

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

**P R M DÖNÜŞÜMLERİ ÇEREN YENİ HETEROSİKLIK AZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

SELİN AYER KİMLİ

DENİZLİ, OCAK - 2015

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



**P R M DON HALKASI ÇEREN YENİ HETEROSİKLIK AZO
BOYARMADDELERİN SENTEZ VE ABSORPSİYON
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

SELİN AYER KİMLİK

DENİZLİ, OCAK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Selinay ERİŞKİN tarafından hazırlanan “Pirimidon Halkası İçeren Yeni Heterosiklik Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

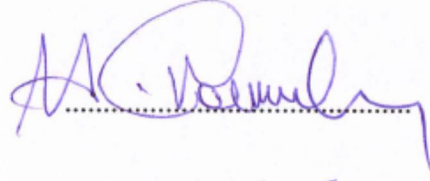
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. İzzet ŞENER
Pamukkale Üniversitesi




Üye
Prof. Dr. Hilmi Namlı
Balıkesir Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. Fikret KARCI
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Tahir TILKI
Süleyman Demirel Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2015.... tarih ve 24/16... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez al, mas, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Ara tırmalar
Koordinatörlü ü taraf,ndan 2012FBE066 nolu proje ile desteklenmi tir.**

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.

Selinay ERİŞKİN



ÖZET

**P R M DON HALKASI ÇEREN YEN HETEROS KL K AZO
BOYARMADDELER N SENTEZ VE ABSORPS YON
SPEKTRUMLARININ NCELENMES
DOKTORA TEZ
SEL NAY ER K N
PAMUKKALE ÜN VERS TES FEN B L MLER ENST TÜSÜ
K MYA ANAB L M DALI**

(TEZ DANI MANI:DOÇ. DR. ZZET ENER)

DEN ZL , OCAK - 2015

Bu çalışmada ilk olarak, anilinden çıkılarak diazonyum tuzu oluşturulup 3-aminokrotonitril ile kenetlenerek, 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril (**1**) bileşiği sentezlendi. **1** bileşiği hidrazinhidratla etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (**2**) bileşiğine dönüştürüldü.

2-aminobenzotiyazol bileşiği etil siyanoasetatla 150 °C'de çözgensiz ortamda reaksiyona sokularak 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiği elde edildi. Bir seri karboksilik amin diazolanıp, sentezlenen **3** bileşiğine kenetlenerek 3-(arilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol **4(a-m)** türevleri nihai ürünler olarak sentezlendi.

Diğer yandan sentezlenen **2** bileşiği etil siyanoasetatla 150 °C'de çözgensiz ortamda reaksiyona sokularak 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiği sentezlendi. Bir seri karbosiklik amin diazolanıp **5** bileşiğine kenetlenerek 7-imino-3-fenilazo-6-arilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol **6(a-m)** türevleri nihai ürünler olarak sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik analizleri (¹H-NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi) ve elementel analizleri yapıldı. Bu boyarmaddelerin UV spektrumları alınarak absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

ANAHTAR KEL MELER: Solvatokromizm, pirimidon, diazo-kenetleme reaksiyonu, azo boyalar.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL HETEROCYCLIC AZO DYES CONTAINING PYRIMIDONE RING AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION SPECTRA

PH.D THESIS

SEL NAYER K N

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. ZZET ENER)

DEN ZL , JANUARY 2015

In this study, firstly, 2-(phenylhydrazone)-3-ketiminochrotonitrile (**1**) was synthesized by coupling of 3-aminochrotonitrile and the diazonium salt of the aniline. Compound **1** was reacted with hydrazine monohydrate in ethanol under reflux to give 5-amino-4-phenylazo-3-methyl-1H-pyrazole (**2**).

4-imino-3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole-2-one (**3**) was synthesized by the reaction of 2-aminobenzothiazole with ethyl cyanoacetate in solvent free conditions at 150 °C. 3-(arylozo)-4-imino-4H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole-2-ole **4(a-m)** heterocyclic dyes were then synthesized by diazotisation of a series of carboxylic amines using nitrous acid, and coupling with compound **3**.

On the other hand, 7-amino-3-phenylazo-2-methyl-4H-pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-5-one (**5**) was synthesized by the reaction of compound **2** with ethyl cyanoacetate in solvent free conditions at 150 °C. 7-imino-3-phenylazo-6-arylozo-2-methyl-4H-pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-5-ole **6(a-m)** heterocyclic disazo dyes were synthesized by diazotisation of a series of carboxylic amines using nitrous acid, and coupling with compound **5**.

The synthesized dyes were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, high-resolution mass spectral datas and elemental analysis. The solvatochromic behaviors of dyes in various solvents and the effect of acid-base upon the UV-vis spectra of these dyes were evaluated.

KEYWORDS: Solvatochromism, pyrimido, diazo-coupling reaction, azo dyes.

Ç NDEK LER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
Ç NDEK LER.....	iii
EK L L STES	vii
TABLO L STES	xii
SEMBOL L STES	xiii
ÖNSÖZ.....	xiv
1. G R	1
2. GENEL B LG LER	4
2.1 Boyarmaddenin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	4
2.2 Azo Boyarmaddeler.....	6
2.2.1 Karbosiklik Azo Boyarmaddeler.....	8
2.2.2 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler.....	9
2.3 Pirimidin ve Pirazol Halkası İçeren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler.....	12
3. DENEYSEL BÖLÜM	33
3.1 Araç ve Gereçler.....	33
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	33
3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril Bileşiğinin Sentezi (1).....	34
3.2.2 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol Bileşiğinin Sentezi (2).....	34
3.2.3 4-İmino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on Bileşiğinin Sentezi (3).....	35
3.2.4 3-(Arilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bileşiklerinin Sentezi 4(a-m).....	36
3.2.4.1 3-(Fenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4a).....	36
3.2.4.2 3-(4'-Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4b).....	37
3.2.4.3 3-(4'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4c).....	37
3.2.4.4 3-(4'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4d).....	38
3.2.4.5 3-(4'-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4e).....	39
3.2.4.6 3-(3'-Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4f).....	39
3.2.4.7 3-(3'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4g).....	40
3.2.4.8 3-(3'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4h).....	41
3.2.4.9 3-(3'-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiğinin Sentezi (4i).....	41
3.2.4.10 3-(2'-Nitrofenilazo)-4-amino-2H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-on Bileşiğinin Sentezi (4j).....	42

3.2.4.11	3-(2'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiminin Sentezi (4k).....	43
3.2.4.12	3-(2'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiminin Sentezi (4l)	43
3.2.4.13	3-(2'-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol Bileşiminin Sentezi (4m).....	44
3.2.5	7-Amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on Bileşiminin Sentezi (5)	45
3.2.6	7-İmino-3-fenilazo-6-arilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-ol Bileşiklerinin Sentezi 6(a-m)	45
3.2.6.1	7-İmino-3,6-difenilazo-2-metil-6,7-dihidro-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-on Bileşiminin Sentezi (6a).....	45
3.2.6.2	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6b)	46
3.2.6.3	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6c).....	47
3.2.6.4	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6d)	48
3.2.6.5	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6e).....	48
3.2.6.6	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazol[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6f).....	49
3.2.6.7	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6g)	50
3.2.6.8	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6h).....	50
3.2.6.9	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6i).....	51
3.2.6.10	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6j).....	52
3.2.6.11	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6k)	52
3.2.6.12	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6l).....	53
3.2.6.13	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiminin Sentezi (6m).....	54
4.	SONUÇ VE TARTI MA	55
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	55
4.1.1	4-İmino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) ..	55
4.1.2	3-(Arilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol 4(a-m)	57
4.1.2.1	3-(Fenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4a).....	57
4.1.2.2	3-(4'-Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4b)	58
4.1.2.3	3-(4'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4c)	60
4.1.2.4	3-(4'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4d).....	62

4.1.2.5	3-(4'-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4e):	63
4.1.2.6	3-(3'-Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4f):.....	65
4.1.2.7	3-(3'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4g).....	67
4.1.2.8	3-(3'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4h).....	68
4.1.2.9	3-(3'-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4i).....	70
4.1.2.10	3-(2'-Nitrofenilazo)-4-amino-2H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-on (4j).....	72
4.1.2.11	3-(1'-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4k).....	74
4.1.2.12	3-(2'-Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4l).....	76
4.1.2.13	3-(2'-metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-ol (4m).....	77
4.1.3	7-Amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-on (5).....	83
4.1.4	7-İmino-3-fenilazo-6-arilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-ol 6(a-m).....	85
4.1.4.1	7-İmino-3,6-difenilazo-2-metil-6,7-dihidro-4H-pirazolo [1,5-a] pirimidin-5-on (6a).....	85
4.1.4.2	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a] pirimidin-5-ol (6b).....	87
4.1.4.3	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6c).....	88
4.1.4.4	7-İmino-3-fenilazo-6-(4'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a] pirimidin-5-ol (6d).....	90
4.1.4.5	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol (6e).....	92
4.1.4.6	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a] pirimidin-5-on (6f).....	93
4.1.4.7	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6g).....	95
4.1.4.8	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a] pirimidin-5-ol (6h).....	97
4.1.4.9	7-İmino-3-fenilazo-6-(3'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol (6i).....	99
4.1.4.10	7-İmino-3-fenilazo-3-(2'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6j).....	100
4.1.4.11	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6k).....	102
4.1.4.12	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6l).....	104
4.1.4.13	7-İmino-3-fenilazo-6-(2'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6m).....	105
4.2	Bileşiklerin Absorpsiyon Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	111

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz ilavesiyle Değişiminin İncelenmesi	132
5. KAYNAKLAR	153
6. ÖZGEÇM	162

EK L L STES

Sayfa

Şekil 2.1: Movein A bileşiğinin yapısı	5
Şekil 2.2: 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri ..	7
Şekil 2.3: 1-Fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.....	7
Şekil 2.4: 4-Fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.....	8
Şekil 2.5: Dispersol Fast Scarlet B' nin yapısı.....	9
Şekil 2.6: Eastman HTP Violet 310' un yapısı.....	10
Şekil 2.7: Tiyoferen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması	10
Şekil 2.8: Tiyoferen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması	11
Şekil 2.9: Piridon türevi azo boyarmaddelerin ve komplekslerinin sentezi.....	12
Şekil 2.10: Pirazolopirimidin türevi azo boyarmaddeler	13
Şekil 2.11: Pirimido[2,1-b]benzotiyazol ve benzotiyazolo[2,3-b]kinazolin türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması.....	14
Şekil 2.12: 3,7-Bis(arilazo)-2,6-difenil-1H-imidazo-[1,2-b]pirazol türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması	15
Şekil 2.13: Pirazolo[1,5-a]pirimidin türevi azo boyarmaddeler	16
Şekil 2.14: Farklı disazo boyarmaddelerin sentez şeması.....	17
Şekil 2.15: Pirimido[2,1-b][1,3]benzotiyazol türevleri sentez şeması.....	18
Şekil 2.16: Sentezlenen disazo pirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri	19
Şekil 2.17: Sentezlenen dispers disazo boyarmaddeler	20
Şekil 2.18: Sentezlenen 5-fenilazo-6-aminourasil azoboyaları.....	21
Şekil 2.19: 3,6-Bis-hetarilazo-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri yapıları	21
Şekil 2.20: Disazo boyarmaddelerin sentez şeması	22
Şekil 2.21: Yeni dispers disazo boyaların sentez şeması	23
Şekil 2.22: Hetarildisazokaliks[4]aren türevleri sentez şeması.....	24
Şekil 2.23: Sentezlenen pirazolo[1,5-a][1,3,5]triazin ve pirazolo [5,1c][1,2,4]triazin türevleri	25
Şekil 2.24: Floresans özellikli dispers azo boyarmaddeler	26
Şekil 2.25: Triazol ve triazepin türevleri sentez şeması.....	27
Şekil 2.26: Sentezlenen yeni benzotiyazol indol boyaları	28
Şekil 2.27: Bileşiğin (etanol içinde) ORTEP-3 görünümü	28
Şekil 2.28: Sentezlenen fenilazo-8-hidrokinolin bazlı dispers azo boyalar	29
Şekil 2.29: Sentezlenen hetarilazo-8-hidrokinolin bazlı dispers azo boyalar ...	29
Şekil 2.30: Bileşiğin kristaldeki molekül yapısı	30
Şekil 2.31: Benzo-heterosiklik amin türevleri sentez şeması.....	31
Şekil 2.32: Pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin türevlerinin sentez şeması	32
Şekil 2.33: Tautomerik formlar	32
Şekil 3.34: 1 Bileşiğinin sentezi	34
Şekil 3.35: 2 Bileşiğinin sentezi	35
Şekil 3.36: 3 Bileşiğinin sentezi.....	35
Şekil 3.37: 4a Bileşiğinin sentezi	36
Şekil 3.38: 4b Bileşiğinin sentezi	37

Şekil 3.39: 4c Bileşiğinin sentezi	38
Şekil 3.40: 4d Bileşiğinin sentezi	38
Şekil 3.41: 4e Bileşiğinin sentezi	39
Şekil 3.42: 4f Bileşiğinin sentezi	40
Şekil 3.43: 4g Bileşiğinin sentezi	40
Şekil 3.44: 4h Bileşiğinin sentezi	41
Şekil 3.45: 4i Bileşiğinin sentezi	42
Şekil 3.46: 4j Bileşiğinin sentezi	42
Şekil 3.47: 4k Bileşiğinin sentezi	43
Şekil 3.48: 4l Bileşiğinin sentezi	44
Şekil 3.49: 4m Bileşiğinin sentezi	44
Şekil 3.50: 5 Bileşiğinin sentezi	45
Şekil 3.51: 6a Bileşiğinin sentezi	46
Şekil 3.52: 6b Bileşiğinin sentezi	47
Şekil 3.53: 6c Bileşiğinin sentezi	47
Şekil 3.54: 6d Bileşiğinin sentezi	48
Şekil 3.55: 6e Bileşiğinin sentezi	49
Şekil 3.56: 6f Bileşiğinin sentezi	49
Şekil 3.57: 6g Bileşiğinin sentezi	50
Şekil 3.58: 6h Bileşiğinin sentezi	51
Şekil 3.59: 6i Bileşiğinin sentezi	51
Şekil 3.60: 6j Bileşiğinin sentezi	52
Şekil 3.61: 6k Bileşiğinin sentezi	53
Şekil 3.62: 6l Bileşiğinin sentezi	53
Şekil 3.63: 6m Bileşiğinin sentezi	54
Şekil 4.64: 3 Bileşiğinin açık yapısı	55
Şekil 4.65: 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.66: 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 4.67: 4a Bileşiğinin açık yapısı	57
Şekil 4.68: 4a Bileşiğinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.69: 4a Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 4.70: 4b Bileşiğinin açık yapısı	58
Şekil 4.71: 4b Bileşiğinin FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.72: 4b Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 4.73: 4c Bileşiğinin açık yapısı	60
Şekil 4.74: 4c Bileşiğinin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.75: 4c Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 4.76: 4c Bileşiğinin HR-MS spektrumu	61
Şekil 4.77: 4d Bileşiğinin açık yapısı	62
Şekil 4.78: 4d Bileşiğinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.79: 4d Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 4.80: 4e Bileşiğinin açık yapısı	63
Şekil 4.81: 4e Bileşiğinin FT-IR spektrumu	64
Şekil 4.82: 4e Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.83: 4f Bileşiğinin açık yapısı	65
Şekil 4.84: 4f Bileşiğinin FT-IR spektrumu	65
Şekil 4.85: 4f Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 4.86: 4g Bileşiğinin açık yapısı	67
Şekil 4.87: 4g Bileşiğinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 4.88: 4g Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	68

Şekil 4.89: 4h Bileşiğinin açık yapısı	68
Şekil 4.90: 4h Bileşiğinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 4.91: 4h Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 4.92: 4h Bileşiğinin HR-MS spektrumu	70
Şekil 4.93: 4i Bileşiğinin açık yapısı	70
Şekil 4.94: 4i Bileşiğinin FT-IR spektrumu	71
Şekil 4.95: 4i Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.96: 4i Bileşiğinin HR-MS spektrumu	72
Şekil 4.97: 4j Bileşiğinin açık yapısı	72
Şekil 4.98: 4j Bileşiğinin FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.99: 4j Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 4.100: 4k Bileşiğinin açık yapısı	74
Şekil 4.101: 4k Bileşiğinin FT-IR spektrumu	74
Şekil 4.102: 4k Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 4.103: 4l Bileşiğinin açık yapısı	76
Şekil 4.104: 4l Bileşiğinin FT-IR spektrumu	76
Şekil 4.105: 4l Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 4.106: 4m Bileşiğinin açık yapısı	77
Şekil 4.107: 4m Bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
Şekil 4.108: 4m Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 4.109: 4 (a-m) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik dengeleri	82
Şekil 4.110: 5 Bileşiğinin açık yapısı	83
Şekil 4.111: 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	83
Şekil 4.112: 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 4.113: 6a Bileşiğinin açık yapısı	85
Şekil 4.114: 6a Bileşiğinin FT-IR spektrumu	85
Şekil 4.115: 6a Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 4.116: 6b Bileşiğinin açık yapısı	87
Şekil 4.117: 6b Bileşiğinin FT-IR spektrumu	87
Şekil 4.118: 6b Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 4.119: 6c Bileşiğinin açık yapısı	88
Şekil 4.120: 6c Bileşiğinin FT-IR spektrumu	89
Şekil 4.121: 6c Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	89
Şekil 4.122: 6d Bileşiğinin açık yapısı	90
Şekil 4.123: 6d Bileşiğinin FT-IR spektrumu	90
Şekil 4.124: 6d Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	91
Şekil 4.125: 6d Bileşiğinin HR-MS spektrumu	91
Şekil 4.126: 6e Bileşiğinin açık yapısı	92
Şekil 4.127: 6e Bileşiğinin FT-IR spektrumu	92
Şekil 4.128: 6e Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 4.129: 6f Bileşiğinin açık yapısı	93
Şekil 4.130: 6f Bileşiğinin FT-IR spektrumu	94
Şekil 4.131: 6f Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 4.132: 6f Bileşiğinin HR-MS spektrumu	95
Şekil 4.133: 6g Bileşiğinin açık yapısı	95
Şekil 4.134: 6g Bileşiğinin FT-IR spektrumu	96
Şekil 4.135: 6g Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	96
Şekil 4.136: 6h Bileşiğinin açık yapısı	97
Şekil 4.137: 6h Bileşiğinin FT-IR spektrumu	97
Şekil 4.138: 6h Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	98

Şekil 4.139: 6i Bileşiğinin açık yapısı	99
Şekil 4.140: 6i Bileşiğinin FT-IR spektrumu	99
Şekil 4.141: 6i Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.142: 6j Bileşiğinin açık yapısı	100
Şekil 4.143: 6j Bileşiğinin FT-IR spektrumu	101
Şekil 4.144: 6j Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	101
Şekil 4.145: 6k Bileşiğinin açık yapısı	102
Şekil 4.146: 6k Bileşiğinin FT-IR spektrumu	102
Şekil 4.147: 6k Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	103
Şekil 4.148: 6k Bileşiğinin HR-MS spektrumu.....	103
Şekil 4.149: 6l Bileşiğinin açık yapısı	104
Şekil 4.150: 6l Bileşiğinin FT-IR spektrumu	104
Şekil 4.151: 6l Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.152: 6m Bileşiğinin açık yapısı	105
Şekil 4.153: 6m Bileşiğinin FT-IR spektrumu	106
Şekil 4.154: 6m Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.155: 6 (a-m) Bileşiklerinin muhtemel tautomer dengeleri	110
Şekil 4.156: Bileşik 4a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	111
Şekil 4.157: Bileşik 4b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	112
Şekil 4.158: Bileşik 4c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	112
Şekil 4.159: Bileşik 4d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	113
Şekil 4.160: Bileşik 4e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	113
Şekil 4.161: Bileşik 4f'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	114
Şekil 4.162: Bileşik 4g'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	114
Şekil 4.163: Bileşik 4h'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	115
Şekil 4.164: Bileşik 4i'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	116
Şekil 4.165: Bileşik 4j'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	116
Şekil 4.166: Bileşik 4k'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	117
Şekil 4.167: Bileşik 4l'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	118
Şekil 4.168: Bileşik 4m'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları..	118
Şekil 4.169: Bileşik 6a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	120
Şekil 4.170: Bileşik 6b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	121
Şekil 4.171: Bileşik 6c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	122
Şekil 4.172: Bileşik 6d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	122
Şekil 4.173: Bileşik 6e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	123
Şekil 4.174: Bileşik 6f'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	124
Şekil 4.175: Bileşik 6g'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	125
Şekil 4.176: Bileşik 6h'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	126
Şekil 4.177: Bileşik 6i'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	126
Şekil 4.178: Bileşik 6j'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	127
Şekil 4.179: Bileşik 6k'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları ...	128
Şekil 4.180: Bileşik 6l'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları....	129
Şekil 4.181: Bileşik 6m'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları..	129
Şekil 4.182: Bileşik 4a'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	132
Şekil 4.183: Bileşik 4b'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	133
Şekil 4.184: Bileşik 4c'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	133

Şekil 4.185: Bileşik 4d'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	134
Şekil 4.186: Bileşik 4e'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	134
Şekil 4.187: Bileşik 4f'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	135
Şekil 4.188: Bileşik 4g'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	136
Şekil 4.189: Bileşik 4h'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	136
Şekil 4.190: Bileşik 4i'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	137
Şekil 4.191: Bileşik 4j'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	138
Şekil 4.192: Bileşik 4k'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	138
Şekil 4.193: Bileşik 4l'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	139
Şekil 4.194: Bileşik 4m'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	139
Şekil 4.195: Bileşik 6a'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	141
Şekil 4.196: Bileşik 6b'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	142
Şekil 4.197: Bileşik 6c'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	143
Şekil 4.198: Bileşik 6d'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	143
Şekil 4.199: Bileşik 6e'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	144
Şekil 4.200: Bileşik 6f'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	145
Şekil 4.201: Bileşik 6g'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	146
Şekil 4.202: Bileşik 6h'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	146
Şekil 4.203: Bileşik 6i'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	147
Şekil 4.204: Bileşik 6j'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	148
Şekil 4.205: Bileşik 6k'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	149
Şekil 4.206: Bileşik 6l'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	150
Şekil 4.207: Bileşik 6m'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları	150

TABLO L STES

Sayfa

Tablo 2.1: Absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık cismin rengi	4
Tablo 4.2: 4(a-m) Bileşiklerinin FT-IR tablosu	79
Tablo 4.3: 4(a-m) Bileşiklerinin ¹ H-NMR tablosu	80
Tablo 4.4: 4(a-m) Bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları	81
Tablo 4.5: 6(a-m) Bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları	107
Tablo 4.6: 6(a-m) Bileşiklerinin FT-IR tablosu	108
Tablo 4.7: 6(a-m) Bileşiklerinin ¹ H-NMR tablosu	109
Tablo 4.8: 4(a-m) Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)	119
Tablo 4.9: 6(a-m) Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)	130
Tablo 4.10: 4(a-m) Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit ve baz ilavesiyle ile değişimi (nm)	140
Tablo 4.11: 6(a-m) Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit ve baz ilavesiyle ile değişimi (nm)	151

SEMBOL LİSTESİ

¹H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
¹³C-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Karbon-13)
¹⁵N-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Azot-15)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
UV-vis	: Ultraviolet-visible
X-ray	: X-ışını Spektroskopisi
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk fonksiyonel teorisi)
SAR	: Specific Absorption Rate (Özgül emilim oranı)
RNA	: Ribonükleik asit
HCl	: Hidroklorik asit
NaNO₂	: Sodyum nitrit
CH₃COONa	: Sodyum asetat
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamid
e.n.	: Erime Noktası
mL	: Mililitre
cm⁻¹	: Dalga Sayısı Birimi
g	: Gram
ppm	: Kimyasal Kayma Birimi
nm	: Nanometre
s	: Singlet
m	: Multiplet
o	: Omuz
λ_{mak}	: Maksimum absorpsiyon
ν_{max}	: Maksimum dalga sayısı
ε_{mak}	: Maksimum molar soğurma katsayısı
ORTEP-3	: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for crystal structure illustrations

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, 2-aminobenzotiyazol ve 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2) bileşiklerinin etil siyanoasetat ile reaksiyonundan pirimidon halkası içeren bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu bileşikler, farklı karboksilik aminlerin diazonyum tuzlarıyla kenetlenme reaksiyonu sonucunda yeni pirimidon halkası içeren azo boyarmaddeler sentezlenmiştir.

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. İzzet ŞENER' e, çalışmamın gerçekleşmesindeki değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinde bulunan hocalarım sayın Prof. Dr. Hilmi NAMLI ve sayın Prof. Dr. Fikret KARCI' ya teşekkür ederim. Tez süresince birlikte çalıştığım, dostum Nesrin ŞENER'e, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen eşim Mehmet ERİŞKİN'e ve her zaman yanımda olup beni bugünlere getiren aileme sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2012FBE066) vermiş oldukları proje destekleri için ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığına verdiği alt yapı desteği için teşekkür ederim.

1. G R

Azo boyaları endüstriyel renklendiricilerin en büyük kimyasal sınıfını temsil etmektedir. Bu boyalar renk tonlarının tamamını kapsayan sentetik boyaların çok yönlü ve güçlü bir grubunu oluşturmaktadırlar. Diazolama ve kenetlenme reaksiyonları ile azo boyaların hazırlanma kolaylığı ve ucuzluğu geçmişte pek çok boya sentezine yol açmıştır. Azo boyarmaddelerin verimleri genellikle yüksektir ve oluşan son ürünler oldukça yüksek saflığa sahiptir (Manjaree ve diğ. 2013).

Azo boyarmaddelerin genotoksik ve karsinojenik aminlere parçalanabilmesine rağmen, azo boyalar ve türevleri hala ticari organik renklendiricilerin önemli bir sınıfını temsil etmektedir. Geleneksel tekstil uygulamalarında kullanılan boyaların yaklaşık %50'sini oluşturmaktadırlar (Seferoğlu ve diğ. 2013).

Buna ek olarak, bazı azo boyalar ileri teknoloji sistemleri, farklı materyallerin renklendirilmesi, renkli plastik ve polimerler, ileri organik sentezler, biyolojik ve tıbbi uygulamalar gibi oldukça farklı alanlarda da kullanılmaktadırlar (Hunger 2003, Waring ve Hallas 1990, Patai 1975, Zollinger 2003, Bhatti ve Seshadri 2004, Fadda ve diğ. 1994, Saylam ve diğ. 2008, Seferoğlu ve diğ. 2007).

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

Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir.

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

Polyesterler için bir çok heterilazo dispers boyanın teknik önemi, içeriğinde tek kükürt atomu taşıyan, 1 yada 2 azot atomu da bulunabilen beş-üyelî halka içeren diazo bileşenlerinden ileri gelmektedir. 2-aminotiyazol ve 2-aminobenzotiyazolden hazırlanan boyaların dispers boya teknolojilerinde uzun bir geçmişi ve önemli bir rolü vardır (Shuttleworth ve Weaver 1990). Disazo bileşiklerinin sayısı ticari bir statüye ulaşmış olsada polyesterlerde kullanılan azo boyalar genellikle monoazo türleridir.

Heterosiklik bileşikler, dispers boyarmadde kimyasalı olarak sadece tekstilde değil, bunun yanında fotodinamik terapi ve lazerlerdeki uygulamaları dahil olmak üzere bir çok farklı alanda kullanımı oldukça yaygındır (Towns 1999).

Amin bağılı tiyazol, benzotiyazol, izotiyazol, tiyadiazol ve tiyofen bileşikleri çok elektronegatif diazo bileşikleri oluştururlar ve sonuç olarak benzenoid bileşiklerine kıyasla belirgin bir batokromik etki göstermektedirler. Buna ek olarak, piridon, pirazol, pirazon, pirimidin, tiyofen, kinolin ve indol türevleri gibi heterosiklik kenetlenme bileşenleri endüstriyel ve diğer gelişmiş uygulamalar için oldukça önemlidir (Hunger 2003, Yen ve Wang 2004, 2005).

Aminopirazol bileşikleri nitril türevleri ve hidrazin hidrat ile kolaylıkla elde edilmektedir (Elnagdi ve diğ. 1977, Elnagdi ve diğ. 1979, Zvilichovsky ve Mordechai 1983, Kandeel ve diğ. 1985). Pirazol türevleri, biyolojik ve farmakolojik aktivitelere sahiptirler (Sing ve Kumar 1990, Jaiswal ve diğ. 1981, Küçükgül ve diğ. 2000).

Pirimidin ve pirimidin türevleri antimikrobiyal (Bondock ve diğ. 2009, Keche ve diğ. 2012), antitümör (Song ve diğ. 2011), antihipertansif (Amin ve diğ. 2011) ve anti-enflamatuar (Falcão ve diğ. 2006) aktivitelerinden dolayı biyolojik açıdan önemlidirler.

Pirazolopirimidinler ve pirazolopirimidin bağılı heterosiklik bileşiklerden bazıları biyolojik olarak aktif moleküllerdir. Bu bileşiklerin merkezi sinir sistemi baskılamada, sinir fonksiyonlarını bastırarak sinir gerginliğini azaltmada ve tüberküloz bakterisinin büyümesini inhibe etmede farmakolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Holla ve diğ. 2006). Aynı zamanda benzer pirazol türevleri için de

antibakteriyel ve anti-HIV etkileri rapor edilmiştir (Küçükğüzel ve diğ. 2001). Bazı azopirazol türevleri boyalarda, komplekslerde, biyolojik ve farmakolojik çalışmalarda da kullanılmıştır (Ertan 1999, Khalil ve diğ. 2005, Emandi ve diğ. 1999, Tsai ve Wang 2005, Kandil ve diğ. 2001, Abdel-Latif 2001).

Bu tez kapsamında pirimidon halkası içeren ve hem pirimidon hem de pirazol halkası içeren yeni heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezlenmesi amaçlandı. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle (FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi) ve elementel analizle aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

2. GENEL B LG LER

2.1 Boyarmaddenin Tan,m, ve S,n,fland,r,lmas,

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

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

Tablo 2.1: Absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık cismin rengi

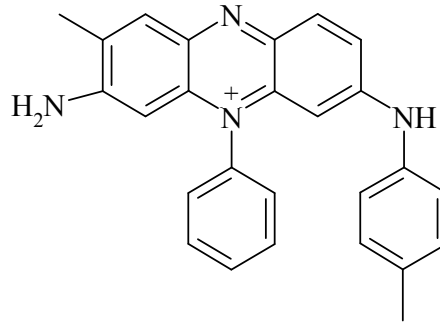
Absorplanan , , ,n dalga boyu (nm)	Cismin Rengi
400–500	Menekşe-sarımsı yeşil
440–480	Mavi-sarı
480–490	Yeşilimsi mavi-turuncu
490–500	Mavimsi yeşil-kırmızı
500–560	Yeşil-mor
560–580	Sarımsı yeşil-menekşe
580–595	Sarı-mavi
595–605	Turuncu-yeşilimsi mavi
605–750	Kırmızı-mavimsi yeşil

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

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

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

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



ekil 2.1: Movein A bileşiğinin yapısı

Sentetik boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif

boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddelerdir.

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

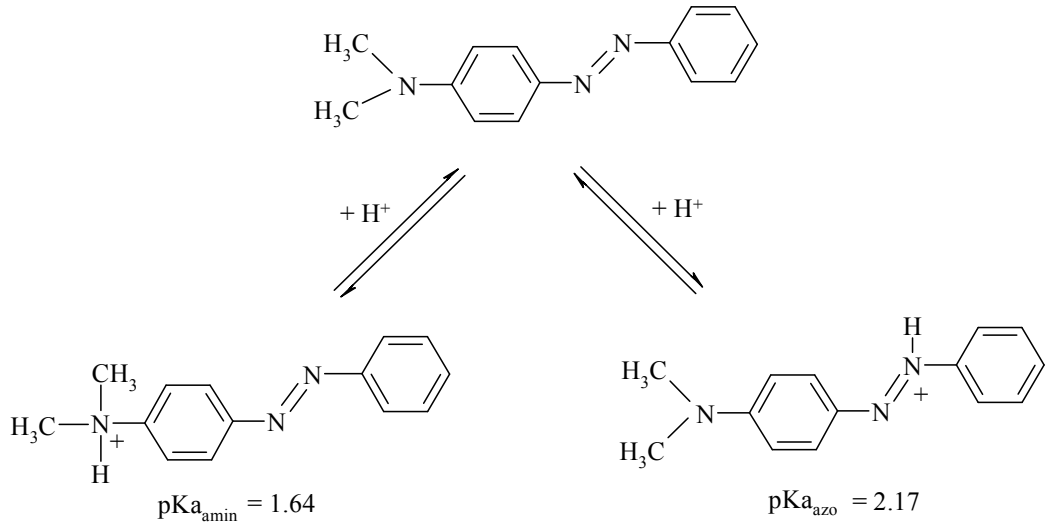
2.2 Azo Boyarmaddeler

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

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

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

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi 4-fenilazo-*N,N*-dimetilanilin' in iki konjuge mono asidinin pK_a değerleri amino azotunun azo azotundan daha asidik olduğunu göstermektedir (Zenhausern ve Zollinger 1962).

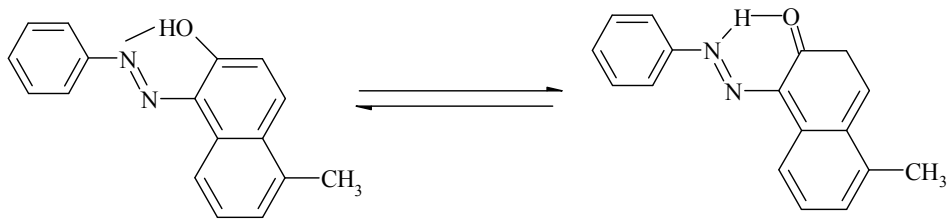


ekil 2.2: 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

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.

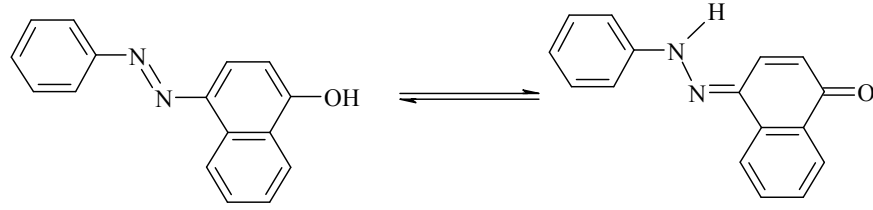
Şekil 2.3' te görüldüğü gibi *o*-hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger 1991). Bu sebeple *o*-hidroksiazo bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir.



ekil 2.3: 1-Fenilazo-2-naftol' ün 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 2.4'te 4-fenilazo-1-naftol'deki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ_{mak} değerleri verilmiştir (Zollinger 1991).



ekil 2.4: 4-Fenilazo-1-naftol'ün tautomerleri

Azo tautomer (sarı)

$$\lambda_{\text{mak}} = 410 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{mak}} = 25000$$

Hidrazon tautomer (turuncu)

$$\lambda_{\text{mak}} = 480 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{mak}} = 35000$$

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır.

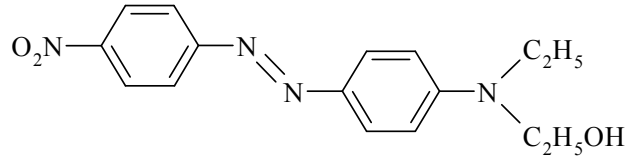
Azo-hidrazon dengesine ilişkin yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllardaki tautomerik denge çalışmalarında Raman, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{15}\text{N-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ve X-Ray ışınları teknikleri de kullanılmaktadır.

2.2.1 Karbosiklik Azo Boyarmaddeler

Karbosiklik azo boyarmaddeler dispers boyarmadde olarak tekstil endüstrisinde geçmiş dönemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyaların %70 den fazlasını da monoazo boyalar oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyalar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyaların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers boyaların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger 1991).

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

Dispers monoazo boyaları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. *N*-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir (Şekil 2.5).



ekil 2.5: Dispersol Fast Scarlet B' nin yapısı

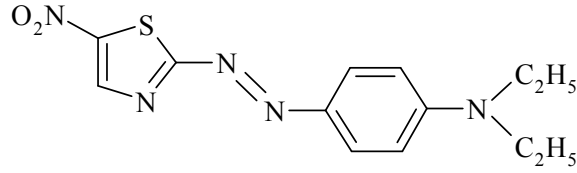
Haslık özelliklerinin *N*-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson 1983).

Dawson (1978) yapmış olduğu çalışmada, dispers boyaların 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 boyaların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir (Dawson 1984).

2.2.2 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyalar 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 boyalar birçok patentte tanımlanmıştır (Weaver ve Shuttlewort 1982). Heterosiklik diazo bileşeni

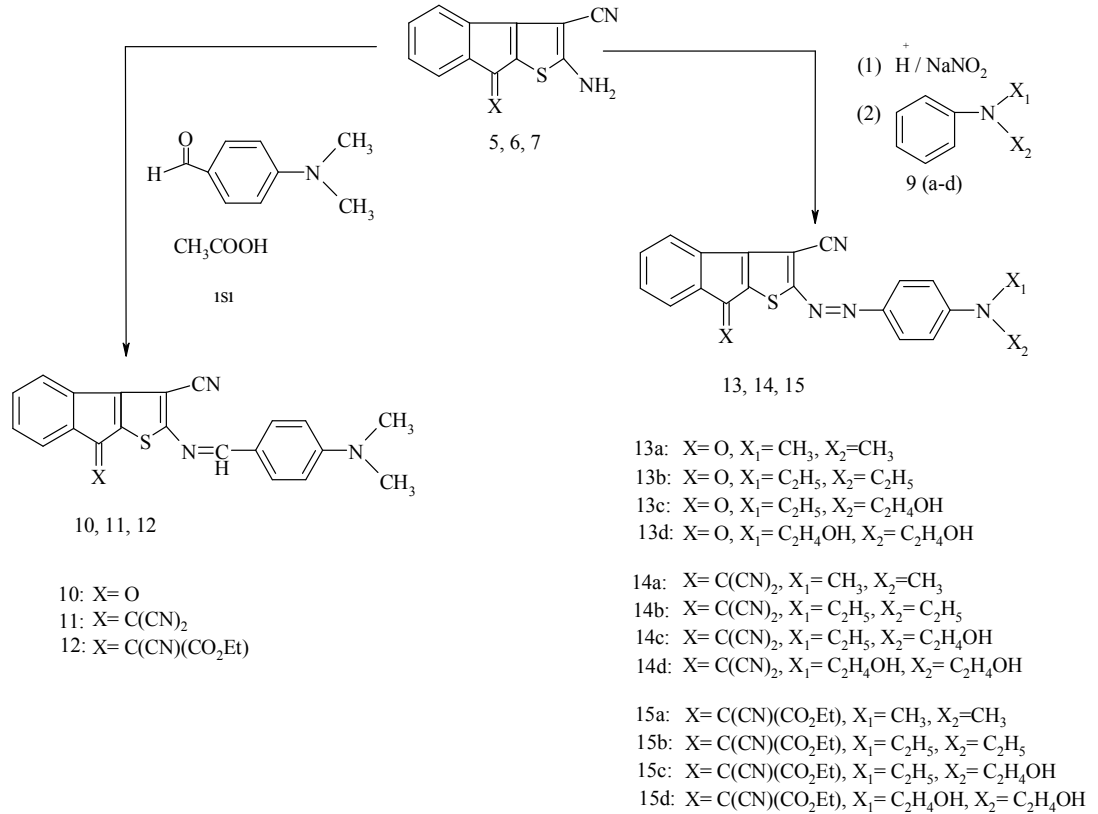
olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyaların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Şekil 2.6).



ekil 2.6: Eastman HTP Violet 310' un yapısı

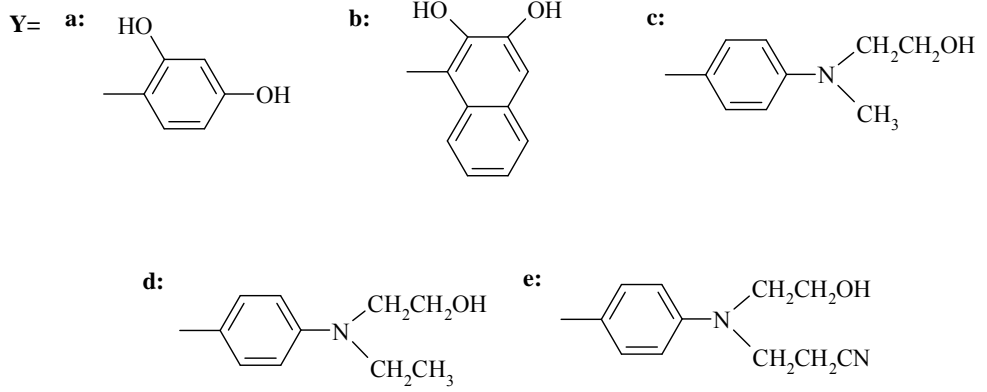
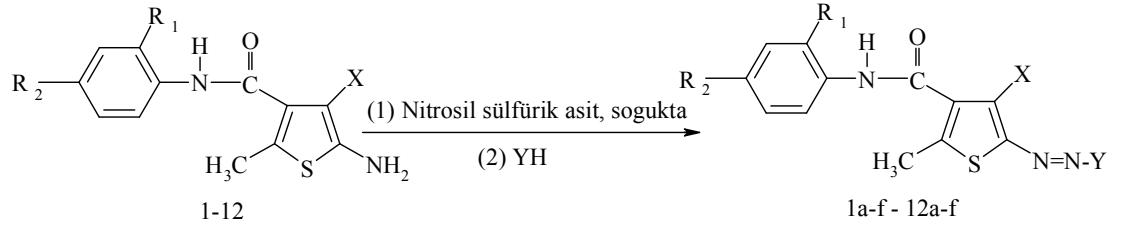
Son yıllarda heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak tiyofen ve pirazolün kullanıldığı çalışmalarla ilgili literatürlere sıkça rastlanmaktadır.

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



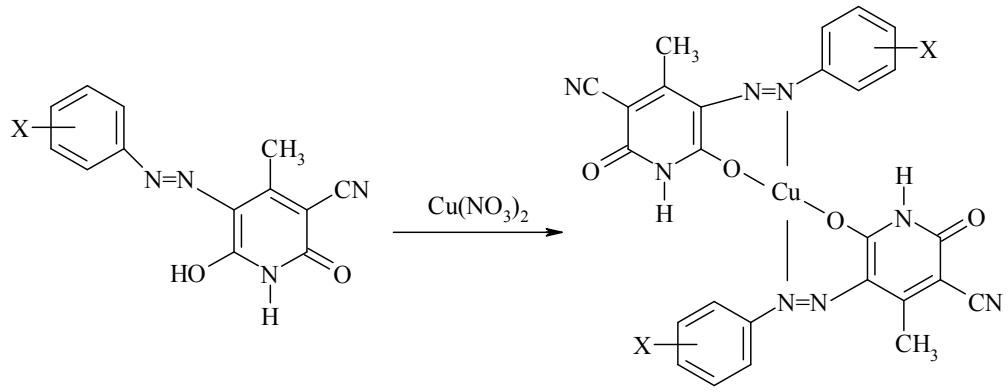
ekil 2.7: Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması

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



ekil 2.8: Tiyofen türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması

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



X= H; *m*-OEt; *m*-Me; *m*-COOH; *m*-Cl; *m*-NO₂; *p*-OEt; *p*-Me; *p*-COOH; *p*-Cl; *p*-NO₂

ekil 2.9: Piridon türevi azo boyarmaddelerin ve komplekslerinin sentezi

2.3 Pirimidin ve Pirazol Halkas, çeren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

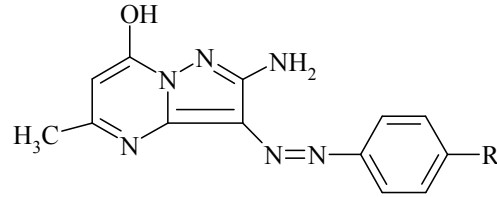
Azot içeren heterosiklik bileşikler heyecan verici biyolojik özelliklerinin bir sonucu olarak literatürde oldukça ilgi görmektedir. Bu heterosiklikler arasında, sentezi, reaksiyonları ve pirimidin içeren moleküllerin biyolojik aktiviteleri heterosiklik kimyada araştırmaların giderek genişleyen bir alanı olarak öne çıkmaktadır ve bu yapısal motif çok sayıda farmasötik ajan ve doğal üründe bulunmaktadır (Zeng ve diğ. 2004, Sharma ve diğ. 2004, Huang ve diğ. 2004, Dhavale ve diğ. 2004, West 2004, Devesa ve diğ. 2004). Bu ilginç aktiviteler, kimyacıları bu bileşikler sınıfının kimyasını geliştirme konusunda teşvik etmiştir.

Azot içeren heterohalkaların organik moleküllerin yanısıra ilaçlarda da kullanımları iyi bilinmektedir. Pirimidin birimi çeşitli ilaçların kilit özelliği olmuştur. Pirimidin boyaları sinir sistemi için yatıştırıcı ilaç (Cutting 1967) ve kemoterapotik ajan olarak kullanılmaktadırlar. Bunun yanında canlı hücrelerdeki nükleik asitlerin yapısında da yer almaktadırlar (Izatt ve diğ. 1972). Ayrıca bazı pirimidin türevleri, biyolojik ve farmakolojik aktivitelere sahiptirler (Zeng ve diğ. 2004, Sharma ve diğ. 2004, Huang ve diğ. 2004, West 2004).

Asit-baz, redoks, metallokrom, indikatör yada histolojik boya gibi azo bileşiklerinin yaygın uygulamaları, bu boyaların asit-baz özellikleriyle çalışan birçok

araştırmacının dikkatini çekmiştir (Jannakaudakis ve diğ. 1972, El-Haty ve diğ. 1991, Issa ve diğ. 1973, Hammam ve diğ. 1979, Etaiw ve El-Morsi 1980). Pirazolopirimidin kısmının biyolojik ve terapötik önemi nedeniyle özel bir ilgi çektiği düşünölmektedir, fakat literatürler pirazolopirimidin kısmı içeren azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri yada ortalama asit ayrışma sabitleri çalışmalarından yoksundur (Mahmoud ve diğ. 1983, El-Gyar ve diğ. 1993).

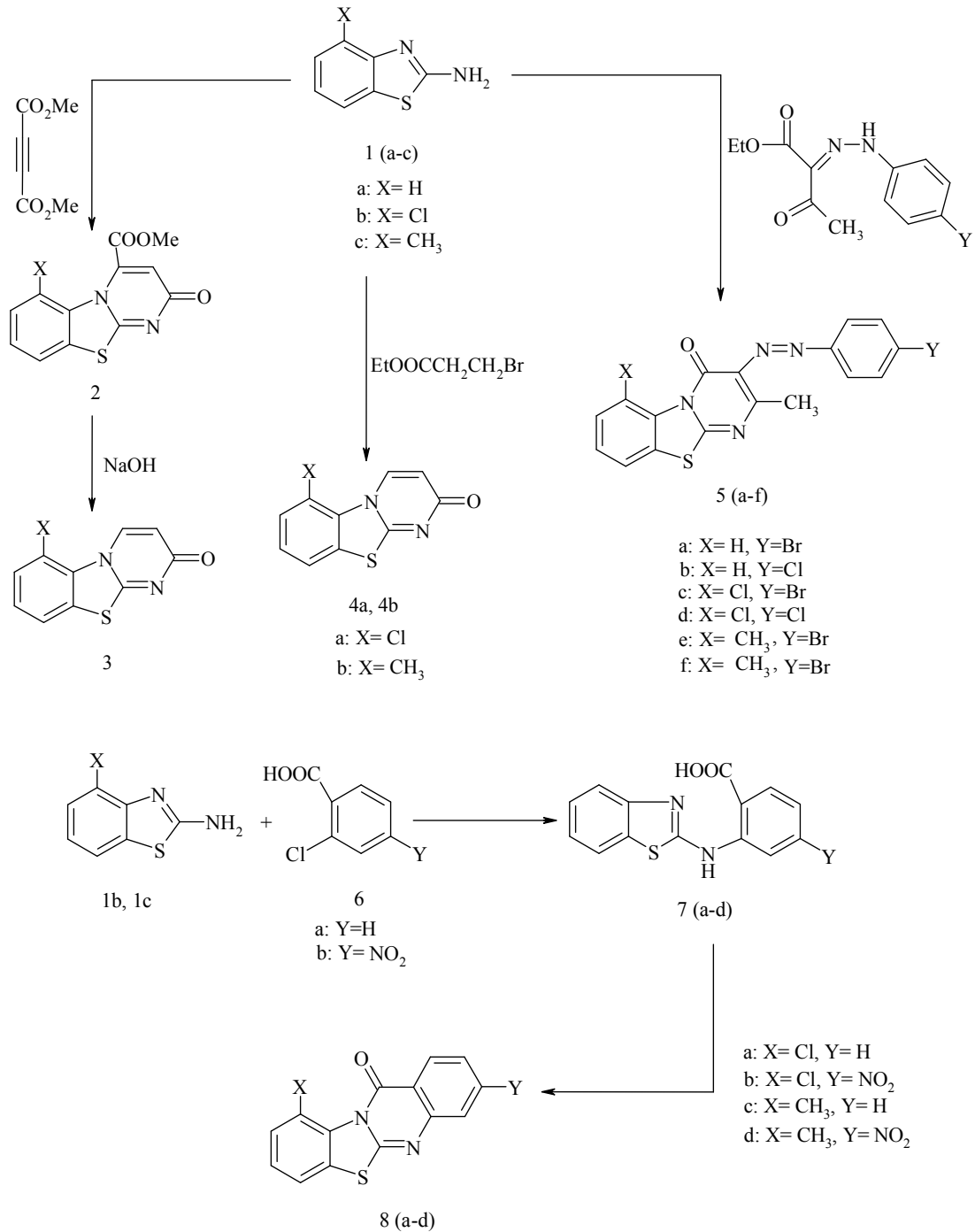
Rageh (1998), yaptığı bir çalışmada, dört hidroksi azo pirazolopirimidin türevinin asit ayrışma sabitleri sulu-organik çözücü karışımları içinde belirlemiştir. Organik çözücüler, metanol, etanol, aseton ve dimetilformamid'dir. Elde edilen sonuçlar, çözücü özellikleri açısından değerlendirildiğinde, söz konusu boyaların iyonizasyon sabitlerinin büyük oranda organik çözücünün oranına ve yapısına bağlı olduğu görölmüştür. Çözücü molekülleri ile konjuge bazın hidrojen bağı etkileşimleri yanısıra çözücü bazikliği de iyonizasyon üzerine önemli derecede katkıda bulunmaktadır. Bu çalışmada, pKa değerine azo bileşiklerinin moleküler yapısının etkisi tartışılmıştır.



R: H, I ; Cl, II ; CH₃, III ; OCH₃, IV

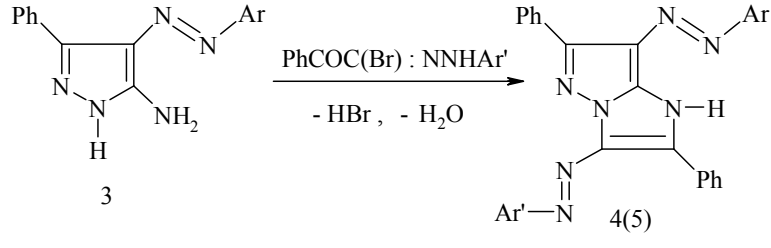
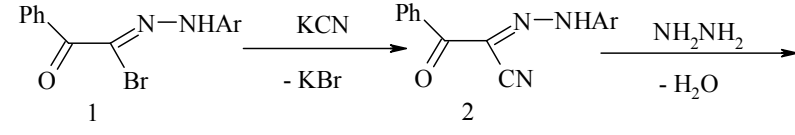
ekil 2.10: Pirazolopirimidin türevi azo boyarmaddeler

2000 yılındaki bir çalışmada, bazı yeni pirimido[2,1-b]benzotiyazol ve benzotiyazolo[2,3-b]kinazolin türevleri sentezlenmiş ve bunların antitümör ve antiviral aktiviteleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar pirimido[2,1-b]benzotiyazol (**5a-f**) bileşiklerinin önemli anti-tümör ve antiviral aktivitelere sahip olduğunu, benzotiyazolo[2,3-b]kinazolin (**8a-d**) bileşiklerinin ise geniş spektrumlu anti-tümör aktivitelere sahip olduğunu göstermiştir (El-Sherbeny 2000).

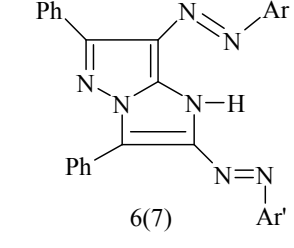


ekil 2.11: Pirimido[2,1-b]benzotiyazol ve benzotiyazolo[2,3-b]kinazolin türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması

2002 yılında yapılan bir çalışmada, iki seri yeni 3,7-bis(arilazo)-2,6-difenil-1H-imidazo-[1,2-b]pirazol, *N*-aril-2-okso-2-feniletanhidrazonil bromürden çıkılarak sentezlenmiştir. Temel ve uyarılmış durumlardaki asit ayrışma sabitleri, sırasıyla pK ve pK*, her iki seri için de belirlenmiş ve Hammet eşitliği kullanılarak ilişkilendirilmiştir (Shawali ve diğ. 2002).



	Ar / Ar'
1- 4,6	XC ₆ H ₄ / C ₆ H ₅
5,7	C ₆ H ₅ / XC ₆ H ₄

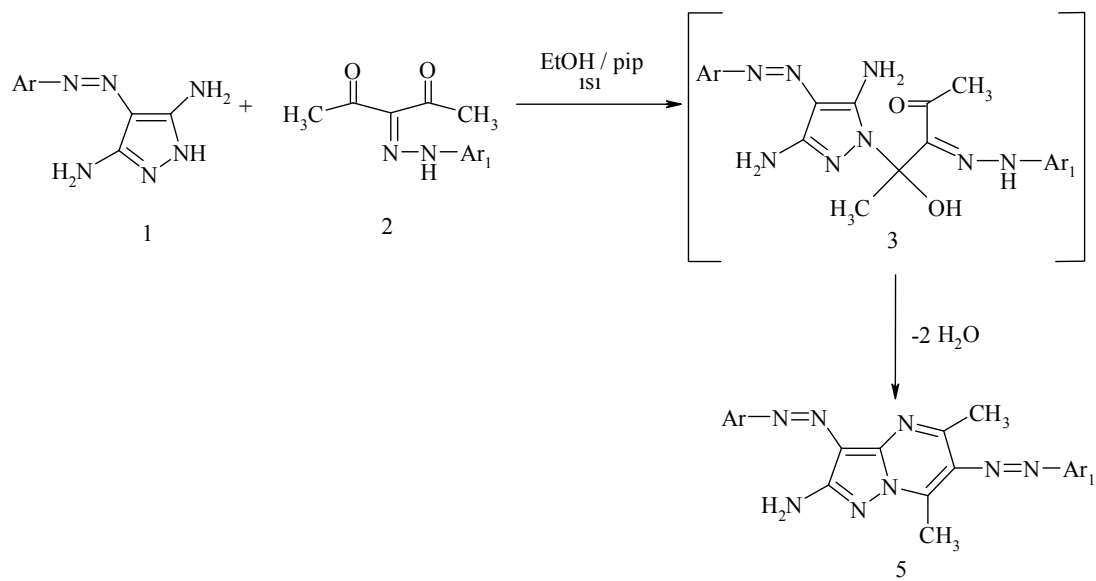


X: **a**=*p*-Ome; **b**=*p*-Me; **c**= H; **d**=*p*-Cl; **e**=*m*-Cl; **f**=*m*-NO₂; **g**=*p*-NO₂; **h**=*p*-OCOEt

ekil 2.12: 3,7-Bis(arilazo)-2,6-difenil-1H-imidazo[1,2-b]pirazol türevi azo boyarmaddelerin sentez şeması

Son yıllarda pirazol bağlı bileşikler ve pirazolo[1,5-a]-pirimidin türevlerinin boya endüstrisinde yararlı olan sentetik ara bileşikler olduğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda, bu bileşiklerden biyolojik tarım ilaçları, ilaç ve fotoğraf teknolojisi gibi tekstil dışı alanlarda da yararlanılmıştır (Masoud ve diğ. 2004, Nasr 2004, Nag ve diğ. 2001, Santra ve diğ. 2001, Elnagdi ve diğ. 1976, Auzzi ve diğ. 1983, Zeng ve diğ. 2004, Sharma ve diğ. 2004, Huang ve diğ. 2004, Dhavale ve diğ. 2004, West 2004, Devesa ve diğ. 2004). Pirazolo[1,5-a]pirimidin halkasında hem 3- hem de 6- pozisyonunda hetarilazo grubu içeren disazo boyaların maksimum absorpsiyonları, aynı pozisyonda bir arilazo grubu içeren disazo boyaların maksimum absorpsiyonlarından daha uzun dalga boyunda görülür.

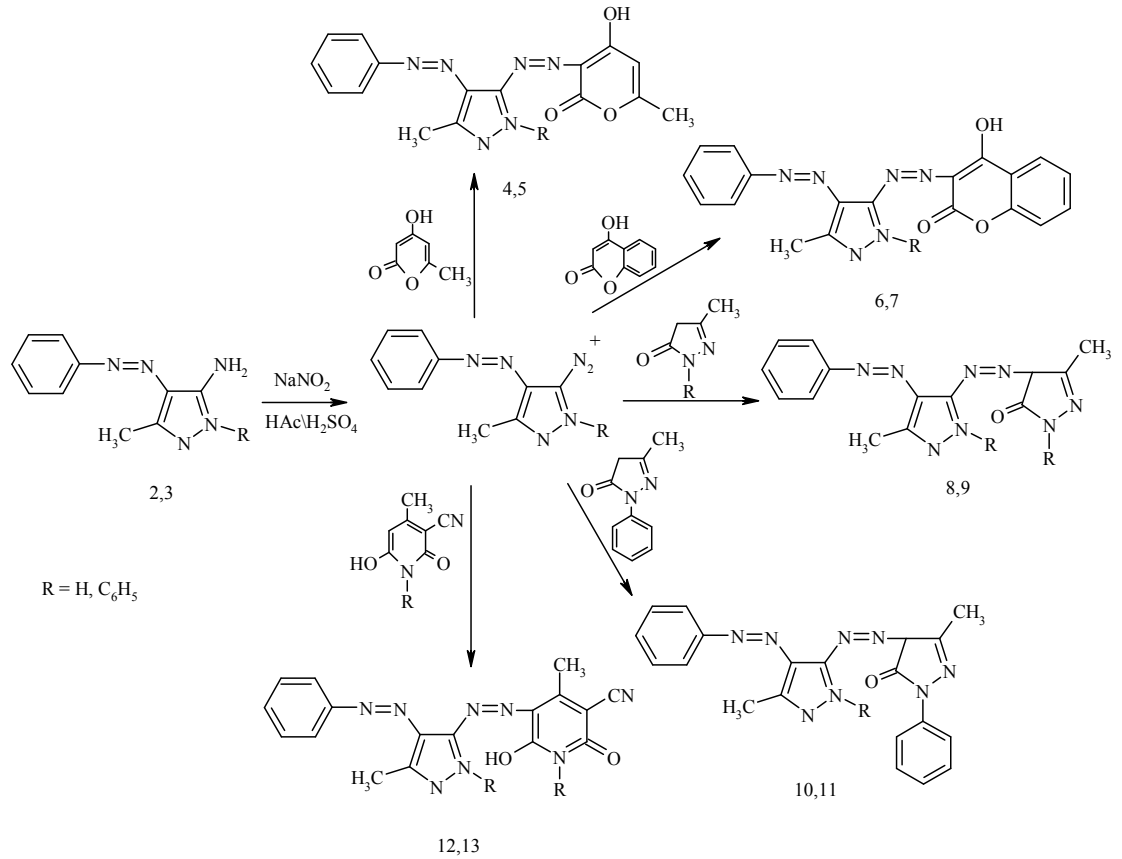
Elgemeie ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı bir çalışmada 4-(arilazo)-3,5-diaminopirazol bileşiğinden değişik yeni iki arilazo grubu içeren pirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri sentezlenmiş ve bu türevler başlangıç bileşeni olarak kullanılmıştır. Diaminopirazolden sentezlenen boyaların karakteristik ve uygulama özellikleri araştırılmış ve rapor edilmiştir.



5	Ar	Ar ₁
a	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃
b	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	2-OH-3,5-di-NO ₂ -C ₆ H ₂
c	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	4-O ₂ N-C ₆ H ₄
d	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	3-O ₂ N-C ₆ H ₄
e	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄
f	4-Cl-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
g	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃
h	4-Cl-C ₆ H ₄	2-OH-3,5-di-NO ₂ -C ₆ H ₂
i	4-Cl-C ₆ H ₄	4-O ₂ N-C ₆ H ₄
j	4-Cl-C ₆ H ₄	3-O ₂ N-C ₆ H ₄
k	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄
l	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
m	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃
n	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-OH-3,5-di-NO ₂ -C ₆ H ₂
p	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	3-O ₂ N-C ₆ H ₄
q	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
r	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄
s	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃
t	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2-OH-3,5-di-NO ₂ -C ₆ H ₂
u	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-O ₂ N-C ₆ H ₄
v	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3-O ₂ N-C ₆ H ₄
w	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
x	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄

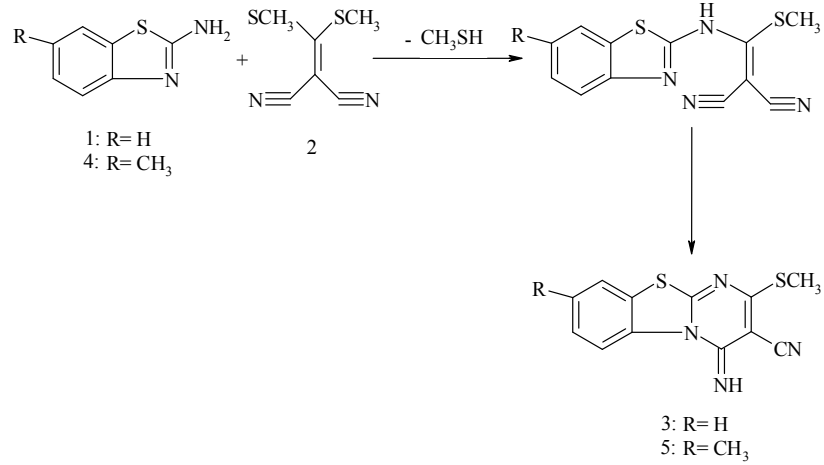
ekil 2.13: Pirazolo[1,5-a]pirimidin türevi azo boyarmaddeler

2005 yılında yapılan bir çalışmada 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol ve 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenilpirazol bileşikleri susuz ortamda nitrozilsülfürik asit ile 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 bileşiklerine kenetlenerek on yeni disazo boyarmadde sentezlenmiştir. Sentezlenen boyalar elementel analiz ve spektral metodlarla karakterize edilmiştir. Bu disazo boyaların farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları incelenmiştir (Karcı 2005).



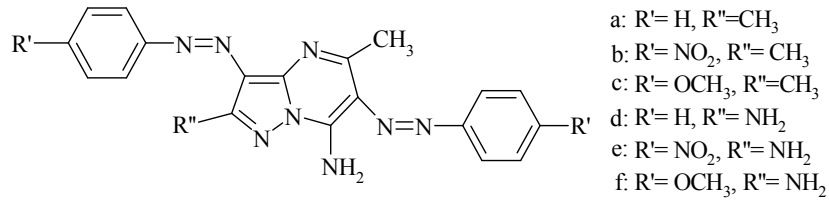
ekil 2.14: Farklı disazo boyarmaddelerin sentez şeması

2006 yılında yapılan bir çalışmada, 2-aminobenzotiyazol (1) ve 2-amino-6-metilbenzotiyazol (4) bileşiklerinin DMF içinde ve susuz potasyum karbonat ortamında bis(metiltiy)metilen malononitril (2) ile reaksiyonu sonucu sırasıyla 3-siyano-4-imino-2-metiltiy-4H-pirimido[2,1-b][1,3]benzotiyazol (3) ve 3-siyano-4-imino-2-metiltiy-8-metil-4H-pirimido[2,1-b][1,3] benzotiyazol (5) bileşiklerini sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen 3 ve 5 bileşiklerini farklı aril yada hetaril aminler, süstitüe fenoller ve aktif metilen grupları ile reaksiyona sokularak pirimido[2,1-b][1,3]benzotiyazol türevleri elde edilmiştir (Mayura ve diğ. 2006).

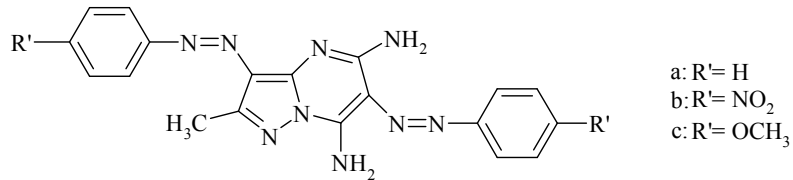


ekil 2.15: Pirimido[2,1-b][1,3]benzotiyazol türevleri sentez şeması

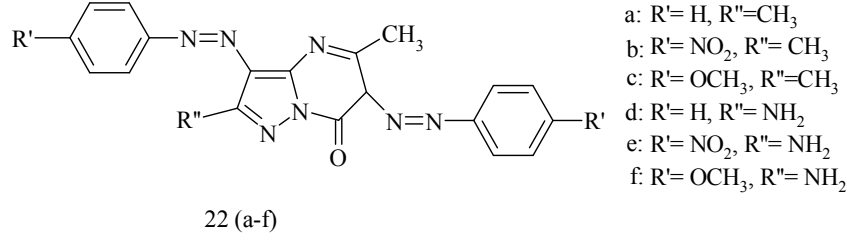
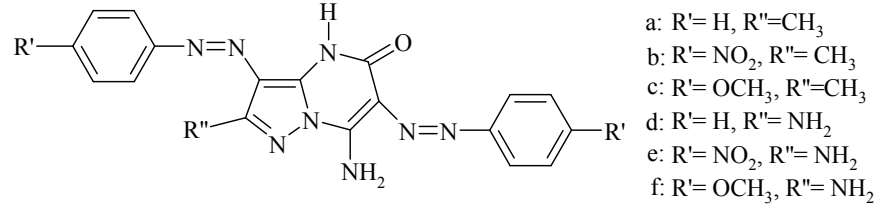
2007 yılında yapılan bir çalışmada *p*-süstitüe anilinler diazolanıp 3-aminokrotonitril, malononitril, etil siyanoasetat veya etil asetoasetat ile kenetlenerek, sırasıyla, 2-arilhidrazon-3-ketimino-butironitril, 2-arilhidrazonomalononitril, etil 2-arilhidrazonsiyanoasetat ve etil 2-arilhidrazonasetoasetat bileşikleri sentezlenmiştir. Bu arilhidrazon türevlerinin 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol veya 3,5-diamino-4-arilazo-1H-pirazol bileşiklerinin pirimidin kısmı ile halkalaşmasıyla, disazo pirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri elde edilmiştir (Karcı ve Demirçalı 2007).



13 (a-f)



16 (a-c)

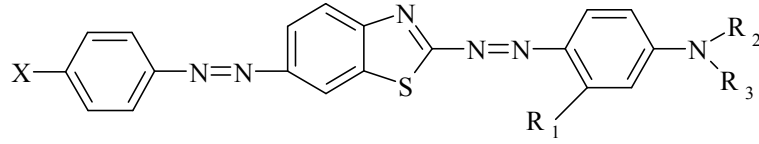


ekil 2.16: Sentezlenen disazo pirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri

Azo dispers boyaların sentezindeki heterosiklik diazo ve kenetleme bileşenlerinin kullanımı oldukça yaygındır ve elde edilen boyalar anilin bazı bileşenlerden türetilenlerden daha iyi bir renk mukavemeti ve parlak boyama özelliği sergilemektedirler.

Amin grubu bağlı tiyazol ve benzotiyazol bileşikleri diazo bileşenleri gibi yüksek elektronegativiteye sahip olduklarından karşılık gelen benzenoid bileşiklerine kıyasla belirgin bir batokromik kayma sağlamaktadırlar (Karcı ve Ertan 2005^{a,b}, Schwander 1982, Weaver ve Shuttleworth 1982).

2007 yılında yapılan başka bir çalışmada, mor ve mavimsi mor renkteki dispers disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Elde edilen boyaların spektral özellikleri (¹H-NMR ve UV-vis) rapor edilmiş ve bu boyaların polyester elyaf üzerindeki temel haslıkları (ışık haslığı, kuru-ısıtma işlem haslığı) kimyasal yapı açısından da ele alınmıştır (Sokołowska ve diğ. 2007).

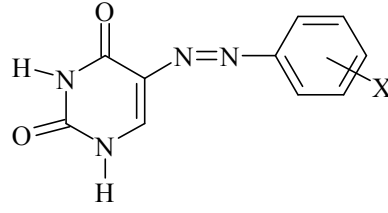


Boyalar	X	R ₁	R ₂	R ₃
I	H	H	Et	Et
II	NO ₂	H	Et	Et
III	H	Me	Et	CH ₂ CH ₂ CN
IV	NO ₂	Me	Et	CH ₂ CH ₂ CN
V	H	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH
VI	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CN
VII	H	H	CH ₂ CH ₂ OCOMe	CH ₂ CH ₂ CN
VIII	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCOMe	CH ₂ CH ₂ CN
IX	H	H	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOEt
X	H	Me	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOEt
XI	H	H	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ CN
XII	NO ₂	H	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ CN
XIII	H	Me	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOMe
XIV	NO ₂	Me	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOMe
XV	NO ₂	Me	CH ₂ Ph (<i>p</i> -Me) ^a	CH ₂ CH ₂ COOMe
XVI	NO ₂	OMe	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOMe
XVII	NO ₂	OMe	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOEt
XVIII	NO ₂	OMe	CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ CN
XIX	H	H	CH ₂ Ph (<i>p</i> -OMe) ^a	CH ₂ CH ₂ COOMe
XX	H	H	CH ₂ Ph (<i>p</i> -Me) ^a	CH ₂ CH ₂ COOMe
XXI	NO ₂	H	CH ₂ Ph (<i>p</i> -Me) ^a	CH ₂ CH ₂ COOMe
XXII	H	H	CH ₂ CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ CN
XXIII	H	H	CH ₂ CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOMe
XXIV	H	H	CH ₂ CH ₂ Ph	CH ₂ CH ₂ COOEt

^a*p*-OMe yada *p*-Me süstitüentini içeren benzil halkası

ekil 2.17: Sentezlenen dispers disazo boyarmaddeler

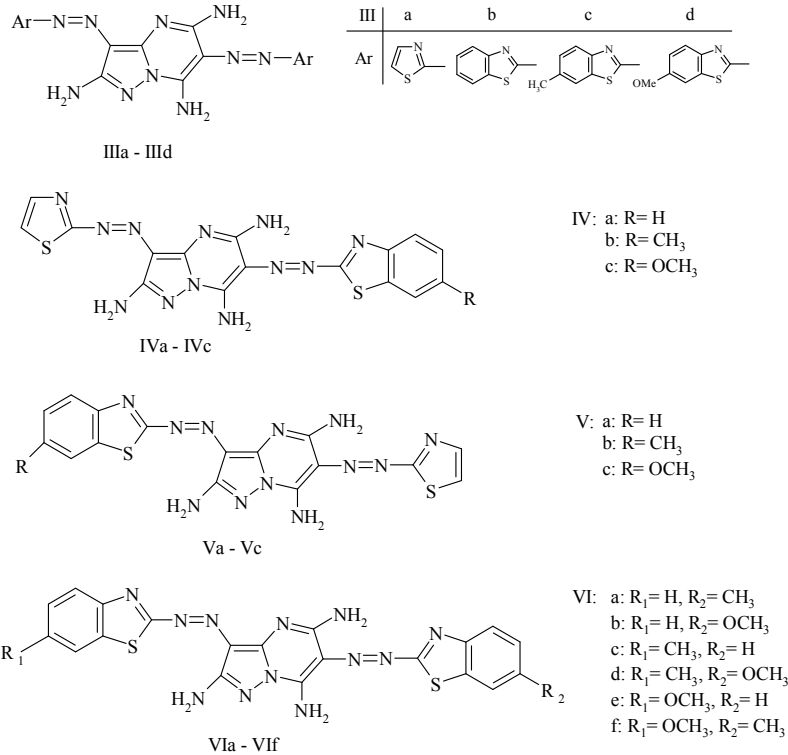
2008 yılında yapılan bir çalışmada bir seri yeni *m*-, *p*-nitroanilin, *m*-, *p*-kloroanilin, *m*-, *p*-anisidin, *m*-, *p*-toluidin, *m*-, *p*-siyanoanilin, *p*-etoksianilin, *p*-fenoksianilin, *p*-etilanilin, *p*-asetamidoanilin, *p*-asetilanilin, *p*-karboksianilin ve anilin bağlı 5-fenilazo-6-aminourasil boyaları sentezlenmiştir. Sentezlenen boyalar UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR teknikleri ve elementel analizi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkileri ve bu boyaların farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları ve süstitüent etkileri incelenmiştir (Seferoğlu ve Ertan 2008).



X= a : H	f : <i>p</i> -Cl	k : <i>p</i> -OPh	r : <i>m</i> -CH ₃
b : <i>p</i> -NO ₂	g : <i>p</i> -CH ₃	l : <i>p</i> -NHCOCH ₃	s : <i>m</i> -OCH ₃
c : <i>p</i> -CN	h : <i>p</i> -OCH ₂ CH ₃	m : <i>m</i> -NO ₂	
d : <i>p</i> -COCH ₃	i : <i>p</i> -CH ₂ CH ₃	n : <i>m</i> -CN	
e : <i>p</i> -COOH	j : <i>p</i> -OCH ₃	p : <i>m</i> -Cl	

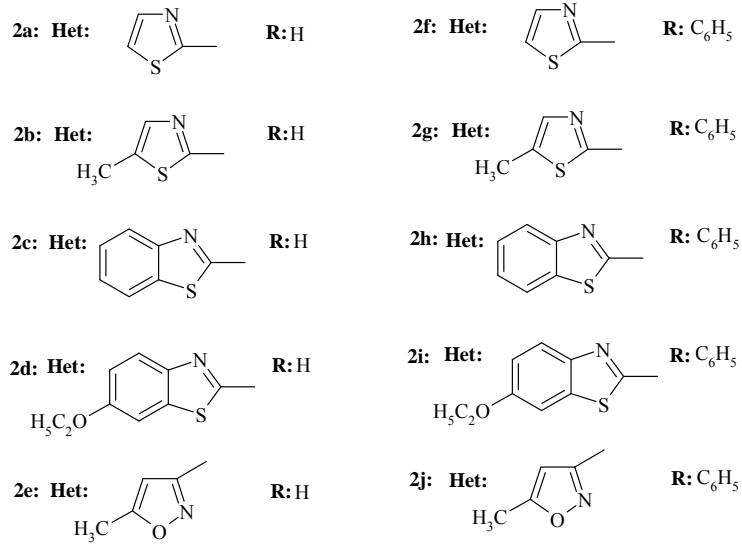
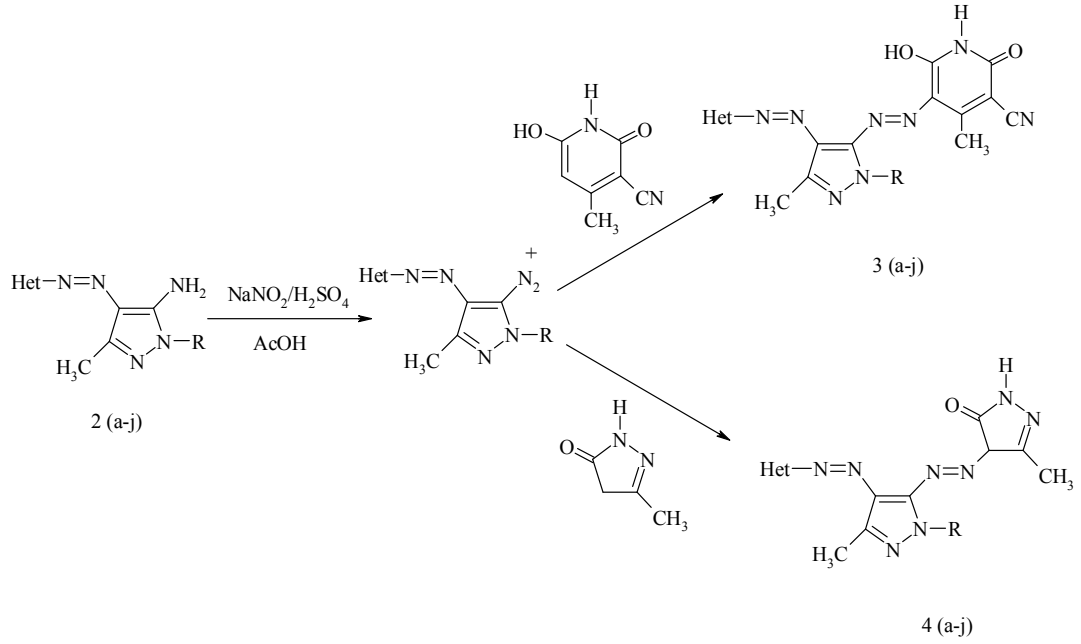
ekil 2.18: Sentezlenen 5-fenilazo-6-aminourasil azoboyaları

2008 yılında yapılan başka bir çalışmada, farklı hetarilazopirazol bileşiklerinden çıkılarak, simetrik ve asimetrik, 3,6-bis-hetarilazo-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidin heterosiklik disazo boyaları sentezlenmiştir. Sentezlenen heterosiklik disazo boyaları FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analizi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve bu boyaların farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları incelenmiştir (Tsai ve Wang 2008).



ekil 2.19: 3,6-Bis-hetarilazo-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri yapıları

2008 yılındaki bir çalışmada, değişik heterosiklik aminler diazolanıp 3-siyano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon ve 3-metil-1H-pirazol-5-on bileşiklerine kenetlenerek yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Elde edilen boyalar elementel analiz ve spektral metodlarla karakterize edilmiş ve farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları incelenmiştir. Ayrıca, absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent ve asit-baz etkileri de rapor edilmiştir (Karcı ve Karcı 2008).

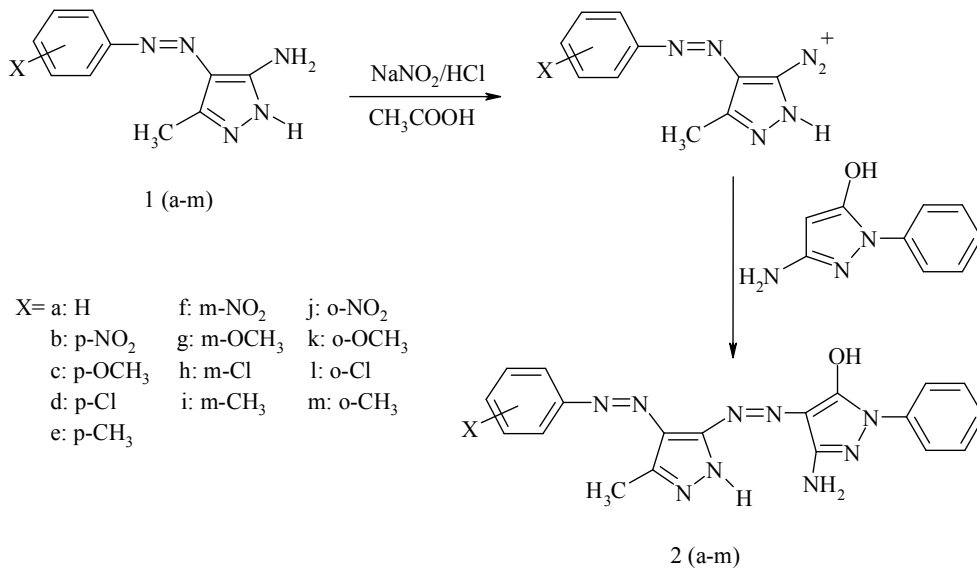


ekil 2.20: Disazo boyarmaddelerin sentez şeması

Son zamanlarda kimyasal bileşiklerin teorik hesaplamaları bunların uygulamalarıyla ilgili olarak geometrik ve elektronik özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. Bu nedenle çoğu azo boyarmaddenin sentezi ve spektral

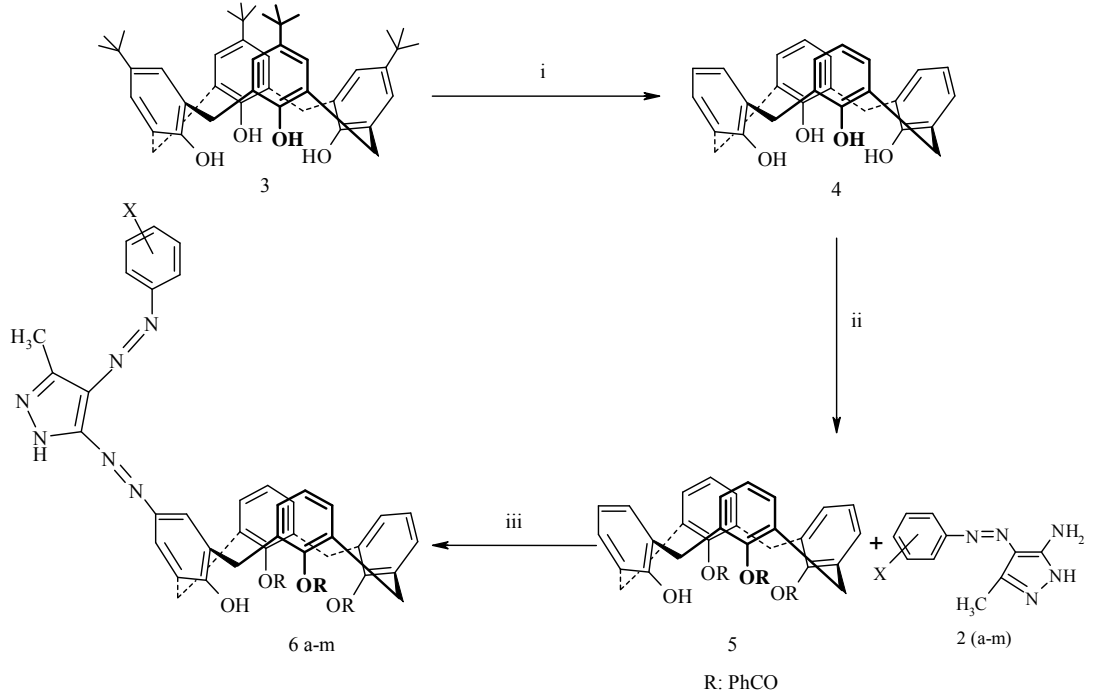
özellikleri yanı sıra bunların geçiş metali kompleksleri ile ilgili de birçok çalışma yayınlanmıştır (Ucun ve diğ. 2008, Özen ve diğ. 2003, Hihara ve diğ. 2004, Fei ve diğ. 2009, Claramunt ve diğ. 2005, Matazo ve diğ. 2008, He ve diğ. 2009, Okada ve diğ. 2008, Szymczyk ve diğ. 2007, Tokay ve diğ. 2008). Geometrik ve kimyasal yapılarındaki değişikliklere göre kimyasal koruyucu tensörlerin duyarlılığı onları önemli bir bilgi kaynağı yapmaktadır. ^{13}C ve ^1H -NMR'ın deneysel kimyasal kayma değerleri ile *ab initio* hesaplamaları optimize edilerek geometrileri arasındaki yakın ilişki bileşiklerin konfigürasyonlarının ve konformasyonlarının saptanmasında bir araç olarak hizmet edebilir (Kaupp ve diğ. 2004).

Karcı (2009), yaptığı başka bir çalışmada, 5-amino-4-arylazo-3-metil-1H-pirazol **1(a-m)** bileşiklerinin diazolanarak 3-amino-5-hidroksi-1-fenilpirazol bileşiğine kenetlenmesiyle dispers disazo boyalar **2(a-m)** elde edilmiştir. Bu dispers disazo boyaların solvatokromik davranışları farklı çözenlerde incelenmiş ve dispers disazo boyalarının görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent, asit ve baz etkisi, boyalarda bulunan elektron çekici ve elektron verici grupların *o*-, *m*-, *p*-pozisyonlarına göre ayrıntılı olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, disazo boyalar için teorik hesaplamalar yapılmış yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı *ab initio* hesaplamaları kullanılarak moleküler geometrisi ve kimyasal kaymalar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.



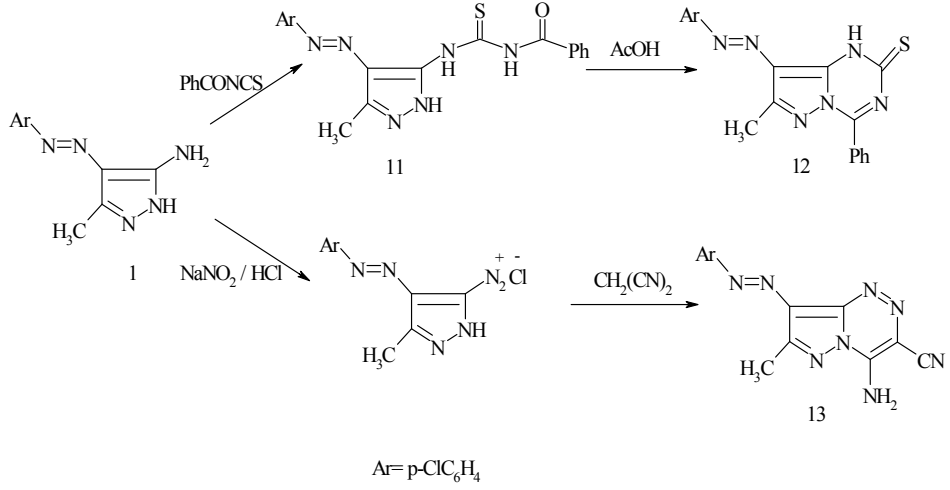
ekil 2.21: Yeni dispers disazo boyaların sentez şeması

2011 yılında yapılan bir çalışmada, 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol bileşikleri diazolanıp 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren bileşiğine kenetlenerek onüç yeni hetarildisazokaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen hetarildisazokaliks[4]aren boyaların yapıları FT-IR, nükleer manyetik rezonans ve elementel analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bu boyaların farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları ve absorpsiyon spektrumları üzerine asit-baz etkisi incelenmiştir (Şener ve Kadifeli 2011).



ekil 2.22: Hetarildisazokaliks[4]aren türevleri sentez şeması

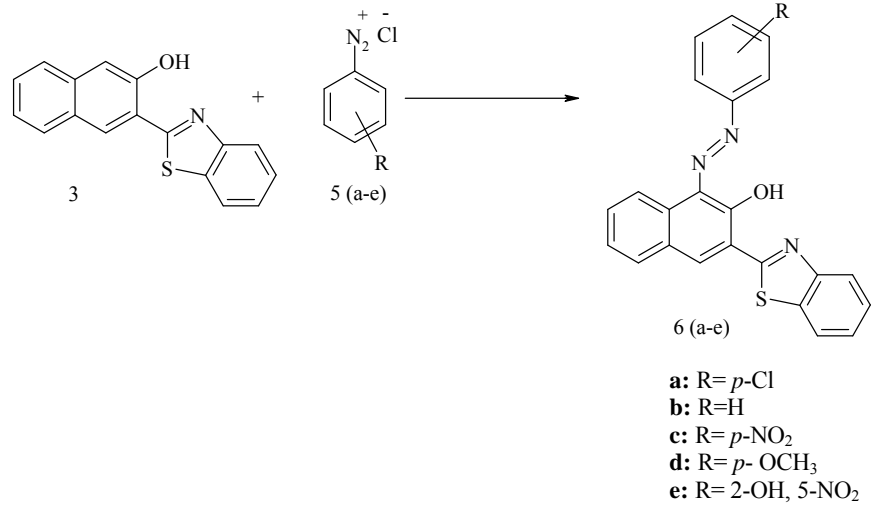
2012 yılında yapılan bir çalışmada, çeşitli 3-arilazo-5-amino- ve -7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin türevleri 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (1) ile sennamonitril ve (etoksümetilen)malonitril bileşiklerinin reaksiyonlarından elde edilmiştir. Diazolanın 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (1) bileşiği aktif metilen bileşiklerine kenetlenerek pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazinler elde edilmiştir. Ürünlerin, antifungal ve antibakteriyel etkinliklerine bakılmış ve umut verici sonuçlar ortaya çıkmıştır. Üzerinde çalışılan reaksiyonların mekanizması tartışılmıştır (Darwish ve diğ. 2012).



ekil 2.23: Sentezlenen pirazolo[1,5-a][1,3,5]triazin ve pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazin türevleri

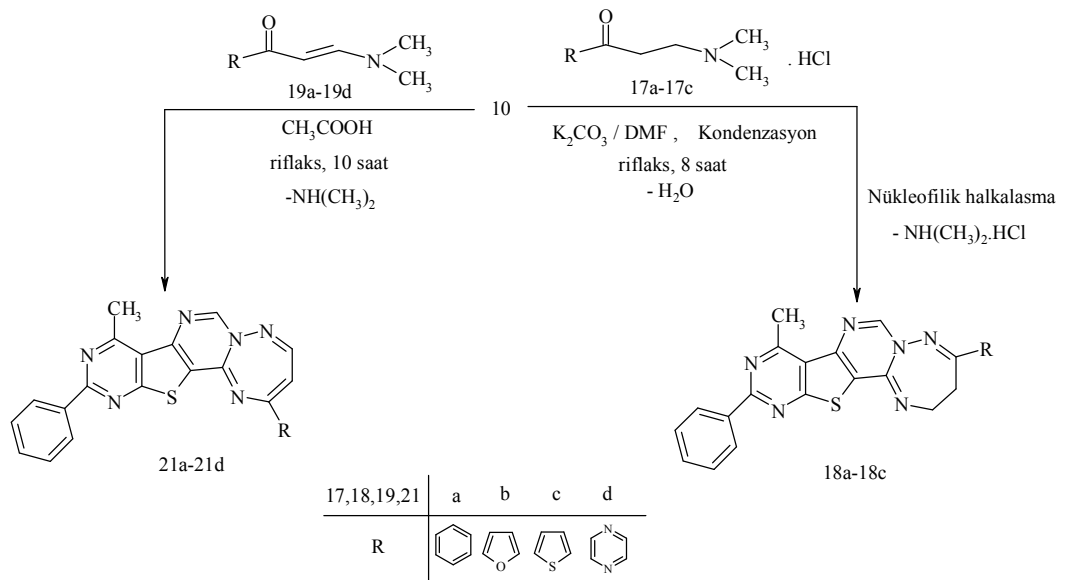
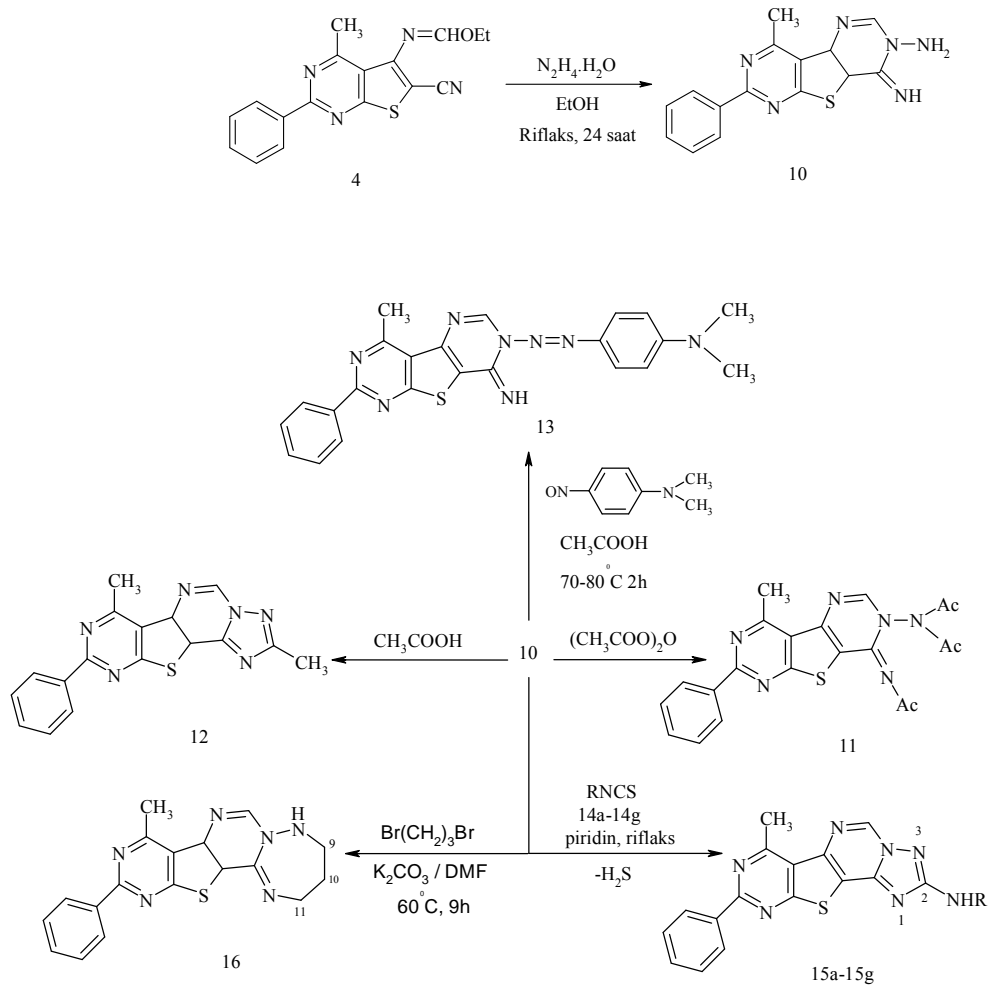
Heterosiklik bileşen içeren azo boyarmaddeler kapsamlı bir şekilde gözden geçirildiğinde tiyazolil ve benzotiyazolil içerenler daha iyi haslık özellikleri gösteren kırmızı azo boya türleri içinde en popüler olanlarıdır (Helal ve diğ. 2008, Geng ve diğ. 2011, Pavlovic ve diğ. 2009, Faustino ve diğ. 2009).

2013 yılında yapılan bir çalışmada, beş yeni floresans özellikli dispers azo boyarmadde diazolan aromatik aminlere 3-(1,3-benzotiyazol-2-il)naftalin-2-ol bileşiğinin kenetlenmesiyle sentezlenmiş ve polyester üzerine uygulaması yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin haslık özelliklerine bakılmış ve benzotiyazolil yerine 2-naftol kullanılarak benzotiyazolil kısmının haslık özellikleri üzerine etkisini incelemek için paralel bir seri boya sentezlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda benzotiyazolil içeren azo dispers boya türleri, 2-naftol kısmı içerenlere göre daha iyi haslık özellikleri verdiği görülmüştür (Manjaree ve diğ. 2013).



ekil 2.24: Floresans özellikli dispers azo boyarmaddeler

2013 yılında yapılan bir çalışmada, 7-amino-8-imino-pirimido[3,2:4,5]tiyeno[2,3-d]pirimidin (**10**)'in çok yönlü bir bileşik olduğu komşu amino ve imino fonksiyonlarının etkisiyle kanıtlanmıştır. Birçok halkalaşma reaksiyonundaki reaktivitesinin değerlendirilmesi yeni triazol ve triazepinler elde etmek amacıyla yapılmıştır. 7-amino-8-imino-pirimido[3,2:4,5]tiyeno[2,3-d]pirimidin (**10**) bileşiğinden çıkılarak yeni triazol ve triazepin türevleri sentezlenmiştir (Ho ve Chou 2013).

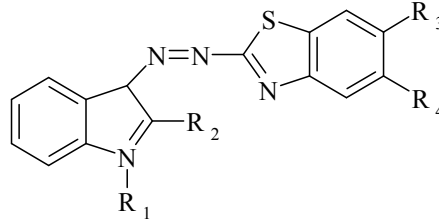


14a,15a R= CH₃; **14b,15b** R=C₂H₅; **14c,15c** R= C₆H₅; **14d,15d** R= *p*-ClC₆H₄; **14e,15e** R= *p*-CH₃C₆H₄; **14f,15f** R= *o*-CH₃C₆H₄; **14g,15g** R= naftil

ekil 2.25: Triazol ve triazepin türevleri sentez şeması

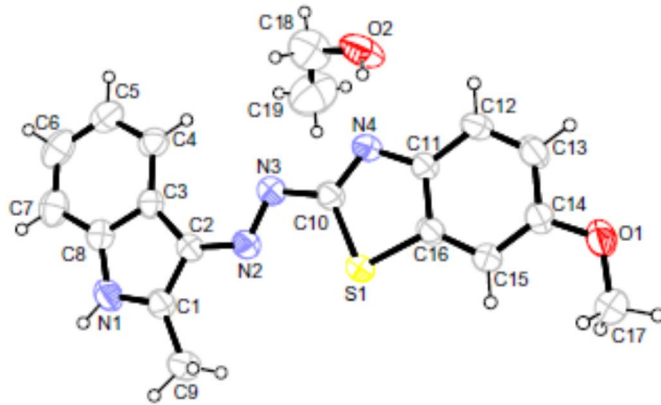
2013 yılında yapılan başka bir çalışmada, 2-aminobenzotiyazol, 6-sübstitüe ve 5,6-disübstitüe 2-aminobenzotiyazol bileşikleri nitrosil sülfürik asit ile diazolanıp çeşitli 2-sübstitüe ve 1,2-disübstitüe indol türevlerine kenetlenerek yeni benzotiyazol indol boyaları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyaların absorpsiyon spektrumları üzerine çözen etkisi incelenmiştir. Azo-hidrazo tautomerisine çözücü ve sübstitüent etkisi tartışılmış ve bu denge üzerine asit-baz etkisi de incelenmiştir (Seferoğlu ve diğ. 2013).

1a: R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ , R ₃ ,R ₄ = H	2a: R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ , R ₃ = OCH ₃ , R ₄ = H
1b: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃ , R ₃ ,R ₄ = H	2b: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃ , R ₃ = OCH ₃ , R ₄ = H
1c: R ₁ = H, R ₂ = Ph, R ₃ ,R ₄ = H	2c: R ₁ = H, R ₂ = Ph, R ₃ = OCH ₃ , R ₄ = H
1d: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = Ph, R ₃ ,R ₄ = H	2d: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = Ph, R ₃ = OCH ₃ , R ₄ = H
3a: R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ , R ₃ ,R ₄ = CH ₃	4b: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃ , R ₃ = NO ₂ , R ₄ = H
3b: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃ , R ₃ ,R ₄ = CH ₃	4c: R ₁ = H, R ₂ = Ph, R ₃ = NO ₂ , R ₄ = H
3c: R ₁ = H, R ₂ = Ph, R ₃ ,R ₄ = CH ₃	4d: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = Ph, R ₃ = NO ₂ , R ₄ = H
3d: R ₁ = CH ₃ , R ₂ = Ph, R ₃ ,R ₄ = CH ₃	



ekil 2.26: Sentezlenen yeni benzotiyazol indol boyaları

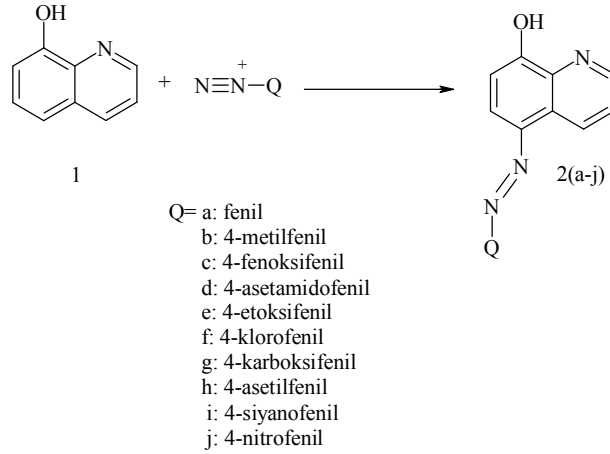
X-ray dataları 2-metil-3-(6-metoksibenzotiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol için farklı çözenlerde kaydedilmiştir. X-ray sonuçları, bu bileşiğin katı halde azo tautomerinin kararlı olduğunu göstermiştir (Seferoğlu ve diğ. 2013).



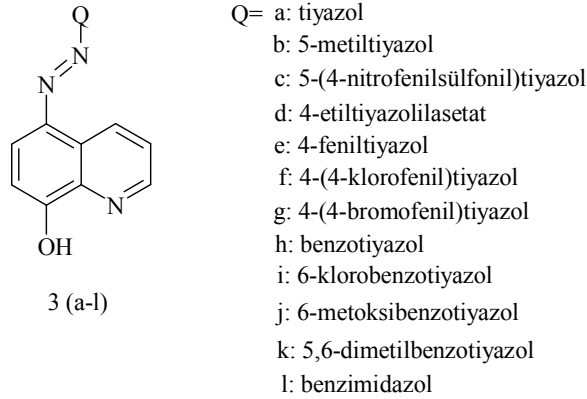
ekil 2.27: Bileşiğin (etanol içinde) ORTEP-3 görünümü

2014 yılında yapılan bir çalışmada, 8-hidroksinolin bazlı iki seri yeni karboksilik ve heterosiklik dispers azo boyaları sentezlenmiş ve FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analizi teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Boyaların farklı çözümlerdeki solvatokromik davranışları incelenmiş ve çözücüyle absorpsiyon spektrumları arasında sıkı bir bağlantı olduğu görülmüştür. Bu dengedeki asit-baz etkileri de incelenmiştir. Ayrıca, boya renkleri heterosiklik ve karbosiklik halkaların yapısı ve üzerinde bulunan süstitüentlere göre tartışılmıştır. Hazırlanan boya katı hallerindeki tautomerik formlarını belirlemek için 5-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-8- hidroksikinolin bileşiğinin X-ray dataları kaydedilmiştir. X-ray sonuçları boyanın katı haldeyken azo tautomer formunda olduğunu göstermiştir (Saylam ve diğ. 2014).

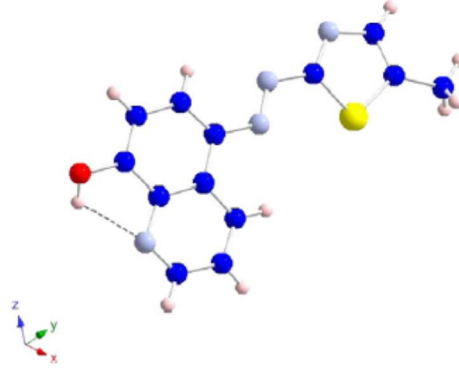


ekil 2.28: Sentezlenen fenilazo-8-hidrokinolin bazlı dispers azo boyalar



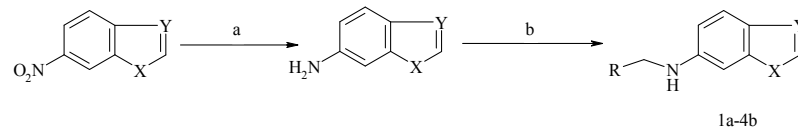
ekil 2.29: Sentezlenen hetarilazo-8-hidrokinolin bazlı dispers azo boyalar

Boyanın (**3b**) kristal yapısı hidroksi grubunun H atomu ile kinolin grubunun N atomu arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı olduğunu göstermiştir ($O\cdots N-H=2.212 \text{ \AA}$). Bu sonuç sentezlenen boya katı haldeyken azo formunda kararlı olabileceğini düşündürmüştür.



ekil 2.30:Bileşğin kristaldeki molekül yapısı

2014 yılında yapılan başka bir çalışmada, bir seri doymamış beş üyeli benzo-heterosiklik amin türevi sentezlenmiş ve bu bileşiklerin geniş spektrumlu antiviral aktivitelerini belirlemek için *in vitro* deneyler yapılmıştır. Biyolojik sonuçlar bize sentezlenen bileşiklerin çoğunun geniş spektrumlu antiviral aktivite sergilediğini göstermektedir. Yapılan SAR çalışması aromatik veya heteroaromatik halkadaki elektron çekici grupların RNA virüslerine karşı antiviral aktivitelerinin daha iyi olduğunu göstermiştir (Zhang ve diğ. 2014).



- 1: X=NH, Y=CH 1M: X=NH, Y=CH
 2: X=O, Y=N 2M: X=O, Y=N
 3: X=S, Y=N 3M: X=S, Y=N
 4: X=NH, Y=N 4M: X=NH, Y=N

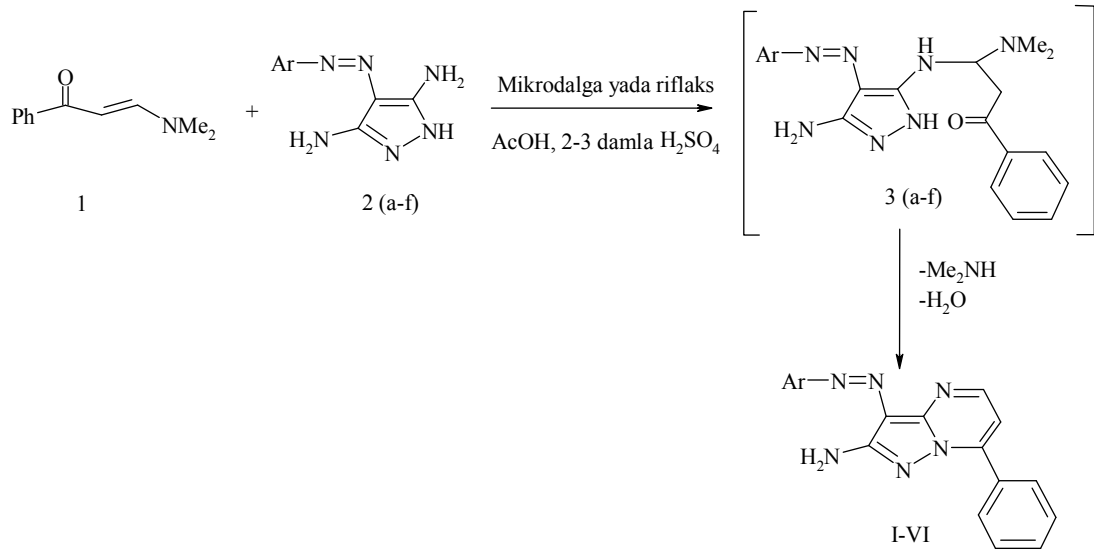
Bilesik	X	Y	R	Bilesik	X	Y	R
1a	NH	CH		3b	S	N	
1b	NH	CH		3c	S	N	
1c	NH	CH		3d	S	N	
1d	NH	CH		3e	S	N	
2a	O	N		3f	S	N	
2b	O	N		3g	S	N	
2c	O	N		3h	S	N	
2d	O	N		3i	S	N	
2e	O	N		3j	S	N	
2f	O	N		3k	S	N	
2g	O	N		4a	NH	N	
3a	S	N		4b	NH	N	

(a) %10 Pd/C, H₂ (50 psi), EtOH, oda sic. (b) Farklı süstitüe aldehitler, EtOH, oda sic. yada riflaks, 8 saat, sonra NaBH₄, oda sic., 3 saat

ekil 2.31: Benzo-heterosiklik amin türevleri sentez şeması

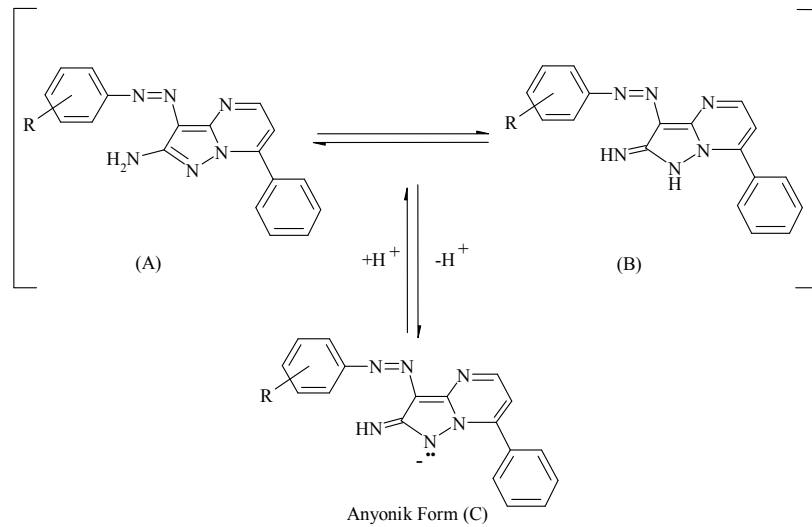
2014 yılında yapılan bir çalışmada, pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin bileşiğinin bazı türevlerinin UV-visible elektronik spektrumları alındı. Bu bileşiklerin solvatokromik davranışı sikloheksan, karbon tetraklorür, kloroform, etanol ve DMF

gibi farklı polaritedeki saf organik çözücüler içinde incelenmiştir. Sırasıyla sikloheksan, karbon tetraklorür, kloroform, etanol, DMF çözücülerine doğru orta derecede değişen kırmızıya kaymadaki artışın, bağlı dielektrik sabitinden kaynaklandığı görülmektedir. Bu bileşiklerin asit ayrışma sabitleri, aseton, metanol, etanol ve DMF gibi bir sulu-organik çözücü karışımları içinde belirlenmiştir. Boyaların iyonlaşma sabitleri söz konusu çözücü oranlarına büyük ölçüde bağlıdır ve organik çözücülerin bazlığıнын iyonlaşma süreci üzerinde büyük etkisi vardır. Genel olarak, tüm bileşiklerin pKa değerleri, ortamın bağlı dielektrik sabitlerinin artması ile artar. Çalışılan azo boyarmaddelerin asitliği aşağıdaki sıraya göre artar (El-Gahami ve diğ. 2014); $p\text{-NO}_2 < m\text{-CF}_3 < p\text{-F} < p\text{-Cl} < p\text{-H} < p\text{-CH}_3$



Ar: **I**= Fenil; **II**= *p*-toluen; **III**= *p*-florobenzen; **IV**= *m*-triflorobenzen; **V**= *m*-nitrobenzen; **VI**= *p*-nitrobenzen

ekil 2.32: Pirazolo[1,5-a]pirimidin-2-amin türevlerinin sentez şeması



ekil 2.33: Tautomerik formlar

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Sentezlerde kullanılan anilin, *o*-, *m*-, *p*-nitroanilin, *o*-, *m*-, *p*-kloranilin, *o*-, *m*-, *p*-metoksianilin, *o*-, *m*-, *p*-metilanilin, HCl, NaNO₂, asetik asit, hidrazin monohidrat, 3-aminokrotononitril, etilsiyano asetat, etanol, piridin ve DMF Merck firmasından temin edilmiştir. Bu kimyasallar ilave bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır.

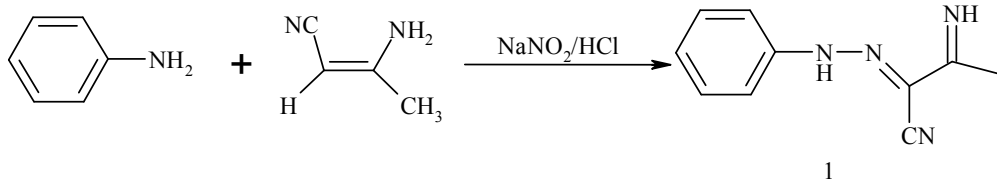
3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- FT-IR spektrumları Perkin Elmer Mattson 1000 FT-IR ile alındı.
- Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV-visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Stuart SMP30 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker Ultra Shield Plus 400 Mhz cihazı ile alındı.
- Bileşiklerin MS spektrumları Waters LCT Premier XE LTOF (TOFMS) cihazı ile alındı.

3.2 DENEYSEL ÇALI MALAR

3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril Bile i inin Sentezi (1)

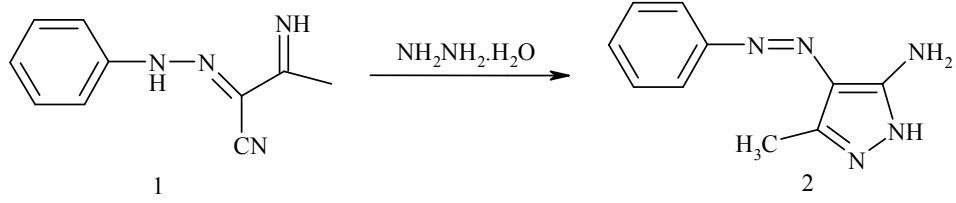
1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2,0 gram (29 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotonitril 15 mL etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH₃COONa konularak kenetlenme bileşeninin çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu 3-aminokrotonitril çözeltisi üzerine, diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi. Verim: %78 (2,90 g); e.n:166-167 °C (Ho 2005).



ekil 3.34: 1 Bileşğinin sentezi

3.2.2 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol Bile i inin Sentezi (2)

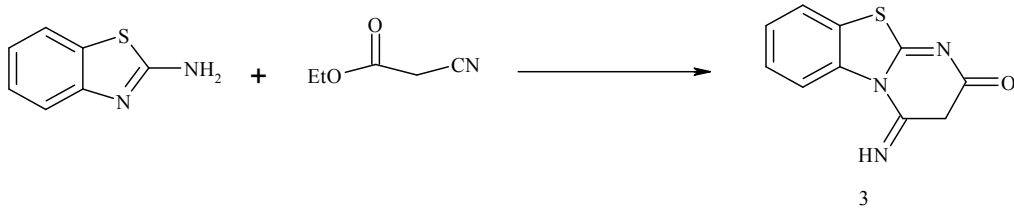
1 gram (5,37 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril (1) bileşğii, 100 mL yuvarlak dipli balon içerisinde 50 mL etanolde çözülecek mantolu ısıtıcıda 1,5 gram (30 mmol) hidrazin monohidrat eklenerek 4 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2) sentezlendi. Süre sonunda 250 mL'lik behere alınan sıcak çözelti etanol-su karışımından kristallendirildi. Verim: %76 (0,82 g); en: 165-166 °C (Ho 2005).



ekil 3.35: 2 Bileşğinin sentezi

3.2.3 4- imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on Bile i inin Sentezi (3)

2,00 gram (13,3 mmol) 2-aminobenzotiyazol bileşği, 100 mL yuvarlak dipli balon içerisine kondu. Üzerine 7 mL (66,5 mmol) etil siyanoasetat ileve edilerek 150 °C’de iki saat süreyle ısıtıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı biraz soğutuldu ve 250 mL’ lik behere alınarak etanol:su (1:1) karışımında çöktürüldü, süzöldü, kurutuldu ve DMF–su karışımından kristallendirilerek 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) bileşği sentezlendi. Koyu sarı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %86 (2,48 g); **e.n:** 222-224 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3540 cm^{-1} ; (=NH): 3375 cm^{-1} ; (Ar-H): 3053 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2944 cm^{-1} ve 2884 cm^{-1} ; (C=N): 1697 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 4,15 ppm (s, 2H, -CH₂); 7,31-8,25 ppm (m, 4H, Ar-H); 12,75 ppm (s, 1H, pirimido =NH). **Element Analizi:** C₁₀H₇N₃OS (217 g/mol). Hesaplanan C: %55,2; H: %3,25; N: %19,34. Bulunan C: %55,28; H: %3,26; N: %19,34.



ekil 3.36: 3 Bileşğinin sentezi

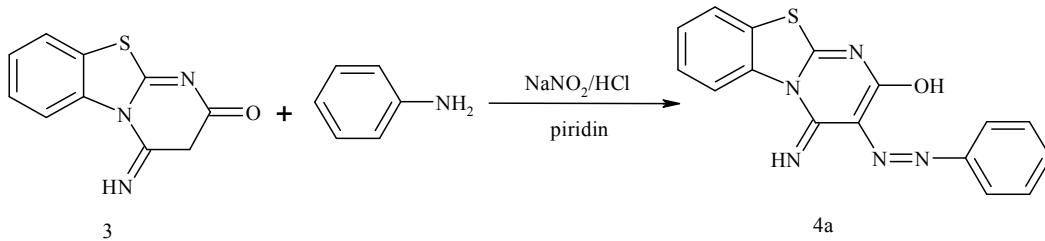
3.2.4 3-(Arilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile iklerinin Sentezi 4(a-m)

3.2.4.1 3-(Fenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4a)

1,28 gram (13,82 mmol) anilin 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 1,43 gram (20,72 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakılarak diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiği 10 mL piridinde çözünerek 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. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirilerek 3-(fenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4a**) bileşiği sentezlendi. Parlak sarı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %86 (3,82 g); **en:** 249-250 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (=NH): 3125 cm⁻¹; (Ar-H): 3039 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2922 cm⁻¹; (-C=O): 1642 cm⁻¹; (-C=N): 1615 cm⁻¹; (-N=N-): 1575 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7,14-8,01 ppm (m, 9H, Ar-H); 12,25 ppm (g, ½H, -OH); 12,70 ppm (g, ½H, hidrazo -NH); 14,35 ppm (g, 1H, pirimido =NH). **Element Analizi:** C₁₅H₁₁N₅OS (321 g/mol). Hesaplanan C: %59,80; H: %3,45; N: %21,79. Bulunan C: %59,81; H: %3,46; N: %21,78.

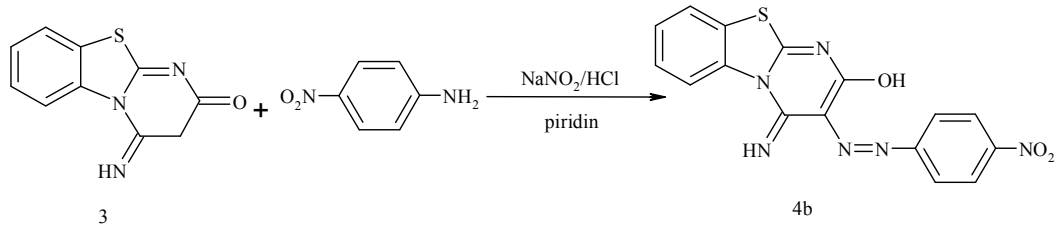


ekil 3.37: 4a Bileşiğinin sentezi

3.2.4.2 3-(4 -Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4b)

1,91 gram (13,82 mmol) 4-nitroanilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(4'-nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4b**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu kırmızı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %78 (3,95 g); **en:** 232-234 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (=NH): 3211 cm^{-1} ; (Ar-H): 3088 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2934 cm^{-1} ; (-C=O): 1682 cm^{-1} ; (-C=N): 1636 cm^{-1} ; (-N=N-): 1598 cm^{-1} ; (-NO₂) 1514 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7,37-8,30 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,62 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,13 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₆H₁₀N₆O₃S (366 g/mol). Hesaplanan C: %52,45; H: %2,75; N: %22,94. Bulunan C: %52,46; H: %2,76; N: %22,93.

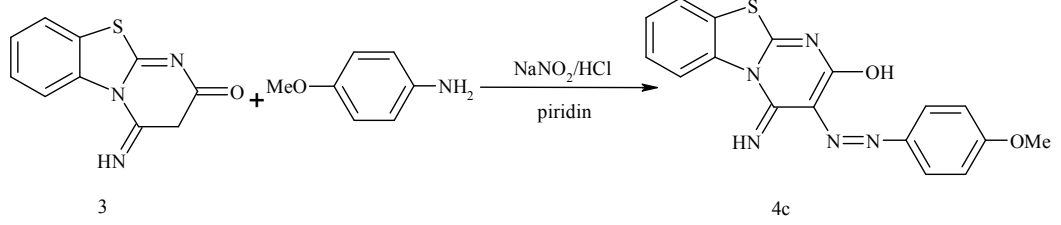


ekil 3.38: 4b Bileşiğinin sentezi

3.2.4.3 3-(4 -Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bile i inin Sentezi (4c)

1,69 gram (13,82 mmol) 4-metoksianilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(4'-metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4c**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %74 (3,60 g); **en:** 216-219 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (=NH): 3169 cm^{-1} ; (Ar-H): 3077 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2935 cm^{-1} ve 2837 cm^{-1} ; (-C=O): 1639 cm^{-1} ; (-C=N-): 1615 cm^{-1} ; (-N=N-): 1509 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 3,79 ppm (s, 3H, -OCH₃); 7,35-8,03 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,20 ppm (g, ½H, -OH); 12,58 ppm (g, ½H, hidrazo -NH); 14,06 ppm (g, 1H,

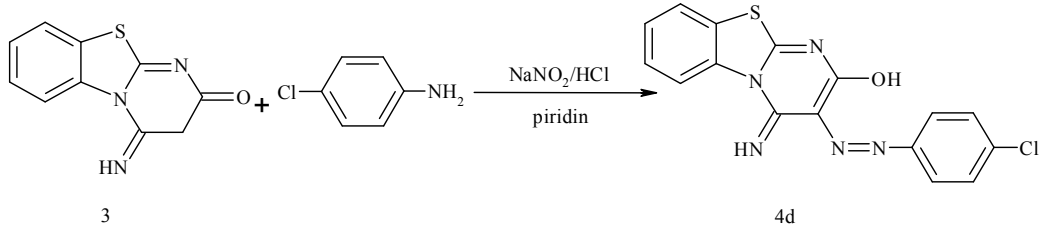
pirimido =NH). HR-MS: 352,0873 $[M+H]^+$, hesaplanan: 352,0868. **Element Analizi:** $C_{17}H_{13}N_5O_2S$ (352 g/mol). Hesaplanan C: %58,11; H: %3,73; N: %19,93. Bulunan C: %58,12; H: %3,74; N: %19,92.



ekil 3.39: 4c Bileşiminin sentezi

3.2.4.4 3-(4 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotriazol-2-ol Bileşiminin Sentezi (4d)

2,17 gram (13,82 mmol) 4-kloranilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotriazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(4'-klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotriazol-2-ol (**4d**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Açık turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %74 (3,64 g); **en:** 248-250 °C. **FT-IR:** ν_{max} (=NH): 3281 cm^{-1} ; (Ar-H): 3063 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2939 cm^{-1} ; (-C=O): 1638 cm^{-1} ; (-C=N-): 1616 cm^{-1} ; (-N=N-): 1570 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,41-8,03 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,28 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,01 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** $C_{16}H_{10}ClN_5OS$ (356 g/mol). Hesaplanan C: %54,01; H: %2,83; N: %19,68. Bulunan C: %54,01; H: %2,84; N: %19,67.



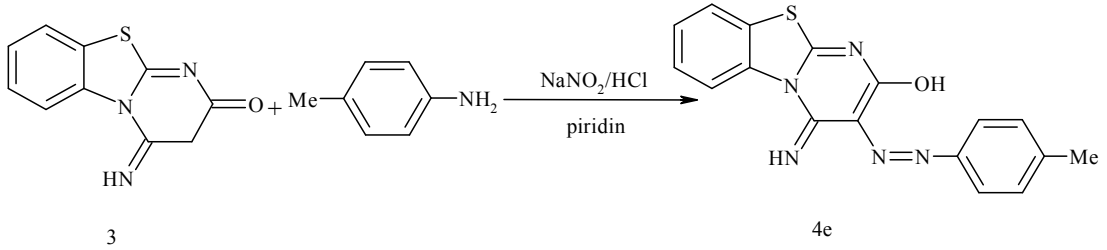
ekil

3.40: 4d Bileşiminin sentezi

3.2.4.5 3-(4 -Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4e)

1,48 gram (13,82 mmol) 4-metilanilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(4'-metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4e**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Açık kırmızı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %77 (3,57 g); **en:** 251-252 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3401 cm^{-1} ; (=NH): 3266 cm^{-1} ; (Ar-H): 3077 cm^{-1} ve 3050 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2920 cm^{-1} ve 2876 cm^{-1} ; (-C=N-): 1663 cm^{-1} ; (-N=N-): 1598 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,33 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,27-8,03 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,18 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 12,62 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₇H₁₃N₅OS (336 g/mol). Hesaplanan C: %60,88; H: %3,91; N: %20,88. Bulunan C: %60,89 H: %3,92 N: %20,87.

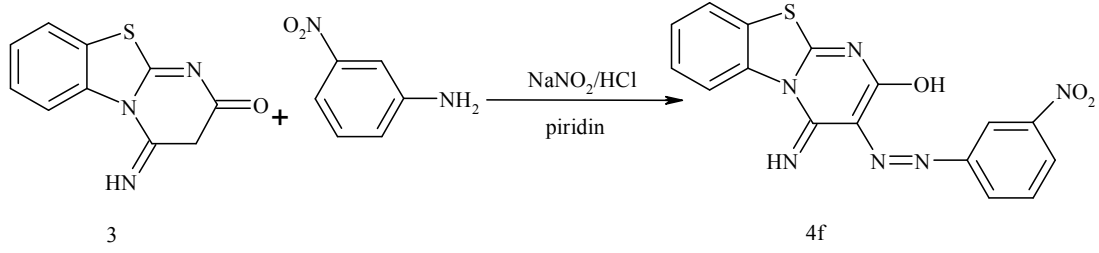


3.2.4.6 3-(3 -Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4f)

1,91 gram (13,82 mmol) 3-nitroanilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(3'-nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4f**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Parlak turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %77 (3,89 g); **en:** 250-251 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-NH₂): 3220 cm^{-1} ve 3197 cm^{-1} ; (Ar-H): 3051 cm^{-1} ; (-C=O): 1637 cm^{-1} ; (-C=N-): 1605 cm^{-1} ; (-N=N-): 1597 cm^{-1} ; (-NO₂): 1529 cm^{-1} ve 1249 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,21-8,05 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,18 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 12,62 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₆H₁₀N₆O₃S (366

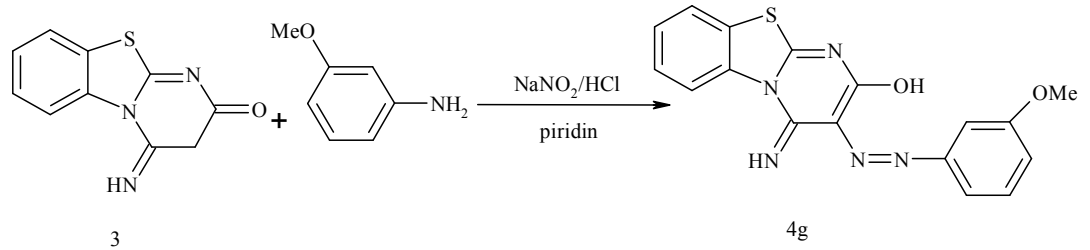
g/mol). Hesaplanan C: %52,45; H: %2,75; N: %22,94. Bulunan C: %52,43; H: %2,75; N: %22,96.



ekil 3.42: 4f Bileşğinin sentezi

3.2.4.7 3-(3 -Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bile i inin Sentezi (4g)

1,69 gram (13,82 mmol) 3-metoksianilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(3'-metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4g) bileşiğı sentezlendi ve saflaştırıldı. Hardsal sarısı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %72 (3,50 g); **en:** 219-221 °C. **FT-IR:** ν_{\max} (=NH): 3233 cm^{-1} ; (Ar-H): 3068 cm^{-1} ve 3014 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2970 cm^{-1} ve 2935 cm^{-1} ; (-C=O): 1644 cm^{-1} ; (-C=N-): 1615 cm^{-1} ; (-N=N-): 1513 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 3,81 ppm (s, 3H, -OCH₃); 6,72-8,00 ppm (m, 8H, Ar-H); 14,00 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,16 ppm (s, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₇H₁₃N₅O₂S (352 g/mol). Hesaplanan C: %58,11; H: %3,73; N: %19,93. Bulunan C: %58,10; H: %3,74; N: %19,91.

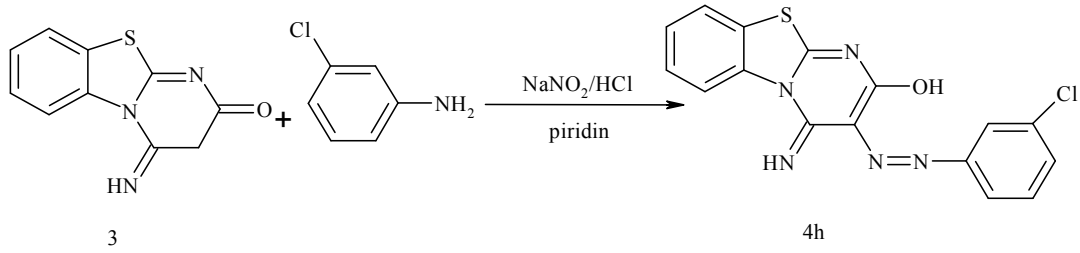


ekil 3.43: 4g Bileşğinin sentezi

3.2.4.8 3-(3 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4h)

2,17 gram (13,82 mmol) 3-kloranilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(3'-klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4h**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı, Kırmızı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %73 (3,59 g); **en:** 215-217 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3223 cm^{-1} ; (=NH): 3074 cm^{-1} ; (Ar-H): 3007 cm^{-1} ; (-C=N-): 1643 cm^{-1} ; (-N=N-): 1589 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7,37-9,49 ppm (m, 8H, Ar-H); 10,79 ppm (s, 1H, pirimido =NH); 11,93 ppm (g, 1H, -OH). **HR-MS:** 356,0378 $[\text{M}+\text{H}]^+$, hesaplanan: 356,0373. **Element Analizi:** $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{OS}$ (356 g/mol). Hesaplanan C: %54,01; H: %2,83; N: %19,68. Bulunan C: %54,02; H: %2,84; N: %19,69.

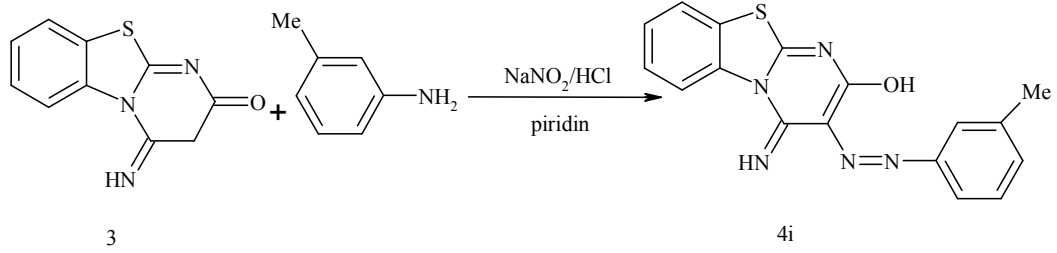


3.2.4.9 3-(3 -Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol

Bile i inin Sentezi (4i)

1,48 gram (13,82 mmol) 3-metilanilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(3'-metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (**4i**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu sarı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %76 (3,53 g); **en:** 242-243 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (=NH): 3136 cm^{-1} ; (Ar-H): 3055 cm^{-1} ve 3040 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2923 cm^{-1} ; (-C=O): 1651 cm^{-1} ; (-C=N-): 1615 cm^{-1} ; (-N=N-): 1597 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,39 ppm (s, 3H, -CH₃); 6,98-8,06 ppm (m, 8H, Ar-H); 12,15 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 12,56 ppm (g, 1H, -OH). **HR-MS:** 336,0912 $[\text{M}+\text{H}]^+$,

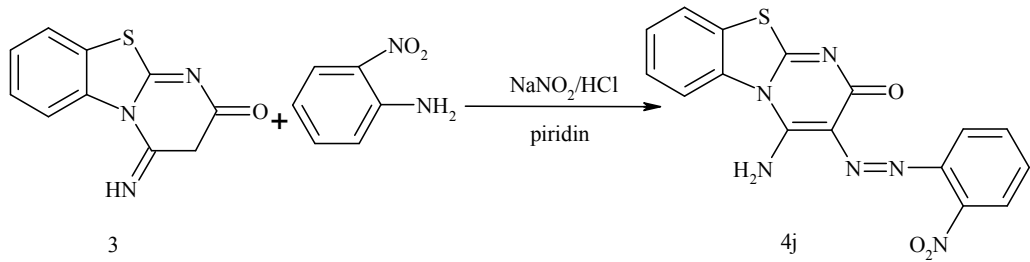
hesaplanan: 336,0919. **Element Analizi:** C₁₇H₁₃N₅OS (336 g/mol). Hesaplanan C: %60,88; H: %3,91; N: %20,88. Bulunan C: %60,88 H: %3,93 N: %20,89.



ekil 3.45: 4i Bileşğinin sentezi

3.2.4.10 3-(2 -Nitrofenilazo)-4-amino-2H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-on Bile i inin Sentezi (4j)

1,91 gram (13,82 mmol) 2-nitroanilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**3**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(2'-nitrofenilazo)-4-amino-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (**4j**) bileşiğı sentezlendi ve saflaştırıldı. Parlak turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %78 (3,95 g); **en:** 265 °C. **FT-IR:** ν_{\max} (=NH): 3102 cm⁻¹; (Ar-H): 3075 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2934 cm⁻¹ ve 2865 cm⁻¹; (-C=O): 1641 cm⁻¹; (-C=N-): 1574 cm⁻¹; (-N=N-): 1533 cm⁻¹; (-NO₂) 1453 cm⁻¹ ve 1337 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,90 ppm (s, 2H, -NH₂); 7,35-8,27 ppm (m, 8H, Ar-H). **Element Analizi:** C₁₆H₁₀N₆O₃S (366 g/mol). Hesaplanan C: %52,45; H: %2,75; N: %22,94. Bulunan C: %52,44; H: %2,76; N: %22,95.

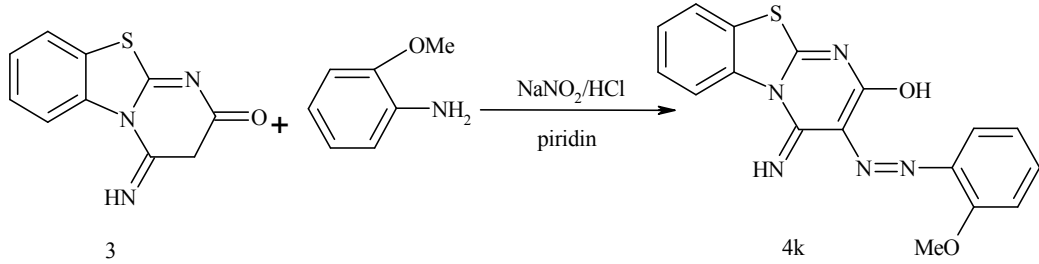


ekil

3.46: 4j Bileşğinin sentezi

3.2.4.11 3-(2 -Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bile i inin Sentezi (4k)

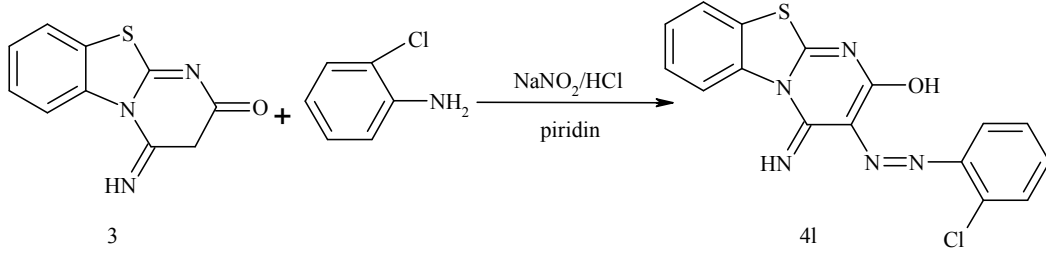
1,69 gram (13,82 mmol) 2-metoksianilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(2'-metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4k) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %72 (3,50 g); **en:** 163-165 °C. **FT-IR:** ν_{\max} (=NH): 3126 cm^{-1} ; (Ar-H): 3068 cm^{-1} ve 3031 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2934 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} ; (-C=O): 1651 cm^{-1} ;(-C=N): 1614 cm^{-1} ; (-N=N-): 1580 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 3,98 ppm (s, 3H, -OCH₃); 7,08-8,00 ppm (m, 8H, Ar-H); 14,12 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,24 ppm (s, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₇H₁₃N₅O₂S (352 g/mol). Hesaplanan C: %58,11; H: %3,73; N: %19,93. Bulunan C: %58,12; H: %3,72; N: %19,92.



3.2.4.12 3-(2 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bile i inin Sentezi (4l)

2,17 gram (13,82 mmol) 2-kloranilin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) bileşiklerinin reaksiyonuyla, 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(2'-klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4l) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %77 (3,79 g); **en:** 159-162 °C. **FT-IR:** ν_{\max} (=NH): 3120 cm^{-1} ; (Ar-H): 3028 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2927 cm^{-1} ; (-C=O): 1660 cm^{-1} ; (-C=N-): 1586 cm^{-1} ; (-N=N-): 1500 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): 7,20-8,00 ppm (m, 8H, Ar-H); 14,21 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,48 ppm (s, 1H, -OH). **Element**

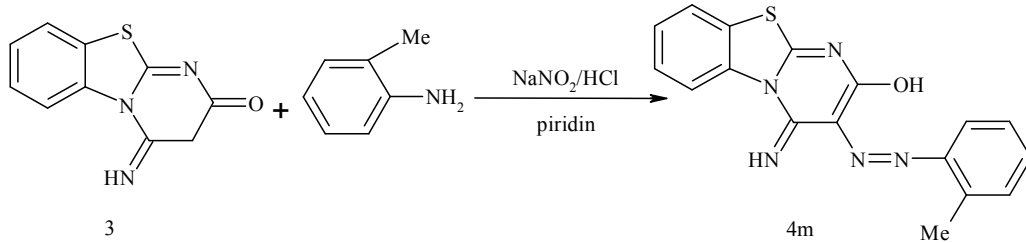
Analizi: C₁₆H₁₀ClN₅OS (356 g/mol). Hesaplanan C: %54,01; H: %2,83; N: %19,68.
Bulunan C: %54,03; H: %2,82; N: %19,67.



ekil 3.48: 4l Bileşiminin sentezi

3.2.4.13 3-(2-Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol Bileşiminin Sentezi (4m)

1,48 gram (13,82 mmol) 2-metilanolin ve 3,00 gram (13,82 mmol) 4-imino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.4.1.' de belirtilen genel yöntemle 3-(2'-metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4m) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Açık turuncu renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %73 (3,39 g); **en:** 227-229 °C. **FT-IR:** ν_{max} = (-OH): 3248 cm⁻¹; (=NH): 3150 cm⁻¹; (Ar-H): 3098 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2914 cm⁻¹; (-C=N-): 1653 cm⁻¹; (-N=N-): 1600 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,40 ppm (s, 3H,-CH₃); 7,31-7,99 ppm (m, 8H, Ar-H); 13,23 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 14,74 ppm (s, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₇H₁₃N₅OS (336 g/mol). Hesaplanan C: %60,88; H: %3,91; N: %20,88. Bulunan C: %60,87 H: %3,92 N: %20,87.

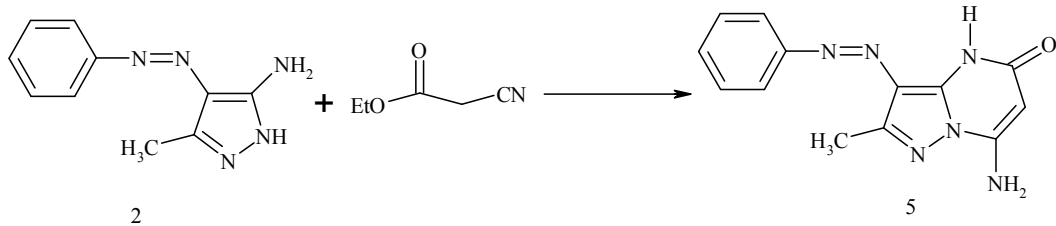


ekil 3.49: 4m Bileşiminin sentezi

3.2.5 7-Amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on

Bileşiminin Sentezi (5)

2,01g (10 mmol) 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazol (2) bileşiği, 100 mL yuvarlak dipli balon içerisine kondu. Üzerine 6 mL (50 mmol) etil siyanoasetat ilave edilerek 150 °C'de iki saat süreyle ısıtıldı. Daha sonra biraz soğutulup üzerine 100 mL asetik asit ilave edilerek 2 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı biraz soğutuldu ve 250 mL' lik behere alınarak etanol:su (1:1) karışımında çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %82 (2,20 g); **en:** 130 °C < bozunma. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3580 cm^{-1} ; (-NH): 3334 cm^{-1} ; (=NH): 3095 cm^{-1} ; (Ar-H): 3073 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2927 cm^{-1} ; (-C=N-): 1624 cm^{-1} ; (-N=N-): 1560 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 2,52 ppm (s, 3H, -CH₃); 5,20 ppm (s, 1H, -CH); 5,75 ppm (s, 2H, -NH₂); 7,25-7,73 ppm (m, 5H, Ar-H); 9,82 ppm (g, 1H, pirimido -NH). **Element Analizi:** C₁₃H₁₂N₆O (268 g/mol). Hesaplanan C: %58,20; H: %4,51; N: %31,33. Bulunan C: %58,22; H: %4,50; N: %31,32.



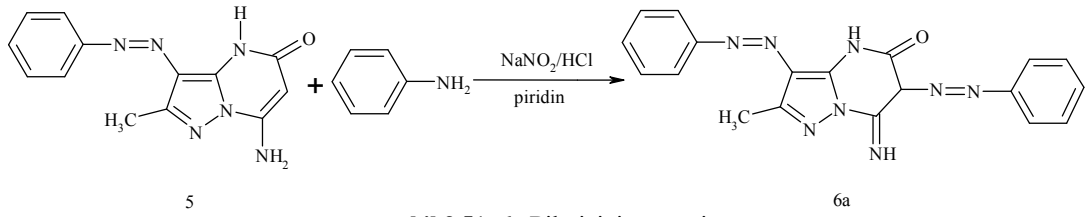
ekil 3.50: 5 Bileşiğinin sentezi

3.2.6 7- amino-3-fenilazo-6-arilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bileşiklerinin Sentezi (6(a-m))

3.2.6.1 7- amino-3,6-difenilazo-2-metil-6,7-dihidro-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on Bileşiminin Sentezi (6a)

1,04 gram (11,19 mmol) anilin 5 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 1,16 gram (16,80 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakılarak diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-

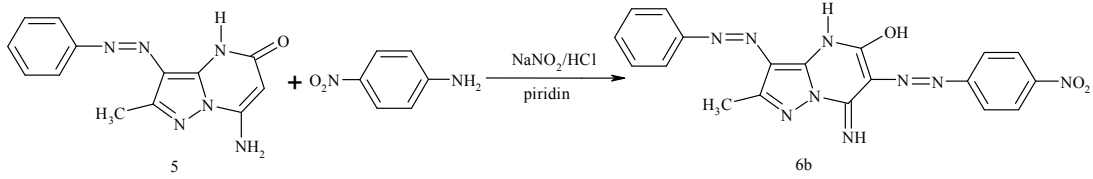
metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiği 10 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Sentezlenen ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMSO-su karışımından kristallendirilerek 7-imino-3,6-difenilazo-2-metil-6,7-dihidro-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**6a**) bileşiği sentezlendi. Kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %75 (3,12 g); **en:** 262-264 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3319 cm^{-1} ; (-NH): 3265 cm^{-1} ; (=NH): 3062 cm^{-1} ; (Ar-H): 3062 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2926 cm^{-1} ; (-C=N): 1597 cm^{-1} ; (-N=N-): 1553 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,58 ppm (s, 3H, -CH₃); 4,97 ppm (s, 1H, -CH); 7,40-8,03 ppm (m, 10H, Ar-H); 10,12 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 12,23 ppm (g, 1H, pirimido -NH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₆N₈O (372 g/mol). Hesaplanan C: %61,28; H: %4,33; N: %30,09. Bulunan C: %61,24; H: %4,36; N: %30,11.



3.2.6.2 7- imino-3-fenilazo-6-(4 -nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (**6b**)

1,54 gram (11,19 mmol) 4-nitroanilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(4'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6b**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %78 (3,65 g); **en:** 287 °C< bozunma. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3371 cm^{-1} ; (-NH): 3371 cm^{-1} ; (=NH): 3063 cm^{-1} ; (Ar-H): 3063 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2925 cm^{-1} ; (-C=N): 1641 cm^{-1} ; (-N=N-): 1599 cm^{-1} ; (-NO₂): 1505 cm^{-1} ve 1315 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,57 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,35–8,37 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,82ppm (g, 1H, pirimido =NH); 11,05 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,32 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:**

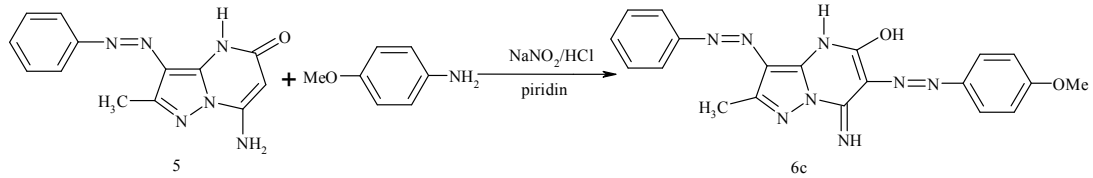
$C_{19}H_{15}N_9O_3$ (418 g/mol). Hesaplanan C: %54,68; H: %3,62; N: %30,20. Bulunan C: %54,65; H: %3,63; N: %30,24.



ekil 3.52: 6b Bileşığının sentezi

3.2.6.3 7- imino-3-fenilazo-6-(4 -metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6c)

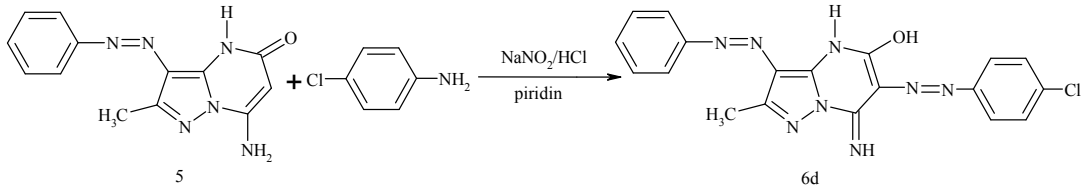
1,37 gram (11,19 mmol) 4-metoksianilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(4'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6c) bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. Kiremit rengi katı ürün elde edildi. **Verim:** %74 (3,34 g); **en:** 255-257 °C. **FT-IR:** ν_{max} = (-OH): 3569 cm^{-1} ; (-NH): 3318 cm^{-1} ; (=NH): 3068 cm^{-1} ; (Ar-H): 3068 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2927 cm^{-1} ; (-C=N): 1661 cm^{-1} ; (-N=N-): 1622 cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,57 ppm (s, 3H, -CH₃); 3,77 ppm (s, 3H, -OCH₃); 6,98-7,46 ppm (m, 9H, Ar-H); 11,06-13,41ppm (g, 2H, pirimido =NH ve pirimido -NH); 15,83 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** $C_{20}H_{18}N_8O_2$ (403 g/mol). Hesaplanan C: %59,69; H: %4,51; N: %27,85. Bulunan C: %59,72; H: %4,50; N: %27,81.



ekil 3.53: 6c Bileşığının sentezi

3.2.6.4 7- imino-3-fenilazo-6-(4 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6d)

1,76 gram (11,19 mmol) 4-kloranilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(4'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6d**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu haki yeşil renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %77 (3,50 g); **en:** 276-278 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3507 cm^{-1} ; (-NH): 3414 cm^{-1} ; (=NH): 3328 cm^{-1} ; (Ar-H): 3062 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2927 cm^{-1} ; (-C=N): 1624 cm^{-1} ; (-N=N-): 1576 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,61 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,43-8,02 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,51 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 10,82 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,10 ppm (g, 1H, -OH). HR-MS: 407,1132 [M+H]⁺, hesaplanan: 407,1136. **Element Analizi:** C₁₉H₁₅ClN₈O (407 g/mol). Hesaplanan C: %56,09; H: %3,72; N: %27,54. Bulunan C: %56,07; H: %3,75; N: %27,52.

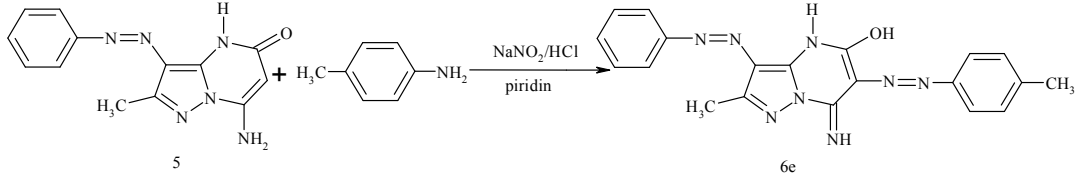


ekil 3.54: 6d Bileşiğinin sentezi

3.2.6.5 7- imino-3-fenilazo-6-(4 -metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6e)

1,19 gram (11,19 mmol) 4-metilanilin ve 3,00 (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(4'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6e**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu hardal sarısı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %73 (3,15 g); **en:** 213 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3332 cm^{-1} ; (-NH): 3332 cm^{-1} ; (=NH): 3094 cm^{-1} ; (Ar-H): 3071 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2926 cm^{-1} ; (C=N): 1623 cm^{-1} ; (N=N): 1597 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,60 ppm (s, 3H, aromatik-CH₃); 2,69 ppm (s, 3H, pirazol -CH₃); 7,16–7,98ppm (m, 9H, Ar-H); 10,42-13,11ppm (g, 2H, pirimido =NH

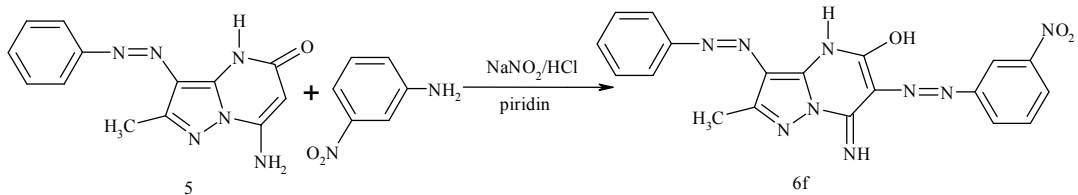
ve pirimido -NH); 16,09 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O (386 g/mol). Hesaplanan C: %62,17; H: %4,70; N: %29,00. Bulunan C: %62,12; H: %4,72; N: %29,04.



ekil 3.55: 6e Bileşğinin sentezi

3.2.6.6 7- imino-3-fenilazo-6-(3 -nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6f)

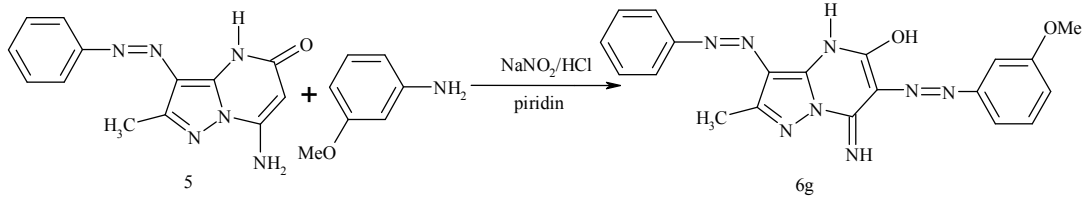
1,54 gram (11,19 mmol) 3-nitroanilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(3'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6f**) bileşiğı sentezlendi ve saflaştırıldı. Parlak koyu kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %74 (3,46 g); **en:** 308-309 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3427 cm⁻¹; (-NH): 3341 cm⁻¹; (=NH): 3265 cm⁻¹; (Ar-H): 3090 cm⁻¹ ve 3058 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2924 cm⁻¹; (-C=N): 1640 cm⁻¹; (-N=N-): 1595 cm⁻¹; (-NO₂): 1524 cm⁻¹ ve 1348 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,59 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,44-8,62 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,66 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 10,84 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,12 ppm (g, 1H, -OH). HR-MS: 418,1377 [M+H]⁺, hesaplanan: 418,1376. **Element Analizi:** C₁₉H₁₅N₉O₃ (418 g/mol). Hesaplanan C: %54,68; H: %3,62; N: %30,20. Bulunan C: %54,63; H: %3,64; N: %30,24.



ekil 3.56: 6f Bileşğinin sentezi

3.2.6.7 7- imino-3-fenilazo-6-(3 -metoksifenilazo)-2-metil-4H- pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6g)

1,37 gram (11,19 mmol) 3-metoksianilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(3'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6g) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %80 (3,60 g); **en:** 292 °C < bozunma. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3354 cm^{-1} ; (-NH): 3281 cm^{-1} ; (=NH): 3144 cm^{-1} ; (Ar-H): 3033 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2978 cm^{-1} ve 2939 cm^{-1} ; (-C=N): 1646 cm^{-1} ; (-N=N-): 1602 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,65 ppm (s, 3H, -CH₃); 5,00 ppm (s, 3H, -OCH₃); 7,35-7,94 ppm (m, 9H, Ar-H); 10,91-11,61 ppm (g, 3H, pirimido =NH, pirimido -NH, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O₂ (403 g/mol). Hesaplanan C: %59,69; H: %4,51; N: %27,85. Bulunan C: %59,71; H: %4,52; N: %27,80.

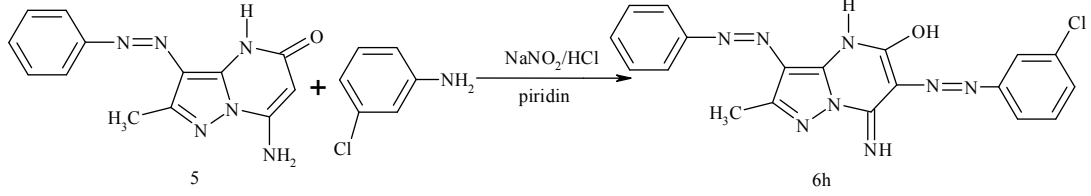


ekil 3.57: 6g Bileşiğinin sentezi

3.2.6.8 7- imino-3-fenilazo-6-(3 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6h)

1,76 gram (11,19 mmol) 3-kloranilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(3'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6h) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Kırmızımsı kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %77 (3,50 g); **en:** 282-284 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3428 cm^{-1} ; (-NH): 3337 cm^{-1} ; (=NH): 3242 cm^{-1} ; (Ar-H): 3064 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2927 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} ; (-C=N): 1645 cm^{-1} ; (-N=N-): 1595 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,62 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,49-8,03 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,53 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 10,81 ppm (g, 1H,

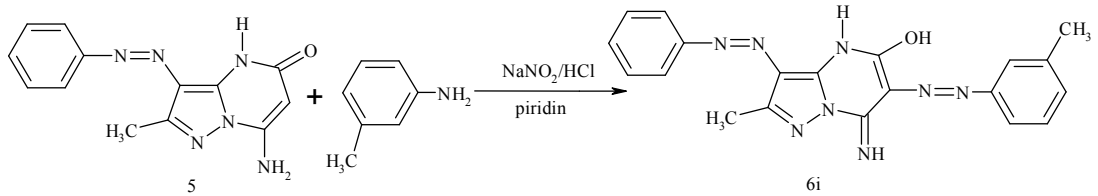
pirimido -NH); 12,22 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₅ClN₈O (407 g/mol). Hesaplanan C: %56,09; H: %3,72; N: %27,54. Bulunan C: %56,05; H: %3,75; N: %27,55.



ekil 3.58: 6h Bileşiminin sentezi

3.2.6.9 7- imino-3-fenilazo-6-(3 -metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6i)

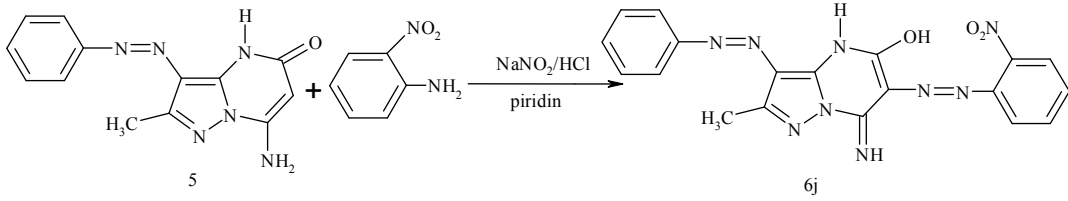
1,19 gram (11,19 mmol) 3-metilanilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(3'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6i**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu parlak kırmızı renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %75 (3,24 g); **en:** 252-254 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-NH): 3312 cm⁻¹; (=NH): 3259 cm⁻¹; (Ar-H): 3060 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2921 cm⁻¹; (-C=O): 1646 cm⁻¹;(-C=N): 1610 cm⁻¹; (-N=N-): 1592 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,39 ppm (s, 3H, aromatik-CH₃); 2,63 ppm (s, 3H, pirazol-CH₃); 7,14-8,03 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,36 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 10,86 ppm (s, 1H,pirimido -NH); 11,79 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O (386 g/mol). Hesaplanan C: %62,17; H: %4,70; N: %29,00. Bulunan C: %62,20; H: %4,71; N: %28,97.



ekil 3.59: 6i Bileşiminin sentezi

3.2.6.10 7- imino-3-fenilazo-6-(2 -nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6j)

1,54 gram (11,19 mmol) 2-nitroanilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(2'-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6j) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Bordo renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %72 (3,37 g); **en:** 298-299 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3495 cm^{-1} ; (-NH): 3394 cm^{-1} ; (=NH): 3278 cm^{-1} ; (Ar-H): 3127 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2920 cm^{-1} ; (-C=N): 1643 cm^{-1} ; (-N=N-): 1579 cm^{-1} ; (-NO₂): 1507 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,61 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,41-8,12 ppm (m, 9H, Ar-H); 10,05 ppm (g, 1H, pirimido =NH); 11,02 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,08 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₅N₉O₃ (418 g/mol). Hesaplanan C: %54,68; H: %3,62; N: %30,20. Bulunan C: %54,67; H: %3,62; N: %30,21.

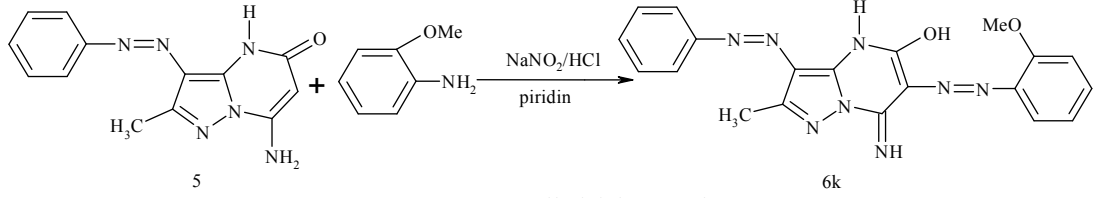


ekil 3.60: 6j Bileşiğinin sentezi

3.2.6.11 7- imino-3-fenilazo-6-(2 -metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6k)

1,37 gram (11,19 mmol) 2-metoksianilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(2'-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6k) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Koyu bordo renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** %76 (3,43 g); **en:** 275-276 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-NH): 3300 cm^{-1} ; (=NH): 3166 cm^{-1} ; (Ar-H): 3066 cm^{-1} ve 3010 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2942 cm^{-1} ; (-C=O): 1636 cm^{-1} ; (-C=N): 1580 cm^{-1} ; (-N=N-): 1523 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,63 ppm (s, 3H, CH₃); 3,96 ppm (s, 3H, -OCH₃); 7,03-8,04 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,46 ppm (s, 1H, pirimido

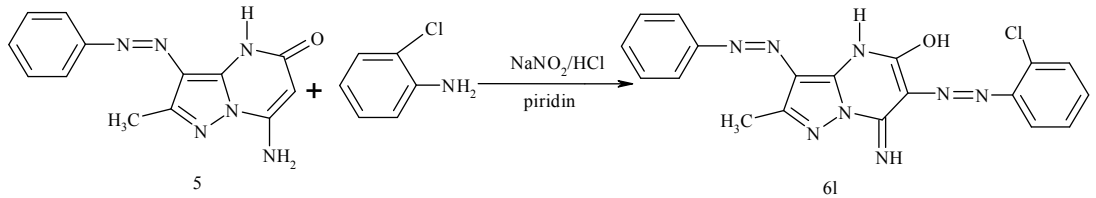
=NH); 11,43 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,01 ppm (g, 1H, -OH). HR-MS: 403,1639 [M+H]⁺, hesaplanan: 403,1631. **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O₂ (403 g/mol). Hesaplanan C: %59,69; H: %4,51; N: %27,85. Bulunan C: %59,67; H: %4,54; N: %27,82.



ekil 3.61: 6k Bileşiğinin sentezi

3.2.6.12 7- imino-3-fenilazo-6-(2 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6l)

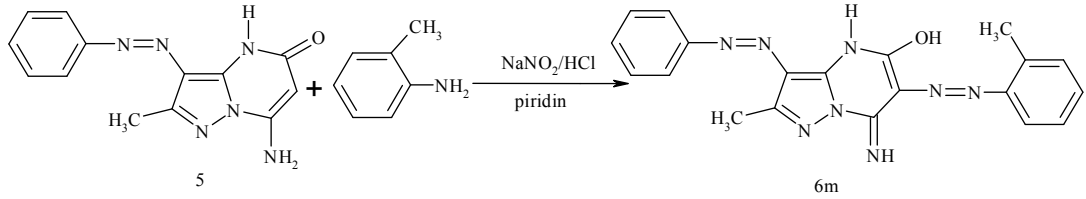
1,76 gram (11,19 mmol) 2-kloranilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(2'-klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6l**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Açık parlak kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** % 75 (3,42 g); **en:** 300-301 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3446 cm⁻¹; (-NH): 3322 cm⁻¹; (=NH): 3145 cm⁻¹; (Ar-H): 3064 cm⁻¹; (Alifatik -CH): 2926 cm⁻¹; (-C=N): 1637 cm⁻¹; (-N=N-): 1578 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2,63 ppm (s, 3H, -CH₃); 7,38-8,04 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,91 ppm (s, 1H, pirimido =NH); 11,25 ppm (g, 1H, pirimido -NH); 12,11 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₁₉H₁₅ClN₈O (407 g/mol). Hesaplanan C: %56,09; H: %3.72; N: %27,54. Bulunan C: %56,12; H: %3.73; N: %27,52.



ekil 3.62: 6l Bileşiğinin sentezi

3.2.6.13 7- imino-3-fenilazo-6-(2 -metilfenilazo)-2-metil-4H- pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol Bile i inin Sentezi (6m)

1,19 gram (11,19 mmol) 2-metilanilin ve 3,00 gram (11,19 mmol) 7-amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (**5**) bileşiklerinin reaksiyonuyla, bölüm 3.2.6.1.' de belirtilen genel yöntemle 7-imino-3-fenilazo-6-(2'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (**6m**) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. Parlak koyu kahverengi renkli katı ürün elde edildi. **Verim:** % 79 (3,41 g); **en:** 269-271 °C. **FT-IR:** ν_{\max} = (-OH): 3415 cm^{-1} ; (-NH): 3294 cm^{-1} ; (=NH): 3146 cm^{-1} ; (Ar-H): 3063 cm^{-1} ; (Alifatik -CH): 2962 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} ; (-C=N): 1634 cm^{-1} ; (-N=N-): 1581 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,56 ppm (s, 3H, aromatik-CH₃); 2,67 ppm (s, 3H, pirazol-CH₃); 7,29-8,03 ppm (m, 9H, Ar-H); 9,57ppm (g, 1H, pirimido =NH); 10,95 ppm (s, 1H, pirimido -NH); 12,01 ppm (g, 1H, -OH). **Element Analizi:** C₂₀H₁₈N₈O (386 g/mol). Hesaplanan C: %62,17; H: %4,70; N: %29,00. Bulunan C: %62,21; H: %4,72; N: %28,95.



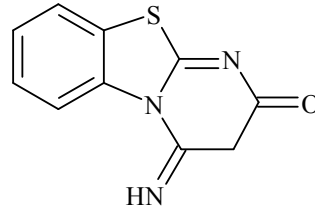
ekil 3.63: 6m Bileşiğinin sentezi

4. SONUÇ VE TARTI MA

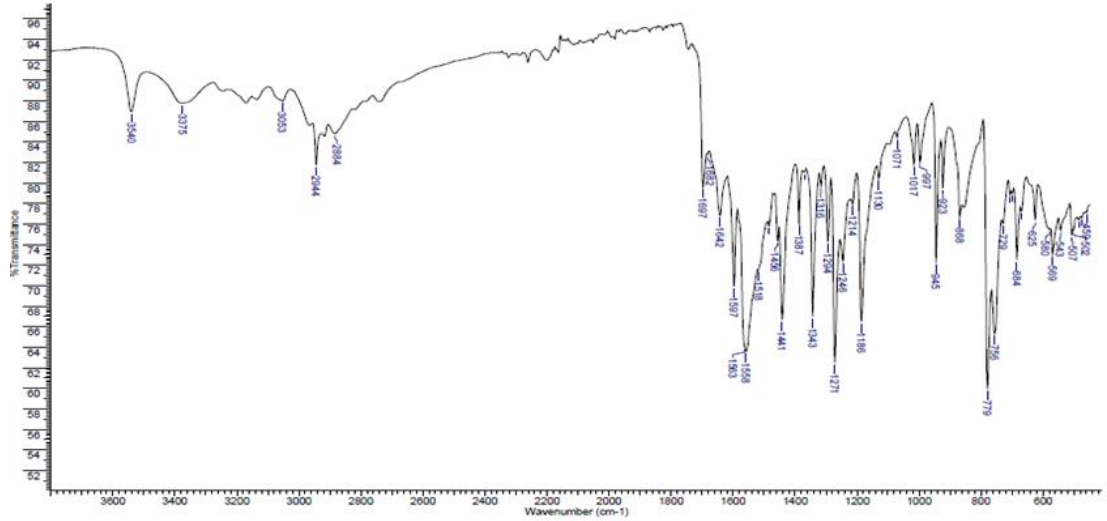
Sentezlenen yeni heterosiklik azo boyarmaddelerin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, elementel analizleri ve bazılarının kütle spektrumları da alınmış ve spektrumlar incelenerek maddelerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması,

4.1.1 4-mino-3,4-dihidro-2H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-on (3)



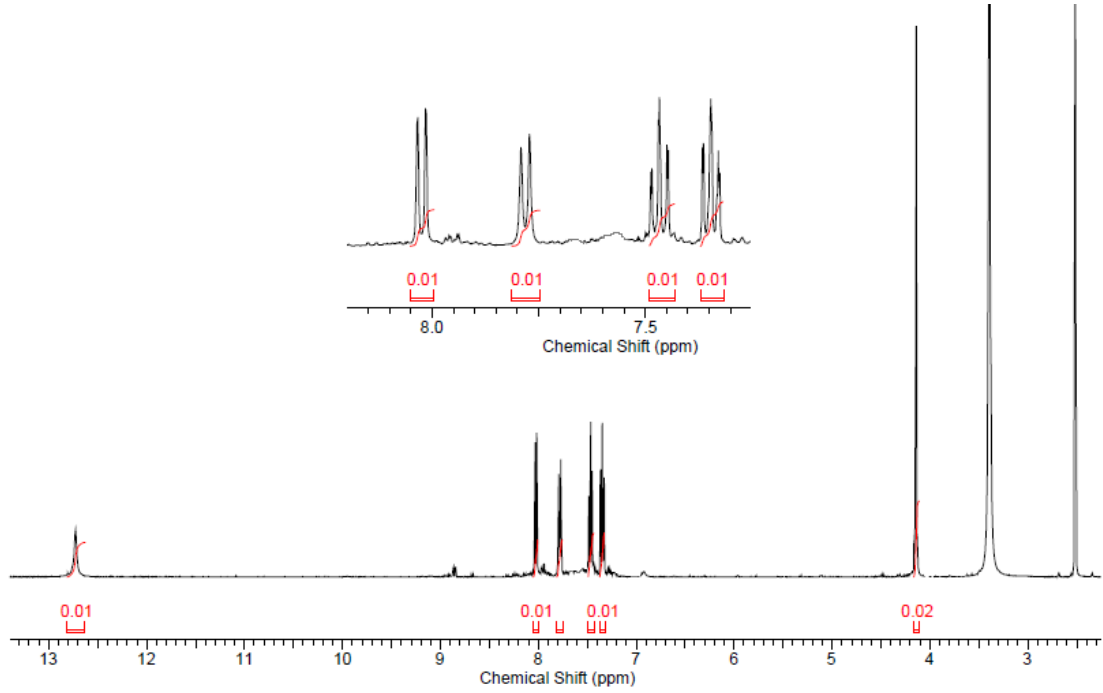
ekil 4.64: 3 Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.65: 3 Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3540 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3375 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3053 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2944 cm^{-1} ve 2884 cm^{-1} 'deki

bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1697 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



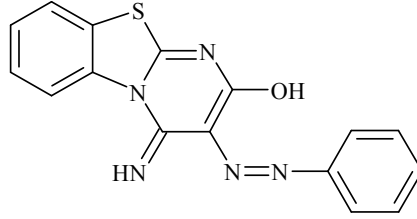
ekil 4.66: 3 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 4,15 ppm'de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait bir pik, 7,31–8,25 ppm'de aromatik halkadaki 4 protona ait pikler, 12,75 ppm'de pirimido =NH protonuna ait singlet bir pik görölmektedir. İntegrasyon değeri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapısıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

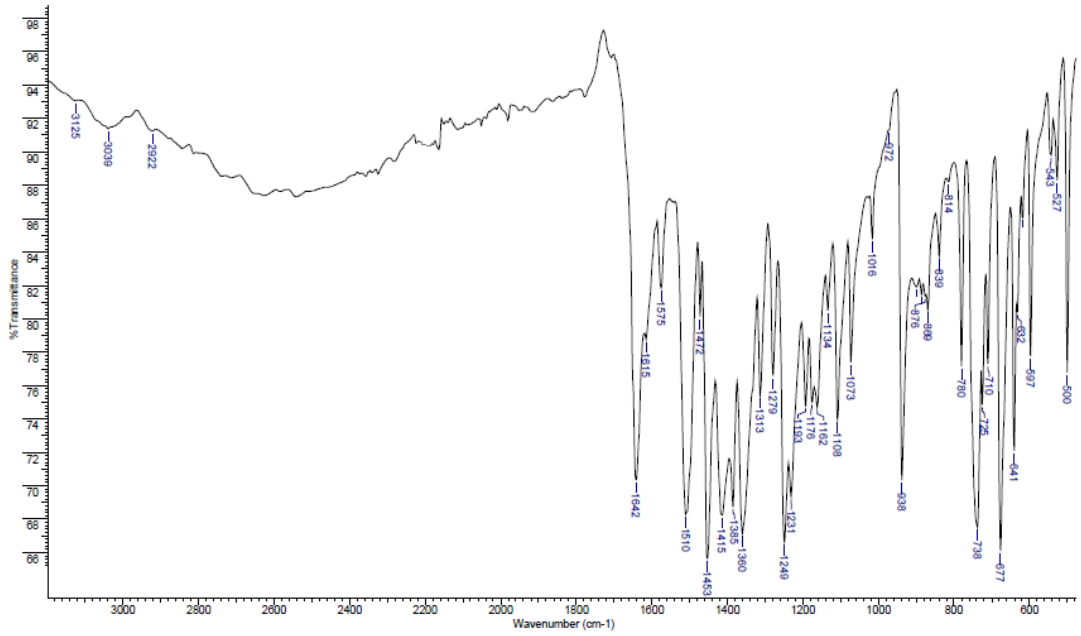
Elementel analiz sonuçları tablo 4.4'de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının DMSO içerisinde şekil 4.64'de göröldüğü gibi keto formunda olduğu, katı halde ise enol formunda olduğu düşünölmüştür.

4.1.2 3-(Arilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol 4(a-m)

4.1.2.1 3-(Fenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4a)

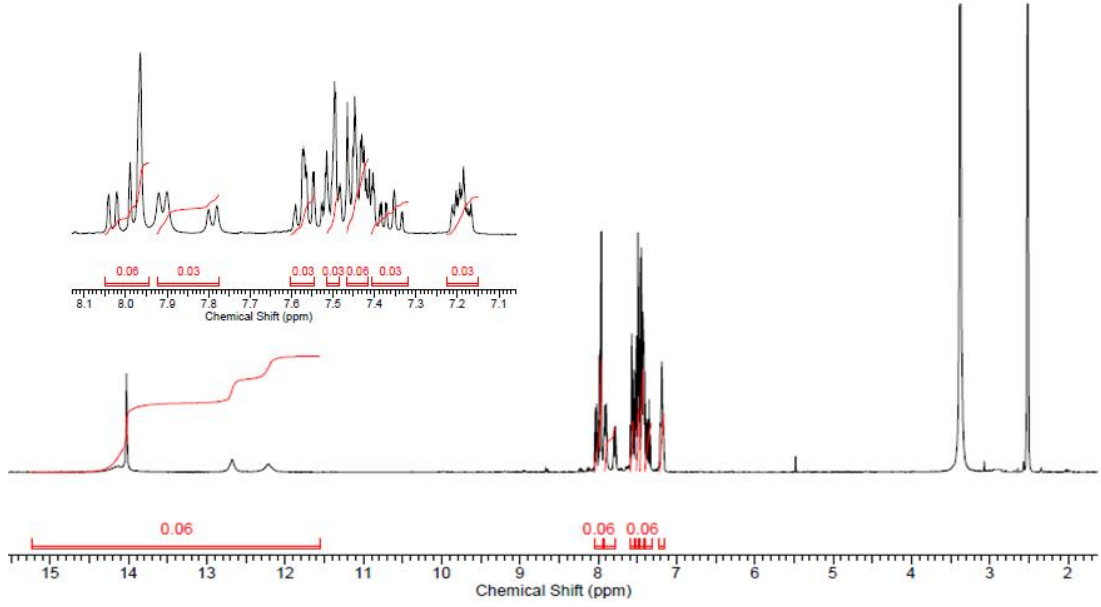


ekil 4.67: 4a Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.68: 4a Bileşğinin FT-IR spektrumu

Bileşğinin FT-IR spektrumunda, 3125 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3039 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2922 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1642 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1615 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1575 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

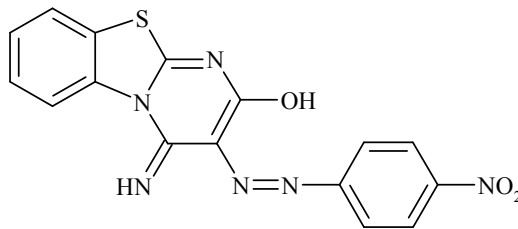


ekil 4.69: 4a Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

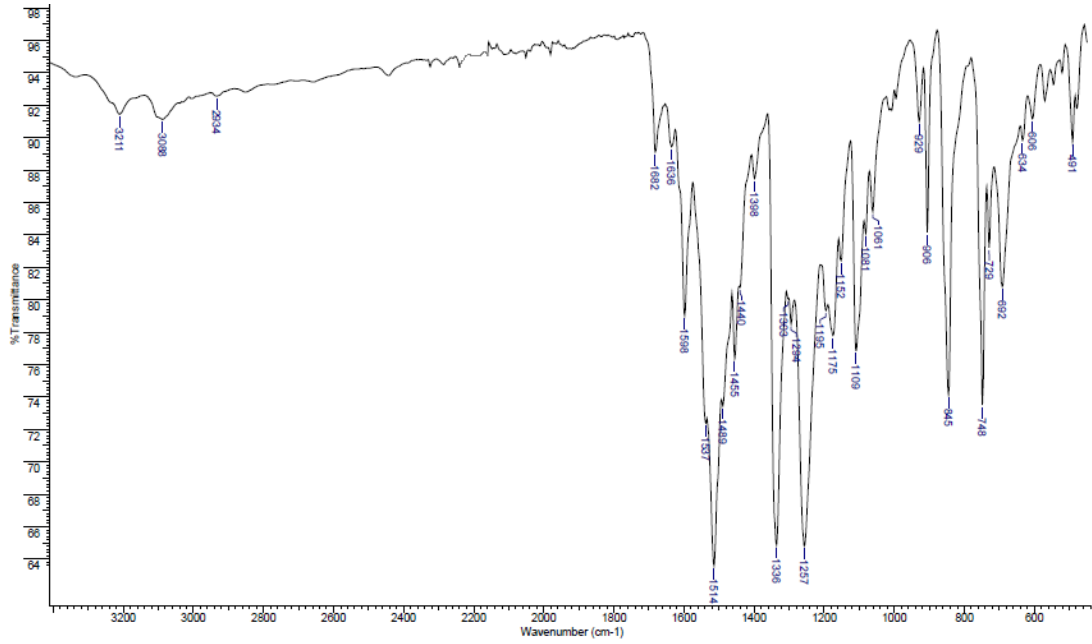
Bileşimin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 7,14–8,01 ppm’de aromatik halkardaki 9 protona ait pikler, 12,25 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik, 12,70 ppm’de hidrazo -NH protonuna ait geniş bir pik 14,35 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon oranlarının bileşikteki proton sayılarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşimin muhtemel yapısının DMSO içerisinde şekil 4.67’de görüldüğü gibi enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu düşünülmüştür.

4.1.2.2 3-(4 -Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4b)

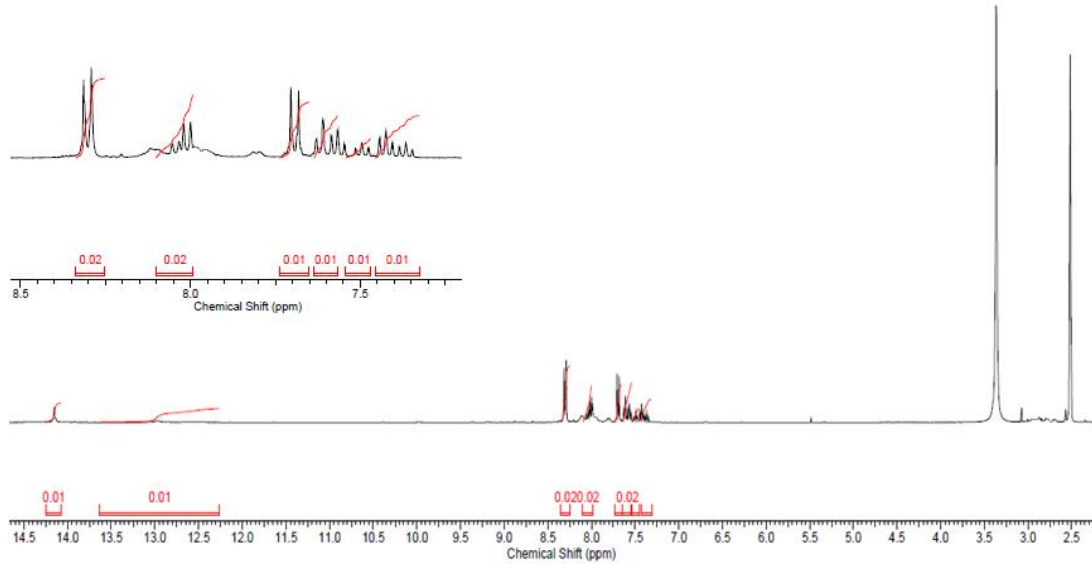


ekil 4.70: 4b Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.71: 4b Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3211 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3088 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2934 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1682 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1636 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1598 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden, 1514 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} 'deki band -NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



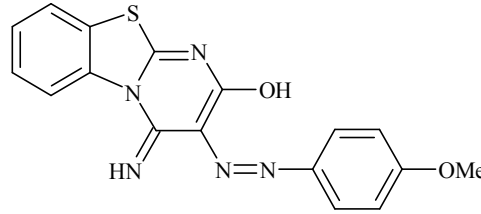
ekil 4.72: 4b Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

Bileşimin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 7,37–8,30 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 12,62 ppm' de pirimido =NH protonuna

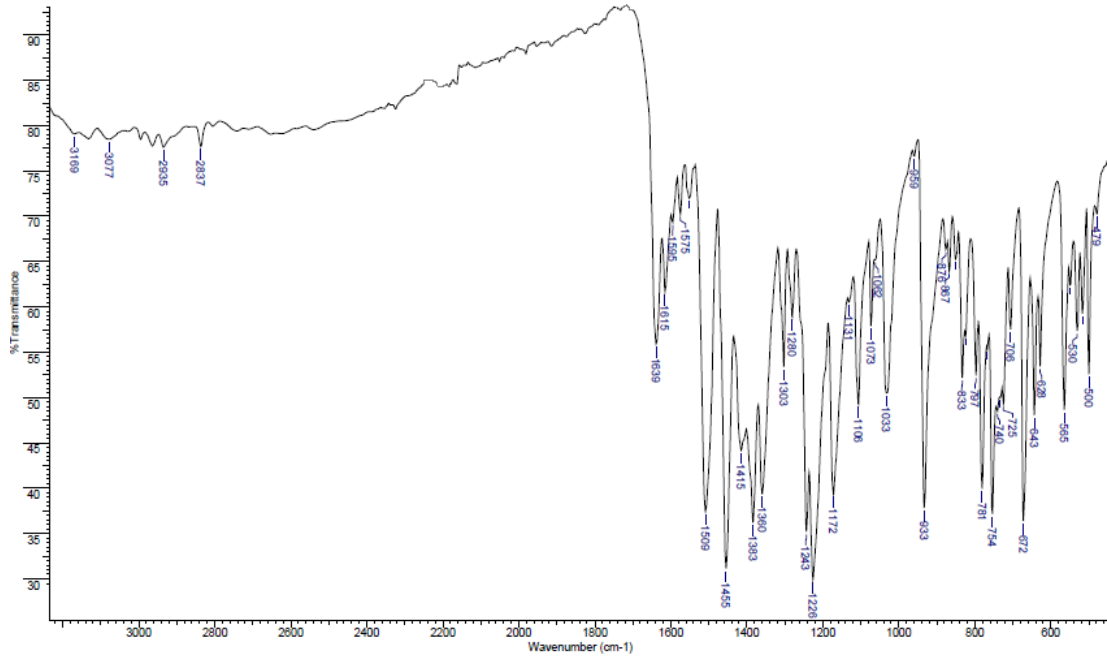
ait geniş bir pik ve 14,13 ppm' de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon oranlarının proton oranlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4'de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.70'de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.3 3-(4 -Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4c)



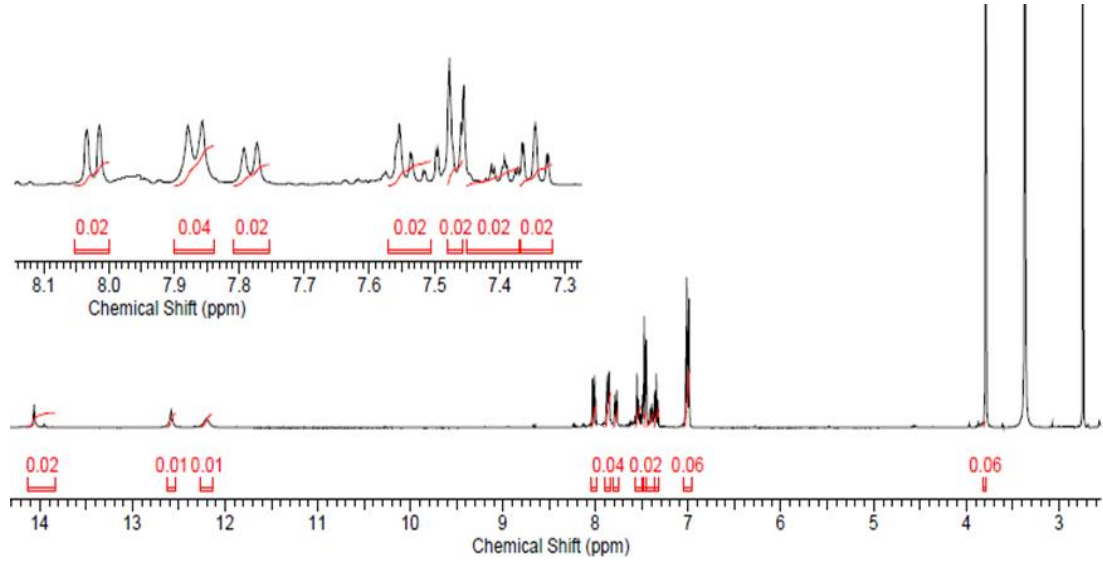
ekil 4.73: 4c Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.74: 4c Bileşiğinin FT-IR spektrumu

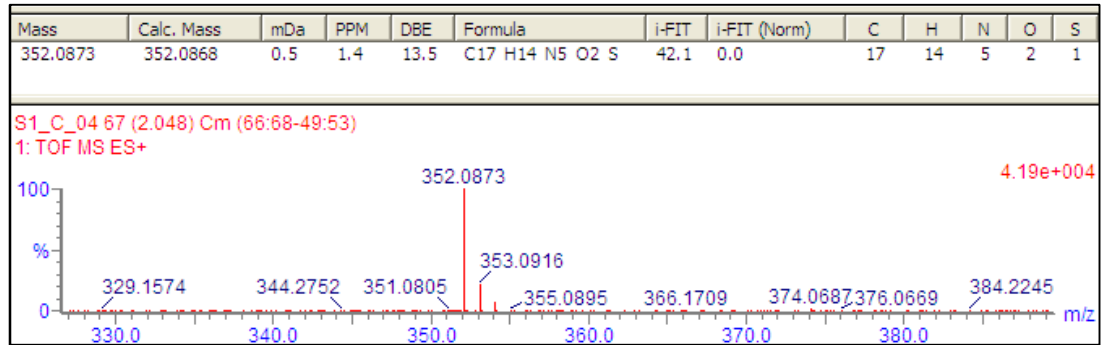
Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3169 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3077 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2935 cm^{-1} ve 2837 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1639 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1509 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme

titreşimlerinden ve 1509 cm^{-1} 'deki band $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.75: 4c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $3,79\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait singlet bir pik, $7,35\text{--}8,03\text{ ppm}$ 'de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, $12,20\text{ ppm}$ 'de $-\text{OH}$ protonuna ait geniş bir pik, $12,58\text{ ppm}$ 'de hidrazo $-\text{NH}$ protonuna ait geniş bir pik ve $14,06\text{ ppm}$ 'de pirimido $=\text{NH}$ protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

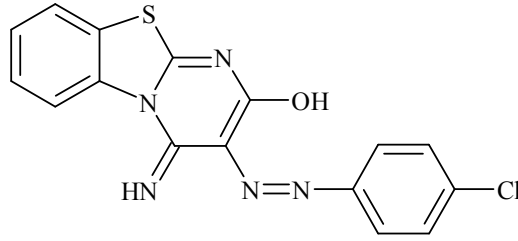


ekil 4.76: 4c Bileşiğinin HR-MS spektrumu

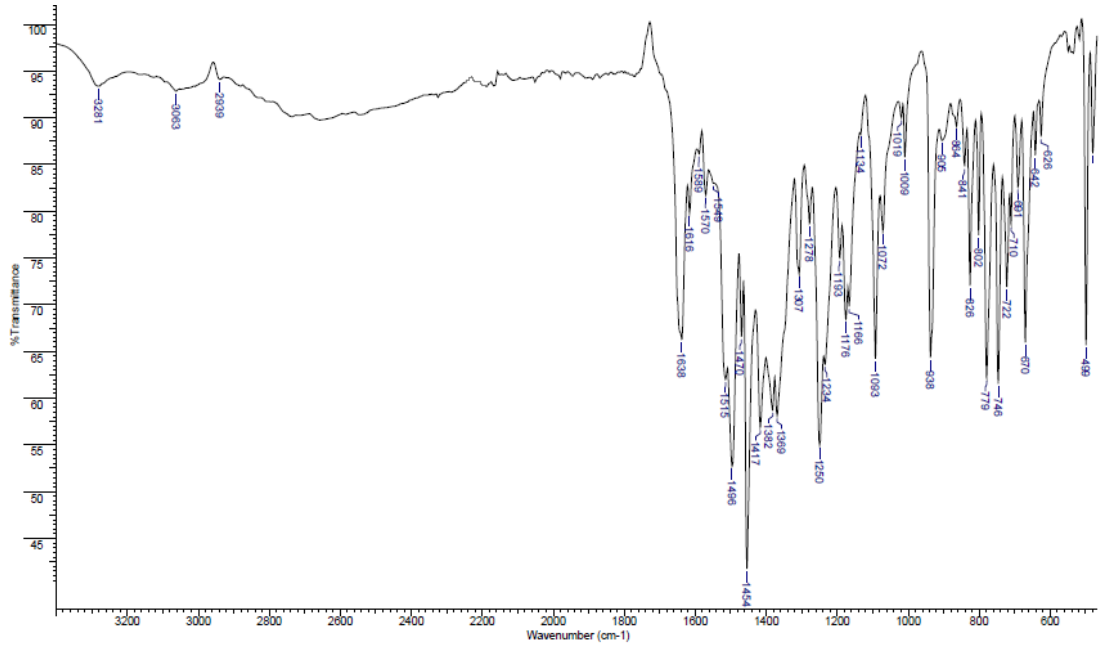
4c bileşiğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: $352,0873\text{ [M+H]}^+$, hesaplanan: $352,0868$.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.73’de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.4 3-(4 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4d)

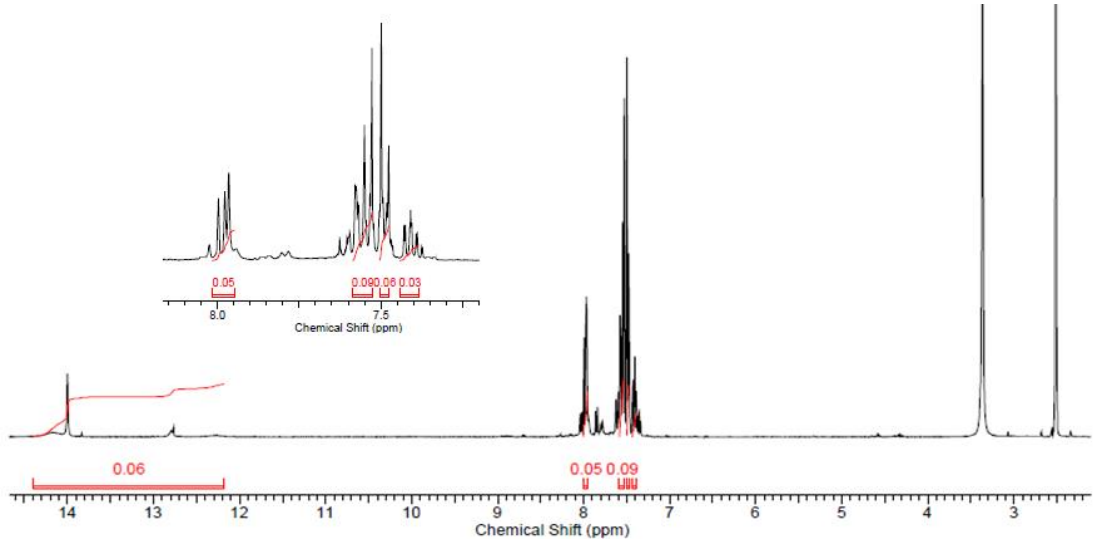


ekil 4.77: 4d Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.78: 4d Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3281 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2939 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1638 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1616 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1570 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

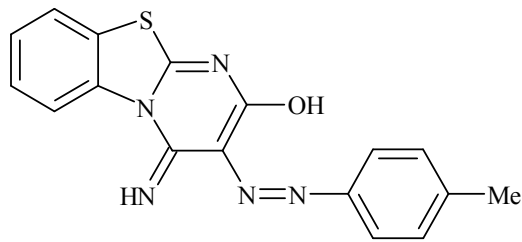


ekil 4.79: 4d Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

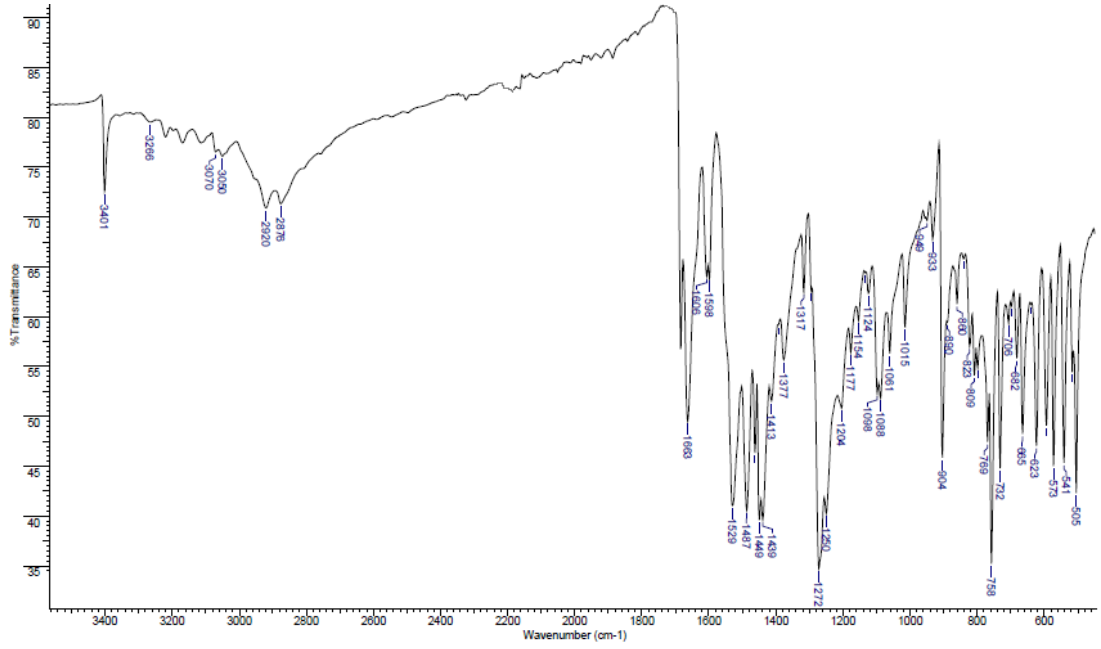
Bileşimin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 7,41–8,03 ppm’de aromatik halkardaki 8 protona ait pikler, 12,28 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 14,01 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşimin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşimin muhtemel yapısının şekil 4.77’de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.5 3-(4 -Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4e):

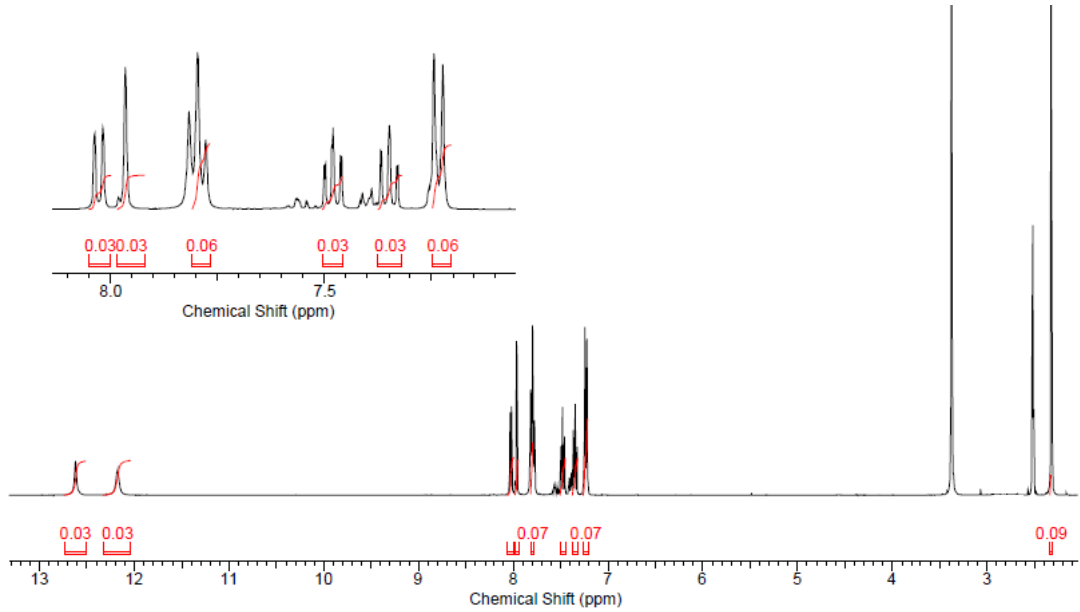


ekil 4.80: 4e Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.81: 4e Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğın FT-IR spektrumunda, 3401 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3266 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3070 cm^{-1} ve 3050 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2920 cm^{-1} ve 2876 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1663 cm^{-1} 'deki band -C=N- gerilme titreşimlerinden, 1598 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

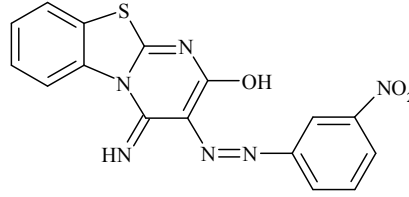


ekil 4.82: 4e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

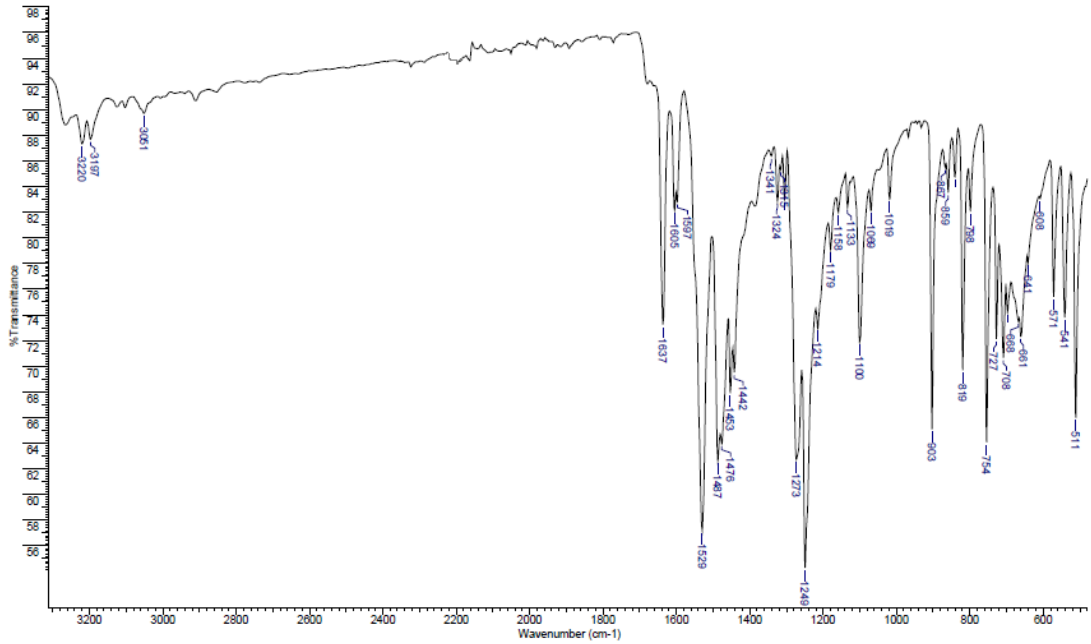
Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,33 ppm’de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,27–8,03 ppm’de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 12,18 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 12,62 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşğin muhtemel yapısının şekil 4.80’de görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.6 3-(3 -Nitrofenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4f):

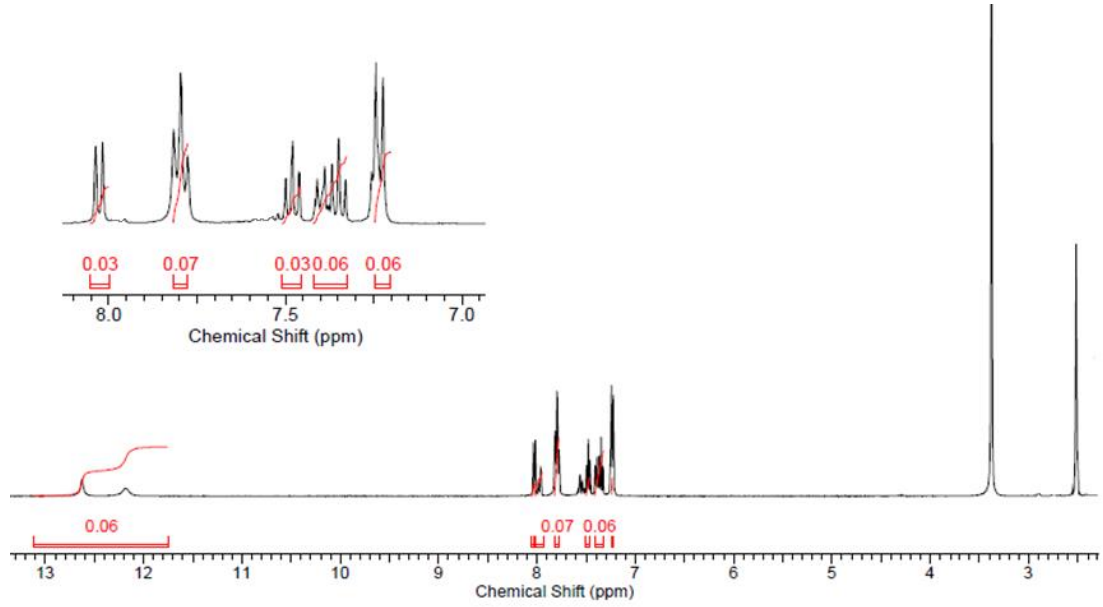


ekil 4.83: 4f Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.84: 4f Bileşğinin FT-IR spektrumu

Bileşğin FT-IR spektrumunda, 3220 cm^{-1} ve 3197 cm^{-1} 'deki bandlar $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerinden, 3051 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki $-\text{CH}$ gerilme titreşimlerinden, 1637 cm^{-1} 'deki band $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşiminden, 1605 cm^{-1} 'deki band $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimlerinden, 1597 cm^{-1} 'deki band $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşiminden, 1529 cm^{-1} ve 1249 cm^{-1} 'deki bandlar $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

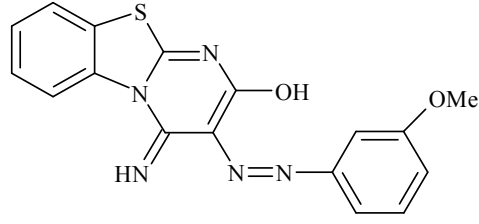


ekil 4.85: 4f Bileşğinin ^1H -NMR spektrumu

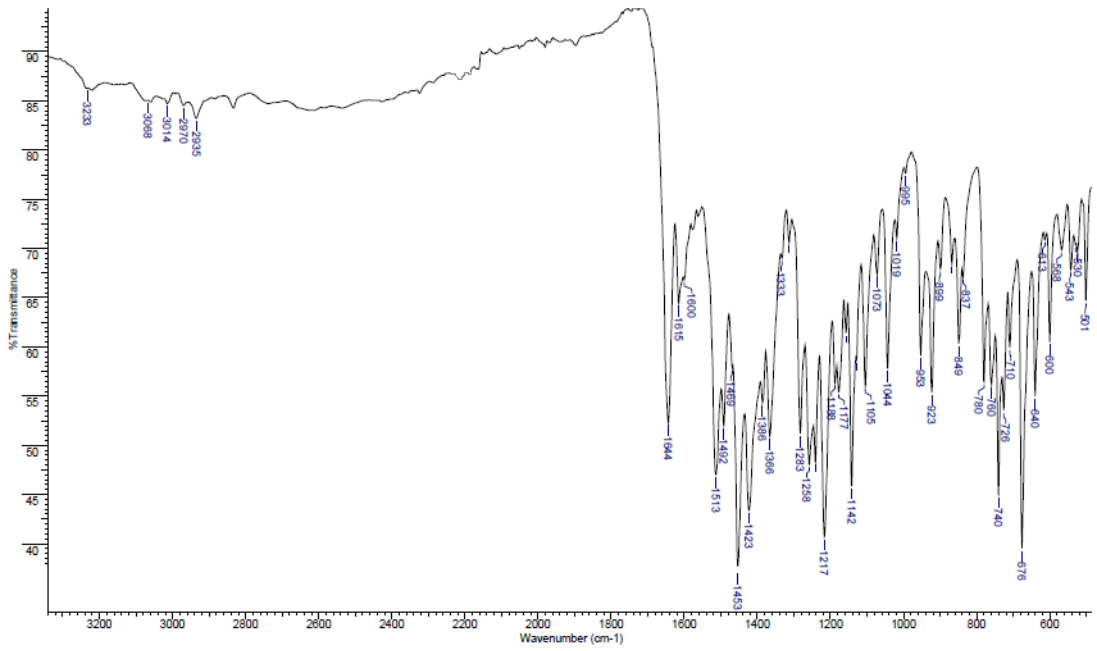
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 7,21–8,05 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 12,18 ppm'de pirimido $=\text{NH}$ protonuna ait geniş bir pik, 12,63 ppm'de $-\text{OH}$ protonuna ait geniş bir pik görölmektedir. İntegrasyon değeri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğın yapısıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4'de verilmiştir. Bu verilere göre bileşğın muhtemel yapısının şekil 4.83'de göröldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise amino-keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.7 3-(3-Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4g)

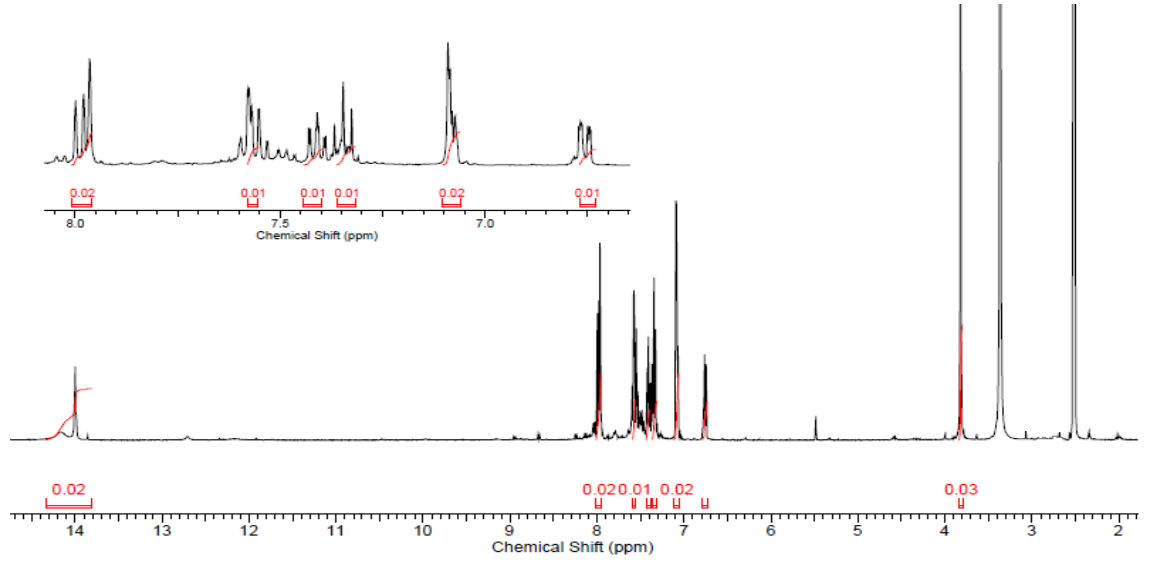


ekil 4.86: 4g Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.87: 4g Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3233 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3068 cm^{-1} ve 3014 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden, 2970 cm^{-1} ve 2935 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1644 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1615 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1513 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

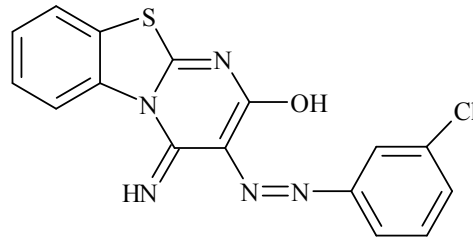


ekil 4.88: 4g Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

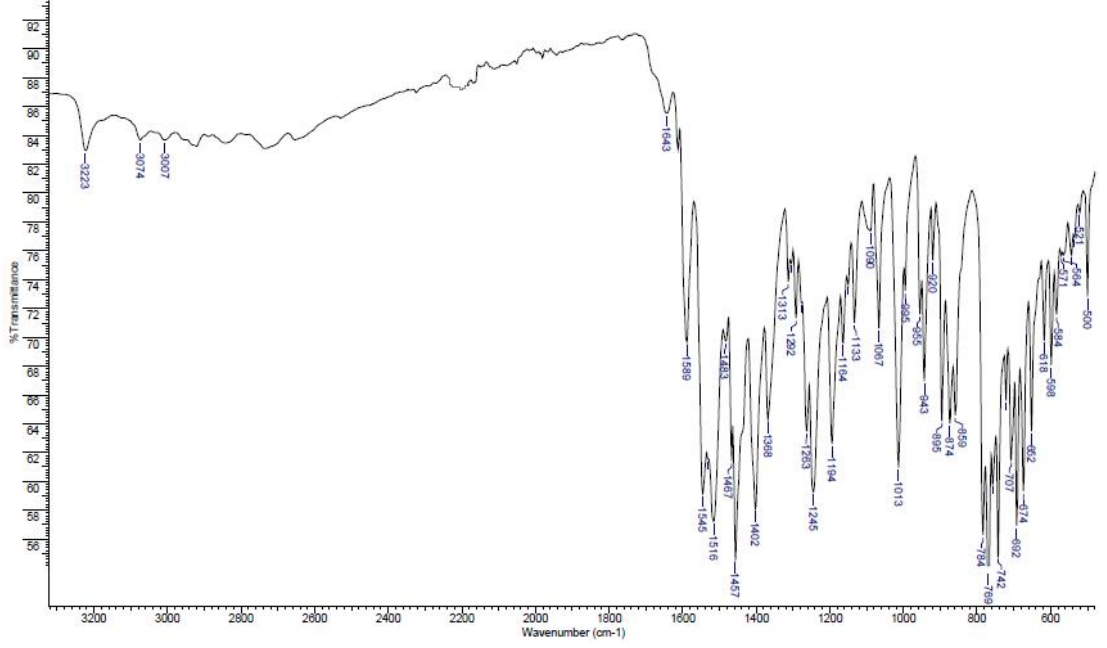
Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 3,81 ppm’de -OCH₃ protonlara ait singlet bir pik, 6,72–8,00 ppm’de aromatik halkardaki 8 protona ait pikler, 14,00 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 14,16 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görölmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının şekil 4.86’de göröldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.8 3-(3 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4h)

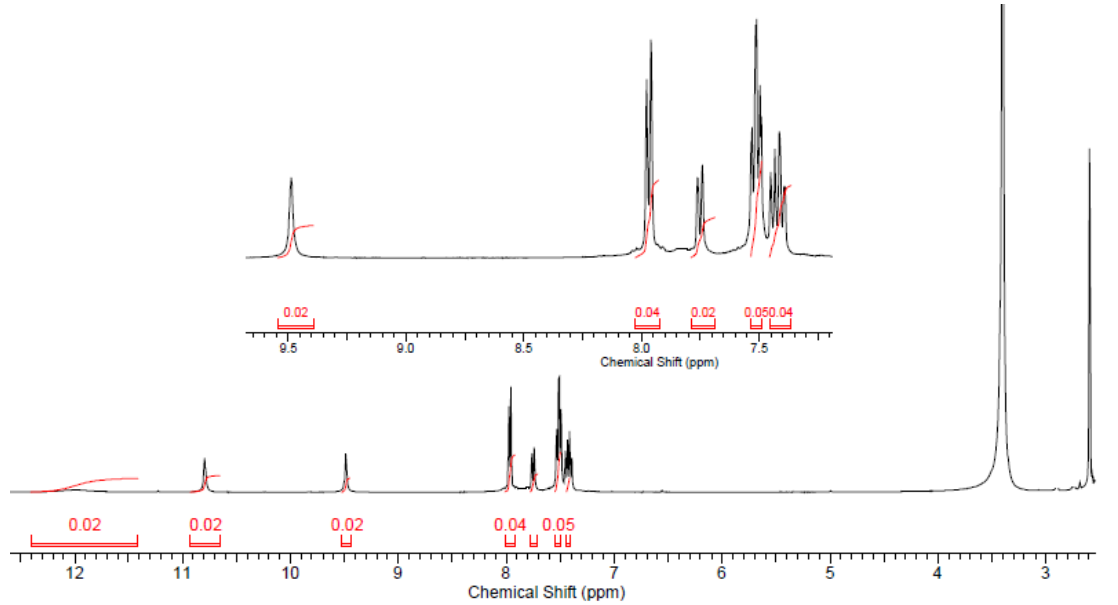


ekil 4.89: 4h Bileşiğinin açık yapısı



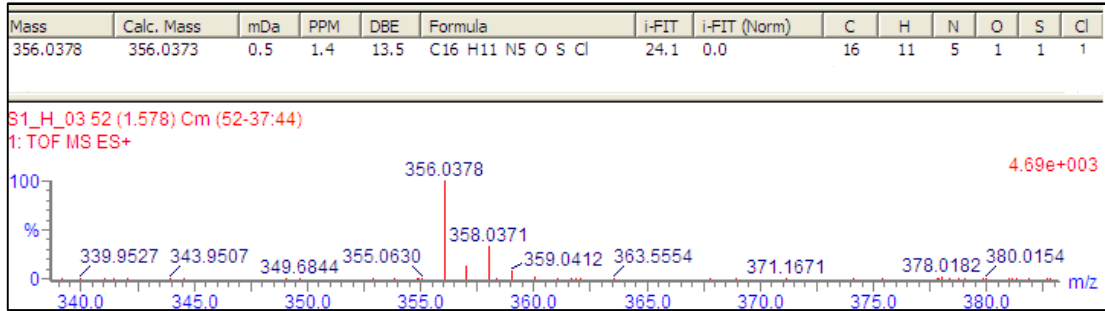
ekil 4.90: 4h Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3223 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3074 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3007 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2921 cm^{-1} ve 2844 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1643 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1589 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.91: 4h Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 7,37–9,49 ppm’de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 10,79 ppm’ de pirimido =NH protonuna ait singlet bir pik, 11,93 ppm’ de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

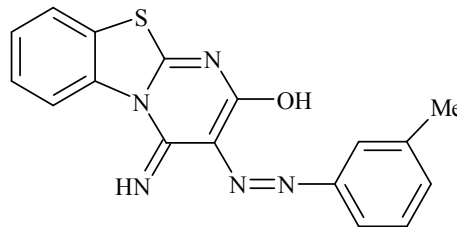


ekil 4.92: 4h Bileşğinin HR-MS spektrumu

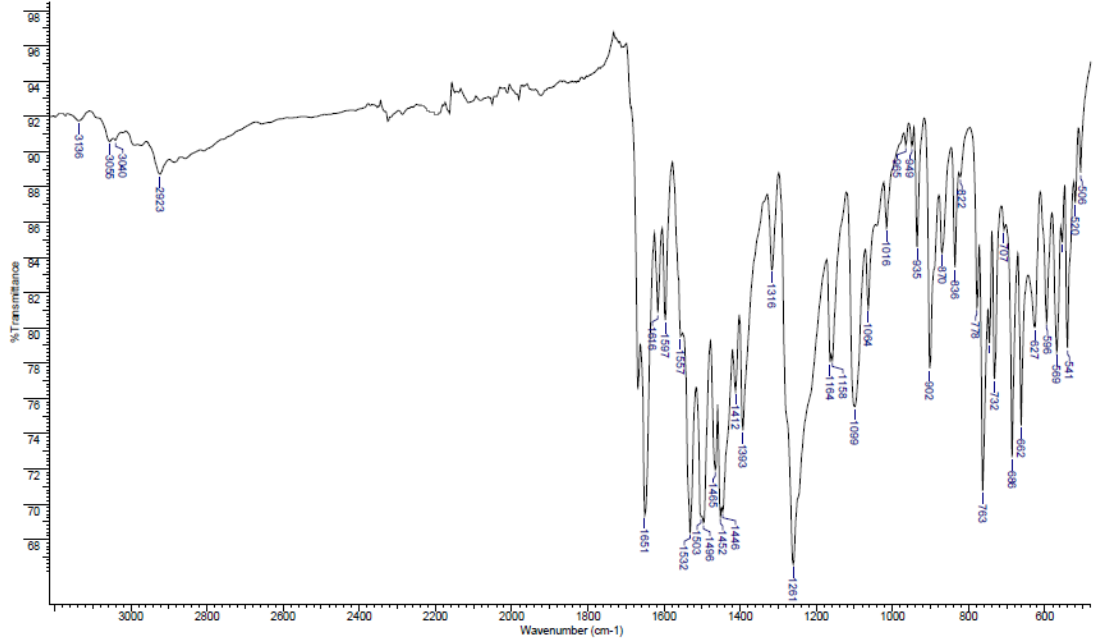
4h bileşğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan moleköl ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: 356,0378 [M+H]⁺, hesaplanan: 356,0373.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşğın muhtemel yapısının şekil 4.89’da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.9 3-(3 -Metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4i)

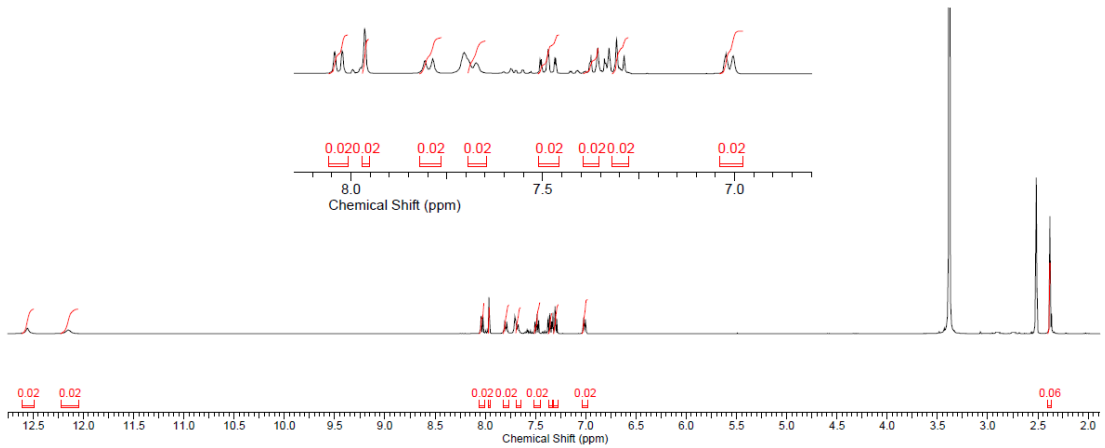


ekil 4.93: 4i Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.94: 4i Bileşiğinin FT-IR spektrumu

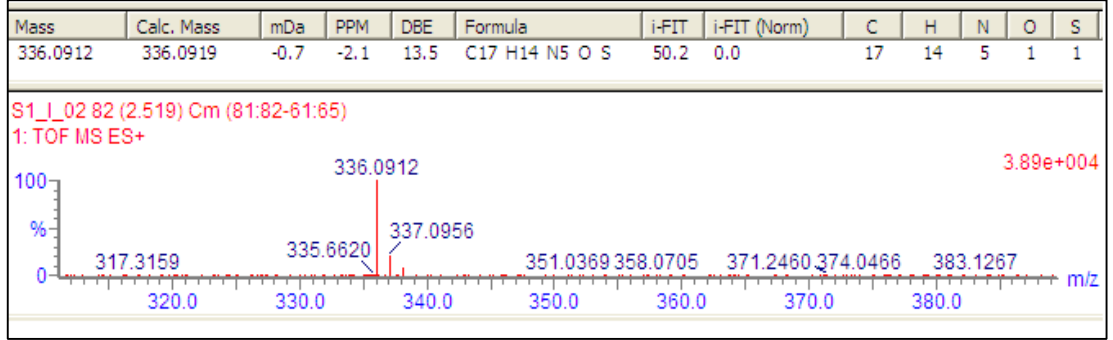
Bileşiğın FT-IR spektrumunda, 3136 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3055 cm^{-1} ve 3040 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2923 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1651 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1615 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1597 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.95: 4i Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bileşiğın DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 2,39 ppm'de - CH_3 protonlarına ait singlet bir pik, 6,98–8,06 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona karşılık gelen pikler, 12,15 ppm' de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve

12,56 ppm' de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerlerinin proton oranlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

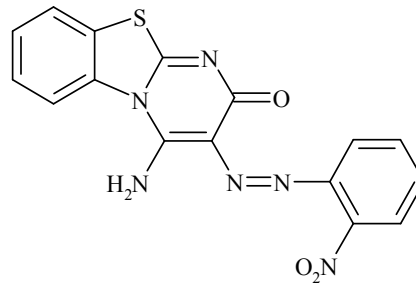


ekil 4.96: 4i Bileşiğinin HR-MS spektrumu

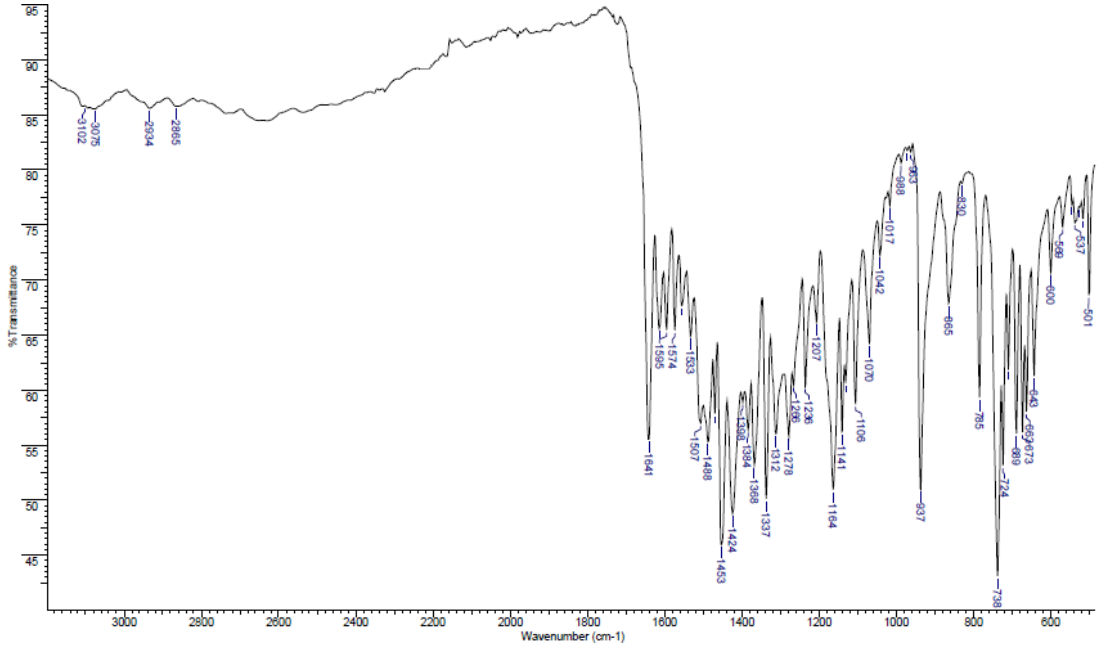
4i bileşiğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: 336,0912 [M+H]⁺, hesaplanan: 336,0919.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4'de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.93'de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.10 3-(2 -Nitrofenilazo)-4-amino-2H-pirimido[2,1-b] benzotiyazol-2-on (4j)

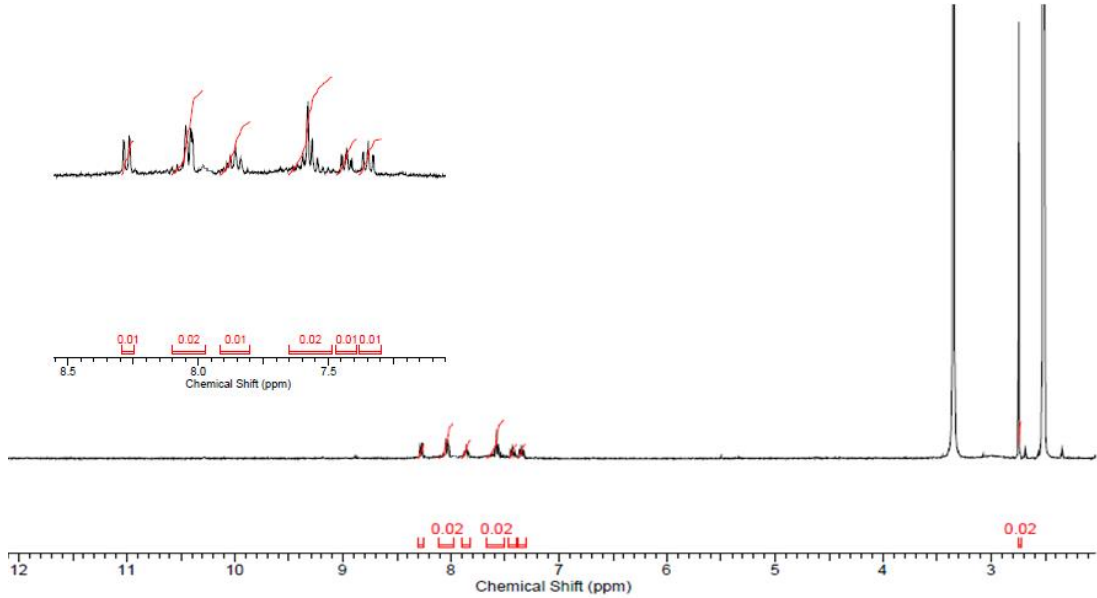


ekil 4.97: 4j Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.98: 4j Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3102 cm^{-1} 'deki bandlar -NH gerilme titreşiminden, 3075 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2934 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1641 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1574 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1533 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden, 1453 cm^{-1} ve 1337 cm^{-1} 'deki -NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



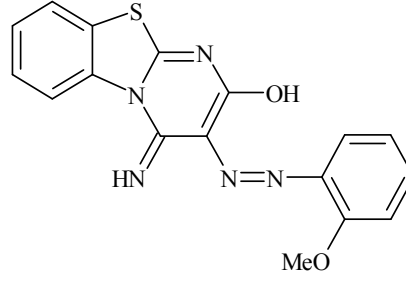
ekil 4.99: 4j Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,90 ppm'de -NH₂ protonlarına ait singlet bir pik, 7,35–8,27 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona ait

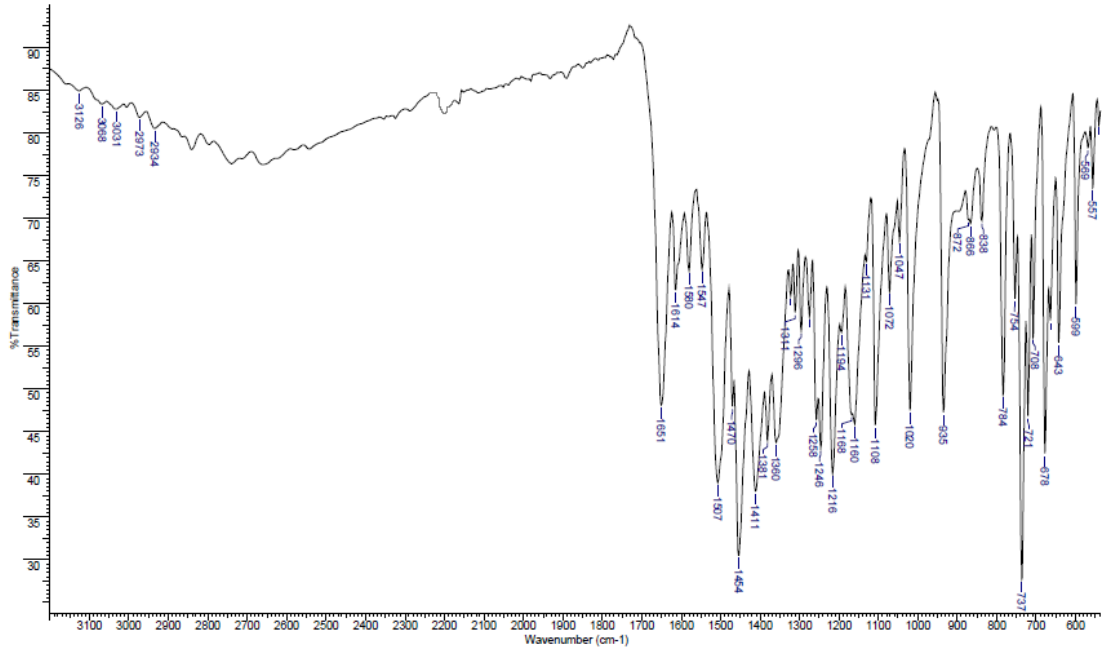
pikler görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının DMSO içerisinde şekil 4.97’de görüldüğü gibi amino-keto, katı halde ise imino-keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.11 3-(1 -Metoksifenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4k)



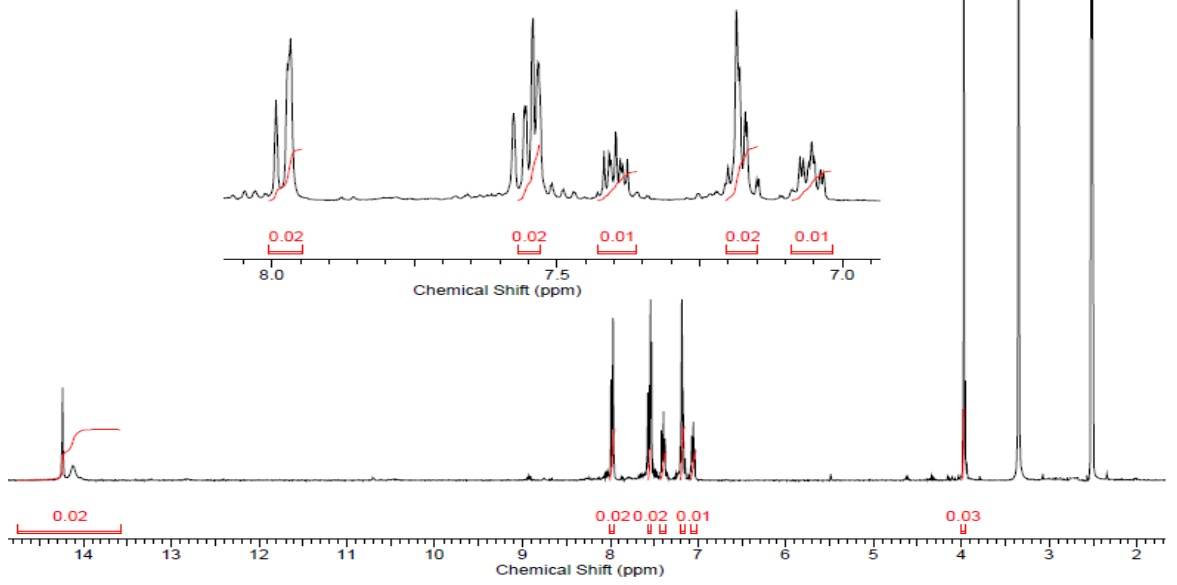
ekil 4.100: 4k Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.101: 4k Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3126 cm^{-1} 'deki bandlar -NH gerilme titreşimlerinden, 3068 cm^{-1} ve 3031 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme

titreşimlerinden, 2934 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1651 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1614 cm^{-1} 'deki band -C=N eğilme titreşiminden, 1580 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

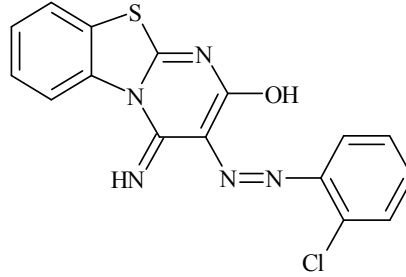


ekil 4.102: 4k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

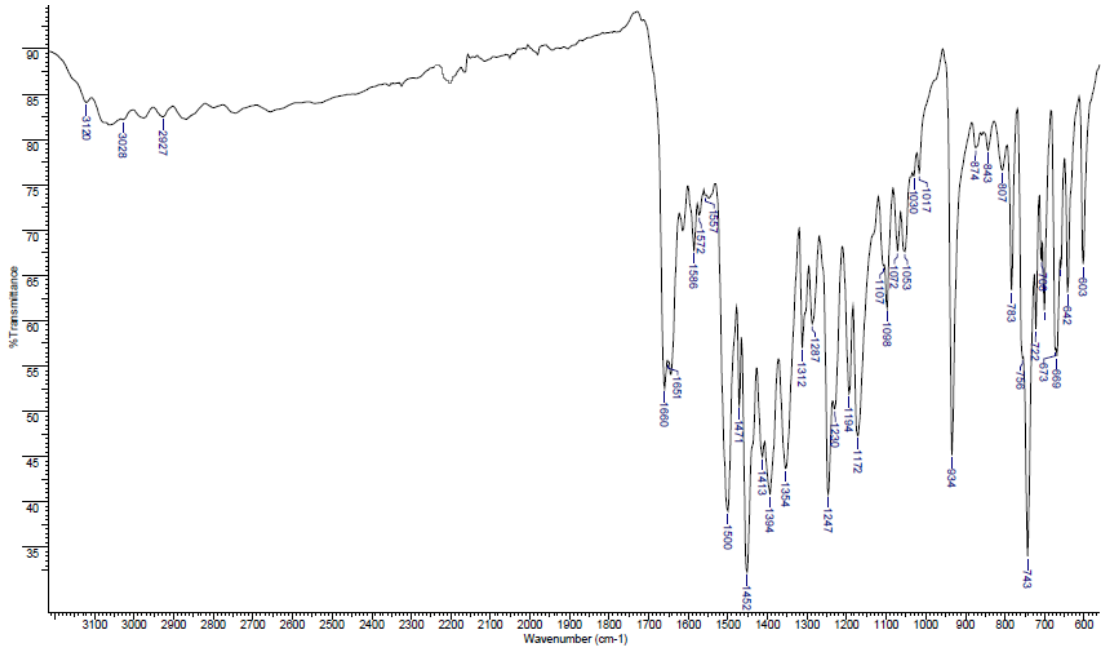
Bileşiğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 3,98 ppm'de $-\text{OCH}_3$ protonlara ait singlet bir pik, 7,08–8,00 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 14,12 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 14,24 ppm'de -OH protonuna ait singlet bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4'de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının şekil 4.100'de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.12 3-(2 -Klorfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]
benzotiyazol-2-ol (4I)

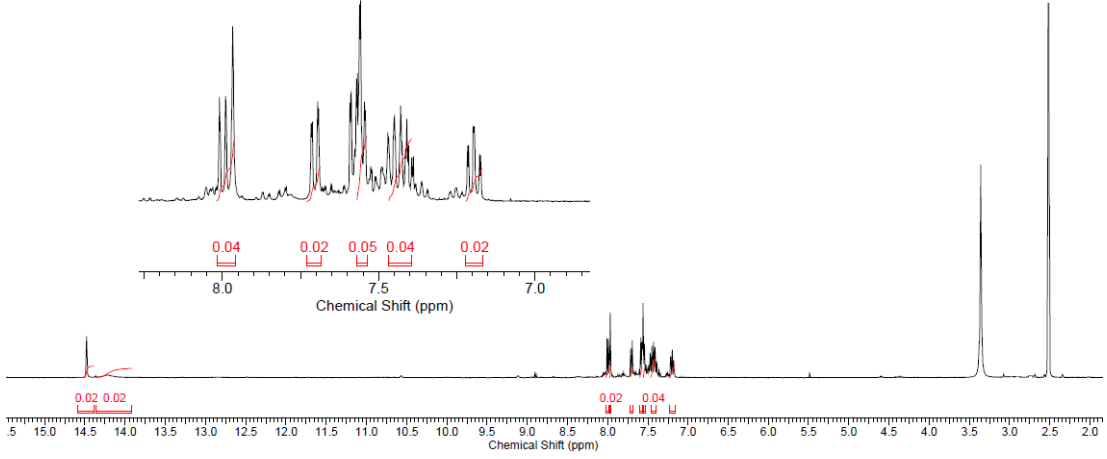


ekil 4.103: 4I Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.104: 4I Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3120 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşimlerinden, 3028 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2927 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1660 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1586 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşiminden ve 1500 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

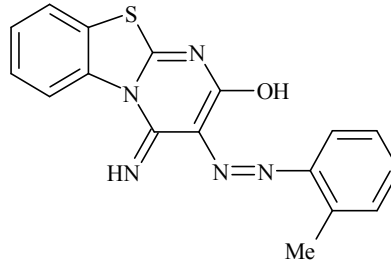


ekil 4.105: 4l Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

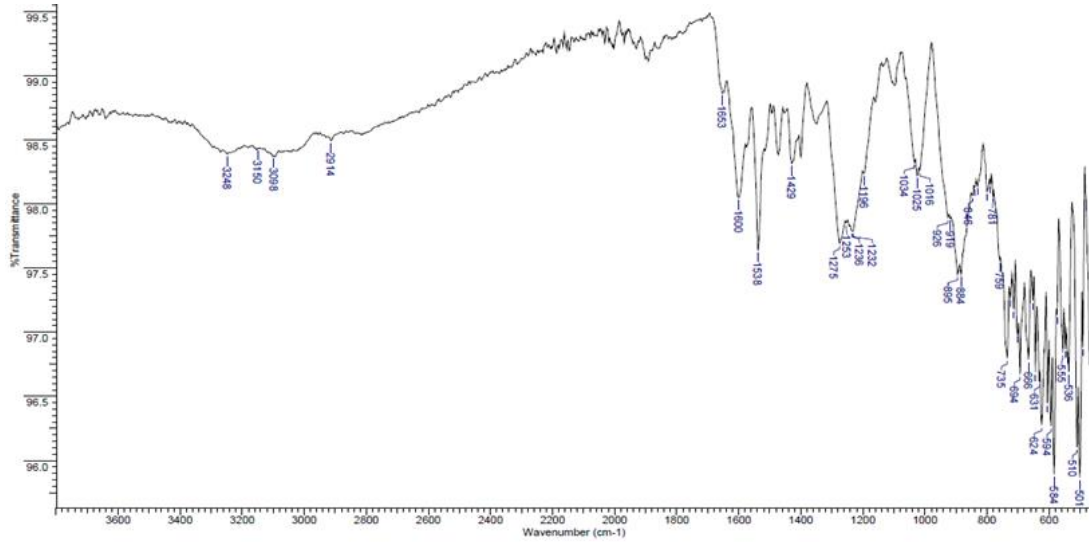
Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 7,20–8,00 ppm’de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 14,21 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 14,48 ppm’de -OH protonuna ait singlet bir pik görölmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapısıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının şekil 4.103’de göröldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda olduğu, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2.13 3-(2 -metilfenilazo)-4-imino-4H-pirimido[2,1-b]benzotiyazol-2-ol (4m)

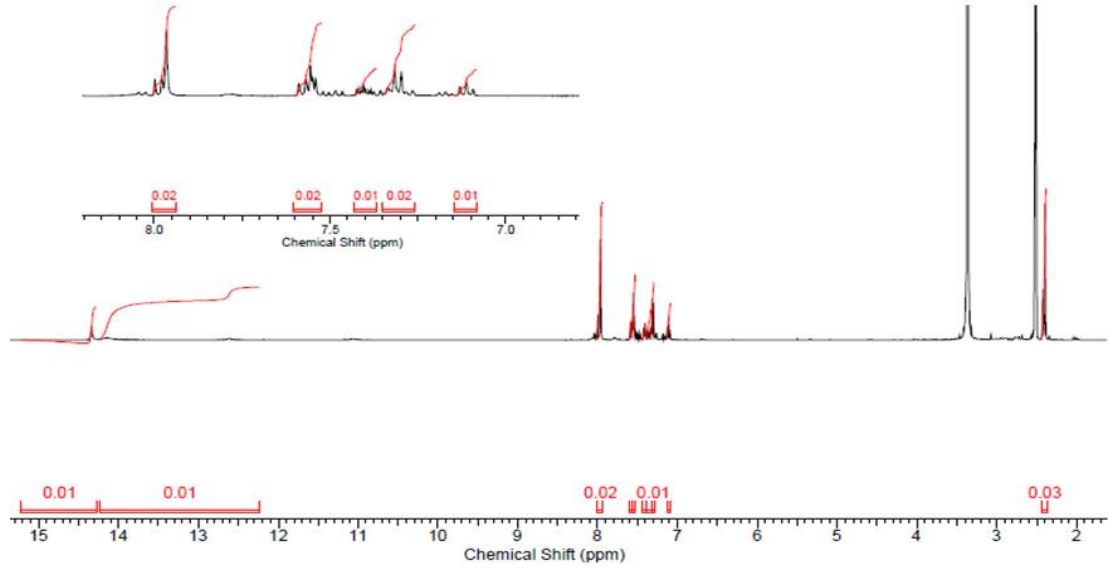


ekil 4.106: 4m Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.107: 4m Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3248 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3150 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3098 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2914 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1653 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1600 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.108: 4m Bileşiminin ^1H -NMR spektrumu

Bileşimin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 2,40 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,31–7,99 ppm'de aromatik halkalardaki 8 protona ait pikler, 13,23 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 14,74 ppm'de -OH

protonuna ait singlet bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.4’de verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.106’da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu düşünülmüştür.

Tablo 4.2: 4(a-m) Bileşiklerinin FT-IR tablosu

Madde No	FT-IR (cm ⁻¹)								
	V _{OH}	V _{NH₂}	V _{NH}	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=O}	V _{C=N}	V _{N=N}	V _{NO₂}
3	3540	-	3375	3053	2944 2884	-	1697	-	-
4a	-	-	3125	3039	2922	1642	1615	1575	-
4b	-	-	3211	3088	2934	1682	1636	1598	1514 1336
4c	-	-	3169	3077	2935 2837	1639	1615	1509	-
4d	-	-	3281	3063	2939	1638	1616	1570	-
4e	3401	-	3266	3077 3050	2920 2876	-	1663	1598	-
4f	-	3220 3197	-	3051	-	1637	1605	1597	1529 1249
4g	-	-	3233	3068 3014	2970 2935	1644	1615	1513	-
4h	3223	-	3074	3007	-	-	1643	1589	-
4i	-	-	3136	3055 3040	2923	1651	1615	1597	-
4j	-	-	3102	3075	2934 2865	1641	1574	1533	1453 1337
4k	-	-	3126	3068 3031	2934 2873	1651	1614	1580	-
4l	-	-	3120	3028	2927	1660	1586	1500	-
4m	3248	-	3150	3098	2914	-	1653	1600	-

Tablo 4.2’ye göre, **4(a-m)** bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde tüm bileşiklerde 1600-1500 cm⁻¹ aralığında -N=N- bantları görülmektedir. **4f** bileşiği dışındaki tüm bileşiklerde 3281-3074 cm⁻¹ aralığında -NH bantları görülmektedir. **4e**, **4h**, **4m** bileşikleri dışındaki tüm bileşiklerde 1660-1637 cm⁻¹ aralığında görülen -C=O bantları bu bileşiklerin katı halde şekil 4.109’da görülen imino-hidrazo-keto

(T2) yada imino-azo-keto (T3) tautomerik formlarından biri olabileceğini göstermektedir. 4e, 4h, 4m bileşiklerinde 3401-3223 cm⁻¹ aralığında görülen -OH bantları bu bileşiklerin imino-azo-enol (T4) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. 4f bileşiğinde 3220 cm⁻¹'de görülen -NH₂ bandı ise 4f bileşiğinin amino-azo-keto (T1) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.3: 4(a-m) Bileşiklerinin ¹H-NMR tablosu

Madde No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X-H
3	4,15 (s, 2H, -CH ₂)	7,31-8,25 (m, 4H)	12,75 (s, 1H, pirimido =NH)
4a	-	7,14-8,01 (m, 9H)	12,25 (g, 1/2H, -OH) 12,70 (g, 1/2H, hidrazo -NH) 14,35 (g, 1H, pirimido =NH)
4b	-	7,37-8,30 (m, 8H)	12,62 (g, 1H, pirimido =NH) 14,13 (g, 1H, -OH)
4c	3,79 (s, 3H, -OCH ₃)	7,35-8,03 (m, 8H)	12,20 (g, 1/2H, -OH) 12,58 (g, 1/2H, hidrazo -NH) 14,06 (g, 1H, pirimido =NH)
4d	-	7,41-8,03 (m, 8H)	12,28 (g, 1H, pirimido =NH) 14,01 (g, 1H, -OH)
4e	2,33 (s, 3H, -CH ₃)	7,27-8,03 (m, 8H)	12,18 (g, 1H, pirimido =NH) 12,62 (g, 1H, -OH)
4f	-	7,21-8,05 (m, 8H)	12,18 (g, 1H, pirimido =NH) 12,63 (g, 1H, -OH)
4g	3,81 (s, 3H, -OCH ₃)	6,72-8,00 (m, 8H)	14,00 (g, 1H, pirimido =NH) 14,16 (s, 1H, -OH)
4h	-	7,37-9,49 (m, 8H)	10,79 (s, 1H, pirimido =NH) 11,93 (g, 1H, -OH)
4i	2,39 (s, 3H, -CH ₃)	6,98-8,06 (m, 8H)	12,15 (g, 1H, pirimido =NH) 12,56 (g, 1H, -OH)
4j	2,90 (s, 2H, -NH ₂)	7,35-8,27(m, 8H)	-
4k	3,98 (s, 3H, -OCH ₃)	7,08-8,00 (m, 8H)	14,12 (g, 1H, pirimido =NH) 14,24 (s, 1H, -OH)
4l	-	7,20-8,00 (m, 8H)	14,21 (g, 1H, pirimido =NH) 14,48 (s, 1H, -OH)
4m	2,40 (s, 3H, CH ₃)	7,31-7,99 (m, 8H)	13,23 (g, 1H, pirimido =NH) 14,74 (s, 1H, -OH)

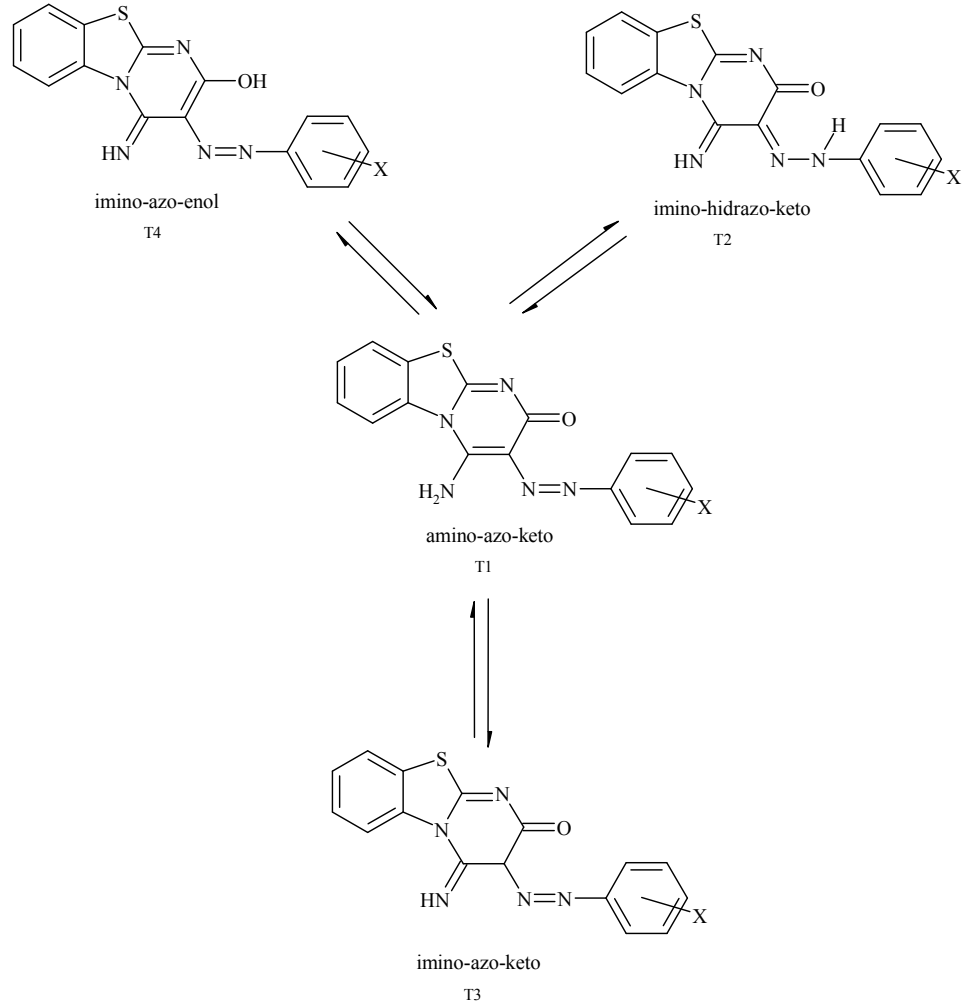
s: singlet, m: multipler, g: geniş

Tablo 4.6'da, 4(a-m) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde 4a, 4c ve 4j bileşiği dışındaki tüm bileşiklerde 10,79-14,21 ppm arasında geniş pirimido =NH pikleri, 11,93-14,74 ppm arasında -OH pikleri görülmektedir. Bu durum bize bu bileşiklerin DMSO içerisinde Şekil 4.109' da görülen imino-azo-enol (T4) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. 4a ve 4c bileşiklerinde sırasıyla

12,25 ppm ve 12,20 ppm'de görülen geniş -OH pikleri ve 12,70 ppm ve 12,58 ppm'de görülen geniş hidrazo -NH pikleri bu bileşiklerin imino-hidrazo-keto (**T2**) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. **4j** bileşiğinde ise 2,90 ppm' de görülen singlet -NH₂ piki bileşiğin amino-azo-keto (**T1**) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.4: 4(a-m) Bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları

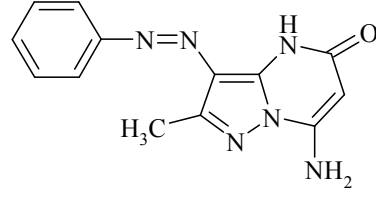
Madde No	Molekül Formülü	C%		H%		N%		Erime Noktas, (°C)
		Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	
3	C ₁₀ H ₇ N ₃ OS	55,26	55,28	3,25	3,26	19,34	19,34	222-224
4a	C ₁₅ H ₁₁ N ₅ OS	59,80	59,81	3,46	3,46	21,79	21,78	249-250
4b	C ₁₆ H ₁₀ N ₆ O ₃ S	52,45	52,46	2,75	2,76	22,94	22,93	232-234
4c	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₂ S	58,11	58,12	3,73	3,74	19,93	19,92	216-219
4d	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ OClS	54,01	54,01	2,83	2,84	19,68	19,67	248-250
4e	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ OS	60,88	60,89	3,91	3,92	20,88	20,87	251-252
4f	C ₁₆ H ₁₀ N ₆ O ₃ S	52,45	52,43	2,75	2,75	22,94	22,94	250-251
4g	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₂ S	58,11	58,10	3,73	3,74	19,93	19,91	219-221
4h	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ OClS	54,01	54,02	2,83	2,84	19,68	19,69	215-217
4i	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ OS	60,88	60,88	3,91	3,93	20,88	20,89	242-243
4j	C ₁₆ H ₁₀ N ₆ O ₃ S	52,45	52,44	2,75	2,76	22,94	22,95	232-234
4k	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₂ S	58,11	58,12	3,73	3,72	19,93	19,92	163-165
4l	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ OClS	54,01	54,03	2,83	2,82	19,68	19,67	159-162
4m	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ OS	60,88	60,87	3,91	3,92	20,88	20,87	227-229



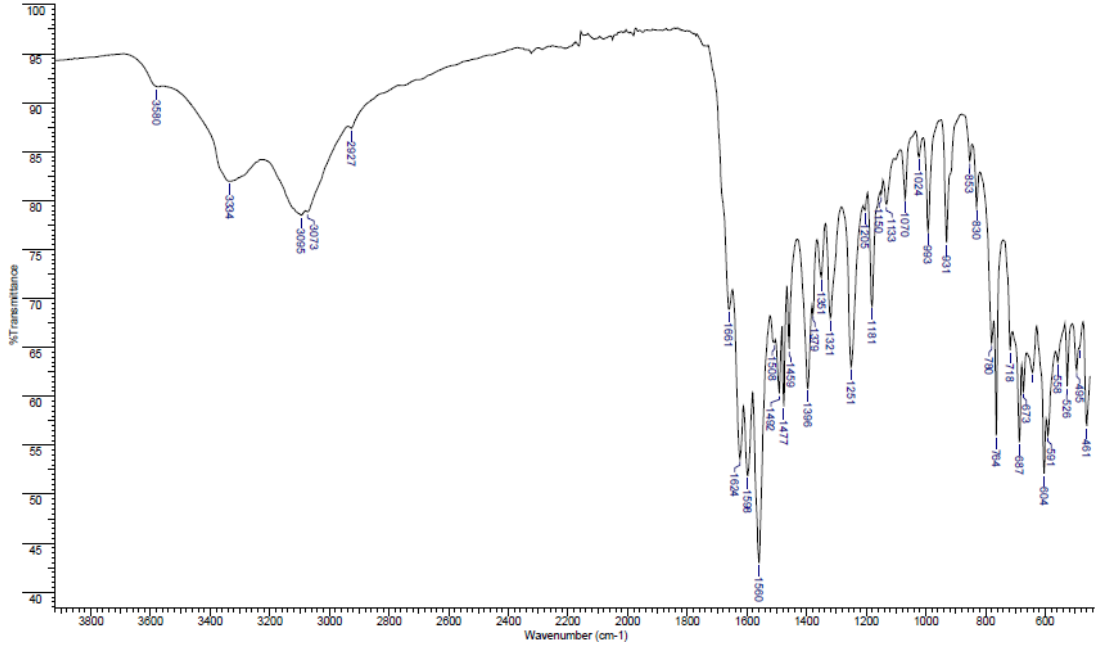
ekil 4.109: 4(a-m) Bileşiklerinin muhtemel tautomerik dengeleri

4(a-m) bileşikleri, şekil 4.109’ da görüldüğü gibi amino-azo-keto (**T1**), imino-hidrazo-keto (**T2**), imino-azo-keto (**T3**), imino-azo-enol (**T4**) formlarında olmak üzere 4 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

4.1.3 7-Amino-3-fenilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (5)

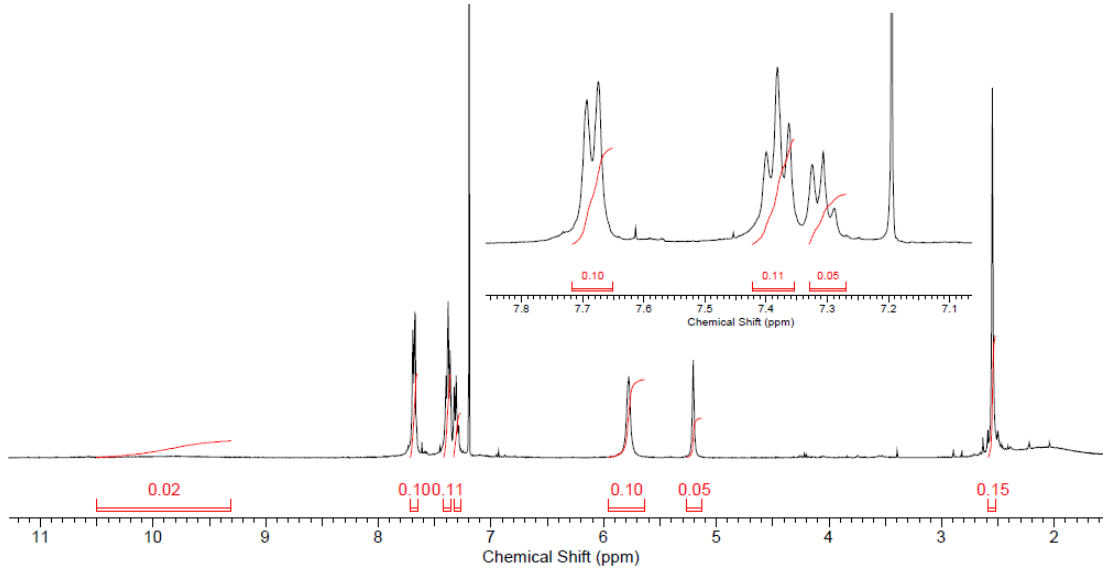


ekil 4.110: 5 Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.111: 5 Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3580 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3334 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3095 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3073 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2927 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1624 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1560 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



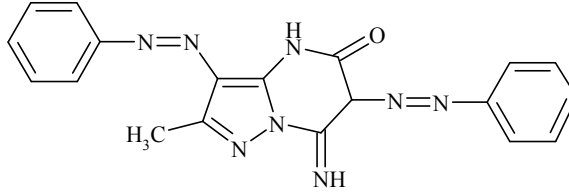
ekil 4.112: 5 Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

Bileşimin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,52 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 5,20 ppm' de -CH protonuna ait singlet bir pik, 5,75 ppm' de -NH₂ protonlarına ait singlet bir pik, 7,25–7,73 ppm' de aromatik halkadaki 5 protona ait pikler, 9,82 ppm' de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşimin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

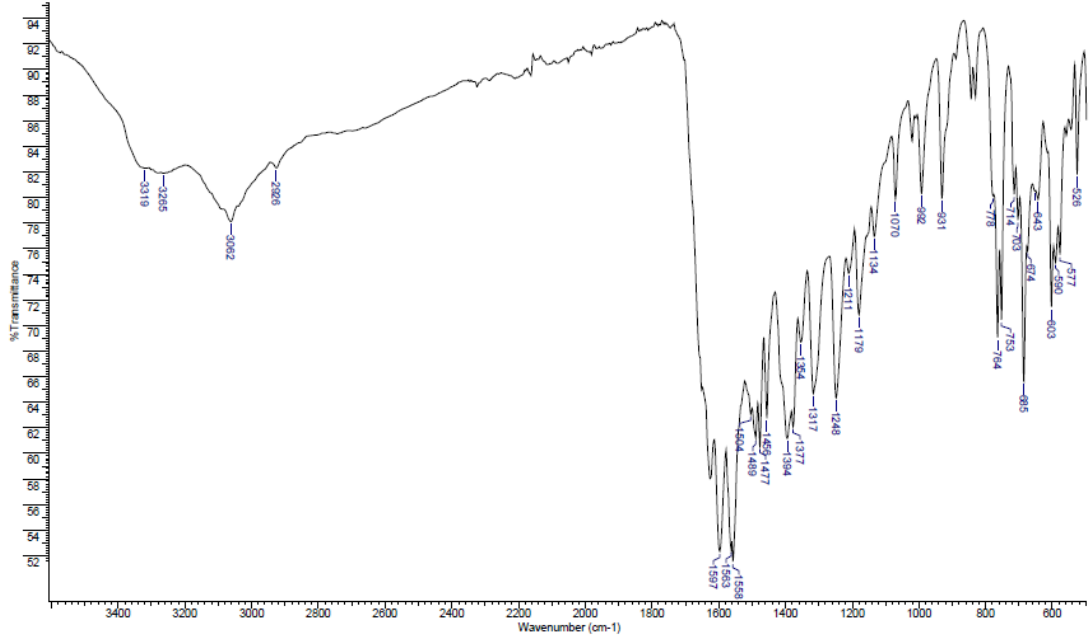
Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşimin muhtemel yapısının şekil 4.110'da görüldüğü gibi DMSO içerisinde amino-keto formunda olduğu, katı halde ise enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4 7-mino-3-fenilazo-6-arilazo-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol 6(a-m)

4.1.4.1 7-mino-3,6-difenilazo-2-metil-6,7-dihidro-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (6a)

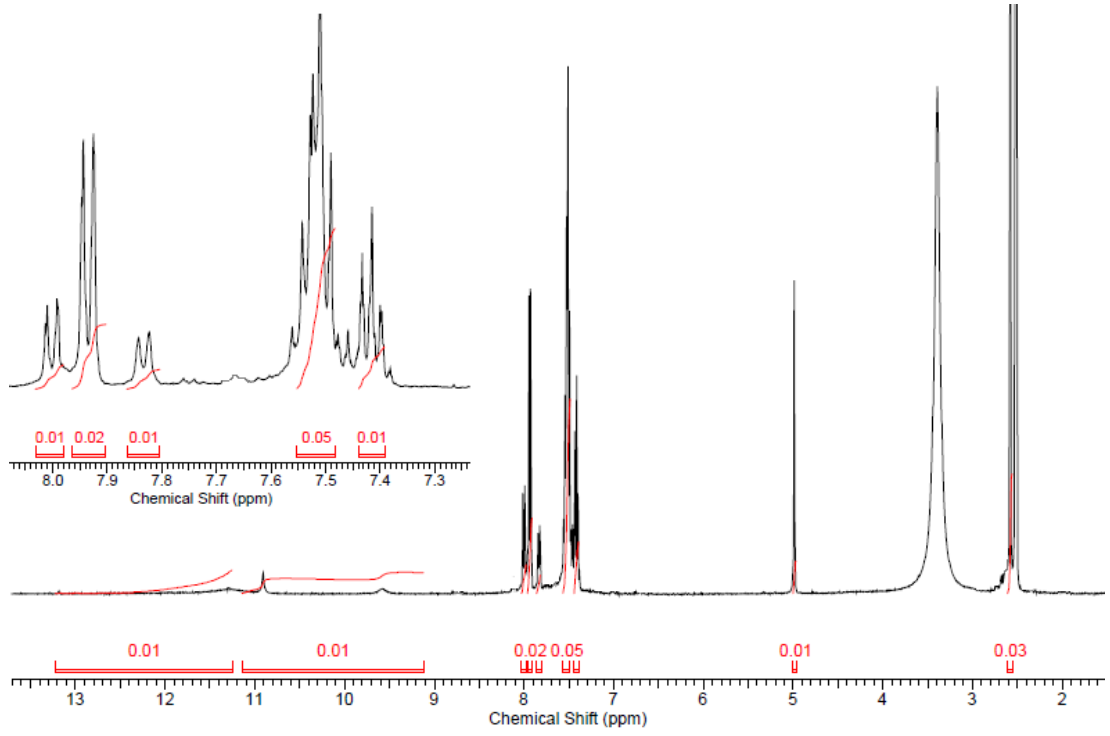


ekil 4.113: 6a Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.114: 6a Bileşğinin FT-IR spektrumu

Bileşğın FT-IR spektrumunda, 3319 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3265 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3062 cm^{-1} 'deki geniş band =NH ve aromatik halkalardaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2926 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1597 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1563 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

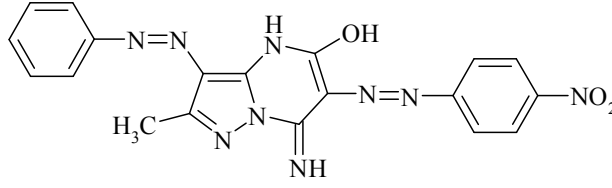


ekil 4.115: 6a Bileşğinin ¹H-NMR spektrumu

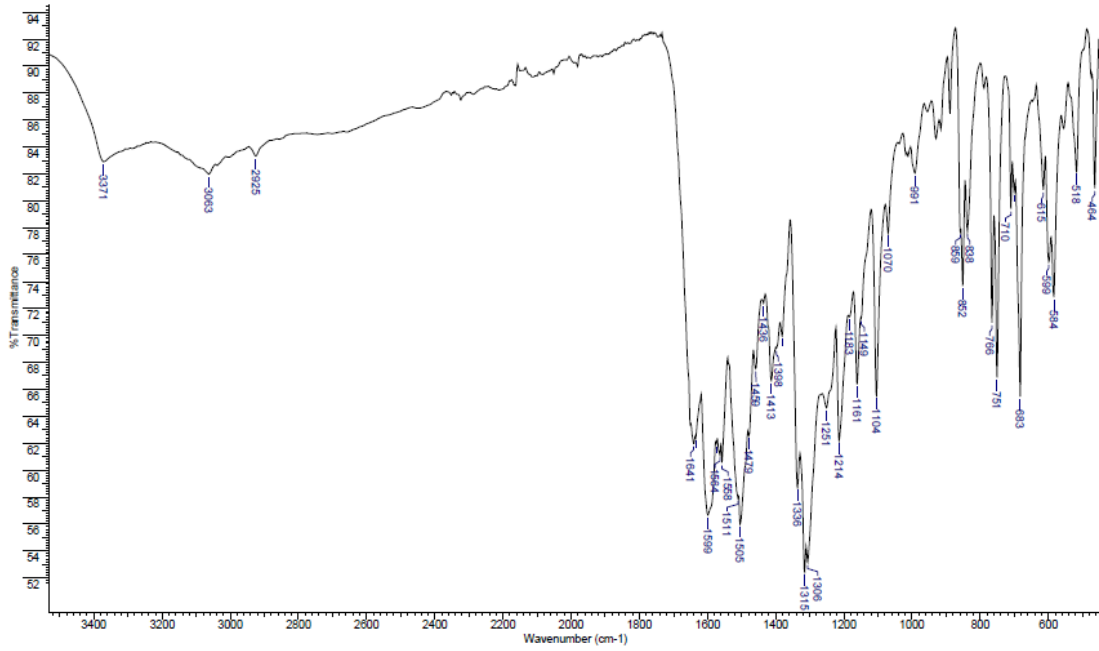
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,58 ppm’de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 4,97 ppm’de -CH protonuna ait singlet bir pik, 7,40–8,03 ppm’de aromatik halkardaki 10 protona ait pikler, 10,12 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,23 ppm’de -NH protonuna ait geniş bir pik görölmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğın yapısıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5’te verilmiştir. Bu verilere göre bileşğın muhtemel yapısının şekil 4.113’te göröldüğü gibi DMSO içerisinde keto formunda olduğu, katı halde ise enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.2 7-mino-3-fenilazo-6-(4-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6b)

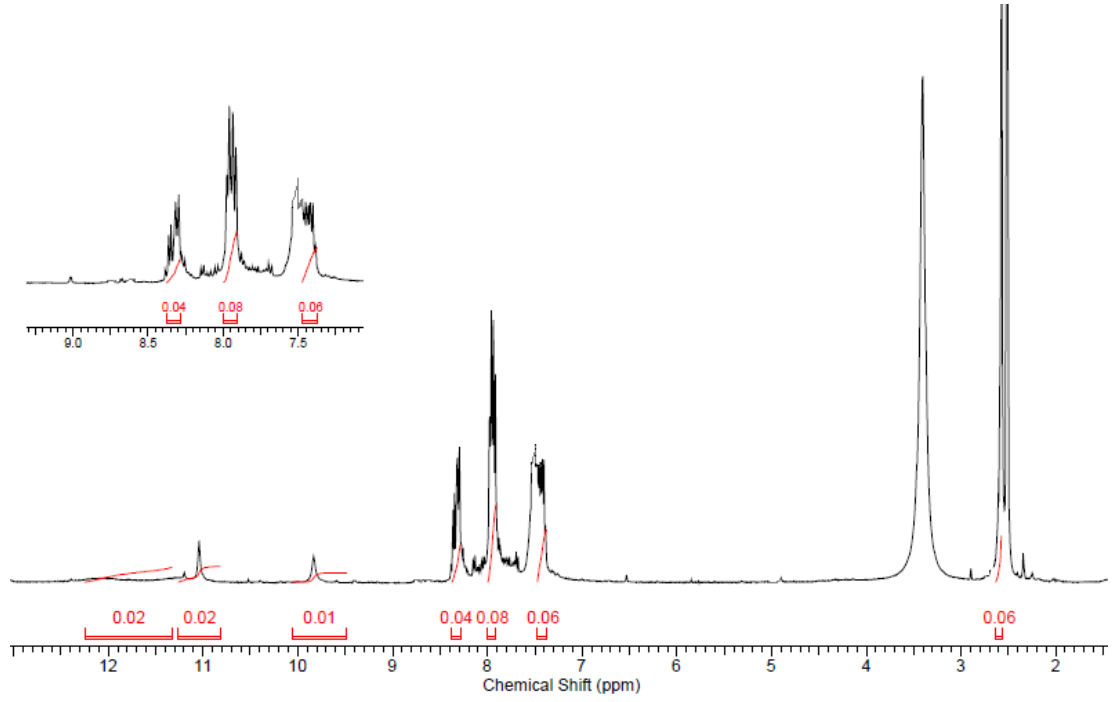


ekil 4.116: 6b Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.117: 6b Bileşğinin FT-IR spektrumu

Bileşğın FT-IR spektrumunda, 3371 cm^{-1} 'deki band -OH ve -NH gerilme titreşimlerinden, 3063 cm^{-1} 'deki band =NH ve aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2925 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1641 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1599 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1505 cm^{-1} ve 1315 cm^{-1} 'deki bandlar -NO₂ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

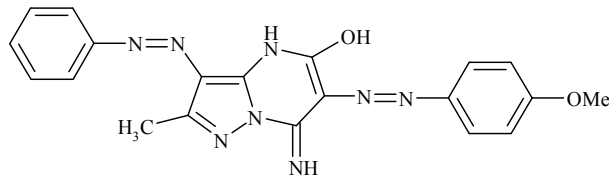


ekil 4.118: 6b Bileşğinin ¹H-NMR spektrumu

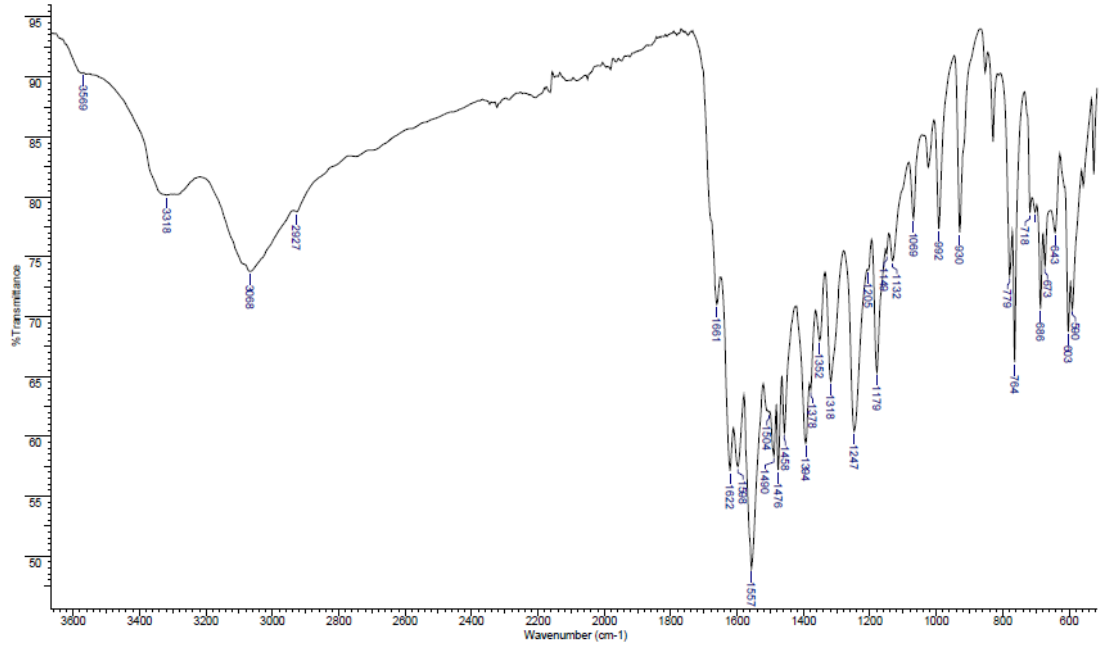
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,57 ppm’de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,35–8,37 ppm’ de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,82 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 11,05 ppm’de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,32 ppm’ de -OH protonuna ait geniş bir pik görölmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğın yapısıyla uyum içinde olduğu görölmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5’te verilmiştir. Bu verilere göre bileşğın muhtemel yapısının şekil 4.116’da göröldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.3 7- mino-3-fenilazo-6-(4 -metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6c)

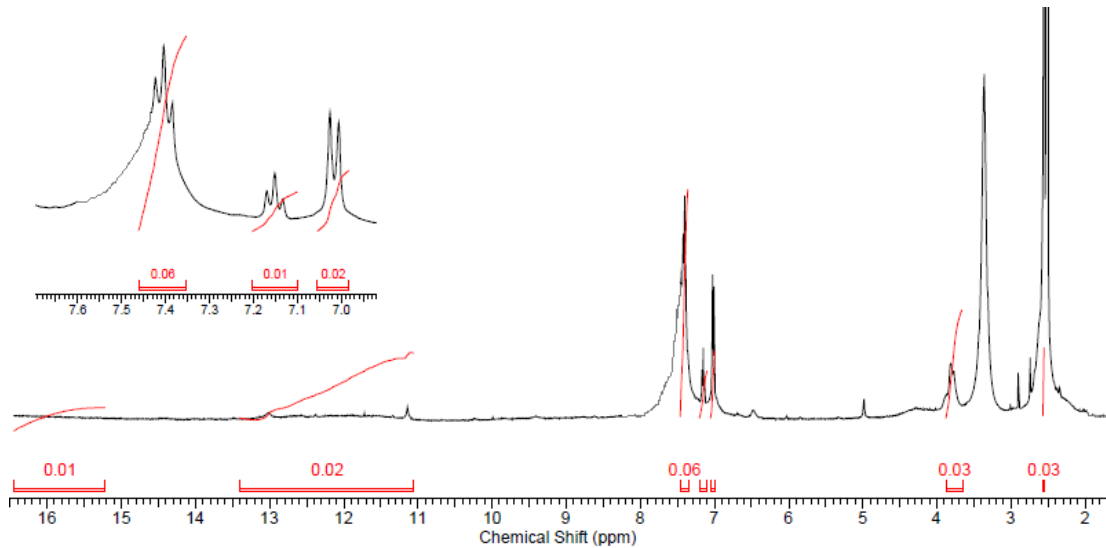


ekil 4.119: 6c Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.120: 6c Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3569 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3318 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3068 cm^{-1} 'deki band -NH ve aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2927 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1661 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1622 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



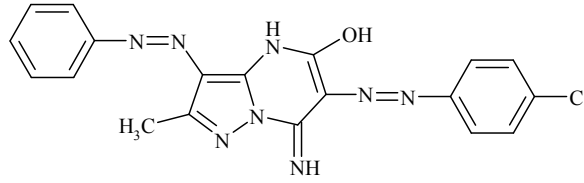
ekil 4.121: 6c Bileşiminin ^1H -NMR spektrumu

Bileşimin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 2,57 ppm'de - CH_3 protonlarına ait singlet bir pik, 3,77 ppm'de - OCH_3 protonlarına ait singlet bir pik,

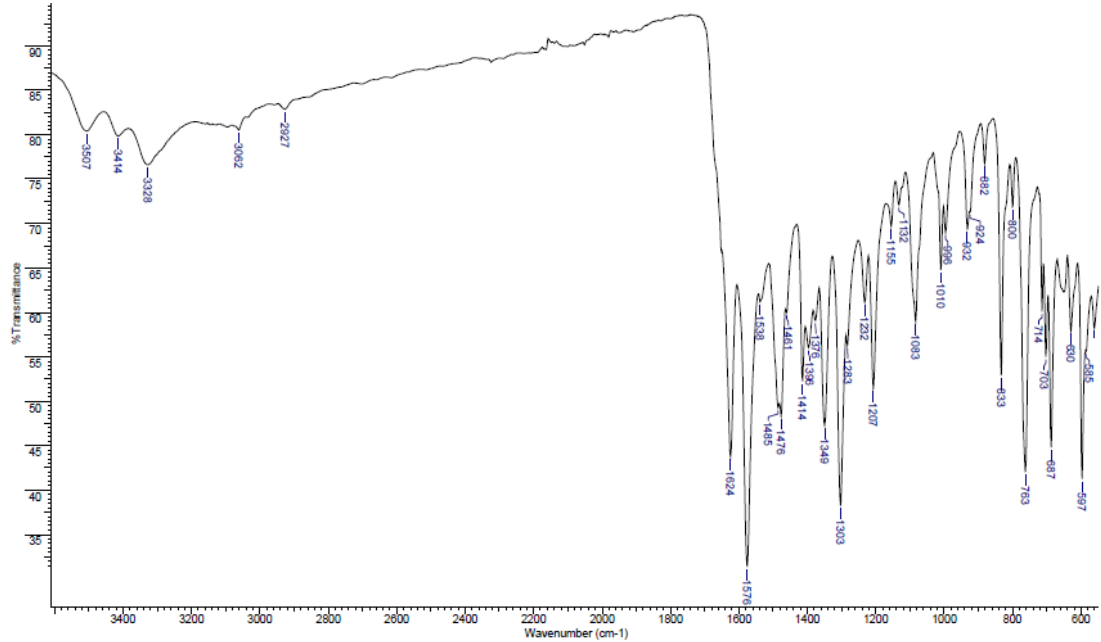
6,98–7,46 ppm’de aromatik halkalardaki 9 protona karşılık gelen pikler, 11,06-13,41 ppm arasında pirimido =NH ve pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik, 15,83 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5’te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.119’da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.4 7-mino-3-fenilazo-6-(4 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6d)



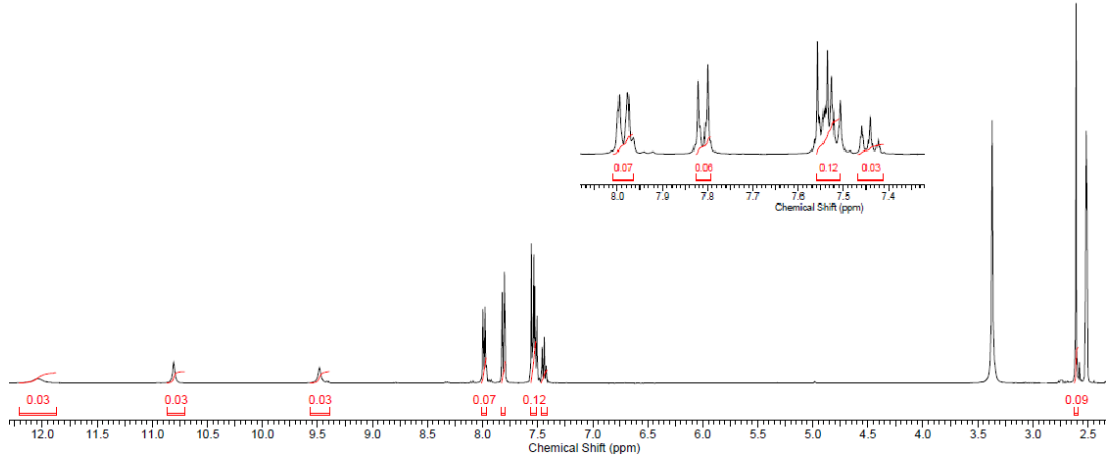
ekil 4.122: 6d Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.123: 6d Bileşiğinin FT-IR spektrumu

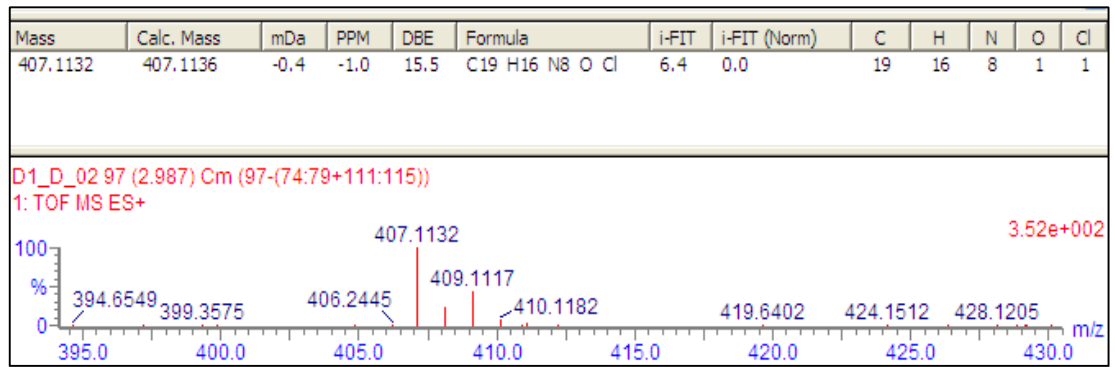
Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3507 cm⁻¹’deki band -OH gerilme titreşiminden, 3414 cm⁻¹’deki band -NH gerilme titreşiminden, 3328 cm⁻¹’deki band

=NH gerilme titreşiminden, 3062 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2927 cm⁻¹'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1624 cm⁻¹'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1576 cm⁻¹'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.124: 6d Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,61 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,43–8,02 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,51 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 10,82 ppm'de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,10 ppm'de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

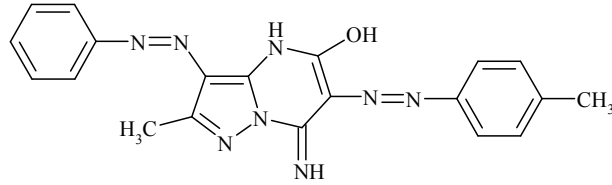


ekil 4.125: 6d Bileşiğinin HR-MS spektrumu

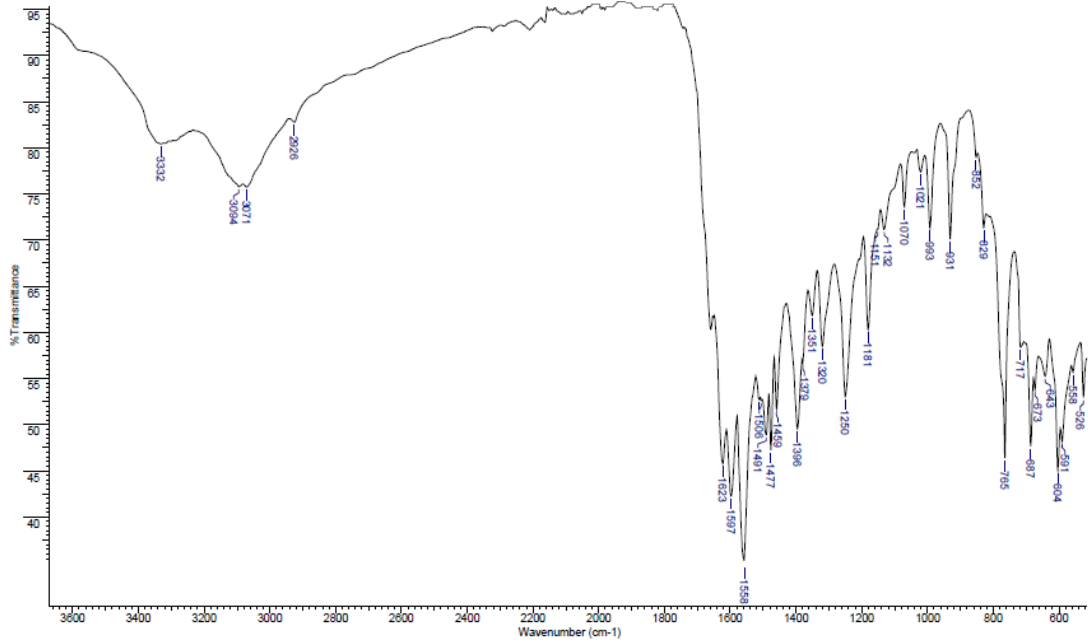
6d bileşiğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: 407,1132 [M+H]⁺, hesaplanan: 407,1136.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.122'da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.5 7-mino-3-fenilazo-6-(3'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo [1,5-a]pirimidin-5-ol (6e)

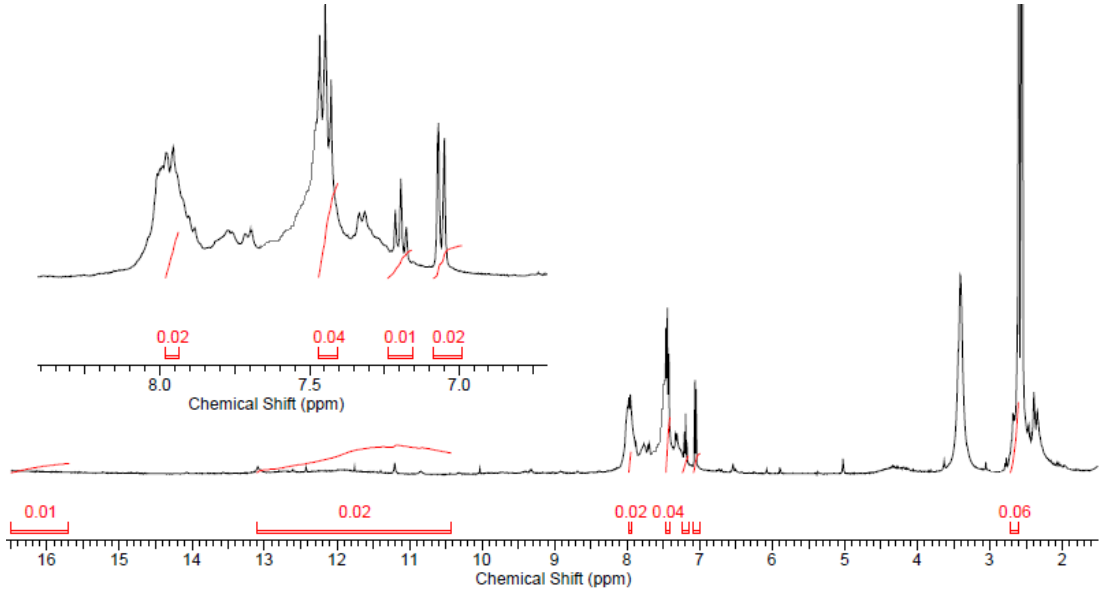


ekil 4.126: 6e Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.127: 6e Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3332 cm^{-1} 'deki band -OH ve -NH gerilme titreşimlerinden, 3094 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3071 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2926 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1623 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1597 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

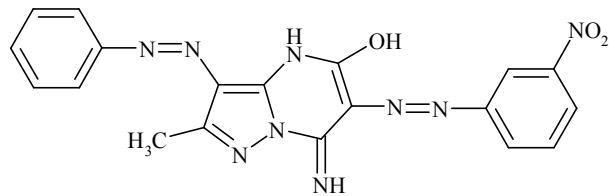


ekil 4.128: 6e Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

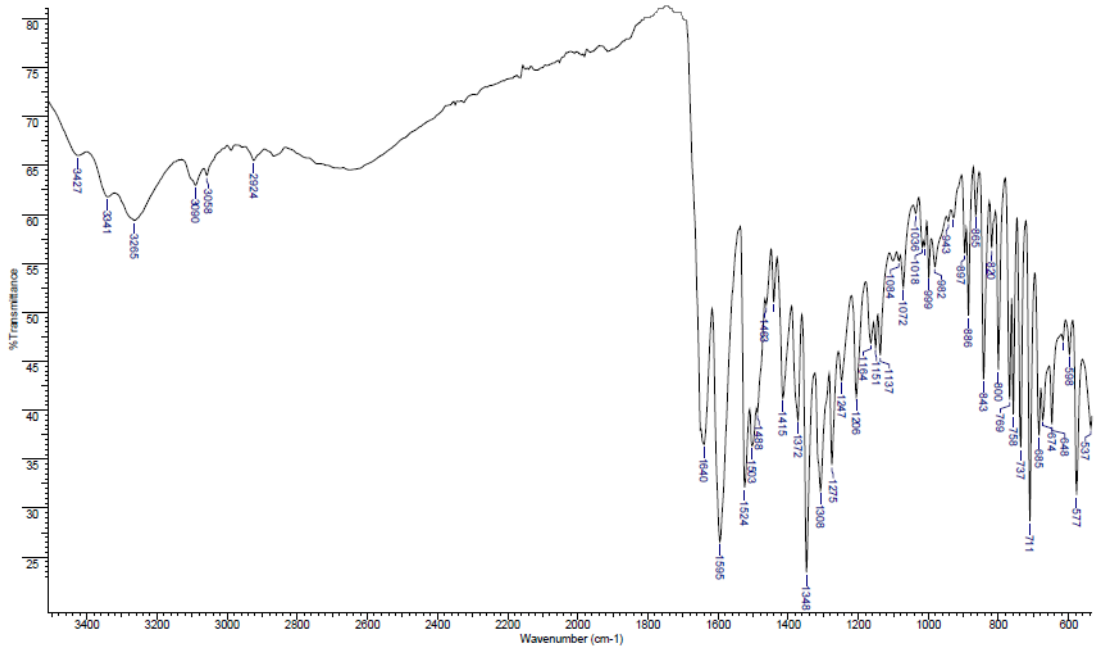
Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,60 ppm’de aromatik halkaya bağılı -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 2,69 ppm’de pirazol halkasındaki -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,16–7,98 ppm’ de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 10,42-13,11 ppm arasında pirimido =NH protonuna ve pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik, 16,09 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5’te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının şekil 4.126’da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.6 7- mino-3-fenilazo-6-(3 -nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a] pirimidin-5-on (6f)

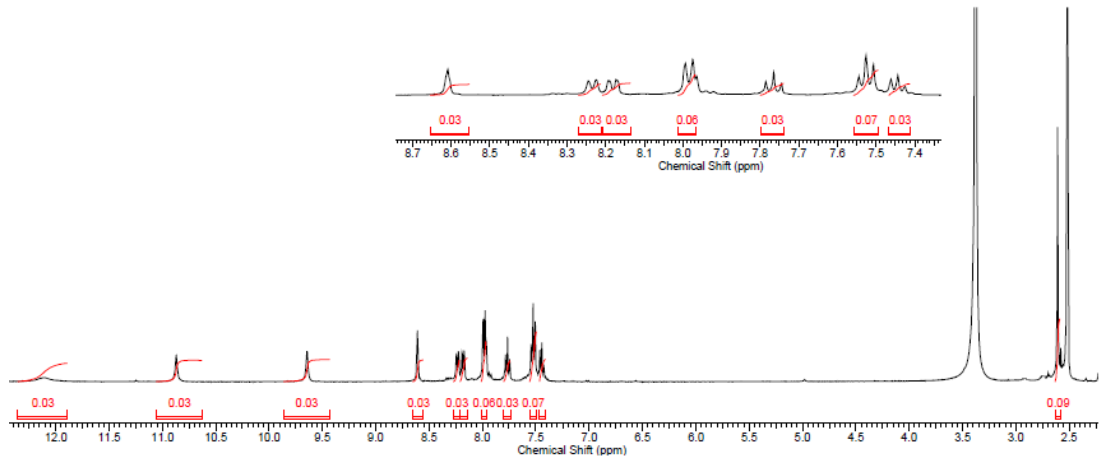


ekil 4.129: 6f Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.130: 6f Bileşiminin FT-IR spektrumu

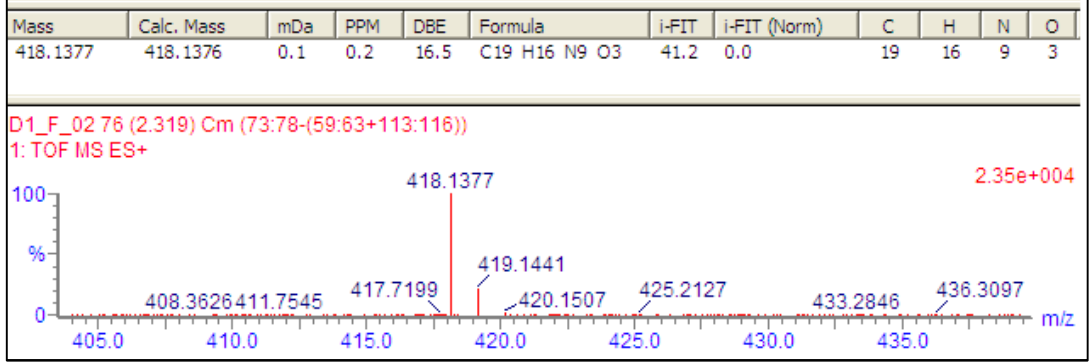
Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3427 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3341 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3265 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3090 cm^{-1} ve 3058 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2924 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1640 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1595 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1524 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} 'deki bandlar -NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.131: 6f Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

Bileşimin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,59 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,44–8,62 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,66 ppm' de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 10,84 ppm'de

pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,12 ppm' de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

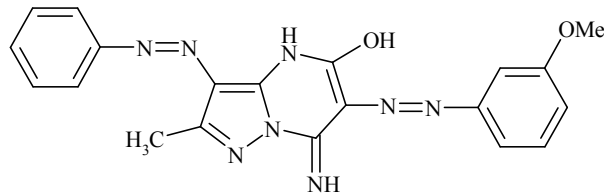


ekil 4.132: 6f Bileşiğinin HR-MS spektrumu

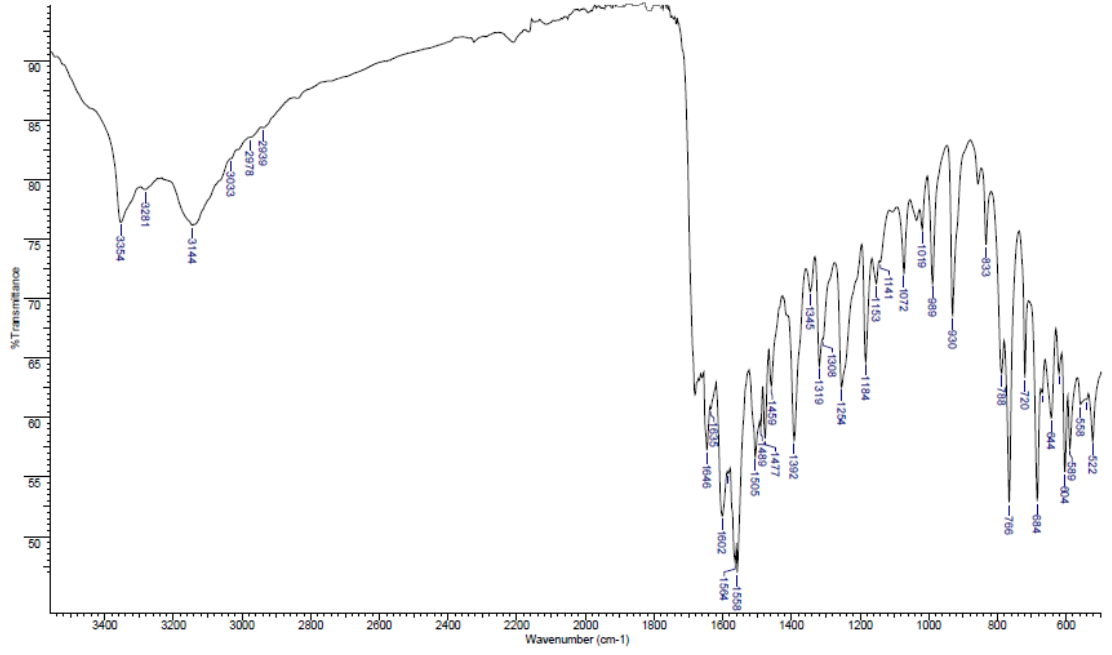
6f bileşiğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: 418,1377 [M+H]⁺, hesaplanan: 418,1376.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.129'da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.7 7- mino-3-fenilazo-6-(3 -metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6g)

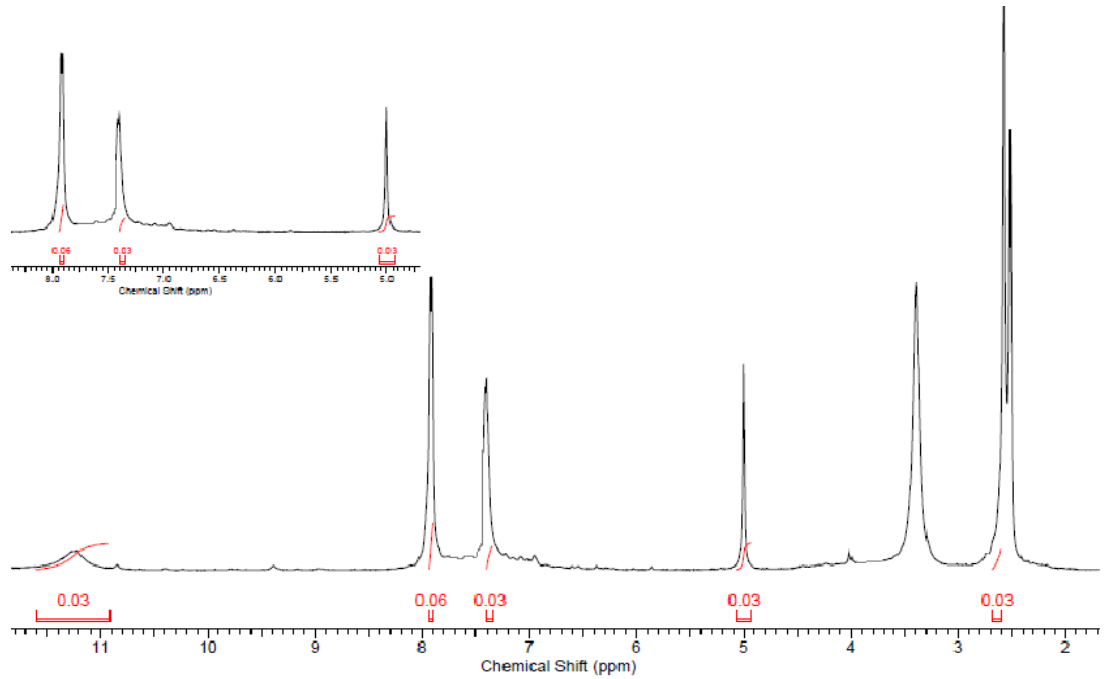


ekil 4.133: 6g Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.134: 6g Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3354 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3281 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3144 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3033 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2978 cm^{-1} ve 2939 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1646 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1602 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

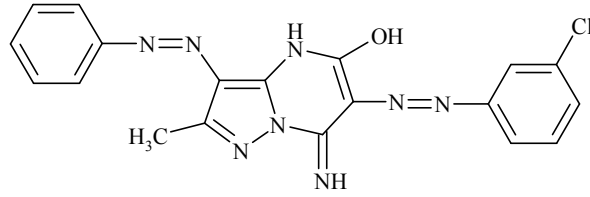


ekil 4.135: 6g Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

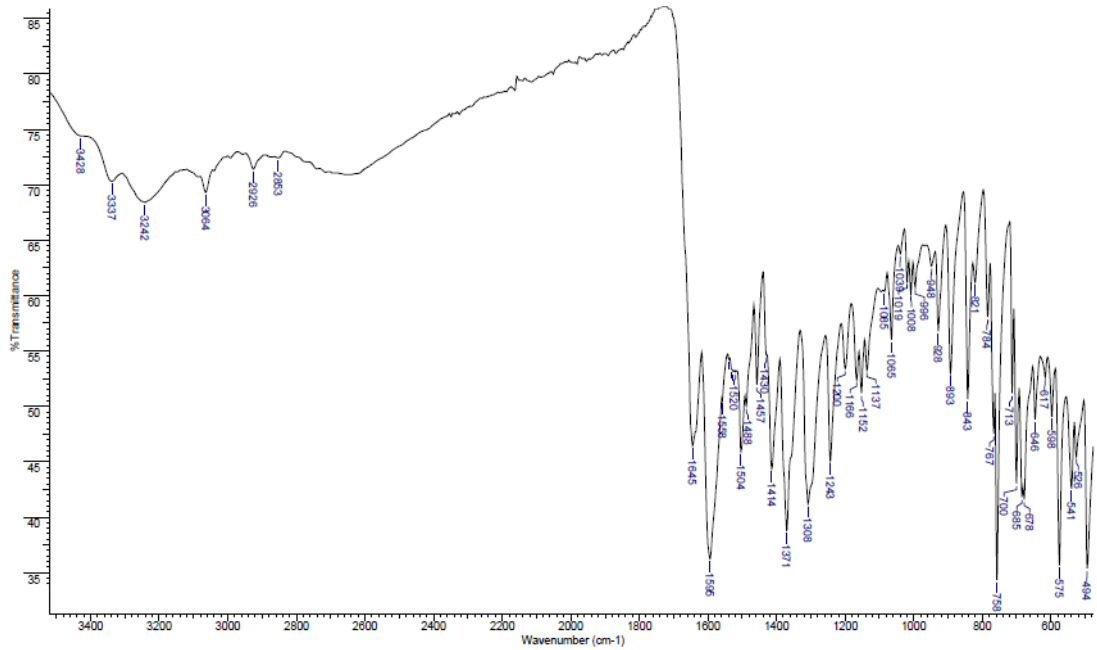
Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,65 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 5,00 ppm'de -OCH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,35–7,94 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 10,91-11,61 ppm arasında pirimido =NH protonuna, pirimido -NH protonuna ve -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşğin muhtemel yapısının şekil 4.133'de görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.8 7-mino-3-fenilazo-6-(3 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6h)

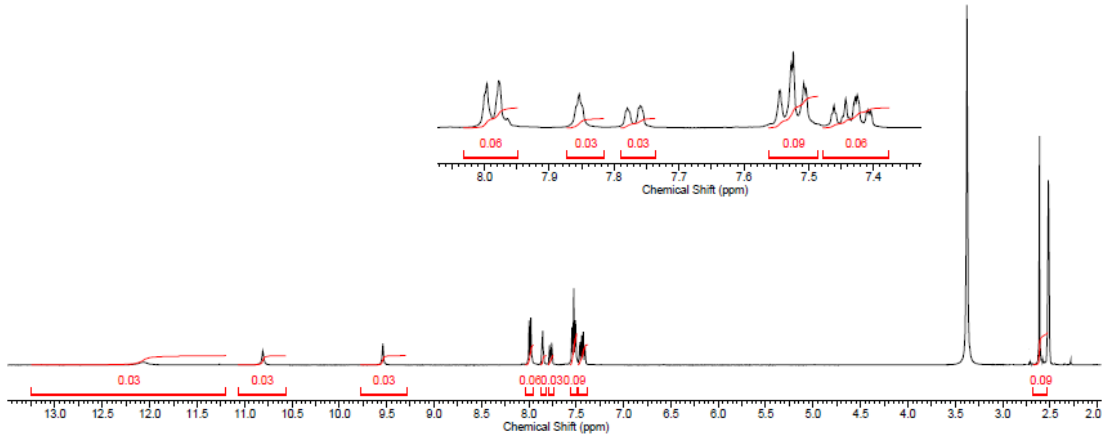


ekil 4.136: 6h Bileşğinin açık yapısı



ekil 4.137: 6h Bileşğinin FT-IR spektrumu

Bileşğin FT-IR spektrumunda, 3428 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3337 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3242 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3064 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2927 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1645 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1595 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

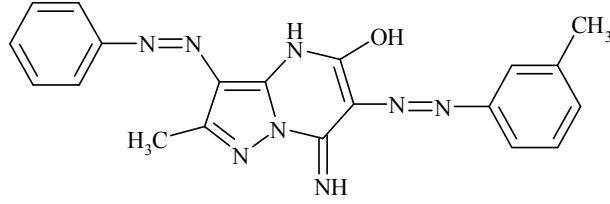


ekil 4.138: 6h Bileşğinin ^1H -NMR spektrumu

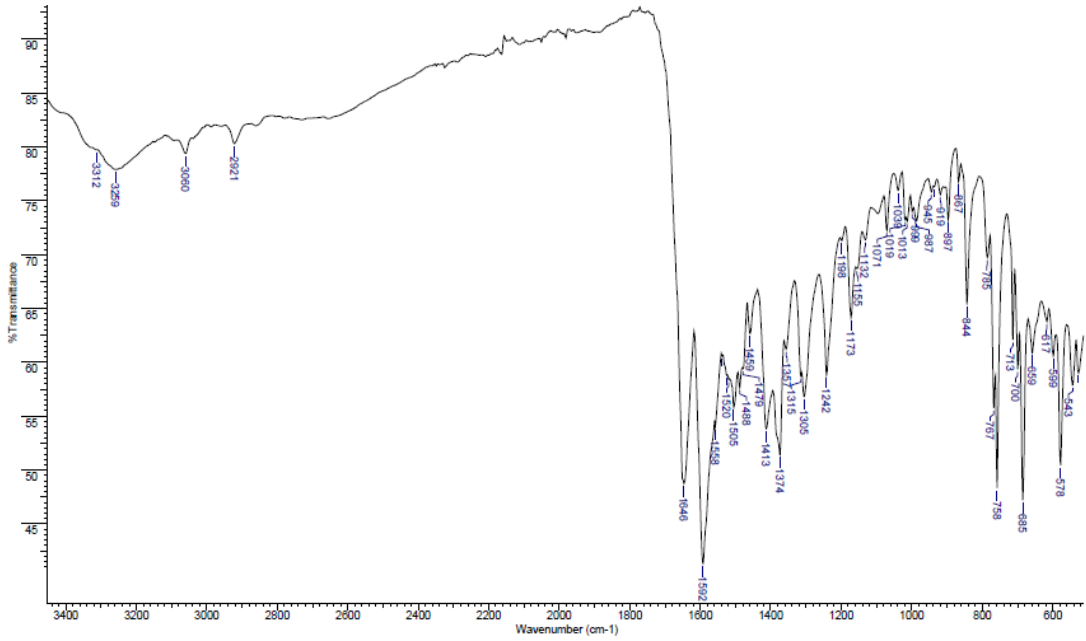
Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 2,62 ppm'de $-\text{CH}_3$ protonlarına ait singlet bir pik, 7,49–8,03 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona karşılık gelen pikler, 9,53 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 10,81 ppm'de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,22 ppm'de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerlerinin proton oranlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşğın muhtemel yapısının şekil 4.136'da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

**4.1.4.9 7-mino-3-fenilazo-6-(3 -metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo
[1,5-a]pirimidin-5-ol (6i)**

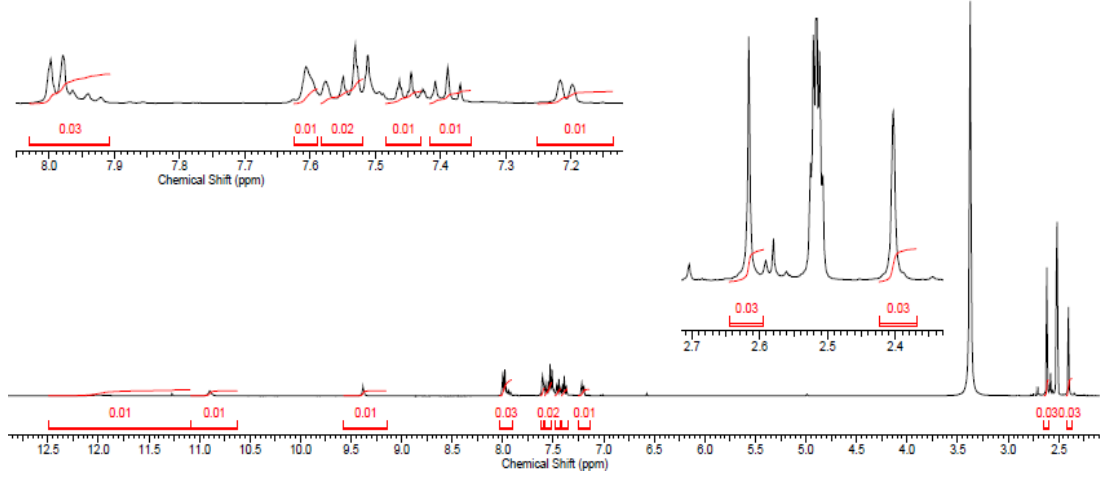


ekil 4.139: 6i Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.140: 6i Bileşiminin FT-IR spektrumu

Bileşimin FT-IR spektrumunda, 3312 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3259 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3060 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2921 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1646 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1610 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1592 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

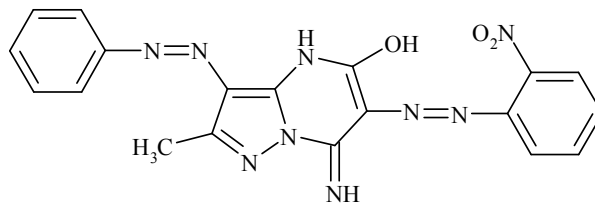


ekil 4.141: 6i Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

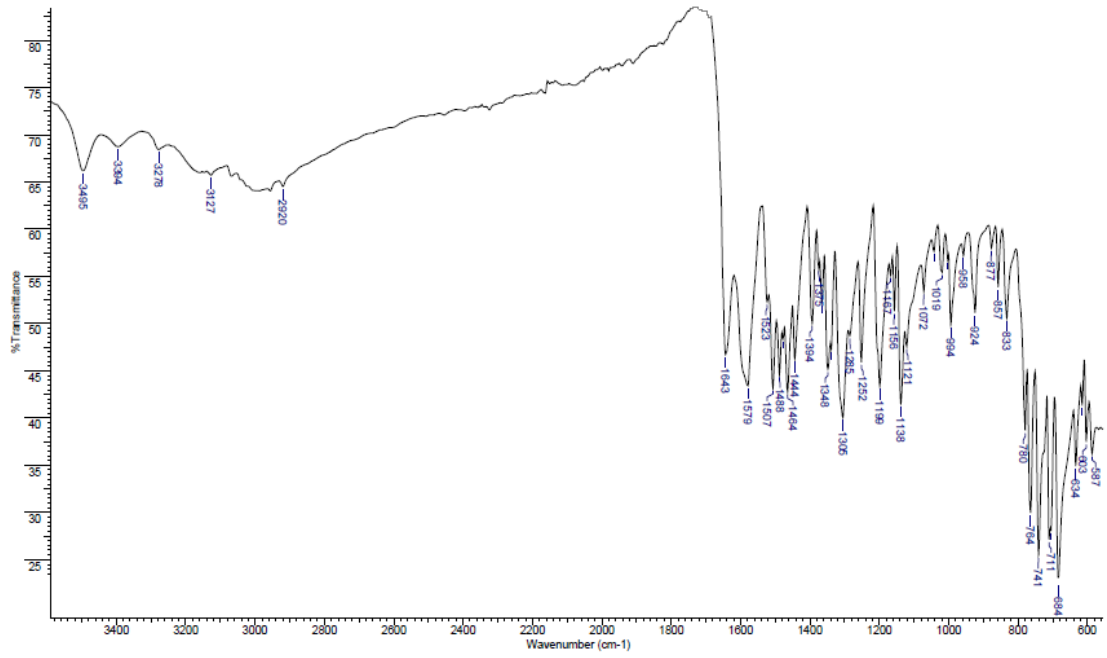
Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,39 ppm’de aromatik halkaya bağılı -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 2,63 ppm’de pirazol halkasındaki -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,14–8,03 ppm’de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,36 ppm’de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 10,86 ppm’de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 11,79 ppm’de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğın yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5’te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğın muhtemel yapısının şekil 4.139’da görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol, katı halde ise keto formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.10 7-mino-3-fenilazo-3-(2-nitrofenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6j)

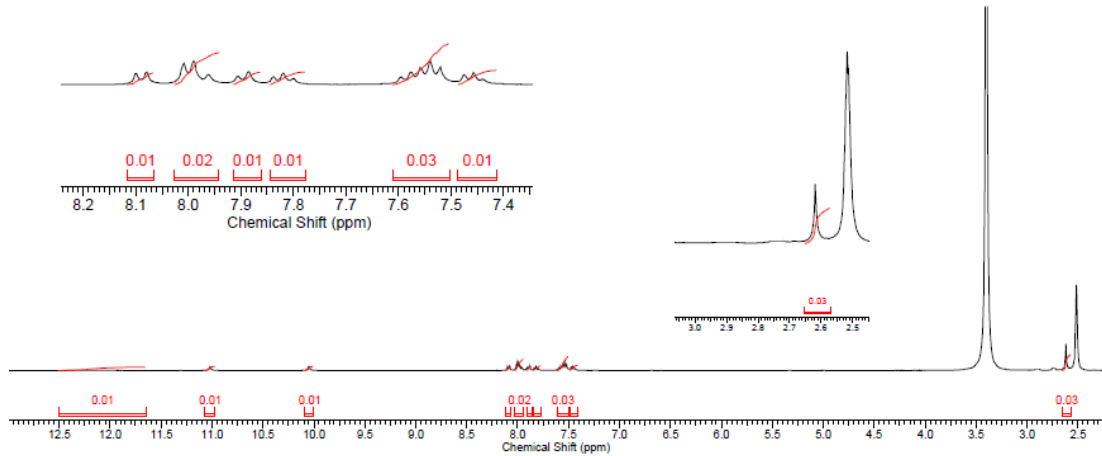


ekil 4.142: 6j Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.143: 6j Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğın FT-IR spektrumunda, 3495 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3394 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3278 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3127 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2920 cm^{-1} deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1643 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1579 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden, 1507 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} 'deki bandlar -NO₂ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



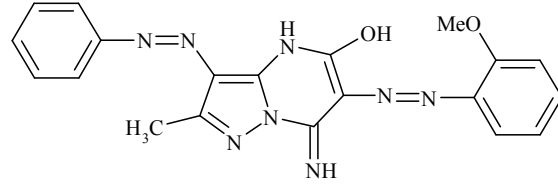
ekil 4.144: 6j Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,61 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,41–8,12 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 10,05 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 11,02 ppm'de

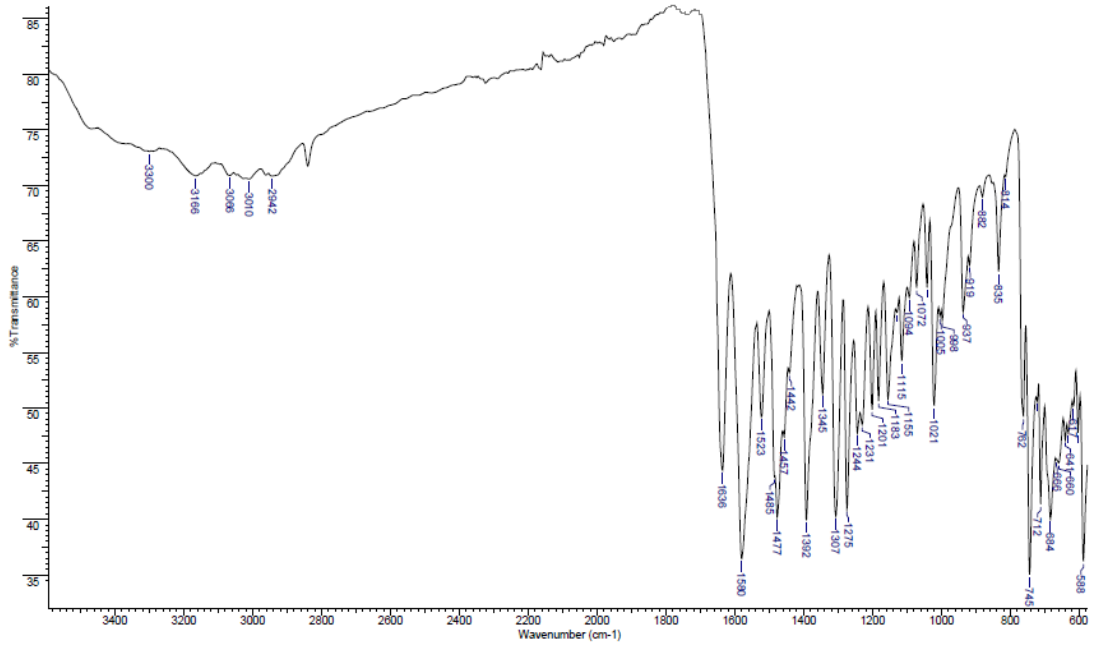
pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,08 ppm'de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.142'de görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.11 7-mino-3-fenilazo-6-(2-metoksifenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6k)



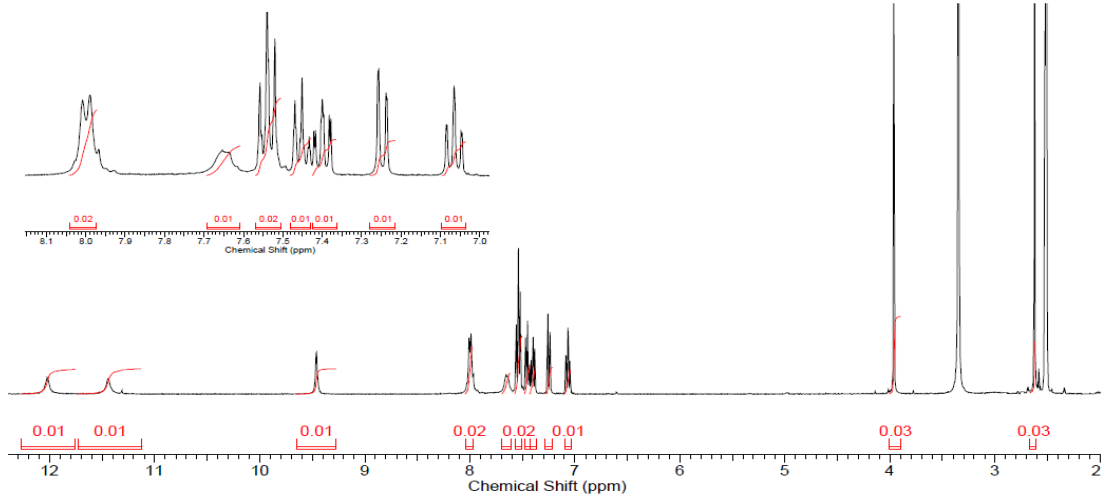
ekil 4.145: 6k Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.146: 6k Bileşiğinin FT-IR spektrumu

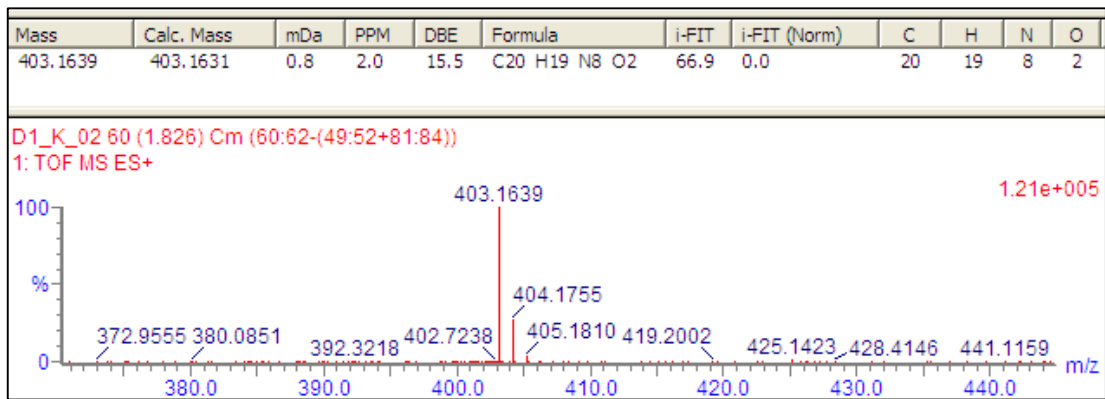
Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3300 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3166 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3066 cm^{-1} ve 3010 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2942 cm^{-1} 'deki

band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1636 cm^{-1} 'deki band -C=O gerilme titreşiminden, 1580 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1523 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.147: 6k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 2,63 ppm'de $-\text{CH}_3$ protonlarına ait singlet bir pik, 3,96 ppm'de $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait singlet bir pik, 7,03–8,04 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,46 ppm'de pirimido =NH protonuna ait singlet bir pik, 11,43 ppm'de pirimido -NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,01 ppm'de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

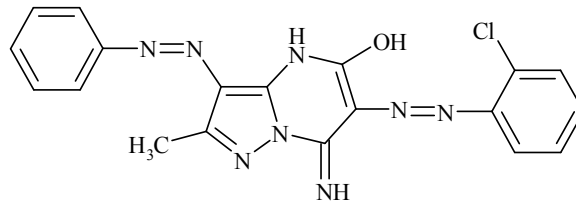


ekil 4.148: 6k Bileşiğinin HR-MS spektrumu

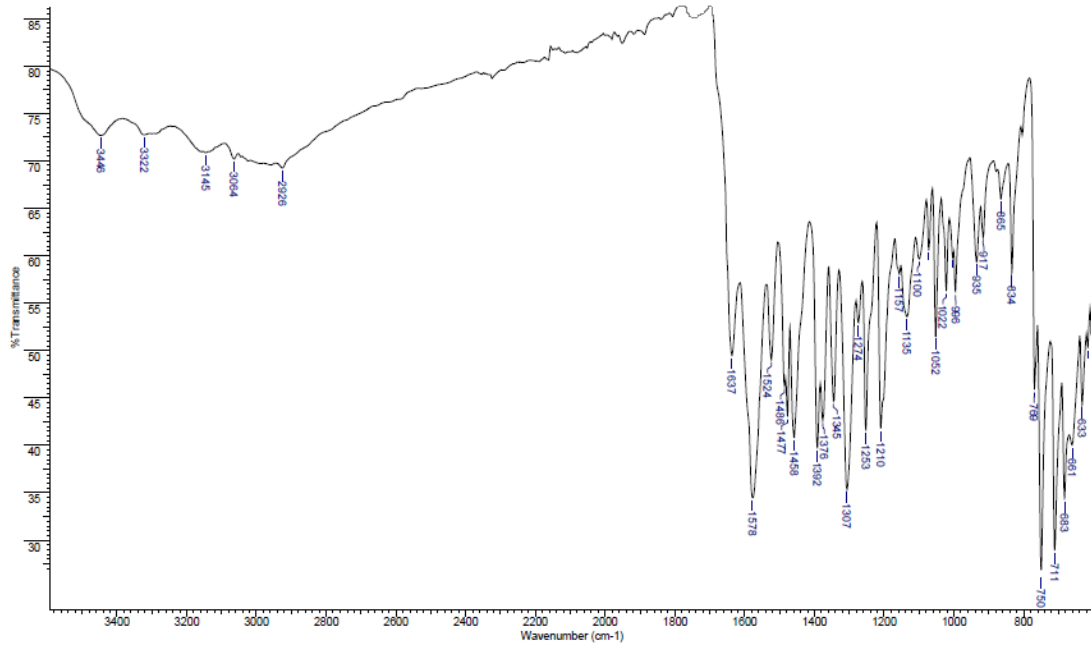
6k bileşiğinin alınan yüksek çözünürlüklü kütle spektrumundan elde edilen deneysel verilerin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. HR-MS: 403,1639 $[\text{M}+\text{H}]^+$, hesaplanan: 403,1631.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.145'de görüldüğü gibi DMSO içerisinde enol formunda, katı halde ise keto formunda olduğu düşünülmektedir.

4.1.4.12 7-mino-3-fenilazo-6-(2 -klorfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6l)

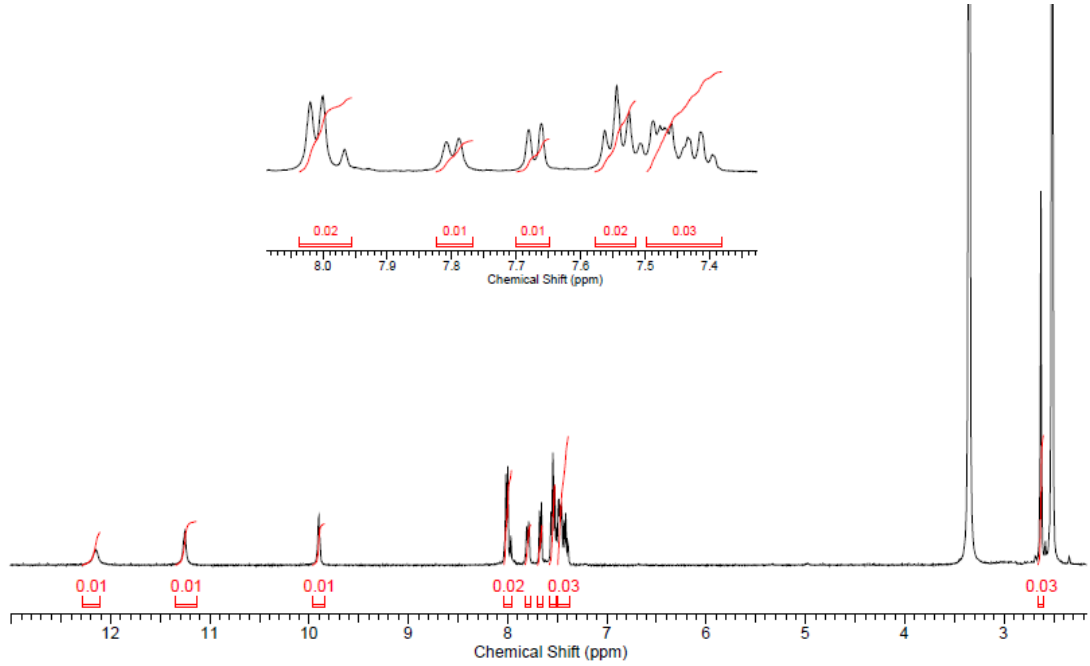


ekil 4.149: 6l Bileşiğinin açık yapısı



ekil 4.150: 6l Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğin FT-IR spektrumunda, 3446 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3322 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3145 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3064 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2926 cm^{-1} 'deki band alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1637 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1578 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

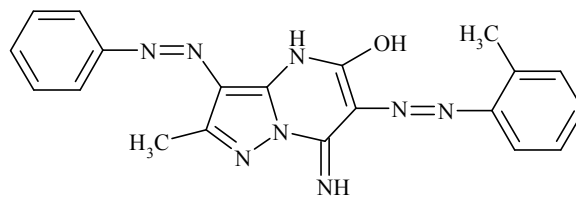


ekil 4.151: 6l Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

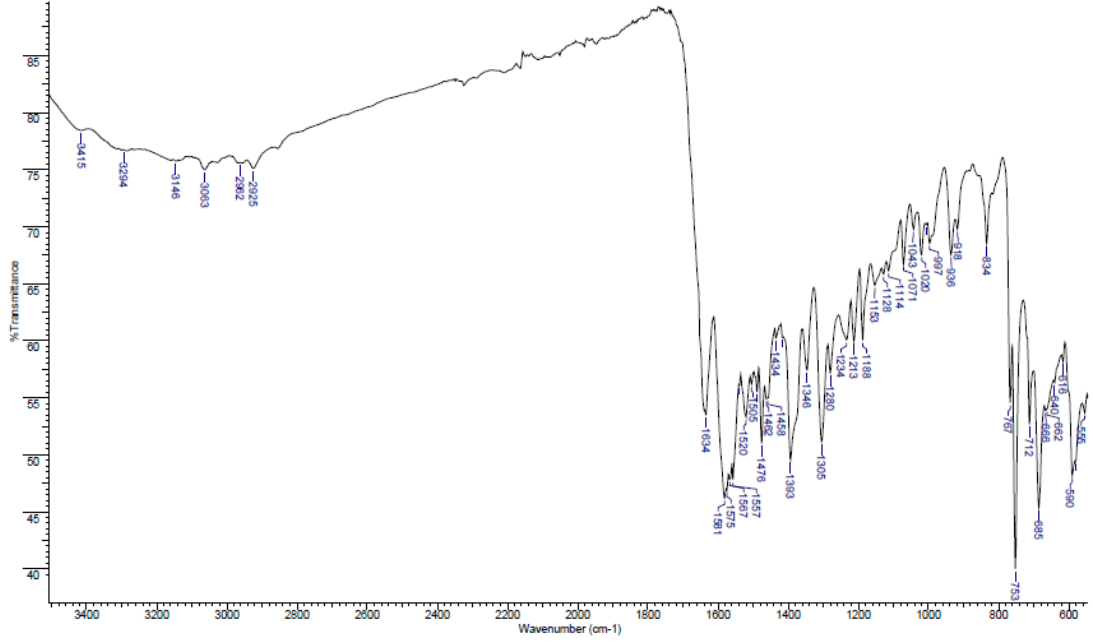
Bileşimin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 2,63 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet bir pik, 7,38–8,04 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,91 ppm'de pirimido =NH protonuna ait singlet bir pik, 11,25 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,11 ppm'de -OH protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşimin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşimin muhtemel yapısının şekil 4.149'da görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4.13 7-mino-3-fenilazo-6-(2'-metilfenilazo)-2-metil-4H-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol (6m)

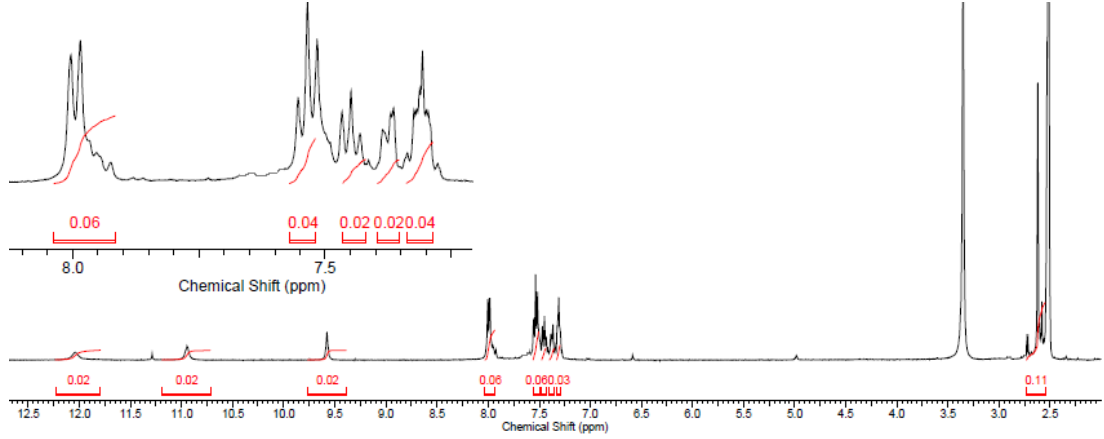


ekil 4.152: 6m Bileşiminin açık yapısı



ekil 4.153: 6m Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Bileşiğın FT-IR spektrumunda, 3415 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşiminden, 3294 cm^{-1} 'deki band -NH gerilme titreşiminden, 3146 cm^{-1} 'deki band =NH gerilme titreşiminden, 3063 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki -CH gerilme titreşimlerinden, 2922 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik -CH gerilme titreşimlerinden, 1634 cm^{-1} 'deki band -C=N gerilme titreşimlerinden, 1581 cm^{-1} 'deki band -N=N- gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



ekil 4.154: 6m Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, 2,56 ppm'de aromatik halkaya bağılı - CH_3 protonlarına ait singlet bir pik, 2,67 ppm'de pirazol halkasına bağılı - CH_3 protonlarına ait bir pik, 7,29–8,03 ppm'de aromatik halkalardaki 9 protona ait pikler, 9,57 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik, 10,95 ppm'de pirimido =NH protonuna ait geniş bir pik ve 12,01 ppm'de -OH

protonuna ait geniş bir pik görülmektedir. İntegrasyon değerleri incelendiğinde, proton oranlarının bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Elementel analiz sonuçları tablo 4.5'te verilmiştir. Bu verilere göre bileşiğin muhtemel yapısının şekil 4.152'de görüldüğü gibi hem DMSO içerisinde hem de katı halde enol formunda olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.5: 6(a-m) Bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ve erime noktaları

Madde No	Molekül Formülü	C%		H%		N%		Erime Noktas, (°C)
		Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	Bul.	
5	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ O	58,20	58,22	4,51	4,50	31,33	31,32	>130
6a	C ₁₉ H ₁₆ N ₈ O	61,28	61,24	4,33	4,36	30,09	30,11	262-264
6b	C ₁₉ H ₁₅ N ₉ O ₃	54,68	54,65	3,62	3,63	30,20	30,24	>287
6c	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂	59,69	59,72	4,51	4,50	27,85	27,81	255-257
6d	C ₁₉ H ₁₅ N ₈ OCl	56,09	56,07	3,72	3,75	27,54	27,52	276-278
6e	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O	62,17	62,12	4,70	4,72	29,00	29,04	213
6f	C ₁₉ H ₁₅ N ₉ O ₃	54,68	54,63	3,62	3,64	30,20	30,24	308-309
6g	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂	59,69	59,71	4,51	4,52	27,85	27,80	>292
6h	C ₁₉ H ₁₅ N ₈ OCl	56,09	56,05	3,72	3,75	27,54	27,55	282-284
6i	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O	62,17	62,20	4,70	4,71	29,00	28,97	252-254
6j	C ₁₉ H ₁₅ N ₉ O ₃	54,68	54,67	3,62	3,62	30,20	30,21	298-299
6k	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₂	59,69	59,67	4,51	4,54	27,85	27,82	275-276
6l	C ₁₉ H ₁₅ N ₈ OCl	56,09	56,12	3,72	3,73	27,54	27,52	300-301
6m	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O	62,17	62,21	4,70	4,72	29,00	28,95	269-271

Tablo 4.6: 6(a-m) Bileşiklerinin FT-IR tablosu

Madde No	FT-IR (cm ⁻¹)								
	V _{OH}	V _{NH}	V _{=N-H}	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=O}	V _{C=N}	V _{N=N}	V _{NO₂}
5	3580	3334	3095	3073	2927	-	1624	1560	-
6a	3319	3265	3062	3062	2926	-	1597	1563	-
6b	3371	3371	3063	3063	2925	-	1641	1599	1505 1315
6c	3569	3318	3068	3068	2927	-	1661	1622	-
6d	3507	3414	3328	3062	2927	-	1624	1576	-
6e	3332	3332	3094	3071	2926	-	1623	1597	-
6f	3427	3341	3265	3090 3058	2924	-	1640	1595	1524 1348
6g	3354	3281	3144	3033	2978 2939	-	1646	1602	-
6h	3428	3337	3242	3064	2927 2853	-	1645	1595	-
6i	-	3312	3259	3060	2921	1646	1610	1592	-
6j	3495	3394	3278	3127	2920	-	1643	1579	1507 1348
6k	-	3300	3166	3066 3010	2942	1636	1580	1523	-
6l	3446	3322	3145	3064	2926	-	1637	1578	-
6m	3415	3294	3146	3063	2962 2925	-	1634	1581	-

Tablo 4.6’da, **6(a-m)** bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, tüm bileşiklerde 3414-3265 cm⁻¹ aralığında -NH bantları, 3328-3062 cm⁻¹ aralığında =NH bantları, 1622-1523 cm⁻¹ aralığında -N=N- bantları görülmektedir. **6i** ve **6k** bileşikleri dışındaki tüm bileşiklerde 3569-3319 cm⁻¹ aralığında -OH bantları görülmektedir. Bu durum bize **6i** ve **6k** bileşiklerinin katı halde şekil 4.155’te görülen imino-disazo-enol (**T6**) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. **6i** ve **6k** bileşiklerinde sırasıyla 1646 cm⁻¹ ve 1636 cm⁻¹’de görülen -C=O bantları, bu bileşiklerin imino-disazo-keto (**T1**), imino-hidrazo-keto-azo (**T2**), imino-disazo-keto (**T3**), imino-azo-keto-hidrazo (**T4**) tautomerik formlarından birinde olabileceğini göstermektedir.

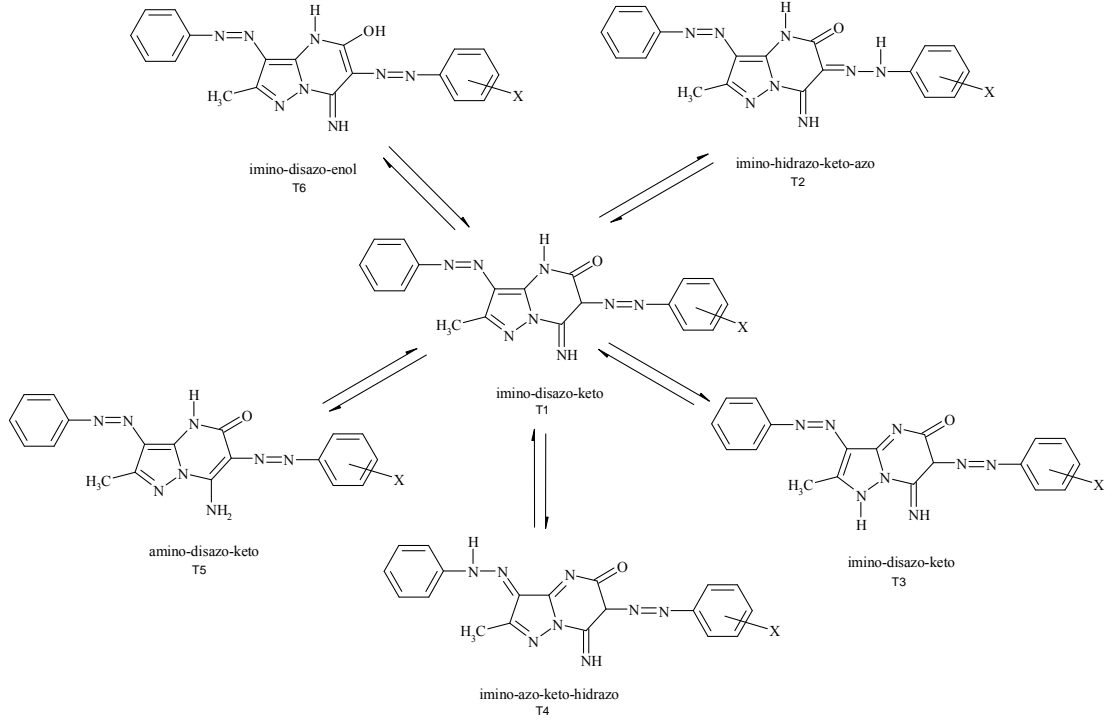
Tablo 4.7: **6(a-m)** Bileşiklerinin ¹H-NMR tablosu

Madde No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆ içinde)		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X-H
5	2,52 (s, 3H, -CH ₃) 5,20 (s, 1H, -CH) 5,75 (s, 2H, -NH ₂)	7,25-7,73 (m, 5H)	9,82 (g, 1H, pirimido -NH)
6a	2,58 (s, 3H, -CH ₃) 4,97 (s, 1H, -CH)	7,40-8,03 (m, 10H)	10,12 (g, 1H, pirimido =NH) 12,23 (g, 1H, pirimido -NH)
6b	2,57 (s, 3H, -CH ₃)	7,35-8,37 (m, 9H)	9,82 (g, 1H, pirimido =NH) 11,05 (g, 1H, pirimido -NH) 12,32 (g, 1H, -OH)
6c	2,57 (s, 3H, -CH ₃) 3,77 (s, 3H, -OCH ₃)	6,98-7,46 (m, 9H)	11,06-13,41 (g, 2H, pirimido =NH, pirimido -NH) 15,83 (g, 1H, -OH)
6d	2,61 (s, 3H, -CH ₃)	7,43-8,02 (m, 9H)	9,51 (g, 1H, pirimido =NH) 10,82 (g, 1H, pirimido -NH) 12,10 (g, 1H, -OH)
6e	2,60 (s, 3H, aromatik-CH ₃) 2,69 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	7,16-7,98 (m, 9H)	10,42-13,11 (g, 2H, pirimido =NH, pirimido -NH) 16,09 (g, 1H, -OH)
6f	2,59 (s, 3H, -CH ₃)	7,44-8,62 (m, 9H)	9,66 (g, 1H, pirimido =NH) 10,84 (g, 1H, pirimido -NH) 12,12 (g, 1H, -OH)
6g	2,65 (s, 3H, -CH ₃) 5,00 (s, 3H, -OCH ₃)	7,35-7,94 (m, 9H)	10,91-11,61 (g, 3H, pirimido =NH, pirimido -NH ve -OH)
6h	2,62 (s, 3H, -CH ₃)	7,49-8,03 (m, 9H)	9,53 (g, 1H, pirimido =NH) 10,81 (g, 1H, pirimido -NH) 12,22 (g, 1H, -OH)
6i	2,39 (s, 3H, aromatik-CH ₃) 2,63 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	7,14-8,03 (m, 9H)	9,36 (g, 1H, pirimido =NH) 10,86 (g, 1H, pirimido -NH) 11,79 (g, 1H, -OH)
6j	2,61 (s, 3H, -CH ₃)	7,41-8,12 (m, 9H)	10,05 (g, 1H, pirimido =NH) 11,02 (g, 1H, pirimido -NH) 12,08 (g, 1H, -OH)
6k	2,63 (s, 3H, -CH ₃) 3,96 (s, 3H, -OCH ₃)	7,03-8,04 (m, 9H)	9,46 (s, 1H, pirimido =NH) 11,43 (g, 1H, pirimido -NH) 12,01 (g, 1H, -OH)
6l	2,63 (s, 3H, -CH ₃)	7,38-8,04 (m, 9H)	9,91 (s, 1H, pirimido =NH) 11,25 (g, 1H, pirimido -NH) 12,11 (g, 1H, -OH)
6m	2,56 (s, 3H, aromatik-CH ₃) 2,67 (s, 3H, pirazol-CH ₃)	7,29-8,03 (m, 9H)	9,57 (g, 1H, pirimido =NH) 10,95 (g, 1H, pirimido -NH) 12,01 (g, 1H, -OH)

s: singlet, m: multipler, g: geniş

Tablo 4.7’de, **6(a-m)** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde **6a** bileşiği dışındaki tüm bileşiklerde 13,41-9,36 ppm arasında geniş pirimido =NH ve pirimido -NH pikleri ve 11,61-15,83 ppm arasında geniş -OH pikleri görülmektedir. Bu durum bize bileşiklerin DMSO içerisinde Şekil 4.155’te görülen imino-disazoenol (**T6**) tautomerik formunda olabileceğini göstermektedir. **6a** bileşiğinde ise 4,97 ppm’ de görülen singlet -CH- piki, 10,12 ppm’de görülen geniş pirimido =NH piki

ve 12,23 ppm'de görülen geniş -NH piki bileşiğin DMSO içerisinde imino-disazo-keto (**T1**), imino-disazo-keto (**T3**), imino-azo-keto-hidrazo (**T4**) tautomerik formlarından birinde olabileceğini göstermektedir.



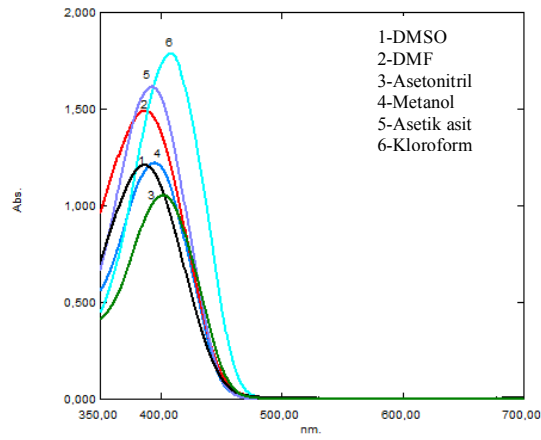
ekil 4.155: 6(a-m) Bileşiklerinin muhtemel tautomer dengeleri

6(a-m) bileşikleri, Şekil 4.155'te görüldüğü gibi imino-disazo-keto (**T1**), imino-hidrazo-keto-azo (**T2**), imino-disazo-keto (**T3**), imino-azo-keto-hidrazo(**T4**), amino-disazo-keto (**T5**) ve imino-disazo-enol(**T6**) formlarında olmak üzere 6 muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmiştir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

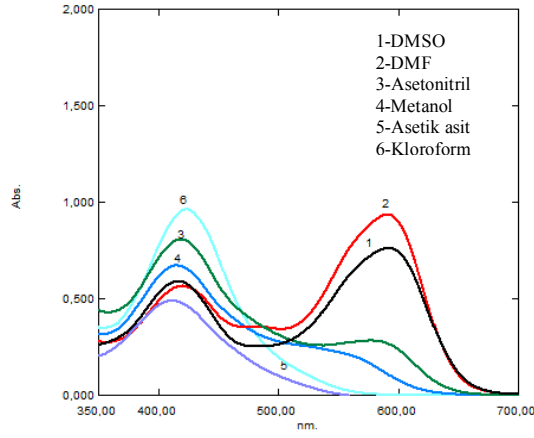
Bileşik **4a**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.156'da verilmiştir.



ekil 4.156: Bileşik **4a**'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4a**'nın tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, ancak DMSO ve DMF içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği, kloroform içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

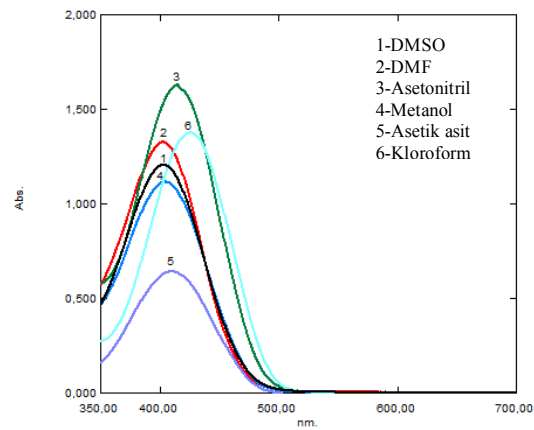
Bileşik **4b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.157'de verilmiştir.



ekil 4.157: Bileşik **4b**'nin farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4b**'nin DMSO ve DMF dışında tüm çözümler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlemlenmektedir. DMSO ve DMF içerisinde ise iki farklı maksimum absorpsiyon gözlemlenmektedir. DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetik asit ve metanol içerisinde de λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği gözlemlenmektedir. Ayrıca asetonitril ve metanol içerisinde alınan absorpsiyonun uzun dalga boylarında omuzlanmalar gözlemlenmektedir. Bu da bize yapının bu çözümler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

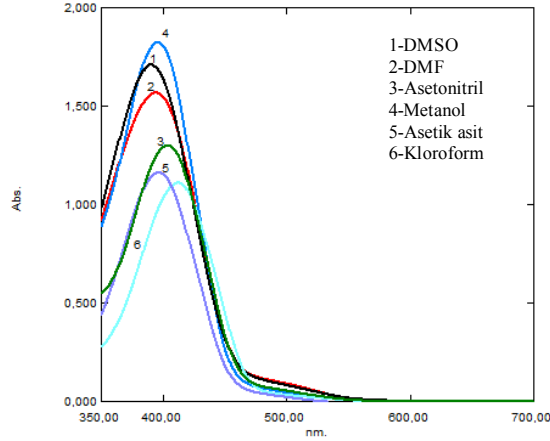
Bileşik **4c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.158'de verilmiştir.



ekil 4.158: Bileşik **4c**'nin farklı çözümlerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4c**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol içinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetonitril, asetik asit ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

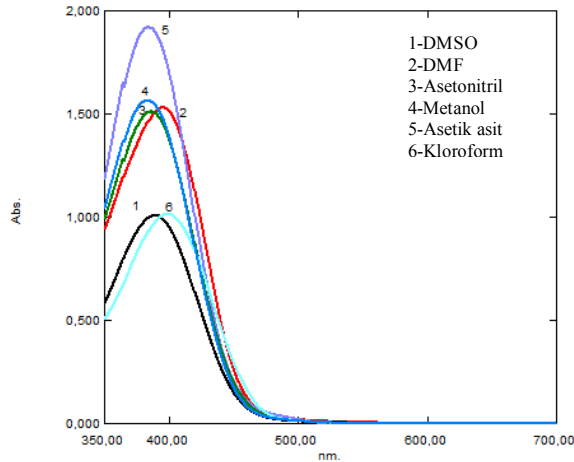
Bileşik **4d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.159'da verilmiştir.



ekil 4.159: Bileşik **4d**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4d**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF, metanol ve asetik asit içinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

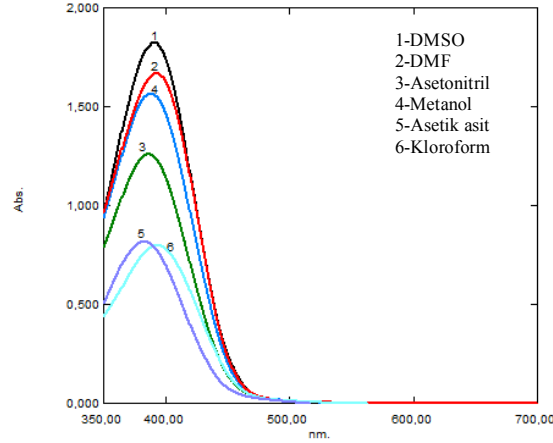
Bileşik **4e**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.160'ta verilmiştir.



ekil 4.160: Bileşik **4e**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4e**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, asetonitril, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, DMF ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

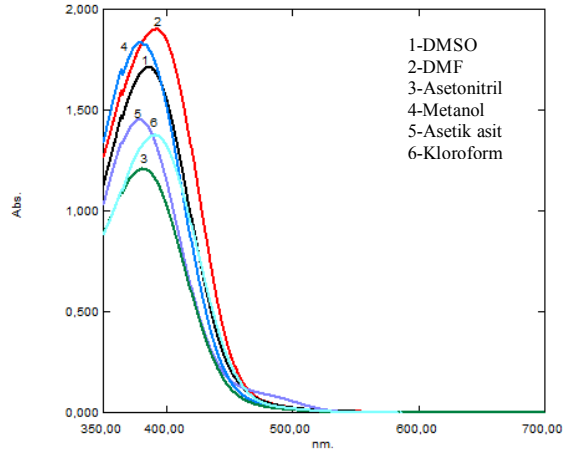
Bileşik **4f**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.161'de verilmiştir.



ekil 4.161: Bileşik **4f**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4f**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetik asit içerisinde λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

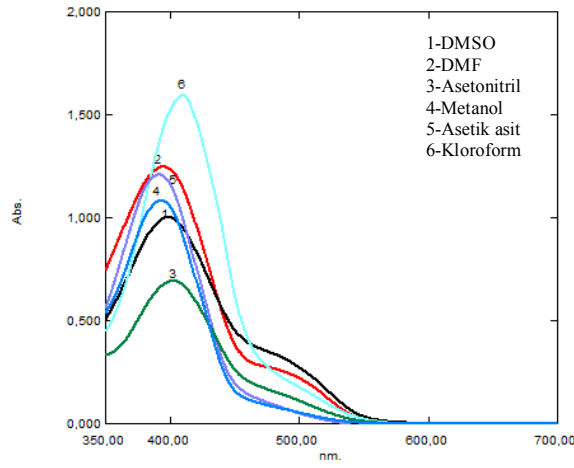
Bileşik **4g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.162'de verilmiştir.



ekil 4.162: Bileşik **4g**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4g**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetonitril, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asetik asit içerisinde alınan absorpsiyonun uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücü içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

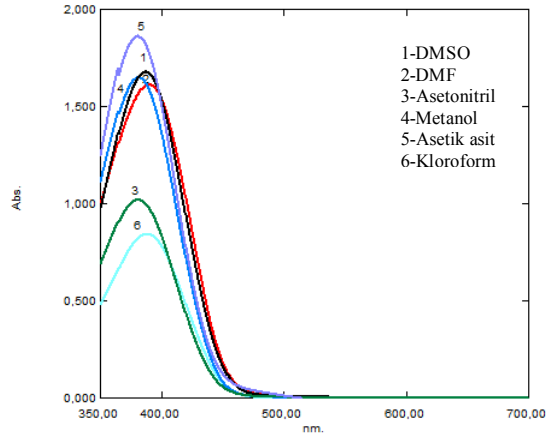
Bileşik **4h**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.163'te verilmiştir.



ekil 4.163:Bileşik **4h**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4h**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF ve asetonitril içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği, kloroform içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca DMSO, DMF ve asetonitril içerisinde alınan absorpsiyonun uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

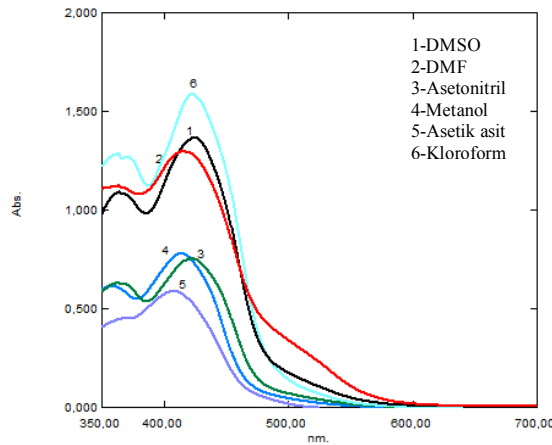
Bileşik **4i**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.164'te verilmiştir.



ekil 4.164: Bileşik **4i**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4i**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, DMSO, DMF ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik **4j**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.165'te verilmiştir.

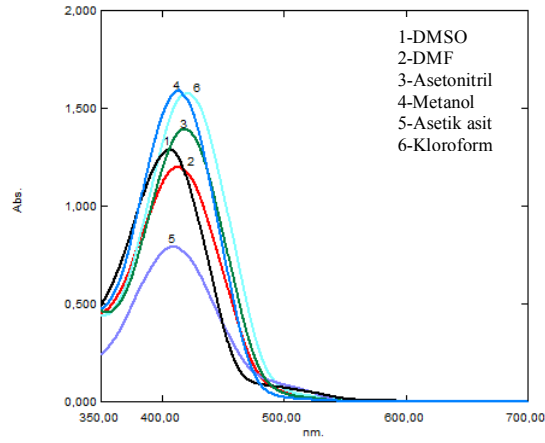


ekil 4.165: Bileşik **4j**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4j**'nin alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup, DMF ve asetik asit dışındaki tüm çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok

fazla değişmediği, DMF, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. DMF içerisinde alınan absorpsiyonun kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Ayrıca asetik asit içerisinde alınan absorpsiyonun kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu ozucler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

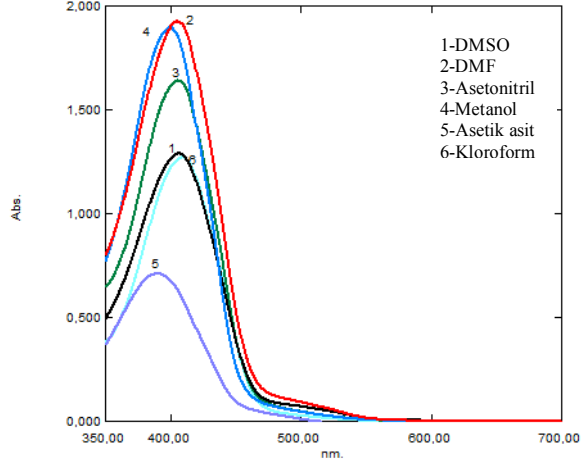
Bileşik **4k**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.166'da verilmiştir.



Şekil 4.166: Bileşik **4k**'nin farklı ozuclerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4k**'nin tüm ozucler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, DMSO, DMF, metanol ve asetik asit içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

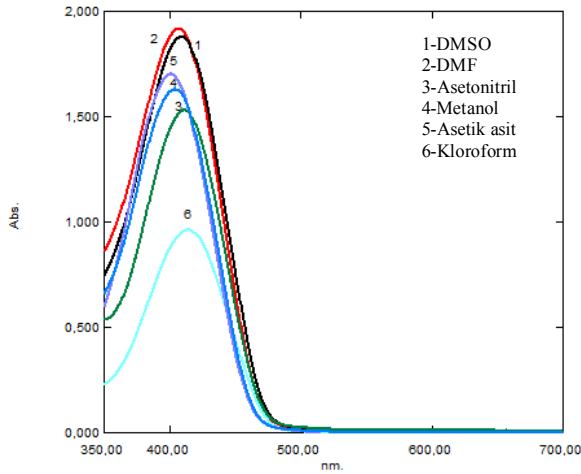
Bileşik **4l**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.167'de verilmiştir.



ekil 4.167: Bileşik 4l'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4l'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik 4m'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.168'de verilmiştir.



ekil 4.168: Bileşik 4m'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4m'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Tablo 4.8: 4(a-m) Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
4a	385	387	403	394	392	409
4b	417, 592	420, 590	419, 584 ^o	414, 552 ^o	411	422
4c	403	401	416	405	408	426
4d	391	393	404	396	396	413
4e	389	395	385	385	381	398
4f	392	393	387	387	383	389
4g	386	391	380	380	378, 478 ^o	390
4h	399, 487 ^o	396, 491 ^o	403, 485 ^o	394	392	407
4i	387	390	381	382	378	386
4j	365, 425	363 ^o , 416, 518 ^o	365, 422	357, 414	372 ^o , 409	359, 420
4k	416	413	420	414	410	420
4l	405	405	405	401	389	405
4m	408	407	411	405	400	414

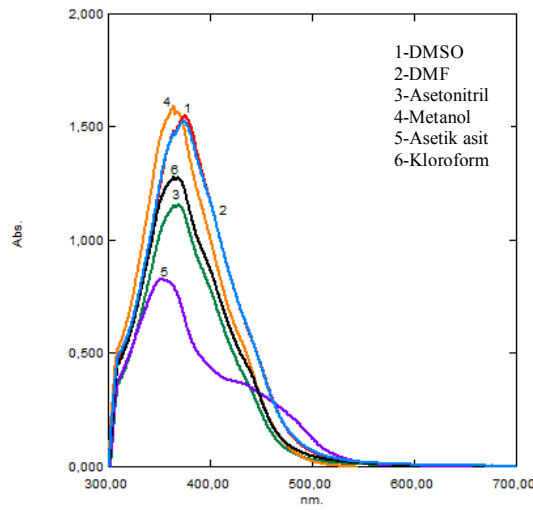
^o: Omuz

Tablo 4.8’de, sentezlenen **4(a-m)** bileşiklerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M’lık çözeltilerinin 350-700 nm aralığında ölçülen UV-vis absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre; **4b** ve **4j** dışındaki bütün bileşikler tüm çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki vermektedir. **4b** bileşiğinde, asetonitril ve metanol içerisinde maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boylarında görülen omuzlanmalar, yapının bu çözücülerde tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. **4g** bileşiğinde asetik asit içerisinde maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücü içerisinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. **4h** bileşiğinde DMSO, DMF ve asetonitril içerisinde maksimum absorpsiyon piki yanında uzun dalga boylarında görülen omuzlanmalar, yapının bu çözücülerde tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. **4j** bileşiğinde, asetik asit ve DMF dışındaki diğer çözücülerde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmektedir. **4j** bileşiğinde DMF içerisinde maksimum absorpsiyon piki yanında kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Ayrıca asetik asit içerisinde maksimum absorpsiyon

piki yanında kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içerisinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.109' da **4 (a-m)** bileşiklerinin 4 muhtemel tautomerik yapısı gösterilmiştir.

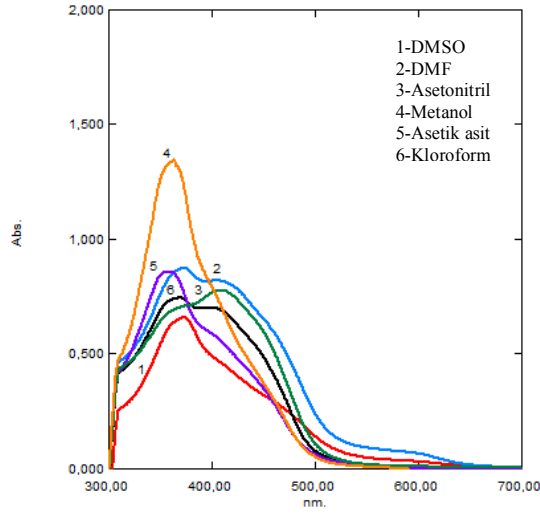
Bileşik **6a**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.169'da verilmiştir.



ekil 4.169: Bileşik **6a**'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6a**'nın tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, diğer çözücülerde ise λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asetik asit ve kloroform içinde uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

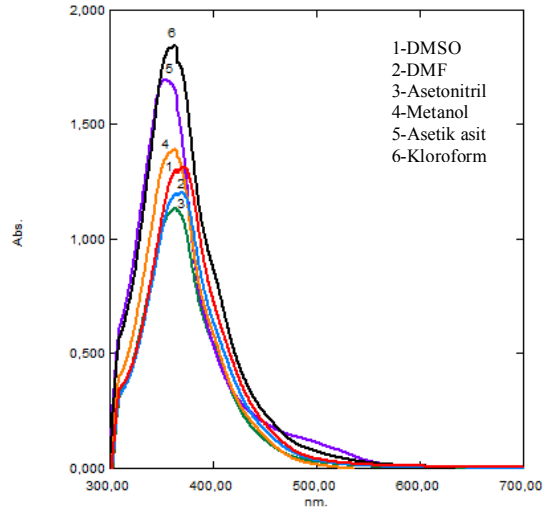
Bileşik **6b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.170'de verilmiştir.



ekil 4.170: Bileşik **6b**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6b**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup DMF hariç tüm çözücülerde tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO ve DMF içerisindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetonitril içerisinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kayma gösterdiği, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Tüm çözücüler içerisinde kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

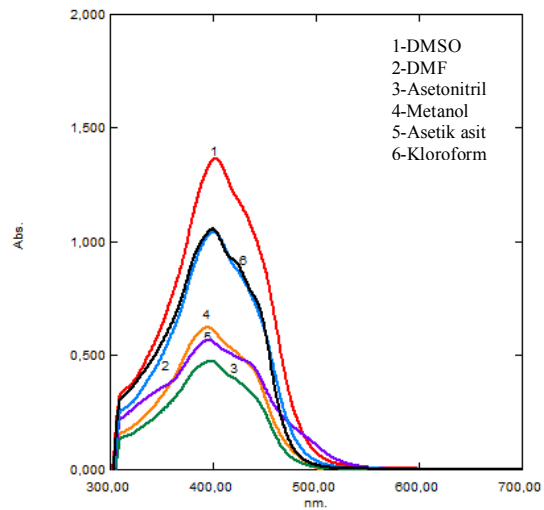
Bileşik **6c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.171'de verilmiştir.



ekil 4.171: Bileşik **6c**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6c**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içerisindeki λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içerisinde alınan λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği, DMSO içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Kloroform içerisinde alınan spektrumda ise uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücü için tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

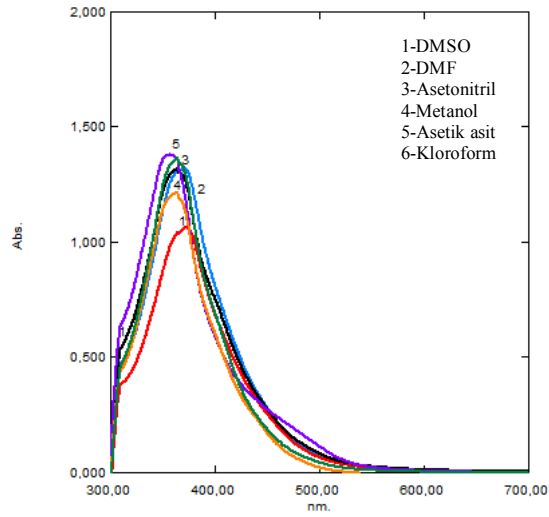
Bileşik **6d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.172'de verilmiştir.



ekil 4.172: Bileşik **6d**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6d**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Bileşiğin metanol dışında tüm çözücülerde alınan λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, metanol içerisinde alınan λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca tüm çözücülerde uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

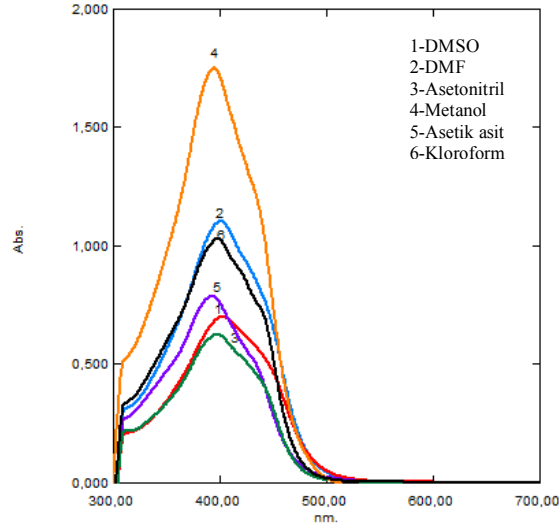
Bileşik **6e**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.173'te verilmiştir.



ekil 4.173: Bileşik 6e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6e**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği, DMSO ve DMF içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asetik asit içerisinde alınan spektrumun uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücü içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

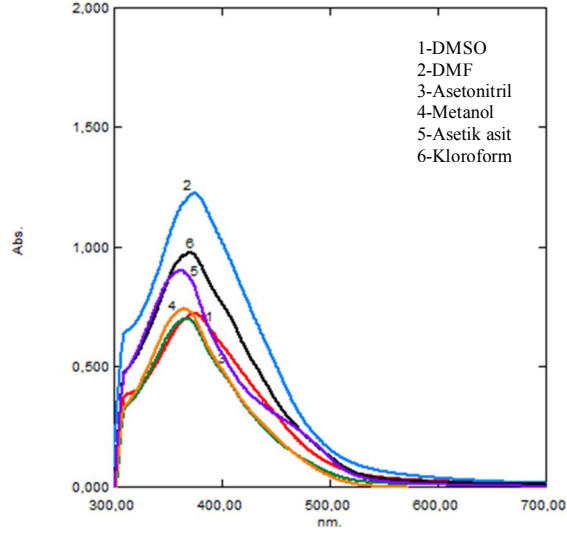
Bileşik **6f**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.174'te verilmiştir.



ekil 4.174: Bileşik **6f**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6f**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanol ve asetik asit içerisinde ise λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca tüm çözücülerdeki absorpsiyonlarında uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

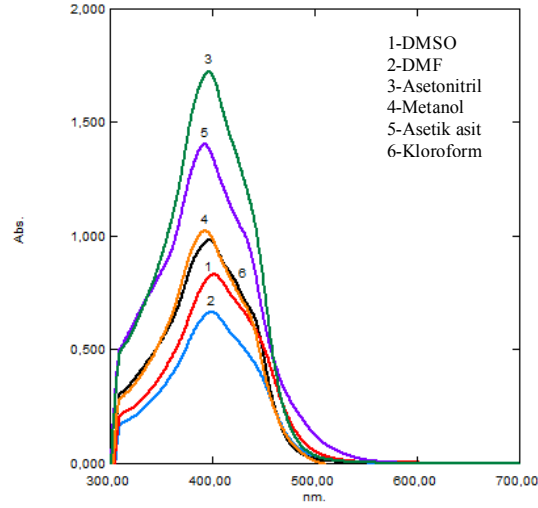
Bileşik **6g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.175'te verilmiştir.



ekil 4.175: Bileşik 6g'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6g'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO, DMF ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyonlarında kısa dalga boylarında omuzlanmalar görülürken, asetik asit ve kloroform içerisinde ise uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

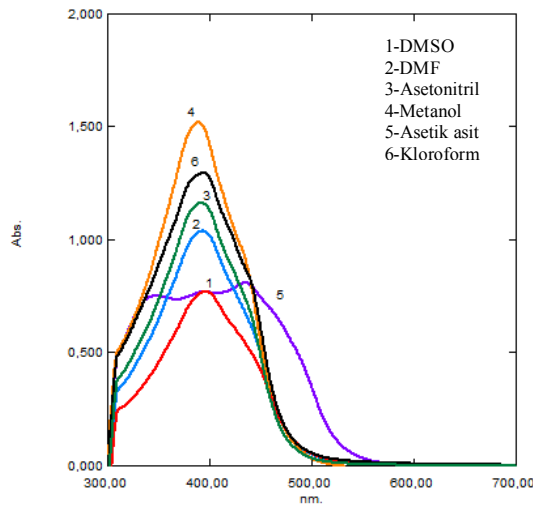
Bileşik 6h'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.176'da verilmiştir.



ekil 4.176: Bileşik 6h'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6h'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMSO dışındaki bütün çözücüler içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca tüm çözücülerde kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

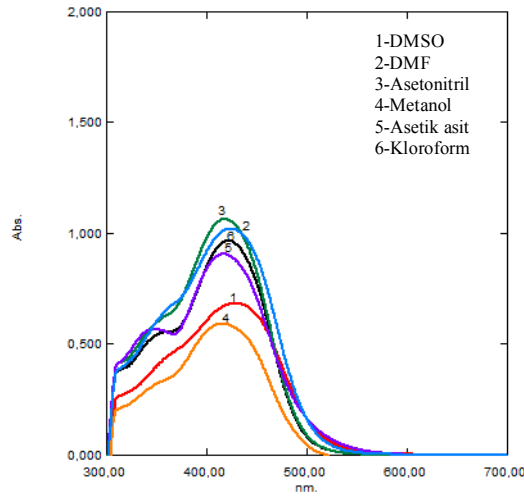
Bileşik 6i'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.177'de verilmiştir.



ekil 4.177: Bileşik 6i'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6i**'nin asetik asit dışındaki tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetik asit içinde ise iki farklı maksimum absorpsiyon görülmektedir. Yine asetik asit ve metanol dışındaki diğer tüm çözücülerde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanol içerisinde λ_{mak} değerinin çok az hipsokromik kayma gösterdiği, asetik asit içerisinde ise hem hipsokromik hem de batokromik kayma gösteren iki farklı λ_{mak} değerinin görülmektedir. Tüm çözücüler içerisinde uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Ayrıca DMSO içerisinde alınan absorpsiyonunda kısa dalga boyunda da omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

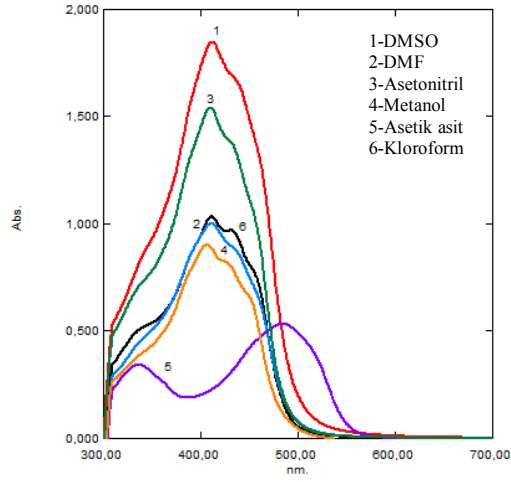
Bileşik **6j**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.178'de verilmiştir.



ekil 4.178: Bileşik **6j**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6j**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMF ve kloroform içerisinde içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetonitril, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok az hipsokromik kayma gösterdiği, DMSO içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca yapının tüm çözücüler içerisindeki absorpsiyonlarında kısa dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

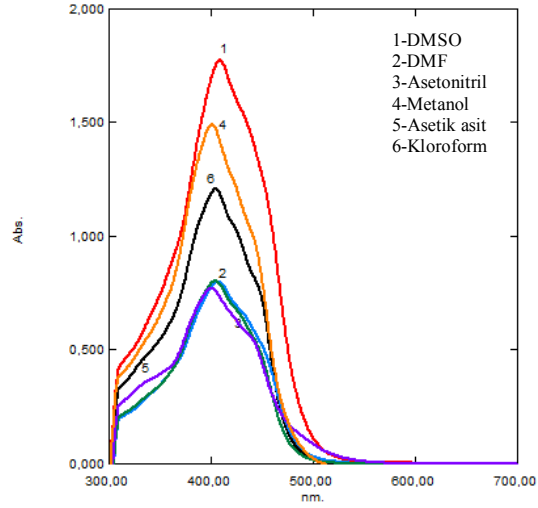
Bileşik **6k**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.179'da verilmiştir.



ekil 4.179: Bileşik **6k**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6k**'nin asetik asit dışında tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Asetik asit içinde ise iki farklı maksimum absorpsiyon görülmektedir. DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, asetik asit ve metanol içerisinde ise λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asetik asit dışındaki tüm çözücüler içerisindeki absorpsiyonlarında kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

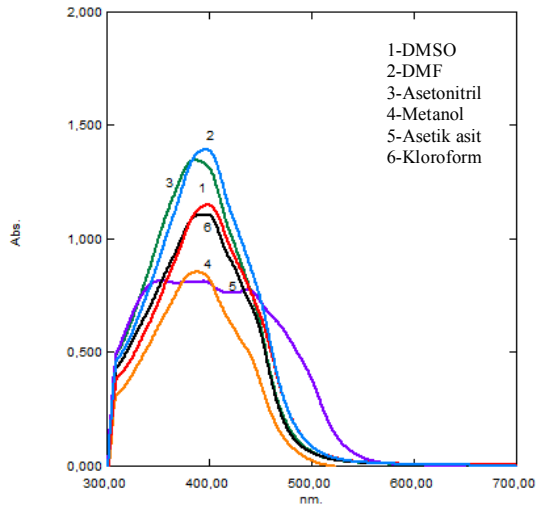
Bileşik **6l**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.180'de verilmiştir.



ekil 4.180: Bileşik **6l**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6l**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. DMF, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği, ancak DMSO ve asetonitril içerisinde λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Tüm çözücülerde uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülürken, asetik asit içerisinde kısa dalga boyunda da omuzlanma görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **6m**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları şekil 4.181'de verilmiştir.



ekil 4.181:Bileşik **6m**'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6m**'nin asetik asit dışında tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum absorpsiyon gözlenmektedir. Ancak asetik asit içerisinde kısa dalga boyunda ikinci bir maksimum absorpsiyon daha görülmektedir. DMF, metanol ve asetik asit içerisinde λ_{mak} değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Ancak asetonitril içerisinde λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği, DMSO ve kloroform içerisinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca tüm çözücülerde uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücüler içinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.155'te **6(a-m)** bileşiklerinin 6 muhtemel tautomerik yapısı gösterilmiştir.

Tablo 4.9: **6(a-m)** Bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetikasit	Kloroform
6a	374	374	369	365	352, 430o	362, 438o
6b	373, 310o, 412o, 466o	371, 410, 308o, 457o	408, 362o, 452o	361, 405o	355, 403o, 448o	366, 407o, 458o
6c	371	364	364	364	353	362, 370o
6d	402, 430o, 310o	401, 434o, 312o	401, 435o	392, 438o	396, 337o, 438o	400, 426o, 444o
6e	373	371	365	361	358, 467o	364
6f	400, 473o	402, 441o	397, 441o	393, 433o	392, 435o	397, 441o
6g	373, 308o	375, 311o	367	365	362, 461o	369, 406o
6h	402, 308o, 443o	397, 311o, 447o	396, 438o	396, 437o	394, 433o	397, 423o, 443o
6i	393, 308o, 441o	394, 439o	394, 437o	388, 435o	342, 392o, 435	394, 442o
6j	432, 360o, 308o	424, 360o	419, 350o	414, 348o	419, 342o	423, 348o
6k	414, 310o, 337o, 438o	411, 435o, 460o, 337o	410, 433o, 338o	406, 430o, 455o	334, 485	411, 432o, 457o, 338o
6l	410, 437o	403, 433o, 453o	406, 428o, 448o	401, 441o	401, 330o, 435o	403, 424o, 448o
6m	397, 448o	394, 448o	384, 443o	391, 442o	350, 393, 437o	398, 443o

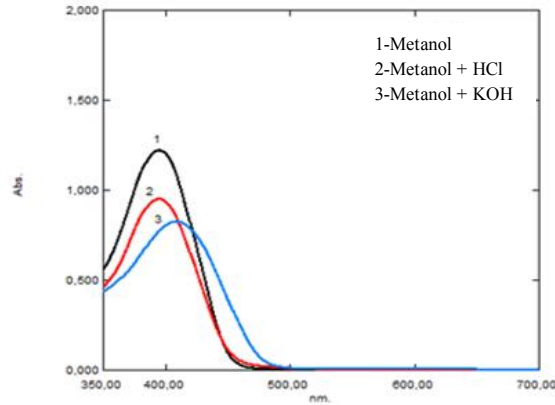
o : Omuz

Tablo 4.9’da sentezlenen **6(a-m)** bileşiklerin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M’lık çözeltilerinin 350-700 nm aralığında ölçülen UV-vis absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre **6b**, **6i**, **6k** ve **6m** bileşikleri dışındaki bütün bileşikler tüm çözücüler tek bir maksimum absorpsiyon piki vermektedir. **6a** bileşiğinde, kloroform ve asetik asit içerisinde maksimum absorpsiyonunun yanında uzun dalga boyunda görülen omuzlanmalar, yapının bu çözücüler içinde tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. **6b**, **6d**, **6f**, **6h**, **6i**, **6l** ve **6m** bileşiklerinde, tüm çözücülerde maksimum absorpsiyonu yanında kısa ve uzun dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. Bu durum bu bileşiklerin tüm çözücülerde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. **6e** bileşiğinde ise asetik asit içerisinde maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda görülen omuzlanmalar, yapının tautomerik formlarının bu çözücü içerisinde dengede olduğunu göstermektedir. **6g** bileşiğinde, asetonitril ve metanol dışındaki tüm çözücülerde maksimum absorpsiyonunun yanında kısa ve uzun dalga boylarında omuzlanmalar görülmektedir. **6j** ve **6k** bileşiklerinde, asetik asit dışındaki tüm çözücülerde kısa ve uzun dalga boylarında maksimum absorpsiyonunun yanında omuzlanmalar görülürken, bunun yanında **6k** bileşiğinde asetik asit içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmektedir. Bu durum bize, bileşiklerin bu çözücülerde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları, n,n Asit ve Baz İlavesiyle Değişiminin İncelenmesi

Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı değiştiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asidik ve bazik çözeltiler içerisinde daha nötr olan çözeltilere göre absorpsiyonlarının 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 absorpsiyon spektrumları da incelenmiştir.

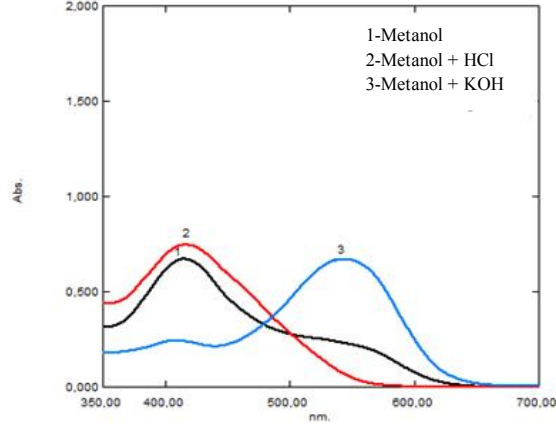
Bileşik **4a**'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.182'de verilmiştir.



ekil 4.182: Bileşik **4a**'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4a**'nın metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltilere göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

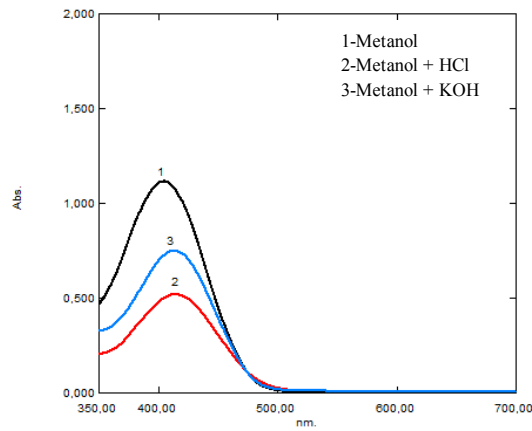
Bileşik **4b**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.183'te verilmiştir.



ekil 4.183: Bileşik 4b'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4b'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, ayrıca metanollü çözeltilisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmaların kaybolduğunun görülmesi yapının tek tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine kısa dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir.

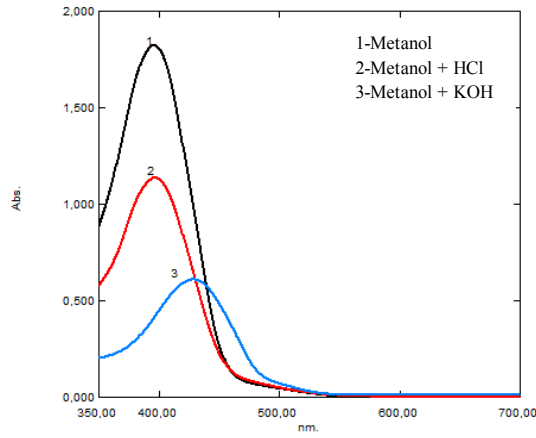
Bileşik 4c'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.184'te verilmiştir.



ekil 4.184: Bileşik 4c'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4c**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde de λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre çok fazla değişmediği görülmektedir.

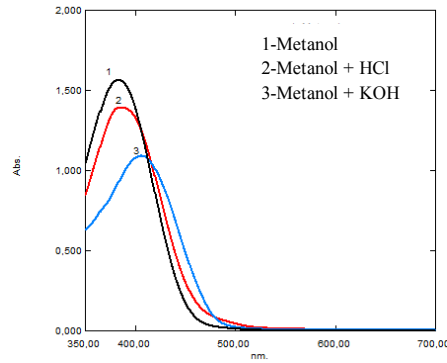
Bileşik **4d**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.185'de verilmiştir.



ekil 4.185: Bileşik **4d**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4d**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

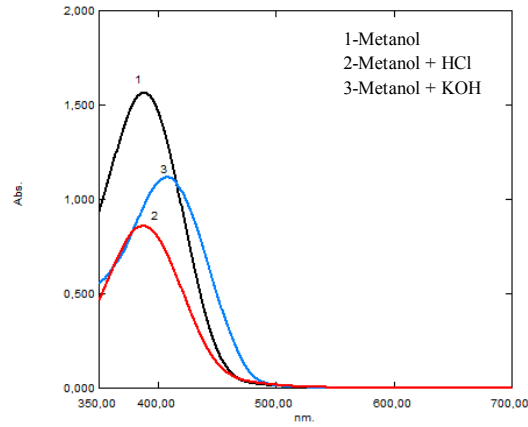
Bileşik **4e**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.186'da verilmiştir.



ekil 4.186: Bileşik **4e**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4e**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

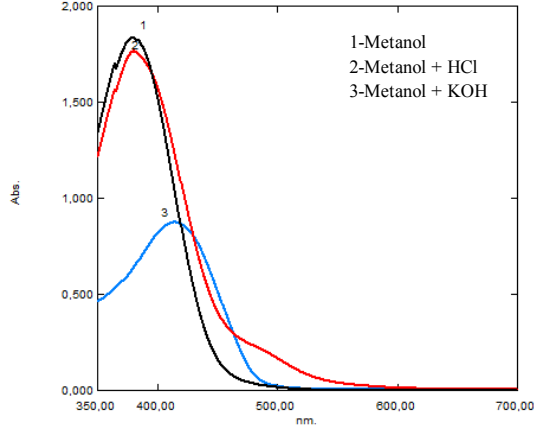
Bileşik **4f**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.187'de verilmiştir.



ekil 4.187: Bileşik **4f**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4f**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

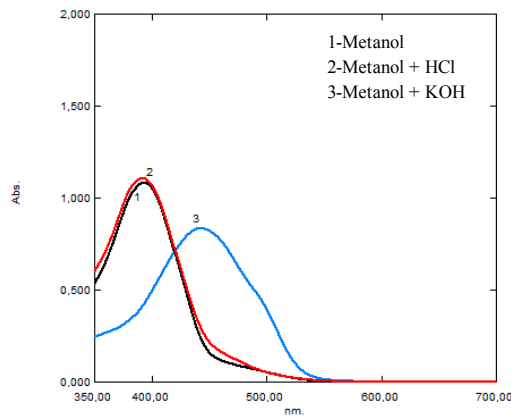
Bileşik **4g**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.188'de verilmiştir.



ekil 4.188: Bileşik 4g'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4g'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, ayrıca metanollü çözeltilisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda uzun dalga boyunda omuzlanmanın görülmesi yapının tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik 4h'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.189'da verilmiştir.

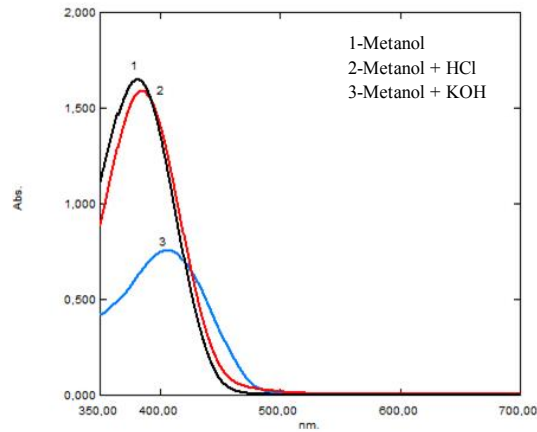


ekil 4.189: Bileşik 4h'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4h'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanollü

çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiye göre batokromik kayma gösterdiği, ayrıca maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmesi yapının tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

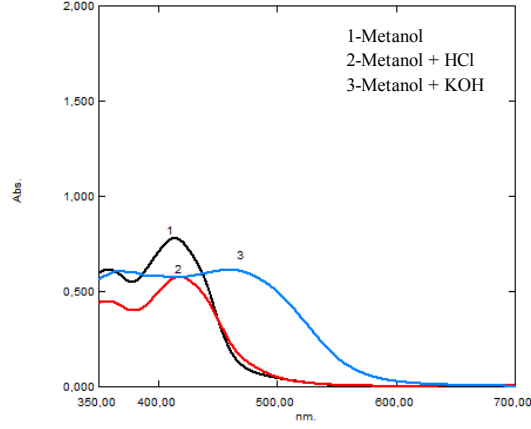
Bileşik **4i**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.190'da verilmiştir.



ekil 4.190: Bileşik **4i**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4i**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

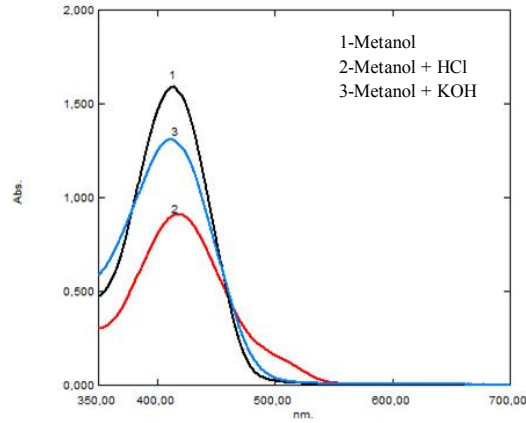
Bileşik **4j**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.191'de verilmiştir.



ekil 4.191: Bileşik 4j'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4j'nin metanol içerisindeki çözeltisinde iki farklı maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyon verdiği ve metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise yine iki farklı maksimum absorpsiyon verdiği ve λ_{mak} değerinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik 4k'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.192'de verilmiştir.

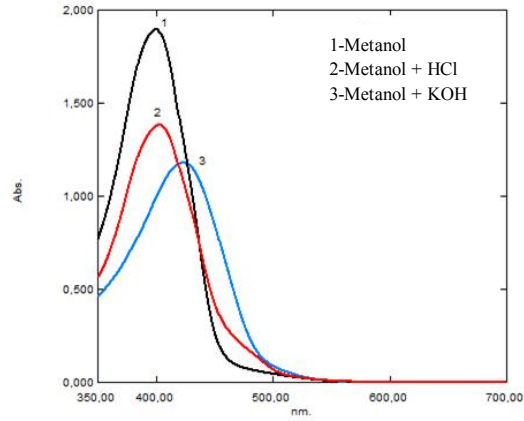


ekil 4.192: Bileşik 4k'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4k'nın metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü

çözeltisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde de metanollü çözeltiliye göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir.

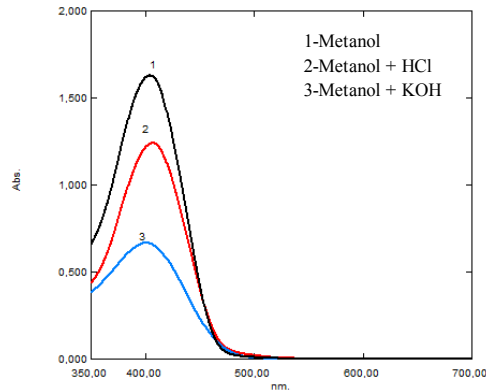
Bileşik **4l**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.193'te verilmiştir.



ekil 4.193: Bileşik **4l**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4l**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde ise metanollü çözeltiliye göre λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik **4m**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.194'te verilmiştir.



ekil 4.194: Bileşik **4m**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **4m**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye HCl ilave edildiğinde metanollü çözeltilisine göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, KOH ilave edildiğinde de metanollü çözeltiliye göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir.

Tablo 4.10: **4(a-m)** Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit ve baz ilavesiyle ile değişimi (nm)

Madde No	Metanol	Metanol+ HCl	Metanol+ KOH
4a	394	392	410
4b	414, 552 ^o	415	408 ^o , 542
4c	405	413	415
4d	396	396	430
4e	385	388	406
4f	387	386	410
4g	380	381, 492 ^o	416
4h	394	391	445, 498 ^o
4i	382	386	406
4j	357, 414	360, 418	365, 466
4k	414	416	411
4l	401	404	424
4m	405	408	402

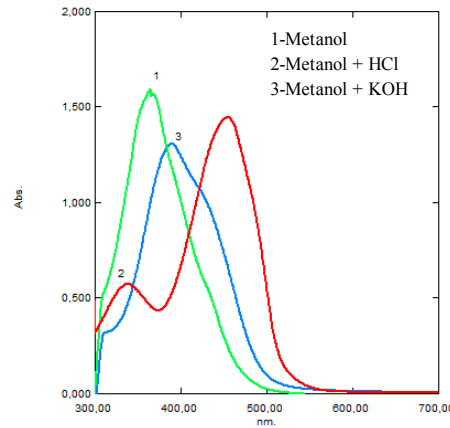
o: Omuz

Tablo 4.10'da, sentezlenen **4(a-m)** bileşiklerinin maksimum absorpsiyon değerlerinin asit ve baz ilavesiyle değişimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında; Bu değerlere göre **4j** bileşiği dışındaki bütün bileşikler tüm çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki vermektedir. Metanollü ortamda çözünen bileşiklere asit ilave edildiğinde metanollü

ortama göre λ_{mak} değerinin çok fazla değişmediği, baz ilavesiyle ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği gözlenmektedir. **4b** bileşinin metanollü çözeltilinde kısa dalga boyunda omuzlanma görülüp, metanollü çözeltiliye HCl ilavesiyle alınan maksimum absorpsiyonunda bu omuzlanmaların kaybolduğunun görülmesi, bu bileşinin asit içerisinde tek tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. **4g** bileşinin metanollü çözeltilisine HCl ilavesiyle alınan maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. **4h** bileşinin metanollü çözeltilisine KOH ilavesiyle alınan maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Asit veya baz ilavesiyle metanollü çözeltilisine göre maksimum absorpsiyonların yanında omuzlanmaların görülmesi, omuzlanma verdikleri çözücüler içerisinde, sözkonusu bileşiklerin yapısının tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının birbirleriyle dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **6a**'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.195'te verilmiştir.

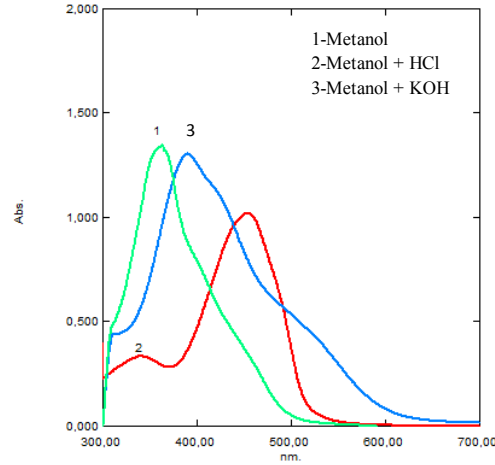


ekil 4.195: Bileşik **6a**'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6a**'nın metanol içerisindeki çözeltilisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltilisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltilisine göre omuzlanmanın kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin

batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir.

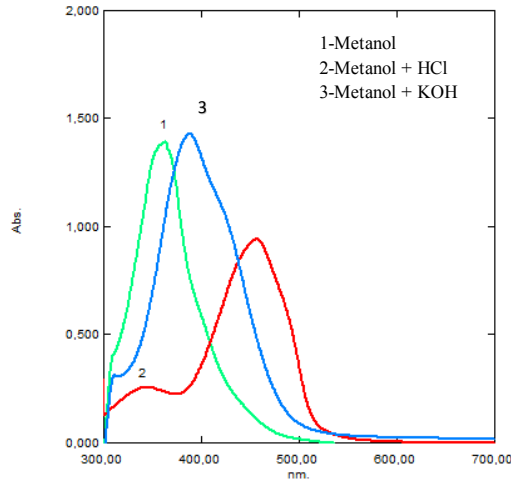
Bileşik **6b**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.196'da verilmiştir.



ekil 4.196: Bileşik **6b**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6b**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonunun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltilisine göre omuzlanmanın kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanmalar verdiği görülmektedir.

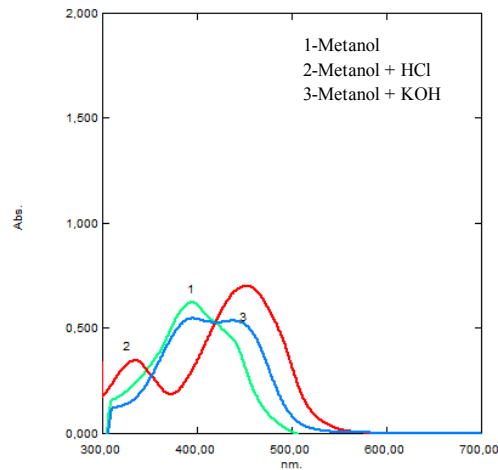
Bileşik **6c**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.197'de verilmiştir.



ekil 4.197: Bileşik 6c'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6c'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltilisine göre iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiğinin görülmesi yapının tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

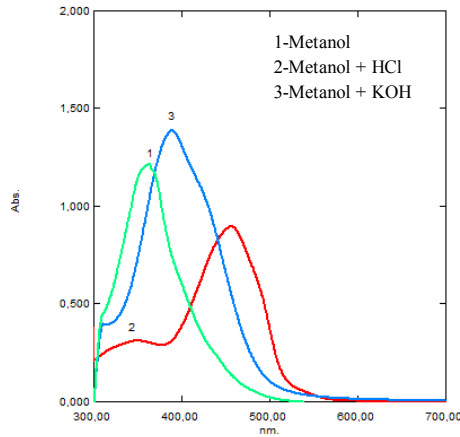
Bileşik 6d'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.198'de verilmiştir.



ekil 4.198: Bileşik 6d'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6d**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise iki farklı maksimum absorpsiyonunun ikincisinin metanollü çözeltiye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Asit ve baz ilavesiyle, metanollü çözeltisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmanın kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca bu çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

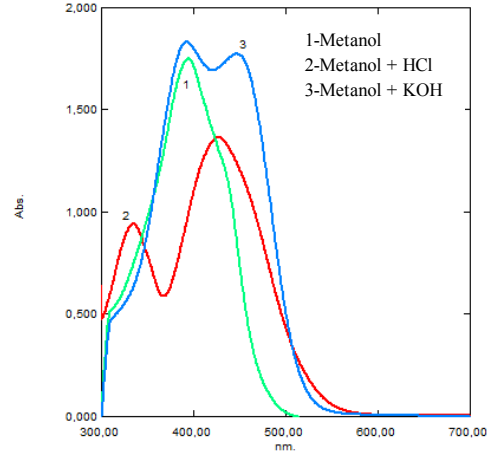
Bileşik **6e**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.199'da verilmiştir.



ekil 4.199: Bileşik **6e**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6e**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltisine göre iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir. Bu da bize yapının bu çözücü içerisinde tek tautomerik formda olmadığını, tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir.

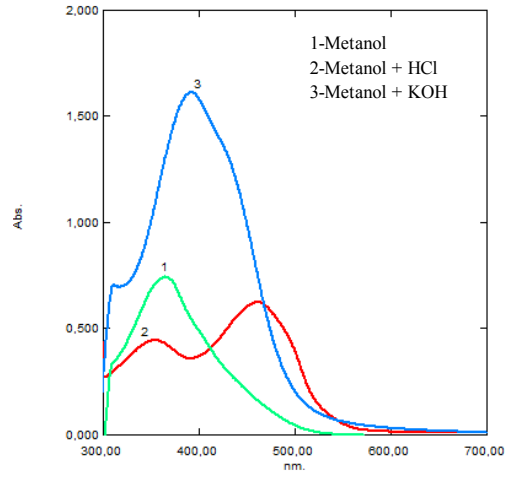
Bileşik **6f**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.200'de verilmiştir.



ekil 4.200: Bileşik **6f**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6f**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise iki farklı maksimum absorpsiyonunun ikincisinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asit ve baz ilavesiyle, metanollü çözeltisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmanın kaybolduğu görülmektedir, ayrıca bu çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

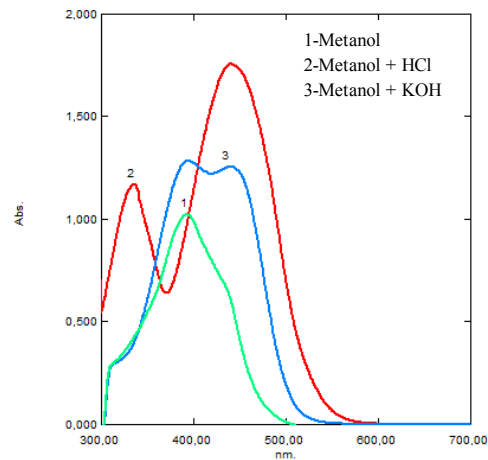
Bileşik **6g**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.201'de verilmiştir.



ekil 4.201: Bileşik 6g'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6g'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyon görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltisine göre iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

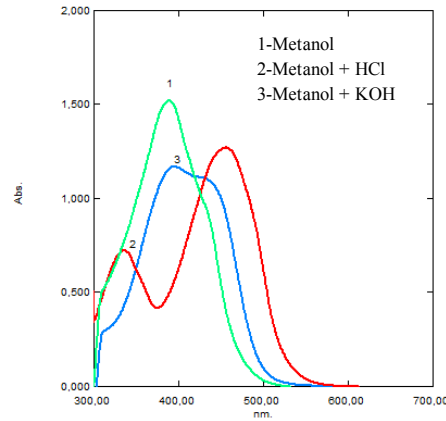
Bileşik 6h'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.202'de verilmiştir.



ekil 4.202: Bileşik 6h'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6h**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise iki farklı maksimum absorpsiyonunun ikincisinin metanollü çözeltiye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca asit ve baz ilavesiyle, metanollü çözeltisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmanın kaybolduğu görülmektedir, ayrıca bu çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

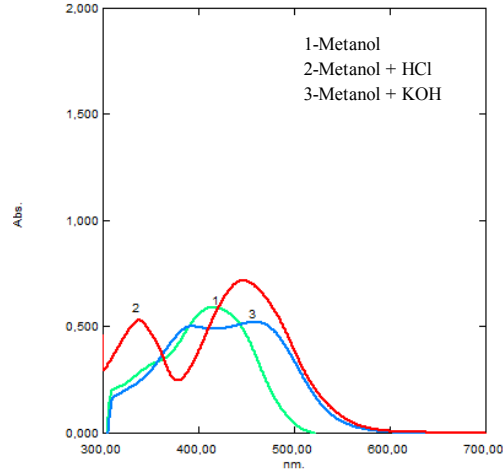
Bileşik **6i**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.203'te verilmiştir.



ekil 4.203: Bileşik **6i**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6i**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltisine göre omuzlanmanın kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir.

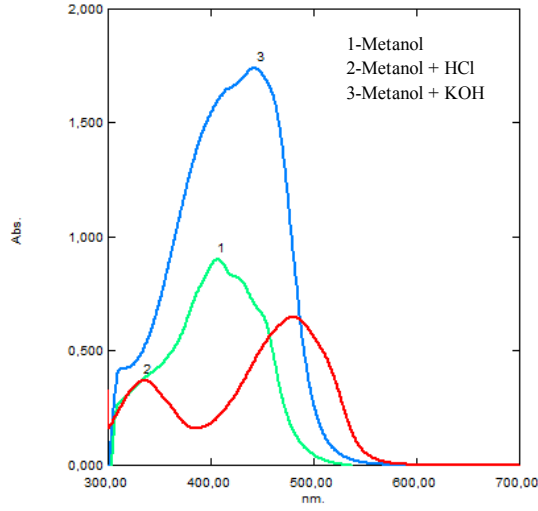
Bileşik **6j**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.204'te verilmiştir.



ekil 4.204: Bileşik **6j**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6j**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında kısa dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise iki farklı maksimum absorpsiyonunun ikincisinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Asit ve baz ilavesiyle, metanollü çözeltisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmanın kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca bu çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

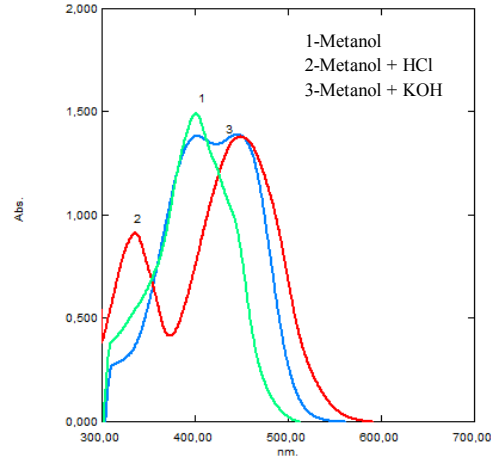
Bileşik **6k**'nın metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.205'te verilmiştir.



ekil 4.205: Bileşik **6k**'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6k**'nın metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da iki farklı omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltilisine göre omuzlanmanın kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir.

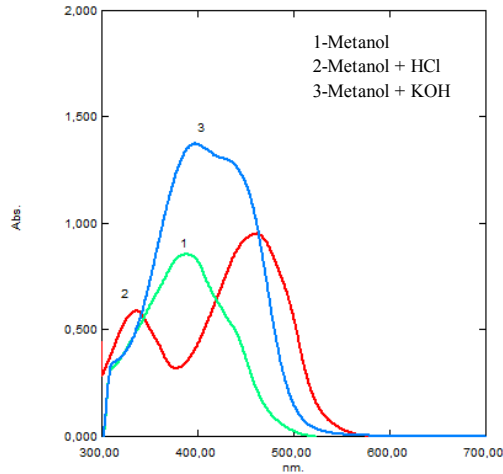
Bileşik **6l**'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.206'da verilmiştir.



ekil 4.206: Bileşik 6l'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 6l'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda da bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiliye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Metanollü çözeltiliye KOH ilave edildiğinde ise iki farklı maksimum absorpsiyonunun ikincisinin metanollü çözeltiliye göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Asit ve baz ilavesiyle, metanollü çözeltisine göre alınan maksimum absorpsiyonunda omuzlanmanın kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca bu çözücüler içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

Bileşik 6m'nin metanol, metanol + HCl, metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.207'de verilmiştir.



ekil 4.207: Bileşik 6m'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **6m**'nin metanol içerisindeki çözeltisinde tek bir maksimum absorpsiyonun yanında uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Metanol içerisindeki çözeltisine HCl ilave edildiğinde iki farklı maksimum absorpsiyonunun ilkinin metanollü çözeltiye göre hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir, ayrıca metanollü çözeltisine göre omuzlanmanın kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi yapının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. Metanollü çözeltiye KOH ilave edildiğinde ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği ve bu çözücüde maksimum absorpsiyonunun yanında yine uzun dalga boyunda omuzlanma verdiği görülmektedir.

Tablo 4.11: 6(a-m) Bileşiklerinin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarının asit ve baz ilavesiyle ile değişimi (nm)

Madde No	Metanol	Metanol + HCl	Metanol + KOH
6a	365, 433 \circ	334, 453	385, 430 \circ
6b	361, 405 \circ	341, 452	391, 426 \circ , 515 \circ
6c	364	341, 455	388, 425 \circ
6d	392, 438 \circ	332, 453	394, 441
6e	361	348, 453	388, 430 \circ
6f	393, 433 \circ	334, 425	391, 447
6g	365	355, 461	393
6h	396, 437 \circ	333, 441	391, 443
6i	388, 435 \circ	337, 455	393, 438 \circ
6j	348 \circ , 414	341, 447	389, 461
6k	406, 430 \circ , 455 \circ	337, 478	444, 414 \circ
6l	401, 441 \circ	338, 446	398, 447
6m	391, 442 \circ	334, 458	396, 435 \circ

\circ : Omuz

Tablo 4.11'de, sentezlenen **6(a-m)** bileşiklerinin maksimum absorpsiyon değerlerinin asit ve baz ilavesiyle değişimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında; metanollü ortamda çözünen bileşiklere asit ilave edildiğinde metanollü ortama göre λ_{mak} değerinin hipsokromik kayma gösterdiği, baz ilavesiyle ise λ_{mak} değerinin batokromik kayma gösterdiği gözlenmektedir. Tüm bileşiklerin metanol içerisinde tek bir maksimum absorpsiyon verdiği görülmektedir. Tüm bileşiklerde metanollü ortama HCl ilavesiyle iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi, bu bileşiklerin yapılarının iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir. **6c** ve **6e** bileşiklerinde metanollü ortamda omuzlanmalar görülmeyip, ortama baz ilavesiyle omuzlanmaların görülmesi bu bileşiklerin metanol + KOH içindeki yapılarının tek tautomerik formda olmadığını tautomerik formlarının dengede olduğunu göstermektedir. Ayrıca **6d**, **6f**, **6h**, **6j** ve **6l** bileşiklerinde metanollü ortamda omuzlanmalar görülüp, ortama KOH ilavesiyle omuzlanmaların kaybolup iki farklı maksimum absorpsiyon görülmesi, söz konusu bileşiklerin yapılarının baz ilavesiyle iki farklı tautomerik forma dönüştüğünü düşündürmektedir.

GENEL DE ERLENDİRME

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada pirimidon halkası ve hem pirimidon hem de pirazol halkası içeren yeni heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi) ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

Bu çalışmanın nihai amacı, **4(a-m)** ve **6(a-m)** serisi bileşiklerinin yapısında bulunan pirimidin halkası sayesinde, potansiyel antimikrobiyal özellik gösterebilecek yeni heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezlemesiydi.

Bu amaç doğrultusunda tez kapsamı dışında sentezlenen boyaların antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. **4(a-m)** ve **6(a-m)** serisi bileşiklerinin *in vitro* çalışmalarında gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerde, ayrıca bazı mantar türlerinde de önemli derecede antibakteriyel ve antifungal aktiviteler gösterdikleri görüldü.

5. KAYNAKLAR

Abd-El-Aziz, A. S. and Afifi, T. H., "Novel azo disperse dyes derived from aminothiophenes: Synthesis and UV-visible studies", *Dyes and Pigments*, 70, 8-17, (2006).

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

Amin, K. M., Awadalla, F. M., Eissa, A. A. M., Abou- Seri, S. M., and Hassan, G. S., "Design, synthesis and vasorelaxant evaluation of novel coumarin-pyrimidine hybrids", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19 (20), 6087–6097, (2011).

Auzzi, G., Bruni F., Cecchi, L., Costanzo A., Vettori, L. P., Pirisino, R., Corrias, M., Ignesti, G., Banchelli, G., Raimondi, L., "2-Phenylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ones. A new class of nonsteroidal antiinflammatory drugs devoid of ulcerogenic activity", *Journal of Medicinal Chemistry*, 26(12), 1706-1709, (1983).

Bhatti, H. S. and Seshadri, S., "Synthesis and fastness properties of styryl and azo disperse dyes derived from 6-nitro substituted 3-aryl-2-methyl-4(3H)-quinazolinone", *Coloration Technology*, 120(4), 151-155, (2004).

Bondock, S., Fadaly, W., and Metwally, M. A., "Enaminonitrile in heterocyclic synthesis: synthesis and antimicrobial evaluation of some new pyrazole, isoxazole and pyrimidine derivatives incorporating a benzothiazole moiety", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (12), 4813–4818, (2009).

Claramunt, R.M., Sanz, D., Alkorta, I., Elguero, J., "A theoretical study of multinuclear coupling constants in pyrazoles", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43(12), 985-991, (2005).

Cutting, W.C., *Handbook of Pharmacology*, 3rd edition, Meredith Company, New York, (1967).

Darwish, E. S., Mahmoud, F. F., Altalbawy, F. M. A., "Synthesis and antimicrobial evaluation of some new pyrazole, fused pyrazolo[1,5-a]-pyrimidine and pyrazolo[1,5-d]pyrimido[4,5-d][1,2,3]triazine derivatives", *Asian Journal of Chemistry*, 24 (7), 2997-3002, (2012).

Dawson, J. F., "Crystal structure of Methine Dye, CI Disperse Blue 354", *J. Soc. Dyes Colour*, 99, 183, (1983).

Dawson, J. F., "Fifty years of disperse dyes", *Rev. Prog. Coloration*, 14, 90, (1984) .

Devesa, I., Alcaraz, M. J., Riguera, R., Ferrandiz, M. L., "A new pyrazolo pyrimidine derivative inhibitor of cyclooxygenase-2 with anti-angiogenic activity", *European Journal of Pharmacology*, 488(1-3), 225-230, (2004).

Dhavale, D. D., Matin, M. M., Sharma, T., Sabharwal, S. G., "Synthesis and evaluation of glycosidase inhibitory activity of octahydro-2H-pyrido[1,2-a]pyrimidine and octahydro-imidazo[1,2-a]pyridine bicyclic diazasugars", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12(15), 4039-4044, (2004).

Elgemeie, G. H., Helal, M. H., El-Sayed, H. M., "Synthesis of and dyeing characteristics of novel pyrazolo [1,5-a]pyrimidine derivatives containing two arylazo functions", *Pigment & Resin Technology*, 32 (2), 100-106, (2003).

El-Gyar, S. A., Hamed, M. M. A., Abdalla, E. M., Mahmoud, M. R., "Medium Effects on the Acid Dissociation Constants of Some Diimine Heterocyclic Bases", *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 124, 127-133, (1993).

El-Haty, M. T., Amrallah, A. H., Selim, M. A., "Solvent and pH effects on the electronic spectra of some 4-arylazo-3,5-diaminopyrazoles", *Bulletin de la Société chimique de France*, 128, 869-872, (1991).

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

Elnagdi, M. H., Fahmy, S. M., Zayed, E. M., Ilias, M. A. M., "Pyrimidine-derivatives and related compounds. 3. Synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidines and pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives", *Zeitschrift für Naturforschung B*, 31(6), 795-800, (1976).

Elnagdi, M. H., Kandeel, E. M., Zayed, E. Z., Kandil, Z. E., "Pyrimidine-derivatives and related compounds. 6. Novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 14(1), 155-157, (1977).

El-Sherbeny, M. A., "Synthesis of certain pyrimido[2,1-b]benzothiazole and benzothiazolo[2,3-b]quinazoline derivatives for in vitro antitumor and antiviral activities", *Arzneim.-Forsch./Drug Re.*, 50 (II), 848-853 (2000).

Emandi, A., Serban, I. and Bandula, R., "Synthesis of some new solvatochromic 1 (4)-substituted pyrazol-5-one azo derivatives", *Dyes and Pigments*, 41 (1-2), 63-77, (1999).

Ertan, N. and Gürkan, P., "Synthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexes", *Dyes and Pigments*, 33 (2), 137-147, (1997) .

Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", *Dyes and Pigments*, 44(1), 41-48, (1999).

Etaiw, S. H., El-Morsi, N., "Studies on azo compounds. V. Spectrophotometric studies on some quinoline azo dyestuffs", *Kolor Ert.*, 21, 208-218, (1980).

Fadda, A. A., Etman, H. A., Amer, F. A., Barghout, M., Mohamed, K. S., "Azo disperse dyes for synthetic fibres. I: 2-Methyl- and 2-phenylquinazolone derivatives", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61(4), 343-349, (1994).

Falcão, E. P. da S., Melo, S. J. de, Srivastava, R. M., Catanho, M. T. J., and Nascimento, S. C. D., "Synthesis and antiinflammatory activity of 4-amino-2-aryl-5-cyano-6-{3- and 4-(N-phthalimidophenyl)} pyrimidines", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (2), 276-282, (2006).

Faustino, H., Brannigan, C. R., Reis, L. V., Santos, P. F., Almeida, P., "Novel azobenzothiazole dyes from 2-nitrosobenzothiazoles", *Dyes and Pigments*, 83, 88-94, (2009).

Fei, T., Gu, X., Zhang, M., Wang, C., Hanif, M., Zhang, H., Ma, Y., "Optical and electronic properties of phosphorescent iridium(III) complexes with phenylpyrazole and ancillary ligands", *Synthetic Met.*, 159(1-2), 113-118, (2009).

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

Geng, J., Tao, T., Fu, S. J., You, W., Huang, W., "Structural investigations on four heterocyclic disperse red azo dyes having the same benzothiazole/azo/benzene skeleton", *Dyes and Pigments*, 90, 65-70, (2011).

Gupta, S., Sivasubramanian, A., Rodrigues, L. M., Esteves, A. P., Hrdina, R. and Oliveria-Campos, A. M. F., "Synthesis of dyes derives from 1-aryl 5-amino-4-cyano pyrazoles", *Dyes and Pigments*, 75, 82-87, (2007).

Hamma, A. M., Issa, R. M., Amin, S. A., Dissoki, H., "Relation between molecular structure and absorption spectra of some hydroxyazo-dyes with a condensed ring system", *Gazz. Chim. Ital.*, 109, 351-355, (1979).

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

He, L., El-Shafei, A., Freeman, H.S., Boyle, P., "X-ray and molecular modelling studies of 4-[N-alkylamino]azobenzene dyes", *Dyes and Pigments*, 82(3), 299-306, (2009).

Helal, M. H., Elgemeie, G. H., Masoud, D. M., "Synthesis of a new series of polyfunctionally substituted thiazole azo dye systems for dyeing of synthetic fibres", *Pigment Resin Technology*, 37 (6), 402-9, (2008).

Hihara, T., Okada, Y., Morita, Z., "An analysis of azo-hydrazone tautomerism of reactive azobenzene and pyrazolinyl-azo dyes using the semiempirical molecular orbital PM5 method", *Dyes and Pigments*, 61(3), 199-225, (2004).

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

Ho, Y. W. and Chou, S. L., "Thioxopyrimidine in Heterocyclic Synthesis II: Novel Synthesis of Some Triazoles and Triazepine Derivatives with a Pyrimido[3,2:4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine Skeleton", *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, Article ID 696579, 12 pages, (2013).

Holla, B. S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M. S., Akberal, P. M. and Shetty, N. S., "Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as potential antimicrobial agents", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14(6), 2040-2047, (2006).

Huang, C. Q., Wilcoxon, K. M., Grigoriadis, D. M., McCarthy, J. R., "Design and synthesis of 3-(2-pyridyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidines as potent CRF₁ receptor antagonists", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 14(15), 3943-3947, (2004).

Hunger, K., "Industrial Dyes", *Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VCH: Weinheim, 20, (2003).

Hunger, K., "Industrial Dyes", *Chemistry, Properties, Applications*, second ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003).

Issa, I. M., Issa R. M., Mahmoud M. R., Temerk Y. M., "Reduction of azo-compounds I. Polarographic behaviour of some 4-hydroxy mono azo compounds at the dropping mercury electrode", *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 253-289, (1973).

Izatt R. M., Christensen, J. H., Rytting, J. H., "Errata - Sites and Thermodynamic Quantities Associated with Proton and Metal Ion Interaction with Ribonucleic Acid, Deoxyribonucleic Acid, and their Constituent Bases, Nucleosides, and Nucleotides", *Chem. Rev.*, 72(6), 720-720, (1972).

Jaiswal, N., Jaiswal, R., Barthwal, J. and Kishor, K., "Synthesis and biological-activity of some new 10-[(3,5-diaryl-2-pyrazolin-1-yl) acetyl] phenothiazines", *Indian J. Chem.*, 20(3), 252-253, (1981).

Jannakaudakis, D. E., Theodoridou, E., Pekeoursta, P., "Spectrophotometric determination of the dissociation constants of protonated forms of p-amino and p-phenylaminoazo benzenesulfonic acids in water methanol solution", *Chem. Chron.*, 1, 76-79, (1972).

Kandeel, Z. E., Abdelrazek, F. M., Eldin, N. E. M. S., Elnagdi, M. H., "Activated nitriles in heterocyclic synthesis-novel synthesis of benzo[g]imidazo[1, 2-c]pyrimidines and benzo[g]imidazo[1, 2-a]pyridine derivatives", *Journal of the Chemical Society e Perkin Transactions I*, 7, 1499-1501, (1985).

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

Karcı, F., Demirçalı, A., "Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines", *Dyes and Pigments*, 74, 288-297, (2007).

Karcı, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Kara, İ., Uçun, F., "The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenylpyrazole", *Journal of Molecular Structure*, 935, 19-26, (2009).

Karcı, F., Ertan, N., "Synthesis of some novel heteroarylazo disazo dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra", *Dyes and Pigments*, 64(3), 243, (2005).

Karcı, F., Ertan, N., "Visible absorption spectra of some novel heteroarylazo disazo dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone", *Coloration Technology*, 121:153, (2005).

Karcı, F., Karcı, F., "Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives", *Dyes and Pigments*, 76, 147-157, (2008).

Karcı, F., "Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components", *Coloration Technology*, 121, 275-280, (2005).

Kaup, M., Bühl, M., Malkin, V.G., "Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2004).

Keche, A. P., Hatnapure, G. D., Tale, R. H., Rode, A. H., Birajdar, S. S., and Kamble, V. M., "A novel pyrimidine derivatives with aryl urea, thiourea and sulfonamide moieties: synthesis, anti-inflammatory and antimicrobial evaluation", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22 (10), 3445–3448, (2012).

Khalil, A. K., Hassan, M. A., Mohamed, M. M. and El-Sayed, A. M., "Metal salt-catalyzed diazocoupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium", *Dyes and Pigments*, 66(3), 241-245, (2005).

Küçükgül, I., Küçükgül, S. G., Rollas, S. and Kiraz, M., "Some 3-Thioxo/alkylthio-1,2,4-triazoles with a substituted thiourea moiety as possible antimycobacterials", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11(13), 1703-1707, (2001).

Küçükgül, S. G., Rollas, S., Erdeniz, H., Kiraz, M., Ekin, A. C. and Vidin, A., "Synthesis, characterization and pharmacological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic amines", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 35(7-8), 761-771, (2000).

Mahmoud, M. R., Hamed, M. M., Ibrahim, S. A., "Acidity Constants of Some Azo Imidazole Derivatives in Water-Rich Aqueous Organic Solvents", *Bull. Chem. Soc.*, 9-10, 220-224, (1983).

Manjaree, A. S., Rajesh, K. R., Sekar, N., "Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs", *Dyes and Pigments*, 96, 92-103, (2013).

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

Matazo, D.R.C., Ando, R.A., Borin, A.C., Santos, P.S., "Azo-Hydrazone Tautomerism in Protonated Aminoazobenzenes: Resonance Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations", *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(19), 4437-4443, (2008).

Mayura, S. P., Sambhaji, P. V., Vijay, N. B. and Sharad, V. K., "A convenient synthesis of 3-cyano-4-imino-2-methylthio-4Hpyrimido [2,1-b] [1,3] benzothiazole and its reactions with selected nucleophiles", *ARKIVOC*, 190-198, (2006).

Mohamed, A. E., Ahmed, E.M. M., Tamer, S. S., Abdullah, S. A., "Acidity constant and solvatochromic behavior of some pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-amine derivatives", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 209-218, (2014).

Nag, J. K., Santra, P. K., Sinha, C., Liao, F. L., Lu, T. H., "Synthesis, spectral and electrochemical studies of 2-(arylo)heterocycle complexes of zinc(II). Single-crystal X-ray structure of [Zn(papm)Cl₂·CH₃OH] (papm=2-(phenylazo)pyrimidine)", *Polyhedron*, 20(17), 2253-2259, (2001).

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

Okada, Y., Hihara, T., Morita, Z., "Analysis of the catalytic fading of pyridone-azo disperse dyes on polyester using the semi-empirical, molecular orbital PM5 method", *Dyes and Pigments*, 78(3), 179-198, (2008).

Özen, A.S., Aviyente, V., Klein, R.A., "Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study", *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(24), 4898-4907, (2003).

Patai, S., "The chemistry of hydrazo, azo and azoxy groups", Part I, Wiley New York, (1975).

Pavlović, G., Racané, L., Čičak, H., Tralić-Kulenović, V., “The synthesis and structural study of two benzothiazolyl azo dyes: X-ray crystallographic and computational study of azo-hydrazone tautomerism”, *Dyes and Pigments*, 83(3), 354-362, (2009) .

Rageh, N. M., “Acidity constants of some hydroxy azo pyrazolopyrimidines in mixed aqueous-organic solvents”, *J. Chem. Eng. Data*, 43(3), 373-377, (1998).

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

Saylam, A., Seferoğlu, Z., Ertan, N., “Azo-8-hydroxyquinoline dyes: The synthesis, characterizations and determination of tautomeric properties of some new phenyl- and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines”, *Journal of Molecular Liquids*, 195, 267–276, (2014).

Saylam, A., Seferoğlu, Z., Ertan, N., “Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines”, *Dyes and Pigments*, 76(2), 470-476, (2008).

Schwander, H. R., “Heterocyclic azo coupling components”, *Dyes and Pigments*, 3(2-3), 133-160, (1982).

Seferoğlu, Z., Ertan, N., “Synthesis and spectral properties of new hetarylazo indole dyes”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 43(7), 1035-1041, (2007).

Seferoğlu, Z., Ertan, N., “Synthesis of some novel bis(hetaryl)azo disperse dyes and investigation of their absorption spectra”, *Heteroatom Chem.*, 18(6), 622-630, (2007).

Seferoğlu, Z., Ertan, N., “Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new phenylazo-6-aminouracil”, *Cent. Eur. J. Chem.*, 6 (1), 81-88, (2008).

Seferoğlu, Z., Kaynak, F. B., Ertan, N., Özbey, S., “Hetarylazoindoles 2. Spectroscopic and structural investigation of new benzothiazolylazo indole dyes”, *Journal of Molecular Structure*, 1047, 22–30, (2013).

Sharma, P., Rane, N., Gurram, V. K., “Synthesis and QSAR studies of pyrimido[4,5-d]pyrimidine-2,5-dione derivatives as potential antimicrobial agents”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14(16), 4185-4190, (2004).

Shawali, A. S., Abdelkader, M. H. and Eltalbawy, F. M. A., “Synthesis And Tautomeric Structure Of Novel 3,7-Bis(Arylazo)-2,6-Diphenyl-1H-İmidazo-[1,2-b]Pyrazoles İn Ground And Excited States”, *Tetrahedron*, 58, 2875-2880, (2002).

Shuttleworth, L., Weaver, M. A., “The chemistry and application of dyes”, In: Waring DR, Hallas G, editors, New York: Plenum; [chapter IV], (1990).

Singh, K., Singh, S. and Taylor, J. A., "Monoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles", *Dyes and Pigments*, 54(3), 189-200, (2002).

Singh, K., Singh, S., Mahajan, A. and Taylor, J. A., "Monoazo disperse dyes. Part 2; Colour-constitution relationships of some novel blue disperse dyes", *Coloration Technology*, 119(3), 158-163, (2003).

Singh, S. P. and Kumar, D., "Reinvestigation of the reported synthesis of naphtho [2', 1'-4, 5]-thiazolo [2, 3-c][1, 2, 4] triazepines", *Heterocycles*, 31(5), 855-860, (1990).

Sokołowska, J., Podsiadły, R., Sochock, E., "Synthesis and properties of some disazo disperse dyes derivatives of 2-amino-6-phenylazobenzothiazole and 2-amino-6-(4'-nitro)-phenylazobenzothiazole", *Dyes and Pigments*, 72, 223-227, (2007) .

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

Song, X. J., Shao, Y. and Dong, X. G., "Microwave-assisted synthesis of some novel fluorinated pyrazolo[3,4-d] pyrimidine derivatives containing 1,3,4-thiadiazole as potential antitumor agents", *Chinese Chemical Letters*, 22 (9), 1036-1038, (2011).

Szymczyk, M., El-Shafei, A., Freeman, H.S., "Design, synthesis, and characterization of new iron-complexed azo dyes", *Dyes and Pigments*, 72(1), 8-15, (2007).

Şener, İ. and Kadifeli, F., "Synthesis and absorption spectra of some novel hetaryl disazocalix[4]arene derivatives", *Coloration Technology*, 127(6), 404-410, (2011).

Tokay, N., Seferoğlu, Z., Öğretir, C., Ertan, N., "Quantum chemical studies on the structures of some heterocyclic azo disperse dyes", *ARKIVOC*, 15, 9-20, (2008).

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

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

Tsai, P. C., Wang, I. J., "Synthesis and solvatochromic properties of 3,6-bis-hetarylazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine", *Dyes and Pigments*, 76(3), 575-581, (2008).

Ucun, F., Sağlam, A., Kara, İ., Karcı, F., "Investigation of ground state tautomeric form of a heterocyclic disazo dye derived from barbituric acid by ab initio Hartree-Fock and density functional theory calculations", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 868(1-3), 94-100, (2008).

Waring, D. R., Hallas, G., "The chemistry and application of dyes", New York: Plenum, 17, (1990).

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

West, T. P., "Regulation of pyrimidine nucleotide formation in *Pseudomonas taetrolens* ATCC 4683", *Microbiological Research*, 159(1), 29-33, (2004).

Yen, M.S., Wang, I.J., "A facile synthesis and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems: part II: syntheses of 4-(p-substituted) phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives", *Dyes Pigments*, 63(1), 1-9, (2004).

Yen, M.S., Wang, I.J., "Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes", *Dyes Pigments*, 61(3), 243-250, (2004).

Yen, M.S., Wang, I.J., "Synthesis and solvent characteristics of bishetaryl monoazo dyes derived from polysubstituted-2-aminothiophene derivatives", *Dyes Pigments*, 67(3), 183-188, (2005).

Zeng, H., Lin, Z. P., Sartorelli, A. C., "Resistance to purine and pyrimidine nucleoside and nucleobase analogs by the human MDR1 transfected murine leukemia cell line L1210/VMDRC.06", *Biochemical Pharmacology*, 68(5), 911-21, (2004).

Zenhäusern, A. and Zollinger, H., "Assoziation bei azoverbindungen II: Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten", *Helv. Chim. Acta*, 45, 1890, (1962).

Zhang, D. J., Sun, W. F., Zhong, Z. J., Gao, R. M., Yi, H., Li, Y. H., Peng, Z. G. and Li, Z. R., "Synthesis and Broad-Spectrum Antiviral Activity of Some Novel Benzo-Heterocyclic Amine Compounds", *Molecules*, 19, 925-939, (2014).

Zollinger, H., 3rd Revised edition, Color Chemistry, "Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments", Wiley-VCH, (2003).

Zollinger, H., Color Chemistry, 2nd Edition, VCH, Wertheim, New York, (1991).

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

6. ÖZGEÇM

Adı Soyadı : Selinay ERİŞKİN

Doğum Yeri ve Tarihi : 29.09.1983

Lisans Üniversite : Ege Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite :Ege Üniversitesi

Elektronik posta : selinayyigitkaya@hotmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniv. Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Böl. KINIKLI / DENİZLİ

Yayın Listesi :

- İ. Şener, N. Şener, S. Erişkin, “Synthesis and absorption spectra of some novel hetaryl-tetrakisazocalix [4] arene derivatives”, *Dyes and Pigments*, 96 (1), 256–263, (2013).
- S. Erişkin, N. Şener, S. Yavuz, İ. Şener, “Synthesis, characterization, and biological activities of 4-imino-3-aryazo-4H-pyrimido [2, 1-b][1, 3] benzothiazole-2-oles”, *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3733-3743, (2014).
- S. Y. Eriskin, F. Telli, Y. Yildirim and Y. Salman, “Synthesis, Characterization and Thermokinetic Analysis of New Epoxy Sugar Derivatives”, Article ID 737953, 6 pages, (2014).

Ulusal ve Uluslararası, Bildiriler :

• Selinay Yiğitkaya, Gökhan Kök, Yeşim Salman, “Bazı Epoksi Şeker Türevlerinin Oksiran Halkası Açılma Reaksiyonları”, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, (2010).

• Selinay Yiğitkaya, Gökhan Kök, Yeşim Salman, “Bazı Epoksi Şeker Türevlerinin Oksiran Halkası Açılma Reaksiyonları”, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, (2011).

• Selinay Erişkin, İzzet Şener, “Heterosiklik Bileşen İçeren Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi”, 26. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Muğla Üniversitesi, (2012).

• Selinay Erişkin, Nesrin Şener, İzzet Şener, “Synthesis of New Heterocyclic Disazo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Properties”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, (2013).

• Selinay Erişkin, Nesrin Şener, İzzet Şener, “Synthesis of New Heterocyclic Disazo Dyes Derived from Pyrimidone and Investigated of Their Spectroscopic Properties”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, (2013).

• Nesrin Şener, Selinay Erişkin, İzzet Şener, “Synthesis of New Heterocyclic Azo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Properties”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, (2013).

• Nesrin Şener, Selinay Erişkin, İzzet Şener, “Synthesis of New of Heterocyclic Azo Dyes and Investigated of Their Spectroscopic Properties”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, (2013).