

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ HETEROSİKLİK DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Aykut DEMİRÇALI**


Anabilim Dalı: Kimya


Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fikret KARCI


**Temmuz 2012
DENİZLİ**


DOKTORA TEZ ONAY FORMU


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 071701003 nolu öğrencisi Aykut DEMİRÇALI tarafından hazırlanan “YENİ HETEROSİKLİK DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fikret KARCI (PAÜ) 
(Jüri Başkanı)


Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet ŞENER (PAÜ) 


Jüri Üyesi : Doç. Dr. O. Ozan AVINÇ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Tahir TILKI (SDÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01.08.2013 tarih ve 19/1.2... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza : 

Öğrenci Adı Soyadı: Aykut DEMİRÇALI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada anilin türevleri kullanılarak heterosiklik amino pirazol türevleri elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu amino pirazol türevleri kullanılarak pirazol ve pirazon içeren bir seri yeni heterosiklik disazo boyarmadde sentezlenmiştir.

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini bir gün bile benden esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Fikret KARCI' ya, çalışmamın gerçekleşmesindeki değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesi' nde bulunan hocalarım sayın Doç. Dr. İzzet ŞENER ve sayın Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ' ye çok teşekkür ederim. Tez süresince iyi ve kötü günümde her zaman yanımda olan ve her türlü kahrımı çeken sevgili eşim Ayşegül DEMİRÇALI' ya ve beni bugünlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen canım aileme sevgi, saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2010FBE024) vermiş oldukları proje destekleri için ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği alt yapı desteği için çok teşekkür ederim.

Temmuz 2012

Aykut DEMİRÇALI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. BOYARMADDENİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI	4
2.2. AZO BOYARMADELER.....	5
2.2.1. Karbosiklik azo boyarmaddeler	8
2.2.2. Heterosiklik azo boyarmaddeler	9
2.3. DIAZOLAMA TEPKİMELERİ	14
2.4. KENETLENME TEPKİMELERİ.....	17
2.5. DİSAZO HETEROSİKLİK AZO BOYARMADELER	20
3. DENEYSEL BÖLÜM	24
3.1. ARAÇ VE GEREÇLER.....	24
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	24
3.1.2. Kullanılan cihazlar	24
3.2. 2-ARİLHİDRAZON-3-KETİMİNOKROTONONİTRİL (1A-1E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	24
3.2.1. 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	24
3.2.2. 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi.....	25
3.2.3. 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi.....	25
3.2.4. 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi.....	26
3.2.5. 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi.....	26
3.3. 5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1H-PİRAZOL (2A-2E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	26
3.3.1. 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi.....	26
3.3.2. 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi.....	27
3.3.3. 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi.....	27
3.3.4. 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi.....	27
3.3.5. 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi.....	28
3.4. 5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1-FENİL-PİRAZOL (3A-3E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	28
3.4.1. 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil-pirazol (3a) bileşiğinin sentezi	28
3.4.2. 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3b) bileşiğinin sentezi.....	29

3.4.3.	5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3c) bileşğinin sentezi.....	29
3.4.4.	5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3d) bileşğinin sentezi.....	30
3.4.5.	5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3e) bileşğinin sentezi.....	30
3.5.	4-(4'-ARILAZO-3'-METİL-1'-H-PIRAZOL-5-İLAZO)-3-FENİL-1H-PIRAZOL 5-ON (4A-4E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	30
3.5.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşğinin sentezi	30
3.5.2.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşğinin sentezi	31
3.5.3.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşğinin sentezi.....	32
3.5.4.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşğinin sentezi	33
3.5.5.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşğinin sentezi.....	34
3.6.	4-(4'-ARILAZO-3'-METİL-1'-H-PIRAZOL-5-İLAZO) - 1,3-DİFENİL - PİRAZOL - 5-ON (5A-5E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	35
3.6.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşğinin sentezi	35
3.6.2.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5b) bileşğinin sentezi	36
3.6.3.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5c) bileşğinin sentezi.....	37
3.6.4.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5d) bileşğinin sentezi	38
3.6.5.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5e) bileşğinin sentezi.....	39
3.7.	4-(4'-ARILAZO-3'-METİL-1'-FENİL-PIRAZOL-5-İLAZO)-3-FENİL-1H-PIRAZOL-5-ON (6A-6E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	40
3.7.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6a) bileşğinin sentezi	40
3.7.2.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6b) bileşğinin sentezi	41
3.7.3.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6c) bileşğinin sentezi	42
3.7.4.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6d) bileşğinin sentezi	43
3.7.5.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6e) bileşğinin sentezi.....	44
3.8.	4-(4'-ARILAZO-3'-METİL-1'-FENİL-PIRAZOL-5-İLAZO)-1,3-DİFENİL PİRAZOL-5-ON (7A-7E) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	45
3.8.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (7a) bileşğinin sentezi	45
3.8.2.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (7b) bileşğinin sentezi	46
3.8.3.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (7c) bileşğinin sentezi	47

3.8.4.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7d) bileşiminin sentezi	48
3.8.5.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7e) bileşiminin sentezi.....	49
4.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	52
4.1.	BİLEŞİKLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI	52
4.1.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol 5-on (4a) bileşiminin yapısı	52
4.1.2.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H- pirazol-5-on (4b) bileşiminin yapısı.....	54
4.1.3.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H- pirazol-5-on (4c) bileşiminin yapısı	56
4.1.4.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (4d) bileşiminin yapısı.....	58
4.1.5.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H- pirazol-5-on (4e) bileşiminin yapısı	60
4.1.6.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşiminin yapısı.....	62
4.1.7.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil- pirazol-5-on (5b) bileşiminin yapısı.....	64
4.1.8.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5c) bileşiminin yapısı	66
4.1.9.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5d) bileşiminin yapısı.....	68
4.1.10.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5e) bileşiminin yapısı	70
4.1.11.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol 5-on (6a) bileşiminin yapısı	72
4.1.12.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (6b) bileşiminin sentezi	74
4.1.13.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil 1H pirazol-5-on (6c) bileşiminin yapısı	76
4.1.14.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H- pirazol-5-on (6d) bileşiminin sentezi	78
4.1.15.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H- pirazol-5-on (6e) bileşiminin yapısı	80
4.1.16.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol 5-on (7a) bileşiminin yapısı	82
4.1.17.	4-(4'-(4"-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-ifenil pirazol-5-on (7b) bileşiminin yapısı.....	84
4.1.18.	4-(4'-(4"-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil pirazol-5-on (7c) bileşiminin yapısı.....	86
4.1.19.	4-(4'-(4"-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7d) bileşiminin yapısı.....	88
4.1.20.	4-(4'-(4"-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7e) bileşiminin yapısı	90
4.2.	BİLEŞİKLERİN ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI ÜZERİNE ÇÖZÜCÜ ETKİSİNİN İNCELENMESİ	99

4.2.1.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	100
4.2.2.	4-[4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo]-3-fenil 1H pirazol-5-on (4b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	101
4.2.3.	4-[4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo]-3-fenil 1H pirazol-5-on (4c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	102
4.2.4.	4-[4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo]-3-fenil-1H pirazol-5-on (4d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	103
4.2.5.	4-[4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo]-3-fenil-1H pirazol-5-on (4e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	104
4.2.6.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	105
4.2.7.	4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	106
4.2.8.	4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (5c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	107
4.2.9.	4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	108
4.2.10.	4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	109
4.2.11.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol 5-on (6a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	110
4.2.12.	4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil 1H pirazol-5-on (6b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	111
4.2.13.	4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil 1H pirazol-5-on (6c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	112
4.2.14.	4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil 1H pirazol-5-on (6d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	113
4.2.15.	4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil 1H pirazol-5-on (6e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	114
4.2.16.	4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol 5-on (7a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	115
4.2.17.	4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (7b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	116
4.2.18.	4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (7c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu.....	117

4.2.19.	4-(4'-(4''-klorfenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (7d) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	118
4.2.20.	4-(4'-(4''-metilfenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (7e) bileşğinin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu	119
4.3.	BİLEŞİKLERİN ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI ÜZERİNE SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN İNCELENMESİ	121
4.3.1.	(4a-4e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	121
4.3.2.	(4a-4e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	122
4.3.3.	(5a-5e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	123
4.3.4.	(5a-5e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	124
4.3.5.	(6a-6e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	125
4.3.6.	(6a-6e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	126
4.3.7.	(7a-7e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	127
4.3.8.	(7a-7e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içersindeki UV-vis. spektrumları	128
KAYNAKLAR		130

KISALTMALAR

e.n.	: Erime Noktası
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
ml	: Mililitre
cm⁻¹	: Dalga Sayısı Birimi
g	: Gram
ppm	: Kimyasal Kayma Birimi
nm	: Nanometre
¹H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
S_E2	: Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
s	: singlet
m	: multiplet
o	: omuz

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : Absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık cismin rengi.....	4
4.1 : Sentezlenen Bileşiklerin (4a-7e) FT-IR spektrumlarına ait değerler.....	93
4.2 : Sentezlenen bileşiklerinin (4a-7e) ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler ...	94
4.3 : Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları ve erime noktaları.	95
4.4 : Sentezlenen bileşiklerin (4a-7e) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi.....	120

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1 : 4-fenilazo- <i>N,N</i> -dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri.....	6
2.2 : 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.	7
2.3 : 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.	7
2.4 : 4-(3'-metil-4'-arilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-amino-1-fenil pirazol-5 on' un tautomerleri.	8
2.5 : Dispersol Fast Scarlet B' nin yapısı.....	9
2.6 : Eastman http Violet 310' un yapısı.....	10
2.7 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.....	10
2.8 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.....	11
2.9 : Piridon türevi azo boyarmaddelerin sentez ve kompleks şeması.	11
2.10 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.....	13
2.11 : Tiyazol türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.	14
2.12 : Nitrozolama basamakları ve türleri.....	15
2.13 : 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları.	18
2.14 : 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri.....	18
2.15 : 1,3-disübstitüe-5-pirazolonun yapısı.....	19
2.16 : 3-metil-1-sübstitüe-5-pirazolon' un sentez reaksiyonu.....	19
2.17 : 4-fenilazo pirazolon' un yapısı.	19
2.18 : 2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.....	20
2.19 : Pirazolon türevi disazo boyarmaddelerin sentez şeması.....	21
2.20 : Aril ve hetaril disazo boyarmaddelerin sentez şeması.....	22
2.21 : Taç eter merkezli disazo boyarmaddelerin sentez şeması.	23
3.1 : 1a bileşiğinin sentez şeması.....	25
3.2 : 1b bileşiğinin sentez şeması.	25
3.3 : 1c bileşiğinin sentez şeması.....	25
3.4 : 1d bileşiğinin sentez şeması.	26
3.5 : 1e bileşiğinin sentez şeması.....	26
3.6 : 2a bileşiğinin sentez şeması.....	27
3.7 : 2b bileşiğinin sentez şeması.	27
3.8 : 2c bileşiğinin sentez şeması.....	27
3.9 : 2d bileşiğinin sentez şeması.	28
3.10 : 2e bileşiğinin sentez şeması.....	28
3.11 : 3a bileşiğinin sentez şeması.....	29
3.12 : 3b bileşiğinin sentez şeması.	29
3.13 : 3c bileşiğinin sentez şeması.....	29
3.14 : 3d bileşiğinin sentez şeması.	30
3.15 : 3e bileşiğinin sentez şeması.....	30
3.16 : 4a bileşiğinin sentez şeması.....	31
3.17 : 4b bileşiğinin sentez şeması.	32
3.18 : 4c bileşiğinin sentez şeması.....	33
3.19 : 4d bileşiğinin sentez şeması.	34

3.20 : 4e bileşiğinin sentez şeması.....	35
3.21 : 5a bileşiğinin sentez şeması.....	36
3.22 : 5b bileşiğinin sentez şeması.....	37
3.23 : 5c bileşiğinin sentez şeması.....	38
3.24 : 5d bileşiğinin sentez şeması.....	39
3.25 : 5e bileşiğinin sentez şeması.....	40
3.26 : 6a bileşiğinin sentez şeması.....	41
3.27 : 6b bileşiğinin sentez şeması.....	42
3.28 : 6c bileşiğinin sentez şeması.....	43
3.29 : 6d bileşiğinin sentez şeması.....	44
3.30 : 6e bileşiğinin sentez şeması.....	45
3.31 : 7a bileşiğinin sentez şeması.....	46
3.32 : 7b bileşiğinin sentez şeması.....	47
3.33 : 7c bileşiğinin sentez şeması.....	48
3.34 : 7d bileşiğinin sentez şeması.....	49
3.35 : 7e bileşiğinin sentez şeması.....	50
3.36 : Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması.....	51
4.1 : 4a bileşiğinin açık yapısı.....	53
4.2 : Bileşik 4a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	53
4.3 : Bileşik 4a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	54
4.4 : 4b bileşiğinin açık yapısı.....	55
4.5 : Bileşik 4b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	55
4.6 : Bileşik 4b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	56
4.7 : 4c bileşiğinin açık yapısı.....	57
4.8 : Bileşik 4c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	57
4.9 : Bileşik 4c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	58
4.10 : 4d bileşiğinin açık yapısı.....	59
4.11 : Bileşik 4d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	59
4.12 : Bileşik 4d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	60
4.13 : 4e bileşiğinin açık yapısı.....	61
4.14 : Bileşik 4e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	61
4.15 : Bileşik 4e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	62
4.16 : 5a bileşiğinin açık yapısı.....	63
4.17 : Bileşik 5a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	63
4.18 : Bileşik 5a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	64
4.19 : 5b bileşiğinin açık yapısı.....	65
4.20 : Bileşik 5b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	65
4.21 : Bileşik 5b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	66
4.22 : 5c bileşiğinin açık yapısı.....	67
4.23 : Bileşik 5c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	67
4.24 : Bileşik 5c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	68
4.25 : 5d bileşiğinin açık yapısı.....	69
4.26 : Bileşik 5d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	69
4.27 : Bileşik 5d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	70
4.28 : 5a bileşiğinin açık yapısı.....	71
4.29 : Bileşik 5e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	71
4.30 : Bileşik 5e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	72
4.31 : 6a bileşiğinin açık yapısı.....	73
4.32 : Bileşik 6a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	73
4.33 : Bileşik 6a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	74

4.34 : 6b bileşiğinin açık yapısı.....	75
4.35 : Bileşik 6b' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	75
4.36 : Bileşik 6b' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	76
4.37 : 6c bileşiğinin açık yapısı.....	77
4.38 : Bileşik 6c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	77
4.39 : Bileşik 6c' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	78
4.40 : 6d bileşiğinin açık yapısı.....	79
4.41 : Bileşik 6d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	79
4.42 : Bileşik 6d' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	80
4.43 : 6e bileşiğinin açık yapısı.....	81
4.44 : Bileşik 6e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	81
4.45 : Bileşik 6e' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	82
4.46 : 7a bileşiğinin açık yapısı.....	83
4.47 : Bileşik 7a' nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	83
4.48 : Bileşik 7a' nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	84
4.49 : 7b bileşiğinin açık yapısı.....	85
4.50 : Bileşik 7b' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	85
4.51 : Bileşik 7b' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	86
4.52 : 7c bileşiğinin açık yapısı.....	87
4.53 : Bileşik 7c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	87
4.54 : Bileşik 7c' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	88
4.55 : 7d bileşiğinin açık yapısı.....	89
4.56 : Bileşik 7d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	89
4.57 : Bileşik 7d' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	90
4.58 : 7e bileşiğinin açık yapısı.....	91
4.59 : Bileşik 7e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	91
4.60 : Bileşik 7e' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	92
4.61 : 4a-4e bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	96
4.62 : 5a-5e bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	97
4.63 : 6a-6e bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	98
4.64 : 7a-7e bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.....	99
4.65 : 4a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	100
4.66 : 4b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	101
4.67 : 4c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	102
4.68 : 4d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	103
4.69 : 4e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	104
4.70 : 5a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	105
4.71 : 5b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	106
4.72 : 5c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	107
4.73 : 5d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	108
4.74 : 5e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	109
4.75 : 6a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	110
4.76 : 6b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	111
4.77 : 6c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	112
4.78 : 6d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	113
4.79 : 6e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	114
4.80 : 7a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	115
4.81 : 7b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	116
4.82 : 7c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	117
4.83 : 7d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	118

4.84 : 7e bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.	119
4.85 : 4a-4e bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.	121
4.86 : 4a-4e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.	122
4.87 : 5a-5e bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.	123
4.88 : 5a-5e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.	124
4.89 : 6a-6e bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.	125
4.90 : 6a-6e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.	126
4.91 : 7a-7e bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.	127
4.92 : 7a-7e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.	128

ÖZET

YENİ HETEROSİKLİK DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, ilk etapta anilin ve anilin türevleri 3-aminokrotononitril ile kenetlenmiş daha sonra hidrazin monohidrat ve fenil hidrazin ile halka kapama reaksiyonu sonucu 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol (**2a-2e**) ve 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenil-pirazol (**3a-3e**) türevi mono azo boyarmaddeler sentezlenmiştir.

İkinci aşamada sentezlenen bu bileşikler önce diazolanmış sonrasında etil benzoil asetat ile kenetlenmiş ve yine hidrazin mono hidrat ve fenil hidrazin ile halka kapama reaksiyonu sonucu bir seri 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4a-4e**), 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**5a-5e**), 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6a-6e**) ve 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (**7a-7e**) türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen disazo boyarmaddeler element analizi, UV, FT-IR ve ¹H-NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve çözücü değişimi, elektron alıcı ve elektron verici grupların bağlı olmasının bu bileşiklerin absorpsiyon yeteneklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Etil benzoil asetat, Pirazol, Pirazolon, Diazo kenetlenme reaksiyonu, Heterosiklik disazo boyarmaddeleri, Solvatokromizm.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC DISAZO DYES AND INVESTIGATED OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

In the first step of this study, aniline and aniline derivatives were diazotised and coupled with 3-aminocrotononitrile, later these compounds were reacted with hydrazine mono hydrate and phenyl hydrazine to give corresponding 5-amino-4-arylo-3-methyl-1H-pyrazoles (**2a-2e**) and 5-amino-4-arylo-3-methyl-1-phenyl-pyrazoles (**3a-3e**).

The second step; (**2a-2e**) and (**3a-3e**) compounds were diazotised again and were coupled with ethyl benzoyl acetate. Later, they were reacted with hydrazine mono hydrate and phenyl hydrazine to give corresponding 4-(4'-arylo-3'-methyl-1'-H-pyrazol-5-ylazo)-3-phenyl-1H-pyrazol-5-one (**4a-4e**), 4-(4'-arylo-3'-methyl-1'-H-pyrazol-5-ylazo)-1,3-diphenyl-pyrazol-5-one (**5a-5e**), 4-(4'-arylo-3'-methyl-1'-phenyl-pyrazol-5-ylazo)-3-phenyl-1H-pyrazol-5-one (**6a-6e**) and 4-(4'-arylo-3'-methyl-1'-phenyl-pyrazol-5-ylazo)-1,3-diphenyl pyrazol-5-one (**7a-7e**). The synthesized disazo dyes were characterized by elemental analysis and spectral methods. The effect of varying solvent upon the absorption ability of dyes substituted with electron-withdrawing and electron-donating groups was examined in detail.

Keywords: Ethyl benzoyl acetate, Pyrazole, Pyrazolone, Diazo-coupling reaction, Heterocyclic disazo dyes, Solvatochromism.

1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeler hidrofobik elyafları boyamak için dispers boyamada kullanılan endüstriyel renklendiricilerin en geniş kimyasal sınıfını oluşturur. Bu maddelerin popülerlikleri birçok faktöre bağlıdır. İlk olarak, yeşilimsi sarıdan turkuaza kadar değişen geniş bir renk yelpazesine sahiptir. İkinci olarak, ucuz çıkış maddelerinden çok kolay bir şekilde sentezlenebilirler ve diazo ve bağlanan bileşenlerin seçimi ticari olarak gerçekleştirilebilir. Üçüncü olarak azo boyarmaddelerin bağlanabilme verimleri genellikle yüksektir ve oluşan son ürünler oldukça yüksek saflığa sahiptir. Ayrıca azo boyarmaddeler genellikle sentezlerinin kolaylığı ve yüksek boyama kabiliyetleri nedeniyle oldukça yararlı görülen kimyasallardır.

Dispers boyamada kullanılan antrakınon boyarmaddeler renk verme özelliği bakımından daha zayıf olması ve çoğunlukla çok basamaklı reaksiyonlar ile sentezlenmesi nedeniyle azo boyarlardan çok daha az tercih edilirler. Geleneksel antrakınon tipi mavi renkli dispers boyarmaddelerle ilgili problemler literatürlerde oldukça net bir şekilde belirtilmiştir (Annen ve diğ., 1987; Egli, 1991). Son zamanlarda aminotiyazoller ve özellikle aminotiyofenler gibi heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen parlak mavi azo boyarmaddeler, bilinen geleneksel antrakınonlarla yapılan dispers boyamaların yerini almıştır (Townes, 1999).

Sentezlenen azo boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Bu karbosiklik diazo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

Heterosiklik bileşikler, dispers boyarmadde kimyasalı olarak tekstilde ya da lineer olmayan optik sistemlerde fotodinamik terapi ve lazerlerdeki uygulamaları dahil olmak üzere tekstil dışı alanlarda oldukça yaygın kullanılır (Townes, 1999).

Heterosiklik halkalar içeren azo boyarmaddeler oldukça parlak ve canlı renkler verir (Weaver ve Shuttleworth, 1982) ve poliester kumaşlar için uygulanan dispers boyamada oldukça önemlidir (Singh ve diğ., 2002; Singh ve diğ., 2003).

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

Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis ve Rangnekar, 1990). Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili çalışmalara son yıllarda yoğun bir şekilde rastlanmaktadır (Karcı, 2005). 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, birçok polisüstitüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilirler (Elagamey ve Taweel, 1991; Abdel-Latif ve diğ., 1999). Ayrıca 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler oldukları için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenerek disazo boyarmaddeleri oluşturabilirler (Karcı ve diğ., 2009).

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 çok az çalışmaya rastlanmıştır. Pirazol veya pirazolon heterosiklik halkası içeren azo boyarmaddelerinin tekstil boyarmaddesi, gıda boyası, metal iyonlarının spektrofotometrik belirlenmesinde kullanılan hassas belirteç ve pigment olarak geniş uygulamalarının mevcut olması nedeniyle (Vladescu ve Badea, 1989; Ying ve diğ., 1995), bu çalışmada hem pirazol hem de pirazolon heterosiklik halkaları içeren yeni dispers disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve böylece daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca pirazol ve pirazolon halkaları içeren disazo boyarmaddelerin boyarmadde endüstrisine getirdiği avantajlar göz önüne alındığında sentezlediğimiz bu boyarmaddelerin literatüre, tekstil ve boyarmadde endüstrisine katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve süstitüent etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddenin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renk, ışığın değişik dalga boylarının gözün retinasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansınması nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılır.

Renklendiriciler ise, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400–800 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Organik bileşiklerin yapısında C=O, NO₂, N=N, N=O, C=C gibi grupların bir ya da birkaçının bulunması halinde bileşik renkli görünür. 400–800 nm arasında absorpsiyon yapan ve renkliliğe yol açan bu tür gruplara kromofor adı verilir. Ayrıca -OH ve -NH₂ gibi kendileri renkli olmadıkları halde renkli maddelerde bulunan gruplar organik bileşiğin renk şiddetini arttırmaları. Bu tür gruplara ise oksokrom adı verilir.

Tablo 2.1 : Absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık cismin rengi.

Absorplanan ışığın dalga boyu (nm)	Cismin Rengi
400–500	Menekşe-sarımsı yeşil
440–480	Mavi-sarı
480–490	Yeşilimsi mavi-turuncu
490–500	Mavimsi yeşil-kırmızı
500–560	Yeşil-mor
560–580	Sarımsı yeşil-menekşe
580–595	Sarı-mavi
595–605	Turuncu-yeşilimsi mavi
605–750	Kırmızı-mavimsi yeşil

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, kâğıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır.

Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyarmaddeler en geniş anlamda doğal boyarmaddeler ve sentetik boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal boyarmaddeler günümüzde boyarmadde ihtiyacını karşılayamadığı için sentetik boyarmaddeler üretilmeye başlanmıştır. Bununla birlikte sentetik boyarmaddelerin, hangi alanda kullanılacak ise o alana özel üretilibilmeleri ve çıkış maddelerinden çok ucuz ve çok kolay bir şekilde üretilibilmeleri sebebiyle üretimi ve kullanımı her geçen gün hızla artmaktadır.

Sentetik boyarmaddelerin üretimi 1856 da W. H. Perkin tarafından Movein' in keşfiyle başlamıştır ve renk veren birkaç milyon adet madde sentezlenmiştir. Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir.

Sentetik boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da 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 sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddelerdir.

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.

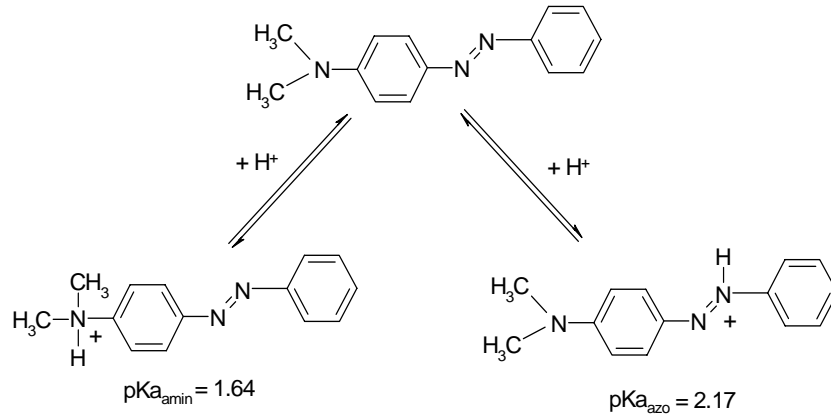
2.2. Azo Boyarmaddeler

Endüstriyel olarak kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %50' lik kısmını ve dispers boyamada kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %80' lik kısmını azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeler, yapı olarak sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören ve kromofor bir grup olarak davranan azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis- azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Önceleri azo grupları; genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıydı. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Song ve diğ., 2002; Gupta ve diğ., 2007).

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu da azo bileşiklerinin pH indikatörü olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

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

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

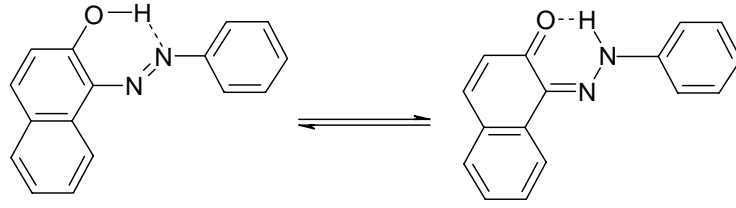


Şekil 2.1 : 4-fenilazo-*N,N*-dimetilanilin’ in konjuge asitlerinin pKa değerleri.

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

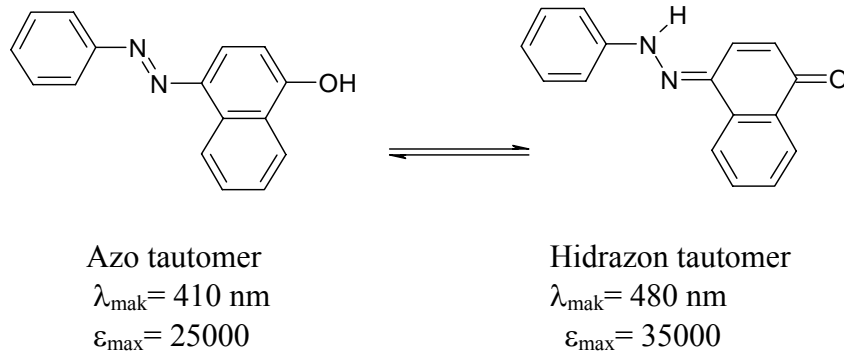
Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği $-OH$ grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

Şekil 2.2’ de görüldüğü gibi *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 : 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazobileşiklerinin 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. Şekil 2.3' te 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ_{mak} değerleri verilmiştir (Zollinger, 1991).



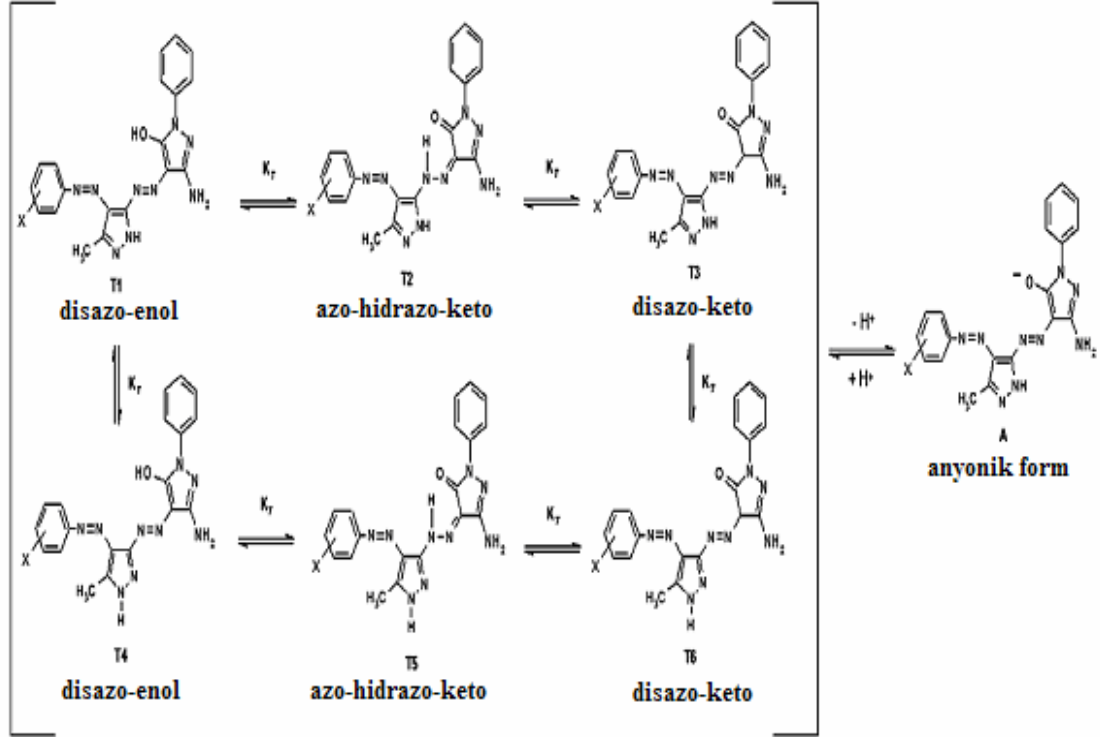
Şekil 2.3 : 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.

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

Yapısında pirazol ve pirazolon bulunduran azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon ve keto-enol tautomerisi göstermektedir. Yapılan teorik hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir. Diazolan 4-arilazo-3-metil-5-amino-1H-pirazolün, 3-amino-1-fenil-5-pirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen disazo boyarmaddenin, kloroform, asetik asit, asetonitril, metanol gibi çözücülerde farklı tautomerlerin bir

denge karışımı halinde bulunduğu DMF, DMSO, piperidin ve metanol+KOH gibi polar çözücüler ve bazik ortamlarda ise bileşiklerin iyonik forma dönüşebildiği bildirilmektedir (Şekil 2.4), (Karcı ve diğ., 2009).



Şekil 2.4 : 4-(3'-metil-4'-arilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-amino-1-fenil pirazol-5-on' un tautomerleri.

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

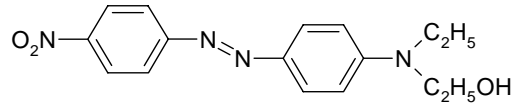
2.2.1. Karbosiklik azo boyarmaddeler

Karbosiklik azo boyarmaddeler dispers boyarmadde olarak tekstil endüstrisinde geçmiş dönemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarlar oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarlar sentezlendikçe, antrakinin tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinin 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 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 (Şekil 2.5).



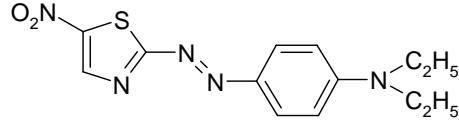
Şekil 2.5 : Dispersol Fast Scarlet B' nin yapısı.

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983).

Dawson (1978) yapmış olduğu çalışmada, dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984' te yapmış olduğu diğer bir çalışmasında 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 (Dawson, 1984).

2.2.2. Heterosiklik azo boyarmaddeler

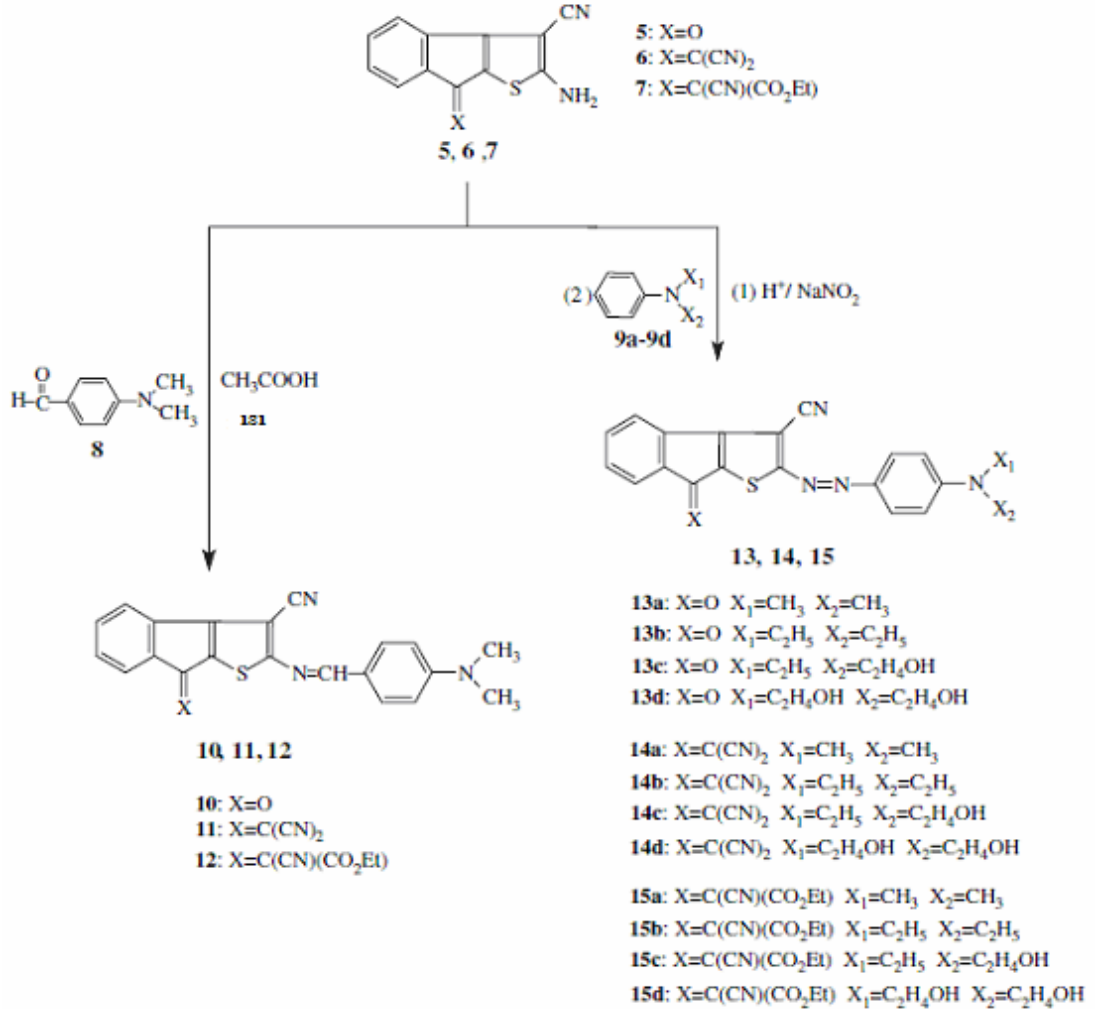
Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır. Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-amino tiyofenler, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 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 (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Eastman http Violet 310' un yapısı.

Son yıllarda heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak tiyofen ve pirazolün kullanıldığı çalışmalarla ilgili literatürlere sıkça rastlanmaktadır.

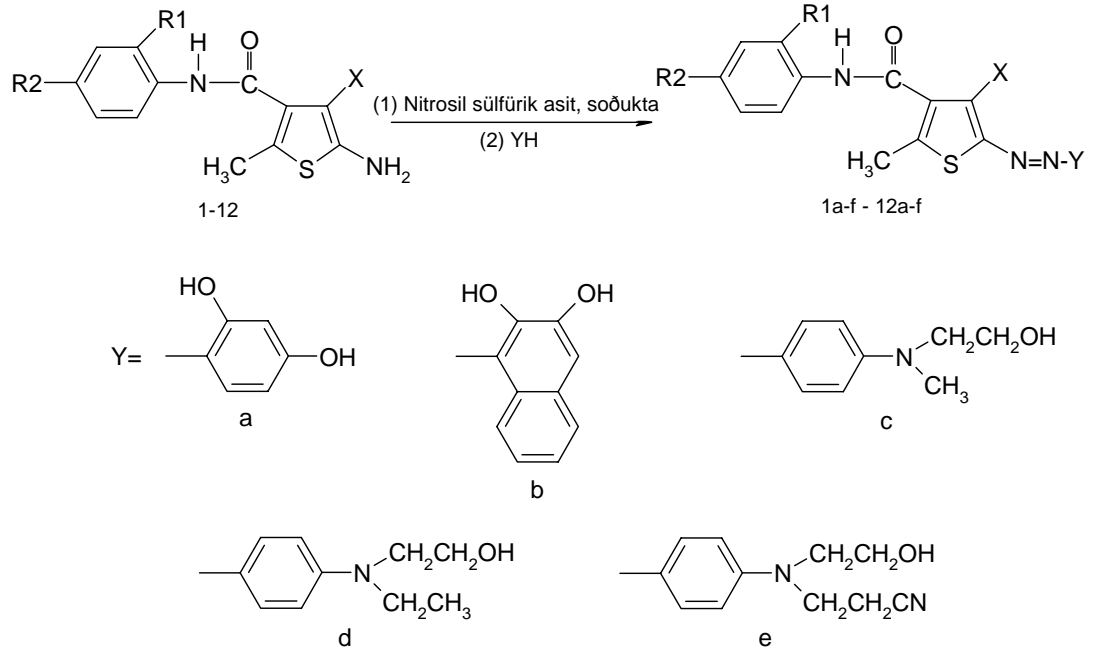
Literatürdeki bir çalışmada öncelikle trisüstitüe indeno [2,1-b] tiyofen bileşikleri sentezlenmiş sonra bu bileşikler *N,N*-disüstitüe anilin türevleri ile reaksiyona sokularak tiyofen türevi heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlenmiştir (Şekil 2.7), (Fu ve Wang, 2008).



Şekil 2.7 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.

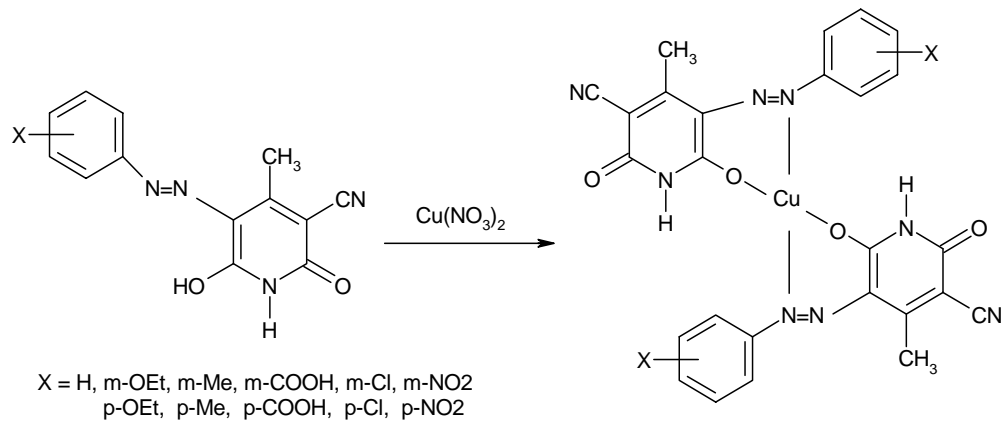
Şekil 2.8' deki çalışmada 1,3-dikarbonil bileşikleri kükürt ile etkileştirilerek 2-amino tiyofen türevleri oluşturulmuş daha sonra bu tiyofen türevleri diazolanarak sırasıyla

2,3-dihidroksi naftalin, resorsinol, 2-*N*-metil anilino etanol, 2-*N*-etil anilino etanol ve 3-[(2-hidroksi etil) fenil amino] propiyonitril ile reaksiyona sokularak bir seri tiyofen türevi azo boyarmadde sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Abd-El-Aziz ve Afifi, 2006).



Şekil 2.8 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.

Şekil 2.9' daki bir başka çalışmada ise anilin türevleri diazolanıp, 3-siyano-6-hidroksi-4-metil-1H-2-piridon ile reaksiyona sokularak 5-arilazo piridon türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu piridon türevleri $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ile etkileştirilerek bakır kompleksleri oluşturulmuştur (Ertan ve Gürkan, 1997).



Şekil 2.9 : Piridon türevi azo boyarmaddelerin sentez ve kompleks şeması.

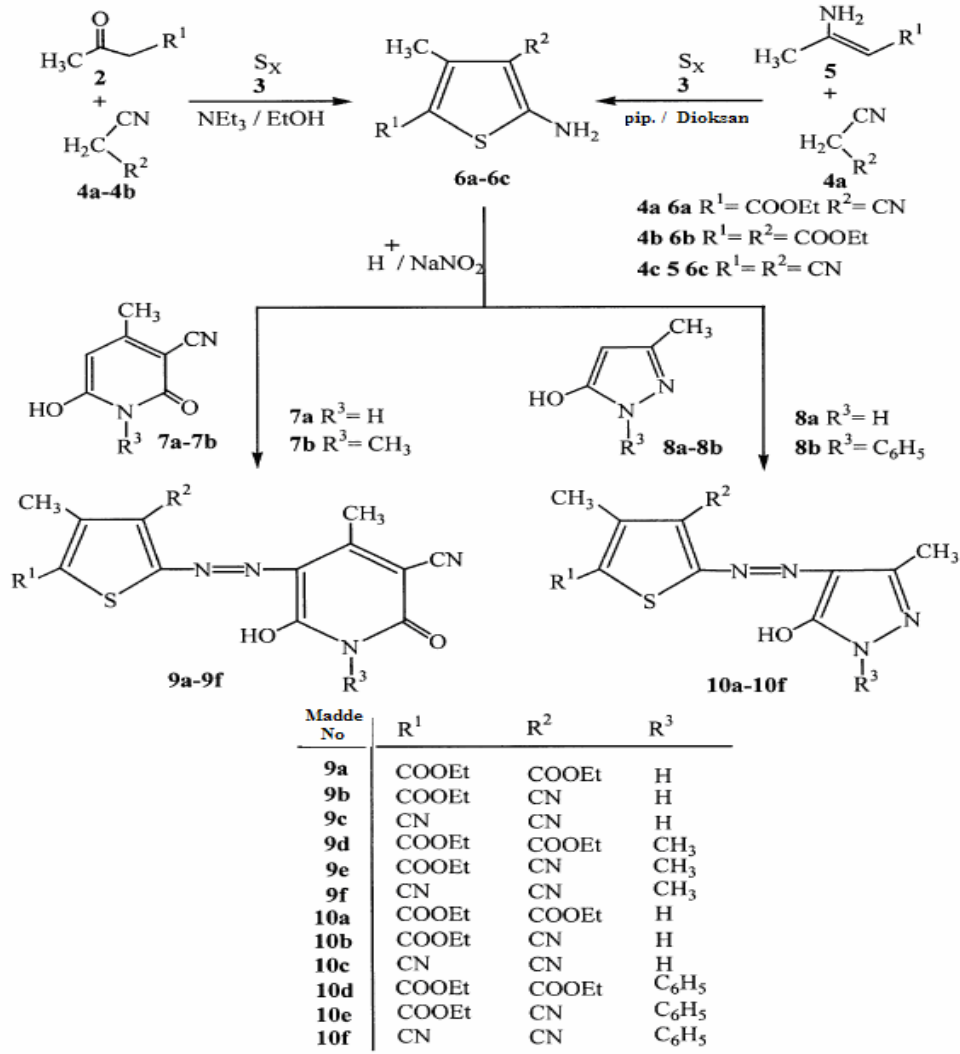
2.2.2.1. Pirazol Türevi Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Son yıllarda pirazol kimyasına olan ve giderek de artan ilgi, yeni sentetik yaklaşımın dizayn edilmesinden ve en yeni spektroskopik tekniklerin teoriksel hesaplamaları ve uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Çoğu pirazol türevlerinin farmakolojide, tarımsal kimyada ve boyarmadde kimyası gibi pek çok farklı alanlarda kullanılması bu bileşiklerin eldesinde yeni sentetik prosedürlerin geliştirilmesine sebep olmuştur. β -enaminonitriller ve β -ketoesterlerin hidrazin ile kondenzasyonu, sırasıyla amino pirazoller ve pirazonların sentezinde en yaygın şekilde kullanılan metottur (Karcı ve Ertan, 2002; Ho, 2005). Pirazollerin amino türevleri, çoğunlukla kondense edilen heterosiklik sistemlerin sentezi için gerekli diğer fonksiyonel türevlerin eldesinde kullanılan önemli bileşiklerdir (Abdel El Latif ve diğ., 1999; Karcı ve Demirçalı, 2007).

Ayrıca pirazoller, antihiperglisemik, ağrıkesici, anti-inflamatuar, ateş düşürücü, anti-bakteriyel, hipoglisemik ve sakinleştirici aktiviteler gibi geniş çaplı ilginç özellikleri olan birçok türeve sahip önemli bileşiklerdir. Son zamanlarda bazı pirazollerin non-nükleosit HIV-1 reverse transkriptaz inhibitör aktivitesine sahip olduğunu belirten çalışmalar da yapılmıştır (Singh ve Kumar, 1990; Dias ve diğ., 1994; Lyga ve diğ., 1994; Kucukguzel ve diğ., 2000). Bazı azopirazol türevleri, boyarmaddelerde, biyolojik ve farmakolojik çalışmalar ve komplekslerde de ayrıca uygulama alanlarına sahiptir (Genin ve diğ., 2000; Kandil ve diğ., 2001; Khalil ve diğ., 2005).

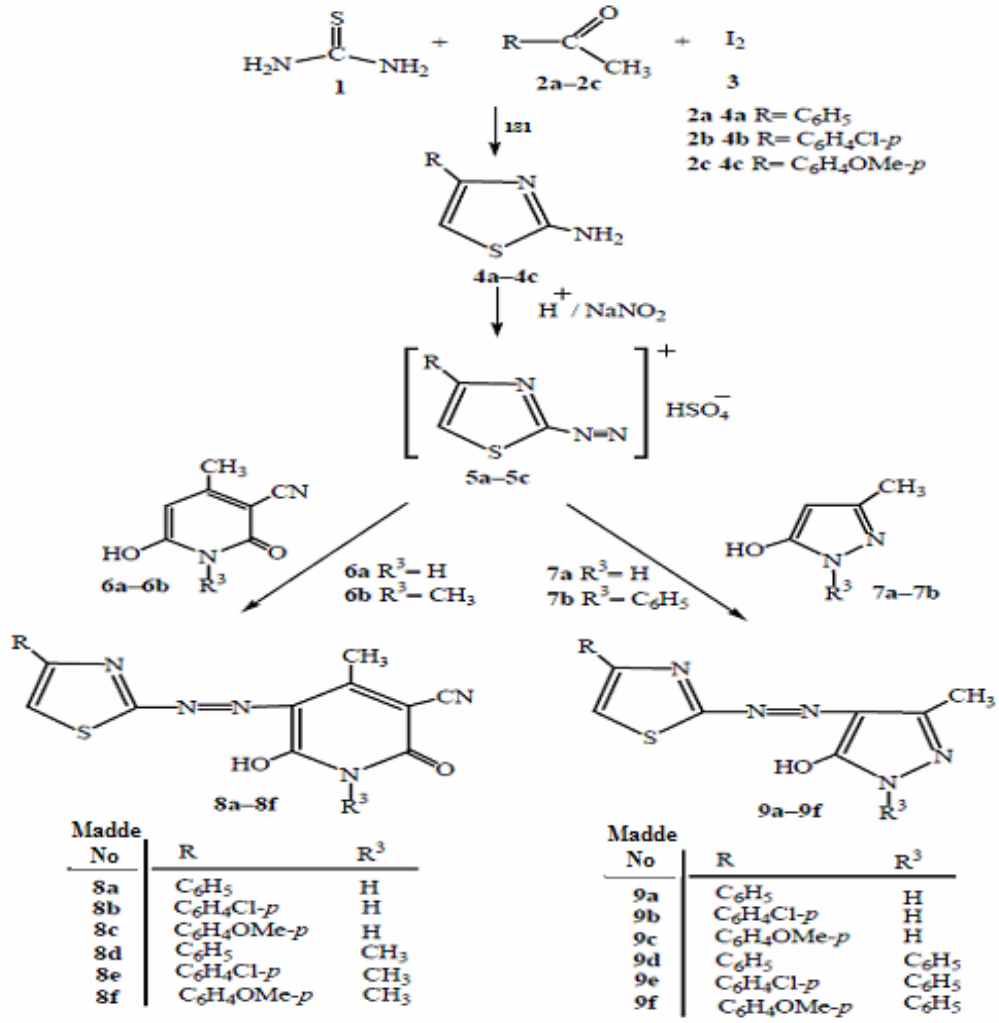
Heterosiklik yapıya sahip bileşiklerin dispers azo boyarmaddelerin sentezinde kullanımı iyi bir şekilde saptanmış ve oluşan boyarmaddeler, anilin bazlı diazo bileşenlerden türevlenenlerden daha iyi derecede renk verme gücü ve daha parlak boyama özelliğine sahiptir. Üstelik ilgili benzoid bileşiklerine oranla belirgin bir batokromik etki sağlar. 3-metil-1H-pirazol-5-on içeren dispers azo boyarmaddeler literatürde kırmızı-viyole renklere sahip bileşenler olarak tanımlanmaktadır.

Yen ve Wang (2004), (Şekil 2.10) önce polisüstitüe 2-amino tiyofen bileşiklerini sentezleyip diazolanmış sonra bunları 2-piridon ve 5-pirazolon türevlerine kenetleyerek bir seri heterosiklik azo boyarmadde sentezlemiş ve absorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.10 : Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.

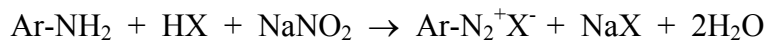
Yen ve Wang 2004 yılındaki bir başka çalışmalarında (Şekil 2.11) bu kez 2-amino tiyazol türevi bileşikleri sentezleyip diazolanmış ve yine 2-piridon ve 5-piraolona kenetleyerek yine bir seri heterosiklik azo boyarmadde sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu bileşiklerin absorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Yen ve Wang her iki çalışmada da sentezledikleri bileşiklerin kırmızı viyole renklere sahip olduklarını görmüşlerdir.



Şekil 2.11 : Tiyazol türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.

2.3. 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)

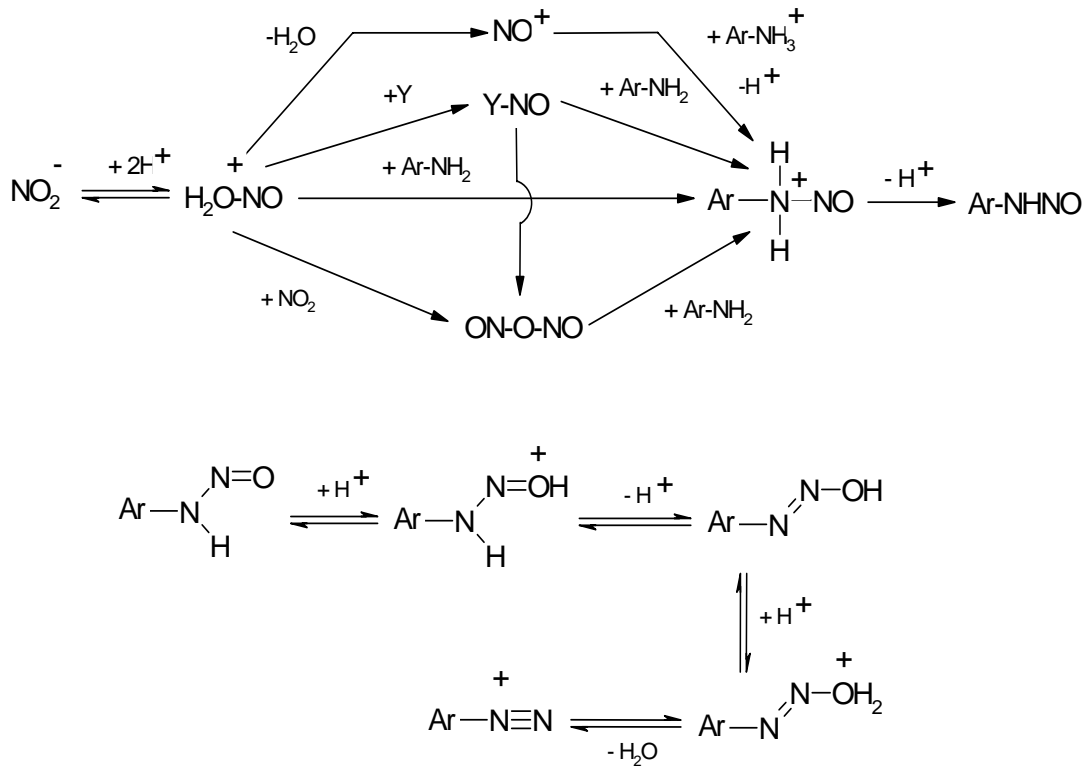
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges ve çalışma grubu (1958) tarafından aydınlatılmıştır.

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

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

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Nitrozolama basamakları ve türleri.

Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik H₂SO₄ 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.

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

2- ve 4-aminopiridin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitroz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir (Kalatzis ve Mastrokalos, 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

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

Goerdeler ve Haubric (1960) 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde NaNO₂ 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 ve diğ.,1980).

2-aminotiyazol' ün ¹³C- ve ¹⁵N-NMR spektrumları %90' lık H₂SO₄ içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth ve Podanyi, 1984).

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

2-Aminotiyazol' ün % 65-75 H₂SO₄ 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 ve diğ., 1989).

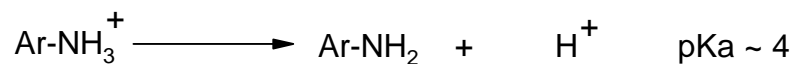
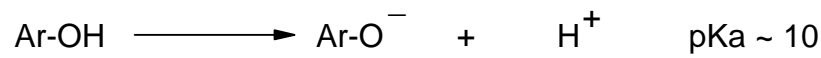
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker, 1935).

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

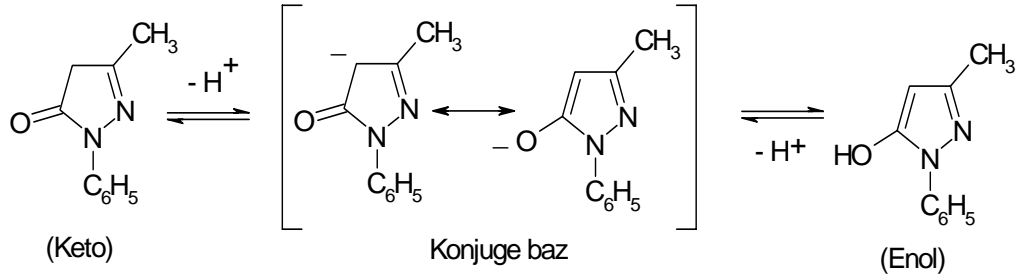
2.4. Kenetlenme Tepkimeleri

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

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



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 (Şekil 2.13). 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).

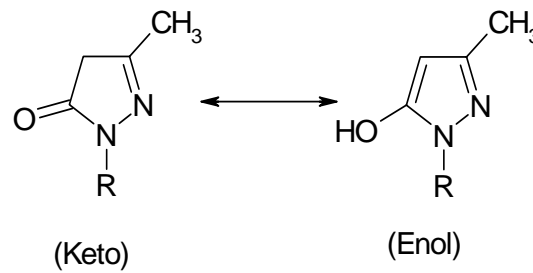


Şekil 2.13 : 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları.

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

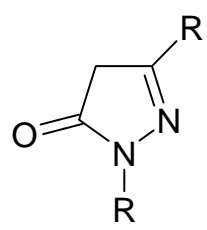
Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri pirazolon türevleridir. Son 20 yılda boyarmadde endüstrisinde kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevleri sıkça kullanılmıştır.

5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilirler (Şekil 2.14). Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır (Zollinger, 1991).



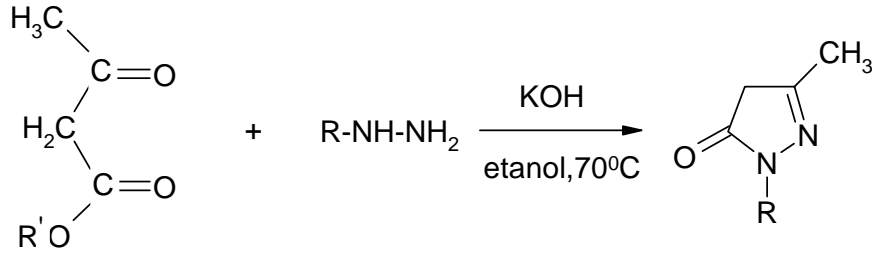
Şekil 2.14 : 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri.

1,3-Sübstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir (Şekil 2.15).



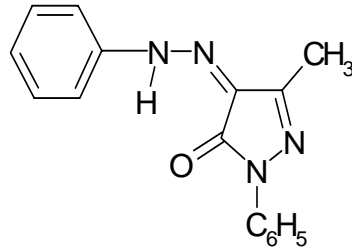
Şekil 2.15 : 1,3-disübstitüe-5-pirazolonun yapısı.

Yapısal değişikleri yapmak kolaydır. Asetoasetik asit esteri ucuz olduğu için R' grubu genellikle metil grubudur. R grubu N-sübstitüe hidrazinler kullanılarak kolayca değiştirilebilir. Pirazolonlar 4-konumundan kenetlenir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 : 3-metil-1-sübstitüe-5-pirazolon' un sentez reaksiyonu.

Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir (Şekil 2.17).

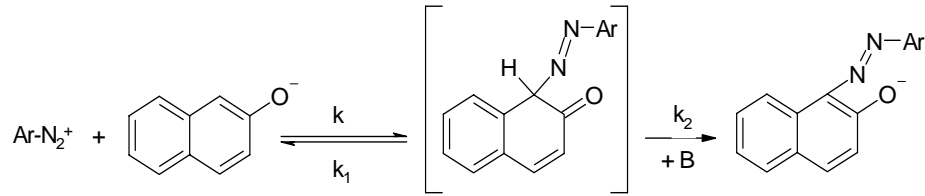


Şekil 2.17 : 4-fenilazo pirazolon' un yapısı.

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. Şekil 2.18’deki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir.



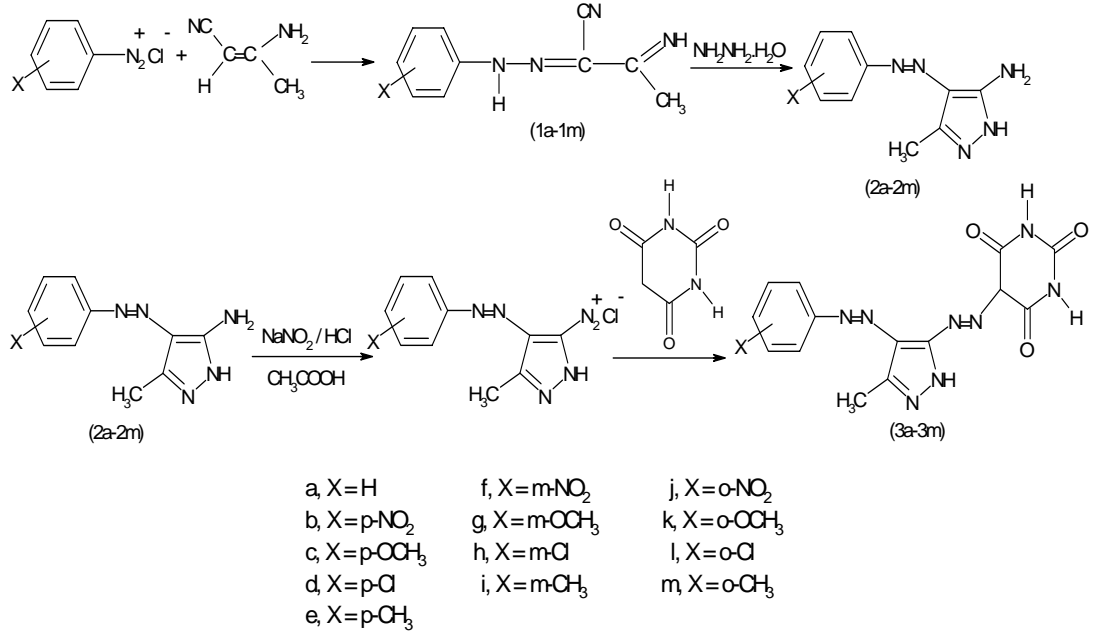
Şekil 2.18 : 2-naftol’ n diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.

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 n dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto ve diğ., 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann ve diğ., 1986).

2.5. Disazo Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

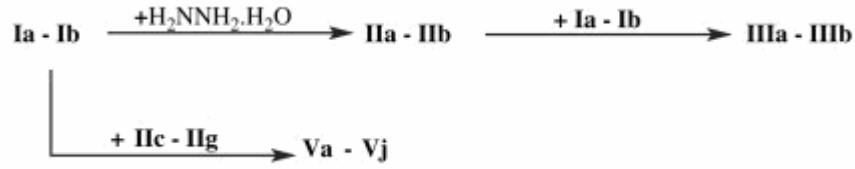
Son yıllarda heterosiklik monoazo boyarmaddelerin sentezinin oldukça fazla olması ve heterosiklik amino bileşiklerinin bu grup üzerinden yeniden diazolanabilmesi, bu monoazo boyarmaddelerinin çeşitli aktif kenetlenme bileşenleri ile yeniden reaksiyona sokularak heterosiklik disazo boyarmaddelerinin sentezine olanak sağlamıştır. Özellikle son birkaç yılda literatürde heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezi, spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, kompleks reaksiyonları ve biyolojik ve farmakolojik çalışmalarının olduğu yayınlara sıkça rastlanmaktadır.

Bir alışmada Karcı ve çalışma grubu (2008), anilin türevlerini diazolayıp 3-aminokrotononitril ile reaksiyona sokmuş ve oluşan ürünü hidrazinmonohidrat ile etkileştirerek 5-amino pirazol türevleri elde etmişlerdir. Daha sonra bu pirazol türevlerini tekrar diazolayıp barbitürik asit ile etkileştirerek bir seri pirazol türevi heterosiklik disazo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.19).

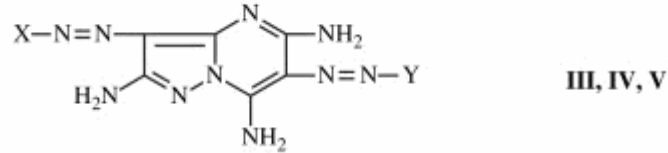


Şekil 2.19 : Pirazolon türevi disazo boyarmaddelerin sentez şeması.

Şekil 2.20' deki bir başka çalışmada karbosiklik ve heterosiklik aminler diazolanıp malononitril ile reaksiyona sokulmuş ve aril ve hetaril azomalononitril bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler sonrasında hidrazin ile etkileştirilerek 3,5-diamino pirazoller oluşturulmuştur. Daha sonrasında aril ve hetarilazo malononitriller sentezlenen pirazol türevleri ile reaksiyona sokularak bir seri aril ve hetaril disazo boyarmadde sentezlenmiştir (Tsai ve Wang, 2007).



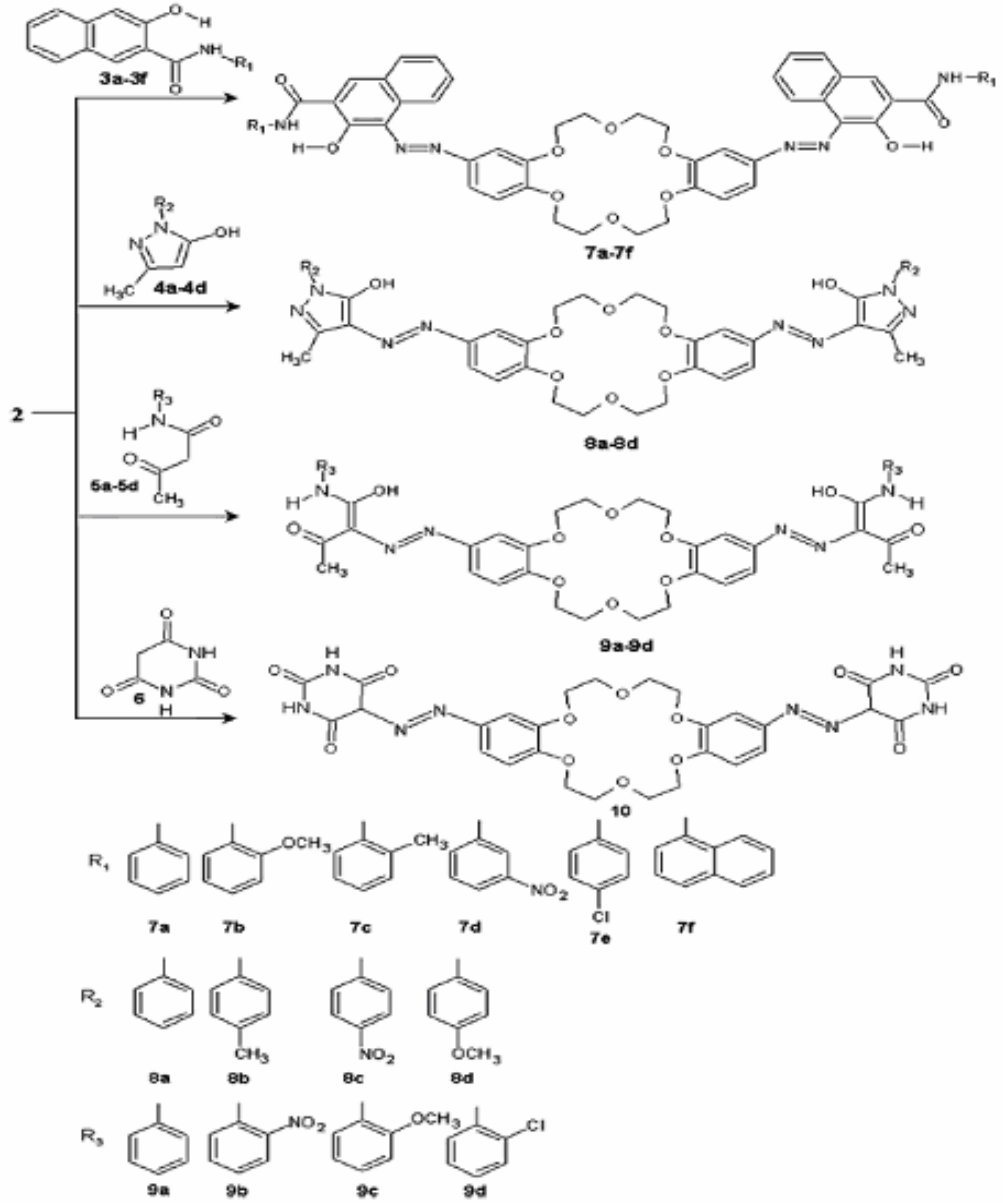
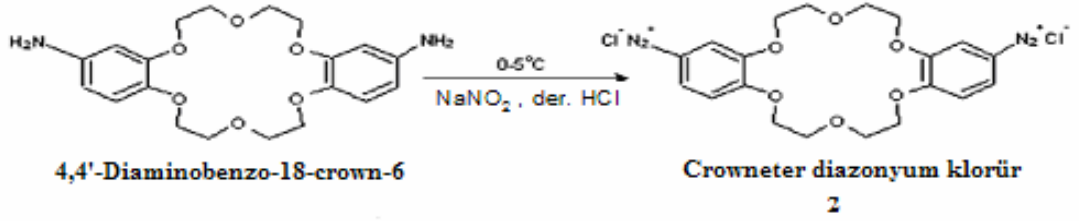
$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix} \quad \text{I}$		$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{H} \quad \text{II}$	
Bileşik	Ar	Bileşik	Ar
I a	Tiazolil	II a	Tiazolil
I b	Benzotiazolil	II b	Benzotiazolil
I c	C ₆ H ₅	II c	C ₆ H ₅
I d	C ₆ H ₄ Cl-2	II d	C ₆ H ₄ Cl-2
I e	C ₆ H ₄ NO ₂ -2	II e	C ₆ H ₄ NO ₂ -2
I f	C ₆ H ₄ Cl-4	II f	C ₆ H ₄ Cl-4
I g	C ₆ H ₄ NO ₂ -4	II g	C ₆ H ₄ NO ₂ -4



Bileşik	X	Y	Bileşik	X	Y
III a	Tiazolil	Tiazolil	V a	C ₆ H ₅	Tiazolil
III b	Benzotiazolil	Benzotiazolil	V b	C ₆ H ₅ Cl-2	Tiazolil
IV a	Tiazolil	C ₆ H ₅	V c	C ₆ H ₅ NO ₂ -2	Tiazolil
IV b	Tiazolil	C ₆ H ₅ Cl-2	V d	C ₆ H ₅ Cl-4	Tiazolil
IV c	Tiazolil	C ₆ H ₅ NO ₂ -2	V e	C ₆ H ₅ NO ₂ -4	Tiazolil
IV d	Tiazolil	C ₆ H ₅ Cl-4	V f	C ₆ H ₅	Benzotiazolil
IV e	Tiazolil	C ₆ H ₅ NO ₂ -4	V g	C ₆ H ₅ Cl-2	Benzotiazolil
			V h	C ₆ H ₅ NO ₂ -2	Benzotiazolil
			V i	C ₆ H ₅ Cl-4	Benzotiazolil
			V j	C ₆ H ₅ NO ₂ -4	Benzotiazolil

Şekil 2.20 : Aril ve hetaril disazo boyarmaddelerin sentez şeması.

Yapılan bir başka çalışmada (Şekil 2.21) ise 4,4'-diaminobenzo-18-crown-6' nın diazonyum tuzu hazırlanıp sırasıyla naftol, pirazolon, asetoasetanilid ve barbitürikasit türevleri ile reaksiyona sokularak bir seri heterosiklik disazo boyarmadde sentezlenmiştir (Harikrishnan ve Menon, 2008).



öm

Şekil 2.21 : Taç eter merkezli disazo boyarmaddelerin sentez şeması.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, *p*-nitroanilin, *p*-kloranilin, *p*-toluidin, *p*-anisidin, 3-aminokrotononitril, hidrazin monohidrat, fenilhidrazin ve etil benzoil asetat ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa Acros firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, *N,N*-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit MERCK firmasından temin edildi. Etanol TEKEL'den sağlanmış olup laboratuvarında saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

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

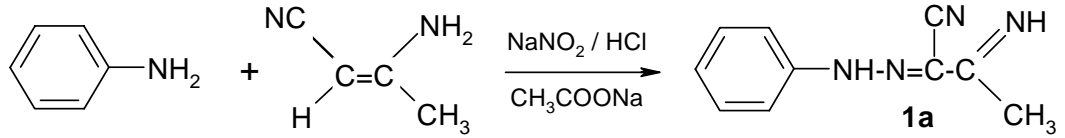
3.2. 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1e) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen **1a-1e** bileşikleri, Elnagdi (1976), nin rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

3.2.1. 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril 15 ml

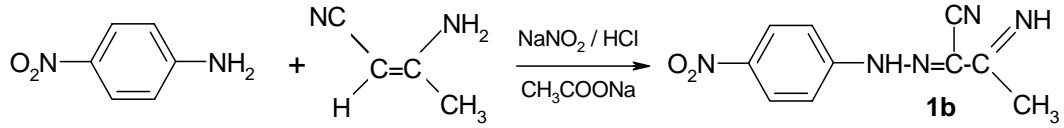
etanolda çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH₃COONa katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3 - amino krotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.1). **Verim:** %78 (1,45 g); **e.n:**166–167 °C.



Şekil 3.1 : **1a** bileşiğinin sentez şeması.

3.2.2. 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiğinin sentezi

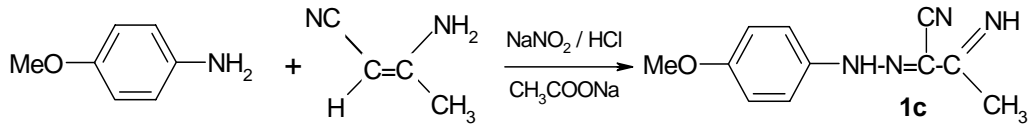
2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.2). **Verim:** %79 (2,18 g); **en:** 260–261 °C.



Şekil 3.2 : **1b** bileşiğinin sentez şeması.

3.2.3. 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiğinin sentezi

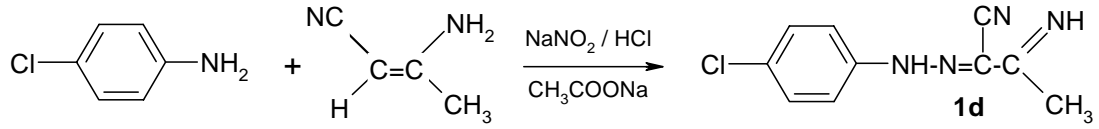
2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı (Şekil 3.3). **Verim:** % 69 (1,69 g); **en:**123–124 °C.



Şekil 3.3 : **1c** bileşiğinin sentez şeması.

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

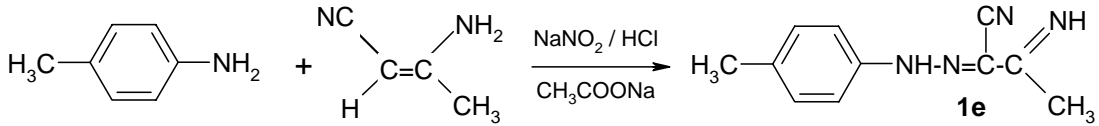
2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.4). **Verim:** %75 (1,91 g); **en:** 217–218 °C.



Şekil 3.4 : **1d** bileşiğinin sentez şeması.

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

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.5). **Verim:** %71 (1,52 g); **en:** 170–171 °C.

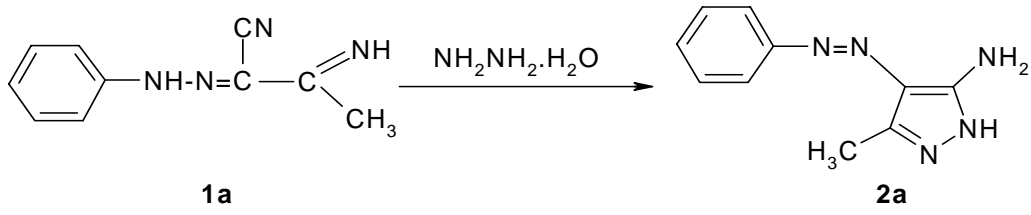


Şekil 3.5 : **1e** bileşiğinin sentez şeması.

3.3. 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (**2a-2e**) Bileşiklerinin Sentezi

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

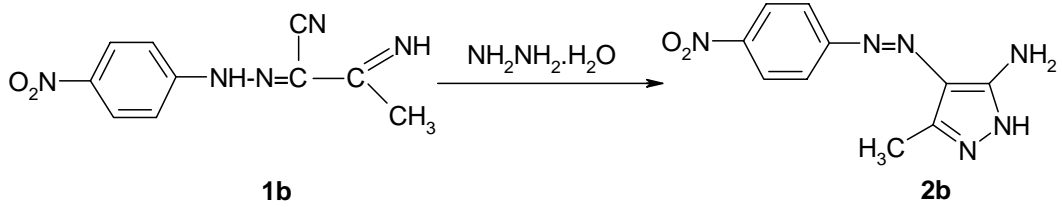
1 gram (5,38 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,54 gram (10,75 mmol) hidrazin monohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.6). **Verim:** % 76 (0,76 g); **en:** 165–166 °C.



Şekil 3.6 : **2a** bileşiğinin sentez şeması.

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

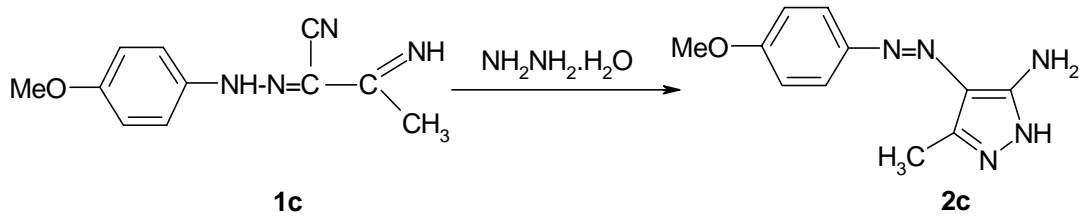
1 gram (4,33 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.7). **Verim:** %81 (0,81 g); **en:** 226–227 °C.



Şekil 3.7 : **2b** bileşiğinin sentez şeması.

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

1 gram (4,63 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.8). **Verim:** %71 (0,71 g); **en:** 187–188 °C.

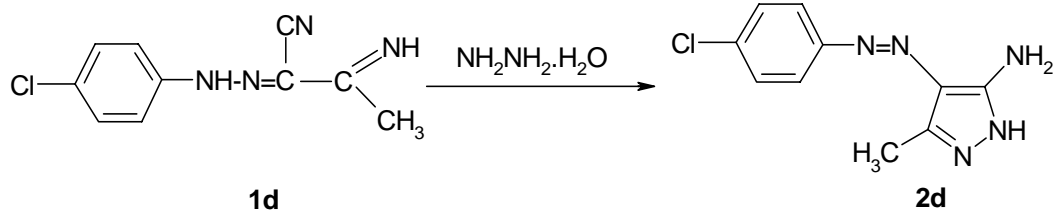


Şekil 3.8 : **2c** bileşiğinin sentez şeması.

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

1 gram (4,53 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-

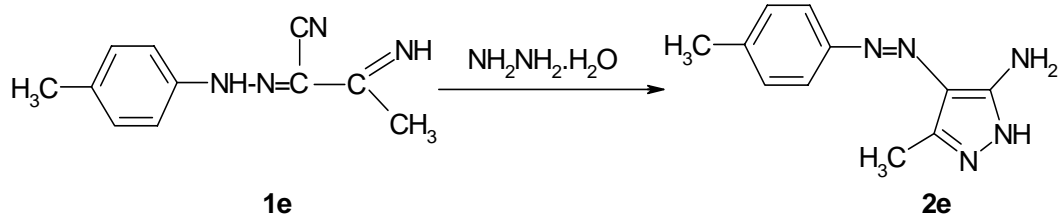
metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.9). **Verim:** %79 (0,79 g); **en:** 181–182 °C.



Şekil 3.9 : **2d** bileşiğinin sentez şeması.

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

1 gram (5,00 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.10). **Verim:** %74 (0,74 g); **en:** 170–171 °C.

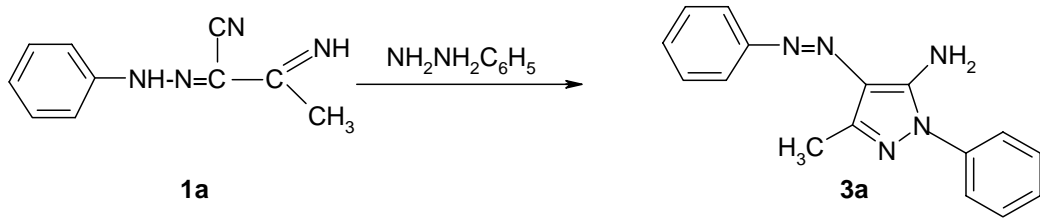


Şekil 3.10 : **2e** bileşiğinin sentez şeması.

3.4. 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1-Fenil-Pirazol (**3a-3e**) Bileşiklerinin Sentezi

3.4.1. 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil-pirazol (**3a**) bileşiğinin sentezi

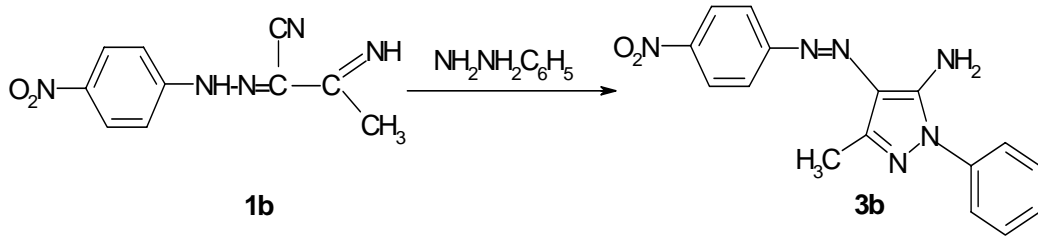
1 gram (5,38 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,16 gram (10,75 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.11). **Verim:** % 72 (0,72 g); **en:** 116–117 °C.



Şekil 3.11 : **3a** bileşiğinin sentez şeması.

3.4.2. 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (**3b**) bileşiğinin sentezi

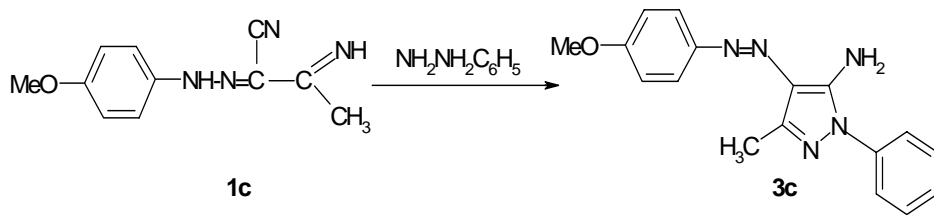
1 gram (4,33 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1-fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.12). **Verim:** %78 (0,78 g); **en:** 211–212 °C.



Şekil 3.12 : **3b** bileşiğinin sentez şeması.

3.4.3. 5-amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (**3c**) bileşiğinin sentezi

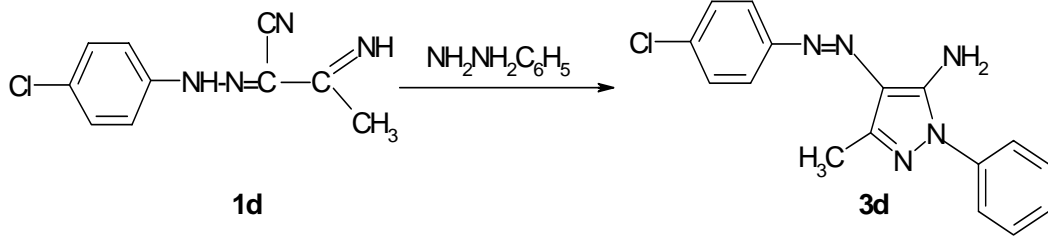
1 gram (4,63 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1-fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.13). **Verim:** %69 (0,69 g); **en:** 132–133 °C.



Şekil 3.13 : **3c** bileşiğinin sentez şeması.

3.4.4. 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3d) bileşığının sentezi

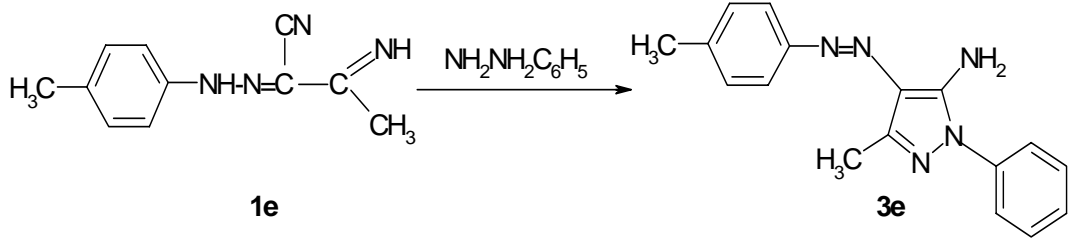
1 gram (4,53 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1-fenil-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.14). **Verim:** %75 (0,75 g); **en:** 157-158 °C.



Şekil 3.14 : **3d** bileşığının sentez şeması.

3.4.5. 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-fenil-pirazol (3e) bileşığının sentezi

1 gram (5,00 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1-fenil-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.15). **Verim:** %70 (0,70 g); **en:** 128–129 °C.



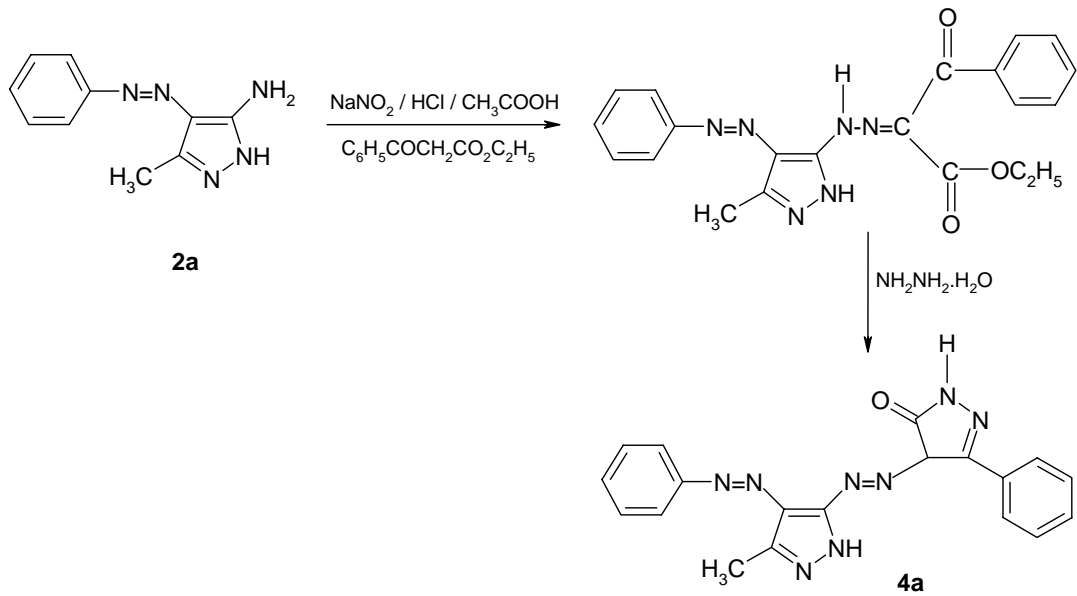
Şekil 3.15 : **3e** bileşığının sentez şeması.

3.5. 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-Fenil-1H-Pirazol-5-on (4a-4e) Bileşiklerinin Sentezi

3.5.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşığının sentezi

1 gram (4,98 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H pirazol (**2a**) bileşığı üzerine 10 ml asetik asit ve 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,51 gram (7,46 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla

damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,96 gram (4,98 mmol) etilbenzoilasetat 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 suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,50 gram (9,95 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.16). **Verim:** %71 (1,31 g); **en:** 328–329 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3187-3127 cm^{-1} ; (Ar-H): 3062-3021 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2856 cm^{-1} ; (C=O): 1670 cm^{-1} ; (N=N): 1533-1495 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,45-8,13 (m, 10H, Ar-H); 2,63 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,19 (g, -NH); 13,20 (g, -NH); 14,48 (g, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₆N₈O (372 g/mol); hesaplanan C: %61,28 H: %4,33 N: %30,09; bulunan C: %61,37 H: %4,21 N: 29,94.

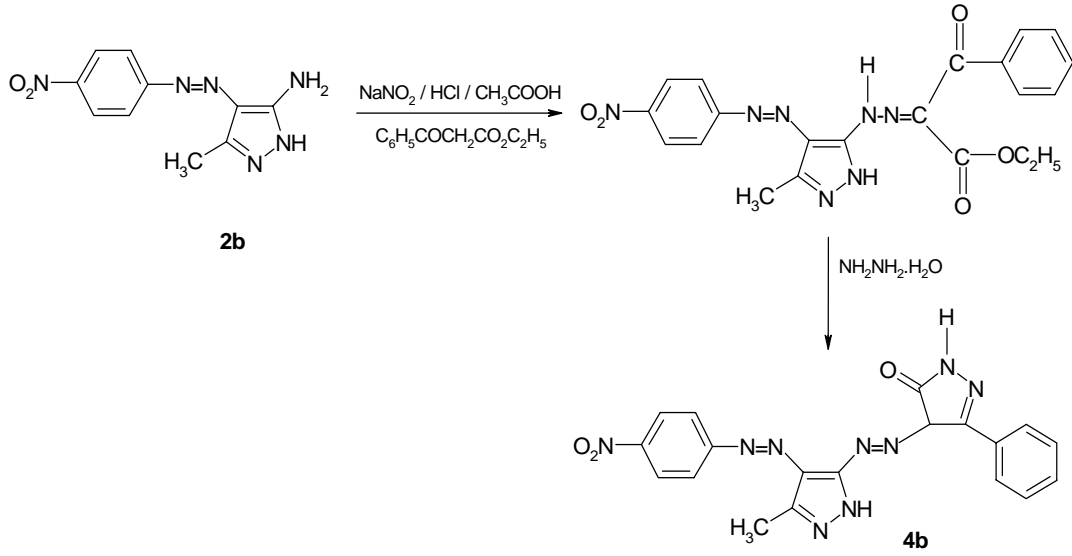


Şekil 3.16 : **4a** bileşiğinin sentez şeması.

3.5.2. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4b**) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,07 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-

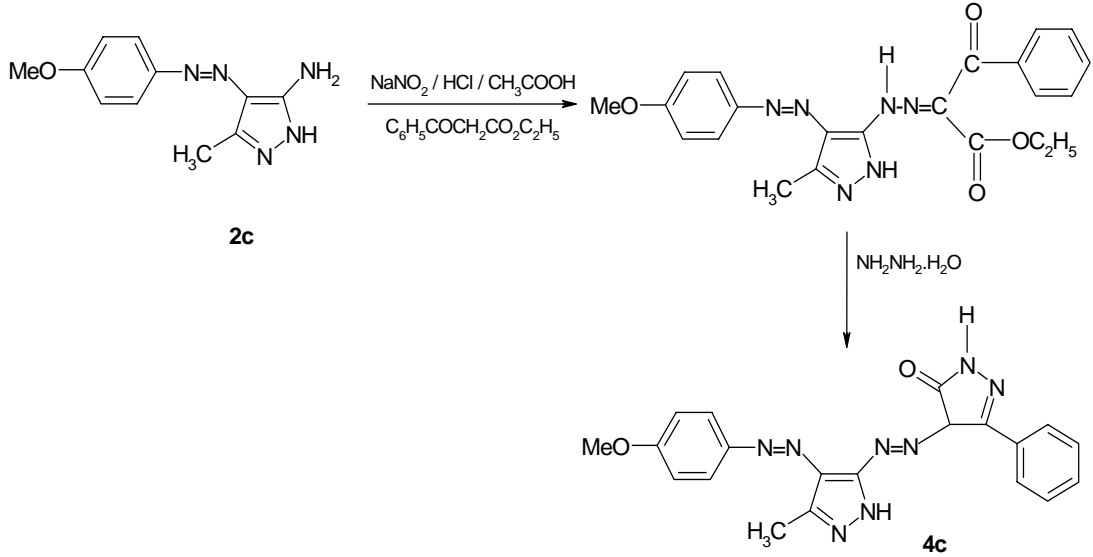
metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4b**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.17). **Verim:** %84 (1,42 g); **en:** 372–373 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH) : 3169–3127 cm^{-1} ; (Ar-H): 3062-3020 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2856 cm^{-1} ; (C=O): 1664 cm^{-1} ; (N=N): 1515-1495 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,44-8,42 (m, 9H, Ar-H); 2,65 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,25 (g, -NH); 13,41-13,70 (g, -NH); 14,45 (g, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₅N₉O₃ (417 g/mol); hesaplanan C: %54,68 H: %3,62 N: %30,20; bulunan C: %54,52 H: %3,75 N: 30,41.



Şekil 3.17 : **4b** bileşiğinin sentez şeması.

3.5.3. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4c**) bileşiğinin sentezi

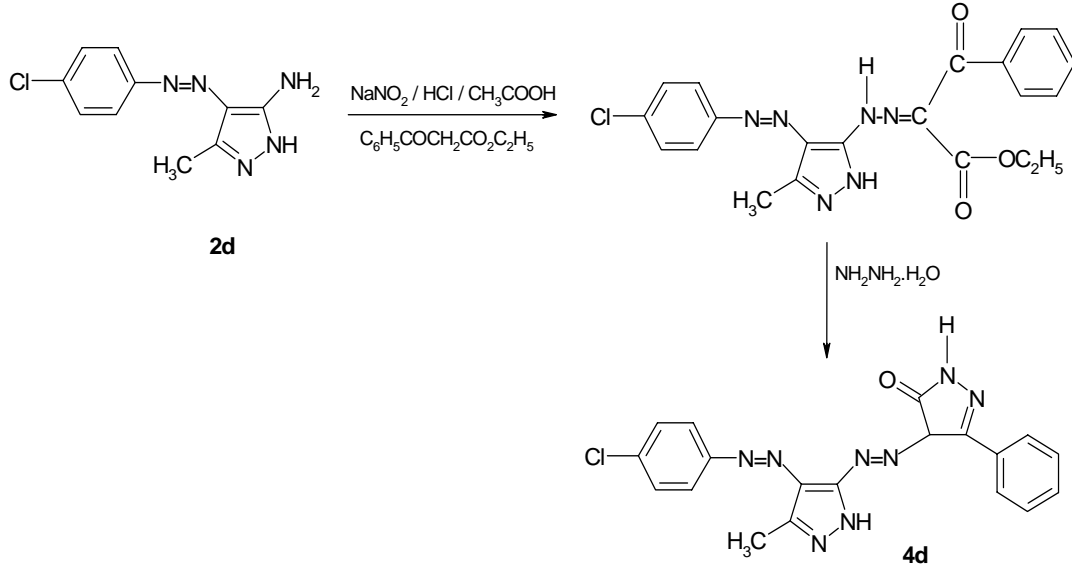
1 gram (4,33 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4c**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.18). **Verim:** %73 (1,27 g); **en:** 342–343 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3188–3132 cm^{-1} ; (Ar-H): 3069-2995 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2916-2862 cm^{-1} ; (C=O): 1669 cm^{-1} ; (N=N): 1522-1497 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,11-8,12 (m, 9H, Ar-H); 3,85 (s, 3H, p-OCH₃); 2,60 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,16 (g, -NH); 13,09 (g, -NH); 14,48 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O₂ (402 g/mol); hesaplanan C: %59,69 H: %4,51 N: %27,85; bulunan C: %59,71 H: %4,43 N: 27,60.



Şekil 3.18 : **4c** bileşiğinin sentez şeması.

3.5.4. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4d**) bileşiğinin sentezi

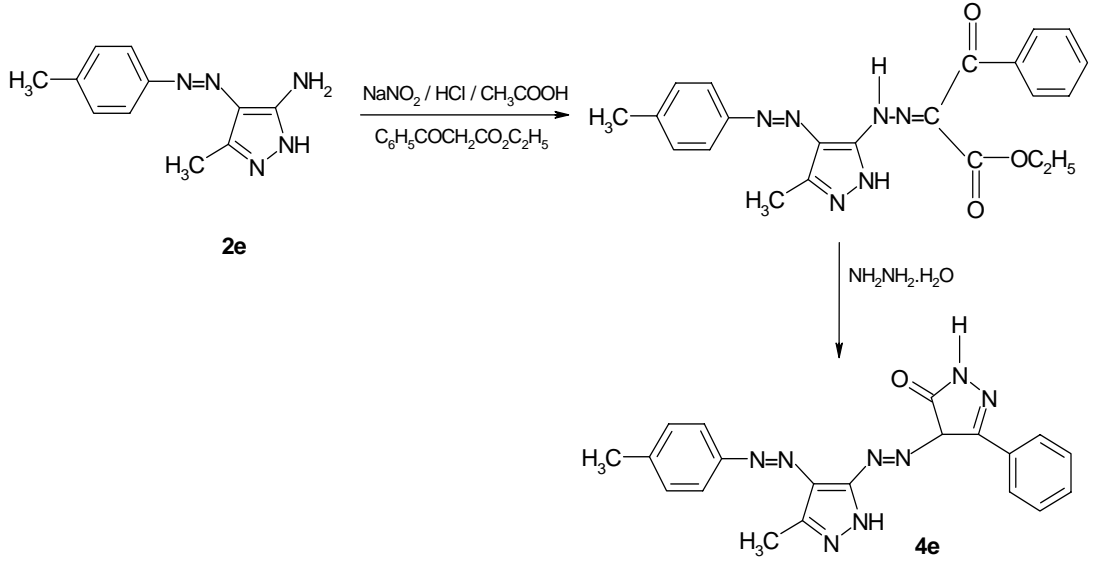
1 gram (4,25 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4d**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.19). **Verim:** %78 (1,35 g); **en:** 346–347 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3187–3130 cm^{-1} ; (Ar-H): 3067-2988 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2859 cm^{-1} ; (C=O): 1667 cm^{-1} ; (N=N): 1524-1497 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,45-8,12 (m, 9H, Ar-H); 2,62 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,21 (g, -NH); 13,23 (g, -NH); 14,46 (g, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₅N₈OCl (406,5 g/mol); hesaplanan C: %56,09 H: %3,72 N: %27,54; bulunan C: %58,18 H: %3,81 N: 27,39.



Şekil 3.19 : **4d** bileşiğinin sentez şeması.

3.5.5. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4e**) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,65 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**4e**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.20). **Verim:** %74 (1,33 g); **en:** 341–342 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3187–3133 cm^{-1} ; (Ar-H): 3066-2994 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2915-2856 cm^{-1} ; (C=O): 1670 cm^{-1} ; (N=N): 1522-1497 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,35-8,12 (m, 9H, Ar-H); 2,39 (s, 3H, p-CH₃); 2,61 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,17 (g, -NH); 13,14 (g, -NH); 14,46 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O (386 g/mol); hesaplanan C: %62,17 H: %4,70 N: %29,00; bulunan C: %61,89 H: %4,83 N: 29,23.



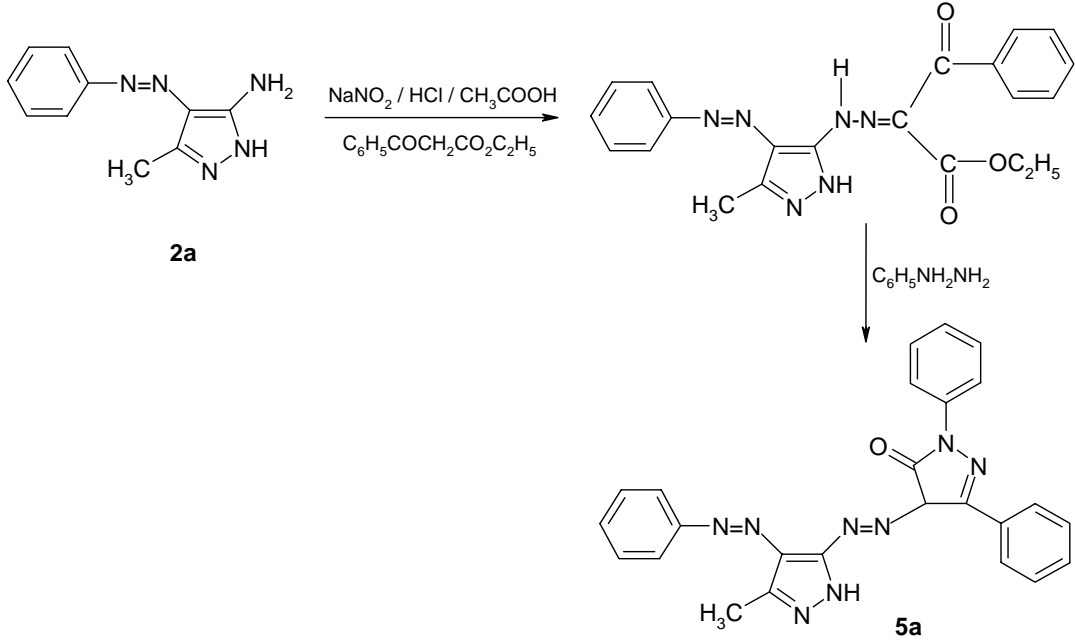
Şekil 3.20 : 4e bileşiğinin sentez şeması.

3.6. 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-Difenil – Pirazol -5-on (5a-5e) Bileşiklerinin Sentezi

3.6.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,98 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H pirazol (**2a**) bileşiği üzerine 10 ml asetik asit ve 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,51 gram (7,46 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,96 gram (4,98 mmol) etilbenzoilasetat 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 suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,07 gram (9,95 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**5a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.21). **Verim:** %68 (1,51 g); **en:** 319–320 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3185 cm⁻¹; (Ar-H): 3121-3067-2985 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2856 cm⁻¹; (C=O): 1672 cm⁻¹; (N=N): 1530-1491 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,48-8,17 (m, 15H,

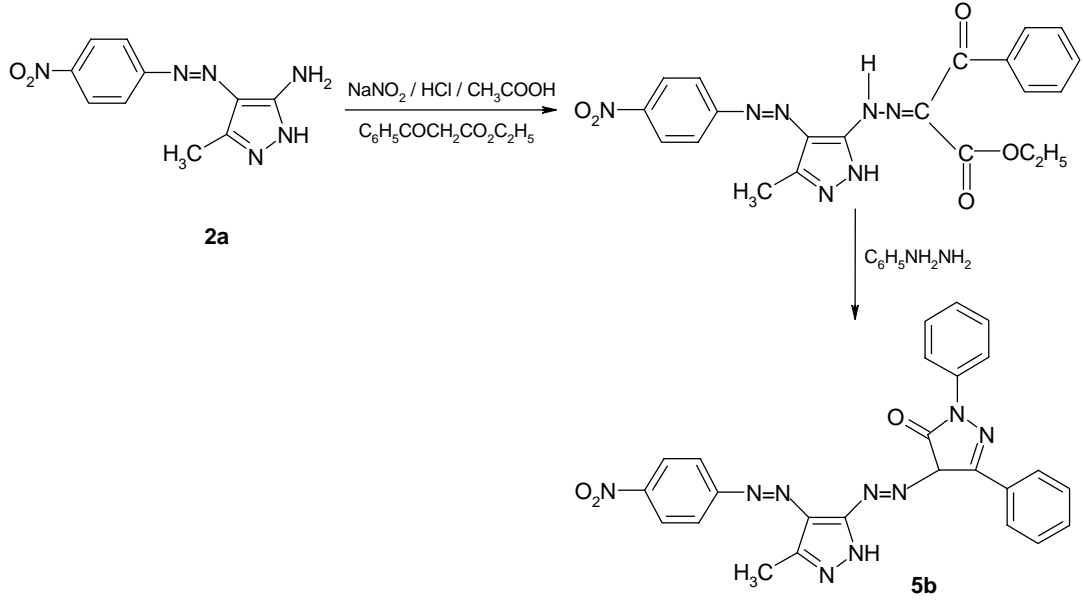
Ar-H); 2,73 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,26-13,27 (g, -NH); 14,55 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₅H₂₀N₈O (448 g/mol); hesaplanan C: %66,95 H: %4,49 N: %24,99; bulunan C: %67,11 H: %4,32 N: 24,78.



Şekil 3.21 : 5a bileşiğinin sentez şeması.

3.6.2. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5b) bileşiğinin sentezi

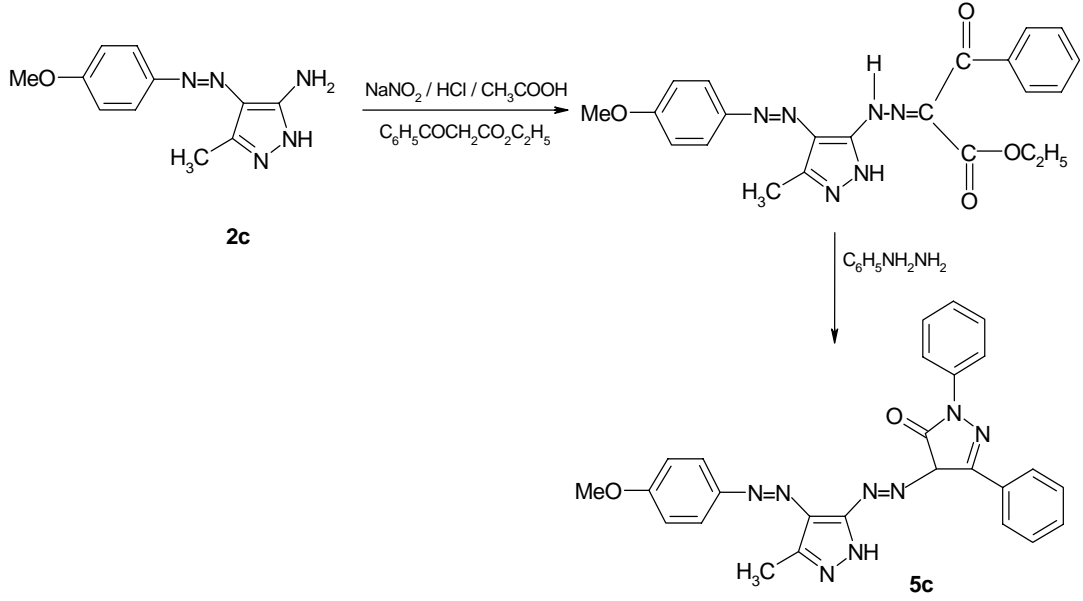
1 gram (4,07 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1H pirazol (2b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.22). **Verim:** %79 (1,58 g); **en:** 344-345 °C. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-NH) : 3181 cm⁻¹; (Ar-H): 3128-3062-2970 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2856 cm⁻¹; (C=O): 1667 cm⁻¹; (N=N): 1533-1516 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,26-8,25 (m, 14H, Ar-H); 2,74 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,31 (g, -NH); 14,54 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₅H₁₉N₉O₃ (493 g/mol); hesaplanan C: %60,85 H: %3,88 N: %25,55; bulunan C: %60,69 H: %3,71 N: 25,82.



Şekil 3.22 : **5b** bileşiğinin sentez şeması.

3.6.3. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil - pirazol-5-on (**5c**) bileşiğinin sentezi

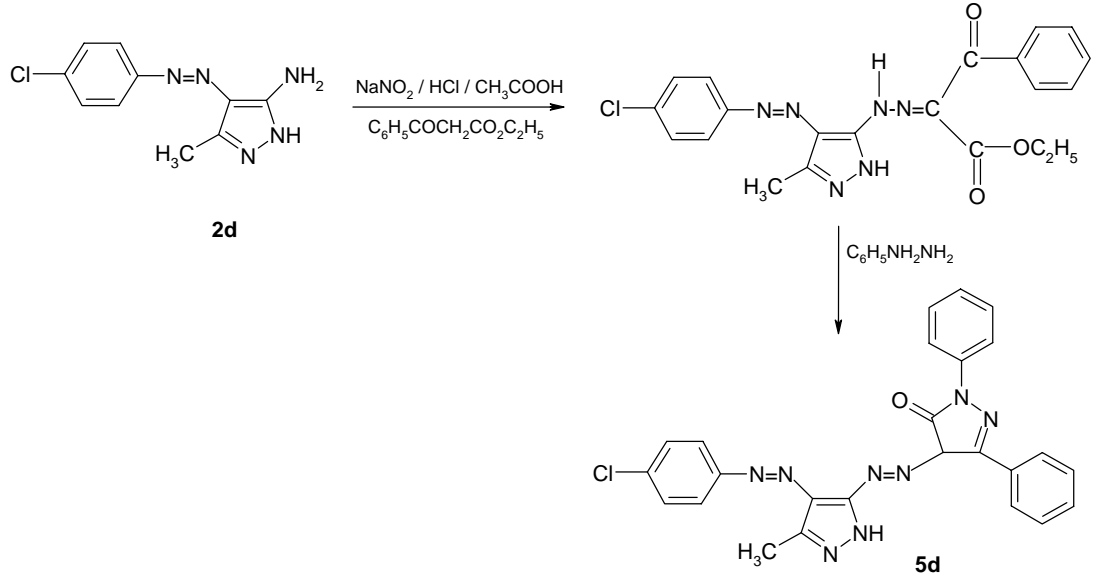
1 gram (4,07 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**5c**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.23). **Verim:** %71 (1,47 g); **en:** 327–328 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3187 cm^{-1} ; (Ar-H): 3121-3066-3001 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2910-2836 cm^{-1} ; (C=O): 1672 cm^{-1} ; (N=N): 1529-1491 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,01-8,15 (m, 14H, Ar-H); 3,86 (s, 3H, p-OCH₃); 2,69 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,33 (g, -NH); 14,54 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₆H₂₂N₈O₂ (478 g/mol); hesaplanan C: %65,26 H: %4,63 N: %23,42; bulunan C: %65,34 H: %4,51 N: 23,58.



Şekil 3.23 : 5c bileşiğinin sentez şeması.

3.6.4. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5d) bileşiğinin sentezi

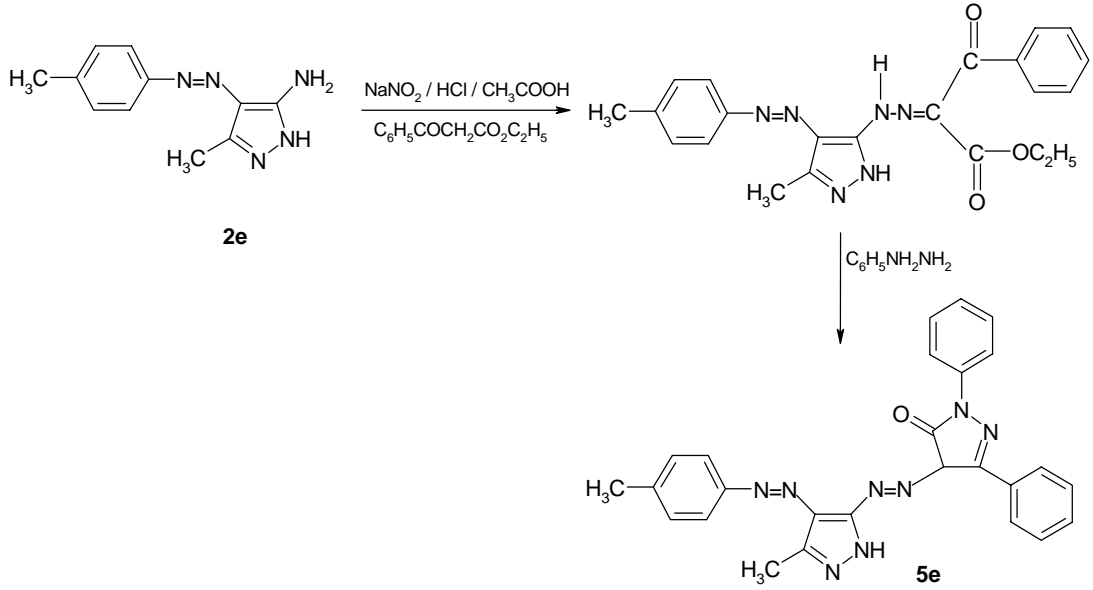
1 gram (4,07 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1H pirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.24). **Verim:** %76 (1,56 g); **en:** 337–338 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (-NH): 3186 cm^{-1} ; (Ar-H): 3121-3051-2970 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2856 cm^{-1} ; (C=O): 1669 cm^{-1} ; (N=N): 1533-1491 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,41-8,16 (m, 14H, Ar-H); 2,71 (s, 3H, pirazol CH_3); 12,27 (g, -NH); 14,53 (g, -OH). **Element Analizi:** $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{OCl}$ (482,5 g/mol); hesaplanan C: %62,18 H: %3,97 N: %23,20; bulunan C: %61,97 H: %4,08 N: 23,41.



Şekil 3.24 : **5d** bileşiğinin sentez şeması.

3.6.5. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**5e**) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,07 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1H pirazol (**2e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H pirazol-5'-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**5e**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.25). **Verim:** %70 (1,50 g); **en:** 328–329 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3186 cm^{-1} ; (Ar-H): 3121-3060-2988 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2913-2862 cm^{-1} ; (C=O): 1671 cm^{-1} ; (N=N): 1531-1491 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,38-8,08 (m, 14H, Ar-H); 2,41 (s, 3H, p-CH₃); 2,64 (s, 3H, pirazol CH₃); 12,25 (g, -NH); 14,54 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₆H₂₂N₈O (462 g/mol); hesaplanan C: %67,52 H: %4,79 N: %24,23; bulunan C: %67,43 H: %4,67 N: 24,33.



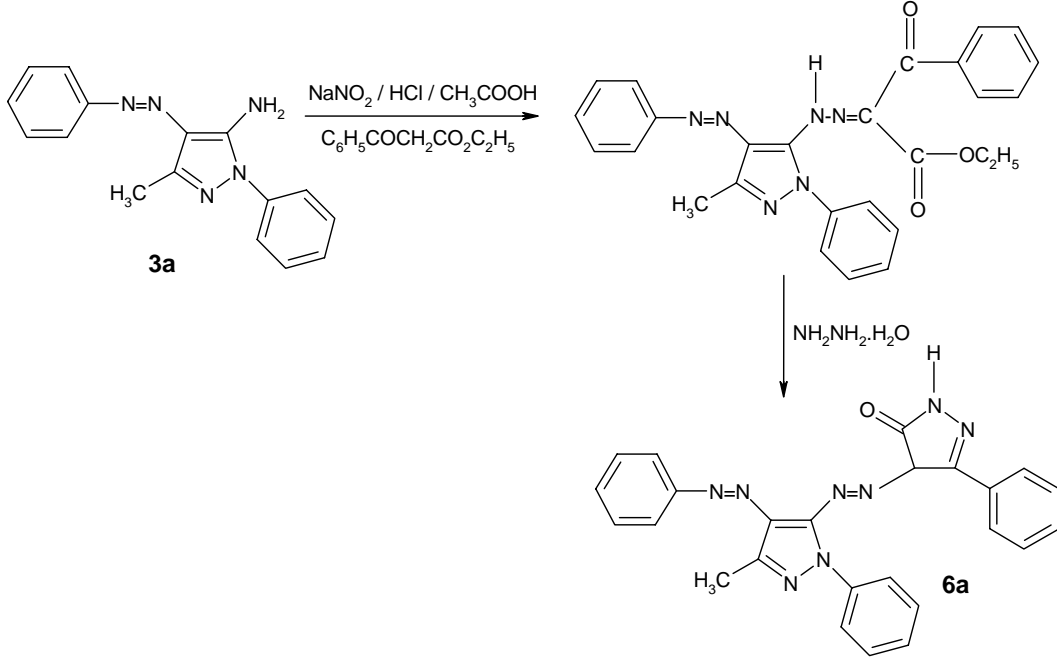
Şekil 3.25 : **5e** bileşiğinin sentez şeması.

3.7. 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-Fenil-1H-Pirazol-5-on (6a-6e) Bileşiklerinin Sentezi

3.7.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6a) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,61 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil pirazol (**3a**) bileşiği üzerine 10 ml asetik asit ve 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,37 gram (5,41 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,69 gram (3,61 mmol) etilbenzoilasetat 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 suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,36 gram (7,22 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.26). **Verim:** %75 (1,21 g); **en:** 217–218 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3200 cm⁻¹; (Ar-H): 3139-3055-3021 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2856 cm⁻¹; (C=O): 1664 cm⁻¹; (N=N): 1534-1507 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ =

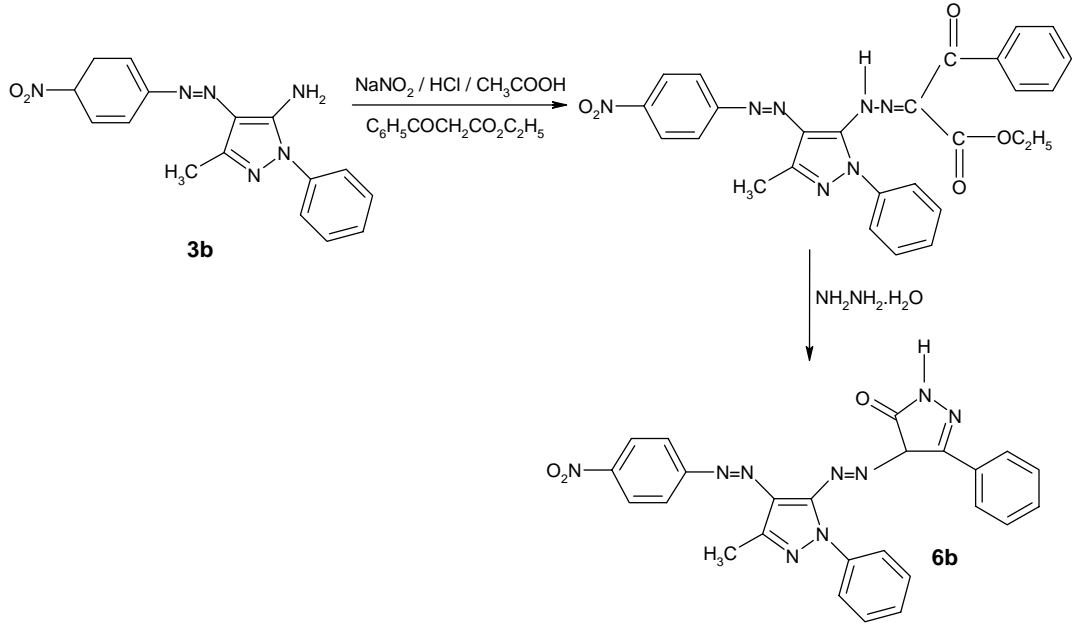
7,31-8,25 (m, 15H, Ar-H); 2,65 (s, 3H, pirazol CH₃); 13,29 (g, -NH); 14,49 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₅H₂₀N₈O (448 g/mol); hesaplanan C: %66,95 H: %4,49 N: %24,99; bulunan C: %67,08 H: %4,29 N: 24,82.



Şekil 3.26 : 6a bileşiğinin sentez şeması.

3.7.2. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6b) bileşiğinin sentezi

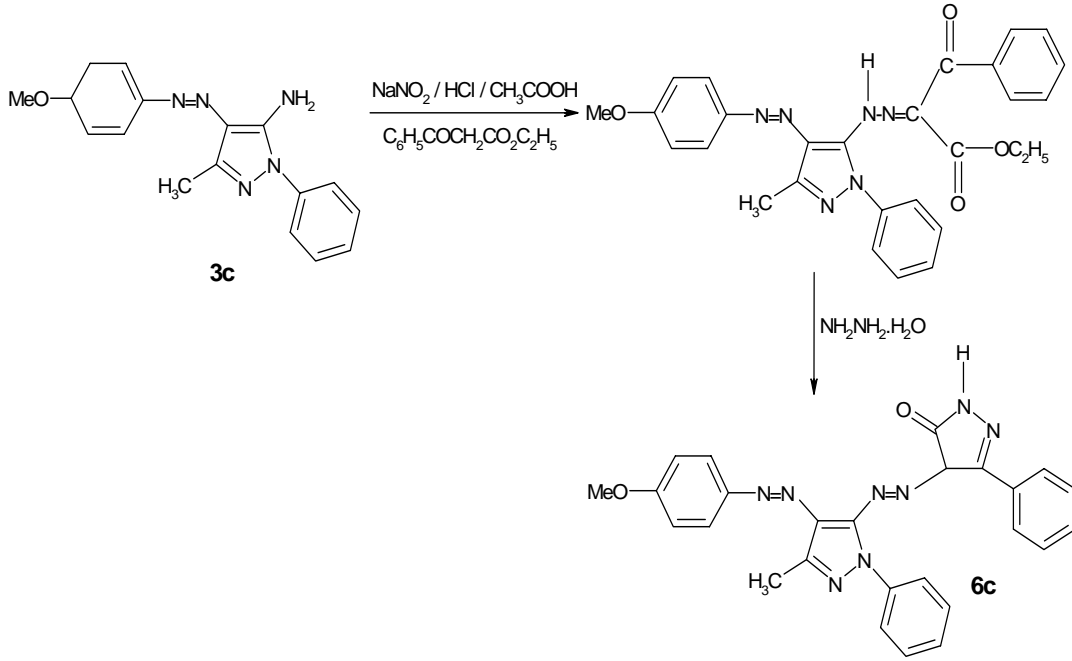
1 gram (3,11 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (3b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.27). **Verim:** %78 (1,19 g); **en:** 319–320 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH) : 3193 cm⁻¹; (Ar-H): 3169-3113-3066 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2850 cm⁻¹; (C=O): 1665 cm⁻¹; (N=N): 1533-1513 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,31-8,50 (m, 14H, Ar-H); 13,50 (g, -NH); 14,52 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₅H₁₉N₉O₃ (493 g/mol); hesaplanan C: %60,85 H: %3,88 N: %25,55; bulunan C: %60,65 H: %3,68 N: 25,89.



Şekil 3.27 : **6b** bileşiğinin sentez şeması.

3.7.3. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6c**) bileşiğinin sentezi

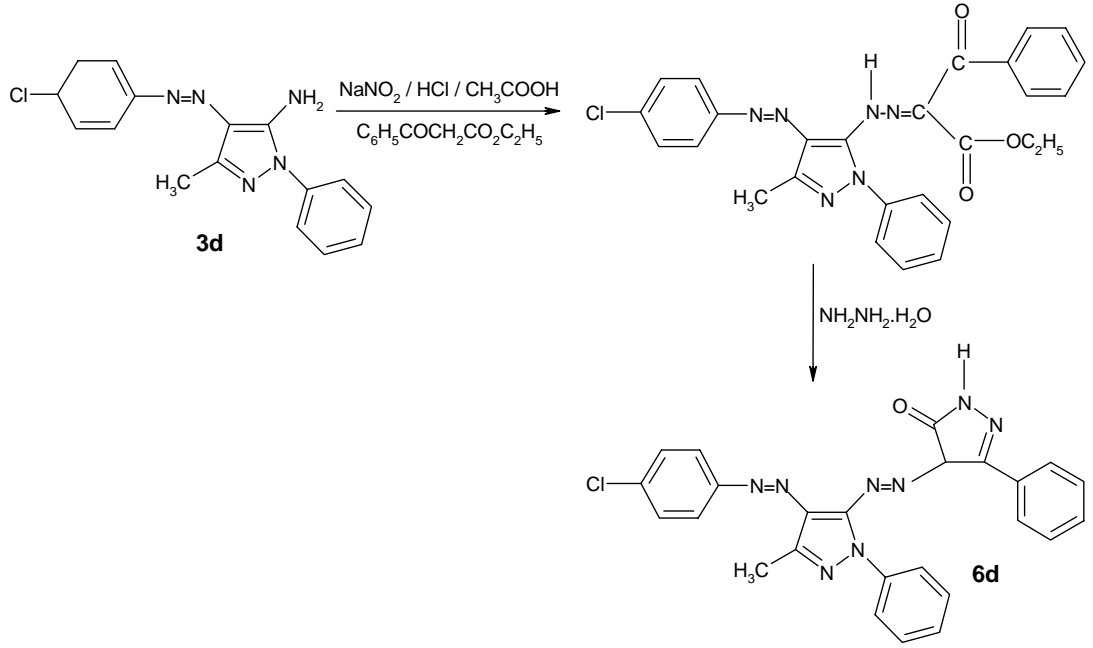
1 gram (3,26 mmol) 5-amino-4-(4-nitrofenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (**3c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6c**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.28). **Verim:** %69 (1,07 g); **en:** 311–312 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (-NH): 3200 cm^{-1} ; (Ar-H): 3175-3140-3071 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2925-2838 cm^{-1} ; (C=O): 1667 cm^{-1} ; (N=N): 1533-1507 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,17-8,24 (m, 14H, Ar-H); 3,87 (s, 3H, p-OCH₃); 2,54 (s, 3H, pirazol CH₃); 13,25 (g, -NH); 14,51 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₆H₂₂N₈O₂ (478 g/mol); hesaplanan C: %65,26 H: %4,63 N: %23,42; bulunan C: %65,39 H: %4,47 N: 23,52.



Şekil 3.28 : **6c** bileşiğinin sentez şeması.

3.7.4. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6d**) bileşiğinin sentezi

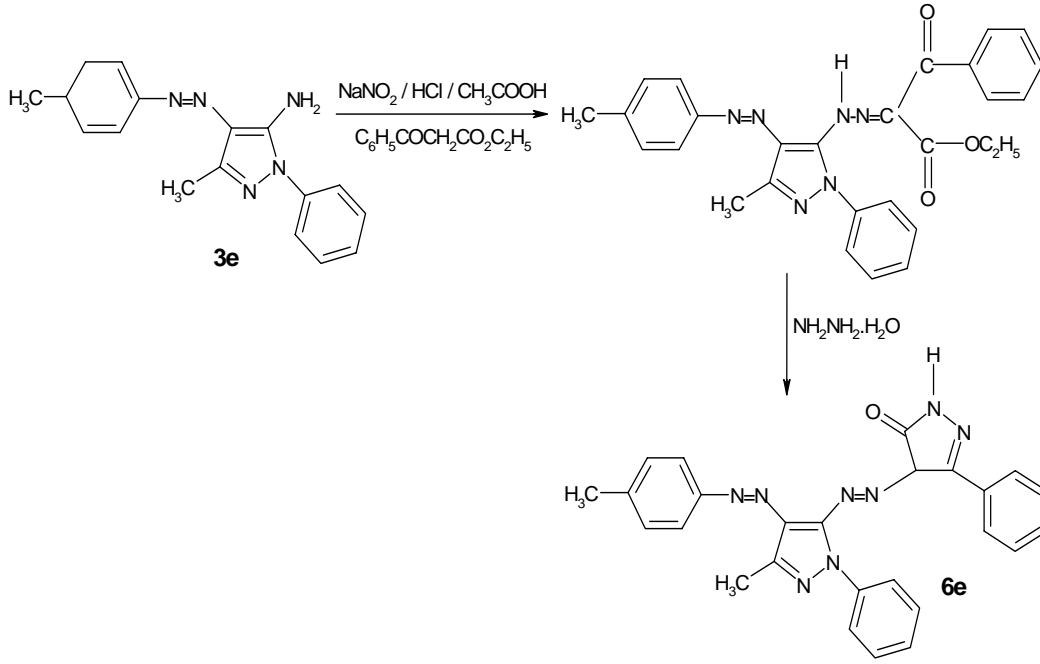
1 gram (3,21 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (**3d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5'-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6d**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.29). **Verim:** %74 (1,15 g); **en:** 323–324 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3193 cm^{-1} ; (Ar-H): 3169-3134-3063 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2862 cm^{-1} ; (C=O): 1667 cm^{-1} ; (N=N): 1533-1510 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,33-8,25 (m, 14H, Ar-H); 2,64 (s, 3H, pirazol CH₃); 13,34 (g, -NH); 14,50 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₅H₁₉N₈OCl (482,5 g/mol); hesaplanan C: %62,18 H: %3,97 N: %23,20; bulunan C: %62,01 H: %4,05 N: 23,36.



Şekil 3.29 : **6d** bileşiğinin sentez şeması.

3.7.5. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6e**) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,44 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (**3e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (**6e**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.30). **Verim:** %70 (1,11 g); **en:** 321-322 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (-NH) : 3200 cm^{-1} ; (Ar-H): 3133-3055-3025 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2922-2850 cm^{-1} ; (C=O): 1669 cm^{-1} ; (N=N): 1531-1508 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,33-8,25 (m, 14H, Ar-H); 2,40 (s, 3H, p-CH₃); 2,64 (s, 3H, pirazol CH₃); 13,25 (g, -NH); 14,50 (g, -OH). **Element Analizi:** C₂₆H₂₂N₈O (462 g/mol); hesaplanan C: %67,52 H: %4,79 N: %24,23; bulunan C: %67,44 H: %4,65 N: 24,31.



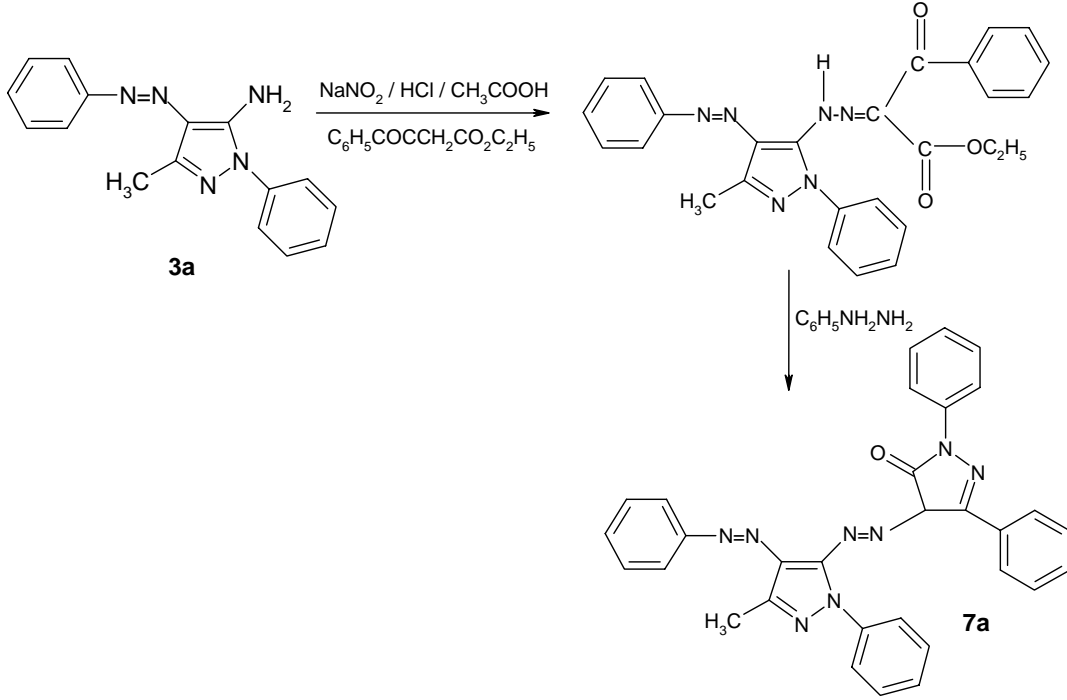
Şekil 3.30 : **6e** bileşiğinin sentez şeması.

3.8. 4-(4'-arilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-Difenil Pirazol-5-on (7a-7e) Bileşiklerinin Sentezi

3.8.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7a) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,61 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil pirazol (**3a**) bileşiği üzerine 10 ml asetik asit ve 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,37 gram (5,41 mmol) NaNO_2 ' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,69 gram (3,61 mmol) etilbenzoilasetat 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 suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 50 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,78 gram (7,22 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (**7a**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.31). **Verim:** %76 (1,44 g); **en:** 222–223 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (Ar-H):

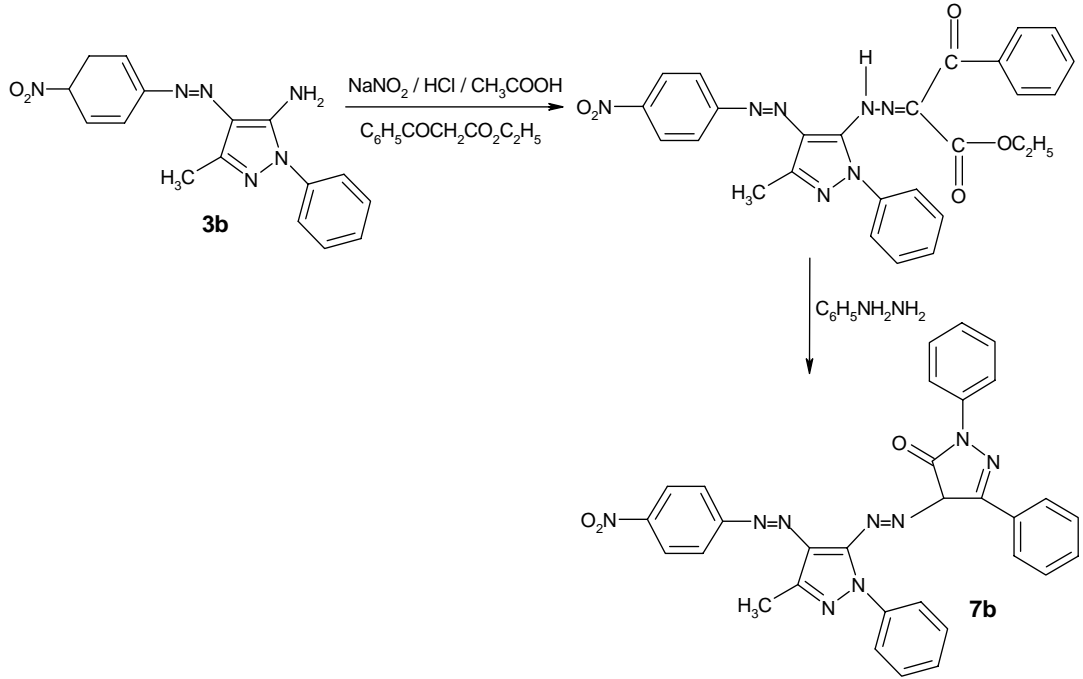
3132–3060–3037–2964 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2856 cm^{-1} ; (C=O): 1660 cm^{-1} ; (N=N): 1535-1490 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,24-8,19 (m, 20H, Ar-H); 2,72 (s, 3H, pirazol CH_3); 14,55 (g, -OH). **Element Analizi:** $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}$ (524 g/mol); hesaplanan C: %70,98 H: %4,61 N: %21,36; bulunan C: %70,81 H: %4,67 N: 21,44.



Şekil 3.31 : 7a bileşiğinin sentez şeması.

3.8.2. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7b) bileşiğinin sentezi

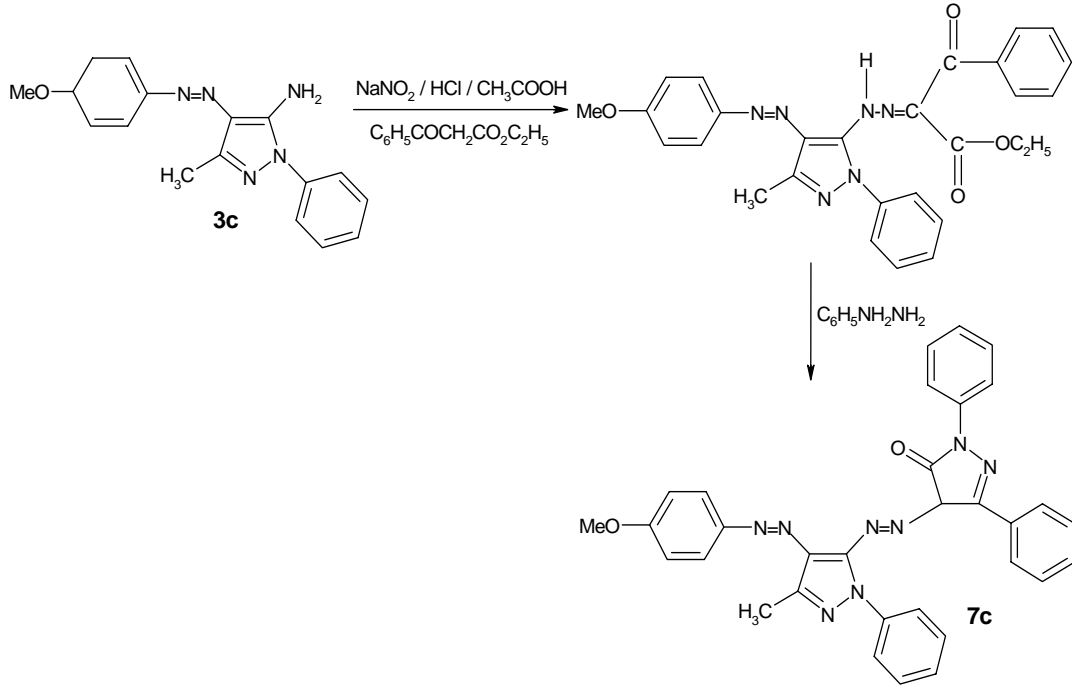
1 gram (3,11 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (3b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.32). **Verim:** %78 (1,38 g); **en:** 285–286 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (Ar-H): 3103–3064–3035–3001 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2850 cm^{-1} ; (C=O): 1662 cm^{-1} ; (N=N): 1525-1491 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 6,85-8,53 (m, 19H, Ar-H); 2,63 (s, 3H, pirazol CH_3); 11,5 (g, -NH); 14,51 (g, -OH). **Element Analizi:** $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{O}_3$ (569 g/mol); hesaplanan C: %65,37 H: %4,07 N: %22,13; bulunan C: %65,54 H: %3,92 N: 22,24.



Şekil 3.32 : **7b** bileşiğinin sentez şeması.

3.8.3. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (**7c**) bileşiğinin sentezi

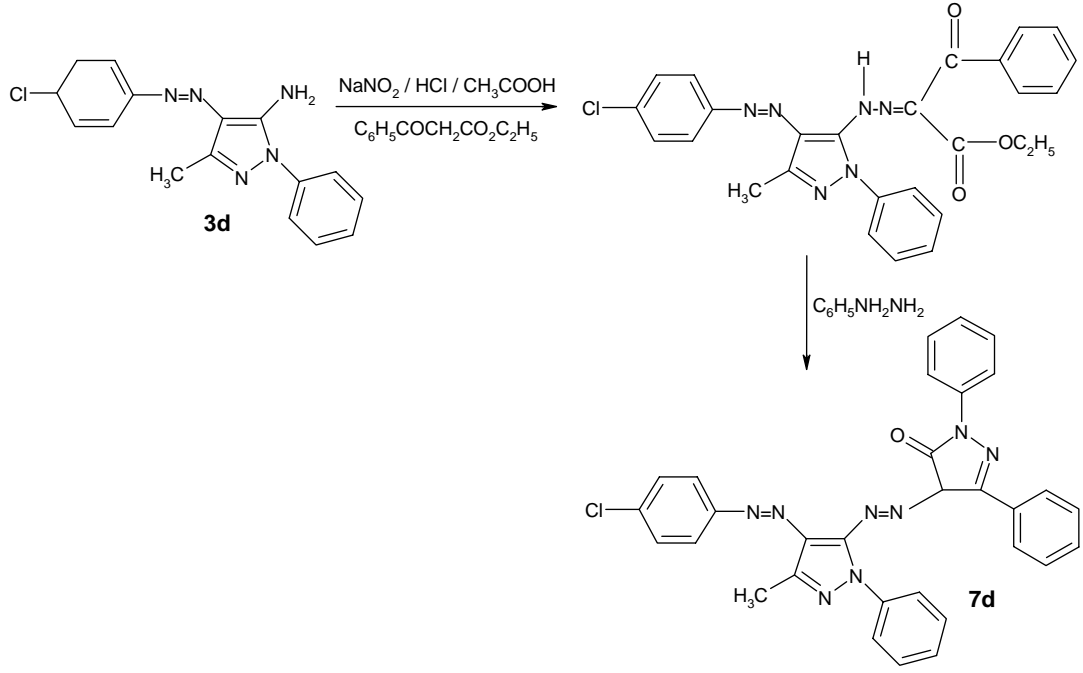
1 gram (3,26 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (**3c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (**7c**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.33). **Verim:** %69 (1,25 g); **en:** 251–252 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (Ar-H): 3103–3057–3031–2958 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2926–2838 cm^{-1} ; (C=O): 1662 cm^{-1} ; (N=N): 1534–1490 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,17–8,20 (m, 19H, Ar-H); 3,89 (s, 3H, p-OCH₃); 14,57 (g, -OH). **Element Analizi:** C₃₂H₂₆N₈O₂ (554 g/mol); hesaplanan C: %69,30 H: %4,73 N: %20,20; bulunan C: %69,47 H: %4,59 N: 20,31.



Şekil 3.33 : 7c bileşiğinin sentez şeması.

3.8.4. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7d) bileşiğinin sentezi

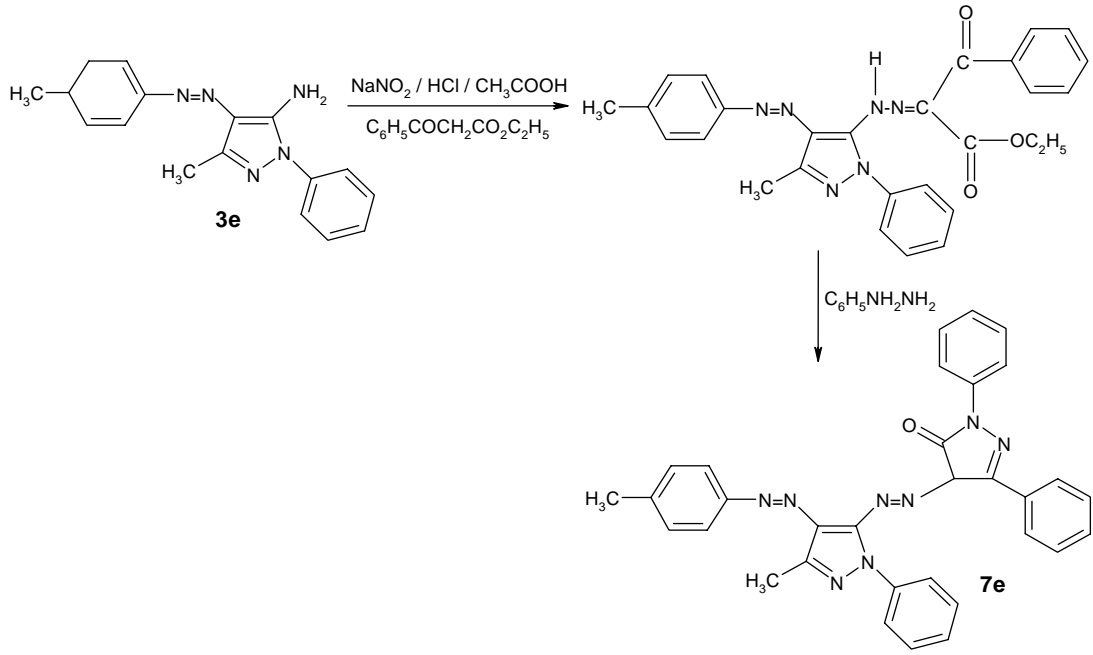
1 gram (3,21 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (3d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.34). **Verim:** %74 (1,33 g); **en:** 185–186 °C. **IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = (\text{Ar-H}): 3101\text{--}3065\text{--}3025\text{--}2958 \text{ cm}^{-1}$; (Alifatik C-H): 2856 cm^{-1} ; (C=O): 1654 cm^{-1} ; (N=N): $1515\text{--}1489 \text{ cm}^{-1}$. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,27\text{--}8,21$ (m, 19H, Ar-H); 2,71 (s, 3H, pirazol CH_3); 13,75 (g, -NH); 14,50 (g, -OH). **Element Analizi:** $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{OCl}$ (559 g/mol); hesaplanan C: %66,60 H: %4,15 N: %20,04; bulunan C: %66,48 H: %4,21 N: 19,97.



Şekil 3.34 : **7d** bileşiğinin sentez şeması.

3.8.5. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (**7e**) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,44 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1-fenil pirazol (**3e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil pirazol-5'-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (**7e**) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.35). **Verim:** %71 (1,31 g); **en:** 239–240 °C. **IR** (KBr): ν_{max} = (Ar-H): 3109–3055–3031–2964 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2918–2850 cm^{-1} ; (C=O): 1668 cm^{-1} ; (N=N): 1535–1499 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 7,28–8,20 (m, 19H, Ar-H); 2,40 (s, 3H, p-CH₃); 2,73 (s, 3H, pirazol CH₃); 14,57 (g, -OH). **Element Analizi:** C₃₂H₂₆N₈O (538 g/mol); hesaplanan C: %71,36 H: %4,87 N: %20,80, bulunan C: %71,44 H: %4,93 N: 20,67.



Şekil 3.35 : 7e bileşiğinin sentez şeması

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 ve sübstitüent etkisi incelenmiştir.

4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

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

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

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

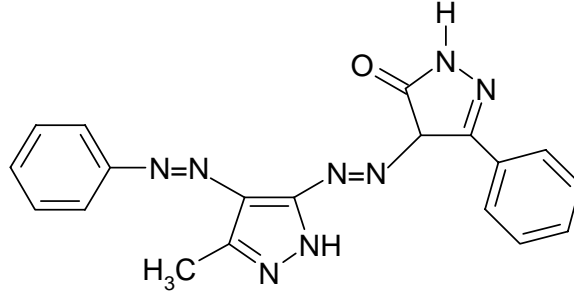
4.1.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2), 3187 ve 3127 cm⁻¹' deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3062 ve 3021 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1670 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1495 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

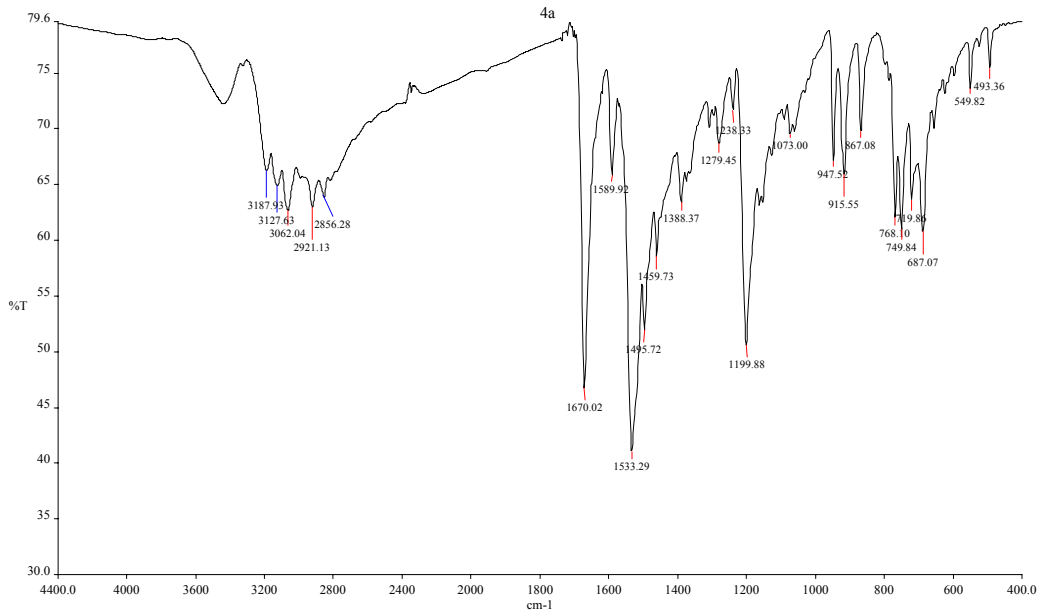
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), δ=2,63 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,45–8,13 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,19 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik, 13,20 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı

protona ait bir pik ve 14,48 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

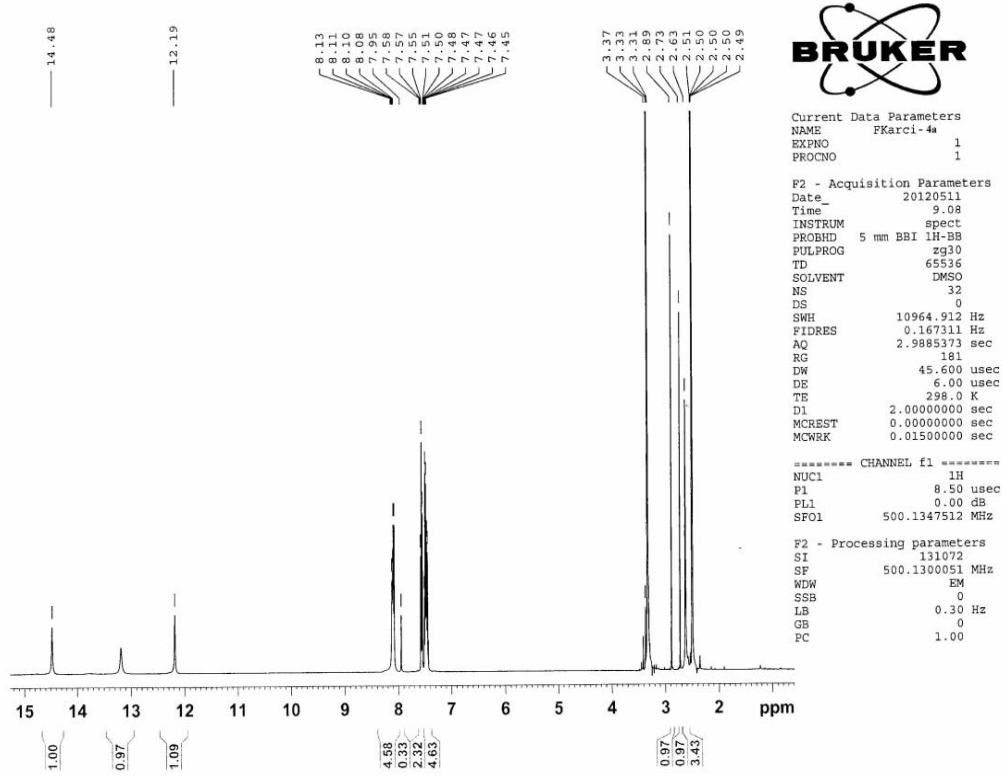
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.1 : 4a bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.2 : Bileşik 4a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.



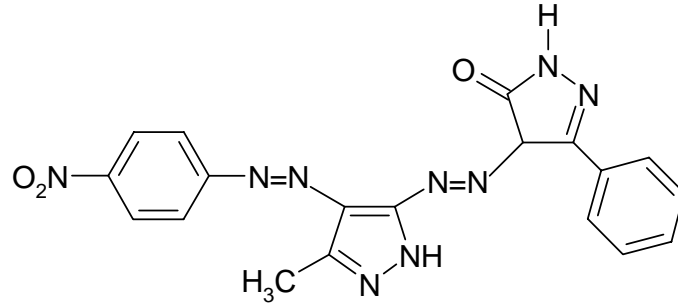
Şekil 4.3 : Bileşik 4a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.2. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşiğinin yapısı

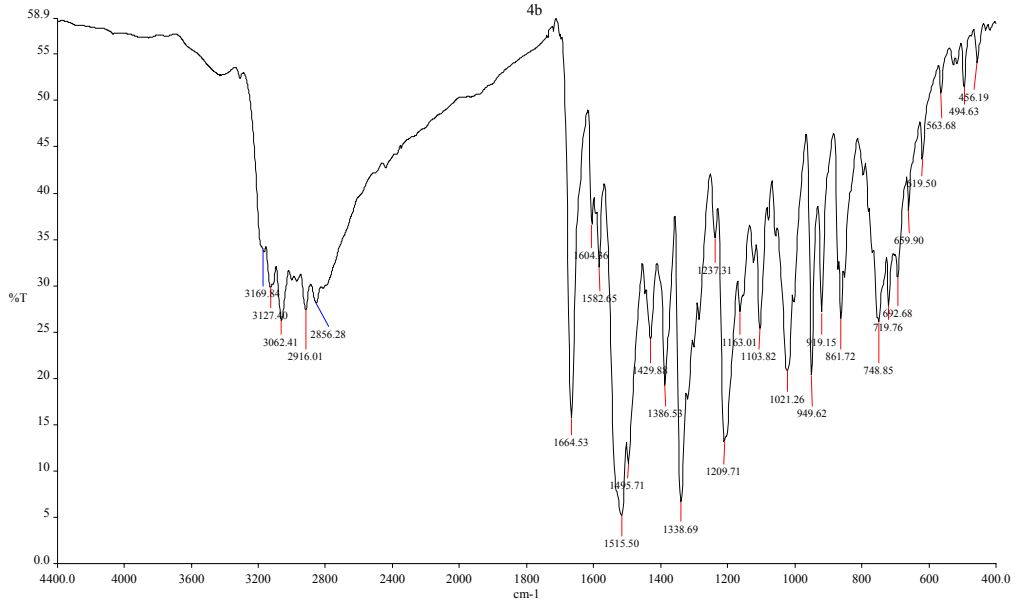
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3169 ve 3127 cm⁻¹'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3062 ve 3020 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1664 cm⁻¹'deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1515 ve 1495 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.6), δ=2,65 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,44–8,42 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,25 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik δ=13,41–13,70 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,45 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

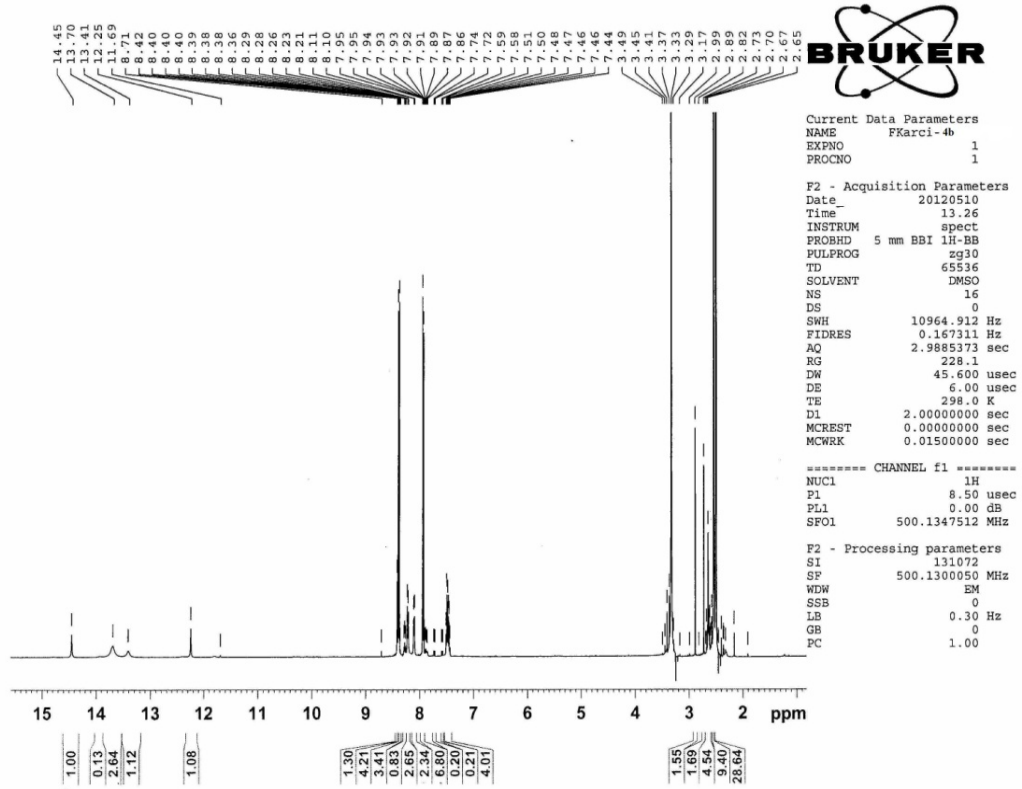
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.4 : 4b bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.5 : Bileşik 4b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



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

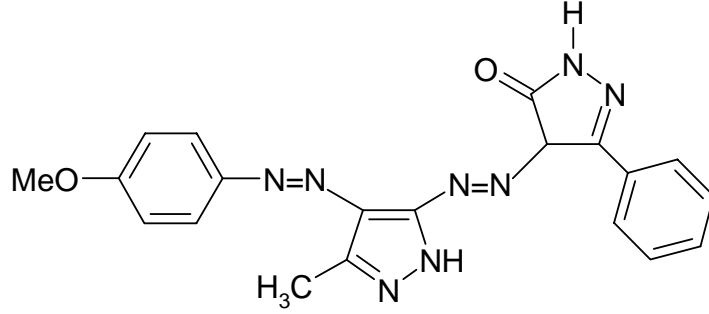
4.1.3. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.8), 3188 ve 3132 cm⁻¹'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3069-2995 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2916-2862 cm⁻¹'deki bandlar fenil ve pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1669 cm⁻¹'deki band ise C=O gerilme titreşiminden ve 1522 ve 1497 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

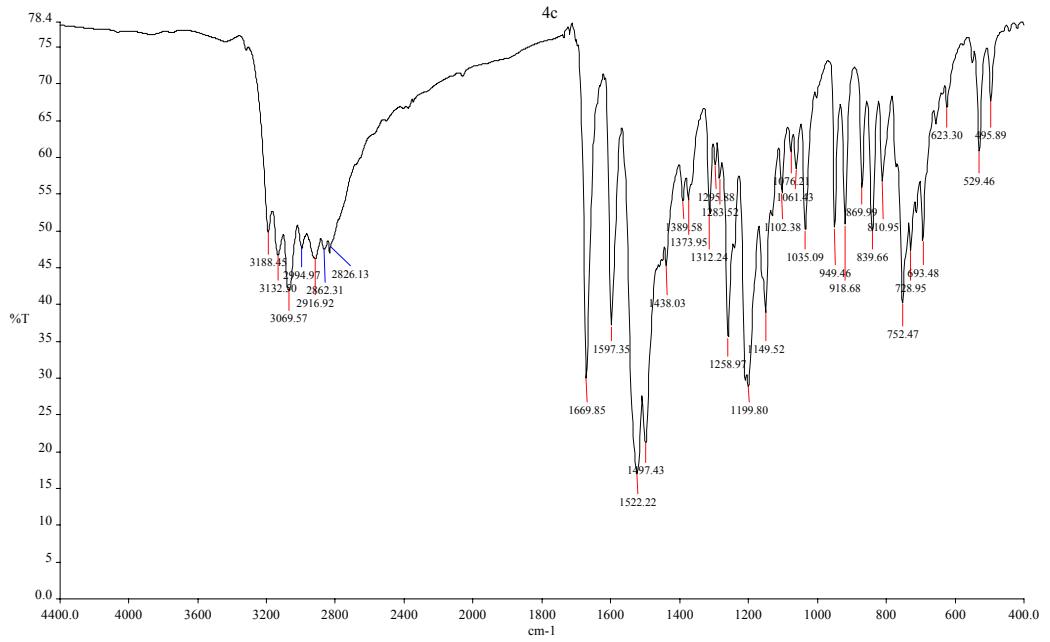
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9) δ=2,60 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=3,85 ppm' de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,11-8,12 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,16 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik δ=13,09 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı

protona ait bir pik ve $\delta=14,48$ ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

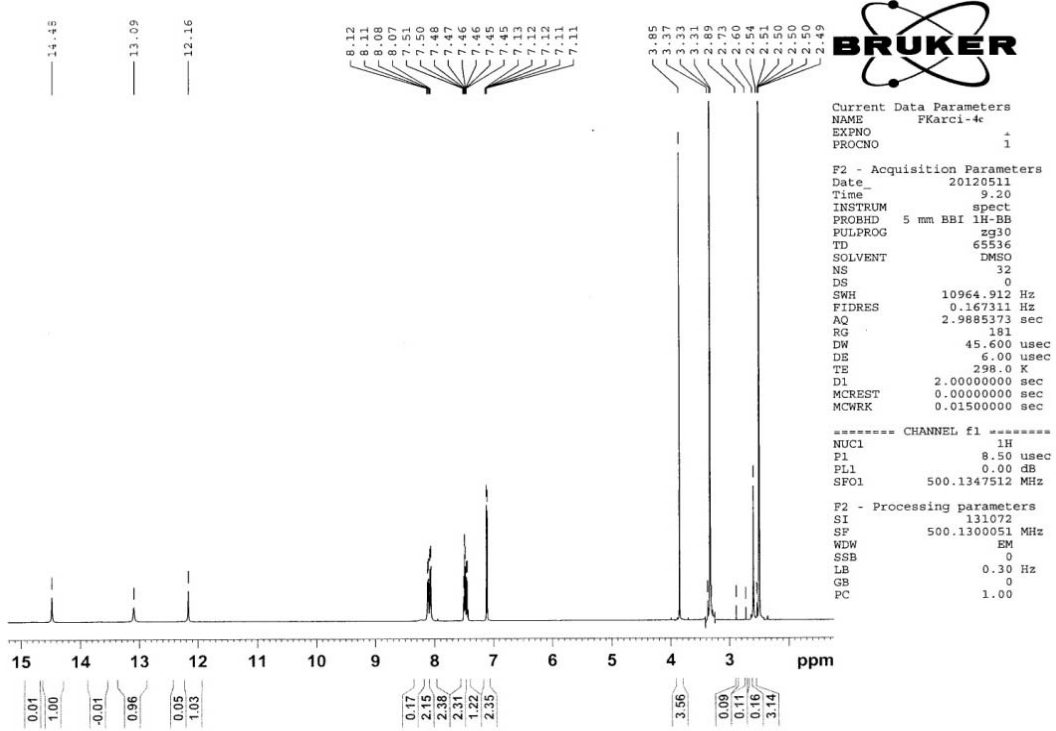
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.7 : 4c bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.8 : Bileşik 4c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



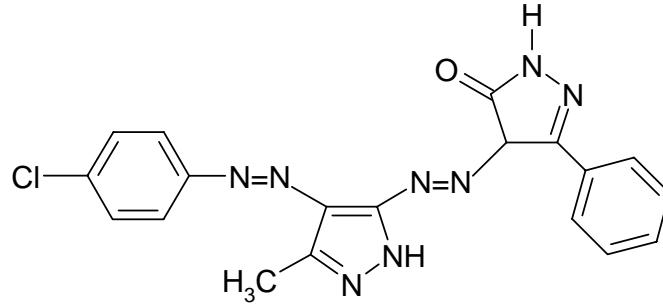
Şekil 4.9 : Bileşik 4c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.4. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşiğinin yapısı

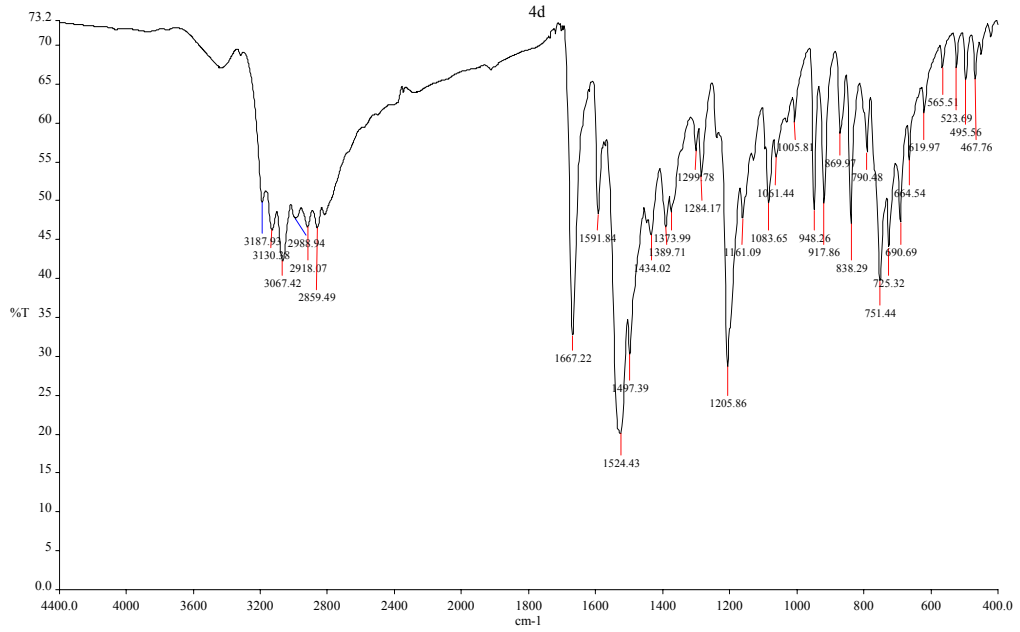
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3187 ve 3130 cm⁻¹'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3067 ve 2988 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2859 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1667 cm⁻¹'deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1524 ve 1497 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12) δ=2,62 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,45–8,12 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,21 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=13,23 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,46 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

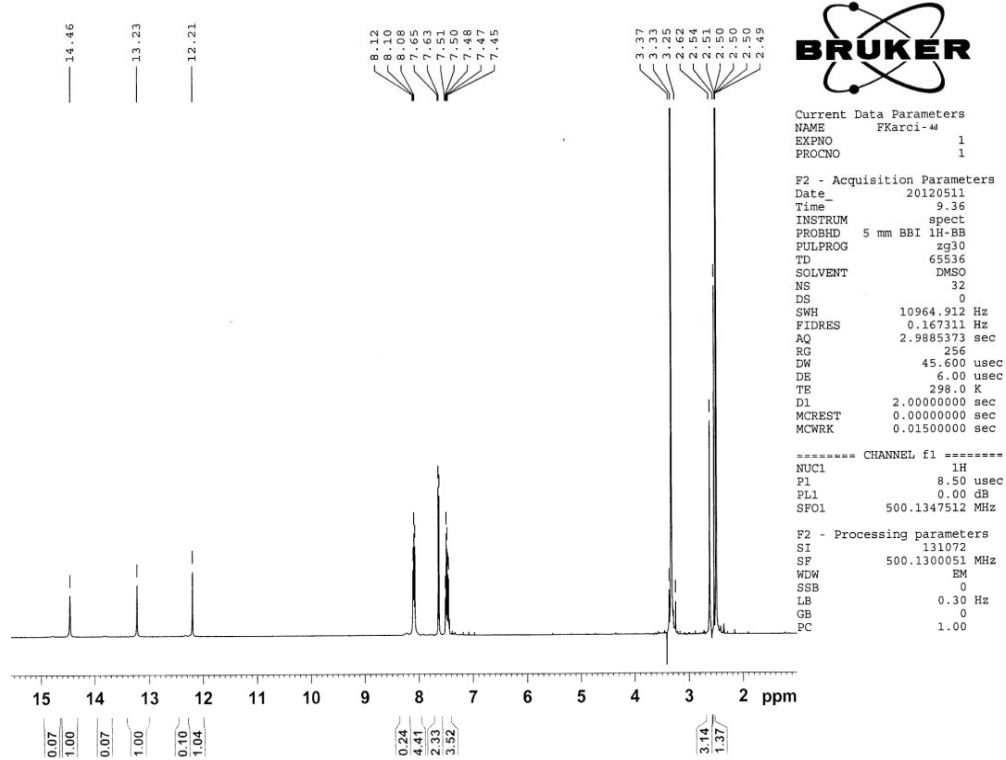
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.10 : **4d** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.11 : Bileşik **4d**'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.12 : Bileşik 4d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

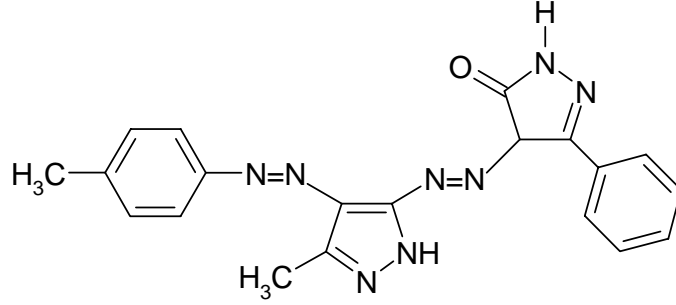
4.1.5. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.14) 3187 ve 3133 cm⁻¹'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3066 ve 2994 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2915 ve 2856 cm⁻¹'deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1670 cm⁻¹'deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1522 ve 1497 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

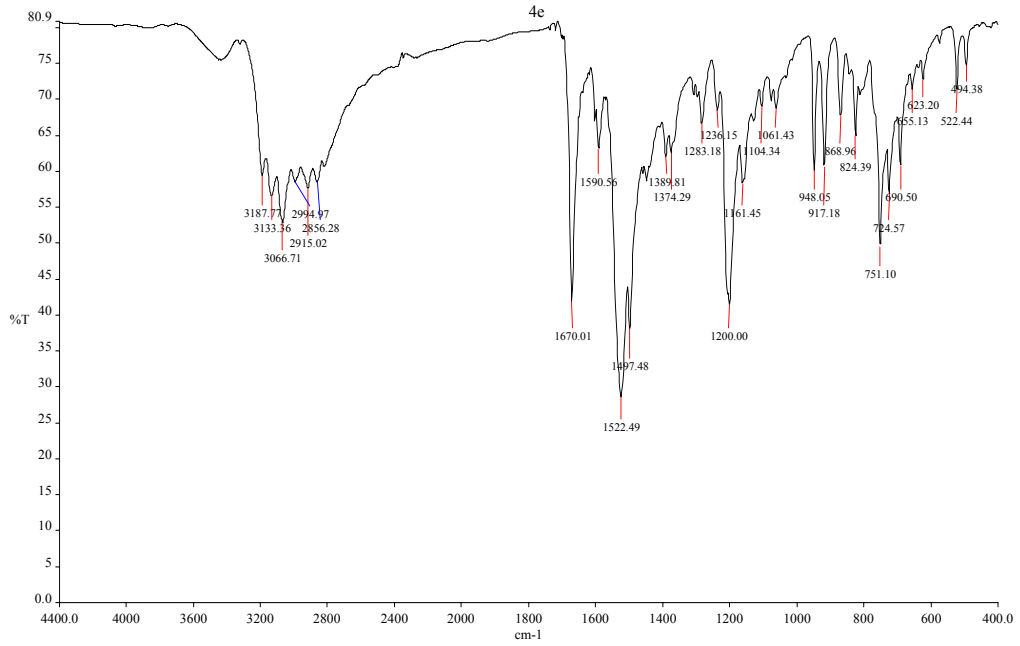
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.15) δ=2,39 ppm' de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,61 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,35-8,12 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,17 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik, δ=13,14 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı

protona ait bir pik ve $\delta=14,46$ ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

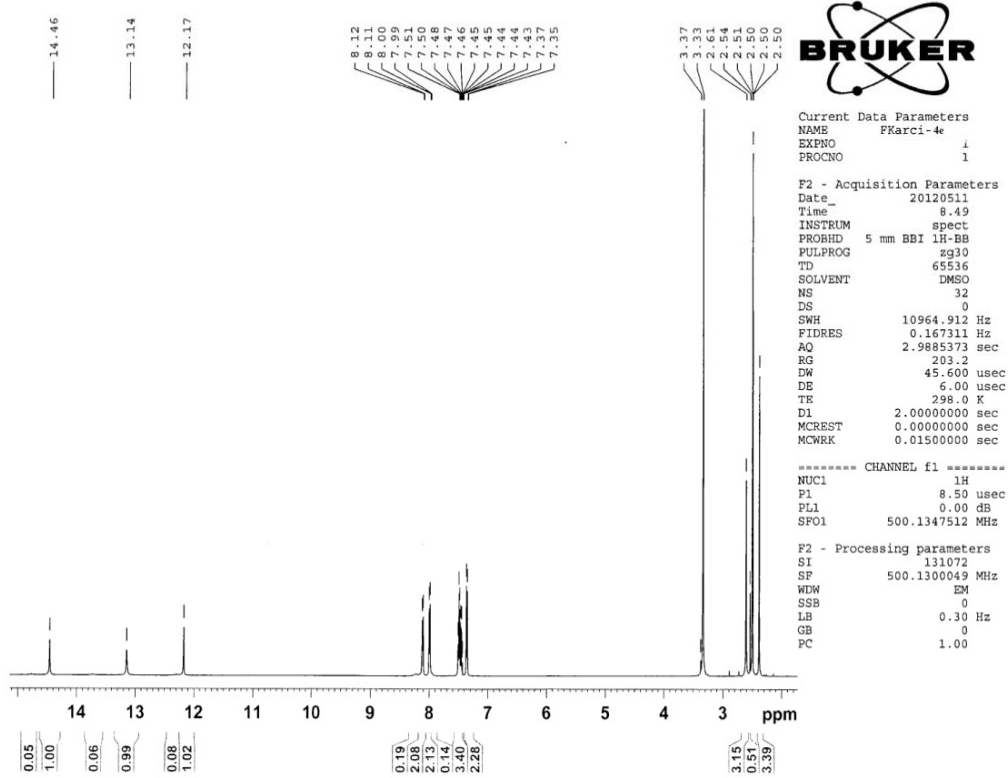
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.13 : **4e** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.14 : Bileşik **4e**'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



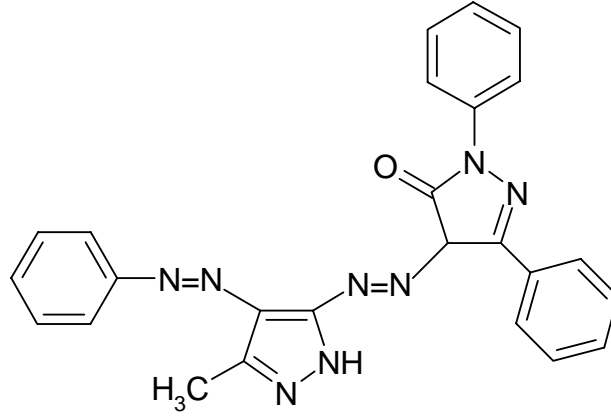
Şekil 4.15 : Bileşik 4e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.6. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşiğinin yapısı

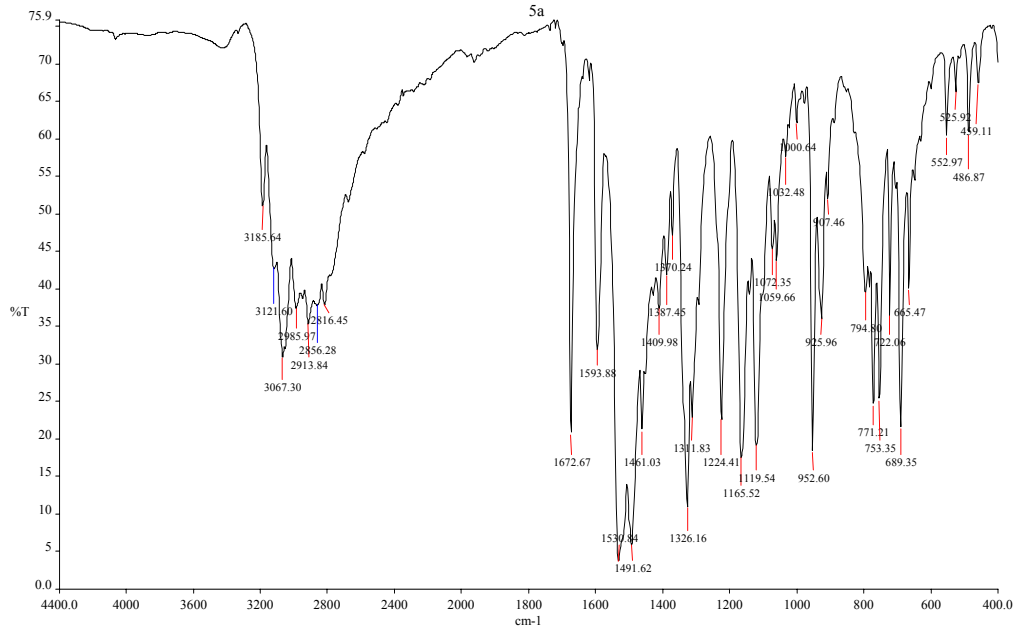
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3185 cm⁻¹' deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3121, 3067 ve 2985 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1672 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1530 ve 1491 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.18) δ=2,73 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,48–8,17 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,26–13,27 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,55 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

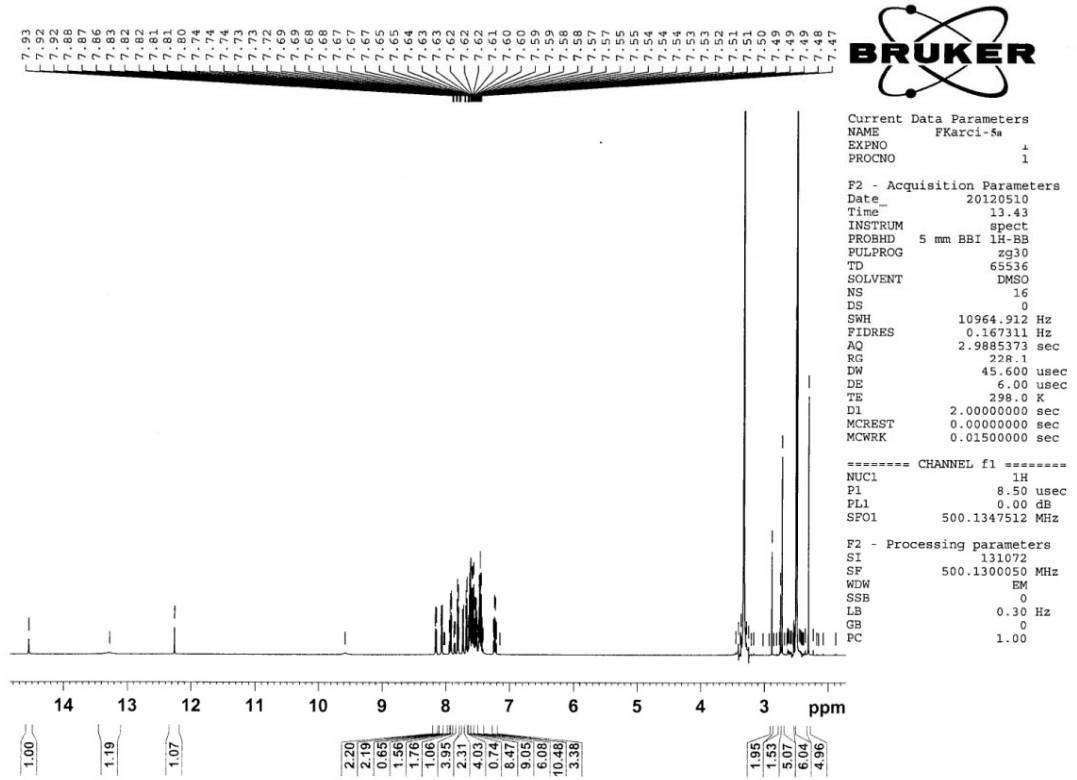
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.16 : **5a** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.17 : Bileşik **5a**’ nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.



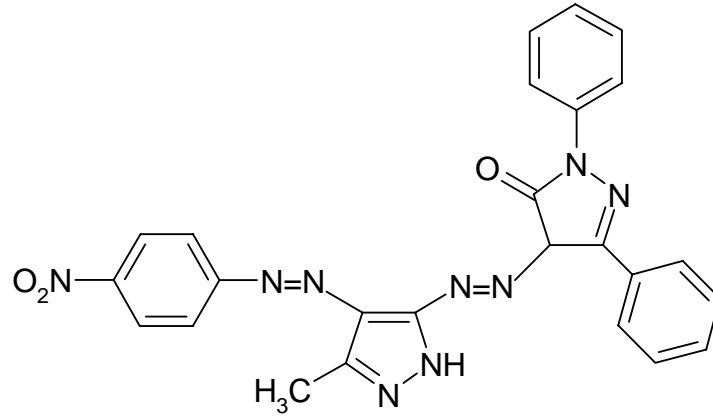
Şekil 4.18 : Bileşik 5a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.7. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5b) bileşiğinin yapısı

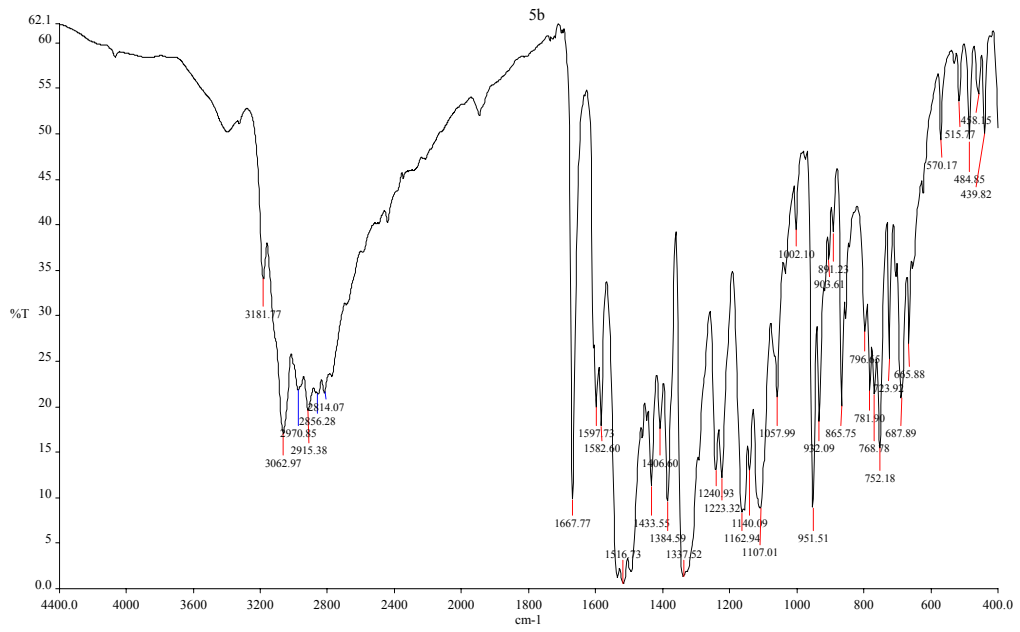
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20), 3181 cm⁻¹' deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3128, 3062 ve 2970 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşimlerinden, 1667 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1516 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.21) δ=2,74 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,26-8,45 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,31 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,54 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

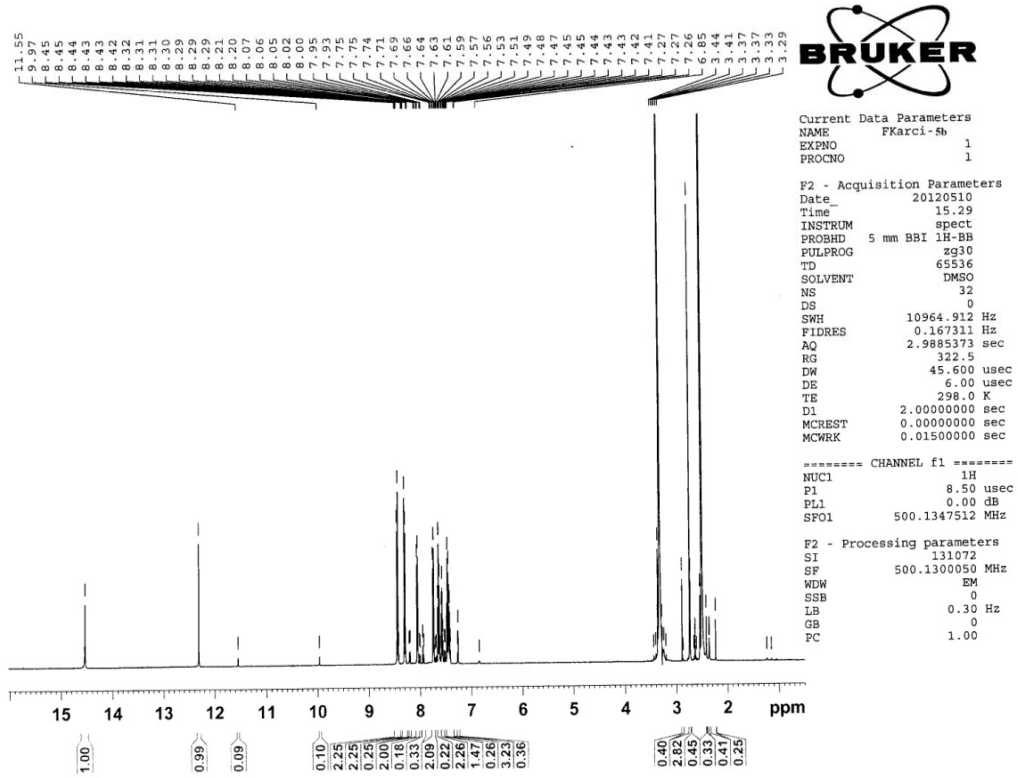
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.19 : **5b** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.20 : Bileşik **5b**'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



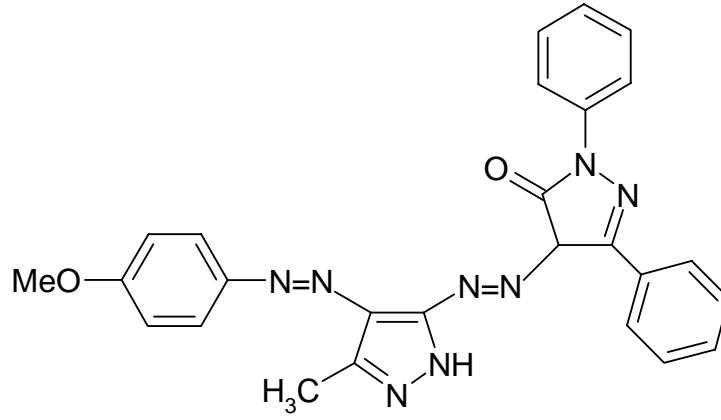
Şekil 4.21 : Bileşik **5b**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.8. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5c) bileşiğinin yapısı

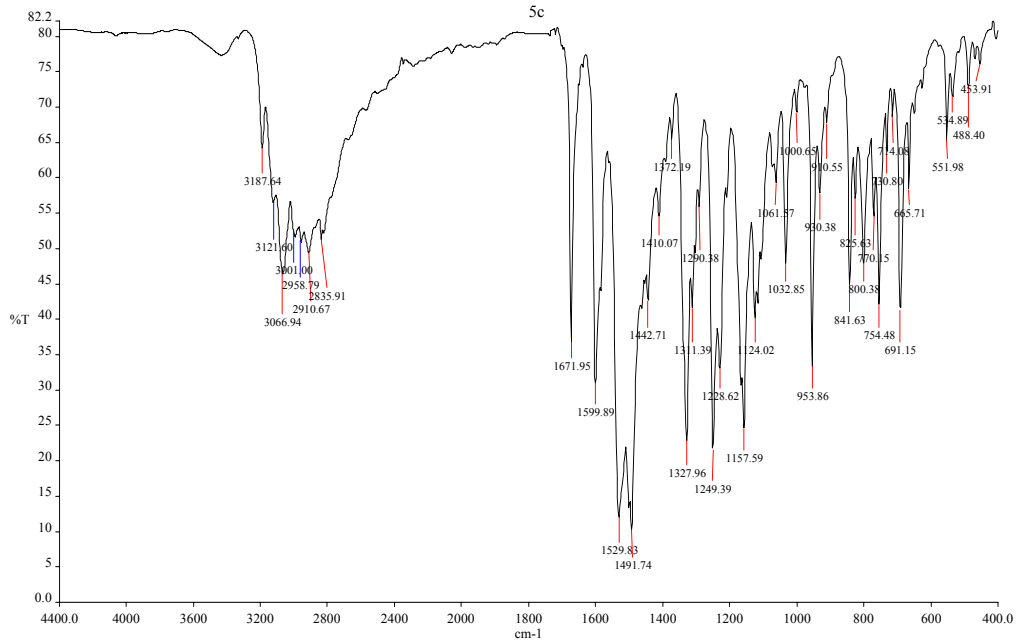
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.23), 3187 cm⁻¹' deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3121, 3066 ve 3001 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2910-2836 cm⁻¹' deki bandlar fenil ve pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1672 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1529 ve 1491 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.24) δ=3,86 ppm' de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,69 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,01-8,15 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,31 ppm' de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,54 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

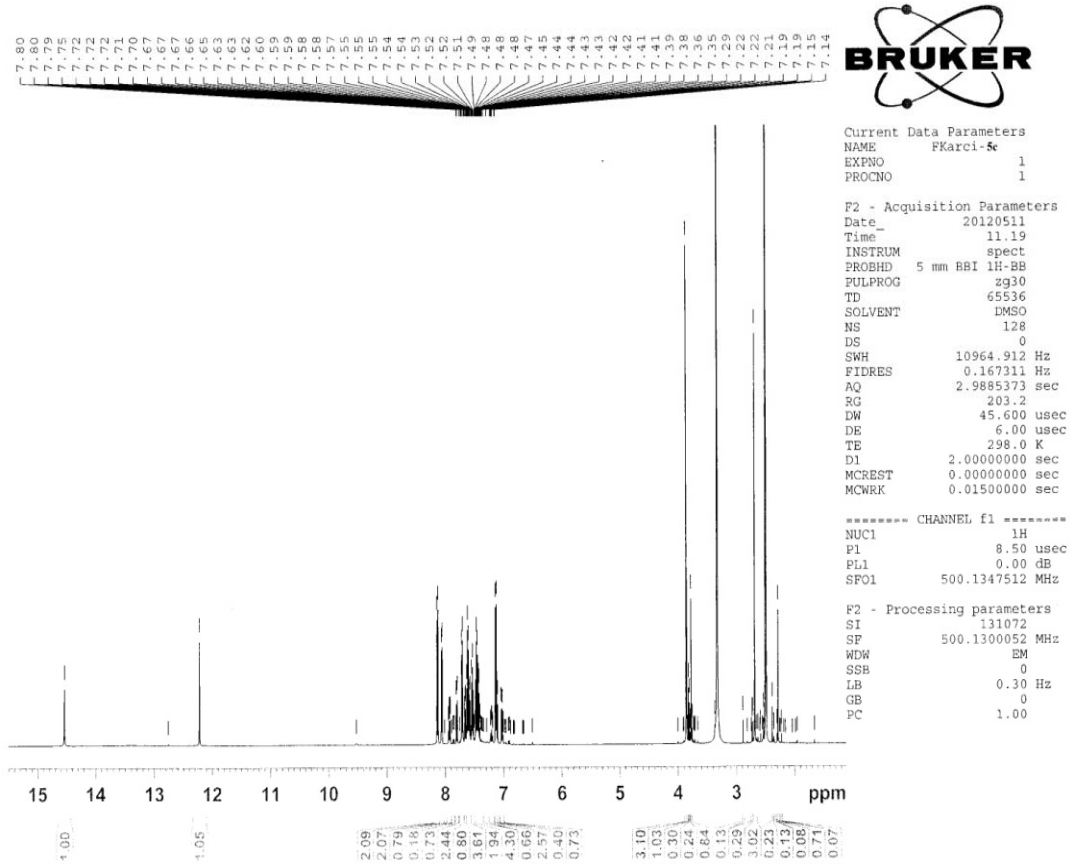
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.22 : 5c bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.23 : Bileşik 5c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.24 : Bileşik 5c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

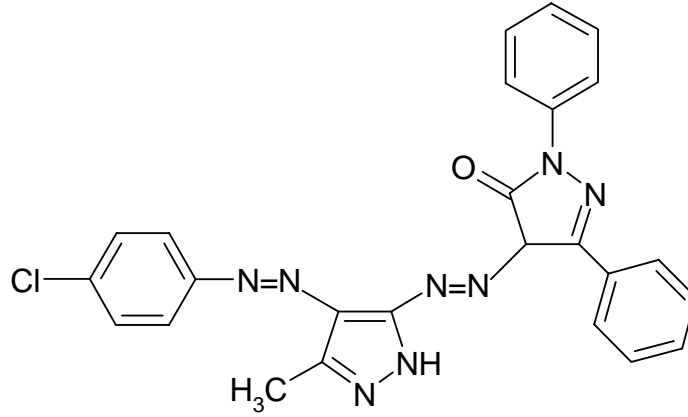
4.1.9. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5d) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.26) 3186 cm⁻¹' deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3121, 3051 ve 2970 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşimlerinden, 1669 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1491 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

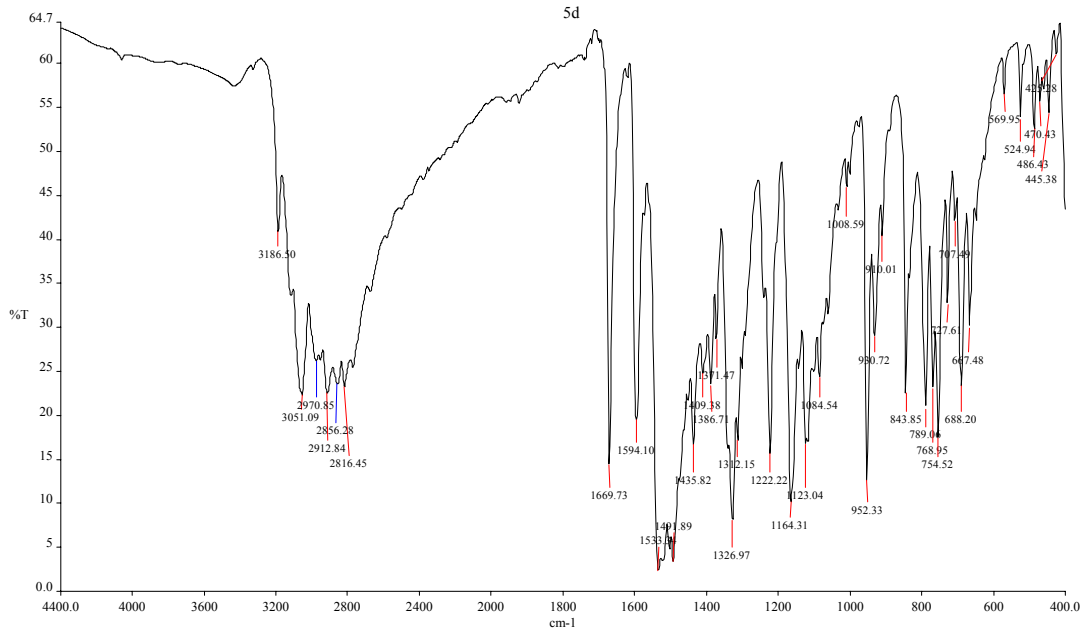
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.27) δ=2,71 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,41–8,16 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,27 ppm' de pirazol halkasındaki

azota bağlı protona ait bir pik ve $\delta=14,53$ ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

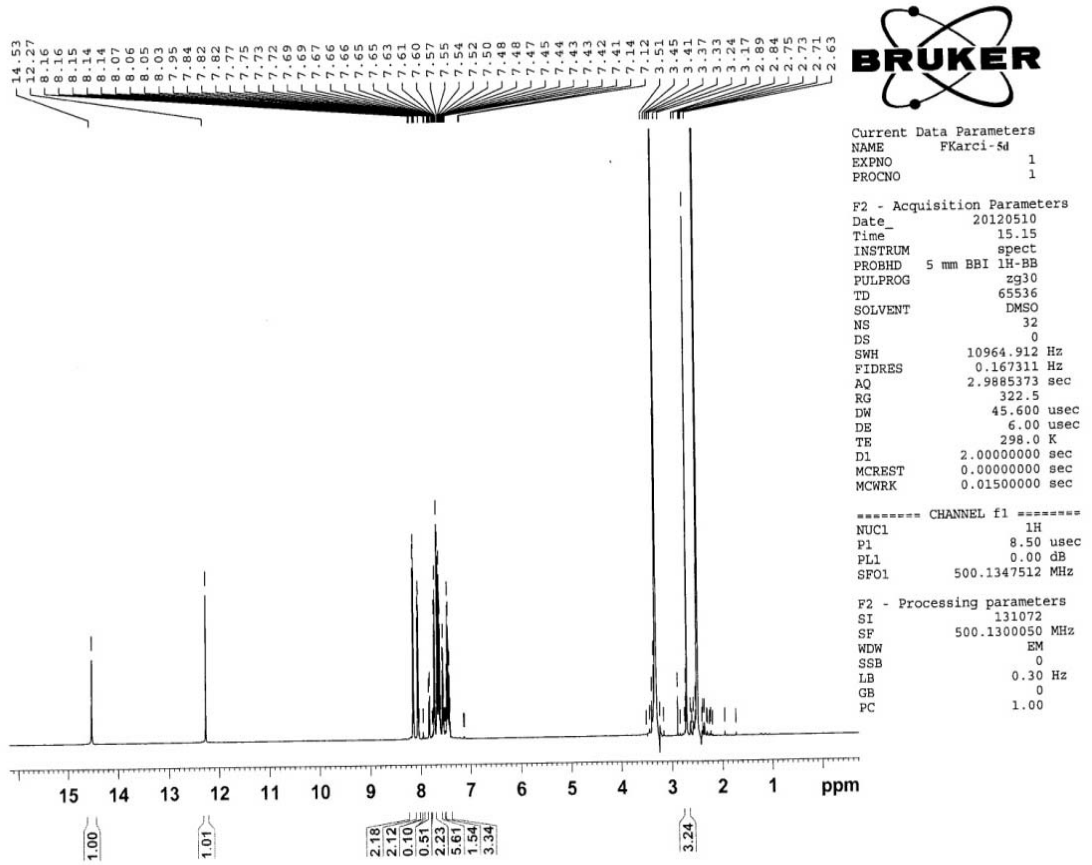
BileŒiđin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileŒik için katı halde aŒađıdaki yapısal formül önerilir.



Œekil 4.25 : **5d** bileŒiđinin açık yapısı.



Œekil 4.26 : BileŒik **5d**'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.27 : Bileşik 5d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

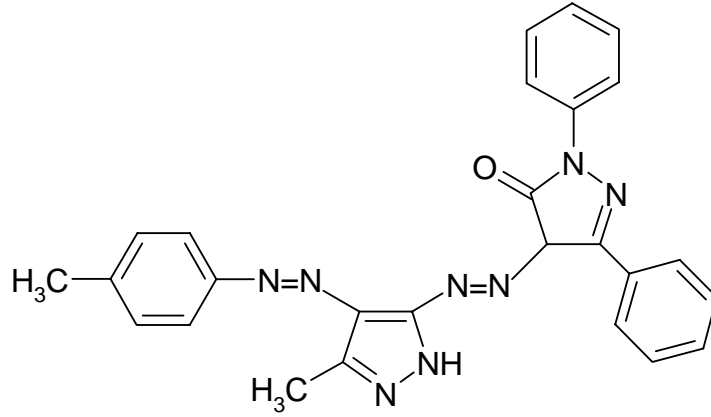
4.1.10. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.29) 3186 cm⁻¹' deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3121, 3060 ve 2988 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2913-2862 cm⁻¹' deki bandlar fenil ve pirazol halkalarına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1671 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1531 ve 1491 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

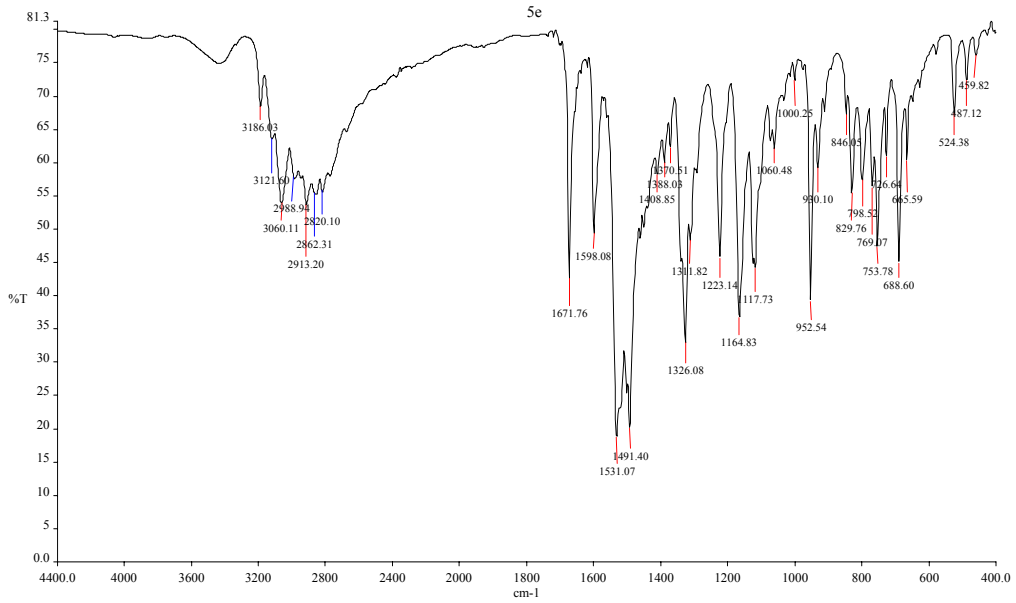
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.30) δ=2,41 ppm' de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,64 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,38–8,08 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=12,25 ppm' de pirazol halkasındaki

azota bağlı protona ait bir pik ve $\delta=14,54$ ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

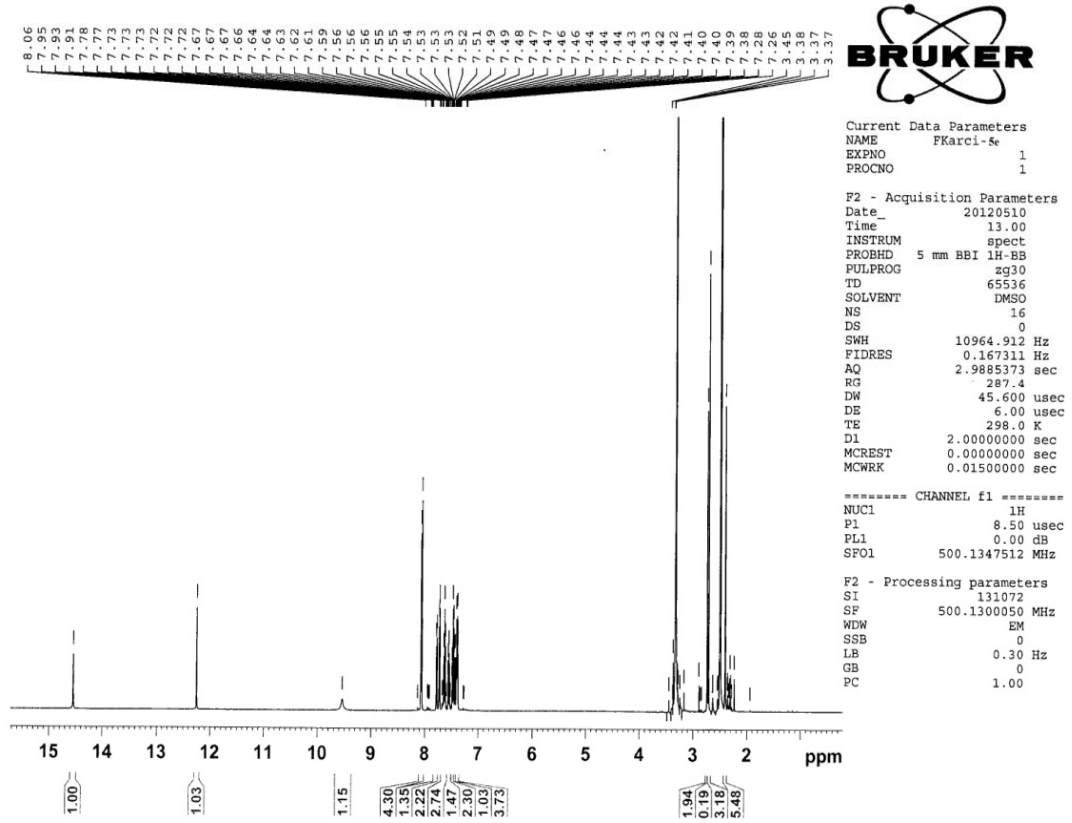
BileŒiđin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileŒik için katı halde aŒađıdaki yapısal formül önerilir.



Œekil 4.28 : **5a** bileŒiđinin açık yapısı.



Œekil 4.29 : BileŒik **5e**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



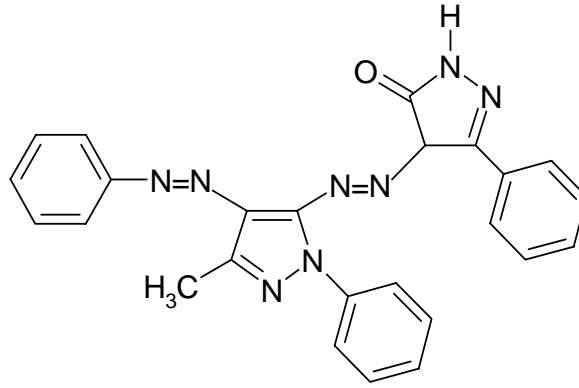
Şekil 4.30 : Bileşik 5e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.11. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6a) bileşiğinin yapısı

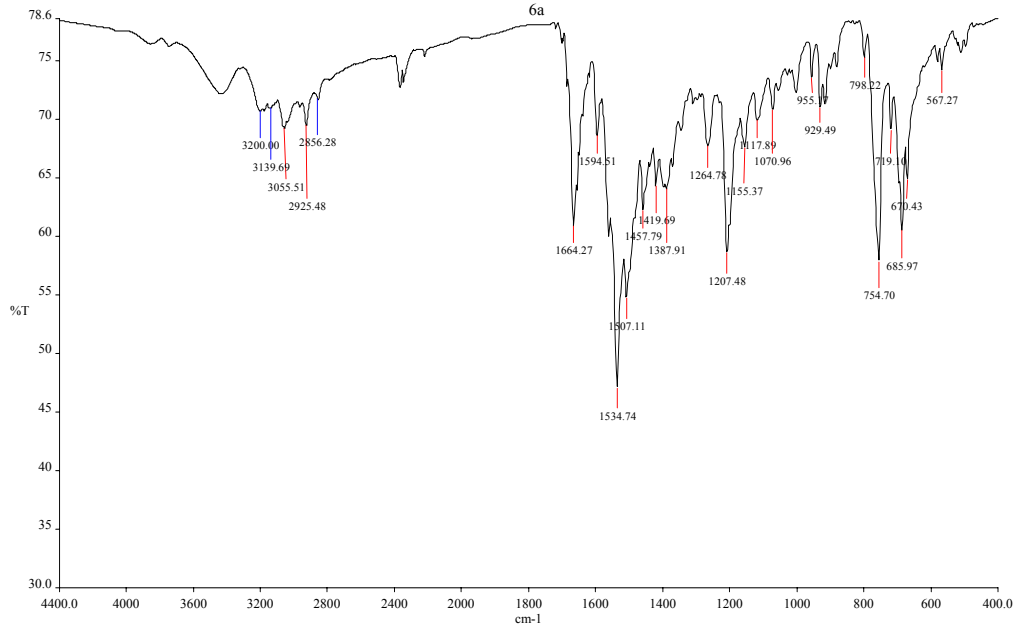
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.32) 3200 cm⁻¹' deki band pirazolon halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3139, 3055 ve 3021 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1664 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1534 ve 1507 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.33) δ=2,65 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,31–8,25 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,29 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,49 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

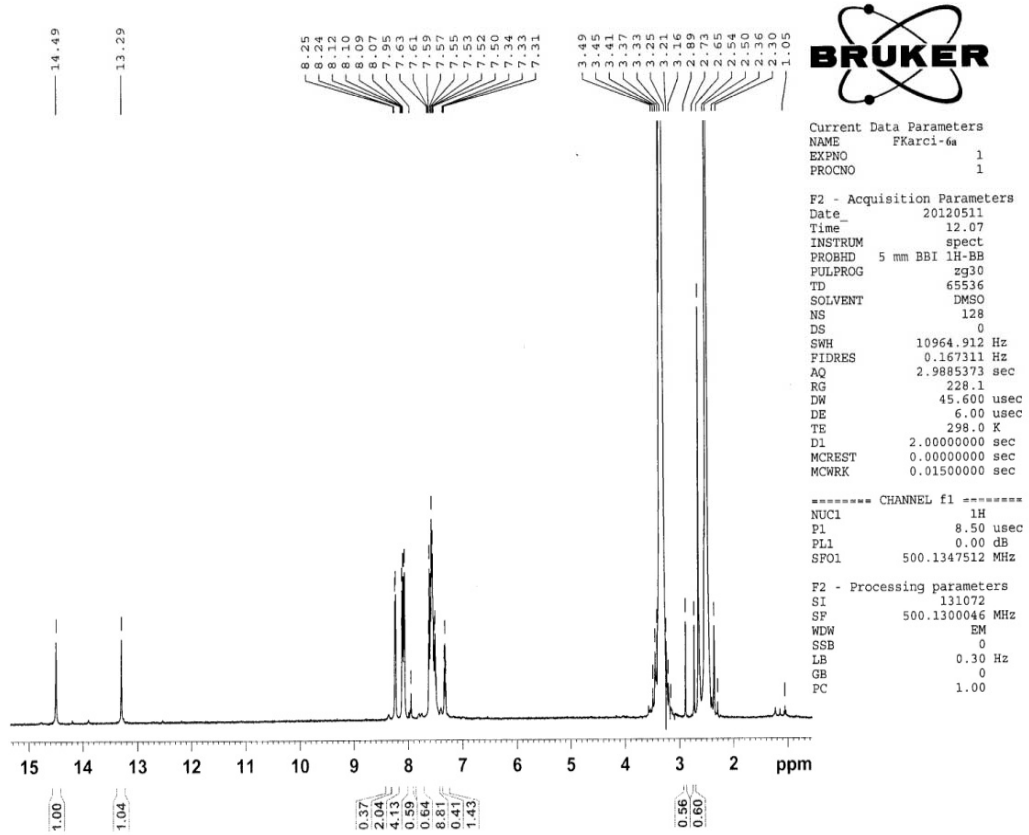
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.31 : 6a bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.32 : Bileşik 6a' nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.



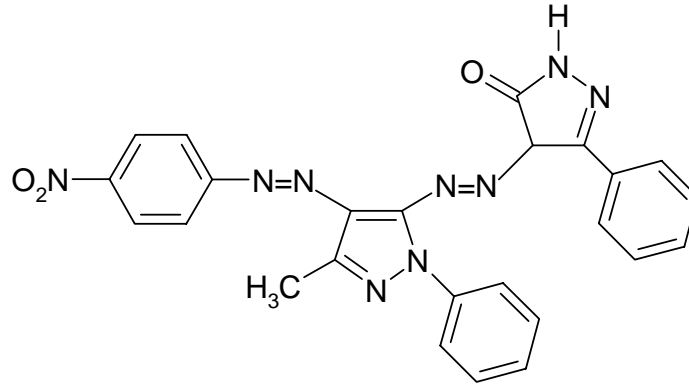
Şekil 4.33 : Bileşik 6a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.12. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (6b) bileşiğinin sentezi

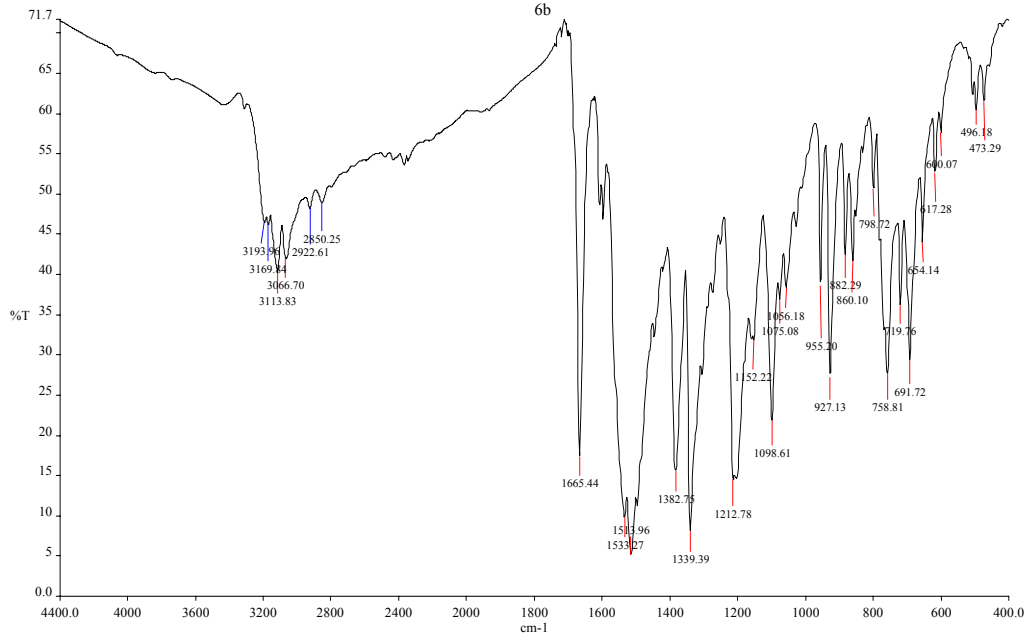
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.35) 3193 cm⁻¹' deki band pirazolon halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3169, 3113 ve 3066 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2850 cm⁻¹ deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1665 cm⁻¹ deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1513 cm⁻¹ deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.36) δ=7,31–8,50 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,50 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,52 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

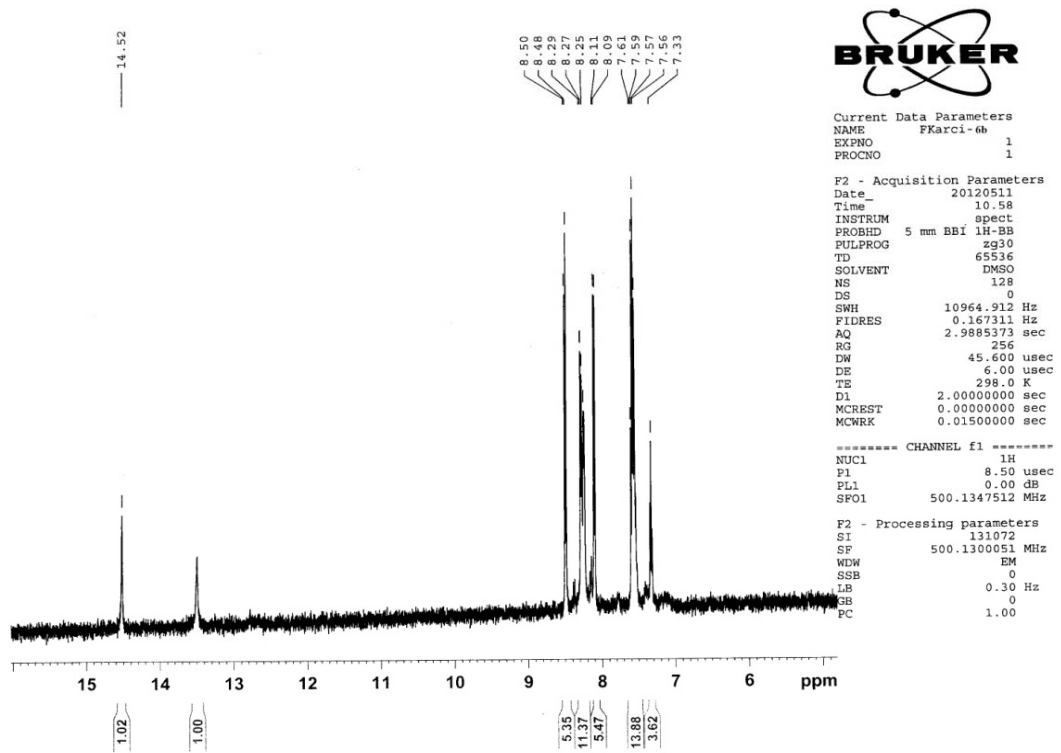
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.34 : **6b** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.35 : Bileşik **6b**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



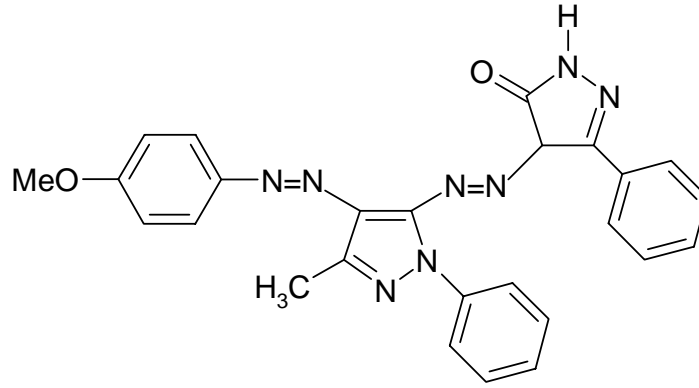
Şekil 4.36 : Bileşik **6b**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.13. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (**6c**) bileşiğinin yapısı

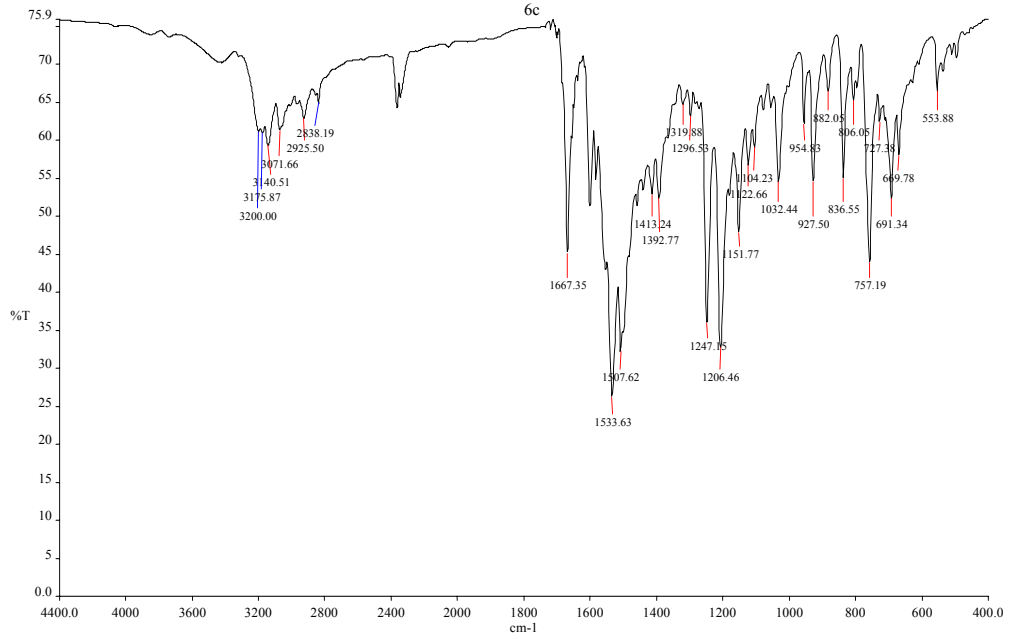
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.38) 3200 cm⁻¹' deki band pirazolon halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3175, 3140 ve 3071 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2925 ve 2838 cm⁻¹' deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1667 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1507 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.39) δ=3,87 ppm' de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,54 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,17-8,24 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,25 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,51 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

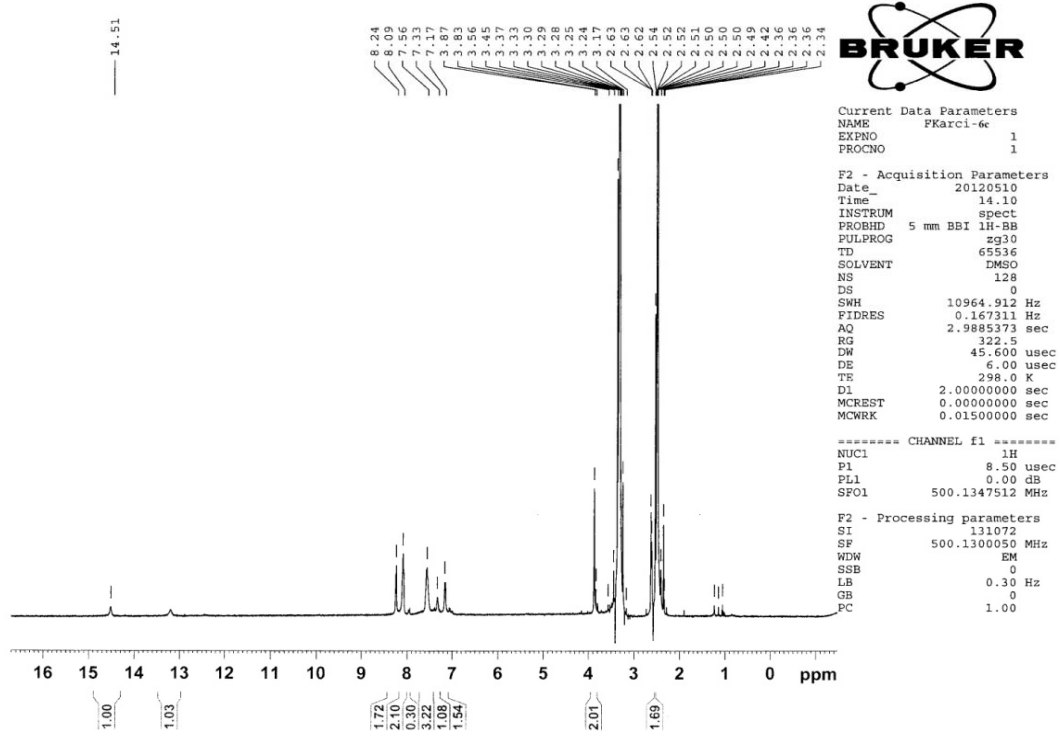
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.37 : 6c bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.38 : Bileşik 6c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



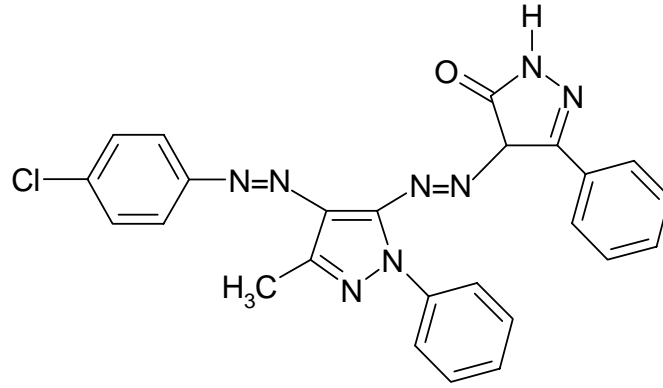
Şekil 4.39 : Bileşik 6c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.14. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6d) bileşiğinin sentezi

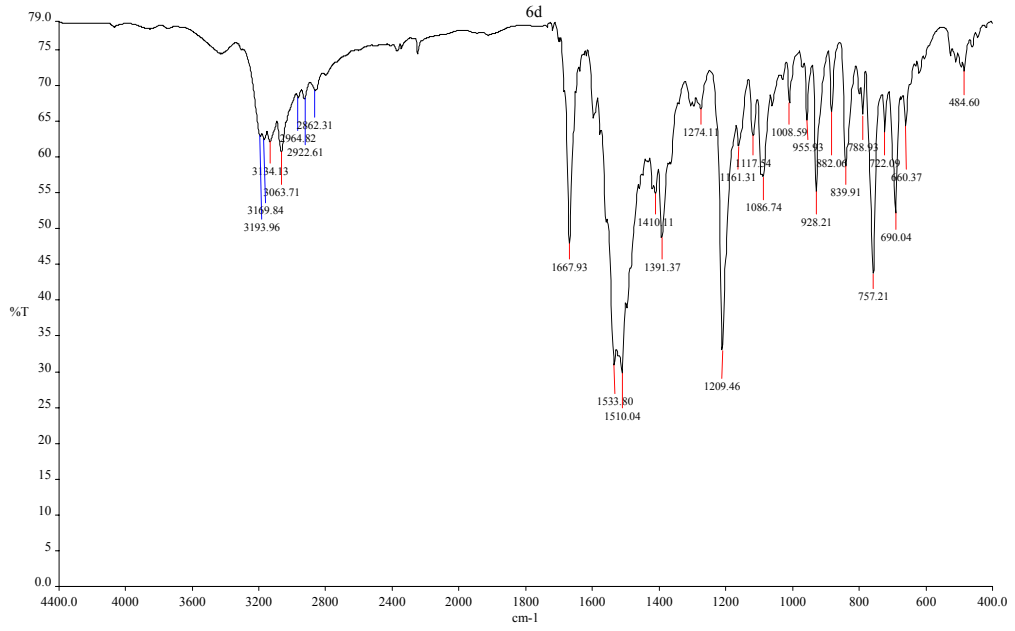
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.41) 3193 cm⁻¹' deki band pirazolon halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3169, 3134 ve 3063 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2862 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1667 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1533 ve 1510 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.42) δ=2,64 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,33–8,25 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,34 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,50 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

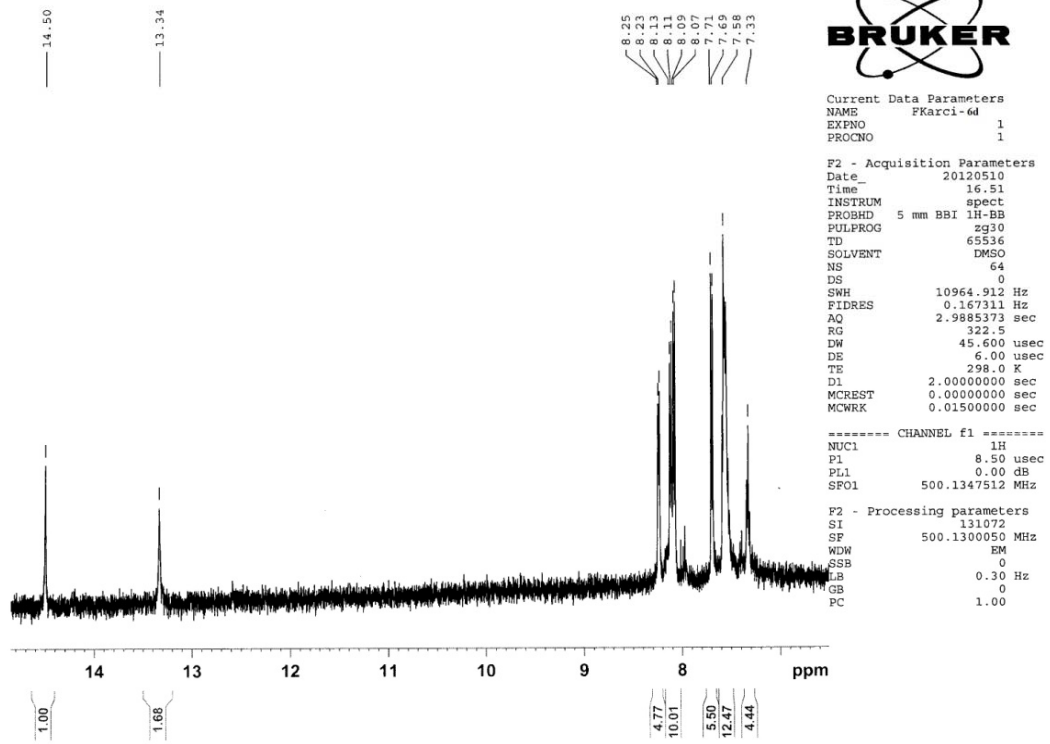
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.40 : **6d** bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.41 : Bileşik **6d**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



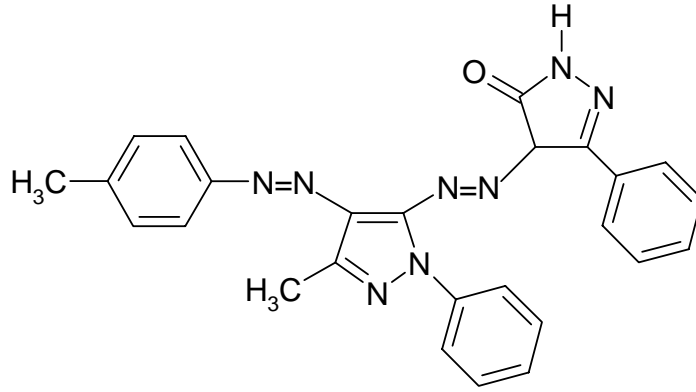
Şekil 4.42 : Bileşik 6d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.15. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6e) bileşiğinin yapısı

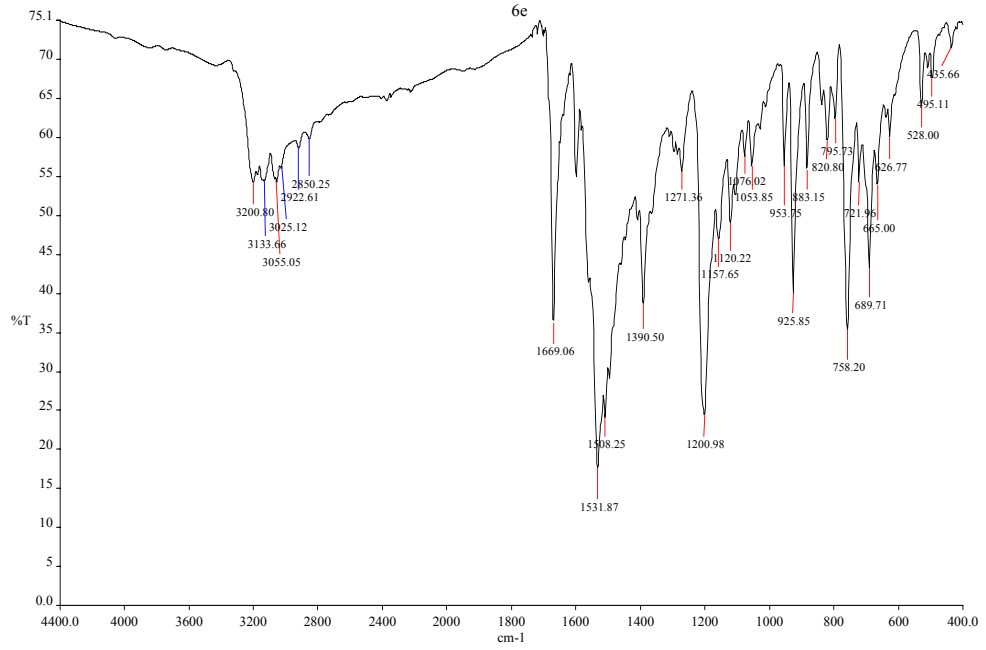
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.44) 3200 cm⁻¹' deki band pirazolon halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3133, 3055 ve 3025 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2922 ve 2850 cm⁻¹' deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1669 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1531 ve 1508 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.45) δ=2,40 ppm' de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,64 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,33-8,25 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,25 ppm' de pirazolon halkasındaki azota bağlı protona ait bir pik ve δ=14,50 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

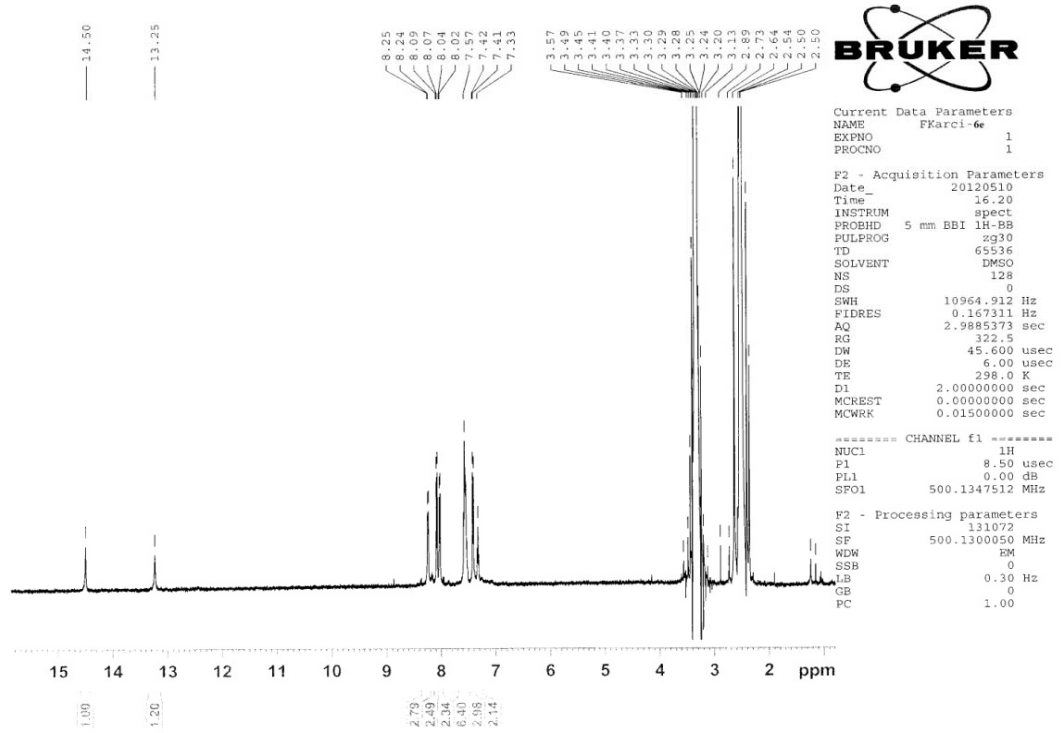
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.43 : 6e bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.44 : Bileşik 6e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



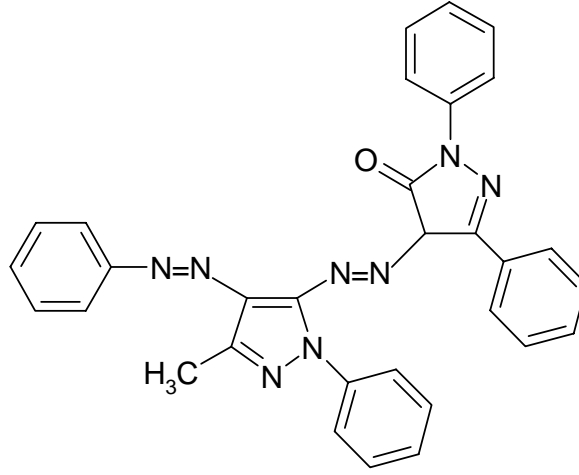
Şekil 4.45 : Bileşik 6e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.16. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7a) bileşiğinin yapısı

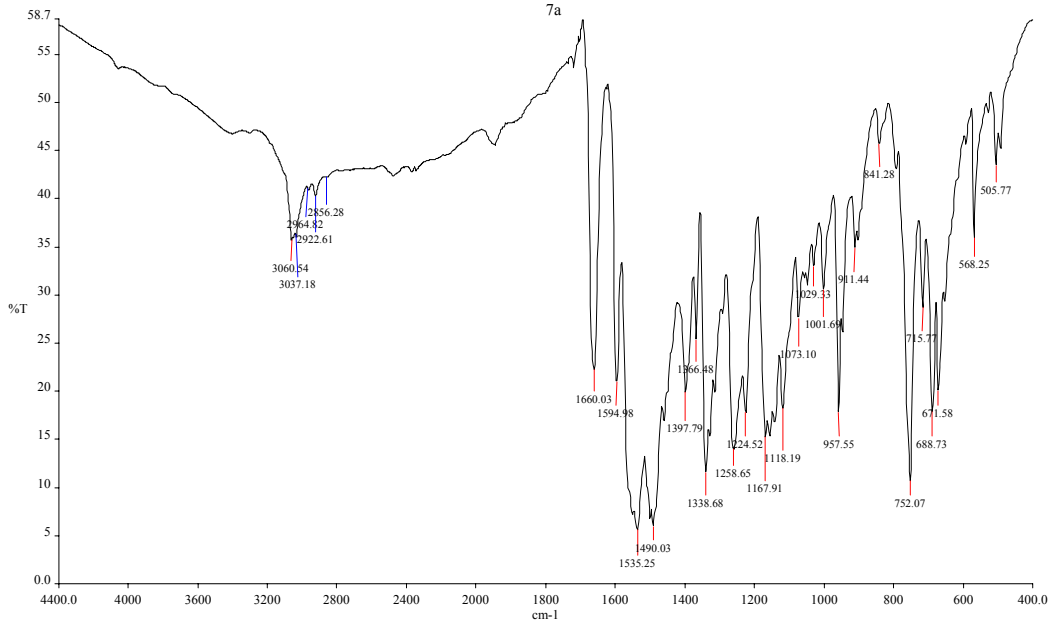
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.47) 3132, 3060, 3037 ve 2964 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1660 cm⁻¹'deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1535 ve 1490 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.48) δ=2,72 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,24–8,19 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, ve δ=14,55 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

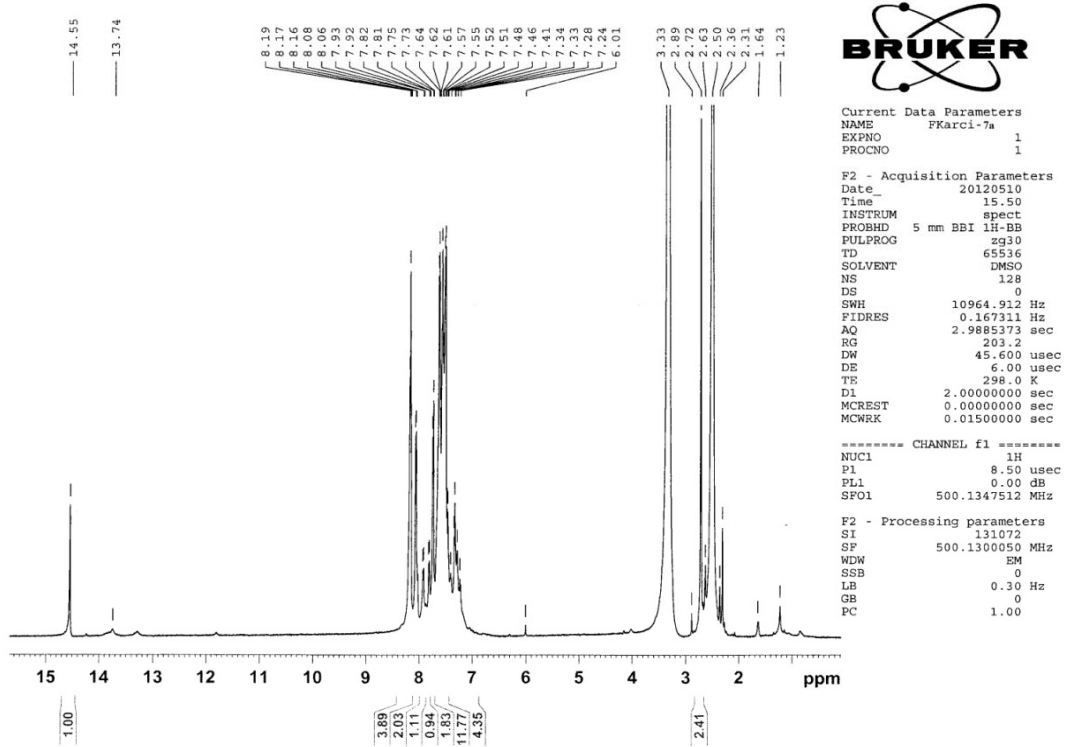
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.46 : 7a bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.47 : Bileşik 7a' nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.



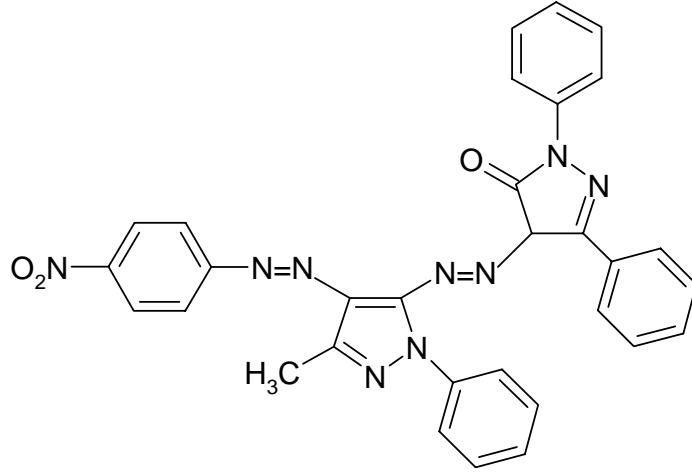
Şekil 4.48 : Bileşik 7a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.17. 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-ifenil pirazol-5-on (7b) bileşiğinin yapısı

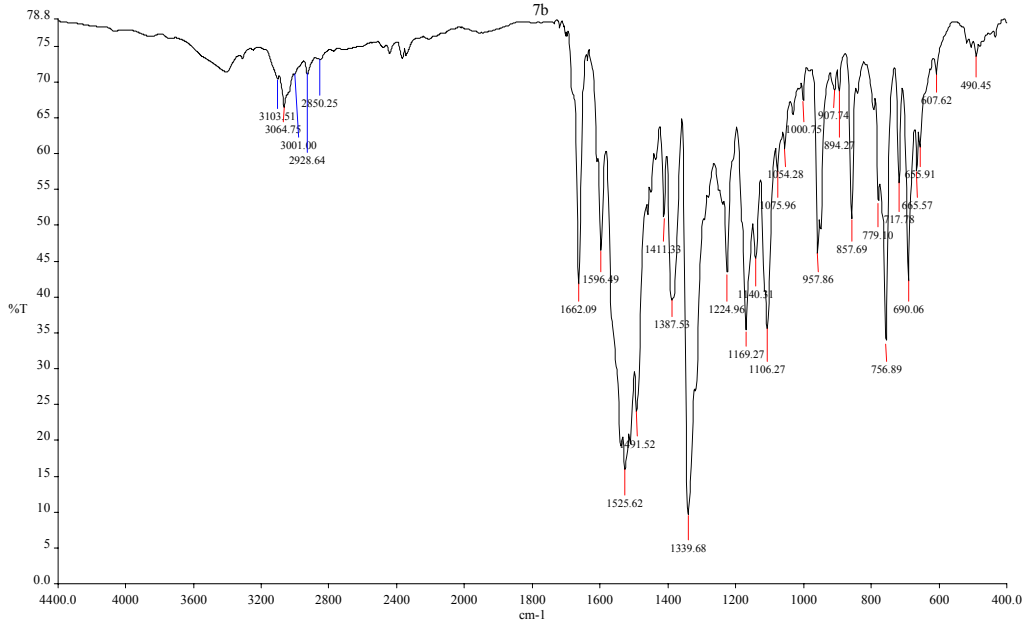
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.50) 3103, 3064, 3035 ve 3001 cm⁻¹'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2850 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1662 cm⁻¹'deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1525 ve 1491 cm⁻¹'deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.51) δ=2,63 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=6,85–8,53 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=11,51 ppm' de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait bir pik ve δ=14,51 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

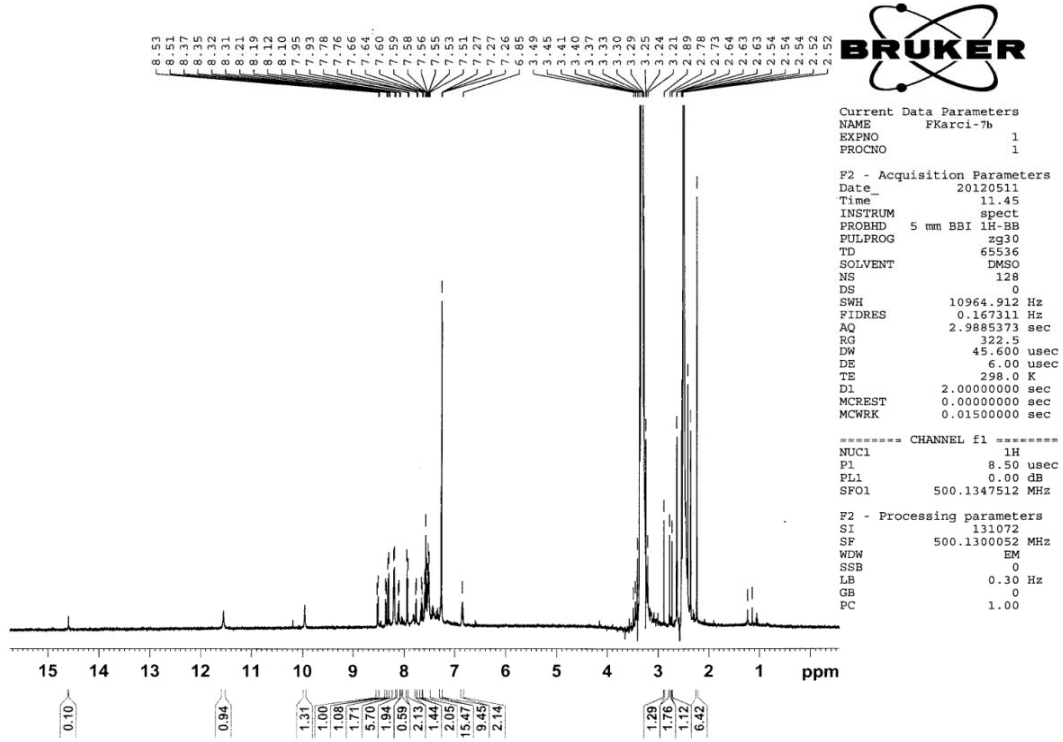
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.49 : **7b** bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.50 : Bileşik **7b**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



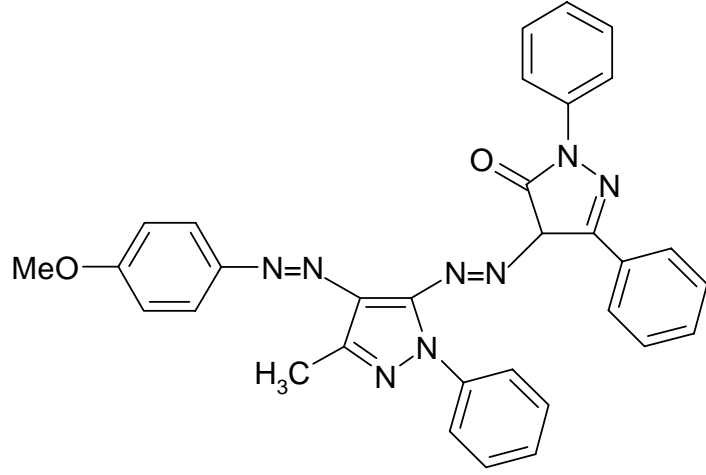
Şekil 4.51 : Bileşik 7b'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.18. 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7c) bileşiğinin yapısı

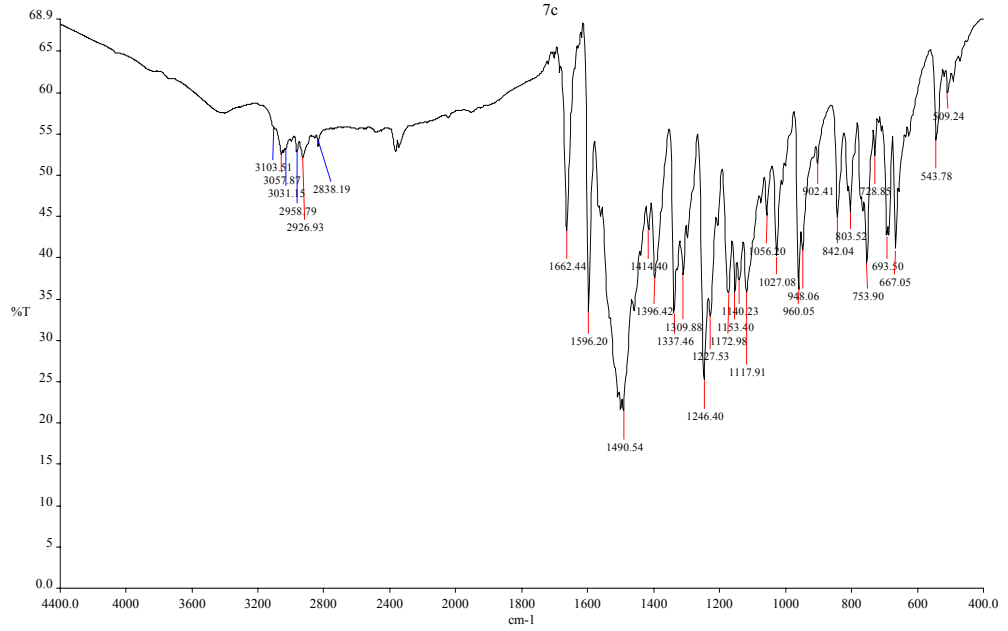
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.53) 3103, 3057, 3031 ve 2958 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 ve 2838 cm⁻¹ deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1662 cm⁻¹ deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1534 ve 1490 cm⁻¹ deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.54) δ=3,89 ppm' de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,17-8,20 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler ve δ=14,57 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

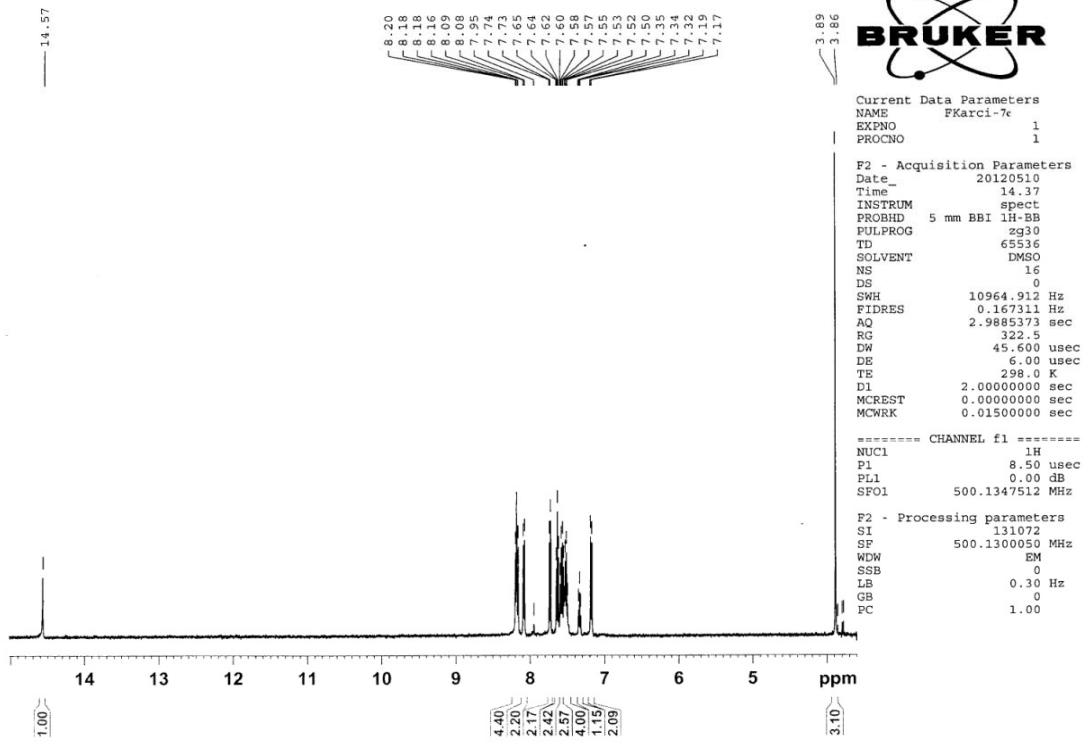
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.52 : 7c bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.53 : Bileşik 7c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



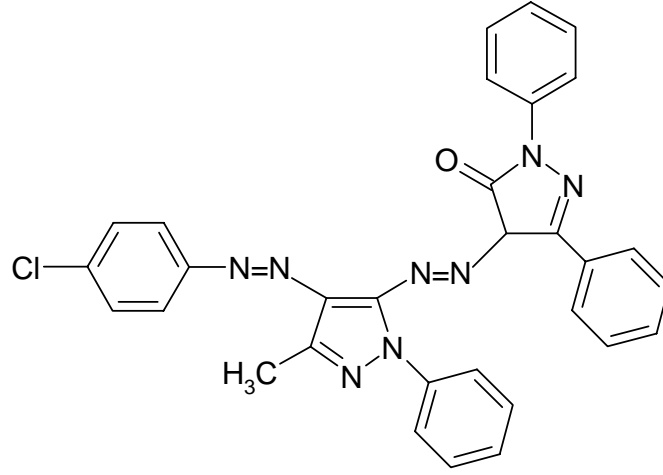
Şekil 4.54 : Bileşik 7c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.19. 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7d) bileşiğinin yapısı

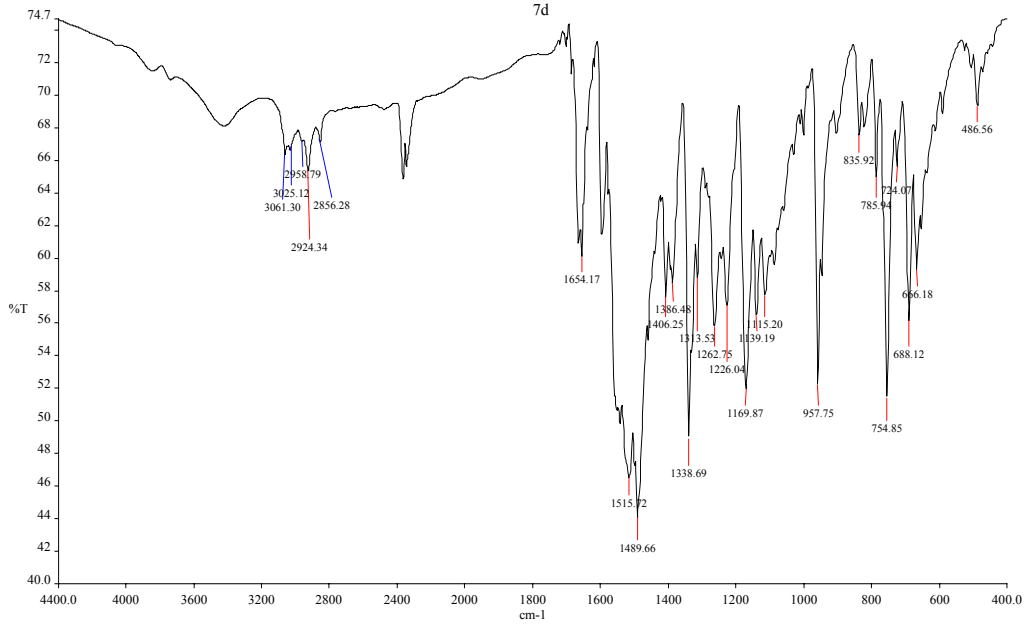
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.56) 3101, 3065, 3025 ve 2958 cm⁻¹' deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2856 cm⁻¹' deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1654 cm⁻¹' deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1515 ve 1489 cm⁻¹' deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.57) δ=2,71 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,27–8,21 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, δ=13,75 ppm' de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait bir pik ve δ=14,50 ppm' de pirazolon halkasındaki –OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

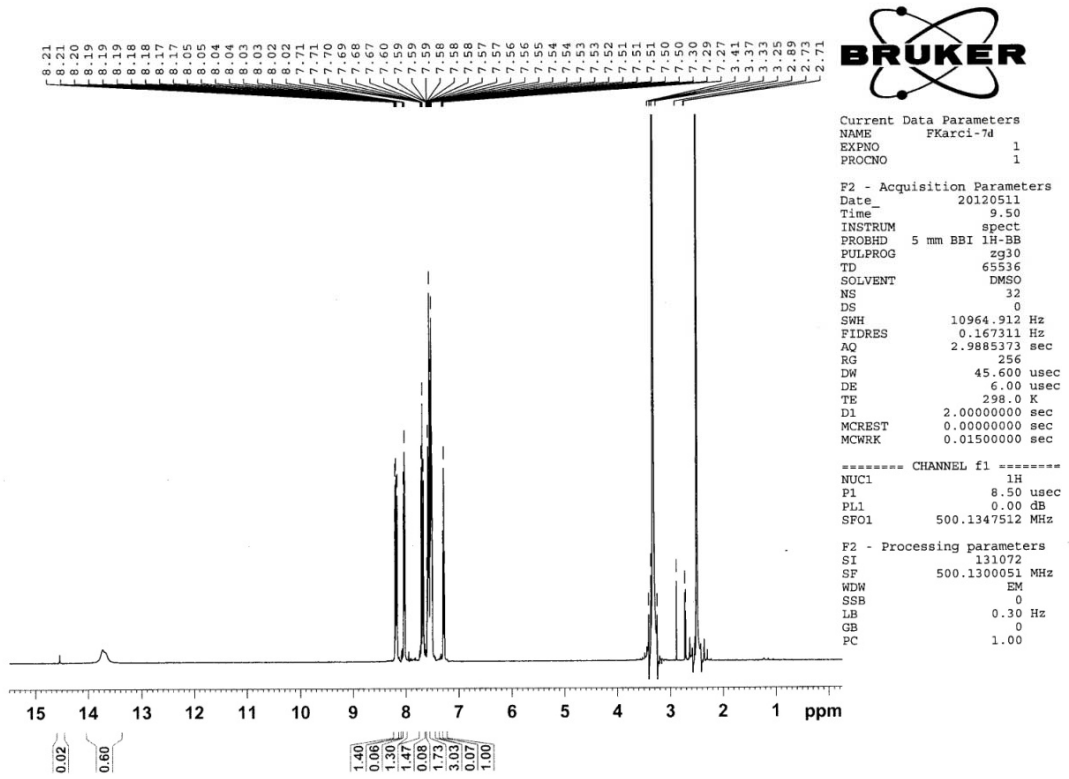
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.55 : **7d** bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.56 : Bileşik **7d**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



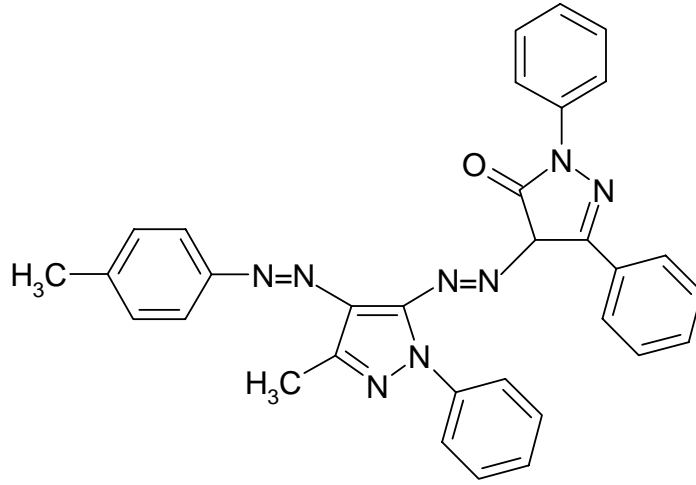
Şekil 4.57 : Bileşik 7d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

4.1.20. 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7e) bileşiğinin yapısı

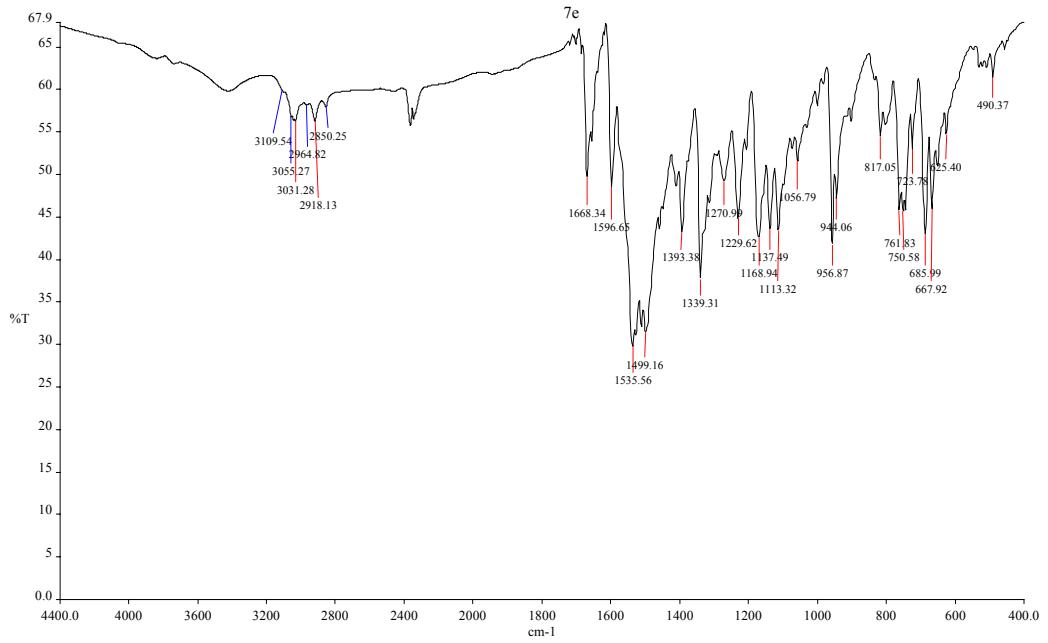
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.59) 3109, 3055, 3031 ve 2964 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2918 ve 2850 cm⁻¹ deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1668 cm⁻¹ deki band C=O gerilme titreşiminden ve 1535 ve 1499 cm⁻¹ deki bandlar ise azo grubuna ait N=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.60) δ=2,40 ppm' de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=2,73 ppm' de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, δ=7,28-8,20 ppm' de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, ve δ=14,57 ppm' de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir.

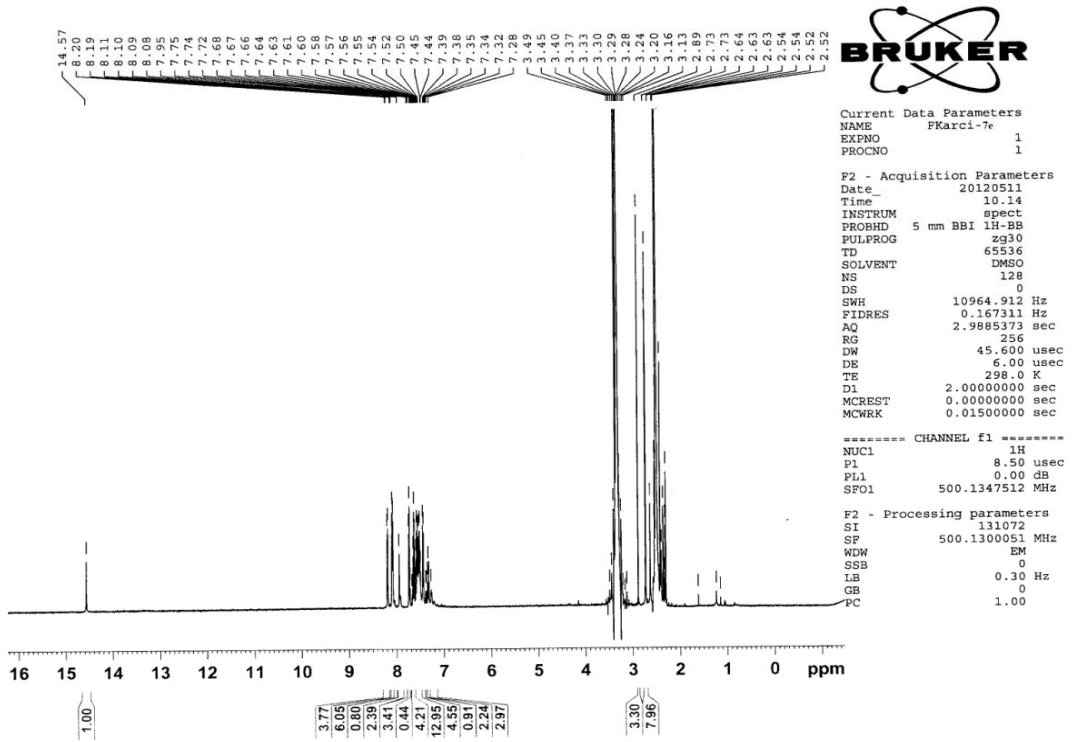
Bileşğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.3' te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.58 : 7e bileşğinin açık yapısı.



Şekil 4.59 : Bileşik 7e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.60 : Bileşik 7e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.1 : Sentezlenen Bileşiklerin (4a-7e) FT-IR spektrumlarına ait değerler.

Madde No	FT-IR [(cm ⁻¹), KBr içinde]				
	V _{NH}	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=O}	V _{N=N}
4a	3187-3127	3062-3021	2856	1670	1533-1495
4b	3169-3127	3062-3020	2856	1664	1515-1495
4c	3188-3132	3069-2995	2916-2862	1669	1522-1497
4d	3187-3130	3067-2988	2859	1667	1524-1497
4e	3187-3133	3066-2994	2915-2856	1670	1522-1497
5a	3185	3121-3067-2985	2856	1672	1530-1491
5b	3181	3128-3062-2970	2856	1667	1533-1516
5c	3187	3121-3066-3001	2910-2836	1672	1529-1491
5d	3186	3121-3051-2970	2856	1669	1533-1491
5e	3186	3121-3060-2988	2913-2862	1671	1531-1491
6a	3200	3139-3055-3021	2856	1664	1534-1507
6b	3193	3169-3113-3066	2850	1665	1533-1513
6c	3200	3175-3140-3071	2925-2838	1667	1533-1507
6d	3193	3169-3134-3063	2862	1667	1533-1510
6e	3200	3133-3055-3025	2922-2850	1669	1531-1508
7a	-	3132-3060-3037-2964	2856	1660	1535-1490
7b	-	3103-3064-3035-3001	2850	1662	1525-1491
7c	-	3103-3057-3031-2958	2926-2838	1662	1534-1490
7d	-	3101-3065-3025-2958	2856	1654	1515-1489
7e	-	3109-3055-3031-2964	2918-2850	1668	1535-1499

Tablo 4.2 : Sentezlenen bileşiklerinin (4a-7e) ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler.

Madde No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X-H
4a	2,63 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,45–8,13 (m, 10H)	12,19 (g, -NH) 13,20 (g, -NH) 14,48 (g, -OH)
4b	2,65 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,44–8,42 (m, 9H)	12,25 (g, -NH) 13,41–13,70 (g, -NH) 14,45 (g, -OH)
4c	2,60 (s, 3H pirazol CH ₃) 3,85 (s, 3H p-OCH ₃)	7,11–8,12 (m, 9H)	12,16 (g, -NH) 13,09 (g, -NH) 14,48 (g, -OH)
4d	2,62 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,45–8,12 (m, 9H)	12,21 (g, -NH) 13,23 (g, -NH) 14,46 (g, -OH)
4e	2,61 (s, 3H pirazol CH ₃) 2,39 (s, 3H p-CH ₃)	7,35–8,12 (m, 9H)	12,17 (g, -NH) 13,14 (g, -NH) 14,46 (g, -OH)
5a	2,73 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,48–8,17 (m, 15H)	12,26 (g, -NH) 13,27 (g, -NH) 14,55 (g, -OH)
5b	2,74 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,26–8,45 (m, 14H)	12,31 (g, -NH) 14,54 (g, -OH)
5c	2,69 (s, 3H pirazol CH ₃) 3,86 (s, 3H p-OCH ₃)	7,01–8,15 (m, 14H)	12,23 (g, -NH) 14,54 (g, -OH)
5d	2,71 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,41–8,16 (m, 14H)	12,27 (g, -NH) 14,53 (g, -OH)
5e	2,64 (s, 3H pirazol CH ₃) 2,41 (s, 3H p-CH ₃)	7,38–8,08 (m, 14H)	12,25 (g, -NH) 14,54 (g, -OH)
6a	2,65 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,31–8,25 (m, 15H)	13,29 (g, -NH) 14,49 (g, -OH)
6b	-----	7,31–8,50 (m, 14H)	13,50 (g, -NH) 14,52 (g, -OH)
6c	2,54 (s, 3H pirazol CH ₃) 3,87 (s, 3H p-OCH ₃)	7,17–8,24 (m, 14H)	13,25 (g, -NH) 14,51 (g, -OH)
6d	2,64 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,33–8,25 (m, 14H)	13,34 (g, -NH) 14,50 (g, -OH)
6e	2,64 (s, 3H pirazol CH ₃) 2,40 (s, 3H p-CH ₃)	7,33–8,25 (m, 14H)	13,25 (g, -NH) 14,50 (g, -OH)
7a	2,72 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,24–8,19 (m, 20H)	14,55 (g, -OH)
7b	2,63 (s, 3H pirazol CH ₃)	6,85–8,53 (m, 19H)	11,50 (g, -NH) 14,51 (g, -OH)
7c	3,89 (s, 3H p-OCH ₃)	7,17–8,20 (m, 19H)	14,57 (g, -OH)
7d	2,71 (s, 3H pirazol CH ₃)	7,27–8,21 (m, 19H)	13,75 (g, -NH) 14,50 (g, -OH)
7e	2,73 (s, 3H pirazol CH ₃) 2,40 (s, 3H p-CH ₃)	7,28–8,20 (m, 19H)	14,57 (g, -OH)

s: singlet, m: multiplet, g: geniş

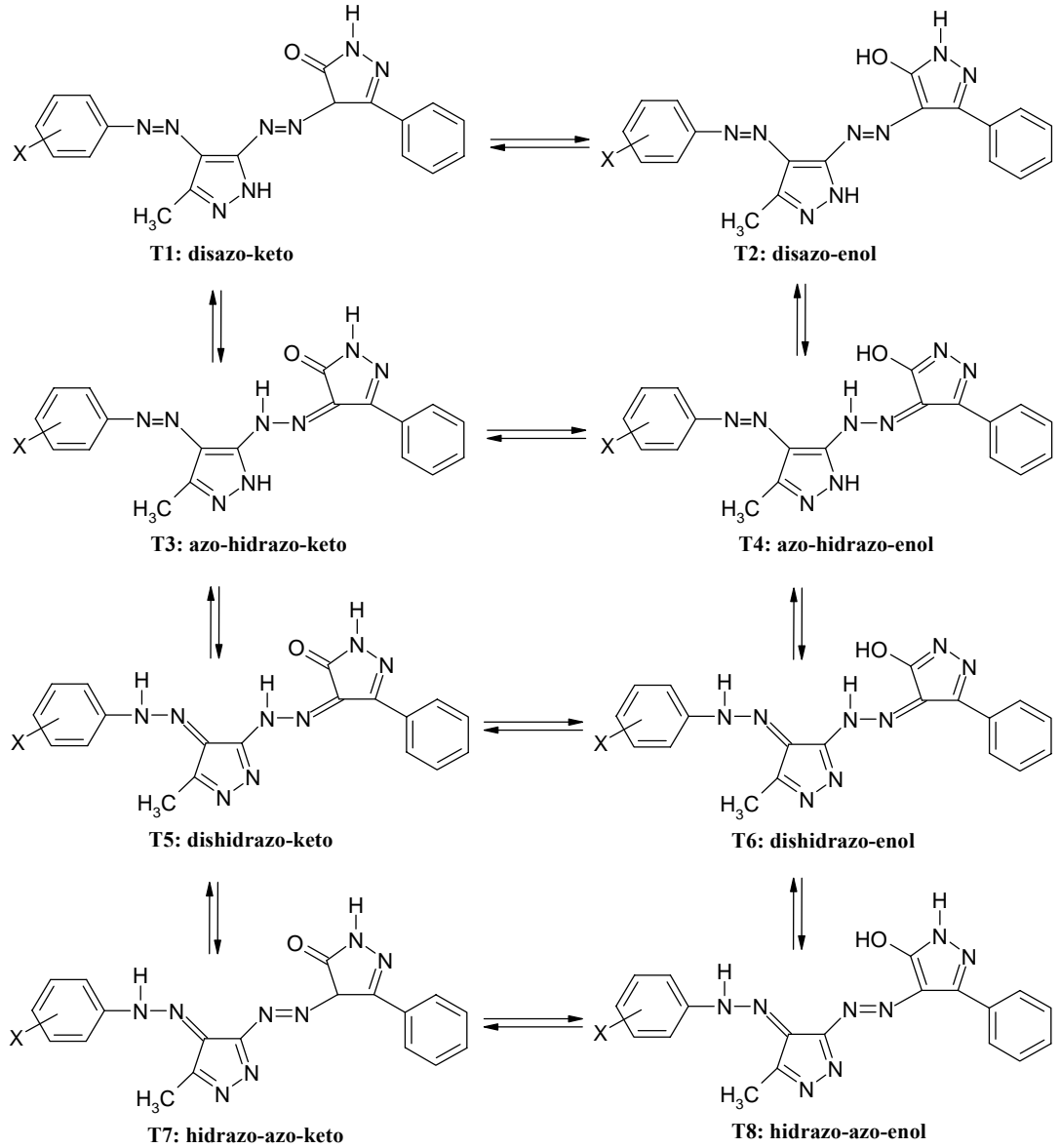
Tablo 4.3 : Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları ve erime noktaları.

Madde No	Molekül Formülü	C%		H%		N%		Erime Noktası (°C)
		Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	
4a	C ₁₉ H ₁₆ N ₈ O	61.28	61.37	4.33	4.21	30.09	29.94	328-329
4b	C ₁₉ H ₁₅ N ₉ O ₃	54.68	54.52	3.62	3.75	30.20	30.41	372-373
4c	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂	59.69	59.71	4.51	4.43	27.85	27.60	342-343
4d	C ₁₉ H ₁₅ N ₈ OCl	56.09	58.18	3.72	3.81	27.54	27.39	346-347
4e	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O	62.17	61.89	4.70	4.83	29.00	29.23	341-342
5a	C ₂₅ H ₂₀ N ₈ O	66.95	67.11	4.49	4.32	24.99	24.78	319-320
5b	C ₂₅ H ₁₉ N ₉ O ₃	60.85	60.69	3.88	3.71	25.55	25.82	344-345
5c	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O ₂	65.26	65.34	4.63	4.51	23.42	23.58	327-328
5d	C ₂₅ H ₁₉ N ₈ OCl	62.18	61.97	3.97	4.08	23.20	23.41	337-338
5e	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O	67.52	67.43	4.79	4.67	24.23	24.33	328-329
6a	C ₂₅ H ₂₀ N ₈ O	66.95	67.08	4.49	4.29	24.99	24.82	217-218
6b	C ₂₅ H ₁₉ N ₉ O ₃	60.85	60.65	3.88	3.68	25.55	25.89	319-320
6c	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O ₂	65.26	65.39	4.63	4.47	23.42	23.52	311-312
6d	C ₂₅ H ₁₉ N ₈ OCl	62.18	62.01	3.97	4.05	23.20	23.36	323-324
6e	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O	67.52	67.44	4.79	4.65	24.23	24.31	321-322
7a	C ₃₁ H ₂₄ N ₈ O	70.98	70.81	4.61	4.67	21.36	21.44	222-223
7b	C ₃₁ H ₂₃ N ₉ O ₃	65.37	65.54	4.07	3.92	22.13	22.24	285-286
7c	C ₃₂ H ₂₆ N ₈ O ₂	69.30	69.47	4.73	4.59	20.20	20.31	251-252
7d	C ₃₁ H ₂₃ N ₈ OCl	66.60	66.48	4.15	4.21	20.04	19.97	185-186
7e	C ₃₂ H ₂₆ N ₈ O	71.36	71.44	4.87	4.93	20.80	20.67	239-240

4a-4e disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.61' de görüldüğü gibi disazo-keto (T1), disazo-enol (T2), azo-hidrazo-keto (T3), azo-hidrazo-enol (T4), dishidrazo-keto (T5), dishidrazo-enol (T6), hidrazo-azo-keto (T7) ve hidrazo-azo-enol (T8) formlarında olmak üzere 8 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Tablo 4.1 incelendiğinde 4a-4e bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3188–3127 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bantları, 1670-1664 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bantları ve 1533-1495 cm⁻¹ aralığında gözlenen azo grubu (N=N) batları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (T1) tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1' de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.2 incelendiğinde 4a-4e bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 12,25–12,16 ppm de geniş NH, 13,70–13,09 ppm de NH ve 14,48–14,45 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde Şekil 4.61' de gösterilen disazo-enol (T2), azo-hidrazo-enol (T4), dishidrazo-enol (T6) veya hidrazo-azo-enol (T8) tautomerik formlarından biri halinde olabileceğini göstermektedir.

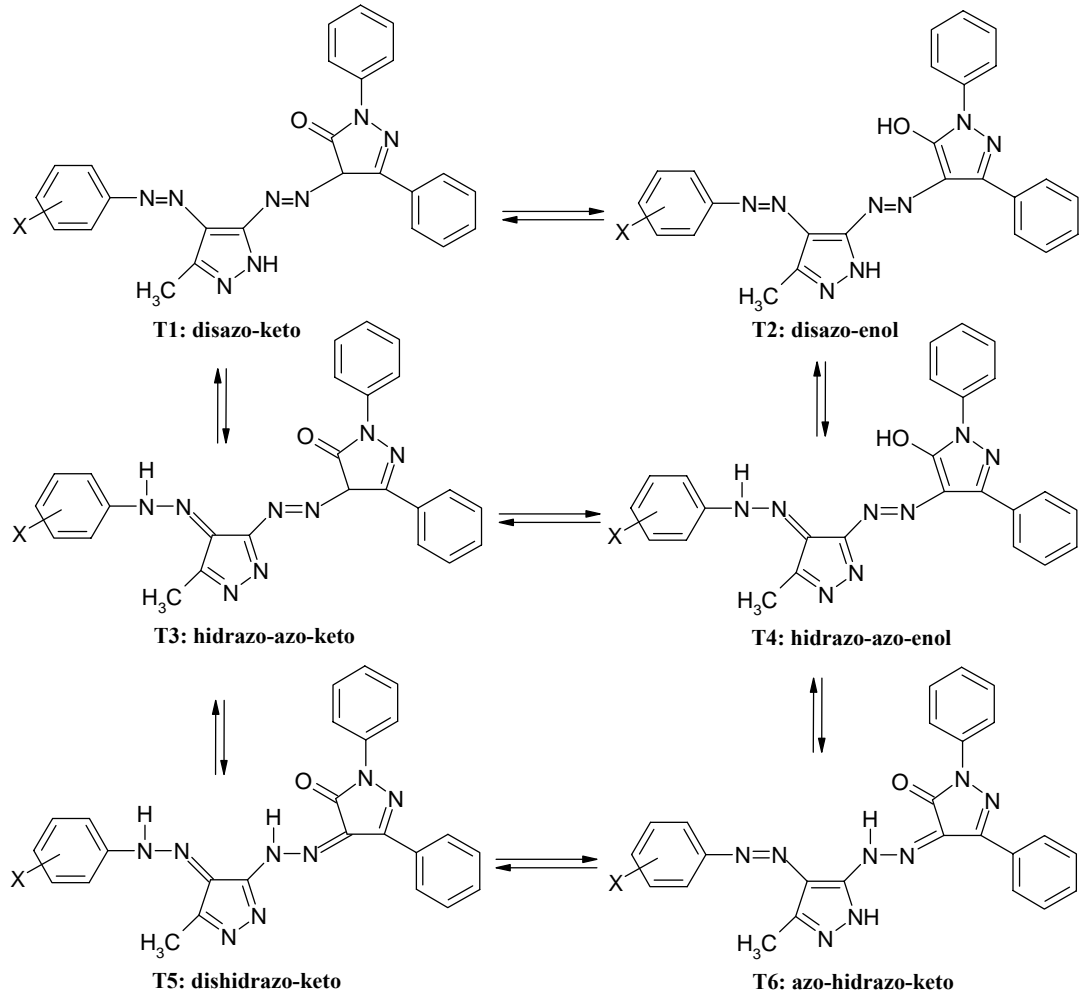


Şekil 4.61 : **4a-4e** bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

5a-5e disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.62’ de görüldüğü gibi disazo-keto (**T1**), disazo-enol (**T2**), hidrazo-azo-keto (**T3**), hidrazo-azo-enol (**T4**), dishidrazo-keto (**T5**) ve azo-hidrazo-keto (**T6**) formlarında olmak üzere 6 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Tablo 4.1 incelendiğinde **5a-5e** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3187–3181 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bantları, 1672-1667 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bantları ve 1533-1491 cm^{-1} aralığında gözlenen azo grubu (N=N) batları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1**) tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1’ de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.2 incelendiğinde **5a-5e** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 13,27–12,23 ppm de geniş NH ve 14,55–14,53 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde Şekil 4.62’ de gösterilen disazo-enol (**T2**) ve hidrazo-azo-enol (**T4**) tautomerik formlarından biri halinde olabileceğini göstermektedir.

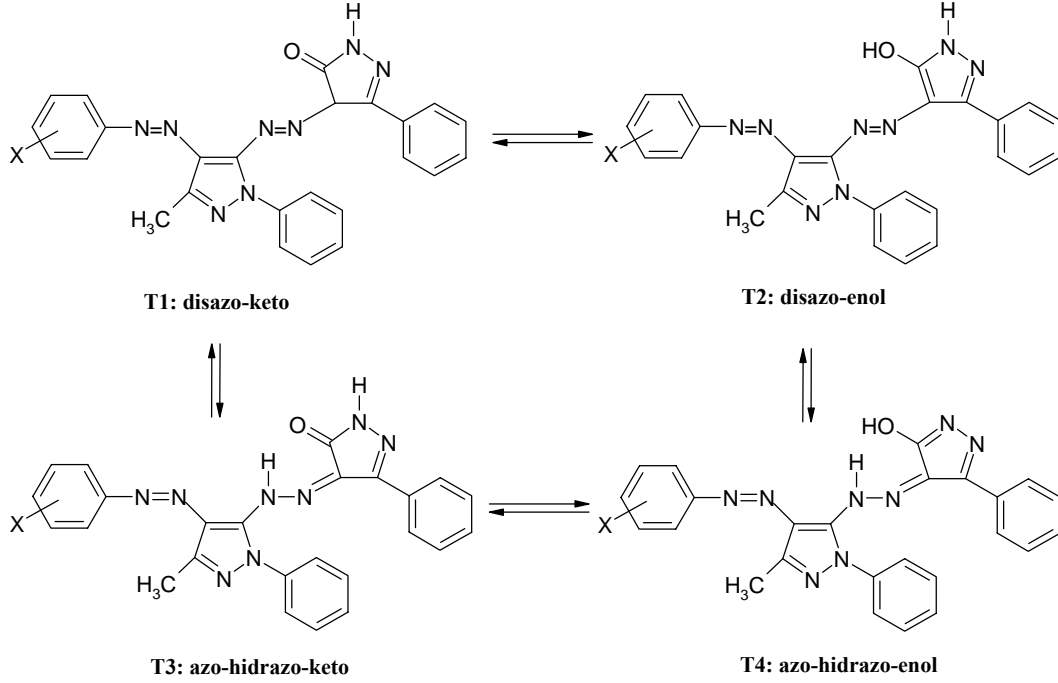


Şekil 4.62 : **5a-5e** bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

6a-6e disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.63’ te görüldüğü gibi disazo-keto (**T1**), disazo-enol (**T2**), azo-hidrazo-keto (**T3**) ve azo-hidrazo-enol (**T4**) formlarında olmak üzere 4 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Tablo 4.1 incelendiğinde **6a-6e** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3200–3193 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bantları, 1669-1664 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bantları ve 1534-1507 cm⁻¹ aralığında gözlenen azo grubu (N=N) batları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1**) tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1’ de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.2 incelendiğinde **5a-5e** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 13,50–13,25 ppm de NH ve 14,52–14,49 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde Şekil 4.63’ te gösterilen disazo-enol (**T2**) ve azo-hidrazo-enol (**T4**) tautomerik formlarından biri halinde olabileceğini göstermektedir.

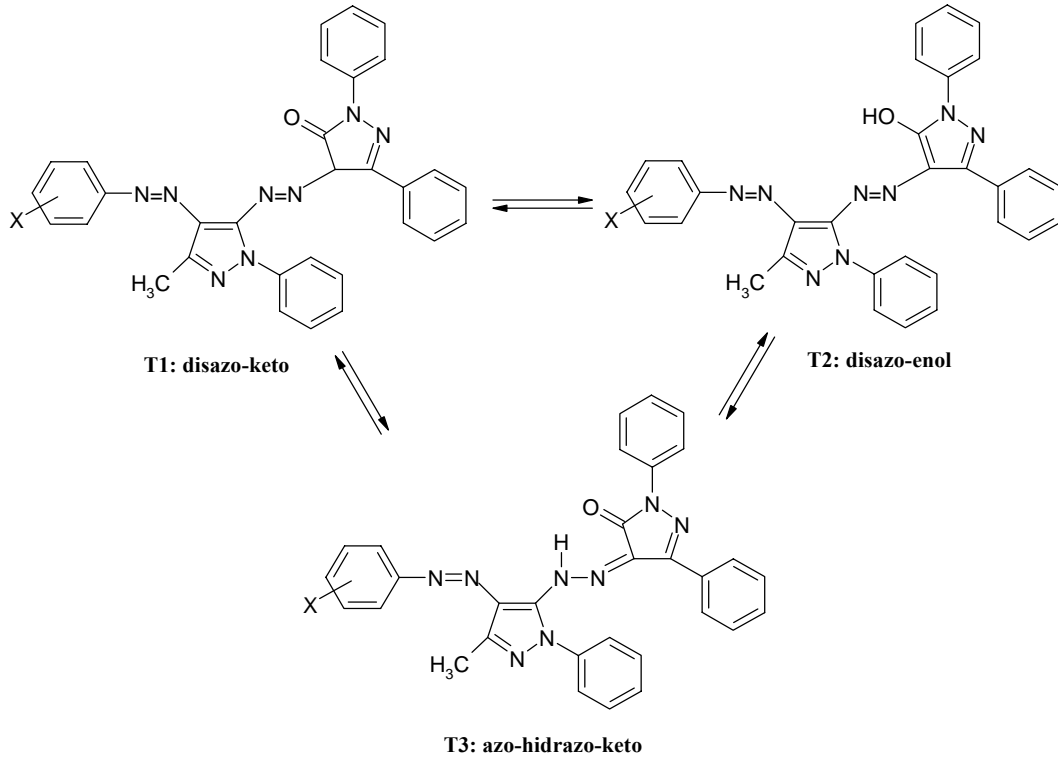


Şekil 4.63 : **6a-6e** bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

7a-7e disazo boyarmaddeleri ise Şekil 4.64’ te görüldüğü gibi disazo-keto (**T1**), disazo-enol (**T2**) ve azo-hidrazo-keto (**T3**) formlarında olmak üzere 3 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Tablo 4.1 incelendiğinde **7a-7e** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 1668-1660 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları ve 1535-1489 cm⁻¹ aralığında gözlenen azo grubu (N=N) batları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1**) tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1’ de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.2 incelendiğinde **7a-7e** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 14,57–14,50 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde Şekil 4.64’ te gösterilen disazo-enol (**T2**) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir.

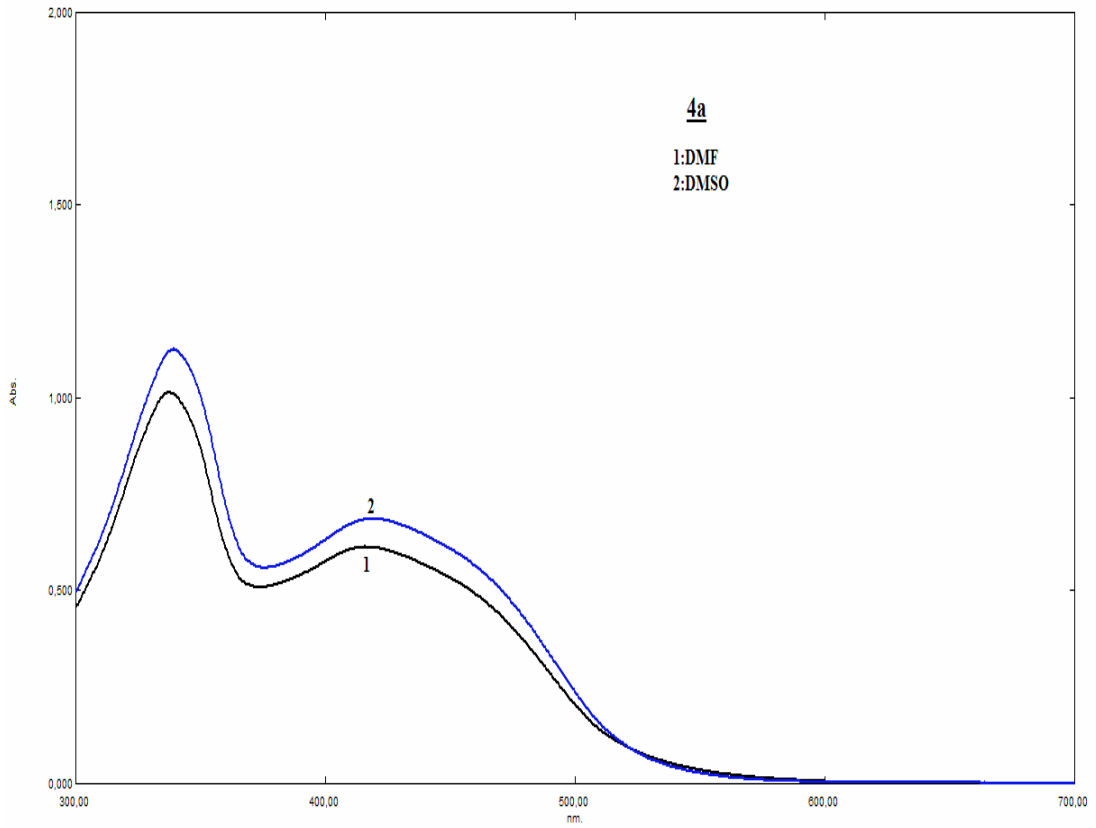


Şekil 4.64 : 7a-7e bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

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

4.2.1. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

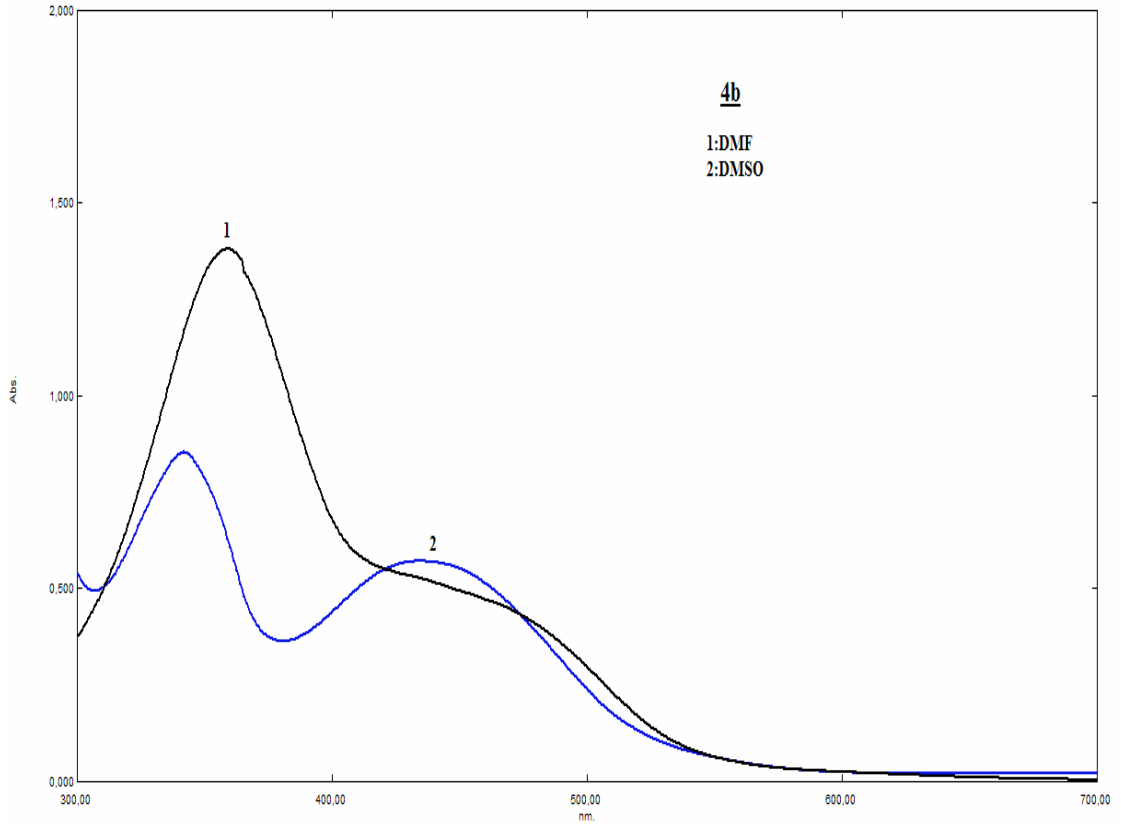


Şekil 4.65 : **4a** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

4a bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.65' te görülmektedir.

4a bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 419 ve 339 nm de ve DMF içerisinde 416 ve 338 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.2. 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

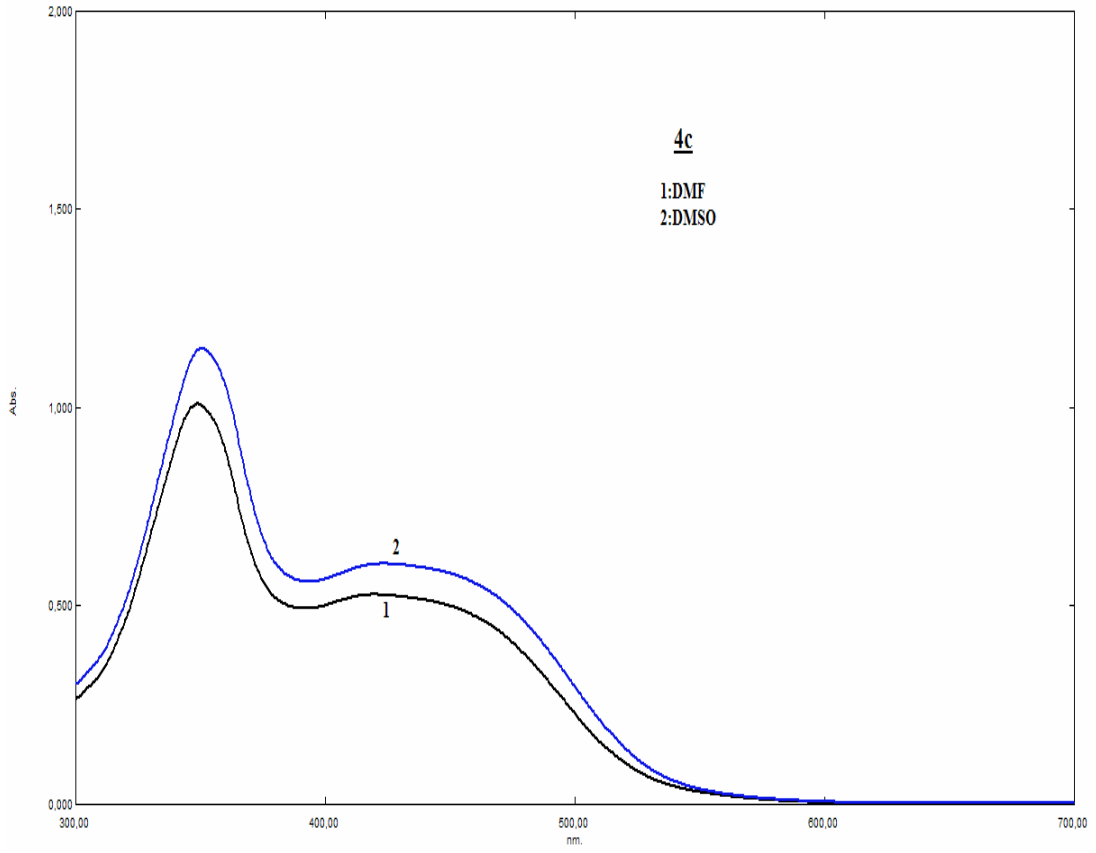


Şekil 4.66 : **4b** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

4b bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.66' da görülmektedir.

4b bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 435 nm de ve 342 nm de iki farklı absorpsiyon piki gözlenmektedir. DMF içerisinde ise 424 nm de bir omuzlanma ve 360 nm de bir maksimum absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiminin, DMSO ve DMF içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde olduğunu göstermektedir.

4.2.3. 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (4c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

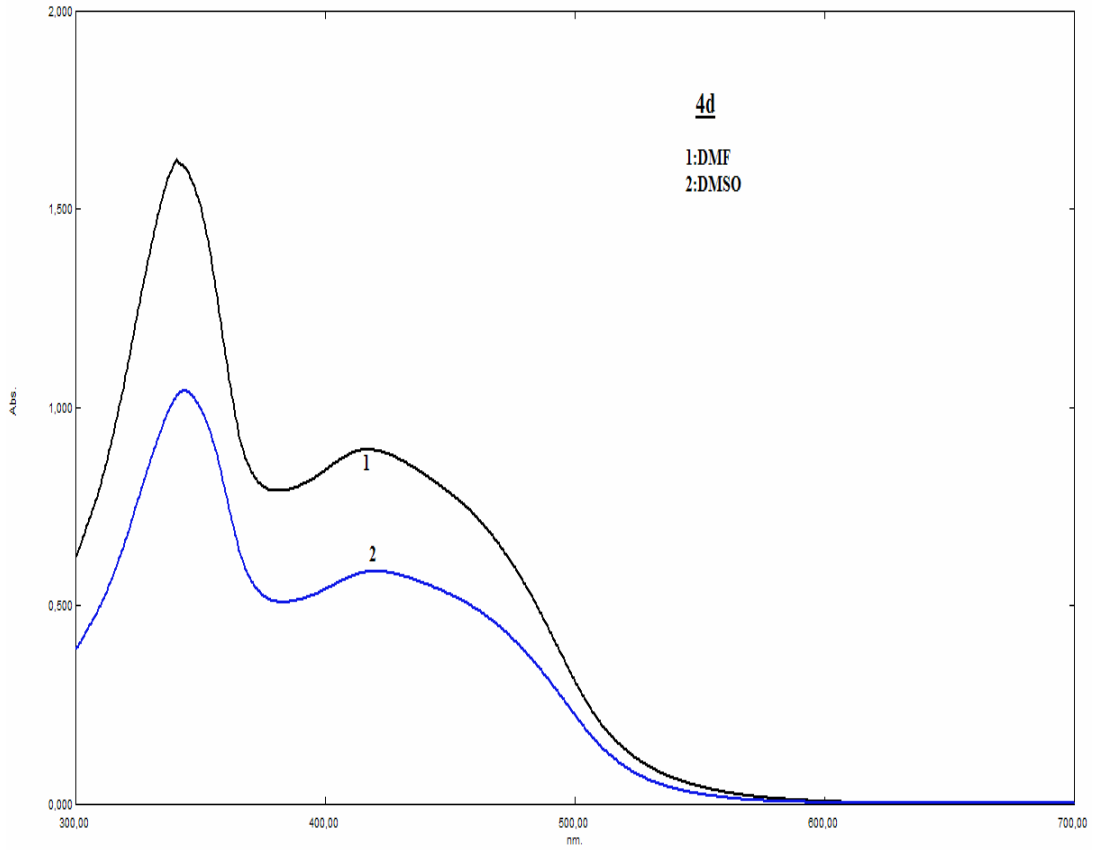


Şekil 4.67 : **4c** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

4c bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.67' de görülmektedir.

4c bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 423 ve 351 nm de ve DMF içerisinde 420 ve 349 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.4. 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (4d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

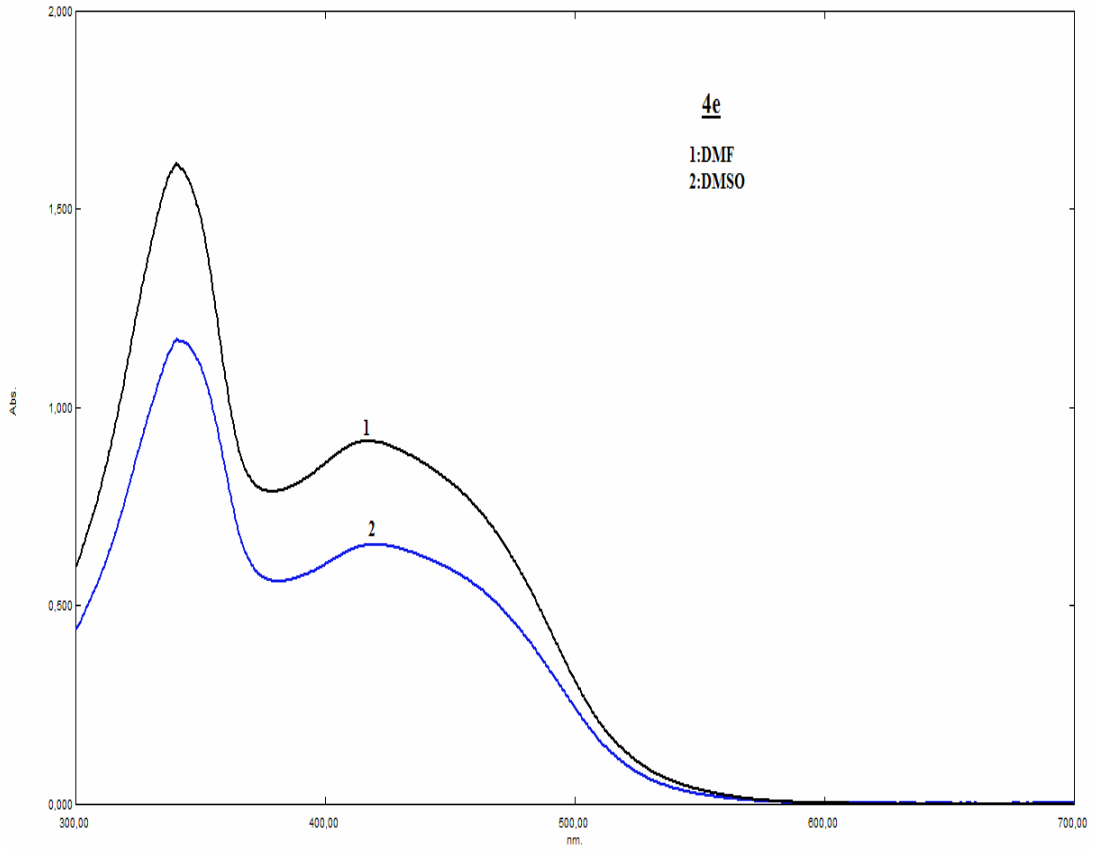


Şekil 4.68 : **4d** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

4d bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.68' de görülmektedir.

4d bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 420 ve 343 nm de ve DMF içerisinde 416 ve 341 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.5. 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (4e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

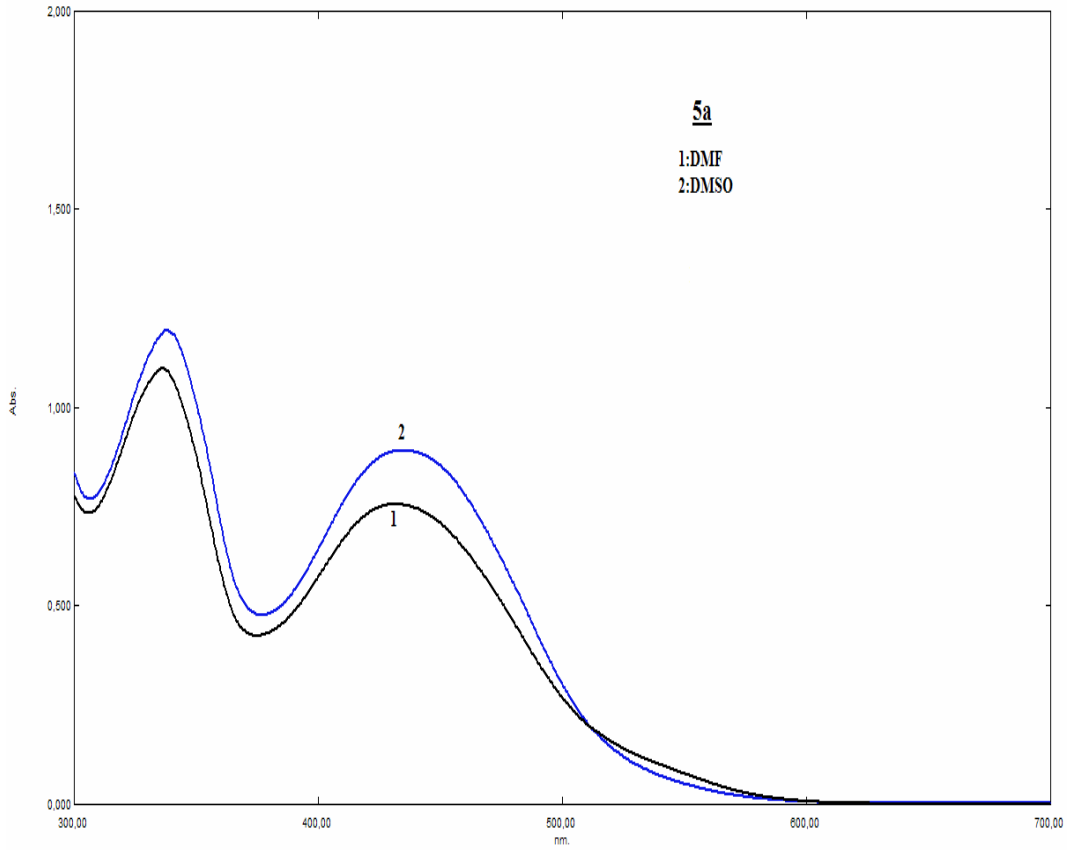


Şekil 4.69 : **4e** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

4e bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.69' da görülmektedir.

4e bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 419 ve 341 nm de ve DMF içerisinde 416 ve 340 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.6. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

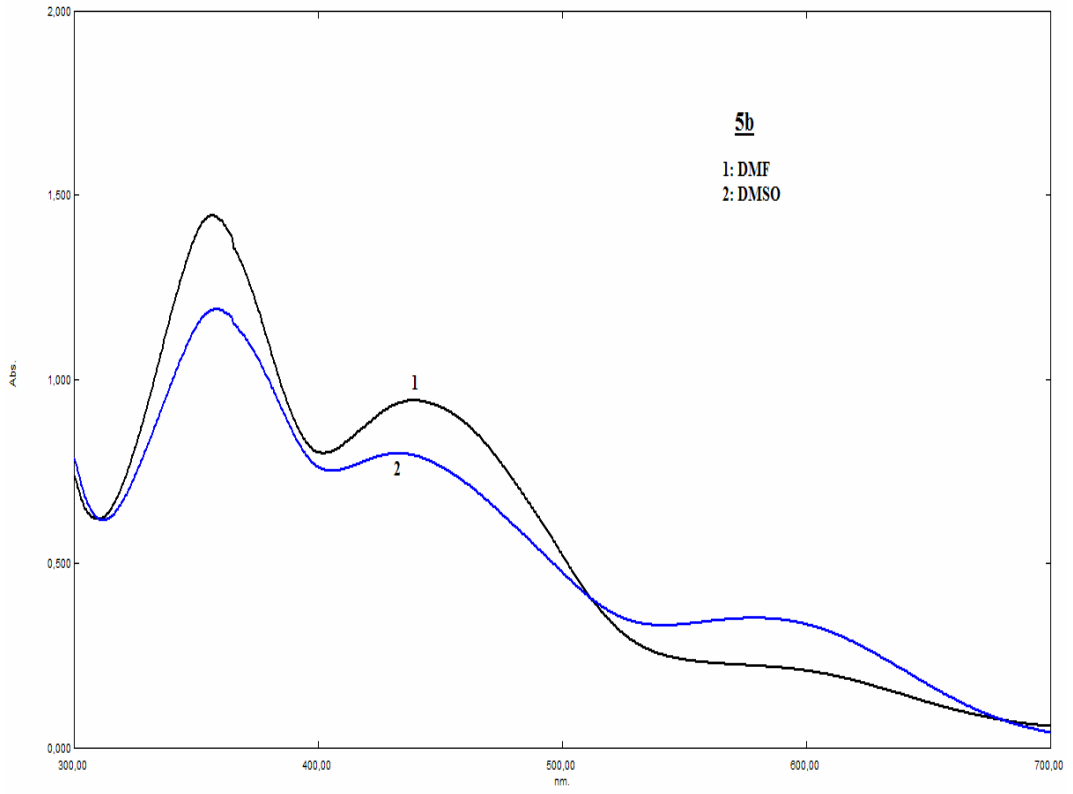


Şekil 4.70 : **5a** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

5a bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.70' de görülmektedir.

5a bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 434 ve 338 nm de ve DMF içerisinde 431 ve 336 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.7. 4-(4'-(4''-nitrofenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

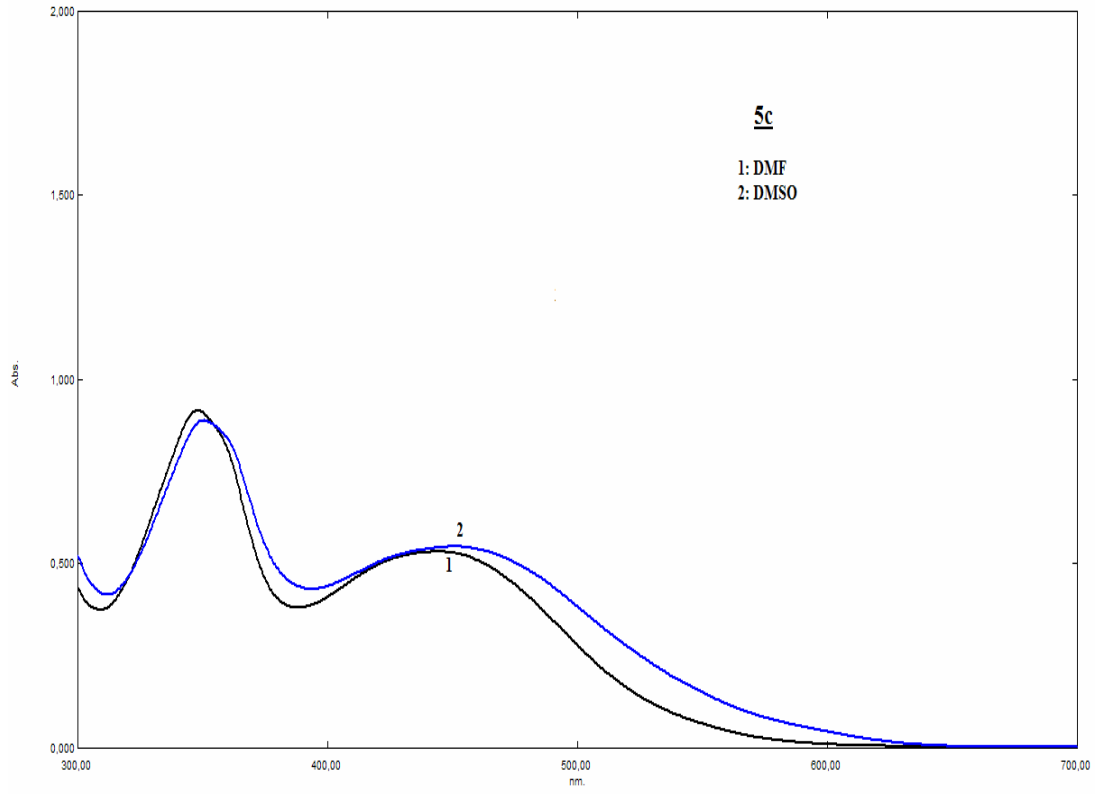


Şekil 4.71 : **5b** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

5b bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.71' de görülmektedir.

5b bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 578, 433 ve 338 nm de üç farklı maksimum absorpsiyon piki gözlenmektedir. DMF içerisinde ise 555 nm de bir omuz, 439 ve 337 nm de ise iki farklı maksimum absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu değerler bileşiminin bu çözücüler içinde aynı anda hem iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu hemde bir kısmının iyonik forma dönüştüğünü göstermektedir.

4.2.8. 4-(4'-(4''-metoksifenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (5c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

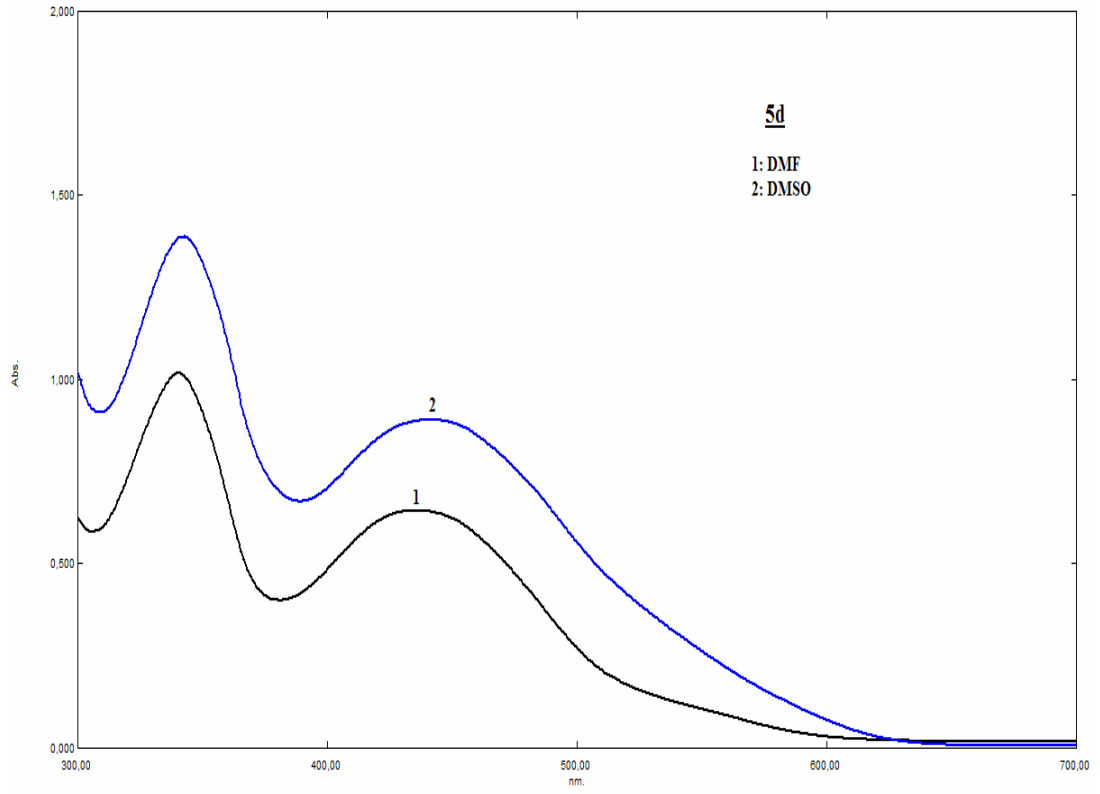


Şekil 4.72 : **5c** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

5c bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.72' de görülmektedir.

5c bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 451 ve 352 nm de ve DMF içerisinde 444 ve 348 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.9. 4-(4'-(4''-klorfenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

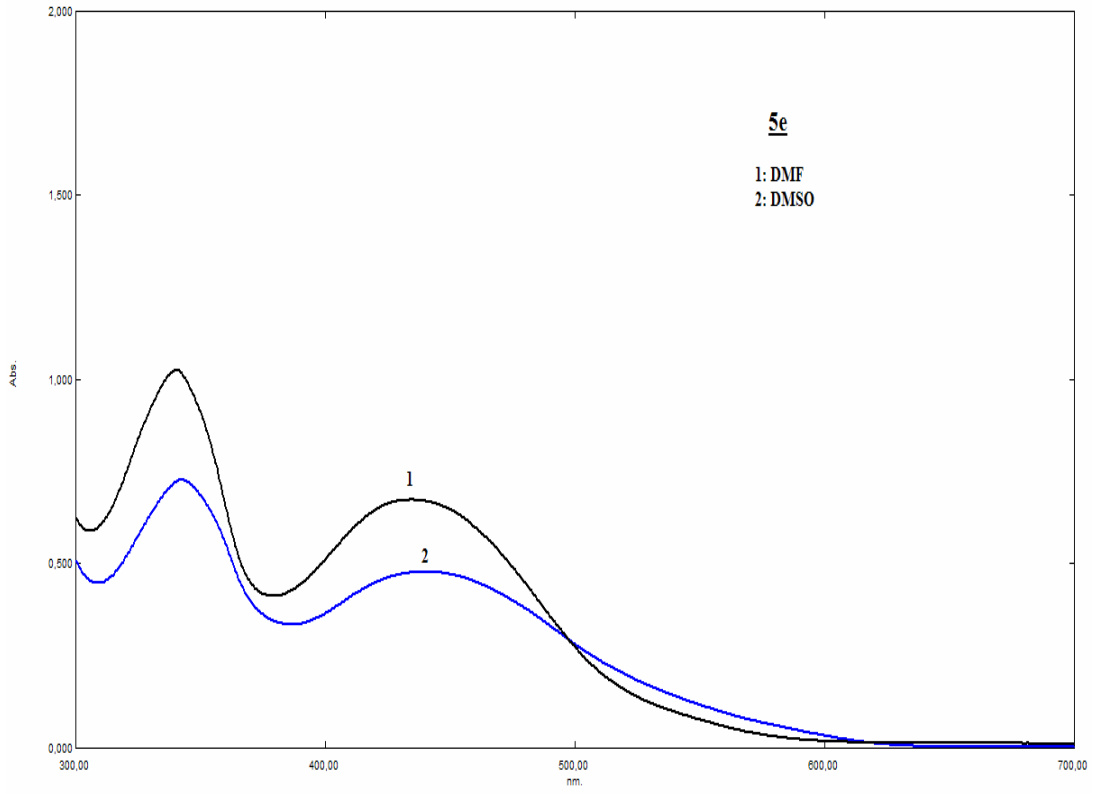


Şekil 4.73 : **5d** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

5d bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.73' te görülmektedir.

5d bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 441 ve 343 nm de ve DMF içerisinde 436 ve 341 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon piki gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.10. 4-(4'-(4''-metilfenilazo-3'-metil-1'-H pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (5e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

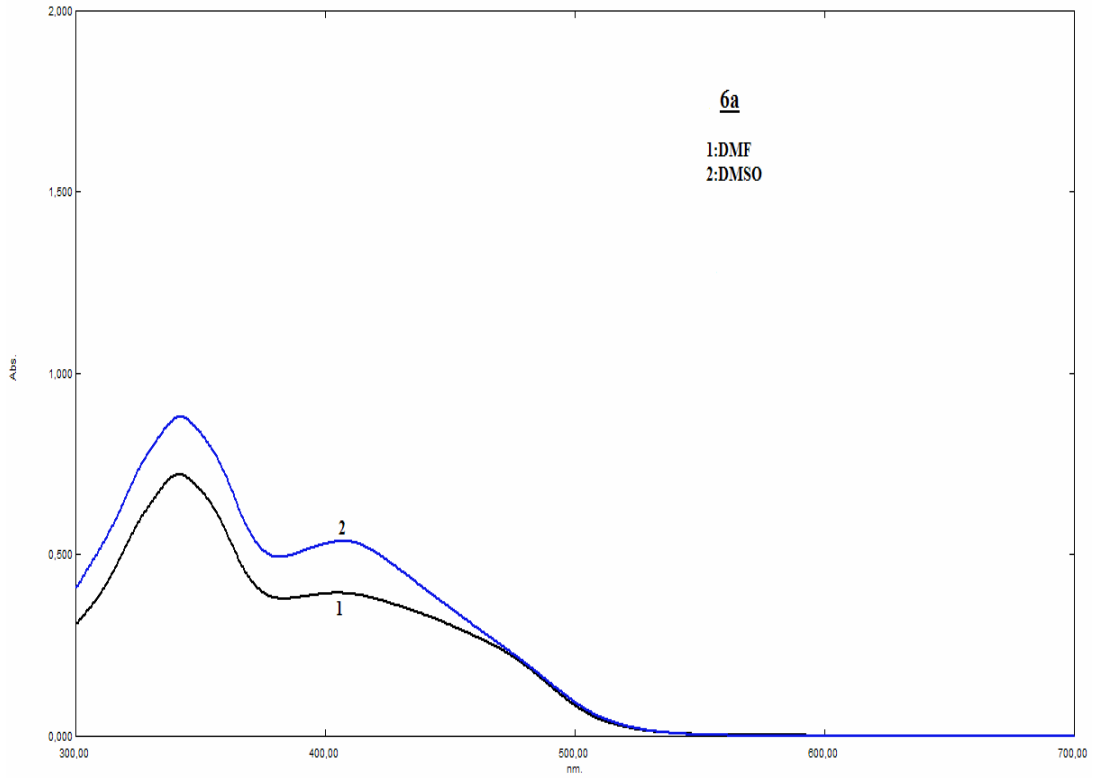


Şekil 4.74 : **5e** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

5e bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.74' te görülmektedir.

5e bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 439 ve 343 nm de ve DMF içerisinde 434 ve 341 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içerisinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.11. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

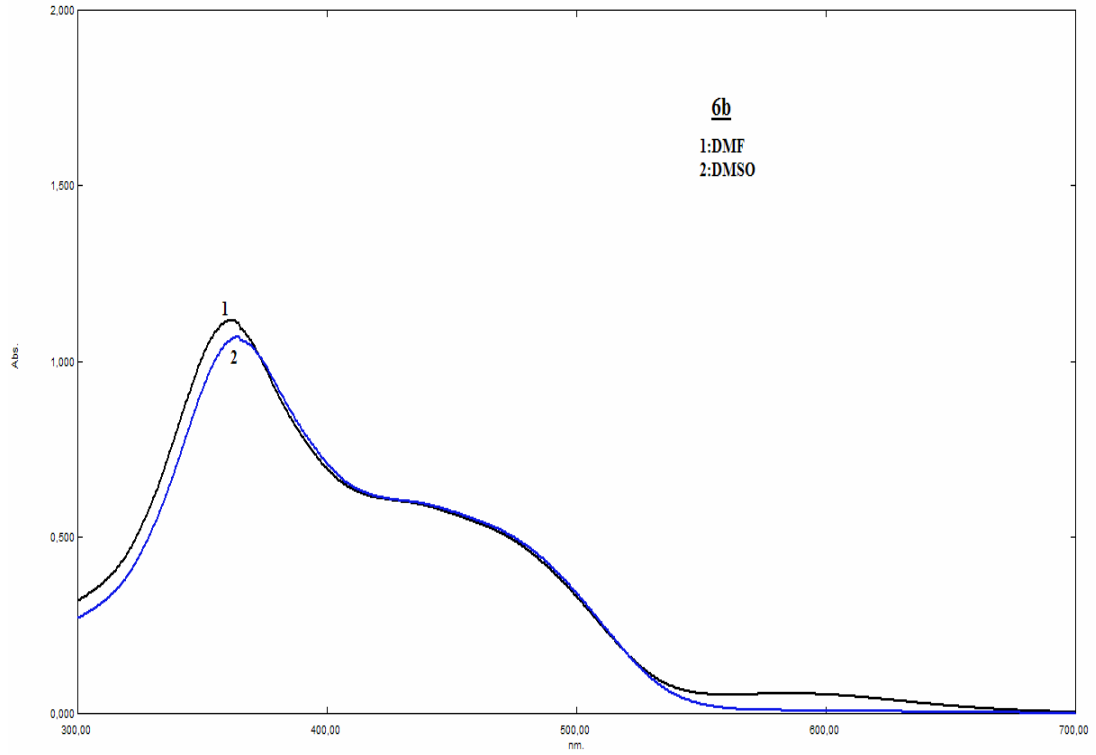


Şekil 4.75 : **6a** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

6a bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.75' te görülmektedir.

6a bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 407 ve 342 nm de ve DMF içerisinde 404 ve 342 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

**4.2.12. 4-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H
pirazol-5-on (6b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu**

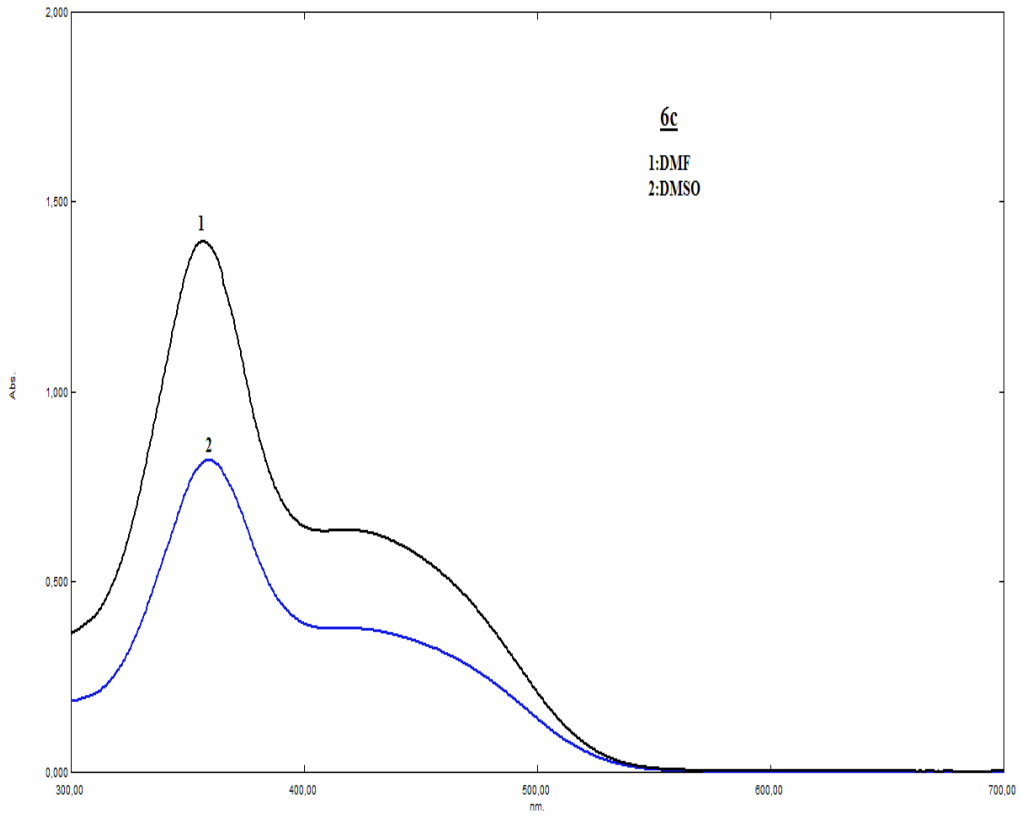


Şekil 4.76 : **6b** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

6b bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.76' da görülmektedir.

6b bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 423 nm de bir omuz ve 365 nm de bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. DMF içerisinde ise 585 ve 361 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon piki, 421 nm de ise omuzlanma gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiminin DMSO içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde, DMF içinde ise hem tautomerik yapıların dengesi hemde iyonik formda bulunduğunu göstermektedir.

4.2.13. 4-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (6c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

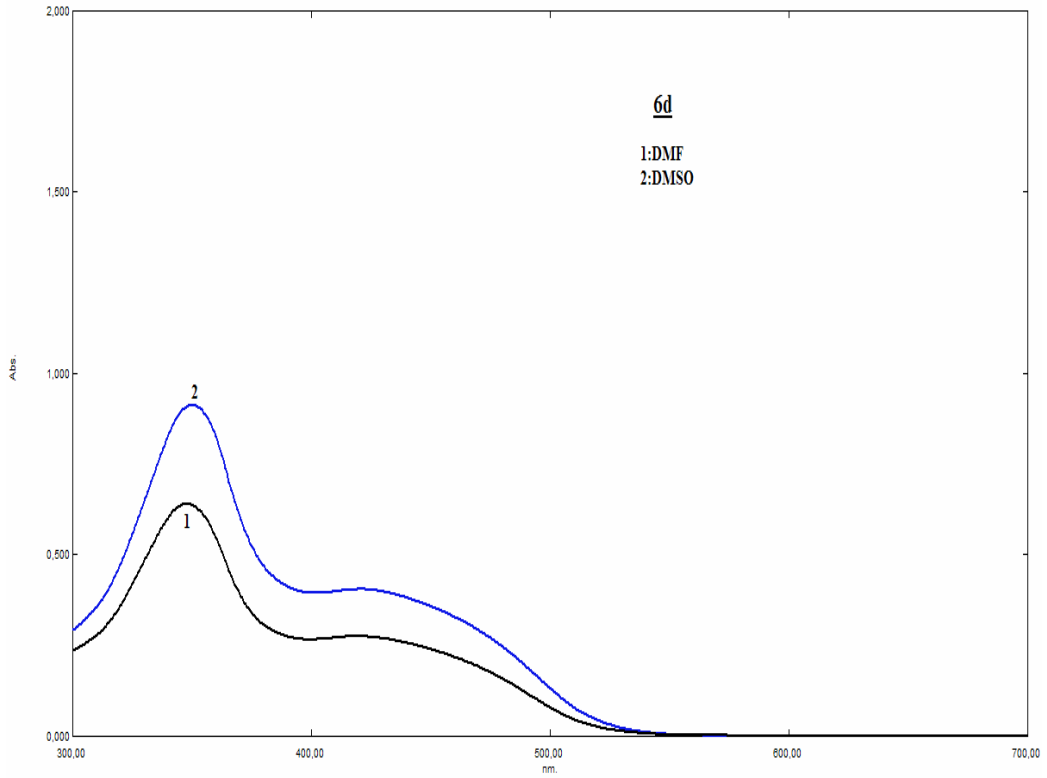


Şekil 4.77 : 6c bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

6c bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.77' de görülmektedir.

6c bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 415 ve 359 nm de ve DMF içerisinde 416 ve 356 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

**4.2.14. 4-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H
pirazol-5-on (6d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu**

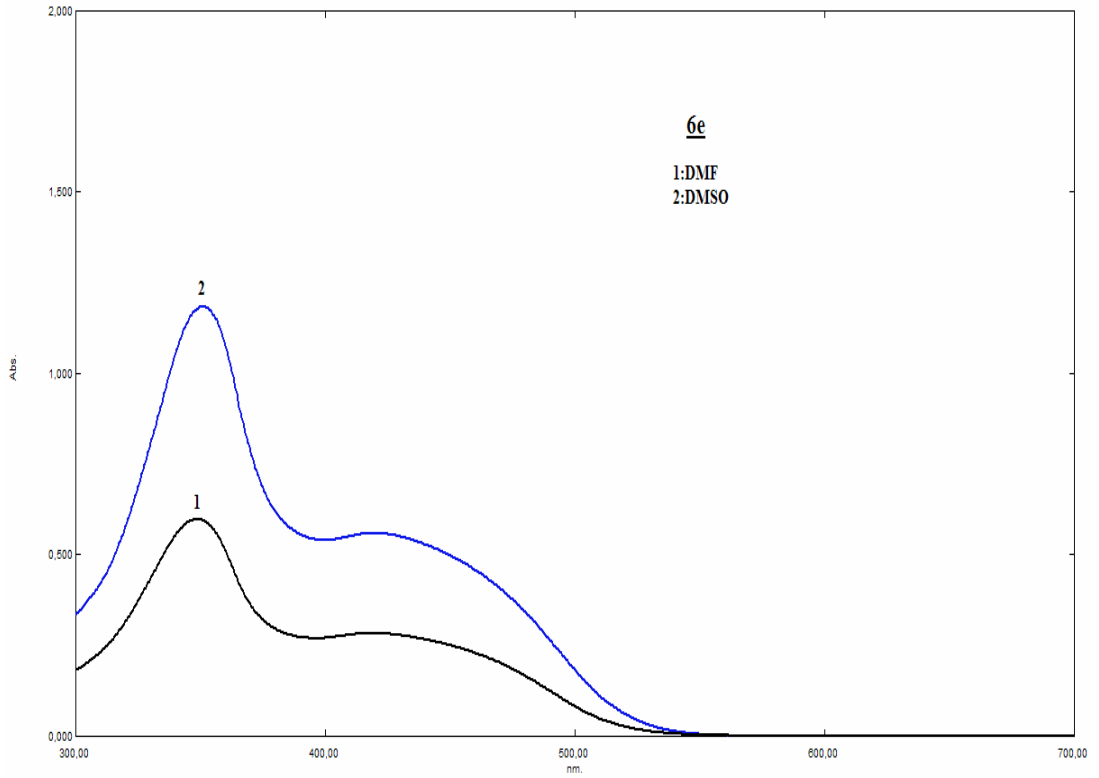


Şekil 4.78 : **6d** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

6d bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.78' de görülmektedir.

6d bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 419 ve 350 nm de ve DMF içerisinde 418 ve 347 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

**4.2.15. 4-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H
pirazol-5-on (6e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu**

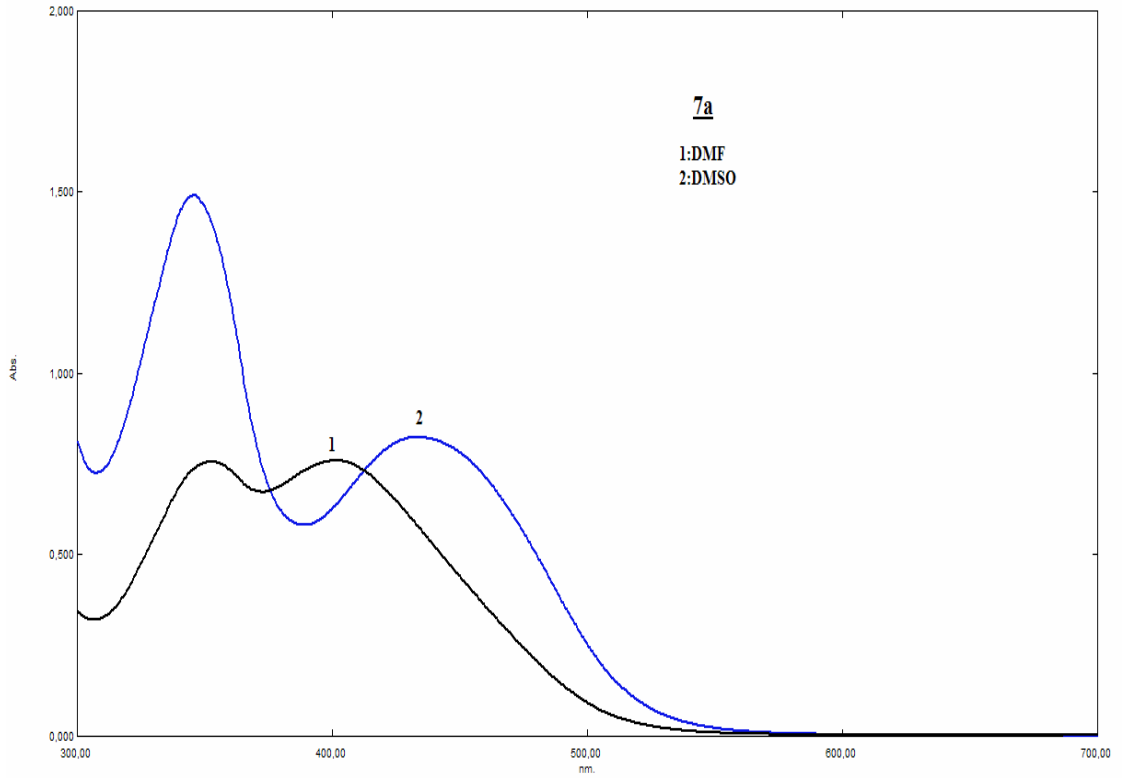


Şekil 4.79 : 6e bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

6e bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.79' da görülmektedir.

6e bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 419 ve 351 nm de ve DMF içerisinde 418 ve 349 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.16. 4-(4'-fenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7a) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu



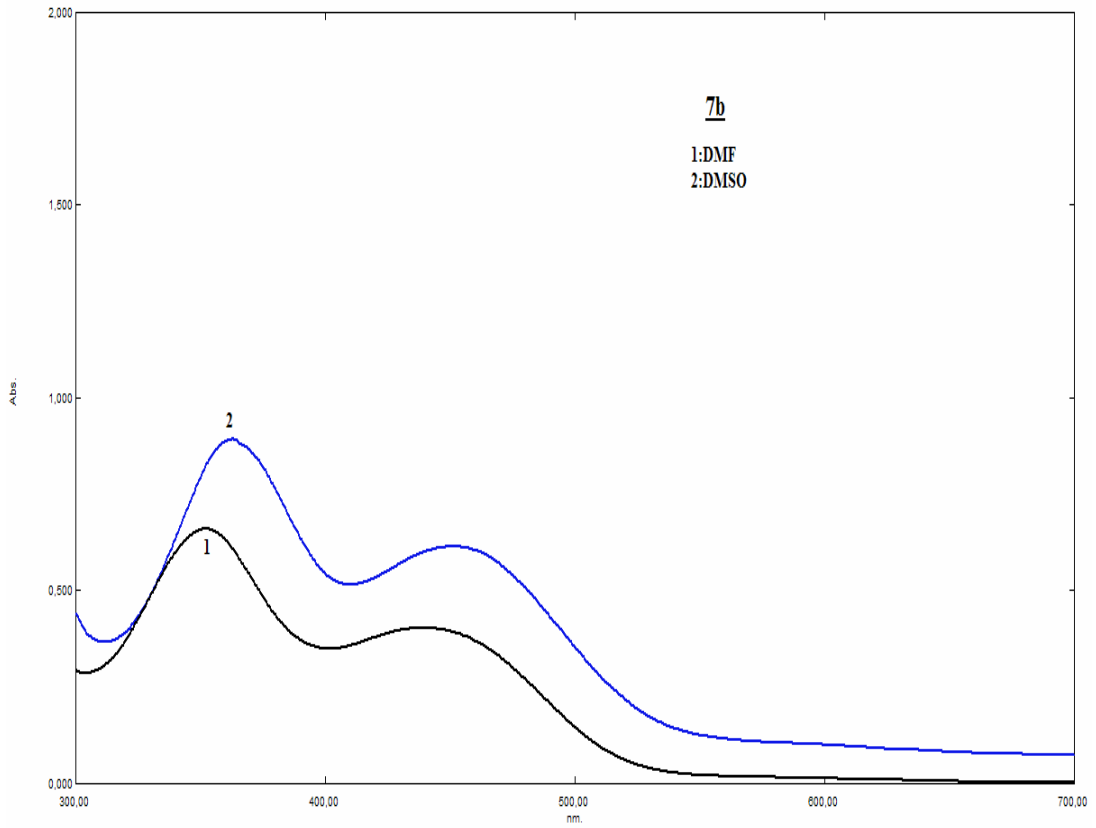
Şekil 4.80 : **7a** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

7a bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.80' de görülmektedir.

7a bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 433 ve 345 nm de ve DMF içerisinde 401 ve 353 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

Ayrıca **7a** bileşiminin DMSO içindeki λ_{\max} değerinin DMF içindeki λ_{\max} değerine oranla yüksek olması bileşiminin DMSO içinde batokromik kaymaya uğradığını göstermektedir.

**4.2.17. 4-(4'-(4''-nitrofenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil
pirazol-5-on (7b) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu**



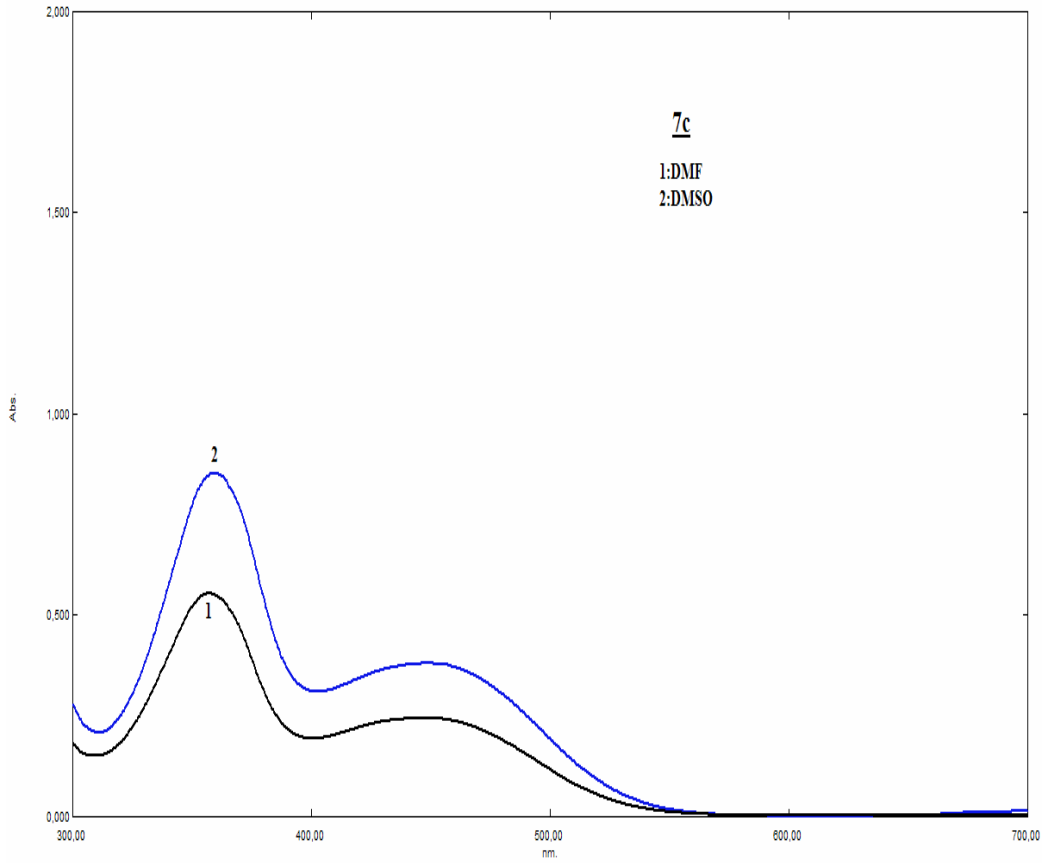
Şekil 4.81 : **7b** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

7b bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.81' de görülmektedir.

7b bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 451 ve 363 nm de ve DMF içerisinde 439 ve 353 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

Ayrıca **7b** bileşiminin DMSO içindeki λ_{\max} değerinin DMF içindeki λ_{\max} değerine oranla yüksek olması bileşiminin DMSO içinde batokromik kaymaya uğradığını göstermektedir.

4.2.18. 4-(4'-(4''-metoksifenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3 difenil-pirazol-5-on (7c) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu

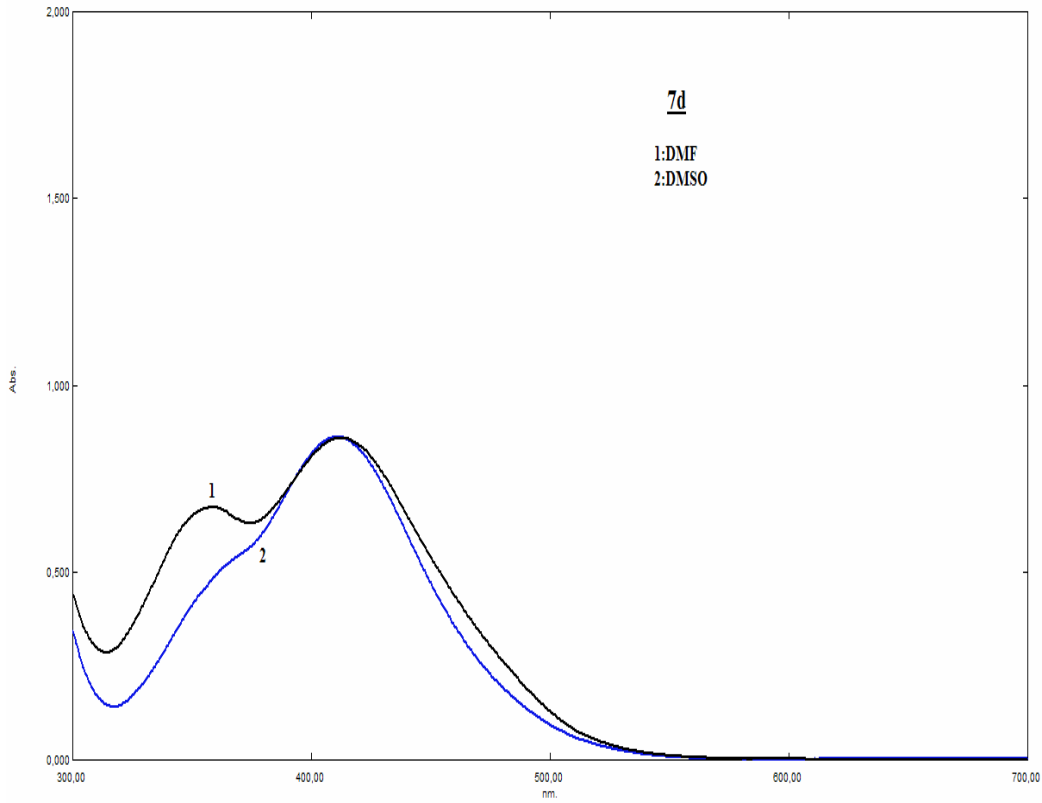


Şekil 4.82 : 7c bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

7c bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.82' de görülmektedir.

7c bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 446 ve 360 nm de ve DMF içerisinde 445 ve 357 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

**4.2.19. 4-(4'-(4''-klorfenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil
pirazol-5-on (7d) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu**

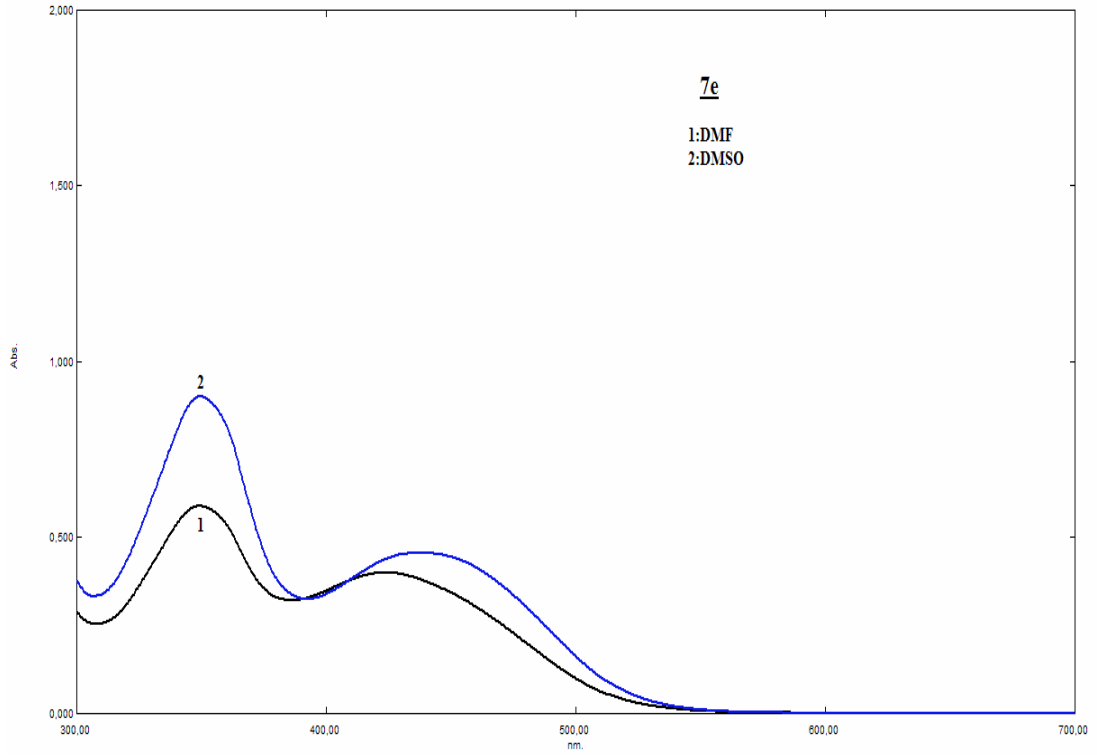


Şekil 4.83 : **7d** bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

7d bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.83' te görülmektedir.

7d bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 411 nm de bir maksimum absorpsiyon piki ve 373 nm de bir omuzlanma görülmektedir. DMF içerisinde ise 412 ve 358 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu sonuçlar bileşiminin bu çözücüler içinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

4.2.20. 4-(4'-(4''-metilfenilazo-3'-metil-1'-fenil-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil pirazol-5-on (7e) bileşiminin farklı çözücülerdeki UV-vis. spektrumu



Şekil 4.84 : 7e bileşiminin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

7e bileşiminin DMSO, DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.84' te görülmektedir.

7e bileşiminin UV-vis. spektrumu incelendiğinde DMSO içerisinde 437 ve 350 nm de ve DMF içerisinde 424 ve 349 nm de iki farklı maksimum absorpsiyon pikinin gözlenmesi, bileşiminin bu çözücüler içerisinde iki farklı tautomerik yapıda denge halinde bulunduğunu göstermektedir.

Ayrıca 7e bileşiminin DMSO içindeki λ_{\max} değerinin DMF içindeki λ_{\max} değerine oranla yüksek olması bileşiminin DMSO içinde batokromik kaymaya uğradığını göstermektedir.

Tablo 4.4 : Sentezlenen bileşiklerin (**4a-7e**) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm).

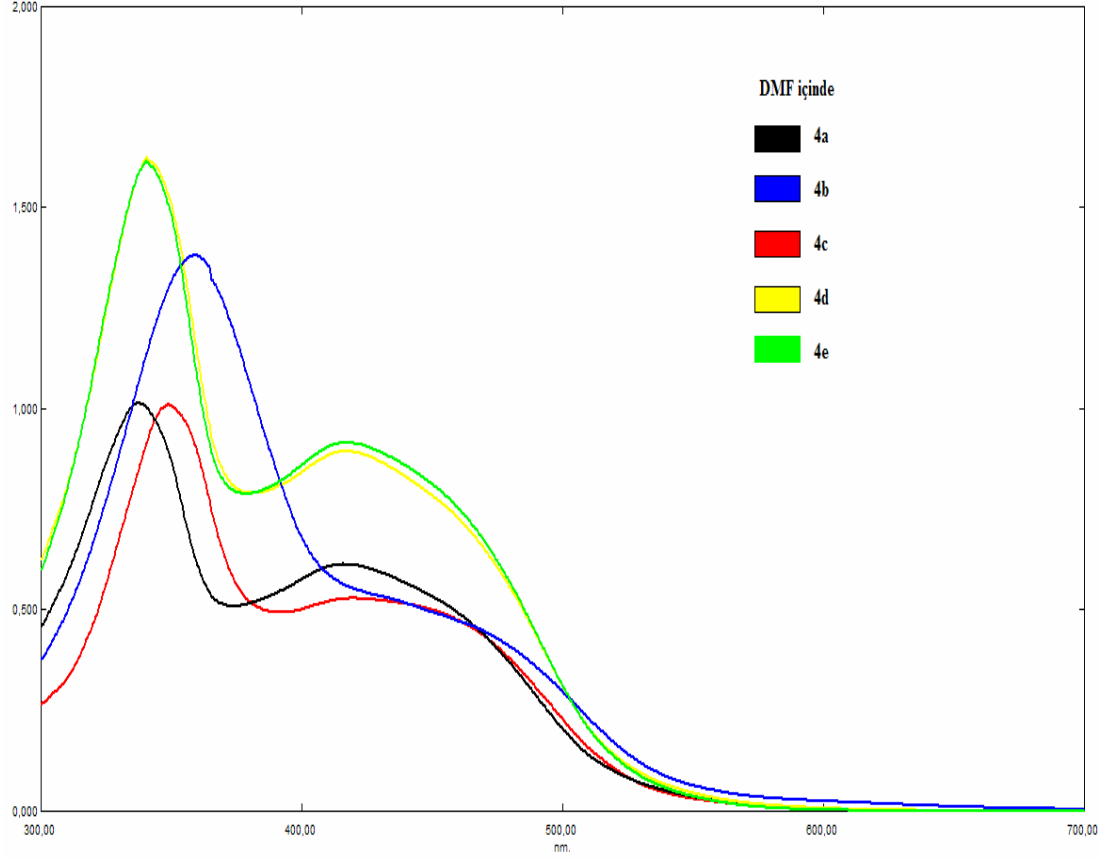
Madde No	DMSO	DMF	Madde No	DMSO	DMF
4a	419	416	6a	407	404
	339	338		342	342
4b	435	424 (o)	6b	423 (o)	421 (o)
	342	360		365	361 585
4c	423	420	6c	415	416
	351	349		359	356
4d	420	416	6d	419	418
	343	341		350	347
4e	419	416	6e	419	418
	341	340		351	349
5a	434	431	7a	433	401
	338	336		345	353
5b	433	439	7b	451	439
	342	337		363	353
	578	555 (o)			
5c	451	444	7c	446	445
	352	348		360	357
5d	441	436	7d	411	412
	343	341		373 (o)	358
5e	439	434	7e	437	424
	343	341		350	349

o: omuz

Tablo 4.4' te, **4a-7e** bileşiklerinin çözünürlüklerinin az olması sebebiyle çözünebildikleri çözücüler olan DMSO ve DMF içindeki 10^{-6} - 10^{-8} M'lık çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre **4b**, **6b** ve **7d** bileşiklerinin dışında diğer bütün bileşikler için bu iki çözücüde iki maksimum absorpsiyon piki görülürken, **4b**, **6b** ve **7d** bileşiklerinde tek bir maksimum absorpsiyon pikinin yanında ayrıca omuzlanma görülmektedir. Ayrıca **5b** bileşiğinin hem DMSO hem de DMF içersindeki çözeltilerinin ve **6b** bileşiğinin DMF içindeki çözeltilisinin daha uzun dalga boyunda üçüncü bir pik daha verdikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre bileşiklerin hepsi DMSO ve DMF çözücülerinde iki tautomerik formun karışımı şeklinde bulunurken, **5b** bileşiği DMSO ve DMF içinde, **6b** bileşiği ise DMF çözücüsünde hem tautomerik yapıların karışımı halinde hemde iyonlaşmış halde bulunabileceğini göstermektedir.

4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

4.3.1. (4a-4e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları

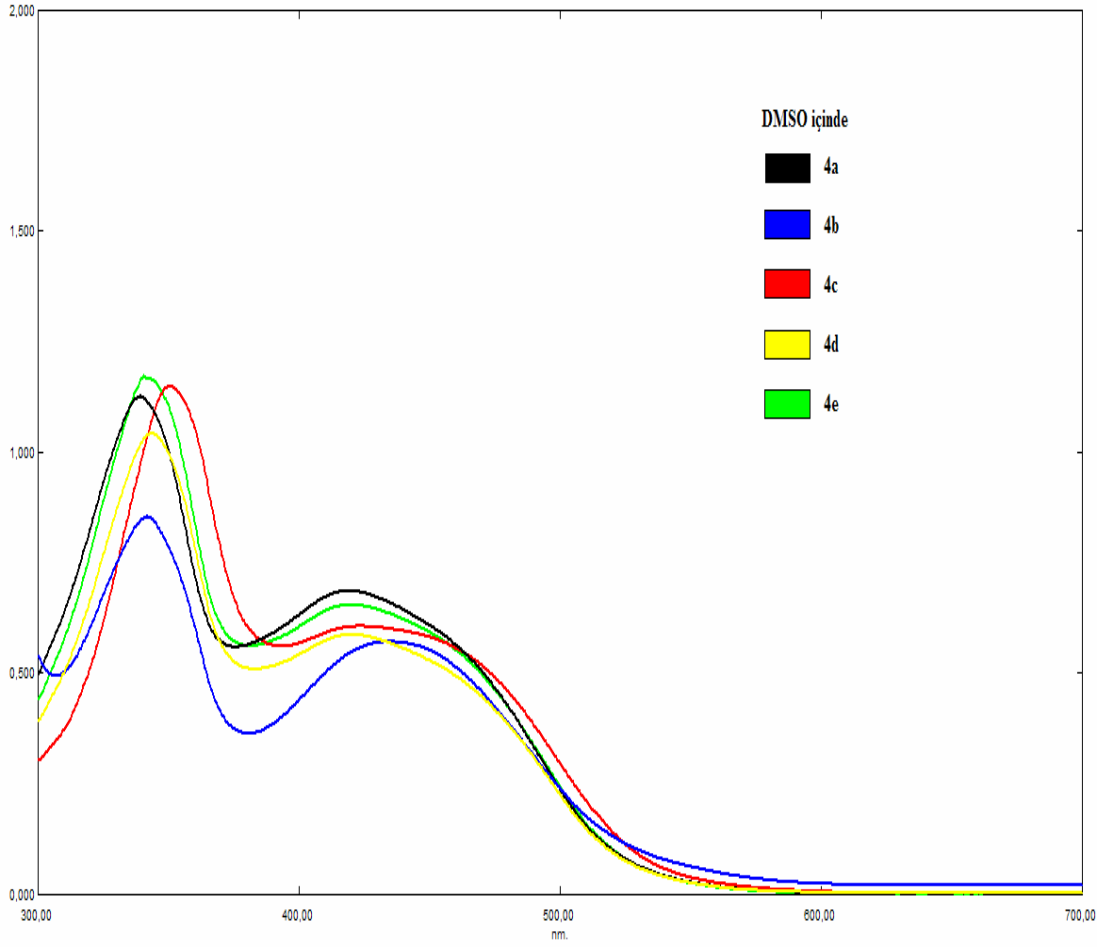


Şekil 4.85 : **4a-4e** bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.

4a-4e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.85’ te görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl) ve metil (-CH₃) gruplarının bağlanması ile λ_{\max} değerlerinin değişmediği, nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

4.3.2. (4a-4e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları

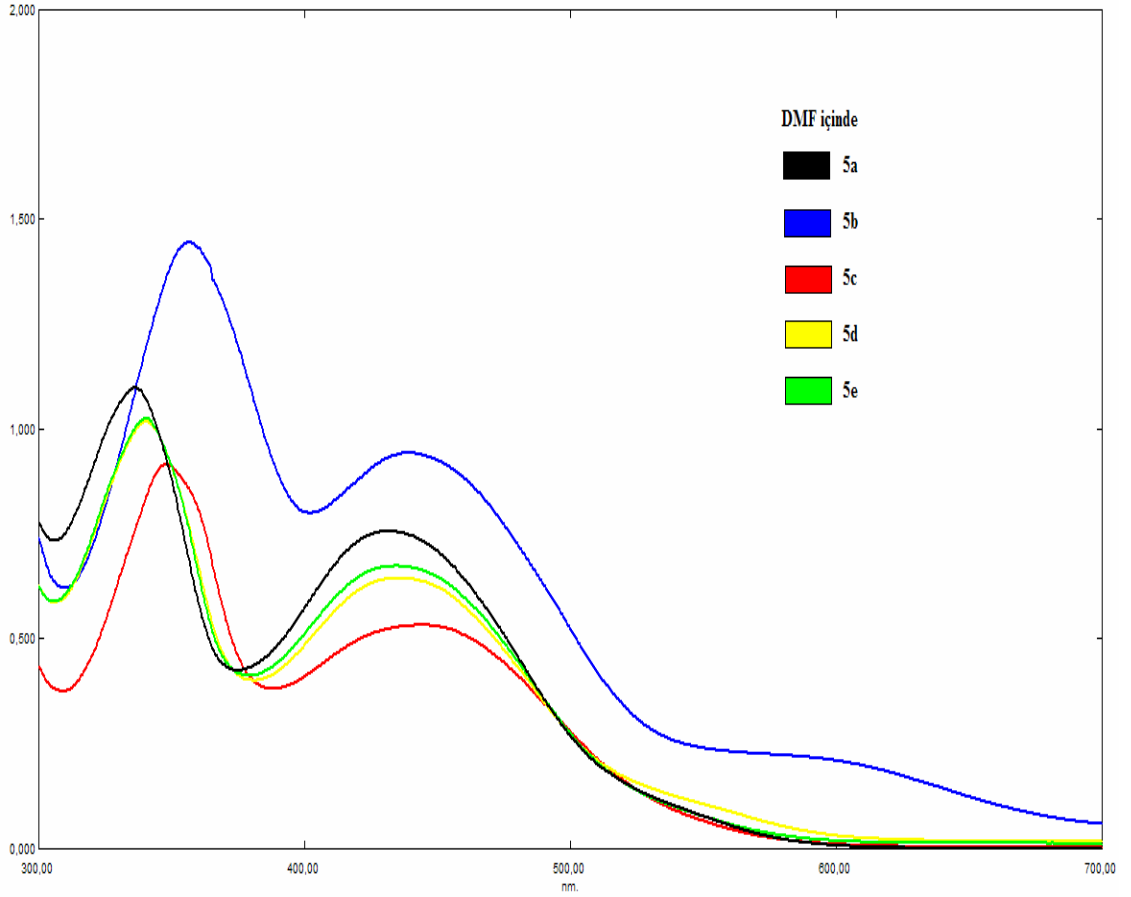


Şekil 4.86 : **4a-4e** bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.

4a-4e bileşiklerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.86’ da görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl), metil (-CH₃) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile λ_{max} değerlerinin değişmediği, nitro (-NO₂) grubunun bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

4.3.3. (5a-5e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları



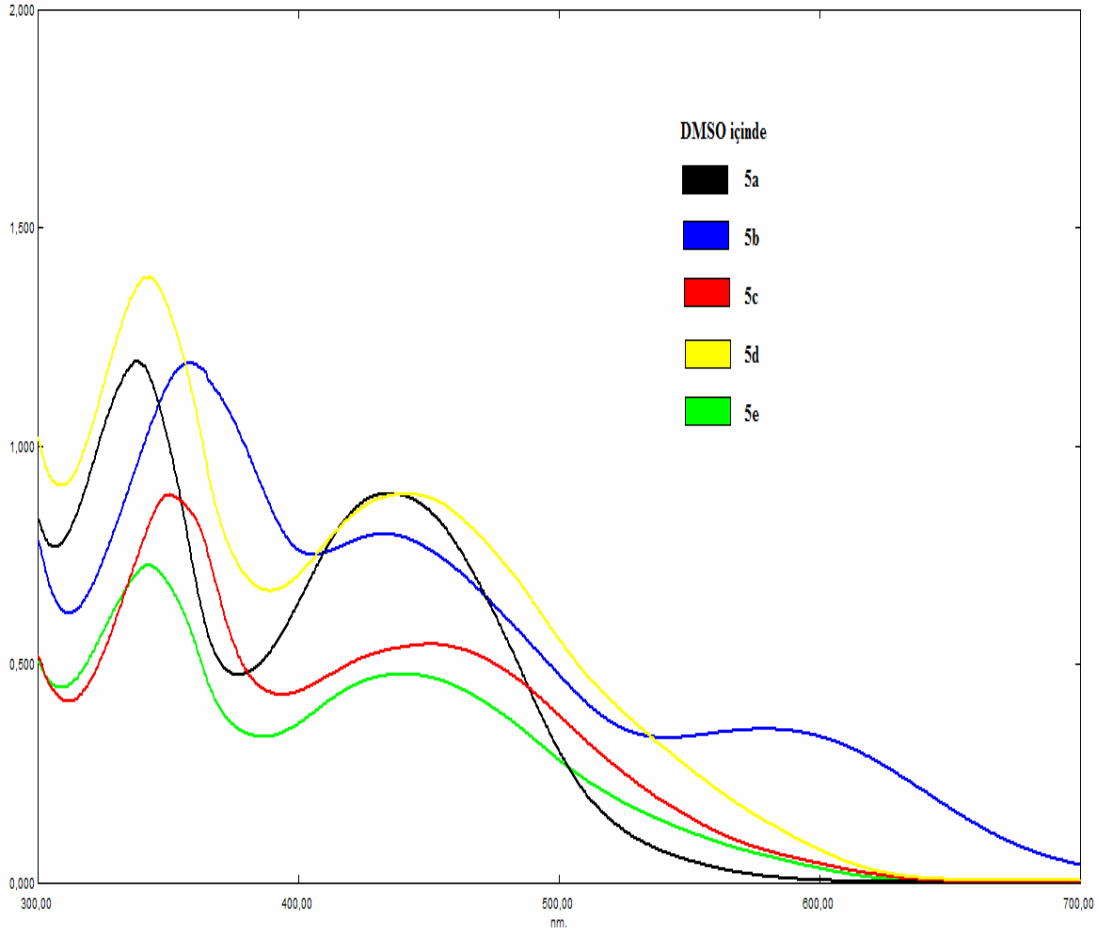
Şekil 4.87 : **5a-5e** bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.

5a-5e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.87’ de görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl) ve metil (-CH₃) gruplarının bağlanması ile λ_{max} değerlerinin değişmediği, nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Ayrıca yapıdaki fenil halkasına nitro (-NO₂) grubunun bağlanmasıyla DMF içerisinde 555 nm de bir iyonlaşma gözlenmektedir.

4.3.4. (5a-5e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları



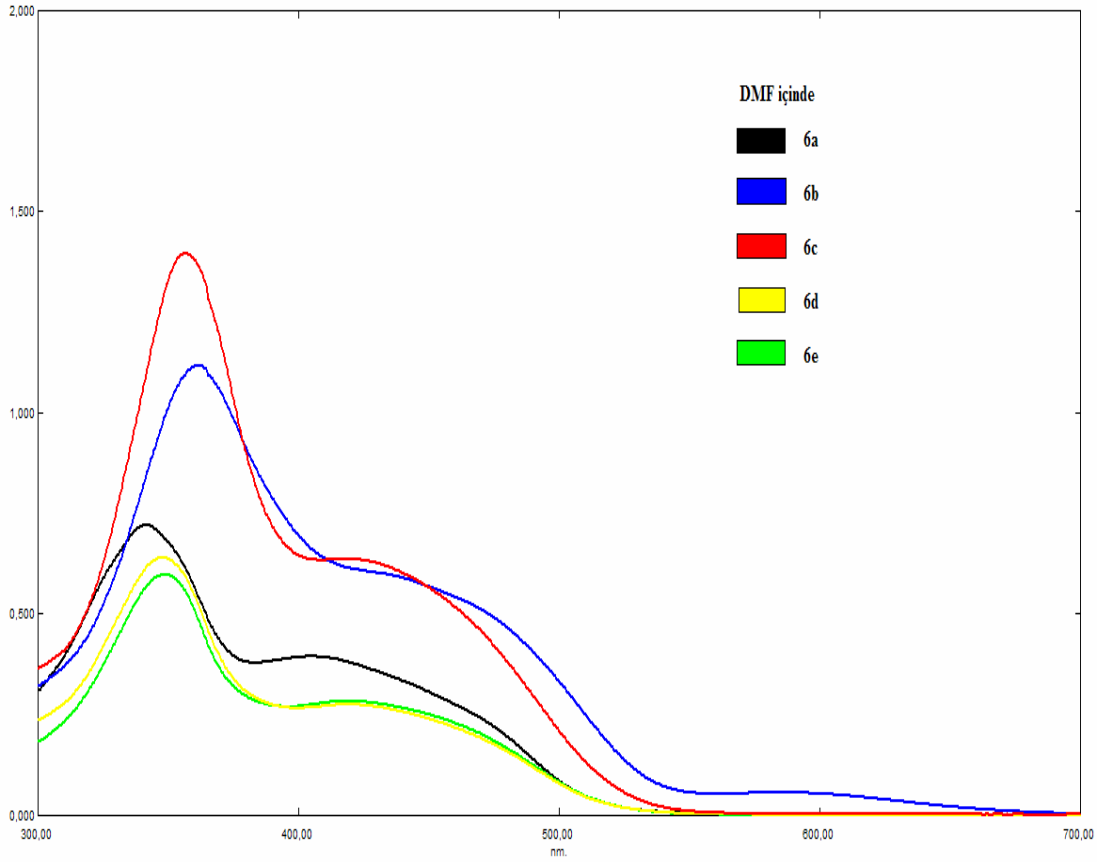
Şekil 4.88 : 5a-5e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.

5a-5e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.88’ de görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl) ve metil (-CH₃) gruplarının bağlanması ile λ_{max} değerlerinin değişmediği, nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Ayrıca yapıdaki fenil halkasına nitro (-NO₂) grubunun bağlanmasıyla DMSO içerisinde 578 nm de bir iyonlaşma gözlenmektedir.

4.3.5. (6a-6e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları



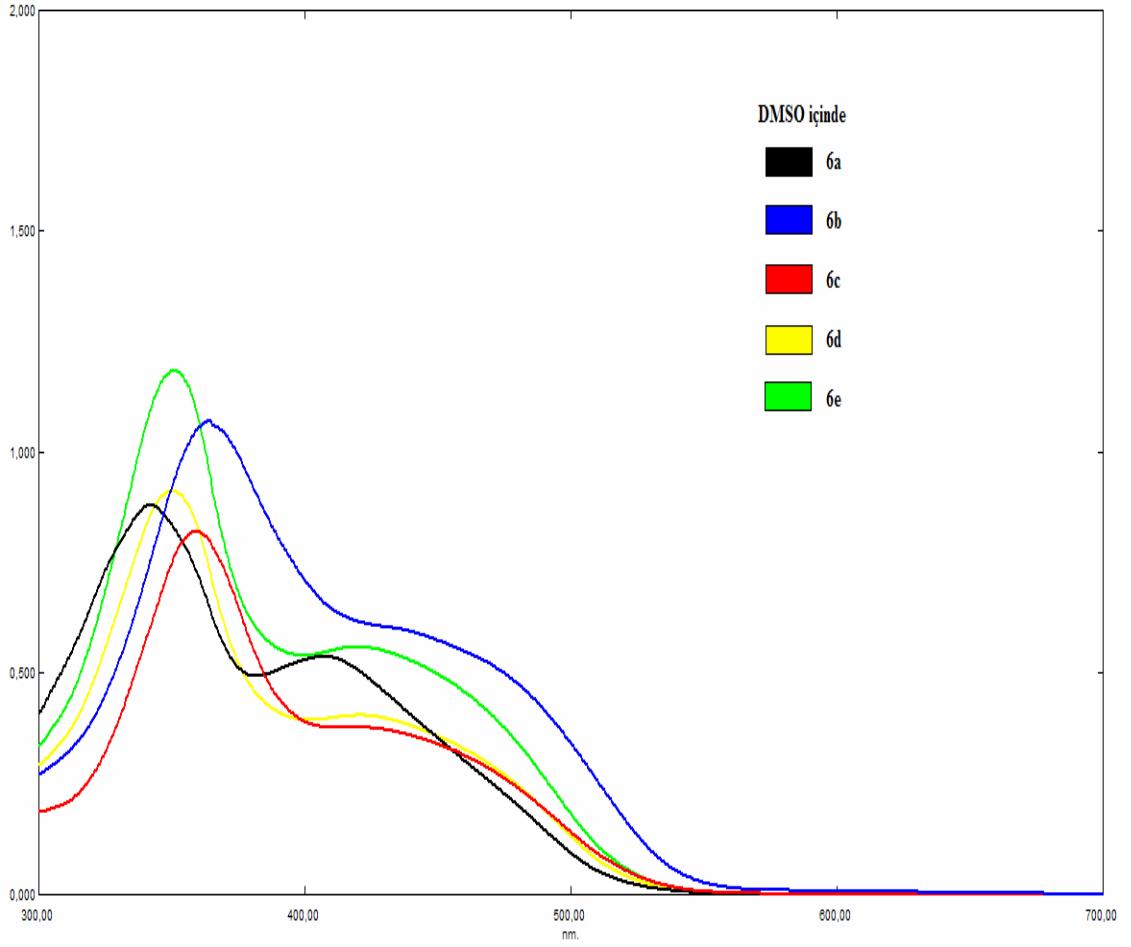
Şekil 4.89 : **6a-6e** bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.

6a-6e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.89’ da görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl), metil (-CH₃), nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Ayrıca yapıdaki fenil halkasına nitro (-NO₂) grubunun bağlanmasıyla DMF içerisinde 585 nm de iyonlaşma gözlenmektedir.

4.3.6. (6a-6e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları

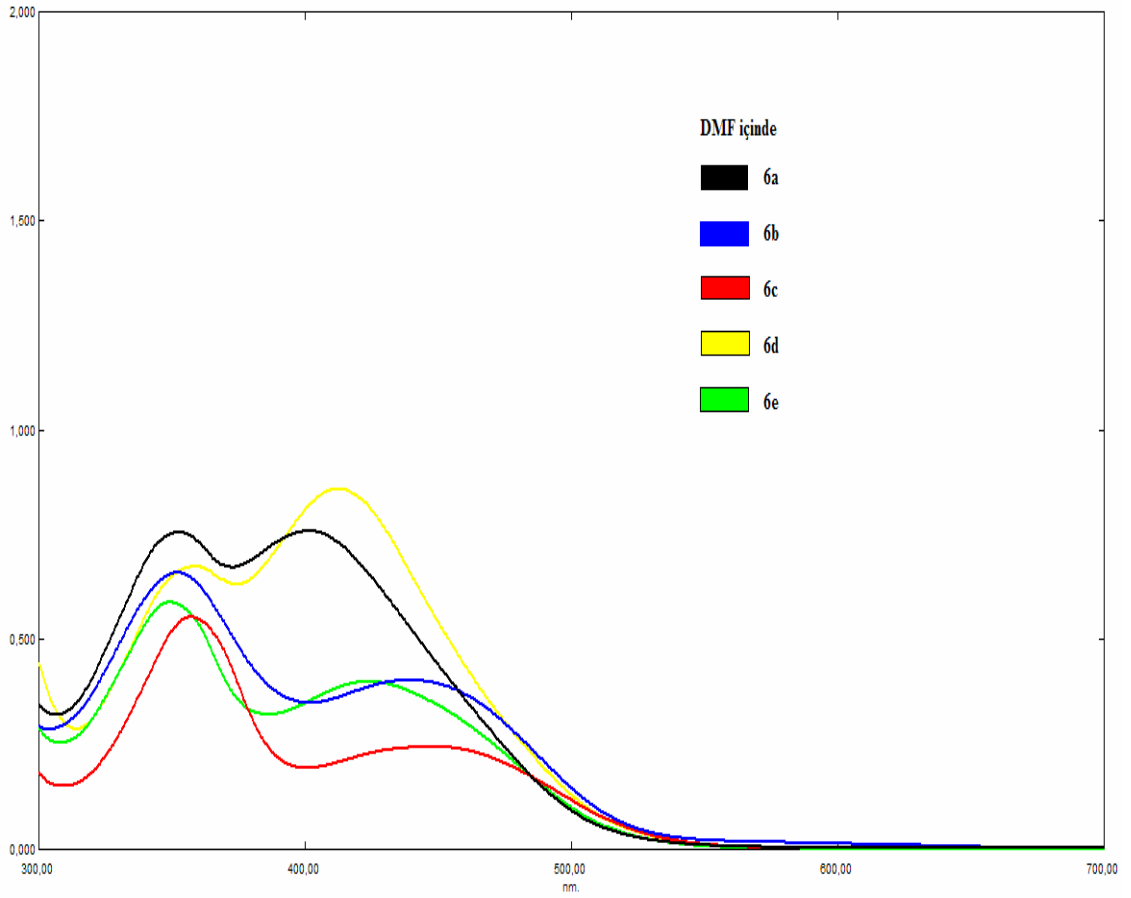


Şekil 4.90 : **6a-6e** bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.

6a-6e bileşiklerinin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.90' da görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl), metil (-CH₃), nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

4.3.7. (7a-7e) bileşiklerinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları

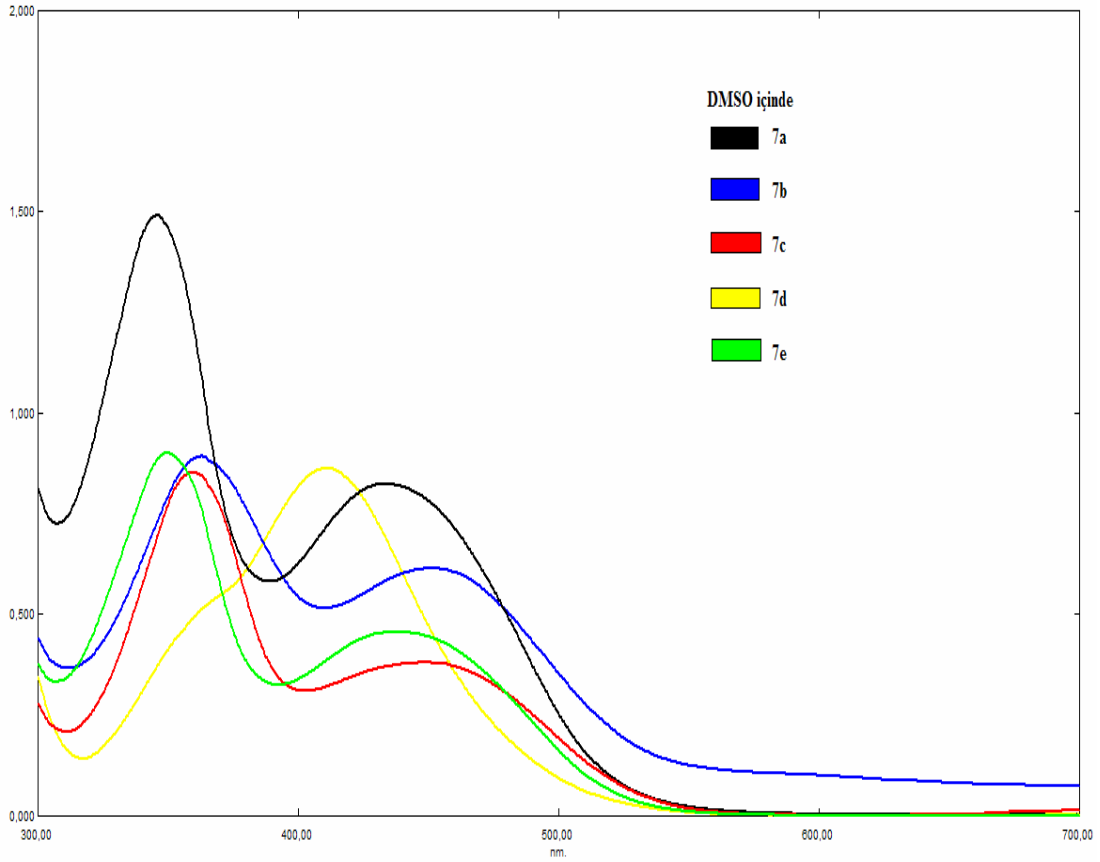


Şekil 4.91 : **7a-7e** bileşiklerinin DMF içindeki absorpsiyon spektrumları.

7a-7e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.91’ de görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına klor (-Cl) ve metil (-CH₃) gruplarının bağlanması ile λ_{max} değerlerinde batokromik kayma gözlenirken, nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikininin daha batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

4.3.8. (7a-7e) bileşiklerinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis. spektrumları



Şekil 4.92 : 7a-7e bileşiklerinin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları.

7a-7e bileşiklerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.92’ de görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde yapıdaki fenil halkasına metil (-CH₃) grubunun bağlanması ile λ_{\max} değerlerinin değişmediği, klor (-Cl) grubunun bağlanması ile fenil halkasına göre hipsokromik kayma gösterdiği ve nitro (-NO₂) ve metoksi (-OCH₃) gruplarının bağlanması ile maksimum absorpsiyon pikinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Sonuç olarak bu bölümde sentezlenen bileşiklerin yapısındaki fenil halkasının para köşesinde elektron çekici nitro ve klor grupları ile elektron verici metoksi ve metil gruplarının bağlanması ile λ_{\max} değerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. 4a-4e serisi bileşiklerimizin DMSO ve DMF içindeki çözeltilerini incelediğimizde, 4d ve 4e bileşiklerinin λ_{\max} değerlerinde 4a bileşiğine göre net bir değişimin gözlenmediği, 4c bileşiğinin, 4a bileşiğine göre batokromik kayma gösterdiği, 4b bileşiğinde ise 4a bileşiğine göre 4c’ ye oranla daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

5a-5e serisi bileşiklerimizin DMSO ve DMF içindeki çözeltilerini incelediğimizde, yine **5d** ve **5e** bileşiklerinin λ_{\max} değerlerinde **5a** bileşiğine göre net bir değişimin gözlenmediği, **5b** ve **5c** bileşiklerinde ise **5a** bileşiğine göre batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca para köşesine kuvvetli elektron çekici nitro grubunun bağlı olduğu **5b** bileşiğinin DMSO ve DMF içinde bir kısmının iyonlaştığı görülmüştür. **6a-6e** serisi bileşiklerimizin DMSO ve DMF içindeki çözeltilerini incelediğimizde **6c**, **6d** ve **6e** bileşiklerinin λ_{\max} değerlerinin **6a** bileşiğine göre batokromik kayma gösterdiği ve **6b** bileşiğinin daha fazla batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir. Ayrıca **6b** bileşiğinin DMF içerisinde yine bir kısmının iyonlaştığı görülmüştür. **7a-7e** serisi bileşiklerimizin DMSO ve DMF içindeki çözeltilerini incelediğimizde DMSO içerisinde **7e** bileşiğinin λ_{\max} değerlerinde **7a** bileşiğine göre net bir değişimin gözlenmediği görülmüştür. **7d** bileşinin **7a** bileşiğine göre hipsokromik, **7b** ve **7c** bileşiklerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir. DMF içerisinde ise **7d** ve **7e** bileşiklerinin **7a** bileşiğine göre batokromik kayma gösterdiği **7b** ve **7c** bileşiklerini ise daha fazla batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abd-El-Aziz A. S. and Affi T. H.**, 2006.: Novel azo disperse dyes derived from aminothiophenes: Synthesis and UV-visible studies, *Dyes and Pigments*, **70**, 8-17.
- Abdel El 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**, 696–7.
- Antonov, L. and Stoyanov, S.**, 1995: Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol, *Dyes and Pigments*, **28(1)**: 31-39.
- Annen O., Egli R., Hasler B., Henzi B., Jacob P. and Matzinger P.**, 1997: *Rev. Prog. Color*, 17–72.
- Butler, R.N., Lambe, T.M. and Tombin, J.C.** 1973: Stable heterocyclic primary nitros amin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1357.
- Butler, N.R.**, 1975: The diazotisation of heterocyclic primary amines, *Chemical Reviews*, **75(2)**, 241-257.
- Dann, O.**, 1949: Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester, *Chem. Ber.*, **82**, 72.
- Dawson, J.F.**, 1978: Developments in disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, **9**, 25.
- Dawson, J.F.**, 1983: Cristal structure of Methine Dye, CI Disperse Blue 354, *J.Soc. Dyes Colour*, **99**, 183.
- Dawson, J.F.**, 1984: Fifty years of disperse dyes, *Rev. Prog. Coloration*, **14**, 90.
- Dias L. R. S., Alvim M. J, Freitas A. C. C., Barreiro E. J., Miranda A. L. P.**, 1994: Synthesis and analgesic properties of 5-acyl-arylhydrazone 1-H pyrazolo[3,4-b]pyridine derivatives, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **69(3)**, 163–9.
- 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.
- Diener, H. and Güleç, B.**, 1989: Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium, *Helv. Chim. Acta*, **72**, 800.
- Egli R.**, 1991: The design and synthesis of organic dyes and pigments, Eds A.T. Peters and H.S. Freeman, London-Elsevier, 4.
- Elagamey A. A. and Taweel F. M. A.** 1991: Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use, *J. Prakt. Chem.*, 333.

- Elnagdi M. H., Salam M. M. M., Fahmy H. M., Ibrahim S. A. M. and Elias M. A. M.**, 1976: *Helv. Chim. Acta*, **59**, 551.
- Ertan N. and Gürkan P.**, 1997: Synthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexes, *Dyes and pigments*, **33(2)**, 137-147.
- Forlani L., De Maria P. and Fini A.**, 1980: Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-substituted-2-N,N-dimethylaminothiazole, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1156-1158.
- Freemann H.S., Williard C.S. and Hsu W.N.**, 1986: Purification procedures for synthetic dyes: Part 1-dry column chromatography, *Dyes and Pigments*, **7**, 397.
- Fu T. L. and Wang I. J.**, 2008: Synthesis and substituent effect of some novel dyes derived from indeno[2,1-b] thiophene compounds, *Dyes and Pigments*, **76**, 158-164.
- Genin M. J., Biles C., Keiser B. J., Poppe S. M., Swaney S. M., Tarpley W. G., et al.**, 2000: Novel 1,5-diphenylpyrazole nonnucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors with enhanced activity versus the delavirdine-resistant P236L mutant: lead identification and sar of 3- and 4-substituted derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, **43(5)**, 1034-40.
- Goerdeler J. and Haubric H.**, 1960: Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer Diazoverbindungen, *Chem. Ber.*, **93**, 397-405.
- Gupta S., Sivasubramanian A., Rodrigues L. M., Esteves A. P., Hrdina R. and Oliveria-Campos A. M. F.**, 2007: Synthesis of dyes derives from 1-aryl 5-amino-4-cyano pyrazoles, *Dyes and Pigments*, **75**, 82-87.
- Harikrishnan U. and Menon S. K.**, 2008: The synthesis, characterization and spectral properties of crown ether based disazo dyes, *Dyes and Pigments*, **77(2)**, 462-468.
- Haselbach E.**, 1970: Elektronenstruktur und physilisch-chemische eigenschaften von azo-verbindingen, teil XV über die struktur der protonierten azobücke in azobenzolderivaten, *Helv. Chem. Acta*, **53**, 1526-1543.
- Ho, Y.W.**, 2005: Synthesis of some new azo pyrazolo [1,5-a] pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes and Pigments*, **64**, 223.
- 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.
- Hodgson H. H. and Walker J.**, 1935: The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylendiamine, *J. Chem. Soc.*, 530.
- Huges E. D., Ingold C. K. and Ridd J. H.**, 1958: Nitrosation, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation, *J. Chem. Soc.*, 58.

- Kalatzis E. and Mastrokalos C.**, 1974: Reaction of N-heteroarmatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 498–502.
- Kandil S. S., Abdel-Hay F. I. and Issa R.M.**, 2001: Thermal studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 4-(sulfonylazido phenylazo) pyrazolones. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **63(1)**,173–80.
- Karacı F. and 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.
- Karacı F.**, 2005: Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Coloration Technology*, **121**, 275-282
- Karacı F. and Demirçalı A.**, 2007: Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *Dyes and Pigments*, **74(2)**, 288–97.
- Karacı F. and Karacı F.**, 2008: The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid, *Dyes and Pigments*, **77(2)**, 451–456.
- Karacı F., Şener N., Yamaç M., Şener İ. and Demirçalı A.**, 2009: The synthesis, antimicrobial activity and absorpsiyon characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes, *Dyes and Pigments*, **80**, 47-52.
- Karacı F., Demirçalı A., Karacı F., Kara İ. and Uçun F.**, 2009: The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenyl pyrazole, *Journal of molecular structure*, **935**, 19-26.
- Khalil A. K., Hassan M. A., Mohamed M. M. And El-Sayed A. M.**, 2005: Metal salt-catalyzed diazocoupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium, *Dyes and Pigments*, **66(3)**, 241–5.
- Kishimato S., Kitahara S. and Manabe O.** 1975: *Chem. Abst.*, **82**, 30630r.
- Kucukguzel S. G., Rollas S., Erdeniz H., Kiraz M., Ekinci A. C. and Vidin A.**, 2000: Synthesis, characterization and pharmacological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic amines. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **35(7–8)**, 761–71.
- Lyčka A. and Murstroph H.**, 1989: ¹⁵N- and ¹³C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenyl pyrazole-4,5-dione 4-phenyl hydrazone in DMSO and pyridine, *J. Prakt. Chemie*, **331(1)**, 11–14.
- Lyga J. W., Patera R. M., Plummer M. J., Halling B. P. and Yuhas D. A.**, 1994: Synthesis, mechanism of action and QSAR of herbicidal 3-substituted-2-aryl-4,5,6,7-tetrahydroindazoles, *Pesticide Science*, **42(1)**, 29–36.
- Nikolov P., Fratev P. and Stoyanov S.** 1981: Flourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes , *Z. Naturforsch*, **36A**, 191-196.

- Sabnis R. W. and Rangnekar D. W.**, 1990: Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 4739.
- Singh S. P. and Kumar D.**, 1990: Reinvestigation of the reported synthesis of naphtho[2,1:4,5] thiazolo [2,3-c][1,2,4] triazepines. *Heterocycles* **31(5)**, 855-60.
- Singh K., Singh S. and Taylor J. A.**, 2002: *Dyes and Pigments*, **54**, 189.
- Singh K., Singh S., Mahajan A. and Taylor J. A.**, 2003: *Coloration Technology*, **119**, 198.
- Song H., Chen K. and Tian H.**, 2002: Synthesis of novel dyes derives from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone, *Dyes and Pigments*, **53**, 257-262.
- 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**, 3-28.
- Tsai P. C. and Wang I. J.**, 2005: Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives, *Dyes and Pigments*, **64**, 259.
- Tsai P. C. and Wang I. J.**, 2007: A facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behaviour, *Dyes and Pigments*, **74(3)**, 578-584.
- Weaver M. A. and Shuttleworth L.**, 1982: Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, **3**, 81.
- Vladescu L. and Badea I.**, 1989: *Rev Roum Ch.*, **34(3)**, 895.
- Yen M. S. and Wang I. J.**, 2004: A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part I: syntheses of polysubstituted-5-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4yl)azo-thiophene derivatives, *Dyes and Pigments*, **62(2)**, 173-80.
- Yen M. S. and Wang I. J.**, 2004: A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part II: syntheses of 4-(p-substituted)phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4yl)azo-thiazole derivatives, *Dyes and Pigments*, **63(1)**, 1-9.
- Ying L., Ming-De G. and Zhao Y. Q.**, 1995: *Talanta*, **42(1)**, 89.
- Zenhäusern A. and Zollinger H.**, 1962: Assoziation bei azoverbindungen II: Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1890.
- Zollinger H.** 1955: Abhängigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokupplung von basenkonzentraion und diazokomponente, *Helv. Chem. Acta*, **38**, 1597-1623.
- Zollinger H.**, 1991: *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Werheim, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aykut DEMİRÇALI

Doğum Yeri ve Tarihi: Çal, 26.03.1980

Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Karcı F., **Demirçalı A.**, Şener İ. and Tilki T., 2006: 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**, 90-96.
- Karcı F., **Demirçalı A.**, 2006: Synthesis of 4-amino-1H-benzo [4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 2: Hetarylazo derivatives, *Dyes and Pigments*, **71**, 97-102.
- Karcı F., **Demirçalı A.**, Şener İ. and Burukoğlu N., 2006: Reactions of aminoarylazopyrazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylazo-6-cyano-2-methyl pyrazolo [5,1-c] [1,2,4] triazines, *Coloration Technology*, **122(5)**, 264-269.
- Karcı F., **Demirçalı A.**, 2007: Synthesis of disazo pyrazolo [1,5-a]pyrimidines, *Dyes and Pigments*, **74**, 288-297.
- Karcı F., **Demirçalı A.**, Karcı F., Kara İ. and Uçun F., 2009: The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenylpyrazole, *Journal of Molecular Structure*, **935**, 19-26.
- Karcı F., Sener N., Yamac M., Sener İ. and **Demirçalı A.**, 2009: The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes, *Dyes and Pigments*, **80**, 47-52.
- Ardag Akdoğan H., **Demirçalı A.**, Aydemir C., Pazarlıoğlu N. and Karcı F., 2011: GC_MS and Spectrophotometric Analysis of Biodegradation of New Disazo Dye by *Trametes versicolor*, *Applied Biochemistry and Microbiology*, **47**, 538-542.