

**BAZI DİSPERS AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ,
ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ VE
BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma NURALIN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

FATMA NURALIN tarafından hazırlanan BAZI DİSPERS AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ, ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI VE BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof. Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof. Dr. Metin OBALI

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Tarih :26/06/2006

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

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma NURALIN

**BAZI DİSPERS AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ,
ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI VE
BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Fatma NURALIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, enol tipinde kenetlenme bileşeni olan 1-fenil-3-amino-2-pirazolin-5-on ile çeşitli p-sübstitüe fenil diazonyum tuzlarının kenetlenmesinden hetarilazo boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ve element analizleri ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, sübstitüent, pH, sıcaklık ve derişimin etkisi incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları pH etkisi ile kayma gösterdi. Boyarmaddelerin poliester kumaş üzerindeki renk haslıkları ISO standartlarına göre test edildi. Asetillenmemiş bileşiklerin boyama özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlendi.

Bilim Kodu : 201.1.112

Anahtar Kelimeler : Dispers azo boyarmaddeleri, Pirazolon boyarmaddeleri, Çözücü etkisi, Sübstitüent etkisi, Azo-hidrazon tautomerisi, Renk haslığı

Sayfa adedi : 96

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**THE SYNTHESIS OF SOME DISPERSE AZO DYES,
INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION SPECTRA AND
FASTNESS PROPERTIES
(Ph. D. Thesis)**

Fatma NURALIN

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

ABSTRACT

In this study, a series of hetarylazo dyes were prepared by coupling an enolic component, 1-phenyl-3-amino-2-pyrazoline-5-on with some 4-substituaed phenyl diazonium salts. Also acetilated series were prepared. All the products were identified by spectroscopic methods and elemental analysis. The effects of solvents, substituents, pH, temperature and concentration on the absorption spectra of the dyes were investigated. Absorption maxima shifts were observed by pH changes of the medium. Fastness properties of polyester fibers dyed with these compounds were tested according to ISO standarts and unacetilated dyes properties were better.

**Science Code : 201.1.112
Key Words : Disperse azo dyes, Pyrazolone dyes, Solvent effects,
Substituent effects, Azo-hydrazone tautomerism,
Fastness propertie
Page Number : 96
Advisor : Prof. Dr. Nermin ERTAN**

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgileriyle beni yönlendiren, benden yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Nermin ERTAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca analizlerimin yapılmasında emeği geçen sayın Uzman Dr. Adalet TUNÇELİ, Uzman Şükrü KALAYCI, Uzman Suzan VASFİ'ye, renk haslığı testlerimin yapılmasında emeği geçen Gerede Tekstil Fabrikası İşletme Müdürü sayın İrfan AKKUŞ'a, Laboratuvar sorumluları sayın Murat ŞAHİNLİ ve Yasemin DEMİRSES'e, manevi desteklerinden ötürü sayın hocam Prof. Dr. Mustafa KEPEZ'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Boyarmaddelerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.2.Azo Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	4
2.2.1.Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri	5
2.2.2.Azo-hidrazon tautomerisi.....	6
2.3.Dispers Azo Boyarmaddeleri.....	10
2.3.1.Karbosiklik diazo bileşenleri.....	10
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	13
3.1.Araç ve Gereç.....	13
3.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler.....	13
3.1.2.Kullanılan cihazlar.....	13
3.2.Sentez Yöntemleri.....	13
3.2.1.Diazolama tepkimeleri.....	14

	Sayfa
3.2.2.Kenetlenme tepkimeleri.....	17
3.3.Boyama Yöntemleri.....	20
3.3.1.Taşıyıcı yöntemi.....	20
3.3.2.Yüksek sıcaklık metodu.....	21
3.3.3.Termosol metodu	22
3.4.Boyama Kalitesinin Haslık Tayinleri ile Belirlenmesi.....	22
3.4.1.Kullanım esnasında istenen haslıklar.....	23
3.4.2.Üretim esnasında istenen haslıklar.....	23
3.4.3.Haslık değerlendirmesi.....	23
4. DENEL BÖLÜM.....	24
4.1.Azo Bileşiklerinin Sentezi.....	24
4.1.1. Kenetlenme bileşeni çözeltisinin hazırlanması.....	24
4.1.2. Diazonyum tuzu çözeltilerinin hazırlanması	24
4.1.3. 4- fenilazo -3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-1).....	24
4.1.4. 4- (4-metilfenilazo)-3-amino- 1-fenil-5-pirazolon'un sentezi(I-2).....	24
4.1.5. 4- (4-klorfenilazo)-3-amino- 1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-3).....	25
4.1.6. 4 - (4-nitrofenilazo)-3-amino- 1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-4).....	25
4.1.7. 4 - (4-karboksifenilazo)-3-amino- 1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-5).....	26
4.2.Azo Bileşiklerinin Asetillenmesi.....	26
4.2.1. 4-fenilazo-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-1).....	26
4.2.2. 4-(4-metilfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un	

Sayfa

sentezi (II-2).....	27
4.2.3. 4-(4-klorfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-3).....	27
4.2.4. 4-(4-nitrofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-4).....	27
4.2.5. 4- 4-(karboksifenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-5).....	27
4.3.Boyama Çalışmaları.....	28
4.3.1. 4-fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon(I-1)ilepoliesterin boyanması.....	28
4.4.Renk Haslığı Testlerinin Yapılışı.....	28
4.4.1.Işık haslığı testi.....	28
4.4.2.Yıkama haslığı testi.....	29
4.4.3.Sürtünme haslığı testi.....	29
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
5.1.Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	30
5.1.1. 4- fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-1).....	30
5.1.2. 4-(4-metilfenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-2).....	33
5.1.3. 4-(4-klorfenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-3).....	36
5.1.4. 4-(4-nitrofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-4).....	38
5.1.5. 4- (4-karboksifenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-5).....	41
5.1.6. 4-fenilazo-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-1).....	44

Sayfa

5.1.7. 4-(4-metilfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-2).....	46
5.1.8. 4-(4-metilfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-3).....	48
5.1.9. 4-(4-nitrofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-4).....	51
5.1.10. 4-(4-karboksifenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-5).....	53
5.2.Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	61
5.3.Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim, Sıcaklık ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi.....	74
5.4.Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Süstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	88
5.5.Boyarmaddelerin Renk Haslıklarının Karşılaştırılması.....	90
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Adsorplanan boyarmadde miktarının taşıyıcı ile değişimi.....	23
Çizelge 5.1. Bileşiklerin elementel analiz sonuçları, verim ve erime noktaları.....	58
Çizelge 5.2. Bileşiklerin bazı FT-IR spektrum değerleri (cm ⁻¹).....	59
Çizelge 5.3. Bileşiklerin DMSO-d ₆ içindeki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrum değerleri	60
Çizelge 5.4. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri	71
Çizelge 5.5. Bileşiklerin farklı çözücüler içinde asit-baz etkileşimiyle ve sıcaklık değişimiyle maksimum dalga boyunun değişimi	86
Çizelge 5.6. Boyarmaddelerin renk haslığı değerleri.....	90

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. Bileşik I-1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 5.2. Bileşik I-1'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	32
Şekil 5.3. Bileşik I-1'in DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu	32
Şekil 5.4. Bileşik I-2'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 5.5. Bileşik I-2'nin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	35
Şekil 5.6. Bileşik I-2'nin DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.....	35
Şekil 5.7. Bileşik I-3'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 5.8. Bileşik I-3'ün DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	37
Şekil 5.9. Bileşik I-3'ün DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.10. Bileşik I-4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 5.11. Bileşik I-4'ün DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	40
Şekil 5.12. Bileşik I-4'ün DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu	40
Şekil 5.13. Bileşik I-5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 5.14. Bileşik I-5'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	43
Şekil 5.15. Bileşik I-5'in DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu	43
Şekil 5.16. Bileşik II-1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 5.17. Bileşik II-1'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	45
Şekil 5.18. Bileşik II-2'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 5.19. Bileşik II-2'nin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.20. Bileşik II-3'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 5.21. Bileşik II-3'ün DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	50
Şekil 5.22. Bileşik II-3'ün DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu	50

Şekil	Sayfa
Şekil 5.23. Bileşik II-4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 5.24. Bileşik II-4'ün DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu	52
Şekil 5.25. Bileşik II-5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.26. Bileşik II-5'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu.....	55
Şekil 5.27. Bileşik II-5'in DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu	55
Şekil 5.28. Bileşik I-1'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 5.29. Bileşik I-2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	62
Şekil 5.30. Bileşik I-3'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	63
Şekil 5.31. Bileşik I-4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	64
Şekil 5.32. Bileşik I-5'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 5.33. Bileşik II-1'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil 5.34. Bileşik II-2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	67
Şekil 5.35. Bileşik II-3'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	68
Şekil 5.36. Bileşik II-4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	69
Şekil 5.37. Bileşik II-5'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	70
Şekil 5.38. 1-fenil-3-amino-4-(4'-süstitübenzenazo)-5-pirazolon türevlerinin tautomerik formlarının protonlanması ve deprotonlanması.....	72
Şekil 5.39. 1-fenil-3-asetilmino-4-(4'-süstitübenzenazo)-5-pirazolon türevlerinin tautomerik formlarının protonlanması ve deprotonlanması	73
Şekil 5. 40. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spktrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	75
Şekil 5. 41. Bileşik I-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spktrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	76
Şekil 5. 42. Bileşik I-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spktrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 43. Bileşik I-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	78
Şekil 5. 44. Bileşik I-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	79
Şekil 5. 45. Bileşik II-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	80
Şekil 5. 46. Bileşik II-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	81
Şekil 5. 47. Bileşik II-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	82
Şekil 5. 48. Bileşik II-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	83
Şekil 5. 49. Bileşik II-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
$\sqrt{}$	Dalga sayısı
Kısaltmalar	Açıklama
E.n.	Erime noktası
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
mL	Mililitre
cm^{-1}	Dalgasayısı birimi
g	Gram
ppm	Kimyasal kayma birimi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
$\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$	Aromatik Elektrofilik Yerdeğiştirme

1.GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, doğal elyafın tekstil elyaf ihtiyacını karşılayamaması, sentetik elyafın kullanılacağı alana uygun özelliklerde üretilebilmesi ve daha ekonomik olması gibi sebeplerden dolayı sentetik elyaf üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu artış, sentetik elyafın boyanması ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmektedir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanması amacıyla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Elde edilen bu dispers boyarmaddeler sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar vermektedir.

Heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla özellikle, sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağartma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir.

Literatürde heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevlerinin kullanıldığı bazı dispers boyarmaddelerin sentezlendiği belirtilmektedir. Bu çalışmaların çoğu karbosiklik diazo bileşen içeren çalışmalardır.

Bir çalışmada Hein ve Pierce, başkibir çalışmada da Schetty, 1-fenil-3-metil-5-pirazolon'un bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden elde edilen dispers boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumlarını incelemişlerdir [1,2].

Ramona ve arkadaşları bazı 1-fenil-3-amino-(2'-süstitübenzenazo)-pirazolin-5-on türevlerinin antidiabetik aktivitesini incelemişlerdir [3].

Elnagdi ve Osman bazı α -siyano ketonların arilhidrazonlarından 3-amino-4-arilazo-1-fenil-2-pirazolin-5-on türevlerini elde etmişlerdir [4].

Schetty ve Beffa, 1-fenil-3-metil-4-arilazo-5-pirazolon türevlerinin krom komplekslerini sentezlemişlerdir [5].

Çeşitli 3-süstitüe-4-arilazo-2-pirazolin-5-on türevlerini sentezleyip absorpsiyon spektrumlarını inceleyen Yasuda, 3-pozisyonundaki elektron çeken grupların batokromik etki ettiğini belirtmektedir [6].

Hanna, Girges ve Fadda, 3-alkil-4-arilhidrazon-N-pikonoil-2-pirazolin-5-on'un, Ayyangar, Lahoti ve Lugade 3-metil-1-(3',5'-dimorfolin)-s-triazinil-pirazol-5-on'un bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden elde edilen dispers boyarmaddelerin poliester elyafa uygulandığında çok iyi ışık ve ağarma haslıkları gösterdiğini belirtmektedirler [7,8].

Ertan, 3-metil-1-fenil-5-pirazolon'a bazı heterosiklik diazonyum tuzlarını kenetleyerek elde ettiği dispers boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumlarını incelemiştir [9].

Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşeninden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerinde iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir [10,11].

Bu çalışmada 1-fenil-3-amino-2-pirazolin-5-on'un karbosiklik diazo bileşenleriyle kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin spektral özellikleri ve boyama özelliklerinin karşılaştırılması amaçlandı. Karbosiklik diazo bileşenleri, anilin türevlerinin diazolanmasıyla hazırlandı. Elde edilen bileşikler asetillendikten sonra yapıları spektroskopik yöntemlerle ve elementel analizleri ile aydınlatıldı. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, sıcaklık, derişim ve asit-baz etkisi ve ayrıca boyama özellikleri incelendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, tekstil materyalleri yanında kağıt, plastik, deri, saç, kozmetik, gıda gibi maddeleri renklendirme işleminde kullanılan organik bileşiklerdir.

Herhangibir tekstil materyali renklendirildiğinde, boyarmadde ile kimyasal olarak etkileşip; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle renksizleştirilemez. Boyalar ise, özellikle anorganik pigmentlerin kuruyan yağlar veya ucucu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmakta olup, bu karışımların bir yüzeye sürülmesi durumunda kuruyan yağların kuruması veya uçucu çözücülerin buharlaşıp uçmasıyla, yüzey oldukça kalın bir tabaka ile kaplanıp boya ile kimyasal olarak etkileşmez. İşte bu temel özellikleriyle boyarmaddeler boyalardan ayrılmaktadır.

1856'da W.H.Perkin tarafından Mauve'in keşfiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamıştır ve renk veren birkaç milyon adet bileşik sentezlenmiştir. Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir. Doğal boyarmaddelerin boyarmadde ihtiyacını karşılayamaması, sentetik boyarmaddelerin kullanılacağı alana uygun özelliklerde üretilebilmesi ve daha ekonomik olması nedeniyle sentetik boyarmadde üretimi her geçen gün daha da artmaktadır.

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve kükürt boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddeler gruplarıdır.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. 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. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

2.2. 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 [12].

Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun süstitüent etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir [13].

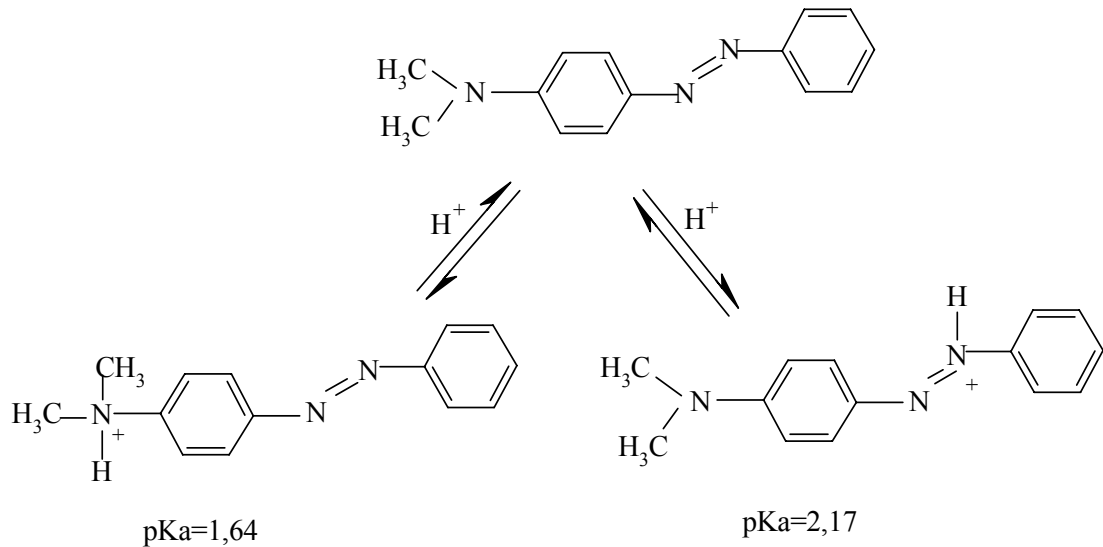
2.2.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Azo bileşiklerinin konjuge asit-baz özelliği renkte değişmeye neden olduğundan elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur, ancak bu renk değişimi pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır.

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını, konjuge asidinin daha batokromik olduğunu, pKa değerinin -2,93 (%20 etanol + su + sülfürik asit içinde) olduğunu belirtmektedir [4].

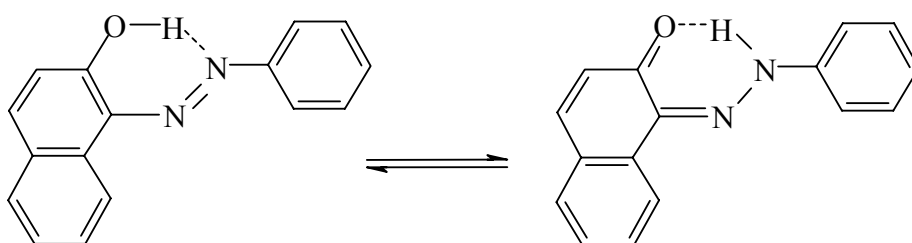
Azo grubu üzerinde protonlama $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.

Aminoazobenzenler hem azo grubunun azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-dimetilamino benzenin iki konjuge asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir [15].



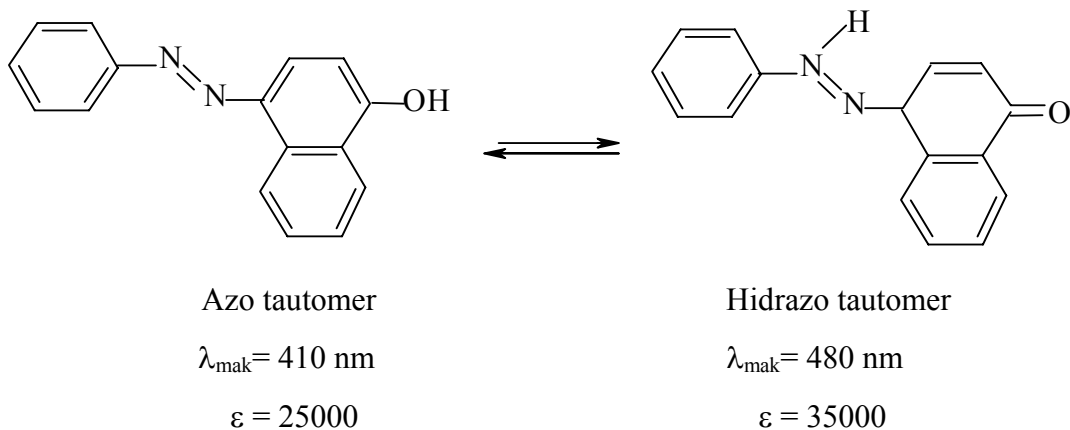
Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir [16]. 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.



2.2.2. Azo-hidrazon tautomerisi

o-, p-hidroksi azo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ değerleri aşağıda verilmiştir [16].

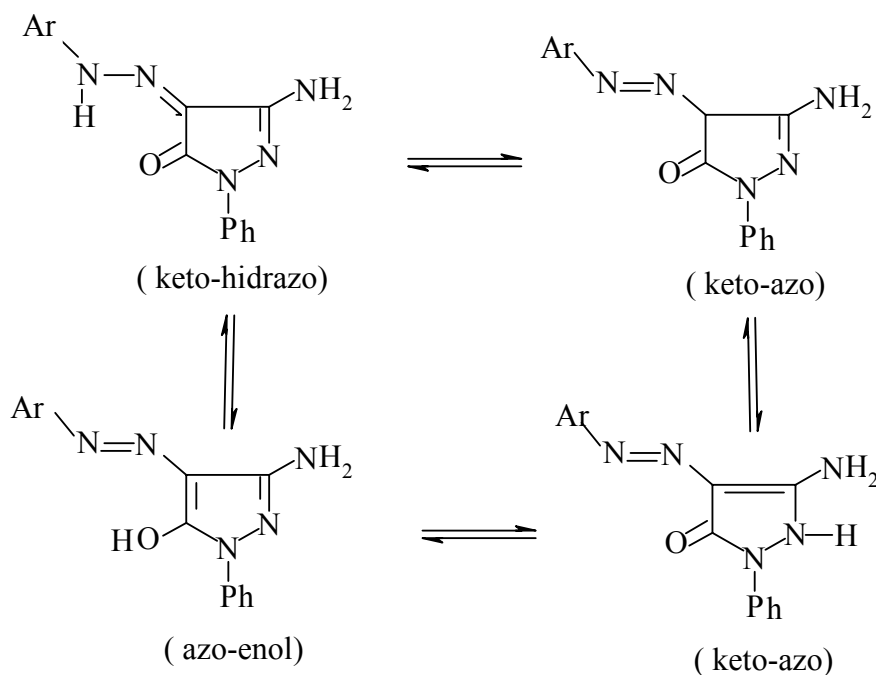


Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazo naftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir [17].

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir [18].

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

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon türevlerinden elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.



Diazolanan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında olduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu belirtilmektedir [19-21].

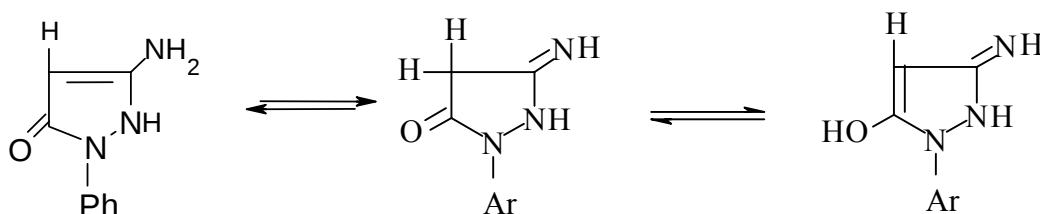
Bazı arilazopirazolon boyarmaddelerinin absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazo formunda bulundukları, kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir [22].

Lycka ve arkadaşları, ^{15}N ve ^{13}C -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilazopirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazo yapısında bulunduklarını belirtmektedirler [23].

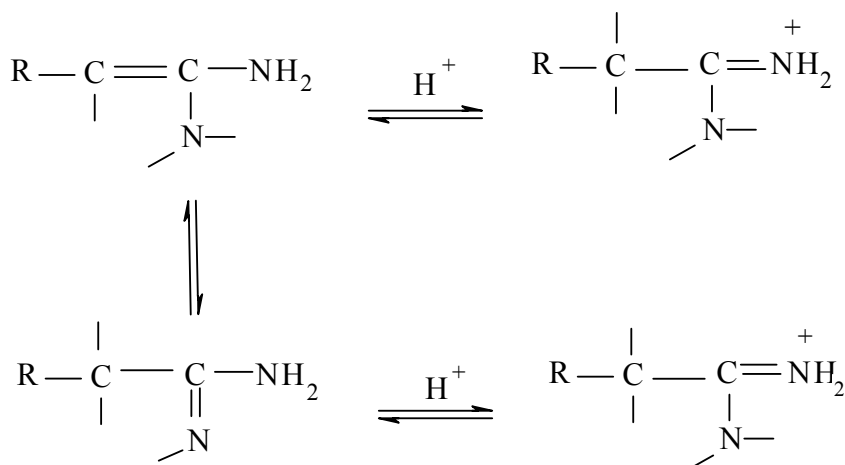
1-fenil-3-metil-4-(1-naftilazo)-5-pirazolon'un CDCl_3 içinde alınan ^{15}N , ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarını inceleyen Lycka, bileşiğin tamamen hidrazo yapısında bulunduğunu belirtmektedir [24].

1,3-disübstitüe-4-arilazo-5-pirazolon bileşiklerinin CDCl_3 içinde alınan NMR spektrumlarının incelendiği başka bir çalışmada da hidrazo formunun baskın olduğu belirtilmektedir [25].

Literatürde 3-amino-5-pirazolon halkasının gösterdiği tautomerik dengeye ilişkin çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde NMR ve IR spektrumlarını inceleyen Newman ve Pauwels, 3-amino-5-pirazolon'un iki tautomerinin olduğunu belirtmektedirler [26].



4-sübstitüe-3-amino-5-pirazolon türevlerinin etanoldeki absorpsiyon spektrumlarının incelendiği çalışmada, çözeltide dengede olan iki tautomerik formun asit ilavesiyle tek bir forma dönüştüğü belirtilmektedir [27].



2.3. 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 boyarmadde 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, antrakinin tipi dispers azo boyarmaddelerinin oranı hızla azalmaktadır. Antrakinin tipi dispers azo boyarmaddelerinin boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [16].

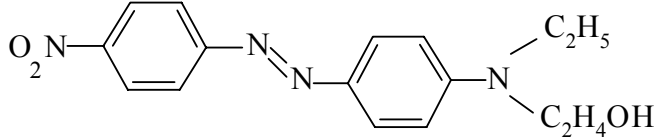
Dispers monoazo boyarmaddeleri, temel kromojen olan azobenzenin her iki benzen halkasında çeşitli süstituentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler.

Dawson [28], 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında, dispers boyarmaddelerin gelişimini yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984'de yapmış olduğu diğer bir özet yayında [29] 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 özetlemektedir.

2.3.1. Karbosiklik diazo bileşenleri

Karbosiklik diazo bileşenleri genellikle anilin ve naftilamin türevlerinden elde edilmiştir. Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarmaddelerinin çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür. N-alkil anilinlerde uygun

sübstitütlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tip boyarmaddelerin haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B'dir.



Dispersol Fast Scarlet B

Son yıllarda karbosiklik diazo bileşenlerinin aromatik heterosiklik kenetlenme bileşenleriyle kenetlenmesi önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarmaddeleri için geniş bir literatür vardır [1-8].

Elnagdi ve arkadaşları, 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir [30].

Giri ve arkadaşları da 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddelerini mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanmışlardır [31].

2.3.2. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbüterik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatüründe yer almaktadır [32,33].

Son yıllarda dispers boyarmaddelerle ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarmaddeleri parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarmaddelerinin yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler.

Süstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır.

1,3-süstitüe-5-pirazolon türevleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır [1-9].

Sabnis ve arkadaşları bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarmaddeleri poliestер üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir [10,11].

Bello, diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'ün bazı N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir [34].

Naik ve Desai, amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşenlerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliestер elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler [35].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereç

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, p-kloranilin, p-nitroanilin, p-metilanilin, p-aminobenzoik asit, NaNO_2 , KOH, NaOH, MgO, ZnCl_2 , KBr, HCl, buzlu asetik asit, N,N-dimetilformamid, asetonitril, aseton, kloroform, klorbenzen, dimetilsülfat, toluen, n-hekzan MERCK, 1-fenil-3-amino-2-pirazolin-5-on ALDRICH firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

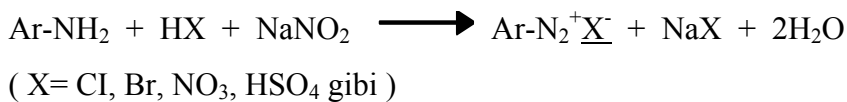
- 1) ^1H -NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- 4) Erime noktaları GALLENKAMP Melting Point cihazıyla tayin edildi.
- 5) Bileşiklerin mikro element analizleri TÜBİTAK analiz laboratuvarında yapıldı.
- 6) Renk haslığı testleri Gerede Tekstil Fabrikası Laboratuvarında ISO 105X12 STANDARTI'na göre yapıldı.

3.2. Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolan aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği farklı yöntemlerle elde edilir. Bu bölümde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C'de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en az 2,5 mol mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



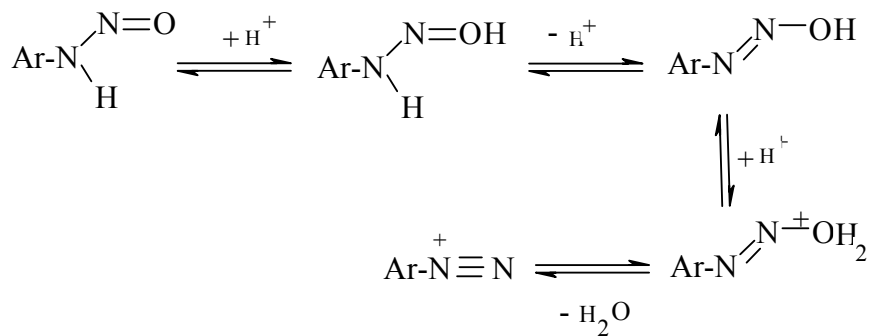
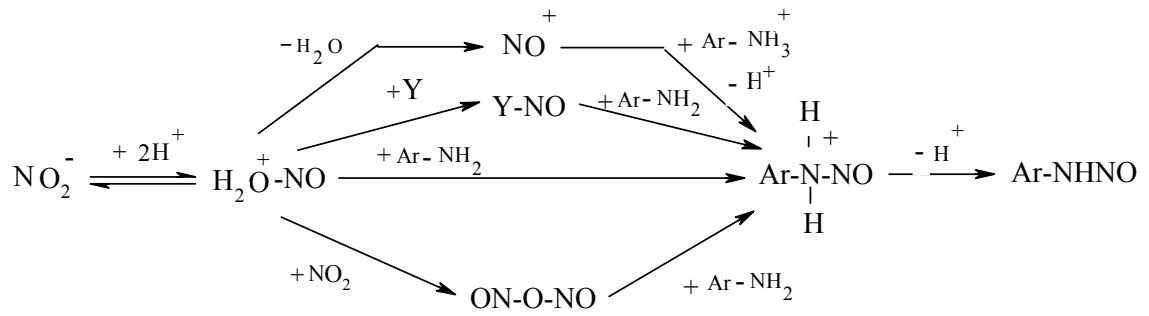
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından [36] aydınlatılmıştır. Son çalışmaları da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [37].

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 bağılı olarak değışir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (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 olduğı için protone nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidrit) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



Zayıf bazik aminlerden 2 ve 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir [38].

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 [39] ve Butler [40] heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları 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 [41].

2- ve 4-aminopiridin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitroz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir [42]. Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler, derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyaoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrozaminleri elde etmiştir [43].

Goerdeler ve Haubric, 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde NaNO_2 ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir [44].

Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir [45].

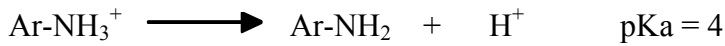
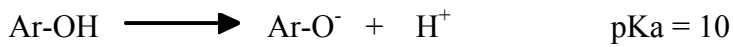
Dann ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir [46].

Ertan, heteroaromatik aminleri nitrozil sülfürik asit ile diazolayarak elde ettiği diazo bileşiklerini pirazolon türevleriyle kenetleyerek yüksek verimlerde azo pirazolon bileşikleri elde etmiştir [9,12,47].

3.2.2. 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 ancak -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.



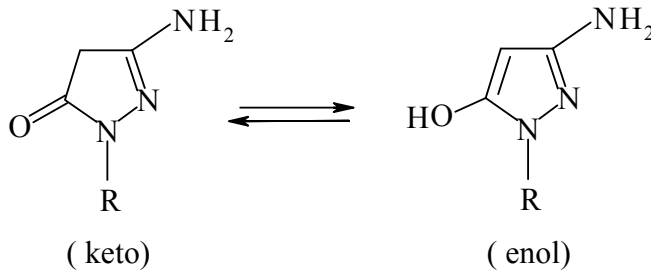
Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftakinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir [17].

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin 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.

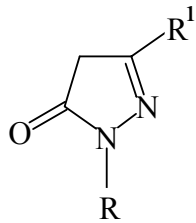
Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır [17].

Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri pirazolon türevleridir. Son 20 yılda boyarmadde endüstrisinde kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevleri sıkça kullanılmıştır.

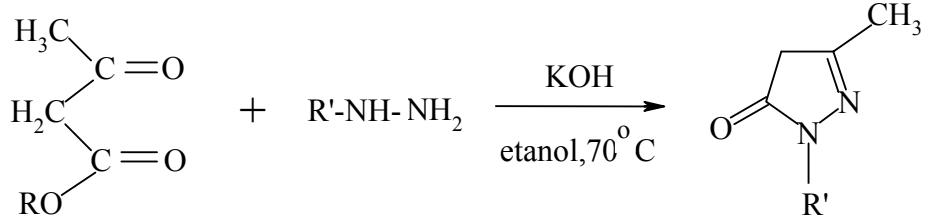
5-pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilir. Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazol formunda bulunmaktadır.



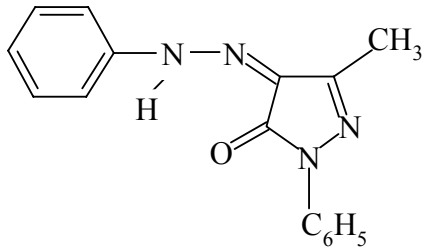
1,3-sübstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik asit esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir.



Yapısal değişiklikleri yapmak kolaydır. Asetoasetik asit esteri ucuz olduğu için R¹ grubu genellikle metil grubudur. R grubu N-sübstitüe hidrazinler kullanılarak kolayca değiştirilebilir. Pirazolonlar 4-konumundan kenetlenir.

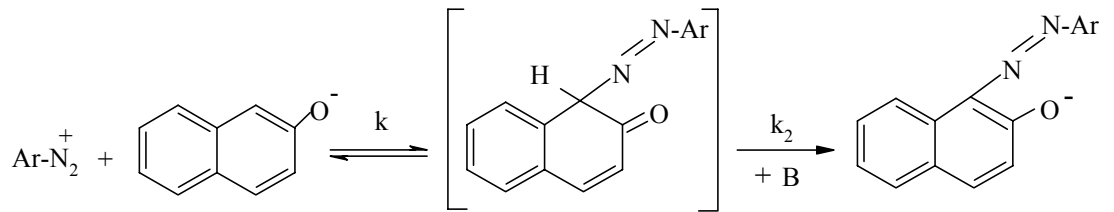


Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir.



Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır.

Genel olarak bu yer değiştirmeler S_EAr 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 transfer olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır [48-50]. Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir.



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 [51]. Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetlenme konumunu etkilemektedir [52].

3.3. Boyama Yöntemleri

Poliester elyafın dispers boyarmaddeler ile boyanması 3 yönteme göre yapılır;

- a) Taşıyıcı yöntemi
- b) Yüksek sıcaklık (HT) yöntemi
- c) Termosol yöntemi

3.3.1. Taşıyıcı yöntemi

Difenil, o-fenilfenol, fenilsalisilat gibi bazı fenol, amin ve aromatik hidrokarbonlar, boya banyosunda çözündüklerinde dispers boyarmaddelerin poliester elyaf tarafından adsorpsiyonu hızlandırırlar. Taşıyıcının etkiye tarzı tam olarak anlaşılamamakla beraber elyaf tarafından adsorplanarak onun şişmesine neden olduğu, böylece birbirine çok yakın olan uzun polimer zincirlerini uzaklaştırdığı söylenebilir. Bunun sonucunda daha büyük boyarmadde moleküllerinin elyaf içerisine girmesi mümkün olur.

Suda çözünmeyen taşıyıcılar, elyaf üzerinde dispers boyarmaddenin çok çözündüğü bir yüzey filmi oluştururlar. Bu koşullar altında boyarmaddenin transferi, sulu fazla elyaf arasında değil, taşıyıcıda çözünen boyarmadde ile elyaf arasında olur. Ancak taşıyıcının uygun konsantrasyonda kullanılması gerekir. Uygun taşıyıcı konsantrasyonu, hem banyo, hem elyaf fazını doyurmak için gerekli olan taşıyıcı miktarıdır. Fazlası üçüncü bir faz meydana getirir ki, bu takdirde boyarmadde elyaf fazında değil, bu fazda çözünmeyi tercih edeceğinden boyama şiddeti düşer.

Taşıyıcı olarak difenil kullanıldığında boyarmadde çekiminin artışı Çizelge 3.1 de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Adsorplanan boyarmadde miktarının taşıyıcı ile değişimi

Dispersol Parlak Kızıl	100 °C’de 60 dakikada adsorplanan boyarmadde yüzdesi	85 °C’de 60 dakikada adsorplanan boyarmadde yüzdesi
Difenilsiz	48	11
% 8 Difenil ile	80	63

o-fenilfenolden ibaret olan taşıyıcılar sodyum tuzu şeklinde alınıp çözülür ve boyamadan sonra yıkama ile kolayca uzaklaştırılır. Etkinliği banyo oranına bağlı olup 3-4 gr/L konsantrasyonda kullanılmalıdır. Sodyum tuzu şeklinde iken taşıyıcı olarak etki etmediğinden asetikasit ilave edilerek o-fenilfenol serbest hale geçirilir.

Jigger ve haspelde yapılan boyalar için o-fenilfenol, difenilden daha iyi sonuç verir. Çünkü daha az uçucu olduğundan makinenin soğuk kısımlarında birikip leke yapma ihtimali daha azdır. Ancak o-fenilfenol dispers boyarmaddelerin ışık haslığında azalmaya neden olur. Fakat yıkama ile tamamen uzaklaştırılırsa bu azalma pek önemli değildir.

3.3.2. Yüksek sıcaklık metodu

Poliester kumaş 120-130 °C’de boyanır. Koyu renkler taşıyıcısız boyanabilir. 100 °C’ nin altında normal basınçta çalışan boyama cihazlarıyla yapılan boyamada çekimleri çok az olduğu için kullanılamayan yüksek ışık haslığındaki birçok boyarmaddenin kullanılması mümkün olduğundan daha geniş renk serisi elde edilir. Normal basınç altında boyama yapıldığında yalnız küçük moleküllü boyarmaddeler kullanılabilir. Ancak bunlar da sonraki işlemlerde süblimleşme gösterirler. 120-130

$^{\circ}\text{C}$ 'deki boyamalarda kullanılan daha büyük moleküllü boyarmaddeler süblimleşmediklerinden daha iyi sonuç verirler.

Poliester nötral veya zayıf asidik ortamda boyandığında esnekliğinden ve gerilme gücünden kaybetmez. Fakat eser miktarda bile alkali varsa polimer zinciri parçalanır. Bu nedenle HT metodu uygulanmadan önce temizlemede kullanılan alkali tamamen uzaklaştırılmalıdır.

Düzgün boyama yapılması güç olan boyarmaddeler ile çalışıldığında boyamanın 130°C ' de yapılması gereklidir. Çünkü sıcaklığın yükselmesi ile göç artar. Fakat düzgün boyadığı bilinen boyarmaddeler ile 120°C ' de iyi sonuç alınabilir.

3.3.3. Termosol yöntemi

Bu yöntem kumaşın dispers boyarmadde veya çok ince partiküllü pigment süspansiyonu ile fularlanmasına dayanır. Bunu kurutma işlemi izler. Kurutma esnasında elyaf yüzeyine boyarmadde partiküllerinin yapışması ile bir film tabakası oluşur. Kurutulan kumaş 30-60 saniye, $180-220^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıldığında elyaf yüzeyine yapışmış olan boyarmadde partikülleri elyaf içine difüzlenererek sabitlenir.

Termofiksajın yapıldığı yüksek sıcaklıkta poliestere ve boyarmadde moleküllerinin termal karışması büyük ölçüde artar. Bu da boyarmaddenin elyaf içine çok daha hızlı difüzyonuna neden olur. Termofiksaj mekanizması muhtemelen boyarmaddenin polimer içerisinde çözünmesinden ibarettir. Fakat polimerdeki karbonil gruplarıyla boyarmaddedeki $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$ grupları arasında hidrojen bağları oluştuğu ve Van der Waals kuvvetlerinin de rol oynadığı bilinmektedir.

3.4. Boyama Kalitesinin Haslık Tayinleri ile Belirlenmesi

Boyalı bir materyalin en önemli özelliği renk haslıklarıdır. Fakat bir boyarmaddenin haslığı mutlak bir özellik değildir. Hem ışık, su, ter gibi belirli bir etkene karşı, hem de boyarmaddenin uygulandığı maddeye göre farklılık gösterir. Bir boyarmaddenin haslığı yün üzerinde düşük, fakat orlon üzerinde yüksek olabildiği gibi ışığa karşı yüksek, fakat diğer bir etkene (su, klor v.b.) karşı düşük olabilir.

Haslık, bir tekstil ürününün üretim ve kullanım esnasında karşılaştığı çeşitli etkenlere karşı gösterdiği direnme gücü şeklinde tanımlanır. Bu tanımdan anlaşıldığı gibi haslıklar genel olarak;

- 1.Kullanım esnasında istenen haslıklar,
- 2.Üretim esnasında istenen haslıklar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.4.1. Kullanım esnasında istenen haslıklar

Işık, yıkama, sürtünme, deniz suyu, ter, ütüleme v.b. haslıklar kullanım esnasında istenen haslıklardan bazılarıdır.

3.4.2. Üretim esnasında istenen haslıklar

Asit, alkol, soda, pişirme, klor, merseze, bazik dinkleme, asidik dinkleme, karbonize, kükürt, dekatür, su v.b. haslıklardır.

3.4.3. Haslık değerlendirmesi

Işık haslığı mavi skalaya göre 8 ölçeği üzerinden, diğer bütün haslıklar gri skalaya göre 5 ölçeği üzerinden değerlendirilir. 1 en düşük haslığı, diğer rakamlar sırasıyla daha yüksek haslıkları gösterir.

4.DENEL BÖLÜM

4.1. Azo Bileşiklerinin Sentezi

4.1.1. Kenetlenme bileşeni çözeltisinin hazırlanması

0,004 mol (0,6968 gram) 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on, 0,5 gram KOH'in 10 mL sudaki çözeltisinde çözüldü, çözeltiye buz parçaları ilave edildi ve buz banyosunda bekletildi.

Bu şekilde kenetlenme bileşeninin çözeltisi hazırlanmış oldu.

4.1.2. Diazonyum tuzu çözeltilerinin hazırlanması

0,004 mol 4-süstitüe anilin, 3 mL HCl ve 2 mL su karışımında çözüldü ve tuz-buz banyosunda soğutuldu. Diğer taraftan 0,004 mol (0,3036 gram) katı NaNO₂ bir behere alındı, 1 mL suda çözüldü ve tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu. Hazırlanan anilin çözeltisine NaNO₂ çözeltisi tuz-buz banyosunda karıştırılarak 30 dakika içinde ilave edildi ve 2 saat daha karıştırıldı.

Bu şekilde 4-süstitüe anilinin diazonyum tuzu çözeltisi hazırlanmış oldu.

4.1.3. 4-fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-1)

0,004 mol (0,372 gram) anilinden kısım 4.1.2.'de belirtildiği şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Diğer taraftan 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un kısım 4.1.1'de belirtildiği gibi kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi manyetik karıştırıcıda tuz-buz banyosunda kenetlenme bileşeni çözeltisine damla damla ilave edildi. Renklenen çözelti 0 °C'de 2 saat karıştırıldı, sonra seyreltik

KOH çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlandı. Ham katı ürün süzüldü, kurutuldu ve asetik asit-su karışımında kristallendirildi. E.n:185-186 °C, verim %77 (0,86 gram).

4.1.4. 4-(4-metilfenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-2)

0,004 mol (0,428 gram) 4-metilanilinden kısım 4.1.2.'de belirtildiği şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Diğer taraftan 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un kısım 4.1.1'de belirtildiği gibi kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi manyetik karıştırıcıda tuz-buz banyosunda kenetlenme bileşeni çözeltisine damla damla ilave edildi. Renklenen çözelti 0 °C'de 2 saat karıştırıldı, sonra seyreltik KOH çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlandı. Ham katı ürün süzüldü, kurutuldu ve asetik asit-su karışımında kristallendirildi. E.n: 189-190 °C, verim % 78 (0,94 gram).

4.1.5. 4-(4-klorofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-3)

0,004 mol (0,510 gram) 4-kloroanilinden kısım 4.1.2.'de belirtildiği şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Diğer taraftan 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un kısım 4.1.1'de belirtildiği gibi kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi manyetik karıştırıcıda tuz-buz banyosunda kenetlenme bileşeni çözeltisine damla damla ilave edildi. Renklenen çözelti 0 °C'de 2 saat karıştırıldı, sonra seyreltik KOH çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlandı. Ham katı ürün süzüldü, kurutuldu ve asetik asit-su karışımında kristallendirildi. E.n: 193-194 °C, verim % 85 (1,066 gram).

4.1.6. 4-(4-nitrofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-4)

0,004 mol (0,552 gram) 4-nitroanilinden kısım 4.1.2.'de belirtildiği şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Diğer taraftan 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un kısım 4.1.1'de belirtildiği gibi kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi manyetik karıştırıcıda tuz-buz banyosunda

kenetlenme bileşeni çözeltisine damla damla ilave edildi. Renklenen çözelti 0 °C'de 2 saat karıştırıldı, sonra seyreltik KOH çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlandı. Ham katı ürün süzüldü, kurutuldu ve kloroformdan kristallendirildi. E.n:243-244 °C, verim % 90 (1,166 gram).

4.1.7. 4-(4-karboksifenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (I-5)

0,004 mol (0,548 gram) 4-aminobenzoikasitten kısım 4.1.2.'de belirtildiği şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Diğer taraftan 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un kısım 4.1.1'de belirtildiği gibi kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi manyetik karıştırıcıda tuz-buz banyosunda kenetlenme bileşeni çözeltisinedamla damla ilave edildi. Renklenen çözelti 0 °C'de 2 saat karıştırıldı, sonra seyreltik KOH çözeltisi ilave edilerek çökmesi sağlandı. Ham katı ürün süzüldü, kurutuldu ve kloroformdan kristallendirildi. E.n:301-302 °C, verim % 79 (1,020 gram).

4.2. Azo Bileşiklerinin Asetillenmesi

0,002 mol azo bileşiği 5 mL asetik anhidrit içinde 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra 200 ml soğuk suya boşaltılarak kaynatıldı. Çöken ham katı toluenden kristallendirildi.

4.2.1. 4-fenilazo-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-1)

0,002 mol (0,558 gram) 4-fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon, kısım 4.2.'de belirtildiği gibi asetillendi. Turuncu renkli ham katı toluenden kristallendirildi. E.n 247-248 °C, verim %76 (0,49 gram).

4.2.2. 4-(4-metilfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-2)

0,002 mol (0,586 gram) 4-(4-metilfenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon, kısım 4.2.'de belirtildiği gibi asetillendi. Turuncu renkli ham katı toluenden kristallendirildi. E.n:264-265 °C, verim %74 (0,49 gram).

4.2.3. 4-(4-klorofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-3)

0,002 mol (0,00627 gram) 4-(4-klorofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon, kısım 4.2.'de belirtildiği gibi asetillendi. Turuncu renkli ham katı toluenden kristallendirildi. E.n:271-272 °C, verim %71 (0,50 gram).

4.2.4. 4-(4-nitrofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-4)

0,002 mol (0,648 gram) 4-(4-nitrofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon, kısım 4.2.'de belirtildiği gibi asetillendi. Kırmızı renkli ham katı toluenden kristallendirildi. E.n:297-298 °C, verim %82 (0,80 gram).

4.2.5. 4-(4-karboksifenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un sentezi (II-5)

0,002 mol (0,646 gram) 4-(4-karboksifenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon, kısım 4.2.'de belirtildiği gibi asetillendi. Kırmızı renkli ham katı toluenden kristallendirildi. E.n: 288-289 °C, verim %81(0,59 gram).

4.3. Boyama Çalışmaları

Boyama çözeltisinin hazırlanışı:

Materyal	: 2,5 gram
Boyarmadde	: % 5
Banyo oranı	: 1/ 100
Taşıyıcı	: 4 gram / litre
Dağıtıcı	: 2 gram / litre
Üre	: 2 gram / litre

4.3.1. 4-fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon (I-1) ile poliesterin boyanması

250 mL suya 1 gram taşıyıcı, 0,5 gram dağıtıcı ve 0,5 gram üre karıştırılarak 40 °C'ye kadar ısıtıldı. 0,13 gram boyarmadde ilave edilip 5-10 dak. daha karıştırılarak ısıtıldı. 16cm x 10cm ebatındaki (2,5 gram) materyal çözeltiye verilip 85 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 15 dak. bekledikten sonra 1 saat daha kaynatıldı.

Banyodan çıkarılan materyal sıcak su ile çalkalanıp 250 mL su ve az miktar sabun içeren çözeltide 30 dak. kaynatıldı. Sonra soğuk su ile birkaç kez durulandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Diğer boyarmaddeler ile boyama işlemi de bu şekilde yapıldı.

4.4. Renk Haslığı Testlerinin Yapılışı

4.4.1. Işık haslığı testi

Boyanmış materyal karton plaka üzerinde, ksenon lambası ışığında 24 saat bekletildikten sonra ilk numune ile karşılaştırılarak Mavi Skalaya göre gözle değerlendirildi.

4.4.2. Yıkama haslığı testi

4cm x 10cm ebatındaki boyanmış materyal farklı elyaf türlerinden oluşan refakat bezine dikilerek hareketli silindirler içinde, yıkama bilyeleri ile 30 dak. 40 °C’de yıkandıktan sonra soğuk su ile durulandı. Kurutulan refakat bezindeki renklenme Gri Skalaya göre gözle değerlendirildi.

4.4.3. Sürtünme haslığı testi

Kuru sürtünme haslığı

4cm x 20cm ebatındaki boyanmış materyale 10 kilogramlık basınç altındaki kuru, renksiz pamuk kumaş ile 9000 tur sürtme uygulandı. Uygulama sonucunda renksiz refakat kumaş üzerindeki renklenme miktarı Gri Skalaya göre gözle değerlendirildi.

Yaş Sürtünme Haslığı

4cm x 20cm ebatındaki boyanmış materyale 10 kilogramlık basınç altındaki ıslak, renksiz pamuk kumaş ile 9000 tur sürtme uygulandı. Uygulama sonucunda renksiz refakat kumaş üzerindeki renklenme miktarı Gri Skalaya göre gözle değerlendirildi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama, kenetleme ve asetilleme tepkimeleri ile elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, derişim, sıcaklık, asit, baz ve sübstitüent etkisi incelenmiştir. Ayrıca boyarmaddelerin boyama özellikleri karşılaştırılmıştır.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

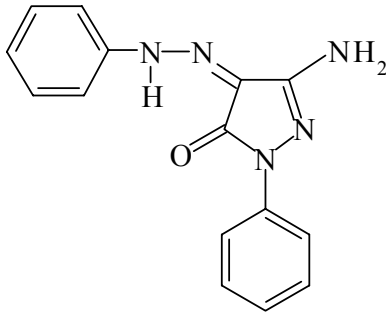
Bu kısımda bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir.

5.1.1. 4-fenilazo-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-1)

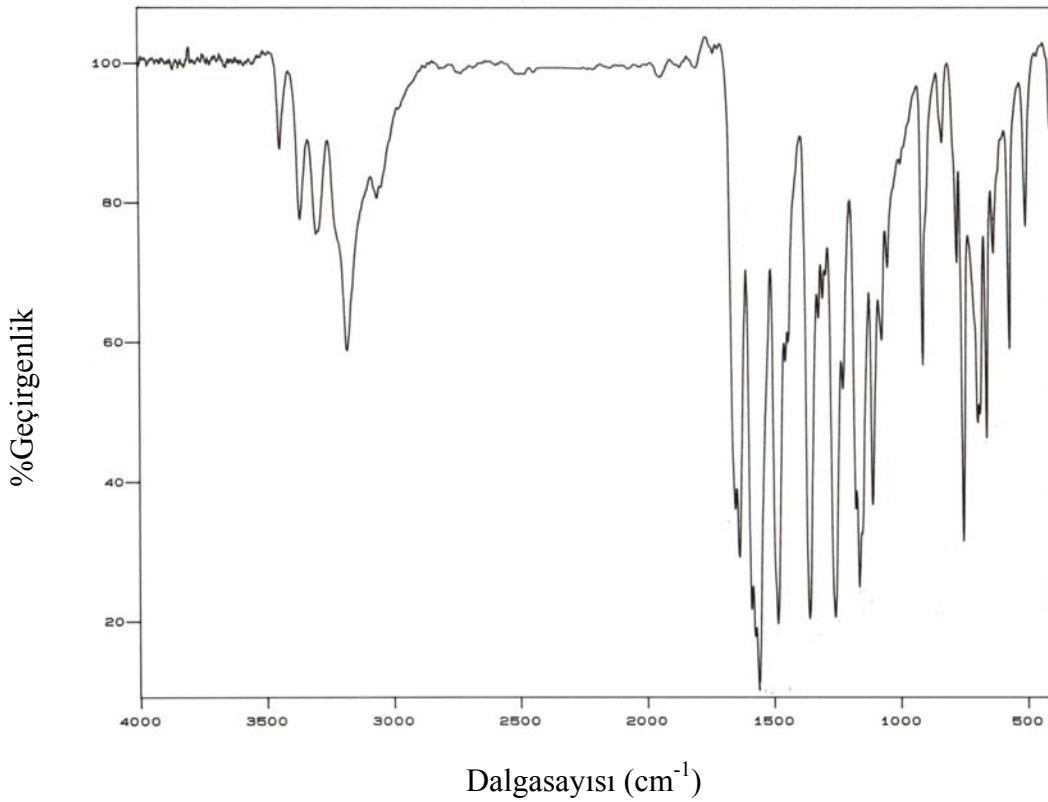
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.1) 3442 cm^{-1} 'deki band hidrazo tautomerin N-H gerilme titreşiminden, 3371 cm^{-1} ve 3294 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 1664 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1561 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1497 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.2) $\delta=6,30\text{ ppm}$ 'de NH_2 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,05\text{ ppm}$, $\delta=7,30\text{ ppm}$, $\delta=7,60\text{ ppm}$ ve $\delta=7,90\text{ ppm}$ 'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=12,90\text{ ppm}$ 'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 2:10:1 olarak ölçülmüştür.

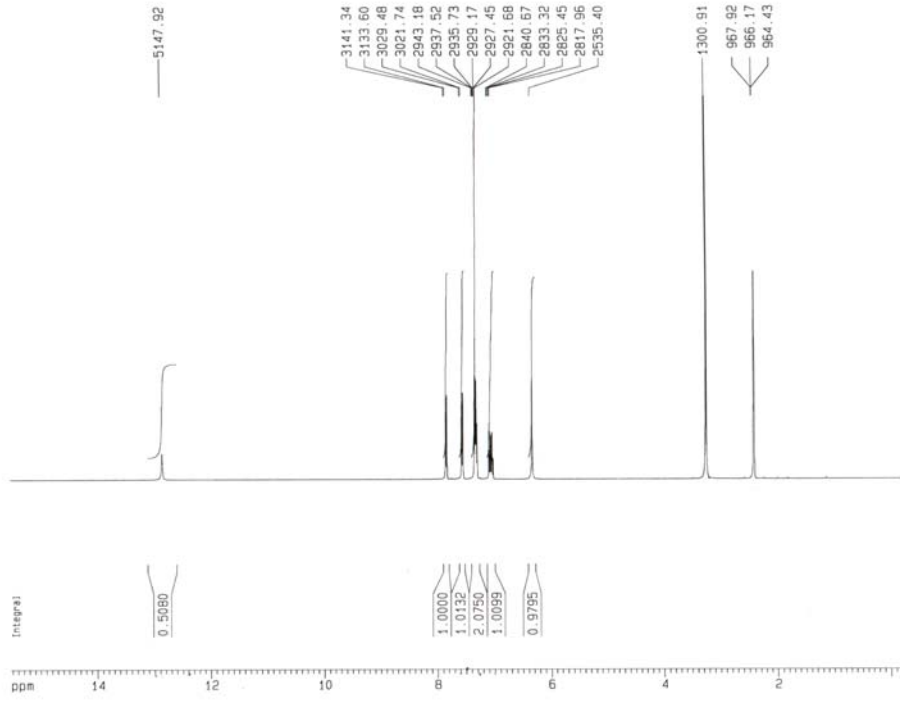
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.3) $\delta=116,50$ ppm, $\delta=118,00$ ppm, $\delta=129,80$ ppm ve $\delta=130,50$ ppm'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=124,00$ ppm, $\delta=124,70$ ppm, $\delta=125,60$ ppm, $\delta=139,50$ ppm, $\delta=143,00$ ppm ve $\delta=151,50$ ppm'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=156,00$ ppm'de C=O grubunun karbon atomuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



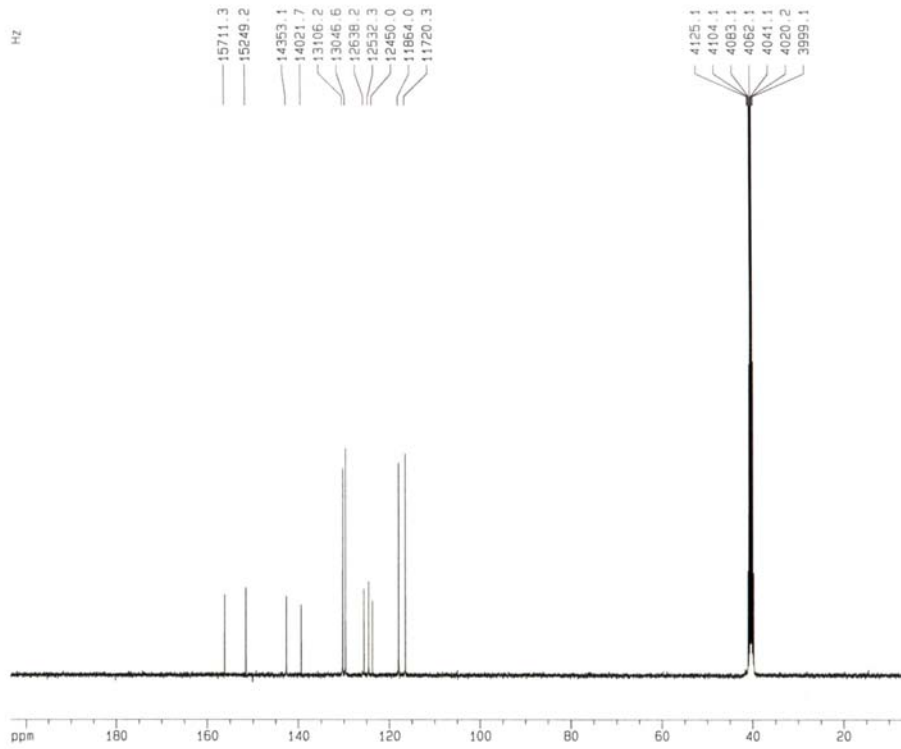
Bileşik I-1



Şekil 5.1. Bileşik I-1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. Bileşik I-1'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)



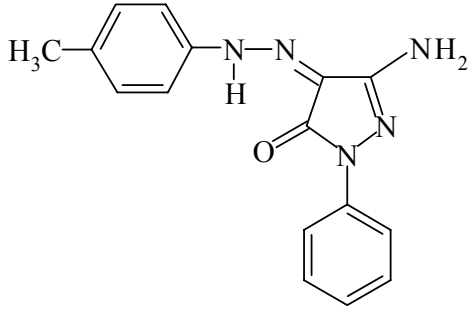
Şekil 5.3. Bileşik I-1'in DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu (ppm)

5.1.2. 4-(4-metilfenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-2)

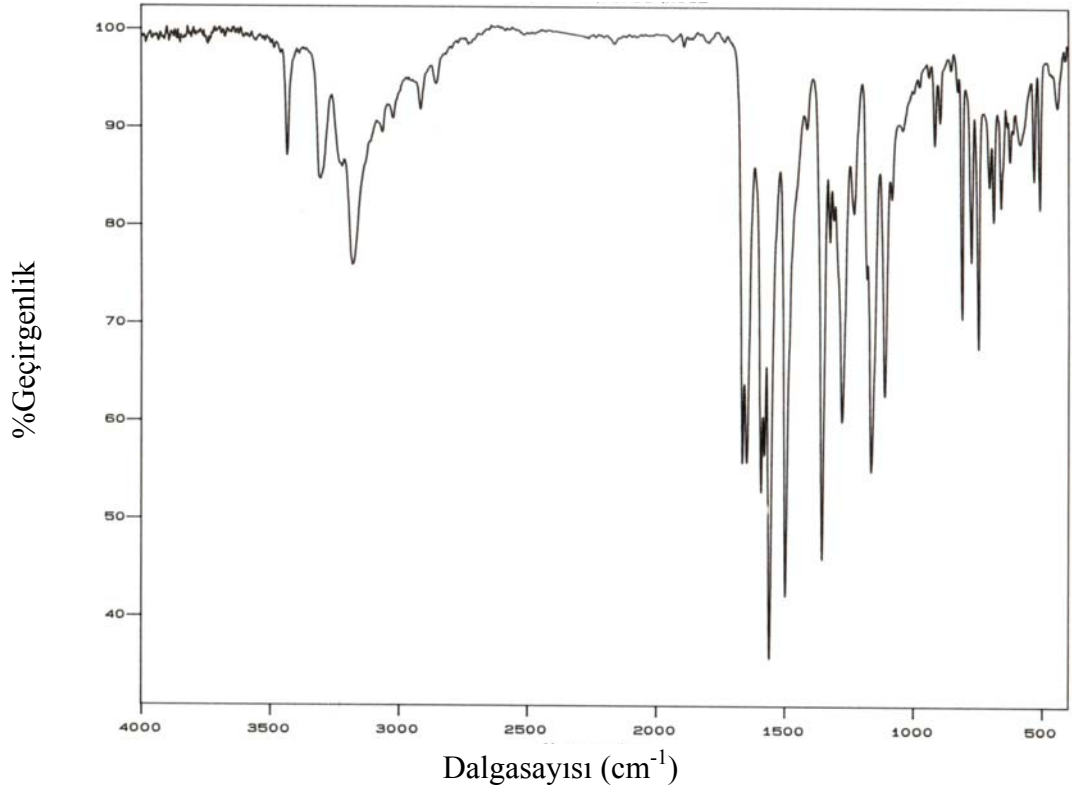
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.4) 3442 cm^{-1} 'deki band hidrazo tautomerin N-H gerilme titreşiminden, 3307 cm^{-1} ve 3241 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2935 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1599 cm^{-1} ve 1567 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1503 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.5) $\delta=2,20\text{ ppm}$ 'de CH_3 grubuna ait tekli pik, $\delta=6,30\text{ ppm}$ 'de NH_2 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,00\text{ ppm}$, $\delta=7,10\text{ ppm}$, $\delta=7,30\text{ ppm}$, $\delta=7,50\text{ ppm}$ ve $\delta=7,90\text{ ppm}$ 'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=12,90\text{ ppm}$ 'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 3:2:9:1 olarak ölçülmüştür.

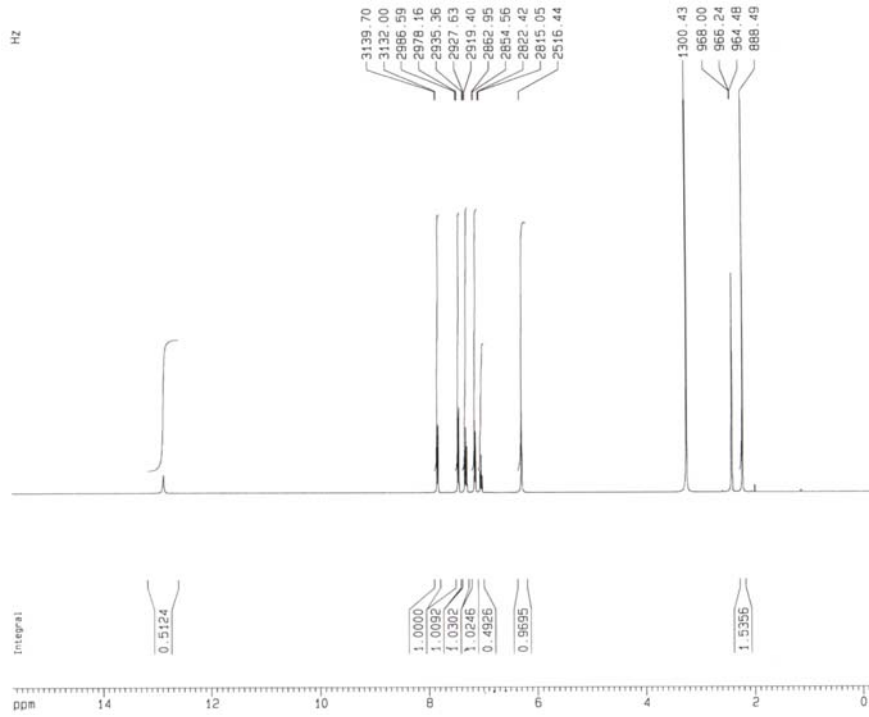
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.6) $\delta=22\text{ ppm}$ 'de metil grubuna ait pik, $\delta=116,50\text{ ppm}$, $\delta=118,00\text{ ppm}$, $\delta=129,80\text{ ppm}$ ve $\delta=131,00\text{ ppm}$ 'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=123,00\text{ ppm}$, $\delta=124,70\text{ ppm}$, $\delta=135,10\text{ ppm}$, $\delta=139,50\text{ ppm}$, $\delta=140,50\text{ ppm}$ ve $\delta=151,80\text{ ppm}$ 'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=156,50\text{ ppm}$ 'de C=O grubunun karbon atomuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



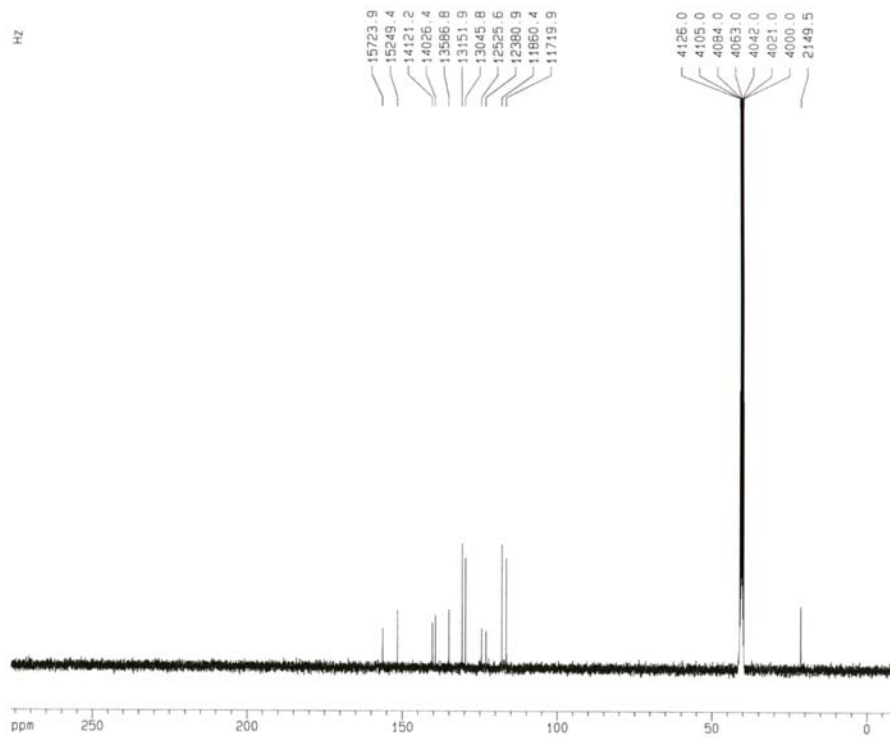
Bileşik I-2



Şekil 5.4. Bileşik I-2'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.5. Bileşik I-2'nin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



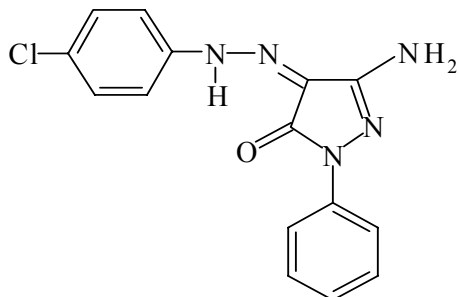
Şekil 5.6. Bileşik I-2'nin DMSO içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu (ppm)

5.1.3. 4-(4-klorofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-3)

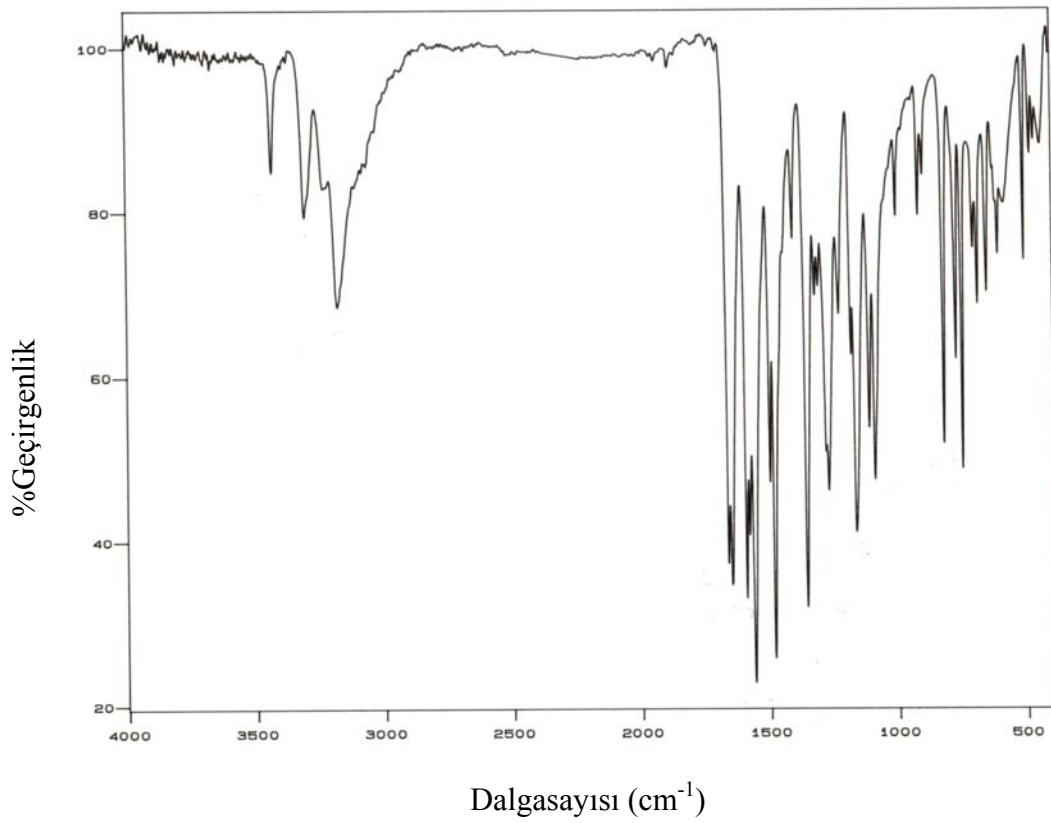
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.7) 3442 cm^{-1} 'deki band hidrazo tautomerin N-H gerilme titreşiminden, 3314 cm^{-1} ve 3249 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3052 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 1664 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1599 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1573 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.8) $\delta=6,30\text{ ppm}$ 'de NH_2 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,00\text{ ppm}$, $\delta=7,10\text{ ppm}$, $\delta=7,30\text{ ppm}$, $\delta=7,50\text{ ppm}$ ve $\delta=7,90\text{ ppm}$ 'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=12,80\text{ ppm}$ 'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 2:9:1 olarak ölçülmüştür.

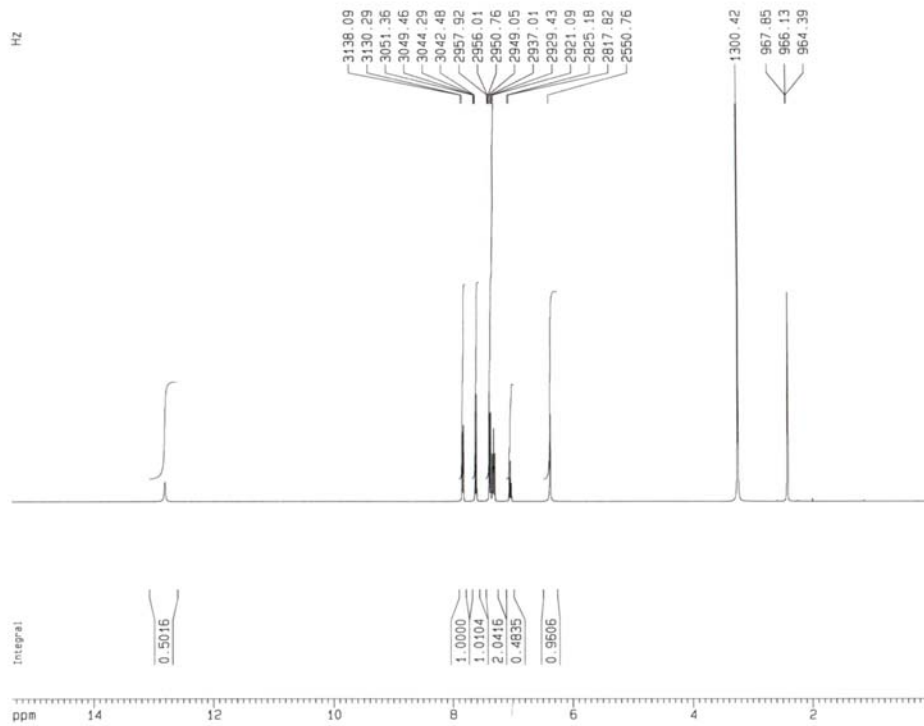
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.9) $\delta=117,90\text{ ppm}$, $\delta=118,20\text{ ppm}$, $\delta=129,70\text{ ppm}$ ve $\delta=130,20\text{ ppm}$ 'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=124,30\text{ ppm}$, $\delta=124,60\text{ ppm}$, $\delta=129,30\text{ ppm}$, $\delta=139,40\text{ ppm}$, $\delta=142,00\text{ ppm}$ ve $\delta=151,50\text{ ppm}$ 'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=156,00\text{ ppm}$ 'de C=O grubunun karbon atomuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



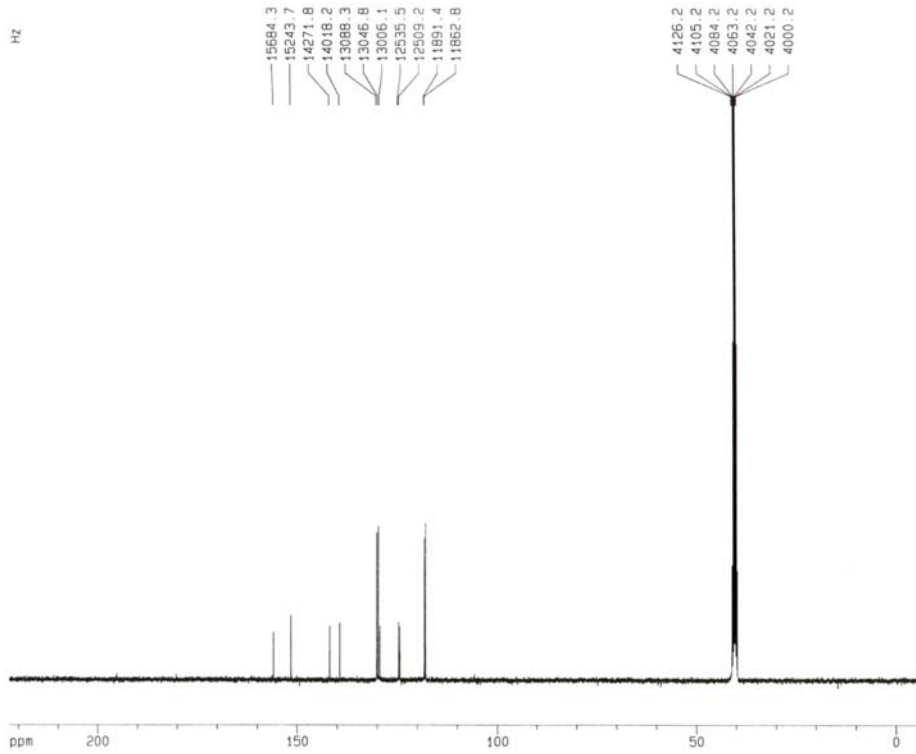
Bileşik I-3



Şekil 5.7. Bileşik I-3'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. Bileşik I-3'ün DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



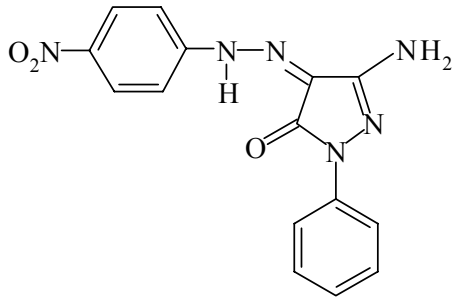
Şekil 5.9. Bileşik I-3'ün DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu (ppm)

5.1.4. 4-(4-nitrofenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-4)

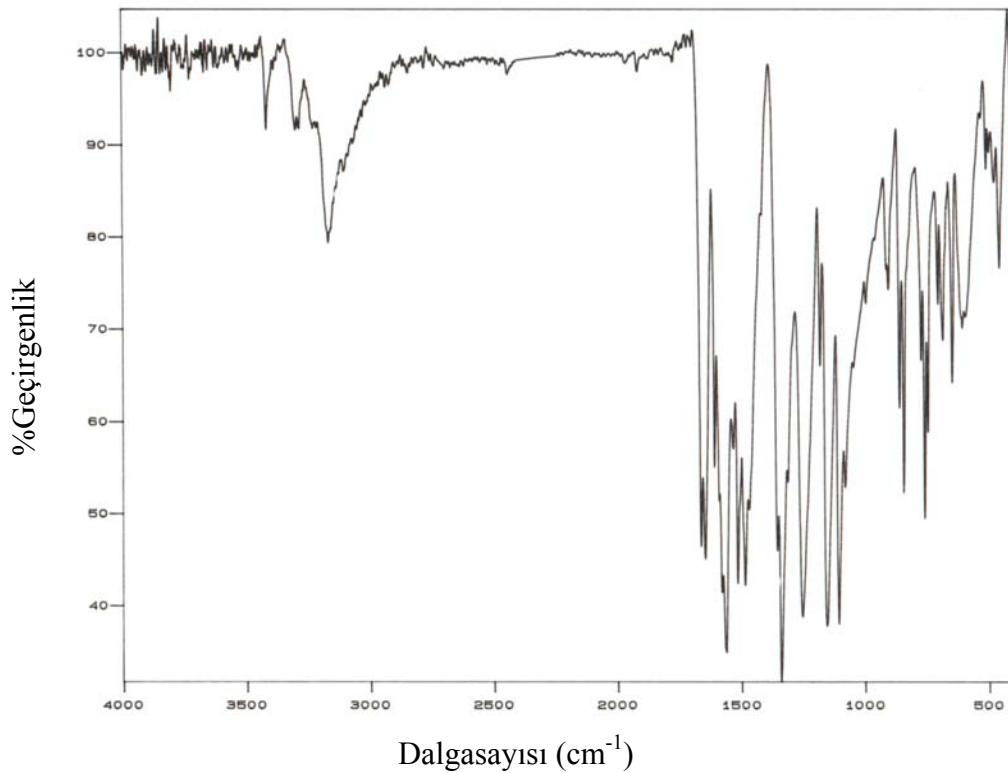
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.10) 3442 cm^{-1} 'deki band hidrazo tautomerin N-H gerilme titreşiminden, 3307 cm^{-1} ve 3241 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1599 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1567 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.11) $\delta=6,50$ ppm'de NH_2 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,00$ ppm, $\delta=7,30$ ppm, $\delta=7,80$ ppm, $\delta=8,20$ ppm'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=12,90$ ppm'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 2:9:1 olarak ölçülmüştür.

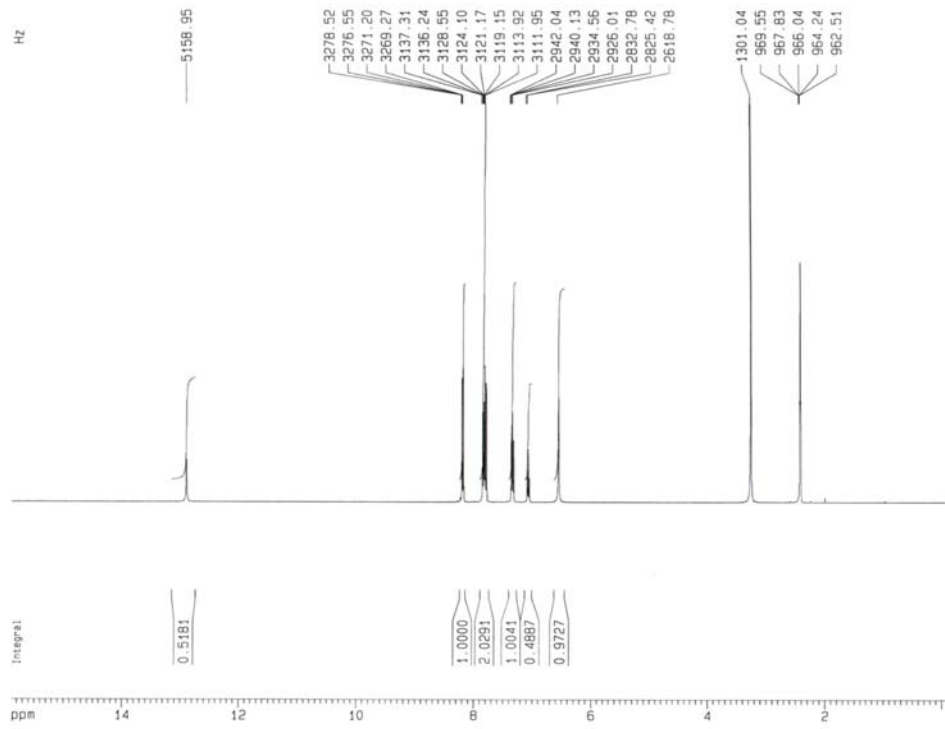
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.12) $\delta=116,50$ ppm, $\delta=118,00$ ppm, $\delta=126,00$ ppm ve $\delta=130,00$ ppm'de fenil halkarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=125,00$ ppm, $\delta=127,50$ ppm, $\delta=139,00$ ppm, $\delta=144,00$ ppm, $\delta=148,00$ ppm ve $\delta=151,50$ ppm'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=155,50$ ppm'de $\text{C}=\text{O}$ grubunun karbon atomuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



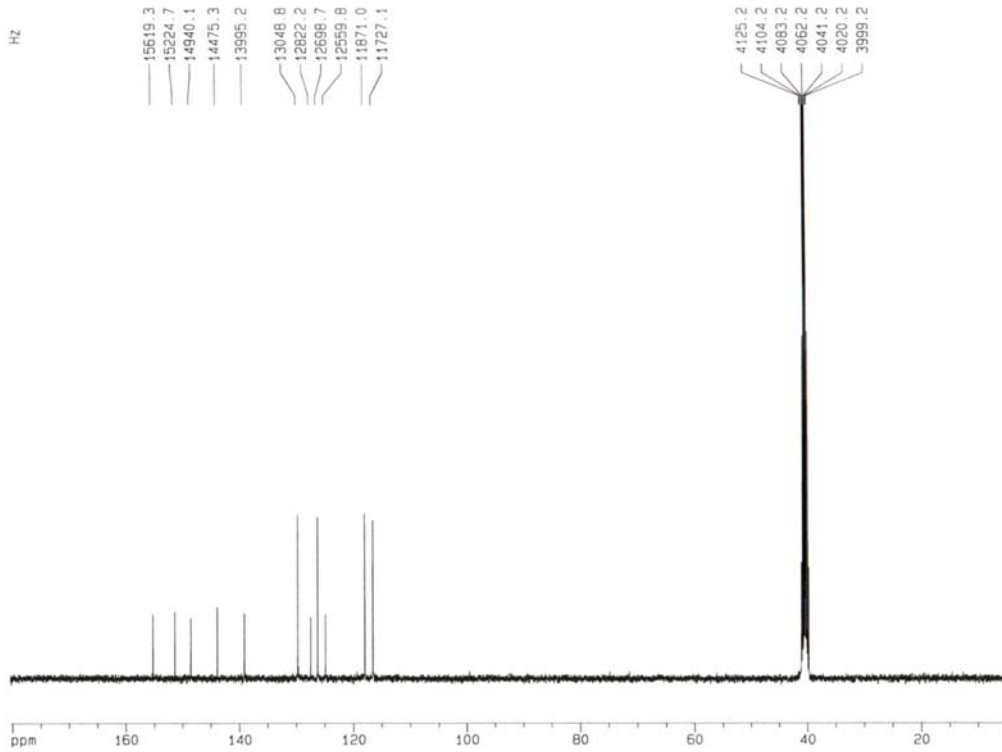
Bileşik I-4



Şekil 5.10. Bileşik I-4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.11. Bileşik I-4'ün DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



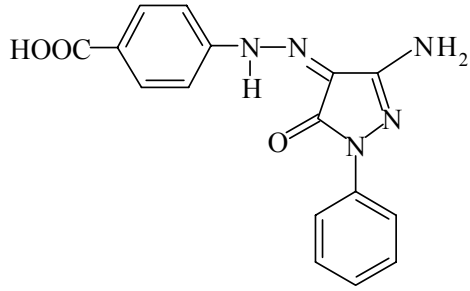
Şekil 5.12. Bileşik I-4'ün DMSO içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu (ppm)

5.1.5. 4-(4-karboksifenilazo)-3-amino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (I-5)

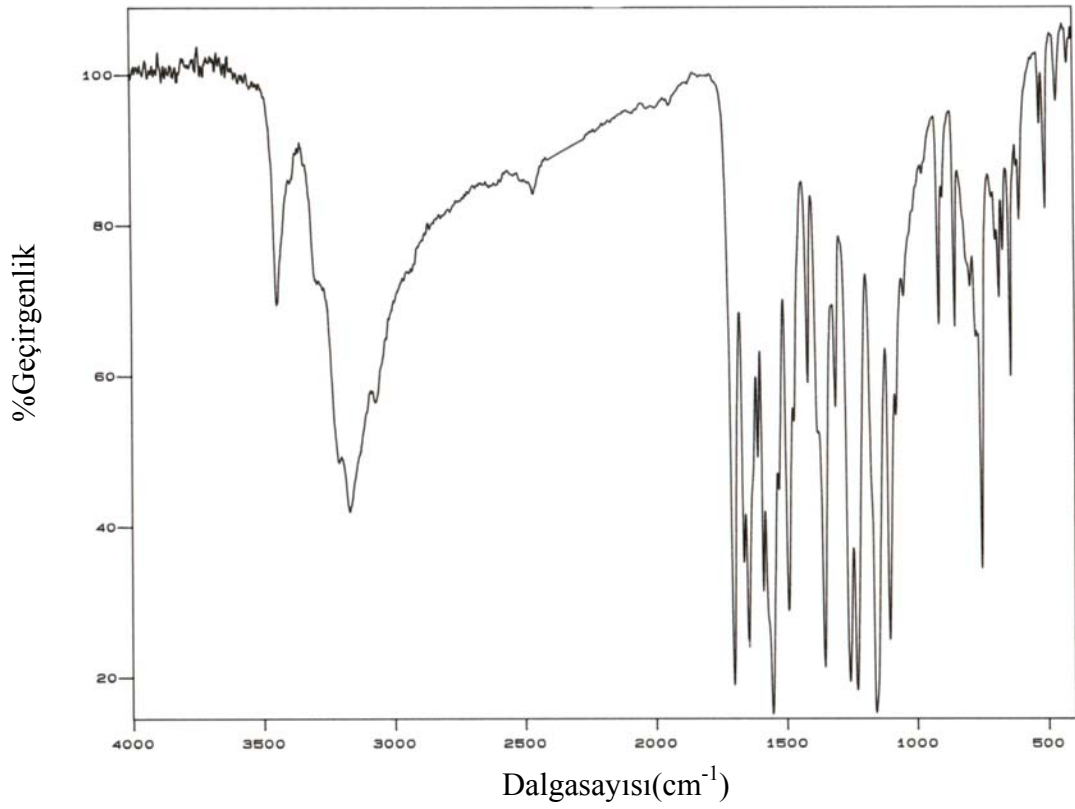
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.13) 3442 cm^{-1} 'deki band hidrazo tautomerin N-H gerilme titreşiminden, 3290 cm^{-1} 'deki band NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 3300 cm^{-1} - 2500 cm^{-1} aralığındaki geniş band COOH grubunun O-H gerilme titreşiminden, 1700 cm^{-1} 'deki band COOH grubunun C=O gerilme titreşiminden, 1645 cm^{-1} 'deki band keto formunun C=O gerilme titreşiminden, 1561 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1497 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.14) $\delta=6,45\text{ ppm}$ 'de NH_2 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,00\text{ ppm}$, $\delta=7,30\text{ ppm}$, $\delta=7,70\text{ ppm}$ ve $\delta=7,90\text{ ppm}$ 'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=12,70\text{ ppm}$ 'de O-H grubuna ait geniş pik, $\delta=12,90\text{ ppm}$ 'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 2:9:1 olarak ölçülmüştür.

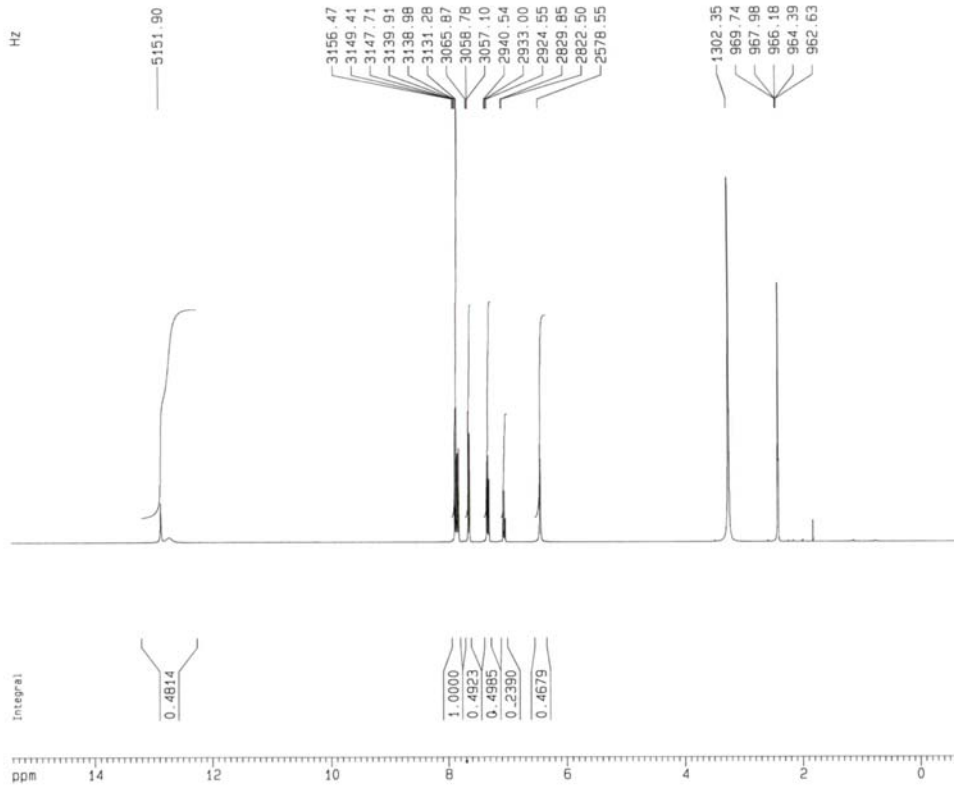
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.15) $\delta=116,00\text{ ppm}$, $\delta=118,00\text{ ppm}$, $\delta=130,00\text{ ppm}$ ve $\delta=132,00\text{ ppm}$ 'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=124,50\text{ ppm}$, $\delta=125,50\text{ ppm}$, $\delta=126,50\text{ ppm}$, $\delta=139,00\text{ ppm}$, $\delta=146,00\text{ ppm}$ ve $\delta=151,50\text{ ppm}$ 'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=155,50\text{ ppm}$ 'de C=O grubunun karbonuna ait pik, $\delta=168,00\text{ ppm}$ 'de COOH grubunun karbonuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



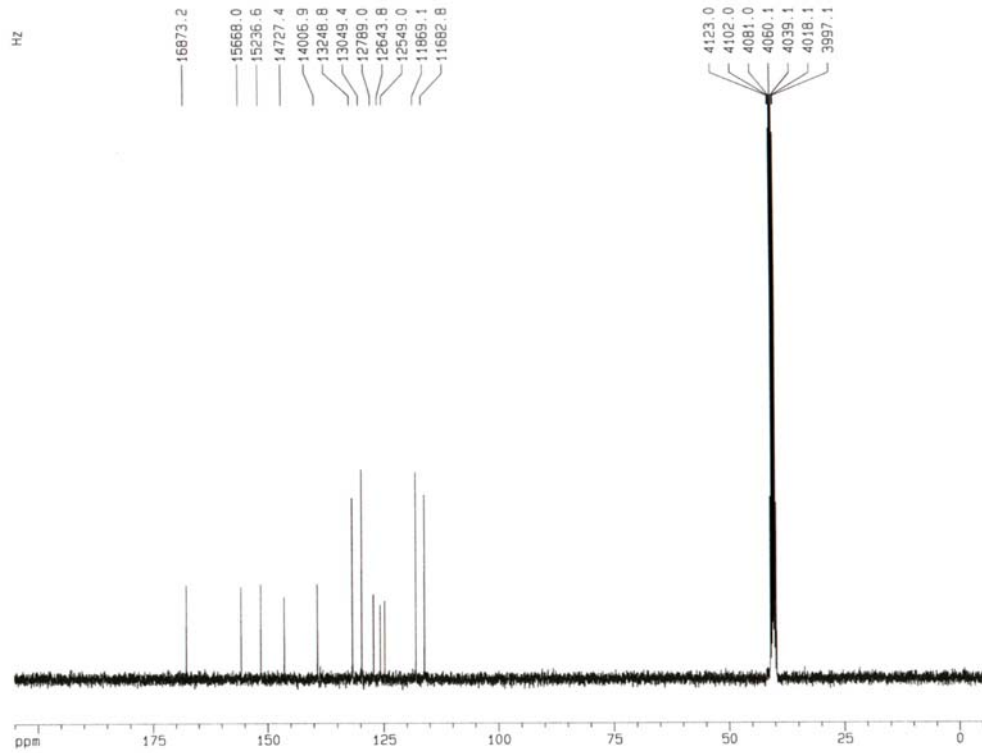
Bileşik I-5



Şekil 5.13. Bileşik I-5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. Bileşik I-5'in DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)

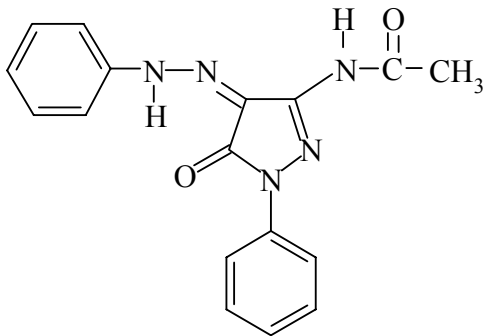


Şekil 5.15. Bileşik I-5'in DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu (ppm)

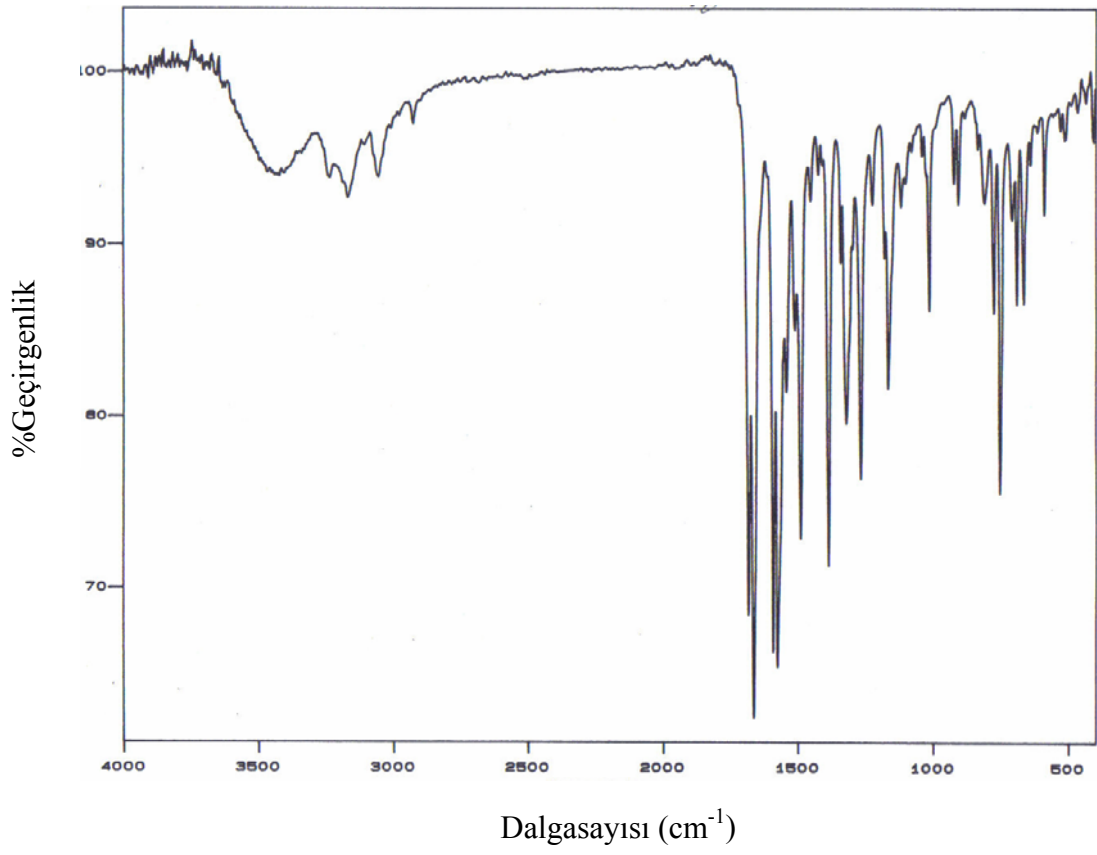
5.1.6. 4-fenilazo-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-1)

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.16) 3281 cm^{-1} 'deki band NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2838 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1674 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1655 cm^{-1} 'deki band amit grubunun N-H gerilme titreşiminden, 1592 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1571 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

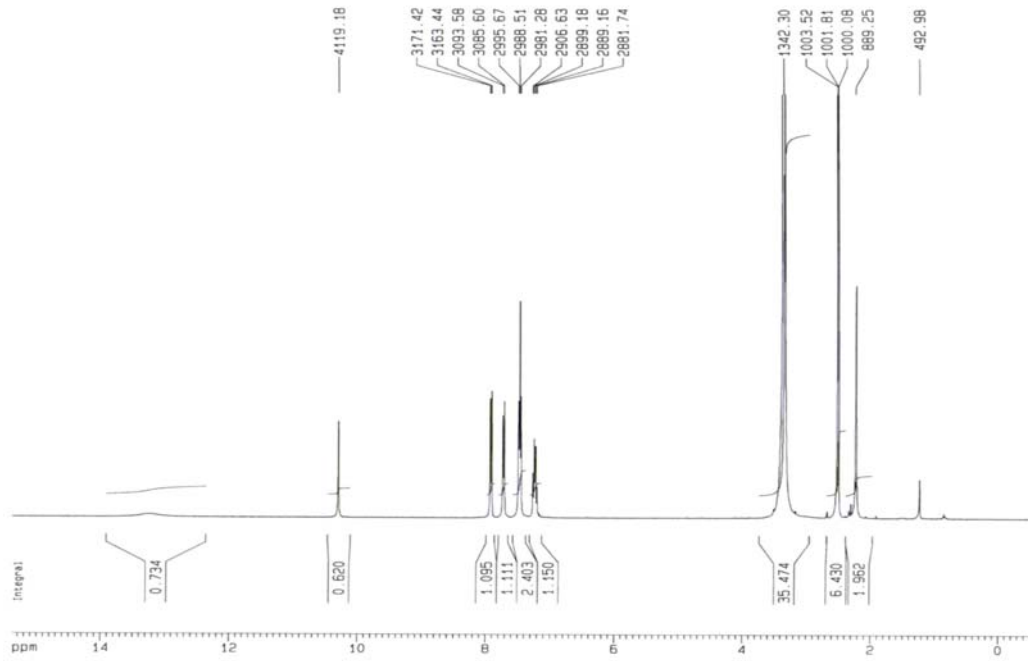
Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.17) $\delta=2,20$ ppm'de CH_3 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,20$ ppm, $\delta=7,50$ ppm, $\delta=7,80$ ppm ve $\delta=7,95$ ppm'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=10,30$ ppm'de NH grubuna ait tekli pik, $\delta=13,20$ ppm'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 3:10:1:1 olarak ölçülmüştür. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik II-1



Şekil 5.16. Bileşik II-1'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

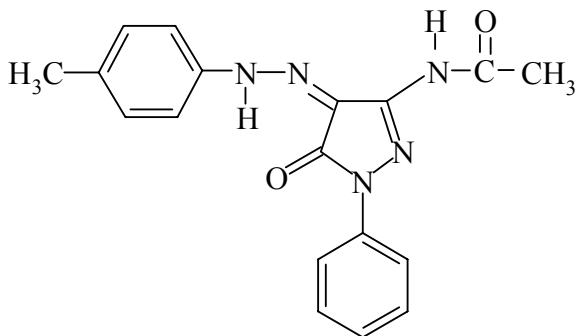


Şekil 5.17. Bileşik II-1'in DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

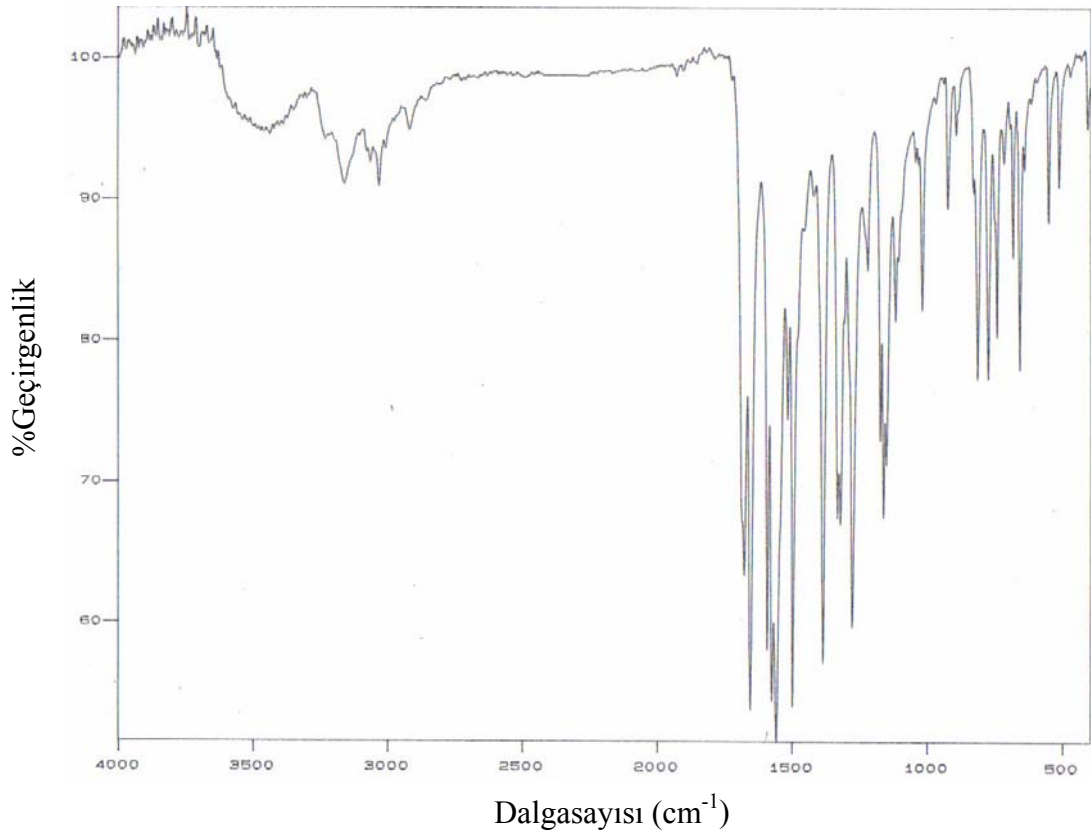
5.1.7. 4-(4-metilfenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-2)

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.18) 3191 cm^{-1} 'deki band NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2935 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1657 cm^{-1} 'deki band amit grubunun N-H gerilme titreşiminden, 1599 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1567 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

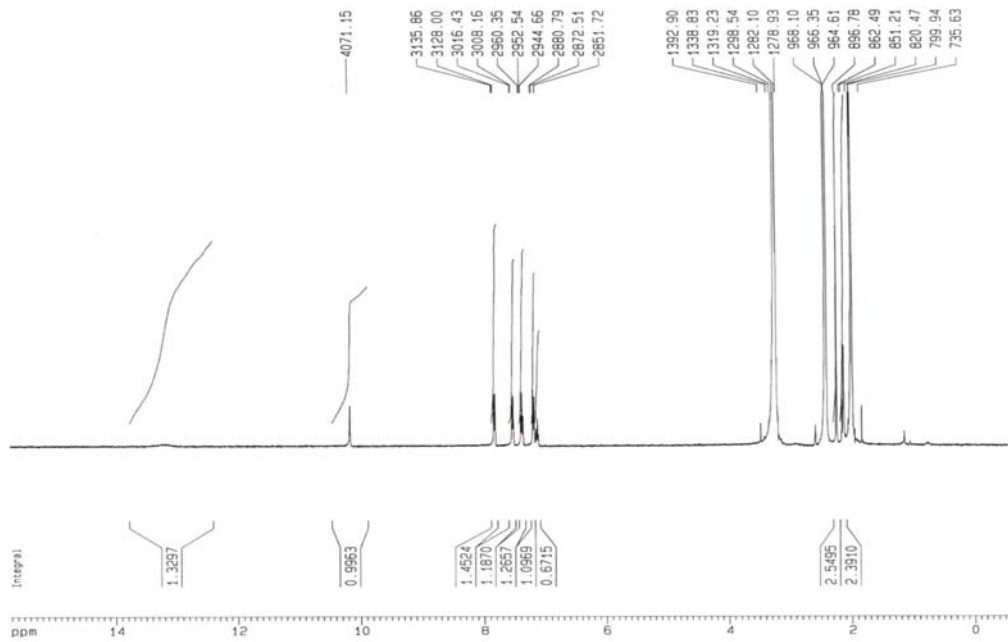
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.19) $\delta=2,10\text{ ppm}$ ve $\delta=2,30\text{ ppm}$ 'de CH_3 gruplarına ait tekli pikler, $\delta=7,10\text{ ppm}$, $\delta=7,30\text{ ppm}$, $\delta=7,50\text{ ppm}$ ve $\delta=7,90\text{ ppm}$ 'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=10,20\text{ ppm}$ 'de NH grubuna ait tekli pik, $\delta=13,20\text{ ppm}$ 'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 6:9:1:1 olarak ölçülmüştür. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik II-2



Şekil 5.18. Bileşik II-2'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



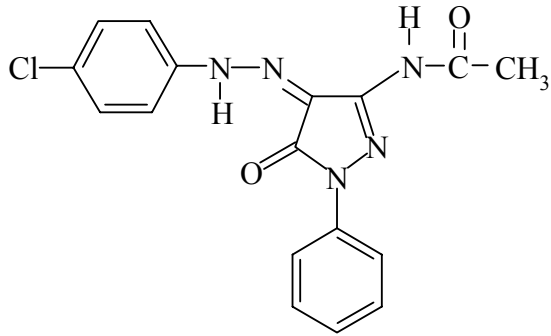
Şekil 5.19. Bileşik II-2'nin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

5.1.8. 4-(4-klorofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-3)

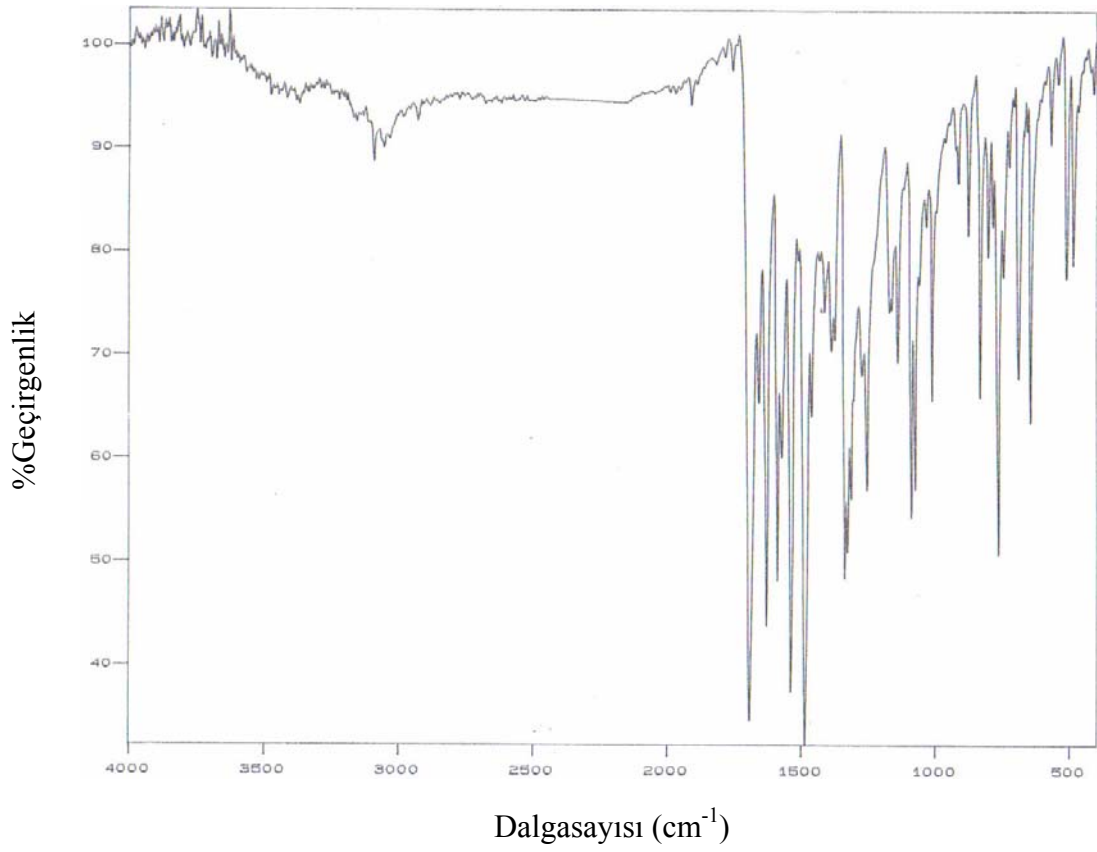
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.20) 3211 cm^{-1} 'deki band NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2838 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1680 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1657 cm^{-1} 'deki band amit grubunun N-H gerilme titreşiminden, 1599 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1573 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.21) $\delta=2,40$ ppm'de CH_3 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,20$ ppm, $\delta=7,40$ ppm, $\delta=7,70$ ppm ve $\delta=8,20$ ppm'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=10,35$ ppm'de NH grubuna ait tekli pik, $\delta=13,25$ ppm'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 3:9:1:1 olarak ölçülmüştür.

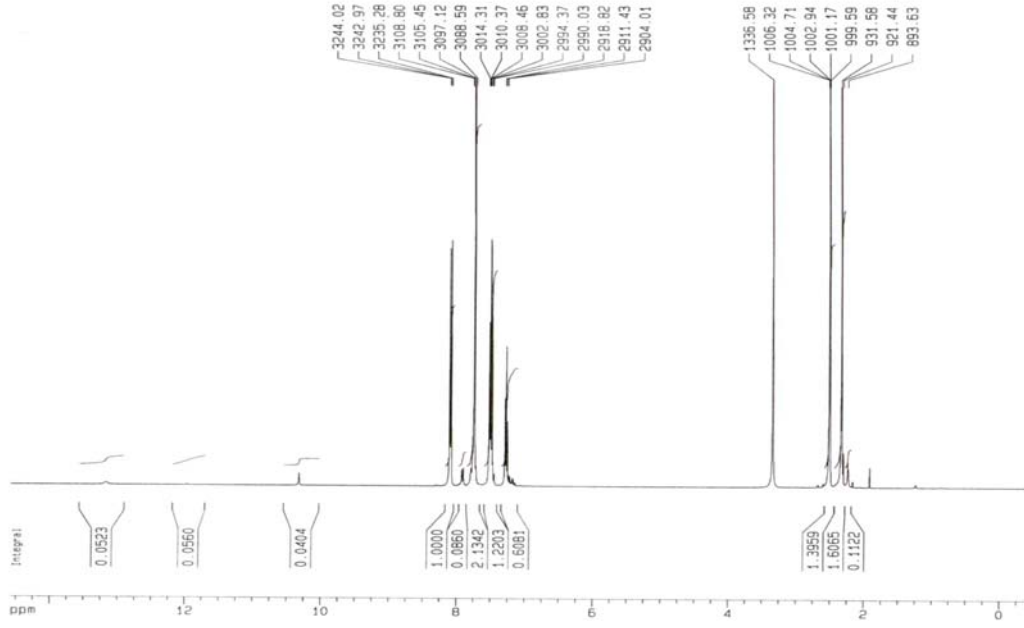
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.22) $\delta=25,00$ ppm'de CH_3 grubuna ait pik, $\delta=120,00$ ppm, $\delta=129,90$ ppm, $\delta=130,00$ ppm ve $\delta=131,00$ ppm'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=126,50$ ppm, $\delta=136,00$ ppm, $\delta=137,50$ ppm, $\delta=139,50$ ppm, $\delta=141,50$ ppm ve $\delta=143,00$ ppm'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=156,50$ ppm'de C=O grubunun karbonuna ait pik, $\delta=157,50$ ppm'de asetil grubunun C=O karbonuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



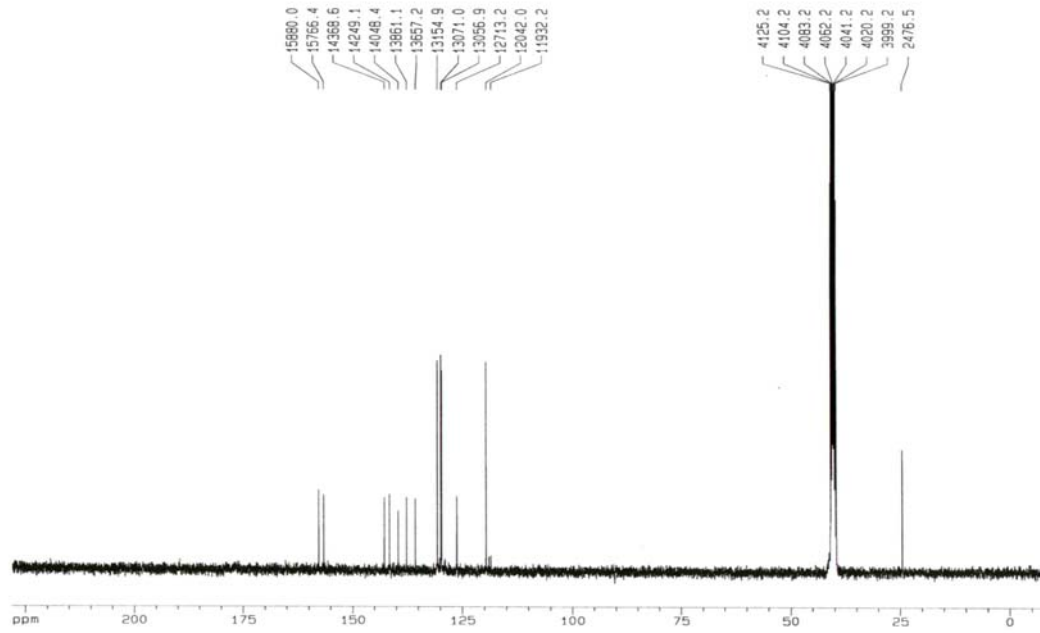
Bileşik II-3



Şekil 5.20. Bileşik II-3'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.21. Bileşik II-3'ün DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

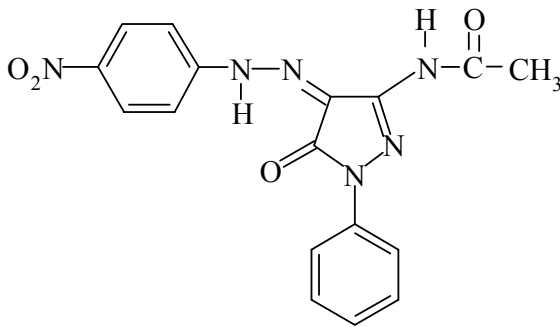


Şekil 5.22. Bileşik II-3'ün DMSO içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu (ppm)

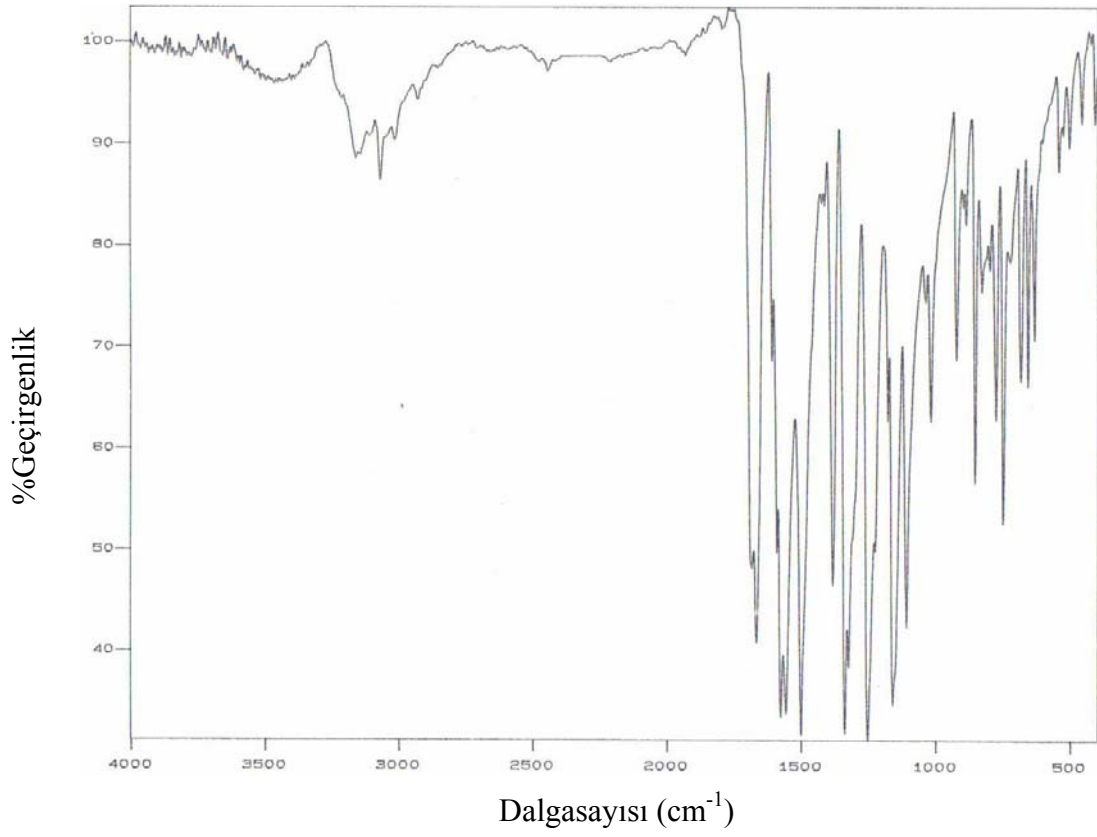
5.1.9. 4-(4-nitrofenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-4)

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.23) 3191 cm^{-1} 'deki band NH_2 grubunun N-H gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} ve 2957 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2838 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1620 cm^{-1} 'deki band amit grubunun N-H gerilme titreşiminden 1567 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1500 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

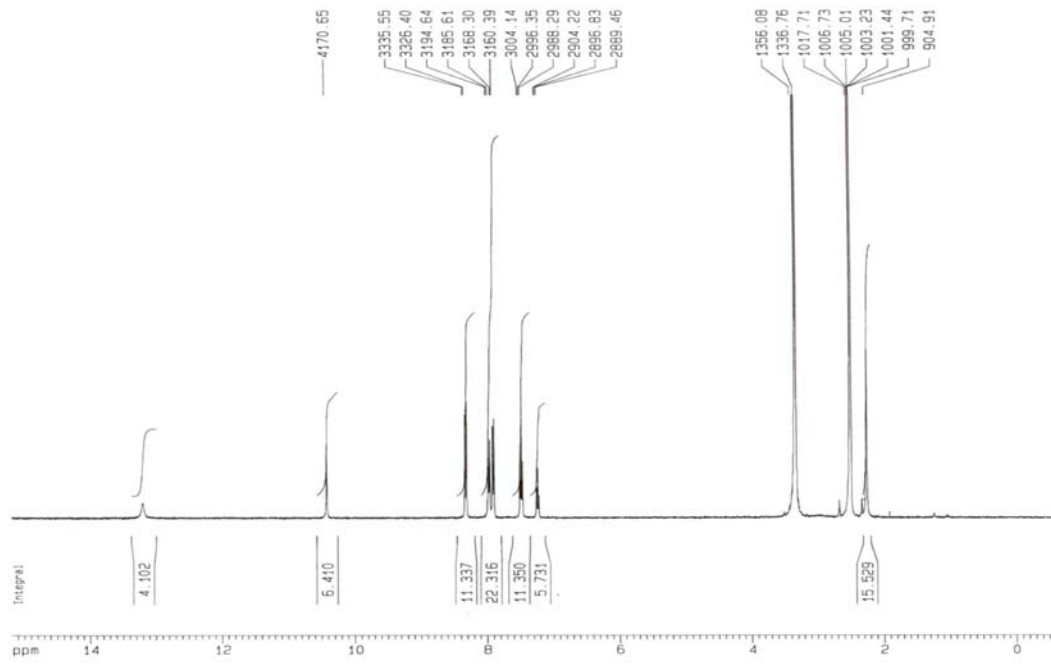
Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.24) $\delta=2,20$ ppm'de CH_3 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,20$ ppm, $\delta=7,40$ ppm, $\delta=7,90$ ppm ve $\delta=8,30$ ppm'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=10,50$ ppm'de NH grubuna ait tekli pik, $\delta=13,30$ ppm'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 3:9:1:1 olarak ölçülmüştür. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik II-4



Şekil 5.23. Bileşik II-4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



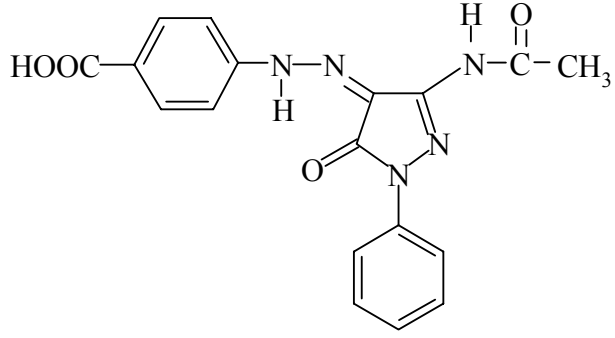
Şekil 5.24. Bileşik II-4'ün DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

5.1.10. 4-(4-karboksifenilazo)-3-asetilamino-1-fenil-5-pirazolon'un yapısı (II-5)

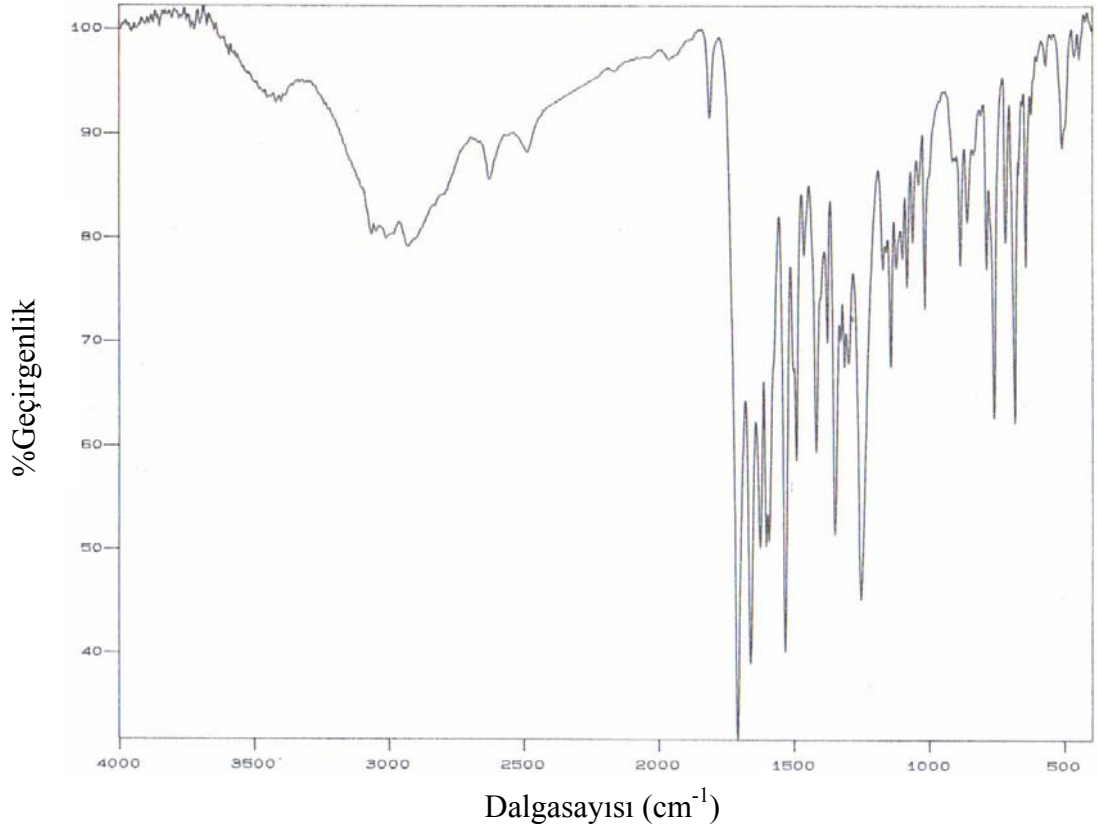
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.25) 3063 cm^{-1} ve 2957 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2838 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1700 cm^{-1} ve 1670 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşiminden, 1645 cm^{-1} 'deki band amit grubunun N-H gerilme titreşiminden, 1600 cm^{-1} 'deki band C=N gerilme titreşiminden, 1530 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.26) $\delta=2,30$ ppm'de CH_3 grubuna ait tekli pik, $\delta=7,20$ ppm, $\delta=7,50$ ppm ve $\delta=7,80$ ppm'de aromatik C-H gruplarına ait çoklu pikler, $\delta=10,40$ ppm'de NH grubuna ait tekli pik, $\delta=12,90$ ppm'de COOH grubuna ait tekli pik, $\delta=13,30$ ppm'de hidrazo tautomerin N-H grubuna ait tekli pik görülmektedir. İntegral oranları sırasıyla 3:9:1:1:1 olarak ölçülmüştür.

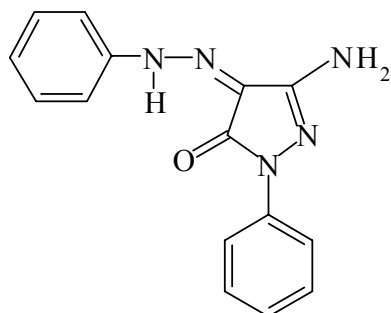
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.27) $\delta=25,00$ ppm'de CH_3 grubuna ait pik, $\delta=120,00$ ppm, $\delta=128,50$ ppm, $\delta=130,00$ ppm ve $\delta=132,00$ ppm'de fenil halkalarındaki özdeş karbonlara ait pikler, $\delta=126,50$ ppm, $\delta=133,50$ ppm, $\delta=138,00$ ppm, $\delta=139,50$ ppm, $\delta=143,50$ ppm ve $\delta=146,50$ ppm'de diğer karbonlara ait pikler, $\delta=157,00$ ppm'de C=O grubunun karbonuna ait pik, $\delta=158,00$ ppm'de asetil grubunun C=O karbonuna ait pik, $\delta=167,50$ ppm'de COOH grubunun karbonuna ait pik görülmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



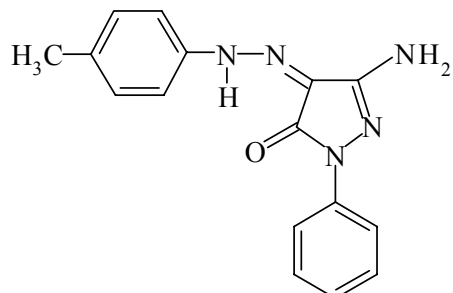
Bileşik II-5



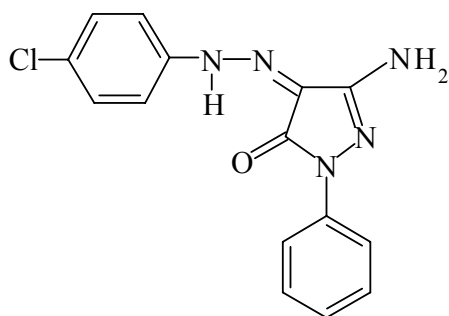
Şekil 5.25. Bileşik II-5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



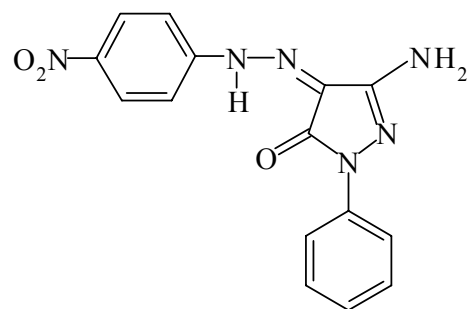
I-1



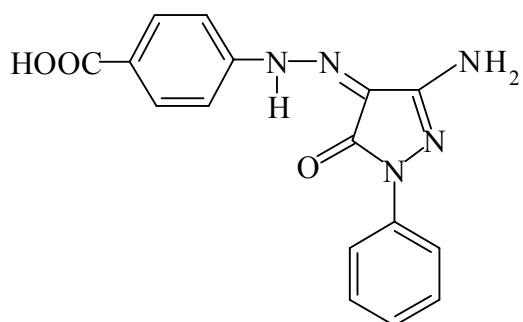
I-2



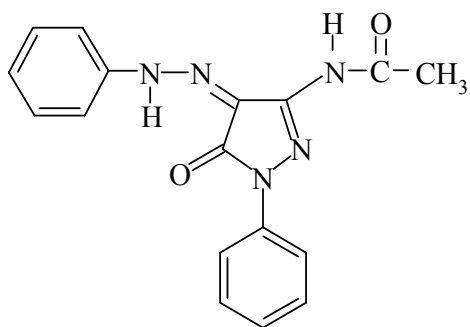
I-3



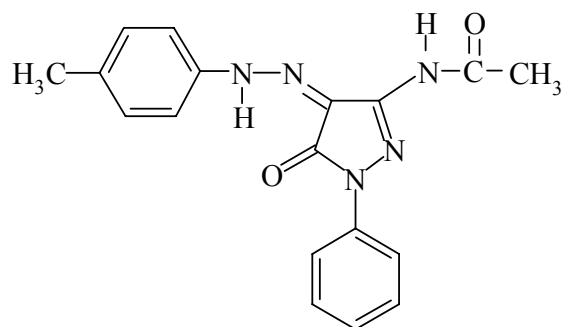
I-4



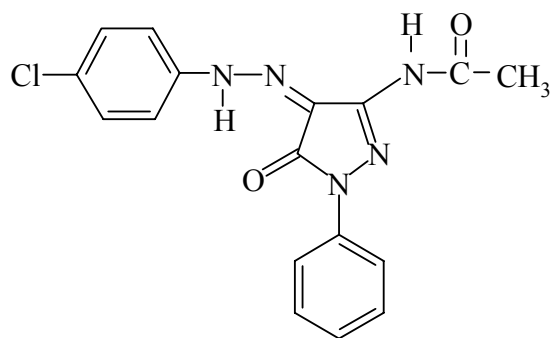
I-5



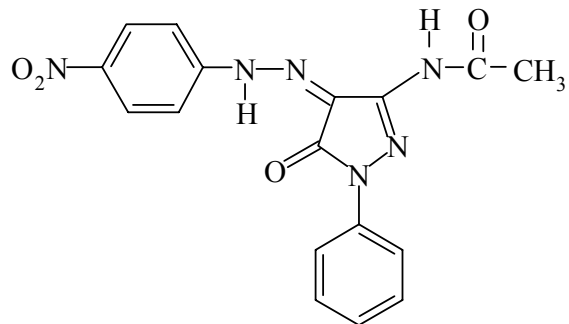
II-1



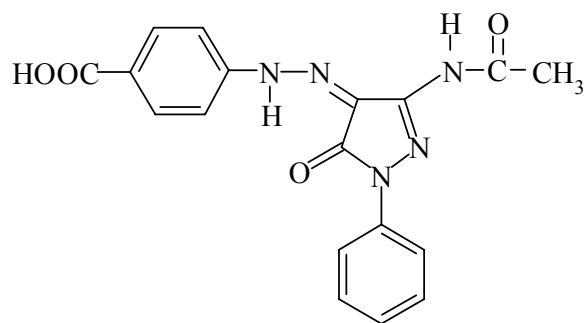
II-2



II-3



II-4



II-5

Çizelge 5.1. Bileşiklerin elemental analiz sonuçları, verim ve erime noktaları

Bilş. No	Molekül Formülü	Molekül Kütlesi	% C		% H		% N		% Verim	E.No (°C)
			Hes	Bul	Hes	Bul	Hes	Bul		
I-1	C ₁₅ H ₁₃ ON ₅	279	64.51	64.94	4.65	5.07	25.08	24.66	75	190-192
I-2	C ₁₆ H ₁₅ ON ₅	293	65.52	65.98	5.11	5.24	23.89	23.37	78	192-193
I-3	C ₁₅ H ₁₂ ON ₅	313.5	57.41	57.89	3.83	3.36	22.32	21.92	85	199-200
I-4	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₆	324	55.55	55.82	3.70	3.48	25.92	25.73	75	246-247
I-5	C ₁₆ H ₁₃ O ₃ N ₅	323	59.44	59.79	4.02	3.76	21.67	21.41	83	301-302
II-1	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N ₅	321	63.55	63.97	4.67	4.22	21.80	21.35	72	247-248
II-2	C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N ₅	335	64.47	64.88	5.07	5.44	20.89	20.37	76	264-265
II-3	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₅ Cl	355.5	57.38	57.74	3.93	4.42	19.69	19.17	82	271-272
II-4	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₆	366	55.73	56.25	3.82	4.36	22.95	22.44	80	297-298
II-5	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ N ₅	365	59.19	59.61	4.11	4.52	19.18	18.73	68	288-289

Çizelge 5.2. Bileşiklerin bsz1 FT-IR spektrum değerleri (cm⁻¹)

Bileşik No	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H (Arom.)}}$	$\nu_{\text{C-H (Alif.)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
I-1	3442 ^a 3371, 3294	--	3063		1664	1561	1497
I-2	3442 ^a 3307, 3241	--	3063	2935, 2852	1669, 1638	1599	1567
I-3	3442 ^a 3314, 3249	--	3052	--	1664	1599	1573
I-4	3442 ^a 3307, 3241	--	3063	--	1670	1599	1521
I-5	3442 ^a 3290	3000	3063	--	1700, 1644	1561	1498
II-1	3281	--	3063	2935, 2838	1677, 1655	1592	1571
II-2	3191	--	3070	2922	1677, 1655	1599	1567
II-3	3211	--	3063	2838	1680, 1655	1592	1573
II-4	3191	--	2957	2844	1670	1567	1503
II-5	--	3500	3063	2957, 2838	1700, 1645	1530	1497

h : hidrazo

Çizelge 5.3.Bileşiklerin DMSO-d₆ içindeki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum değerleri

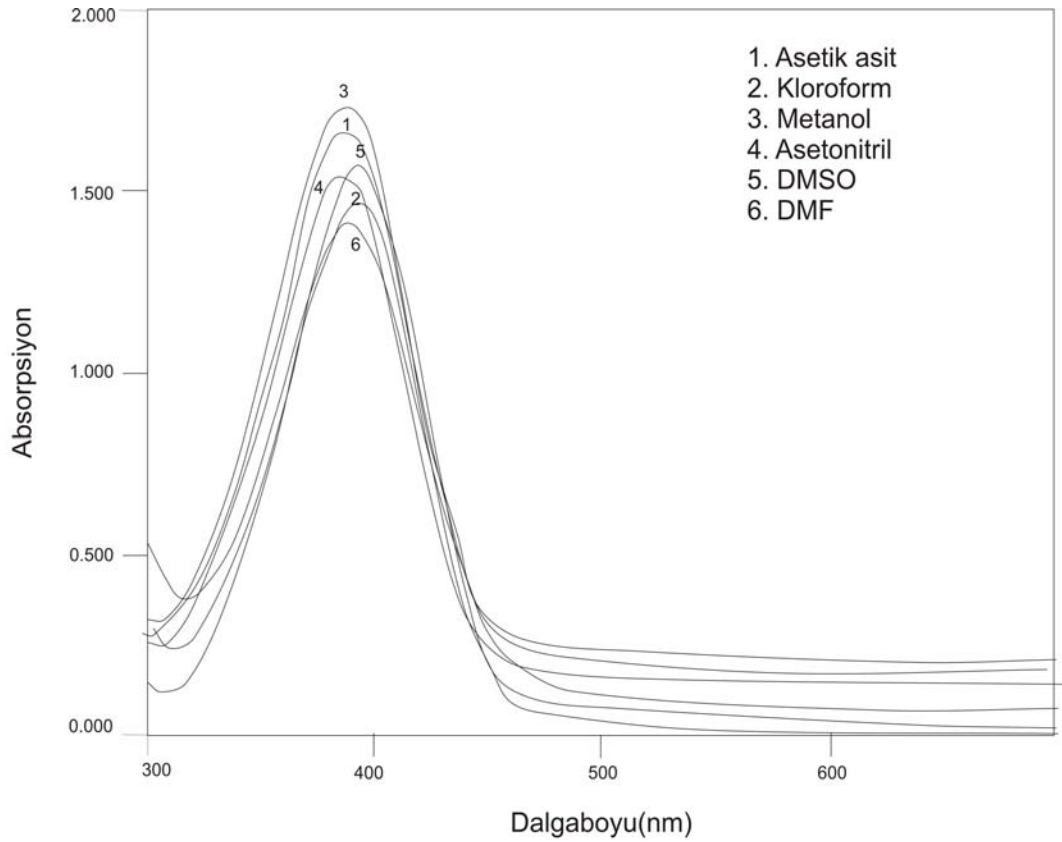
Bilş No	¹ H-NMR δ (ppm)				¹³ C-NMR δ (ppm)		
	δ _{Alifk}	δ _{Aromatik}	δ _{N-H}	δ _{O-H}	δ _{Alifk}	δ _{Aromatik}	δ _{C=O}
I-1	--	7,05 (ç) 7,30 (ç) 7,60 (ç) 7,90 (ç)	6,30 (t,g) 12,90 ^h (t,g)	--	--	116,50(2C),118,00(2C) 124,00(1C),124,70(1C) 125,60(1C),129,80(2C) 130,50(2C),139,50(1C) 143,00(1C),151,50(1C)	156,00
I-2	2,20 (t)	7,00 (ç) 7,10 (ç) 7,30 (ç) 7,50 (ç) 7,90 (ç)	6,30 (t,g) 12,90 ^h (t,g)	--	22,00 (1C)	116,50(2C),118,00(2C) 123,00(1C),124,70(1C) 135,10(1C),129,80(2C) 131,00(2C),139,50(1C) 140,50(1C),151,80(1C)	156,50
I-3	--	7,00 (ç) 7,30 (ç) 7,60 (ç) 7,90 (ç)	6,35 (t,g) 12,80 ^h (t,g)	--	--	117,90(2C),118,20(2C) 124,30(1C),124,60(1C) 129,30(1C),129,70(2C) 130,20(2C),139,40(1C) 142,00(1C),151,50(1C)	156,00
I-4	--	7,00 (ç) 7,30 (ç) 7,80 (ç) 8,20 (ç)	6,50 (t,g) 12,90 ^h (t,g)	--	--	116,50(2C),118,00(2C) 125,00(1C),127,50(1C) 126,00(2C),130,00(2C) 139,00(2C),144,00(1C) 148,00(1C),151,50(1C)	155,50
I-5	--	7,00 (ç) 7,30 (ç) 7,70 (ç) 7,90 (ç)	6,45 (t,g) 12,90 ^h (t,g)	12,70 (t,g)	--	116,00(2C),118,00(2C) 124,50(1C),125,50(1C) 126,50(1C),130,00(2C) 132,00(2C),139,00(1C) 146,00(1C),151,50(1C)	155,50 ^a 168,00 ^b
II-1	2,20 (t)	7,20 (ç) 7,50 (ç) 7,80 (ç) 7,95 (ç)	10,30 (t,g) 13,20 ^h (t,g)	--			
II-2	2,10 (t) 2,30 (t)	7,10 (ç) 7,30 (ç) 7,50 (ç) 7,90 (ç)	10,20 (t,g) 13,20 ^h (t,g)	--			
II-3	2,40 (t)	7,20 (ç) 7,40 (ç) 7,70 (ç) 8,20 (ç)	10,35 (t,g) 13,25 ^h (t,g)	--	25,00 (1C)	120,00(2C),126,50(1C) 129,90(2C),130,00(2C) 136,00(1C),131,00(2C) 139,50(1C),170,50(1C) 141,50(1C),143,00(1C)	156,50 ^a 157,50 ^c
II-4	2,20 (t)	7,20 (ç) 7,40 (ç) 7,90 (ç) 8,30 (ç)	10,50 (t,g) 13,30 ^h (t,g)	--			
II-5	2,30 (t)	7,20 (ç) 7,55 (ç) 7,80 (ç)	10,40 (t,g) 13,30 ^h (t,g)	12,90 (t,g)	25,00 (1C)	120,00(2C),126,50(1C) 128,50(2C),130,00(2C) 132,00(2C),133,50(1C) 138,00(1C),139,50(1C) 143,50(1C),146,50(1C)	157,00 ^a 158,00 ^c 167,50 ^b

t: tekli, ç: çoklu, g:geniş, h:hidrazo, a:keto, b:karboksi, c:asetil

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.4’de özetlenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

Bileşik I-1’in asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.28’de görülmektedir.

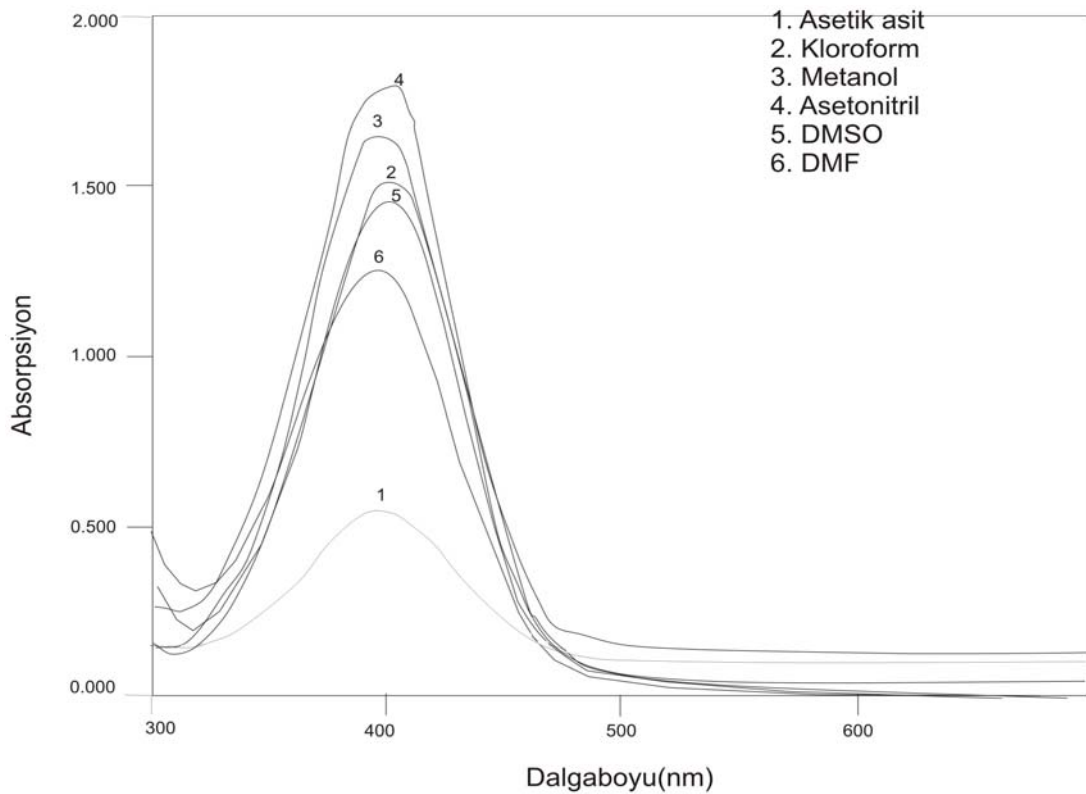


Şekil 5.28. Bileşik I-1'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-1'in tüm çözücülerdeki absorpsiyon bandları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok az değiştiği görülmektedir. En çok 6 nm olan bu kaymalar çözücü etkisinden kaynaklanmaktadır.

Bileşik I-2'nin asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.29'da görülmektedir.

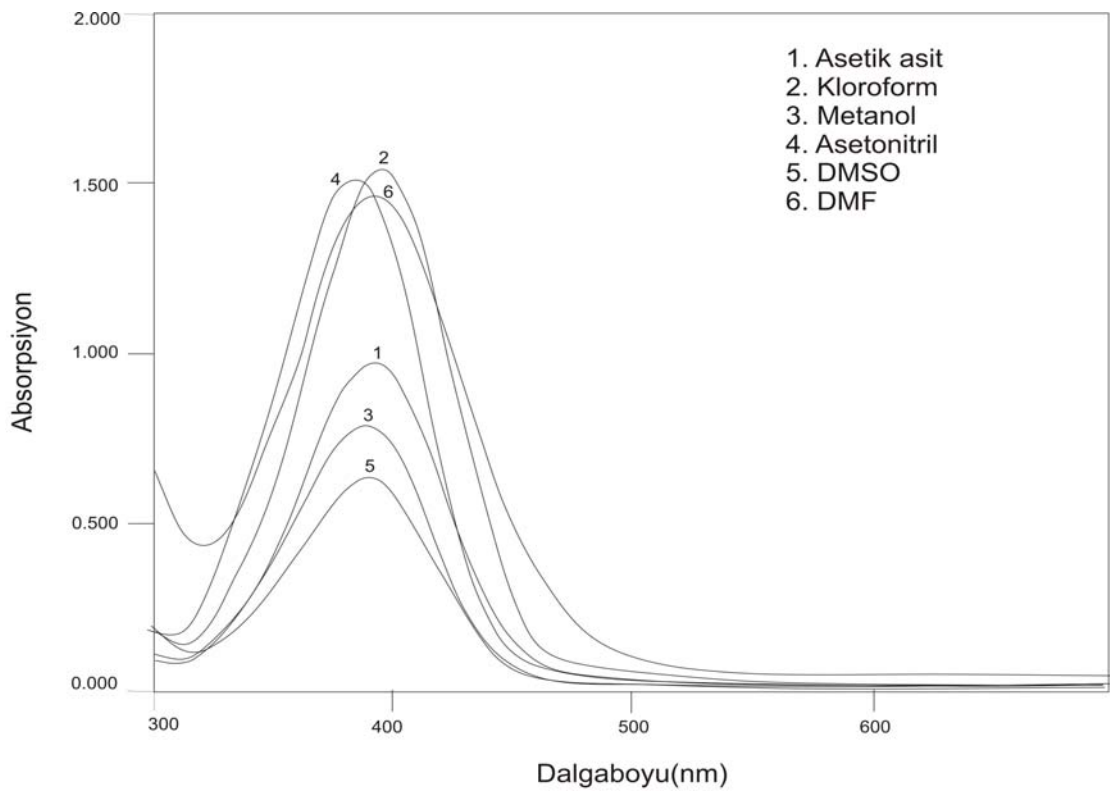
Bileşik I-2'nin tüm çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok az değiştiği görülmektedir.



Şekil 5. 29. Bileşik I-2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-3'ün asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.30'da görülmektedir.

Bileşik I-3'ün tüm çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok değişmediği görülmektedir.

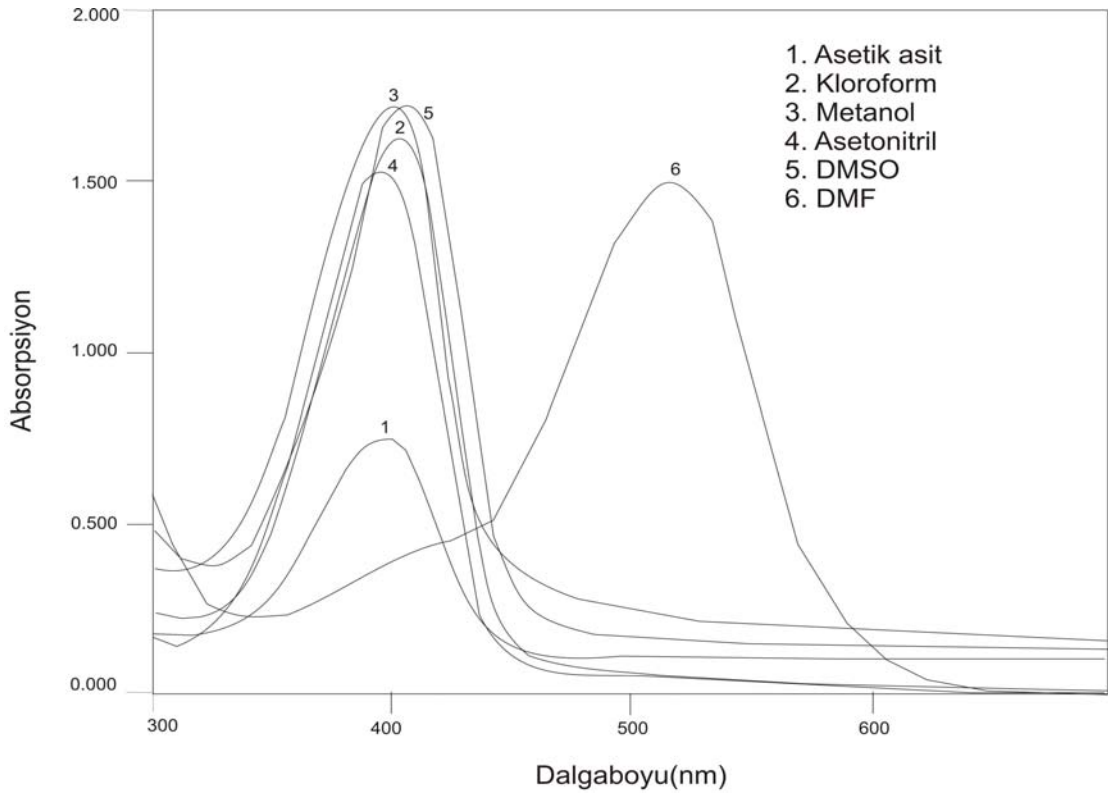


Şekil 5. 30. Bileşik I-3'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-4'ün asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.31'de görülmektedir.

Bileşik I-4'ün DMF içindeki spektrumu hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Bu çözücülerdeki λ_{mak} değerlerinin çözücü ile çok az değiştiği görülmektedir. DMF içinde ise, diğer çözücülerdeki absorpsiyon bandları ile aynı yerde fakat düşük şiddette bir band ve uzun dalga

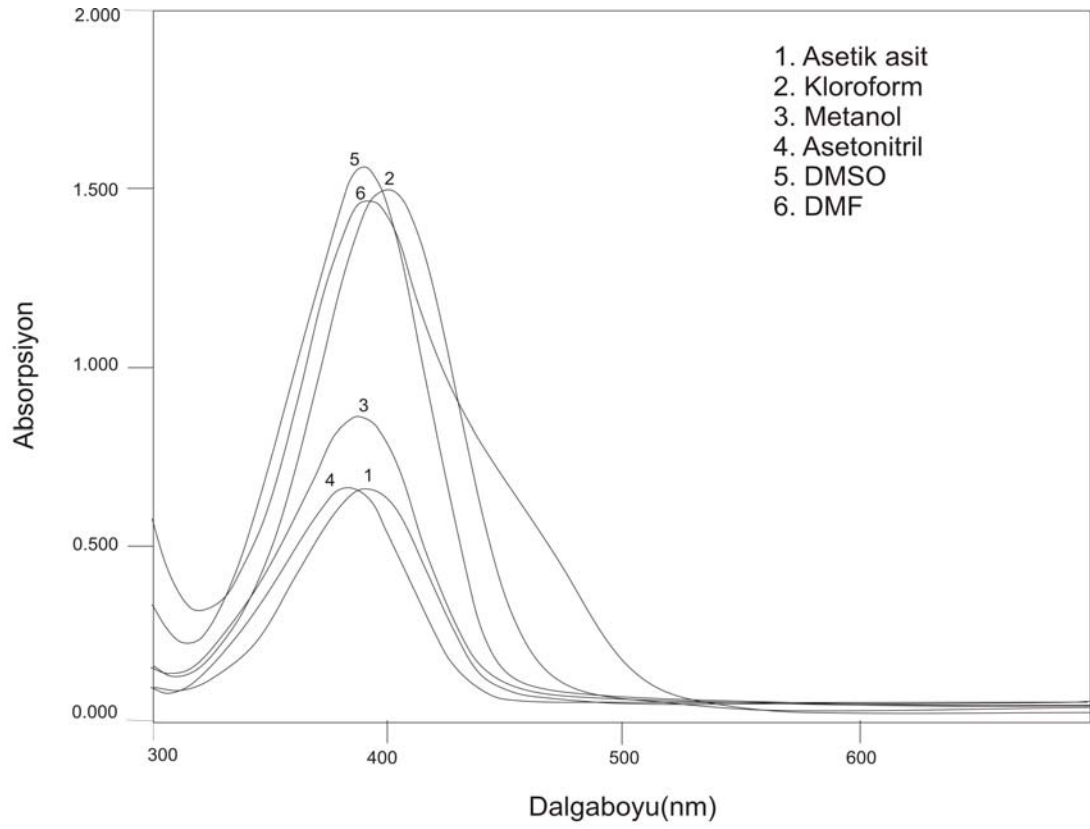
boyunda şiddetli başka bir band daha gözlenmektedir. Uzun dalga boyundaki bandın λ_{mak} değeri kloroformdaki değerine göre 117 nm daha batokromiktir. Bu kadar büyük kayma değeri çözücü etkisinden ileri gelmemektedir.



Şekil 5.31. Bileşik I-4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-5'in asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.32'de görülmektedir.

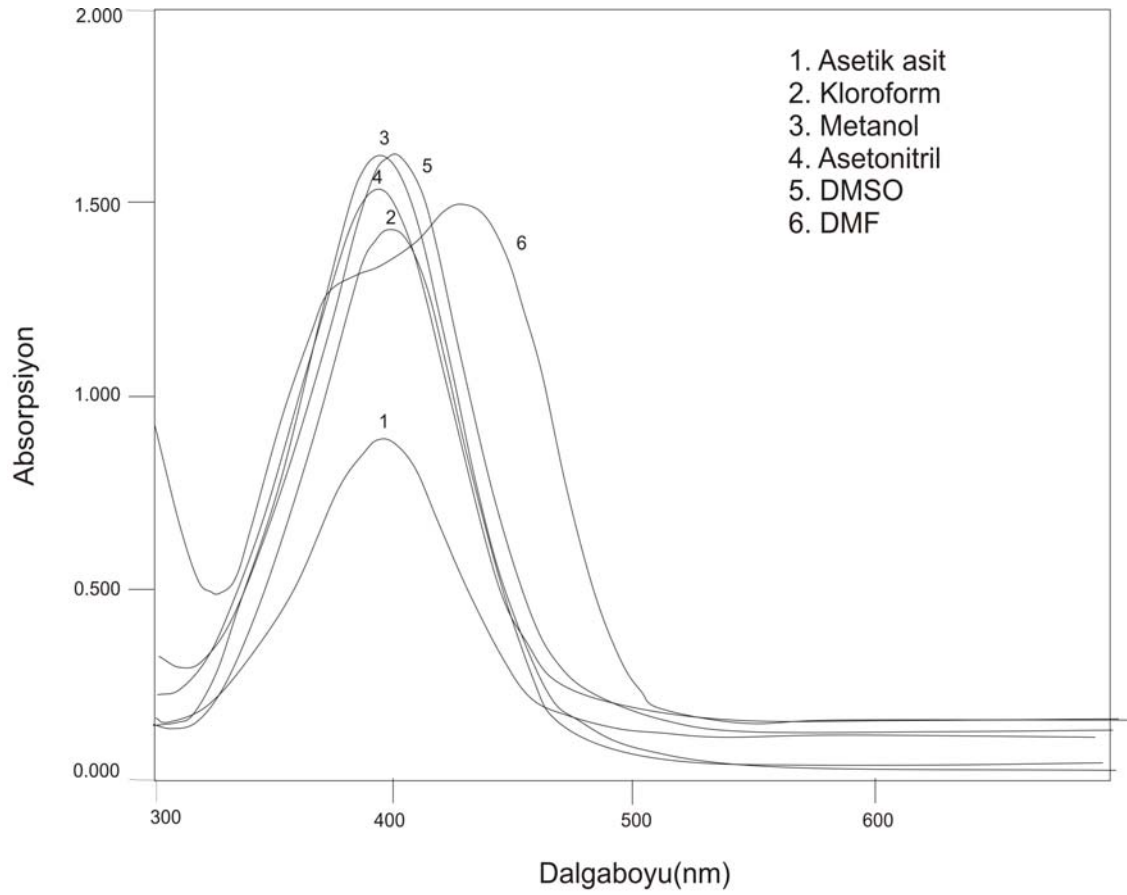
Bileşik I-5'in DMF içindeki spektrumu hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Bu çözücülerdeki λ_{mak} değerlerinin çözücü ile çok az değiştiği görülmektedir. DMF içinde ise, diğer çözücülerdeki absorpsiyon bandları ile aynı yerde bir band ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.



Şekil 5. 32. Bileşik I-5'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-1'in asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.33'de görülmektedir.

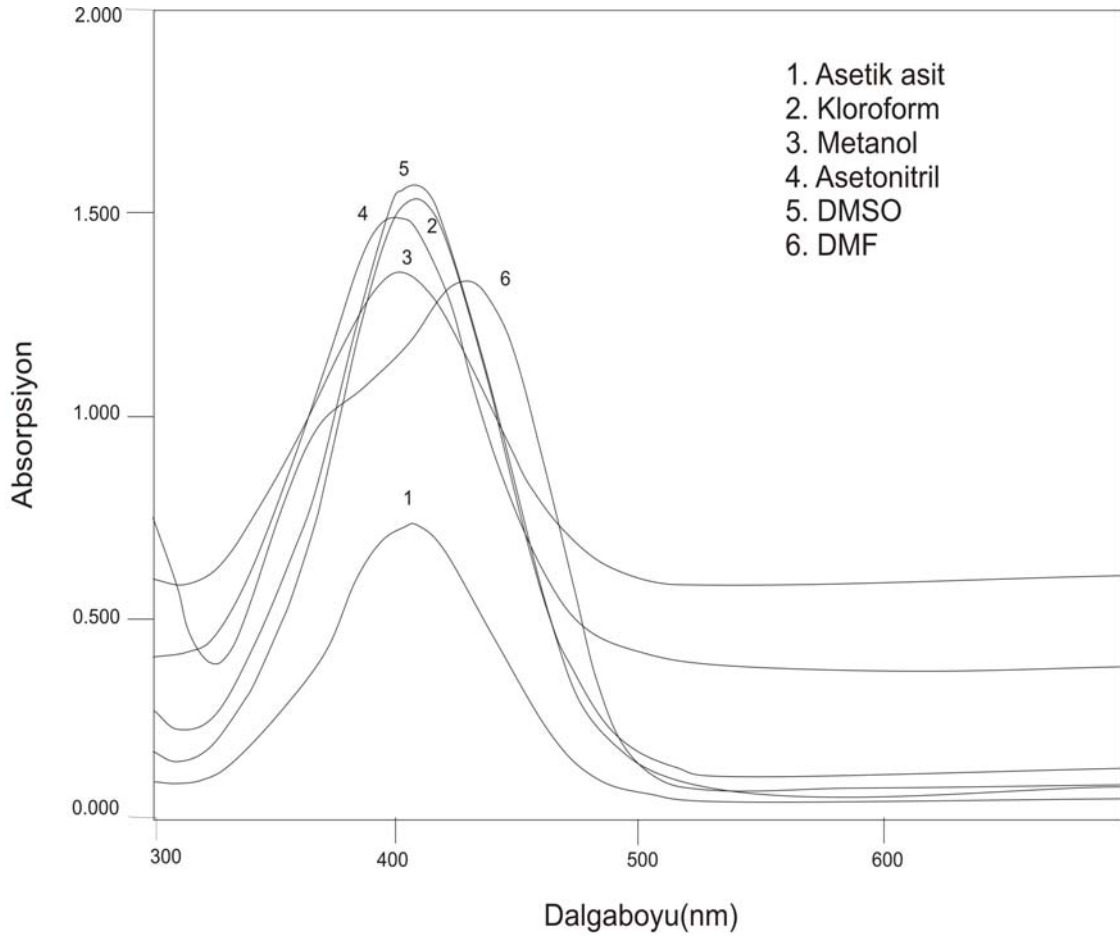
Bileşik II-1'in DMF hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenirken, DMF içindeki spektrumunda kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril ve DMSO içindeki λ_{mak} değerleri çok az değişim gösterirken DMF içinde batokromik kayma gözlenmektedir.



Şekil 5.33. Bileşik II-1'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-2'nin asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.34'de görülmektedir

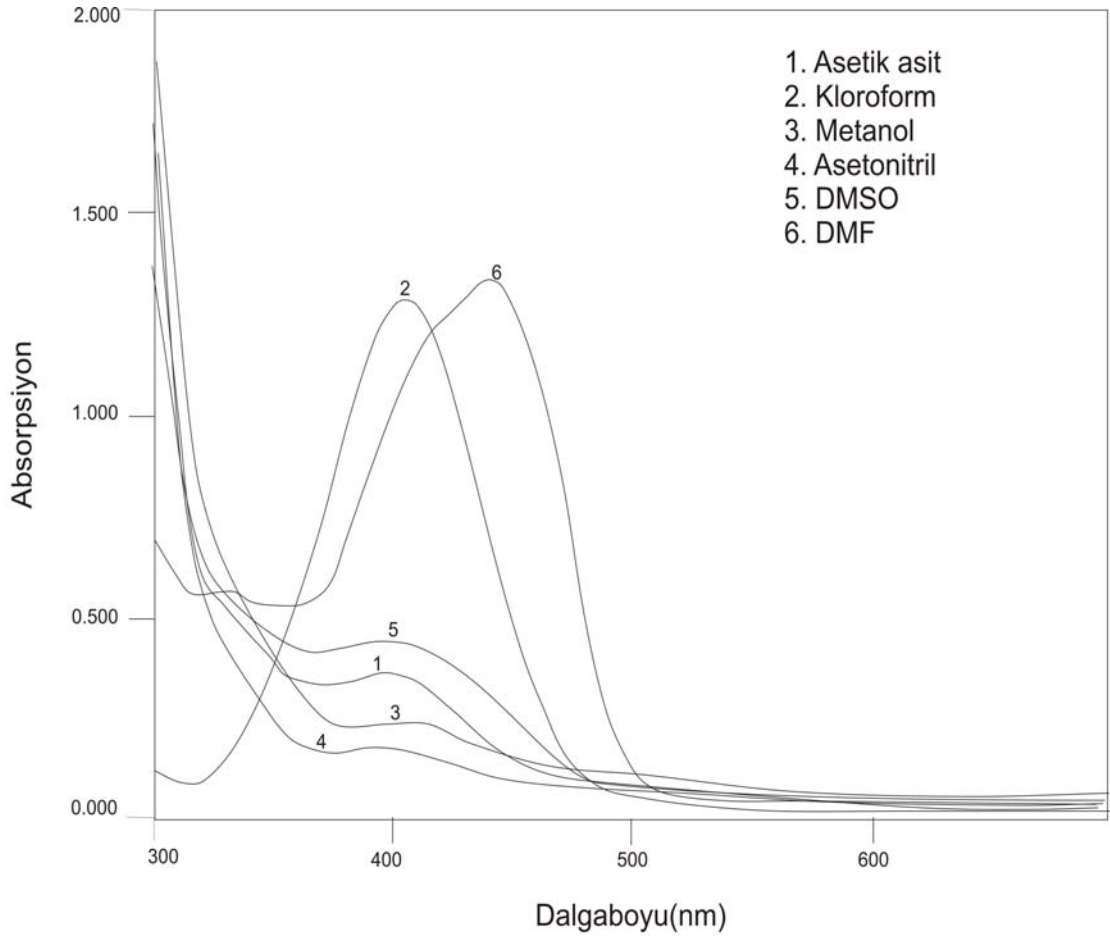
Bileşik II-2'nin DMF hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenirken, DMF içindeki spektrumunda kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril ve DMSO içindeki λ_{mak} değerleri çok az değişim gösterirken DMF içinde batokromik kayma gözlenmektedir.



Şekil 5.34.Bileşik II-2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-3'ün asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.35'de görülmektedir

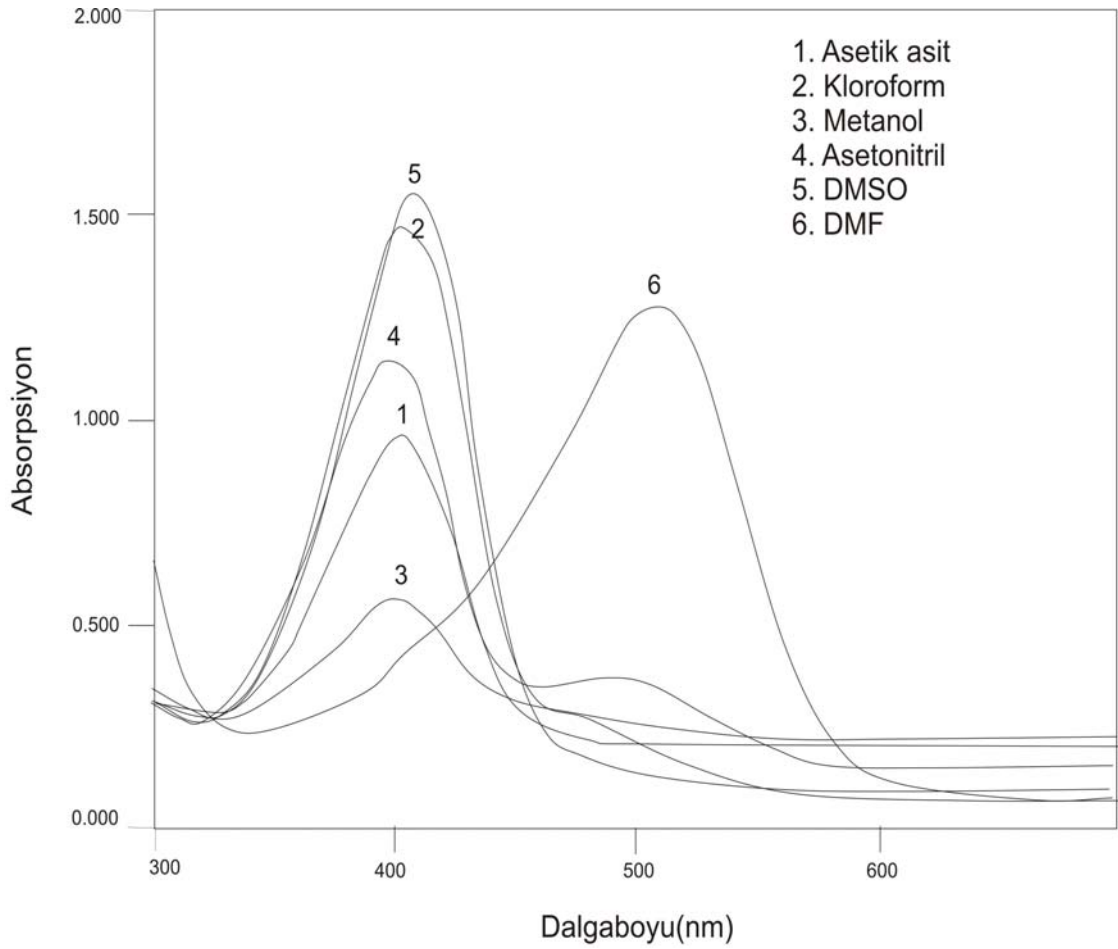
Bileşik II-3'ün DMF hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenirken, DMF içindeki spektrumunda uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. Asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril ve DMSO içindeki λ_{mak} değerleri çok az değişim gösterirken DMF içinde batokromik kayma gözlenmektedir.



Şekil 5.35. Bileşik II-3'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-4'ün asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.36'da görülmektedir

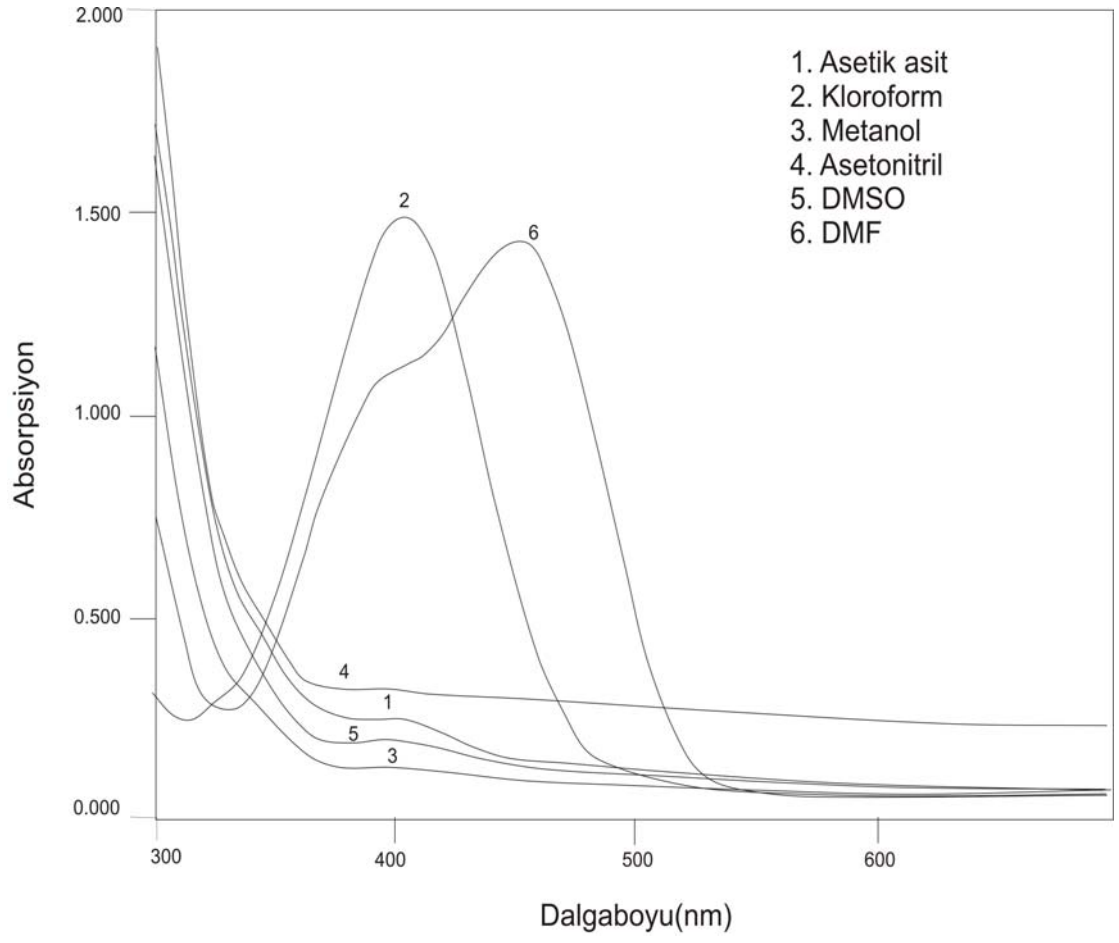
Bileşik II-4'ün DMF içindeki spektrumunda diğer çözücülerle aynı yerde bir omuzlanma ve 100 nm uzun dalga boyunda bir band, asetik asit ve DMSO içinde λ_{mak} değerleri çok az değişim gösteren tek maksimum gözlenirken, kloroform, metanol ve asetonitril içinde λ_{mak} değerleri çok az değişim gösteren şiddetli bir band ve 100 nm uzun dalga boyunda düşük şiddetli bir band daha gözlenmektedir.



Şekil 5.36. Bileşik II-4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-5'in asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.37'de görülmektedir.

Bileşik II-5'in kloroform hariç diğer çözücülerdeki spektrumları simetrik olmayıp asetik asit, kloroform, metanol, asetonitril ve DMSO içinde λ_{mak} değerleri çok az değişim gösteren tek maksimum gözlenirken, DMF içinde 15 nm kısa dalga boyunda ve 70 nm uzun dalga boyunda iki maksimum gözlenmektedir.



Şekil 5.37. Bileşik II-5'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Çizelge 5. 4. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)*

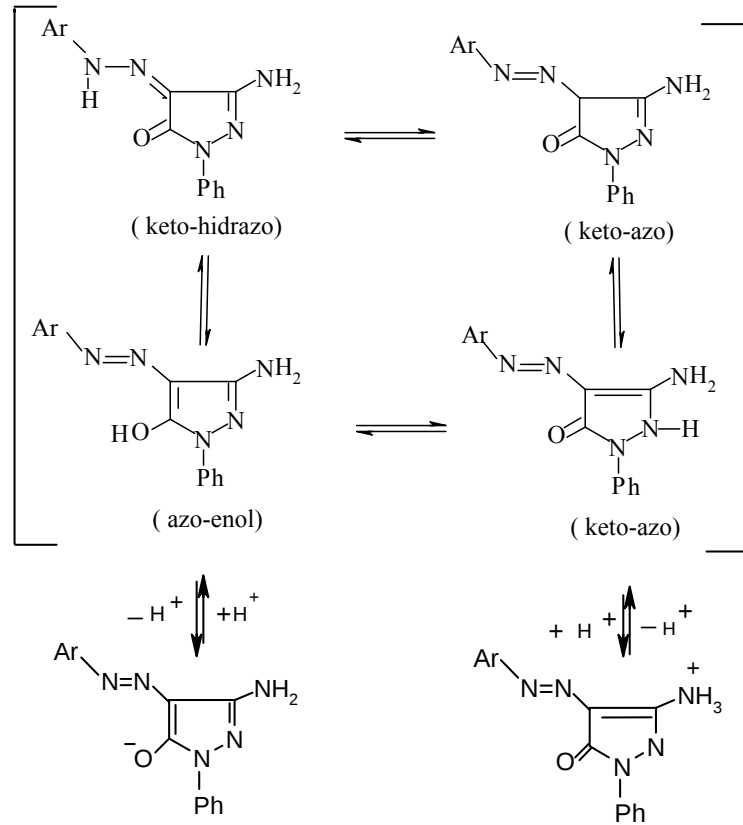
Bileşik No	DMSO		DMF		Asetonitril		Metanol		Asetik asit		Kloroform	
	Der	Sey	Der	Sey	Der	Sey	Der	Sey	Der	Sey	Der	Sey
I-1	391	391	388	387	387	387	387	387	390	390	393	394
I-2	400	400	399	397	394	394	399	396	400	400	402	401
I-3	392	393	392	392	388	387	389	390	393	393	396	395
I-4	406	407	410	410	396	396	396	396	397	397	401	399
I-5	393	391	394	399	387	387	388	389	391	390	401	401
II-1	399	399	430	430	394	392	396	394	397	397	400	400
II-2	409	408	430	430	403	403	405	405	406	408	411	409
II-3	399	399	440	440	397	397	398	398	399	399	406	406
II-4	410	410	509	509	401	401	405	405	401	401	404	406
II-5	397	397	450	450	400	400	400	400	395	395	405	406

+: Ormuz, *: Çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre sıralıdır.

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarına çözücü etkisi incelendiğinde genel olarak absorpsiyonun çözücüye az duyarlı olduğu, ancak bu duyarlılığın çözücü polarlığı ile değil, çözücünün mikroskopik özellikleriyle ilişkili olduğu gözlenmektedir.

Sentezlenen bileşikler aşağıda görüldüğü gibi dört tautomerik formda bulunabilirler. Her dört tautomerin deprotonlanması rezonans kararlılığı olan bir anyon, protonlanması da bir katyon verir. İki seri için sırasıyla tautomerik yapılar aşağıdaki gibidir.

Ar:fenil
p-metilfenil
p-klorofenil
p-nitrofenil
p-karboksifenil



Şekil5.38.1-fenil-3-amino-4-(4'-süstütebenzenazo)-5-pirazolon türevlerinin tautomerik formlarının protonlanması ve deprotonlanması

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim, Sıcaklık ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

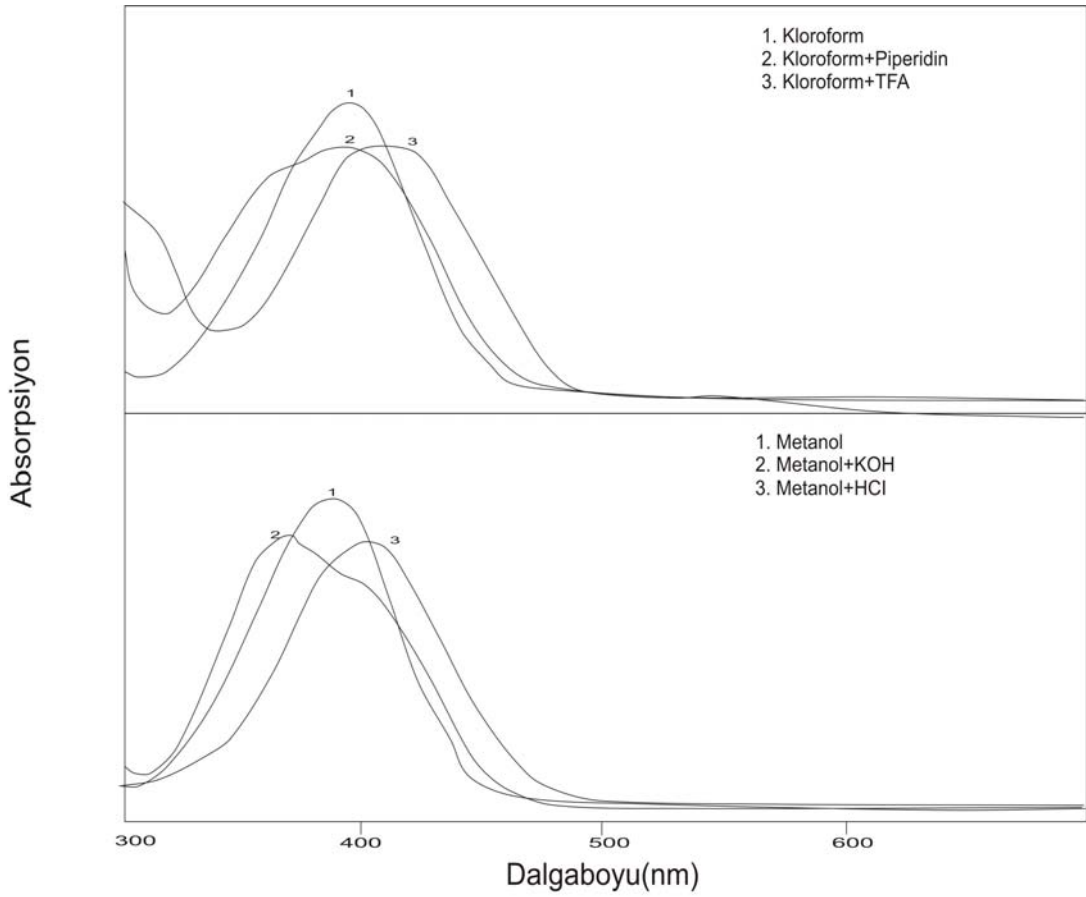
Bu kısımda bileşiklerin kloroform içindeki çözeltilerine piperidin ve triflorasetik asit, metanol içindeki çözeltilerine de metanol içinde hazırlanan KOH ve HCl (stok çözeltiden tekrar alınıp asit ya da baz ilave edilmiştir) ilave edildiğinde alınan spektrumları verilmektedir. Ayrıca spektrumların sıcaklık ve derişim ile değişimleri de incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5’de özetlenmektedir. Bileşiklerin absorpsiyon bandlarının derişim ile değişimini incelemek için çözeltiler %200 oranında seyreltilerek spektrumlar yeniden alındı. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları derişim ile 2-3 nm değişiklik göstermektedir.

Absorpsiyon bandlarının sıcaklık ile değişimini incelemek için DMF içindeki spektrumlar 20 °C ve 80 °C’de alındı. Bileşik I-1’in absorpsiyon maksimumu sıcaklıkla 2 nm değişiklik göstermektedir.

Bileşik I-1’in kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.40’da görülmektedir.

Bileşik I-1’in kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre 2 nm ve 18 nm kısa dalga boyuna kayan iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 17 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik I-1’in metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre 17 nm kısa dalga boyunda ve 8 nm uzun dalga boyunda iki maksimum gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı 15 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.



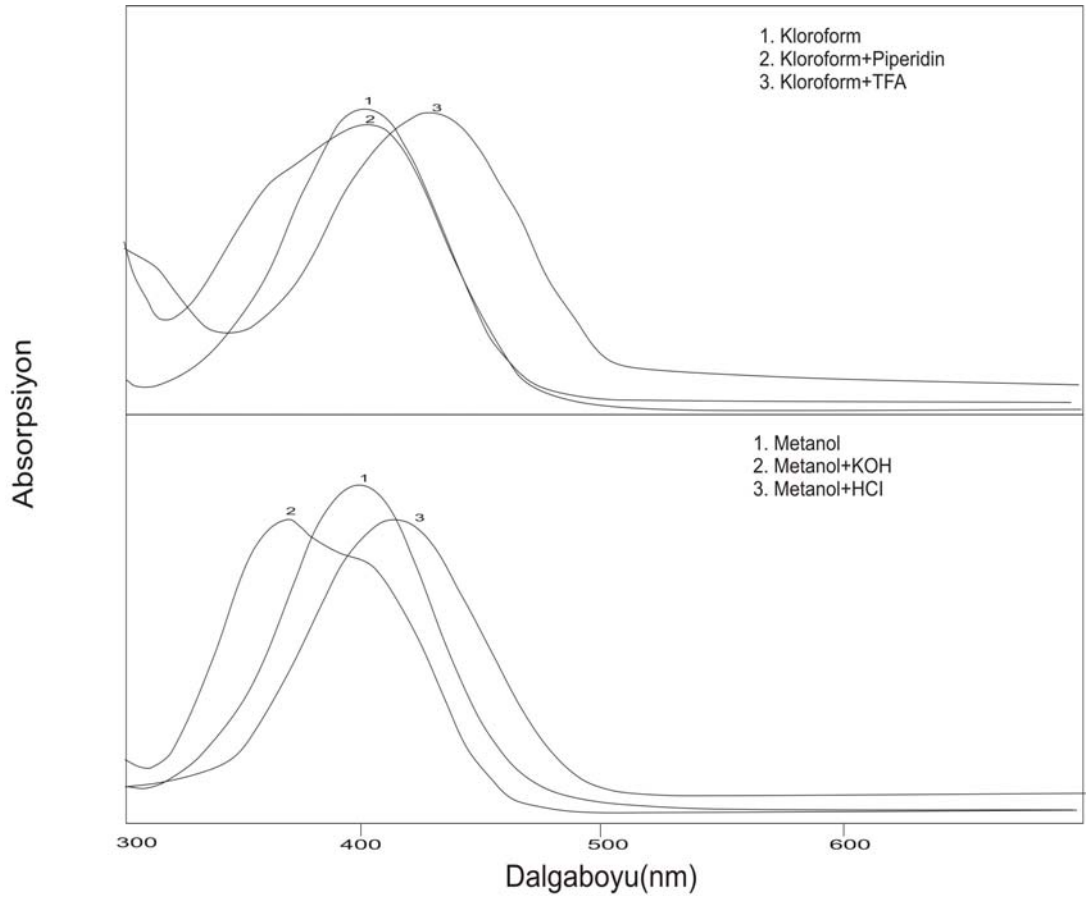
Şekil 5.40. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit- baz etkisiyle değişimi

Bileşik I-2'in kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.41'de görülmektedir.

Bileşik I-2'in kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre 31 nm kısa dalga boyunda ve 1 nm uzun dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 27 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik I-2'in metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre 28 nm kısa dalga boyunda ve 1 nm uzun dalga boyunda iki

adet maksimum gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı 16 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

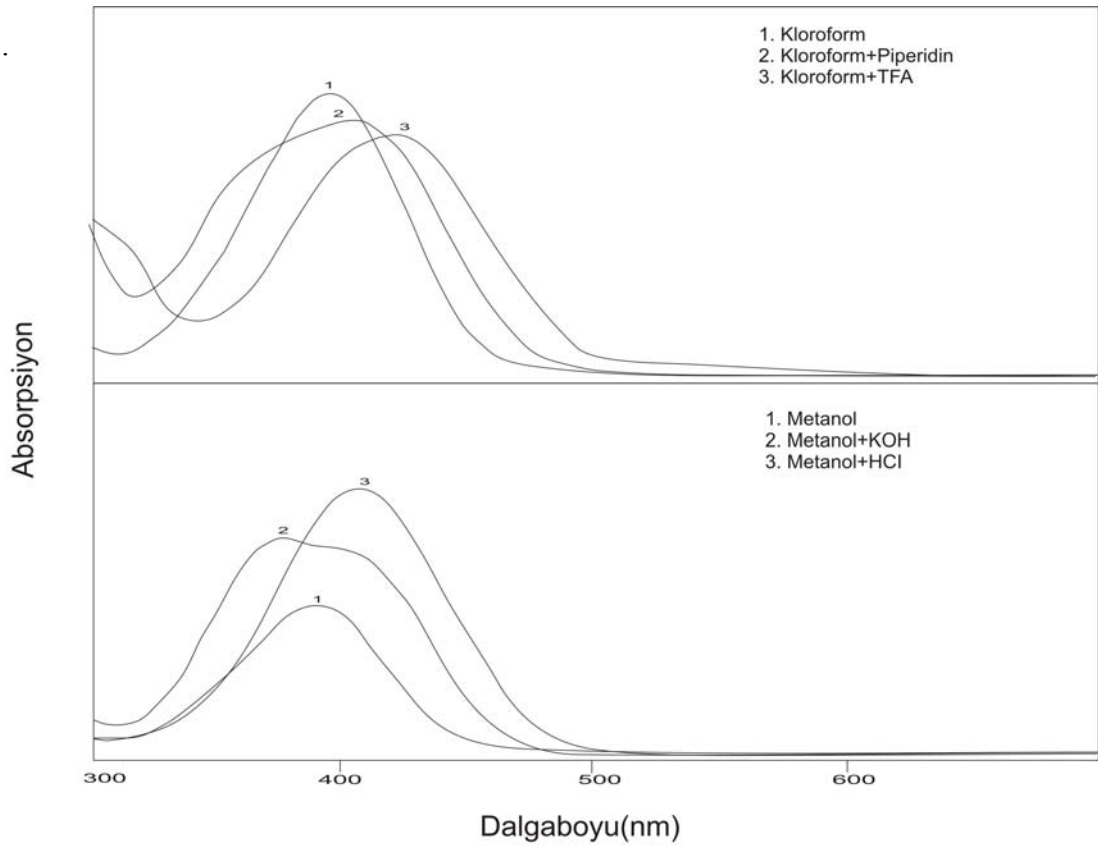


Şekil 5.41. Bileşik I-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik I-3'ün kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.42'de görülmektedir.

Bileşik I-3'ün kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre 18 nm kısa dalga boyunda ve 10 nm uzun dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 24 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik I-3'ün metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı 12 nm kısa dalga boyunda ve 10 nm uzun dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı 18 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.



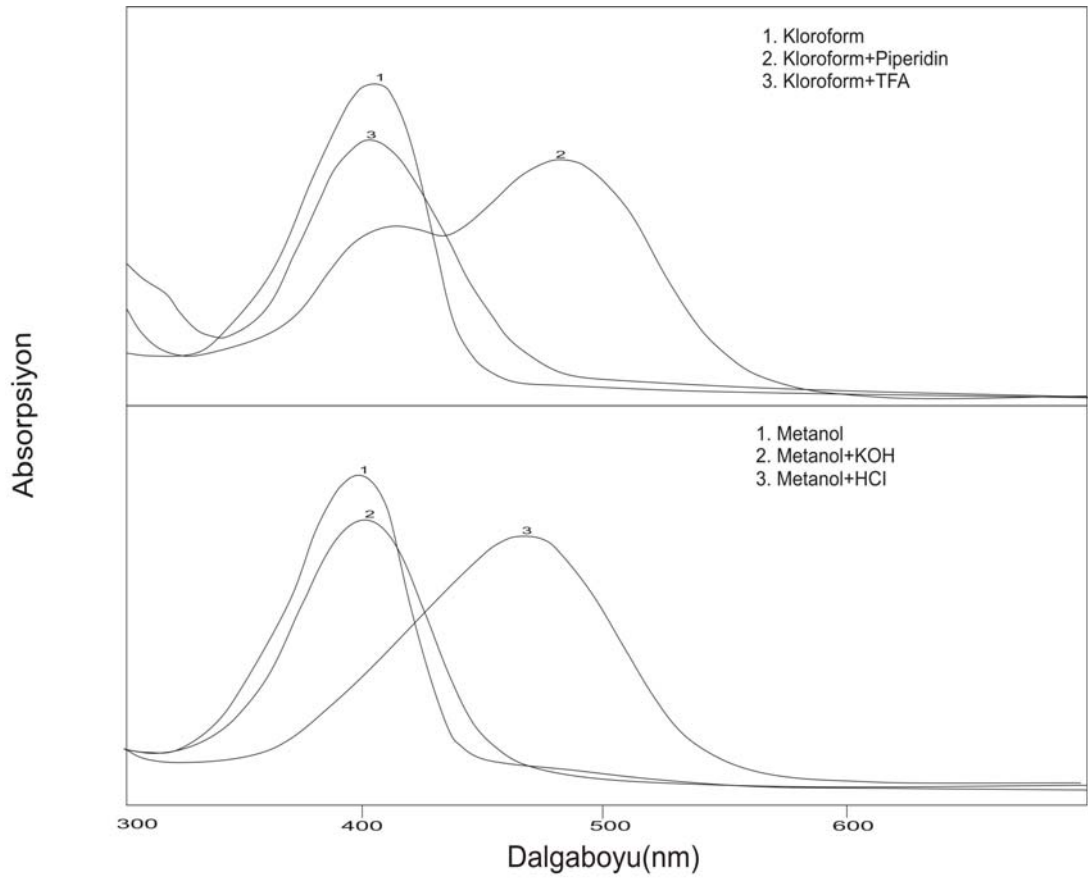
Şekil 5.42. Bileşik I-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik I-4'ün kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.43'de görülmektedir.

Bileşik I-4'ün kloroform içindeki absorpsiyon spektrumunda 401 nm'de tek, kloroform-triflorasetikasit karışımında da 402 nm'de tek absorpsiyon bandı

gözlenirken kloroform-piperidin karışımında 414 nm ve 482 nm’de olmak üzere iki adet absorpsiyon bandı gözlenmektedir.

Bileşik I-4’ün metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre 72 nm batokromik, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı da 4 nm batokromik kayma göstermektedir.

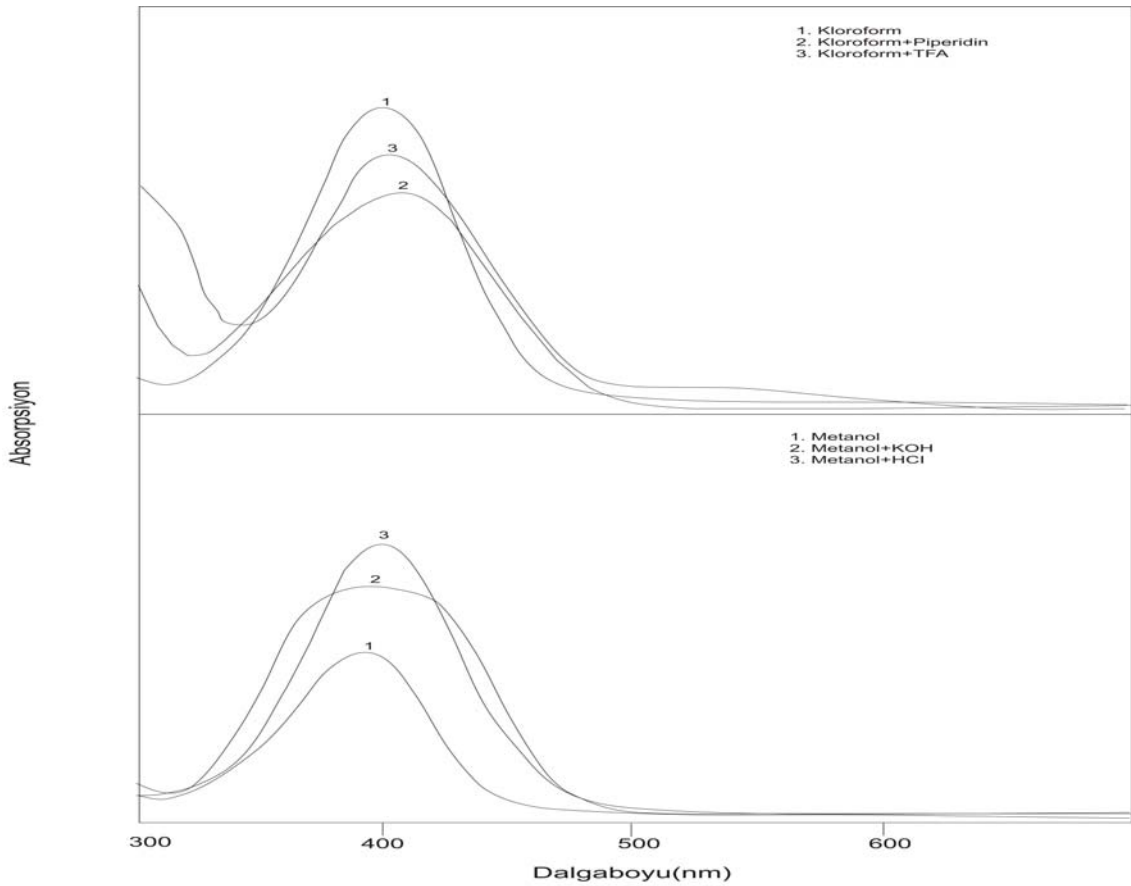


Şekil 5.43. Bileşik I-4’ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik I-5’in kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.44’de görülmektedir.

Bileşik I-5'in kloroform içindeki absorpsiyon spektrumunda 401 nm'de, kloroform-piperidin karışımında 406 nm'de, kloroform-triflorasetikasit karışımında 400 nm'de tek absorpsiyon bandı gözlenmektedir.

Bileşik I-5'in metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre 8 nm hipsokromik, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı da 13 nm batokromik kayma göstermektedir.

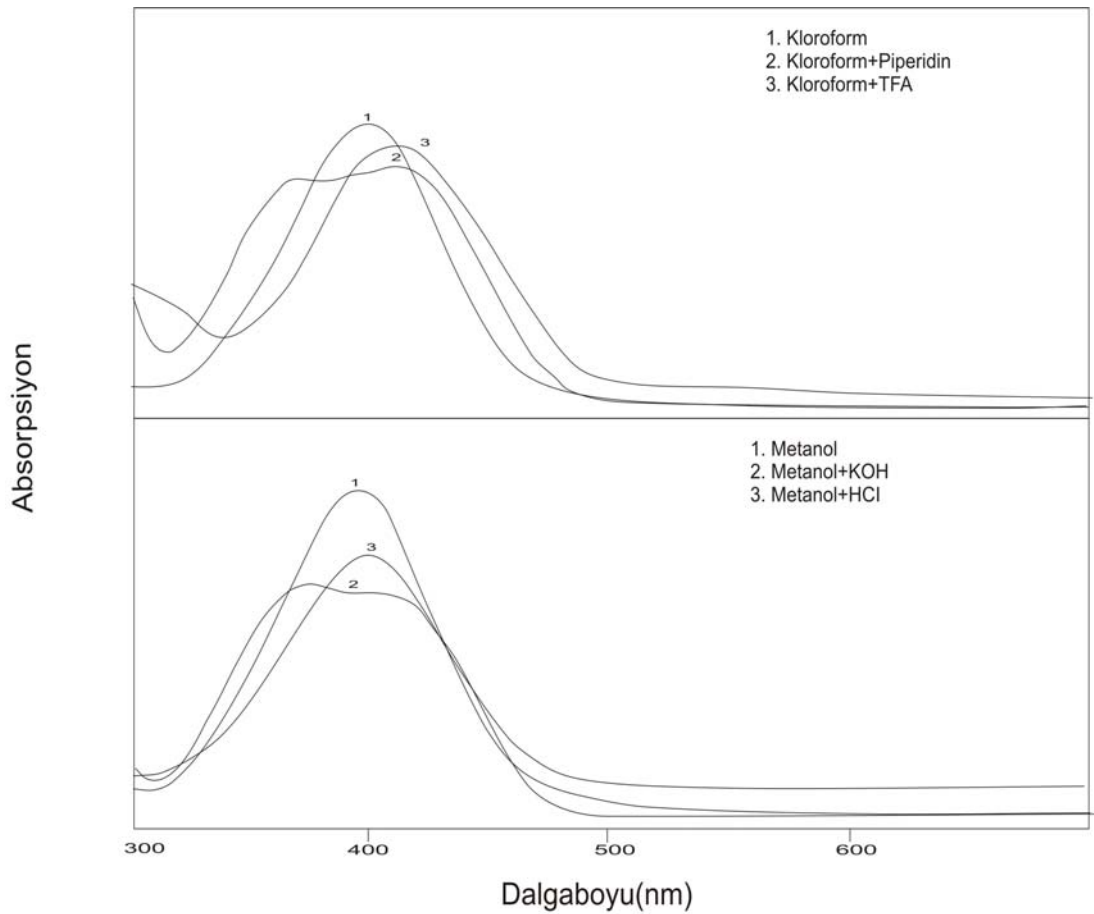


Şekil 5.44. Bileşik I-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-1'in kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.45'de görülmektedir.

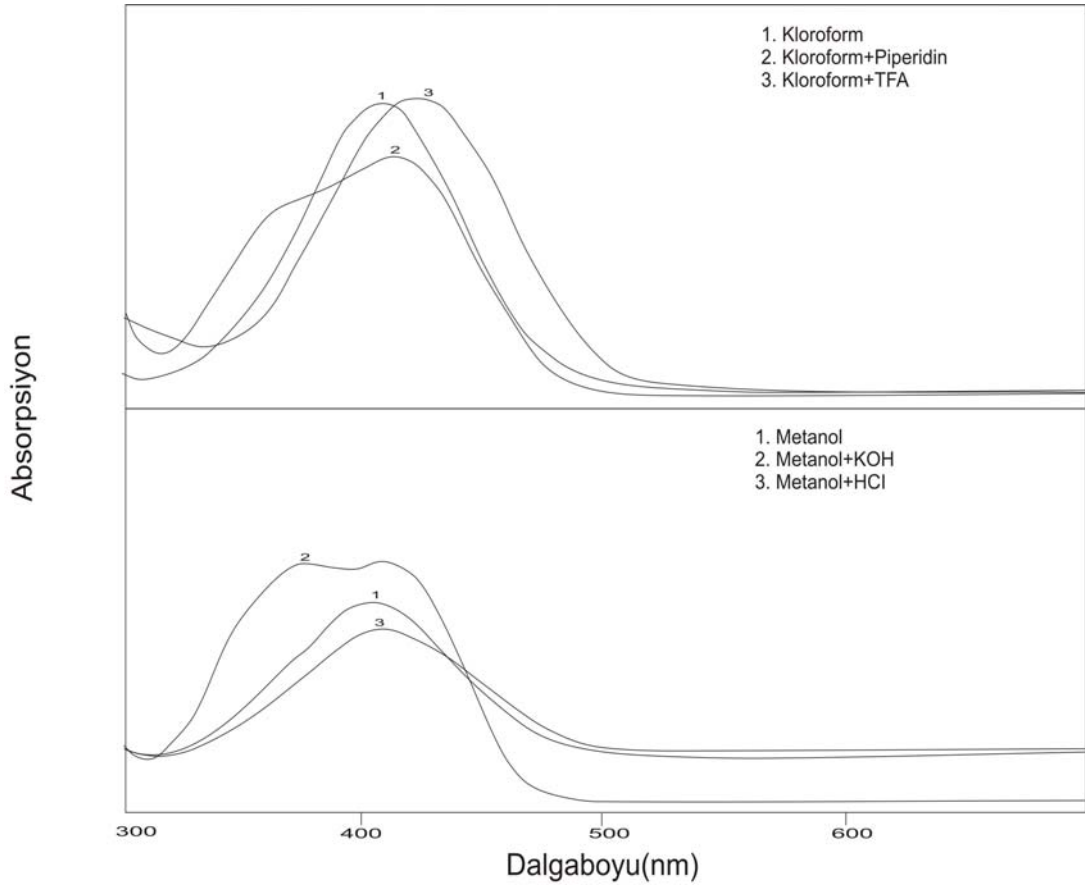
Bileşik II-1'in kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyonu 9 nm batokromik ve 30 nm hipsokromik olmak üzere iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 12 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-1'in metanol-KOH karışımındaki absorpsiyonu 9 nm batokromik ve 25 nm hipsokromik olmak üzere iki adet maksimum gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı 4 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.



Şekil 5.45. Bileşik II-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-2'nin kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.46'da görülmektedir.



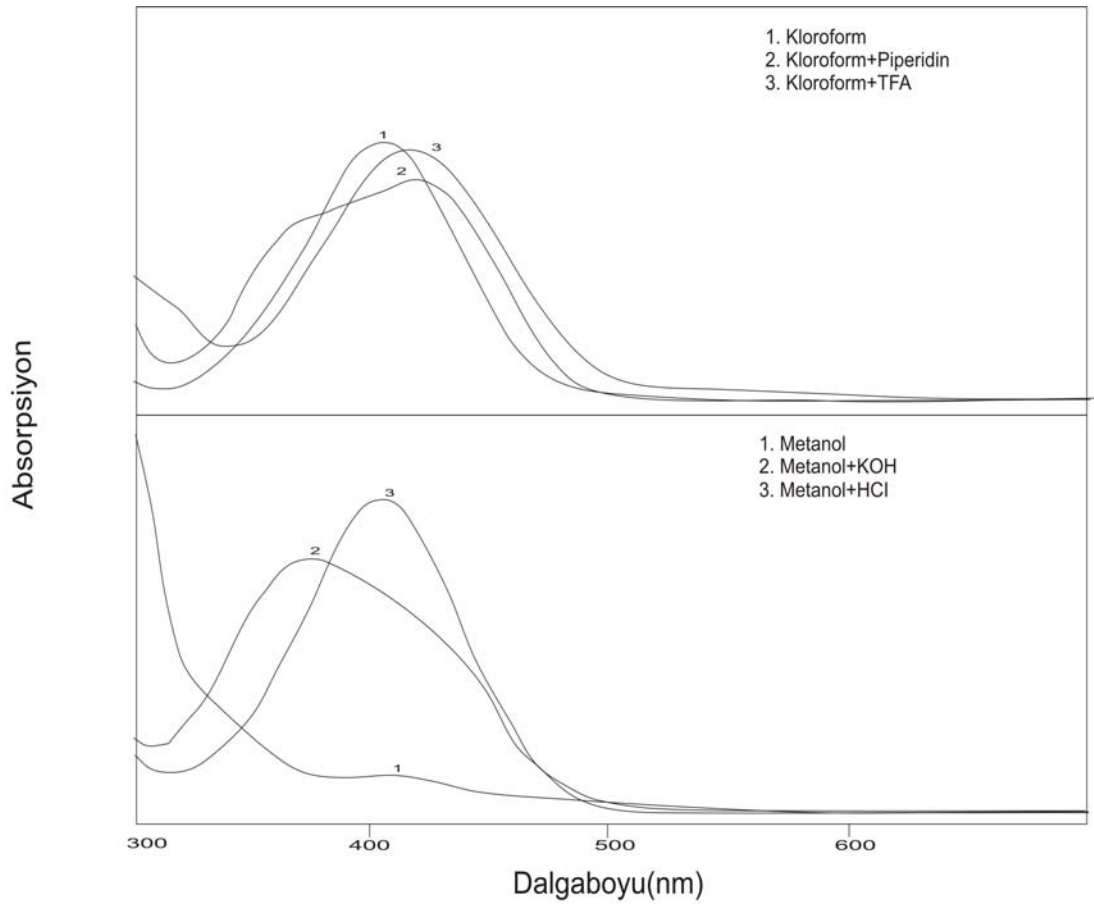
Şekil 5.46. Bileşik II-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-2'nin kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, 2 nm uzun dalga boyunda ve 41 nm kısa dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 12 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-2'nin metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, 4 nm uzun dalga boyunda ve 27 nm kısa dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, metanol-HCl

karışımındaki absorpsiyon bandı 6 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-3'ün kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.47'de görülmektedir.

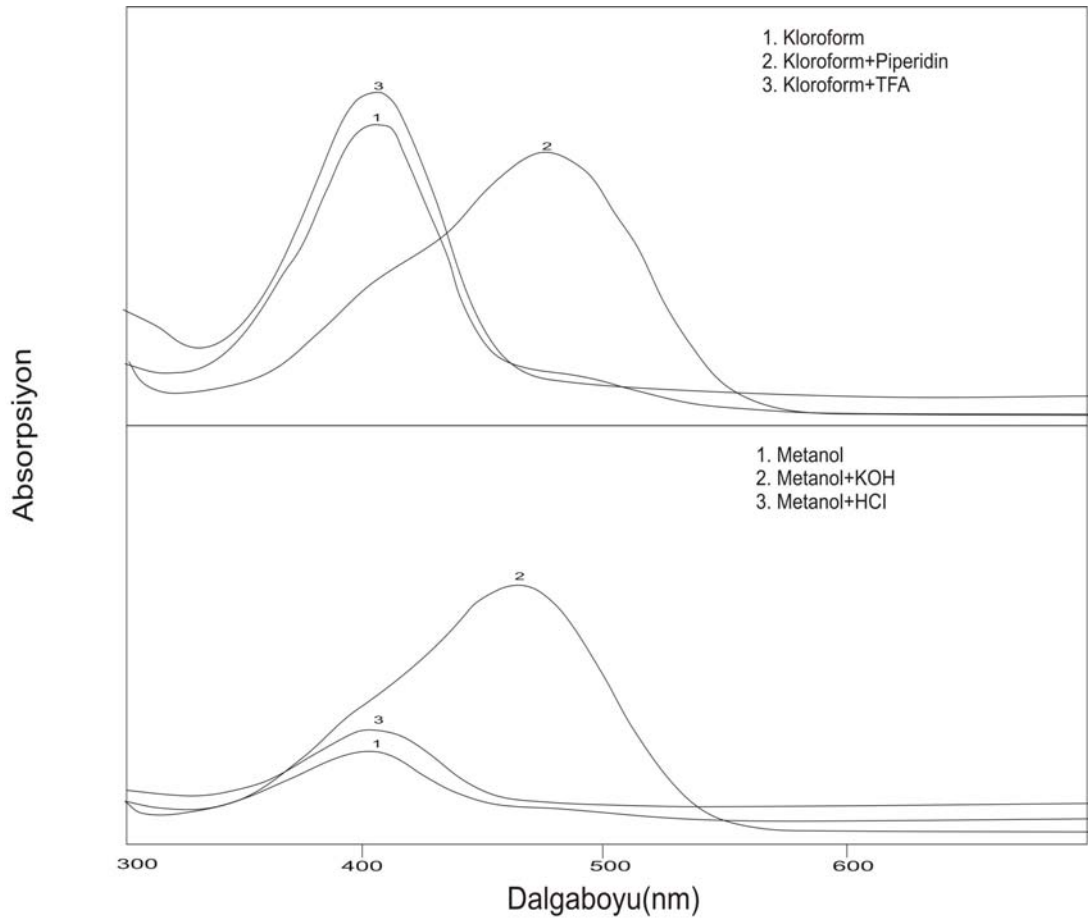


Şekil 5.47. Bileşik II-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-3'ün kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, 11 nm uzun dalga boyunda ve 16 nm kısa dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 17 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-3'ün metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, 11 nm uzun dalga boyunda ve 27 nm kısa dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı 6 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-4'ün kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.48'de görülmektedir.



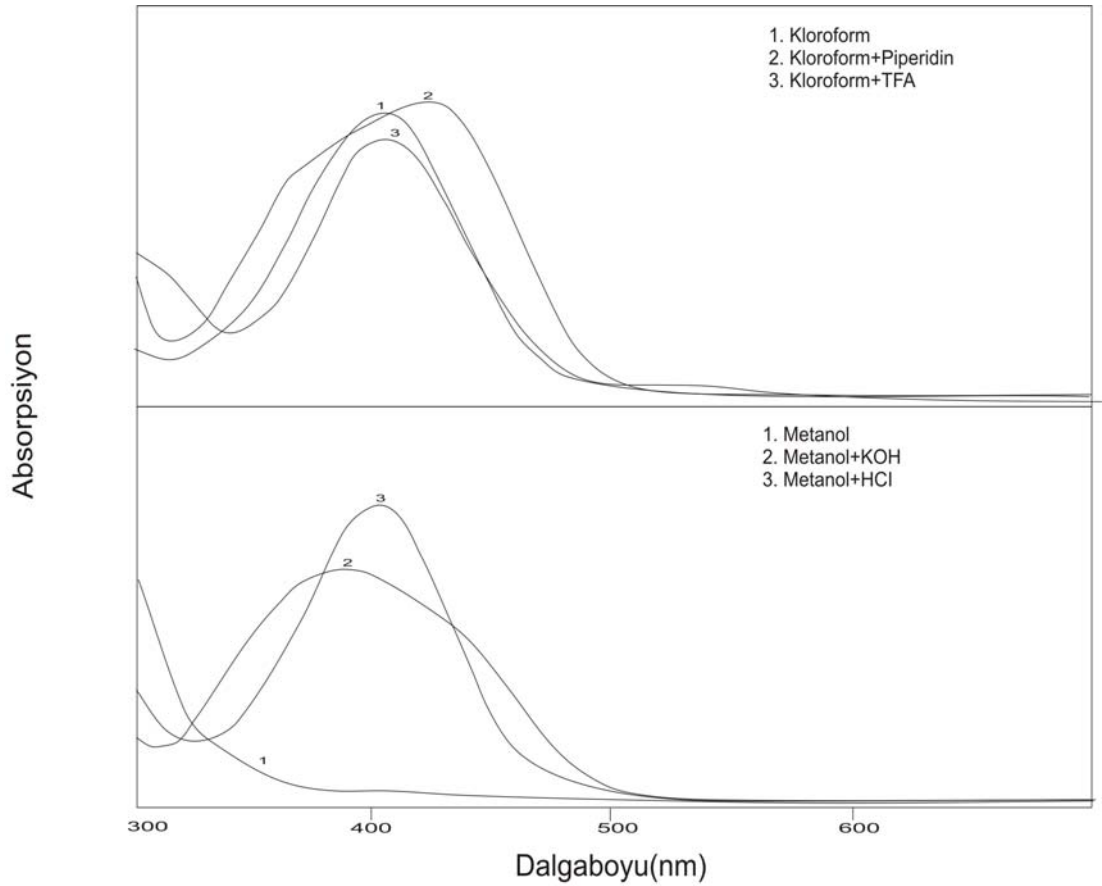
Şekil 5.48. Bileşik II-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-4'ün kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, kloroform içindeki absorpsiyon bandı ile aynı dalga boyunda ve 73 nm uzun dalga boyunda iki

adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı 2 nm uzun dalga boyunda tek maksimum göstermektedir.

Bileşik II-4'ün metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandı ile aynı dalga boyunda ve 65 nm uzun dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı kayma göstermemektedir.

Bileşik II-5'in kloroform, kloroform-piperidin, kloroform-triflorasetikasit ve metanol, metanol-KOH, metanol-HCl çözeltilerinde alınan spektrumları Şekil 5.49'da görülmektedir.



Şekil 5.49. Bileşik II-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının asit-baz etkisiyle değişimi

Bileşik II-5'in kloroform-piperidin karışımındaki absorpsiyon bandı, 18 nm uzun dalga boyunda ve 20 nm kısa dalga boyunda iki adet maksimum gösterirken, kloroform-triflorasetikasit karışımındaki absorpsiyon bandı kayma göstermemektedir.

Bileşik II-5'in metanol-KOH karışımındaki absorpsiyon bandı, 13 nm hipsokromik kayma gösterirken, metanol-HCl karışımındaki absorpsiyon bandı kayma göstermemektedir.

Çizelge 5.5. Bileşiklerin farklı çözücüler içinde asit-baz etkileşimiyle ve sıcaklık değişimiyle maksimum dalga boyunun değişimi

Bileşik No	Kloroform	Kloroform + TFA	Kloroform + piperidin	Metanol	Metanol + HCl	Metanol + KOH	DMF 20 °C	DMF 80 °C
I-1	393	410	391 370+	387	402	370 402+	388	390
I-2	402	429	403 370+	399	415	371 402+	399	399
I-3	396	420	406 370+	389	407	377 410+	392	392
I-4	401	402	414 482	396	400	468	410 519	410 519
I-5	401	400	406	388	401	380 410	394 470+	394 470+
II-1	400	412	409 370	396	400	371 405+	430 370+	430 370+
II-2	411	423	413 370	405	411	378 409	430 370+	430 370+
II-3	406	417	417 390	398	404	371 410+	440, 410+	440, 390+
II-4	404	406	477 430+	402	402	467 430+	509 430+	509 430+
II-5	405	405	423 400+	400	400	387 440+	450 400+	450 400+

+: Ormuz,

*:Çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre sıralıdır.

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon bandları üzerine asit ve bazın etkisi değerlendirildiğinde, genel olarak bileşiklerin çoğunun absorpsiyon bandlarının asit ve baza duyarlı olduğu gözlenmektedir.

I-1-I-5 bileşiklerinin kloroform içindeki çözeltilerine baz eklendiğinde I-4 ve I-5 bileşiği dışındaki bileşiklerin absorpsiyon bandlarında kısa dalga boyunda ilave bir maksimum, I-4 bileşiğinin spektrumunda ise uzun dalga boyunda ilave bir maksimum gözlenirken I-5 bileşiğinin absorpsiyon bandı sadece çözücü ortamının değişmesine bağlı olarak 5 nm uzun dalga boyuna kaymıştır. I-1-I-5 bileşiklerinin kloroform içindeki çözeltilerine asit eklendiğinde ise I-4 bileşiğinin absorpsiyon bandında değişiklik gözlenmezken diğer bileşiklerin absorpsiyonlarında batokromik kayma gözlenmektedir.

I-1-I-5 bileşiklerinin metanol içindeki çözeltilerine baz eklendiğinde I-4 bileşiğinin dışındaki bileşiklerin absorpsiyon bandlarında hipsokromik kayma ile birlikte uzun dalga boyuna doğru bir maksimum daha gözlenirken I-4 bileşiğinin absorpsiyon bandında büyük miktarda batokromik kayma gözlenmektedir. Metanol içindeki çözeltilerine asit eklendiğinde ise I-4 ve I-5 bileşiklerinin absorpsiyon bandlarında değişme gözlenmezken diğer bileşiklerin bandlarının batokromik kaydığı gözlenmektedir.

Bu sonuçlar, I-1–I-3 bileşiklerinin (-H, -CH₃, -Cl türevleri) bazik ortamda zayıf asit olarak deprotone olup anyon oluşturduklarını ve oluşan anyonların nötral bileşiğe göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığını, I-4 bileşiğinin (-NO₂) ise potasyum hidroksitli ortamda tamamen, piperidin ortamında belli oranda iyonlaştığını ve oluşan anyonun nötral bileşiğe göre çok daha batokromik olduğunu göstermektedir. I-5 bileşiğinde (-COOH) ise baz eklendiğinde ilk iyonlaşan karboksil grubu olmaktadır. Bileşiklerin hem kloroform içindeki hem de metanol içindeki çözeltilerine asit eklendiğinde I-4 ve I-5 bileşiklerinin absorpsiyon bandları değişmezken diğer bileşiklerde batokromik kayma gözlenmesi asidik ortamda NH₂

grubunun protanlanmasıyla oluşan katyonların nötral bileşiklere göre daha batokromik olduğunu göstermektedir.

II-1-II-5 bileşiklerinin kloroform içindeki çözeltilerine baz eklendiğinde II-4 bileşiği hariç diğer tüm bileşiklerde iki maksimum gözlenirken, I-4 bileşiğinde büyük miktarda batokromik kayma gözlenmektedir. Bu sonuç, II-4 bileşiğinin bazda tamamen iyonlaştığını, diğer bileşiklerin ise kısmen iyonlaştığını göstermekte ve nitro grubunun anyon oluşumunu kolaylaştırdığını düşündürmektedir. Kloroform içindeki çözeltilerine asit eklendiğinde ise, II-5 bileşiğinin absorpsiyonu değişmezken diğer bileşiklerde az miktar batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiklerin kloroform içindeki çözeltilerine asit eklendiğinde ise II-5 bileşiğinin absorpsiyon bandı değişmezken diğer bileşiklerde az miktar batokromik kayma gözlenmektedir.

II-1-II-5 bileşiklerinin metanol içindeki çözeltilerine baz eklendiğinde bileşiklerin absorpsiyon bandlarında kloroform içindeki etkilere benzer etkiler gözlenmektedir.

I-1-I-5 bileşiklerinin asetillenmesiyle elde edilen II-1-II-5 bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki absorpsiyon maksimumları I-1-I-5 bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki absorpsiyon maksimumları ile karşılaştırıldığında; hem kloroform çözeltilerinde hem de metanol çözeltilerinde, her iki seride de asit-baz etkisinin aynı şekilde olduğu görülmüştür.

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

I-1-I-5 bileşiklerinde benzen halkasına 4-konumunda (I-2) elektron veren $-CH_3$ grubunun bağlanması tüm çözücülerde batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (I-3) elektron çeken $-Cl$ atomunun bağlanması tüm çözücülerde 1-4 nm kadar batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (I-4) elektron çeken $-NO_2$ grubunun bağlanması tüm çözücülerde

batokromik kaymaya, ayrıca DMF içinde uzun dalga boyunda ikinci bir banda neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (I-5) elektron çeken $-\text{COOH}$ grubunun bağlanması asetonitril içinde herhangi bir değişiklik göstermezken, diğer çözücülerde 1-8 nm kadar batokromik kaymaya, ayrıca DMF içinde uzun dalga boyunda omuzlanmaya neden olmaktadır.

II-1-II-5 bileşiklerinde benzen halkasına 4-konumunda (II-2) elektron veren $-\text{CH}_3$ grubunun bağlanması DMF hariç tüm çözücülerde 1-11 nm kadar batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (II-3) elektron çeken $-\text{Cl}$ atomunun bağlanması DMSO içinde herhangi bir değişiklik göstermezken diğer çözücülerde 1-4 nm kadar batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (II-4) elektron çeken $-\text{NO}_2$ grubunun bağlanması tüm çözücülerde batokromik kaymaya, ayrıca DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içinde 80-100 nm uzun dalga boyunda ikinci bir maksimuma neden olmaktadır. Benzen halkasına 4-konumunda (II-5) elektron çeken $-\text{COOH}$ grubunun bağlanması DMSO ve asetik asit içinde 2 nm hipsokromik, DMF içinde uzun dalga boyunda omuzlanmaya ve 20 nm batokromik, diğer çözücülerde 1-8 nm kadar batokromik kaymaya neden olmaktadır.

I-1 – I-5 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarına sübstitüent etkisi II-1 – II-5 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarına sübstitüent etkisi ile karşılaştırıldığında iki serideki sübstitüent etkisilerinin genel olarak benzer olduğu, iki seride de hem elektron veren grupların, hem de elektron çeken grupların batokromik kaymaya neden olduğu, fakat $-\text{NO}_2$ grubunun etkisinin daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni $-\text{NO}_2$ türevlerinde uyarılmış hal ile temel hal arasındaki enerji farkının azalmasıdır.

5.5. Boyarmaddelerin Renk Haslıklarının Karşılaştırılması

Bu kısımda boyarmaddelerin poliester kumaş üzerindeki renkleri, ışık, yıkama, yaş ve kuru sürtünme haslık testlerinde elde edilen renk haslığı değerleri, ayrıca bu değerlerin karşılaştırılmaları verilmektedir. Sonuçlar izelge 5.6. da olduğu gibidir.

Çizelge 5.6'daki veriler incelendiğinde hem I seri boyarmaddelerinin hem de II.seri boyarmaddelerinin ışık haslığı dışındaki tüm haslık değerlerinin çok iyi (5) olduğu gözlenmektedir. Boyarmaddelerin ışık haslıklarının beklenenden daha düşük olmasının nedeni materyal üzerinden tamamen uzaklaştırılamayan taşıyıcı maddesinin ışık haslığını düşürmesidir

I.seri boyarmaddeleri ile II. seri boyarmaddelerinin haslık değerleri karşılaştırıldığında asetilleme işlemi ile boyarmaddelerin renklerinin açıldığı, I-3 boyarmaddesinin ışık haslığı değerinin düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca II-2, II-4 ve II-5 boyarmaddeleri ile başarılı boyama sonucu elde edilememiştir. Bu sonuç, dispers azo boyarmaddelerinde $-NH_2$ grubunun poliester elyaf ile $-NH-CO-CH_3$ grubuna göre daha iyi bağlandığını göstermektedir.Elde edilen boyarmaddeler ile ancak küçük ebatlı kumaşlar boyanabildiğinden; boyama çalışmaları laboratuvar şartlarında Taşıyıcı yöntemine göre, fakat fabrika şartlarına göre düşük sıcaklıkta (95-100  C) yapıldı. Boyama işlemi daha yüksek sıcaklıkta ve kapalı ortamda yapılsaydı daha iyi sonuçlar elde edilebilirdi.

Çizelge 5.6. Boyarmaddelerin rengi, ışık, yıkama, yaş ve kuru sürtünme haslığı değerleri

Boyarmaddenin Kodu	Boyarmaddenin Rengi	ışık Haslığı	Yıkama Haslığı	Yaş Sürtünme Haslığı	Kuru Sürtünme Haslığı
I-1	Sarı	5	5	5	5
I-2	Sarı	3	5	5	5
I-3	Sarı	5	5	5	5
I-4	Açık sarı	4	5	5	5
I-5	çok açık sarı	5	5	5	5
II-1	Açık sarı	5	5	5	5
II-3	Açık sarı	4	5	5	5

KAYNAKLAR

1. 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).
2. Schetty,G., 1:2 Chrom (III) komplexe vom sandwich-typus aus der anthranilsaure pyrazolon-reihe, **Helv.Chim.Acta**, 47: 921-933 (1964).
3. 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).
4. Elnagdi, M. H., Osman S., Reactions with the arylhydrazone of some α - cyano ketones, **J.Prakt.Chemie.**, 315(6): 1009-1016 (1973).
5. Schetty, G., Beffa, F., Zur frage der koordinationsweise von chrom komplexen aus dem azofarbstoff 1-amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsaurepiperidid $\rightarrow$ 1-phenyl-3- methyl-5-pyrazolon, **Helv.Chim. Acta**, 50(1): 15-22 (1967).
6. Yasuda. H., Studies on 2-pyrazolin -5 -one dyes, **Bull. Chem. Soc. Japan**, 40(5): 1239-1244 (1967).
7. Hanna, M. A., Girges, M. M., Fadda, A. A., New dyestuff for polyester fibres synthesis and comparative tinctorial behaviour of 3 - alkyl- 4 - arylhydrazono-N-picolinoyl- 2- pyrazolin -5 -ones and their isomeric pyrid- 3- and -4-yl analogues, **J.Chem.Tech.Biotechnol.**, 55: 9-16 (1992).
8. 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).
9. Ertan, N., Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, **Dyes and Pigments**, 44: 41-48 (2000).
10. Sabnis, R. W., Rangrekar, D. W., Synthesis of 2 - a mino - 3 - cyano - 5 - carboxy tiophene derivatives and their application on polyester fibers, **J.Chem.Tech.Biotech.**, 47: 39-46 (1990).
11. Sabnis, R. W., Kazem, G., Rangrekar, D. W., Synthesis and application of 5-arylazothiophene derivatives, **Bull.Chem Soc.Jpn.**,64: 3768-3770 (1991).

12. Ertan, N., Eyduran, F., The synthesis of some hetarylazo pyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra, **Dyes and Pigments**, 27(4):313-320 (1995).
13. Syz, M., Zollinger, H. X, Die Hammett'sche substituenten für p-standige phenylazogruppen, **Helv.Chim.Acta**, 48: 383 (1995).
14. Haselbach, EX, Elektronenstruktur und physilische eigenschaftenvon azo-verbindungen, teil XV über die struktu der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten, **Helv.Chim.Acta**, 53: 1526-1543 (1995).
15. Zenhausern, A., Zollinger, H., Assoziation bei azoverbindungen II: Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewich von 4 - dimethylamino – azobenzol - derivaten, **Helv.Chim.Acta**, 45: 1890 (1962).
16. Zollinger, H., Color Chem. 2nd E., VCH, Werheim, Zurich:Wiley, New York (1991).
17. Antonov, L., Stayanov, S., Azo- quinonehydrazone tautomerism in 2 – phenylazo- 1- naphtol, **Dyes and Pigments**, 28(1): 31-39 (1995).
18. 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: 83 (1984).
19. Lestina, C .J., Regan, T. H., The determination of the azo - hydrazone tautomerism of some 2 – pyrazolin – 5 – on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N – labeled compound, **J . Org. Chem.**,34(6): 1685-1686 (1969).
20. Abdel-Megeed, M.F., Studies on pyrilypyrazolone system, spectroscopic studies of the tautomeric structure of 4-arylaazo-1- (methyl or phenyl)-3-(3'-pyridyl)-2-pyrazolin 5-one, **Spect. Letters**, 20(4): 291-306 (1987).
21. Yasuda. H., Midorikava, H., the structure of 2 – pyrazolin - 5 -on dyes,**J.Org.Chem.**,31: 1722-1725 (1966).
22. Nikolov, P., fratev, P., Stayanov, S., et.al., Flouresence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes, **Z. Naturforsch**, 36(A): 191-196 (1981).
23. Lycka, A., Mustroph, H., ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR study azo - hydrazone tautomerism of 3- methyl-1-phenylazopyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine, **J.Pract. Chem.**, 331(1): 11-14 (1989).

24. Lycka, A., ^{15}N , ^{13}C and ^1H NMR spectra and azo - hydrazone tautomerism of some dyes prepared by coupling of 1-naphthalenediazonium salt, ***Dyes and Pigments***, 43: 27-32 (1999).
25. Snavelly, F.A., Yoder, C.H., A study of tautomerism in arylazopyrazolones and related heterocycles with nuclear magnetic resonance spectroscopy, ***J.Org.Chem.***, 33(2): 513-515 (1968).
26. Newman, G.A., Pauwels, P.J.S. , A study of pyrazolin -5-one- tautomerism- II. The effect of 3-substituents, ***Tetrahedron***, 26: 1571-1578 (1970).
27. Gagnon, E., Boivin, J.L., Jones, R.N , Synthetic and spectrometric studies of some pyrazolones, ***Can.J.Research***, 27(13): 190-204 (1949).
28. Dawson, J.F., Developments in disperse dyes, ***Rev.Prog. Coloration***, 9: 25-35 (1978).
29. Dawson, J. F., Fifty years of disperse dyes, ***Rev.Prog. Coloration***, 14: 90-97 (1978).
30. Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A., El-Ees S.K., Structure of 3-aryazo-4-hydroxycoumarins, ***Indian J.Chem.Sect.B***, 16(B4): 295-296 (1978).
31. Giri, S., Mishra, A.M. , Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted -4- hydroxycoumarin derivatives, ***J.Agric.Food Chem.***, 32: 759-762 (1984).
32. Schwander, H.R., Heterocyclic azo coupling components, ***Dyes and Pigments***, 3: 133-160 (1982).
33. Dawson, J.F., ***J.Soc. Dyers Colour.***, 99: 183 (1983).
34. 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).
35. Naik, D. N., Desai, K. R., Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, ***Dyes and Pigments***, 14: 1-7 (1990).
36. Huges, E. D., Desai, K, R, Nitrosation and deamination. Part I. Principle, background for the kinetic study of diazotisation, ***J.Chem.Soc.***, 58 (1958).
37. Williams, D.L. , Nitrosation mechanism, ***Adv.Phys.Org.Chem.***, 19: 381 (1983).

38. 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).
39. Weaver, M A., Shuttleworth, L. , Heterocyclic diazo components, **Dyes and Pigments**, 3: 81 (1982).
40. Butler, R.N., The diazotisation of heterocyclic primary amines, **Chemical Reviews**, 75(2): 241-257 (1975).
41. Kalatzis, E. Reactions of N - Heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α -and γ - amino derivatives in dilute acid solution, **J.Chem. Soc.**, B: 273-277 (1967).
42. Kalatzis, E., Mastrokalos, C., Reaction of N - heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine, **J.Chem. Soc.**, Perkin Trans. II: 498-502 (1974).
43. Butler, R.N., Lambe, T.M., Tombin J.C., et al., Stable heterocyclic primary nitrous amin, **J. Cham. Soc. Perkin Trans I**. 1357-1361 (1973).
44. Geordeler, J., Haubric, H., uber die Kupplungsaktivitat einiger heterocyclischer diazoverbindungen, **Chem. Ber.**, 93: 397-405 (1960).
45. Hodgson H.H., Walker, J., The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenyldiamine, **J. Chem. Soc.**, 530 (1935).
46. Dann, O., Kopplungen mit Diazotiertem 5 -amino -thiophen -carbonsaure-(2)-athylester, **Chem. Ber.**, 82: 72 (1949).
47. Karcı, F., Ertan, N., Hetarylazo disperse dyes derived from 3 - methyl- 1 - (dipiperidino-s-triazinyl)- 5 - pyrazolone as coupling component, **Dyes and Pigments**, 55(2-3): 99-108 (2002).
48. Zollinger, H., Abhangigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azo kupplung von basenkonzentraion und diazokomponente, **Helv. Chim. Acta**, 38: 1597-16231 (1955).
49. Zollinger, H., Abhangigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azo kupplung von basenkonzentraion und diazokomponente, **Helv. Chim. Acta**, 38: 1617 (1955).
50. Zollinger, H. , Abhangingke it des kinetischen isotopeneffektes der azo kupplung von basenkonzentraion und diazokomponente, **Helv. Chim. Acta**, 38:1623 (1955).

51. Kishimoto, S., Kitahara, S., Manabe, O., et. al, ***Chem. Abst.***, 82: 30630r (1975).
52. Freemann, H. S., Williard, C.S., Hsu, W.N., Purification procedures for synthetic dyes: Part1-dry column chromatography, ***Dyes and Pigments***, 7: 397 (1986).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Soyadı,adı : NURALIN, Fatma
 Uyuğu : T.C
 Doğum tarihi, yeri : 01.05.1971.Merzifon
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0(312) 2238457
 Fax : 0(312) 2129691
 e-mail : fnuralin@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	19 Mayıs Üniversitesi/Kimya Bölümü	1996
Lisans	19 Mayıs Üniversitesi/Kimya Eğitimi	1993
Lise	Merzifon Lisesi	1989

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1994–1999	19 Mayıs Üniversitesi	Araştırma görevlisi
1999-2005	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2005-	Gazi Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı dil

İngilizce