

**YENİ DİSAZO BOYARMADELERİN SENTEZİ VE  
ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Aykut DEMİRÇALI**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI**

**Temmuz 2006  
DENİZLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU**

Aykut DEMİRÇALI tarafından Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI yönetiminde hazırlanan “**Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

  
**Prof. Dr. Mustafa CENGİZ**

Jüri Başkanı

  
**Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ**

Jüri Üyesi

  
**Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI**

Jüri Üyesi (Danışman)

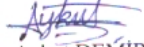
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... Tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

---

**Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL**

**Müdür**

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

İmza :   
Öğrenci Adı Soyadı : Aykut DEMİRÇALI

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteęini bir gűn bile benden esirgemeyen deęerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI' ya, her tűrlű bilgi ve desteęini benimle paylaőan deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. İzzet ŐENER' e, tezimde emeęi geçen tűm mesai arkadaşlarıma ve beni bugűnlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteęini esirgemeyen canım aileme sevgi, saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

## ÖZET

### YENİ DİSAZO BOYARMADELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Demirçalı, Aykut  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD  
Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI

Temmuz 2006, 82 Sayfa

Bu çalışmada, 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol türevleri diazolanmış ve etil asetoasetat ile kenetlenerek etil pirazolil azo asetoasetat bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen etil pirazolil azo asetoasetat bileşikleri, hidrazin mono hidrat ile reaksiyona sokularak bir seri disazo-3-metil-1H-pirazol-5-on türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen disazo boyarmaddeler element analizi, UV, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve pH, çözücü değişimi, elektron alıcı ve elektron verici grupların *o*-, *m*- ve *p*- köşelerinde bağlı olmasının bu bileşiklerin absorpsiyon yeteneklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Etil asetoasetat, Pirazol, Diazo kenetlenme reaksiyonu, Disazo boyarmaddeleri, Solvatokromizm.

Prof. Dr. Mustafa CENGİZ  
Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ  
Yrd. Doç. Dr. Fikret KARCI

**ABSTRACT****SYNTHESIS OF NEW DISAZO DYES AND INVESTIGATED OF THEIR  
ABSORPTION PROPERTIES**

Demirçalı, Aykut  
M. Sc. Thesis in Chemistry  
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Fikret KARCI

July 2006, 82 Pages

In this study, 5-amino-4-arylaazo-3-methyl-1H-pyrazoles were diazotised and coupled with ethyl acetoacetate to give ethyl pyrazolyl azo acetoacetates. Ethyl pyrazolyl azo acetoacetates were then reacted with hydrazine mono hydrate to give disazo-3-methyl-1H-pyrazole-5-ones. The synthesized disazo dyes were characterized by elemental analysis and spectral methods. The effect of varying pH and solvent upon the absorption ability of dyes substituted with electron-withdrawing and electron-donating groups at their *o*-, *m*-, *p*-position was examined in detail.

**Keywords:** Ethyl acetoacetate, Pyrazole, Diazo-coupling reaction, Disazo dyes, Solvatochromism.

Prof. Dr. Mustafa CENGİZ  
Asst. Prof. Dr. Hasalettin DELİGÖZ  
Asst. Prof. Dr. Fikret KARCI

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU .....	ii
BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
TABLOLAR DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.2 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	3
2.2.1 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri.....	4
2.2.2 Azo-hidrazon tautomerisi.....	5
2.3 Dispers Azo Boyarları.....	7
2.3.1 Heterosiklik diazo bileşenleri.....	8
2.3.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri.....	9
2.4 Sentez Yöntemleri.....	10
2.4.1 Diazolama tepkimeleri.....	10
2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri.....	13
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	17
3.1 Araç ve Gereçler.....	17
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	17
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	17
3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1k) Bileşiklerinin Sentezi.....	17
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	17

3.2.2	2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi.....	18
3.2.3	2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi.....	18
3.2.4	2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi.....	18
3.2.5	2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-Ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi.....	18
3.2.6	2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi.....	18
3.2.7	2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi.....	19
3.2.8	2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi.....	19
3.2.9	2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi.....	19
3.2.10	2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi.....	19
3.2.11	2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiğinin sentezi.....	19
3.3	5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2k) Bileşiklerinin Sentezi.....	19
3.3.1	5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi.....	19
3.3.2	5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi.....	20
3.3.3	5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi.....	20
3.3.4	5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi.....	20
3.3.5	5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi.....	20
3.3.6	5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşiğinin sentezi.....	20
3.3.7	5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşiğinin sentezi.....	21



3.3.8 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşığının sentezi.....	21
3.3.9 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşığının sentezi.....	21
3.3.10 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşığının sentezi.....	21
3.3.11 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşığının sentezi.....	21
3.4 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi.....	21
3.4.1 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşığının sentezi.....	21
3.4.2 4-(3'-metil-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşığının sentezi.....	22
3.4.3 4-(3'-metil-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşığının sentezi.....	23
3.4.4 4-(3'-metil-4'-(4"-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşığının sentezi.....	23
3.4.5 4-(3'-metil-4'-(4"-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşığının sentezi.....	23
3.4.6 4-(3'-metil-4'-(3"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4f) bileşığının sentezi.....	24
3.4.7 4-(3'-metil-4'-(3"-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4g) bileşığının sentezi.....	24
3.4.8 4-(3'-metil-4'-(3"-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4h) bileşığının sentezi.....	25
3.4.9 4-(3'-metil-4'-(2"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4i) bileşığının sentezi.....	25
3.4.10 4-(3'-metil-4'-(2"-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4j) bileşığının sentezi.....	25
3.4.11 4-(3'-metil-4'-(2"-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4k) bileşığının sentezi.....	26
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....	27
4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	27
4.1.1 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on	

(4a) bileşiğinin yapısı.....	28
4.1.2 4-(3'-metil-4'-(4"-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4b) bileşiğinin yapısı.....	30
4.1.3 4-(3'-metil-4'-(4"-metoksifenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4c) bileşiğinin yapısı.....	32
4.1.4 4-(3'-metil-4'-(4"-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4d) bileşiğinin yapısı.....	34
4.1.5 4-(3'-metil-4'-(4"-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4e) bileşiğinin yapısı.....	36
4.1.6 4-(3'-metil-4'-(3"-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4f) bileşiğinin yapısı.....	38
4.1.7 4-(3'-metil-4'-(3"-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4g) bileşiğinin yapısı.....	40
4.1.8 4-(3'-metil-4'-(3"-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4h) bileşiğinin yapısı.....	42
4.1.9 4-(3'-metil-4'-(2"-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4i) bileşiğinin yapısı.....	44
4.1.10 4-(3'-metil-4'-(2"-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4j) bileşiğinin yapısı.....	46
4.1.11 4-(3'-metil-4'-(2"-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H- pirazol-5-on (4k) bileşiğinin yapısı.....	48
4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	53
4.3 Bileşiklerin Farklı Çözücülere Baz İlavesi İle Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimin İncelenmesi.....	65
4.4 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	77
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri.....	4
Şekil 2.2 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.....	5
Şekil 2.3 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.....	5
Şekil 2.4 4-fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri.....	6
Şekil 2.5 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları.....	14
Şekil 2.6 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri.....	15
Şekil 2.7 2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.....	16
Şekil 3.1 Elde edilen bileşiklerin sentez şeması.....	26
Şekil 4.1 Bileşik <b>4a</b> 'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 4.2 Bileşik <b>4a</b> 'nın DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	29
Şekil 4.3 Bileşik <b>4b</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 4.4 Bileşik <b>4b</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	31
Şekil 4.5 Bileşik <b>4c</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.6 Bileşik <b>4c</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	33
Şekil 4.7 Bileşik <b>4d</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.8 Bileşik <b>4d</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	35
Şekil 4.9 Bileşik <b>4e</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.10 Bileşik <b>4e</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	37
Şekil 4.11 Bileşik <b>4f</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.12 Bileşik <b>4f</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	39
Şekil 4.13 Bileşik <b>4g</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4.14 Bileşik <b>4g</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	41
Şekil 4.15 Bileşik <b>4h</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.16 Bileşik <b>4h</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	43
Şekil 4.17 Bileşik <b>4i</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.18 Bileşik <b>4i</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	45
Şekil 4.19 Bileşik <b>4j</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.20 Bileşik <b>4j</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	47
Şekil 4.21 Bileşik <b>4k</b> 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.22 Bileşik <b>4k</b> 'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (ppm).....	49
Şekil 4.23 <b>4a-4k</b> bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	52
Şekil 4.24 Bileşik <b>4a</b> 'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	53

Şekil 4.25 Bileşik <b>4b</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	54
Şekil 4.26 Bileşik <b>4c</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	55
Şekil 4.27 Bileşik <b>4d</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	56
Şekil 4.28 Bileşik <b>4e</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	57
Şekil 4.29 Bileşik <b>4f</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları .....	58
Şekil 4.30 Bileşik <b>4g</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	59
Şekil 4.31 Bileşik <b>4h</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	60
Şekil 4.32 Bileşik <b>4i</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 4.33 Bileşik <b>4j</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	62
Şekil 4.34 Bileşik <b>4k</b> ' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	63
Şekil 4.35 Bileşik <b>4a</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	65
Şekil 4.36 Bileşik <b>4b</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	66
Şekil 4.37 Bileşik <b>4c</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	67
Şekil 4.38 Bileşik <b>4d</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	68
Şekil 4.39 Bileşik <b>4e</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	69
Şekil 4.40 Bileşik <b>4f</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	70
Şekil 4.41 Bileşik <b>4g</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	71
Şekil 4.42 Bileşik <b>4h</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	72
Şekil 4.43 Bileşik <b>4i</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	73
Şekil 4.44 Bileşik <b>4j</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	74
Şekil 4.45 Bileşik <b>4k</b> ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	75

**TABLolar DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
Tablo 4.1 <b>4a-4k</b> bileşiklerinin FT-IR ve <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarına ait değerler.....	50
Tablo 4.2 <b>4a-4k</b> bileşiklerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları.....	51
Tablo 4.3 Bileşiklerin ( <b>4a-4k</b> ) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm).....	64
Tablo 4.4 Bileşiklerin ( <b>4a-4k</b> ) farklı çözücüler içinde baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm).....	76

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

$\lambda_{\text{mak}}$

$\epsilon$

$\nu$

### Açıklama

Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Molar absorpsiyon katsayısı

Dalga sayısı

### Kısaltmalar

e.n.

DMSO

DMF

mL

$\text{cm}^{-1}$

g

ppm

nm

NMR

FT-IR

$\text{S}_{\text{E}2}$

Erime noktası

Dimetilsülfoksit

N,N-Dimetilformamid

Mililitre

Dalgasayısı birimi

Gram

Kimyasal kayma birimi

Nanometre

Nükleer Manyetik Rezonans

Fourier Transform Infrared

Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme

## 1. GİRİŞ

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

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

Heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenlerinin kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezi yeni sayılabilecek bir alandır ve üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis ve Rangnekar 1990). Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son yıllarda yoğun çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı 2005, Hanna vd 1992). 5-aminopirazoller, birçok polisüstitüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Abdel-Latif vd 1999, Elagamey ve Taweel 1991). 4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde

edilebilmektedir (Ho 2005, Tsai ve Wang 2005). Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenmektedir.

Azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinden başka birçok dalda daha kullanılmaktadır. Renk özelliği, kararlılığı ve değişik metal iyonlarına karşı seçiciliği gibi özelliklerinden dolayı analitik ve anorganik kimyada sıkça kullanılmaktadır. Yine azo benzen türevleri mürekkep püskürtmeli yazıcılarda, yiyeceklerde renk ajanları olarak, elektrooptik cihazlarda, farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden dolayı tıpta ve biyolojide sıkça kullanılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında heterosiklik monoazo boyarmaddelerin iyi haslık özellikleri gösterdikleri görülmektedir. Ancak bu boyarmaddeler monoazo boyarmaddelerdir. Literatürde birden fazla heterosiklik bileşen içeren disazo boyarmaddelerle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu maksatla bu çalışmada yeni heterosiklik bileşenler içeren disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Heterosiklik yapıların boyarmadde endüstrisine getirdiği avantajlar göz önüne alındığında sentezlediğimiz bu boyarmaddelerin literatüre ve boyarmadde endüstrisine katkıda bulunacağını düşünmekteyiz. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, baz ve süstitüent etkileri incelenmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir.

1856 da W. H. Perkin tarafından Mauve'in keşfiyle sentetik boyarmadde endüstrisi başlamıştır ve renk veren birkaç milyon adet madde sentezlenmiştir. Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir.

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

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve sülfür 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.

### 2.2 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik

halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran 1995).

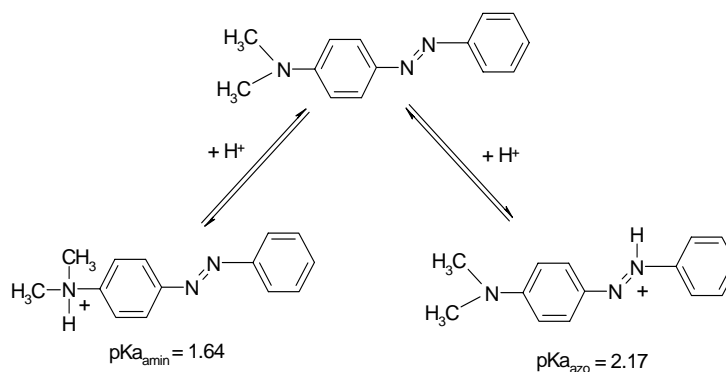
Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Syz ve Zollinger 1965).

### 2.2.1 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

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

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidinin daha batokromik olduğunu belirtmiştir. Konjuge asidin pKa değeri  $-2,93$  (%20 Etanol+Su+Sülfürik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach 1970).

Aminoazobenzenler hem azo grubunun  $\beta$  azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern ve Zollinger 1962) (Şekil 2.1).

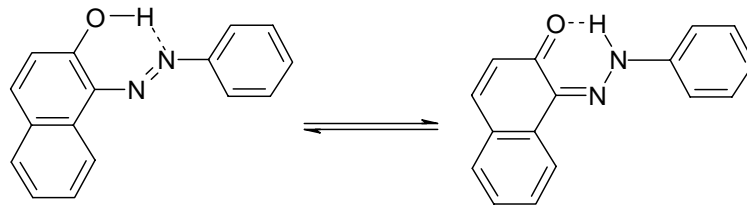


Şekil 2.1 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

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

Hidroksiazoz bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği  $-\text{OH}$  grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

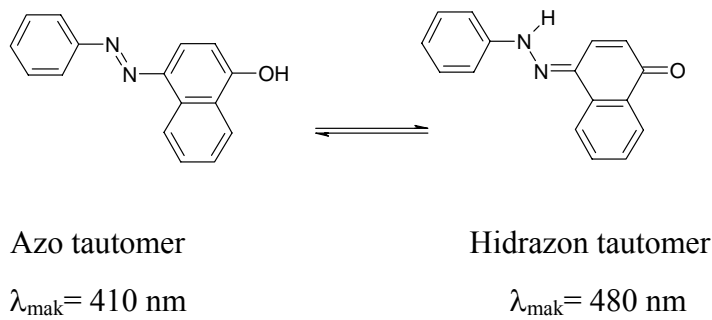
*o*-Hidroksiazoz bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger 1991). Bu sebeple *o*-hidroksiazoz bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazoz bileşikleri tercih edilir (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2** 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri

### 2.2.2 Azo-hidrazon tautomerisi

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazoz 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  $\epsilon_{\text{mak}}$  değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger 1991) (Şekil 2.3).



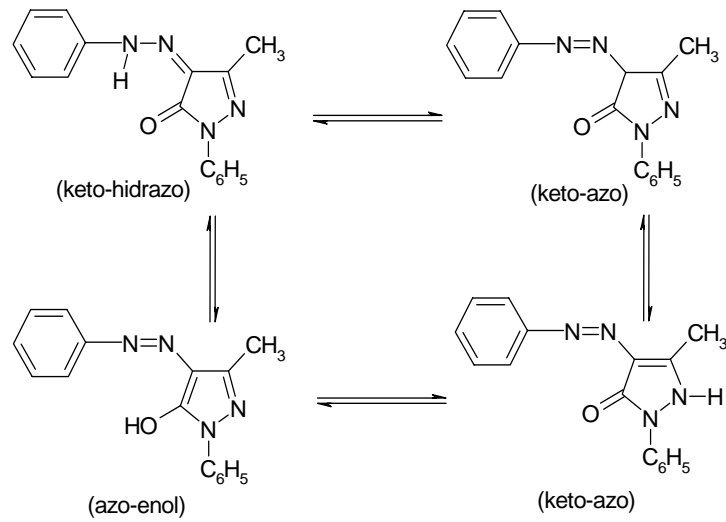
**Şekil 2.3** 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi 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 (Kelemen vd 1984).

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

Kenetlenme bileşeni olarak pirazolonun kullanıldığı azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir. Diazolan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu bildirilmektedir (Lestina ve Regan 1969, Yasuda ve Midorikawa 1966) (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4** 4-fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri

Bazı arilazopirazolon boyarlarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda

buldukları kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov vd 1981).

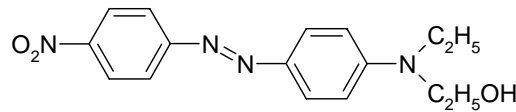
Lyčka ve arkadaşları,  $^{15}\text{N}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilazopirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını belirtmektedirler (Lyčka ve Murstroph 1989, Nikolov vd 1981).

### 2.3 Dispers Azo Boyarları

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarlar oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarlar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger 1991).

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

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



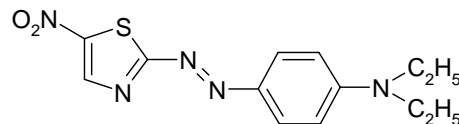
Dispersol Fast Scarlet B

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan süstitüentlerle önemli ölçüde değiştigi bulunmuştur (Dawson 1983).

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır. Dawson, (1978) yapmış olduğu özet yayında, dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984' de yapmış olduğu diğer bir özet yayında (Dawson 1984) ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimini, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir.

### 2.3.1 Heterosiklik diazo bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttleworth (1982) tarafından özetlenmiştir. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur.



Eastman HTP Violet 310

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır. Heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen boyarmaddelerle ilgili çalışmalar hakkında literatür örnekleri aşağıda belirtilmiştir.

Peters ve Gbadamosi (1992), diazolan an aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters vd (1992) 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler. Peters vd (1995) diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün

nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir.

Arcoria vd (1993) 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler .

Towns, (1999) yılında yapmış olduğu özet çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir.

### **2.3.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri**

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

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Süstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Süstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan 2000, Ayyangar vd 1986).

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

Yine 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri Giri vd (1984) tarafından mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır.

Sabnis ve Rangnekar (1990) bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir.

Ho ve Wang (1995) çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol'den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliestere uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir.

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

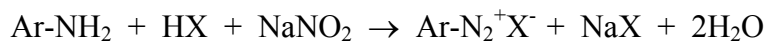
Naik ve Desai (1990) amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler.

## 2.4 Sentez Yöntemleri

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

### 2.4.1 Diazolama tepkimeleri

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



( X= Cl, Br, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub> gibi)

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

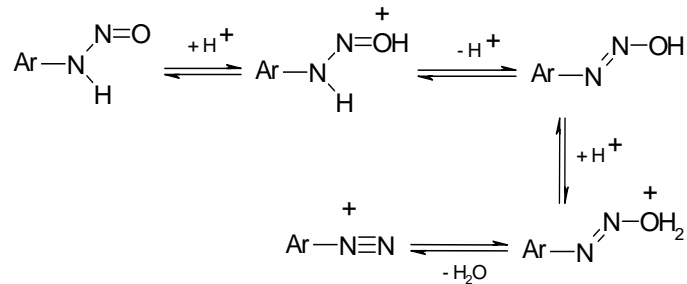
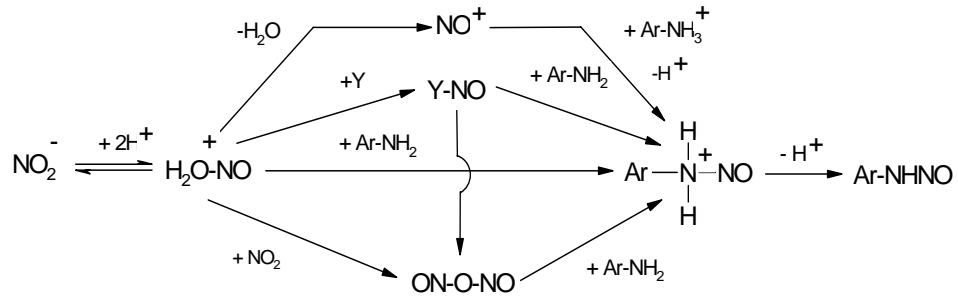
Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges vd (1958) tarafından aydınlatılmıştır.



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

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik  $H_2SO_4$  gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu ( $NO^+$ ) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki  $Y^-$  gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protone nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) 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-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltilisine derişik  $H_2SO_4$  içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker 1933).

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

Weaver ve Shuttword (1982) ve Butler (1975) 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 (Butler 1975).

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 (Kalatzis ve Mastrokalos 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler vd (1973) derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrozaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960) 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4-ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde  $\text{NaNO}_2$  ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

2-aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün konjuge asidinin pKa' sı 5,32 dir (Forlani vd.1980).

2-aminotiyazol' ün  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{15}\text{N}$ -NMR spektrumları %90' lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth ve Podanyi1984).

Diener ve Zollinger (1986) 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazolerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfürik asit içinde hazırlamışlar ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiğini incelemişlerdir. Tepkimenin sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşiğinin kinetik kontrollü ürün olduğunu termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile heteroaromatik amin olduğunu kaydetmektedir.

2-Aminotiyazol' ün %65-75 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener vd 1989).

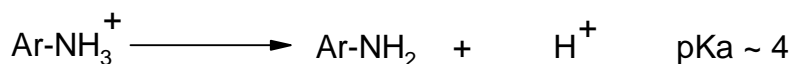
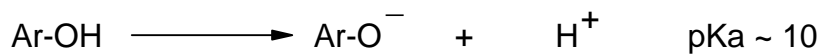
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker 1935).

Dann (1949) ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir.

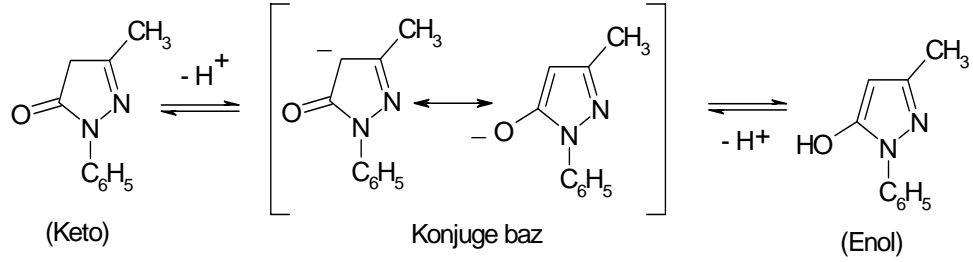
#### 2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH<sub>2</sub>, -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-naftokinon 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 ( Zollinger 1991) (Şekil 2.5).

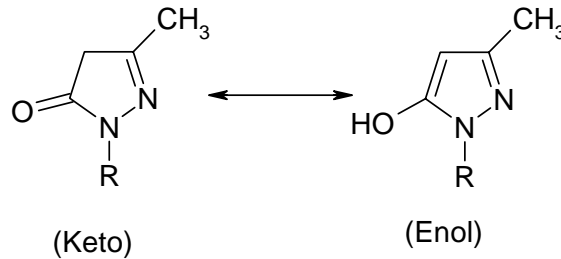


**Şekil 2.5** 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır ( Zollinger 1991).

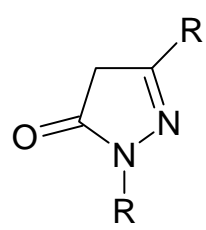
Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri pirazolon türevleridir. Son 20 yılda boyarmadde endüstrisinde kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevleri sıkça kullanılmıştır.

5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilir. Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır ( Zollinger 1991) (Şekil 2.6)

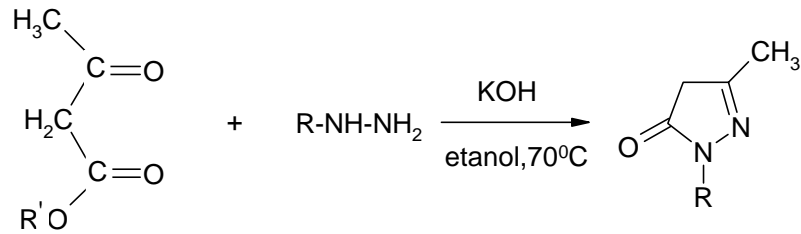


**Şekil 2.6** 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri

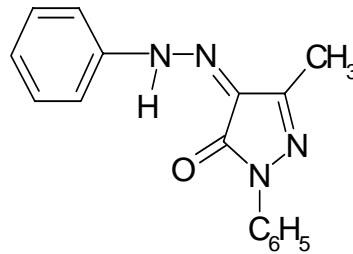
1,3-Sübstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir.



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

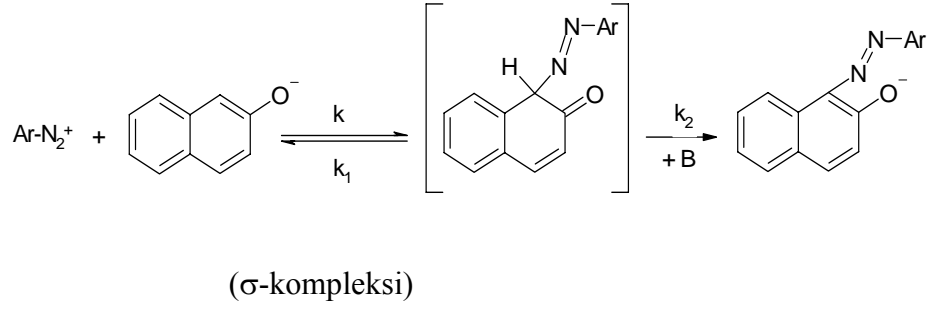


Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir.



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

Genel olarak bu yer değiştirmeler  $S_E2$  mekanizmaları olarak adlandırılır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir  $\sigma$ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger (1955) tarafından doğrulanmıştır. Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (şekil 2.7).



**Şekil 2.7** 2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli ( $\text{OH}^-$  iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto vd 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann vd 1986).

### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1 Araç ve Gereçler

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, *o*-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, *o*-kloranilin, *m*-kloranilin, *p*-kloranilin, *o*-toluidin, *m*-toluidin, *p*-toluidin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, *p*-anisidin, 3-aminokrotononitril, hidrazin monohidrat, etil asetoasetat ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONa Acros firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, metanol, kloroform, asetonitril, N,N-dimetilformamid MERCK firmasından, piperidin, dimetilsülfoksit SIGMA firmasından, temin edildi. Etanol TEKEL'den sağlanmış olup laboratuvarında saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

##### 3.1.2 Kullanılan cihazlar

- 1) FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX spektrofotometresi ile alındı.
- 2) Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 4) Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

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

Elde edilen **1a-1k** bileşikleri, Ho (2005) nun rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

##### 3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 8 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO<sub>2</sub>' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril 15 ml etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH<sub>3</sub>COONa

katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3 - amino krotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF–Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %78 (1,45 g); **en:** 166-167 °C

### 3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %79 (2,18 g); **en:** 260-261 °C

### 3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı. **Verim:** % 69 (1,69 g); **en:** 123-124 °C

### 3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (1,91 g); **en:** 217-218 °C

### 3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %71 (1,52 g); **en:** 170-171 °C

### 3.2.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %77 (2,12 g); **en:** 150-151 °C



### 3.2.7 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiminin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 72 (1,84 g); **en:** 176-177 °C

### 3.2.8 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiminin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %69 (1,48 g); **en:** 151-152 °C

### 3.2.9 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiminin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %76 (2,10 g); **en:** 188-189 °C

### 3.2.10 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiminin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %70 (1,78 g); **en:** 110-111 °C

### 3.2.11 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiminin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 67 (1,43 g); **en:** 103-104 °C

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

Elde edilen **2a-2k** bileşikleri, Ho (2005)' nun rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

### 3.3.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiminin sentezi

1 gram (5,376 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) bileşiği, 250 ml dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri

soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** % 76 (0,76 g); **en:** 165-166 °C

### 3.3.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %77 (0,77 g); **en:** 226-227 °C

### 3.3.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %74 (0,74 g); **en:** 187-188 °C

### 3.3.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %76 (0,76 g); **en:** 181-182 °C

### 3.3.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %74 (0,74 g); **en:** 170-171 °C

### 3.3.6 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (0,75 g); **en:** 221-222 °C

### 3.3.7 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %74 (0,74 g); **en:** 187-188 °C

### 3.3.8 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1h**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %71 (0,71 g); **en:** 145-146 °C

### 3.3.9 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1i**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (0,75 g); **en:** 191-192 °C

### 3.3.10 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1j**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %73 (0,73 g); **en:** 193-194 °C

### 3.3.11 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1k**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %69 (0,69 g); **en:** 155-156 °C

## 3.4 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi

### 3.4.1 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4a)

#### bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,49 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a**) bileşiği üzerine 8 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,25 gram (3,73 mmol) NaNO<sub>2</sub>' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat

karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,32 gram (2,49 mmol) etil asetoasetat 15 ml piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ara ürün (**3a**) suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 ml dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %73 (0,36 g); **en:** Boz > 300 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3196-3142  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3082  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2992  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1672  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 8.06-7.44 (m, 5H, Ar-H); 2,60 (s, 3H, pirazol  $\text{CH}_3$ ); 2,15 (s, 3H, pirazolon  $\text{CH}_3$ ); 11,63 (g, -OH veya -NH); 13,12 (g, -NH); 14,15 (g, -NH). **Element Analizi:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}$  (310.31); hesaplanan C: %54,19 H: %4,55 N: %36,11 ; bulunan C: %54,32 H: %4,46 N: 35,84.

#### 3.4.2 4-(3'-metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4b**) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,0 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4b**) bileşiği sentezlendi ve oluşan sarı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %92 (0,46 g); **en:** Boz > 350 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3169-3103  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3068  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2971  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1678  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 8,30 ve 8,10 (dd, 4H, Ar-H); 2,54 (s, 3H, pirazol  $\text{CH}_3$ ); 2,08 (s, 3H, pirazolon  $\text{CH}_3$ ); 11,61 (g, -OH veya -NH); 13,24 (g, -NH); 14,03 (g, -NH). **Element Analizi:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_9\text{O}_3$  (355.31); hesaplanan C: %47,32 H: %3,69 N: %35,48 ; bulunan C: %47,58 H: %3,75 N: 35,21.

### 3.4.3 4-(3'-metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşığının sentezi

0,5 gram (2,16 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2c**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-metoksifenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4c**) bileşığı sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %77 (0,38 g); **en:** 315-316 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3196-3133  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3077  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2994  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1671  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,04 ve 7,09 (dd, 4H, Ar-H); 3,85 (s, 3H, p-OCH<sub>3</sub>); 2,58 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,60 (g, -OH veya -NH); 13,00 (g, -NH); 14,14 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (340.34); hesaplanan C: %52,94 H: %4,74 N: %32,92 ; bulunan C: %52,77 H: %4,82 N: 32,76.

### 3.4.4 4-(3'-metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşığının sentezi

0,5 gram (2,12 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2d**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4d**) bileşığı sentezlendi ve oluşan açık kahve renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %82 (0,41 g); **en:** Boz > 360 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3187-3122  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3073 $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2989  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1668  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,06 ve 7,61 (dd, 4H, Ar-H); 2,60 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,65 (g, -OH veya -NH); 13,16 (g, -NH); 14,13 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>8</sub>O (344.76); hesaplanan C: %48,77 H: %3,80 N: %32,50 ; bulunan C: %48,92 H: %3,74 N: 32,32.

### 3.4.5 4-(3'-metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşığının sentezi

0,5 gram (2,32 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2e**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4e**) bileşığı sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %70 (0,35 g); **en:** 317-318 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  =

(-NH): 3189-3139  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3078  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2984  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1672  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,01 ve 7,32 (dd, 4H, Ar-H); 2,38 (s, 3H, p-CH<sub>3</sub>); 2,57 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,14 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,61 (g, -OH veya -NH); 13,05 (g, -NH); 14,12 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O (324,34); hesaplanan C: %55,55 H: %4,97 N: %34,55 ; bulunan C: %55,37 H: %5,08 N: 34,28.

#### 3.4.6 4-(3'-metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4f) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,0 mmol) 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(3''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4f**) bileşiği sentezlendi ve oluşan sarı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %89 (0,44 g); **en:** 343-344 °C. **IR** (KBr) :  $\nu_{\text{max}}$  = (-NH): 3179-3133  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3082  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2995  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1672  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,70-7,78 (m, 4H, Ar-H); 2,60 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,14 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,69 (g, -OH veya -NH); 13,23 (g, -NH); 14,08 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub> (355,31); hesaplanan C: %47,32 H: %3,69 N: %35,48 ; bulunan C: %47,53 H: %3,62 N: 35,26.

#### 3.4.7 4-(3'-metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4g) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,12 mmol) 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(3''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4g**) bileşiği sentezlendi ve oluşan sarı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %81 (0,41 g); **en:** 317-318 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\text{max}}$  = (-NH): 3162-3109  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3082 $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2995  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1673  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,03 ve 7,47 (m, 4H, Ar-H); 2,58 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,14 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,67 (g, -OH veya -NH); 13,16 (g, -NH); 14,07 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>8</sub>O (344,76); hesaplanan C: %48,77 H: %3,80 N: %32,50 ; bulunan C: %48,92 H: %3,73 N: 32,35.

### 3.4.8 4-(3'-metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4h) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,32 mmol) 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(3''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4h) bileşiği sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %72 (0,36 g); **en:** 399-300 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3192-3146  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3083  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2988  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1673  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 7,91-7,27 (m, 4H, Ar-H); 2,40 (s, 3H, p-CH<sub>3</sub>); 2,60 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,64 (g, -OH veya -NH); 13,10 (g, -NH); 14,10 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O (324,34); hesaplanan C: %55,55 H: %4,97 N: %34,55 ; bulunan C: %55,67 H: %4,94 N: 34,32.

### 3.4.9 4-(3'-metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4i) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,0 mmol) 5-amino-4-(2'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(2''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4i) bileşiği sentezlendi ve oluşan açık kahve renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %91 (0,45 g); **en:** Boz > 290 °C. **IR** (KBr) :  $\nu_{\max}$  = (-NH): 3168-3134  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3072  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2983  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1681  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 8,01-7,62 (m, 4H, Ar-H); 2,55 (s, 3H, pirazol CH<sub>3</sub>); 2,14 (s, 3H, pirazolon CH<sub>3</sub>); 11,59 (g, -OH veya -NH); 13,31 (g, -NH); 13,89 (g, -NH). **Element Analizi:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub> (355,31); hesaplanan C: %47,32 H: %3,69 N: %35,48 ; bulunan C: %47,18 H: %3,76 N: 35,21.

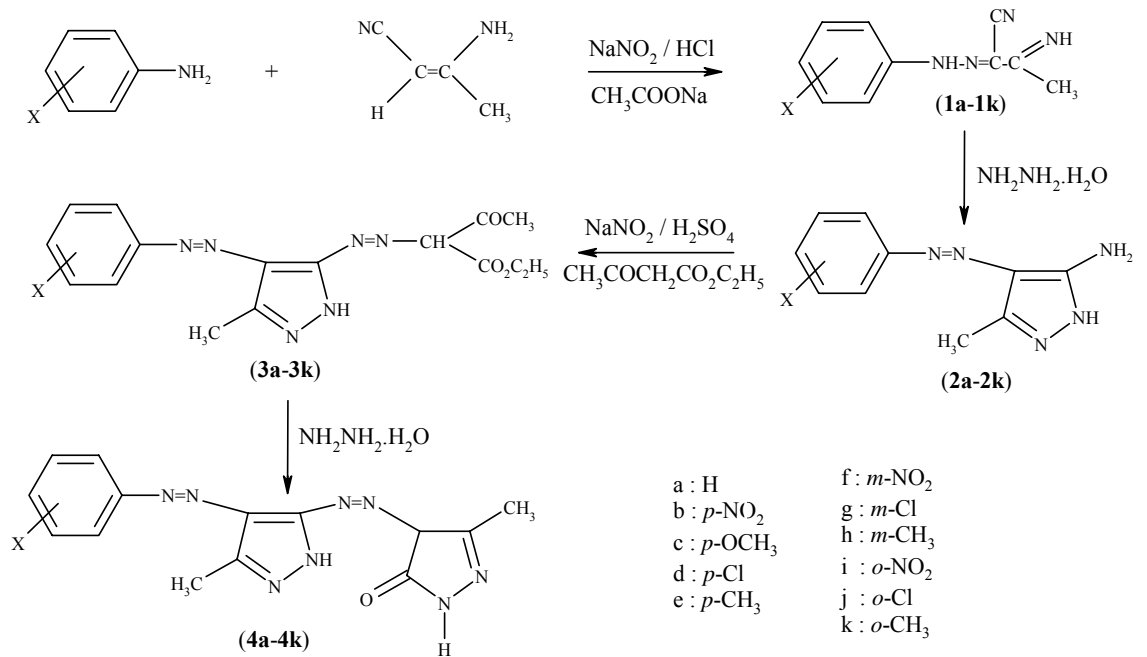
### 3.4.10 4-(3'-metil-4'-(2''-klorfenil)azo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4j) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,12 mmol) 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(2''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4j) bileşiği sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %86 (0,43 g); **en:** Boz > 295 °C. **IR** (KBr):  $\nu_{\max}$

= (-NH): 3246-3145  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3085  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2995  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1678  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 7,62-7,43 (m, 4H, Ar-H); 2,59 (s, 3H, pirazol  $\text{CH}_3$ ); 2,13 (s, 3H, pirazolon  $\text{CH}_3$ ); 11,52 (g, -OH veya -NH); 13,24 (g, -NH); 13,68 (g, -NH). **Element Analizi:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_8\text{O}$  (344,76); hesaplanan C: %48,77 H: %3,80 N: %32,50 ; bulunan C: %48,89 H: %3,85 N: 32,29.

### 3.4.11 4-(3'-metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4k) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (2,32 mmol) 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2k**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(2''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (**4k**) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %81 (0,40 g); **en:** 278-279  $^{\circ}\text{C}$ . **IR** (KBr):  $\nu_{\text{max}}$  = (-NH) : 3200-3151  $\text{cm}^{-1}$ ; (Ar-H): 3085  $\text{cm}^{-1}$ ; (Alifatik C-H): 2984  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O): 1676  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 7,43-7,27 (m, 4H, Ar-H); 2,58 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$ ); 2,65 (s, 3H, pirazol  $\text{CH}_3$ ); 2,14 (s, 3H, pirazolon  $\text{CH}_3$ ); 11,56 (g, -OH veya -NH); 13,12 (g, -NH); 13,72 (g, -NH). **Element Analizi:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}$  (324,34); hesaplanan C: %55,55 H: %4,97 N: %34,55 ; bulunan C: %55,72 H: %5,05 N: 34,37.



**Şekil 3.1** Elde edilen bileşiklerin sentez şeması



## 4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, baz ve süstitüent etkisi incelenmiştir.

### 4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

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

Tablo 4.1 FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerini, Tablo 4.2 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

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

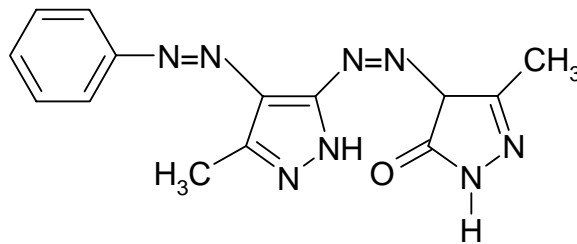
#### 4.1.1. 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4a)

##### bileşğinin yapısı

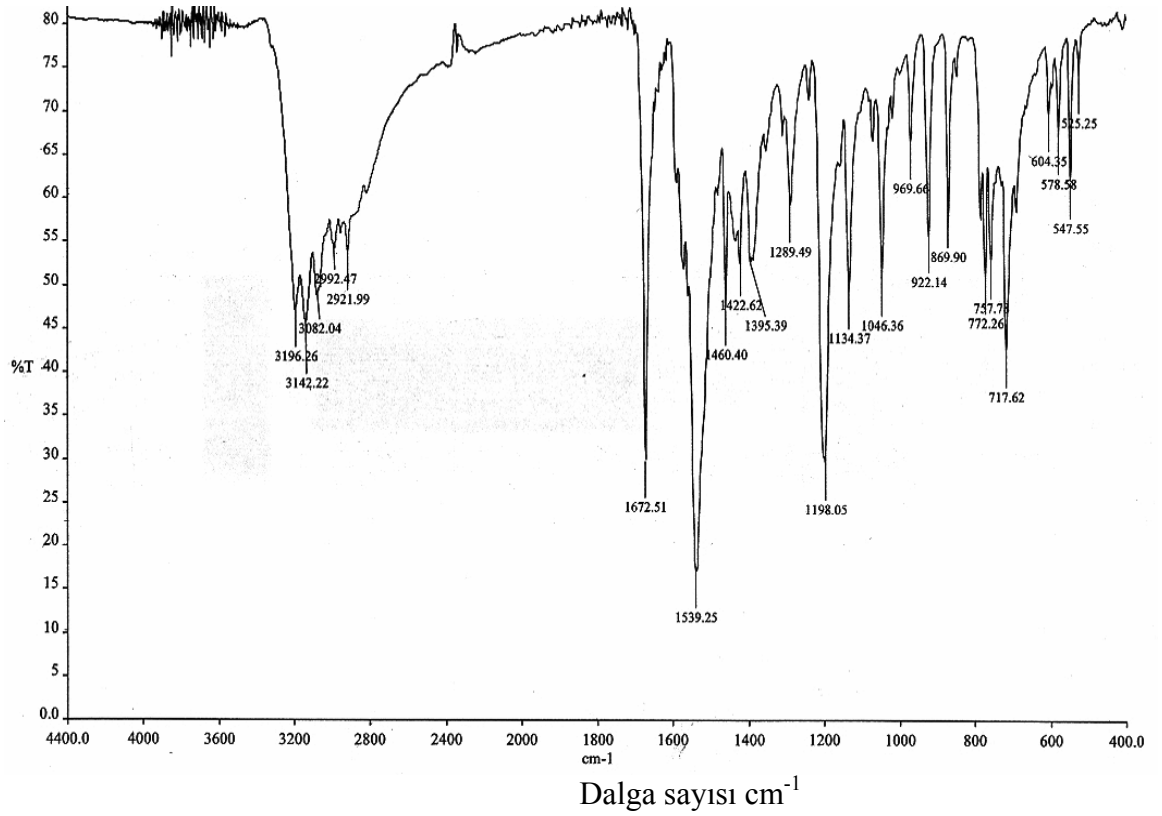
Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1), 3196 ve 3142  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3082  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2992  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1672  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.2),  $\delta=2,15$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,60$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,06-7,44$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,63$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,12$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,15$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.

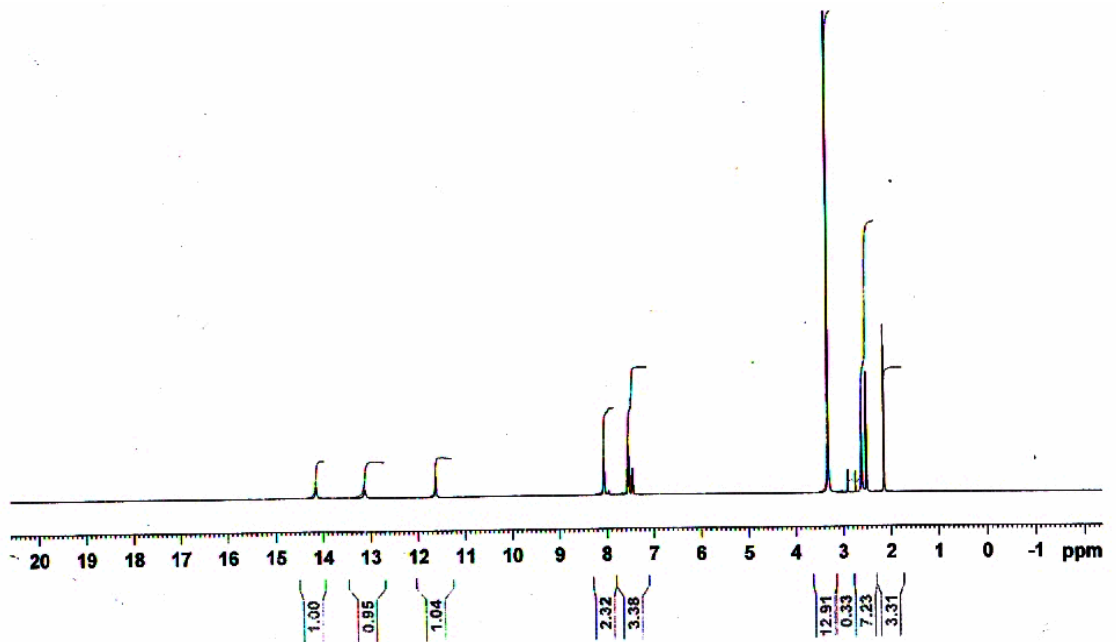
pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik



Bileşik 4a



Şekil 4.1 Bileşik 4a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

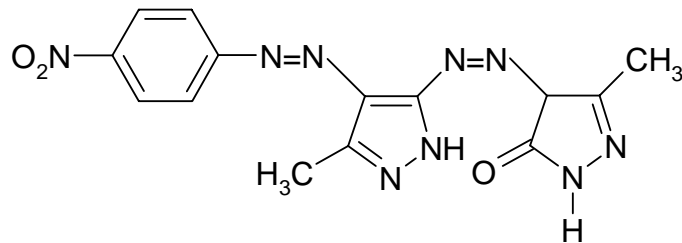


Şekil 4.2 Bileşik 4a'nın DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

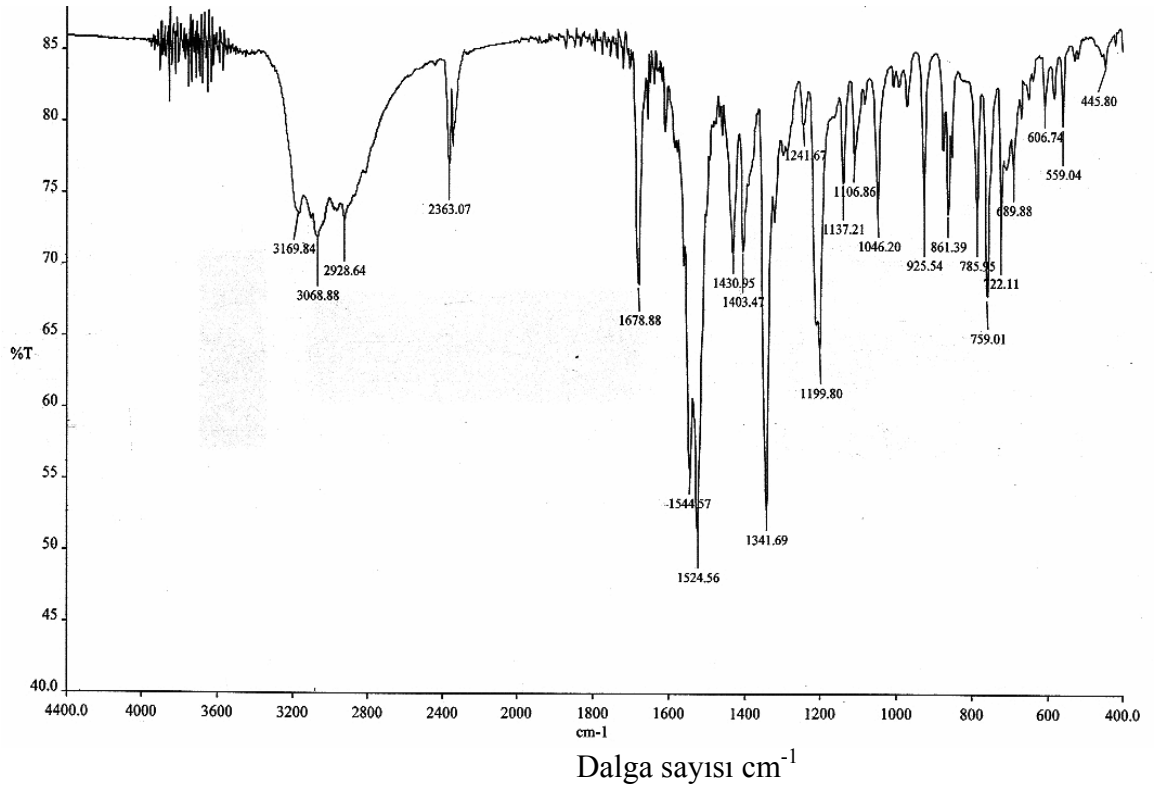
#### 4.1.2 4-(3'-metil-4'-(4''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3), 3169 ve 3103  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3068  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2971  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1678  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

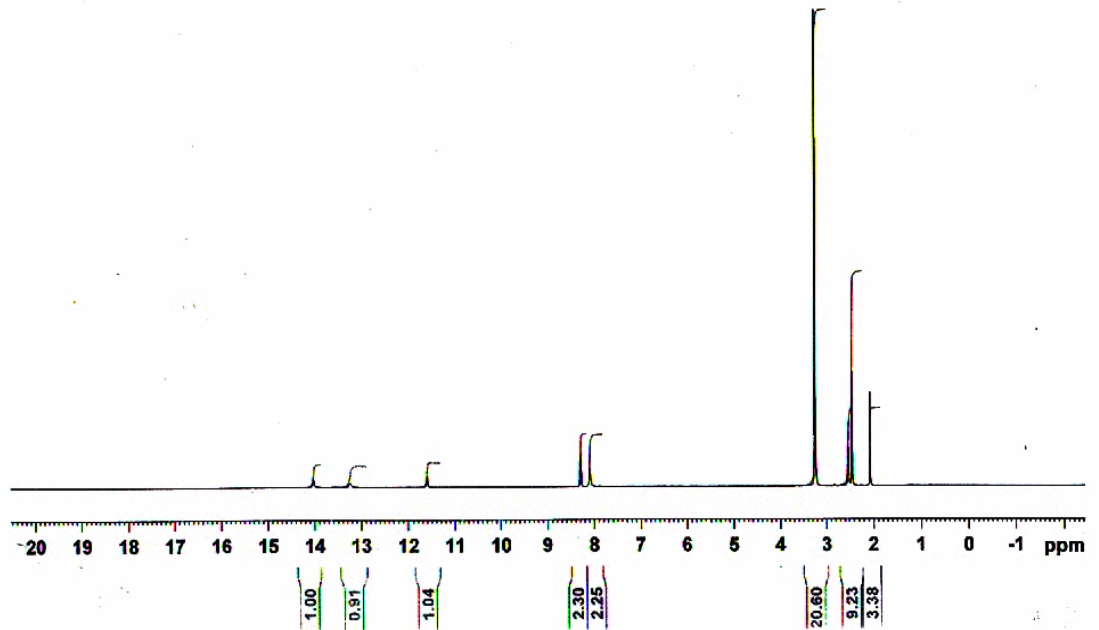
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.4)  $\delta=2,08$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,54$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,30-8,10$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,61$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,34$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,03$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4b



Şekil 4.3 Bileşik 4b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

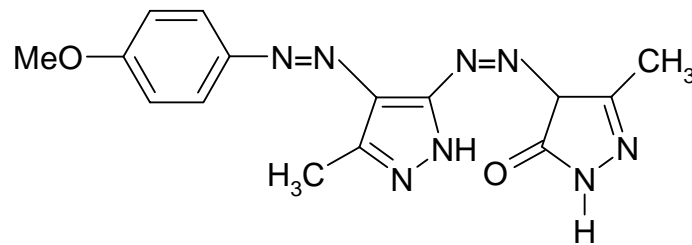


Şekil 4.4 Bileşik 4b'nin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

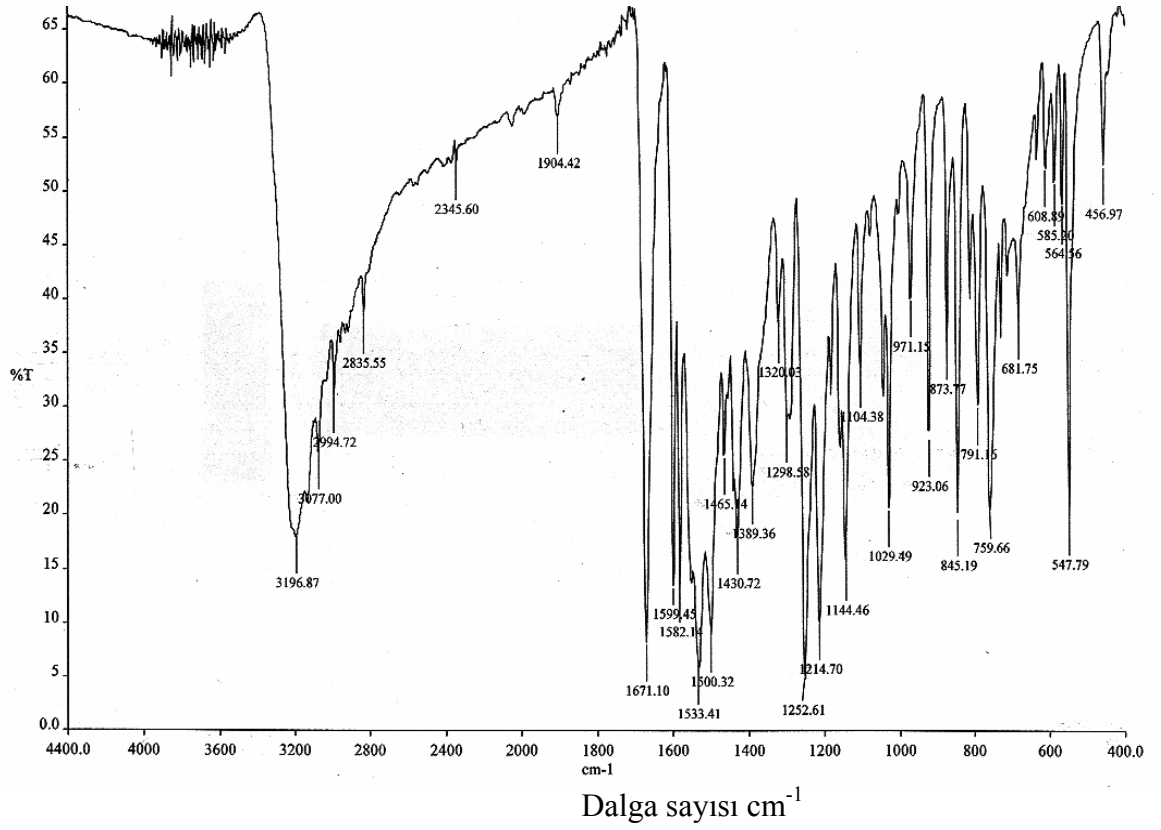
#### 4.1.3 4-(3'-metil-4'-(4''-metoksifenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3196 ve 3133  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3077  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2994  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağılı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1671  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

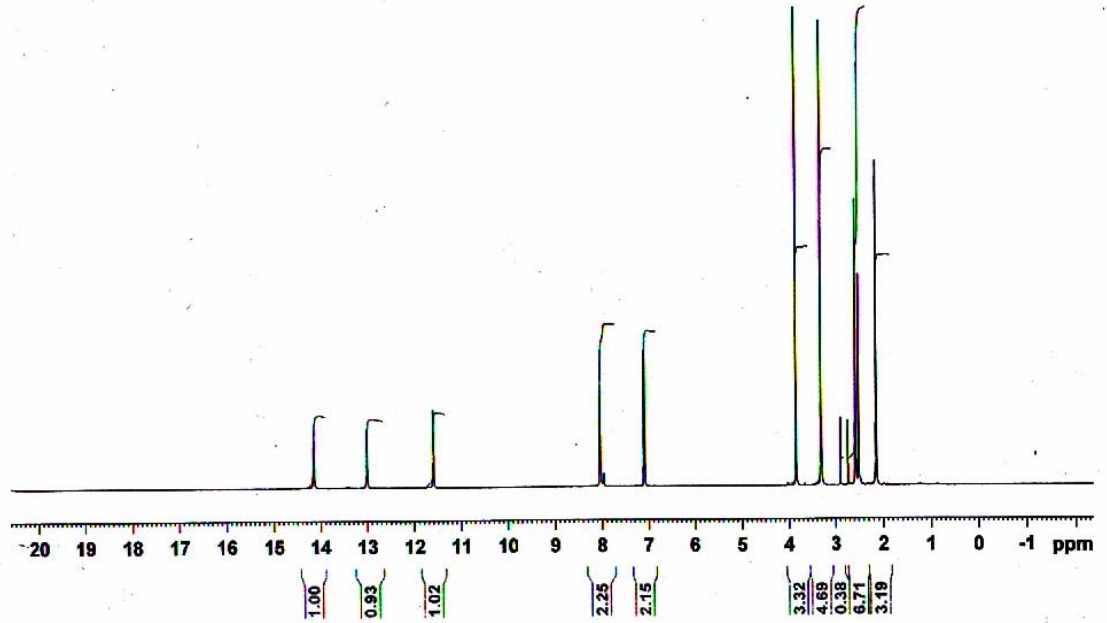
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.6)  $\delta=2,15$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,58$  ppm' de pirazol halkasına bağılı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=3,85$  ppm' de fenile bağılı metoksi grubuna ait bir pik,  $\delta=8,04-7,09$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,60$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,00$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağılı protona ait bir pik ve  $\delta=14,14$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağılı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4c



Şekil 4.5 Bileşik 4c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

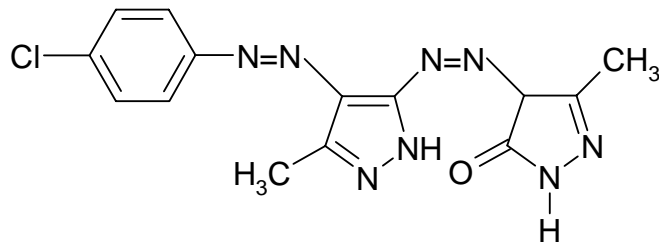


Şekil 4.6 Bileşik 4c'nin DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (ppm)

#### 4.1.4 4-(3'-metil-4'-(4''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşğinin yapısı

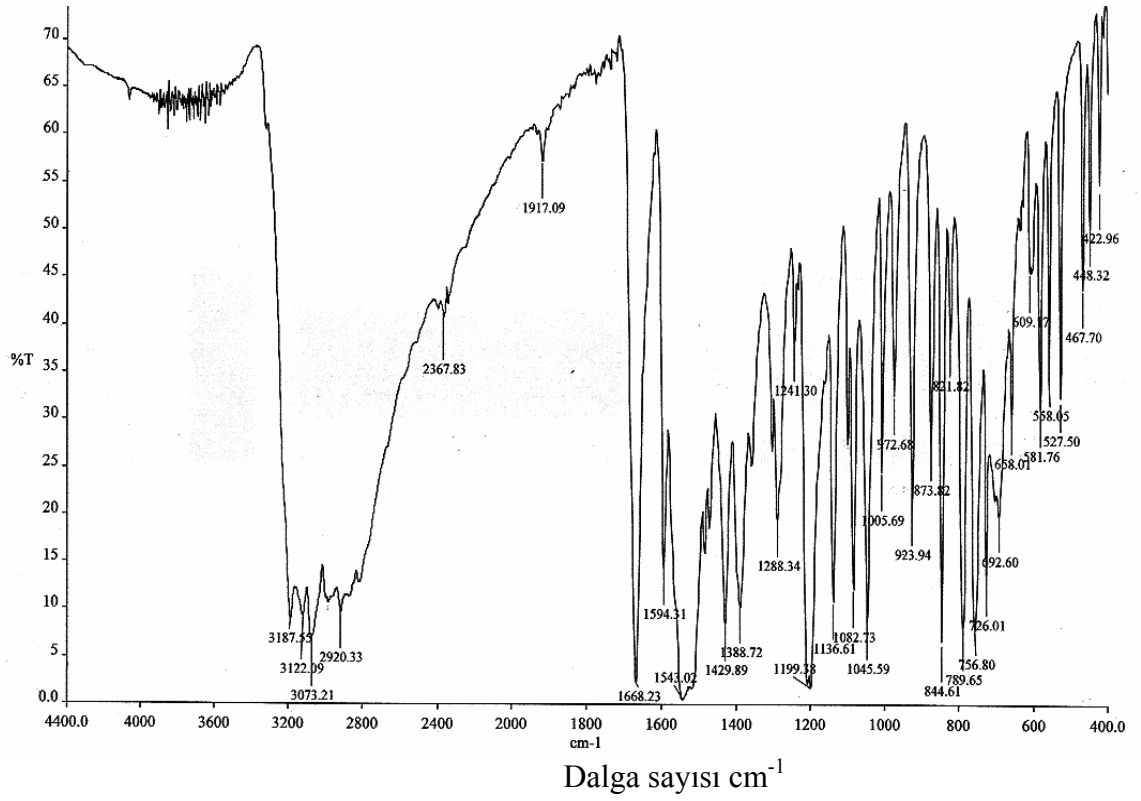
Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7), 3187 ve 3122  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3073  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2989  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1668  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.8),  $\delta=2,15$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,60$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,06-7,61$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,65$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,16$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,13$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.

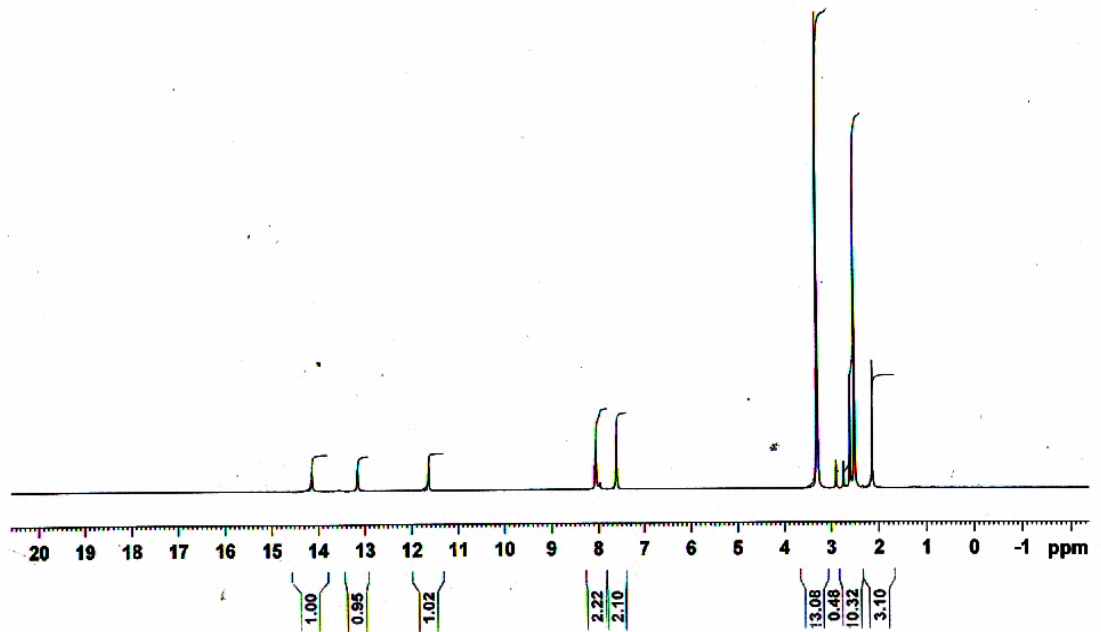


Bileşik 4d





Şekil 4.7 Bileşik 4d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

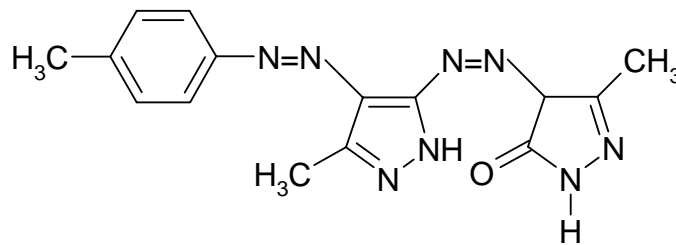


Şekil 4.8 Bileşik 4d'nin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

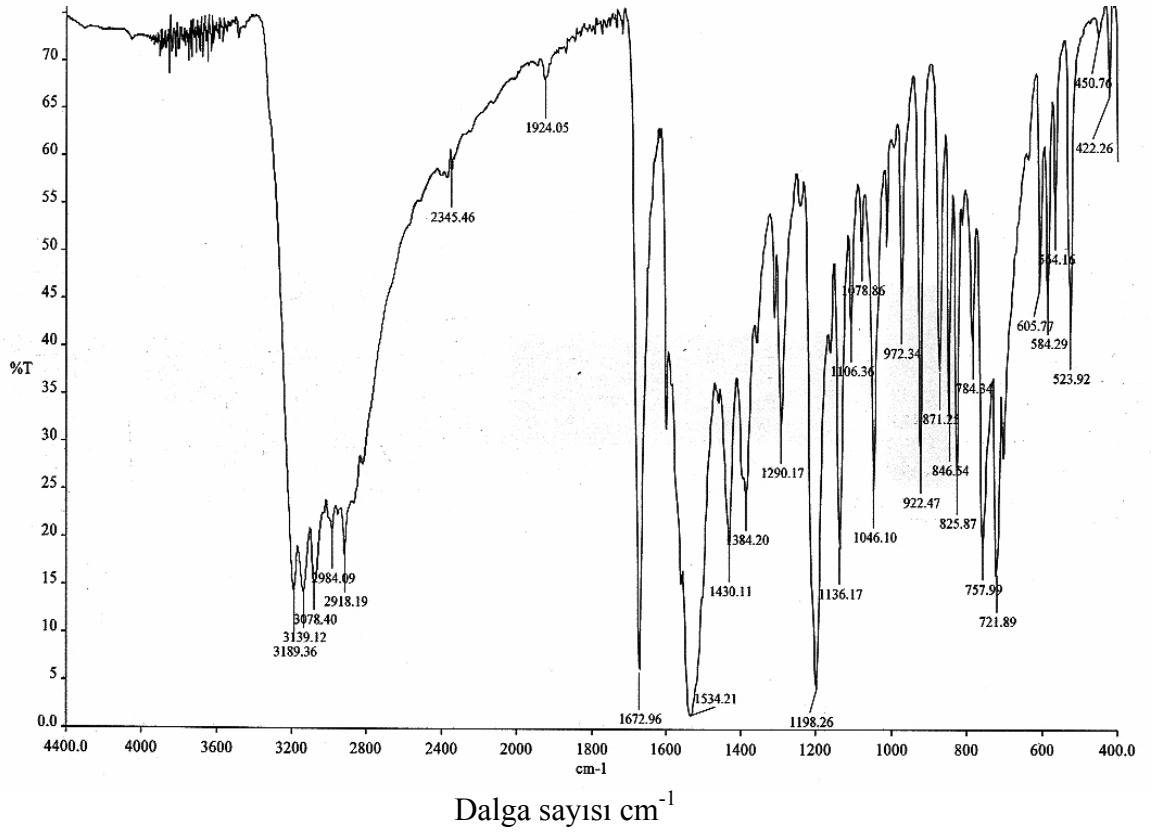
#### 4.1.5 4-(3'-metil-4'-(4''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9), 3189 ve 3139  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3078  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2984  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1672  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

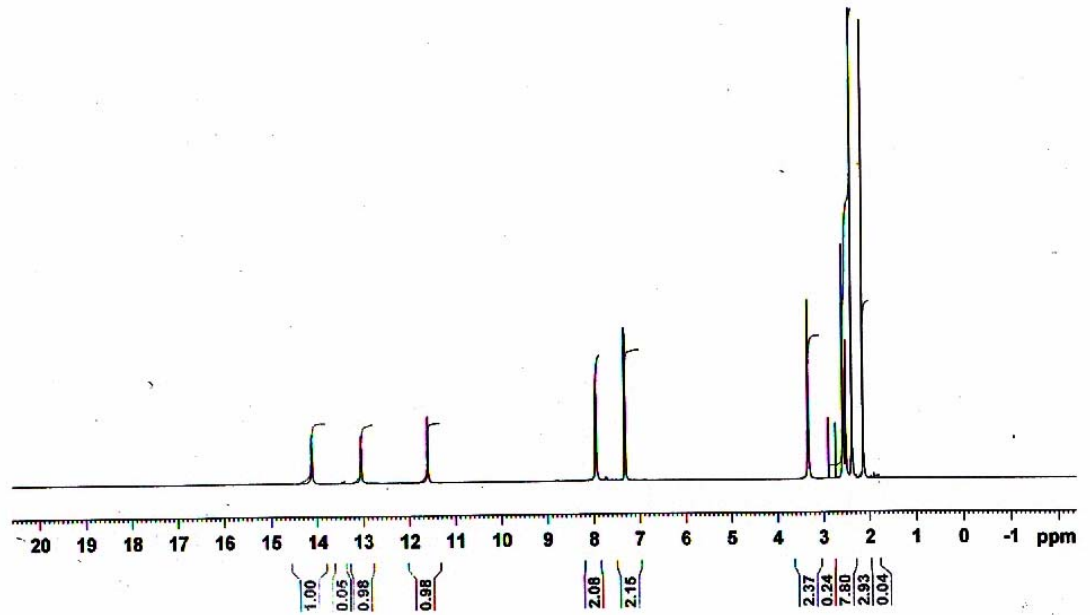
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.10),  $\delta=2,14$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,57$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,38$  ppm' de fenile bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,01-7,32$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,61$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,05$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,12$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4e



Şekil 4.9 Bileşik 4e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

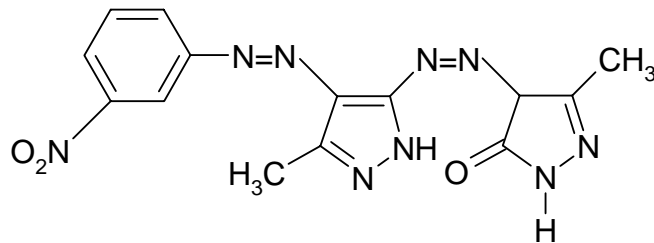


Şekil 4.10 Bileşik 4e'nin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

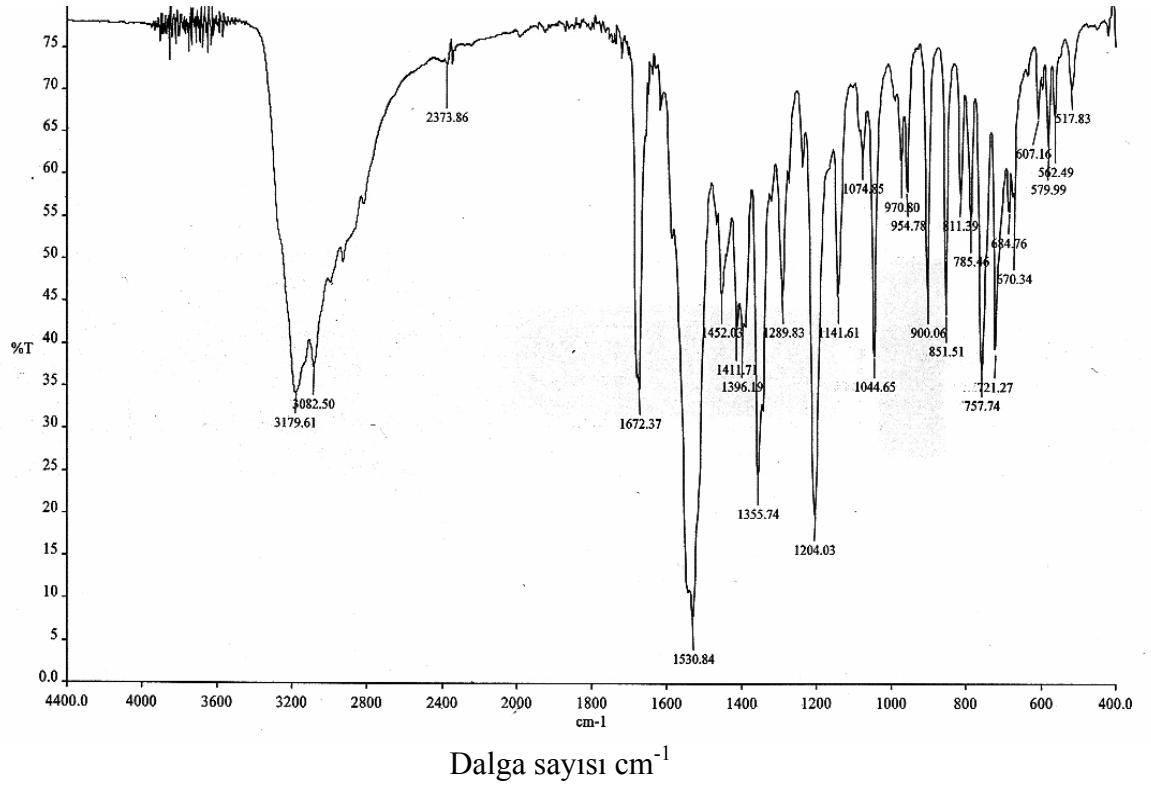
#### 4.1.6 4-(3'-metil-4'-(3''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4f) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3179 ve 3133  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3082  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2995  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1672  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

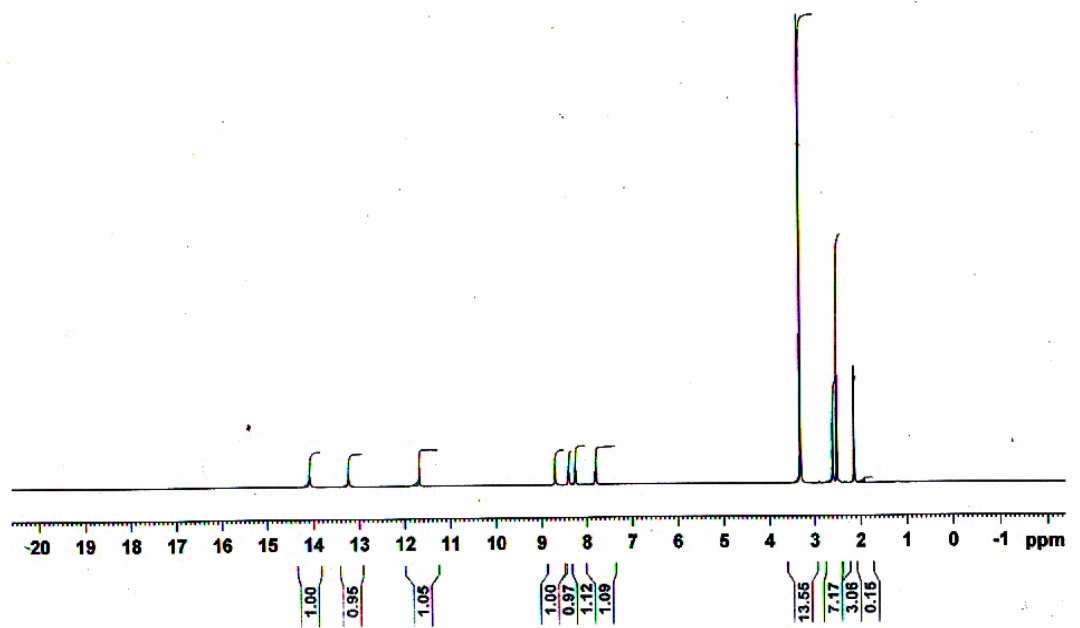
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Şekil 4.12),  $\delta=2,14$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,60$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,70$ - $7,78$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,69$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,23$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,08$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4f



Şekil 4.11 Bileşik 4f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

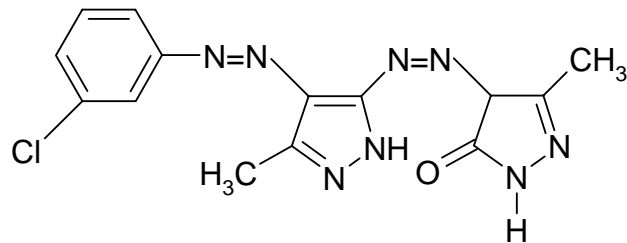


Şekil 4.12 Bileşik 4f'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (ppm)

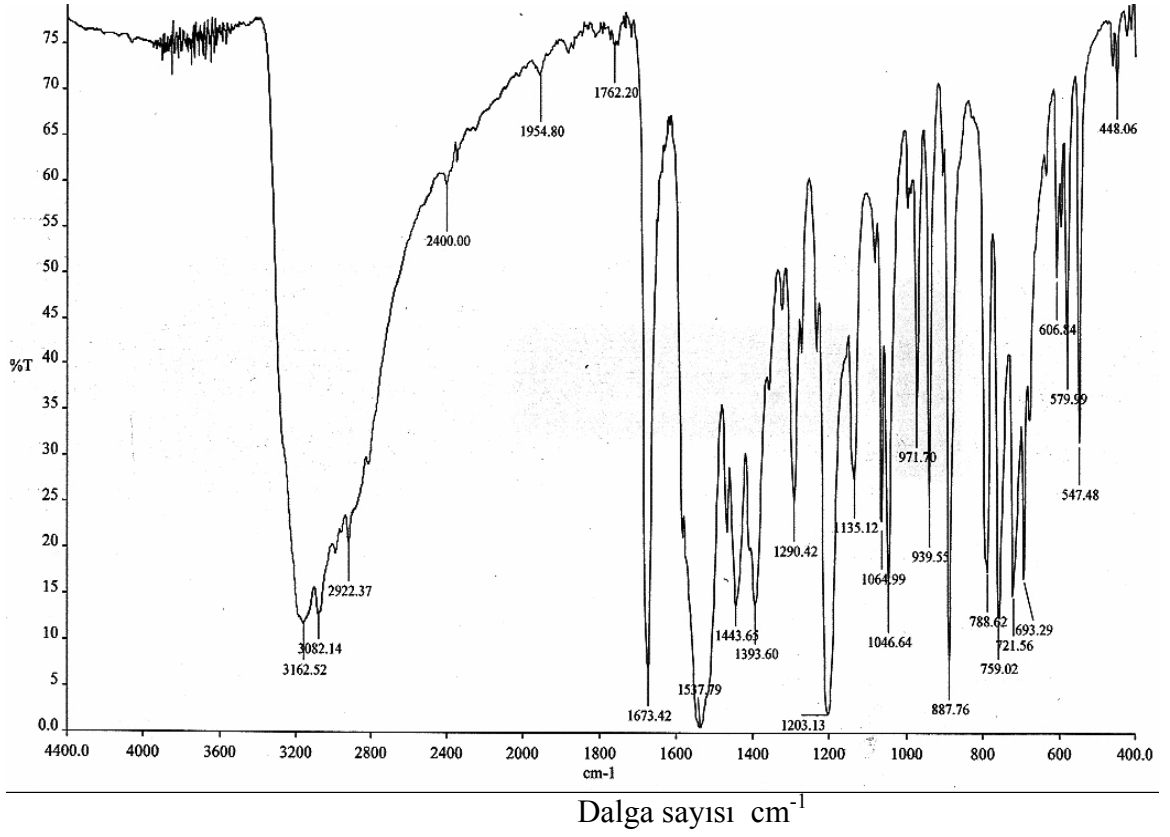
#### 4.1.7 4-(3'-metil-4'-(3''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4g) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.13), 3162 ve 3109  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3082  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2995  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1673  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

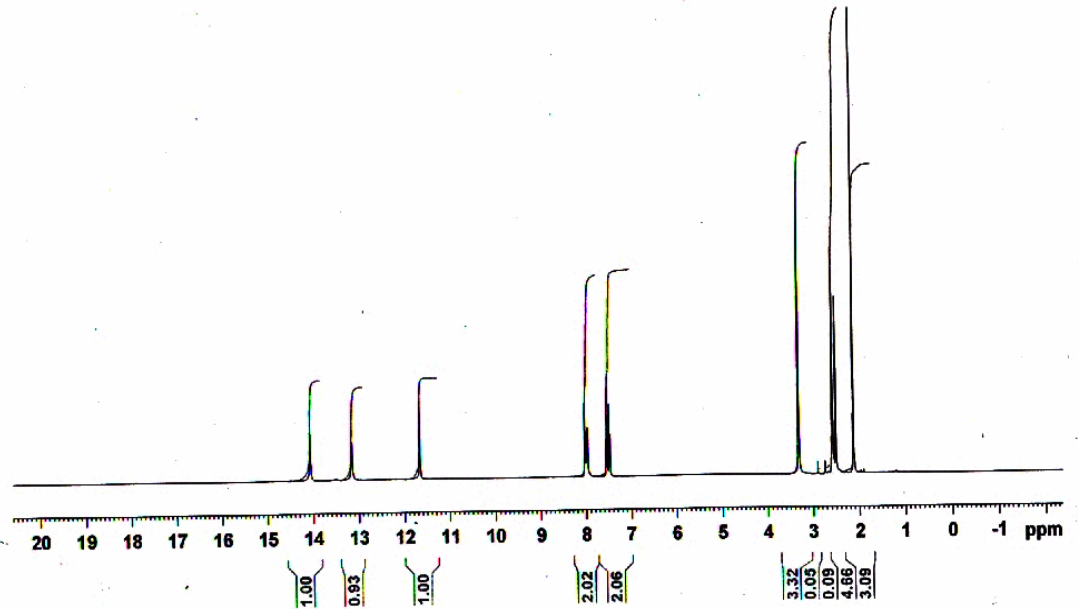
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.14),  $\delta=2,14$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,58$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,03-7,47$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,67$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,16$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=14,07$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4g



Şekil 4.13 Bileşik 4g'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

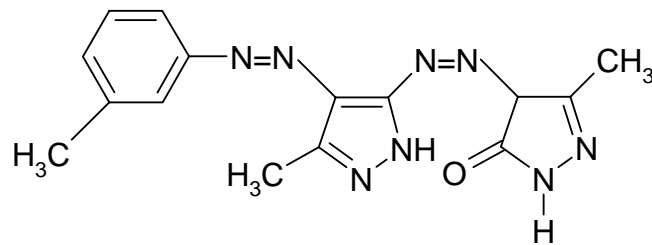


Şekil 4.14 Bileşik 4g'nin DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (ppm)

#### 4.1.8 4-(3'-metil-4'-(3''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4h) bileşğini yapısı

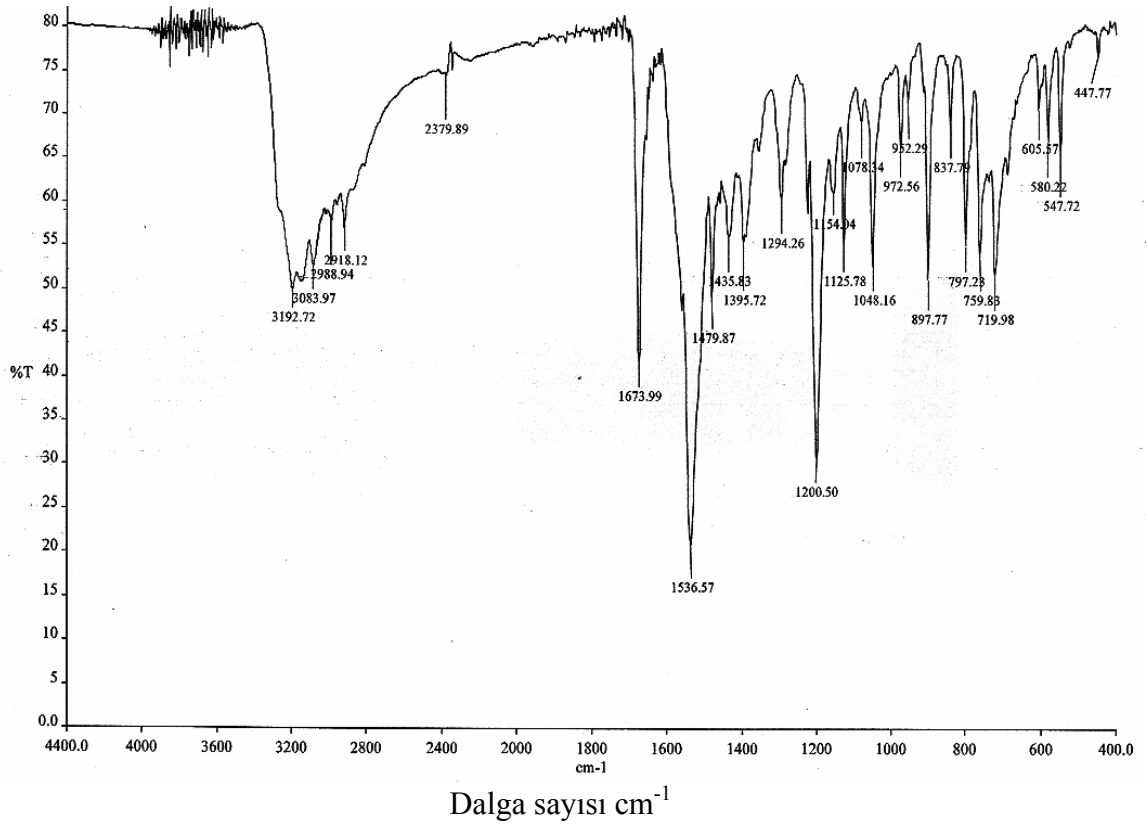
Bileşğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.15), 3192 ve 3146  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3083  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2988  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1673  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşğin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.16),  $\delta=2,15$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,60$  ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,40$  ppm' de fenile bağlı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=7,91-7,27$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,64$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,10$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve  $\delta=14,10$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir. Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

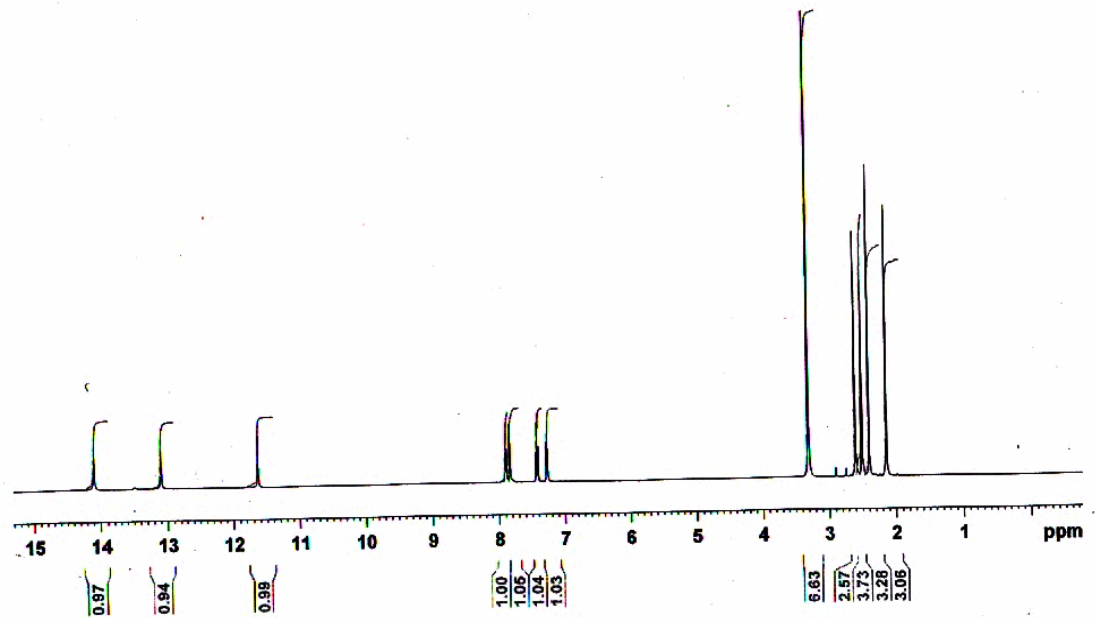


Bileşik 4h





Şekil 4.15 Bileşik 4h'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

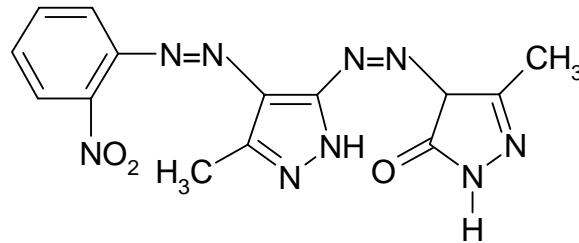


Şekil 4.16 Bileşik 4h'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (ppm)

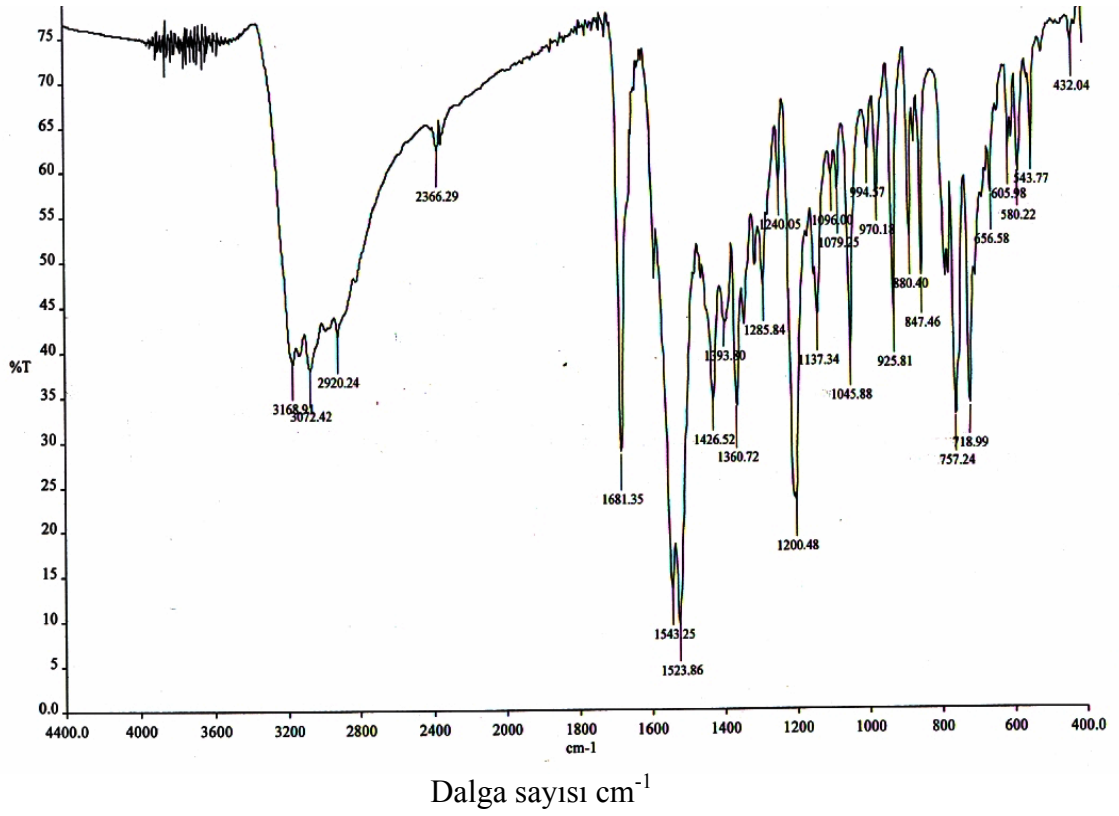
#### 4.1.9 4-(3'-metil-4'-(2''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4i) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3168 ve 3134  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3072  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2983  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1681  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

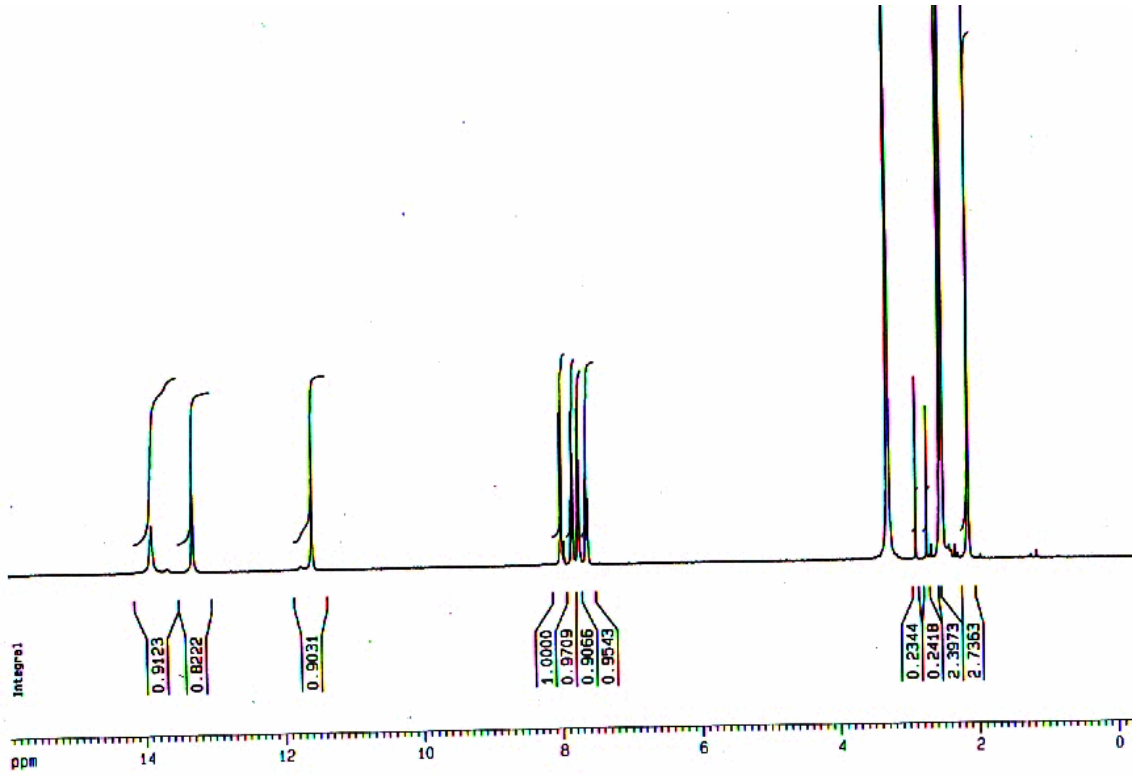
Bileşiğin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.18),  $\delta=2,14$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,55$  ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=8,01-7,62$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,59$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,31$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve  $\delta=13,89$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik 4i



Şekil 4.17 Bileşik 4i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

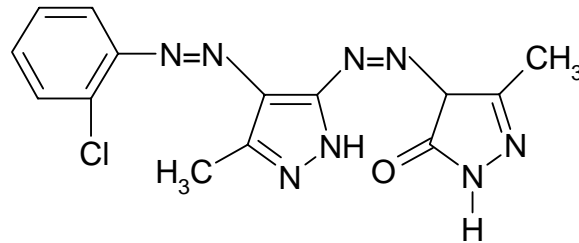


Şekil 4.18 Bileşik 4i'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (ppm)

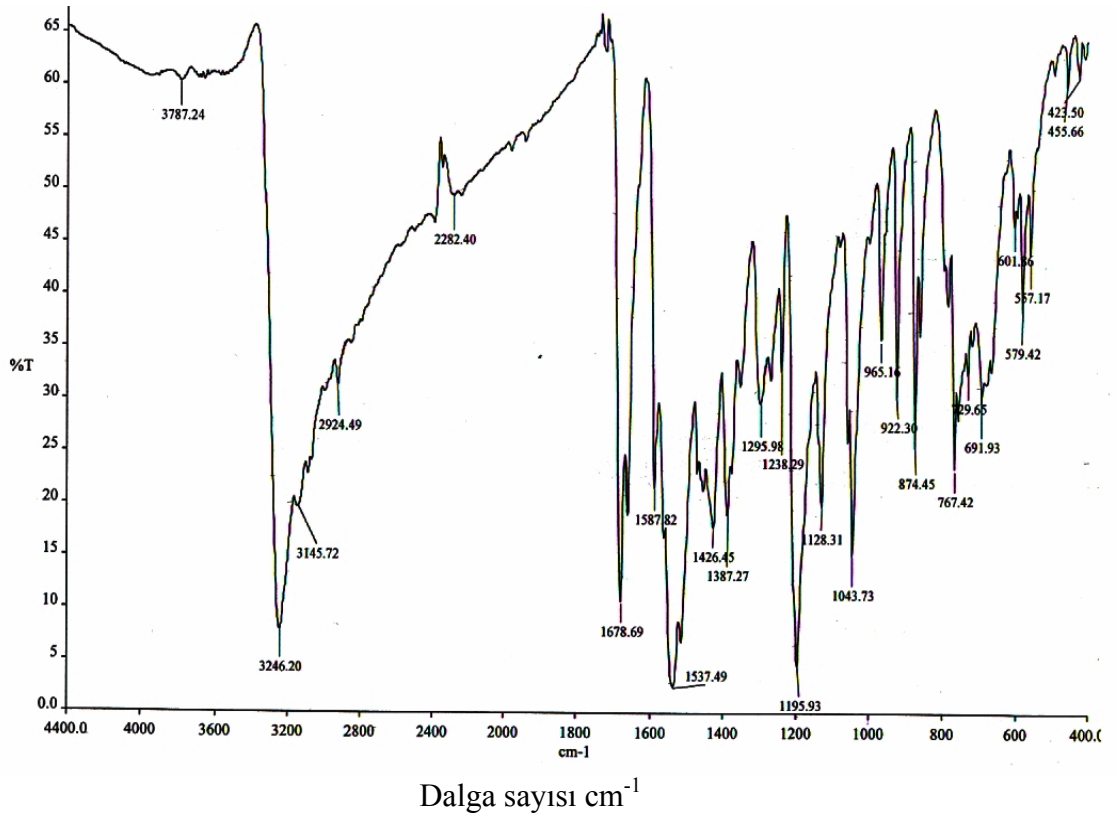
#### 4.1.10 4-(3'-metil-4'-(2''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4j) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.19), 3246 ve 3145  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3085  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2995  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1678  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

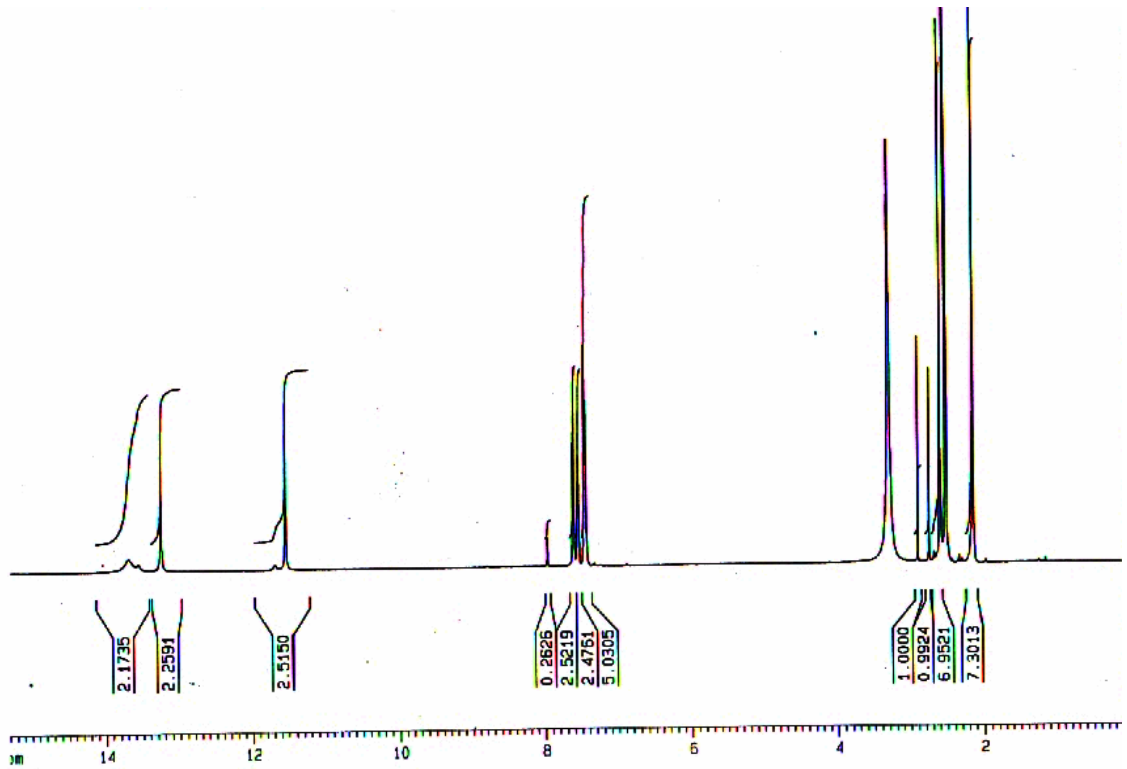
Bileşğın DMSO- $\text{d}_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.20),  $\delta=2,13$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,59$  ppm' de pirazol halkasına bağı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=7,62-7,43$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,52$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,24$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağı protona ait bir pik ve  $\delta=13,68$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağı protona ait bir pik görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4j



Şekil 4.19 Bileşik 4j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

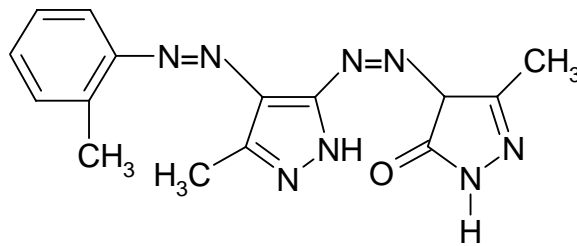


Şekil 4.20 Bileşik 4j'nin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

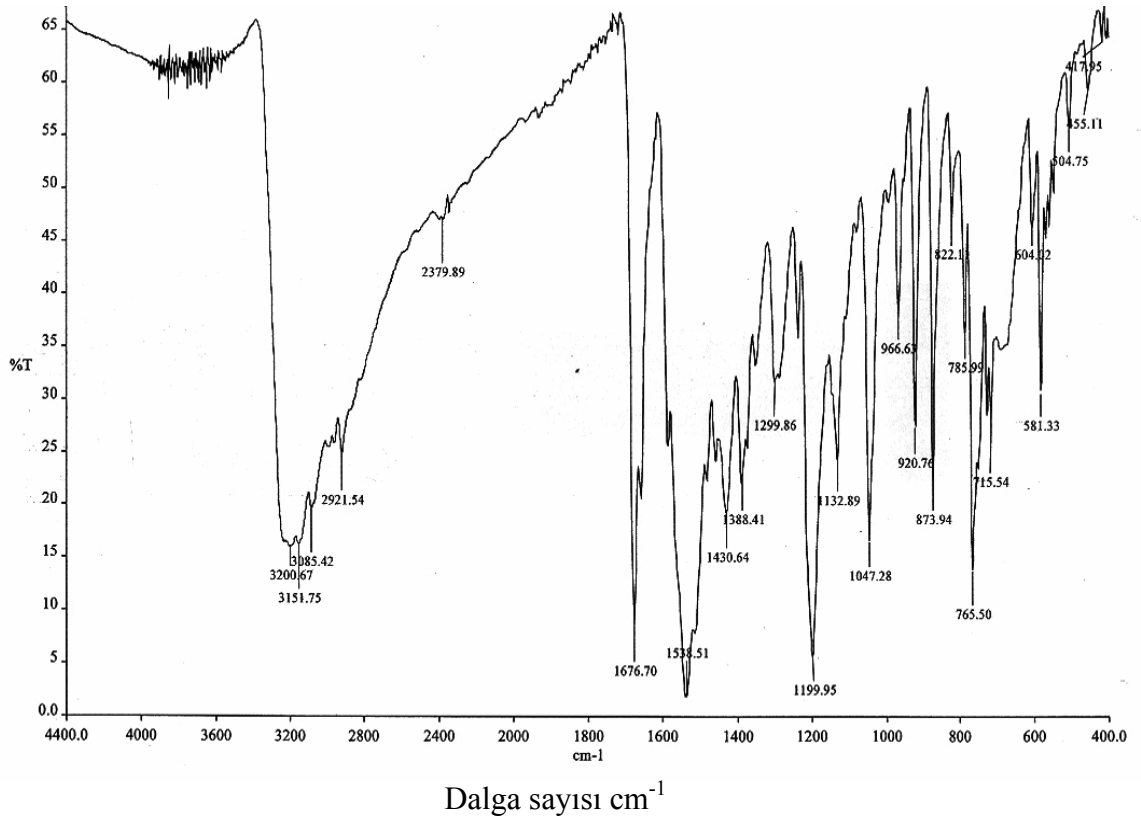
#### 4.1.11 4-(3'-metil-4'-(2''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4k) ileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.21), 3200 ve 3151  $\text{cm}^{-1}$ ' deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3085  $\text{cm}^{-1}$ ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2994  $\text{cm}^{-1}$ ' deki band pirazol ve pirazolon halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1676  $\text{cm}^{-1}$ ' deki band ise C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

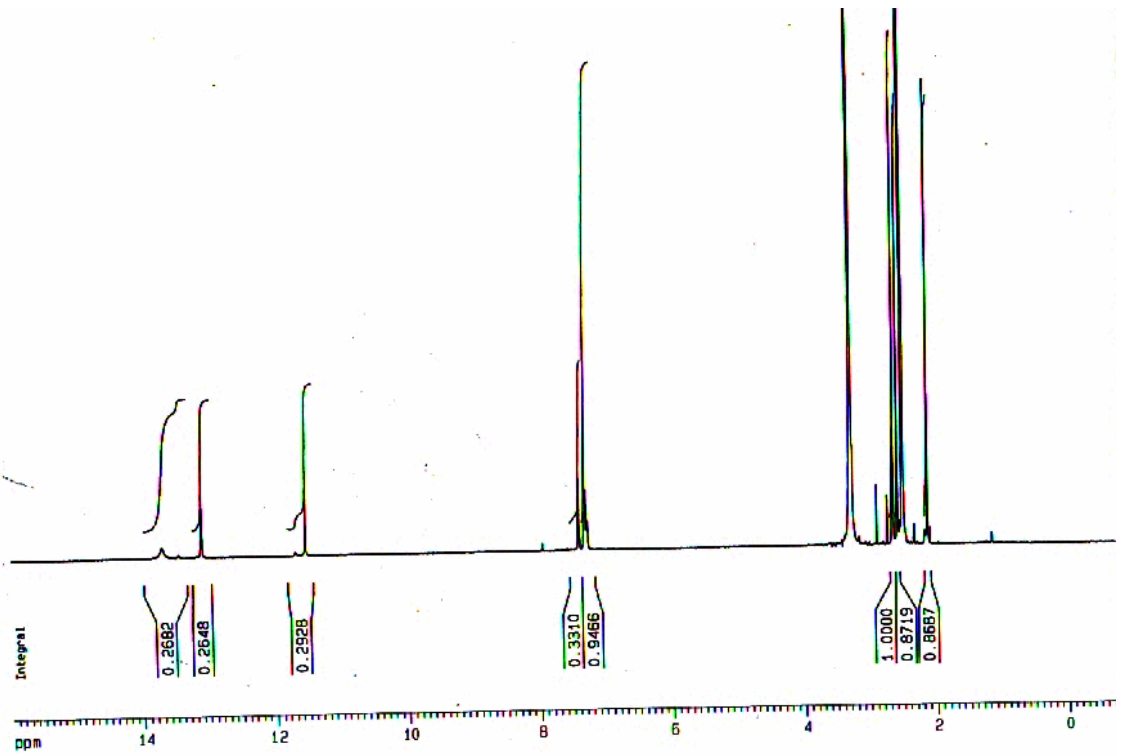
Bileşiğin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.22),  $\delta=2,14$  ppm' de pirazolon halkasındaki metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,65$  ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=2,58$  ppm' de fenile bağlı metil grubuna ait bir pik,  $\delta=7,43-7,27$  ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler,  $\delta=11,56$  ppm' de enol tautomerisinin –OH protonuna ait bir pik veya hidrazo tautomerisinin –NH protonuna ait bir pik,  $\delta=13,12$  ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve  $\delta=13,72$  ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik görülmektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik 4k



Şekil 4.21 Bileşik 4k'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.22 Bileşik 4k'nın DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (ppm)

**Tablo 4.1 4a – 4k** bileşiklerinin FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına ait değerler

Madde No	FT-IR (cm <sup>-1</sup> , KBr içinde)				<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm, DMSO-d <sub>6</sub> içinde)		
	ν <sub>NH</sub>	ν <sub>Ar-H</sub>	ν <sub>Alifatik-H</sub>	ν <sub>C=O</sub>	Ar - H	Alifatik - H	X-H
<b>4a</b>	3196, 3142	3082	2992	1672	8.06-7.44 (m, 5H)	2.60 (s, 3H pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.15 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.63 (g, OH veya NH) 13.12 (g, NH) 14.15 (g, NH)
<b>4b</b>	3169, 3103	3068	2971	1678	8.30 ve 8.10 (dd, 4H)	2.54 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.08 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.61 (g, OH veya NH) 13.24 (g, NH) 14.03 (g, NH)
<b>4c</b>	3196, 3133	3077	2994	1671	8.04 ve 7.09 (dd, 4H)	3.85 (s, 3H, <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ) 2.58 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.15 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.60 (g, OH veya NH) 13.00 (g, NH) 14.14 (g, NH)
<b>4d</b>	3187, 3122	3073	2989	1668	8.06 ve 7.61 (dd, 4H)	2.60 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.15 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.65 (g, OH veya NH) 13.16 (g, NH) 14.13 (g, NH)
<b>4e</b>	3189, 3139	3078	2984	1672	8.01 ve 7.32 (dd, 4H)	2.38 (s, 3H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ) 2.57 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.61 (g, OH veya NH) 13.05 (g, NH) 14.12 (g, NH)
<b>4f</b>	3179, 3133	3082	2995	1672	8.70 - 7.78 (m, 4H)	2.60 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.69 (g, OH veya NH) 13.23 (g, NH) 14.08 (g, NH)
<b>4g</b>	3162, 3109	3082	2995	1673	8.03 - 7.47 (m, 4H)	2.58 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.67 (g, OH veya NH) 13.16 (g, NH) 14.07 (g, NH)
<b>4h</b>	3192, 3146	3083	2988	1673	7.91 - 7.27 (m, 4H)	2.40 (s, 3H, <i>m</i> -CH <sub>3</sub> ) 2.60 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.15 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.64 (g, OH veya NH) 13.10 (g, NH) 14.10 (g, NH)
<b>4i</b>	3168, 3134	3072	2983	1681	8.01- 7.62 (m, 4H)	2.55 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.59 (g, OH veya NH) 13.31 (g, NH) 13.89 (g, NH)
<b>4j</b>	3246, 3145	3085	2995	1678	7.62- 7.43 (m, 4H)	2.59 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.13 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.52 (g, OH veya NH) 13.24 (g, NH) 13.68 (g, NH)
<b>4k</b>	3200, 3151	3085	2994	1676	7.43- 7.27 (m, 4H)	2.58 (s, 3H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ) 2.65 (s, 3H, pirazol CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s, 3H, pirazolon CH <sub>3</sub> )	11.56 (g, OH veya NH) 13.12 (g, NH) 13.72 (g, NH)

X: -N,O      s: singlet, d: dublet, m: multipler, g: geniş



**Tablo 4.2 4a-4k bileşiklerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları**

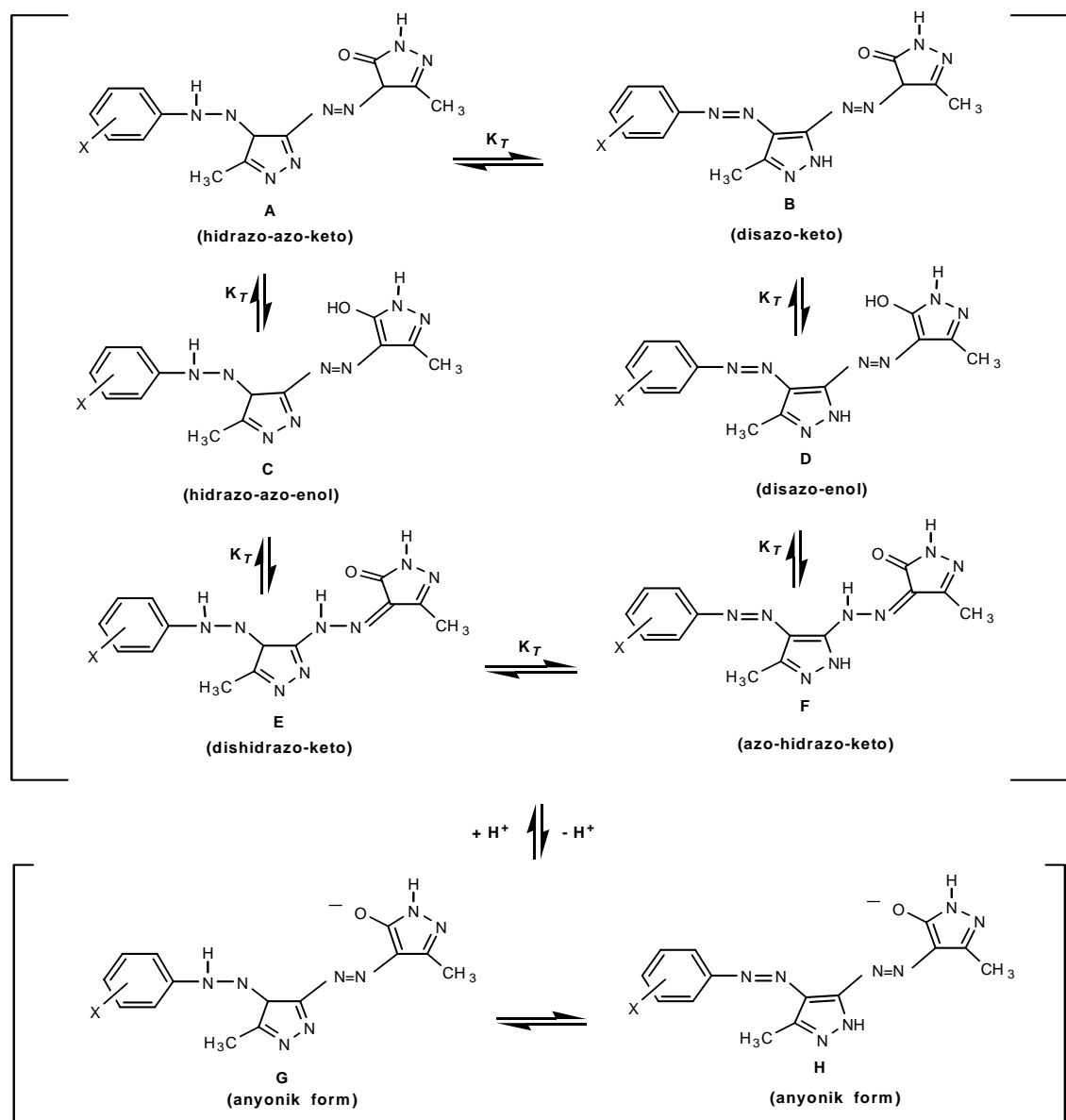
Madde No	Molekül Formülü	Molekül Kütlesi	%C		%H		%N		Erime Noktası (°C)
			Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	
<b>4a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O	310.31	54.19	54.32	4.55	4.46	36.11	35.84	boz.>300
<b>4b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	355.31	47.32	47.58	3.69	3.75	35.48	35.21	boz.>350
<b>4c</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	340.34	52.94	52.77	4.74	4.82	32.92	32.76	315-316
<b>4d</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>8</sub> O	344.76	48.77	48.92	3.80	3.74	32.50	32.32	boz.>360
<b>4e</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O	324.34	55.55	55.37	4.97	5.08	34.55	34.28	317-318
<b>4f</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	355.31	47.32	47.53	3.69	3.62	35.48	35.26	343-344
<b>4g</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>8</sub> O	344.76	48.77	48.92	3.80	3.73	32.50	32.35	317-318
<b>4h</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O	324.34	55.55	55.67	4.97	4.94	34.55	34.32	299-300
<b>4i</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	355.31	47.32	47.18	3.69	3.76	35.48	35.21	boz.>290
<b>4j</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>8</sub> O	344.76	48.77	48.89	3.80	3.85	32.50	32.29	boz.>295
<b>4k</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O	324.34	55.55	55.72	4.97	5.05	34.55	34.37	278-279

Disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.23' de görüldüğü gibi hidrazo-azo-keto (**A**), disazo-keto (**B**), hidrazo-azo-enol (**C**), disazo-enol (**D**), dishidrazo-keto (**E**) ve azo-hidrazo-keto (**F**) formlarında altı muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Sentezlenen **4a-4k** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3246-3162 cm<sup>-1</sup> ve 3151-3103 cm<sup>-1</sup> de gözlenen şiddetli iki imino (NH) bandı ve 1681-1668 cm<sup>-1</sup> de gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları bu bileşiklerin katı halde baskın olarak hidrazo-azo-keto (**A**) veya disazo-keto (**B**) tautomerik formlarından biri şeklinde

olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1.' de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.1 incelendiğinde **4a-4k** bileşiklerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında 14,15-13,68 ppm de geniş NH, 13,31-13,00 ppm de NH ve 11,69-11,52 ppm de OH veya NH pikleri görülmektedir. Bu değerler DMSO içinde bileşiklerin sadece tek bir tautomerik form içinde olduğunu ve bu tautomerik formun Şekil 4.23' de gösterilen hidrazo-azo-enol **C**, disazo-enol **D**, dishidrazo-keto **E** veya azo-hidrazo-keto **F** tautomerik formlarından biri olabileceğini göstermektedir.

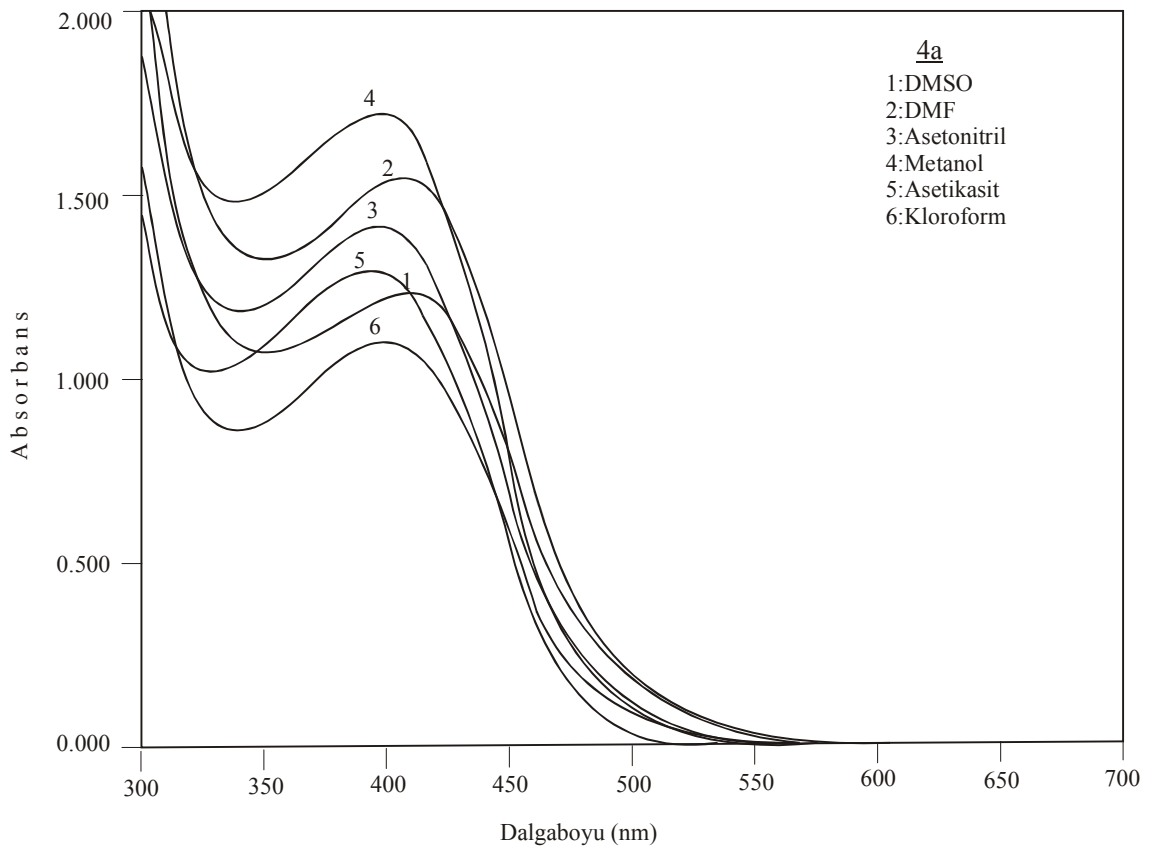


Şekil 4.23 **4a-4k** bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

#### 4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Tablo 4.3' de özetlenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünebilirlikten dolayı farklıdır.

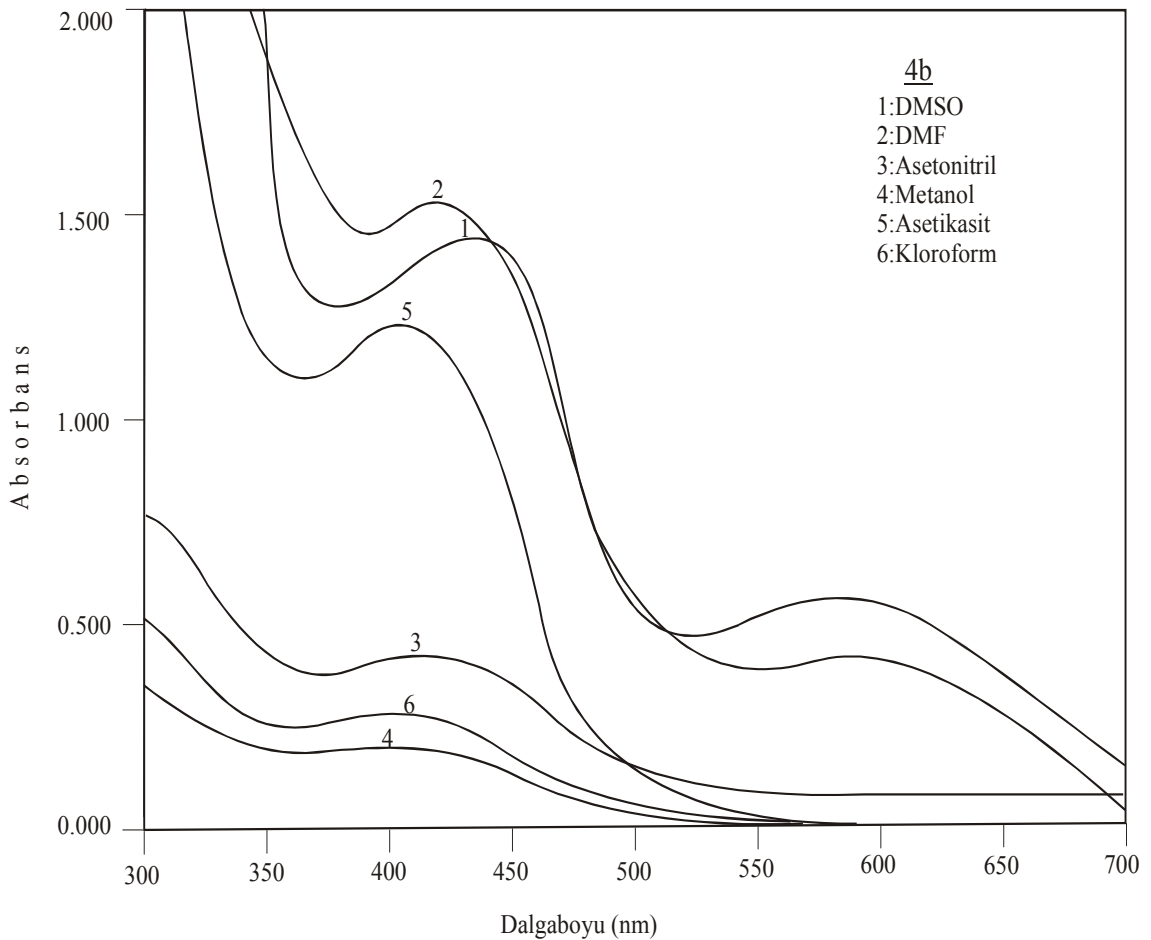
Bileşik **4a**'nın kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.24'de görülmektedir.



Şekil 4.24 Bileşik **4a**'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4a**'nın asetik asit, kloroform, asetonitril, metanol, DMSO ve DMF spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril, metanol ve asetik asit içindeki λ<sub>mak</sub> değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ<sub>mak</sub> değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

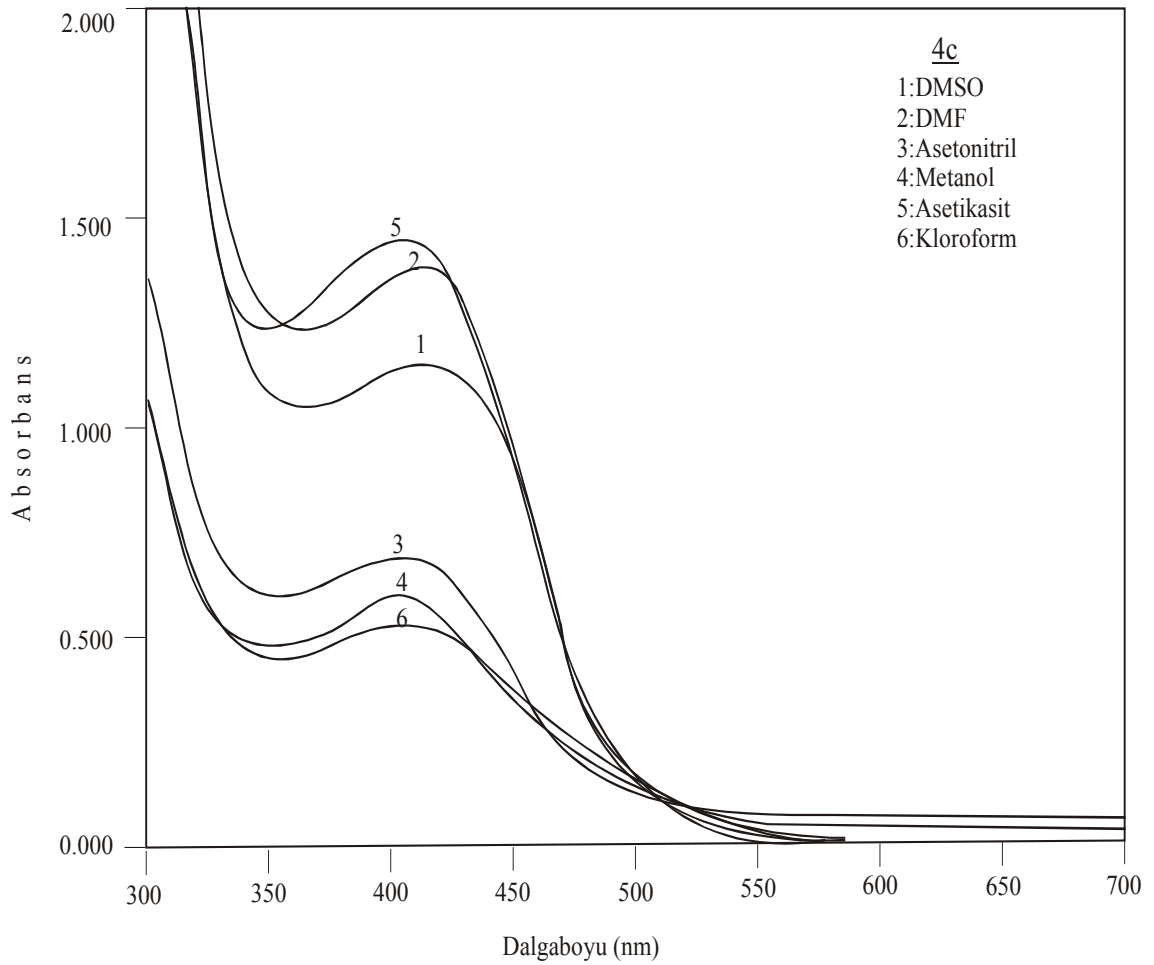
Bileşik **4b**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25' de görülmektedir.



**Şekil 4.25** Bileşik **4b**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4b**'nin asetik asit, kloroform, asetonitril, metanol içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenirken, DMSO ve DMF içindeki spektrumunda uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Kloroform, metanol ve asetik asit içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetonitril içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri batokromik kayma gösterirken DMSO ve DMF içinde ise batokromik kayma daha fazla olmaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

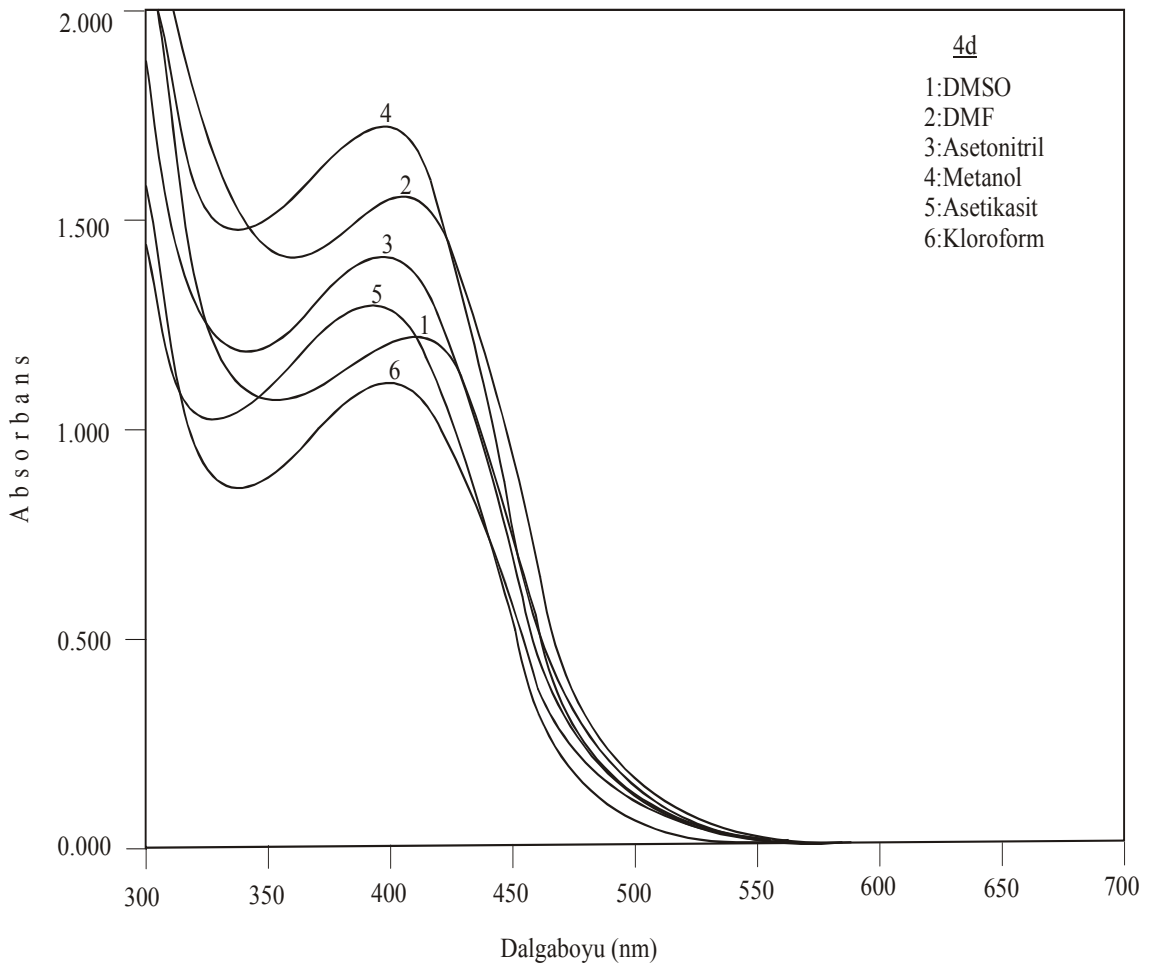
Bileşik **4c**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.26' da görülmektedir.



**Şekil 4.26** Bileşik **4c**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4c**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril, metanol ve asetik asit içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

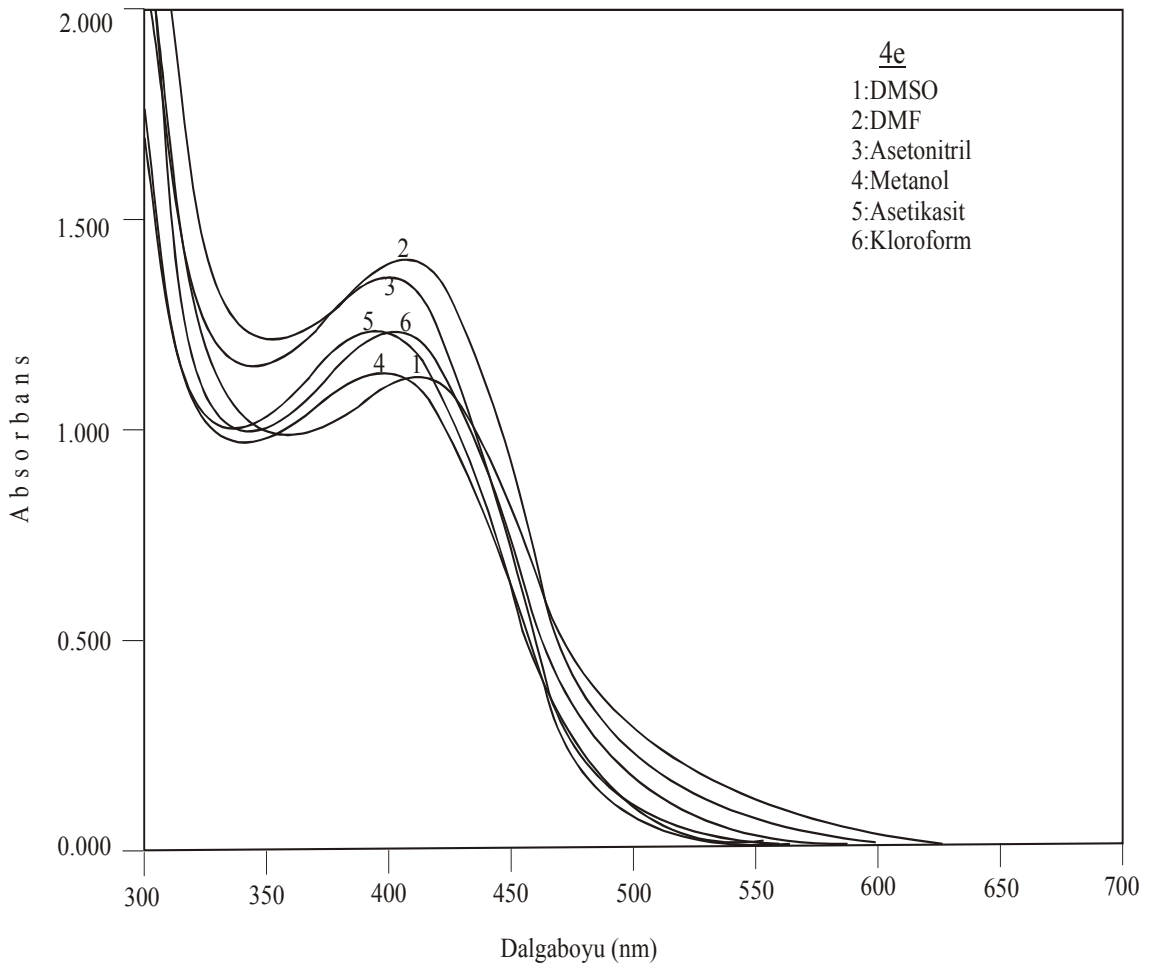
Bileşik **4d**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.27' de görülmektedir.



**Şekil 4.27** Bileşik **4d**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4d**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

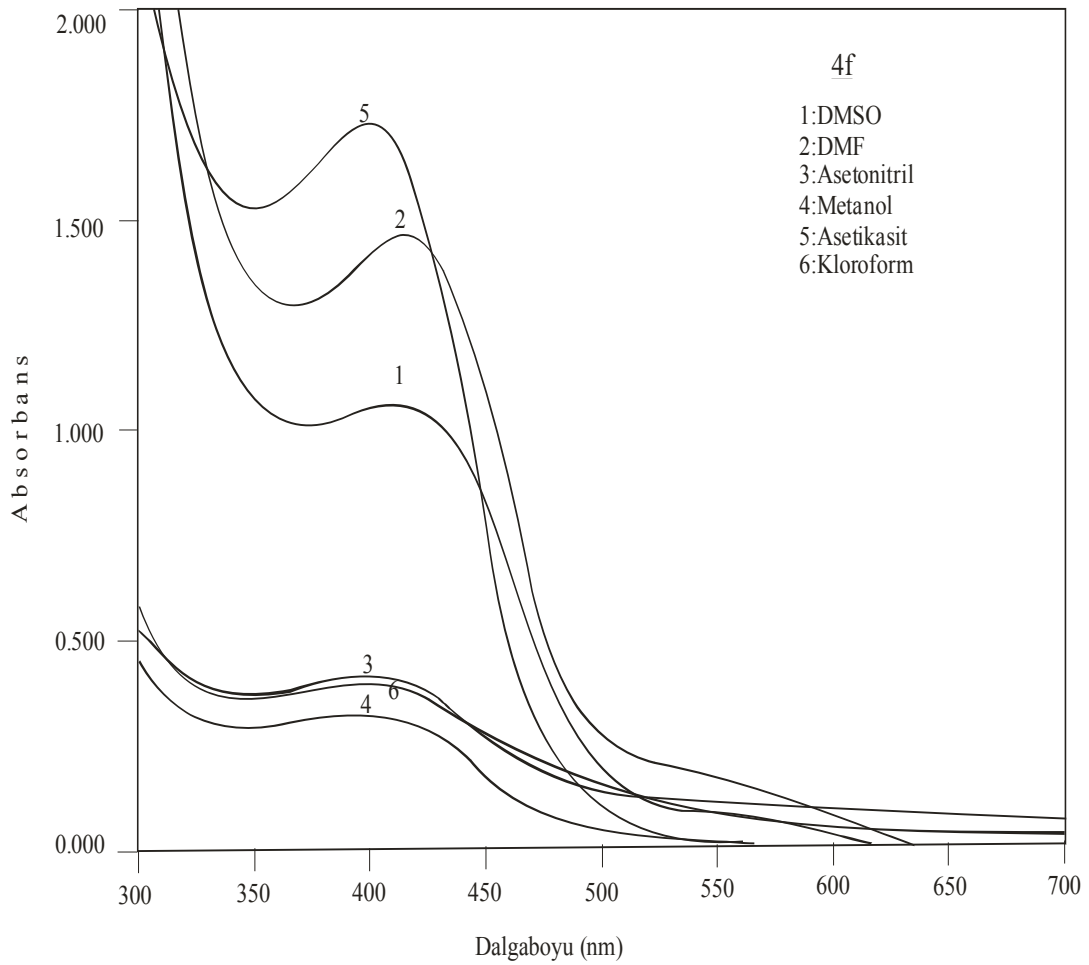
Bileşik **4e**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.28' de görülmektedir.



**Şekil 4.28** Bileşik **4e**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4e**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit, ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4f**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.29' da görülmektedir.

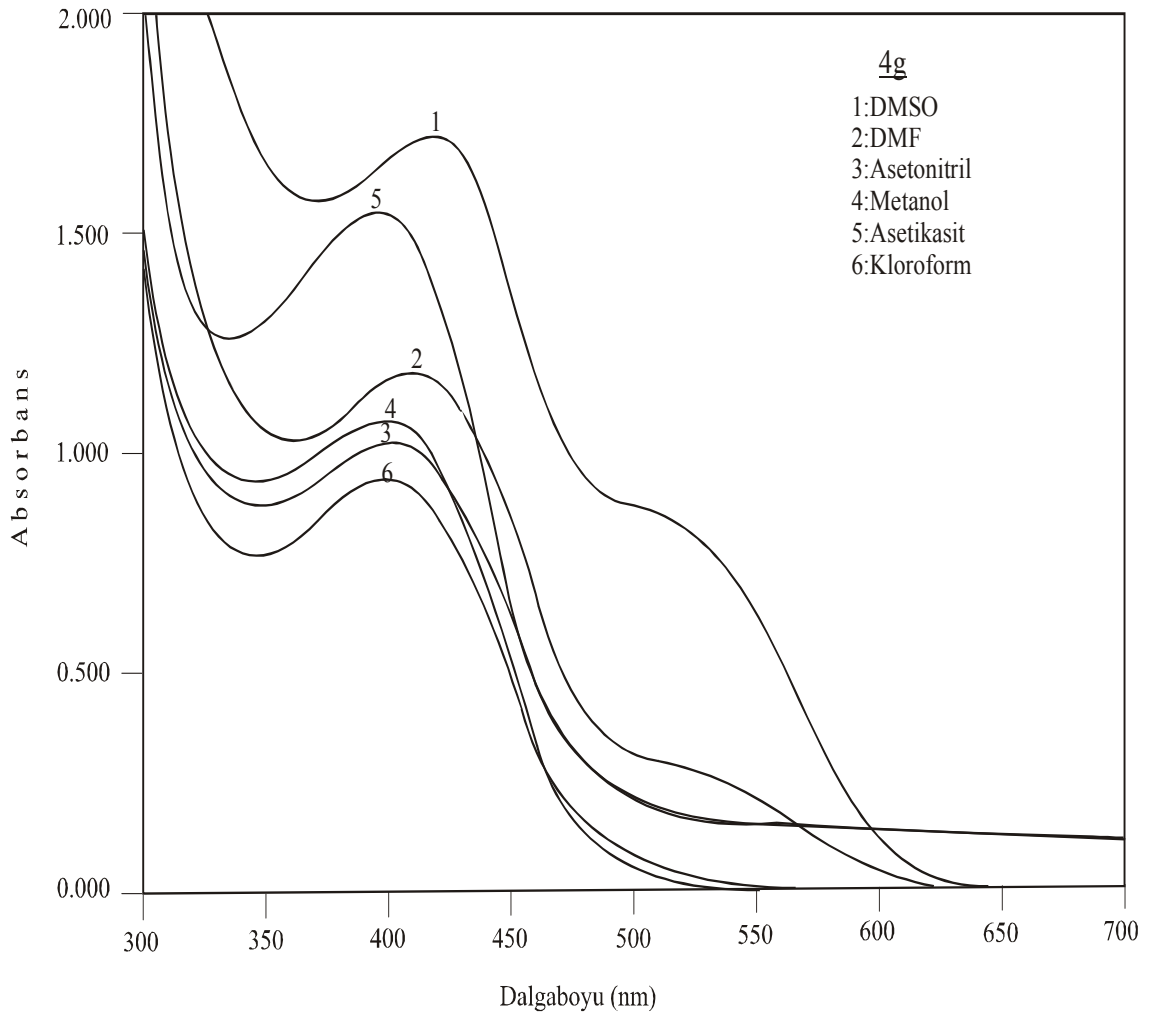


**Şekil 4.29** Bileşik **4f**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4f**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki spektrumlarda ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4g**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.30' da görülmektedir.

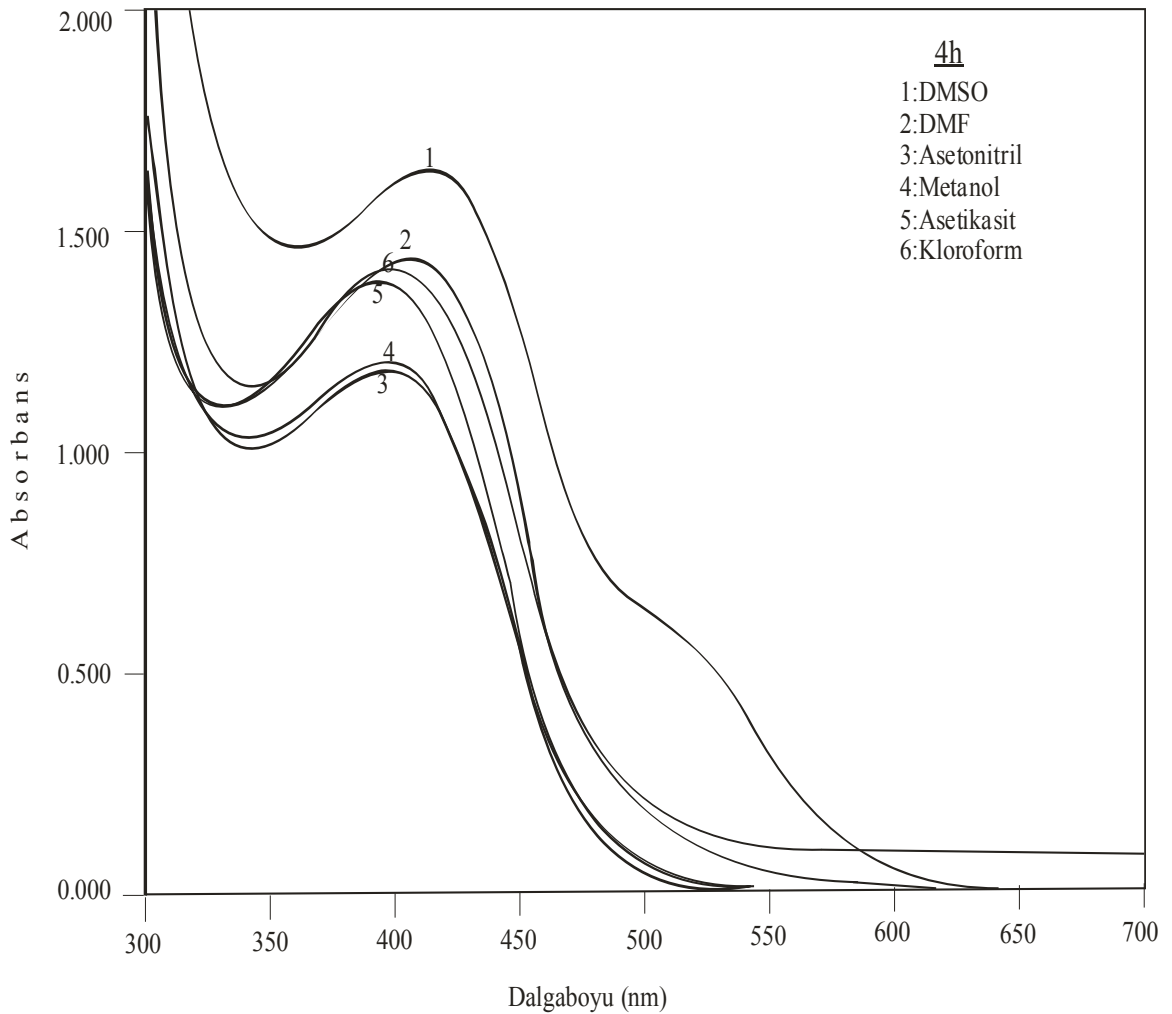




**Şekil 4.30** Bileşik **4g**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4g**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki spektrumlarda ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

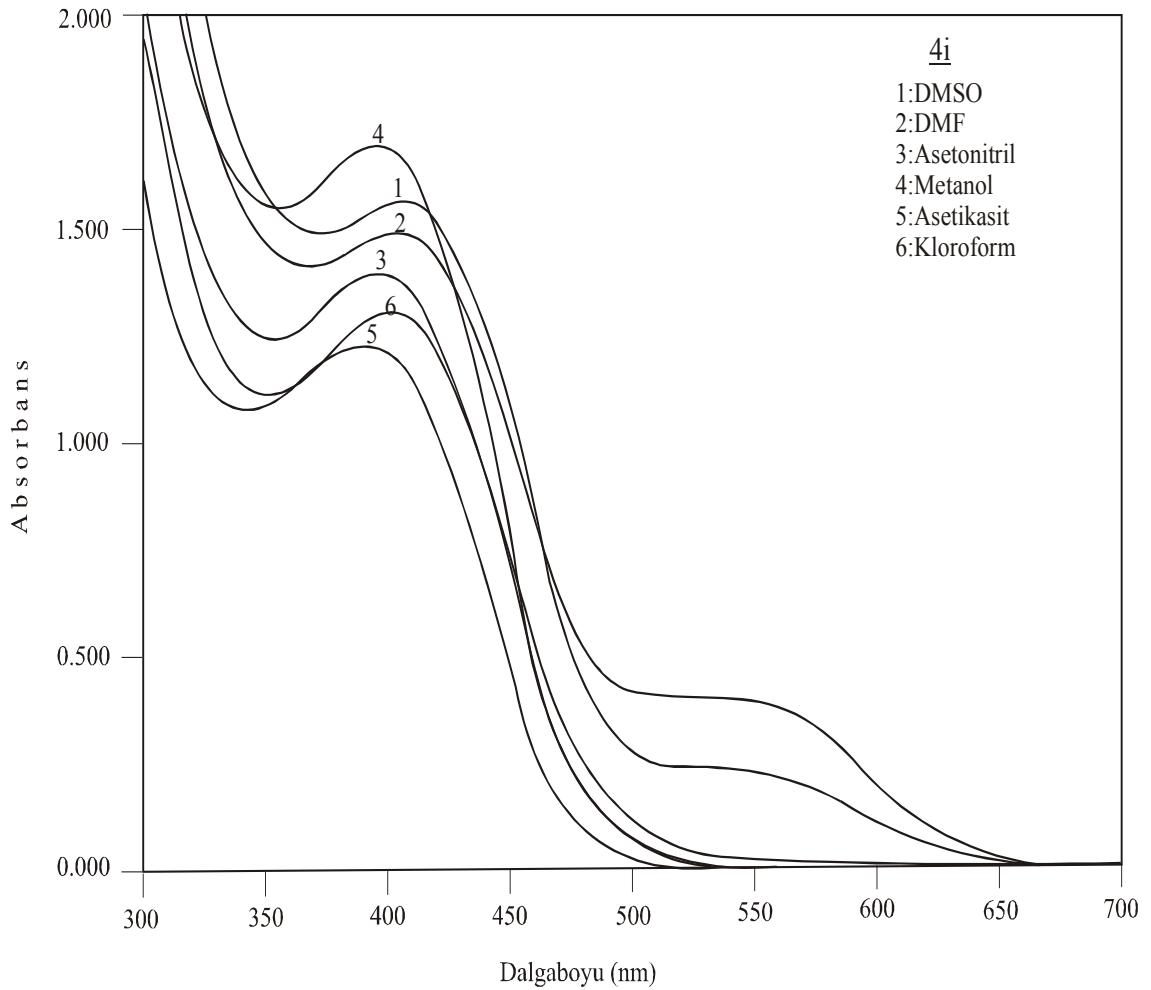
Bileşik **4h**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.31' de görülmektedir.



**Şekil 4.31** Bileşik **4h**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4h**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO içindeki spektrumlarında ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri hipsokromik kaymaya uğrarken, DMSO ve DMF içinde  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücüde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

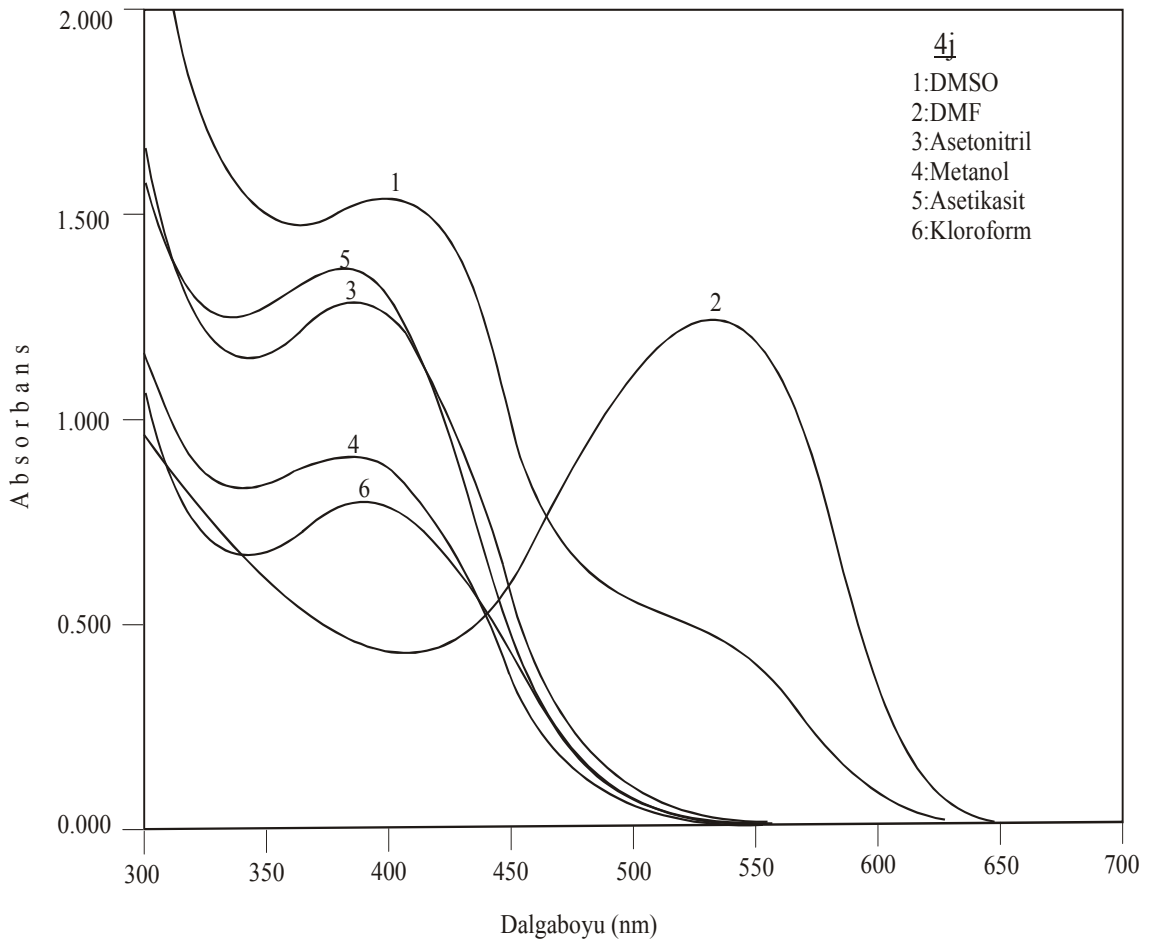
Bileşik **4i**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.32' de görülmektedir.



**Şekil 4.32** Bileşik **4i**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4i**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki spektrumlarında ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri hipsokromik kaymaya uğrarken, DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

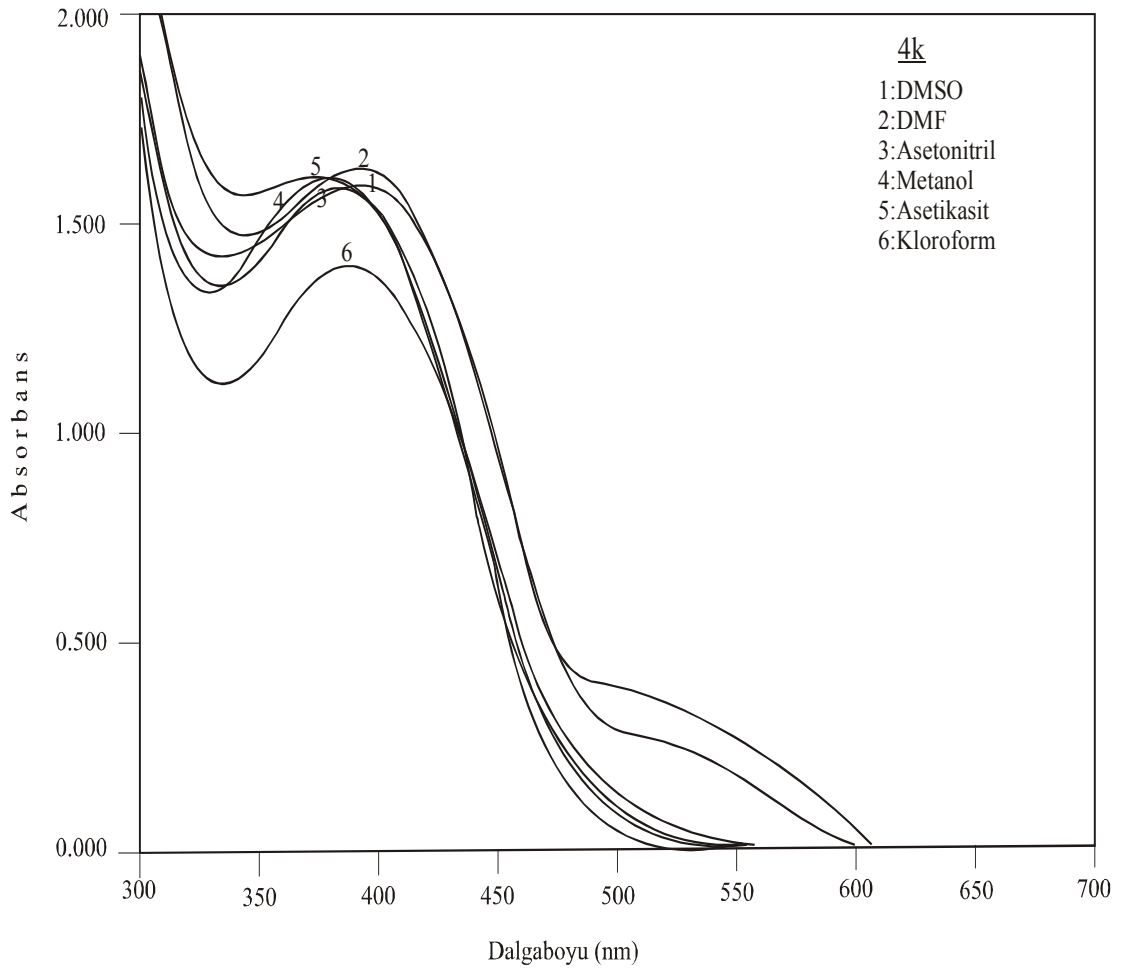
Bileşik **4j**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.33' de görülmektedir.



**Şekil 4.33** Bileşik **4j**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4j**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO içindeki spektrumlarında ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri hipsokromik kaymaya uğrarken, DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücünde tek bir tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir. DMF içinde ise bileşik tautomerik formda değil anyonik formda bulunmaktadır.

Bileşik **4k**'nin kloroform, asetonitril, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.34' de görülmektedir.



**Şekil 4.34** Bileşik **4k**' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4k**' nın metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki spektrumlarında ise uzun dalga boyuna doğru omuzlanma görülmektedir. Kloroform içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasıit, asetonitril ve metanol içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri hipsokromik kaymaya uğrarken, DMSO ve DMF içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.3** Bileşiklerin (**4a-4k**) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetikasıit	Kloroform
<b>4a</b>	406	405	398	401	400	401
<b>4b</b>	422, 580 o	425, 577 o	408	397	405	401
<b>4c</b>	418	415	399	398	400	400
<b>4d</b>	408	407	398	396	395	398
<b>4e</b>	420	414	402	404	400	400
<b>4f</b>	413, 530 o	415, 515 o	400	398	397	400
<b>4g</b>	415, 508 o	411, 502 o	401	400	399	400
<b>4h</b>	410, 500 o	405	399	398	395	401
<b>4i</b>	404, 526 o	403, 525 o	398	399	396	399
<b>4j</b>	396, 515 o	540	390	385	382	395
<b>4k</b>	397, 512 o	396, 512 o	388	386	382	390

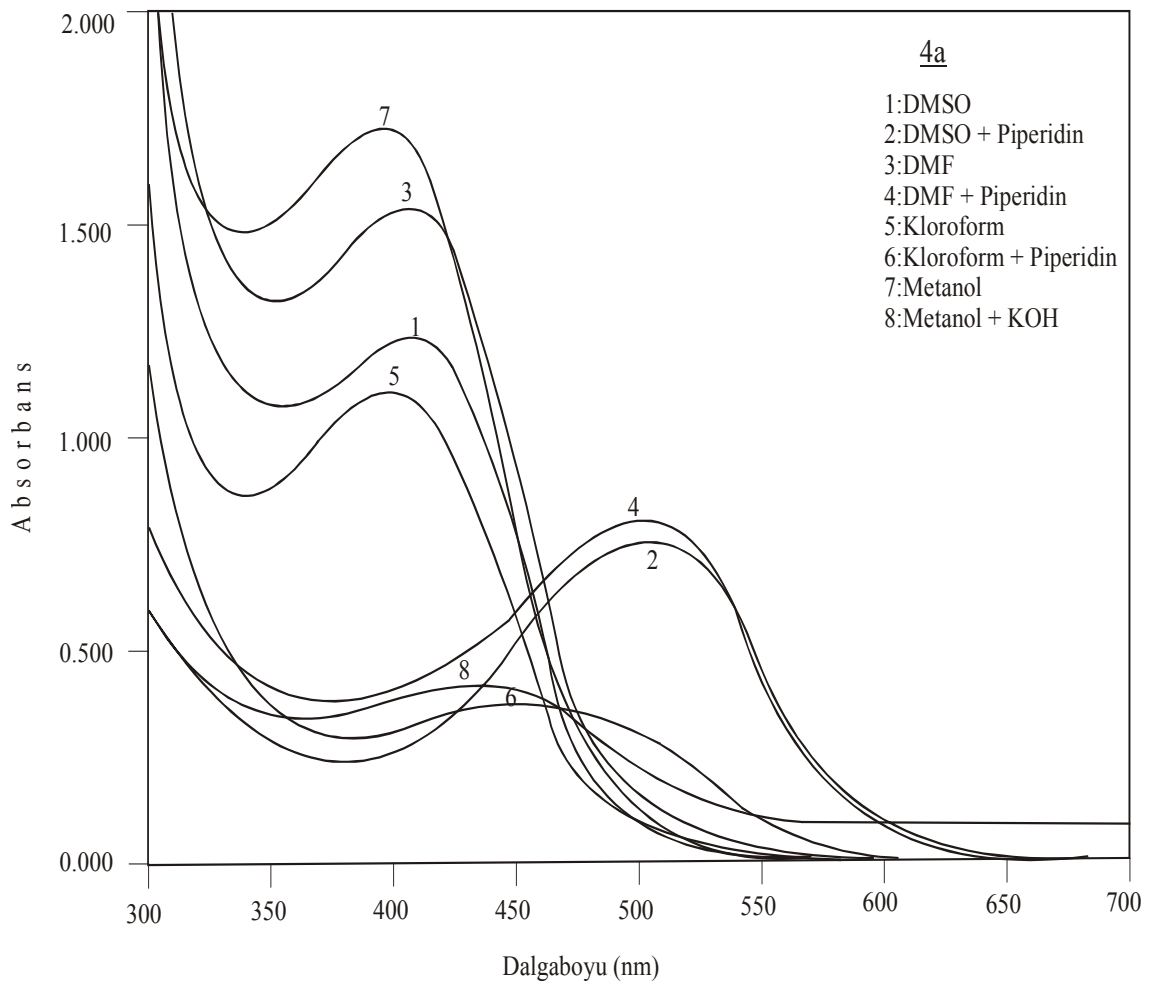
o: omuz

Tablo 4.3' de, **4a-4k** bileşiklerinin farklı çözücülerdeki  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  M' lık çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre **4a**, **4c**, **4d** ve **4e** bileşikleri için bütün çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki görülürken, **4b**, **4f**, **4g**, **4i** ve **4k** bileşikleri için DMSO ve DMF içinde maksimum absorpsiyon pikinin yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Ayrıca bileşik **4h** için DMSO içinde ölçülen maksimum absorpsiyon piki ve bileşik **4j** için DMF içinde ölçülen maksimum absorpsiyon pikleri tek bir maksimum vermelerine rağmen bu değerler diğer bileşiklere göre daha uzun dalga boyunda gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre **4a**, **4c**, **4d** ve **4e** bileşikleri bütün çözücülerde tek bir tautomerik yapıda bulunurken , **4b**, **4f**, **4g**, **4i** ve **4k** bileşiklerinin DMSO ve DMF içinde hem tautomerik yapı hemde anyonik formda bulunabileceğini göstermektedir. Ayrıca **4h** bileşiği DMSO içinde ve **4j** bileşiği DMF içinde sadece anyonik formda bulunmaktadır.

### 4.3 Bileşiklerin Farklı Çözücülere Baz İlavesi İle Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin kloroform, DMSO ve DMF içindeki çözeltilerine piperidin, metanol içindeki çözeltilerine de metanol içinde hazırlanan KOH (stok çözeltilerden tekrar alınıp baz ilave edilmiştir) ilave edilerek alınan spektrumları verilmektedir. Sonuçlar Tablo 4.4’ de özetlenmektedir.

Bileşik **4a**’ nın kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.35’ de görülmektedir.

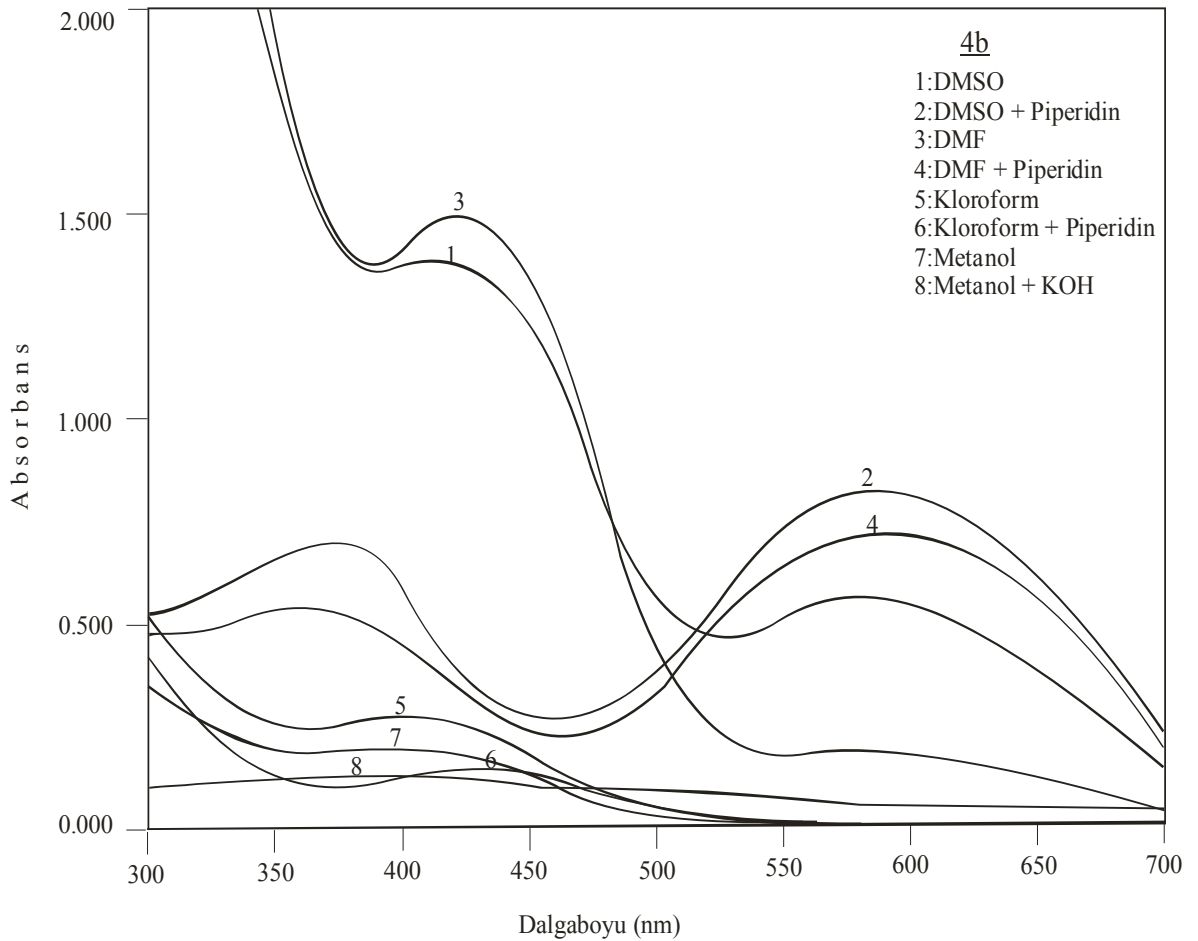


**Şekil 4.35** Bileşik **4a**’ nın farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4a**'nın kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4a**'nın metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4b**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.36' da görülmektedir.



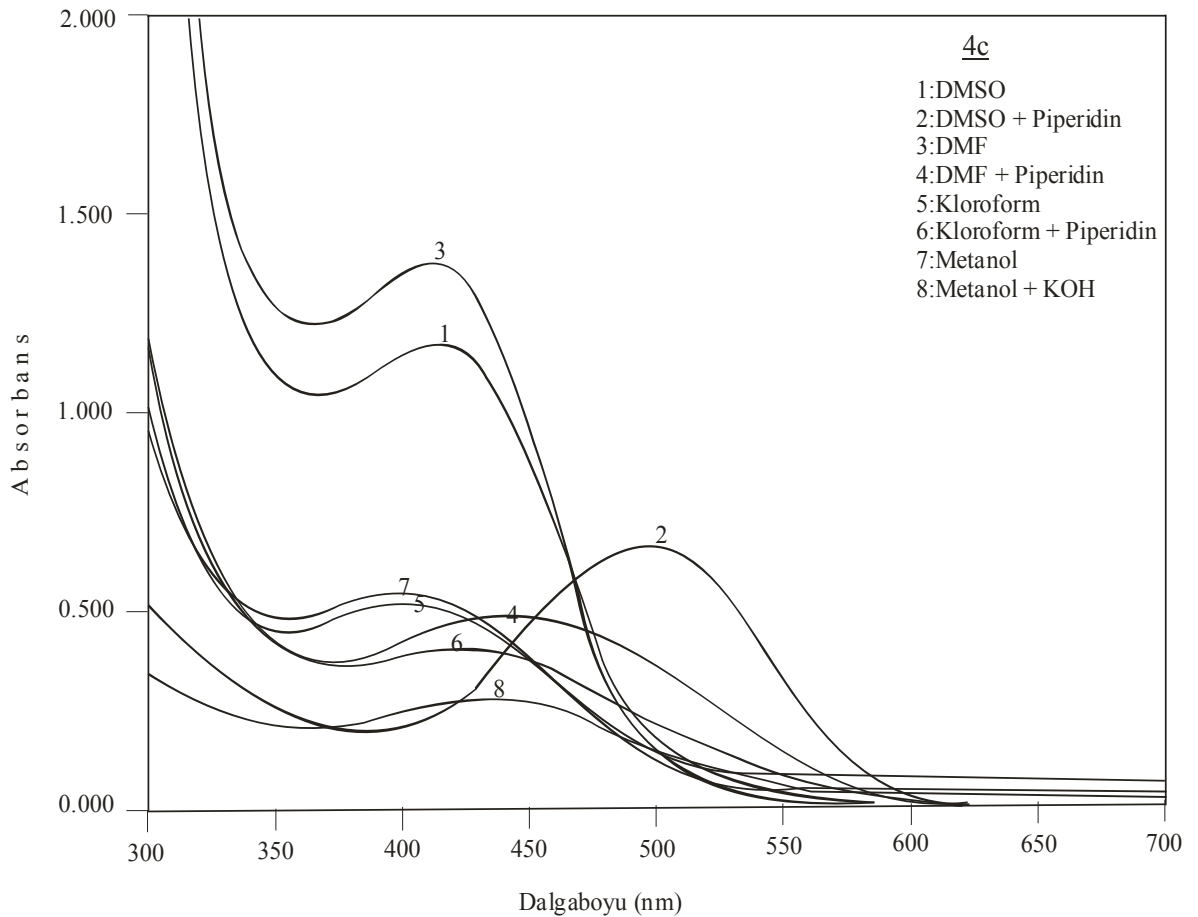
**Şekil 4.36** Bileşik **4b**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Bileşik **4b**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4b**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4c**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.37' de görülmektedir.

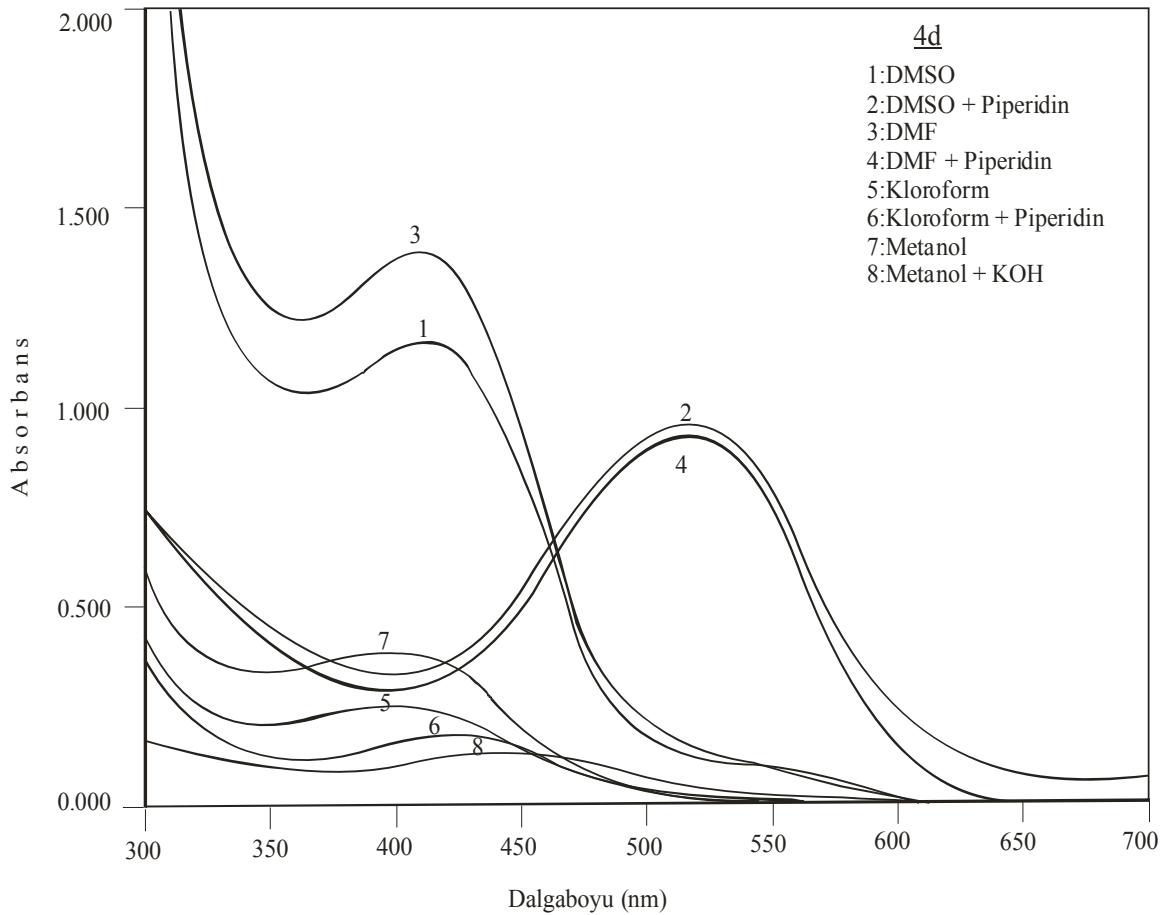


**Şekil 4.37** Bileşik **4c**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4c**' nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin ve DMF-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4c**' nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4d**' nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.38' de görülmektedir.

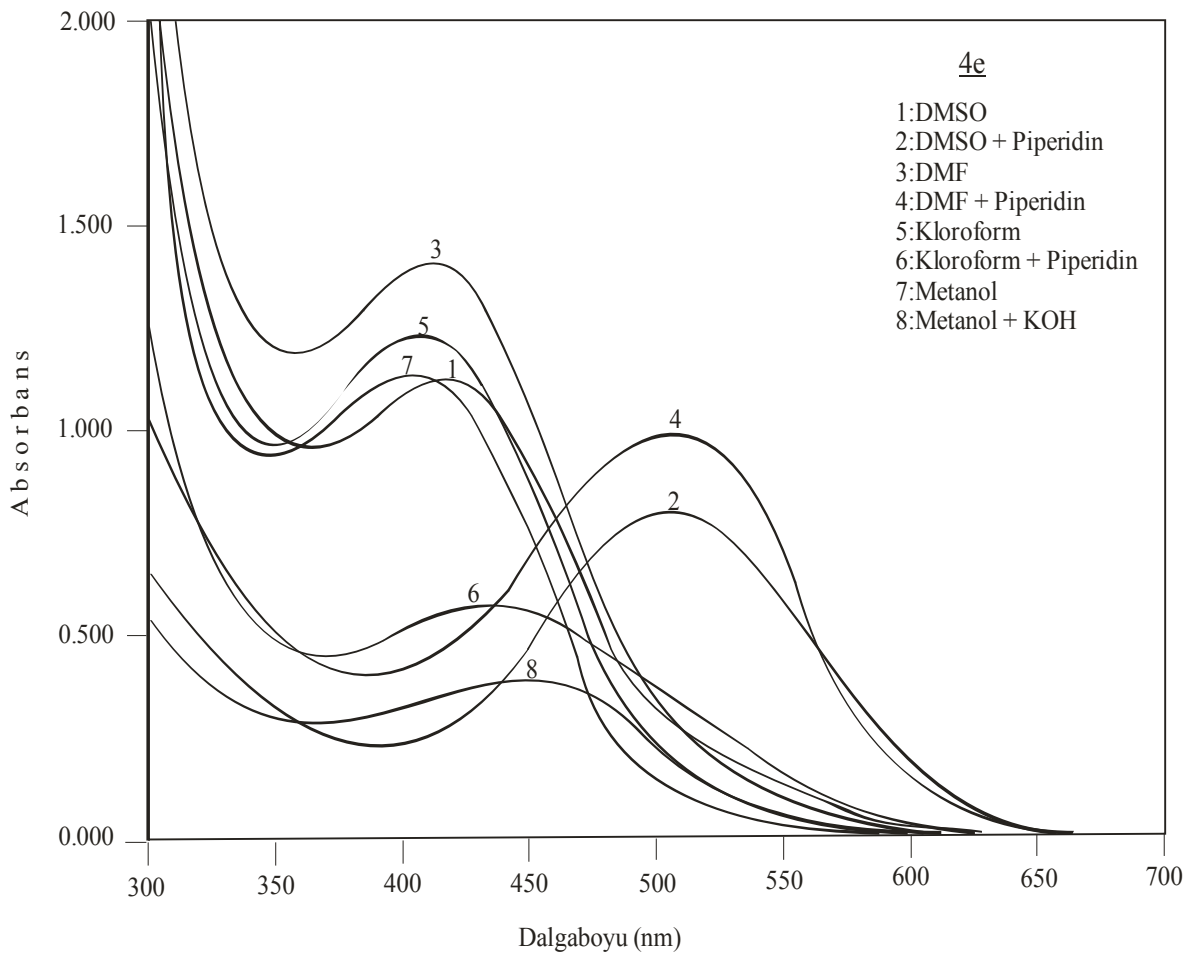


**Şekil 4.38** Bileşik **4d**' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4d**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4d**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4e**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.39' da görülmektedir.

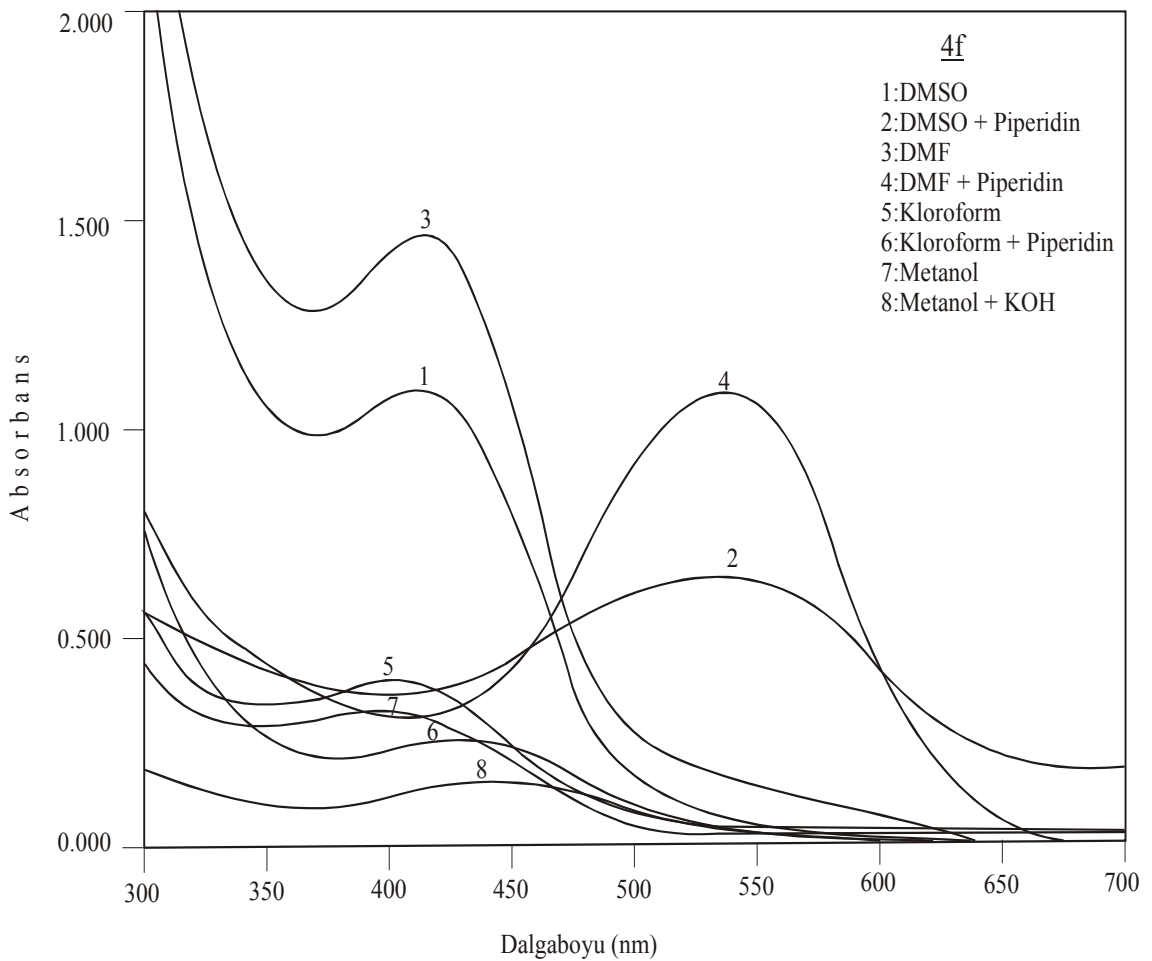


**Şekil 4.39** Bileşik **4e**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4e**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4e**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4f**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.40' da görülmektedir.

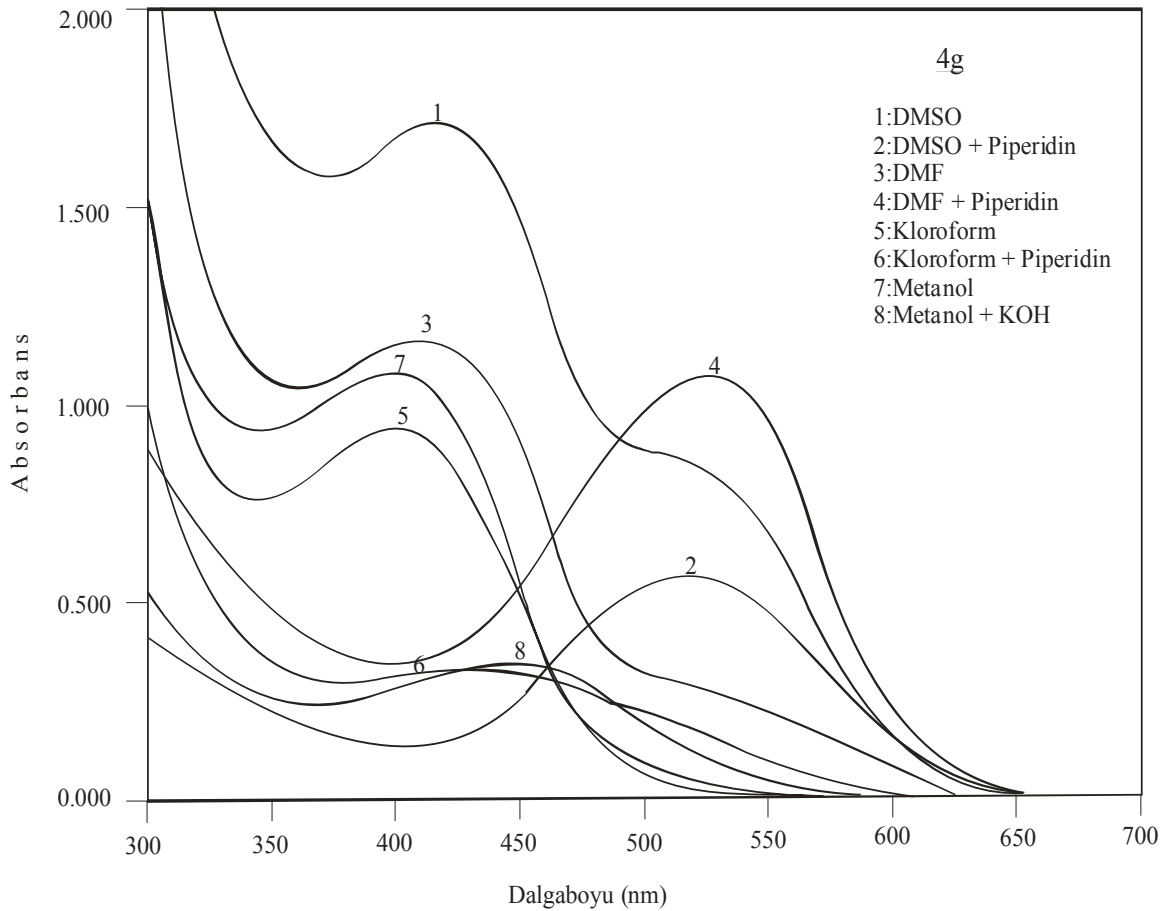


**Şekil 4.40** Bileşik **4f**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4f**' nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4f**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4g**' nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.41' de görülmektedir.

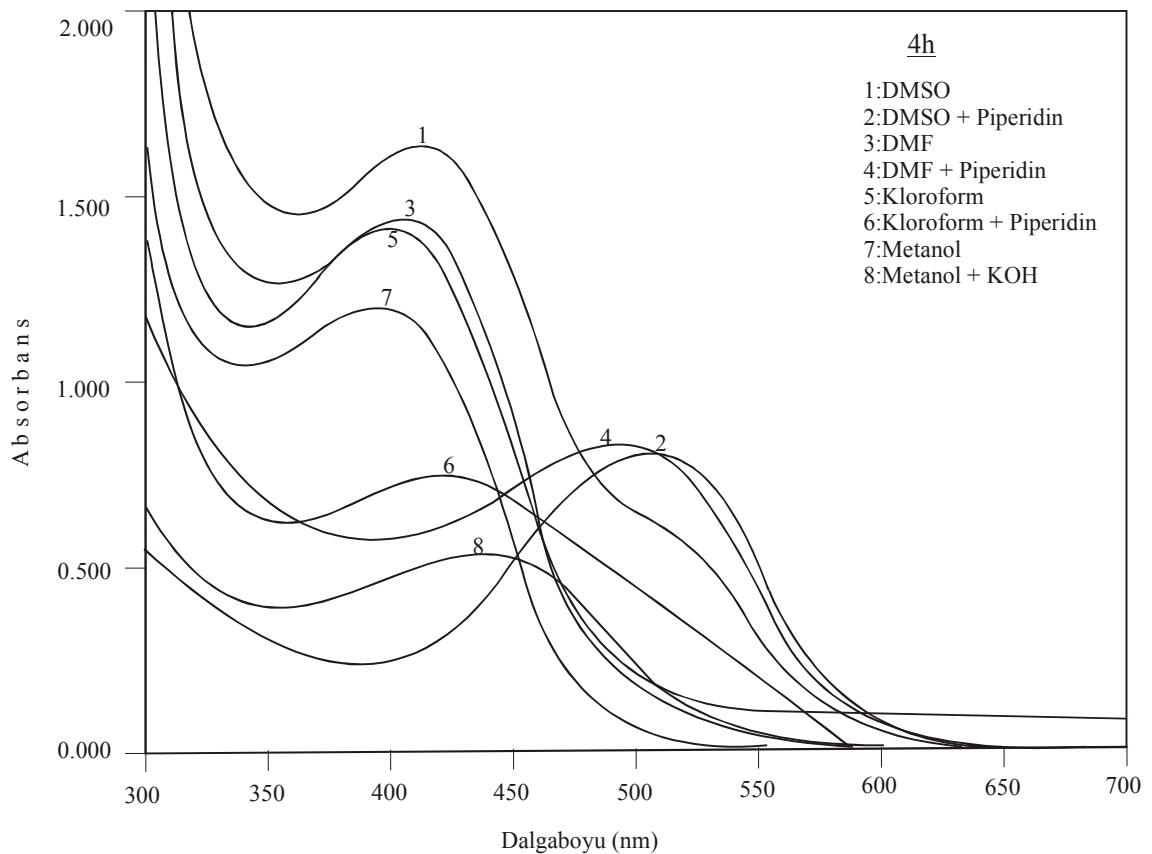


**Şekil 4.41** Bileşik **4g**' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4g**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4g**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4h**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.42' de görülmektedir.

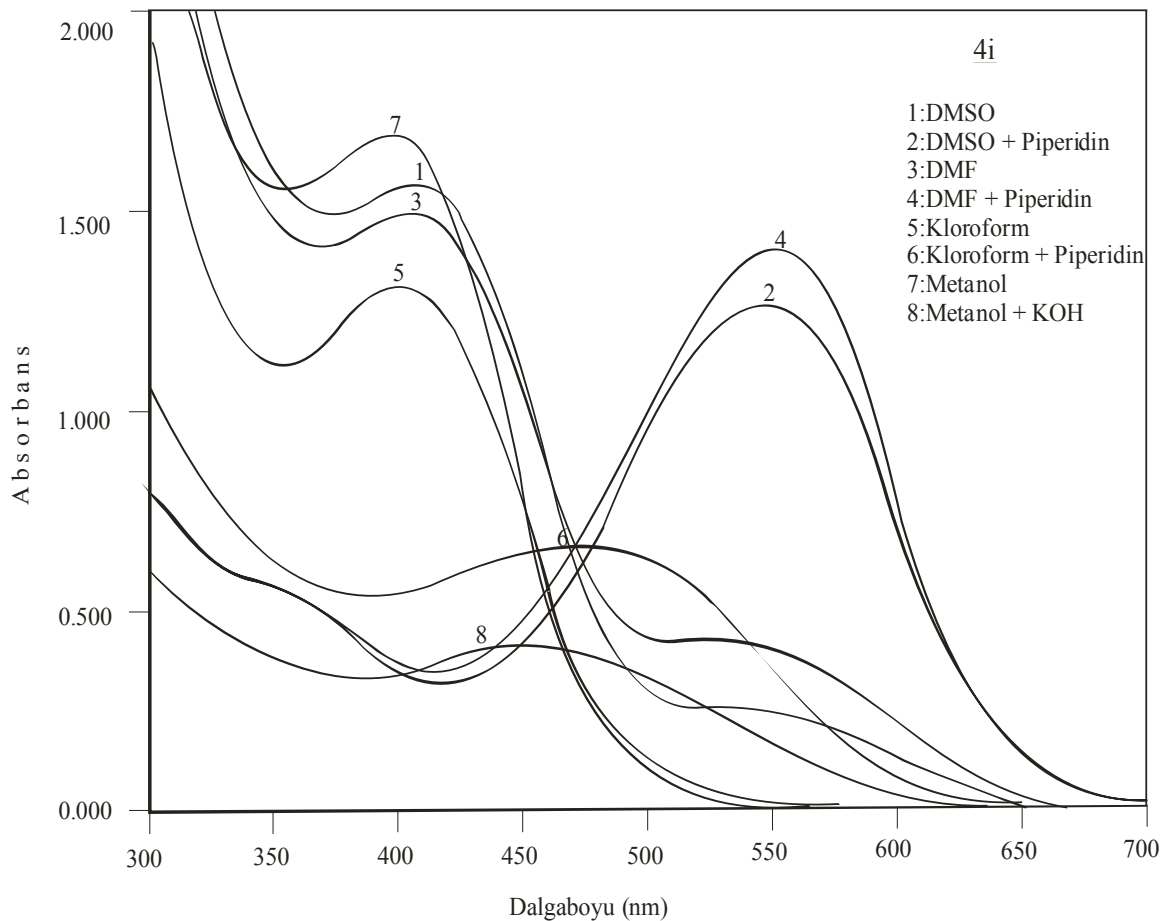


**Şekil 4.42** Bileşik **4h**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4h**' nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4h**' nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4i**' nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.43' de görülmektedir.

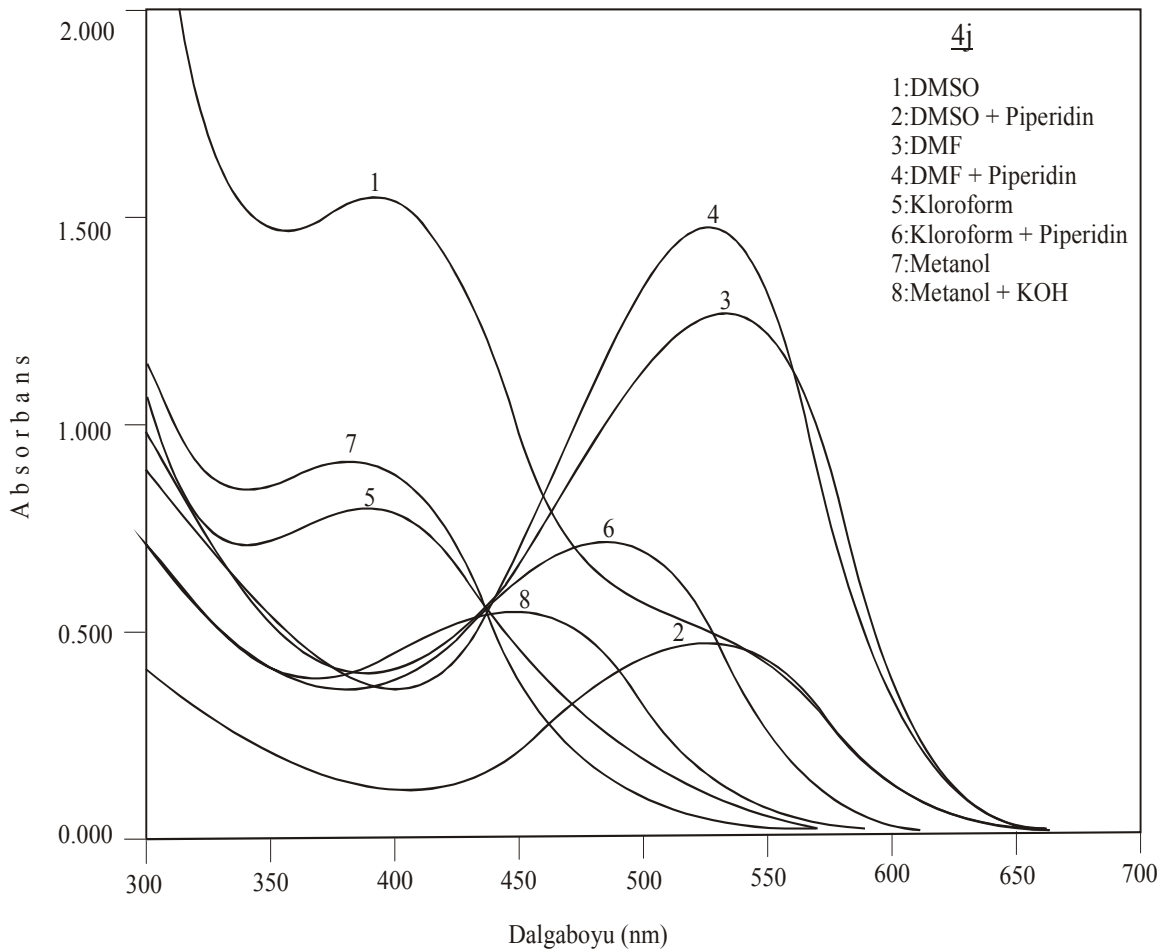


**Şekil 4.43** Bileşik **4i**' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4i**' nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4i**' nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4j**' nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.44' de görülmektedir.



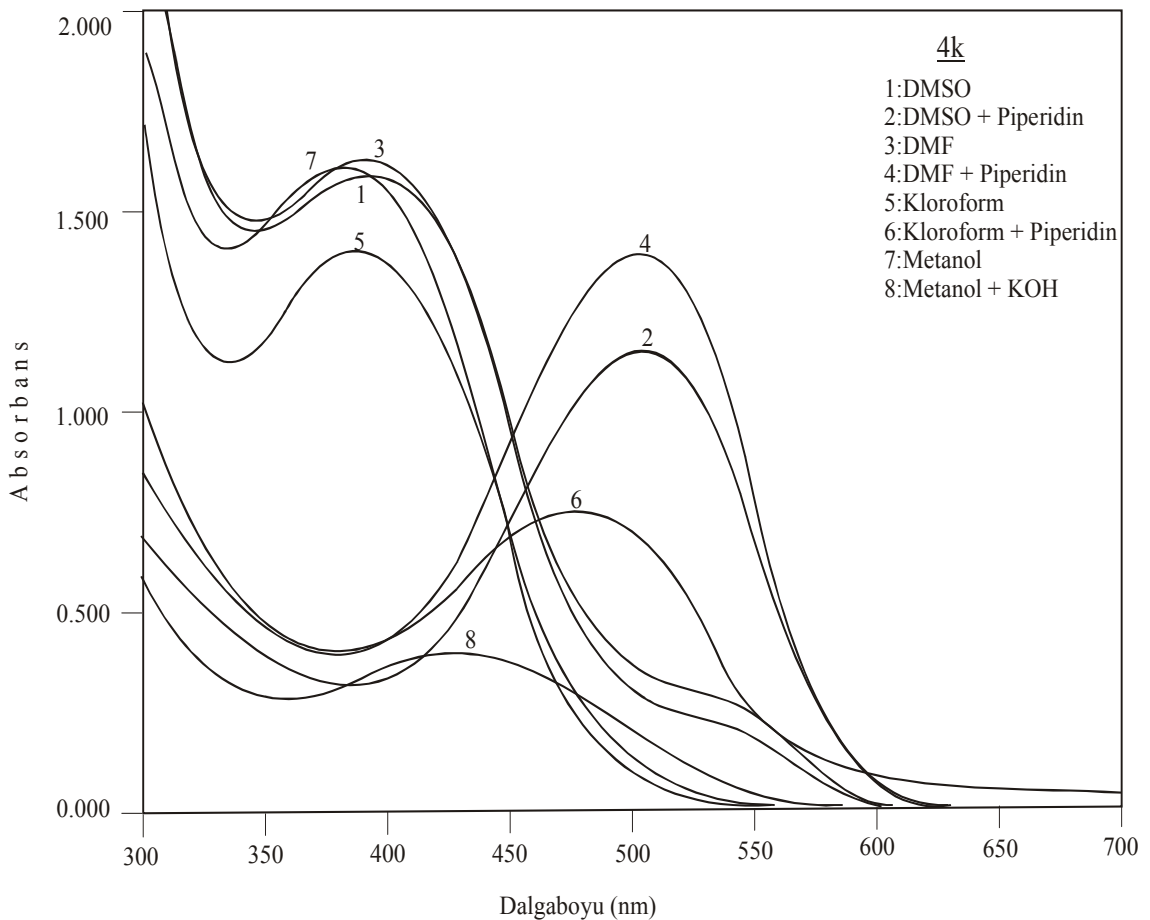
**Şekil 4.44** Bileşik **4j**' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi



Bileşik **4j**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMF-piperidin karışımı içindeki absorpsiyon bandında DMF içindeki absorpsiyon bandına göre net bir değişime gözlenmemektedir. DMSO-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4j**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4k**'nin kloroform, DMSO ve DMF içinde ve bu çözeltilere piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.45' de görülmektedir.



**Şekil 4.45** Bileşik **4k**'nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi

Bileşik **4k**'nin kloroform-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin içindeki absorpsiyon bandları, DMSO ve DMF içindeki absorpsiyon bandlarına göre yine batokromik kayma göstermektedir. DMSO-piperidin ve DMF-piperidin karışımı içindeki batokromik kaymanın, kloroform-piperidin içindeki kaymadan çok daha fazla olduğu görülmektedir.

Bileşik **4k**'nin metanol içindeki çözeltisine KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre yine batokromik kaymaya uğramaktadır.

**Tablo 4.4** Bileşiklerin (**4a-4k**) farklı çözücüler içinde baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm)

Madde No	DMSO	DMSO + piperidin	DMF	DMF + piperidin	Kloroform	Kloroform + piperidin	Metanol	Metanol + KOH
<b>4a</b>	406	508	405	506	401	450	401	432
<b>4b</b>	422 580 o	592 375 o	425 577 o	593 360 o	401	444	397	378
<b>4c</b>	418	503	415	447	400	424	398	440
<b>4d</b>	408	520	407	520	398	425	396	449
<b>4e</b>	420	510	414	510	400	434	404	450
<b>4f</b>	413	540	415	540	400	430	398	446
<b>4g</b>	415 508 o	523	411 502 o	527	400	425	400	448
<b>4h</b>	410 500 o	508	405	496	401	425	398	440
<b>4i</b>	404 526 o	498 345 o	403 525 o	501 345 o	399	475	399	448
<b>4j</b>	396 515 o	525	540	526	395	440	385	450
<b>4k</b>	397 512 o	503	396 512 o	502	390	480	386	430

o: omuz

Tablo 4.4 de bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerlerinin çözücüye baz ilavesi ile değişimi görülmektedir. **4a-4k** bileşiklerinin DMSO, DMF ve kloroform içindeki çözeltilerine piperidin ilave edilmesiyle absorpsiyon değerlerinin uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Bu kaymaların DMSO + piperidin ve DMF + piperidin karışımı içinde kloroform + piperidin karışımına oranla çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Çözücülere baz ilavesi ile ayrışma olayı azo-hidrazo ve keto-enol tautomerlerinde daha tutarlıdır. **4a, 4c, 4d, 4e** ve **4f** bileşiklerinde bu ayrışma net bir şekilde gerçekleşirken **4b, 4g, 4i** ve **4k** bileşiklerinde bu ayrışma kısmen gerçekleşmektedir. Bu sonuçlara göre **4a, 4c, 4d, 4e** ve **4f** bileşikleri özellikle DMSO ve DMF içinde baz ilavesi ile tautomerik bir formdan anyonik bir forma dönerken, **4b, 4g, 4i** ve **4k** bileşiklerinde ise çözücüye baz ilavesi ile tautomerik ve anyonik formun dengede olduğu görülmektedir. **4h** bileşiği için DMSO + piperidin içinde tautomerik ve anyonik formun dengede olduğu, DMF + piperidin içinde ise yapının tautomerik bir formdan anyonik bir forma dönüştüğü görülmektedir. **4j** bileşiği için ise DMSO + piperidin içinde tautomerik ve anyonik formun dengede olduğu, DMF + piperidin içinde ise yapının anyonik formunu koruduğu görülmektedir.

Metanol + KOH içinde ise **4a-4k** bileşiklerinin yine uzun dalga boyuna kaydığı fakat bu değerlerin kloroform + piperidin, DMSO + piperidin ve DMF + piperidin içindeki değerlerden çok daha az olduğu görülmektedir.

#### **4.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi**

Tablo 4.3.' de görüldüğü gibi elektron çekici nitro ve klor grupları ile elektron verici metoksi ve metil grupları para ve meta köşelerinde bağlı olduğunda (**3b-3h**), bileşik **3a'** ya göre özellikle DMSO ve DMF çözücüleri içinde absorpsiyon maksimumlarının batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Kloroform, asetik asit, metanol ve asetonitril içinde ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Elektron çekici nitro ve klor grupları ile elektron verici metoksi ve metil grupları orto köşesine bağlı olduğunda ise (**3i-3k**) absorpsiyon maksimumlarının, bileşik **3a'** ya göre bütün çözücülerde hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. *o*-, *m*-, *p*-nitro, *o*-, *m*-metil ve *m*-klor gruplarının bağlı olduğu bileşikler DMSO içinde, *o*-, *m*-, *p*-nitro, *o*-, *m*-klor ve *o*-metil gruplarının bağlı olduğu bileşikler ise DMF içinde anyonik formda bulunmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, F.M., Barsy, M.A., Elbadry, E.A. and Hassan, M. (1999) New routes for novel pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, pyrazolo [3,4-b] pyridine and pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] benzimidazole derivatives *J. Chem. Res. (S)*, 12: 696.
- Antonov, L. and Stoyanov, S., (1995) Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol, *Dyes and Pigments*, 28(1): 31-39.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D. and Fatuzzo, F. (1993) Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiazole, *Dyes and Pigments*, 21: 67-74.
- Ayyangar, N.R., Lahoti, R.J. and Lugade, A.G. (1986) 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.
- Bello, K.A. (1995) Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component, *Dyes and Pigments*, 27(1): 45-54.
- Butler, N.R. (1975) The diazotisation of heterocyclic primary amines, *Chemical Reviews*, 75(2): 241-257.
- Butler, R.N., Lambe, T.M. and Tombin, J.C. (1973) Stable heterocyclic primary nitros amin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1357.
- Dann, O. (1949) Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester, *Chem. Ber.*, 82: 72.
- Dawson, J.F. (1983) Cristal structure of Methine Dye, CI Disperse Blue 354, *J.Soc. Dyers Colour*, 99: 183.
- Dawson, J.F. (1978) Developments in disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, 9: 25.
- Dawson, J.F. (1984) Fifty years of disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, 14: 90.
- Diener, H. and Güleç, B. (1989) Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium, *Helv. Chim. Acta*, 72: 800.
- Diener, H. and Zollinger, H. (1986) Mechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions, *Canadian J. Chem.*, 64: 1102.
- Elagamey, A.A. and Taweel, F.M.A. (1991) Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use, *J. Prakt. Chem.*, 333: 333.
- Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A. and El-Ees, S.K. (1978) Structure of 3-arylaazo-4-hydroxycoumarins, *Indian J. Chem. Sect. B*, 16B(4): 295-296.

- Ertan N. (2000) Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 44: 41-48
- Ertan, N. and Eyduran, F. (1995) The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 27(4): 313-320.
- Forlani, L., De Maria, P. and Fini A. (1980) Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-substituted-2-N,N-dimethylaminothiazole, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1156-1158.
- Freemann, H.S., Williard, C.S. and Hsu, W.N. (1986) Purification procedures for synthetic dyes: Part 1-dry column chromatography, *Dyes and Pigments*, 7: 397.
- Giri, S. and Mishra, A.M. (1984) Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted-4-hydroxycoumarin derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, 32: 759-762.
- Goerdeler, J. and Haubric, H., (1960) Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer Diazoverbindungen, *Chem. Ber.*, 93: 397-405.
- Hanna, M.A., Girges, M.M. and Fadda, A.A. (1992) New Dyestuffs for Polyester Fibres-Synthesis and comparative Tinctorial Behaviour of 3-Alkyl-4-aryl hidrazono-N<sup>1</sup>-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-and-4-yl Analogues, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 55: 9.
- Haselbach, E. (1970) Elektronenstruktur und physilisch-chemische eigenschaften von azo-verbindingen, teil XV über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten, *Helv. Chim. Acta*, 53: 1526-1543.
- Ho, Y.W. (2005) Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes and Pigments*, 64:223.
- Ho, Y.W. and Wang, I.J. (1995) Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b] pyridine derivatives, *Dyes and Pigments*, 29(2): 117-129.
- Hodgson, H.H. and Walker, J. (1935) The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenyldiamine, *J. Chem. Soc.*, 530.
- Hodgson, H.H. and Walker, J. (1933) The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction, *J. Chem. Soc.*, 1620.
- Huges, E.D., Ingold, C.K. and Ridd, J.H. (1958) Nitrosation, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation, *J. Chem. Soc.*, 58.
- Kalatzis, E. and Mastrokalos, C. (1974) Reaction of N-heteroarmatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 498-502.
- Karcı F. (2005) Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Coloration Technology*, 121: 275-282

- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S. (1984) 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.
- Kishimoto, S., Kitahara, S. and Manabe, O. (1975) *Chem. Abst.*, 82: 30630r.
- Lestina, C.J. and Regan, T.H. (1969) The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-one dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy on a <sup>15</sup>N-labeled compound, *J. Org. Chem.*, 34(6): 1685-1686.
- Lyčka, A. and Murstroph, H. (1989) <sup>15</sup>N- and <sup>13</sup>C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine, *J. Prakt. Chemie*, 331(1): 11-14.
- Naik, D.N. and Desai, K.R. (1990) Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, *Dyes and Pigments*, 14: 1-7.
- Nikolov, P., Fratev, P. and Stoyanov, S. (1981) Fluorescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes, *Z. Naturforsch*, 36A: 191-196.
- Peters, A.T., Yang, S.S. and Chisowa, E. (1995) Monoazo disperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, 28(3): 151-164.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E. and Xisai, M. (1992) Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, 20: 41.
- Peters, A.T. and Gbadamosi, A. (1992) Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano- N-β-hydroxyethylaniline, *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, 53: 301-308.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W. (1990) Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 4739.
- Schwander, H.R. (1982) Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, 3: 133-160.
- Syz, M. and Zollinger, H. (1965) Die Hammett'sche substituentenkonstanten für p-ständige phenylazogruppen, *Helv. Chim. Acta*, 48: 383.
- Toth, G. and Podanyi, B. (1984) Investigation of N-NO<sub>2</sub>→C-NO<sub>2</sub> rearrangement of 2-nitroaminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 91-94.
- Towns, A.D. (1999) Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 42: 3-28.
- Tsai, P.C. and Wang, I.J. (2005) Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives, *Dyes and Pigments*, 64: 259.

- Weaver, M.A. and Shuttleworth, L. (1982) Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 3: 81.
- Yasuda, H. and Midorikawa, H. (1966) The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes, *J. Org. Chem.*, 31: 1722-1725.
- Zenhäusern, A. and Zollinger, H. (1962) Assoziation bei azoverbindungen II : Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten, *Helv. Chim. Acta*, 45: 1890.
- Zollinger, H. (1991) *Colour Chemistry*, 2<sup>nd</sup> E., VCH, Weinheim, New York.
- Zollinger, H. (1955) Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazokomponente, *Helv. Chim. Acta*, 38: 1597-1623.

## ÖZGEÇMİŞ

### **Uzm. Aykut DEMİRÇALI**

26.03.1980 yılında Çal' da doğdu. İlköğretimini Cumhuriyet İlkokulu'nda (Baklan 1991), ortaöğretimini ise sırasıyla Atatürk İlköğretim Okulu (Baklan 1994) ve Cumhuriyet Lisesi'nde (Denizli 1997) tamamladıktan sonra 1997 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2001 yılında bu bölümden başarıyla mezun oldu. 2001 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne Uzman olarak atandı. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Tezli Yüksek Lisans programına başladı. Halen aynı kurumda Uzman olarak görevine devam etmektedir.