

**BAZI 4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-3,5-DİASETAMİDO-1H-PIRAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Selin KINALI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2007

ANKARA

Selin KINALI tarafından hazırlanan BAZI 4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-3,5-DİASETAMİDO-1H-PİRAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tahsin UYAR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. BASRİ ATASOY

Üye : Prof. Dr. TAHSİN UYAR

Üye : Prof. Dr. NERMİN ERTAN

Tarih : 28/06/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selin KINALI

**BAZI 4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-3,5-DİASETAMİDO-1H-PIRAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Selin KINALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2007**

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları hazırlandı ve malononitril ile kenetlenerek 2-(sübstitüe fenilazo)malononitriller sentezlendi. Oluşan bileşiklerin hidrazin monohidrat kullanılarak halka kapanması yapıldı ve 4-(sübstitüe fenilazo)-3,5-diamino-1H-pirazoller elde edildi. Daha sonra bu pirazoller asetik asit ile asetillenerek, potansiyel boyarmadde olan asetil türevleri elde edildi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, MS spektrumları yardımıyla kanıtlandı. Ayrıca, absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, derişim ve asit-bazın etkisi UV-görünür bölge spektroskopisi yardımıyla incelendi.

**Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Azo boyarmaddeler, fenilazopirazol, çözücü etkisi,
Asetilpirazol
Sayfa Adedi : 104
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Tahsin UYAR**

**THE SYNTHESSES OF 4-(SUBSTITUTED PHENYLAZO)-3,5-DIACETAMIDO-1H-PYRAZOLES AND INVESTIGATION OF ELECTRONIC SPECTRA OF THE COMPOUNDS
(M. Sc. THESIS)**

Selin KINALI

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2007

ABSTRACT

Diazonium salts were prepared with the use of various aniline derivatives and 2-(substituted phenylazo)malononitriles were synthesized by the coupling reaction of the diazonium salts with malononitrile and, then, 4-(substituted phenylazo)-3,5-diamino-1H-pyrazoles were obtained by ring closure of these compounds with hydrazine monohydrate. Finally, these pyrazoles were reacted with acetic acid to prepare acetyl derivatives as a potential dyestuffs. The structure of products synthesized elucidated by proton NMR, MS and FT-IR spectra of the compounds. Also, the behavior of the compounds with solvent, concentration and acid-base were investigated with the use of UV-visible spectroscopy.

Science Kode : 201.1.112
Key Words : Azo dyes , phenylazo pyrazole, solvent effect, acetyl pyrazole
Page Number : 104
Supervisor : Prof. Dr. Tahsin UYAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, benden her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, deneylerimin her aşamasında bulunarak çalışma azmimi artıran değerli hocam sayın Prof. Dr. Tahsin UYAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan her şeyim, annem ve babama sonsuz teşekkür ederim. İyi ki varsınız...

Desteğini hissettiğim için kardeşim Seda' ya, yoğun olduğumu bilse bile, sürekli voleybol hayatını dinlemek zorunda olduğum, neşe kaynağım kardeşim Sezen' e özellikle teşekkür ederim.

Deneylerim sırasında bana yol gösteren Dr. Hasan ESENER' e ve Araş. Gör. Ebru AKTAN' a teşekkür ederim.

Yanımda olan, desteğini her zaman hissettiğim çok yıllık arkadaşım Eylem TURAN' a, en zor anımda yanımda olan ve olacağını bildiğim Serkan DEMİRCİ' ye, yardımları ve destekleri için arkadaşlarım Ferat ŞAHİN, Burcu BAŞER ve İsmigül KARAYÜNLÜ' ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması	7
2.1.1. Pigmentler	7
2.1.2. Boyarmaddeler.....	8
2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	9
2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler	9
2.4. Doğrudan Azo Boyarmaddeler.....	10
2.5. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi.....	11
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	17
3.1. Araç ve Gereçler	17
3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler	17
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	17
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	18

	Sayfa
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri	20
4. DENEL KISIM	25
4.1. 2-(Süstitüe fenilazo)malononitril Sentezi	25
4.1.1 Diazonyum Tuzunun Hazırlanması	25
4.1.2. Kenetlenme Tepkimesi.....	25
4.1.3. 4-(Süstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin Sentezi	26
4.1.4. 4-(Süstitüe fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol Sentezi	27
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	29
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	29
5.1.1. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (I).....	29
5.1.2. 4-(2-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (II)	32
5.1.3. 4-(3-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (III)	34
5.1.4. 4-(4-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (IV).....	37
5.1.5. 4-(2-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (V).....	39
5.1.6. 4-(3-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VI).....	42
5.1.7. 4-(4-metoksi fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VII).....	44
5.1.8. 4-(2-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VIII)	47
5.1.9. 4-(3-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (IX)	49
5.1.10. 4-(4-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (X)	52
5.1.11. 4-(2-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XI)	54
5.1.12. 4-(3-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XII)	57
5.1.13. 4-(4-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XIII)	59

Sayfa

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	64
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi	79
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi	93
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 2-(Süstitüe fenilazo)malononitrillerin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları	26
Çizelge 4.2. 4-(Süstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diaminlerin verimleri kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları	27
Çizelge 4.3. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazollerin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları	28
Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüleri içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)	77
Çizelge 5.2. Bileşiklerin metanol içinde derişim, asit-baz etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)	93
Çizelge 5.3. Bileşiklerin metanol içinde süstitüent etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Nitrozolama Basamakları	19
Şekil 3.2. Diazonyum Katyonunun Oluşumu	19
Şekil 5.1. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.2. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 5.3. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	31
Şekil 5.4. 4-(2-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.5. 4-(2-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 5.6. 4-(2-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	34
Şekil 5.7. 4-(3-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	35
Şekil 5.8. 4-(3-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	36
Şekil 5.9. 4-(3-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	36
Şekil 5.10. 4-(4-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	38
Şekil 5.11. 4-(4-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 5.12. 4-(4-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	39
Şekil 5.13. 4-(2-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	40

Şekil	Sayfa
Şekil 5.14. 4-(2-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 5.15. 4-(2-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	41
Şekil 5.16. 4-(3-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	43
Şekil 5.17. 4-(3-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 5.18. 4-(3-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	44
Şekil 5.19. 4-(4-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	45
Şekil 5.20. 4-(4-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 5.21. 4-(4-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	46
Şekil 5.22. 4-(2-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	48
Şekil 5.23. 4-(2-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 5.24. 4-(2-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	49
Şekil 5.25. 4-(3-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	50
Şekil 5.26. 4-(3-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 5.27. 4-(3-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	51
Şekil 5.28. 4-(4-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	53

Şekil	Sayfa
Şekil 5.29. 4-(4-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 5.30. 4-(4-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	54
Şekil 5.31. 4-(2-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	55
Şekil 5.32. 4-(2-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 5.33. 4-(2-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	56
Şekil 5.34. 4-(3-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	58
Şekil 5.35. 4-(3-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.36. 4-(3-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	59
Şekil 5.37. 4-(4-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	60
Şekil 5.38. 4-(4-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 5.39. 4-(4-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol'ün kütle spektrumu	61
Şekil 5.40. Bileşiklerin molekül yapıları	62
Şekil 5.41. Bileşik I' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 5.42. Bileşik II' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	65
Şekil 5.43. Bileşik III' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	66
Şekil 5.44. Bileşik IV' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 5.45. Bileşik V' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	68

Şekil	Sayfa
Şekil 5.46. Bileşik VI' nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 5.47. Bileşik VII' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 5.48. Bileşik VIII' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	71
Şekil 5.49. Bileşik IX' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 5.50. Bileşik X' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	73
Şekil 5.51. Bileşik XI' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	74
Şekil 5.52. Bileşik XII' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	75
Şekil 5.53. Bileşik XIII' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	76
Şekil 5.54. Bileşik I' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	80
Şekil 5.55. Bileşik II' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	81
Şekil 5.56. Bileşik III' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	82
Şekil 5.57. Bileşik IV' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	83
Şekil 5.58. Bileşik V' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	84
Şekil 5.59. Bileşik VI' nın metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	85
Şekil 5.60. Bileşik VII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	86
Şekil 5.61. Bileşik VIII' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	87
Şekil 5.62. Bileşik IX' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	88
Şekil 5.63. Bileşik X' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	89

Şekil	Sayfa
Şekil 5.64. Bileşik XI' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	90
Şekil 5.65. Bileşik XII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	91
Şekil 5.66. Bileşik XIII' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	92
Şekil 5.67. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları	94
Şekil 5.68. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları	95
Şekil 5.69. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları	96
Şekil 5.70. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

λ_{\max}

ϵ

Açıklama

Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Maksimum absorpsiyon katsayısı

Kısaltmalar

DMSO

DMF

g

mL

cm⁻¹

nm

ppm

FT-IR

NMR

Açıklama

Dimetilsülfoksit

N,N-Dimetilformamit

gram

Mililitre

Dalga sayısı birimi

Nanometre

Kimyasal kayma

Fourier Transform Infrared

Nükleer Magnetik Rezonans

1.GİRİŞ

Boyarmadde, uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklerin ortak adıdır. Pigmentlerin tersine, boyarmaddelerin hemen hepsi çözünebilen bileşiklerdir ve renk dağılımının düzenli olabilmesi için, genellikle sulu çözelti halinde uygulanırlar.

Günlük kullanımda boyarmaddelere genellikle boya denirse de, reçine gibi bağlayıcı bir madde içinde asıltı (süspansiyon) halindeki pigment parçacıklarından oluşan boyalar, uygulandıkları malzemeyi kalıcı biçimde renklendirmez, ancak yüzeyde bir boya katmanı oluşturur. Oysa, örneğin, dokuma sanayinde kullanılan ve kumaş boyası denen toz halindeki boyarmaddeler, çözelti haline getirilerek uygulandığında kumaşın yüzeyine değil bütün dokusuna tutunan bileşiklerdir. Boyama sırasında çözültiden ayrılan boyarmadde molekülleri boyanacak maddeye öylesine kalıcı biçimde tutunur ki, bu boyarmaddeleri çözelti haline getirmiş olan çözücü bile artık bu molekülleri dokudan koparamaz.

Başta dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyarmaddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok örneği bilinmektedir. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu, petrolden ya da kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan sentez yolu ile hazırlanır. Ama binlerce yıllık geçmişi olan boyama sanatında, 19. yüzyılın ortalarında ilk sentetik boyarmaddelerin üretilmesinden önce, bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyarmaddelerden başka seçenek yoktu. Bilinen ilk boyarmaddeler, bitkisel kökenli *kökboya*, *indigo* (çivit) ve *safran* ile hayvansal kökenli *Sur firfiri* (*purpura*) ve *kırmızıdır*. Bu doğal boyarmaddeler de gerek doğal kaynakların kıtlığı ya da erişilemezliği, gerek boyanın uygulanması açısından boyacı ustalarına büyük sorunlar yaratıyordu. Örneğin, erguvanmor tonlarının tek kaynağı olan ve *murex brandaris* ya da *purpura* cinsinden çeşitli yumuşakçalardan elde edilen Sur firfiri, 15. yüzyılın ortalarında birdenbire tükenmişti. Güçlkle sağlanan doğal kaynaklardan boyarmaddenin

kullanılabilecek biçimde ayrılması ve boyanın tutturulması da büyük bir ustalık gerektirdiğinden, boyacı ustaları deneyle edindikleri bu bilgileri büyük bir sır olarak gizliyorlardı. *Indigofera* cinsinden çeşitli bitkilerin ve *Isatis tinctoria*'nın yapraklarından uzun işlemler sonucunda elde edilen mavi renkli indigo, havada kolayca yükseltgenerek pamuklu ve yünlü kumaşları boyayabiliyordu. Ama doğal boyarmaddelerin hepsi dokuma elyafına bu kadar kolay tutunamıyordu. Bu nedenle boyanacak elyafı önce alüminyum (özellikle şap), demir, bakır ya da kalay bileşikleriyle mordanlamak gerekiyordu. Bugün de uygulanan bu yöntemle, boyarmadde, çözünmeyen bir metal tuzu halinde elyafın üstünde çökler. Mordan gerektiren boyarmaddelerin en önemlisi, bir zamanlar Anadolu'da, Hindistan'da ve Avrupa'da yaygın olarak yetiştirilen kökboyası bitkisinin köklerinden elde edilen ve Türk kırmızısı ya da Edirne kırmızısı adıyla bilinen *alizarindi*. Kökboyası, alüminyum mordanla uygulandığında solmayan, parlak bir kırmızı, demir mordanla uygulandığında ise morumsu siyah bir renk veriyordu; mordanları uygun bir şekilde karıştırılmasıyla istenen ara tonlar da elde edilebiliyordu. Amerika'nın keşfedilmesi ve yeni kıtaya ulaşan ticaret yollarının gelişmesiyle, Avrupa yeni mordanlı boyarmaddelere kavuştu. Örneğin, alüminyumla kırmızı, demirle kahverengi, kalay mordanlarla da pembe renk veren Brezilya odunu ile krom oksit mordanla parlak siyaha boyayan bakkam ağacının odunu, yeni boyarmadde kaynaklarıydı. Orta ve Güney Amerika kökenli fustik ve safran çiçeklerinin tepciklerinden elde edilen safran boyarmaddeleri sarı ve sarı-turuncu tonları için kullanılıyordu. Uzakdoğu kökenli kateşu, kahverengi bir boyarmaddeydi. Kökboyasının yanı sıra kırmızı tonlarını veren başlıca boyarmaddeler ise *aspir* ve *kırmızı*.

19. yüzyılda, sentezle elde edilmiş boyarmaddelerin kullanıma sunulmasından sonra doğal boyarmaddeler giderek önemini yitirdi. Bugün naylon elyafı siyaha boyamak için kullanılan bakkam, önemini koruyan tek boyarmadde dir.

İlk sentetik boyarmadde olan anilin morunu, 1856'da İngiliz kimyacı William Henry Perkin, bir anilin türeviyle gerçekleştirdiği tepkime sırasında rastlantı sonucu buldu. Bunu izleyen yıllarda doğal boyarmaddelerin kimyasal yapısını belirlemek ve bu bileşikler sentezleyebilmek için yoğun araştırmalara başlandı. 1868'de, taşkömürü katranından elde edilen antrasenden yapay alizarinin üretilmesi ilk büyük başarı oldu. 1880'de indigonun sentezi, ardından yeni boyarmaddelerin üretilmesiyle, 19. yüzyılın sonlarında, hammadde olarak kömür katranından elde edilen aromatik bileşikler kullanan geniş çaplı bir boyarmadde sanayii doğdu.

Sentezle elde edilen başlıca boyarmadde grupları, genel formülü $RN=NR'$ olan ve bugün sentetik boyarmaddelerin en geniş grubunu oluşturan azo boyarmaddeleri; mordan ve tespit banyosu gerektirmeksizin pamuğu doğrudan boyayabilen Kongo kırmızısı; azo benzenden türetilen ve özellikle kırmızı-sarı tonlarını veren azoik boyarmaddeler; asetat liflerine kolayca tutunan asetat boyarmaddeleri, özellikle de azo ya da antraknon grubu boyarmaddeler ve boyanacak maddeyle kimyasal bir bağ oluşturan tepkin (reaktif) boyarmaddeleridir.

Boyarmaddelerin çoğu, aromatik grupların yanı sıra, kromofor adı verilen kimyasal bir alt grup içeren azo boyarmaddelerdir. Kromoforlar, her biri aromatik halkadaki bir karbon atomuna tek bağla, birbirlerine ise çift bağla bağlanmış iki azot atomundan oluşur. Kromofor, görünür bölgenin üstündeki ya da morötesindeki ışınımın kuvvetle soğurulmasını sağlar. Ayrıca daha yoğun renk elde edebilmek için soğurma bölgesini kaydırmak üzere oksokrom denilen kimyasal gruplar da kullanılabilir.

Kimyasal sentez yöntemlerindeki son gelişmeler birçok boyarmaddenin sentezine olanak sağlamıştır. Bugün, değişik yapıdaki maddelerde en iyi sonucu veren ve 40 bin değişik markayla satılabilen 10 bini aşkın sentetik boyarmadde ticari kullanıma sunulmuştur. Ve bunlara her yıl yeni ürünler eklenmektedir.

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

Azo bileşikleri, yapısında azo grubu (-N=N-) bulunan organik bileşiklerdir. Azot atomlarına bağlı gruplar herhangi bir aromatik yapı olabilir. Fakat sanayii açısından çok büyük değer taşıyan ve ticari boyarmaddelerin yarıdan fazlasını oluşturan azo bileşiklerinde, azot atomlarına bağlı olan bu aromatik grup, benzen grubu ya da türevleridir. Aromatik azo bileşiklerinin çoğu, etkin bir aromatik bileşiğin bir diazonyum tuzuyla tepkimesinden elde edilir.

Pamuğun azo boylarıyla boyanmasında uygulanan en eski yöntem, birbirleriyle tepkimeye girerek, boyarmaddenin elyafın içinde ya da yüzeyinde tutunmasını sağlayacak olan iki kimyasal bileşenli çözeltinin art arda birkaç

kez elyafa uygulanmasına dayanır. Geliştirilmiş boyalar denen bu grubun en iyi bilinen üyesi, 1880'lerde piyasaya sürülmüş olan *primulun kırmızısı*dır.

Doğrudan boyalar adıyla bilinen azo boyaları, uygulaması en kolay olan boyarmaddelerdir. Bu boyaların bileşiminde, suda çözünmelerini sağlayan kimyasal gruplar bulunduğu için, pamuk çözelti içindeki boyarmaddeyi kolayca emebilir. 1884'te bulunan Kongo kırmızısı doğrudan boyaların ilk örneğidir; bir zamanlar çok kullanılan bu boya sonradan yerini, asitlerden etkilenmeyen ve kolay solmayan başka boyalara bırakmıştır.

Diazonyum tuzları ilk kez 1858'de aromatik aminlerden elde edildi ve azo bileşiklerinin üretiminde yararlanmak üzere kısa sürede boya sanayiinin en önemli hammaddelerinden biri oldu. Gerçekten de, diazolanın aminlerin ve bu gruplarla tepkimeye giren kenetlenme bileşiklerinin kimyasal yapılarına bağlı olarak, birçok elyafa uygulanabilen çeşitli renk aralığında boyalar elde edilebilmektedir.

Elyaf boyamada kullanılan azo boyarmaddelerin önemli bir kısmı azobenzen türevidir. Ancak son zamanlarda heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama ve ağarma haslıklarına sahip dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Mavi ve mor renk aralığında olan yeni monoazo dispers bileşiklerin sentezlerine hız verilmiştir [1,2]. Bu heterosiklik azo boyarmaddelerin çoğunda karbosiklik aromatik diazonyum bileşikleri ve kenetlenme bileşiği olarak heterosiklik aromatik halkalar kullanılmaktadır. Çok yeni olan bazı çalışmalarda ise hem diazo bileşeni hem de kenetlenme bileşenleri heterosiklik aromatik halkalar içermektedir.

Özellikle heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeler sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralıklarında parlak ve kuvvetli renk tonları oluşturmaktadır [3-5].

Literatürde hem kenetlenme bileşeni hem de diazo bileşeni heterosiklik olan azo boyarmadde sayısı oldukça azdır. Yine bu tür boyarmaddelerin renk ve kimyasal yapı arasındaki bağıntıyı belirten fazla çalışma yoktur.

Bizim çalışmamızda, süstitüe karbosiklik aminlerle aktif metilen bileşikleri arasında Japp-Klingemann tipi tepkimeler yoluyla azo ve hidrazon yapısı bileşiklerin sentezlenmesi, sonra halka kapanmasıyla pirazol tipi halka eldesi ve ardından pirazol halkasına bağlı amin gruplarının asetillenmesi amaçlanmıştır. Bunun için *o*-, *m*-, *p*- süstitüe anilinler ve malononitril kullanılmış; meydana gelen azo bileşiği hidrazin ile halkalaştırılmış, sonra hetero halka üzerindeki amino grupları asetillenmiştir. Bu yolla elde edilen kırmızı-turuncu arasında çeşitli tonlarda onüç (sekizi orjinal) azo boyarmadde sentezlenmiş ve bunların yapıları spektroskopik yöntemlerle kanıtlandıktan sonra, çeşitli çözücülerde görünür bölgedeki soğurma spektrumları alınmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{max} ları üzerine seyrelmenin, asitin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{max} ları üzerine süstitüent etkileri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı tamamen ya da kısmen soğurma yeteneğine sahip olan maddelere renklendiriciler denilmektedir.

Organik bileşiklerin hemen hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Önemli olan, absorplanan ışığın frekansının görünür bölge içinde olmasıdır. Bu durum, çok az organik maddede gözlenmektedir. Bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Boyarmaddelerin renkleri, bileşiğin yapısında bulunan konjuge çift bağ sayısı arttıkça daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Ayrıca yapısında N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerin bağ yapmamış elektronlarının uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ek olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özellik, bu uyarılmalardır.

Renklendiriciler, boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılmış olmakla birlikte, bu iki terim arasındaki fark çok belirgin değildir. Genel olarak, pigmentler boyarmaddelerin alt sınıfı olarak kabul edilmektedir.

2.1.1. Pigmentler

Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan, yoğun renkli kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddelerin tersine, çözünmeyen bileşikler olan pigmentler, çok küçük katı tanecikler halinde, başka bir ifade ile katı asıltı (süspansiyon) oluşturarak uygulanırlar. Bunlar daha çok boya imalinde, baskı mürekkeplerinde ve plastiklerde kullanılır. Pigmentlerin organik ya da inorganik bir çok örneği vardır; organik pigmentler inorganik pigmentlere göre daha parlak ve dayanıklıdır. Pigmentlerin özellikleri yalnızca kimyasal bileşimlerine göre değil, pigmenti

oluşturan parçacıkların büyüklüğü ve biçimi gibi fiziksel etkenlere bağlı olarak da değişir. Organik pigmentlerin en önemli üyeleri arasında yer alan azo pigmentleri kırmızı, turuncu ve sarı renkler veren azotlu bileşiklerdir. Bazı pigmentler çöktürülmüş boyarmadde pigmentleri adıyla sınıflandırılır. Bu pigmentler kimyasal tepkimeler ile çözünmez hale getirilmiş boyalardır.

2.1.2. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir [6].

Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalasiyanin, nitro ve sülfür boyaları olarak sekiz sınıfa ayrılırken, uygulama yöntemlerine göre; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyalar olarak sınıflandırılırlar.

Dünya üretiminde, dispers ve reaktif boyarmaddeler ilk sıralarda yer almaktadırlar.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada, en geniş sınıf azo boyarmaddelerdir. Bunun nedeni, azo boyarmaddelerin boyama güçlerinin yüksek, çıkış maddelerinin ucuz, elde edilmelerinin kolay olmasının yanı sıra çok geniş renk aralığını kapsamaları ve haslık özelliklerinin iyi olmasındandır. Azo boyarmaddelerin mor-mavi renk aralığında donuk renkler vermeleri dezavantaj olarak gösterilse de, son yıllarda bu dezavantaj, heterosiklik bileşiklerin kullanılması ile bu renk aralığında da daha parlak renkler elde edilerek bertaraf edilmiştir [3].

2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddelerin boyama güçleri yüksektir; boyarmaddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinon boyarmaddelerinin boyama gücünün yaklaşık iki katıdır. Azo boyarmaddeler; kolaylıkla elde edilebilmektedirler, başlangıç maddeleri ucuzdur, ayrıca, hemen hemen tüm renk aralığını kapsayan boyalar elde etmek olasıdır. Azo boyarmaddelerin uygun ara ürünlerden elde edilebilmeleri, bu maddelerin geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlamıştır[6].

Azo boyarmaddeleri ile ilgili yapılan çalışmalar kuramsal organik kimyanın gelişmesine büyük katkıda bulunmuş; ayrıca yapı ve renk kuramlarının test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesine de büyük katkı sağlamıştır.

Azo boyarmaddeler bir, iki ya da daha fazla azo grubu içerebilmektedir. Bu gruplara genellikle karbosiklik ya da heterosiklik aromatik halkalar bağlı bulunmaktadır. Azo grupları (-N=N-), aromatik halkada sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomları arasında köprü görevi üstlenir. Azo boyarmaddelerin *trans* yapısı *cis* yapısından daha kararlıdır; bu nedenle *trans* yapıda bulunurlar. Azo boyarmaddeler yapılarındaki azo grubunun sayısına göre; mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmadde olarak adlandırılmaktadırlar. Azo grupları, genel olarak benzen ve naftalin halkasına bağlıdır. Azo grubunun, heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [7,8].

2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler

Dispers azo boyarmaddeler suda çözünürlüğü çok az olan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, sentetik elyaflara sulu süspansiyonlar halinde uygulanmaktadırlar. Selüloz asetat gibi yarı sentetik elyaflara daha az uygulanmaktadırlar. Poliester elyaf boyamada sadece dispers boyarlar

kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin %70'den fazlasını monoazo yapısındaki boyarmaddeler oluşturur. Diğer bir dispers boya olan antrakinon boyarmaddelerinin kullanımı, yeni monoazo boyarmaddeler sentezlendikçe azalmaktadır.

Dispers monoazo boyarmaddeler, azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Anilin türevleri kenetlenme bileşenleri olarak oldukça uygundur. Aromatik halkaya bağlı N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilmektedir. N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle haslık özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği kanıtlanmıştır [1].

1978 yılında Dawson özet yayınında, dispers boyarmaddelerin gelişimini, boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir [9]. 1984 yılında yapmış olduğu başka bir özet yayında ise, dispers azo boyarmaddelerin 1934-84 yılları arasındaki tarihsel gelişimi, elyafa uygulama teknikleri, boyama kuramları, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri ve ticari kullanımlarını özetlemektedir [10].

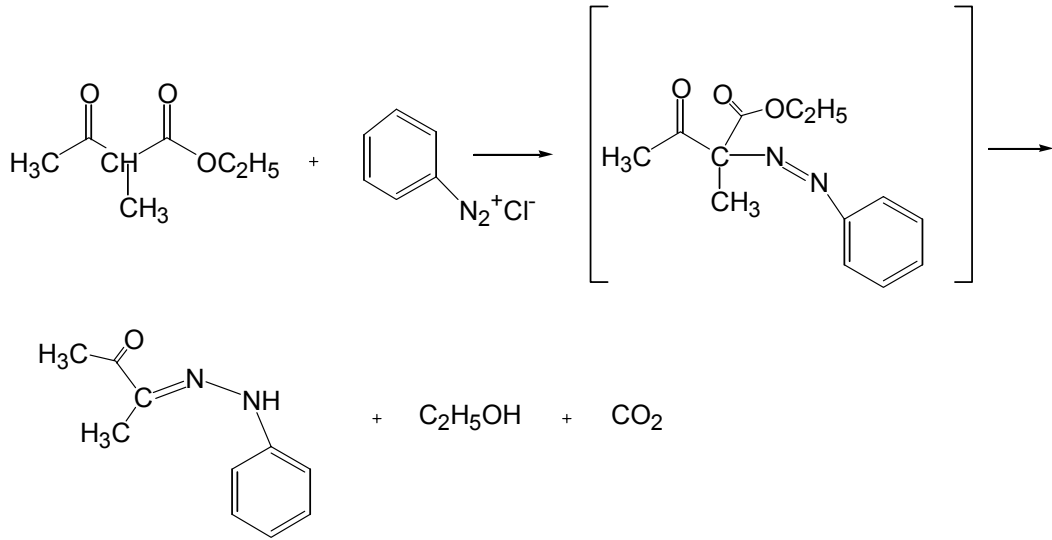
2.4. Doğrudan Azo Boyarmaddeler

Elyafa kolayca ve doğrudan tutunan, renkli, suda çözünebilen bileşiklerdir. Genellikle ucuz ve kolay uygulanabilen bir boya türü olan doğrudan boyarlar, dokumalara parlak renkler kazandırırılar. Doğrudan azo boyarmaddeler, yıkamaya karşı çok fazla dayanıklı olmasalar bile, boyamadan sonra yapılan bazı işlemlerle bu özellikleri iyileştirilmektedir [11,12].

2.5. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi

Aren diazonyum grupları, uygun aromatik karbon atomlarına kenetlenmelerinin yanı sıra uygun alifatik karbon üzerinden de kenetleme tepkimeleri verebilmektedirler. Alifatik bileşiklere kenetlenmenin gerçekleşebilmesi için, yapıda, etkinleşmiş C-H bağı içeren karbon atomu bulunması gerekmektedir. Bu durum, kenetlenmenin gerçekleşeceği karbona elektron çekici grupların bağlı olması ve buradaki metilen ya da metin hidrojenlerinin etkinleşmesi anlamına gelmektedir.

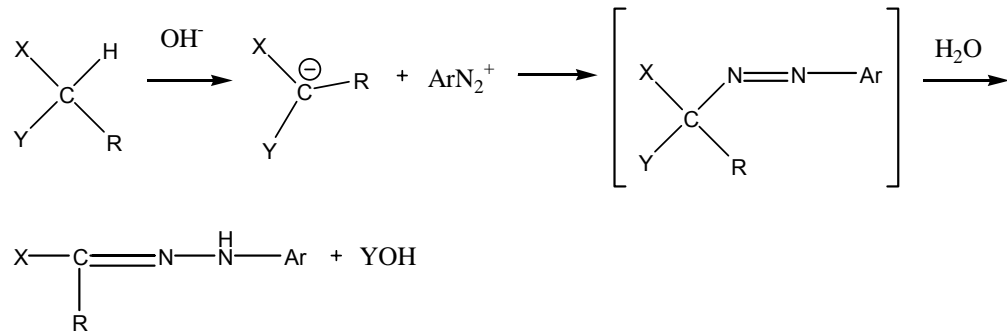
Aren diazo gruplarının alifatik karbona olan kenetleme tepkimesine Japp-Klingemann tepkimesi adı verilir. Japp-Klingemann tepkimesi ile ilgili yapılan ilk çalışmada [13] benzendiazyum klorür ile etil 2-metilasetoasetatın tepkimesinden bir azo ester elde edilmesi düşünülmüştür. Fakat bu tepkimeden düşünüldüğü gibi azo bileşiği değil, hidrazo bileşiği elde edilmiştir [14].



Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, yukarıda verilen tepkimede olduğu gibi, önce azo bileşiğinin meydana geldiği, daha sonra karbonil grubunun ayrılması ile hidrazon yapısına dönüştüğü anlaşılmıştır [15,16].

Japp-Klingemann tepkimesi başka aktif metilen ve metin bileşiklerine de uygulanmıştır. Nitro grubu gibi yeterli derecede etkinleştirici bir grup taşıyan metil grubu Japp-Klingemann tepkimesine tabi tutulursa, yine azo bileşiği üzerinden hidrazonlar oluşmaktadır.

Genel olarak Japp-Klingemann tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Japp-Klingemann tepkimesi diazonyum katyonu ile bir karbanyonun etkileşmesi gibi düşünülebilir. Kenetlenmenin olduğu alifatik karbon üzerindeki bir grup, eğer mümkünse ayrılır ve hidrazon ürün meydana gelir [13].

Japp-Klingemann tepkimesinin gerçekleşebilmesi için bileşiğin β -ketoester, β -diketon, siyanoasit esteri gibi etkinleştirici grup taşıyan metilen ya da metin hidrojenlerine sahip olması gerekmektedir. Tepkime sonucu oluşan azo bileşiği, alifatik karbon üzerindeki gruplardan birinin ayrılmasıyla hidrazon bileşiğine dönüşür. Bu grupların ayrılma kolaylığı şu sırayı izlemektedir; $\text{H} > \text{CSNHR} > \text{CONH}_2 > \text{CONHR} > \text{COOH} > \text{COR} > \text{Br} \cong \text{NO}_2 > \text{CN} \cong \text{SO}_2\text{R} > \text{R}$. Ancak bazı azo bileşiklerinin kararlı olduğu ve bu nedenle ayrılmanın olmadığı görülmüştür [17,18].

Nitriller bir çok heterosiklik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Nitriller hidrazin hidratla tepkimeleri sonucu, kolayca,

aminopirazollerini oluştururlar. Pirazoller; anti-hiperglisemik, analjezik, ateř dūřürücü, antibakteriyel ve uyku verici özellikler taşırlar. Bazı azo pirazol türevleri ise boyarmadde sentezinde kullanılmaktadır [19].

Zhang ve Daynard tarafından yapılan bir araştırmada, hidrazonoaminopirazollerin ilaç özellikleri araştırılmıştır. Örneęin, 4-[(4-metoksi fenil)hidrazono]-4H-pirazol-3,5-diamin bileşiğinin integrin proteinine bağlı kinaz enzimini inhibe ettiği bulunmuş ve fare üzerinde yapılan bazı deneylerde çeşitli ilaç formülasyonu gerçekteştirilmiş ve bu bileşiğin potansiyel bir ateř dūřürücü olarak dūřünülebileceęi belirtilmiştir. Aynı bileşiğin bazı böbrek hastalıklarına karşı da etkili olduğu bulunmuştur [20].

Yine Zhang ve arkadaşları, aynı bileşiğin hücre üremesini kontrol edebileceğini belirterek ilaç dozlarını saptamışlardır [21]. Aynı zamanda, hücre bölünme hızını azaltarak, tümör büyümesini durdurabileceğini de öne sürmüşlerdir [22].

Greksak ve arkadaşları aril diazonyum tuzlarıyla malononitrili kenetleyerek elde ettikleri α -süstitüe fenilazo malononitrillerin maya hücrelerinin ve fare karaciğer mitokondriasının oksijen almalarını kolaylaştırdığı ve mikrobiyal büyüme üzerine engelleyici etki yaptığını bulmuşlardır. Bileşiğin yapıları ile bu etkileri karşılaştırılmış ve bazı süstitüentler varlığında mikrobiyal etkilerinin arttığı gözlenmiştir [23].

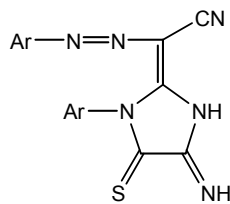
Zsolnai, arendiazo malononitril ve yine arendiazo grubu içeren diğer aktif metilen bileşiklerinin antimikrobiyal etkilerinin olduğunu saptamışlardır [24].

Aktif metilen bileşiği olarak malononitril, diazo bileşiği olarak *o*-, *m*-, *p*-süstitüe benzendiazonyum tuzlarının kullanıldığı pek çok çalışma vardır. Malononitrilin aktif grubu iki nolü karbonudur. Oluşan kenetlenme ürünleri hidrazon tautomerini yeğlemekle birlikte, adlandırmalarda azo formu kullanılmaktadır [25,26].

Kenetlenmeyle elde edilen α -(süstitüe fenilazo)malononitriller üzerinde de çok sayıda araştırma vardır. Özellikle, aromatik halkanın *m*- konumunda klor içeren kenetlenme ürünlerinin ilaç endüstrisinde kullanılma potansiyeli araştırılmıştır ve araştırmalar çoğunlukla patentlidir. Örneğin, Spiegelmann α -(*m*-klorfenilazo)malononitrilin obezite ve obezite ile ilgili yapısal bozukluklara karşı kullanılabileceğini belirtmiştir [27]. Yine aynı bileşiğin fluoresans emisyonunda ölü ve canlı hücrelerin belirlenmesinde kullanılabileceği belirtilmektedir [28].

Hirata ve arkadaşları, farelerle yapılan deneylerde 2-(*m*-klorfenilazo)malononitril bileşiğinin Parkinson hastalığına karşı etkili olduğunu saptamışlardır [29]. Tsuchii ve arkadaşları ise 2-(*m*-klorfenilazo)malononitril bileşiğinin gemi boyalarında yosun tutmayı önleyici olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [30].

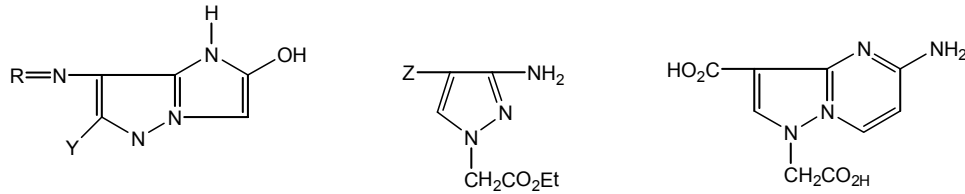
El-Sharief, yaptığı bir çalışmada 2-(4-metilfenilazo)malononitril bileşiğini sentezlemiş ve siyanotiyoforformamit ile halka kapatarak şu bileşiği elde etmiştir [31].



Rageh, yaptığı bir çalışmada 2-(4-metilfenilazo)malononitril eldesi ile ilgili, 4-arilazomalononitrilden türetilmiş bazı azobileşiklerinin elektronik spektrumlarını incelemiş, çeşitli çözücülerdeki görünür bölge spektrumlarını almış ve bileşiklerin çözücülerdeki davranışlarını açıklamıştır [32].

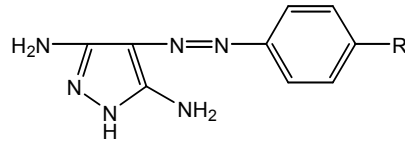
Stanovrik ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada, pirazollerin eldesine ait bilgiler vermişler ve 2-(4-metilfenilazo)malononitril bileşiğinden pirazol eldesini belirtmişlerdir [33].

El-Fahham ve Hassan, $RNHN=CXCN$ (R: sübstitüe fenil); X: CO_2Et , $COPh$, CN) bileşiği ile, Et hidrazinoasetatı tepkimeye sokarak, imidazopirazoller ve pirazolaminler elde etmişlerdir (Y: OH , Ph , NH_2 ; Z: CN , CO_2Et) [34].



El-Fahham ve arkadaşları, aynı bileşik ile yaptıkları bir başka çalışmada, 4-Cl, 4-Me ve 4-MeO anilinlerle elde edilen 3,5-diaminopirazollerin çeşitli bileşiklerle halkalaştırılması sonucu pirazolopirimidinler ve pirimidinonlar elde etmişlerdir [35].

Wrubel ve arkadaşları, aynı bileşik ile yaptıkları bir çalışmada, 4- $RC_6H_4N=NCH(CN)_2$ (R: H, Me, OMe, Cl) N_2H_4 ile tepkimeye sokmuş ve aşağıdaki bileşiği elde etmişlerdir [36].



Hirsh, bir çalışmasında metal kompleksi boyaları, heterosiklik bileşikler ve farmakolojik maddeler yapımında ara ürün olarak yararlı β -amino- α -arilazokrotonitrilleri sentezlemiştir. Bu çalışmada diazo bileşiği olarak 4-klor, 4-metil, 4-etoksi ve 2-nitro benzendiazonyum tuzlarını kullanmıştır [37].

Zhang ve arkadaşları bir patent çalışmasında sübstitüe arendiazonyum tuzlarını malononitril ile tepkimeye sokarak hidrazonomalononitriller elde etmişler ve bunları da hidrazinle halka kapatmasına uğratarak 4-[(4-sübstitüefenil)hidrazono]-4H-pirazol-3,5-diamin bileşiklerini sentezlemişler ve bunların ilaç özelliği taşıyan bileşikler sınıfına girdiğini belirterek çeşitli ilaç

formülasyonları geliştirmişlerdir. Bu formülasyonlardan bazılarını fareler üzerinde denemişlerdir [38].

Biz çalışmalarımızda; anilin ve türevlerinin diazolanması, malononitril ile kenetlenmesi, hidrazin ile halka kapanması ve açilleme tepkimelerini gerçekteştirerek sekizi orijinal onüç bileşik elde ettik. Elde edilen azo sınıfı boyarmaddelerin yapıları IR, ¹H-NMR ve MS spektrumları yardımıyla kanıtlandı ve polar, apolar, protik, aprotik çözücülerde görünür bölge soğurma spektrumları alınarak, soğurma bandları karşılaştırıldı. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{max} ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{max} ları üzerine süstitüent etkileri araştırıldı.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler

Anilin, *o*-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, *o*-kloranilin, *m*-kloranilin, *p*-kloranilin, *o*-toluidin, *m*-toluidin, *p*-toluidin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, *p*-anisidin, malononitril ALDRICH firmasından temin edildi. HCl, NaNO₂, KOH, NaOH, Na₂CO₃, KBr, H₂SO₄, sodyum asetat, hidrazin monohidrat MERCK firmasından temin edildi. Analizlerde kullanılan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, asetonitril, asetik asit, kloroform, metanol spektroskopik saflıkta olup MERCK firmasından temin edildi. Sentezlerde kullanılan etanol, % 99,9 saflıkta MERCK firmasından temin edildi. Kristallendirme amaçlı kullanılan çözücüler, laboratuarda saflaştırılarak kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

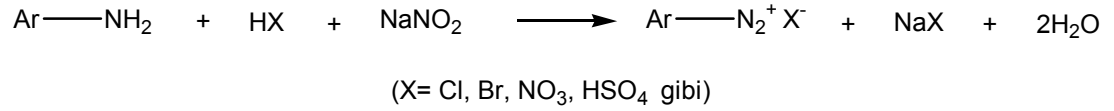
- 1) ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazından alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spectrometer cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead Electrothermal Melting Point cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 5) Bileşiklerin kütle spektrumları AGILANT 1100 MSD model kütle spektrometresi ile alınmıştır.

3.2. Yöntem

Azo bileşiklerin sentezinde en önemli yöntem diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır. Ayrıca açılma tepkimelerine de yer verilmektedir.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Azo boyarmaddelerin sentezi iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak birincil aminin diazolanma tepkimesidir. Birincil aromatik aminler, sulu çözeltide, -5-0 °C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum tuzu haline dönüşür. Tepkime için en az 2 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu asit miktarı tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinde kullanılır.



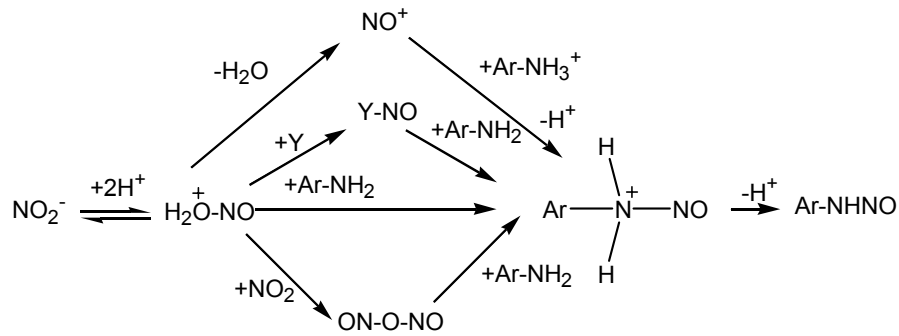
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H₂SO₄ gibi daha derişik asitler kullanılır. Bu durumda diazolama maddesi nitrozil sülfattır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından aydınlatılmıştır [39]. Yapılan son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [40].

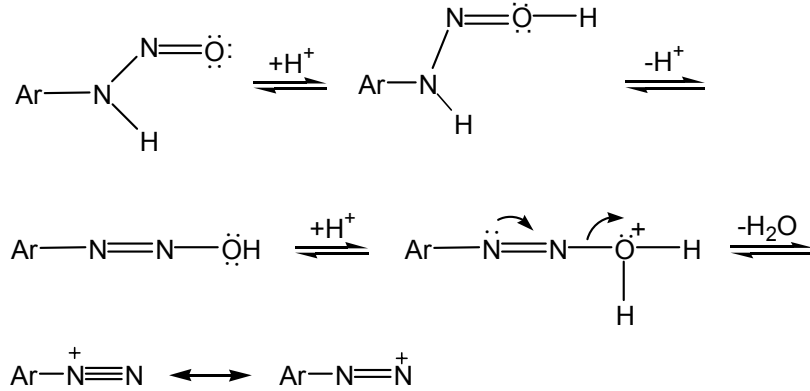
Diazolama tepkimesinde esas basamak, aminin nitrozolanma basamağıdır. İkincil alifatik ve aromatik aminlerde tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Ortamın asitliğine bağlı olarak, nitrozolama türü değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum

iyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazot trioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur.



Şekil 3.1 Nitrozolama basamakları



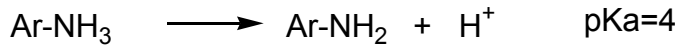
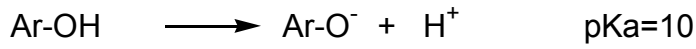
Şekil 3.2 Diazonyum katyonunun oluşumu

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil, amonyum iyonudur.

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Azo kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri olarak adlandırılır. Kenetlenme bileşeni ise nükleofilik substrattır. Diazonyum iyonları göreceli zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan gruplar içeren aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılır.

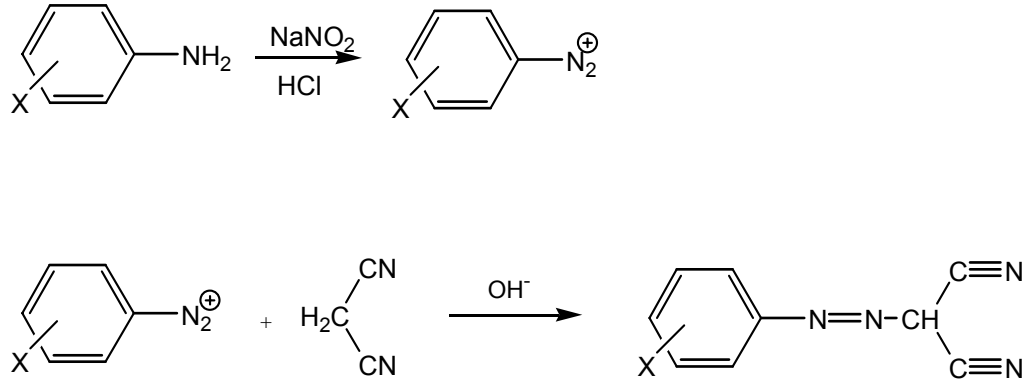
Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH' sına bağlıdır.



Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan dengeleri, kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden, teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşiklerine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır [41].

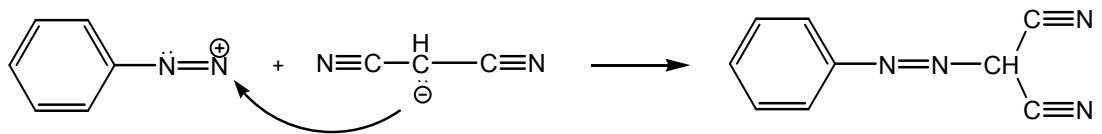
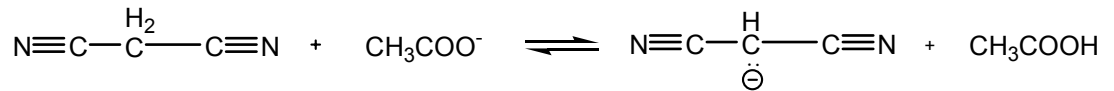
Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmalarıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır. Ara ürün olarak σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta ise baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimesinin kinetik araştırmaları ile de ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır [1].

Çalışmalarımızda diazolama, kenetleme, halka kapanması ve açılma yöntemleri kullanıldı. Önce, süstitüe anilinler deneysel kesimde anlatıldığı gibi diazolandı ve malononitril ile tepkimeye sokularak, daha önceden bilinen 13 α -(süstitüe fenilazo)malononitril sentezlendi.

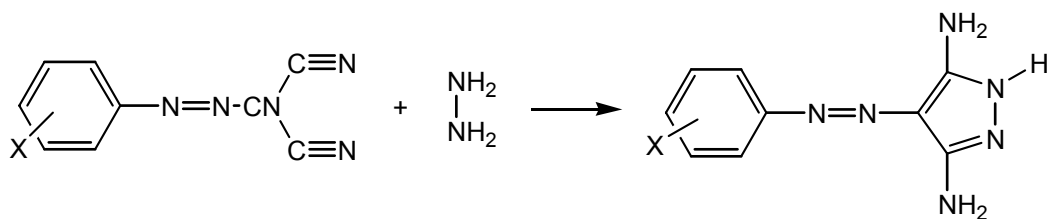


X: -H, -Me, -OMe, -Cl, -NO₂

Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.

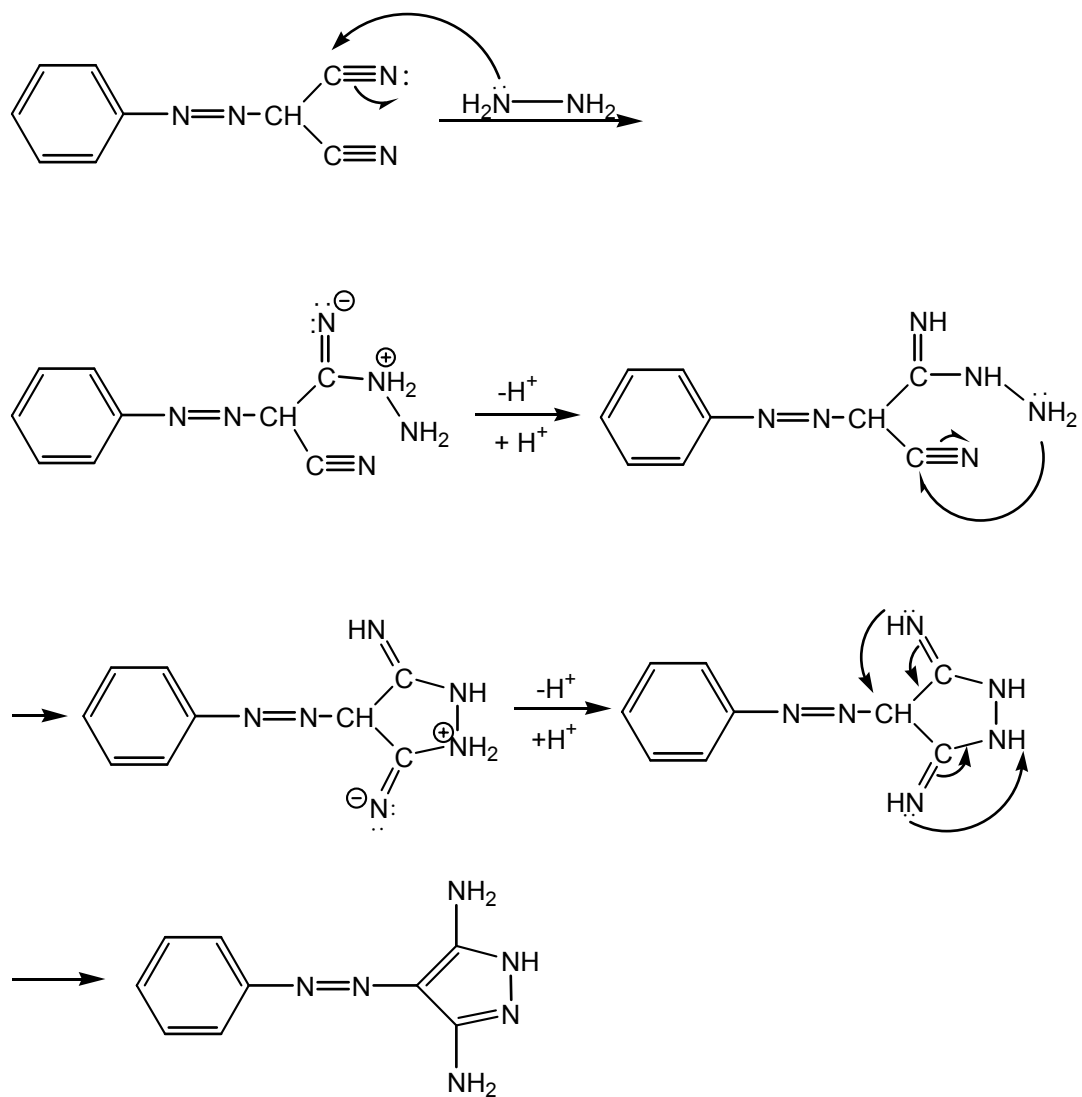


İkinci olarak, α -(süstitüe fenilazo)malononitriller hidrazin monohidratla tepkimeye sokuldu ve yine bilinen 13 pirazol türevi 3,5-diamino-4-(süstitüe fenilazo)-1(H)-pirazoller elde edildi.

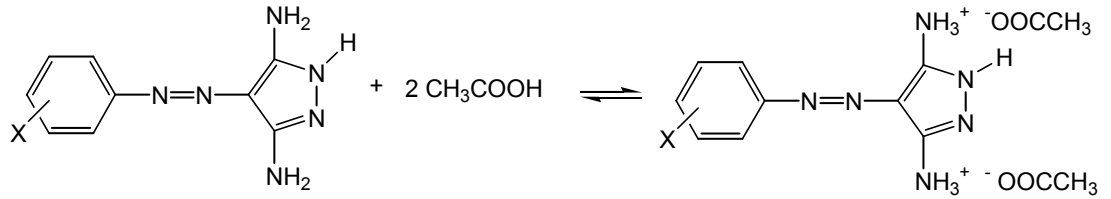


X: -H, -Me, -OMe, -Cl, -NO₂

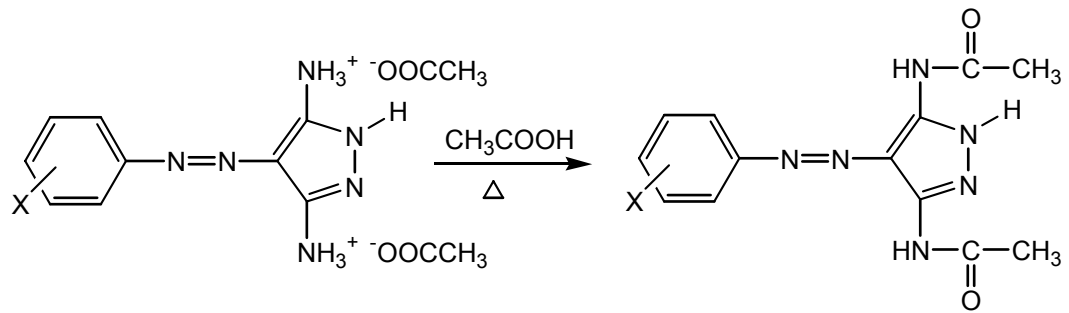
Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.



Üçüncü basamakta, pirazol türevleri asetik asit ile asetillendi [42].

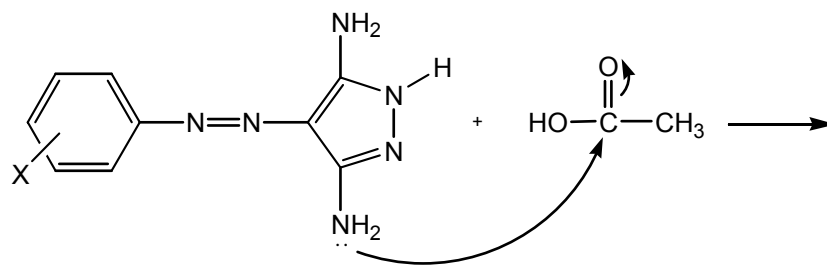


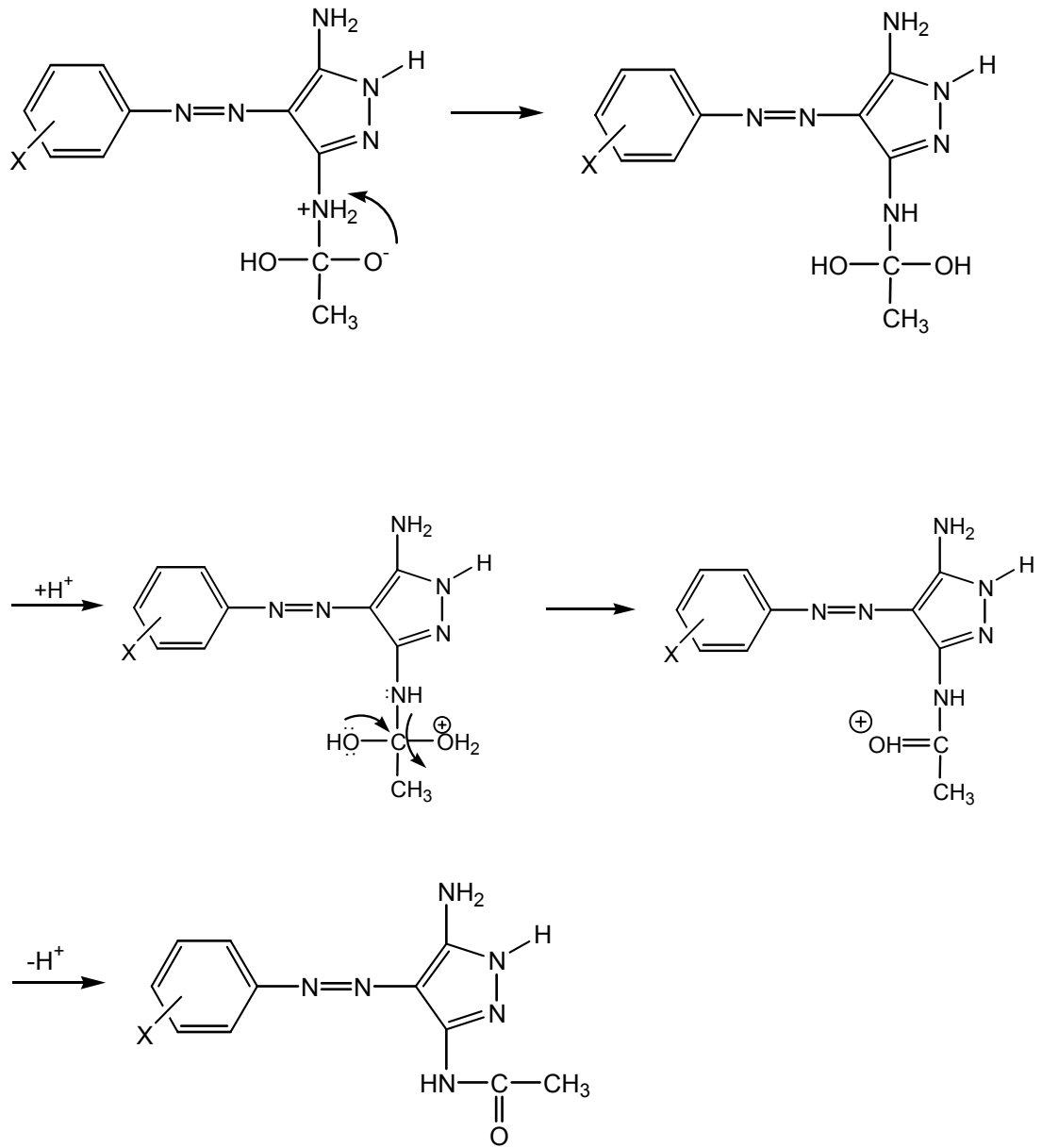
Oluşan diasetat tuzu ısıtıldığında amitleşmektedir.



X: -H, -Me, -OMe, -Cl, -NO₂

Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.





Diğer $-\text{NH}_2$ grubu da aynı mekanizmayı izleyerek asetillenir ve diasetamido türevi oluşur.

4. DENEL KISIM

Bu kesimde 4-(süstitüe fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazollerin sentezi verilmektedir.

4.1. 2-(Süstitüe fenilazo)malononitril Sentezi

4.1.1. Diazonyum tuzunun hazırlanması

0,01 mol anilin türevi, 10 mL hidroklorik asit ve yaklaşık 5 mL suda çözülür. Hazırlanan çözelti tuz-buz banyosunda soğutulur, manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır.

0,69 g (0,01 mol) NaNO_2 yaklaşık olarak 10 mL suda çözülür. Tuz-buz banyosunda soğutulur. Hazırlanan çözelti, anilin çözeltisine, sıcaklık 0°C ' nin üzerine çıkmayacak şekilde, yavaş yavaş eklenir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra, karıştırma işlemine yaklaşık bir saat daha devam edilir.

4.1.2. Kenetlenme tepkimesi

0,01 mol (0,66 g) malononitril 15 mL etanol içinde çözülür ve buna 5 g sodyum asetatın 10 mL sudaki çözeltisi ilave edilir. Karışım tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan bu çözeltiye, 4.1.1' de hazırlanmış olan soğuk diazonyum tuzu çözeltisi, karıştırılarak, damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım, sodyum asetat çözeltisi ile pH=5-6' ya ayarlanır. Bu şekilde hazırlanmış olan ürün, kenetlenmenin tamamlanabilmesi için, oda sıcaklığında karıştırılarak 3 saat bekletilir. Bu süre sonunda karışıma, pH =7 oluncaya kadar seyreltik sulu NaOH çözeltisi eklenir. Oluşan çökelek vakumdan süzülür ve kurutulur. Uygun bir çözücünden kristallendirilir.Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. 2-(Süstitüe fenilazo)malononitrillerin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları

Bileşğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Erime noktası(°C)
2-(fenilazo)malononitril	95	Etanol-su	131-133
2-(2-metilfenilazo)malononitril	65	Etanol-su	86-88
2-(3-metilfenilazo)malononitril	65	Etanol-su	149-150
2-(4-metilfenilazo)malononitril	98	Etanol-su	174-176
2-(2-metoksifenilazo)malononitril	84	Etanol-su	98-100
2-(3-metoksifenilazo)malononitril	74	Etanol-su	154-156
2-(4-metoksifenilazo)malononitril	67	Etanol-su	144-146
2-(2-nitrofenilazo)malononitril	78	Etanol	135-137
2-(3-nitrofenilazo)malononitril	75	Etanol	168-170
2-(4-nitrofenilazo)malononitril	76	Etanol	234-235
2-(2-klorfenilazo)malononitril	80	Etanol-su	80-82
2-(3-klorfenilazo)malononitril	95	Etanol-su	168-170
2-(4-klorfenilazo)malononitril	76	Etanol-su	188-190

4.1.3. 4-(Süstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin sentezi

0,01 mol 2-(süstitüe fenilazo)malononitril, 100 mL'lik bir balonda, 50 mL etanol içinde çözülür. Üzerine 0,02 mol (1 g) hidrazin monohidrat eklenerek, manyetik karıştırıcı üzerinde, geri soğutucu altında, gliserin banyosunda 4 saat ısıtılır. Karışım soğutulduktan sonra buzlu su üzerine dökülür ve karıştırılır. Oluşan çökelek süzülür, kurutulur ve uygun bir çözücüden kristallendirilir.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. 4-(Süstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diaminlerin verimleri, kristallendirme çözücüler ve erime noktaları

Bileşğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Erime noktası(°C)
4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	62	Etanol-su	256-258
4-(2-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	70	Etanol-su	203-205
4-(3-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	79	Etanol-su	237-239
4-(4-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	86	Etanol-su	280-282
4-(2-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	79	Etanol-su	164-166
4-(3-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	88	Etanol-su	214-216
4-(4-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	81	Etanol-su	252-254
4-(2-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	82	Etanol	201-203
4-(3-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	62	Etanol	–
4-(4-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	93	Etanol	278-281
4-(2-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	84	Etanol-su	208-210
4-(3-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	87	Etanol-su	232-234
4-(4-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	85	Etanol-su	265-267

4.1.4. 4-(Süstitüe fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol sentezi

0,01 mol 4-(süstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin 100 mL'lik bir balonda, 50 mL asetik asit içinde çözülür. Karışım manyetik karıştırıcı üzerinde, geri soğutucu altında, gliserin banyosunda 24 saat ısıtılır. Bu süre sonunda karışım sıcak olarak buzlu suya karışımına dökülür ve karıştırılır. Oluşan çökelek süzülür, kurutulur ve uygun bir çözücüden kristallendirilir.

Elde edilen bileşiklerin sonuçları Çizelge 4.3.'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazollerin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları

Bileşğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Erime noktası(°C)
4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	95	Toluen	218-219
4-(2-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	90	Toluen	163-165
4-(3-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	85	Toluen	203-204
4-(4-metilfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	65	Toluen	245-246
4-(2-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	55	Toluen	238-239
4-(3-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	73	Toluen	217-219
4-(4-metoksifenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	97	Toluen	183-185
4-(2-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	82	Toluen	220-221
4-(3-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	97	Etanol-su	244-246
4-(4-nitrofenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	52	Toluen	211-213
4-(2-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	57	Toluen	292-293
4-(3-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	75	Etanol-su	235-237
4-(4-klorfenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol	58	Etanol-su	276-278

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen yöntemlerle elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektrumları sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin görünür bölge soğurma spektrumları üzerine çözücü, asit-baz ve sübstitüent etkileri incelenmiştir.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektrumları yardımı ile aydınlatılmakta ve formüller önerilmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin önemli bir kısmı kuramsal olarak azo-hidrazon tautomerisi gösterirlerse de, bunlar IUPAC'a göre azo bileşikleri olarak adlandırılmış ve önerilen yapısal formüller azo formunda verilmiştir.

5.1.1. 4-(fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (I)

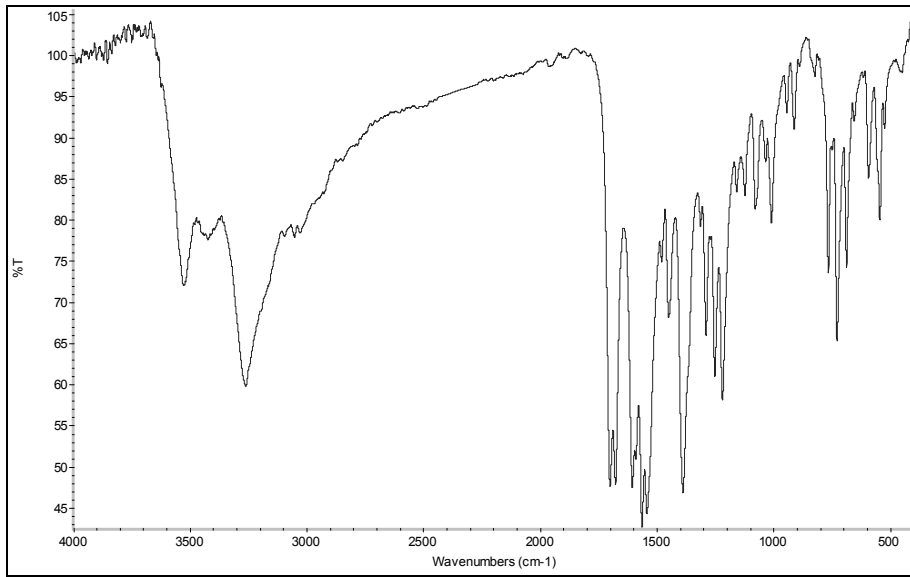
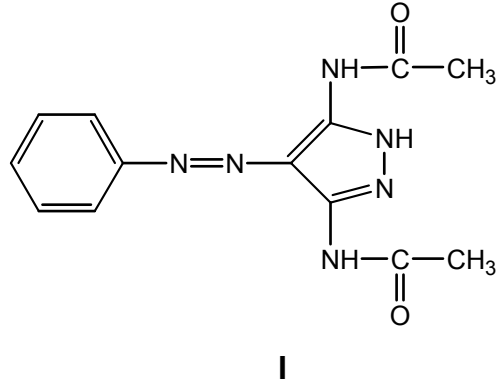
Bileşik I'in FT-IR spektrumu Şekil 5.1'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.2'de ve kütle spektrumu Şekil 5.3'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3530 ve 3262 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bantları, 3097 ve 3055 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bantları, 2967 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1702 cm⁻¹ ve 1680 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları ve 1606 cm⁻¹ de N=N gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.1).

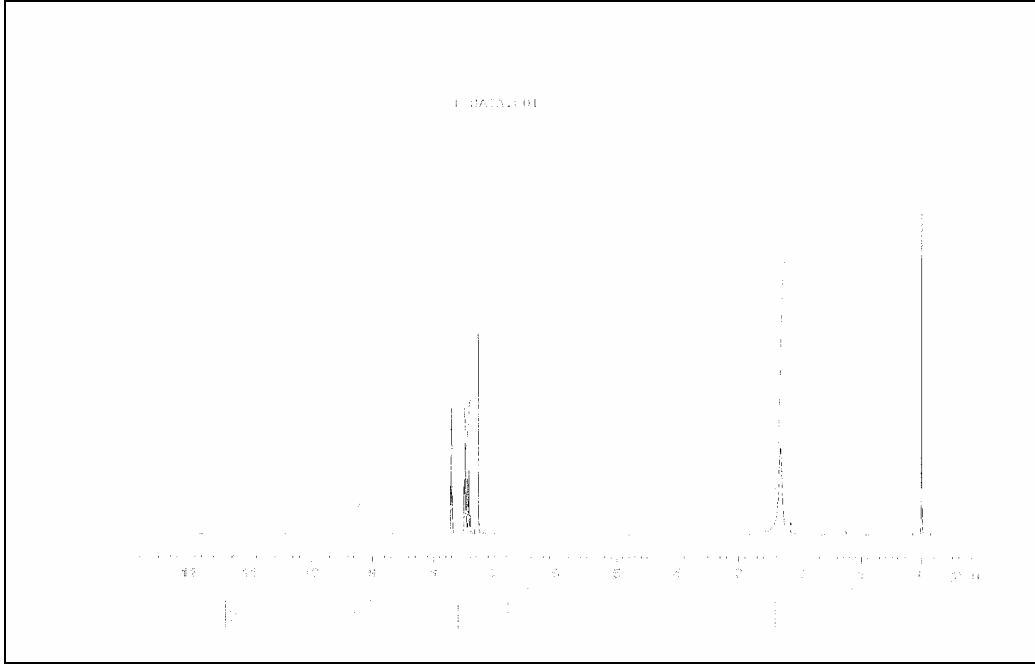
Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 11,3 ppm de, 10,8 ppm de ve 9,3 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen geniş pikler görülmektedir. 7,8 ppm ile 7,3 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar görülmektedir. 2,3 ppm de altı protonluk metil grubu hidrojenleri tekli pik halinde ortaya çıkmıştır (Şekil 5.2).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 287,0'da ve önemli parçalanma pikleri 245,0 (%100); 203,1; 165,1; 105,1'de görülmektedir (Şekil 5.3).

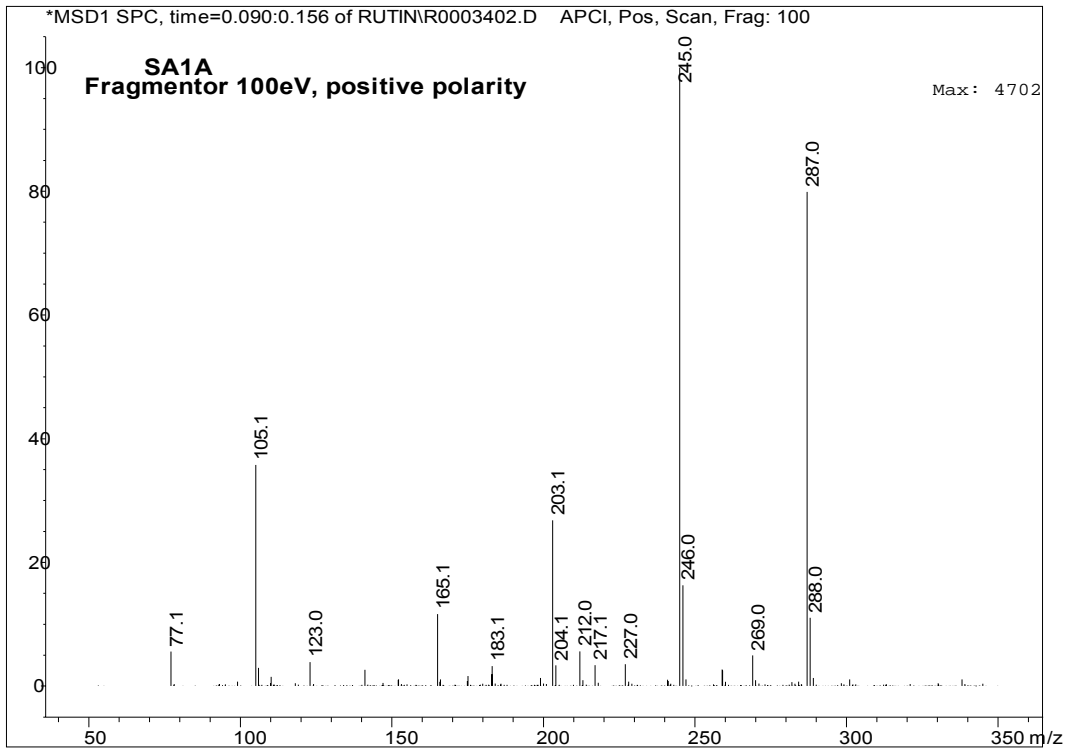
Bu verilere göre I bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.1. Bileşik I'in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. Bileşik I'in CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.3. Bileşik I'in kütle spektrumu

5.1.2. 4-(2-metil fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (II)

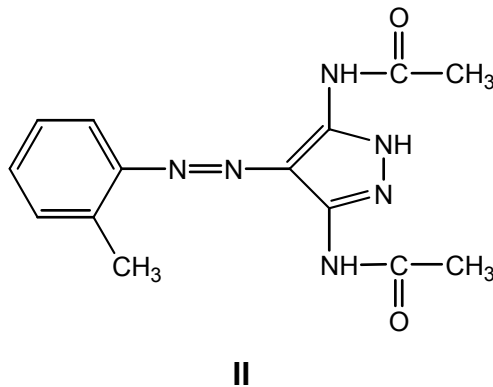
Bileşik II'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.4'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5'de ve kütle spektrumu Şekil 5.6'da verilmektedir.

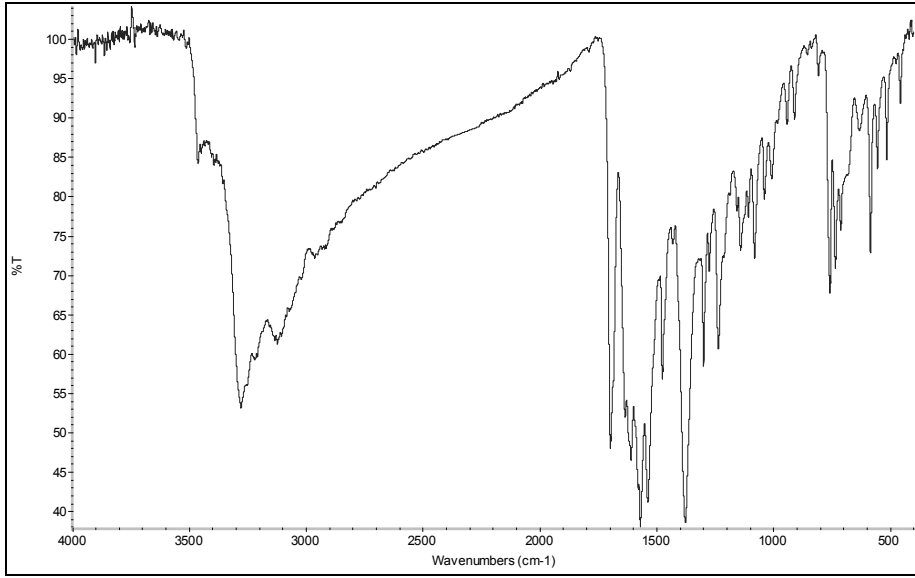
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3302 ve 3205 cm^{-1} aralığında N-H gerilme titreşim bantları, 2920 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1694 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı ve 1637 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.4).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $7,6-7,2$ ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar ve $2,2-2,7$ ppm arasında metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.5).

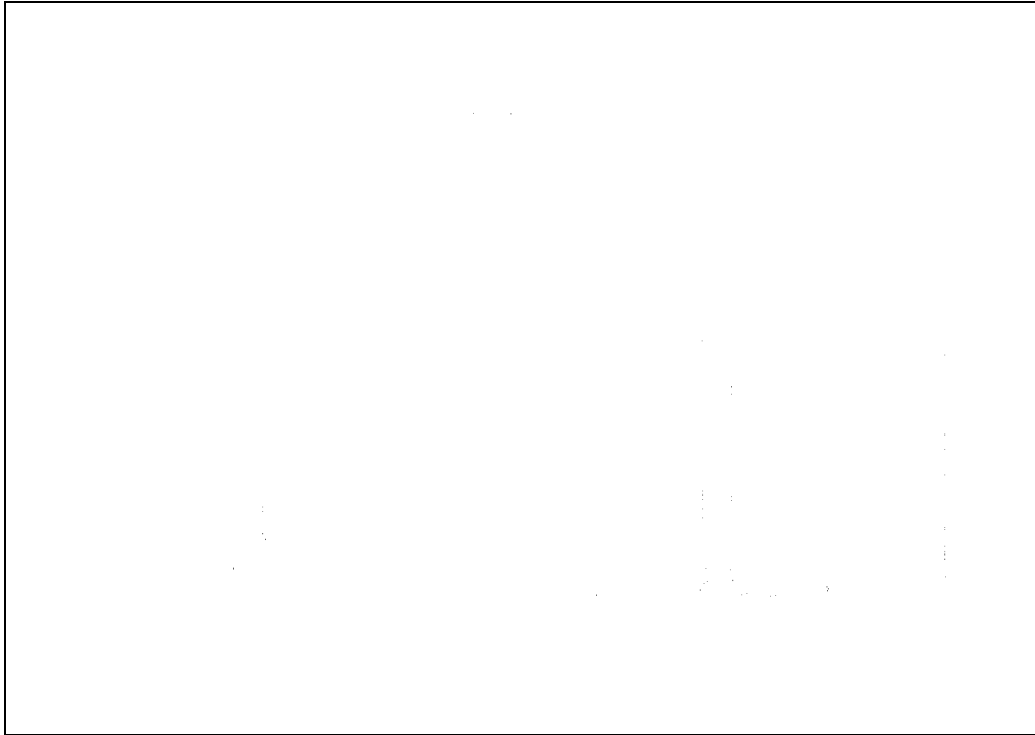
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(\text{M}+1)^+$ (m/z) piki $301,1$ 'da ve önemli parçalanma pikleri $259,1$; $217,1$ (%100) ve $119,1$ 'de görülmektedir (Şekil 5.6).

Bu verilere göre II bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

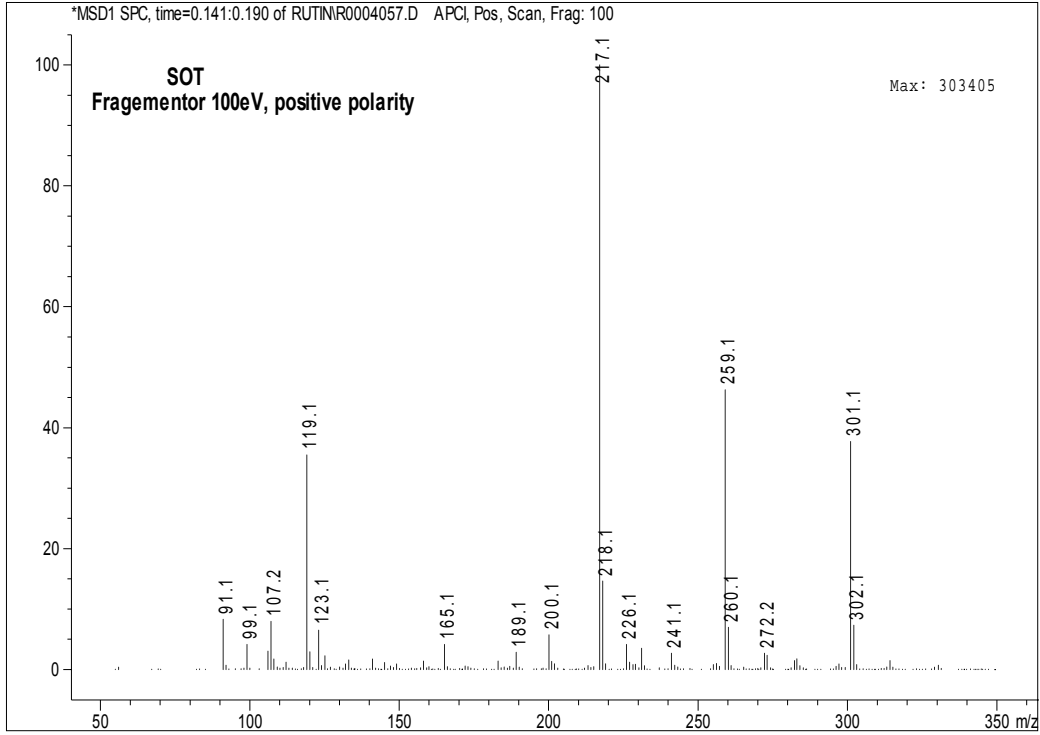




Şekil 5.4. Bileşik II' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.5. Bileşik II' nin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.6. Bileşik II' nin kütle spektrumu

5.1.3. 4-(3-metil fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (III)

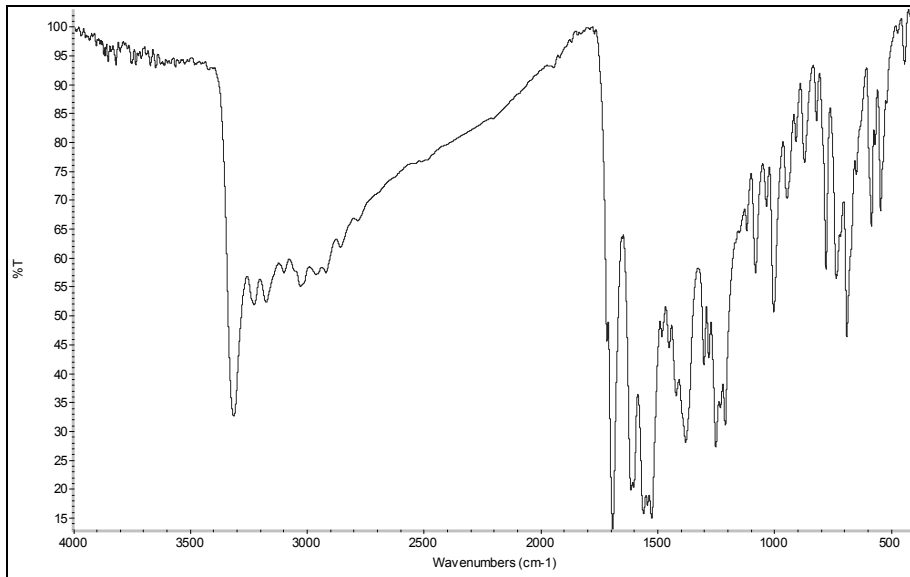
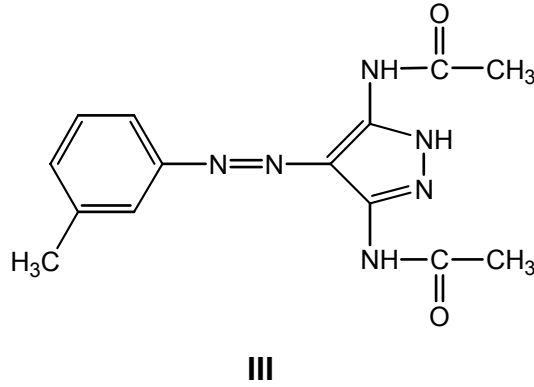
Bileşik III'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.7'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.8'de ve kütle spektrumu Şekil 5.9'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3316 cm^{-1} , 3228 cm^{-1} ve 3177 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bantları, 3031 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2965 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1717 cm^{-1} ve 1693 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1615 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.7).

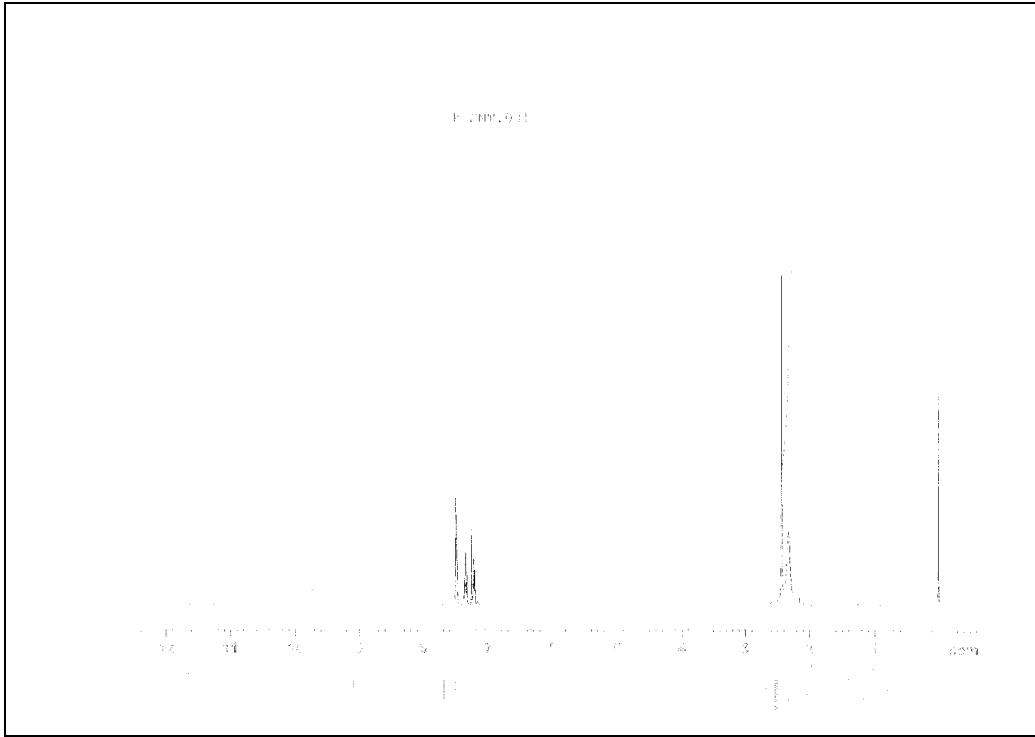
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,3 ve 9,4 ppm de azota bağlı hidrojen, 7,2 ve 7,5 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de asetil grubu hidrojenleri ve 2,4 de toluenin metil hidrojenleri görülmektedir (Şekil 5.8).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 301,1'da ve önemli parçalanma pikleri 259,1 (%100) ve 119,1'de görülmektedir (Şekil 5.9).

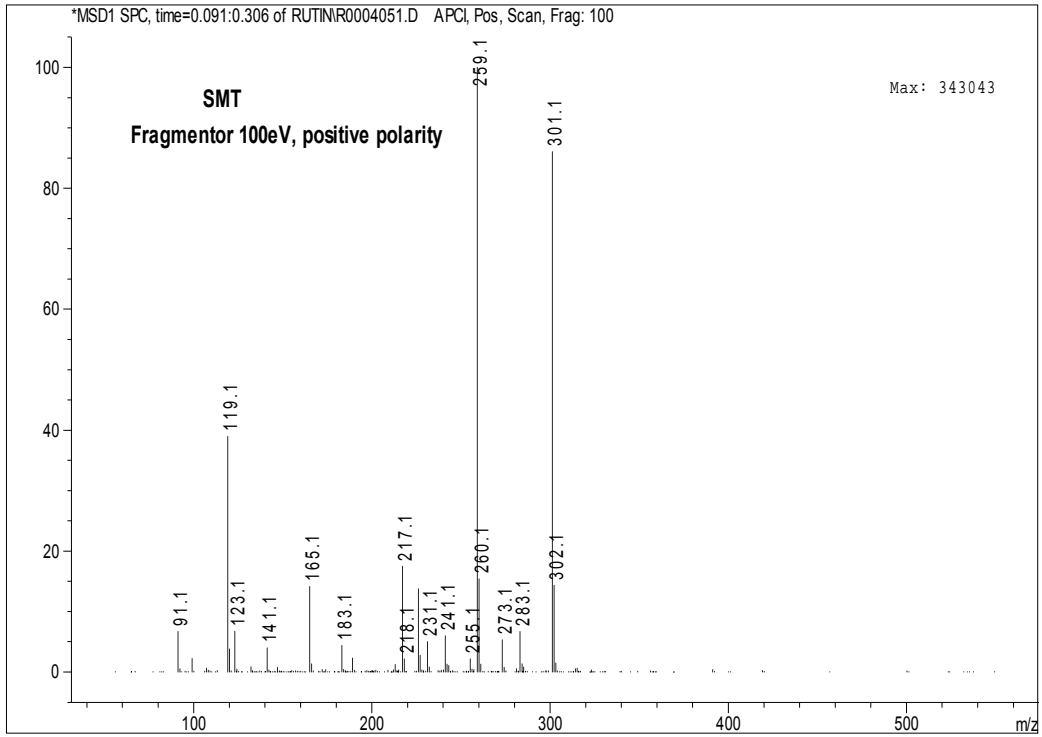
Bu verilere göre **III** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.7. Bileşik **III**' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. Bileşik III' ün CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.9. Bileşik III' ün kütle spektrumu

5.1.4. 4-(4-metil fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (IV)

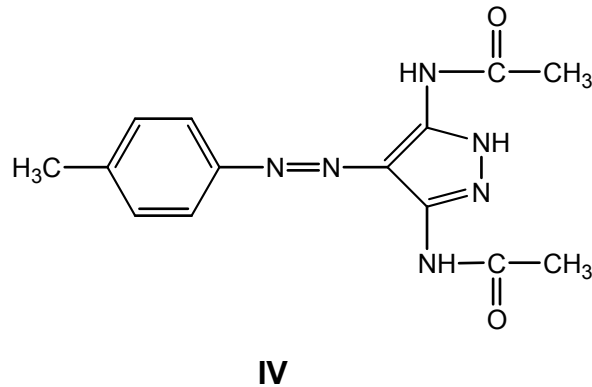
Bileşik **IV**' ün FT-IR spektrumu Şekil 5.10'da, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.11'de ve kütle spektrumu Şekil 5.12'de verilmektedir.

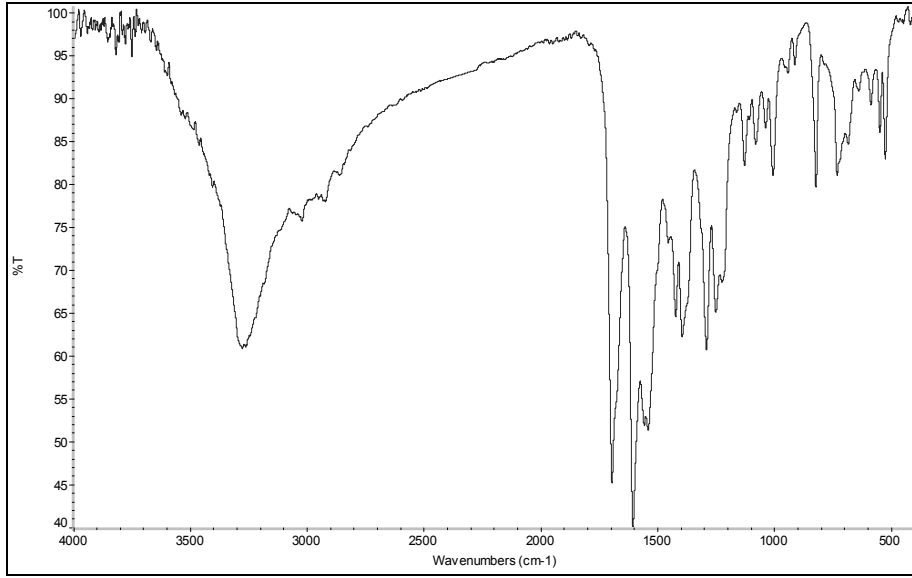
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3281 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandı, 3023 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2923 cm⁻¹ ve 2932 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1696 cm⁻¹ ve 1683 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları ve 1606 cm⁻¹ de N=N gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.10).

Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 11,2 ve 9,4 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,2 ve 7,7 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar ikili dublet şeklinde, 2,3 ppm de asetil grubu metil hidrojenleri ve 2,4 de toluenin metil hidrojenleri görülmektedir (Şekil 5.8).

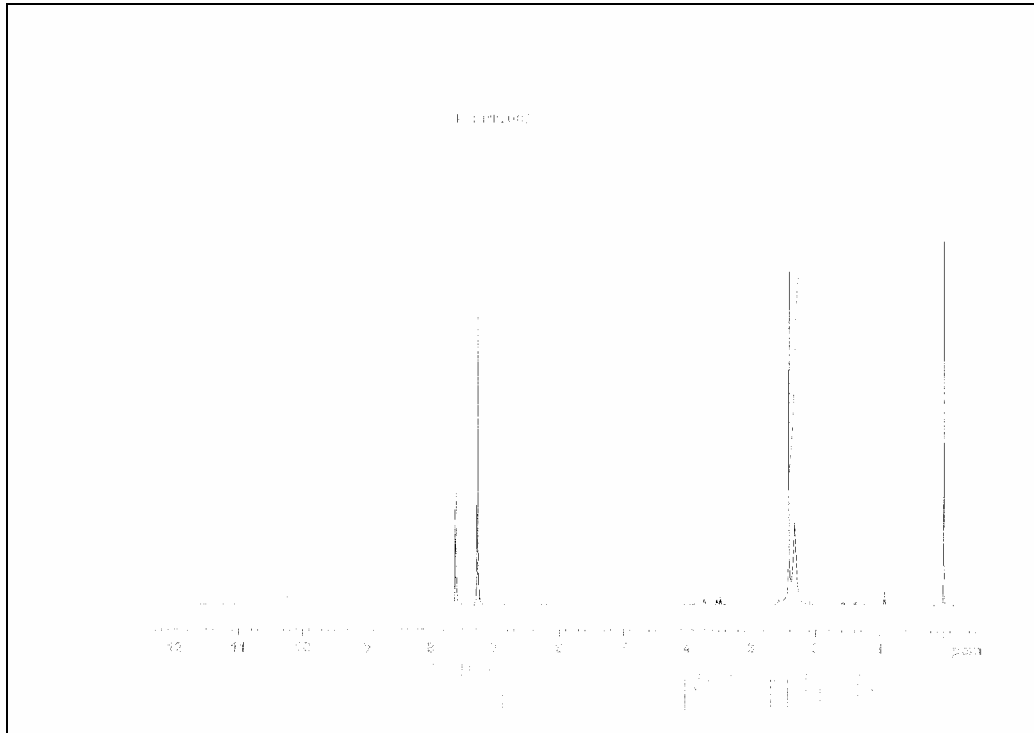
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 301,1(%100)'da ve önemli parçalanma pikleri 259,1; 217,1; 119,1'de görülmektedir (Şekil 5.12).

Bu verilere göre **IV** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

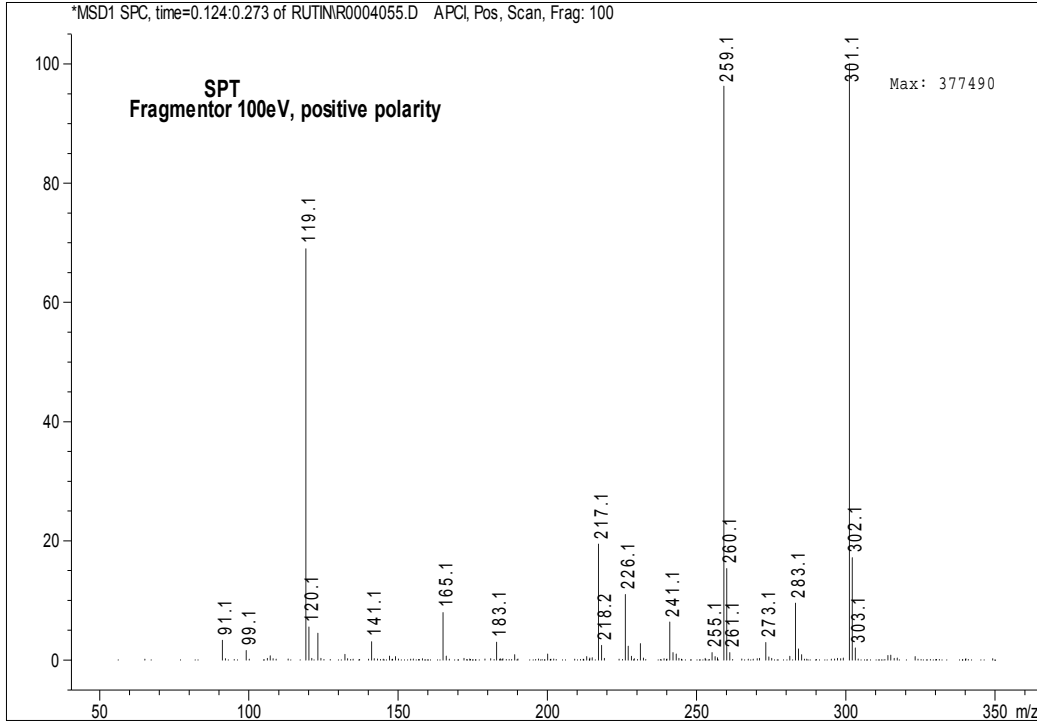




Şekil 5.10. Bileşik **IV**' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.11. Bileşik **IV**' ün CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.12. Bileşik IV' ün kütle spektrumu

5.1.5. 4-(2-metoksi fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (V)

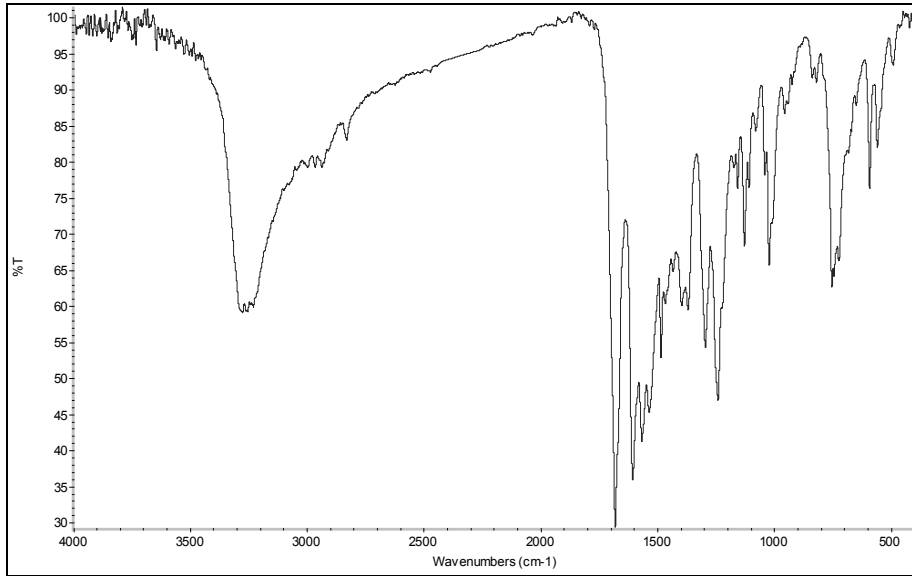
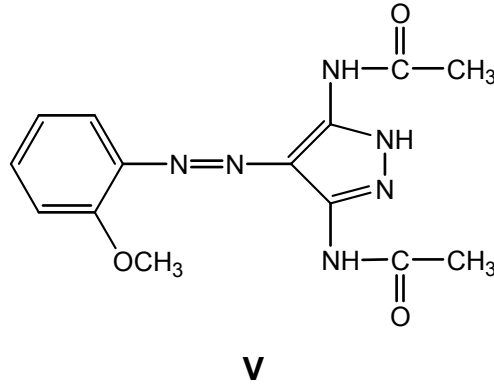
Bileşik V'in FT-IR spektrumu Şekil 5.13'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.14'de ve kütle spektrumu Şekil 5.15'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3277 cm^{-1} , 3264 cm^{-1} ve 3242 cm^{-1} aralığında N-H gerilme titreşim bantları, 3084 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2997 cm^{-1} ve 2966 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1683 cm^{-1} ve 1674 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1607 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 1158 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.13).

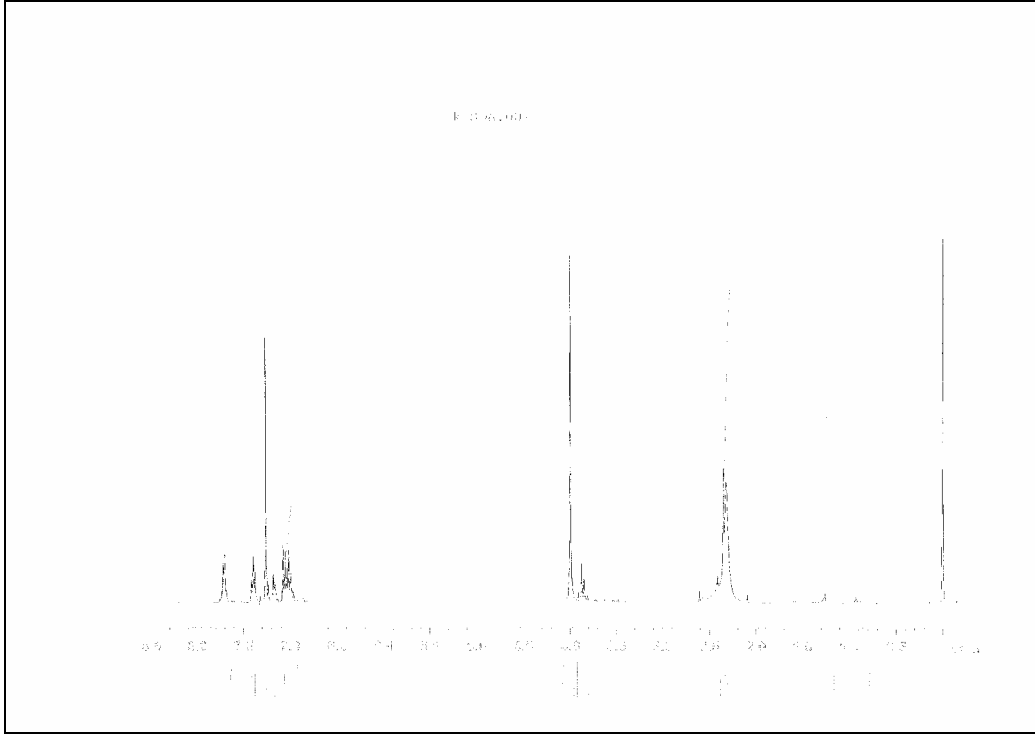
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,0 ppm ve 7,8 ppm arasında azota bağlı hidrojenler, 4,0 ppm de metoksi grubunun hidrojenleri, 2,3 ppm de metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.14).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 317,1'de ve önemli parçalanma pikleri 275,1 (%100) ve 135,1'de görülmektedir (Şekil 5.15).

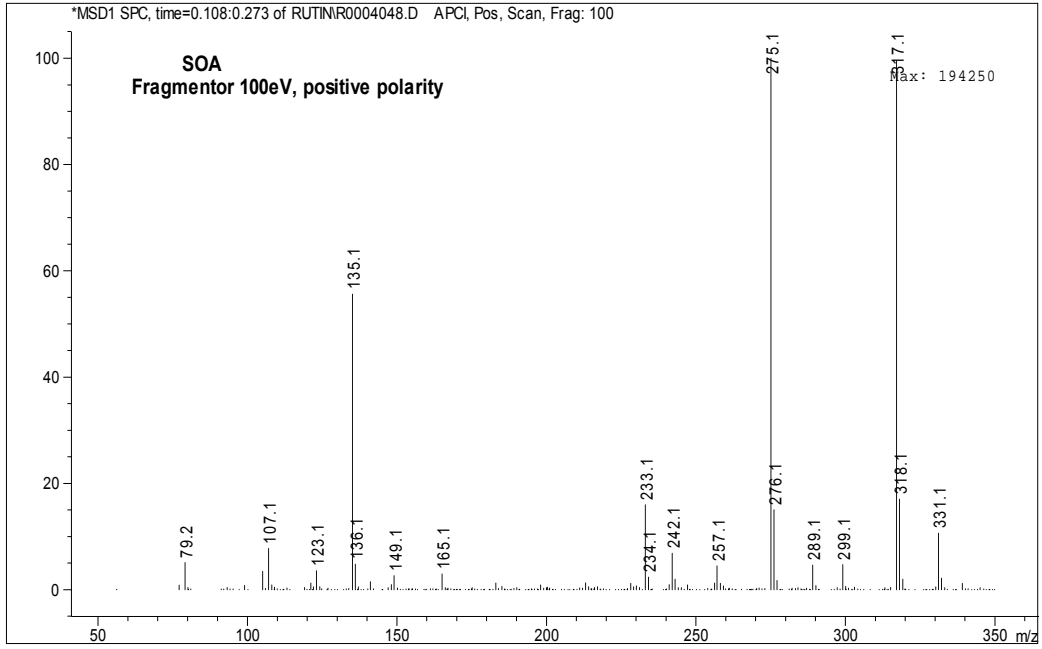
Bu verilere göre **V** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.13. Bileşik **V**' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. Bileşik V' in CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.15. Bileşik V' in kütle spektrumu

5.1.6. 4-(3-metoksi fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VI)

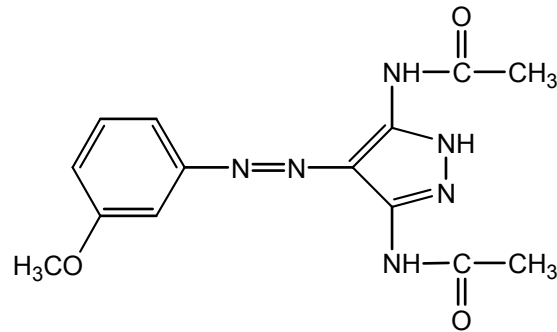
Bileşik VI' nın FT-IR spektrumu Şekil 5.16'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.17'de ve kütle spektrumu Şekil 5.18'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3523 cm⁻¹ ve 3265 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bantları, 3009 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2967 cm⁻¹ ve 2939 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1699 cm⁻¹ ve 1681 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları, 1600 cm⁻¹ de N=N gerilme titreşim bandı ve 1146 cm⁻¹ de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.16).

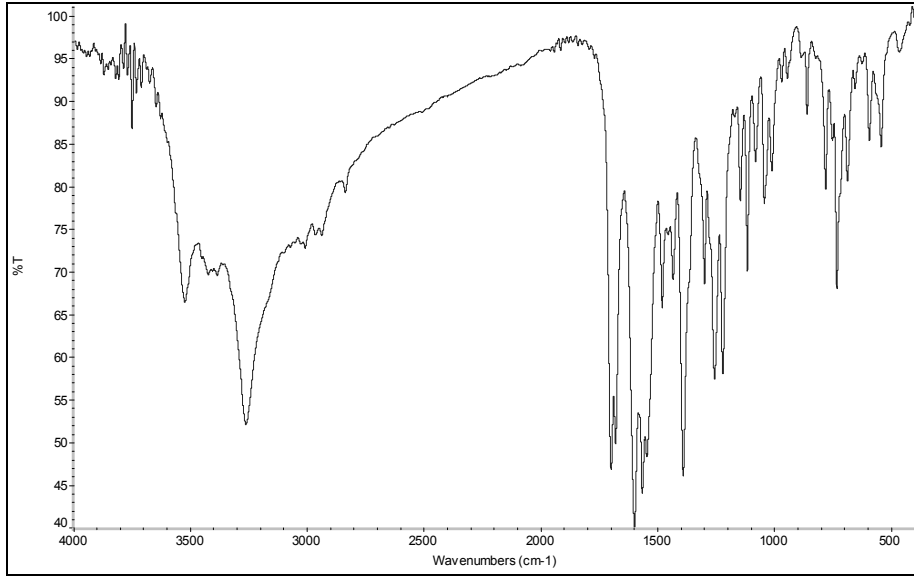
Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 11,3 ppm, 9,4 ppm ve 8,4 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,4 ppm ve 7,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 3,9 ppm de metoksi grubuna bağlı hidrojenler, 2,3 ppm de metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.17).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 317,1'de ve önemli parçalanma pikleri 275,1 (%100) ve 135,1'de görülmektedir (Şekil 5.18).

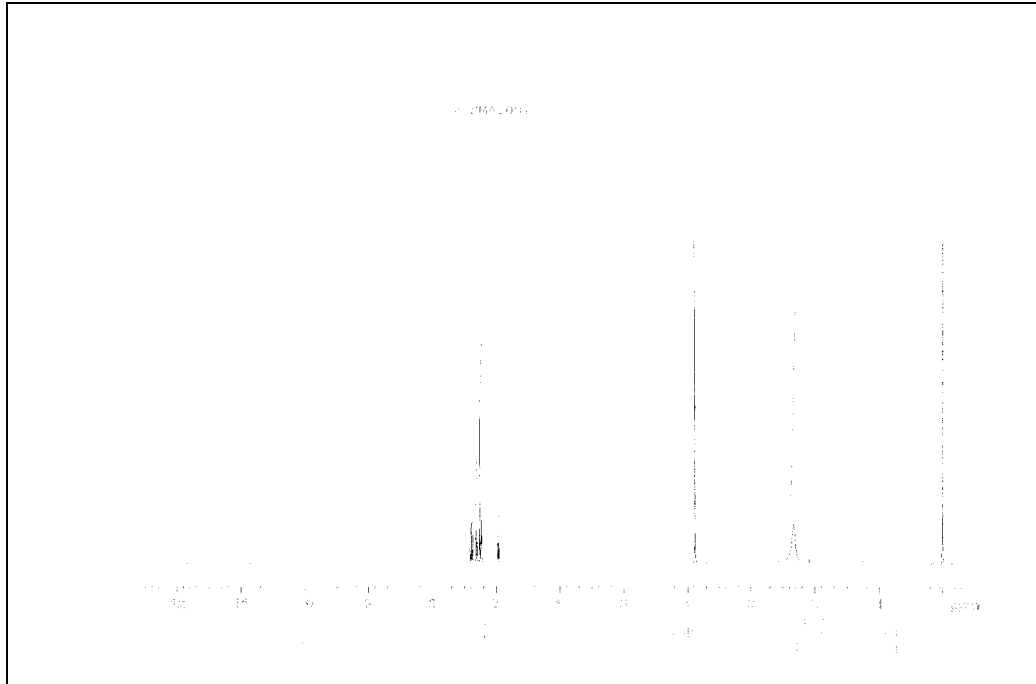
Bu verilere göre VI bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



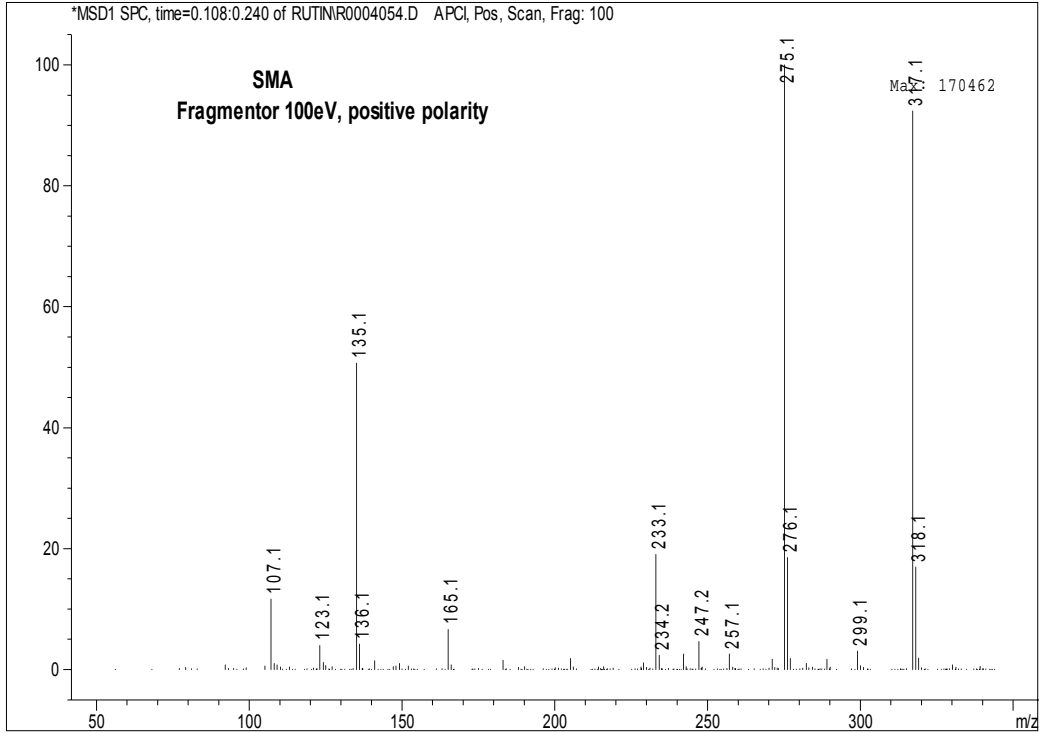
VI



Şekil 5.16. Bileşik VI' nın KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.17. Bileşik VI' nın CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.18. Bileşik VI' nın kütle spektrumu

5.1.7. 4-(4-metoksi fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VII)

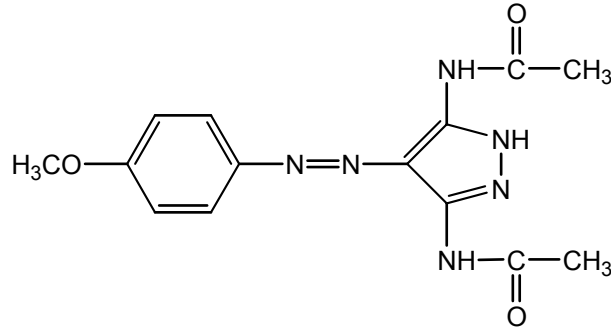
Bileşik VII' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.19'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.20'de ve kütle spektrumu Şekil 5.21'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3262 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3032 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2945 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1696 cm^{-1} ve 1681 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1603 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 1154 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.19).

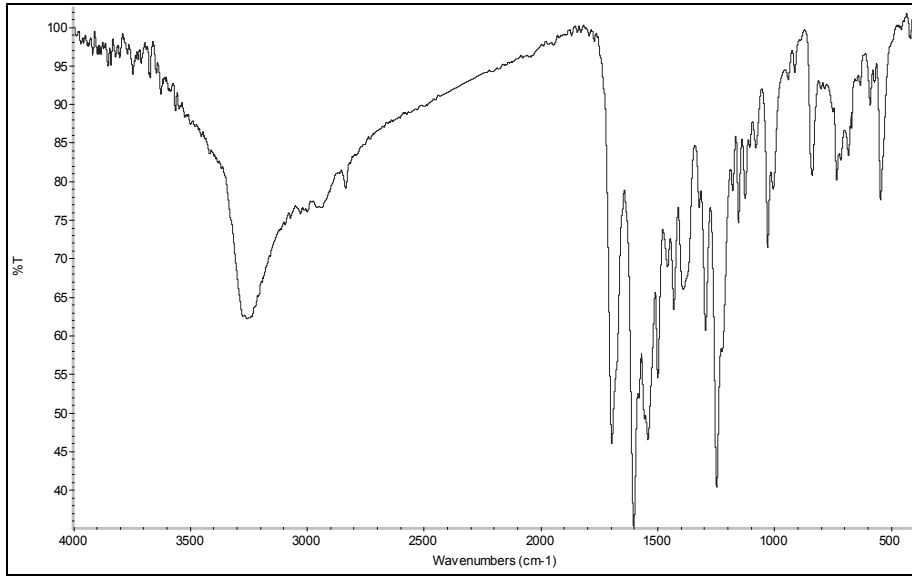
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,8 ppm ve 9,4 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen geniş pikler, 6,8 ppm ve 7,8 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 3,9 ppm de halkaya bağlı metoksi grubunun hidrojenleri, 2,3 ppm de metil piki görülmektedir (Şekil 5.20).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 317,1'de (%100) ve önemli parçalanma pikleri 275,1 ve 135,1'de görülmektedir (Şekil 5.21).

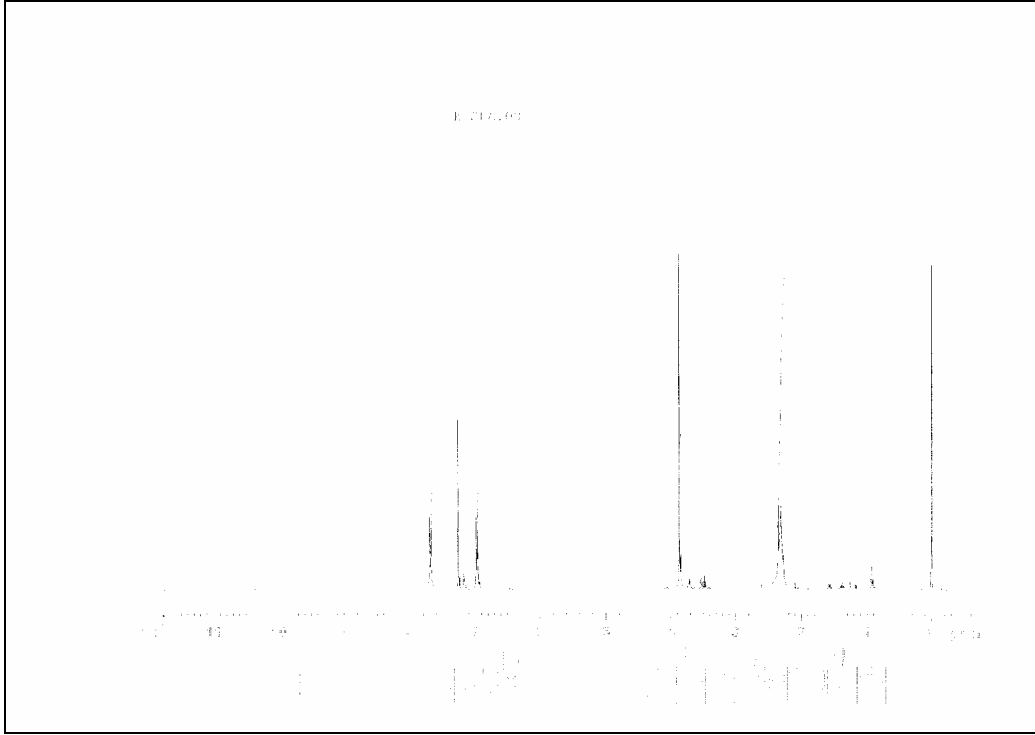
Bu verilere göre **VII** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



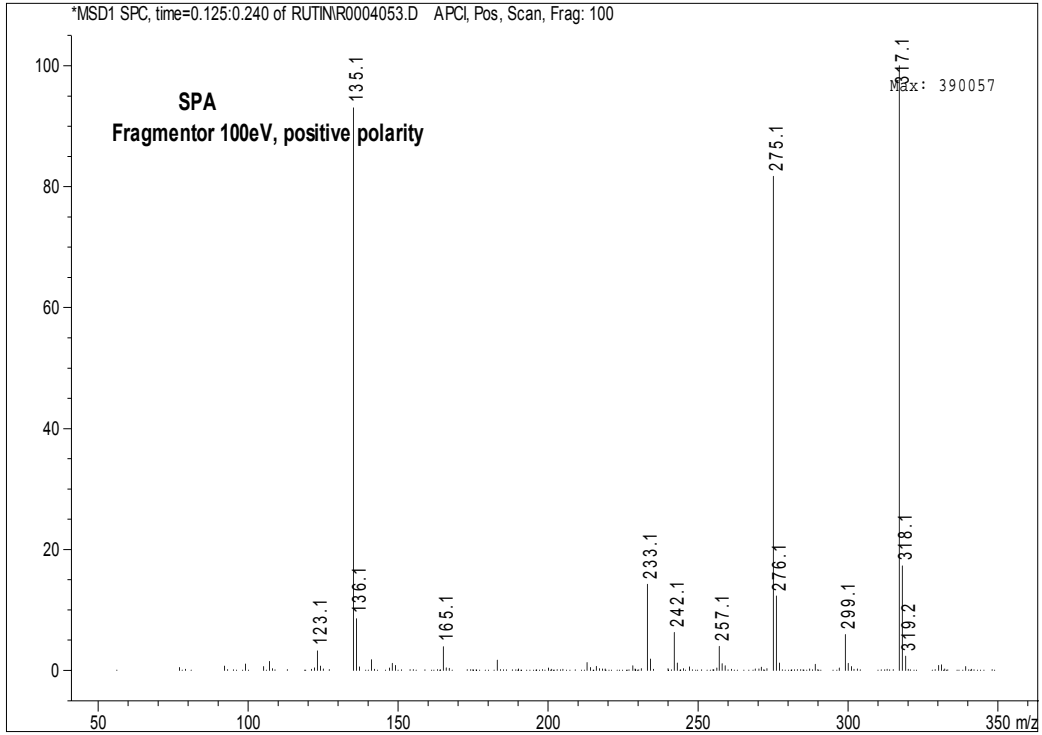
VII



Şekil 5.19. Bileşik **VII**'nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.20. Bileşik VII' nin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.21. Bileşik VII' nin kütle spektrumu

5.1.8. 4-(2-nitro fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (VIII)

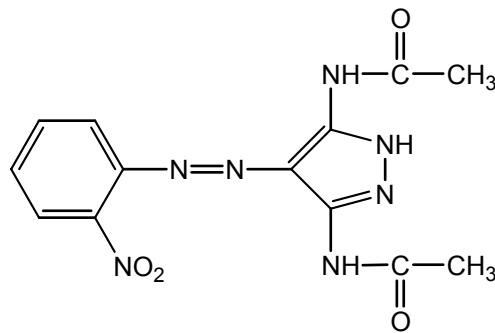
Bileşik **VIII**' in FT-IR spektrumu Şekil 5.22'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.23'de ve kütle spektrumu Şekil 5.24'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3228 cm^{-1} ve 3180 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bantları, 3007 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2999 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1701 cm^{-1} ve 1659 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1577 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 1338 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.22).

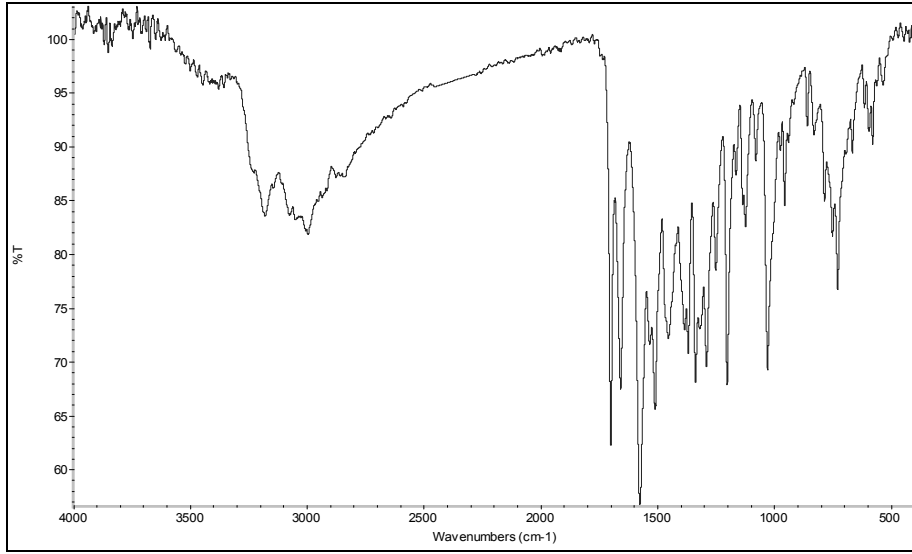
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,1 ve 7,5 ppm arasında aromatik halkaya bağlı hidrojenler, 2,4 ppm de metil piki görülmektedir. 0,9 ve 2,2 ppm arasında gözlenen pikler safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Şekil 5.23).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(\text{M}+1)^+$ (m/z) piki 332,1'de ve önemli parçalanma pikleri 290,1 (%100); 248,1; 150,1'de görülmektedir (Şekil 5.24).

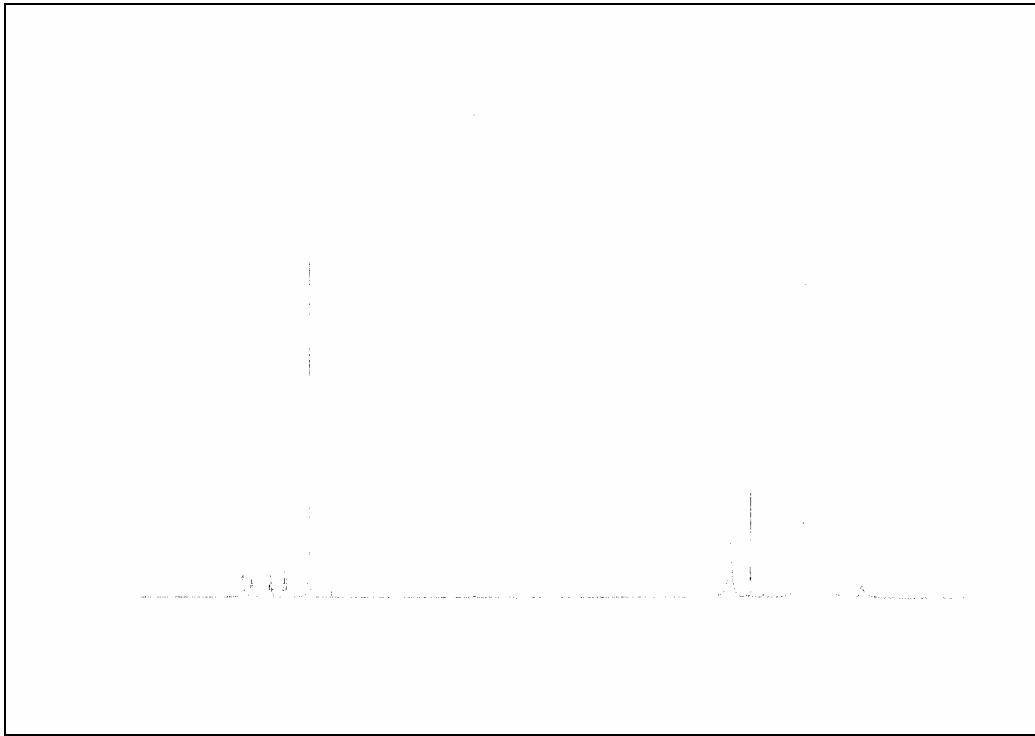
Bu verilere göre **VIII** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



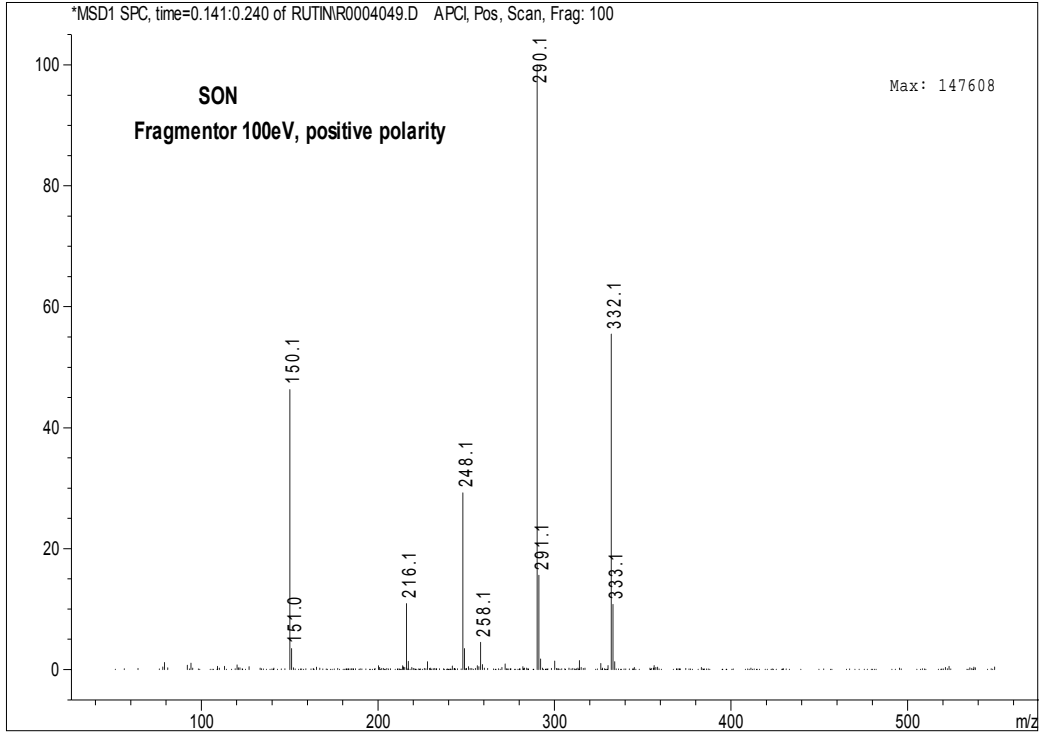
VIII



Şekil 5.22. Bileşik VIII' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.23. Bileşik VIII' in CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.24. Bileşik VIII' in kütle spektrumu

5.1.9. 4-(3-nitro fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (IX)

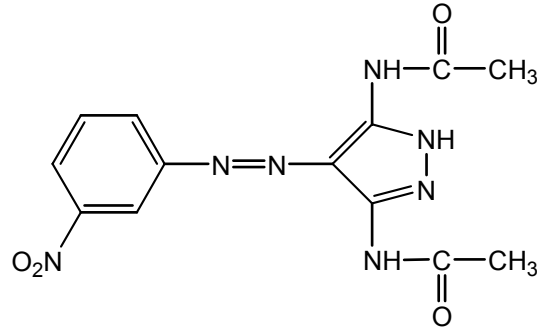
Bileşik IX' un FT-IR spektrumu Şekil 5.25'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.26'de ve kütle spektrumu Şekil 5.27'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3404 cm^{-1} , 3228 cm^{-1} ve 3198 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bantları, 3094 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2925 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1698 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı, 1609 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 1350 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.25).

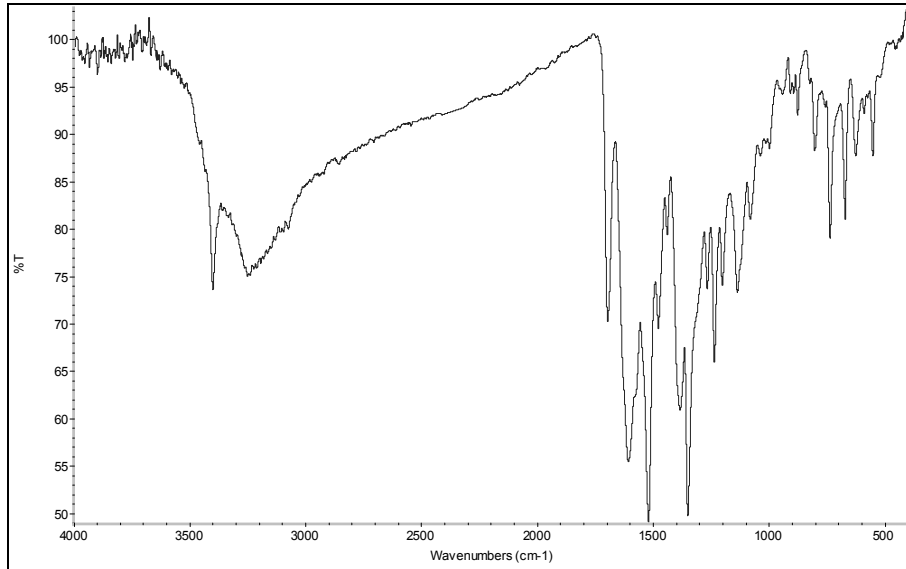
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,2 ppm ve 8,6 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,2 ppm de metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.26).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 332,1'de ve önemli parçalanma pikleri 290,1; 248,1 (%100); 150,1'de görülmektedir (Şekil 5.27).

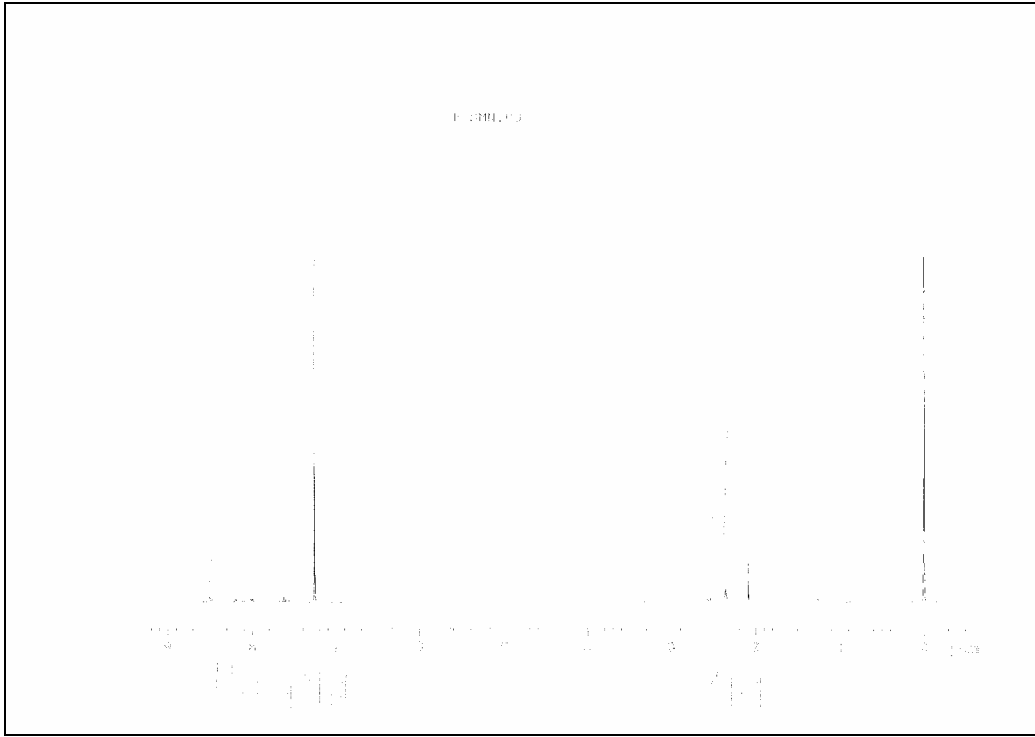
Bu verilere göre **IX** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



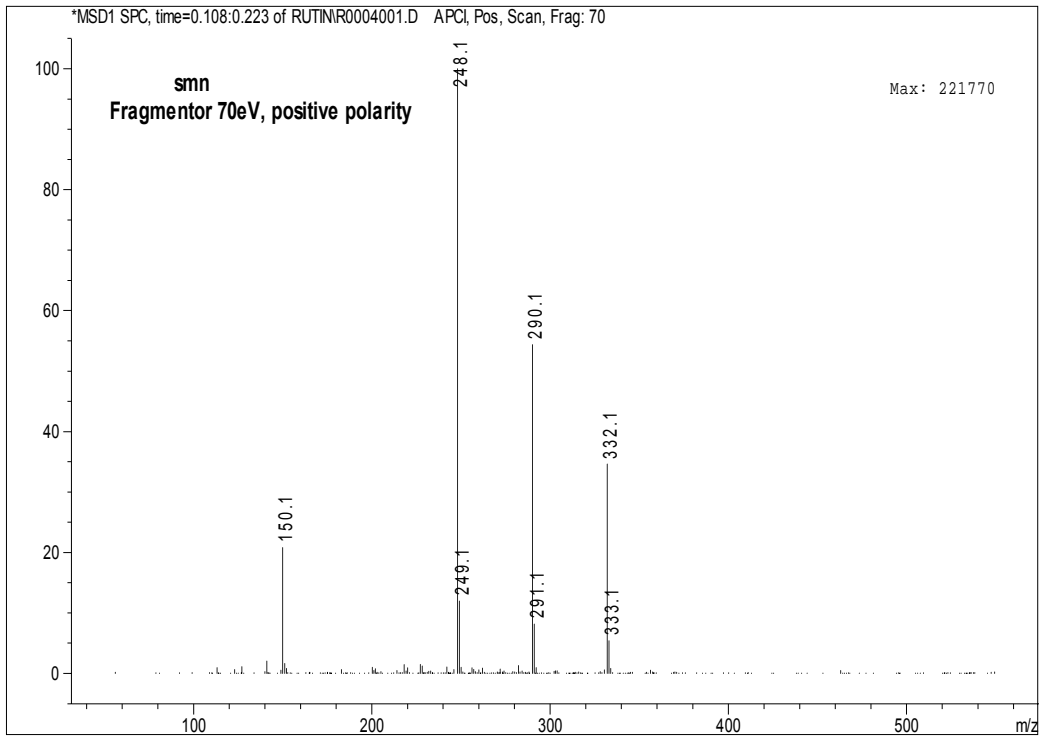
IX



Şekil 5.25. Bileşik **IX**' un KBr içinde alınan FT-IR spektrum



Şekil 5.26. Bileşik IX' un CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.27. Bileşik IX' un kütle spektrumu

5.1.10. 4-(4-nitro fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (X)

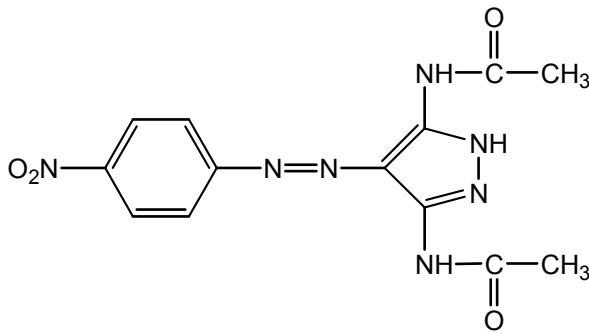
Bileşik **X**' un FT-IR spektrumu Şekil 5.28'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.29'da ve kütle spektrumu Şekil 5.30'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3425 cm^{-1} ve 3291 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bantları, 2967 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1696 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı, 1602 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 1335 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.28).

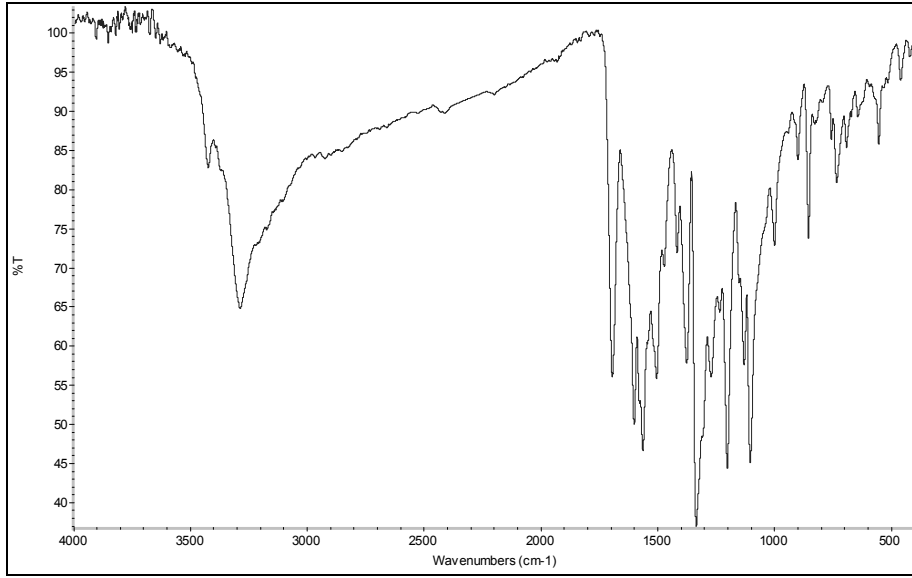
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,8 ppm ve 8,4 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de metil hidrojenleri görülmektedir. 0,9 ve 2,2 ppm arasında gözlenen pikler safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Şekil 5.29).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(\text{M}+1)^+$ (m/z) piki 332,1'de ve önemli parçalanma pikleri 290,1 (%100); 248,1; 150,1'de görülmektedir (Şekil 5.30).

Bu verilere göre **X** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



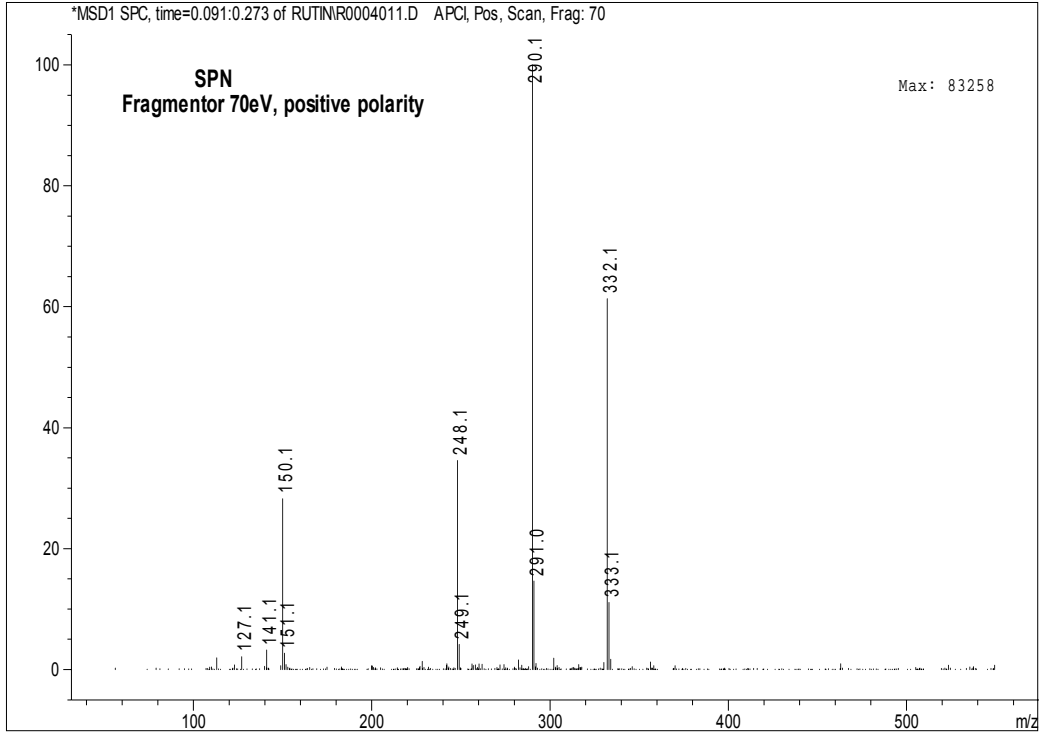
X



Şekil 5.28. Bileşik X' un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.29. Bileşik X' un CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.30. Bileşik X' un kütle spektrumu

5.1.11. 4-(2-klor fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XI)

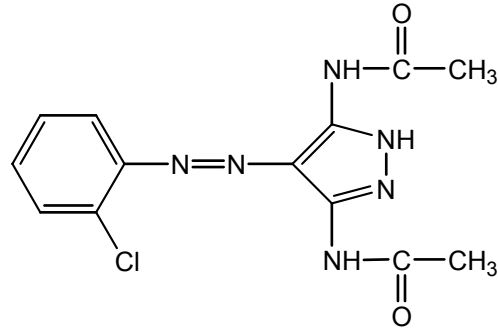
Bileşik XI' in FT-IR spektrumu Şekil 5.31'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.32'de ve kütle spektrumu Şekil 5.33'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3401 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} ve 3229 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bantları, 3073 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2928 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1700 cm^{-1} ve 1686 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1628 cm^{-1} de N=N gerilme titreşim bandı ve 730 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.31).

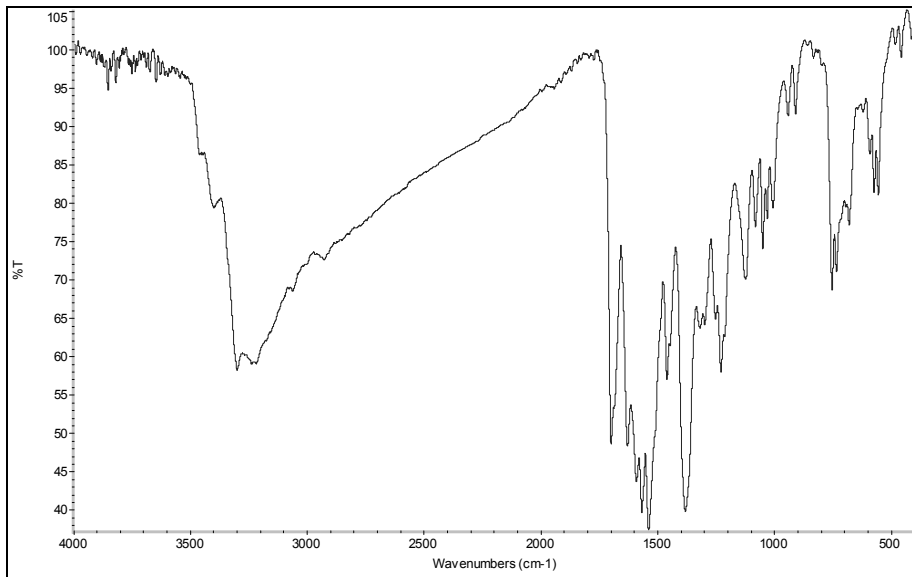
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,0 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,9 ve 7,1 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de altı hidrojenlik metil grubu protonları görülmektedir (Şekil 5.32).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 321,1'de ve önemli parçalanma pikleri 279,1 (%100); 237,1; 141,1'de görülmektedir (Şekil 5.33).

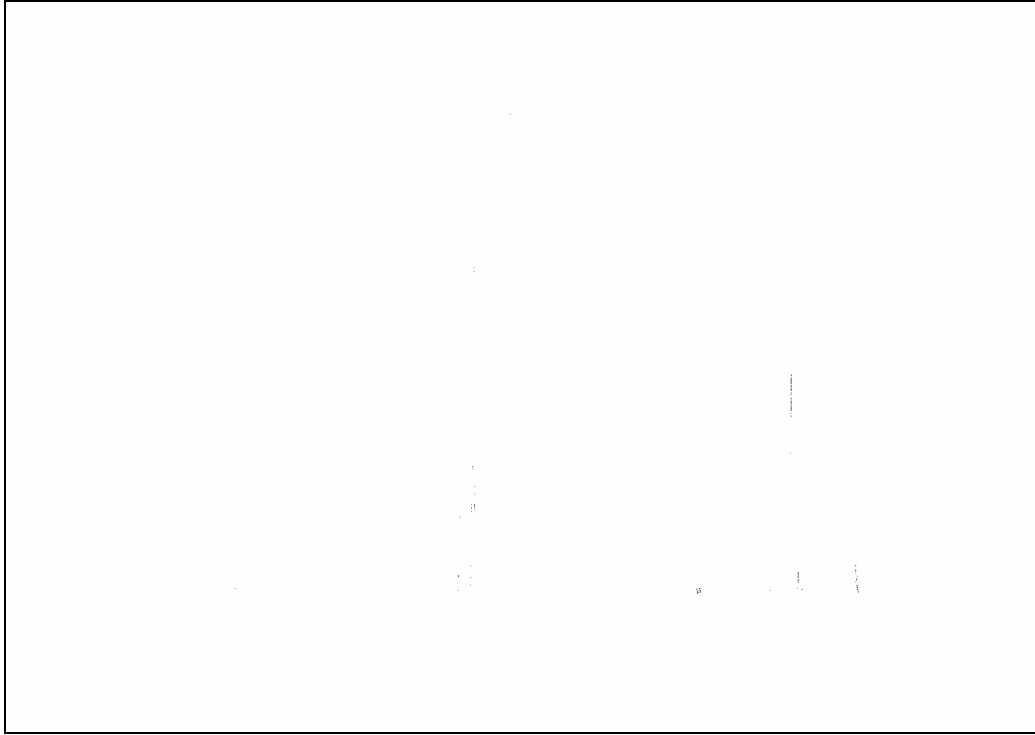
Bu verilere göre **XI** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



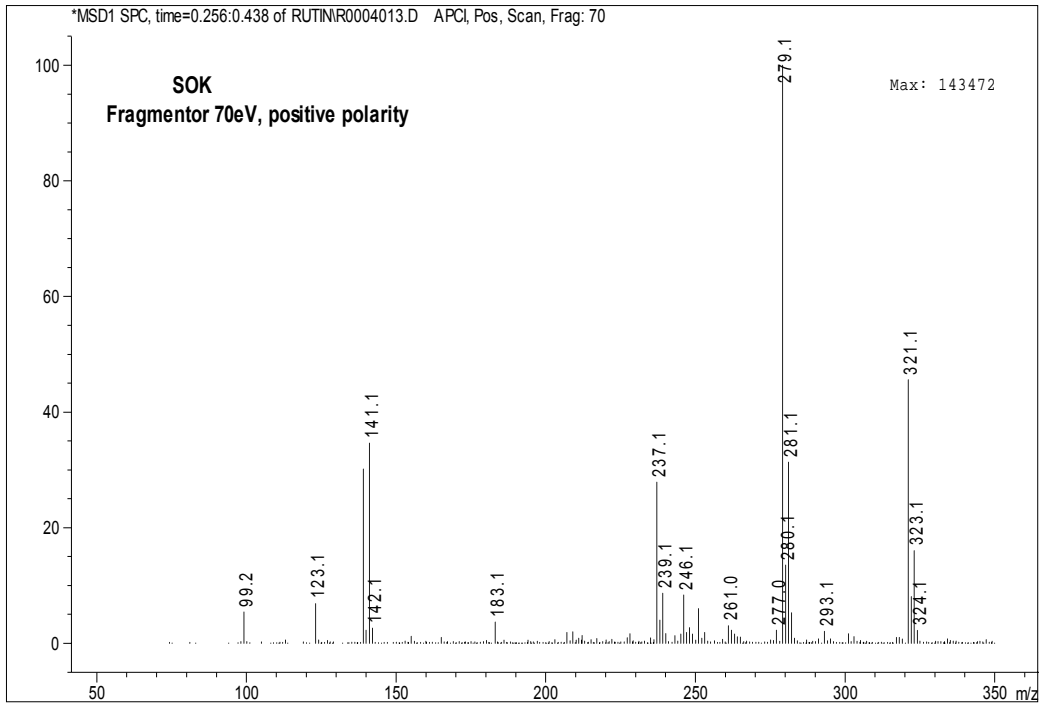
XI



Şekil 5.31. Bileşik **XI**' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.32. Bileşik **XI**' in CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.33. Bileşik **XI**' in kütle spektrumu

5.1.12. 4-(3-klor fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XII)

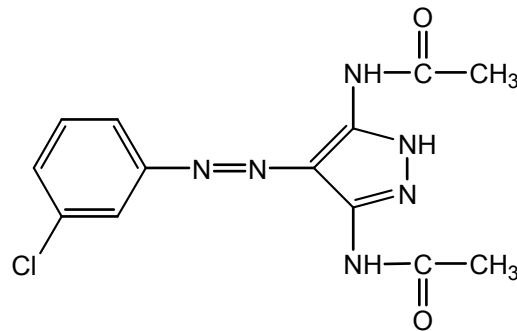
Bileşik **XII**' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.34'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.35'de ve kütle spektrumu Şekil 5.36'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3527 cm⁻¹ ve 3261 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bantları, 2972 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1702 cm⁻¹ ve 1680 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları, 1604 cm⁻¹ de N=N gerilme titreşim bandı ve 740 cm⁻¹ de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.34).

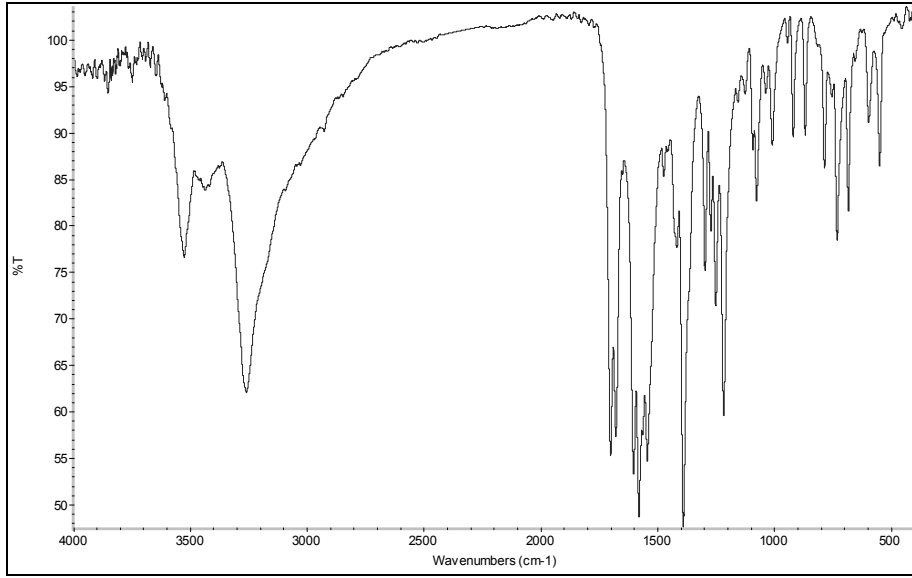
Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 7,8 ppm ve 7,2 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,4 ppm de ise metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.35).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 321,1'de (%100) ve önemli parçalanma pikleri 279,1'de görülmektedir (Şekil 5.36).

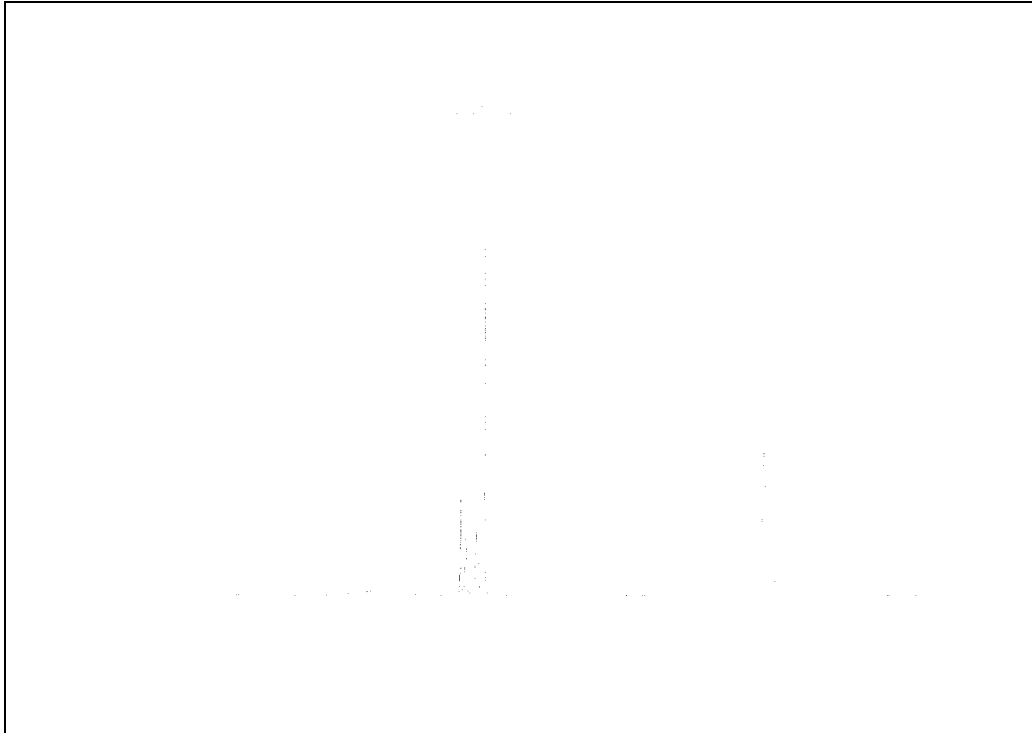
Bu verilere göre **XII** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



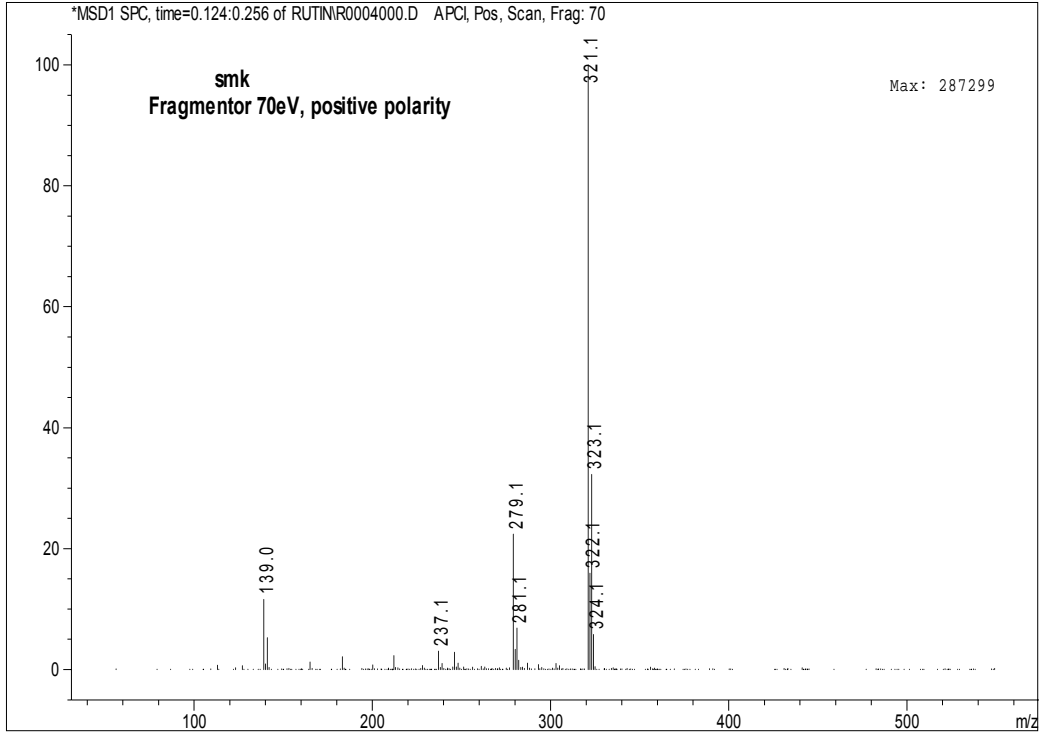
XII



Şekil 5.34. Bileşik **XII**' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.35. Bileşik **XII**' nin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.36. Bileşik XII' nin kütle spektrumu

5.1.13. 4-(4-klor fenilazo)-3,5-diasetamido-1H-pirazol (XIII)

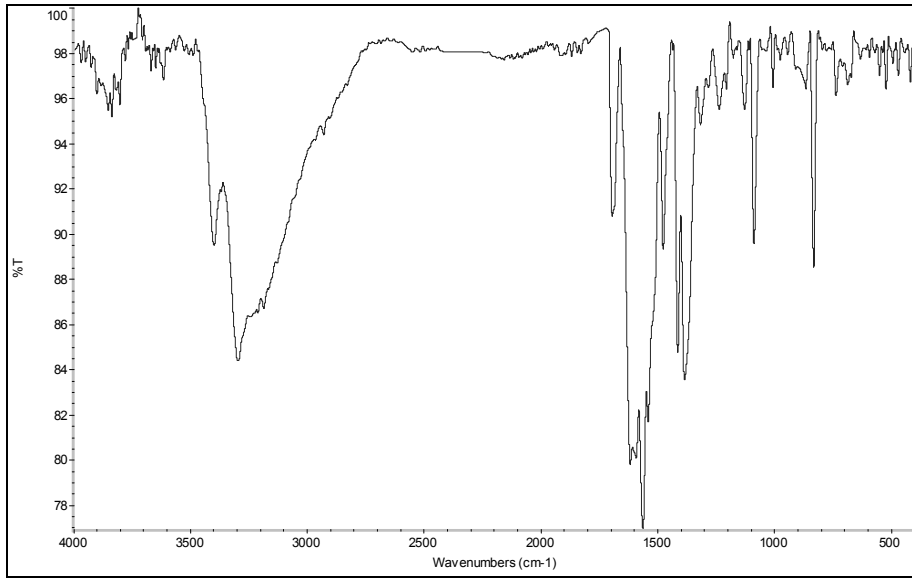
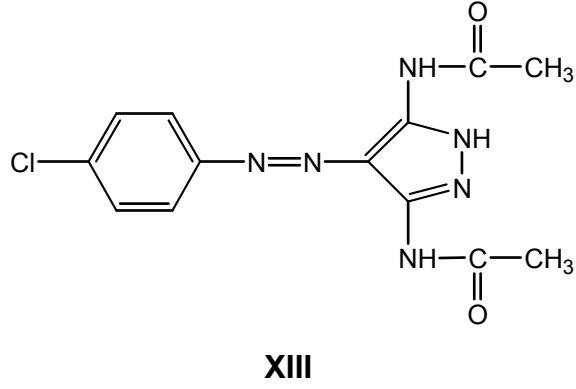
Bileşik XIII' ün FT-IR spektrumu Şekil 5.37'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.38'de ve kütle spektrumu Şekil 5.39'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3405 cm⁻¹ ve 3302 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bantları, 2935 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1697 cm⁻¹ ve 1686 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları, 1604 cm⁻¹ de N=N gerilme titreşim bandı ve 810 cm⁻¹ de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.37).

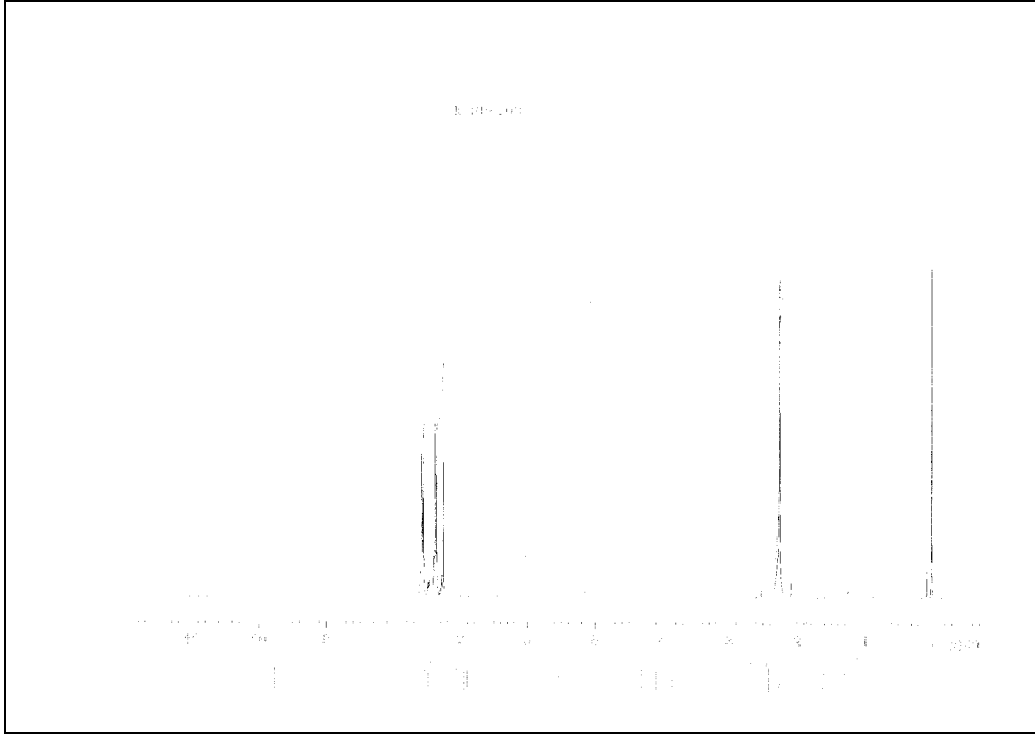
Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 10,7 ppm ve 8,8 ppm arasında azota bağlı hidrojenler, 7,2 ppm ve 7,7 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de metil pikleri görülmektedir (Şekil 5.38).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 321,1'de ve önemli parçalanma pikleri 279,1; 239,1; 237,1(%100)'de görülmektedir (Şekil 5.39).

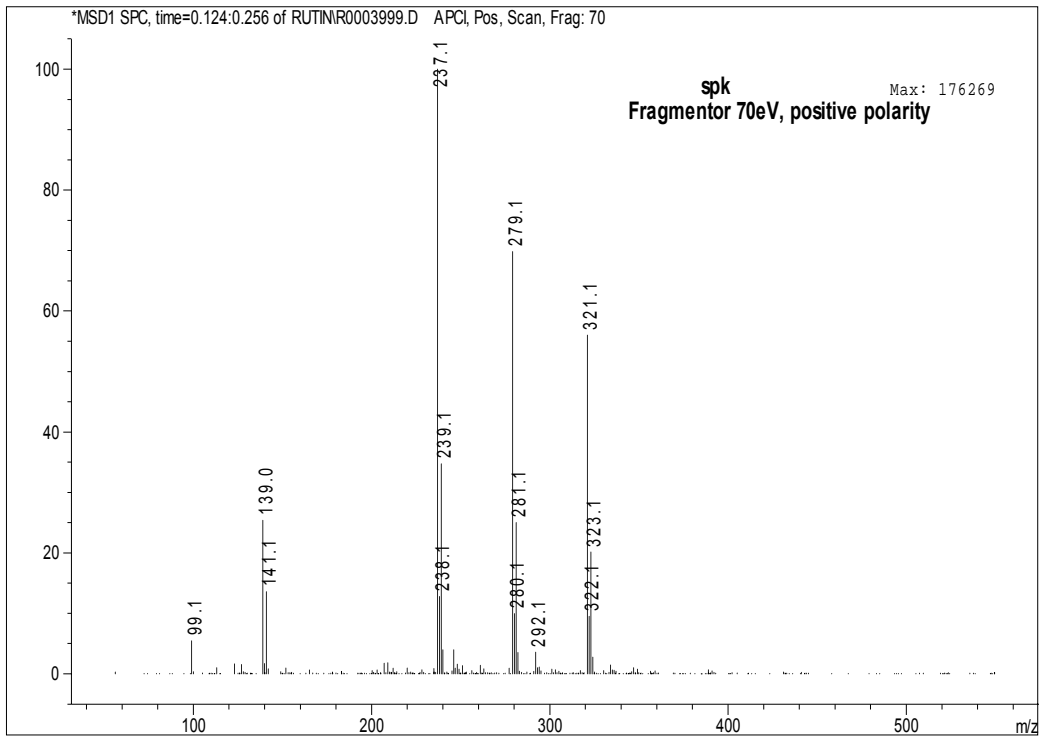
Bu verilere göre **XIII** bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.37. Bileşik **XIII**' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

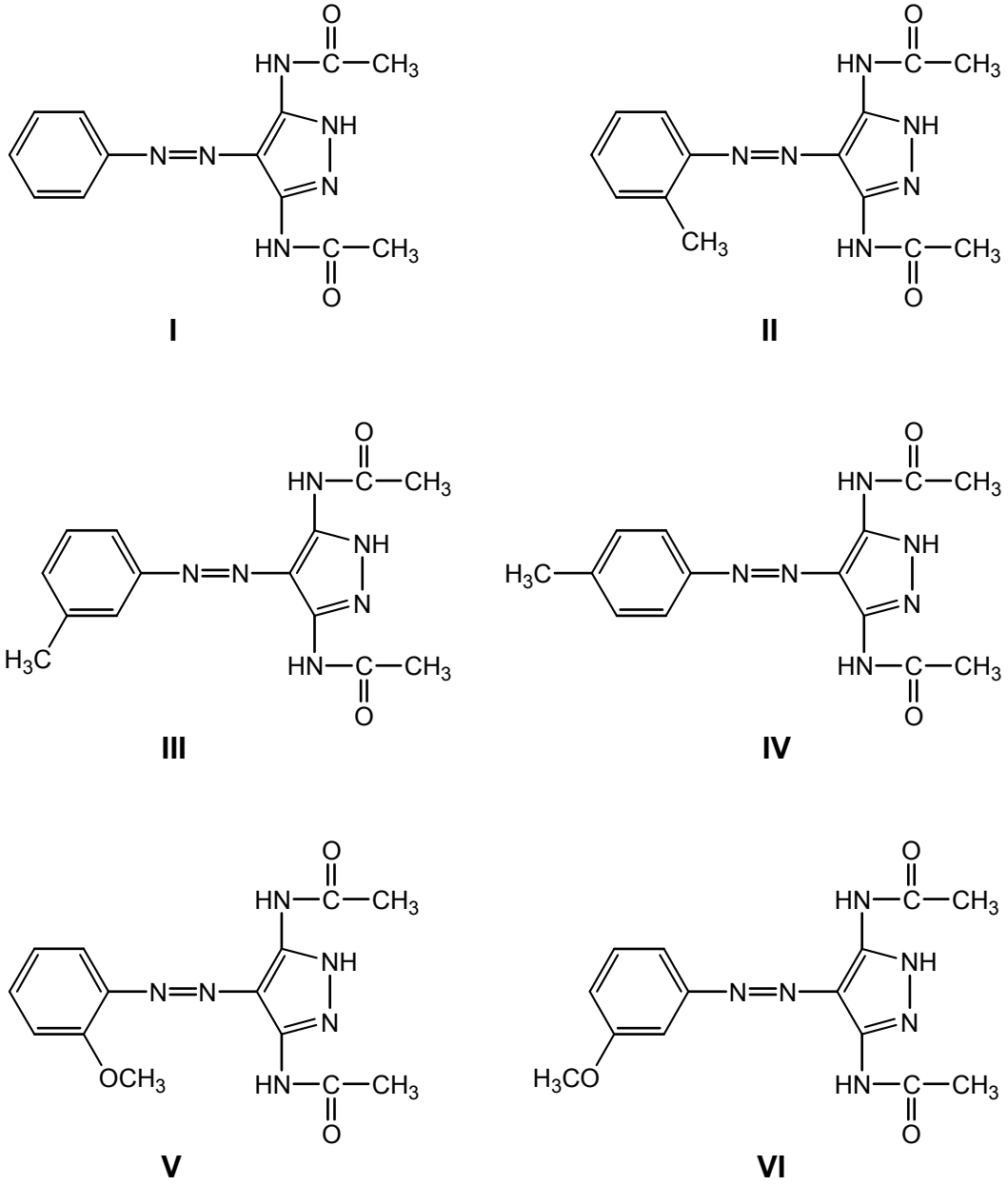


Şekil 5.38. Bileşik XIII' ün CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

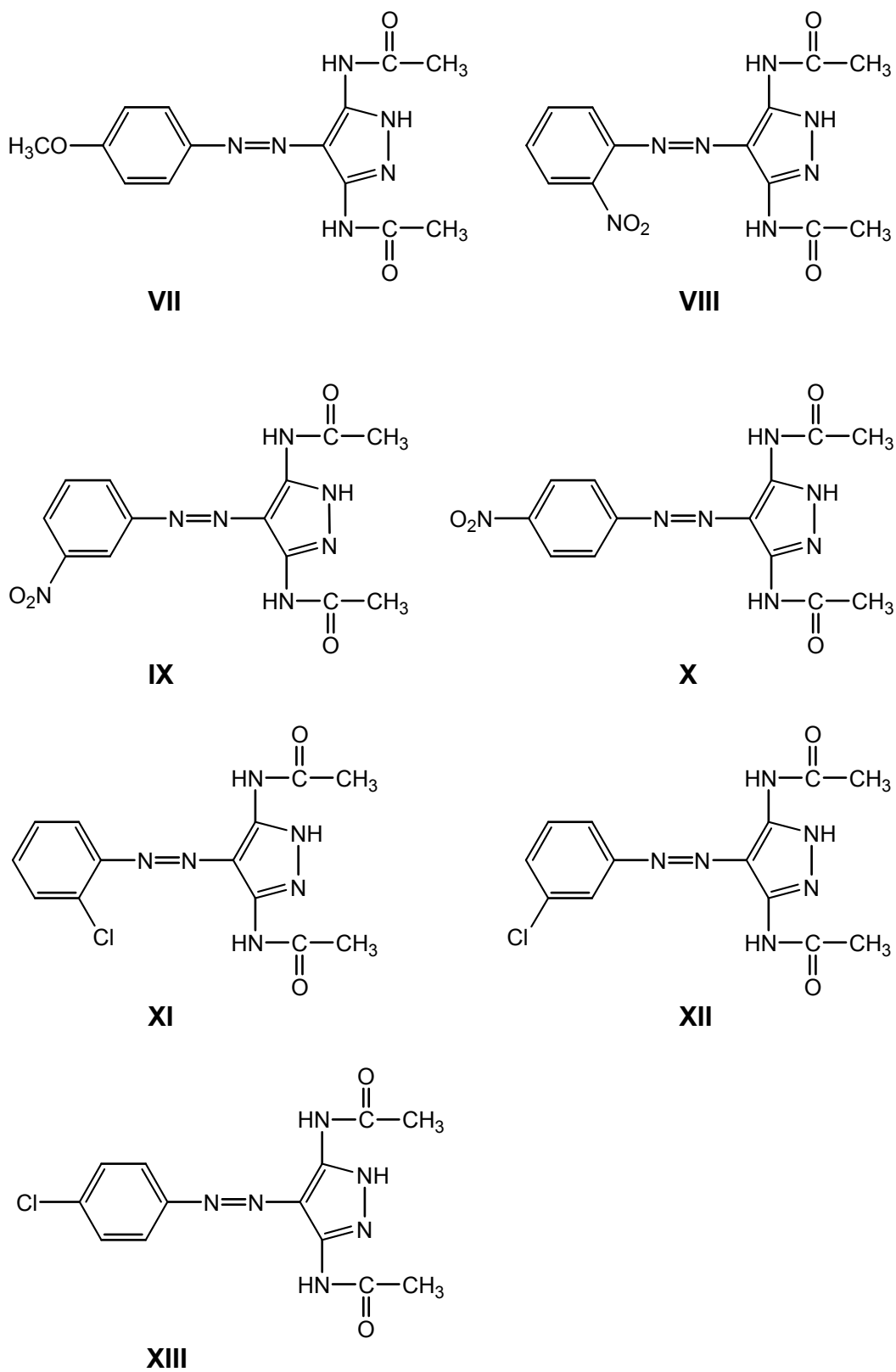


Şekil 5.39. Bileşik XIII' ün kütle spektrumu

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler aşağıda toplu olarak verilmektedir:



Şekil 5.40. Bileşiklerin molekül formülleri

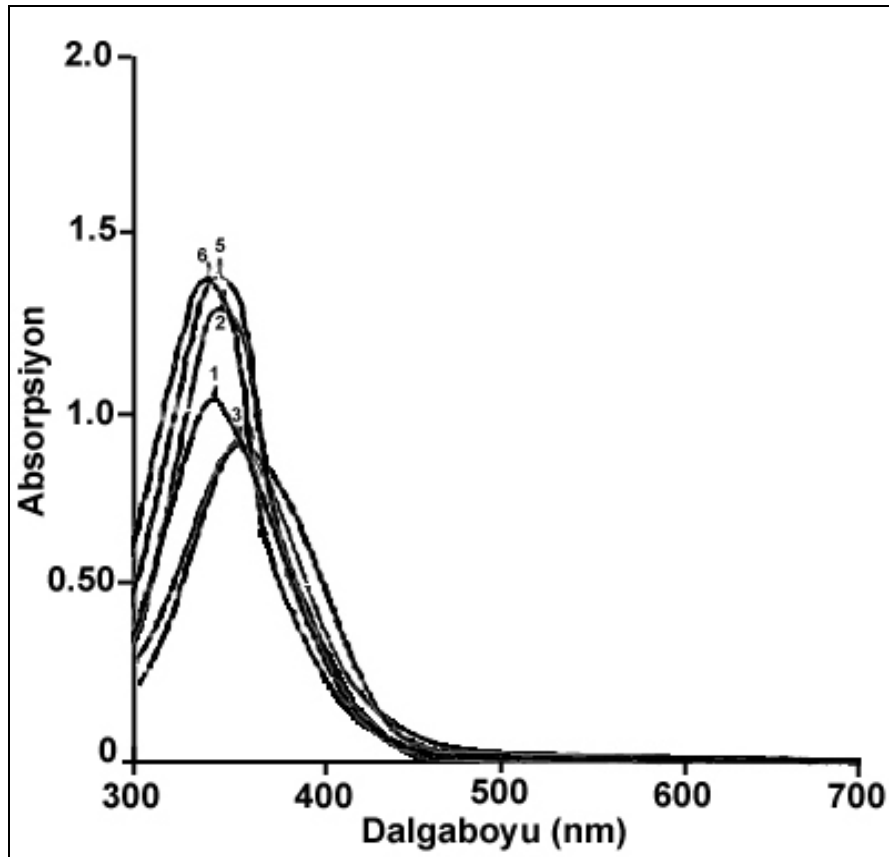


Şekil 5.40. (Devam) Bileşiklerin molekül formülleri

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalgaboylarının değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.1' de özetlenmektedir. Her bir çözeltinin derişimi çözünürlükten dolayı farklıdır.

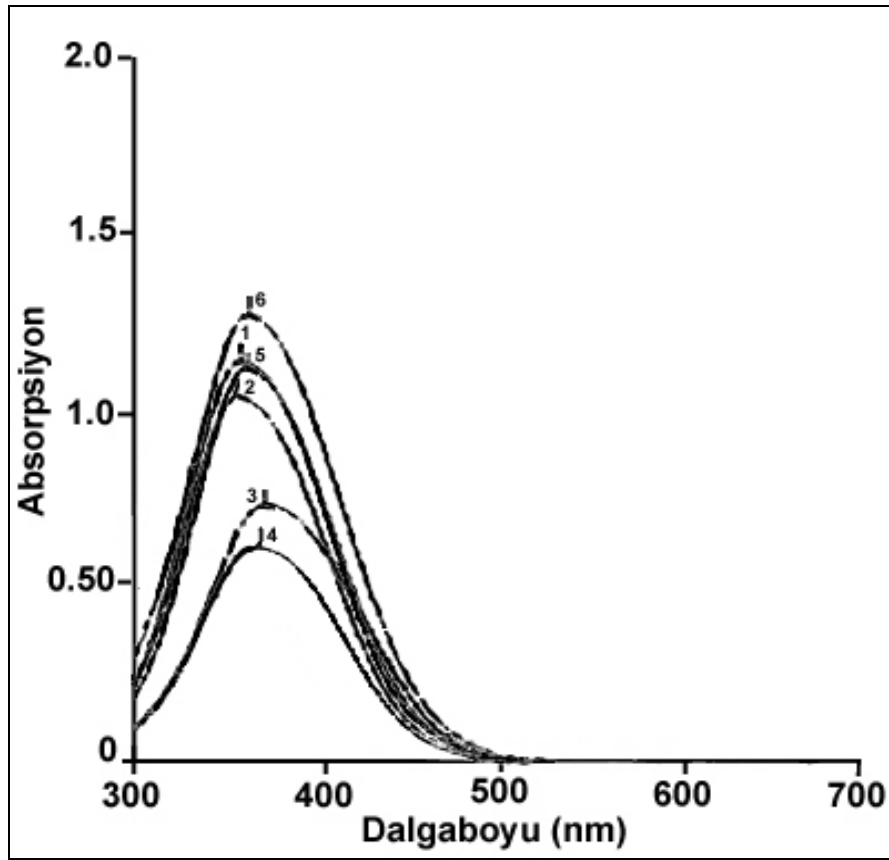
Bileşik I' in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.41' de görülmektedir.



Şekil.5.41. Bileşik I' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik I' in tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de az da olsa (4 nm) batokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

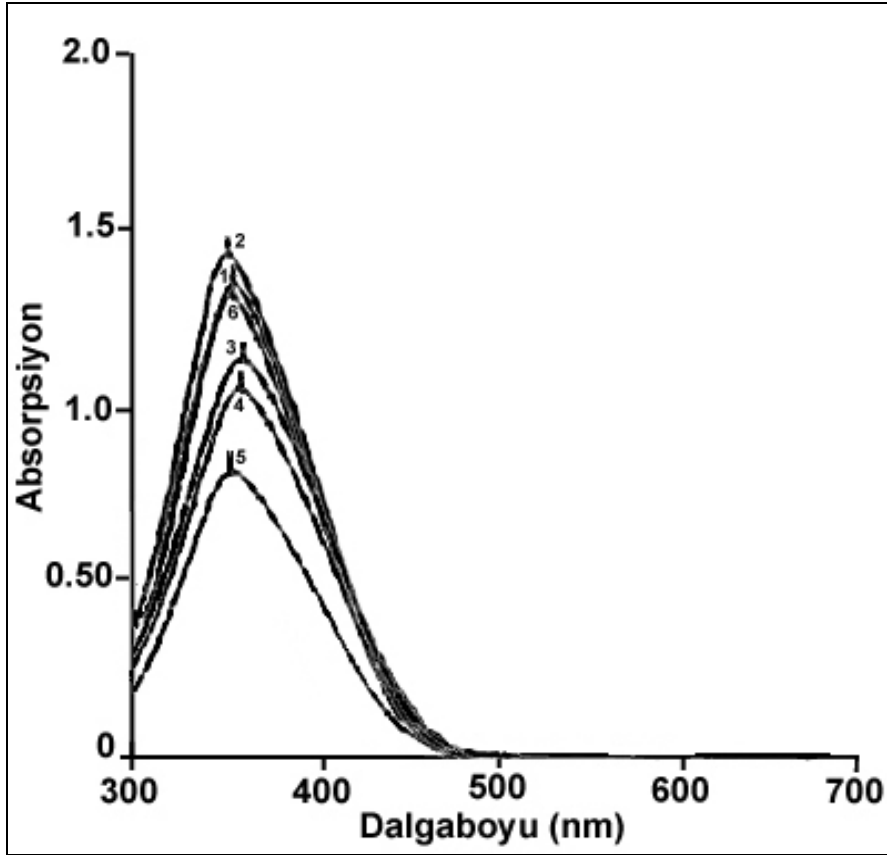
Bileşik II' nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.42' de görülmektedir.



Şekil.5.42. Bileşik II' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik II' nin tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (11 nm ve 10 nm) batokromik, asetik asitte (5 nm) hipsokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi bir kayma gözlenmemektedir.

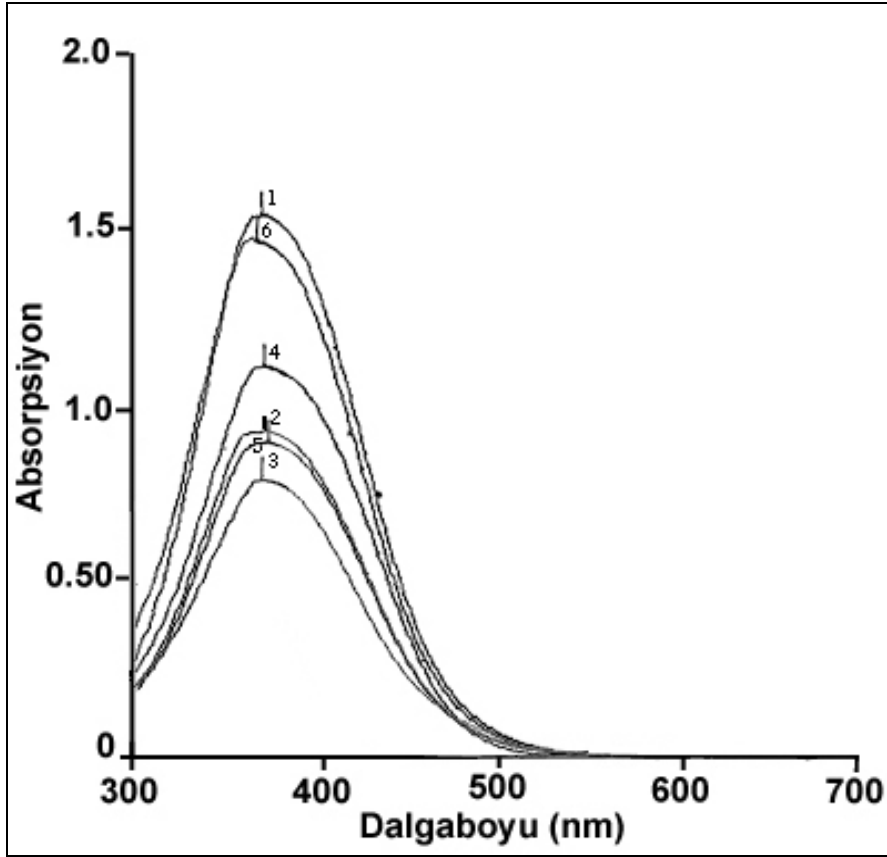
Bileşik III' ün kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.43' de görülmektedir.



Şekil.5.43. Bileşik III' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik III' ün tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de az da olsa (6 nm ve 4 nm) batokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

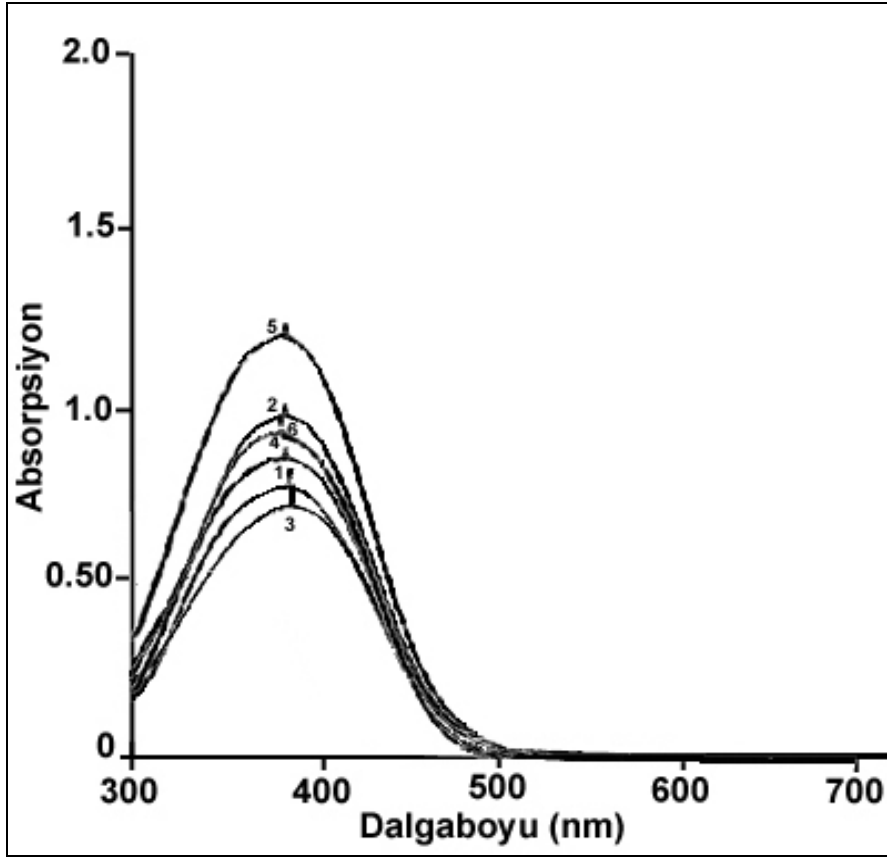
Bileşik IV' ün kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.44' de görülmektedir.



Şekil.5.44. Bileşik **IV**' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **IV**' ün tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{\max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

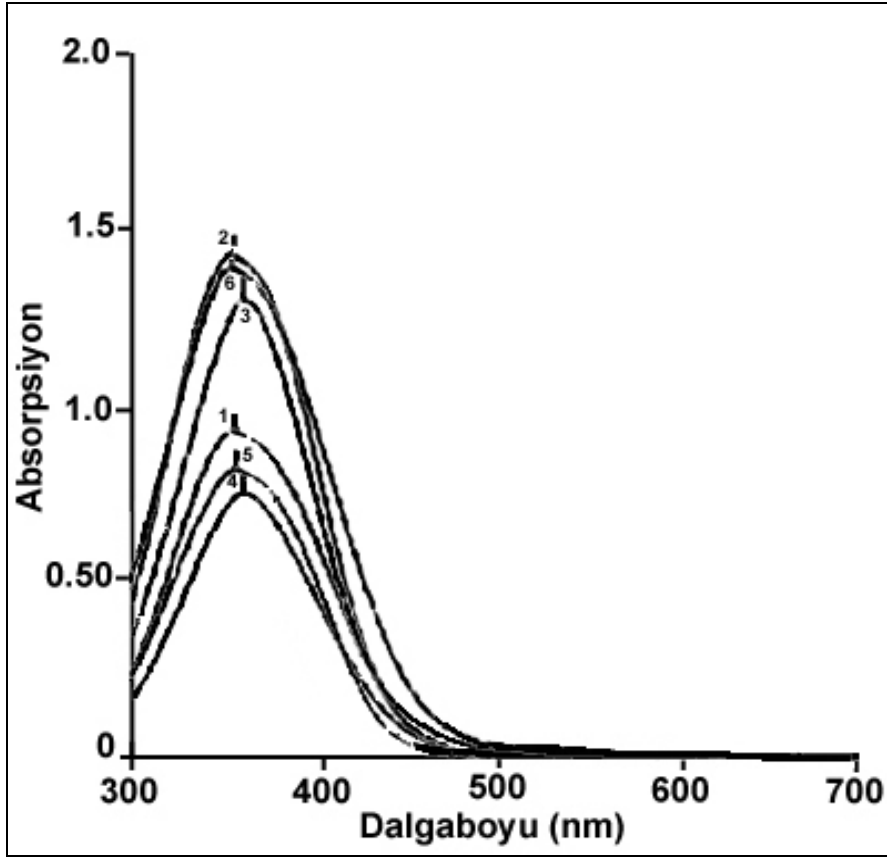
Bileşik **V**' in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.45' de görülmektedir.



Şekil.5.45. Bileşik V' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik V' in tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO da az da olsa (4 nm) batokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

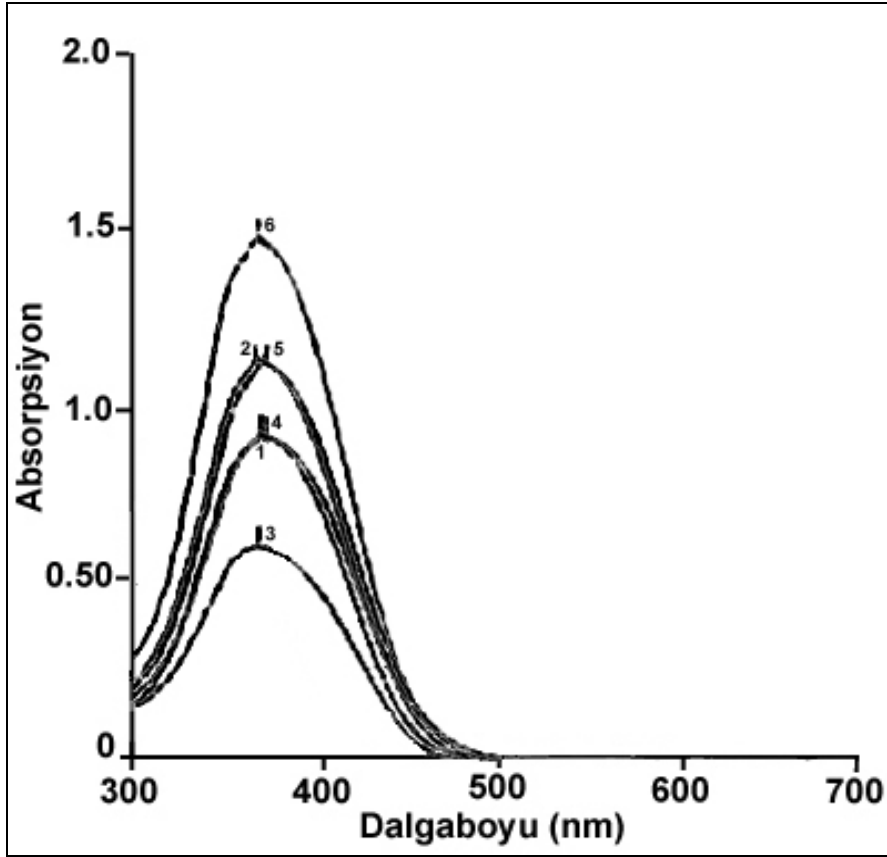
Bileşik VI' nın kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.46' da görülmektedir.



Şekil.5.46. Bileşik **VI**' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **VI**' nin tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de az da olsa (4 nm ve 3 nm) batokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

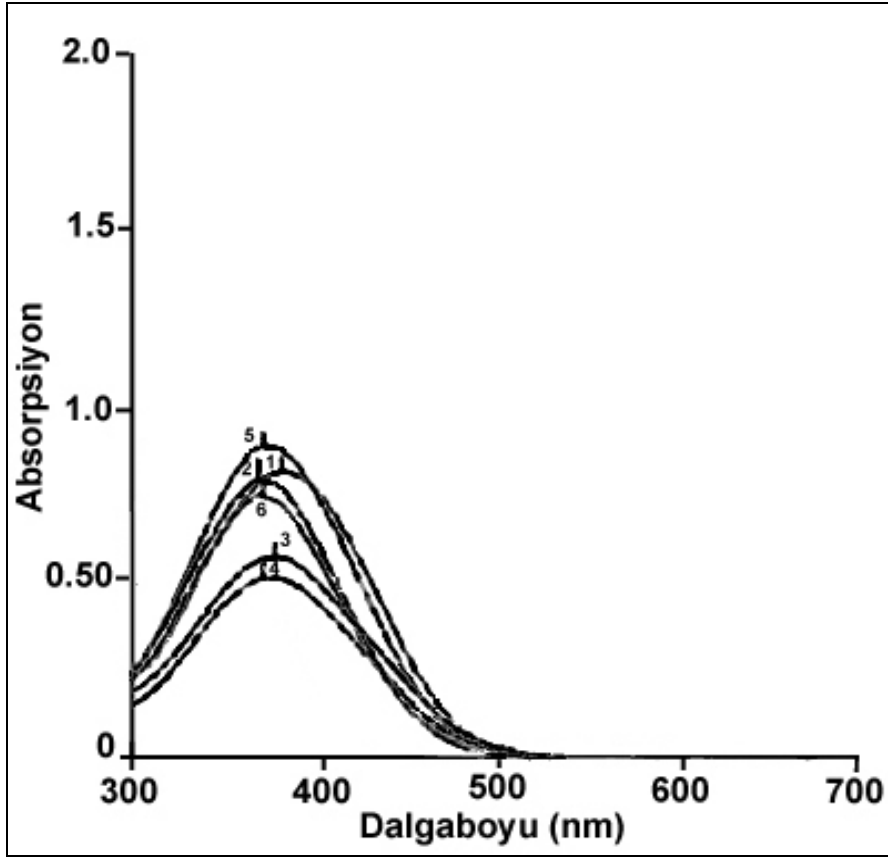
Bileşik **VII**' nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.47' de görülmektedir.



Şekil.5.47. Bileşik **VII**' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **VII**' nin tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

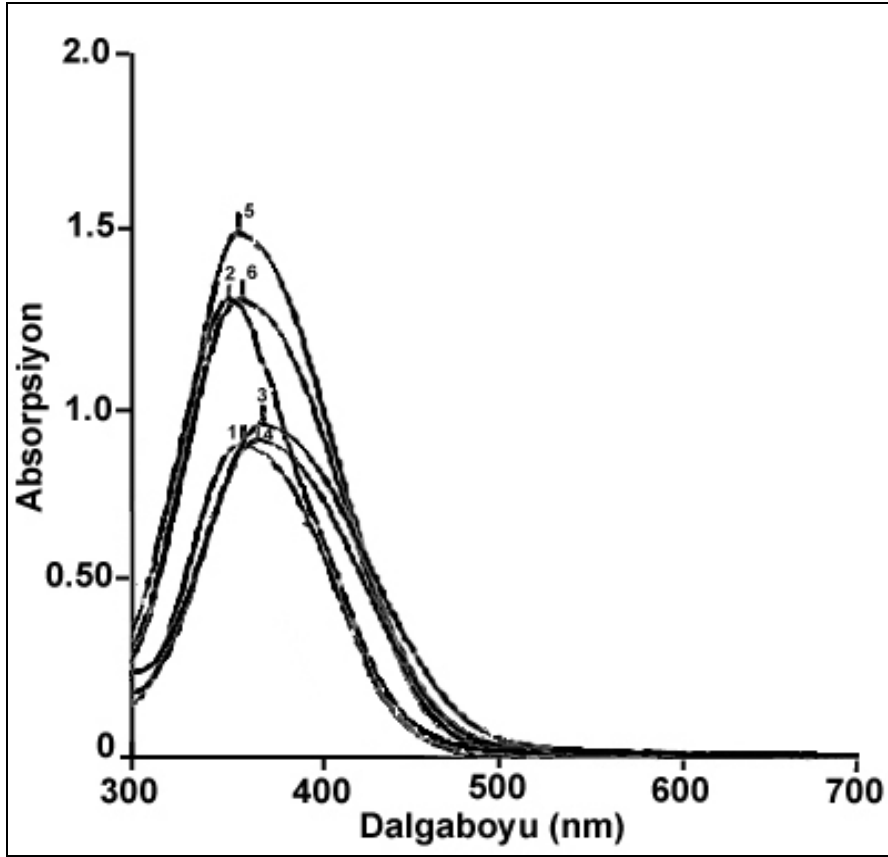
Bileşik **VIII**' in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.48' de görülmektedir.



Şekil.5.48. Bileşik **VIII**' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **VIII**' in tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, asetik asit (12 nm), metanolde (12 nm), asetonitril, DMSO, DMF de (sırasıyla 13 nm, 7 nm, 5 nm) hipsokromik kayma görülmektedir.

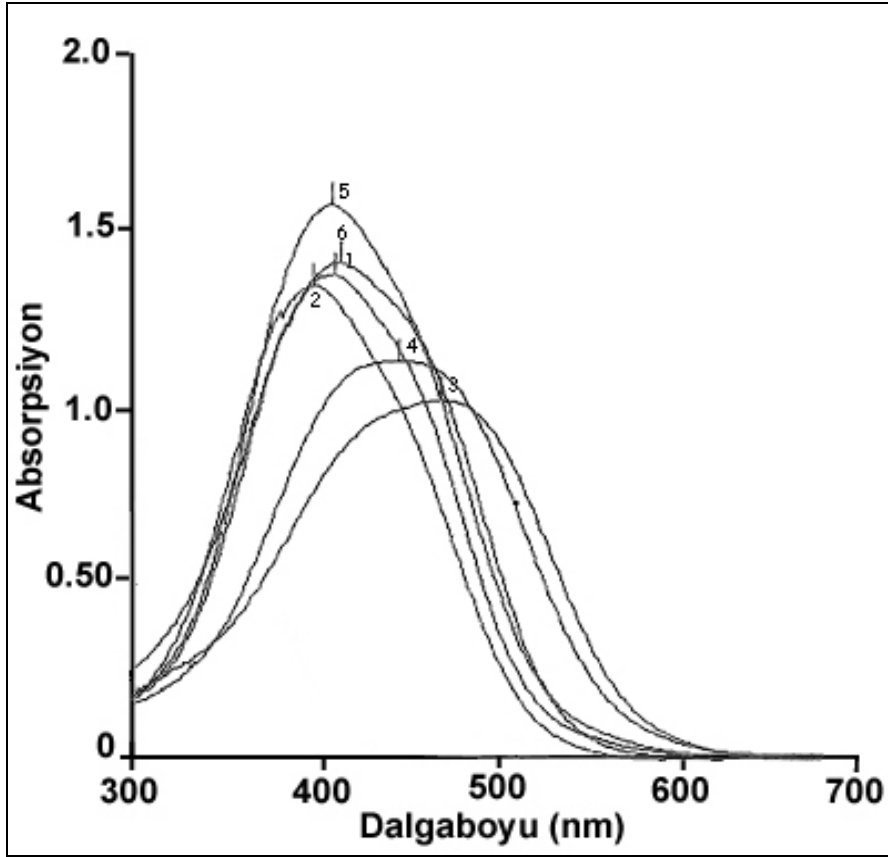
Bileşik **IX**' un kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.49' da görülmektedir.



Şekil.5.49. Bileşik IX' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik IX' un tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (11 nm ve 9 nm) batokromik, asetik asitte (6 nm) hipsokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

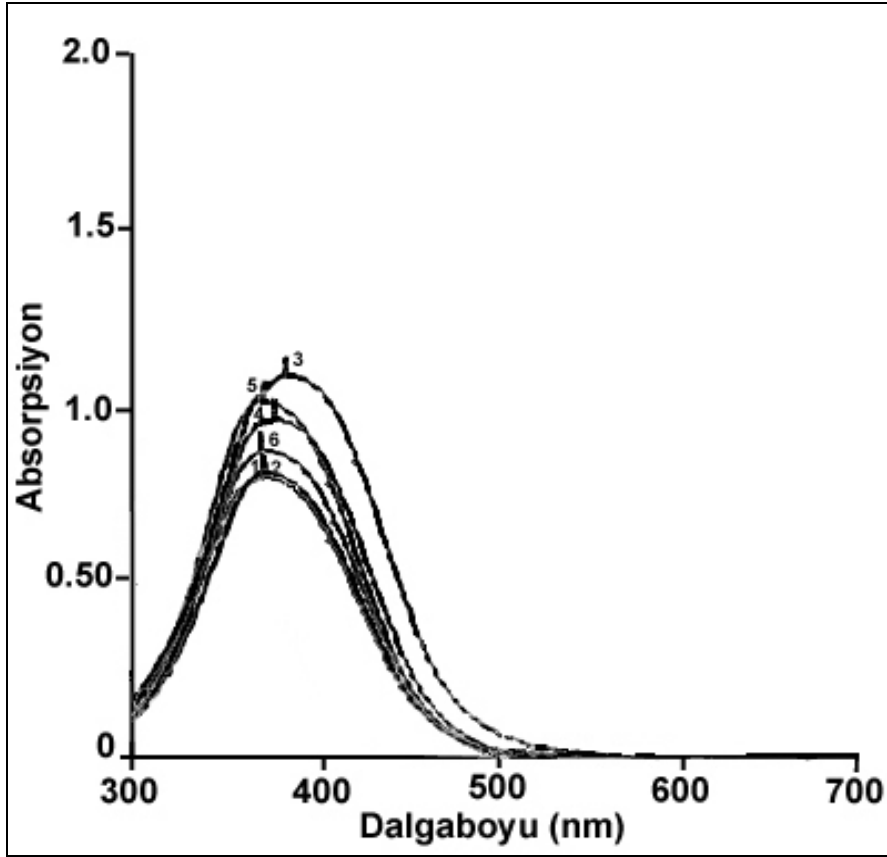
Bileşik X' un kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.50' de görülmektedir.



Şekil.5.50. Bileşik **X**' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **X**' un tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (49 nm ve 33 nm) batokromik, asetik asitte (8 nm) hipsokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi bir kayma gözlenmemektedir.

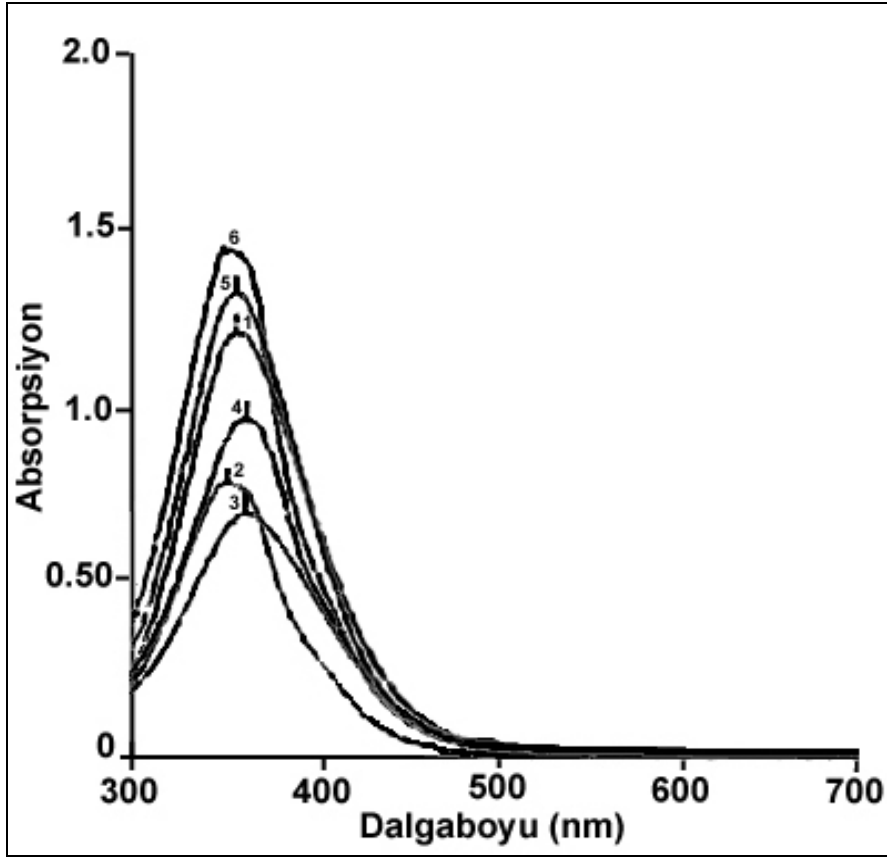
Bileşik **XI**' in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.51' de görülmektedir.



Şekil.5.51. Bileşik **XI**' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **XI**' in tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (11 nm ve 7 nm) batokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

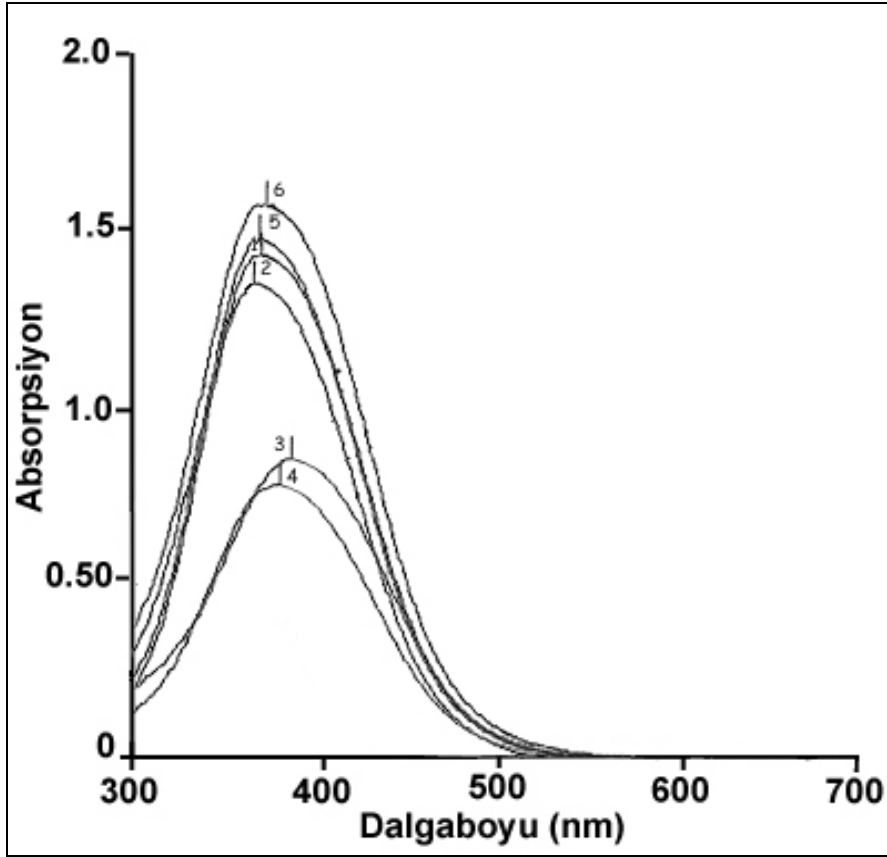
Bileşik **XII**' nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.52' de görülmektedir.



Şekil.5.52. Bileşik **XII**' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **XII**' nin tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (6 nm) batokromik kayma, metanolde hipsokromik kayma (6 nm) görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

Bileşik **XIII**' ün kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.53' de görülmektedir.



Şekil.5.53. Bileşik **XIII**' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Kloroform 2.Asetik asit 3.DMSO 4.DMF 5.Asetonitril 6.Metanol

Bileşik **XIII**' ün tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de (10 nm ve 9 nm) batokromik, asetik asitte (5 nm) hipsokromik kayma görülmekte, diğer çözücülerde herhangi anlamlı bir kayma gözlenmemektedir.

Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)

Bileşik No	Kloroform	Asetik asit	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol
I	353	352	357	357	354	351
II	360	355	371	370	360	360
III	353	352	359	357	353	351
IV	359	361	359	360	362	356
V	385	383	389	386	383	382
VI	357	357	361	360	358	355
VII	370	368	371	371	370	369
VIII	383	371	376	378	370	371
IX	360	354	371	369	360	361
X	394	386	443	427	396	396
XI	371	370	382	378	371	369
XII	357	354	363	363	358	351
XIII	361	356	371	370	361	362

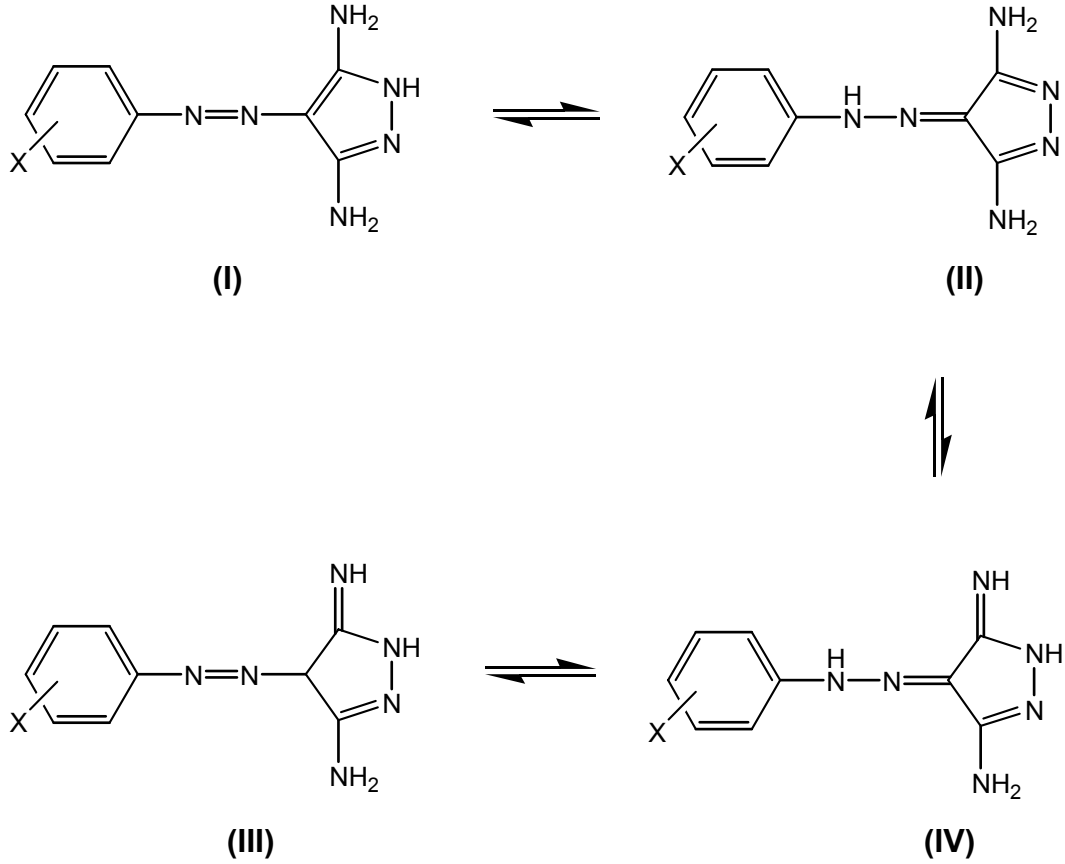
Elde edilen bileşiklerin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde 10^{-7} - 10^{-8} M'lık çözeltileri hazırlanmış ve UV-görünür bölge spektrofotometresi ile spektrumları alınmıştır.

Bileşiklerin bu çözeltilerde alınan UV-görünür bölge spektrumlarında çok büyük bir kayma gözlenmemektedir. Kloroform, metanol, asetik asit ve asetonitrilde alınan spektrumların λ_{max} ları birbirlerine çok yakın değerlerdedir. DMF içinde alınan spektrumlarda kloroformdakine göre 1-10 nm lik batokromik kayma gözlenmekte, *p*-nitro bileşiğinde ise 33 nm lik bir batokromik kayma görülmektedir. DMSO içindeki kayma değerleri DMF içindeki kayma değerlerine yakındır. DMSO' da DMF ye göre birkaç nm bataokromik kayma görülmektedir. DMSO' da *p*-nitro bileşiğindeki bu kayma

oldukça fazladır ve metanoldekine göre 49 nm daha batokromik bölgede absorpsiyon yapmıştır.

Bileşiklerin asetillenmeden önce kloroformda alınan UV-görünür bölge spektrumunda tüm bileşikler için maximum absorpsiyon bandının yanında bir omuzlanma görülmüş, asetillendikten sonra ise bu omuzlanmalar kaybolmuş, tüm bileşiklerde tek bir band gözlenmiştir. Bu durum, bileşiklerin asetillenmeden önce iki tautomerik yapıda bulduklarını, asetillendikten sonra ise bu tautomerleşmenin ortadan kalktığını ve tek yapıya dönüştüklerini göstermektedir.

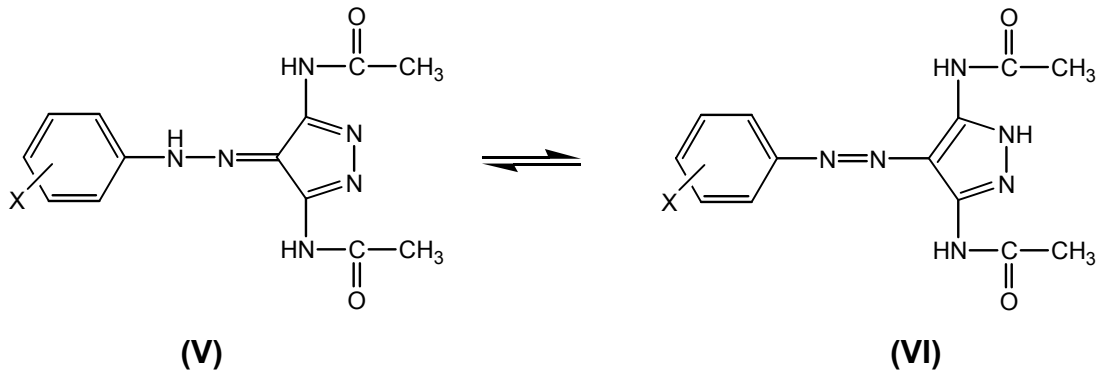
Bileşiklerin asetillenmeden önce;



bu olası dört formda bulunması beklenir. Yalnız hidrazon formuna dönüşebilmesi olası bileşiklerin (α veya γ atomlarında H bulunan bileşikler)

hidrazon formlarının daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu durum dikkate alındığında, bileşiklerin hidrazo-amin tautomer yapısı (II) ile hidrazo-imin yapısında (IV) bulunması beklenir. Azo-amin (I) ve azo-imin (III) yapılarında bulunması beklenmemektedir.

Bileşikler asetillendikten sonra; tek bir band verdiklerine ve hiç bir omuz görülmediğine göre, tek bir formda bulunmalıdırlar.

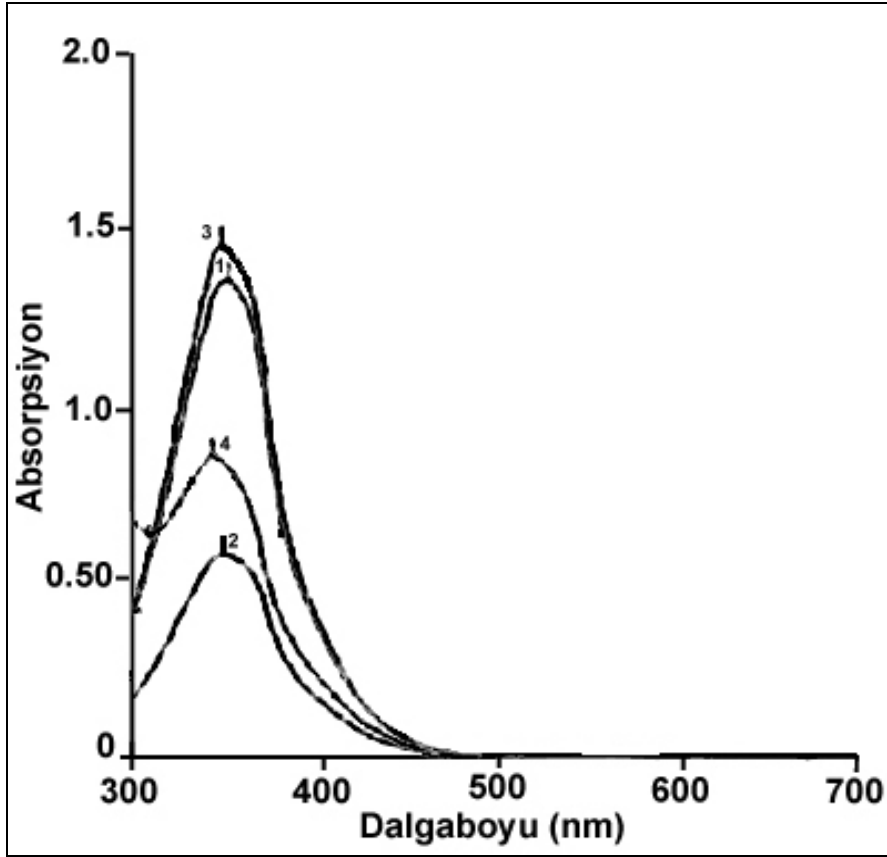


Bileşikler için uygun yapılar (V) ve (VI) yapıları olmakla birlikte kararlılık bakımından, (VI) yapısının tercih edileceğini düşünüyoruz.

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

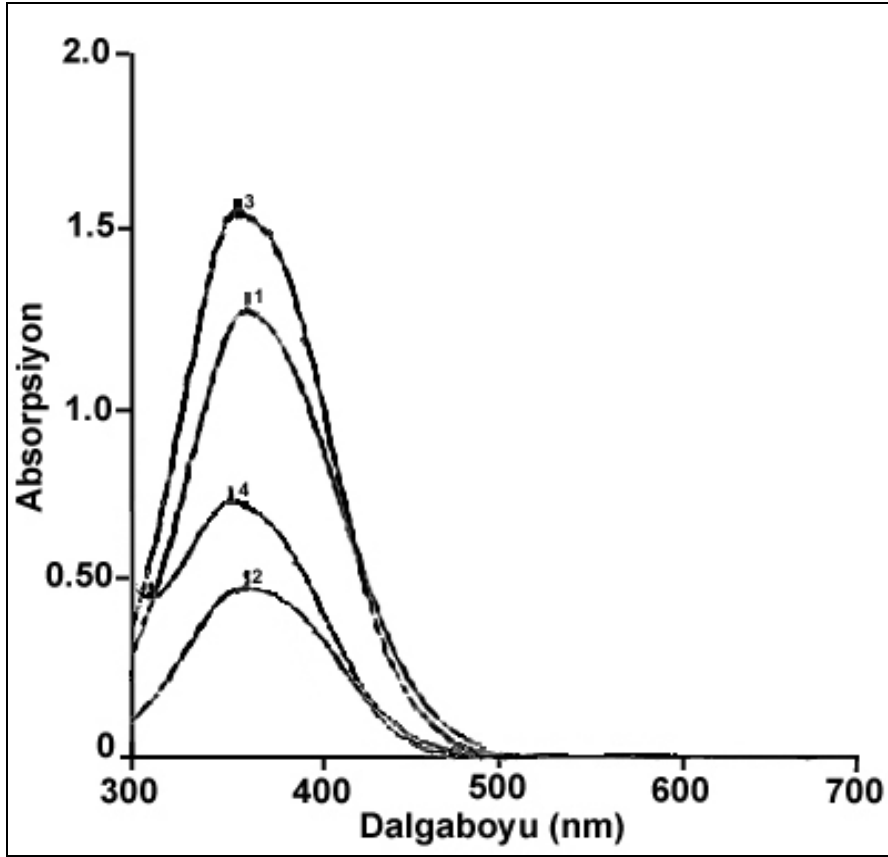
Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan piperidin ve asetik asit ilave edilerek alınan spektrumlar verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Bileşik I' in metanol içinde derişik, seyreltik ve bu çözeltilerin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.54' de görülmektedir. Bileşik I' in metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar hipsokromik kayma göstermektedir. Seyreltik metanol çözeltilisinde herhangi bir kayma gözlenmemektedir.



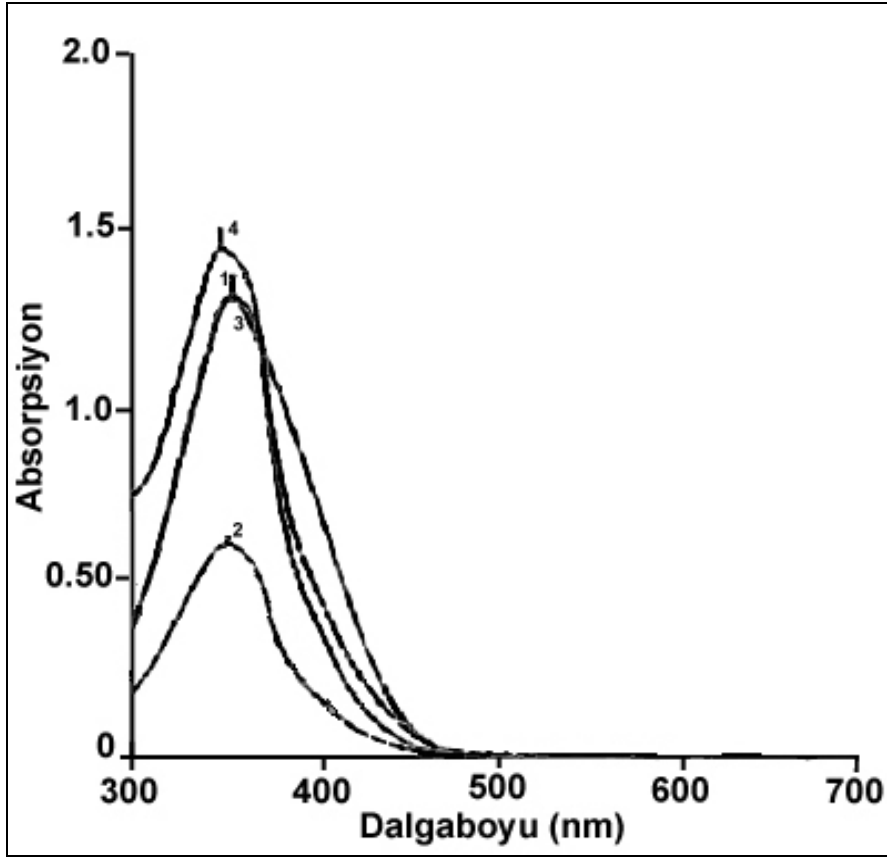
Şekil 5.54. Bileşik I' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik II' nin metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.55' de görölmektedir. Bileşik II' nin metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar hipsokromik kayma göstermektedir. Seyreltik metanol çözeltilisinde az da olsa batokromik kayma gözlenmektedir.



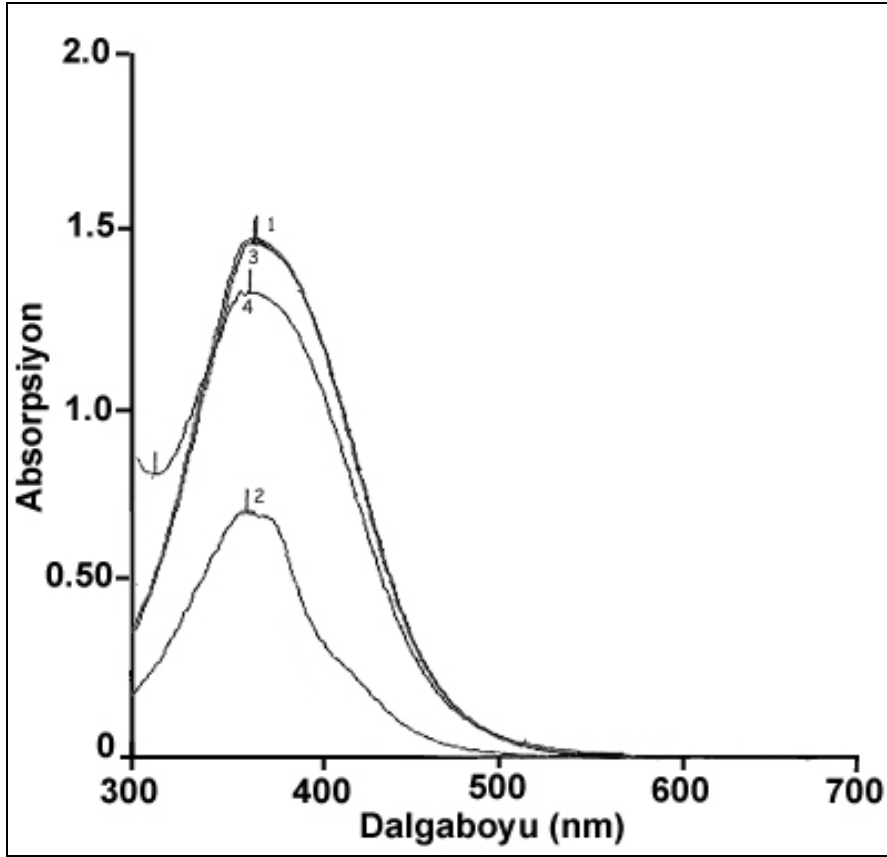
Şekil 5.55. Bileşik II' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik III' ün metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.56' da görölmektedir. Bileşik III' ün metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bantlarında, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre anlamlı bir kayma görölmemektedir. Seyreltik ve derişik metanol çözeltilisindeki λ_{max} lar arasında önemli bir fark yoktur.



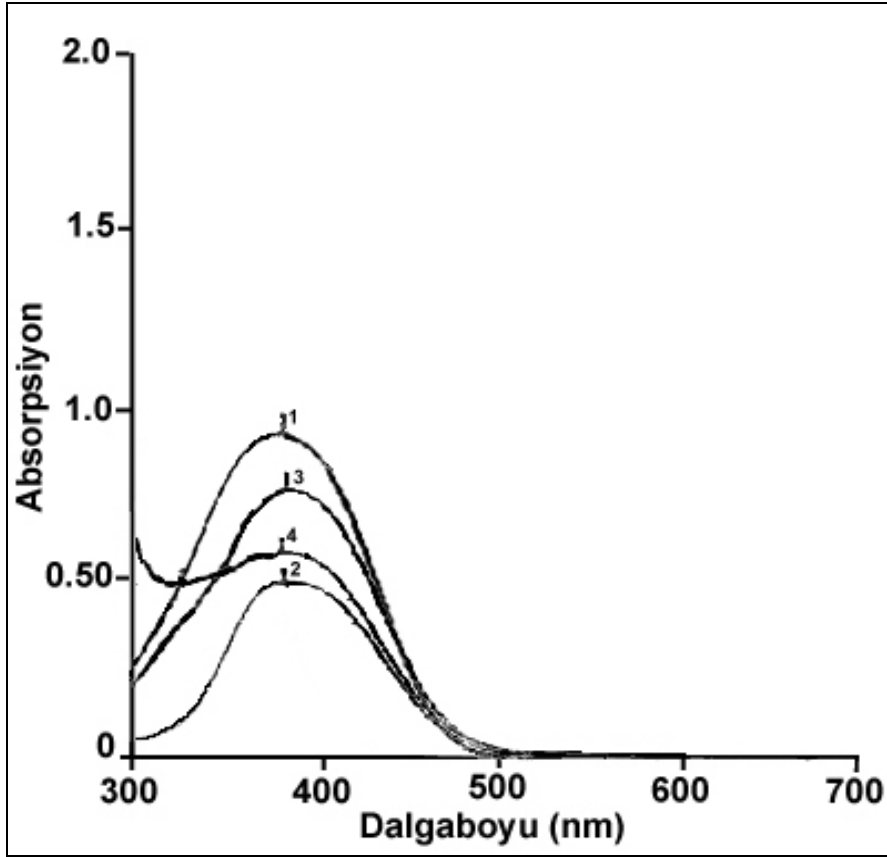
Şekil 5.56. Bileşik III' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik IV' ün metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.57' de görölmektedir. Bileşik IV' ün metanol içindeki çözeltilisine asetik asit, piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bantları ve seyreltik metanol çözeltilisinin absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre az da olsa hipsokromik kayma göstermektedir.



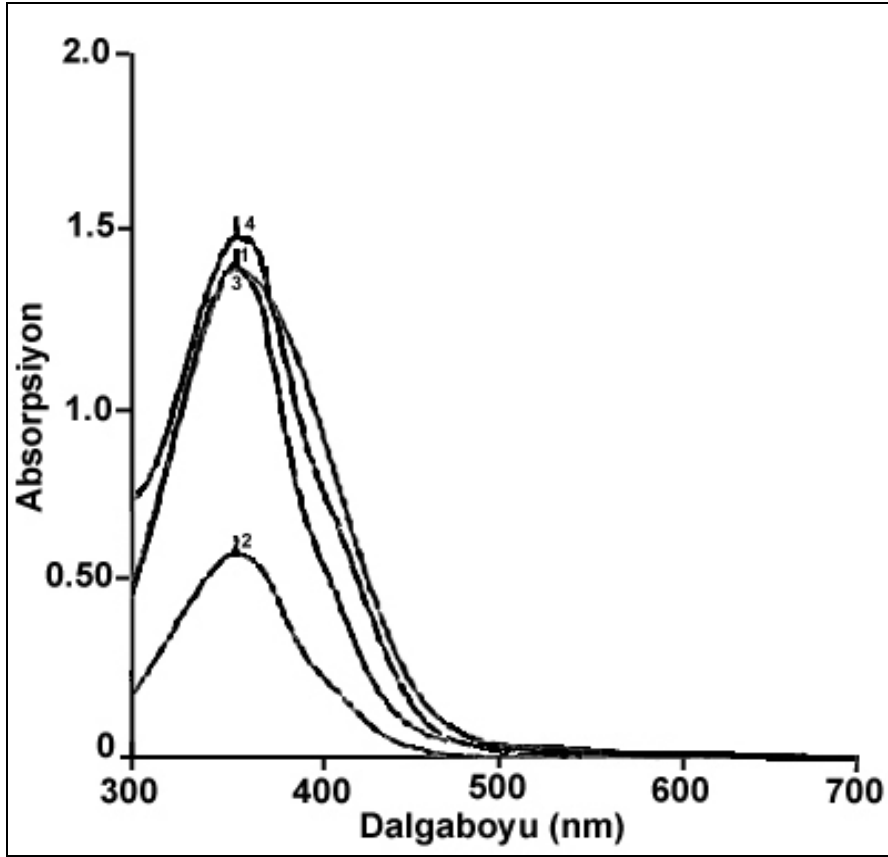
Şekil 5.57. Bileşik IV' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik V' in metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.58' de görülmektedir. Bileşik V' in metanol içindeki çözeltisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde ve seyreltik metanol çözeltisinde absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



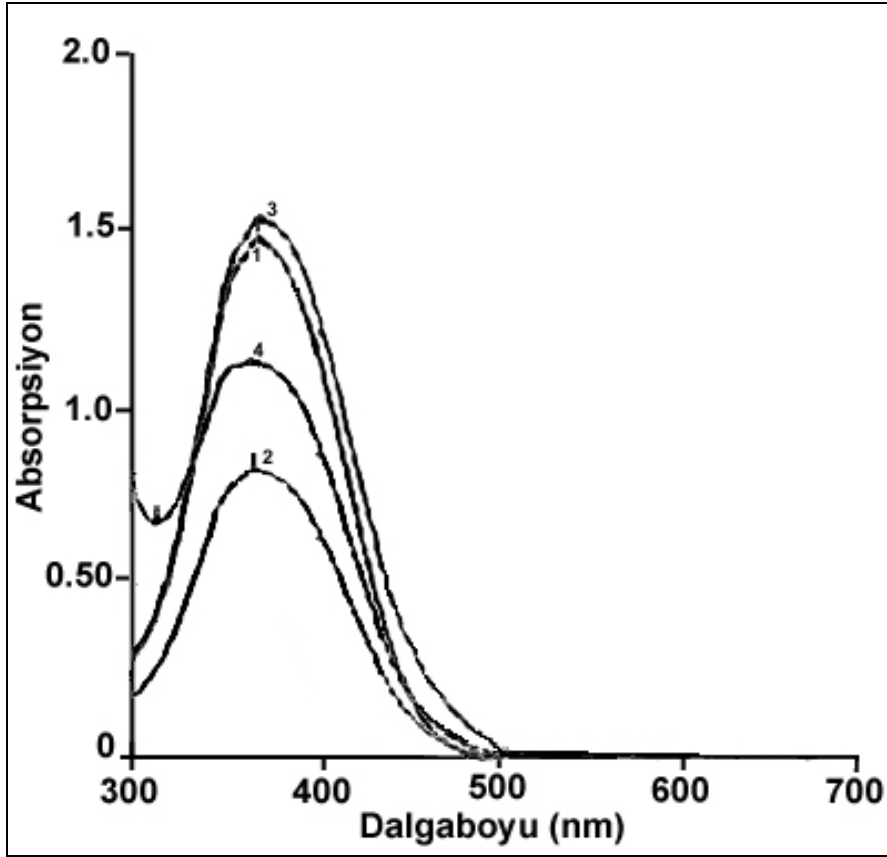
Şekil 5.58. Bileşik **V**' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
 1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik **VI**' nın metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.59' da görölmektedir. Bileşik **VI**' nın metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde ve seyreltik metanol çözeltilisinde absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



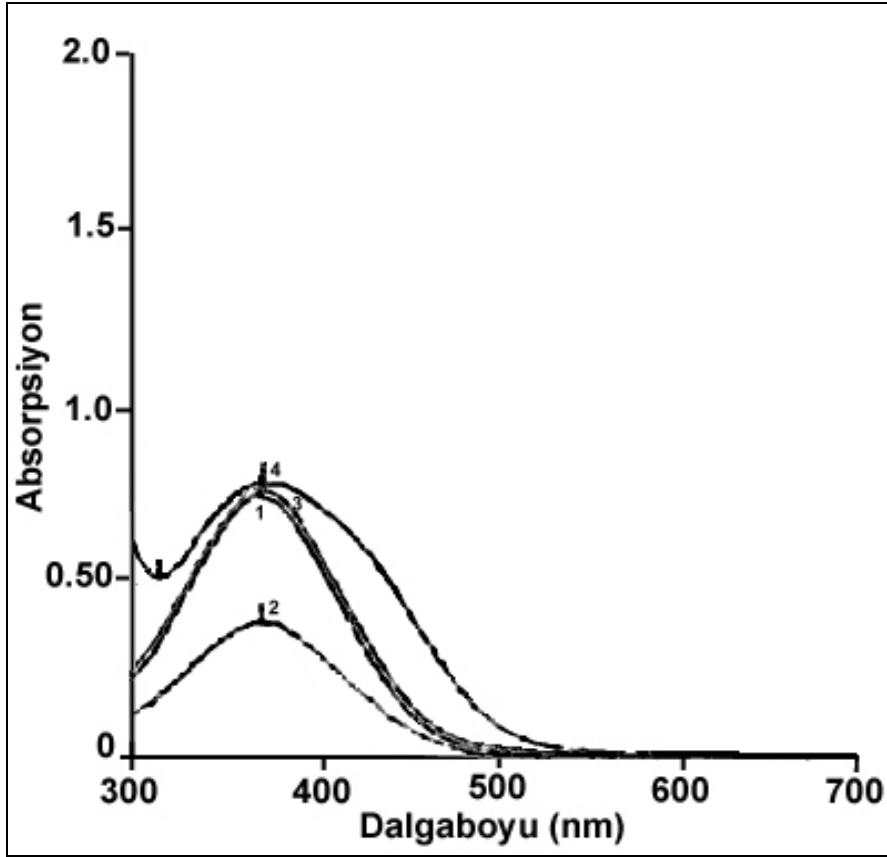
Şekil 5.59. Bileşik VI' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
 1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik VII' nin metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.60' da görölmektedir. Bileşik VII' nin metanol içindeki çözeltilisine piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar hipsokromik kayma göstermektedir. Seyreltik ve asidik ortamlarda absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



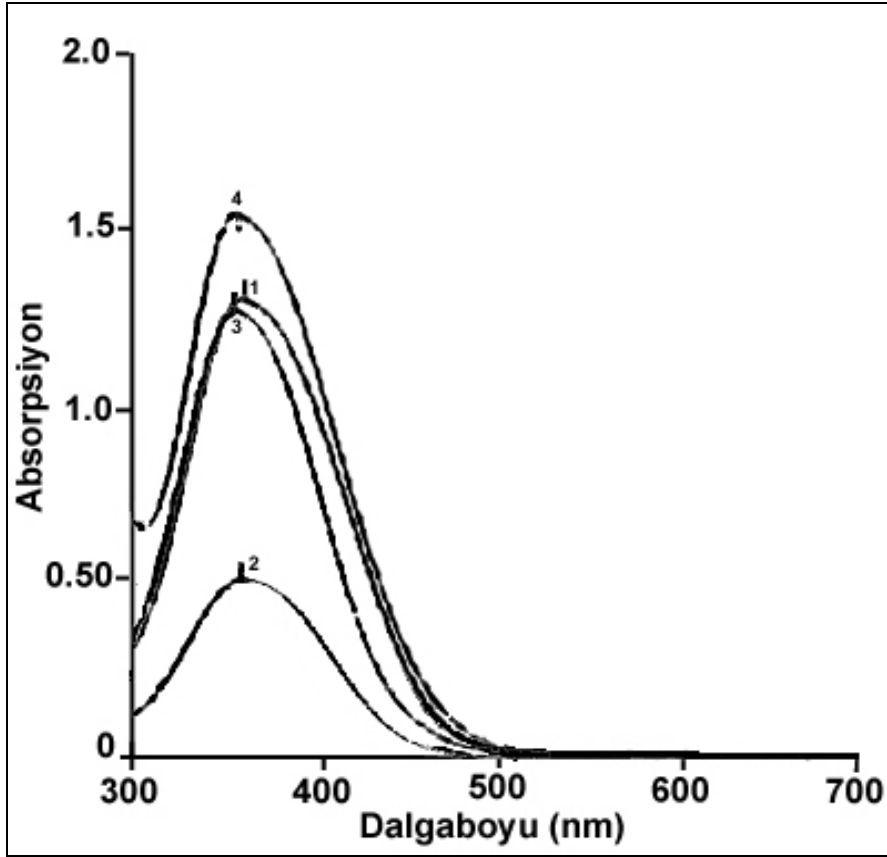
Şekil 5.60. Bileşik **VII**' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
 1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik **VIII**' in metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.61' de görölmektedir. Bileşik **VIII**' in metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde ve seyreltik metanol çözeltilisinde absorpsiyon maksimumlarının değişmediği gözlenmiştir.



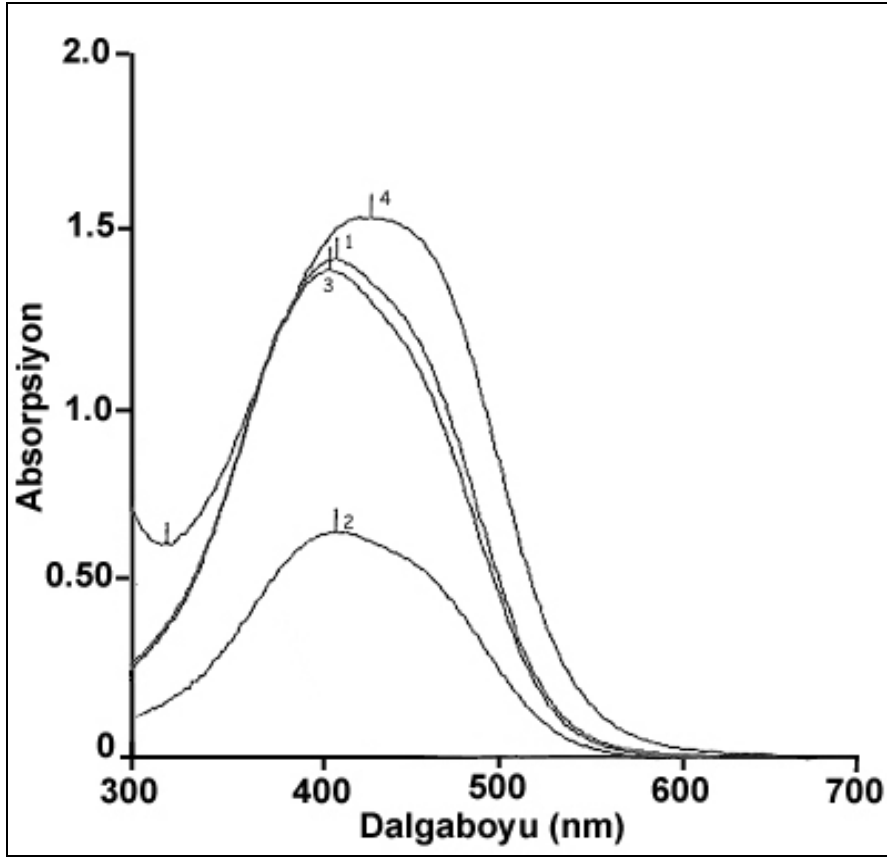
Şekil 5.61. Bileşik **VIII**' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik **IX**' un metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.62' de görölmektedir. Bileşik **IX**' un metanol içindeki çözeltilisine asetik asit ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar hipsokromik kayma göstermektedir. Seyreltik ve bazik ortamlarda absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



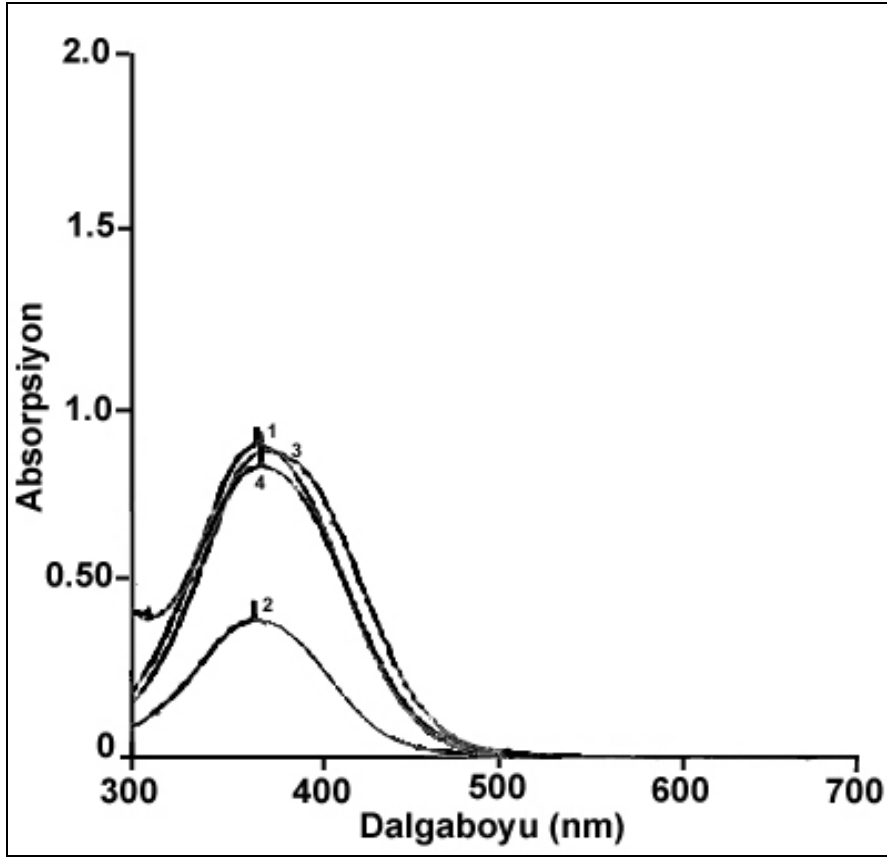
Şekil 5.62. Bileşik IX' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik X' un metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.63' de görülmektedir. Bileşik X' un metanol içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre önemli derecede batokromik kayma göstermektedir. Seyreltik ve asidik ortamlarda absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



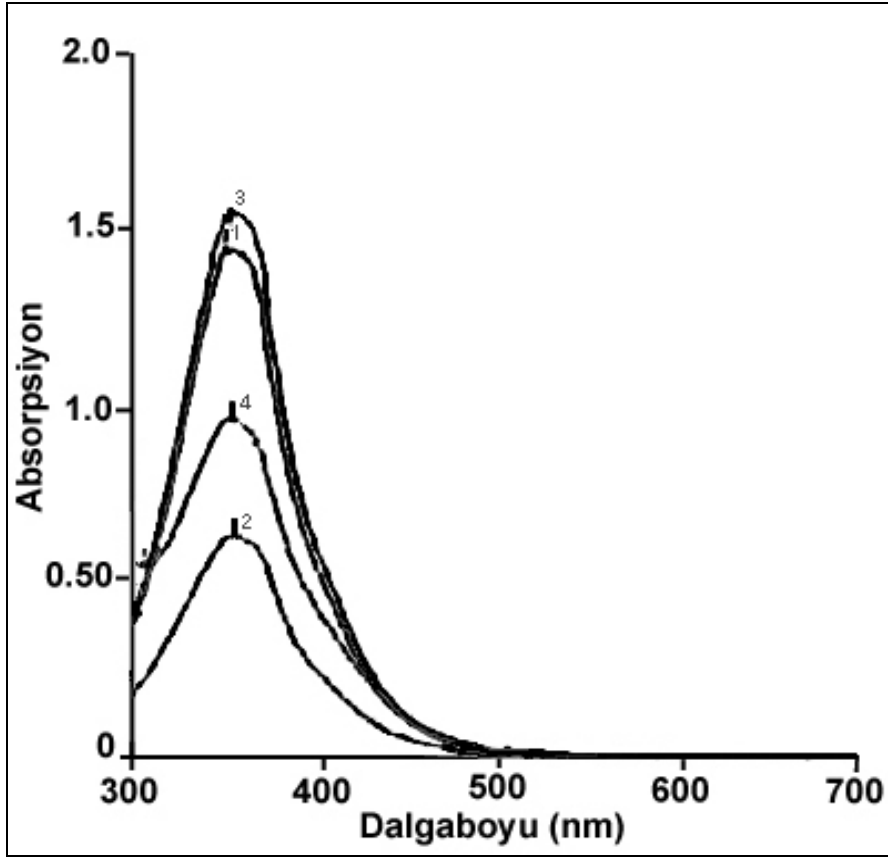
Şekil 5.63. Bileşik **X**' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik **XI**' in metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.64' de görülmektedir. Bileşik **XI**' in metanol içindeki çözeltisine asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde ve seyreltik metanol çözeltisinde absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



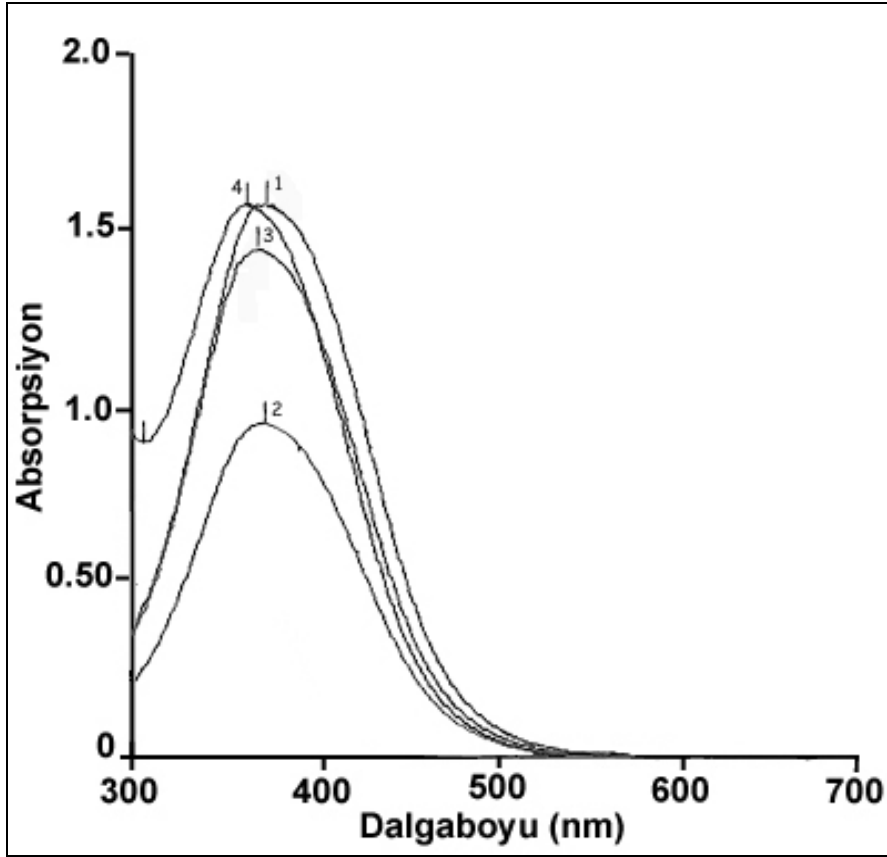
Şekil 5.64. Bileşik **XI**' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
 1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik **XII**' nin metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.65' de görülmektedir. Bileşik **XII**' nin metanol içindeki çözeltisine piperidin ilave edildiğinde ve seyreltik metanol çözeltisinin absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar batokromik kayma göstermektedir. Asidik ortamda absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.65. Bileşik XII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik XIII' ün metanol içinde derişik ve seyreltik ve bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.66' da görölmektedir. Bileşik XIII' ün metanol içindeki çözeltilisine piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre bir miktar hipsokromik kayma göstermektedir. Seyreltik ve asidik ortamlarda absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.66. Bileşik XIII' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşiklerin seyreltik çözeltilerde spektrumları alındığında absorpsiyon şiddetlerinde azalma gözlenmiş fakat önemli bir kayma gözlenmemiştir. Bu durum bileşiklerin dimer yapısında bulunmadıklarını göstermektedir.

Ayrıca bileşiklere asit ya da baz eklenmesiyle, *p*-nitro türevi dışında, kayda değer bir kayma gözlenmemiştir. Yani elde ettiğimiz bileşikler asit ve baza karşı (*p*-nitro türevi dışında) fazla duyarlı bileşikler değildir. Bu durum, bileşiklerin boya olarak kullanılabilme haslığı için oldukça önemlidir.

Çizelge 5.2. Bileşiklerin metanol içinde derişim, asit-baz etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)

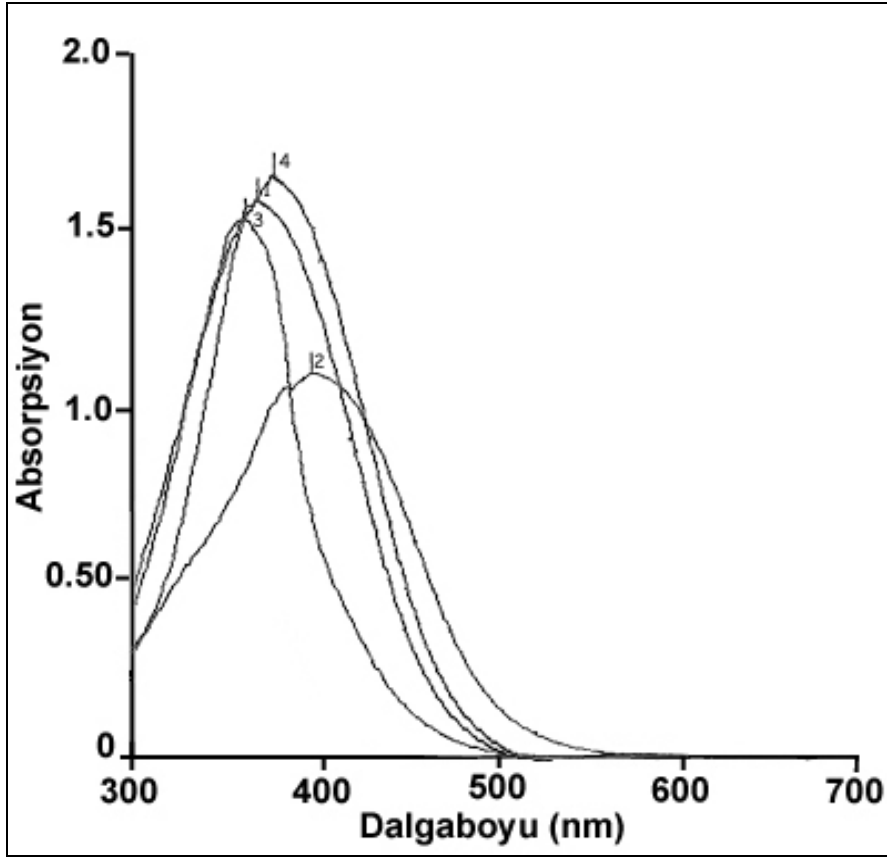
Bileşik No	Metanol (Derişik)	Metanol (Seyreltik)	Metanol+Asit	Metanol+ Baz	ϵ^*
I	351	350	348	345	15200
II	360	363	357	354	43300
III	351	353	351	349	33400
IV	356	353	353	353	17600
V	382	381	383	380	21200
VI	355	355	356	356	62700
VII	369	369	369	365	28800
VIII	371	371	371	371	44700
IX	361	359	355	359	21200
X	396	394	393	411	29300
XI	369	369	367	369	16400
XII	351	355	353	354	12700
XIII	362	363	359	357	21100

* ϵ değerleri metanol çözeltisi içerisinde alınmıştır.

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

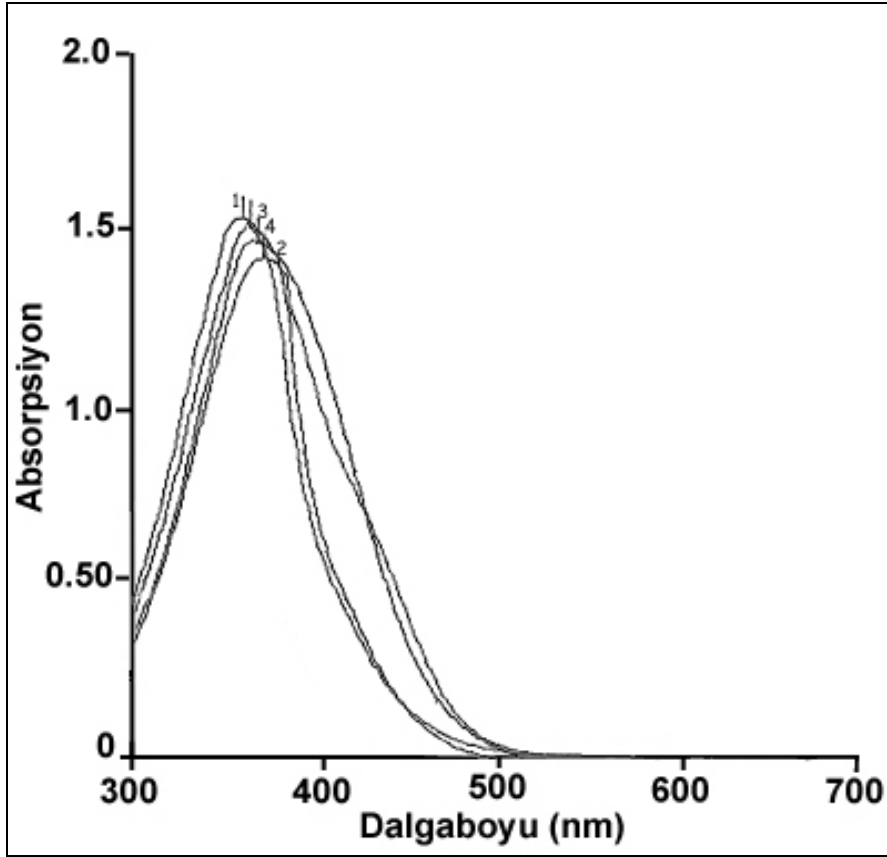
Bu bölümde, bileşiklerin metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalgaboylarına sübstitüent etkisi incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Sübstitüent olarak metoksi grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.67' de verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, metoksi bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-metoksi için 31 nm, *m*- metoksi için 4 nm, *p*-metoksi için 18 nm batokromik kayma göstermişlerdir.



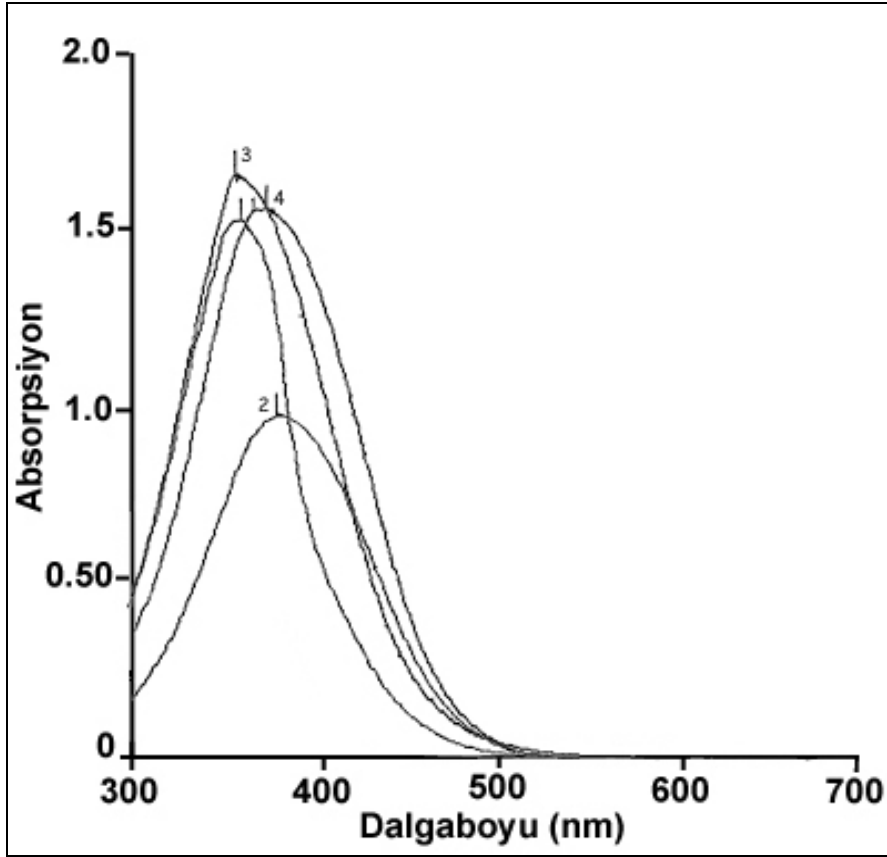
Şekil 5.67. *o*-, *m*-, *p*-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları
1. anilin 2. *o*- metoksi 3. *m*- metoksi 4. *p*- metoksi

Süstitüent olarak toluidin grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.68' de verilmiştir. Anilin olmasına göre, toluidin bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-toluidin için 9 nm, *p*-toluidin için 5 nm batokromik kayma göstermişlerdir. *m*-toluidin bileşiğinin absorpsiyon maksimumunda bir değişim gözlenmemiştir.



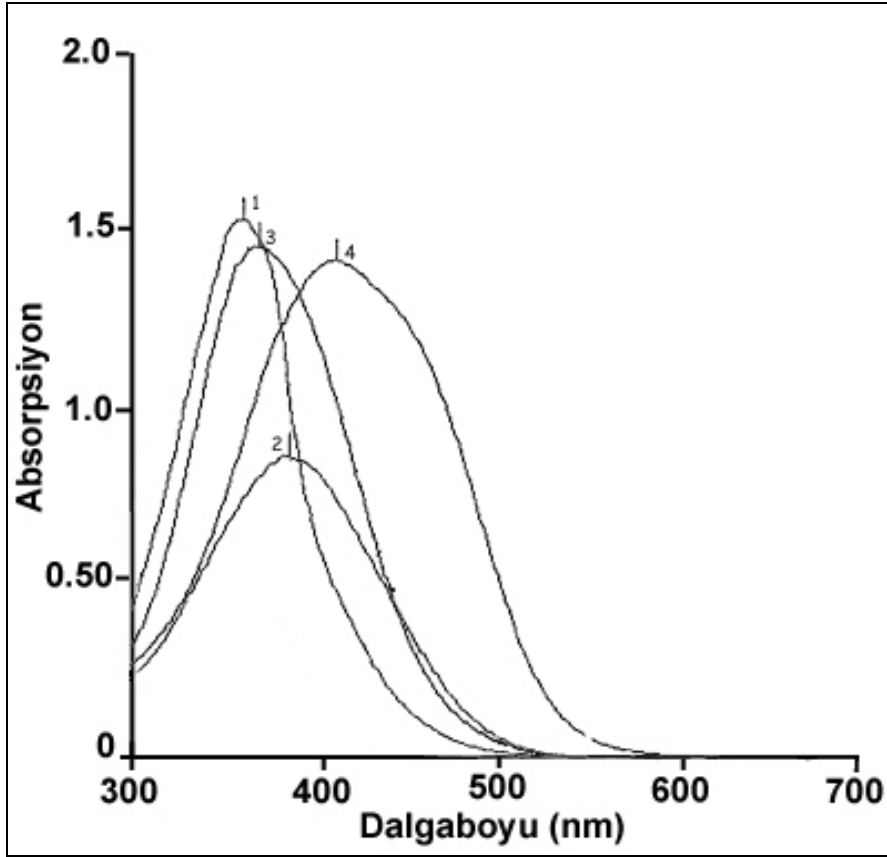
Şekil 5.68. *o*-, *m*-, *p*-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları
1. anilin 2. *o*-toluidin 3. *m*- toluidin 4. *p*- toluidin

Süstitüent olarak klor grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.69' da verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, klor bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*- klor için 18 nm, *p*- klor için 11 nm batokromik kayma göstermişlerdir. *m*- klor bileşiğinin absorpsiyon maksimumunda bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 5.69. *o*-, *m*-, *p*-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları
1. anilin 2. *o*-klor 3. *m*- klor 4. *p*- klor

Süstitüent olarak nitro grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.70' de verilmiştir. Anilin olmasına göre, nitro bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-nitro için 20 nm, *m*-nitro için 10 nm, *p*-nitro için 45 nm batokromik kayma göstermişlerdir.



Şekil 5.70. *o*-, *m*-, *p*-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları
1. anilin 2. *o*-nitro 3. *m*-nitro 4. *p*-nitro

Çizelge 5.3. Bileşiklerin metanol içinde süstitüent etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)

Süstitüent	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
-H	351	351	351
-OCH ₃	382	355	369
-CH ₃	360	351	356
-Cl	369	351	362
-NO ₂	371	361	396

Bileşiklerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarına süstitüent etkileri, anilin (süstitüent -H olduğu durum) temel alınarak incelendiğinde, -CH₃ ve -Cl gibi elektronik etkileri göreceli zayıf süstitüentlerin, *m*- konumunda λ_{\max}

değerlerinde herhangi bir kaymaya neden olmadıkları görülmektedir. Fakat elektronik etkileri daha güçlü $-OCH_3$ ve $-NO_2$ durumunda, *m*- konumunda, yaklaşık 10 nm batokromik kayma gözlenmiştir.

Süstitüentler *o*- ve *p*- konumlarında buldukları zaman önemli oranda batokromik kayma görülmektedir. Bu kaymalar *o*-süstitüe bileşiklerde, *p*-süstitüe bileşiklere göre (nitro grubu dışında) daha fazladır. Bu olgu beklenen bir durumdur. Çünkü, *m*-süstitüentler yalnızca indüktif etkiye sahipken, *o*- ve *p*-süstitüentler hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeker ya da sağlarlar. Böylece elektron dağılımı daha fazla etkilenmiş olur. Özellikle $-OCH_3$ ve $-NO_2$ gruplarının rezonans etkileri oldukça güçlüdür ve bu grupları *o*- ve *p*- konumlarında içeren bileşiklerde kaymalar daha büyüktür. Süstitüentler *o*- konumunda bulduklarında, rezonans etkisi yanında daha güçlü indüktif etki nedeniyle kaymalar daha büyük olacaktır.

Sonuç olarak, bu çalışmada sekizi yeni 13 bileşik elde edilmiş, yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bu 13 bileşiğin çeşitli çözücülerde görünür bölge absorpsiyon spektrumları alınmış ve çözücü polarlığına karşı davranışları araştırılmıştır. Yine bu bileşiklerin derişik, seyreltik, asidik ve bazik ortamlarda soğurma spektrum λ_{max} değerleri bulunmuştur. Bileşiklerin soğurma spektrumları üzerine süstitüentlerin etkisi yine görünür bölge spektrumları ile saptanmaya çalışılmıştır.

Bileşiklerin kloroform, asetik asit, asetonitril, metanol, DMSO ve DMF içinde alınan görünür bölge soğurma spektrumlarında, çözücüye bağlı olarak önemli bir kayma görülmemektedir. Ancak *p*-nitro konumunda 33 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir. DMSO ve DMF içinde alınan spektrumlarda bütün bileşiklerin λ_{max} değeri çok az batokromik kayma göstermekle birlikte *p*-nitro türevinin DMSO' daki spektrumunda 49 nm'lik büyük bir batokromik kayma görülmektedir.

Bileşiklerin asetillenmeden önce alınan görünür bölge soğurma spektrumlarında maksimum absorpsiyon bandının yanında bir omuzlanma görülmesine karşın, asetillendikten sonra tüm bileşiklerde bu omuzlanmaların kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, bileşiklerin asetillenmeden önce iki tautomer yapıda bulunduğunu, ancak asetillendikten sonra tek bir yapıda olduğu kanısını uyandırmaktadır. ¹H-NMR spektrumları da incelendiğinde bu tek yapının azo yapı olduğu sonucuna varılmaktadır. Nitekim, daha önce yapılan bir çalışmada *p*-süstitüe diasetil bileşiklerinin azo yapıda olacağı belirtilmiştir [42].

Ayrıca bileşiklerin asidik ve bazik ortamda alınan görünür bölge soğurma spektrumlarında (*p*-nitro türevi hariç) önemli bir kayma gözlenmemektedir. Bu durum bu bileşiklerin boyarmadde olarak kullanılma haslıklarına sahip olduklarını belirtmektedir.

Bileşiklerin metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde -CH₃ ve -Cl gibi zayıf elektronik etkiye sahip süstitüentlerin *m*- konumunda bulduklarında herhangi bir λ_{\max} kaymasına neden olmadıkları görülmektedir. -OCH₃ ve -NO₂ gibi güçlü elektronik etkilere sahip süstitüentler durumunda *m*- konumunda az da olsa bir batokromik kayma gözlenmektedir. Bu kaymalar *o*- konumunda biraz daha fazladır.

Bütün bu verilere göre, sentezlenen 13 boyarmaddenin azo yapısında olduğu, ortama ve polariteye göre soğurma bandlarının değişmemesi nedeni ile iyi bir boyama haslığına sahip oldukları sonucuna varılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Zollinger, H., "Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **Wiley-VCH**, Zurich, (2003).
2. Hunger, K., "Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications", **Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.** Weinheim, KGaA; 20-351, (2003).
3. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components", **Dyes and Pigments**, 42(1): 3-28 (1999).
4. Halas, G., Choi, J., "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", **Dyes and Pigments**, 42(3): 243-250 (2004).
5. Karıcı, F., Ertan, N., "Visible absorption spectra of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphtaquinone", **Coloration Technology**, 121: 153-157 (2005).
6. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", **Springer Verlag**, Berlin, Heidelberg, New York, 95-162 (1983).
7. Ertan N., Eyduran F., "The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra" **Dyes and Pigments**; 27(4): 313-320 (1995).
8. Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 44(1): 41-48 (2000).
9. Dawson, J.F., "Developments in dispers dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 9: 25-35 (1978).
10. Dawson, J.F., "Fifty years of dispers dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 14: 90-97 (1978).
11. Lee, J.J., Lee, W.J., Choi, J.H. ve Kim J.P., "Synthesis and Application of Temporarily Solubilised Azo Disperse Dyes Containing β -sulphatoethylsulphonyl Group", **Dyes and Pigments**, 65: 75-81 (2005).
12. Koh, J., Kim, J.D. ve Kim, J.P., "Synthesis and Application of a temporarily Solubilised Alkaliclearable Azo Disperse dye and Analysis of Its Conversion and Hydrolysis Behaviour" **Dyes and Pigments**, 56: 17-26 (2003).
13. Japp ve Klingemann, **Ber.**, 20: 2942 (1887).

14. Tauster, in Philips, **Organic Reactions**, Vol.10, Chapter 2, John Wiley and Sons (1959).
15. Japp und Klingemann, **Ber.**, 21: 549 (1888).
16. Japp und Klingemann, **Ann.**, 247: 190 (1888); **J. Chem. Soc.** 53, 519.
17. Dubenko, R., Garbenko, G., and Pel'kis, 1979, **Zh. Org. Chim.**, 15(7):1483-1488. [**CA.**, 91,174975r, (1979)].
18. Ertan, N; Uyar, T; The Synthesis of Some Novel 2-Methyl-2-substituted phenylazo-1,3-indandiones, **Commun. Fac. Sci. Ank. Ser.** 40B, (1994).
19. Karci, F., Şener, İ., Demirçalı, A., Burukoğlu, N., "Reactions of aminoarylazopyrazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylaazo-6-cyano-2-methylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines" **Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.**, 122: 264-269 (2006).
20. Zhang, Z. And Daynard, T.S.; Preparation of hydrazonodiaminopyrazoles as integrin-linked kinase inhibitors with antiproliferative activity. **US patent no: 2001-335265P**
21. Zhang, Z., et al., antipreparation of hydrazonodiaminopyrazoles with antiproliferative activity **US patent no: 2003060453.**
22. Zhang, Z., et al. Preparation of pyrazole compounds as cell proliferation inhibitors. **US patent no: 2000-544908.**
23. Greksak, M., Subik, J.; Baroskova, Z. Greksakova, O. Relationship between the structure of carbonylcyanide phenylhydrazones and the inhibition of growth of microorganisms and the stimulation of respiration of yeast cells and rat liver mitochondria; **Folia Microbiologia**, 22(5): 386-395 (1977).
24. Zsolnai, Tibor., Attempts to discover new fungistats. **Biochemical Pharmacology**, 1383: 285-318 (1964).
25. Rageh, Nasr M.; Electronic spectra, solvatochromic behaviour and acidity constants of some p-arylazomalononitrile. **Canadian J. Of Analytical Sci. And Spectroscopy**, 48(3): 189-195 (2003).
26. Ho, Yuh Wen; Wang, Ing jing., Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethione. Part2. 2-[[4-(Arylaazo)-3,5-disubstituted-pyrazol-1-yl]carbonyl]-thieno[2,3-b]pyridine derivatives., **Dyes and Pigments** 29(4): 295-304 (1995).

27. Spiegelman, Bruce M. **USA patent no: 2004-586359** (2004).
28. Fan, Jinhong; Kutsyy, Vaisberg, Eugeni A.; **USA patent no: 2006-014135** (2006).
29. Hirata, Yoko; Nagatsu, Toshiharu; **Toxicology**, 216(1): 9-14 (2005).
30. Tsuchii, Hiroshi; Ono, Kazugashi; Onodera, Nobuo; Wataya, Masatuka; **JP patent no: 50008093**.
31. El-Sharief, Ahmet M.Sh; et.al. **Heteroatom Chemistry**, 16(3): 218-225 (2005).
32. Rageh, Nasr M.; Electronic spectra, solvatochromic behaviour and acidity constant of p-arylazo malononitrile; **Canadian J. Of Analytical Sci. And Spectroscopy**, 48(3): 189-195 (2003).
33. Stanovnik, B.; Steve, J.; Product Class One: Pyrazoles. **Science of synthesis**, 12:15-225 (2002).
34. El-Fahham, Hassan Attia; Synthesis of some new pyrazoloazo and pyrazoloazine derivatives. **Egyption J. Of Farm. Sci**, 33(3-4): 561-570 (1992).
35. El-Fahham, H.A., et.al., studies on 3,5-diaminopyrazoles; new routes for the syntesis of new pyrazoloazines and pyrazoloazoles. **Liebigs Annalen der Chemie**, (8): 819-822 (1988).
36. Wrubel, J. And Mayer, R.; Reaction of arylazomalononitriles with hydroxylamine to give 3,5-diamino-4-arylazoheterocycles. **Zeitschrift fuer chemie**, 24(7):256-257 (1984).
37. Hirsh, Bodo, β -imino- α -arylhydrazonobutyronitriles or β -amino- α -arylazocrotonitriles (1966) **Patent No: DD 44424**.
38. Zhang Zaihui; Daynard, Timothy S.; Chafeeu, Mikhail a.; Wang, Shisen; Chopiuk, Greg B.; Sviridov, serguei V. Preparation of hydrazonodiaminopyrazoles as integrinlinked kinase inhibitors with antiproliterative activity.(2003) **Patent No: US 2003060453**.
39. Huges E.D., Ingold C.K., Ridd J.H., "Nitrosation, diazotisation and deamination Part I. Principle, backround and metod for the kinetic study of diazotisation", **J.Chem.Soc.**, 1620 (1933).
40. Williams, D.L. "Nitrosation mechanism", **Adv. Phys. Org. Chem.**, 19: 381(1983).

41. Zollinger H. "Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazo komponente" *Helv. Chim. Acta*, 38: 1597-1623,1617,1623 (1955).
42. Elnagdi, M.H.; Kandeal, E.M.; Zayed, E.M. and Kandil, Z.E.; "Pyrimidine derivatives and related Compounds VI. A novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and 2-aminopyrazolo[1,5- α]pyrimidines" *J. Heterocyclic Chem.*, 14: 155 (1977).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KINALI, Selin
Uyruğu : TC
Doğum tarihi : 02 Ağustos 1981
Doğum yeri : Malatya
Telefon : 0 532 527 12 87
e-mail : selin1507@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2004

Yabancı Dil

İngilizce