

# 5-(3'-Amino-4'-arilazo-1H-pirazol-5'-il azo) barbitürik asit boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi

## Synthesis of 5-(3'-amino-4'-arylazo-1H-pyrazol-5'-yl azo) barbituric acid dyes and investigation of spectroscopic properties

Aykut DEMİRÇALI<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.  
ademircali@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 23.03.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 14.07.2017

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.36450

Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Bu çalışmada öncelikle anilin türevleri diazolanmış ve daha sonra diazolanmış bileşikler, aril-azo-malononitril (1a-1m) bileşiklerini sentezlemek için malononitril ile reaksiyona sokulmuştur. İkinci olarak 4-arilazo-3,5-diamino-1H-pirazol (2a-2m) türevleri, aril-azo-malononitril (1a-1m) bileşikleriyle hidrazin monohidrat etkileştirilerek sentezlenmiştir. Son olarak bu bileşiklerin diazonyum tuzları barbitürik asit ile reaksiyona sokulmuş ve hedef bileşikler olan 5-(3'-amino-4'-arilazo-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3a-3m) bileşiklerinde elde edilmiştir. 3a-3m bileşiklerinin yapıları AT-IR, 1H-NMR ve Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sonuç olarak azo boyarmadde ve tekstil literatürüne 13 adet yeni pirazol türevi dispers disazo boyarmaddeleri kazandırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Diazolama, Heterosiklik bileşik, Pirazol, Barbitürik asit

### Abstract

In this study, firstly aniline derivatives were diazotized and then these diazotized compounds were reacted with malononitrile for synthesizing the aril-azo malononitrile compounds (1a-1m). Secondly, 4-arylazo-3,5-diamino-1H-pyrazole (2a-2m) derivatives were synthesized by effecting hydrazine monohydrate with aril-azo malononitrile compounds (1a-1m). Finally, the diazonium salts of these compounds were reacted with barbituric acid and 5-(3'-amino-4'-arylazo-1H-pyrazole-5'-yl-azo) barbituric acid compounds (3a-3m) which target compounds were obtained. The structures of (3a-3m) compounds were characterized with AT-IR, 1H-NMR and UV-visible spectroscopy. As a result, it was gained 13 novel disperse disazo dyes to azo dye and textile literature.

**Keywords:** Diazotisation, Heterocyclic compound, Pyrazole, Barbituric acid

## 1 Giriş

Günümüz elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü poliester elyaf oluşturmaktadır. Poliester elyafların bu kadar çok kullanılması, bunların boyanması ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Poliester elyafların boyanması amacıyla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Özellikle heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Diazo grubu bileşiklere bağlanma kolaylığı açısından, heterosiklik özelliklere sahip olan pirazol, fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbitürik asit ve piridon türevleri ile yine -OH grubu bulduran kinolin, kinolon, kumarin gibi bileşikler birçok çalışmada kullanılmaktadır [1]-[4]. Sabnis ve çalışma grubu 2-aminotiyofen türevlerini kullanarak dört farklı heterosiklik kenetlenme bileşeninden elde ettiği boyarmaddelerin, özellikle

poliamid ve poliester kumaşlar üzerine boya ve haslık özellikleri bakımından kayda değer sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir [5],[6]. Hanna, Girges ve Fadda bir pirazolon türevi olan 3-alkil-4-arilhidrazon-N-pikonoil-2-pirazolin-5-on'un, Ayyangar, Lahoti ve Lugade yine bir pirazolon türevi olan 3-metil-1-(3',5'-dimorfolin)-s-triazinil-pirazol-5-on'un bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden elde edilen dispers boyarmaddelerin poliester elyaflara uygulandığında çok iyi ışık ve ağarma haslıkları gösterdiğini belirtmektedirler [7],[8]. Bu heterosiklik disazo boyarmaddeleri günümüzde güneş hücrelerinde [9], sensörlerde [10], tıbbi ve biyolojik çalışmalarda [11],[12] ve

teorik uygulamalarda [13] yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Pirazol türevi disazo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelenmiş ve bazik çözücülerde daha canlı renkler elde edildiği gözlenmiştir [14], [15]. Ayrıca son dönem çalışmalarda monoazo ve özellikle disazo boyarmaddelerin antimikrobiyal özellikleri üzerine çalışmalar da oldukça yaygınlaşmış ve büyük değer kazanmıştır [16]-[18].

Heterosiklik disazo boyarmaddeler, hem ışık ve renk haslıklarının yüksek oluşu sebebiyle tekstil ve boya endüstrisinde hem de antimikrobiyal ve antifungal özellikleri sebebiyle tıbbi ve biyolojik çalışmalarda diğer boyarmaddelere göre daha fazla tercih edilmektedir. Bu da disazo boyarmaddelerin özgünlüğünü ve güncel kullanım değerini arttırmaktadır. Son yıllarda literatürde birden fazla heterosiklik halka içeren disazo boyarmaddeler ile ilgili çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada pirazol ve barbitürik asit halkaları içeren yeni heretosiklik disazo boyarmaddelerin sentezi ve bunların absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmış ve literatürde yer alan disazo boyarmaddelere göre daha batokromik renkler ve daha iyi ışık ve renk haslıkları elde edilmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda öncelikle anilin türevleri diazolanıp, malononitril ile reaksiyona sokulmuş ve aril-azo-malononitril (1a-1m) bileşiklerini sentezlenmiştir. Sonrasında bu 1a-1m bileşiklerini hidrazinmonohidrat ile geri soğutucu altında kaynatılarak 4-arilazo-3,5-diamino-1H-pirazol (2a-2m) türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen 2a-2m bileşiklerimiz son olarak barbitürik asit ile etkileştirip 5-(3'-amino-4'-arilazo-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3a-3m) bileşiklerinin sentezi

gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakteristik özellikleri spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatılmış ve absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, aletler ve cihazlar

### 2.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Bileşiklerin sentezi için kullanılan Anilin türevleri, Malononitril, Hidrazin monohidrat, Barbitürik asit, saflaştırmak için kullanılan DMF ve UV-Vis. absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan DMF, DMSO, Metanol, Asetonitril, Asetik asit ve Kloroform Merck firmasına aittir.

#### 2.1.2 Kullanılan cihazlar

- IR spektrumları, Perkin-Elmer UATR Two cihazında incelenmiş ve sonuçlar alınmıştır,
- UV-Vis spektrumları, PG T80+ UV-Vis. Spectrometer cihazında DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform olmak üzere 6 farklı çözücü kullanılarak  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  M'lık konsantrasyonlarda maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelenmiştir,
- $^1\text{H-NMR}$  spektrumları, Tübitak MAM araştırma merkezinde kullanılan Bruker-Spectrospin Avance DTX 400 Ultra-Shield  $^1\text{H-NMR}$  cihazı ile dimetilsülfoksit (DMSO- $d_6$ ) içinde, referans olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanılarak ölçülmüştür.

## 3 Bulgular

### 3.1 Aril-azo malononitril (1a-1m) bileşiklerinin sentezi

20 mmol anilin ve anilin türevleri üzerine 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 20 mmol  $\text{NaNO}_2$ 'in sudaki çözeltisinden ilave edilerek 2 sa. karıştırılmaya bırakıldı ve diazoniyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 20 mmol malononitril 15 ml piridinde çözülerek kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni çözeltisi üzerine hazırlanan diazoniyum tuzu ilave edilerek 2 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzülde, açık havada kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. (**1a**: verim: %78, en: 144-145 °C; **1b**: verim: %79, en: 190-191 °C; **1c**: verim: %69, en: 137-138 °C; **1d**: verim: %75, en: 150-151 °C; **1e**: verim: %71, en: 140-141 °C ; **1f**: verim: %77, en: 174-175 °C; **1g**: verim: %68, en: 134-135 °C ; **1h**: verim: %68, en: 153-154 °C; **1i**: verim: %69, en: 129-130 °C; **1j**: verim: %69, en: 185-186 °C; **1k**: verim: %69, en: 141-142 °C; **1l**: verim: %69, en: 155-156 °C; **1m**: verim: %69, en: 159-160 °C).

### 3.2 4-Arilazo-3,5-diamino-1H-pirazol (2a-2m) bileşiklerinin sentezi

12 mmol 1a-1m bileşikleri, yuvarlak dipli balonda 60 ml etanolde çözülerek mantolu ısıtıcıda ve geri soğutucu altında 32 mmol hidrazin monohidrat ile 4 sa. süreyle ısıtılarak 2a-2m bileşikleri oluşturuldu. Sonrasında bu bileşikler su ile çöktürüldü, süzülde ve açık havada kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. (**2a**: verim: %75, en: 255-256 °C; **2b**: verim: %82, en: 267-268 °C; **2c**: verim: %70, en: 260-261 °C ; **2d**: verim: %76, en: 265-266 °C ; **2e**: verim: %72, en: 262-263 °C; **2f**: verim: %79, en: 258-259 °C; **2g**: verim: %68, en: 244-245 °C; **2h**: verim: %74, en: 251-252 °C; **2i**: verim: %71,

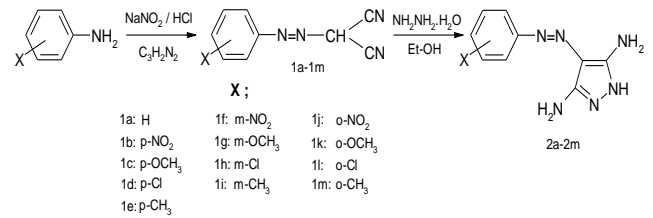
en: 249-250 °C; **2j**: verim: %75, en: 224-225 °C; **2k**: verim: %71, en: 212-213 °C; **2l**: verim: %73, en: 219-220 °C; **2m**: verim: %69, en: 214-215 °C).

### 3.3 5-(3'-Amino-4'-arilazo-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3a-3m) bileşiklerinin sentezi

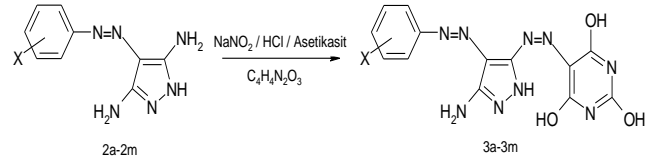
10 mmol 2a-2m bileşikleri bir behere alındı. Üzerine 15 ml asetik asit ve 15 ml hidroklorik asit ilave edildi. Beher tuz-buz banyosuna konuldu. Başka bir beherde 15 mmol  $\text{NaNO}_2$  suda çözüldü ve 2a-2m bileşikleri üzerine manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ilave edildi. İki saatin sonunda diazoniyum tuzu oluşturuldu.

Bu işlemin ardından 150 ml'lik bir beherde 10 mmol NaOH, 15 ml suda çözüldü ve üzerine 10 mmol barbitürik asit eklenerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Hazırlanan kenetlenme bileşiği tuz-buz banyosuna alındı. Üzerine diazoniyum tuzu damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 2 sa. süreyle karıştırıldı. Süre sonunda sentezlenen 3a-3m bileşikleri süzülde ve oda sıcaklığında kurutuldu. DMSO-su karışımında kristallendirildi.

Elde edilen bileşiklerin sentez şeması Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1: 4-Arilazo-3,5-diamino-1H-pirazol (2a-2m) bileşiklerinin sentezi.



Şekil 2: 5-(3'-Amino-4'-arilazo-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit bileşiklerinin sentezi.

## 4 Sonuç ve tartışmalar

### 4.1 Yapı analizi

Sentezlenen dispers disazo boyarmaddelerin yapıları AT- IR ve  $^1\text{H-NMR}$  gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

5-(3'-Amino-4'-fenilazo-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (**3a**): Renk: Kahverengi; Verim: %78, en: 368-369 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3171  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH titreşiminden, 3313  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3065 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler Ar-H titreşiminden, 1644-1663-1719  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonil titreşiminden ve 1545-1472  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.54 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.3-8.06 (m, 5H, Ar-H), 11.35 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.41 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.65 (s, 1H, pirazol -NH), 14.79 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(4''-nitrofenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (**3b**): Renk: Kahverengi; Verim: %88, en: 376-377 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3165  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH titreşiminden, 3412  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3105 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler Ar-H titreşiminden, 1637-1670-1735  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonil titreşiminden ve

1512-1405  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ =6.32 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.16-8.33 (m, 4H, Ar-H), 11.31 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.38 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.88 (s, 1H, pirazol -NH), 14.66 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(4''-metoksifenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3c): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %72 en: 357-358 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3198  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3416  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3068 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1645-1665-1730  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1500-1467  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.83 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.64 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 6.99-8.02 (m, 4H, Ar-H), 11.24 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.49 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.91 (s, 1H, pirazol -NH), 14.79 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(4''-klorfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3d): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %82 en: 370-371 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3185  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3390  $\text{cm}^{-1}$  deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3100 ve 2985  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1685-1728-1745  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1508-1468  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.92 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.40-8.06 (m, 4H, Ar-H), 11.49 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.55 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.02 (s, 1H, pirazol -NH), 14.79 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(4''-metilfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3e): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %75 en: 351-352 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3200  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3300  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3003 ve 2920  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler Ar-H titreşiminden, 1657-1668-1715  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1532-1481  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 6.79 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.12-8.02 (m, 4H, Ar-H), 11.29 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.55 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.99 (s, 1H, pirazol -NH), 14.82 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(3''-nitrofenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3f): Renk: Kahverengi; Verim: %90 en: 379-380 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3223  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3359  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3002 ve 3007  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler Ar-H titreşiminden, 1663-1701-1732  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler karbonil titreşiminden ve 1520-1481  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ =6.81 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.34-8.62 (m, 4H, Ar-H), 11.33 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.58 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.10 (s, 1H, pirazol -NH), 14.90 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(3''-metoksifenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3g): Renk: Açık kahve; Verim: %76 en: 361-362 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3200  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3400  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3010 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1648-1663-1701  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1507-1487  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.82 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.86 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.32-8.12 (m, 4H, Ar-H), 11.30 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.55 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.02 (s, 1H, pirazol -NH), 14.83 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(3''-klorfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3h): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %80 en: 363-364 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3184  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3396  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3066 ve

3004  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1611-1668-1729  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1502-1433  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.67 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.05-7.95 (m, 4H, Ar-H), 11.32 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.57 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.08 (s, 1H, pirazol -NH), 14.79 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(3''-metilfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3i): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %72 en: 358-359 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3198  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3362  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3006 ve 3059  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1543-1665-1717  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1543-1451  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ =2.38 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 6.59 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 6.97-7.56 (m, 4H, Ar-H), 11.42 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.65 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.04 (s, 1H, pirazol -NH), 14.71 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(2''-nitrofenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3j): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %86 en: 384-385 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3320  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3408  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3064 ve 3180  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1683-1727-1754  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1508-1461  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ =6.61 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.32-8.10 (m, 4H, Ar-H), 11.50 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.54 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.71 (s, 1H, pirazol -NH), 14.69 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(2''-metoksifenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3k): Renk: Koyu kahve; Verim: %73 en: 367-368 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3277  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3390  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3167 ve 3200  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1635-1663-1696  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1551-1486  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ =3.90 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.53 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 6.98-7.94 (m, 4H, Ar-H), 11.30 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.50 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 12.09 (s, 1H, pirazol -NH), 14.61 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

5-(3'-Amino-4'-(2''-klorfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3l): Renk: Açık kahverengi; Verim: %85 en: 372-373 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3193  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3396  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3000 ve 2920  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1671-1702-1733  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1505-1581  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.72 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.21-7.94 (m, 4H, Ar-H), 11.48 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.70 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.98 (s, 1H, pirazol -NH), 14.83 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

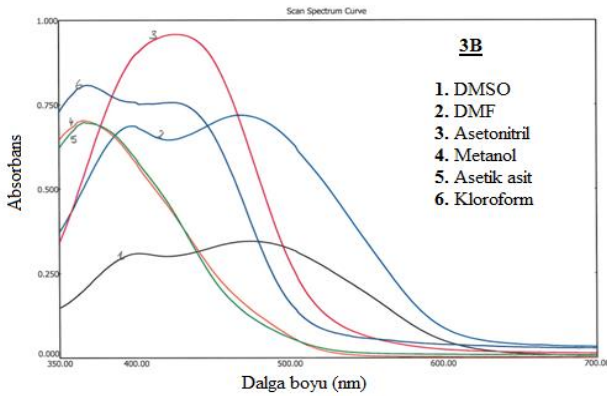
5-(3'-Amino-4'-(2''-metilfenilazo)-1H-pirazol-5'-il-azo) barbitürik asit (3m): Renk: Koyu kahverengi; Verim: %68 en: 349-350 °C; AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3185  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH titreşiminden, 3400  $\text{cm}^{-1}$ deki pik NH<sub>2</sub> titreşiminden, 3000 ve 3078  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler Ar-H titreşiminden, 1500-1610-1727  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler karbonil titreşiminden ve 1515-1441  $\text{cm}^{-1}$ deki pikler N=N titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.49 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 6.78 (s, 2H, pirazol-NH<sub>2</sub>), 7.21-7.95 (m, 4H, Ar-H), 11.29 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.55 (s, 1H, barbitürikasit- OH), 11.70 (s, 1H, pirazol -NH), 14.57 (s, 1H, barbitürikasit- OH).

#### 4.2 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi

3b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri incelendiğinde DMSO, DMF ve kloroform içinde iki maksimum absorpsiyon değeri gösterdiği ve asetonytril, metanol ve asetik asit içerisinde ise tek maksimum absorpsiyon piki gösterdiği gözlenmiştir.

Ayrıca 3b bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri kloroforma göre DMSO ve DMF de batokromik kaymaya uğrarken, metanol ve asetik asit içerisinde hipsokromik kaymaya uğramıştır. Asetonytril içerisinde ise net bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 3).

(3a-3m) bileşiklerinin farklı çözücüler içerisinde elde edilen maksimum dalga boyu değerlerinin değişimi (nm) Tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3: 3b Bileşiğinin altı farklı çözücü içerisindeki absorpsiyon spektrumu.

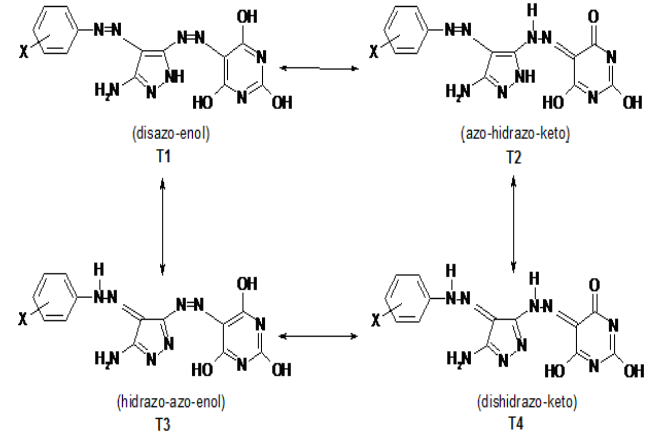
Tablo 1'de verilen 3a-3m bileşiklerinin farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon değerleri incelendiğinde 3b bileşiğinin DMSO, DMF ve kloroform çözeltileri içerisinde, 3f ve 3j bileşiklerinin de DMSO ve DMF içerisinde iki maksimum absorpsiyon piki verdiği gözlenmektedir. Diğer bileşikler ise farklı çözücüler içerisinde tek maksimum absorpsiyon piki vermiştir.

Ayrıca 13 adet boyarmaddenin DMSO ve DMF içerisinde kloroforma göre batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. 3a, 3b, 3d, 3f, 3h, 3j ve 3l bileşikleri de asetonytril içerisinde kloroforma göre batokromik kayma gösterirken 3c, 3e, 3g, 3i, 3k ve 3m bileşiklerinde ise net bir değişim gözlenmemiştir. 3a,

3b, 3f ve 3j bileşiklerinin metanol ve asetik asit çözücülerinde içerisindeki çözeltilerinde maksimum absorpsiyon pikleri kloroforma göre hipsokromik kayma gösterirken diğer bileşiklerde net bir değişim gözlenmemiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada boyarmadde literatürüne ve tekstil endüstrisine katkıda bulunacak pirazol ve barbitürik asit halkası içeren yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu dispers disazo boyarmaddelerin yapıları AT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve UV-vis gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Spektroskopik yöntemler neticesinde bu bileşiklerin farklı çözücüler içinde aşağıda açık yapıları verilmiş olan T1, T2, T3 ve T4 tautomer formlarından biri veya bu tautomerlerin bir kaçının karışımı şeklinde olabileceği gözlemlenmiştir (Şekil 4). Ayrıca sentezlenen bu dispers disazo boyarmaddelerin DMSO, DMF, asetonytril, metanol, asetik asit ve kloroform gibi altı farklı çözücü içerisindeki çözeltilerinin maksimum dalga boyu değerleri ölçülerek boyarmaddelerin polarite ve asit-baz özellikli çözücülerdeki etkileri incelenmiştir.

Literatürdeki son çalışmalara bakıldığında da özellikle pirazol türevi disazo boyarmaddelerin sadece tekstil ve boyarmadde endüstrisinde değil tıp, farmakoloji, biyoloji ve daha birçok alanda önemli avantajlar getirdiği görülmektedir. Bu sebeple sentezlenen bu bileşiklerimizin, hem boyarmadde endüstrisinde hem de bahsedilen bu alanlara ilave katkılar sunacağı düşünülmektedir.



Şekil 4: 3a-3m bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

Tablo 1: (3a-3m) Bileşiklerinin altı farklı çözücü içerisindeki maksimum dalgaboyu değerleri (nm).

	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i	3j	3k	3l	3m
DMSO		474	438	416	400	430				430			
		400				380	416	430	420		476	396	426
		468				418				390			
DMF		400	426	438	378	380	428	420	420	390	470	400	420
										422			
										402	375	378	390
ASETONİTRİL	396	426	364	388	364	387	385	394	368	402	375	378	390
METANOL	362	363	364	362	364	368	382	366	366	368	372	366	388
ASETİK ASİT	366	363	366	358	362	362	382	368	366	362	372	366	388
		424											
KLOROFORM	384	368	366	362	362	380	380	365	364	392	374	366	386

## 5 Teşekkür

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ve Koordinasyon Birimi tarafından kabul edilen 2013BSP003 No.lu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup, katkılarından dolayı Pamukkale Üniversitesi ve BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

## 6 Kaynaklar

- [1] Dawson JF. "The Structure and properties of disperse dyes in polyester coloration". *Journal of The Society of Dyers and Colourists*, 99, 183, 1983.
- [2] Dawson JF. "Developments in disperse dyes". *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 9, 25-35, 1978.
- [3] Dawson JF. "Fifty years of disperse dyes (1934-1984)". *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 14, 90-97, 1984.
- [4] Schwander HR. "Heterocyclic azo coupling components". *Dyes and Pigments*, 3, 133-160, 1982.
- [5] Sabnis RW, Rangnekar DW. "Synthesis of 2-Azo-3-cyano-5-carbomethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibers". *Journal Chem. Tech. Biotechnol*, 47, 39-46, 1990.
- [6] Sabnis RW, Kazem G, Rangnekar DW. "Synthesis and application of 5-arylazothiophene derivatives". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 3768-3770, 1991.
- [7] Hanna MA, Girges MM, Fadda AA. "New Dyestuffs for polyester fibers-synthesis and comparative tinctorial behavior of 3-alkyl-4-arylhydrazono-n-1-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-yl analogs and pyrid-4-yl analogs". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 55, 9-16, 1992.
- [8] Ayyangar NR, Lahoti R, Lugagade, AG. "Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-Methyl-1-(3',5'-disubstituted) S-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties". *Journal of the Society Dyers and Colourists*, 102, 176-181, 1986.
- [9] Mikroyannidis JA, Tsagkournos DV, Balraju P, Sharma GD. "Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazopyrrole: Synthesis and application for efficient dye-sensitized solar cells". *Journal of Power Sources*, 196, 4152-4161, 2011.
- [10] Adegoke OA, Adesuji TE, Thomas OE. "Novel colorimetric sensors for cyanide based on azo-hydrazone tautomeric skeletons". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 147-152, 2014.
- [11] Yousefi H, Yahyazadeh A, Moradi Rufchahi EO, Rassa M. "Synthesis, spectral properties, biological activity and application of new 4-(benzyloxy)phenol derived azo dyes for polyester fiber dyeing". *Journal of Molecular Liquids*, 180, 51-58, 2013.
- [12] Karcı F, Karcı F, Demirçalı A, Yamaç M. "Synthesis, solvatochromic properties and antimicrobial activities of some novel pyridone-based disperse disazo dyes". *Journal of Molecular Liquids*, 187, 302-1308, 2013.
- [13] Karcı F, Demircali A, Karcı F, Kara I, Uçun F. "The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenylpyrazole". *Journal of Molecular Structure*, 935, 19-26, 2009.
- [14] Karcı F, Demircali A. "Synthesis of disazo pyrazolo [1,5-a] pyrimidines". *Dyes Pigments* 74, 288-297, 2007.
- [15] Karcı F, Karcı F. "Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives". *Dyes Pigments*, 76, 147-157, 2008.
- [16] Zayed MA, Mohamed GG, Abdullah SAM. "Synthesis, structure investigation, spectral characteristics and biological activities of some novel azodyes". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 1027-1036, 2011.
- [17] Yazdanbakhsh MR, Yousefi H, Mamaghani M, Moradi EO, Rassa M, Pouramir H., Bagheri M., "Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some new azo dyes derived from 4,6-dihydroxypyrimidine". *Journal of Molecular Liquids*, 169, 21-26, 2012.
- [18] Yousefi H, Yahyazadeh A, Moradi Rufchahi EO, Rassa M. "Synthesis, spectral properties, biological activity and application of new 4-(benzyloxy)phenol derived azo dyes for polyester fiber dyeing". *Journal of Molecular Liquids*, 180, 51-58, 2013.