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

PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

NESRİN İŞENER

DENİZLİ OCAK - 2015

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

PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

NESRİN İŞENER

DENİZLİ OCAK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Nesrin ŞENER tarafından hazırlanan "**PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Danışman Prof. Dr. Fikret KARCI Pamukkale Üniversitesi	.....
Üye Prof. Dr. Hilmi NAMLI Balıkesir Üniversitesi	.....
Üye Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ Pamukkale Üniversitesi	.....
Üye Doç. Dr. Özlem ÖZEN KARAKUŞ Pamukkale Üniversitesi	.....
Üye Doç. Dr. Tahir TİLKİ Süleyman Demirel Üniversitesi	.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015.... tarih ve ..03/15..... sayılı kararıyla onaylanmıştır..

.....

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 2013FBE012 nolu proje ile desteklenmiştir.

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

NESRİN ŞENER

ÖZET

PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
NESRİN İÇENER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, OCAK - 2015

Bu çalışmada ilk olarak bir seri karbosiklik amin diazolanıp malonnitrille reaksiyona sokularak, fenilazomalonnitril (**1**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen (**1**) bileşikleri hidrazinhidratla etanol içerisinde geri soğutucu altında ısıtılarak 3,5-diamino-4-arilazo-1H-pirazol (**2**) türevleri elde edildi. Diğer yandan sentezlenen (**1**) bileşikleri fenilhidrazin ile etanol içerisinde geri soğutucu altında ısıtılarak edilerek 3,5-diamino-4-arilazo-1-fenilpirazol (**3**) türevleri elde edildi.

Sentezlenen (**2**) bileşikleri, 3,5-diamino-4-arilazo-1H-pirazol türevleri diazolanarak ve etilasetoasetat ile kenetlenerek 4-arilazo-3-amino-1H-pirazol-5-ilazo etilasetoasetat (**4**) bileşikleri elde edildi.

Diğer yandan, sentezlenen (**3**) bileşikleri, 3,5-diamino-4-arilazo-1-fenil-pirazol türevleri diazolanarak ve etilasetoasetat ile kenetlenerek 4-arilazo-3-amino-1-fenilpirazol-5-ilazo etilasetoasetat (**7**) bileşikleri elde edildi. Son olarak, elde edilen (**4**) bileşikleri, hidrazinmonohidrat ve fenilhidrazinle ile reaksiyona sokularak bir seri 4-(4'-arilazo-3'-amino-1H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-5-pirazolon (**5**) ve 4-(4'-arilazo-3'-amino-1-fenilpirazol-5'-ilazo)-1-fenil-3-metil-5-pirazolon (**6**) türevleri sentezlendi. Elde edilen (**7**) bileşikleri, hidrazinmonohidrat ve fenilhidrazin ile reaksiyona sokularak bir seri 4-(4'-arilazo-3'-amino-1-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-5-pirazolon (**8**) ve 4-(4'-arilazo-3'-amino-1-fenilpirazol-5'-ilazo)-1-fenil-3-metil-5-pirazolon (**9**) türevleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılarak, absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit-baz ve sübstitüent etkileri incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Pirazol, Pirazolon, Heterosiklik disazo boyarmaddeleri, Solvatokromizm

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW DISAZO DYES DERIVED FROM PYRAZOLE AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORBTION SPECTRA
Ph.D THESIS
NESRIN ĶENER
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. FĶKRET KARCI)

DENĶZLĶ JANUARY 2015

In the first step of this study, aniline and aniline derivatives were diazotised and coupled with malononitrile, later these compounds were reacted with hydrazine mono hydrate and phenyl hydrazine to give corresponding 3,5-diamino-4-arylazo-1H-pyrazole (2) and 3,5-diamino-4-arylazo-1-phenylpyrazole (3) compounds. The second step; 2 and 3 compounds were diazotised again and were coupled with ethylacetoacetate to give corresponding 4-arylazo-3-amino-1H-pyrazole-5-ylazo (4) and 4-arylazo-3-amino-1-phenyl-pyrazole-5-ylazo)etilasetoasetat (7). Later, they were reacted with hydrazine mono hydrate and phenyl hydrazine to give corresponding 4-(4'-arylazo-3'-amino-1H-pyrazole-5'-ylazo)-3-methyl-5-pyrazolone (5), 4-(4'-arylazo-3'-amino-1-phenyl-pyrazole-5'-ylazo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (6), 4-(4'-arylazo-3'-amino-1-phenylpyrazole-5'-ylazo)-3-methyl-5-pyrazolone (8) and 4-(4'-arylazo-3'-amino-1-phenylpyrazole-5'-ylazo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (9). The synthesized disazo dyes were characterized by spectral methods. Visible region absorptions of synthesized compounds were examined in terms of various solvent, acid-base and substituent effects. 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: Pyrazole, Pyrazolone, Heterocyclic disazo dyes, Solvatochromism.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖNSÖZ ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **4**
2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Sınıflandırılması 4
2.2 Azo Boyarmaddeler 6
2.2.1 Diazolama Tepkimeleri 8
2.2.2 Kenetlenme Tepkimeleri 12
2.3 Karbosiklik Azo Boyarmaddeler 15
2.4 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler 17
2.5 Disazo Heterosiklik Azo Boyarmaddeler 26
2.6 Pirazol Türevi Heterosiklik Azo Boyarmaddeler 32
3. DENEYSEL BÖLÜM **45**
3.1 Araç ve Gereçler 45
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler 45
3.1.2 Kullanılan cihazlar 45
3.2 2-Arilhidrazonmalonnitril 1(a-e) Bileşiklerinin Sentezi 46
3.2.1 Fenilhidrazonmalonnitril (1a) bileşiğinin sentezi 46
3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)malonnitril (1b) bileşiğinin sentezi 46
3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)malonnitril (1c) bileşiğinin sentezi 47
3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)malonnitril (1d) bileşiğinin sentezi 47
3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)malonnitril (1e) bileşiğinin sentezi 48
3.3 3,5-Diamino-4-Arilazo-1H-Pirazol 2(a-e) Bileşiklerinin Sentezi 48
3.3.1 3,5-Diamino-4-fenilazo-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi 48
3.3.2 3,5-Diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi 49
3.3.3 3,5-Diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi 49
3.3.4 3,5-Diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi 49
3.3.5 3,5-Diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi 50
3.4 3,5-Dimino-4-Arilazo-1-Fenilpirazol (3a-3e) Bileşiklerinin Sentezi 50
3.4.1 3,5-Diamino-4-fenilazo-1-fenilpirazol (3a) bileşiğinin sentezi 50

3.4.2 3,5-Diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (3b) .....
bileкiĵ inin sentezi.....51
3.4.3 3,5-Diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (3c).....
bileкiĵ inin sentezi.....51
3.4.4 3,5-Diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (3d) .....
bileкiĵ inin sentezi.....52
3.4.5 3,5-Diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (3e) .....
bileкiĵ inin sentezi.....52
3.5 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'H-Pirazolïi 5-Ķazo)- .....
3-Metil-1H-Pirazolïi 5-on (5a-5e) Bileкiklerinin Sentezi 53
3.5.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo) .....
3-metil-1H-pirazolïi 5-on (5a) bileкiĵ inin sentezi.....53
3.5.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileкiĵ inin sentezi 54
3.5.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)- .....
3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileкiĵ inin sentezi 55
3.5.4 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileкiĵ inin sentezi 56
3.5.5 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazolïi 5-on (5e) bileкiĵ inin sentezi.....57
3.6 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'H-Pirazol-5-ilazo)-3-Metil- .....
1-Fenilpirazol -5-on (6a-6e) Bileкiklerinin Sentezi.....58
3.6.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-.....
1-fenilpirazol -5-on (6a) bileкiĵ inin sentezi.....58
3.6.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6b) bileкiĵ inin sentezi.....60
3.6.3 4-(4ô-(4ôô-Metoksifenil) azo-3ô-amino-1ôH-pirazol-5-ilazo)- .....
3-metil -1-fenilpirazol-5-on (6c) bileкiĵ inin sentezi 61
3.6.4 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'amino-1'H-pirazol-5-ilazo)- .....
3-metil-1-fenilpirazolïi 5-on (6d) bileкiĵ inin sentezi 62
3.6.5 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6e) bileкiĵ inin sentezi 63
3.7 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'-Fenilpirazol-5-ilazo)- .....
3-Metil-1H-Pirazol-5-on (8a-8e) Bileкiklerinin Sentezi.....64
3.7.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazol-5-on (8a) bileкiĵ inin sentezi 64
3.7.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazol-5-on (8b) bileкiĵ inin sentezi 65
3.7.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- .....
3-metil-1H-pirazol-5-on (8c) bileкiĵ inin sentezi 66
3.7.4 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1H-pirazol-5-on (8d) bileкiĵ inin sentezi 67
3.7.5 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- .....
3-metil-1H-pirazol-5-on (8e) bileкiĵ inin sentezi 68
3.8 4-(4ô-Arilazo-3ô-Amino-1ô-Fenilpirazol-5-Ķazo)-3-Metil- .....
1-Fenilpirazol-5-on (9a-9e) Bileкiklerinin Sentezi.....69
3.8.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9a) bileкiĵ inin sentezi 69
3.8.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-.....
3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9b) bileкiĵ inin sentezi.....71

3.8.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9c) bileşiğin sentezi 72
3.8.4 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9d) bileşiğin sentezi 73
3.8.5 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9e) bileşiğin sentezi 74
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR 76
4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....76
4.1.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiğin yapısı.....76
4.1.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiğin yapısı.....78
4.1.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'H-pirazolü 5-ilazo)-..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiğin yapısı.....80
4.1.4 4-(4'-(4''-Klorfenil) azoü 3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiğin yapısı.....81
4.1.5 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-..... 3-fenil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiğin yapısı.....83
4.1.6 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil- ..... 1-fenil pirazol-5-on (6a) bileşiğin yapısı.....85
4.1.7 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azoü 3'-metilü 1'H-pirazolü 5-ilazo)-..... 1,3-difenil-pirazolü 5-on (6b) bileşiğin yapısı.....86
4.1.8 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6c) bileşiğin yapısı.....88
4.1.9 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6d) bileşiğin yapısı.....90
4.1.10 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6e) bileşiğin yapısı.....91
4.1.11 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (8a) bileşiğin yapısı.....93
4.1.12 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (8b) bileşiğin sentezi 95
4.1.13 4-(4'-(4''-Metoksifenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-fenil-1H pirazol-5-on (8c) bileşiğin yapısı.....96
4.1.14 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (8d) bileşiğin sentezi 98
4.1.15 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1H-pirazol-5-on (8e) bileşiğin yapısı.....100
4.1.16 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9a) bileşiğin yapısı.....101
4.1.17 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9b) bileşiğin yapısı.....103
4.1.18 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9c) bileşiğin yapısı.....105
4.1.19 4-(4'-(4''-Klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-..... 3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9d) bileşiğin yapısı.....106
4.1.20 4-(4'-(4''-Metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)- ..... 3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9e) bileşiğin yapısı.....108
4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarıe Üzerine ..... Çözücü Etkisinin İncelenmesi 117

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarına Asit ve Baz Kuvvetinin Değişiminin İncelenmesi 134
4.4 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarına Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi 148
5. KAYNAKLAR 157
6. ÖZGEÇMİŞ 167

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: 4-Fenilazo-*N*,*N*-dimetilanilinîn konjuge asitlerinin pKa değerleri...6
Şekil 2.2: 1-Fenilazo-2-naftolûn tautomerleri.....7
Şekil 2.3: 4-Fenilazo-1-naftolûn tautomerleri.....8
Şekil 2.4: Nitrozolama basamaklarıve türleri.....10
Şekil 2.5: 1-Fenil-3-metil-pirazol-5-onûn tautomerleri ve konjuge bazları...12
Şekil 2.6: 1-Alkil-3-metil-pirazol-5-onûn tautomerleri.....13
Şekil 2.7: 1,3-Disübstitüe-5-pirazolonun yapısı.....13
Şekil 2.8: 3-Metil-1-sübstitüe-5-pirazolonûn sentez reaksiyonu. 14
Şekil 2.9: 4-Fenilazo pirazolonûn yapısı 14
Şekil 2.10: 2-Naftolûn diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi. 14
Şekil 2.11: Dispersol Fast Scarlet Bînin yapısı 15
Şekil 2.12: Yazıcımürekkebi olarak kullanılmasıamaçlanan dispers azo boyarmadde sentezi. 16
Şekil 2.13: Eastman http Violet 310ûn yapısı 17
Şekil 2.14: Piridon türevi olan bir heterosiklik azo boyarmaddenin sentezi ve kompleksi.....17
Şekil 2.15: Pirazolon türevi olan bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi. 18
Şekil 2.16: Fotokromik davranış gösteren bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi. 19
Şekil 2.17: Tiyofen türevi bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi. 20
Şekil 2.18: Tiyofen türevi olan azo boyarmaddelerin sentezi. 21
Şekil 2.19: Rodamin azo boyarmadde türevleri 22
Şekil 2.20: Antipirin azo boyarmadde türevleri. 22
Şekil 2.21: Tiyenilpirrol türevi heterosiklik azo boyarmadde sentezi. 23
Şekil 2.22: Antibakteriyel özellik gösteren heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi. 24
Şekil 2.23: Benzotiyazol türevi heterosiklik azo boyar madde ve benzotiyazol türevi schiff bazısentezi.....25
Şekil 2.24: Heteroaminourasil türevi azo boyarmadde sentezi. 26
Şekil 2.25: Pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi. 27
Şekil 2.26: Fenilindol ve fenilpirazolon türevli disazo boyarmadde sentezi. ...28
Şekil 2.27: Taç eter türevli disazo boyarmadde sentezi.....29
Şekil 2.28: Pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi 30
Şekil 2.29: Kaliks[4]aren türevli disazo boyarmadde sentezi. 31
Şekil 2.30: Tiyazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi. 32
Şekil 2.31: Naftil grup bağlıpirazol türevli azo boyarmaddelerin molekül çekilleri.....33
Şekil 2.32: Pirazolon türevli azo boyarnadde.....34
Şekil 2.33: Piridon bağlıpirazol türevli azo boyarmaddelerin molekül çekilleri.....34
Şekil 2.34: Tiyenopiridin bağlıpirazol türevli azo boyarmadde sentezi. 36
Şekil 2.35: Pirazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi. 37
Şekil 2.36: Antikarsinojen pirazol türevli azo boyarmaddelerin etkileri. 38
Şekil 2.37: Aminosiyanopirazol türevinin diazolanmasıyla elde edilen azo boyarmadde sentezi. 39

Şekil 2.38: Barbutirik asidin kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı ē
pirazol türevli azo boyarmadde sentezi.....39
Şekil 2.39: 4-(3'-Metil-4'-arilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-amino-
1-fenil-pirazol-5-onûn tautomerleri.....40
Şekil 2.40: Pirazolidin-3,5-dion türevlerinin diazolanmasīelde edilen azo
boyarmaddelerin sentezi. 41
Şekil 2.41: Pirazolopirimidin türevli heterosiklik azo boyarmadde sentezi. 42
Şekil 2.42: 3-Sübstitüe-5-arilazo pirazol türevlerinin sentezine ait
reaksiyon şemasī.....43
Şekil 2.43: Pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin bileşiğ inin sentezine ait
reaksiyon şemasī.....44
Şekil 3.44: 1a Bileşiğ inin sentez şemasī 46
Şekil 3.45: 1b Bileşiğ inin sentez şemasī 47
Şekil 3.46: 1c Bileşiğ inin sentez şemasī 47
Şekil 3.47: 1d Bileşiğ inin sentez şemasī 47
Şekil 3.48: 1e Bileşiğ inin sentez şemasī 48
Şekil 3.49: 2a Bileşiğ inin sentez şemasī 48
Şekil 3.50: 2b Bileşiğ inin sentez şemasī 49
Şekil 3.51: 2c Bileşiğ inin sentez şemasī 49
Şekil 3.52: 2d Bileşiğ inin sentez şemasī 50
Şekil 3.53: 2e Bileşiğ inin sentez şemasī 50
Şekil 3.54: 3a Bileşiğ inin sentez şemasī 51
Şekil 3.55: 3b Bileşiğ inin sentez şemasī 51
Şekil 3.56: 3c Bileşiğ inin sentez şemasī 52
Şekil 3.57: 3d Bileşiğ inin sentez şemasī 52
Şekil 3.58: 3e Bileşiğ inin sentez şemasī 52
Şekil 3.59: 5a Bileşiğ inin sentez şemasī 54
Şekil 3.60: 5b Bileşiğ inin sentez şemasī 55
Şekil 3.61: 5c Bileşiğ inin sentez şemasī 56
Şekil 3.62: 5d Bileşiğ inin sentez şemasī 57
Şekil 3.63: 5e Bileşiğ inin sentez şemasī 58
Şekil 3.64: 6a Bileşiğ inin sentez şemasī 59
Şekil 3.65: 6b Bileşiğ inin sentez şemasī 60
Şekil 3.66: 6c Bileşiğ inin sentez şemasī 61
Şekil 3.67: 6d Bileşiğ inin sentez şemasī 62
Şekil 3.68: 6e Bileşiğ inin sentez şemasī 63
Şekil 3.69: 8a Bileşiğ inin sentez şemasī 65
Şekil 3.70: 8b Bileşiğ inin sentez şemasī 66
Şekil 3.71: 8c Bileşiğ inin sentez şemasī 67
Şekil 3.72: 8d Bileşiğ inin sentez şemasī 68
Şekil 3.73: 8e Bileşiğ inin sentez şemasī 69
Şekil 3.74: 9a Bileşiğ inin sentez şemasī 70
Şekil 3.75: 9b Bileşiğ inin sentez şemasī 71
Şekil 3.76: 9c Bileşiğ inin sentez şemasī 72
Şekil 3.77: 9d Bileşiğ inin sentez şemasī 73
Şekil 3.78: 9e Bileşiğ inin sentez şemasī 74
Şekil 3.79: Elde edilen bileşiklerin genel sentez şemasī.....75
Şekil 4.80: 5a Bileşiğ inin açīk yapīsī.....77
Şekil 4.81: Bileşik 5aûnīn FT-IR spektrumu. 77
Şekil 4.82: Bileşik 5aûnīn DMSO-d_6 içinde alīnan ^{1}H-NMR spektrumu. 78

Şekil 4.83: 5b Bileşiğinin açık yapısı 79
Şekil 4.84: Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu. 79
Şekil 4.85: Bileşik 5b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 79
Şekil 4.86: 5c Bileşiğinin açık yapısı 80
Şekil 4.87: Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu. 81
Şekil 4.88: Bileşik 5c'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 81
Şekil 4.89: 5d Bileşiğinin açık yapısı 82
Şekil 4.90: Bileşik 5d'nin FT-IR spektrumu. 82
Şekil 4.91: Bileşik 5d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 83
Şekil 4.92: 5e Bileşiğinin açık yapısı 84
Şekil 4.93: Bileşik 5e'nin FT-IR spektrumu. 84
Şekil 4.94: Bileşik 5e'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 84
Şekil 4.95: 6a bileşiğinin açık yapısı 85
Şekil 4.96: Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu. 86
Şekil 4.97: Bileşik 6a'nın DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 86
Şekil 4.98: 6b Bileşiğinin açık yapısı 87
Şekil 4.99: Bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu. 87
Şekil 4.100: Bileşik 6b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 88
Şekil 4.101: 6c Bileşiğinin açık yapısı 89
Şekil 4.102: Bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu. 89
Şekil 4.103: Bileşik 6c'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 89
Şekil 4.104: 6d Bileşiğinin açık yapısı 90
Şekil 4.105: Bileşik 6d'nin FT-IR spektrumu. 91
Şekil 4.106: Bileşik 6d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 91
Şekil 4.107: 6e Bileşiğinin açık yapısı 92
Şekil 4.108: Bileşik 6e'nin FT-IR spektrumu. 92
Şekil 4.109: Bileşik 6e'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 93
Şekil 4.110: 8a Bileşiğinin açık yapısı 94
Şekil 4.111: Bileşik 8a'nın FT-IR spektrumu. 94
Şekil 4.112: Bileşik 8a'nın DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 94
Şekil 4.113: 8b Bileşiğinin açık yapısı 95
Şekil 4.114: Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu. 96
Şekil 4.115: Bileşik 8b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 96
Şekil 4.116: 8c Bileşiğinin açık yapısı 97
Şekil 4.117: Bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu. 97
Şekil 4.118: Bileşik 8c'nin DMSO-d6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 98
Şekil 4.119: 8d Bileşiğinin açık yapısı 99
Şekil 4.120: Bileşik 8d'nin FT-IR spektrumu. 99
Şekil 4.121: Bileşik 8d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 99
Şekil 4.122: 8e Bileşiğinin açık yapısı 100
Şekil 4.123: Bileşik 8e'nin FT-IR spektrumu. 101
Şekil 4.124: Bileşik 8e'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 101
Şekil 4.125: 9a bileşiğinin açık yapısı 102
Şekil 4.126: Bileşik 9a'nın FT-IR spektrumu 102
Şekil 4.127: Bileşik 9a'nın DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 103
Şekil 4.128: 9b Bileşiğinin açık yapısı 104
Şekil 4.129: Bileşik 9b'nin FT-IR spektrumu. 104
Şekil 4.130: Bileşik 9b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 104
Şekil 4.131: 9c Bileşiğinin açık yapısı 105
Şekil 4.132: Bileşik 9c'nin FT-IR spektrumu. 106

Şekil 4.133: Bileşik 9c'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 106
Şekil 4.134: 9d Bileşiğ inin açık yapısı 107
Şekil 4.135: Bileşik 9d'nin FT-IR spektrumu. 107
Şekil 4.136: Bileşik 9d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 108
Şekil 4.137: 9e Bileşiğ inin açık yapısı 109
Şekil 4.138: Bileşik 9e'nin FT-IR spektrumu. 109
Şekil 4.139: Bileşik 9e'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu. 109
Şekil 4.140: 5(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları 113
Şekil 4.141: 6(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları 115
Şekil 4.142: 8(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları 116
Şekil 4.143: 9(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları 117
Şekil 4.144: Bileşik 5a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..118
Şekil 4.145: Bileşik 5b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..118
Şekil 4.146: Bileşik 5c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..119
Şekil 4.147: Bileşik 5d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..120
Şekil 4.148: Bileşik 5e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..121
Şekil 4.149: Bileşik 6a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..121
Şekil 4.150: Bileşik 6b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..122
Şekil 4.151: Bileşik 6c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..123
Şekil 4.152: Bileşik 6d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..124
Şekil 4.153: Bileşik 6e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..125
Şekil 4.154: Bileşik 8a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..126
Şekil 4.155: Bileşik 8b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..126
Şekil 4.156: Bileşik 8c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..127
Şekil 4.157: Bileşik 8d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..128
Şekil 4.158: Bileşik 8e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..128
Şekil 4.159: Bileşik 9a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..129
Şekil 4.160: Bileşik 9b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..130
Şekil 4.161: Bileşik 9c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..130
Şekil 4.162: Bileşik 9d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..131
Şekil 4.163: Bileşik 9e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ..132
Şekil 4.164: Bileşik 5a'nın asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 134
Şekil 4.165: Bileşik 5b'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 135
Şekil 4.166: Bileşik 5c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 135
Şekil 4.167: Bileşik 5d'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 136
Şekil 4.168: Bileşik 5e'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 137
Şekil 4.169: Bileşik 6a'nın asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 137
Şekil 4.170: Bileşik 6b'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 138
Şekil 4.171: Bileşik 6c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 138
Şekil 4.172: Bileşik 6d'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 139

Şekil 4.173: Bileşik 6eönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....140
Şekil 4.174: Bileşik 8aönēn asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....140
Şekil 4.175: Bileşik 8bönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....141
Şekil 4.176: Bileşik 8cönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....142
Şekil 4.177: Bileşik 8dönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....142
Şekil 4.178: Bileşik 8eönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....143
Şekil 4.179: Bileşik 9aönēn asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....144
Şekil 4.180: Bileşik 9bönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....144
Şekil 4.181: Bileşik 9cönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....145
Şekil 4.182: Bileşik 9dönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....146
Şekil 4.183: Bileşik 9eönin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē.....146
Şekil 4.184: 5-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....148
Şekil 4.185: 6-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....149
Şekil 4.186: 8-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....150
Şekil 4.187: 9-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....150
Şekil 4.188: 5-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....151
Şekil 4.189: 6-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....152
Şekil 4.190: 8-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....152
Şekil 4.191: 9-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....153
Şekil 4.192: 5-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....154
Şekil 4.193: 6-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....154
Şekil 4.194: 8-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....155
Şekil 4.195: 9-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumlarē.....156

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık cismin rengi. 4
Tablo 4.2: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumlarına ait değerler.....110
Tablo 4.3: Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarına ait değerler. 111
Tablo 4.4: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve .....
erime noktaları.....112
Tablo 4.5: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum
dalga boylarının değişimi (nm) 133
Tablo 4.6: Sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyon yaptıkları
dalga boylarının asit baz etkileşimi ile değişimi (nm).....147

SEMBOL LİSTESİ

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

ÖNSÖZ

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

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Fikret KARCIôya, çalışmamın gerçekleşmesindeki değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesi nde bulunan hocalarım sayın Doç. Dr. Hasalettin DELİĞÖZ ve sayın Prof. Dr. Hilmi NAMLIôya çok teşekkür ederim. Doktora çalışmam boyunca her konuda yardımını aldığım sayın Selinay Erişkinöe de hem çalışmaya katkıları hem de bu sürecin daha kolay geçmesini sağlayan manevi desteği ve dostluğu için teşekkürü bir borç bilirim. Tez süresince bilgisini ve desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. İzzet İENERôe ve beni bugünlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen bakta annem olmak üzere canım aileme sevgi, saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2013FBE012) vermiş oldukları proje destekleri için ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığına verdiği alt yapı desteği için çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeler ve pigmentler, bugün kullanılan sentetik organik renklendiricilerin en büyük ve en çeşitli grubunu oluşturmaktadır. Bunlar kararlı olduğu kadar iyi boyama gücüne sahip, çok basit ve düşük maliyetli olup, diazolama ve kenetleme reaksiyonlarıyla hazırlanabilen karakterdedirler. Bundan dolayı, azo bileşikler yün, kumaş, baskı, mürekkep ve toner renklendiricisi olarak kullanılıp, aynı zamanda sıvı kristal malzemeler için renklendirici, fotokopi makineleri ve lazer yazıcılarda, fotoreseptörler için fotokondüktör olarak teknoloji alanlarında kendine yer bulmuştur (Zollinger 2003, Gordon ve Gregory 1983).

Bu azo boyar maddelerin artan kullanımı ile bunların özelliklerini modüle etmeye ve elde edilen renklerin kalıcılığını, çözünürlüğünü, kararlılığını geliştirmeye yönelik artan bir talep mevcuttur. Bu durum, özellikle "ballast grupları" olarak bilinen büyük organik gruplarla boyaların molekül ağırlığı artırılarak, boyarmadde yapısının belirli modifikasyonları ile gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, bu tip modifikasyonların boyaların renk özelliklerini etkilememesi gerekmektedir. Boyaların çözünürlüğünü ve uzun süreli kararlılığını arttırmak için triazinil grubu, karboksilik asit grubu, sülfon grubu (v.b) gibi balast gruplarının çeşitli örnekleri de bilinmektedir (Watson ve diğ. 2001, Millard ve diğ. 2001). Azo boyaların hazırlanması için taç eter ve kaliksaren türevi gibi makrosiklik bileşenlerin kullanıldığı çok az sayıda yayın da mevcuttur. Amino taç eterler diazo bileşeni olarak kullanılırken, kaliks[*n*]arenler çeşitli diazolanmış aromatik aminler (Karcı ve diğ. 2003, Şener ve diğ. 2004) için kenetleme bileşeni olarak belirtilmiştir. Daha yakın zamanlarda, püskürtme mürekkeplerinde suda çözünen boyaların hasılatını geliştirmek için azo boyalara kovalent bağlı taç eterlerin olduğu örnekler de mevcuttur (Harikrishnan and Menon 2008).

Sentezlenen azo boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Bu karbosiklik diazo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenlerin kullanımıyla daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir (Towns 1999).

Heterosiklik bileşikler, kimyanın çok sayıda farklı dallarının kaçınılmaz ve ayrılmaz bir özelliği dir (Pozharskii 1997).

Son on yıldır; patent literatüründe gösterildiği gibi; tekstil içindeki alanda ilgi seviyesi ticari araştırma faaliyetine doğru kayarken, tekstil dışındaki alanda da büyümektedir. Heterosiklik bileşikler, tekstil içinde dispers boya kimyasında ya da tekstil dışında lineer olmayan optik sistemlerde, fotodinamik terapide ve lazerlerde kapsamlı olarak kullanılmaktadır (Towns 1999). Heterosiklik halkaları içeren azo boyaları, bunların benzen halkalı olanlarından (Weaver ve Shuttleworth 1982) daha parlak ve daha derin renk tonlarına sahiptir ve hala poliester lifler, dispers boyalar gibi uygulamalar için çok önemlidir (Singh ve diğ. 2002, Singh ve diğ. 2003).

Nitrillerin çok sayıdaki heterosiklik bileşiklerin sentezinde ara maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Amino pirazoller hidrazin türevlerinin nitrillerle olan reaksiyonuyla kolayca elde edilebilirler (Elnagdi ve diğ. 1977, 1979, Zvilichovsky ve Mordechai 1983, Kandeel ve diğ. 1985). Pirazoller biyolojik ve farmakolojik faaliyetleri nedeniyle bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır (Karcı 2005, Singh 1990). Aynı zamanda pirazol bağlı kısımlar anti-hiperglisemik, analjezik, anti-iltihabik, anti-piretik, anti-bakteriyel ve sedatif-hipnotik faaliyetleri gibi ilginç özelliklere sahiptir (Braulio ve diğ. 1999). Son zamanlarda, bazı pirazollerin nükleozid olmayanların HIV-1 ters transkriptaz enzimini inhibe edici aktiviteleri olduğu rapor edilmiştir (Karcı ve Karcı 2008, Küçükgüzel ve diğ. 2000). Bazı azo pirazol türevleri, boyalar ve komplekslerinin sentezinde çeşitli uygulamalara sahiptir (Ertan 2000, Khalil ve diğ. 2005, Emandi ve diğ. 1999, Tsai and Wang 2005, Ho 2005, Kandil ve diğ. 2001, Abdel-latif 2001). Pirazolonlar, antienflamatuar maddeler, (Hiremath 2002) antipiretikler (Souza 2002) ve protein kinazların inhibitörleri (Bianchini 2012) gibi biyolojik ve farmakolojik özellikler sergilemesi dolayısıyla birçok alanda kullanılan heteroaromatik yapılardır. Aynı zamanda pirazolonlar, daha sonradan toksititesi rapor edilmiş olmasına rağmen (Okonek 1980), herbisitler, bakterisidler ve hatta mantar öldürücü ilaçlar (Dhal ve diğ. 1975) olarak kullanılıp, sebze büyümesinde düzenleyici mekanizmaların içine girme yeteneğine de sahiptirler (Bianchini 2012). Son zamanlarda pirazolon türevleri, antiprion bileşikler olarak da kullanılmaktadır (Kimata 2007).

Bu heterosiklik bileşikler, deri ve kauçuk üretiminde olduğu kadar, doğal ve sentetik tekstil boyama endüstrisinde de bir boya sınıfı olmak üzere (Zollinger 2003, Metwally ve diğ. 2008) önemli ticari uygulamalarda yapı taşı olarak bilinmektedir (Bianchini 2012). Tüm bu önemli nedenlerden dolayı, 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 boyarmaddelerinin 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, asit-baz ve sübstitüent etkileri de 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 yansımasına 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, NO_2, 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 $-NH_2$ gibi kendileri renkli olmadıkları halde renkli maddelerde bulunan gruplar organik bileşiğin renk şiddetini arttırırlar. 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 çözündüğü 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 üretilebilmeleri, çeşitli maddelerinden çok ucuz ve çok kolay bir şekilde üretilebilmeleri sebebiyle üretimi ve kullanımı her geçen gün hızla artmaktadır.

Sentetik boyarmaddelerin üretimi 1856 da W. H. Perkin tarafından Moveinö 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, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilmektedir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddelerdir.

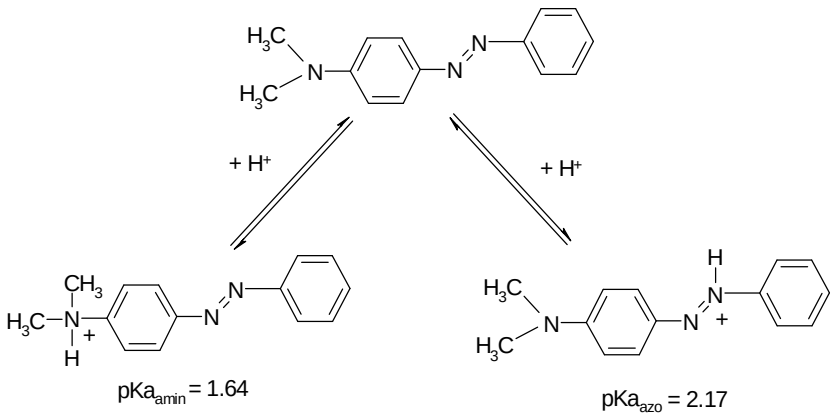
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çeşitli maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilirler.

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 kullanılmalarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişikliğe 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 b 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).

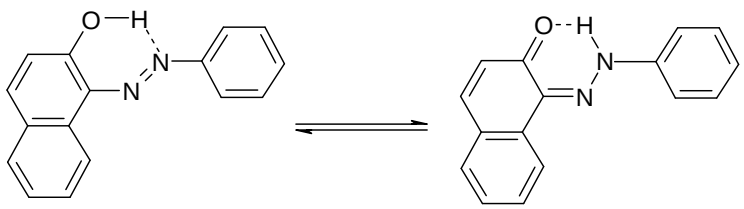


Şekil 2.1: 4-Fenilazo-*N*,*N*-dimetilanilin'in konjuge asitlerinin pKa değerleri.

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

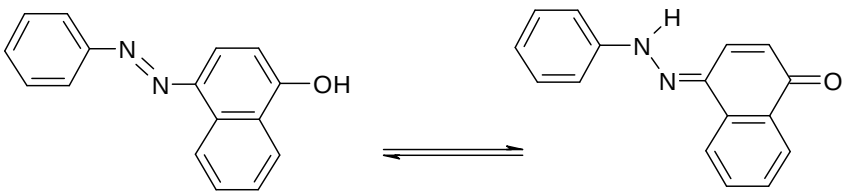
Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

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-naftolün tautomerleri.

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. Şekil 2.3'te 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve λ_{max} değerleri verilmiştir (Zollinger 1991).



Şekil 2.3: 4-Fenilazo-1-naftolün tautomerleri.

Azo tautomer	Hidrazon tautomer
λ_{mak}= 410 nm	λ_{mak}=480 nm
ε_{mak} = 25000	ε_{mak} =35000

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}H-NMR, ^{15}N-NMR ve ^{13}C-NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

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 bulunduklarını belirtmektedirler (Nikolov ve diğ. 1981, Lyčka ve Murstroph 1989).

2.2.1 Diazolama Tepkimeleri

Primer bir aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağından ilkini oluşturur. Primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 ^{0}C'de bir mineral asit varlığında $NaNO_2$ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasından çekitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.

$$Ar\text{-}NH_2 + HX + NaNO_2 \rightarrow Ar\text{-}N_2{+}X^- + NaX + 2H_2O$$

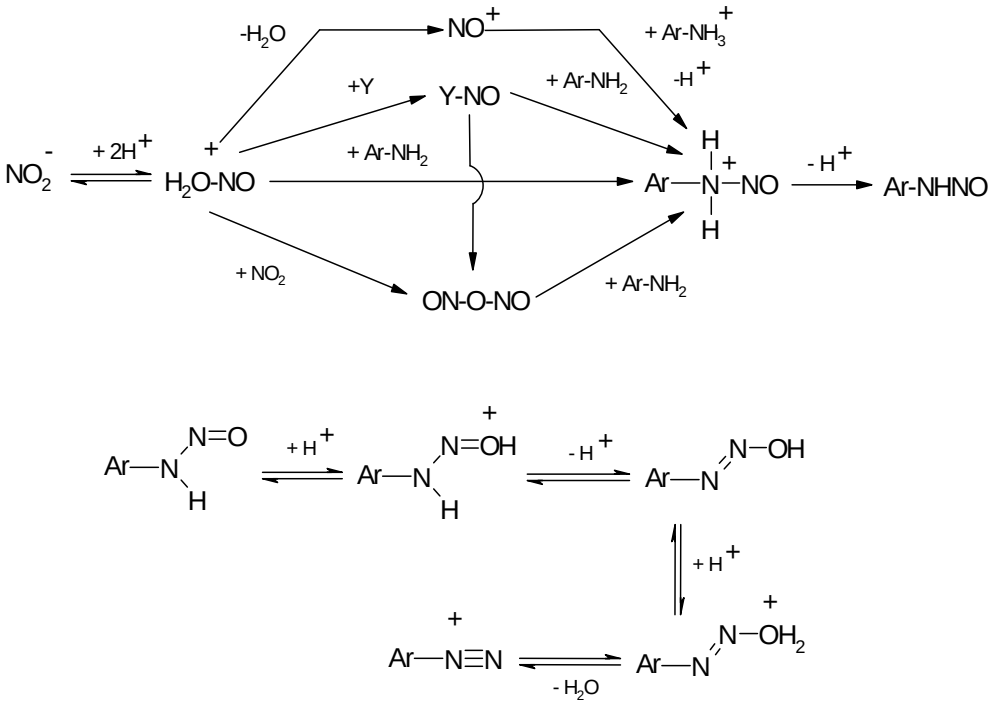
(X= Cl, Br, NO_3, HSO_4 gibi)

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. Sekonder alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Primer aminlerle oluşan nitrözaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz 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 nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitröz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir (şekil 2.4).



Şekil 2.4: Nitrozolama basamaklarē ve türleri.

Zayēf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hēzla eklenmesiyle diazolandığē bilinmektedir (Hodgson ve Walker 1935). *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 karşılaşılan gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH'sē hēzla 10-11'e getirildiğinde ise kararlē alkali diazotatlar oluşmaktadır (Butler, 1975). 2- ve 4-aminopiridinin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitröz aside göre birinci dereceden bağlē olduğu, ortamēn asitliği arttıkça hēz sabitinin de arttığē bildirilmektedir (Kalatzis ve Mastrokalos 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasēnēn nedeni olarak halka azotunun protonlanmasēyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalmasē 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 nitrözaminleri elde etmiştir. Goerdeler ve Haubric (1960) 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde $NaNO_2$ ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

2-Aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün konjuge asidinin pKa'sı 5,32 dir (Forlani ve diğ. 1980). 2-aminotiyazol'ün ^{13}C- ve ^{15}N-NMR spektrumları %90'lık H_2SO_4 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 H_2SO_4 içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener ve diğ. 1989). Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılmasının olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker 1935). Dann (1949) ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir.

2.2.2 Kenetlenme Tepkimeleri

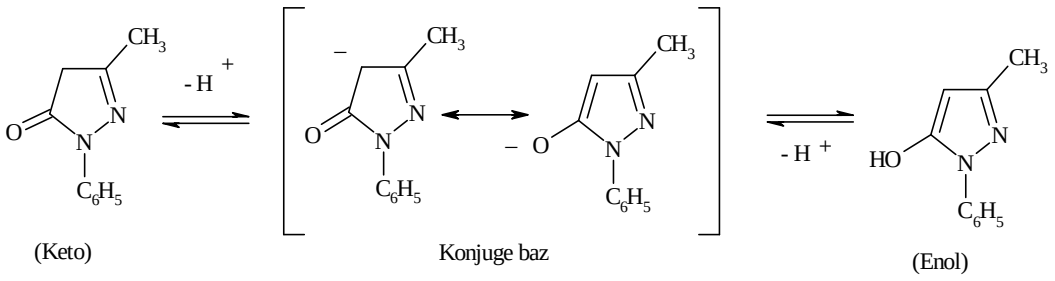
Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, $-NH_2$, -NHR gibi elektron sağlayan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

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

$$Ar\text{-}OH \longrightarrow Ar\text{-}O^- + H^+ \qquad pKa \sim 10$$

$$Ar\text{-}NH_3^+ \longrightarrow Ar\text{-}NH_2 + H^+ \qquad pKa \sim 4$$

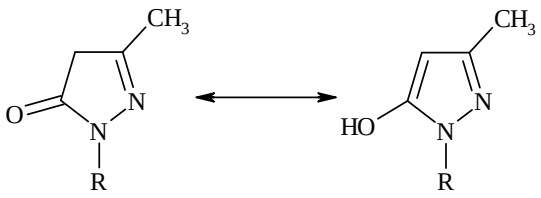
Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-*p*-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar (Şekil 2.5). Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Zollinger 1991).



Şekil 2.5: 1-Fenil-3-metil-pirazol-5-onun tautomerleri ve konjuge bazları.

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızına 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.

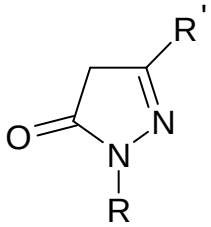
5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilirler (şekil 2.6). Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır (Zollinger 1991).



(Keto) (Enol)

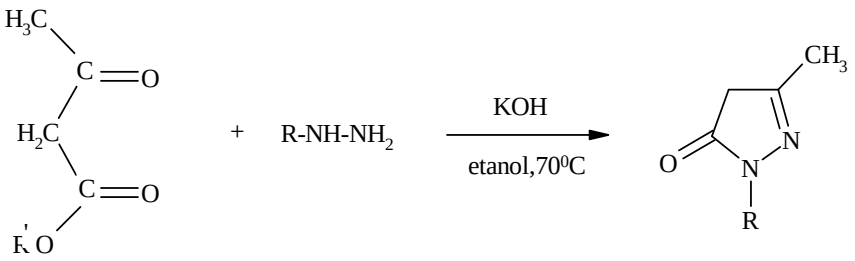
şekil 2.6: 1-Alkil-3-metil-pirazol-5-onun tautomerleri.

1,3-Sübstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir (şekil 2.7).



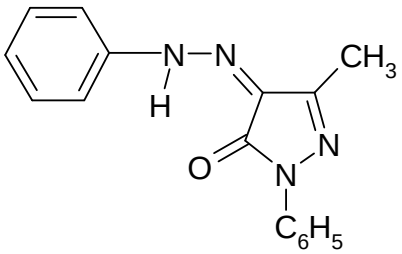
şekil 2.7: 1,3-Disübstitüe-5-pirazolonun yapısı

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 2.8).



Şekil 2.8: 3-Metil-1-sübstitüe-5-pirazolonûn sentez reaksiyonu.

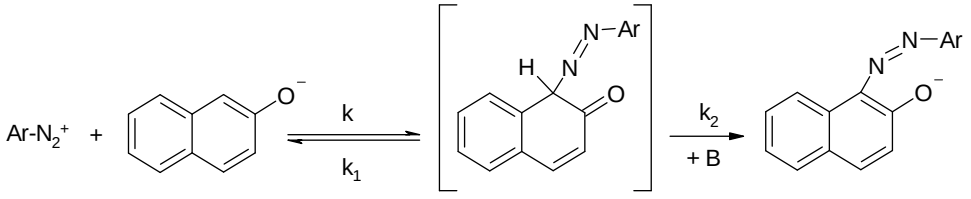
Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşağıda verilmektedir (şekil 2.9).



Şekil 2.9: 4-Fenilazo pirazolonûn yapısı.

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

Genel olarak; ilk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağ la bağ lanır 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 2.10ûdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir.



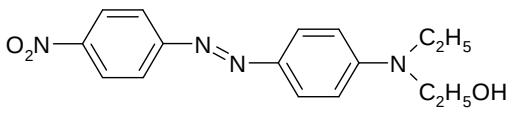
Şekil 2.10: 2-Naftolûün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.

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

2.3 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, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger 1991). Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Dispers monoazo boyarları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran 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 2.11).

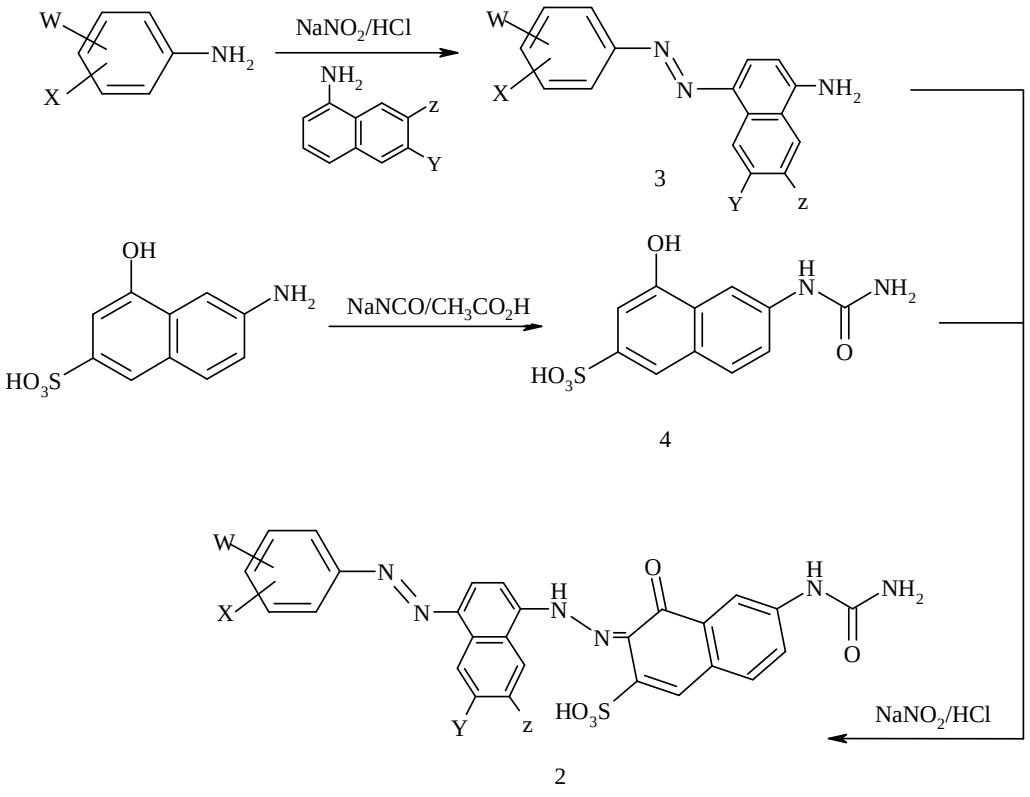


Şekil 2.11: Dispersol Fast Scarlet B'nin yapısı

Haslık özelliklerinin *N*-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Dawson 1984).

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 kullanımlarını ve gelecekteki önemini özetlemektedir (Dawson 1984).

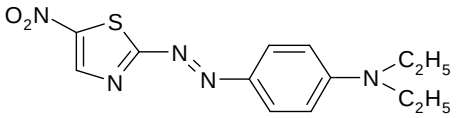
Yoon ve arkadaşları, çalışmalarında (2005) iyi özellikleri bulunan yazıcı mürekkebi olabilecek dispers boyalar kullanmışlar ve yazıcı mürekkepleri için yeni boyalar tanımlamışlardır. Bunların mürekkep özelliklerini incelemiş, Cl Food Black 2 adıyla bilinen benzer boyalarla karşılaştırmış, bunun sonucunda ise daha iyi parlaklık, daha iyi ıslaklık hassasiyeti ve daha iyi baskı kalitesi gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.12: Yazıcı mürekkebi olarak kullanılması amaçlanan dispers azo boyarmadde sentezi.

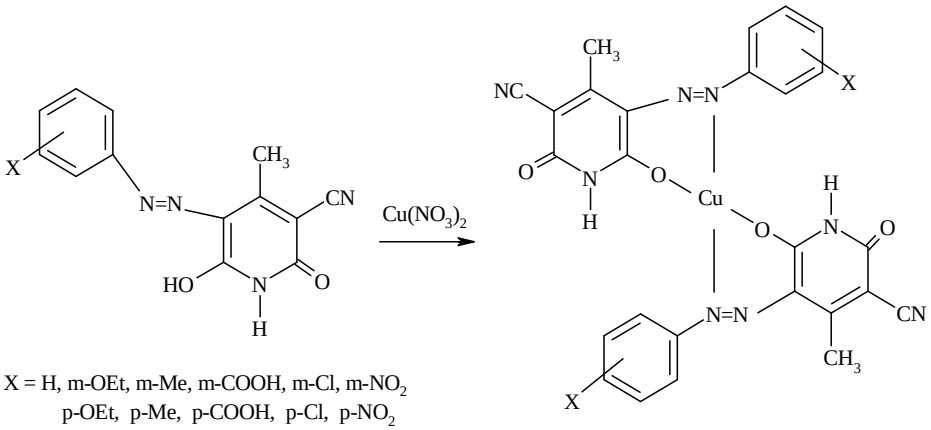
2.4 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımına önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır. Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyofenler, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttlewort (1982) tarafından özetlenmiştir. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilmektedir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Eastman http Violet 310'un yapısı

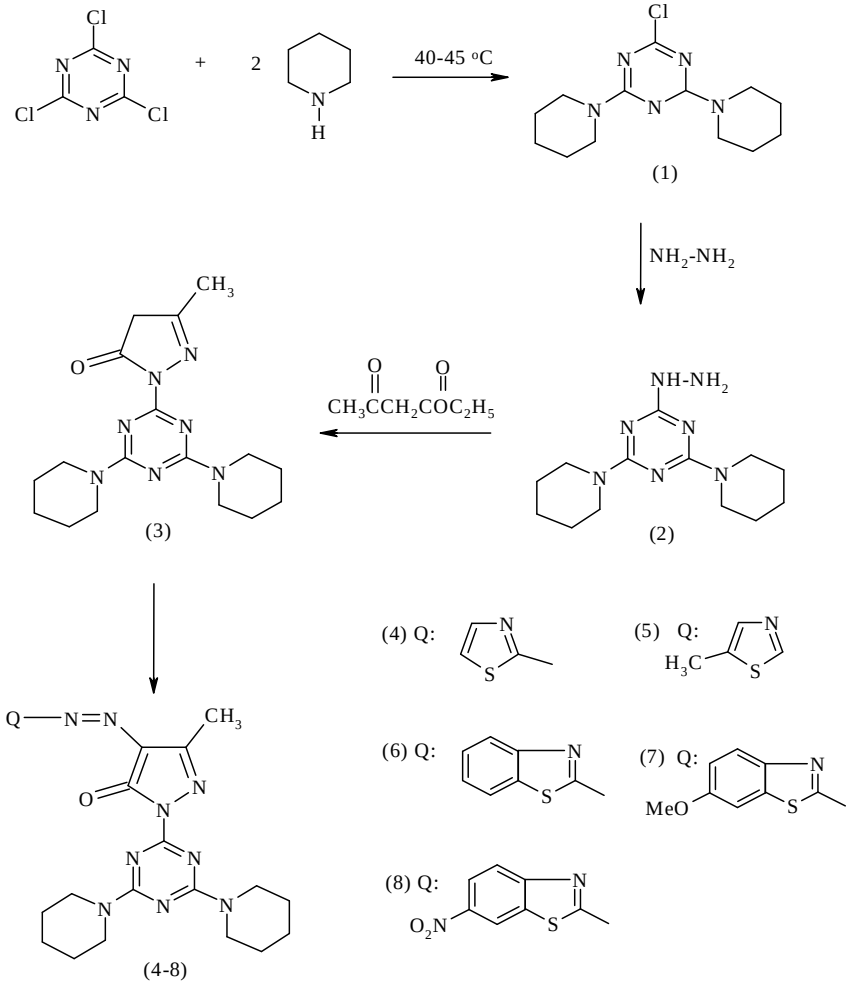
Şekil 2.14'deki bir başka çalışmada ise anilin türevleri diazolanıp, 3-siyano-6-hidroksi-4-metil-1H-2-piridon ile reaksiyona sokularak 5-arilazo piridon türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu piridon türevleri $Cu(NO_3)_2$ ile etkileştirilerek bakır kompleksleri oluşturulmuştur (Ertan ve Gürkan 1997).



X = H, m-OEt, m-Me, m-COOH, m-Cl, m-NO_2
p-OEt, p-Me, p-COOH, p-Cl, p-NO_2

Şekil 2.14: Piridon türevi olan bir heterosiklik azo boyarmaddenin sentezi ve kompleksi.

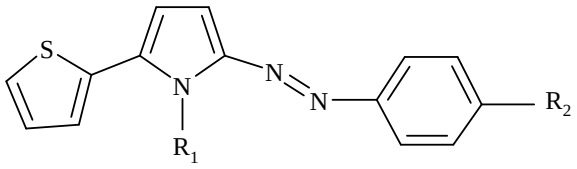
Karcē ve Ertan nitrozil sülfirik asit kullanarak 5 farklē heterosiklik aminin diazonyum tuzlarēnē hazērlamēk, 3-metil-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinil)-5-pirazolon ile kenetlenmiklerdir. Birçok çözücüde boyalarēn absorpsiyon spektrumlarēnē incelemiklerdir. Karbosiklik amin türevleri içeren benzer boyalarēn *N*-fenilpirazolon türevleri içeren boyalarla karkdaktērēldēğ ēnda maksimum absorpsiyonlarēnēn daha batokromik kayma gösterdiğ ini gözlemlemiklerdir (ğekil 2.15), (Karcē ve Ertan 2002).



ğekil 2.15: Pirazolon türevi olan bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi.

Coelho ve arkadaklarē tienilpirrol azo boyalarēnēn THF çözücüsü içinde fotokromik davranēklarēnē incelemiklerdir. Nitro-sübtitüe tienilpirol boyalarēn çok hēzlē bir kekilde renkliyken renksiz ya da renksizken renkli hale geçtiğ ini gözlemlemiklerdir. Sadece 1-5 saat sonra çözelti dengeye ulakmēk ve tekrar

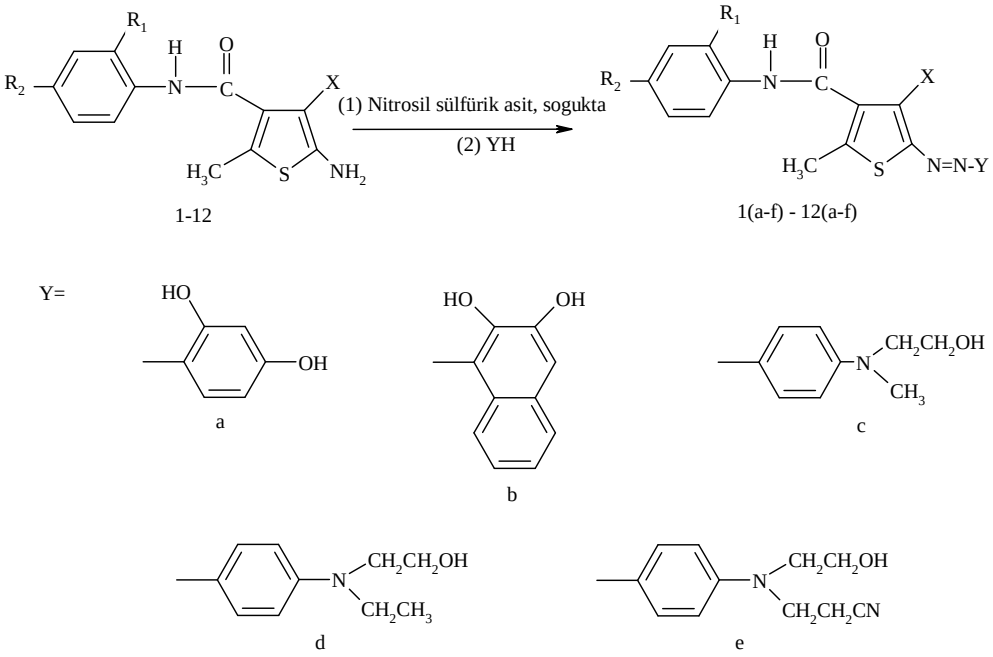
fotokromik davranış oluşturduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.16), (Coelho ve diğ. 2006).



	R_1	R_2
1a	n-propil	4-NO_2
1b	fenil	4-NO_2
1c	1-naftil	4-NO_2
1d	4-metoksifenil	4-NO_2
1e	2,4-dimetoksifenil	4-NO_2
1f	3,4,5-trimetoksifenil	4-NO_2
1g	4-florofenil	4-NO_2
1h	4-metoksifenil	4-CO_2Me
1i	4-metoksifenil	4-CN

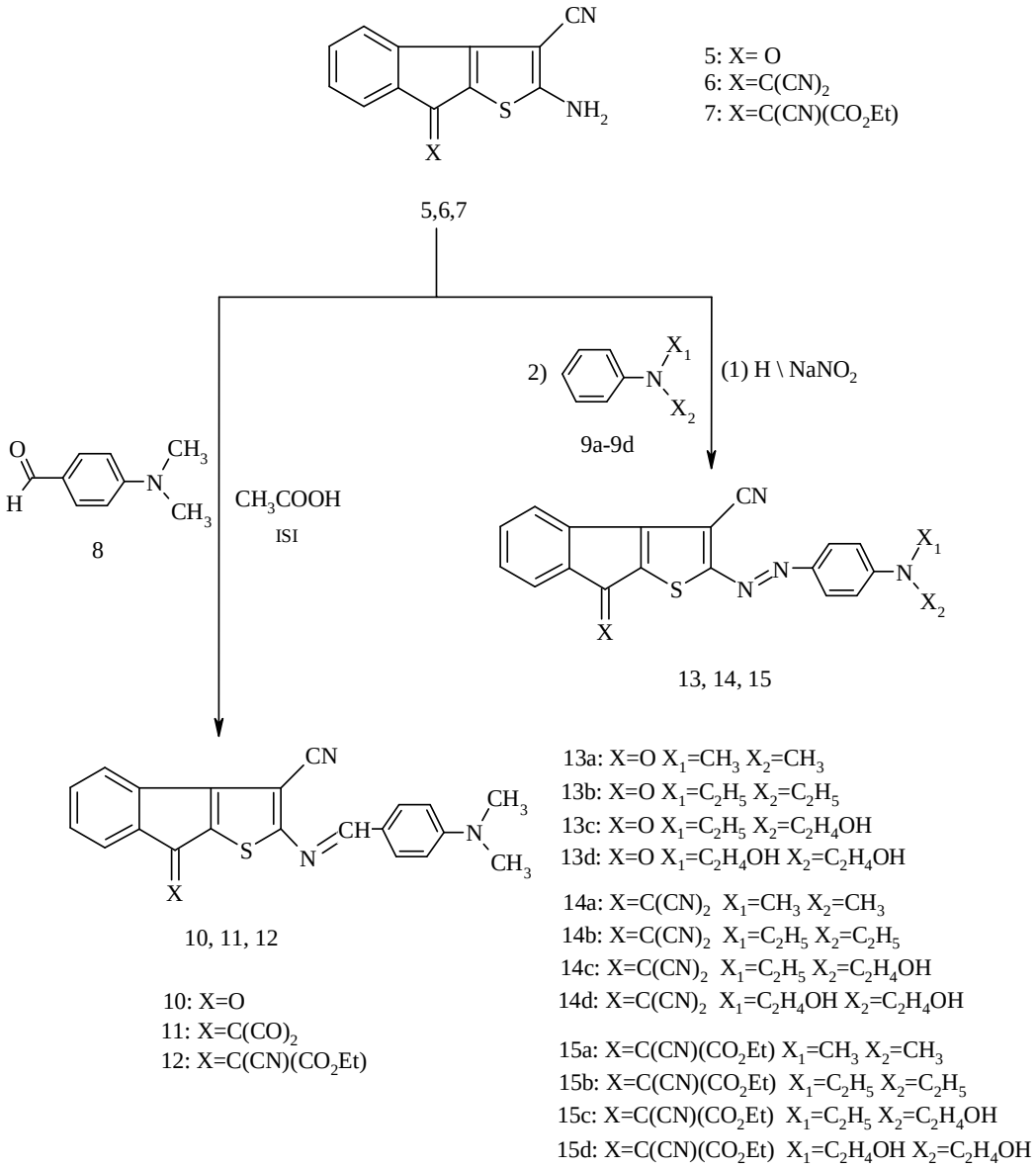
Şekil 2.16: Fotokromik davranış gösteren bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi.

Son yıllarda heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak tiyofen ve pirazolün kullanıldığı çalışmalarla ilgili literatürlere sıkça rastlanmaktadır. Şekil 2.17'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*-metilanilino etanol, 2-*N*-etilanilino etanol ve 3-[(2-hidroksietil)fenilamino]propiyonitril ile reaksiyona sokularak bir seri tiyofen türevi azo boyarmadde sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Abd-El-Aziz ve Afifi 2006).



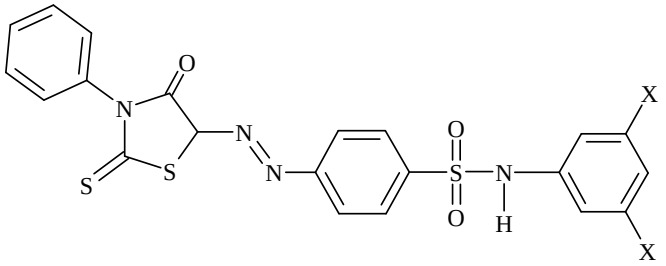
Şekil 2.17: Tiyofen türevi bir heterosiklik azo boyarmadde sentezi.

Literatürdeki bir başka çalışmada ise öncelikle trisübstitüe indeno [2,1-b] tiyofen bileşikleri sentezlenmiş sonra bu bileşikler *N,N*-disübstitüe anilin türevleri ile reaksiyona sokularak tiyofen türevi heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlenmiştir (Şekil 2.18), (Fu ve Wang 2008).



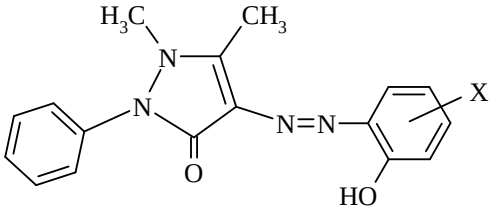
Şekil 2.18: Tiyofen türevi olan azo boyarmaddelerin sentezi.

El-Dougdoug, rodamin ve antipirin türevli heterosiklik azo boyarmaddeler ile yüzey aktif maddeler elde etmiş ve bu maddelerin daşıdma özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini değerlendirmişlerdir. Hazırlanan anyonik kopolimerik yüzey aktif ajanlar çok iyi yüzey aktiflik göstermişler ve özellikle sentezlenen bileşiklerden biri için % 70 gibi bir daşıdma olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca biyobozunurluğun sıradan yüzey aktif maddelere oranla daha iyi sonuç verdiği bulmuşlardır (Şekil 2.19-20), (El-dougdoug 2010).



(X: -H, -CH_3,-OCH_3)

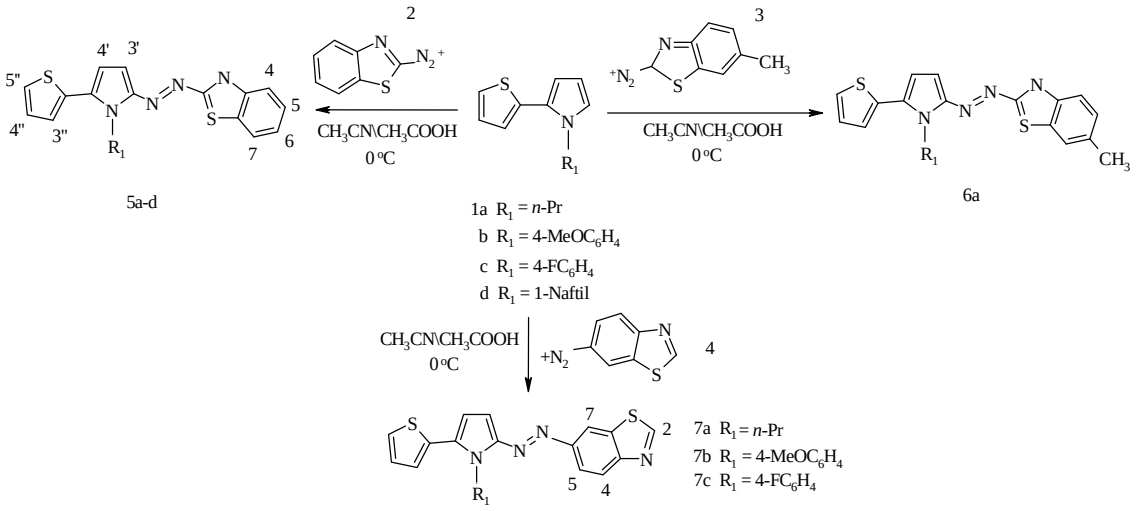
Şekil 2.19: Rodamin azo boyarmadde türevleri



(X: -H, -CH_3, -NO_2, -OCH_3)

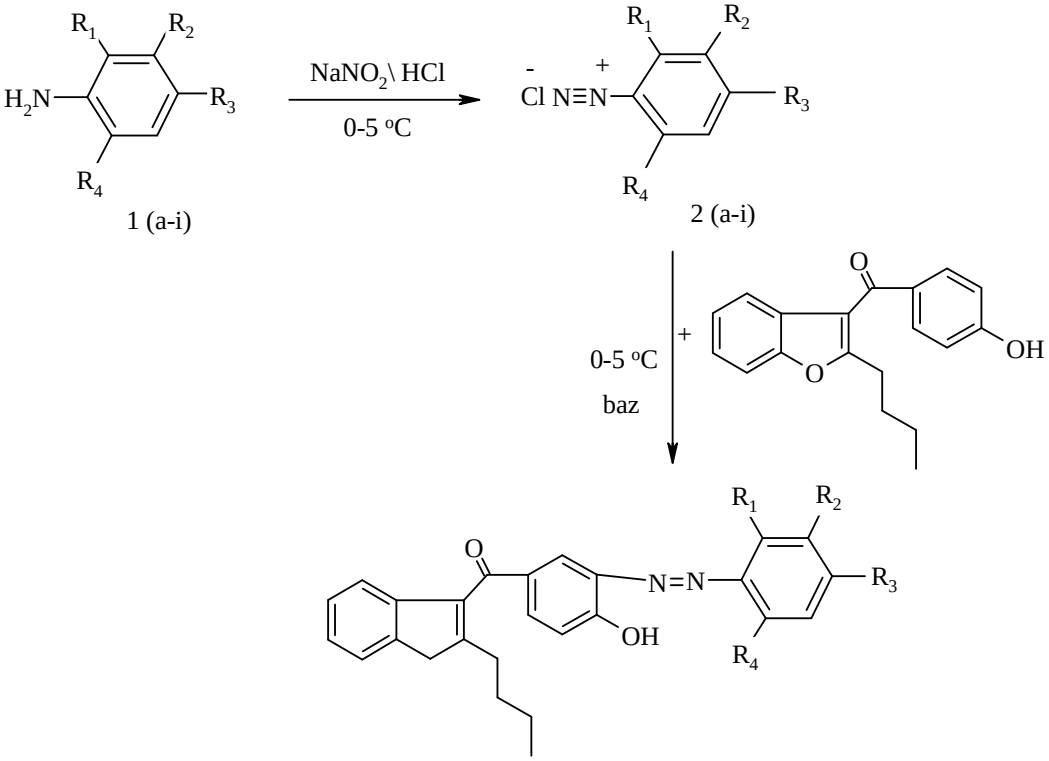
Şekil 2.20: Antipirin azo boyarmadde türevleri.

Raposo ve arkadaşlarê tienilpirrol sistemleri üzerinde -N=N- köprüleri arasında benzotiazol-2-il veya benzotiyazol-6-il elektron alıcê gruplarıyla fonksiyonlanmış iki seri konjuge heterosiklik azo boyarlarê sentezlemişlerdir. Bunların optik elektrokimyasal ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Benzotiyazol azo boyaların (5-7) polar ve polar olmayan organik çözücülerde iyi çözündüklerini gözlemlemişlerdir. *N*-aril sübstitüe kromoforlarının 5(b-d) çok az kırmızıya kayma gösterdiği gözlemlemişlerdir. Bütün benzotiyazol azo boyar maddelerinin dietileterden DMSO'ya kadar bütün çözücülerde pozitif solvatokromizm gösterdiği için bu kromoforların doğrusal olmayan optikliğinin iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Gaussian 09 programı kullanarak moleküllerin teorik hesaplamalarını yapmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında sonuçların çok iyi uyumluluk gösterdiğini görmüşlerdir (5-7). Azo boyarmaddelerin termal kararlılıklarını termogravimetrik analiz ile azot atmosferi altında çalışmışlar, bütün bileşiklerin çok iyi termal kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir (şekil 2.21), (Raposo ve diğ. 2011).



Şekil 2.21: Tiyenilpirrol türevi heterosiklik azo boyarmadde sentezi.

Patel, 2-butil-3-(4-hidroksibenzoil)benzofuranda aromatik aminlerin diazonyum çözeltilerini hazırlayıp kenetleyerek mordan ve dispers heterosiklik boyalar elde etmiştir. Bütün boyaların yün ve tekstil fiberleri üzerinde değerlendirmiş, krom bağlı heterosiklik boyalarla hazırlanan kumaşların antibakteriyel çalışmalarında bazı bakterilere karşı çok iyi sonuçlar verdiği gözlemlemiştir. (Şekil 2.22), (Patel 2012).



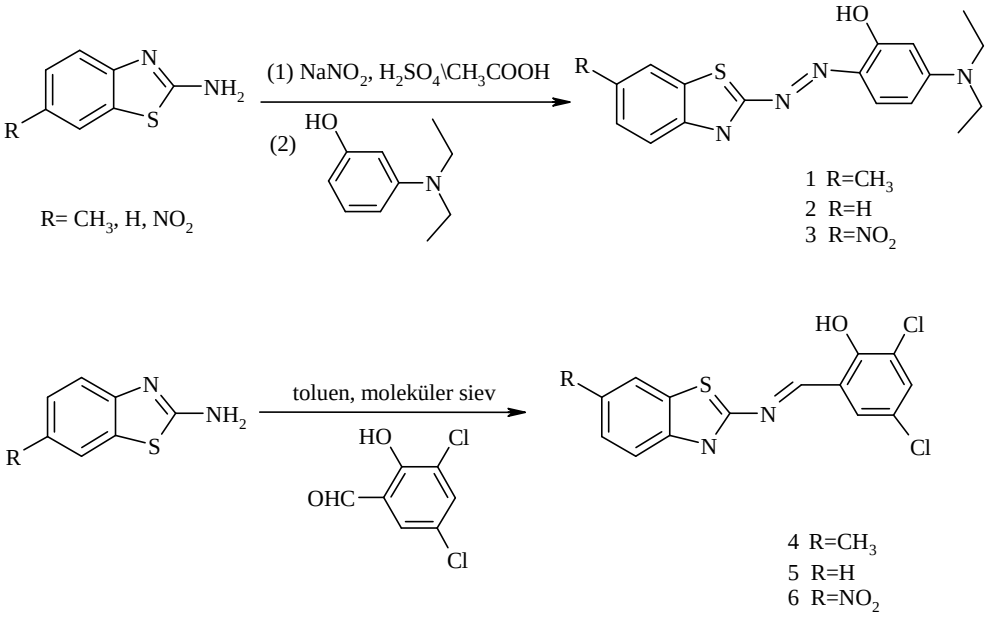
Boyarmaddeler 1-7

Madde No	**R_1**	**R_2**	**R_3**	**R_4**	**Aminler**
D_1	H	H	H	H	Anilin
D_2	OH	H	H	H	2-hidroksianilin
D_3	H	Br	H	H	3-bromanilin
D_4	H	H	Br	H	4-bromanilin
D_5	Br	H	H	Br	2,6-dibromanilin
D_6	Br	H	NO_2	Br	2,6-dibromo-4-nitroanilin
D_7	NO_2	H	NO_2	H	2,4-dinitroanilin

Şekil 2.22: Antibakteriyel özellik gösteren heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi.

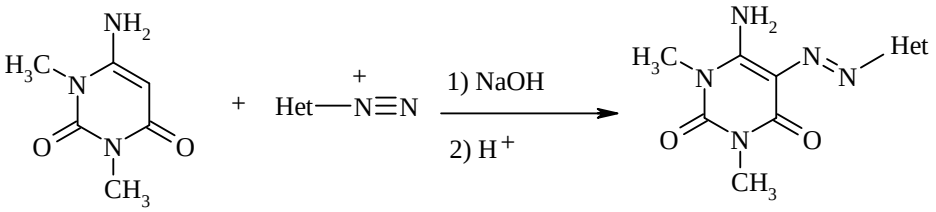
Funar-Timofei ve arkadaşları bir seri heterosiklik azo boyar maddelerin selüloz lifleri üzerine afinitelerini incelemişlerdir. Kullanılan tekniklerle elde edilen sonuçlar sayesinde selüloz-boya ilişkisini çok daha yakından inceleyebilmişlerdir. Sonuçlardan boya moleküllerinin hidrojen donörlüğünün selüloz-boya bağında büyük rol üstlendiği ini görmüşlerdir. Elektrostatik etkileşimlerin de aynı şekilde boya afinitesinde etkili olduğu sonucunu bulmuşlardır (Funar-Timofei ve diğ . 2012).

Tao ve arkadaşları 3 çift benzotiyazol türevi heterosiklik azo boyar madde ve benzotiyazol türevi schiff bazlarını sentezlemiştir. Azo boyalar ve bunların schiff bazları arasındaki yapısal ve spektral farklılıkları incelemişlerdir (şekil 2.23), (Tao ve diğ . 2012).

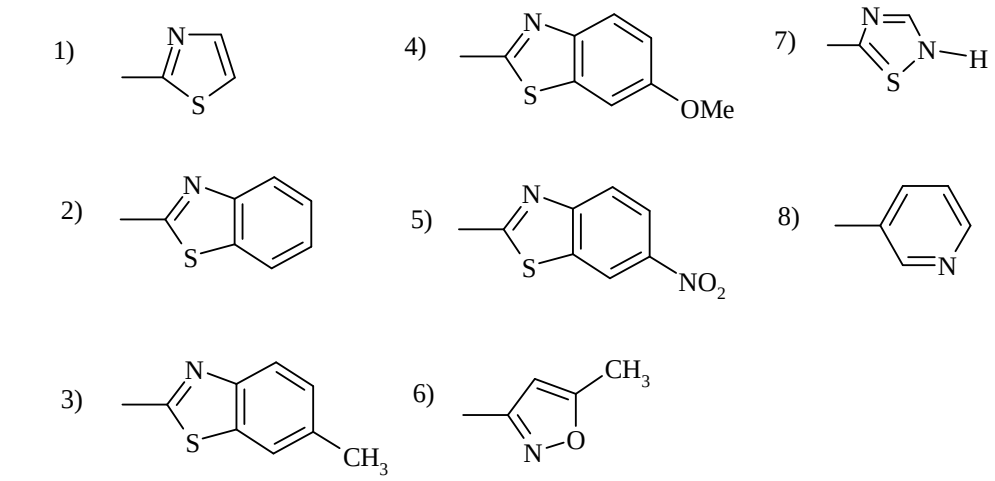


Şekil 2.23: Benzotiyazol türevi heterosiklik azo boyar madde ve benzotiyazol türevi schiff bazı sentezi.

Youssef ve arkadaşları bir seri hetarilazoaminourasil bileşiğini nitrozil sülfirik asitli ortamda hazırlamışlardır. Hazırlanan azo boyar maddelerin spektral analizleri yapılmış, elde edilen boyaların farklı polaritelerdeki çözücülerde maksimum absorpsiyonlarını incelemişlerdir. Asit-baz etkisini çalışmışlar, ayrıca antimikrobiyal özelliklerini de incelemişlerdir. Bütün boyalarda antibakteriyel etki görülmüş fakat 1 numaralı boyada daha baskın bir etki gözlemlemişlerdir (şekil 2.24), (Youssef ve diğ . 2012).



Het:



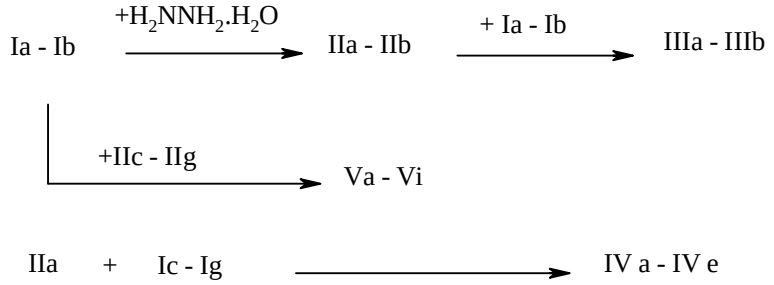
Şekil 2.24: Heteroaminourasil türevi azo boyarmadde sentezi.

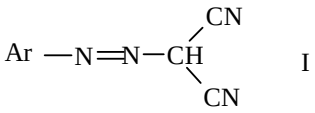
2.5 Disazo Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

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 çalışmaların olduğu yayınlara sıkça rastlanmaktadır.

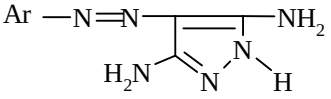
Şekil 2.25'deki bir başka çalışmada karbosiklik ve heterosiklik aminler diazolanıp malononitril ile reaksiyona sokulmuş sonuç olarak aril ve hetaril azomalononitril bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler sonrasında

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 (Şekil 2.25), (Tsai ve Wang 2007).





I



II

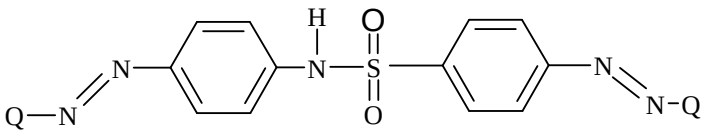
Bileşik	Ar	Bileşik	Ar
I a	Tiyazolil	II a	Tiyazolil
I b	Benzotiyazolil	II b	Benzotiyazolil
I c	C_6H_5	II c	C_6H_5
I d	C_6H_4Cl-2	II d	C_6H_4Cl-2
I e	$C_6H_4NO_2$-2	II e	$C_6H_4NO_2$-2
I f	C_5H_5Cl-4	II f	C_5H_5Cl-4
I g	$C_6H_5NO_2$-4	II g	$C_6H_5NO_2$-4

Bileşik	X	Y	Bileşik	X	Y
III a	Tiyazolil	Tiyazolil	V a	C_6H_5	Tiyazolil
III b	Benzotiyazolil	Benzotiyazolil	V b	C_6H_4Cl-2	Tiyazolil
III c	Tiyazolil	C_6H_5	V c	$C_6H_4NO_2$-2	Tiyazolil
III d	Tiyazolil	C_6H_4Cl-2	V d	C_5H_5Cl-4	Tiyazolil
III e	Tiyazolil	$C_6H_4NO_2$-2	V e	$C_6H_5NO_2$-4	Tiyazolil
III f	Tiyazolil	C_5H_5Cl-4	V f	C_6H_5	Benzotiyazolil
III g	Tiyazolil	$C_6H_5NO_2$-4	V g	C_6H_4Cl-2	Benzotiyazolil
			V h	$C_6H_4NO_2$-2	Benzotiyazolil
			V i	C_5H_5Cl-4	Benzotiyazolil

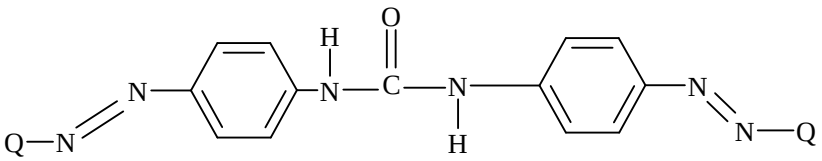
Şekil 2.25: Pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi.

Seferoğlu ve arkadaşları (2008) iki yeni seri disazo boyar maddenin UV, FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleriyle ve element analiziyle yapılarını tayin etmişlerdir. Boyaların spektal karakterizasyonunu birçok çözücüde absorbsiyon

özelliklerini inceleyerek bulmuşlardır. DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde batokromik kayma gözlemlemişlerdir. Ayrıca boyaların antimikrobiyal ve antifungal özelliklerini de değerlendirmişlerdir. Bazı boyaların farklı mikroorganizmalara karşı çok iyi antimikrobiyal özellik gösterdiği belirtmişlerdir (Şekil 2.26).



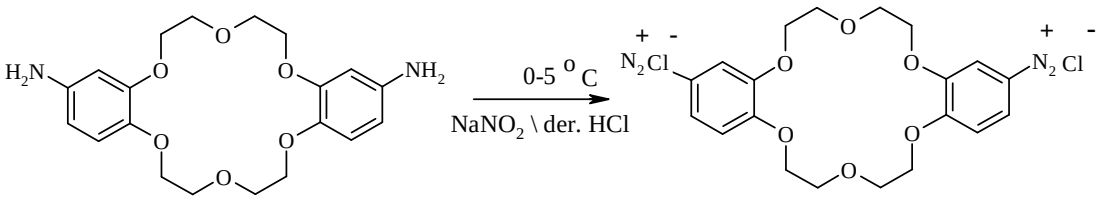
1 Q= 3-metil-1-fenilpirazolin-5-on
2 Q= 2-metilindiol
3 Q= 8-hidroksikinolin
4 Q= 2-fenilindol
5 Q= 1-metil-2-fenilindol
6 Q= 3-amino-1-fenilpirazolin-5-on



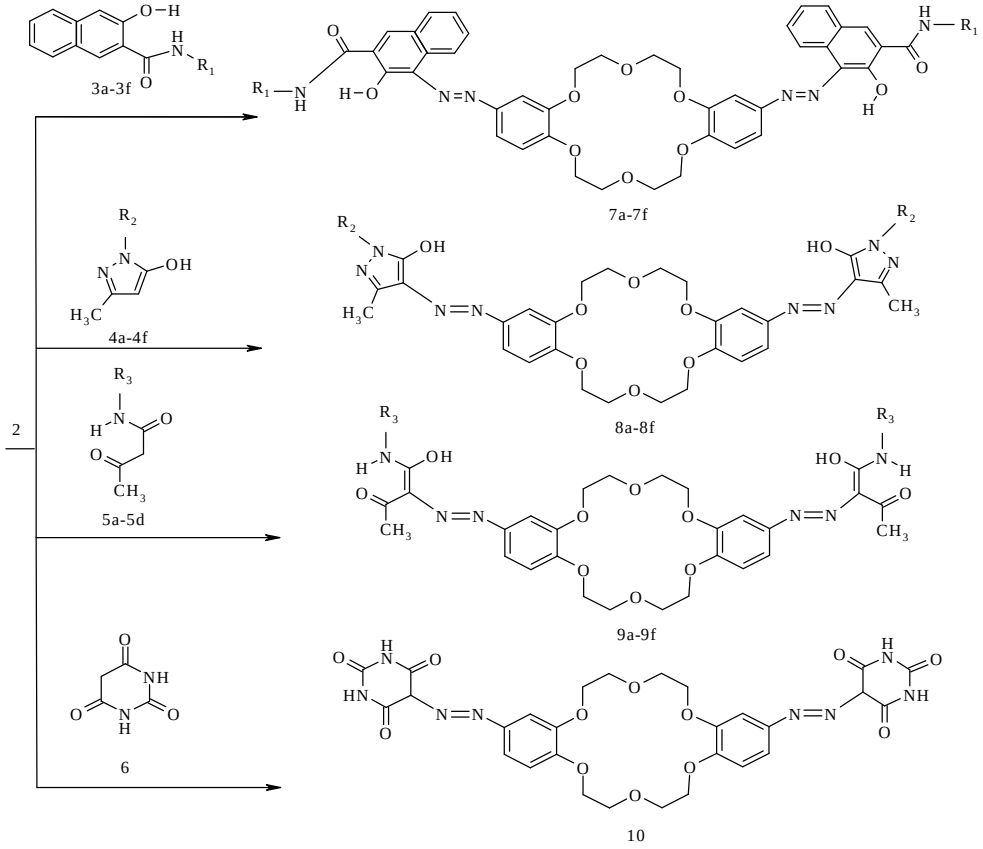
7 Q= 2-fenilindol
8 Q= 2-metilindol
9 Q= 1-metil-2-fenilindol
10 Q= 3-amino-1-fenilpirazolin-5-on
11 Q= 3-metil-1-fenilpirazolin-5-on

Şekil 2.26: Fenilindol ve fenilpirazolon türevli disazo boyarmadde sentezi.

Harikrishnan ve Menon bir seri taç eter bazlı heterosiklik boyarmadde sentezlemiş, bu bileşiklerin FT-IR, ^{1}H-NMR ve MS spektral analizleri yapılmıştır. Sentezlenen boyaların absorpsiyon özellikleri ve çözücü bazlı mürekkeplerde uygulamalarını incelemiş, formule edilmiş mürekkeplerin haslıklarını da incelemişlerdir. Boyaların 200 ^{o}C sıcaklıkta kararlı olduğu ve çoğu mürekkep türlerinde etkili olduğunu bulmuşlardır. Mürekkeplerin haslık özellikleri, boyaların kaplamasız kağıt uygulamalarında çok iyi sonuç verdiğini göstermiştir (Şekil 2.27), (Harikrishnan ve Menon 2008).



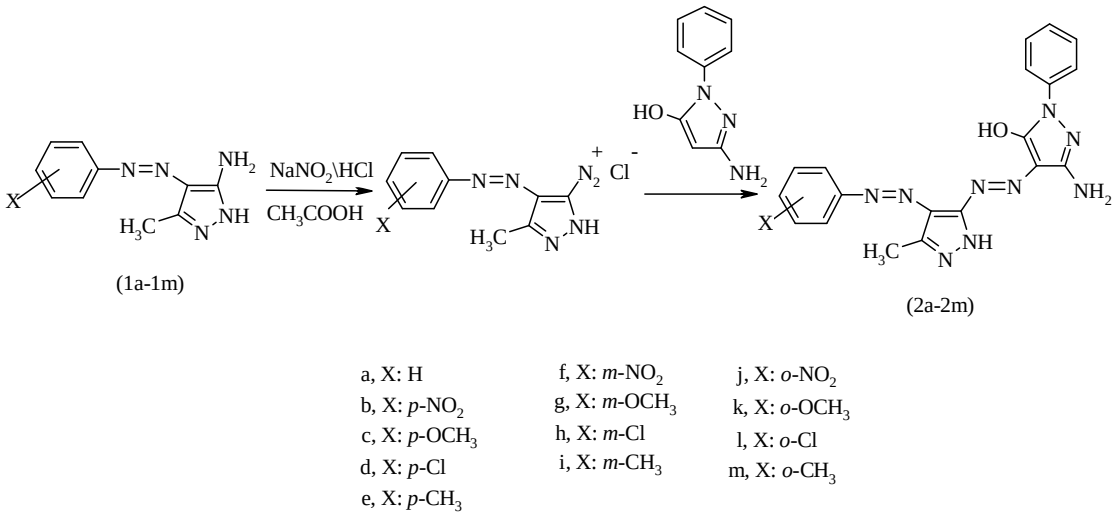
4-4'-Diaminodibenzo-18-crown-6 Taç eter diazonyum klorür (2)



Şekil 2.27: Taç eter türevli disazo boyarmadde sentezi**.**

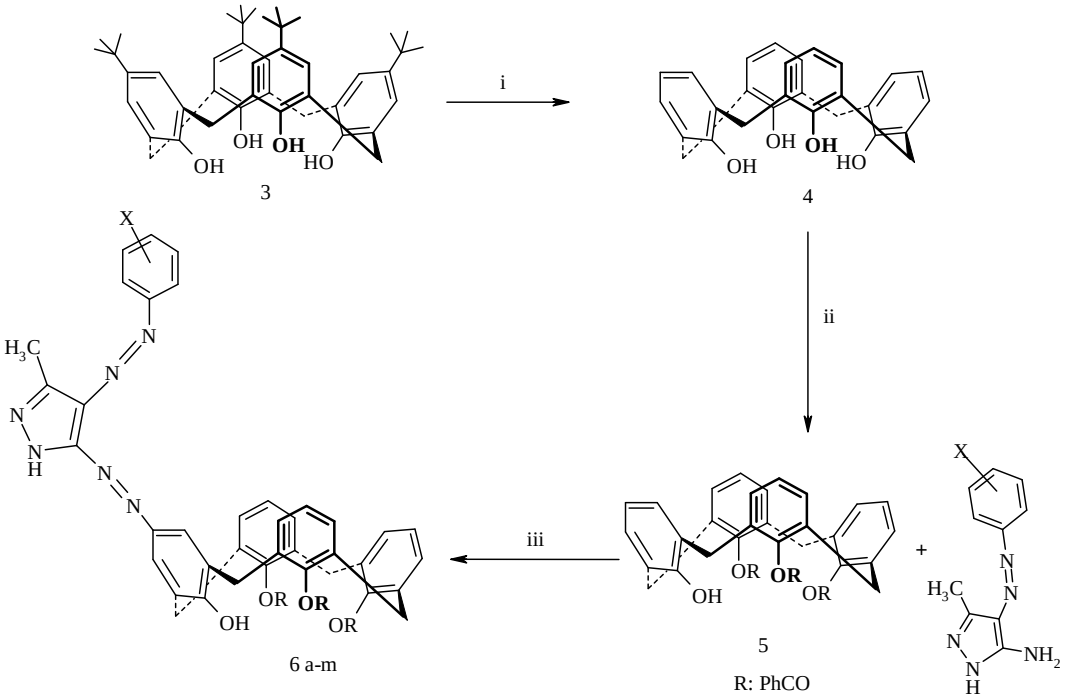
Karcē ve arkadaşlarē, 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol bileşikleri 1(aï m) sentezlemiş, 2(a-m) bileşiklerini elde etmek için 3-amino-5-hidroksi-1-fenilpirazol ile kenetlemişlerdir. Birçok çözücüde çözücü etkisini incelemişlerdir. Farklē sübstitüentlerin asit baz etkilerini UV-vis absorpsiyonlarēna bakarak incelenmişlerdir. 2(a-m) bileşikleri DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde batokromik kayma göstermiştir. Metanol içerisinde baz ilavesiyle birlikte çok az değişiklik gösterdiği gözlemlemiş, bunun da sebebinin bazik çözeltilerde anyonik formda olmasēndan kaynaklanabileceği belirtmişler, ayrēca moleküllerin geometrilerini ve kimyasal kaymalarēnē DFT temelli ab.initio hesaplamasē kullanarak

hesaplamalardır. Sonuçların deneysel verilerle uyumluluğunu gözlemlemişlerdir (şekil 2.28), (Karcı ve diğ. 2009).



Şekil 2.28: Pirazol türevli disazo boyarmadde sentezi

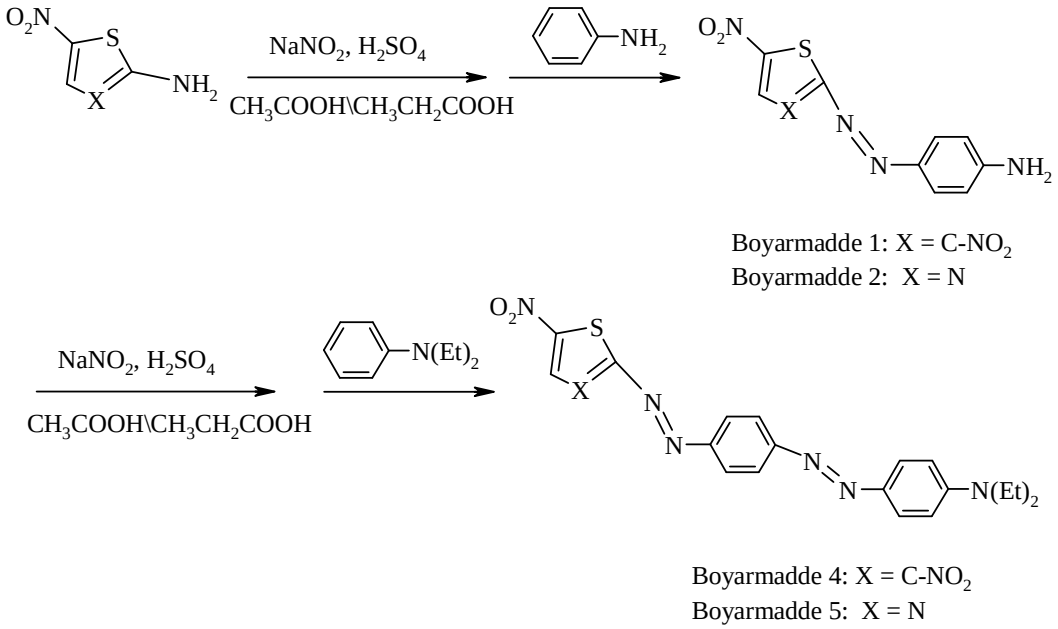
2011 yılında yapılan bir çalışmada bir makro bileşik olan kaliks[4]aren türevi kenetleme bileşeni olarak kullanılıp disazo boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiş, sentezlenen bu bileşiklerin absorpsiyon özellikleri incelenmiştir (Şener ve Kadifeli 2011).



X: a= -H; b= *p*-NO_2; c= *p*-OMe; d= *p*-Cl; e= *p*-Me;
f= *m*-NO_2; g= *m*-OMe; h= *m*-Cl; i= m-Me;
j= *o*-NO_2; k= *o*-OMe; l= *o*-Cl; m= *o*-Me

Şekil 2.29: Kaliks[4]aren türevli disazo boyarmadde sentezi.

2013 yılında yapılmış başka bir çalışmada; disazo boyarmaddeler, heterosiklik aminlerden 2-amino-6-nitrobenzotiyazol, 2-amino-5-nitrotiyazol, ve 2-amino-3,5-dinitrotiyofen bileşiklerinin diazolanmasıyla ve küçük bir bileşik olan anilin ve 1-naftilamin, *N*,*N*-dimetil-1-naftilamin, *N*,*N*-dibutilanilin ve *N*,*N*-dietilanilin ile kenetlenmesiyle nihai ürünler elde edilmiştir. Disazo kırmızı, sarı, mavi boyarmaddeler sentezlenmiş ve bunların 512-668 nm aralığında verdiği absorpsiyon bandları incelenmiştir. Disazo bileşiklerinin ve nihai boyarmaddelerin absorpsiyonları üzerindeki etkileri tartışılmıştır (şekil 2.30), (Kim ve diğ. 2013).



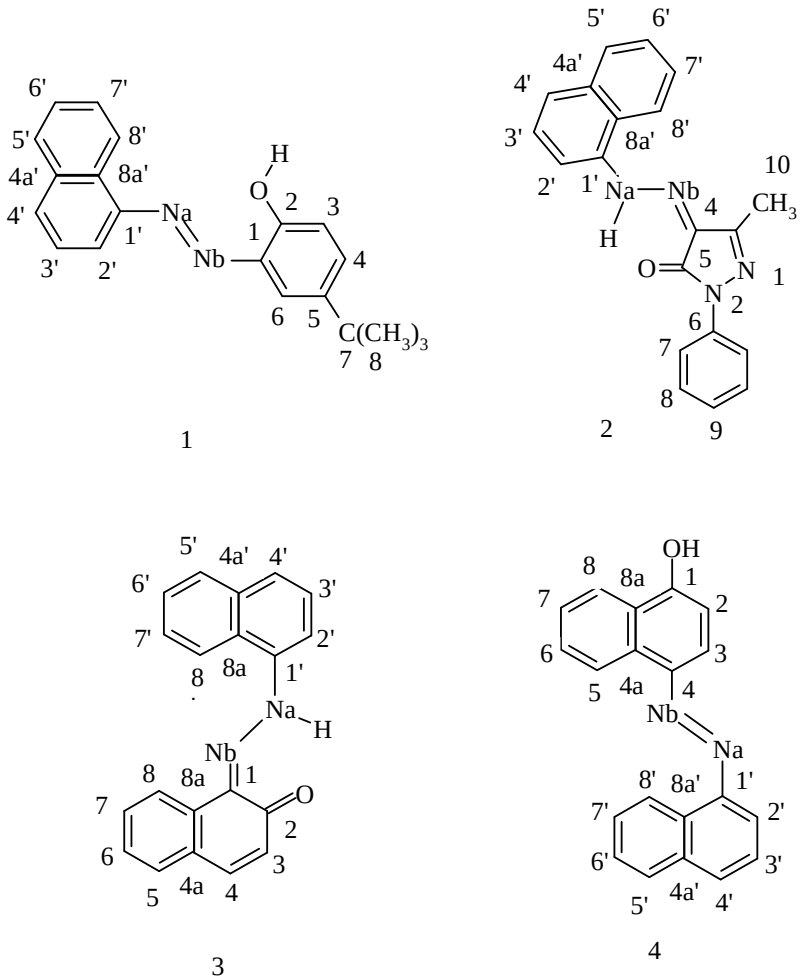
Şekil 2.30: Tiyazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi.

2.6 Pirazol Türevi Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Pirozoller ve bunların türevlerine, çeşitli alanlarda çok yönlü uygulamaları nedeniyle yıllar içinde büyüyen bir ilgi mevcuttur (Elnagdi ve diğ. 1976, Freeman 1981, Tominaga ve diğ. 1990, Mohareb ve diğ. 2004, Al-Saleh ve diğ. 2004, Hassanien ve diğ. 1999, Jain ve Shukla 1990, Karcı 2005). Pirazoller, heterosiklik türevlerinin kullanılması esas alınarak heterosiklik pirazol sistemlerinin sentezi amacıyla başka fonksiyonel türevlerinin hazırlanması için önemli bileşiklerdir (Karcı ve Demirçalı 2007, Elagamey ve diğ. 1991, Abdel El Latif ve diğ. 1999, Karcı ve Karcı 2008). Pirazol bağlı bileşikler, dispers, asit ve reaktif boyalar için kullanılan boyarmaddelerinin sentezinde ara ürün olarak kullanılan bileşiklerdir (Nag ve diğ. 2001, Santra ve diğ. 2001, Tsai ve Wang 2005, Ho 2005). Yeni heterosiklik azopirazol reaktif boyaların tasarımı üzerine devam eden ilginin bir parçası olarak, farklı tekstil heterosiklik pirazolopirazol reaktif boyaların boyama performansını belirlemek için yapılmış bir çalışma da mevcuttur (Youssef ve diğ. 2006, Shams ve diğ. 2009). Azo ve/veya disazo kromoforik sistemlerinde olduğu kadar, moleküler büyüklüğü, sayı ve reaktif grup türünde de etkileri incelenmiştir. Son zamanlarda, bir başka ilgi de pirazolopirimidinlerden türetilen disazo boyaların sentezinde

görülmüştür (Karcı ve Demirçalı 2007). Çeşitli çözücüler içinde bu tip boyaların solvatokromik davranışları değerlendirilmiştir (Karcı ve Karcı 2008).

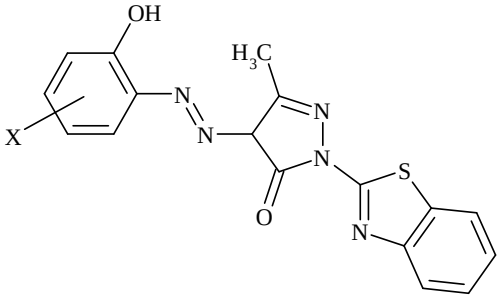
1999 yılında yapılmış bir çalışmada; 2-(1-naftil)azo-5-tert.bütilfenol (1), 3-metil-1-fenilpirazol-4,5-dion 4-(1-nafthil)hidrazon (2), 1-(1-naftil)azo-2-naftol (3), ve 4-(1-naftil)azo-1-naftol (4) bileşikleri, naftalin-diazonyum klorür bileşiğinin uygun bileşiklerle kenetlenmesiyle hazırlanmış ve bunların ^{1}H, ^{13}C ve ^{15}N-NMR spektrumları alınıp, analiz edilmiştir. ^{1}J (^{15}N, ^{1}H) ve ^{15}N bileşiklerinin kimyasal kayma değerleri göstermiş ki; 2 ve 3 nolu bileşikler ağırlıklı olarak hidrozon formunda bulunurken, 1 ve 4 nolu bileşiklerin azo tautomerik formunda olduğu görülmüştür (şekil 2.31), (Lyşka 1999).



şekil 2.31: Naftil grup bağlı pirazol türevli azo boyarmaddelerin molekül şekilleri.

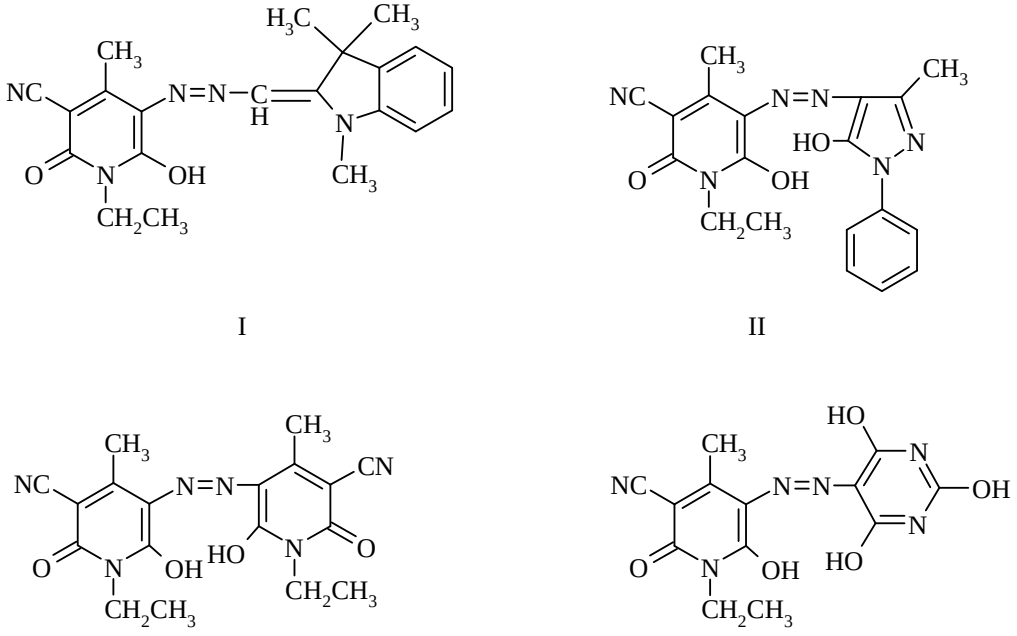
1999 yılında yapılmış başka bir çalışmada; yeni 1-(2-benzotiyazolil)-3-metil-pirazol-5-on-4-sübstitüe azo boyaların türevleri hazırlanmış ve element analizi, IR,

^{1}H-NMR ve UV-VIS yöntemleriyle yapıları karakterize edilmiştir. Solvatokromik davranışları ve iyonik konsantrasyonları incelenmiştir. Bu boyaların genellikle, boya alanında semikondüktör lazer optik için çok tercih edilen bir aralık olan 11,000 cm^{-1} civarında yakın infrared bölgede absorpsiyon yaptığı görülmüştür (şekil 2.32), (Emandia ve diğ. 1999).



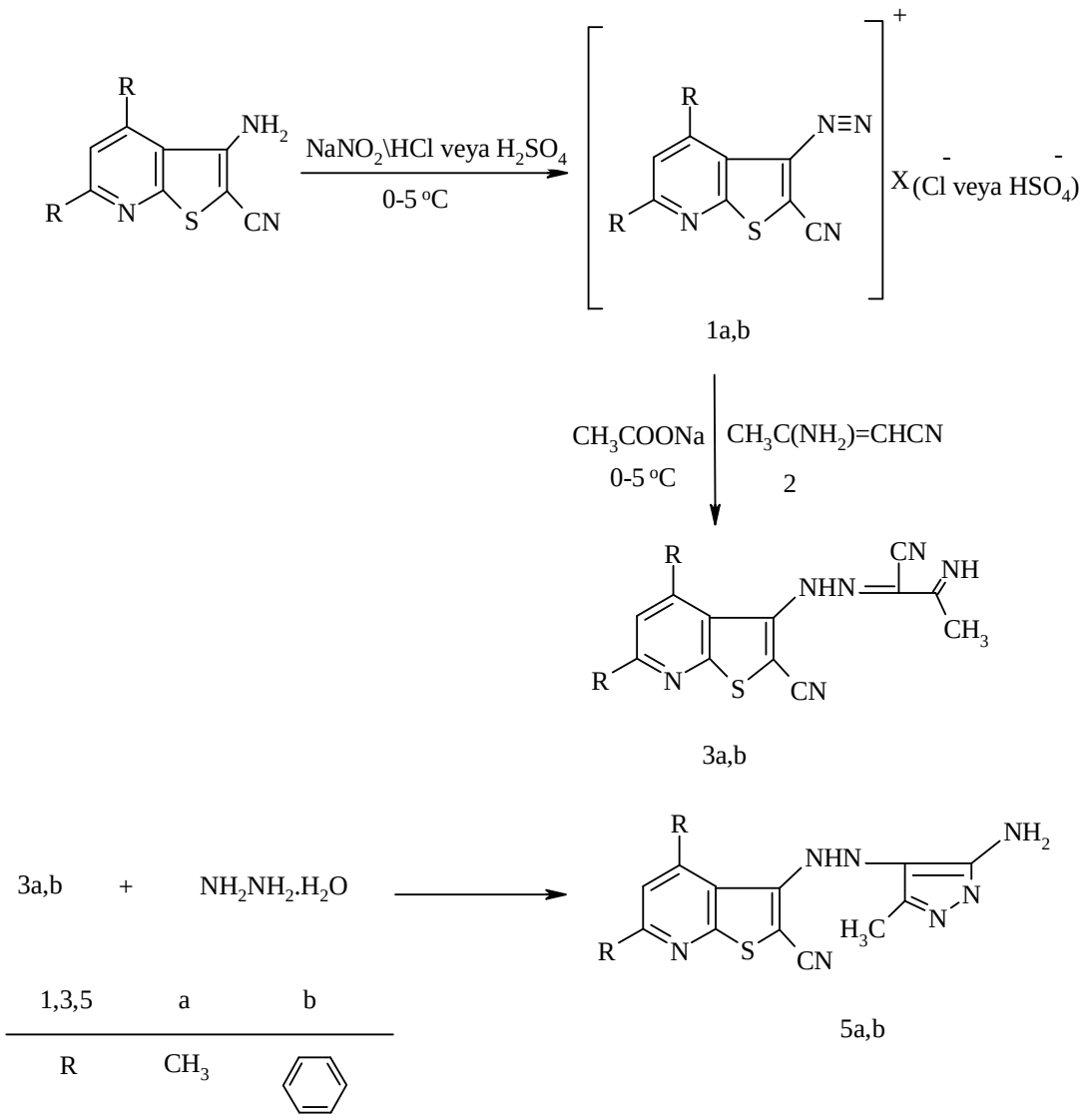
şekil 2.32: Pirazolon türevli azo boyarmadde.

2002 yılında yapılmış bir çalışmada; 1-etil-5-siyano-6-hidroksi-4-metil-5-amino-2-piridon prosesi ve özellikleri tarif edilmiştir. 1-etil-5-siyano-6-hidroksi-4-metil-3-amino-2-piridon bileşiği kullanılarak bir seri yeni disazo boyarmadde sentezlenmiştir. Bu yeni boyaların birçok çözücü içinde ve kloroform/DMSO karışımında farklı hacim oranlarında özellikleri incelenmiştir (şekil 2.33), (Song ve diğ. 2002).



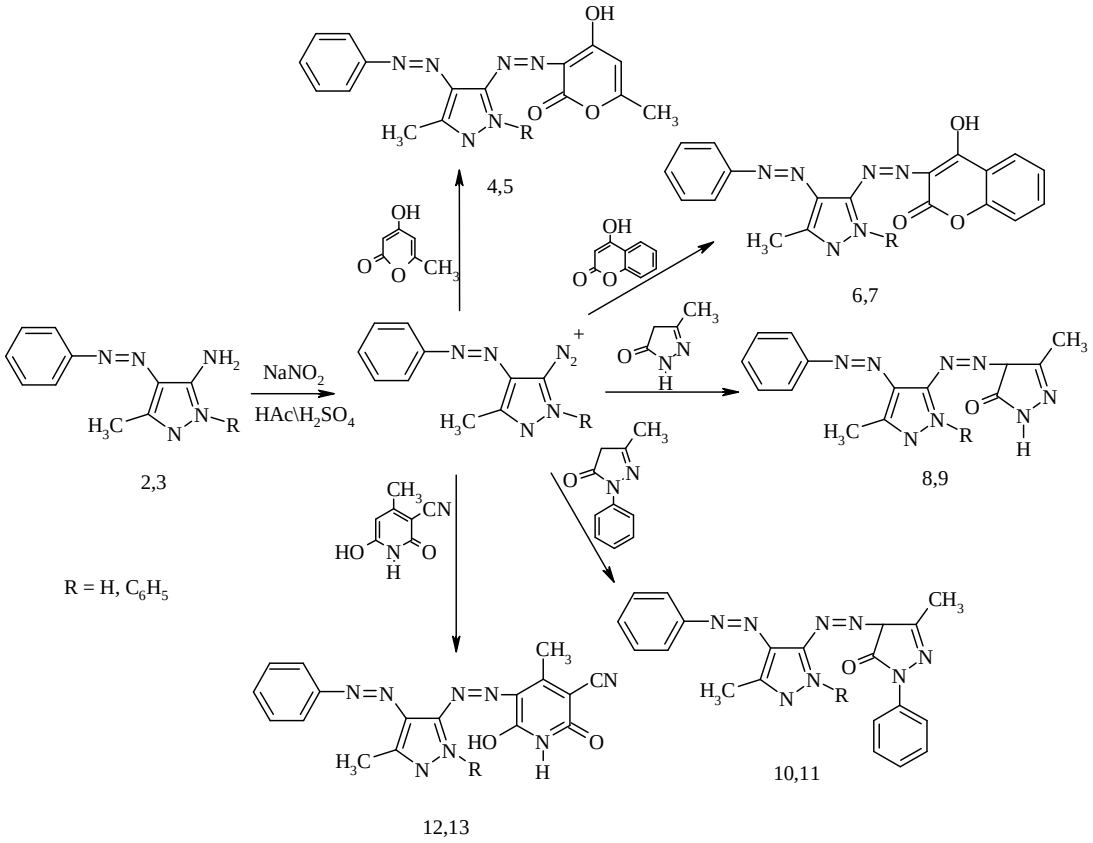
şekil 2.33: Piridon bağlı pirazol türevli azo boyarmaddelerin molekül şekilleri.

2005 yılında yapılmış bir çalışmada; 3-amino-4,6-disübstitüe-tiyeno[2,3-b]piridin bileşikleri diazolanmış ve 3-aminokrotononitril ile kenetlenerek 3-(2-hidrozon-3-ketimino-bütironitril)-4,6-disübstitüe-tiyeno[2,3-b]piridinler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin %85 oranında hidrazin hidratla reaksiyona girerek 3-(5-amino-3-metil-pirazol-4-il)-azo-4,6-disübstitüe-tiyeno[2,3-b]piridin bileşiklerini oluşturduğu görülmüştür. 3-(2-metil-5,7-disübstitüe-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il) azo-4,6-disübstitüe-tiyeno [2,3-b] piridin boyaları 3-(5-amino-3-metil-pirazol-4-il)-azo-4,6-disübstitüe-tiyeno[2,3-b]piridin bileşiklerinin asidik koşullar altında uygun bir 1,3-diketon ile halkalaşma reaksiyonundan elde edilebildiği rapor edilmiştir. Boyalar polyester elyafa uygulanmış ve bunların spektral ve dayanıklılık özellikleri ölçülmüştür (şekil 2.34), (Ho 2005).



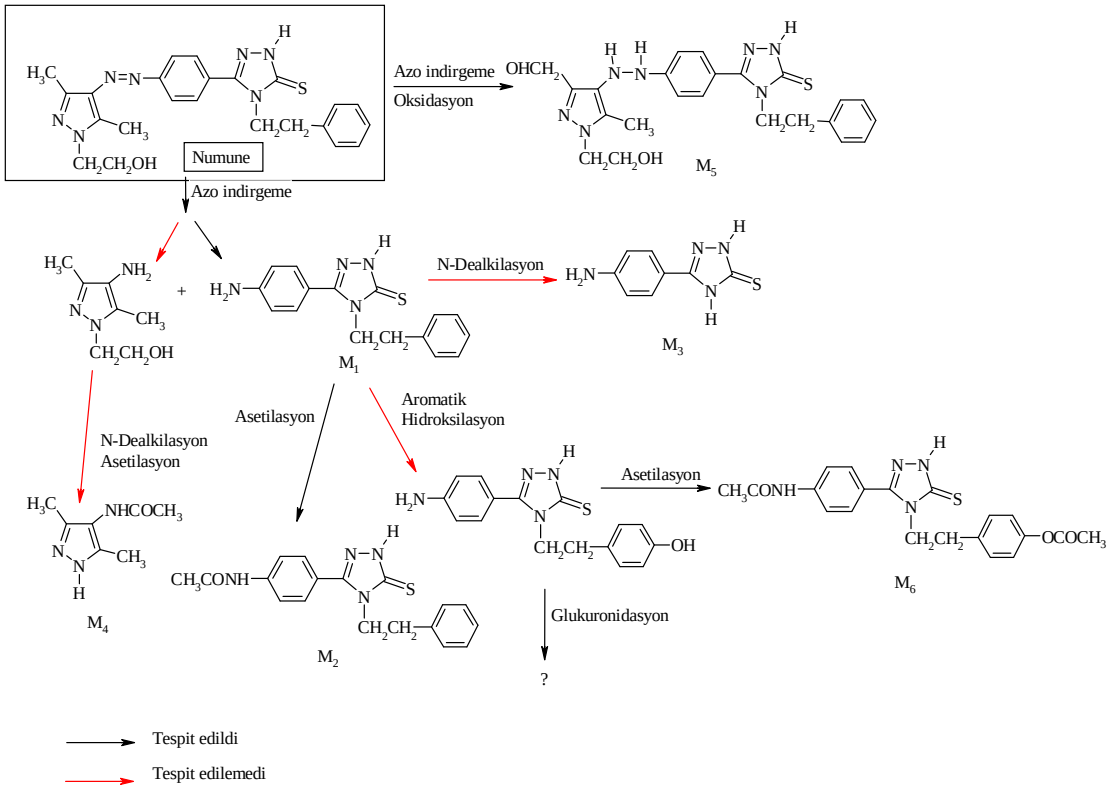
Şekil 2.34: Tiyenopiridin bağlı pirazol türevli azo boyarmadde sentezi.

2005 yılında yapılmış bir başka çalışmada; 2-fenilhidrazon-3-ketiminobütirnitril sentezlenmiş ve hidrazinhidrat, fenihidrazin ile 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazol ve 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1-fenilpirazol oluşturmak üzere reaksiyona sokulmuştur. 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazol ve 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1-fenilpirazol, nitrozilsülfirik asit kullanılarak diazolanıp, 4-hidroksi-6-metil-2-piron, 4-hidroksikumarin, 3-metil-1H-pirazolin-5-on, 3-metil-1-fenilpirazolin-5-on ve 3-siyano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon ile kenetlenerek on yeni disazo boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki çözeltilerinin solvatokromik davranışları incelenmiştir (şekil 2.35), (Karcı 2005).



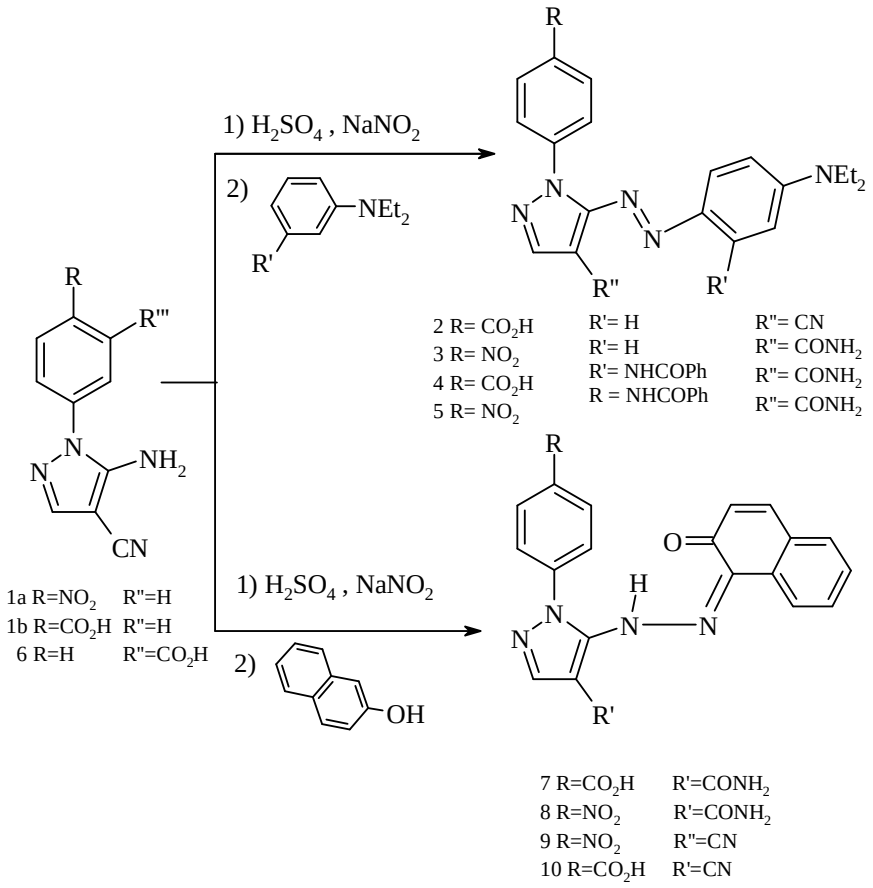
Şekil 2.35: Pirazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi.

Bütün azo renklendiriciler, karsinojen potensiyeline sahip olduğundan küphelenilen karsinojen bir arilamini uzaklaştırabilecek metabolizmaya da sahiptirler. Bu yüzden 2006 yılında yapılan bir çalışmada; 4-fenetil-5-[4-(1-(2-hidroksietil)-3,5-dimetil-4-pirazolilazo)fenil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon (numune) adında yeni bir bileşik, HPLC yöntemiyle farelerde hücre içi ve hücre dışı biyo-dönüşümünü araştırmak için sentezlenmiş, olumlu sonuçlar elde edilmiştir (şekil 2.36), (Kaymakçıoğlu 2006).



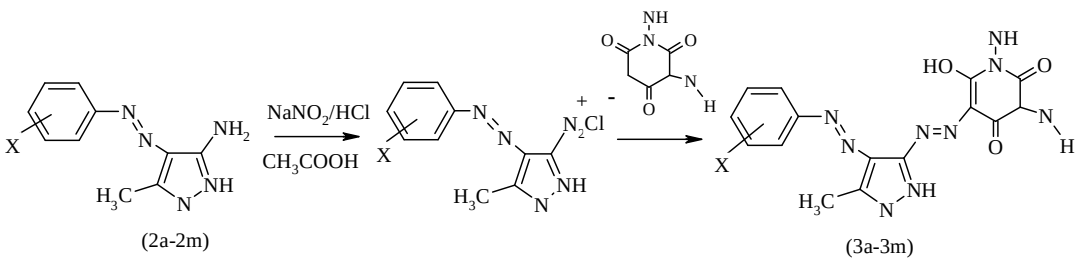
Şekil 2.36: Antikarsinojen pirazol türevli azo boyarmaddelerin etkileri.

2007 yılında yapılmış bir çalışmada; sekiz adet sübstitüe aminosiyanopirazol boyarmadde diazolanıp anilinlere veya 2-naftole kenetlenerek elde edilmiştir. Boyarmaddelerin tamamı spektroskopik tekniklerle karakterize edilip, pirazol bileşiklerinin siyano grubunun eldesinde, hidrolize karşı duyarlı olduğu bulunmuştur (şekil 2.37), (Gupta ve diğ . 2007).



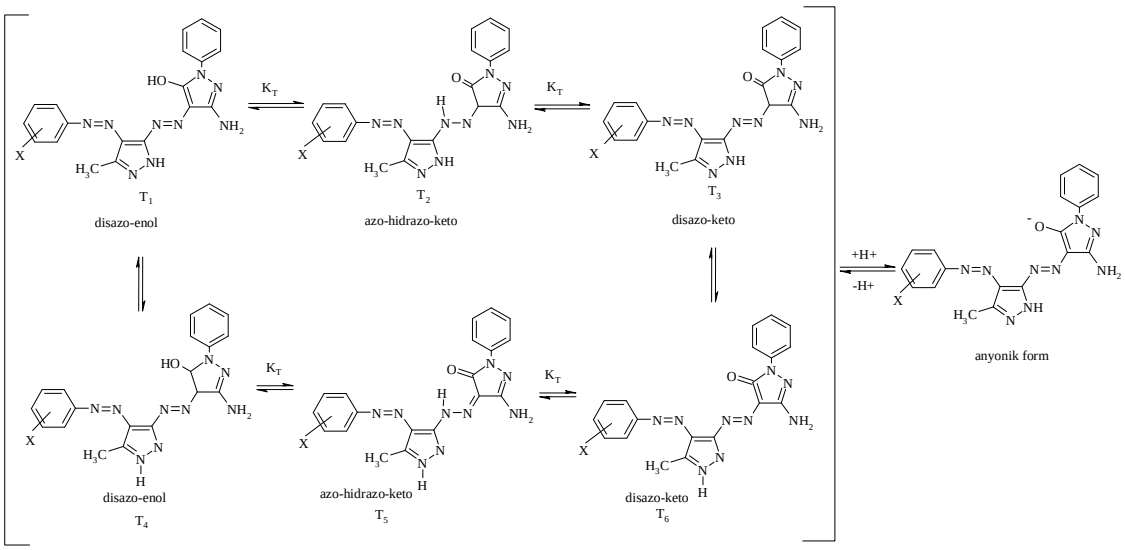
Şekil 2.37: Aminosiyanopirazol türevinin diazolanmasıyla elde edilen azo boyarmadde sentezi.

2008 yılında yapılmış bir çalışmada; 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol bileşikleri diazolanmış ve barbutirik asit ile kenetlenerek element analizleri ve spektral metodlarla yapısı aydınlatılan 13 yeni heterosiklik azo boyarmadde elde edilmiştir. *o*-, *m*-, *p*- pozisyonlarından elektron alıcı ve elektron verici gruplarla sübstitüe olmuş boyarmaddelerin absorpsiyonlarına pH ve çözücü değişikliklerinin etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir (Şekil 2.38), (Karcı ve Karcı 2008).



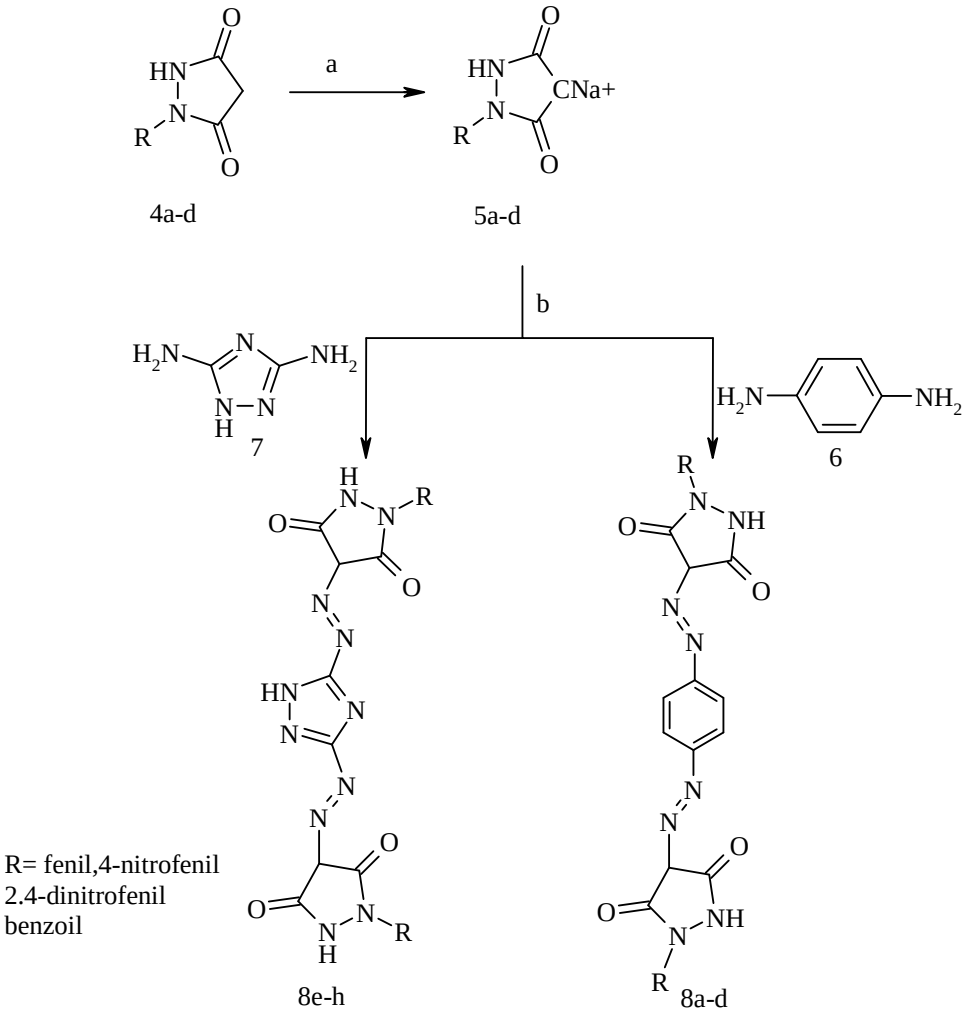
Şekil 2.38: Barbutirik asidin kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı pirazol türevli azo boyarmadde sentezi.

2009 yılında yapılmış bir çalışmada; yapısında pirazol ve pirazolon bulunduran azo boyarmaddeleri azo-hidrazon ve keto-enol tautomerisi göstermektedir. Yapılan teorik hesaplamalarında da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir. Diazolanan 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 tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunduğu, DMF, DMSO, piperidin ve metanol+KOH gibi polar çözücüler ve bazik ortamlarda ise bileşiklerin iyonik forma dönüşebildiği bildirilmektedir (şekil 2.39), (Karcı ve diğ. 2009).



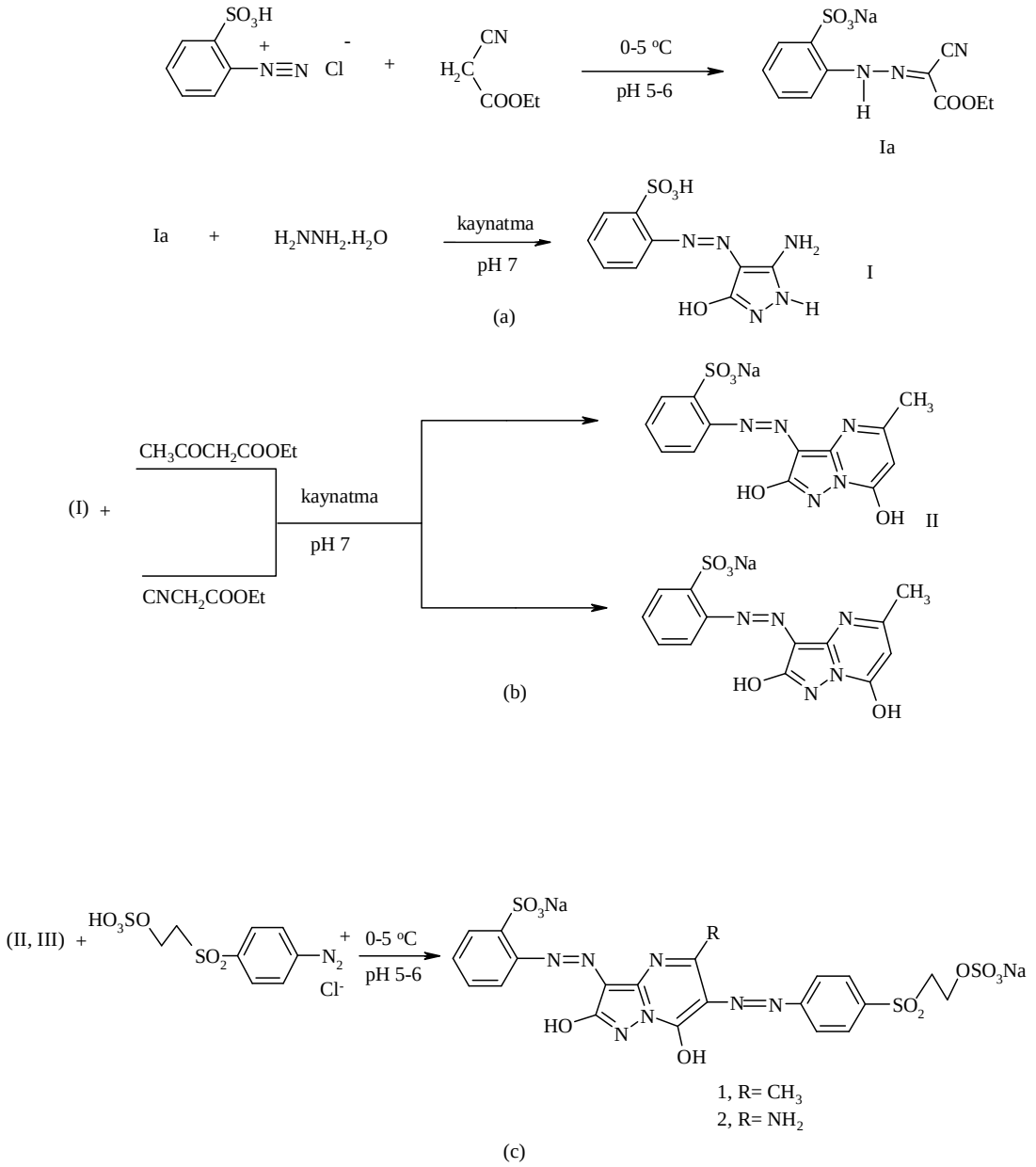
Şekil 2.39: 4-(3'-Metil-4'-arilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-amino-1-fenil-pirazol-5-onun tautomerleri.

2010 yılında yapılmış bir çalışmada; fonksiyonlu pirazolidin-3,5-dion türevlerinin diazolanması ve aromatik diaminlerle kenetlenmesiyle azo boyarmaddelerin ve dimerleşme reaksiyonuyla H-kromofor boyarmaddelerin sentezi için daha kolay bir yöntem rapor edilmiştir. Şiddi kenetlenmiş bileşenlerin arasındaki elektron delokalizasyonu UV-vis spektroskopisi, infrared, ve ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak incelenmiş, ayrıca benzeri bileşiklerin oluşum mekanizmaları tartışılmıştır (şekil 2.40), (Isaad ve Perwuelz 2010).



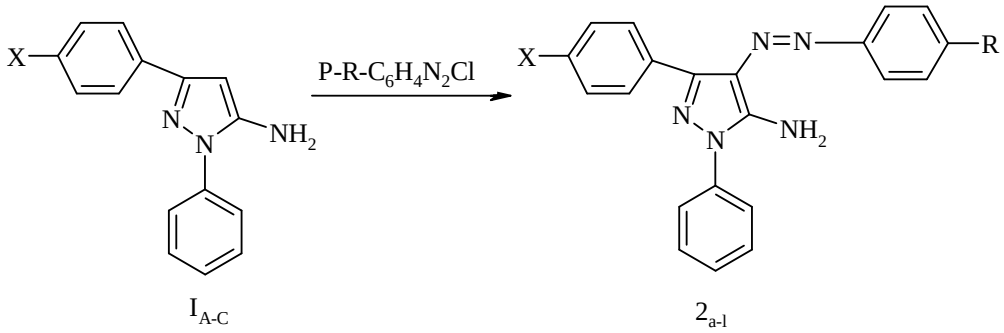
Şekil 2.40: Pirazolidin-3,5-dion türevlerinin diazolanmasıyla elde edilen azo boyarmaddelerin sentezi.

2011 yılında yapılmış bir çalışmada; disazo pirazolopirimidin türevlerini baz alan ve bir sülfatoetilsülfon reaktif grubu içeren heterosiklik reaktif boyarmaddeler sentezlenmiş ve element analizi, IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Boyalar, pamuk, yün ve ipek kumaşlara uygulanmıştır. Değişken boyama koşullarının etkileri araştırılmıştır. Farklı kumaşlar üzerinde püskürtmeli boyama yöntemleri için değerlendirilen sonuçlar; bu reaktif boyaların iyi derecede emildiği ini ve kumaşa tutunduğunu göstermektedir. Boyalı kumaşlarda sürtünme ve terlemeye karşı sağlamlık konusunda mükemmel derecede yıkama ve ıslak haslığı gösterdiği i rapor edilmiştir (şekil 2.41), (Youssef ve diğ . 2011).



Şekil 2.41: Pirazolopirimidin türevli heterosiklik azo boyarmadde sentezi.

2011 yılında yapılmış başka bir çalışmada; diazolanan arilaminler bir seri yeni 3-sübstitüe-5-amino-4-arilazopirazoller vermek üzere 3-sübstitüe-5-amino pirazoller ile kenetlenmiştir. 3-sübstitüte-5-amino-pirazol bileşikleri de diazolanarak yeni 3-sübstitüe-5-arilazo pirazol bileşikleri vermek üzere farklı fenollerle kenetlenmiştir. Bu boyarmaddeler element analizleriyle ve spektral verilerle karakterize edilmiş ve farklı tipte kumaşlar üzerine uygulamaları yapılarak bunların haslık özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.42), (Rizk ve diğ . 2011).



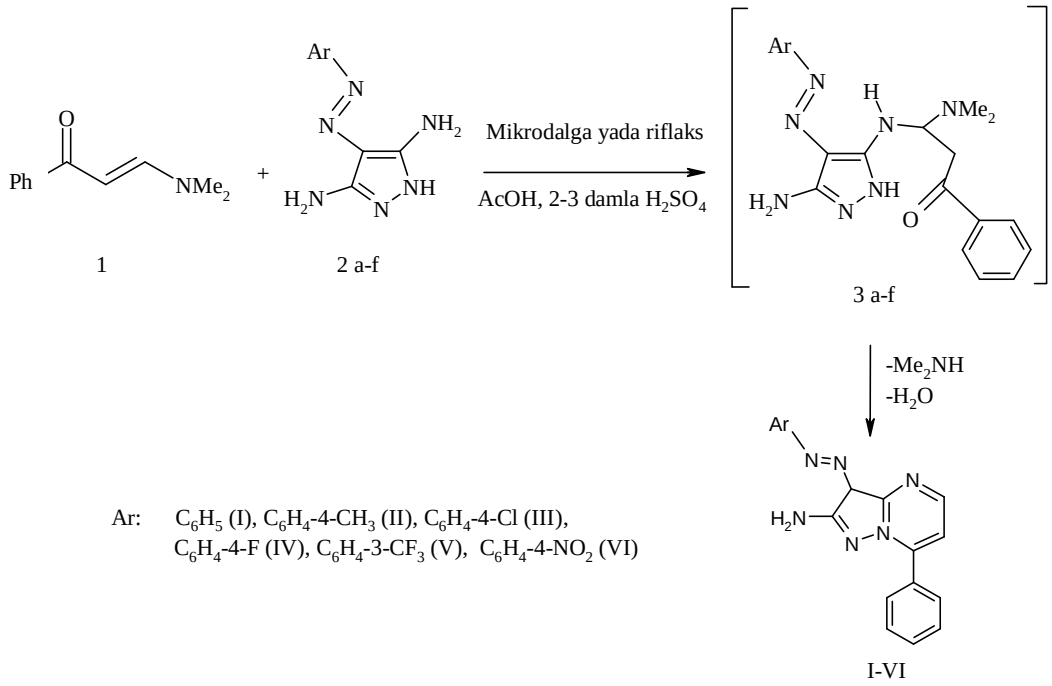
I_{A-C} 2_{a-l}

A: X=H
B: X=Cl
C: X= CH_3

a: X=H, R=OCH_3 b: X=H, R=Cl
c: X=H, R=COOH d: X=H, R=OH
e: X=Cl, R=OCH_3 f: X=Cl, R=Cl
g: X=Cl, R=COOH h: X=Cl, R=OH
i: X=CH_3, R=OCH_3 j: X=CH_3, R=Cl
k: X=CH_3, R=COOH l: X=CH_3, R=OH

Şekil 2.42: 3-Sübstitüe-5-arilazo pirazol türevlerinin sentezine ait reaksiyon şeması

2014 yılında yapılmış bir çalışmada; bazı pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin bileşiğinin azo türevlerinin UV-vis elektronik spektrumları incelenmiştir. Bu bileşiklerin solvatokromik davranışı; sikloheksan, karbon tetraklorür, kloroform, etanol ve DMF gibi farklı polaritedeki saf organik çözücüler içinde spektrumları incelenmiştir. Bunların sırasıyla sikloheksan, karbon tetraklorür, kloroform, etanol, DMF çözücülerinde orta derecede değişken kırmızıya kaymadaki artışlarının çözücülerin bağıl dielektrik sabitlerinden kaynaklandığı gösterilmektedir. Bu bileşiklerin asit ayrılma sabitleri, aseton, metanol, etanol ve DMF gibi bir sulu-organik çözücü karışımları içinde belirlenmiştir. Boyaların iyonlaşma sabitleri söz konusu oranlara büyük ölçüde bağlı ve organik çözücülerinin bazlığının iyonlaşma süreci üzerinde büyük etkisi olduğu rapor edilmiştir. Genel olarak, tüm bileşiklerin pKa değerlerinin, ortamın bağıl dielektrik sabitlerinin artmasıyla azaldığı belirtilmiştir. Çalışmadan azo boyarmaddelerin asitliğinin şu sıraya göre arttığı rapor edilmiştir. *p*-NO_2 < *m*-CF_3 < *p*-F < *p*-Cl < *p*-H < *p*-CH_3 (şekil 2.43), (El-Gahami ve diğ. 2014).



Ar: C_6H_5 (I), C_6H_4-4-CH_3 (II), C_6H_4-4-Cl (III),
C_6H_4-4-F (IV), C_6H_4-3-CF_3 (V), C_6H_4-4-NO_2 (VI)

Şekil 2.43: Pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin bileкiĵ inin sentezine ait reaksiyon кemasē

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, *p*-nitroanilin, *p*-kloranilin, *p*-toluidin, *p*-anisidin, malonnitril, hidrazin monohidrat, fenilhidrazin ve etilaseto asetat ALDRICH firmasından temin edildi. $NaNO_2$, CH_3COONa Acros firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, *N*,*N*-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit MERCK firmasından temin edildi. Etanol TEKEL'den sağlanmak olup laboratuvarda saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve bu nedenle saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

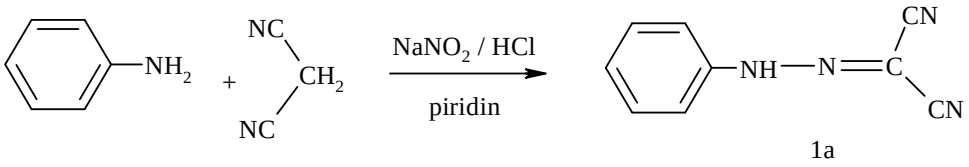
- FT-IR spektrumları Perkin Elmer Mattson 1000 FT- IR ile alındı.
- Absorpsiyon spektrumları Schimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları stuart smp 30 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

3.2 2-Arilhidrazonmalonnitril 1(a-e) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen 1(a-e) bileşikleri literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir (Elnagdi 1976).

3.2.1 Fenilhidrazonmalonnitril (1a) bileşiğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 1,5 gram (21 mmol) $NaNO_2$'in sudaki çözeltisiden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Bakka bir beherde 1,32 gram (20 mmol) malonnitril 10 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu malonnitril çözeltisi üzerine, diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda ortam pH'sı yedi olacak şekilde sodyumasetat çözeltisi eklendi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi (şekil 3.44). Verim: %85 (2,89 g); e.n:144-145 ^oC.

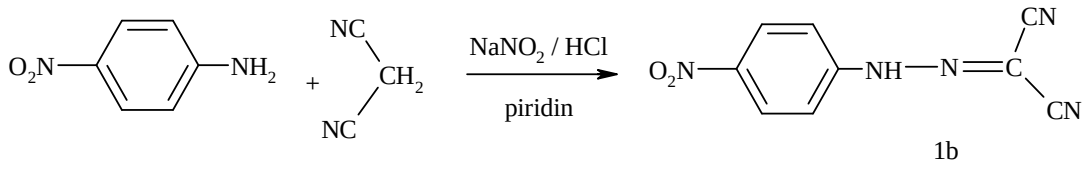


1a

şekil 3.44: **1a** Bileşiğin sentez şeması

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

2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)malonnitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı(şekil 3.45). Verim: %81 (3,48 g); en: 224-226 ^oC.

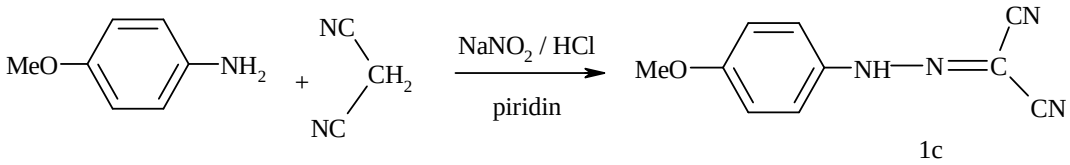


1b

Şekil 3.45: 1b Bileşiğin sentez şeması

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

2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)malonnitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı (Şekil 3.46). Verim: %78 (3,12 g); er:142-143 °C.

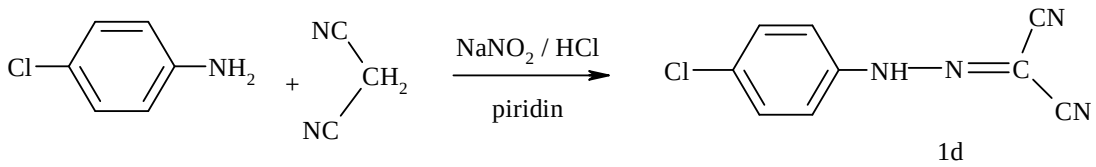


1c

Şekil 3.46: 1c Bileşiğin sentez şeması

3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)malonnitril (1d) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)malonnitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.47). Verim: %76 (3,11 g); er: 189-190 °C.

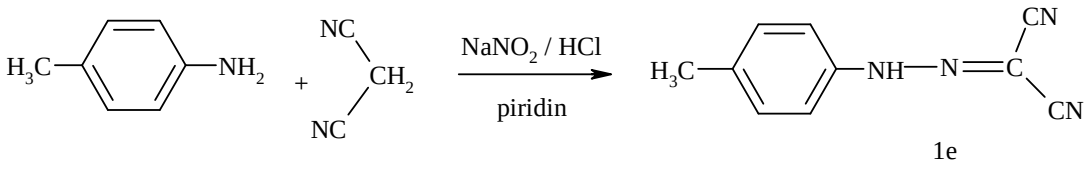


1d

Şekil 3.47: 1d Bileşiğin sentez şeması

3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)malonnitril (1e) bileşiğinin sentezi

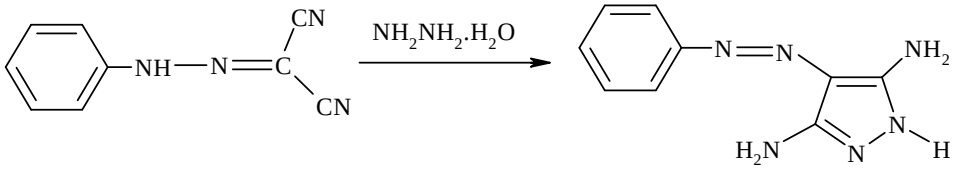
2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)malonnitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı(şekil 3.48). Verim: %79 (2,91 g); en: 171-172 °C.



1e

Şekil 3.48: 1e Bileşiğin sentez şeması

3.3 3,5-Diamino-4-Arilazo-1H-Pirazol 2(a-e) Bileşiklerinin Sentezi



1a 2a

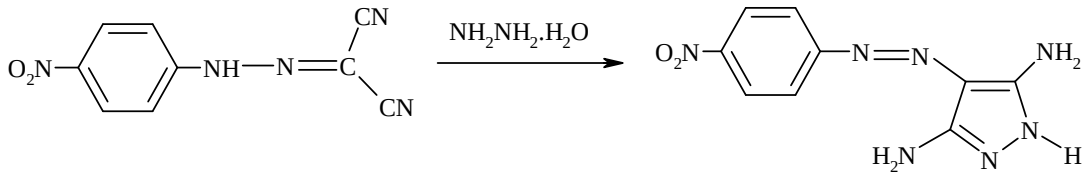
Şekil 3.49: 2a Bileşiğin sentez şeması

3.3.1 3,5-Diamino-4-fenilazo-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi

1,7 gram (10 mmol) 2-(fenilhidrazon)malonnitril (1a) bileşiği, 100 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazin monohidrat eklenerek 4 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda 250 mL'lik behere alınan sıcak çözelti etanol-su karışımından kristallendirildi (şekil 3.49). Verim: %85 (1,72 g); en: 256-258 °C.

3.3.2 3,5-Diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi

2,15 gram (10 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)malonnitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4'-nitrofenilazo-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.50). Verim: %83 (2,05 g); erime noktası: 267 °C.

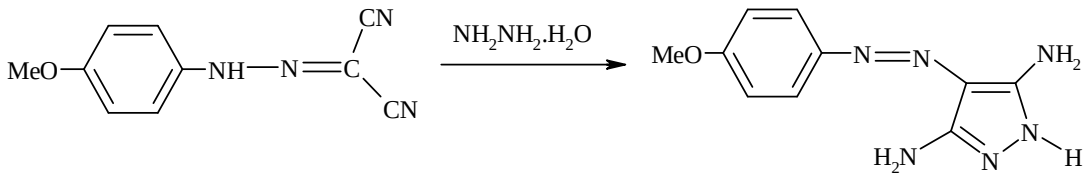


1b 2b

Şekil 3.50: 2b Bileşiğin sentez şeması

3.3.3 3,5-Diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

2 gram (10 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)malonnitril (1c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4'-metoksifenilazo-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.51). Verim: %76 (1,76 g); erime noktası: 265 °C.



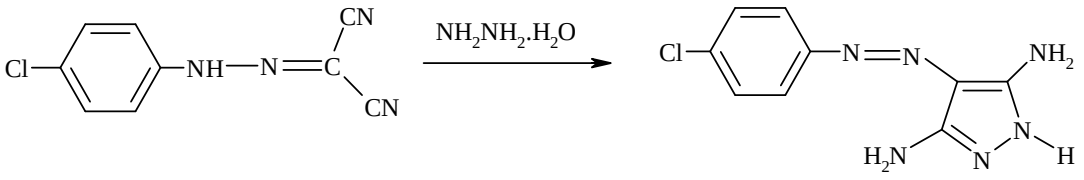
1c 2c

Şekil 3.51: 2c Bileşiğin sentez şeması

3.3.4 3,5-Diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi

2,045 gram (10 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)malonnitril (1d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4'-klorfenilazo-1H-

pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.52). Verim: %80 (1,90 g); en: 271 °C.

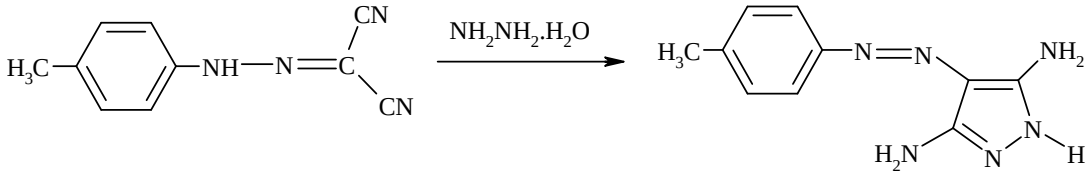


1d 2d

Şekil 3.52: 2d Bileşiğinin sentez şeması

3.3.5 3,5-Diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi

1,84 gram (10 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)malonnitril (1e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4'-metilfenilazo-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.53). Verim: %78 (1,68 g); en: 274 °C.



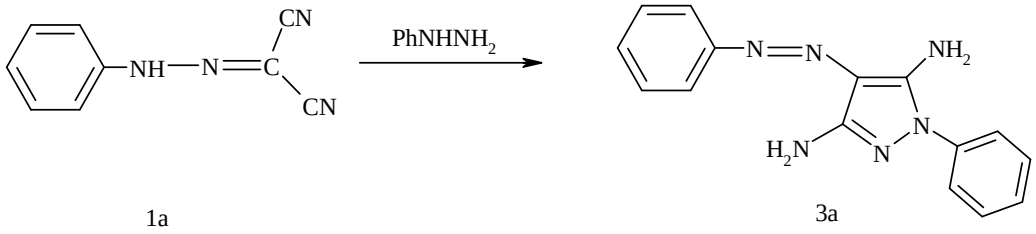
1e 2e

Şekil 3.53: 2e Bileşiğinin sentez şeması

3.4 3,5-Dimino-4-Arilazo-1-Fenilpirazol (3a-3e) Bileşiklerinin Sentezi

3.4.1 3,5-Diamino-4-fenilazo-1-fenilpirazol (3a) bileşiğinin sentezi

1,7 gram (10 mmol) 2-(fenilhidrazon)malonnitril (1a) bileşiği, 100 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 3,2 gram (30 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda 250 mL'lik behere alınan sıcak çözelti etanol-su karışımından kristallendirildi. (şekil 3.54). Verim: %82 (2,29 g); en: 128 °C.

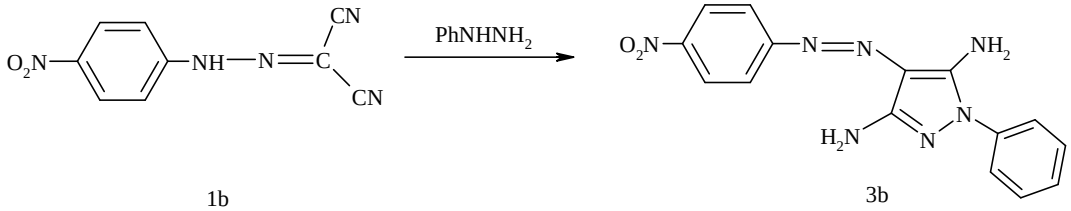


1a 3a

Şekil 3.54: 3a Bileşiğin sentez şeması

3.4.2 3,5-Diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (3b) bileşiğinin sentezi

2,15 gram (10 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)malonnitril (1b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.55). Verim: %80 (2,59 g); en: 247 °C.

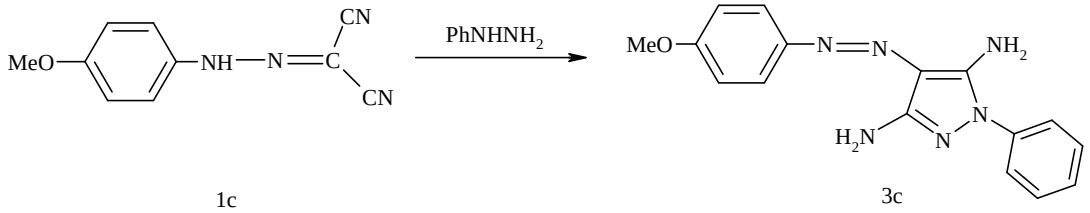


1b 3b

Şekil 3.55: 3b Bileşiğin sentez şeması

3.4.3 3,5-Diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (3c) bileşiğinin sentezi

2 gram (10 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)malonnitril (1c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.56). Verim: %74 (2,29 g); en: 178 °C.

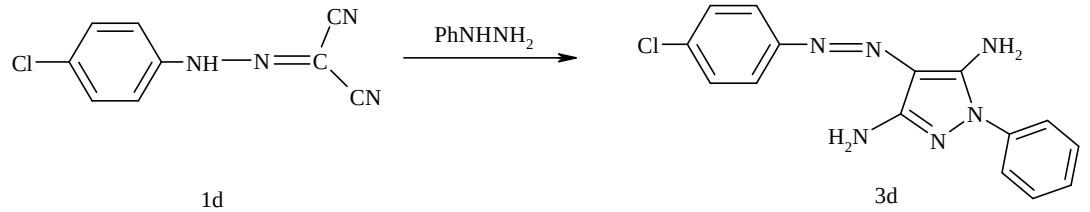


1c 3c

Şekil 3.56: 3c Bileşiğin sentez şeması

3.4.4 3,5-Diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (3d) bileşiğinin sentezi

2,045 gram (10 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)malonnitril (1d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.57). Verim: %75 (3,35 g); en: 199 ^{o}C.

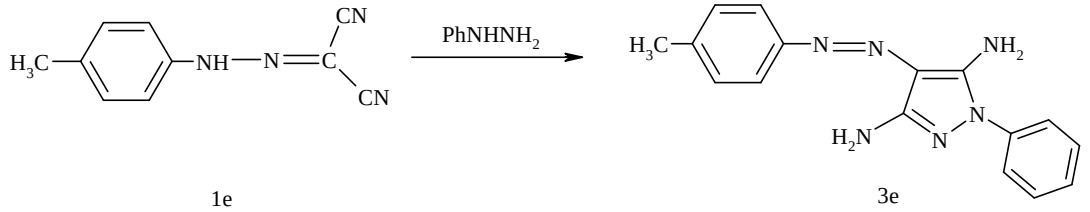


1d 3d

Şekil 3.57: 3d Bileşiğin sentez şeması

3.4.5 3,5-Diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (3e) bileşiğinin sentezi

1,84 gram (10 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)malonnitril (1e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (şekil 3.58). Verim: %74 (2,17 g); en: 180-182 ^{o}C.



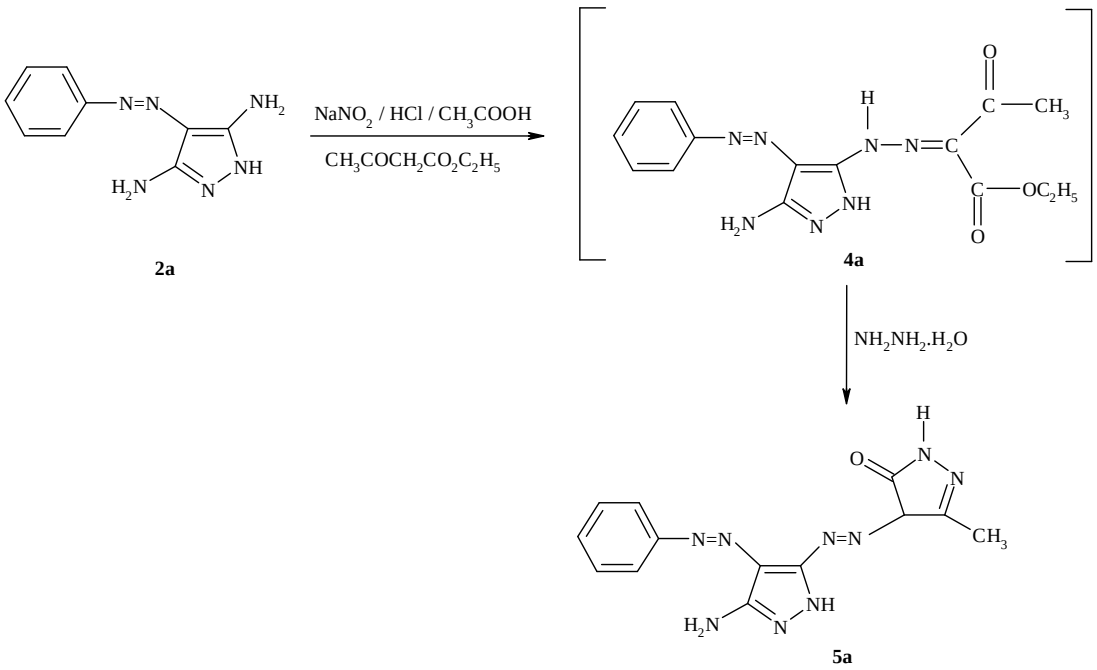
1e 3e

Şekil 3.58: 3e Bileşiğin sentez şeması

3.5 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'H-Pirazol-5-İlazo)-3-Metil-1H-Pirazol-5-on (5a-5e) Bileşiklerinin Sentezi

3.5.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiğinin sentezi

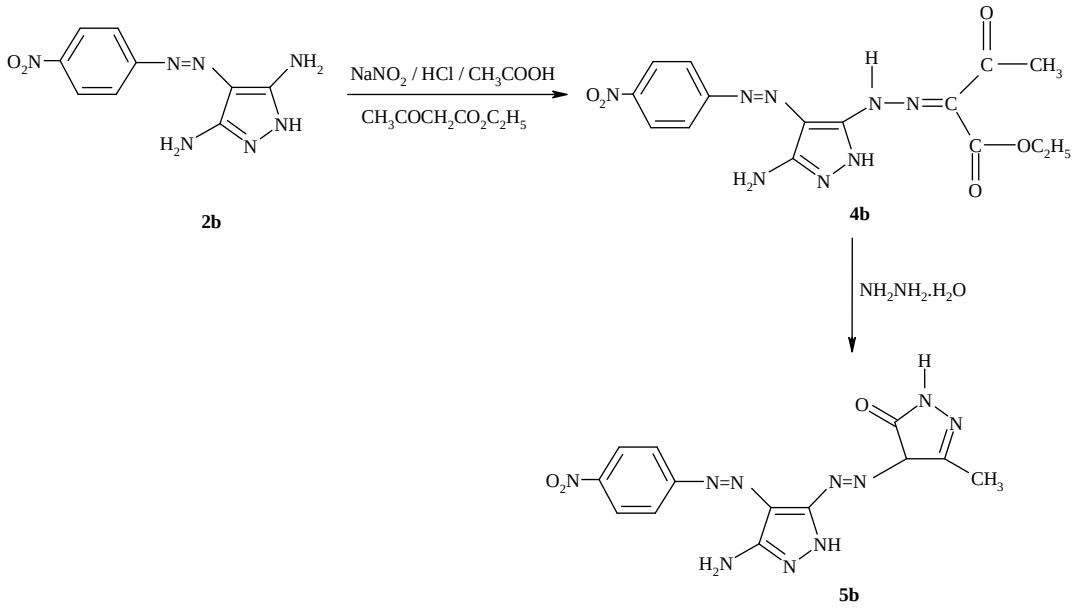
1 gram (4,95 mmol) 3,5-diamino-4-fenilazo-1H-pirazol (2a) bileşiği üzerine 10 mL asetik asit ve 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,35 gram (4,95 mmol) $NaNO_2$'in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,64 gram (4,95 mmol) etilasetoasetat 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 4a bileşiği 4-arilazo-3-amino-1H-pirazol-5-ilazo-etilasetoasetat suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,74 gram (14,85 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.59). **Verim:** %77 (1,18 g); **en:** 291 $^oC<$ bozunma. **FT-IR :** ν_{max} = (-NH_2): 3206 cm^{-1}; (-NH): 3113 cm^{-1}; (Ar-H): 3064 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2958 cm^{-1}; (C=O): 1672 cm^{-1}; (N=N): 1531, 1496 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ğ = 2,18 (s, 3H, pirazolon-CH_3); 6,79 (g, 2H, NH_2); 7,31-8,19 (m, 5H, Ar-H); 11,62-11,89 (g, -NH); 13,70-14,48 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{13}H_{13}N_9O$ (311 g/mol); hesaplanan C: %50,16 H: %4,18 N: %40,51; bulunan C: %50,21 H: %4,21 N: %40,54.



Şekil 3.59: 5a Bileşiğin sentez şeması

3.5.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,05 mmol) 3,5-diamino-4'-nitrofenilazo-1H-pirazol (2b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu turuncu renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.60). **Verim:** %85 (1,23 g); **e.n:** 340 ^{o}C < bozunma. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH): 3187 cm^{-1}; (Ar-H): 3081 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2980 cm^{-1}; (C=O): 1667 cm^{-1}; (N=N): 1547-1413 cm^{-1}, (NO_2): 1513 ve 1336 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 2,18 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,15 (g, 2H, NH_2); 8,01-8,65 (m, 4H, Ar-H); 11,95 (g, -NH); 14,27 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{13}H_{12}N_{10}O_3$ (356 g/mol); hesaplanan C: %43,82 H: %3,37 N: %39,325; bulunan C: %43,83 H: %3,36 N: %39,37.

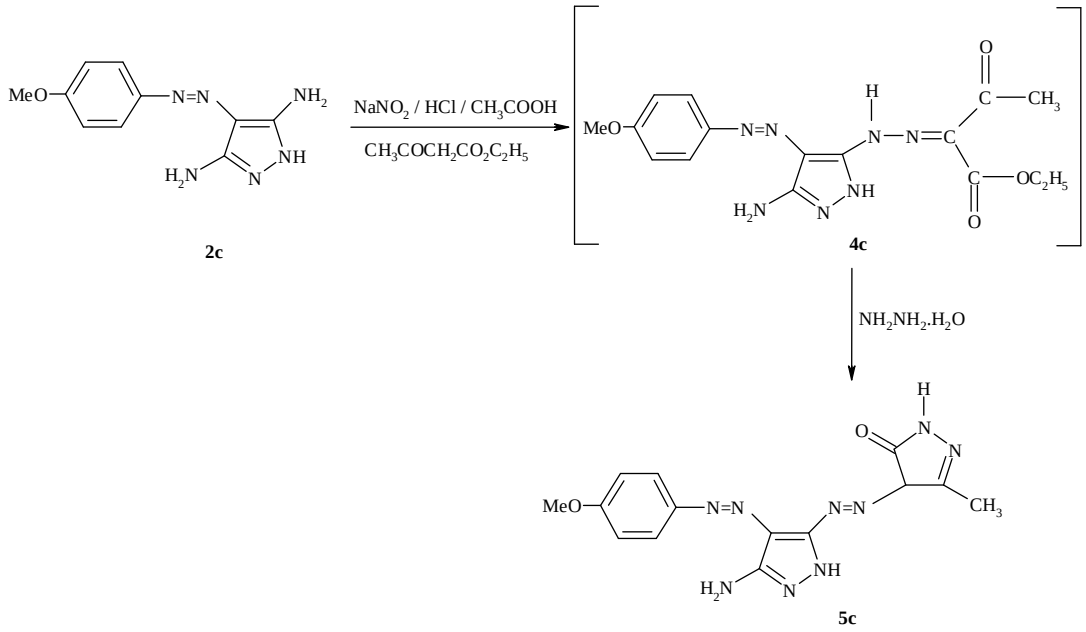


2b **4b** **5b**

Şekil 3.60: 5b Bileşiğin sentez şeması

3.5.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiğinin sentezi

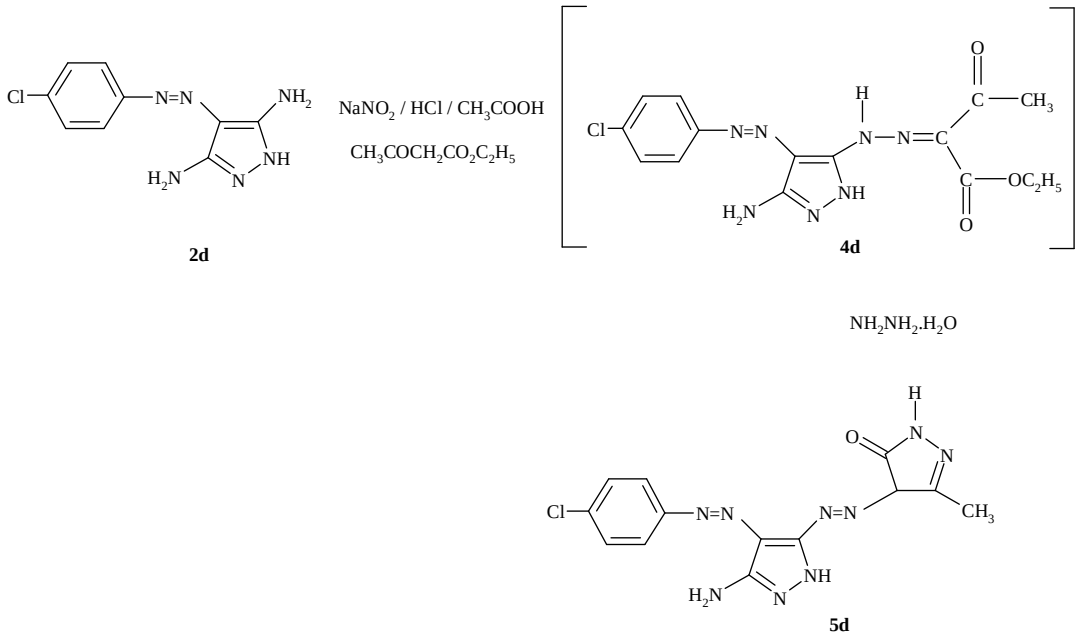
1 gram (4,31 mmol) 3,5-diamino-4'-metoksifenilazo-1H-pirazol (2c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Bordo kırmızı renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.61). **Verim:** %78 (1,15 g); en: 188 ^{o}C. **FT- IR :** ν_{max} = (-NH_2): 3258 cm^{-1}; (-NH): 3195 cm^{-1}; (Ar-H): 3054 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2997 cm^{-1}; (C=O): 1670 cm^{-1}; (N=N): 1542-1491 $cm^{-1.}$ **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ŭ = 2,15 (s, 3H, pirazolon CH_3); 3,78 (s, 3H, *p*-OCH_3); 3,86 (s, 1H, pirazolon -CH); 7,01-8,10 (m, 4H, Ar-H); 11,51-11,67 (g, -NH); 12,71-14,26 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{14}H_{15}N_9O_2$ (341 g/mol); hesaplanan C: %49,267 H: %4,399 N: %36,95; bulunan C: %49,269 H: %4,41 N: %36,96.



Şekil 3.61: 5c Bileşiğin sentez şeması

3.5.4 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiğinin sentezi

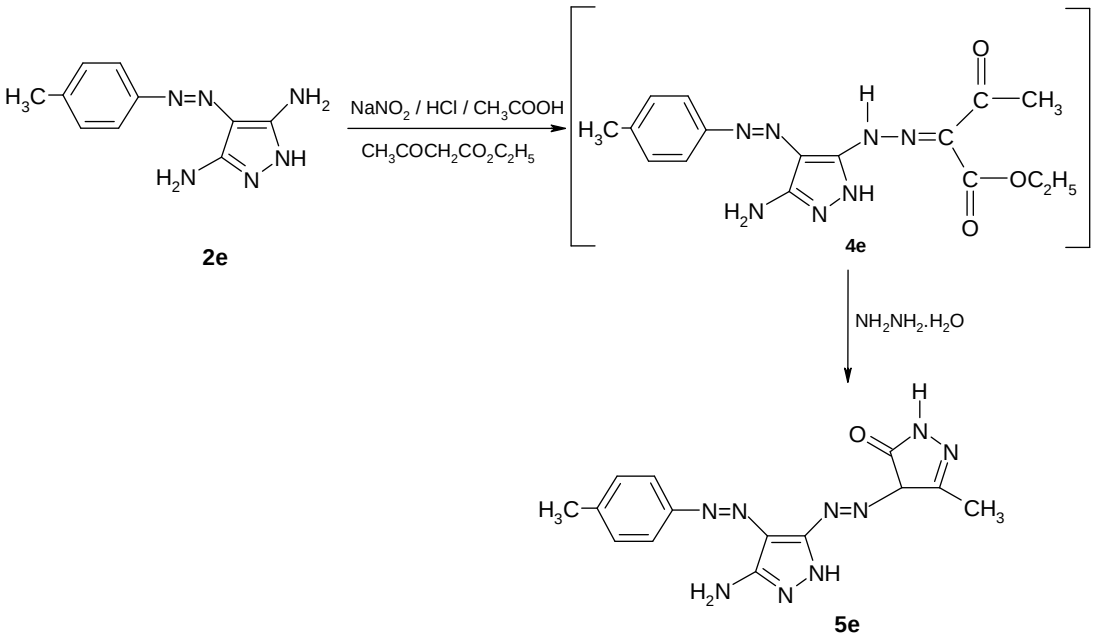
1 gram (4,23 mmol) 3,5-diamino-4'-klorfenilazo-1H-pirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1ö de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil)-azo-3'-amino-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kahve renkli katı ürün elde edildi. (Şekil 3.62). **Verim:** %80 (1,17 g); **en:** 340 ^{o}C < bozunma. **FT-IR :** ν_{max} = (-NH): 3086 cm^{-1}; (Ar-H): 3040 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2918 cm^{-1}; (C=O): 1670 cm^{-1}; (N=N): 1550-1409 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ğ = 2,17 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,63-8,01 (m, 4H, Ar-H); 11,89 (g, -NH); 14,21 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{13}H_{12}N_9OCl$ (345,5 g/mol); hesaplanan C: %45,15 H: %3,47 N: %36,468; bulunan C: %45,17 H: %3,48 N: %36,47.



Şekil 3.62: 5d Bileşiğinin sentez şeması

3.5.5 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,63 mmol) 3,5-diamino-4'-metilfenilazo-1H-pirazol (2e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.5.1ğ de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-amino-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.63). **Verim:** %78 (1,17 g); en: 278 ^{o}C < bozunma. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH_2): 3288 cm^{-1}, (-NH): 3104 cm^{-1}; (Ar-H): 3002, 3064 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2918 cm^{-1}; (C=O): 1670 cm^{-1}; (N=N): 1545-1434 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ğ = 2,17 (s, 3H, pirazolon CH_3); 2,31 (s, 3H, *p*-CH_3); 2,56 (s, pirazolon -CH); 7,22-8,45 (d, 8H, Ar-H); 11,51 (s, pirazol-NH, pirazolon NH); 12,71-13,50 (g, -OH).. **Element Analizi:** $C_{14}H_{15}N_9O$ (325 g/mol); hesaplanan C: %51,69 H:% 4,61 N: %38,77; bulunan C: %51,70 H: %4,63 N: %38,79.



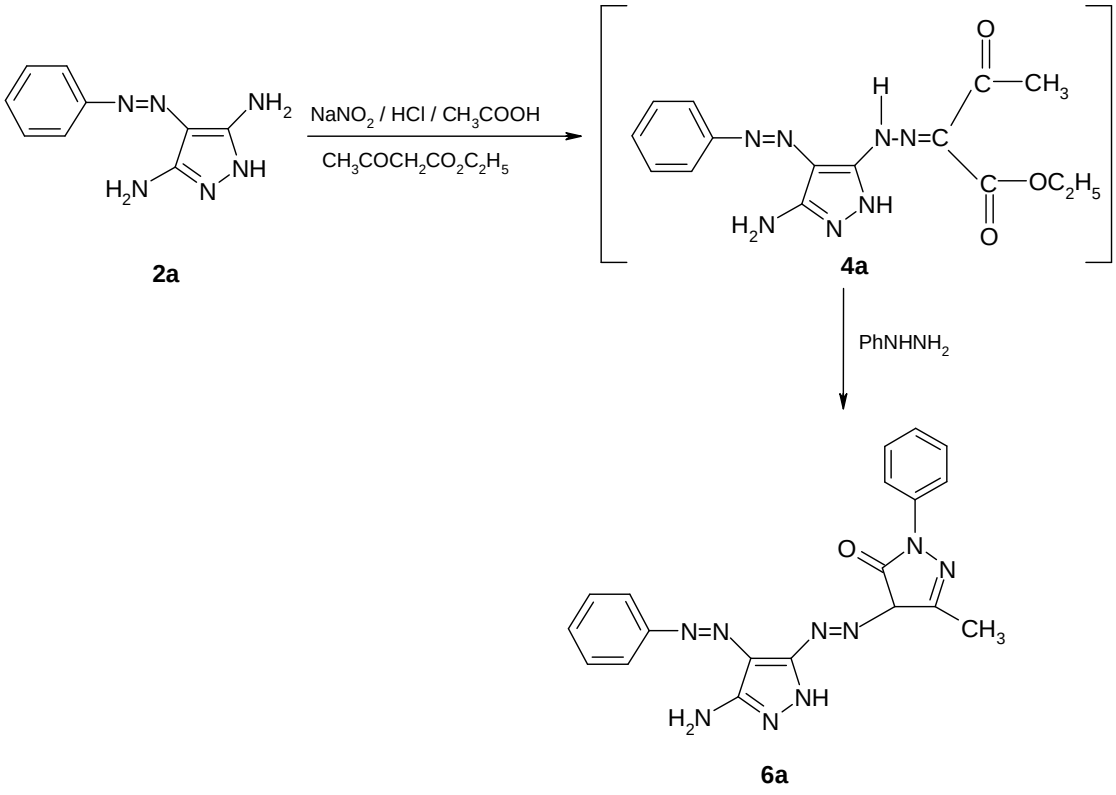
Şekil 3.63: 5e Bileşiğinin sentez şeması

3.6 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'H-Pirazol-5-ilazo)-3-Metil-1-Fenilpirazol -5-on (6a-6e) Bileşiklerinin Sentezi

3.6.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol -5-on (6a) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,95 mmol) 3,5-diamino-4-fenilazo-1H-pirazol (2a) bileşiği üzerine 10 mL asetikasit ve 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,35 gram (4,95 mmol) $NaNO_2$'in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakılarak diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,64 gram (4,95 mmol) etilasetoasetat 15 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Bu 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 4a bileşiği 4-arilazo-3-amino-1H-pirazol-5-ilazo-etilasetoasetat suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,60 gram (14,85 mmol)

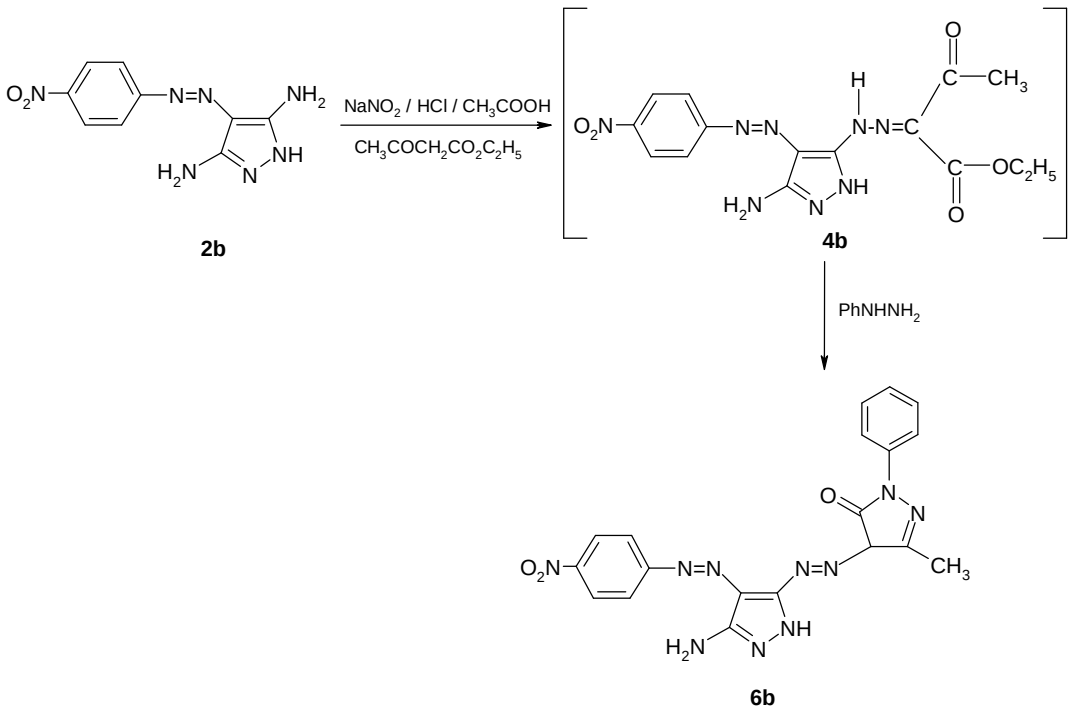
fenilhidrazin ile 4 saat süreyle qızdırarak 4-(4'-fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1fenilpirazol-5-on (6a) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.64). **Verim:** %72 (1,38 g); **en:** 276-277 ^{o}C. **FT-IR** ν_{max} = (-NH_2): 3206 cm^{-1} (-NH): 3113 cm^{-1}; (Ar-H): 3064 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2959 cm^{-1}; (C=O): 1672 cm^{-1}; (N=N): 1531-1489 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 2,29 (s, 3H, pirazolon CH_3); 6,85 (s,pirazol -NH_2); 7,25-8,05 (m, 10H, Ar-H); 11,95 (g, pirazol -NH); 14,10 (g, pirazolon -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{17}N_9O$ (387 g/mol); hesaplanan C: %58,91 H: %4,39 N: %32,558; bulunan C: %58,92 H: %4,41 N: %32,56



şekil 3.64: 6a Bileşiğin sentez şeması

3.6.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6b) bileşiğinin sentezi

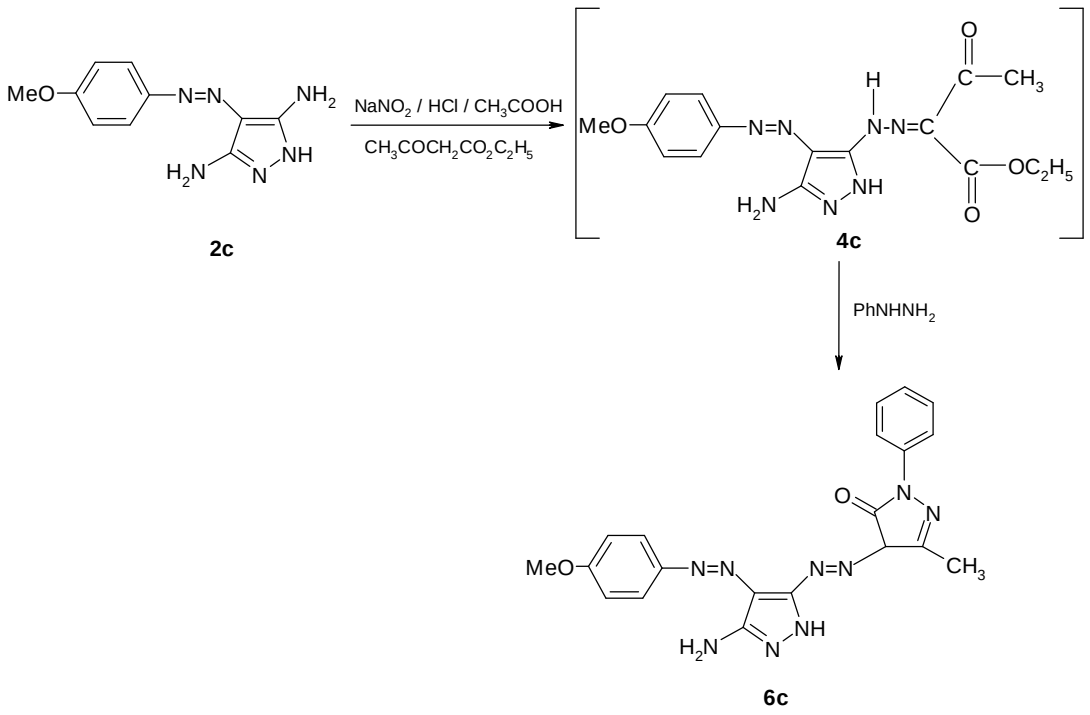
1 gram (4,05 mmol) 3,5-diamino-4-nitrofenilazo-1H-pirazol (2b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1ö de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil)-azo-3'-amino-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Kırmızımsı renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.65). **Verim:** %81 (1,42 g); **en:** 330 ^{o}C < bozunma. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH): 3073 cm^{-1}; (Ar-H): 3048 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2915 ve 2967 cm^{-1}; (C=O): 1661 cm^{-1}; (N=N): 1547-1491 cm^{-1}, (NO_2): 1511 ve 1315 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ŭ = 2,29 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,21-8,28 (m, 9H, Ar-H) (7,21, t,1H; 7,45, t, 2H; 7,76, d, 2H; 7,88, d, 2H; 8,28, d, 2H); 13,20 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{16}N_{10}O_3$ (432 g/mol); hesaplanan C: %52,278 H: %3,70 N: %32,41; bulunan C: %52,9 H: %3,71 N: %32,43.



şekil 3.65: 6b Bileşiğin sentez şeması

3.6.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3ô-amino-1ôH-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6c) bileşiğinin sentezi

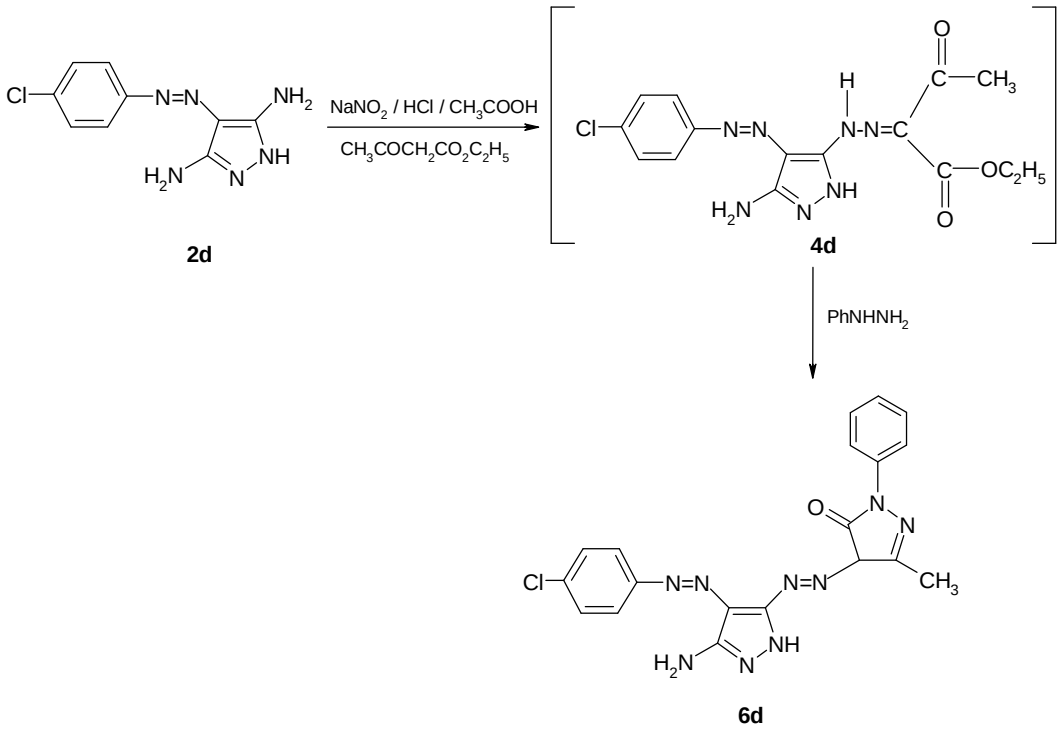
1 gram (4,31 mmol) 3,5-diamino-4-nitrofenilazo-1H-pirazol (2c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1ô de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil)-azo-3'-amino-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6c) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Açık turuncu renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.66). **Verim:** %84 (1,51 g); **en:** 305-307 ^{o}C. **FT-IR :** ν_{max} = (-NH): 3105 cm^{-1}; (Ar-H): 3065-3001 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2914 cm^{-1}; (C=O): 1670 cm^{-1}; (N=N): 1551-1496 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ŭ = 2,29 (s, 3H, pirazolon CH_3); 2,56 (s, 3H, *p*-OCH_3); 6,69 pirazol NH_2); 7,01-8,01 (m, 9H, Ar-H); 11,88 (g, pirazol-NH); 14,15-14,20 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{20}H_{19}N_9O_2$ (417 g/mol); hesaplanan C: %57,55 H: %4,56 N: %30,21; bulunan C: %57,57 H: %4,57 N: %30,23.



şekil 3.66: 6c Bileşiğinin sentez şeması

3.6.4 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6d) bileşiğinin sentezi

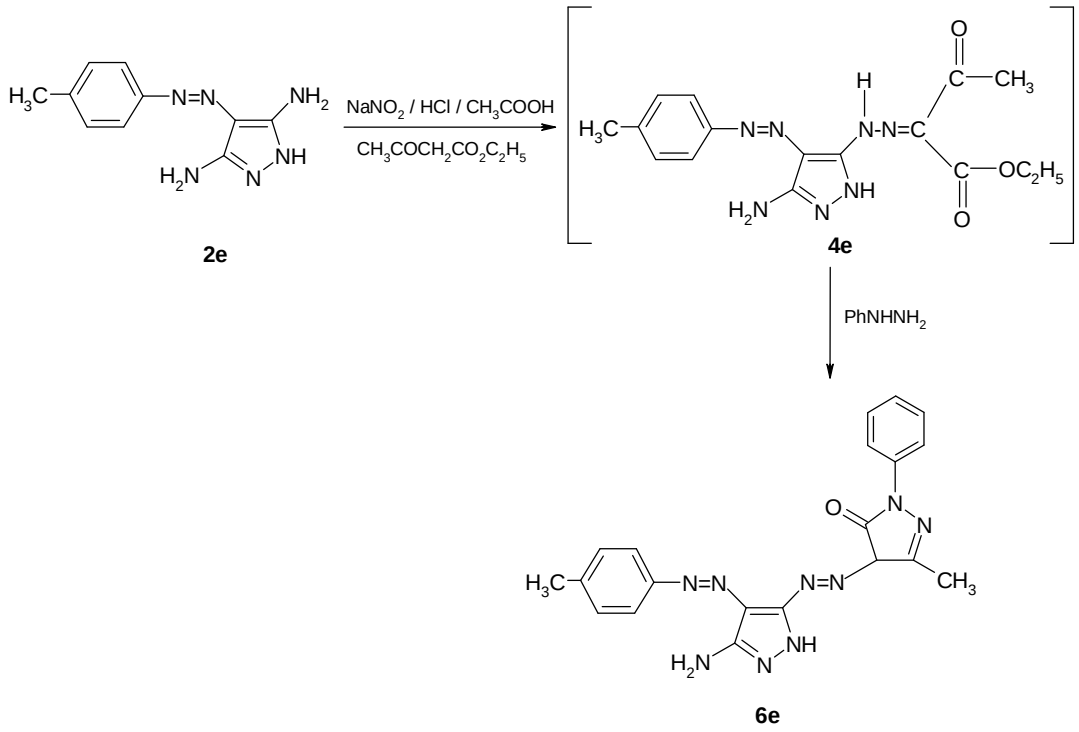
1 gram (4,228 mmol) 3,5-diamino-4-nitrofenilazo-1H-pirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1ô de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4"-klorfenil)-azo-3'-amino-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1fenilpirazol-5-on (6d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Turuncu renkli katı ürün elde edildi. (şekil 3.67). **Verim:** %80 (1,43 g); **en:** 288-290 ^{o}C. **FT-IR :** ν_{max} = (-NH): 3104 cm^{-1}; (Ar-H): 3064-3003 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2920 cm^{-1}; (C=O): 1671 cm^{-1}; (N=N): 1553-1499 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,29 (s, 3H, pirazol CH_3); 7,22-8,05 (m, 9H, Ar-H); 14,01 (g, -NH); 14,28 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{16}N_9OCl$ (421,5 g/mol); hesaplanan C: %54,09 H: %3,795 N: %29,89; bulunan C: %54,11 H: 3,80 N: %29,95.



şekil 3.67: 6d Bileşiğin sentez şeması

3.6.5 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6e) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,63 mmol) 3,5-diamino-4-nitrofenilazo-1H-pirazol (2e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.6.1ô de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil)-azo-3'-amino-1'H pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6e) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Kiremit kırmızısı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.68). **Verim:** %85 (1,58 g); **en:** 309-310 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH): 3110 cm^{-1}; (Ar-H): 3002 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2918 cm^{-1}; (C=O): 1670 cm^{-1}; (N=N): 1545-1498 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,31 (s, 3H, pirazolon CH_3); 2,32 (s, 3H, *p*-CH_3); 2,41 (s, pirazolon -CH); 7,21-7,95 (m, 14H, Ar-H); 13,33 (g, -NH); 14,50 (g, -OH).. **Element Analizi:** $C_{20}H_{19}N_9O$ (401 g/mol); hesaplanan C: %59,85 H: %4,738 N: %31,42; bulunan C: %59,88 H: %4,74 N: %31,45.

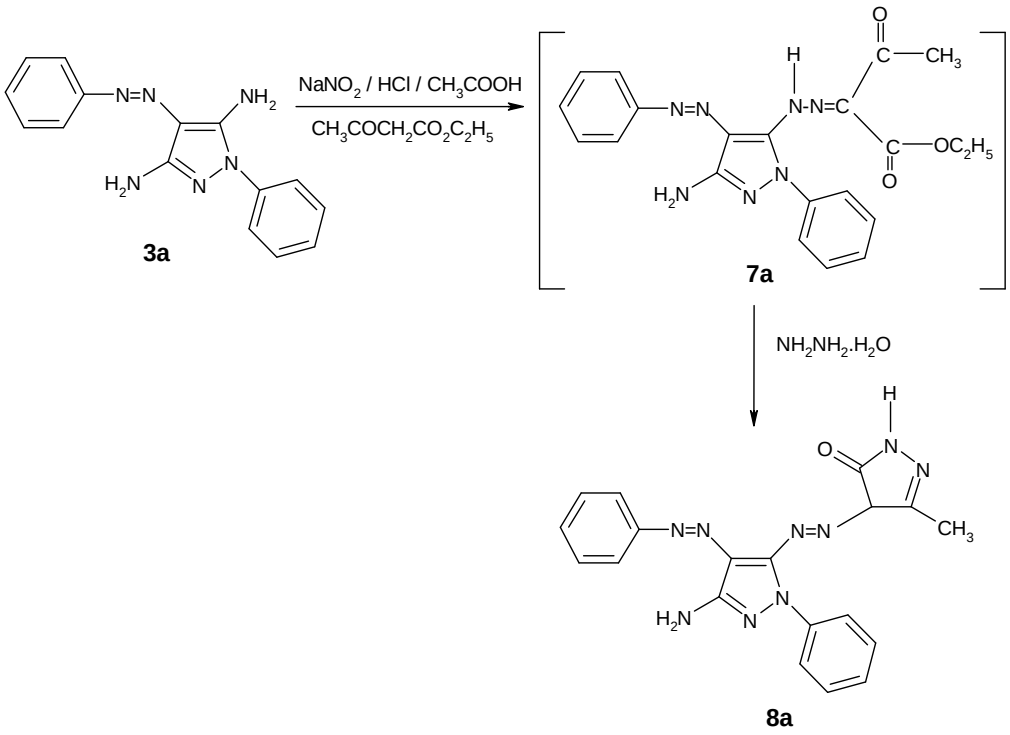


şekil 3.68: 6e Bileşiğin sentez şeması

3.7 4-(4'-Arilazo-3'-Amino-1'-Fenilpirazol-5-ilazo)-3-Metil-1H-Pirazol-5-on (8a-8e) Bileşiklerinin Sentezi

3.7.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8a) bileşiğinin sentezi

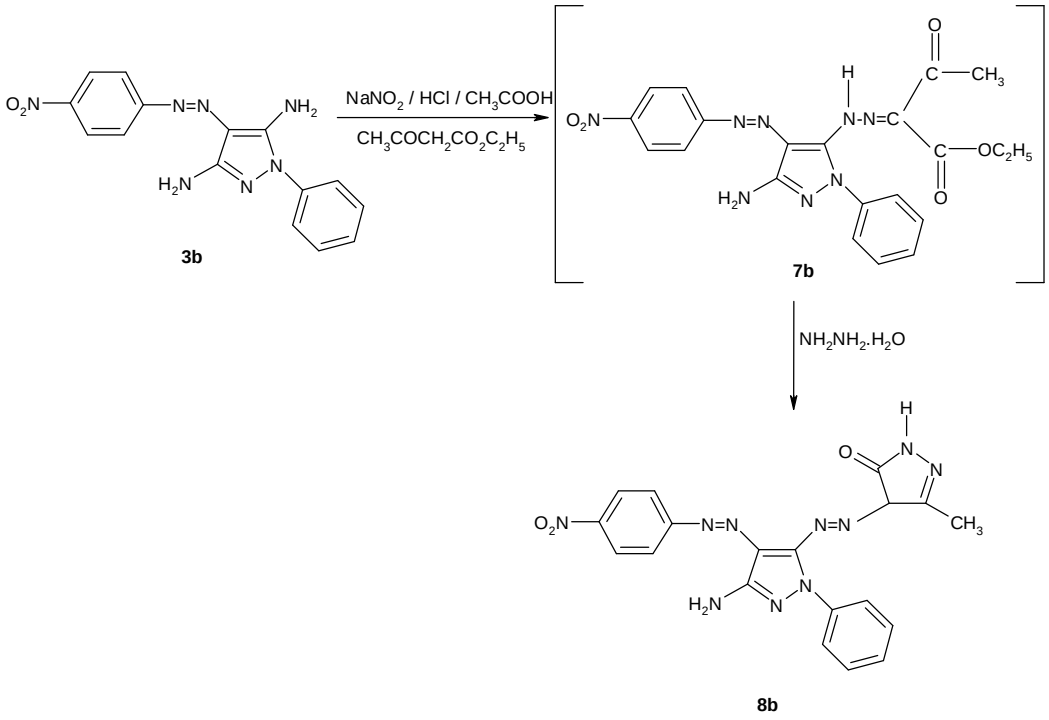
1 gram (3,60 mmol) 3,5-diamino-4-fenilazo-1-fenilpirazol (3a) bileşiği üzerine 10 mL asetik asit ve 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,248 gram (3,60 mmol) $NaNO_2$'in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakılarak diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,468 gram (3,60 mmol) etilasetoasetat 15 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Bu 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 (7a) bileşiği 4-arilazo-3-amino-1-fenilpirazol-5-ilazo-etilasetoasetat suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,54 gram (10,83 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8a) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Simli kırmızı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.69). **Verim:** %80 (1,12 g); **en:** 276-278 ^oC. **FT-IR:** ν_{max} = (NH_2): 3379-3310 cm^{-1}; (-NH): 3191 cm^{-1}; (Ar-H): 3058-3104 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2996 cm^{-1}; (C=O): 1677 cm^{-1}; (N=N): 1528-1497 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,14 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,17 (g, 2H, pirazol -NH_2); 7,35-8,11 (m, 10H, Ar-H); 11,71 (g, -NH); 14,21 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{17}N_9O$ (387 g/mol); hesaplanan C: %58,91 H: %4,39 N: %32,558; bulunan C: %58,88 H: %4,41 N: %32,539.



Şekil 3.69: 8a Bileşiğin sentez şeması.

3.7.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8b) bileşiğinin sentezi

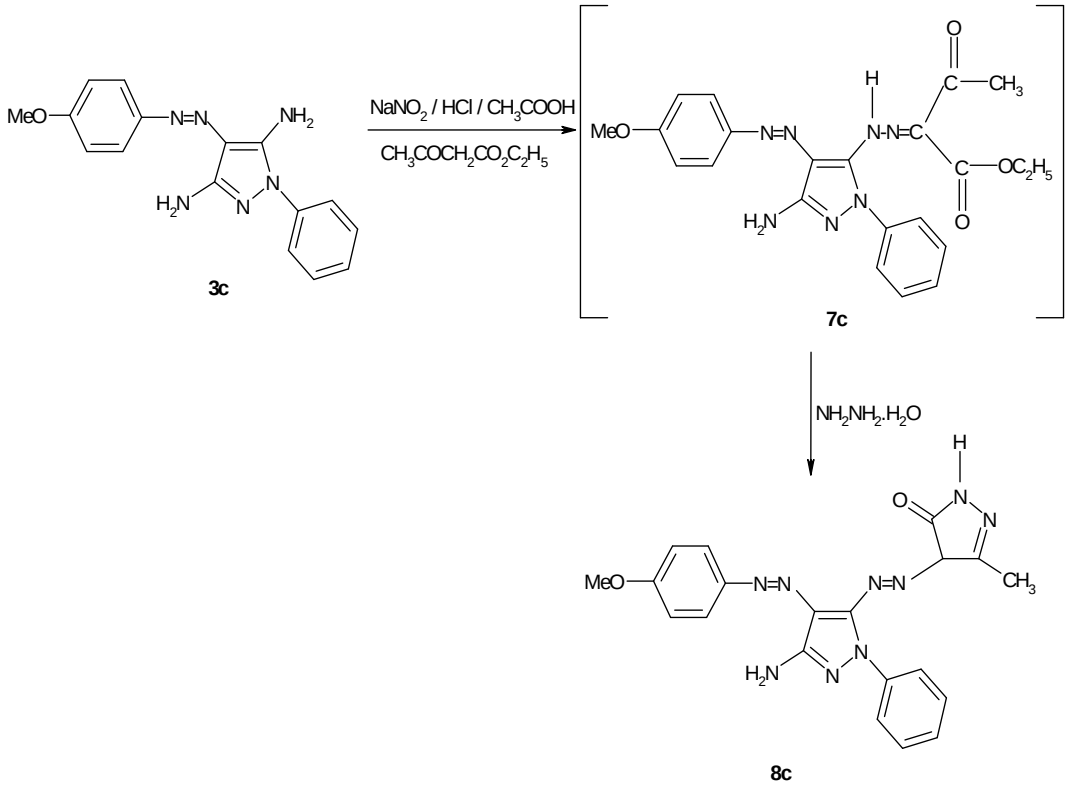
1 gram (3,02 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (3b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.70). **Verim:** %79 (1,06 g); **e.n:** 280 ^{o}C < bozunma. **FT-IR :** ν_{max} = (-NH_2): 3381 cm^{-1}; (-NH): 3286 ve 3231 cm^{-1}; (Ar-H): 3174 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2960 cm^{-1}; (C=O): 1669 cm^{-1}; (N=N): 1535-1521 cm^{-1}; (NO_2): 1504 ve 1337 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ =2,14 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,45 (g, pirazol -NH_2); 7,58-8,37 (m, 9H, Ar-H); 11,77 (g, -NH); 14,25 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{16}N_{10}O_3$ (432 g/mol); hesaplanan C: %52,278 H: %3,70 N: %32,41; bulunan C: %52,28 H: %3,73 N: %32,42.



Şekil 3.70: 8b Bileşiğin sentez şeması

3.7.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8c) bileşiğinin sentezi

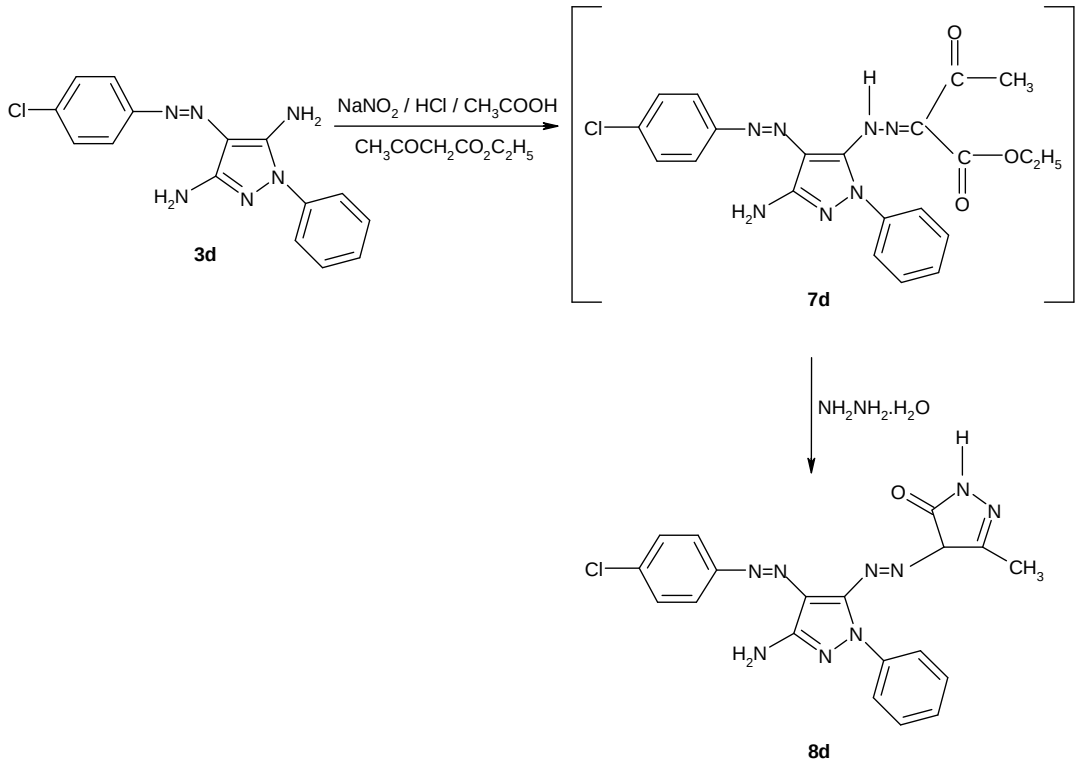
1 gram (3,25 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (3c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8c) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.71). **Verim:** %72 (1,11 g); **en:** 285-286 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH_2): 3307 cm^{-1}; (-NH): 3171 cm^{-1}; (Ar-H): 3094 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2990 cm^{-1}; (C=O): 1671 cm^{-1}; (N=N): 1523-1496 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ppm = 2,14 (s, 3H, pirazolon CH_3); 3,84 (s, 3H, *p*-OCH_3); 7,00 (g, 2H, -NH_2) 7,06-8,09 (m, 9H, Ar-H); 11,69 (g, -NH); 14,20 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{20}H_{19}N_9O_2$ (417 g/mol); hesaplanan C: %57,55 H: %4,56 N: %30,21; bulunan C: %57,56 H: %4,58 N: %30,20.



Şekil 3.71: 8c Bileşiğin sentez şeması

3.7.4 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8d) bileşiğinin sentezi

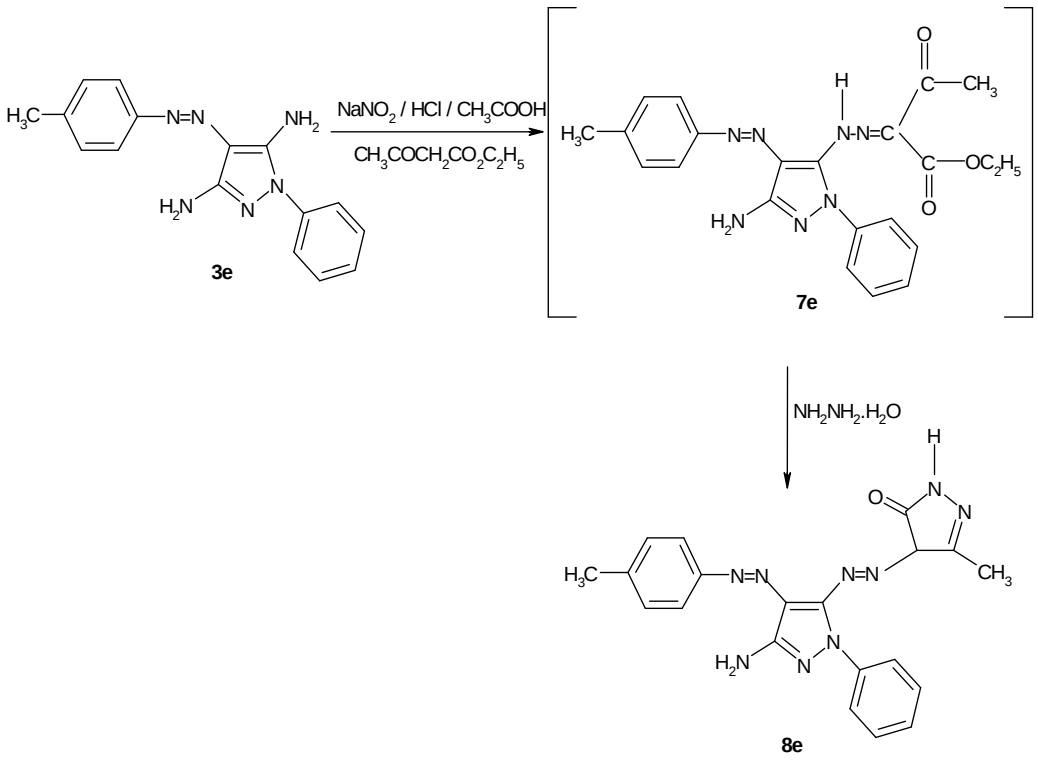
1 gram (3,20 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (3d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1ö de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Turuncu renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.72). **Verim:** %78 (1,052 g); **eri:** 325 ^{o}C< bozunma. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH_2): 3364 cm^{-1}; (-NH): 3168 cm^{-1}; (Ar-H): 3079-3040 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2923 cm^{-1}; (C=O): 1669 cm^{-1}; (N=N): 1521-1502 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,14 (s, 3H, pirazol CH_3); 7,22 (g, 2H, NH_2); 7,47-8,11 (m, 9H, Ar-H); 11,70 (g, -NH); 14,22 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{19}H_{16}N_9OCl$ (421,5 g/mol); hesaplanan C: %54,09 H: %3,795 N: %29,89; bulunan C: %54,11 H: %3,78 N: %29,86.



Şekil 3.72: 8d Bileşiğin sentez şeması

3.7.5 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8e) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,43 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (3e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.7.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8e) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Kahve renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.73). **Verim:** %76 (1,05 g); **e.n:** 283-285 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (-NH_2): 3487 cm^{-1}; (-NH): 3379 ve 3191 cm^{-1}; (Ar-H): 3062 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2980 cm^{-1}; (C=O): 1671 cm^{-1}; (N=N): 1528-1494 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 2,14 (s, 3H, pirazolon CH_3); 2,38 (s, 3H, *p*-CH_3); 7,09 (g, 2H, pirazol-NH_2); 7,30-8,02 (m, 9H, Ar-H); 11,70 (g, -NH); 14,20 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{20}H_{19}N_9O$ (401 g/mol); hesaplanan C: %59,85 H: %4,738 N: %31,42; bulunan C: %59,82 H:% 4,74 N: %31,43.



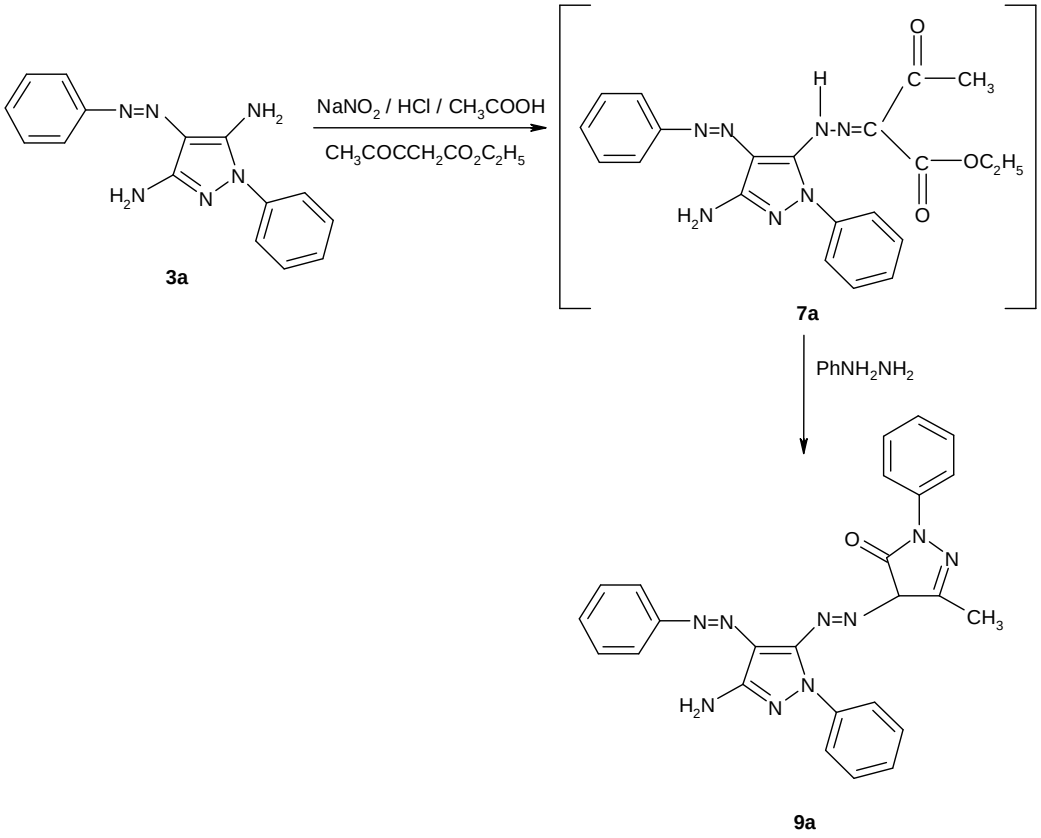
Şekil 3.73: 8e Bileşiğinin sentez şeması

3.8 4-(4ô-Arilazo-3ô-Amino-1ô-Fenilpirazol-5-İlazo)-3-Metil-1-Fenilpirazol-5-on (9a-9e) Bileşiklerinin Sentezi

3.8.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9a) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,60 mmol) 3,5-diamino-4-fenilazo-1-fenilpirazol (3a) bileşiği üzerine 10 mL asetikasit ve 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,248 gram (3,60 mmol) $NaNO_2$'in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakılarak diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,468 gram (3,60 mmol) etilasetoasetat 15 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Bu 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 (7a)

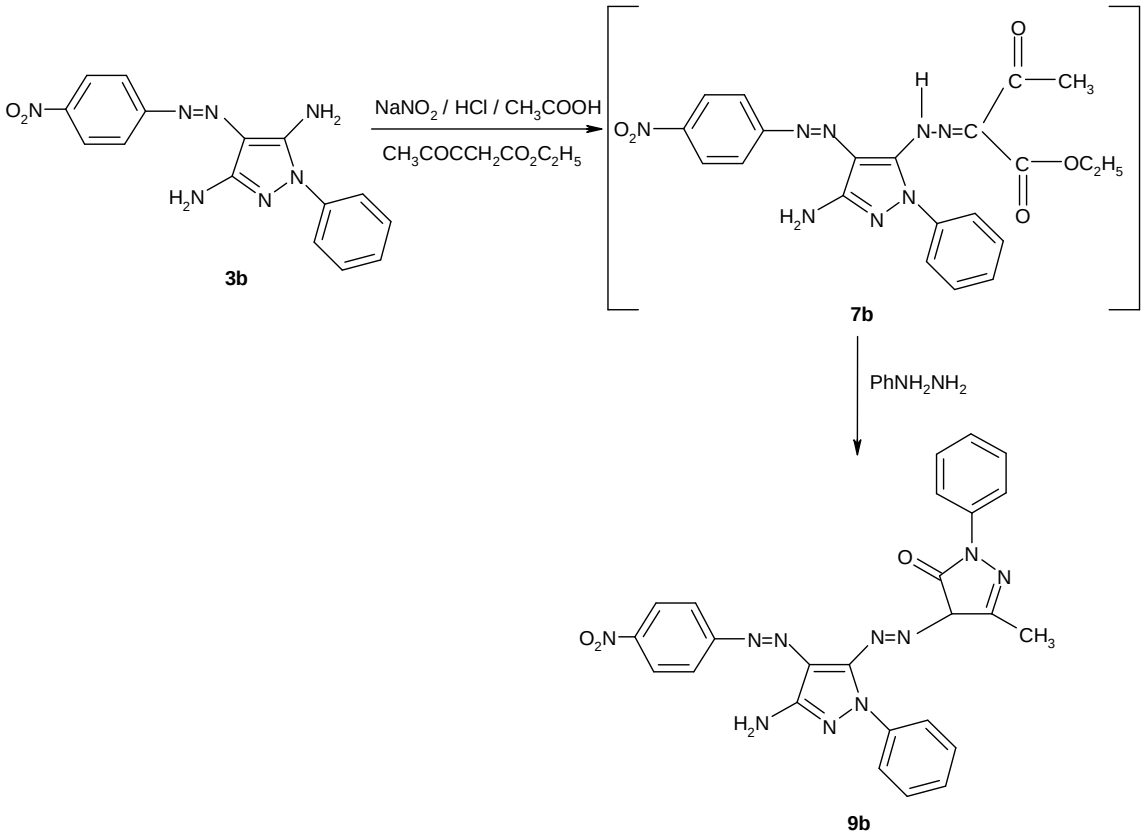
bileşiği 4-arilazo-3-amino-1-fenilpirazol-5-ilazo-etilasetoasetat suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,17 gram (10,83 mmol) fenilhidrazin ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(4'-fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (9a) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Açık turuncu renkli katı ürün elde edildi (Şekil 3.74). **Verim:** %79 (1,32 g); **en:** 220-224 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (NH_2): 3338 cm^{-1} (Ar-H): 3063 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2984 cm^{-1}; (C=O): 1667 cm^{-1}; (N=N): 1538-1494 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ğ = 2,29 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,22 (g, 2H, pirazol-NH_2); ğ = 7,26-8,13 (m, 15H, Ar-H); 14,23 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{25}H_{21}N_9O$ (463 g/mol); hesaplanan C: %64,79 H: %4,53 N: %27,21; bulunan C: %64,81 H: %4,57 N: %27,24.



Şekil 3.74: 9a Bileşiğinin sentez şeması

3.8.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9b) bileşiğinin sentezi

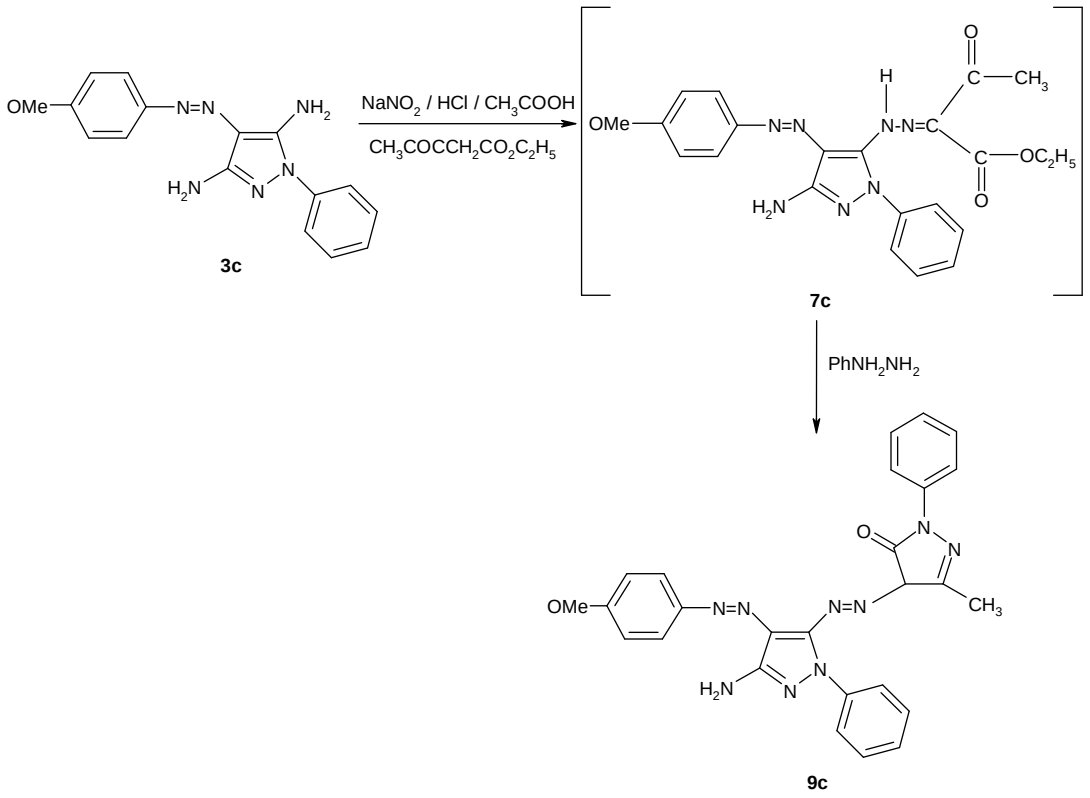
1 gram (3,095 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (3b) bileşiği kullanılarak bölüm 2.8.1ô de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9b) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Kırmızı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.75). **Verim:** %80 (1,26 g); **en:** 282-283 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (NH_2): 3445-3353 cm^{-1}; (Ar-H): 3103 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2930 cm^{-1}; (C=O): 1661 cm^{-1}; (N=N): 1553-1493 cm^{-1} ; (NO_2): 1537-1324 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,27 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,48-8,38 (m, 14H, Ar-H); 14,29 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{25}H_{20}N_{10}O_3$ (508 g/mol); hesaplanan C: %59,05 H: %3,93 N: %27,56; bulunan C: %58,97 H: %3,95 N: %27,53.



şekil 3.75: 9b Bileşiğin sentez şeması

3.8.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9c) bileşiğinin sentezi

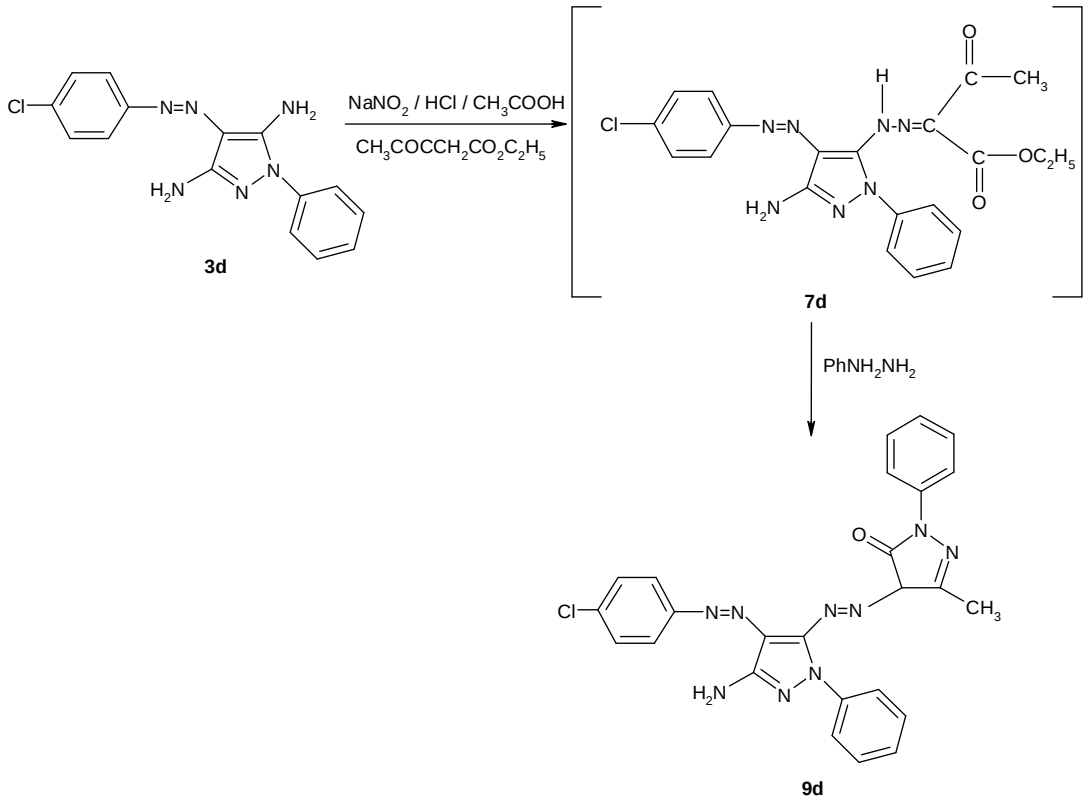
1 gram (3,25 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (3c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9c) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu narçiçeği renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.76). **Verim:** %74 (1,19 g); **en:** 231-233 ^{o}C. **FT-IR:** ν_{max} = (NH_2): 3360 cm^{-1}; (Ar-H): 3062-3029 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2964 cm^{-1}; (C=O): 1671 cm^{-1}; (N=N): 1525-1498 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ=2,27 (s, 3H, pirazolon CH_3) ; 3,85; (s, 3H, *p*-OCH_3); 7,00 (g, 2H, NH_2); 7,08-8,10 (m, 14H, Ar-H); 14,20 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{26}H_{23}N_9O_2$ (493 g/mol); hesaplanan C: %63,28 H: %4,66 N: %25,558; bulunan C: %63,25 H: %4,69 N: %25,56.



şekil 3.76: 9c Bileşiğinin sentez şeması

3.8.4 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9d) bileşiğinin sentezi

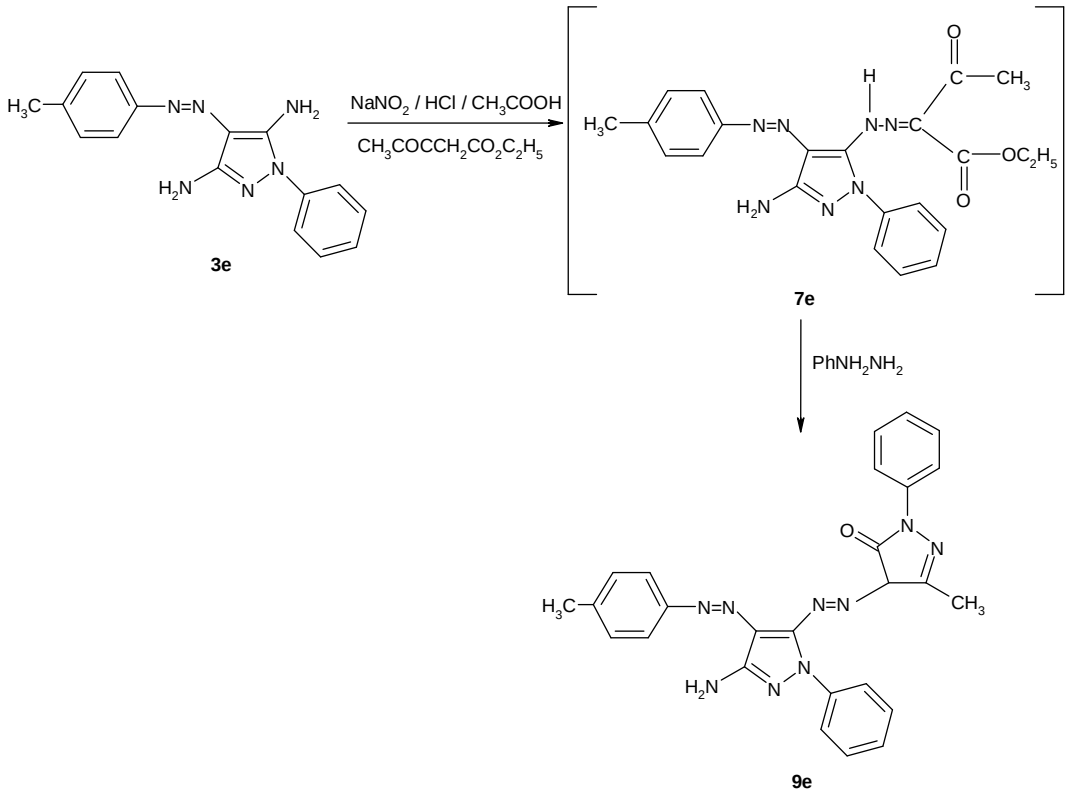
1 gram (3,20 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (3d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9d) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Bordo renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.77). **Verim:** %78 (1,24 g); **en:** 252-262 ^{o}C. **FT-IR :** ν_{max} = (NH_2): 3436-3349 cm^{-1} ; (Ar-H): 3059 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2923 cm^{-1}; (C=O): 1663 cm^{-1}; (N=N): 1538-1493 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : ă = 2,27 (s, 3H, pirazolon CH_3); 7,27 (g, 2H, NH_2); 7,43-8,13 (m, 14H, Ar-H); 14,22 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{25}H_{20}N_9OCl$ (497,5 g/mol); hesaplanan C: %60,36 H: %4,02 N: %25,35; bulunan C: %60,35 H: %4,05 N: %25,37.



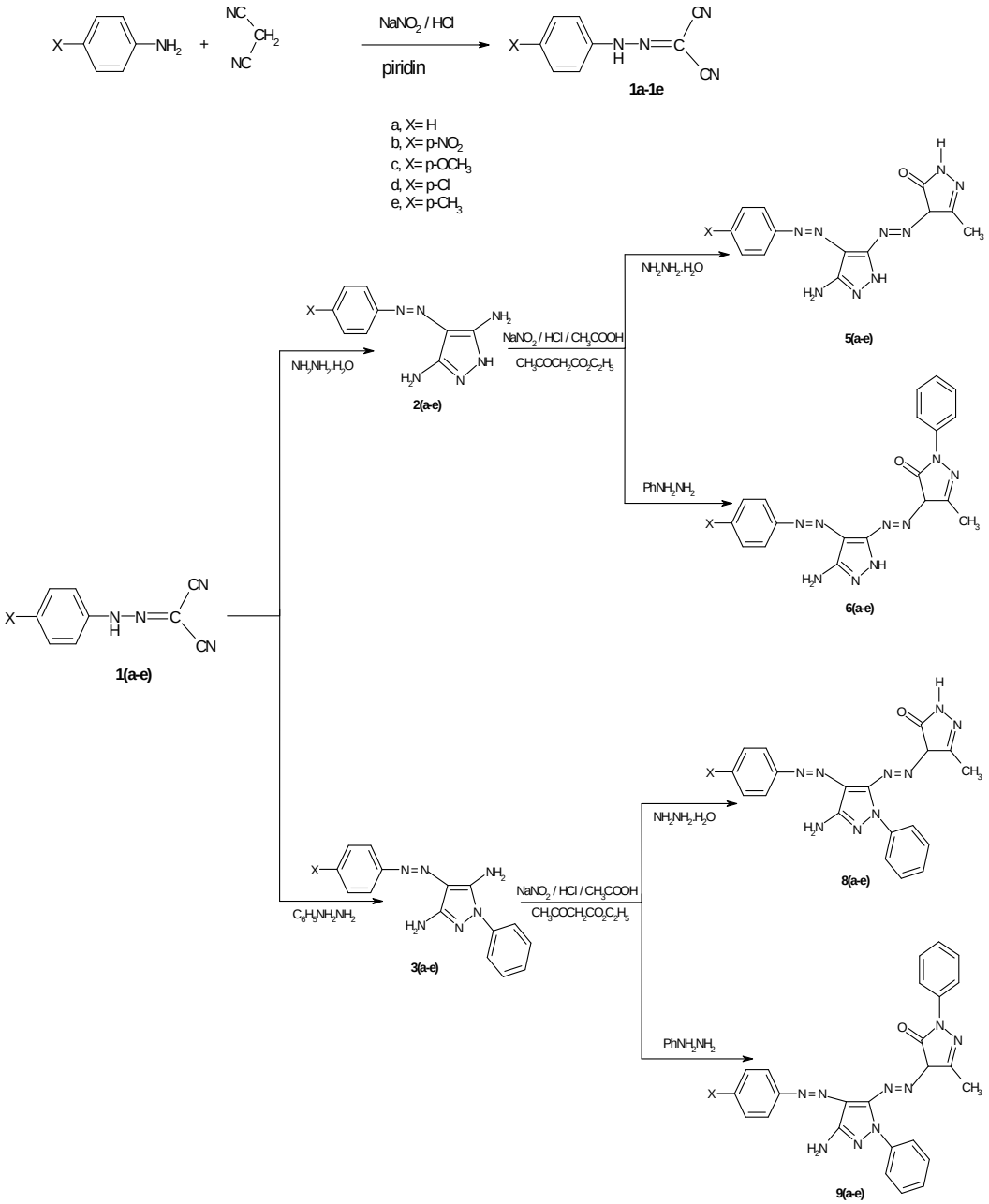
şekil 3.77: 9d Bileşiğin sentez şeması

3.8.5 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9e) bileşiğinin sentezi

1 gram (3,425 mmol) 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (3e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.8.1'de belirtilen genel yöntemle 4-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5'-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9e) bileşiği sentezlendi ve oluşan ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirildi. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi (şekil 3.78). **Verim:** %79 (1,29 g); **erime:** 240 °C. **FT-IR:** ν_{max} = (NH_2): 3419 cm^{-1}; (Ar-H): 3023-3205 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2917 cm^{-1}; (C=O): 1668 cm^{-1}; (N=N): 1525-1496 cm^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) : δ = 2,27 (s, 3H, pirazolon CH_3); 2,39 (s, 3H, *p*-CH_3); 7,12 (g, 2H, NH_2); 7,27-8,03 (m, 14H, Ar-H); 14,21 (g, -OH). **Element Analizi:** $C_{26}H_{23}N_9O$ (477 g/mol); hesaplanan C: %65,408 H: %4,82 N: %26,415 bulunan C: %65,41 H: %4,83 N: %26,43.



Şekil 3.78: 9e Bileşiğin sentez şeması



Şekil 3.79: Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ^{1}H-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 bölümde bileşiklerin yapılarına aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir.

Tablo 4.2 FT-IR, Tablo 4.3 ^{1}H-NMR spektrum verilerini ve Tablo 4.4 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

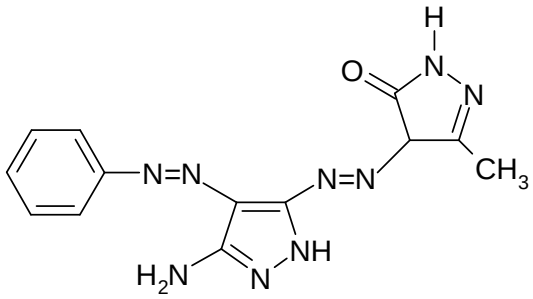
Sentezlenen bileşiklerin azo-hidrazon ve keto-enol gibi değişik tautomerler gösterirler. Ancak bu bileşikler IUPAC'a göre azo bileşikleri olarak adlandırıldıklarından önerilen yapısal formüller azo formunu göstermektedir.

4.1.1 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiğinin yapısı

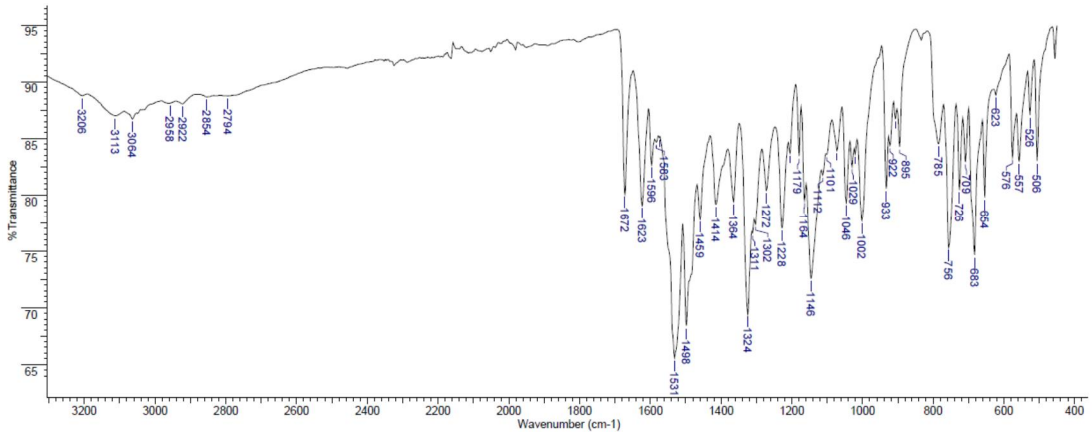
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.81), 3206 cm^{-1} deki band $-NH_2$ titreşiminden 3113 cm^{-1}'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3064 cm^{-1}'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2958 cm^{-1}'deki band pirazolon halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1672 cm^{-1}'deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1531 ve 1496 cm^{-1}'deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.82), 2,18 ppmô de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 6,79 ppmô de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,31-8,19 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,62-11,89 ppmô de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 13,70 ve 14,48 ppmô de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

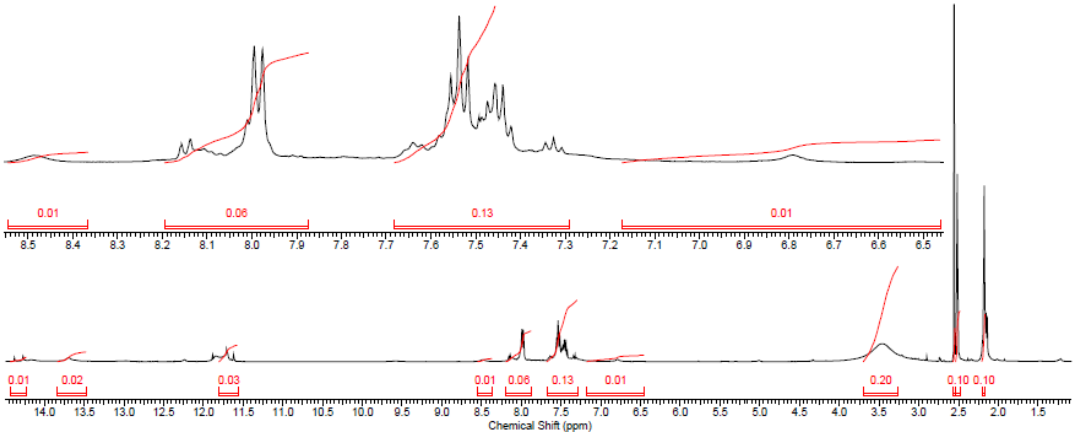
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ôde verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.80).



şekil 4.80: 5a Bileşiğin açık yapısı



şekil 4.81: Bileşik 5aônın FT-IR spektrumu.



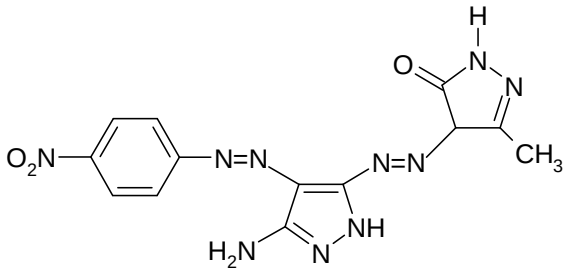
Şekil 4.82: Bileşik 5a'nın DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.2 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiğinin yapısı

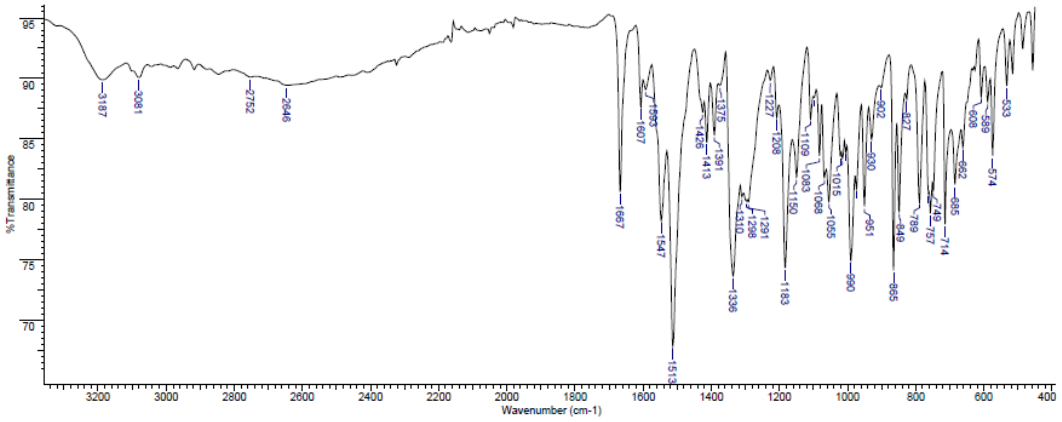
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.84) 3187 cm^{-1}'de deki band -NH gerilme titreşiminden, 3081, cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2980 cm^{-1}'de deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1667 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1547 ve 1413 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1513 ve 1336 cm^{-1}'de deki bandlar $-NO_2$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.85) 2,18 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,15 ppm'de pirazol halkasındaki $-NH_2$ protonlarına ait bir pik, 8,01-8,65 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,95 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ve 14,27 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

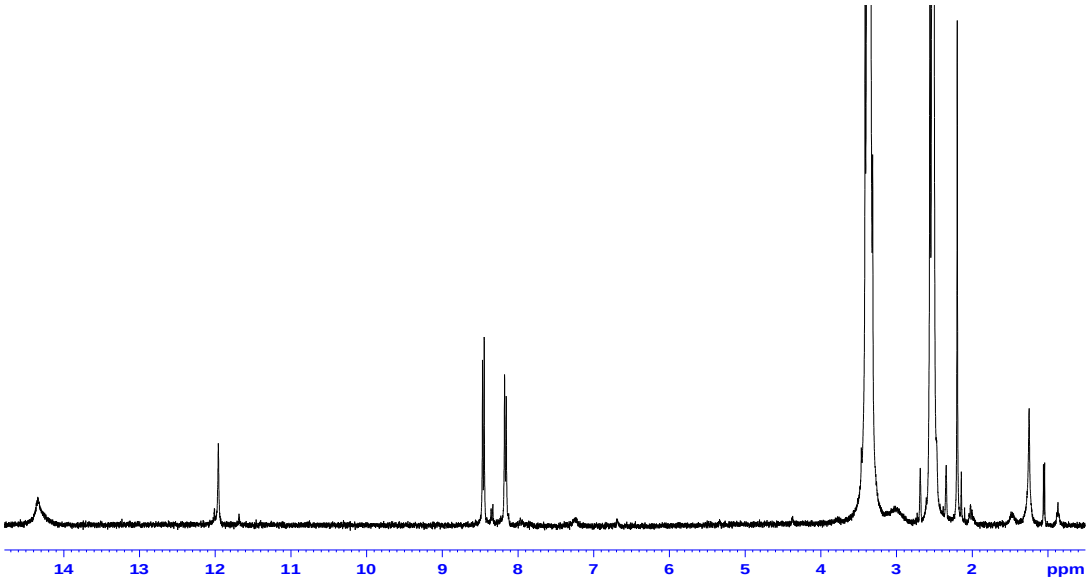
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir. (şekil 4.83)



Şekil 4.83: 5b Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.84: Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu.



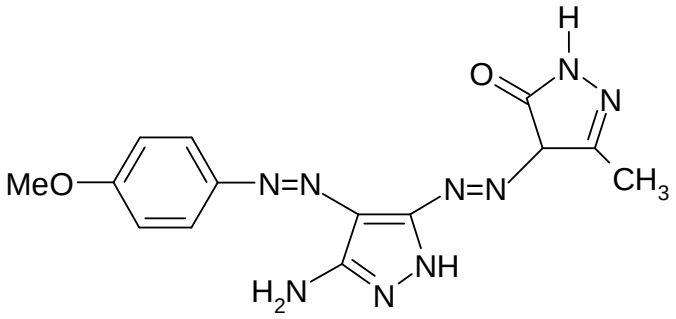
Şekil 4.85: Bileşik 5b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.3 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiğinin yapısı

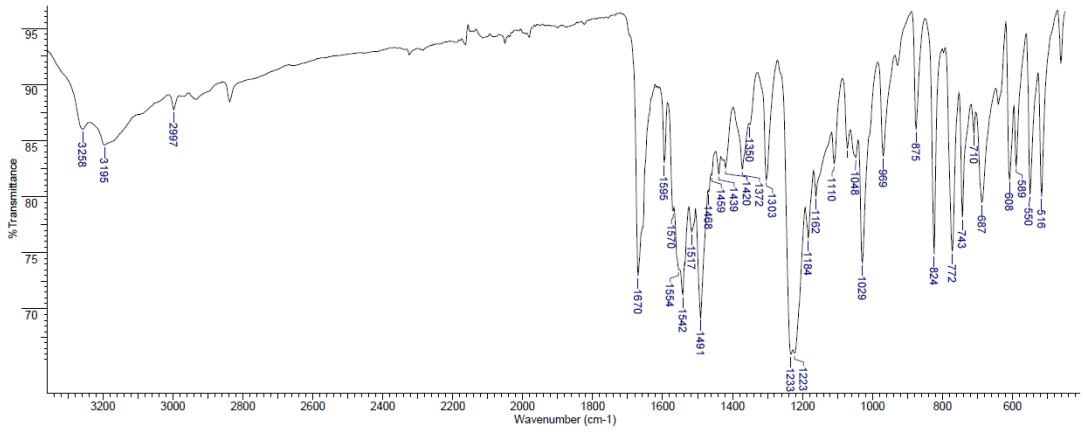
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.87), 3258 cm^{-1}'de deki band $-NH_2$ gerilme titreşiminden, 3195 cm^{-1}, deki band -NH gerilme titreşiminden, 3054 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2997 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1542-1491 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.88) 2,15 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 3,78 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik 3,86 ppm'de pirazolon halkasındaki karbona bağlı protona ait bir pik, 7,01-8,10 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,51-11,67 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 12,71 ve 14,26 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

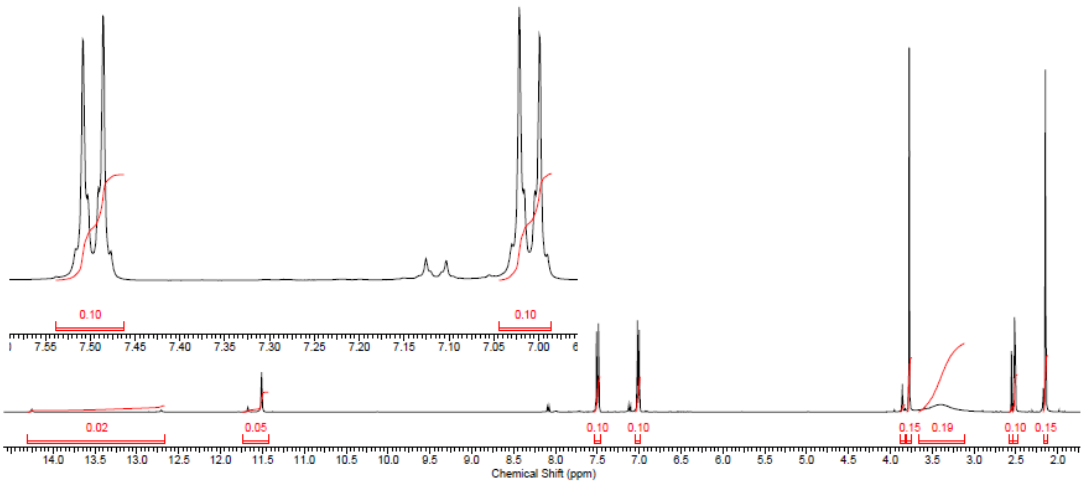
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.86).



Şekil 4.86: 5c Bileşiğin açık yapısı



Şekil 4.87: Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu.



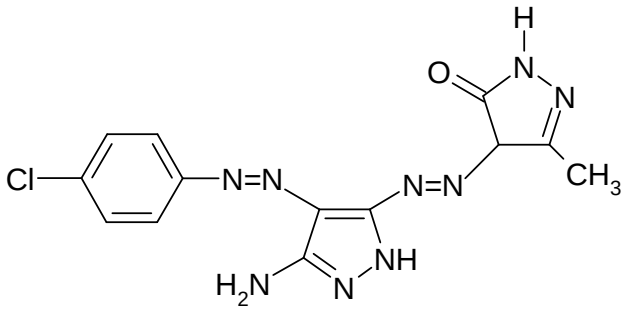
Şekil 4.88: Bileşik 5c'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.4 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiğinin yapısı

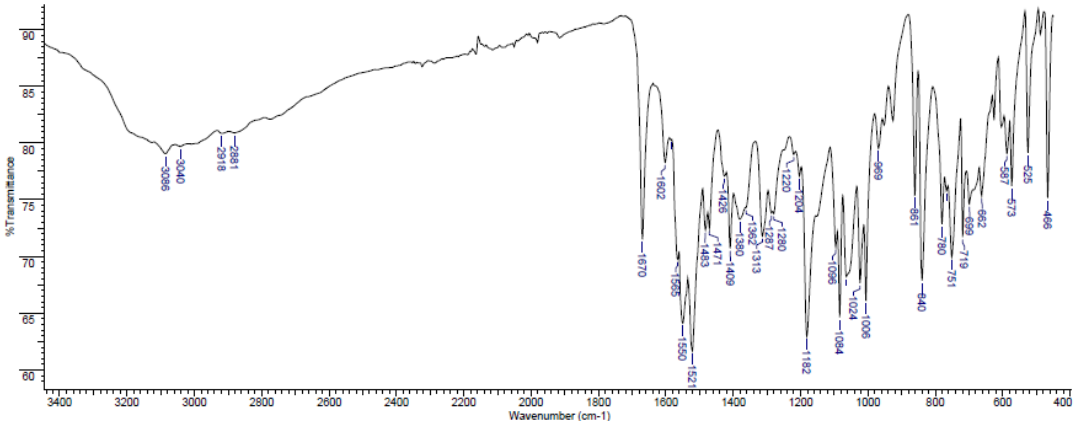
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.90), 3086 cm^{-1}'deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki -NH gerilme titreşimlerinden, 3040 cm^{-1}'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2918 cm^{-1}'deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1}'deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1550 ve 1409 cm^{-1}'deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.91) 2,17 ppmô de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,63-8,01 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,89 ppmô de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 14,21 ppmô pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir

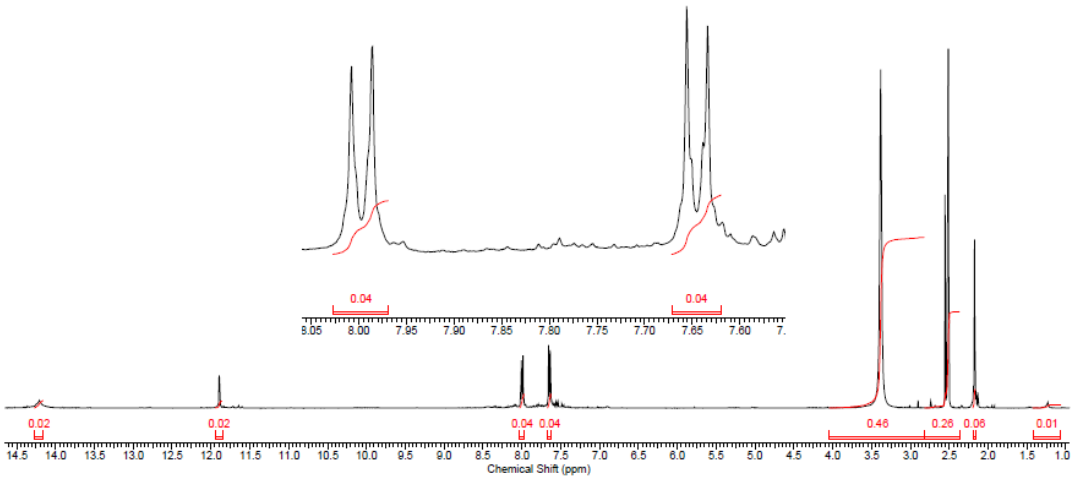
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ô de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.89).



şekil 4.89: 5d Bileşiğinin açık yapısı



şekil 4.90: Bileşik 5dônin FT-IR spektrumu.



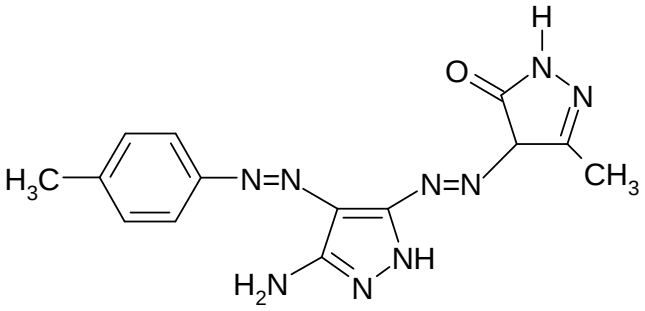
Şekil 4.91: Bileşik 5d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.5 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiğinin yapısı

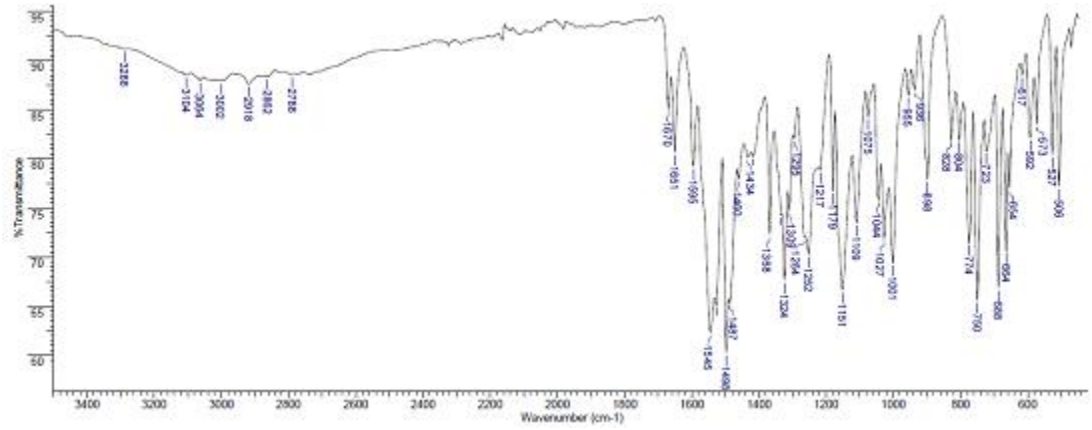
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.93) 3288 cm^{-1}'de deki band -NH_2 gerilme titreşiminden, 3104 cm^{-1}'de deki bandlar pirazol ve pirazolon halkalarındaki -NH gerilme titreşimlerinden, 3064 cm^{-1} ve 3002 cm^{-1}'de deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2918 cm^{-1}'de deki bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1670 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1545 ve 1434 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.94) 2,17 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,31 ppm'de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,56 ppm'de pirazolon halkasındaki -CH protonuna ait bir pik, 7,22-8,45 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,51 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 12,70-13,50 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katıhalde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.92).

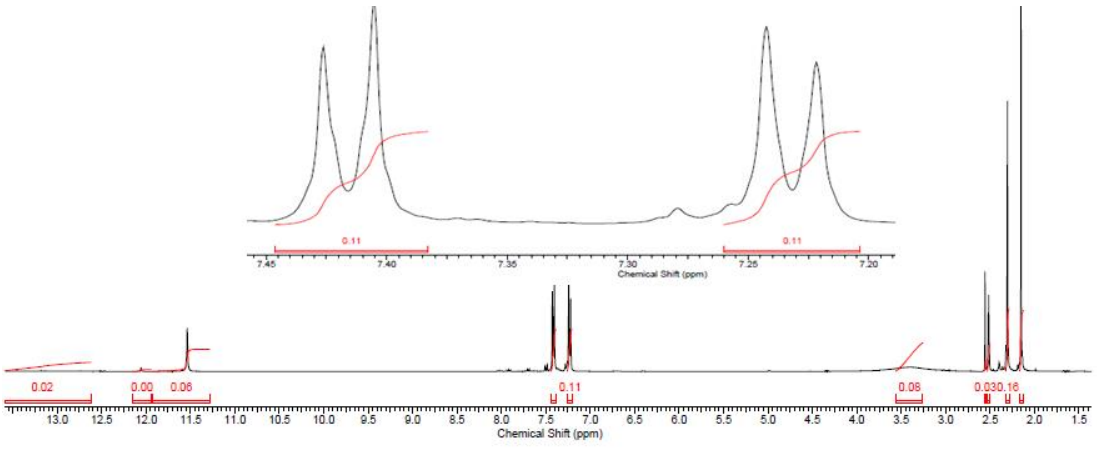


Şekil 4.92: 5e Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.93: Bileşik 5eʹnin FT-IR spektrumu.

.



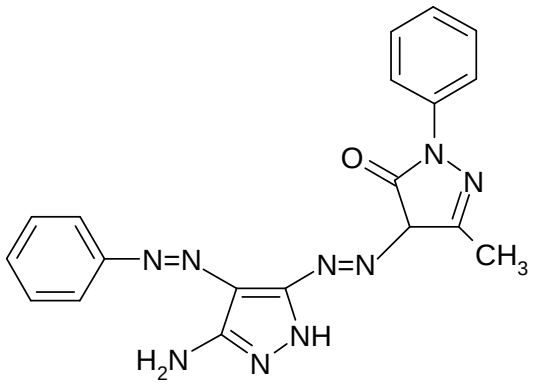
Şekil 4.94: Bileşik 5eʹnin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.6 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (6a) bileşiğinin yapısı

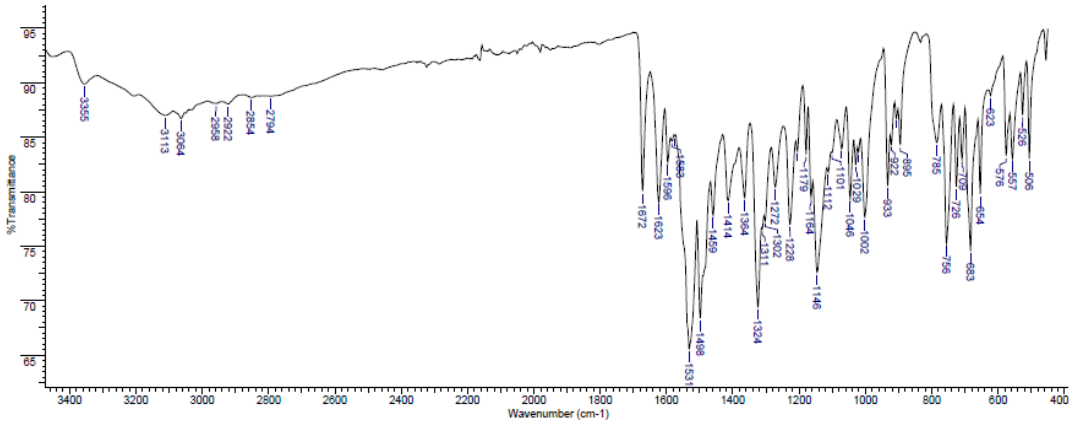
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.96), 3206 cm^{-1}'de deki band $-NH_2$ gerilme titreşiminden, 3113 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki N-H gerilme titreşiminden, 3064 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2959 cm^{-1}'de deki band pirazolon halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1672 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1531 ve 1489 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.97) 2,29 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 6,85 ppm'de pirazol halkasındaki $-NH_2$ protonlarına ait bir pik, 7,25-8,05 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,95 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 14,10 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

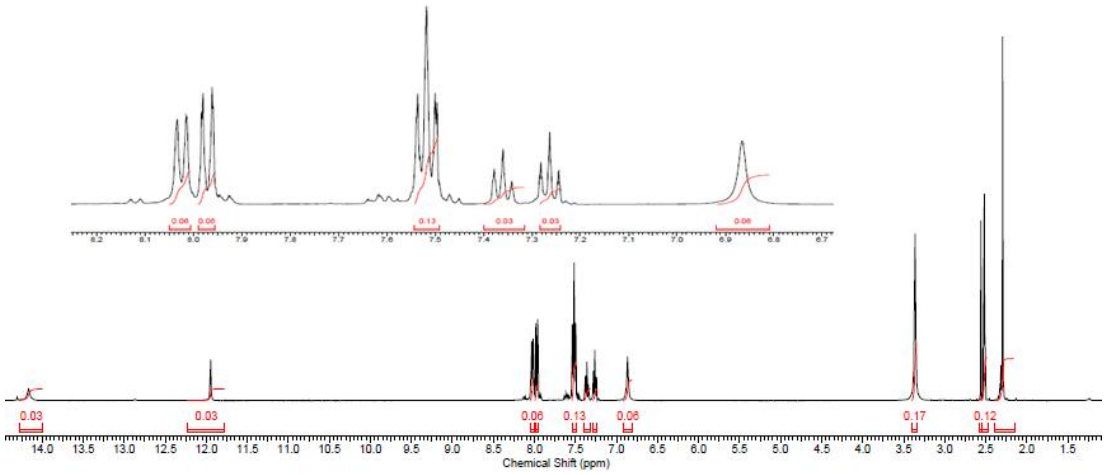
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.95)



Şekil 4.95: 6a bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.96: Bileşik 6aâ nēn FT-IR spektrumu.



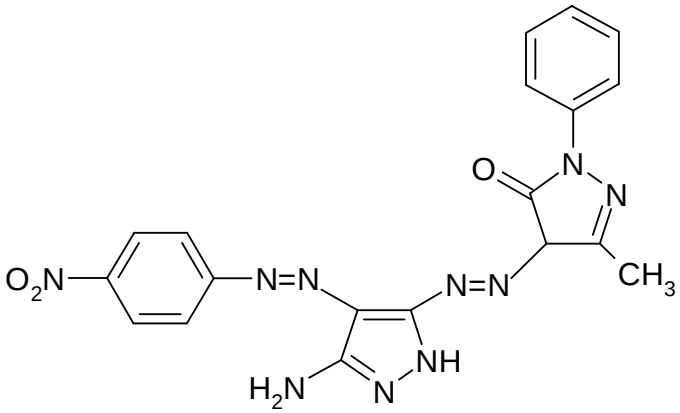
Şekil 4.97: Bileşik 6aânēn DMSO-d_6 içinde alēnan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.7 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-metil-1'H-pirazol-5-ilazo)-1,3-difenil-pirazol-5-on (6b) bileşiĵ inin yapēsē

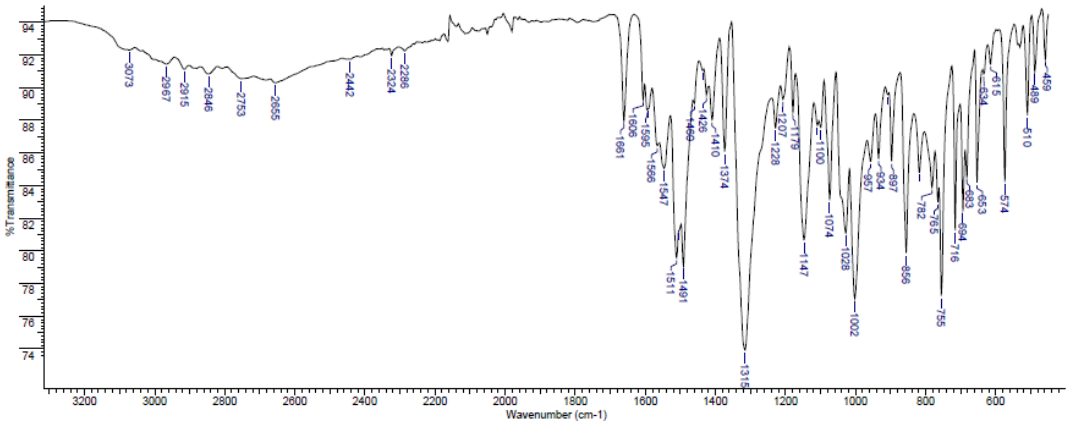
Bileşiĵ in FT-IR spektrumunda (şekil 4.99), 3073 cm^{-1}ô deki band pirazol halkasēndaki -NH gerilme titreşiminden, 3048 cm^{-1}ô deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2967 ve 2915 cm^{-1}ô deki bandlar pirazol halkasēna baĵ lē metil grubunun gerilme titreşimlerinden, 1661 cm^{-1}ô deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1547 ve 1491 cm^{-1}ô deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1511 ve 1315 cm^{-1}ô deki bandlar -NO_2 titreşimlerinden kaynaklanmaktadēr.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.100) 2,29 ppmôde pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,21-8,28 ppmôde aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, (7,21 ppmôde t,^{1}H; 7,45 de t,2H; 7,76 d, 2H; 7,88 ppmôde d, 2H; 8,28 ppmôde, d, 2H); 13,20 ppmô de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

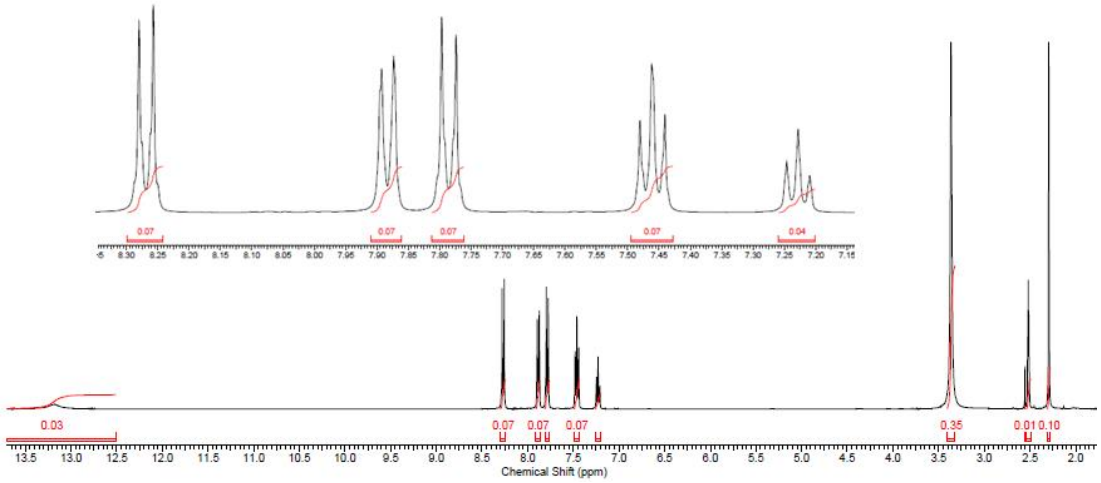
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ôde verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.98).



şekil 4.98: 6b Bileşiğin açık yapısı



şekil 4.99: Bileşik 6bônin FT-IR spektrumu.



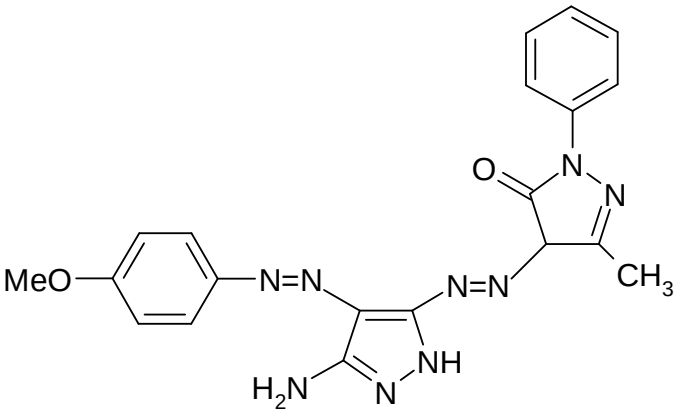
Şekil 4.100: Bileşik 6b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.8 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6c) bileşiğinin yapısı

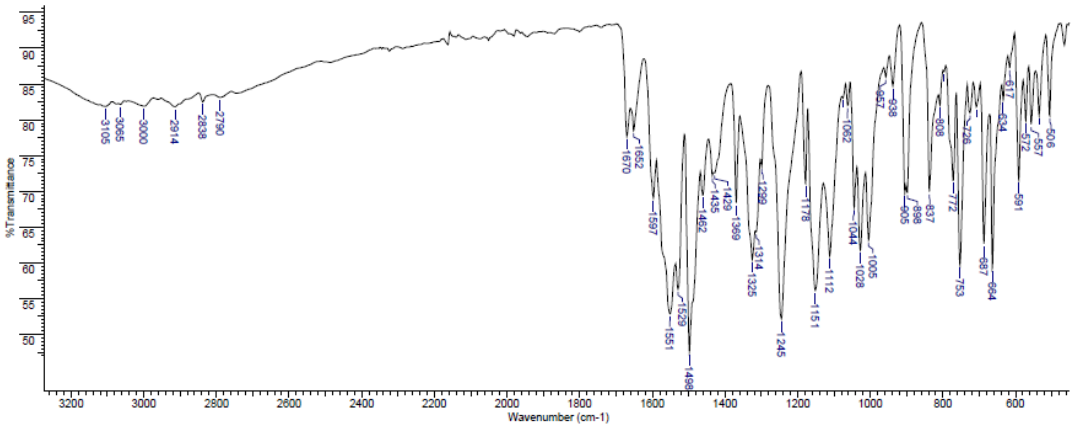
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.102), 3105 cm^{-1}'deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3065 ve 3001 cm^{-1}'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2914 cm^{-1}'deki band pirazolon halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1}'deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1551 ve 1498 cm^{-1}'deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.103) 2,29 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,56 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, 6,69 ppm'de pirazol halkasına bağlı -NH_2 protonuna ait geniş pik, 7,01-8,01 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,88 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ve 14,15 ve 14,20 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir

Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.101).

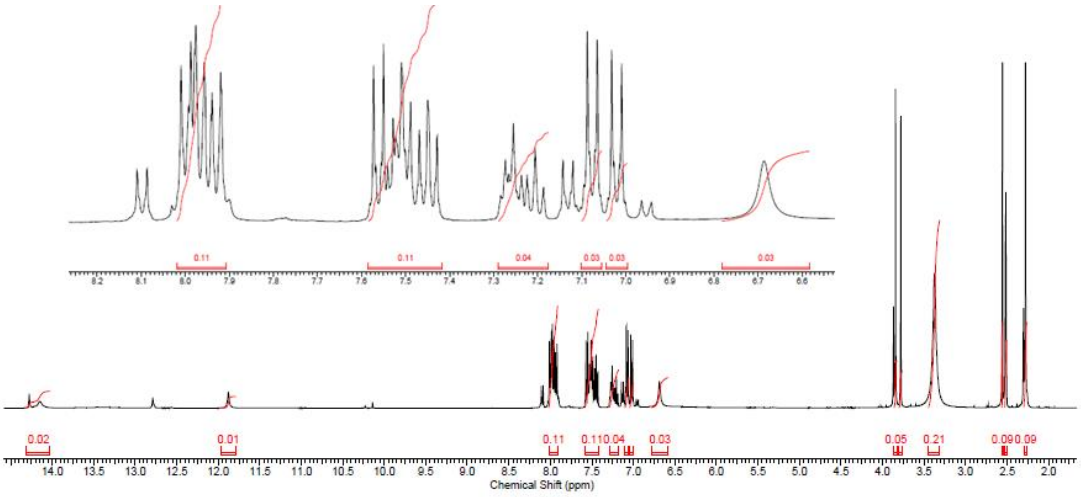


Şekil 4.101: 6c Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.102: Bileşik 6cʼnin FT-IR spektrumu.

.



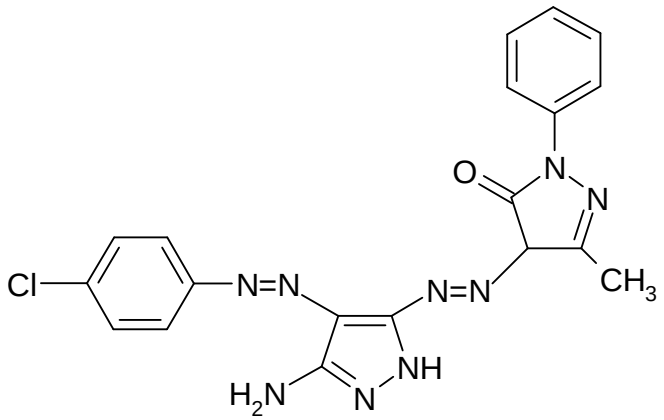
Şekil 4.103: Bileşik 6cʼnin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.9 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6d) bileşiğinin yapısı

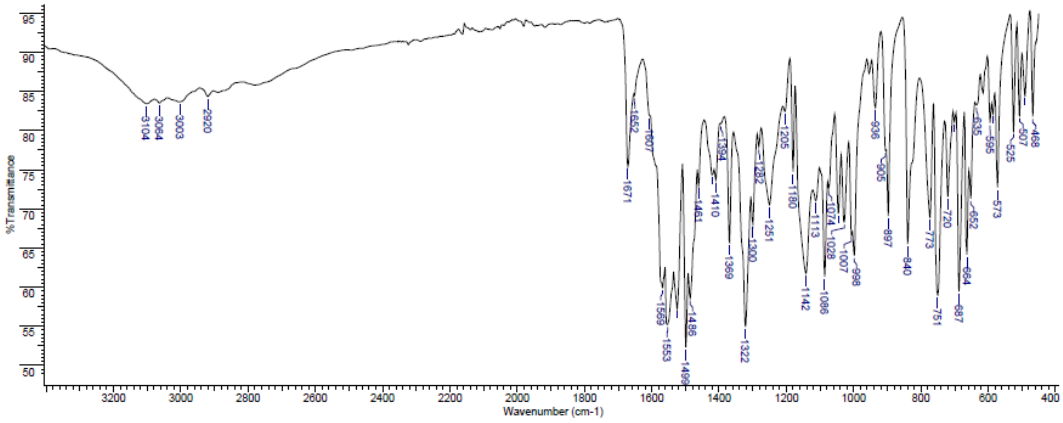
Bileşiğin alınan FT-IR spektrumunda (şekil 4.105) 3104 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3064 ve 3003 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2920 cm^{-1}'de deki band pirazolon halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1671 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1553 ve 1499 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.106) 2,29 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,22-8,05 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 14,01 ppm'de pirazol halkasındaki azota bağlı proton a ait bir pik ve 14,28 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

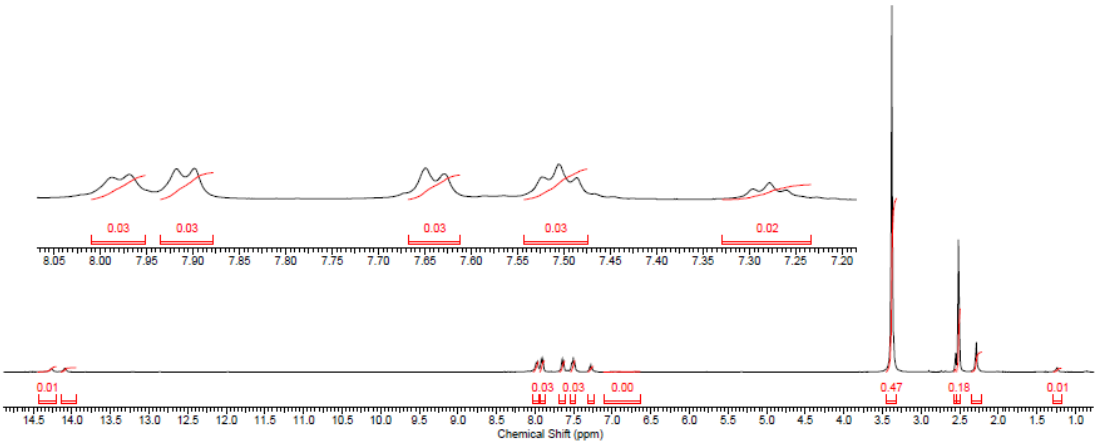
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (4.104).



Şekil 4.104: 6d Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.105: Bileşik 6dâ€™nin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.106: Bileşik 6dâ€™nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

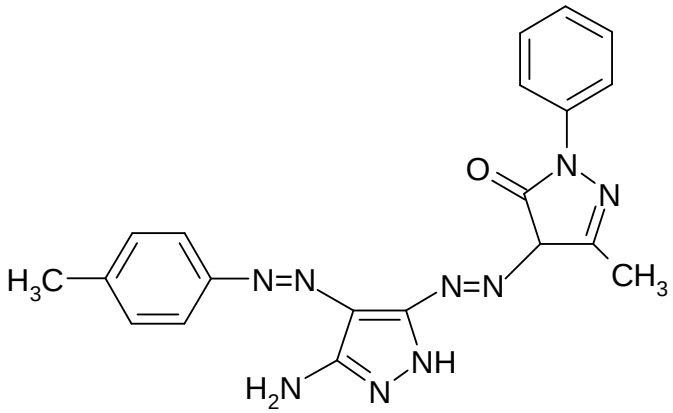
4.1.10 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'H-pirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (6e) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.108) 3110 cm^{-1}â deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3002 cm^{-1}â deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2918 cm^{-1}â deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1670 cm^{-1}â deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1545 ve 1498 cm^{-1}â deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

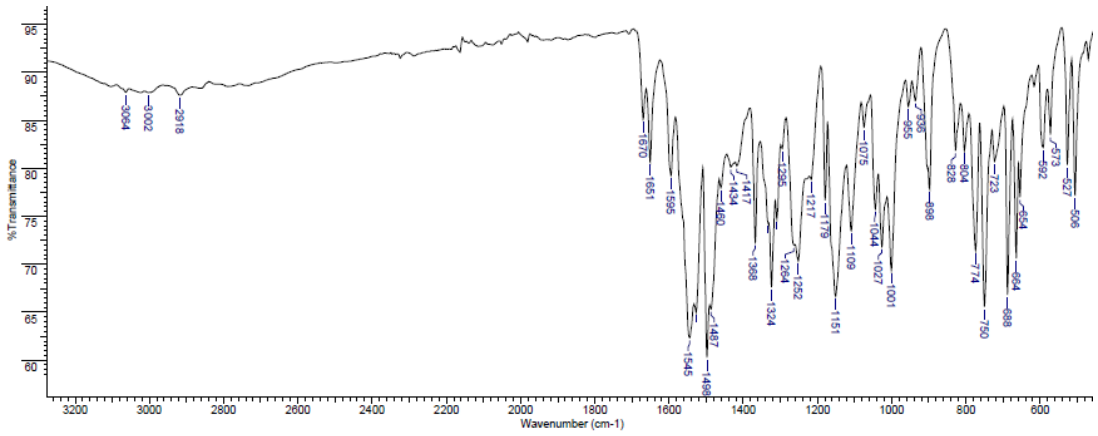
Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.109) 2,31 ppmâ de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,32 ppmâ de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,41 ppmâ de

pirazolon halkasındaki -CH protonuna ait bir pik, 7,21-7,95 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 13,33 ppmô de hidrazo -NH protonuna ait bir pik görülmektedir. Ķntegrasyonlar incelendiĵ inde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduĵ u gözlenmektedir.

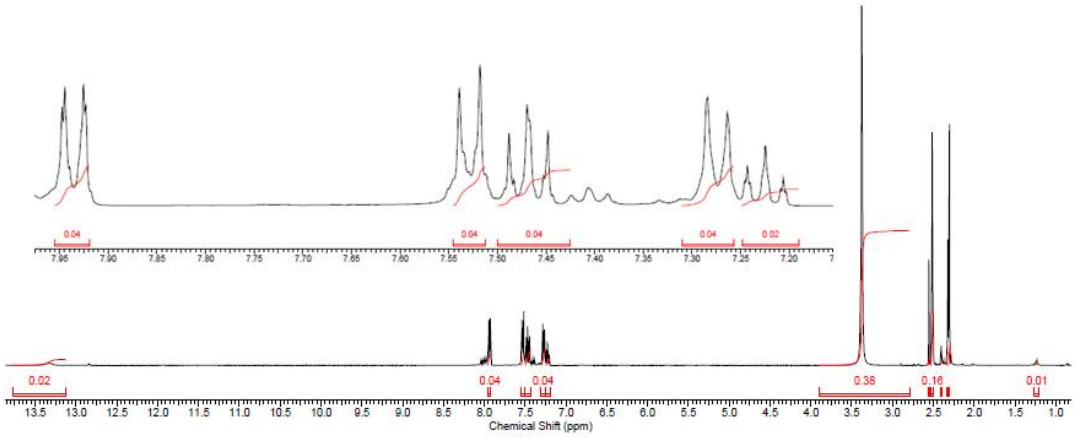
Bileĸiĵ in element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ô de verilmektedir. Bu verilere göre bileĸik için katıhalde aĸaĵ ıdaki yapısal formül önerilir (Ķekil 4.107).



Ķekil 4.107: 6e Bileĸiĵ inin açık yapısı



Ķekil 4.108: Bileĸik 6eô nin FT-IR spektrumu.



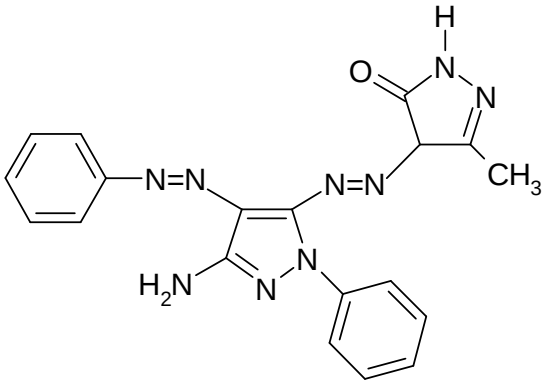
Şekil 4.109: Bileşik 6e'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.11 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8a) bileşiğinin yapısı

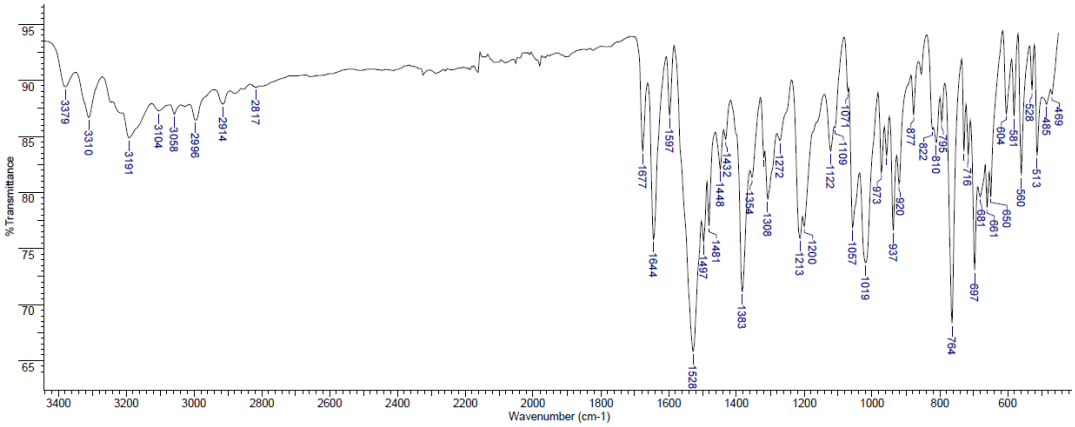
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.111) 3379 ve 3310 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3191 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3058, 3104 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2996 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1667 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1528 ve 1497 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.112) 2,14 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,17 ppm'de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,35-8,11 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,71 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 14,21 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

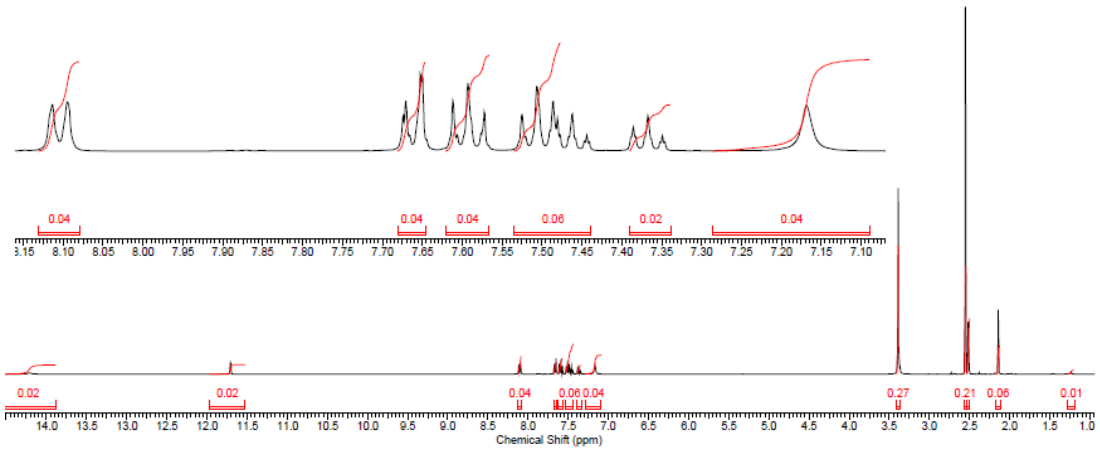
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.110).



Şekil 4.110: 8a Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.111: Bileşik 8aönün FT-IR spektrumu.



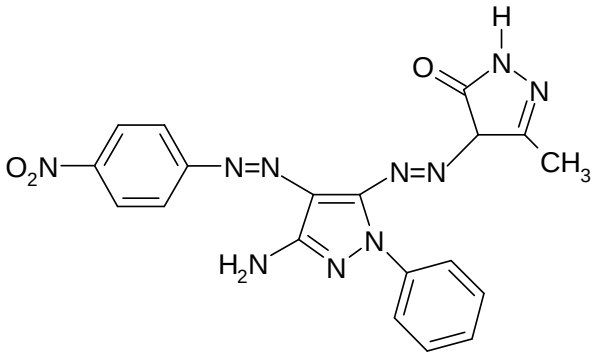
Şekil 4.112: Bileşik 8aönün DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.12 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8b) bileşiğinin sentezi

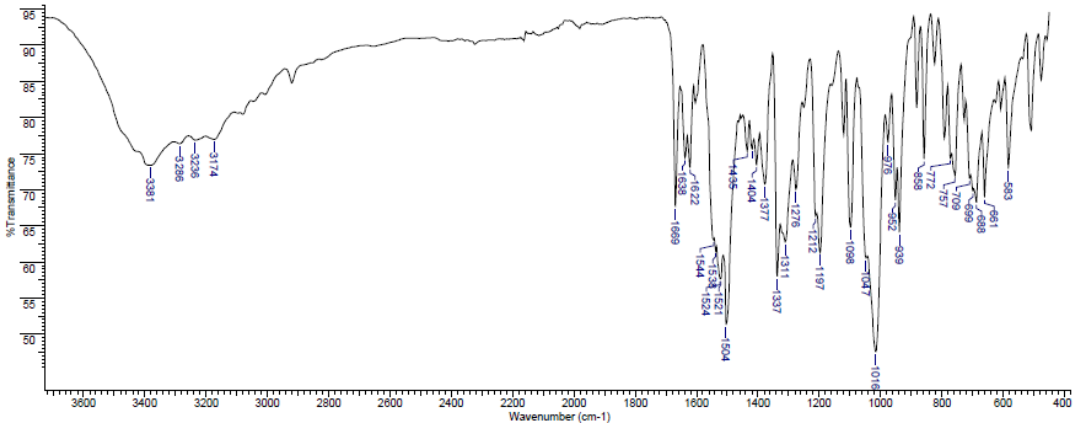
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.114) 3381 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerime titreşiminden, 3286, 3231 cm^{-1}'de deki band pirazolon halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3174 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2960 cm^{-1}'de deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1669 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1521 ve 1535 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1504 ve 1337 cm^{-1}'de deki bandlar -NO_2 titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.115) 2,14 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,45 ppm'de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik 7,58-8,37 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,77 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ve 14,25 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

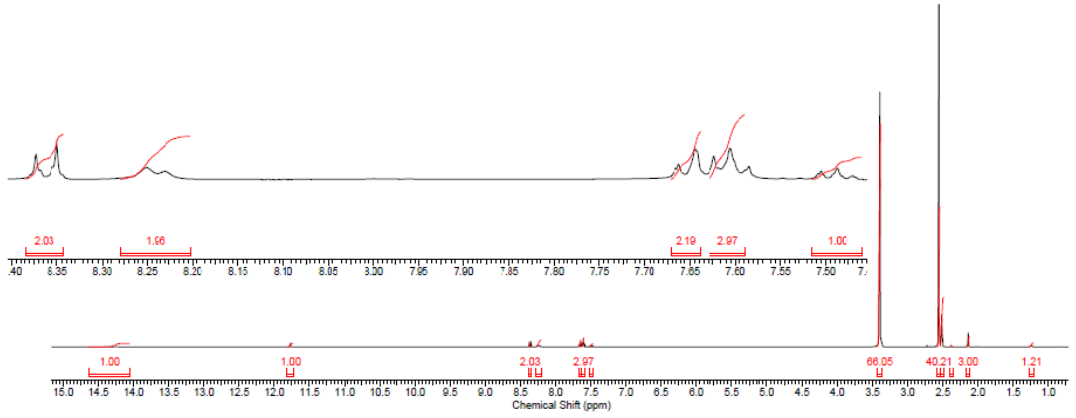
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.113).



şekil 4.113: 8b Bileşiğin açık yapısı



Şekil 4.114: Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu.



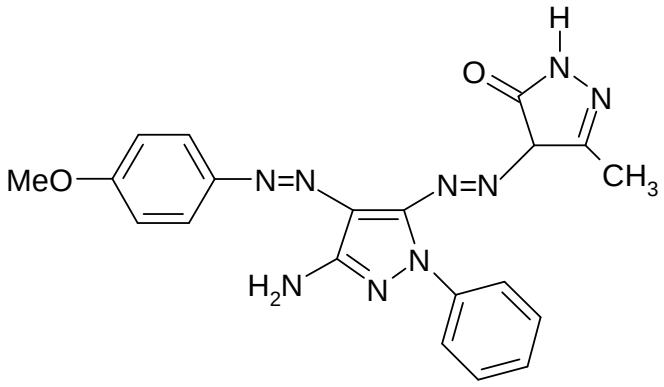
Şekil 4.115: Bileşik 8b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.13 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-fenil-1H pirazol-5-on (8c) bileşiğinin yapısı

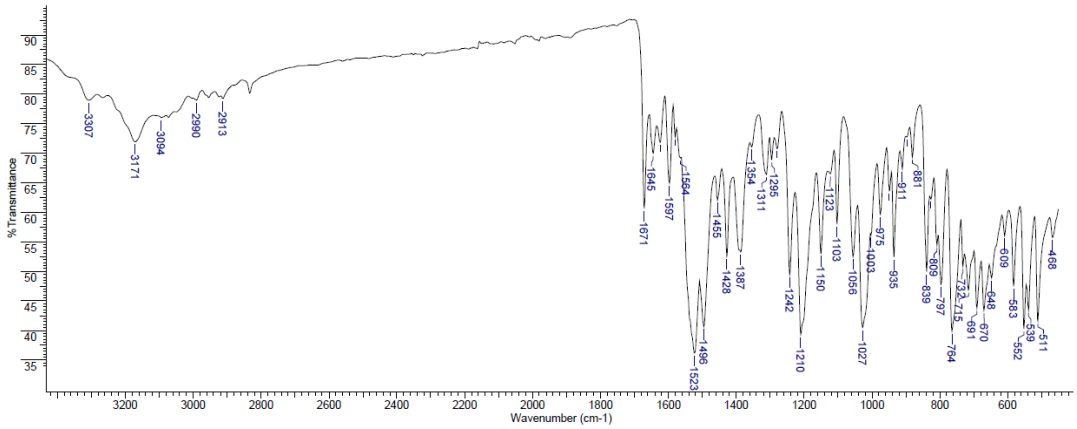
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.117) 3307 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3171 cm^{-1}'de deki band pirazolon halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3094 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2990 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1671 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1523 ve 1496 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.118) 2,14 ppmô de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 3,84 ppmô de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, 7,00 ppmô de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,06-8,09 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,69 ppmô de hidrazo -NH protonuna ait bir pik, 14,20 ppmô de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

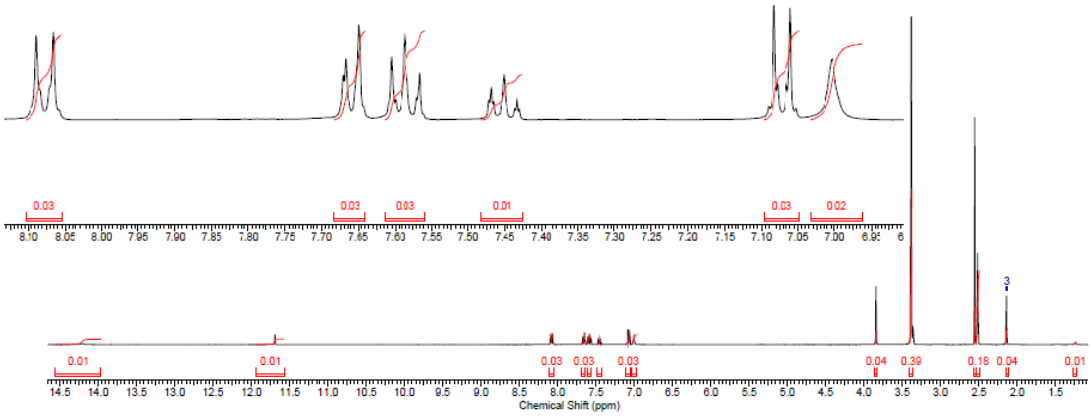
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ô de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.116).



Şekil 4.116: 8c Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.117: Bileşik 8cônin FT-IR spektrumu.



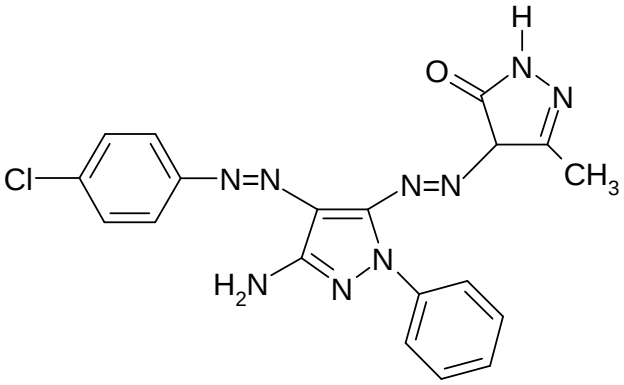
Şekil 4.118: Bileşik 8c'nin DMSO-d6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.14 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8d) bileşiğinin sentezi

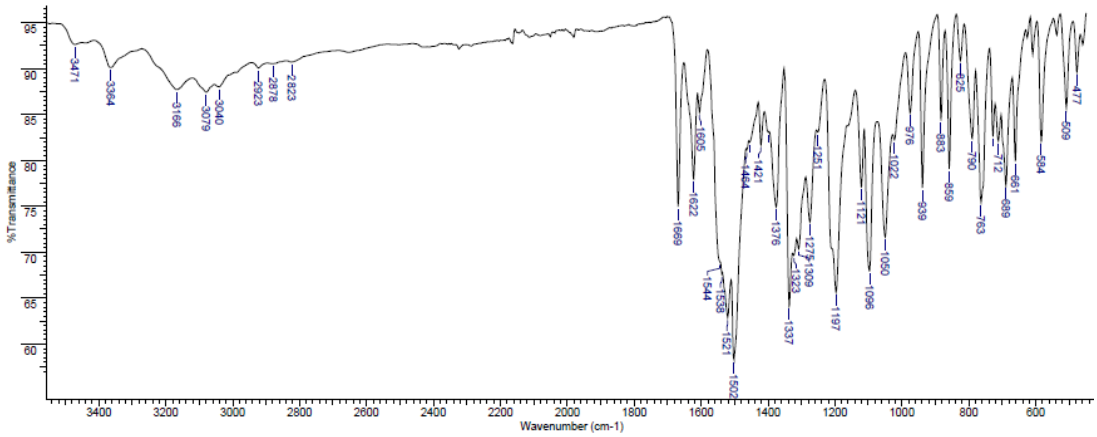
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.120) 3364 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3168 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3079-3040 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2923 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1669 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1521 ve 1502 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.121) 2,14 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,22 ppm'de pirazol halkasına bağlı -NH_2 protonlarına ait geniş pik, 7,47-8,11 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,70 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ve 14,22 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

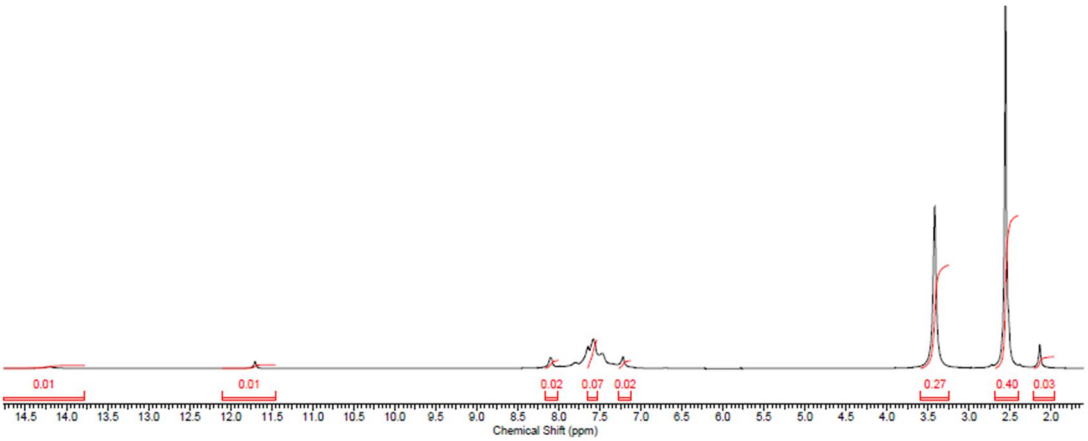
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.119).



Şekil 4.119: 8d Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.120: Bileşik 8d'nin FT-IR spektrumu.



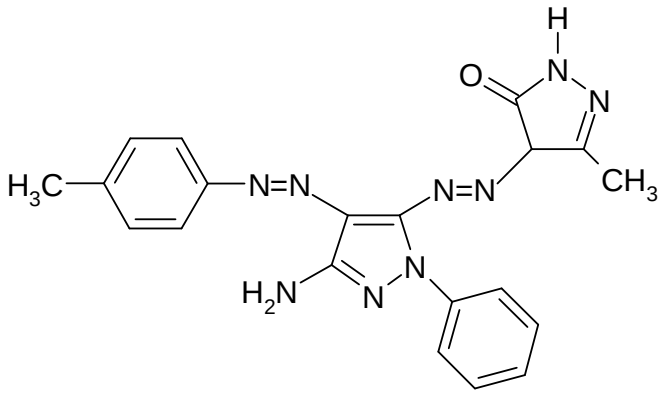
Şekil 4.121: Bileşik 8d'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.15 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (8e) bileşiğinin yapısı

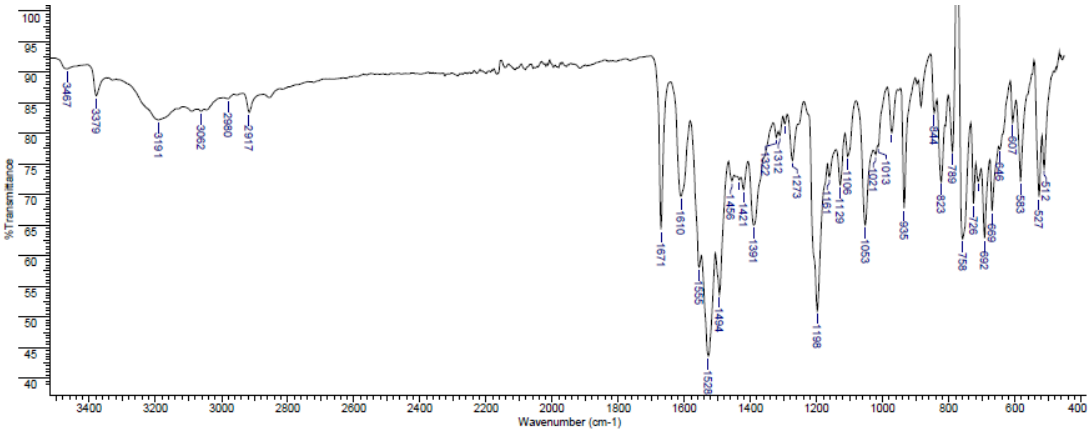
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.123) 3487 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3379 ve 3191 cm^{-1}'de deki band pirazolon halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3062 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2980 cm^{-1}'de deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1671 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1528 ve 1494 cm^{-1}'deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.124) 2,14 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,38 ppm'de, fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,09 ppm'de pirazol halkasına bağlı -NH_2 grubundaki protonlara ait bir pik, 7,30-8,02 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 11,70 ppm'de hidrazo -NH protonuna ait bir pik ve 14,20 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

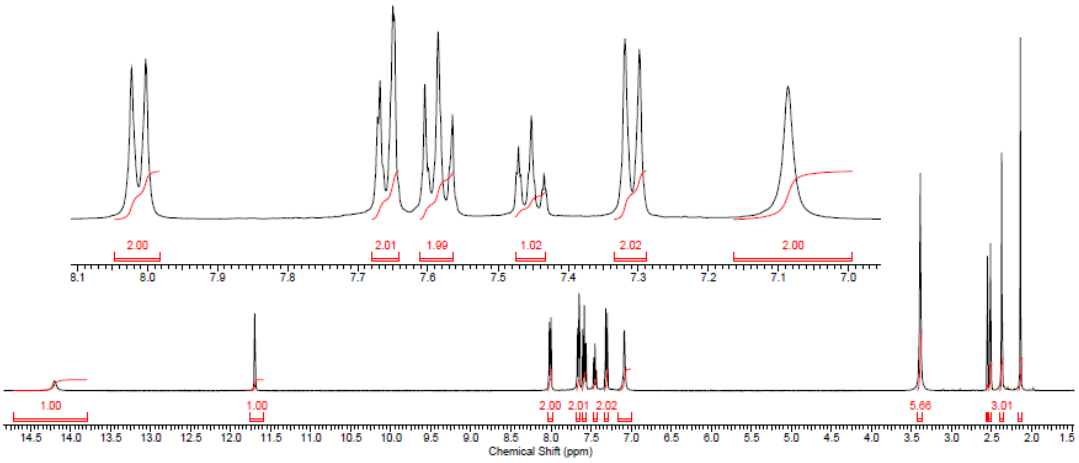
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'te verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde akağdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.122).



Şekil 4.122: 8e Bileşiğin açık yapısı



Şekil 4.123: Bileşik 8eônin FT-IR spektrumu.



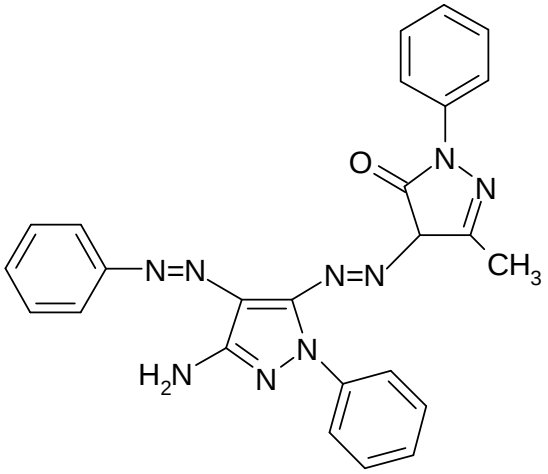
Şekil 4.124: Bileşik 8eônin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.16 4-(4'-Fenilazo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9a) bileşiğinin yapısı

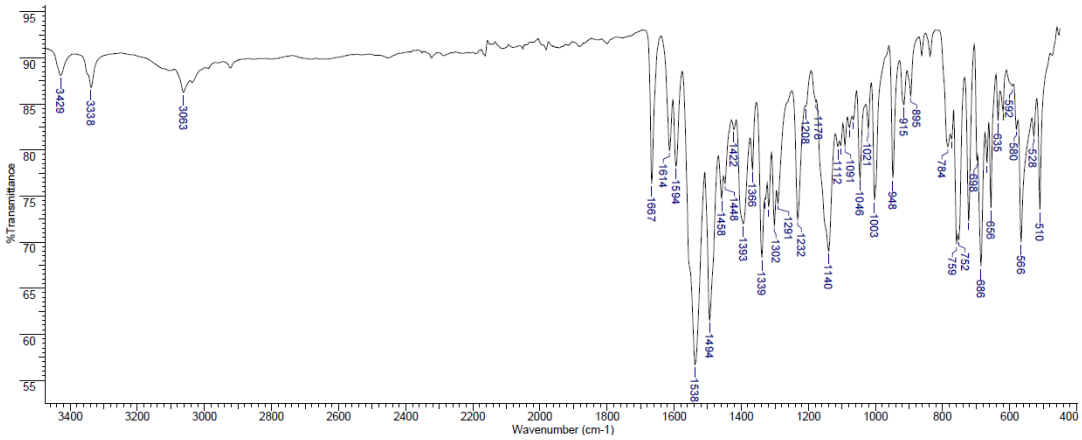
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.126) 3338 cm^{-1}ô deki band pirazol halkasındaki -NH gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1}ôdeki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2984 cm^{-1}ô deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1667 cm^{-1}ô deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1538 ve 1494 cm^{-1}ô deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşik in DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.127) 2,29 ppmô de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,22 ppmô de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,26-8,13 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 14,23 ppmô de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

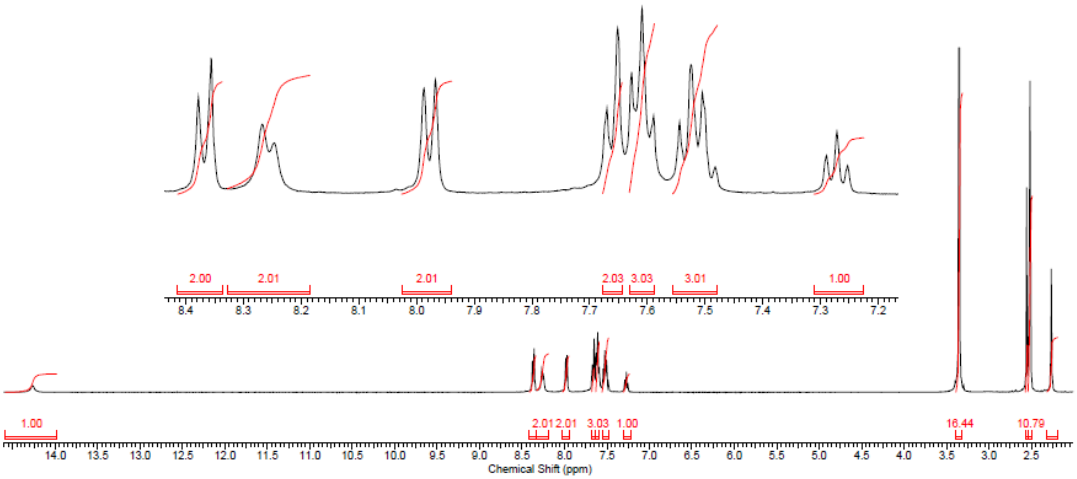
Bileşik in element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ôde verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.125).



şekil 4.125: 9a bileşiğinin açık yapısı



şekil 4.126: Bileşik 9aônın FT-IR spektrumu



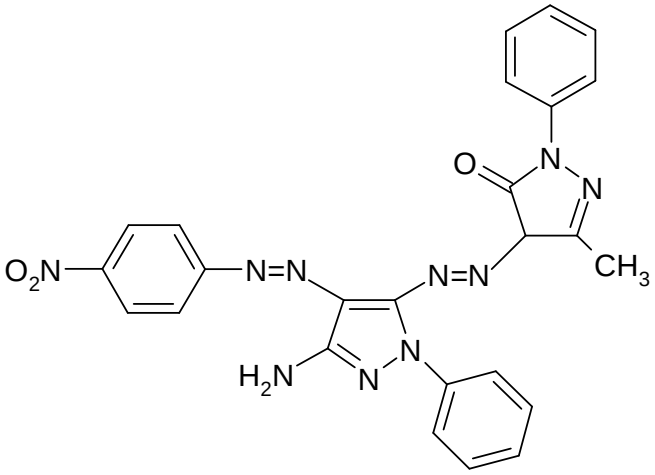
Şekil 4.127: Bileşik 9a'nın DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.17 4-(4'-(4''-Nitrofenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9b) bileşiğinin yapısı

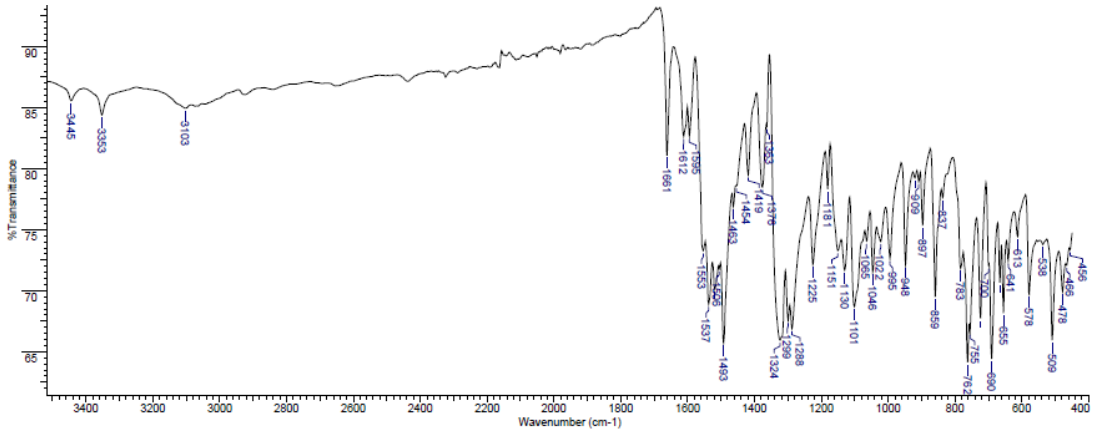
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.129) 3445-3353 cm^{-1}'deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3103 cm^{-1}'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2930 cm^{-1}'deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1661 cm^{-1}'deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1553 ve 1493 cm^{-1}'deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1537 ve 1324 cm^{-1}'deki bandlar -NO_2 titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.130) 2,27 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,48-8,38 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler ve 14,29 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

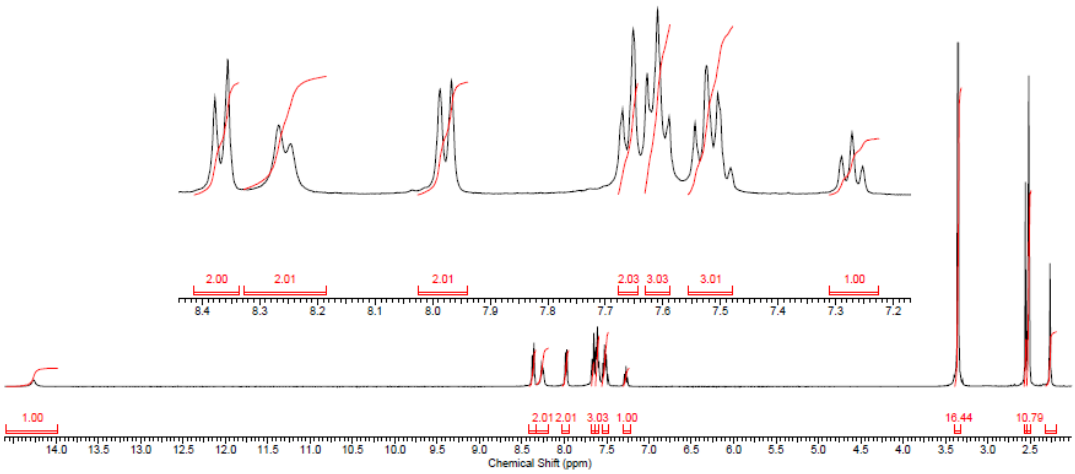
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde akağdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.128).



Şekil 4.128: 9b Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.129: Bileşik 9b'nin FT-IR spektrumu.



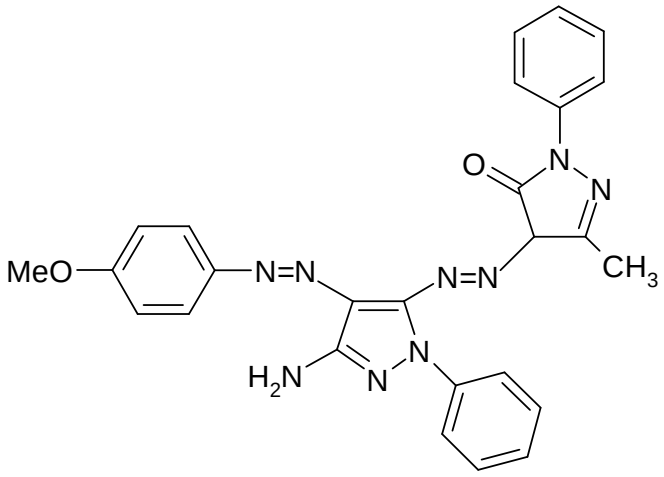
Şekil 4.130: Bileşik 9b'nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.18 4-(4'-(4''-Metoksifenil)azo-3'-metil-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenilpirazol-5-on (9c) bileşiğinin yapısı

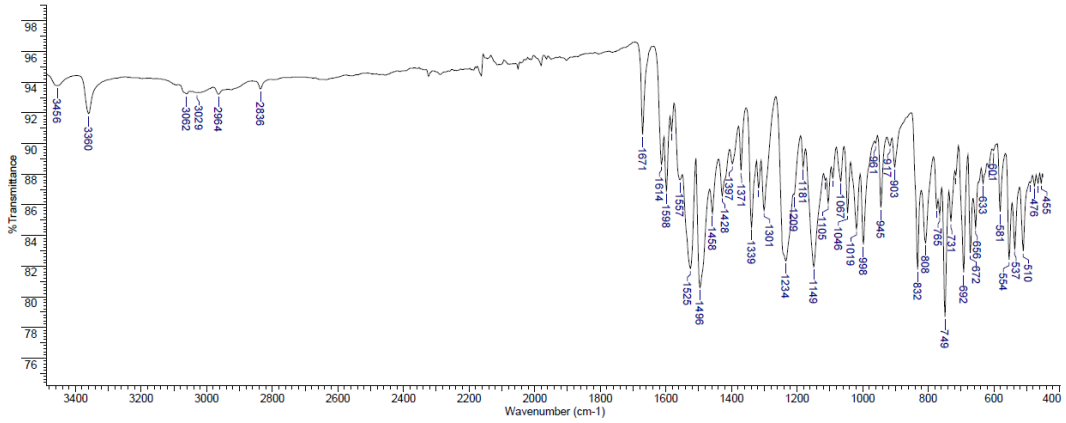
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.132) 3360 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3062-3029 cm^{-1}'de deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2964 cm^{-1}'de deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1671 cm^{-1}'deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1525 ve 1498 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.133) 2,27 ppm'de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 3,85 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonlara ait bir pik, 7,00 ppm'de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,08-8,10 ppm'de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 14,20 ppm'de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

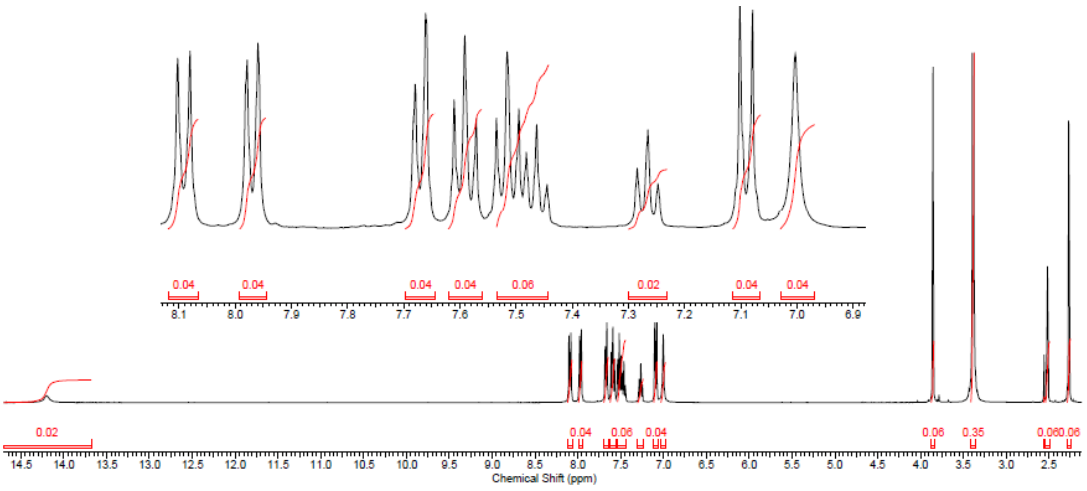
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4'de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katı halde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.131).



Şekil 4.131: 9c Bileşiğin açık yapısı



Şekil 4.132: Bileşik 9cônin FT-IR spektrumu.



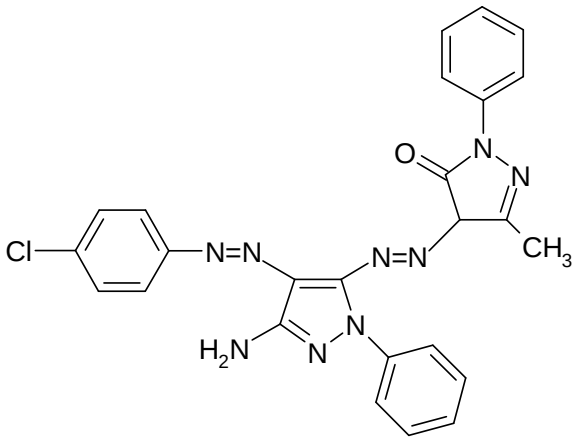
Şekil 4.133: Bileşik 9cônin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.19 4-(4'-(4''-Klorfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9d) bileşiğinin yapısı

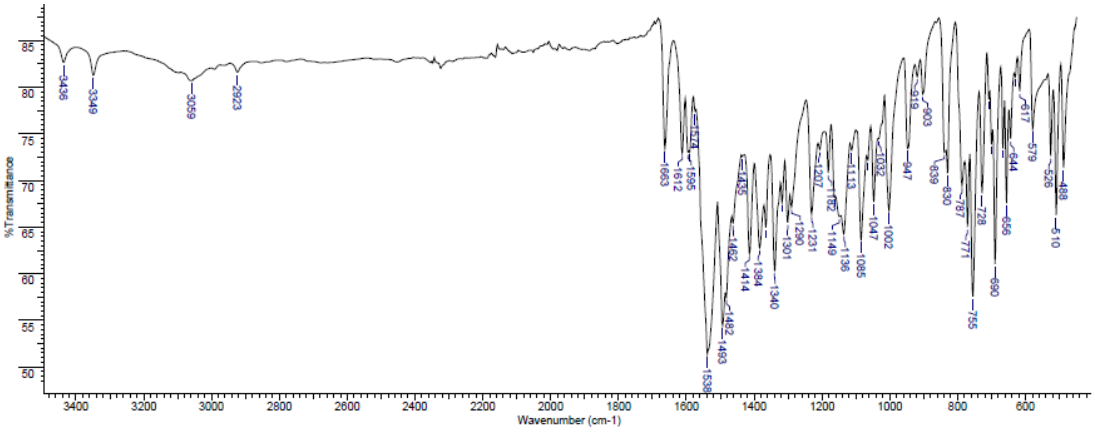
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.135) 3349 cm^{-1}'de deki band pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait gerilme titreşiminden, 3059 cm^{-1}'de aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2923 cm^{-1}'de deki band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1663 cm^{-1}'de deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1538 ve 1493 cm^{-1}'de deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.136) 2,27 ppmô de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,27 ppmô de pirazol halksasınaki -NH_2 protonlarına ait pik, 7,43-8,13 ppmô de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 14,22 ppmô de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. İntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

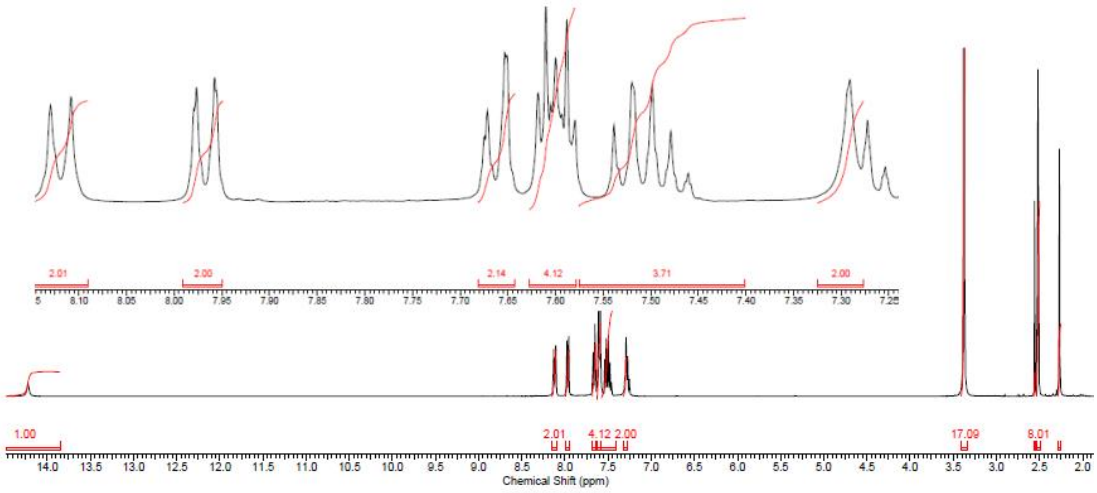
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4ô de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katıhalde akağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.134).



Şekil 4.134: 9d Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.135: Bileşik 9dônin FT-IR spektrumu.



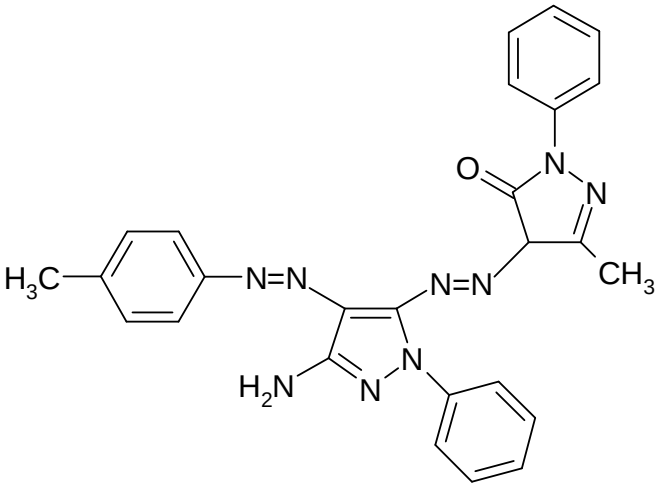
Şekil 4.136: Bileşik 9dâ€™nin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.20 4-(4'-(4''-Metilfenil)azo-3'-amino-1'-fenilpirazol-5-ilazo)-3-metil-1-fenil pirazol-5-on (9e) bileşiğinin yapısı

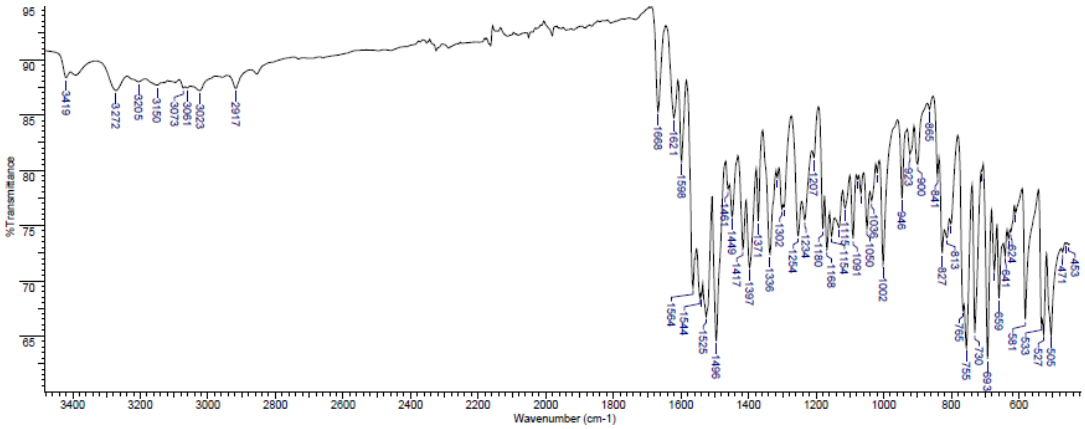
Bileşiğin FT-IR spektrumunda (şekil 4.138) 3419 cm^{-1}â€™deki band pirazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşiminden, 3023-3205 cm^{-1}â€™deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2917 cm^{-1}â€™deki band pirazol halkasına bağlı metil grubunun gerilme titreşiminden, 1668 cm^{-1}â€™deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1525 ve 1496 cm^{-1}â€™deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumunda (şekil 4.139) 2,27 ppmâ€™de pirazolon halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 2,39 ppmâ€™de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik, 7,12 ppmâ€™de pirazol halkasındaki -NH_2 protonlarına ait bir pik, 7,27-8,03 ppmâ€™de aromatik halkalardaki protonlara ait pikler, 14,21 ppmâ€™de pirazolon halkasındaki -OH protonuna ait bir pik görülmektedir. Şntegrasyonlar incelendiğinde proton oranlarının yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmektedir.

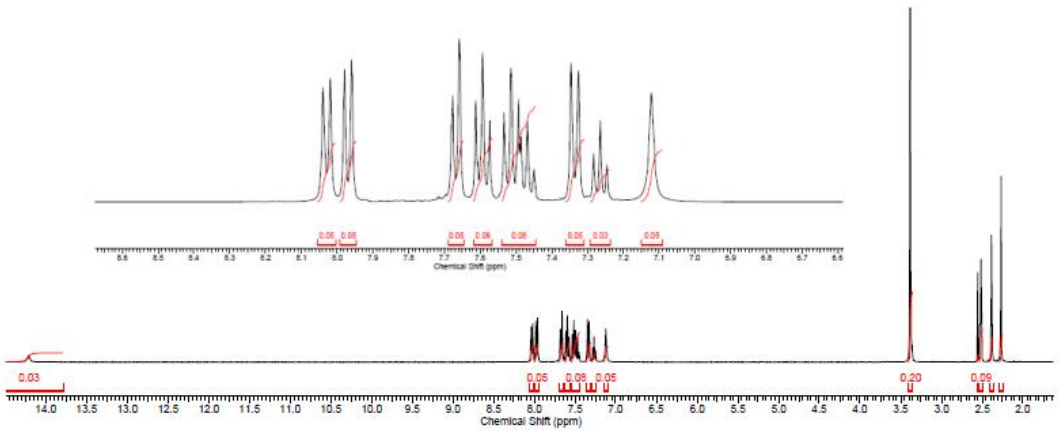
Bileşiğin element analiz sonuçları ise Tablo 4.4â€™de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için katıhalde aşağıdaki yapısal formül önerilir (şekil 4.137).



Şekil 4.137: 9e Bileşiğinin açık yapısı



Şekil 4.138: Bileşik 9eônin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.139: Bileşik 9eônin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H-NMR spektrumu.

Tablo 4.2: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumlarına ait değerler.

Madde No	FT-IR (cm^{-1})						
	ν_{NH_2}	ν_{NH}	$\nu_{Aromatik\text{-}H}$	$\nu_{Alifatik\text{-}H}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{N=N}$	ν_{NO_2}
5a	3206	3113	3064	2958	1672	1531 1496	-
5b	-	3187	3081	2980	1667	1547 1413	1513 1336
5c	3258	3195	3054	2997	1670	1542 1491	-
5d	-	3086	3040	2918	1670	1550 1409	-
5e	3288	3104	3064 3002	2918	1670	1545 1434	-
6a	3206	3113	3064	2959	1672	1531 1489	-
6b	-	3073	3048	2967 2915	1661	1547 1491	1511 1315
6c	-	3105	3065 3001	2914	1670	1551 1498	-
6d	-	3104	3064 3003	2920	1671	1553 1499	-
6e	-	3110	3002	2918	1670	1545 1498	-
8a	3379 3310	3191	3058 3104	2996	1677	1528 1497	-
8b	3381	3286 3231	3174	2960	1669	1535 1521	1504 1337
8c	3307	3171	3094	2990	1671	1523 1496	-
8d	3364	3168	3079 3040	2923	1669	1521 1502	-
8e	3437	3379 3191	3062	2980	1671	1528 1494	-
9a	3338	-	3063	2984	1667	1538 1494	-
9b	3445	-	3103	2930	1661	1553 1493	1537 1324
9c	3360	-	3062 3029	2964	1671	1525 1498	-
9d	3349	-	3059	2923	1663	1538 1493	-
9e	3419	-	3023 3205	2917	1668	1525 1496	

Tablo 4.3: Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarına ait değerler.

Madde No	H-NMR (δ, ppm, DMSO-d_6 içinde)		
	Alifatik - H	**Aromatik - H**	**X-H**
5a	2,18 (s, 3H pirazolon -CH_3)	6,79 (g, 2H, -NH_2) 7,31-8,19 (m, 5H)	11,62-11,89 (g, -NH) 13,70-14,48 (g, -OH)
5b	2,18 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,15 (g, 2H, -NH_2) 8,01-8,65 (m, 4H)	11,95 (g, -NH) 14,27 (g, -OH)
5c	2,15 (s, 3H pirazolon -CH_3) 3,78 (s, 3H *p*-OCH_3)	7,01-8,10 (m, 4H)	11,51-11,67 (g, -NH) 12,71-14,26 (g, -OH) 3,86 (s, -CH)
5d	2,17 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,63-8,01 (m, 4H)	11,89 (g, -NH) 14,21 (g, -OH)
5e	2,17 (s, 3H pirazolon -CH_3) 2,31 (s, 3H *p*-CH_3)	7,22-8,45 (m, 9H)	2,56 (s, -CH) 11,51 (g, -NH) 12,70-13,50 (g, -OH)
6a	2,29 (s, 3H pirazolon -CH_3)	6,85 (g, 2H, -NH_2) 7,25-8,05 (m, 10H)	11,95 (g, -NH) 14,10 (g, -OH)
6b	2,29 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,21-8,28 (m, 9H)	13,20 (g, -OH)
6c	2,29 (s, 3H pirazolon -CH_3) 2,56 (s, 3H *p*-OCH_3)	6.69 (g, 2H, -NH_2) 7,01-8,01 (m, 9H)	11,88 (g, -NH) 14,15-14,20 (g, -OH)
6d	2,29 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,22-8,05 (m, 9H)	14,01 (g, -NH) 14,28 (g, -OH)
6e	2,31 (s, 3H pirazolon -CH_3) 2,32 (s, 3H *p*-CH_3)	7,21-7,95 (m, 9H)	2,41 (s, -CH) 13,33 (g, -NH)
8a	2,14 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,17 (g, 2H, -NH_2) 7,35-8,11 (m, 10H)	11,71 (g, -NH) 14,21 (g, -OH)
8b	2,14 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,45 (g, 2H, -NH_2) 7,58-8,37 (m, 9H)	11,77 (g, -NH) 14,25 (g, -OH)
8c	2,14 (s, 3H pirazolon -CH_3) 3,84 (s, 3H *p*-OCH_3)	7,00 (g, 2H, -NH_2) 7,06-8,09 (m, 9H)	11,69 (g, -NH) 14,20 (g, -OH)
8d	2,14 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,22 (g, 2H, -NH_2) 7,47-8,11 (m, 9H)	11,70 (g, -NH) 14,22 (g, -OH)
8e	2,14 (s, 3H pirazolon -CH_3) 2,38 (s, 3H *p*-CH_3)	7,09 (g, 2H, -NH_2) 7,30-8,02 (m, 9H)	11,70 (g, -NH) 14,20 (g, -OH)
9a	2,29 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,22 (g, 2H, -NH_2) 7,26-8,13 (m, 15H)	14,23 (g, -OH)
9b	2,27 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,48-8,38 (m, 14H)	14,29 (g, -OH)
9c	2,27 (s, 3H pirazolon -CH_3) 3,85 (s, 3H *p*-OCH_3)	7,00 (g, 2H, -NH_2) 7,08-8,10 (m, 14H)	14,20 (g, -OH)
9d	2,27 (s, 3H pirazolon -CH_3)	7,27 (g, 2H, -NH_2) 7,43-8,13 (m, 14H)	14,22 (g, -OH)
9e	2,27 (s, 3H pirazolon -CH_3) 2,39 (s, 3H *p*-CH_3)	7,12 (g, 2H, -NH_2) 7,27-8,03 (m, 14H)	14,21 (g, -OH)

s: singlet, m: multiplet, g: genik

Tablo 4.4: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları

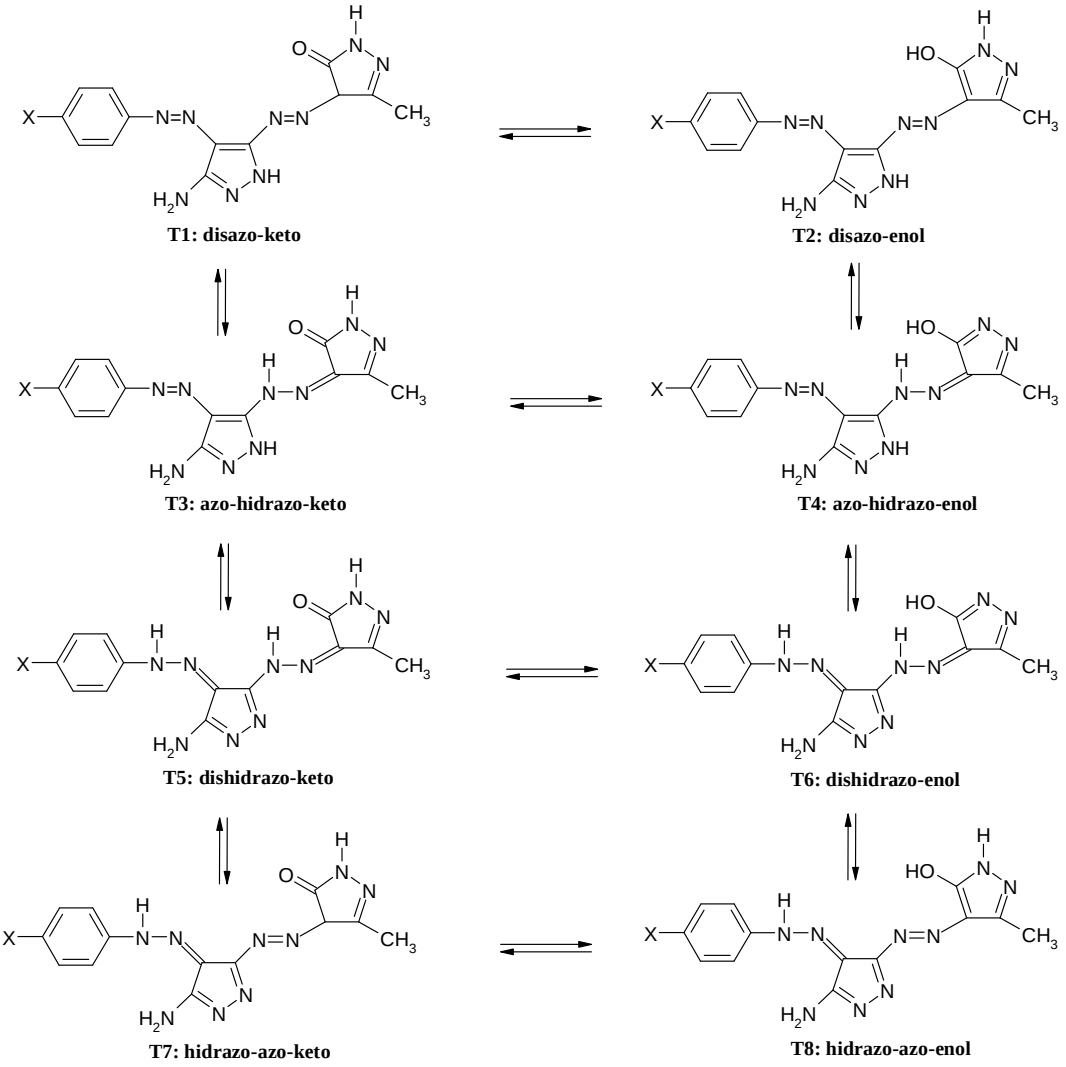
Madde No	Molekül Formülü	C%		H%		N%		Erime Noktası (°C)
		Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	
5a	$C_{13}H_{13}N_9O$	50,16	50,21	4,18	4,21	40,51	40,54	>291
5b	$C_{13}H_{12}N_{10}O_3$	43,82	43,83	3,37	3,36	39,325	39,37	>340
5c	$C_{14}H_{15}N_9O_2$	49,26	49,27	4,40	4,41	36,95	36,96	188
5d	$C_{13}H_{12}N_9OCl$	45,15	45,17	3,47	3,48	36,47	36,47	>340
5e	$C_{14}H_{15}N_9O$	51,69	51,70	4,61	4,63	38,77	38,79	>278
6a	$C_{19}H_{17}N_9O$	58,91	58,92	4,39	4,41	32,558	32,56	276-277
6b	$C_{19}H_{16}N_{10}O_3$	52,278	52,90	3,70	3,71	32,41	32,43	>330
6c	$C_{20}H_{19}N_9O_2$	57,55	57,57	4,56	4,57	30,21	30,23	305-307
6d	$C_{19}H_{16}N_9OCl$	54,09	54,11	3,795	3,80	29,89	29,95	288-290
6e	$C_{20}H_{19}N_9O$	59,85	59,88	4,738	4,74	31,42	31,45	309-310
8a	$C_{19}H_{17}N_9O$	58,91	58,88	4,39	4,14	32,558	32,539	276-278
8b	$C_{19}H_{16}N_{10}O_3$	52,278	52,28	3,70	3,73	32,41	32,42	>280
8c	$C_{20}H_{19}N_9O_2$	57,55	57,56	4,56	4,58	30,21	30,20	285-286
8d	$C_{19}H_{16}N_9OCl$	54,09	54,11	3,795	3,78	29,89	29,86	>325
8e	$C_{20}H_{19}N_9O$	59,85	59,82	4,738	4,74	31,42	31,43	283-285
9a	$C_{25}H_{21}N_9O$	64,79	64,81	4,53	4,57	27,21	27,24	220-224
9b	$C_{25}H_{20}N_9O_3$	59,05	58,97	3,93	3,95	27,56	27,53	282-283
9c	$C_{26}H_{23}N_9O$	63,28	63,25	4,66	4,69	25,558	25,56	231-233
9d	$C_{25}H_{20}N_9OCl$	60,36	60,35	4,02	4,05	25,35	25,37	252-262
9e	$C_{26}H_{23}N_9O$	65,408	65,41	4,82	4,83	26,415	26,42	240

5(a-e) Disazo boyarmaddeleri, şekil 4.140'da 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 4.2 incelendiğinde **5(a-e)** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3086-3195 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bandları, 1667-1672 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları ve 1550-1409 cm^{-1} aralığında gözlenen azo grubu (N=N) bandları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1)** tautomerik formunda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3 incelendiğinde **5(a-d)** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında 11,51-11,95 ppm de geniş hirazo -NH, ve 12,71-14,48 ppm de -OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde şekil 4.140'da gösterilen azo-hidrazo-enol **(T4)** veya hidrazo-azo-enol **(T8)** tautomerik formlarından biri halinde

olabileceği ni göstermektedir. **5c** ve **5e** Bileşiği nin ^{1}H-NMR spektrumunda 12,71 ve 14,26 ppm'de -OH piki ve 3,86 ve 2,57 ppm de -CH pikine ait keto-enol tautomerini gösteren 1 protonluk pikler görülmektedir. Buna göre bileşiği n DMSO içinde şekil 4.140'da gösterilen azo-hidrazo-keto **(T3),** azo-hidrazo-enol **(T4),** hidrazo-azo-keto **(7)** ve hidrazo-azo-enol **(T8)** formlarında olduğu görülmektedir.

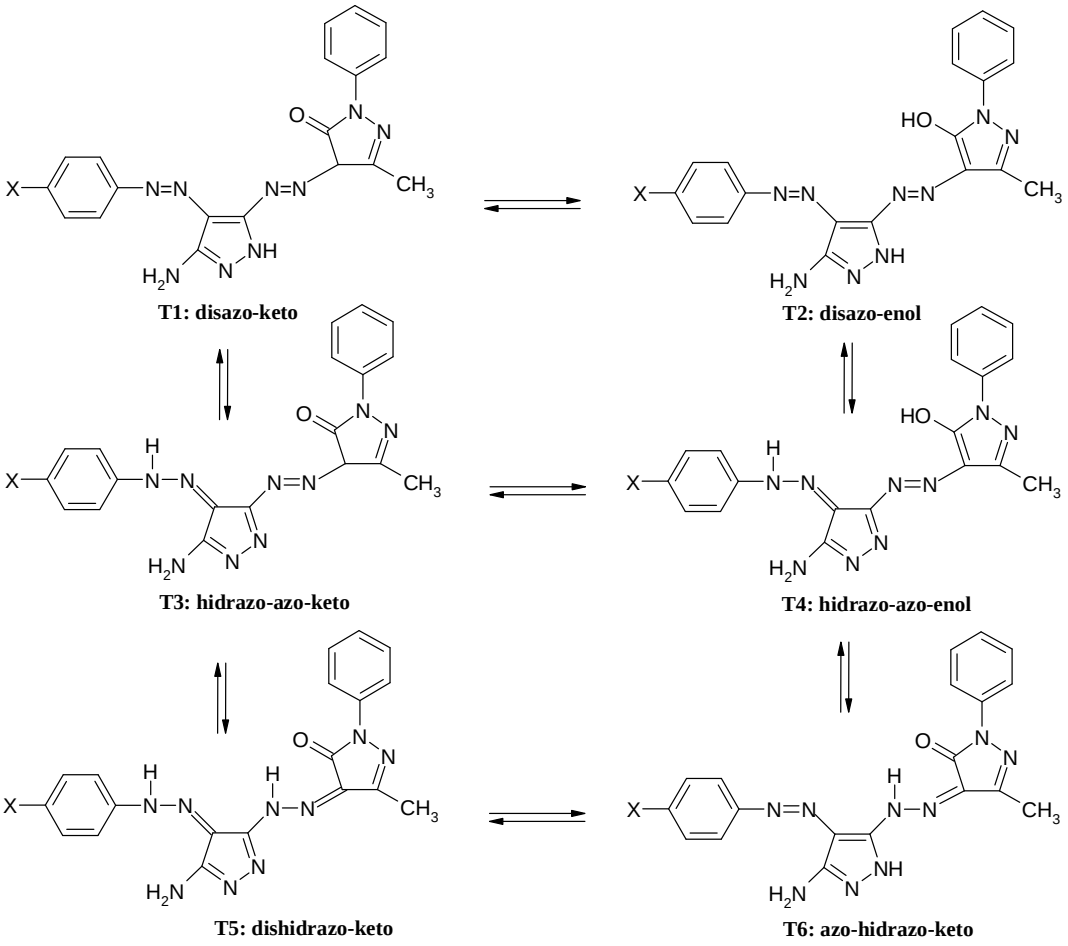


Şekil 4.140: 5(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

6(a-e) Disazo boyarmaddeleri, şekil 4.141'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 4.2 incelendiği inde **6(a-e)** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3113-3073 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bandları, 1672-1661 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları ve 1553-1491 cm^{-1} aralığında gözlenen azo grubu (N=N) bandları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1)** tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.3 incelendiği inde **6(a-d)** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında 11,88-14,01 ppm de geniş hirazo -NH ve 13,20-14,28 ppm de -OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde şekil 4.141'de gösterilen hidrazo-azo-enol **(T4)** tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. **6e** Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 13,33 ppm'de görülen geniş hidrazo -NH piki, 14,50 ppm'de görülen -OH piki ve 2,41 ppm de -CH pikine ait keto-enol tautomerini gösteren 1 protonluk pikler görülmektedir. Buna göre bileşiğin DMSO içinde şekil 4.141'da gösterilen hidrazo-azo-keto **(T3),** hidrazo-az-enol **(T4) ve** azo-hirazo-keto **(T6)** formlarından birinde olduğu görülmektedir.



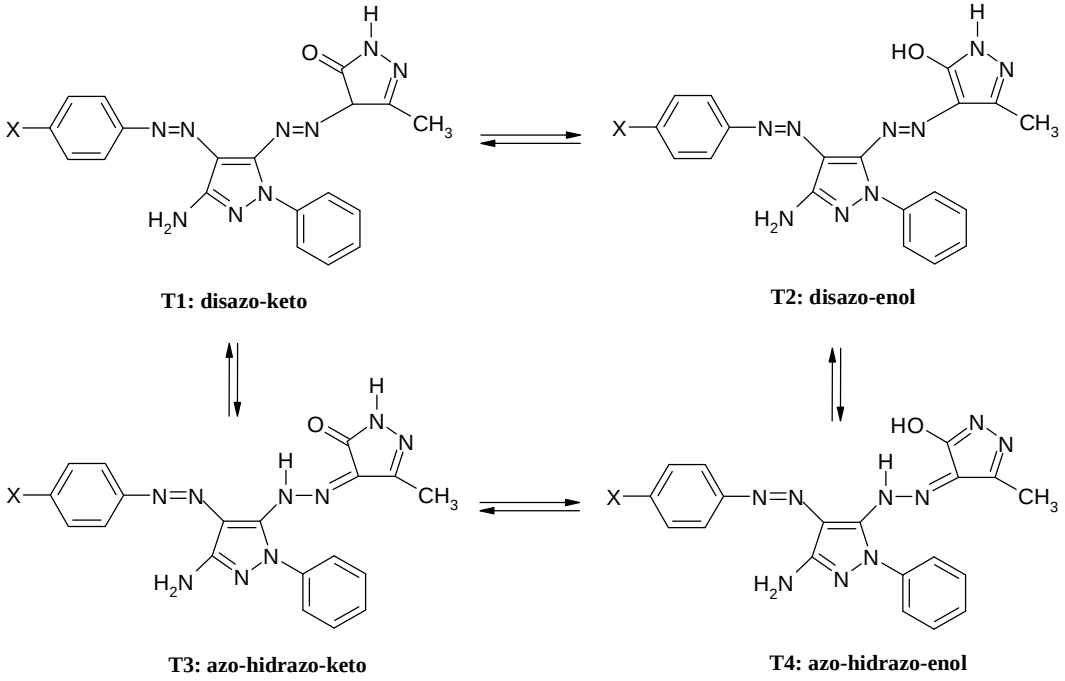
Şekil 4.141: 6(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

8(a-e) Disazo boyarmaddeleri, şekil 4.142'de 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 4.2 incelendiğinde **8(a-e)** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3379-3108 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli imino (NH) bandları, 1671-1664 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları ve 1535-1494 cm^{-1} aralığında gözlenen azo grubu (N=N) bandları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1)** tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.3 incelendiğinde **8(a-e)** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında 11,69-11,71 ppm de görülenen geniş hirazo -NH ve 14,20-14,25 ppm de -OH pikleri

görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde şekil 4.142'de gösterilen azo-hidrazo-enol **(T4)** tautomerik formunda olabileceği göstermektedir.

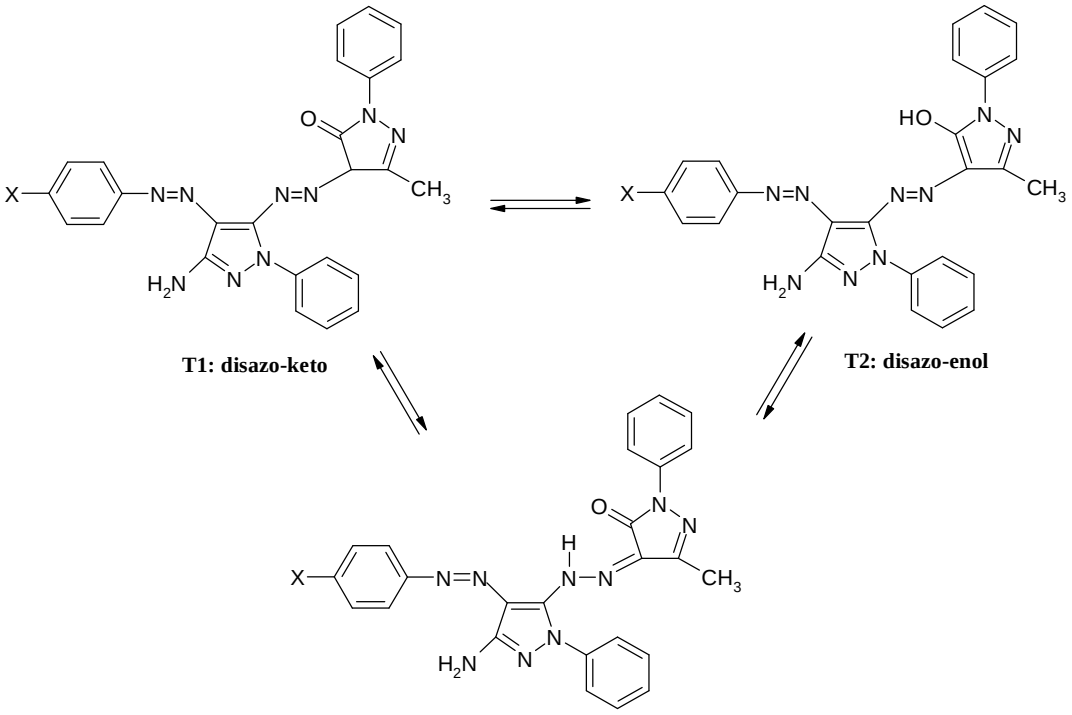


Şekil 4.142: 8(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

9(a-e) Disazo boyarmaddeleri ise şekil 4.143'de görüldüğü gibi disazo-keto **(T1)**, disazo-enol **(T2)** ve azo-hidrazo-keto **(T3)** formlarında olmak üzere 3 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Tablo 4.2 incelendiğinde **9(a-e)** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 1671-1667 cm^{-1} aralığında gözlenen şiddetli karbonil (C=O) bandları ve 1553-1493 cm^{-1} aralığında gözlenen azo grubu (N=N) bandları bu bileşiklerin katı halde disazo-keto (**T1)** tautomerik formunda olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde disazo-keto formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.3 incelendiğinde **9(a-e)** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında 14,20-14,29 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler bileşiklerin DMSO içinde şekil 4.143'de gösterilen disazo-enol **(T2)** tautomerik formunda olabileceği ini göstermektedir.

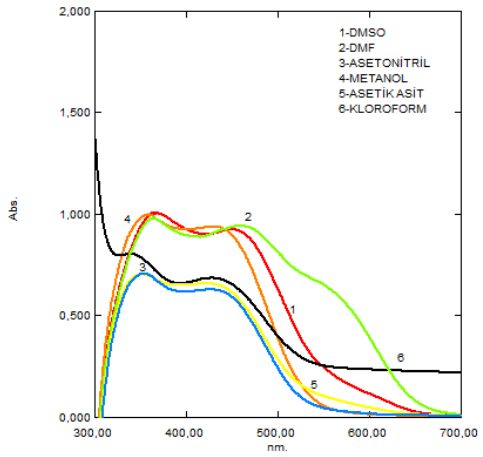


Şekil 4.143: 9(a-e) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde, elde edilen pirazolon türevlerinin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boyları ile bu çözücüler içindeki değişimi incelenmiştir. Her çözücü içindeki maksimum absorpsiyonlar çözünürlükten dolayı farklıdır.

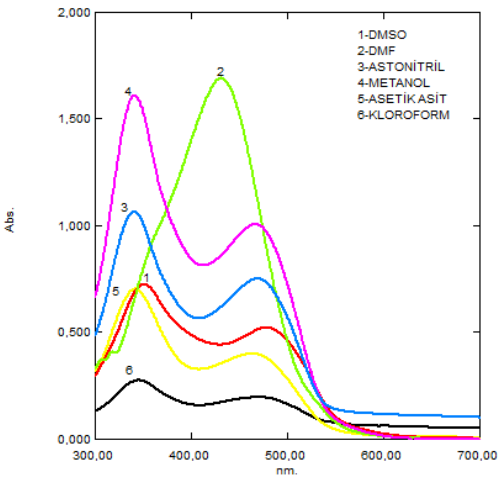
Bileşik 5a için DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.144'de görülmektedir.



Şekil 4.144: Bileşik 5a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5a'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMF içindeki spektrumda uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu omuzlanma da bize yapının DMF içinde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir. Bileşik 5a'nın DMSO, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMF içerisinde λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

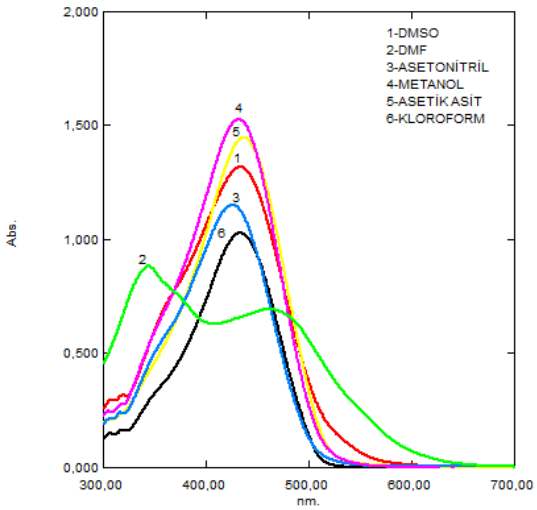
Bileşik 5b'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.145'de görülmektedir.



Şekil 4.145: Bileşik 5b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5b'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, DMF içindeki maksimum absorpsiyonu dışında bütün çözücülerde iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMF içindeki spektrumda kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu omuzlanma da bize yapının DMF içinde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir. DMSO, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMF içerisinde λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik 5c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.146'da görülmektedir.

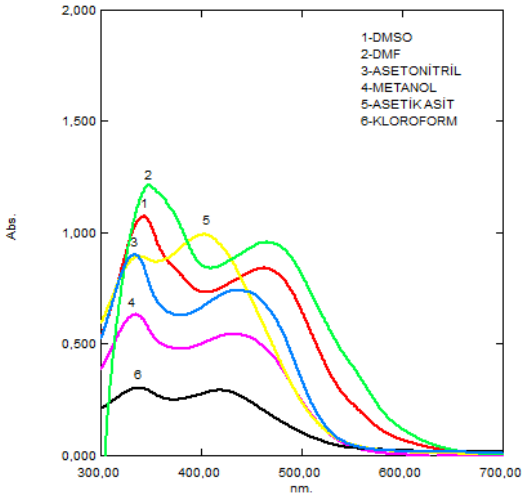


Şekil 4.146: Bileşik 5c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5c'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, DMF içindeki maksimum absorpsiyonu dışında bütün çözücülerde tek maksimum absorpsiyon, DMF'de ise iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMF içindeki spektrumda kısa dalga boyunda yaptığı maksimum absopsiyonda bir omuzlanma görülmektedir. Ayrıca DMSO, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde de kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmekte olup, bileşiğin bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların dengede olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 5c'nin DMF

çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMF içerisinde ilk maksimum absopsiyonunun λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

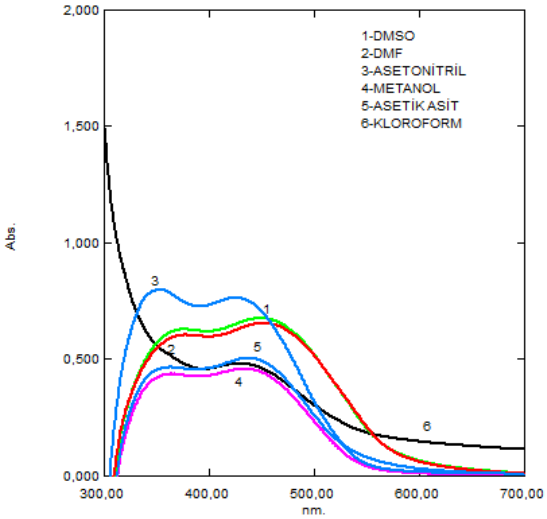
Bileşik 5d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.147'de görülmektedir.



Şekil 4.147: Bileşik 5d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5d'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMSO ve DMF içindeki absorpsiyonunda kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. Bileşiğin bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların dengede olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 5d'nin asetik asit çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat asetik asit içerisinde maksimum absopsiyonunun λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

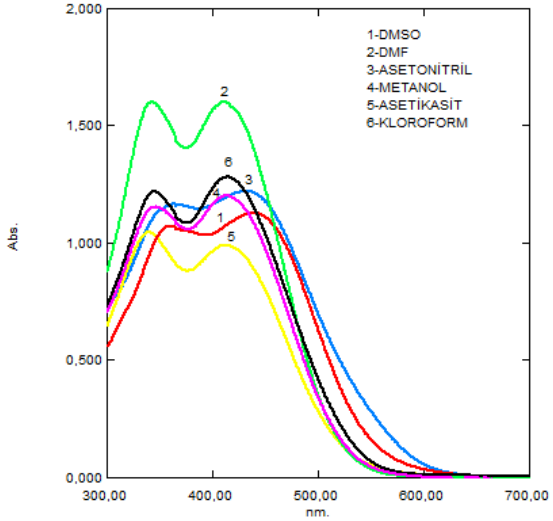
Bileşik 5e'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.148'de görülmektedir.



Şekil 4.148: Bileşik 5e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5e'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 5e'nin asetonitril çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat asetonitril içerisinde maksimum absopsiyonunun λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

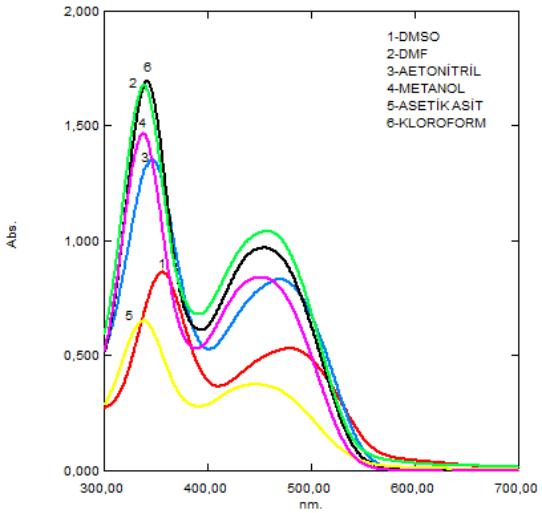
Bileşik 6a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.149'da görülmektedir.



Şekil 4.149: Bileşik 6a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6a'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 6a'nın DMSO ve asetonitril çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat asetonitril ve DMSO içerisinde maksimum absopsiyonlarının λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

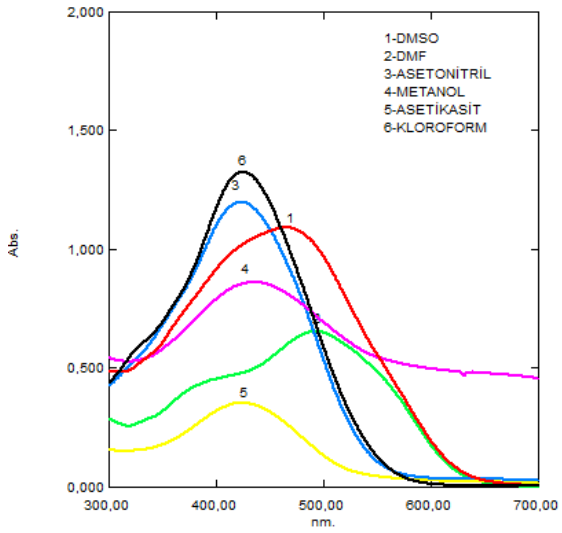
Bileşik 6b'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.150'de görülmektedir.



Şekil 4.150: Bileşik 6b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6b'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 6a'nın DMSO çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO içerisinde maksimum absopsiyonunun λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

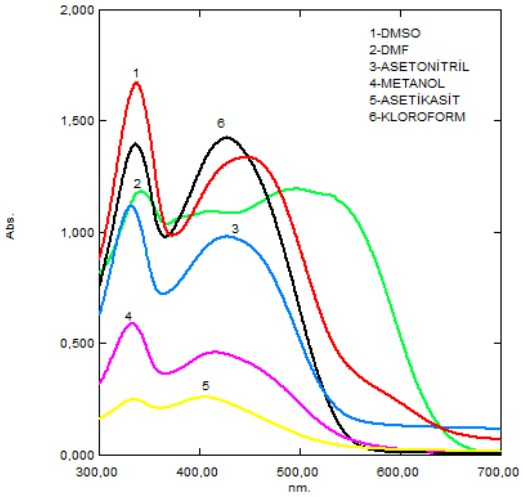
Bileşik 6c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.151'de görülmektedir.



Şekil 4.151: Bileşik 6c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6c'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, tek maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMSO ve DMF içindeki absorpsiyonunda kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. Bileşiğin bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların dengede olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 6c'nin DMSO ve DMF çözücüleri dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO ve DMF içerisinde maksimum absopsiyonlarının λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

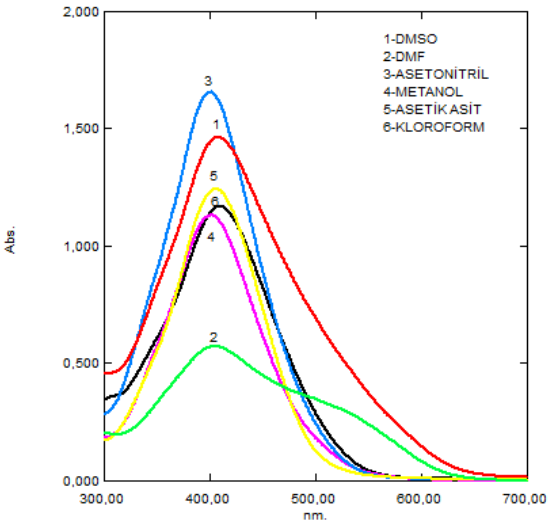
Bileşik 6d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.152'de görülmektedir.



Şekil 4.152: Bileşik 6'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Asetik asit içindeki absorpsiyonunda kısa dalga boyunda, DMF içindeki absorpsiyonunda kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bileşiğin bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların dengede olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 6'nın DMF çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMF içerisinde maksimum absopsiyonunun λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

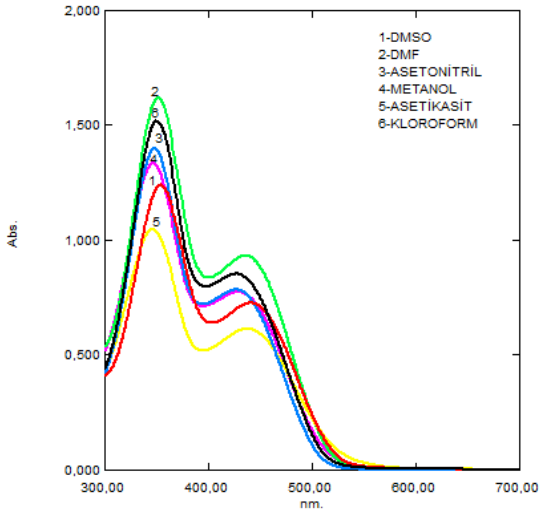
Bileşik 6e'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.153'de görülmektedir.



Şekil 4.153: Bileşik 6a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6a'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, tek maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMF içerisinde uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bileşiğin bu çözücü içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların dengede olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 6a'nın DMSO ve asetik asit çözücüleri dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği, asetik asit içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

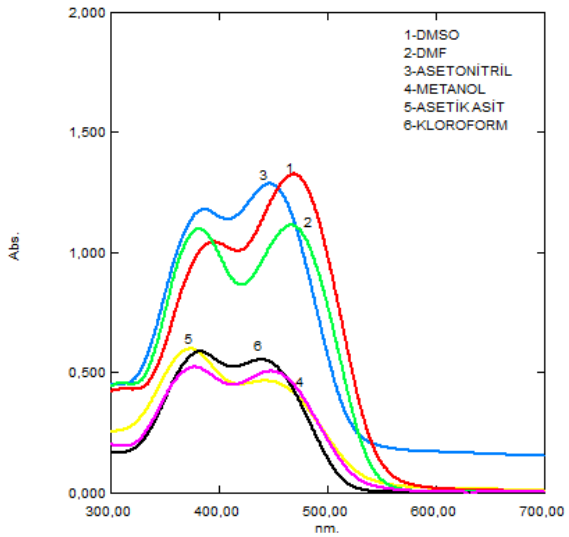
Bileşik 8a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.154'de görülmektedir.



Şekil 4.154: Bileşik 8a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8a'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 8a'nın tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

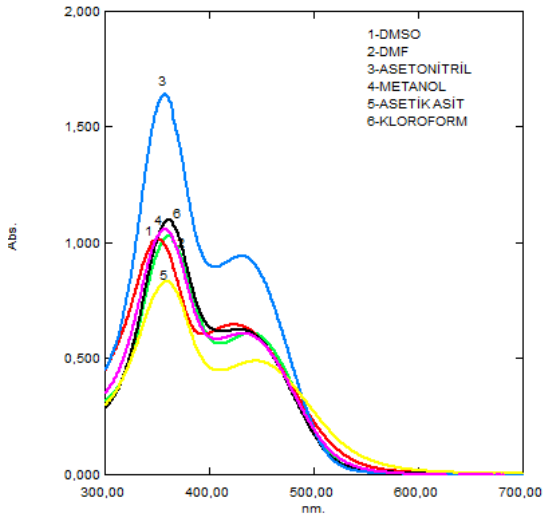
Bileşik 8b'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.155'de görülmektedir.



Şekil 4.155: Bileşik 8b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8b'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 8b'nin DMSO çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

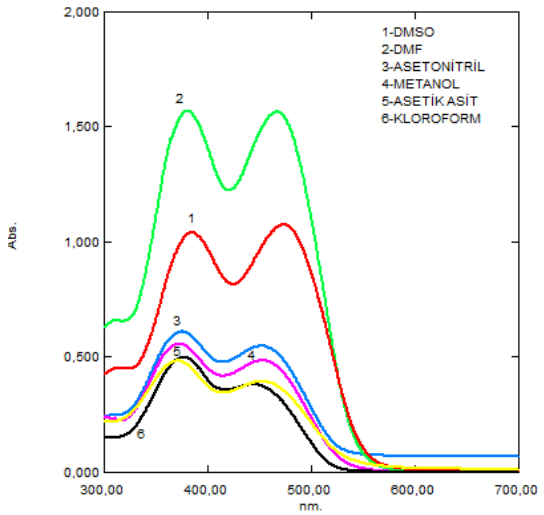
Bileşik 8c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.156'da görülmektedir.



Şekil 4.156: Bileşik 8c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8c'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 8c'nin DMSO çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin çok az hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

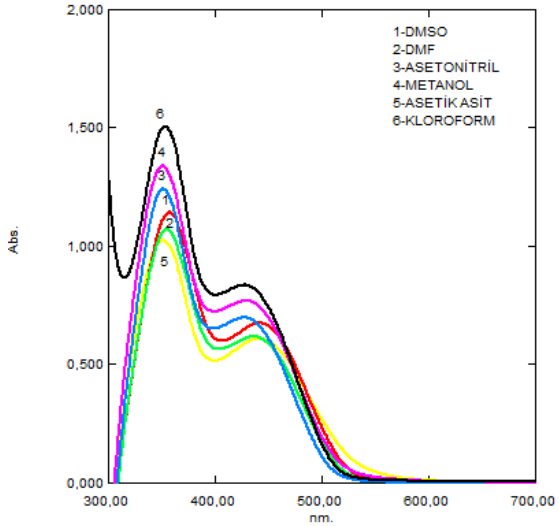
Bileşik 8d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.157'de görülmektedir.



Şekil 4.157: Bileşik 8dâ€™nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8dâ€™nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 8dâ€™nin tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

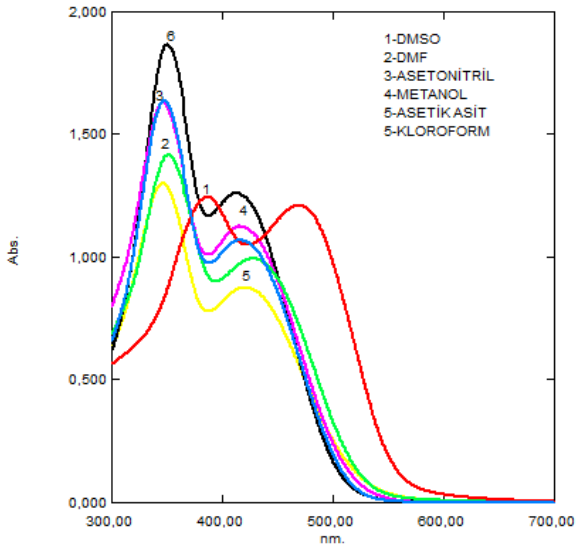
Bileşik 8eâ€™nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.158â€™de görülmektedir.



Şekil 4.158: Bileşik 8eâ€™nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8e'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 8e'nin tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

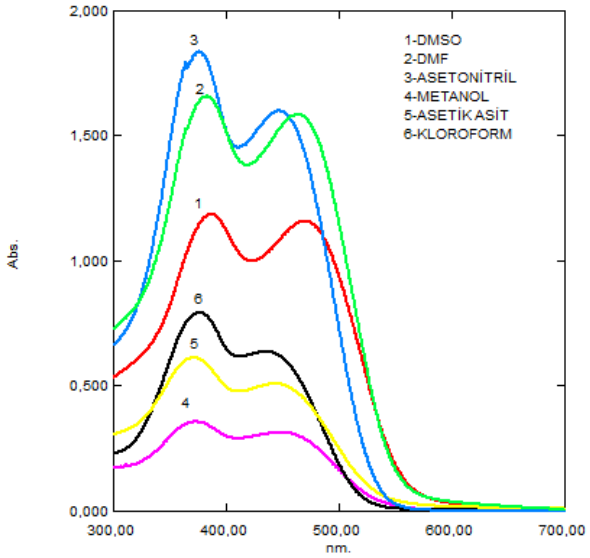
Bileşik 9a'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.159'da görülmektedir.



Şekil 4.159: Bileşik 9a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9a'nın DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 9a'nın DMSO çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

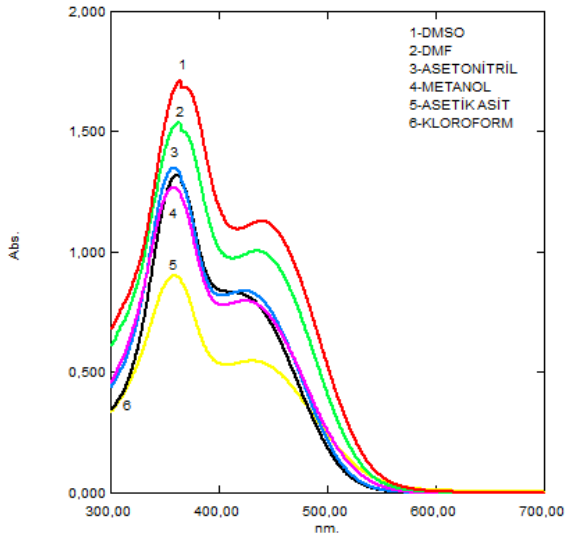
Bileşik 9b'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.160'da görülmektedir.



Şekil 4.160: Bileşik 9b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9b'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 9b'nin DMSO ve DMF çözücüleri dışındaki tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği fakat DMSO ve DMF içerisinde maksimum absopsiyon λ_{mak} değerinin çok az batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

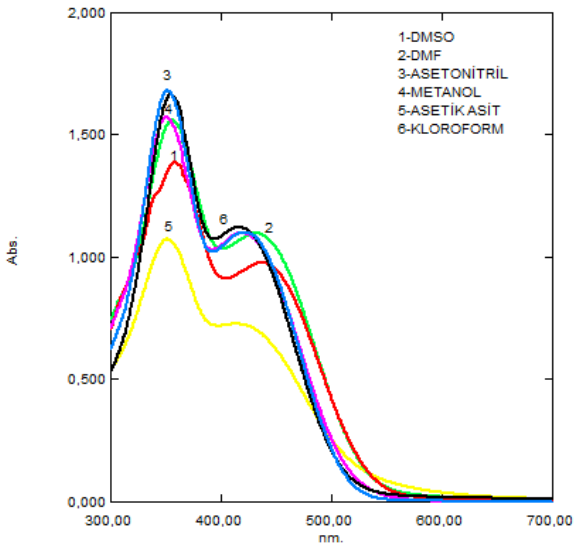
Bileşik 9c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.161'de görülmektedir.



Şekil 4.161: Bileşik 9c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9c'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 9c'nin tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

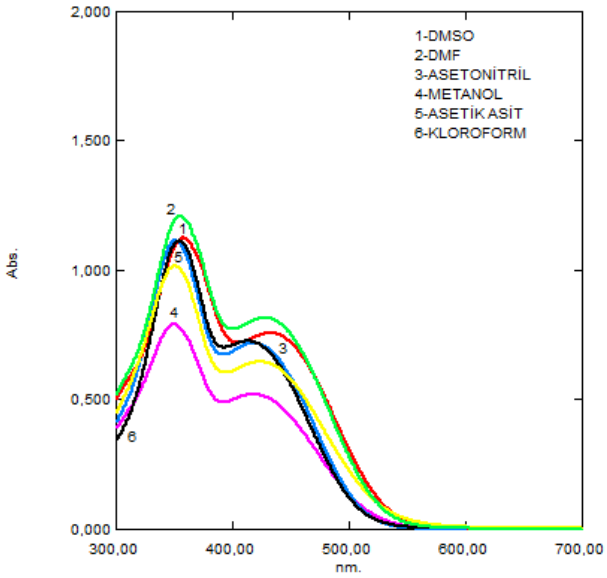
Bileşik 9d'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.162'de görülmektedir.



Şekil 4.162: Bileşik 9d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9d'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. DMSO içerisinde kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bileşiğin bu çözücü içinde tek tautomerik formda olmadığı tautomerik formların denge olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik 9d'nin tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik 9e'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.163'de görülmektedir.



Şekil 4.163: Bileşik 9e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9e'nin DMSO, DMF, asetik asit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki spektrumları simetrik olup, iki maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bileşik 9e'nin tüm çözücülerde λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorbsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir.

Tablo 4.5: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Madde no:	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
5a	360, 451	364, 460, 564**o**	353, 435	350, 433	355, 442	342, 434
5b	350, 480	366, 430	341, 469	342, 466	341, 464	343, 470
5c	432, 360**o**	345, 461	425, 355**o**	433	437	433, 348**o**
5d	342, 464	348, 469	333, 438	334, 434	334, 405	339, 417
5e	362, 455	362, 456	352, 428	355, 437	357, 434	426
6a	355, 438	341, 411	360, 434	347, 414	338, 416	343, 414
6b	355, 483	337, 456	346, 470	338, 451	337, 446	342, 455
6c	469, 410**o**	383, 489	423, 358**o**	435	425	433
6d	337, 447	342, 508	330,426	332, 414	335, 405	337, 428
6e	407	403, 528	398	400	405	435
8a	353, 447	352, 438	347, 429	344, 429	346, 441	350, 429
8b	387, 471	379, 470	388, 447	378, 448	373, 448	382, 443
8c	350, 429	361, 443	356, 432	356, 435	357, 446	361, 437
8d	384, 473	382, 468	374, 452	369, 453	370, 451	375, 450
8e	356, 444	356, 438	350, 429	351, 430	351, 443	353, 429
9a	384, 470	351, 431	346, 417	346, 416	346, 423	351, 416
9b	385, 473	384, 464	375, 448	373, 456	370, 446	351, 414
9c	365, 442	363, 438	358, 428	356, 426	357, 434	361, 426**o**
9d	357, 438	356, 434	352, 421	350, 419	350, 420	355, 423
9e	360, 438	355, 433	352, 416	348, 420	351, 426	352, 421

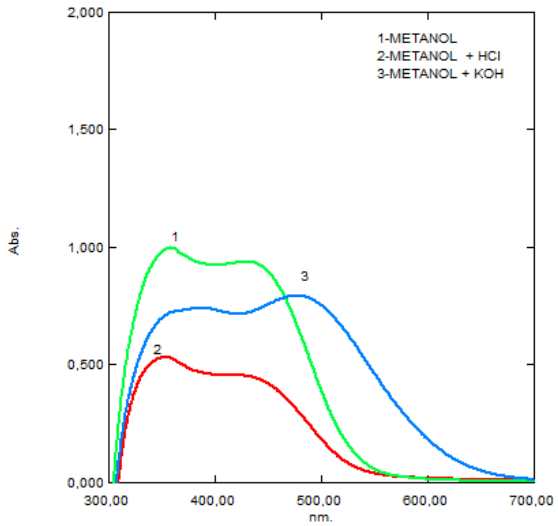
o: omuz

Tablo 4.5'de sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki 10^{-6}-10^{-8} Molar çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-vis absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre DMSO içerisinde bütün bileşikler iki maksimum absorpsiyon verirken, 6e bileşiği tek maksimum absorpsiyon vermiştir. Ayrıca 5c bileşiğinin kısa dalga bounda, 6c bileşiğinin ise uzun dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir. DMF içinde bütün bileşiklerde iki maksimum absorpsiyon görülürken sadece 5a bileşiğinde uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Asetonitril içerisinde 6e dışındaki bütün bileşikler iki maksimum absorpsiyon verirken 6e bileşiğinin tek maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Ayrıca 5c ve 6c bileşiğinde kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. Metanol ve asetik asit içerisinde 5c, 6c ve 6e bileşiklerinde tek maksimum absorpsiyon görülürken diğer tüm bileşiklerde ise iki maksimum absorpsiyon noktası görülmektedir. Kloroform

içerisinde 5e, 6c ve 6e dışında tüm bileşiklerde iki maksimum absorpsiyon görülmekte olup, 5c ve 9c bileşiklerinde kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu sonuçlardan simetrik pik gösteren bileşiklerin omuzlanma gösterdiği çözücüler içerisinde yapıların tek tautomerik formda olmadığından tautomerik formlarının dengede olduğunu söyleyebiliriz.

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz Ilavesi Ile Değişiminin Incelenmesi

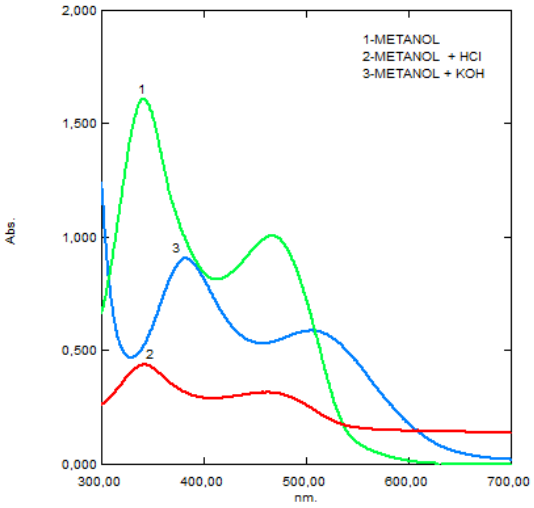
Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı değiştiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asidik ve bazik çözeltiler içerisinde daha nötr olan çözeltilere göre absorbsiyonlarının değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Çözeltilerin bu tür etki göstermesi bize tautomerik dengelerin olduğunu düşündürmektedir. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için, elde edilen bileşiklerin metanol ve metanol içindeki çözeltilerine asit ve baz ilave edilerek alınan absorbsiyon spektrumları da incelenmiştir. Bileşik 5a'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.164'de verilmiştir.



Şekil 4.164: Bileşik 5a'nın asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5a'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre çok az hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir

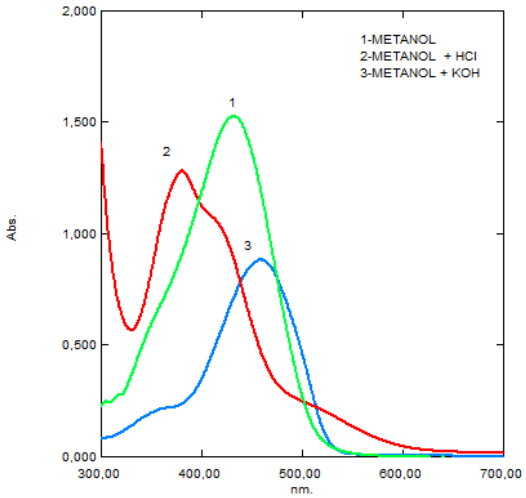
Bileşik 5b'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.165'de verilmiştir.



Şekil 4.165: Bileşik 5b'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5b'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre çok az hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

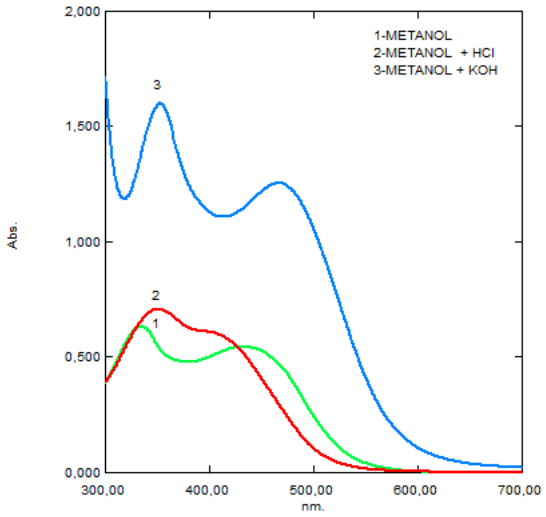
Bileşik 5c'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.166'da verilmiştir.



Şekil 4.166: Bileşik 5c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5c'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. 5c Bileşiğine HCl ilavesiyle uzun dalga boyunda, KOH ilavesiyle ise kısa dalga boyunda omuzlanmanın görülmesi yapının tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

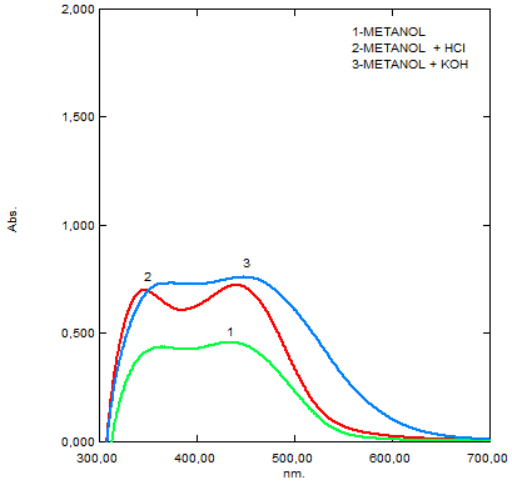
Bileşik 5d'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.167'de verilmiştir.



Şekil 4.167: Bileşik 5d'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5d'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre batokromik kayma gösterdiği, KOH ilave edildiği inde de batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

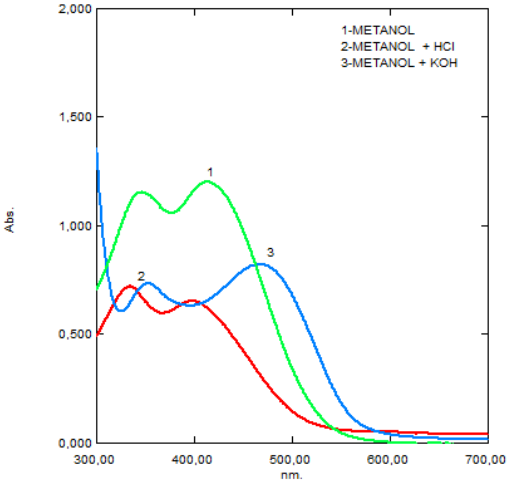
Bileşik 5e'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.168'de verilmiştir.



Şekil 4.168: Bileşik 5e'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 5e'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre çok az hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

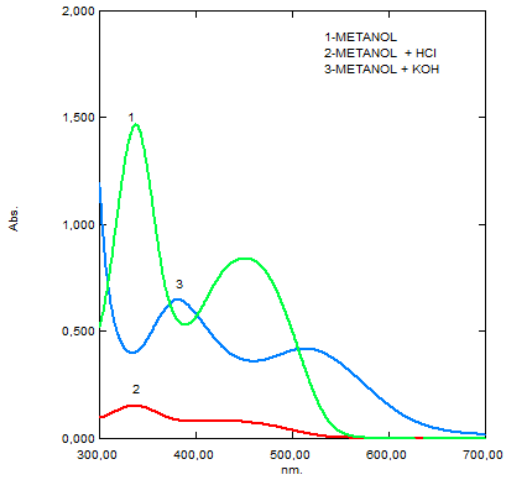
Bileşik 6a'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.169'da verilmiştir.



Şekil 4.169: Bileşik 6a'nın asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6a'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

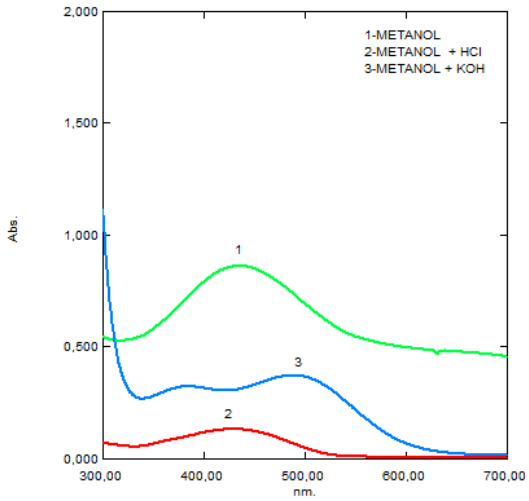
Bileşik 6b'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.170'de verilmiştir.



Şekil 4.170: Bileşik 6b'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6b'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

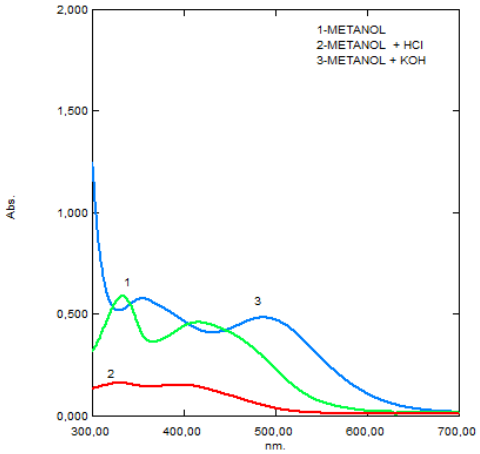
Bileşik 6c'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.171'de verilmiştir.



Şekil 4.171: Bileşik 6c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6c'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir. 6c Bileşiği ine KOH ilavesiyle kısa dalga boyunda omuzlanmanın görülmesi yapının tautomerik formlarının dengede olduğu unu göstermektedir.

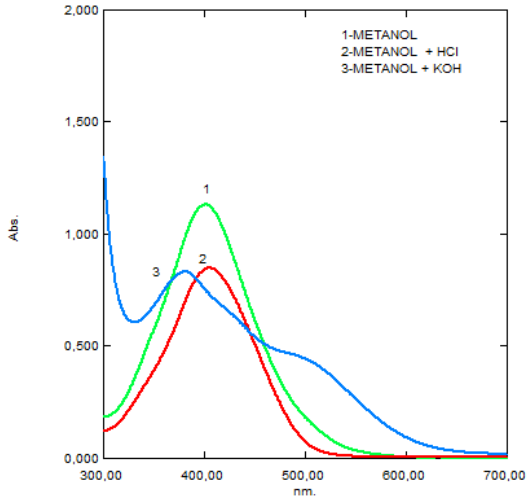
Bileşik 6d'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.172'de verilmiştir.



Şekil 4.172: Bileşik 6d'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6d'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

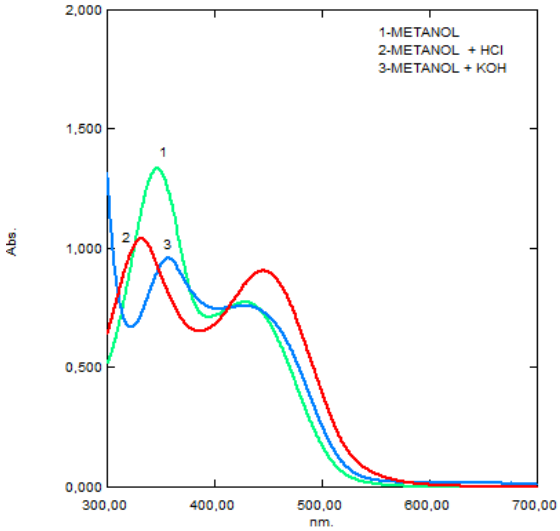
Bileşik 6e'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.173'de verilmiştir.



Şekil 4.173: Bileşik 6eğnin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē

Bileşik 6eğnin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğ inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre çok fazla bir değ işiklik göstermediğ i, KOH ilave edildiğ inde ise hipsokromik kayma gösterdiğ i görülmektedir. 6e Bileşiğ ine KOH ilavesiyle uzun dalga boyunda omuzlanmanēn görülmesi yapēnēn tautomerik formlarēnēn dengede olduğ unu göstermektedir

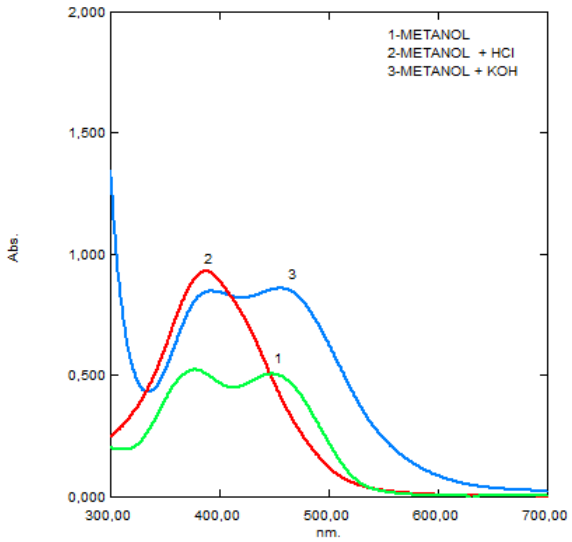
Bileşik 8ağnēn metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alēnan absorpsiyon spektrumlarē şekil 4.174ğde verilmiştir.



Şekil 4.174: Bileşik 8ağnēn asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarē

Bileşik 8a'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

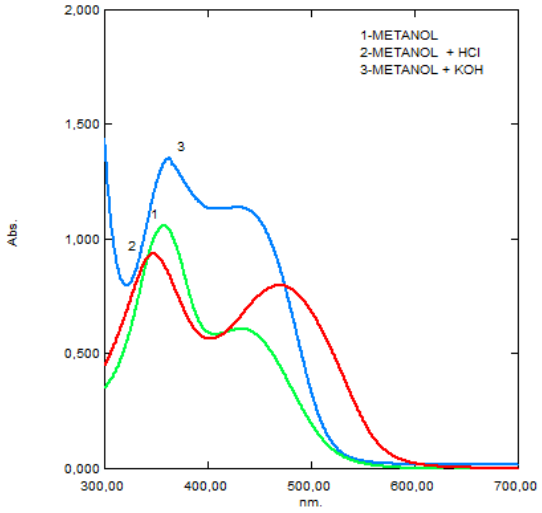
Bileşik 8b'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.175'de verilmiştir.



Şekil 4.175: Bileşik 8b'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8b'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

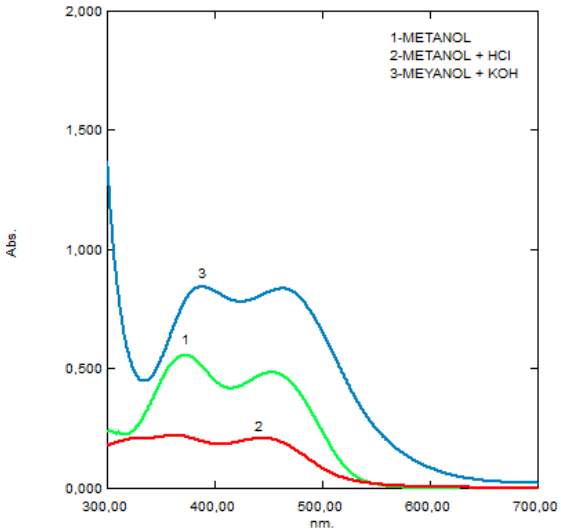
Bileşik 8c'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.176'da verilmiştir.



Şekil 4.176: Bileşik 8c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8c'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

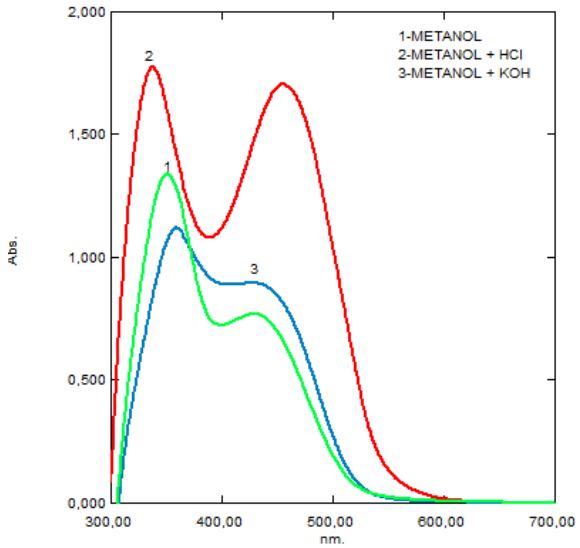
Bileşik 8d'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.177'de verilmiştir.



Şekil 4.177: Bileşik 8d'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8d'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre çok az hipsokromik kayma gösterdiği, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

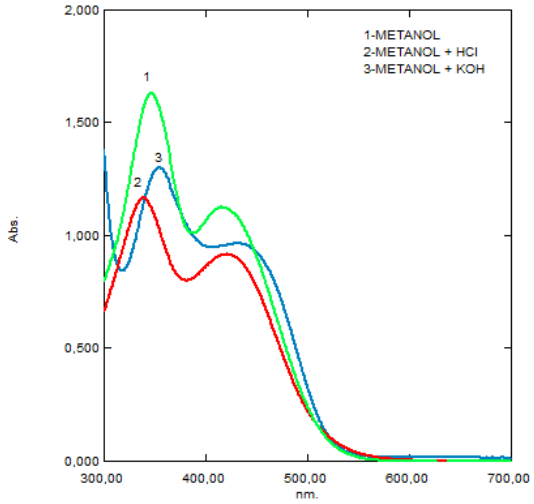
Bileşik 8e'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.178'de verilmiştir.



Şekil 4.178: Bileşik 8e'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 8e'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

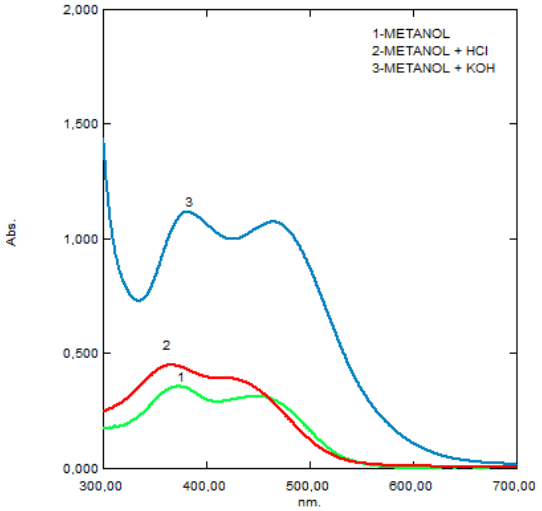
Bileşik 9a'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.179'da verilmiştir.



Şekil 4.179: Bileşik 9aâ'nın asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9aâ'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

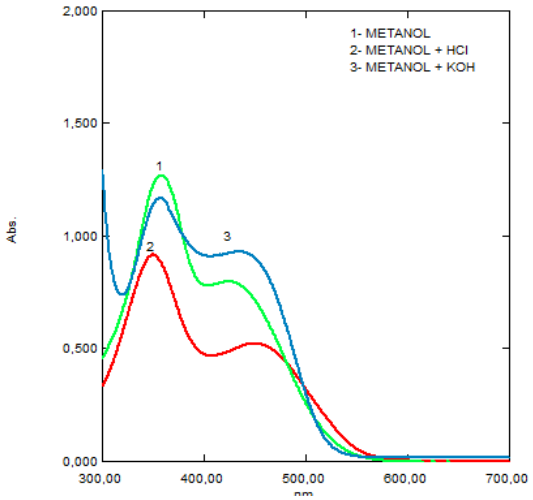
Bileşik 9bâ'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.180'de verilmiştir.



Şekil 4.180: Bileşik 9bâ'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9b'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

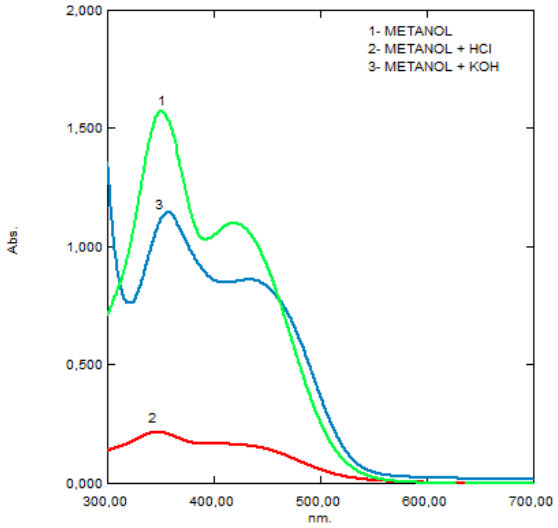
Bileşik 9c'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.181'de verilmiştir.



Şekil 4.181: Bileşik 9c'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 9c'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiği inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği i, KOH ilave edildiği inde ise batokromik kayma gösterdiği i görülmektedir.

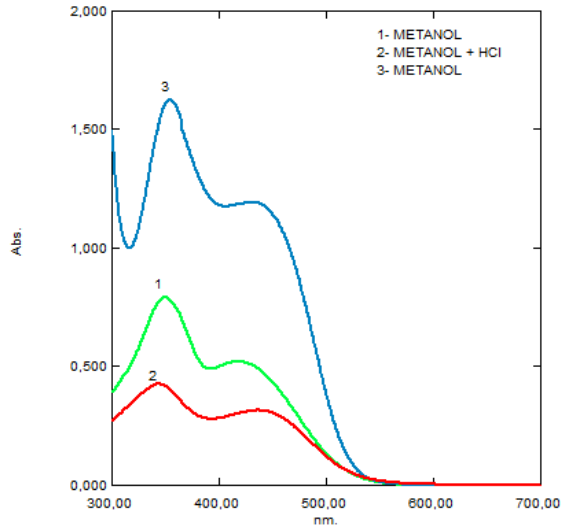
Bileşik 9d'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 3.182'de verilmiştir.



Şekil 4.182: Bileşik 9dâ€™nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarÄ±

Bileşik 9dâ€™nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiÄ inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiÄ i, KOH ilave edildiÄ inde ise batokromik kayma gösterdiÄ i görülmektedir.

Bileşik 9eâ€™nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alÄ±nan absorpsiyon spektrumlarÄ± Åekil 3.183â€™de verilmiştir.



Şekil 4.183: Bileşik 9eâ€™nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarÄ±

Bileşik 9eônin metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğ inde maksimum absorbsiyonunun metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiğ i, KOH ilave edildiğ inde ise batokromik kayma gösterdiğ i görülmektedir.

Tablo 4.6: Sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit baz etkileşimi ile değ işimi (nm)

Madde no:	Methanol	Methanol + HCl	Methanol + KOH
5a	350, 433	356, 435	373, 480
5b	342, 466	342, 466	380, 506
5c	433	458, 359 **o**	379, 415
5d	334, 434	351, 414 **o**	353, 467
5e	355, 437	342, 438	361, 453
6a	347, 414	332, 400	351, 465
6b	338, 451	333, 443	379, 515
6c	435	428	379, 488
6d	332, 414	329, 403	352, 488
6e	400	402	380, 494 **o**
8a	344, 429	332, 447	357, 435
8b	378, 448	387	391, 458
8c	356, 435	348, 471	362, 437
8d	369, 453	357, 448	385, 462
8e	351, 430	335, 452	358, 432
9a	346, 416	337, 420	352, 435
9b	373, 456	365, 433 **o**	382, 464
9c	356, 426	347, 453	357, 439
9d	350, 419	346, 432	358, 434
9e	348, 420	342, 435	352, 439

o : omuz

Tablo 3.5ô de bileşiklerin maksimum absorpsiyon değ erlerinin asit ve baz ilavesiyle değ işimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

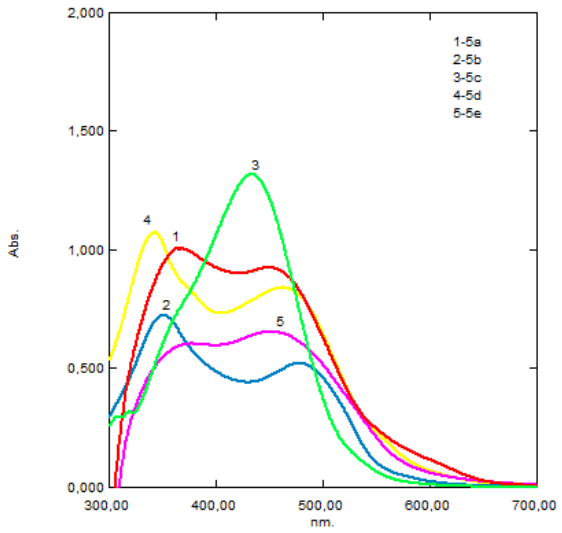
Genel olarak bir değ erlendirme yapacak olursak metanollü ortamda çözünen bileşiklere asit ilave edildiğ inde metanollü ortama göre λ_{mak} değ erinin hipsokromik kayma gösterdiğ i, baz ilavesiyle ise λ_{mak} değ erinin batokromik kayma gösterdiğ i gözlenmektedir. 5c, 5d ve 9b bileşiklerinde metanollü ortama asit ilavesiyle omuzlanmaların görülmesi; tautomerik formların dengede olduğ unu, 6e bileşiğ inde

ise baz ilavesiyle omuzlanmanın görülmesi; yine 6e bileşiğinin bazik ortamda tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

4.4 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde, sentezlenen pirazolon türevlerinin elektron verici ve elektron çekici fonksiyonel gruplarıbulunup, DMSO, metanol ve asetik asit içerisinde fonksiyonel grubu bulunmayan bileşiklerle karşılaştırılarak absorpsiyon maksimumlarındaki değişim incelendi.

5-(a-e) bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.184'de görülmektedir.

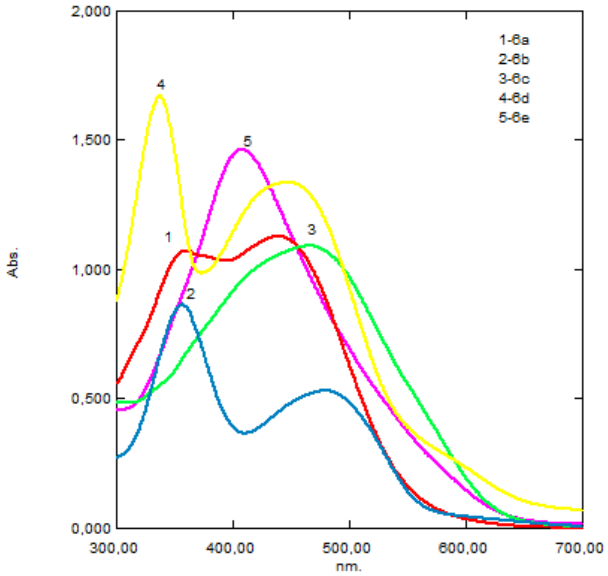


Şekil 4.184: 5-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.184 incelendiğinde DMSO içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 5b ($-NO_2$) ve 5d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokrokromik kayma gösterdiği, elektron verici grubu bulunan 5c ($-OCH_3$) ve 5e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu

bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

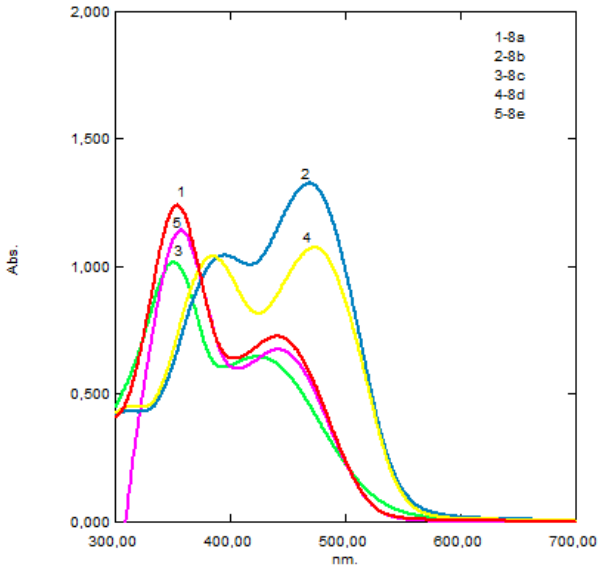
6-(a-e) bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.185'de görülmektedir.



Şekil 4.185: 6-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.185 incelendiğinde DMSO içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 6b ($-NO_2$) ve 6d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokrokromik kayma gösterdiği, elektron verici grubu bulunan 6c ($-OCH_3$) ve 6e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

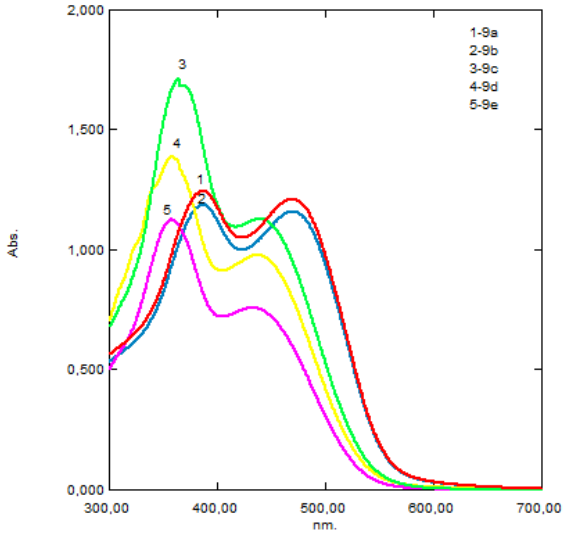
8-(a-e) bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.186'da görülmektedir.



Şekil 4.186: 8-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.186 incelendiği inde DMSO içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 8b (-NO_2) ve 8d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 8a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği i, elektron verici grubu bulunan 8c (-OCH_3) ve 8e (-CH_3) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 8a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği i gözlemlenmiştir.

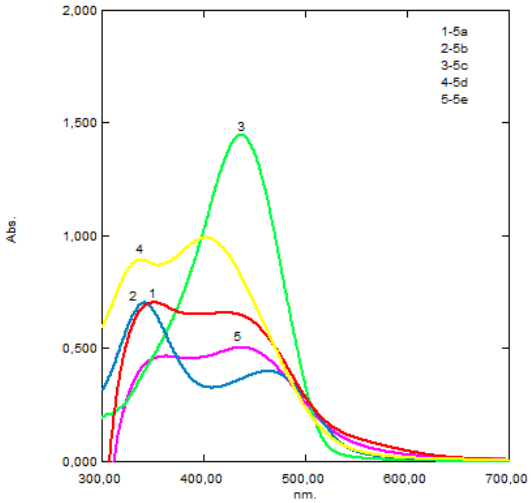
9-(a-e) bileşiklerinin DMSO içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.187'de görülmektedir.



Şekil 4.187: 9-(a-e) bileşiklerinin DMSO çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.187 incelendiği inde DMSO içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 9b ($-NO_2$) ve 9d (-Cl) bileşiklerinin ve elektron verici grubu bulunan 9c ($-OCH_3$) ve 9e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 9a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

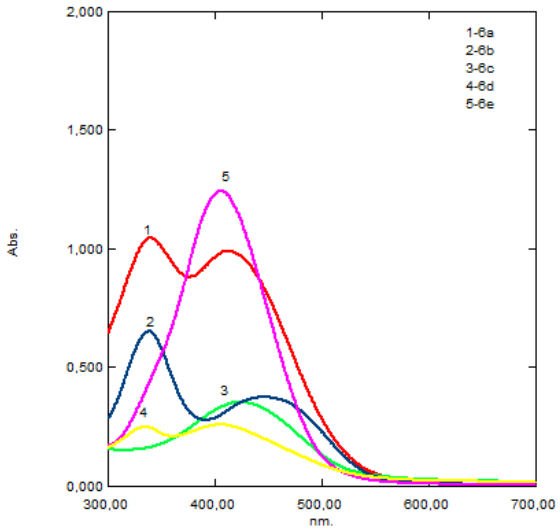
5-(a-e) bileşiklerinin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.188'de görülmektedir.



Şekil 4.188: 5-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.188 incelendiği inde asetik asit içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 5b ($-NO_2$) ve 5d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği ve elektron verici grubu bulunan 5c ($-OCH_3$) ve 5e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

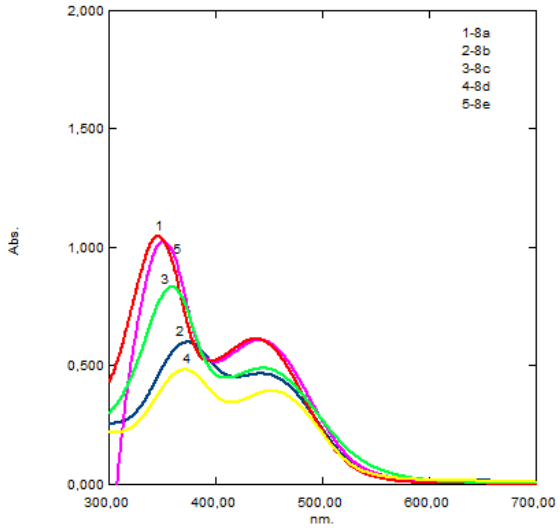
6-(a-e) bileşiklerinin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.189'da görülmektedir.



Şekil 4.189: 6-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.189 incelendiği inde asetik asit içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 6b ($-NO_2$) ve 6d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği ve elektron verici grubu bulunan 6c ($-OCH_3$) ve 6e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

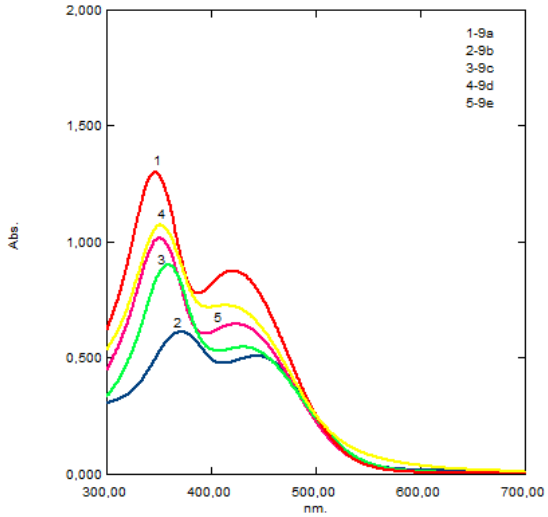
8-(a-e) bileşiklerinin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.190'da görülmektedir.



Şekil 4.190: 8-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.190 incelendiği inde asetik asit içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 8b (-NO_2) ve 8d (-Cl) bileşiklerinin ve elektron verici grubu bulunan 8c (-OCH_3) ve 8e (-CH_3) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 8a bileşiği ne göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

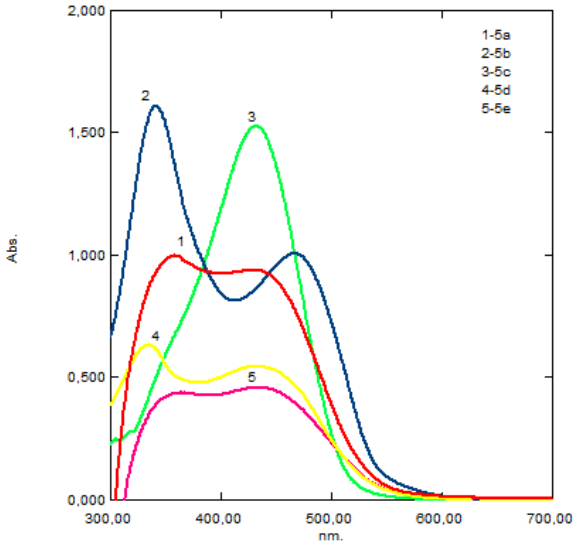
9-(a-e) bileşiklerinin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.191'de görülmektedir.



Şekil 4.191: 9-(a-e) bileşiklerinin asetik asit çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.191 incelendiği inde asetik asit içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 9b (-NO_2) ve 9d (-Cl) bileşiklerinin ve elektron verici grubu bulunan 9c (-OCH_3) ve 9e (-CH_3) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 9a bileşiği ne göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

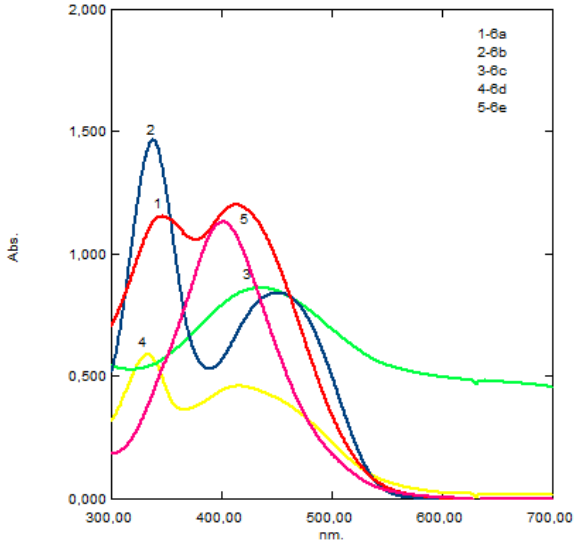
5-(a-e) bileşiklerinin metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.192'de görülmektedir.



Şekil 4.192: 5-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.192 incelendiği inde metanol içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 5b ($-NO_2$) ve 5d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği ve elektron verici grubu bulunan 5c ($-OCH_3$) ve 5e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 5a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

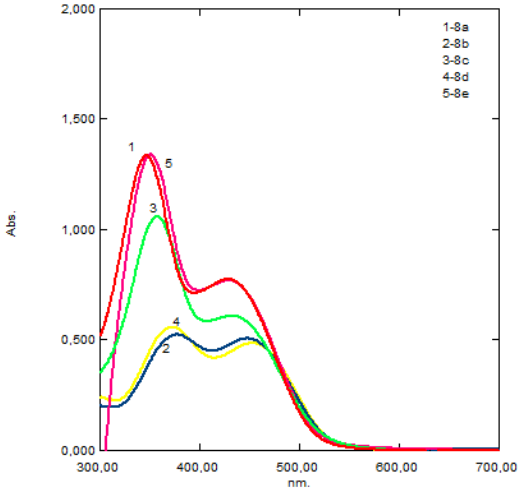
6-(a-e) bileşiklerinin metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.193'de görülmektedir.



Şekil 4.193: 6-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.193 incelendiği inde metanol içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 6b ($-NO_2$) ve 6d (-Cl) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kayma gösterdiği ve elektron verici grubu bulunan 6c ($-OCH_3$) ve 6e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 6a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

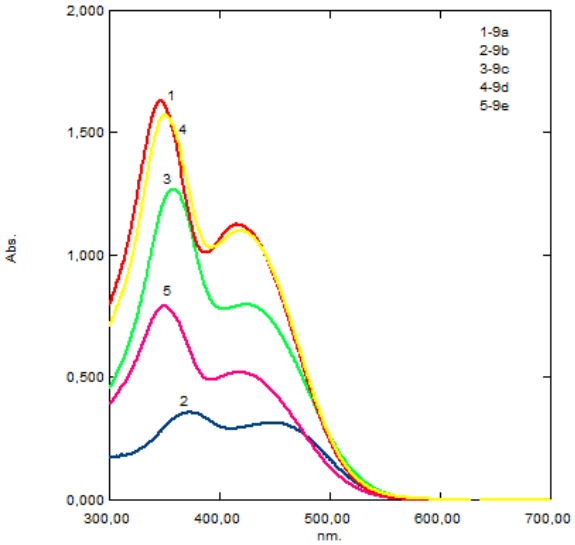
8-(a-e) bileşiklerinin metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.194'de görülmektedir.



Şekil 4.194: 8-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.194 incelendiği inde asetikasit içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 8b ($-NO_2$) ve 8d (-Cl) bileşiklerinin ve elektron verici grubu bulunan 8c ($-OCH_3$) ve 8e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 8a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

9-(a-e) bileşiklerinin metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.195'de görülmektedir.



Şekil 4.195: 9-(a-e) bileşiklerinin metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.195 incelendiği inde metanol içerisinde, elektron çekici grubu bulunan 9b ($-NO_2$) ve 9d (-Cl) bileşiklerinin ve elektron verici grubu bulunan 9c ($-OCH_3$) ve 9e ($-CH_3$) bileşiklerinin fonksiyonel grubu bulunmayan 9a bileşiğine göre absorpsiyon maksimumunun batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir.

SONUÇ

- Bu tez kapsamında; giriş kısmında belirtilen önemli nedenlerden dolayı hem pirazol halkası, hem de pirazolon halkası içeren yeni heterosiklik disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleriyle ve element analiziyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit-baz ve sübstitüent etkileri incelenmiştir.

- Bu çalışmada; **5(a-e)**, **6(a-e)**, **8(a-e)** ve **9(a-e)** bileşiklerinin yapısında bulunan pirazol ve pirazolon halkasının mikrobiyolojik özellik gösterebilecek yeni heterosiklik azo boyarmaddeler olarak sentezlemesi amaçlanmıştır. Tez çalışması dışında sentezlenen boyaların antimikrobiyal aktiviteleri de incelenmiş, bileşiklerin gram-pozitif, gram-negatif bakterilerde ve bazı mantar türlerinde önemli ölçüde antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca bileşiklerin pH faktörüyle renk değişimi de incelenmiştir.

5. KAYNAKLAR

Abd-El-Aziz, A. S. and Afifi, T. H., ñNovel azo dispers dyes derived from aminothiophenes: Synthesis and UV-visible studiesò, Dyes and Pigments, 70, 8-17, (2006).

Abdel El Latif, F.M., Barsy M.A., Elrady E.A. and Hassan M., ñNew 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 derivativesò. *Journal of Chemical Research*, 12, 696-667, (1999).

Abdel-latif, S.A., ñSynthesis and characterization of some 3-phenyl-4-arylazo-5-pyrazolones with La(III), Ce(III), Th(IV), and UO2(VI) complexesò, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic* Chemistry., 31 (8), 1355-1374, (2001).

Al-Saleh, B., El-Apasery, M.A. and Elnagdi, M.H., ñStudies with 3-substituted 2-arylhydrazono-3-oxoaldehydes: new routes for synthesis of 2-arylhydrazono-3-oxonitriles,4-unsubstituted 3,5-diacylpyrazoles and 4-arylazophenolsò, *Journal of Chemical Research*, 8, 578-580, (2004).

Antonov, L. and Stoyanov, S., ñAzo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphtolò, Dyes and Pigments, 28 (1), 31-39, (1995).

Bianchini R., Bonanni M., Corsi M., Infantino A. S., ñViable and straightforward approach to the preparation of water soluble pyrazol-5-one derivatives through glycoconjugationò, Tetrahedron, 68, 8636-8644, (2012).

Braulio, I. O., Henry, I. I. and Jairo, Q. P., ñReaction of 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole with 3-dimethylaminopropiophenones. Synthesis of new 4-Aryl-6-methyl-8-phenyl-2,3-dihydropyrazolo[3,4-b]diazepines and 4-Aryl-8-methyl-6-phenyl-2,3-dihydropyrazolo[4,3-b]diazepinesò, *Journal of Heterocyclic Chemistry*., 36 (3), 635-638, (1999).

Butler, R. N., Lambe, T.M. and Tombin, J.C., ñStable heterocyclic primary nitros aminò, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1357-1361, (1973).

Butler, N. R., ñThe diazotisation of heterocyclic primary aminesò, *Chemical Reviews*, 75 (2), 241-257, (1975).

Coelho, P. J., Carvalho, L. M., Fonseca, A. M. C. and Raposo, M. M. M., ñPhotochromic properties of thienylpyrrole azo dyes in solutionò, *Tetrahedron Letters*, 47 (22), 3711ï 3714, (2006).

Dann, O., ñKupplungen mit diazotiertiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylesterò, *Chem. Ber*., 82, 72, (1949).

Dawson, J.F., ñDevelopments in disperse dyesò, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 9, 25-35, (1978).

Dawson, J.F., ñThe structure and properties of disperse dyes in polyester colorationò, *Journal of the Society of Dyers and Colourists.*, 99 (7,8), 183-191, (1983).

Dawson, J.F., ñFifty years of disperse dyes (1934-1984)***ò***, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 14, 90-97, (1984).

Dhal, P. N., Achary, T. E and Nayak, A., ñStudies on 1,3-diaryl pyrazolones and their derivativesò, *Journal of the Indian Chemical Society*, 52 (12), 1196-1199, (1975).

Diener, H. and Zollinger, H., ñMechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ionsò, *Canadian J. Chem*., 64, 1102, (1986).

Diener, H. and Güleç, B., ñDiazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibriumò, *Helv. Chim. Acta*, 72, 800-805, (1989).

Elagamey, A.G.A., Mohamed, F. and Eltaweel, A.A., ñNitriles in heterocyclic synthesis -synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, pyrazolo[1,5-c][1,2,4]triazine and pyrazolo[4,3-e][1,2,4]triazine derivativesò, *Journal für Praktische Chemie*, 333 (2), 333-338, (1991).

El-Dougdoug, W. I. A., ñSynthesis and Evaluation of Anionic Copolymeric Surfactant as Dispersing Agent for Some Heterocyclic Azo-Dyesò, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, 1298ï 1306, (2010).

El-Gahami, M. A., Mekky, A. E. M., Saleh, T. S. and Al-Bogami, A. S., ñAcidity constant and solvatochromic behavior of some pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-amine derivativesò, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 209-218, (2014).

Elnagdi, M.H., Sallam, M.M.M., Fahmy H.M., Ibrahim, S.A.M. and Elias, M.A.M., ñReactions with the arylhydrazones of acyanoketones: the structure of 2-arylhydrazono-3-ketimino-nitrilesò, *Helvetica Chimica Acta*, 59 (2), 551-557, (1976).

Elnagdi, M.H., Kandeel, E.M., Zayed, E.Z. and Kandil, Z.E., ñPyrimidine derivatives and related compounds. VI. A novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidinesò, *Journal of Heterocyclic Chemistry*., 14, 155-157, (1977).

Elnagdi, M.H., Fahmy, S.M., Hafez, E.A.A., Elmoghyar, M.R.H. and Amer, S.A.R., ñPyrimidine derivatives and related compounds. A novel synthesis of pyrimidines, pyrazolo[4,3-d]pyrimidines and isoxazolo[4,3-d]pyrimidineò, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 16 (6), 1109-1111, (1979).

Emandia, A., Serban, I. and Bandula, R., ñSynthesis of some new solvatochromic 1(4)-substituted Pyrazol-5-one Azo derivativesò, *Dyes and Pigments*, 41, 63-77, (1999).

Ertan, N. and Gürkan, P., ñSynthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexesò, *Dyes and pigments*, 33 (2), 137-147, (1997).

Ertan, N., ñSynthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectraò, *Dyes and Pigments*, 44, 41-48, (2000).

Forlani, L., De Maria, P. and Fini, A., ñElectrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substitutedï 2-aminothiazoles and 5-substitutedï 2-N,N-dimethylaminothiazoleò, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1156-1158, (1980).

Freeman, F., ñReactions of malononitrile derivativesò, *Synthesis*, 12, 925-954, (1981).

Freemann, H.S., Williard, C.S. and Hsu, W.N., ñPurification procedures for synthetic dyes: Part 1-dry column chromatographyò, *Dyes and Pigments*, 7, 397, (1986).

Fu, T. L. and Wang, I. J., ñSynthesis and substituent effect of some novel dyes derived from indeno[2,1-b] thiophene compoundsò, *Dyes and Pigments*, 76, 158-164. (2008).

Funar-Timofei, S., Fabian, W. M.F., Kurunczi, L., Goodarzi, M., Ali, S. T. and Heyden, Y. V., ñModelling heterocyclic azo dye affinities for cellulose fibres by computational approachesò, *Dyes and Pigments*, 94, 278-289, (2012).

Goerdeler, J. and Haubric, H., ñÜber die Kupplungsaktivität einiger heterocyclisher diazoverbindungenò, *Chem. Ber*. 93, 397-405, (1960).

Gordon, P.F. and Gregory, P., *Organic chemistry in color*. New York: Springer-Verlag; (1983).

Gupta, S., Sivasubramanian, A., Rodrigues, L. M., Esteves, A. P., Hrdina, R. and Oliveira-Campos, A. M. F., ñSynthesis of dyes derived from 1-aryl-5-amino-4-cyanopyrazolesò, *Dyes and Pigments*, 75, 82-87, (2007).

Harikrishnan, U. and Menon, S. K., ñThe synthesis, characterization and spectral properties of crown ether based disazo dyesò, *Dyes and Pigments*, 77 (2), 462-468, (2008).

Haselbach, E., ñElektronenstruktur und physilisch-chemische eigenschaften von azo-verbindungen, teil XV über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten, *Helv. Chem. Acta*, 53, 1526-1543 (1970).

Hassanien, A.Z.A., Hafiz, I.S.A. and Elnagdi, M.H., ñUtility of [(psulfonamidophenyl)azo] malononitrile in the synthesis of polyfunctionally substituted pyrimidine, pyrazole, isoxazole and pyridazine derivativesò, *Journal of Chemical Research*, 1, 8-10, (1999).

Hiremath, S. P., Rudresh, K and Saundane, A. R., ñSynthesis and biological activities of new 5-hydrazino-10-substituted-7H-indolo[2, 3-c]isoquinolines and 1-(10-substituted-7H-indolo[2,3-c]isoquinolin-5-yl)-3,5-disubstituted pyrazoles, -3-methylpyrazol-5-ones and -3,5-disubstituted pyrazolinesò, *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 41B(2), 394-400, (2002).

Ho, Y. W., ñSynthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-thieno[2,3-b] pyridine derivatives and their application as disperse dyesò, *Dyes and Pigments*, 64 (3), 223-230, (2005).

Hodgson, H. H. and Walker, J., ñThe tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylendiamineò, *J. Chem. Soc.*, 530, (1935).

Huges, E. D., Ingold, C. K. and Ridd, J. H., ñNitrosation, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisationò, *J. Chem. Soc*., 58, (1958).

Isaad, J. and Perwuelz, A., ñSimple route to a novel class of pyrazolidine-3,5-dione based azo dyesò, *Tetrahedron Letters*, 51, 5328-5332, (2010).

Jain, R. and Shukla, A., ñSynthesis of some new derivatives of pyrazolin-5-onesò, *Journal of the Indian Chemical Society* , 67 (7), 575-576, (1990).

Kalatzis, E. and Mastrokalos, C., ñReaction of N-heteroarmatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridineò, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 498-502, (1974).

Kandeel, Z.E., Abdelrazek, F.M., Eldin, N.E.M.S. and Elnagdi, M.H., ñActivated nitriles in heterocyclic synthesis: reaction of cyanogen bromide with some functionally substituted enaminesò, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry.*, 7, 1499-1501, (1985).

Kandil, S.S., Abdel-Hay, F.I and Issa, R.M., ñThermal studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 4-(sulfonylazido phenylazo) pyrazolonesò *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 63, 173-180, (2001).

Karcę, F. and Ertan, N., ñHetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling componentò, *Dyes and Pigments*, 55, 99-108, (2002).

Karcę, F., ķener, Ķ, Deligöz, H., ñAzocalixarenes. 1: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of substituted azocalix[4]arenesò, *Dyes Pigments*, 59 (1), 53-59, (2003).

Karcę, F., ñSynthesis of disazo dyes derived from heterocyclic componentsò, *Coloration Technology*, 121, 275-80, (2005).

Karcę, F. and Demirçalę, A., ñSynthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidinesò, *Dyes and Pigments*, 74 (2), 288-297, (2007).

Karcę, F. and Karcę, F., ñSynthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivativesò, *Dyes and Pigments*, 76 (1), 147-157, (2008).

Karcę, F. and Karcę, F., ñThe synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acidò, *Dyes and Pigments*, 77, 451-456, (2008).

Karcę, F. and Demirçalę, A., Karcę, F., Kara, Ķ and Ucun, F., ñThe synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenylpyrazoleò, *Journal of Molecular Structure*, 935, 19-26, (2009).

Kaymakçęoĵlu, B. K., Oruc, E. E. ¸Ünsalan, S., Kabasakal, L. and Rollas, S., ñHigh-pressure liquid chromatographic analysis for identification of in vitro

and in vivo metabolites of 4-phenethyl-5-[4-(1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethyl-4-pyrazolylazo)phenyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4triazole thione in ratsò, *Journal of Chromatography*. *B*, 831, 184-189, (2006).

Khalil, A.K., Hassan, M.A., Mohamed, M.M. and El-sayed, A.M., ñMetal salt-catalyzed diazo coupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous mediumò, *Dyes and Pigments*, 66 (3), 241-243, (2005).

Kim, J., Lee, J., Bae, J. and Choi J., ñSynthesis and Spectral Characteristics of Disazo Dyes Containing Heterocyclic Diazo Componentsò, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 583, 70-76, (2013).

Kimata, A., Nakagawa, H., Ohyama, R., Fukuuchi, T., Ohta, S., Dohura, K., Suzuki, T. and Miyata, N., New series of antiprion compounds: pyrazolone derivatives have the potent activity of inhibiting protease-resistant prion protein accumulationò, *Journal of Medicinal Chemistry*, 50 (21), 5053-5056, (2007).

Kishimato S., Kitahara S. and Manabe O. Chem. Abst., 82, 30630r. 1975:

Küçükgüzel, S.G., Rollas, S., Erdeniz H., Kiraz M., Ekinci A.C and Vidin, A., ñSynthesis, charaacterization and pharmocological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic aminesò, *J Medicinal Chem*, 35, 761-771, (2000).

Metwally, M. A., Khalifa, M. E. and Amer, F. A. ñNew azo disperse dyes with 4-hydroxymethyl-2-pyrazolin-5-one ring for dyeing polyester fabrics, Part 5ò, *Dyes and Pigments*, 76 (2), 379-385, (2008).

Millard, C., Gregory, P. and Bradbury, R., ñAzo Dyes and Compositions Comprising Such Dyesò, US 6,290,763 B1, (2001).

Lyļka, A. and Murstroph, H., ñ^{15}N- and ^{13}C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenyl pyrazole-4,5-dione 4-phenyl hydrazone in DMSO and pyridineò, *J. Prakt. Chemie*, 331 (1), 11-14, (1989).

Lyļka, A., ñ^{15}N, ^{13}C and ^{1}H NMR spectra and azo-hydrazone tautomerism of some dyes prepared by coupling of 1-naphthalenediazonium saltò, *Dyes and Pigments*, 43, 27-32, (1999).

Masoud, M.S., Khalil, E.A., Hindawy, A.M., Ali, A.E, and Mohamed, E.F., ñSpectroscopic studies on some azo compounds and their cobalt, copper and nickel complexesò, Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60 (12), 2807-2817, (2004).

Mohareb, R.M., Sherif, S.M., Gaber, H.M., Ghabrial, S.S. and Aziz S.I., ñThiophenylhydrazonoacetates in heterocyclic synthesisò, *Heteroatom Chemistry*, 15 (1), 15-20, (2004).

Nag, J.K., Santra, P.K., Sinha, C., Liao, F.L. and Lu, T.H., ñSynthesis, spectral and electrochemical studies of 2-(arylazo)heterocycle complexes of zinc(II). Single-crystal x-ray structure of [Zn(papm)Cl_2·CH_3OH] (papm = 2-(phenylazo)pyrimidine)ò, *Polyhedron*, 20 (17), 2253-225,. 2001.

Nikolov, P., Fratev, P. and Stoyanov, S., ñFlourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyesò, *Z. Naturforsch*, 36A, 191-196, (1981).

Okonek, S., ñIntoxication with pyrazolonesò, British journal of clinical pharmacology, 10 (2), 385-390, (1980).

Patel, H. M., ñMaterial applications of novel heterocyclic disperse and mordent dyes based on 2-butyl-3-(4-hydroxybenzoyl)benzofuranò, *Advances in Applied Science Research*, 3 (1), 235-241, (2012).

Pozharskii, A.F., Soldatenkov, A.T. and Katritzky, A.R., *Heterocycles in Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*, Chichester (UK): John Wiley, (1997).

Presgrave, J., Watkinson, J. and Wight, P., ñHigh light-fastness yellow dye compositionò, EP 1 165 695 B1, (2003).

Rageh, N. M., ñTautomeric structures, electronic spectra, acid-base properties of some 7-aryl-2,5-diamino-3(4-hydroxyphenyazo)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carbonitriles, and effect of their copper(II) complex solutions on some bacteria and fungiò *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (8-9), 1917-1924, (2004).

Raposo, M. M. M., Castro, M. C. R., Fonseca, A. M. C., Schellenberg, P. and Belsley, M., ñDesign, synthesis, and characterization of the electrochemical, nonlinear optical properties, and theoretical studies of novel thienylpyrrole azo dyes bearing benzothiazole acceptor groupsò, *Tetrahedron*, 67 (29), 5189-5198, (2011).

Rizk, H. F., El-Badawi, M. A., Ibrahim, S. A and El-Borai, M. A., ñSynthesis of some novel heterocyclic dyes derived from pyrazole derivativesò, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 37-44, (2011).

Santra, P.K., Ray, U., Pal, S. and Sinha, C., ñSilver(I) helicates with 2-(arylazo)pyrimidines. Single crystal x-ray structure of {2-(phenylazo)pyrimidine}silver(I) nitrateò, *Inorganic Chemistry Communications,* 4 (5), 269-273, (2001).

Seferoĵlu, Z., Ertan, N., Yđlmaz, E. and Uraz, G., ñSynthesis, spectral characterisation and antimicrobial activity of new disazo dyes derived from heterocyclic coupling componentsò, *Color. Technol*., 124, 27-35, (2008).

Shams, H.Z., Youssef, Y.A., Mohamed, F.A. and El-Zawahry, M.M., ñSynthesis and application of novel disazo pyrazolo[1,2-a]pyrazole reactive dyesò, *Pigment & Resin Technology*, 38/6, 372-379, (2009).

Singh, S.P. and Devinder K., ñReinvestigation of the reported synthesis of naphtho[2',1'-4,5]thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazepinesò, *Heterocycles.*, 31 (5), 855-860, (1990).

Singh, K., Singh, S. and Taylor, J.A., ñMonoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazolesò, *Dyes and Pigments*., 54, 189-200, (2002).

Singh, K., Singh, S., Mahajan, A., Taylor, A., ñMonoazo disperse dyes. Part 3: synthesis and fastness properties of some novel 4,5-disubstituted thiazolyl-2-azo disperse dyesò, *Coloration Technology*, 119 (4), 198-204, (2003).

Song, H., Chen, K. and Tian, H. ñSynthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridoneò, *Dyes and Pigments*, 53, 257-262, (2002).

Souza, F., Souaza, V. T., Ratzlaff, V., Borges, L. P.,Olivera, M.R., Bonaccorso, H.G., Zanatta, N., Martins, M. A.P and Mello, C. F., ñHypothermic and antipyretic effects of 3-methyl- and 3-phenyl-5-hydroxy-5-trichloromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxyamides in miceò, *European journal of pharmacology*, 451(2), 141-147, (2002).

ķener, Ķ., Karcę, F., Kđđç, and E., Deligöz, H., ñAzocalixarenes 3: Synthesis and Investigation of The Absorption Spectra of Hetarylazo Disperse Dyes Derived From Calix[4]arenesò, *Dyes and Pigments*, 62 (2), 141-148, (2004).

ķener, Ķ., Karcę, F., Kđđç, E. and Deligöz, H., ñAzocalixarenes. 4:Synthesis, Characterization and Investigation of The Absorption Spectra of Hetarylazo-substituted Calix[6]arenes Containing Heterocyclic Groupsò, *Dyes and Pigments*; 62 (2), 149-57, (2004).

ķener, Ķ and Kadifeli, F., ñSynthesis and absorption spectra of some novel hetaryldisazocalix[4]arene derivativesò, *Coloration Technology*, 127 (6) 404-410, (2011).

Tao, T., Xu, F., Chen, X., Liu, Q., Huang, W. and You, X., ñComparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: Syntheses, crystal structures and spectroscopic propertiesò, *Dyes and Pigments*, 92, 916-922, (2012).

Tominaga, Y., Honkawa, Y., Hara, M. and Hosomi, A., ñSynthesis of pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives using ketene dithioacetalsò, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 27 (3), 775-783, (1990).

Toth, G. and Podanyi, B., ñInvestigation of nitrogen-nitro to carbon-nitro rearrangement of 2-nitro aminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonanceò, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II: Physical Organic Chemistry*, 91-94, (1984).

Towns, A. D., ñDevelopments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo componentsò, *Dyes and Pigments*, 42, 3-28, (1999).

Tsai, P. C. and Wang, I. J., ñSynthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivativesò, *Dyes and Pigments*, 64 (3), 259-264, (2005).

Tsai, P. C. and Wang, I. J., ñA facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behaviourò, *Dyes and Pigments*, 74 (3), 578-584, (2007).

Yoon, C., Choi, J., Koob, B. and Jeong, Y., ñSyntheses of new black dyes for ink-jet inksò *Coloration Tecnology*, 121, 13-17, (2005).

Youssef ,Y. A., El-Zawahry, M. M., Mohamed, F.A., Shams, H.Z. and El-Kharadly, E.A., ñSynthesis and application of disazo reactive dyes derived from heterocyclic fused pyrazole componentsò, *In: Paper Presented at the International Fiber Conference*, Engineer House, Seoul University, Seoul, Korea, pp. 201-2.; (2006).

Youssef, Y. A., Kamel, M. M., Taher, M.S., Ali, N.F. and Abd El Megiede, S. A., ñSynthesis and application of disazo reactive dyes derived from sulfatoethylsulfone pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivativesò, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (3), 220-226, (2011).

Yousefi, H., Yahyazadeh, A., Yazdanbakhsh, M. R., Rassa, M. and Moradi-e-Rufchahi, E., ñSynthesis, spectral features and biological activity of some novel hetarylazo dyes derived from 6-amino-1,3-dimethyluracilò, *Journal of Molecular Structure*, 1015, 27-32, (2012).

Watson, A.A. and Carr, K., ñDye Compounds, Compositions Containing Them And Their Useò, US 6,277,185, B1., (2001).

Weaver, M.A and Shuttleworth, L., ñHeterocyclic diazo componentò, *Dyes and Pigments*, 3 (2,3), 81-121, (1982).

Zenhäusern, A. and Zollinger, H., ñAssoziation bei Azoverbindungen II: Einfluss der Assoziation auf das tautomere Gleichgewicht von 4-Dimethylamino-azobenzol-Derivatenò, *Helvetica Chimica Acta*, 45 (6), 1890-1898, (1962).

Zollinger, H. ñAbhängingkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokupplung von basenkonzentraion und diazokomponenteò, *Helv. Chem. Acta*, 38, 1597-1623, (1955).

Zollinger, H. *Colour Chemistry, 2nd E., VCH*, Werheim, New York, (1991).

Zollinger, H. *Color chemistry synthesis*, properties and applications of organic dyes and pigments. 3rd rev. ed. Wiley-Vch; (2003).

Zvilichovsky, G., Mordechai, D., ñThe reaction of phenylmalononitrile with hydrazine. Synthesis and properties of 3,5-diamino-4-phenylpyrazole, 2-amino-3-phenylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine, and related compoundsò, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1*: *Organic and Bio-Organic Chemistry.*, 1, 11-16, (1983).

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Nesrin ŞENER
Doğum Yeri ve Tarihi	: KASTAMONU- 26.04.1981
Lisans Üniversite	: Pamukkale Üniversitesi
Y. Lisans Üniversite	: Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta	:nesrinburukoglu_sener@hotmail.com
İletişim Adresi	:Merkez M. Huzur Cad. Bereket Apt. No:9\9 Bağ bahçe/ DENİZLİ

Yayın Listesi :

1. Fikret Karcı, İzzet Şener, Aykut Demirçalı, Nesrin Burukoğlu (Şener). "Reactions of aminoarylazopyrazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylazo-6-cyano-2-methylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines", *Coloration Technology*, 122, 264-269, (2006).

2. Fikret Karcı, Nesrin Şener, Mustafa Yamaç, İzzet Şener, Aykut Demirçalı "The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel hetercyclic disazo dyes", *Dyes and Pigments*, 80, 45-52, (2009).

3. İzzet Şener, Nesrin Şener, Selinay Erikin. "Synthesis and absorptionspectra of some novel hetaryltetrakisazocalix[4]arene derivatives", *Dyes and Pigments*, 96, 256-263, (2013).

4. Selinay Erikkin, Nesrin ķener, Serkan Yavuz, Ķzzet ķener. ñSynthesis, characterization and biological activities of 4-imino-3-arylazo-4H-pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazole-2-olesò, *Medicinal Chemistry Research*, 23 (8), 3733-3743, (2014).

Uluslararasē Bildiriler:

1. Selinay Erikkin, Nesrin ķener, **Ķzzet ķener** ñSynthesis of New of Heterocyclic Disazo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Propertiesò IUPAC. 44. Dünya Kimya Kongresi, 11-16 Aĵustos 2013, Ķstanbul, TÜRKĶYE

2. Selinay Erikkin, Nesrin ķener, **Ķzzet ķener** ñSynthesis of New Heterocyclic Disazo Dyes Derived From Pyrimidone and Investigated of Their Spectroscopic Propertiesò, IUPAC. 44. Dünya Kimya Kongresi, 11-16 Aĵustos 2013, Ķstanbul, TÜRKĶYE

3. Nesrin ķener, Selinay Erikkin, **Ķzzet ķener** ñSynthesis of New of Heterocyclic Azo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Propertiesò IUPAC. 44. Dünya Kimya Kongresi, 11-16 Aĵustos 2013, Ķstanbul, TÜRKĶYE

4. Nesrin ķener, Selinay Erikkin, **Ķzzet ķener** ñSynthesis of New of Heterocyclic Azo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Propertiesò IUPAC. 44. Dünya Kimya Kongresi, 11-16 Aĵustos 2013, Ķstanbul, TÜRKĶYE

Ulusal Bildiriler

1. Aykut DEMĶRÇALI, Nesrin ķENER, Fikret KARCI, Ķzzet ķENER ñAminopirazollerin aktif metilen bileikleriyle reaksiyonlarē Bölüm 1: 7-amino-3-arilazo-6-siyano-2-metil pirazolo[5,1,c][1,2,4]triazinôin senteziò XX. Ulusal Kimya Kongresi (4-8 Eylül 2006) Erciyes Üniversitesi, KAYSERĶ

2. Aykut DEMİRÇALI, Nesrin İNER, Fikret KARCI, Yüzet İNER "Aminopirazollerin aktif metilen bileşikleriyle reaksiyonları: Bölüm 2: 7-amino-3-arilazo-6-etoksikarbonil-2-metil pirazolo[5,1,c][1,2,4]triazinlerin sentezi." XX. Ulusal Kimya Kongresi (4-8 Eylül 2006) Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ

3. Aykut DEMİRÇALI, Nesrin İNER, Fikret KARCI, Yüzet İNER "Aminopirazollerin aktif metilen bileşikleriyle reaksiyonları: Bölüm 3: 5-metil-4[5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazolilazo] 1,2-dihidro-3H-pirazol-3-onların sentezi." XX. Ulusal Kimya Kongresi (4-8 Eylül 2006) Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ

4. Nesrin İNER, Fikret KARCI, "Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi" XXVI. Ulusal Kimya Kongresi (2012) Muğla Üniversitesi, MUĞLA