

**YENİ HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE
ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

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

Nesrin ŞENER

Danışman: Doç. Dr. Fikret KARCI

**Temmuz 2008
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Nesrin ŞENER tarafından Doç. Dr. Fikret KARCI yönetiminde hazırlanan “**Yeni Heterosiklik Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr. Tahir TILKI
Jüri Üyesi

Doç. Dr. Fikret KARCI
Jüri Üyesi (Danışman)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün 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: Nesrin ŞENER

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Fikret KARCI' ya, her türlü bilgi ve desteğini benimle paylaşan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. İzzet ŞENER ve Uzm. Aykut DEMİRÇALI' ya saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

YENİ HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şener, Nesrin
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi Doç. Dr. Fikret KARCI

Temmuz 2008, 86 Sayfa

Bu çalışmada, 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol türevleri diazolanmış ve malononitril ile kenetlenerek (4-arilazo-3-metil-1H-pirazol-5-ilazo)malonitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler, hidrazinmonohidrat ile reaksiyona sokularak bir seri 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen disazo boyarmaddelerin yapıları element analizi ve spektrofotometrik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

Anahtar kelimeler: Pirazol, Diazo kenetlenme reaksiyonu, Disazo boyarmaddeleri, Solvatokromizm.

Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Yrd. Doç. Dr. Tahir TILKI
Doç. Dr. Fikret KARCI

ABSTRACT**SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC AZO DYES AND INVESTIGATED OF THEIR ABSORPTION PROPERTIES**

Şener, Nesrin
M.Sc.Thesis in Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fikret KARCI

July 2006, 86 Pages

In this study, 5-amino-4-arylo-3-methyl-1H-pyrazoles were diazotised and coupled with malonitrile to give (4-arylo-3-methyl-1H-pyrazole-5-ylazo)malonitrile. The synthesized components were then reacted with hydrazine mono hydrate to give 4-(4'-arylo-3'-methyl-1'H-pyrazole-5'-ylazo)-3,5-diamino-1H-pyrazoles.

The structure of synthesized disazo dyes were characterized by elemental analysis and spectral methods. The effect of varying solvents, acid and base upon the absorption spectra of resultant dyes has been investigated.

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

Asst. Prof. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Asst. Prof. Dr. Tahir TILKI
Assoc. Prof. Dr. Fikret KARCI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
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.....	4
2.1 Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	4
2.2 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	5
2.2.1 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri.....	5
2.2.2 Azo-hidrazon tautomerisi.....	6
2.3 Dispers Azo Boyarları.....	8
2.3.1 Heterosiklik diazo bileşenleri.....	9
2.3.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri.....	10
2.4 Sentez Yöntemleri.....	12
2.4.1 Diazolama tepkimeleri.....	12
2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri.....	15
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	19
3.1 Araç ve Gereçler.....	19
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	19
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	19
3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1m) Bileşiklerinin Sentezi.....	20
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	20

3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi.....	20
3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi.....	21
3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi.....	21
3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-Ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi.....	21
3.2.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi.....	21
3.2.7 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi.....	22
3.2.8 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi.....	22
3.2.9 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi.....	22
3.2.10 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi.....	22
3.2.11 2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiğinin sentezi.....	23
3.2.12 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l) bileşiğinin sentezi.....	23
3.2.13 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) bileşiğinin sentezi.....	23
3.3 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2m) Bileşiklerinin sentezi.....	24
3.3.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi.....	24
3.3.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi.....	24
3.3.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi.....	24
3.3.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi.....	25

3.3.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşığının sentezi.....	25
3.3.6 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşığının sentezi.....	25
3.3.7 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşığının sentezi.....	26
3.3.8 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşığının sentezi.....	26
3.3.9 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşığının sentezi.....	26
3.3.10 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşığının sentezi.....	26
3.3.11 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşığının sentezi.....	27
3.3.12 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2l) bileşığının sentezi.....	27
3.3.13 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2m) bileşığının sentezi.....	27
3.4 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi.....	28
3.4.1 4-(4'-Fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4a) bileşığının sentezi.....	28
3.4.2 4-(4'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4c) bileşığının sentezi	28
3.4.3 4-(4'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4d) bileşığının sentezi	29
3.4.4 4-(4'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4e) bileşığının sentezi	29
3.4.5 4-(3'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4g) bileşığının sentezi.....	30
3.4.6 4-(3'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4h) bileşığının sentezi	30
3.4.7 4-(3'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4i) bileşığının sentezi	31

3.4.8	4-(2'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4k) bileşığının sentezi	31
3.4.9	4-(2'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4l) bileşığının sentezi	31
3.4.10	4-(2'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4m) bileşığının sentezi	31
4.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....	34
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	34
4.1.1	4-(4'-Fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4a) bileşığının yapısı.....	34
4.1.2	4-(4'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4c) bileşığının yapısı	36
4.1.3	4-(4'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4d) bileşığının yapısı	38
4.1.4	4-(4'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4e) bileşığının yapısı	40
4.1.5	4-(3'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4g) bileşığının yapısı	42
4.1.6	4-(3'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4h) bileşığının yapısı	44
4.1.7	4-(3'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4i) bileşığının yapısı	46
4.1.8	4-(2'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4k) bileşığının yapısı	48
4.1.9	4-(2'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4l) bileşığının yapısı	50
4.1.10	4-(2'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diaminol-1H-pirazol (4m) bileşığının yapısı	52
4.2	Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	57
4.3	Bileşiklerin Farklı Çözücülere Baz İlavesi İle Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimin İncelenmesi.....	69

4.4 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Süstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri.....	6
Şekil 2.2	1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.....	6
Şekil 2.3	4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.....	7
Şekil 2.4	4-fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri.....	8
Şekil 2.5	1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları.....	15
Şekil 2.6	1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri.....	16
Şekil 2.7	2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.....	17
Şekil 3.1	Elde edilen bileşiklerin sentez şeması.....	33
Şekil 4.1	Bileşik 4a 'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.2	Bileşik 4a 'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	35
Şekil 4.3	Bileşik 4c 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.4	Bileşik 4c 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	37
Şekil 4.5	Bileşik 4d 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.6	Bileşik 4d 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	39
Şekil 4.7	Bileşik 4e 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4.8	Bileşik 4e 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	41
Şekil 4.9	Bileşik 4g 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.10	Bileşik 4g 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	43
Şekil 4.11	Bileşik 4h 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.12	Bileşik 4h 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	45
Şekil 4.13	Bileşik 4i 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.14	Bileşik 4i 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	47
Şekil 4.15	Bileşik 4k 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.16	Bileşik 4k 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	49
Şekil 4.17	Bileşik 4l 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.18	Bileşik 4l 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	51

Şekil 4.19 Bileşik 4m 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.20 Bileşik 4m 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	53
Şekil 4.21 4a-4k bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	56
Şekil 4.22 Bileşik 4a 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	57
Şekil 4.23 Bileşik 4c 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	58
Şekil 4.24 Bileşik 4d 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	59
Şekil 4.25 Bileşik 4e 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	60
Şekil 4.26 Bileşik 4g 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 4.27 Bileşik 4h 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 4.28 Bileşik 4i 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	63
Şekil 4.29 Bileşik 4k 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	64
Şekil 4.30 Bileşik 4l 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 4.31 Bileşik 4m 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil 4.32 Bileşik 4a 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	69
Şekil 4.33 Bileşik 4c 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 4.34 Bileşik 4d 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	71
Şekil 4.35 Bileşik 4e 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 4.36 Bileşik 4g 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	73
Şekil 4.37 Bileşik 4h 'nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	74

Şekil 4.38 Bileşik 4i ' nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	75
Şekil 4.39 Bileşik 4k ' nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	76
Şekil 4.40 Bileşik 4l ' nin farklı çözücülere baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarının değişimi.....	77
Şekil 4.41 Bileşik 4m ' nin farklı asit- baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	78

TABLolar DİZİNİ**Sayfa**

Tablo 4.1	4a-4m bileşiklerinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler.....	54
Tablo 4.2	4a-4m bileşiklerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları.....	55
Tablo 4.3	Bileşiklerin (4a-4m) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm).....	67
Tablo 4.4	Bileşiklerin (4a-4m) farklı çözücüler içinde baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm).....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

 λ_{mak} ϵ ν

Açıklama

Maksimum absorpsiyon dalga boyu

Molar absorpsiyon katsayısı

Dalga sayısı

Kısaltmalar

e.n.

DMSO

DMF

mL

 cm^{-1}

g

ppm

nm

NMR

FT-IR

 $S_{\text{E}2}$

Erime noktası

Dimetilsülfoksit

N,N-Dimetilformamid

Mililitre

Dalga sayısı birimi

Gram

Kimyasal kayma birimi

Nanometre

Nükleer Manyetik Rezonans

Fourier Transform Infrared

Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait dordogne (Fransa) ve altamiria (İspanya)'da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki öz sularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski mısırlılar boyalara sağ lamlık ve parlaklık vermek için zambak karıştırmışlardır.

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır.

Günümüz elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü poliest er elyaf oluşturmaktadır. Poliest er elyafların bu kadar çok kullanılması, bunların boyanması ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Poliest er elyafların boyanması amacıyla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Elde edilen bu dispers boyalar sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, mavi ve mor renk aralığında bu bileşikler donuk renkler oluşturmaktadır. Bu nedenle mavi ve mor renk aralığında yeni monoazo dispers boyarmaddelerin sentezi üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir.

Heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla özellikle, sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliest er elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis ve Rangekar). Literatürde heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak pirazolon, kumarin ve naftokinon türevlerinin kullanıldığı bazı dispers boyarmaddelerin sentezlendiği belirtilmektedir (Karcı 2002, 2005^{a,b,c}).

Bir pirazolon türevi olan 3-alkil-4-arilhidrazon-N-pikonoil-2-pirazolin-5-on'un (Hanna 1992), yine bir pirazolon türevi olan 3-metil-1-(3',5'-dimorfolin)-s-triazinil-pirazol-5-on'un (Ayyangar 1986) bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden elde edilen dispers boyarmaddelerin poliester elyaflara uygulandığında çok iyi ışık ve ağarma haslıkları gösterdiğini belirtmektedirler. 5-Aminopirazoller, bir çok polisübstiüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Abdel-latif 1999, Elagamey 1991).

Elnagdi ve arkadaşları, 4-hidroksi-2H-1-benzopiran-2-on ve (4-hidroksi kumarin)'den 3-arilazo-4-hidroksi-2H-1-benzopiran-2-on dispers boyarlarını elde etmişler ve bunların katı ve çözelti fazında spektral özelliklerini incelemiştir (Elnagdi 1978). Ayrıca elde edilen bu dispers boyar maddeler insektisit ve pestisit olarak da kullanılmaktadır (Giri 1984). Fieser ve arkadaşları ise, 2-hidroksi-p-naftokinon'u bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek 3-arilazo-2-hidroksi-p-naftokinon boyarlarını elde etmişlerdir (Fieser 1948). Ancak bunların absorpsiyon spektrumları ve diğer spektral özellikleri çalışılmamıştır.

4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde edilebilmektedir (Ho 2005, Tsai ve Wang 2005). Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenebilmektedir.

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 çalışmalar oldukça sınırlıdır (Karcı 2006^{a,b}, 2007). 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, asit, baz ve süstitüent etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen yada 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 yada kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre yada uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilirler. 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 bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran 1995).

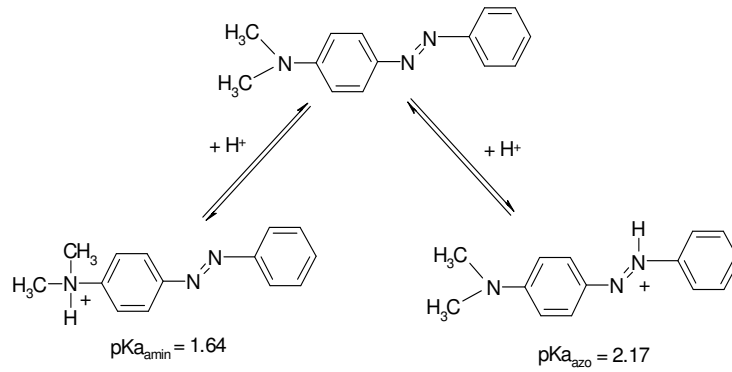
Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. 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+Sülfirik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach 1970).

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

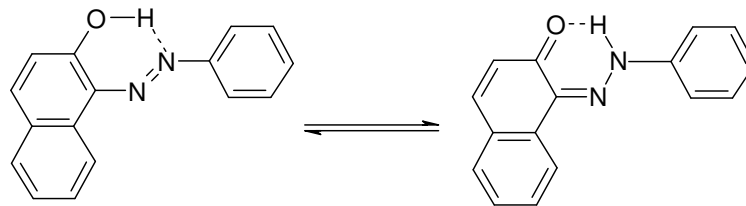


Şekil 2.1 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

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

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

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

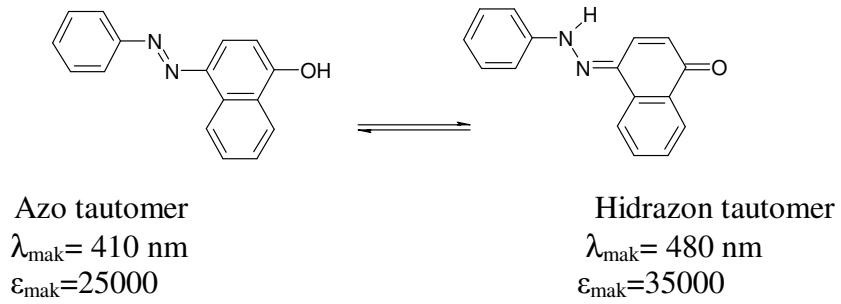


Şekil 2.2 1-Fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri

2.2.2 Azo-hidrazon tautomerisi

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü 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 λ_{mak} ve ϵ_{mak} değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger 1991) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 4-Fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

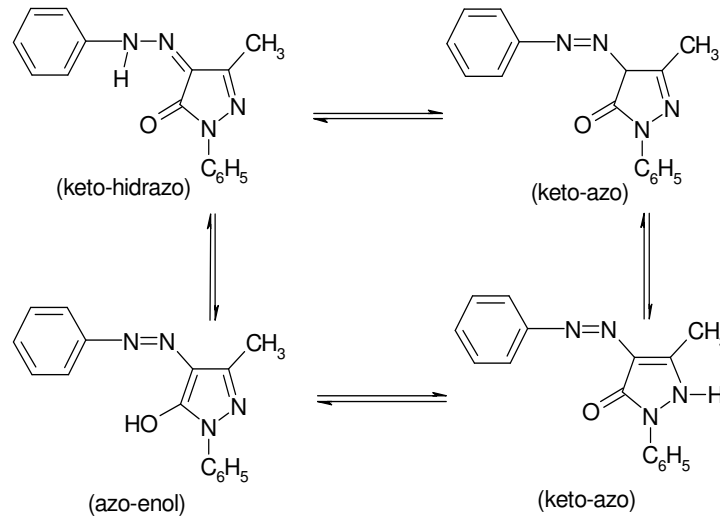
Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov 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, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, 4-hidroksikumarin ve 2-hidroksi-p-naftokinon'dan elde edilen azo boyar maddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.

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).

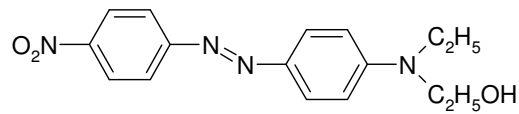
Lyčka ve arkadaşları, ¹⁵N- ve ¹³C-NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilazopirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını belirtmektedirler (Lyčka ve Murstroph 1989, Nikolov vd 1981).

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 sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



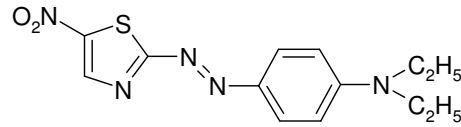
Dispersol Fast Scarlet B

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (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), diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renk 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 ve grubu (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, barbitirik 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 diğere tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-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 poliestere 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'ün bazı N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra sübstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

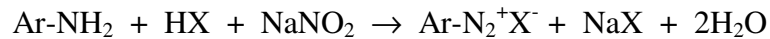
Naik ve Desai (1990) amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliestere elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler.

2.4 Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanana 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 NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



(X= Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

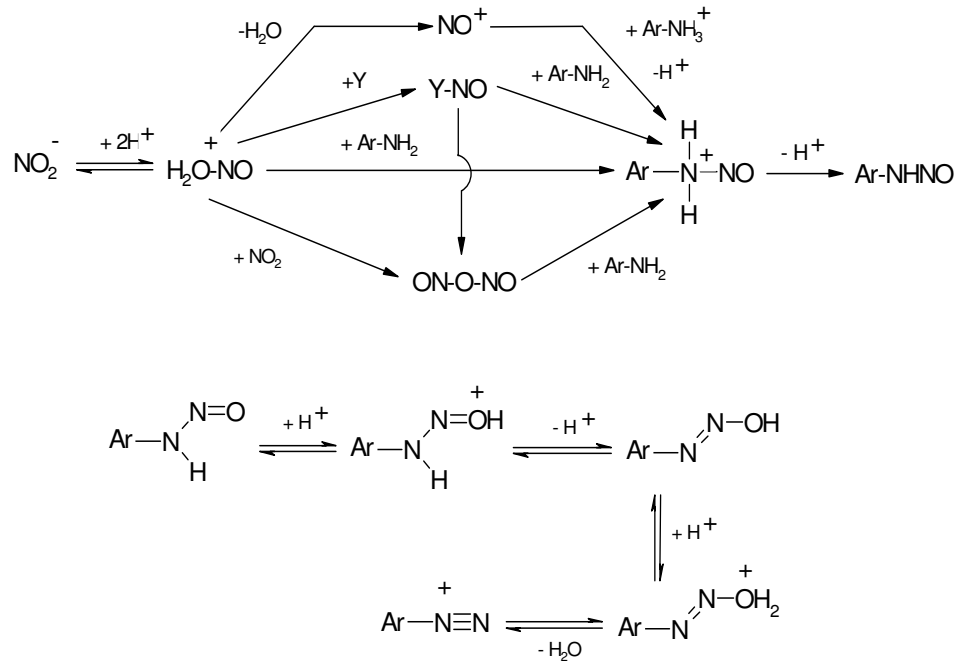
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

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 bağılı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ 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 bağı 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 nitrözaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960) 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde NaNO_2 ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

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 pK_a ' sı 5,32 dir (Forlani vd.1980).

2-aminotiyazol' ün ^{13}C - ve ^{15}N -NMR spektrumları %90' lık H_2SO_4 içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth ve Podanyi1984).

Diener ve Zollinger (1986) 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin 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 bileşiminin 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_2SO_4 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).

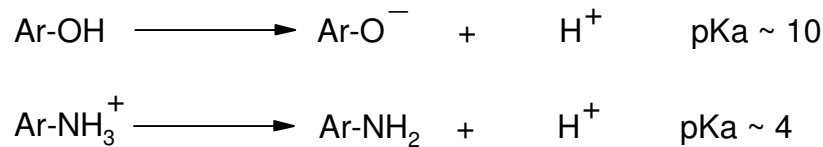
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker 1935).

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

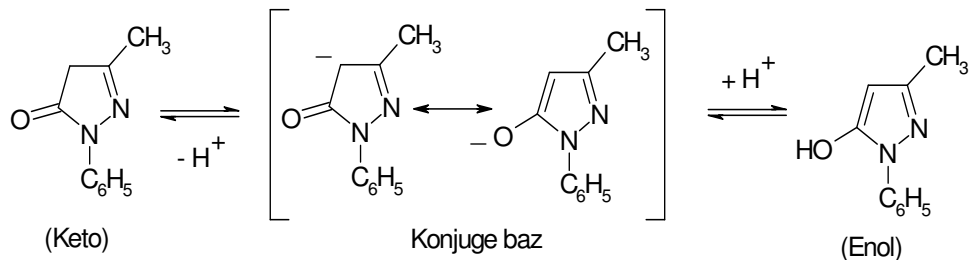
2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

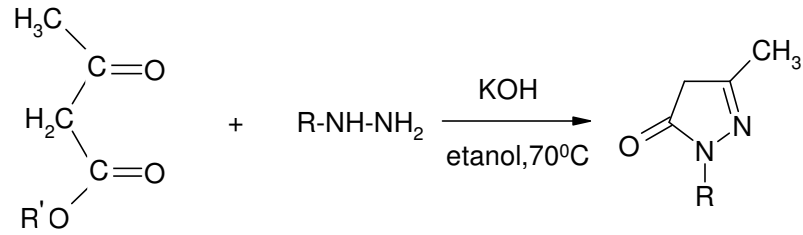
Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir.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



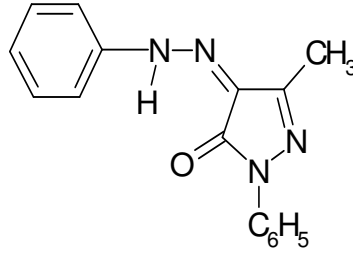
Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, 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

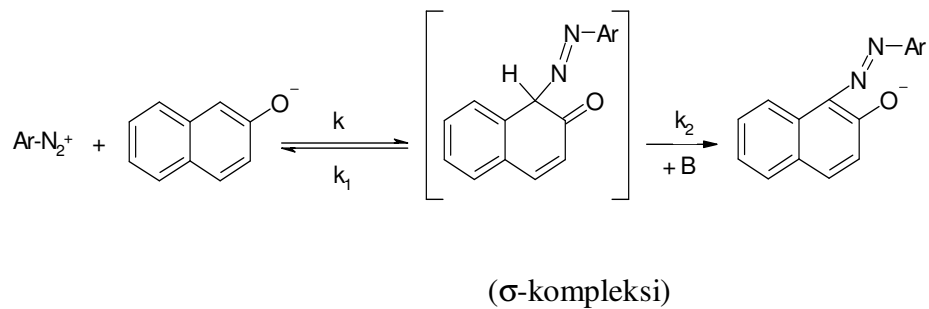


Azopyrazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir.



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 σ -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 (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).

BÖLÜM 3

DENEYSSEL 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, malononitril ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa 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

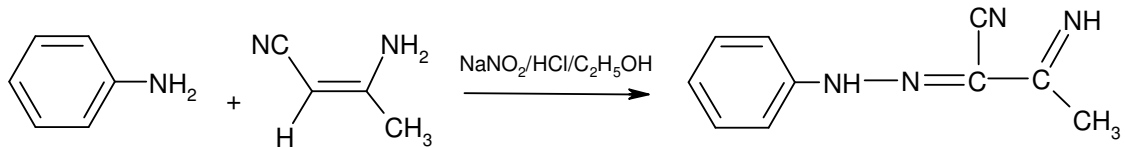
- 1) FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX spektrofotometresi ile alındı.
- 2) Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 4) Bileşiklerin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

3.2. 2-ARİLHİDRAZON-3-KETİMİNOKROTONİTRİL (1a-1m) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

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

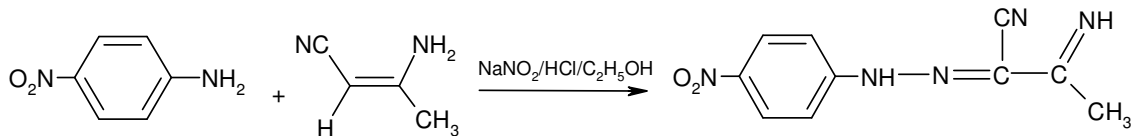
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 8 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO_2 '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_3COONa katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3-aminokrotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %78 (2,90 g); **en:** 166-167 °C



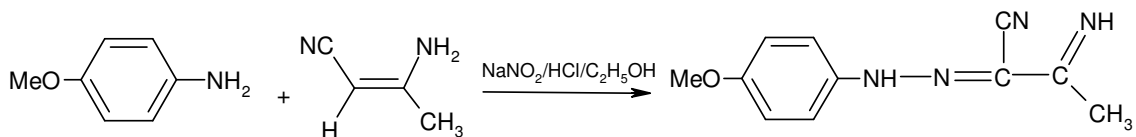
3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi

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 (3,65 g); **en:** 260-261 °C.



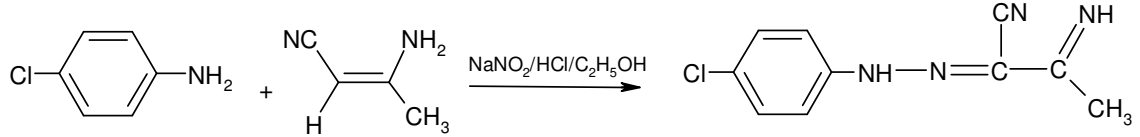
3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi

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



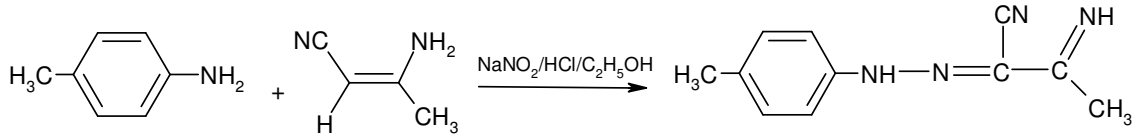
3.2.4. 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 4-klorfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (3,31 g); **en:** 217-218 °C.



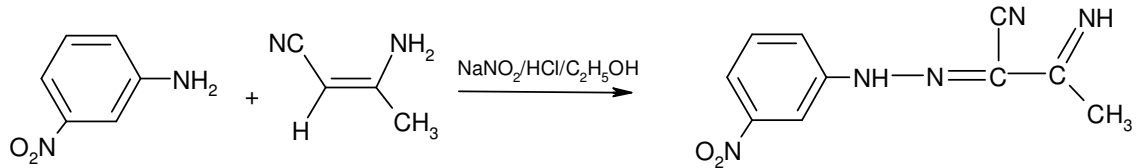
3.2.5. 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi

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



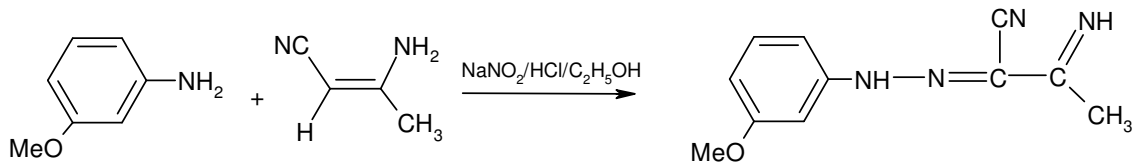
3.2.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi

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 (3,28 g); **en:** 150-151 °C.



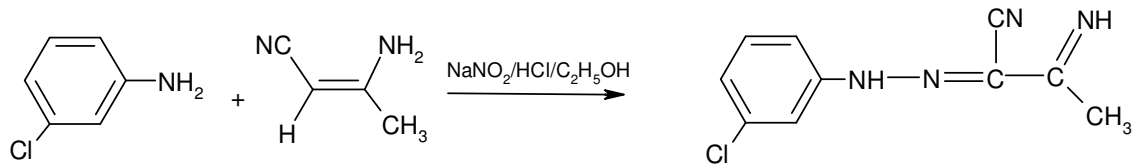
3.2.7. 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 3-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 3-metoksifenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 68 (2,94 g) **en:** 134-135 °C.



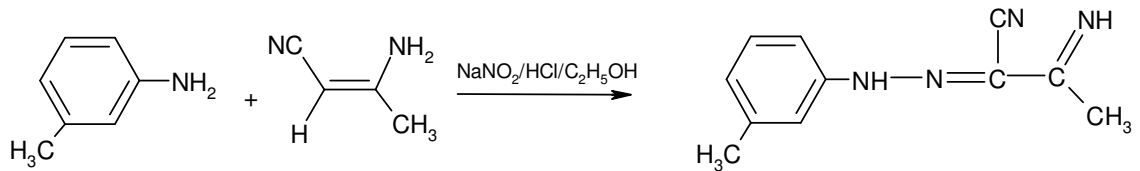
3.2.8. 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 3-klorfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 72 (3,17 g); **en:** 176-177 °C.



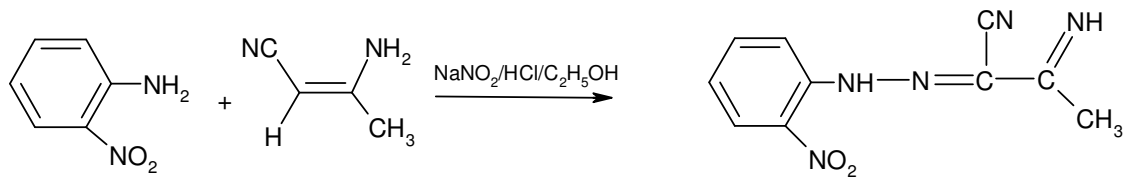
3.2.9. 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 3-metilfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %69 (2,76 g); **en:** 151-152 °C.



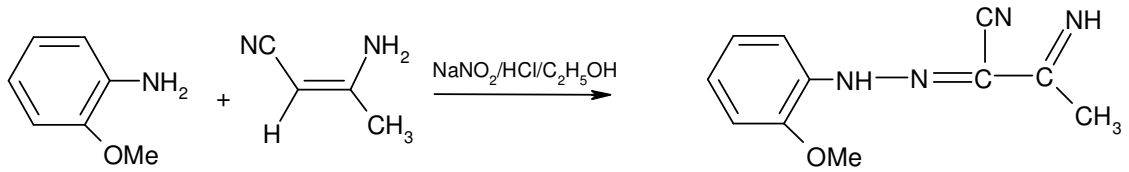
3.2.10 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi

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 (3,51 g); **en:** 188-189 °C.



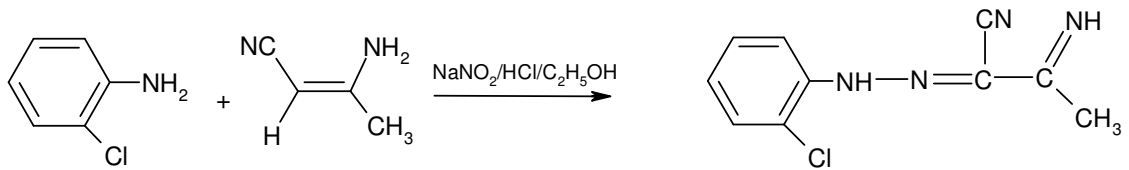
3.2.11. 2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 2-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-metoksifenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 66 (2,85 g); **en:** 146-147 °C.



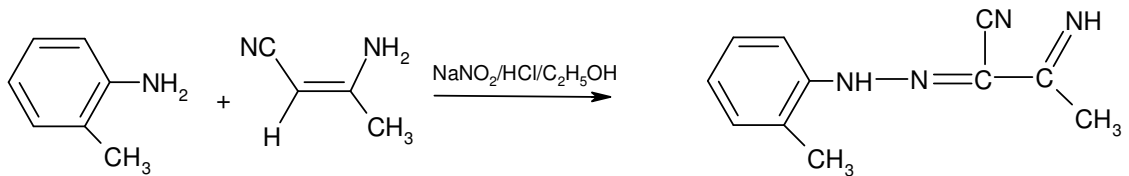
3.2.12. 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l) bileşığının sentezi

2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-klorfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %70 (3,09 g); **en:** 110-111 °C.



3.2.13. 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) bileşığının sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-metilfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 67 (2,95 g); **en:** 103-104 °C.

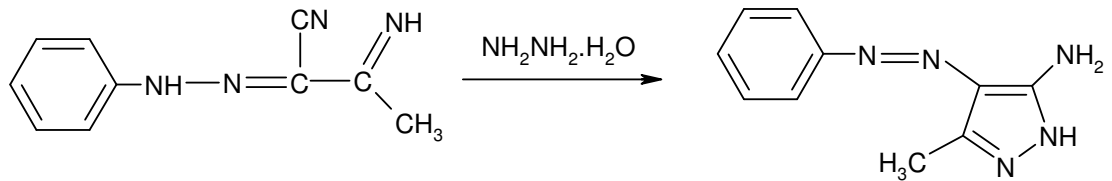


3.3. 5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1H-PİRAZOL (2a-2m) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Elde edilen (1a-1m) bileşikleri, Ho (2005)'nin rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

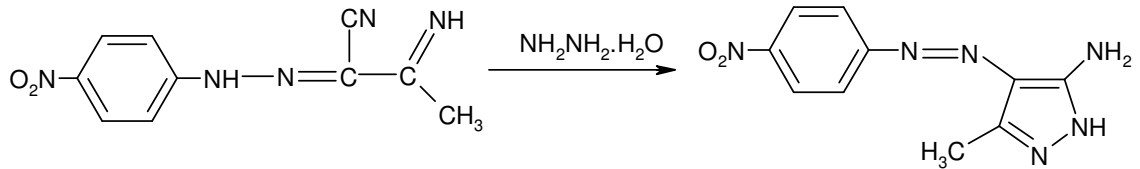
3.3.1. 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,376 mmol) 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) hidrazinhidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Etanol-su karışımından kristallendirildi [47]. **Verim:** %76 (0,82 g); **en:** 165-166 °C.



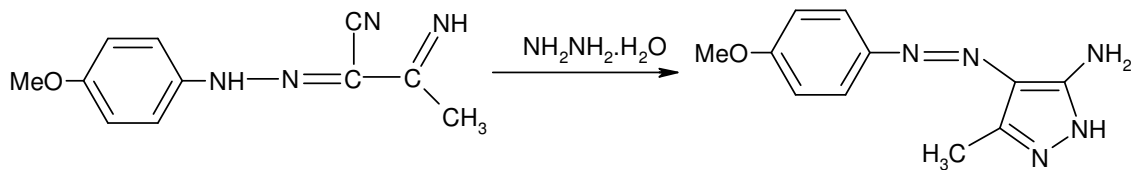
3.3.2. 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,33 mmol) 4-nitrofenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 77 (0,82 g); **en:** 226-227 °C .



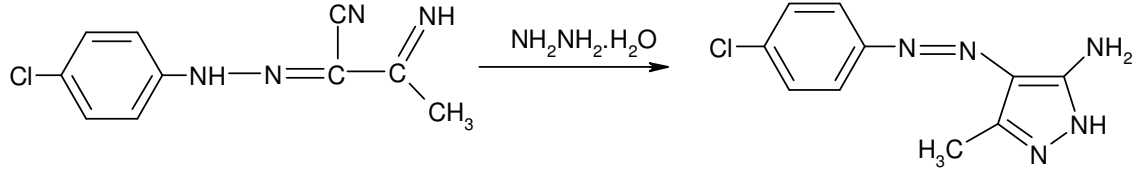
3.3.3. 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 4-metoksifenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 74 (0,79 g); **en:** 187-188 °C .



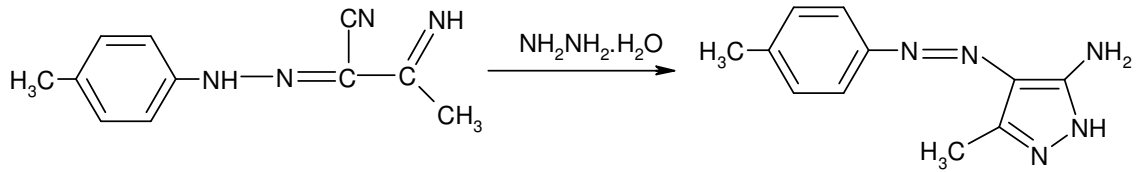
3.3.4. 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,53 mmol) 4-klorfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 76 (0,81 g); **en:** 181-182 °C .



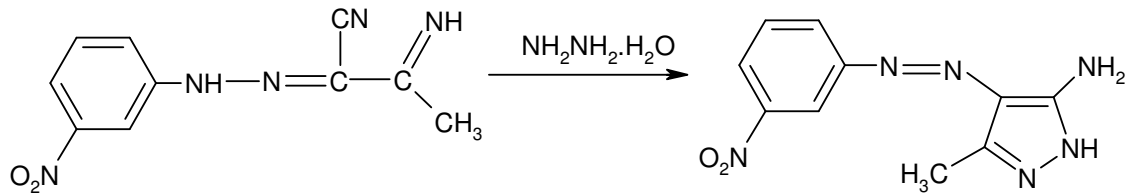
3.3.5. 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (**2e**) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,00 mmol) 4-metilfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 74 (0,80 g); **en:** 170-171 °C .



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

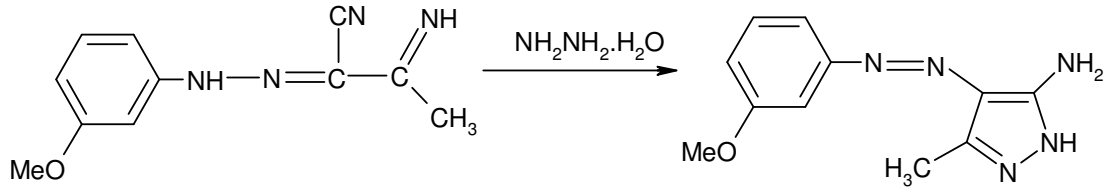
1 gram (4,33 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (0,80 g); **en:** 221-222 °C.



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

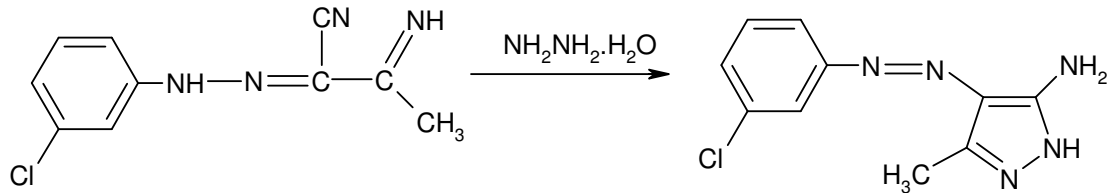
1 gram (4,6 mmol) 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-metoksifenil)azo-3-

metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Verim: %74 (0,79 g); en: 134-135 °C.



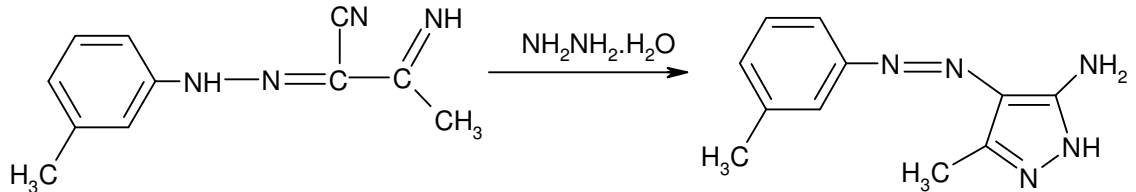
3.3.8 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,53 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1h**) 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 (0,79 g); en: 187-188 °C.



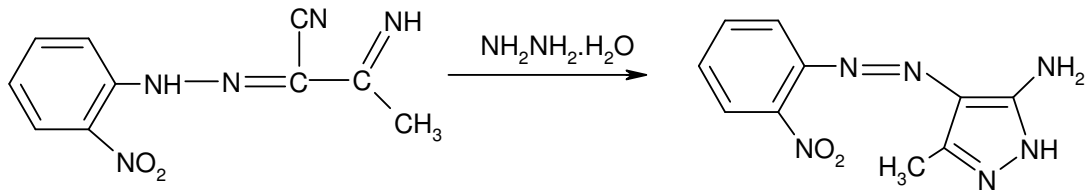
3.3.9 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,00 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1i**) 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 (0,76 g); en: 145-146 °C.



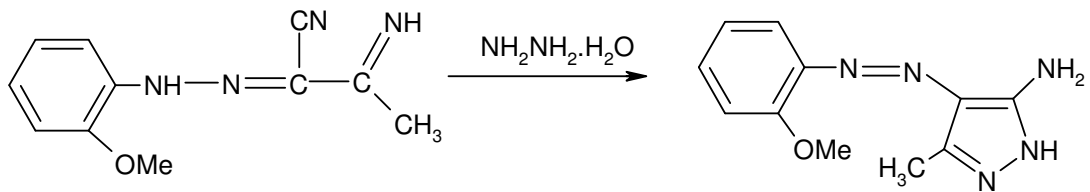
3.3.10 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,32 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1j**) 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 (0,80 g); en: 191-192 °C.



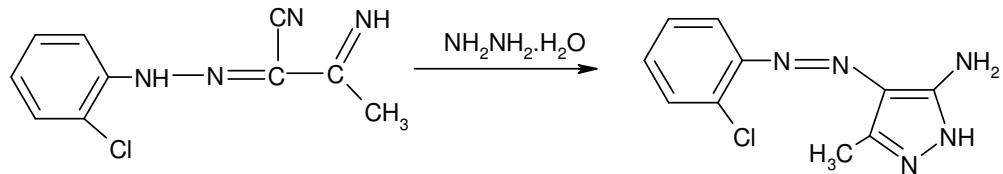
3.3.11 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşğinin sentezi

1 gram (4,62 mmol) 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1k**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. Verim: %72 (0,77 g); en: 166-167 °C.



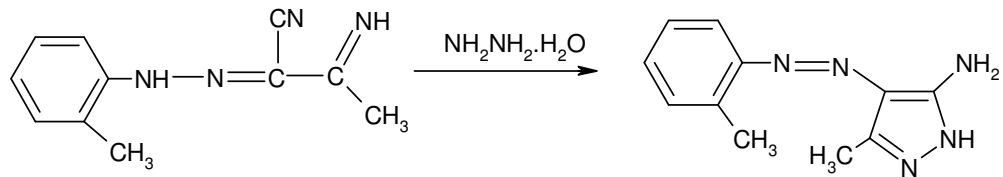
3.3.12 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2l) bileşğinin sentezi

1 gram (4,53 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1l**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. Verim: %73 (0,78 g); en: 193-194 °C.



3.3.13 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2m) bileşğinin sentezi

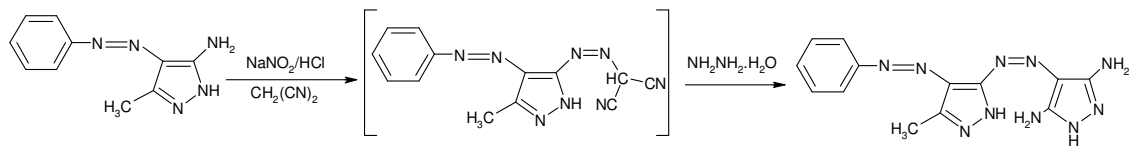
1 gram (5,00 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1m**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. Verim: %69 (0,74 g); en: 155-156 °C .



3.4 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi

3.4.1 4-(4'-Fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4a) bileşiminin sentezi

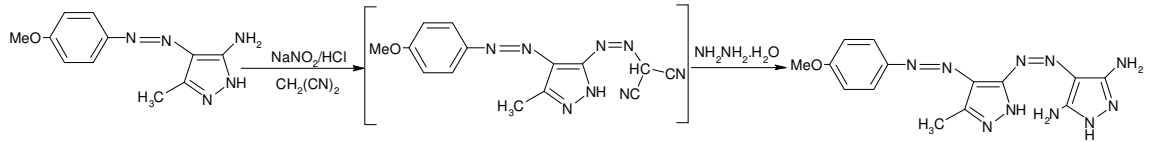
0,5 gram (2,49 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a**) bileşiği üzerine 8 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,25 gram (3,73 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,16 gram (2,49 mmol) malononitril 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-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (**4a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen turuncu renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %68 (0,52 g); **en:** 220-221 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH₂); 3394-3338 cm⁻¹; (-NH) 3284-3203 cm⁻¹; (Ar-H): 3086 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2923 cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,50 (s, 3H, pirazol CH₃); 6,0 (g, 2H, pirazol NH₂); 6,9 (g, 2H, pirazol NH₂); 7,40-7,74 (m, 5H, Ar-H); 11,15 (g, pirazol -NH); 12,60 (g, pirazol -NH); **Element Analizi:** C₁₃H₁₄N₁₀ (310); hesaplanan C: %50,32 H: %4,51 N: %45,16 ; bulunan C: %50,46 H: %4,46 N: %44,97.



3.4.2 4-(4'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4c) bileşiminin sentezi

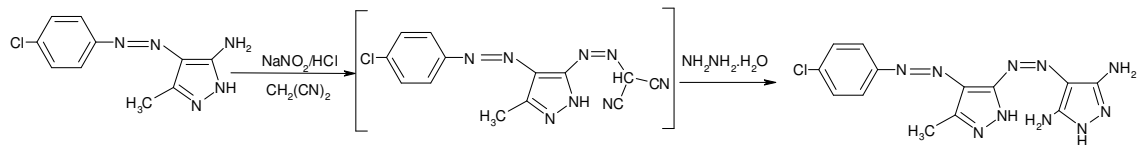
0,5 gram (2,16 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol (**2c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (**4c**) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından

kristallendirildi. **Verim:** %71 (0,52 g); **en:** 197-198 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) : 3587-3580 cm⁻¹; (-NH) : 3284-3197 cm⁻¹; (Ar-H) : 3094 cm⁻¹; (Alifatik C-H) : 2928 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,80 (s, 3H, pirazol CH₃); 3,85 (s, 3H, p-OCH₃); 6,20-6,92 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,10-7,70 (dd, 4H, Ar-H); 10,20-12,54 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** C₁₄H₁₆N₁₀O (340); hesaplanan C: %49,41 H: %4,74 N: %41,15 ; bulunan C: %49,28 H: %4,759 N: 41,21.



3.4.3 4-(4'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4d) bileşiğinin sentezi

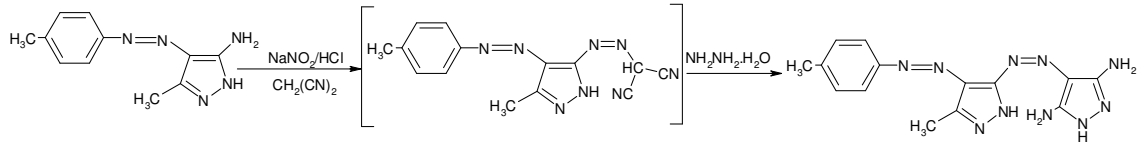
0,5 gram (1,50 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4d) bileşiği sentezlendi ve oluşan kahverengi renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %78 (0,39 g); **en:** 279-280 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) : 3394-3338 cm⁻¹; (-NH) : 3276-3169 cm⁻¹; (Ar-H) : 3090 cm⁻¹; (Alifatik C-H) : 2994 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,48 (s, 3H, pirazol CH₃); 6,25-7,00 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,90-8,35 (dd, 4H, Ar-H); 11,20-12,75 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** C₁₃H₁₃ClN₁₀ (344,5); hesaplanan C: %45,29 H: %3,80 N: %40,63 ; bulunan C: %45,14 H: %3,86 N: 40,84.



3.4.4 4-(4'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4e) bileşiğinin sentezi

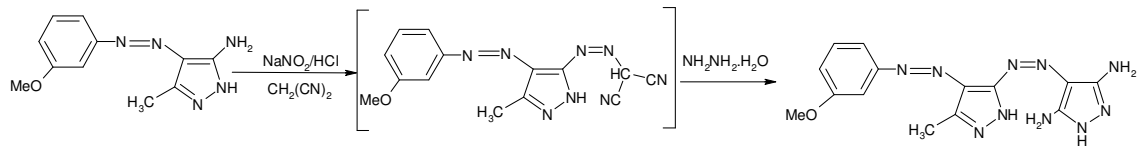
0,5 gram (1,60 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4e) bileşiği sentezlendi ve oluşan sarı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından

kristallendirildi. **Verim:** %69 (0,19 g); en: Boz > 272 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) : 3471-3468 cm⁻¹; (-NH) : 3349-3289 cm⁻¹; (Ar-H): 3022 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2985 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,48 (s, 3H, pirazol CH₃); 2,76 (s, 3H, p-CH₃); 5,52-6,23 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,35 -7,85 (dd, 4H, Ar-H); 9,30-10,23 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** C₁₄H₁₆N₁₀ (324); hesaplanan C: %51,84 H: %4,97 N: %43,18 ; bulunan C: %51,97,14 H: %5,08 N: 43,36.



3.4.5 4-(3'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4g) bileşiğinin sentezi

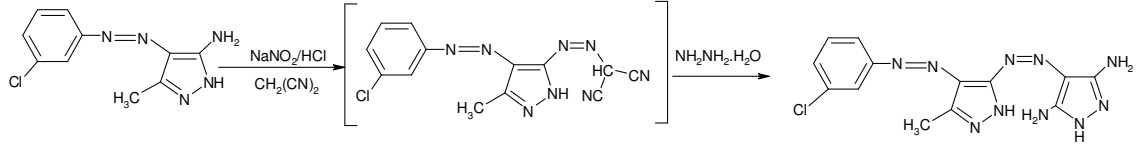
0,5 gram (2,16 mmol) 5-amino-4-(3'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4g) bileşiği sentezlendi ve oluşan kahverengi renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %81 (0,59 g); en: 181-182 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) ; 3391-3347 cm⁻¹; (-NH) : 3194-3182 cm⁻¹; (Ar-H): 3101 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2916 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,46 (s, 3H, pirazol CH₃); 3,82 (s, 3H, p-OCH₃); 6,00-6,89 (g, 2H pirazol -NH₂); 6,98-7,44 (m, 4H, Ar-H); 11,16-12,63 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** C₁₄H₁₆N₁₀O (340); hesaplanan C: %49,41 H: %4,74 N: %41,15 ; bulunan C: %49,55 H: %4,77 N: 41,26.



3.4.6 4-(3'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4h) bileşiğinin sentezi

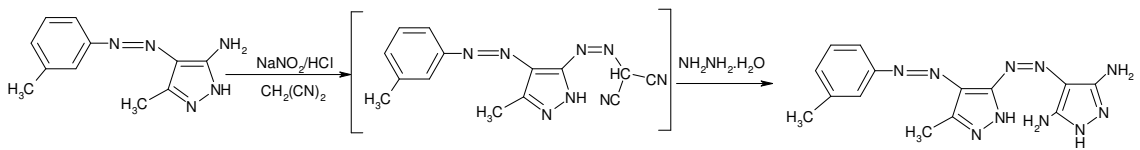
0,5 gram (1,50 mmol) 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4h) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %85 (0,44 g); en: 240-241 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) :

3376-3307 cm^{-1} ; (-NH):3275-3144 cm^{-1} ; (Ar-H):3069 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2928 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 2,44 (s, 3H, pirazol CH_3); 6,05-6,93 (g, 2H pirazol $-\text{NH}_2$); 7,45-7,70 (m, 4H, Ar-H); 11,13-12,68 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_{10}$ (344,5); hesaplanan C: %45,29 H: %3,80 N: %40,63 ; bulunan C: %45,11 H: %3,73 N: 40,47.



3.4.7 4-(3'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4i) bileşiminin sentezi

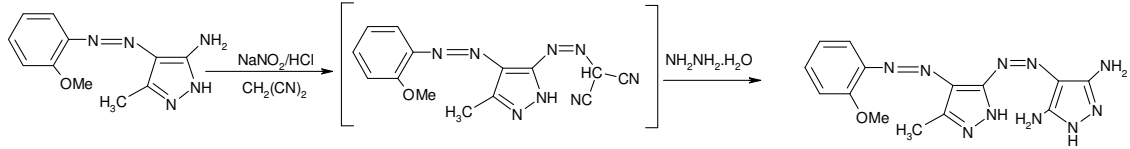
0,5 gram (1,60 mmol) 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4i) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %63 (0,33 g); en: 218-219 $^{\circ}\text{C}$. **IR** (KBr) : ν_{max} = (- NH_2) : 3310-3300 cm^{-1} ; (-NH):3165-3150 cm^{-1} ; (Ar-H):3026 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2921 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 2,41 (s, 3H, pirazol CH_3); 2,45 (s, 3H, p- CH_3); 6,05-7,00 (g, 2H pirazol $-\text{NH}_2$); 7,22 -7,53 (m, 4H, Ar-H); 11,15-12,61 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_{10}$ (324); hesaplanan C: %51,84 H: %4,97 N: %43,18 ; bulunan C: %51,92,14 H: %4,83 N: 43,40.



3.4.8 4-(2'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4k) bileşiminin sentezi

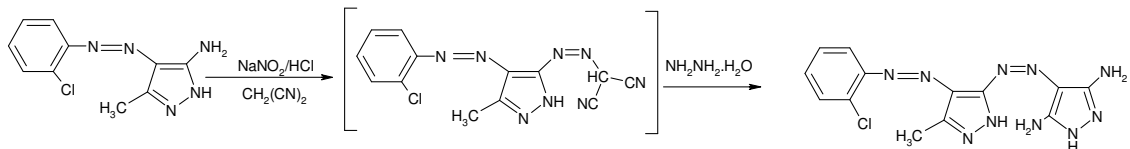
0,5 gram (2,16 mmol) 5-amino-4-(2'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(2'-metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4k) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %86 (0,63 g); en: 193-194 $^{\circ}\text{C}$. **IR** (KBr) : ν_{max} = (- NH_2) ; 3388-3343 cm^{-1} ; (-NH):3284-3201 cm^{-1} ; (Ar-H):3097 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2989 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,46 (s, 3H, pirazol CH₃); 3,91 (s, 3H, p-OCH₃); 6,24-7,00 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,18-7,52 (m, 4H, Ar-H); 10,99-12,56 (g, pirazol-NH).
Element Analizi: C₁₄H₁₆N₁₀O (340); hesaplanan C: %49,41 H: %4,74 N: %41,15 ; bulunan C: %49,59 H: %4,83 N: 41,03.



3.4.9 4-(2'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4l) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (1,50 mmol) 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2l) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(2'-klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4l) bileşiği sentezlendi ve oluşan turuncu renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %89 (0,46 g); en: 245-246 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) : 3388-3346 cm⁻¹; (-NH) : 3283-3201 cm⁻¹; (Ar-H): 3081 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2977 cm⁻¹.
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,48 (s, 3H, pirazol CH₃); 6,15-6,72 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,40-7,66 (m, 4H, Ar-H); 11,12-12,65 (g, pirazol-NH). **Element Analizi:** C₁₃H₁₃ClN₁₀ (344,5); hesaplanan C: %45,29 H: %3,80 N: %40,63 ; bulunan C: %45,46 H: %3,70 N: 40,78.

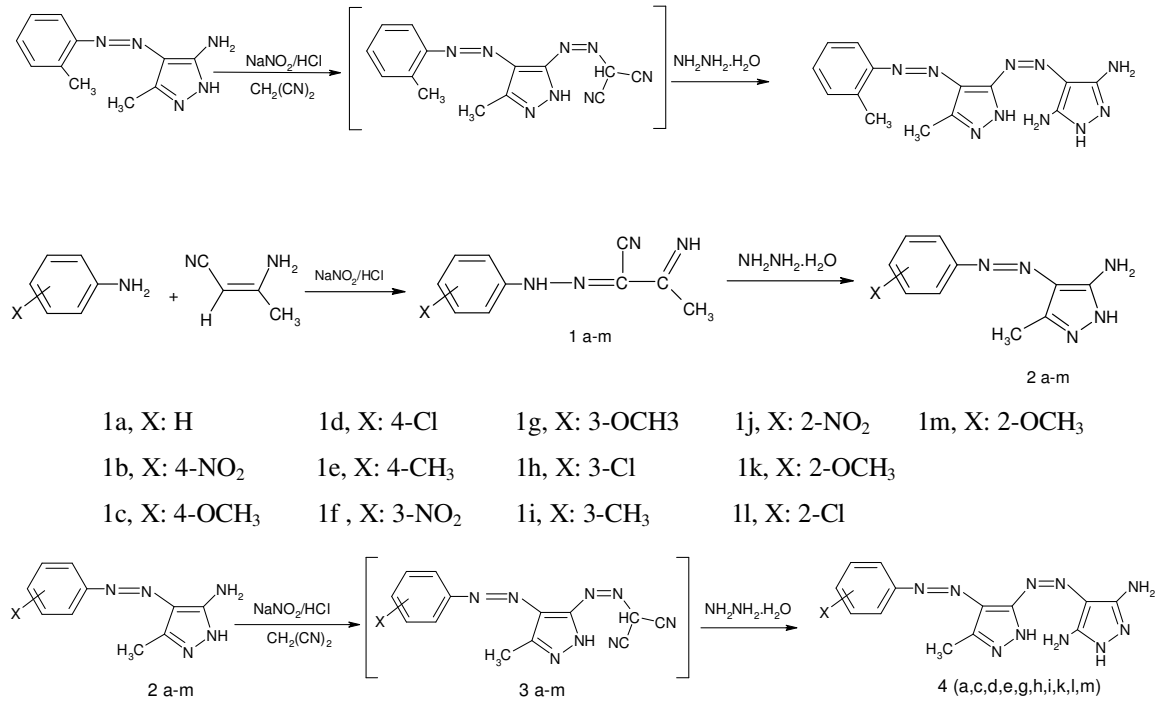


3.4.10 4-(2'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4m) bileşiğinin sentezi

0,5 gram (1,60 mmol) 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2m) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(2'-metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4m) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %69 (0,36 g); en: 231-232 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH₂) : 3389-3341 cm⁻¹; (-NH) : 3288-3198 cm⁻¹; (Ar-H): 3093 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2991 cm⁻¹.
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2,44 (s, 3H, pirazol CH₃); 2,59 (s, 3H, p-CH₃);

6,19-6,94 (g, 2H pirazol -NH₂); 7,26-7,53 (m, 4H, Ar-H); 11,09-12,58 (g, pirazol-NH).

Element Analizi: C₁₄H₁₆N₁₀ (324); hesaplanan C: %51,84 H: %4,97 N: %43,18 ;
bulunan C: %51,57,14 H: %5,12 N: 43,37.



Şekil 3.1 Elde Edilen Bileşiklerin Sentez Şeması

BÖLÜM 4

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit, 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 ¹H-NMR spektrum verilerini, Tablo 4.2 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

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

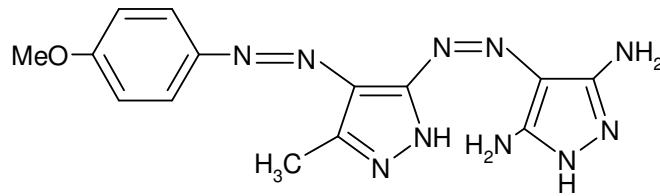
4.1.1. 4-(4'-Fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4a) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1), 3394 ve 3338 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkasındaki NH₂ gerilme titreşimlerinden, 3284-3203 cm⁻¹' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3086 cm⁻¹' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

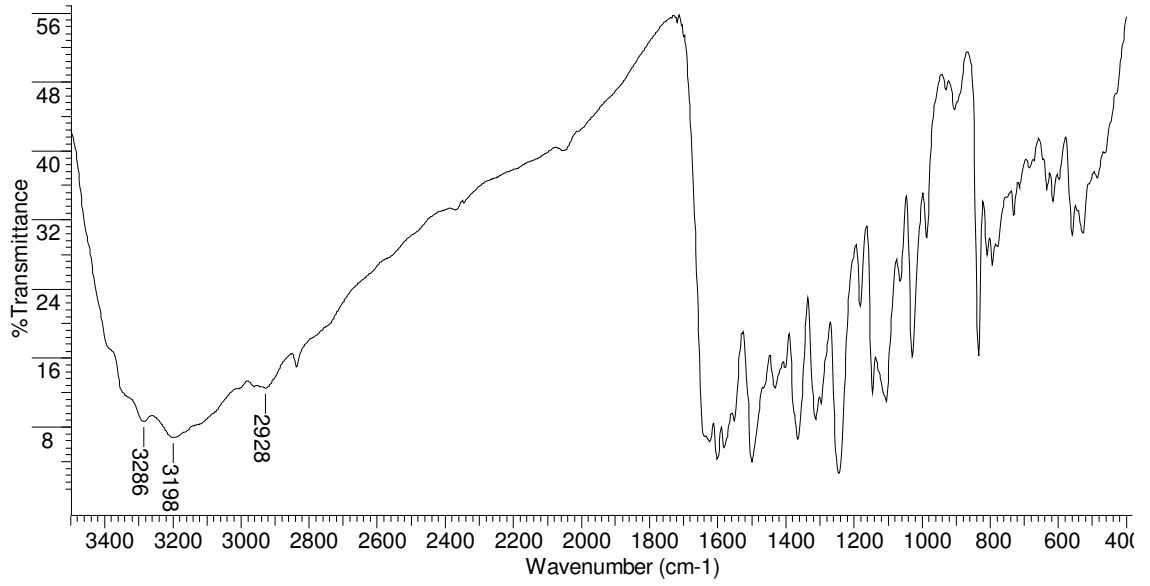
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.2), δ=2,50 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=6,00 ve 6,59 ppm' de pirazol halkasındaki -NH₂ gruplarına ait pikler, δ=7,40-7,74 ppm' de aromatik halkadaki

Bileşğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3), 3587-3580 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3284-3197 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3094 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2928 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

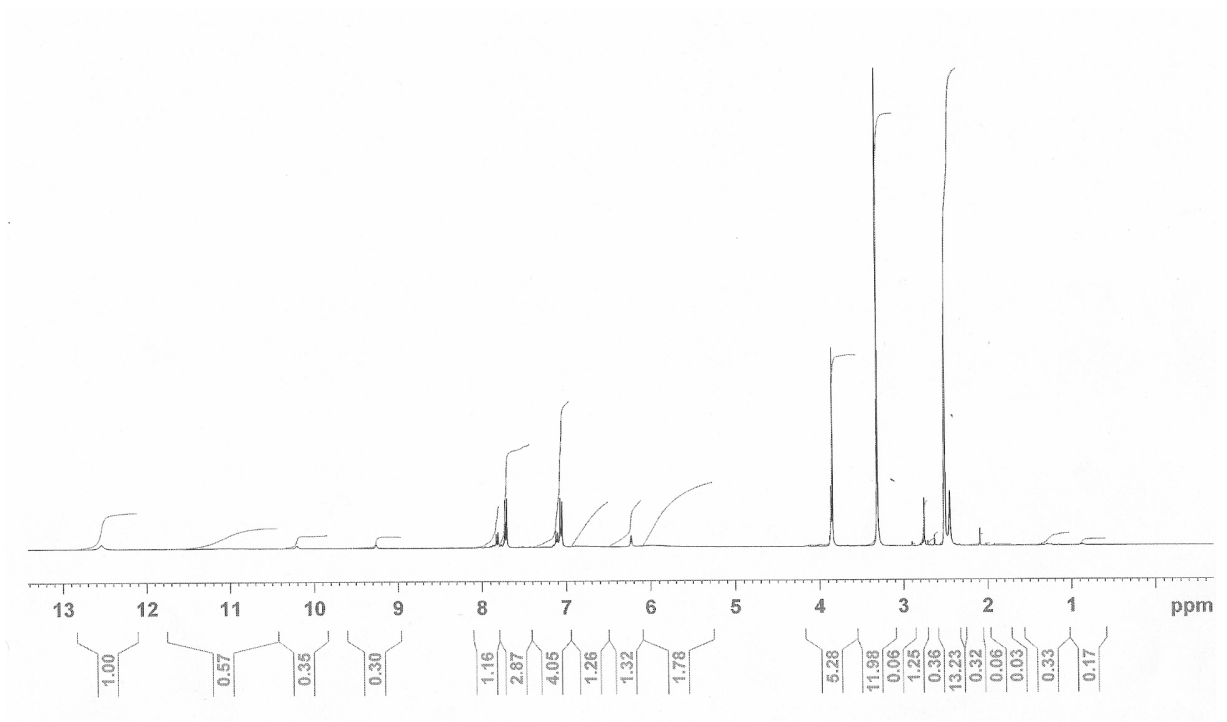
Bileşğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.4), $\delta=2,80$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=3,85$ ppm' de fenile bağlı metoksi grubuna ait bir pik, $\delta=6,20$ ve $6,59$ ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,10$ - $7,70$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=10,20$ ve $12,54$ ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görülmektedir. Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik 4c



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

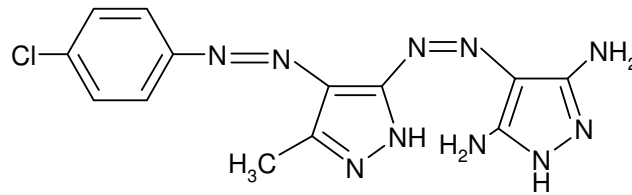


Şekil 4.4 Bileşik 4c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

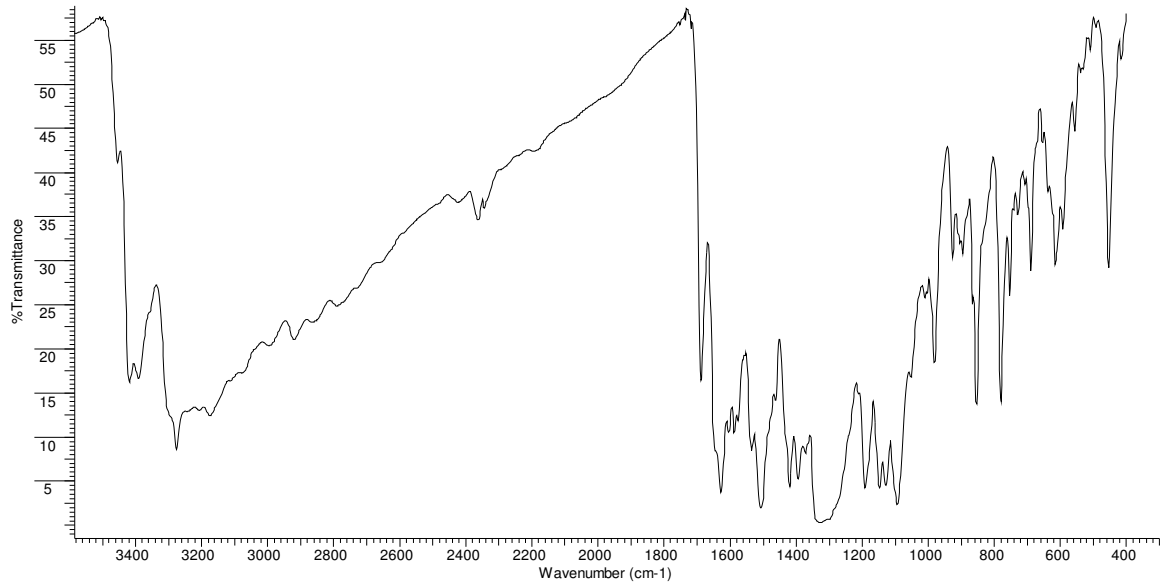
4.1.3 4-(4'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4d) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3394-3338 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3276-3169 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3090 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2994 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

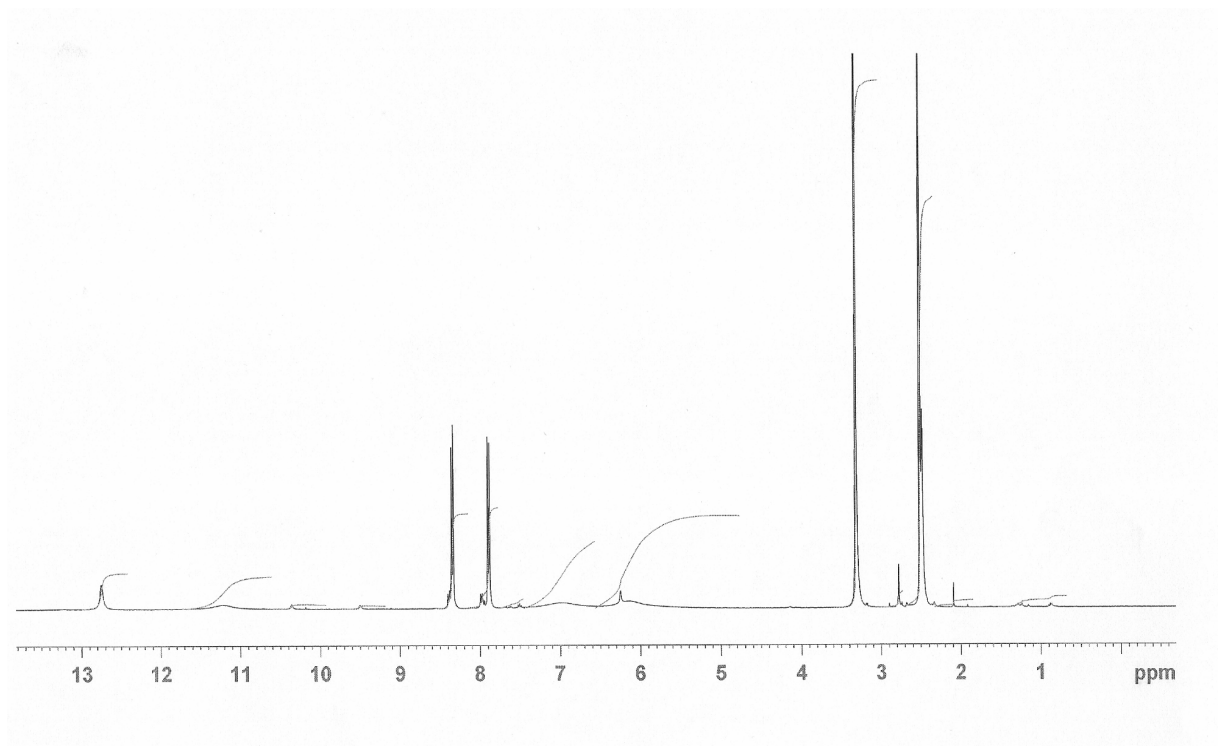
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.6), $\delta=2,48$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,25$ ve 7,00 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,90$ -8,35 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,20$ ve 12,75 ppm' de pirazol halkalarındaki -NH protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4d



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

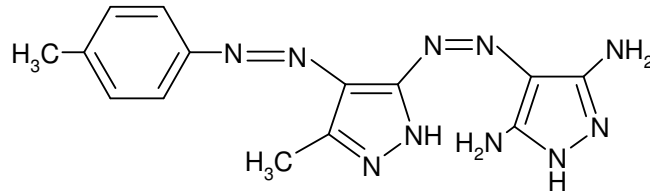


Şekil 4.6 Bileşik **4d**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

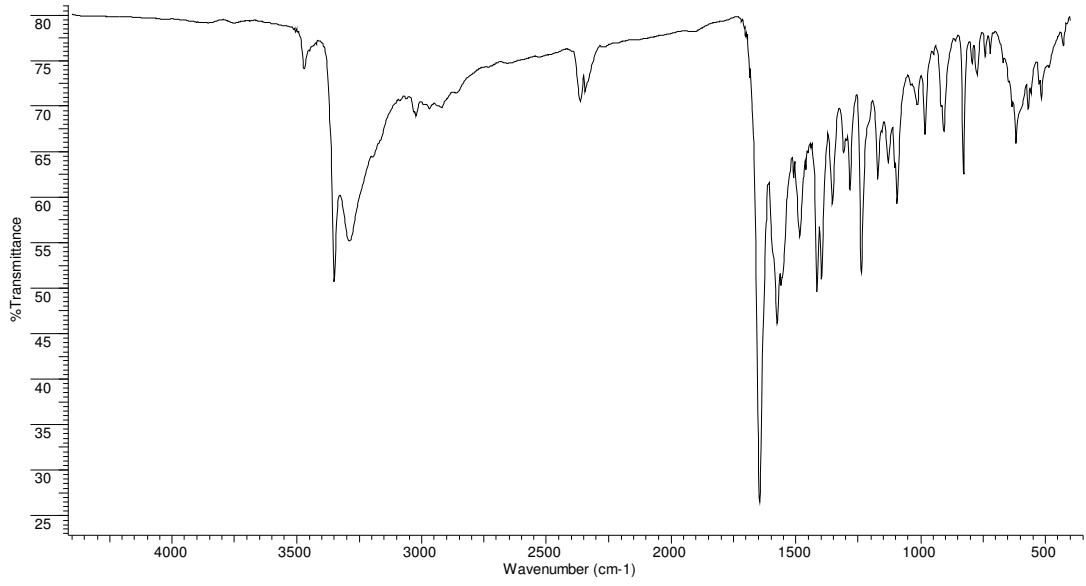
4.1.4 4-(4'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7), 3471-3468 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3349-3289 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3022 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2985 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

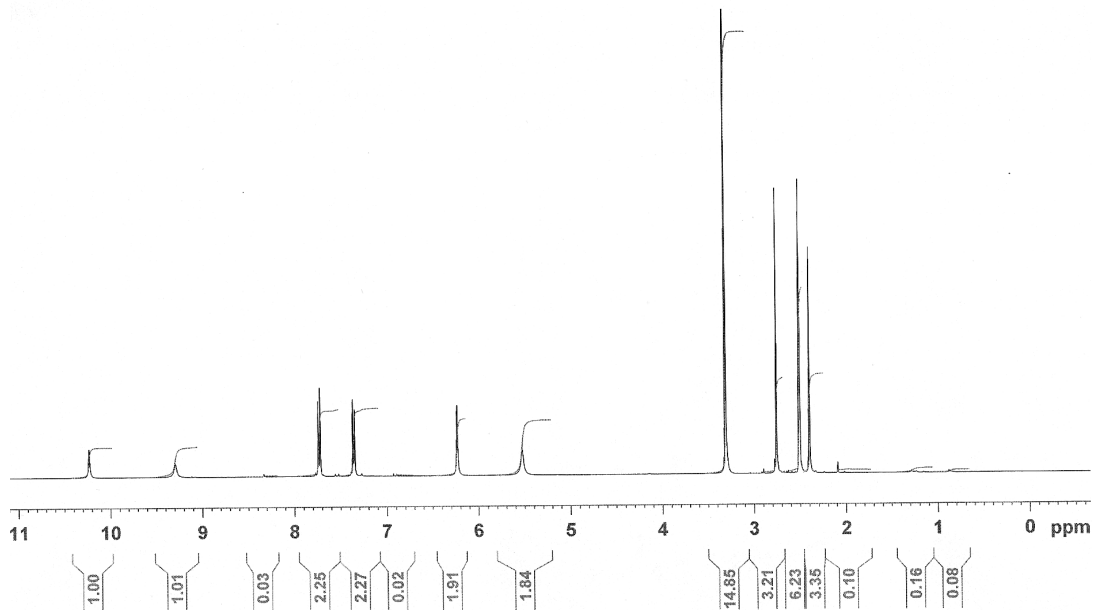
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.8), $\delta=2,48$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=2,76$ ppm' de fenile bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=5,52$ ve 6,23 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,35-7,85$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=9,30$ ve 10,23 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görülmektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik 4e



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

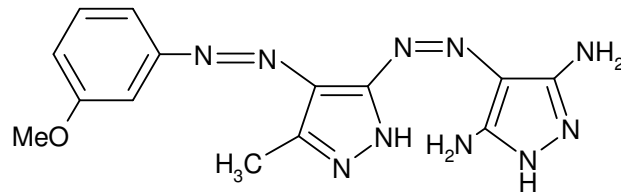


Şekil 4.8 Bileşik 4e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

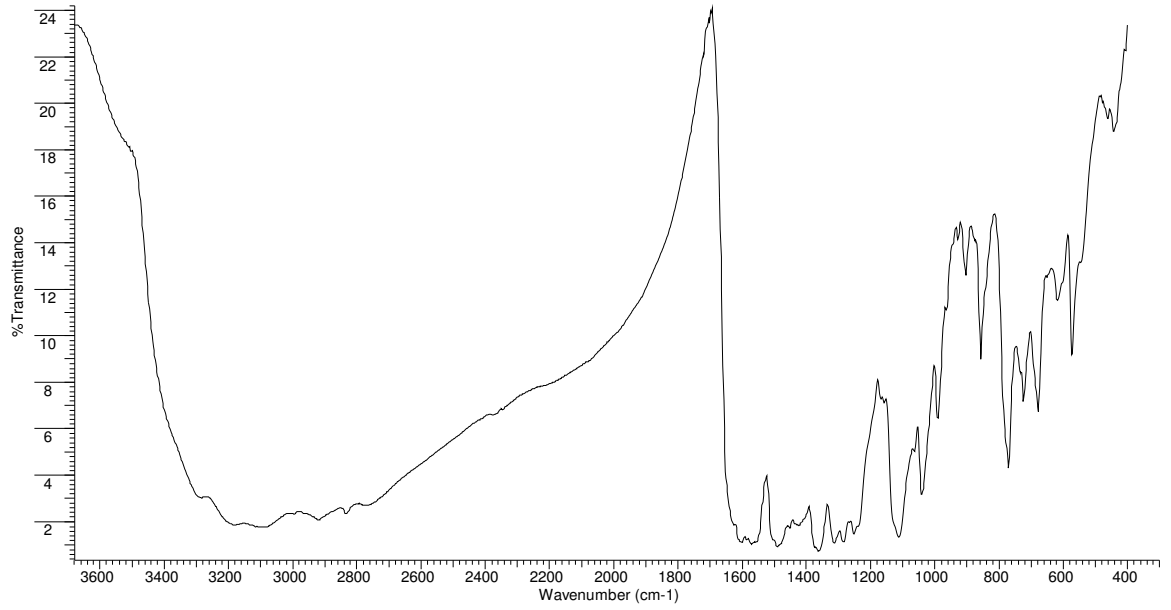
4.1.5 4-(3'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4g) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9), 3391-3347 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3191-3182 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3101 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2916 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağılı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

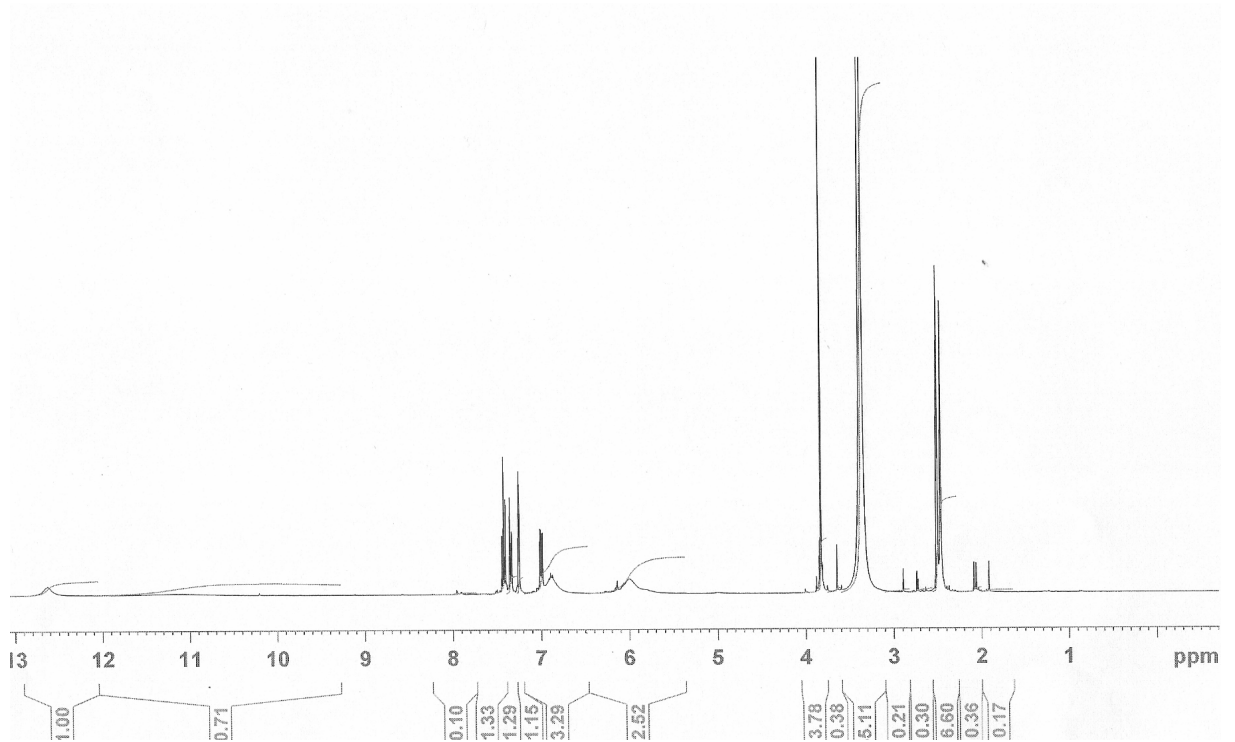
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.10), $\delta=2,46$ ppm' de pirazol halkasına bağılı metil grubuna ait bir pik, $\delta=3,82$ ppm' de fenile bağılı metoksi grubuna ait bir pik, $\delta=6,00$ ve 6,89 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=6,98$ -7,44 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,16$ ve 12,63 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4g



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

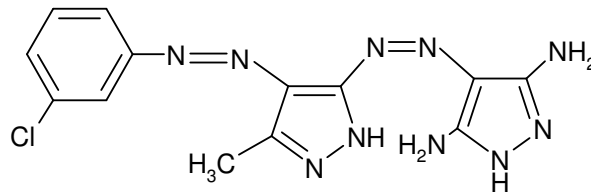


Şekil 4.10 Bileşik **4g**'nin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

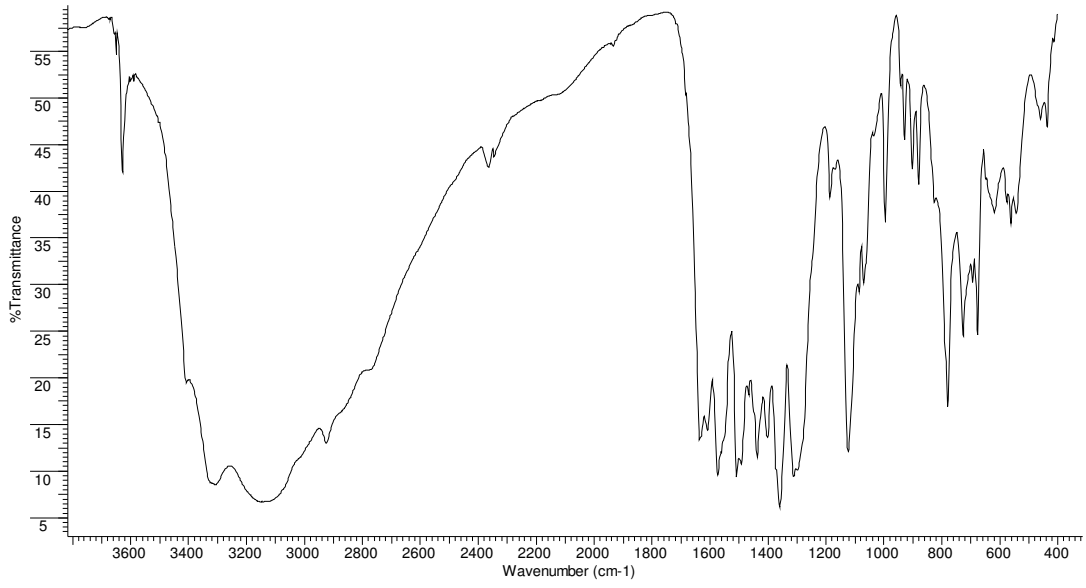
4.1.6 4-(3'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4h) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3376-3307 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3275-3144 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3069 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2928 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağılı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

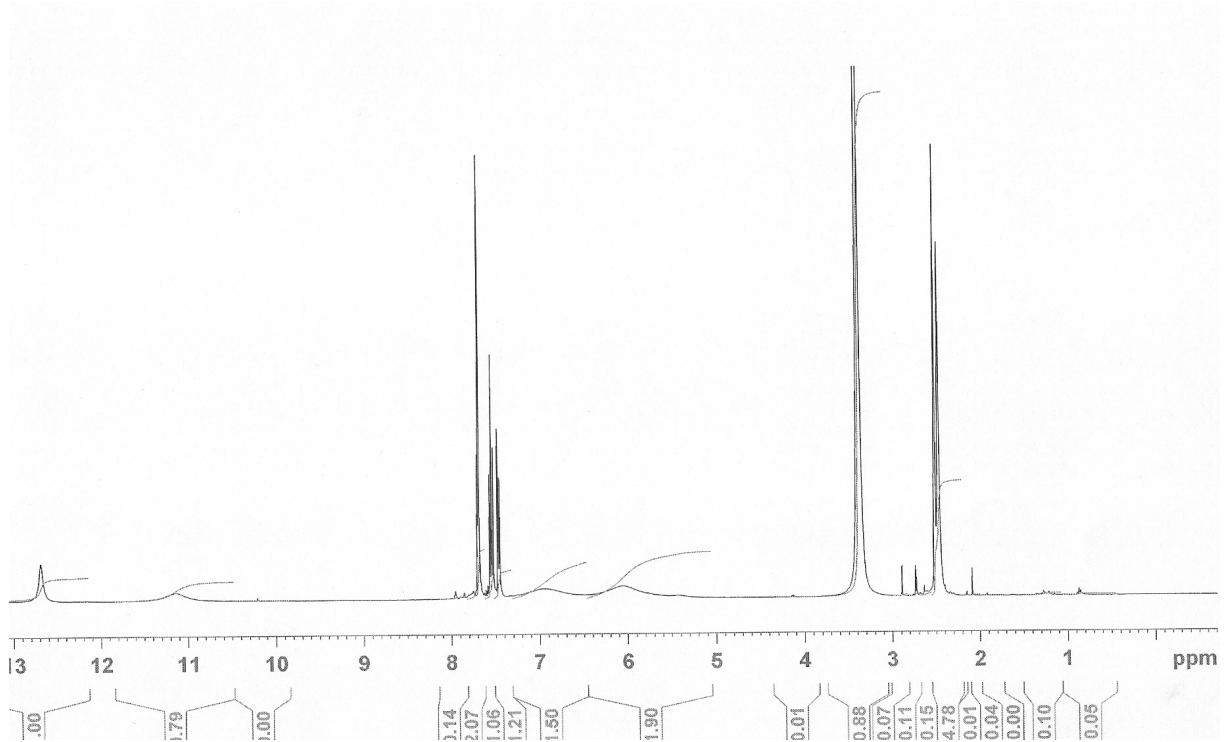
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.12), $\delta=2,44$ ppm' de pirazol halkasına bağılı metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,05$ ve 6,93 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,45$ -7,70 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,13$ ve 12,68 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4h



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

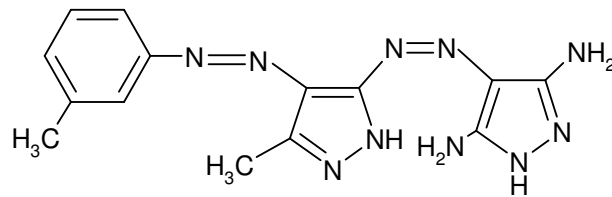


Şekil 4.12 Bileşik **4h**'nin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

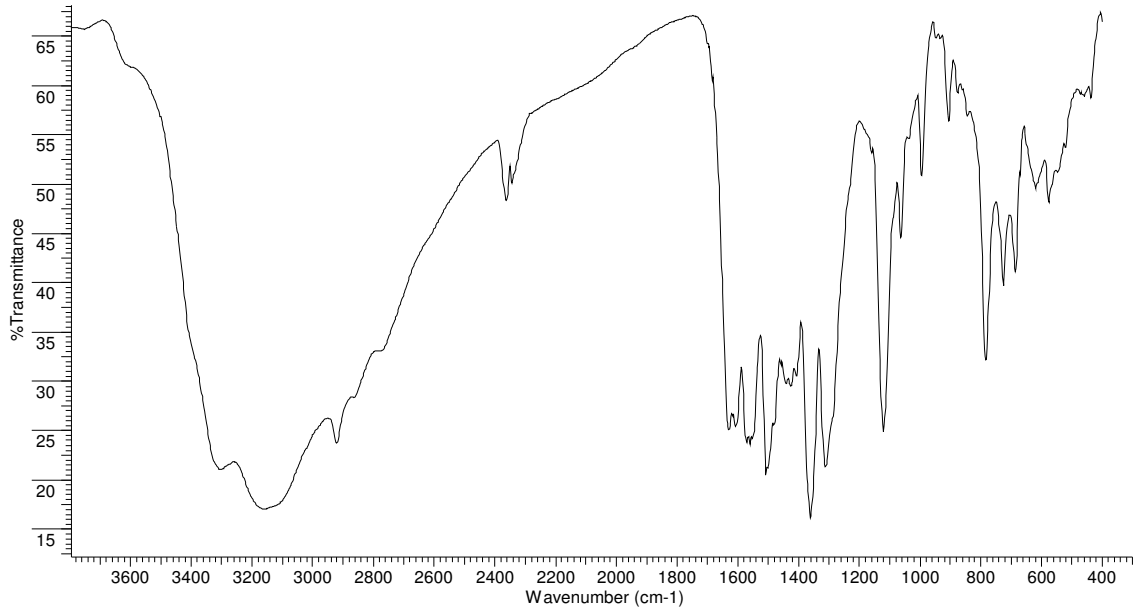
4.1.7 4-(3'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4i) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.13), 3310-3300 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3165-3150 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3026 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2921 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

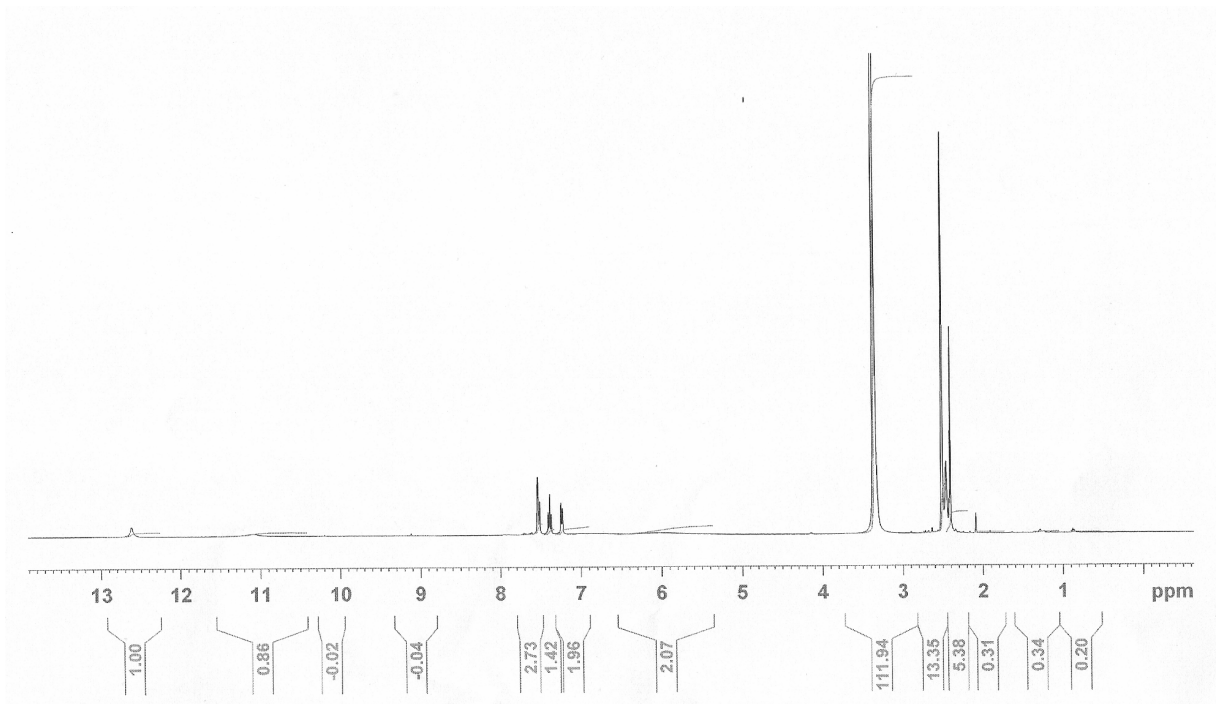
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.14), $\delta=2,41$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=2,45$ ppm' de fenile bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,05$ ve 7,00 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,22$ -7,53 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,15$ ve 12,61 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görülmektedir. Bileşiğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Bileşik 4i



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

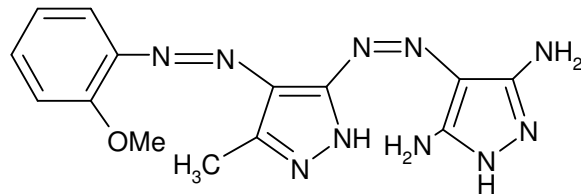


Şekil 4.14 Bileşik 4i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

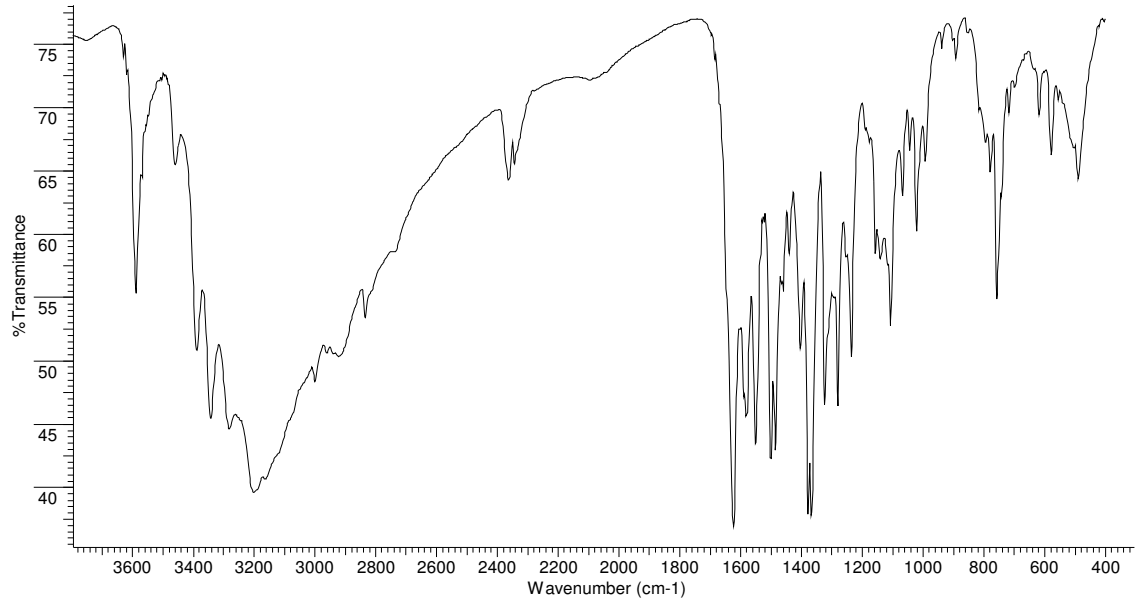
4.1.8 4-(2'-Metoksifenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4k) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.15), 3388-3343 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3284-3201 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3097 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2989 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

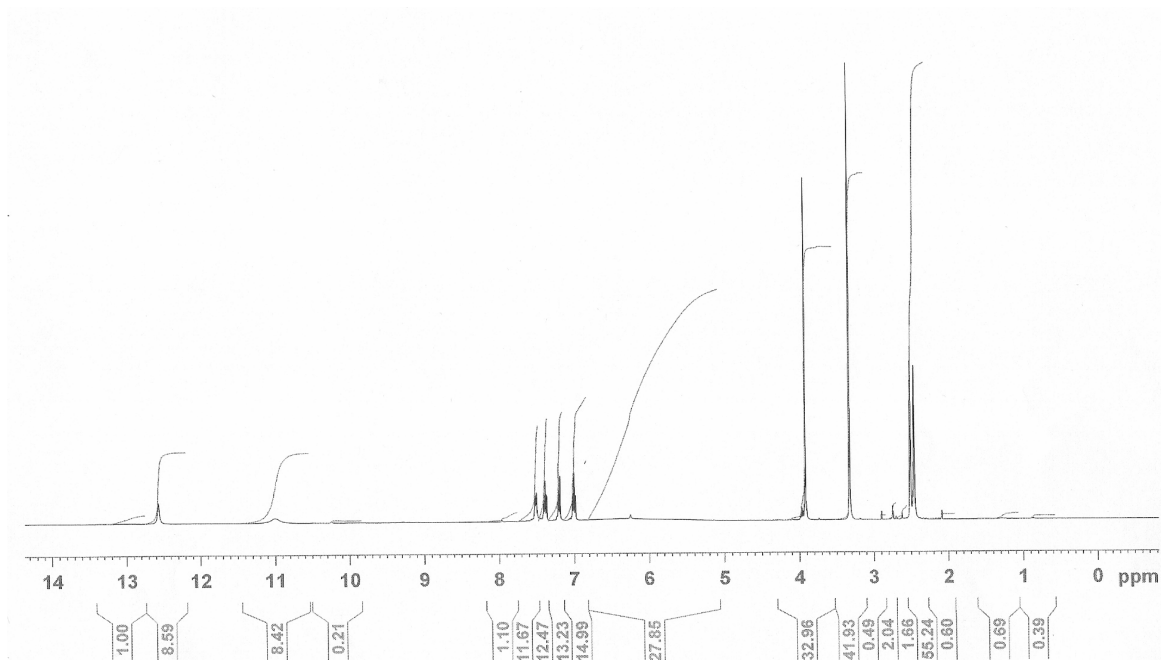
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.116), $\delta=2,46$ ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=3,91$ ppm' de fenile bağlı metoksi grubuna ait bir pik, $\delta=6,24$ ve 7,00 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,18-7,52$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=10,99$ ve 12,56 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4k



Şekil 4.15 Bileşik 4k'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

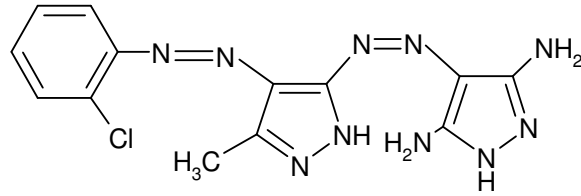


Şekil 4.16 Bileşik 4k'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

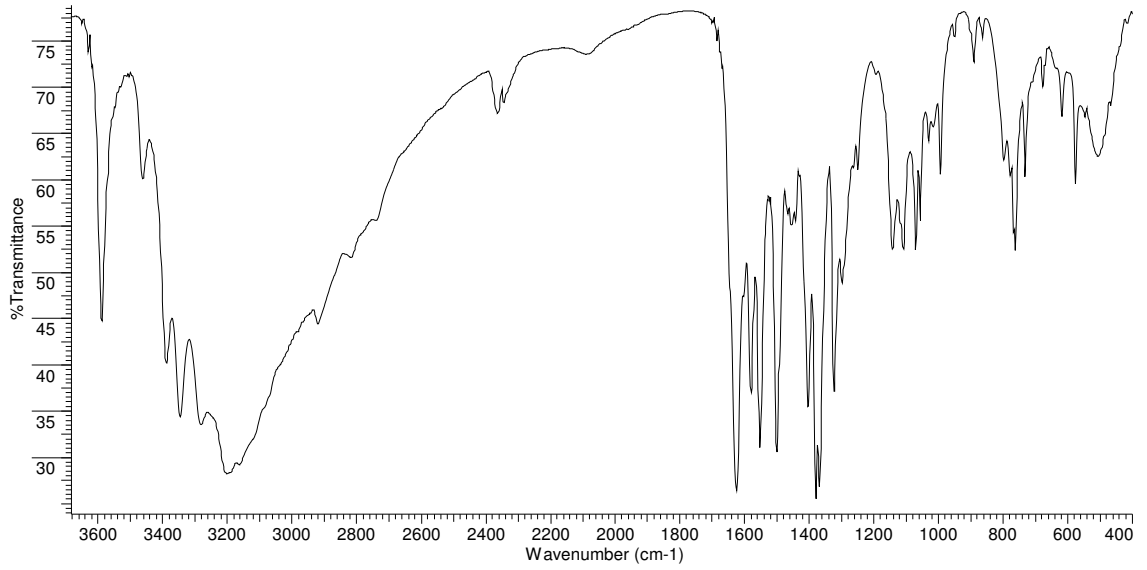
4.1.9 4-(2'-Klorfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4I) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3388-3346 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3283-3201 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3081 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2977 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağılı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

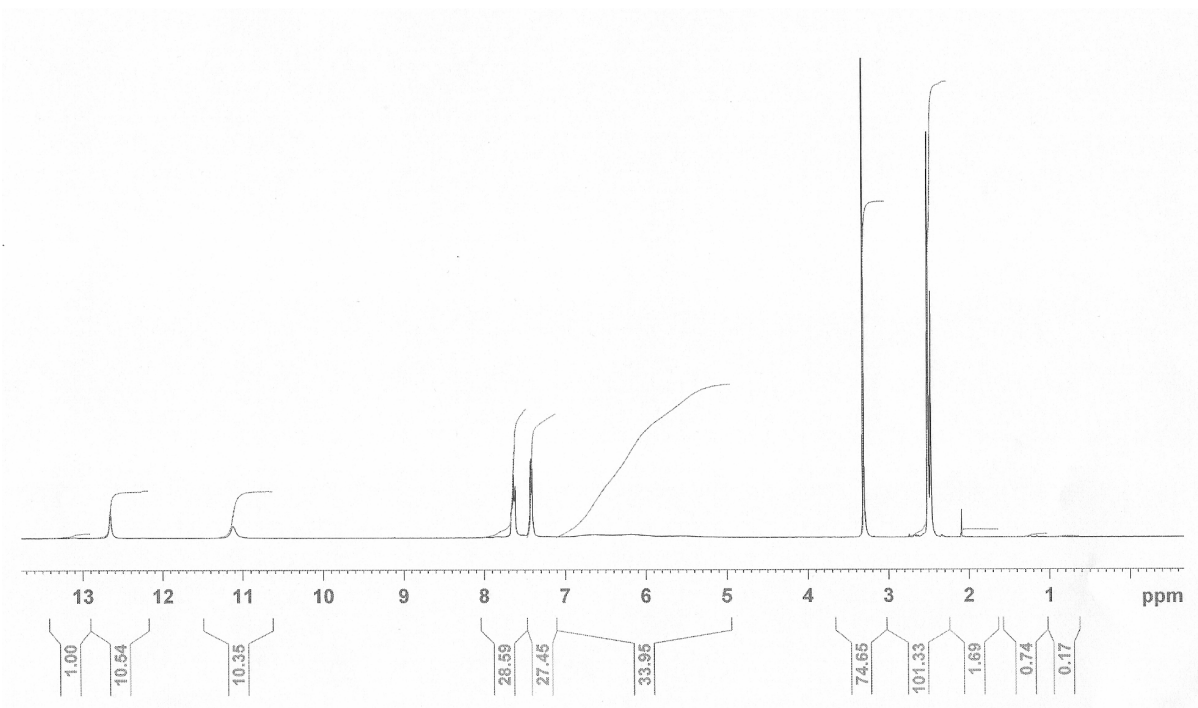
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.18), $\delta=2,48$ ppm' de pirazol halkasına bağılı metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,15$ ve 6,72 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,40$ -7,66 ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,12$ ve 12,65 ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4I



Şekil 4.17 Bileşik 4I'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

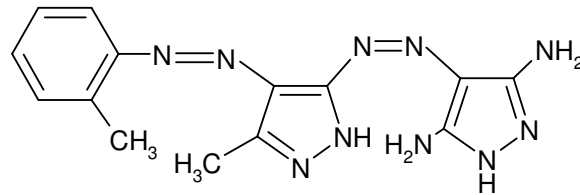


Şekil 4.18 Bileşik 4I'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

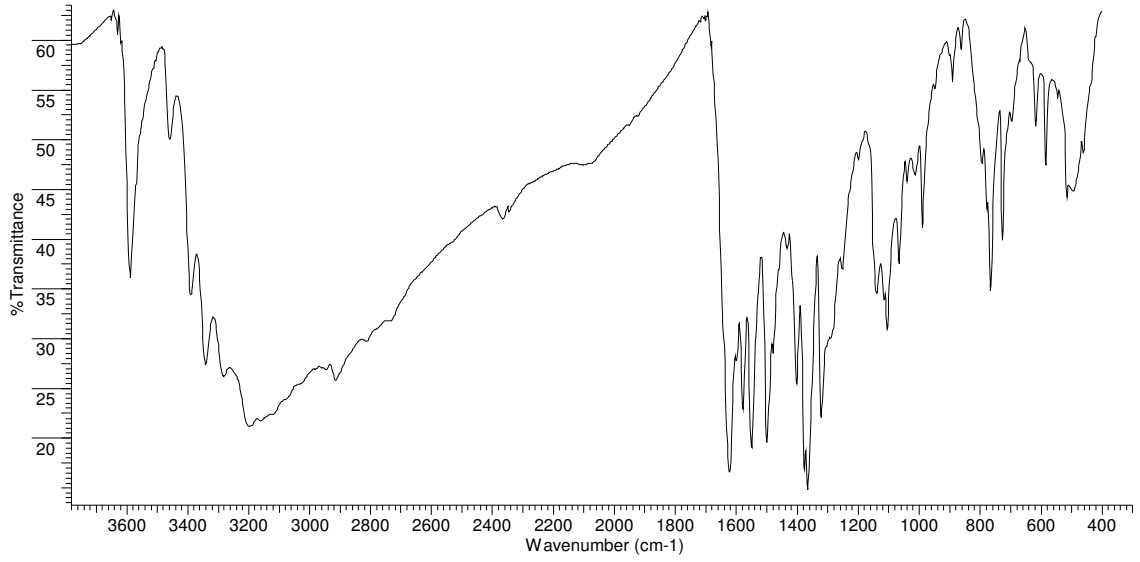
4.1.10 4-(2'-Metilfenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3,5-diamino-1H-pirazol (4m) bileşğinin yapısı

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.19), 3389-3341 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkasındaki NH_2 gerilme titreşimlerinden, 3288-3199 cm^{-1} ' deki bandlar pirazol halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3093 cm^{-1} ' deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2991 cm^{-1} ' deki band pirazol halkasına bağılı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

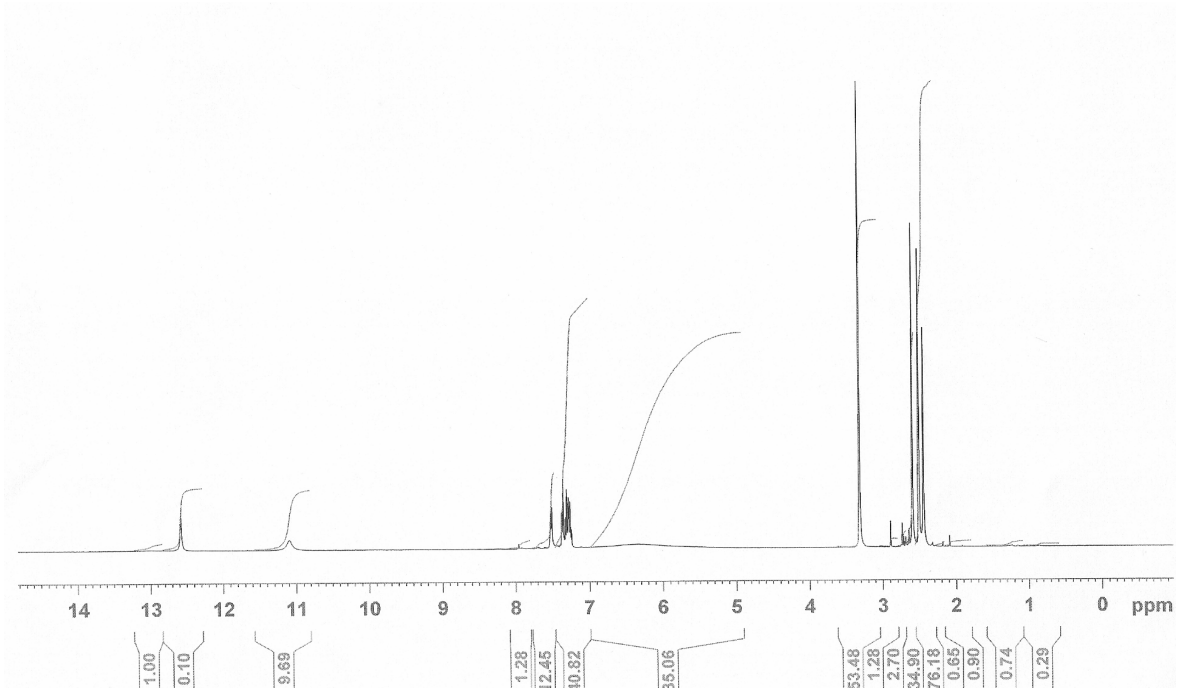
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.20), $\delta=2,44$ ppm' de pirazol halkasına bağılı metil grubuna ait bir pik, $\delta=2,59$ ppm' de fenile bağılı metil grubuna ait bir pik, $\delta=6,19$ ve $6,94$ ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}_2$ gruplarına ait pikler, $\delta=7,26$ - $7,53$ ppm' de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,09$ ve $12,58$ ppm' de pirazol halkalarındaki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikler görölmektedir. Bileşğın element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşığıdaki yapısal formöl önerilir.



Bileşik 4m



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



Şekil 4.20 Bileşik 4m'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.1 4a – 4m Bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Madde No	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)		
	ν _{NH2}	ν _{NH}	ν _{Ar-H}	ν _{Alifatik-H}	Ar - H	Alifatik - H	NH ₂ , N-H
4a	3394-3338	3284-3203	3086	2923	7.40-7.74 (m, 5H)	2.47 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	6,00 ve 6,86 (g, NH ₂) 11.15 ve 12,61 (g, NH)
4c	3587-3580	3284-3197	3094	2928	7,07-7,72 (dd, 4H)	2.45 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 3,85 (s, 3H, p-OCH ₃)	5,65 ve 6,23 (g, NH ₂) 10.20 ve 12,54 (g, NH)
4d	3394-3338	3276-3169	3090	2994	7,90 ve 8,35 (dd, 4H)	2.48 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	6,25 ve 7,00 (g, NH ₂) 11,20 ve 12,95 (g, NH)
4e	3471-3468	3349-3289	3022	2985	7,35 ve 7,73 (dd, 4H)	2.40 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 2,76 (s, 3H, p-CH ₃)	5,52 ve 6,23 (g, NH ₂) 9,30 ve 10,23 (g, NH)
4g	3391-3347	3194-3182	3101	2916	6,98 ve 7,44 (m, 4H)	2.46 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 3,82 (s, 3H, p-OCH ₃)	6,00 ve 6,89 (g, NH ₂) 11,16 ve 12,63 (g, NH)
4h	3376-3307	3275-3144	3069	2928	7,45-7,70 (m, 4H)	2.44 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	6,05 ve 6,93 (g, NH ₂) 11,13 ve 12,68 (g, NH)
4i	3310-3300	3165-3150	3026	2921	7,22-7,53 (m, 4H)	2.41 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 2,45 (s, 3H, p-CH ₃)	6,05 ve 7,00 (g, NH ₂) 11,15 ve 12,61 (g, NH)
4k	3388-3343	3284-3201	3097	2989	7,18 – 7,52 (m, 4H)	2.46 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 3,91(s, 3H, p-OCH ₃)	6,24 ve 7,00 (g, NH ₂) 10,99 ve 12,56 (g, NH)
4l	3388-3346	3283-3201	3081	2977	7,40- 7,66 (m, 4H)	2.48 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	6.15 ve 6.72 (g, NH ₂) 11.12 ve 12.65(g, NH)
4m	3389-3341	3288-3198	3093	2991	7.26- 7.53 (m, 4H)	2.44 (s, 3H, pirazol-CH ₃) 2.59 (s, 3H, p-CH ₃)	6.19 ve 6.94 (g, NH ₂) 11.09 ve 12.58(g, NH)

s: singlet, d: dublet, m: multipllet, g: geniş

Tablo 4.2 4a-4m Bileşiklerinin element analiz sonuçları ve erime noktaları

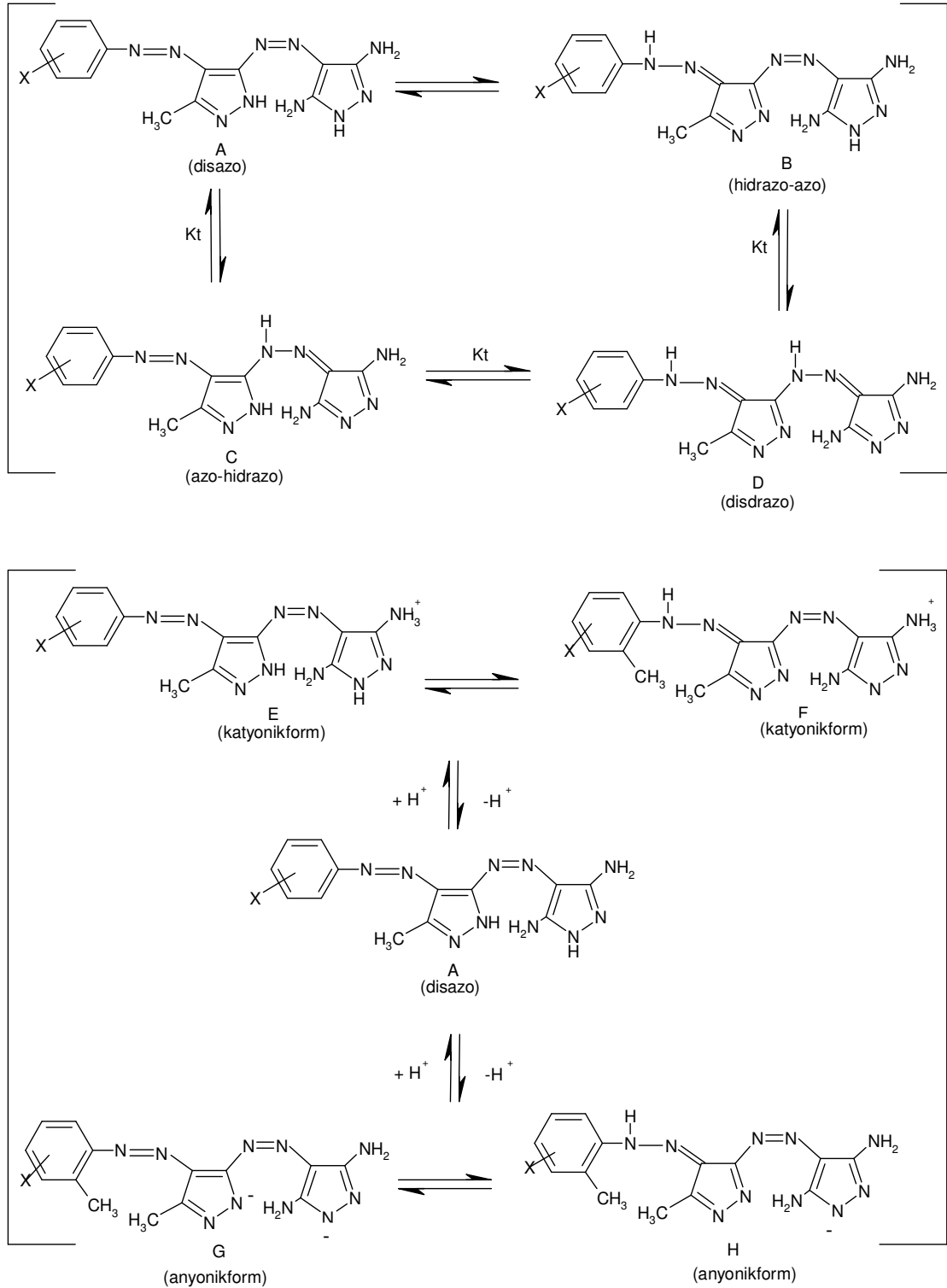
Madde No	Molekül Formülü	Molekül Kütle	%C		%H		%N		Erime Noktası (°C)
			Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	
4a	C ₁₃ H ₁₄ N ₁₀	310	50.32	55.46	4.55	4.46	45.14	44.97	220-221
4c	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O	340	49.41	49.28	4.74	4.79	41.15	41.21	197-198
4d	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₁₀	344.5	45.29	45.14	3.80	3.86	40.63	40.84	279-280
4e	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀	324	51.84	51.97	4.97	5.08	43.18	43.36	boz.>270
4g	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O	340	49.41	49.55	4.74	4.77	41.15	41.26	181-182
4h	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₁₀	344.5	45.29	45.11	3.80	3.73	40.63	40.47	240-241
4i	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀	324	51.84	51.92	4.97	4.83	43.18	43.40	218-219
4k	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀ O	340	49.41	49.59	4.74	4.83	41.15	41.03	193-194
4l	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₁₀	344.5	45.29	45.46	3.80	3.70	40.63	40.78	245-246
4m	C ₁₄ H ₁₆ N ₁₀	324	51.84	51.57	4.97	5.12	43.18	43.37	231-232

Disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.21' de görüldüğü gibi disazo (**A**), hidrazo-azo (**B**), azohidrazo (**C**), dishidrazo (**D**) formlarında dört muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Sentezlenen **4a-4m** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3587-3307 cm⁻¹ gözlenen amino (NH₂) ve 3288-3144 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli imino (NH) bandı bütün tautomer formlarında olası olduğundan, bu bileşiklerin katı halde baskın olarak hangi tautomerik formlarından biri olacağını tam olarak göstermemektedir.

Tablo 4.1 incelendiğinde **4a-4m** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 12,95-9,30 ppm de geniş iki NH, 7,00-5,65 ppm de geniş iki NH₂ bandı görülmektedir. Bu değerler

DMSO içinde bileşiklerin sadece tek bir tautomerik form içinde olduğunu ve bu tautomerik formun Şekil 4.23' de gösterilen disazo **A**, hidrazo-azo **B**, azo-hidrazo **C** veya dishidrazo **D** tautomerik formlarından biri olabileceğini göstermektedir.

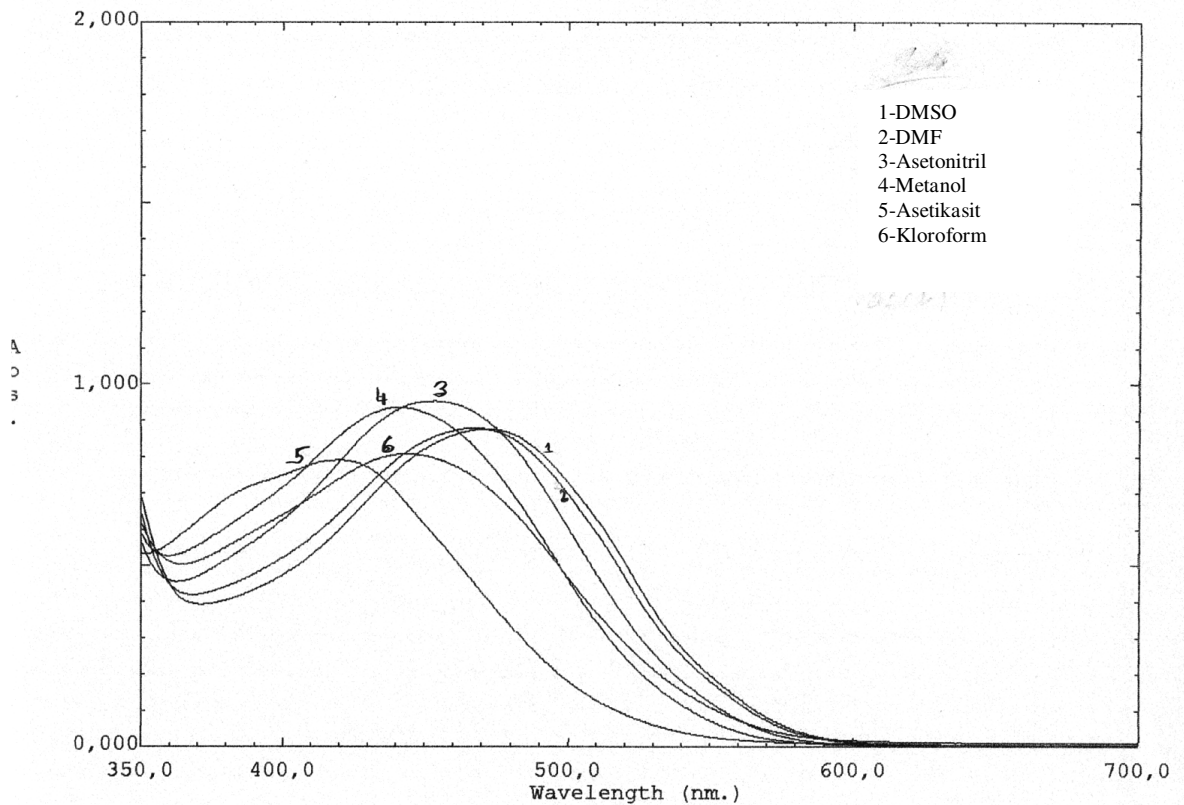


Şekil 4.21 4(a-m) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

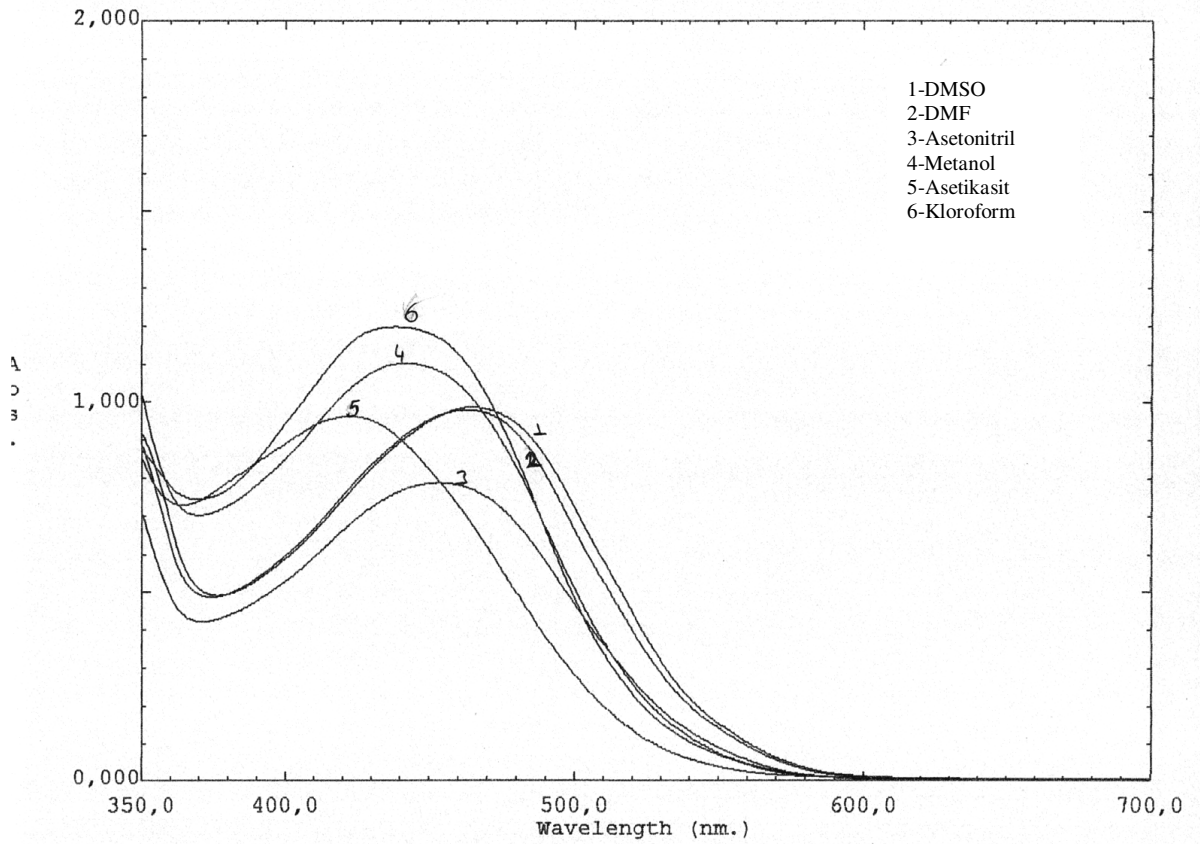
Bileşik 4a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21'ge görülmektedir.



Şekil 4.21 Bileşik 4a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4a'nın asetikasit, kloroform, asetonitril, metanol, DMSO ve DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

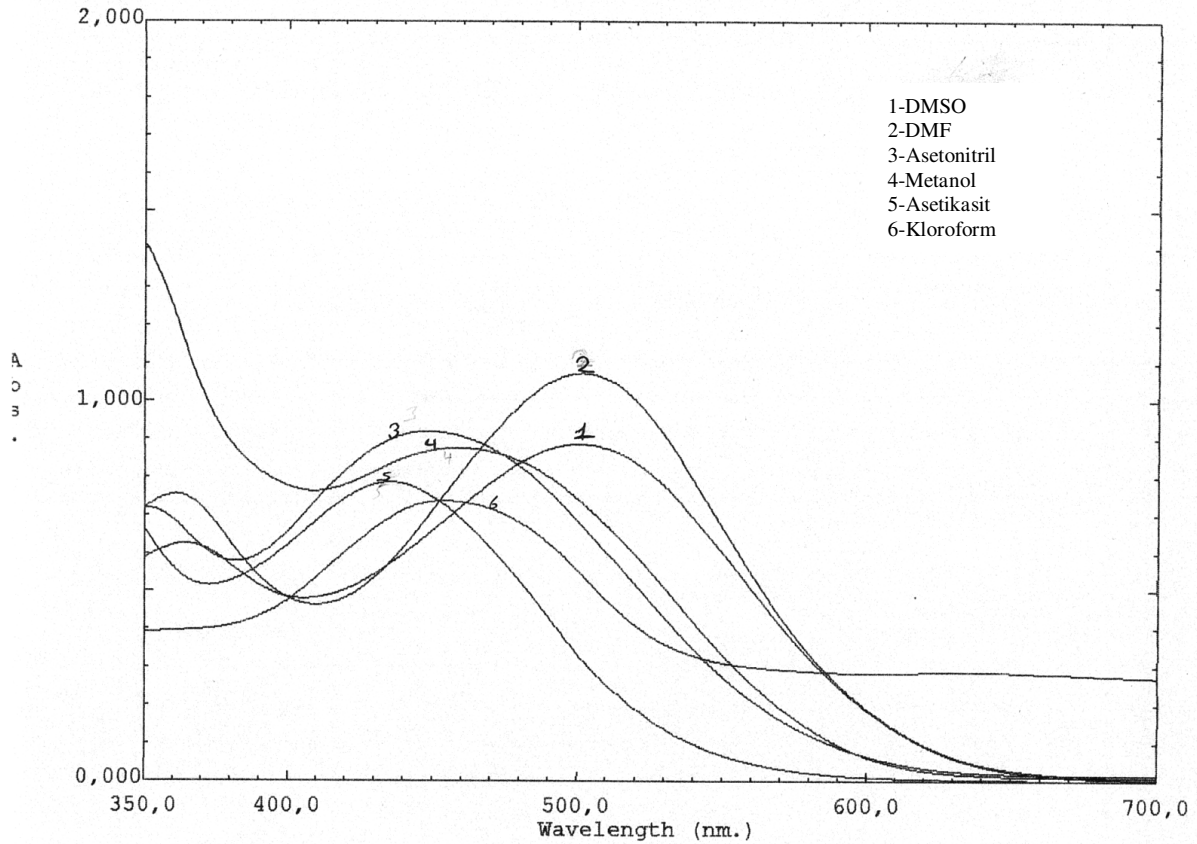
Bileşik **4c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.22' de görülmektedir.



Şekil 4.22 Bileşik **4c**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4c**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril, metanol, DMSO ve DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF ve asetonitril içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içerisinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

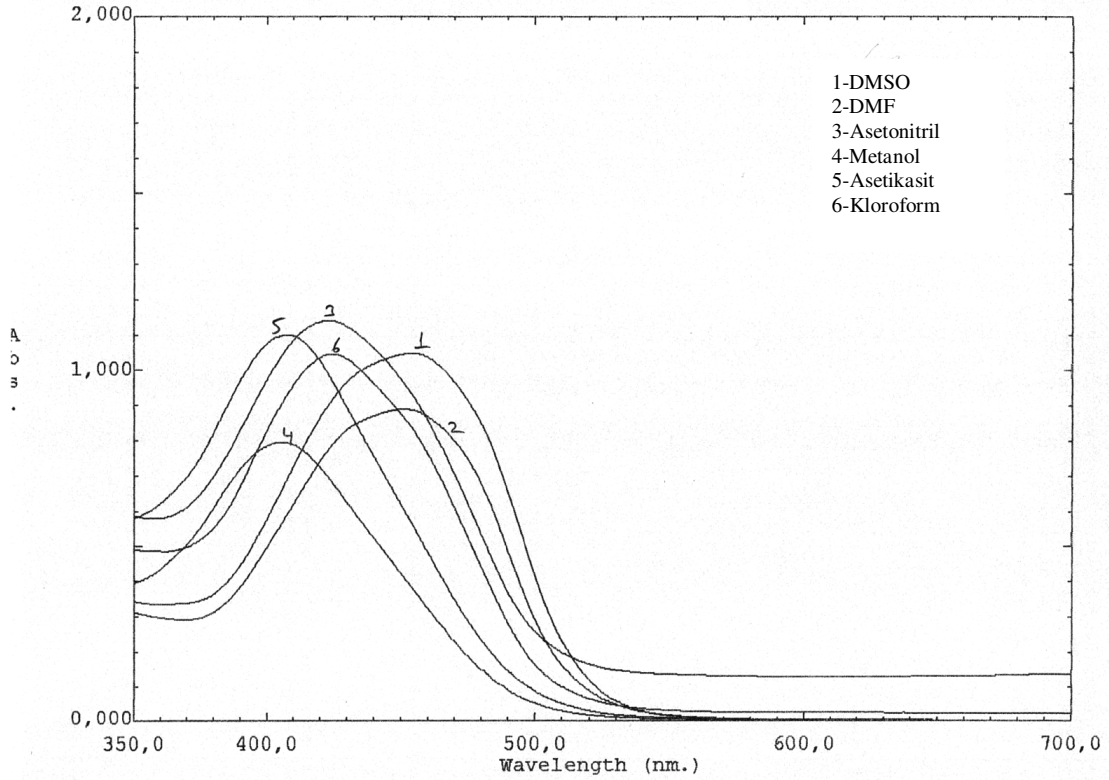
Bileşik **4d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.23' de görülmektedir.



Şekil 4.23 Bileşik **4d**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4d**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir DMSO ve DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında iki maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca DMSO ve DMF içerisinde alınan spektrumlarda görülen kısa dalga boyundaki zayıf maksimumlar yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

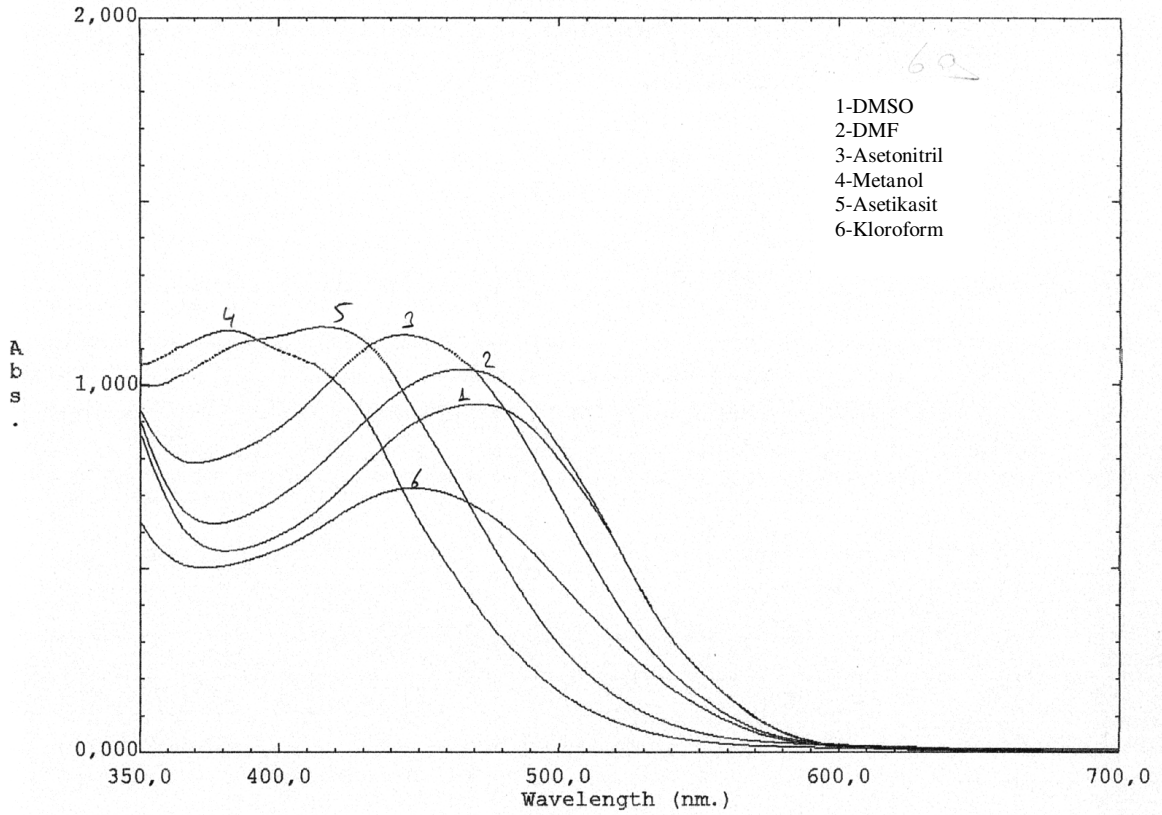
Bileşik **4e**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.24' de görülmektedir.



Şekil 4.24 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 λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit ve metanol içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

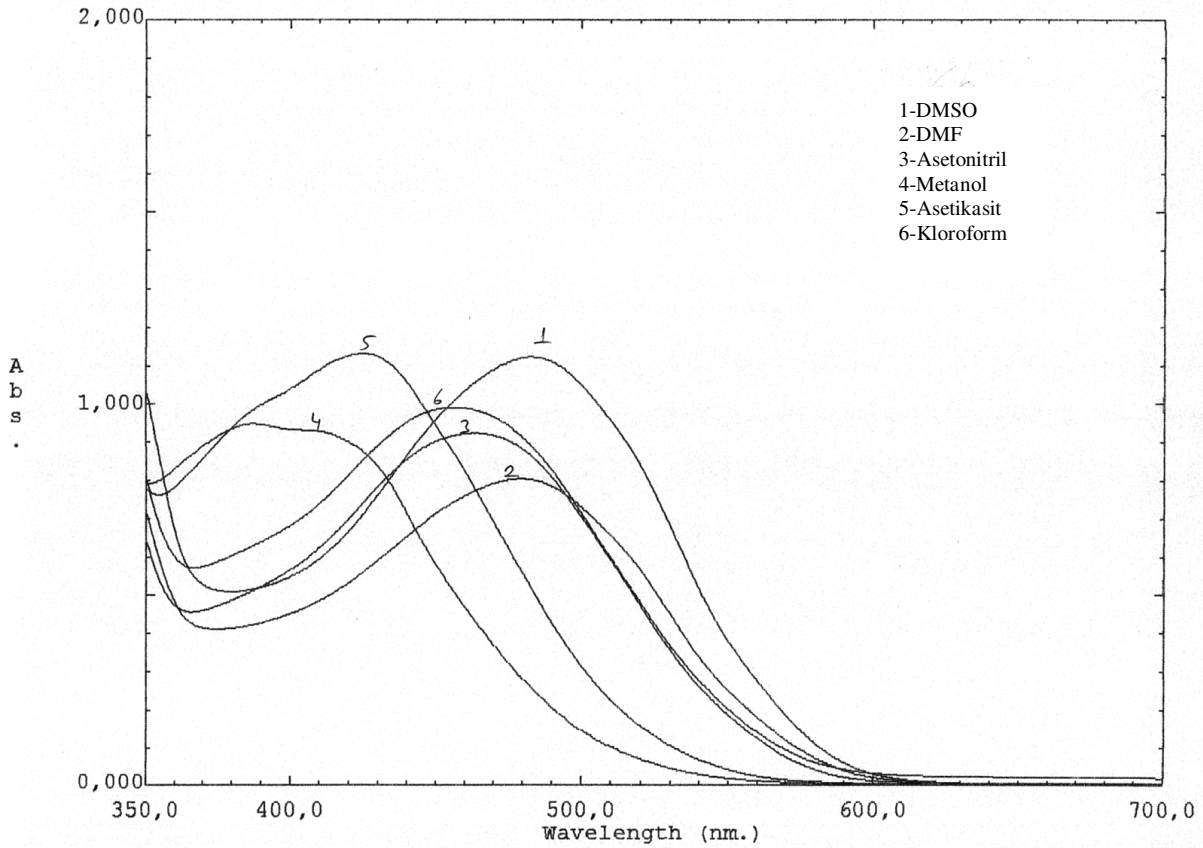
Bileşik **4g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25' de görülmektedir.



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

Bileşik **4g**'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit ve metanol içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Ayrıca metanol içerisinde alınan spektrumda uzun dalga boyunda görülen omuzlanma ve asetikasit içerisinde alınan spektrumda kısa dalga boyunda görülen omuzlanma, yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

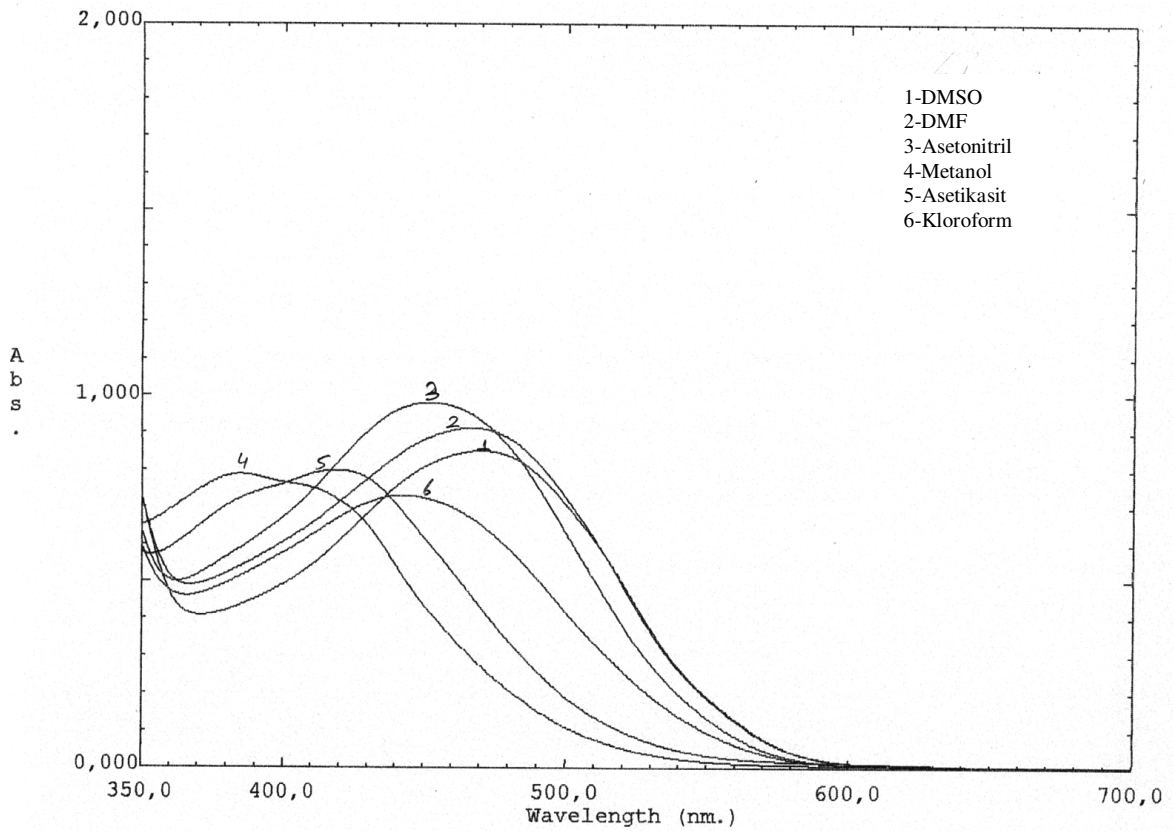
Bileşik **4h**'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.26' de görülmektedir.



Şekil 4.26 Bileşik **4h**' in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4h**'in metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Metanol içindeki spektrumda uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. DMSO ve DMF içindeki spektrumlarda ise uzun dalga boyuna doğru hafif bir omuzlanma görülmektedir. Asetikasit içerisinde ise kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetikasit ve metanol içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterirken, DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Ayrıca DMSO, DMF, Metanol ve Aetikasit içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanmalar yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

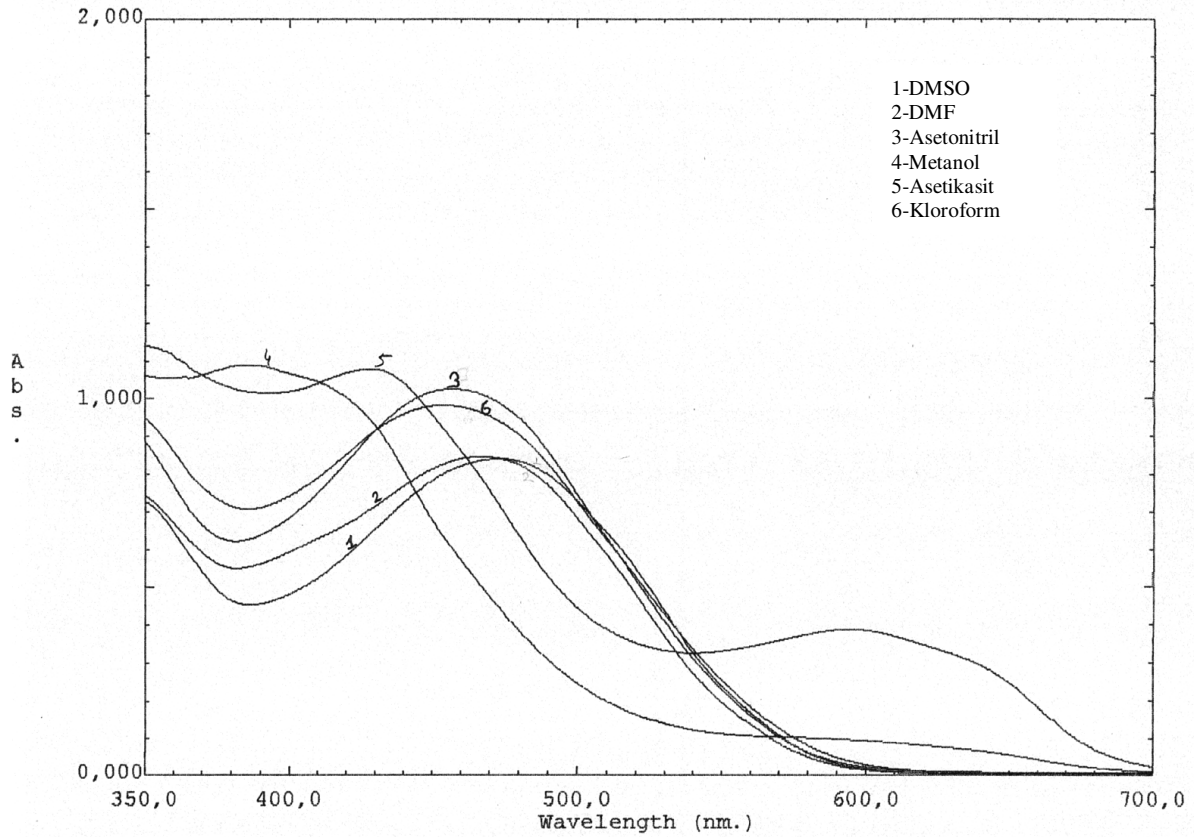
Bileşik **4i**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.27' de görülmektedir.



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

Bileşik **4i**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit ve metanol içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca metanol içerisinde alınan spektrumda görülen uzun dalga boyundaki omuzlanma ve asetikasit içerisinde alınan spektrumda görülen kısa dalga boyundaki omuzlanma yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

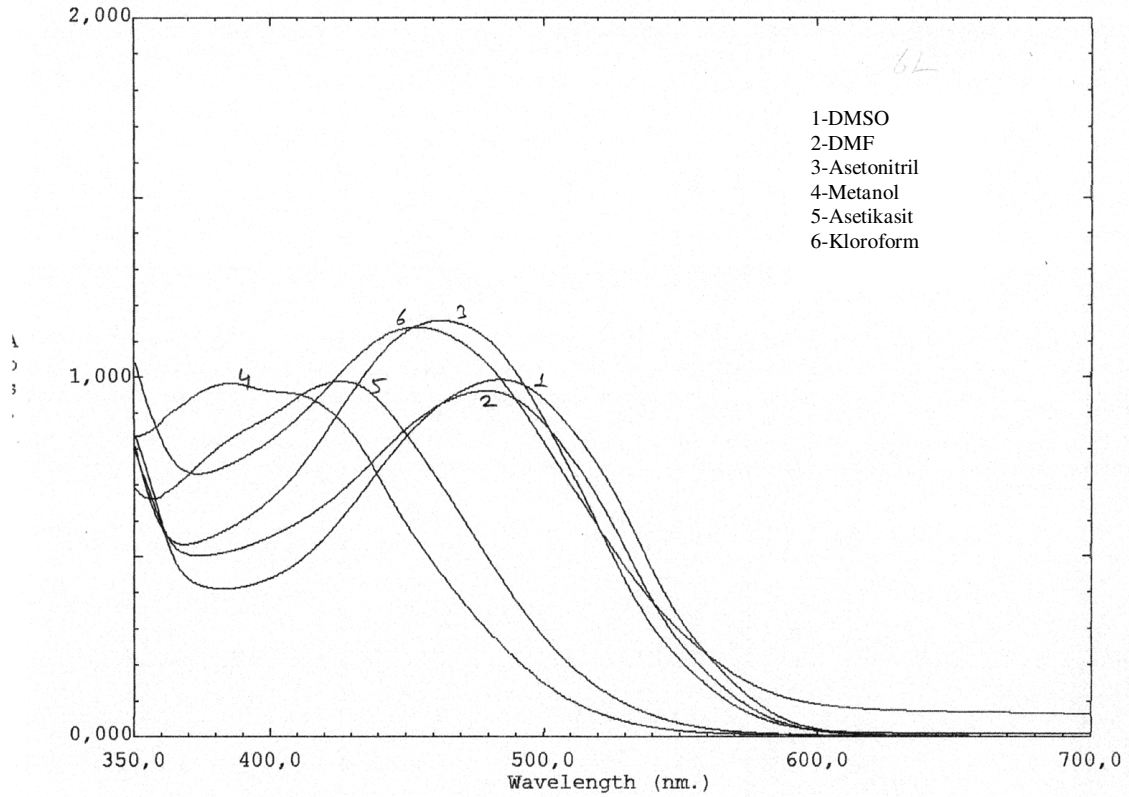
Bileşik **4k**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.28' de görülmektedir.



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

Bileşik **4k**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetikasit ve metanol içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Ayrıca metanol ve asetikasit içerisinde alınan spektrumlardaki görülen uzun dalga boyundaki omuzlanma yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

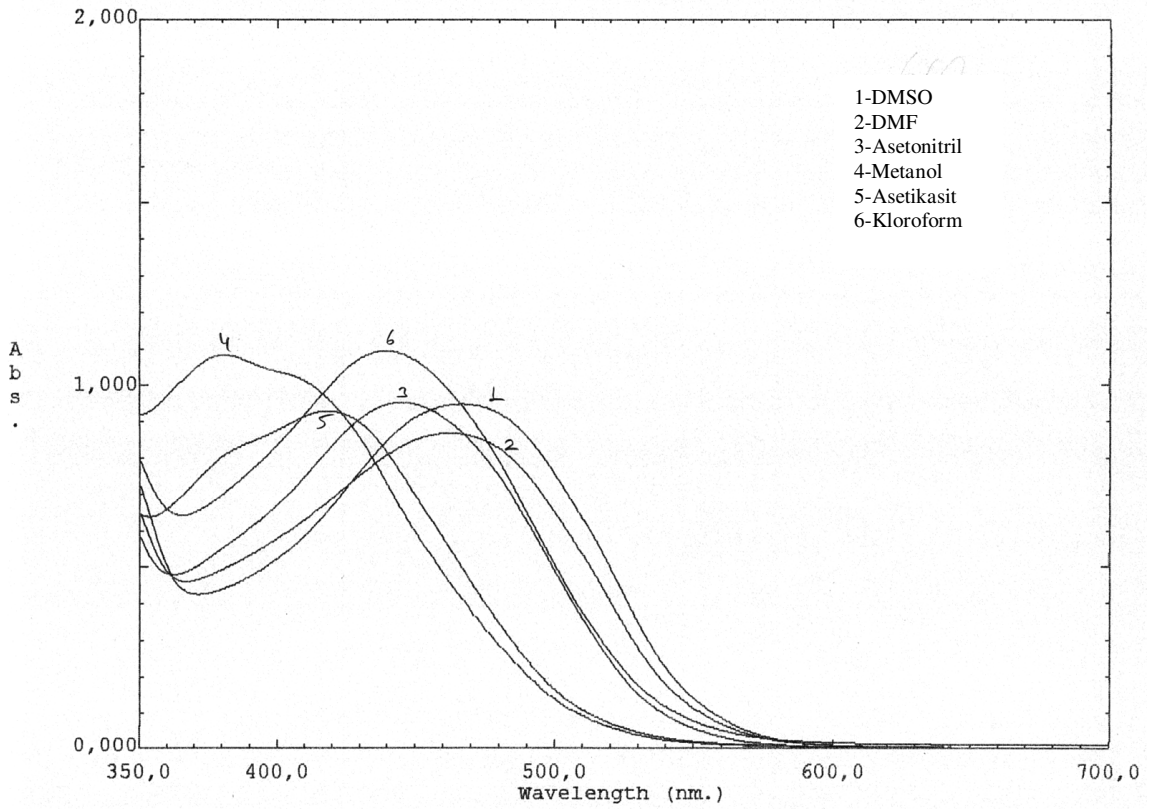
Bileşik **4I**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.29' de görülmektedir.



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

Bileşik **4I**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, Asetikasit ve metanol içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Ayrıca metanol içerisinde alınan spektrumda görülen uzun dalga boyundaki omuzlanma ve asetikasit içerisinde alınan spektrumda görülen kısa dalga boyundaki omuzlanma yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4m**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.30' de görülmektedir.



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

Bileşik **4m**'nin asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol, içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı, asetikasit ve metanol içinde ise λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Ayrıca metanol içerisinde alınan spektrumda görülen uzun dalga boyundaki omuzlanma ve asetikasit içerisinde alınan spektrumda görülen kısa dalga boyundaki omuzlanma yapının bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile iyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

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

Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetikasit	Kloroform
4a	471	467	454	435	442	440
4c	465	463	453	442	422	439
4d	501,364 o	502,361o	449	459	436	453
4e	454	451	423	406	408	425
4g	470,524o	466,521o	444	381,398o	416,388o	448
4h	483	480	463	387,404o	424,387o	456
4i	470	466	451	385,396o	418,383o	443
4k	473	466	457	455,556o	428,594o	455
4l	484	479	464	385,403o	426,381o	453
4m	467	462	445	381,392o	416,399o	439

o: omuz

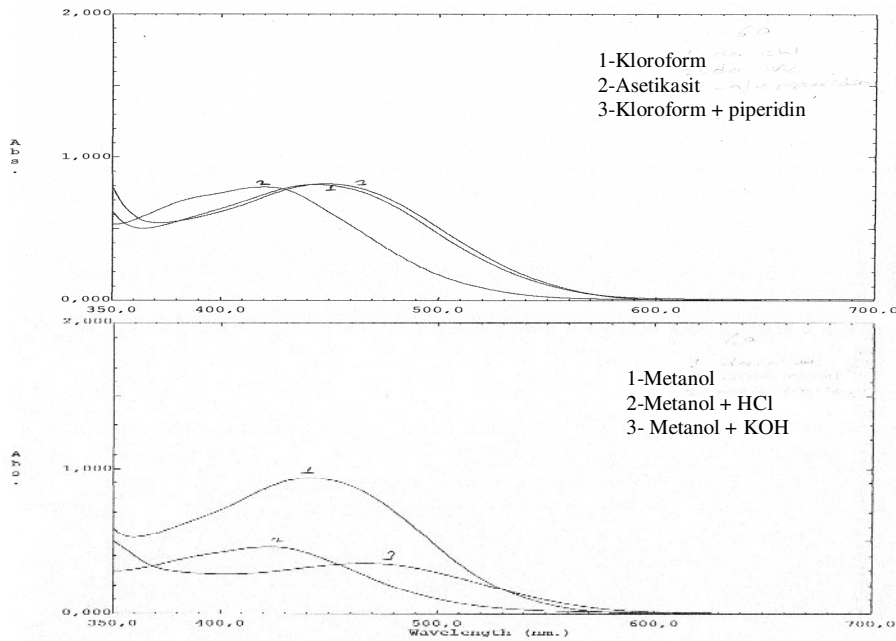
Tablo 4.3' de, **4(a-m)** bileşiklerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M' lık çözeltilerinin 350-700 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre **4a**, **4c** ve **4e** bileşikleri için bütün çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki görülürken, **4d** bileşiğinin DMSO ve DMF içerisindeki spektrumunda maksimum absorpsiyon pikinin yanında kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Ayrıca bileşik **4g**, **4h**, **4i** ve **4l** bileşiklerinin metanol içerisindeki spektrumlarında gözlenen maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Ayrıca **4k** bileşiğinin metanol ve asetik asit içerisindeki spektrumlarında gözlenen maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Ayrıca **4m** bileşiğinin metanol içerisindeki spektrumlarında gözlenen maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülürken, asetik asit içerisindeki spektrumunda maksimum absorpsiyon piki yanında kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu sonuçlara göre **4a**, **4c** ve **4e** bileşikleri bütün çözücülerde tek bir tautomerik yapıda bulunurken, **4d** bileşiği DMSO ve DMF içinde hem tautomerik yapı hemde anyonik veya katyonik formda bulunabileceğini göstermektedir. Ayrıca **4g**, **4h**, **4i**, **4l** ve **4m** bileşiklerinin metanol ve

asetikasit içinde hem tautomerik yapı hemde anyonik veya katyonik formda bulunabileceğini düşündürmektedir.

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz İlavesi İle Değişimin İncelenmesi

Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asetikasit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde daha nötr olan çözücülere göre hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol gibi çözücüler içindeki spektrumlar ise daha nötr olan çözücülere göre batokromik kaymaya neden olmaktadır. Çözücülerin bu tür etki göstermesi azo-hidrazo tautomerik dengesini düşündürmektedir. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için, bu kısımda, elde edilen bileşiklerin kloroform, asetikasit ve kloroform + piperidin içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları ile metanol ve metanol içindeki çözeltilerine de metanol içinde hazırlanan HCl ve KOH ilave edilerek alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4' de özetlenmektedir.

Bileşik **4a**'nın kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.30 da topluca verilmiştir.

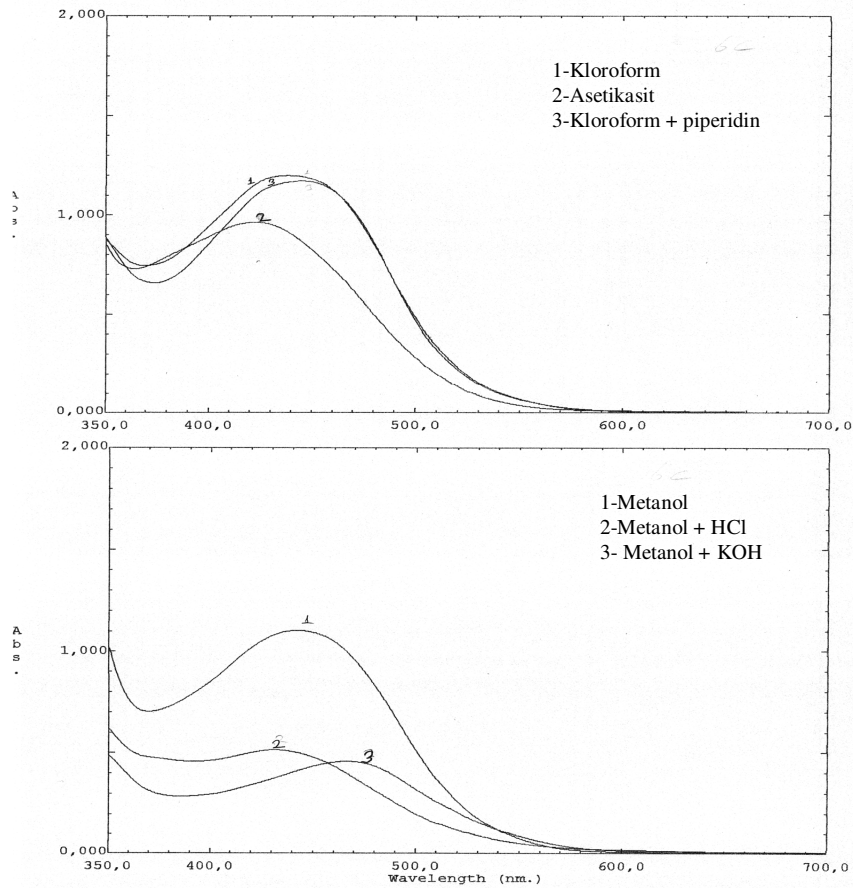


Şekil 4.30 Bileşik **4a**'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4a'** nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4a'** nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4c'** nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.31 da topluca verilmiştir.

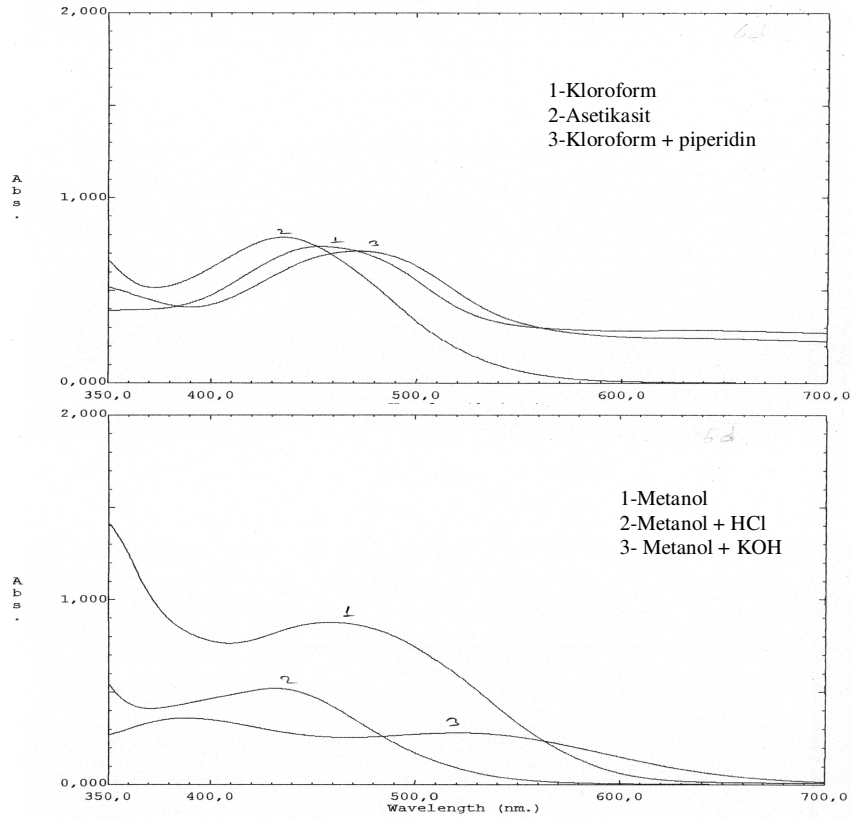


Şekil 4.31 Bileşik **4c'** nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4c'** nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4c**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4d**' nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.32 da topluca verilmiştir.

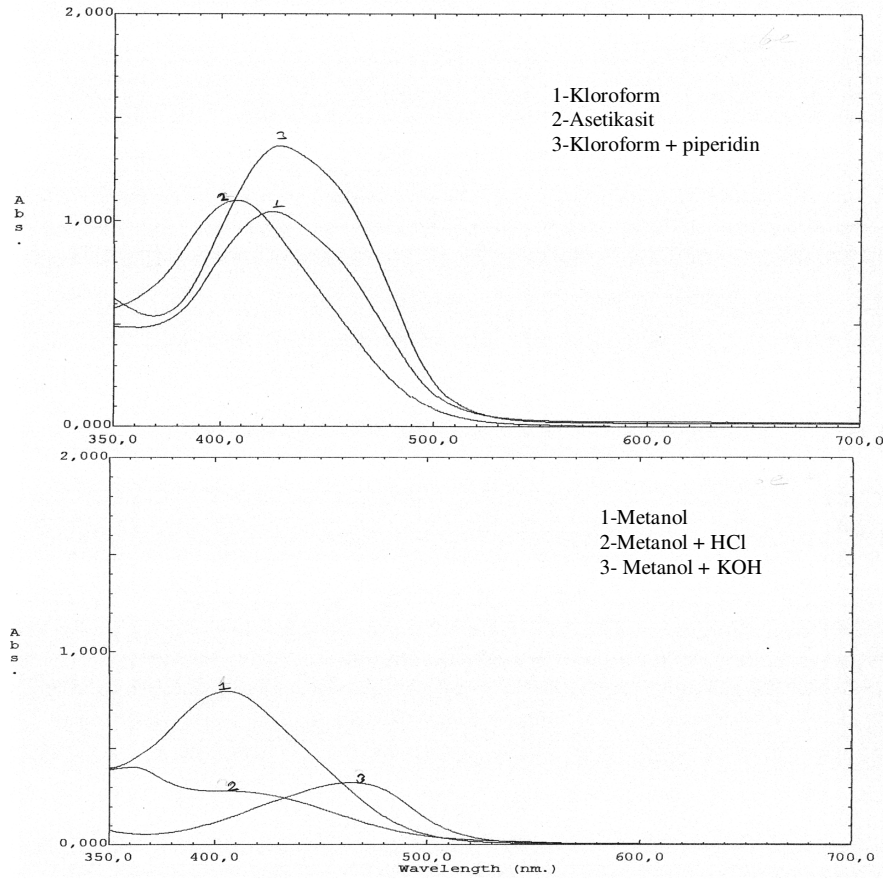


Şekil 4.32 Bileşik **4d**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4d**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4d**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğramakla beraber kısa dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

Bileşik **4e'** nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.33 da topluca verilmiştir.

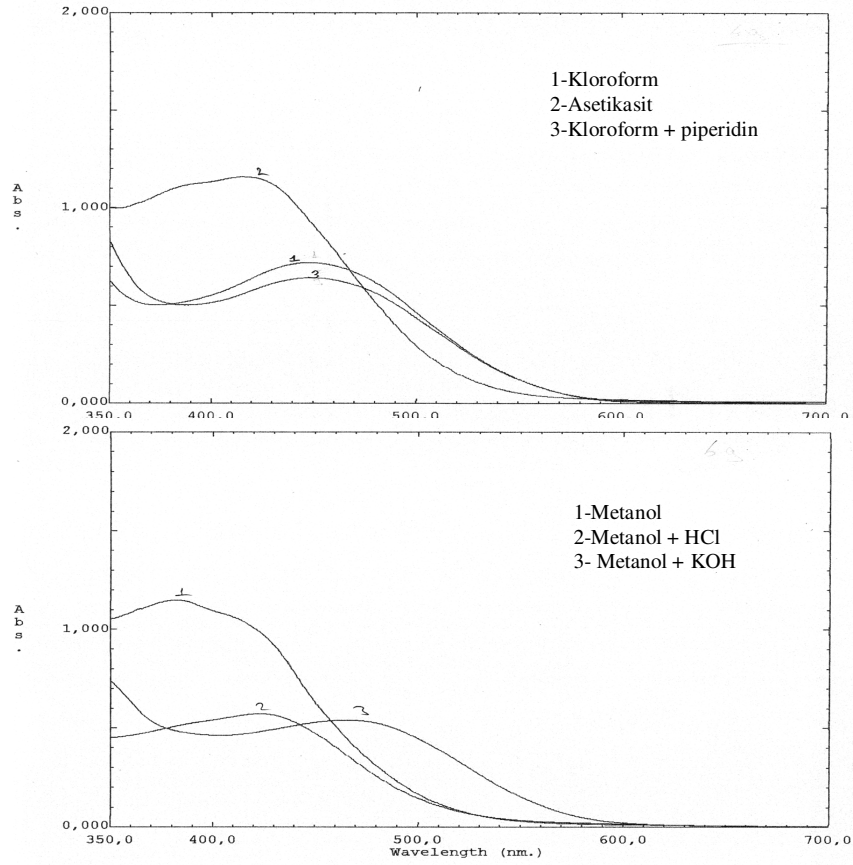


Şekil 4.33 Bileşik **4e'** nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4e'** nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4e'** nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4g'** nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.34 da topluca verilmiştir.

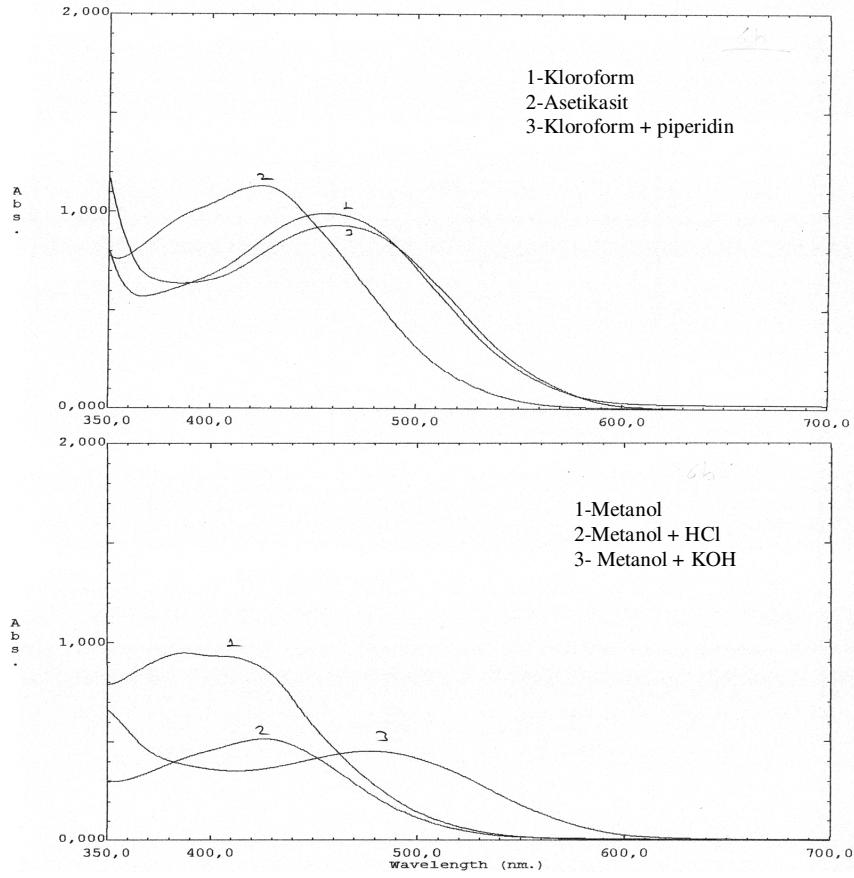


Şekil 4.34 Bileşik **4g'** nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4g'** nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4g'** nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4h**' nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.35 da topluca verilmiştir.

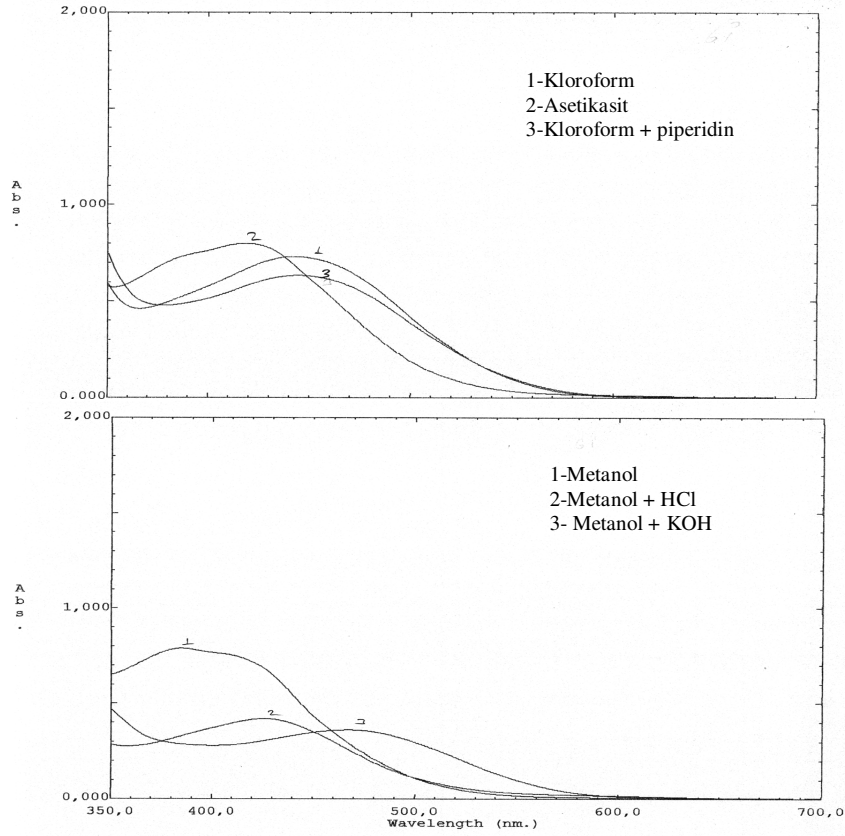


Şekil 4.35 Bileşik **4h**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4h**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4h**' nin metanol içerisindeki çözeltilisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4i**' nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.36 da topluca verilmiştir.

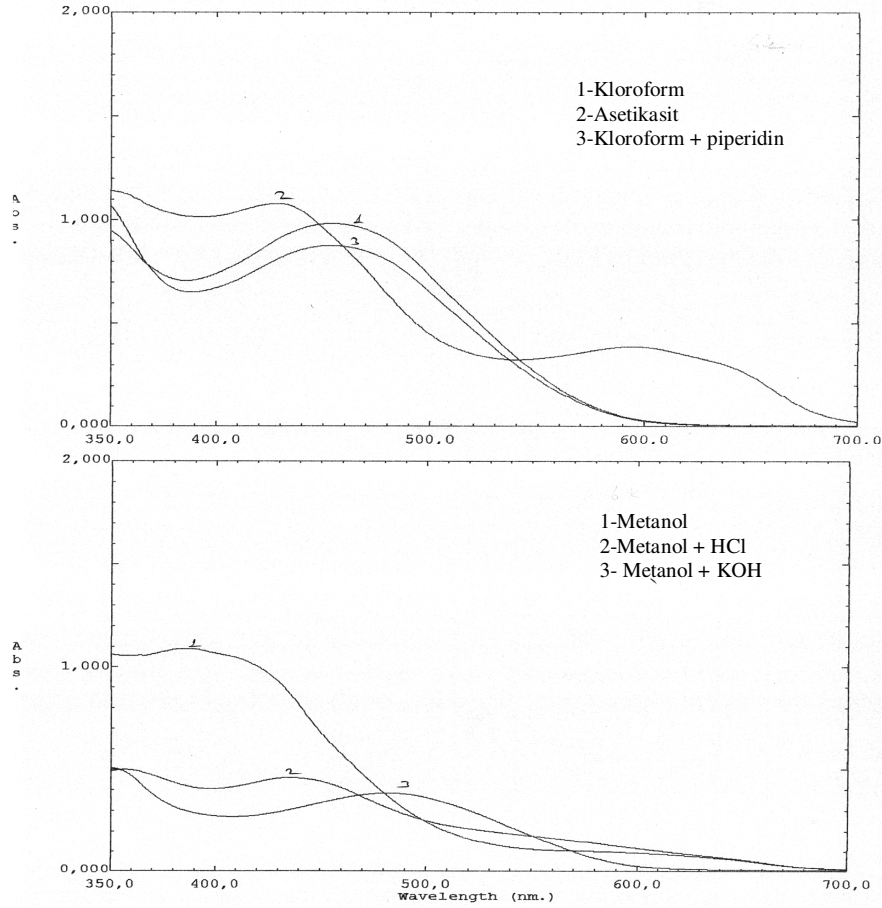


Şekil 4.36 Bileşik **4i**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4i**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4i**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4k**' nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.37 da topluca verilmiştir.

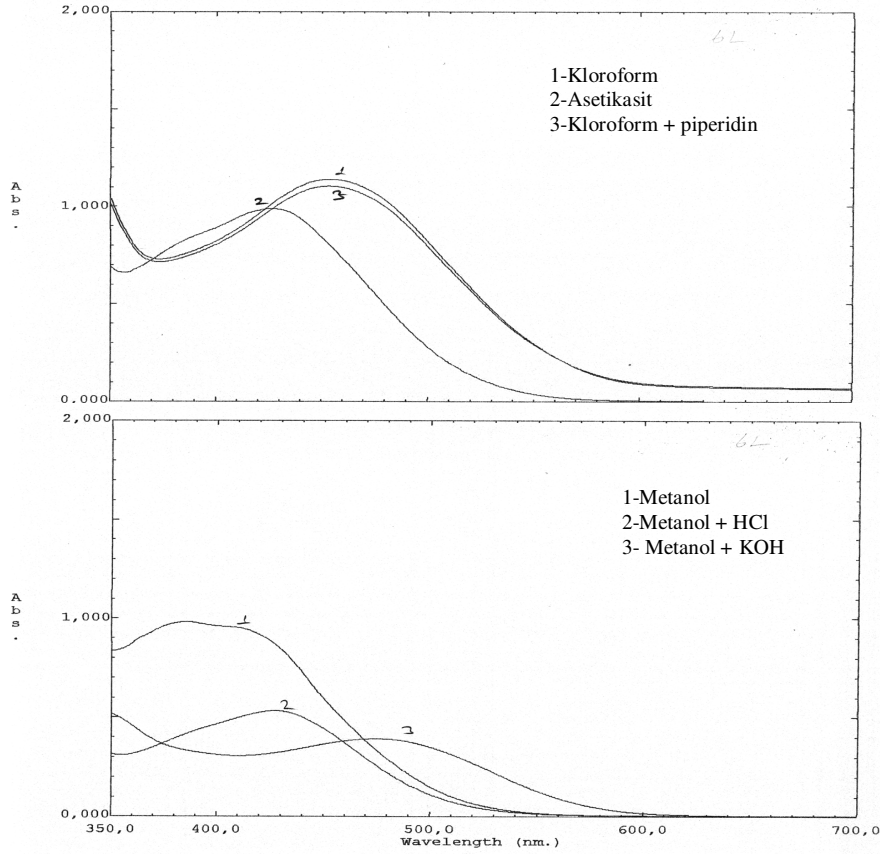


Şekil 4.37 Bileşik **4k**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4k**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4k**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4I'** nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.38 da topluca verilmiştir.

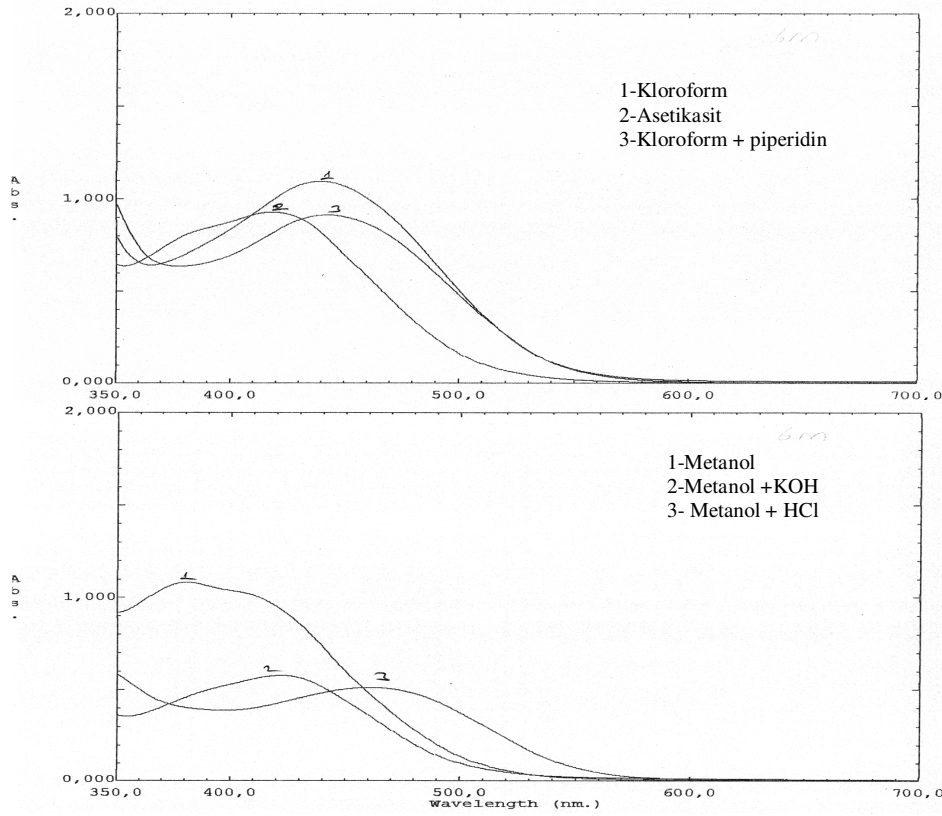


Şekil 4.38 Bileşik **4I'** nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4I'** nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4I'** nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4m**' nin kloroform, asetikasit, kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.39 da topluca verilmiştir.



Şekil 4.39 Bileşik **4m**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4m**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4m**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

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

Madde No	DMSO	DMF	Asetikasit	Kloroform	Kloroform + piperidin	Metanol	Metanol + KOH	Metanol + HCl
4a	471	467	442	440	449	435	467	423
4c	465	463	422	439	444	442	466	431
4d	501,364 _o	502,361 _o	436	453	471	459	520,387 _o	431
4e	454	451	408	425	427	406	465	362,402 _o
4g	470	466	416	448	449	381,398 _o	465	423
4h	483,524 _o	480,521 _o	424	456	461	387,404 _o	478	427
4i	470	466	418	443	445	385,396 _o	467	426
4k	473	466	428,598 _o	455	453	455,556 _o	483	436
4l	484	479	426	453	453	385,403 _o	474	427
4m	467	462	419,399 _o	439	442	381,392 _o	461	422

o: omuz

Tablo 4.4 de bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerlerinin çözücüye baz ilavesi ile değişimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin kloroform, asetikasit ve kloroform + piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. **4(a-m)** bileşiklerinin Kloroform, asetikasit ve kloroformdaki çözeltisine piperidin ilavesiyle alınan spektrumlara bakıldığında genel olarak tüm boyaların nötr bir çözücü olan kloroformdaki absorpsiyon maksimumlarına göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, **4c** hariç kloroform + piperidin içerisinde ise absorpsiyon maksimumlarının çok fazla bir değişime uğramadığı, **4c** nin batokromik kaydığı gözlenmiştir. gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + KOH ve metanol + HCl içerisinde alınan spektrumları incelendiğinde, genel olarak bileşiklerin baz (KOH) eklenmesine karşı duyarlı oldukları gözlenmiştir. **4(a-m)** bileşiklerinin metanol + KOH içerisinde absorpsiyon maksimumlarının, metanol içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarına

göre batokromik kaydığı ve DMSO ve DMF içerisinde alınan maksimumlara benzediği görülmektedir. Metanol + HCl içerisindeki spektrumları incelendiğinde **4a,c,d,e** bileşiklerinin absorpsiyon bandlarının metanolde alınanlara göre hipsokromik kaydığı **4g,h,i,k,l,m** bileşiklerinin metanol + HCl içerisindeki absorpsiyon bandlarının, metanoldekilere göre batokromik kaydığı gözlenmektedir.

Genel olarak absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında pikleri simetrik olup omuzlanmalar fazla gözlenmemektedir. Buda bize elde edilen bileşiklerin çok fazla tautomer karışımı şeklinde olmayıp tek formda olduklarını göstermektedir. **4g,h,i,k,l,m** bileşiklerinin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumuna bakıldığında uzun dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Bu haliyle bu bileşiklerin tautomerik formda olabileceği düşünülmüştür, fakat KOH ilavesiyle alınan spektrumlarda bu omuzlanmalar kaybolmuştur. Bu durum bu bileşiklerin metanol içerisinde katyonik formda olup, KOH ilavesiyle nötr hale döndüğünü, dolayısıyla anyonik formda bulunmadıklarını düşündürmektedir. Ayrıca **4k** ve **4m** bileşiklerinin asetik asit içerisindeki absorpsiyon spektrumlarında gözlenen omuzlanmaların kaybolması da bunu desteklemektedir. **4d** bileşiğinin metanol + KOH içerisindeki spektrumu incelendiğinde absorpsiyon maksimumu 459 nm den 520 nm ye kaymış ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmiştir. Bu durum muhtemelen metanol içerisinde bileşiğin katyonik formda olduğunu, KOH ilavesiyle 520 nm de nötr dis azo şekline dönüştüğü kısa dalga boyundaki omuzlanmanın yine katyonik formdan kaynaklandığını düşündürmektedir. **4e** bileşiğinin metanol + HCl içerisindeki spektrumunda kısa dalga boyunda oluşan omuzlanma asit eklenmesiyle nötr (disazo) yapısı yanında katyonik formunun bir denge halinde oluşabileceğini düşündürmektedir.

4.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Tablo 4.3.' incelendiğinde elektron çekici klor gruplarının bütün pozisyonlarda, **4d,h,i** bileşiklerinin absorpsiyon maksimumlarının **4a** bileşiği ile karşılaştırıldığında bütün çözücülerde batokromik kaydığı gözlenmektedir. **4h** ve **4l** bileşiklerinin asetik asit içerisindeki spektrumları yine **4a** ile kıyaslandığında hipsokromik kaydığı gözlenmektedir. para pozisyonunda elektron verici metoksi ve metil grupları bulunan **4c** ve **4e** bileşikleri ve orto konumundaki metil grubu bulunan **4m** bileşiklerinin

absorpsiyon maksimumları **4a** bileşigi ile karşılaştırıldığında bütün çözücülerde hipsokromik kaydığı gözlenmektedir. **4g,i,k** bileşikleri incelendiğinde ve **4a** bileşigi ile kıyaslandığında süstitüente bağılı düzenli bir değışim gözlenmemektedir.

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: 696-697.
- 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*, 1357-1361.
- Dann, O. (1949) Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester, *Chem. Ber.*, 82: 72.
- Dawson, J.F. (1983) The syructure and properties of disperse dyes in polyester coloration, *J.Soc. Dyers Colour*, 99: 183-191.
- Dawson, J.F. (1978) Developments in disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, 9: 25-35.
- Dawson, J.F. (1984) Fifty years of disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, 14: 90-97.
- Diener, H. and Güleç, B. (1989) Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium, *Helv. Chim. Acta*, 72: 800-805.
- 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: 1102-1107.
- Elagamey, A.A. and Taweel, F.M.A. (1991) Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use, *J. Prakt. Chem.*, 333(2): 333-338
- 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. 1.dry column chromatography, *Dyes and Pigments*, 7: 397-405.
- 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-N¹-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-and-4-yl Analogues, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 55(1): 9-16.
- 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(3):223-230.
- 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-phenylenediamine, *J. Chem. Soc.*, 530-536.
- 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.*, 1620-1621.
- Hughes, 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.*, 58-65.
- 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., Ertan, N. (2002) Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component, *Dyes and Pigments*, 55(2,3): 99-108.
- Karcı, F., Ertan, N. (2005^a) Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 64(3): 243-249.
- Karcı F. (2005^b) Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Coloration Technology*, 121(5): 275-280.
- Karcı, F., Ertan, N. (2005^c) Visible absorption spectra of some novel heteroarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, *Coloration Technology*, 121(3): 153-157.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Tilki, T. (2006^a) Synthesis of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: phenylazo derivatives, *Dyes and Pigments*, 71(2): 90-96.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Burukoğlu, N. (2006^b) Reaction of aminoarylazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylazo-6-cyano-2-methylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines, *Coloration Technology*, 122(4): 264-269.
- Karcı, F., Demirçalı, A. (2007), Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, *Dyes and Pigments*, 74(2): 288-297.
- 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(2): 83-108.
- 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 ¹⁵N-labeled compound, *J. Org. Chem.*, 34(6): 1685-1686.
- Lyčka, A. and Murstroph, H. (1989) ¹⁵N- and ¹³C-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(1): 41-51.
- 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-carbomethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47(1): 39-46.
- Schwander, H.R. (1982) Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, 3(2,3): 133-160.
- Syz, M. and Zollinger, H. (1965) Die Hammett'sche substituentenkonstanten für p-ständige phenylazogruppen, *Helv. Chim. Acta*, 48(2): 383-385.
- Toth, G. and Podanyi, B. (1984) Investigation of N-NO₂→C-NO₂ 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(1): 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(3): 259-264.
- Weaver, M.A. and Shuttleworth, L. (1982) Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 3(2,3): 81-121.
- 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(6): 1890-1898.
- Zollinger, H. (1991) *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Weinheim, New York, s 134.
- Zollinger, H. (1955) Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazokomponente, *Helv. Chim. Acta*, 38: 1597-1623.

ÖZGEÇMİŞ

Nesrin ŞENER

26.04.1981 yılında Kastamonu' da doğdu. İlköğrenimini Kırkçeşme İlkokulu'nda (Kastamonu 1992), ortaöğrenimini Merkez Orta Okulu (Kastamonu 1995) ve Demir Çelik Lisesi'nde (Karabük 1999) tamamladıktan sonra 2000 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2005 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Tezli Yüksek Lisans programına başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.