını p-OCH₃ ve o-NO₂ süstitüe grubu bulunduran 4b ve 4h boyarmaddelerinin verdiği söylenebilir.

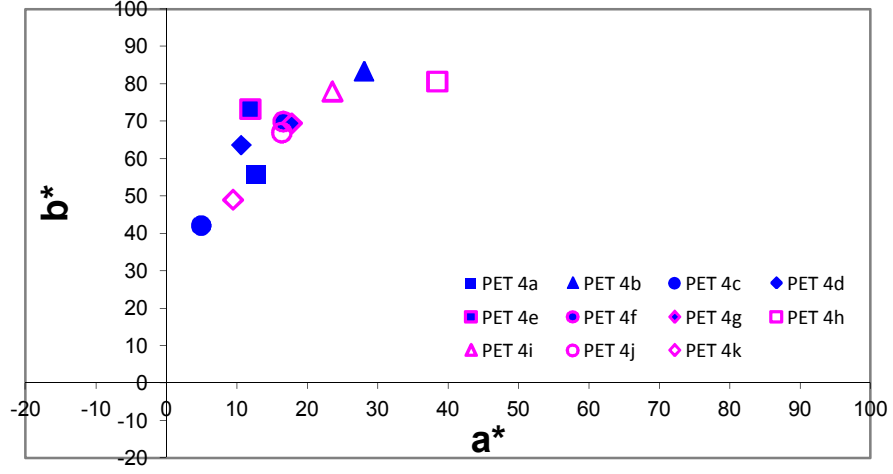
4a-4k grubu 11 farklı boyarmaddenin PET lifine aplikasyonuyla açık-orta ve koyu tonlarda renkler elde edilmiştir. Boyarmaddelerin renk verimi (K/S) değerlerine bakıldığında 4b, 4e, 4h ve 4i boyarmaddeleri PET kumaşta koyu, 4d, 4f, 4g ve 4j boyarmaddeleri orta, 4a, 4c ve 4k boyarmaddeleri ise açık tonlarda renk vermişlerdir.

Şekil 4.147'den görüldüğü üzere 4a-4k boyarmaddelerinin PET kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve ve kırmızı arasındadır.

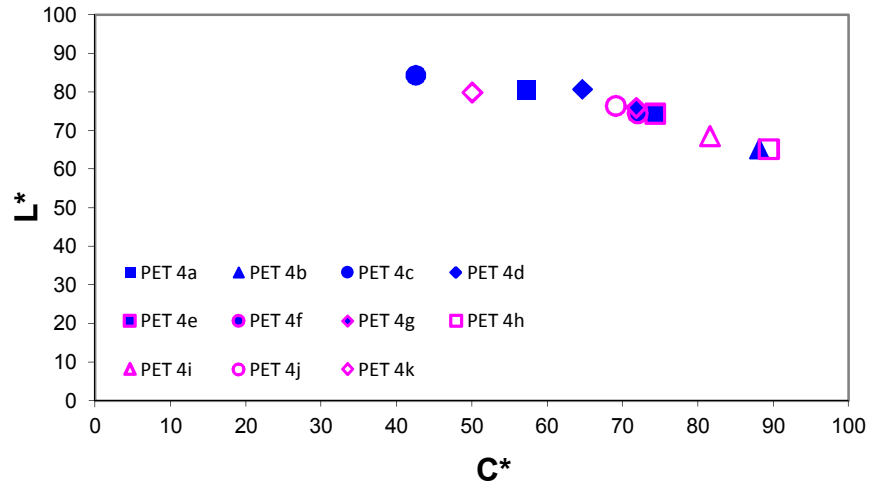
Şekil 4.148'de 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PET kumaşların L^* değerleri yüksek çıkmaktayken, renk doygunlukları PET kumaşı boyayan 3a-3k boyarmadde grubuna nazaran daha düşük çıkmıştır.

Bu değerler içersinde 89,4 ile 4h grubunun boyadığı PET kumaşının renk doygunluğu en yüksek, 84,4 ile 4c grubunun boyadığı kumaşın açıklığı/koyuluğu en yüksek çıkmıştır.

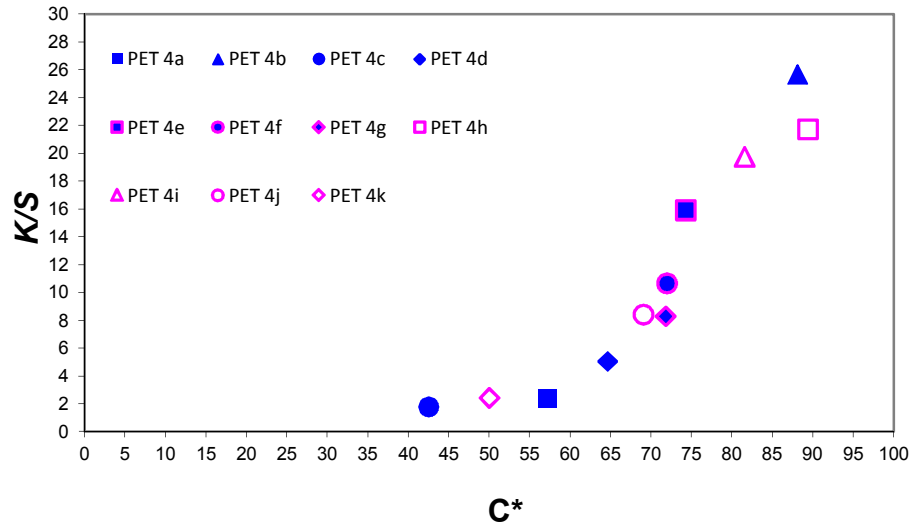
Şekil 4.149'dan görüldüğü üzere renk doygunluğu (C^*) yüksek olan boyarmaddelerin genel olarak renk kuvveti (K/S) değerleri de yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin K/S değerlerine bakıldığında 25,7 ile renk verimliliği en yüksek olan boyarmadde grubunun 4b olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 147: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının a^*-b^* grafiği



Şekil 4. 148: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının L^*-C^* grafiği



Şekil 4. 149: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PET kumaşının $K/S-C^*$ grafiği

4.6.3 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PA 6.6 Kumaşların Renk Özellikleri

11 farklı dispers disazo boyarmadde (4a-4k) ile %2 konsantrasyonda boyanan PA 6.6 kumaşların kolorimetrik renk verileri Tablo 4.11’de, a^*-b^* grafikleri Şekil 4.150’de, L^*-C^* grafikleri Şekil 4.151’de ve $(K/S)^*-C^*$ grafikleri Şekil 4.152’de görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 11: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6 kumaşının kolorimetrik renk verileri

KUMAŞLAR (%2 Boyama)	Süstitüe Grup	L^*	a^*	b^*	C^*	h^0	K/S
PA 6.6 4a	p-NO ₂	76,3	14,1	49,7	51,7	74,2	2,79
PA 6.6 4b	p-OCH ₃	68,1	16,3	70,2	72,0	76,9	12,6
PA 6.6 4c	p-Cl	81,5	1,18	40,8	40,8	88,3	1,81
PA 6.6 4d	p-CH ₃	80,3	4,19	52,9	53,0	85,5	3,17
PA 6.6 4e	m- NO ₂	75,7	7,44	61,2	61,6	83,1	8,09
PA 6.6 4f	m- Cl	76,4	8,15	54,8	55,4	81,6	4,14
PA 6.6 4g	m- CH ₃	76,1	12,2	60,6	61,9	78,6	5,14
PA 6.6 4h	o- NO ₂	73,7	12,9	53,4	54,9	76,4	3,99
PA 6.6 4i	o- OCH ₃	62,8	24,8	58,1	63,2	66,9	12,9
PA 6.6 4j	o- Cl	78,1	4,66	51,6	51,8	84,8	3,42
PA 6.6 4k	o- CH ₃	82,1	3,69	45,3	45,5	85,4	1,89

Tablo 4.11’den anlaşılacağı üzere PA 6.6 kumaşının 11 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerleri incelendiğinde kumaşların renk tonlarının sarı-turuncu-kırmızı arasında olduğu söylenebilir. h^0 değerlerinin 90°nin altında olduğu görülmektedir, başka bir deyişle 4a-4k boyarmaddeleriyle boyanan PA 6.6 numunelerinin renkleri sarı-kırmızı a^*-b^* eksenleri bölgesindedir.

PA 6.6 lifini boyayan 11 farklı boyarmaddenin renk doygunlukları (kroma, C^*) incelendiğinde p-OCH₃ süstitüe grubundaki 4b boyarmaddesinin doygunluğu daha yüksek olmakta, p-Cl süstitüe grubu bulunduran 4c boyarmaddesinin ise en düşük olmaktadır.

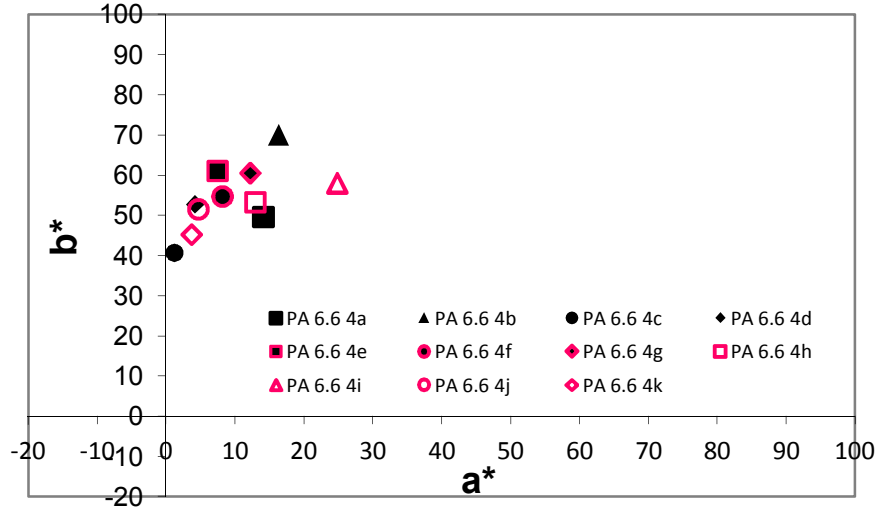
Boyarmadde gruplarının L^* değerlerine bakıldığında PA 6.6 elyafı üzerinde en koyu renk tonlarını p-OCH₃ ve o- OCH₃ süstitüe grubu bulunduran 4b ve 4i boyarmaddelerinin verdiği söylenebilir.

4a-4k grubu 11 farklı boyarmaddenin PA 6.6 lifine aplikasyonuyla açık ve orta tonlarda renkler elde edilmiştir. Boyarmaddelerin renk verimi (K/S) değerlerine bakıldığında 4a, 4c, 4d, 4f, 4h, 4j ve 4k boyarmaddeleri PA 6.6 kumaşta açık, 4b, 4e, 4g ve 4i boyarmaddeleri ise orta tonlarda renk vermişlerdir.

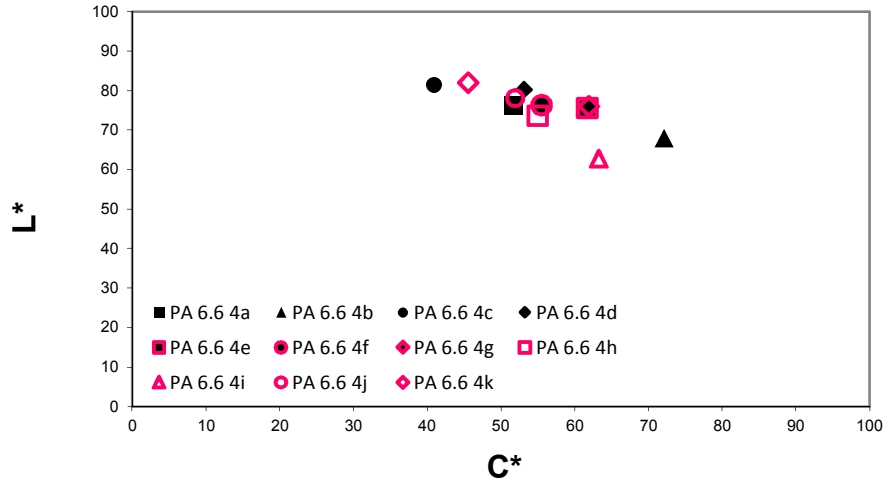
Şekil 4.150'den görüldüğü üzere 4a-4k boyarmaddelerinin PA 6.6 kumaşını boyaması neticesinde kumaşın renk tonları +a ve +b değerleri arasında çıkmıştır. Yani kumaşların renk tonları sarı ve ve kırmızı arasındadır.

Şekil 4.151'de 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere 11 farklı boyarmadde ile boyanan PA 6.6 kumaşların L^* değerleri yüksek çıkmaktayken, renk doygunlukları PA 6.6 kumaşı boyayan 3a-3k boyarmadde grubuna nazaran daha düşük çıkmıştır. Bu değerler içersinde 72 ile 4b grubunun boyadığı PA 6.6 kumaşının renk doygunluğu en yüksek, 82,1 ile 4k grubunun boyadığı kumaşın parlaklığı/açıklığı en yüksek çıkmıştır.

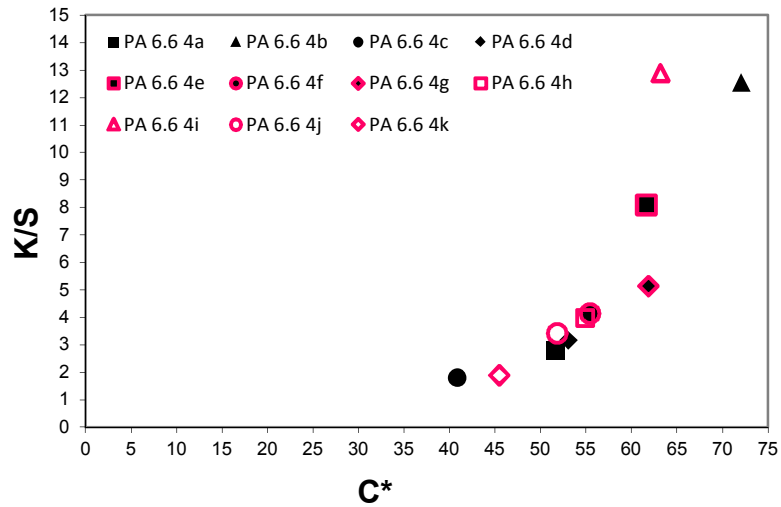
Şekil 4.152'den görüldüğü üzere renk doygunluğu (C^*) yüksek olan boyarmaddelerin genel olarak K/S değerleri de yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin K/S değerlerine bakıldığında 12,9 ile renk verimliliği en yüksek olan boyarmadde grubunun 4i olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 150: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının a^*-b^* grafiği



Şekil 4. 151: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının L^*-C^* grafiği



Şekil 4. 152: 4a-4k disazo dispers boyarmaddeleri ile boyanmış PA 6.6 kumaşının $K/S-C^*$ grafiği

4.7 3a-3k ve 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Boya Alımlarının Karşılaştırılması

3a-3k ve 4a-4k olmak üzere 11'er adet farklı dispers disazo boyarmaddeler ile %2 konsantrasyonda boyanan PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların boya alımı ve *K/S* değerleri Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'de görüldüğü şekildedir.

Tablo 4. 12: PLA kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri

<i>Oksokrom Grup/ Konumu</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>
p-NO ₂	PLA 3a	90,14	25,6	PLA 4a	87,74	2,62
p-OCH ₃	PLA 3b	93,33	31,0	PLA 4b	92,70	31,2
p-Cl	PLA 3c	89,92	6,66	PLA 4c	82,96	1,42
p-CH ₃	PLA 3d	94,69	27,2	PLA 4d	89,79	3,80
m- NO ₂	PLA 3e	92,30	20,2	PLA 4e	83,55	12,4
m- Cl	PLA 3f	99,26	11,4	PLA 4f	96,18	7,06
m- CH ₃	PLA 3g	93,34	28,8	PLA 4g	83,03	7,89
o- NO ₂	PLA 3h	95,00	20,7	PLA 4h	93,01	20,4
o- OCH ₃	PLA 3i	86,99	28,0	PLA 4i	83,20	21,7
o- Cl	PLA 3j	94,40	7,83	PLA 4j	91,70	4,01
o- CH ₃	PLA 3k	97,95	11,5	PLA 4k	82,28	1,75

Tablo 4.12'den anlaşılacağı üzere PLA liflerinin %2'lik boyama konsantrasyonunda sergiledikleri *K/S* değerleri her iki seri boyarmadde grubunda da oldukça iyidir. Çoğunlukla %90'larda çıkan boya alımı değerlerinin, 3a-3k boyarmaddelerinde 4a-4k grubu boyarmaddelere nazaran daha yüksek değerler verdiği söylenebilir.

Sübstituentlerin konumlarına göre elde edilen renk özelliklerinin ve renk veriminin değiştiği gözlemlenmiştir. Özellikle PLA elyafını boyayan oksokrom

grubu p-Cl olan 3c ve oksokrom grubu o-OCH₃ olan 3i boyarmaddelerinin boya alımı yüzdeleri diğer boyarmaddelerden düşük olup, değerleri sırasıyla %89,92 ve %86,99 çıkmıştır. 4a-4k grubu boyarmaddelerde ise boya alımı değerlerinin en düşük olduğu boyarmadde grupları %82,96 ile 3c ve %82,28 ile 3k'dır.

Tablo 4. 13: PET kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri

<i>Oksokrom Grup/ Konumu</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>
p-NO ₂	PET 3a	81,93	26,9	PET 4a	71,47	2,42
p-OCH ₃	PET 3b	78,24	22,9	PET 4b	83,73	25,7
p-Cl	PET 3c	78,97	9,33	PET 4c	65,71	1,81
p-CH ₃	PET 3d	97,75	21,5	PET 4d	79,50	5,08
m- NO ₂	PET 3e	90,31	18,1	PET 4e	89,70	15,9
m- Cl	PET 3f	85,35	13,4	PET 4f	83,57	10,7
m- CH ₃	PET 3g	92,36	22,9	PET 4g	84,24	8,31
o- NO ₂	PET 3h	81,41	20,8	PET 4h	79,63	21,7
o- OCH ₃	PET 3i	87,01	21,6	PET 4i	85,00	19,8
o- Cl	PET 3j	77,84	13,5	PET 4j	69,90	8,44
o- CH ₃	PET 3k	81,17	18,8	PET 4k	67,13	2,46

Tablo 4.13'den anlaşılacağı üzere PET liflerinin %2'lik boyama konsantrasyonunda sergiledikleri K/S değerleri her iki seri boyarmadde grubunda da oldukça iyidir. 3a-3k boyarmaddelerinin boyarmadde ve renk verimi (K/S) değerlerinin 4a-4k grubu boyarmaddelere nazaran daha yüksek olduğu söylenebilir.

Sübstituentlerin konumlarına göre elde edilen renk özelliklerinin ve renk veriminin değiştiği bilindiği üzere özellikle PET elyafını boyayan 3a-3k grubu boyarmaddeler içinde oksokrom grubu p-OCH₃ olan 3b boyarmaddesinin boya alımı yüzdesi bu grup boyarmaddeler içerisinde en düşük çıkmış olup değeri %78,24'tür. 4a-4k grubu boyarmaddelerde ise boya alımı değerleri genel olarak 3a-3k grubu

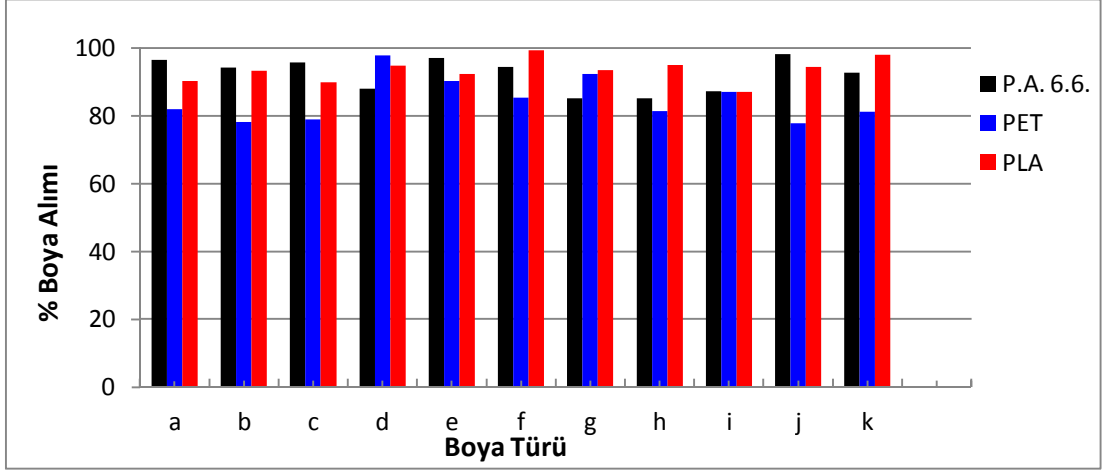
boyarmaddelere göre daha düşük çıkmıştır. Bu boyarmadde grubunun en düşük boya alımı değerini ise %65,71 ile 4c boyarmaddesi vermiştir.

Tablo 4. 14: PA 6.6 kumaşların 3a-3k, 4a-4k boyarmaddeleriyle %2'lik konsantrasyonda boyanmasıyla elde edilen renk verimleri ve boya alımı değerleri

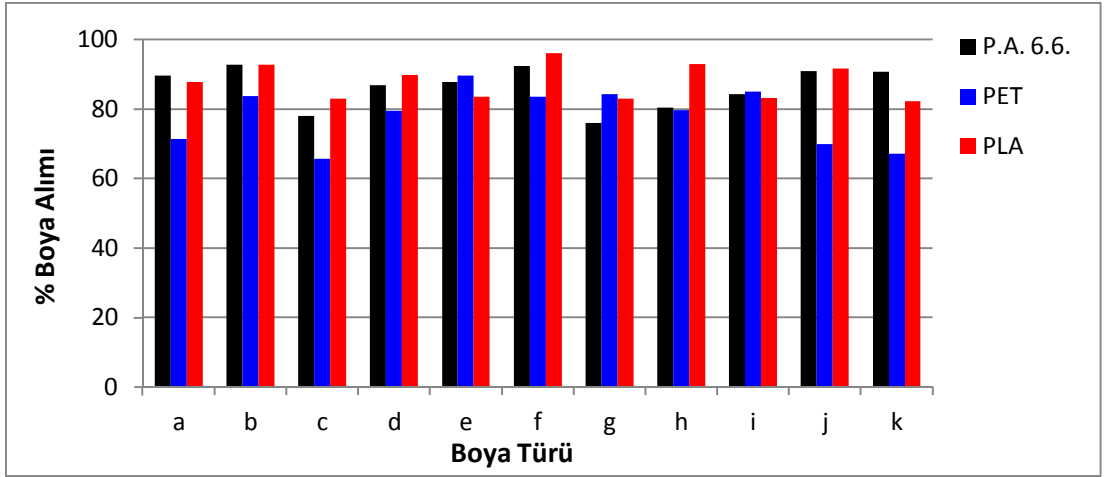
<i>Oksokrom Grup/ Konumu</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>	KUMAŞLAR (%2 Boyama)	<i>Boya alımı (%)</i>	<i>K/S</i>
p-NO ₂	PA 6.6 3a	96,52	10,6	PA 6.6 4a	89,59	2,79
p-OCH ₃	PA 6.6 3b	94,25	13,6	PA 6.6 4b	92,86	12,6
p-Cl	PA 6.6 3c	95,73	3,36	PA 6.6 4c	78,12	1,81
p-CH ₃	PA 6.6 3d	88,05	10,6	PA 6.6 4d	86,91	3,17
m- NO ₂	PA 6.6 3e	97,00	9,19	PA 6.6 4e	87,87	8,09
m- Cl	PA 6.6 3f	94,37	5,85	PA 6.6 4f	92,46	4,14
m- CH ₃	PA 6.6 3g	85,20	13,2	PA 6.6 4g	76,05	5,14
o- NO ₂	PA 6.6 3h	85,12	4,92	PA 6.6 4h	80,45	3,99
o- OCH ₃	PA 6.6 3i	87,14	13,3	PA 6.6 4i	84,37	12,9
o- Cl	PA 6.6 3j	98,19	5,29	PA 6.6 4j	90,95	3,42
o- CH ₃	PA 6.6 3k	92,60	7,32	PA 6.6 4k	90,76	1,89

Tablo 4.14'den anlaşılacağı üzere PA 6.6 liflerinin %2'lik boyama konsantrasyonunda sergiledikleri K/S değerleri her iki seri boyarmadde grubunda da oldukça iyidir ancak PET ve PLA liflerine nazaran daha düşük çıkmıştır. Poliamid 6.6 liflerini boyayan iki farklı dispers disazo boyarmaddelerinin boya alımı değerleri kıyaslandığında ise 3a-3k grubu boyarmaddelerin boya alımı yüzdelerinin 4a-4k grubu boyarmaddelerden daha yüksek olduğu söylenebilir.

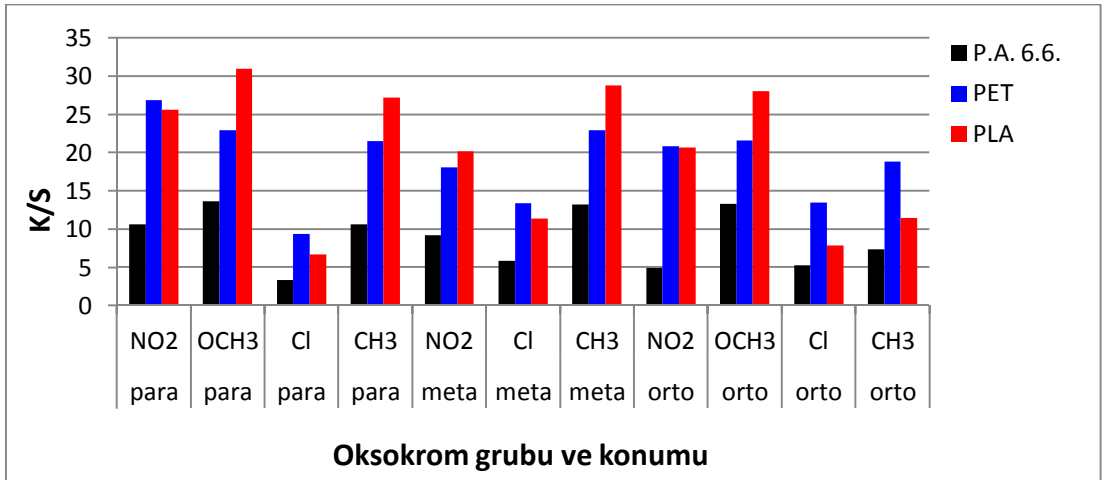
Poliamid 6.6 elyafını boyayan 3a-3k grubu boyarmaddeler içinde oksokrom grubu o-NO₂ olan 3h boyarmaddesinin boya alımı yüzdesi bu grup boyarmaddeler içerisinde en düşük çıkmış olup değeri %85,12'dir. 4a-4k grubu boyarmadde grubunun ise en düşük boya alımı değerini %76,05 ile oksokrom grubu m- CH₃ olan 4g boyarmaddesi vermiştir.



Şekil 4. 153: %2 boya konsantrasyonunda PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmasındaki boya alımları



Şekil 4. 154: %2 boya konsantrasyonunda PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmasındaki boya alımları



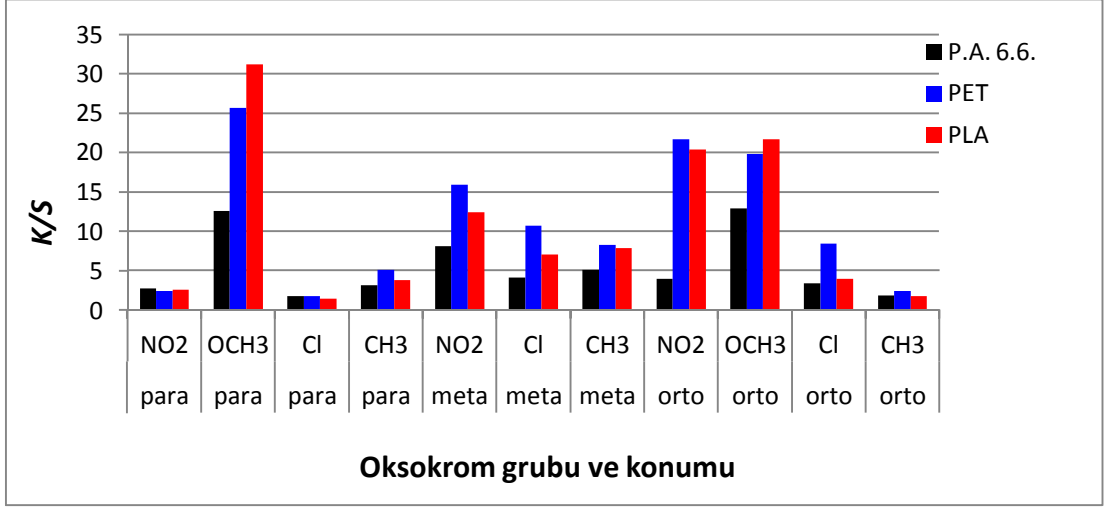
Şekil 4. 155: PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boya konsantrasyonundaki K/S değeri

Şekil 4.153'de 3 farklı kumaş türünün 3a-3k boyarmaddeleri ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanması sonucunda aynı oksokrom grupların farklı kumaş türlerindeki boya alımı yüzdeleri görülmektedir. 3a-3k grubu 11 farklı boyarmadde içersinde 3a, 3b, 3c, 3e ve 3j boyarmaddeleri olmak üzere 5 grupta en yüksek boya alımı değerini PA 6.6 kumaşı vermiştir. PA 6.6 kumaşından sonra 3a-3k boyarmaddeleri içersinde PLA kumaşı, PET kumaşından daha yüksek boya alımı yüzdesi göstermiştir.

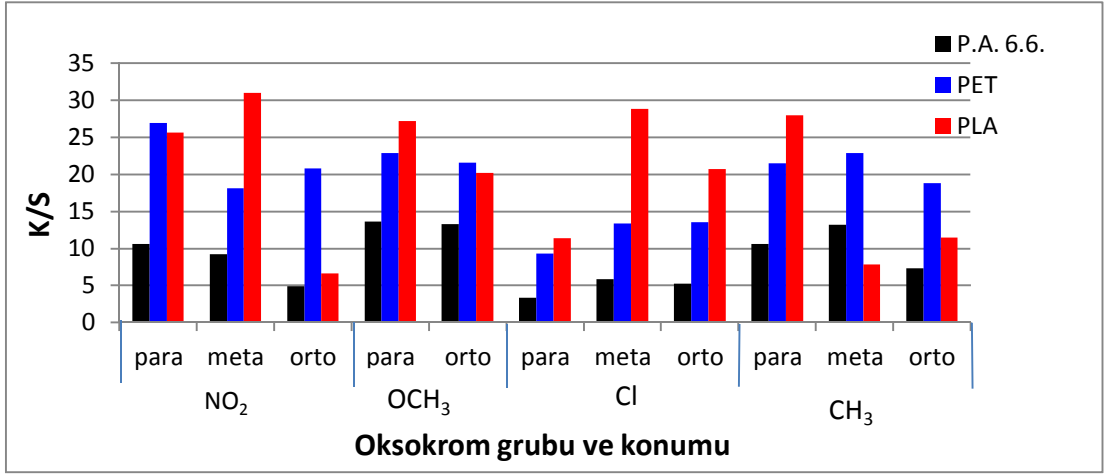
Şekil 4.154'de 4a-4k grubu boyarmaddeleri ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların aynı oksokrom gruplarındaki boya alımı yüzdeleri verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere 4c ve 4k grubundaki PET lifinin düşük boya alımı değeri dışında genel olarak tüm liflerin boya alımı değerleri birbirine çok yakındır. 3 farklı lif türünün aynı oksokrom gruplarındaki boya alımı değerleri kıyaslandığında 3a-3k boyarmaddelerinden farklı olarak aralarında spesifik ve göze çarpan bir farklılık olmadığı anlaşılmaktadır.

3a-3k grubu boyarmaddeleri ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların aynı oksokrom gruplarındaki renk verimi (K/S) değerleri Şekil 4.155'de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere en düşük renk verimi değerlerini PA 6.6 kumaşları vermiştir. 6 farklı boyarmaddede PET lifleri, 5 farklı boyarmaddede PLA lifleri en yüksek K/S değerleri göstermişlerdir.

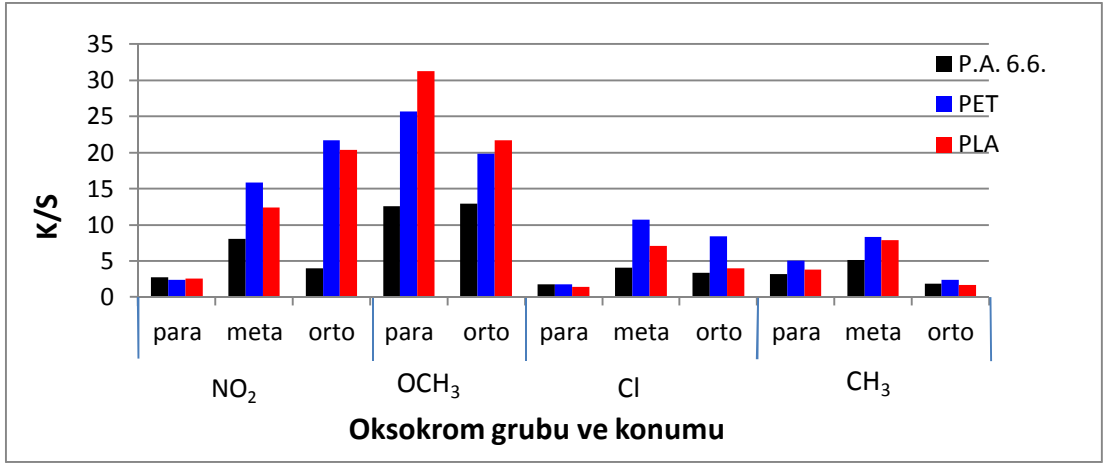
4a-4k grubu boyarmaddeleri ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların aynı oksokrom gruplarındaki renk verimi (K/S) değerleri Şekil 4.156'da görülmektedir. Bu boyarmadde grubunda da 3a-3k grubu boyarmaddelerinde görüldüğü gibi en düşük renk verimi değerlerini PA 6.6 kumaşları vermiştir. 4a-4k boyarmaddeleri içersinde en yüksek K/S değerlerini ise PET lifleri vermiştir.



Şekil 4. 156: PA 6.6, PET ve PLA kumaşların 4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boya konsantrasyonundaki K/S değeri



Şekil 4. 157: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların oksokrom gruplarının konumlarına göre K/S değerleri



Şekil 4. 158: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanan PA 6.6, PET ve PLA kumaşların oksokrom gruplarının konumlarına göre K/S değerleri

3a-3k ve 4a-4k grubu 11'er farklı boyarmadde içerisinde 4 farklı oksokrom grup bulunmaktadır. Bu oksokrom grupların konumlarına (para-meta-orto) göre K/S değerlerinin kendi içlerinde karşılaştırılmaları Şekil 4.157 ve Şekil 4.158'de görülmektedir. Şekil 4.157'den anlaşılacağı üzere -NO₂ ve -Cl süstitüe gruplarında en yüksek renk verimi değerlerine meta konumunda erişilmektedirken, -OCH₃ ve -CH₃ süstitüe gruplarında ise en yüksek renk verimine para konumunda ulaşılmaktadır. Şekil 4.158'den görüleceği üzere -NO₂ grubu en yüksek renk verimini yine meta konumunda, -CH₃ grubu da yine en yüksek renk verimini para konumunda vermiştir. 3. grup boyarmaddelerde para konumunda daha yüksek K/S veren -OCH₃ grubu, 4. grup boyarmaddelerde de para konumunda daha yüksek K/S değeri göstermiştir. Aynı şekilde 3. grup boyarmaddelerde meta konumunda daha yüksek K/S veren -Cl grubu, 4. grup boyarmaddelerde de para konumunda daha yüksek K/S değeri göstermiştir.

Şekil 4.157 ve Şekil 4.158'e şematik olarak bakıldığında genel olarak 3a-3k grubu boyarmaddelerin K/S değerlerinin 4a-4k grubu boyarmaddelerden yüksek olduğu aşikardır.

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PET, PLA ve PA 6.6 lifleri için boya alımları ile renk verimi değerleri sırasıyla Tablo 4.15, Tablo 4.16, Tablo 4.17, Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4. 15: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PLA lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Süstitüent	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
3a	p-NO ₂	284.8±7.0	24,696	90,14	25,6
3b	p-OCH ₃	301.2±7.0	23,91	93,33	31,0
3c	p-Cl	288.8±7.0	24,779	89,92	6,66
3d	p-CH ₃	294.8±7.0	23,819	94,69	27,2
3e	m-NO ₂	284.8±7.0	24,696	92,30	20,2
3f	m-Cl	288.8±7.0	24,779	99,26	11,4
3g	m-CH ₃	294.8±7.0	23,819	93,34	28,8
3h	o-NO ₂	284.8±7.0	24,696	95,00	20,7
3i	o-OCH ₃	301.2±7.0	23,91	86,99	28,0
3j	o-Cl	288.8±7.0	24,779	94,40	7,83
3k	o-CH ₃	294.8±7.0	23,819	97,95	11,5

Tablo 4. 16: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PET lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Sübstütient	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
3a	p-NO2	284.8±7.0	24,696	81,93	26,9
3b	p-OCH3	301.2±7.0	23,91	78,24	22,9
3c	p-Cl	288.8±7.0	24,779	78,97	9,33
3d	p-CH3	294.8±7.0	23,819	97,75	21,5
3e	m-NO2	284.8±7.0	24,696	90,31	18,1
3f	m-Cl	288.8±7.0	24,779	85,35	13,4
3g	m-CH3	294.8±7.0	23,819	92,36	22,9
3h	o-NO2	284.8±7.0	24,696	81,41	20,8
3i	o-OCH3	301.2±7.0	23,91	87,01	21,6
3j	o-Cl	288.8±7.0	24,779	77,84	13,5
3k	o-CH3	294.8±7.0	23,819	81,17	18,8

Tablo 4. 17: 3a-3k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PA 6.6 lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Sübstütient	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
3a	p-NO2	284.8±7.0	24,696	96,52	10,6
3b	p-OCH3	301.2±7.0	23,91	94,25	13,6
3c	p-Cl	288.8±7.0	24,779	95,73	3,36
3d	p-CH3	294.8±7.0	23,819	88,05	10,6
3e	m-NO2	284.8±7.0	24,696	97,00	9,19
3f	m-Cl	288.8±7.0	24,779	94,37	5,85
3g	m-CH3	294.8±7.0	23,819	85,20	13,2
3h	o-NO2	284.8±7.0	24,696	85,12	4,92
3i	o-OCH3	301.2±7.0	23,91	87,14	13,3
3j	o-Cl	288.8±7.0	24,779	98,19	5,29
3k	o-CH3	294.8±7.0	23,819	92,60	7,32

Tablo 4. 18: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PLA lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Sübstütient	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
4a	P-NO2	358.6±7.0	24,22	87,74	2,62
4b	P-OCH3	375.0±7.0	23,57	92,70	31,2
4c	P-Cl	362.7±7.0	24,28	82,96	1,42
4d	P-CH3	368.6±7.0	23,49	89,79	3,80
4e	m-NO2	358.6±7.0	24,22	83,55	12,4
4f	m-Cl	362.7±7.0	24,28	96,18	7,06
4g	m-CH3	368.6±7.0	23,49	83,03	7,89
4h	o-NO2	358.6±7.0	24,22	93,01	20,4
4i	o-OCH3	375.0±7.0	23,57	83,20	21,7
4j	o-Cl	362.7±7.0	24,28	91,70	4,01
4k	o-CH3	368.6±7.0	23,49	82,28	1,75

Tablo 4. 19: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PET lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Sübstütient	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
4a	P-NO2	358.6±7.0	24,22	71,47	2,42
4b	P-OCH3	375.0±7.0	23,57	83,73	25,7
4c	P-Cl	362.7±7.0	24,28	65,71	1,81
4d	P-CH3	368.6±7.0	23,49	79,50	5,08
4e	m-NO2	358.6±7.0	24,22	89,70	15,9
4f	m-Cl	362.7±7.0	24,28	83,57	10,7
4g	m-CH3	368.6±7.0	23,49	84,24	8,31
4h	o-NO2	358.6±7.0	24,22	79,63	21,7
4i	o-OCH3	375.0±7.0	23,57	85,00	19,8
4j	o-Cl	362.7±7.0	24,28	69,90	8,44
4k	o-CH3	368.6±7.0	23,49	67,13	2,46

Tablo 4. 20: 4a-4k boyarmaddelerinin molar hacimleri, çözünürlük parametreleri ve PA 6.6 lifi için boya alımları ile renk verimi değerleri

Boyarmadde	Sübstütient	Molar Hacim (cm ³)	Çözünürlük parametresi ((J/cm ³) ^{0.5})	Boya alımı (%)	K/S
4a	P-NO2	358.6±7.0	24,22	89,59	2,79
4b	P-OCH3	375.0±7.0	23,57	92,86	12,6
4c	P-Cl	362.7±7.0	24,28	78,12	1,81
4d	P-CH3	368.6±7.0	23,49	86,91	3,17
4e	m-NO2	358.6±7.0	24,22	87,87	8,09
4f	m-Cl	362.7±7.0	24,28	92,46	4,14
4g	m-CH3	368.6±7.0	23,49	76,05	5,14
4h	o-NO2	358.6±7.0	24,22	80,45	3,99
4i	o-OCH3	375.0±7.0	23,57	84,37	12,9
4j	o-Cl	362.7±7.0	24,28	90,95	3,42
4k	o-CH3	368.6±7.0	23,49	90,76	1,89

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin kendi grupları içerisindeki kimyasal yapıları arasında çok büyük farklılıklar olmadığından çözünürlük parametreleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Boyarmadde moleküllerinin sübstitüe grupları dışındaki kimyasal boyarmadde yapısı aynı olduğu için 22 farklı (3a-3k 11 adet ve 4a-4k 11 adet) boyarmaddenin de çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olması ile Tablo 4.15, Tablo 4.16, Tablo 4.17, Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20'den görüleceği üzere tez kapsamında sentezlenen ve PLA, PET, PA 6.6 liflerine uygulanan 3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin çözünürlük parametreleri ile boya alımları arasında genel olarak bir ilişki kurulamamıştır.

4.8 3a-3k ve 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri

İki farklı yapıdaki disazo dispers boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) haslık özellikleri kendi aralarında karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

4.8.1 3a-3k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri

3a-3k grubu boyarmaddeler ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşlara sırasıyla; *yıkama haslığı* ((renk kirletme ve renk değişimi tayini) ISO 105: PLA ve PET için C06/B2S, 50°C’de ve Poliamid 6.6 için C06/A2S, 40°C’de)), *terleme haslığı* ((asidik ve bazik) ISO 105 - E04), *sürtme haslığı* ((yaş ve kuru) ISO 105: X12), *süblimasyon haslığı* (ISO 105-P01), *ışık haslığı* (ISO 105-B02), *su haslığı* (ISO 105-E01) ve *deniz suyu haslığı* (ISO 105-E02) yapıldı.

4.8.1.1 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirletme) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile %2 boyama konsantrasyonunda boyanması neticesinde multifiber kumaşı kirletme değerleri Tablo 4.21’de belirtildiği üzere olmuştur.

Tablo 4.21 incelendiğinde 3a-3k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı değerlerinin (kirletme) genel olarak ticari kabul edilebilir değerler içinde olduğu gözlenmektedir. Uygulanan redüktif yıkama işlemlerinin etkili bir şekilde yapıldığı söylenebilir. PET liflerinin haslık değerinin PLA ve PA 6.6 liflerine nazaran daha iyi çıktığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 21: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (kirlenme) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (PLA ve PET için; C06/B2S, PA 6.6 için C06/A2S Yıkama haslığı)					
			Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	3a	25,6	4	4/5	4/5	3	4/5	3
	3b	31,0	4/5	4/5-5	4-4/5	4	4/5	4
	3c	6,66	4/5	5	5	4/5	5	5
	3d	27,2	4/5	4/5-5	4/5	4	4/5	4
	3e	20,2	4/5-5	5	5	4/5	5	4/5
	3f	11,4	4/5-5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	3g	28,8	4/5-5	4/5-5	4/5	4-4/5	4/5	4-4/5
	3h	20,7	4/5-5	4/5-5	4/5	4	4/5	4
	3i	28,0	4/5-5	5	5	4/5	5	4/5
	3j	7,83	4/5-5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	3k	11,5	4/5-5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
PET	3a	26,9	5	5	5	5	5	5
	3b	22,9	5	5	5	4/5-5	5	5
	3c	9,33	5	5	5	4/5-5	5	5
	3d	21,5	5	5	5	4/5-5	5	5
	3e	18,1	5	5	5	5	5	5
	3f	13,4	5	5	5	5	5	5
	3g	22,9	5	5	5	5	5	5
	3h	20,8	5	5	5	5	5	5
	3i	21,6	5	5	5	4/5-5	5	5
	3j	13,5	5	5	5	5	5	5
	3k	18,8	5	5	5	4/5-5	5	5
PA 6.6	3a	10,6	4/5	4/5-5	4/5	3	4/5	3
	3b	13,6	4/5	5	4/5	3-3/4	4/5	3-3/4
	3c	3,36	4/5	5	5	4/5	5	4/5
	3d	10,6	4/5	5	4/5	4-4/5	4/5	4
	3e	9,19	5	5	4/5	3/4-4	5	4-4/5
	3f	5,85	4/5	5	5	4/5	5	4/5
	3g	13,2	4/5	5	4/5	4	4/5	4
	3h	4,92	4/5	5	4/5	4	5	4
	3i	13,3	4/5-5	5	4/5-5	4-4/5	4/5-5	4-4/5
	3j	5,29	4/5-5	5	5	4/5	5	4/5
	3k	7,32	4/5-5	5	5	4/5	5	4/5

4.8.1.2 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile %2 boyama konsantrasyonunda boyanması neticesindeki renk değişimi değerleri Tablo 4.22'de belirtildiği üzere olmuştur.

Tablo 4. 22: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Renk Değişimi
			(PLA ve PET;C06/B2S, PA 6.6 C06/A2S)
PLA	3a	25,6	4/5-5
	3b	31,0	4/5
	3c	6,66	4-4/5
	3d	27,2	4/5-5
	3e	20,2	4/5-5
	3f	11,4	4/5
	3g	28,8	4/5-5
	3h	20,7	4/5-5
	3i	28,0	4/5
	3j	7,83	4/5-5
	3k	11,5	4/5-5
PET	3a	26,9	5
	3b	22,9	5
	3c	9,33	4/5-5
	3d	21,5	5
	3e	18,1	5
	3f	13,4	5
	3g	22,9	5
	3h	20,8	5
	3i	21,6	5
	3j	13,5	5
	3k	18,8	5
PA 6.6	3a	10,6	5
	3b	13,6	4-4/5
	3c	3,36	4/5-5
	3d	10,6	5
	3e	9,19	4-4/5
	3f	5,85	4/5-5
	3g	13,2	4-4/5
	3h	4,92	4/5-5
	3i	13,3	5
	3j	5,29	4/5-5
	3k	7,32	4/5

Tablo 4.22'den görüleceği üzere 3a-3k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı değerlerinin (renk değişimi) ticari kabul edilebilir değerler (gri skala değerlendirmesinde 4 ve üstü) içinde olduğu gözlemlenmektedir. Her üç kumaş türü içerisinde en iyi yıkama haslığı değerini veren kumaş türü PET olmuştur.

4.8.1.3 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri

%2'lik boyama konsantrasyonunda 3a-3k grubu boyarmaddeler ile boyanan PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının asidik ve bazik ter haslığı değerleri sırasıyla Tablo 4.23 ve Tablo 4.24'deki gibi olmuştur.

Tablo 4. 23: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (asidik) özellikleri

LİF	Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-E04, Asidik)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	3a	5	5	5	5	5	5
	3b	5	5	5	5	5	5
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	5	5	5
	3e	5	5	5	5	5	5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	5	5	5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5
PET	3a	5	5	5	5	5	5
	3b	5	5	5	5	5	5
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	5	5	5
	3e	5	5	5	5	5	5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	5	5	5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5
PA 6.6	3a	4/5	4/5	4/5	3/4	4	3/4
	3b	4/5-5	4/5-5	4/5	4	4/5	4
	3c	5	5	5	5	5	4/5-5
	3d	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5
	3e	5	5	5	4	4/5-5	4/5
	3f	5	5	5	4/5	5	4/5
	3g	5	5	5	4/5	4/5	4/5
	3h	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5
	3i	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5
	3j	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5
	3k	5	5	5	4/5	5	4/5-5

Tablo 4. 24: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (bazık) özellikleri

LİF	Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-E04, Bazık)						
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat	
PLA	3a	5	5	5	5	5	5	
	3b	5	5	5	5	5	5	
	3c	5	5	5	5	5	5	
	3d	5	5	5	5	5	5	
	3e	5	5	5	5	5	5	
	3f	5	5	5	5	5	5	
	3g	5	5	5	5	5	5	
	3h	5	5	5	5	5	5	
	3i	5	5	5	5	5	5	
	3j	5	5	5	5	5	5	
	3k	5	5	5	5	5	5	
	PET	3a	5	5	5	5	5	5
		3b	5	5	5	5	5	5
3c		5	5	5	5	5	5	
3d		5	5	5	5	5	5	
3e		5	5	5	5	5	5	
3f		5	5	5	5	5	5	
3g		5	5	5	5	5	5	
3h		5	5	5	5	5	5	
3i		5	5	5	5	5	5	
3j		5	5	5	5	5	5	
3k		5	5	5	5	5	5	
PA 6.6		3a	4/5-5	5	4/5-5	4	4/5	4
		3b	5	5	4/5-5	4-4/5	4/5	4
	3c	5	5	5	5	5	5	
	3d	5	5	5	4/5-5	4/5-5	4/5-5	
	3e	5	5	5	4/5	5	4/5	
	3f	5	5	5	5	5	5	
	3g	5	5	5	4/5	5	4/5-5	
	3h	5	5	5	4/5	5	4/5-5	
	3i	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5	
	3j	5	5	5	4/5-5	5	5	
	3k	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	

Tablo 4.23 ve Tablo 4.24 incelendiğinde 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların asidik ve bazık ter haslığı değerleri oldukça yüksektir. Özellikle PLA ve PET kumaşlar hem asidik hem de bazık ter haslığı testinde mükemmel sonuçlar vermişlerdir, multifiber refakat bezindeki tüm lifler için kirlenme değeri gri skala değerlendirmesinde 5'tir. Bunların yanında PA 6.6 lifinin ter haslığı değerleri diğer liflere nazaran daha düşük olmuştur.

4.8.1.4 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri

3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin sürtme haslığı değerleri Tablo 4.25'de verilmiştir.

Tablo 4. 25: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların sürtme haslığı özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Sürtme Haslığı (ISO 105: X12)	
			(Pamuğu Kirletme Değerleri)	
			Kuru	Yaş
PLA	3a	25,6	3/4	4
	3b	31,0	3/4	3/4-4
	3c	6,66	3/4-4	4/5-5
	3d	27,2	4	4/5
	3e	20,2	4-4/5	4/5
	3f	11,4	3/4-4	4/5
	3g	28,8	3/4-4	4/5
	3h	20,7	4	4
	3i	28,0	3/4-4	4/5-5
	3j	7,83	4-4/5	4/5-5
	3k	11,5	4-4/5	4/5
PET	3a	26,9	5	5
	3b	22,9	4/5-5	5
	3c	9,33	5	5
	3d	21,5	4/5-5	5
	3e	18,1	5	5
	3f	13,4	5	5
	3g	22,9	5	5
	3h	20,8	5	5
	3i	21,6	5	5
	3j	13,5	5	5
	3k	18,8	5	5
PA 6.6	3a	10,6	5	4/5-5
	3b	13,6	4/5	4/5
	3c	3,36	5	4/5-5
	3d	10,6	5	5
	3e	9,19	5	4/5-5
	3f	5,85	5	5
	3g	13,2	4/5-5	4/5-5
	3h	4,92	5	5
	3i	13,3	5	5
	3j	5,29	5	4/5-5
	3k	7,32	4/5-5	4/5

Tablo 4.25'e bakıldığında boyanmış kumaşların sürtme haslığı değerleri genel olarak ticari kabul edilebilir değerler (4-5) içerisinde. Ancak bazı boyarmaddelerin sürtme haslıkları bu değerlerin altında çıkmıştır. Boyarmaddelerin en iyi sürtme haslığı değerlerini PET kumaşı verdiği gibi en düşük değerler ise PLA kumaşında gözlemlenmiştir.

4.8.1.5 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Kirlenme) Özellikleri

3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin süblimasyon haslığı (kirlenme) değerleri Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.26'dan anlaşılacağı üzere üç farklı kumaş arasında en iyi süblimasyon haslığı (kirlenme) değerini veren PLA kumaşı olmuştur. PET ve PA 6.6 kumaşlarının süblimasyon haslıklarının genel olarak çok yüksek çıkmadığı, değerlerin orta seviyede olduğu söylenebilir. Isıya bağlı olarak renk tonundaki değişikliği en az olan ise PLA kumaşıdır.

4.8.1.6 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşların 3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanması neticesindeki süblimasyon haslığı (renk değişimi) değerleri Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.27 incelendiğinde 3a-3k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı değerlerinin (renk değişimi) mükemmel derecesinde iyi çıktığı söylenilebilir.

Tablo 4. 26: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (kirlenme) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-P01)					
			Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	3a	25,6	5	5	5	5	5	5
	3b	31,0	4/5	5	4	4	4/5	5
	3c	6,66	5	5	4/5	4/5	5	5
	3d	27,2	4/5	5	4	4	4/5	4/5
	3e	20,2	5	5	5	5	5	5
	3f	11,4	5	5	4/5	5	5	5
	3g	28,8	4/5	5	4	4	5	4/5
	3h	20,7	5	5	5	5	5	5
	3i	28,0	4/5	5	3/4	3/4	5	4/5
	3j	7,83	5	5	5	5	5	5
	3k	11,5	5	5	4/5	4/5	5	5
PET	3a	26,9	4	3/4	2	2	3/4	4
	3b	22,9	4	4	2	2	4	3
	3c	9,33	4/5	5	3/4	3/4	5	4/5
	3d	21,5	3/4	4/5	2/3	3	4	3/4
	3e	18,1	5	5	4/5	4/5	5	5
	3f	13,4	4	5	4	4	5	4/5
	3g	22,9	3/4	4	2/3	2/3	4	3/4
	3h	20,8	4	4/5	3	3	4/5	4
	3i	21,6	3	3/4	2	2	4	2/3
	3j	13,5	4/5	5	3/4	3/4	5	4/5
	3k	18,8	4	4/5	3	3/4	4/5	4
PA 6.6	3a	10,6	4/5	5	4	4	4/5	4/5
	3b	13,6	3	3/4	3	3	4	3
	3c	3,36	4/5	5	4	4/5	4/5	4/5
	3d	10,6	3/4	4/5	2	2/3	4	3/4
	3e	9,19	4/5	5	4/5	4/5	5	5
	3f	5,85	4/5	5	4	4	4/5	4/5
	3g	13,2	3/4	4	3	3	4	3/4
	3h	4,92	4/5	5	4/5	4/5	5	5
	3i	13,3	4	4/5	3/4	3/4	4/5	4/5
	3j	5,29	4/5	5	4	4	5	4/5
	3k	7,32	4	4/5	3	3/4	4/5	4

Tablo 4. 27: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (renk değişimi) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Renk Değişimi (ISO 105-P01)
PLA	3a	25,6	5
	3b	31,0	5
	3c	6,66	5
	3d	27,2	5
	3e	20,2	4/5-5
	3f	11,4	5
	3g	28,8	5
	3h	20,7	5
	3i	28,0	5
	3j	7,83	5
	3k	11,5	4/5-5
PET	3a	26,9	5
	3b	22,9	5
	3c	9,33	5
	3d	21,5	5
	3e	18,1	5
	3f	13,4	5
	3g	22,9	5
	3h	20,8	4/5-5
	3i	21,6	5
	3j	13,5	5
	3k	18,8	5
PA 6.6	3a	10,6	5
	3b	13,6	5
	3c	3,36	5
	3d	10,6	5
	3e	9,19	5
	3f	5,85	4/5-5
	3g	13,2	4/5-5
	3h	4,92	5
	3i	13,3	5
	3j	5,29	5
	3k	7,32	5

4.8.1.7 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Işık Haslığı Özellikleri

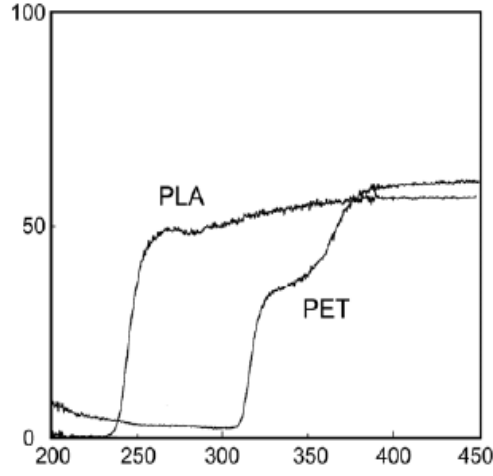
3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin ışık haslığı değerleri sırasıyla Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4. 28: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ışık haslığı performansları

LİF	Boyarmadde	Süstitüent	K/S	Işık haslığı (Xenon) (1-8) (ISO 105: B02)	
PLA	3a	P-NO2	25,6	4	
	3b	P-OCH3	31,0	3	
	3c	P-Cl	6,66	5	
	3d	P-CH3	27,2	4	
	3e	m-NO2	20,2	5	
	3f	m-Cl	11,4	5	
	3g	m-CH3	28,8	4	
	3h	o-NO2	20,7	5	
	3i	o-OCH3	28,0	3	
	3j	o-Cl	7,83	5-6	
	3k	o-CH3	11,5	5	
	PET	3a	P-NO2	26,9	6
		3b	P-OCH3	22,9	5
3c		P-Cl	9,33	6	
3d		P-CH3	21,5	5	
3e		m-NO2	18,1	5	
3f		m-Cl	13,4	6	
3g		m-CH3	22,9	6	
3h		o-NO2	20,8	6	
3i		o-OCH3	21,6	5	
3j		o-Cl	13,5	5-6	
3k		o-CH3	18,8	6	
PA 6.6		3a	P-NO2	10,6	3
		3b	P-OCH3	13,6	3
	3c	P-Cl	3,36	3	
	3d	P-CH3	10,6	3	
	3e	m-NO2	9,19	2	
	3f	m-Cl	5,85	3	
	3g	m-CH3	13,2	4	
	3h	o-NO2	4,92	2	
	3i	o-OCH3	13,3	2	
	3j	o-Cl	5,29	4	
	3k	o-CH3	7,32	3	

PET liflerinin ışık haslığı performansı aynı boyarmaddelerle boyanan PLA liflerinden biraz daha iyidir. Bu sonuç literatürle uyumludur. Şekil 4.159'da da görüldüğü gibi 370-240 nm dalgaboyu bölgesinde PLA lifi PET lifine göre daha yüksek UV radyasyonu transmittansı göstermektedir. Bu bölgedeki daha yüksek UV geçirgenliği yüzünden dispers boyarmaddelerle boyanmış PLA lifi PET'e nazaran daha düşük ışık haslığı sergilemektedir (Dawson, 1983; Lunt ve Bone 2000). PA

6.6'nın renk kuvveti (K/S) değerleri daha dūřuk olduğu için PLA ve PET kumaşlarına nazaran ışık haslığı değerleri de daha dūřuk çıkmıştır.



şekil 4. 159: Boyanmamış (beyaz) PLA ve PET kumaşların transmittans eğrileri

4.8.1.8 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Su Haslığı zellikleri

3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin su haslığı değerleri Tablo 4.29'da verildiği üzere olmuştur.

Tablo 4.29'dan anlařılacaęı üzere tūm kumař tūrlerinin su haslıkları mūkemmel çıkmıřtır. PLA ve PET kumařlarının su haslıęı deęerleri tūm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumařının bazı boyarmadde gruplarında 4 ve 4/5 haslık deęerleri gōrūlebilmıřtir.

Tablo 4. 29: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların su haslığı özellikleri

LİF	Boyarmadde	Su Haslığı Değeri (ISO 105-E01)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	3a	5	5	5	5	5	5
	3b	5	5	5	5	5	5
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	5	5	5
	3e	5	5	5	5	5	5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	5	5	5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5
	PET	3a	5	5	5	5	5
3b		5	5	5	5	5	5
3c		5	5	5	5	5	5
3d		5	5	5	5	5	5
3e		5	5	5	5	5	5
3f		5	5	5	5	5	5
3g		5	5	5	5	5	5
3h		5	5	5	5	5	5
3i		5	5	5	5	5	5
3j		5	5	5	5	5	5
3k		5	5	5	5	5	5
PA 6.6		3a	5	5	4/5	4	4/5
	3b	5	5	4/5	4	4/5	4
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	4/5	5	4/5
	3e	5	5	5	4/5	5	4/5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	4/5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	4/5	5	4/5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5

4.8.1.9 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Deniz Suyu Haslığı Özellikleri

3a-3k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin deniz suyu haslığı değerleri Tablo 4.30'da verildiği üzere olmuştur.

Tablo 4. 30: 3a-3k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların deniz suyu haslığı özellikleri

LİF	Boyarmadde	Deniz Suyu Haslığı Değeri (ISO 105-E02)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	3a	5	5	5	5	5	5
	3b	5	5	5	5	5	5
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	5	5	5
	3e	5	5	5	5	5	5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	5	5	5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5
	PET	3a	5	5	5	5	5
3b		5	5	5	5	5	5
3c		5	5	5	5	5	5
3d		5	5	5	5	5	5
3e		5	5	5	5	5	5
3f		5	5	5	5	5	5
3g		5	5	5	5	5	5
3h		5	5	5	5	5	5
3i		5	5	5	5	5	5
3j		5	5	5	5	5	5
3k		5	5	5	5	5	5
PA 6.6		3a	5	5	5	4/5	5
	3b	5	5	5	4/5	5	5
	3c	5	5	5	5	5	5
	3d	5	5	5	4/5-5	5	5
	3e	5	5	5	4/5-5	5	5
	3f	5	5	5	5	5	5
	3g	5	5	5	4/5-5	5	5
	3h	5	5	5	5	5	5
	3i	5	5	5	4/5-5	5	5
	3j	5	5	5	5	5	5
	3k	5	5	5	5	5	5

Su haslığı değerlerinde de görüldüğü üzere tüm kumaş türlerinin deniz suyu haslıkları da mükemmel çıkmıştır (Tablo 4.30). PLA ve PET kumaşlarının su haslığı değerleri tüm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumaşının bazı boyarmadde gruplarında ender olarak 4/5 haslık değerleri görülebilmektedir.

4.8.2 4a-4k Grubu Boyarmaddeler ile Boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Haslık Özellikleri

4a-4k grubu boyarmaddeler ile %2 lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşlara sırasıyla; *yıkama haslığı* ((renk kirlenme ve renk değişimi tayini) ISO 105: PLA ve PET için C06/B2S, 50°C’de ve Poliamid 6.6 için C06/A2S, 40°C’de)), *terleme haslığı* ((asidik ve bazik) ISO 105 - E04), *sürtme haslığı* ((yaş ve kuru) ISO 105: X12), *süblimasyon haslığı* (ISO 105-P01), *ışık haslığı* (ISO 105-B02), *su haslığı* (ISO 105-E01) ve *deniz suyu haslığı* (ISO 105-E02) yapıldı.

4.8.2.1 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Kirlenme) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşlarının 4a-4k boyarmaddeleri ile %2 boyama konsantrasyonunda boyanması neticesinde multifiber kumaşı kirlenme değerleri Tablo 4.31’de belirtildiği üzere olmuştur.

Tablo 4.31 incelendiğinde 4a-4k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı değerlerinin (kirlenme) mükemmel yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Uygulanan redüktif yıkama işlemlerinin etkili bir şekilde yapıldığı söylenebilir. PET liflerinin haslık değerinin PLA ve PA 6.6 liflerine nazaran daha iyi çıktığı söylenebilir.

Tablo 4. 31: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı
(kirlenme) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (PLA ve PET için; C06/B2S, PA 6.6 için C06/A2S Yıkama haslığı)					
			Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	4a	2,62	5	5	5	4/5-5	5	5
	4b	31,2	4/5	4/5-5	4/5	4-4/5	4/5	4-4/5
	4c	1,42	5	5	5	4/5-5	5	5
	4d	3,80	5	5	5	4/5-5	5	5
	4e	12,4	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4f	7,06	5	5	5	4/5-5	5	5
	4g	7,89	5	5	5	4/5-5	5	5
	4h	20,4	4/5-5	4/5-5	4/5	4-4/5	4/5	4-4/5
	4i	21,7	4/5-5	5	4/5	4-4/5	4/5	4-4/5
	4j	4,01	5	5	4/5-5	4-4/5	5	5
	4k	1,75	5	5	5	4/5-5	5	5
PET	4a	2,42	5	5	5	5	5	5
	4b	25,7	5	5	5	4/5-5	5	5
	4c	1,81	5	5	5	5	5	5
	4d	5,08	5	5	5	5	5	5
	4e	15,9	5	5	5	4/5-5	5	5
	4f	10,7	5	5	5	5	5	5
	4g	8,31	5	5	5	5	5	5
	4h	21,7	5	5	5	5	5	5
	4i	19,8	5	5	5	5	5	5
	4j	8,44	5	5	5	5	5	5
	4k	2,46	5	5	5	5	5	5
PA 6.6	4a	2,79	5	5	4/5	4	4/5-5	4-4/5
	4b	12,6	4/5	5	4/5	3/4	4/5-5	3/4
	4c	1,81	5	5	5	4/5	5	4/5
	4d	3,17	5	5	5	4/5	5	4/5
	4e	8,09	5	5	4/5	3/4-4	4/5-5	3/4-4
	4f	4,14	5	5	4/5	4-4/5	5	4-4/5
	4g	5,14	5	5	4/5	4	4/5-5	4
	4h	3,99	5	5	4/5	3/4-4	4/5-5	3/4-4
	4i	12,9	5	5	4/5	4	4/5	4
	4j	3,42	5	5	4/5-5	4/5	5	4/5
	4k	1,89	5	5	4/5-5	4-4/5	4/5-5	4-4/5

4.8.2.2 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Yıkama Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşlarının 4a-4k boyarmaddeleri ile %2 boyama konsatrasyonunda boyanması neticesindeki renk değişimi değerleri Tablo 4.32'de belirtildiği üzere olmuştur.

Tablo 4. 32: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı (renk değişimi) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Renk Değişimi
			(PLA ve PET;C06/B2S, PA 6.6 C06/A2S)
PLA	4a	2,62	4/5-5
	4b	31,2	4/5-5
	4c	1,42	4/5-5
	4d	3,80	4/5-5
	4e	12,4	4/5-5
	4f	7,06	4/5-5
	4g	7,89	4/5-5
	4h	20,4	4/5-5
	4i	21,7	4/5-5
	4j	4,01	4/5-5
	4k	1,75	4/5
PET	4a	2,42	5
	4b	25,7	5
	4c	1,81	4/5-5
	4d	5,08	5
	4e	15,9	5
	4f	10,7	5
	4g	8,31	5
	4h	21,7	5
	4i	19,8	5
	4j	8,44	5
	4k	2,46	5
PA 6.6	4a	2,79	5
	4b	12,6	4-4/5
	4c	1,81	4/5
	4d	3,17	4/5
	4e	8,09	4/5
	4f	4,14	4/5
	4g	5,14	4
	4h	3,99	4-4/5
	4i	12,9	4/5-5
	4j	3,42	4/5
	4k	1,89	4/5

Tablo 4.32 incelendiğinde 4a-4k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların yıkama haslığı değerlerinin (renk değişimi) ticari kabul edilebilir değerler (gri skala değerlendirmesinde 4 ve üstü)

içinde olduğu gözlemlenmektedir. Her üç kumaş türü içerisinde en iyi yıkama haslığı değerini veren kumaş türü PET olmuştur.

4.8.2.3 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Ter Haslığı Özellikleri

%2'lik boyama konsantrasyonunda 4a-4k grubu boyarmaddeler ile boyanan PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının asidik ve bazik ter haslığı değerleri sırasıyla Tablo 4.33 ve Tablo 4.34'deki gibi olmuştur.

Tablo 4. 33: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (asidik) özellikleri

LİF	Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-E04, Asidik)						
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat	
PLA	4a	5	5	5	5	5	5	
	4b	5	5	5	5	5	5	
	4c	5	5	5	5	5	5	
	4d	5	5	5	5	5	5	
	4e	5	5	5	5	5	5	
	4f	5	5	5	5	5	5	
	4g	5	5	5	5	5	5	
	4h	5	5	5	5	5	5	
	4i	5	5	5	5	5	5	
	4j	5	5	5	5	5	5	
	4k	5	5	5	5	5	5	
	PET	4a	5	5	5	5	5	5
		4b	5	5	5	5	5	5
4c		5	5	5	5	5	5	
4d		5	5	5	5	5	5	
4e		5	5	5	5	5	5	
4f		5	5	5	5	5	5	
4g		5	5	5	5	5	5	
4h		5	5	5	5	5	5	
4i		5	5	5	5	5	5	
4j		5	5	5	5	5	5	
4k		5	5	5	5	5	5	
PA 6.6		4a	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
		4b	4/5	5	4/5-5	5	4/5-5	4/5
	4c	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	
	4d	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	
	4e	5	5	5	4/5	5	4/5	
	4f	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	
	4g	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	
	4h	5	5	5	4/5	5	4/5	
	4i	4/5	5	5	4/5	4/5-5	4/5-5	
	4j	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	
	4k	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5	

Tablo 4. 34: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ter haslığı (bazık) özellikleri

LİF	Boyarmadde	Multifiber Kirletme Değerleri (ISO 105-E04, Bazık)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	4a	5	5	5	5	5	5
	4b	5	5	5	5	5	5
	4c	5	5	5	5	5	5
	4d	5	5	5	5	5	5
	4e	5	5	5	5	5	5
	4f	5	5	5	5	5	5
	4g	5	5	5	5	5	5
	4h	5	5	5	5	5	5
	4i	5	5	5	5	5	5
	4j	5	5	5	5	5	5
	4k	5	5	5	5	5	5
PET	4a	5	5	5	5	5	5
	4b	5	5	5	5	5	5
	4c	5	5	5	5	5	5
	4d	5	5	5	5	5	5
	4e	5	5	5	5	5	5
	4f	5	5	5	5	5	5
	4g	5	5	5	5	5	5
	4h	5	5	5	5	5	5
	4i	5	5	5	5	5	5
	4j	5	5	5	5	5	5
	4k	5	5	5	5	5	5
PA 6.6	4a	5	5	5	4/5	5	4/5
	4b	4/5	4/5-5	4/5	4	4/5-5	4
	4c	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4d	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4e	4/5-5	5	5	4/5	5	4/5
	4f	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4g	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4h	5	5	5	4/5	4/5-5	4/5
	4i	4/5	4/5-5	4/5-5	4/5	4/5-5	4/5
	4j	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5
	4k	5	5	5	4/5-5	5	4/5-5

Tablo 4.33 ve Tablo 4.34 incelendiğinde 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların asidik ve bazık ter haslığı değerleri oldukça yüksektir. Özellikle PLA ve PET kumaşlar hem asidik hem de bazık ter haslığı testinde mükemmel sonuçlar vermişlerdir, multifiber refakat bezindeki tüm lifler için kirlenme değeri gri skala değerlendirmesinde 5'tir. Bunların yanında PA 6.6 lifinin ter haslığı değerleri diğer liflere nazaran daha düşük olmuştur.

4.8.2.4 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Sürtme Haslığı Özellikleri

4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin sürtme haslığı değerleri Tablo 4.35'de verilmiştir.

Tablo 4. 35: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların sürtme haslığı özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Sürtme Haslığı (ISO 105: X12)	
			(Pamuğu Kirletme Değerleri)	
			Kuru	Yaş
PLA	4a	2,62	4/5	4/5-5
	4b	31,2	3-3/4	4
	4c	1,42	4/5-5	4/5-5
	4d	3,80	4	4/5-5
	4e	12,4	3/4-4	4/5
	4f	7,06	3/4-4	4/5
	4g	7,89	3	4-4/5
	4h	20,4	3/4	4/5
	4i	21,7	4	4
	4j	4,01	3-3/4	4-4/5
	4k	1,75	4-4/5	4/5
PET	4a	2,42	5	5
	4b	25,7	5	4/5-5
	4c	1,81	5	5
	4d	5,08	4/5-5	4/5-5
	4e	15,9	4/5-5	5
	4f	10,7	5	5
	4g	8,31	4/5	4/5-5
	4h	21,7	5	5
	4i	19,8	4/5	4/5-5
	4j	8,44	5	5
	4k	2,46	5	5
PA 6.6	4a	2,79	4/5-5	4/5-5
	4b	12,6	5	5
	4c	1,81	5	5
	4d	3,17	5	4/5-5
	4e	8,09	5	5
	4f	4,14	5	5
	4g	5,14	4/5	4/5
	4h	3,99	5	5
	4i	12,9	5	5
	4j	3,42	5	5
	4k	1,89	5	5

Tablo 4.35'e bakıldığında boyanmış kumaşların sürtme haslığı değerleri genel olarak ticari kabul edilebilir değerler (4-5) içerisinde. Ancak bazı boyarmaddelerin sürtme haslıkları bu değerlerin altında çıkmıştır. Boyarmaddelerin en iyi sürtme haslığı değerlerini PA 6.6 kumaşı verdiği gibi en düşük değerler ise PLA kumaşında gözlemlenmiştir.

4.8.2.5 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Kirlenme) Özellikleri

4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin süblimasyon haslığı (kirlenme) değerleri Tablo 4.36'da verilmiştir.

Tablo 4.36'dan anlaşılacağı üzere üç farklı kumaş arasında en iyi süblimasyon haslığı (kirlenme) değerini veren PLA kumaşı olmuştur. PET ve PA 6.6 kumaşlarının süblimasyon haslıklarının genel olarak çok yüksek çıkmadığı, değerlerin ortalarda olduğu söylenebilir. Bu da demektir ki yüksek ısıya maruz kalan kumaşların renk tonlarında önemli derecede değişiklikler meydana gelmektedir. Isıya bağlı olarak renk tonundaki değişikliği en az olan ise PLA kumaşıdır.

Tablo 4. 36: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (kirlenme) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Multifiber Kirlenme Değerleri (ISO 105-P01)					
			Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	4a	2,62	5	5	5	5	5	5
	4b	31,2	4/5	5	4	4	5	4/5
	4c	1,42	5	5	5	5	5	5
	4d	3,80	5	5	5	5	5	5
	4e	12,4	5	5	5	5	5	5
	4f	7,06	5	5	5	5	5	5
	4g	7,89	5	5	5	5	5	5
	4h	20,4	5	5	4/5	4/5	5	5
	4i	21,7	5	5	4	4	5	4/5
	4j	4,01	5	5	5	5	5	5
	4k	1,75	5	5	5	5	5	5
PET	4a	2,42	5	5	5	5	5	5
	4b	25,7	3/4	4	2	2	4	3/4
	4c	1,81	5	5	4/5	5	5	5
	4d	5,08	4/5	5	4	4/5	5	4/5
	4e	15,9	4/5	4/5	3/4	4	4/5	4/5
	4f	10,7	4/5	5	3/4	4	5	4/5
	4g	8,31	4/5	5	4	4/5	5	4/5
	4h	21,7	4	4/5	2/3	2/3	4	4
	4i	19,8	4	4/5	2/3	2/3	4/5	4
	4j	8,44	5	5	4/5	4/5	5	5
	4k	2,46	5	5	5	5	5	5
PA 6.6	4a	2,79	5	5	4/5	5	5	5
	4b	12,6	3	4	2	2	4	3
	4c	1,81	5	5	4/5	5	5	5
	4d	3,17	4/5	5	3/4	4	5	4/5
	4e	8,09	4/5	5	4	4/5	5	5
	4f	4,14	4/5	5	4	4/5	5	5
	4g	5,14	4/5	5	3/4	4	5	4/5
	4h	3,99	4/5	5	4/5	4/5	5	5
	4i	12,9	4/5	5	3/4	4	4/5	4/5
	4j	3,42	4/5	5	4	4/5	5	5
	4k	1,89	4/5	5	4/5	5	5	5

4.8.2.6 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Süblimasyon Haslığı (Renk Değişimi) Özellikleri

PLA, PET ve PA 6.6 lifli kumaşlarının 4a-4k boyarmaddeleri ile %2 boyama konsatrasyonunda boyanması neticesindeki süblimasyon haslığı (renk değişimi) değerleri Tablo 4.37'de belirtildiği üzere olmuştur.

Tablo 4. 37: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı (renk değişimi) özellikleri

LİF	Boyarmadde	K/S	Renk Değişimi (ISO 105-P01)
PLA	4a	2,62	5
	4b	31,2	5
	4c	1,42	5
	4d	3,80	5
	4e	12,4	4/5-5
	4f	7,06	5
	4g	7,89	5
	4h	20,4	5
	4i	21,7	5
	4j	4,01	5
	4k	1,75	4/5-5
PET	4a	2,42	5
	4b	25,7	5
	4c	1,81	4/5-5
	4d	5,08	5
	4e	15,9	5
	4f	10,7	5
	4g	8,31	5
	4h	21,7	4/5-5
	4i	19,8	5
	4j	8,44	5
	4k	2,46	4/5-5
PA 6.6	4a	2,79	5
	4b	12,6	5
	4c	1,81	4/5-5
	4d	3,17	5
	4e	8,09	5
	4f	4,14	5
	4g	5,14	5
	4h	3,99	5
	4i	12,9	5
	4j	3,42	5
	4k	1,89	5

Tablo 4.37 incelendiğinde 4a-4k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların süblimasyon haslığı değerlerinin (renk değişimi) mükemmel derecesinde iyi çıktığı söylenilebilir.

4.8.2.7 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Işık Haslığı Özellikleri

4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin ışık haslığı değerleri sırasıyla Tablo 4.38'de verilmiştir.

Tablo 4.38 incelendiğinde 3a-3k grubu boyarmaddelerde de benzer durum görüldüğü üzere, 4a-4k grubu boyarmaddelerinde de PET liflerinin ışık haslığı performansının aynı boyarmaddelerle boyanan PLA liflerinden biraz daha iyi çıktığı söylenebilir. Bunların yanında PA 6.6'nın ışık haslığı performansı diğer liflere göre daha kötü çıkmıştır. Şekil 4.159'dan da gösterilmiş olduğu üzere 370-240 nm dalgaboyu bölgesinde PLA lifi PET lifine göre daha yüksek UV radyasyonu transmittansı göstermektedir. Bu bölgedeki daha yüksek UV geçirgenliği yüzünden dispers boyarmaddelerle boyanmış PLA lifi PET'e nazaran daha düşük ışık haslığı sergilemektedir (Dawson, 1983; Lunt ve Bone 2000).

4.8.2.8 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Su Haslığı Özellikleri

4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin su haslığı değerleri Tablo 4.39'da verildiği üzere olmuştur.

Tablo 4.39'dan anlaşılacağı üzere tüm kumaş türlerinin su haslıkları mükemmel çıkmıştır. PLA ve PET kumaşlarının su haslığı değerleri tüm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumaşının bazı boyarmadde gruplarında 4/5 haslık değerleri görülebilmektedir.

Tablo 4. 38: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların ışık haslığı performansları

LİF	Boyarmadde	Sübstitüent	K/S	Işık haslığı (Xenon) (1-8) (ISO 105: B02)	
PLA	4a	P-NO2	2,62	3	
	4b	P-OCH3	31,2	4	
	4c	P-Cl	1,42	5	
	4d	P-CH3	3,80	4	
	4e	m-NO2	12,4	5	
	4f	m-Cl	7,06	6	
	4g	m-CH3	7,89	5	
	4h	o-NO2	20,4	5	
	4i	o-OCH3	21,7	4	
	4j	o-Cl	4,01	5	
	4k	o-CH3	1,75	4	
	PET	4a	P-NO2	2,42	5
		4b	P-OCH3	25,7	6
4c		P-Cl	1,81	6	
4d		P-CH3	5,08	5	
4e		m-NO2	15,9	5	
4f		m-Cl	10,7	6	
4g		m-CH3	8,31	6	
4h		o-NO2	21,7	5	
4i		o-OCH3	19,8	6	
4j		o-Cl	8,44	6	
4k		o-CH3	2,46	5	
PA 6.6		4a	P-NO2	2,79	4
		4b	P-OCH3	12,6	3
	4c	P-Cl	1,81	4	
	4d	P-CH3	3,17	4	
	4e	m-NO2	8,09	4	
	4f	m-Cl	4,14	4	
	4g	m-CH3	5,14	4	
	4h	o-NO2	3,99	3	
	4i	o-OCH3	12,9	3	
	4j	o-Cl	3,42	3	
	4k	o-CH3	1,89	3	

Tablo 4. 39: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların su hashğı özellikleri

LİF	Boyarmadde	Su Hashğı Değeri (ISO 105-E01)					
		Yün	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat
PLA	4a	5	5	5	5	5	5
	4b	5	5	5	5	5	5
	4c	5	5	5	5	5	5
	4d	5	5	5	5	5	5
	4e	5	5	5	5	5	5
	4f	5	5	5	5	5	5
	4g	5	5	5	5	5	5
	4h	5	5	5	5	5	5
	4i	5	5	5	5	5	5
	4j	5	5	5	5	5	5
	4k	5	5	5	5	5	5
PET	4a	5	5	5	5	5	5
	4b	5	5	5	5	5	5
	4c	5	5	5	5	5	5
	4d	5	5	5	5	5	5
	4e	5	5	5	5	5	5
	4f	5	5	5	5	5	5
	4g	5	5	5	5	5	5
	4h	5	5	5	5	5	5
	4i	5	5	5	5	5	5
	4j	5	5	5	5	5	5
	4k	5	5	5	5	5	5
PA 6.6	4a	5	5	5	5	5	5
	4b	5	5	4/5	4	4/5	4
	4c	5	5	5	5	5	5
	4d	5	5	5	5	5	5
	4e	5	5	5	4/5	5	4/5
	4f	5	5	5	5	5	5
	4g	5	5	5	5	5	5
	4h	5	5	5	5	5	5
	4i	5	5	5	4/5	5	5
	4j	5	5	5	5	5	5
	4k	5	5	5	5	5	5

4.8.2.9 PLA, PET ve PA 6.6 Kumaşların Deniz Suyu Hashğı Özellikleri

4a-4k boyarmaddeleri ile %2'lik boyama konsantrasyonunda boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 liflerinin deniz suyu hashğı değerleri Tablo 4.40'da verildiğı üzere olmuştur.

Su haslığı değerlerinde de görüldüğü üzere tüm kumaş türlerinin deniz suyu haslıkları da mükemmel çıkmıştır (Tablo 4.40). PLA ve PET kumaşlarının su haslığı değerleri tüm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumaşının bazı boyarmadde gruplarında ender olarak 4/5 haslık değerleri grlebilmifitir.

Tablo 4. 40: 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşların deniz suyu haslığı zellikleri

LİF	Boyarmadde	Deniz Suyu Haslığı Değer (ISO 105-E02)						
		Yn	Akrilik	Poliester	Naylon	Pamuk	Asetat	
PLA	4a	5	5	5	5	5	5	
	4b	5	5	5	5	5	5	
	4c	5	5	5	5	5	5	
	4d	5	5	5	5	5	5	
	4e	5	5	5	5	5	5	
	4f	5	5	5	5	5	5	
	4g	5	5	5	5	5	5	
	4h	5	5	5	5	5	5	
	4i	5	5	5	5	5	5	
	4j	5	5	5	5	5	5	
	4k	5	5	5	5	5	5	
	PET	4a	5	5	5	5	5	5
		4b	5	5	5	5	5	5
4c		5	5	5	5	5	5	
4d		5	5	5	5	5	5	
4e		5	5	5	5	5	5	
4f		5	5	5	5	5	5	
4g		5	5	5	5	5	5	
4h		5	5	5	5	5	5	
4i		5	5	5	5	5	5	
4j		5	5	5	5	5	5	
4k		5	5	5	5	5	5	
PA 6.6		4a	5	5	5	5	5	5
		4b	5	5	5	4/5-5	5	5
	4c	5	5	5	5	5	5	
	4d	5	5	5	5	5	5	
	4e	5	5	5	5	5	5	
	4f	5	5	5	5	5	5	
	4g	5	5	5	5	5	5	
	4h	5	5	5	5	5	5	
	4i	5	5	5	4/5-5	5	5	
	4j	5	5	5	5	5	5	
	4k	5	5	5	5	5	5	

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada 22 adet pirazol türevi dispers disazo boyarmadde sentezlenmiş ve spektroskopik özelliklerinin yanında 3 farklı sentetik kumaşı boyaması neticesinde haslık özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen 3a-3k disazo pirazol dispers boyarmaddeleri disazo-enol (T1 ve T4), azo-hidrazo-keto (T2), azo-hidrazo-enol (T3) ve disazo-keto (T5) formlarında olmak üzere 5 olası tautomerik formda bulunmaktadır. 3a-3k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin FT-IR spektrofotometresinde –OH grubunun geniş bandı gözlenmemiştir. Bu durum diğer tautomerik yapılara nazaran 3a-3k pirazol dispers boyarmaddelerinin büyük olasılıkla azo-hidrazo-keto (T2) veya disazo-keto (T5) formunda olduğunu ispatlamaktadır.

4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddeleri ise disazo-enol (T6), azo-hidrazo-keto (T7) ve disazo-keto (T8) formlarında olmak üzere 3 olası tautomerik formda bulunmaktadır. 4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin FT-IR spektrofotometresinde –OH grubunun geniş bandı gözlenmemiştir. Bu durum diğer tautomerik yapılara nazaran 4a-4k pirazol dispers boyarmaddelerinin büyük olasılıkla azo-hidrazo-keto (T7) veya disazo-keto (T8) formunda olduğunu ispatlamaktadır.

3a-3k ve 4a-4k bileşiklerinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu incelendiğinde 3i bileşiği hariç diğer tüm boyarmaddelerin çözücüler içerisindeki spektrumlarında omuzlanma görülmektedir. Başka bir deyişle 3i bileşiği hariç tüm boyarmaddeler çözücüler içerisinde tautomerik formlarının karışımı halinde bulunmaktadır. 3i boyarmaddesi ise tüm çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmaktadır.

3a ve 4a boyarmaddeleri haricindeki 3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin λ_{mak} değerlerinde çözücüler içerisinde önemli oranda değişiklik görülmemiştir. Ayrıca 3a ve 4a boyarmaddelerinin DMF ve DMSO çözücülerinde daha uzun dalga boylarında yeni pikler verdiği gözlenmektedir. Bu durum bu boyarmaddelerin DMF

ve DMSO çözücülerini içersinde tautomerik formlarının karışımı ve anyonik formda bulunduğunu göstermektedir.

3a-3k ve 4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin absorpsiyon spektrumlarına asit-baz etkisi incelendiğinde 3a ve 4a boyarmaddelerin alkali ilavesine karşı hassas olduğu ve 0.1 M KOH eklendiğinde batokromik kayma gösterdikleri gözlenmiştir. Diğer boyarmaddelerde (3b-3k ve 4b-4k) alkali ilavesine karşı hassasiyet gözlenmemiştir. Bu durum 3a ve 4a boyarmaddelerinin kuvvetli bazik ortamda tautomerik formlarının karışımı veya anyonik formda bulunduğunu ispatlamaktadır.

Metanol içindeki boya çözeltilerine asit (0.1 M HCl) ilavesinde tüm boyarmaddelerin (3a-3k ve 4a-4k) λ_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır. Benzer durum asetik asit içindeki boyarmaddelerde de görülmüştür.

Kloroform içindeki 3a boyarmadde çözeltisine piperidin ilavesinde λ_{max} değerinde batokromik kayma gözlenmiştir. Bu durum 3a boyarmaddesinin zayıf bazik ortamda tautomerik formlarının karışımı veya anyonik formda bulunduğunu ispatlamaktadır. Kloroform içindeki 3b-3k ve 4a-4k boyarmaddelerine az miktarda piperidin ilavesinde λ_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır.

3a-3k ve 4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent etkisi incelendiğinde elektron çekici orto ve para konumundaki nitro grupların diğer boyarmaddelere kıyasla tüm çözücüler içersinde batokromik kaymaya uğradığı, orto, meta ve para konumlarındaki elektron verici metil grupların ise tüm boyarmaddeler (3a-3k ve 4a-4k) için tüm çözücüler içersinde hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elektron çeken nitro gruplar meta konumlarında (3e ve 4e) tüm çözücüler içersinde diğer boyarmaddelere göre hipsokromik kayma göstermiştir.

22 farklı dispers disazo boyarmaddenin (3a-3k ve 4a-4k) %2 boyama konsantrasyonundaki PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarında oluşturduğu kolorimetrik renk verileri (a^* , b^* , L^* , C^* , h^0 , K/S) spektrofotometre cihazında okunmuştur. Genel olarak 3 farklı kumaş türünün de 22 farklı boyarmadde ile boyanması neticesinde a^* ve b^* değerlerinin sarı-turuncu-kırmızı renk tonları arasında olduğu söylenebilir.

PLA kumaşını boyayan 4c boyarmaddesi haricinde h° değerlerinin 90° 'nin altında olduğu görülmektedir (4c boyarmaddesinin PLA kumaşındaki h° değeri $92,7^{\circ}$ 'dir yani eser miktarda yeşil ton vardır). Başka bir deyişle tüm boyarmaddelerle boyanan PLA, PET ve PA 6.6 numunelerinin renkleri sarı-kırmızı a^*-b^* eksenleri bölgesindedir.

Genel olarak tüm boyarmaddeler içerisinde $-OCH_3$ süstitüe grubu bulunduran 3b, 3i ve 4b, 4i boyarmaddelerinin tüm kumaşlar içerisindeki L^* değeri daha yüksek çıkmıştır. Yani 22 farklı boyarmadde içerisinde bu 4 boyarmadde (3b, 3i, 4b, 4i) sentetik kumaşlarda daha koyu renk tonları vermektedir. Bu boyarmaddelerin K/S değerlerinin yüksek çıkması da bu durumu desteklemektedir.

Tüm boyarmadde grupları arasında renk doygunluğu (C^*) en düşük çıkan grup p-Cl süstitüe grubu bulunduran boyarmaddeler olmuştur (3c ve 4c).

PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının %2'lik konsantrasyonda boyanması neticesinde 3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin boya alımları ve renk verimlilikleri (K/S) karşılaştırıldığında 3. grup boyarmaddelerin (3a-3k) boya alımlarının yüksek olduğu, bununla birlikte de renk verimliliklerinin de 4. grup boyarmaddelerden (4a-4k) daha yüksek çıktığı saptanmıştır. Tüm bu boyarmadde grupları içerisinde bütün test değerleri en iyi çıkan boyarmadde grupları p- OCH_3 süstitüe grubu bulunduran 3b ve 4b boyarmaddeleri olmuştur. Bu boyarmaddeler bu yönleriyle aynı zamanda sanayide kullanıma önerilebilmektedir.

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin kendi grupları içerisindeki kimyasal yapıları arasında çok büyük farklılıklar olmadığından çözünürlük parametreleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Boyarmadde moleküllerinin süstitüe grupları dışındaki kimyasal boyarmadde yapısı aynı olduğu için 22 farklı (3a-3k 11 adet ve 4a-4k 11 adet) boyarmaddenin de çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olması ile tez kapsamında sentezlenen ve PLA, PET, PA 6.6 liflerine uygulanan 3a-3k ve 4a-4k boyarmaddelerinin çözünürlük parametreleri ile boya alımları arasında genel olarak bir ilişki kurulamamıştır.

3a-3k ve 4a-4k heterosiklik disazo boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının yıkama haslığı değerlerinin (kirletme ve renk değişimi) genel

olarak ticari kabul edilebilir değerler içinde olduğu gözlenmiştir. PET liflerinin yıkama haslığı değerlerinin hem 3. grup (3a-3k) hem de 4. grup (4a-4k) boyarmaddelerde PLA ve PA 6.6 liflerine nazaran daha iyi çıktığı söylenebilir.

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının asidik ve bazik ter haslığı değerleri oldukça yüksektir. Özellikle PLA ve PET kumaşlar hem asidik hem de bazik ter haslığı testinde mükemmel sonuçlar vermişlerdir, multifiber refakat bezindeki tüm lifler için kirlenme değeri gri skala değerlendirmesinde 5'tir. Bunların yanında PA 6.6 lifinin ter haslığı değerleri diğer liflere nazaran daha düşük olmuştur.

Sentezlenen 3a-3k ve 4a-4k disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarını %2 konsantrasyonda boyaması neticesindeki sürtme haslığı sonuçlarına bakıldığında boyanmış kumaşların sürtme haslığı değerlerinin genel olarak ticari kabul edilebilir değerler (4-5) içerisinde olduğu ancak bazı boyarmaddelerin sürtme haslıklarının bu değerlerin altında çıktığı gözlenmiştir. 3a-3k boyarmaddeleri içerisinde en iyi sürtme haslığı değerlerini PET kumaşı verdiği gibi 3a-3k ve 4a-4k boyarmadde gruplarının her ikisinde de en düşük değerleri PLA kumaşı vermiştir.

22 farklı boyarmaddenin (3a-3k ve 4a-4k) 3 farklı kumaş türüne (PLA, PET ve PA 6.6) uygulanması sonucunda haslık değerleri test edildiğinde en kötü çıkan haslık türü süblimasyon haslığı (kirlenme) olmuştur. Süblimasyon haslığı (kirlenme) değerleri orta derecelerde çıkmış olup, ısıya bağlı olarak multifiber kumaşı kirlenme değeri en az olan kumaş türü ise PLA çıkmıştır. Süblimasyon haslığı renk değişimi değerleri ise genel olarak her 2 boyarmadde grubunda da (3a-3k ve 4a-4k) yüksektir (4/5-5).

PET liflerinin ışık haslığı performansı aynı boyarmaddelerle boyanan (3a-3k ve 4a-4k) PLA liflerinden biraz daha iyidir. PA 6.6'nın renk kuvveti (*K/S*) değerleri daha düşük olduğu için PLA ve PET kumaşlarına nazaran ışık haslığı değerleri de daha düşük çıkmıştır.

3a-3k ve 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının su haslıkları mükemmel çıkmıştır. PLA ve PET kumaşlarının su haslığı

değerleri tüm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumaşının bazı boyarmadde gruplarında 4 ve 4/5 haslık değerleri görülebilmektedir.

Su haslığı değerlerinde de görüldüğü üzere 3a-3k ve 4a-4k boyarmaddeleri ile boyanmış PLA, PET ve PA 6.6 kumaşlarının deniz suyu haslıkları da mükemmel çıkmıştır. PLA ve PET kumaşlarının su haslığı değerleri tüm boyarmaddelerde 5 olmakla birlikte, PA 6.6 kumaşının bazı boyarmadde gruplarında ender olarak 4/5 haslık değerleri görülebilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Abd El-Aal, R.M., Younis, M., “Synthesis and antimicrobial activity of certain novel monomethine cyanine dyes”, *Dyes and Pigments*, 60: 205-214, (2004).

Abd-El-Aziz, A.S., Afifi, T.H., “Novel azo disperse dyes derived from aminothiophenes: Synthesis and UV-visible studies”, *Dyes and Pigments*, 70: 8-17, (2006).

Abdel-Latif, F.M., Bary, M.A., Elbadry, E.A., Hassan, M., “New routes for novel pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, pyrazolo [3,4-b] pyridine and pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] benzimidazole derivatives”, *J. Chem. Res.*, 12: 696, (1999).

Abdel-Latif, S.A., “Synthesis and Characterization of some 3-phenyl-4-aryloxy-5-pyrazolones with La(III), Ce(III) Th(IV) and UO₂(VI) Complexes”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(8), 1355-1374, (2001).

Antonov, L., Stoyanov, S., “Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol”, *Dyes and Pigments*, 28(1): 31-39, (1995).

Ardağ Akdoğan, H., Demirçalı, A., Aydemir, C., Pazarlıoğlu, N., Karcı, F., “GCMS and Spectrophotometric Analysis of Biodegradation of New Disazo Dye by *Trametes versicolor*”, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 47: 538-542, (2011).

Arslan, B. S., “Bazı süstitüe pirazol karboksilik asitlerin yeni türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, (2008).

Auras, R.A., Harte B., Selke S., Hernandez R. J., “Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(lactic acid)”, *Proceeding of Barrier Coating Symposium*, Western Michigan University, Kalamazoo, USA, 48824-1224, (2002).

Avinç, O., Phillips D., Wilding M., Bone J., Owens H., “Preferred alkaline reduction-clearing conditions for use with dyed Ingeo poly(lactic acid) fibres”, *Coloration Technology*, 122: 157-161, (2006).

Avinç, O., Khoddami, A., “Part I: Production, properties, performance, environmental impact and end-use applications of poly(lactic acid) fibres” , *Fibre Chemistry*, 41(6): 391-401, (2009).

Avinç, O., Khoddami, A., “Part II: Wet processing ; pretreatment, dyeing, clearing, finishing and washing properties of poly(lactic acid) fibres”, *Fibre Chemistry*, 42(1): 68-78, (2010).

Ay, B., “Organik Polimerler ve Kullanım Alanları” Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, Denizli, (2007).

Ayyangar, N. R., Lahoti, R. J., Lugade, A.G., “Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties”, *J.Soc.Dyers Colour.*, 102: 176-181, (1986).

Bach, E.D., Schollmeyer E., “Dyeing poly(lactic acid) fibres in supercritical carbon dioxide”, *Coloration Technology*, 122 (5): 252-258, (2006).

Barragan, B.E., Costa, C., Marquez, M.C., “Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media”, *Dyes and Pigments*, 75: 73-81, (2007).

Başer, İ., Inanici, Y., *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, 216s, (1990).

Bello, K.A., “Long Wavelength azo dyes derived from 2 – amino -4-chloro-5-formylthiazole as diazo component”, *Dyes and Pigments*, 27(1): 45-54, (1995).

Bhatti, H.S., Seshadri, S., “Novel disperse dyes from benzo[b]thiophene-3(2H)-one-1,1-dioxide and ethyl benzo[b]thien-3(2H)-ylidenecyanoacetate,S,S-dioxide:synthesis and properties”, *Dyes and Pigments*, 62: 83-92, (2004).

Blackburn, R.S., “*Biodegradable and sustainable fibres*”, Woodhead Publishing Limited, (2005).

Bogaert, J.C., Coszach, P., “Polylactic Acids: New polymers for novel applications”, *Nonwovens World*, 9: 83-91, (2000).

Butler, R.N., “The diazotisation of heterocyclic primary amines”, *Chemical Reviews*, 75(2): 241-257, (1975).

Choi, J., Seo, W., “Coloration of Poly(lactic acid) with Disperse Dyes. 1. Comparison to Poly(ethylene terephthalate) of Dyeability, Shade and Fastness”, *Fibers and Polymers*, 7(3): 270, (2006).

Choi, J., Kim, M., Park, J., Jeon, J., Kim, D., Towns, A. D., “Coloration of Poly(lactic acid) with Disperse Dyes. II. Dyeing Characteristics and Color Fastness”, *Fibers and Polymers*, 8 (1): 37-42, (2007).

Çelik, M.E., “1,3-dimetilbarbitürük asit ile bazı heterosiklik ve karbosiklik aminlerden azo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).

Dartee, M., Lunt, J., Shafer, A., “FIBERS-NatureWorks PLA: Sustainable performance fiber”, *Chemical Fibers International*, 50 (6): 546-551, (2000).

Dartee, M., Lunt, J., Shafer, A., *Man-made Fiber Year Book*, NatureWorks PLA: sustainable performance fiber, 29-31, (2001).

Dawson, J.F., “Developments in disperse dyes”, *Rev.Prog. Coloration*, 9: 25-35, (1978a).

Dawson, J.F., “Fifty years of disperse dyes”, *Rev. Prog. Coloration*, 14: 90-97, (1978b).

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

Dawson, J.F., “Fifty years of disperse dyes (1934-1984)”, *Rev.Prog. Coloration*, 14 (1): 90-97, (1984).

Deveci, N., “Lif, iplik ve dokuma özelliklerinin hava yastığı üretiminin performansına etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2008).

Dias, L.R.S., Alvim, M.J., Freitas, A.C.C., Barreiro, E.J., Miranda, A.L.P., “Synthesis and analgesic properties of 5-acyl-arylhydrazone 1-H pyrazolo [3,4-b] pyridine derivatives “, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 69: 163-169, (1994).

Dorgan, J. R., Lehermeier, H.J., Palade, L., Cicero, J., “Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources”, *Macromolecular Symposia*, 175: 55-66, (2001).

Drumright, R.E., Gruber, P.R., Henton, D.E., "Polylactic Acid Technology", *Advanced Materials*, 12(23): 1841-1846, (2000).

Dugan, J. S., "Novel Properties of PLA Fibers", *Research Fiber Innovation Technology, Inc*, Dallas, Texas, USA, (2000).

DyStar Ingeo™ Fiber Coloration Pack, Fibers Information, Ingeo™ fiber Technical Information, (2003).

DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG, Ingeo™ Fiber Coloration Pack, DyStar, (2004).

Elagamey, A.A., Taweel, F.M.A., "Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use", *J. Prakt. Chem.*, 333: 333, (1991).

Elçin, S., İlhan, M.M., Deligöz, H., "Synthesis and spectral characterization of azo dyes derived from calix[4]arene and their application in dyeing of fibers", *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem.*, 77: 259-267, (2013).

Elnagdi, M. H., Salam, M. M. M., Fahmy H. M., Ibrahim S. A. M., Elias M. A., "Reactions with the Arylhydrazones of α -Cyanoketones: The Structure of 2-Arylhydrazono-3-ketimino-nitriles", *Helv. Chim. Acta*, 59(2): 551-557, (1976).

Elnagdi, M.H., Osman, S., "Reactions with the arylhydrazone of some α -cyano ketones", *J.Prakt.Chemie.*, 315(6): 1009-1016, (1973).

Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A., El-Ees, S.K., "Structure of 3-aryloxy-4-hydroxycoumarins", *Indian J. Chem. Sect. B*, 16B(4): 295-296, (1978).

Emandi, A., Serban, I., Bandula, R., "Synthesis of some new solvatochromic 1(4)-substituted Pyrazol-5-one Azo derivatives", *Dyes and Pigments*, 41(1-2): 63-77, (1999).

Ertan, N., Eyduran, F., "The Synthesis Of Some Hetarylazo Pyridon Dye And Solvent Effects On Their Absorption Spectra", *Dyes And Pigments*, 27(4): 313-320, (1995).

Ertan, N., Gürkan, P., "Synthesis and Properties of some Azo Pyridone Dyes and their Cu(II) Complexes", *Dyes and Pigments*, 33(2): 137-147, (1996).

Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", *Dyes and Pigments*, 44(1): 41-48, (1999).

Esener, H., Uyar, T., "The synthesis of some azo dyes formed by s-hydrindacene-1,3,5,7- tetrone with some aromatic amines and the investigation of the effects of concentration, acid, base and substituents upon their UV-visible spectra", *Dyes and Pigments*, 72: 109-112, (2007).

Freemann, H. S., Williard, C.S., Hsu, W.N., "Purification procedures for synthetic dyes: Part 1-dry column chromatography", *Dyes and Pigments*, 7: 397, (1986).

Fu, T.L., Wang, I.J., "Synthesis and substituent effects of some novel dyes derived from indeno[2,1-b]thiophene compounds", *Dyes and Pigments*, 76: 158-164, (2008).

Genin, M.J., Biles, C., Keiser, B.J., Poppe, S.M., Swaney, S.M., Tarpley, W.G., Yagi, Y., Romero, D.L., "Novel 1,5-diphenylpyrazole nonnucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors with enhanced activity versus the delavirdine-resistant P236L mutant: lead identification and SAR of 3- and 4-substituted derivatives", *J. Med. Chem.*, 43(5): 1034-1040, (2000).

Gharanjig, K., Arami, M., Bahrami, H., Movassagh, B., Mahmoodi, N.N., Rouhani, S., "Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1,8-naphthalimide to polyester", *Dyes and Pigments*, 76: 684-689, (2008).

Gruber, P., O' Brien, M., "Biopolymers, Polyester III: applications and commercial products, polylactides", *NatureWorksTM PLA*, (2002).

Gohl, E.P.G, Vilensky, L.D., *Textile Science And Exploration Of Fibre Properties*, 2nd Edition, (1983).

Gupta, S., Sivasubramanian, A., Rodrigues, L.M, Esteves, A.P., Hrdina, R., Oliveira-Campos M.F., "Synthesis of dyes derived from 1-aryl-5-amino-4-cyanopyrazoles", *Dyes and Pigments*, 75: 82-87, (2007).

Gündüz, F., Öktem, T., Seventekin, N., *Tekstil ve Konfeksiyon*, Yıl 4, Sayı 3, (2004).

Hagen, R., "Fiber Raw Materials-New process to reduce cost price of polylactide", *Chemical Fibers International*, 50(6): 540-541, (2000)

Hallas, G., Choi, J., "Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2- aminothiophenes-Part 1: Synthesis and spectral properties", *Dyes and Pigments*, 40: 99-117, (1999a).

Hallas, G., Choi, J., "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, (1999b).

Hallas, G., Towns, A.D., "Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 4: Synthesis of Some Nitro-substituted Thiophene-based Azo Disperse Dyes", *Dyes and Pigments*, 33(4): 319-336, (1996a).

Hallas, G., Towns, A.D., "Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 7: Synthesis and Properties of Some Benzo[b]thiophene-based Azo Disperse Dyes", *Dyes and Pigments*, 35(3): 219-237, (1996b).

Hallas, G., Choi, H., "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", *Dyes and Pigments*, 42: 249-265, (1999).

Hanefeld, U., Rees, C.W., White, A.J.P., Williams, D.J., "One-pot synthesis of tetrasubstituted pyrazoles—Proof of regiochemistry", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 113: 1545-1552, (1996).

Hanna, M.A., Girges, M.M., Fadda, A.A., "New Dyestuffs for Polyester Fibres-Synthesis and comparative Tinctorial Behaviour of 3-Alkyl-4-aryl hidrazono-N¹-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-and-4-yl Analogues", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 55: 9, (1992).

Harikrishnan, U., Menon, S.K., "The synthesis, characterization and spectral properties of crown ether based disazo dyes", *Dyes and Pigments*, 77: 462-468, (2008).

Haselbach, E.X., "Elektronenstruktur Und Physikalische Eigenschaften von Azoverbindungen, Teil Xv Über Die Struktur Der Protonierten Azobrücke In Azobenzol derivaten", *Helv. Chim. Acta*, 53: 1526-1543, (1995).

Hawkyard, C., "Synthetic fibre dyeing", *Society of Dyers and Colourists*. (2004).

Hein, D. W. , Pierce, E.S., "New pigments from 3,3'-dichloro and 3,3'-dimethoxy 4,4'-diaminostilbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 4107-4110, (1955).

Ho, Y.W., "Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5- α]pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes", *Dyes and Pigments*, 64: 223-230, (2005).

Hodgson, H.H., Walker, J., "The diazotisation of aromatic nitroamines and the prevention of diary formation in the sendmeyer reaction", *J. Chem. Soc.*, 1620, (1933).

Hoogsteen, W., Postema, A.R., Pennings, A.J., Ten Brinke, G., Zugenmaier, P., "Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly (L-lactide) fibers", *Macromolecules*, 23(2), 634-642. (1990).

Hunger, K., "Industrial Dyes", *Wiley-VCH, Verlag*, 1-6. (2003).

Ingamells, W., "Colour for textiles a user's handbook", *Society of Dyers and Colourists*, (1993).

Ingeo™ Fibre Apparel Product Guidelines, Dyeing and Finishing, (2014), www.natureworksllc.com.

Jacobsen, S., Degée, P., Fritz, H.G., "Polylactide (PLA)- a new way of production", *Polym. Eng. Sci.*, 39(7): 1311-1319, (1999).

Kameoka, T., Kawamura, I., Ghoda, I., Ajioka, M., Takuma, K., Yamaguchi, A., Suizu, H., *U.S. Patent Number*, 5630849, (1997).

Kandil, S. S., F. I. Abdel-Hay, and R. M. Issa. "Thermal studies of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of 4-(sulfonylazido phenylazo) pyrazolones", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63(1):173-180, (2001).

Karabacak, Ç., "Pirazol halkaları içeren bazı yeni disazo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi", *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2011).

Karcı, F., Ertan, N., "Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component", *Dyes and Pigments*, 55: 99-108, (2002).

Karcı, F., Şener, İ., Deligöz, H., "Azocalixarenes. 2: Synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of substituted azocalix[6]arenes containing chromogenic groups", *Dyes and Pigments*, 62: 131-140, (2004).

Karcı, F., "Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components", *Coloration Technology*, 121:275-282, (2005).

Karcı, F., Ertan, N., “Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one(4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra”, *Dyes and Pigments*, 64: 243-249, (2005a).

Karcı, F., Ertan, N., “Visible absorption spectra of some novel heteroarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone”, *Coloration Technology*, 121: 153-157, (2005b).

Karcı, F., Demirçalı, A., “Synthesis of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 2: Hetarylazo derivatives”, *Dyes and Pigments*, 71: 97-102, (2006).

Karcı, F., Şener, İ., Demirçalı, A., Burukoğlu, N., “Reactions of aminoarylazopyrazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylazo-6-cyano-2-methylpyrazolo [5,1-c][1,2,4]triazines”, *Coloration Technology*, 122: 264-269, (2006a).

Karcı, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Tilki, T., “Synthesis of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: Phenylazo derivatives”, *Dyes and Pigments*, 71: 90-96, (2006b).

Karcı, F., Demirçalı, A., “Synthesis of disazo pyrazolo [1,5- α]pyrimidines”, *Dyes and Pigments*, 74: 288-297, (2007).

Karcı, F., Karcı, F., “Synthesis of some novel pyrazolo [5,1-c][1,2,4]triazine derivatives and investigation of their absorption spectra”, *Dyes and Pigments*, 76: 97-103, (2008a).

Karcı, F., Karcı, F., “Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives”, *Dyes and Pigments*, 76: 147-157, (2008b).

Karcı, F., Karcı, F., “The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid”, *Dyes and Pigments*, 77: 451-456, (2008c).

Karcı, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Kara, İ., Uçun, F., “The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hidroksi-1-phenilpyrazole”, *Molecular Structure*, 935:19-26, (2009a).

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

Karcı, F., Karcı, F., “Synthesis and tautomeric structures of some novel thiophene-based bis- heterocyclic monoazo dyes”, *Molecular Structure*, 1024:117-122, (2012).

Karcı, F., Karcı, F., Demirçalı, A., Yamaç, M., “Synthesis, solvatochromic properties and antimicrobial activities of some novel pyridone-based disperse disazo dyes”, *Journal of Molecular Liquids*, 187: 302-308, (2013).

Karst D., Yang Y., “ Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 416-422, (2005).

Karst, D., Nama, D., Yang, Y., “Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310: 106, (2007).

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 and Pigments*, 5(2): 83-108, (1984).

Khalil, A.K., Hassan, M.A., Mohamed, M.M., El-Sayed, A.M., “Metal salt-catalyzed diazocoupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium”, *Dyes and Pigments*, 66(3): 241-245, (2005).

Kishimoto, S., Kitahara, S., Manabe, O., Hiyama, H., “Studies on coupling reactions of 1-naphthol. 6. Tautomerism and dissociation of 4-aryloxy-1-naphthols in various solvents”, *The Journal of Organic Chemistry*, 43(20): 3882-3886, (1978).

Kraska, J., Sokolwska-Gajda, J., “Synthesis and Properties of Monoazo Disperse Dyes Derived from 3-Amino-5-nitro[2,1]benzothiazole”, *Dyes and Pigments*, 8: 345, (1987).

Kricheldorf, H.R., “Syntheses and application of polylactides”, *Chemosphere*, 43(1): 49-54, (2001).

Küçükgül, S.G., Rollar, S., Erdeniz, H., Kiraz, M., Ekinci, A.C., Vidin, A., “Synthesis, characterization and pharmacological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic amines”, *Eur. J. Med. Chem.*, 35: 761-771, (2000).

Lewin, M., Pearce, E.M., "Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV Fiber Chemistry", *Marcel Dekker Inc*, Newyork, Basel, (1985).

Lewin, M., Pearce, E.M., "*Handbook Of Fiber Chemistry*", *Marcel Dekker Inc*, Newyork, Basel, (1998).

Ludewig, H., "Polyester Fibers Chemistry and Technology", *Wiley-Interscience*, (1971).

Lunt, J., Shafer, A., "Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry", *Journal of Industrial Textiles*, 29, 191-205, (2000).

Lunt, J., Bone, J., " Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers", *Proc. AATCC Int. Conf. Exhibition*, Winston- Salem USA, (2000).

Lunt, J., Bone, J., "Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers" *AATCC Review*, 1: 20-23, (2001).

Lyga., J.W., Patera, R.M., Plummer, M.J., Halling, B.P., Yuhas, D.A., "Synthesis, mechanism of action, and QSAR of herbicidal 3-substituted-2-aryl-4,5,6,7-tetrahydroindazoles", *Pestic. Sci.*, 42(1):29-36, (1994).

Matsui, M., Kondo, Y., "35th International Man-Made Fibers Congress", Dorbin/Austria, 1-10, (1996).

Mcintyre, J.E., "Synthetic fibers: nylon, polyester, acrylic, polyoefin", *Woodhead Publishing in Textiles*, (2000).

Metwally, M.A., Abdel-latifa, E., Amara, F.A., Kaupp, G., "Synthesis of new 5-thiazolyl azo-disperse dyes for dyeing polyester fabrics", *Dyes and Pigments*, 60: 249-264, (2004).

Metwally, M.A., Khalifa, M.E., Amer, F.A., "New azodisperse dyes with 4-hydroxymethyl-2-pyrazolin-5-one ring for dyeing polyester fabrics, Part 5", *Dyes and Pigments*, 76: 379-385, (2008).

Naik, D. N., Desai, K. R., "Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline", *Dyes and Pigments*, 14: 1-7, (1990).

Nakamura, T., Ishii, K., Kubokawa, H., Mogi, K., Bommu, R.R., "An overview on dyeing properties of polylactic acid (PLA) fiber", *Proc. AATCC Int. Conf. Exhibition*, (2001).

Negulescu, I., Lowe, N. E., "Thermal behavior of poly (lactic acid) related to the application of disperse dyes", *Polym. Prepr.*, 42: 611, (2001).

Nuralın, F., "Bazı dispers azo boyarmaddelerinin sentezi, absorpsiyon spektrumlarının ve boyama özelliklerinin incelenmesi", *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2006).

Panea, I., Pelea, M., Silberg, I.A., "Azocoupling products V. Electronic spectroscopy study of two azocoupling products of 1-(4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-3-methyl-pyrazolin-5-one", *Dyes and Pigments*, 68: 165-176, (2006).

Panea, I., Pelea, M., Silberg, I.A., "Azocoupling products VI. The sensitivity to external factors of the UV-vis absorption spectra of the azocoupling product between 1-(4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-3- methylpyrazolin-5-one and 4-(N,N-dimethyl) aminobenzenediazonium salt", *Dyes and Pigments*, 74: 113-122, (2007).

Penchev, A., Simov, D., Gadjev, N., "Diazotization of 2-amino-6-methoxybenzothiazole at elevated temperature", *Dyes and Pigments*, 16(1): 77-81. (1991).

Peters, A.T., Gbadamosi, N.M.A., "5,6-(6,7-)dichlorobenzothiazolylazo dyes for synthetic-polymer fibres", *Dyes and Pigments*, 18(2): 115-123, (1992).

Phillips, D., Suesat, J., Wilding, M., Farrington, D., Sawyer, D., Sandukas, S., Bone, J., Dervan, S., "Influence of different preparation and dyeing processes on the physical strength of the Ingeo fibre component in an Ingeo fibre/cotton blend. Part 1; Scouring followed by dyeing with disperse and reactive dyes", *Coloration Technology*, 120(1):35-40, (2004).

Ramana, P. V., Suryanarayan, B. S., Ravindranath, L. K., Seshagiri, V., Ramados, S. R., "Electrochemical behaviour of some potential antidiabetic 1-phenyl - 3- Amino - (2'- substituted benzeneazo)-pyrazoline- 5- ones", *Chim. Acta Turcica*, 19: 26- 39, (1991).

Rivlin, J., "*The dyeing of textile fibers: Theory and practice*", Joseph Rivlin, Philadelphia, Pennsylvania, United States, (1992).

Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W., "Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47(1):39-46, (1990).

Sabnis, R. W., Kazem, G., Rangrekar, D. W., "Synthesis and application of 5-arylazothiophene derivatives", *Bull.Chem Soc.Jpn.*, 64: 3768-3770, (1991).

Sawada, K., Ueda, M., "Optimization of dyeing poly (lactic acid) fibers with vat dyes", *Dyes and Pigments*, 74: 81, (2007).

Sawyer, D. J., "Bioprocessing—no longer a field of dreams", *Macromol. Symp.*, 201: 271-281, (2003).

Sawyer, D. J., "PLA technology and applications", *Nonwovens World*, 10(2): 49-53, (2001).

Schetty, G., "1:2 Chrom (III) komplexe vom sandwich-typus aus der anthranilsaure pyrazolon-reihe", *Helv.Chim.Acta*, 47: 921-933, (1964).

Schetty, G., Beffa, F., "Zur frage der koordinationsweise von chrom komplexen aus dem azofarbstoff 1-amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsaurepiperidid→1-phenyl-3- methyl-5-pyrazolon", *Helv.Chim. Acta*, 50(1): 15-22, (1967).

Scheyer, L. E., Chiweshe, A., "Application and performance of disperse dyes on polylactic acid (PLA) fabric", *Proc. AATCC Int. Conf. Exhib*, page 298, (1999).

Scheyer, L. E., Chiweshe, A., "Application and Performance of Disperse Dyes on Polylactic Acid (PLA) Fabric", *AATCC Review*, 1(2): 44, (2001).

Schwander, H.R., "Heterocyclic azo coupling components", *Dyes and Pigments*, 3:133-160, (1982).

Seferoğlu, Z., Ertan, N., Yilmaz, E., Uraz, G., "Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of new disazo dyes derived from heterocyclic coupling componenets", *Coloration Technology*, 124: 27-35, (2007).

Senga, K., Novinson, T., Springer, R.H., Rao, R.P., O'brian, D.E., Robins, R.K., Wilson, H.R., "Synthesis and antitrichomonal activity of certain pyrazolo[1,5-a]pyrimidines", *J. Med. Chem*, 18(3): 312-314, (1975).

Sing, S.P., Kumar, D., "Reinvestigation of the Reported Synthesis of Naphtho[2',1'-4,5]thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazepines", *Heterocycles*, 31(5):855, (1990).

Singh, K., Singh, S., Taylor, J.A., "Monoazo disperse dyes. Part 2: Colour-constitution relationships of some novel blue disperse dyes", *Coloration Technology*, 119: 158-163, (2003a).

Singh, K., Singh, S., Mahajan, A., Taylor, J.A., "Monoazo disperse dyes. Part 3: Synthesis and fastness properties of some novel 4,5-disubstituted thiazolyl-2-azo disperse dyes", *Coloration Technology*, 119: 198-204, (2003b).

Singh, K., Mahajan, A., Robinson, W.T., "Single crystal X-ray structure analysis of some heterocyclic monoazo disperse dyes", *Dyes and Pigments*, 74: 95-102, (2007).

Sokolwska-Gajda, J., "Synthesis and properties of some disperse dyes derived from 3-amino-5-nitro[2,1]benzothiazole and alkyl esters of *N*-Benzyl-*N*-phenyl- β -alani", *Dyes and Pigments*, 15(4): 239-245, (1991).

Sokolwska-Gajda, J., "Photochemical degradation of some aminoazobenzene and related 3-amino-5-nitro(2,1)benzothiazole-based dyes in ethanolic solution", *Dyes and Pigments*, 19(2): 149-156, (1992).

Song, H., Chen, K., Tian, H., "Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone", *Dyes and Pigments*, 53: 257-262, (2002).

Södergård, A., Stolt, M., "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition", *Prog. Polym. Sci.*, 27(6):1123-1163, (2002).

Suesat, J., Mungmeechai, T., Suwanruji, P., Parasuk, W., Taylor, J.A., Phillips, D.A.S., "Correlation between the shade of an azo disperse dye on poly(ethylene terephthalate) and poly(lactic acid) fibres with its spectroscopic properties in selected organic solvents", *Color. Technol.*, 127: 217-222, (2011).

Sunwoo, H.K., Kim, D.C., Shin, K.J., Yoo, K.H., Kim, D.J., Park, S.W., "Monoazo disperse dyes containing ethyleneimine moieties Part 1: Synthesis and application of some monoazo disperse dyes derived from 3-amino-4-methoxyacetanilide", *Dyes and Pigments*, 41: 19-29, (1999).

Şener, İ., Karcı, F., Kılıç, E., Deligöz, H., "Azocalixarenes. 3: Synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from calix[4]arene", *Dyes and Pigments*, 62: 141-148, (2004a).

Şener, İ., Karcı, F., Kılıç, E., Deligöz, H., "Azocalixarenes. 4: Synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of hetarylazo-substitued calix[6]arenes", *Dyes and Pigments*, 62: 149-157, (2004b).

Şener, İ., Karcı, F., Ertan, N., Kılıç, E., “Synthesis and investigations of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from 2,4-quinolinediol”, *Dyes and Pigments*, 70: 143-148, (2006).

Thakor, S.F., Patel, D.M., Patel, M. P., Patel, R.G., “Synthesis and antimicrobial activity of novel pyrazolo[3,4- b] quinoline based heterocyclic azo compounds and their dyeing performance”, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 15(1): 48-54, (2007).

Tilki, T., Şener, İ., Karcı, F., Gülce, A., Deligöz, H., “An approach to the synthesis of chemically modified bisazocalix[4]arenes and their extraction properties”, *Tetrahedron*, 61: 9624-9629, (2005).

Tsai, P.C., Wang, I.J., “A facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behaviour”, *Dyes and Pigments*, 74: 578-584, (2007).

Towns, A.D., “Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components”, *Dyes and Pigments*, 42: 3-28, (1999).

Treloar, L. R. G., “Introduction to Polymer Science”, The Wykeham Science Series, *Wykeham Publications (London) Ltd.*, (1970).

Tsai, P.C., Wang, I.J., “Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives”, *Dyes and Pigments*, 64: 259, (2005).

Tsuji, H., Ikada, Y., “Properties and morphologies of poly(L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide)”, *Polymer*, 36(14): 2709-2716, (1995).

Tüzün, C., “Organik Kimya”, *Palme Yayın Dağıtım*, 7. Baskı, Ankara. (1996).

Wang, M., Funabiki, K., Matsui, M., “Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes”, *Dyes and Pigments*, 57: 77-86, (2003).

Waring, D. R., Hollas, G., “The Chemistry and Application Of Dyes”, *Springer Science & Business Media*, (2013).

Weaver, M A., Shuttleworth, L., “Heterocyclic diazo components”, *Dyes and Pigments*, 3: 81, (1982).

Yang, Y., Huda, S., "Comparison of disperse dye exhaustion, color yield, and colorfastness between polylactide and poly(ethylene terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(12): 3285-3290, (2003a).

Yang, Y., Huda, S., "Dyeing conditions and their effects on mechanical properties of polylactide fabric", *AATCC Review*, 3(8):56-61, (2003b).

Yasuda, H., "Studies on 2-pyrazolin-5-one dyes", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40(5):1239-1244, (1967).

Yen, M.S., Wang, I.J., "A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part I: syntheses of polysubstituted-5-(2-pyridyl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives", *Dyes and Pigments*, 62: 173-180, (2004a).

Yen, M.S., Wang, I.J., "Synthesis and absorption spectra of heteroarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes", *Dyes and Pigments*, 61: 243-250, (2004b).

Yen, M.S., Wang, I.J., "A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part II: syntheses of 4-(p-substituted)phenyl-2-(2-pyridyl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives", *Dyes and Pigments*, 63: 1-9, (2004c).

Yurdakul, A., Atav, R., *Boya baskı esasları*, Ege Üniversitesi Tekstil Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayınları, İzmir, (2006).

Zenhausern, A., Zollinger, H., "Assoziation Bei Azoverbindungen Einfluss Der Assoziation Auf Das Tautomere Gleichgewicht Von 4 Dimethylamino-Azobenzol – Derivaten", *Helv.Chim.Acta*, 45: 1890, (1962).

Zhao, X., Hardin, I.R., "HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*", *Dyes and Pigments*, 73: 322-325, (2007).

Zhong, W., Ge, J., Gu, Z., Li, W., Chen, X., Zang, Y., Yang, Y., "Study on biodegradable polymer materials based on poly (lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly (lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate", *Journal of Applied Polymer Science*, 74(10): 2546-2551, (1999).

Zolinger, H., "Methods Of Preparing Diazo Compounds", *Azo And Diazo Chemistry*, 15, (1961).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine BAKAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Alaşehir / Manisa 01.01.1983

Lisans Üniversitesi : Pamukkale Üniversitesi (Tekstil Müh.)

Y. Lisans Üniversitesi : Pamukkale Üniversitesi (Tekstil Müh.)

Elektronik posta : eminetomruk@gmail.com

İletişim Adresi :Uşak Üniversitesi Ulubey Meslek
Yüksek Okulu Ulubey / Uşak

Yayın Listesi

:

- Karcı, F., **Bakan, E.**, “New disazo pyrazole disperse dyes: Synthesis, spectroscopic studies and tautomeric structures”, Journal of Molecular Liquids, 206: 309-315, (2015).

Konferanslar:

- Fettahov, R., Palamutçu S., **Tomruk, E.** ve Devrent N., “Bobinin Sarım Yapısının Boyamaya Etkisi”, IV. Ulusal Tekstil Boya ve Kimyasalları Kongresi, Denizli (2008).
- Fettahov, R., Palamutçu S. ve **Tomruk, E.**, Hasçelik, B., “Bobinlemede İplik Gerilimi ve Gerilimin Sarım Yoğunluğuna Etkisi” Çukurova Üniversitesi MMF 30. Yıl Sempozyumu, Adana (2008).

- Fettahov, R., **Tomruk, E.**, Palamutçu S., and Hasçelik, B., “Analysing The Effect of Tension to Winding Density and The Relationship Between Winding Density and Yarn Package Hardness”, International Conference of Applied Research in Textile CIRAT-3, Sousse, Tunisia (2008).
- Fettahov, R., Palamutçu S. and **Tomruk, E.**, “The Effect of Cone Surface Structure to The Quality of Yarn Dyeing” X. International Conference IMTEX '09, Lodz, Poland (2009).
- Fettahov, R., Palamutçu S. and **Tomruk, E.**, ”High Performance Dyeing Cones”, Balkan-Kafkas ve Türk Devletleri Uluslararası Mühendislik- Mimarlık Sempozyumu, Isparta, Türkiye (2009).
- Fettahov, R., **Tomruk, E.**, “Experimental Analysis of The Effect of Winding and Cone Structure to Yarn Dyeing”, XI. International Conference IMTEX '11, Lodz, Poland (2011).
- Gedik, G., Karcı, F., Avinc, O., Uğur, A., Demirçalı, A., **Bakan, E.**, “Acetate Fiber Dyeing With Nitro (-NO₂) Auxochrome Containing Synthesized Novel Heterocyclic Disazo Disperse Dyes”, 5th international scientific-professional conference, Textile Science and Economy Proceedings, Zrenjanin, Serbia (2013).
- Avinc, O., Karcı, F., Gedik, G., Uğur, A., Demirçalı, A., **Bakan, E.**, “Polylactic Acid Biopolymer Fiber Dyeing With Synthesized Novel Heterocyclic Disazo Disperse Dyes Containing Chloro (-Cl) Group as an Auxochromo”, International Research Conference on Innovations in Engineering, Science and Technology, Batangas City, Philippines (2013).