

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

**BAZI PİRAZOL TÜREVİ DİAZONYUM TUZLARININ ETİL  
BENZOİL ASETAT İLE REAKSİYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**GÜLNİHAL ERTEN**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2020**

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



**BAZI PİRAZOL TÜREVİ DİAZONYUM TUZLARININ ETİL  
BENZOİL ASETAT İLE REAKSİYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**GÜLNİHAL ERTEN**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2020**

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 2016FEBE035 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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

GÜLNİHAL ERTEN

## ÖZET

### BAZI PİRAZOL TÜREVİ DİAZONYUM TUZLARININ ETİL BENZOİL ASETAT İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ  
GÜLNİHAL ERTEN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

Bu çalışmada, anilin ve *o*-, *m*-, *p*- süstitüe anilin türevi diazonyum tuzlarının, 3-aminokrotononitril ile kenetlenme reaksiyonu sonucunda nitril bileşikleri (1a-1m) elde edilmiştir. Nitril bileşiklerinin (1a-1m) hidrazin monohidrat ile halka kapatılması sonucu pirazol türevleri olan 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol (2a-2m) boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Tekrar diazolan mono azo boyarmaddeleri (2a-2m) etil benzoil asetat ile kenetlenmiştir ve böylelikle etil-2-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a-3m) ara bileşikleri elde edilmiştir. Bu ara bileşiklerin (3a-3m) hafif asidik ortamda, üre ile reaksiyonu sonucunda 4-hidroksi-5- {[3-metil-4-(arildiazenil)-1H-pirazol] diazenil}-6-fenil pirimidin-2(1H)-on (4a-4m); tiyoüre ile reaksiyonu sonucunda 4-hidroksi-5- {[3-metil-4-(arildiazenil)-1H-pirazol] diazenil}-6-fenil pirimidin-2(1H)-on (5a-5m) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen 26 adet yeni heterosiklik dispers disazo boyarmaddelerin karakterizasyonu ATR-FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektral verileri ile açıklanmıştır. Ayrıca boyarmaddelerin görünür bölge spektrumları üzerine çözücü, asit-baz ve süstitüent etkileri de incelenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Dispers azo boyarmaddeler, Disazo boyarmaddeler, Etil benzoilasetat, Pirazol bileşikleri, Spektroskopik özellikler.

## ABSTRACT

### THE INVESTIGATION OF REACTIONS OF SOME PYRAZOLE DERIVATIVE DIAZONIUM SALTS WITH ETHYL BENZOYLACETATE

PH.D THESIS

GÜLNİHAL ERTEN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, JULY 2020

In this study, nitrile compounds (1a-1m) were obtained by coupling reaction of aniline and *o*-, *m*-, *p*- substituted aniline derivative diazonium salts with 3-aminocrotononitrile. Ring closure of the nitrile compounds (1a-1m) with hydrazine monohydrate resulted in the synthesis of 5-amino-4-arylazo-3-methyl-1H-pyrazole (2a-2m) dyestuffs, a pyrazole derivative. The re-diazotized mono azo dyes (2a-2m) were coupled with ethyl benzoyl acetate and thus ethyl-2- (4'-arylzo-3'-methyl-1'H-pyrazol-5'-ylazo) -3-oxo-3-phenylpropanoate (3a-3m) was obtained. These intermediate compounds (3a-3m) in a weakly acidic medium, by reaction with urea gave 4-hydroxy-5- {[3-methyl-4- (aryldiazenyl) -1H-pyrazole] diazenyl} -6-phenyl pyrimidine-2 (1H) -one (4a-4m); by reaction with thiourea, 4-hydroxy-5- {[3-methyl-4- (aryldiazenyl) -1H-pyrazole] diazenyl} -6-phenyl pyrimidin-2 (1H) -one (5a-5m) was synthesized.

Characterization of 26 synthesized new heterocyclic disperse disazo dyes were explained by ATR-FTIR and <sup>1</sup>H-NMR spectral data. In addition, solvent, acid-base and substituent effects in the UV-Visible spectra of dyes were investigated.

**KEYWORDS:** Disperse azo dyes, Disazo dyes, Ethyl benzoylacetate, Pyrazole, Spectroscopic properties.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
TABLO LİSTESİ .....	xii
SEMBOL LİSTESİ .....	xiii
ÖNSÖZ.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>4</b>
2.1 Renk ve Kimyasal Yapı.....	4
2.2 Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması.....	5
2.3 Azo Boyarmaddeler.....	9
2.3.1 Monoazo Boyarmaddeler.....	10
2.3.2 Disazo Boyarmaddeler.....	11
2.4 Azo Boyarmaddelerin Özellikleri.....	12
2.4.1 Asit-Baz Özelliği .....	12
2.4.2 Azo Bileşiklerinde Tautomerizm.....	13
2.5 Azo Boyarmaddelerin Sentez Yöntemleri.....	15
2.5.1 1.Basamak: Diazolama Reaksiyonu .....	15
2.5.2 2. Basamak: Kenetlenme Reaksiyonu .....	17
2.6 Dispers Azo Boyarmaddeler .....	18
2.6.1 Karbosiklik Azo Boyarmaddeler .....	19
2.6.2 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	19
2.6.2.1 Pirazol ve Pirimidin İçeren Bileşiklerle İlgili Çalışmalar .....	21
<b>3. YÖNTEM.....</b>	<b>22</b>
3.1 Araç ve Gereçler.....	22
3.2 Deneysel Çalışmalar .....	22
3.2.1 2-Arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (1a-1e) Bileşiklerinin Sentezi .....	24
3.2.1.1 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) Bileşiğinin Sentezi .....	24
3.2.1.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) Bileşiğinin Sentezi .....	25
3.2.1.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) Bileşiğinin Sentezi .....	25
3.2.1.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) Bileşiğinin Sentezi .....	25
3.2.1.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) Bileşiğinin Sentezi .....	25
3.2.1.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) Bileşiğinin Sentezi .....	26
3.2.1.7 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) Bileşiğinin Sentezi .....	26
3.2.1.8 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) Bileşiğinin Sentezi .....	26

3.2.1.9	2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) Bileşiğinin Sentezi .....	26
3.2.1.10	2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) Bileşiğinin Sentezi .....	27
3.2.1.11	2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) Bileşiğinin Sentezi .....	27
3.2.1.12	2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l) Bileşiğinin Sentezi .....	27
3.2.1.13	2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) Bileşiğinin Sentezi .....	27
3.2.2	5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi .....	28
3.2.2.1	5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) Bileşiğinin Sentezi .....	28
3.2.2.2	5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) Bileşiğinin Sentezi .....	28
3.2.2.3	5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) Bileşiğinin Sentezi .....	29
3.2.2.4	5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) Bileşiğinin Sentezi .....	29
3.2.2.5	5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) Bileşiğinin Sentezi .....	29
3.2.2.6	5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) Bileşiğinin Sentezi .....	29
3.2.2.7	5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) Bileşiğinin Sentezi .....	30
3.2.2.8	5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) Bileşiğinin Sentezi .....	30
3.2.2.9	5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) Bileşiğinin Sentezi .....	30
3.2.2.10	5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) Bileşiğinin Sentezi .....	30
3.2.2.11	5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k) Bileşiğinin Sentezi .....	31
3.2.2.12	5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2l) Bileşiğinin Sentezi .....	31
3.2.2.13	5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2m) Bileşiğinin Sentezi .....	31
3.2.3	Etil-2-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a-3m) Bileşiklerinin Sentezi.....	31
3.2.3.1	Etil-2-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a) Bileşiğinin Sentezi.....	32
3.2.3.2	Etil-2-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3b) Bileşiğinin Sentezi .....	32
3.2.3.3	Etil-2-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3c) Bileşiğinin Sentezi .....	32
3.2.3.4	Etil-2-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3d) Bileşiğinin Sentezi .....	33
3.2.3.5	Etil-2-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3e) Bileşiğinin Sentezi .....	33



3.2.3.6	Etil-2-(4'-(3''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3f) Bileşiminin Sentezi.....	33
3.2.3.7	Etil-2-(4'-(3''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3g) Bileşiminin Sentezi .....	33
3.2.3.8	Etil-2-(4'-(3''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3h) Bileşiminin Sentezi .....	34
3.2.3.9	Etil-2-(4'-(3''-metilfenil) azo-3''-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3i) Bileşiminin Sentezi .....	34
3.2.3.10	Etil-2-(4'-(2''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3j) Bileşiminin Sentezi .....	34
3.2.3.11	Etil-2-(4'-(2''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3k) Bileşiminin Sentezi .....	34
3.2.3.12	Etil-2-(4'-(2''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3l) Bileşiminin Sentezi .....	35
3.2.3.13	Etil-2-(4'-(2''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3m) Bileşiminin Sentezi .....	35
3.2.4	Disazo Boyarmaddelerin Sentezi.....	35
3.2.4.1	5-{[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4a-4m) Bileşiklerinin Sentezi .....	35
3.2.4.1.1	5-{[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4a) Bileşiminin Sentezi.....	36
3.2.4.1.2	5-{[3'-Metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4b) Bileşiminin Sentezi: .....	36
3.2.4.1.3	5-{[3'-Metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4c) Bileşiminin Sentezi: .....	36
3.2.4.1.4	5-{[3'-Metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4d) Bileşiminin Sentezi:.....	37
3.2.4.1.5	5-{[3'-Metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4e) Bileşiminin Sentezi: .....	37
3.2.4.1.6	5-{[3'-Metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4f) Bileşiminin Sentezi: .....	37
3.2.4.1.7	5-{[3'-Metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4g) Bileşiminin Sentezi: .....	37
3.2.4.1.8	5-{[3'-Metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4h) Bileşiminin Sentezi:.....	38
3.2.4.1.9	5-{[3'-Metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4i) Bileşiminin Sentezi: .....	38
3.2.4.1.10	5-{[3'-Metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4j) Bileşiminin Sentezi: .....	38
3.2.4.1.11	5-{[3'-Metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4k) Bileşiminin Sentezi: .....	39
3.2.4.1.12	5-{[3'-Metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4l) Bileşiminin Sentezi: .....	39
3.2.4.1.13	5-{[3'-Metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4m) Bileşiminin Sentezi: .....	39
3.2.4.2	5-{[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m) Bileşiklerinin Sentezi: .....	40
3.2.4.2.1	-{[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a) Bileşiminin Sentezi: .....	40

3.2.4.2.2	5- {[3'-Metil-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5b) Bileşığının Sentezi:	40
3.2.4.2.3	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5c) Bileşığının Sentezi:	41
3.2.4.2.4	5- {[3'-Metil-4'-(4"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5d) Bileşığının Sentezi:	41
3.2.4.2.5	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5e) Bileşığının Sentezi:	41
3.2.4.2.6	5- {[3'-Metil-4'-(3"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5f) Bileşığının Sentezi:	42
3.2.4.2.7	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5g) Bileşığının Sentezi:	42
3.2.4.2.8	5- {[3'-Metil-4'-(3"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5h) Bileşığının Sentezi:	42
3.2.4.2.9	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5i) Bileşığının Sentezi:	43
3.2.4.2.10	5- {[3'-Metil-4'-(2"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5j) Bileşığının Sentezi:	43
3.2.4.2.11	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5k) Bileşığının Sentezi:	43
3.2.4.2.12	5- {[3'-Metil-4'-(2"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5l) Bileşığının Sentezi:	44
3.2.4.2.13	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5m) Bileşığının Sentezi:	44

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 45

4.1	Bileşiklerinin Yapılarının Aydınlatılması .....	45
4.1.1	5- {[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4a).....	45
4.1.2	5- {[3'-Metil-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4b) .....	47
4.1.3	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4c) .....	48
4.1.4	5- {[3'-Metil-4'-(4"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4d) .....	50
4.1.5	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4e) .....	51
4.1.6	5- {[3'-Metil-4'-(3"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4f) .....	53
4.1.7	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4g) .....	54
4.1.8	5- {[3'-Metil-4'-(3"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4h) .....	56
4.1.9	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4i) .....	57
4.1.10	5- {[3'-Metil-4'-(2"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4j) .....	59
4.1.11	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4k) .....	60
4.1.12	5- {[3'-Metil-4'-(2"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4l) .....	62

4.1.13	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4m) .....	63
4.1.14	5- {[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a) .....	67
4.1.15	5- {[3'-Metil-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5b) .....	68
4.1.16	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3dihidropirimidin-4-(1H)-on (5c) .....	69
4.1.17	5- {[3'-Metil-4'-(4"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidroirimidin-4-(1H)-on (5d) .....	71
4.1.18	5- {[3'-Metil-4'-(4"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5e) .....	73
4.1.19	5- {[3'-Metil-4'-(3"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5f) .....	74
4.1.20	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5g) .....	76
4.1.21	5- {[3'-Metil-4'-(3"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5h) .....	77
4.1.22	5- {[3'-Metil-4'-(3"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on(5i) .....	79
4.1.23	5- {[3'-Metil-4'-(2"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5j) .....	80
4.1.24	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5k) .....	82
4.1.25	5- {[3'-Metil-4'-(2"-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5l) .....	83
4.1.26	5- {[3'-Metil-4'-(2"-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5m) .....	85
4.2	Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi .....	92
4.2.1	UV-Vis Spektrumlarına Çözücü Etkisi .....	92
4.2.1.1	5- {[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4a-4m) .....	92
4.2.1.2	5- {[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m) .....	99
4.2.2	UV-Vis Spektrumlarına Sübstitüent Etkisi .....	107
4.2.3	UV-Vis Spektrumlarına Asit-Baz Etkisi .....	107
4.2.3.1	5- {[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4a-4m) .....	108
4.2.3.2	5- {[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m) .....	122
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>137</b>
<b>6.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>144</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Antrakinon boyarmaddelere bir örnek, Alizarin.....	7
Şekil 2.2: Arilmetin boyarmaddelere bir örnek, Mauvine. ....	7
Şekil 2.3: Azo boyarmaddelere bir örnek, Tartrazin.....	8
Şekil 2.4: Ftalosiyanın boyarmaddelere bir örnek, Ftalosiyanın yeşili.....	8
Şekil 2.5: İndigo boyarmaddelere bir örnek, İndigotin.....	8
Şekil 2.6: Nitro ve nitrozo boyarmaddelere bir örnek, Pikrik asit.....	9
Şekil 2.7: Polimetin boyarmaddelere bir örnek, Cardiogreen.....	9
Şekil 2.8: Sülfür boyarmaddelere bir örnek, Sülfür siyahı 1.....	9
Şekil 2.9: Azo bileşiklerinin genel formülü.....	10
Şekil 2.10: Metil oranjin tautomerleri (a) asidik ortam (b) bazik ortam.....	13
Şekil 2.11: 4-fenilazo-1-naftol'ün azo ve hidrazon tautomerleri.....	14
Şekil 2.12: Nitronyum katyonu oluşum mekanizması.....	16
Şekil 2.13: Diazolama mekanizması.....	16
Şekil 2.14: Benzendiazonyum ile fenolün kenetlenme mekanizması.....	17
Şekil 3.1: Genel sentez şeması-1.....	23
Şekil 3.2: Genel sentez şeması-2.....	23
Şekil 3.3: 1a-1m bileşiklerinin genel sentez şeması.....	24
Şekil 3.4: 2a-2m bileşiklerinin genel sentez şeması.....	28
Şekil 3.5: 3a-3m bileşiklerinin genel sentez şeması.....	31
Şekil 3.6: 4a-4m bileşiklerinin genel sentez şeması.....	35
Şekil 3.7: 5a-5m bileşiklerinin genel sentez şeması.....	40
Şekil 4.1: 4a bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.2: 4a bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.3: 4b bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.4: 4b bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.5: 4c bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.6: 4c bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.7: 4d bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.8: 4d bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.9: 4e bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.10: 4e bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.11: 4f bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.12: 4f bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.13: 4g bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.14: 4g bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.15: 4h bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.16: 4h bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.17: 4i bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.18: 4i bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.19: 4j bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.20: 4j bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.21: 4k bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4.22: 4k bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.23: 4l bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4.24: 4l bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	63

Şekil 4.25: 4m bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 4.26: 4m bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.27: 5a bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4.28: 5a bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.29: 5b bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.30: 5b bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.31: 5c bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.32: 5c bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.33: 5d bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 4.34: 5d bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.35: 5e bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 4.36: 5e bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.37: 5f bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	75
Şekil 4.38: 5f bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.39: 5g bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 4.40: 5g bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.41: 5h bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	78
Şekil 4.42: 5h bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.43: 5i bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	79
Şekil 4.44: 5i bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.45: 5j bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.46: 5j bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.47: 5k bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.48: 5k bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.49: 5l bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 4.50: 5l bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.51: 5m bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 4.52: 5m bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.53: Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları.....	91
Şekil 4.54: 4a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	92
Şekil 4.55: 4b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	93
Şekil 4.56: 4c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	93
Şekil 4.57: 4d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	94
Şekil 4.58: 4e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	94
Şekil 4.59: 4f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	95
Şekil 4.60: 4g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	95
Şekil 4.61: 4h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	96
Şekil 4.62: 4i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	96
Şekil 4.63: 4j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	97
Şekil 4.64: 4k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	97
Şekil 4.65: 4l bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	98
Şekil 4.66: 4m bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	98
Şekil 4.67: 5a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	99
Şekil 4.68: 5b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	99
Şekil 4.69: 5c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	100
Şekil 4.70: 5d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	100
Şekil 4.71: 5e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	101
Şekil 4.72: 5f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	101
Şekil 4.73: 5g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	102
Şekil 4.74: 5h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	102

Şekil 4.75: 5i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu. ....	103
Şekil 4.76: 5j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu. ....	103
Şekil 4.77: 5k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu. ....	104
Şekil 4.78: 5l bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu. ....	104
Şekil 4.79: 5m bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu. ....	105
Şekil 4.80: 4a bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	108
Şekil 4.81: 4a bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	109
Şekil 4.82: 4b bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	109
Şekil 4.83: 4b bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	110
Şekil 4.84: 4c bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	110
Şekil 4.85: 4c bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	111
Şekil 4.86: 4d bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	111
Şekil 4.87: 4d bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	112
Şekil 4.88: 4e bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	112
Şekil 4.89: 4e bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	113
Şekil 4.90: 4f bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	113
Şekil 4.91: 4f bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi... .	114
Şekil 4.92: 4g bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	114
Şekil 4.93: 4g bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	115
Şekil 4.94: 4h bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	115
Şekil 4.95: 4h bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	116
Şekil 4.96: 4i bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	116
Şekil 4.97: 4i bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	117
Şekil 4.98: 4j bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	117
Şekil 4.99: 4j bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	118
Şekil 4.100: 4k bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	118
Şekil 4.101: 4k bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	119
Şekil 4.102: 4l bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	119
Şekil 4.103: 4l bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	120
Şekil 4.104: 4m bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	120
Şekil 4.105: 4m bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	121
Şekil 4.106: 5a bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	122
Şekil 4.107: 5a bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	123
Şekil 4.108: 5b bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	123
Şekil 4.109: 5b bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. .	124

Şekil 4.110: 5c bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	124
Şekil 4.111: 5c bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	126
Şekil 4.112: 5d bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	125
Şekil 4.113: 5d bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	126
Şekil 4.114: 5e bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	126
Şekil 4.115: 5e bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	127
Şekil 4.116: 5f bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	127
Şekil 4.117: 5f bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	128
Şekil 4.118: 5g bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	128
Şekil 4.119: 5g bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	129
Şekil 4.120: 5h bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	129
Şekil 4.121: 5h bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	130
Şekil 4.122: 5i bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	130
Şekil 4.123: 5i bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	131
Şekil 4.124: 5j bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	131
Şekil 4.125: 5j bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	132
Şekil 4.126: 5k bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	132
Şekil 4.127: 5k bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	133
Şekil 4.128: 5l bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	133
Şekil 4.129: 5l bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	134
Şekil 4.130: 5m bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi. ....	134
Şekil 4.131: 5m bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi. ....	135

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 4.1: Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m) FT-IR verileri. ....	65
Tablo 4.2: Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m) <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	66
Tablo 4.3: Sentezlenen boyarmaddelerin (5a-5m) FT-IR değerleri.....	87
Tablo 4.4: Sentezlenen boyarmaddelerin (5a-5m) <sup>1</sup> H-NMRdeğerleri.....	88
Tablo 4.5: Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m ve 5a-5m) elemental analiz verileri. ....	89
Tablo 4.6: Bileşiklerin (4a-4m ve 5a-5m) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi (nm).....	106
Tablo 4.7: Pirazol-pirimidin-2-on türevi boyarmaddelerin (4a-4m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm). ....	122
Tablo 4.8: Pirazol-pirimidin-2-tiyon türevi boyarmaddelerin (5a-5m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm). ....	136



## SEMBOL LİSTESİ

<b>m</b>	:	metre
<b>nm</b>	:	nanometre
<b>g</b>	:	gram
<b>S<sub>E</sub><sup>2</sup></b>	:	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiřtirme
<b><i>o</i>-</b>	:	orto
<b><i>m</i>-</b>	:	meta
<b><i>p</i>-</b>	:	para
<b>DMF</b>	:	Dimetilformamid
<b>DMSO</b>	:	Dimetilsülfoksit
<b>UV-Vis</b>	:	Ultraviyole-görünür bölge
<b>ATR</b>	:	Attenuated Total Reflectance
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Transform FT-IR
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	:	Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
<b>MHz</b>	:	megahertz
<b>mmol</b>	:	milimol
<b>en</b>	:	erime noktası
<b>ml</b>	:	mililitre
<b>ppm</b>	:	parts per million (milyonda bir)
<b>cm<sup>-1</sup></b>	:	dalga sayısı birimi
<b>s</b>	:	singlet
<b>m</b>	:	multiplet
<b>g</b>	:	geniş
<b>prz</b>	:	pirazol
<b>prm</b>	:	pirimidin

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada 13 farklı anilin türevinden yola çıkılarak pirazol ve pirimidin olmak üzere 2 heterosiklik yapı içeren yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir.

Bu çalışmamın planlanması ve bilim ışığında şekillenmesinde, engin bilgi ve desteği ile her zaman yanımda olan sayın danışman hocam Prof. Dr. Fikret KARCI'ya; Tez İzleme Komitesinde yer alan ve her türlü bilgi ve tecrübeleriyle çalışmamı destekleyen sayın Prof. Dr. Naki ÇOLAK ve Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN'e; deneysel çalışmalarındaki yardımlarının yanı sıra bir abi olarak her zaman tecrübelerinden faydalandığım ve desteğini gördüğüm sayın Dr. Öğr. Üyesi Aykut DEMİRÇALI'ya sevgi, saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatın en zor döneminde benimle bir olan, yapabilirsin desteğinden hiç vazgeçmeyen, iyi ki varsın dediğim canım eşim Onur ERTEN'e; hayata daha bir sıkı ve hırsla sarılmama sebep canımın içi oğlum İsmail Ege ERTEN'e, en büyük hayali kızlarının okuması olan ve beni yolda hiç yalnız bırakmayan canım annem Halime DAVULGA'ya; yanımda olamasa da benimle gurur duyduğunu bildiğim canım babam İsmail DAVULGA'ya ve elini her daim omzumda hissettiğim canım ablam Gülnigar KÖSE'ye sevgi dolu teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP, 2016FEBE035) vermiş oldukları proje destekleri için çok teşekkür ederim.

Temmuz 2020

Gülnihal ERTEN

# 1. GİRİŞ

Mağara duvarlarına çizilen hayvan-insan betimlerinden (Abel 2012) günümüze kadar geniş bir zaman diliminde sürekli var olan renk kavramı, genel olarak, belli dalga boyundaki ışığın ya da ışıkların gözün retina bölgesinde yarattığı psikolojik bir olgudur. Uzun radyo dalgalarından ( $10^3$  m) başlayıp gama ışınlarına ( $10^{-15}$ m) kadar uzanan elektromanyetik spektrumda insan gözünün duyarlı olduğu dalga boyu 400-800 nm gibi küçük bir aralığı kapsar. Bu dalga boyu aralığındaki ışığı yansıtan / absorplayan cisim, tamamlayıcı renginde görülür. Cisimlerin istenilen renklerde olmasını sağlamak için çeşitli renklendiriciler kullanılır. Renklendiriciler, cismin sadece dış yüzeyini korumak ve renklendirmek için kullanılan boya ile cismin yapısına katılarak rengini değiştiren boyarmadde olarak ikiye ayrılır. Boyalar uygulandıkları yüzeyle herhangi bir kimyasal etkileşimde bulunmadığı gibi kazıma gibi fiziksel bir işlemle yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilirler. Boyarmaddeler ise uygulandığı substratla bir fizikokimyasal etkileşim içindedirler. Bu renklendiriciler ise doğal boyarmaddeler ve sentetik boyarmaddeler olarak iki genel başlık altında incelenebilir.

Doğal boyarmaddeler bitkilerden, hayvanlardan ve minerallerden elde edilmiştir. Bilinen en eski örneğe İspanya'da Altamira mağarasının duvarlarına çizilmiş hayvan figürlerinde rastlanmıştır. Bu figürlerde, aşı boyası olarak bilinen bir demir mineralinin (hematit) toz haline getirilip, hayvansal bir yağ ile karıştırılarak kullanıldığı düşünülmektedir (Abel 2012).

Çivit otu, aspir, ihlamur, ceviz, safran, kökboya gibi bitkilerden sarıdan kahverengiye, kırmızıdan maviye pek çok renk elde edilmiştir. Bir zamanların asalet simgesi olan mor renk ise bir deniz yumuşakçası olan Murex'den elde edilirken, kırmızı renk için Kermes ya da Karmin böceği kullanılmıştır. Bu boyarmaddelerin çok miktarda kaynak gerektirmesi (1,4 g boyarmadde için 12000 adet murex canlısı (Jacoby 2004)), zor elde etme aşamaları ve elde edilen renklerin zayıf haslık değerleri, teknolojinin ilerlemesiyle endüstriyel alanda yaşanan gelişmeler ve değişimler neticesinde istenilen özellikleri göstermekte yetersiz kalmıştır.

Alman kimyager A. W. Hoffman' ın 18 yaşındaki öğrencisi W. H. Perkin, sıtma ilacı araştırmasında yapay kinin sentezlemeyi amaçlarken Mauveine adı verilen ilk sentetik boyarmaddeyi elde etmiştir. Daha sonra bu boyarmaddeyi ticari olarak üretmeye başlamıştır. Perkin' in bu keşfi sentetik boyarmaddelerin başlangıcı sayılsa da, aslında 18. yüzyıldan beri sentetik boyarmaddeler kullanılmıştır. 1771' de Woulfe doğal bir boyarmadde olan indigo ile nitrik asitin reaksiyonundan pikrik asit elde etmiş ve bu bileşiğin ipeği parlak sarı renge boyadığını bulmuştur. 1834' de Runge fenolden aurin adı verilen kırmızı bir boyarmadde elde etmiştir. 1842' de Laurentkömür katranından elde ettiği fenolü türevlendirerek pikrik asit sentezlemiştir (Holme 2006). Tarihi bu ve benzeri hikayelerle başlayan sentetik boyarmadde kimyası, değişen ve gelişen dünyaya her zaman ayak uydurmuştur. Son yıllarda sentezlenen boyarmaddelerin renk özelliklerinin yanı sıra yapısında bulunan farklı bileşenlere göre ilaç, gıda, kozmetik gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabildiği ya da kullanılabileceği bildirilmiştir ( Li ve diğ. 2013; Dissanayake ve diğ. 2014; Rizk, ve diğ. 2015).

Dünya nüfusun giderek artması ve doğal ürünlerin talebi karşılama yetersiz kalması sentetik elyaf üretimini gündeme getirmiştir. Sentetik liflerden önce bitkilerin kökleri, kabukları, yaprakları ya da böceklerin kozaları doğal lif kaynakları olarak kullanılmıştır. 19. Yüzyılın başlarına uzanan tarihi ile bilenen sentetik elyaf üretiminin amacı doğal lifleri taklit ederek tekstil üretim sürecini kolaylaştırmaktır. İsveçli kimyager Audemars 1855' te dut ağacından selüloz üretip, bunu ince iplikler halinde çekmiş ve böylelikle ilk sentetik lifi elde etmiştir (El Mogahzy 2019).

Sentetik elyafların kullanıma hazır hale getirilmesinde ve renklendirilmesinde birçok işlem, kimyasal madde ve yöntem gereklidir. Elyaf türlerine göre boyarmaddeler de çeşitlendirilmiştir. Dünyada en çok üretilen ve kullanılan sentetik lif olan polyesterin boyanması için çoğunlukla dispers boyarmaddeler kullanılır. Nitro, antrakinon ya da azo boyarmaddeleri dispers boyarmaddeler sınıfındadır.

Azo boyarmaddeler polyester lifleri renklendirmek için sıklıkla kullanılır (Khalifa ve diğ. 2012, Shah ve diğ. 2014). İçerdiği azo grubu sayısına göre isimlendirilen azo boyarmaddeler, karbosiklik ya da heterosiklik bileşenler içerebilir. Son yıllarda literatürde karbosiklik azo boyarmaddelerin yerini heterosiklik azo boyarmaddelerin aldığı görülmüştür (Raposo ve diğ. 2011, Karcı ve Karcı 2012,

Karabacak ve Dilek 2014, Aktan ve diğ. 2014, Karcı ve Bakan 2015, Yıldırım ve diğ. 2016, Demirçalı 2018). Heterosiklik azo boyarmaddelerin daha iyi haslık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Patel 2012, Ezema ve diğ. 2014). Ayrıca bu boyarmaddelerin içerdiği farklı heterosiklik yapılar sayesinde özellikle biyolojik ve farmakolojik uygulamalarda kullanılabilir olduğu bildirilmiştir (Shridhar 2011, Karcı ve diğ. 2013, Sharma ve diğ. 2014, Mohammadi ve diğ. 2015, Sahoo ve diğ. 2015, Rizk ve diğ. 2017, Khedr ve diğ. 2019, Mishra ve diğ. 2019).

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentetik elyaf boyamada kullanılacak yeni dispers disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve literatürde varolan boyarmaddelerden daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen boyarmaddelerin kimyasal yapıları spektroskopik olarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Renk ve Kimyasal Yapı

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine denk gelen ışıkların gözdeki algılanması renk olarak tanımlanır. Cisimlere çarpan 400-800 nm dalga boyu aralığındaki ışıkların bir kısmının veya tamamının absorplanması ya da yansımaları sonrasında algılanan renkler farklı olabilir. Ayrıca cisimler absorplanan ışığın dalga boyuna karşılık gelen renkte gözlenirler. Örneğin renk tayfında 475 nm dalga boyundaki ışık mavi rengi absorplarken, cisim karşılık gelen rengi olan turuncu renkte gözlenir.

Bir boyanın kimyasal yapısı ile renginin ilişkilendirilmesi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Graebe ve Liebermann yaptıkları çalışmalarda renkli olan bileşiklerin doymamış bileşikler olduğunu belirlemişlerdir (Christie 2015). Bu anlamda ilk genel teori Witt tarafından 1876 yılında ortaya atılmıştır. Şimdilerde Witt teorisi olarak bilinen bu yaklaşımda, tüm boyarmadde moleküllerinin aril halkalarına bağlı kromofor adını verdiği  $-C=O$ ,  $-N=N-$  veya  $-C=C-$  gibi doymamış gruplar içerdiğini söylemiştir. Ayrıca  $-NH_2$ ,  $-OH$  ya da  $-R$  (alkil) gibi grupların bulunması halinde renk tonunu arttırdığını belirlemiş ve bunlara oksokrom gruplar adını vermiştir (Gordon ve Gregory 1987).

Bir boyarmaddenin rengi asidik ya da bazik şartlarda değişebilir. Halokromizm adı verilen bu durumu 20.yy başlarında Baeyer ilk renkli radikal grup olan trifenil metil üzerinde yaptığı araştırmalar sonucunda belirlemiştir (Reichardt 1993).

Hewitt ve Mitchell'in yaptığı bir çalışmada ise kromofor grubun konjugasyonun, mevcut rengi daha uzun dalga boyuna kaydırıldığını göstermişlerdir (Gordon ve Gregory 1987).

Tüm bu çalışmalar değerlik bağ kuramı ve molekül orbital kuramı çerçevesinde daha net anlaşılabilir. Değerlik bağ kuramında, kromofor grupları  $\pi$ -elektronlarının absorpladığı elektromanyetik ışık enerjisi ile uyarılması sonucunda renk üreten gruplardır. Oksokrom gruplar ise atom üzerinde bulunan eşleşmemiş elektron çiftini aril grubuna aktararak rezonansı arttıran gruplar olarak açıklanır. Rezonansın artmasıyla absorpsiyon bandı daha uzun dalga boyuna kayarak mevcut rengin daha koyu gözükmeye neden olur. Molekül orbital kuramı, bir molekülün uyarılmasının daha düşük enerjili bir orbitalden daha yüksek enerjili bir orbitale elektron aktarımı olduğunu söyler. Ancak burada gerçekleşen elektronik geçişlerden  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri izinlidir. UV/Vis spektrumlarında en çok karşılaşılan geçişler ise  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleridir. Molekül orbital kuramında  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu konjugasyonla artma eğilimindedir. Bu durumda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi için enerji aralığı daralır ve absorplanan ışığın dalga boyu uzar.

## 2.2 Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması

Boya terimi sözlük anlamında, uygulandığı herhangi bir şeyin rengini değiştirebilen madde olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu tanımın içerisinden boyarmadde ve pigmenti ayırmak gereklidir. Organik bir bileşik olan boyarmaddeler, uygulandıkları substratın kendi rengini değiştirir ve fiziksel işlemlerle uzaklaştırılmazken, pigmentler yani geleneksel deyimiyile boyalar çoğunlukla inorganik yapıdadır ve uygulandığı substratta görsel renk değişikliği dışında herhangi bir değişikliğe neden olmazlar, ayrıca kolay fiziksel yöntemlerle yüzeyden uzaklaştırılabilirler.

Boyarmaddeler tekstil başta olmak üzere kâğıt, ilaç, plastik, gıda gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde üretim sürecinin önemli aşamalarından biri boyamadır. Son zamanlarda tekstilde en çok kullanılan materyallerden biri olan sentetik elyafın kullanıma hazır hale getirilmesinde ve renklendirilmesinde birçok işlem, kimyasal madde ve yöntem gereklidir. Sentezlenen elyafın türüne göre bir boyama yöntemi, boyama yöntemine göre de bir boyarmadde ve yardımcı kimyasallar belirlenir. Boyarmaddelerin

sınıflandırılmasında boyama yöntemleri dışında çözünürlük ve kimyasal yapıları da değerlendirilir (Gulrajani 2011).

Boyama (uygulama) yöntemlerine göre boyarmaddeler; bazik, asidik, direkt, mordan, reaktif, küpe, dispers ve pigment olarak ayrılabilir. Bazik boyarmaddeler yapılarında bulunan katyonik gruplar sebebiyle anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Sülfonik asit (-SO<sub>3</sub>H) veya karboksilik asit (-COOH) gibi bir asit grubu içeren asidik boyarmaddeler, suda çözünen anyonik boyarmaddelerdir. Dolayısıyla bu iki boyarmadde sınıfı için de elyaf-boyarmadde etkileşimi iyoniktir. Yöntem bakımından en kolay sınıf olan direkt boyarmaddeler, sulu çözeltileri şeklinde elyafa uygulanırlar. Direkt boyarmaddelerin yapılarında suda çözünmeyi arttıran sülfö (-SO<sub>3</sub>H) gibi gruplar bulunabilir. Mordan boyarmaddeler bir metal iyonu ile elyaf yüzeyine tutunması kolaylaştırılan bileşiklerdir. Mordanlama denilen boyama yönteminde boyarmaddenin elyafa bağlanması metal iyonlarının koordine kovalent bağ kurmasıyla gerçekleşir. Reaktif boyarmaddeler elyafın yapısındaki -OH, -NH, -C=O gibi fonksiyonel gruplar ile kimyasal bir bağ kurulduğu ve yıkama haslığı yüksek boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyen ancak boyama sırasında indirgenerek elyafa sulu çözeltileri şeklinde uygulanan boyarmaddeler küpe ya da vat boyarmaddeler olarak bilinirler. Vat boyaların düşük maliyetli olması ve iyi yıkama haslığı özellikleri, bu sınıfı ekonomik açıdan önemli kılmaktadır. Dispers boyarmaddeler özellikle polyester liflerin boyanmasında sıklıkla kullanılan boyarmaddelerdir. Suda kısmen çözünürler. Dispersiyon yönteminde sıcaklık ve basınç gibi değerlerin değiştirilmesiyle şişen elyaf liflerinin arasına difüze olan boyarmadde molekülleri, hidrojen bağları ile elyafın içine hapsolür ve böylelikle boyama gerçekleştirilmiş olur. Elyafa karşı özel bir ilgisi olmayan, kimyasal bağ ya da absorplanma yapmayan pigment boyarmaddeler, elyafa özel reçinelerle tutturulur. Ancak bu bağlayıcı reçineler kumaşa sertlik verebilir.

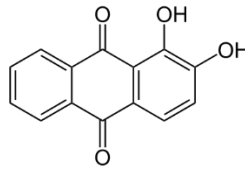
Çözünürlüklerine göre sınıflandırılan boyarmaddeler, basitçe suda çözünen ve suda çözünmeyenler olarak ayrılabilir. Uygulama yöntemlerine göre sınıflandırmada bahsi geçen asidik, bazik, direkt gibi boyarmaddeler suda çözünen; dispers, küpe, pigment gibi boyarmaddeler suda çözünmeyenler sınıfına aittir. Suda çözünen boyarmaddelerin yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen bir grup bulunur. Tuzu oluşturan grubun karakteristik özelliklerine göre asidik, bazik ya da ikiz iyon



karakterli olabilir. Suda çözünmeyen boyarmaddeler ise organik çözücüde veya substratta çözünerek ya da geçici çözünürlük oluşturularak (indirgenme gibi) uygulanan bileşiklerdir.

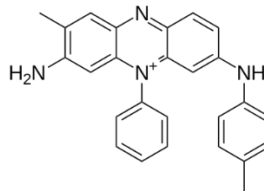
Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler şu şekilde ayrılabilir: antrakinin, arilmetin, azo, ftalosiyanin, indigo, nitro ve nitrozo, polimetin, sülfür boyarmaddeler.

*Antrakinin Boyarmaddeler:* 9,10-antrakinin temel yapısına güçlü elektron veren grupların eklenmesiyle elde edilirler. Çoğunlukla mavi ve kırmızı renk tonlarında olan boyarmaddelerin yıkama ve ışık haslıkları oldukça yüksektir.



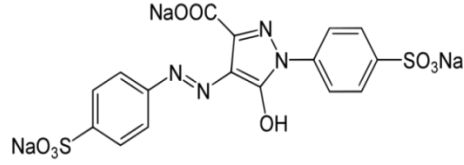
Şekil 2.1: Antrakinin boyarmaddelere bir örnek, Alizarin.

*Arilmetin Boyarmaddeler:* Sentetik boyarmaddelerin miladı kabul edilen Muavenie morunun da içinde yer aldığı bu sınıf boyarmaddelerin genel formülü Ar-CH=Ar yapısındadır. Bu sınıf boyarmaddeler parlak renklere sahiptirler. Ancak ışık haslıkları iyi değildir. Çoğunlukla kâğıt endüstrisinde kullanılırlar.



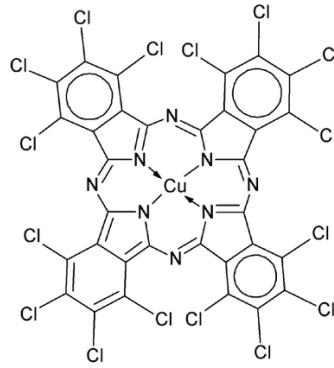
Şekil 2.2: Arilmetin boyarmaddelere bir örnek, Mauvine.

*Azo Boyarmaddeleri:* Boyarmaddeler içinde en geniş sınıfa sahip olan azo boyarmaddeler -N=N- kromofor grubuna sahiptir. Boyarmaddelerin yapısında bulundurduğu azo grubunun sayısına göre monoazo, diazo, triazo vb. şekilde isimlendirilirler. Mevcut ticari azo boyaların büyük çoğunluğu monoazo boyarmaddelerdir.



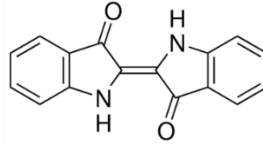
**Şekil 2.3:** Azo boyarmaddelere bir örnek, Tartrazin.

*Ftalosiyanın Boyarmaddeleri:* İlk olarak 1933 yılında Linstead tarafından organik boyarmadde sınıfı olarak tanımlanan ftalosiyanın iskeletine sahip boyarmaddelerdir. Renk şiddetleri yüksek olup daha çok mavi-yeşil renk tonlarında ticari öneme sahiptirler.



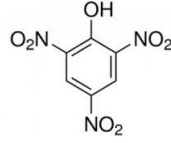
**Şekil 2.4:** Ftalosiyanın boyarmaddelere bir örnek, Ftalosiyanın yeşili.

*İndigo Boyarmaddeleri:* Bilinen en eski boyarmadde olan indigo boyaları yün, pamuk ve linen (doğal selülozik lif) boyanmasında sıklıkla kullanılır. Mavi renk tonlarında olan indigo boyarmaddeleri denim kumaş boyamasında daha çok tercih edilmektedir.



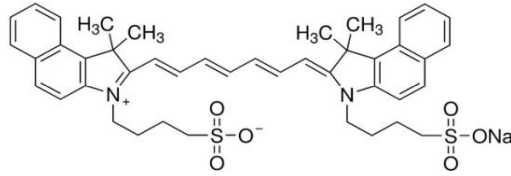
**Şekil 2.5:** İndigo boyarmaddelere bir örnek, İndigotin.

*Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri:* Zayıf haslık özelliği gösteren boyarmaddeler, yapılarında bir ya da birden fazla nitro-nitrozo grubu ve bir elektrodonör grup içerirler. Bu sınıf boyarmaddelerin en çok bilineni parlak sarı renk elde etmek için kullanılan pikrik asittir.



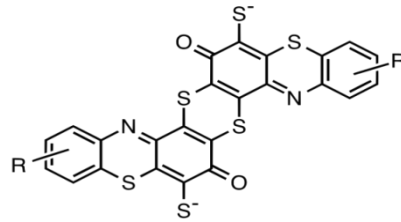
**Şekil 2.6:** Nitro ve nitrozo boyarmaddelere bir örnek, Pikrik asit.

*Polimetin Boyarmaddeleri:* Çoğunlukla uzun zincirli yapıda olan boyarmaddelerin yapısında metin (-CH=) grubu ve azot, oksijen gibi heteroatomlar bulunur. Zayıf ışık haslıkları sebebiyle tekstil ürünlerindeki kullanımı sınırlıdır. Ancak ışığa duyarlı bu özellikleri fotoğrafçılık sektöründe kullanımına olanak sağlamıştır.



**Şekil 2.7:** Polimetin boyarmaddelere bir örnek, Cardiogreen.

*Sülfür Boyarmaddeleri:* Üretim maliyeti düşük olan sülfür boyarmaddeleri çoğunlukla siyah, lacivert, kahverengi gibi koyu renklere sahiptir. Yapılarında bir ya da daha fazla kükürt atomu bulunur. Suda çözünen ve çözünmeyen türleri mevcuttur. Suda çözünmeyen sülfür boyarmaddeleri uygulanırken bazik ortamda indirgenerek boyamaya uygun hale getirilir.



**Şekil 2.8:** Sülfür boyarmaddelere bir örnek, Sülfür siyahı 1.

### 2.3 Azo Boyarmaddeler

Perkin'in keşfinden sonra hız kazanan sentetik boyarmadde çalışmalarının bir tanesi de 1858 yılında Peter Griess tarafından yapılmıştır. Griess, 2-amino-4,6-



2002 yılında yapılan bir çalışmada farklı süstitüe gruplar içeren 2-aminotiyazollerden sentezlenmiş monoazo boyarmaddelerin iyi derecede yıkama haslığı gösterdiği, orta derecede olan ışık haslığının ise elektron çeken süstitüentler varlığında daha iyi olduğu bildirilmiştir (Singh ve diğ. 2002).

Karcı ve Ertan (2005) 9 farklı diazo bileşenini 4-hidroksikumarin ile kenetleyerek elde ettikleri boyarmaddelerin polaritesi ile solvatokromik özelliklerinin ilişkisini araştırmışlardır.

Ho ve Yao (2006) 3-siyano-4-triflorometil-6-süstitüe-2(1H)-piridin-tiyon bileşiklerinin uygun bir halkalaştırıcı ajan kullanılarak sentezledikleri bileşiklerin iyi bir diazo bileşeni olduğunu ve bu bileşikleri kullanılarak elde ettikleri monoazo boyarmaddelerin polyester üzerinde iyi haslık özellikleri gösterdiğini bildirmişlerdir.

Karcı ve Karcı (2012) yaptıkları çalışmada tiyofen bazlı diazo bileşeni ve farklı kenetlenme bileşenleri içeren monoazo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki davranışlarını ve tautomerik formlarını incelemişlerdir.

Bir başka çalışmada benzotiyazol türevi azo bileşiklerinin düşük pH' larda optik sensör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir (Coelho ve diğ. 2018).

### **2.3.2 Disazo Boyarmaddeler**

Azo boyarmaddeler yapısında farklı çevreye sahip 2 tane azo grubu (-N=N-) bulunduruyorsa disazo olarak sınıflandırılır. Bu tip disazo boyarmaddelerin sentezi en az 3 basamaklıdır. Genellikle sarı-kırmızı renk tonlarında olan disazo boyarmaddeleri, son yıllarda heterosiklik bileşenlerin de kullanılmasıyla daha iyi seviyelerde haslık özellikleri gösterebilmektedir.

Karcı ve Demirçalı (2007) anilin türevlerini diazolarak çeşitli kenetlenme bileşenleriyle ve hidrazin ile amino-pirazol türevleri elde etmişlerdir. Daha sonra bu bileşiklerden disazo pirazolo[1,5- $\alpha$ ]pirimidin boyarmaddeleri sentezlemişlerdir.

Karcı ve diğ. (2009) iki pirazol halkası içeren disazo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerindeki asit-baz etkilerini ve antimikrobiyal özelliklerini

incelemişlerdir. Sonuçta boyarmaddelerin anti-mantar aktiviteye sahip olduklarını bulmuşlardır.

Palekar ve diğ. (2010) atık PET şişelerden birkaç kimyasal işlem sonrasında elde ettikleri hammadde ile sentezledikleri sarı-kırmızı tondaki disazo boyarmaddelerinin polyester ve naylon üzerinde çok iyi yıkama haslığına sahip olduğunu açıklamışlardır.

Chiang ve Chao (2012) süstitüe anilin bileşiklerinden yola çıkarak sentezledikleri disazo boyaların siyah tonlarda olduğunu ve bu boyanın elektroforetik ekranlarda e-mürekkep olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

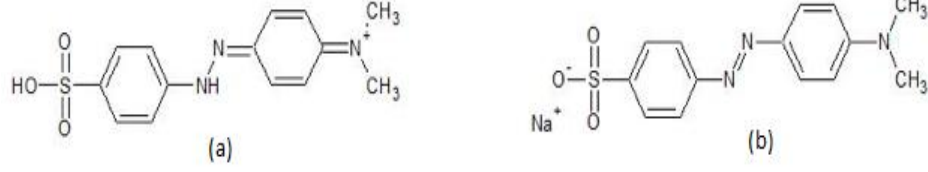
Karcı ve diğ. (2013) sentezledikleri piridon esaslı disazo boyarmaddelerin antimikrobiyal aktivitelerini inceleyerek bakteri ve mayaların boyarmaddelere karşı hassasiyet gösterdiklerini, ayrıca ileri çalışmalar sonucunda bazı boyarmaddelerin ilaç olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Avinç ve diğ. (2020) polilaktik asit (PLA) ve polietilentetraftalat (PET) üzerine uyguladıkları pirazol ve isoksazol türevi disazo boyarmaddelerinin yüksek derecede yıkama, ter ve sürtünme haslıkları gösterdiğini bildirmişlerdir.

## **2.4 Azo Boyarmaddelerin Özellikleri**

### **2.4.1 Asit-Baz Özelliği**

Birçok boya, pH değıştikçe renkte bir değışikliğe neden olabilecek asit-baz özelliklerine sahiptir. Bu boyaların çoğu bu nedenle pH indikatörü olarak kullanılır. En çok bilinen pH indikatörlerinden biri olan metil oranj bir azo bileşigidir. Metil oranj asidik ortamda ( $\text{pH} < 3$ ) kırmızı, bazik ortamda ( $\text{pH} > 4,5$ ) sarı renk verir (Şekil 2.10). Ancak, azo boyarmaddelerin pH' a göre renk değıştirmeleri tekstil ürünleri için istenmeyen bir durumdur.



**Şekil 2.10:** Metil oranjın tautomerleri (a) asidik ortam (b) bazik ortam.

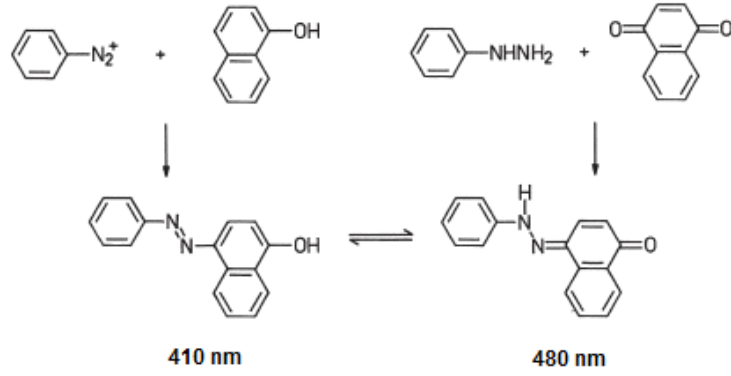
Asidik ya da bazik ortamda konjuge asit-baz çiftinin varlığı renk değişimlerine sebep olmaktadır. Azo grubundaki azot atomlarından birinin protonlanması ya da proton kaybetmesi boyarmaddenin asitlik sabitini (pKa) değiştirir.  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden kaynaklanan absorpsiyonu daha batokromik bölgeye kaydıran sebeplerden biri de azot atomu üzerinden protonlanmadır (Haselbach 1970).

Griffiths ve Cox (2000) çalışmalarında nitro grubu bulunduran bir azo boyarmaddenin protonlanmasının negatif halokromizime yani hipsokromik kaymaya neden olduğunu belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada etil oranj bileşiğinin asidik ortamdaki halokromik davranışları incelenmiştir. Asidik ortamda değişen rengin tautomerik dengeden ileri geldiği belirtilmiştir (De Meyer ve diğ. 2012).

#### 2.4.2 Azo Bileşiklerinde Tautomerizm

1884 yılında Zincke ve Bindewald benzendiazonyum tuzu ile 1-naftolün reaksiyonundan ve fenilhidrazin ile 1,4-naftokinonun reaksiyonundan aynı ürünü elde etmeleri sonucunda tautomerizm kavramını önermişlerdir. Hidrazon formunun azo formuna göre daha batokromik ve daha iyi boyama gücüne sahip olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.11) (Gordon ve Gregory 1987).



Şekil 2.11: 4-fenilazo-1-naftol'ün azo ve hidrazon tautomerleri.

Bir azo kromofor grubu ile birlikte (orto- veya para-) konjugasyonunda -OH veya -NH gibi bir proton donör grubuna sahip azo boyarmaddeleri, protonun donördan (-OH veya -NH) alıcı azo grubuna aktarılması yoluyla azo-hidrazon tautomeri sergiler. Tautomerik dengenin konumu, azo boyarmaddelerin renk, ton, foto-kararlılık, haslık gibi temel özelliklerini etkiler.

Azo boyarmaddelerindeki tautomerizm, aynı anda birçok faktöre bağlıdır. Özellikle azo boyarmaddelerinde enol ve keto formları arasındaki tautomerik dengenin ayarlanmasında büyük rol oynayan faktörler arasında boyarmaddenin yapısı başta olmak üzere, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı, süstitüentün niteliği, çözücünün polaritesi, ortamın pH'ı, konjugasyon ve sıcaklık gibi parametrelerden söz edilebilir (Rauf ve diğ. 2015).

Azo-hidrazon tautomerinde, bileşik hidrazon yapısında ise molekül içi hidrojen bağının etkisiyle keto formu tercih edilirken, moleküller arasında hidrojen bağı söz konusu olduğunda enol tautomeri tercih edilir. Ancak yüksek sıcaklık gibi moleküller arası hidrojen bağını bozan durumlarda bileşik keto formuna dönüşür.

Tautomerik dengede keto formunun tercih edildiği bir diğer durum ise polar çözücülerin kullanılmasıdır.

Boyarmadde çözeltisinin bazik olması durumunda oynak protonlar uzaklaşırken tautomer enol formundadır. Nötr bir boyarmadde çözeltisinde gözlenecek olan tautomer ise keto formundadır.



Boyarmadde molekülünde birçok farklı süstitüent bulunabilir. Bu süstitüentlerin elektron verme ya da elektron çekme özelliklerine göre boyarmadde molekülünde baskın bir tautomerik form gözlenir. Örneğin bir azo bileşiğindeki elektron verici bir süstitüent molekülde elektron yoğunluğuna neden olur, bu durum da enol formunu destekler.

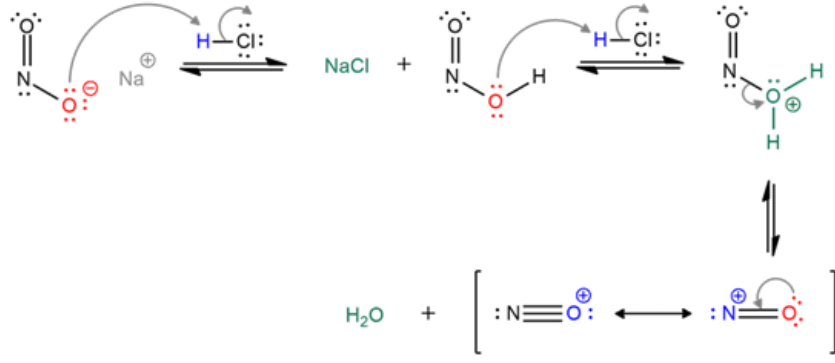
Katı haldeki azo boyarmaddelerde gözlenen tautomerik formlar ile ilgili yapılan çalışmalarda çoğunlukla keto formun gözlendiği bildirilmiştir. Çünkü katı haldeki moleküller arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden dolayı Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Ayrıca genel olarak, katı halde gözlenen tautomerin bileşiğin çözelti halinde iken gözlenebilecek tautomerik formlar arasındaki bulunma yüzdesi daha yüksektir (Minkin ve diğ. 2000).

## **2.5 Azo Boyarmaddelerin Sentez Yöntemleri**

Azo boyarmaddelerin sentezi için 2 farklı reaksiyon gereklidir. Bunlardan ilki diazolama olarak adlandırılan reaksiyondur. Bu reaksiyon için aromatik halkaya bağlı bir birincil amin, sodyum nitrit ve hidroklorik asit gibi bir inorganik aside ihtiyaç vardır. Bu reaksiyon sonucunda N=N fonksiyonel grubu oluşur ancak elde edilen bu diazo bileşiği çok kararsız olduğu için hızlıca 2. reaksiyona başlanmalıdır. 2. reaksiyonda ise diazo bileşiği ile elektronca zengin bir nükleofilin kenetlenmesi gerçekleşir.

### **2.5.1 1.Basamak: Diazolama Reaksiyonu**

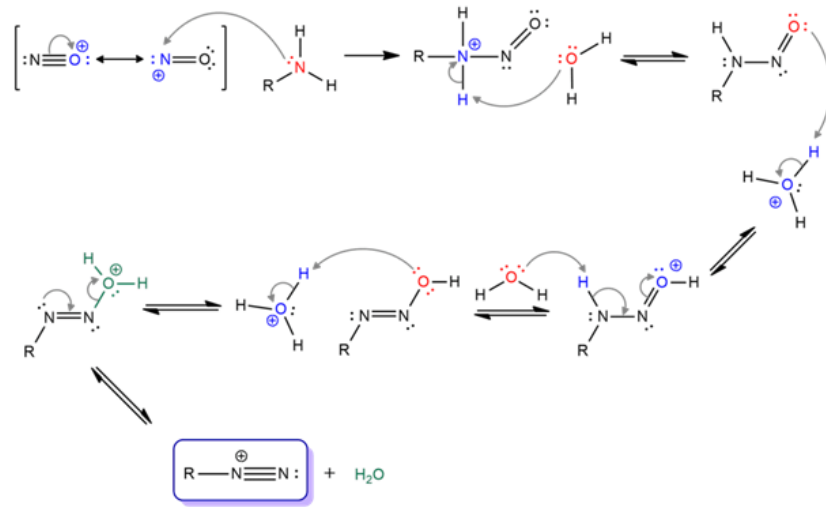
Diazolama reaksiyonunda primer aromatik amin ile reaksiyon sırasında oluşturulan nitronyum katyonu arasında bir tepkime gerçekleşir. Nitronyum katyonu oluşumu için gerçekleşen reaksiyon mekanizması Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Nitronyum katyonu oluşum mekanizması.

Nitronyum katyonu oluşturmak üzere ilk önce, nitrit anyonu bir inorganik asit tarafından protonlanır. Bu aşamada oluşan nitroz asit ortamdaki diğer asit tarafından tekrardan protonlanarak oksonyum iyonuna dönüşür. Sonuçta bir su molekülü ayrılarak nitronyum katyonu elde edilir. Çoğu diazolama reaksiyonunda inorganik asit olarak klor iyonunun katalitik etkisi sebebiyle hidroklorik asit tercih edilir.

Oldukça elektrofilik olan nitronyum iyonu ile amin grubunun etkileşmesinden N-nitroz amin oluşur. N-nitroz amin oksijen atomu üzerinden protonlanırken azot atomundaki proton uzaklaştırılır. Daha sonra oksijen atomu üzerinden tekrar protonlanmasıyla oluşan su molekülü ayrılır ve diazonyum iyonu oluşur (Şekil 2.13). Reaksiyon esnasında sıcaklık düşük tutulmalıdır. Uygulanan bu yöntem direk diazolama olarak bilinir. Bu yöntem haricinde farklı diazolama yöntemleri de vardır.



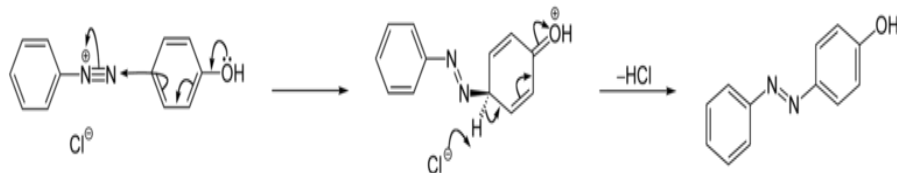
Şekil 2.13: Diazolama mekanizması

Diazolama yöntemleri, sentezde kullanılacak olan aromatik aminlerin bazik karakteri ya da çözünürlüğü gibi özellikleri dolayısıyla çeşitlendirilmiştir. Direk diazolama yöntemi en çok bilinen ve uygulanan yöntemdir. Bunun haricinde dolaylı diazolama, zayıf bazik aminlerle diazolama ve organik çözücü içinde diazolama yöntemleri de vardır. Dolaylı diazalamada asitte zor çözünen, yapısında karboksilli asit ya da sülfonik asit grupları bulunan aminler suda veya bazik çözeltide çözülür ve sonrası aynı şekilde devam eder. Zayıf bazik aminler için sülfürik asit kullanılırken, suda çözünmeyen ya da az çözünen aminler için asetik asit veya organik çözücüler tercih edilir.

Genel olarak diazolama reaksiyonları kuvvetli asidik şartlar altında gerçekleştirilir. Kullanılacak olan aromatik aminin bazikliğine bağlı olarak en uygun asit seçilir. Özellikle aminin bazikliğini etkileyen nitro grubu gibi süstitüentler ya da heterosiklik bir halka varlığında daha asidik bir ortam gereklidir. Ayrıca kuvvetli asidik ortam oluşan diazonyum bileşiği ile aminler arasında gerçekleşebilecek triazin oluşumunu engeller (Christie 2015). Diazonyum bileşikleri sulu çözeltide ancak düşük sıcaklıklarda kararlı halde bulunabilirler, aksi halde çok kararsız bileşiklerdir. Bu yüzden sentez akabinde derhal kenetlenme reaksiyonu vermesi sağlanmalıdır.

### 2.5.2 2. Basamak: Kenetlenme Reaksiyonu

Bir azo boyarmaddenin eldesinde 2 ana reaksiyondan bahsedilir. İlk olarak bir amin bileşiğinin diazolandırılması, ikinci aşama ise oluşan diazonyum bileşiğinin bir nükleofil ile kenetlenmesidir. Kenetlenme reaksiyonu bir  $S_E^2$  mekanizmasına göre gerçekleşir.



Şekil 2.14: Benzendiazonyum ile fenolün kenetlenme mekanizması.

Kenetlenme bileşeni olarak kullanılacak bileşiklerin zayıf elektrofilik özellik gösteren diazonyum bileşiklerine bağlanabilmeleri için yapısında elektron sağlayan gruplar (-OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR vb.) içermesi reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Reaksiyon ortamının pH'ı da daha etkili nükleofillerin oluşması için önemlidir. Örneğin fenollerin kenetlenmesinde ortamın bazik olması -OH grubunun -O<sup>-</sup> anyonuna dönüşerek daha etkili elektron salmasını sağlar ve böylelikle reaksiyon elektrofilik yer değiştirme için aktive edilmiş olur.

Kenetlenme bileşeni olarak fenol, anilin gibi benzen ve naftalin türevleri, pirazon ve piridon gibi heterosiklik bileşikler ve asetatsetanilid gibi β-ketoesterler oldukça sık kullanılırlar (Karcı ve Karcı 2008, Sayed ve diğ. 2012, Harisha ve diğ. 2017).

## 2.6 Dispers Azo Boyarmaddeler

Dispers boyalar, ilk hidrofilik elyaf olan selüloz asetatı boyamak için geliştirilmiştir. İlk dispers boya olan SRA Orange 1, 1923 yılında Holland Ellis tarafından sentezlenmiştir (Gulrajani, 2011)

Dispers boyarmaddeler adını boyama yönteminden almışlardır. Dispersiyon yönteminde, sulu ortamlarda dağılmış halde bulunan boyarmadde, boyamanın ilk kısmında polyester elyaf yüzeyine adsorbe olur. Sıcaklık ya da basıncın değiştirilmesiyle veya yardımcı kimyasallar ile yüzeye tutunan boyarmadde molekülleri elyafın iç kısımlarına doğru difüze olur. Böylelikle elyaf içine giren boyarmadde molekülleri hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri tarafından tutulur ve boyama gerçekleşir.

Dispers boyarmaddelerin büyük çoğunluğunu (yaklaşık %50) monoazo boyarmaddeler oluşturur. Monoazo boyarmaddelerin üretim maliyeti düşük ancak haslık özellikleri zayıftır. Dispers boyarmaddelerde ikinci büyük sınıfı antrakininon bazlı boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddelere nispeten daha zor sentez aşamasına sahip olan antrakininon boyarmaddelerin sıcaklık haslığı daha iyidir ve renkleri daha parlaktır (Chattopadhyay 2011).

### **2.6.1 Karbosiklik Azo Boyarmaddeler**

Diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak benzen ya da naftalin türevlerini içeren azo boyarmaddeler karbosiklik azo boyarmaddeler olarak bilinir. Bu tür boyarmaddelerle polyester, naylon, deri gibi birçok substrat renklendirilebilir. Sarı, kırmızı, mavi, yeşil ve siyah renklerde boyarmaddeler mevcuttur. Karbosiklik azo boyarmaddelerin haslık özellikleri iyi olmasına karşın parlak renkler veremezler. Antrakinin boyarmaddelerle karşılaştırıldığında optik baskı kalitesi daha iyi ve daha koyudur. Ancak donuk renk sebebiyle pek tercih edilmezler. Bu dezavantaj azo boyarmaddelerin yapısına heterosiklik bileşenlerin eklenmesiyle giderilmiştir (Gregory 2003).

### **2.6.2 Heterosiklik Azo Boyarmaddeler**

Boyarmaddeler konusunda yapılan çoğu araştırmanın ortak amaçlarından biri de daha ucuz üretim maliyetiyle daha kalıcı ve parlak renkler elde etmektir. Azo boyarmaddelerin üretim maliyeti ve boyama gücü ile antrakinin boyarmaddelerinin haslık ve parlaklık özelliklerini tek bir boyada buluşturma çabası heterosiklik azo boyarmaddelerle sağlanmıştır.

Heterosiklik yapı içeren azo boyarmaddelerin haslık özelliklerinin karbosiklik boyarmaddelere göre daha iyi olması son yıllardaki çalışmaları şekillendirmiştir. Diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak tiyofen, tiyazol, pirol, pirazol, piperazin, kumarin, imidazol, barbitürik asit, indol, isoksazol, pirimidin ve kinolin türevleri gibi heterosiklik yapı içeren birçok farklı azo boyarmadde ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

Karcı ve Karcı (2012) tiyofen türevi monoazo boyarmadde sentezleyerek bu bileşiklerin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarını ve tautomerik formlarını incelemişlerdir.

Xu ve diğ. (2016) 2-formiltiyofen içeren azo boyarmaddeleri tekrardan düzenleyerek daha uzun dalga boyunda emilim yapan mavi renkli dispers azo boyarmaddeler elde etmişlerdir.

Pirazol türevi azo boyarmaddelerle boyanmış polimerin spektroskopik ve optik özelliklerini inceleyen Derkowska-Zielinska ve diğ. (2017) polimerin kırılma indisi için daha yüksek değerler ölçmüşlerdir.

Coelho ve diğ. (2013) heterosiklik azo boyarmaddelerle kaplanmış bir polimerin fotokromik özelliklerini araştırmışlar ve termal cis-trans izomer dönüşümü gerçekleştirdiğini rapor etmişlerdir.

Hem diazo hem de kenetlenme bileşeni olarak pirazol içeren bir disazo boyarmadde sentezleyen Karcı ve diğ. (2009) bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerini inceleyerek mantar ilacı olarak kullanılabilceğini öne sürmüşlerdir.

Mohammadi ve diğ. (2015) sentezledikleri piperazin ve tiyazol türevi 6 farklı azo boyarmaddenin anti-oksidan özelliklerini ve polyester elyafı boyama gücünü araştırmışlardır.

4-Hidroksi kumarini kenetlenme bileşeni olarak kullanan Yıldırım ve diğ. (2016) elde ettikleri boyarmaddelerin spektral özelliklerini kuantum hesaplamalarıyla da desteklemişlerdir.

Al-Adilee ve Kyhoiesh (2017) imidazol türevi azo boyarmaddeyi ligand olarak kullanarak 9 farklı metal kompleksinin termal ve spektral özelliklerini incelemişlerdir.

Karcı ve Karcı (2008) yaptıkları araştırmalar sonucunda barbitürik asitten türettikleri azo boyarmaddelerin poliamid ve polyester lifleri için dispers bir boya olduğunu belirlemişlerdir.

Barbitürik asit türevi azo boyarmaddelerle çalışan Harisha ve diğ. (2017) bu bileşiklerin boyama güçlerinin yüksek olduğunu ve ileri çalışmalarda elektro-optik malzemelerde kullanılabilceğini bildirmişlerdir.

Karabacak ve diğ. (2014) pirazol ve indol türevi disazo boyarmaddelerin deneysel bulgularını teorik hesaplamalarla desteklemişlerdir.

Demirçalı ve diğ. (2019)'nin yaptığı çalışmada pirazol ve isoksazol içeren disazo boyarmaddelerin spektroskopik özellikleri incelenmiş ve çözültide farklı tautomerik formlarda bulunduğu belirlenmiştir.

Farklı süstitüentler içeren pirimidin türevi azo boyarmaddelerle ilgili yapılan araştırmada antibakteriyel özelliklerini inceleyen Yazdanbakhsh ve diğ. (2012) bileşiklerin düşük konsantrasyonda etkin olduklarını bulmuşlardır.

Shinde ve diğ. (2019) kinolin türevi azo boyarmaddelerin yün ve naylon üzerinde boyama gücünün yanı sıra heterosiklik yapının yıkama, ışık ve sürtünme haslıklarında yüksek etkiye sahip olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca bazı boyarmaddelerin termal kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir.

### **2.6.2.1 Pirazol ve Pirimidin İçeren Bileşiklerle İlgili Çalışmalar**

Son zamanlarda hem pirazol hem de pirimidin halkasını içeren yeni bileşiklerle ilgili çalışmalar mevcuttur.

Azo pirazolo-pirimidin türevi bileşiklerinden bakır kompleksleri sentezleyen Rageh (2004), bu bileşiklerin serbest azo bileşiklerine göre daha iyi antimikrobiyal ve antimantar ajanı olduğunu bildirmiştir.

Ho (2005) elde ettiği pirazol ve pirimidin içeren azo bileşiklerinin polyester elyaflar için iyi haslık özellikleri gösteren boyarmaddeler olduğunu belirtmiştir.

Tsai ve Wang (2007) heteroarilazomalononitril türevlerinden yola çıkarak sentezledikleri azo pirazolo-[1,5- $\alpha$ ]-pirimidin bileşiklerinin farklı çözücü ortamındaki davranışlarını incelemişlerdir.

Bir seri azo pirazolo-[1,5- $\alpha$ ]-pirimidin bileşiğı sentezleyen Sayed ve diğ. (2012), bu bileşiklerin polyester elyaf boyanmasında iyi derecede ışık ve yıkama haslığının yanı sıra antimikrobiyal özellik gösterdiğini de ileri sürmüşlerdir.

Youssef ve diğ. (2014) pirazolo-pirimidin içeren disazo boyarmaddelerinin farklı elyafları boyama potansiyellerini incelemişler ve boyaların elyafa tutunma hızının atık boya oranını azaltacağını öne sürmüşlerdir.

### 3. YÖNTEM

#### 3.1 Araç ve Gereçler

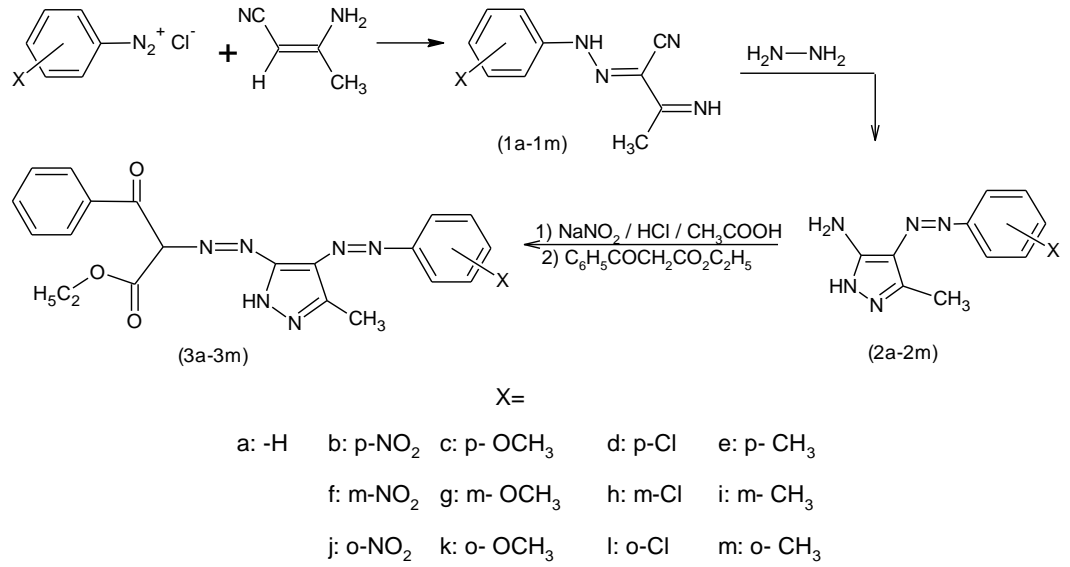
Anilin, o-, m- ve p- nitroanilin, o-, m- ve p-metoksianilin, o-, m- ve p-kloranilin, o-, m- ve p-metilanilin, 3-aminokrotononitril, hidrazin monohidrat, etilbenzoil asetat, etanol, hidroklorik asit, asetik asit, kloroform, piperidin, potasyum hidroksit Merck firmasından; sodyum nitrit, asetonitril, piridin, sülfürik asit, metanol, sodyum asetat ve sodyum bikarbonat Sigma-Aldrich firmasından, N,N-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit Carlo-Erba firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bileşiklere herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 cihazında; ATR-FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two spektrometresinde; <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Varian 400 MHz'lik cihazda; UV-Vis spektrumları PG Instruments T80+ cihazında kaydedilmiştir.

#### 3.2 Deneysel Çalışmalar

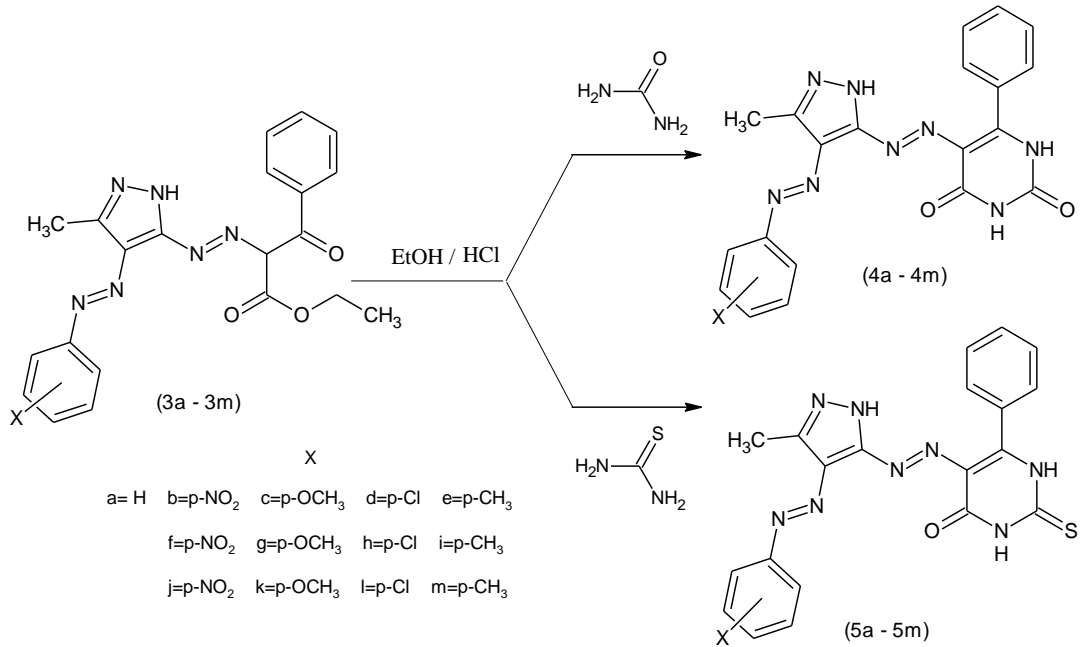
Çalışmada öncelikle literatüre göre anilin ve 12 adet süstitüe anilin türevi diazolanarak 3- aminokrotononitril ile kenetlenmiştir (1a-1m). Saflaştırılan 1. seri bileşiklerinin hidrazin monohidratla verdiği reaksiyon neticesinde aril-azo-pirazol türevleri (2a-2m) sentezlenmiştir. 2. seri bileşiklerin yapısında varolan serbest -NH<sub>2</sub> grubu diazolanarak etil benzoilasetat ile kenetlenmiş ve böylelikle etil-2-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a-3m) bileşikleri elde edilmiştir. İlk 3 basamağın reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.





Şekil 3.1: Genel sentez şeması-1.

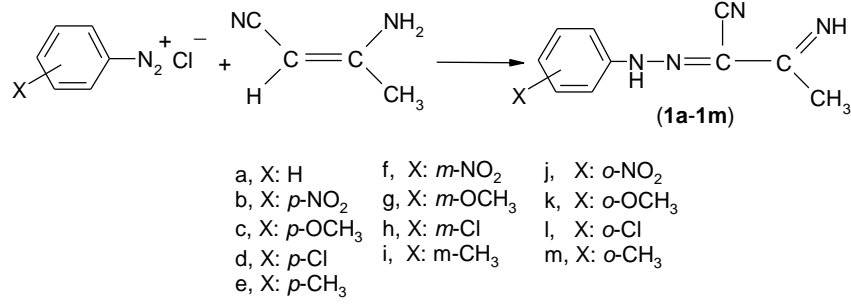
3a-3m bileşiklerinin üre ile verdiği reaksiyon sonucunda disazo-pirazol-pirimidon türevleri (4a-4m); tiyüre ile verdiği reaksiyon sonucunda disazo-pirazol-pirimidin tiyon türevleri (5a-5m) sentezlenmiştir. Bu iki basamağa ait sentez reaksiyonları Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2: Genel sentez şeması-2.

### 3.2.1 2-Arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril (1a-1e) Bileşiklerinin Sentezi

Elnagdi (1976)'nin literatürüne göre 1. seri bileşikler (1a-1m) sentezlenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: 1a-1m bileşiklerinin genel sentez şeması.

#### 3.2.1.1 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) Bileşiğinin Sentezi

Diazonyum tuzunu oluşturmak üzere sırasıyla şu işlemler yapılmıştır: 1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 mL HCl ilave edildi ve sıcaklığı 0-5°C aralığına ayarlandı. Bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılırken, üzerine 2,07 gram (30 mmol) NaNO<sub>2</sub>'in sudaki çözeltisi damla damla eklenip belirtilen sıcaklıkta 2 saat daha karıştırıldı.

Kenetlenme bileşeninin hazırlanması şu şekilde yapılmıştır: 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril etanol (15 mL) - su (10 mL) karışımında çözüldü ve üzerine 4 gram (49 mmol) sodyum asetat eklendi.

Kenetlenme çözeltisi üzerine, yeni sentezlenen diazonyum tuzu damla damla ilave edilip, 0-5°C'de 2 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen ürün suyla çöktürülüp süzülde ve oda şartlarında kurutuldu. Etil alkolde ile kristallendirildi (sarı, %76; e.n: 168-169°C).

### **3.2.1.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (koyu sarı, %74; en: 267–268°C).

### **3.2.1.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (sarı, % 67; en: 129–130°C).

### **3.2.1.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (açık kahverengi, %63; en: 220–221°C).

### **3.2.1.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (kahverengi, %90; en: 175–176°C).

### **3.2.1.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (kahverengi, %66; en: 224-225°C).

### **3.2.1.7 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,46 gram (20 mmol) 3-metoksianilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (kahverengi, %85; en: 170–171°C).

### **3.2.1.8 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (koyu sarı, %73; en: 183–184°C).

### **3.2.1.9 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (turuncu, %70; en: 158–159°C).

### **3.2.1.10 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (kahverengi, %67; en: 192–193°C).

### **3.2.1.11 2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,46 gram (20 mmol) 2-metoksianilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (koyu sarı, %67; e.n 152–153°C).

### **3.2.1.12 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (kahverengi, %85; en: 114–115°C).

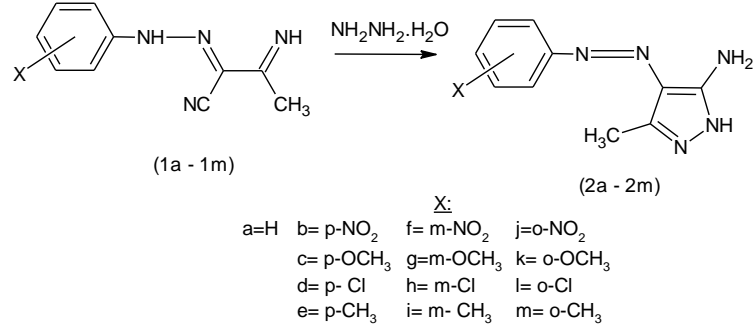
### **3.2.1.13 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak yukarıda (bölüm 3.2.1.1) belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşğii sentezlendi (sarı, %87; en: 109–110°C).

### 3.2.2 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi

2a-2m bileşiklerinin sentezi (Şekil 3.4) literatüre göre gerçekleştirilmiştir (Karcı, 2005).



Şekil 3.4: 2a-2m bileşiklerinin genel sentez şeması.

#### 3.2.2.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) Bileşiğinin Sentezi

0,93 gram (5 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiği, 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine 0,5 gram (10 mmol) hidrazin monohidrat eklenerek geri soğutucu altında 4 saat ısıtıldı. Böylelikle 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiği sentezlendi. Elde edilen ürün suyla çöktürülüp süzülme ve oda şartlarında kurutuldu. Karışık çözücünden (DMF-su) kristallendirildi (sarı, % 76; en: 175–176°C).

#### 3.2.2.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) Bileşiğinin Sentezi

1,15 gram (5 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi (kiremit turuncu, %85; en: 232–233°C).

### **3.2.2.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

1,08 gram (5 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1'deki yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (açık kahverengi, %72; en: 193–194°C).

### **3.2.2.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

1,10 gram (5 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (açık sarı, %74; en: 189–190°C).

### **3.2.2.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

1 gram (5 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (sarı, %90; en: 179–180°C).

### **3.2.2.6 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f)**

#### **Bileşğinin Sentezi**

1,15 gram (5 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (2f) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (koyu sarı, %67; en: 229–230°C).

**3.2.2.7 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g)**

**Bileşğinin Sentezi**

1,08 gram (5 mmol) 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1'deki yöntemle 5-amino-4-(3'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (açık kahverengi, %88; en: 187-188°C).

**3.2.2.8 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h)**

**Bileşğinin Sentezi**

1,10 gram (5 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(3'-klorfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (açık sarı, %87; en: 192-193°C).

**3.2.2.9 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i)**

**Bileşğinin Sentezi**

1 gram (5 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(3'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (bej, %71 ; en: 147-148°C).

**3.2.2.10 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j)**

**Bileşğinin Sentezi**

1,15 gram (5 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (2j) bileşğii kullanarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(2'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşğii sentezlendi (koyu kahverengi, %80; en: 198-199°C).



### 3.2.2.11 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2k)

#### Bileşiminin Sentezi

1,08 gram (5 mmol) 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiği kullanılarak bölüm 3.2.2.1'deki yöntemle 5-amino-4-(2'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi (sarı, %81; en: 168-169°C).

### 3.2.2.12 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2l)

#### Bileşiminin Sentezi

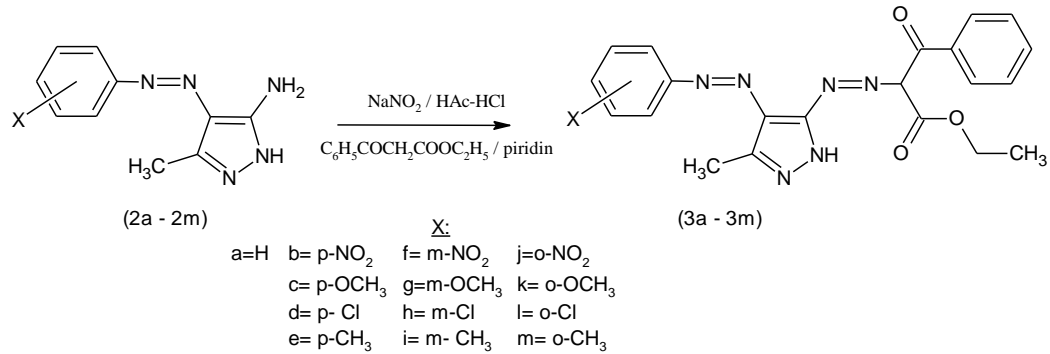
1,10 gram (5 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l) bileşiği kullanılarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi (sarı, %88; en: 198-199°C).

### 3.2.2.13 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2m)

#### Bileşiminin Sentezi

1 gram (5 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) bileşiği kullanılarak bölüm 3.2.2.1' deki yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi (sarı, %85; en: 159-160°C).

### 3.2.3 Etil-2-(4'-arilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a-3m) Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 3.5: 3a-3m bileşiklerinin genel sentez şeması.

### 3.2.3.1 Etil-2-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a) Bileşiminin Sentezi

1,01 gram (4,97 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiği üzerine 15 mL asetik asit ve 15 mL HCl ilave edilip kriyostat hücresinde manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Bir beherde 0,52 gram (7,45 mmol) NaNO<sub>2</sub> 5 mL suda çözüldü ve bu çözelti kriyostat hücresindeki karışıma damla damla ilave edilerek 0-5°C'de 2 saat boyunca karıştırıldı ve böylelikle diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,03 gram (5 mmol, %93) etil benzoil asetat 15 mL piridinde çözümlenerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 2 saat süreyle 0-5°C'de karıştırılmaya devam edildi. Sürenin sonunda reaksiyon oda sıcaklığına getirildi ve elde edilen ürün (3a) suyla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Kuru ürün DMF-su karışımından kristallendirildi (turuncu, %90; e.n: 180-181°C).

### 3.2.3.2 Etil-2-(4'-(4''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3b) Bileşiminin Sentezi

1,23 gram (5 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(4''-nitrofenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3b) bileşiği sentezlendi (turuncu, %87; e.n: 211-212°C).

### 3.2.3.3 Etil-2-(4'-(4''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3c) Bileşiminin Sentezi

1,16 gram (5 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(4''-metoksifenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3c) bileşiği sentezlendi (turuncu, %86; e.n: 235-236°C).

#### **3.2.3.4 Etil-2-(4'-(4''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3d) Bileşiminin Sentezi**

1,18 gram (5 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(4''-klorfenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3d) bileşiği sentezlendi (sarı, %87; e.n: 188-189°C).

#### **3.2.3.5 Etil-2-(4'-(4''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3e) Bileşiminin Sentezi**

1,08 gram (5 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(4''-metilfenil)azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3e) bileşiği sentezlendi (sarı, %81; e.n: 222-223°C).

#### **3.2.3.6 Etil-2-(4'-(3''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3f) Bileşiminin Sentezi**

1,23 gram (5 mmol) 5-amino-4-(3'-nitrofenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(3''-nitrofenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3f) bileşiği sentezlendi (sarı, %68; e.n: 218-219°C).

#### **3.2.3.7 Etil-2-(4'-(3''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3g) Bileşiminin Sentezi**

1,16 gram (5 mmol) 5-amino-4-(3'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(3''-metoksifenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3g) bileşiği sentezlendi (kiremit turuncu, %60; e.n: 189-190°C).

### **3.2.3.8 Etil-2-(4'-(3''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3h) Bileşğinin Sentezi**

1,18 gram (5 mmol) 5-amino-4-(3'-klorfenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşğini kullanarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(3''-klorfenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3h) bileşğini sentezlendi (koyu sarı, %75; e.n: 187-188°C).

### **3.2.3.9 Etil-2-(4'-(3''-metilfenil) azo-3''-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3i) Bileşğinin Sentezi**

1,08 gram (5 mmol) 5-amino-4-(3'-metilfenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşğini kullanarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(3''-metilfenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3i) bileşğini sentezlendi (açık turuncu, %85; e.n: 185-186°C).

### **3.2.3.10 Etil-2-(4'-(2''-nitrofenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3j) Bileşğinin Sentezi**

1,23 gram (5 mmol) 5-amino-4-(2'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşğini kullanarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(2''-nitrofenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3j) bileşğini sentezlendi (turuncu, %84; e.n: 211-212°C).

### **3.2.3.11 Etil-2-(4'-(2''-metoksifenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3k) Bileşğinin Sentezi**

1,16 gram (5 mmol) 5-amino-4-(2'-metoksifenil) azo-3-metil-1H-pirazol (2k) bileşğini kullanarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(2''-metoksifenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3k) bileşğini sentezlendi (kırmızı, %94; e.n: 198-199°C).

### 3.2.3.12 Etil-2-(4'-(2''-klorfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3l) Bileşiğinin Sentezi

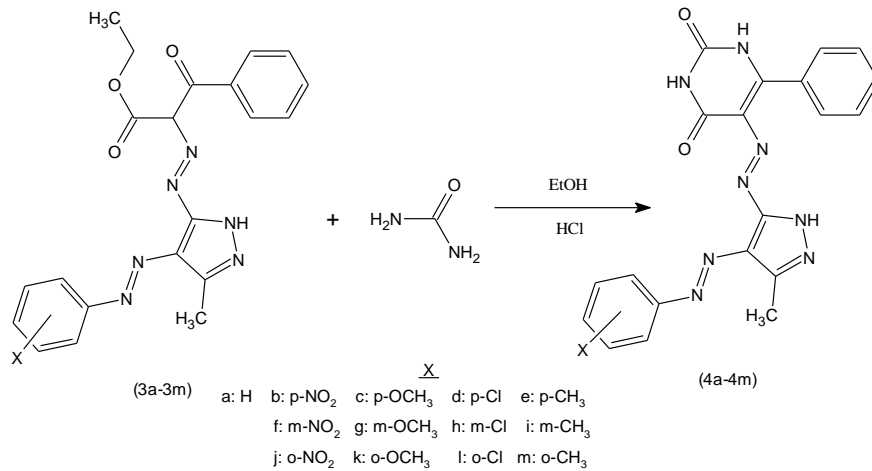
1,18 gram (5 mmol) 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2l) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3l) bileşiği sentezlendi (turuncu, %90; e.n: 213-214°C).

### 3.2.3.13 Etil-2-(4'-(2''-metilfenil) azo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3m) Bileşiğinin Sentezi

1,08 gram (5 mmol) 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2m) bileşiği kullanılarak yukarıda verilen genel yöntemle (bölüm 3.2.3.1) etil-2-(4'-(2''-metilfenil) azo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3m) bileşiği sentezlendi (koyu sarı, %89; e.n: 178-179°C).

## 3.2.4 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi

### 3.2.4.1 5-{[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4a-4m) Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 3.6: 4a-4m bileşiklerinin genel sentez şeması.

### **3.2.4.1.1 5-{{3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4a) Bileşğinin Sentezi**

0,808 gram (2 mmol) etil-2-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a) bileşği, 8 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine, en az suda çözümlenerek hazırlanmış üre (0,06 gram; 1 mmol) ve hidroklorik asit (1,5 mL) eklenerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 8 saat süreyle ısıtıldı. Böylelikle 5-{{3-metil-4-(fenilazo)-1H-pirazol}-5-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion bileşği (4a) sentezlendi. Süre sonunda reaksiyon ortamı oda sıcaklığına kadar soğutulmuş karışım sulu NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile pH 4,5-5,5 aralığına ayarlandı. Oluşan ürünün tamamının çöküp çökmediğı su ile kontrol edildi, daha sonra süzülüp kurutuldu. Kuru ürün (4a) DMF-su karışımından kristallendirildi (kiremit kırmızı, %78, e.n: 296-297°C).

### **3.2.4.1.2 5-{{3'-Metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4b) Bileşğinin Sentezi:**

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3b) bileşğinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {{3'-metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4b) bileşği elde edildi (kahverengi, %80, e.n: 312-313°C).

### **3.2.4.1.3 5-{{3'-Metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4c) Bileşğinin Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3c) bileşğinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {{3'-metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4c) bileşği elde edildi (turuncu, %73, e.n: 301-302°C).

**3.2.4.1.4 5-[[3'-Metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4d) Bileşığının Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3d) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4d) bileşığı elde edildi (açık turuncu, %62, e.n: 303-304°C).

**3.2.4.1.5 5-[[3'-Metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4e) Bileşığının Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3e) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4e) bileşığı elde edildi (turuncu, %71, e.n: 299-300°C).

**3.2.4.1.6 5-[[3'-Metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4f) Bileşığının Sentezi:**

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3f) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4f) bileşığı elde edildi (sarı, %69, e.n: 310-311°C).

**3.2.4.1.7 5-[[3'-Metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4g) Bileşığının Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3g) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan

genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4g) bileşiği elde edildi (koyu turuncu, %60, e.n: 304-305°C).

#### **3.2.4.1.8 5-[[3'-Metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4h) Bileşiğinin Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3h) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4h) bileşiği elde edildi (kiremit kırmızı, %66, e.n: 300-301°C).

#### **3.2.4.1.9 5-[[3'-Metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4i) Bileşiğinin Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3i) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4i) bileşiği elde edildi (turuncu, %70, e.n: 297-298°C).

#### **3.2.4.1.10 5-[[3'-Metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4j) Bileşiğinin Sentezi:**

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3j) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4j) bileşiği elde edildi (koyu sarı, %73, e.n: 315-316°C).



**3.2.4.1.11 5-[[3'-Metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4k) Bileşığının Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3k) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4k) bileşığı elde edildi (kırmızı, %82, e.n: 308-309°C).

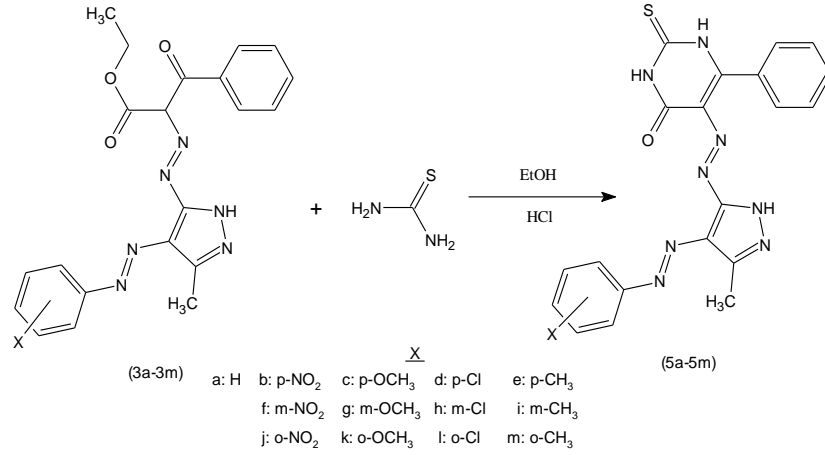
**3.2.4.1.12 5-[[3'-Metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4l) Bileşığının Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3l) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4l) bileşığı elde edildi (koyu sarı, %80, e.n: 299-300°C).

**3.2.4.1.13 5-[[3'-Metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4m) Bileşığının Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3m) bileşığinden, bölüm 3.2.4.1.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4m) bileşığı elde edildi (turuncu, %75, e.n: 306-307°C).

### 3.2.4.2 5-[[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m) Bileşiklerinin Sentezi:



Şekil 3.7: 5a-5m bileşiklerinin genel sentez şeması.

#### 3.2.4.2.1 -[[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a) Bileşiğinin Sentezi:

0,808 gram (2 mmol) etil-2-(4'-fenilazo-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3a) bileşiği, 8 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine, en az suda çözülerek hazırlanmış tiyüre (0,06 gram; 1 mmol) ve hidroklorik asit (1,5 mL) eklenerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında ile 8 saat süreyle ısıtıldı. Böylelikle 5- [[3-metil-4-(fenilazo)-1H-pirazol] 5-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on bileşiği (5a) sentezlendi. Süre sonunda reaksiyon ortamı oda sıcaklığına kadar soğutulmuş karışım sulu NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile pH 4,5-5,5 aralığına ayarlandı. Oluşan ürünün tamamının çöküp çökmediği su ile kontrol edildi, daha sonra süzülüp kurutuldu. Kuru ürün (5a) DMF-su karışımından kristallendirildi (turuncu, %75, e.n: 303-304°C).

#### 3.2.4.2.2 5-[[3'-Metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5b) Bileşiğinin Sentezi:

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3b) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez

yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5b) bileşiği elde edildi (açık kahverengi, %63, e.n: 309-310°C).

**3.2.4.2.3 5- {[3'-Metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3dihidropirimidin-4-(1H)-on (5c) Bileşiğinin Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3c) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5c) bileşiği elde edildi (koyu sarı, %60, e.n: 305-306°C).

**3.2.4.2.4 5- {[3'-Metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidroirimidin-4-(1H)-on (5d) Bileşiğinin Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3d) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3dihidropirimidin-4-(1H)-on (5d) bileşiği elde edildi (turuncu, %59, e.n: 310-311°C).

**3.2.4.2.5 5- {[3'-Metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5e) Bileşiğinin Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(4''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3e) bileşiğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {[3'-metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5e) bileşiği elde edildi (koyu turuncu, %60, e.n: 306-307°C).

**3.2.4.2.6 5-[[3'-Metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5f) Bileşığının Sentezi:**

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3f) bileşığinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5f) bileşığı elde edildi (koyu sarı, %65, e.n: 315-316°C).

**3.2.4.2.7 5-[[3'-Metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5g) Bileşığının Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3g) bileşığinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5g) bileşığı elde edildi (kahverengi, %60, e.n: 310-311°C).

**3.2.4.2.8 5-[[3'-Metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5h) Bileşığının Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3h) bileşığinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5h) bileşığı elde edildi (koyu sarı, %58, e.n: 307-308°C).

**3.2.4.2.9 5-{{[3'-Metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5i) BileŖiĐinin Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(3''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3i) bileŖiĐinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {{[3'-metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5i) bileŖiĐi elde edildi (turuncu, %56, e.n: 300-301°C).

**3.2.4.2.10 5-{{[3'-Metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5j) BileŖiĐinin Sentezi:**

0,898 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-nitrofenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3j) bileŖiĐinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {{[3'-metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5j) bileŖiĐi elde edildi (sarı, %75, e.n: 318-319°C).

**3.2.4.2.11 5-{{[3'-Metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5k) BileŖiĐinin Sentezi:**

0,869 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-metoksifenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3k) bileŖiĐinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- {{[3'-metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5k) bileŖiĐi elde edildi (kırmızı, %65, e.n: 312-313°C).

**3.2.4.2.12 5-[[3'-Metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5l) Bileşğinin Sentezi:**

0,878 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-klorfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3l) bileşğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5l) bileşğı elde edildi (sarı, %84, e.n: 318-319°C).

**3.2.4.2.13 5-[[3'-Metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5m) Bileşğinin Sentezi:**

0,837 g (2 mmol) etil-2-(4'-(2''-metilfenilazo)-3'-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-okso-3-fenilpropanoat (3m) bileşğinden, bölüm 3.2.4.2.1'de uygulanan genel sentez yöntemi dikkate alınarak 5- [[3'-metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5m) bileşğı elde edildi (turuncu, %67, e.n: 309-310°C).

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu bölümde, deneysel kısımda sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin (Bölüm 3.2.4) yapıları FT-IR (ATR) ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve elemental analiz sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumlarına çözücü ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

### 4.1 Bileşiklerinin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR (ATR) spektrumları katı formda; <sup>1</sup>H-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücü ortamında kaydedilmiştir. 4a-4m ve 5a-5m bileşikleri için analizler ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca bu boyarmaddelerin spektrum verileri 4a-4m bileşikleri için IR değerleri Tablo 4.1’de ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri Tablo 4.2; 5a-5m bileşikleri için IR değerleri Tablo 4.3 ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri Tablo 4.4’de özetlenmiştir. Boyarmaddelerin tamamının (4a-4m ve 5a-5m) elemental analiz verileri Tablo 4.5’de verilmiş, ancak başlıklar altında tek tek incelenmemiştir.

#### 4.1.1 5-[[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4a)

4a bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.1) şu şekilde yorumlanabilir: 3494, 3354 ve 3182 cm<sup>-1</sup> pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3084 ve 3064 cm<sup>-1</sup> aromatik C-H, 2953 ve 2920 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H, 1682 ve 1587 cm<sup>-1</sup> C=O, 1514 ve 1484 cm<sup>-1</sup> N=N gerilme titreşimleridir.

4a bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine (Şekil 4.2) göre; 1,02 ppm’de pirazole bağlı CH<sub>3</sub> protonları, 7,27-8,12 ppm aralığında aromatik halka protonları, 13,27 ppm’de pirimidin halkasındaki –OH protonu, 13,59 ppm’de pirimidin halkasındaki –NH protonu ve 14,22 ppm’de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.

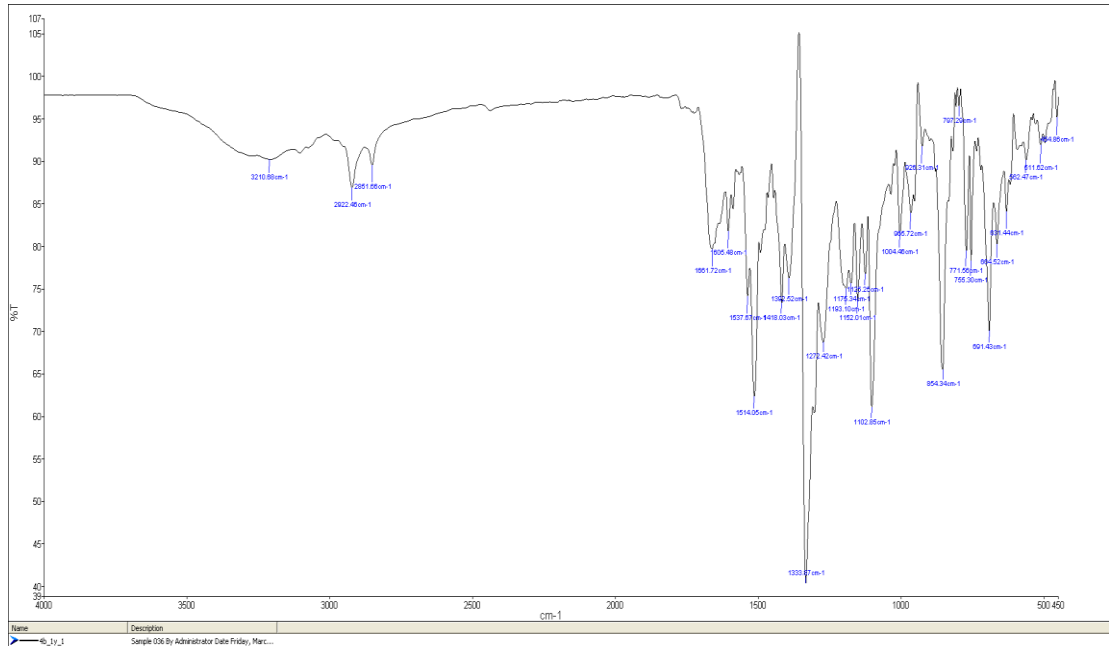




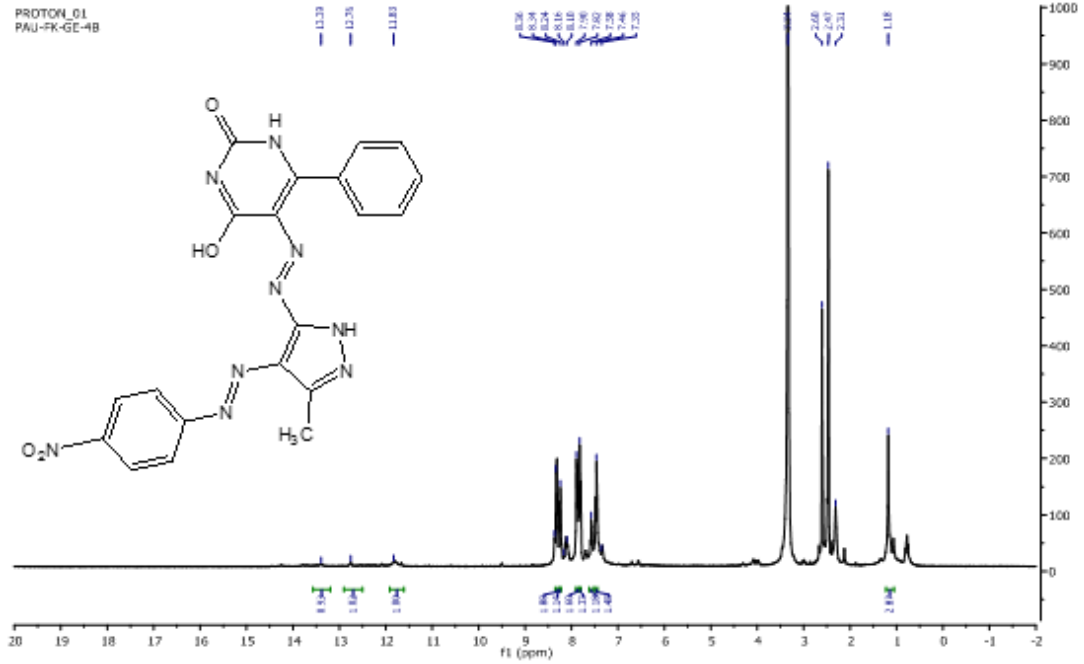
#### 4.1.2 5-[[3'-Metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4b)

4b bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.3) şu şekilde yorumlanabilir: 3498, 3313 ve 3208  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3100 ve 3076  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2922 ve 2851  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1661 ve 1605  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1514 ve 1486  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

4b bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.4) göre; 1,18 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,35-8,36 ppm aralığında aromatik halka protonları, 11,83 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,76 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 13,39 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.3: 4b bileşiğinin FT-IR spektrumu.

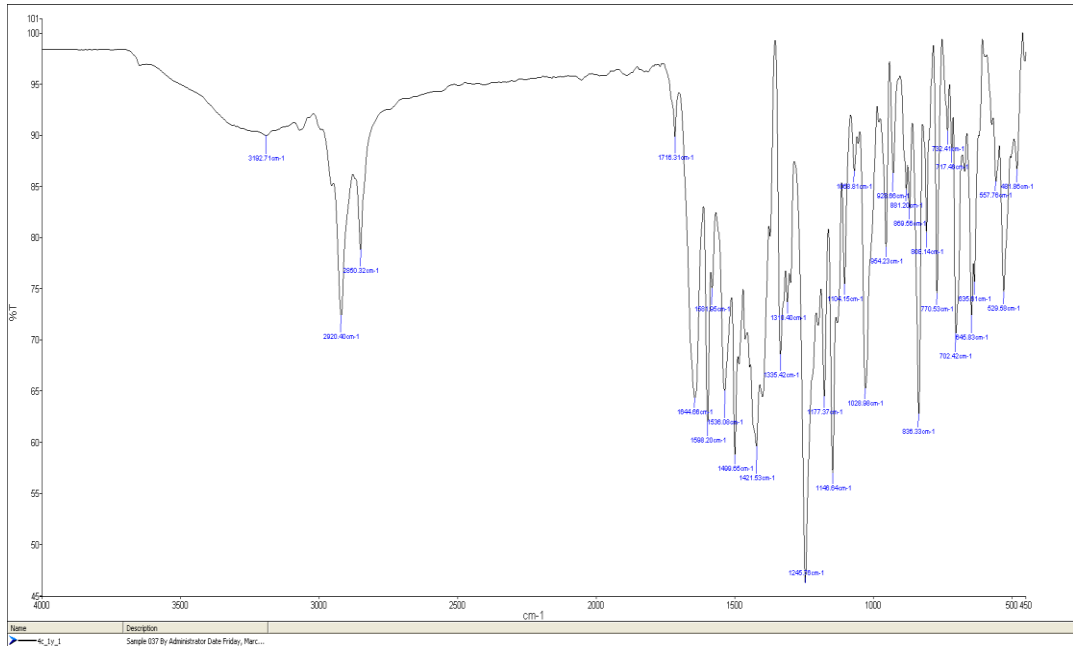


Şekil 4.4: 4b bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

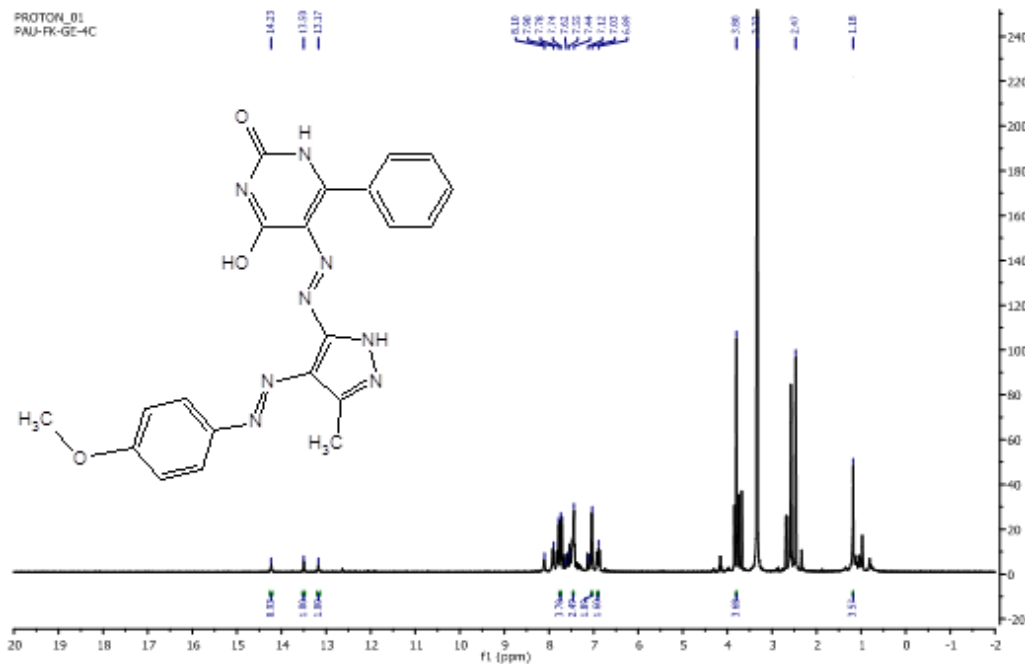
#### 4.1.3 5-[[3'-Metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4c)

4c bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.5) şu şekilde yorumlanabilir: 3480, 3385 ve 3197  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3099 ve 3067  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2920 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1716 ve 1644  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1536 ve 1499  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

4c bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine (Şekil 4.6) göre; 1,18 ppm'de pirazole bağlı CH<sub>3</sub> protonları, 3,80 ppm'de p-OCH<sub>3</sub> protonları, 6,89-8,10 ppm aralığında aromatik halka protonları, 13,17 ppm'de pirimidin halkasındaki –OH protonu, 13,50 ppm'de pirimidin halkasındaki –NH protonu ve 14,23 ppm'de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.5: 4c bileşiğinin FT-IR spektrumu.

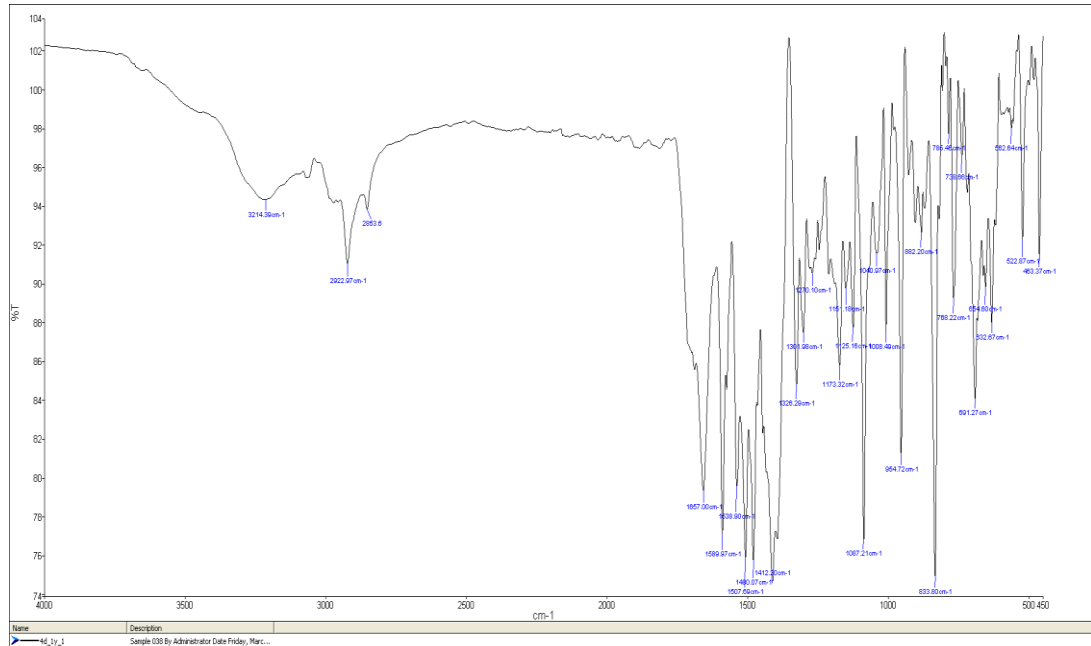


Şekil 4.6: 4c bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.4 5-[[3'-Metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4d)

4d bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.7) şu şekilde yorumlanabilir: 3466, 3309 ve 3214  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3064 ve 3031  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2922 ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1657 ve 1589  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1507 ve 1483  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

4c bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.8) göre; 1,03 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,36-7,93 ppm aralığında aromatik halka protonları, 13,30 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,77 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 13,63 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.7: 4d bileşiğinin FT-IR spektrumu.

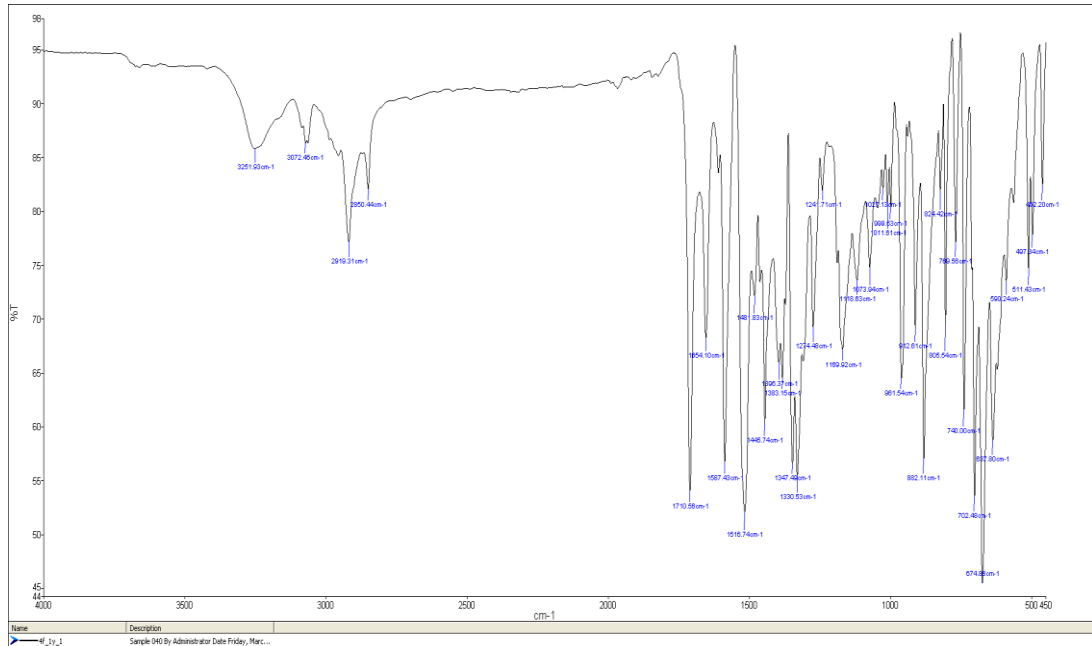




#### 4.1.6 5-[[3'-Metil-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4f)

4f bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.11) şu şekilde yorumlanabilir: 3417, 3251 ve 3188  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3084 ve 3066  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2919 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1710 ve 1654  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1516 ve 1481  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

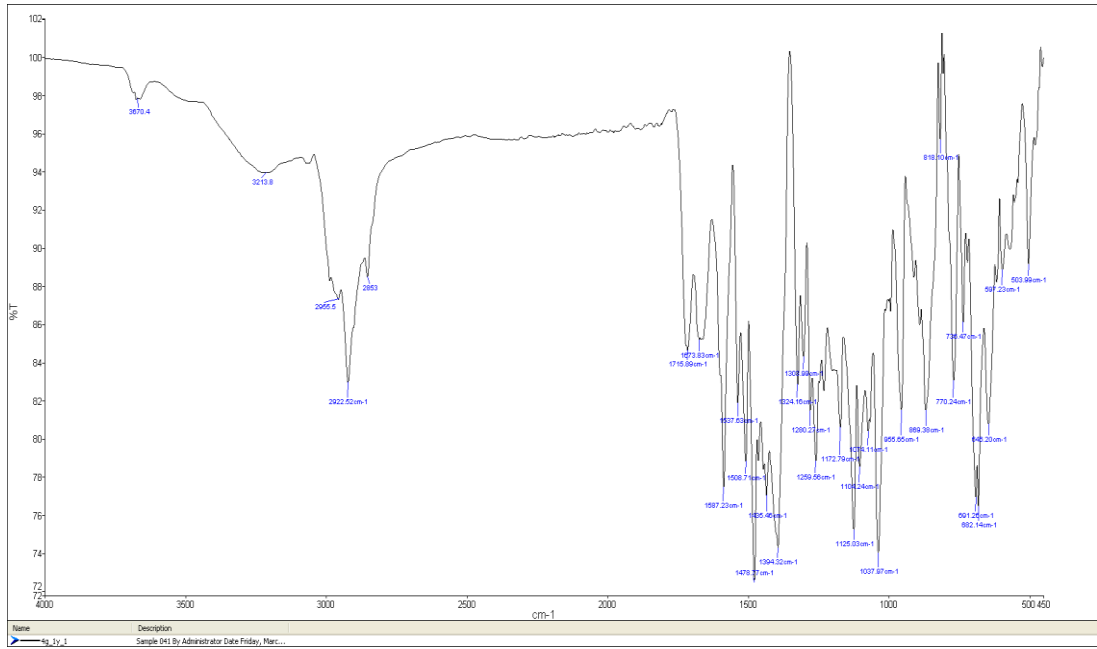
4f bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.12) göre; 1,02 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,50-8,78 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,44 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 13,74 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,41 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



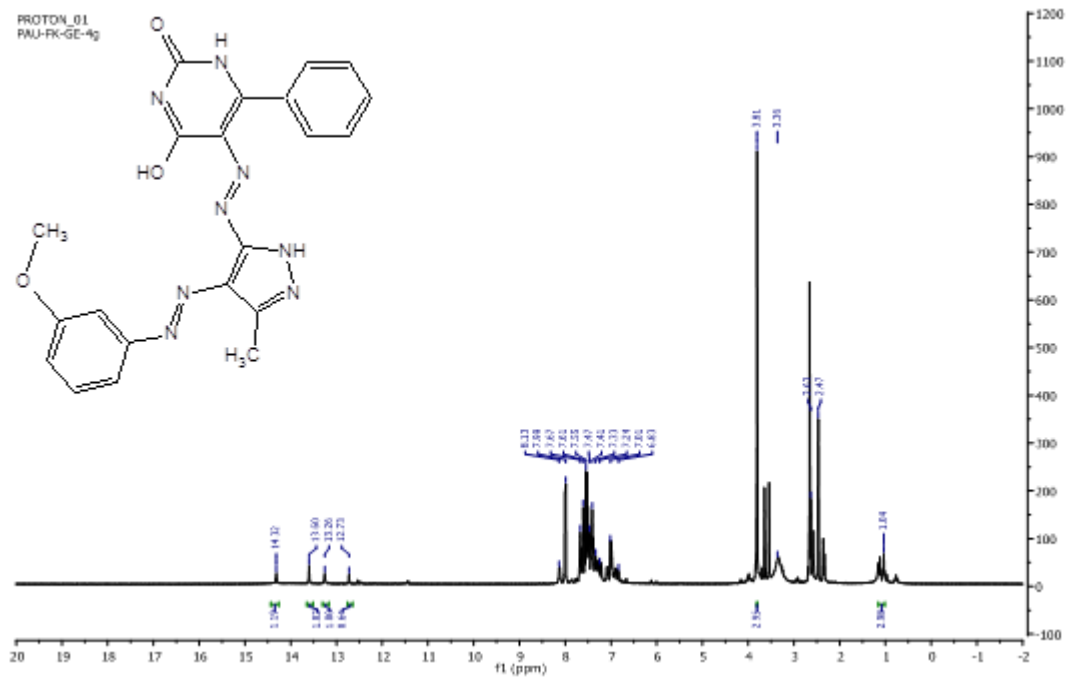
Şekil 4.11: 4f bileşiğinin FT-IR spektrumu.







Şekil 4.13: 4g bileşiminin FT-IR spektrumu.

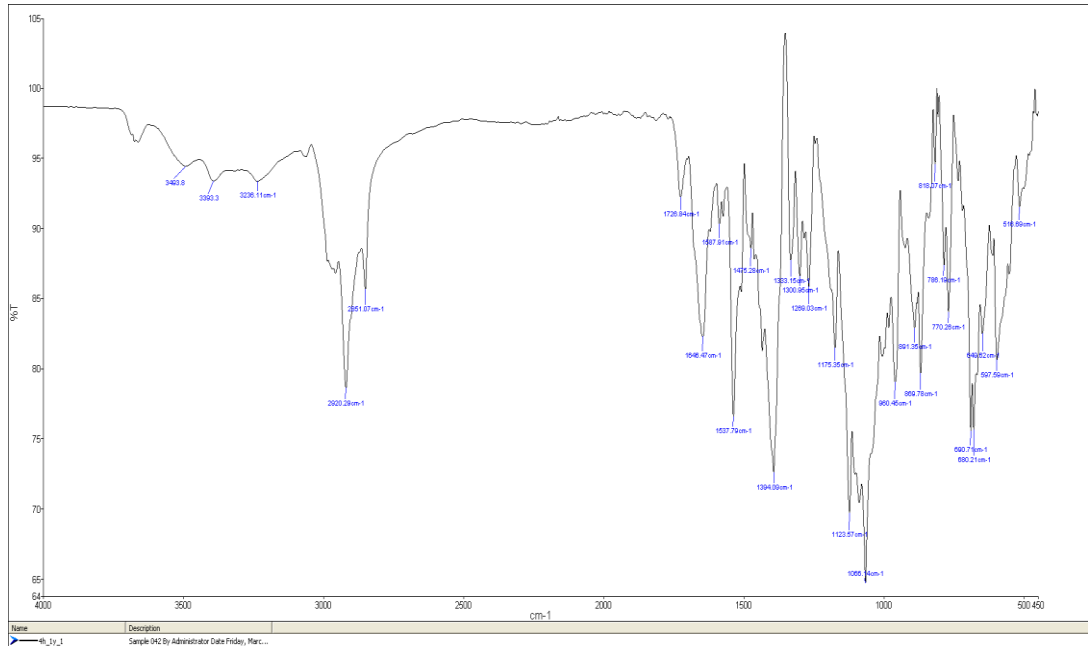


Şekil 4.14: 4g bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.8 5-[[3'-Metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4h)

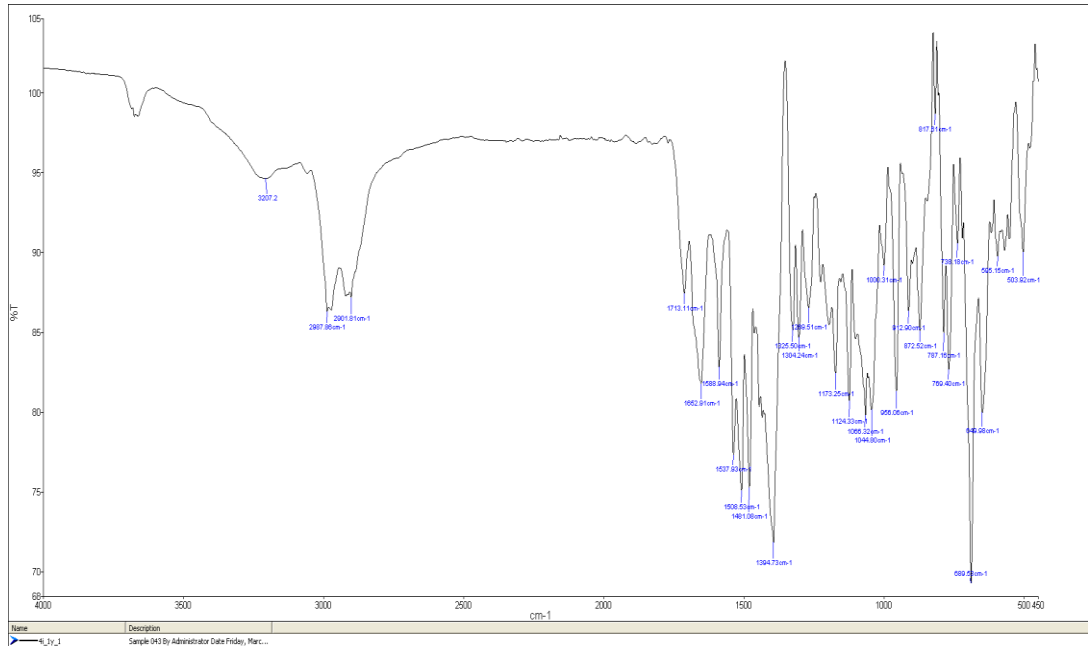
4h bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.15) şu şekilde yorumlanabilir: 3493, 3393 ve 3236  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3063 ve 3015  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2920 ve 2851  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1726 ve 1646  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1537 ve 1475  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

4h bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.16) göre; 1,03 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,33-8,12 ppm aralığında aromatik halka protonları, 13,34 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 13,67 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,27 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.

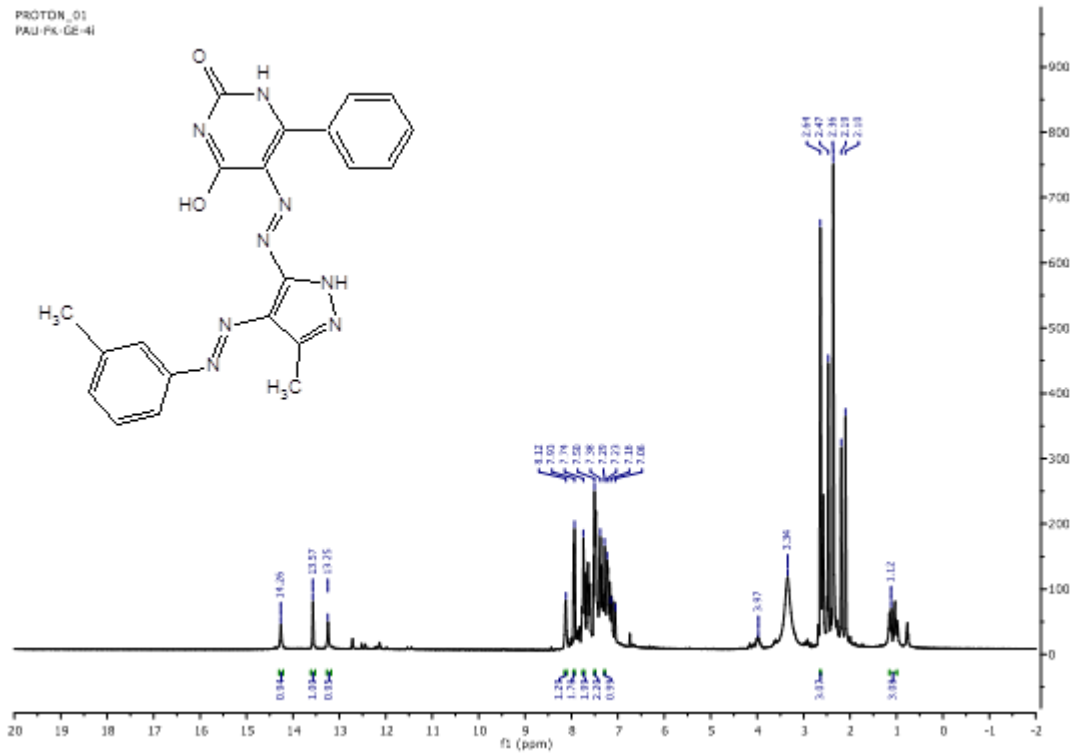


Şekil 4.15: 4h bileşiğinin FT-IR spektrumu.





Şekil 4.17: 4i bileşiminin FT-IR spektrumu.

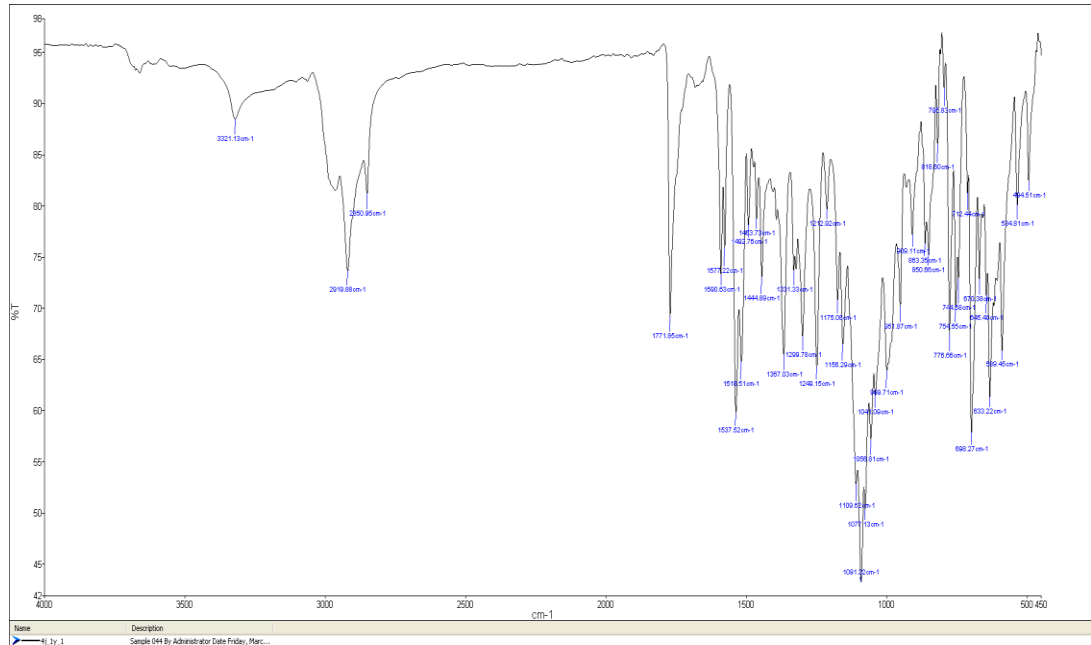


Şekil 4.18: 4i bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.10 5-[[3'-Metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4j)

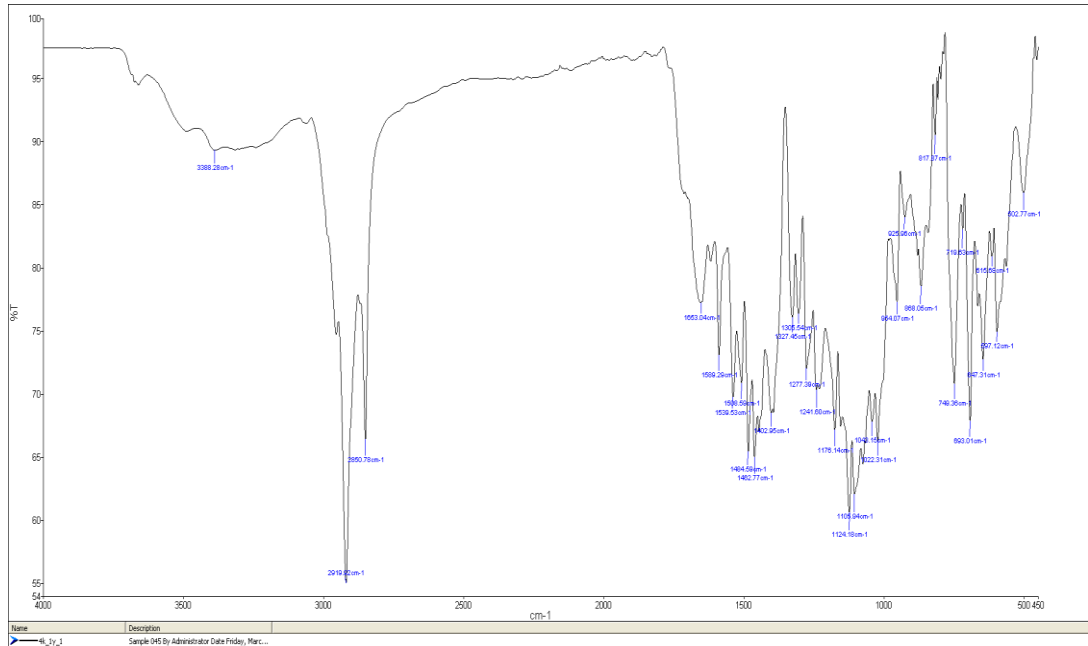
4j bileşiminin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.19) şu şekilde yorumlanabilir: 3507, 3321 ve 3198  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3105 ve 3062  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2919 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1771 ve 1685  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1518 ve 1492  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

4j bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.20) göre; 1,05 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,44-7,96 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,38 ppm'de pirimidin halkasındaki  $-\text{OH}$  protonu, 12,63 ppm'de pirimidin halkasındaki  $-\text{NH}$  protonu ve 12,95 ppm'de pirazol halkasındaki  $-\text{NH}$  protonuna ait pikler gözlenmiştir.

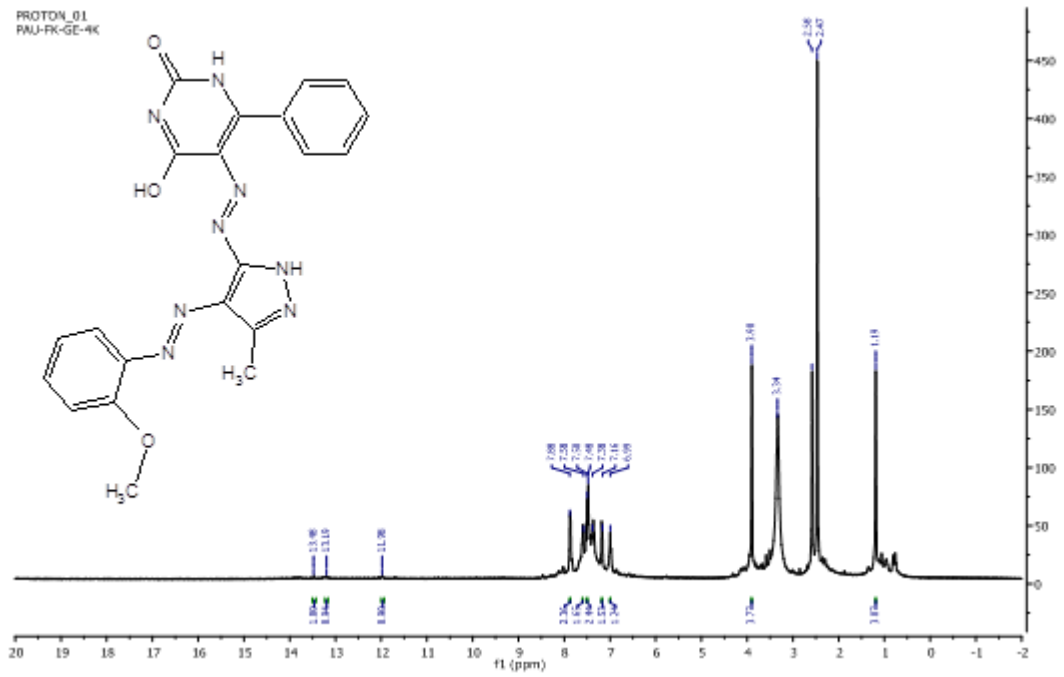


Şekil 4.19: 4j bileşiminin FT-IR spektrumu.





Şekil 4.21: 4k bileşiminin FT-IR spektrumu.

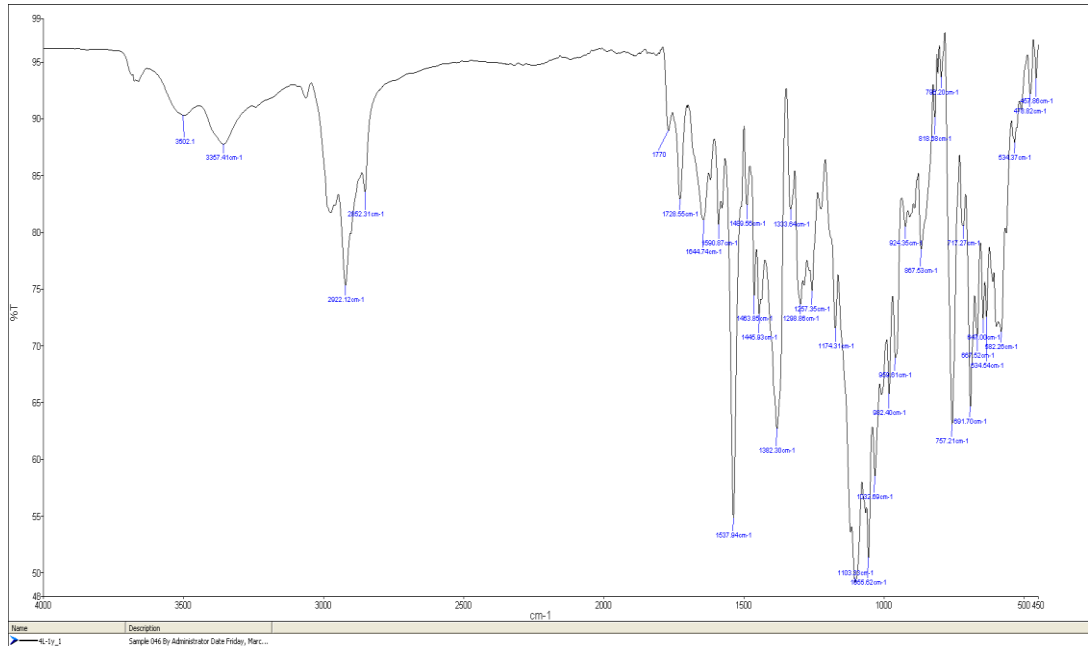


Şekil 4.22: 4k bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.12 5-[[3'-Metil-4'-(2''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4I)

4I bileşiminin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.23) şu şekilde yorumlanabilir: 3499, 3357 ve 3195  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3095 ve 3064  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2852  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1728 ve 1644  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1537 ve 1489  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

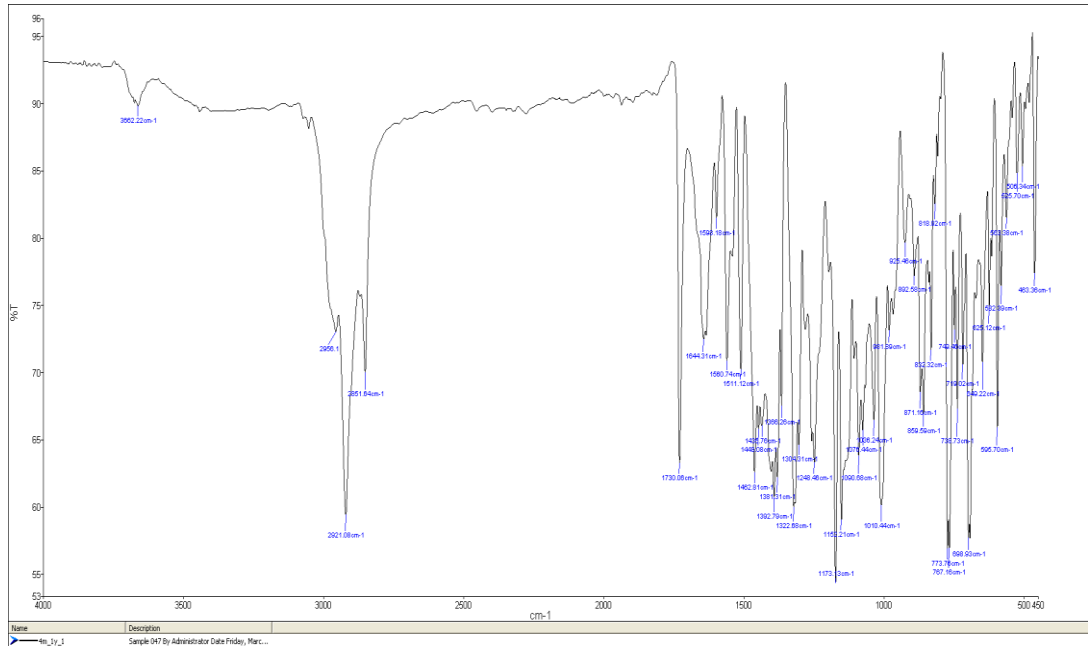
4I bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.24) göre; 1,13 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,34-7,84 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,34 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,01 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 12,83 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



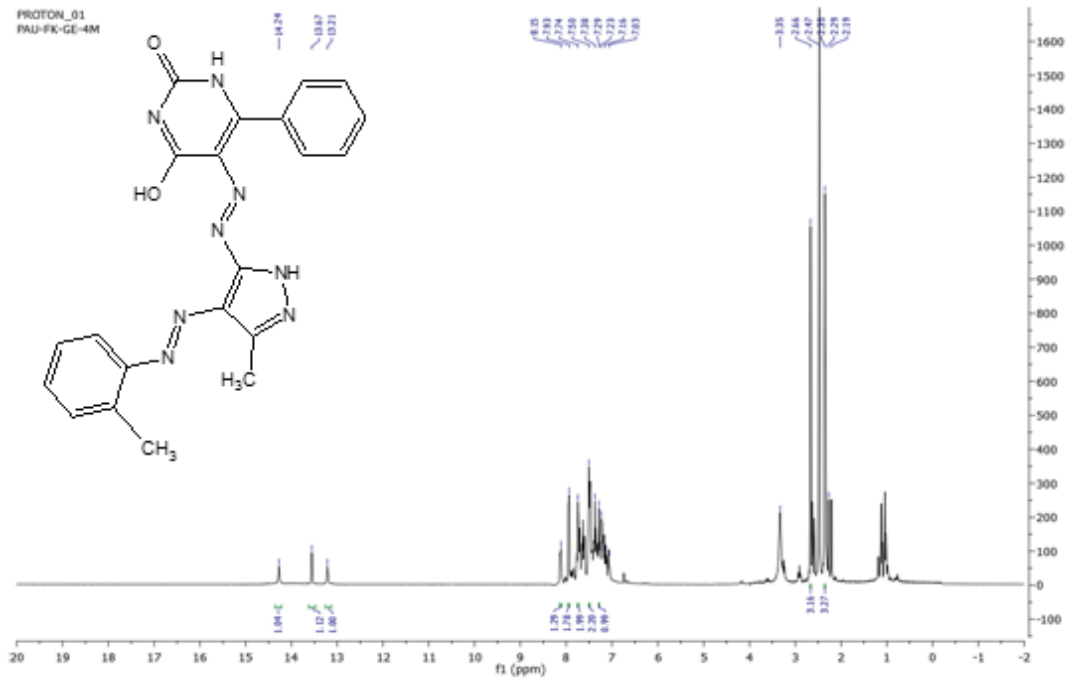
Şekil 4.23: 4I bileşiminin FT-IR spektrumu.







Şekil 4.25: 4m bileşiminin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.26: 4m bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**Tablo 4.1:** Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m) FT-IR verileri.

Madde no	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )				
	$\nu$ NH	$\nu$ Aromatik-H	$\nu$ Alifatik-H	$\nu$ C=O	$\nu$ N=N
4a	3494, 3354, 3182	3084, 3064	2953, 2920	1682, 1587	1514, 1484
4b	3498, 3313, 3208	3100, 3076	2922, 2851	1661, 1605	1514, 1486
4c	3480, 3385, 3197	3099, 3067	2920, 2850	1716, 1644	1536, 1499
4d	3466, 3309, 3214	3064, 3031	2922, 2853	1657, 1589	1507, 1480
4e	3513, 3266, 3152	3075, 3029	2920, 2850	1658, 1590	1509, 1483
4f	3417, 3251, 3188	3084, 3066	2919, 2850	1710, 1654	1516, 1481
4g	3475, 3388, 3221	3095, 3061	2922, 2855	1715, 1673	1508, 1478
4h	3493, 3393, 3236	3063, 3015	2920, 2581	1726, 1646	1537, 1475
4i	3405, 3210, 3116	3073, 3060	2987, 2901	1713, 1652	1508, 1481
4j	3507, 3321, 3198	3105, 3062	2919, 2850	1771, 1685	1518, 1492
4k	3487, 3388, 3205	3122, 3060	2919, 2850	1712, 1653	1537, 1489
4l	3499, 3357, 3195	3095, 3064	2922, 2852	1728, 1644	1537, 1489
4m	3439, 3353, 3191	3071, 3054	2921, 2851	1730, 1644	1511, 1462

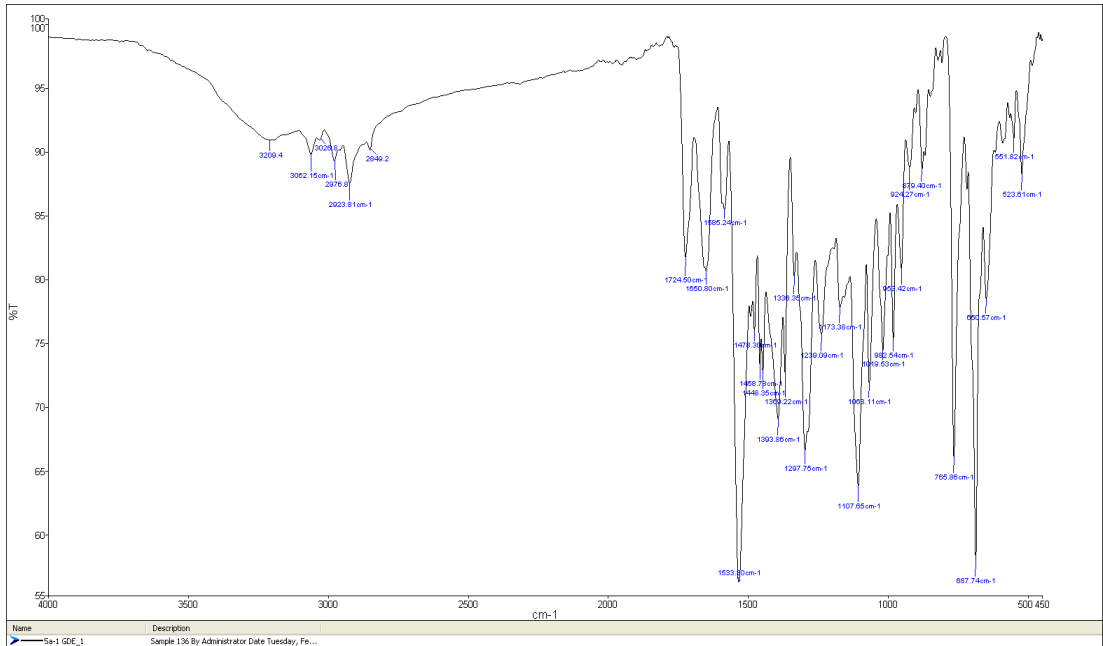
**Tablo 4.2:** Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m) <sup>1</sup>H-NMR verileri.

Madde No	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm, DMSO-d <sub>6</sub> )		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X - H
<b>4a</b>	2,54 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,27–8,12 (m, 10H)	13,27 (g, prn -OH) 13,59 (g, prn -NH) 14,22 (g, prz -NH)
<b>4b</b>	2,60 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,35–8,36 (m, 9H)	11,83 (g, prn -OH) 12,76 (g, prn -NH) 13,39 (g, prz -NH)
<b>4c</b>	2,60 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,80 (s, 3H p-OCH <sub>3</sub> )	6,89–8,11 (m, 9H)	13,17 (g, prn -OH) 13,50 (g, prn -NH) 14,23 (g, prz -NH)
<b>4d</b>	2,63 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,36–7,93 (m, 9H)	13,30 (g, prn -OH) 12,77 (g, prn -NH) 13,63 (g, prz -NH)
<b>4e</b>	2,62 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,26 (s, 3H p-CH <sub>3</sub> )	7,11–8,11 (m, 9H)	13,22 (g, prn -OH) 5,47 (g, prn -NH) 13,54 (g, prz -NH)
<b>4f</b>	2,69 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,50–8,78 (m, 9H)	12,44 (g, prn -OH) 13,74 (g, prn -NH) 14,41 (g, prz -NH)
<b>4g</b>	2,63 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,81 (s, 3H m-OCH <sub>3</sub> )	6,83–8,13 (m, 9H)	13,26 (g, prn -OH) 13,60 (g, prn -NH) 14,32 (g, prz -NH)
<b>4h</b>	2,59 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,33–8,12 (m, 9H)	13,34 (g, prn -OH) 13,67 (g, prn -NH) 14,27 (g, prz -NH)
<b>4i</b>	2,64 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,19 (s, 3H m-CH <sub>3</sub> )	7,06–8,12 (m, 9H)	13,25 (g, prn -OH) 13,57 (g, prn -NH) 14,26 (g, prz -NH)
<b>4j</b>	2,41 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,44–7,96 (m, 9H)	12,38 (g, prn -OH) 12,63 (g, prn -NH) 12,95 (g, prz -NH)
<b>4k</b>	2,58 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,90 (s, 3H o-OCH <sub>3</sub> )	6,99–7,88 (m, 9H)	13,19 (g, prn -OH) 11,98 (g, prn -NH) 13,48 (g, prz -NH)
<b>4l</b>	2,60 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,34–7,84 (m, 9H)	12,34 (g, prn -OH) 12,01 (g, prn -NH) 12,83 (g, prz -NH)
<b>4m</b>	2,66 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,29 (s, 3H m-CH <sub>3</sub> )	7,03–8,15 (m, 9H)	13,21 (g, prn -OH) 13,67 (g, prn -NH) 14,24 (g, prz -NH)

#### 4.1.14 5-[[3'-Metil-4'-(fenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyu-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a)

5a bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.27) şu şekilde yorumlanabilir: 3385, 3305 ve 3209  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3062 ve 3026  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2976 ve 2923  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1724  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1533 ve 1478  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5a bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.28) göre; 2,61 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 7,31-8,39 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,75 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 13,62 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,23 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



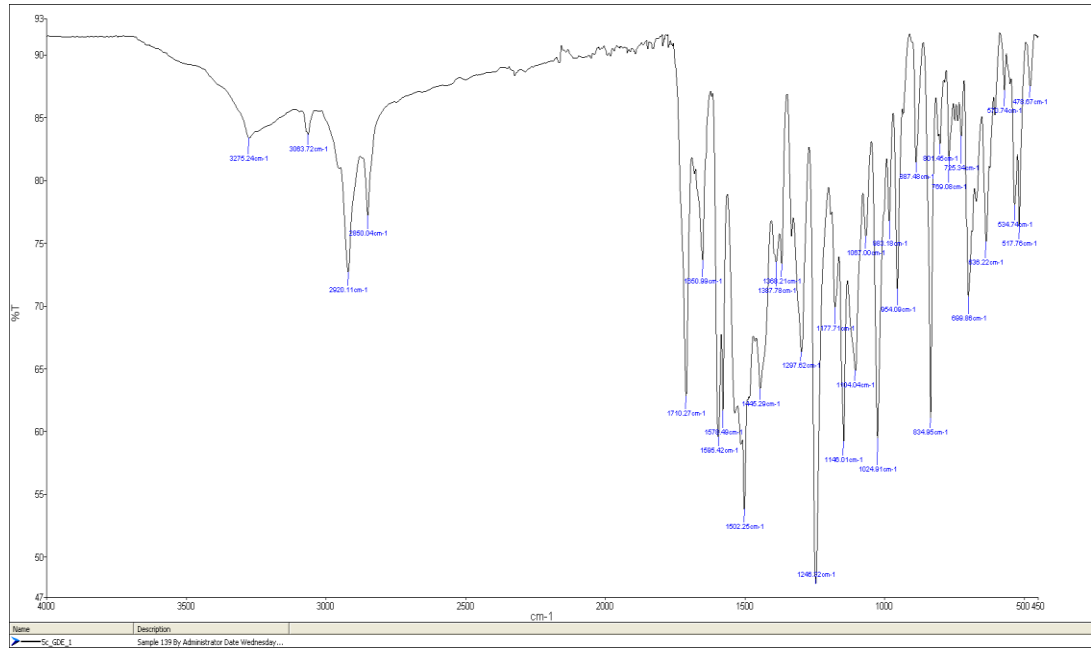
Şekil 4.27: 5a bileşiğinin FT-IR spektrumu.





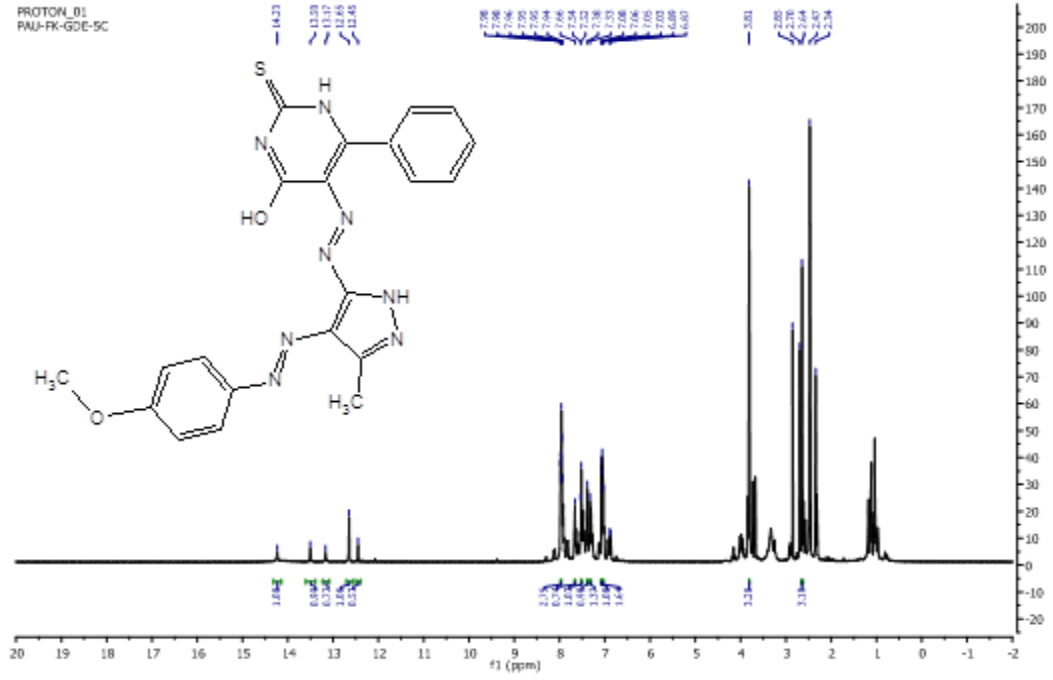
5c bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.31) şu şekilde yorumlanabilir: 3518, 3387 ve 3275  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3073 ve 3064  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2920 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1710  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1502 ve 1445  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5c bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.32) göre; 2,64 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 3,81 ppm'de p- $\text{OCH}_3$  protonları, 6,87-7,98 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,65 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 13,50 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,23 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.31: 5c bileşiğinin FT-IR spektrumu.



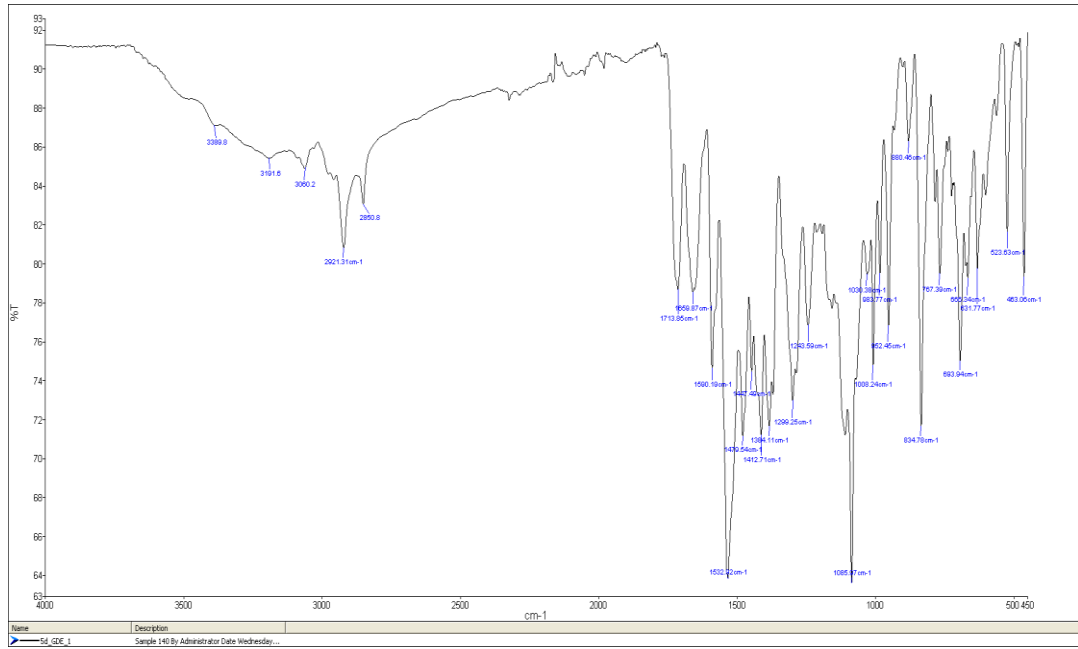


Şekil 4.32: 5c bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

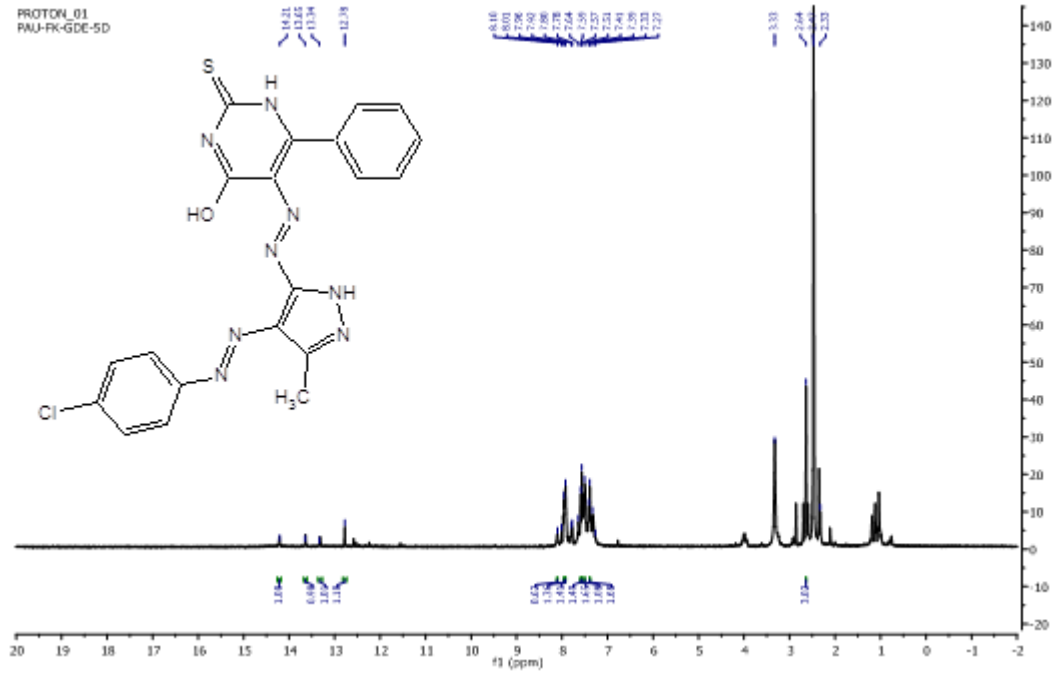
#### 4.1.17 5-{{3'-Metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidroirimidin-4-(1H)-on (5d)

5d bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.33) şu şekilde yorumlanabilir: 3487, 3389 ve 3191  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3060 ve 3091  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2921 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1713  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1532 ve 1479  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5d bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine (Şekil 4.34) göre; 2,64 ppm'de pirazole bağlı CH<sub>3</sub> protonları, 7,27-8,10 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,78 ppm'de pirimidin halkasındaki –OH protonu, 13,65 ppm'de pirimidin halkasındaki –NH protonu ve 14,21 ppm'de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.33: 5d bileşiminin FTIR spektrumu.

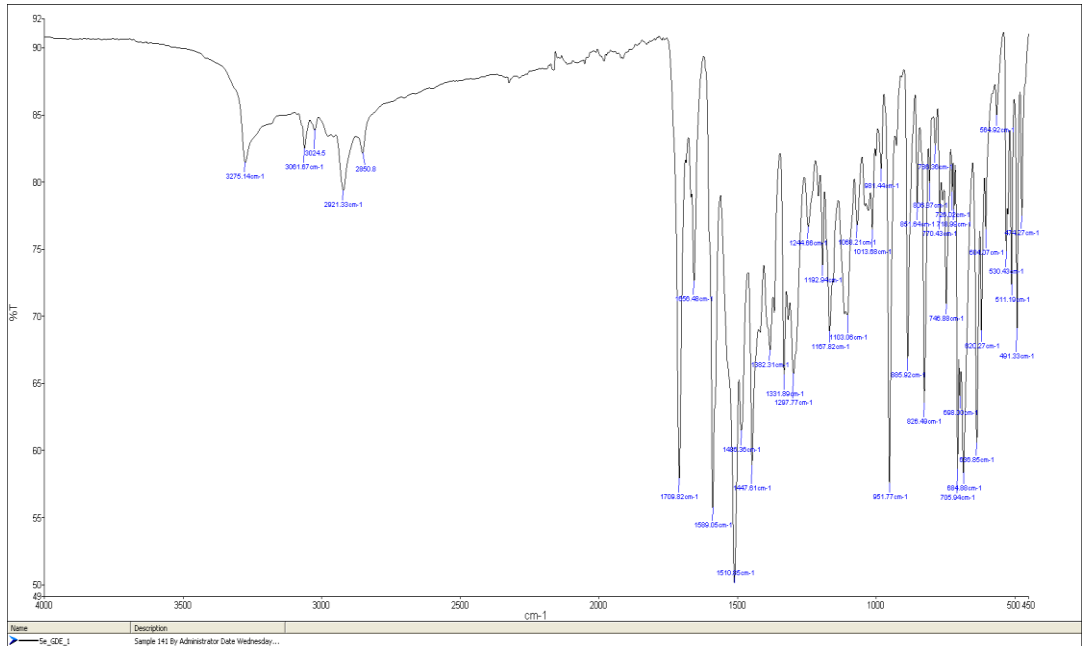


Şekil 4.34: 5d bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.18 5-[[3'-Metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5e)

5e bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.36) şu şekilde yorumlanabilir: 3416, 3316 ve 3275  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3061 ve 3024  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2921 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1709  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1510 ve 1486  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5e bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.37) göre; 2,66 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 2,35 ppm'de p- $\text{CH}_3$  protonları, 7,12-8,12 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,69 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 13,56 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,21 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.35: 5e bileşiğinin FT-IR spektrumu.

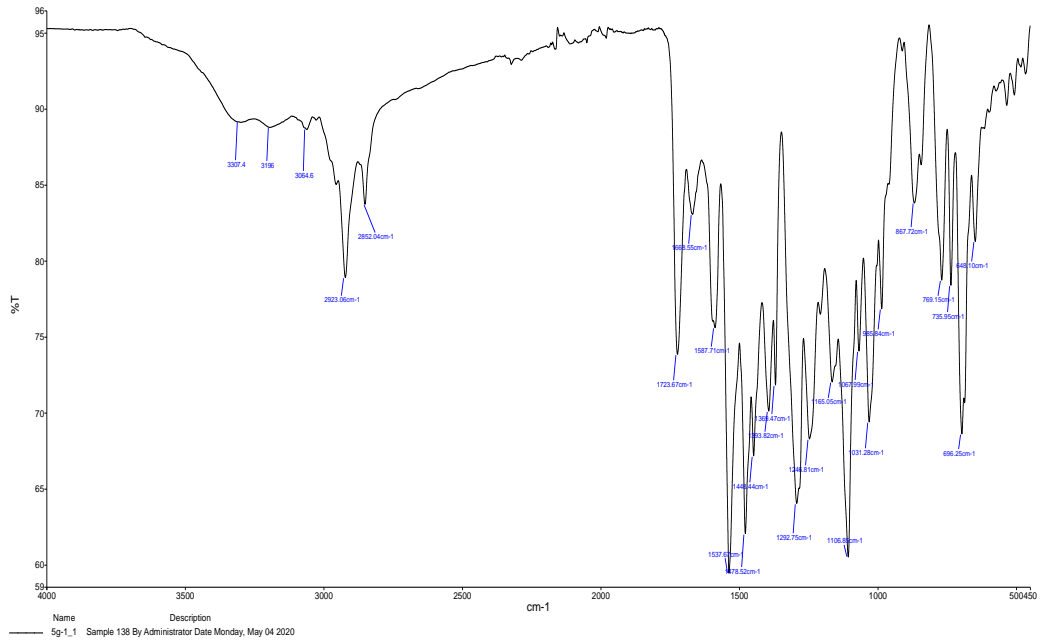




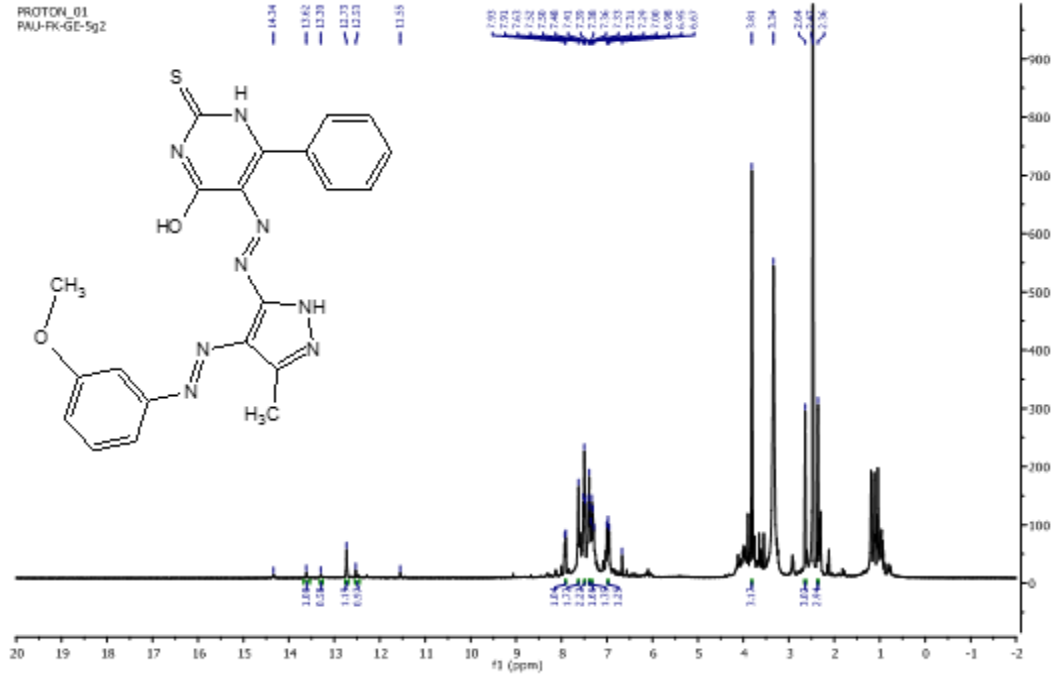
#### 4.1.20 5-[[3'-Metil-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5g)

5g bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.25) şu şekilde yorumlanabilir: 3414, 3305 ve 3196  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3064 ve 3027  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2923 ve 2852  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1723  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1537 ve 1478  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5g bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.26) göre; 2,64 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 3,81 ppm'de m- $\text{OCH}_3$  protonları, 6,67-7,93 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,53 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,73 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 14,34 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.39: 5g bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.40: 5g bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.21 5-[[3'-Metil-4'-(3''-klorfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5h)

5h bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.41) şu şekilde yorumlanabilir: 3420, 3256 ve 3169 cm<sup>-1</sup> pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3086 ve 3064 cm<sup>-1</sup> aromatik C-H, 2922 ve 2851 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H, 1711 cm<sup>-1</sup> C=O, 1515 ve 1445 cm<sup>-1</sup> N=N gerilme titreşimleridir.

5h bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine (Şekil 4.42) göre; 2,67 ppm'de pirazole bağlı CH<sub>3</sub> protonları, 7,30-8,09 ppm aralığında aromatik halka protonları, 13,34 ppm'de pirimidin halkasındaki –OH protonu, 13,66 ppm'de pirimidin halkasındaki –NH protonu ve 14,26 ppm'de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.

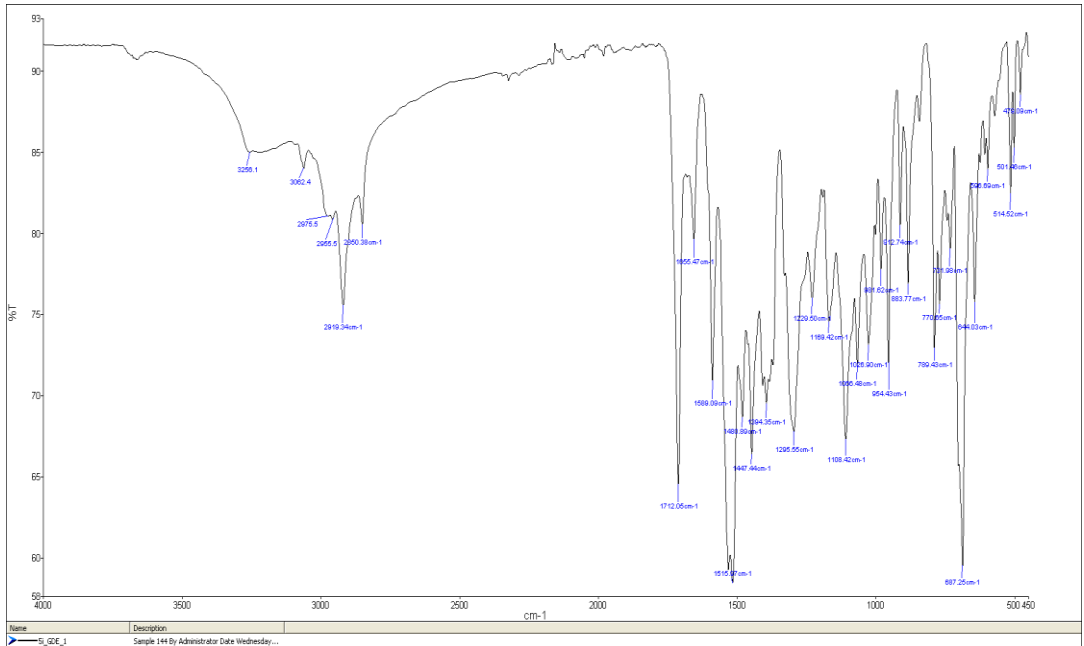




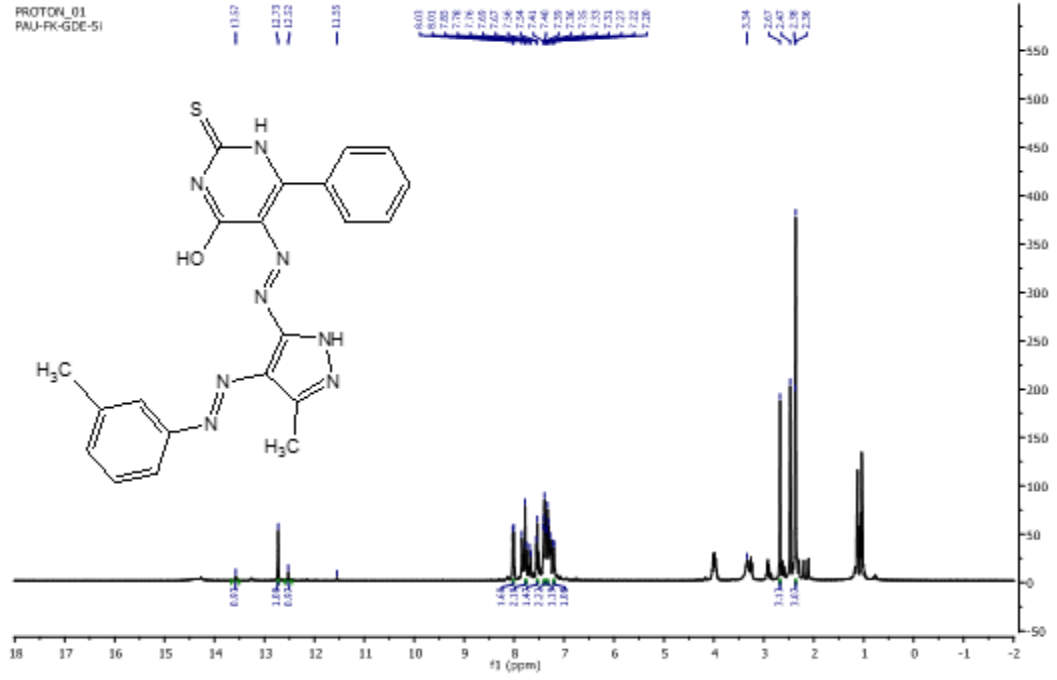
#### 4.1.22 5-[[3'-Metil-4'-(3''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5i)

5i bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.43) şu şekilde yorumlanabilir: 3318, 3256 ve 3169  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3062 ve 3026  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2919 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1712  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1515 ve 1480  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5i bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.44) göre; 2,67 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 2,36 ppm'de m- $\text{CH}_3$  protonları, 7,20-8,03 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,52 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,73 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 13,57 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.43: 5i bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.44: 5i bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.23 5-[[3'-Metil-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5j)

5j bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.45) şu şekilde yorumlanabilir: 3510, 3321 ve 3271 cm<sup>-1</sup> pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3104 ve 3064 cm<sup>-1</sup> aromatik C-H, 2918 ve 2849 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H, 1771 cm<sup>-1</sup> C=O, 1535 ve 1518 cm<sup>-1</sup> N=N gerilme titreşimleridir.

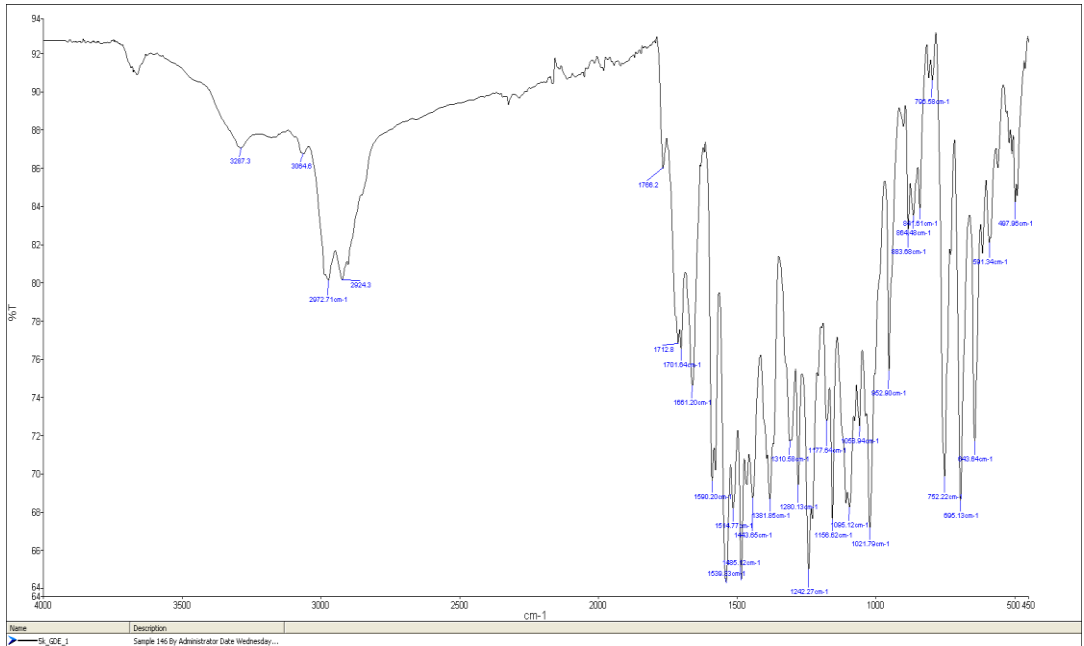
5j bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine (Şekil 4.46) göre; 2,70 ppm'de pirazole bağlı CH<sub>3</sub> protonları, 7,32-7,99 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,40 ppm'de pirimidin halkasındaki –OH protonu, 12,65 ppm'de pirimidin halkasındaki –NH protonu ve 12,96 ppm'de pirazol halkasındaki –NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



#### 4.1.24 5-[[3'-Metil-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo]-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5k)

5k bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.47) şu şekilde yorumlanabilir: 3459, 3287 ve 3176  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkarındaki N-H, 3100 ve 3064  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2972 ve 2924  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1712  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1539 ve 1485  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5k bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.48) göre; 2,61 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 3,90 ppm'de  $\text{o-OCH}_3$  protonları, 6,99-7,98 ppm aralığında aromatik halka protonları, 11,71 ppm'de pirimidin halkasındaki  $-\text{OH}$  protonu, 11,99 ppm'de pirimidin halkasındaki  $-\text{NH}$  protonu ve 12,46 ppm'de pirazol halkasındaki  $-\text{NH}$  protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.47: 5k bileşiğinin FT-IR spektrumu.

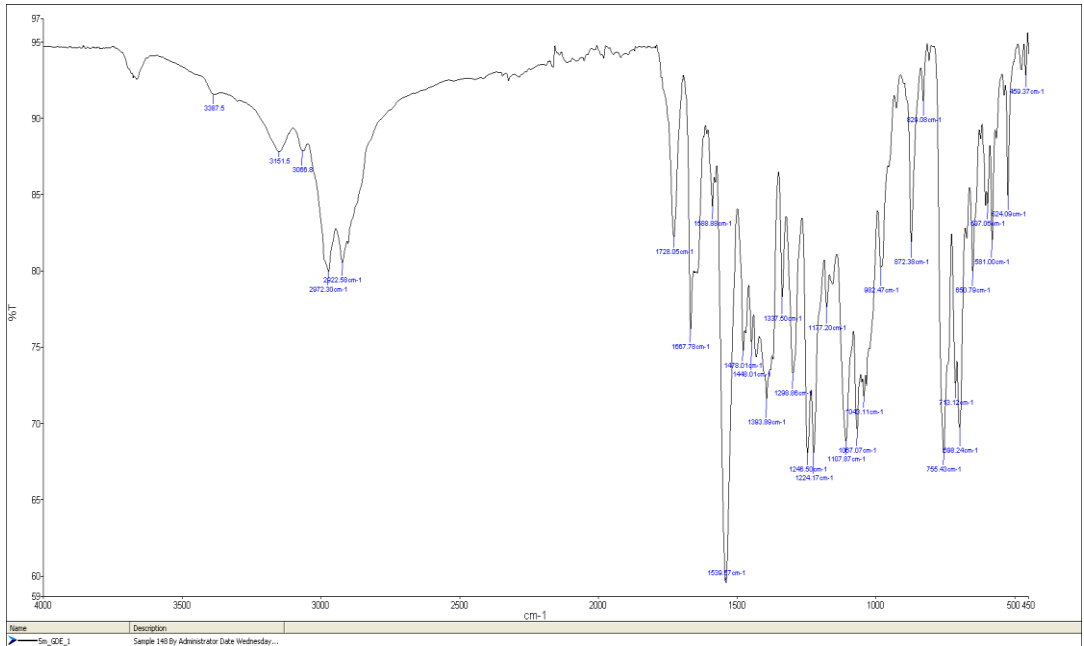




#### 4.1.26 5-[[3'-Metil-4'-(2''-metilfenilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiy-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5m)

5m bileşiminin FT-IR spektrumu verileri (Şekil 4.51) şu şekilde yorumlanabilir: 3387, 3301 ve 3151  $\text{cm}^{-1}$  pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H, 3066 ve 3027  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H, 2972 ve 2922  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H, 1728  $\text{cm}^{-1}$  C=O, 1539 ve 1478  $\text{cm}^{-1}$  N=N gerilme titreşimleridir.

5m bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerine (Şekil 4.52) göre; 2,62 ppm'de pirazole bağlı  $\text{CH}_3$  protonları, 2,32 ppm'de o- $\text{CH}_3$  protonları, 7,14-8,10 ppm aralığında aromatik halka protonları, 12,36 ppm'de pirimidin halkasındaki -OH protonu, 12,74 ppm'de pirimidin halkasındaki -NH protonu ve 13,57 ppm'de pirazol halkasındaki -NH protonuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.51: 5m bileşiminin FT-IR spektrumu.





**Tablo 4.3:** Sentezlenen boyarmaddelerin (5a-5m) FT-IR değerleri.

Madde no	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )				
	$\nu$ NH	$\nu$ Aromatik-H	$\nu$ Alifatik-H	$\nu$ C=O	$\nu$ N=N
5a	3385, 3305, 3209	3062, 3026	2976, 2923	1724	1533, 1478
5b	3425, 3381, 3192	3094, 3064	2921, 2851	1716	1518, 1480
5c	3518, 3287, 3275	3073, 3064	2920, 2850	1710	1502, 1445
5d	3487, 3389, 3191	3061, 3024	2921, 2850	1713	132, 1479
5e	3416, 3316, 3275	3061, 3024	2921, 2850	1709	1510, 1486
5f	3403, 3314, 3189	3111, 3091	2918, 2850	1721	1525, 1446
5g	3414, 3305, 3196	3064, 3027	2923, 2852	1723	1537, 1478
5h	3420, 3256, 3158	3086, 3064	2922, 2851	1711	1515, 1445
5i	3318, 3256, 3169	3062, 3026	2919, 2850	1712	1515, 1480
5j	3510, 3321, 3271	3104, 3064	2918, 2849	1771	1535, 1518
5k	3459, 3287, 3176	3100, 3064	2972, 2924	1712	1539, 1485
5l	3427, 3283, 3241	3087, 3060	2921, 2853	1715	1513,1462
5m	3387,3301, 3151	3066, 3027	2972, 2922	1728	1539, 1478

**Tablo 4.4:** Sentezlenen boyarmaddelerin (5a-5m) <sup>1</sup>H-NMRdeğerleri.

Madde No	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm, DMSO-d <sub>6</sub> )		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X - H
<b>5a</b>	2,61 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,31-8,13 (m, 10H)	12,75 (g, prm -OH) 13,62 (g, prm -NH) 14,23 (g, prz -NH)
<b>5b</b>	2,64 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,31-8,39 (m, 9H)	12,58 (g, prm -OH) 12,78 (g, prm -NH) 13,64 (g, prz -NH)
<b>5c</b>	2,64 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,81 (s, 3H p-OCH <sub>3</sub> )	6,87-7,98 (m, 9H)	12,65 (g, prm -OH) 13,50 (g, prm -NH) 14,23 (g, prz -NH)
<b>5d</b>	2,64 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,27-8,10 (m, 9H)	12,78 (g, prm -OH) 13,65 (g, prm -NH) 14,21 (g, prz -NH)
<b>5e</b>	2,66 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,35 (s, 3H p-CH <sub>3</sub> )	7,12-8,12 (m, 9H)	12,69 (g, prm -OH) 13,56 (g, prm -NH) 14,21 (g, prz -NH)
<b>5f</b>	2,62 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,30-8,43 (m, 9H)	12,77 (g, prm -OH) 12,95 (g, prm -NH) 13,44 (g, prz -NH)
<b>5g</b>	2,64 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,81 (s, 3H m-OCH <sub>3</sub> )	6,67-7,93 (m, 9H)	12,53 (g, prm -OH) 12,73 (g, prm -NH) 14,34 (g, prz -NH)
<b>5h</b>	2,67 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,30-8,09 (m, 9H)	13,34 (g, prm -OH) 13,66 (g, prm -NH) 14,26 (g, prz -NH)
<b>5i</b>	2,67 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,36 (s, 3H m-CH <sub>3</sub> )	7,20-8,03 (m, 9H)	12,52 (g, prm -OH) 12,73 (g, prm -NH) 13,57 (g, prz -NH)
<b>5j</b>	2,70 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,32-7,99 (m, 9H)	12,40 (g, prm -OH) 12,65 (g, prm -NH) 12,96 (g, prz -NH)
<b>5k</b>	2,61 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 3,90 (s, 3H o-OCH <sub>3</sub> )	6,99-7,98 (m, 9H)	11,71 (g, prm -OH) 11,99 (g, prm -NH) 12,46 (g, prz -NH)
<b>5l</b>	2,63 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> )	7,40-8,03 (m, 9H)	12,05 (g, prm -OH) 12,38 (g, prm -NH) 12,85 (g, prz -NH)
<b>5m</b>	2,62 (s, 3H prz CH <sub>3</sub> ) 2,32 (s, 3H m-CH <sub>3</sub> )	7,14-8,10 (m, 9H)	12,36 (g, prm -OH) 12,74 (g, prm -NH) 13,57 (g, prz -NH)

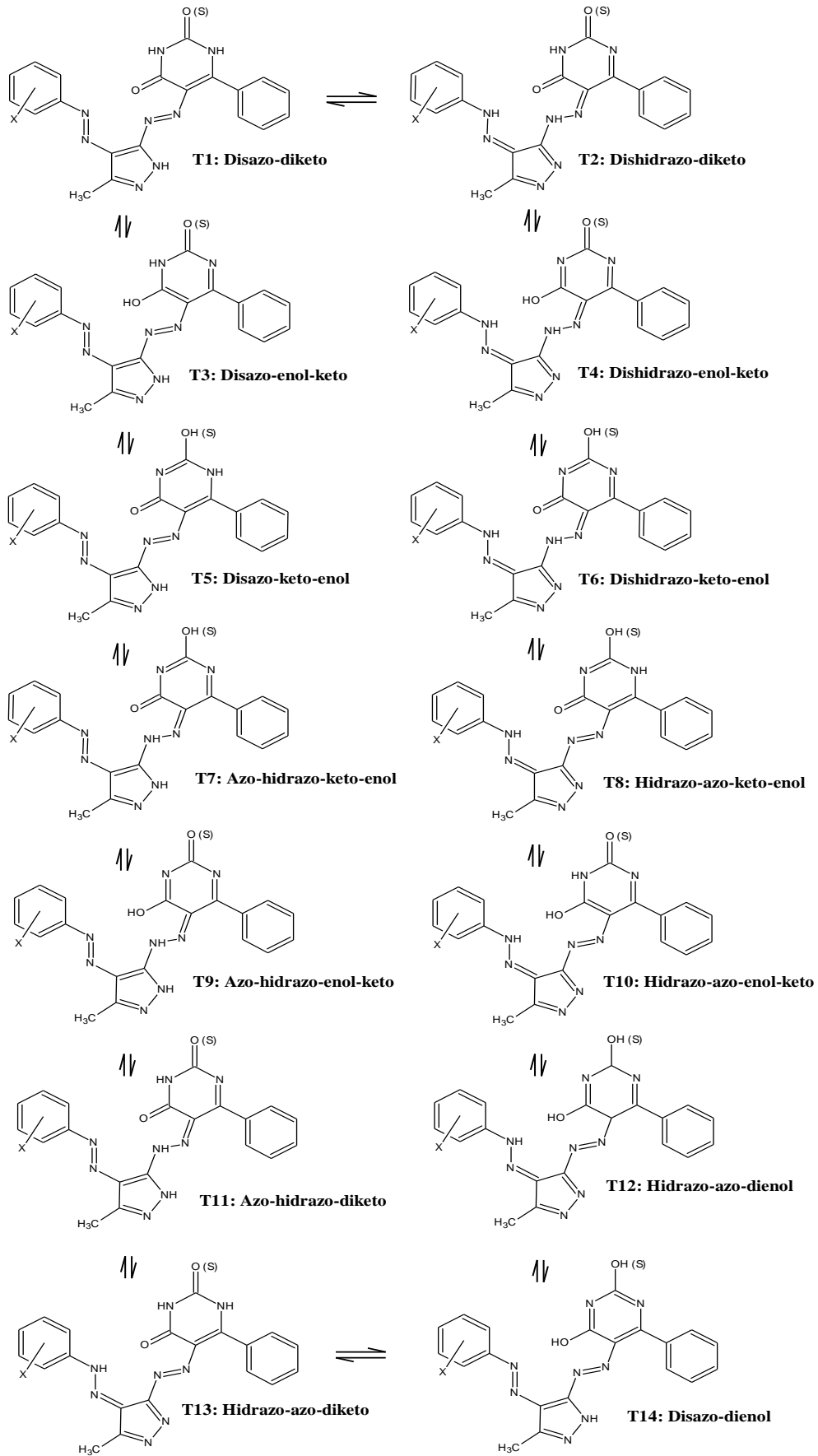
**Tablo 4.5:** Sentezlenen boyarmaddelerin (4a-4m ve 5a-5m) elemental analiz verileri.

Madde no	Molekül Formülü	%C		%H		%N	
		Hesp.	Bul.	Hesp.	Bul.	Hesp.	Bul.
4a	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	59,99	59,88	4,03	4,14	27,99	28,08
4b	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	53,93	53,88	3,39	3,25	28,30	28,11
4c	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	58,60	58,72	4,22	4,29	26,03	25,96
4d	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	55,24	55,08	3,48	3,40	25,77	25,84
4e	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	60,86	60,98	4,38	4,47	27,04	26,96
4f	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	53,93	53,80	3,39	3,45	28,30	28,41
4g	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	58,60	58,79	4,22	4,11	26,03	25,88
4h	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	55,24	55,38	3,48	3,33	25,77	25,69
4i	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	60,86	60,78	4,38	4,27	27,04	27,16
4j	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	53,93	53,97	3,39	3,31	28,30	28,19
4k	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	58,60	58,52	4,22	4,30	26,03	26,10
4l	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	55,24	55,15	3,48	3,56	25,77	25,72
4m	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	60,86	60,73	4,38	4,50	27,04	26,90
5a	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> OS	57,68	57,75	3,87	3,96	26,91	26,86
5b	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	52,06	51,94	3,28	3,17	27,32	27,28
5c	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	56,50	56,61	4,06	3,99	25,10	25,17
5d	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> OS	53,27	53,23	3,35	3,41	24,85	24,98
5e	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> OS	58,59	58,68	4,21	4,27	26,03	25,92
5f	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	52,06	51,90	3,28	3,35	27,32	27,20
5g	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	56,50	56,42	4,06	3,93	25,10	25,22
5h	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> OS	53,27	53,18	3,35	3,28	24,85	25,01
5i	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> OS	58,59	58,50	4,21	4,16	26,03	26,14
5j	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	52,06	51,98	3,28	3,20	27,32	27,39
5k	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	56,50	56,57	4,06	4,11	25,10	24,98
5l	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>8</sub> OS	53,27	53,33	3,35	3,31	24,85	24,91
5m	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> OS	58,59	58,63	4,21	4,31	26,03	25,97

Karakteristik yapı analizleri sonucunda bileşiklerin katı ya da çözelti halinde Şekil 4.53’de gösterilen 14 farklı tautomerik formdan biri ya da birkaçının karışımı şeklinde olabileceği düşünülmektedir.

Disazo boyarmaddelerin FT-IR spektrumlarında  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında 3 adet N-H piki ve  $1780-1580\text{ cm}^{-1}$  aralığında 4a-4m bileşikleri için 2 adet C=O piki ya da 5a-5m bileşikleri için 1 tane C=O piki gözlenmiştir. Bu sonuçlar, boyarmaddelerin katı haldeyken disazo-diketo (T1), dishidrazo-diketo (T2), azo-hidrazo-diketo (T11) ya da hidrazo-azo-diketo (T13) tautomerlerinden biri halinde olduğunu düşündürmektedir.

Disazo boyarmaddelerin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında, 13,34-11,71 ppm’de pirimidin O-H ya da N-H, 13,67-11,98 ppm’de pirimidin N-H ve 14,41-12,46 ppm’de N-H pikleri görülmektedir. Bu sonuçlar boyarmaddelerin DMSO içinde disazo-enol-keto (T3), disazo-keto-enol (T5) ya da disazo-dienol (T14) formlarından biri veya birkaçı şeklinde bulunabileceğini göstermektedir.



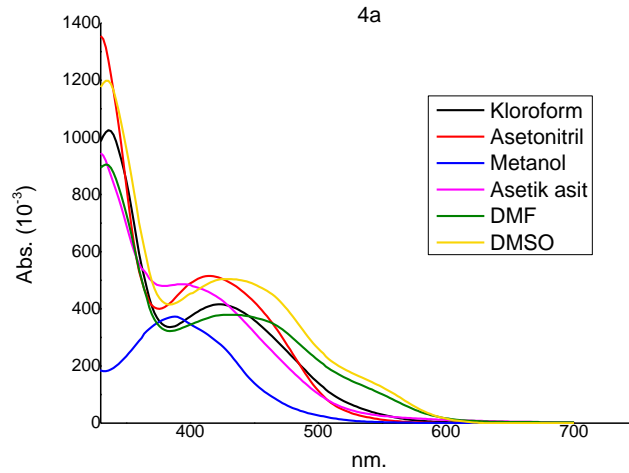
Şekil 4.53: Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları.

## 4.2 Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

### 4.2.1 UV-Vis Spektrumlarına Çözücü Etkisi

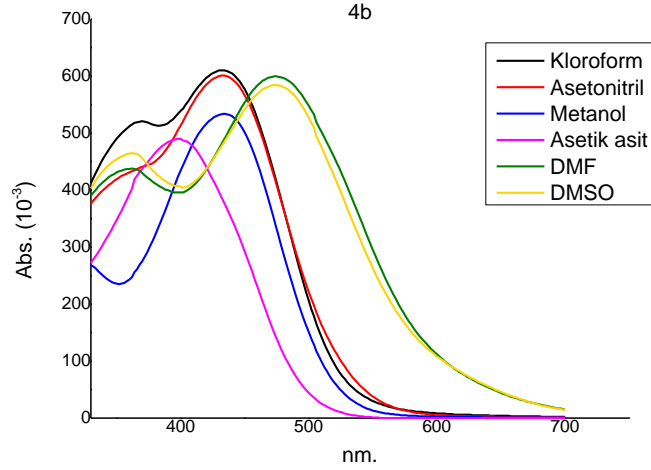
Bölüm 3.2.4’de elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, kloroform ve metanol olmak üzere toplamda 6 farklı çözücü içerisinde kaydedilen UV-Vis. spektrumları incelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.6’ da listelenmiştir.

#### 4.2.1.1 5-[[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion (4a-4m)



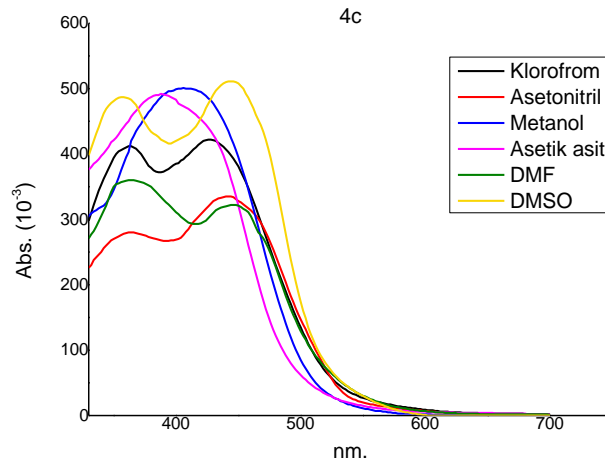
Şekil 4.54: 4a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.54’te verilen grafiğe göre; 4a bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum noktası gözlenmiştir. Kloroform ve asetonitril içinde bileşiğin absorpsiyon maksimum noktasının çok değişmediği ancak asetik asit ve metanol içinde kısa dalga boyuna doğru kaydığı gözlenmiştir.



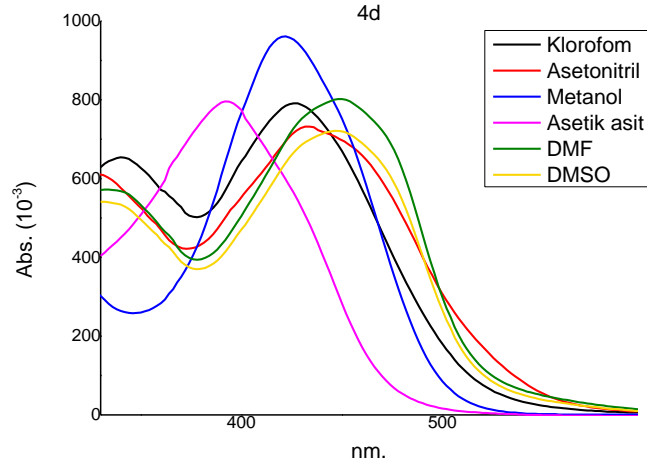
**Şekil 4.55:** 4b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.55'te verilen grafiğe göre; 4b bileşiğinin metanol ve asetik asitte tek maksimum noktası gözlenirken, diğer çözücülerde iki maksimum noktası gözlenmiştir. Asetonitrilde gözlenen ikinci absorpsiyon bandı omuzlanma şeklindedir. Ayrıca kloroforma göre birincil absorpsiyon bandları için, asetik asit daha hipsokromik bir band verirken, DMF ve DMSO absorpsiyon bandları daha batokromik bölgede gözlenmiştir.



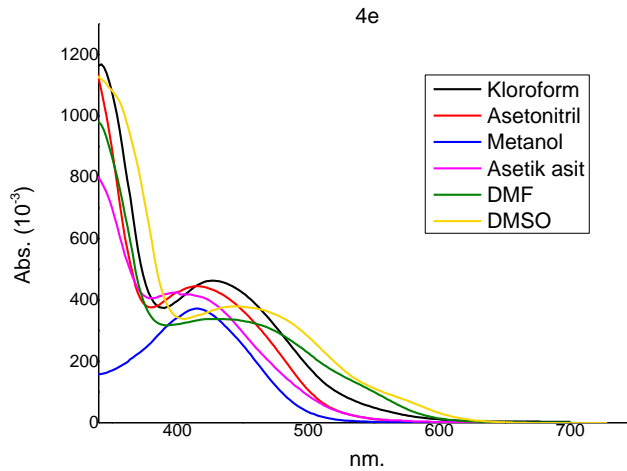
**Şekil 4.56:** 4c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.56'da verilen grafiğe göre; 4c bileşiğinin metanol ve asetik asitte tek maksimum noktası gözlenirken, diğer çözücülerde iki maksimum noktası gözlenmiştir. Kloroforma göre DMF, DMSO ve asetonitrildeki absorpsiyon dalga boyunda batokromik kayma, asetik asit ve metanolde ise hipsokromik kayma gözlenmiştir.



**Şekil 4.57:** 4d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

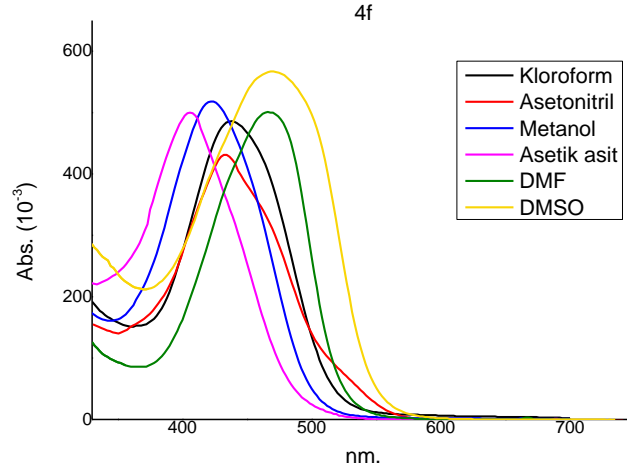
Şekil 4.57’de verilen grafiğe göre; 4d bileşiğinin metanol ve asetik asitte tek maksimum noktası gözlenirken, diğer çözücülerde iki maksimum noktası gözlenmiştir. Maksimum absorpsiyon dalgaboylarında kloroforma göre metanolde bir fark gözlenmezken, asetik asitte hipsokromik, asetonitril, DMF ve DMSO’da batokromik kayma gözlenmiştir.



**Şekil 4.58:** 4e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

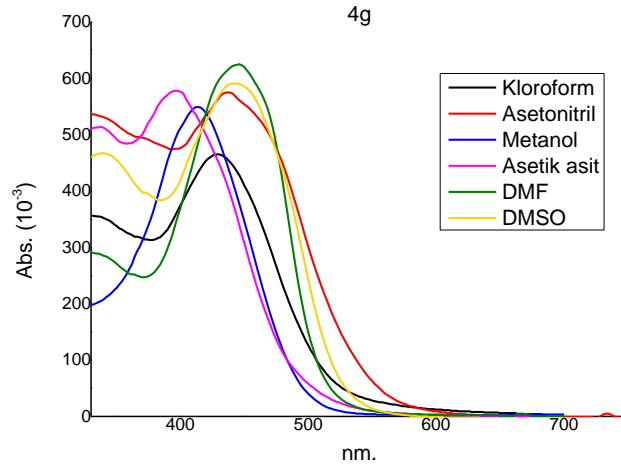
Şekil 4.58’de verilen grafiğe göre; 4e bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum noktadan söz edilebilir. Kloroforma göre maksimum absorpsiyon noktaları kıyaslandığında DMF ve DMSO içindeki net bir fark gözlenemezken, asetik asit, asetonitril ve metanol içinde hipsokromik kayma gözlenmiştir.





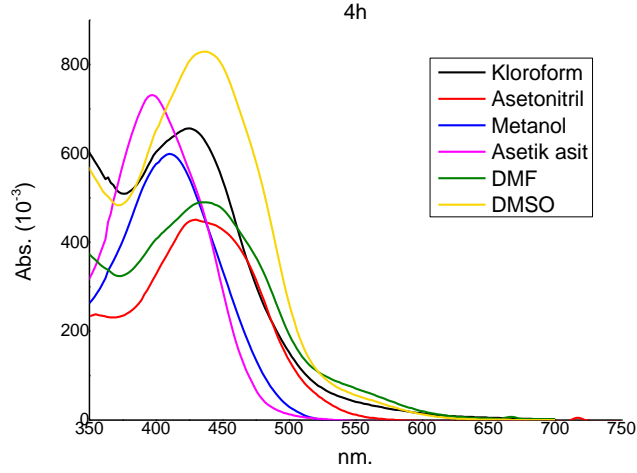
**Şekil 4.59:** 4f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.59’da verilen grafiğe göre; 4f bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum noktası gözlenmiştir. Kloroforma göre maksimum absorpsiyon noktaları kıyaslandığında asetonitrildenet bir değişiklik gözlenemezken, DMF ve DMSO içindeki batokromik kayma, asetik asit ve metanol içinde hipsokromik kayma belirlenmiştir.



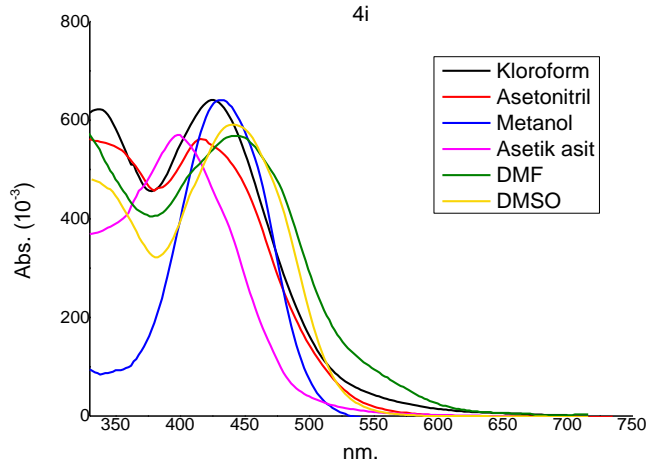
**Şekil 4.60:** 4g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.60’taki grafiğe göre; 4g bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre asetonitrilde net bir değişiklik gözlenmezken, asetik asit ve metanolde hipsokromik, DMF ve DMSO’da batokromik kayma gözlenmiştir.



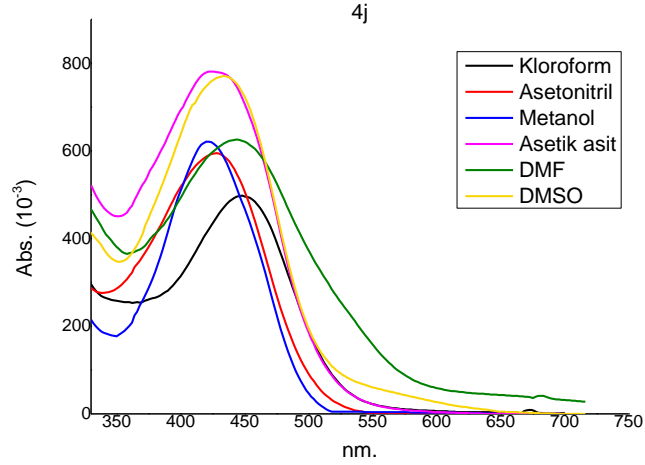
**Şekil 4.61:** 4h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.61'deki grafiğe göre; 4h bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre asetik asit ve metanolde hipsokromik, DMF ve DMSO'da batokromik kayma gözlenmiştir. Asetonitrilde net bir değişiklik gözlenmemiştir.



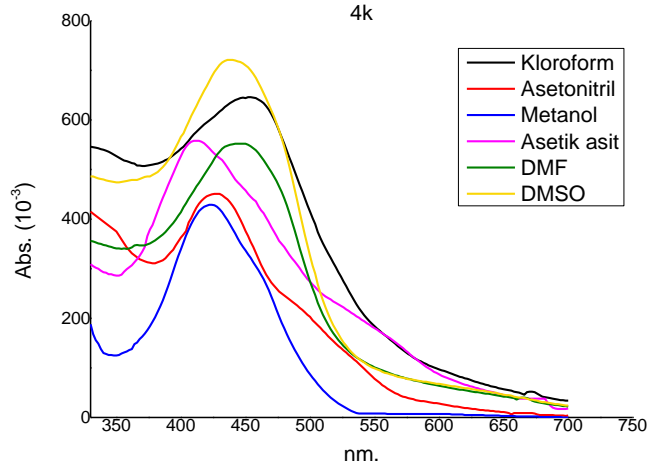
**Şekil 4.62:** 4i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.62'deki grafiğe göre; 4i bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre asetik asit ve asetonitrilde hipsokromik kayma, DMF ve DMSO'da batokromik kayma gözlenmiştir. Metanolde net bir değişiklik gözlenmemiştir.



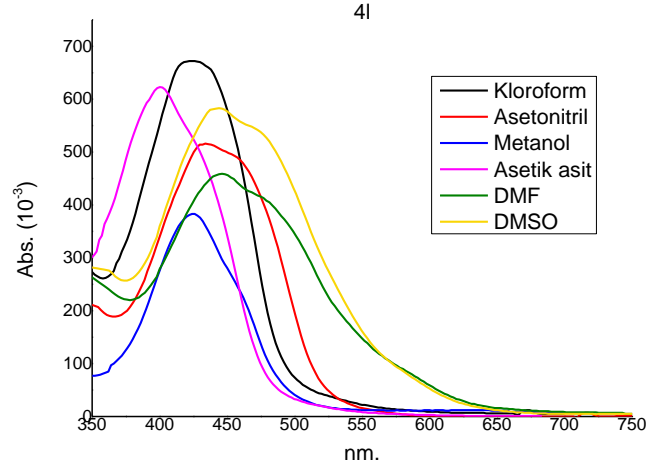
**Şekil 4.63:** 4j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.63'teki grafiğe göre; 4j bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre DMF ve DMSO'da net bir değişim gözlenmezken, asetonitril, asetik asit ve metanolde hipsokromik kayma belirlenmiştir.



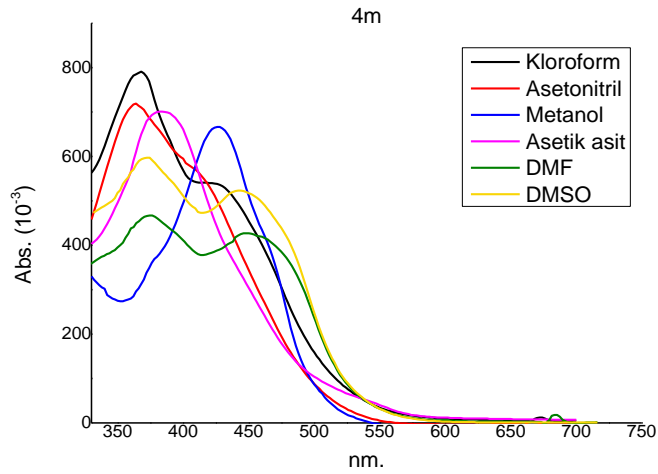
**Şekil 4.64:** 4k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.64'teki grafiğe göre; 4k bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre DMF ve DMSO'da net bir değişim gözlenmezken, asetik asit, asetonitril ve metanolde hipsokromik kayma belirlenmiştir. Ayrıca asetik asit ve asetonitrilde uzun dalgaboyunda bir omuzlanma görülmektedir.



**Şekil 4.65:** 4l bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

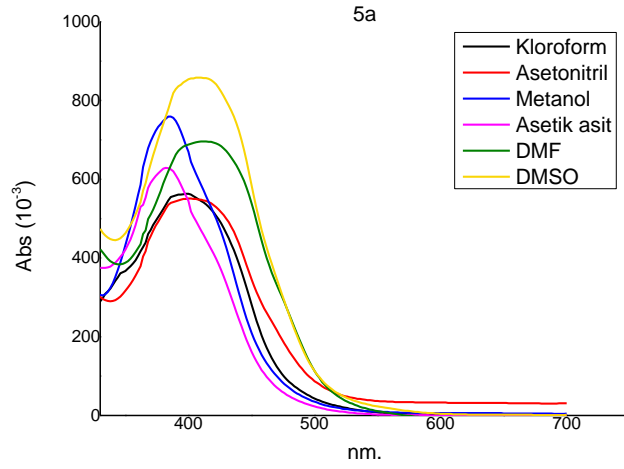
Şekil 4.65'teki grafiğe göre; 4l bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroformda gözlenen maksimum absorpsiyon bandına göre asetonitril ve metanol için bir farklılık gözlenmezken asetik asitte hipsokromik kayma, DMF ve DMSO'da batokromik kayma belirlenmiştir.



**Şekil 4.66:** 4m bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

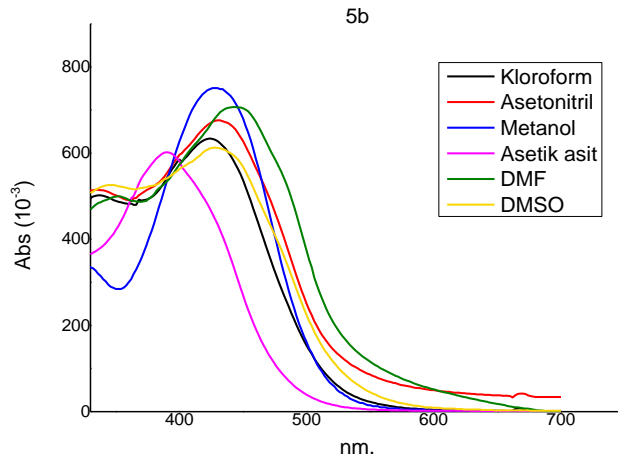
Şekil 4.66'daki grafiğe göre; 4m bileşiğinin asetik asit, asetonitril ve metanol içinde tek, kloroform, DMF ve DMSO'da iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre metanol ve asetik asitte batokromik kayma belirlenmiştir. Kloroform, DMF ve DMSO'da beliren ikincil absorpsiyon bandları daha uzun dalgaboyunda gözlenmiştir.

4.2.1.2 5-[[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m)



Şekil 4.67: 5a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

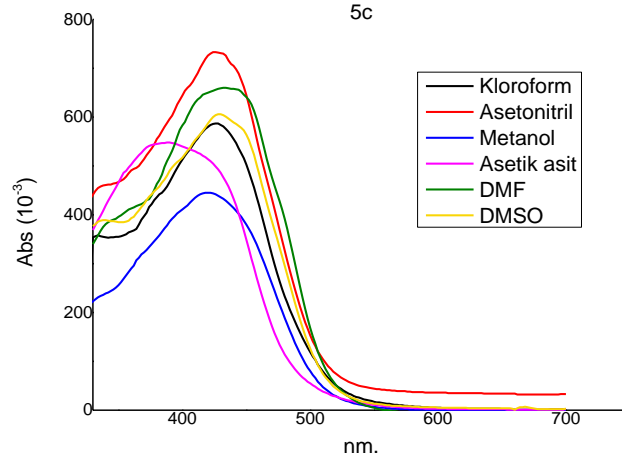
Şekil 4.67'deki grafiğe göre; 5a bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre metanol ve asetik asitte hipsokromik kayma, DMF ve DMSO'da batokromik kayma gözlenmiştir. Asetonitril içinde alınan absorpsiyon spektrumunda ise kloroforma göre net bir kayma gözlenmemiştir.



Şekil 4.68: 5b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

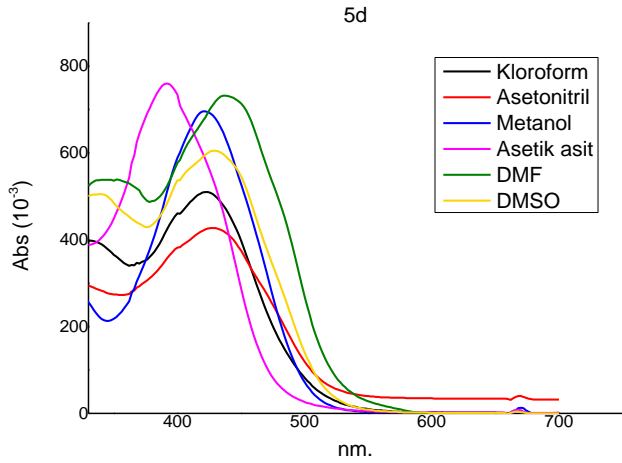
Şekil 4.68'deki grafiğe göre; 5b bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte

hipsokromik kayma, DMF’de ise batokromik kayma gözlenmiştir. Diğer çözücüler için net bir değişim belirlenmemiştir.



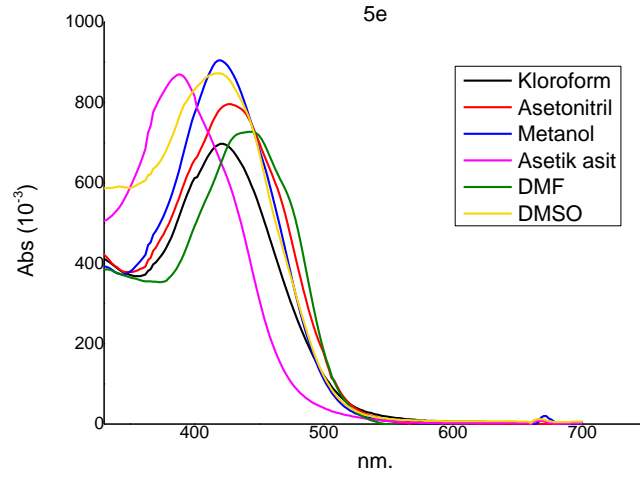
Şekil 4.69: 5c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.69’deki grafiğe göre; 5c bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit hariç kalan 5 çözücünün absorpsiyon yaptığı dalga boyları birbirine çok yakındır.



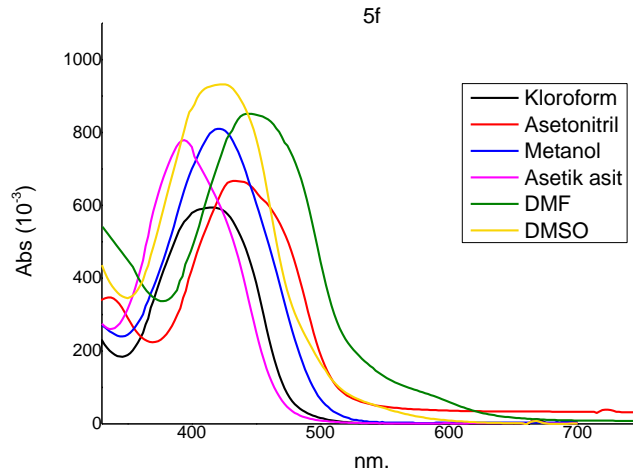
Şekil 4.70: 5d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.70’teki grafiğe göre; 5d bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma, DMF’de batokromik kayma gözlenirken, asetonitril, DMSO ve metanolde belirgin bir kayma gözlenmemiştir.



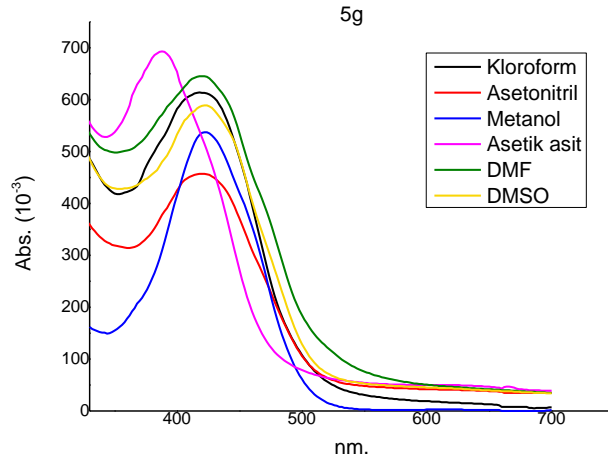
**Şekil 4.71:** 5e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.71'deki grafiğe göre; 5e bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma, DMF'de batokromik kayma gözlenmiştir. Asetonitril, DMSO ve metanolde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



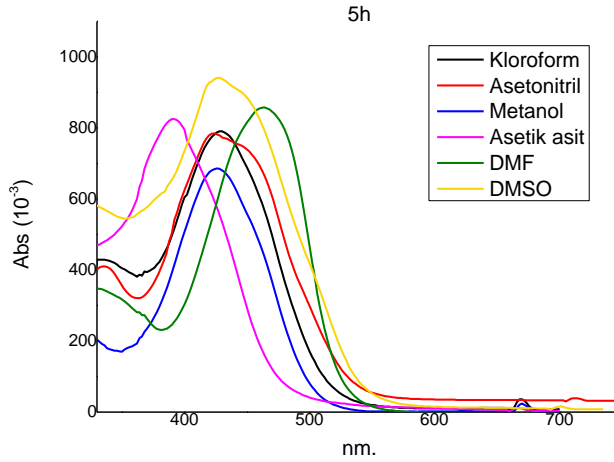
**Şekil 4.72:** 5f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.72'deki grafiğe göre; 5f bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma, DMF'de ise batokromik kayma gözlenmiştir. Ayrıca DMF'de 550 nm dalga boyunda bir omuzlanma belirlenmiştir.



**Şekil 4.73:** 5g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

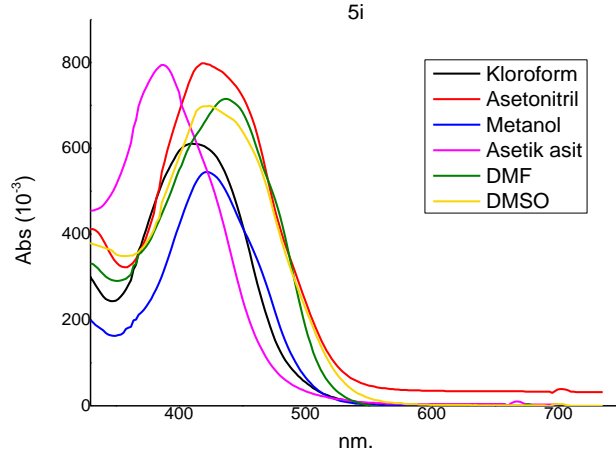
Şekil 4.73'teki grafiğe göre; 5g bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit hariç kalan 5 çözücünün absorpsiyon yaptığı dalga boyları hemen hemen aynıdır.



**Şekil 4.74:** 5h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

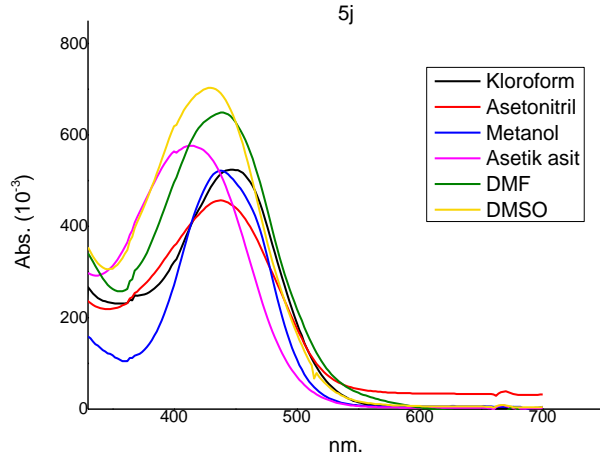
Şekil 4.74'teki grafiğe göre; 5h bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma, DMF'de ise batokromik kayma gözlenirken, asetonitril, metanol ve DMSO'da net bir fark gözlenmemiştir.





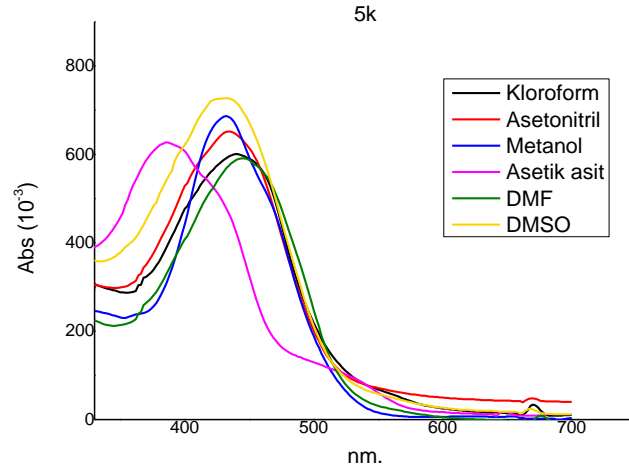
Şekil 4.75: 5i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.75'teki grafiğe göre; 5i bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asitte hipsokromik kayma, DMF, DMSO, asetonitril ve metanolde ise batokromik kayma gözlenmiştir.



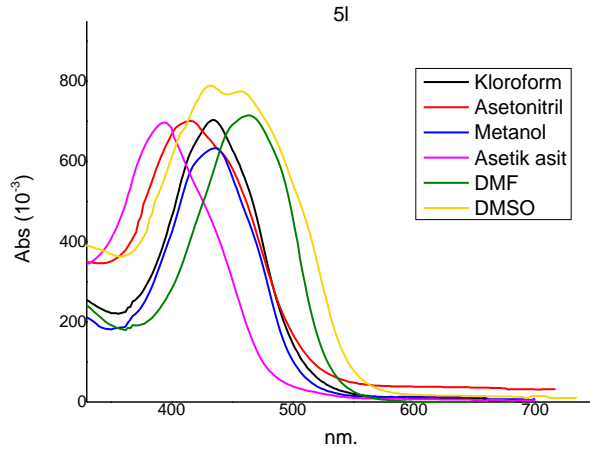
Şekil 4.76: 5j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.76'daki grafiğe göre; 5j bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre diğer çözücülerde hipsokromik kayma belirlenmiştir. En belirgin hipsokromik kayma ise asetik asitte gözlenmiştir.



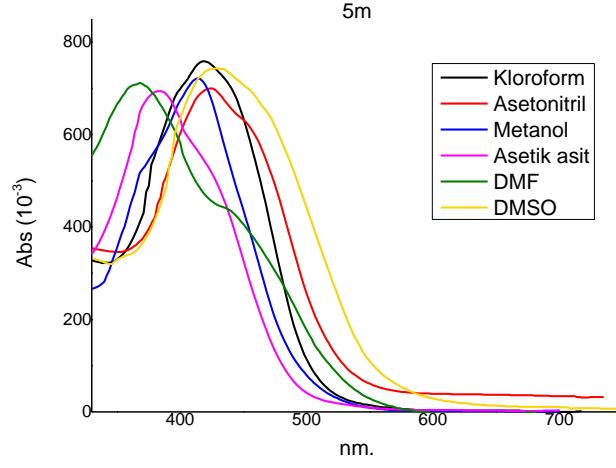
**Şekil 4.77:** 5k bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.77'deki grafiğe göre; 5k bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asit daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yapmıştır. Ayrıca asetik asitte 528 nm'de bir omuzlanma görülmektedir. Diğer çözücülerin absorpsiyon yaptığı dalga boyları kloroformla hemen hemen aynıdır.



**Şekil 4.78:** 5l bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.78'deki grafiğe göre; 5l bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asit ve asetonitrilde hipsokromik, DMF'de ise batokromik kayma belirlenmiştir. DMSO içinde birbirine çok yakın iki maksimum noktası (432 ve 442 nm) görülmüştür.



**Şekil 4.79:** 5m bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.79'daki grafiğe göre; 5m bileşiğinin tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroforma göre asetik asit ve DMF'de hipsokromik kayma belirlenmiştir. Ayrıca DMF'de 440 nm'de bir omuzlanma görülmektedir.

**Tablo 4.6:** Bileşiklerin (4a-4m ve 5a-5m) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi (nm).

	<b>Kloroform</b>	<b>Asetonitril</b>	<b>Metanol</b>	<b>Asetik asit</b>	<b>DMF</b>	<b>DMSO</b>
<b>4a</b>	422	414	388	392	430, 550-o	428, 550-o
<b>4b</b>	432	432	434	400	474	474
<b>4c</b>	428	442	412	380	444	446
<b>4d</b>	426	434	422	392	448	446
<b>4e</b>	428	416	414	400	450	442
<b>4f</b>	438	432	422	404	466	468
<b>4g</b>	430	434	414	396	446	443
<b>4h</b>	424	430	410	398	436	436
<b>4i</b>	426	416	432	398	444	440
<b>4j</b>	448	428	422	424	434	430
<b>4k</b>	454	430, 496-o	424	415, 542-o	448	438
<b>4l</b>	430	434	424	400	446	444
<b>4m</b>	426	362, 409-o	424	384	448	442
<b>5a</b>	400	402	386	382	414	410
<b>5b</b>	424	432	430	390	444	428
<b>5c</b>	428	426	422	390	434	430
<b>5d</b>	424	430	422	392	438	430
<b>5e</b>	422	428	420	388	444	420
<b>5f</b>	418	434	422	394	442, 550-o	426
<b>5g</b>	418	422	424	388	422	424
<b>5h</b>	430	424	426	392	464	428
<b>5i</b>	410	420	422	388	438	424
<b>5j</b>	448	438	438	416	440	430
<b>5k</b>	440	434	432	388, 528-o	446	434
<b>5l</b>	434	416	436	394	464	432
<b>5m</b>	418	424	414	384	368, 440-o	430

*o: omuz*

#### 4.2.2 UV-Vis Spektrumlarına Sübstitüent Etkisi

Sentezlenen boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent etkileri Tablo 4.6 dikkate alınarak incelenmiştir.

Pirazol-pirimidin-2-on türevi (4a-4m) boyarmaddelerin yapısında bulunan o-, m- ve p- konumlarına kuvvetli elektron çekici olan  $-NO_2$  sübstitüentinin bağlanması ile 4a bileşiğine göre bütün çözücüler içinde absorpsiyon spektrumlarında batokromik kayma gözlenmiştir. Yine o-, m- ve p- konumlarına zayıf elektron çekici olan  $-Cl$  sübstitüentinin bağlanması ile 4a bileşiğine göre asetonitril, metanol, DMF ve DMSO içinde absorpsiyon spektrumlarında batokromik kayma gözlenirken, asetik asit ve kloroformda net bir değişim kaydedilmemiştir. m- ve p- konumlarında kuvvetli elektron verici özelliğe sahip  $-OCH_3$  sübstitüentinin bulunması, maksimum dalga boyunu 4a bileşiğine göre asetonitril, metanol, DMF ve DMSO'da daha uzun dalgaboyuna kaydırırken, asetik asit ve kloroformda ise net bir değişim gözlenmemiştir.  $-OCH_3$  sübstitüenti o- konumuna bağlandığında ise 4a bileşiğine göre bütün çözücülerde absorpsiyon dalgaboyunda batokromik kayma gözlenmiştir. - o, m- ve -p konumlarında zayıf elektron verici  $-CH_3$  sübstitüenti bulunduğunda absorpsiyon maksimumu 4a bileşiğine göre metanol, DMF ve DMSO'da batokromik kayma gözlenirken, asetonitril, asetik asit ve kloroformda net bir değişim gözlenmemiştir.

Pirazol-pirimidin-2-tiyon türevi (5a-5m) boyarmaddelerin yapısında bulunan elektron çekici grupların ( $-NO_2$  ve  $-Cl$ ) o-, m- ve p- konumlarında bağlanmasıyla 5a bileşiğine göre tüm çözücüler içinde absorpsiyon spektrumlarında batokromik kayma gözlemlenmiştir. Elektron verici grupların ( $-OCH_3$  ve  $CH_3$ ) o-, m- ve p- konumlarına bağlanması ise 5a bileşiğine göre asetik asit hariç tüm çözücüler içinde absorpsiyon spektrumlarında batokromik kayma gözlemlenmiş, asetik asit içerisinde ise maksimum dalgaboyunda net bir değişim gözlenmemiştir.

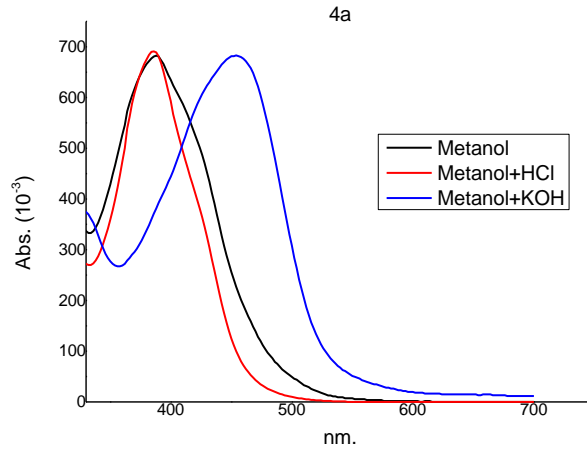
#### 4.2.3 UV-Vis Spektrumlarına Asit-Baz Etkisi

Sentezlenen boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine inorganik asit-baz etkisi metanol çözeltisine HCl veya KOH eklenerek incelenmiştir.

Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine organik asit ve bazın etkisini gözlemek için kloroform çözeltisine piperidin ilavesi yapılmıştır. Asidik ortam değerlendirmesi için asetik asitte kaydedilen spektrum dikkate alınmıştır.

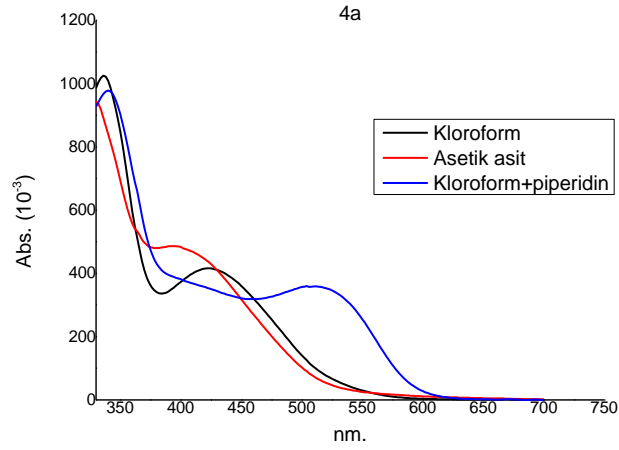
UV-Vis. Spektrumlarında gözlenen değişiklikler 4a-4m bileşikleri için Tablo 4.7'de, 5a-5m bileşikleri için Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

#### 4.2.3.1 5-{[3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol]-5'-ilazo}-6-fenil pirimidin-2,4-(1H, 3H)-dion(4a-4m)



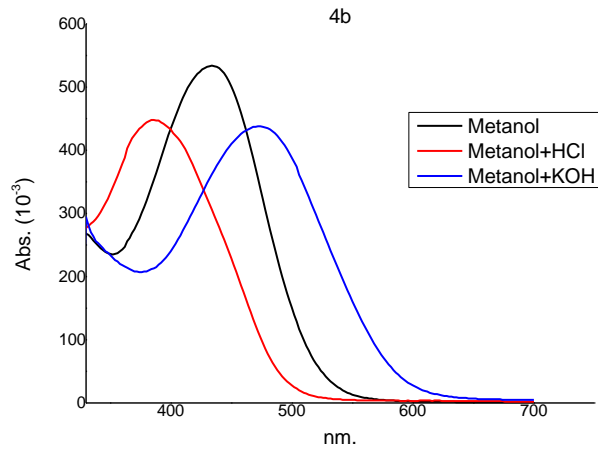
Şekil 4.80: 4a bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4a bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.80'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4a bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin maksimum dalga boyunu değiştirmedeği, baz ilavesinin batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



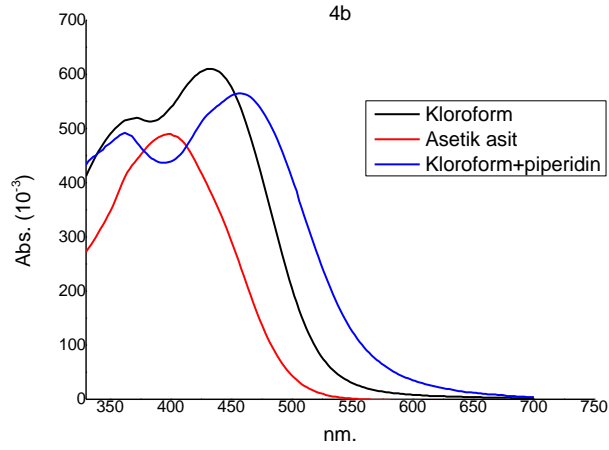
**Şekil 4.81:** 4a bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4a bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.81’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4a bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



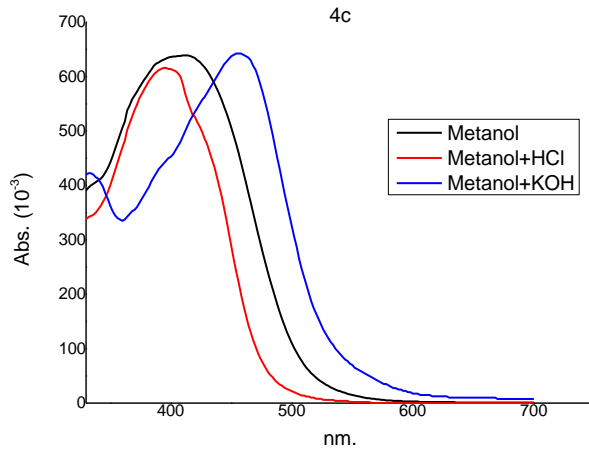
**Şekil 4.82:** 4b bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4b bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.82’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4b bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.83:** 4b bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

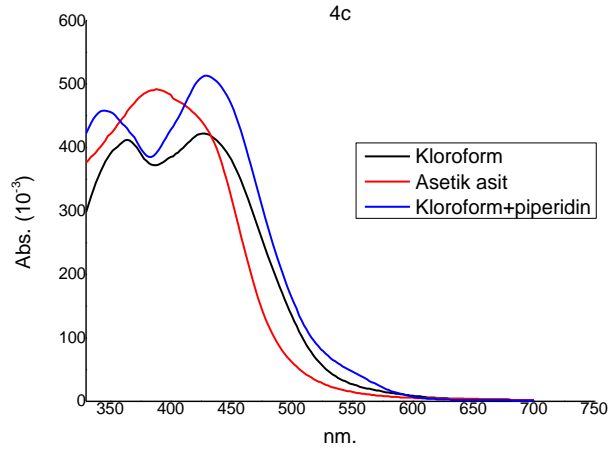
4b bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.83'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4b bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.84:** 4c bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

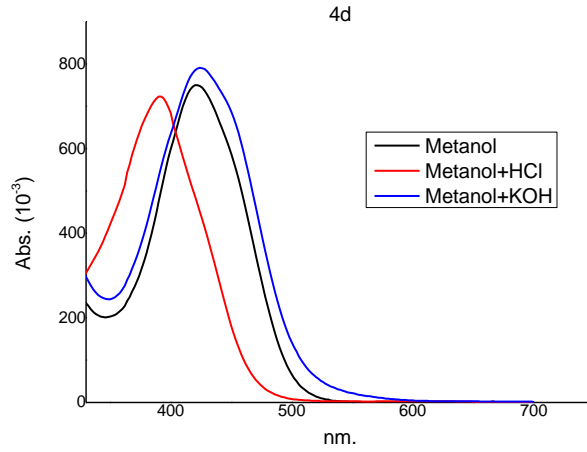
4c bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.84'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4c bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin net bir değişime sebep olmadığı, baz ilavesinin batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.





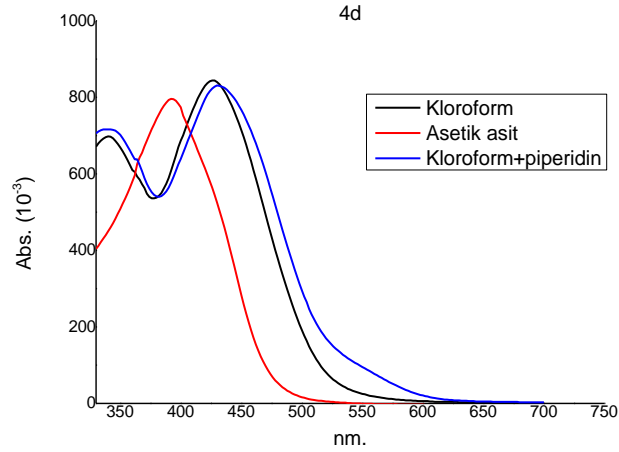
**Şekil 4.85:** 4c bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4c bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.85'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4c bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca kloroform ve bazik kloroformda daha kısa dalga boyunda ikincil absorpsiyon bandları da gözlenmiştir.



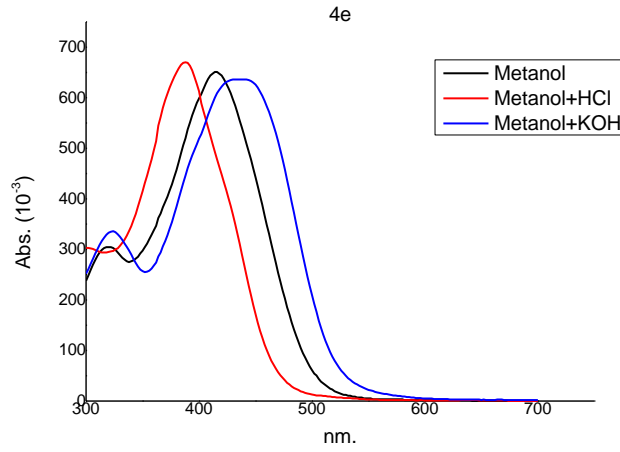
**Şekil 4.86:** 4d bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4d bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.86'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 4d bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise herhangi bir kaymaya neden olmadığı belirlenmiştir.



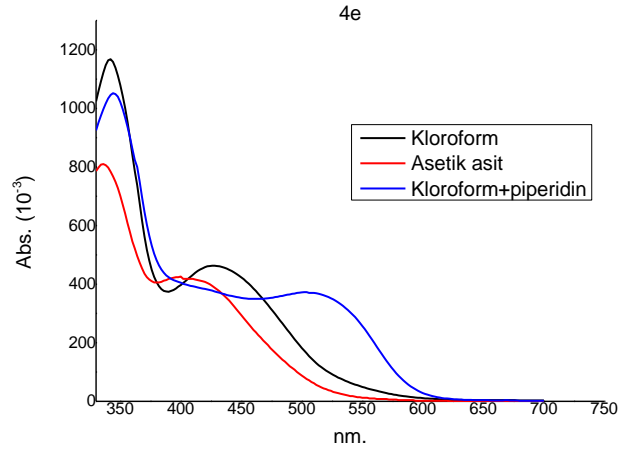
**Şekil 4.87:** 4d bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4d bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.87’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4d bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



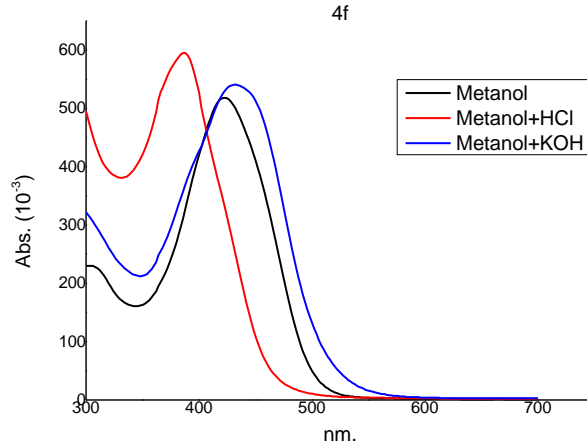
**Şekil 4.88:** 4e bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4e bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.88’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4e bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



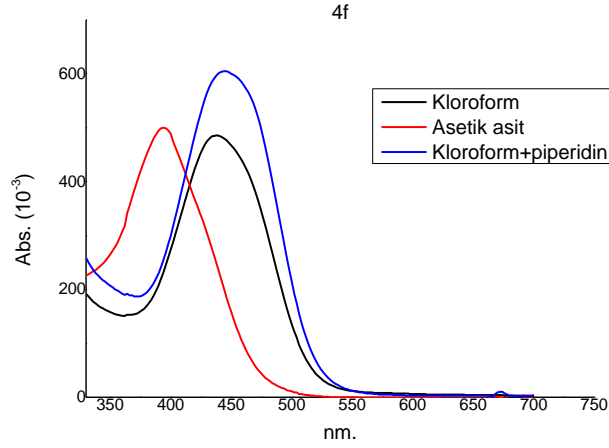
**Şekil 4.89:** 4e bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4e bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.89’da görülmektedir. Bu grafiğe göre 4e bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik, kloroforma piperidin ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



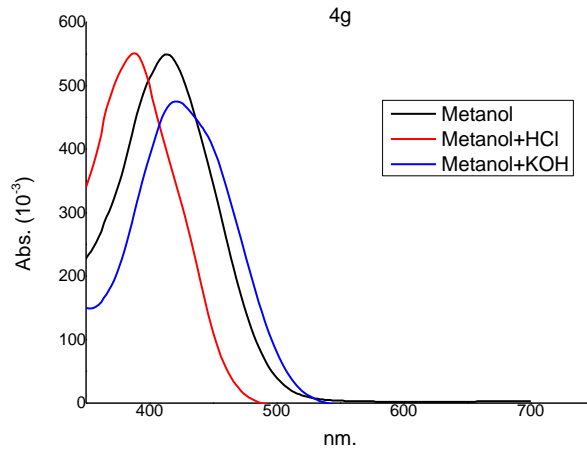
**Şekil 4.90:** 4f bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4f bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.90’da görülmektedir. Bu grafiğe göre 4f bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise herhangi bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



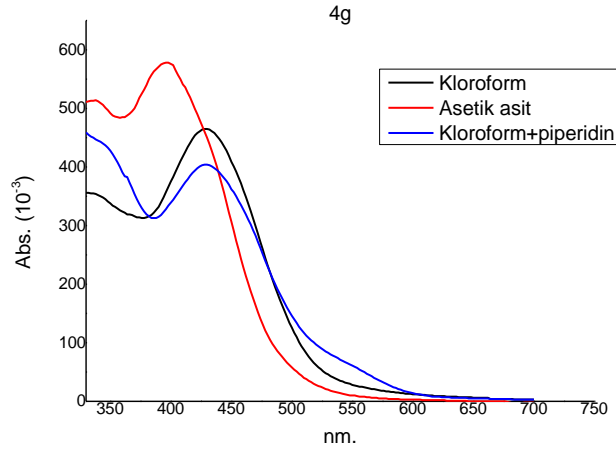
**Şekil 4.91:** 4f bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4f bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.91’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4f bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise herhangi bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



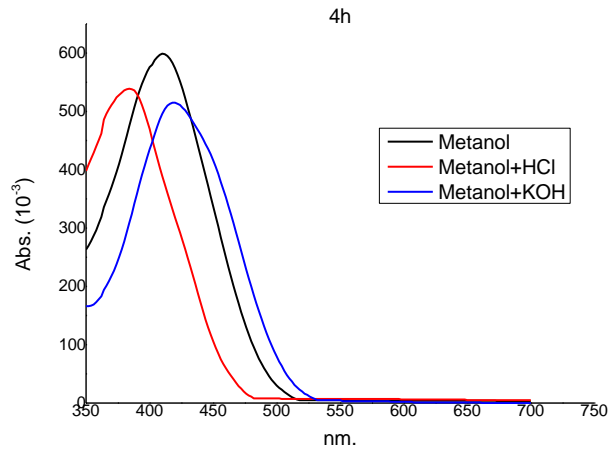
**Şekil 4.92:** 4g bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4g bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.92’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4g bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



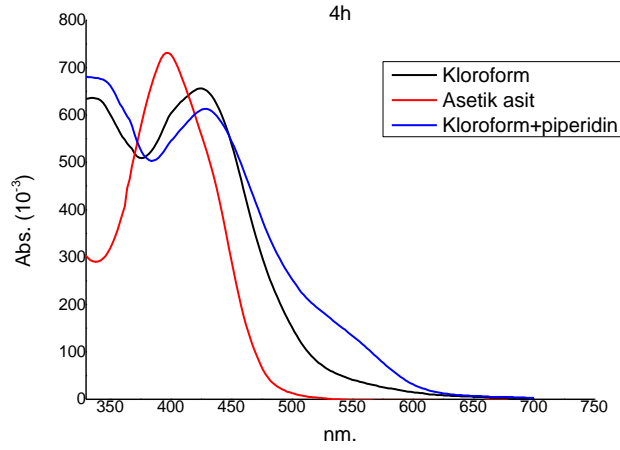
**Şekil 4.93:** 4g bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4g bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.93'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4g bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise değişikliğe neden olmadığı ancak 554 nm'de bir omuz piki verdiği belirlenmiştir.



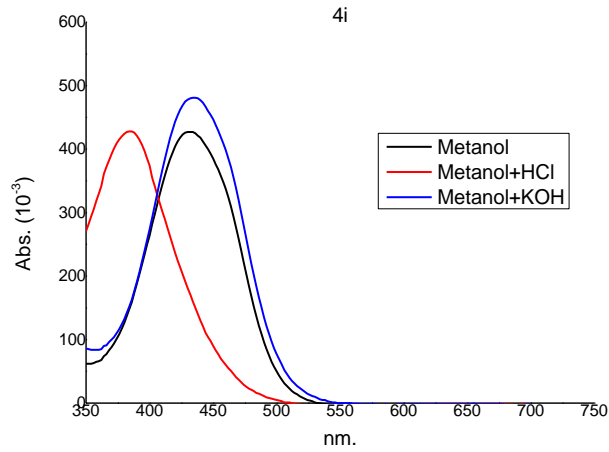
**Şekil 4.94:** 4h bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4h bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.94'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4h bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



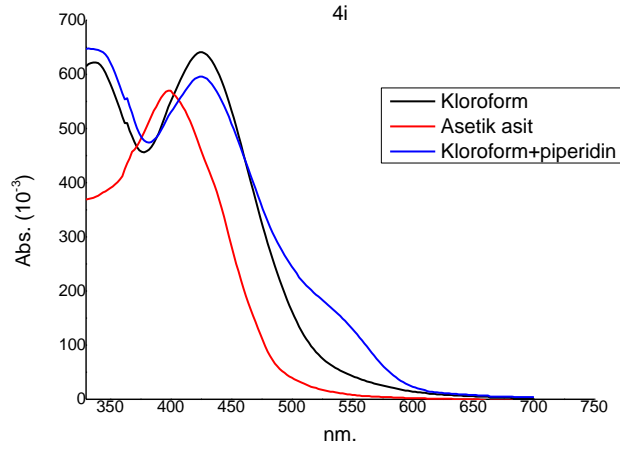
**Şekil 4.95:** 4h bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4h bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.95'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4h bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise değişikliğe neden olmadığı ancak 548 nm'de bir omuz piki verdiği belirlenmiştir.



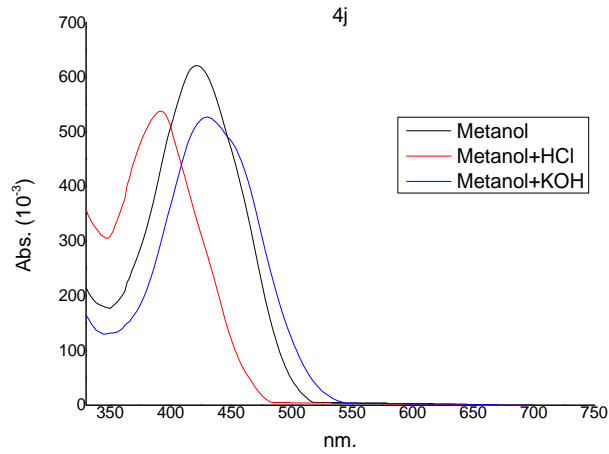
**Şekil 4.96:** 4i bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4i bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.96'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 4i bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



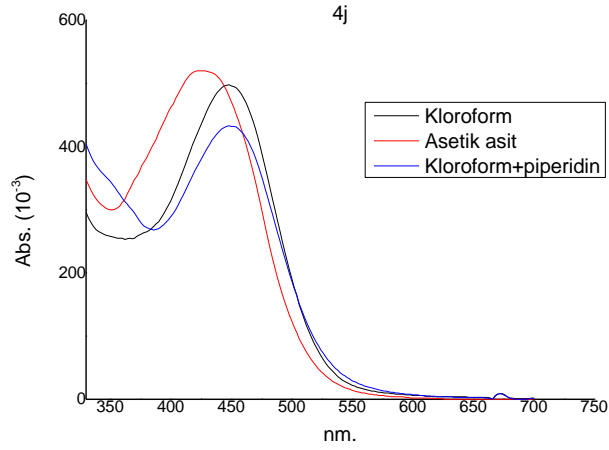
**Şekil 4.97:** 4i bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4i bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.97’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4i bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise değişikliğe neden olmadığı ancak 544 nm’de bir omuz piki verdiği belirlenmiştir.



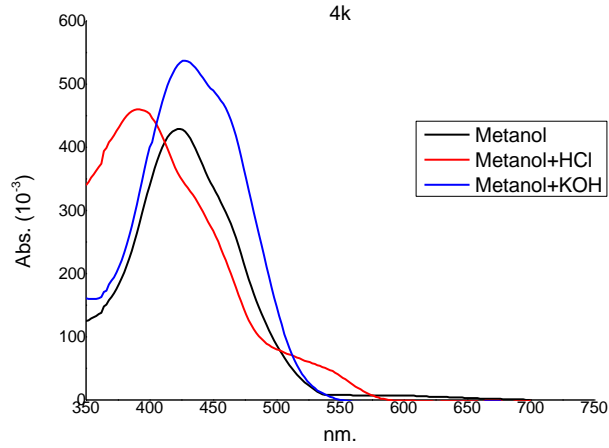
**Şekil 4.98:** 4j bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4j bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.98’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4j bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.99:** 4j bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

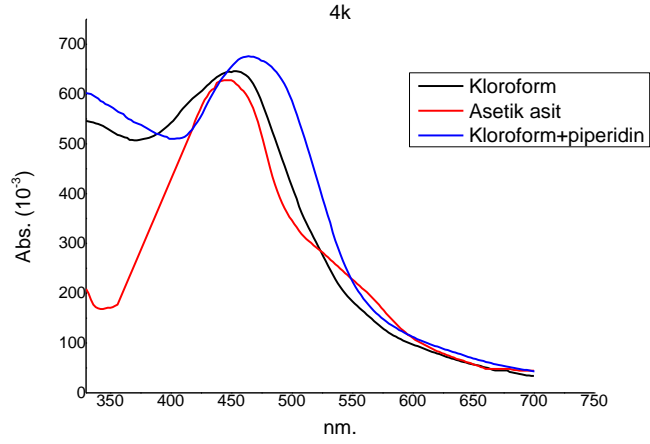
4j bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.99’da görülmektedir. Bu grafiğe göre 4j bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.100:** 4k bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

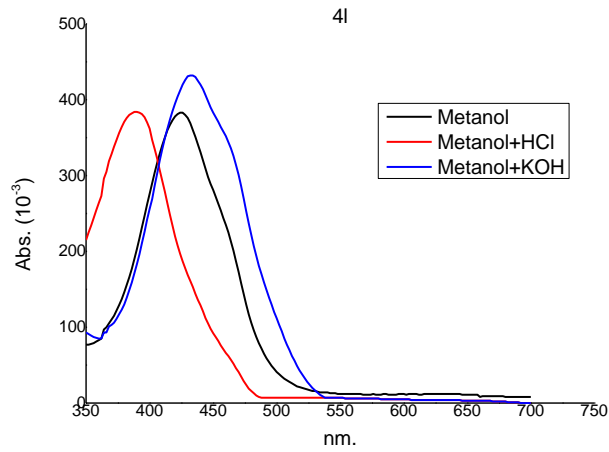
4k bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.100’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4k bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu ve ayrıca 536 nm’de bir omuz piki verdiği, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı ancak 460 nm’de bir omuz piki verdiği belirlenmiştir.





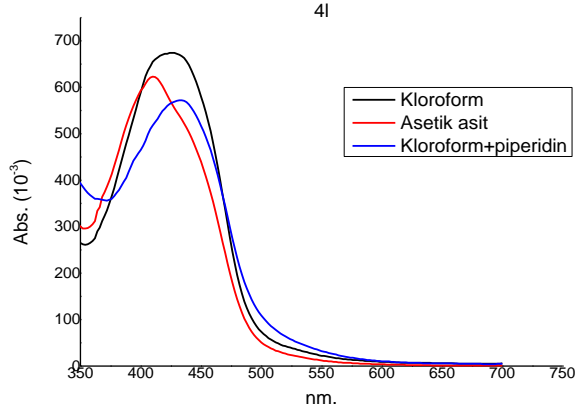
**Şekil 4.101:** 4k bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4k bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.101’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4k bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve 558 nm’de bir omuz piki verdiği belirlenmiştir. Kloroforma piperidin ilavesinin ise spektrumda net bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.



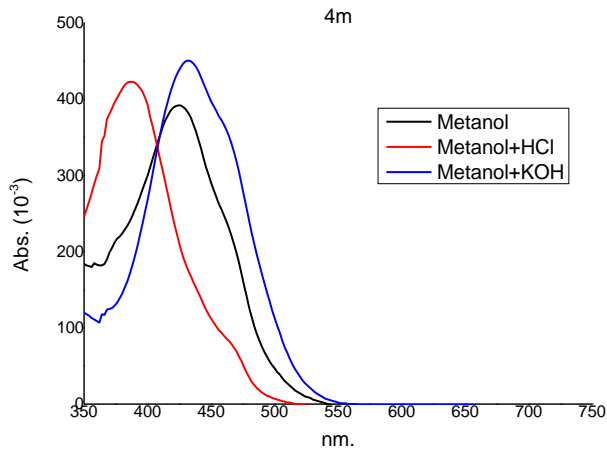
**Şekil 4.102:** 4l bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4l bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.102’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 4l bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



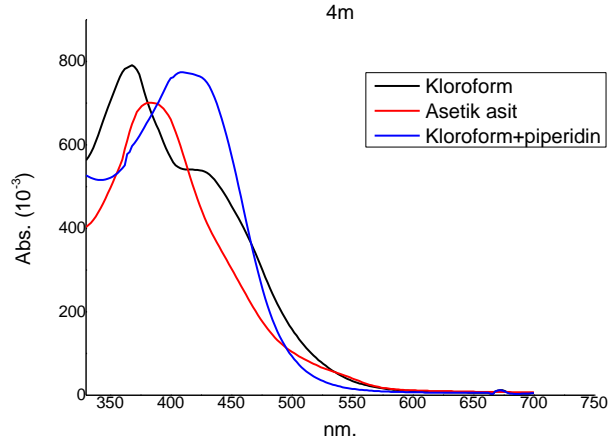
**Şekil 4.103:** 4l bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4l bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.103'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4l bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya uğradığı belirlenmiştir. Kloroforma piperidin ilavesinin ise spektrumda net bir değişikliğe neden olmamıştır.



**Şekil 4.104:** 4m bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

4m bileşiğinin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.104'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4m bileşiğine ait metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.105:** 4m bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

4m bileşiğinin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.105'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 4m bileşiğinin asetik asit içinde kloroforma göre batokromik kaymaya uğradığı belirlenmiştir. Kloroforma piperidin ilavesiyle maksimum absorpsiyon bandının daha uzun dalga boyuna kaydığı, ayrıca kloroformdaki ikincil absorpsiyon bandının ortadan kaybolduğu görülmüştür.

Pirazol-pirimidin-2-on türevi boyarmaddelerin (4a-4m) inorganik asit ve baz ortamında metanol içinde kaydedilen spektrumları incelendiğinde, genel olarak, absorpsiyon maksimumlarının asidik ortamda hipsokromik, bazik ortamda batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir. Ayrıca, 4k bileşiğinde asidik ortamda uzun dalgaboyunda omuzlanma gözlenmiştir, bu durumda 4k bileşiğinin protonlanarak katyon oluşturabileceği düşünülmektedir.

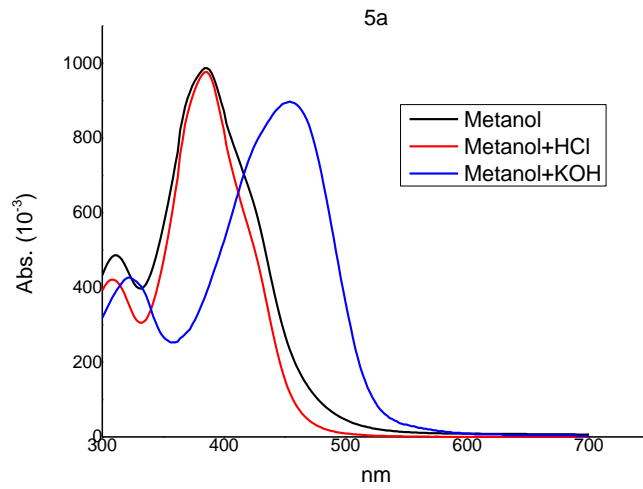
Pirazol-pirimidin-2-on türevi boyarmaddelerin (4a-4m) absorpsiyon spektrumları üzerine organik asit ve bazların etkisi de incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde bu boyarmaddelerin çoğunlukla asidik ortamda daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir. 4a, 4h ve 4i hariç, ortamın bazik olması çoğu boyarmaddenin spektrumunda değişikliğe sebep olmamıştır. Organik bazik ortamda 4a, 4h ve 4i bileşikler proton kaybederek anyon oluşturabileceği düşünülmektedir. Bu incelemeye ilişkin veriler Tablo 4.7' de verilmiştir.

**Tablo 4.7:** Pirazol-pirimidin-2-on türevi boyarmaddelerin (4a-4m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm).

	Metanol	Metanol+ HCl	Metanol+ KOH	Kloroform	Asetik asit	Kloroform+ piperidin
<b>4a</b>	388	386	454	422	392	510
<b>4b</b>	434	386	472	432	400	456
<b>4c</b>	412	392	456	428	380	430
<b>4d</b>	422	392	424	426	392	430
<b>4e</b>	414	388	438	428	400	504
<b>4f</b>	422	388	432	438	394	444
<b>4g</b>	414	388	422	430	396	430
<b>4h</b>	410	384	418	424	398	428, 548-o
<b>4i</b>	432	384	434	426	398	426, 544-o
<b>4j</b>	422	392	430	448	424	448
<b>4k</b>	424	392, 536-o	428	454	412, 558-o	440
<b>4l</b>	424	390	432	428	410	434
<b>4m</b>	424	388	432	426	384	410

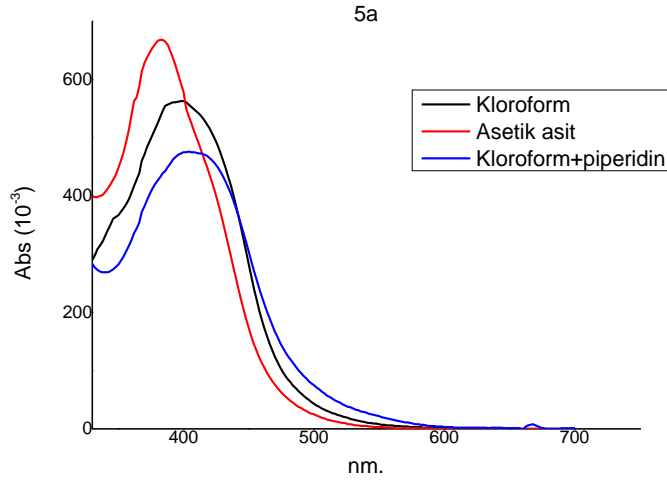
*o:omuz*

#### 4.2.3.2 5-{{3'-Metil-4'-(arilazo)-1'H-pirazol}-5'-ilazo}-6-fenil-2-tiyo-2,3-dihidropirimidin-4-(1H)-on (5a-5m)



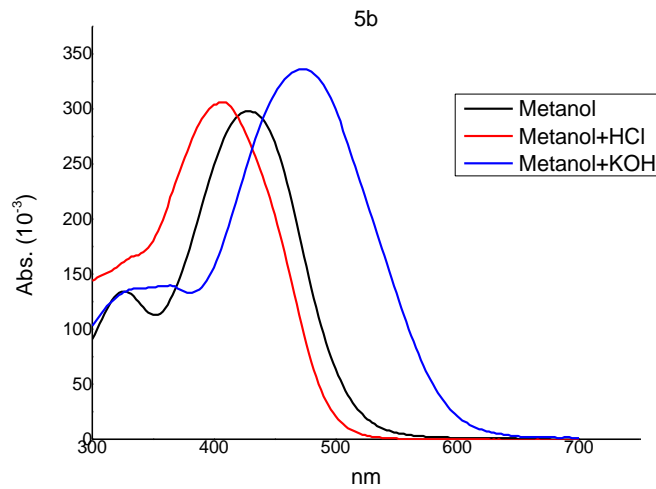
**Şekil 4.106:** 5a bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5a bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.106'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 5a bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin maksimum dalga boyunu değiştirmedeği, baz ilavesinin batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



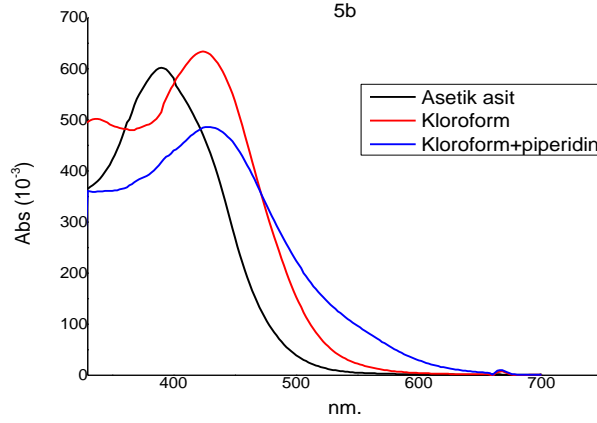
Şekil 4.107: 5a bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5a bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.107'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5a bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir batokromik kaymaya neden olmadığı belirlenmiştir.



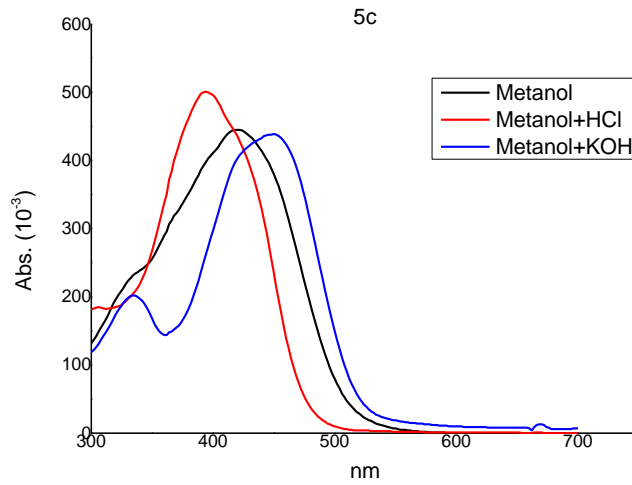
Şekil 4.108: 5b bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5b bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.108'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5b bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



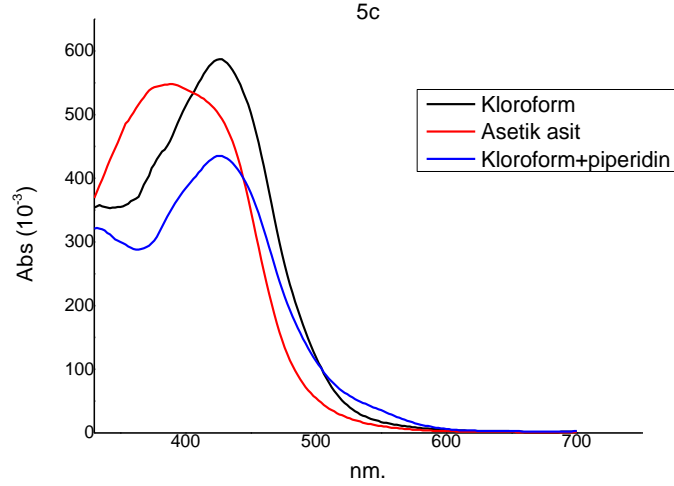
Şekil 4.109: 5b bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5b bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.109'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 5b bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir batokromik kaymaya neden olmadığı belirlenmiştir.



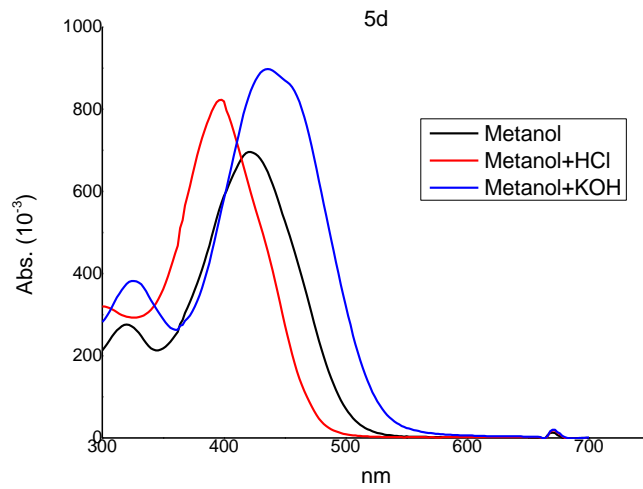
Şekil 4.110: 5c bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5c bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.110'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 5c bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bazik metanolde ikincil bir band (336 nm) daha gözlenmiştir.



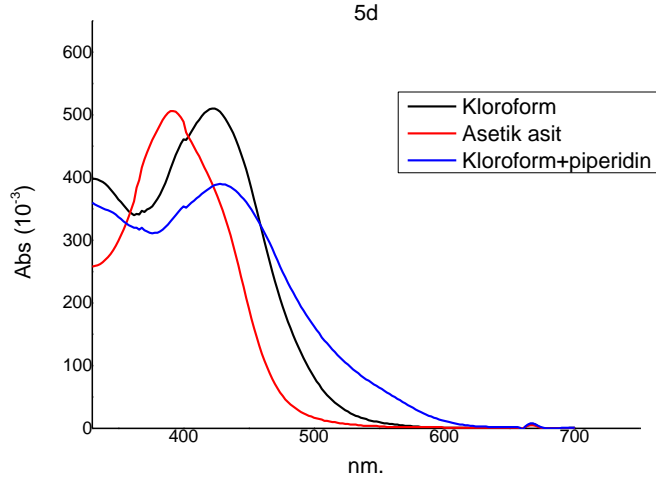
Şekil 4.111: 5c bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5c bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.111'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5c bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir batokromik kaymaya neden olmadığı belirlenmiştir.



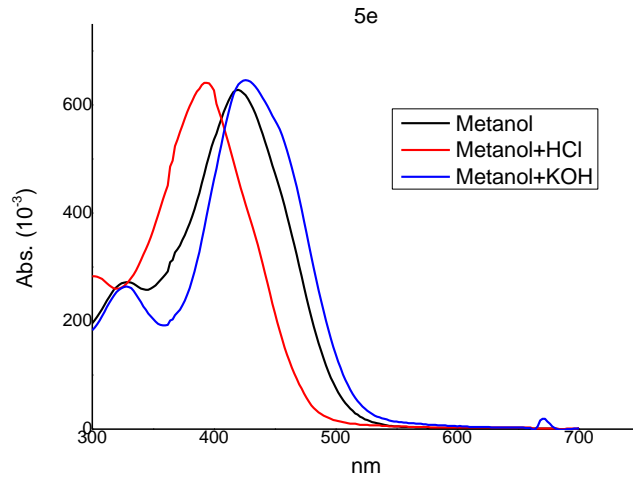
Şekil 4.112: 5dbileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5d bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.112’de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5d bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.113: 5d bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

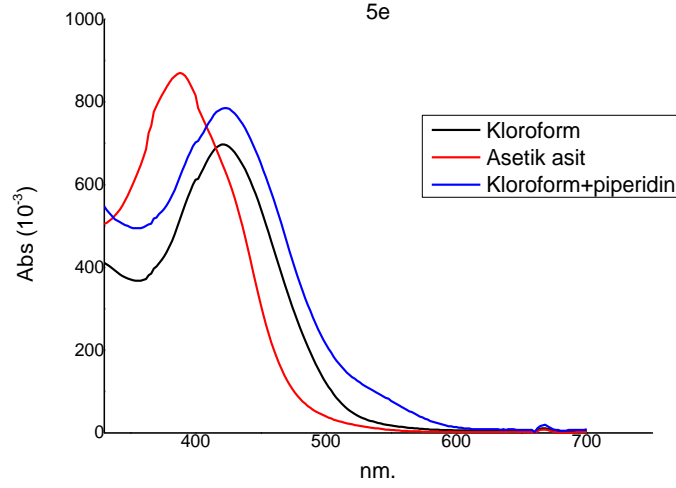
5d bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.113’te görülmektedir. Bu grafiğe göre 5d bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.114: 5e bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

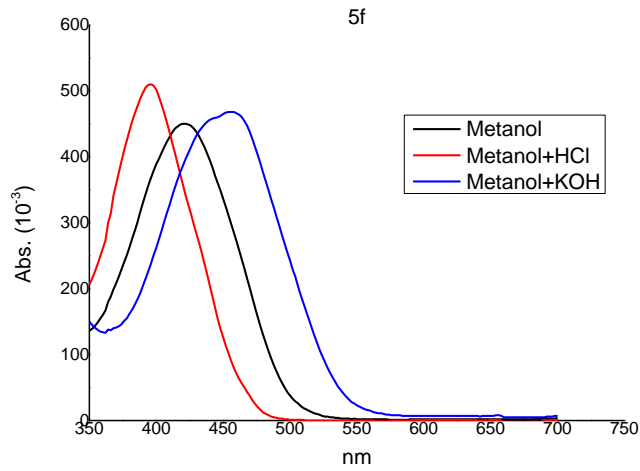


5e bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.114'te görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5e bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğubelirlenmiştir. Metanole baz ilavesi ise spektrumda gözle görülür bir fark yaratmamıştır.



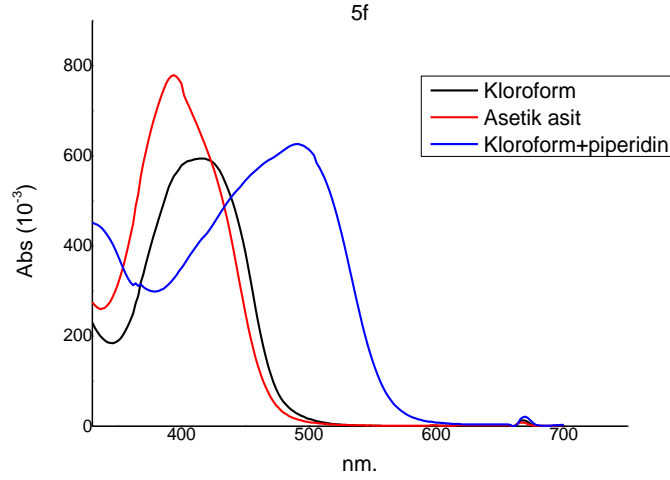
Şekil 4.115: 5e bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5e bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.115'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 5e bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre daha düşük dalga boyunda absorpsiyon yaptığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir.



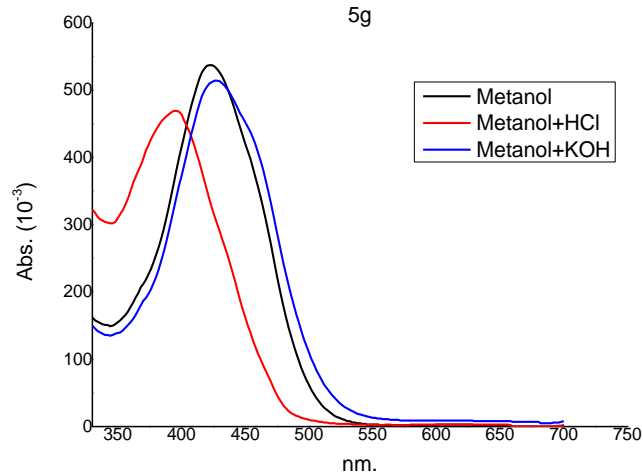
Şekil 4.116: 5f bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5f bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.116'da görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5f bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik, baz ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



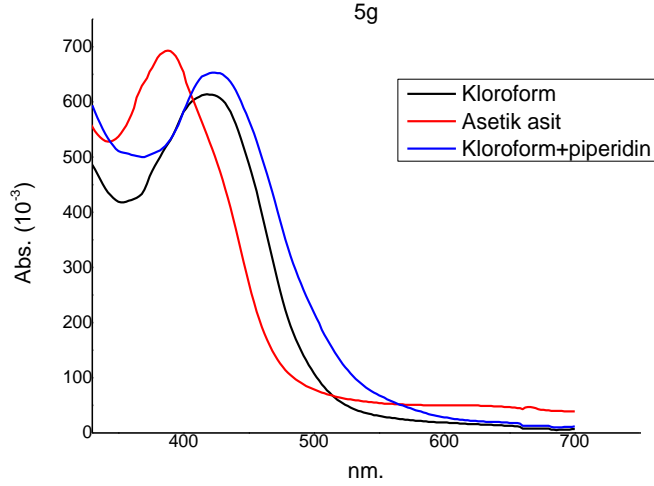
Şekil 4.117: 5f bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5f bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.117'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5f bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre net bir değişiklik olmadığı, kloroforma piperidin ilavesinin ise batokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir.



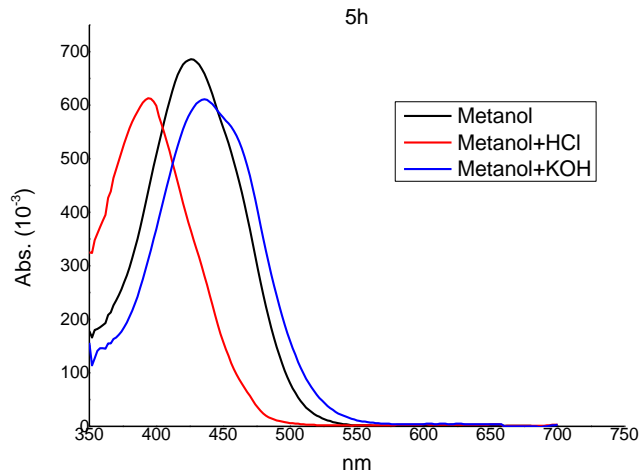
Şekil 4.118: 5g bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5g bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.118'de görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5g bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin hipsokromik kaymaya neden olduğu belirlenmiştir. Bazik ortam absorpsiyon spektrumunda bir değişikliğe yol açmamıştır.



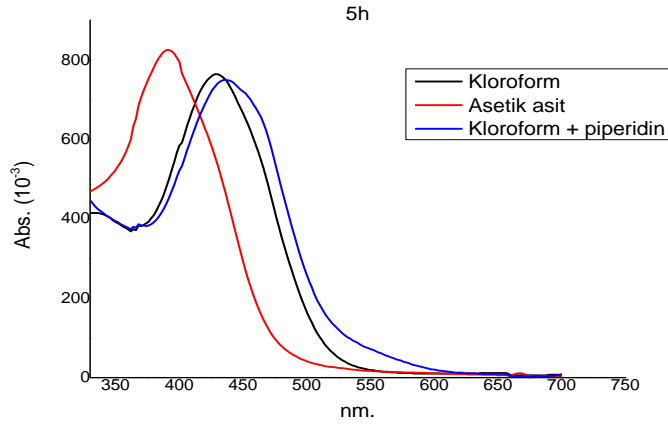
Şekil 4.119: 5g bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5g bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.119'da görülmektedir. Bu grafiğe göre 5g bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.



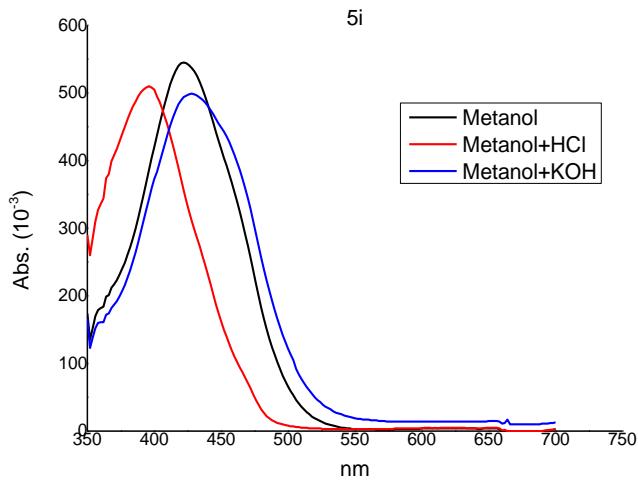
Şekil 4.120: 5h bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5h bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.120'de görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5h bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmiştir. Baz ilavesi ile gerçekleşen batokromik kayma ise çok belirgin değildir.



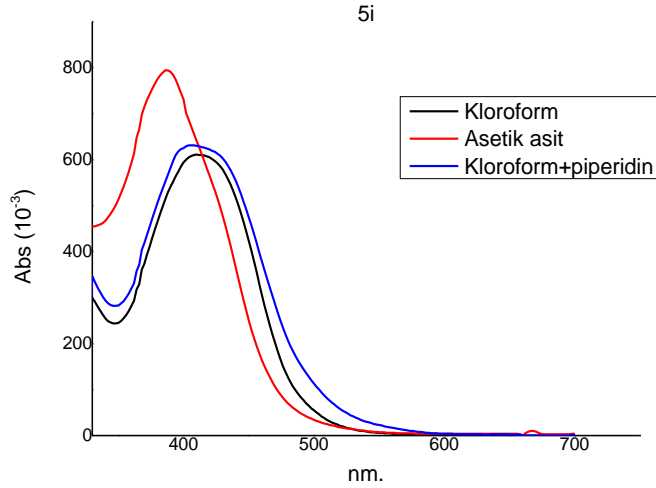
Şekil 4.121: 5h bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5h bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.121'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5h bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.



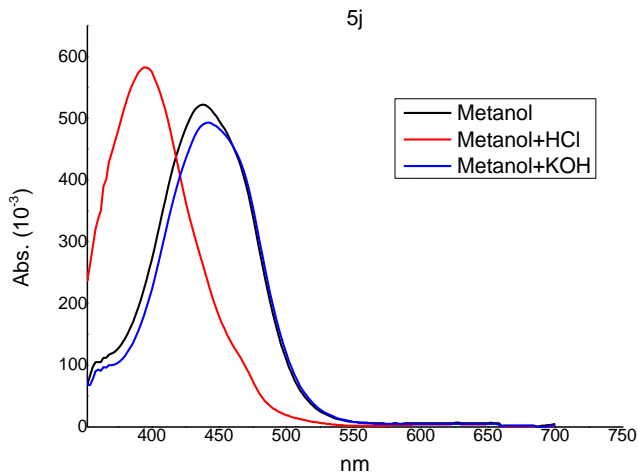
Şekil 4.122: 5i bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5i bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.122’de görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5i bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir.



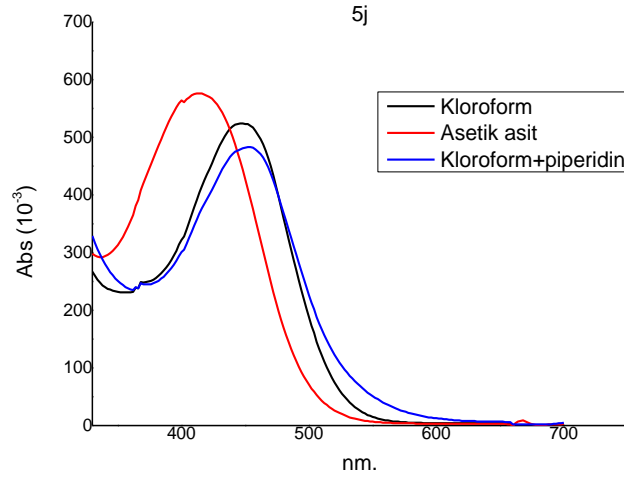
Şekil 4.123: 5i bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5i bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.123’te görülmektedir. Bu grafiğe göre 5i bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.



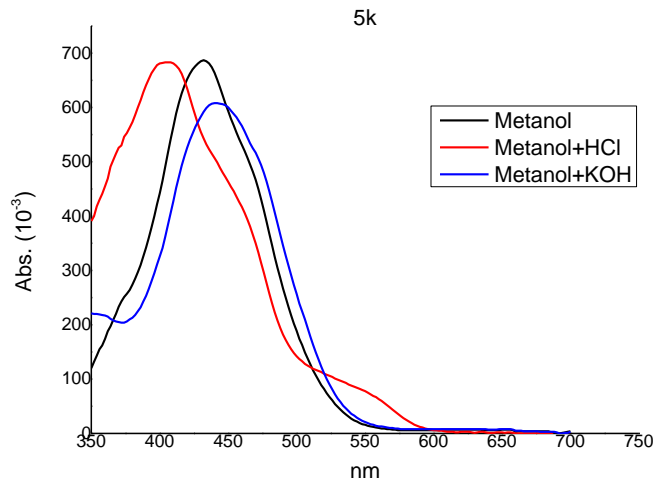
Şekil 4.124: 5j bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5j bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.124'te görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5j bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir.



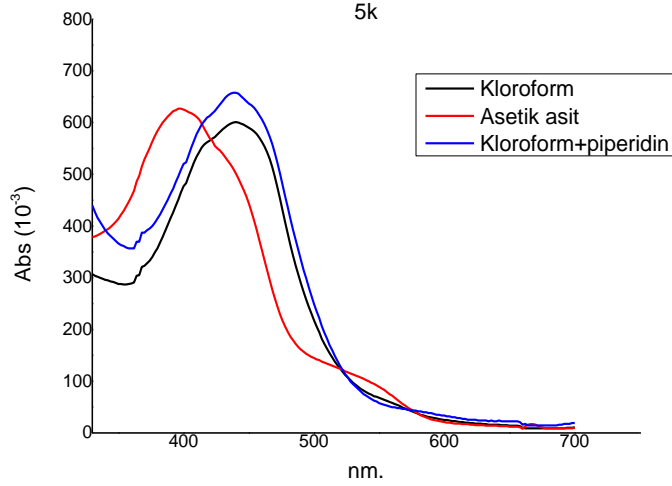
Şekil 4.125: 5j bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5j bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.125'te görülmektedir. Bu grafiğe göre 5j bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.



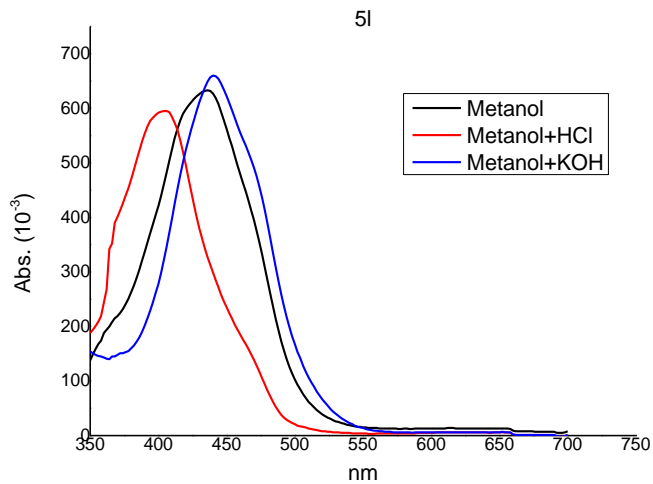
Şekil 4.126: 5k bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5k bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.126'da görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5k bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Ayrıca asidik ortamdaki metanolde 538 nm bir omuzlanma görülmektedir.



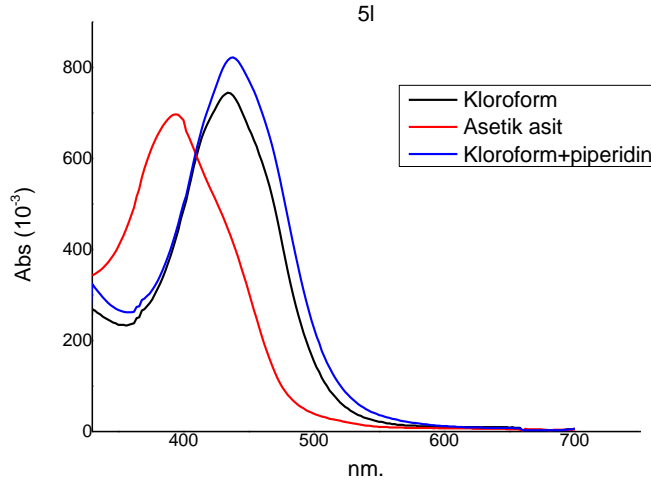
Şekil 4.127: 5k bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5k bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.127'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5k bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca asetik asitte 528 nm bir omuzlanma görülmektedir.



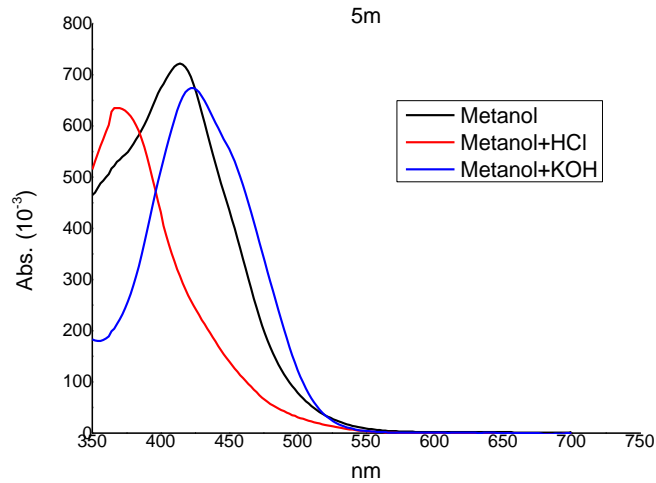
Şekil 4.128: 5l bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

5l bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.128’de görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5l bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesinin ise net bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.129: 5l bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

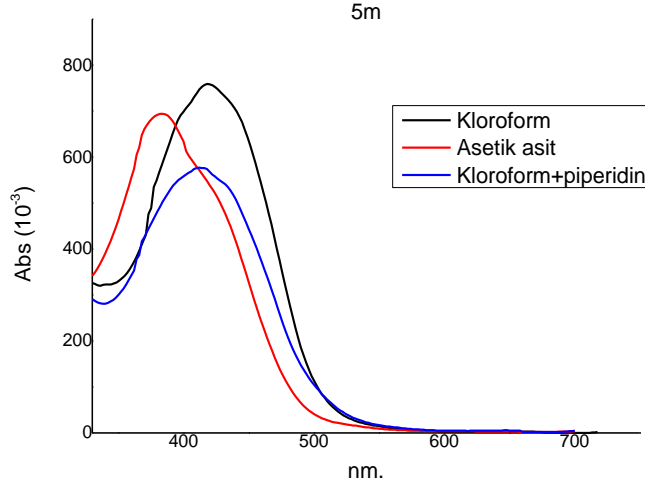
5l bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.129’da görülmektedir. Bu grafiğe göre 5l bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.



Şekil 4.130: 5m bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.



5m bileşiminin metanol, asidik metanol ve bazik metanol içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.130'da görülmektedir. Bu grafiğe göre; 5m bileşimine ait absorpsiyon spektrumunda metanole asit ilavesinin net bir hipsokromik kaymaya neden olduğu, baz ilavesi ile gerçekleşen batokromik kaymanın ise çok belirgin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.131: 5m bileşiminin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

5m bileşiminin asetik asit, kloroform ve piperidin ilave edilmiş kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.131'de görülmektedir. Bu grafiğe göre 5m bileşiminin asetik asit içinde kloroforma göre hipsokromik kaymaya neden olduğu, kloroforma piperidin ilavesinin ise net bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir.

Pirazol-pirimidin-2-tiyon türevi boyarmaddelerin (5a-5m) inorganik asit ve baz ortamında metanol içindeki absorpsiyon spektrumları için genel olarak, asidik ortamda 5k bileşiği hariç daha kısa dalga boyunda, bazik ortamda ise daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir. Asidik ortamda 5k bileşiminin protonlanarak katyon haline dönüştüğü düşünülmektedir.

Pirazol-pirimidin-2-tiyon türevi boyarmaddelerin (5a-5m) absorpsiyon spektrumları üzerine organik asit ve bazların etkisi incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde 5k bileşiği hariç, boyarmaddelerin çoğunlukla asidik ortamda daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir. 5k bileşiminin ise asidik ortamda proton kazanarak katyon oluşturduğu ve bu katyonik halin daha uzun dalgaboyunda omuzlanma verdiği düşünülmektedir. Ortamın bazik olması çoğu

boyarmaddenin spektrumlarında değişikliğe sebep olmamıştır. Bu incelemeye ilişkin veriler Tablo 4.8’ de verilmiştir.

**Tablo 4.8:** Pirazol-pirimidin-2-tiyon türevi boyarmaddelerin (5a-5m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm).

	Metanol	Metanol+ HCl	Metanol+ KOH	Kloroform	Asetik asit	Kloroform+ piperidin
<b>5a</b>	386	386	454	400	382	404
<b>5b</b>	430	410	476	424	390	430
<b>5c</b>	422	394	450	428	390	428
<b>5d</b>	422	398	436	424	392	428
<b>5e</b>	420	394	426	422	388	424
<b>5f</b>	422	396	458	418	394	492
<b>5g</b>	424	396	428	418	388	424
<b>5h</b>	426	394	436	430	392	436
<b>5i</b>	422	396	428	410	388	408
<b>5j</b>	438	396	442	448	416	454
<b>5k</b>	432	408, 538-o	440	440	398, 528-o	440
<b>5l</b>	436	406	440	434	394	438
<b>5m</b>	414	370	424	418	384	412

*o: omuz*

## 5. KAYNAKLAR

Abel, A., "The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments", (ed: Janet Best), *Colour Design: Theories and Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 433-469, (2012).

Aktan, E., Ertan, N. and Uyar, T., "Synthesis, characterization and theoretical study of new hetarylazopyrazolone dyes and investigation of their absorption spectra.", *J. Mol. Struct.*, 1060, 215-222, (2014).

Al-Adilee, K. and Kyoiesh, H. A. K., "Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2-(1-hydroxy-4-chlorophenyl)azo]-imidazole and their spectral and thermal studies.", *J. Mol. Struct.*, 1137, 160-178, (2017).

Avinç, O., Bakan, E., Demirçalı, A., Gedik, G. and Karcı, F., "Dyeing of poly(lactic acid) fibres with synthesised novel heterocyclic disazo disperse dyes", *Color. Technol.*, 00, 1-14, doi:10.1111/cote.12472 (2020).

Chattopadhyay, D. P., "Chemistry of dyeing", (ed: M. Clark), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 150-182, (2011)

Chiang, Y. and Chao, Y., "Synthesis of dis-azo black dyes for electrowetting displays", *Mater. Sci. Eng. B*, 177 (18), 1672-1677, (2012).

Christie, R. M., *Colour Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 72-98, (2015).

Coelho, P. J., Sousa, C. M., Castro, M. C. R., Fonseca, A. M. C. and Raposo, M. M. M., "Fast thermal cis-trans isomerization of heterocyclic azo dyes in PMMA polymers.", *Opt. Mater.*, 35 (6), 1167-1172, (2013).

Coelho, F. L., Braga, C.A., Zanotto, G. M., Gil, E. S., Campo, L. F., Gonçalves, P. F. B., Rodembusch, F. S. and Santos, F. S., "Low pH optical sensor based on benzothiazole azo dyes", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 259, 514-525, (2018).

De Meyer, T., Hemelsoet K., Van der Shueren, L., Pauwels, E., De Clerck, K. and Van Speybroeck, V., "Investigating the halochromic properties of azo

dyes in an aqueous environment by using a combined experimental and theoretical approach.", *Chem. Eur. J.*, 18, 8120-8129, (2012).

Demirçalı, A., "5-(3'-Amino-4'-arylazo-1H-pirazol-5'-il azo) barbitürik asit boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi", *Pamukkale Univ. Muh. Bilim. Derg.*, 24 (7), 1293-1297, (2018).

Demirçalı, A., Karcı, F., Avinç, O., Kahrıman, A. U., Gedik, G. and Bakan, E., "The synthesis, characterization and investigation of absorption properties of disperse disazo dyes containing pyrazole and isoxazole.", *J. Mol. Struct.*, 1181, 8-13, (2019).

Derkowksa-Zielinska, B., Skowronski, L., Biitseva, A., Grabowski, A., Naparty, M. K., Smokal, V., Kysil, A. and Krupka, O., "Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films.", *Appl. Surf. Sci.*, 421, 361,366, (2017).

Dissanayake, M. A.K.L., Divarathne, H. K. D. W. M. N. R., Thotawatthage, C. A., Dissanayake, C. B., Senadeera, G. K. R. and Bandara, B. M. R., "Dye-sensitized solar cells based on electrospun polyacrylonitrile (pan) nanofibre membrane gel electrolyte." *Electrochim. Acta*, 130, 76–81, (2014).

El Mogahzy, Y. E., *Engineering Textiles: Intergrating the Design and Manufacture of Textile Products*, United Kingdom: Woodhead Publishing, (2019).

Elnagdi M. H., Salam M. M. M., Fahmy H. M., Ibrahim S. A. M. and Elias M.A. M., "Reactions with the arylhydrazones of a-cyanoketones : the structure of 2 -arylhidrazono-3-ketimino-nitril", *Helv. Chim. Acta*, 59, 551-557, (1976).

Ezema, B. E., Ezema, C. G., Ugwu, D. I. and Ayogu, J. I., "Synthesis of heterocyclic azo dyes from quinolin-8-ol.", *Chem. Mater. Res.*, 6 (9), 1-6, (2014).

Gordon, P. F. and Gregory, P., *Organic Chemistry in Colour*, Münih: Berlin Heidelberg: Springer- Verlag, 121-124, (1987).

Gregory, P., "Important chemical chromopheres dye classes.", (ed:K. Hunger), *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 13-112, (2003).

Griffiths, J. and Cox, R., "Colour and halochromic properties of azo dyes derived from 10-methyl-9-methylene-9,10-dihydroacridine as coupling component.", *Dyes Pigments*, 47, 65-71, (2000).

Gulrajani, M. L., "Disperse dyes.", (ed: M. Clark), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 365-391, (2011).

Hallas, G., "Chemistry of azo colorants", (ed: J. Shore), *Colorants and Auxiliaries*, 1, England: Society of Dyers and Colourists, 180-230, (2002).

Harisha, S., Keshavayya, J., Kumara Swamy, B. E. and Viswanath, C. C., "Synthesis, characterization and electrochemical studies of azo dyes derived from barbituric acid.", *Dyes Pigments*, 136, 742-753, (2017).

Haselbach, E., "Electronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von azo-verbindungen, teil XV über die Struktur der protonierten azobrücke in Azobenzolderivaten.", *Helv. Chim. Acta.*, 53 (6), 1526-1543, (1970).

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

Ho, Y. W. and Yao, W. H., "Synthesis and properties of heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-4-trifluoromethyl-6-substituted-2(1H)-pyridinethiones", *Dyes Pigments*, 70, 60-69, (2006).

Holme, I., "Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy.", *Color. Technol.*, 122, 235-51 (2006).

Jacoby, D., "Silk economics and cross-cultural artistic interaction: byzantium, the muslim world, and the christian west.", *Dumbarton Oaks Papers*, 58, 197-240, (2004).

Karabacak, Ç. and Dilek, Ö., "Synthesis, solvatochromic properties and theoretical calculation of some novel disazo indole dyes.", *J. Mol. Liq.*, 199, 227-236, (2014).

Karçı, F., "Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components.", *Color. Technol.*, 121, 271-280, (2005).

Karçı, F. and Ertan, N., "Synthesis of some novel heterarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as

coupling component and investigation of their absorption spectra", *Dyes Pigments*, 64, 243-249, (2005).

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

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

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

Karcı, F., Şener, N., Yamaç, M., Şener, İ. and Demirçalı, A., "The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes", *Dyes Pigments*, 80, 47-52, (2009).

Karcı, F. and Karcı, F., "Synthesis and tautomeric structures of some novel thiophene-based bis-heterocyclic monoazo dyes.", *J. Mol. Struct.*, 1024, 117-122, (2012).

Karcı, F., Karcı, F., Demirçalı, A. and Yamaç, M., "Synthesis, solvatochromic properties and antimicrobial activities of some novel pyridone-based disperse disazo dyes.", *J. Mol. Liq.*, 187, 302-308, (2013).

Karcı, F. and Bakan, E., "New disazo pyrazole disperse dyes: synthesis, spectroscopic studies and tautomeric structures.", *J. Mol. Liq.*, 206, 30-315, (2015).

Khalifa, M. E., Metwally, M. A., Abdel-latif, E. and Amer, F. A., "New azo heterocyclic disperse dyes with thiophene moiety for dyeing polyester fibers.", *Int. J. Text. Sci.*, 1 (1), 1-6, (2012).

Khedr, A. M., El-Ghamry, H., Kassem, M. A., Saad, F. A. and El-Guesmi, N., "Novel series of nanosized mono- and homobi-nuclear metal complexes of sulfathiazole azo dye ligand: Synthesis, characterization, DNA-binding affinity and anticancer activity.", *Inorg. Chem. Commun.*, 108, 107496, (2019).

Li, W. J., Zhou, X., Tong, S. S. and Jia, Q., "Poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N'-methylene bisacrylamide) monolithic column embedded with  $\gamma$ -alumina nanoparticles microextraction coupled with high-performance liquid

chromatography for the determination of synthetic food dyes in soft drink samples.", *Talanta*, 105, 386–92, (2013).

Minkin, I. V., Garnovskii, A. D., Elguare, J., Katritzky, A. R. and Denisko, O. V., "The Tautomerism of heterocycles: five-membered rings with two or more heteroatoms", (ed: Alan R. Katritzky), *Adv. Heterocycl. Chem.*, 76, USA: Academic Press, 157-323, (2000).

Mishra, V. R., Ghanovatkar, C. N. and Sekar, N., "UV protective heterocyclic disperse azo dyes: Spectral properties, dyeing, potent antibacterial activity on dyed fabric and comparative computational study.", *Spectrochim. Acta, Part A*, 223, 117353, (2019).

Mohammadi, A., Khalili, B. and Tahavar, M., "Novel push-pull heterocyclic azo disperse dyes containing piperazine moiety: Synthesis, spectral properties, antioxidant activity and dyeing performance on polyester fibers.", *Spectrochim. Acta, Part A*, 150, 799-805, (2015).

Palekar, V. S., Pingale, N. D. and Shukla, S. R., "Synthesis, spectral properties and application of novel disazo disperse dyes derived from polyester waste.", *Color. Technol.*, 126, 86-91, (2010).

Patel, H. M., "Material applications of novel heterocyclic disperse and mordant dyes based on 2-butyl-3-(4-hydroxybenzoyl)benzofuran.", *Adv. Appl. Sci. Res.*, 3 (1), 235-241, (2012).

Rageh, N. M., "Tautomeric structures, electronic spectra, acid-base properties of some 7-aryl-2,5-diamino-3-(4-hydroxyphenyazo) pyrazolo [1,5-a] pyrimidine-6-carbonitriles, and effect of their copper (II) complex solutions on some bacteria and fungi.", *Spectrochim. Acta, Part A*, 60, 1917-1924, (2004).

Rauf, M.A, Hisaindee, S. and Saleh, N., "Spectroscopic studies of keto-enol tautomeric equilibrium of azo dye", *RSC Adv.*, 5, (23), 18097-18110, (2015).

Raposo, M. M. M., Fonseca, A. M. C., Castro, M. C. R., Belsley, M., Cardoso, M. F. S., Carvalho, L. M. and Coelho, P. J., "Synthesis and characterization of novel diazenes bearing pyrrole, thiophene and thiazole heterocycles as efficient photochromic and nonlinear optical (NLO) materials.", *Dyes Pigments*, 91, 62-73, (2011).

Reichardt, C., Asharin-Fard, S., Blum, A., Esher, M., Mehrenpour, A.M., Milart, P., Niem, T., Scäfer, G. and Wilk, M., "Solute / solvent interactions

and their empirical determination by means of solvatochromic dyes.", *Pure & Appl. Chem.*, 65 (12), 2593-2601, (1993).

Rizk, H. F., Ibrahim, S. A. and El-Borai, M. A., "Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety.", *Dyes Pigments*, 112, 86–92, (2015).

Rizk, H. F., Ibrahim, S. A. and El-Borai, M. A., "Synthesis, dyeing performance and polyester fiber and antimicrobial studies of some novel pyrazolotriazine and pyrazolyl pyrazolone azo dyes.", *Arab. J. Chem.*, 10, S3303-S3309, (2017).

Sahoo, J., Mekap, S. K. and Kumar, P. S., "Synthesis, spectral characterization of some new 3-heteroaryl azo 4-hydroxy coumarin derivatives and their antimicrobial evaluation.", *J. Taibah Univ. Sci.*, 9, 187-195, (2015).

Sayed, A. Z., Aboul-Fetouh, M. S. and Nassar, H. S., "Synthesis, biological activity and dyeing performance of some novel azo disperse dyes incorporating pyrazolo[1,5- $\alpha$ ] pyrimidines for dyeing polyester fabrics.", *J. Mol. Struct.*, 1010, 146-151, (2012).

Shah, T., Shiny, R. S., Dixit, R. B. and Dixit, B. C., "Synthesis and dyeing properties of new disazo disperse dyes for polyester and nylon fabrics." *J. Saudi Chem. Soc.*, 18, 985-992, (2014).

Sharma, S., Kaur, S. and Sharma, P., "Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some new azo anils containing pyrazole moiety.", *Indian J. Chem.*, 53B, 227-23, (2014).

Shinde, S. Sekar, N., "Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinoline based red emitting acid azo dyes.", *Dyes Pigments*, 168, 12-27, (2019).

Shridhar, A. H., Keshavayya, J., Hasken, H. J. and Shoukat Ali, R. A., "Synthesis of some novel bis 1,3,4-oxadiazole fused azo dyes derivatives as potent antimicrobial agents.", *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, 1 (3), 119-129, (2011).

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 Pigments*, 54, 189-200, (2002).



Tsai, P. C. and Wang, I. J., "A facile synthesis of some new pyrazolo [1,5- $\alpha$ ] pyrimidine heterocyclic disazo dyes and evaluation of their solvatochromic behaviour.", *Dyes Pigments*, 74, 578- 584, (2007).

Yazdanbakhsh, M. R., Yousefi, H., Mamoghani, M., Moradi, E. O., Rassa, M., Pouramir, H. and Bagheri, M., "Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some new azo dyes derived from 4,6-dihydroxypyrimidine.", *J. Mol. Liq.*, 169, 21-26, (2012).

Yıldırım, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Bayrakdar, A., Taşlı, P. T. and Kart, H. H., "New coumarin-based disperse disazo dyes: synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations.", *J. Mol. Liq.*, 223, 557-565, (2016).

Youssef, Y. A., Kamel, M. M., Taher, M. S., Ali, N. F. and Abd El Megiede, S. A., "Synthesis and application of disazo reactive dyes derived from sulfatoethylsulfone pyrazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidine derivatives.", *J. Saudi Chem. Soc.*, 18, 220-226, (2014).

Xu, D., Li, Z., Peng, Y. X., Geng, J., Qian, H. F. and Huang, W., "Post modification of 2-formylthiophene based heterocyclic azo dyes.", *Dyes Pigments*, 133, 143-152, (2016).

## 6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülnihal ERTEN (DAVULGA)

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli, 25.09.1985

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : gerten@pau.edu.tr

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

### Yayın Listesi :

• Erten, G., Karcı, F., Demirçalı, A. and Söyleyici, S., “1H-pyrazole-azomethine based novel diazo derivative chemosensor for the detection of Ni<sup>2+</sup>”, *J. Mol. Struct.*, 1206, 127713, (2020).

• Kabay, N., Altunbaş, K., Baygu, Y., Davulga, G. and Gök, Y., “Synthesis and characterization of new phthalocyaninato cobalt complexes containing crown ether linked 1,8-disubstituted anthraquinones.”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 46, 38-44, (2016).

• Karakuş, M., Davulga, G., Gomez-Ruiz, S., Tschirschwitz, S. and Hey-Hawkins, E., “Chiral molybdenum (0) and tungsten (0) carbonyl diimine complexes.”, *Polyhedron*, 28, 91-94, (2009).

**Konferans listesi** :

• Gülnihal Davulga, Nilgün Kabay, Yaşar Gök, “Periferalde Antrakinona Bağlı Tetraoksaditiya Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, 24. Ulusal Kimya Kongresi, 2010 (Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi)

• Gülnihal Erten, Aykut Demirçalı, Fikret Karcı, “Synthesis and Solvatochromis Properties of Some Novel Para-Substituted Hetarylazo Disperse Dyes Containing Pyrazole Ring”, European Conference On Science, Art & Culture, 2018 (Antalya).

• Gülnihal Erten, Aykut Demirçalı, Fikret Karcı, “ The Synthesis of New Heterocyclic Disperse Dyes Contining Meta and Orto Substituted Aniline and Pyrazole Ring and Investigation of Their Absorption Spectra”, European Conference On Science, Art & Culture, 2018 (Antalya).

• Gülnihal Erten, Aykut Demirçalı, “Pyrazole and Pyrazolone Derivative New Heterocyclic Disazo Dyes and Their Absorption Spectra”, European Conference On Science, Art & Culture, 2019 (Antalya).

• Gülnihal Erten, Aykut Demirçalı, Fikret Karcı, “Piridon Türevi Bazı Yeni Orto ve Meta-Süstitüe Hetarilazo Dispers Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Özellikleri”, 2. Uluslararası Türk Dünyası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, 2019 (Antalya).

• Gülnihal Erten, Fikret Karcı, Aykut Demirçalı, Sevil Söyleyici, “Ni<sup>2+</sup> Tayini için 1H-Pirazol-Azometin Esaslı Yeni Diazo Türevi Kemosensörün Sentezi”, VII. Uluslararası Anorganik Kimya Kongresi, 2019 (Hitit Üniversitesi).