

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1H-PİRAZOLLERİN DİAZONYUM
TUZLARININ ETİL ASETOASETAT/HİDROKSİL AMİN İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aylin UĞUR**

Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret KARCI

MART, 2014

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091429012 nolu öğrencisi **Aylin UĞUR** tarafından hazırlanan "**5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1H-PİRAZOLLERİN DİAZONYUM TUZLARININ ETİL ASETOASETAT/HİDROKSİL AMİN İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.03.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

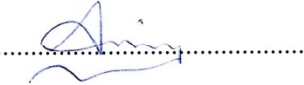
Danışman
Prof. Dr. Fikret KARCI (PAÜ)



Üye
Doç. Dr. İzzet ŞENER (PAÜ)



Üye
Doç. Dr. O. Ozan AVİNÇ (PAÜ)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **30.04.2014** tarih ve **..19/12**..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

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.


AYLİN UĞUR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

5-AMİNO-4-ARİLAZO-3-METİL-1H-PIRAZOLLERİN DİAZONYUM TUZLARININ ETİL ASETOASETAT/HİDROKSİL AMİN İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Aylin UĞUR

Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret Karcı

DENİZLİ, MART - 2014

Bu çalışmada, bazı anilin türevleri diazolanmış ve 3-aminokrotononitril ile kenetlenerek 2-arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen 2-arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşikleri, hidrazin monohidrat ile reaksiyona sokularak bir seri 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenil-pirazol türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler, hidroksilamin ile reaksiyona sokularak bir seri disazo -5-hidroksi-3-metilisoksazol türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu disazo boyarmaddeleri FT-IR, ¹H-NMR ve element analizi gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit-baz ve sübstitüent etkisi incelenmiştir. Böylece hem diazo hem de kenetlenme bileşeni heterosiklik olan yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir

Anahtar Kelimeler: Etil asetoasetat, Pirazol, Diazonyum tuzu, Azo boyarmaddeler, Heterosiklik Bileşikler

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF REACTIONS DIAZONIUM SALTS OF 5-AMINO-4-ARYLAZO-3-METHYL-1H-PYRAZOLE WITH ETHYL ACETOACETATE /HYDROXYLAMINE

Msc Thesis

Aylin UĞUR

**Pamukkale University
Institute Of Science
Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Fikret KARCI

DENİZLİ, MARCH 2014

In this study, some aniline derivatives were diazotised and coupled with 3-aminocrotononitrile to give 2-arylhydrazone-3-ketiminocrotononitriles. 2-arylhydrazone-3-ketiminocrotononitriles were then reacted with hydrazine monohydrate to give 5-amino-4-arylazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazole derivatives. The synthesized components were then reacted with hydroxylamine to give -5-hydroxy-3-methyl isoxazole derivatives. The synthesized disazo dyes were characterized by elemental analysis and spectral methods such as FT-IR and ¹H-NMR. The effect of varying solvent, acid-base and substituent upon the absorption ability of dyes was examined. Thus, disazo dyes were synthesized which is containing heterocyclic cycles both the diazo and coupling components.

Key Words: Pyrazoles, Diazonium salts, Ethyl acetoacetate, Azo Dyes, Heterocyclic Compounds

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT.....	vii
ÖNSÖZ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Renklendiriciler ve Sınıflandırmaları	4
2.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	5
2.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	8
2.1.3 Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	9
2.2 Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi.....	10
2.3 Kenetleme Reaksiyonları	11
2.3.1 Diazolama Reaksiyonları.....	11
2.3.2 Diazonyum Tuzlarının Kenetleme Reaksiyonları.....	12
2.4 Dispers Azo Boyar Maddeler	13
2.4.1 Heterosiklik Diazo Bileşenleri.....	14
2.5 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	15
2.5.1 Azo Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri	16
2.5.2 Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi	18
2.5.3 Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1 Araç ve Gereçler	20
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	20
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	20
3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1j) Bileşiklerinin Sentezi	20
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	21
3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi	21
3.2.3 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi... ..	21
3.2.4 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi	22
3.2.5 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi	22
3.2.6 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi	22
3.2.7 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi	23
3.2.8 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi	23
3.2.9 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi	24
3.2.10 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi	24
3.3 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2j) Bileşiklerinin Sentezi.....	24

3.3.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşğinin sentezi	24
3.3.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşğinin sentezi	25
3.3.3 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşğinin sentezi ..	25
3.3.4 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşğinin sentezi	26
3.3.5 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşğinin sentezi	26
3.3.6 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşğinin sentezi...	26
3.3.7 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşğinin sentezi	27
3.3.8 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşğinin sentezi	27
3.3.9 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşğinin sentezi...	28
3.3.10 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşğinin sentezi	28
3.4 Disazo Boyarmaddelerin (4a-4j) Sentezi	28
3.4.1 4-[4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4a) bileşğinin sentezi	28
3.4.2 4-[4-(p-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4b) bileşğinin sentezi.....	29
3.4.3 4-[4'-(p-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4c) bileşğinin sentezi	30
3.4.4 4-[4'-(p-metilfenilazo)-3-metil-1H_pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4d) bileşğinin sentezi.....	30
3.4.5 4-[4'-(m-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4e) bileşğinin sentezi.....	31
3.4.6 4-[4'-(m-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4f) bileşğinin sentezi	31
3.4.7 4-[4'-(m-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4g) bileşğinin sentezi.....	32
3.4.8 4-[4'-(o-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4h) bileşğinin sentezi.....	32
3.4.9 4-[4'-(o-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4i) bileşğinin sentezi.....	33
3.4.10 4-[4'-(o-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4j) bileşğinin sentezi sentezi	33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	35
4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması Alanı	35
4.1.1 4-(4'-fenilazo-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4a) bileşğinin yapısı.....	35
4.1.2 4-[4'-(p-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4b) bileşğinin yapısı	37
4.1.3 4-[4'-(p-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4c) bileşğinin yapısı	39
4.1.4 4-[4'-(p-metilfenilazo)-3-metil-1H_pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4d) bileşğinin yapısı	41
4.1.5 4-[4'-(m-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4e) bileşğinin yapısı.....	43

4.1.6 4-[4'-(m-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4f) bileşğinin yapısı	45
4.1.7 4-[4'-(m-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4g) bileşğinin yapısı	47
4.1.8 4-[4'-(o-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4h) bileşğinin yapısı	49
4.1.9 4-[4'-(o-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4i) bileşğinin yapısı	51
4.1.10 4-[4'-(o-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4j) bileşğinin yapısı	53
4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi ...	61
4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi	72
4.4 Bileşiklerin Farklı Çözücülere Baz İlavesi İle Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimin İncelenmesi	72
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	85

KISALTMALAR

E.N.	: Erime noktası
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
mL	: Mililitre
cm⁻¹	: Dalgasayısı birimi
g	: Gram
ppm	: Kimyasal kayma birimi
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
λ_{mak}	: Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

TABLO LİSTESİ

Tablolar

Tablo 4.1 : 4a - 4j Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrum Verileri.	56
Tablo 4.2 : 4a - 4j Bileşiklerinin FT-IR Spektrum Verileri.	57
Tablo 4.3 : 4a - 4j Bileşiklerinin Element Analiz Sonuçları	58
Tablo 4.4 : 4a - 4j Bileşiklerinin Farklı Çözücüler İçindeki λ_{\max} (nm) Değerleri.	71
Tablo 4.5 : 4a - 4j Bileşiklerinin farklı çözücüler içinde baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm).	83

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

Şekil 1.1 : Beyaz Işığın prizmadan geçişi.	4
Şekil 2.1 : Naftol Sarısı boyasının kimyasal formülü.	6
Şekil 2.2 : Tartazin boyasının kimyasal formülü.	6
Şekil 2.3 : Solway Mavis B boyasının kimyasal formülü.	7
Şekil 2.4 : Cloth Kırmızısı 2B boyasının kimyasal formülü.	7
Şekil 2.5 : Diazolama Reaksiyonu.	11
Şekil 2.6 : Anilin diazolanma reaksiyonu.	12
Şekil 2.7 : Kenetlenme reaksiyonu.	13
Şekil 2.8 : Benzendiazonyum katyonu ile anilin kenetlenmesi.	13
Şekil 2.9 : Kenetlenme reaksiyonunun mekanizması.	13
Şekil 2.10 : Azo benzenin cis ve trans izomerleri.	16
Şekil 2.11 : Azobenzenin konjuge asidi.	17
Şekil 2.12 : 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pKa değerleri.	18
Şekil 3.1 : Bileşik 1a 21	21
Şekil 3.2 : Bileşik 1b 21	21
Şekil 3.3 : Bileşik 1c 22	22
Şekil 3.4 : Bileşik 1d 22	22
Şekil 3.5 : Bileşik 1e 22	22
Şekil 3.6 : Bileşik 1f 23	23
Şekil 3.7 : Bileşik 1g 23	23
Şekil 3.8 : Bileşik 1h 23	23
Şekil 3.9 : Bileşik 1i 24	24
Şekil 3.10 : Bileşik 1j 24	24
Şekil 3.11 : Bileşik 2a 25	25
Şekil 3.12 : Bileşik 2b 25	25
Şekil 3.13 : Bileşik 2c 25	25
Şekil 3.14 : Bileşik 2d 26	26
Şekil 3.15 : Bileşik 2e 26	26
Şekil 3.16 : Bileşik 2f 27	27
Şekil 3.17 : Bileşik 2g 27	27
Şekil 3.18 : Bileşik 2h 27	27
Şekil 3.19 : Bileşik 2i 28	28
Şekil 3.20 : Bileşik 2j 28	28
Şekil 3.21 : Bileşik 4a 29	29
Şekil 3.22 : Bileşik 4b 29	29
Şekil 3.23 : Bileşik 4c 30	30
Şekil 3.24 : Bileşik 4d 30	30
Şekil 3.25 : Bileşik 4e 31	31
Şekil 3.26 : Bileşik 4f 31	31
Şekil 3.27 : Bileşik 4g 32	32

Şekil 3.28 : Bileşik 4h	32
Şekil 3.29 : Bileşik 4i	33
Şekil 3.30 : Bileşik 4j	33
Şekil 4.1 : Bileşik 4a	36
Şekil 4.2 : Bileşik 4a 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.3 : Bileşik 4a 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).	37
Şekil 4.4 : Bileşik 4b	38
Şekil 4.5 : Bileşik 4b 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.6 : Bileşik 4b 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).	39
Şekil 4.7 : Bileşik 4c	40
Şekil 4.8 : Bileşik 4c 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.9 : Bileşik 4c 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).	41
Şekil 4.10 : Bileşik 4d	42
Şekil 4.11 : Bileşik 4d 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.12 : Bileşik 4d 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu(ppm).	43
Şekil 4.13 : Bileşik 4e	44
Şekil 4.14 : Bileşik 4e 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.15 : Bileşik 4e 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).	45
Şekil 4.16 : Bileşik 4f	46
Şekil 4.17 : Bileşik 4f 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.18 : Bileşik 4f 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).	47
Şekil 4.19 : Bileşik 4g	48
Şekil 4.20 : Bileşik 4g 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.21 : Bileşik 4g 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	49
Şekil 4.22 : Bileşik 4h	50
Şekil 4.23 : Bileşik 4h 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.24 : Bileşik 4h 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	51
Şekil 4.25 : Bileşik 4i	52
Şekil 4.26 : Bileşik 4i 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.27 : Bileşik 4i 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)..	53
Şekil 4.28 : Bileşik 4j	54
Şekil 4.29 : Bileşik 4j 'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.30 : Bileşik 4j 'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)..	55
Şekil 4.31 : 4a-4j bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları	60
Şekil 4.32 : Bileşik 4a 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	61
Şekil 4.33 : Bileşik 4b 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 4.34 : Bileşik 4c 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 4.35 : Bileşik 4d 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 4.36 : Bileşik 4e 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	65
Şekil 4.37 : Bileşik 4f 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	66
Şekil 4.38 : Bileşik 4g 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 4.39 : Bileşik 4h 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	68
Şekil 4.40 : Bileşik 4i 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 4.41 : Bileşik 4j 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	70

Şekil 4.42 : Bileşik 4a 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	73
Şekil 4.43 : Bileşik 4b 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	74
Şekil 4.44 : Bileşik 4c 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 4.45 : Bileşik 4d 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	76
Şekil 4.46 : Bileşik 4e 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	77
Şekil 4.47 : Bileşik 4f 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil 4.48 : Bileşik 4g 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	79
Şekil 4.49 : Bileşik 4h 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil 4.50 : Bileşik 4i 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil 4.51 : Bileşik 4j 'nin farklı asit-baz çözeltileri içindeki absorpsiyon spektrumları.....	82

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fikret KARCI' ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Sayın Uzman Dr. Aykut DEMİRÇALI' ya,

Proje ile tezimi destekleyen yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle tecrübelerinden yararlandığım Pamukkale Üniversitesi Tekstil Bilimleri öğretim üyesi hocam Sayın Doç. Dr. Ozan AVİNÇ'e

Sabır ve fedakârlık ile desteğini esirgemeyen ablam Ayşe UĞUR'a ve sevgili babam Fikret UĞUR'a,

Saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Boyar maddeler tekstil boyamada kullanılan renk verici organik maddelerdir. Eski çağlarda kumaş boyaması, hayvan ve bitkilerde bulunan boyalar kullanılarak gerçekleştirilirdi. En eski boya olan çivit mavisi Hindistan ve Java'da bulunan çivit fidanından (indigafera) ve Avrupa'da çivit otundan elde edilmekteydi. Kök boyası ise Anadolu'da bitki köklerinden, sumak ağacından, arı ve böceklerden elde edilmekteydi. Bu tür tabii boyalar kumaşlara anorganik maddeler yardımıyla tatbik edilirdi. Sentetik boyaların gelişmesiyle tabii olanlar ikinci plana düşmüştür. Bu tür boyalar daha geniş bir renk çeşidi verirken kalitenin de artmasına sebep olmuşlardır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında yapılacak çalışmalarda sentetik elyaf boyamada kullanılabilen pirazol ve isoksazol halkaları içeren yeni heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, süstitüent ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

1.2 Literatür Özeti

1771'de Noulfe, Indigodan nitrik asidin yardımıyla pikrik asidi elde etmiş ve sonucunun ipek ve yünlü kumaş üzerine sarı mürekkep etkisi yaptığını belirlemiştir. Her ne kadar buna tam bir sentetik boya denilemezse de, bu yönde ilk adımı teşkil etmektedir. İlk sentetik boya, 19. yüzyılın sonlarına kadar ortaya çıkmamıştır. 1856'da leylak rengi, Sir William Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. Hemen takip eden senede, bu boyanın ticari imalatı başlamış ve boya sanayinin temel taşı teşkil etmiştir.

1864'te diazonun diğerk bağlanma reaksiyonlarına yol açmıştır. İlk kahverengi sülfür boya 1873'te Croissant ve Bretonnier; metilen mavisi 1876'da Heinrick Caro; sentetik çivit 1880'de Adolf Von Baeyer; ilk petrol boya ları 1880'de Read Hilliday and Sons Ltd. tarafından keşfedilmiştir. Rene Bohn 1901'de mavi çivite rakip bir sentetik indigo boya bulurken, A. G. Dandridge 1928'de koyu mavi ve yeşil metal sentetik boya ları geliştirmiştir.

Boyarmadde konstrüksiyonunda kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfö gibi 1.derece substituentlerin ve antiokskrom denilen karbonil, nitrozo gibi 2.dereceden substituentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hem de renkli bileşik liflere karşı bir affinite kazanarak boyar madde niteliğı taşıır.

Azo boya ları, sayıları binleri bulan ve boyar maddelerin en büyük ve en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddelerin boyanmasında, kumaş önce elektrofilik yerdeğıştirme için etkinleştirilmiş bir aromatik bileşik ile ıslatılır. Daha sonra diazonyum tuzu ile kenetleme yapılarak boya oluşturulur. Azo boyar maddelerin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşiklerin kullanılması ile daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

Heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenlerinin kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezi yeni sayılabilecek bir alandır ve üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis ve Rangnekar 1990). Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son yıllarda yoğun çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı 2005, Hanna vd 1992). 5-aminopirazoller, birçok polisüstitüe bileşiğın sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Abdel-Latif vd 1999, Elagamey ve Taweel 1991). 4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazyonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen

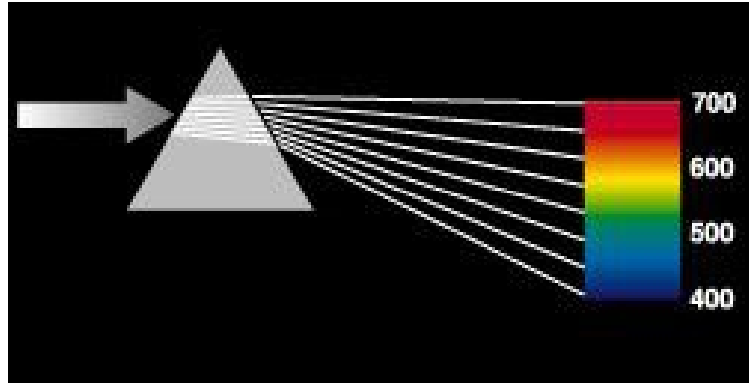
bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde edilebilmektedir (Ho 2005, Tsai ve Wang 2005). Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenebilmektedir.

Fieser ve arkadaşları ise, 2-hidroksi-p-naftokinon'u bazı karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek 3-arilazo-2-hidroksi-p-naftokinon boyarlarını elde etmişlerdir (Fieser 1948). Ancak bunların absorpsiyon spektrumları ve diğer spektral özellikleri çalışılmamıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Renklendiriciler ve Sınıflandırmaları

İnsanların elbiseleri ve diğer eşyaları renklendirmeyi öğrenmelerinden beri, renk insan toplumunda önemli bir rol oynamıştır. Renk, 400–750 nm dalga boyundaki ışığın gözün retina tabakasına düşmesiyle oluşan karmaşık psikolojik ve fizyolojik bir olgudur. Renklendiriciler bu dalga boyunda ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneğine sahip olan maddelerdir.



Şekil 1.1 : Beyaz Işığın prizmadan geçişi.

Organik bileşiklerin hemen hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Önemli olan, absorplanan ışığın frekansının görünür bölge içinde olmasıdır. Bu durum, çok az organik maddede gözlenmektedir. Bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Boyarmaddelerin renkleri, bileşiğin yapısında bulunan konjuge çift bağ sayısı arttıkça daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Ayrıca yapısında N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerin bağ yapmamış elektronlarının uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ek olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özellik, bu uyarılmalardır. Renklendiriciler, boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılmış olmakla birlikte, bu iki terim arasındaki fark çok belirgin değildir. Genel olarak, pigmentler boyarmaddelerin alt sınıfı olarak kabul edilmektedir. İdeal

pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasında, boyarmadde molekülüne özgül rengini veren kromofor grupları temel alınmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre, başlıca boyarmadde grupları; β -naftolün nitrozolanmasıyla elde edilen α -nitrozo- β -naftol yapısındaki, yeşil renkli nitrozo boyarmaddeler; 2,4 dinitroklorbenzenin 4-aminofenolle etkileşme ürünü olan, sarı renkli ve dispers nitro boyarmaddeler; birincil bir aromatik aminin, diazolanması ve kenetlenmesiyle elde edilen, turuncu-kırmızı tonlarındaki azo boyarmaddeler; diaminoantrokinonun sülfolanmasıyla elde edilen yeşil ve mavi tonlarındaki asit alizarin boyarmaddeler; oldukça karmaşık tepkime basamaklarıyla anilinden elde edilen boyarmaddeler; mor tonlarındaki trifenilmetan boyarmaddeler; siyanin boyarmaddeler; molekülünde bir azo, ftalosiyanın yada antrakinin grubu bulunan bir amino bileşiğinin sulu ortamda siyanürük klorürle tepkimesinden elde edilen ve boyanacak lifle kimyasal tepkimeye girerek, lif molekülünün parçası haline gelen tepkin (reaktif) boyarmaddeler; ftalonitrilin ya da ftalik anhidritten türemiş başka bir bileşiğin bakır(I) tuzlarıyla ısıtılması ile elde edilen bakır ftalosiyanın gibi mavi ya da bakır ftalosiyanınin halojenlenmesiyle elde edilen yeşil pigmentleri içeren ftalosiyanın boyarmaddeleridir.

2.1.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromofor kısmı da dikkate alınabilir. Boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları gözönüne alınarak da bir kimyasal sınıflandırma yapılabilmektedir.

a) Trifenilmetan Boyarmaddeleri

Trifenilmetan boyarmaddeleri suni boyarmaddeler grubunun en eski grubudur. Elyafı genel olarak parlak ve göz alıcı renklerle boyarlar. Bundan dolayı ışıktan çabuk

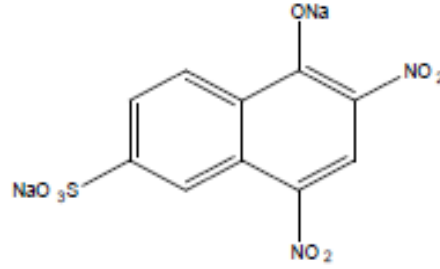
solmalarına karşın bugün bile kullanılmaktadır. Diğer taraftan bu boyarmaddelerin hala kullanılmalarının başka bir sebebi de maliyetlerinin çok düşük olmasıdır.

b) Ksanten Boyarmaddeleri

Ksanten Boyarmaddeleri elyafı parlak renklerle boyarlar fakat trifenilmetan boyarmaddelerine göre dış etkilere daha dayanıklıdır ve kolaylıkla solmazlar. İki aril halkası arasındaki oksijen köprüsü metan karbonuna göre orto konumunda bulunan iki -OH grubundan bir suyun çıkmasıyla oluşur.

c) Nitro Boyarmaddeleri

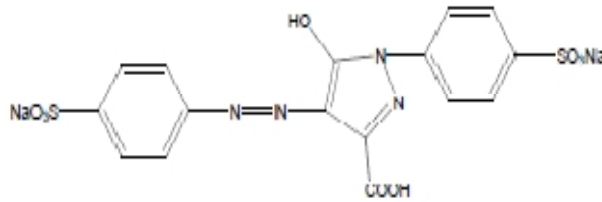
Nitro boyarmaddeleri, Naftol Sarısı (Şekil 2.1) ve pikrik asit gibi bileşiklerdir.



Şekil 2.1 : Naftol Sarısı boyasının kimyasal formülü.

d) Pirazolon Boyarmaddeleri

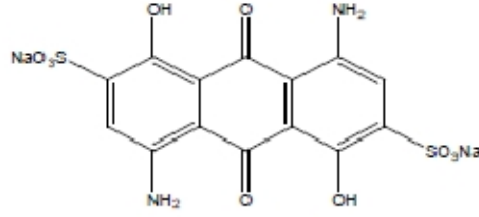
Pirazolon boyarmaddelerine örnek olarak Şekil 2.2'deki Tartrazin boyası verilebilir.



Şekil 2.2 : Tartrazin boyasının kimyasal formülü.

e) Antrakinon Boyarmaddeleri

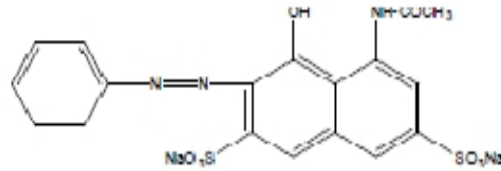
Bu sınıftaki boyarmaddeler antrakinondan türerler. Basit yapıdaki antrakinon boyarmaddeleri oksokrom grup olarak $-OH$ gruplarını içerirler. Antrakinon boyarmaddelerinin incelenmesine, boyacı kökünde glikozit halinde bulunan alizarinin içeriğinin aydınlatılması ve sentetik olarak elde edilmesiyle başlanmıştır. Antrakinon maddelerine örnek olarak Solway Mavisi B verilebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Solway Mavisi B boyasının kimyasal formülü.

f) Azo Boyarmaddeleri

Bütün azo boyarmaddeleri kromofor grup (çift bağ içeren renk verici grup) olarak $-N=N-$ azo grubunu içerirler ve hepsi sentetik olarak elde edilirler (Şekil 2.4). Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için, azobenzende bulunan kromofor gruplardan başka, amino,oksi veya substitue amino ve oksii grupları gibi konjugasyona girebilecek oksokrom grupları da içermelidir.



Şekil 2.4 : Cloth Kırmızı 2B boyasının kimyasal formülü.

Organik boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre yukarıdaki şekilde sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmanın basında azo boyarmaddeleri gelir; çünkü azo boyarmaddeleri sayıları bakımından diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin sayıları toplamına ulaşmaktadır. Azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır.

2.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

a) Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar.

b) Asidik Boyarmaddeler: Genel formülleri $BM-SO_3^- Na^+$ (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer.

c) Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler): Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

d) Mordan Boyarmaddeler: Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel grup içerirler. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

e) Küpe Boyarmaddeler: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler. İndirgeme

aracı olarak sodyum ditiyonit, oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür.

f) İnkışaf Boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır.

g) Metal-Kompleks Boyarmaddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 lik ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır.

h) Dispersiyon Boyarmaddeleri: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

i) Pigment Boyarmaddeleri: Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir.

2.1.3 Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

a) Suda Çözünen Boyarmaddeler: Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır:

-Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.

-Kationik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup, asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.

-Zwitter İyon karakterli Boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar.

b)Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

-Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

-Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler.

-Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale geldikten sonra elyafa uygulanabilirler.

-Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

-Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.

-Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir.

2.2 Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi

Azo boyarmaddelerin fabrikasyonunda başlıca iki yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerine azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, aşağıda belirtildiği gibi farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri

1. Kenetlenme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açılması
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkilenmesi
4. Metal- kompleks oluşması

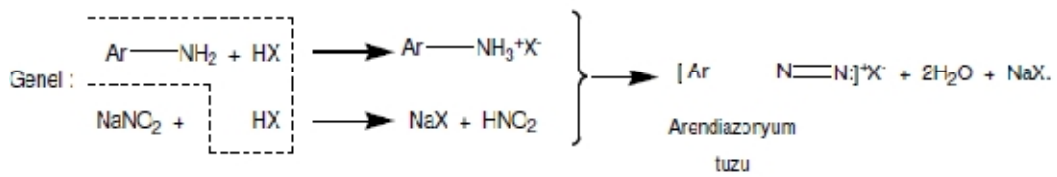
Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur.

2.3 Kenetlenme Reaksiyonları

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonlara ‘‘azo kenetlenmesi’’ de denmektedir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminde oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NH(R) gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Yukarıdaki tanıma göre sentez, diazolama ve kenetlenme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir.

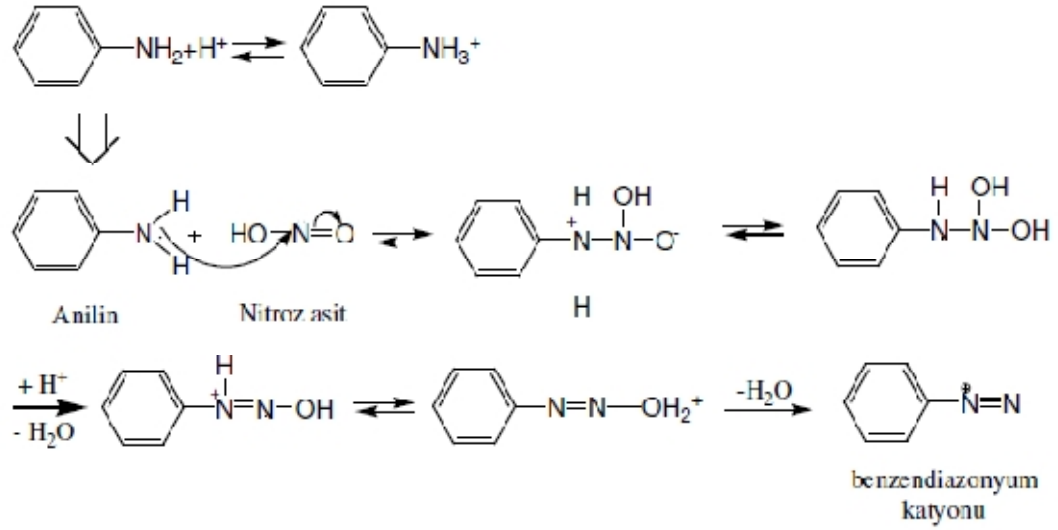
2.3.1 Diazolama Reaksiyonları

Diazolama reaksiyonu sulu ortamlarda yapılan bir reaksiyondur. Aromatik aminler suda çözünmediğinden, sulu asitte çözülerek tuzlarına dönüştürülürler ve soğukta doymuş NaNO₂ çözeltisiyle etkileştirerek diazonyum tuzlarına dönüştürülürler. Reaksiyonun genel denklemi ve mekanizması aşağıda verilmiştir



Şekil 2.5 : Diazolama Reaksiyonu.

Mekanizma (Anilin örnek alınmıştır) :



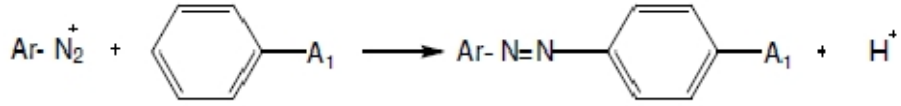
Şekil 2.6 : Anilinin diazolanma reaksiyonu.

Bu reaksiyonda amin iki esdeğer asitte çözünmelidir. Bunlardan birisi aromatik aminden tuz oluşturmak, diğeri nitritten nitroz asit oluşturmak içindir. Ancak uygulamada, yan reaksiyonları önlemek için asidin biraz asırısı, örneğin 2,5 katı alınır.

2.3.2 Diazonyum Tuzlarının Kenetleme Reaksiyonları

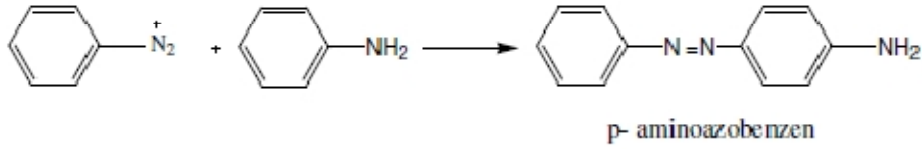
Diazonyum katyonu elektrofildir; örneğin ortamda pozitif azot üzerine negatif hidroksit iyonu bağlanarak diazohidroksit meydana gelir. Böylece $-OH$, $-OCH_3$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ gibi elektron salıcı grupların bağlı olduğu aromatik halka elektronca zenginleşeceğinden, nükleofilik gücü artar ve buna diazonyum katyonu bağlanabilir; proton ayrılmasıyla azo- bileşikler meydana gelir. Buna **kenetlenme reaksiyonu** denir. Reaksiyon nötr veya zayıf asitli ortamda meydana gelir. Örneğin, benzenediazonyum katyonu ile anilinin kenetlenmesi *p*-aminoazobenzen verir.

Genel:

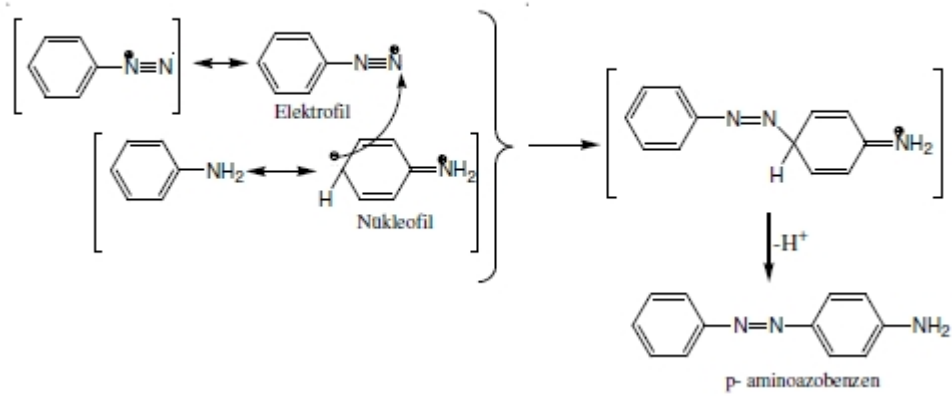


Şekil 2.7 : Kenetlenme reaksiyonu.

Örnek:



Şekil 2.8 : Benzendiazonyum katyonu ile anilinın kenetlenmesi.



Şekil 2.9 : Kenetlenme reaksiyonun mekanizması.

2.4 Dispers Azo Boyar Maddeler

Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispers boyarmaddeler suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözülmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki az

miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen -OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

Dispers boyarmaddelerinin (%50' si monoazo-, %10' u diazo- olmak üzere) %60' ı azo ve %25' i antrakınon bileşikleridir. Bunlardan sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerinin aksine, dispers boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetlenme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2-hidroksietil) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur.

Son yıllarda dispers boyarmaddelerinin sentezinde diazo ve kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolitik reaktif olarak 2- aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 5-amino-pirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetlenme bileşeni olarak da 5-pirazoller, 2-metilindol, 2- fenilindol, imidazol ve piridon kullanılmaktadır.

Yapılarına göre dispers azo boyarmaddelerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

- Monoazo dispers boyarmaddeler
- Diazo dispers boyarmaddeler

2.4.1 Heterosiklik Diazo Bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson 1983, Schwander 1982).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo

bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan 2000, Ayyangar vd 1986). Elnagdi vd (1978) 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Yine 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri Giri vd (1984) tarafından mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır. Sabnis ve Rangnekar (1990) bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir

Ho ve Wang (1995) çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2 naftol' den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliester uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir. Bello (1995) diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'ün bazı N-alkilnilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra sübstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

Naik ve Desai (1990) amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler.

2.5 Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

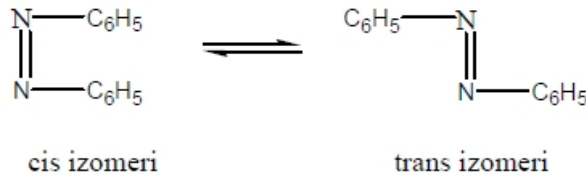
Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilebilir. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis- ... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denir.

Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Syz ve Zollinger 1965).

2.5.1 Azo Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

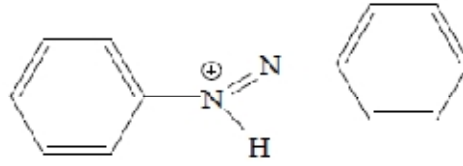
Azo bileşikleri genel formülleri $R-N=N-R'$ olan (R ve R' aynı da olabilir birbirinden farklı da olabilir) karakteristik $-N=N-$ grubuna sahip organo-nitrojen türevleridir. (Azo grupları köprülü gruplar olarak da tanımlanabilir). Organik, anorganik ve organometalik azo bileşikleri birbirleriyle benzerdir. En basit azo bileşiği olan azobenzen ($-C_6H_5N=NC_6H_5-$) bir kromogendir, yani henüz boyarmadde değildir. Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için, azobenzende bulunan bu kromofor gruplasmadan başka, mesela amino, oksijen veya süstitüent amino ve oksijen grupları gibi oksokrom grupları da konjuge bir konumda içermesi gereklidir



Şekil 2.10 : Azo benzenin cis ve trans izomerleri.

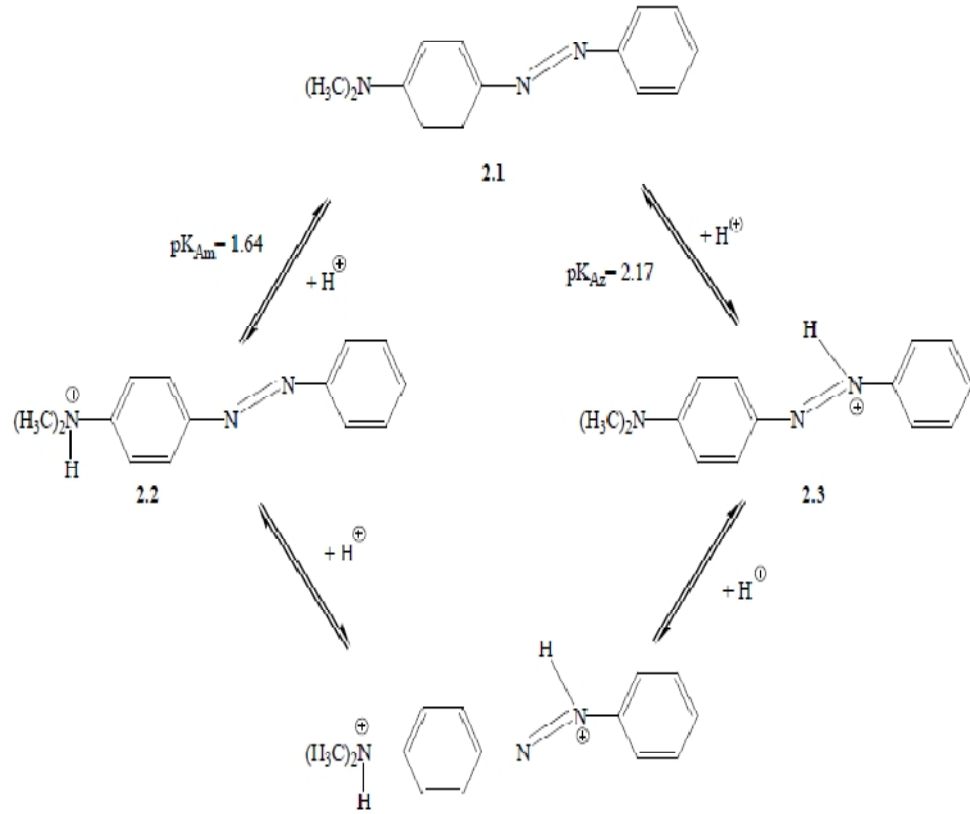
Diazo bileşiklerinde azo grubu fenil'in yalnız bir tarafına bağlanmış olup diğer tarafında her hangi bir değerli asit kalıntısı ($-Cl$, $-NO_3$, $-HSO_4$ vb.) bulunur. Buna karşılık azo bileşiklerinde ise iki hidrokarbon kalıntısı azo grubu ile bağlanmıştır. Azo-benzen turuncu renkte, güzel billurlaşan bir bileşiktir. İki stereo izomeri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyaları için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanı sıra indiktor olarak da sık kullanılırlar. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indiktoru olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur. Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin pKa değeri $-2,93$ olarak bulunmuştur. Azo gurundaki azotlardan birinin protonlanmasıyla Şekil 2.8.1'deki yapı oluşur. Bu konjuge asidin pKa değeri $-2,93$ 'tur



Şekil 2.11 : Azobenzenin konjuge asidi.

Aminoazobenzenlerin, azo gruplarındaki β -azotunun yanı sıra amino grupları da protonlanır. Şekil 2.5'de 4-dimetilaminoazobenzenin iki konjuge monoasidinin pKa değerleri gösterilmektedir. Azo grubundaki azot amino grubundaki azottan daha baziktir.



Şekil 2.12 : 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pKa değerleri.

2.5.2 Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi

İndol'ün veya türevinin bir kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerisi görülmektedir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Ayrıca, çeşitli çözücüler kullanıldığında substitüent değişimi ile birlikte dengenin de değiştiği görülmüştür. Sonuçlar, hetarilazo indol boyarmaddelerinin katı fazda azo tautomerinin daha kararlı olduğunu göstermiştir.

2.5.3 Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Heterosiklik temelli azo boyları, sadece poliester tekstiller için boya olarak özellikle önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, laserler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarda da yararlanılması bakımından da önemlidir.

Azo bileşiklerden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanır. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Azo bileşiklerini böylesine önemli kılan uygulama alanlarından bir tanesinde polimer sentezidir. Aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi birkaç araştırma alanında önemli derecede ilgi çekmektedir.

Bahsi geçen bu uygulamalara ilave olarak azo bileşiklerinin metallerle kompleksleri de bulunmaktadır. Monoazo bileşiklerinin metal kompleksleri çoğunlukla protein ve poliamid liflerin boyanması için uç değerlikli krom ve kobalt kompleksleri olarak yararlıdır. Metal kompleks boyalar tekstillerin renklendirilmesine ek olarak, boyalarda, yazıcı ve elle yazmak için kullanılan mürekkeplerde ve tahtaların boyanmasında boya inceltici madde olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında da kullanılır. Azo boyarmaddelerinin pamuk, yun ve ipek gibi sentetik lifleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da önemli kullanımları mevcuttur. Tıpta kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici bir yardımcı olarak kullanılırken, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amyloid büyüklükleri saptamak için kullanılır.

Azo bileşiklerinin sözü edilen bu yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğunu kanıtlayan yayınlar da bulunmaktadır. Nispeten basit azobenzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerine yapılmış bilimsel literatür çalışmasından 4-nitrozobenzen ve 3-metoksi-4-nitrozobenzen gibi hidrofobik (su sevmeyen) monoazobenzenlerin güçlü mutajenler olduğu acıktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Anilin, nitroanilin, nitroanilin, nitroanilin, kloranilin, kloranilin, kloranilin, toluidin, toluidin, toluidin, anisidin, anisidin, 3-aminokrotononitril, fenilhidrazin ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa ACROS firmasından, hidroklorik asit, asetik asit, metanol, kloroform, asetonitril, N,N-dimetilformamit MERCK firmasından, piperidin, dimetilsülfoksit SIGMA firmasından temin edildi. Etanol TEKEL'den sağlanmış olup laboratuvarında saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

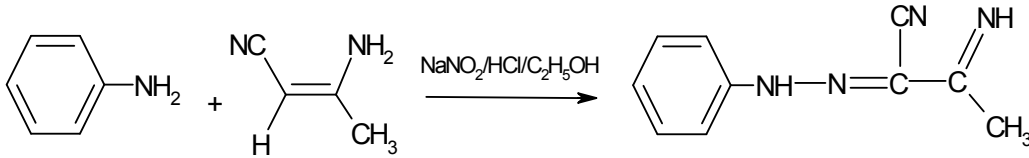
- FT-IR spektrumları Shimadzu IR Prestige-21 FT-IR spektrometresi ile alındı.
- Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

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

Elde edilen **1(a-j)** bileşikleri, aşağıda belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir (Elnagdi, 1976).

3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi

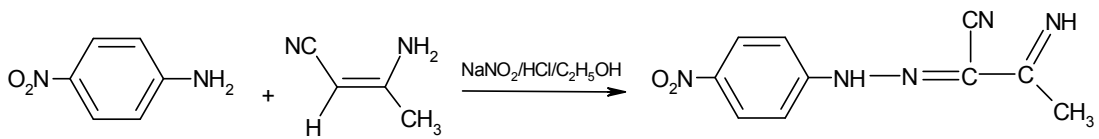
1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO_2 ' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril 15 mL etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH_3COONa katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3-aminokrotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.1). **Verim:** %39 (1,45 g); **EN:**166-167 °C.



Şekil 3.1 : Bileşik 1a

3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi

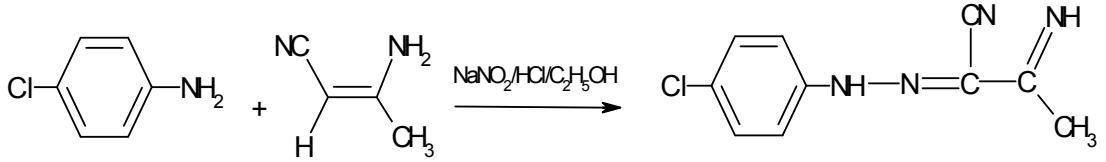
2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı (Şekil 3.2). **Verim:** %47 (2,18 g); **EN:** 260-261 °C.



Şekil 3.2 : Bileşik 1b

3.2.3 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi

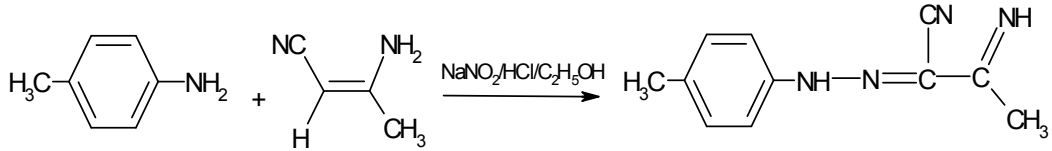
2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:**% 33 (1,69 g); **EN:** 217-218 °C.



Şekil 3.3 : Bileşik 1c

3.2.4 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi

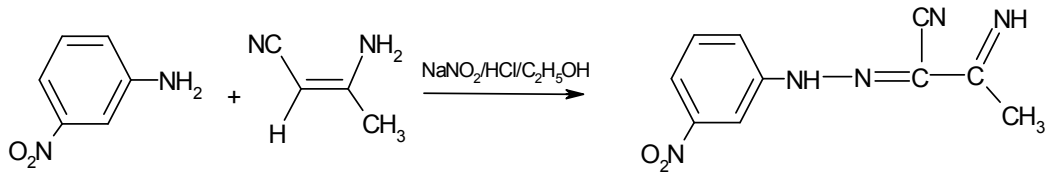
2,14 gram (20 mmol) 2-metilaniilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:**%40 (1,61 g); **EN:** 217-218 °C.



Şekil 3.4 : Bileşik 1d

3.2.5 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi

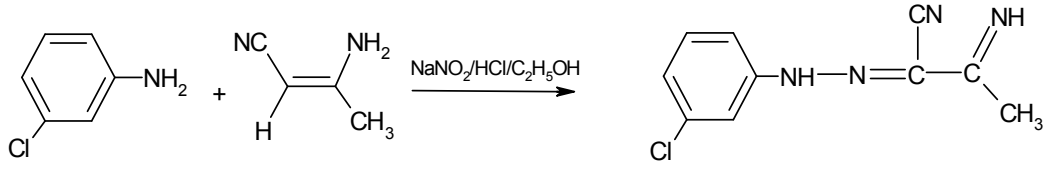
2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %42 (1,92 g) **EN:** 150-151 °C.



Şekil 3.5 : Bileşik 1e

3.2.6 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi

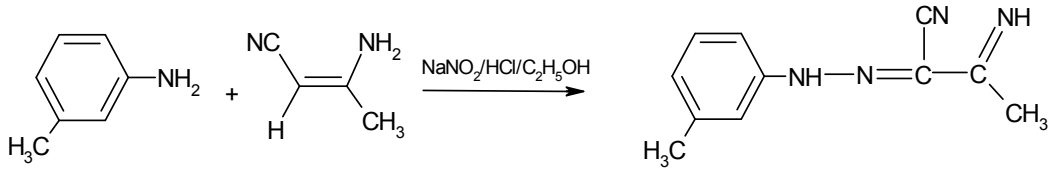
2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 3-klorfenilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %45 (2,00 g) **EN:** 176-177 °C.



Şekil 3.6 : Bileşik 1f

3.2.7 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi

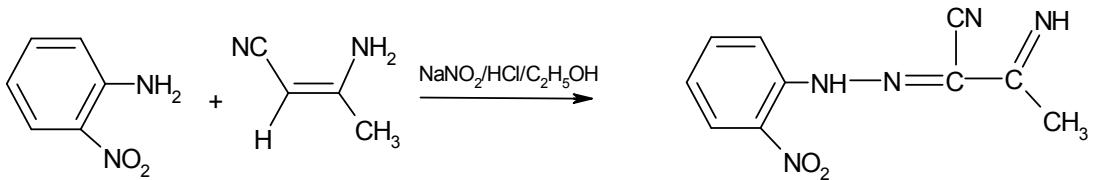
2,14 gram (20 mmol) 3-metilaniilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:**%44 (1,75 g) **EN:** 151-152 °C.



Şekil 3.7 : Bileşik 1g

3.2.8 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi

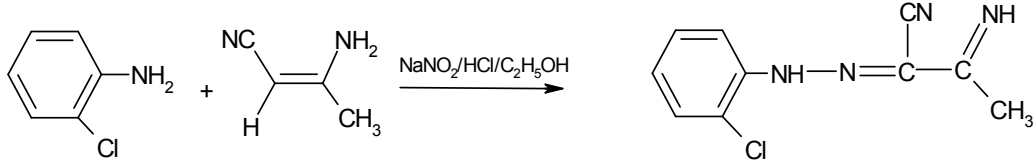
2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %41 (1,89 g) **EN:** 188-189 °C.



Şekil 3.8 : Bileşik 1h

3.2.9 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi

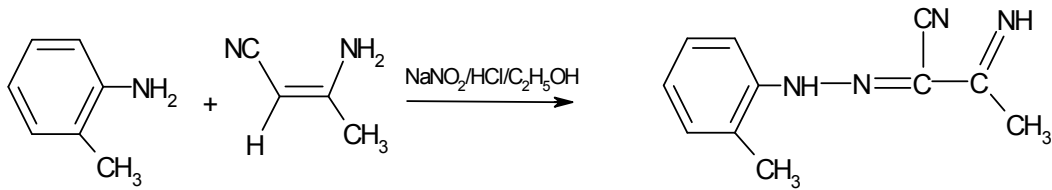
2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %43 (1,89 g); **EN:** 110-111 °C.



Şekil 3.9 : Bileşik 1i

3.2.10 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 39 (1,55 g); **EN:** 103-104 °C.



Şekil 3.10 : Bileşik 1j

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

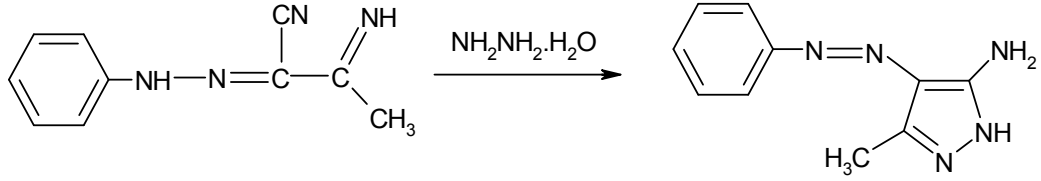
Elde edilen 2a-2j bileşikleri, aşağıda belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir (Elnagdi, 1976).

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

1 gram (5,376 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiği, 250 ml dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,25 gram (25 mmol) hidrazinmonahidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1fenil-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su

ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi.

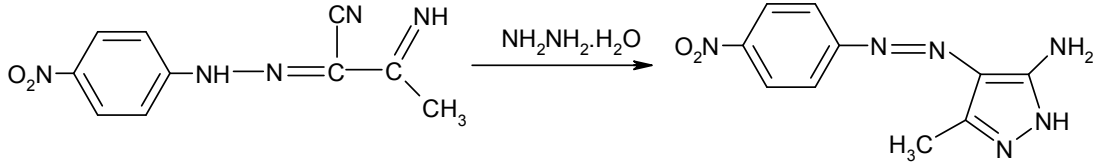
Verim: %70 (0,76 g) **EN:** 165-166 °C.



Şekil 3.11 : Bileşik 2a

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

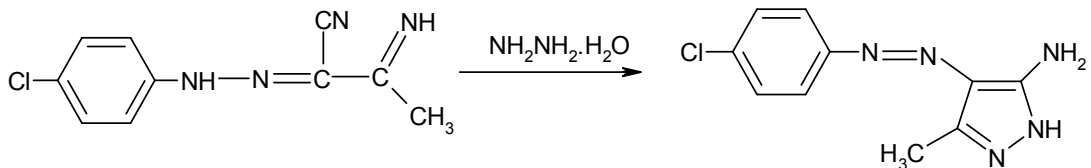
1 gram (4,32 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %61 (0,75 g) **EN:** 226-227 °C.



Şekil 3.12 : Bileşik 2b

3.3.3 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

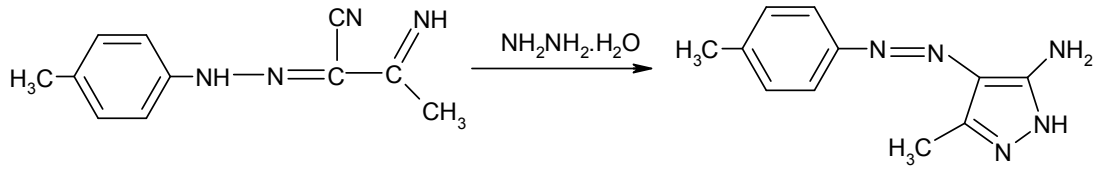
1 gram (4,54 mmol) 2-(4'-Klorofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %60 (0,70 g) **EN:** 181-182 °C.



Şekil 3.13 : Bileşik 2c

3.3.4 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşğinin sentezi

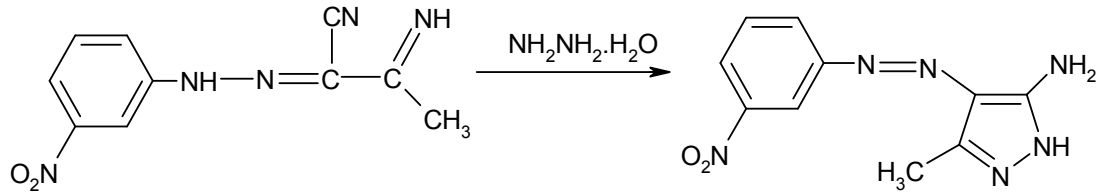
1 gram (5,00 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1' de belirtilen genel yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1fenil-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %64 (0,69 g) **EN:** 170-171 °C



Şekil 3.14 : Bileşik 2d

3.3.5 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşğinin sentezi

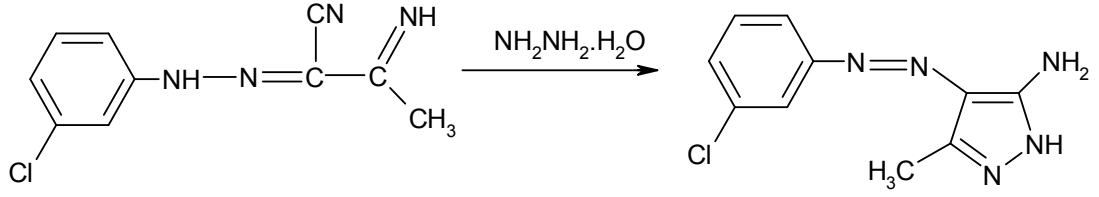
1 gram (4,32 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1fenil-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %59 (0,72 g) **EN:** 221-222 °C.



Şekil 3.15 : Bileşik 2e

3.3.6 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşğinin sentezi

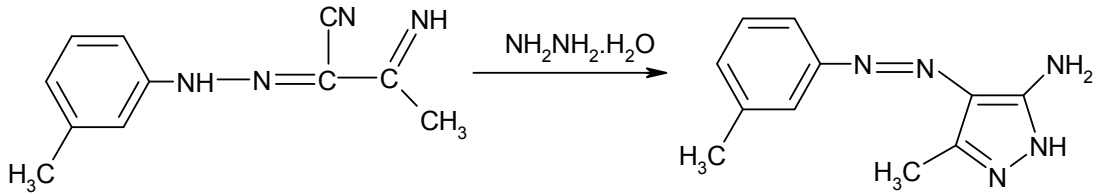
1 gram (4,54 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1f**) bileşğii kullanarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1fenil-pirazol bileşğii sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %60 (0,70 g) **EN:** 187-188 °C.



Şekil 3.16 : Bileşik 2f

3.3.7 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşiğinin sentezi

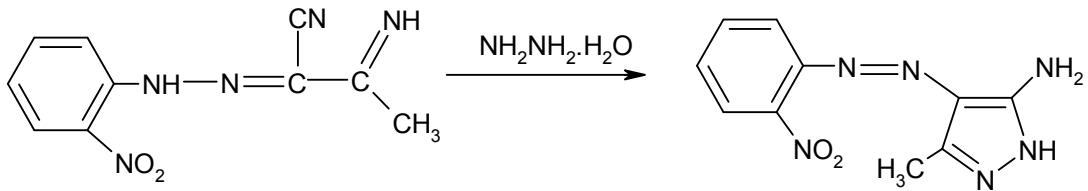
1 gram (5,00 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %74 (0,80 g); **EN:** 145-146 °C.



Şekil 3.17 : Bileşik 2g

3.3.8 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2h) bileşiğinin sentezi

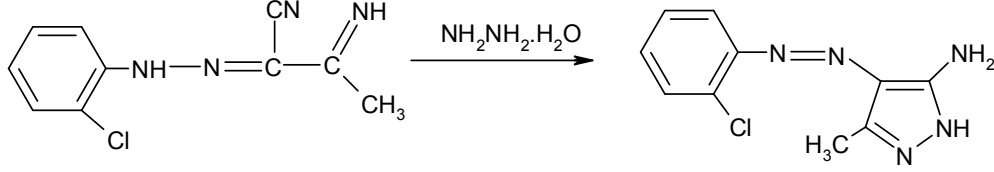
1 gram (4,32 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1h**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-nitrofenil) azo-3-metil-1fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %56 (0,69 g); **EN:**191-192 °C.



Şekil 3.18 : Bileşik 2h

3.3.9 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2i) bileşiğinin sentezi

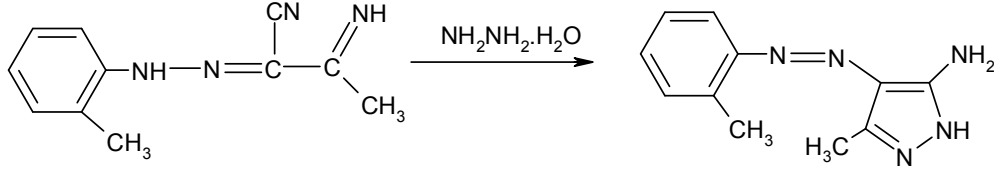
1 gram (4,54 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %62 (0,73 g); **EN:**193-194 °C.



Şekil 3.19 : Bileşik 2i

3.3.10 5- Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2j) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,00 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %69 (0,74 g); **EN:** 155-156 °C.



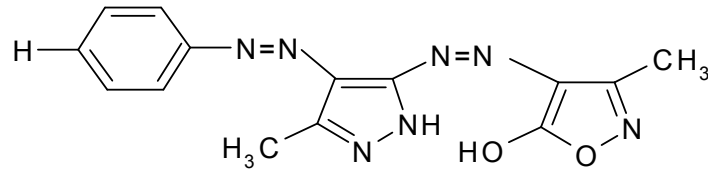
Şekil 3.20 : Bileşik 2j

3.4 Disazo Boyarmaddelerin (4a-4j) Sentezi

3.4.1 4-[4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4a) bileşiğinin sentezi

5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1-fenil-pirazol (2a) bileşiğine (1,5 gram, 7,4 mmol) 10 ml asetik asit ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 10 ml der. HCl eklendi. Daha sonra tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılan bu çözelti üzerine NaNO₂'in (0,7 gram, 12,28 mmol) sudaki çözeltisinden damla

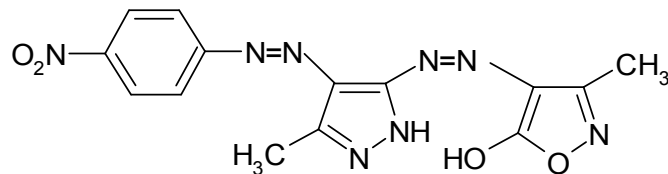
damla ilave edildi ve 1 saat yine tuz-buz banyosunda karıştırılmaya bırakıldı ve bu şekilde diazonyum tuzu hazırlandı. Başka bir beherde 0,9 gram (0,74 mmol) etil asetoasetat 15 ml piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu kenetlenme bileşeni çözeltisi üzerine **2a** bileşiğinin diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı suyla çöktürüldü, süzüldü ve açık havada kurutuldu. Oluşan bu ara ürün (**3a**) 250 ml dibi yuvarlak balon içerisinde alınarak 50 ml etil alkolde çözüldü ve üzerine 4,5 gram (64 mmol) hidroksilamin hidroklorür ilave edilerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 4 saat süreyle ısıtıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı suyla çöktürüldü, süzüldü ve açık havada kurutuldu. Elde edilen açık kahverengi renkli ham ürün DMF- su karışımından kristallendirildi. Bu şekilde koyu kahverengi renğinde 4-(4'-fenilazo-3-metil-1fenil-pirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4a**) bileşiğinin kristalleri saf olarak elde edildi. **Verim:** % 80 (1,2 g); **EN:** 265-266 °C.



Şekil 3.21 : Bileşik **4a**

3.4.2 4-[4-(p-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4b**) bileşiğinin sentezi

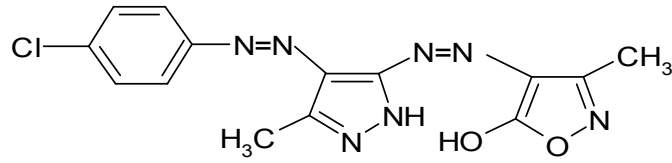
1,5 gram (6,0 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil) azo-3-metil-1 fenil-pirazol (**2b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(p-nitrofenilazo)-3 metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4b**) bileşiği sentezlendi. Oluşan bordo renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %70 (1,05 g); **EN:** 228-229 °C.



Şekil 3.22 : Bileşik **4b**

3.4.3 4-[4'-(p-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4c) bileşğinin sentezi

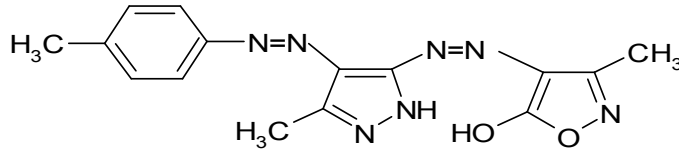
1,5 gram (6,36 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(p-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4c) bileşğii sentezlendi. Oluşan koyu kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %83 (1,25 g); **EN:** 239-240 °C.



Şekil 3.23 : Bileşik 4c

3.4.4 4-[4'-(p-metilfenilazo)-3-metil-1H_pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4d) bileşğinin sentezi

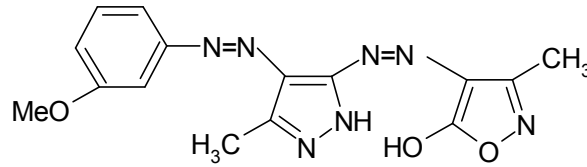
1,5 gram (6,96 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol (2d) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(p-metilfenilazo)-3-metil-1H_pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4d) bileşğii sentezlendi. Oluşan açık kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %74 (1,12 g); **EN:** 258-259 °C.



Şekil 3.24 : Bileşik 4d

3.4.5 4-[4'-(m-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4e) bileşğinin sentezi

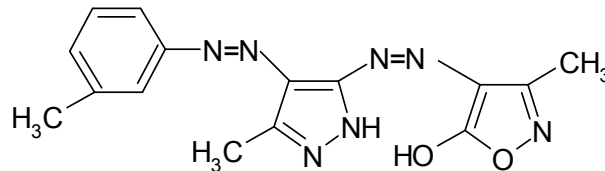
1,5 gram (6,0 mmol) 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(m-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4e) bileşğii sentezlendi. Oluşan bordo renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %86 (1,3 g); **EN:** 260-261 °C.



Şekil 3.25 : Bileşik 4e

3.4.6 4-[4'-(m-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4f) bileşğinin sentezi

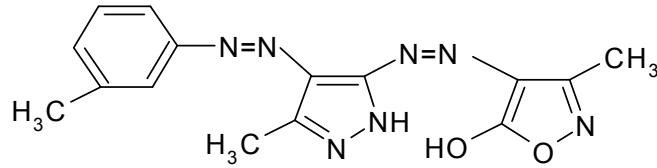
1,5 gram (6,36 mmol) 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2f) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(m-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4f) bileşğii sentezlendi. Oluşan bordo renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %80 (1,2 g); **EN:** 263-264 °C.



Şekil 3.26 : Bileşik 4f

3.4.7 4-[4'-(m-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4g) bileşğinin sentezi

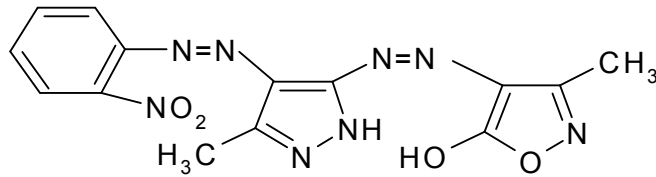
1,5 gram (6,96 mmol) 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2g) bileşğini kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(m-klorfenilazo)-3 metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4g) bileşğini sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %90 (1,35 g); **EN:** 175-176 °C.



Şekil 3.27 : Bileşik 4g

3.4.8 4-[4'-(o-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4h) bileşğinin sentezi

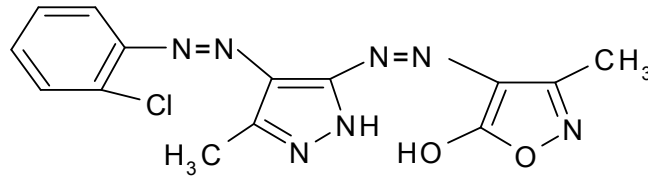
1,5 gram (6,0 mmol) 5-amino-4-(2'-nitrofenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol (2h) bileşğini kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(m-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4h) bileşğini sentezlendi ve oluşan açık kahve renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %60 (1.0g); **EN:** 233-234 °C



Şekil 3.28 : Bileşik 4h

3.4.9 4-[4'-(o-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4i) bileşğinin sentezi

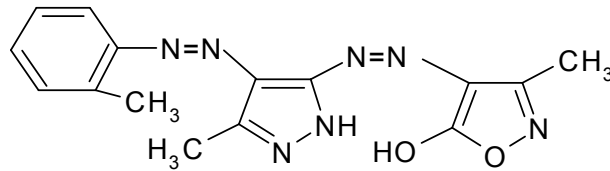
1,5 gram (6,36 mmol) 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol (2i) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(o-nitrofenilazo)-3 metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4i) bileşğii sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %76 (1,15 g); **EN:** 254-255 °C



Şekil 3.29 : Bileşik 4i

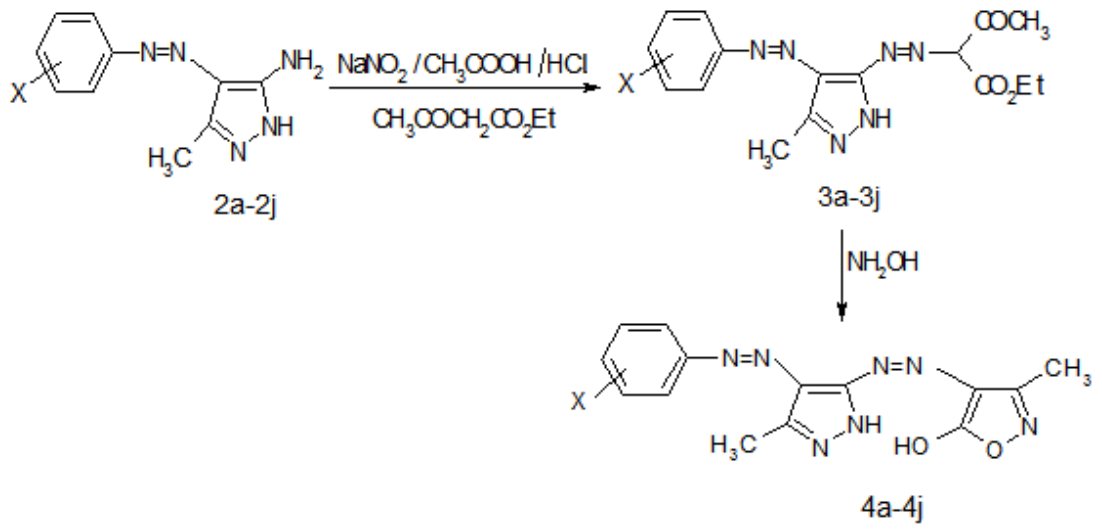
3.4.10 4-[4'-(o-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4j) bileşğinin sentezi

1,5 gram (6,96 mmol) 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1 fenil-pirazol (2j) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-[4'-(o-metilfenilazo)-3 metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4j) bileşğii sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %84 (1,26 g); **EN:** 223-224 °C



Şekil 3.30 : Bileşik 4j

Elde edilen bileşiklerin genel sentez şeması



Şekil 3.31 : Elde edilen bileşiklerin (4a-4j) genel sentez şeması

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 4a: X= H | 4f: X= m-Cl |
| 4b: X= p-NO ₂ | 4g: X= m-CH ₃ |
| 4c: X= p-Cl | 4h: X= o-NO ₂ |
| 4d: X= p-CH ₃ | 4i: X= o-Cl |
| 4e: X= m-NO ₂ | 4j: X= o-CH ₃ |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit, baz ve süstitüent etkisi incelenmiştir.

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması Alanı

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

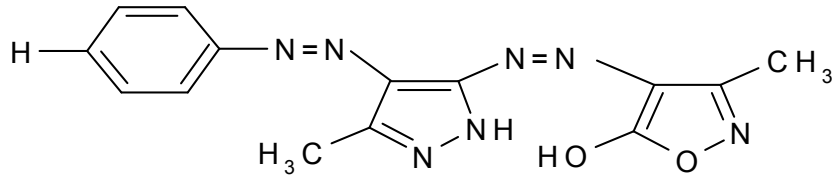
Tablo 4.1 ¹H-NMR Tablo 4.2 **FT-IR** spektrum verilerini, Tablo 4.3 ise element analiz sonuçlarını göstermektedir.

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

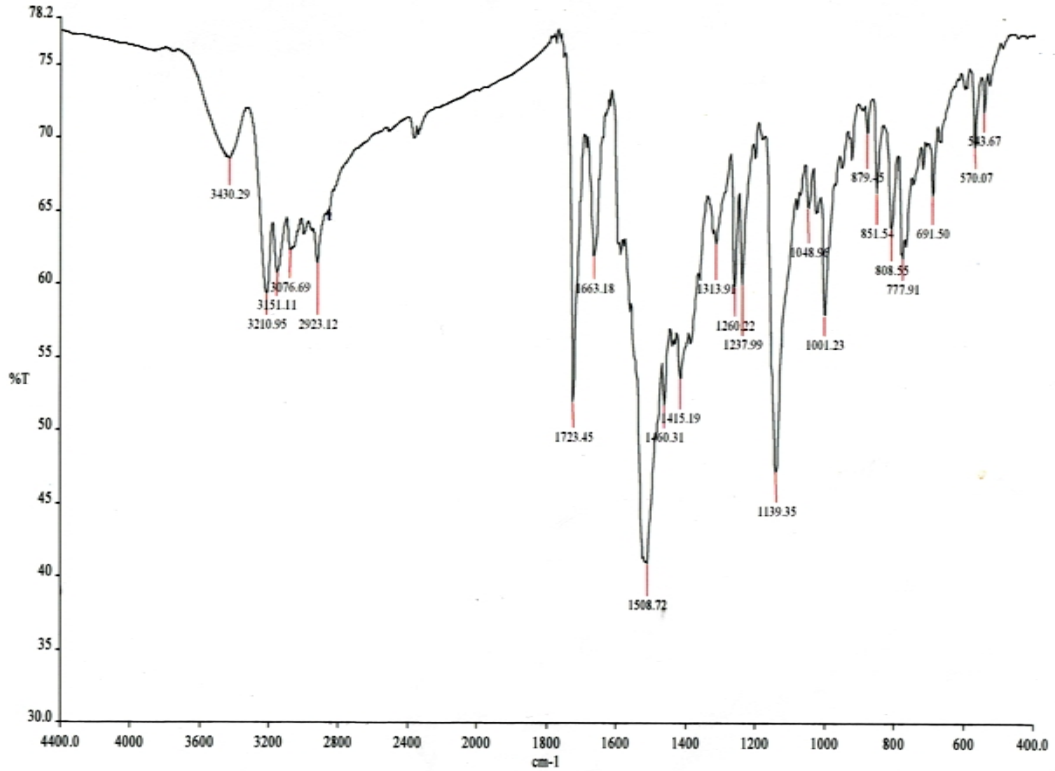
4.1.1 4-(4'-fenilazo-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo)-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4a) bileşiğinin yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2) 3151 cm⁻¹ 'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3076 cm⁻¹ 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹ 'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden, 3430 cm⁻¹ 'deki band ise O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

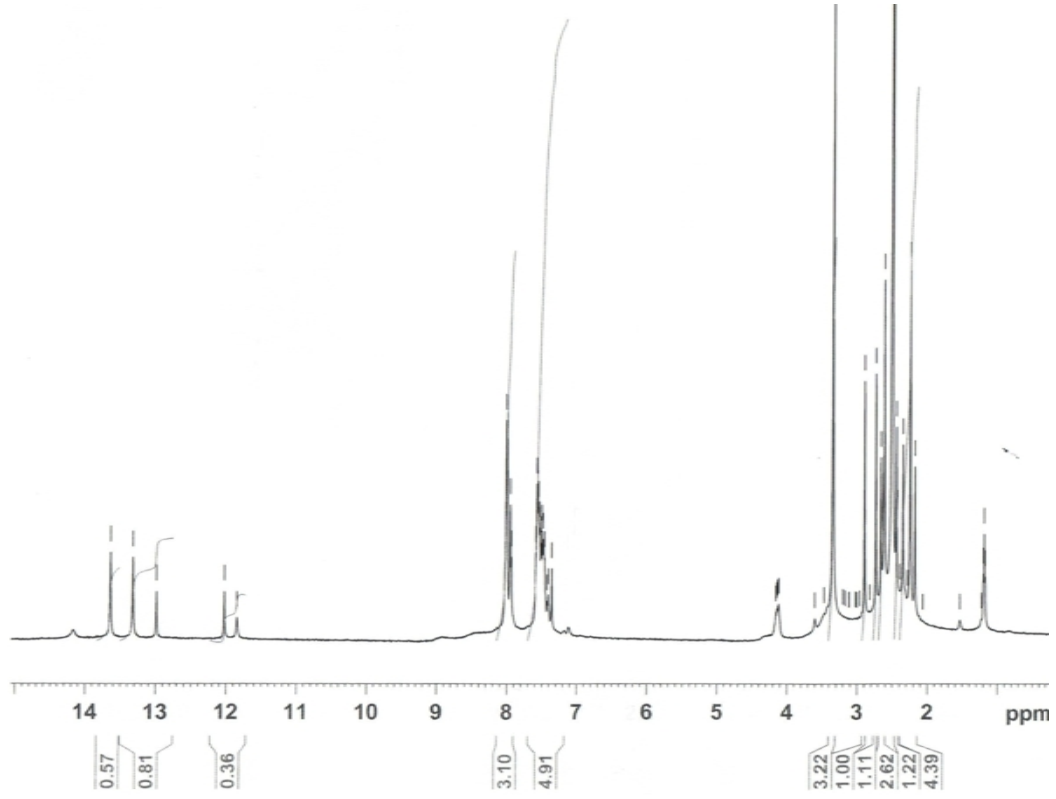
Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), δ=2.61-2.89 ppm’de isokzasol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.18-2.44 ppm’ de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.36–8.01 ppm’ de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,85-13,64 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.1 : Bileşik 4a



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



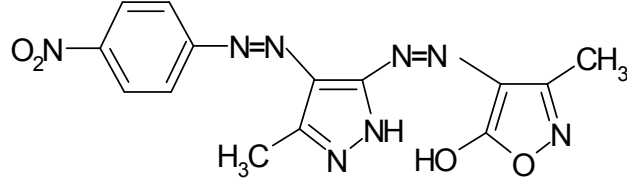
Şekil 4.3 : Bileşik **4a**'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.2 4-[4'-(p-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4b**) bileşiğinin yapısı

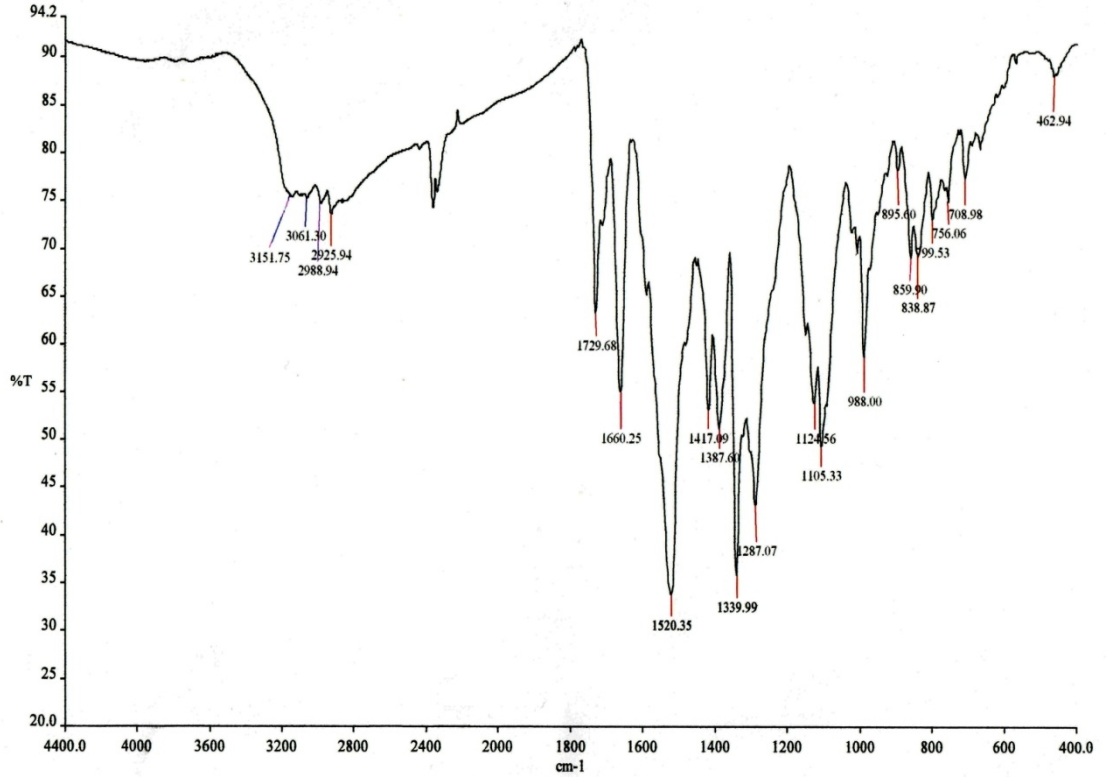
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5), 3151 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3061 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2925 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.6), δ=2.73-2.89 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.37-2.47 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.47-9.26 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=12.37-13,23 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

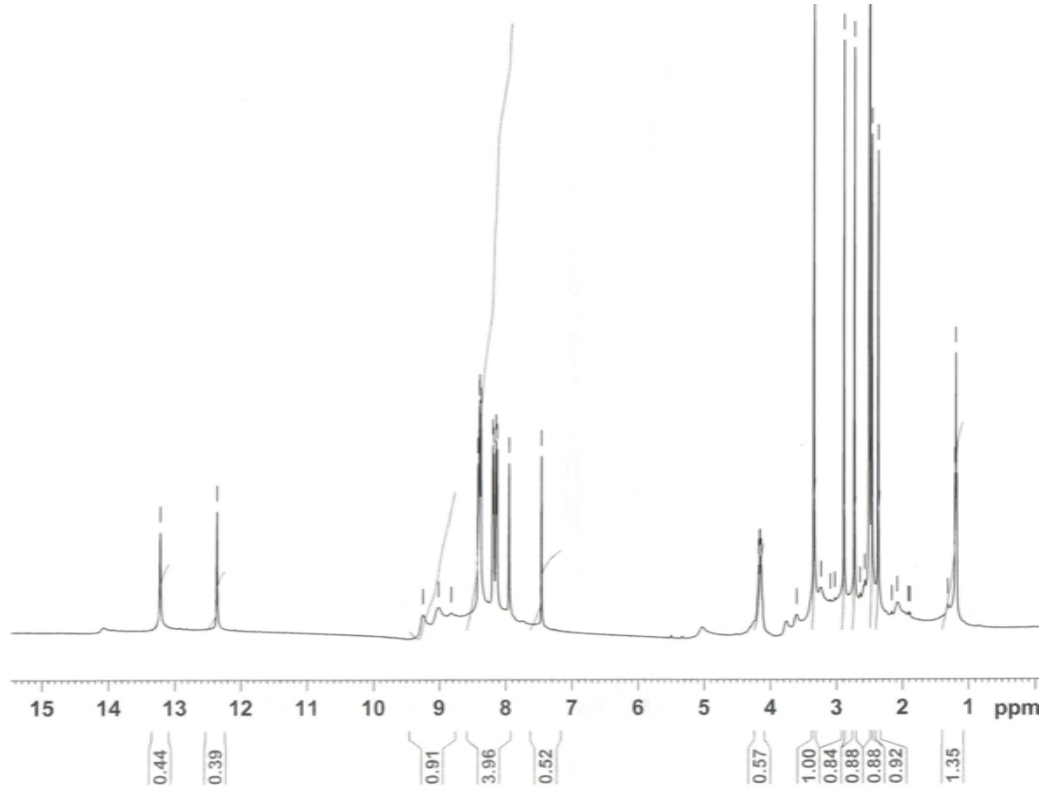
element analiz sonuçları Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.4 : Bileşik 4b.



Şekil 4.5 : Bileşik 4b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu (dalga sayısı cm⁻¹).



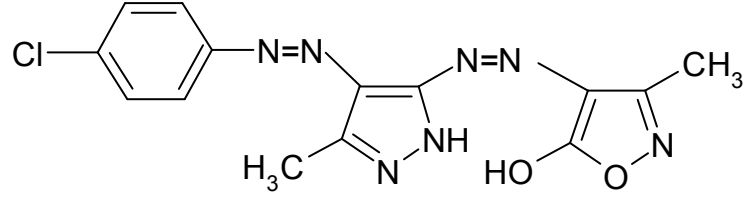
Şekil 4.6 : Bileşik **4b**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

4.1.3 4-[4'-(p-klorfenilazo)-3-metil-1'H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4c) bileşiğinin yapısı

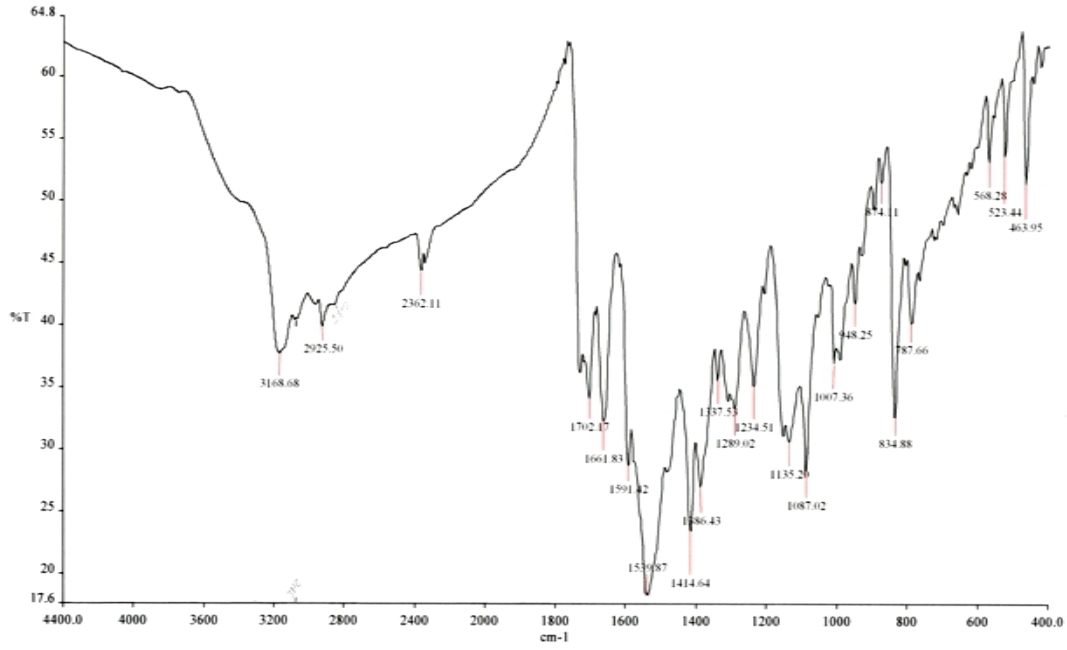
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.8), 3168 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3074 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2925 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9), δ=2.57-2.89 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.14-2.45 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.38–8.37 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,86-13,56 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

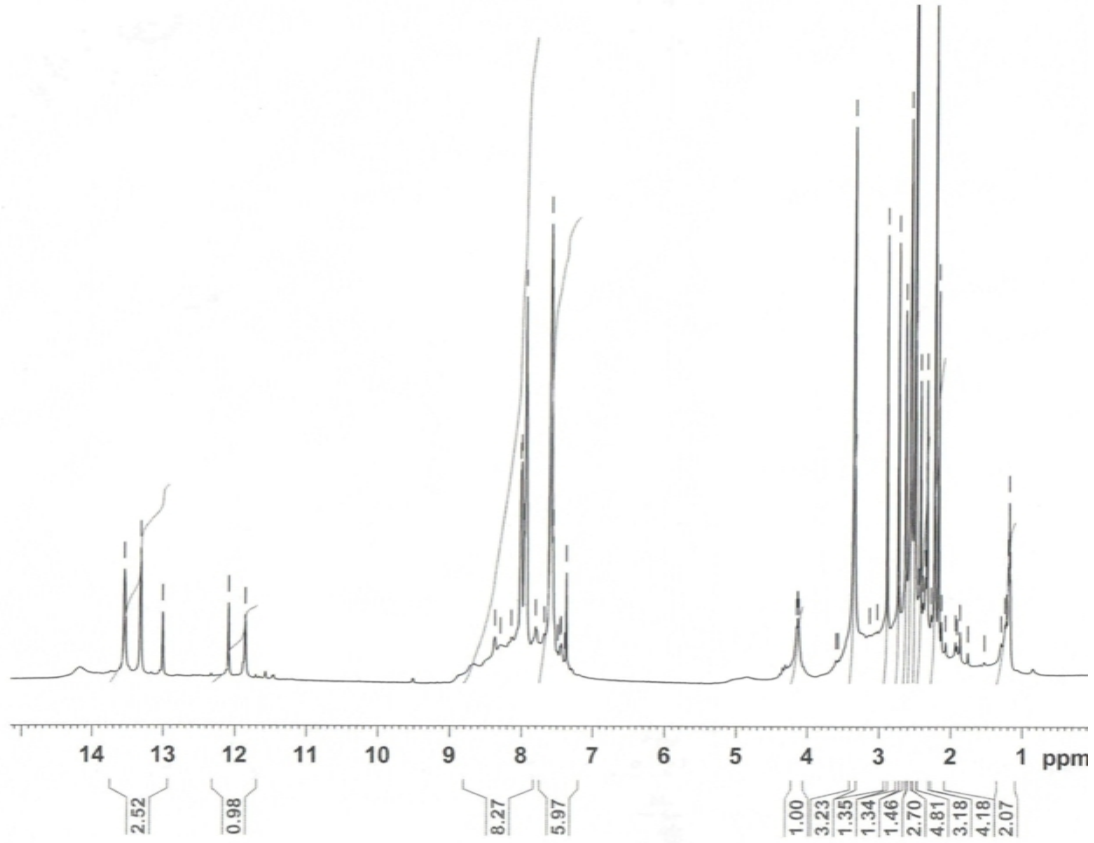
element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.7 : Bileşik 4c.



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



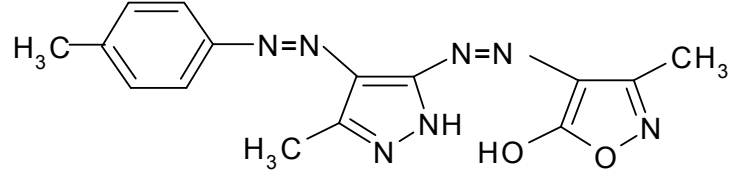
Şekil 4.9 : Bileşik **4c**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.4 4-[4'-(p-metilfenilazo)-3-metil-1H_pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4d) bileşiğinin yapısı

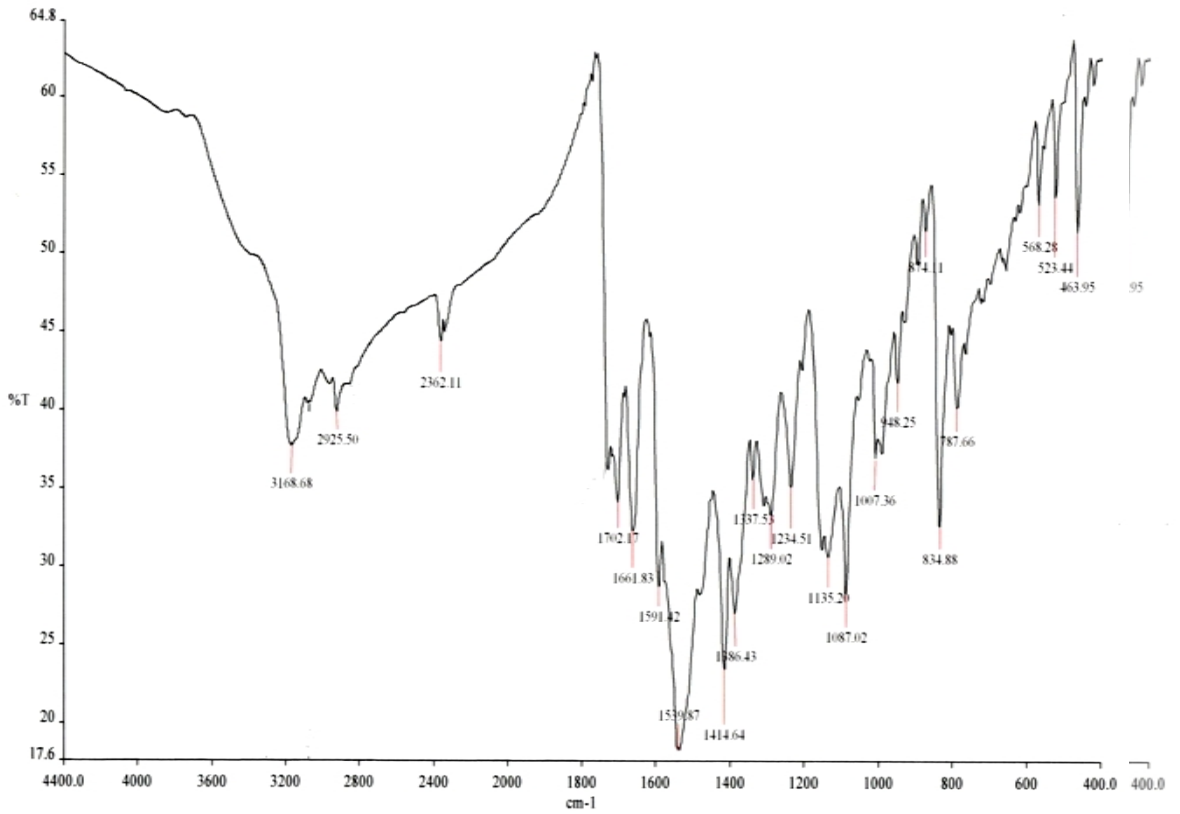
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11), 3133 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3064 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2924 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden, 3451 cm⁻¹'deki band ise O=H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12), δ=2.60-2.90 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.25-2.43 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.31-7.96 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,95-13,64 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

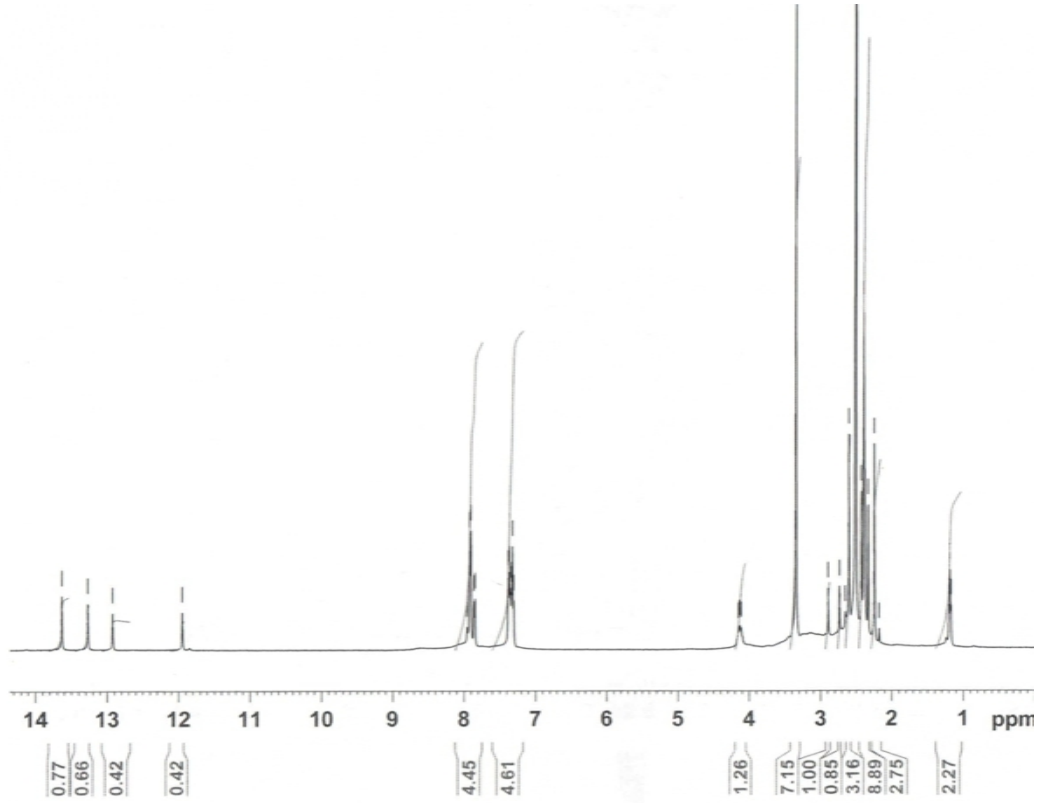
element analiz sonuçları Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.10 : Bileşik **4d**.



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



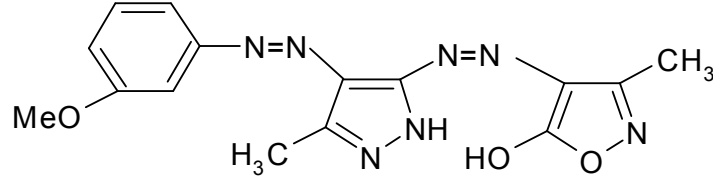
Şekil 4.12 : Bileşik **4d**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.5 4-[4'-(m-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4e**) bileşiğinin yapısı

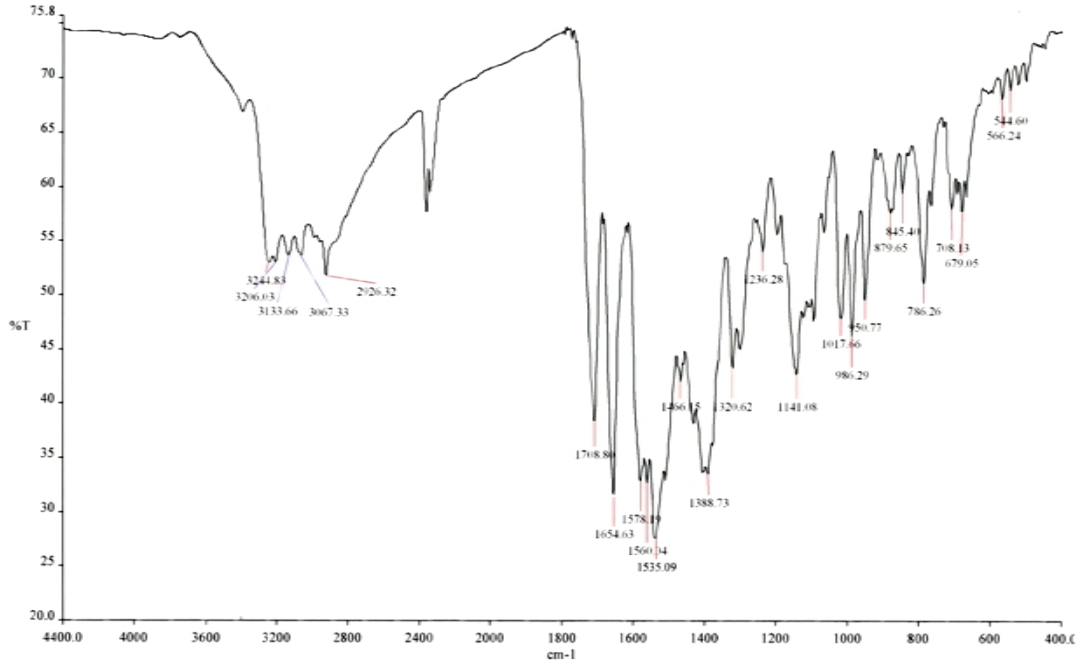
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.14), 3133 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3067 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden, 3405 cm⁻¹'deki band ise O=H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.15), δ=2.57-2.44 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.18-2.44 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.40–8.11 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,89-13,55 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

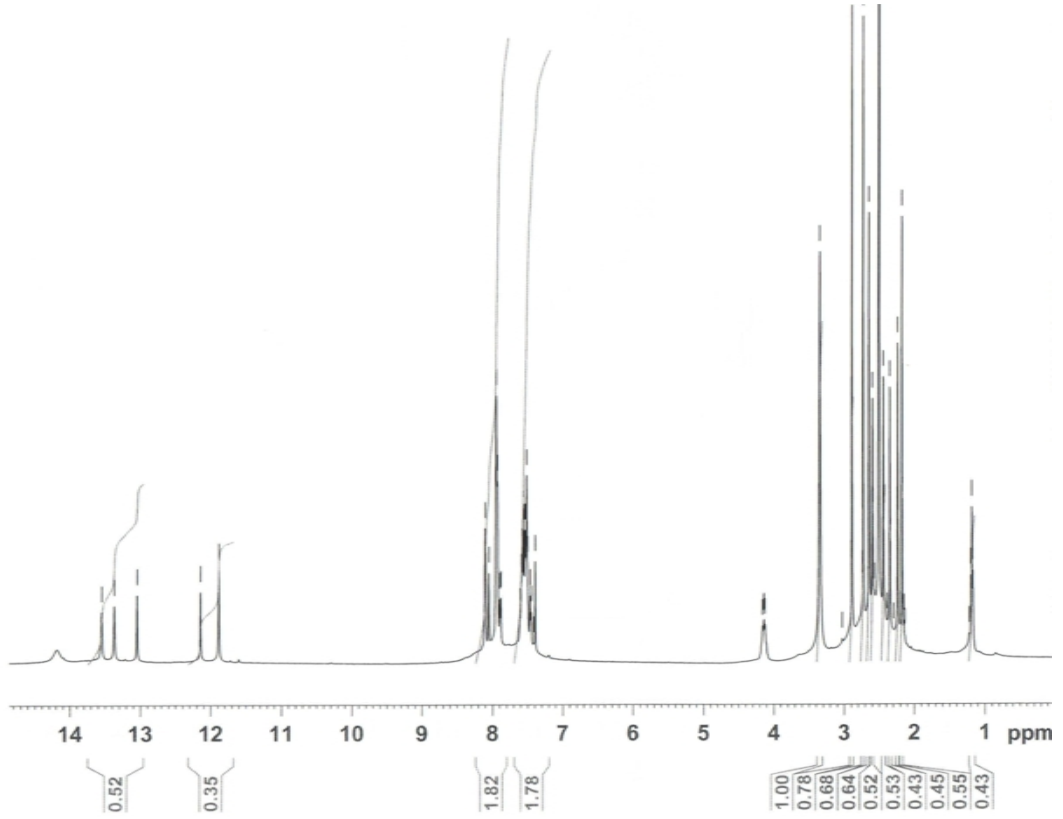
element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.13 : Bileşik 4e.



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



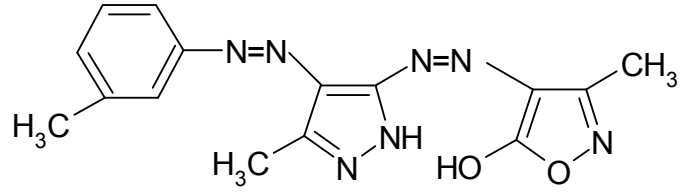
Şekil 4.15 : Bileşik **4e**'nin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm).

4.1.6 4-[4'-(*m*-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4f**) bileşiğinin yapısı

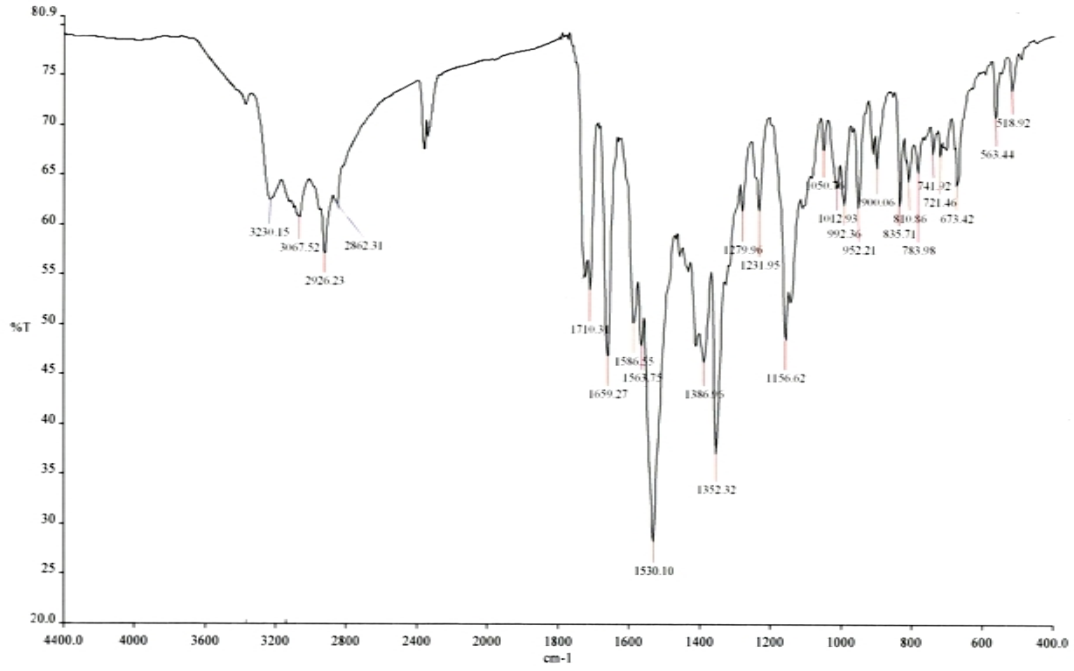
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.17), 3142 cm^{-1} 'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3067 cm^{-1} 'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2926 cm^{-1} 'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden, 3360 cm^{-1} 'deki band ise O=H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.18), $\delta=2.58\text{-}2.89$ ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, $\delta=2.18\text{-}2.46$ ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, $\delta=7.45\text{-}8.94$ ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11,90\text{-}13,49$ ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

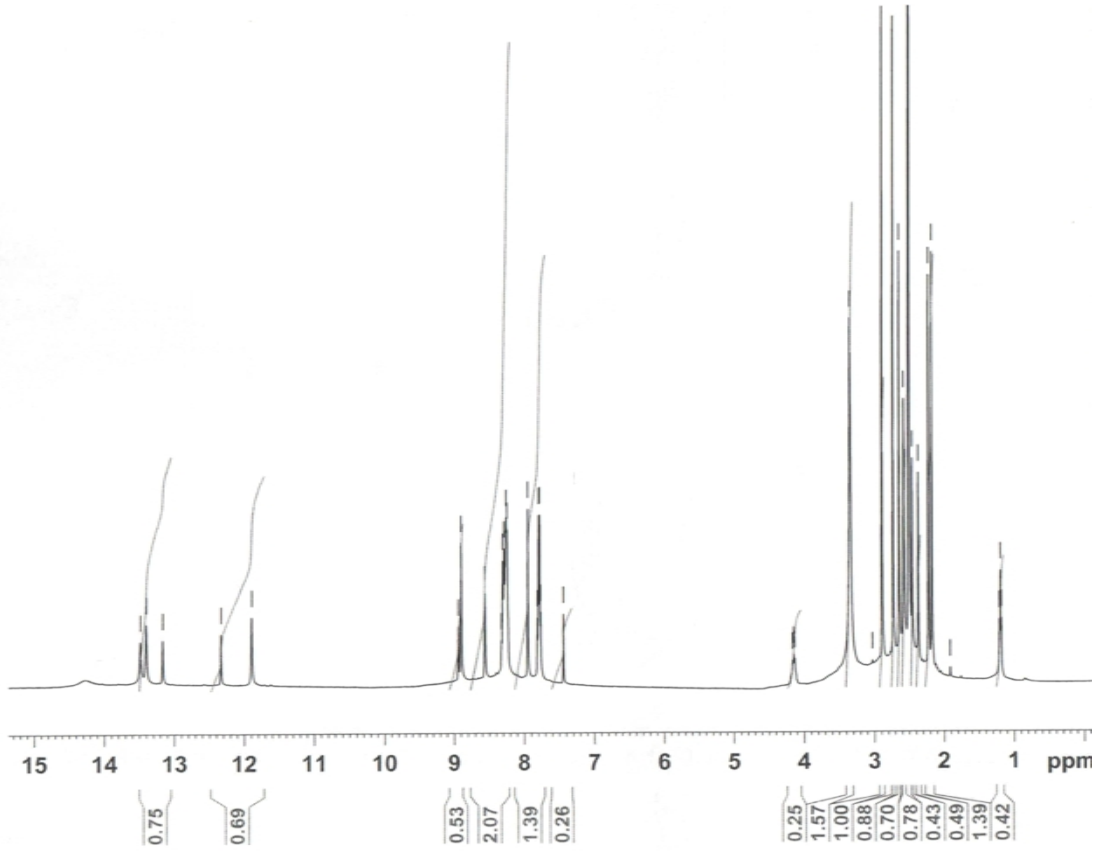
element analiz sonuçları Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.16 : Bileşik 4f.



Şekil 4.17 : Bileşik 4f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



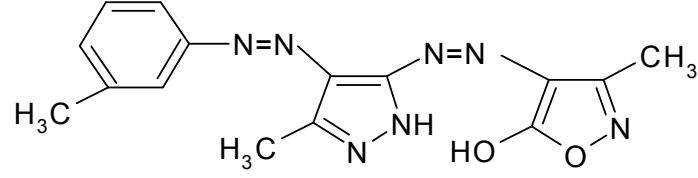
Şekil 4.18 : Bileşik 4f'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.7 4-[4'-(m-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4g) bileşiğinin yapısı

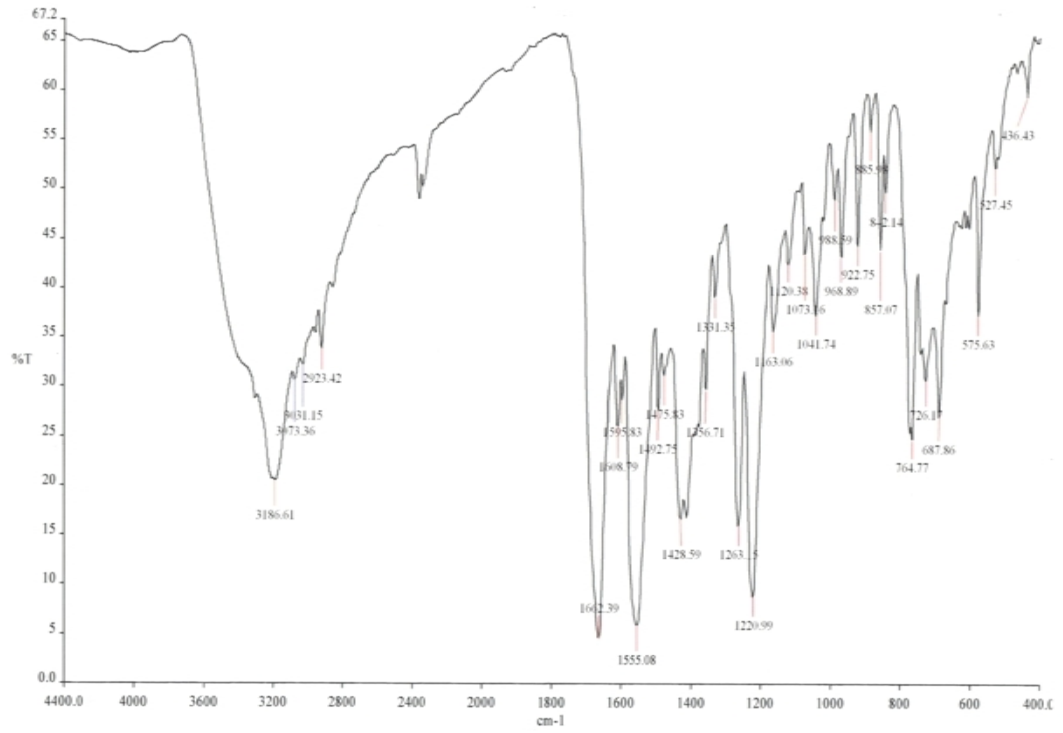
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20), 3186 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3073 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2923 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.21), δ=2.58-2.64 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.16-2.42 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.01-7.60 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,57-13,30 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

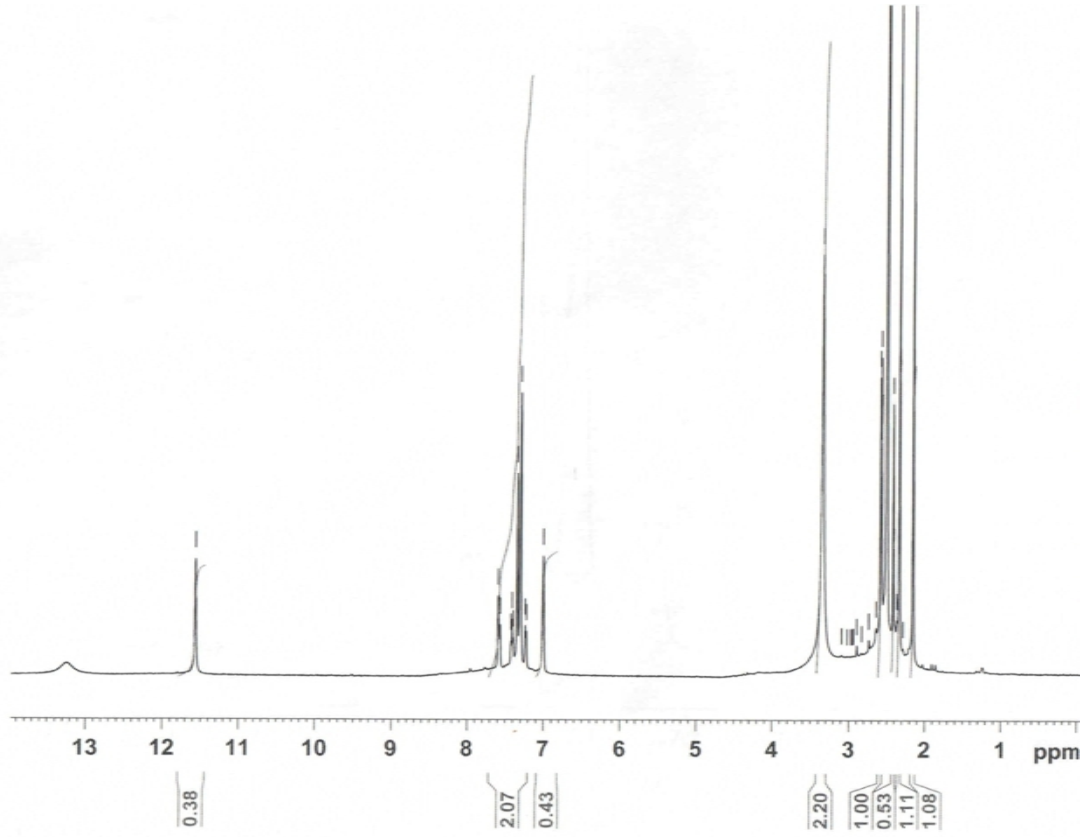
element analiz sonuçları Tablo 4.3’ de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.19 : Bileşik 4g.



Şekil 4.20 : Bileşik 4g'nin KBr içindeki FT-IR spektrum



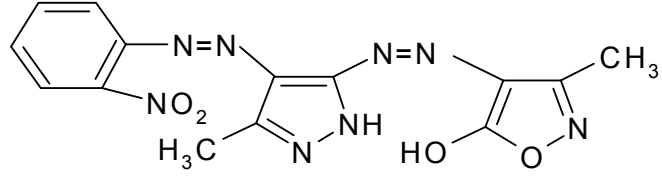
Şekil 4.21 : Bileşik **4g**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.8 4-[4'-(o-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4h**) bileşiğinin yapısı

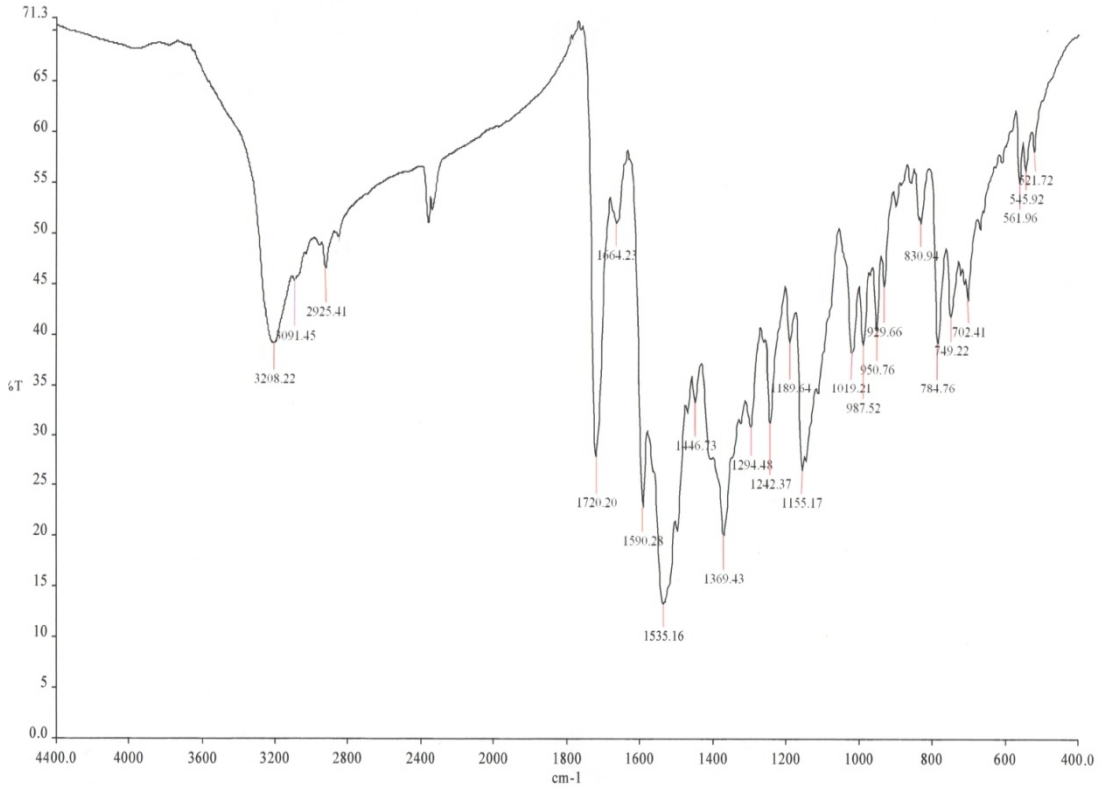
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.23), 3091 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2925 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.24), δ=2.56-2.89 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.17-2.46 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.44-8.05 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,89-13,51 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

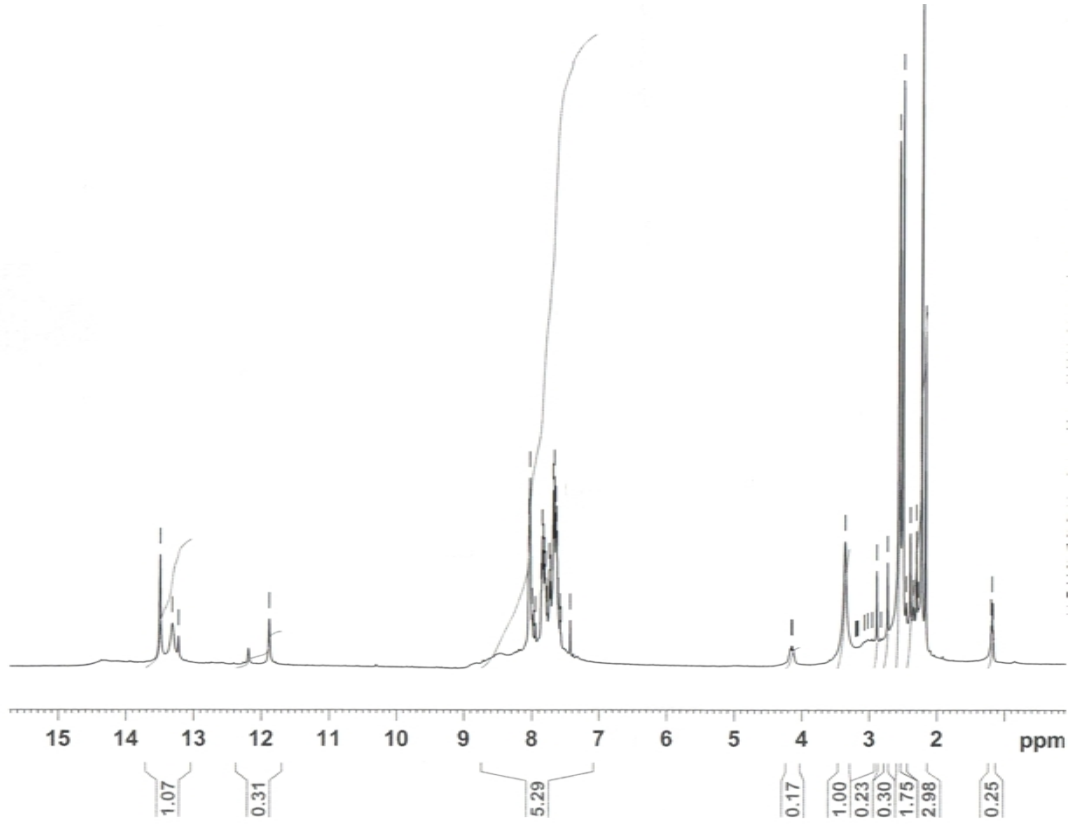
element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.22 : Bileşik **4h**.



Şekil 4.23 : Bileşik **4h**'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



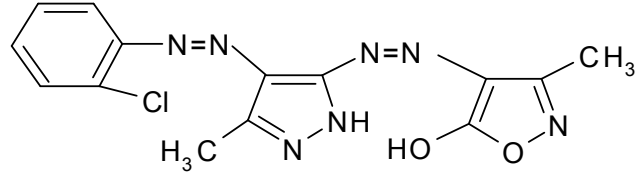
Şekil 4.24 : Bileşik **4h**'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.9 4-[4'-(o-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (**4i**) bileşiğinin yapısı

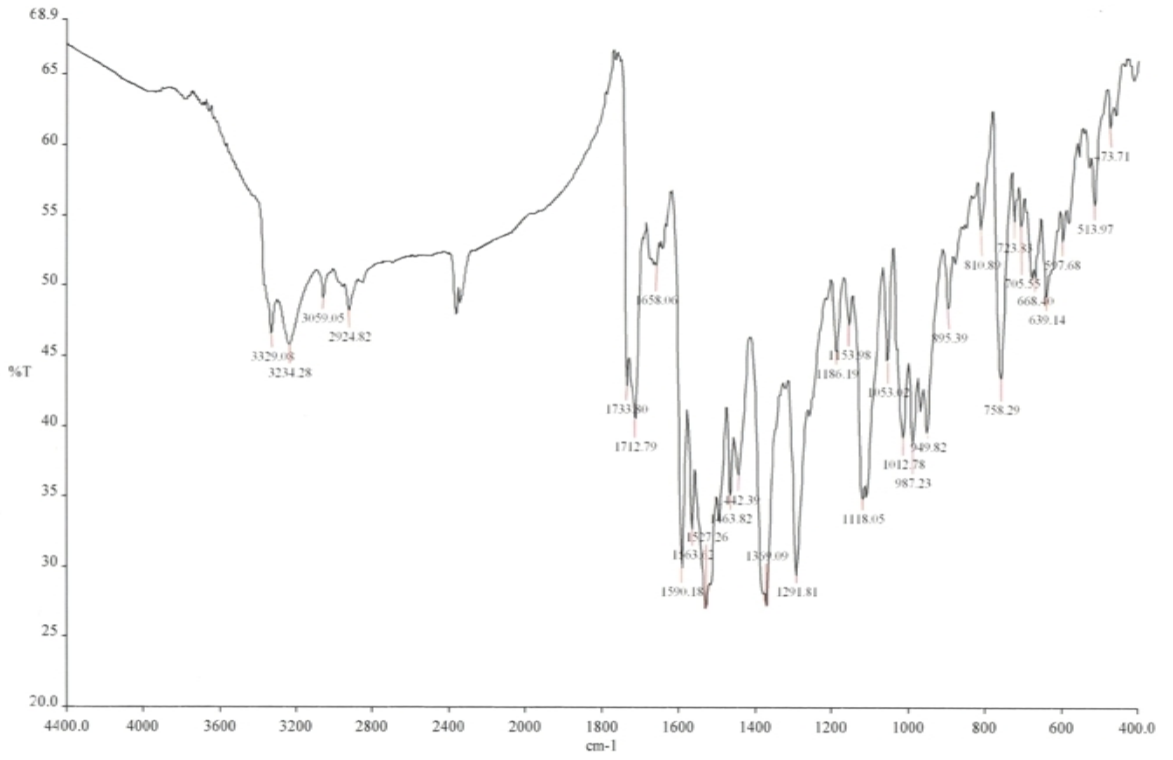
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.26), 3059 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2924 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.27), δ=2.61-2.89 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.20-2.42 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.35-7.96 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,40-13,40 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağlı protona (NH) aittir. Bileşiğin

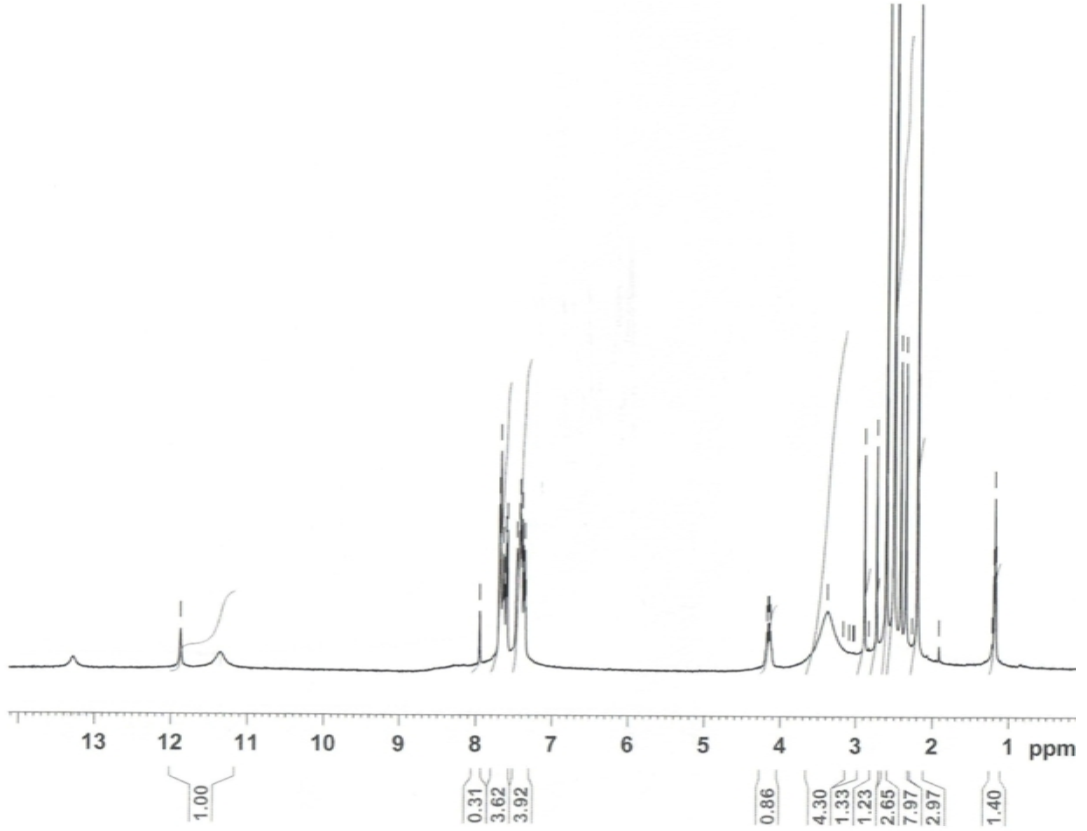
element analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.25 : Bileşik 4i.



Şekil 4.26 : Bileşik 4i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



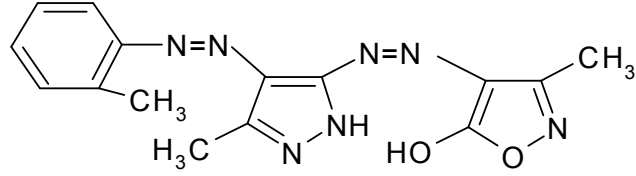
Şekil 4.27 : Bileşik 4i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

4.1.10 4-[4'-(o-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol-5'-ilazo]-5-hidroksi-3-metilisoksazol (4j) bileşiğinin yapısı

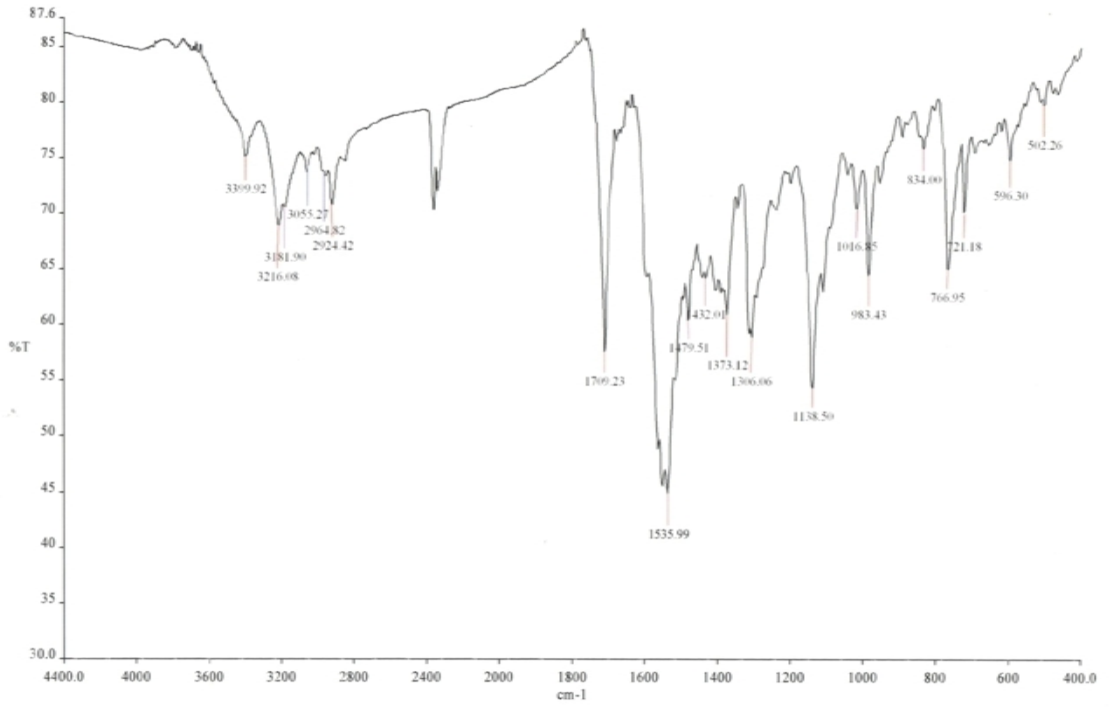
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4.29), 3181 cm⁻¹'deki bandlar pirazol halkadaki N-H gerilme titreşimlerinden, 3055 cm⁻¹'deki band aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden, 2924 cm⁻¹'deki band pirazol halkasına bağlı metil grubundaki gerilme titreşiminden, 3399 cm⁻¹'deki band ise O=H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.30), δ=2.59-2.94 ppm'de isoksazol halkasındaki metil grubuna ait bir pik, δ=2.10-2.46 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil grubuna ait bir pik, δ=7.19-8.24 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, δ=11,81-13,33 ppm aralığındaki pikler isoksazol halkasındaki

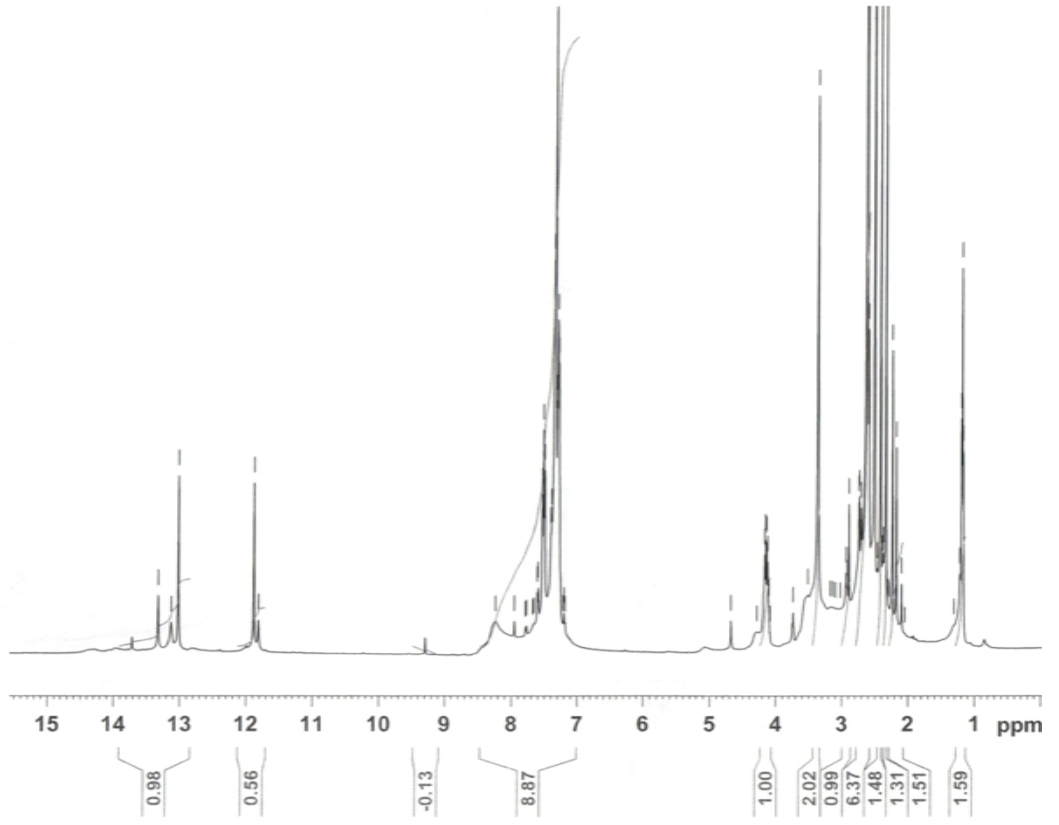
OH protonuna ve pirazol halkasındaki azota bağılı protona (NH) aittir. Bileşğin element analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 4.28 : Bileşik 4j.



Şekil 4.29 : Bileşik 4j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.30 : Bileşik 4j'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm).

Tablo 4.1: 4a-4j Bileşiklerinin ¹H-NMR Analizi Değerleri.

Bileşik No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆)		
	Aromatik-H	Alifatik-H	O-H ve N-H
4a	7.36 – 8.01 (5H)	2.18-2.44 (3H, CH ₃) 2.61-2.89 (3H, CH ₃)	11.85-13.64
4b	7.47 – 9.26 (4H)	2.37-2.47 (3H, CH ₃) 2.73-2.89 (3H, CH ₃)	12.37-13.23
4c	7.38 – 8.37 (4H)	2.14-2.45 (3H, CH ₃) 2.57-2.89 (3H, CH ₃)	11.86-13.56
4d	7.31 – 7.96 (4H)	2.25-2.43 (3H, CH ₃) 2.60-2.90 (3H, CH ₃)	11.95-13.64
4e	7.40 – 8.11 (4H)	2.18-2.44 (3H, CH ₃) 2.57-2.89 (3H, CH ₃)	11.89-13.55
4f	7.45 – 8.94 (4H)	2.18-2.46 (3H, CH ₃) 2.58-2.89 (3H, CH ₃)	11.90-13.49
4g	7.01 – 7.60 (4H)	2.16-2.42 (3H, CH ₃) 2.58-2.64 (3H, CH ₃)	11.57-13.30
4h	7.44 – 8.05 (4H)	2.17-2.46 (3H, CH ₃) 2.56-2.89 (3H, CH ₃)	11.89-13.51
4i	7.35 – 7.96 (4H)	2.20-2.42 (3H, CH ₃) 2.61-2.89 (3H, CH ₃)	11.40-13.40
4j	7.19 – 8.24 (4H)	2.10-2.46 (3H, CH ₃) 2.59-2.94 (3H, CH ₃)	11.81-13.33

Tablo 4.2: 4a-4j Bileşiklerinin FT-IR Analizi Değerleri.

Bileşik No	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)			
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{Aro-H}}$	$\nu_{\text{Alif-H}}$
4a	3430	3151	3076	2923
4b	-	3151	3061	2925
4c	-	3168	3074	2925
4d	3451	3133	3064	2924
4e	3405	3133	3067	2926
4f	3360	3142	3067	2926
4g	-	3186	3073	2923
4h	-	-	3091	2925
4i	-	-	3059	2924
4j	3399	3181	3055	2924

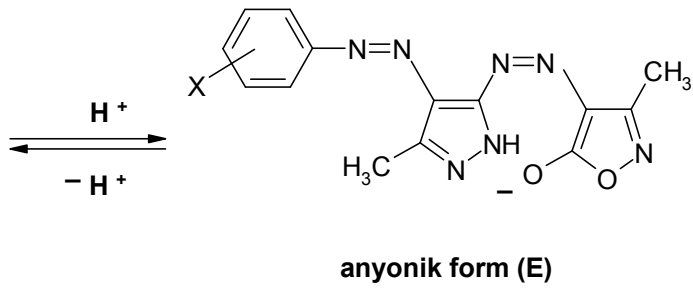
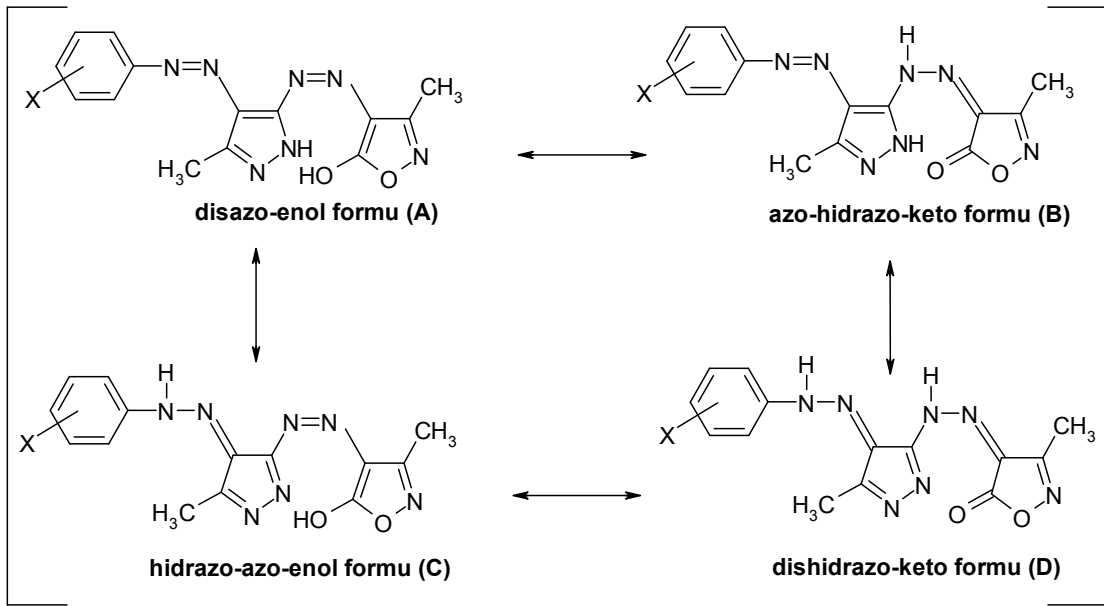
Tablo 4.3: 4a-4j Bileşiklerinin Element Analizi Değerleri.

Bileşik No	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Element Analizi					
			C (%)		H (%)		N (%)	
			Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
4a	C ₁₄ H ₁₃ N ₇ O ₂	311	54.02	54.24	4.21	4.13	31.50	31.39
4b	C ₁₄ H ₁ N ₈ O ₄	356	47.19	47.33	3.39	3.42	31.45	31.28
4c	C ₁₄ H ₁₂ N ₇ O ₂ Cl	345,5	48.63	48.56	3.50	3.57	28.36	28.47
4d	C ₁₅ H ₁₅ N ₇ O ₂	325	55.38	55.51	4.65	4.70	30.14	30.05
4e	C ₁₄ H ₁₂ N ₈ O ₄	356	47.19	47.11	3.39	3.42	31.45	31.38
4f	C ₁₄ H ₁₂ N ₇ O ₂ Cl	345,5	48.63	48.45	3.50	3.41	28.36	28.26
4g	C ₁₅ H ₁₅ N ₇ O ₂	325	55.38	55.43	4.65	4.72	30.14	29.98
4h	C ₁₄ H ₁₂ N ₈ O ₄	356	47.19	47.07	3.39	3.44	31.45	31.52
4i	C ₁₄ H ₁₂ N ₇ O ₂ Cl	345,5	48.63	48.79	3.50	3.54	28.36	28.17
4j	C ₁₅ H ₁₅ N ₇ O ₂	325	55.38	55.29	4.65	4.60	30.14	30.26

Disazo boyarmaddeleri, Şekil 4.31' de görüldüğü gibi disazo-enol (A), azo-hidrazo-keto (B), hidrazo-azo-enol (C), ve dishidrazo-keto (D) formlarında dört muhtemel tautomerik yapı gösterebilirler.

Sentezlenen **4a-4j** bileşiklerinin FT-IR spektrofotometresinde 3133- 3186 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli imino (NH) bandı ve 3360-3451 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli hidroksil (O-H) bandları bu bileşiklerin katı halde baskın olarak disazo-enol (A) veya hidrazo-azo-enol (C) tautomerik formlarından biri şeklinde olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2.' de verilen FT-IR değerleri de bileşiklerin genellikle katı halde enol formunda olduğunu ispatlamaktadır.

Tablo 4.1 incelendiğinde **4a-4j** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında 13.23-13.64 ppm de geniş NH, 11.40-12.37 ppm de OH pikleri görülmektedir. Bu değerler DMSO içinde bileşiklerin sadece tek bir tautomerik form içinde olduğunu ve bu tautomerik formun Şekil 4.21' de gösterilen disazo-enol A,, hidrazo-azo-enol C, tautomerik formlarından biri olabileceğini göstermektedir.

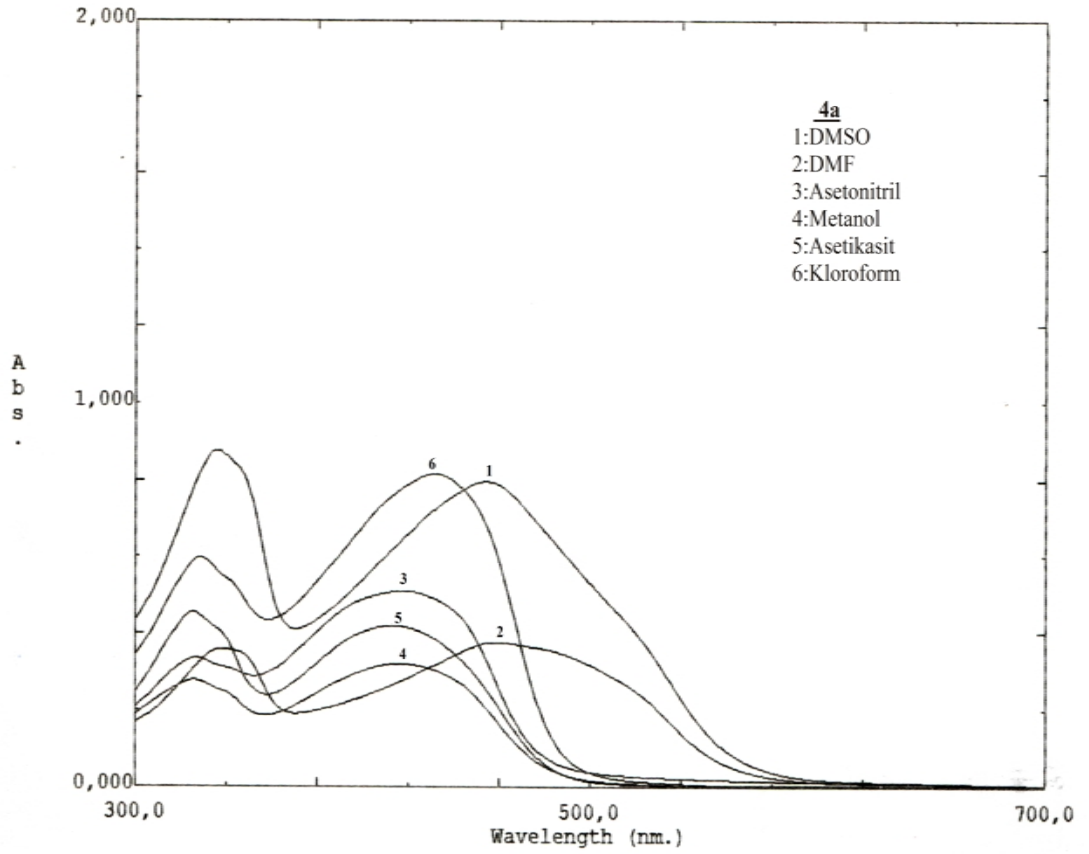


Şekil 4.31 : **4a-4j** bileşiklerinin muhtemel tautomerik yapıları.

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

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

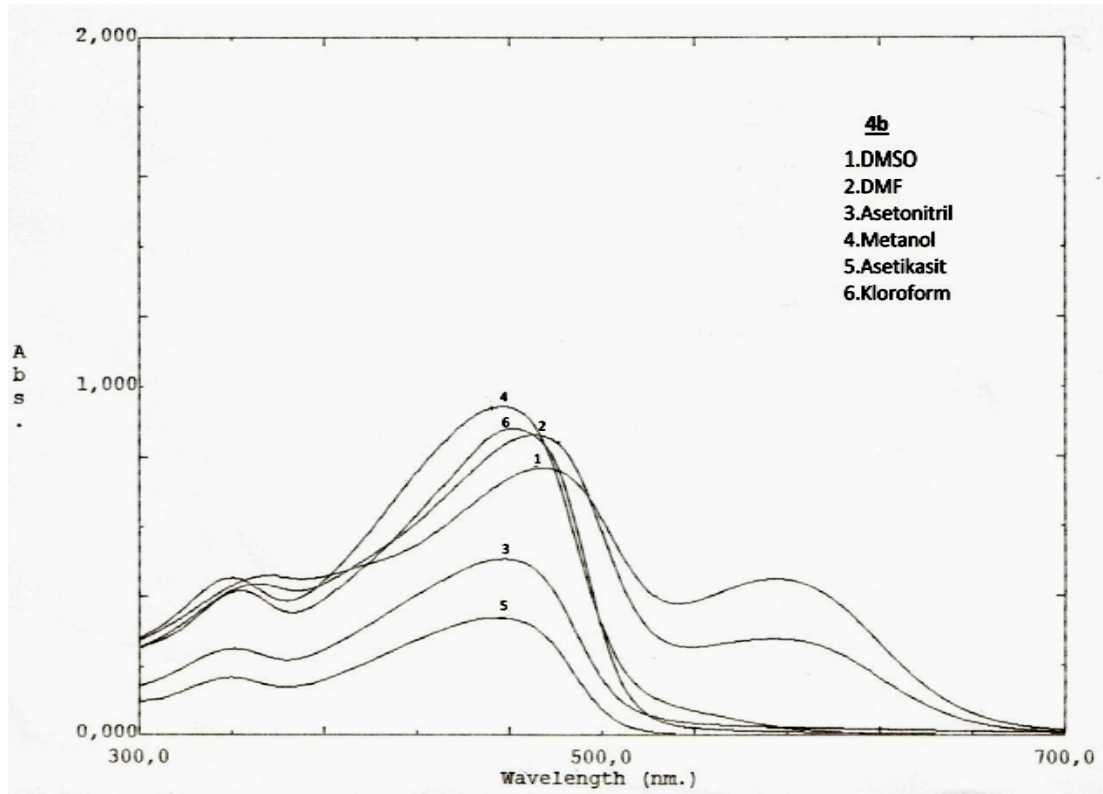
Bileşik **4a**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.32'de görülmektedir.



Şekil 4.32 : Bileşik **4a**'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4a**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinden alınan spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik **4b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.33' de görülmektedir.

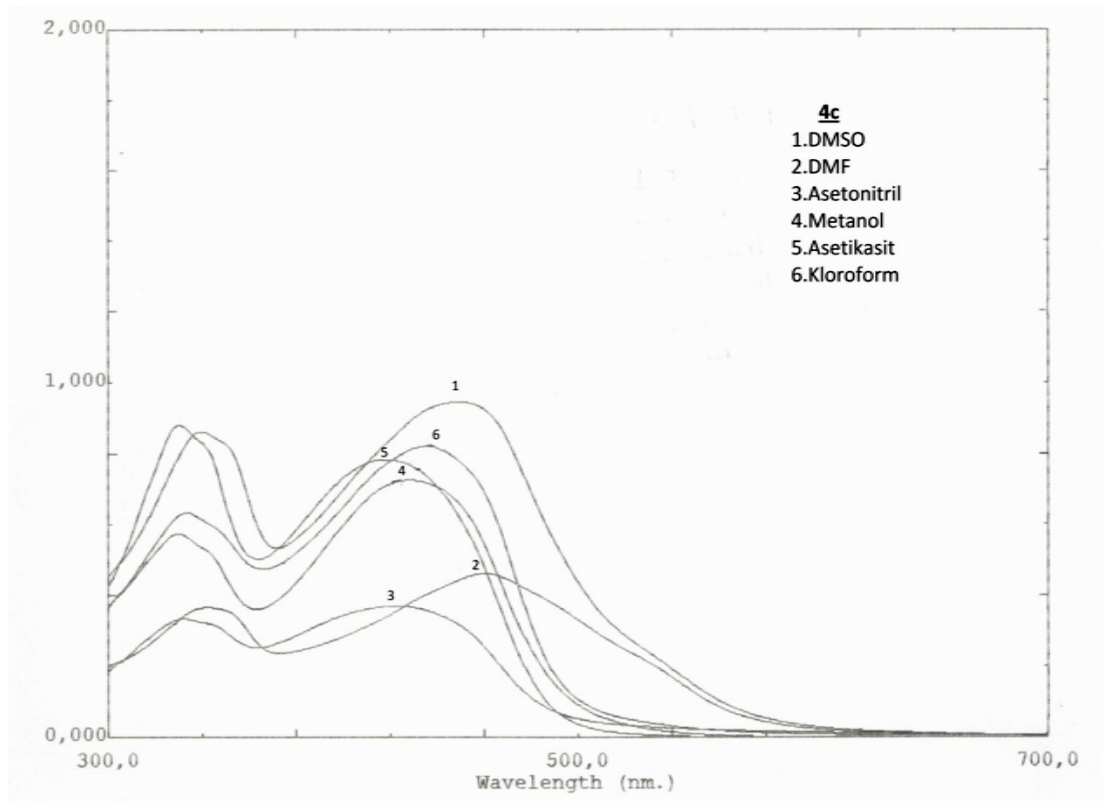


Şekil 4.33 : Bileşik **4b**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4b**'nin asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform, içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenirken, DMSO ve DMF içindeki spektrumunda uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril, metanol ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde ise

batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca DMSO ve DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

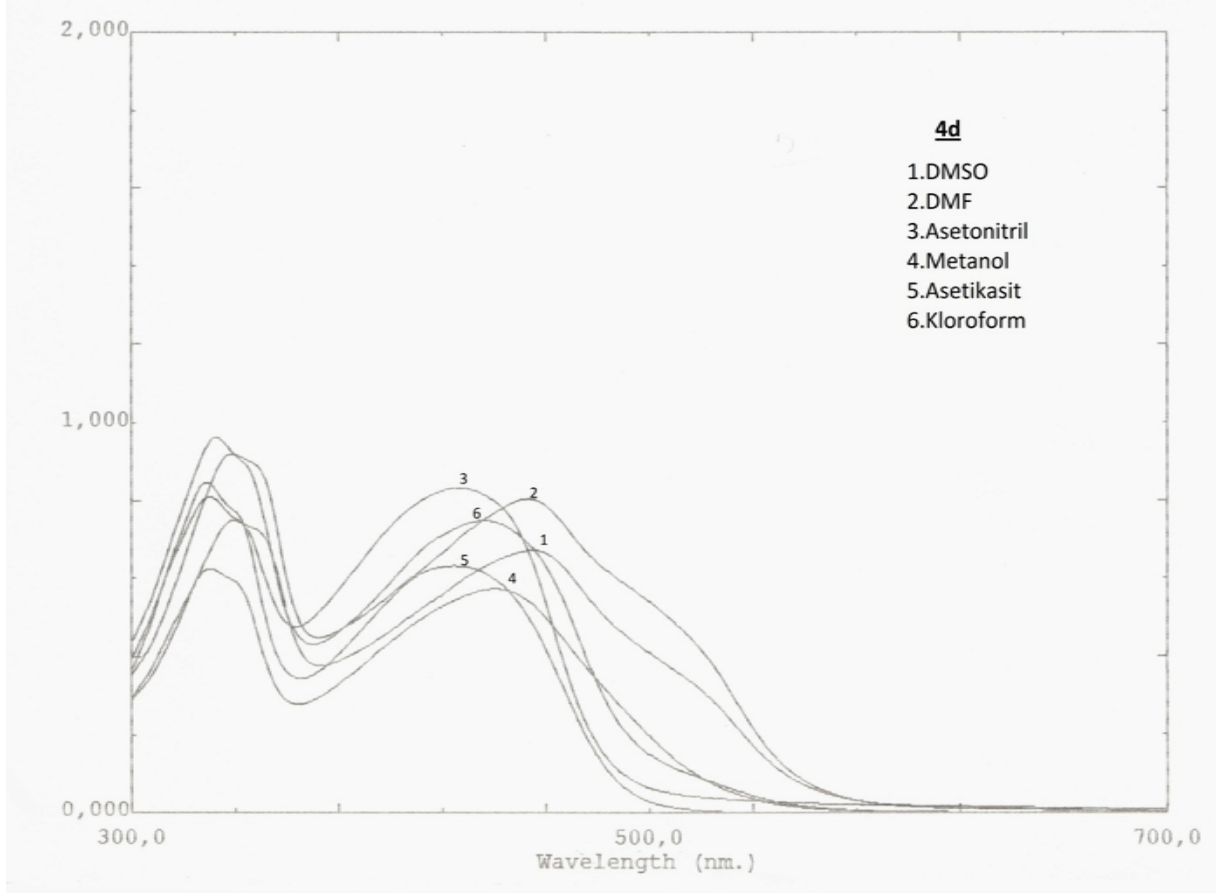
Bileşik **4c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.34' de görülmektedir.



Şekil 4.34 : Bileşik **4c**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4c** nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde kloroform içindeki λ_{mak} değerine göre hipsokromik kaymaya uğrarken DMSO ve DMF içindeki λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

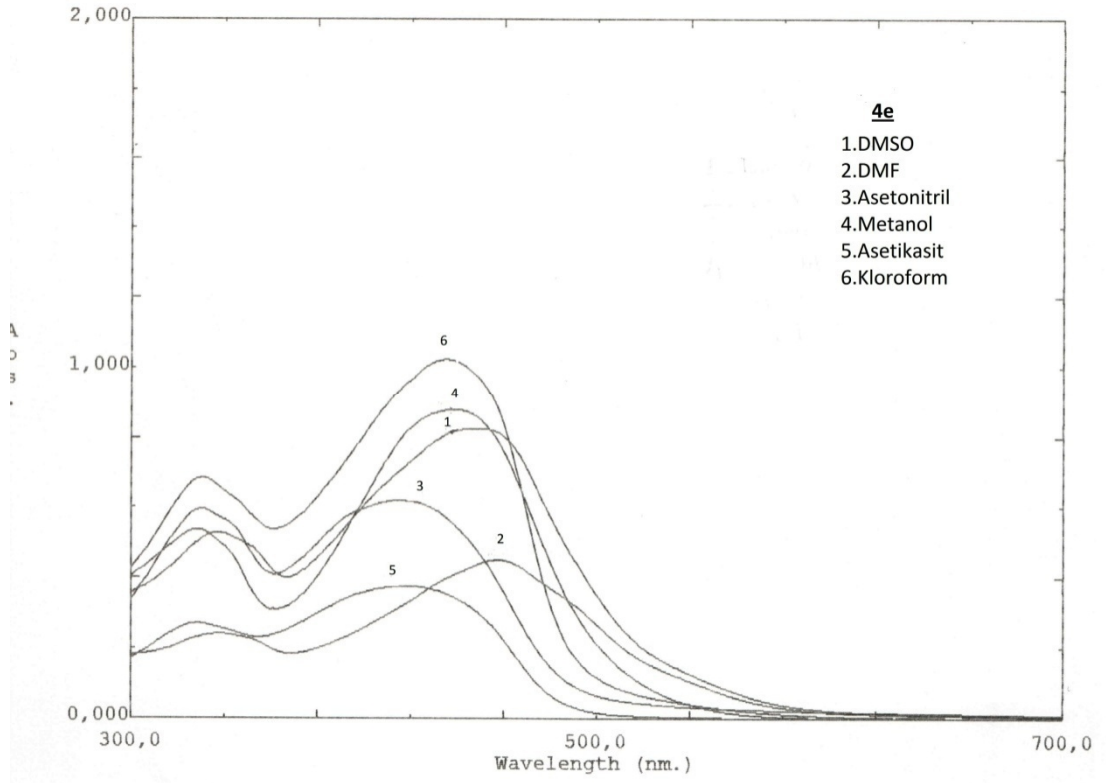
Bileşik **4d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.35' de görülmektedir.



Şekil 4.35 : Bileşik **4d**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

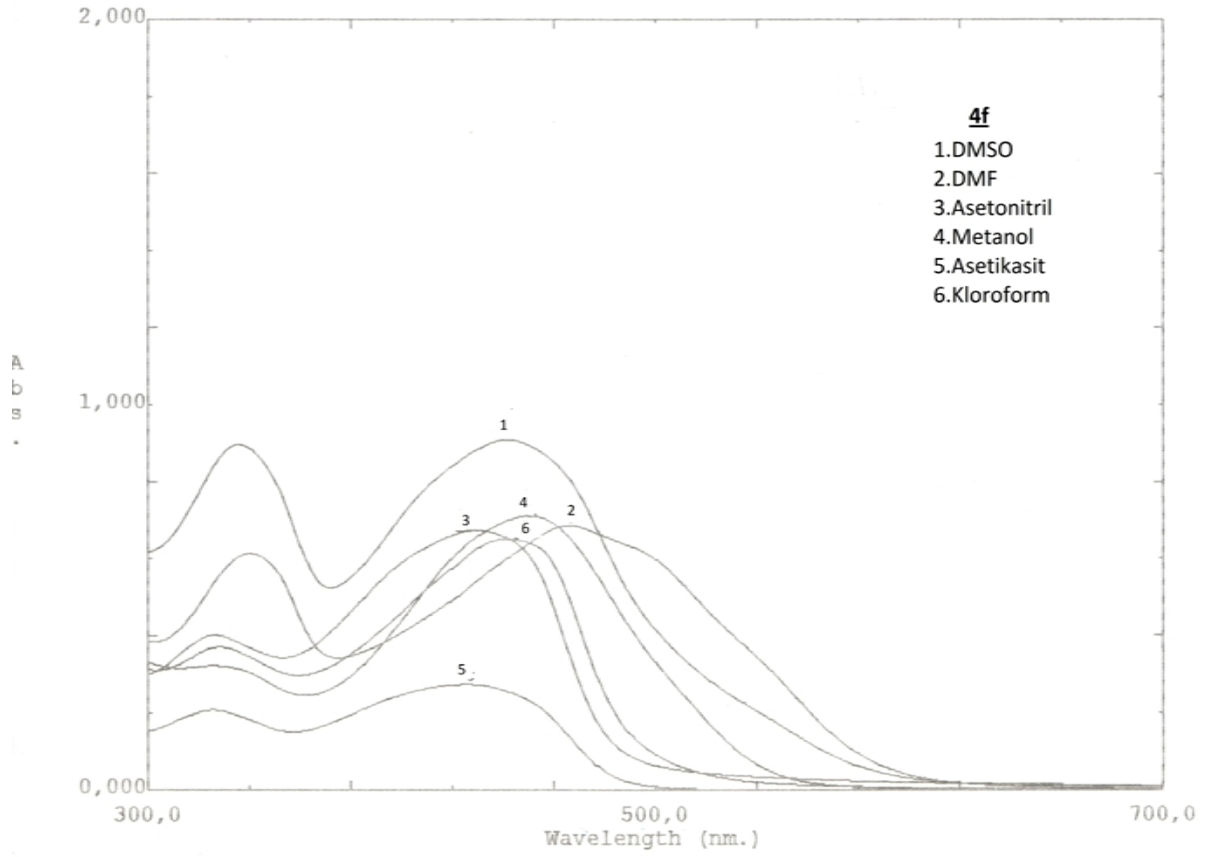
Bileşik **4e**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.36' da görülmektedir.



Şekil 4.36 : Bileşik **4e**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4e**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Metanol ve kloroform içindeki λ_{mak} değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak asetonitril ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kaymaya uğrarken DMSO ve DMF içindeki λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

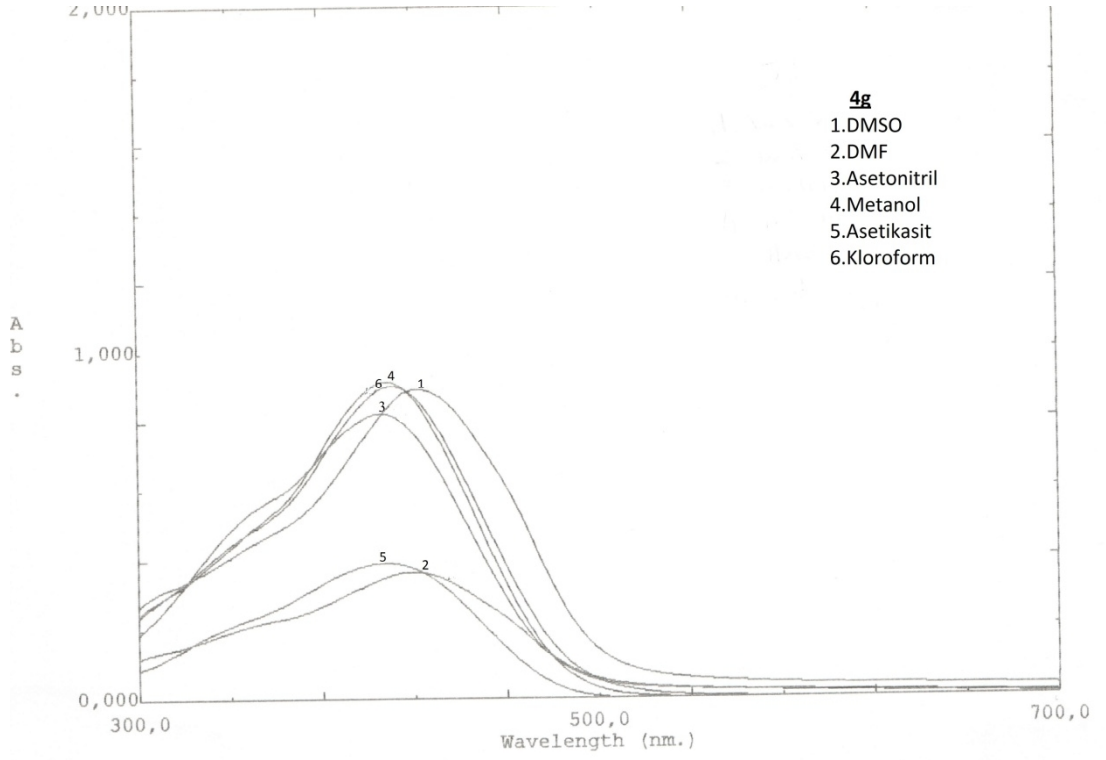
Bileşik **4f**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.37' de görülmektedir.



Şekil 4.37 : Bileşik **4f**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4f**'nin DMSO, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenirken DMF içindeki spektrumda uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMSO, metanol ve kloroform içindeki λ_{mak} değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak asetonitril ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kaymaya uğrarken DMF içindeki λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. DMF içinde uzun dalga boyunda görülen omuzlanma yapının bu çözücülerde tek bir tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik form ile anyonik formun dengede olduğunu göstermektedir.

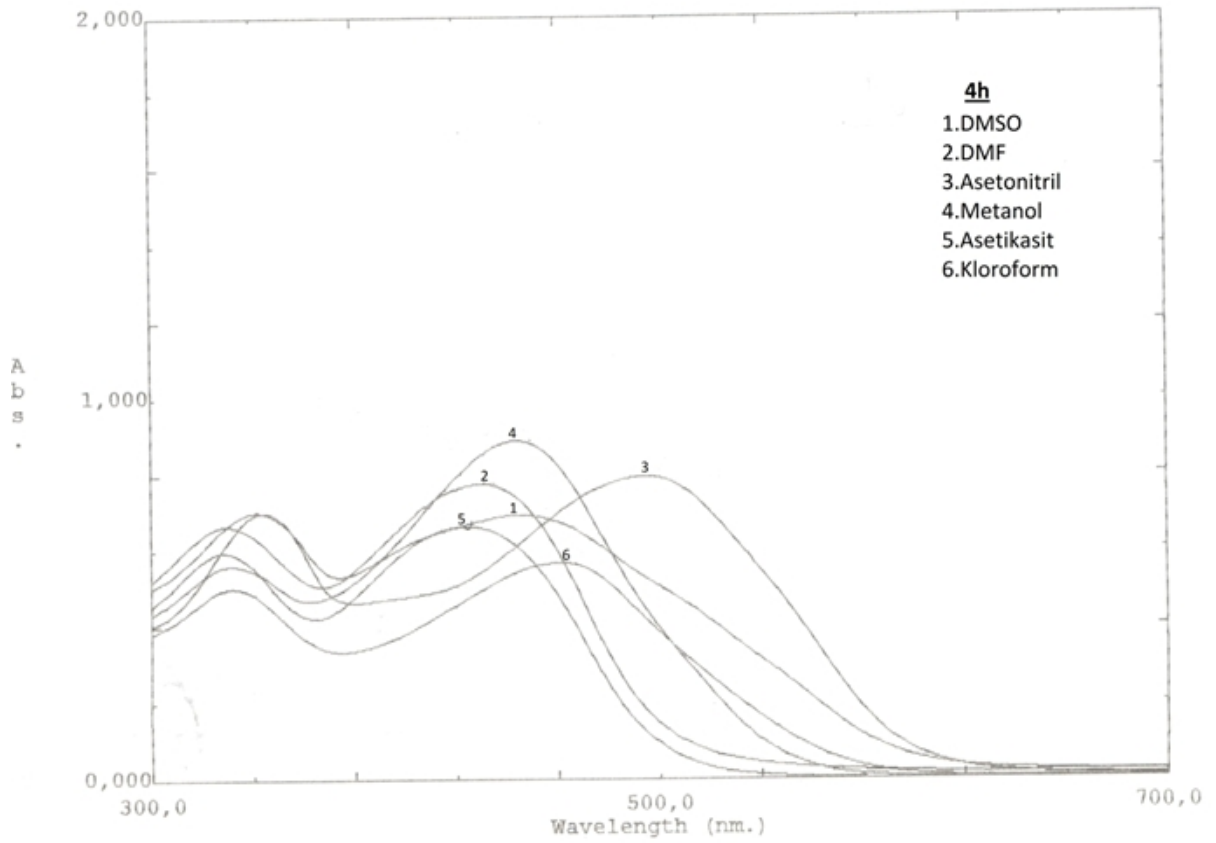
Bileşik **4g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.38' de görülmektedir.



Şekil 4.38 : Bileşik **4g**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

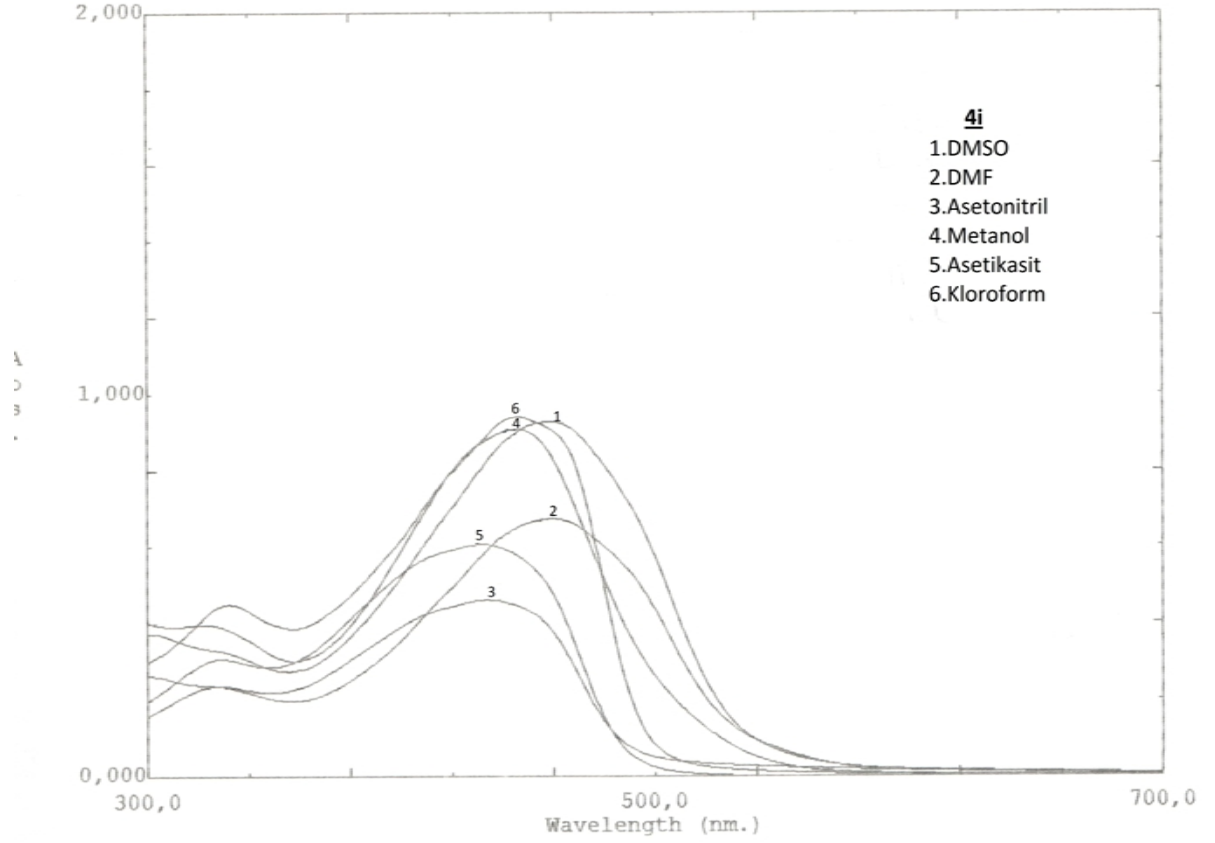
Bileşik **4h**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.39' de görülmektedir.



Şekil 4.39 : Bileşik **4h**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4h**'nin DMSO, DMF, metanol ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde hipsokromik kaymaya uğrarken iki maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, kloroform içindeki λ_{mak} değeri incelendiğinde batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

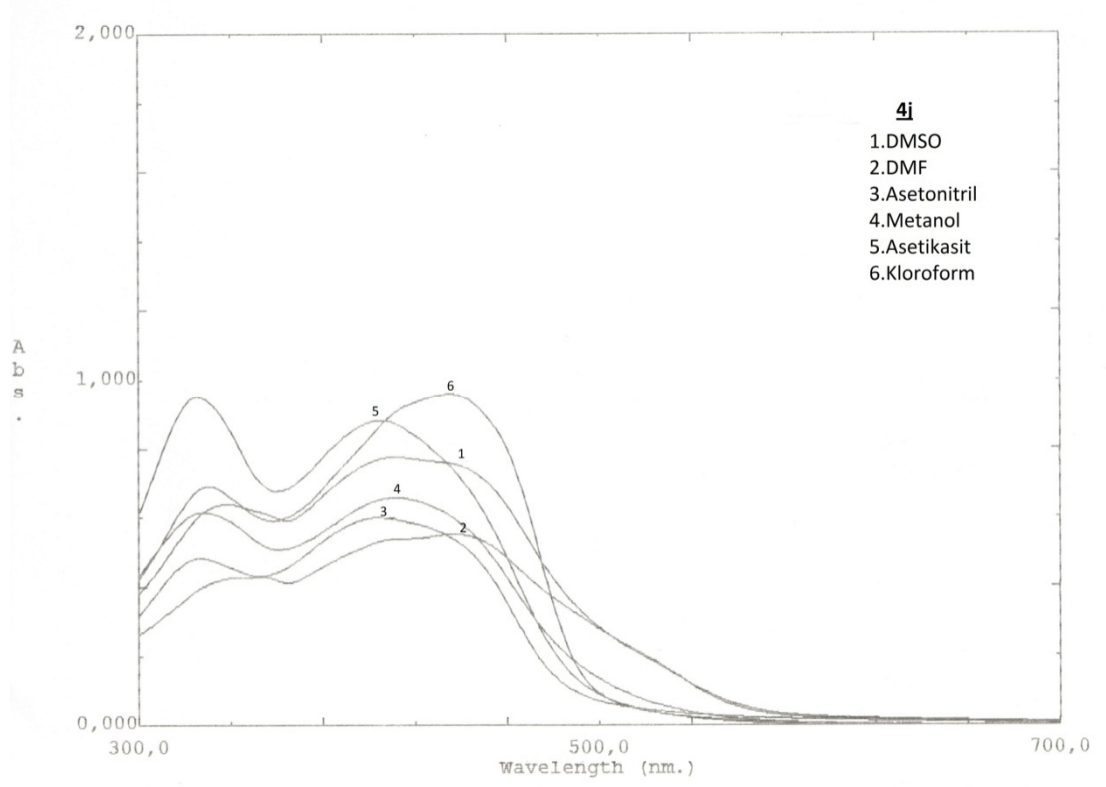
Bileşik **4i**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.40' de görülmektedir.



Şekil 4.40 : Bileşik 4i' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 4i'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. Metanol ve kloroform içindeki λ_{mak} değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak asetonitril ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kaymaya uğrarken DMSO ve DMF içindeki λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4j'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.41' de görülmektedir.



Şekil 4.41 : Bileşik 4j' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 4j'nin Asetonitril, metanol ve asetik asit içindeki spektrumları simetrik olup iki maksimum gözlenmektedir. DMSO, DMF ve kloroform içindeki λ_{mak} değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak metanol, asetik asit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerlerinin hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Tablo 4.4: 4a-4j Bileşiklerinin Farklı Çözücüler İçindeki λ_{\max} (nm) Değerleri.

Bileşik No	DMSO	DMF	Aseto Nitril	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
4a	454 336	459 338	416 327	416 326	413 326	431 329
4b	474 574(o) 358	471 573(o) 351	458 341	457 340	454 340	461 344
4c	450 340	460 342	422 332	428 330	416 331	436 334
4d	454 340	454 339	427 343 330	441 331	425 329	436 334
4e	448 337	458 338	416 331	438 328	416 329	435 331
4f	442 337	466 481(o) 340	429 327	449 326	426 325	441 329
4g	422	420	406	408	407	411
4h	444 342	496 344	430 331	344 332	424 329	461 332
4i	459	460	434 329	446 324	432 329	446 333
4j	435 340	437 353	404 327	412 329	405 326	436 331

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

p-konumundaki kuvvetli elektron çeken $-NO_2$ grubu tüm çözücüler içinde batokromik kaymaya sebep olmuştur. p-metil grubu ise sadece metanol içinde batokromik kaymaya sebep olmuştur.

m-konumundaki nitro grubu sadece metanol içinde batokromik kaymaya sebep olurken m-konumundaki klor grubu ise hem DMF hem de metanol içinde batokromik kaymaya sebep olmuştur. m-konumundaki metil grubu ise tüm çözücüler içinde hipsokromik kaymaya sebep olmuştur.

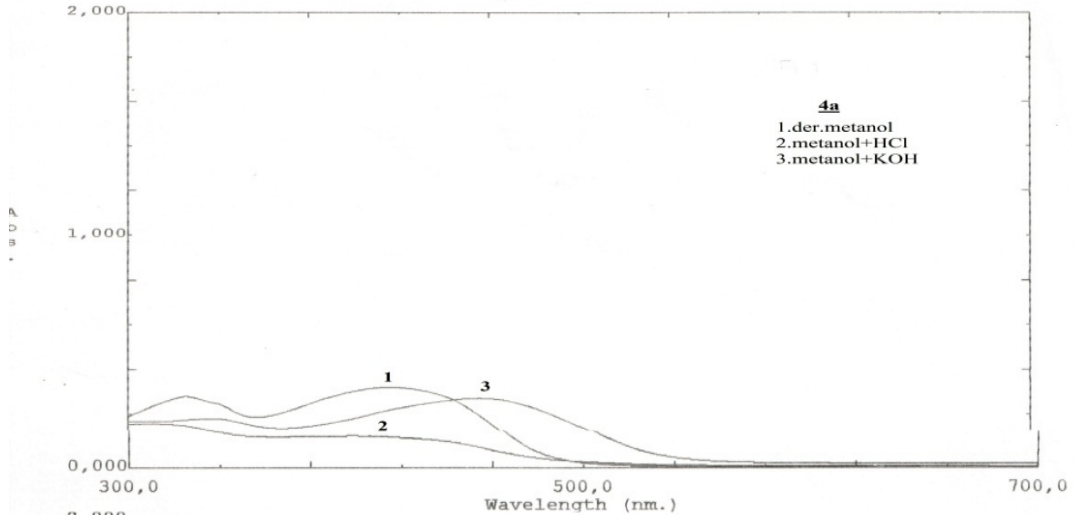
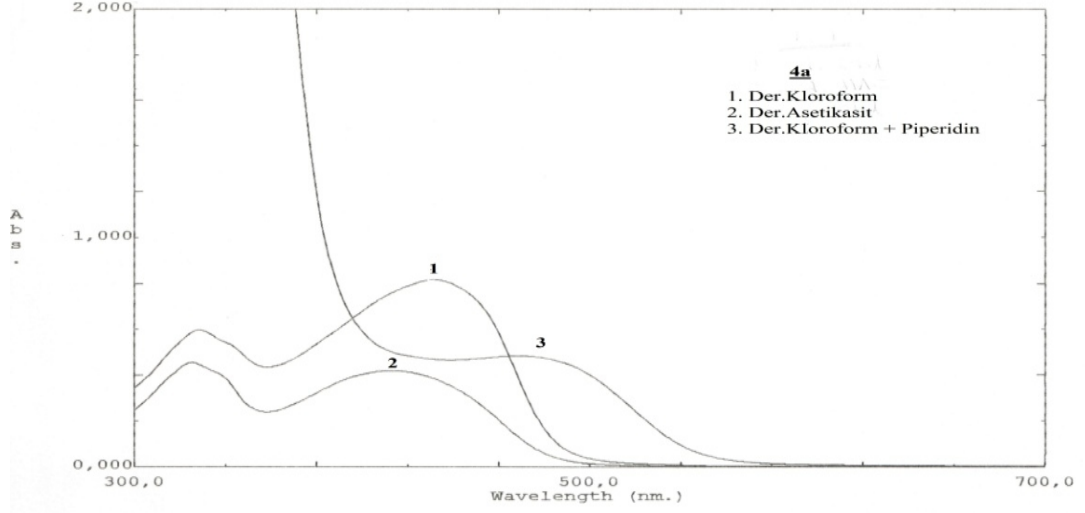
o-konumundaki klor grubu asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içinde batokromik kaymaya sebep olurken o-konumundaki metil grubu DMSO, DMF, asetonitril ve asetik asit içinde hipsokromik kaymaya sebep olmuştur.

Genel olarak değerlendirildiğinde p-konumu hariç diğer konumlarda elektron çekici grupların batokromik kaymaya sebep olurken elektron verici grupların hipsokromik kaymaya sebep olduğu gözlenmiştir.

4.4 Bileşiklerin Farklı Çözücülere Baz İlavesi İle Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimin İncelenmesi

Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde daha nötr olan çözücülere göre hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol gibi çözücüler içindeki spektrumlar ise daha nötr olan çözücülere göre batokromik kaymaya neden olmaktadır. Çözücülerin bu tür etki göstermesi azo-hidrazo tautomerik dengesini düşündürmektedir. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için, bu kısımda, elde edilen bileşiklerin kloroform, asetik asit ve kloroform+piperidin içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları ile metanol ve metanol içindeki çözeltilerine de metanol içinde hazırlanan HCl ve KOH ilave edilerek alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.5' de özetlenmektedir.

Bileşik **4a**'nın kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.42 de topluca verilmiştir.

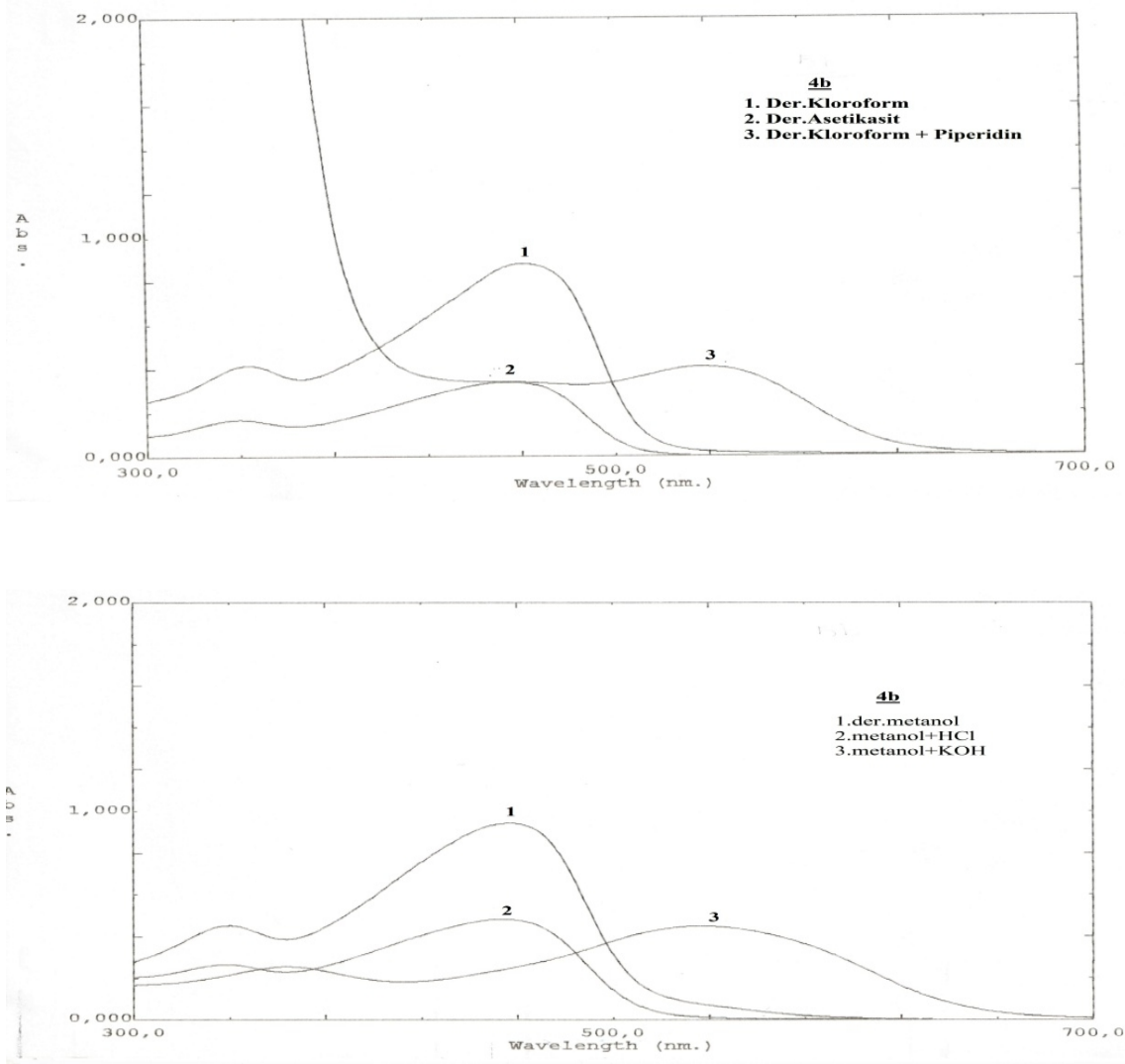


Şekil 4.42 : Bileşik **4a**'nın farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4a**'nın asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaydığı gözlenmektedir.

Bileşik **4a**'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği gözlenirken, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4b**'nin kloroform, asetik asit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.43 de topluca verilmiştir.



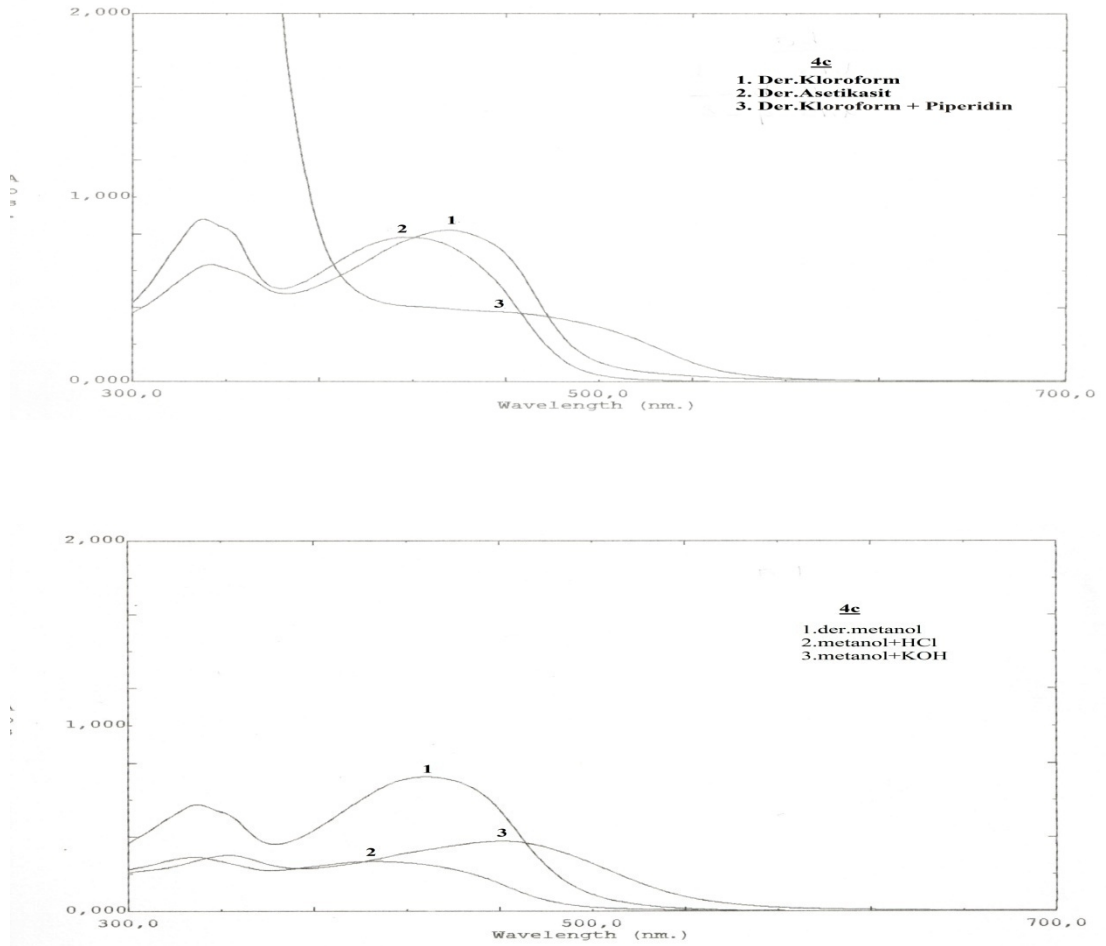
Şekil 4.43 : Bileşik **4b**'nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4b**'nin asetik asit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği

gözlenirken, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaydığı gözlenmektedir.

Bileşik **4b**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği gözlenirken, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4c**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.44 de topluca verilmiştir

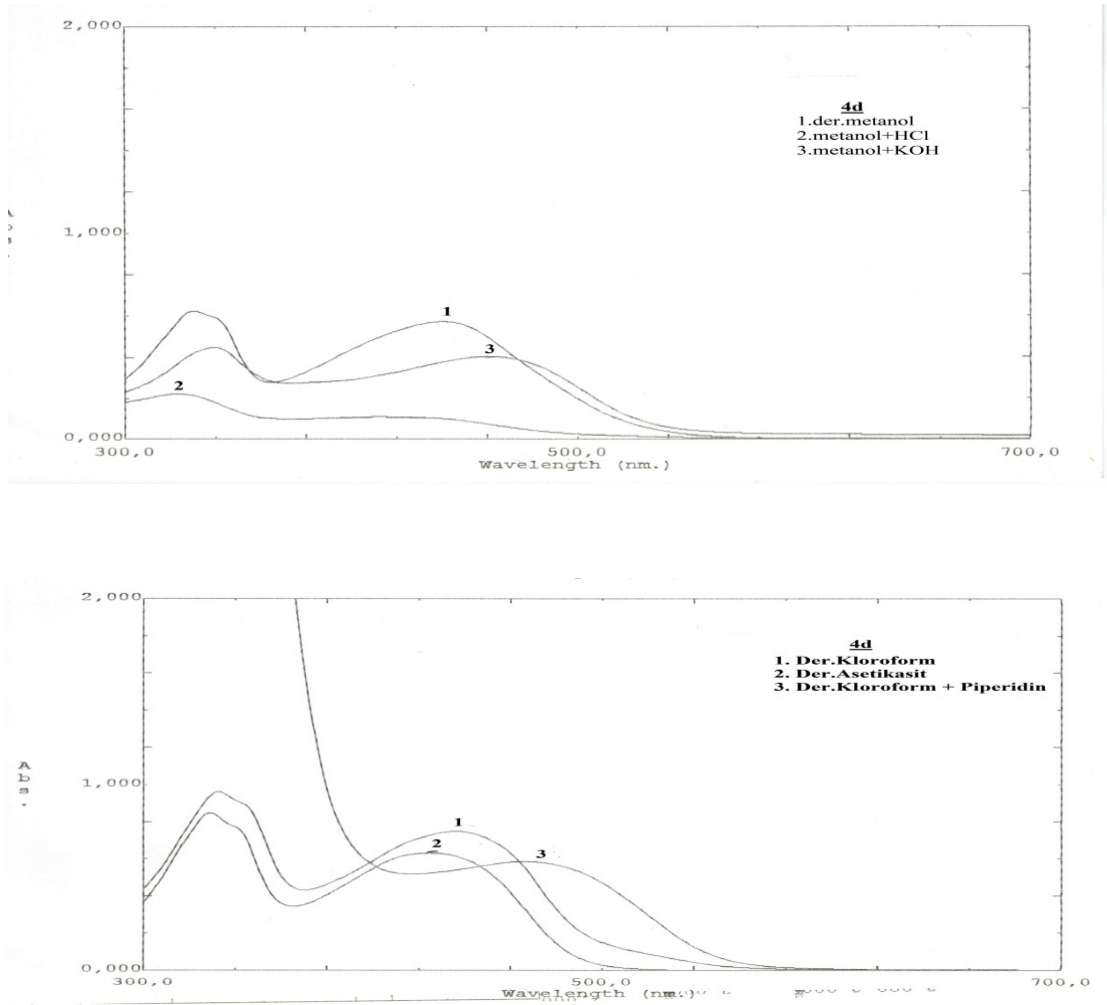


Şekil 4.44 : Bileşik **4c**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4c**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4c**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kayma gözlenmektedir.

Bileşik **4d**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.45 de topluca verilmiştir.

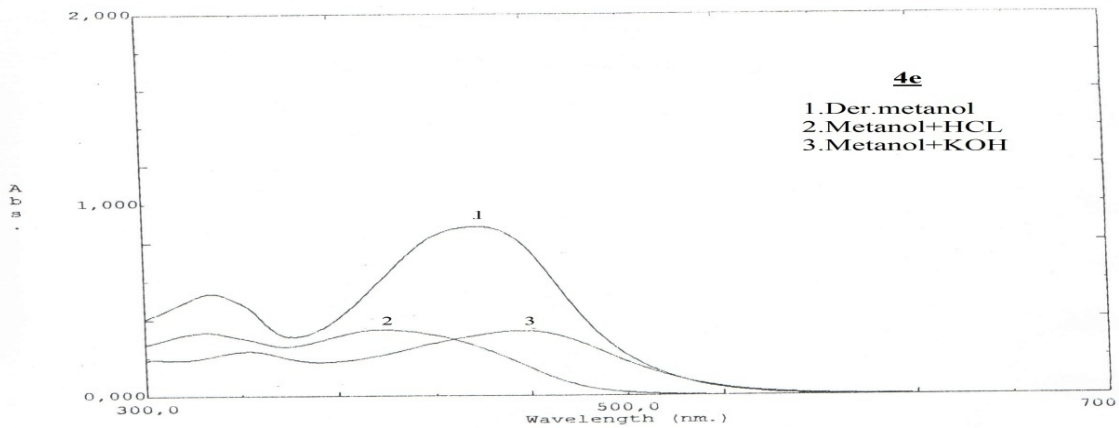
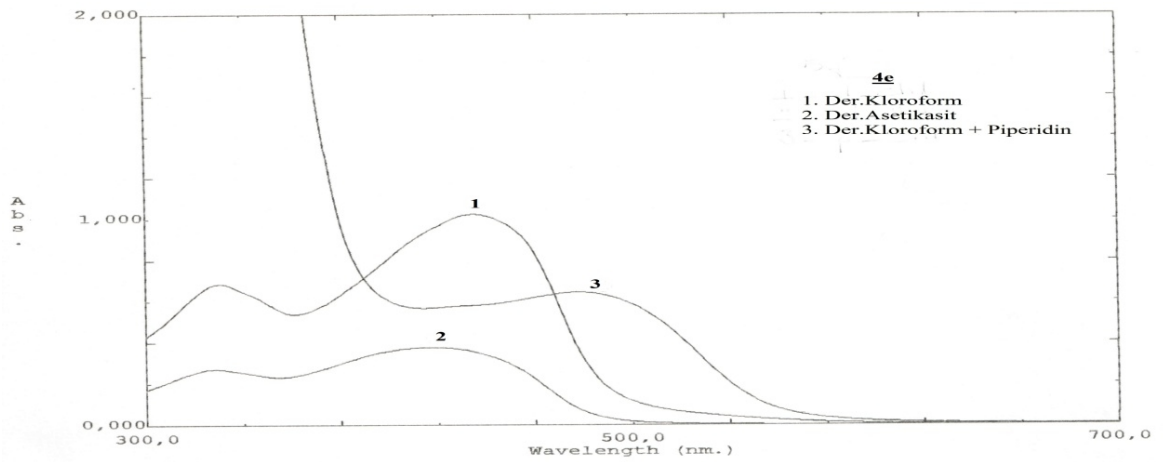


Şekil 4.45 : Bileşik **4d**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4d**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma gözlenmektedir.

Bileşik **4d**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4e**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.46 de topluca verilmiştir.

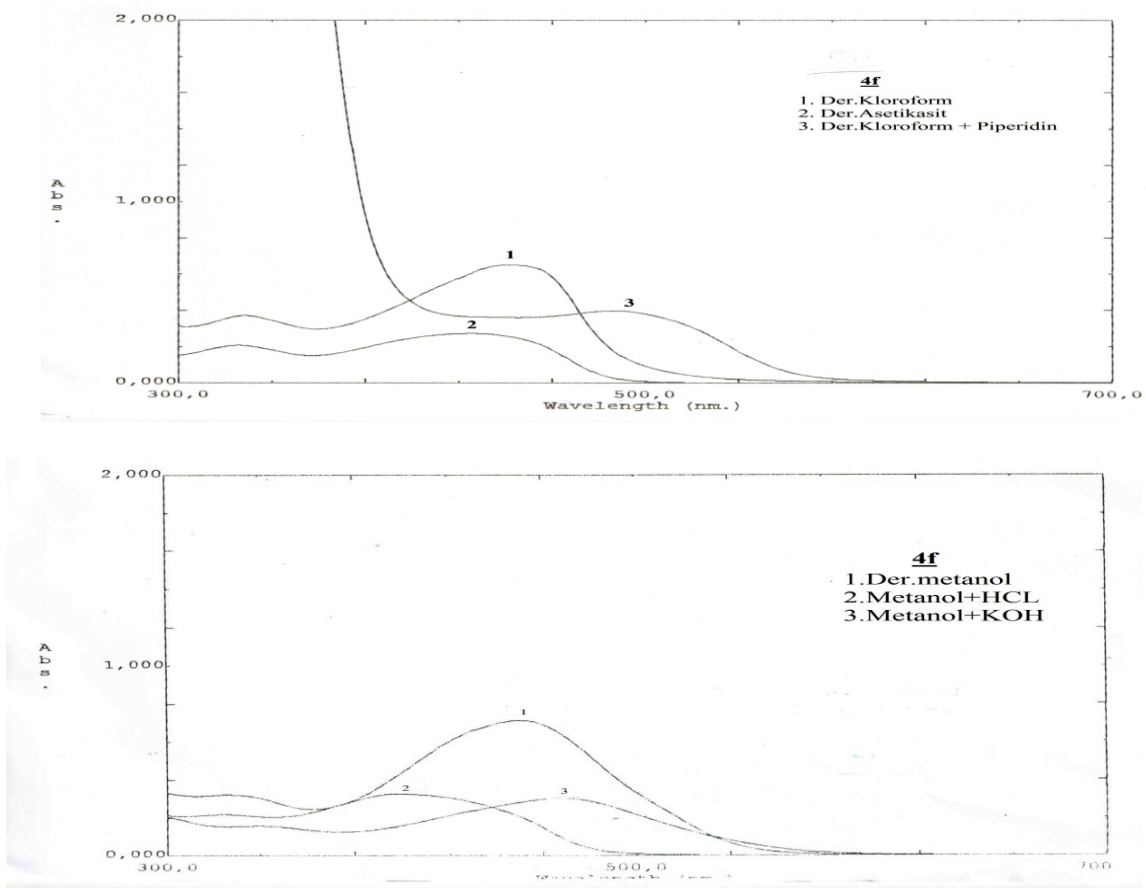


Şekil 4.46 : Bileşik **4e**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik 4e' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre hipsokromik kayma gözlenirken, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4e' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydığı görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4f' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.47' da topluca verilmiştir.

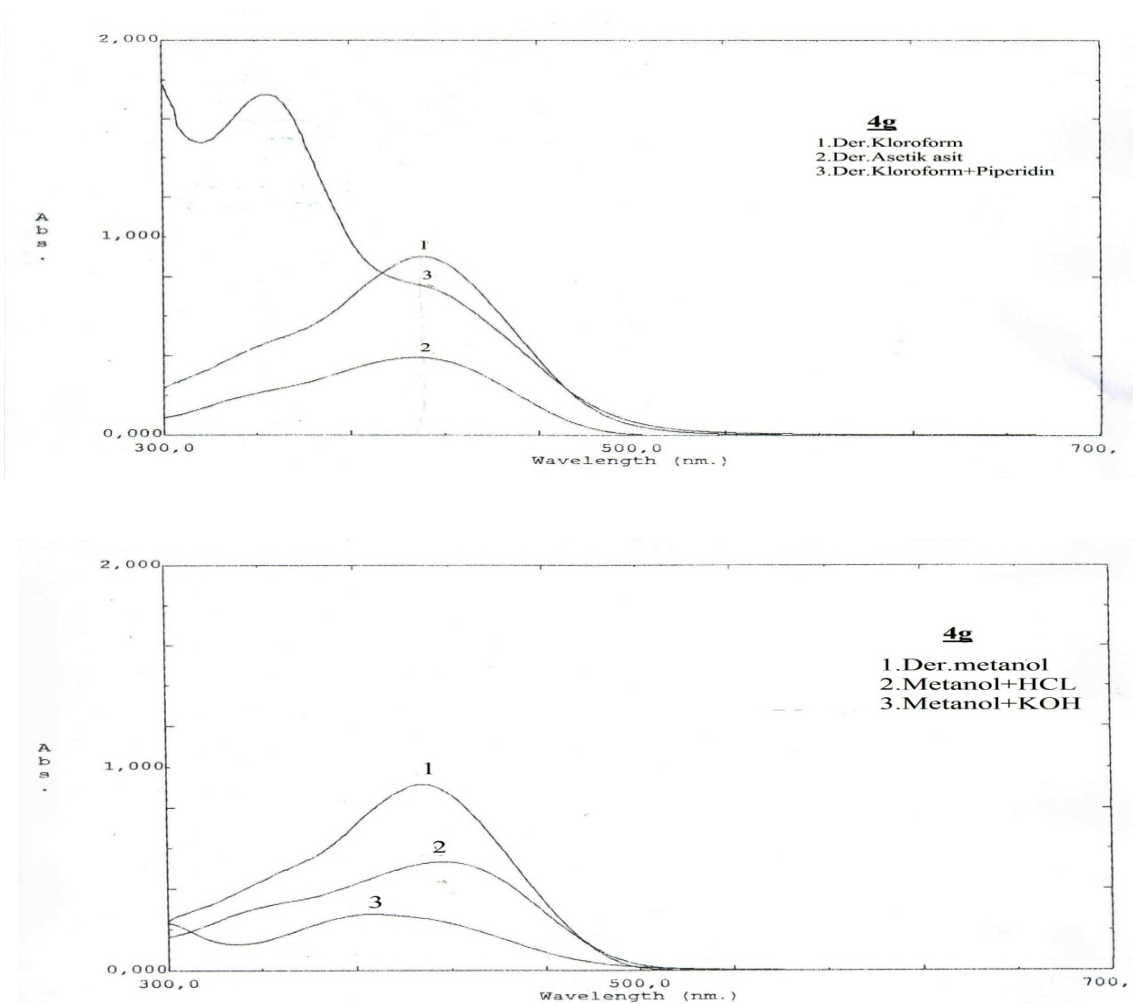


Şekil 4.47 : Bileşik 4f' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4f**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğramadığı gözlenmektedir.

Bileşik **4f**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4g**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.48 de topluca verilmiştir.

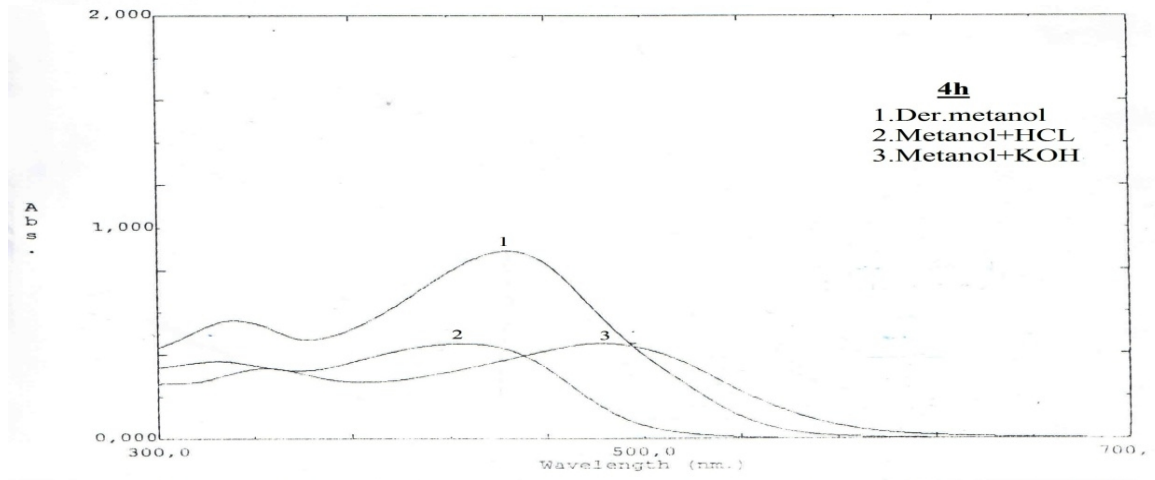


Şekil 4.48 : Bileşik **4g**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4g**' nin asetikasit ve kloroform içerisindeki λ_{mak} değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ancak kloroform-piperidin içerisindeki λ_{mak} değerinin hipsokromik kaymaya uğradığı ancak kloroform ve asetik asit içindeki λ_{mak} değerlerine yakın bir omuzlanma gözlenmektedir.

Bileşik **4g**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir batokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4h**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.49 da topluca verilmiştir.

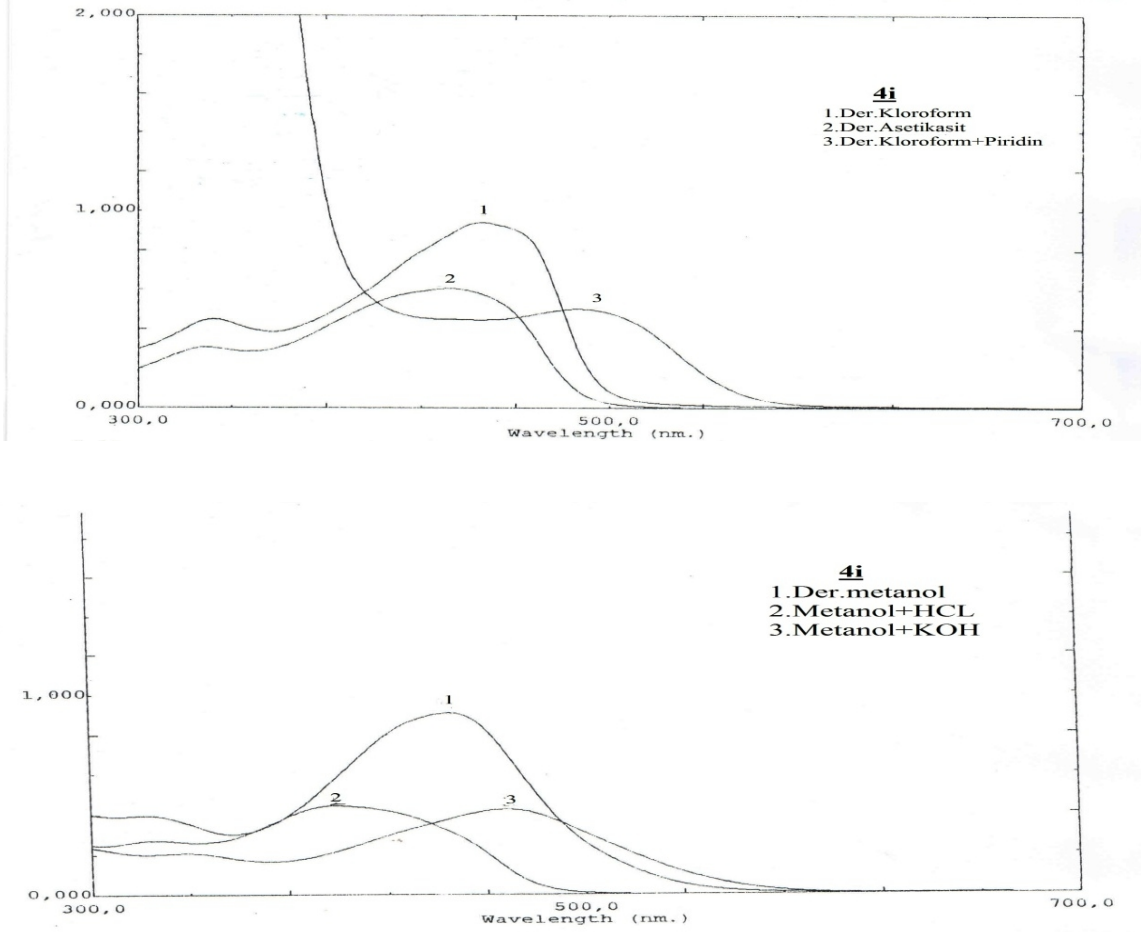


Şekil 4.49 : Bileşik **4h**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4h**' nin hem asetikasit hem de kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektrumu göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4h**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4i**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.50 de topluca verilmiştir.

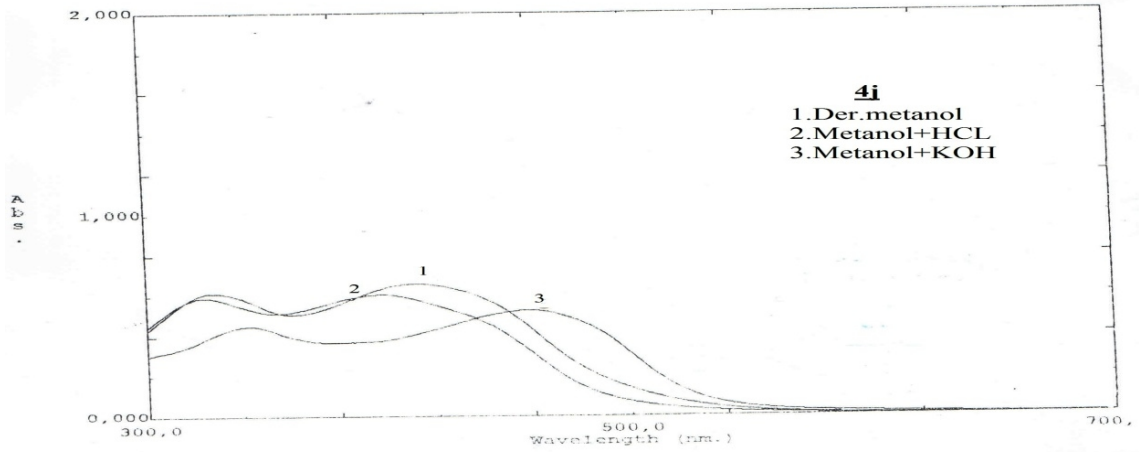
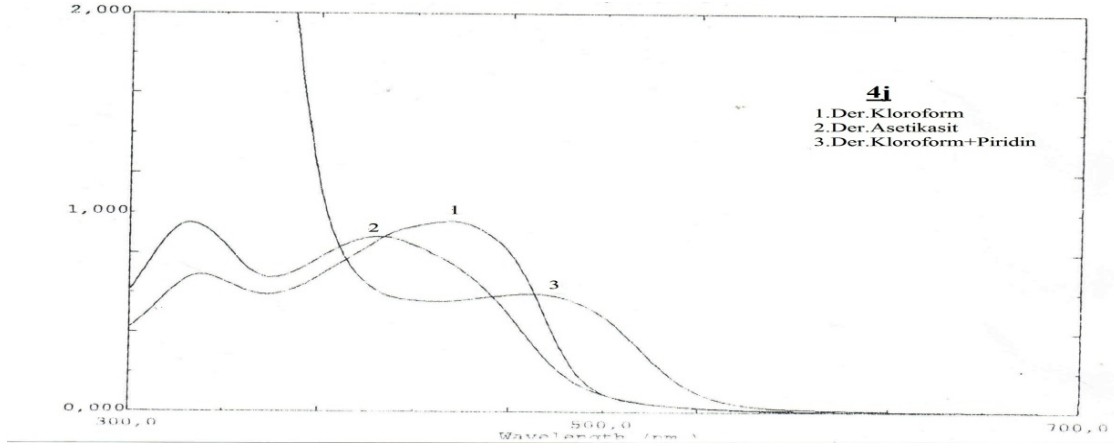


Şekil 4.50 : Bileşik **4i**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4i**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma gözlenmektedir.

Bileşik **4i**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4j**' nin kloroform, asetikasit, kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.51 de topluca verilmiştir.



Şekil 4.51 : Bileşik **4j**' nin farklı asit-baz çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Bileşik **4j**' nin asetikasit içerisindeki absorpsiyon bandının kloroform içerisinde alınan spektruma göre daha hipsokromik kaydığı, kloroform-piperidin içerisindeki absorpsiyon bandının kloroformdaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik **4j**' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Tablo 4.5: 4a-4j Bileşiklerinin farklı çözücüler içinde baz etkileşimiyle maksimum dalga boyunun değişimi (nm).

Madde No	Kloroform Derişik	Asetik Asit Derişik	Kloroform Piperidin	Metanol Derişik	Metanol + KOH	Metanol + HCl
4a	431	413	470	416	456	385
4b	461	454	536	457	536	454
4c	436	416	448	428	461	406
4d	436	425	466	441	460	410
4e	435	416	478	438	457	398
4f	441	426	486	449	448	398
4g	411	407	344, 410 (o)	408	387	416
4h	461	424	489	344	482	426
4i	446	432	487	446	468	399
4j	436	405	469	412	458	398

Tablo 4.5 de bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerlerinin çözücüye baz ilavesi ile değişimi görülmektedir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin kloroform, asetik asit ve kloroform+piperidin ilave edildiğinde alınan, ayrıca metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde **4g** bileşiği hariç diğer tüm bileşiklerin asetik asit içindeki λ_{mak} değerlerinin kloroform içindekilere göre hipsokromik kaymaya uğradığı, kloroform-piperidin içindeki λ_{mak} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol+KOH ve metanol+HCl içerisinde alınan spektrumları incelendiğinde, genel olarak bileşiklerin baz (KOH) eklenmesine karşı duyarlı oldukları gözlenmiştir. **4(a-j)** bileşiklerinin metanol+KOH içindeki genel olarak absorpsiyon maksimumlarının, metanol içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarına göre batokromik kaydığı görülürken, **4g** bileşiğinin hipsokromik kaydığı gözlenmiştir. Metanol+HCl içerisindeki spektrumları incelendiğinde **4c,d,e,f,h,i,j** bileşiklerinin absorpsiyon bandlarının metanolde alınanlara göre hipsokromik kaydığı **4g** bileşiğinin metanol+HCl içerisindeki absorpsiyon bandlarının, metanoldekilere göre batokromik kaydığı ve **4a,b** bileşiklerinin çok fazla değişime uğramadığı gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, F.M., Barsy, M.A., Elbadry, E.A. and Hassan, M.** (1999) New routes for novel pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, pyrazolo [3,4-b] pyridine and pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] benzimidazole derivatives *J. Chem. Res. (S)*, 12: 696-697.
- Ayyangar, N.R., Lahoti, R.J. and Lugade, A.G.** (1986) Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties, *J. Soc. Dyers Colour*, 102: 176-181.
- Başer, İ. İnanıcı,** (1990) Y. Boyarmadde kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 482, İstanbul
- Bello, K.A.** (1995) Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component, *Dyes and Pigments*, 27(1): 45-54.
- Dawson, J.F.** (1983) The syructure and properties of disperse dyes in polyester coloration, *J.Soc. Dyers Colour*, 99: 183-191.
- Demirçalı, A.** (2006) Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 96, Denizli.
- Elagamey, A.A. and Taweel, F.M.A.** (1991) Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use, *J. Prakt. Chem.*, 333: 333.
- Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A. and El-Ees, S.K.** (1978) Structure of 3-arylazo-4-hydroxycoumarins, *Indian J. Chem. Sect. B*, 16B(4): 295-296.
- Ertan N.** (2000) Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 44: 41-48.
- Fieser, LF ve Fieser, M.** (1948). *J. Am. Chem. Soc.* **70** , 3215-3222

- Giri, S. and Mishra, A.M.** (1984) Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted-4-hydroxycoumarin derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, 32: 759-762.
- Ho, Y.W., Wang, I.J.** (1995) Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives. *Dyes and Pigments*, 29(2), 117-129.
- Ho, Y.W.** (2005) Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes and Pigments*, 64(3):223-230.
- Ho, Y.W. and Wang, I.J.** (1995) Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives, *Dyes and Pigments*, 29(2): 117-129.
- Karci, F.** (2005) Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. *Coloration Technology*, 121, 275-282.
- Karci, F., Demirçali, A., Sener İ., Tilki, T.** (2006a) Synthesis of 4-amino-1Hbenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: phenylazo derivatives, *Dyes and Pigments*, 71(2): 90-96.
- Karci, F., Demirçali, A., Sener İ., Burukoglu, N.** (2006b) Reaction of aminoarylazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylo-6-cyano-2-methylpyrazolo [5,1-c] [1,2,4] triazines, *Coloration Technology*, 122(4):264-269.
- Karci, F., Demirçali, A.** (2007) Synthesis of disazo pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, *Dyes and Pigments*, 74(2): 288-297.
- Naik, D.N. and Desai, K.R.** (1990) Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, *Dyes and Pigments*, 14: 1-7.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W.** (1990) Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbomethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47(1): 39-46.
- Schwander, H.R.** (1982) Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, 3(2,3): 133-160.

Syz, M. and Zollinger, H. (1965) Die Hammett'sche substituentanten für mündigphenylazogruppen, *Helv. Chim. Acta*, 48(2): 383-385.

ÖZGEÇMİŞ



KİMLİK BİLGİLERİ

Adı-Soyadı : Aylin UĞUR

Doğum Yeri ve Yılı : Denizli / 1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM VE AKADEMİK DURUMU

Lise (1998-2002) : Denizli Cumhuriyet Süper Lisesi (Y.D.A.L.)

Lisans (2003-2007) : Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans (2009-2014) : Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

YAYINLARI (SCI VE DİĞER MAKALELER)

Ozan Avinc, Fikret Karcı, Görkem Gedik, Aylin Uğur, Aykut Demirçalı, Emine Bakan, “POLYLACTIC ACID BIOPOLYMER FIBER DYEING WITH SYNTHESIZED NOVEL HETEROCYCLIC DISAZO DISPERSE DYES CONTAINING CHLORO (-Cl) GROUP AS AN AUXOCHROME”, IRCIEST, Proceedings of the 2013 International Research Conference on Innovations in Engineering, Science & Technology, ISSN: 2350-756X, 27-29 Kasım 2013, Sayfa 84, Batangas, Filipinler

Görkem Gedik, Fikret Karcı, Ozan Avinc, Aylin Uğur, Aykut Demirçalı, Emine Bakan, “ACETATE FIBER DYEING WITH NITRO (-NO₂) AUXOCHROME CONTAINING SYNTHESIZED NOVEL HETEROCYCLIC DISAZO DISPERSE DYES”, Textile Science and Economy V 5th International Scientific-Professional Conference, November 05-06th, 2013. Sayfa 112-118, Zrenjanin, Sırbistan