

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

**HİDRAZİN TÜREVİ BİLEŞİKLER YARDIMIYLA HALKA
KAPATMA REAKSİYONU SONUCU PİROZOL TÜREVİ
YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLDEREN KANDEMİR

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

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



**HİDRAZİN TÜREVİ BİLEŞİKLER YARDIMIYLA HALKA
KAPATMA REAKSİYONU SONUCU PİROZOL TÜREVİ
YENİ DİSAZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLDEREN KANDEMİR

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

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.

GÜLDEREN KANDEMİR

ÖZET

**HİDRAZİN TÜREVİ BİLEŞİKLER YARDIMIYLA HALKA KAPATMA
REAKSİYONU SONUCU PİROZOL TÜREVİ YENİ DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜLDEREN KANDEMİR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. AYKUT DEMİRÇALI)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

Bu tez çalışmasında anilin ve *o-,m-,p-* sübtitüe anilin olmak üzere 13 farklı madde sodyum nitrit ve hidroklorik asit ile diazolanarak diazonyum tuzlarına dönüştürülmüştür. Diazonyum tuzları 3-aminokronanitril ile kenetlenerek nitril bileşikleri (1a-1m) sentezlenmiştir. Sentezlenen nitril bileşikleri (1a-1m) 2-hidroksi etil hidrazin ile halka kapama reaksiyonu sonucu amino pirazol türevi 2a-2m maddeleri elde edilmiştir.

Pirazol türevi (2a-2m) mono azo boyarmaddeleri sodyum nitrit ve piridin'li ortamda tekrardan diazonyum tuzları oluşturulup, 3- Metil-5- Prozolon bileşiği ile kenetlenerek 3a-3m disazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen (3a-3m)-gk disazo boyarmaddeler saflaştırıldıktan sonra yapıları ve özellikleri ATR-FTIR ve ¹H-NMR spektral verileri ile açıklanmıştır. Ayrıca boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki çözeltileri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilip elde edilen bulgular kullanılarak çözücü, sübtitüent ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Disazo boyar maddeler, 2-hidroksi etilhidrazin 3-metil-5-pirazolon, yapı analizi, kenetlenme reaksiyonu

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW PYRAZOLE DERIVED DISAZO DYES BY RING CLOSING REACTION WITH THE HELP OF HYDRAZINE DERIVED COMPOUNDS

MSC THESIS

GÜLDEREN KANDEMİR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:DOÇ. DR. AYKUT DEMİRÇALI)

DENİZLİ, AUGUST 2023

In this thesis, 13 different substances, aniline and o-, m-, p- substituted aniline, were converted into diazonium salts by diazotizing with sodium nitrite and hydrochloric acid. Nitrile compounds (1a-1m) were synthesized by coupling diazonium salts with 3-aminocronanitrile. As a result of ring closing reaction of synthesized nitrile compounds (1a-1m) with 2-hydroxy ethyl hydrazine, amino pyrazole derivative 2a-2m substances were obtained.

Pyrosole derivative (2a-2m) mono azo dyestuffs are re-formed into diazonium salts in the medium with sodium nitrite and pyridine. 3a-3m disazo dyestuffs were synthesized by coupling with the compound.

After the synthesized (3a-3m)-gk disazo dyestuffs were purified, their structures and properties were explained by ATR-FTIR and ¹H-NMR spectral data. In addition, the solutions of dyestuffs in different solvents were analyzed by UV-Vis spectrophotometer and the effects of solvent, substituent and acid-base were investigated by using the obtained findings.

KEYWORDS: Disazo dyes, 2-hydroxy ethylhydrazine 3-methyl-5-pyrazolone, structure analysis, coupling reaction

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. TEZ GİRİŞ BÖLÜMÜ	1
1.1 GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Renk.....	5
2.2 Renk ve Yapı ilişkisi	5
2.3 BOYARMADDELERİN GÖRE SINIFLANDIRILMASI.....	8
2.4 Kimyasal Yapılarına göre Boyar maddeler	10
2.4.1 Nitro ve Nitroso bulunan boyar maddeler	10
2.4.2 Kükürt bulunan boyar maddeler	11
2.4.3 Poli metin bulunan boyar maddeler	12
2.4.4 Aril metin bulunan boyar maddeler	12
2.4.5 Aza [18] annulen boyar maddeler.....	13
2.4.6 Karbonil bulunan boyar maddeler	13
2.4.7 Azo grubu bulunan boyar maddeler.....	13
2.5 AZO GRUBU BOYARMADDELER.....	14
2.5.1 Genel Bilgiler.....	14
2.6 Azo Bileşiklerin Bazı Özellikleri	15
2.6.1 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özelliği	15
2.6.2 Azo-Hidrazon Tautomerisi	18
2.7 AZO BOYARMADDELERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	22
2.7.1 Diazolama Tepkimeleri.....	22
2.7.2 Kenetlenme Tepkimeleri.....	26
2.8 DİSPERS AZO BOYARLARI	29
2.8.1 Heterosiklik Diazo Bileşenleri.....	31
2.8.2 Pirazol (1,2-diazol) ve Pirazolon Bileşikleri.....	35
3. DENEYSEL BÖLÜM	39
3.1 Materyal ve Metot	39
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	39

3.1.2	Kullanılan cihazlar	39
3.2	DENEYSEL	40
3.2.1	“2-arilhidrazon-3- ketiminobütironitril” 1a-1m bileşiklerinin genel sentezi.....	40
3.2.1.1	“2-fenilhidrazon-3-ketiminobütironitril” 1a bileşiğinin sentezi...	40
3.2.1.2	“2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1b bileşiğinin sentezi.....	41
3.2.1.3	“2-(4'-metoksifenilhidrazon)-ketiminobütironitril” 1c bileşiğinin sentezi.....	42
3.2.1.4	“2-(4'- klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1d bileşiğinin sentezi.....	42
3.2.1.5	“2-(4'- metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril) 1e bileşiğinin sentezi.....	43
3.2.1.6	“2-(3'- Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1f bileşiğinin sentezi.....	43
3.2.1.7	“2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1g bileşiğinin sentezi.....	44
3.2.1.8	“2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1h bileşiğinin sentezi.....	44
3.2.1.9	“2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1i bileşiğinin sentezi.....	45
3.2.1.10	“2-(2'- nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1j bileşiğinin sentezi.....	45
3.2.1.11	“2-(2'- metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1k bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.1.12	“2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1l bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.1.13	“2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1m bileşiğinin sentezi.....	47
3.2.2	Aminopirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi	47
3.2.2.1	“3-amino-5-metil-4-(fenilazo)-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2a bileşiğinin sentezi.....	48
3.2.2.2	“3-amino-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2b bileşiğinin sentezi.....	49
3.2.2.3	“3-amino-5-metil-4-(4'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2c bileşiğinin sentezi	49
3.2.2.4	“3-amino-5-metil-4-(4'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2d bileşiğinin sentezi.....	50
3.2.2.5	“3-amino-5-metil-4-(4'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” 2e bileşiğinin sentezi	50
3.2.2.6	“3-amino-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2f bileşiğinin sentezi	51
3.2.2.7	“(3-amino)-(5-metil)-4-(3'-metoksi fenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” 2g bileşiğinin sentezi.....	51
3.2.2.8	“3-amino-5-metil-4-(3'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2h bileşiğinin sentezi.....	52

3.2.2.9	“3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2i bileşiminin sentezi.....	53
3.2.2.10	“3-amino-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2j bileşiminin sentezi.....	53
3.2.2.11	“3-amino-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)- pirazol” 2k bileşiminin sentezi.....	54
3.2.2.12	“3-amino-5-metil-4-(2'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2l bileşiminin sentezi.....	55
3.2.2.13	“3-amino-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2m bileşiminin sentezi.....	55
3.2.3	“4-[5'-metil-4'-arilazo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'-ilazo]-3-metil- 5-pirazolon” (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin sentezi.....	56
3.2.3.1	“4-[5'-metil-4'-(fenilazo)-1'-(2'')-hidroksietil-pirazol-3'-ilazo]- 3-metil-5-pirazolon (3a-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	57
3.2.3.2	“4-[5'-metil-4'-(4'')-nitrofenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3b-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	57
3.2.3.3	“4-[5'-metil-4'-(4'')-metoksifenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3c-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	58
3.2.3.4	“4-[5'-metil-4'-(4'')-klorfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3d-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	58
3.2.3.5	“4-[5'-metil-4'-(4'')-metilfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3e-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	59
3.2.3.6	“4-[5'-metil-4'-(3'')-nitrofenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3f-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	59
3.2.3.7	“4-[5'-metil-4'-(3'')-metoksifenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3g-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	60
3.2.3.8	“4-[5'-metil-4'-(3'')-klorfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3h-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	61
3.2.3.9	“4-[5'-metil-4'-(3'')-metilfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3i-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	61
3.2.3.10	“4-[5'-metil-4'-(2'')-nitrofenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3j-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	62
3.2.3.11	“4-[5'-metil-4'-(2'')-metoksifenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3k-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	62
3.2.3.12	“4-[5'-metil-4'-(2'')-klorfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3l-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	63
3.2.3.13	“4-[5'-metil-4'-(2'')-metilfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol- 3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3m-gk) boyarmaddesinin sentezi.....	64

4. SONUÇ ve ÖNERİLER..... 65

4.1	(3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılması	65
4.1.1	“4-[5'-metil-4'-fenilazo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'-ilazo]-3- metil-5-pirazolon” (3a-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	65
4.1.2	“4-[5'-metil-4'-(4'')-nitrofenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3b-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	67
4.1.3	“4-[5'-metil-4'-(4'')-metoksifenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil]-pirazol-3'- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3c-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	68

4.1.4	“4-[5’-metil-4’-(4’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3d-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	70
4.1.5	“4-[5’-metil-4’-(4’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3e-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	71
4.1.6	“4-[5’-metil-4’-(3’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3f-gk) boyarmaddesinin yapı analizi	73
4.1.7	“4-[5’-metil-4’-(3’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3g-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	74
4.1.8	“4-[5’-metil-4’-(3’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3h-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	76
4.1.9	“4-[5’-metil-4’-(3’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3i-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	77
4.1.10	“4-[5’-metil-4’-(2’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3j-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	79
4.1.11	“4-[5’-metil-4’-(2’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3k-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	80
4.1.12	“4-[5’-metil-4’-(2’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3l-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	82
4.1.13	“4-[5’-metil-4’-(2’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3m-gk) boyarmaddesinin yapı analizi.....	83
4.1.14	(3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin taotomerik özellikleri	87
4.2	ABSORBSİYON ETKİSİ	88
4.2.1	(3a-3m)-gk boyarmaddelerinin UV-Vis spektrumlarına çözücü etkisi.....	88
4.2.2	(3a-3m)-gk boyarmaddelerinin UV-Vis spektrumlarına asit-baz etkisi.....	99
5.	KAYNAKLAR.....	110
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	121

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kromofor gruplar ve oksokrom gruplar	6
Şekil 2.2: Kromojen ve oksokrom grupların oluşturduğu boyarmaddeler	7
Şekil 2.3: (-OH, -NR ₂) (donör) elektron verici grup.....	10
Şekil 2.4: Nitro ve nitroso bulunan boyarmaddeler.....	11
Şekil 2.5: Poli metin bulunan boyarmaddesi	12
Şekil 2.6: Aril metin bulunan boyarmaddesi	12
Şekil 2.7: Aza [18] annulen boyarmaddesi	13
Şekil 2.8: Karbonil bulunan boyarmaddesi	13
Şekil 2.9: Metiloranj'ın tautomerleri (a-asidik ortam), (b-bazik ortam)	16
Şekil 2.10: 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri	17
Şekil 2.11: 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri.....	17
Şekil 2.12: 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri.....	18
Şekil 2.13: Diketo-hidrazon tautomerleri	20
Şekil 2.14: 4-Fenilazo-1-Fenil-3-Metil-Pirazol-5-on' un tautomerleri	21
Şekil 2.15: Diazolama tepkimesi	23
Şekil 2.16: Diazolama mekanizması.....	23
Şekil 2.17: Nitronyum katyonu oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.18: Diazolama reaksiyon mekanizması	25
Şekil 2.19: Nitrozolama basamakları ve türleri	25
Şekil 2.20: Benzen diazonyum ile fenolün kenetlenme mekanizması.	27
Şekil 2.21: 2-naftolat iyonun diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.....	27
Şekil 2.22: Aromatik amin ve fenol'ün pKa değerleri	27
Şekil 2.23: [1-Fenil-3-Metil-Pirazol-5-on]' un tautomerik formları	28
Şekil 2.24: Dispersol Fast Scarlet B	30
Şekil 2.25: Dispers azo boyarmadde Eastman Violet.....	30
Şekil 2.26: Bisazo ve Disazo boyarmaddelerinin genel yapısı.....	31
Şekil 2.27: Sülfat tiyazol, ultraseptil ve süksionsülfat tiyazolün yapı formülleri	32
Şekil 2.28: Pensilin yapı formülü.....	33
Şekil 2.29: Biyolojik olarak aktive bazı 2-aminotiyozol türleri	33
Şekil 2.30: Bazı kumarin türevleri.....	35
Şekil 2.31: Diazoller	36
Şekil 2.32: Knorr pirazol sentezi	36
Şekil 2.33: Pirazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi.	37
Şekil 3.1: 1a-1m bileşiklerinin sentez şeması.....	40
Şekil 3.2: 1a bileşiğinin yapı formülü.....	41
Şekil 3.3: 1b bileşiğinin yapı formül	41
Şekil 3.4: 1c bileşiğinin yapı formülü.....	42
Şekil 3.5: 1d bileşiğinin yapı formülü	42
Şekil 3.6: 1e bileşiğinin yapı formülü.....	43

Şekil 3.7: 1f bileşiğinin yapı formülü	43
Şekil 3.8: 1g bileşiğinin yapı formülü	44
Şekil 3.9: 1h bileşiğinin yapı formülü	44
Şekil 3.10: 1i bileşiğinin yapı formülü	45
Şekil 3.11: 1j bileşiğinin yapı formülü	45
Şekil 3.12: 1k bileşiğinin yapı formülü	46
Şekil 3.13: 1l bileşiğinin yapı formülü	46
Şekil 3.14: 1m bileşiğinin yapı formülü	47
Şekil 3.15: 2a-2m bileşiklerinin genel sentez şeması	48
Şekil 3.16: 2a bileşiğinin yapı formülü.....	48
Şekil 3.17: 2b bileşiğinin yapı formülü	49
Şekil 3.18: 2c bileşiğinin yapı formülü.....	50
Şekil 3.19: 2d bileşiğinin yapı formülü	50
Şekil 3.20: 2e bileşiğinin yapı formülü.....	51
Şekil 3.21: 2f bileşiğinin yapı formülü	51
Şekil 3.22: 2g bileşiğinin yapı formülü	52
Şekil 3.23: 2h bileşiğinin yapı formülü	52
Şekil 3.24: 2i bileşiğinin yapı formülü	53
Şekil 3.25: 2j bileşiğinin yapı formülü	54
Şekil 3.26: 2k bileşiğinin yapı formülü	54
Şekil 3.27: 2l bileşiğinin yapı formülü	55
Şekil 3.28: 2m bileşiğinin yapı formülü	55
Şekil 3.29: (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin genel sentez şeması	56
Şekil 3.30: 3a-gk boyarmaddesinin yapı formülü.....	57
Şekil 3.31: 3b-gk boyarmaddesinin yapı formülü	57
Şekil 3.32: 3c-gk boyarmaddesinin yapı formülü.....	58
Şekil 3.33: 3d-gk boyarmaddesinin yapı formülü	59
Şekil 3.34: 3e-gk boyarmaddesinin yapı formülü.....	59
Şekil 3.35: 3f-gk boyarmaddesinin yapı formülü	60
Şekil 3.36: 3g-gk boyarmaddesinin yapı formülü	60
Şekil 3.23: 3h-gk boyarmaddesinin yapı formülü	61
Şekil 3.38: 3i-gk boyarmaddesinin yapı formülü	61
Şekil 3.39: 3j-gk boyarmaddesinin yapı formülü	62
Şekil 3.40: 3k-gk boyarmaddesinin yapı formülü	63
Şekil 3.41: 3l-gk boyarmaddesinin yapı formülü	63
Şekil 3.42: 3m-gk boyarmaddesinin yapı formülü	64
Şekil 4.1: 3a-gk boyarmaddesinin IR grafiği.....	66
Şekil 4.2: 3a-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği	67
Şekil 4.3: 3b-gk boyarmaddesinin IR grafiği.....	67
Şekil 4.4: 3b-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	68
Şekil 4.5: 3c-gk boyarmaddesinin IR grafiği.....	69
Şekil 4.6: 3c-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği	69
Şekil 4.7: 3d-gk boyarmaddesinin IR grafiği	70
Şekil 4.8: 3d-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	71
Şekil 4.9: 3e-gk boyarmaddesinin IR grafiği.....	72
Şekil 4.10: 3e-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	72
Şekil 4.11: 3f-gk boyarmaddesinin IR grafiği	73
Şekil 4.12: 3f-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği	74
Şekil 4.13: 3g-gk boyarmaddesinin IR grafiği	75

Şekil 4.14: 3g-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	75
Şekil 4.15: 3h-gk boyarmaddesinin IR grafiği	76
Şekil 4.16: 3h-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	77
Şekil 4.17: 3i-gk boyarmaddesinin IR grafiği	78
Şekil 4.18: 3i-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	78
Şekil 4.19: 3j-gk boyarmaddesinin IR grafiği	79
Şekil 4.20: 3j-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	80
Şekil 4.21: 3k-gk boyarmaddesinin IR grafiği	81
Şekil 4.22: 3k-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	81
Şekil 4.23: 3l-gk boyarmaddesinin IR grafiği	82
Şekil 4.24: 3l-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	83
Şekil 4.25: 3m-gk boyarmaddesinin IR grafiği	84
Şekil 4.26: 3m-gk boyarmaddesinin ¹ H-NMR grafiği.....	84
Şekil 4.27: (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin olası tautomerik yapıları	87
Şekil 4.28: 3a-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	88
Şekil 4.29: 3b-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	89
Şekil 4.30: 3c-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	90
Şekil 4.31: 3d-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	90
Şekil 4.32: 3e-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	91
Şekil 4.33: 3f-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	92
Şekil 4.34: 3g-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	93
Şekil 4.35: 3h-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği...	94
Şekil 4.36: 3i-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği...	94
Şekil 4.37: 3j-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği...	95
Şekil 4.38: 3k-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	95
Şekil 4.39: 3l-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği...	96
Şekil 4.40: 3m-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği	97
Şekil 4.41: 3a-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	99
Şekil 4.42: 3b-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	100
Şekil 4.43: 3c-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	100
Şekil 4.44: 3d-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	101
Şekil 4.45: 3e-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	102

Şekil 4.46: 3f-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	103
Şekil 4.47: 3g-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	104
Şekil 4.48: 3h-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	104
Şekil 4.49: 3i-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	105
Şekil 4.50: 3j-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	106
Şekil 4.51: 3k-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	107
Şekil 4.52: 3l-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	107
Şekil 4.53: 3m-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	108

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: (3a-3m)-gk Disazo Boyarmaddelerinin IR verileri.....	85
Tablo 4.2: (3a-3m)-gk Disazo Boyarmaddelerinin 1H-NMR verileri	86
Tablo 4.3: (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin altı farklı çözücüdeki max dalga boyu verileri (nm).....	98
Tablo 4.4: 3a-3m bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki UV-VIS verileri (nm) 109	109

SEMBOL LİSTESİ

m	:	metre
nm	:	nanometre
g	:	gram
S_E²	:	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
<i>o</i>-	:	orto
<i>m</i>-	:	meta
<i>p</i>-	:	para
DMF	:	Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
UV-Vis	:	Ultraviyole-görünür bölge
ATR	:	Attenuated Total Reflectance
FT-IR	:	Fourier Transform FT-IR
¹H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
MHz	:	megahertz
mmol	:	milimol
en	:	erime noktası
ml	:	mililitre
ppm	:	parts per million (milyonda bir)
cm⁻¹	:	dalga sayısı birimi
s	:	singlet
m	:	multiplet
g	:	geniş
prz	:	pirazol
prm	:	pirimidin

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında anilin ve 12 farklı anilin türevinden yola çıkarak iki heterosiklik yapı içeren pirazolon türü yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir.

Her başlangıç insanı korkutur ama başarılı olmak içinde cesur olmak ve umudu kaybetmeden sabırla yürümek gereklidir. Bazen yolda yalnız bazen de kıymetli insanlarla beraber yürürüz. Böyle güzel bir yolda bana eşlik eden, çalışmamın her aşamasında bilgi, tecrübe ve desteği ile her zaman nazik ve anlayışlı olan tez danışmanım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Aykut DEMİRÇALI'ya;

Benim için bir dönüm noktası olan, ufkumu aydınlatan ve bana cesaret veren sevgili hocam Dr. Dilek Elmalı'ya; bir süre beraber çalıştığım güler yüzü ve anlayışı ile her zaman bana destek olan takım arkadaşım, ablam, sevgili Zeynep ALVER'e;

Bu zorlu süreçte benim kadar çaba gösteren, akıl veren, yol gösteren, benimle gülüp, benimle hüznlenen maddi ve manevi her türlü destekleri ile hayatımın en önemli iki parçası olan annem ve babam Fatma KANDEMİR ve Zeki KANDEMİR'e;

Bu yolu tamamlamamı dört gözle bekleyen, hayatımı renklendiren sevinçlerime ve zorluklarıma ortak olan, bıkmadan beni dinleyen, yüzümü güldüren, beni her zaman motive eden ablam, kardeşim ve kardeşten öte arkadaşlarıma bu teşekkürü bir borç bilirim.

Sonsuz Teşekkürlerimle

Gülderen KANDEMİR

1. TEZ GİRİŞ BÖLÜMÜ

1.1 GİRİŞ

Renklerin günlük hayatımızda ne kadar önemli bir rol oynadığını gözlemlemek için gözlerimizi açıp etrafımıza bakmamız yeterli. Renk, ruh halimizi ve duygularımızı etkileyerek ve genel olarak çevremizden keyif alma şeklimizi geliştirerek hayatımızın her alanına nüfuz eder.

Renkler hayatımıza hem doğal hem de sentetik olmak üzere zengin çeşitlilikteki kaynaklardan gelmektedir.

Doğal renkler her yerdedir; yerde, gökyüzünde, denizde, hayvanlarda ve bitki örtüsündedir. Bitki pigmentleri, özellikle baskın doğal yeşil pigment olan klorofil, bitkilerde fotosentezde hayati bir rol oynar ve bu nedenle varlığımız için hayati kabul edilebilir. Et ürünleri, meyve ve sebzelerin kalitesini sıklıkla renklerin zenginliğine göre değerlendiririz. Gıdalarda doğal olarak bulunan renklendiricilerin, örneğin kansere karşı korumada rol oynadığı öne sürülen antioksidanlar gibi bize olumlu sağlık yararları sağlayabileceğine dair kanıtlar da var.

Kimyasal üretim endüstrisinin ürünleri olan sentetik renklendiricilerinde sayısız örneği vardır. Sentetik renkler genellikle giysilerde, boyalarda, plastik eşyalarda, posterler, dergiler ve gazeteler gibi çok renkli baskılı malzemelerde, fotoğrafçılıkta, kozmetikte, banyo malzemelerinde, seramikte ve diğer alanlarda tamamen dekoratif veya estetik bir amaca hizmet eder. Renklerin toplumda çok önemli roller oynayan birçok örneği vardır. Giyimde renk moda olan istek trendlerini belirler ayrıca kurumsal giyim ve üniformalarda da sembolizm için önemlidir.

Ayrıca bireyler uluslarının bayraklarını ve spor takımlarını renkleri ile benimserler. Günlük yaşamada bazı durumlarda, örneğin trafik ışıklarında ve renk kodlu elektrik kablolarında, güvenlikle ilgili hayati bilgileri iletme için renk

kullanılabilir. Yani günlük yaşamımızda ve daha birçok örneklerde renk hayatımızın önemli bir parçasıdır.

Bu malzemelere ve uygulamalara renk, boyalar ve pigmentler olarak bilinen veya toplu olarak renklendiriciler olarak bilinen maddeler kullanılarak eklenir. Bu iki renklendirici türü arasındaki temel fark, boyaların esas olarak sudaki çözüldüden tekstil malzemelerine uygulanan renkli bileşikler olması, pigmentlerin ise boyalar, baskı mürekkepleri ve plastikler gibi ürünlere bir dispersiyon işlemi ile dâhil edilen yardımcı bileşikler olmasıdır. [1]

Kavram olarak ise boya, pigment denilen renkli tozlar ile bir sıvı bağlayıcıdan oluşan ve uygulandığı yüzey üzerinde bir film tabakası oluşturan karışımdır. Cisimlerin yüzeyini dış etkilere karşı korumak ve güzel bir görünüm almalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklere boyalar denir.

Boyar maddeler ise uygulandığı bölgede kimyasal bir dönüşmeye sebep olan ve özümseren alanın renk niteliğini tamamen değiştirebilen yani aslında cisimlerin kendisini renkli yapmak için kullanılan maddelere denir. Bir maddeye ‘boyarmadde’ denilebilmesi için net bir renge sahip olması, cismin üzerinde sabit olarak kalması, su, herhangi bir kimyasal maddeye ve değişik dalga boylarında ışığa duyarlı olmasına bağlıdır. Bilinen ve kullanılan tüm boyar maddeler organik yapıdadır. Boyarmaddeler cismin yüzeyi ile kimyasal olarak etkileşime girerek bağlanmaktadır.

Boyarmaddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Bu azo boyar maddeler ise endüstride kullanılan boyar maddelerin yaklaşık %60 lık kısmını oluşturur.[2] Geçmişten günümüze de 3000 nin üzerinde türe sahip azo boyar maddeler ilaç, kâğıt, vernik, cila, ahşap, tekstil, kozmetik ve benzeri birçok endüstri alanının çok yaygın olarak kullanılmaktadır. [3]

Azo boyaları renk skalasının tamamını içine alan sentetik boyaların çok yönlü ve güçlü bir grubunu temsil etmektedir. Diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile azo boyaların hazırlanma basitliği ve ucuzluğu geçmişten günümüze pek çok boya

sentezine yol açmıştır. Ayrıca azo boyarmaddelerin verimlilikleri genellikle yüksektir ve oluşan son ürünler yüksek saflığa sahiptir. [4]

Buna ek olarak, bazı azo boyalar ileri teknoloji sistemleri, farklı materyallerin renklendirilmesi, renkli plastik ve polimerler, ileri organik sentezler, biyolojik ve tıbbi uygulamalar gibi oldukça farklı alanlarda da kullanılmaktadırlar. [5-13]

Sentezlenen azo boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik azo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Bu karbosiklik azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir [5].

Amin bağlı tiyazol, benzotiyazol, izotiyazol, tiyadiazol ve tiyofen bileşikleri çok elektronegatif diazo bileşikleri oluştururlar ve ayrıca benzenoid bileşiklerine göre daha batokromik bir etkiye sahiptirler. Bununla birlikte, kenetlenme bileşenlerinden olan piridon, pirazol, pirazolon, pirimidin, tiyofen, kinolin ve indol gibi türevleri endüstriyel ve diğer uygulamalar içinde çokça önemlidir [6,14,15].

Amino pirazol bileşikleri nitril ve hidrazin hidrat türevleri ile kolaylıkla elde edilebilmektedir [16-18].

Pirazolo, pirimidin ve pirazolo pirimidin bağlı heterosiklik bileşiklerinden bazı türleri biyolojik olarak aktiftir. Bunun gibi bileşiklerin merkezi sinir sisteminin hareketlerini yavaşlatarak asabiyeti azaltmada ve tüberküloz bakterisinin gelişmesini engellemede farmakolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir [19].

Yine başka benzer pirazol türevleri içinde anti-bakteriyel ve anti-HIV etkileri rapor edilmiştir [20].

Günümüzde ticari boyutlarda azo boyarmaddeleri ve metal içerikli azo boyarmaddeleri en sık araştırma yapılan boyarmaddelerdir. Aynı zamanda azo boyarmaddeler hemen hemen her alanda kullanılmakla beraber son yıllardaki çalışmalarda yapısında amino grubu içeren türlerin, kanserojen etkisi ve bu grupların oluşturduğu tuzların toprakta parçalanmaması nedeniyle sınırlandırılmıştır. Hali hazırda teknikte kullanılan boyarmaddelerin yarısından fazlası ya doğrudan azo boyarmaddeleri ya da azo grubu içeren boyarmaddeler olduğu bilinmektedir. [21].

Azo boyarmaddelerin en önemli türleri pirazol içerikli bileşiklerdir. Bu bileşiklerin ilgi çekici birçok özelliğe sahip türleri vardır. Bu grubu anti-hiperglisemik, analjezik, anti-inflamatuar, ateş düşürücü, anti-bakteriyel, hipoglisemik ve yatıştırıcı-hipnotik gibi daha birçok farklı özelliğe sahip olmaları önemli hale getirmiştir [22] .

Günümüzde amino pirazol ve amino fenil pirazol bileşiklerine artan ilgi, bu bileşiklerin yeniden diazotize edilmesi, çeşitli aktif metilen bileşikleri ile reaksiyona girerek farklı heterosiklik boyalar elde edilmesi ve farklı alanlarda kullanılabilmesi nedeniyle kaynaklanmaktadır [23,24]. Son yıllarda amino pirazol türevleri tekstil ve boyar madde sanayinde çok çeşitli renklere, yüksek boyama özelliklerine ve kalıcı haslık özelliklerine sahip oldukları için daha çok tercih edilmektedir [25-27]. Bu bileşiklerin metal kompleksleri de iyon seçici özellikleri ile literatürde yer almaktadır [28-30].

Bu tez çalışmasında birden fazla heterosiklik bileşen içeren anilin ve o-,m-,p-süstitüe anilin olmak üzere 13 farklı disazo türevi boyarmaddeleri sentezlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Renk

Cisimlerin yansıtıkları veya yaydıkları ışığın gözle algılanmasına ilişkin ton, parlaklık ve doymuşluk olmak üzere üç şekilde ifade edilebilen özellikleri “renk” olarak tanımlanır.

Başka bir tanım ile elektromanyetik spektrumunda görünür bölgeye denk gelen ışıkların gözle algılanması ‘renk’ olarak tanımlanır.

Göreceli bir özellik olan renk, ışık kaynağının (cismin) insan gözünde sebep olduğu etkidir. Örnek olarak beyaz bir cismin rengi hem aydınlıkta hem de gece mum ışığında beyaz görülür. Aslında gerçekte fiziksel ölçümler ile karşılaştırıldığında mum ışığındaki cismin rengi beyaz değildir, mum alevinin sarımsı rengini taşımaktadır [31].

Ayrıca 400-800 nm dalga boyu aralığında cisimlere çarpan ışıkların bir bölümünün veya tamamının absorplanması ya da yansımaları ile algılanan renkler farklı görülebilir.

2.2 Renk ve Yapı ilişkisi

Cisimlerin nasıl renkli olduğu veya boyaların renk özelliklerinin nasıl oluştuğu ile ilgili araştırmalar çok eski yıllardan, yakın geçmişe kadar sürmüş ve bu alanda birçok teori ortaya atılmıştır. Bunlardan ilk sayılabilecek 1876` da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt şöyle diyor “Renkliliği molekülde bulunan doymamış karakterdeki nitrozo (-N=O-) veya nitro (-NO₂), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazik karakterdeki hidroksil (-OH) ve amin (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir”. Boyarmaddelerde bulunan bazı grupların cisimlerin renkli olmasını sağladığı bilindiği bir gerçektir. Renklerin moleküldeki

doymamışlıktan ileri geldiği ve renkliliğin temel şartı tezi günümüze de hala diğer sebeplerle birlikte geçerliliğini korumaktadır [32].

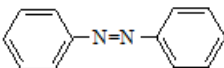
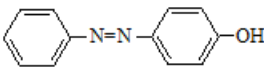
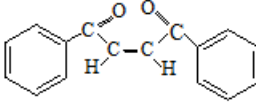

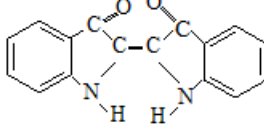
Boyaldaki doymamışlık özelliği olan bu gruplarda rengi taşıyan asıl kısma ‘kromofor’ (renk taşıyıcı) grup, diğerine de ‘oksokrom’ (renk arttırıcı) denir. Bu grupları taşıyan bileşiklere ise ‘kromojen’ adı verilir [31].

Her bir kromofor grubunun sahip olduğu titreşim frekansları ve dalga boyları farklıdır. Bundan dolayı her kromofor grup farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır. Kromofor grupların tamamı çift bağ içeren gruplardır [33,34]. Aşağıdaki Tablo 2.1 kromofor, oksokrom gruplar, Tablo 2.2 ise kromojen bileşiklere örnekler verilmiştir.

Kromofor gruplar		Oksokrom gruplar	
$-N=N-$	(Azo)	$-NH_2$	(Amino)
$>C=O$	(Karbonil)	$-NHR$	(Süstitüe amin)
$>C=C<$	(Etilen)	$-NR_2$	
$-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	(Nitro)	$-OH$	(Hidroksil)
$>C=NH$	(Karboamino)	$-SH$	(Tiyohidroksi)
$>C=S$	(Tiyokarbonil)	$-OCH_3$	(Metoksi)
		$-SO_3H$	(Sülfonik asit)
		$-O-C_6H_5$	(Fenolik)

Şekil 2.1: Kromofor gruplar ve oksokrom gruplar

Kromojenler renkli bileşikler oldukları halde bunların renkleri donuk ve sarı tonlarındadır. Kromojen gruplara renk arttırıcı oksokrom grupların bağlanmasıyla rezonans çok daha kolaylaşır. Bu sayede elektronların aktifleşmesi daha az bir enerji ile olacağı için, daha uzun dalga boylu ışınlar absorbe edilebilir dolayısıyla mavi ve yeşil renkler oluşabilecektir [33].

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 <p>Azobenzen</p>	-OH	 <p>p-hidroksi azobenzen</p>
 <p>Dibenzoil-etilen</p>		

Şekil 2.2: Kromojen ve oksokrom grupların oluşturduğu boyarmaddeler

Organik moleküllerin ışık absorpsiyonu yapması ile elektronik geçişler meydana gelir.

Bu şekilde molekül, değişik enerji seviyelerindeki orbitallerin elektronlarının daha üst seviyeye geçmesi ile uyarılmış olur. Organik moleküllerde durumlarına göre üç türlü elektron vardır.

π -elektronları: Doymamış bileşikler σ - elektronları yanında π -elektronlarını da içerirler. Uzak UV bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden, yakın UV bölgesinde zayıf absorpsiyonlar $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden ileri gelir.

Kromoforlar: Bir veya daha fazla mezomer oluşturabilen moleküllerde kolay uyarılabilen π -elektronlu doymamış atom grupları ($-\text{NO}_2$, $> \text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $> \text{C}=\text{C}<$, $> \text{C}=\text{NH}$, $-\text{N}=\text{O}$) karşılıklı etkileşime girer ve böylece görünebilir bölgeye doğru bir absorpsiyon kayması gözlemlenir.

Oksokromlar: Molekülde bulunan $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ gibi gruplar, π -elektron sisteminin delokalizasyonunu kuvvetlendirirler. Böylece molekülün absorpsiyon bandlarının daha büyük dalga boylu bölgeye kaymasıyla renklilik kazanılır.

Boyaların istenilen özelliklere sahip olmalarını sağlamak için bazı polar gruplar bağlanabilir Bunlara Dönör (elektron verici) ve Akseptör (elektron alıcı)polar

gruplar denir. Bu gruplar doymamış gruplardaki π bağlarının polarlaşmasını ve bileşiklerin aktif hale gelmesini sağlar.

Elektron alıcı gruplara; $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$ vb. **elektron verici gruplara;** $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ vb. örnek olarak verilebilir.

Bu gruplar moleküldeki π -bağının polarlaşmasına, elektronların yer değiştirmesine, molekülün aktifleşme enerjisinin azalmasına ve rengin daha fazla koyulaşmasına neden olduğu biliniyor.

Kromofor grupları π -elektronlarının absorpladığı elektromanyetik ışık enerjisiyle uyarılır ve böylece renk üretimi sağlamış olurlar.

Oksokrom grupların ise atomda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerini aril gruplarına aktarak rezonansın artmasına sebep olduğu bilinmektedir.

Ayrıca oksokrom grupların renk artırıcı özelliklerinin yanında, önemli bir etkileri de renkli bileşiklerin, tekstil liflerine karşı affinite kazanmasını sağlamaktadır. Bu da renkli bileşiğe ‘‘boyarmadde’’ karakteri kazandırmaktadır [31] [33].

2.3 BOYARMADELERİN GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddeler bazı özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Sınıflandırma çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, kullanılış yerlerine ve boyama özelliklerine gibi çeşitli özelliklerine göre yapılabilir [31,35].

1-Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

a-Suda çözünen boyar maddeler

- Suda çözünen anyonik boyar maddeler
- Suda çözünen katyonik boyar maddeler
- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

b-Suda çözünmeyen boyar maddeler

- Substratta çözünen boyar maddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler
- Polikondensasyon boyar maddeler
- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- Pigment

2-Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

- a. Asit boyar maddeler
- b. Bazik boyar maddeler
- c. Direkt boyar maddeler
- d. Mordan boyar maddeler
- e. Reaktif boyar maddeler
- f. Küpe boyar maddeler
- g. İnkişaf boyar maddeler
- h. Metal kompleks boyar maddeler
- i. Dispersiyon boyar maddeler
- j. Pigment boyar maddeler

3- Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

- i. Nitro ve nitroso bulunan boyar maddeler
- ii. Kükürt bulunan boyar maddeler
- iii. Poli metin bulunan boyar maddeler
- iv. Aril metin bulunan boyar maddeler
- v. Aza [18] Anulen bulunan boyar maddeler
- vi. Karbonil bulunan boyar maddeler

vii. Azo grubu bulunan boyar maddeler

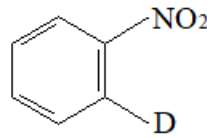
2.4 Kimyasal Yapılarına göre Boyar maddeler

Burada boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırma bakarken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, ayrıca molekülün renk verici özellikteki kısmı yani kromojen esas kabul edilebilir.

Kromofor grupları; nitro [R-NO₂], nitrozo [-N₂O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-C=C-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur. Bu gruplandırmada boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak kimyasal bir sınıflandırma yapılmıştır [31].

2.4.1 Nitro ve Nitroso bulunan boyar maddeler

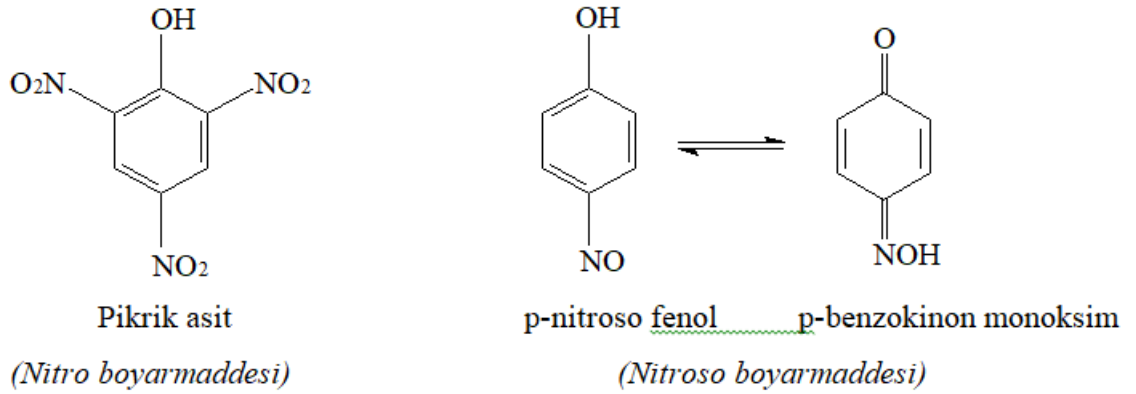
Bu sınıftaki boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grupları ile birlikte ayrıca elektron donör gruplarda içerir. Bu grubun şöyle bir özelliği var, buradaki boyarmaddelerde nitro veya nitroso grubu ile elektrondonör grup birbirine göre orto pozisyonunda yer alır [33].



Şekil 2.3: (-OH, -NR₂) (donör) elektron verici grup

Nitroso bileşikleri daha çok başka boyarmaddelerin elde edilmesinde kullanılır. Nitrosa bileşiklerin tek başlarına hiçbir boyarmadde nitelikleri yoktur. Orto-nitroso bileşikleri ise kompleks içeren karaktere sahiptirler ve ayrıca ağır metal tuzları ile oluşturdukları kompleksler de boyarmadde özelliği gösterirler.

Nitro boyarmaddelerinden ise endüstride öneme sahip olanları orto- yerinde elektron donör grup bulduranlardır. Bilinen en eski nitro boyarmaddesi ise Pikrik asittir [21].

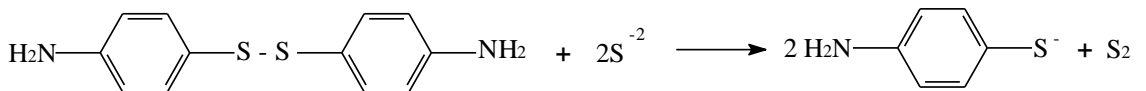
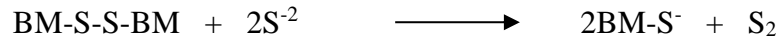


Şekil 2.4: Nitro ve nitroso bulunan boyarmaddeler

2.4.2 Kükürt bulunan boyar maddeler

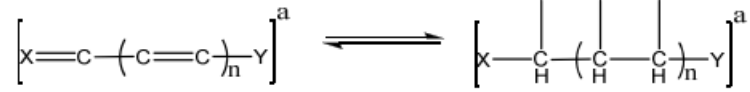
Bu sınıfta bulunan boyarmaddeler aromatik aminlerin ve fenollerin, kükürt, sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile tepkimesinden meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik kükürt boyar maddeler olarak adlandırılır.

Bu gruptakier BM-S-S-BM genel formülü ile şematize edililer. Ayrıca bu grupta bulunan boyarmaddeler, bazik (Na_2S ile) ortamda kaynatılırsa, di sülfür grupları (...-S-S-...), merkapto (...-S⁻Na⁺) gruplarına dönüşerek suda çözünebilir leuko bileşiklerini oluştururlar.

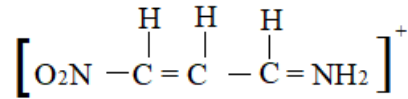


2.4.3 Poli metin bulunan boyar maddeler

Bu sınıfta bulunan poli metin boyar maddeleri renkli bileşikler içinde geniş bir grubu teşkil ederler. Aşağıdaki rezonans ile yapıları tanımlanabilir.



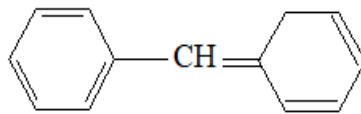
Tek sayıdaki metil grupların X ve Y konjüge zincirlerle bağlanır. Buradakilerden biri elektron-akseptör olarak görev yaparken diğeri elektron-donördür. [21]



Şekil 2.5: Poli metin bulunan boyarmaddesi

2.4.4 Aril metin bulunan boyar maddeler

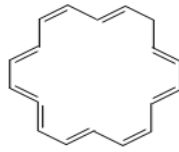
Bu sınıfta bulunan aril metin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar-X=Ar şeklindedir. Yapıda bulunan X, -(CH=) veya -(N=) şeklinde olabilir. X'in -(CH=) şeklinde olduğu bileşiklere diaril karbonyum, -(C-(Ar)=) şeklindekiler ise trialkil karbonyum bileşikleri adı verilir. Aril metin bulunan boyarmaddelerin sayısız türde karakteristik reaksiyonları bu grup boyaların elektrofil özelliğine dayanır.



Şekil 2.6: Aril metin bulunan boyarmaddesi

2.4.5 Aza [18] annulen boyar maddeler

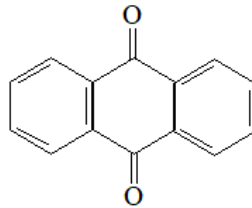
Bu grup boyarmaddeler, 18π elektronlu olup konjüge durumdaki çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahiptirler. Bu tip boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddelerini söyleyebiliriz.



Şekil 2.7: Aza [18] annulen boyarmaddesi

2.4.6 Karbonil bulunan boyar maddeler

Karbonil grubu molekül yapısında konjüge çift bağlar ve bunlara konjüge durumda en az iki karbonil grubu içeren boyarmaddelerdir.



Şekil 2.8: Karbonil bulunan boyarmaddesi

2.4.7 Azo grubu bulunan boyar maddeler

Organik kökenli boyar maddeler içinde en önemli grubu oluşturan ve sayı bakımından diğer bölümdeki boyar maddelerin toplamından daha fazla olan azo

boyarmaddeler tez çalışmasının temelini teşkil ediyor bundan dolayı bu bölüm ayrı incelenecek.

2.5 AZO GRUBU BOYARMADDELER

2.5.1 Genel Bilgiler

Perkin'in boyar madde keşfinden sonra 1858'de Peter Griess bir çalışmasında 2-amino-4,6-dinitro fenolün soğuk alkollü çözeltisinin içinden azot oksit dumanları geçirerek katyonik bir ürün elde etmiştir. Daha sonrasında bu deneyi diğer birincil aminlerle tekrarlayarak genel bir sentez yöntemi olduğunu ortaya koymuştur.

İlerleyen denemelerden birinde elde ettiği diazo benzenin fenol ile reaksiyonu sonucunda $-(N=N)-$ köprüsü ile bağlanmış iki tane benzen halkası içeren turuncu renkte bir bileşik sentezlemiştir. Çalışmaların sonunda da boyarmaddelerin en önemli sınıfı olan azo boyarmaddelerin sentezini keşfetmiştir.[36].

Azo bileşiklerinin, genel yapıları $-(N=N)-$ azo kromofor grubuyla karakterize edilirler. Bu bileşiklerden boyama özelliğine sahip olanlara azo boyar maddesi denir.

Azo bileşiklerinde azo grubunun bağlı olduğu karbon atomlarından en az biri veya ikise de aromatik veya heterosiklik halka yada diğeri alifatik zincire bağlı gruplar olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk yoğunlukları az olduğu için bu yüzden azo boyarmaddeleri aromatik azo bileşikleri ile oluşturulurlar.

Azo boyarmaddeleri, azo grubuna bağlı olan gruplara göre $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_1-N=N-R_2$ (alifatik azo bileşikleri) ve $R-N=N-Ar$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle şematize edilirler [33].

Azo bileşiklerinin trans formu cis formuna göre daha karalıdır. Her bir azot atomu sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanırlar ve bağlandığı karbon azot-azot bağı arasında 120° lik açı bulunmaktadır [37,38].

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri teşkil eder ve sayıları da diğer sınıftaki tüm boyaların sayısına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında da azo grubuna rastlanır [35].

Azo boyarmaddelerin boyama afinitesinin yüksek olması (antrakinin boyarmaddelerinin iki katı kadardır), kolay sentezlenebilmeleri, ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebilmeleri, oldukça geniş renk skalasına sahip olmaları ve haslıklarının iyi olmasından dolayı dünyada hemen hemen en çok tercih edilen boya sınıfıdır[5].

Azo bileşiklerde, genellikle iki farklı veya aynı aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmıştır. Buda azo bileşiklerindeki konjugasyonu arttırdığından dolayı da genellikle parlak renkli bileşiklerdir. π -elektronlarının delokalizasyonu arttırmasından, dolayıda ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelmektedir [39].

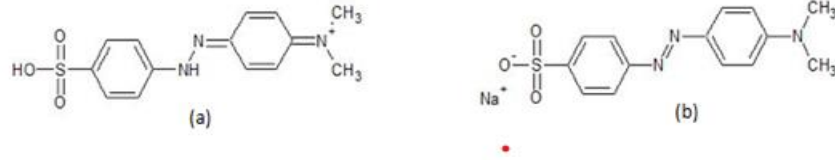
Azo boyarmaddelerin yapısındaki azo grubu sayısına bağlı olarak mono (bir azo gruplu), dis (iki azo gruplu), tris (üç azo gruplu), üçten daha fazla grup içerenlere poliazo boyarmaddeler olarak tanımlanırlar. Bir azo boyarmaddesi formülü, sistematik adı(IUPAC) ve pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç farklı şekilde belirtilebilir [31].

2.6 Azo Bileşiklerin Bazı Özellikleri

2.6.1 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özelliği

Azo bileşiklerinin boyarmadde olarak kullanılmasında asit-baz özelliği göstermeleri çok önemlidir. Çünkü konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmelere neden olmaktadır. Bu değişim azo boyalarının pH indikatörü olarak

kullanmasında yararlıdır, fakat elyaf boyamada istenmeyen bir özelliktir. pH indikatörlerine en çok bilinen azo bileşiği olarak metil oranj verilebilir. Metiloranj'ın asidik ortamdaki (pH<3) rengi kırmızı, bazik ortamdaki (pH>4,5) rengi sarı renklidir.

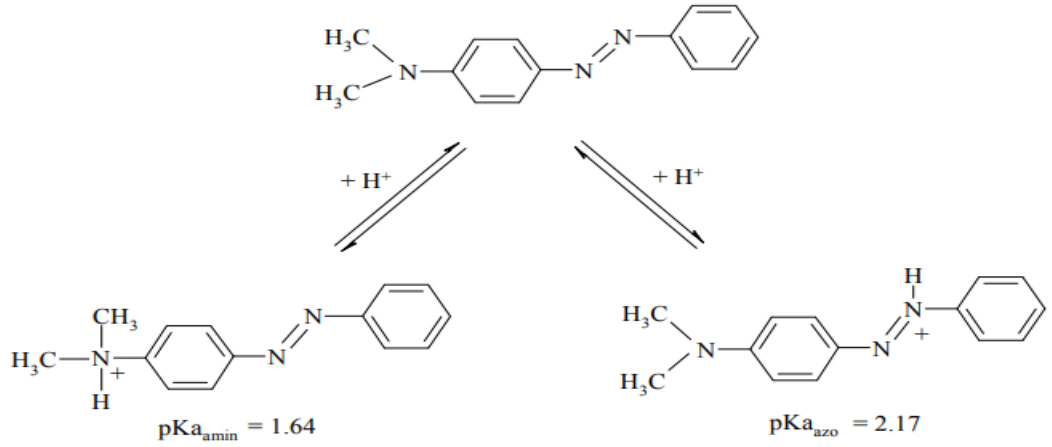


Şekil 2.9: Metiloranj'ın tautomerleri (a-asidik ortam), (b-bazik ortam)

Azo bileşiklerinin yapısında hidroksi ve ya amino grupları bulundurduğu için asidik veya bazik özelliğe sahip olabilirler. Azo boyalarında sülf grubu içeren Na tuzları çözünen boyalar şeklinde ve Ba ve Ca tuzları içeren ise çözünmeyen boyalar şeklinde kullanılırlar. Azo boyalarının eğer yapılarında sülfonik (-SO₃H), karboksilik (-COOH) grupları gibi asidik veya amin (NH₂, -NH_xR_y) gibi bazik karakterli bir grup varsa bu tür azo boyaları ise tuzları suda çözünür [21],[31].

Yapılan çalışmalarda azo bileşiğinin yapısındaki azot atomlarından birisi protonlanırken konjuge asidinin ise daha batokromik olduğu belirlenmiştir. Konjuge asidin %20 Etanol-Su-Sülfürik asit içindeki pKa değeri -2,93 olarak bulunmuştur [40].

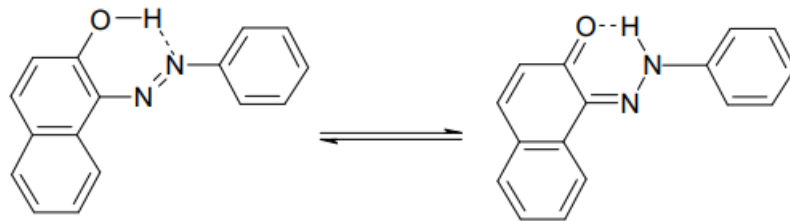
Amino azo benzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanırlar. Ayrıca 4-Fenilazo-N,N-dimetil anilin'in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir [41].



Şekil 2.10: 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

Azo grubu üzerindeki protonlama $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu batokromik kaydırmaktadır [42]. Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği $-OH$ grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi o-hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir [9],[43]. Bu nedenle o-hidroksiazo bileşikleri p-izomerlerine göre daha zayıf asitlerdir. Hidroksi grubunun kolayca iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren o-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir [44].

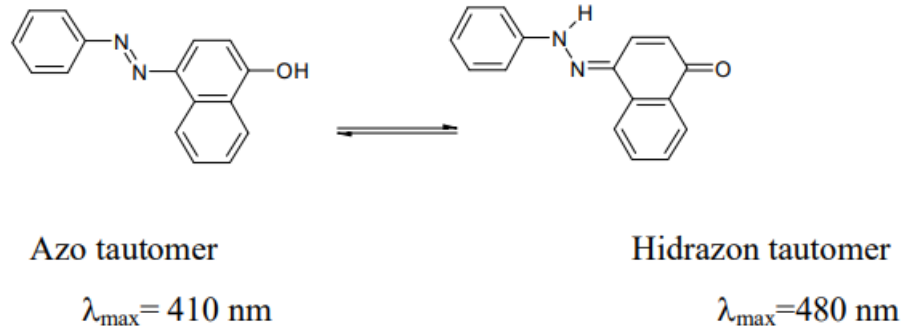


Şekil 2.11: 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri

2.6.2 Azo-Hidrazon Tautomerisi

1884 yılında yapılan bir çalışmada benzen diazonyum tuzu ile 1-naftol'ün tepkimesinden ve fenil hidrazin ile 1,4-naftokinon'un tepkimesinden aynı ürünlerin sentezlenmesinden sonra tautomerizm kavramını ortaya çıkmıştır [34],[45].

Buna göre o- ve p-hidroksiazo bileşikleri azo-hidrazon tautomerisi göstermektedirler. Renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklı olan azo ve hidrazon tautomerlerinin hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Genel olarak daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan hidrazon yapısı, azo yapısından daha iyi boyama gücüne sahiptir. Aşağıda 4-fenilazo-1-naftoldeki azohidrazon tautomerlerin λ_{\max} değerleri verilmiştir [43],[44]



Şekil 2.12: 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

Bir azo boyar madde yapısında hem azo kromofor grubu hemde aynı zamanda (orto veya para) konjugasyonunda $-(\text{OH})$ veya $-(\text{NH})$ gibi proton donor grupları içerebilirler. Bu proton donor gruplar $(-\text{OH})$ veya $(-\text{NH})$ protonlarını alıcı azo grubuna aktarmalarıyla azo hidrazon tautomerisi gösterebilirler. Bu nedenle azo boyarmaddenin tautomerik dengesinin konumu kadar renk, foto kararlılık, haslık gibi bazı özellikleride etkilenir [45].

Azo bileşiklerinde tautomerlerin termodinamik olarak kararlı olabilmeleri için hangi tautomerin daha baskın olduğu önemlidir. Örneğin fenil azo naftollerde azo-keto hidrazon tautomerlerin her ikisi de bulunduğu halde keto-hidrazon tautomeri daha karardır ancak fenil azo fenollerde ise sadece azo tautomeri daha karardır [46].

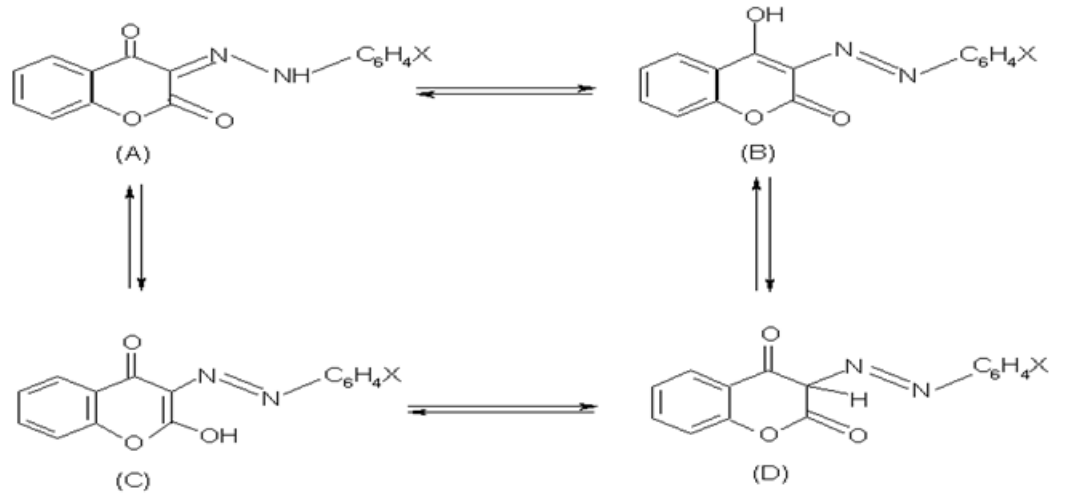
Azo boyar maddelerindeki enol ve keto yapıları arasındaki tautomerik dengenin ayarlanabilmesi için ilk olarak boyarmaddenin yapısı olmak üzere, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı, süstitüentin niteliği, çözücünün polaritesi, ortamın pH'ı, konjugasyon ve sıcaklık gibi parametrelerden söz edilebilir [45], [47].

Yukarıdaki etkilerden bazılarında örneğin Azo hidrazon tautomerisinde bileşikler hidrazon yapısında molekül içi hidrojen bağının etkisi ile keto formunda iken moleküller arası hidrojen bağı varlığında ise enol formunda olacaktır. Burada başka etkenlerde söz konusu olabilir yüksek sıcaklıkla hidrojen bağları zayıflar ve bileşik yine keto formuna dönebilir.

Keto-enol formlarını etkileyen başka bir durum ise çözücü etkisidir, tautomerik dengede keto formu için polar çözücüler tercih edilir. Bazik bir çözültide hareketli protonlar uzaklaşır ve tautomer enol formuna dönüşürken nötr bir çözültide ise tautomer keto formunda gözlenecektir.

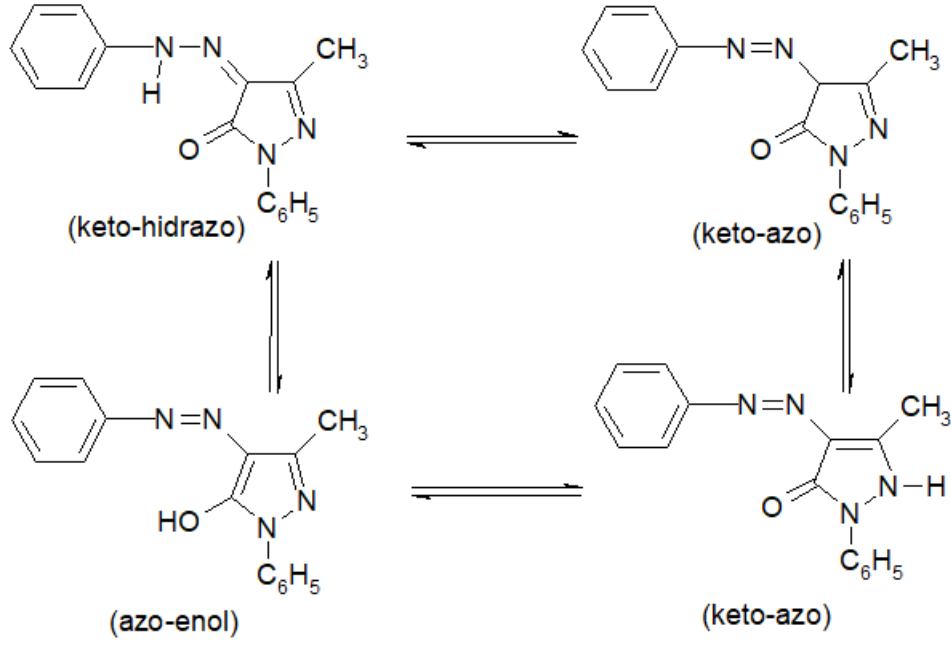
Ayrıca pirazon, 4-hidroksikumarin ve 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enol formunda kenetlenme bileşenlerinden elde edilen azo boyar maddeleri de azo-hidrazon tautomerisi gösterirler.

Yapılan çalışmalarda bazı anilin türevlerinin 4-hidroksikumarinin gibi diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesinden elde edilen azo boyarmaddelerin etanol içinde diketo-hidrazon yapısının daha baskın durumda bulunduğu (A) ve bunun yanında diğer üç tautomerin de dengede bulunabileceği belirtilmektedir [48].



Şekil 2.13: Diketo-hidrazon tautomerileri

Bazı azo boyarmaddelerinde kenetlenme bileşeni olarak kullanılan pirazolon türevi boyalarda azo-hidrazon tautomerisi göstermektedirler. Diazolanmış anilin fenil metil pirazolon ile kenetlenmesiyle sentezlenen azo boyarmaddelerin kloroform içinde keto hidrazon formunda bulunduğu halde, DMSO ve ya piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu görülmektedir [44], [49,50].



Şekil 2.14: 4-Fenilazo-1-Fenil-3-Metil-Pirazol-5-on' un tautomerleri

Yapılan bazı çalışmalarda arilazo pirazolon boyalarının absorpsiyon ve floresans spektrumları incelendiğinde bileşiklerin hidrazon formunda buldukları ve bir diğer ¹⁵N- ve ¹³C-NMR ile yapılan araştırmalarda, daha önceki çalışmaların aksine fenil azo pirazaolon'ların DMSO ve ya piridin içinde tamamen hidrazon yapısında buldukları bildirilmiştir [44],[51-53].

Azo boyar maddeleri katı haldeyken keto formu gözlenir bunun nedeni katı halinde moleküller arasındaki π - π etkileşimlerinden dolayı van der waals kuvvetleri baskındır. Katı halde görülen tautomerin bileşiğin çözelti halinde gözlenebilecek tautomerik formlar arasındaki bulunma olasılığı daha yüksektir [54].

Azo boyar maddelerindeki azo hidrazon dengesine ilişkileri ile araştırmalar günümüzde de hala yoğun bir şekilde sürmektedir. Raman, IR, ¹H, ¹⁵N, ¹³C-NMR ve X-ışınıları gibi teknikler tautomerik denge çalışmalarında kullanılmaktadır [55].

2.7 AZO BOYARMADDELERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Azo boyar maddelerinin sentezlerinde başlıca iki farklı yöntem kullanılabilir. Bu yöntemlerden biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri,

- ❖ Kenetlenme Reaksiyonu
- ❖ Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması
- ❖ Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi
- ❖ Amino Bileşiklerinin Oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri,

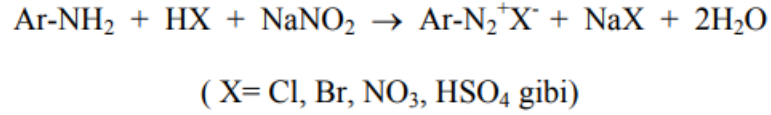
- Korunmuş Amino Gruplarının Açılması
- Amino Azo Bileşiklerinin Açılması
- Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
- Metal-Kompleks Oluşturulması şeklinde verilebilir [21],[31],[33].

Bu söz konusu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur. Reaksiyon, aromatik primer aminde oluşan bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NHR gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Azo boyar maddelerin sentezlenmesi iki aşamadan oluşur: Diazolama reaksiyonu ve Kenetlenme reaksiyonu

2.7.1 Diazolama Tepkimeleri

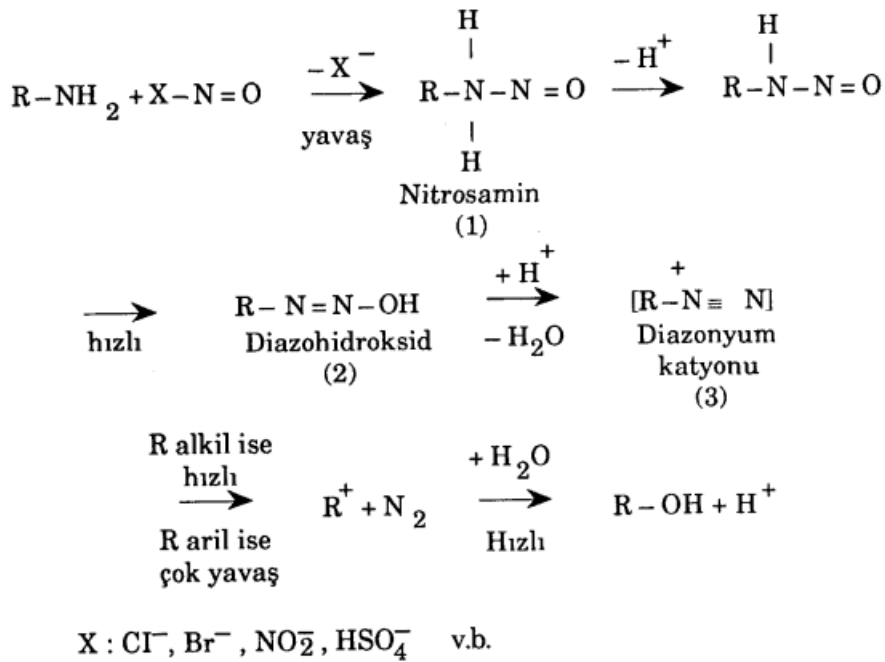
Azo boyarmadde sentezinde birincil aromatik aminin diazolanması, iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5°C' de bir asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime gerçekleşmesi için en az 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Daha zayıf bazik

aminlerin diazolanması içinde daha derişik asitler kullanılabilir. Aşağıda tepkimenin basit bir gösterimi vardır.



şekil 2.15: Diazolama tepkimesi

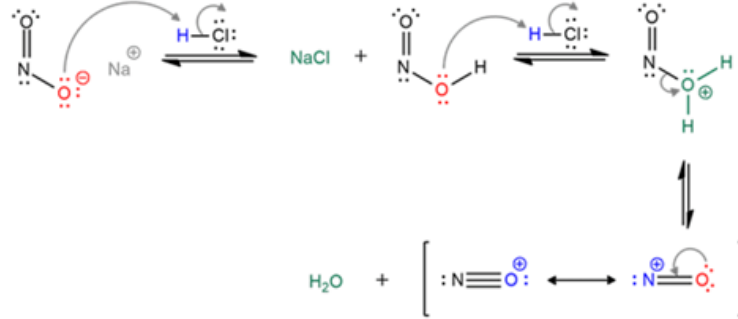
Yukarıda genel reaksiyon denklemini verilen diazolama reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir.



şekil 2.16: Diazolama mekanizması

En başta nitronyum kasyonu oluşturmak için, nitrit anyonu mineral asit ile protonlandırılır. Burada oluşacak olan nitroz asit ortamdaki diğer asit tarafından tekrar protonlanarak oksonyum iyonu oluşur. Daha sonra ortamdaki su molekülünün ayrılmasıyla nitronyum kasyonu elde edilmiş olur. Tepkime mekanizmasında da

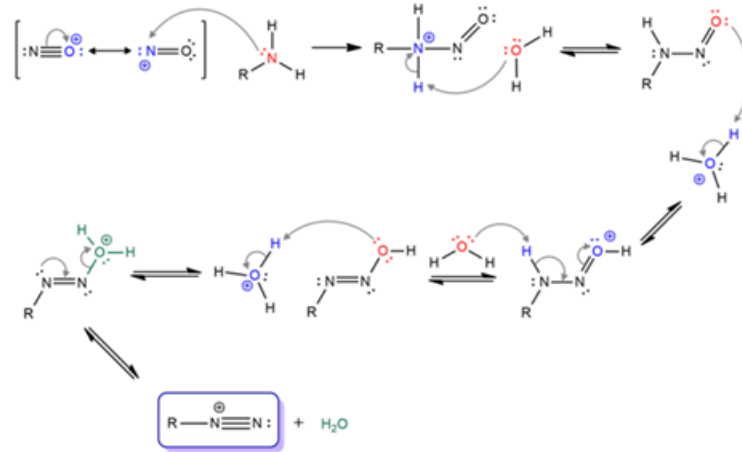
görüldüğü gibi çoğu diazolama reaksiyonunda katalitik etkisi nedeni ile klor iyonunun bulunduğu hidroklorik asit tercih edilir [45].



Şekil 2.17: Nitronyum katyonu oluşum mekanizması

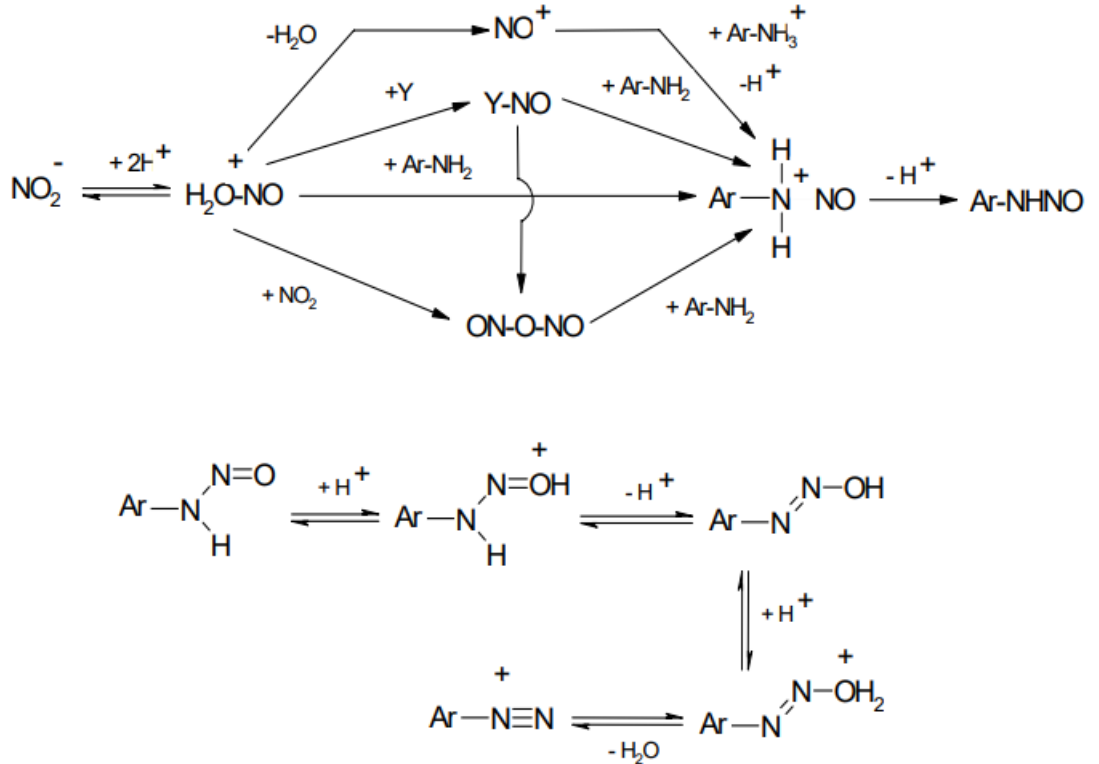
İkinci aşamada ise güçlü elektrofilik özelliğiyle nitronyum iyonunun amin grubu ile etkileşmesinden N-nitröz amin oluşur. Reaksiyon sırasında sıcaklık düşük olmalıdır. Reaksiyonda N-nitröz amin oksijen atomu üzerinden protonlanırken azot atomundaki proton uzaklaşır. Daha sonra tekrar N-nitröz amin oksijen atomu üzerinden tekrar protonlanma ile oluşan su molekülü ayrılır ve diazonyum iyonu oluşur.

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir. Uygulanan yöntem diazolama olarak bilinir ve bu yöntem haricinde başka farklı diazolama yöntemleri de vardır.



Şekil 2.18: Diazolama reaksiyon mekanizması

Diazolamanın temel aşaması aminin nitrozolanmasıdır. Bunun için birincil aminler kullanılır, çünkü oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşebilir. Ortamın asitliğine bağlı olarak nitrozolama türü değişebilir. Protonlanmış nitroz asitten sadece der. H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur. Seyreltik bir asit ortamında ise Y⁻ gibi nükleofille katılma ürünü oluşur. Elektrofilik katılma ürünü daha sonra nükleofilik substrat (amin) ile reaksiyona girer. HCl ve HBr gibi çözeltilerde ise nitrozolama reaktifleri nitrozil ve nitrozil bromür olacaktır. Diğer bir perklorik ve sülfürik asitte ise perklorat ya da bi sülfat anyonları gibi çok zayıf nükleofiller oldukları için protone nitroz asit iyonu nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturacaklardır. Buradaki önemli etken çok derişik asit ortamında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Aşağıda nitrozolama basamakları ve türleri gösterilmektedir. [55]



Şekil 2.19: Nitrozolama basamakları ve türleri

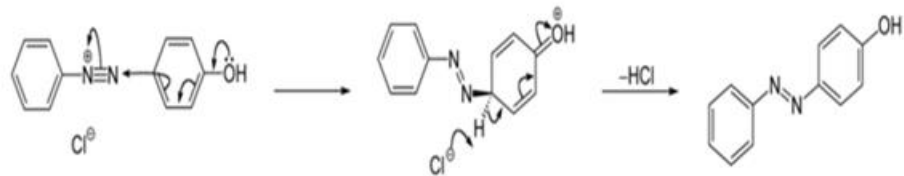
Diazolama da aromatik aminlerin bazik karakterleri veya çözünlüğü gibi çeşitli özelliklere göre yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın tercih edilen ise direkt diazolama yöntemidir. Bununla birlikte dolaylı diazolama, zayıf bazik aminlerle diazolama veya organik çözücüler içinde diazolama gibi farklı yöntemler de vardır.

Diazolama reaksiyonları genel olarak kuvvetli asidik ortamlarda gerçekleşir. Aromatik aminlerin bazikliğine göre de en uygun seçilir. Burada aminin bazikliğine etki eden nitro grubu veya hetero siklik bir halka var ise daha asidik bir ortam gereklidir. Kuvvetli asidik ortamın başka bir etkisi ise diazonyum bileşiği ile aminler arasında oluşabilecek triazin oluşumunu engelleyecektir. Diazonyum bileşiği yüksek sıcaklıklarda çok karasıdır bu yüzden ortam sıcaklığı 0-5 °C arasında tutulmalıdır. Ayrıca hemen kenetlenme reaksiyonuna geçilmelidir [1],[45].

2.7.2 Kenetlenme Tepkimeleri

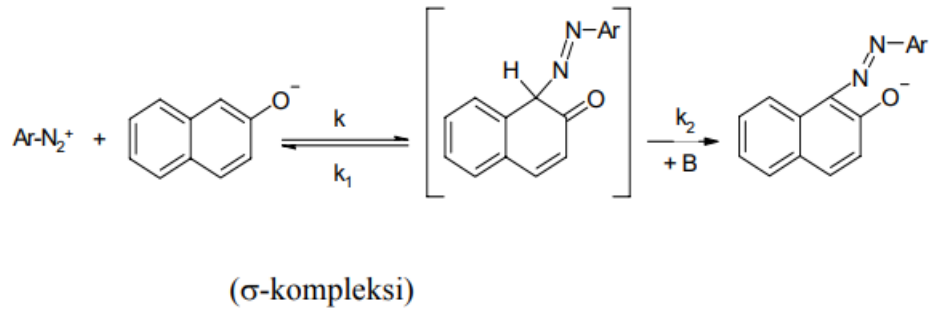
Azo boyarmaddelerin sentezinde kenetlenme ikinci önemli basamaktır. Bir amin bileşiğini diazolandırma yaptıktan sonra ikinci aşamada ise bir nükleofil ile kenetlenmesidir. Kısaca diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Reaksiyondaki bulunan nükleofilik substrata kenetlenme bileşeni denir [55].

Azo kenetlenme reaksiyonlarının mekanizması ise nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. Bu kenetlenmede genel olarak yer değiştirmeler S_E2 mekanizmaları olarak adlandırılır. Aşağıda buna örnek olarak benzen diazonyumun ile fenolün kenetlenme mekanizması vardır [44,45].



Şekil 2.20: Benzen diazonyum ile fenolün kenetlenme mekanizması.

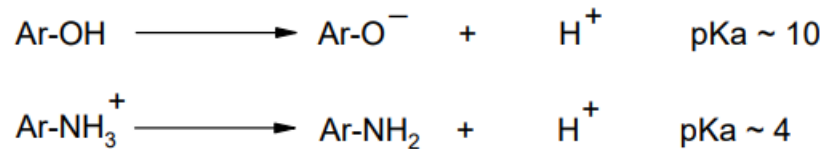
Reaksiyondaki elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki aşamada ise baza bir proton geçişi olur. Reaksiyon mekanizması bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin bazı kinetik araştırmaları ile doğrulanmıştır [56]. Aşağıda 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını gösterilmektedir.



Şekil 2.21: 2-naftolat iyonunun diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.

Diazonyum iyonları sadece $-(OH)$, $-(NH_2)$, $-(NHR)$ gibi elektron sağlayıcı grupları bulunan aromatik bileşikleri kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar. Bunun nedeni ise diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofil olmasındandır.

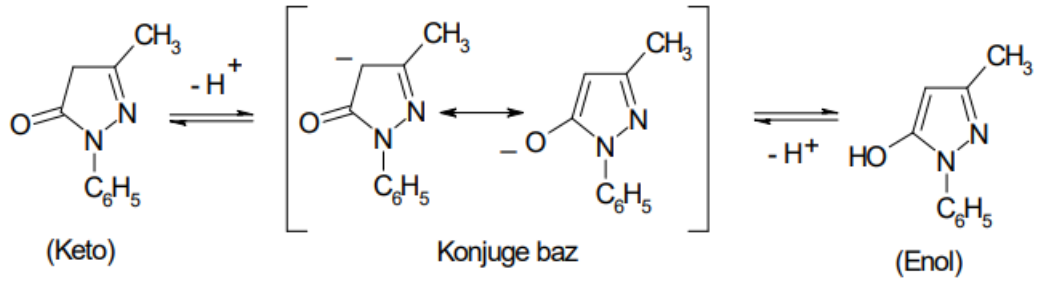
Burada bilinmesi gereken bir başka durumda azo kenetlenme bileşenlerinin dengeleri dikkate alınmalıdır. Çünkü burada genel olarak kural, nükleofilik substratın aktivitesi bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest aminden, fenolde ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Bu yüzden baskın türlerin oluşumu yine ortamın pH'na bağlı olacaktır [44,45],[55].



Şekil 2.22: Aromatik amin ve fenol'ün pKa değerleri

Kenetlenme bileşenleri olarak Ar-aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-Metil-1-Fenil-Pirazolon türevleri, 4-Hidroksi Kumarin, 2-Hidroksi-p-Naftokinon gibi enoller de kullanılabilir. Bu bileşiklerin de enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği tartışılmıştır. Fakat günümüzde ise keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yer değiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir [43].

Aşağıda buna [1-Fenil-3-Metil-pirazol-5-on]'un tautomerik formları ve konjuge bazlarına örnek verilmiştir.



Şekil 2.23: [1-Fenil-3-Metil-Pirazol-5-on]' un tautomerik formları

Ortamın pH ve diazo ve kenetlenme bileşiklerinin dengeleri tepkimenin hızını etkilediği için teknolojik açıdan önemlidir. Bir kenetlenme tepkimesi diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre aromatik amin, fenolat anyonu veya enolat anyonu yönüne doğru olmalıdır. Bu yüzden ortamın pH aralığı aromatik aminlerde 4-9 arası, fenollerde 9 civarında ve enoller için ise 7-9 arasında olmalıdır [43],[55].

Boyar madde endüstrisinde son yıllarda kenetlenme bileşenleri olarak pirazolon türevleri daha geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Enol türünde kenetlenme bileşenlerinin en önemlisi pirazolon türevleridir denilebilir.

2.8 DİSPERS AZO BOYARLARI

Selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler 1934 yılından sonra günümüzde hidro fobik elyafa sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan ve suda çok az çözünürlüğü olan boyarmaddeler olarak tanımlanır.

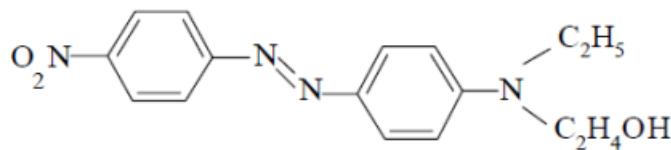
Dispers boyar maddeler selüloz esterine, poliester, akrilik gibi sentetik elyaflara uygulanabilmektedir. Dispers boyarların %70'den fazlasını monoazo boyar maddeler oluşturur ve poliester boyamada sadece dispers boyarmaddeler kullanılmaktadır.

Monoazo boyarmaddelerin yenileri sentezlendikçe, antra kinon dispers boyarmaddelerinde sayısı azalmaktadır. Çünkü diazonyum iyonunun benzersiz kavrama, sayısız değişme özelliği vardır.

Ayrıca antra kinon tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [43].

Esas olarak dispers boyalar iyonik olamayan monoazo foksiyonel grup kromofordur ve antra kinon alt grubunu içermektedir. Bir başka şekilde açıklamak gerekli ise monoazo boyarmaddeler temel kromjen olan azo benzenin her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentleri bulunduran veya hetero aromatik halka içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler [57,58].

Dispers azo boyar maddelerin sentezinde kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok yaygın kullanıma sahiptir. N-alkil gruplarında da uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir [59]. Buna örnek olarak ilk endüstriyel ürün 'Dispersol Fast Scarlet B' verilebilir.



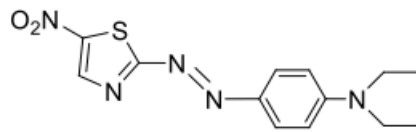
Şekil 2.24: Dispersol Fast Scarlet B

Son yıllarda yaygın olarak heterosiklik amino içerikli azo boyalar parlak renkler üretmek için kullanılmıştır [60-62].

Eğer diazo ve kenetlenme bileşenlerinden her ikisi de heterosiklik halkalardan oluşmuş ise elde edilen hetarilazo dispers boyarmaddenin ışık, renk ve yıkama haslığı benzer karboksiklik türevlerine göre daha iyi sonuçlar verir [9].

Aynı zamanda heterosiklik halka içeren boyaların renk aralıkları geniş ve daha parlaktırlar.

Bu nedenle son yıllarda özellikler heterosiklik diazo bileşeni olarak 5-aminopirazoller, 2-amino-1,3,4-tiadiazoller, 5-amino-1,2,4-tiadiazoller, 5-aminoizotiazoller, 2-aminoimidazoller, 2-aminotiyofenler, 3-amino-2,1-benzizotiazoller, 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzetiyazoller ve 2-aminoizotiyazoller gibi diazonyum tuzlarından elde edilen dispers azo boyarmaddeleri patent tanımlanmıştır. Örnek olarak 2-Amino-5-Nitrotiyazol heterosiklik diazo bileşeni parlak mor ve mavi dispers boyarmadde sentezinde kullanılır. Bu sınıfın yapısal anlamda en basit ürünü Eastman violet 310'dur [7],[60], [63].



Eastman HTP Violet 310

Şekil 2.25: Dispers azo boyarmadde Eastman Violet

Diazo bileşeni olarak 2-amino tiyazol ve türevlerinin kullanıldığı çok sayıda azo boyar maddeler sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Bu 2-amino tiyazol halkasını içeren dispers azo boyar maddeler diğer hetarilazo boyar maddelere göre kırmızı, mavi ve yeşil aralığında çok değişken, daha parlak ve güçlü renk tonlarına

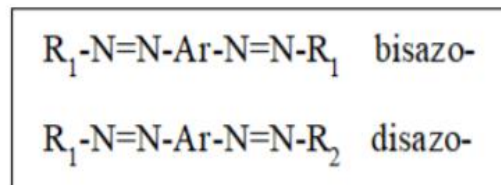
sahiptir. Özellikle son yıllardaki yeni boya geliştirme çalışmalarında mükemmel renk, yıkama ve süblümasyon haslığı gibi özelliklerde tiyazol halkası diazo ve kenetlenme bileşeni olarak öncül durumdadır. Bu türün özellikleri tiyazol halkasına bağlanan donör ve akseptör grupların kromofor üzerine etkisi ile açıklanabilmektedir [64,65].

Yıllardır yapılan araştırmalarda dispers boyar maddelerin gelişimi, elyafın yapısı, uygulama teknikleri, boyama teorileri, boyarmaddenin yapısı ile haslık özellikleri arasındaki ilişki ve dispers boyar maddelerin ticari kullanımı gibi özellikler büyük gelişme göstermiştir [14],[66,67].

2.8.1 Heterosiklik Diazo Bileşenleri

Günümüzde hetero siklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel araştırmalar hala devam etmektedir. Aşağıda heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen boyar maddelerle ilgili literatürden bazı örnekler verilmiştir [55].

Azo boyar maddeleri yapılarında bulundurdukları azo gruplarına göre isimlendirilir. Başka bir durum ise iki azo grubu bulunduran boyar maddeler iki farklı isimlendirme yapılabilir. Bisazo olarak isimlendirilen bileşiklerin diazo bileşenleri (kenetlenme bileşenleri) aynı; Disazo olarak isimlendirilen bileşiklerin diazo bileşenleri (kenetlenme bileşenleri) farklıdır.

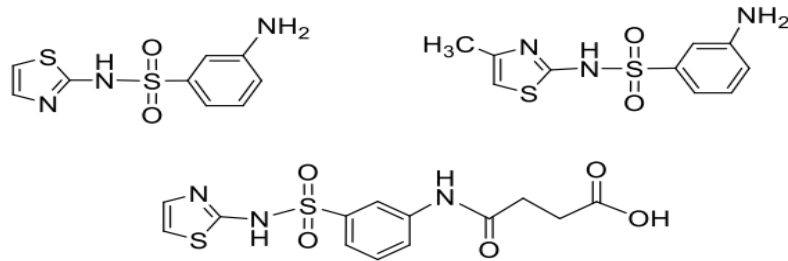


Şekil 2.26: Bisazo ve Disazo boyarmaddelerinin genel yapısı

Heterosiklik diazo bileşeni olarak 5-aminopirazoller, 2-amino-1,3,4-tiadiazoller, 5-amino-1,2,4-tiadiazoller,5-aminoizotiazoller,2aminoimidazoller, 2-aminotiyofenler, 3-amino-2,1-benzizotiazoller, 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzetiyazoller, 2-aminoizotiyazoller pirimidin türevleri, pirazolon türevleri, imidazol türevleri, barbütürik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin gibi diazonyum tuzlarından elde edilen dispers azo boyarmaddeleri patent tanımlanmıştır [63],[68,69]

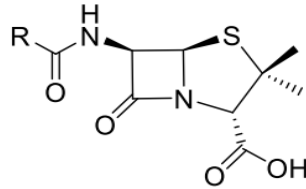
Nitrojen içerikli heterosiklik bileşikler, farmakolojik özelliklerinden dolayı heterosiklik kimyada önemli bir bölümünü oluşturular ve ayrıca fonksiyonel grup çeşitliliğe sahip olduklarından biyolojik açıdan aktif bileşiklerin ana yapısını oluştururlar [70].

Bir başka kenetlenme bileşeni olan tiyazol halkası, beş üyeli hetero halkalı bir bileşik olup heterosiklik kimyasında önemli bir yeri vardır ve biyolojik olarak aktif moleküllerin yapısında bulunurlar. Tiyazoller çok sayıda doğal ve sentetik yapının içerisinde bulunur ancak, doğada serbest halde bulunmamasına rağmen peptit alkaloidler, siklopeptitler ile farmakolojik etkileriyle kara ve deniz doğal bileşiklerin yapısında bulunmaktadır. Ayrıca penisilin ve B1 vitamini (tiyamin) gibi biyolojik olarak aktif doğal bileşiklerinde bulunur ve sentez yoluyla da ultraseptil (4-metil-2-p-amino benzen sülfon amido tiyazol), süksionilsülfatitiazol ve sülfatitiazol (2-p-amino benzen sülfon amido tiyazol) gibi ilaç aktif maddelerin ana gövdesini tiyazol halkası oluşturmaktadır [71-73].



Şekil 2.27: Sülfatitiazol, ultraseptil ve süksionilsülfatitiazolün yapı formülleri

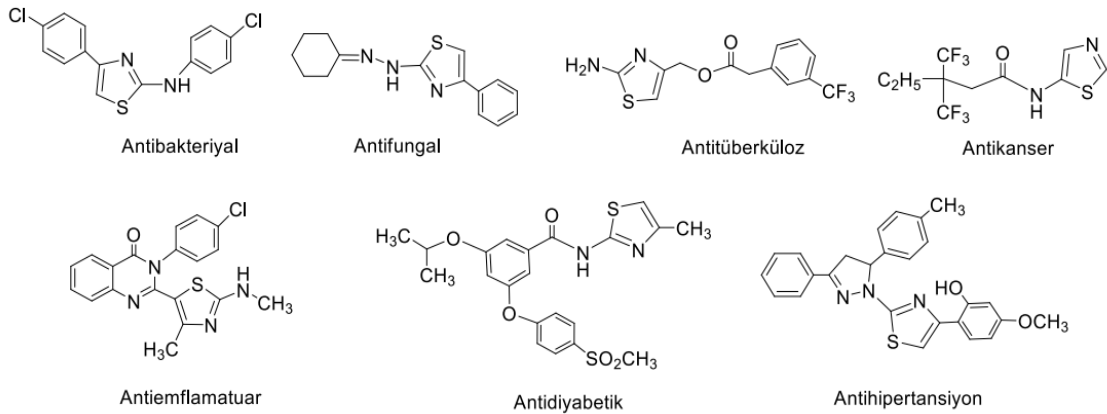
Doğal olarak penisilin temel yapısında indirgenmiş tiyazol halkası (tiyazolidin) bulunur aşağıdaki R grubu değiştirilerek farklı tiyazol türevleri elde edilebilir.



Şekil 2.28: Pensilin yapı formülü

Tiyazolün birçok önemli türevi vardır bunlardan biride 2-aminotiyazol ilaç tasarımında, bazı önemli farmakolojik ve biyolojik aktivitelerde rol oynar [60].

2-aminotiyazol türevleri ilaç kimyasında antibakteriyel, antifungal, antitüberküloz, anti-HIV, anti-inflammatuar, antiprotozal, antioksidant, antikonvulsant, antikanser, antidiyabetik, antihipertansiyon alerji, yüksek tansiyon ve şizofreni tedavisinde kullanılan ilaçlarda ve ilaç aktivitelerinin geliştirilmesinde tiyazol türevleri bulunmaktadır [74-82].



Şekil 2.29: Biyolojik olarak aktive bazı 2-aminotiyazol türleri

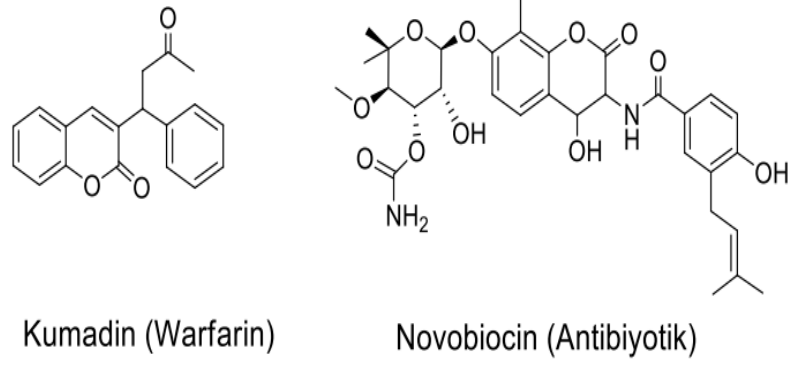
Ayrıca diazolanmış aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu ve mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde edilmiştir [83].

2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğu ve yine 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin de benzer özellikte olduğu belirtilmiştir [84,85].

Önemli heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden bir diğeri de kumarindir, farmakolojik olarak aktif bu bileşen ilk olarak 1820 yılında tonka fasulyesinden izole edilmiştir. Kumarin sentezi birçok yöntem geliştirilmiştir, pechmann, claisen, perkin, knoevenagel ve witting reaksiyonları bunlardandır. Senetik olarak ilk kez 1868 perkin sentezi ile kumarin elde edilmiştir [86-88].

Heterosiklik boyarmaddelerin önemli bir sınıfı oluşturan kumarinler birçok doğal kaynaklarda, özellikle yeşil bitkilerde bulunduğu tespit edilmiştir. Kumarin türevleri sigara, kozmetik, parfüm, gıdalarda katkı maddesi olarak, optik parlaticılar, lazer boyalar ve ilaç gibi birçok alanda kullanılır [89].

Kumarin ve türevleri farmakolojik olarak aktif başka bir heterosiklik bileşendir, tümörler, virüsler, mantara ve özellikle HIV virüsüne karşı önemli biyolojik direnç gösteren bileşiklerdir. Ayrıca antiinflamatuvar, antioksidan, analjezik, antikoagulant (kumadin-warfarin) (kan sulandırıcı ilaç) ve bir müddet de antibiyotik (Novobiocin) olarak kullanılmıştır [60],[90-92].



Şekil 2.30: Bazı kumarin türevleri

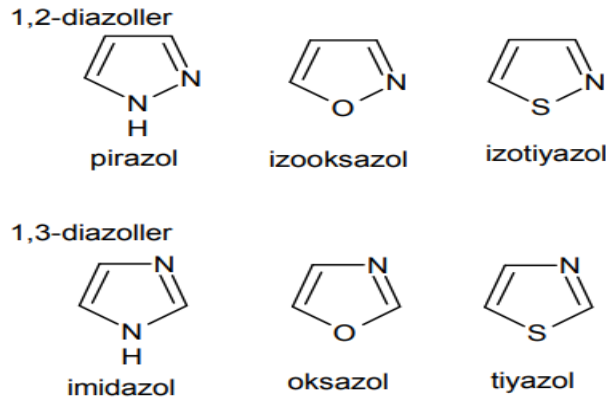
Son yıllardaki en önemli gelişmelerden diğeri de pirazolon ve türevlerinin dispers boyalarda kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Bu tür boyalar çok iyi haslık özelliklerine sahipler ve ayrıca parlak sarı ile turuncu renk aralığında diğers dispers boyaların yerini almış durumdadır. Sübstitüe-5-pirazolon ve 1,3-sübstitüe-5-pirazolon gibi türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait birçok patent almış çok sayıda boyarmaddede heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır [93].

Bir başka çalışmada Piridon ve Pirazolon türevinden sentezlenen heterosiklik disazo boyar maddelerin bazik çözeltilerinin iyonik yapılı olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun sebebi olarak bileşiklerdeki $-CH_3$ ve $-OC_2H_5$ elektron dağıtıcı grupların farklı çözücülerde absorpsiyon verilerine bakıldığında batokromik kaymalara rastlanmıştır [22],[59],[94]

2.8.2 Pirazol (1,2-diazol) ve Pirazolon Bileşikleri

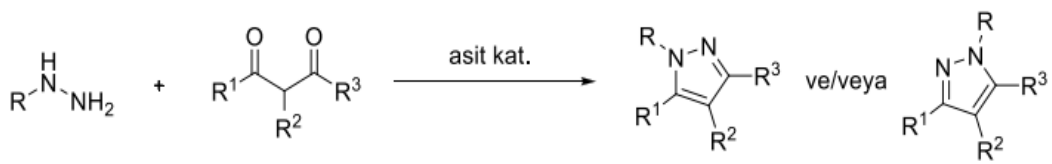
Pirazol ve pirazolon türü bileşikler beşli halkada iki hetero atom bulunan diazollerdir. Bunlara diazol denmesinin sebebi hetero atomlardan en az birinin azot olmasıdır. 1,2-Diazoller ve 1,3-Diazoller şeklinde iki farklı adlandırılma yapılabilir. Azotların konumlarına göre 1,2- ve 1,3- iki azot içerenler bileşiklere sırasıyla pirazol

ve imidazol, azot ile oksijen içerenlere oksazol ve kükürt içerenlere ise tiyazol denir [59],[95].



Şekil 2.31: Diazoller

1883'te ilk pirazol Knorr tarafından sentezlenmiş ve 1887'deki bir başka çalışmada ise fenil hidrazin ile etil aseto asetatın tepkimesi sonucunda yeni yapısı olarak 1-fenil-3-metil-5-pirazolon bileşiği sentezlenmiştir. Knorr bu bileşiklerin yapısını karbonla azotun yer değişiminden oluştuğunu açıklamış bu bileşiklere pirazol ismini vermiştir. Bu bileşiklerin antipiretik özellikleri üzerine çalışmalar yapan Knorr, anipiridin bulmuştur ve fenil hidrazinden türeyen birçok pirazol analoğunu sentezlemiştir [96,97].



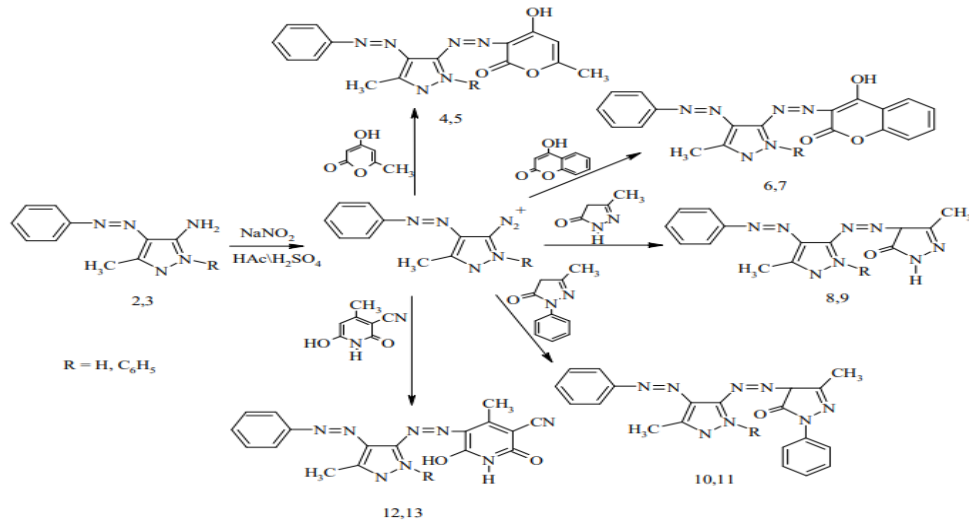
Şekil 2.32: Knorr pirazol sentezi

Pirazol kimyasına olan ilginin artmasının sebebi çoğu pirazol türevlerinin farmakolojide, tarımsal kimyada ve boyarmadde kimyası gibi pek çok farklı alanlarda kullanılması bu bileşiklerin eldesinde yeni sentetik yaklaşımların gelişmesine sebep olmuştur.

Pirazol ve aminopirazol türevlerini elde etmekte için kullanılan en yaygın yöntem β -ketoesterler ve β -enaminonitrillerin hidrazin ile kondenzasyonudur [98,99].

Özellikle amino pirazol türevleri kondense edilen heterosiklik sistemlerin sentezinde gerekli fonksiyonel türevlerin elde edilmesinde önemli bir bileşiktir [100-102].

Pirazolden elde edilmiş bileşikler Dispers, Asit ve Reaktif boya ları elde etmek için boyar maddelerin sentezinde ara ürün olarak kullanılırlar [99],[103-105]. 2005 yılında yapılan bir çalışmada sentezlenen disazo boyar maddelerin farklı çözücülerdeki çözeltilerinin solvato kromik özellikleri incelenmiştir [106].



Şekil 2.33: Pirazol türevli disazo boyarmaddelerin sentezi.

Dispers boyarmadde sentezinde heterosiklik yapıya sahip bileşikler çok iyi şekilde saptanmış ve bu boyarmaddelerin anilin diazo bileşenlerden türeyenlere göre daha iyi renk verme gücü ve daha parlak boyama özelliğine sahip oldukları görülmüştür. Literatürde 3-metil-1H-pirazol-5-on içeren dispers azo boyarmaddeler kırmızı-viyole renklere sahip bileşenler olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca benzoid türevlerine göre belirgin bir batokromik etki sağladıkları saptanmıştır [102],[105].

Pirazol ve türevleri azot içeren bileşiklerin uygulama alanı olarak en geniş potansiyele sahip bir grubudur. Pirazol türevleri geniş biyolojik aktiviteye sahiptir.

Örneğin anti-inflamatuar, ateş düşürücü, anti-hiperglisemik, anti-bakteriyel, anti-AIDS, anti-sıtma, anti-mikrobiyal, anti-kanser, anti-fungal, anti-depresan, anti-piretik, anti-anksiyete ve böcek öldürücü maddeler olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında son zamanlarda bazı pirazol türevleri biperazol, diüretik, sitotoksik ve kardiyovasküler etkinlik gösterdiği ayrıca non nükleosit HIV-1 reverse transkriptaz inhibitör aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra piyasadaki bulunan birçok ilaçlarda bioaktif bir bileşen olarak bulunur örnek olarak Pirazomisin (antikanser), Difenilamizol (anti-anflamatuar), Floxan (anti-flamatuar) verilebilir [97],[102],[107-109].

Bazı azopirazol türevleri, boyarmaddelerde, biyolojik ve farmakolojik çalışmalar ve komplekslerde de ayrıca uygulama alanlarına sahiptir [110-112]

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Materyal ve Metot

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu deneysel çalışmada anilin, 2- nitro anilin, 2- metil anilin (o-toluidin) , 2- metoksi anilin (o- anisidin), 2- klor anilin, 3- nitro anilin, 3- metil anilin (m-toluidin), 3- metoksi anilin (m- anisidin), 3- klor anilin, 4- nitro anilin, 4- metil anilin (p- toluidin), 4- metoksi anilin (p- anisidin), 4- klor anilin, CH₂CH₃OH (etil alkol), HCl (hidroklorik asit), NaNO₂ (sodyum nitrit), CH₃COONa (sodyum asetat), C₃H₄N₂ (3- amino krononitril), C₂H₈N₂O (2-hidroksi etil hidrazin), C₅H₅N (piridin), 3- metil-2-prozolin-5-on, DMF, CHCl₃ (kloroform), C₂H₃N (aseto nitril), C₅H₁₁N (piperidin), CH₃OH (metanol), KOH, DMSO kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

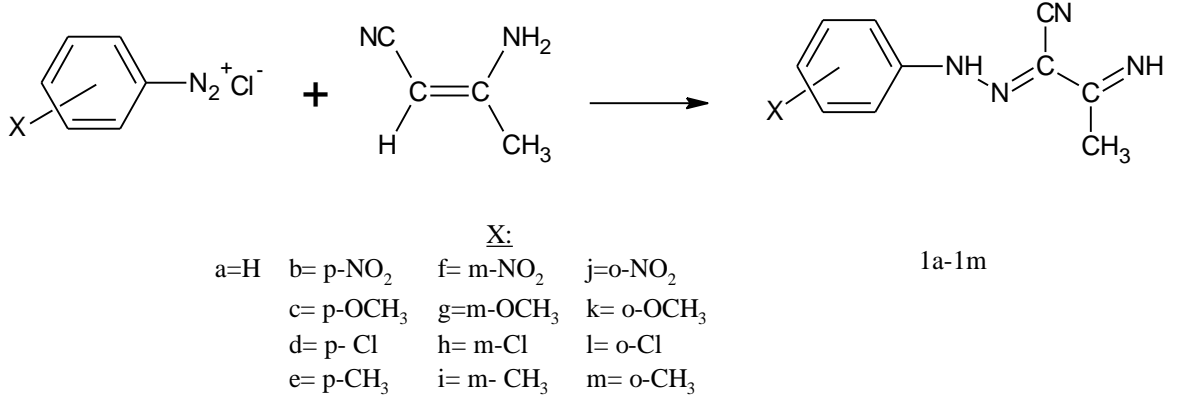
Sentezlenen maddelerin analizlerinde kullanılan bazı cihazlar;

- ✓ Mettler Toledo MP80 cihazında erime noktaları,
- ✓ Shimadzu Corporation IR Tracer-100 spektrometresinde IR spektrumları,
- ✓ Varian 400 Mhz'lik cihazında ¹H-NMR spekturumları,
- ✓ Perkin Elmer Lambda 35 spektrometresinde UV-Vis spektrum analizleri yapıp sonuçları kaydedilmiştir.

3.2 DENEYSEL

3.2.1 “ 2-arilhidrazon-3- ketiminobütironitril” 1a-1m bileşiklerinin genel sentezi

Literatüre göre deneysel çalışmanın bu bölümünde anilin ve 12 adet anilin türevi diazo yapılarak 3- amino krotonitril ile kenetlendirilerek ve 1a-1m bileşikleri elde edilmiştir [22]. (3.1.şekil)



Şekil 3.1: 1a-1m bileşiklerinin sentez şeması

3.2.1.1 “2-fenilhidrazon-3-ketiminobütironitril” 1a bileşiğinin sentezi

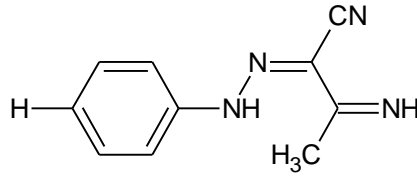
Deneyde ilk olarak 250 ml beher içine 35 mmol anilin tartılmıştır. Üzerine 35 ml HCl ve 35 ml saf H₂O yavaş ilave edilmiştir ve buz banyosu içinde karıştırılmaya başlanmıştır. Bu çözelti içine daha önce başka bir beherde hazırlanmış olan 45 mmol NaNO₂'in sulu çözeltisi de karışım üzerine yine damla damla eklenmiştir. 2 saatlik bir süre zarfında çözelti buz banyosu (0-5°C) içinde karıştırılmaya devam ettirilerek diazonyum tuzu oluşumu sağlanmıştır.

Diğer taraftan başka bir 250 ml beherde 3-amino krotonitrilden 30 mmol tartılarak, üzerine 30 ml CH₂CH₃OH (etil alkol) ve 30 ml saf H₂O eklenmiştir. Bu

karışımın içine 60 mmol CH₃COONa (sodyum asetat) yavaş bir şekilde eklenmiştir. Aynı zaman karışım bir yandan buz banyosunun (0-5°C) içine alınarak manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur.

İlk beherde hazırlanan diazonyum tuzu ikinci beherdeki çözeltiliye yavaş yavaş ilave edilerek çözelti 3 saat süreyle buz banyosu (0-5°C) içinde karıştırılmıştır.

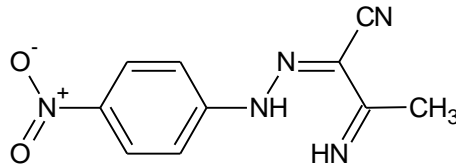
3 saat sonunda elde edilen çözelti suyla çöktürülmüş, süzümüştür. Daha sonra etilalkol-su yardımıyla kristallendirildi ve açık havada kurutulmuştur. Renk: Sarı, %78 verim, 166 °C erime noktası.



Şekil 3.2: 1a bileşiğinin yapı formülü

3.2.1.2 “2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1b bileşiğinin sentezi

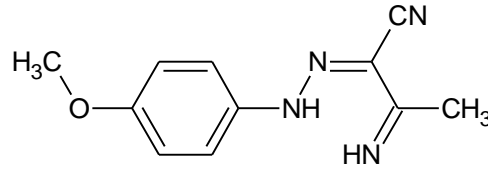
35 mmol 4-nitroanilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril”) 1b bileşiği sentezlendi. Renk: Koyu sarı, % 90 verim, 277°C erime noktası



Şekil 3.3: 1b bileşiğinin yapı formülü

3.2.1.3 “2-(4’-metoksifenilhidrazon)-ketiminobütironitril”1c bileşğinin sentezi

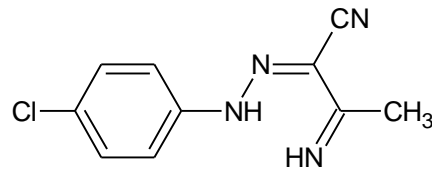
35 mmol 4-metoksianilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(4’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1c bileşğini sentezlendi. Renk: Sarı , % 65 verim, 128 °C erime noktası



Şekil 3.4: 1c bileşğinin yapı formülü

3.2.1.4 “2-(4’- klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1d bileşğinin sentezi

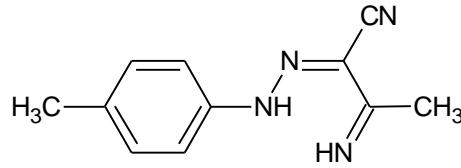
35 mmol 4-kloranilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(4’ –klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1d bileşğini sentezlendi. Renk: Koyu kahverengi, % 90 verim, 222°C erime noktası



Şekil 3.5: 1d bileşğinin yapı formülü

3.2.1.5 “2-(4’- metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril) 1e bileşğinin sentezi

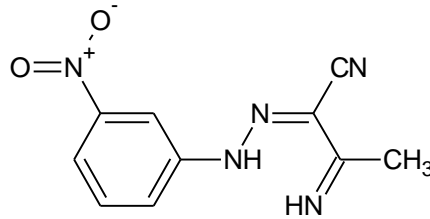
35 mmol 4-metilanilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile [2-(4’ –metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1e bileşğii sentezlendi. Renk: Açık kahverengi, % 88 verim, 175 °C erime noktası



Şekil 3.6: 1e bileşğinin yapı formülü

3.2.1.6 “2-(3’- Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1f bileşğinin sentezi

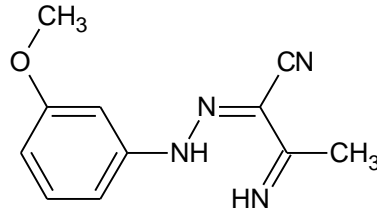
35 mmol 3-nitroanilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(3’ –nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1f bileşğii sentezlendi. Renk: Açık kahverengi, % 89 verim, 225°C erime noktası



Şekil 3.7: 1f bileşğinin yapı formülü

3.2.1.7 “2-(3’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril”1g bileşğinin sentezi

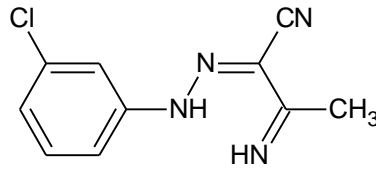
35 mmol 3-metoksianilin kullanılarak 3.2.1.1 bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(3’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1g bileşğii sentezlendi. Renk: Sarı, % 68 verim, 171°C erime noktası



Şekil 3.8: 1g bileşğinin yapı formülü

3.2.1.8 “2-(3’-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1h bileşğinin sentezi

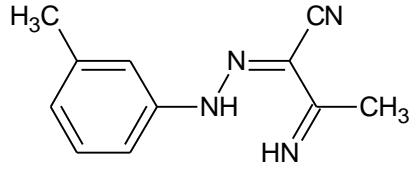
35 mmol 3-kloranilin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(3’ –klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1h bileşğii sentezlendi. Renk: koyu sarı, % 89 verim, 181°C erime noktası



Şekil 3.9: 1h bileşğinin yapı formülü

3.2.1.9 “2-(3’-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1i bileşğinin sentezi

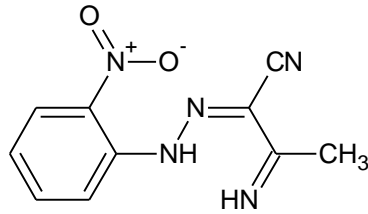
35 mmol 3-metilanolin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(3’ –metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1i bileşğini sentezlendi. Renk: Sarı, % 70 verim, 160°C erime noktası



Şekil 3.10: 1i bileşğinin yapı formülü

3.2.1.10 “2-(2’- nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1j bileşğinin sentezi

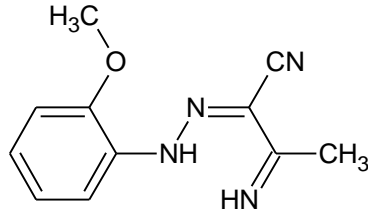
35 mmol 2-nitroanolin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(2’ –nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1j bileşğini sentezlendi. Renk: Turuncu, % 94 verim, 190°C erime noktası



Şekil 3.11:1j bileşğinin yapı formülü

3.2.1.11 “2-(2'- metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1k bileşiminin sentezi

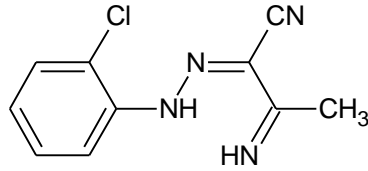
35 mmol 2-metoksianilin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “ 2-(2' – metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1k bileşiği sentezlendi. Renk: Sarı, % 70 verim, 150°C erime noktası



Şekil 3.12: 1k bileşiminin yapı formülü

3.2.1.12 “2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1l bileşiminin sentezi

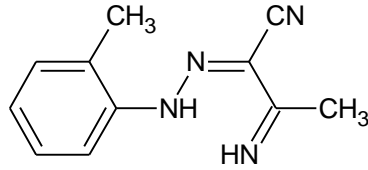
35 mmol 2-kloranilin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(2' –klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1l bileşiği sentezlendi. Renk: Sarı, % 87 verim, 118°C erime noktası



Şekil 3.13: 1l bileşiminin yapı formülü

3.2.1.13 “2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” 1m bileşığının sentezi

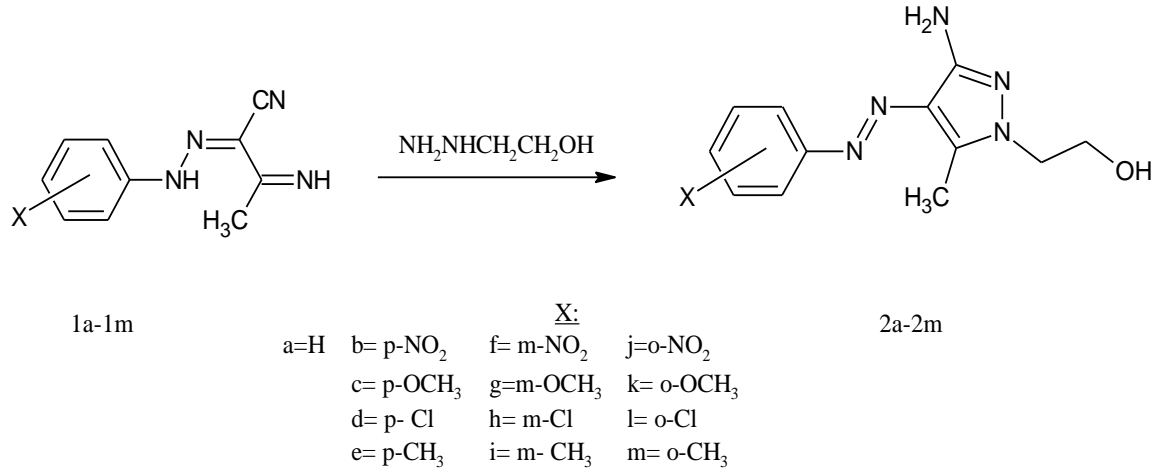
35 mmol 2-metilaniilin kullanılarak 3.2.1.1.bölümünde anlatılan aynı metot ile “2-(2' –metilfenilhidrazon”-3-ketiminobütironitril” 1m bileşığı sentezlendi. Renk: sarı, % 75 verim, 114°C erime noktası



Şekil 3.14: 1m bileşığının yapı formülü

3.2.2 Aminopirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi

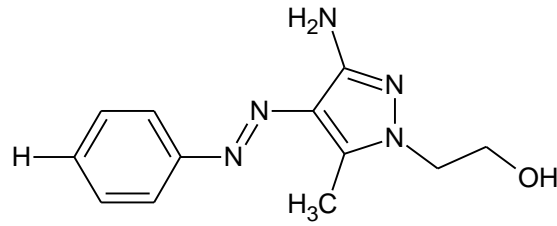
Bu aşamada birinci basamakta elde edilen (1a-1m) bileşikleri 1 gr tartıldı 250 ml cam balon içinde 60 ml CH₃CH₂OH (etil alkol) ile çözüldü üzerine 45 mmol C₂H₈N₂O (2-hidroksi etil hidrazin), ilave edildi ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında mantolu ısıtıcıda ısıtıldı. Böylece elde edilen yeni bileşikler su ile çöktürülüp süzüldü, kurutuldu. Bileşikler etil alkol-su ile kristallendirildi [113]. (şekil 3.15)



Şekil 3.15: 2a-2m bileşiklerinin genel sentez şeması

3.2.2.1 “3-amino-5-metil-4-(fenilazo)-1-(2-hidroksietil)-pirazol” **2a** bileşiğinin sentezi

10,7 mmol 1a “2-(fenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(fenilazo)-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2a) bileşiği sentezlendi. Renk: Koyu sarı, %70 verim, 169 °C erime noktası

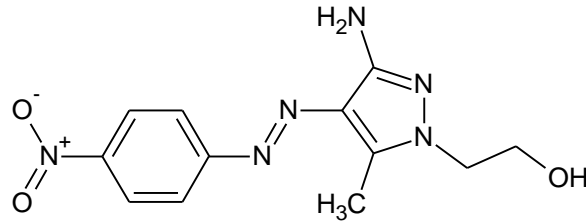


Şekil 3.16: 2a bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.2 “3-amino-5-metil-4-(4’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2b bileşığının sentezi

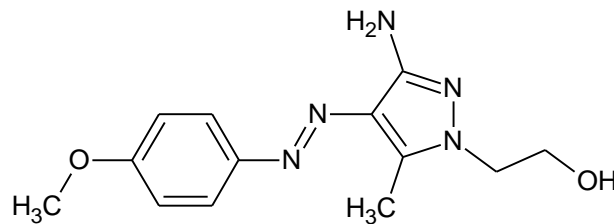
4,3 mmol 1b “2-(4’-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşığı kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(4’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2b) bileşığı sentezlendi. Renk: Kiremit kırmızısı, % 90 verim, 168°C erime noktası



Şekil 3.17: 2b bileşığının yapı formülü

3.2.2.3 “3-amino-5-metil-4-(4’-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2c bileşığının sentezi

4,6 mmol 1c “2-(4’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşığı kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(4’-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2c) bileşığı sentezlendi. Renk: Koyu kahverengi, %70 verim, 173 °C erime noktası

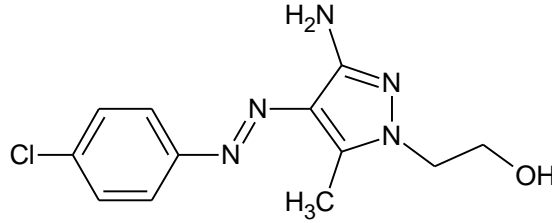


Şekil 3.18: 2c bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.4 “3-amino-5-metil-4-(4’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2d bileşiğinin sentezi

4,5 mmol 1d “2-(4’-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(4’-klor fenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2d) bileşiği sentezlendi. Renk: Açık sarı, % 90 verim, 163°C erime noktası

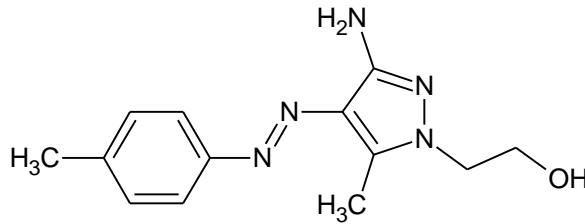


Şekil 3.19: 2d bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.5 “3-amino-5-metil-4-(4’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol”

2e bileşiğinin sentezi

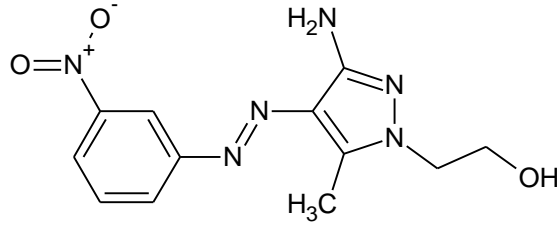
5 mmol 1e “2-(4’-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(4’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2e) bileşiği sentezlendi. Renk: Sarı, % 85 verim, 162 °C erime noktası



Şekil 3.20: 2e bileşiğinin yapı formülü

**3.2.2.6 “3-amino-5-metil-4-(3’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”
2f bileşiğinin sentezi**

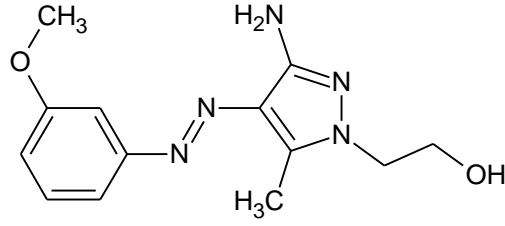
4,3 mmol 1f “2-(3’-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(3’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2f) bileşiği sentezlendi. Renk: Açık yeşil, % 93 verim, 175 °C erime noktası



Şekil 3.21: 2f bileşiğinin yapı formülü

**3.2.2.7 “(3-amino)-(5-metil)-4-(3’-metoksi fenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-
pirazol” 2g bileşiğinin sentezi**

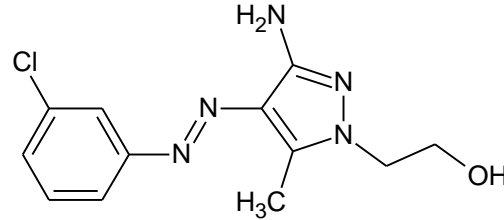
4,6 mmol 1g “2-(3’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(3’-metoksi fenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2g) bileşiği sentezlendi. Renk: Koyu sarı, % 65 verim, 150°C erime noktası



Şekil 3.22: 2g bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.8 “3-amino-5-metil-4-(3’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2h bileşiğinin sentezi

4,5 mmol 1h “2-(3’-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(3’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2h) bileşiği sentezlendi. Renk: Kahverengi, % 85 verim, 166°C erime noktası

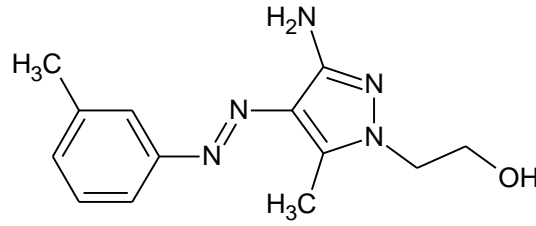


Şekil 3.23: 2h bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.9 “3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2i bileşığının sentezi

5 mmol 1i “2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşığı kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2i) bileşığı sentezlendi. Renk: Sarı, % 70 verim, 142°C erime noktası

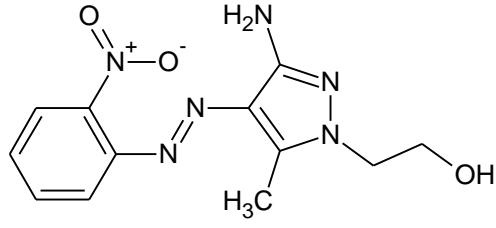


Şekil 3.24: 2i bileşığının yapı formülü

3.2.2.10 “3-amino-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2j bileşığının sentezi

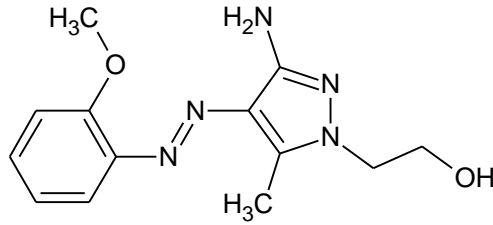
4,3 mmol 1j “2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşığı kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2j) bileşığı sentezlendi. Renk: Turuncu, % 95 verim, 157 °C erime noktası



Şekil 3.25: 2j bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.11 “3-amino-5-metil-4-(2’-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” 2k bileşiğinin sentezi

4,6 mmol 1k “2-(2’-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(2’-metoksi fenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2k) bileşiği sentezlendi. Renk: Sarı, % 68 verim, 148 °C erime noktası

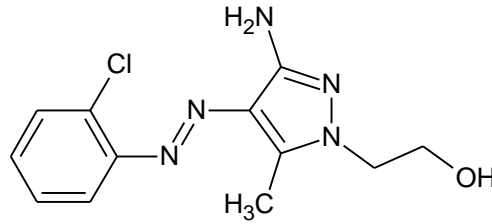


Şekil 3.26: 2k bileşiğinin yapı formülü

3.2.2.12 “3-amino-5-metil-4-(2’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2l bileşiminin sentezi

4,5 mmol 1l “2-(2’-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(2’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksi etil)-pirazol” (2l) bileşiği sentezlendi. Renk: Sarı, % 85 verim, 150 °C erime noktası

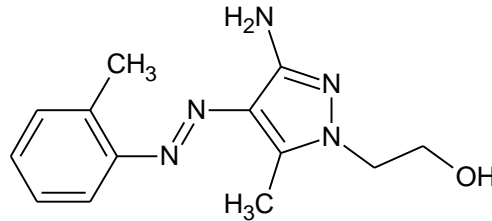


Şekil 3.27: 2l bileşiminin yapı formülü

3.2.2.13 “3-amino-5-metil-4-(2’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol”

2m bileşiminin sentezi

5 mmol 1m “2-(2’-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril” bileşiği kullanılarak 3.2.2. bölümündeki yöntem ile “3-amino-5-metil-4-(2’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” (2m) bileşiği sentezlendi. Renk: Koyu sarı, % 69 verim, 154 °C erime noktası



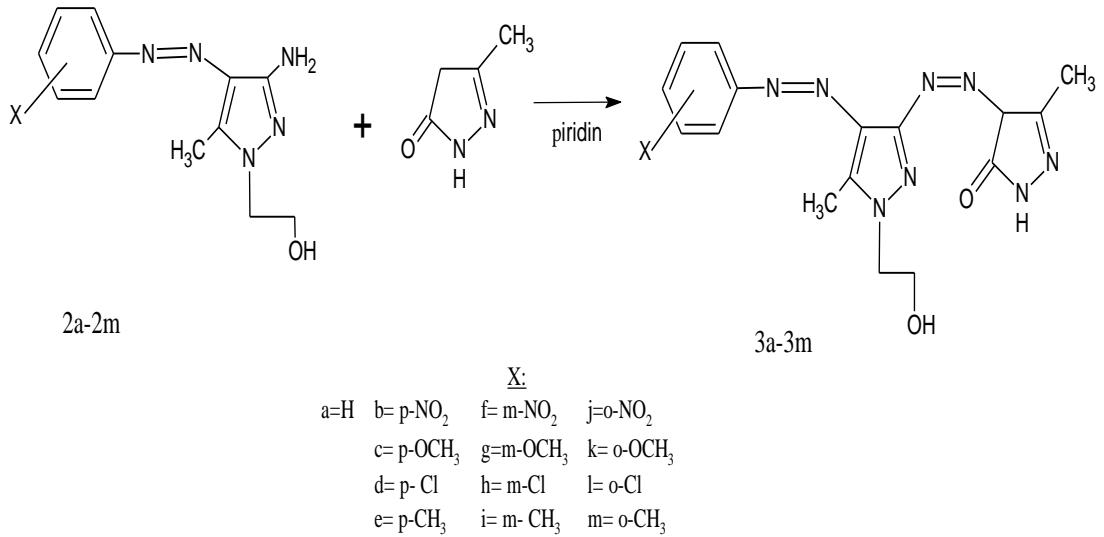
Şekil 3.28: 2m bileşiminin yapı formülü

3.2.3 “4-[5'-metil-4'-arilazo-1'-(2''-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin sentezi

Bu aşamada sentezlenen 2a-2m (aminopirazol bileşikleri) bileşiklerden 1g tartılarak 250 ml'lik beherlere alındı. Üzerine 40 ml asetik asit 40 ml HCl eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcıda buz banyosu içerisinde karıştırılırken, NaNO₂'in sulu çözeltisi yavaş yavaş çözeltiye ilave edildi. Çözelti 3 saat'lik süre boyunca 0-5 °C karıştırıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu.

Bir başka beherde 2a-2m bileşikleriyle aynı mmol oranında sodyum asetat ve 3- metil-2-prizalin-5-on 25 ml piridin içinde çözülüp kenetlenme bileşiği hazırlandı.

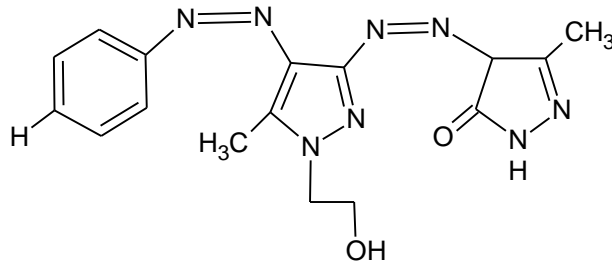
Daha sonra kenetlenme çözeltisi üstüne hazırlanan diazonyum tuzu yavaş yavaş ilave edilerek yine 4 saat'lik süre boyunca buz banyosunda (0-5 °C) karıştırma işlemine edildi. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen çözelti oda sıcaklığında su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sentezlenen 3a-3m bileşikleri DMSO - su ile kristallendirildi.



Şekil 3.29: (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin genel sentez şeması

3.2.3.1 “4-[5’-metil -4’- (fenilazo)-1’-(2’’-hidroksietil-pirazol-3’-ilazo]-3- metil-5-pirazolon (3a-gk) boyarmaddesini sentezi

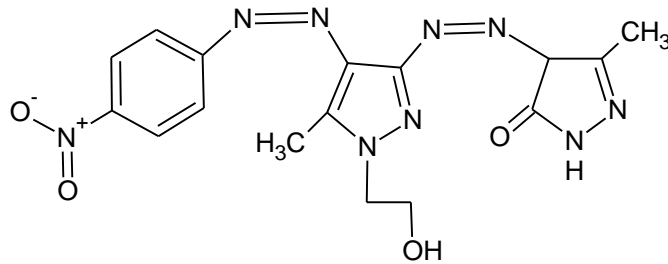
3 mmol 2a “3-amino- 5-metil-4-fenilazo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3 bölümündeki belirtilen genel yöntem ile “4-[5’-metil -4’-(fenil azo)-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo)-3-metil-5-pirazolon” (3a-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: turuncu, % 75 verim, 278 °C erime noktası



Şekil 3.30: 3a-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.2 “4-[5’-metil-4’-(4’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’- ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3b-gk) boyarmaddesinin sentezi

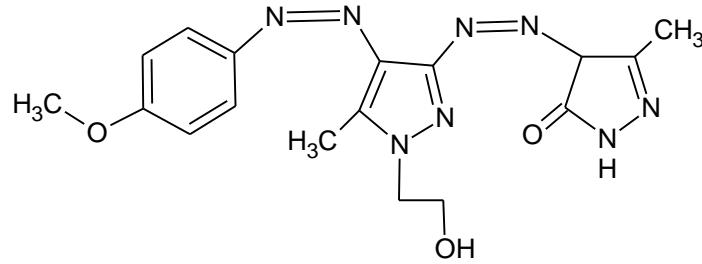
2,6 mmol 2b “3-amino-5-metil-4-(4’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(4’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo)-3-metil-5-pirazolon” (3b-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: açık kahverengi, % 90 verim, 348 °C erime noktası



Şekil 3.31: 3b-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.3 “4-[5'-metil-4'-(4'')-metoksifenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3c-gk) boyarmaddesinin sentezi

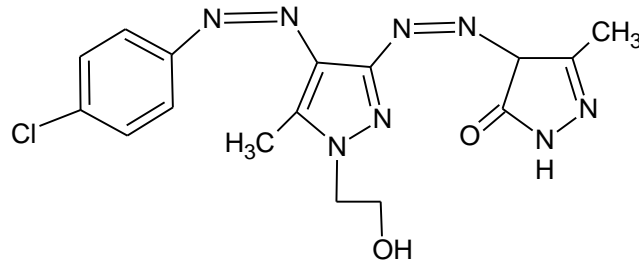
2,7 mmol 2c “3-amino-5-metil-4-(4'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5'-metil -4'-(4'')-metoksi fenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon”(3C-GK) bileşiği sentezlendi. Renk: kiremit kırmızısı, % 60 verim, 236 °C erime noktası



Şekil 3.32: 3c-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.4 “4-[5'-metil-4'-(4'')-klorfenil)azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3d-gk) boyarmaddesinin sentezi

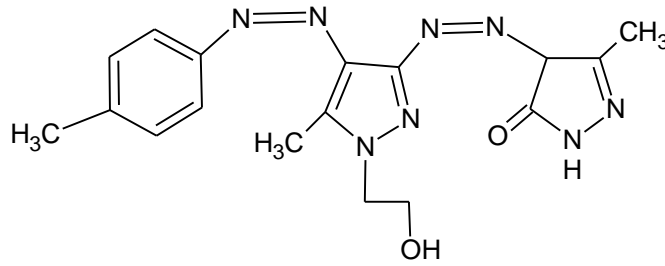
2,7 mmol 2d “3-amino-5-metil-4-(4'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5'-metil -4'-(4'')-klorfenil}azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo)-3-metil-5-pirazolon” (3d-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: turuncu, % 89 verim, 336 °C erime noktası



Şekil 3.33: 3d-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.5 “4-[5’-metil-4’-(4’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3e-gk) boyarmaddesinin sentezi

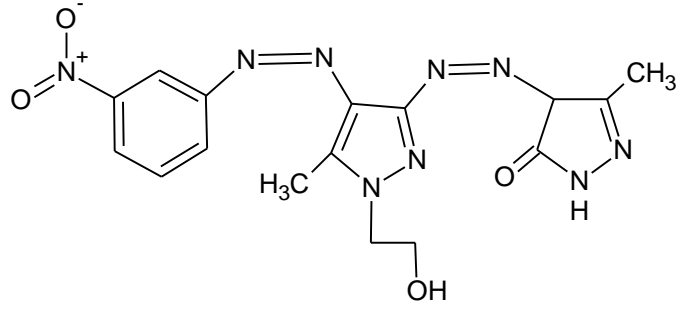
2,9 mmol 2e “3-amino-5-metil-4-(4’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(4’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon”(3e-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: açık kahverengi, % 70 verim, 277 °C erime noktası



Şekil 3.34: 3e-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.6 “4-[5’-metil-4’-(3’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3f-gk) boyarmaddesinin sentezi

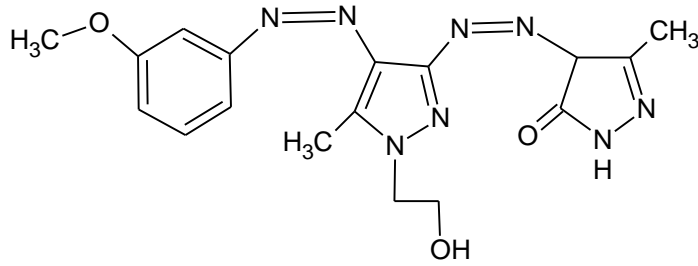
2,6 mmol 2f “3-amino-5-metil-4-(3’-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(3’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3f-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: kahverengi, % 85 verim, 320 °C erime noktası



Şekil 3.35: 3f-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.7 “4-[5’-metil-4’-(3’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3g-gk) boyarmaddesinin sentezi

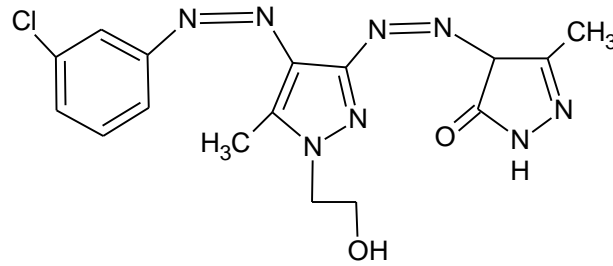
2,7 mmol 2g “3-amino-5-metil-4-(3’-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(3’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3g-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: kahverengi, % 85 verim, 218 °C erime noktası



Şekil 3.36: 3g-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.8 “4-[5'-metil-4'-(3'')-klorfenil]azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3h-gk) boyarmaddesinin sentezi

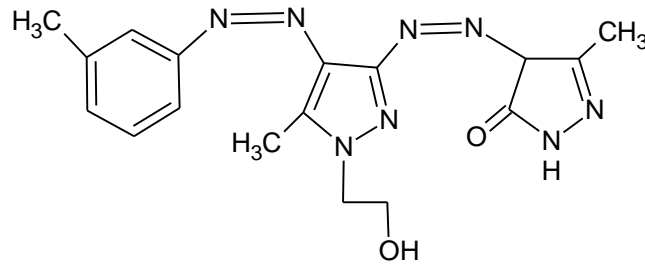
2,7 mmol 2h “3-amino-5-metil-4-(3'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5'-metil-4'-(3'')-klorfenil]azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3h-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: turuncu, % 80 verim, 300 °C erime noktası



Şekil 3.23: 3h-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.9 “4-[5'-metil-4'-(3'')-metilfenil]azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3i-gk) boyarmaddesinin sentezi

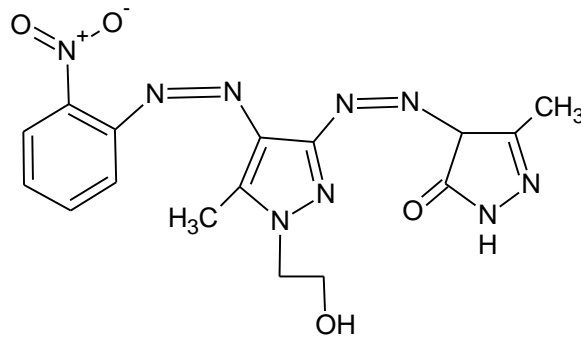
2,9 mmol 2i “3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-{2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5'-metil-4'-(3'')-metilfenil]azo-1'-(2'')-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: kahverengi, % 62 verim, 266 °C erime noktası



Şekil 3.38: 3i-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.10 “4-[5’-metil-4’-(2’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3j-gk) boyarmaddesinin sentezi

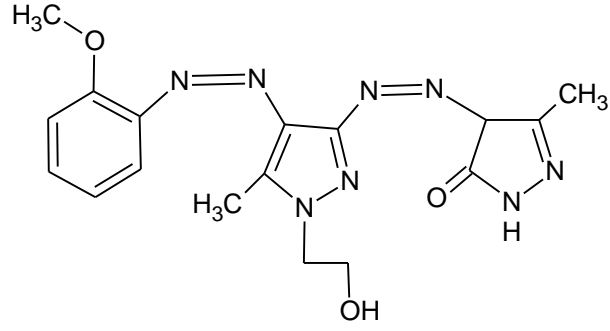
2,6mmol 2J “3-amino-5-metil-4-(2’-nitrofenil)azo-1-{2-hidroksietil}-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(2’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3j-gk) bileşiği sentezlendi. Renk:koyu sarı, % 92 verim, 325 °C erime noktası



Şekil 3.39: 3j-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.11 “4-[5’-metil-4’-(2’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3k-gk) boyarmaddesinin sentezi

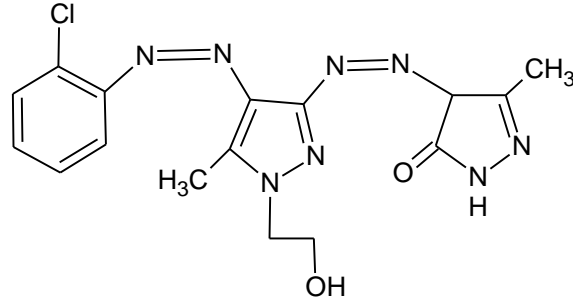
2,7 mmol 2k “3-amino-5-metil-4-(2’-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(2’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3k-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: koyu sarı, % 67 verim, 224 °C erime noktası



Şekil 3.40: 3k-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.12 “4-[5’-metil-4’-(2’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3l-gk) boyarmaddesinin sentezi

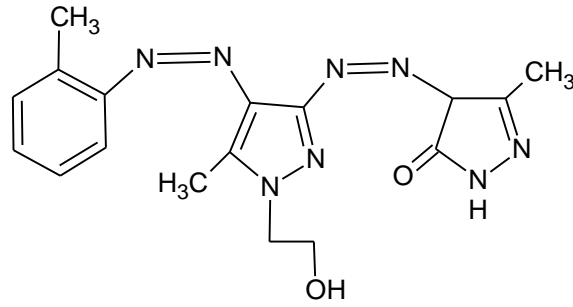
2,7 mmol 2l “3-amino-5-metil-4-(2’-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-Pirazol” bileşiği kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(2’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3l-gk) bileşiği sentezlendi. Renk: sarı, % 78 verim, 312 °C erime noktası



Şekil 3.41: 3l-gk boyarmaddesinin yapı formülü

3.2.3.13 “4-[5’-metil-4’-(2’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon (3m-gk) boyarmaddesinin sentezi

2,9 mmol 2m “3-amino-5-metil-4-(2’-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-pirazol” bileşigi kullanılarak 3.2.3. bölümdeki genel yöntem ile “4-[5’-metil-4’-(2’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon”(3m-gk) bileşigi sentezlendi. Renk: açık kahverengi, % 72 verim, 230 °C erime noktası



Şekil 3.42: 3m-gk boyarmaddesinin yapı formülü

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu bölüm altında, 3.2.3 deneysel aşamada elde edilen disazo heterosiklik boyarmaddelerinin FT-IR (ATR) ve ¹H-NMR spektrumları ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca boyarmaddelerin altı farklı çözücü içinde absorbands spektrumlarına bakılıp daha sonra metanol ve metanol içindeki asit-baz etkileri de analiz edilmiştir.

4.1 (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılması

Elde edilen 13 boyarmaddenin IR (ATR) spektrumları katı yapıda; ¹H-NMR spektrumları da DMSO-d₆ çözücü ortamında gözlemlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. 3a-3m bileşiklerinin her biri için analizler ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca 3a-3m boyarmaddelerinin IR grafiklerinin sonuçları Tablo 4.1 ve NMR sonuçları Tablo 4.2 detaylı bir şekilde verilmiştir.

4.1.1 “4-[5'-metil-4'-fenilazo-1'-(2''-hidroksietil)-pirazol-3'-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3a-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

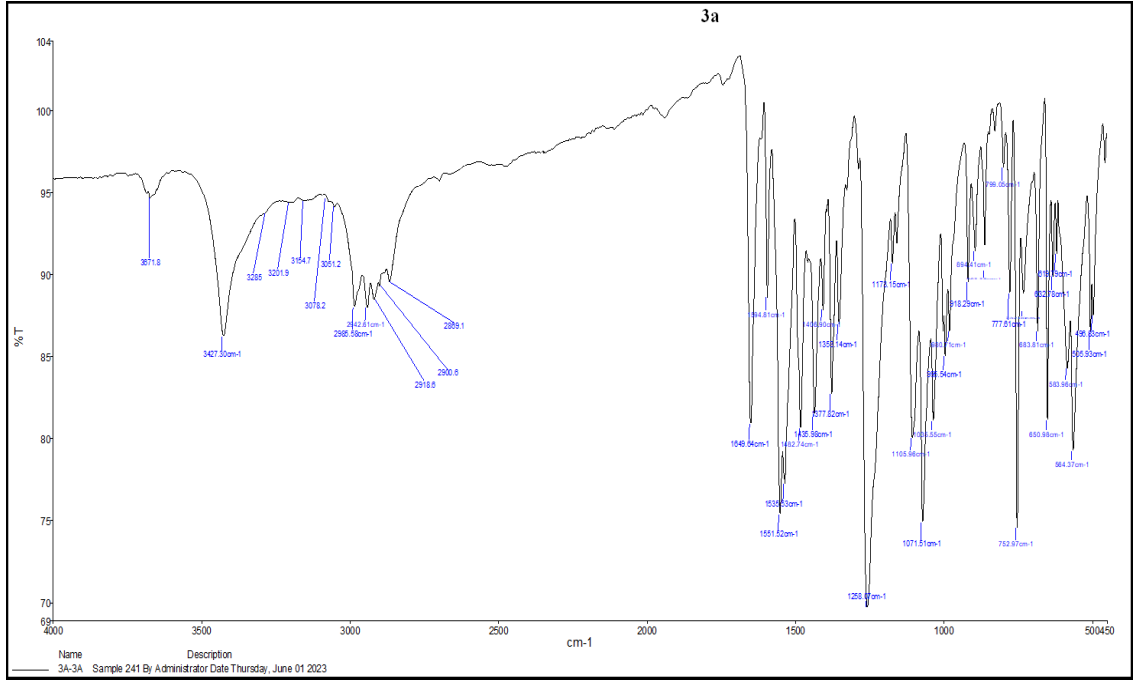
3a-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1435 ve 1482 cm⁻¹ = pikler -N=N,
- 1649 cm⁻¹ = pik -C=O,
- 2869, 2918, 2942 ve 2985 cm⁻¹ = pikler Ali-H,
- 3051 ve 3154 cm⁻¹ = pikler Ar-H,
- 3427 cm⁻¹ = pik -NH
- 3671 cm⁻¹ = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir.

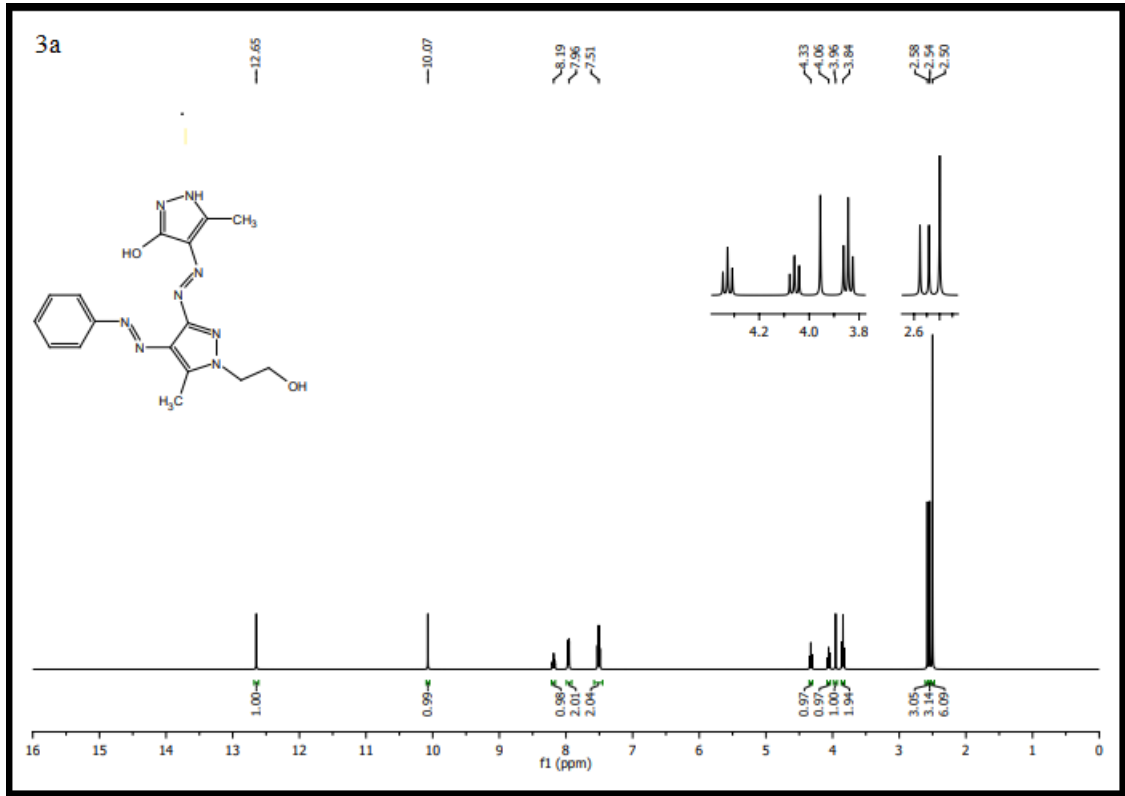
3a-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,58 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,96 ppm = C atomuna bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,06 ve 4,33 ppm = Ali -CH₂ protonları,
- 7,51-8,19 = ppm-aromatik -H protonları,
- 10,07 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak 12,65 ppm'de -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1: 3a-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.2: 3a-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.2 “4-[5’-metil-4’-(4’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3b-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

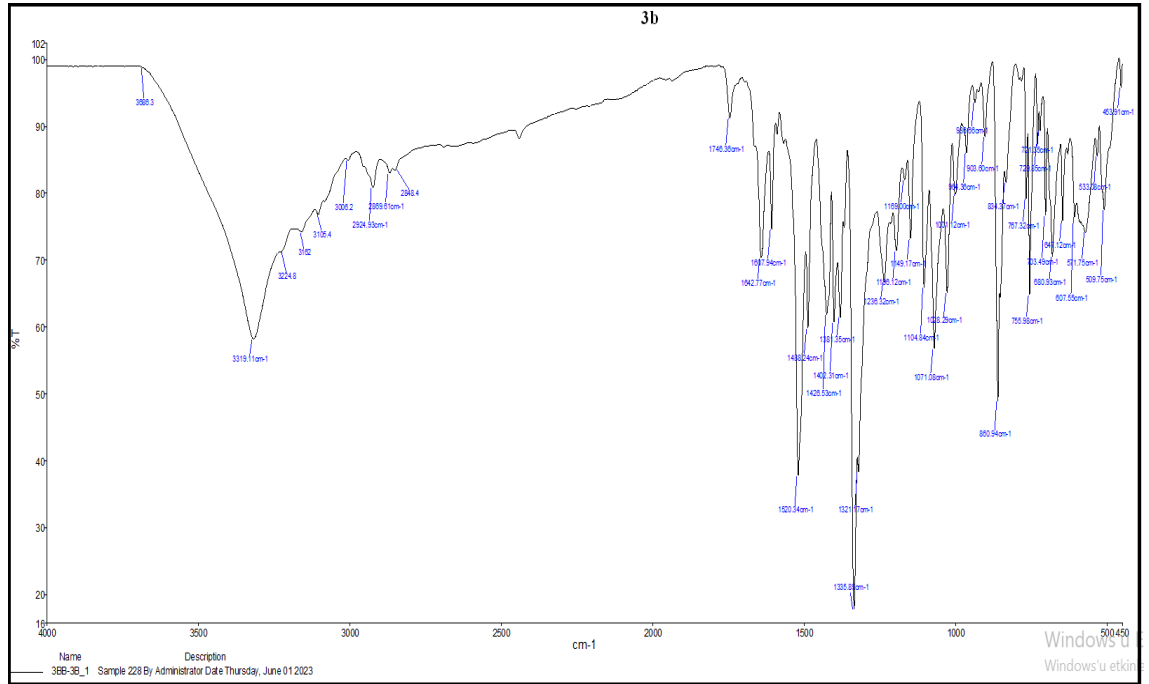
3b-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 14326 ve 1488 cm⁻¹ = pikler N=N ,
- 1746 cm⁻¹ = pik C=O,
- 2848, 2869, 2924 ve 3006 cm⁻¹ = pikler Ali-H,
- 3105 ve 3162 cm⁻¹ = pikler Ar-H,
- 3319 cm⁻¹ = pik –NH
- 3686 cm⁻¹ = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

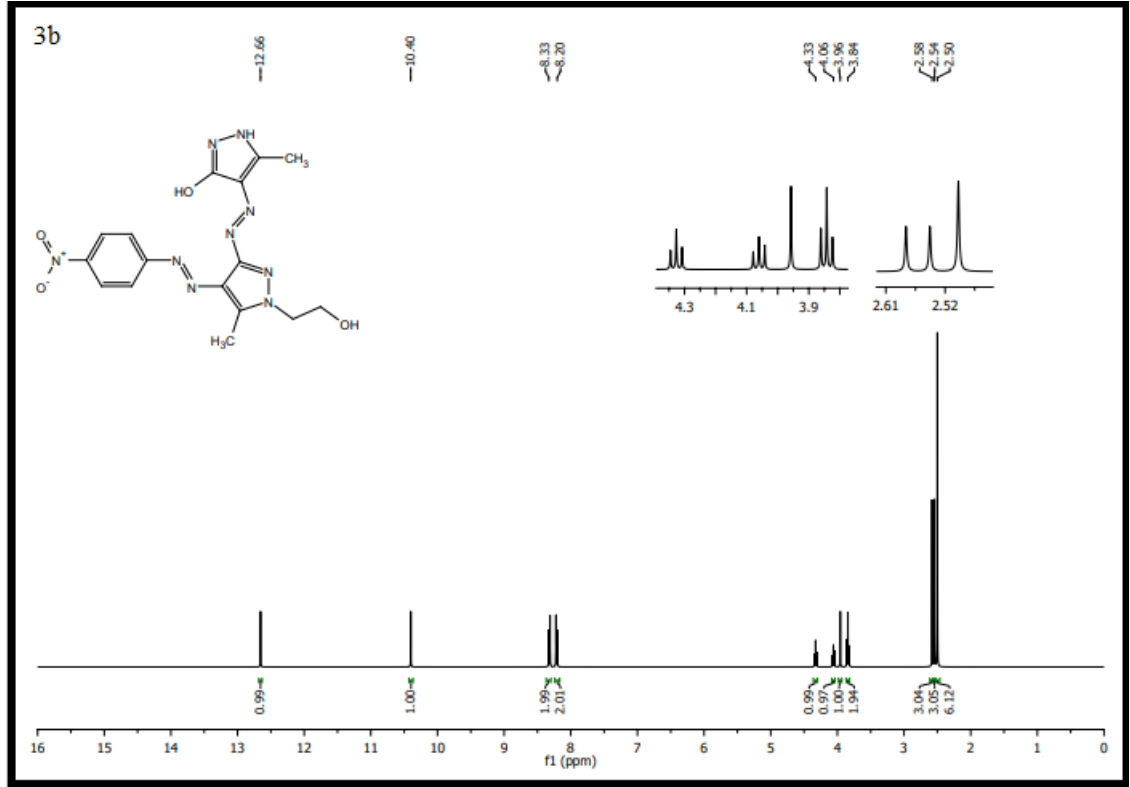
3b-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,58 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,96 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,06 ve 4,33 ppm = Ali -CH₂ protonları,
- 8,20-8,33 ppm = Ar -H protonları,
- 10,40 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak 12,66 ppm –NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.3: 3b-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.4: 3b-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ grafiği

4.1.3 “4-[5’-metil-4’-(4’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3c-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

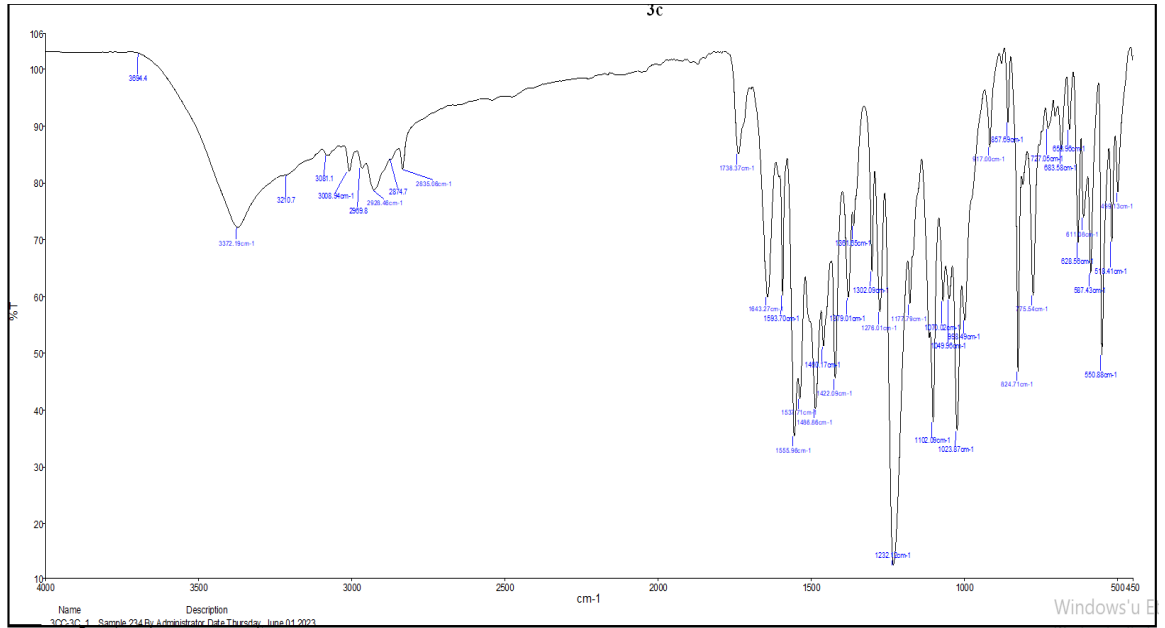
3c-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1422 ve 1486 cm^{-1} = pikler $\text{N}=\text{N}$,
- 1738 cm^{-1} = pik $\text{C}=\text{O}$,
- 2835 , 2928 , 2969 ve 3008 cm^{-1} = pikleri Al-i-H ,
- 3081 ve 3210 cm^{-1} = pik Ar-H ,
- 3372 cm^{-1} = pik $-\text{NH}$
- 3694 cm^{-1} = pik $-\text{OH}$ bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

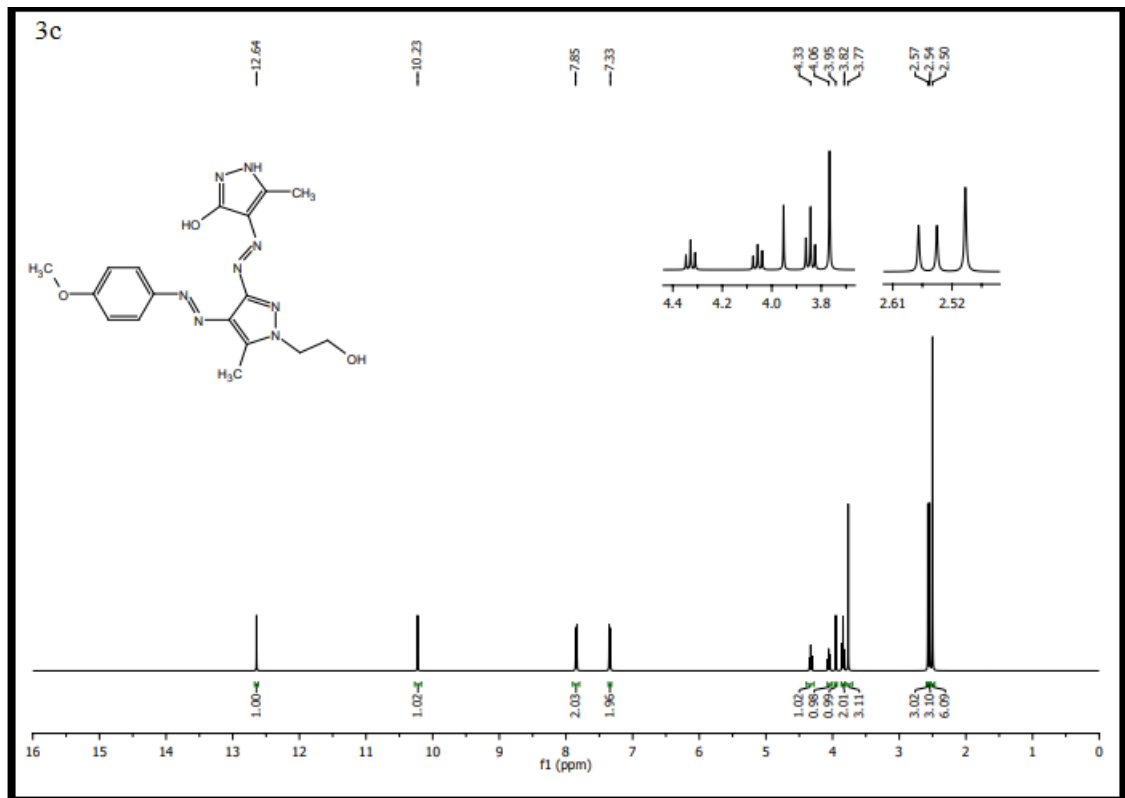
3c-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- $2,54$ ve $2,57\text{ ppm}$ = pirazol ve pirazolona bağlanmış $-\text{CH}_3$ protonları,
- $3,77\text{ ppm}$ = $-\text{O}-\text{CH}_3$ protonlar,
- $3,95\text{ ppm}$ = C’a bağlı olan Al-i-OH protonu,
- $4,06$ ve $4,33\text{ ppm}$ = $\text{Al-i}-\text{CH}_2$ protonları,
- $7,33 - 7,85\text{ ppm}$ = aromatik $-\text{H}$ protonları,
- $10,40\text{ ppm}$ = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak $12,64\text{ ppm}$ $-\text{NH}$ protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5: 3c-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.6: 3c-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.4 “4-[5’-metil-4’-(4’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3d-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

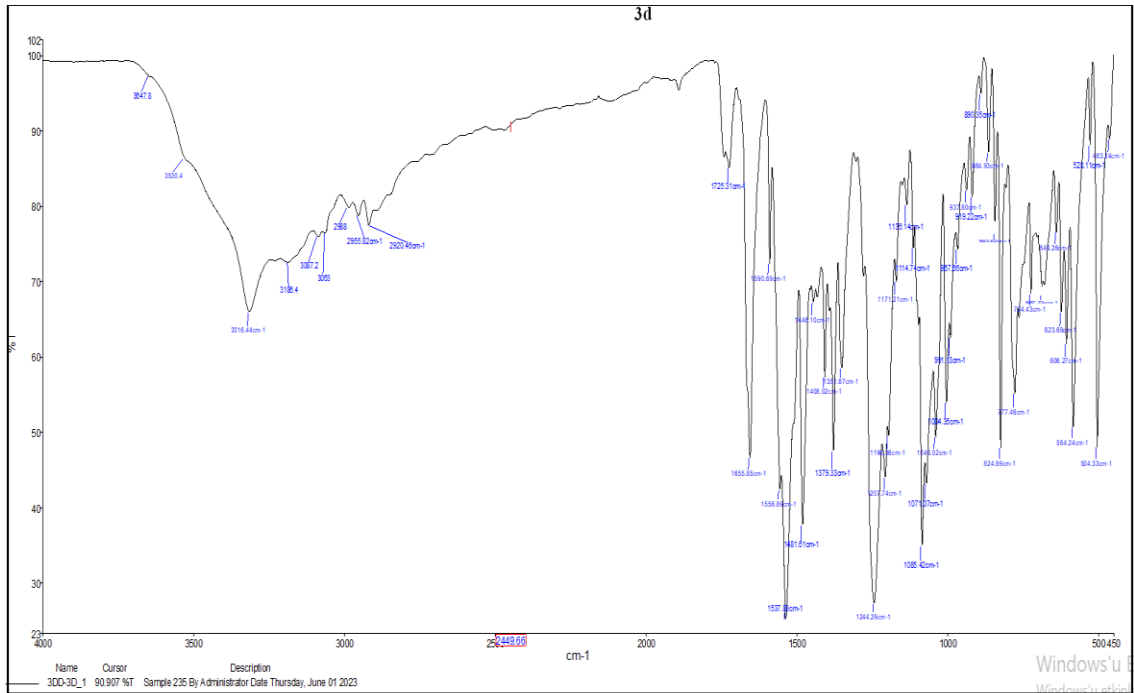
3d-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1408 ve 1481 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1725 cm^{-1} = pik C=O,
- 2920, 2955 ve 2986 cm^{-1} = pikler Ali-H,
- 3087 ve 3186 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3316 cm^{-1} = pik -NH
- 3659 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

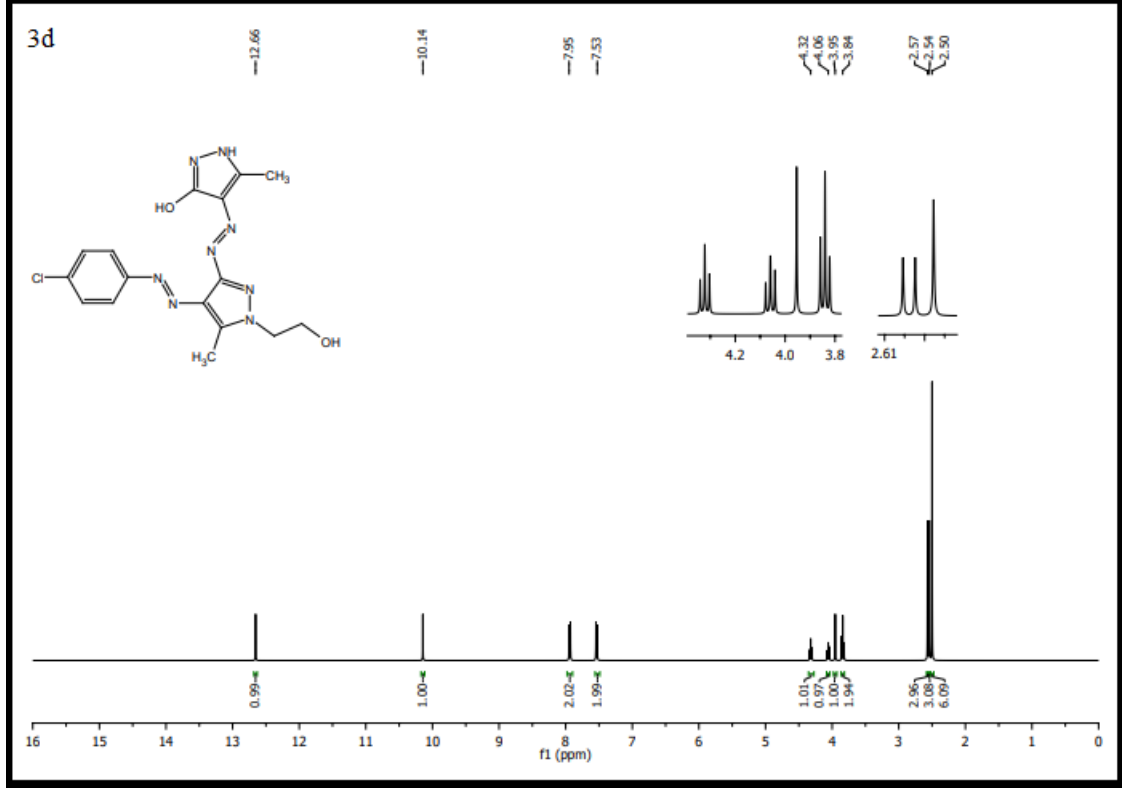
3d-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,58 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,95 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,06 ve 4,32 ppm = Ali-CH₂ protonları,
- 7,53 - 7,59 ppm = Ar-H protonları,
- 10,14 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak 12,66 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7: 3d-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.8: 3d-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ grafiği

4.1.5 “4-[5’-metil-4’-(4’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3e-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

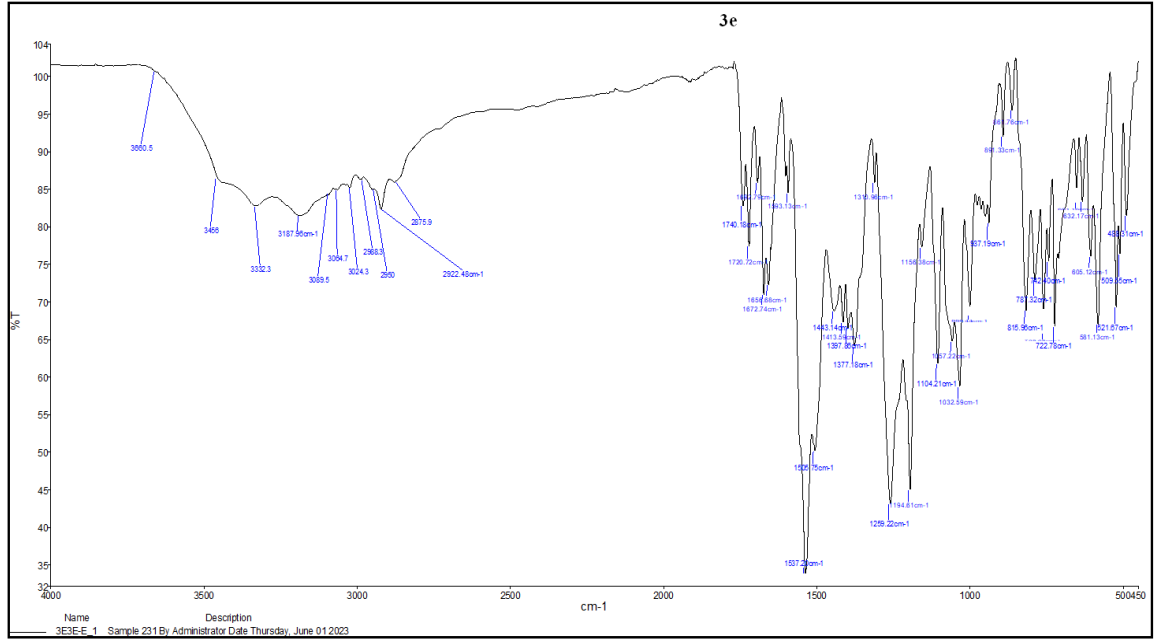
3e-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1413 ve 1443 cm^{-1} = pikler $\text{N}=\text{N}$,
- 1720 cm^{-1} = pik $\text{C}=\text{O}$,
- 2875 , 2922 , 2988 ve 3024 cm^{-1} = pikler Ali-H ,
- 3064 ve 3187 cm^{-1} = pik Ar-H ,
- 3332 cm^{-1} = pik $-\text{NH}$,
- 3456 cm^{-1} = pik $-\text{OH}$ bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

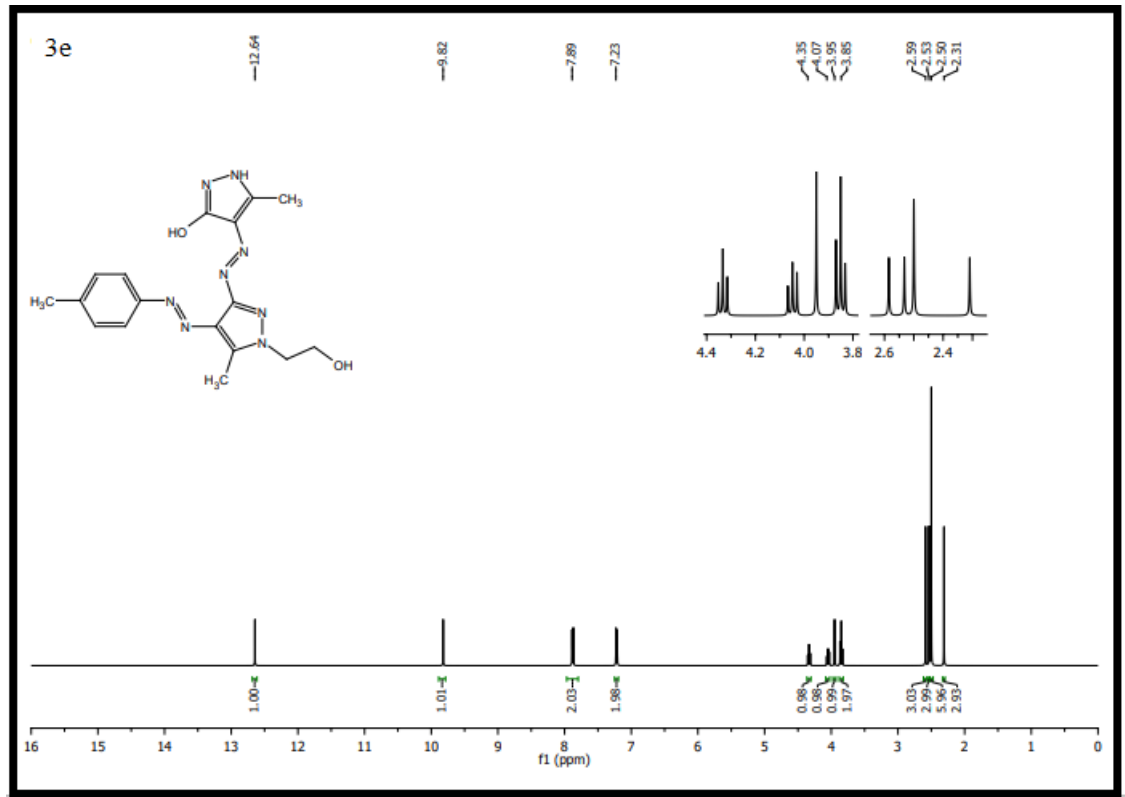
3e-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- $2,31$, $2,53$ ve $2,59\text{ ppm}$ = fenil, pirazol ve pirazolona bağlanmış $-\text{CH}_3$ protonları,
- $3,95\text{ ppm}$ = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- $4,07$ ve $4,35\text{ ppm}$ = Ali-CH_2 protonları,
- $7,23 - 7,89\text{ ppm}$ = Ar-H protonları,
- $9,82\text{ ppm}$ = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak $12,64\text{ ppm}$ $-\text{NH}$ protonuna ait pikler olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9: 3e-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.10: 3e-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.6 “4-[5’-metil-4’-(3’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3f-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

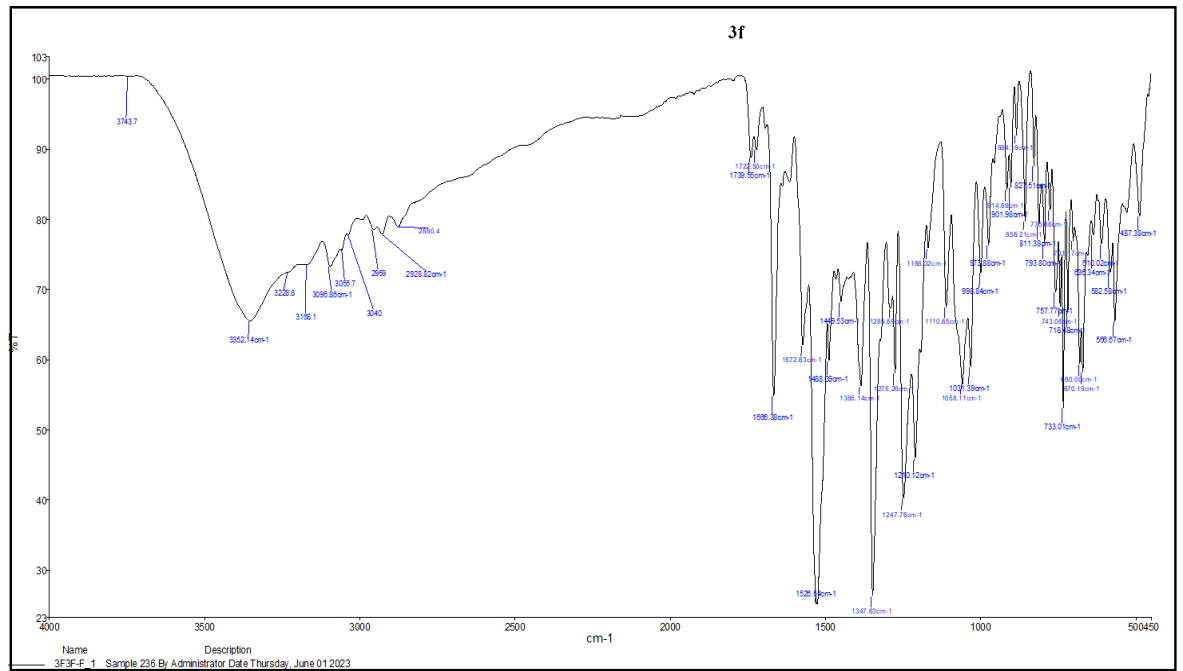
3f-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1449 ve 1488 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1739 cm^{-1} = pik C=O,
- 2880, 2928, 2959 ve 3040 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3096 ve 3168 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3352 cm^{-1} = pik -NH,
- 3743 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

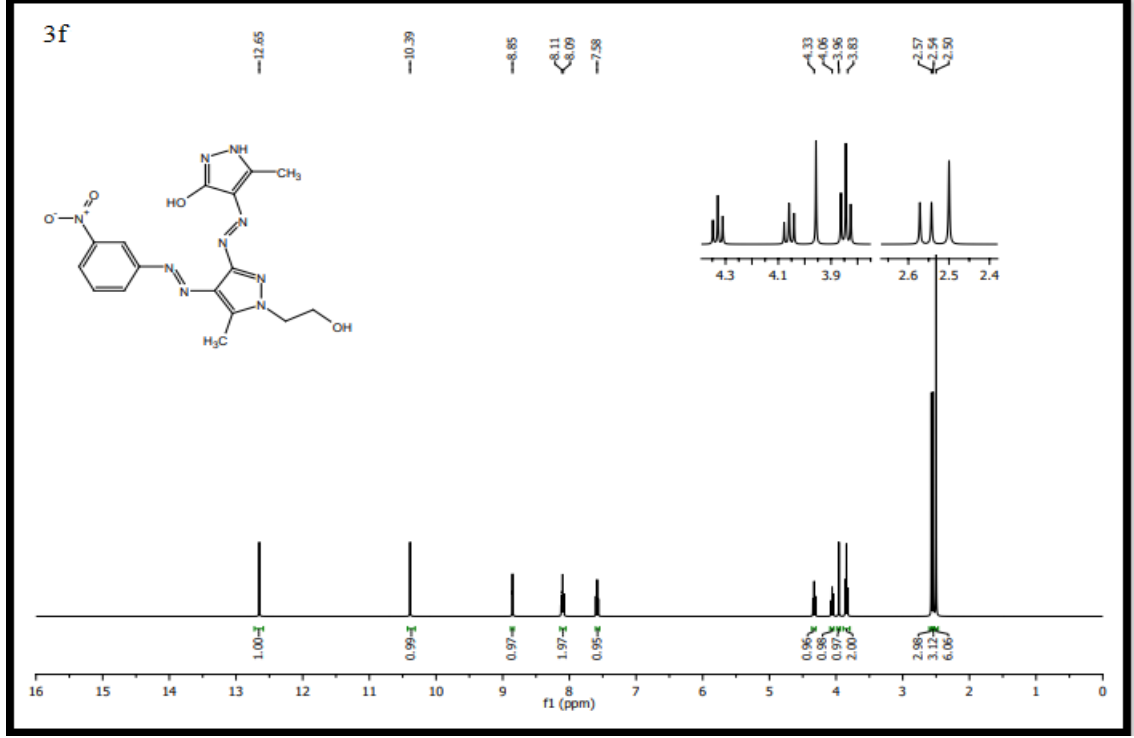
3f-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,57 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,96 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,06 ve 4,33 ppm = Ali -CH₂ protonları,
- 8,09 - 8,11 ppm = Ar-H protonları,
- 10,39 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu

Ek olarak 12,65 ppm -NH protonuna ait pikler olduğunu gözlenmiştir.



Şekil 4.11: 3f-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.12: 3f-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.7 “4-[5’-metil-4’-(3’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3g-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

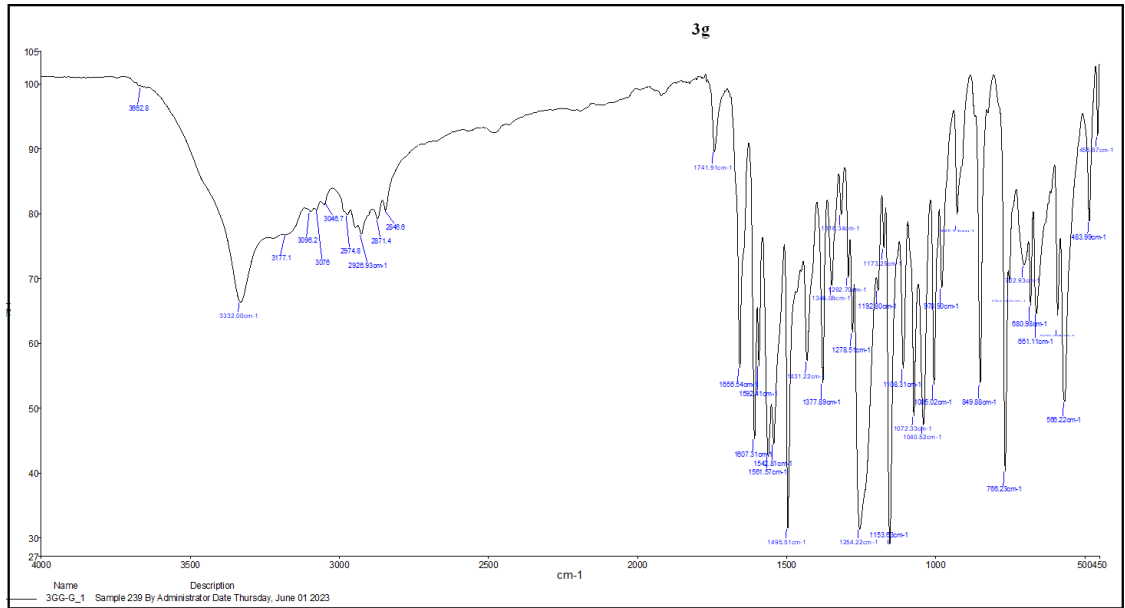
3g-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1431 ve 1495 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1741 cm^{-1} = pik C=O,
- 2846, 2871, 2926 ve 2974 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3046 ve 3096 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3332 cm^{-1} = pik -NH,
- 3662 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

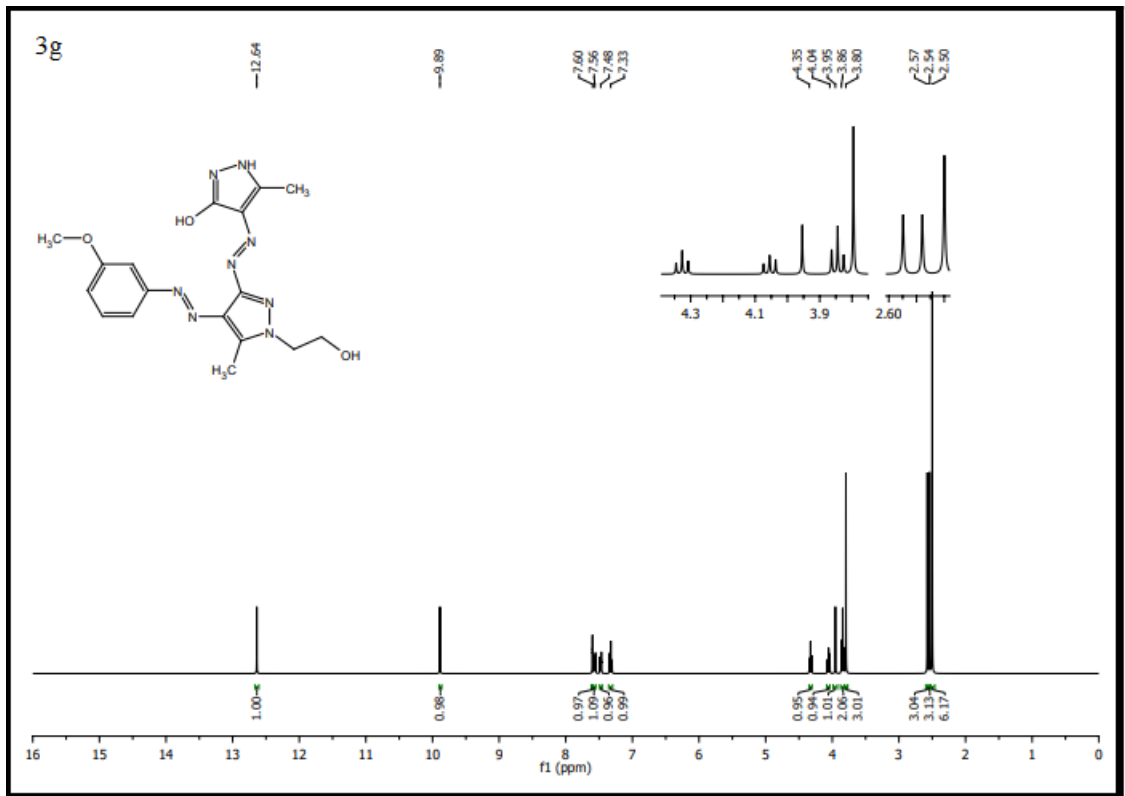
3g-gk ¹H-NMR spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,57 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,80 ppm = O-CH₃ protonları,
- 3,95 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,04 ve 4,35 ppm = Ali -CH₂ protonları,
- 7,56 - 7,60 ppm = Ar-H protonları,
- 9,89 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,

Ek olarak 12,64 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.13: 3g-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.14: 3g-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.8 “4-[5’-metil-4’-(3’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3h-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

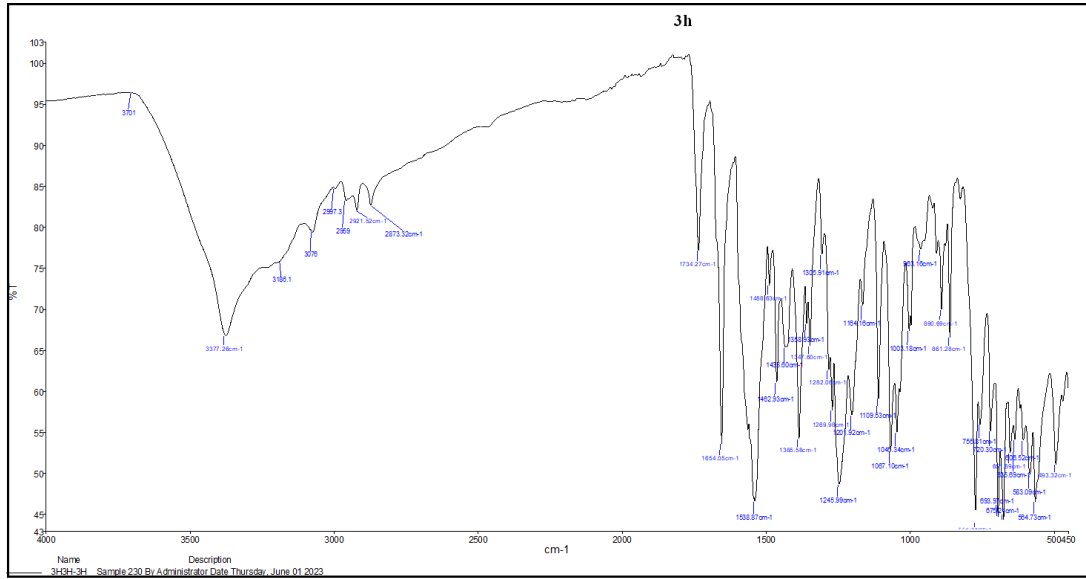
3h-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1433 ve 1462 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1734 cm^{-1} = pik C=O,
- 2873, 2921, 2959 ve 2997 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3076 ve 3186 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3377 cm^{-1} = pik -NH,
- 3701 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

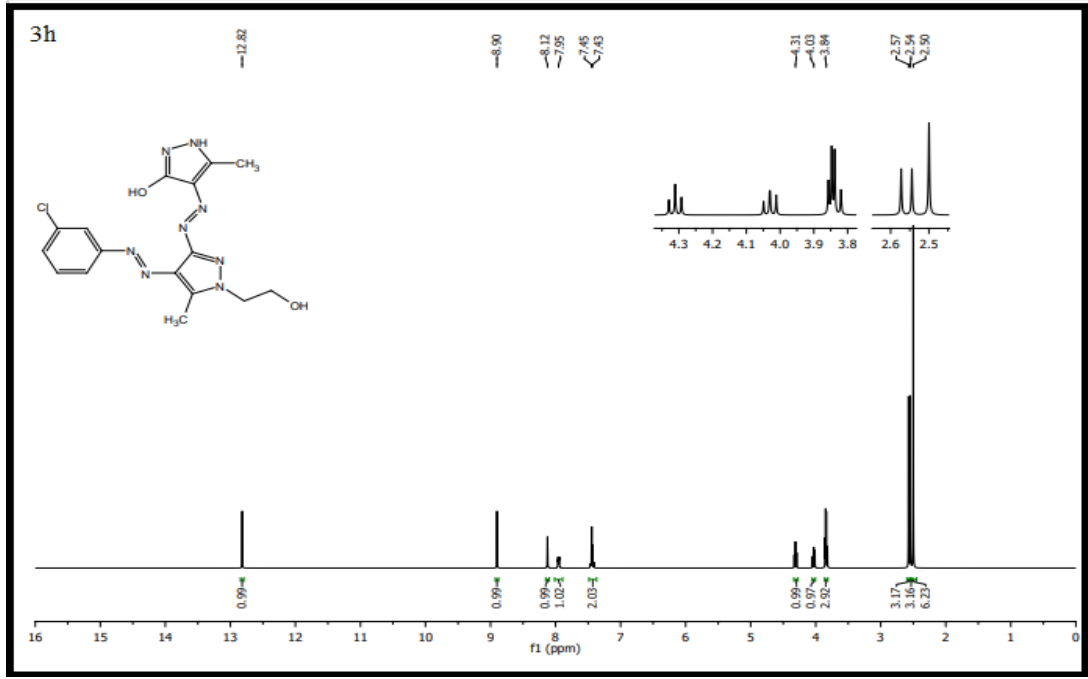
3h-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğini;

- 2,54 ve 2,57 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,84 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,03 ve 4,31 ppm = Ali-CH₂ protonları,
- 7,95 - 8,12 ppm = Ar-H protonları,
- 8,90 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,

Ek olarak 12,82 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.15: 3h-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.16: 3h-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

4.1.9 “4-[5’-metil-4’-(3’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3i-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

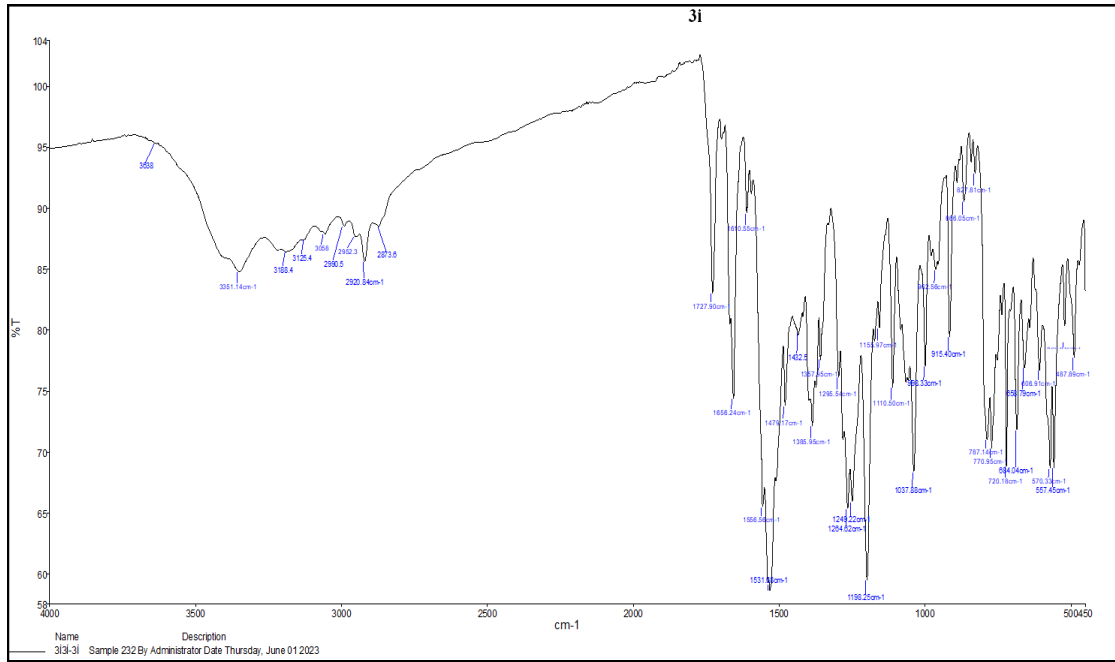
3i-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

- 1432 ve 1479 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1727 cm^{-1} = pik C=O,
- 2873, 2920, 2952 ve 2990 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3058 ve 3125 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3351 cm^{-1} = pik -NH,
- 3638 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

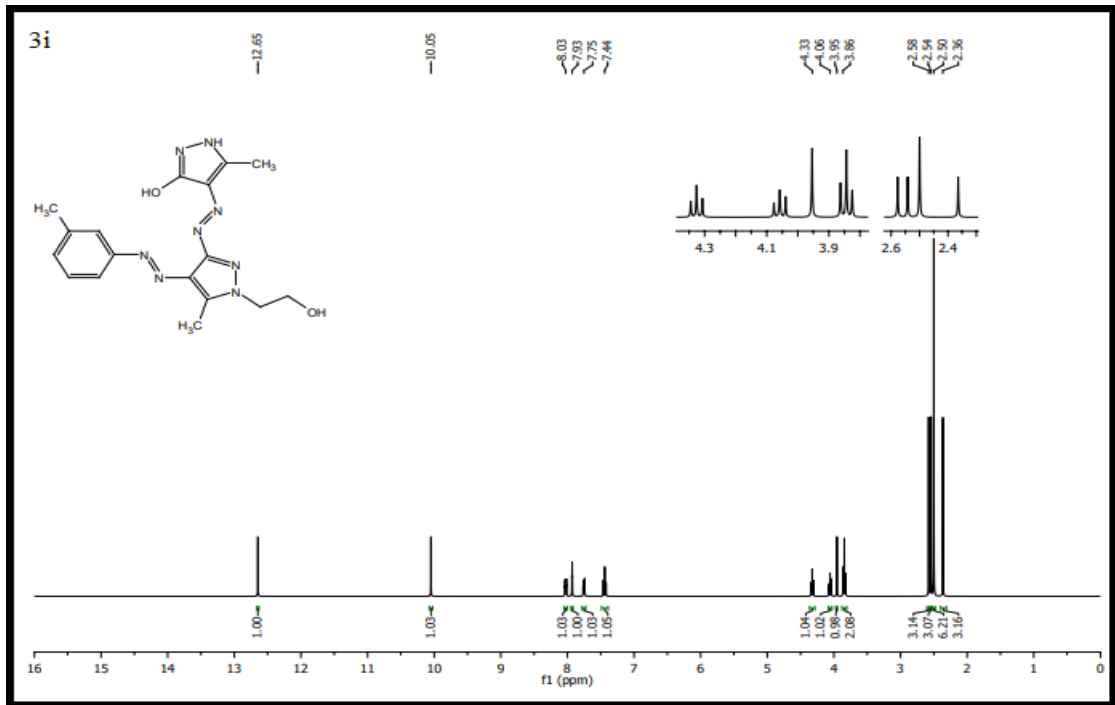
3i-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,36 2,54 ve 2,58 ppm = fenil, pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
- 3,95 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
- 4,06 ve 4,33 ppm = Ali-CH₂ protonları,
- 7,93 - 8,03 ppm = Ar-H protonları,
- 8,90 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,

Ek olarak 12,65 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17: 3i-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.18: 3i-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

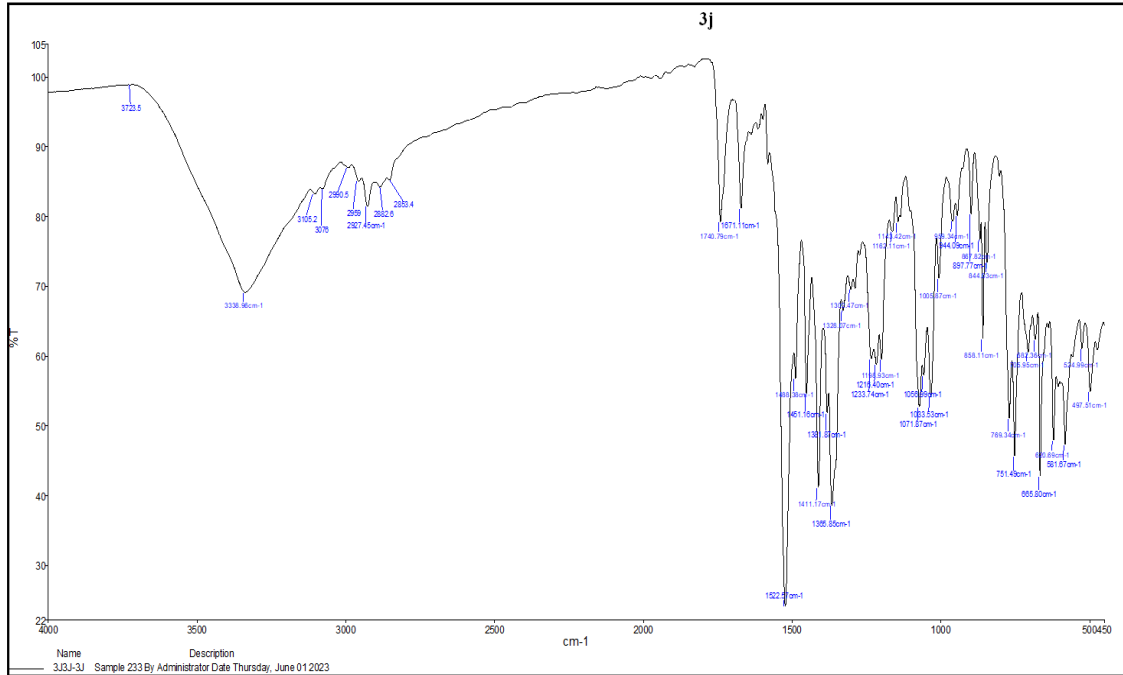
4.1.10 “4-[5’-metil-4’-(2’’-nitrofenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3j-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

3j-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

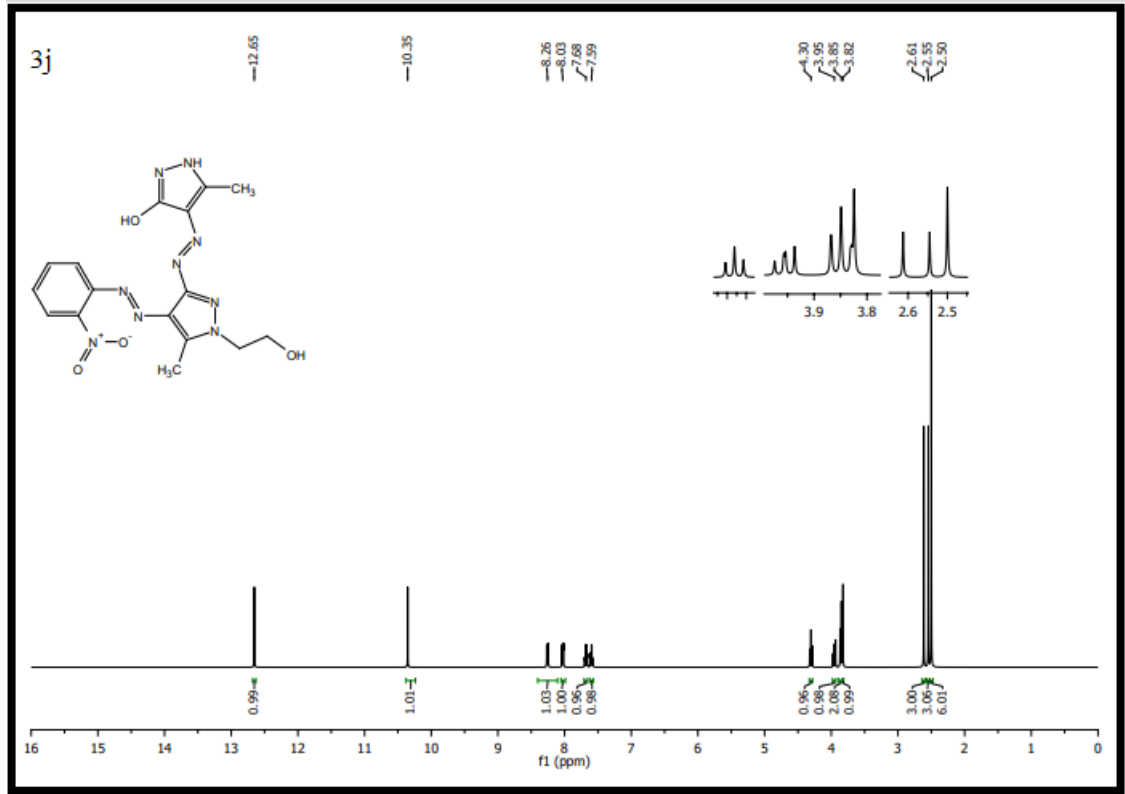
- 1411 ve 1451 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1740 cm^{-1} = pik C=O,
- 2853, 2882, 2927 ve 2959 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3076 ve 3105 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3338 cm^{-1} = pik -NH,
- 3723 cm^{-1} deki pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3j-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,55 ve 2,61 ppm = pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
 - 3,85 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
 - 3,85 ve 4,30 ppm = Ali-CH₂ protonları,
 - 8,03 - 8,26 ppm = Ar-H protonları,
 - 10,35 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,
- Ek olarak 12,65 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.19: 3j-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.20: 3j-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ grafiği

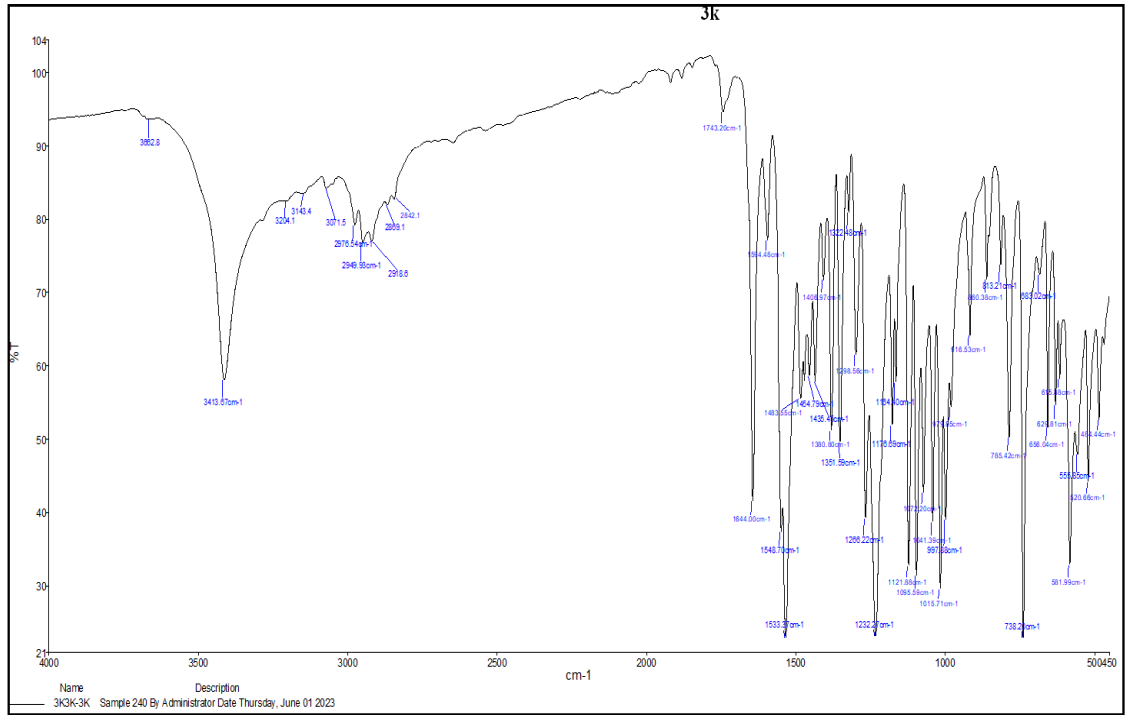
4.1.11 “4-[5’-metil-4’-(2’’-metoksifenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3k-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

3k-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

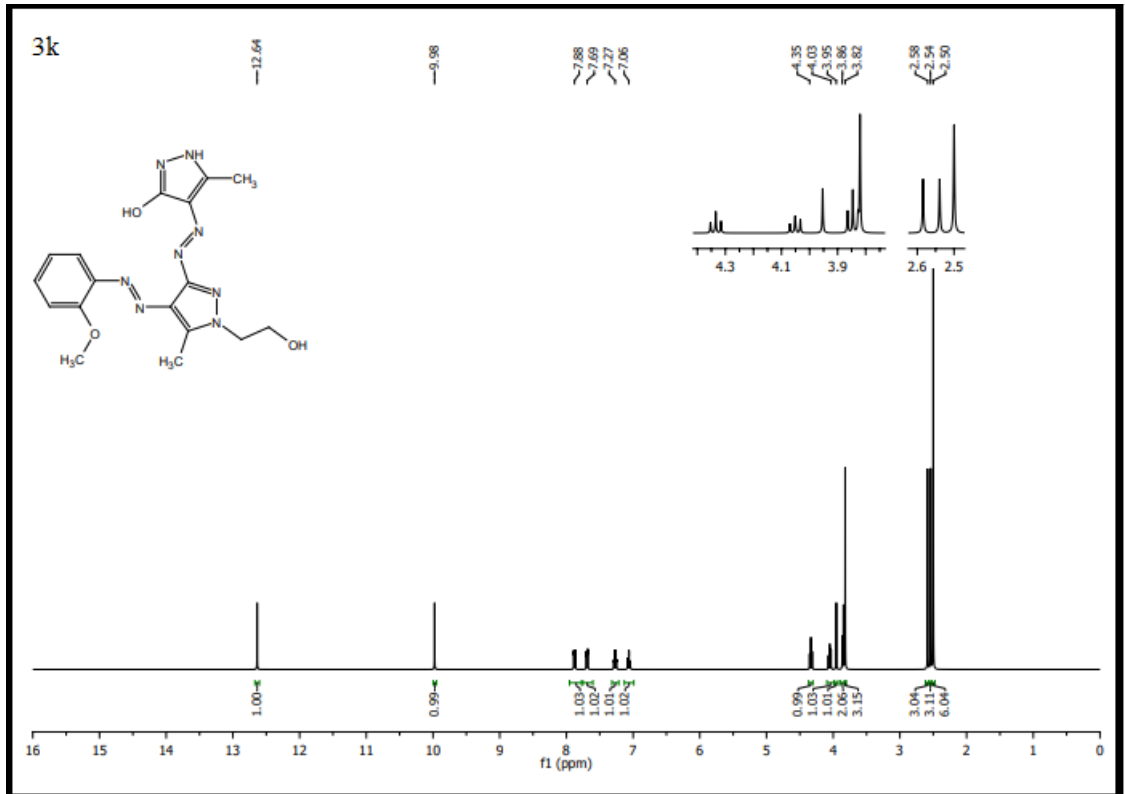
- 1454 ve 1483 cm^{-1} = pikler $\text{N}=\text{N}$,
- 1743 cm^{-1} = pik $\text{C}=\text{O}$,
- 2869 , 2918 , 2949 ve 2976 cm^{-1} = pikleri Al-i-H ,
- 3071 ve 3143 cm^{-1} = pik Ar-H ,
- 3413 cm^{-1} = pik $-\text{NH}$,
- 3662 cm^{-1} = pik $-\text{OH}$ bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3g-gk boyarmaddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- $2,54$ ve $2,58\text{ ppm}$ = pirazol ve pirazolona bağlanmış $-\text{CH}_3$ protonları,
 - $3,82\text{ ppm}$ = O-CH_3 protonları,
 - $3,95\text{ ppm}$ = C' a bağlı olan Ali-OH protonu,
 - $4,03$ ve $4,35\text{ ppm}$ = Ali-CH_2 protonları,
 - $7,69$ - $7,88\text{ ppm}$ = Ar-H protonları,
 - $9,98\text{ ppm}$ = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,
- Ek olarak $12,64\text{ ppm}$ $-\text{NH}$ protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.21: 3k-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.22: 3k-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

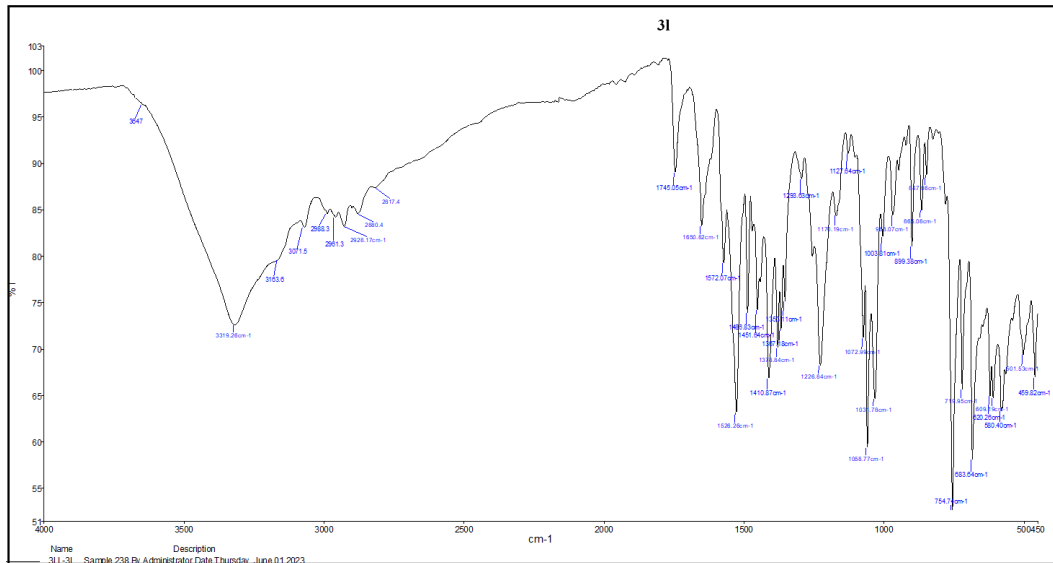
4.1.12 “4-[5’-metil-4’-(2’’-klorfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)-pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3l-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

3l-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

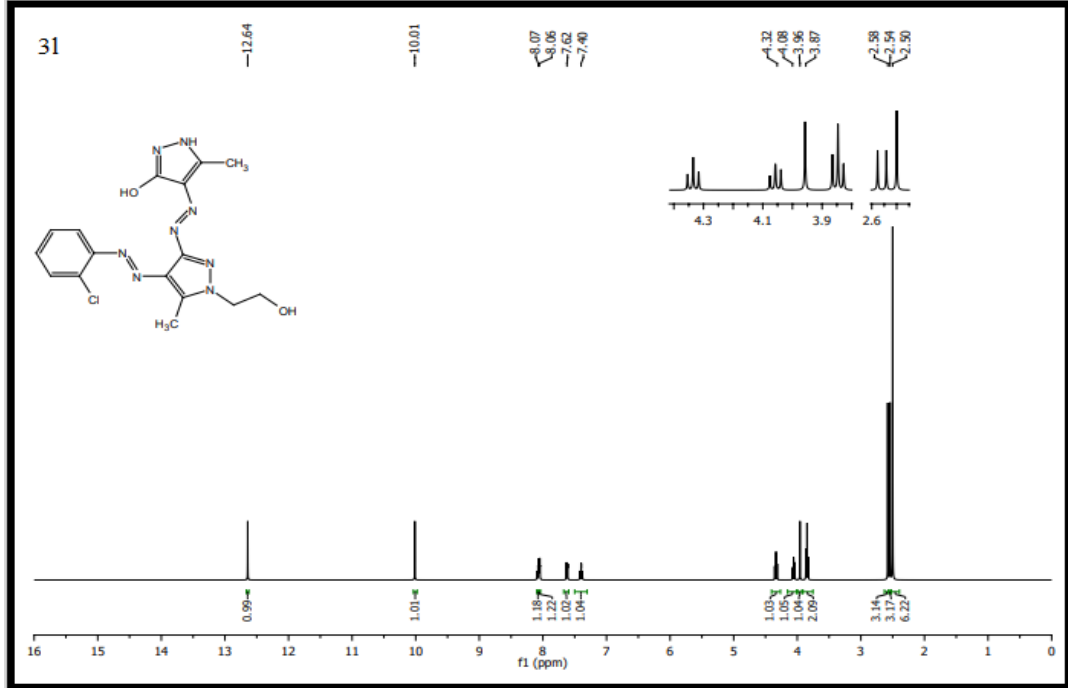
- 1451 ve 1486 cm^{-1} = pikler N=N,
- 1745 cm^{-1} = pik C=O,
- 2880, 2928, 2961 ve 2988 cm^{-1} = pikleri Ali-H,
- 3071 ve 3163 cm^{-1} = pik Ar-H,
- 3319 cm^{-1} = pik -NH,
- 3647 cm^{-1} = pik -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3l-gk bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,54 ve 2,58 ppm = pirazol ve pirazolona bağlı -CH₃ protonları,
 - 3,96 ppm = C’a bağlı Ali-OH protonu,
 - 4,08 ve 4,32 ppm = Ali-CH₂ protonları,
 - 8,06 - 8,07 ppm = Ar-H protonları,
 - 10,01 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,
- Ek olarak 12,64 ppm -NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.23: 3l-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.24: 3l-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

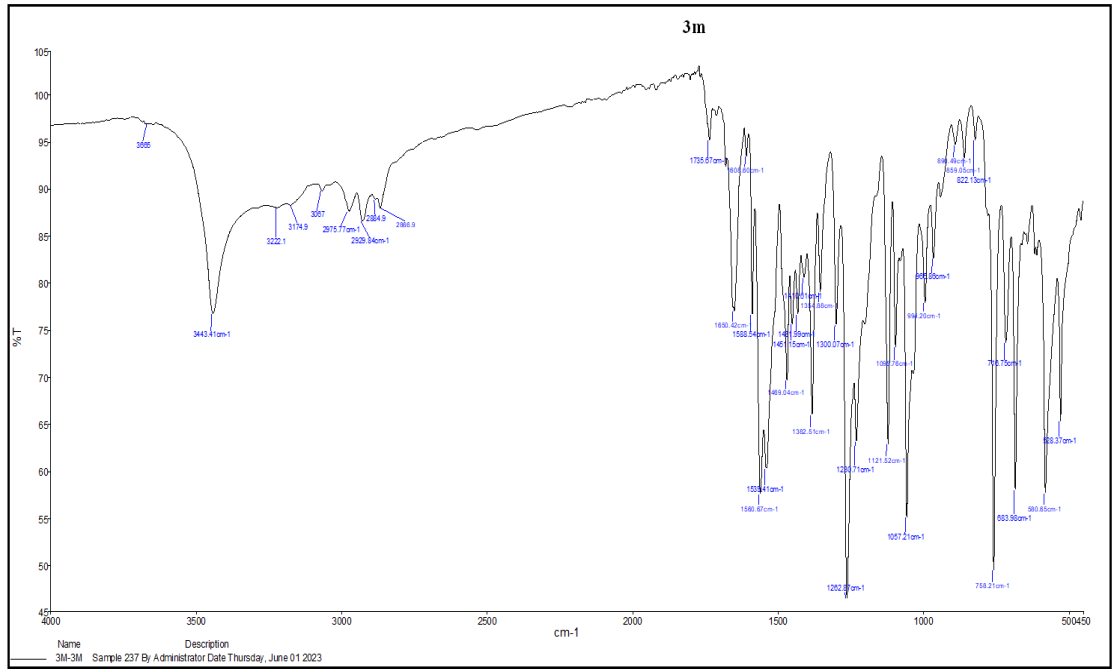
4.1.13 “4-[5’-metil-4’-(2’’-metilfenil)azo-1’-(2’’-hidroksietil)pirazol-3’-ilazo]-3-metil-5-pirazolon” (3m-gk) boyarmaddesinin yapı analizi

3m-gk boyarmaddesinin IR spektrum (şekil 4.1) verileri analiz edildiğinde;

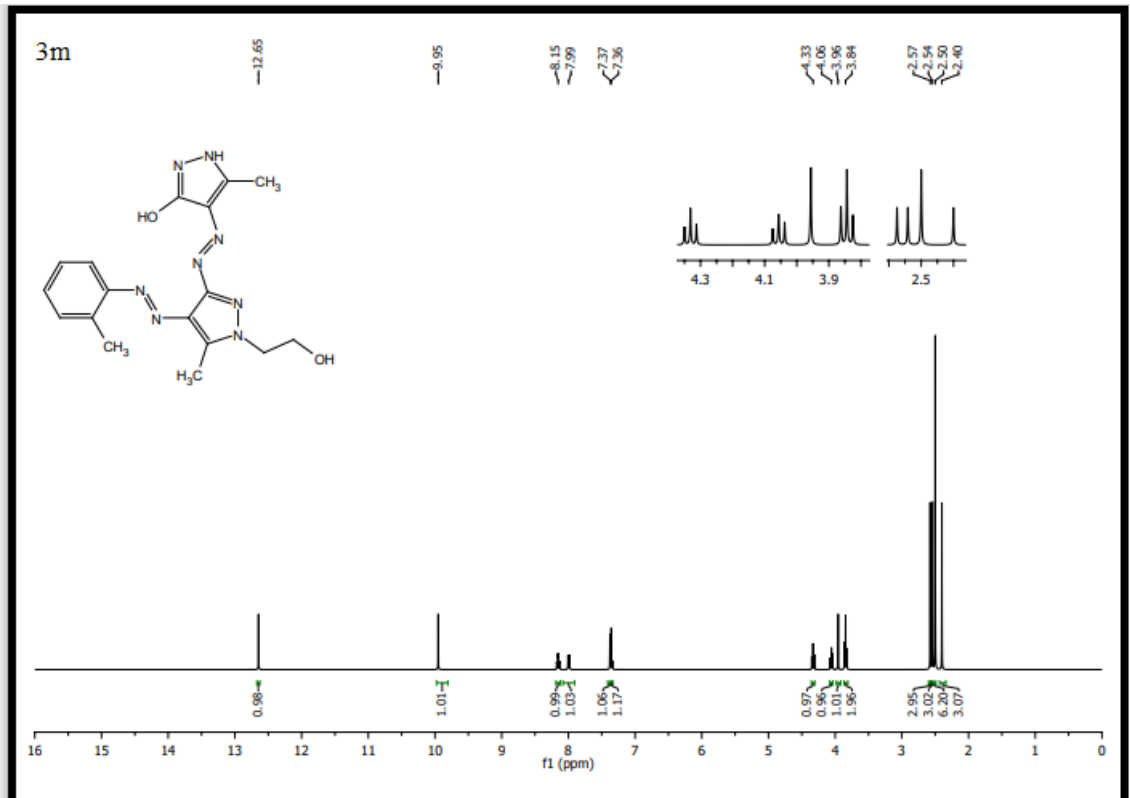
- 1451 ve 1488 cm⁻¹ = pikler N=N,
- 1735 cm⁻¹ = pik C=O,
- 2866, 2884, 2924 ve 2975 cm⁻¹ = pikleri Ali-H,
- 3067 ve 3174 cm⁻¹ = pik Ar-H,
- 3443 cm⁻¹ = pik –NH,
- 3665 cm⁻¹ = pikler -OH bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

3m-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrum (şekil 4.2) verileri analiz edildiğinde;

- 2,40, 2,54 ve 2,57 ppm = fenil, pirazol ve pirazolona bağlanmış -CH₃ protonları,
 - 3,96 ppm = C’a bağlı olan Ali-OH protonu,
 - 4,06 ve 4,33 ppm = Ali-CH₂ protonları,
 - 7,99 - 8,15 ppm = Ar-H protonları,
 - 9,95 ppm = pirazol halkasına bağlı Ar-OH protonu,
- Ek olarak 12,65 ppm –NH protonuna ait pikler olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.25: 3m-gk boyarmaddesinin IR grafiği



Şekil 4.26: 3m-gk boyarmaddesinin ¹H-NMR grafiği

Tablo 4.1: (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerinin IR verileri

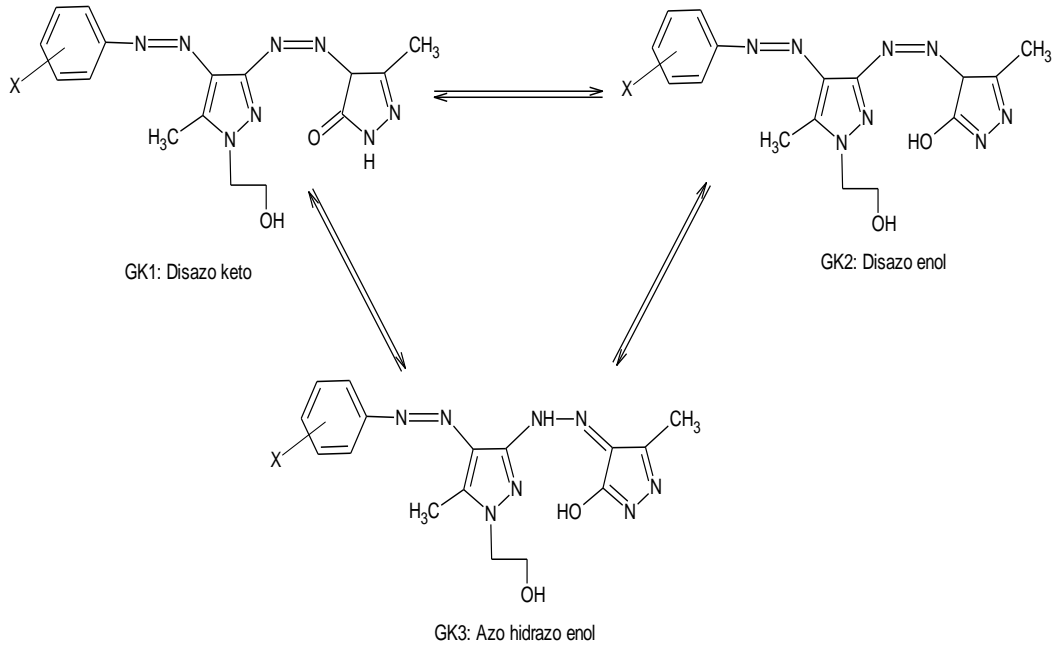
Madde No	ν (cm ⁻¹)					
	N=N	C=O	Alifatik-H	Ar-H	N-H	O-H
3a-gk	1435, 1482	1649	2869,2918, 2942,2985	3051, 3154	3427	3671
3b-gk	1426, 1488	1746	2848,2869, 2924,3006	3105, 3162	3319	3686
3c-gk	1422, 1486	1738	2835,2928, 2969,3008	3081, 3210	3372	3694
3d-gk	1408, 1481	1725	2920,2955 2988,3063	3087, 3186	3316	3659
3e-gk	1413, 1443	1720	2875,2922, 2988,3024	3064, 3187	3322	3456
3f-gk	1449, 1488	1739	2880,2928, 2959,3040	3096, 3168	3352	3743
3g-gk	1413, 1495	1741	2846,2871, 2926,2974	3046, 3096	3332	3662
3h-gk	1433, 1462	1734	2873,2921, 2959,2997	3076, 3186	3377	3701
3i-gk	1432, 1479	1727	2873,2920, 2952,2990	3058, 3125	3351	3638
3j-gk	1411, 1451	1740	2853,2882, 2927,2959	3076, 3105	3338	3723
3k-gk	1454, 1483	1743	2869,2918, 2949,2976	3071, 3163	3413	3662
3l-gk	1451, 1486	1745	2880,2928, 2961,2988	3071, 3163	3319	3647
3m-gk	1451, 1488	1735	2866,2884, 2929,2975	3067, 3174	3443	3665

Tablo 4.2: (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerinin ¹H-NMR verileri

Madde No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆)						
	-CH ₃	Ali -OH	-CH ₂	Ar-H	Ar – OH	-NH	-OCH ₃
3a-gk	2,54, 2,58	3,96	4,06, 4,33	7,51, 7,96, 8,19	10,07	12,65	-
3b-gk	2,54, 2,58	3,96	4,06, 4,33	8,20, 8,33	10,40	12,66	-
3c-gk	2,54 2,57	3,95	4,06, 4,33	7,33, 7,85	10,23	12,64	3,77
3d-gk	2,54, 2,57	3,95	4,06, 4,32	7,53, 7,95	10,14	12,66	-
3e-gk	2,31, 2,53, 2,59	3,95	4,07, 4,35	7,23, 7,89	9,82	12,64	-
3f-gk	2,54, 2,57	3,96	4,06, 4,33	8,09, 8,11	10,39	12,65	-
3g-gk	2,54, 2,57	3,95	4,04, 4,35	7,56 7,60	9,89	12,64	3,80
3h-gk	2,54, 2,57	3,84	4,03, 4,31	7,95, 8,12	8,90	12,82	-
3i-gk	2,36, 2,54, 2,58,	3,95	4,06, 4,33	7,93, 8,03	10,05	12,65	-
3j-gk	2,55, 2,58	3,85	3,95, 4,30	8,03 8,26	10,35	12,65	-
3k-gk	2,54, 2,58	3,95	4,03, 4,35	7,69, 7,88	9,98	12,64	3,82
3l-gk	2,54, 2,58	3,96	4,08, 4,32	8,06, 8,07	10,01	12,65	-
3m-gk	2,40, 2,54, 2,57	3,96	4,06, 4,33	7,99, 8,15	9,95	12,65	-

4.1.14 (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin taotomerik özellikleri

Sentezlenmiş olan boyarmaddeler üç farklı taotomerik yapıda bulunabilirler. Bu olası yapılar aşağıda şekil 4.27 gösterilen Disazo Enol (GK₁), Azo-Hidrazo-Keto (GK₂) ve Azo-Hidrazo-Enol (GK₃) formlarında olabilirler. Boyarmaddelerin IR grafikleri analiz edildiğinde ve Tablo 4.1'deki verilere göre iki tane -N=N- pikinin olması, aynı zamanda pirazolon halkasına bağlı -C=O- pikinin görülmesi sonuç olarak sentezlenen boyarmaddelerin katı fazda Disazo Keto (GK₁) yapısında olacağını göstermektedir.

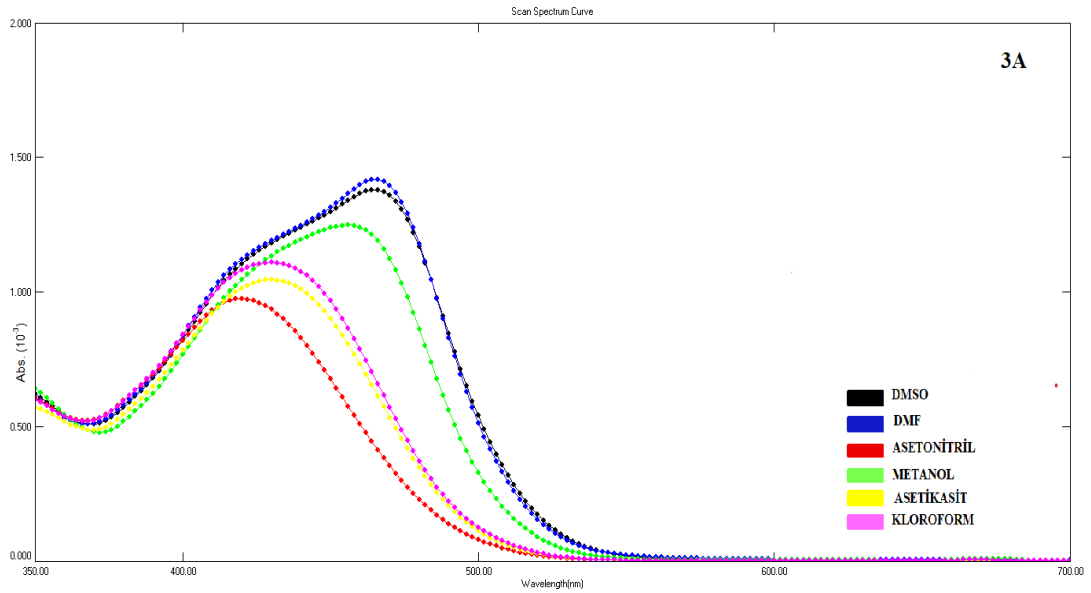


Şekil 4.27: (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin olası taotomerik yapıları

4.2 ABSORBSİYON ETKİSİ

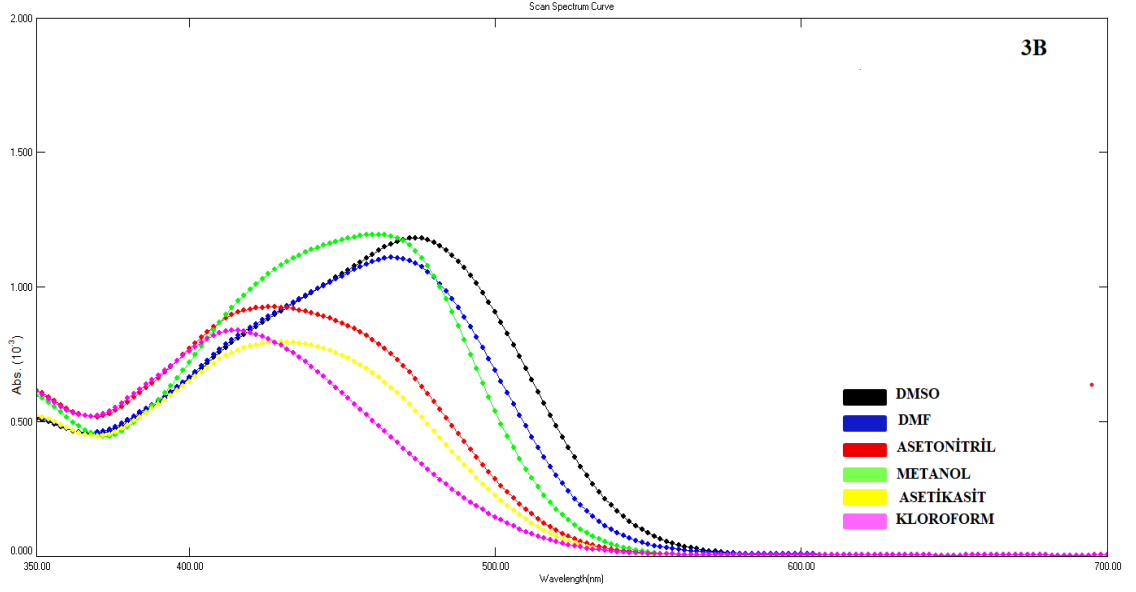
4.2.1 (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin UV-Vis spektrumlarına çözücü etkisi

Bu bölümde elde edilen 13 farklı (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin DMSO (C_2H_6OS), DMF (C_3H_7NO), asetonitril (C_2H_3N), metanol (CH_3OH), asetik asit (CH_3COOH) ve kloroform ($CHCl_3$) gibi farklı çözücüler içerisinde UV-Vis spektrumları tek tek incelenmiş ve spektrum verileri ayrıntılı bir şekilde tablo 4.3 verilmiştir.



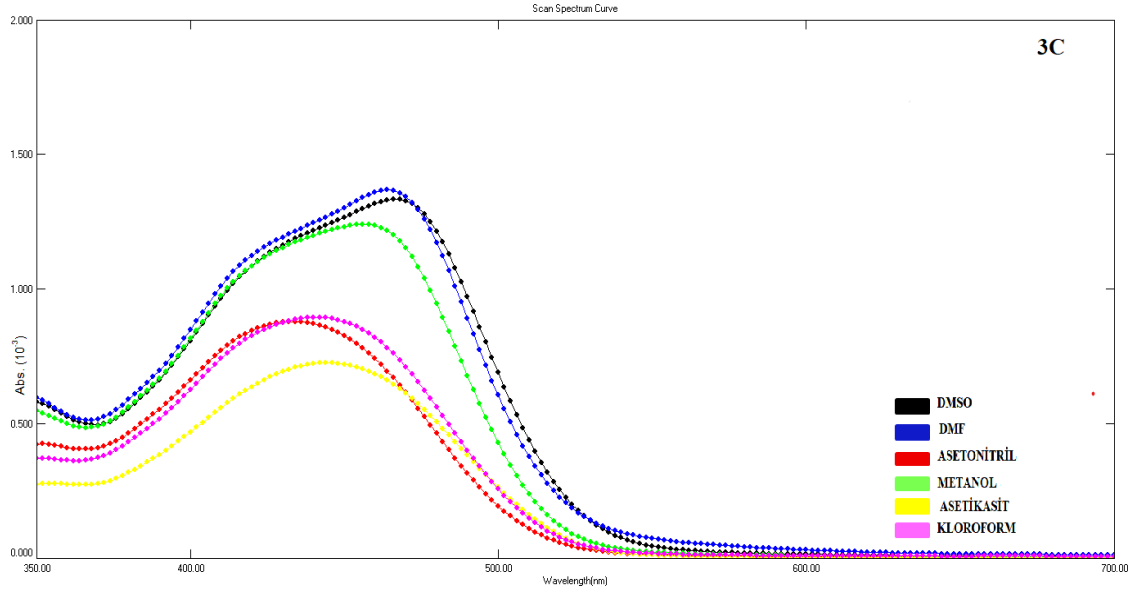
Şekil 4.28: 3a-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3a-gk boyarmaddesinin şekil 4.28’de verilen spektrumu incelendiğinde, analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma ($CHCl_3$) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiştir. Asetonitril (C_2H_3N), içerisinde hipsokromik kayma gözlemlenirken DMSO (C_2H_6OS), DMF (C_3H_7NO) ve metanol (CH_3OH), batokromik kayma gözlenmiştir.



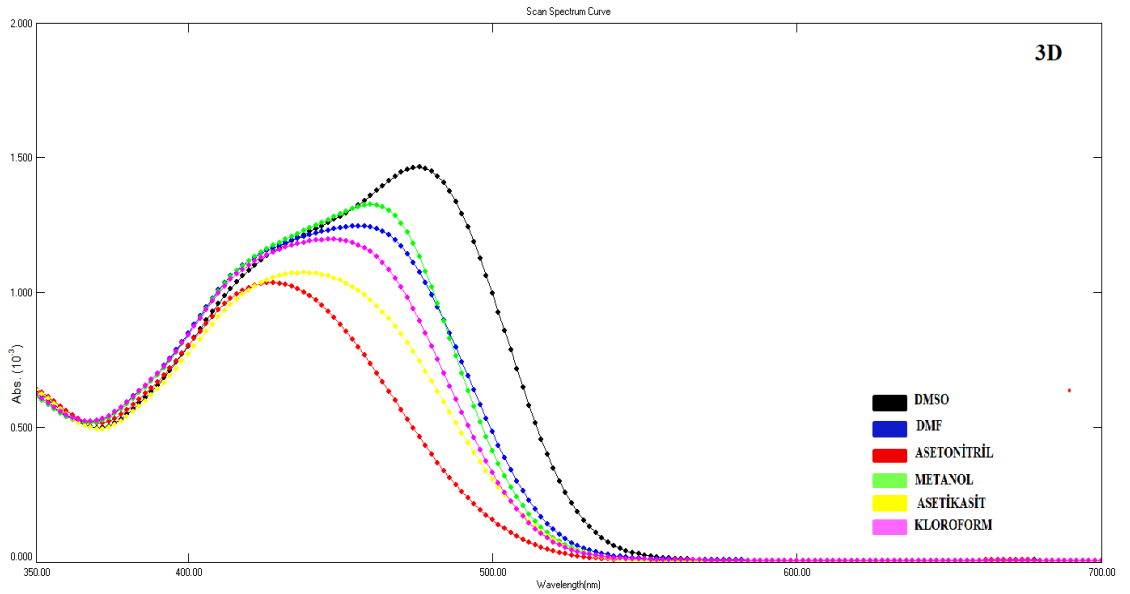
Şekil 4.29: 3b-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3b-gk boyarmaddesinin şekil 4.29’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında asetik asit (CH_3COOH), aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) ve methanol (CH_3OH), batokromik kayma gözlenmiştir.



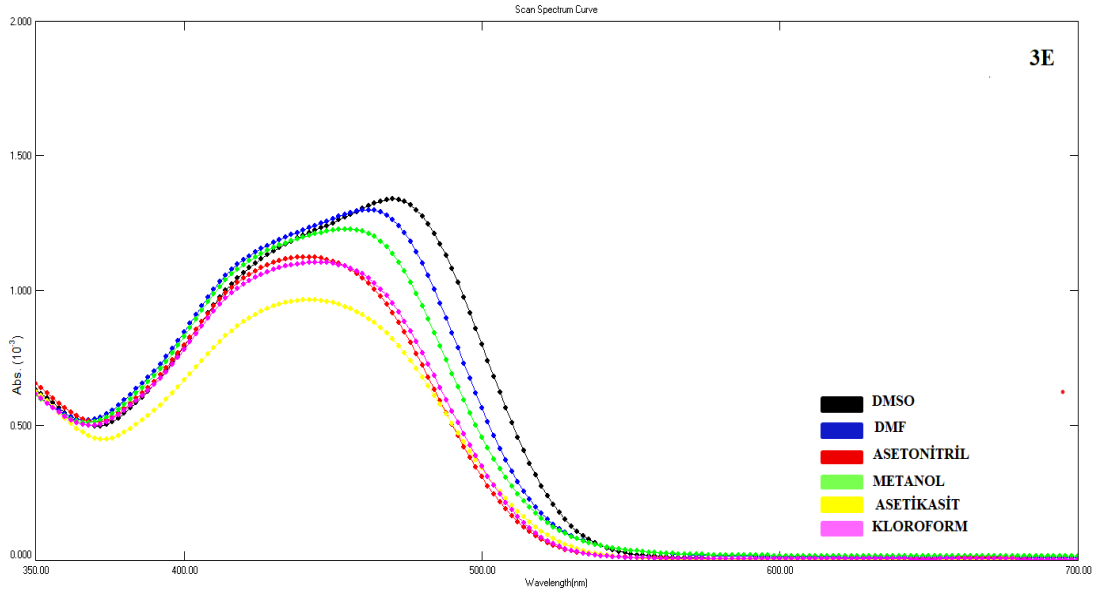
Şekil 4.30: 3c-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3c-gk boyarmaddesinin şekil 4.30’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında asetik asit (CH_3COOH) ve aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) ve methanol (CH_3OH), batokromik kayma gözlenmiştir.



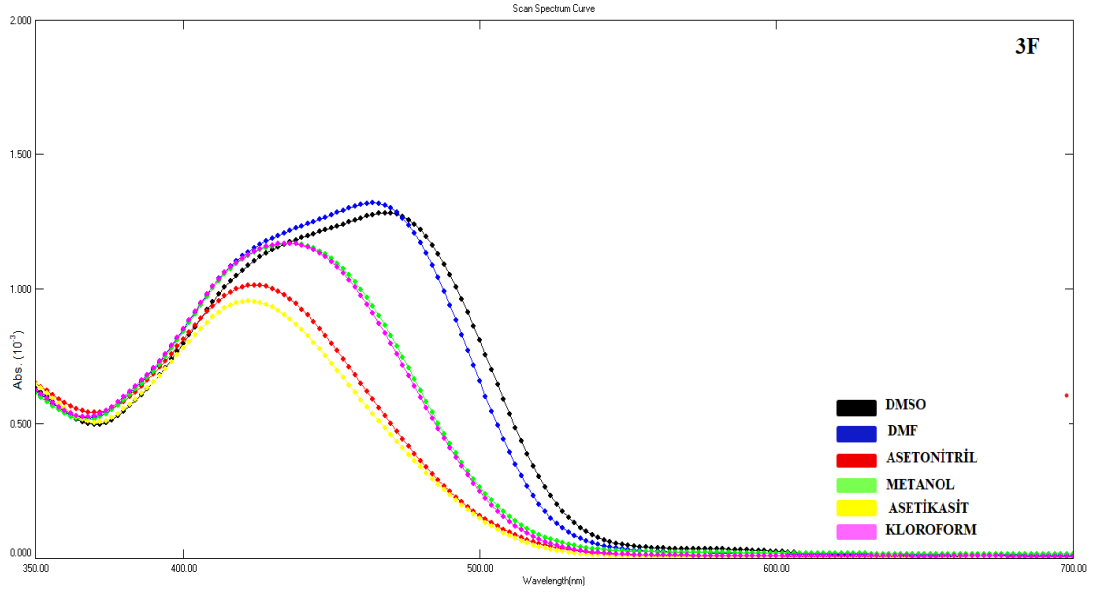
Şekil 4.31: 3d-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3d boyarmaddesinin şekil 4.31’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) içinde hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmezken, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) ve methanol (CH_3OH), batokromik kayma gözlenmiştir.



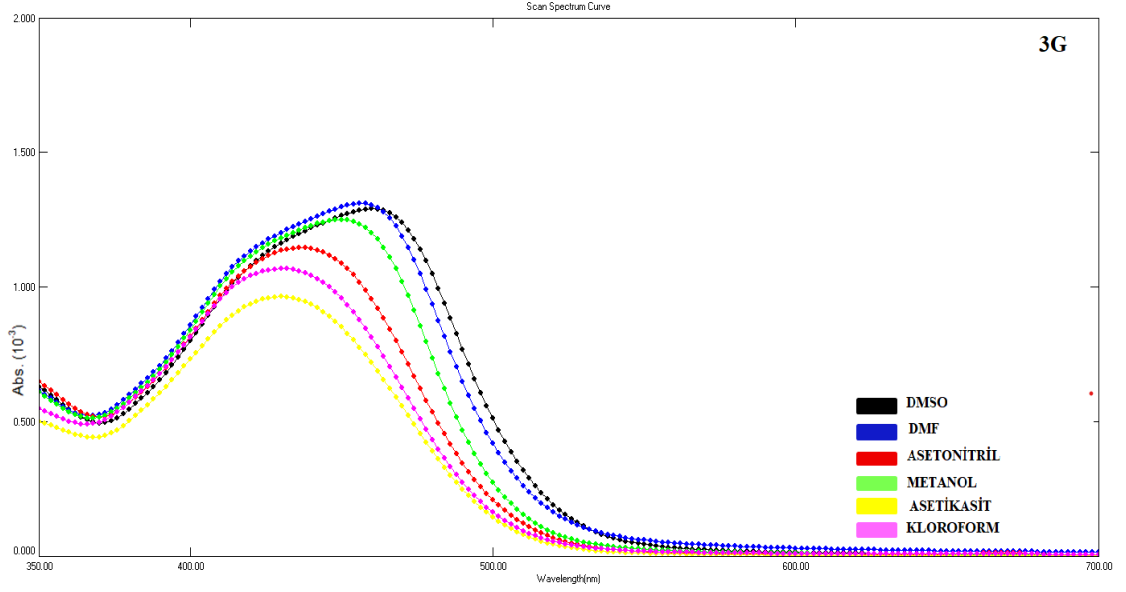
Şekil 4.32: 3e-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3e-gk boyarmaddesinin şekil 4.32’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) ve methanol (CH_3OH), batokromik kayma gözlenmiştir.



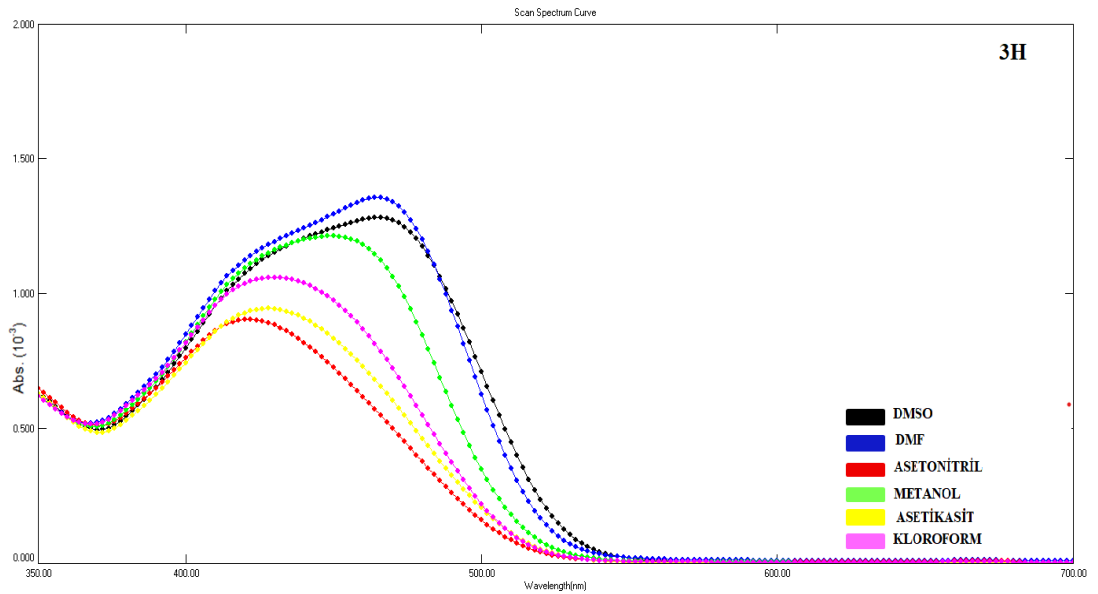
Şekil 4.33: 3f-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3f-gk boyarmaddesinin şekil 4.33’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde hipsokromik kayma gözlenmiştir. Methanol (CH_3OH), içerisinde net bir değişim gözlenmemişken, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



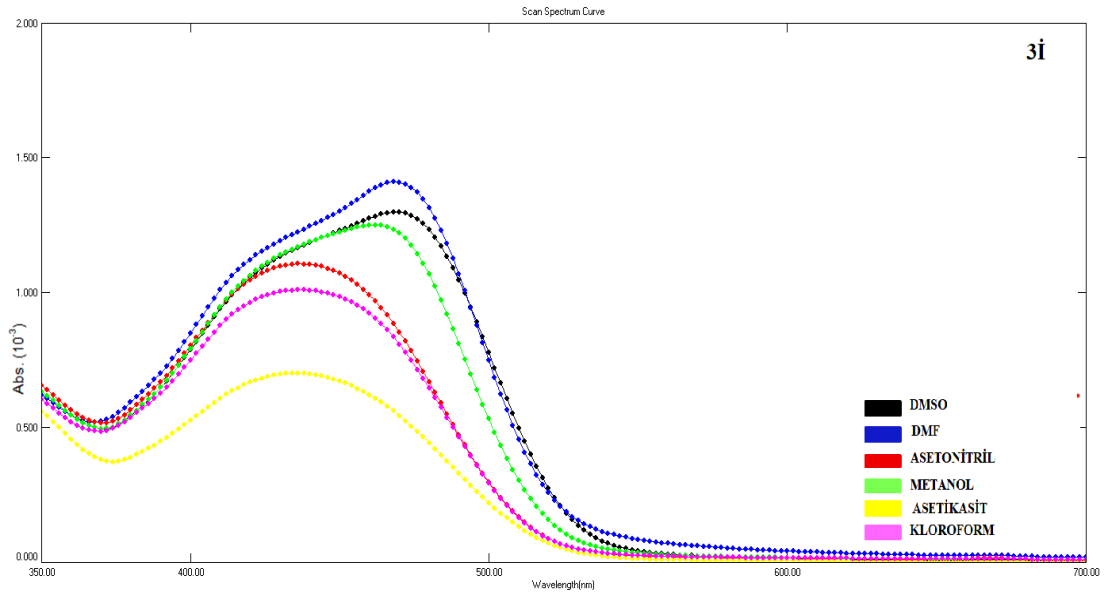
Şekil 4.34: 3g-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3g-gk boyarmaddesinin şekil 4.34’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir



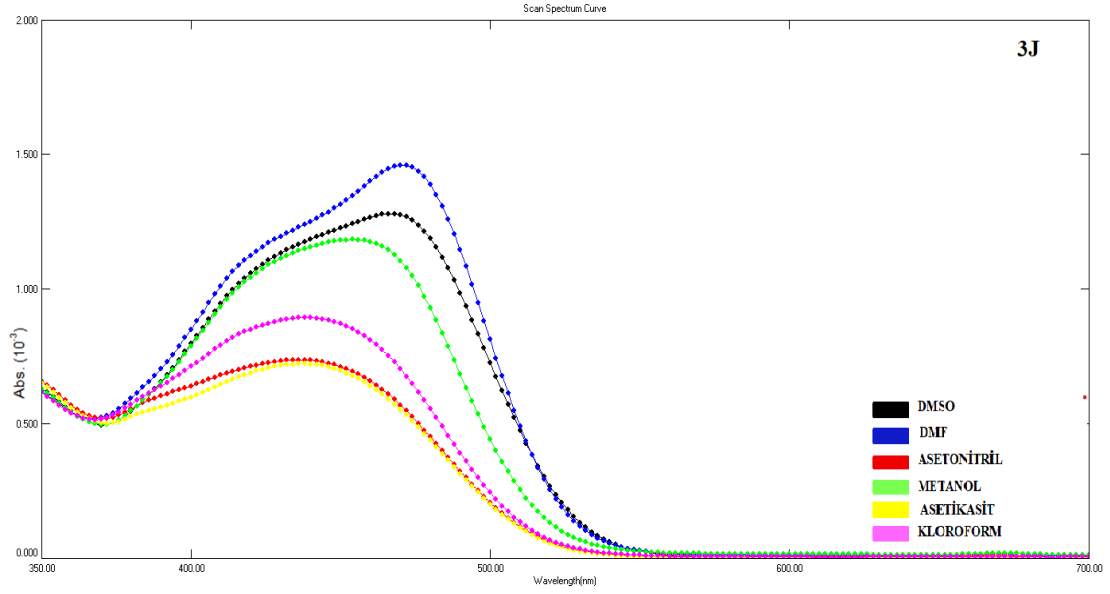
Şekil 4.35: 3h-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3h-gk boyarmaddesinin şekil 4.35’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



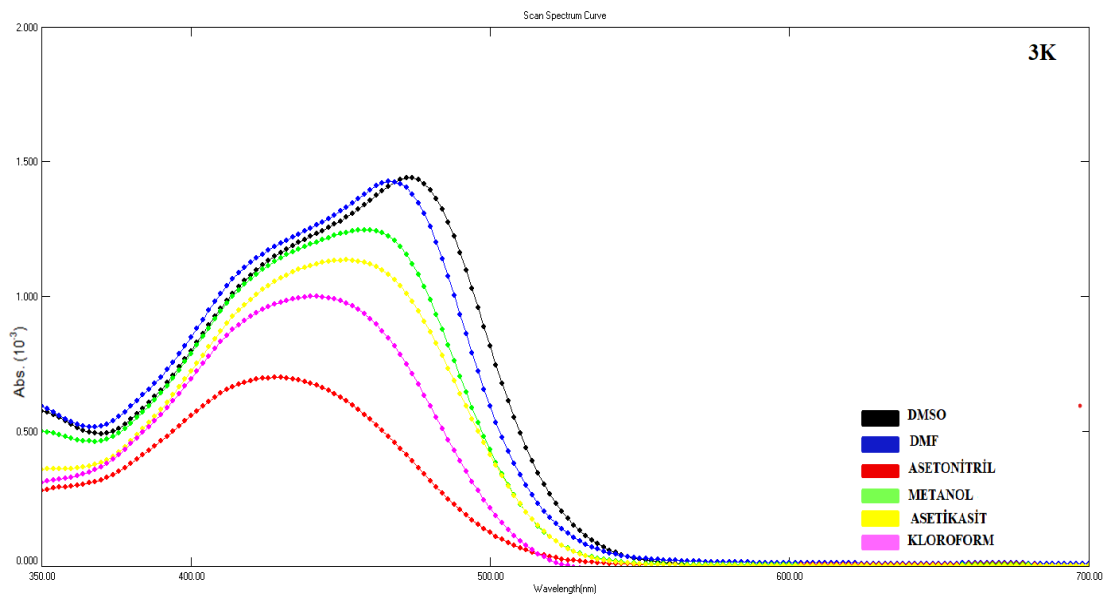
Şekil 4.36: 3i-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3i-gk boyarmaddesinin şekil 4.36’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, methanol (CH_3OH), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



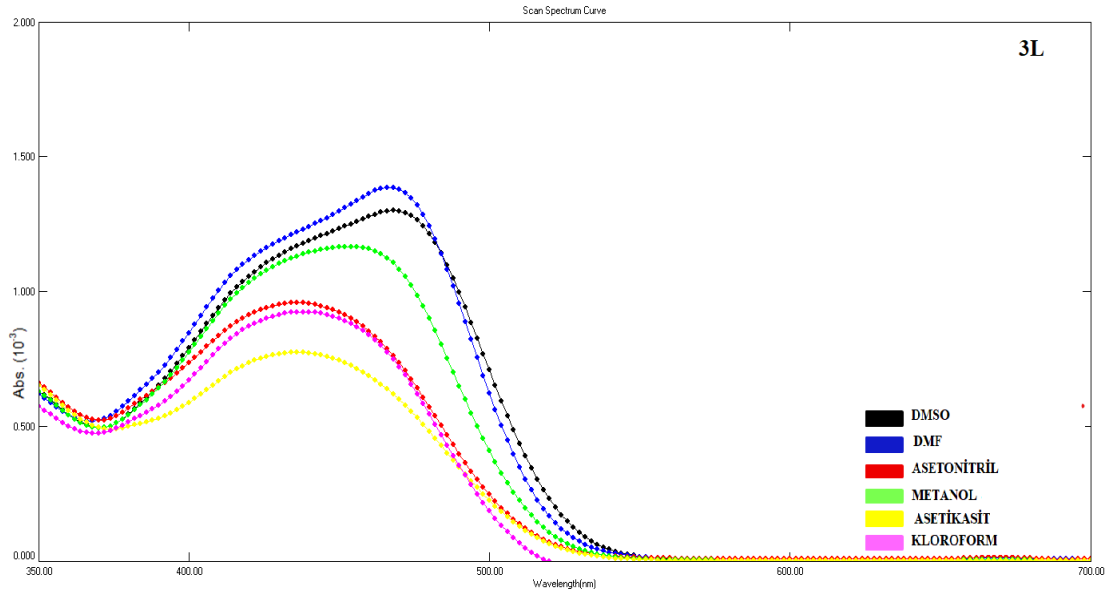
Şekil 4.37: 3j-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3j-gk boyarmaddesinin şekil 4.37’de verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) içerisinde net bir değişim gözlenmemiş, methanol (CH_3OH), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



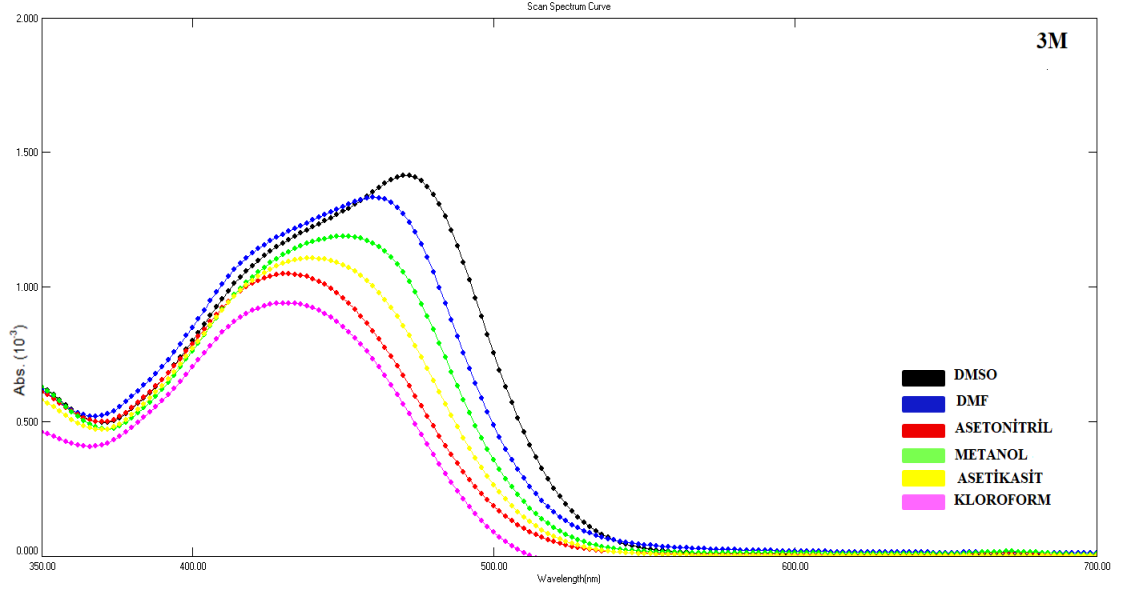
Şekil 4.38: 3k-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3k-gk boyarmaddesinin şekil 4.38’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) içerisinde hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit (CH_3COOH),methanol (CH_3OH), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



Şekil 4.39: 3l-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

3l-gk boyarmaddesinin şekil 4.39’da verilen spektrumu incelendiğinde analiz edilen bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ve asetik asit (CH_3COOH) net bir değişim gözlenmemiştir. Methanol (CH_3OH), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.



Şekil 4.40: 3m-gk boyarmaddesinin altı farklı çözücüdeki absorpsiyon grafiği

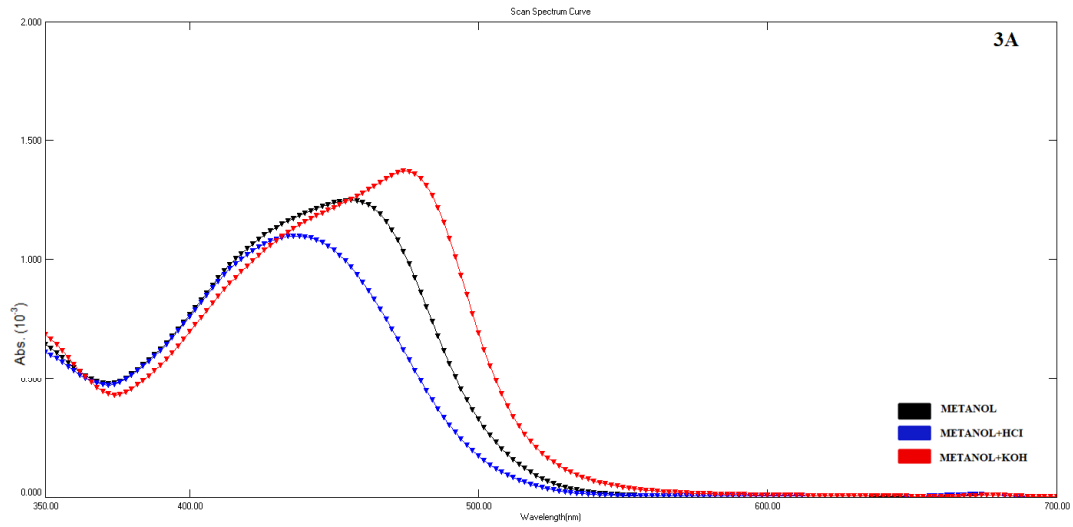
3m-gk boyarmaddesinin şekil 4.40'da verilen spektrumu incelendiğinde bütün çözücüler içinde bir tane max absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Spektruma bakıldığında kloroforma (CHCl_3) göre max absorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında aseto nitril($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) içerisinde net bir değişim gözlenmemiştir. Asetik asit (CH_3COOH), methanol (CH_3OH), DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ve DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) batokromik kayma gözlenmiştir.

Tablo 4.3: (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin altı farklı çözücüdeki max dalga boyu verileri (nm).

Madde No	(nm)					
	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
3a-gk	468	468	420	460	430	432
3b-gk	474	468	424	464	428	414
3c-gk	470	466	434	460	444	440
3d-gk	476	460	426	464	440	446
3e-gk	472	464	442	458	442	442
3f-gk	470	466	424	438	422	436
3g-gk	464	460	438	454	428	432
3h-gk	468	468	422	448	426	430
3i-gk	472	470	438	466	436	438
3j-gk	470	472	438	458	438	438
3k-gk	474	470	428	462	450	440
3l-gk	470	468	436	456	436	438
3m-gk	474	480	432	450	442	432

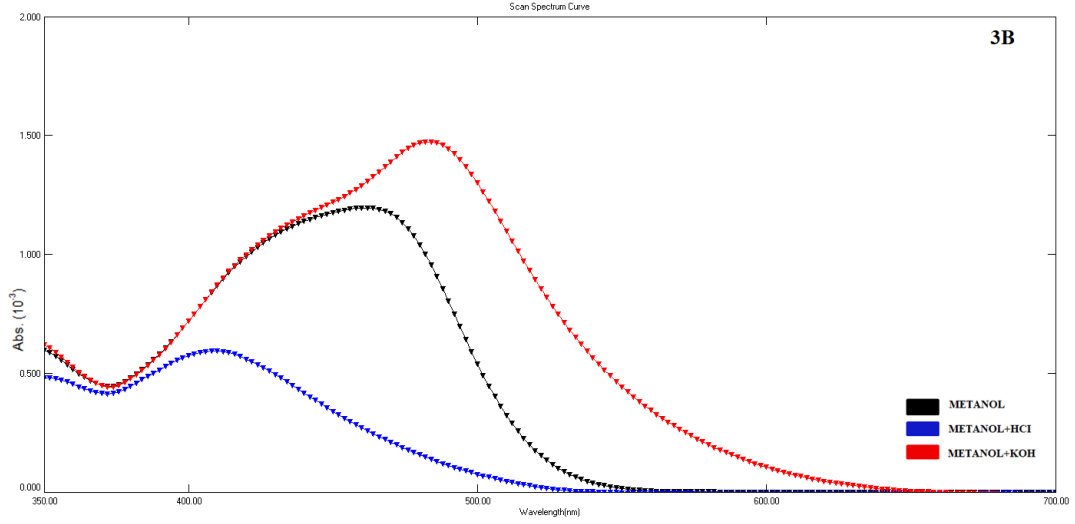
4.2.2 (3a-3m)-gk boyarmaddelerinin UV-Vis spektrumlarına asit-baz etkisi

Burada sentezlenen (3a-3m)-gk disazo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları metanol ve metanol çözeltisine HCl-KOH eklenerek asit-baz etkisi izlenmiştir. UV-Vis. spektrumlarında gözlenen değişiklikler tablo 4.4 özetlenmiştir.



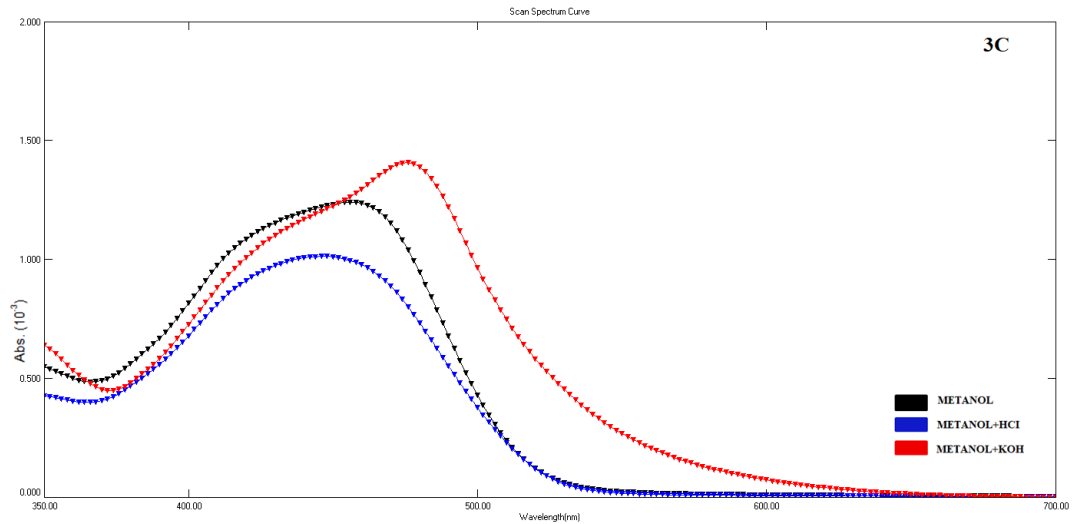
Şekil 4.41: 3a-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3a-gk bileşiğinin şekil 4.41’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3a-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



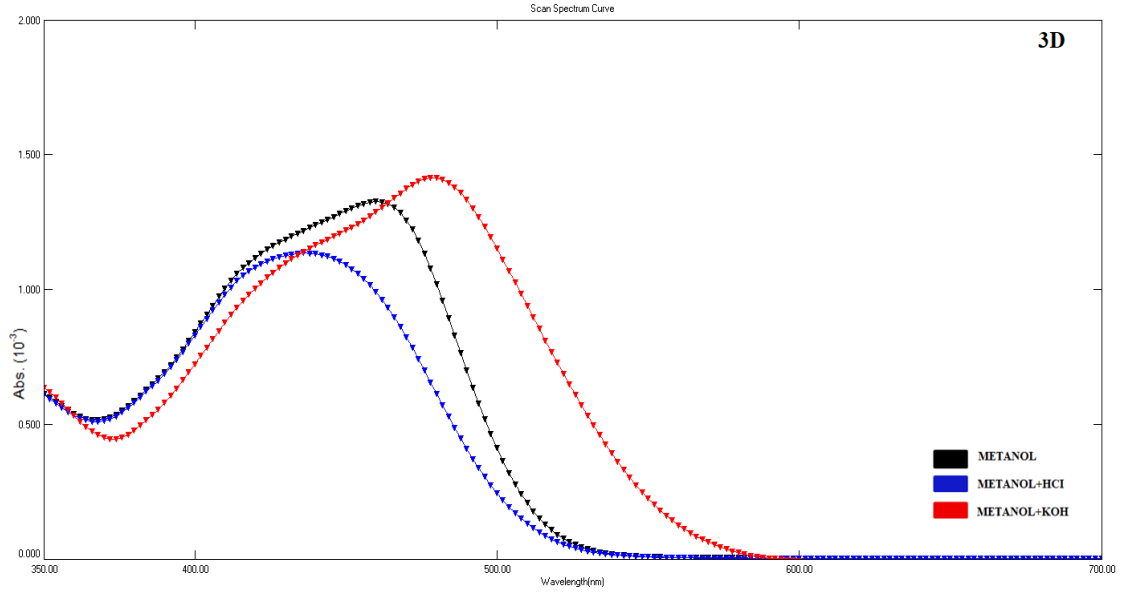
Şekil 4.42: 3b-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3b-gk bileşiğinin şekil 4.42’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3b-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



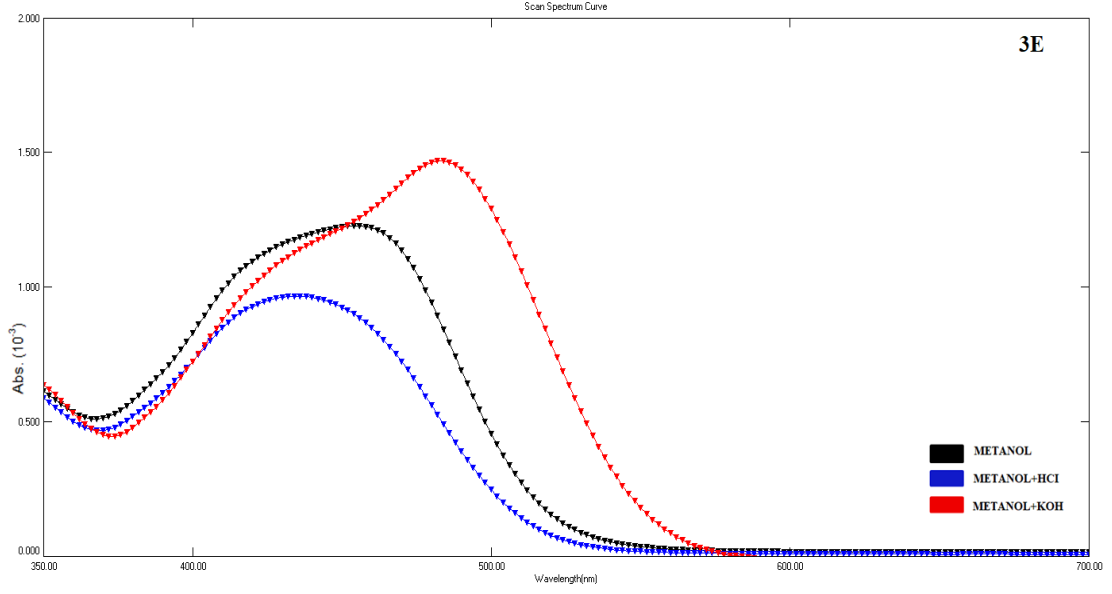
Şekil 4.43: 3c-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3c-gk bileşiminin şekil 4.43’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3c-gk bileşiminin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.44: 3d-gk bileşiminin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

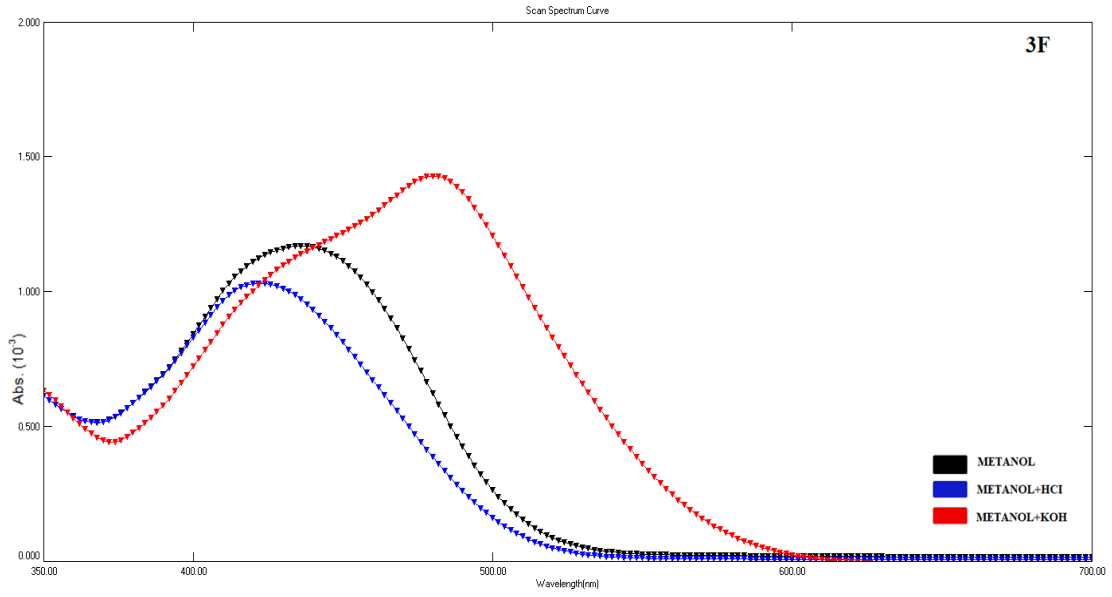
3d-gk bileşiminin şekil 4.44’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3d-gk bileşiminin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir



Şekil 4.45: 3e-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

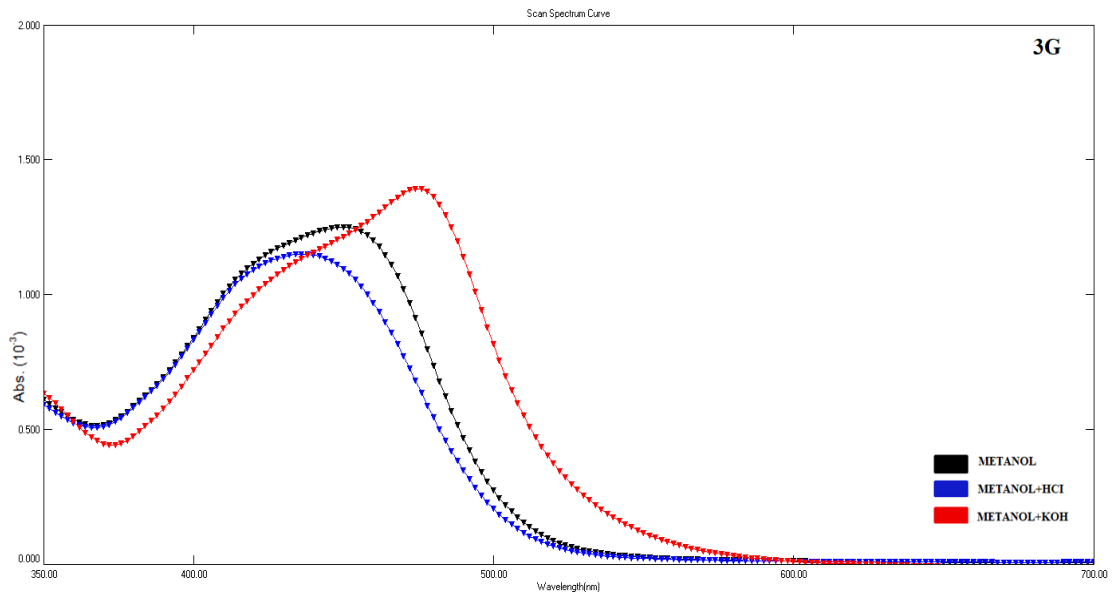
3e-gk bileşiğinin şekil 4.45’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3e-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani

batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



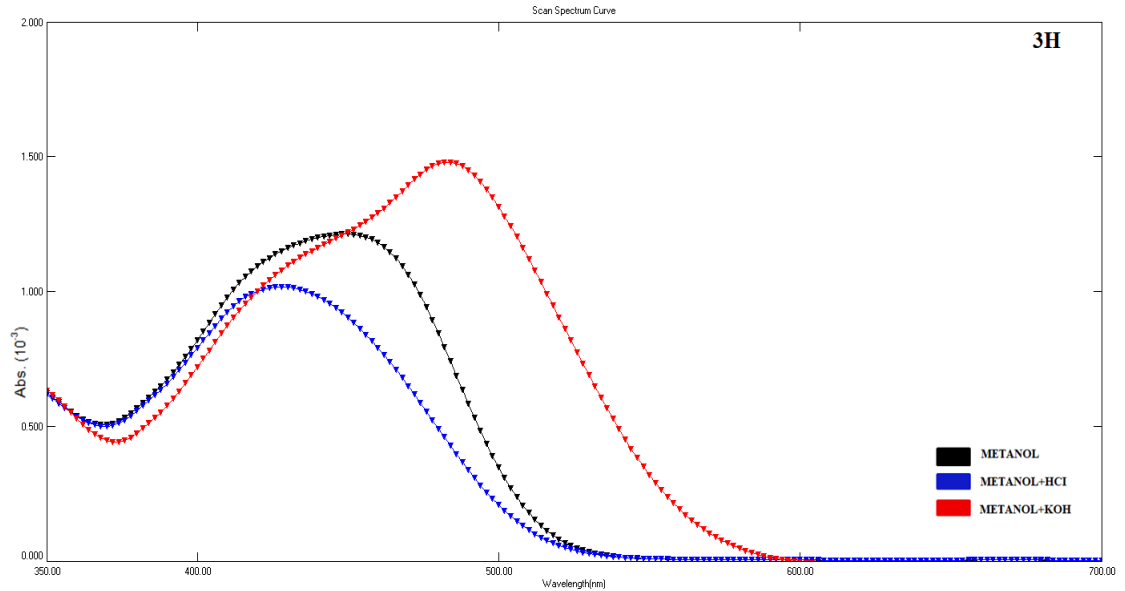
Şekil 4.46: 3f-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3f-gk bileşiğinin şekil 4.46'de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3f-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



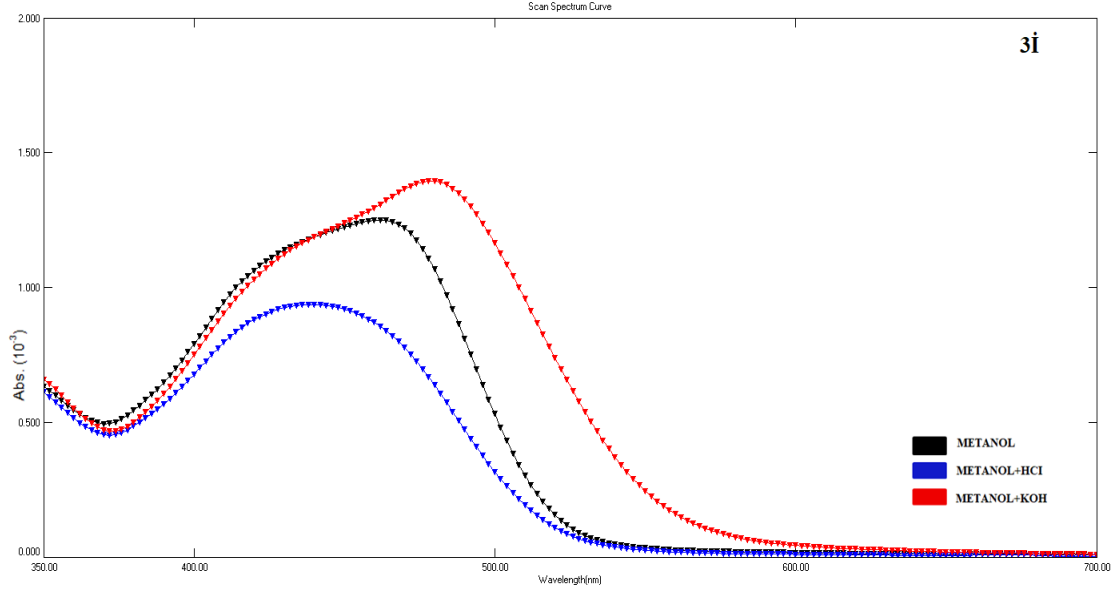
Şekil 4.47: 3g-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3g-gk bileşiğinin şekil 4.47’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3g-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



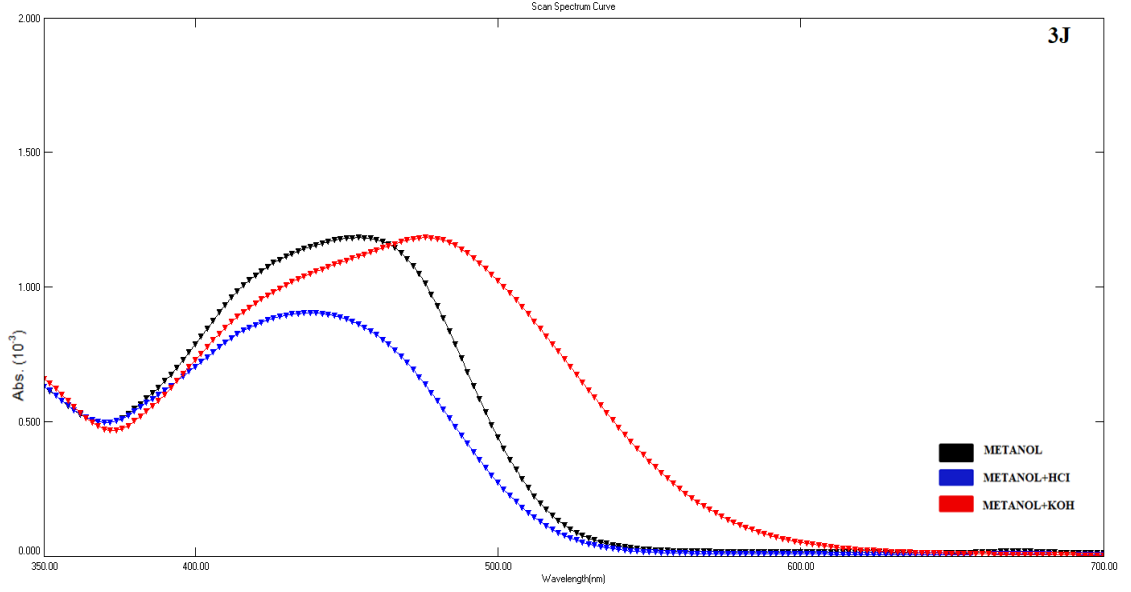
Şekil 4.48: 3h-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3h-gk bileşiğinin şekil 4.48’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3h-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir



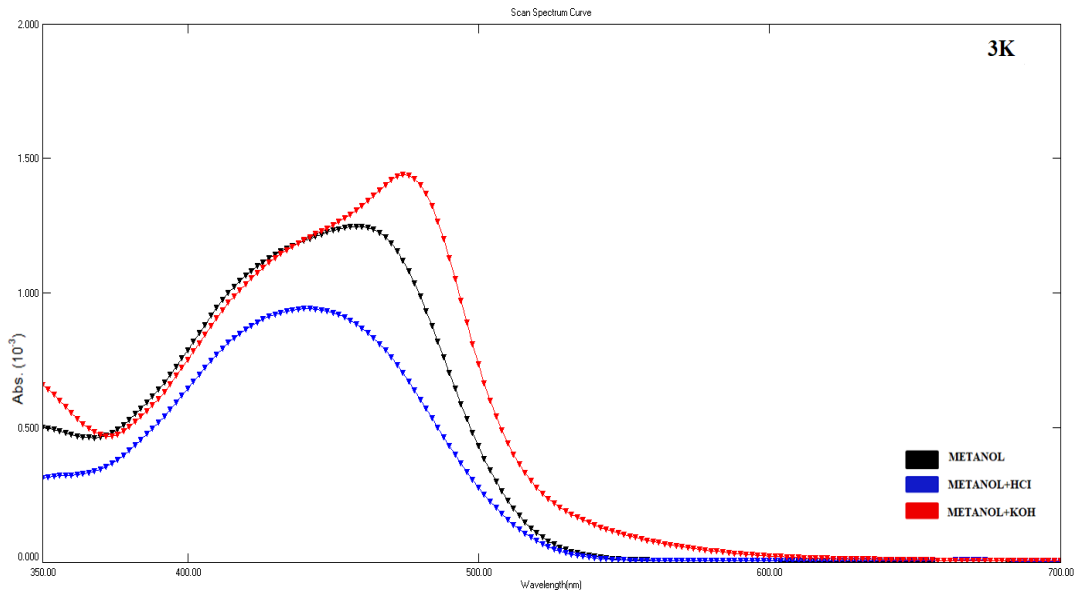
Şekil 4.49: 3i-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3i-gk bileşiğinin şekil 4.49'de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3b-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



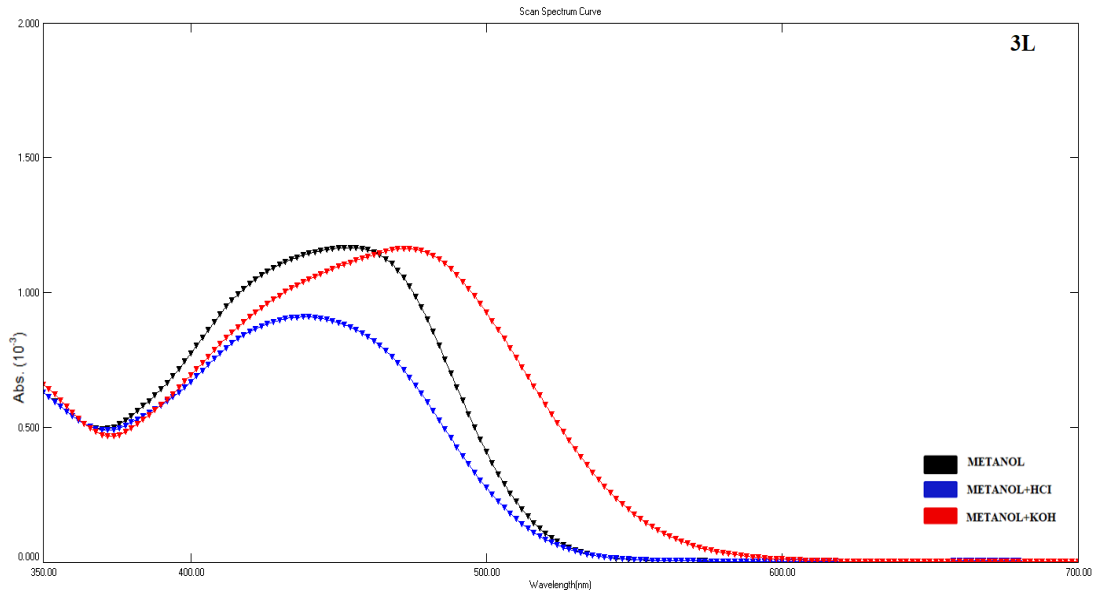
Şekil 4.50: 3j-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3j-gk bileşiğinin şekil 4.50'de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3j-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



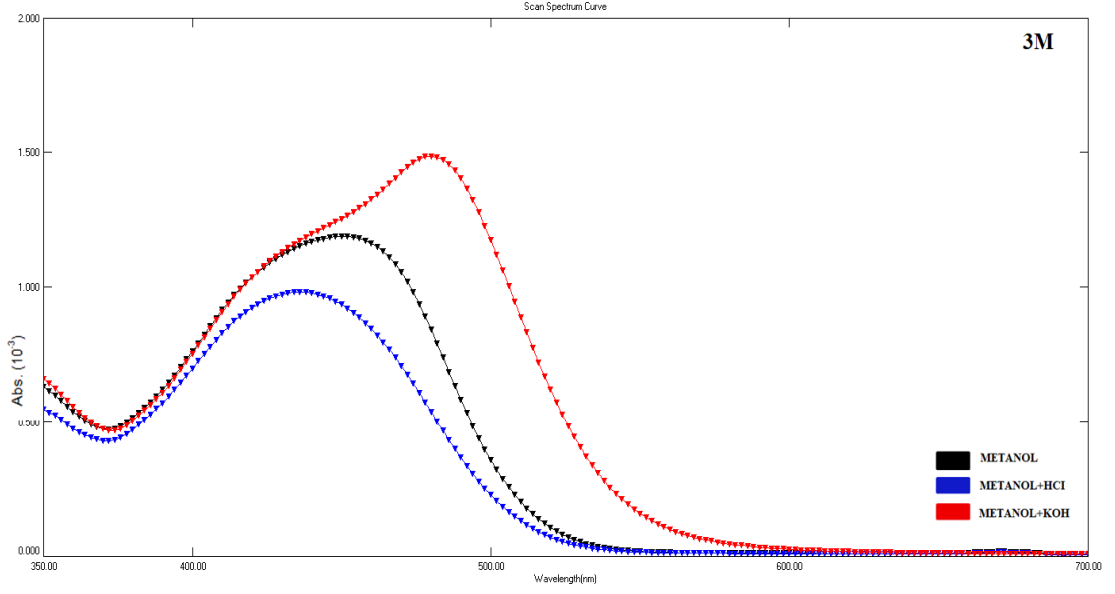
Şekil 4.51: 3k-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3k-gk bileşiğinin şekil 4.51’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3k-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52: 3l-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3l-gk bileşiğinin şekil 4.52’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3l-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.53: 3m-gk bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3m-gk bileşiğinin şekil 4.53’de metanol, bazik metanol ve asidik metanol absorpsiyon spektrumları görülmektedir. 3m-gk bileşiğinin grafiğine göre metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna HCl ilavesinin daha kısa dalga boyuna yani hipsokromik etkilenmeye (maviye kayma), KOH ilavesinde ise daha uzun dalga boyuna yani batokromik etkilenmeye (kırmızıya kayma) sebep olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4: 3a-3m bileşiklerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki UV-VIS verileri (nm)

Madde No	(nm)		
	METHANOL	METHANOL + HCl	METHANOL + KOH
3a	460	438	478
3b	464	406	482
3c	460	444	478
3d	464	438	480
3e	458	436	482
3f	438	422	480
3g	454	438	476
3h	448	426	482
3i	466	440	480
3j	458	440	478
3k	462	442	478
3l	456	440	476
3m	450	436	480

5. KAYNAKLAR

- [1] Colour Chemistry, 2nd edition By Robert M Christie r R M Christie 2015
Published by the Royal Society of Chemistry, www.rsc.org
- [2] Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Helion*, 6(1).
<https://doi.org/10.1016/j.helion.2020.e03271>
- [3] Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 34(4), 233–261.
<https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
- [4] Manjaree, A. S., Rajesh, K. R., Sekar, N., “Fluorescent azo disperse dyes from 3- (1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs”, *Dyes and Pigments*, 96, 92-103, (2013).
- [5] Erişkin, S. (2015). Pirimidon halkası içeren yeni heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi.
- [6] Hunger, K., “Industrial Dyes”, Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH: Weinheim, 20, (2003).
- [7] Waring, D. R., Hallas, G., “The chemistry and application of dyes”, New York: Plenum,17, (1990)
- [8] Patai, S., “The chemistry of hydrazo, azo and azoxy groups”, Part I, Wiley New York, (1975).
- [9] Zollinger, H., 3rd Revised edition, Color Chemistry.,“Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments”, Wiley-VCH, (2003).
- [10] Bhatti, H. S. and Seshadri, S., “Synthesis and fastness properties of styryl and azo disperse dyes derived from 6-nitro substituted 3-aryl-2-methyl-4(3H)-quinazolinone”, *Coloration Technology*, 120(4), 151-155, (2004)
- [11] Fadda, A. A., Etman, H. A., Amer, F. A., Barghout, M., Mohamed, K. S., “Azo disperse dyes for synthetic fibres. I: 2-Methyl- and 2-phenylquinazolone derivatives”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61(4), 343-349, (1994)

- [12] Saylam, A., Seferoglu, Z., & Ertan, N., (2008). Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments*, vol.76, no.2, 470-476.
- [13] Seferoglu, Z., & Ertan, N., (2007). Synthesis of some novel bis(Hetaryl)azo disperse dyes and investigation of their absorption spectra. *Heteroatom Chemistry*, vol.18, no.6, 622-630.
- [14] Yen, M.S., Wang, I.J., "A facile synthesis and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems: part II: syntheses of 4-(p-substituted) phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives", *Dyes Pigments*, 63(1), 1-9, (2004)
- [15] Yen, M.S., Wang, I.J., "Synthesis and solvent characteristics of bishetaryl monoazo dyes derived from polysubstituted-2-aminothiophene derivatives", *Dyes Pigments*, 67(3), 183-188, (2005)
- [16] Fanagdi, M. H., Kandeel, E. M., Zayed, E. M., & Kandil, Z. F. (1977). Pyrimidine derivatives and related compounds VI. A novel synthesis of 3, 5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo [1, 5- α] pyrimidines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 14(1), 155-158.
- [17] Elnagdi, M. H., Fahmy, S. M., Hafez, E. A. A., Elmoghayar, M. R. H., & Amer, S. A. R. (1979). Pyrimidine derivatives and related compounds. A novel synthesis of pyrimidines, pyrazolo [4, 3-d] pyrimidines and isoxazolo [4, 3-d] pyrimidine. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 16(6), 1109-1111.
- [18] Zvilichovsky, G., & David, M. (1983). The reaction of phenylmalononitrile with hydrazine. Synthesis and properties of 3, 5-diamino-4-phenylpyrazole, 2-amino-3-phenylpyrazolo [1, 5-a] pyrimidine, and related compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 11-16.
- [19] Holla, B. S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M. S., Akberali, P. M., & Shetty, N. S. (2006). Synthesis of some novel pyrazolo [3, 4-d] pyrimidine derivatives as potential antimicrobial agents. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(6), 2040-2047.
- [20] Küçükgülzel, I., Küçükgülzel, S. G., Rollas, S., & Kiraz, M. (2001). Some 3-thioxo/alkylthio-1, 2, 4-triazoles with a substituted thiourea moiety as possible antimycobacterials. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 11(13), 1703-1707.
- [21] Kılınçarslan, R. (1999). *Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi).
- [22] Karci, F., & Karci, F. (2008). Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives. *Dyes and Pigments*, 76(1), 147-157. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2006.07.029>

- [23] Geng, Jiao, Dan Xu, Fei-Fan Chang, Tao Feci, ve Wei Huang. "From Heterocyclic Hydrazone to Hydrazone-Azomethine Dyes: Solvent and PH Induced Hydrazone and Azo-Keto Transformation for a Family of Pyrazolone-Based Heterocyclic Dyes". *Dyes and Pigments* 137 (01 Şubat 2017): 101-10. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.10.002>
- [24] Das, Jagabandhu, Robert V. Moquin, Alaric J. Dyckman, Tianle Li, Sidney Pitt, Rosemary Zhang, Ding Ren Shen, vd. "5-Amino-Pyrazoles as Potent and Selective P38 α Inhibitors". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 20, sy 23 (01 Aralık 2010): 6886-89. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.10.034>.
- [25] Prasad, M. V. S., Kadali Chaitanya, N. Udaya Sri, ve V. Veeraiah. "Vibrational and Electronic Absorption Spectral Studies of 5-Amino-1-(4-Bromophenyl)-3-Phenyl-1-H-Pyrazole". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 99 (15 Aralık 2012): 379-89. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.010>.
- [26] Wang, Chen-Ru, Ze-Feng Wang, Lu Shi, Zhong-Chang Wang, ve Hai-Liang Zhu. "Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Pyrazole Derivatives Containing Acetamide Bond as Potential BRAFV600E Inhibitors". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 28, sy 14 (01 Ağustos 2018): 2382-90. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2018.06.028>.
- [27] Rizk, H. F., M. A. El-Badawi, S. A. Ibrahim, ve M. A. El-Borai. "Synthesis of Some Novel Heterocyclic Dyes Derived from Pyrazole Derivatives". *Arabian Journal of Chemistry* 4, sy 1 (01 Ocak 2011): 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.012>.
- [28] Dhevaraj, J., M. Gopalakrishnan, ve S. Pazhamalai. "Synthesis, Characterization, Molecular Docking, ADME and Biological Evaluation of 3-(4-(Tetrazol-1-Yl)Phenyl)-5-Phenyl-1H-Pyrazoles". *Journal of Molecular Structure* 1193 (05 Ekim 2019): 450-67. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.033>.
- [29] Hussain, Ghulam, Makshoof Ather, Misbah Ul Ain Khan, Aamer Saeed, Rashid Saleem, Ghulam Shabir, ve Pervaiz Ali Channar. "Synthesis and Characterization of Chromium (III), Iron (II), Copper (II) Complexes of 4-Amino-1-(p-Sulphophenyl)-3-Methyl-5-Pyrazolone Based Acid Dyes and Their Applications on Leather". *Dyes and Pigments* 130 (01 Temmuz 2016): 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.014>.
- [30] Demirçalı, Aykut. "Novel Heterocyclic Disazo Dyes Containing Pyrazole and Phenylpyrazole. Part 1: Synthesis, Characterization, Solvent Polarity and Acid-Base Sensitive Characteristics". *Journal of Molecular Structure* 1231 (05 Mayıs 2021): 129960. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.129960>.
- [31] Başer, İ., İnanıcı, Y., & Boyarmadde Kimyası, M. Ü. T. E. (1990). Fakültesi Yayın 482/2, 207 s.

- [32] Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., & Özcan, E. (1998). Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi. *Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, 34, 1-102.
- [33]] Kabay, N. E. (2002). *Yeni o, o'-dihidroksi azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması* (Doctoral dissertation, Pamukkale Üniversitesi).
- [34] Gordon, P. F., Gregory, P., Gordon, P. F., & Gregory, P. (1987). Azo boyar. *Renkli organik kimya*, 95-162.
- [35] Özcan, Y., & Tekniği, T. E. B. (1984). İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3176. *Fatih Yayınevi, İstanbul*
- [36] Yoon, C., & Hallas, G. (2002). Dyeing and fastness properties of benzodifuranones, naphthodifuranones and naphthofuranonepyrrolidones. *Coloration technology*, 118(3), 125-130.
- [37] Çelik, M. E. (2007). *1, 3-dimetilbarbitürük asit ile bazı heterosiklik ve karbosiklik aminlerden azo boyar maddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [38] Karıcı, Fikret, ve Emine Bakan. “New Disazo Pyrazole Disperse Dyes: Synthesis, Spectroscopic Studies and Tautomeric Structures”. *Journal of Molecular Liquids* 206 (01 Haziran 2015): 309-15. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.032>.
- [39] Graham Solomons, T. W., & Fryhle, C. B. (2002). Organik Kimya. s.1258 *Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.), Birinci Baskı, İstanbul*.
- [40] Haselbach, E. “Electronenstruktur Und Physikalisch-Chemische Eigenschaften von Azo- Verbindungen, Teil XV. Über Die Struktur Der Protonierten Azobrücke in Azobenzolderivaten”. *Helvetica Chimica Acta* 53, sy 6 (1970): 1526-43. <https://doi.org/10.1002/hlca.19700530638>.
- [41] Zenhäusern, A., ve Hch. Zollinger. “Assoziation Bei Azoverbindungen II: Einfluss Der Assoziation Auf Das Tautomere Gleichgewicht von 4-Dimethylamino-Azobenzol-Derivaten”. *Helvetica Chimica Acta* 45, sy 6 (1962): 1890-98. <https://doi.org/10.1002/hlca.19620450621>.
- [42] Harhash, Abdel Hamid, Abdel Kader Mansour, Mohamed Hilmy Elnagdi, ve Mohamed Rifaat Hamza Elmoghayar. “Reactions with the Arylhydrazones of Some α,β -Diketoesters”. *Journal Für Praktische Chemie* 315, sy 2 (1973): 235-43. <https://doi.org/10.1002/prac.19733150207>.
- [43] Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry*, 2nd edn. VCH Verlagsgesellschaft.

- [44] Aksu, İlker. “Azo boyarmaddelerin tekstil malzemelerini boyama özelliklerinin incelenmesi”. Master Thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011. <https://gcris.pau.edu.tr/handle/11499/1462>.
- [45] Erten, Gülnihal. “Bazı pirazol türevi diazonyum tuzlarının etil benzoil asetat ile reaksiyonlarının incelenmesi”. Doctoral Thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020. <https://gcris.pau.edu.tr/handle/11499/35262>.
- [46] Antonov, Liudmil, ve Stefan Stoyanov. “Azo-Quinonehydrazone Tautomerism in 2- Phenylazo-1-Naphthol”. *Dyes and Pigments* 28, sy 1 (01 Ocak 1995): 31-39. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(94\)00076-E](https://doi.org/10.1016/0143-7208(94)00076-E).
- [47] Kelemen, J., S. Moss, ve S. Glitsch. “Azo-Hydrazone Tautomerism in Azo Dyes. IV. Colour and Tautomeric Structure of Adsorbed 1-Phenylazo-2-Naphthylamine and 1-Phenylazo-2-Naphthol Dyes”. *Dyes and Pigments* 5, sy 2 (01 Ocak 1984): 83-108. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(84\)80007-8](https://doi.org/10.1016/0143-7208(84)80007-8).
- [48] Shawali, Ahmad S., Nagwa M. S. Harb, ve Khadiga O. Badahdah. “A Study of Tautomerism in Diazonium Coupling Products of 4-Hydroxycoumarin”. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 22, sy 5 (1985): 1397-1403. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570220555>.
- [49] Lestina, Gregory J., ve Thomas H. Regan. “Determination of the Azo-Hydrazone Tautomerism of Some 2-Pyrazolin-5-One Dyes by Means of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and ¹⁵N-Labeled Compounds”. ACS Publications. American Chemical Society, 01 Mayıs 2002. World. <https://doi.org/10.1021/jo01258a033>.
- [50] Yasuda, Heinosuke, ve Hiroshi Midorikawa. “The Structure of 2-Pyrazolin-5-One Dyes”. ACS Publications. American Chemical Society, 01 Mayıs 2002. World. <https://doi.org/10.1021/jo01344a014>.
- [51] Nikolov, Peter, Filip Fratev, Stefan Stoyanov, ve Oskar E. Polansky. “Fluorescence and Absorption Spectra of Phenylazopyrazolone Dyes”. *Zeitschrift Für Naturforschung A* 36, sy 2 (01 Şubat 1981): 191-96. <https://doi.org/10.1515/zna-1981-0213>.
- [52] Wang, Ping Yueh, ve Ing Jing Wang. “Photofading of Azo Pyridone Dyes in Solution: Part II: Substituent Effects on the UV Absorption Spectra and Photostability of 3-(Mono- and Di-Substituted Arylazo)-2-Hydroxy-4-Methyl-5-Cyano-6-Pyridone in N,N-Dimethylformamide”. *Textile Research Journal* 60, sy 9 (01 Eylül 1990): 519-24. <https://doi.org/10.1177/004051759006000905>.
- [53] Lyčka, Antonín, ve Heinz Muströph. “¹⁵N- and ¹³C-N.M.R. Study of Azo-Hydrazone Tautomerism of 3-Methyl-1-Phenylpyrazole-4,5-Dione 4-Phenylhydrazone in Dimethyl Sulphoxide and Pyridine”. *Journal Für Praktische Chemie* 331, sy 1 (1989): 11-14. <https://doi.org/10.1002/prac.19893310103>.

- [54] Minkin, V. I., Garnovskii, A. D., Elguero, J., Katritzky, A. R., & Denisko, O. V. (2000). Tautomerism of heterocycles: five-membered rings with two or more heteroatoms. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 76, P157-P323.
- [55] Demirçalı, Aykut. “Yeni disazo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi”. Master Thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006. <https://gcris.pau.edu.tr/handle/11499/1173>.
- [56] Zollinger, Hch. “Abhängigkeit Des Kinetischen Isotopeneffektes Der Azokupplung von Basenkonzentration Und Diazokomponente. Zur Kenntnis Der Kupplungsreaktion, 10. Mitteilung”. *Helvetica Chimica Acta* 38, sy 6 (1955): 1617-22. <https://doi.org/10.1002/hlca.19550380638>.
- [57] Broadbent, Arthur D. *Basic Principles of Textile Coloration*. Bradford, West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- [58] Nuralın, F. (2006). *Bazı dispers azo boyarmaddelerinin sentezi, absorpsiyon spektrumlarının ve boyama özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara).
- [59] Bakan, Emine. “Pirazol Türevi Yeni Dispers Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik ve Haslık Özelliklerinin İncelenmesi”, 2015.
- [60] İpek, Ezgi. “Kumarin-Tiyazol Temelli Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerin: Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi”, t.y.
- [61] Towns, A. D. “Developments in Azo Disperse Dyes Derived from Heterocyclic Diazo Components”. *Dyes and Pigments* 42, sy 1 (30 Nisan 1999): 3-28. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00005-4).
- [62] Maradiya, Hari Raghav, ve Vithal Soma Patel. “Thiazole Based Disperse Dyes for Nylon and Polyester Fibers”. *Fibers and Polymers* 2, sy 3 (01 Eylül 2001): 153-58. <https://doi.org/10.1007/BF02875329>.
- [63] Weaver, Max A., ve Leslie Shuttleworth. “Heterocyclic Diazo Components”. *Dyes and Pigments* 3, sy 2 (01 Nisan 1982): 81-121. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(82\)80016-8](https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80016-8).
- [64] Metwally, M. A, E Abdel-latif, A. M Khalil, F. A Amer, ve G Kaupp. “New Azodisperse Dyes with Thiazole Ring for Dyeing Polyester Fabrics”. *Dyes and Pigments* 62, sy 2 (01 Ağustos 2004): 181-95. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.12.002>.
- [65] Umape, Prashant G., Vikas S. Patil, Vikas S. Padalkar, Kiran R. Phatangare, Vinod D. Gupta, Abhinav B. Thate, ve Nagaiyan Sekar. “Synthesis and Characterization of Novel Yellow Azo Dyes from 2-Morpholin-4-Yl-1,3-Thiazol-4(5H)-One and Study of Their Azo–Hydrazone Tautomerism”. *Dyes and Pigments* 99, sy 2 (01 Kasım 2013): 291-98. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.002>.

[66] Dawson, J F. "Fifty Years of Disperse Dyes (1934–1984)". *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 14, sy 1 (1984): 90-97. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1984.tb00049.x>.

[67] Singh, Kamaljit, Sarbjit Singh, Aman Mahajan, ve John A Taylor. "Monoazo Disperse Dyes. Part 3; Synthesis and Fastness Properties of Some Novel 4,5-Disubstituted Thiazolyl-2-Azo Disperse Dyes". *Coloration Technology* 119, sy 4 (2003): 198-204. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2003.tb00172.x>.

[68] Dawson, J F. "The Structure and Properties of Disperse Dyes in Polyester Coloration". *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 99, sy 7-8 (1983): 183-91. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1983.tb03685.x>.

[69] Schwander, H. R. "Heterocyclic Azo Coupling Components". *Dyes and Pigments* 3, sy 2 (01 Nisan 1982): 133-60. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(82\)80018-1](https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80018-1).

[70] Pozharskii, Alexander F., Anatoly T. Soldatenkov, ve Alan R. Katritzky. *Heterocycles in Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.

[71] Dighe, Satish N., Pratip K. Chaskar, Kishor S. Jain, Manisha S. Phoujdar, ve Kumar V. Srinivasan. "A Remarkably High-Speed Solution-Phase Combinatorial Synthesis of 2-Substituted-Amino-4-Aryl Thiazoles in Polar Solvents in the Absence of a Catalyst under Ambient Conditions and Study of Their Antimicrobial Activities". *ISRN Organic Chemistry* 2011 (11 Nisan 2011): 1-6. <https://doi.org/10.5402/2011/434613>.

[72] Baumann, Marcus, Ian R. Baxendale, Steven V. Ley, ve Nikzad Nikbin. "An Overview of the Key Routes to the Best Selling 5-Membered Ring Heterocyclic Pharmaceuticals". *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 7, sy 1 (18 Nisan 2011): 442-95. <https://doi.org/10.3762/bjoc.7.57>.

[73] Baumann, Marcus, ve Ian R. Baxendale. "An Overview of the Synthetic Routes to the Best Selling Drugs Containing 6-Membered Heterocycles". *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 9, sy 1 (30 Ekim 2013): 2265-2319. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.265>.

[74] Iino, Tomoharu, Daisuke Tsukahara, Kenji Kamata, Kaori Sasaki, Sumika Ohyama, Hideka Hosaka, Takuro Hasegawa, vd. "Discovery of Potent and Orally Active 3-Alkoxy-5-Phenoxy-N-Thiazolyl Benzamides as Novel Allosteric Glucokinase Activators". *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17, sy 7 (01 Nisan 2009): 2733-43. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.02.038>.

[75] Bharti, S. K., G. Nath, R. Tilak, ve S. K. Singh. "Synthesis, Anti-Bacterial and Anti-Fungal Activities of Some Novel Schiff Bases Containing 2,4-Disubstituted

Thiazole Ring”. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, sy 2 (01 Şubat 2010): 651-60. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.008>.

[76] Karuvalam, Ranjith P., Karickal R. Haridas, Susanta K. Nayak, Tayur N. Guru Row, P. Rajeesh, R. Rishikesan, ve N. Suchetha Kumari. “Design, Synthesis of Some New (2-Aminothiazol-4-Yl)Methylester Derivatives as Possible Antimicrobial and Antitubercular Agents”. *European Journal of Medicinal Chemistry* 49 (01 Mart 2012): 172-82. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.01.008>.

[77] Rawal, Ravindra K., Rajkamal Tripathi, S. B. Katti, Christophe Pannecouque, ve Erik De Clercq. “Design, Synthesis, and Evaluation of 2-Aryl-3-Heteroaryl-1,3-Thiazolidin-4-Ones as Anti-HIV Agents”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15, sy 4 (15 Şubat 2007): 1725-31. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.12.003>.

[78] Shih, Mei-Hsiu, ve Fang-Ying Ke. “Syntheses and Evaluation of Antioxidant Activity of Sydnonyl Substituted Thiazolidinone and Thiazoline Derivatives”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 12, sy 17 (01 Eylül 2004): 4633-43. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.06.033>.

[79] Azam, Faizul, Ismail A. Alkskas, Sukhbir Lal Khokra, ve Om Prakash. “Synthesis of Some Novel N4-(Naphtha[1,2-d]Thiazol-2-Yl)Semicarbazides as Potential Anticonvulsants”. *European Journal of Medicinal Chemistry* 44, sy 1 (01 Ocak 2009): 203-11. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.007>.

[80] Abdel-Wahab, Bakr F., Salwa F. Mohamed, Abd El-Galil E. Amr, ve Mohamed M. Abdalla. “Synthesis and Reactions of Thiosemicarbazides, Triazoles, and Schiff Bases as Antihypertensive α -Blocking Agents”. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly* 139, sy 9 (01 Eylül 2008): 1083-90. <https://doi.org/10.1007/s00706-008-0896-2>.

[81] Liu, Zong-Ying, Yue-Ming Wang, Zhuo-Rong Li, Jian-Dong Jiang, ve David W. Boykin. “Synthesis and Anticancer Activity of Novel 3,4-Diarylthiazol-2(3H)-Ones (Imines)”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 19, sy 19 (01 Ekim 2009): 5661-64. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2009.08.025>.

[82] Iino, Tomoharu, Daisuke Tsukahara, Kenji Kamata, Kaori Sasaki, Sumika Ohyama, Hideka Hosaka, Takuro Hasegawa, vd. “Discovery of Potent and Orally Active 3-Alkoxy-5-Phenoxy-N-Thiazolyl Benzamides as Novel Allosteric Glucokinase Activators”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17, sy 7 (01 Nisan 2009): 2733-43. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.02.038>.

[83] Peters, A. T., ve N. M. A. Gbadamosi. “5,6-(6,7-)Dichlorobenzothiazolylazo Dyes for Synthetic-Polymer Fibres”. *Dyes and Pigments* 18, sy 2 (01 Ocak 1992): 115-23. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(92\)80011-B](https://doi.org/10.1016/0143-7208(92)80011-B).

- [84] Peters, A. T., E. Tsatsaroni, ve Ma Xisai. "Hetarylazo Disperse Dyes Derived from 5,6-Dichloro-and 6,7-Dichloro-2 Aminobenzothiazoles". *Dyes and Pigments* 20, sy 1 (01 Ocak 1992): 41-51. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(92\)80039-P](https://doi.org/10.1016/0143-7208(92)80039-P)
- [85] Peters, A. T., S. S. Yang, ve E. Chisowa. "Monoazo Disperse Dyes Derived from Nitro-2-Aminobenzothiazoles". *Dyes and Pigments* 28, sy 3 (01 Ocak 1995): 151-64. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(95\)00012-5](https://doi.org/10.1016/0143-7208(95)00012-5).
- [86] De, Surya K., ve Richard A. Gibbs. "An Efficient and Practical Procedure for the Synthesis of 4-Substituted Coumarins". *Synthesis*, 23 Mart 2005, 1231-33. <https://doi.org/10.1055/s-2005-865282>.
- [87] Musa, Musiliyu A., John S. Cooperwood, ve M. Omar F. Khan. "A Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer". *Current Medicinal Chemistry* 15, sy 26 (01 Kasım 2008): 2664-79. <https://doi.org/10.2174/092986708786242877>.
- [88] Demchenko, Alexander P. *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II: Molecular Constructions, Polymers and Nanoparticles*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [89] NOROOZI, P. N., Khalafy, J., & Malekpoor, Z. (2009). Diazotization of aniline derivatives and diazo couplings in the presence of p-toluenesulfonic acid by grinding.
- [90] Holbrook, Anne M. "Systematic Overview of Warfarin and Its Drug and Food Interactions". *Archives of Internal Medicine* 165, sy 10 (23 Mayıs 2005): 1095. <https://doi.org/10.1001/archinte.165.10.1095>.
- [91] Kim, Tae-Ki, Dong-Nam Lee, ve Hae-Jo Kim. "Highly Selective Fluorescent Sensor for Homocysteine and Cysteine". *Tetrahedron Letters* 49, sy 33 (11 Ağustos 2008): 4879-81. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.06.003>.
- [92] Food and Drug Administration, HHS. (2011). Labeling and effectiveness testing; sunscreen drug products for over-the-counter human use. Final rule. *Federal register*, 76(117), 35620-35665.
- [93] Ertan, Nermin. "Synthesis of Some Hetarylazopyrazolone Dyes and Solvent Effects on Their Absorption Spectra". *Dyes and Pigments* 44, sy 1 (01 Aralık 1999): 41-48. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00066-2).
- [94] Karcı, Fati, Aykut Demirçalı, Fikret Karcı, İzzet Kara, ve Fatih Uçun. "The Synthesis, Spectroscopic Properties and Theoretical Calculation of Some Novel Disperse Disazo Dyes Derived from 3-Amino-5-Hydroxy-1-Phenylpyrazole". *Journal of Molecular Structure* 935, sy 1 (29 Ekim 2009): 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.06.040>.
- [95] Tüzün, C., & Kimya, O. (1996). Palme Yayın Dağıtım. *Baskı, Ankara*.

- [96] Arslan, B. S. (2008). Bazı süstitüe pirazol karboksilik asitlerin yeni türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Dumlupınar Üniversitesi*.
- [97] Olur, Şafak. “Pirazol Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu”. MasterThesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
<http://acikerisim.klu.edu.tr/xmlui/handle/20.500.11857/1452>.
- [98] Hanefeld, Ulf, Charles W. Rees, Andrew J. P. White, ve David J. Williams. “One-Pot Synthesis of Tetrasubstituted Pyrazoles—Proof of Regiochemistry”. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, sy 13 (01 Ocak 1996): 1545-52. <https://doi.org/10.1039/P19960001545>.
- [99] Ho, Yuh Wen. “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, sy 3 (01 Mart 2005): 223-30.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.007>.
- [100] “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 - Fawi M. Abd El Latif, Magda A. Bary, Eman A. Elrady, M. Hassan, 1999”. Erişim 12 Temmuz 2023. <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/174751989902301206>.
- [101] Karıcı, Fikret, ve Aykut Demirçalı. “Synthesis of Disazo Pyrazolo[1,5-a]Pyrimidines”. *Dyes and Pigments* 74, sy 2 (01 Ocak 2007): 288-97.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.007>.
- [102] Demirçalı, A. (2012). Yeni heterosiklik disazo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi.
- [103] Nag, Jiban Kumar, Prasanta Kumar Santra, Chittaranjan Sinha, Fen-Ling Liao, ve Tian-Huey Lu. “Synthesis, Spectral and Electrochemical Studies of 2-(Arylazo)Heterocycle Complexes of Zinc(II). Single-Crystal X-Ray Structure of [Zn(Papm)Cl₂·CH₃OH] (Papm=2-(Phenylazo)Pyrimidine)”. *Polyhedron* 20, sy 17 (15 Temmuz 2001): 2253-59. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00824-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00824-5).
- [104] Tsai, Pi Chen, ve Ing Jing Wang. “A Facile Synthesis of Some New Pyrazolo[1,5-a]Pyrimidine Heterocyclic Disazo Dyes and an Evaluation of Their Solvatochromic Behaviour”. *Dyes and Pigments* 74, sy 3 (01 Ocak 2007): 578-84.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.03.022>.
- [105] Şener, N. (2015). Pirazol türevi yeni disazo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi.
- [106] Karıcı, Fikret. “Synthesis of Disazo Dyes Derived from Heterocyclic Components”. *Coloration Technology* 121, sy 5 (2005): 275-80.
<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00286.x>.

- [107] Dias, Luiza Rosaria S., Maria JoséF. Alvim, Antonio Carlos C. Freitas, Eliezer J. Barreiro, ve Ana Luisa P. Miranda. "Synthesis and Analgesic Properties of 5-Acyl-Arylhydrazono 1-H Pyrazolo [3,4-b] Pyridine Derivatives". *Pharmaceutica Acta Helveticae* 69, sy 3 (01 Aralık 1994): 163-69. [https://doi.org/10.1016/0031-6865\(94\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0031-6865(94)90019-1).
- [108] Lyga, John W., Russell M. Patera, Marjorie J. Plummer, Blaik P. Halling, ve Debra A. Yuhas. "Synthesis, Mechanism of Action, and QSAR of Herbicidal 3-Substituted-2-Aryl-4,5,6,7-Tetrahydroindazoles". *Pesticide Science* 42, sy 1 (1994): 29-36. <https://doi.org/10.1002/ps.2780420106>.
- [109] Güniz Küçükgülzel, Ş, Sevim Rollas, Habibe Erdeniz, Muammer Kiraz, A Cevdet Ekinci, ve Aylin Vidin. "Synthesis, Characterization and Pharmacological Properties of Some 4-Arylhydrazono-2-Pyrazoline-5-One Derivatives Obtained from Heterocyclic Amines". *European Journal of Medicinal Chemistry* 35, sy 7 (01 Ağustos 2000): 761-71. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)90179-X](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)90179-X).
- [110] Genin, Michael J., Carolyn Biles, Barb J. Keiser, Susan M. Poppe, Steven M. Swaney, W. Gary Tarpley, Yoshihiko Yagi, ve Donna L. Romero. "Novel 1,5-Diphenylpyrazole Nonnucleoside HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors with Enhanced Activity versus the Delavirdine-Resistant P236L Mutant: Lead Identification and SAR of 3- and 4-Substituted Derivatives". *Journal of Medicinal Chemistry* 43, sy 5 (01 Mart 2000): 1034-40. <https://doi.org/10.1021/jm990383f>.
- [111] Kandil, S., F. Abdel-Hay, ve R. Issa. "Thermal Studies of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4-(Sulfonylazido Phenylazo) Pyrazolones". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 63, sy 1 (02 Kasım 2004): 173-80. <https://doi.org/10.1023/a:1010148706396>.
- [112] Khalil, Ali Kh., Mohamed A. Hassan, Mohamed M. Mohamed, ve Abeer M. El-Sayed. "Metal Salt-Catalyzed Diazocoupling of 3-Substituted-1H-Pyrazol-2-in-5-Ones in Aqueous Medium". *Dyes and Pigments* 66, sy 3 (01 Eylül 2005): 241-45. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.10.005>.
- [113] Demirçalı, Aykut, Fikret Karcı, ve Fikret Sari. "Synthesis and Absorption Properties of Five New Heterocyclic Disazo Dyes Containing Pyrazole and Pyrazolone and Their Acute Toxicities on the Freshwater Amphipod *Gammarus Roeseli*". *Coloration Technology* 137, sy 3 (Haziran 2021): 280-91. <https://doi.org/10.1111/cote.12530>.