

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

**PİRAZOL TÜREVİ YENİ HETEROSİKLİK DİSPERS DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADRIYE KEÇEBAŞ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

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



**PİRAZOL TÜREVİ YENİ DİSPERS DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADRIYE KEÇEBAS

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

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

KADRIYE KEÇEBAŞ



ÖZET

**PİRAZOL TÜREVİ YENİ HETEROSİKLİK DISPERS DİSAZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KADRIYE KEÇEBAŞ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2020

Bu çalışma sentez ve spektral özelliklerin incelenmesi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Sentezin birinci basamağında 13 adet anilin türevlerinin diazonyum tuzları hazırlanarak malononitril bileşiği ile kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta ise elde edilen bileşiklerin fenilhidrazin ile reaksiyonu sonucunda aril azo pirazol bileşikleri elde edilmiştir. Son basamakta pirazol türevleri tekrar diazolanarak 4-hidroksi kumarin ile kenetlenmiştir. Böylelikle bir seri yeni dispers disazo boyar madde sentezlenmiştir.

Elde edilen azo boyar maddelerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumlarındaki çözücü, asit-baz, süstituent gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Disazo Boyarmaddeler, Dispers Azo Boyarmaddeler, Kumarin, Pirazol Bileşikleri.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PYRAZOLE DERIVATIVE NEM HETEROCYCLIC DISPERSE DISAZO DYES

MSC THESIS

KADRIYE KEÇEBAŞ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. FİKRET KARCI)

DENİZLİ, JULY 2020

This study consists of two parts: synthesis and investigation of spectral properties. In the first step of the synthesis, diazonium salts of 13 aniline derivatives were prepared and coupling reaction with malononitrile compound was performed. In the second step, aryl azo pyrazole compounds were obtained by reaction of the obtained compounds with phenylhydrazine. In the last step, the pyrazole derivatives were diazotized again and combined with 4-hydroxycoumarin. Thus, a number of new disperse disazo dyes were synthesized.

The structures of obtained azo dyes were characterized by spectrophotometric methods and the effect of different parameters such as solvent, acid-base, substituent on the visible region absorption spectra was investigated.

KEYWORDS: Disazo Dyes, Disperse Azo Dyes, Coumarin, Pyrazole Compounds.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Azo Boyarmaddeler.....	3
2.1.1 Monoazo Boyarmaddeler.....	3
2.1.2 Disazo Boyarmaddeler.....	4
2.2 Azo Boyarmaddelerin Özellikleri.....	5
2.2.1 Asit-Baz Özellikleri	5
2.2.2 Tautomerik Özellikleri.....	6
2.3 Azo Boyarmaddelerin Genel Sentez Yöntemleri	7
2.3.1 Diazolama reaksiyonları	7
2.3.2 Kenetlenme Reaksiyonları	8
2.4 KUMARİN	9
3. DENEYSEL BÖLÜM	12
3.1 Araç ve Gereçler.....	12
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	12
Kullanılan Cihazlar	12
3.2 Aril-Azo-Malononitril (1a-1m) Bileşiklerinin Sentezi.....	13
3.2.1 Fenil-azo-malononitril (1a) Bileşiğinin Sentezi	13
3.2.2 4-Nitrofenil-azo-malononitril (1b) Bileşiğinin Sentezi	13
3.2.3 4-Metoksifenil-azo-malononitril (1c) Bileşiğinin Sentezi.....	14
3.2.4 4-Klorfenil-azo-malononitril (1d) Bileşiğinin Sentezi	14
3.2.5 4-Metilfenil-azo-malononitril (1e) Bileşiğinin Sentezi	15
3.2.6 3-Nitrofenil-azo-malononitril (1f) Bileşiğinin Sentezi	15
3.2.7 3-Metoksifenil-azo-malononitril (1g) Bileşiğinin Sentezi.....	15
3.2.8 3-Klorfenil-azo-malononitril (1h) Bileşiğinin Sentezi	16
3.2.9 3-Metilfenil-azo-malononitril (1i) Bileşiğinin Sentezi	16
3.2.10 2-Nitrofenil-azo-malononitril (1j) Bileşiğinin Sentezi	17
3.2.11 2-Metoksifenil-azo-malononitril (1k) Bileşiğinin Sentezi.....	17
3.2.12 2-Klorfenil-azo-malononitril (1l) Bileşiğinin Sentezi	17
3.2.13 2-Metilfenil-azo-malononitril (1m) Bileşiğinin Sentezi	18
3.3 3,5-Diamino-4-(arilazo)-1-fenilpirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi.....	18
3.3.1 3,5-Diamino-4-(fenilazo)-1-fenilpirazol (2a) Bileşiğinin Sentezi.....	18
3.3.2 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2b) Bileşiğinin Sentezi	19
3.3.3 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2c) Bileşiğinin Sentezi	19
3.3.4 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2d) Bileşiğinin Sentezi	20

3.3.5	3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2e) Bileşığının Sentezi	20
3.3.6	3,5-diamino-4-(3'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2f) Bileşığının Sentezi	20
3.3.7	3,5-diamino-4-(3'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2g) Bileşığının Sentezi	21
3.3.8	3,5-diamino-4-(3'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2h) Bileşığının Sentezi	21
3.3.9	3,5-diamino-4-(3'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2i) Bileşığının Sentezi	22
3.3.10	3,5-diamino-4-(2'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2j) Bileşığının Sentezi	22
3.3.11	3,5-diamino-4-(2'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2k) Bileşığının Sentezi	23
3.3.12	3,5-diamino-4-(2'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2l) Bileşığının Sentezi	23
3.3.13	3,5-diamino-4-(2'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2m) Bileşığının Sentezi	24
3.4	3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a-3m) Bileşiklerinin Sentezi	24
3.4.1	3-((3'-amino-4'-(fenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a) Bileşığının Sentezi	24
3.4.2	3-((3'-amino-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3b) Bileşığının Sentezi	25
3.4.3	3-((3'-amino-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3c) Bileşığının Sentezi	25
3.4.4	3-((3'-amino-4'-(4"-klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3d) Bileşığının Sentezi	26
3.4.5	3-((3'-amino-4'-(4"-metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3e) Bileşığının Sentezi	26
3.4.6	3-((3'-amino-4'-(3"-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3f) Bileşığının Sentezi	27
3.4.7	3-((3'-amino-4'-(3"-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3g) Bileşığının Sentezi	27
3.4.8	3-((3'-amino-4'-(3"-klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3h) Bileşığının Sentezi	28
3.4.9	3-((3'-amino-4'-(3"-metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3i) Bileşığının Sentezi	28
3.4.10	3-((3'-amino-4'-(2"-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3j) Bileşığının Sentezi	29
3.4.11	3-((3'-amino-4'-(2"-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3k) Bileşığının Sentezi	29
3.4.12	3-((3'-amino-4'-(2"-klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3l) Bileşığının Sentezi	30
3.4.13	3-((3'-amino-4'-(2"-metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3m) Bileşığının Sentezi	30
4.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	32
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	32
4.1.1	3-((3'-amino-4'-(fenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3a) Bileşığının Yapısı	32

4.1.2	3-((3'-amino-4'-(4"nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3b) Bileşiminin Yapısı	34
4.1.3	3-((3'-amino-4'-(4"metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3c) Bileşiminin Yapısı	36
4.1.4	3-((3'-amino-4'-(4"klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3d) Bileşiminin Yapısı	38
4.1.5	3-((3'-amino-4'-(4"metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3e) Bileşiminin Yapısı.....	40
4.1.6	3-((3'-amino-4'-(3"nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3f) Bileşiminin Yapısı	42
4.1.7	3-((3'-amino-4'-(3"metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3g) Bileşiminin Yapısı	44
4.1.8	3-((3'-amino-4'-(3"klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3h) Bileşiminin Yapısı	46
4.1.9	3-((3'-amino-4'-(3"metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3i) Bileşiminin Yapısı	48
4.1.10	3-((3'-amino-4'-(2"nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3j) Bileşiminin Yapısı	50
4.1.11	3-((3'-amino-4'-(2"metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3k) Bileşiminin Yapısı	52
4.1.12	3-((3'-amino-4'-(2"klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3l) Bileşiminin Yapısı	54
4.1.13	3-((3'-amino-4'-(2"metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3m) Bileşiminin Yapısı	56
4.2	Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	61
4.2.1	UV-Vis Spektrumlarına Çözücü Etkisi.....	61
4.2.1.1	3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3a-3m).....	62
4.2.2	UV-Vis Spektrumlarına Sübstitüent Etkisi.....	71
4.2.3	UV-Vis Spektrumlarına Asit-Baz Etkisi.....	72
4.2.3.1	3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3a-3m).....	73
5.	KAYNAKLAR.....	90
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bisazo- ve disazo- genel yapısı.....	4
Şekil 2.2: Azo grubu içeren pH indikatörleri.	6
Şekil 2.3: Fenil diazonyum iyonunun oluşum mekanizması.	8
Şekil 2.4: Kenetlenme reaksiyonu mekanizması.	9
Şekil 2.5: Önerilen kumarin molekül yapıları.....	9
Şekil 2.6: Kumarin bileşiği.	10
Şekil 3.1: 1a bileşiğinin sentez şeması.....	13
Şekil 3.2: 1b bileşiğinin sentez şeması.....	14
Şekil 3.3: 1c bileşiğinin sentez şeması.....	14
Şekil 3.4: 1d bileşiğinin sentez şeması.....	14
Şekil 3.5: 1e bileşiğinin sentez şeması.....	15
Şekil 3.6: 1f bileşiğinin sentez şeması.....	15
Şekil 3.7: 1g bileşiğinin sentez şeması.....	16
Şekil 3.8: 1h bileşiğinin sentez şeması.....	16
Şekil 3.9: 1i bileşiğinin sentez şeması.....	16
Şekil 3.10: 1j bileşiğinin sentez şeması.....	17
Şekil 3.11: 1k bileşiğinin sentez şeması.....	17
Şekil 3.12: 1l bileşiğinin sentez şeması.....	18
Şekil 3.13: 1m bileşiğinin sentez şeması.....	18
Şekil 3.14: 2a bileşiğinin sentez şeması.....	19
Şekil 3.15: 2b bileşiğinin sentez şeması.....	19
Şekil 3.16: 2c bileşiğinin sentez şeması.....	19
Şekil 3.17: 2d bileşiğinin sentez şeması.....	20
Şekil 3.18: 2e bileşiğinin sentez şeması.....	20
Şekil 3.19: 2f bileşiğinin sentez şeması.....	21
Şekil 3.20: 2g bileşiğinin sentez şeması.....	21
Şekil 3.21: 2h bileşiğinin sentez şeması.....	21
Şekil 3.22: 2i bileşiğinin sentez şeması.....	22
Şekil 3.23: 2j bileşiğinin sentez şeması.....	22
Şekil 3.24: 2k bileşiğinin sentez şeması.....	23
Şekil 3.25: 2l bileşiğinin sentez şeması.....	23
Şekil 3.26: 2m bileşiğinin sentez şeması.....	24
Şekil 3.27: 3a bileşiğinin sentez şeması.....	25
Şekil 3.28: 3b bileşiğinin sentez şeması.....	25
Şekil 3.29: 3c bileşiğinin sentez şeması.....	26
Şekil 3.30: 3d bileşiğinin sentez şeması.....	26
Şekil 3.31: 3e bileşiğinin sentez şeması.....	27
Şekil 3.32: 3f bileşiğinin sentez şeması.....	27
Şekil 3.33: 3g bileşiğinin sentez şeması.....	28
Şekil 3.34: 3h bileşiğinin sentez şeması.....	28
Şekil 3.35: 3i bileşiğinin sentez şeması.....	29
Şekil 3.36: 3j bileşiğinin sentez şeması.....	29
Şekil 3.37: 3k bileşiğinin sentez şeması.....	30
Şekil 3.38: 3l bileşiğinin sentez şeması.....	30
Şekil 3.39: 3m bileşiğinin sentez şeması.....	31

Şekil 4.1: 3a bileşiğinin açık yapısı.....	33
Şekil 4.2: Bileşik 3a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.	33
Şekil 4.3: Bileşik 3a'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	34
Şekil 4.4: 3b bileşiğinin açık yapısı.	35
Şekil 4.5: Bileşik 3b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	35
Şekil 4.6: Bileşik 3b'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.7: 3c bileşiğinin açık yapısı.....	37
Şekil 4.8: Bileşik 3c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	37
Şekil 4.9: Bileşik 3c'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	38
Şekil 4.10: 3d bileşiğinin açık yapısı.	39
Şekil 4.11: Bileşik 3d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	39
Şekil 4.12: Bileşik 3d'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.13: 3e bileşiğinin açık yapısı.....	41
Şekil 4.14: Bileşik 3e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	41
Şekil 4.15: Bileşik 3e'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.16: 3f bileşiğinin açık yapısı.	43
Şekil 4.17: Bileşik 3f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.18: Bileşik 3f'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	44
Şekil 4.19: 3g bileşiğinin açık yapısı.	45
Şekil 4.20: Bileşik 3g'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	45
Şekil 4.21: Bileşik 3g'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.22: 3h bileşiğinin açık yapısı.	47
Şekil 4.23: Bileşik 3h'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	47
Şekil 4.24: Bileşik 3h'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.25: 3i bileşiğinin açık yapısı.	49
Şekil 4.26: Bileşik 3i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	49
Şekil 4.27: Bileşik 3i'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	50
Şekil 4.28: 3j bileşiğinin açık yapısı.	51
Şekil 4.29: Bileşik 3j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	51
Şekil 4.30: Bileşik 3j'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	52
Şekil 4.31: 3k bileşiğinin açık yapısı.	53
Şekil 4.32: Bileşik 3k'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.	53
Şekil 4.33: Bileşik 3k'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.34: 3l bileşiğinin açık yapısı.	55
Şekil 4.35: Bileşik 3l'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	55
Şekil 4.36: Bileşik 3l'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	56
Şekil 4.37: 3m bileşiğinin açık yapısı.	57
Şekil 4.38: Bileşik 3m'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.	57
Şekil 4.39: Bileşik 3m' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	58
Şekil 4.40: Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları.....	61
Şekil 4.40: 3a' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	62
Şekil 4.41: 3b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	63
Şekil 4.42: 3c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	63
Şekil 4.43: 3d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	64
Şekil 4.44: 3e' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	65
Şekil 4.45: 3f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	65
Şekil 4.46: 3g' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	66
Şekil 4.47: 3h' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.	67
Şekil 4.48: 3i' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	67
Şekil 4.49: 3j' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	68

Şekil 4.50: 3k' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	69
Şekil 4.51: 3l' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	69
Şekil 4.52: 3m' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.....	70
Şekil 4.53: 3a' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	73
Şekil 4.54: 3a' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.	74
Şekil 4.55: 3b' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	74
Şekil 4.56: 3b' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	75
Şekil 4.57: 3c' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	75
Şekil 4.58: 3c' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.	76
Şekil 4.59: 3d' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	77
Şekil 4.60: 3d' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	77
Şekil 4.61: 3e' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	78
Şekil 4.62: 3e' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.	79
Şekil 4.63: 3f' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	79
Şekil 4.64: 3f' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.	80
Şekil 4.65: 3g' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	80
Şekil 4.66: 3g' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	81
Şekil 4.67: 3h' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	82
Şekil 4.68: 3h' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	82
Şekil 4.69: 3i' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	83
Şekil 4.70: 3i' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	83
Şekil 4.71: 3j' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	84
Şekil 4.72: 3j' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	85
Şekil 4.73: 3k' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	85
Şekil 4.74: 3k' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	86
Şekil 4.75: 3l' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	86
Şekil 4.76: 3l' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	87
Şekil 4.77: 3m' nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.	88
Şekil 4.78: 3m' nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.....	88

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) FT-IR verileri.	58
Tablo 4.2: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) ¹ H-NMR verileri.....	59
Tablo 4.3: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) elemental analiz verileri. ...	60
Tablo 4.4: Bileşiklerin (3a-3m) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi (nm).	71
Tablo 4.5: (3a-3m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm).	89



SEMBOL LİSTESİ

nm	:	nanometre
g	:	gram
o-	:	orto
m-	:	meta
p-	:	para
DMF	:	Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
UV-Vis	:	Ultraviyole-görünür bölge
ATR	:	Attenuated Total Reflectance
FTIR	:	Fourier Transform Infrared
¹H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans (proton)
MHz	:	megahertz
UPF	:	Ultraviyole koruma faktörü
mmol	:	milimol
ml	:	mililitre
ppm	:	parts per million (milyonda bir)
cm⁻¹	:	dalga sayısı birimi
s	:	singlet
m	:	multiplet
g	:	geniş

ÖNSÖZ

Bu çalışmada anilin türevleri kullanılarak heterosiklik disazo pirazol-kumarin türevi boyarmaddeler elde edilmiştir.

Bu tez sürecinde, bilgi ve desteğini hiç esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Fikret KARCI' ya, çalışmalarım sırasında tecrübelerinden yararlandığım hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Aykut DEMİRÇALI'ya ve Arş. Gör. Gülnihal ERTEN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği alt yapı desteği için çok teşekkür ederim.



1. GİRİŞ

Renk, genel anlamda belli bir ışık türünün fizyolojik etkisinin bir sonucudur. Bir cisim, üzerine düşen ışığın belli dalga boylarını absorplayıp yansıtmasıyla farklı renklerde görülebilir. Eğer ışığın tamamını absorplarsa cisim siyah, tamamını yansıtırsa cisim beyaz görülür. Renk kavramı insanoğlu için görünür bölge dalga boyundaki (400-800 nm) ışığı kapsar. Boyarmadde ve pigment olarak sınıflandırılan renklendiriciler, bu dalga boyu aralığındaki ışığı kısmen ya da tamamen soğurup-yansıtan maddeler olarak açıklanabilir. Boyarmaddeler ile uygulandıkları yüzey arasında fizikokimyasal bir etkileşim söz konusudur. Pigmentler ise uygulandıkları yüzeye karşı hiçbir afiniteye sahip olmadığından kimyasal bağlanma veya çekim kuvvetleri ile bağlanma söz konusu değildir.

Boyarmaddeler, doğal ve sentetik boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Doğal boyarmaddelerin maliyetleri düşük olsa da haslık değerleri ya da yüksek miktarlarda hammadde gerektirmesi gibi olumsuzlukları nedeniyle sentetik boyarmaddeler geliştirilmiştir. Sentetik boyarmaddeler, doğal boyarmaddelere kıyasla daha çok renk çeşidi, daha parlak renk vermeleri, daha az miktarda boyarmaddeyle daha çok boyama yapılabilmesi gibi özellikleriyle ticari olarak avantajlıdır.

Her boyarmaddenin kendine has özellikleri vardır ve her boyarmadde renklendirilecek nesneyi her şekilde boyayamaz. Sentetik boyarmaddeler de çözünürlük, boyama özellikleri ya da kimyasal yapıları gibi belli bazı özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Sentetik boyarmaddeler çözünürlükleri açısından basitçe suda çözünenler ve suda çözünmeyenler olarak ayrılır. Suda çözünen boyarmaddeler yapılarında tuz oluşturabilen bir grup (anyonik, katyonik, zwitter iyon) bulundurulur. Suda çözünmeyen boyarmaddeler ise boyanacak yüzeye farklı bir organik çözücü içerisinde ya da substratta çözünerek ya da süspansiyon halinde uygulanırlar.

Boyama özellikleriyle değerdendirilecek olursa asit, bazik, direkt, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyarmaddeleri olarak 10 alt başlığa ayrılır.

Azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilmetin, ftlaosiyanin, nitro-nitrozo, sülfür boyarmaddeleri ise kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmış boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri bu sınıflandırmada büyük pay sahibidir. Sadece tekstil endüstrisinde değil kağıt, kozmetik, deri, ilaç, gıda gibi farklı endüstrilerde de kendine yer bulmuştur. Ayrıca son zamanlarda azo boyarmaddelerin biyolojik araştırmalarda sıklıkla kullanıldığı gözlenmiştir (Uçkan, Ö. 2010).



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Azo Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin rengini veren yapılar kromofor grup olarak adlandırılır. Azo boyarmaddelerinde ise bu grup ($-N=N-$) azo grubudur. Azo grubu, aromatik veya heterosiklik halkadaki bir karbon atomu ile enolleşebilen alifatik karbon atomu arasında bir köprü görevi görür. Bu tür boyarmaddeler yapılarındaki azo grubunun sayısına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis- azo boyarmaddeleri olarak adlandırılabilir. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça boyarmaddenin rengi koyulaşır ancak boyarmaddenin sentezi zorlaşır.

Boyarmadde endüstrisinde hem üretim hem de kullanım alanları açısından en geniş sınıf azo boyarmaddelerdir. Azo boyar maddeler boyama gücü açısından antrakinon boyar maddeler ile karşılaştırıldığında yaklaşık iki katı güce sahiptir. Ayrıca azo boyar maddelerin diğer boyar maddelere göre başlangıç reaktiflerin daha ucuz olması ve reaksiyon şartlarının nispeten daha kolay sağlanması, bunun yanı sıra iyi haslık özellikleri göstermesi gibi sebepler azo boyar maddeleri ticari olarak ön plana çıkarmıştır (Gordon ve Gregory 1987).

2.1.1 Monoazo Boyarmaddeler

Tek $N=N$ grubu içeren monoazo boyar maddeler dispers boyar maddelerin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Azo boyar maddelerin ilk keşfinden beri birçok monoazo boyar madde sentezlenmiş ve bu boyar maddeler çok farklı alanlarda kullanılmıştır.

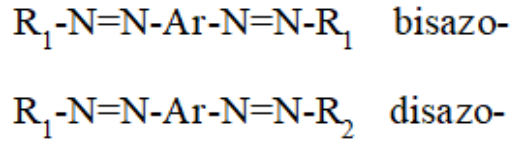
İpek kumaş üzerine benzofenon türevi monoazo boyarmadde uygulayan Wang ve diğ. (2011) boyanmış ipek kumaşların ultraviyole ışığa karşı geçirgenliklerinin %5'ten daha az olduğunu belirlemişlerdir.

Karcı ve Karcı (2012) sentezledikleri tiyofen içeren monoazo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki solvatokromik özelliklerini inceleyerek polar çözücülerde kaydedilen UV spektrumlarında diğer çözücülere göre batokromik kayma gözlenmiştir. Ek olarak boyarmaddelerin bu çözücülerdeki tautomerik formlarını araştırmışlardır.

2013 yılında yapılan bir çalışmada kinolon türevi monoazo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarını incelemişler, ayrıca bu boyarmaddelerin antibakteriyel aktivitelerini dört farklı bakteri üzerinde araştırmışlardır (Moradi Rufchahi ve diğ. 2013).

2.1.2 Disazo Boyarmaddeler

Azo bileşikleri yapısında bulundurduğu azo gruplarına göre isimlendirilir. Ancak iki azo grubu bulunduran boyar maddelerde iki farklı isimlendirmeye karşılaşılabılır. Bisazo olarak isimlendirilen bileşiklerin diazo bileşenleri aynı; disazo olarak isimlendirilen bileşiklerin diazo bileşenleri farklıdır.



Şekil 2.1: Bisazo- ve disazo- genel yapısı.

Anilin türevlerinden başlayarak iki farklı pirazol halkası içeren bir seri disazo boyar madde sentezleyen Karcı ve diğ. (2009) bu bileşiklerin UV spektrumlarına asidik-bazik ortamın etkilerini ve farmakolojik özelliklerini araştırmışlardır.

Shah ve diğ. (2014) stenhause tuzlarını kenetlenme bileşeni olarak kullanıp elde ettikleri yirmi disazo dispers boyar maddeyi polyester ve naylon elyaf üzerine uygulamışlar ve polyester elyafta ışık haslığının, naylon elyafta ise yıkama haslığının daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

2016 yılında yapılan bir çalışmada pirazol ve indol türevi disazo boyar madde sentezlenmiş ve bu boyar maddelerin moleküler yapılarının deneysel verileri teorik

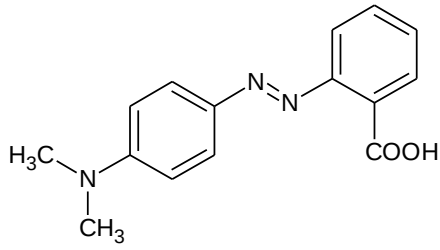
alışmalarla desteklenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen boyar maddelerin organik yarı iletken malzeme olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Karabacak Atay ve diğ. 2016).

Demirçalı ve diğ.(2019) yapılarında pirazol ve isoksazol halkaları içeren disazo boyar maddeler sentezlemişlerdir. Daha sonra bu boyar maddelerin maksimum absorpsiyon dalga boyu üzerine süstitüent, çözücü ve asit-baz etkilerini incelemişlerdir.

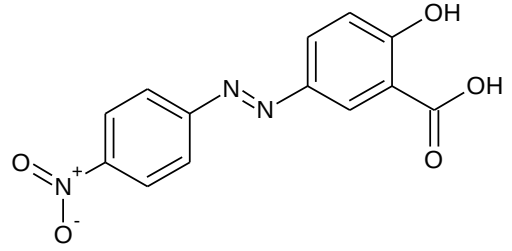
2.2 Azo Boyarmaddelerin Özellikleri

2.2.1 Asit-Baz Özellikleri

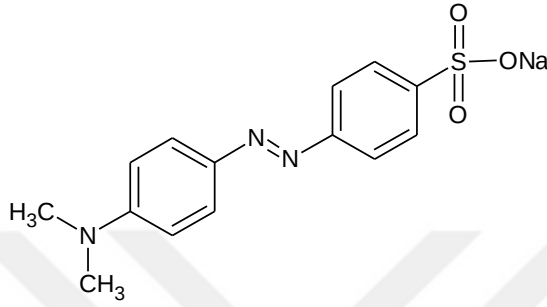
Aromatik azo bileşiklerinin boyarmadde olarak kullanılmasının en önemli sebebi asit-baz özelliği göstermeleridir. Renkte değişmeye neden olan konjuge asit-baz özelliği elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur, fakat renk değişimi pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır. Metil kırmızısı, alizarin sarısı, metil oranj, eriokrom siyahı-T gibi pH indikatörleri aynı zamanda birer azo boyarmaddedir.



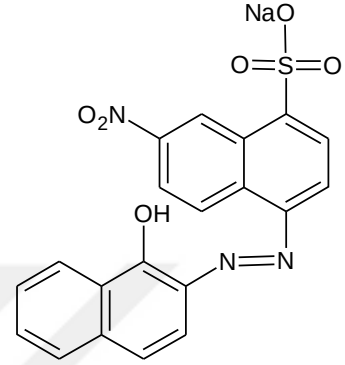
Metil kırmızısı



Alizarin sarısı



Metil oranj



Eriokrom siyahı-T

Şekil 2.2: Azo grubu içeren pH indikatörleri.

Azo bileşiklerinde kromofor üzerinde protonlanma $\pi-\pi^*$ geçişine neden olurken absorpsiyon bandını da daha uzun dalga boyuna kaydırır (Haselbach 1970).

Van der Schueren ve diğ. (2012) pH duyarlı azo boyar madde içeren bazı polimer matrislerin halokromik davranışlarını incelemişler, sonucunda tüm polimerlerin pH'a karşı renk kayması gösterdiği ve bu özellikleri sebebiyle kolorimetrik tekstil sensörü olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Zhao ve diğ. (2017) azo-keto ve azo-enol tautomerisi gösteren bi-heterosiklik azo boyar maddeler sentezlemişler ve bu boyar maddelerin tamamının yüksek pH kararlılığı gösterdiğini bildirmişlerdir.

2.2.2 Tautomerik Özellikleri

Tautomerizm Zincke ve Bindewald'ın farklı başlangıç reaktiflerinden aynı ürünü (4-fenilazo-1-naftol) elde etmeleri sonucunda ortaya çıkan bir kavramdır. 4-

fenilazo-1-naftol'de azo ve hidrazon formu olmak üzere iki tautomer vardır. Yaptıkları çalışmalar neticesinde hidrazon formunun azo formundan daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığını gözlemlemişlerdir (Gordon ve Gregory 1987).

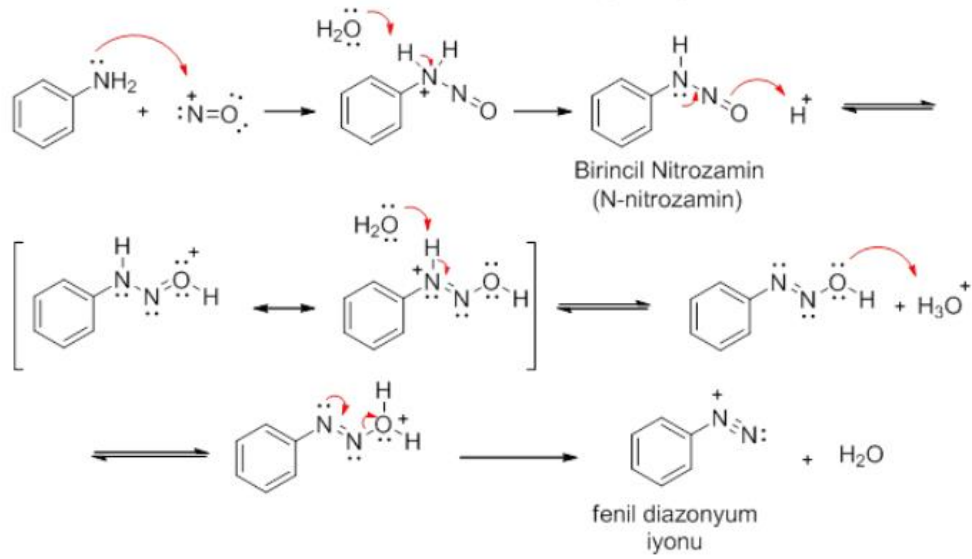
Tautomerizmde hangi tautomerik formun tercih edileceği bazı etkenlere bağlıdır. Örneğin, polar çözücülerde boyar madde ile çözücü arasında gerçekleşen moleküller arası bağlanma sebebiyle keto formu azo formundan daha karardır. Bu etkenlerden bir diğeri boyar madde molekülünde bulunan süstitüentin yapısıdır. Örneğin, elektron çekici bir grup varlığında elektron yoğunluğu azalır ve bu yüzden keto formu tercih edilir (Rauf ve diğ. 2015).

2.3 Azo Boyarmaddelerin Genel Sentez Yöntemleri

Azo bileşikler, kenetlenme reaksiyonu veya amin-nitro kondenzasyonu veya nitro grubunun indirgenmesi amin grubunun yükseltgenmesi yöntemleriyle sentezlenebilir. Bu çalışmada azo boyarmaddeler sentezlenirken diazolama ve kenetlenme reaksiyonu kullanılmıştır.

2.3.1 Diazolama reaksiyonları

Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir birincil amindir. Birincil aromatik aminlerin sodyum nitrit (NaNO_2) ve mineral asitler (HCl , H_2SO_4 , vb.) ile 0-5°C'de reaksiyona girmesi sonucu diazonyum tuzları elde edilmektedir. Diazolama reaksiyonlarında asit olarak genellikle HCl tercih edilmektedir, bu asitin diazonyum tuzları diğ er asitlerle elde edilen diazonyum tuzlarına kıyasla daha iyi çözünürler.



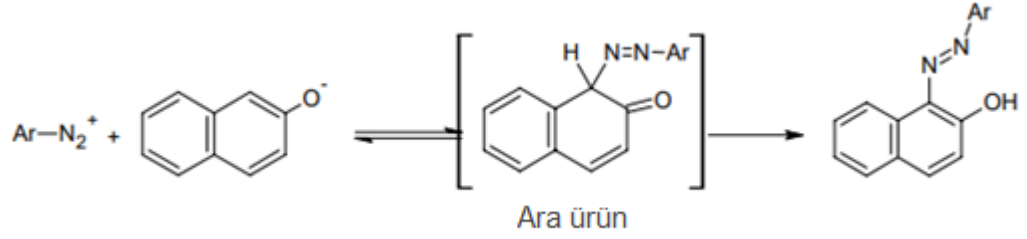
Şekil 2.3: Fenil diazonyum iyonunun oluşum mekanizması.

Bazı zayıf karakterdeki aminleri diazalamak için H_2SO_4 gibi daha kuvvetli asitler kullanılmalıdır. Nitrozil sülfürikasit (ONHSO_4) bu reaksiyonda etkin olan bileşiktir (Üzdürmez, A. 2006).

Diazolama tepkimesi için serbest aminlerdeki protonların nitrit iyonuna transferini içeren bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 2.3). Kuvvetli asidik ortamda oluşturulan nitronyum katyonuna anilindeki ortaklanmamış elektron çiftinin saldırmasıyla birincil nitroz amin oluşur. Molekül içi düzenlenme sonrası hidronyum katyonundan koparılan bir proton ile ortamdan bir su molekülü uzaklaşır. Böylelikle fenil diazonyum iyonu oluşur (Ridd 1961).

2.3.2 Kenetlenme Reaksiyonları

Çok kararlı olmayan diazonyum bileşiklerinin sentezinden hemen sonra kenetlenme reaksiyonuna başlanmalıdır. Kenetlenme reaksiyonunun bir elektrofilik aromatik sübstitüsyon mekanizması üzerinden yürüdüğü Zollinger (2003) tarafından doğrulanmıştır. Bu mekanizmada elektrofili olarak davranan diazonyum katyonu kenetlenme bileşenine bağlanarak bir ara ürün oluşturur. Ara ürünlerdeki proton ise ortamdaki baz tarafından kopararak nihai ürün elde edilir (Şekil 2.4).



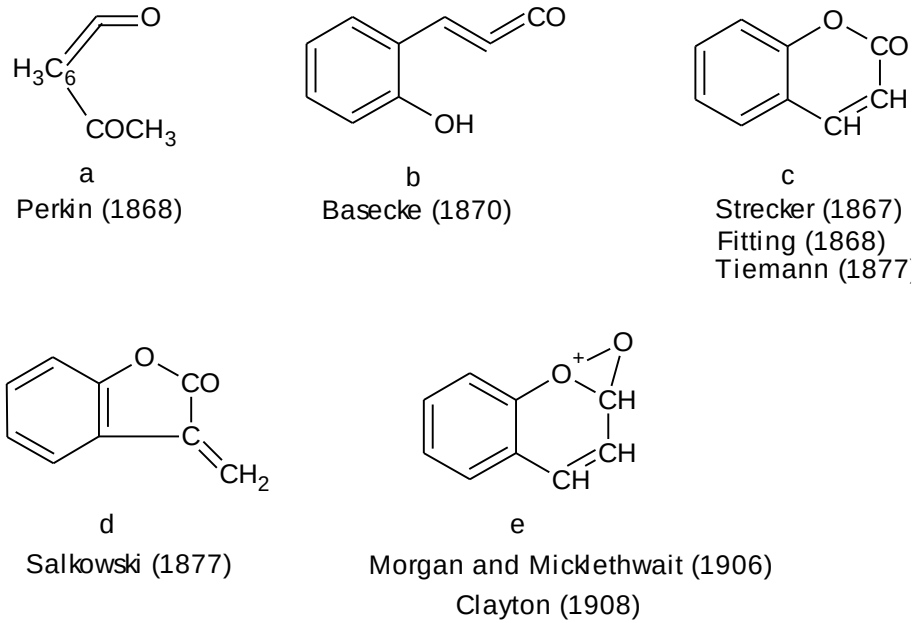
Şekil 2.4: Kenetlenme reaksiyonu mekanizması.

2.4 KUMARİN

19. yüzyıl başlarında bir bitkiden izole edilerek keşfedilen kumarin esas olarak bir benzo- α -piron bileşiğidir.

Perkin salisilaldehitten yola çıkarak sentezlediği bileşiğin bir mol su kaybederek o-hidroksi sinamik asite dönüştüğünü belirlemeden önce kumarin bir benzoik asit türevi olarak düşünülmüştür.

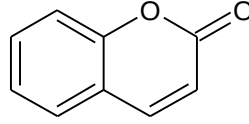
Kumarin molekülü için birçok farklı yapı önerilmiştir. Şekil 2.5’de verilen yapılardan günümüzde kabul göreni farklı zamanlarda farklı bilim insanları tarafından önerilen (c) yapısıdır.



Şekil 2.5: Önerilen kumarin molekül yapıları.

Kimyasal yapı açısından değerlendirildiğinde kumarinler o-hidroksi sinnamik asit türevi laktonlardır. Sonuç olarak kumarinler için oksijen heterosiklik bileşiklerde denilebilir (Sethna 1945).

C₉H₆O₂ kapalı formülüne sahip kumarinin erime noktası 71°C, kaynama noktası 301°C' dir. Saf kumkarin kristalleri beyaz renkte ve ortorombik düzendedir.



Kumarin

Şekil 2.6: Kumarin bileşiği.

Organik kimyada önemli bir bileşik olan kumarinin bazı türevleri yoğun floresans özellik gösterebilirler ve bu özellikleri sebebiyle güneş pilleri ve lazerlerde kullanılırlar. Boyarmadde olarak da kullanabilen bazı kumarin türevleri polyester kumaş üzerinde yeşilden turuncuya değişen renk tonları vermektedir (Yazdanbakhsh ve diğ. 2007).

Sahoo ve diğ. (2015) heteroarilazo-4-hidroksi kumarin türevlerini sentezleyerek bu bileşiklerin antibakteriyel özelliklerini standart ilaç Ampisiline karşı araştırmışlardır. Sonuçta, özellikle tiyazol, pirazol ve triazol yapıları içeren bileşiklerin daha iyi antibakteriyel aktivite gösterdiğini saptamışlardır.

Yıldırım ve diğ. (2016) diazolanmış anilin türevlerini 3-aminokrotononitril ile kenetlemiş ve sonrasında hidrazin ile kapatarak pirazol türevi monoazo boyarmaddeler elde etmişlerdir. Pirazol halkasındaki serbest NH₂ tekrar diazolandırılarak 4-hidroksi kumarin ile kenetlenmiştir. Elde ettikleri pirazol-kumarin türevi disazo boyarmaddelerin UV-Vis spektrumları üzerine çözücü etkisini incelemişlerdir. Ayrıca deneysel sonuçları teorik hesaplamalarla doğrulamışlardır.

Yapılan bir çalışmada, tiyazolil bazlı dispers azo boyarmaddeler sentezlenmiş ve bu boyarmaddelerin solvatokromik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın devamında boyarmaddelerin elektrokimyasal ve termal davranışları araştırılarak farklı uygulamalar için termal kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur (Özkütük ve diğ. 2016).

Bir başka çalışmada kumarin bazlı azo-fenol ligandı sentezlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bu ligandın Mg^{2+} ve F^- iyonları için bir sensör olarak kullanabileceği belirlenmiştir. Aynı zamanda, bu sensörün insan akciğer kanser hücrelerindeki Mg^{2+} ile ilişkili deformasyonunu erken belirlemek için bir kemosenör olarak kullanabileceği öngörülmüştür (Gharami ve diğ. 2017).

Ayare ve diğ. (2019) sentezledikleri kumarin ve tiyofen içeren monoazo boyarmaddelerin polyester ve naylon üzerinde multi-fonksiyonel özelliklerini araştırmışlardır. Bu boyarmaddelerin çok iyi ultraviyole koruma faktörü (UPF) değerlerine ve ayrıca mükemmel antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Azo-kumarin bileşiklerinin sıvı kristal özelliklerini inceleyen Maidahlagan ve diğ. (2019) kumarin ve alkoksi zincirinin azo grubuna eklenmesini sıvı kristal özelliğine etki ettiğini bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar neticesinde, kumarin içeren azobenzen bileşiklerinin optik bilgi depolanmasında kullanılabilir olduğunu söylemişlerdir.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin, o-nitroanilin, o-anisidin, o-kloranilin, o-toluidin, m-nitroanilin, m-anisidin, m-kloranilin, m-toluidin, p-nitroanilin, p-anisidin, p-kloranilin, p-toluidin, malononitril, fenilhidrazin, 4-hidroksikumarin, etanol, hidroklorik asit, kloroform, piperidin, potasyum hidroksit Merck firmasından; sodyum nitrit, asetonitril, piridin ve metanol Sigma-Aldrich firmasından, N,N-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit Carlo-Erba firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bileşiklere herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Kullanılan Cihazlar

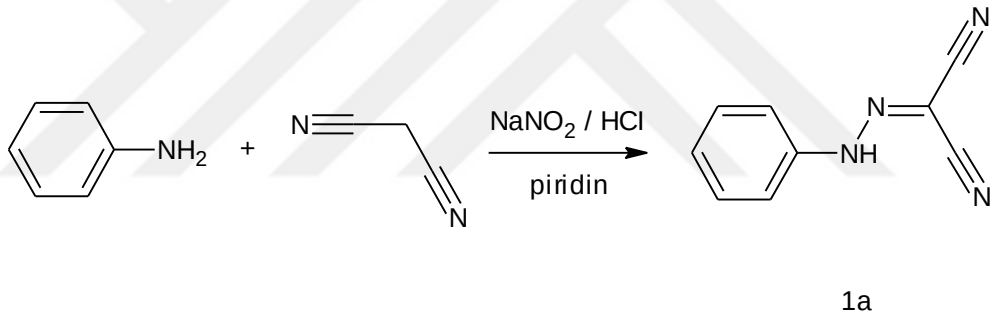
- ATR-FTIR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum Two spektrofotometresi kullanılmıştır.
- UV-Vis spektrumları için PG Instruments T80+ cihazı kullanılmıştır.
- Elde edilen bileşiklerin erime noktaları belirlemek için Electrothermal 9100 kullanılmıştır.
- Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları için Varian 400 MHz'lik cihaz kullanılmıştır.

3.2 Aril-Azo-Malononitril (1a-1m) Bileşiklerinin Sentezi

3.2.1 Fenil-azo-malononitril (1a) Bileşiğinin Sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 10 mL HCl ilave edilip 0°C ayarlı kriyostat hücresinde manyetik olarak 2 saat karıştırırken üzerine 1,5 gram (20mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu.

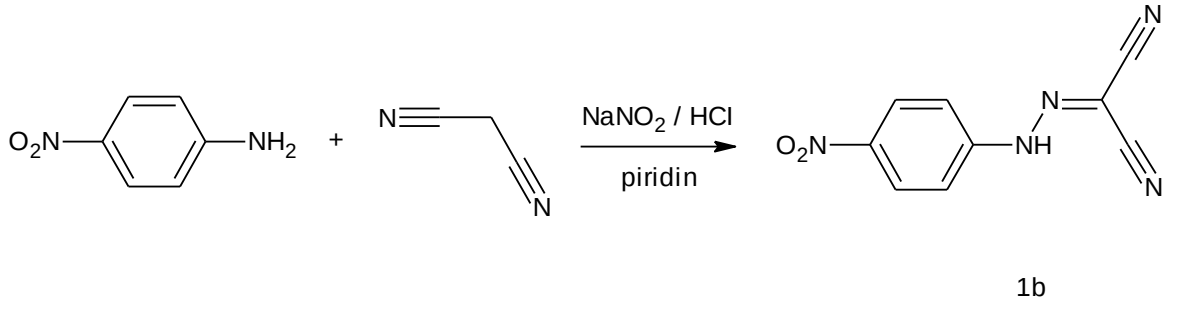
1,32 gram (20 mmol) malononitril 15 mL piridinde çözülerek kenetleme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti malononitril çözeltisi üzerine damla damla ilave edilerek 3°C ayarlı kriyostat hücresinde manyetik olarak 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF- su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: 1a bileşiğinin sentez şeması.

3.2.2 4-Nitrofenil-azo-malononitril (1b) Bileşiğinin Sentezi

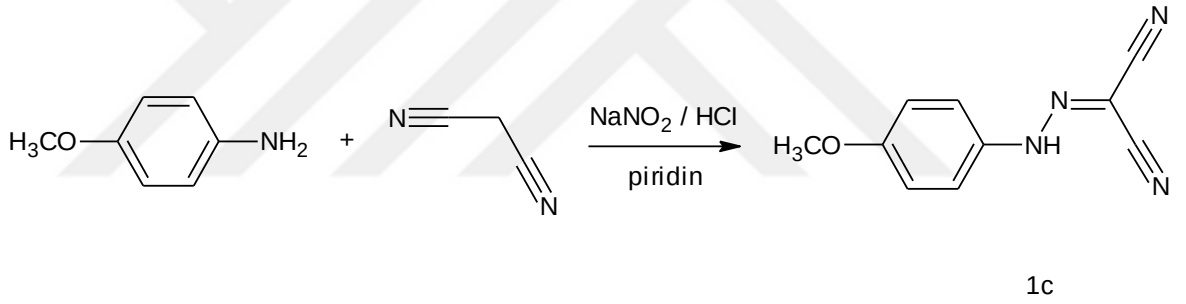
2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1'de belirtilen genel yöntemle 4-nitrofenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: 1b bileşiğinin sentez şeması.

3.2.3 4-Metoksifenil-azo-malononitril (1c) Bileşiğinin Sentezi

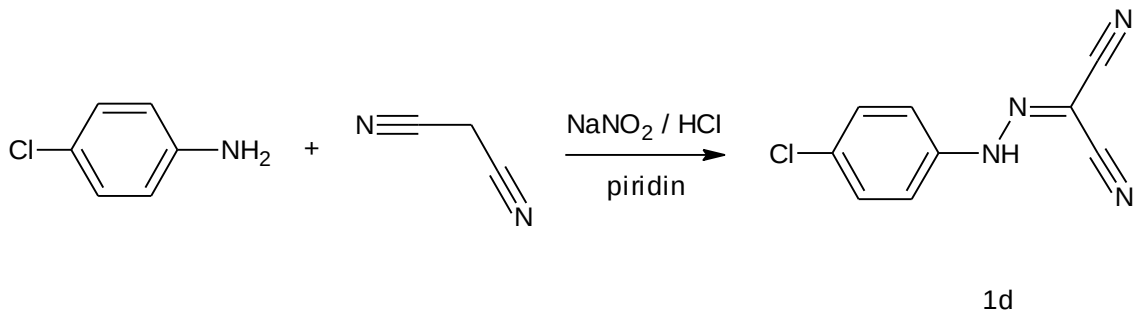
2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-metoksifenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: 1c bileşiğinin sentez şeması.

3.2.4 4-Klorfenil-azo-malononitril (1d) Bileşiğinin Sentezi

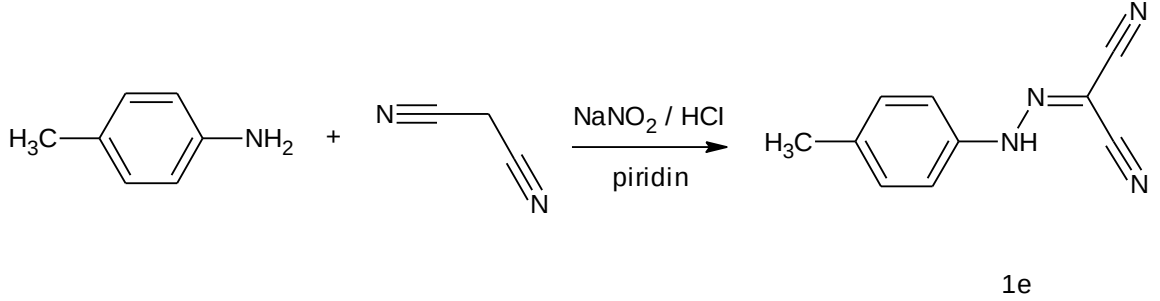
2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-klorfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: 1d bileşiğinin sentez şeması.

3.2.5 4-Metilfenil-azo-malononitril (1e) Bileşığının Sentezi

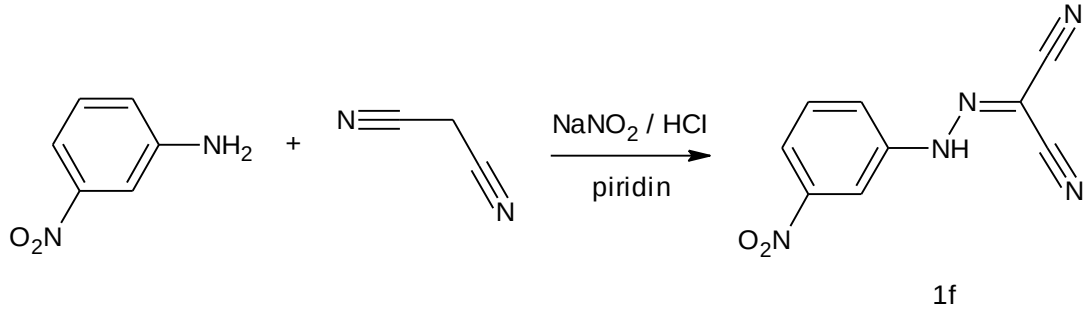
2,14 gram (20 mmol) 4-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 4-metilfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: 1e bileşığının sentez şeması.

3.2.6 3-Nitrofenil-azo-malononitril (1f) Bileşığının Sentezi

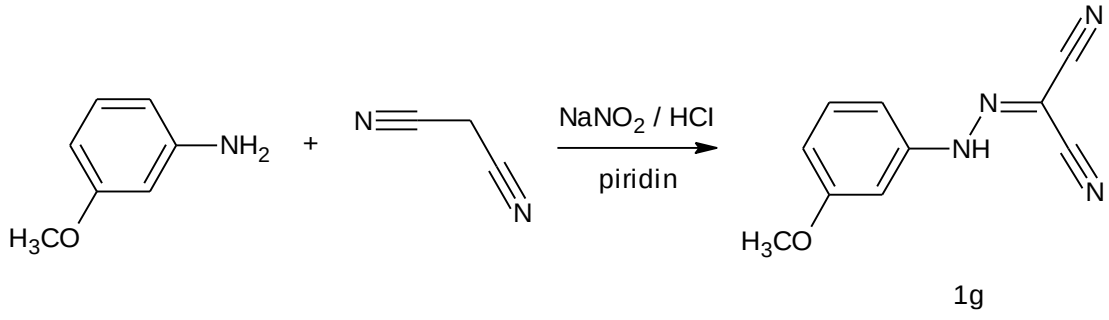
2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 3-nitrofenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: 1f bileşığının sentez şeması.

3.2.7 3-Metoksifenil-azo-malononitril (1g) Bileşığının Sentezi

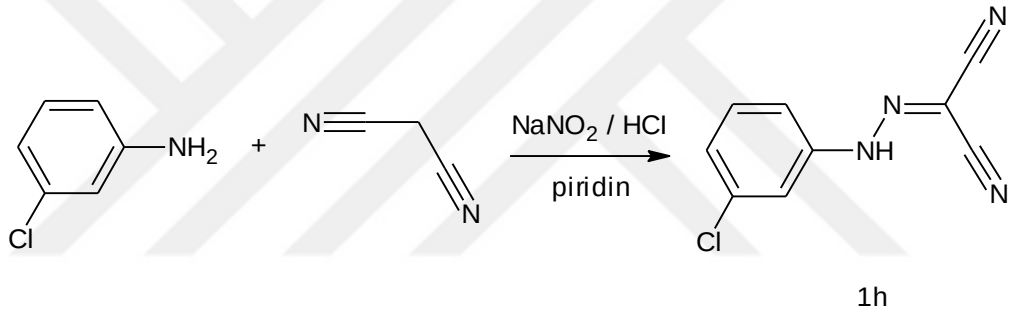
2,46 gram (20 mmol) 3-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 3-metoksifenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: 1g bileşiğinin sentez şeması.

3.2.8 3-Klorfenil-azo-malononitril (1h) Bileşiğinin Sentezi

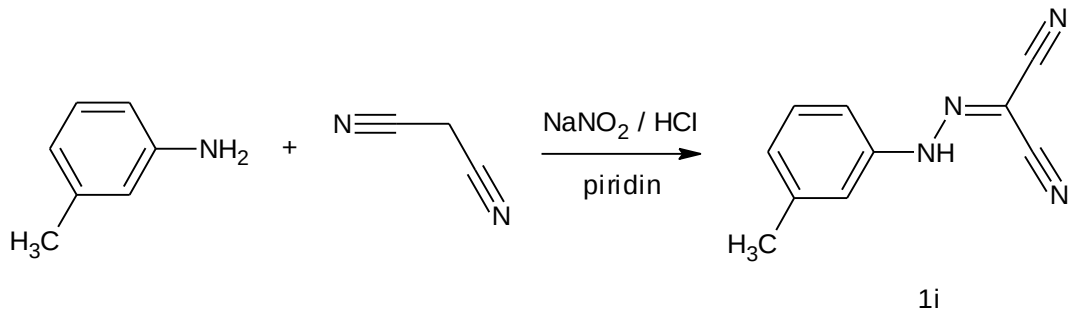
2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 3-klorfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: 1h bileşiğinin sentez şeması.

3.2.9 3-Metilfenil-azo-malononitril (1i) Bileşiğinin Sentezi

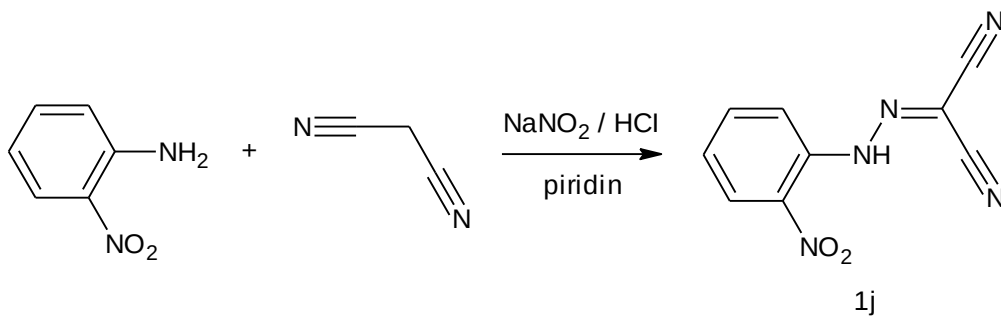
2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 3-metilfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: 1i bileşiğinin sentez şeması.

3.2.10 2-Nitrofenil-azo-malononitril (1j) Bileşığının Sentezi

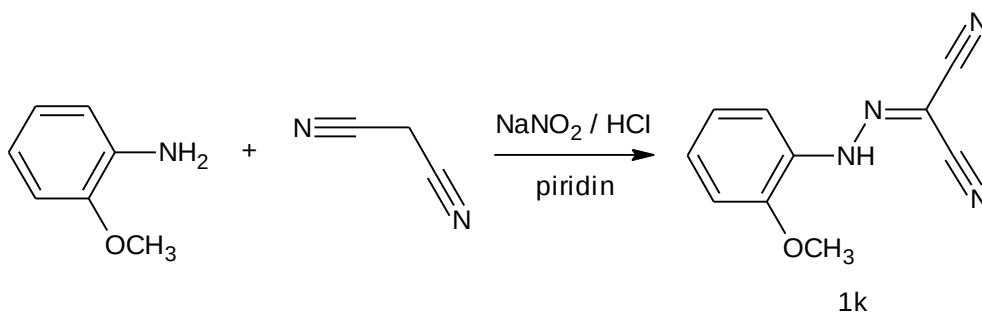
2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 2-nitrofenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: 1j bileşığının sentez şeması.

3.2.11 2-Metoksifenil-azo-malononitril (1k) Bileşığının Sentezi

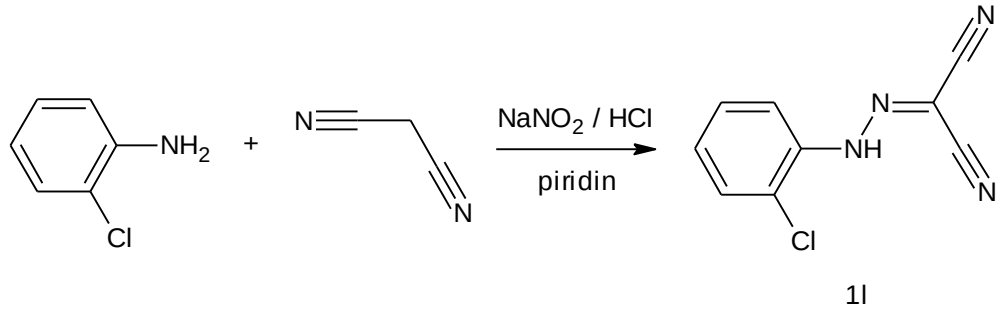
2,46 gram (20 mmol) 2-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 2-metoksifenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: 1k bileşığının sentez şeması.

3.2.12 2-Klorfenil-azo-malononitril (1l) Bileşığının Sentezi

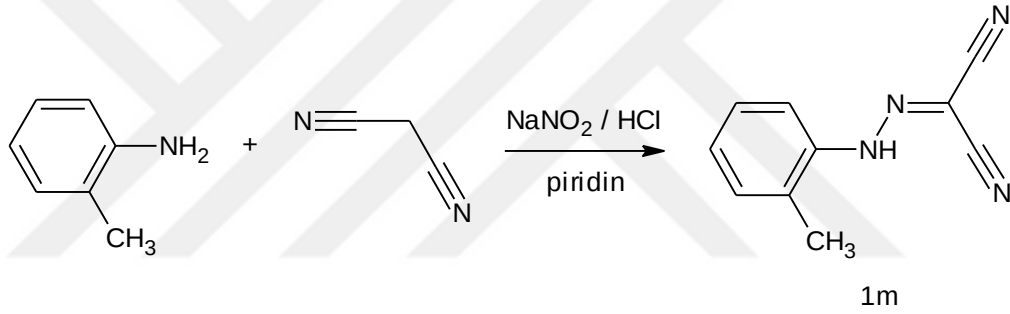
2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1’de belirtilen genel yöntemle 2-klorfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.12).



Şekil 3.12: 1l bileşiğinin sentez şeması.

3.2.13 2-Metilfenil-azo-malononitril (1m) Bileşiğinin Sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-metilfenil-azo-malononitril bileşiği sentezlendi (Şekil 3.13).

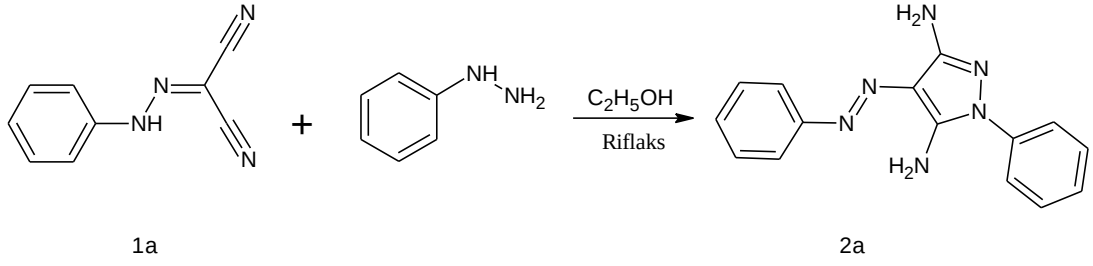


Şekil 3.13: 1m bileşiğinin sentez şeması.

3.3 3,5-Diamino-4-(arilazo)-1-fenilpirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi

3.3.1 3,5-Diamino-4-(fenilazo)-1-fenilpirazol (2a) Bileşiğinin Sentezi

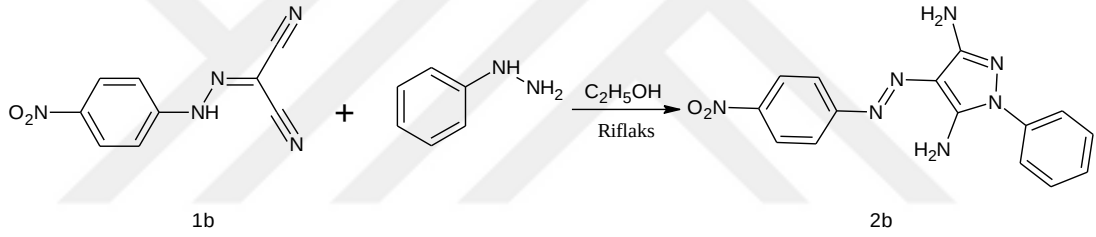
1 gram (5 mmol) fenil-azo-malononitril (**1a**) bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balonda 30 mL etanolde çözüldü ve 1,2 gram (10 mmol) fenilhidrazin ilave edilerek geri soğutucuda 4 saat ısıtılarak 3,5-diamino-4-(fenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: 2a bileşiğinin sentez şeması.

3.3.2 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2b) Bileşiğinin Sentezi

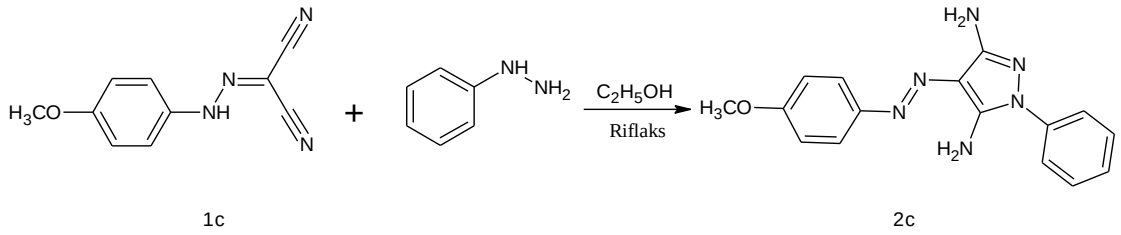
1 gram (5 mmol) 4-nitrofenil-azo-malononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: 2b bileşiğinin sentez şeması.

3.3.3 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2c) Bileşiğinin Sentezi

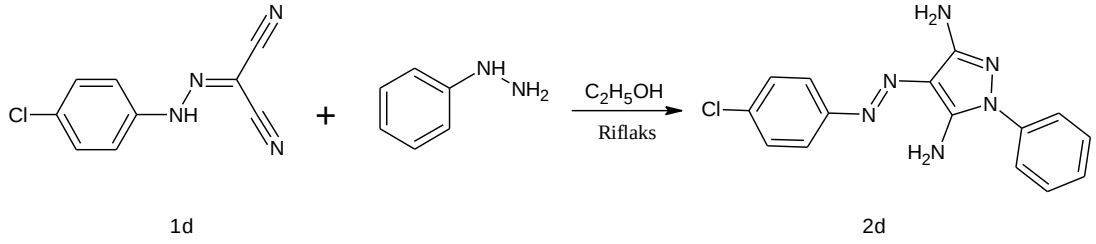
1 gram (5 mmol) 4-metoksifenil-azo-malononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: 2c bileşiğinin sentez şeması.

3.3.4 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2d) Bileşiğinin Sentezi

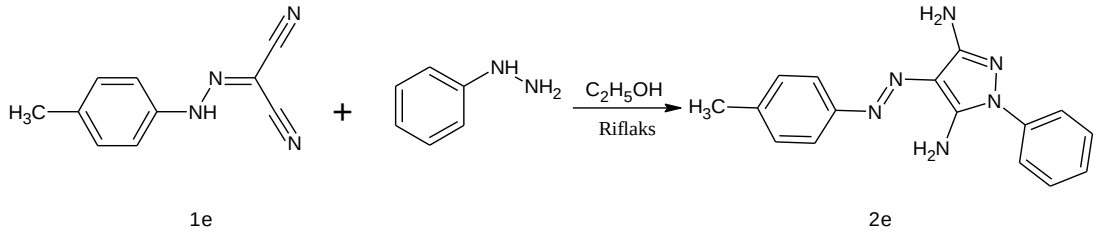
1 gram (5 mmol) 4-klorfenil-azo-malononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: 2d bileşiğinin sentez şeması.

3.3.5 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2e) Bileşiğinin Sentezi

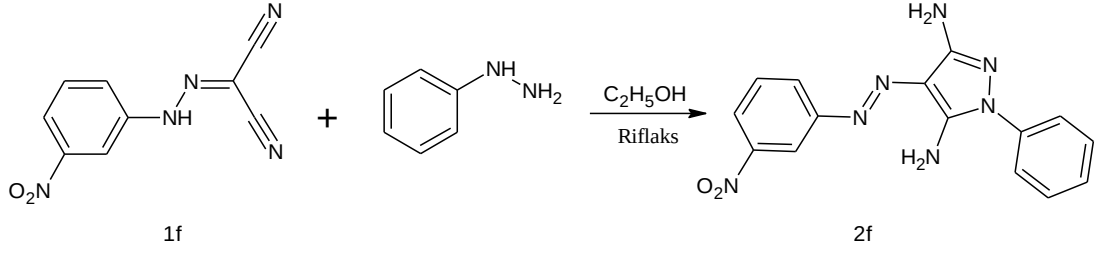
1 gram (5 mmol) 4-metilfenil-azo-malononitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.18).



Şekil 3.18: 2e bileşiğinin sentez şeması.

3.3.6 3,5-diamino-4-(3'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2f) Bileşiğinin Sentezi

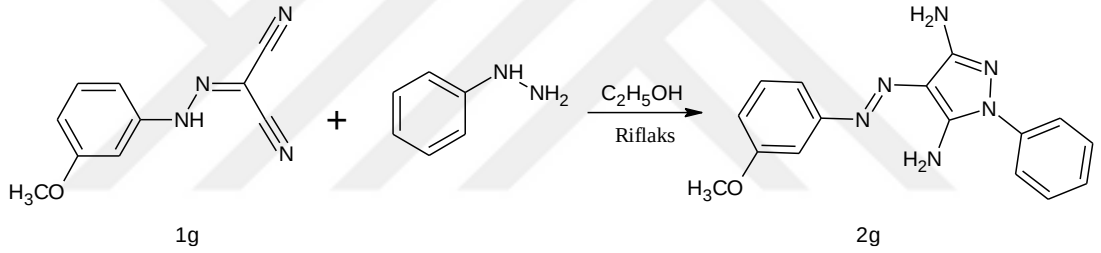
1 gram (5 mmol) 3-nitrofenil-azo-malononitril (**1f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(3'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: 2f bileşiğinin sentez şeması.

3.3.7 3,5-diamino-4-(3'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2g) Bileşiğinin Sentezi

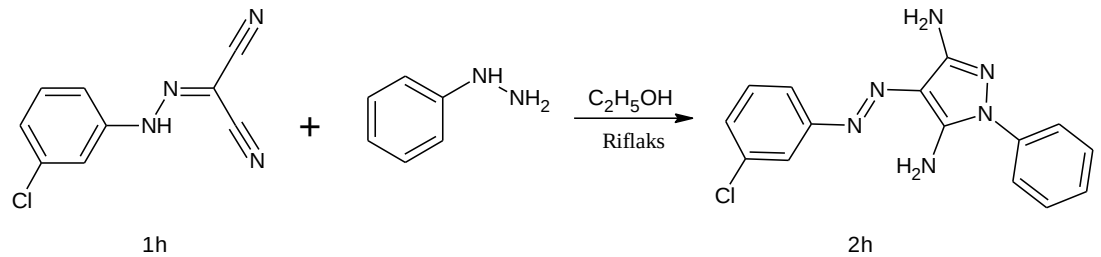
1 gram (5 mmol) 3-metoksifenil-azo-malononitril (**1g**) bileşiği kullanılarak Bölüm 3.3.1’de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(3'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: 2g bileşiğinin sentez şeması.

3.3.8 3,5-diamino-4-(3'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2h) Bileşiğinin Sentezi

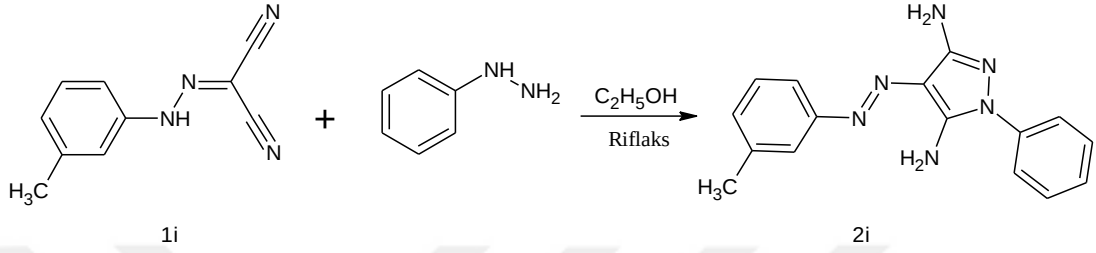
1 gram (5 mmol) 3-klorfenil-azo-malononitril (**1h**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1’de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(3'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: 2h bileşiğinin sentez şeması.

3.3.9 3,5-diamino-4-(3'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2i) Bileşiğinin Sentezi

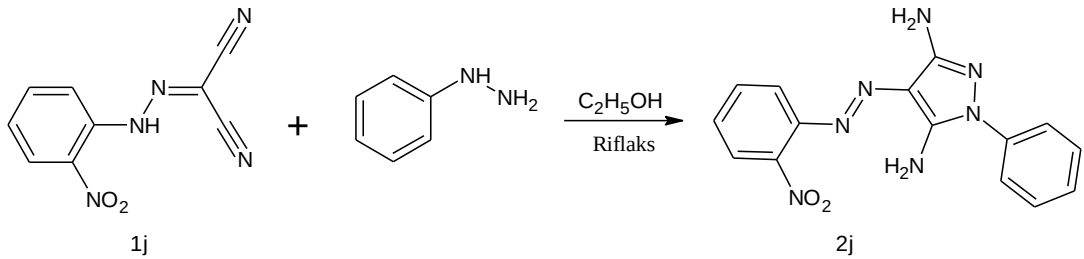
1 gram (5 mmol) 3-metilfenil-azo-malononitril (**1i**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(3'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.22).



Şekil 3.22: 2i bileşiğinin sentez şeması.

3.3.10 3,5-diamino-4-(2'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (2j) Bileşiğinin Sentezi

1 gram (5 mmol) 2-nitrofenil-azo-malononitril (**1j**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(2'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.23).

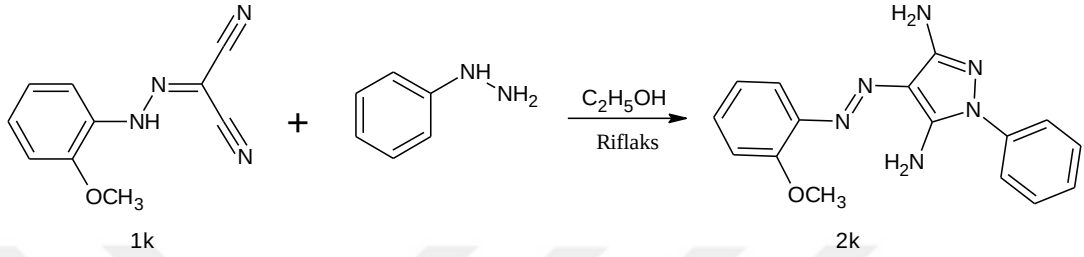


Şekil 3.23: 2j bileşiğinin sentez şeması.

3.3.11 3,5-diamino-4-(2'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (2k)

Bileşiminin Sentezi

1 gram (5 mmol) 2-metoksifenil-azo-malononitril (**1k**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(2'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.24).

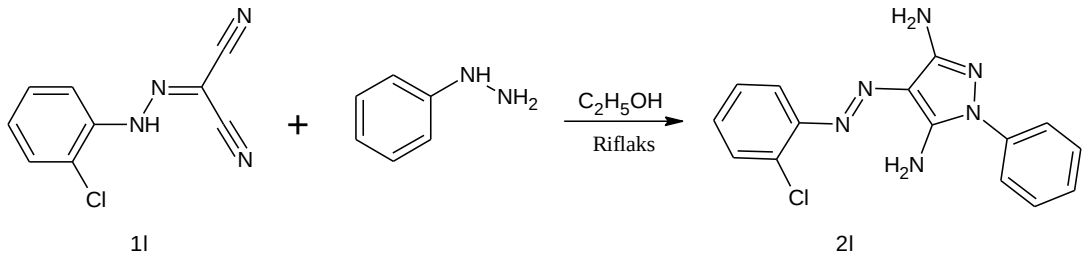


Şekil 3.24: 2k bileşiminin sentez şeması.

3.3.12 3,5-diamino-4-(2'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (2l)

Bileşiminin Sentezi

1 gram (5 mmol) 2-klorfenil-azo-malononitril (**1l**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(2'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.25).

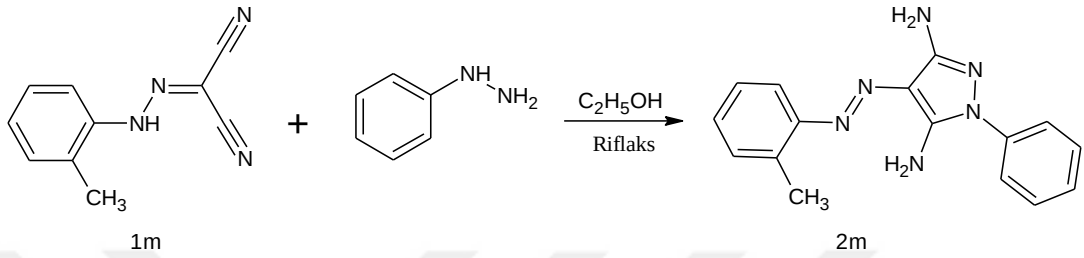


Şekil 3.25: 2l bileşiminin sentez şeması.

3.3.13 3,5-diamino-4-(2'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (2m) (2m)

Bileşiminin Sentezi

1 gram (5 mmol) 2-metilfenil-azo-malononitril(**1m**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 3,5-diamino-4-(2'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol bileşiği sentezlendi (Şekil 3.26).



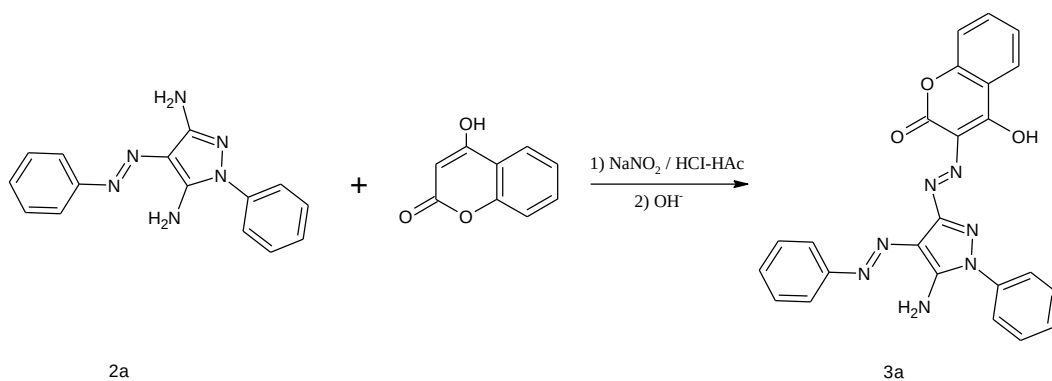
Şekil 3.26: 2m bileşiminin sentez şeması.

3.4 3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a-3m) Bileşiklerinin Sentezi

3.4.1 3-((3'-amino-4'-(fenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a) Bileşiminin Sentezi

2 gram (10 mmol) 3,5-diamino-4-(fenilazo)-1-fenilpirazol (**2a**) bileşiği üzerine 15 ml CH₃COOH ve 10 ml HCl ilave edilip 0°C ayarlı kriyostat hücresinde manyetik olarak 2 saat karıştırırken, üzerine 0,68 gram (9,85 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu.

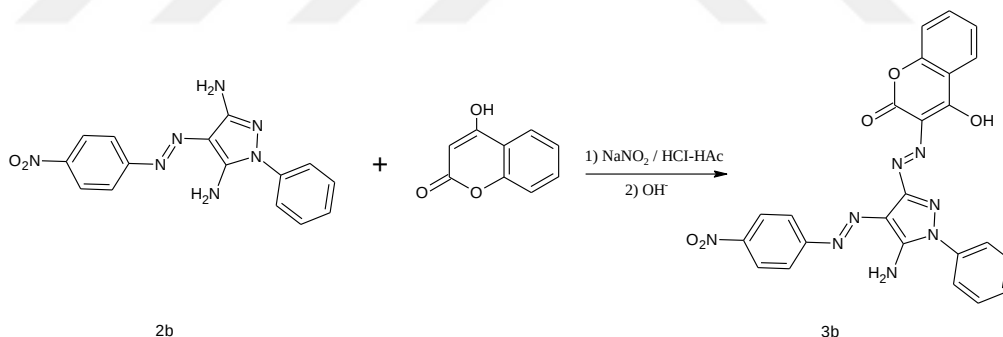
Başka bir beherde 0,4 gram (10 mmol) NaOH 15 ml suda çözüldü ve 1,27 gram (10 mmol) 4-hidroksi kumarin eklenerek kenetleme bileşeni hazırlandı. Hazırlanan kenetleme bileşeni çözeltisi üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 0°C ayarlı kriyostat hücresinde manyetik olarak 2 saat karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.27) (kahverengi, %74, 286-288°C).



Şekil 3.27: 3a bileşiğinin sentez şeması.

3.4.2 3-((3'-amino-4'-(4''nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3b) Bileşiğinin Sentezi

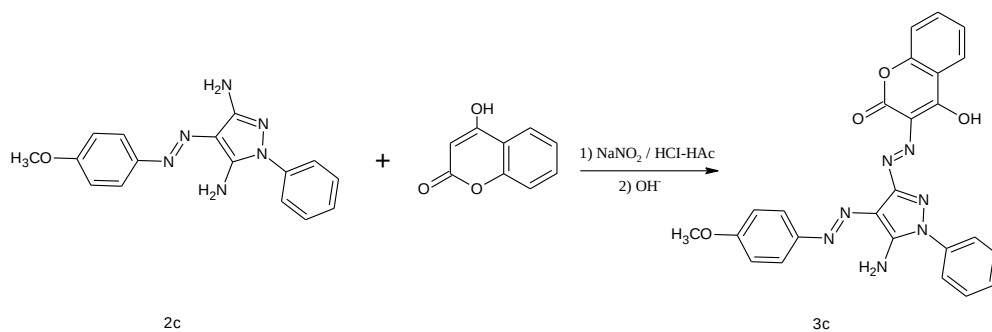
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(4'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (**2b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(4''nitrofenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.28) (kiremit turuncu, %94, 292-294⁰C).



Şekil 3.28: 3b bileşiğinin sentez şeması.

3.4.3 3-((3'-amino-4'-(4''metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3c) Bileşiğinin Sentezi

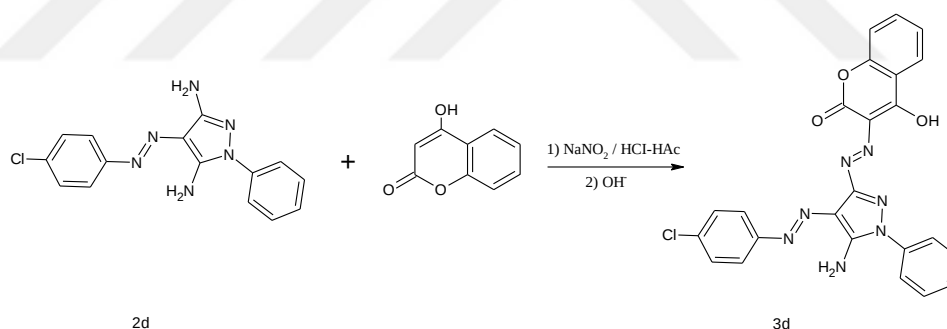
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(4'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (**2c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(4''metoksifenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.29) (koyu kahverengi, %70, 249-251⁰C).



Şekil 3.29: 3c bileşiğinin sentez şeması.

3.4.4 3-((3'-amino-4'-(4''-klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3d) Bileşiğinin Sentezi

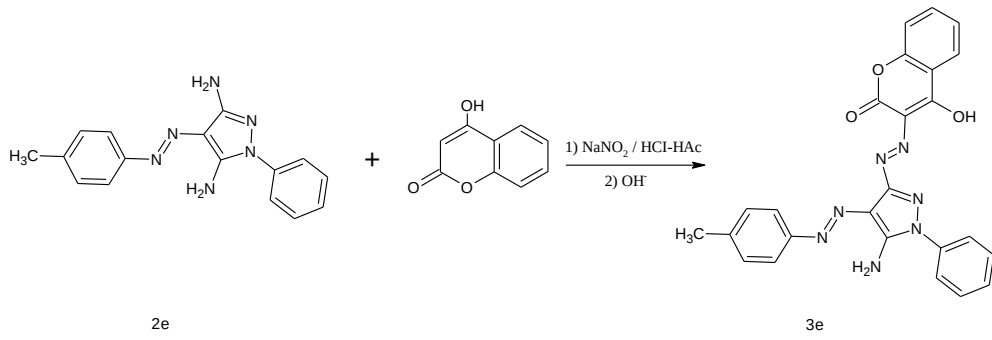
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(4'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (**2d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(4''-klorfenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.30) (açık kahverengi, %73, 252-254°C).



Şekil 3.30: 3d bileşiğinin sentez şeması.

3.4.5 3-((3'-amino-4'-(4''-metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3e) Bileşiğinin Sentezi

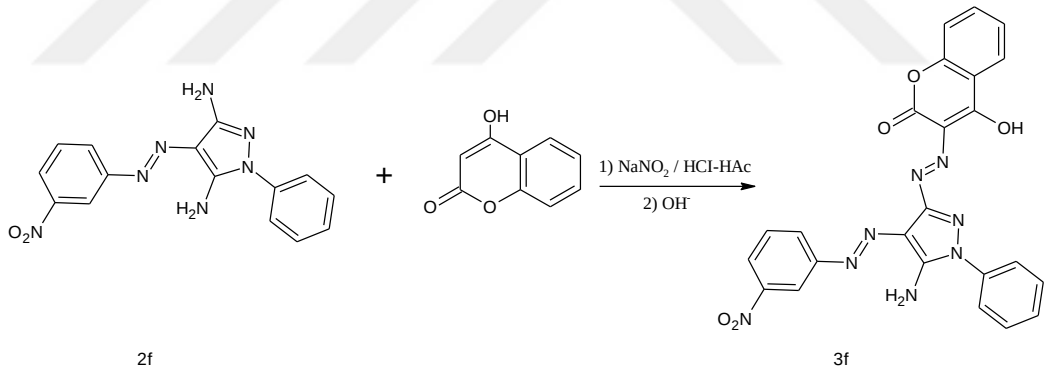
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(4'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (**2e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(4''-metilfenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.31) (kahverengi, %69, 245-247°C).



Şekil 3.31: 3e bileşiğinin sentez şeması.

3.4.6 3-((3'-amino-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3f) Bileşiğinin Sentezi

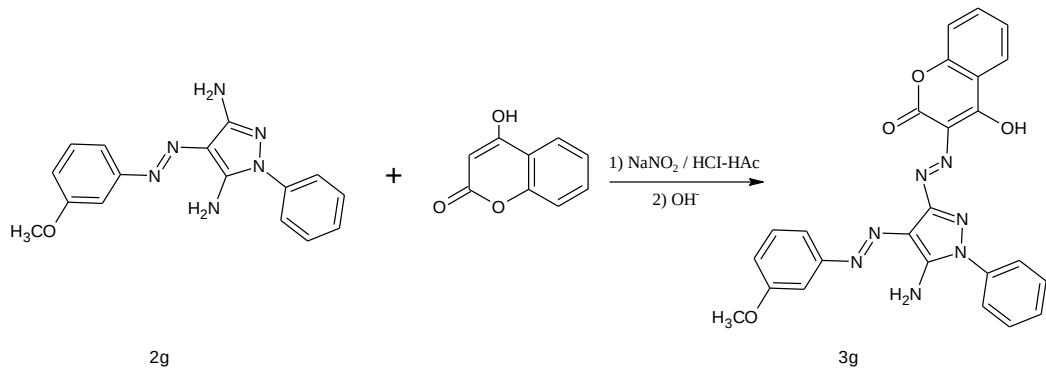
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(3'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (**2f**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(3''-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.32) (kırmızı, %80, 293-295⁰C).



Şekil 3.32: 3f bileşiğinin sentez şeması.

3.4.7 3-((3'-amino-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3g) Bileşiğinin Sentezi

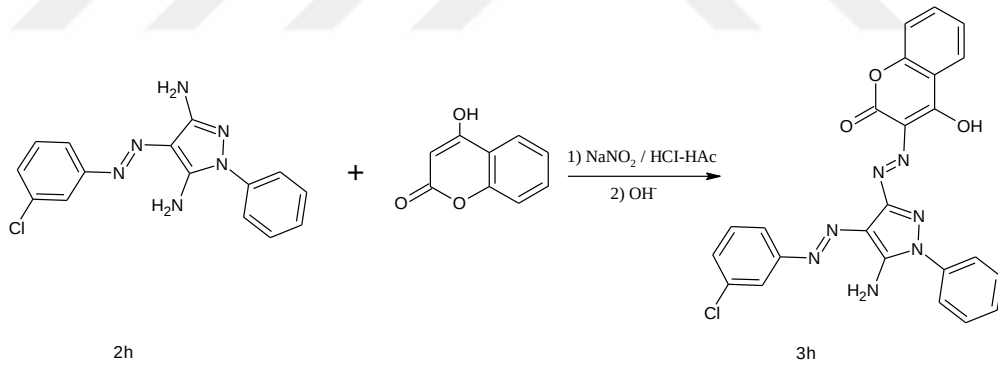
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(3'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (**2g**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(3''-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.33) (kahverengi, %73, 250-252⁰C).



Şekil 3.33: 3g bileşiğinin sentez şeması.

3.4.8 3-((3'-amino-4'-(3''klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3h) Bileşiğinin Sentezi

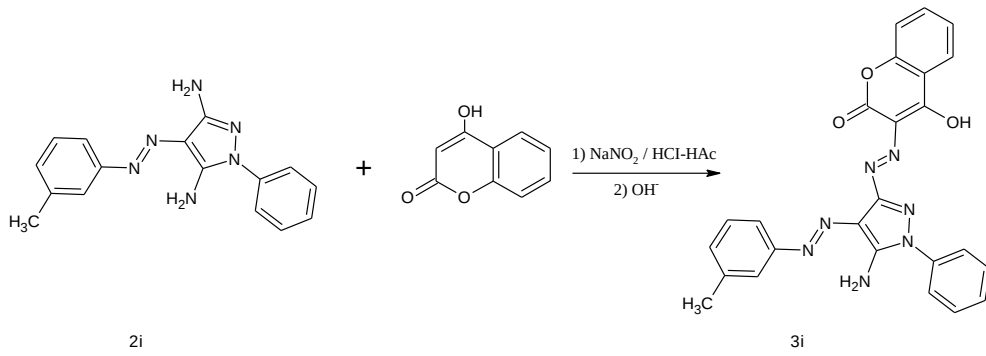
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(3'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (**2h**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(3''-klorfenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.34) (açık kahverengi, %83, 248-250⁰ C).



Şekil 3.34: 3h bileşiğinin sentez şeması.

3.4.9 3-((3'-amino-4'-(3''metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3i) Bileşiğinin Sentezi

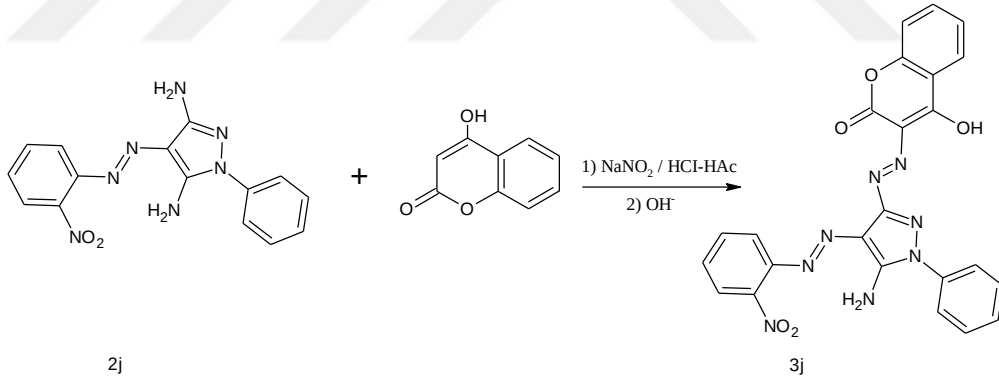
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(3'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (**2i**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(3''-metilfenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.35) (koyu kırmızı, %91, 247-249°C).



Şekil 3.35: 3i bileşiğinin sentez şeması.

3.4.10 3-((3'-amino-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3j) Bileşiğinin Sentezi

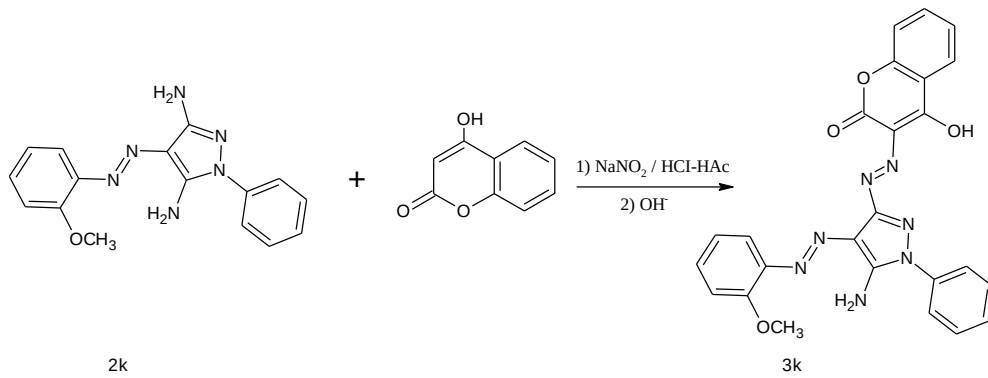
2 gram (10 mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(2'-nitrofenilazo)-1-fenilpirazol (**2j**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(2''-nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.36) (parlak turuncu, %82, 291-293°C).



Şekil 3.36: 3j bileşiğinin sentez şeması.

3.4.11 3-((3'-amino-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3k) Bileşiğinin Sentezi

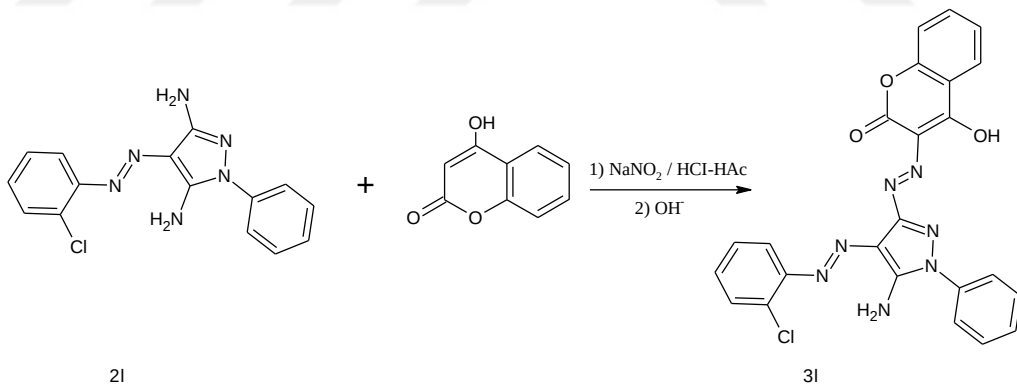
2 gram (10mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(2'-metoksifenilazo)-1-fenilpirazol (**2k**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(2''-metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.37) (açık kahverengi, %67, 253-255°C).



Şekil 3.37: 3k bileşiğinin sentez şeması.

3.4.12 3-((3'-amino-4'-(2''-klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3l) Bileşiğinin Sentezi

2 gram (10mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(2'-klorfenilazo)-1-fenilpirazol (**2l**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(2''-klorfenilazo)- 1'-fenilpirazol)- 5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.38) (kırmızı, %85, 264-266⁰C).

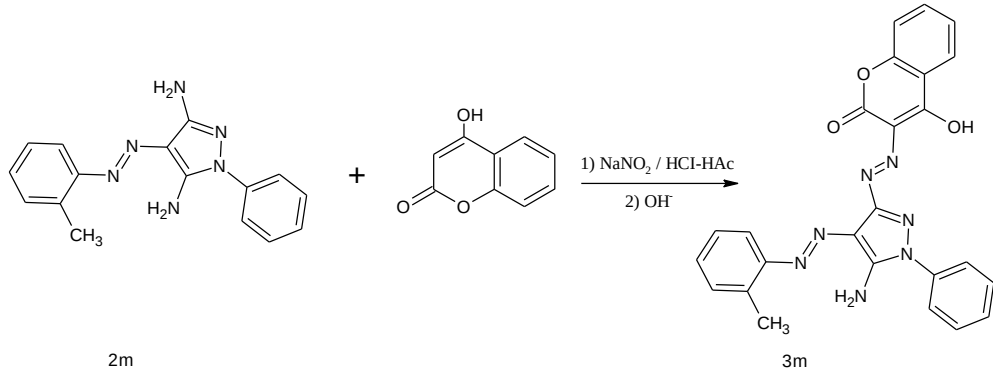


Şekil 3.38: 3l bileşiğinin sentez şeması.

3.4.13 3-((3'-amino-4'-(2''-metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3m) Bileşiğinin Sentezi

2 gram (10mmol) bileşiği 3,5-diamino-4-(2'-metilfenilazo)-1-fenilpirazol (**2m**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1'de belirtilen yöntemle 3-((3'-amino-4'-(2''-

metilfenilazo)- 1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin bileşiği sentezlendi (Şekil 3.39) (koyu turuncu, %76, 238-240°C).



Şekil 3.39: 3m bileşiğinin sentez şeması.

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

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

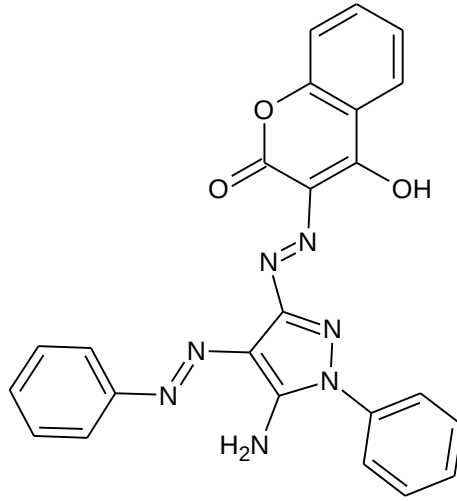
4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

3a-3m bileşiklerin ATR-FTIR spektrumları katı formda; ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücü içindeki analizleri incelenmiştir. 3a-3m bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında yararlanılan spektrum verileri FT-IR değerleri Tablo 4.1' de, ¹H-NMR değerleri Tablo 4.2' de ve elemental analiz verileri Tablo 4.3' de verilmiştir. Bileşiklerin azo-hidrazon ve keto-enol tautomerisi ise Şekil 4.40' da gösterilmiştir.

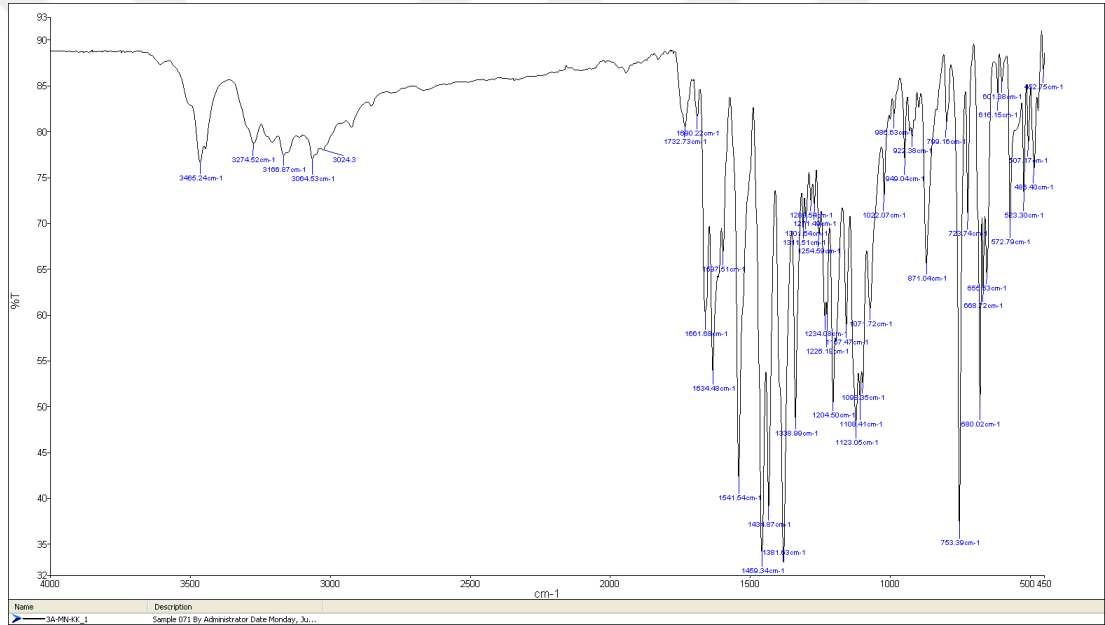
4.1.1 3-((3'-amino-4'-(fenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3a) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.2' de verilen 3a bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3465 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3274 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3064 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1732 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1541 ve 1459 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1123 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

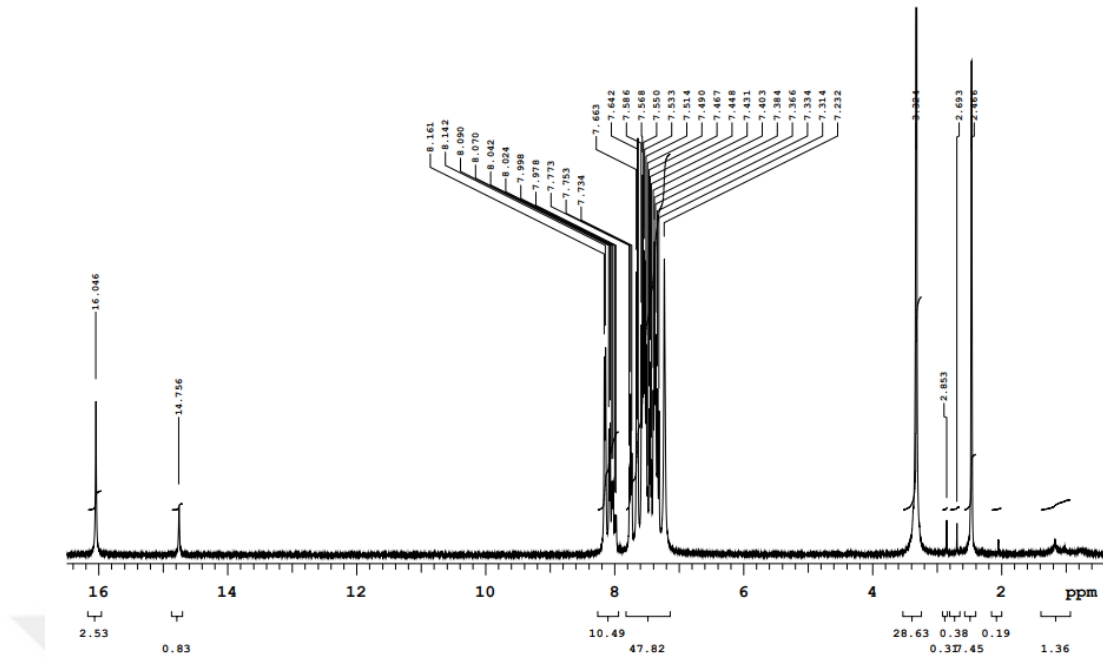
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), δ=7,23-8,16 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,75 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,05 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.1: 3a bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.2: Bileşik 3a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.

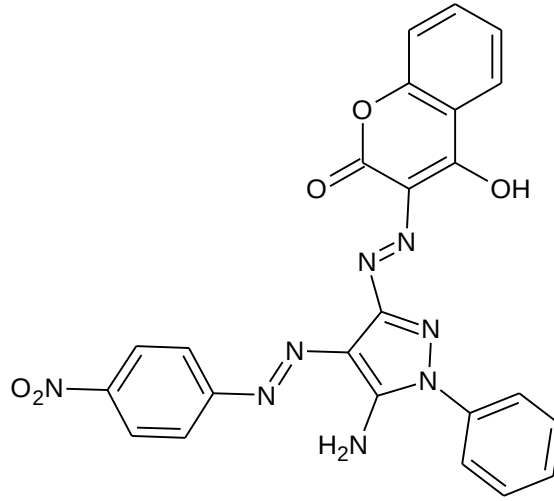


Şekil 4.3: Bileşik 3a'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

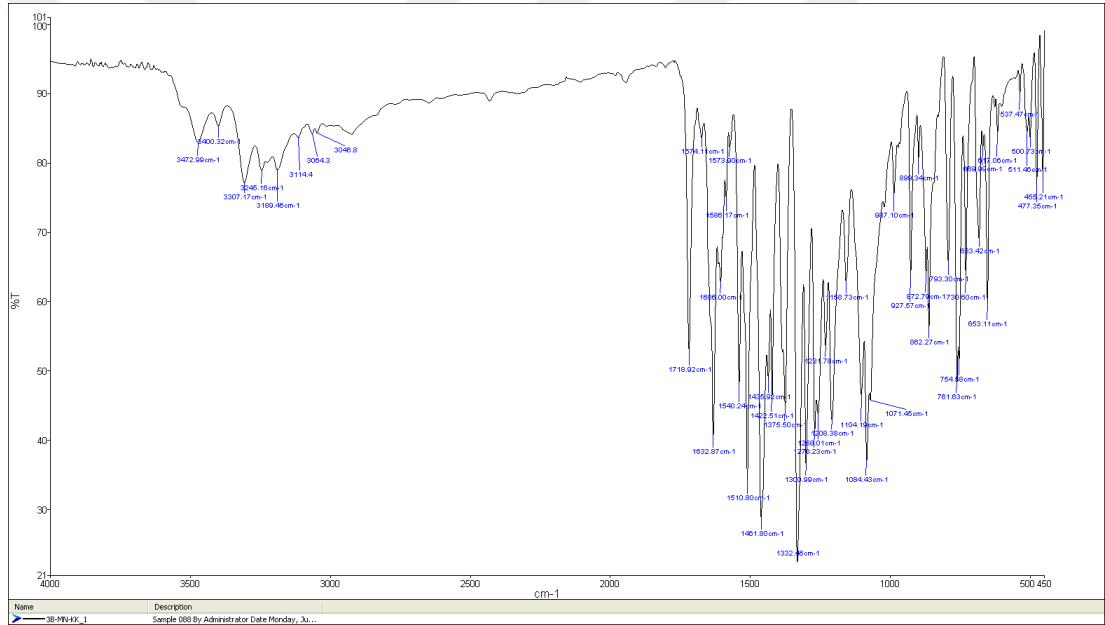
4.1.2 3-((3'-amino-4'-(4''nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3b) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.5' de verilen 3bbileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3472 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3307cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3064 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1718cm⁻¹, iki adet azo grubu 1510 ve 1461 cm⁻¹ve kumarin halkasındaki C-O ise 1084 cm⁻¹de gözlenmiştir.

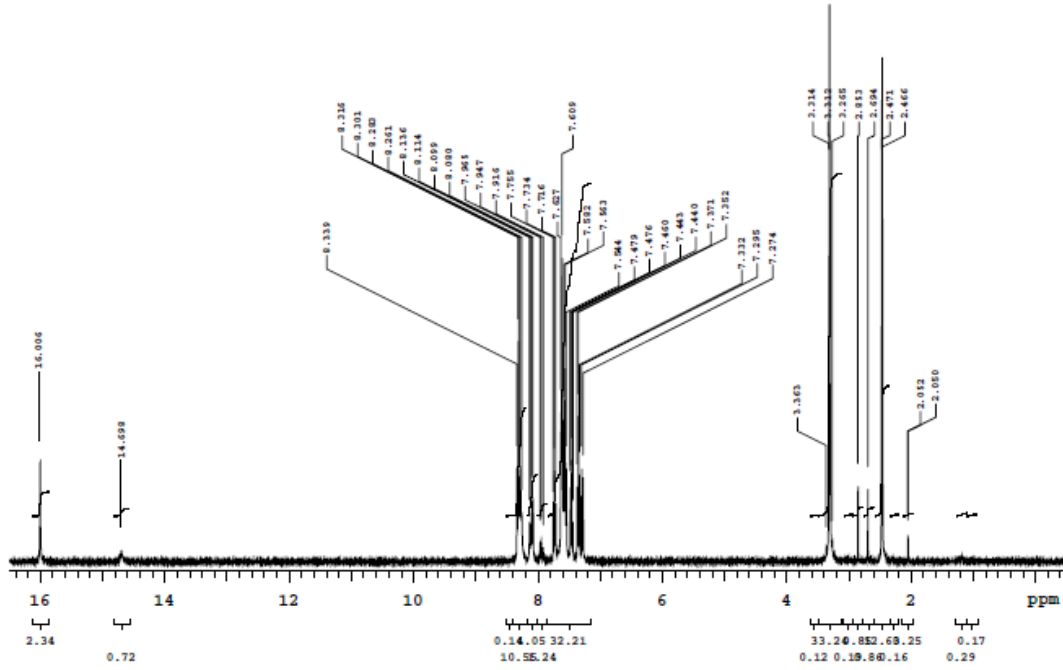
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.6), δ=7,27-8,34 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,70 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,00 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.4:3b bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.5: Bileşik 3b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

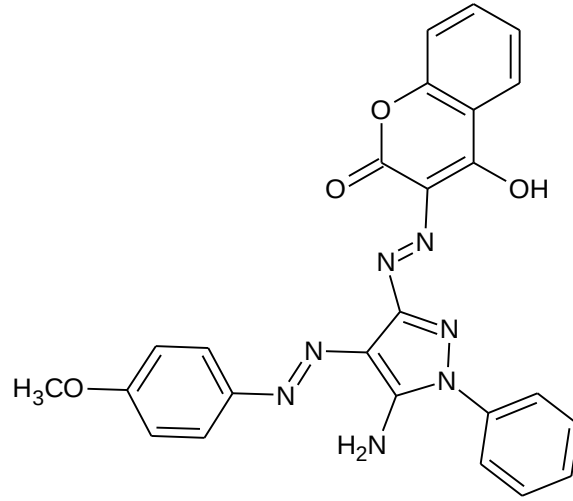


Şekil 4.6: Bileşik 3b'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

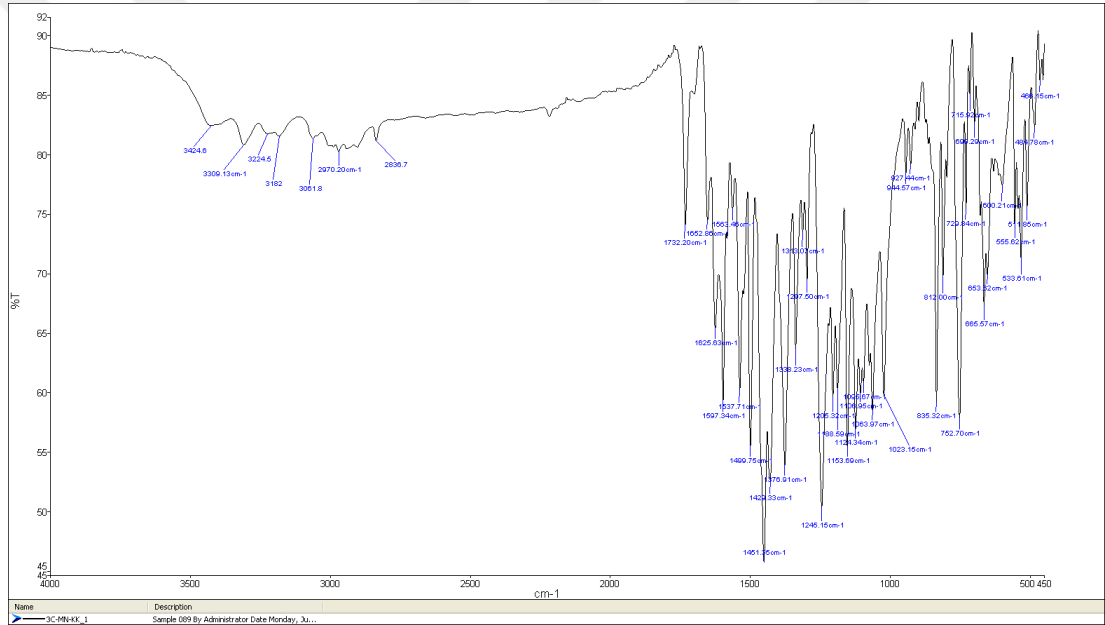
4.1.3 3-((3'-amino-4'-(4''metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3c) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.8' de verilen 3c bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3424 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3309 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3061 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1732 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1499 ve 1451 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1023 cm⁻¹'de gözlenmiştir. *p*-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2970 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

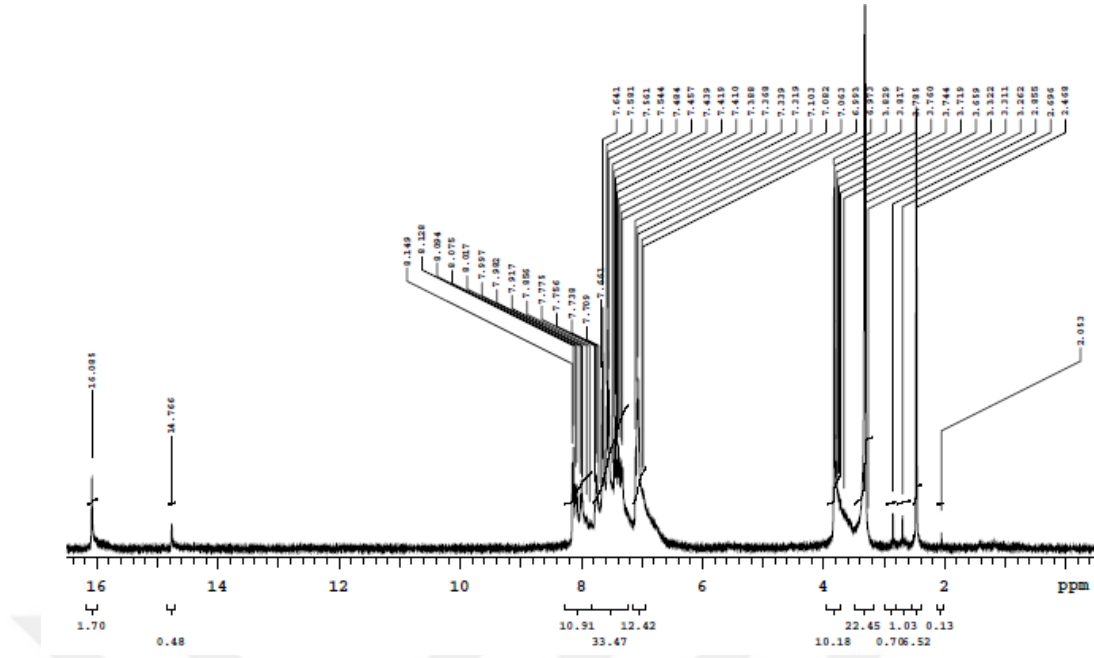
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.9), δ=3,82 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protona ait pik, δ=6,97-8,15 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,77 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,08 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.7: 3c bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.8: Bileşik 3c'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

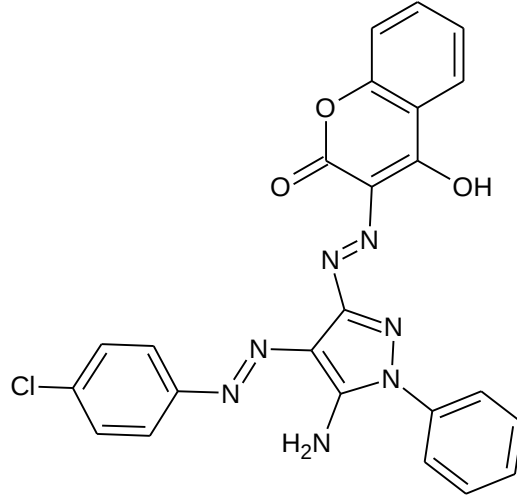


Şekil 4.9: Bileşik 3c'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

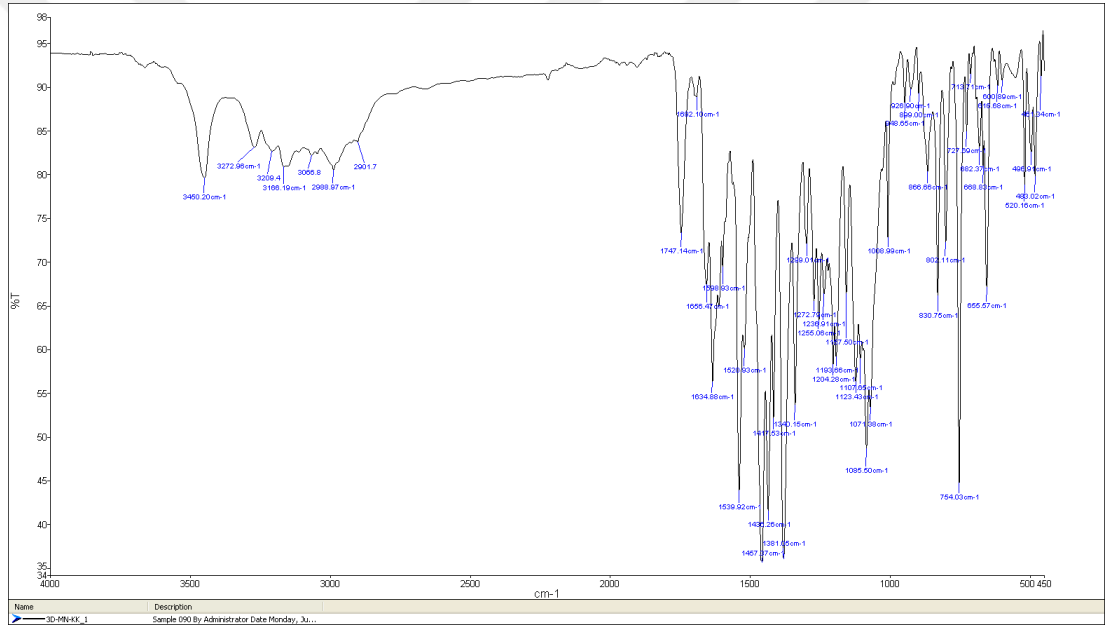
4.1.4 3-((3'-amino-4'-(4''klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3d) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.11' de verilen 3d bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3450 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3272 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3166 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1747 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1539 ve 1457 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1085 cm⁻¹de gözlenmiştir.

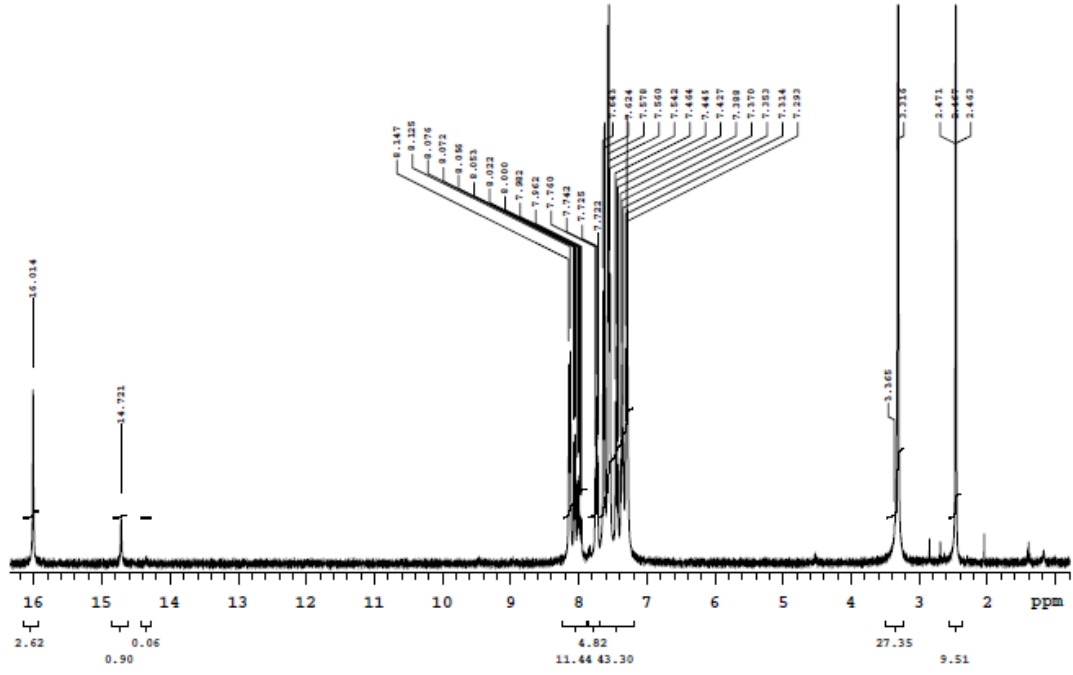
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.12), δ=7,29-8,14 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,72 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,01 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.10:3d bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.11: Bileşik 3d'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

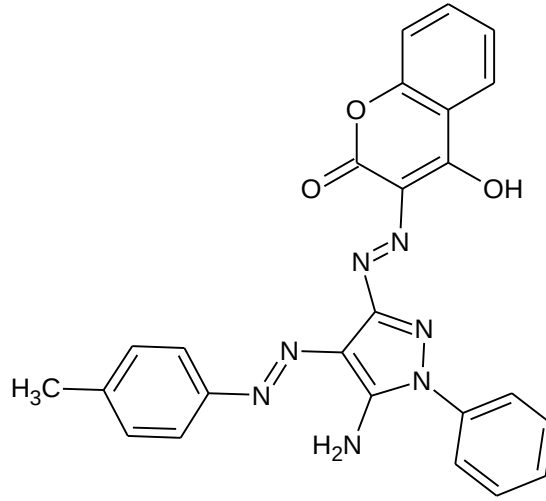


Şekil 4.12: Bileşik 3d'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

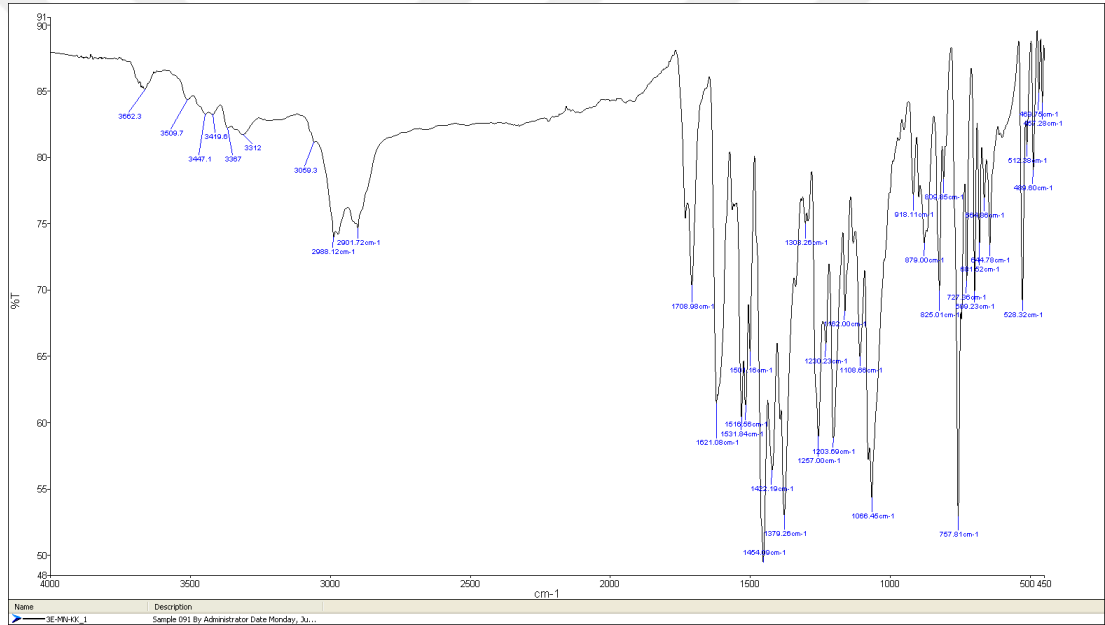
4.1.5 3-((3'-amino-4'-(4''metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3e) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.14' de verilen 3e bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3662 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3509cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3367 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1708 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1531 ve 1454 cm⁻¹ve kumarin halkasındaki C-O ise 1066 cm⁻¹de gözlenmiştir. *p*-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2988 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

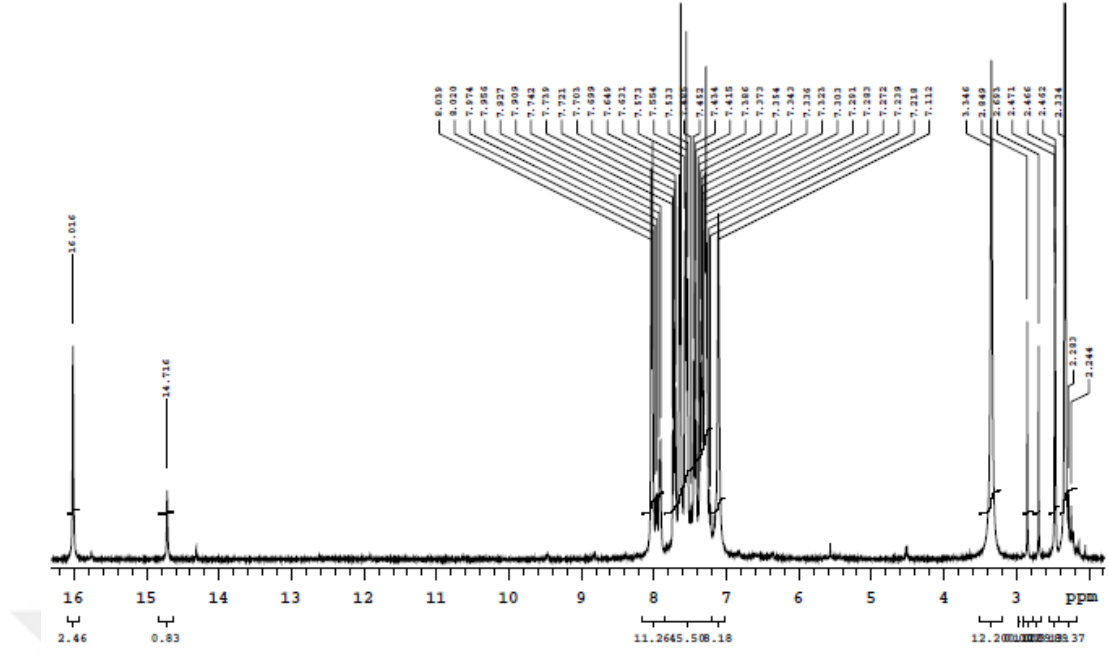
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.15), δ=2,33 ppm'de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protona ait pik, δ=7,17-8,04 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,71 ppm'de kumarin halkasındaki -OH protonuna ait pik ve δ=16,01 ppm'de pirazol halkasındaki -NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.13: 3e bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.14: Bileşik 3e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

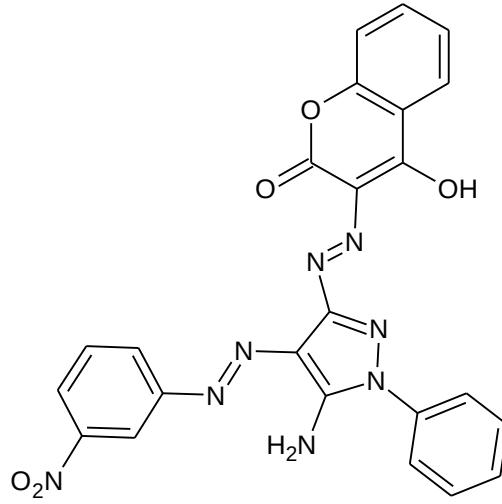


Şekil 4.15: Bileşik 3e'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

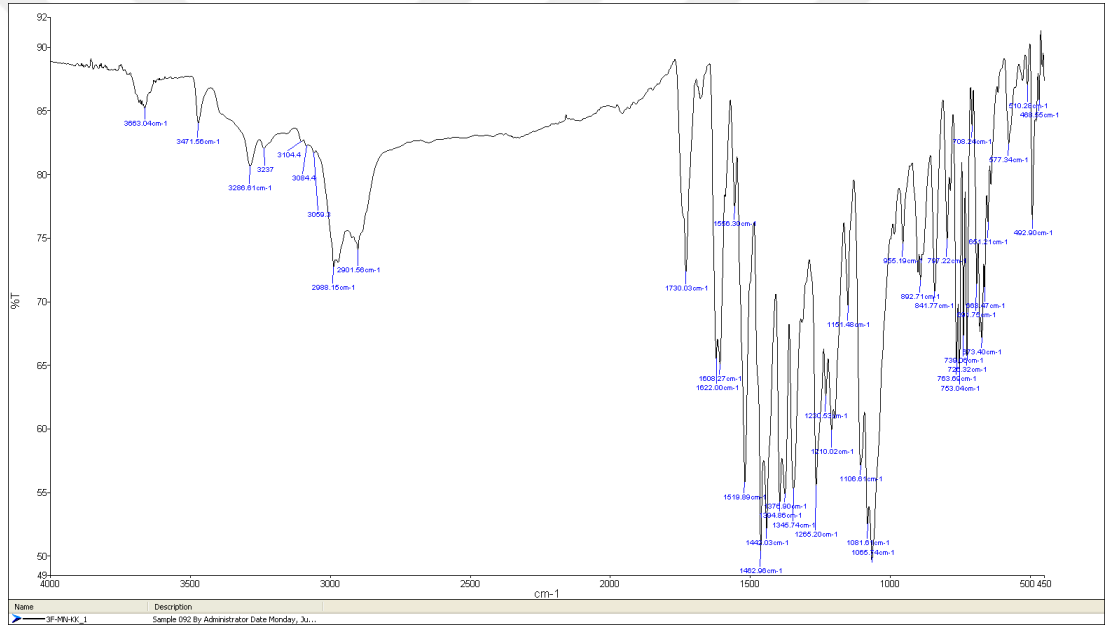
4.1.6 3-((3'-amino-4'-(3''nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3f) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.17' de verilen 3f bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3663 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3471 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3084 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1730 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1519 ve 1462 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1065 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

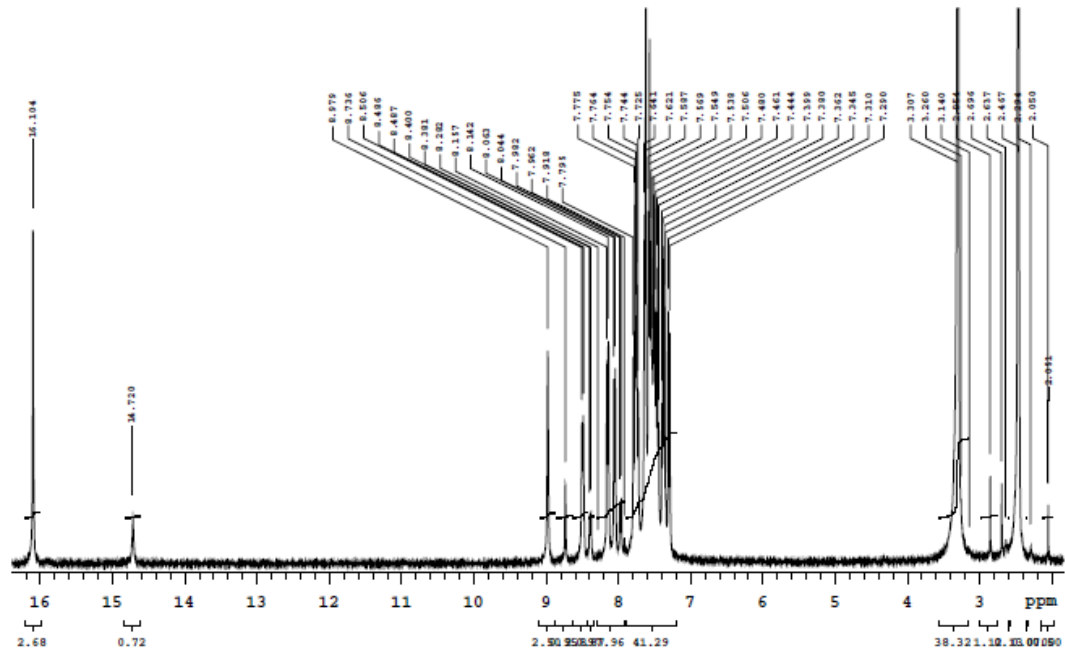
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.18), δ=7,29-8,50 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,72 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,10 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.16: 3f bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.17: Bileşik 3f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

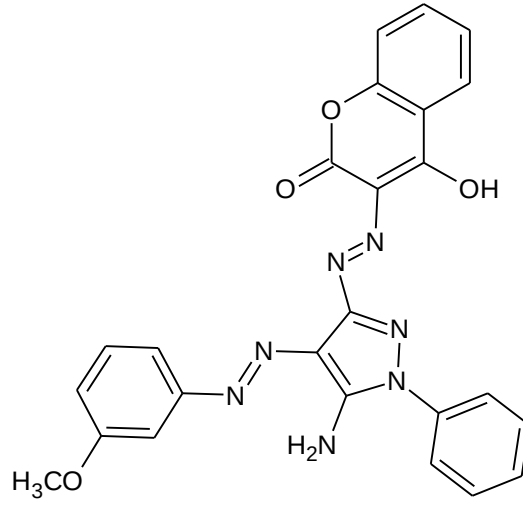


Şekil 4.18: Bileşik 3f'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

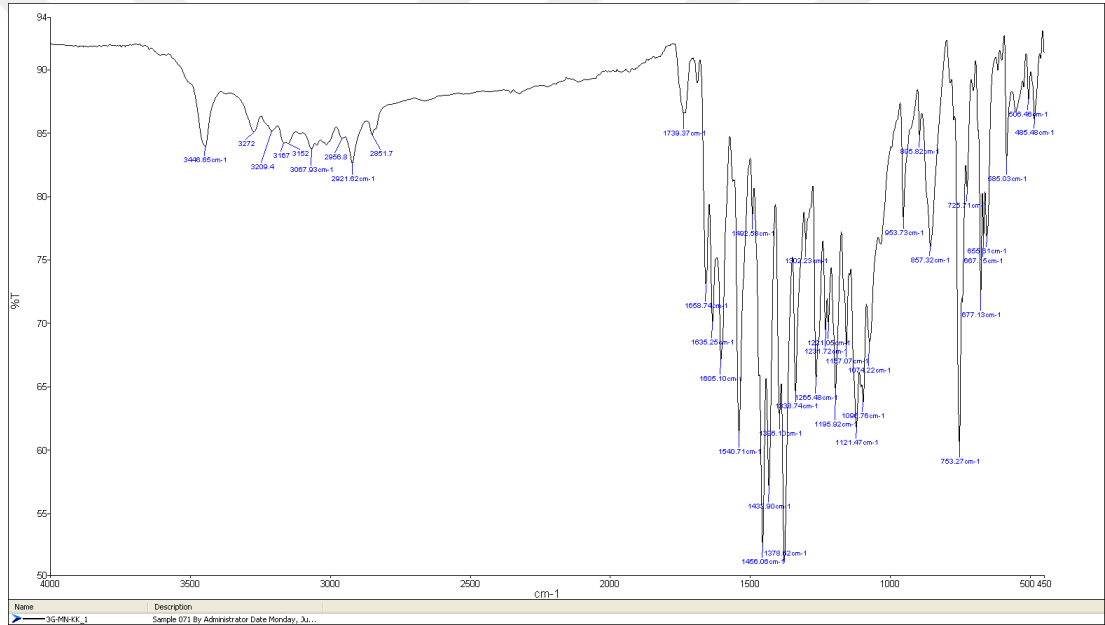
4.1.7 3-((3'-amino-4'-(3''metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3g) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.20' de verilen 3g bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3446 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3274 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3067 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1739 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1540 ve 1456 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1121 cm⁻¹'de gözlenmiştir. *m*-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2921cm⁻¹'de gözlenmiştir.

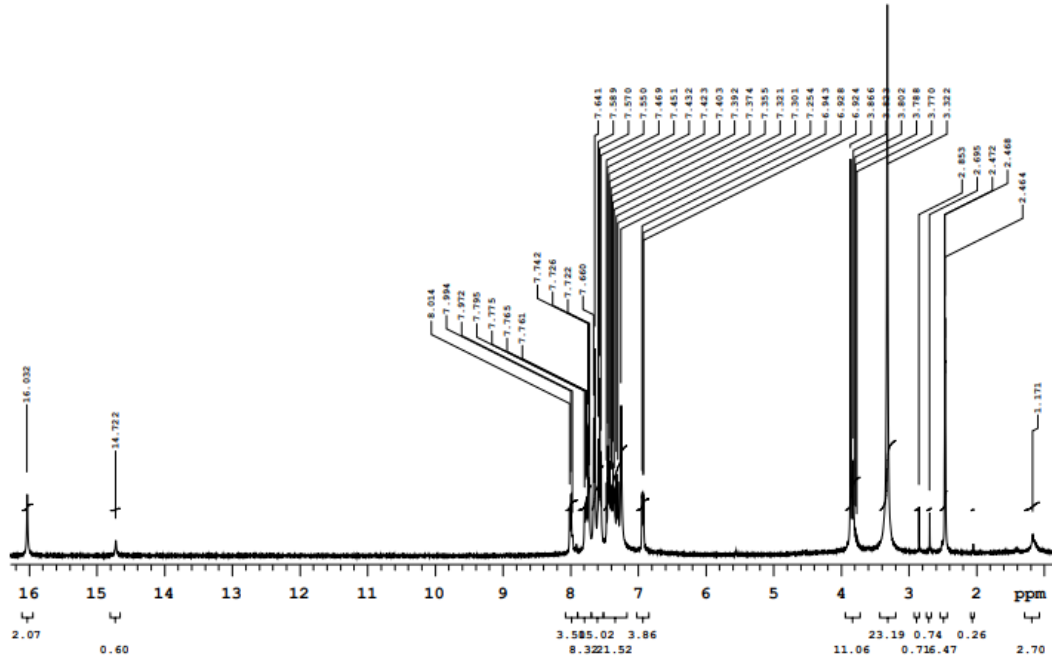
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.21), δ=3,86 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protona ait pik, δ=6,88-8,01 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,72 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,03 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.19: 3g bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.20: Bileşik 3g'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

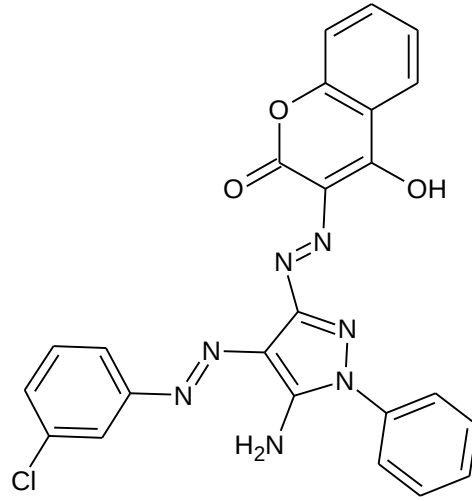


Şekil 4.21: Bileşik 3g'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

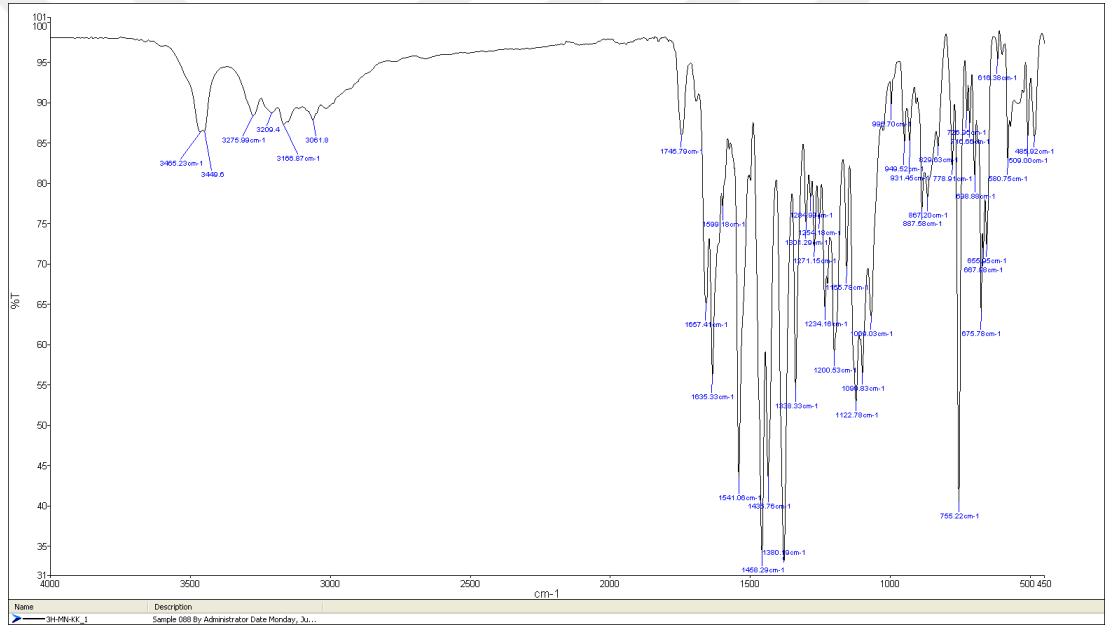
4.1.8 3-((3'-amino-4'-(3''klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3h) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.23' de verilen 3h bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3465 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3275 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3061 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1745cm⁻¹, iki adet azo grubu 1541 ve 1458 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1122 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

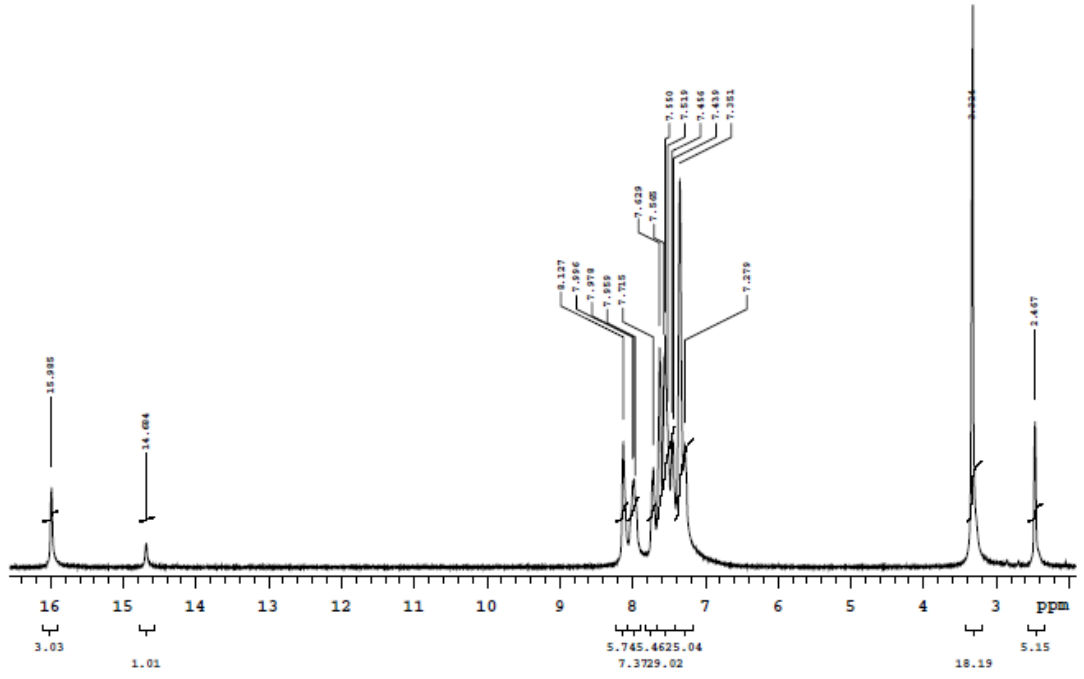
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.24), δ=7,27-8,12 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,68 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=15,98 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.22:3h bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.23: Bileşik 3h'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

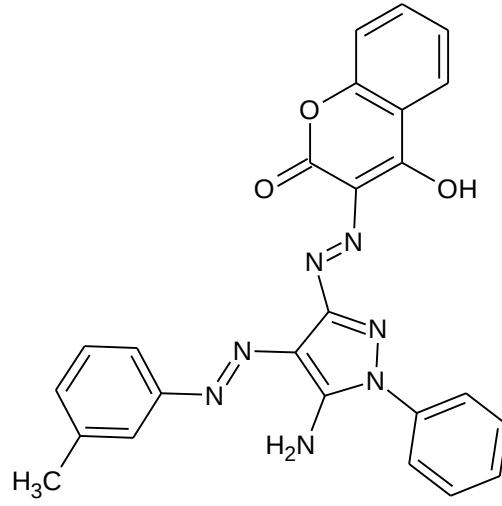


Şekil 4.24: Bileşik 3h'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

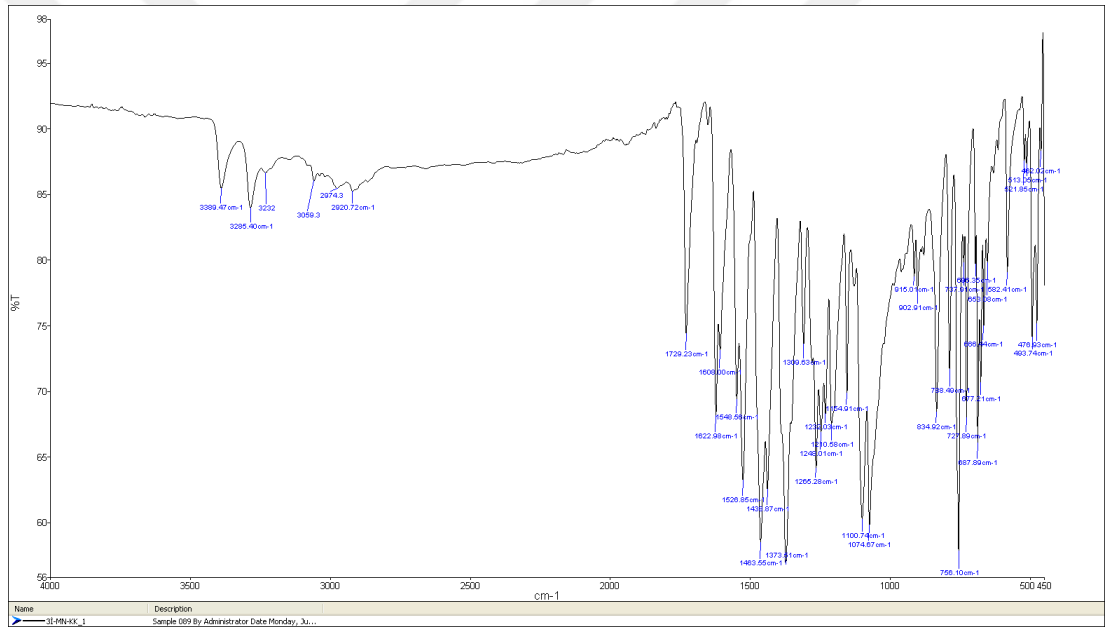
4.1.9 3-((3'-amino-4'-(3''metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3i) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.26' de verilen 3i bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3389 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3285 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3059 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1729 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1526 ve 1463 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1074 cm⁻¹'de gözlenmiştir. *m*-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2974 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

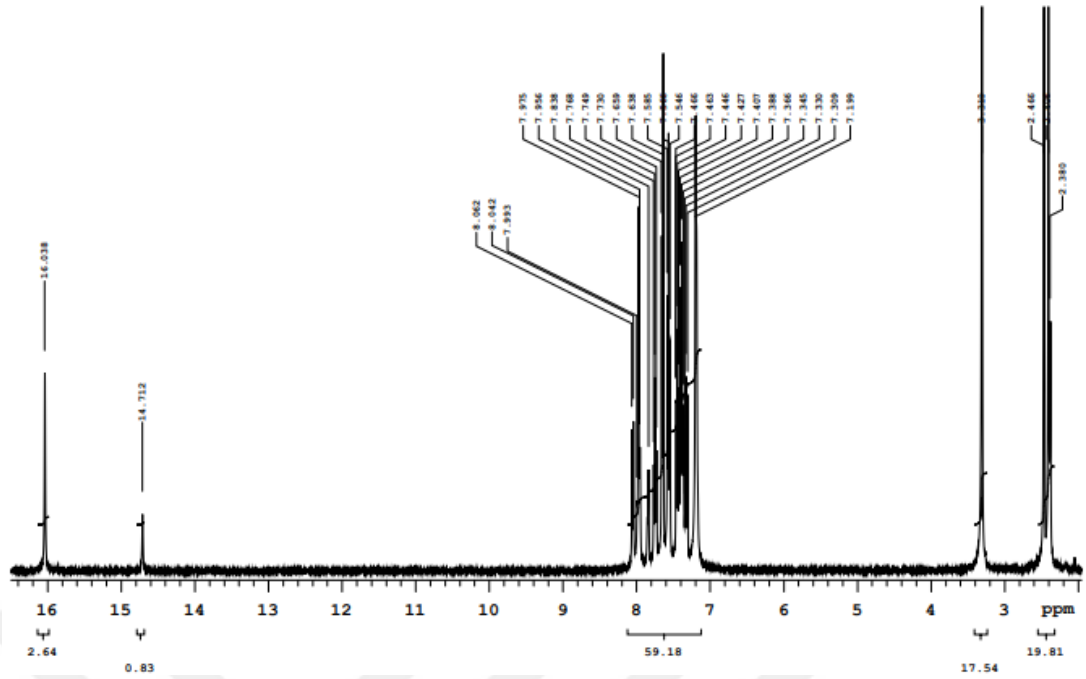
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.27), δ=2,38 ppm'de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protona ait pik, δ=7,30-8,06 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,71 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=16,05 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.25:3i bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.26: Bileşik 3i'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

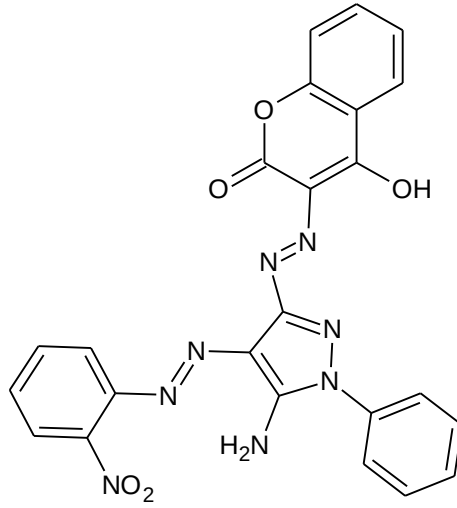


Şekil 4.27: Bileşik 3i'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

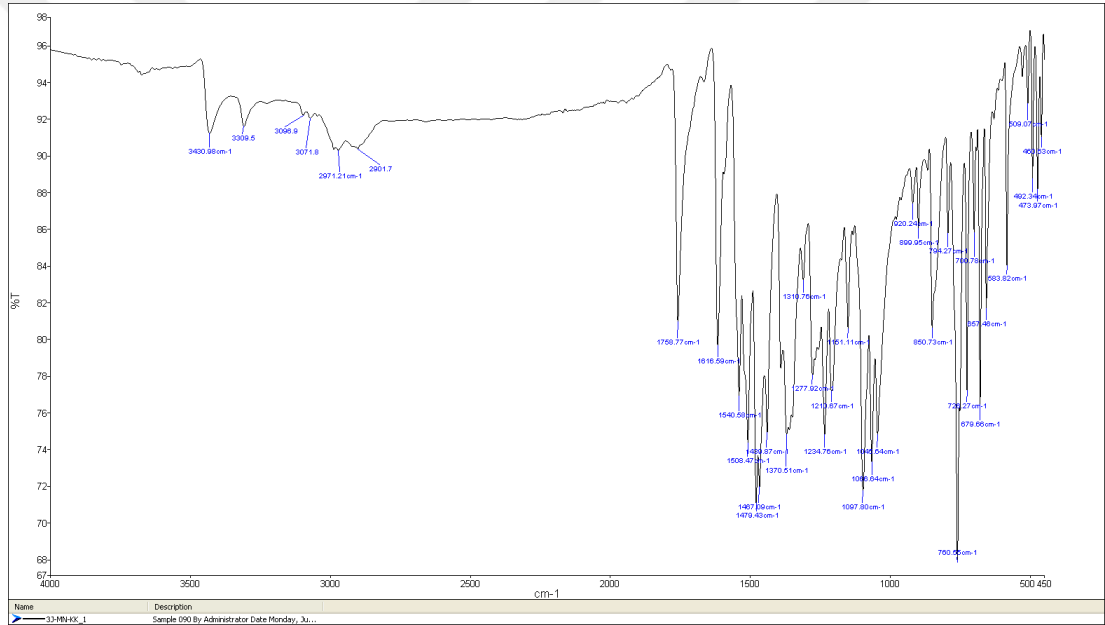
4.1.10 3-((3'-amino-4'-(2''nitrofenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3j) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.29' de verilen 3j bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3430 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3309 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3096 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1758 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1508 ve 1469 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1097 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

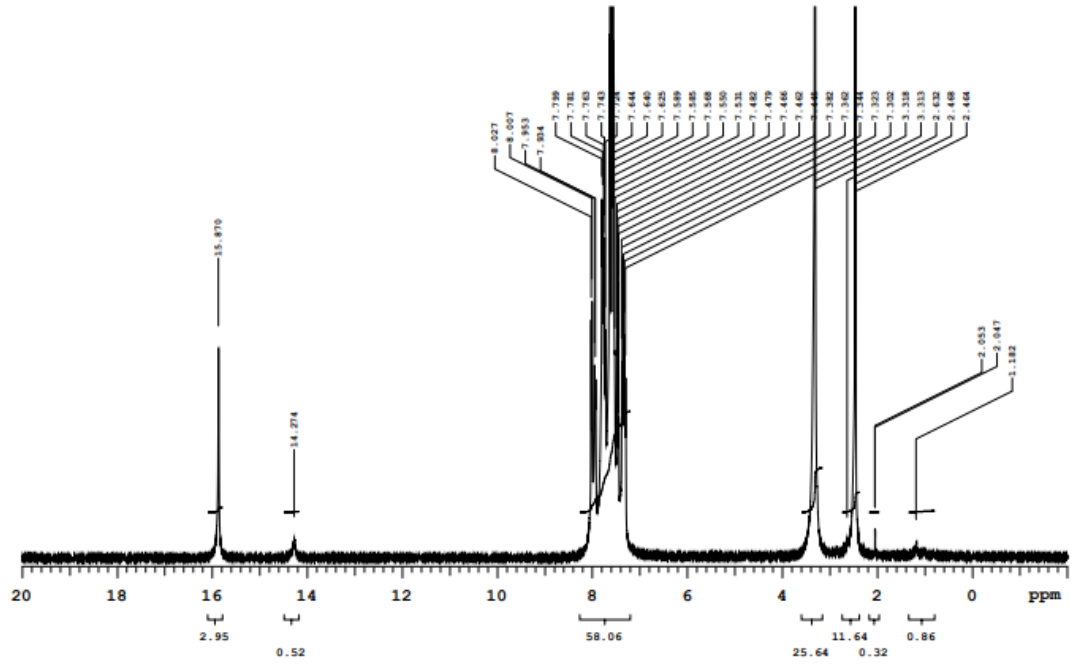
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.30), δ=7,30-8,03 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,27 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=15,87 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.28:3j bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.29: Bileşik 3j'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

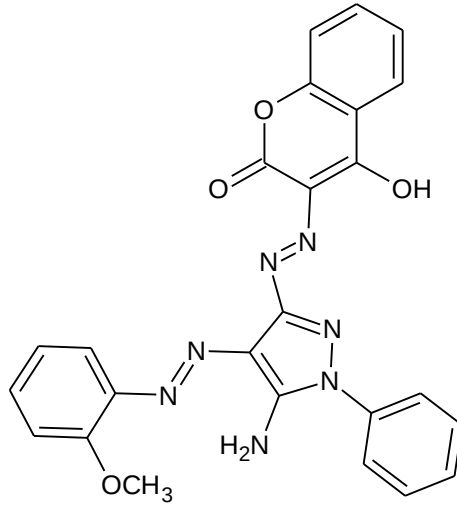


Şekil 4.30: Bileşik 3j'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

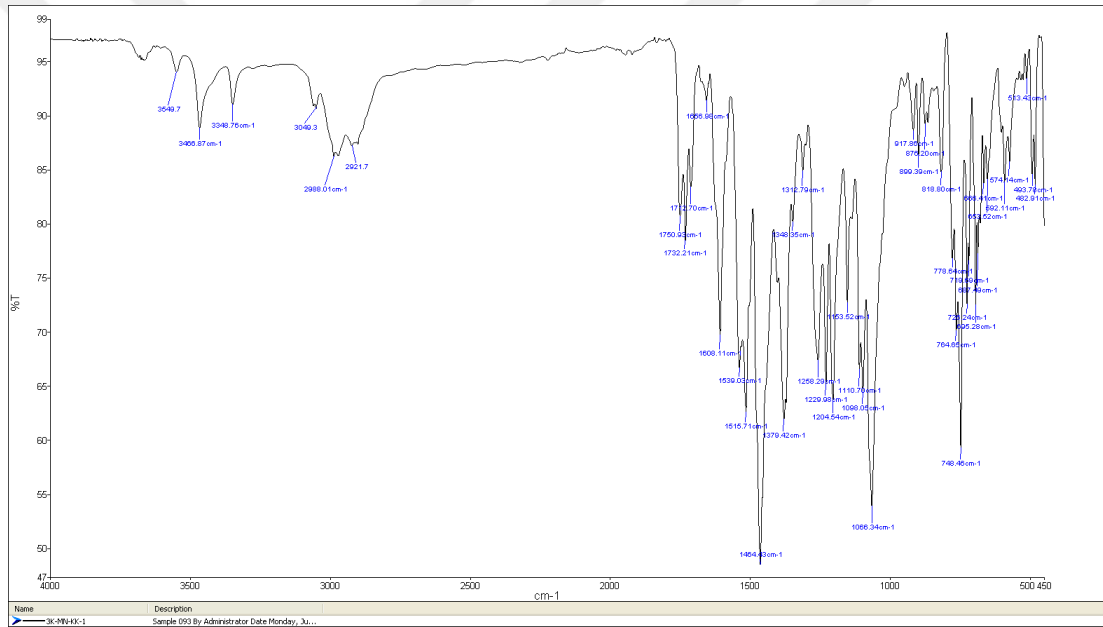
4.1.11 3-((3'-amino-4'-(2''metoksifenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3k) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.32' de verilen 3k bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3549 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3466cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3049cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1750cm⁻¹,iki adet azo grubu 1515 ve 1464cm⁻¹ve kumarin halkasındaki C-O ise 1066cm⁻¹de gözlenmiştir.o-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2901cm⁻¹ de gözlenmiştir.

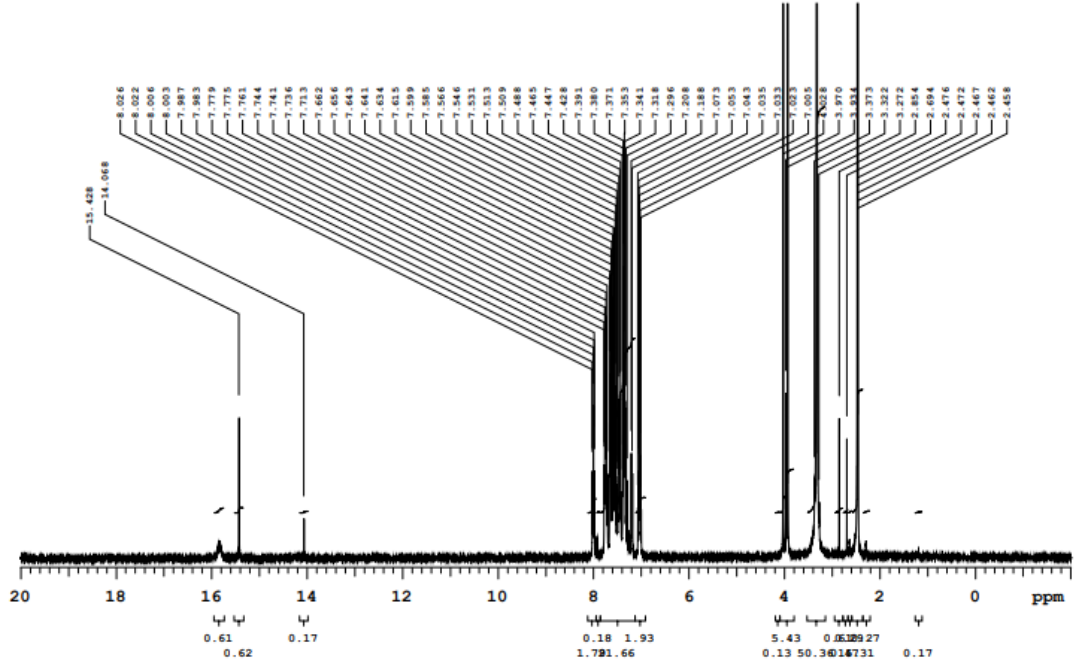
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.33), δ=3,93 ppm'de fenil halkasına bağlı metoksi grubundaki protonuna ait pik, δ=7,00-8,03 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,07 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=15,43 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.31: 3k bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.32: Bileşik 3k'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.

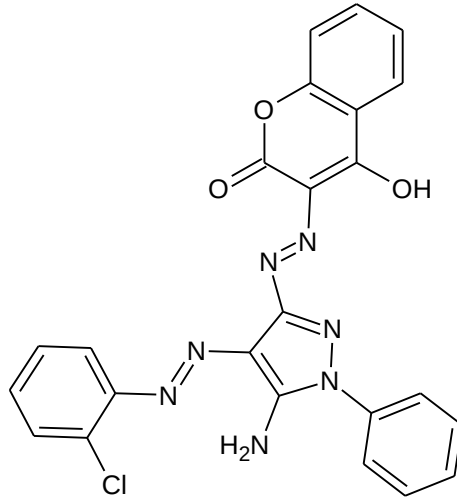


Şekil 4.33: Bileşik 3k'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

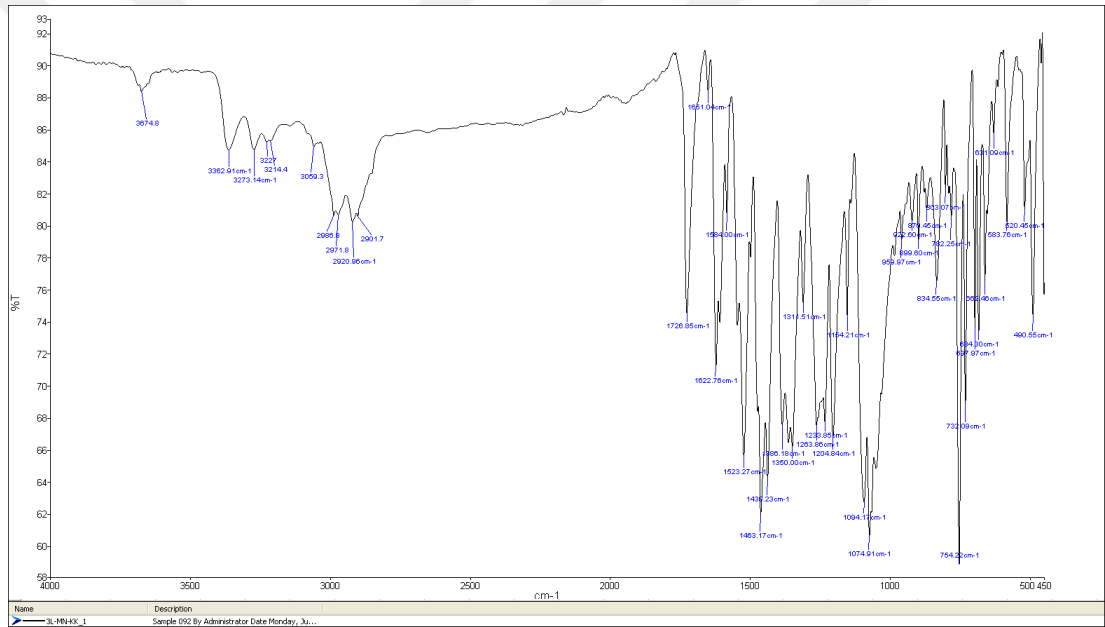
4.1.12 3-((3'-amino-4'-(2''klorfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3l) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.35' de verilen 3lbileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3674cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3362cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3059cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1726cm⁻¹,iki adet azo grubu 1523 ve 1463cm⁻¹ve kumarin halkasındaki C-O ise 1074cm⁻¹de gözlenmiştir.

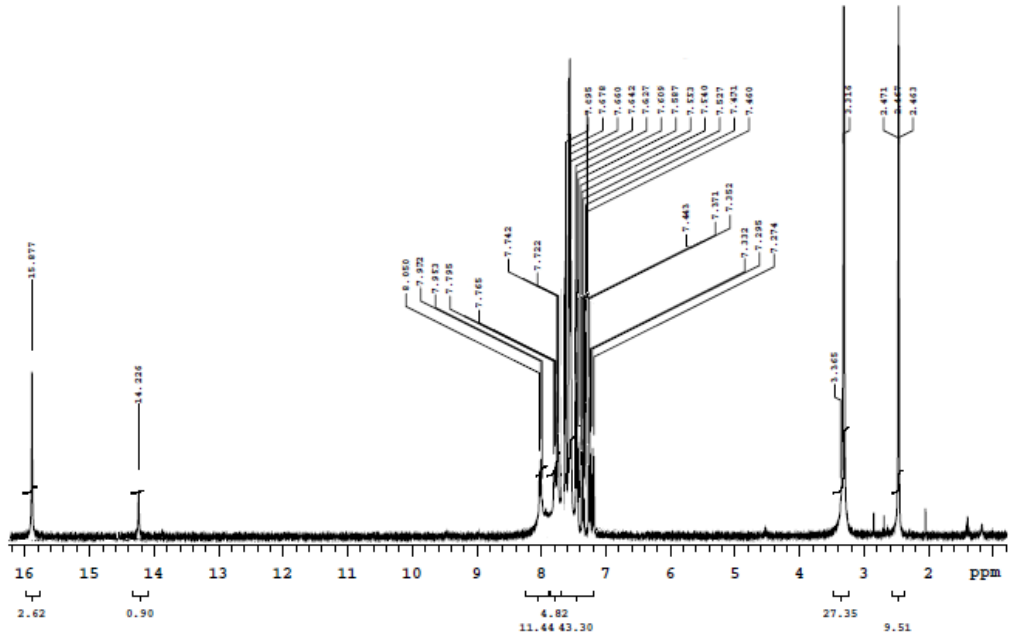
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.36), δ=7,30-8,02 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,11 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=15,53 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.34: 31 bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.35: Bileşik 31'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.

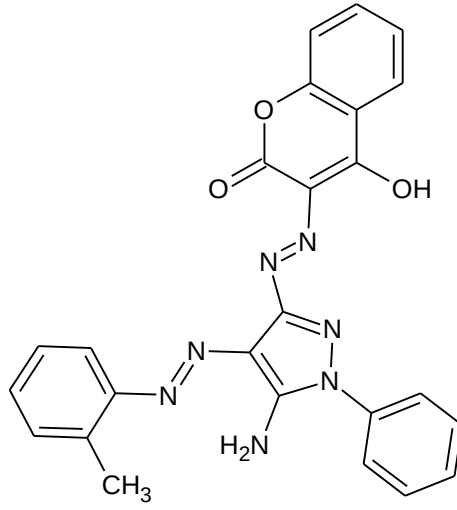


Şekil 4.36: Bileşik 3l'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

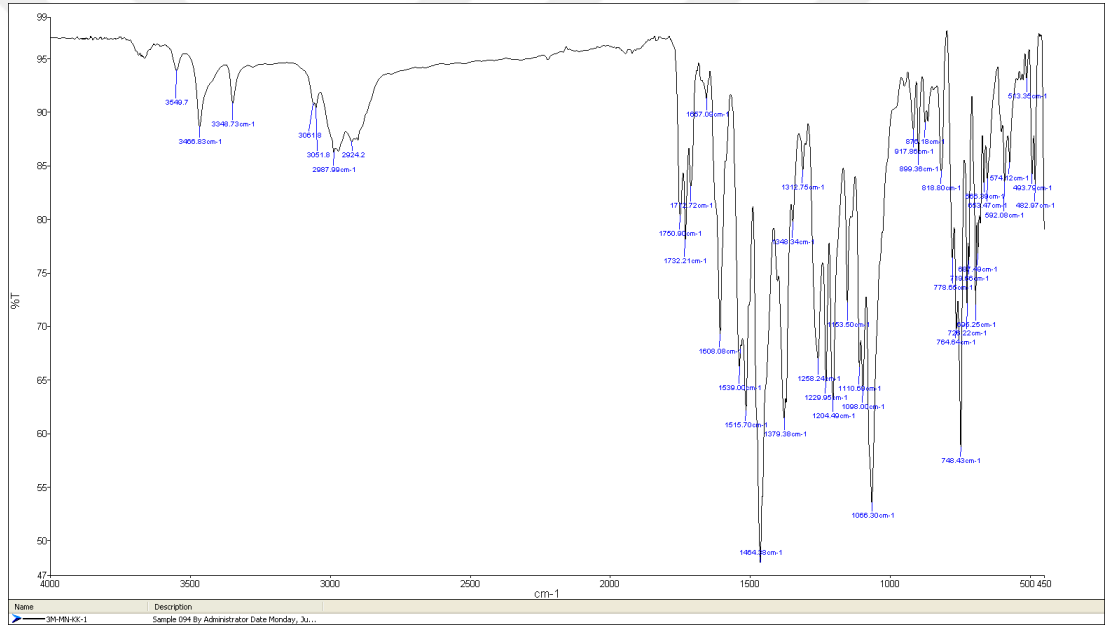
4.1.13 3-((3'-amino-4'-(2''metilfenilazo)-1'-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksikumarin (3m) Bileşiğinin Yapısı

Şekil 4.38' de verilen 3m bileşiğinin FT-IR spektrumunda; kumarin halkasına bağlı O-H 3548 cm⁻¹, pirazol halkasına bağlı N-H 3466 cm⁻¹, aromatik halkalardaki C-H 3061 cm⁻¹, kumarin halkasına bağlı C=O 1750 cm⁻¹, iki adet azo grubu 1515 ve 1465 cm⁻¹ ve kumarin halkasındaki C-O ise 1066 cm⁻¹'de gözlenmiştir. o-CH₃ grubundan kaynaklanan alifatik C-H gerilmesi 2987 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

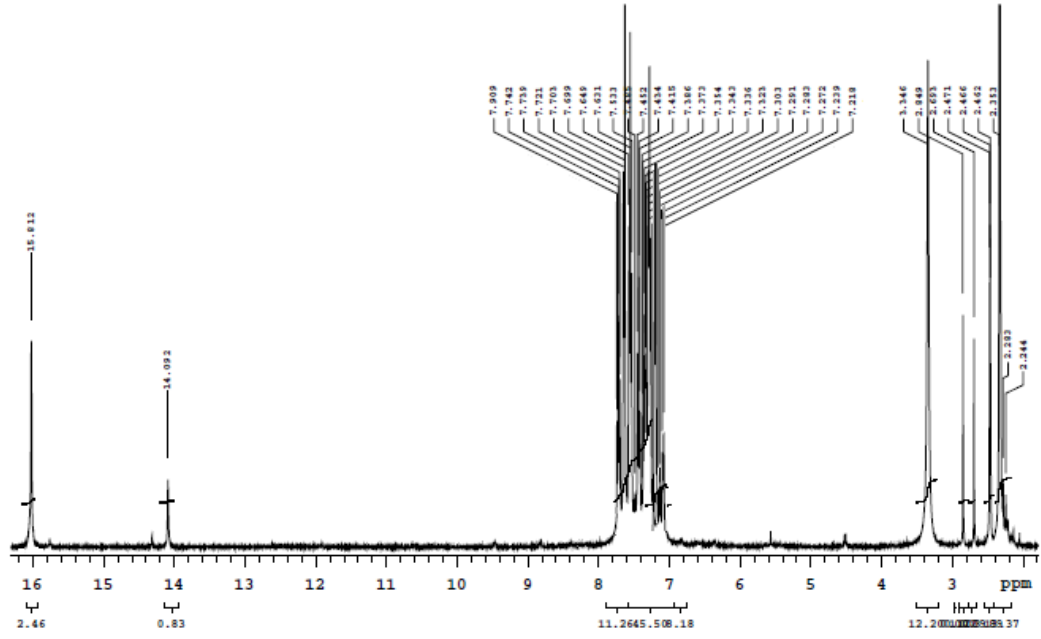
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.39), δ=2,47 ppm'de fenil halkasına bağlı metil grubundaki protonuna ait pik, δ=7,19-7,92 ppm'de aromatik halka protonlarına ait pikler, δ=14,09 ppm'de kumarin halkasındaki –OH protonuna ait pik ve δ=15,48 ppm'de pirazol halkasındaki –NH₂ protonuna ait pik görülmektedir.



Şekil 4.37: 3m bileşiğinin açık yapısı.



Şekil 4.38: Bileşik 3m'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.39: Bileşik 3m'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.1: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) FT-IR verileri.

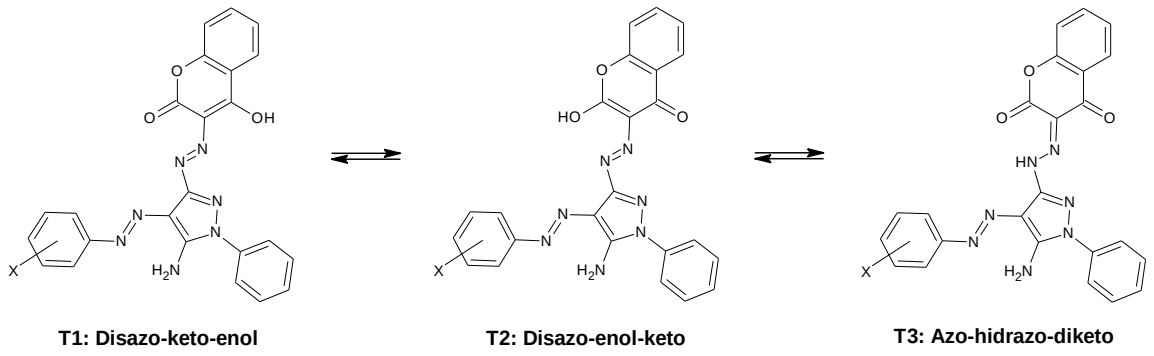
Madde no	ν (cm ⁻¹)						
	ν O-H	ν N-H	ν Aromatik-H	ν C=O	ν N=N	ν C-O	ν Alifatik-H
3a	3465	3274	3064	1732	1541, 1459	1123	-
3b	3472	3307	3064	1718	1510, 1461	1084	-
3c	3424	3309	3061	1732	1499, 1451	1023	2970
3d	3450	3272	3166	1747	1539, 1457	1085	-
3e	3662	3509	3367	1708	1531, 1454	1066	2988
3f	3663	3471	3084	1730	1519, 1462	1065	-
3g	3446	3274	3067	1739	1540, 1456	1074	2921
3h	3465	3275	3061	1745	1541, 1458	1069	-
3i	3389	3285	3059	1729	1526, 1463	1074	2974
3j	3430	3309	3096	1758	1508, 1479	1097	-
3k	3549	3466	3049	1750	1515, 1464	1066	2988
3l	3674	3262	3059	1726	1523, 1463	1074	-
3m	3548	3466	3061	1750	1515, 1464	1066	2987

Tablo 4.2: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) ¹H-NMR verileri.

Madde No	¹ H-NMR (δ, ppm, DMSO-d ₆)		
	Alifatik - H	Aromatik - H	X – H
3a	-	7,23-8,16 (m, 14H)	14,75 (g, -OH) 16,05 (g, -NH ₂)
3b	-	7,27-8,34 (m, 13H)	14,70 (g, -OH) 16,00 (g, -NH ₂)
3c	3,82 (s, 3H p-OCH ₃)	6,97-8,15 (m, 13H)	14,77 (g, -OH) 16,08 (g, -NH ₂)
3d	-	7,29-8,14 (m, 13H)	14,72 (g, -OH) 16,01 (g, -NH ₂)
3e	2,33 (s, 3H p-CH ₃)	7,17-8,04 (m, 13H)	14,71 (g, -OH) 16,01 (g, -NH ₂)
3f	-	7,29-8,50 (m, 13H)	14,72 (g, -OH) 16,10 (g, -NH ₂)
3g	3,86 (s, 3H m-OCH ₃)	6,88-8,01 (m, 13H)	14,72 (g, -OH) 16,03 (g, -NH ₂)
3h	-	7,27-8,12 (m, 13H)	14,68 (g, -OH) 15,98 (g, -NH ₂)
3i	2,38 (s, 3H m-CH ₃)	7,30-8,06 (m, 13H)	14,71 (g, -OH) 16,05 (g, -NH ₂)
3j	-	7,30-8,03 (m, 13H)	14,27 (g, -OH) 15,87 (g, -NH ₂)
3k	3,93 (s, 3H o-OCH ₃)	7,00-8,03 (m, 13H)	14,07 (g, -OH) 15,43 (g, -NH ₂)
3l	-	7,30-8,02 (m, 13H)	14,11 (g, -OH) 15,53 (g, -NH ₂)
3m	2,47 (s, 3H o-CH ₃)	7,19-192 (m, 13H)	14,09 (g, -OH) 15,48 (g, -NH ₂)

Tablo 4.3: Sentezlenen boyarmaddelerin (3a-3m) elemental analiz verileri.

Madde no	Molekül Formülü	%C		%H		%N	
		Hesp.	Bul.	Hesp.	Bul.	Hesp.	Bul.
3a	C ₂₄ H ₁₇ N ₇ O ₃	63,8	63,6	3,79	3,82	21,72	21,81
3b	C ₂₄ H ₁₆ N ₈ O ₅	58,06	58,11	3,24	3,38	22,57	27,76
3c	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₄	62,36	62,48	3,97	3,95	20,36	20,43
3d	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₇ O ₃	59,32	59,48	3,31	3,24	20,17	20,24
3e	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₃	64,50	64,62	4,11	4,21	21,06	21,11
3f	C ₂₄ H ₁₆ N ₈ O ₅	58,06	58,02	3,24	3,31	22,57	22,68
3g	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₄	62,36	62,55	3,97	3,86	20,36	20,21
3h	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₇ O ₃	59,32	59,46	3,31	3,16	20,17	20,09
3i	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₃	64,50	64,42	4,11	4,05	21,06	21,10
3j	C ₂₄ H ₁₆ N ₈ O ₅	58,06	58,03	3,24	3,16	22,57	22,46
3k	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₄	62,36	62,28	3,97	3,84	20,36	20,44
3l	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₇ O ₃	59,32	59,23	3,31	3,39	20,17	20,12
3m	C ₂₅ H ₁₉ N ₇ O ₃	64,50	64,37	4,11	4,23	21,06	21,08



Şekil 4.40: Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları.

Kumarin pirazol türevi disazo boyarmaddelerin yapısal karakterizasyonu için kaydedilen spektroskopik ölçümlerin sonuçlarına göre bileşiklerin 3 farklı tautomerik formda bulunabileceği düşünülmektedir.

Bileşiklerin FT-IR spektrumları katı halde kaydedilmiş olup, verilere göre boyarmaddelerin molekül yapısında bir tane N-H ve bir tane O-H grubu gözlenmiştir. Sonuç olarak, bileşiklerin katı halde disazo-keto-enol (T1) veya disazo-enol-keto (T2) formlarından biri şeklinde olduğu düşünülmektedir.

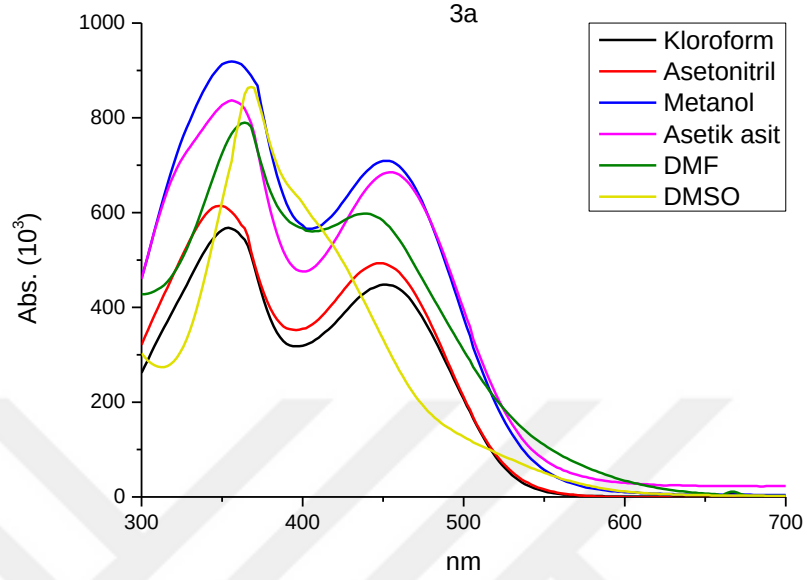
Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ise DMSO-d_6 içinde kaydedilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilerine göre boyarmaddelerin molekül yapısında 16,10-15,43 ppm aralığında pirazole bağlı N-H, 14,77-14,07 ppm aralığında kumarine bağlı O-H grubunun piki görülmüştür. Sonuç olarak, bileşiklerin çözelti halinde disazo-keto-enol (T1) veya disazo-enol-keto (T2) tautomerlerinden biri ya da ikisinin karışımı şeklinde bulunabileceği düşünülmektedir.

4.2 Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1 UV-Vis Spektrumlarına Çözücü Etkisi

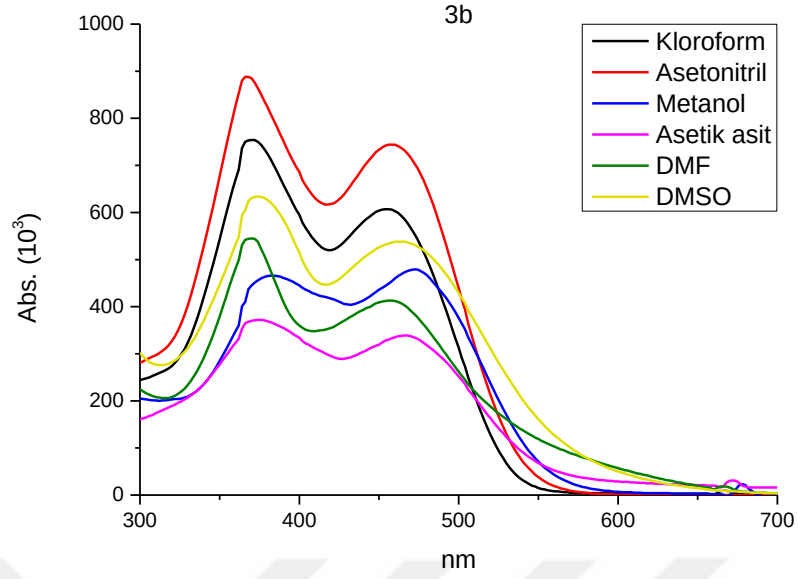
Bölüm 3.4.1’de sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, kloroform ve metanol çözücü içerisinde alınan UV-Vis. spektrumları incelenmiştir ve veriler Tablo 4.6’da listelenmiştir.

4.2.1.1 3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a-3m)



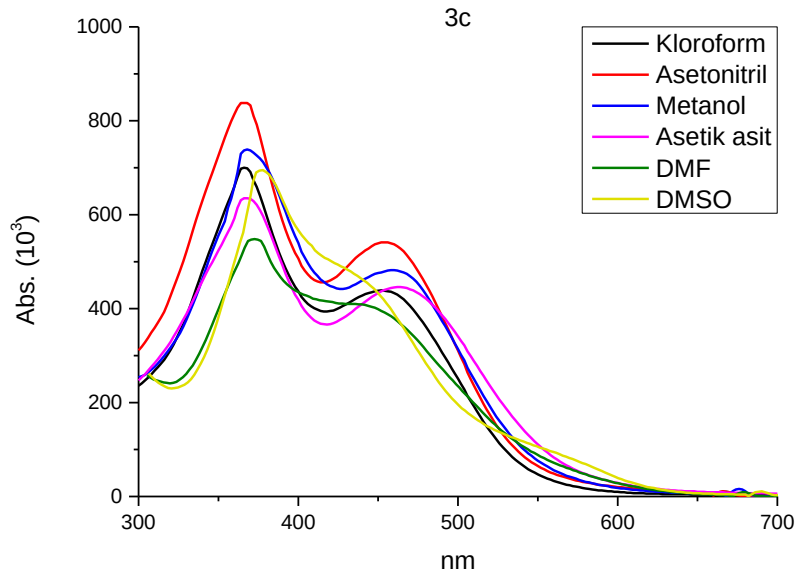
Şekil 4.41: 3a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.40); 3a bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3a bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO'da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (452 nm) göre, DMF (438 nm) ve DMSO (418 nm)' da hipsokromik kayma gözlenirken, asetik asit (456 nm), asetonitril (448 nm) ve metanol (452 nm)'de net bir kayma gözlenmemiştir.



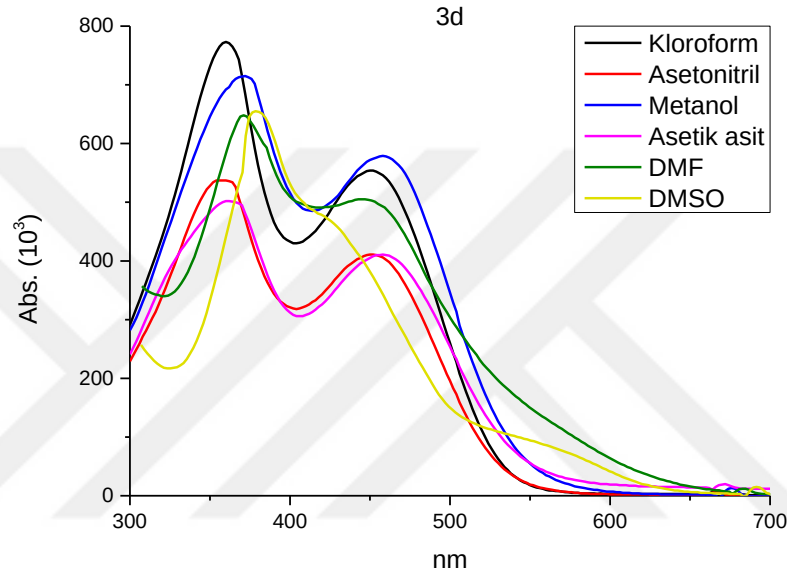
Şekil 4.42: 3b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.41); 3b bileşiği tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3b bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. Kloroforma (454 nm) göre, DMSO (464 nm), asetik asit (466 nm) ve metanol (472 nm)' de batokromik kayma gözlenirken, DMF (456 nm) ve asetonitril (458 nm)' de net bir kayma gözlenmemiştir.



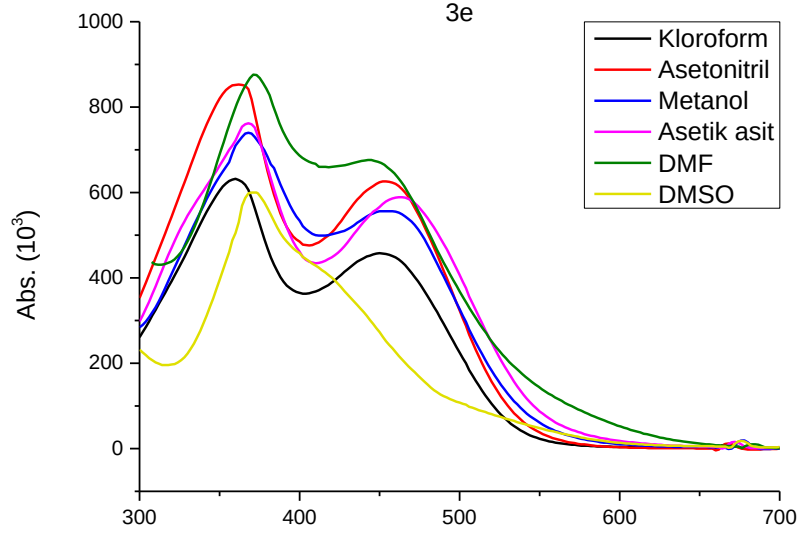
Şekil 4.43: 3c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.42); 3c bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3c bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ daiki farklı omuzlanma belirlenmiştir. Kloroforma (452 nm) göre, DMF (447 nm) ve DMSO (445 nm)’ da hipsokromik kayma,asetik asit (462 nm)’ te batokromik kayma gözlenirken, asetonitril (454 nm) ve metanol (458 nm)’de net bir kayma gözlenmemiştir.



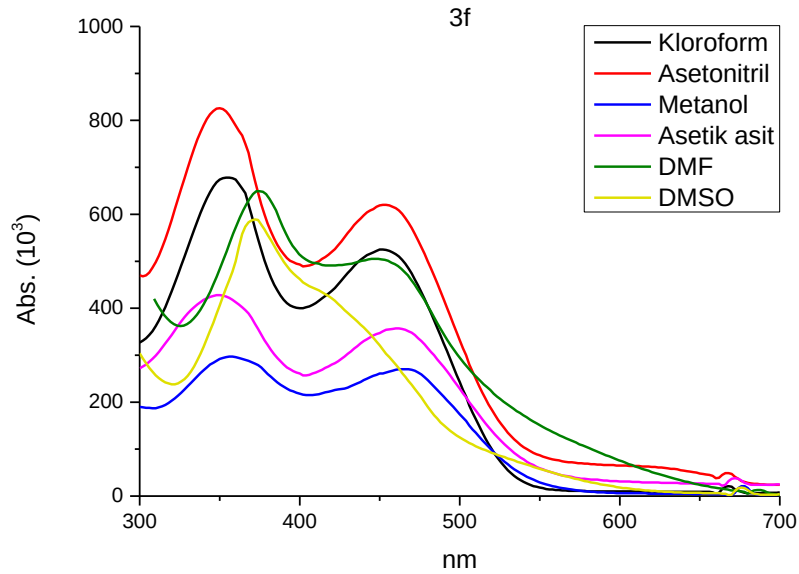
Şekil 4.44: 3d’nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.43); 3d bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3d bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da iki farklı omuzlanma belirlenmiştir. Kloroforma (450 nm) göre, DMF (446 nm) ve DMSO (430 nm)’ da hipsokromik kayma gözlenirken, asetik asit (458 nm), asetonitril (450 nm) ve metanol (458 nm)’de net bir kayma gözlenmemiştir.



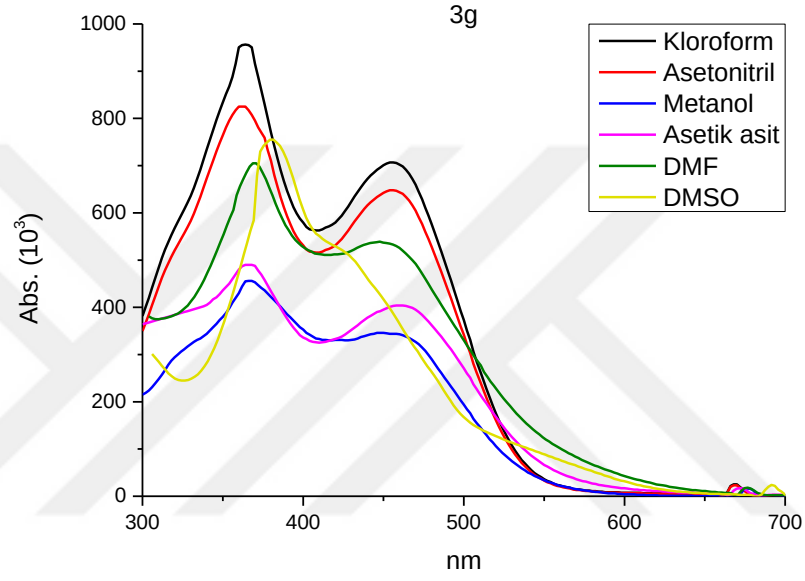
Şekil 4.45: 3e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.44); 3e bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3e bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO' da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (450 nm) göre, DMSO (424 nm)' da hipsokromik kayma, asetik asit (464 nm)' te batokromik kayma gözlenirken, DMF (444 nm), asetonitril (454 nm) ve metanol (458 nm)' de net bir kayma gözlenmemiştir.



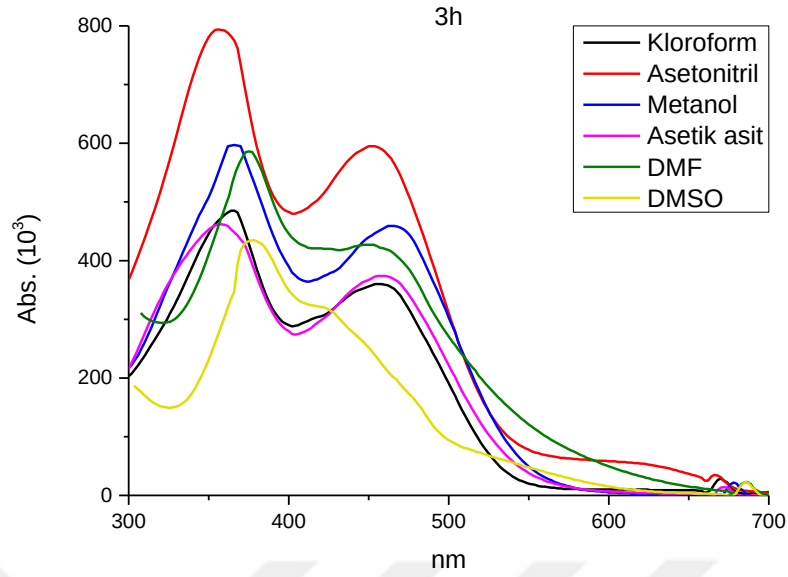
Şekil 4.46: 3f'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.45); 3f bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3f bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (452 nm) göre, DMSO (428 nm)’ da hipsokromik kayma, metanol (466 nm)’ de batokromik kayma gözlenirken, DMF (448 nm),asetonitril (452 nm) veasetik asit (460 nm)’ te net bir kayma gözlenmemiştir.



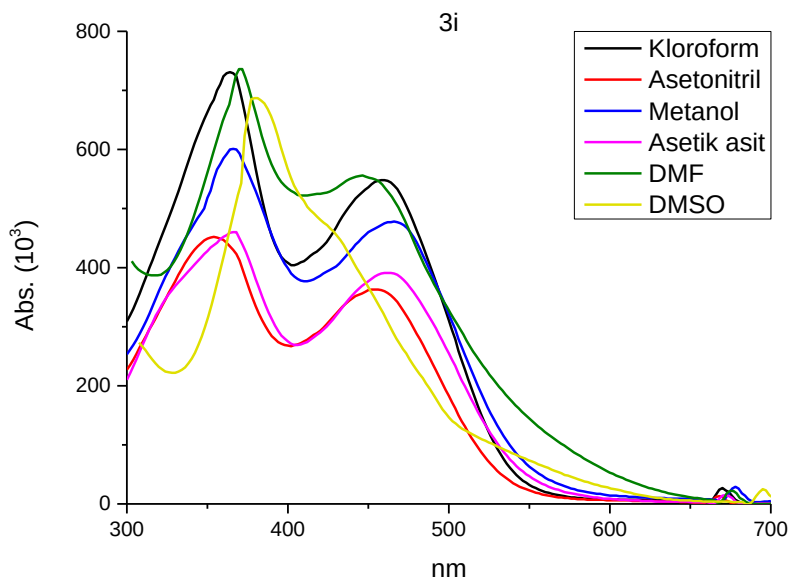
Şekil 4.47: 3g’nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.46); 3g bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3g bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (454 nm) göre DMSO (425 nm)’ da hipsokromik kayma gözlenirken, DMF (448 nm), asetik asit (460 nm), asetonitril (454 nm) ve metanol (450 nm)’ de net bir kayma gözlenmemiştir.



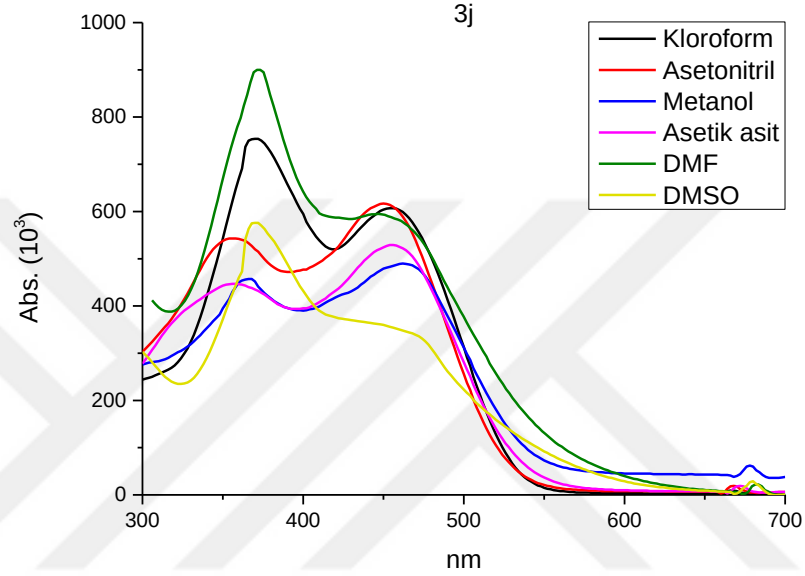
Şekil 4.48: 3h'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.47); 3h bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3h bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO' da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (456 nm) göre DMSO (428 nm)' da hipsokromik kayma, metanol (466 nm)' de batokromik kayma gözlenirken, DMF (448 nm),asetonitril (452 nm) veasetik asit (458 nm)' te net bir kayma gözlenmemiştir.



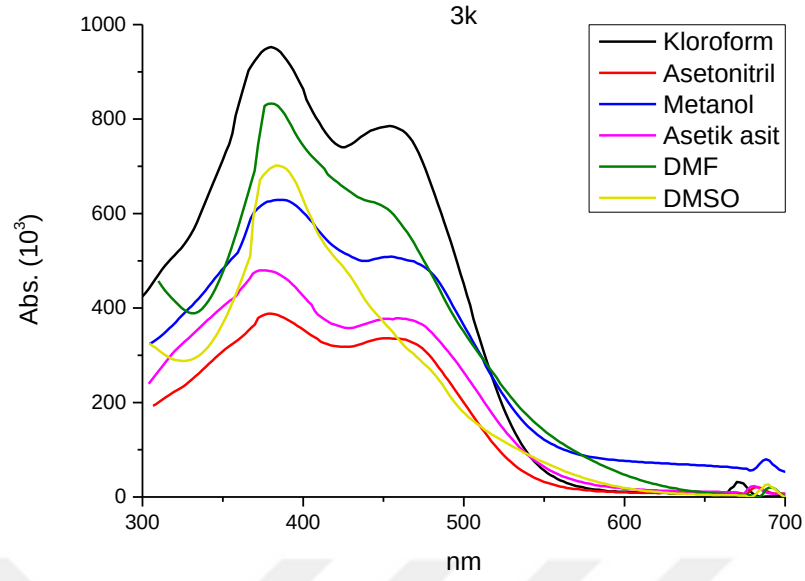
Şekil 4.49: 3i'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.48); 3i bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3i bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (460 nm) göre, DMSO (426 nm) ve DMF (446 nm)’ de hipsokromik kayma gözlenirken, asetik asit (462 nm), asetonitril (454 nm) ve metanol (466 nm)’ de net bir kayma gözlenmemiştir.



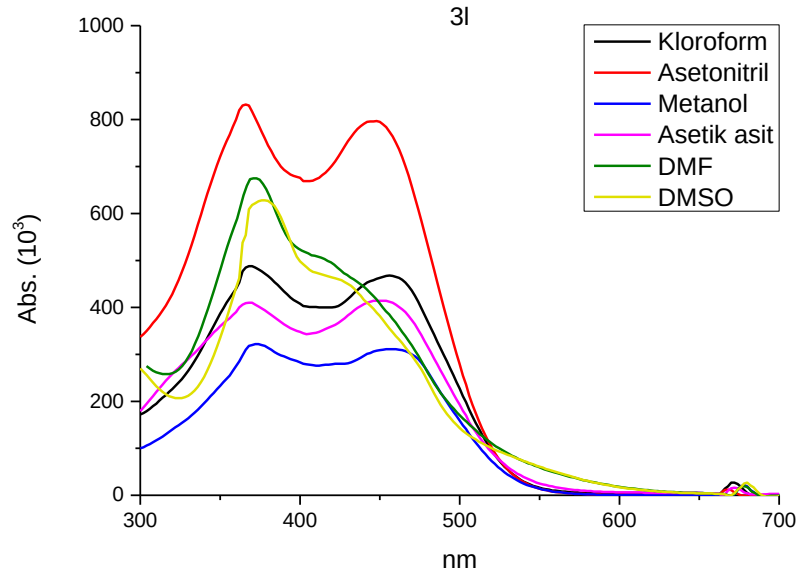
Şekil 4.50: 3j’nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.49); 3j bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3j bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (460 nm) göre, DMF (448 nm), DMSO (450 nm) ve asetonitril (450 nm)’ de hipsokromik kayma gözlenirken, asetik asit (456 nm) ve metanol (462 nm)’ de net bir kayma gözlenmemiştir.



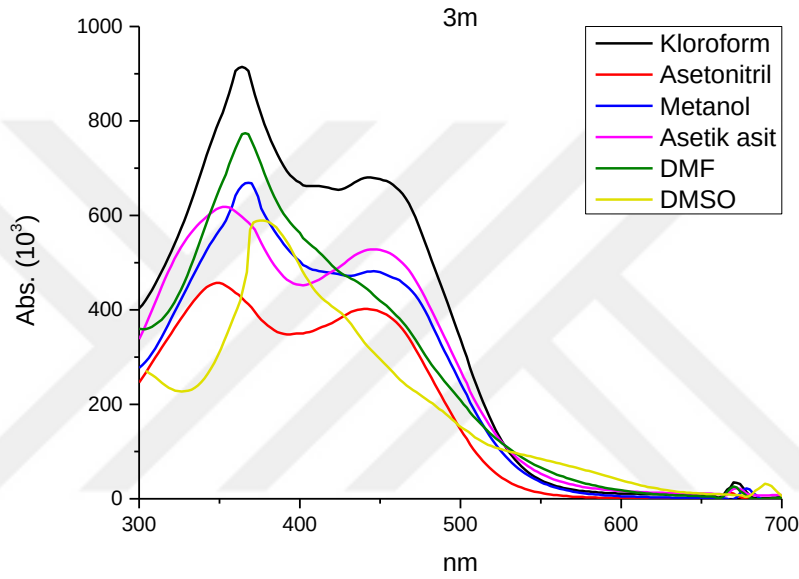
Şekil 4.51: 3k' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.50); 3k bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3k bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMF' de ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (454 nm) göre, DMF (445 nm), DMSO (425 nm)' da hipsokromik kayma gözlenirken, asetonitril (452 nm),asetik asit (460 nm) ve metanol (455 nm)'de net bir kayma gözlenmemiştir.



Şekil 4.52: 3l'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.51); 3l bileşiği DMSO ve DMF hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3l bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO ve DMF’ de ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (456 nm) göre, DMF (415 nm),DMSO (426 nm)’ da hipsokromik kayma gözlenirken, asetonitril (448 nm),asetik asit (452 nm) ve metanol (460 nm)’de net bir kayma gözlenmemiştir.



Şekil 4.53: 3m’nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Absorpsiyon spektrumuna göre (Şekil 4.52); 3m bileşiği DMSO hariç tüm çözücülerde iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu durumda 3m bileşiğinin bu çözücüler içinde 2 farklı tautomerik formda olduğu düşünülmüştür. DMSO’ da ise ikinci absorpsiyon piki omuz şeklindedir. Kloroforma (442 nm) göre,DMSO (425 nm)’ dahipsokromik kayma, DMF (462 nm)’ de batokromik kayma gözlenirken,asetonitril (440 nm), asetik asit (446 nm) ve metanol (446 nm)’ de net bir kayma gözlenmemiştir.

Tablo 4.4: Bileşiklerin (3a-3m) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi (nm).

Madde no	Kloroform	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	DMF	DMSO
3a	452, 354	448, 348	452, 355	456, 354	438, 362	418-o, 368
3b	454, 370	458, 368	472, 382	466, 374	456, 370	464, 374
3c	452, 366	454, 365	458, 370	462, 368	447, 370	558-o, 445-o, 378
3d	450, 360	450, 355	458, 368	458, 362	446, 372	563-o, 430-o, 381
3e	450,359	454, 362	458, 369	464, 368	444, 370	424-o, 375
3f	452, 354	452, 350	466, 359	460, 348	448, 373	428-o, 378
3g	454, 364	454, 359	450,366	460, 367	448, 370	425-o, 378
3h	456, 364	452, 356	466, 367	458, 359	448, 376	428-o, 378
3i	460, 364	454, 354	466, 369	462, 364	446, 370	426-o, 380
3j	460, 368	450, 356	462, 368	456, 359	448, 372	450-o, 375
3k	454, 380	452, 378	455, 387	460, 374	445-o, 380	425-o, 383
3l	456, 368	448, 370	460, 368	452, 370	415-o,372	426-o, 376
3m	442, 360	440, 348	446, 368	446, 352	462-o, 366	425-o, 380

4.2.2 UV-Vis Spektrumlarına Sübstitüent Etkisi

3a-3m bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent etkileri Tablo 4.6 dikkate alınarak incelenmiştir.

Tablo 4.6’ da görüldüğü gibi kuvvetli elektron çekici olan nitro grubu aromatik halkanın o- ve m- köşelerine bağlandığında 3a bileşiğine göre metanol, DMF ve DMSO içinde absorpsiyon spektrumunda batokromik kaymaya sebep olurken, kloroform, asetonitril ve asetik asitte net bir değişim gözlenmemiştir. Nitro grubu halkanın p- köşesine bağlandığında ise 3a bileşiğine göre tüm çözücüler içinde absorpsiyon spektrumunda batokromik kaymaya neden olmuştur. Elektron çekici gruplardan zayıf elektron çekici olan klor sübstitüenti aromatik halkanın o-, m- ve p- köşelerine bağlandığında 3a bileşiğine göre metanol, DMF ve DMSO içinde absorpsiyon spektrumunda batokromik kaymaya sebep olurken, kloroform, asetonitril ve asetik asitte net bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 4.6' da görüldüğü gibi kuvvetli elektron verici metoksi grubu aromatik halkanın o-, m- ve p- köşelerine bağlandığında kloroform hariç diğer tüm çözücüler içinde absorpsiyon spektrumunda 3a bileşiğine göre batokromik kaymaya sebep olurken, kloroformda net bir değişim gözlenmemiştir. Aynı şekilde zayıf elektron verici olan metil grubu aromatik halkanın m- ve p- köşelerine bağlandığında asetonitril, metanol, asetik asit, DMF ve DMSO içinde absorpsiyon spektrumunda 3a' ya göre batokromik kayma gözlenirken, kloroform içinde net bir değişim gözlenmemiştir. Metil grubu aromatik halkanın o- köşesine bağlandığında ise 3a' ya göre DMF ve DMSO içinde absorpsiyon spektrumunda batokromik kayma gözlenirken, kloroform, asetonitril, metanol ve asetik asit içinde absorpsiyon spektrumunda hipsokromik kayma gözlenmiştir.

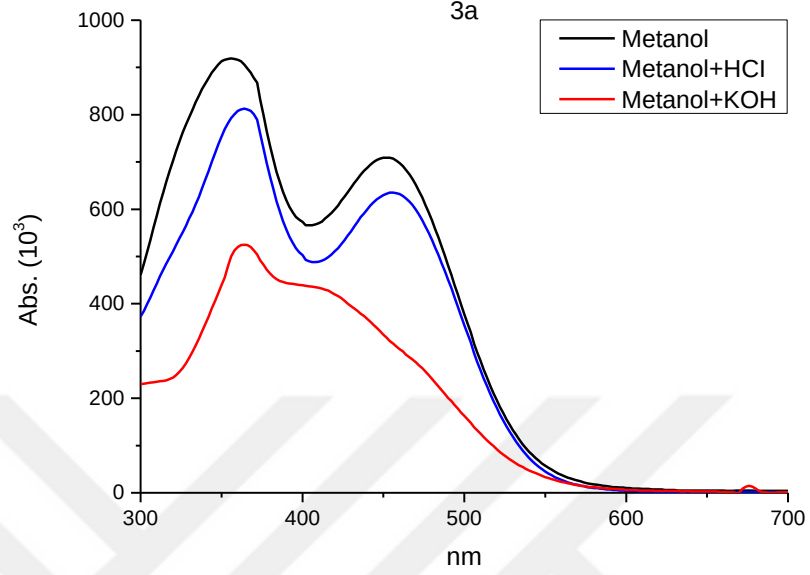
4.2.3 UV-Vis Spektrumlarına Asit-Baz Etkisi

Bölüm 3.4.1' de sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine inorganik asit-baz etkisi metanol çözeltisine HCl ve KOH eklenerek ayrı ayrı incelenmiştir.

Sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine organik asit ve bazın etkisini incelemek için kloroform çözeltisine piperidin eklenmiştir. Asidik ortam için ise asetik asitte gözlenen spektrum incelenmiştir.

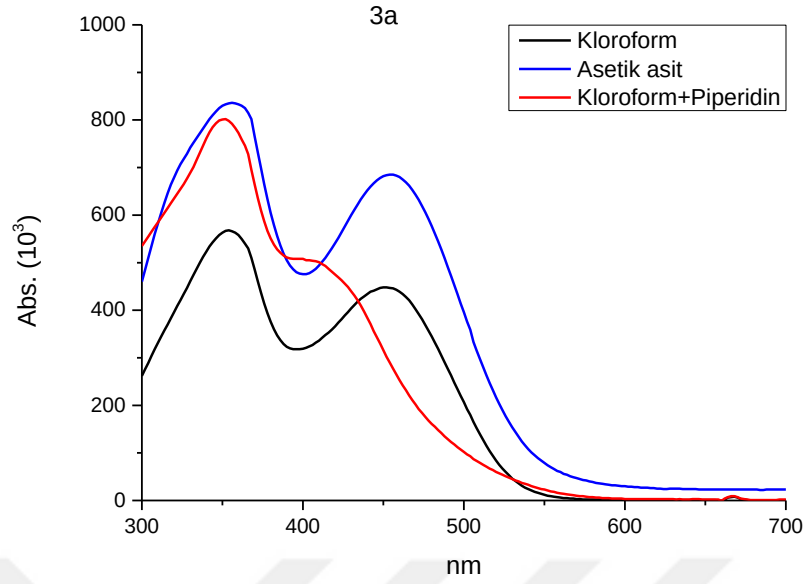
UV-Vis. Spektrumlarında gözlenen değişiklikler 3a-3m bileşikler için Tablo 4.7'de verilmiştir.

4.2.3.1 3-((3'-amino-4'-(arilazo)-1-fenilpirazol)-5'-ilazo)-4-hidroksi kumarin (3a-3m)



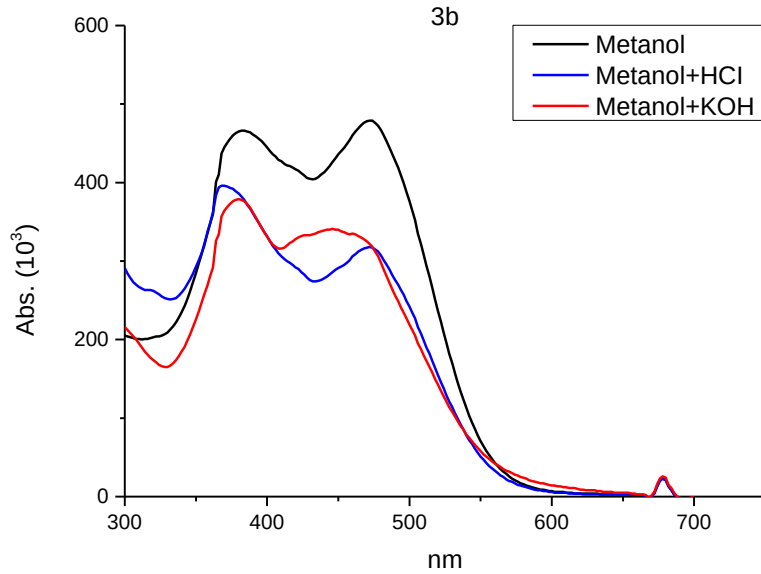
Şekil 4.54: 3a'nın metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3a bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.53) metanolde (452 nm), HCl (456 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (412 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.55: 3a'nın absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

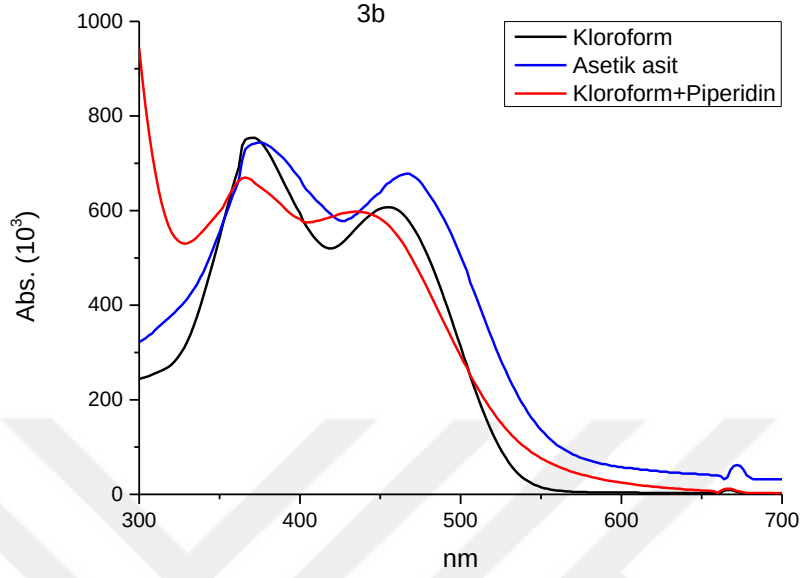
3a bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.54) kloroforma göre (452 nm), asetik asitte (456 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (411 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.56: 3b'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

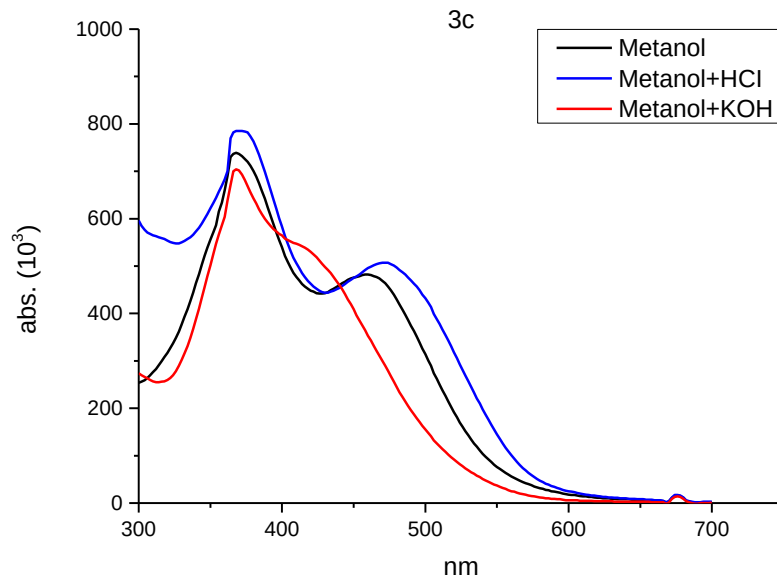
3b bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.55) metanolde (472 nm), HCl (472 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir

değişiklik olmadığı, KOH (446 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



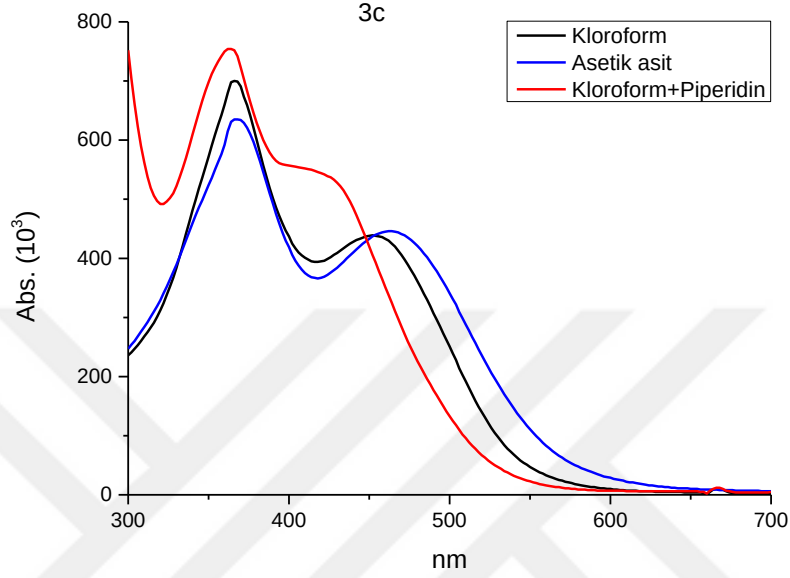
Şekil 4.57: 3b'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3b bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.56) kloroforma göre (454 nm), asetik asitte (466 nm) batokromik kayma, piperidin eklenmiş kloroformda ise (436 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



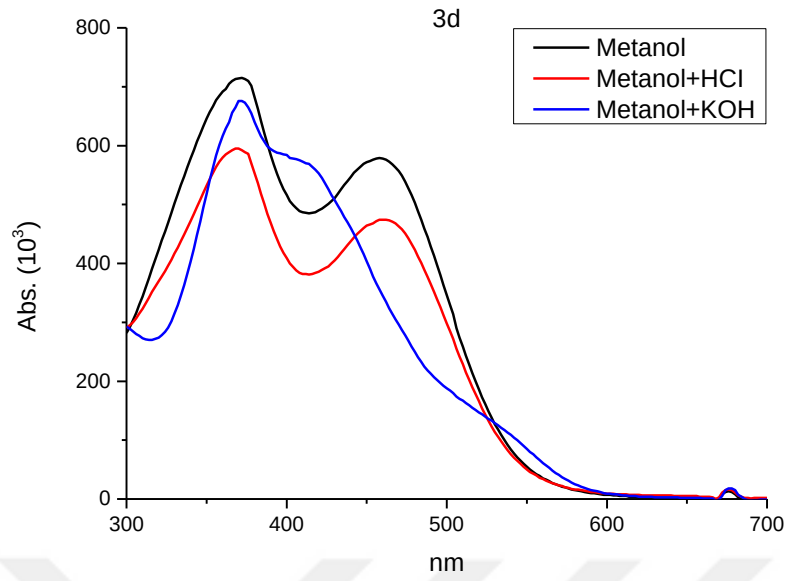
Şekil 4.58: 3c'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3c bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.57) metanolde (458 nm), HCl (472 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında batokromik kayma, KOH (420 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



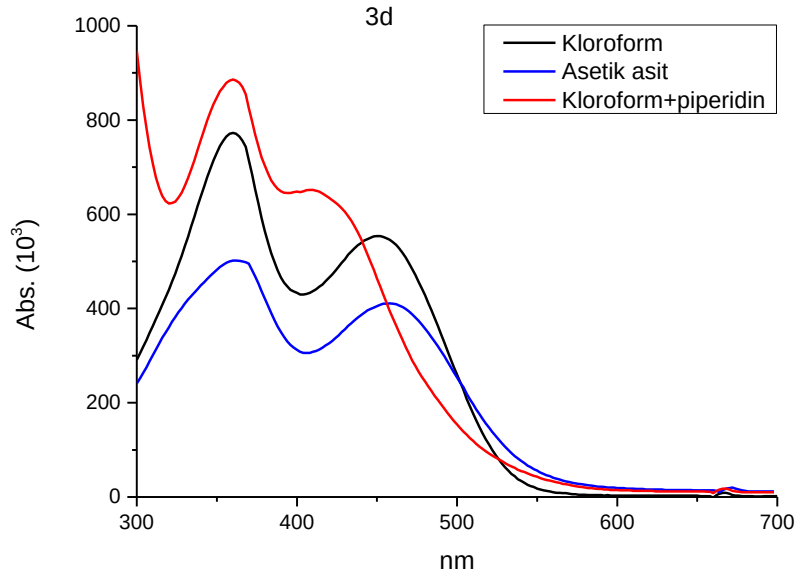
Şekil 4.59: 3c'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3c bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.58) kloroforma göre (452 nm), asetik asitte (462 nm) batokromik kayma, piperidin eklenmiş kloroformda ise (427 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.60: 3d'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

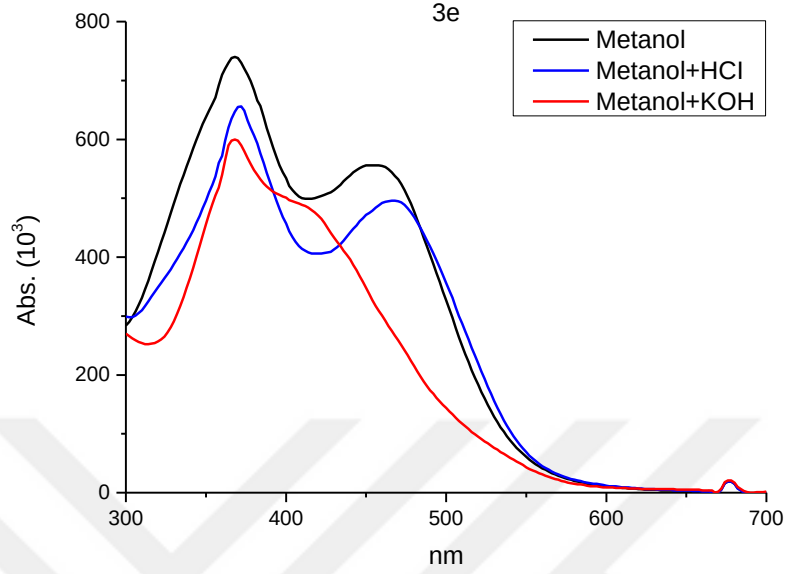
3d bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.59) metanolde (458 nm), HCl (460 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (412 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.61: 3d'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

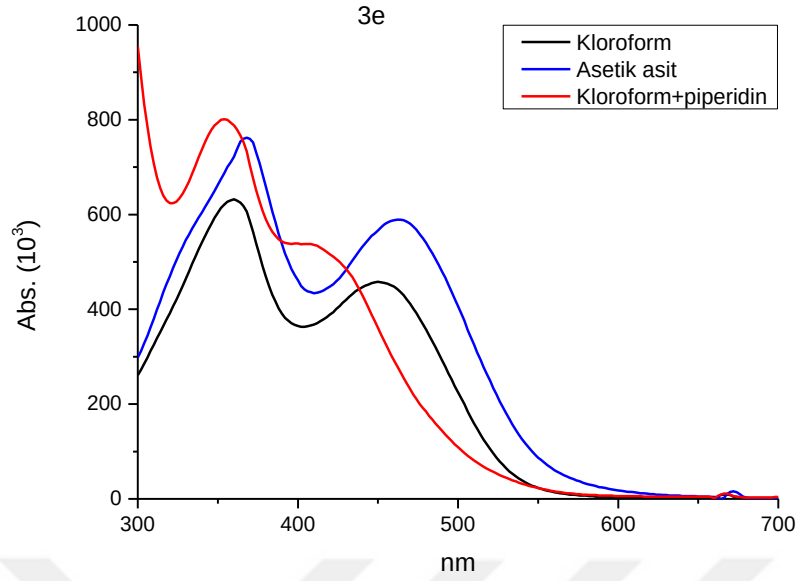
3d bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.60) kloroforma göre (450 nm), asetik asitte (458 nm) bir

değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (411 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



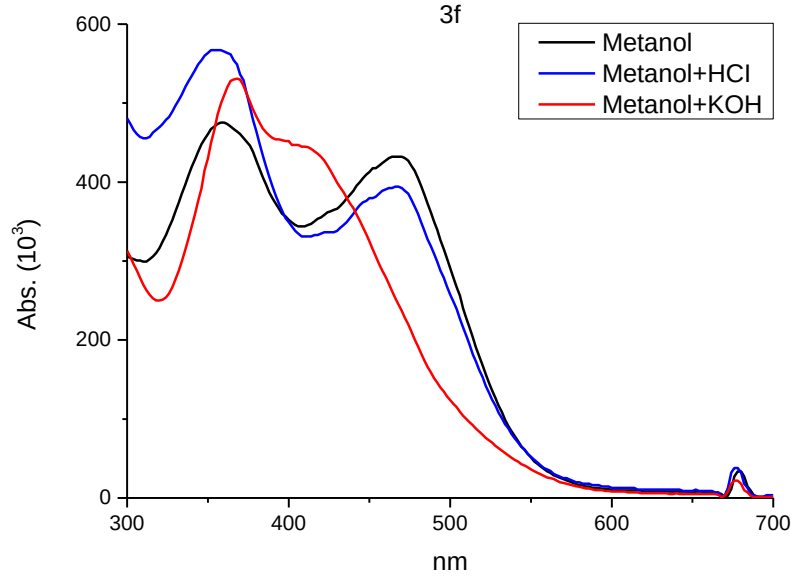
Şekil 4.62: 3e'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3e bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.61) metanolde (458 nm), HCl (466 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (418 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.63: 3e'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

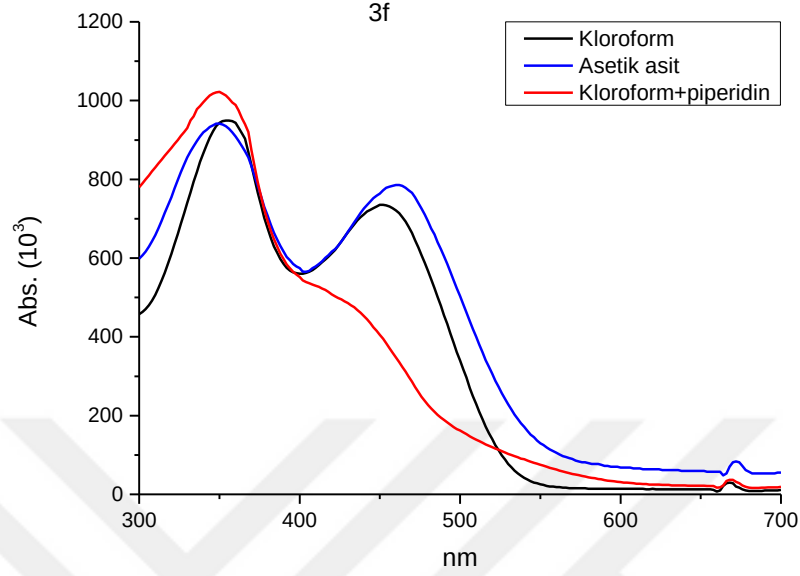
3e bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.62) kloroforma göre (450 nm), asetik asitte (464 nm) batokromik kayma, piperidin eklenmiş kloroformda ise (411 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.64: 3f'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

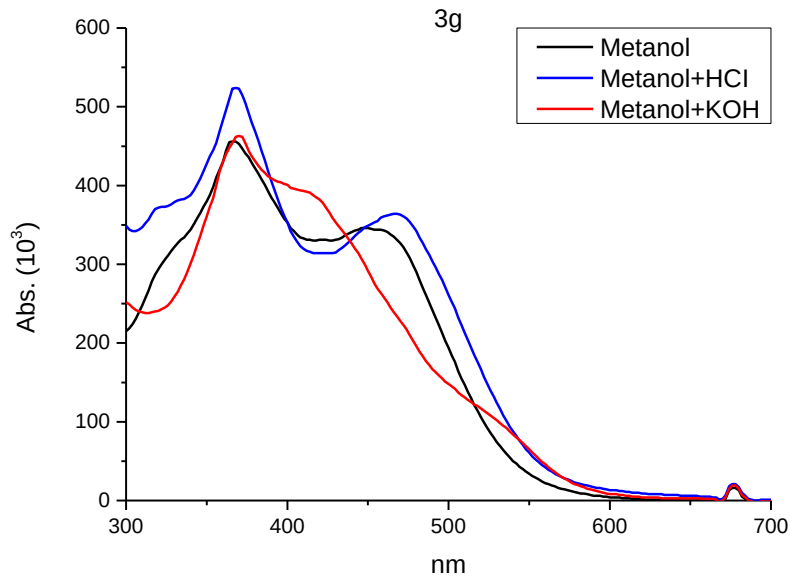
3f bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.63) metanolde (466 nm), HCl (466 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir

değişiklik olmadığı, KOH (424 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



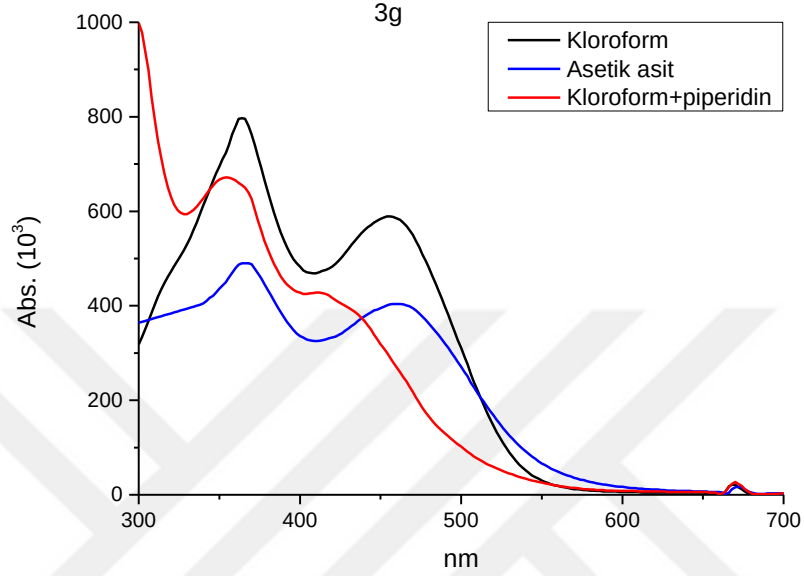
Şekil 4.65: 3f'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3f bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.64) kloroforma göre (452 nm), asetik asitte (460 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (426 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



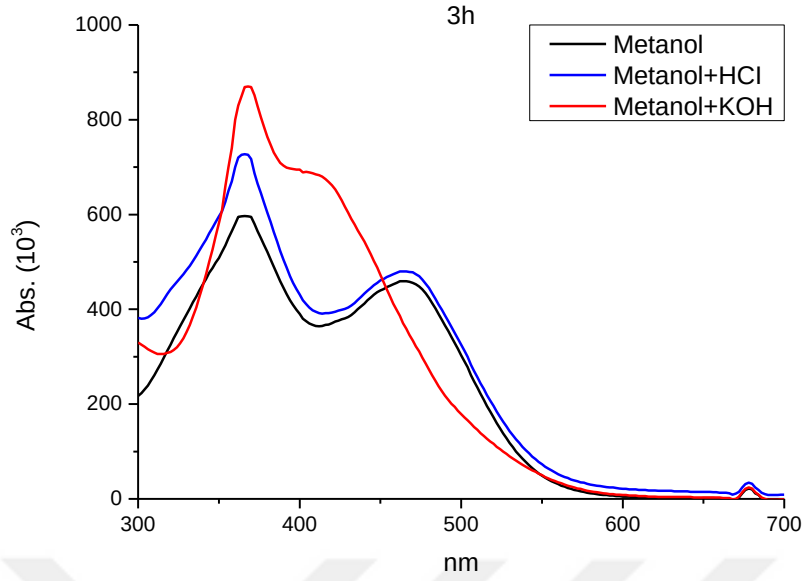
Şekil 4.66: 3g'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3g bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.65) metanolde (450 nm), HCl (466 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında batokromik kayma, KOH (417 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



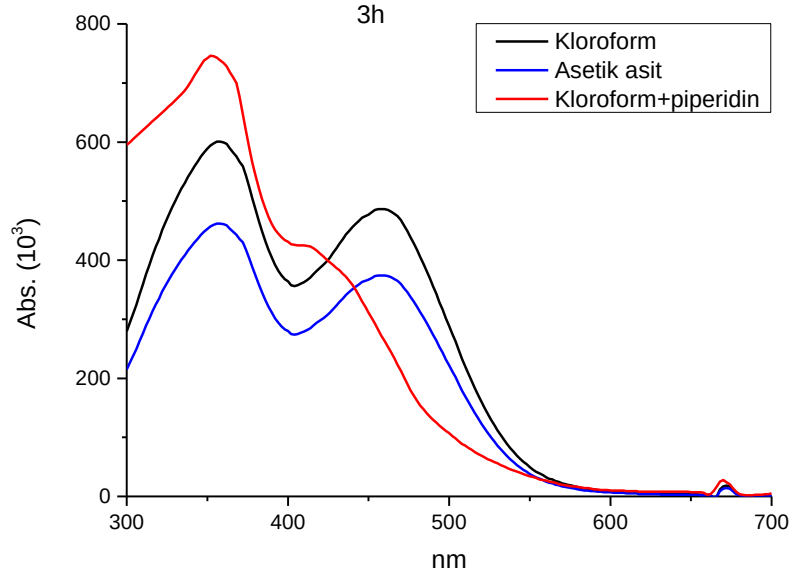
Şekil 4.67: 3g'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3g bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.66) kloroforma göre (454 nm), asetik asitte (460 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (411 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.68: 3h'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

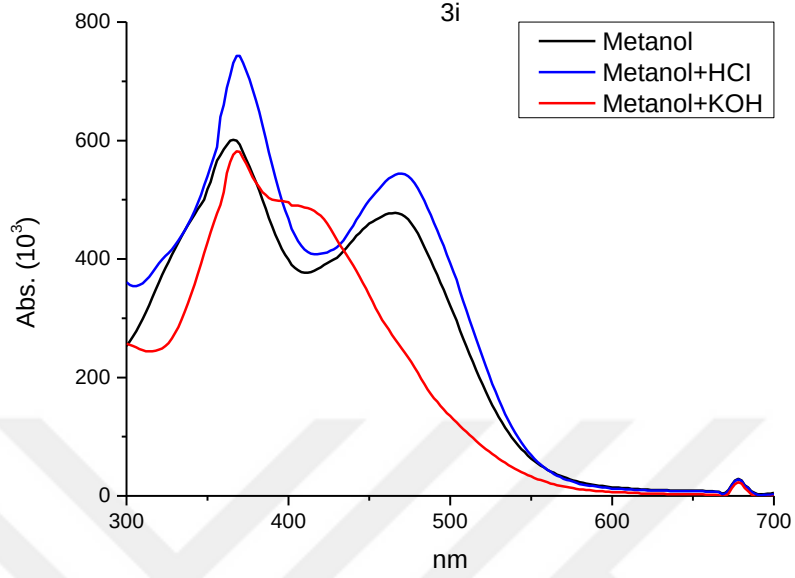
3h bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.67) metanolde (466 nm), HCl (466 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (416 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.69: 3h'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

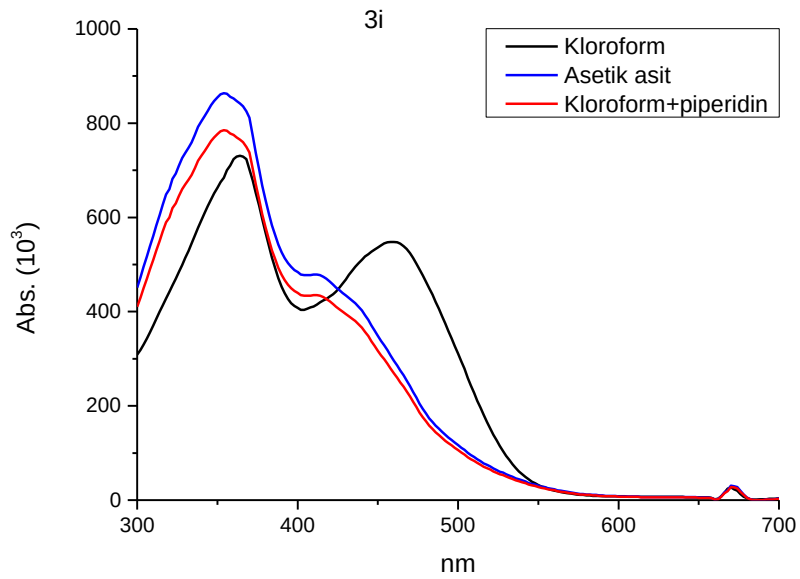
3h bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.68) kloroforma göre (456 nm), asetik asitte (458 nm) bir

değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (415 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



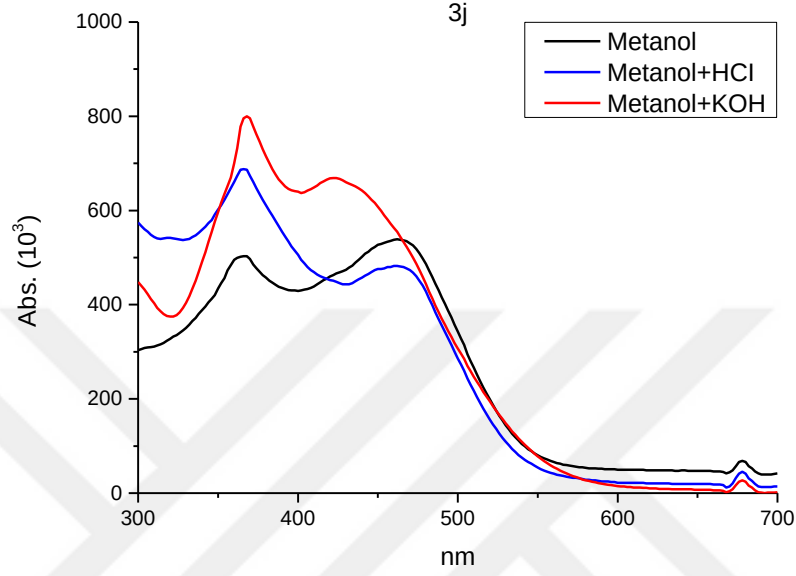
Şekil 4.70: 3i'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3i bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.69) metanolde (466 nm), HCl (470 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında batokromik kayma, KOH (419 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



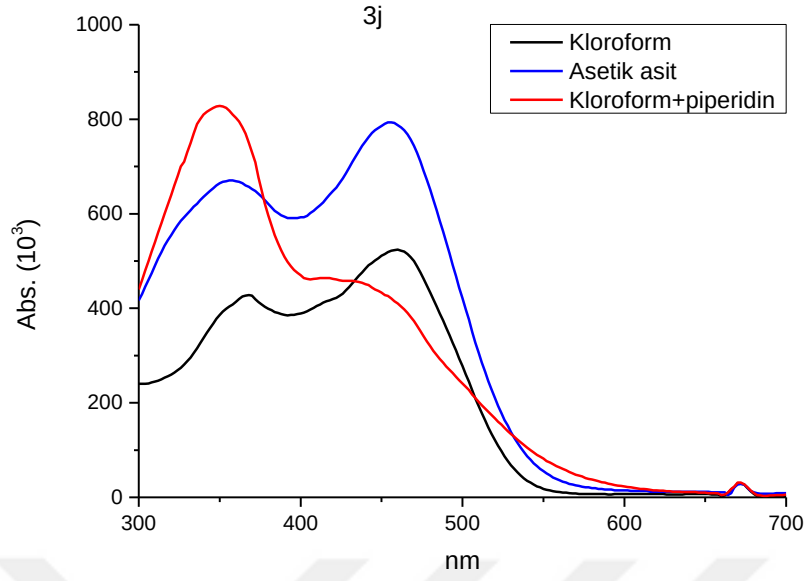
Şekil 4.71: 3i'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3i bileşığının organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.70) kloroforma göre (460 nm), asetik asitte (462 nm) bir değışiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (408 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



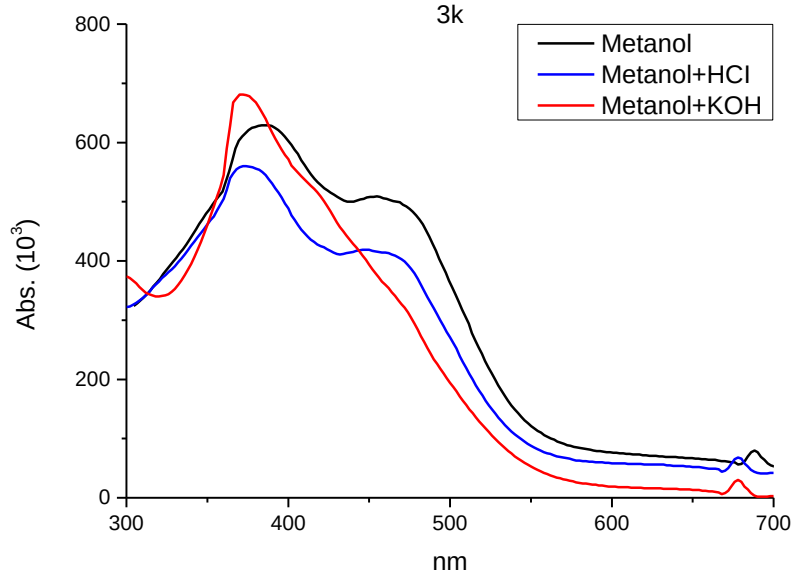
Şekil 4.72: 3j'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3j bileşığının asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.71) metanolde (462 nm), HCl (462 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değışiklik olmadığı, KOH (422 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.73: 3j'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

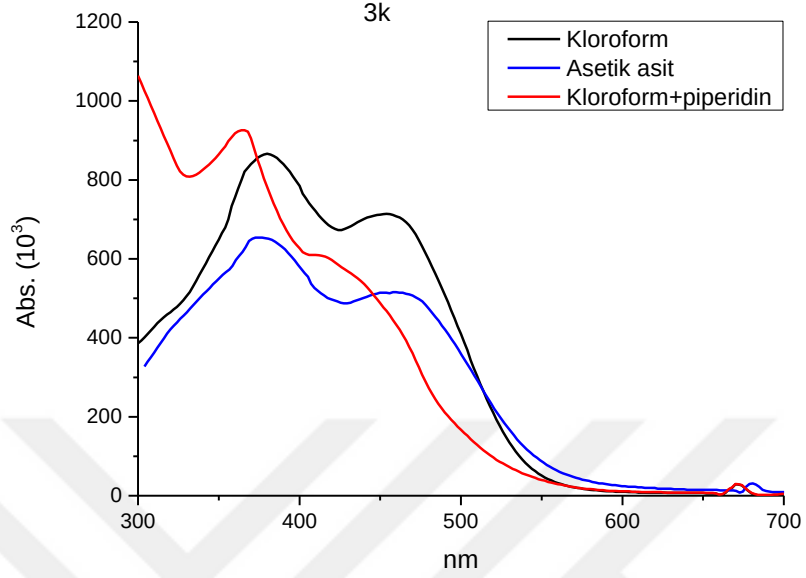
3j bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.72) kloroforma göre (460 nm), asetik asitte (456 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (434 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.74: 3k'nın metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

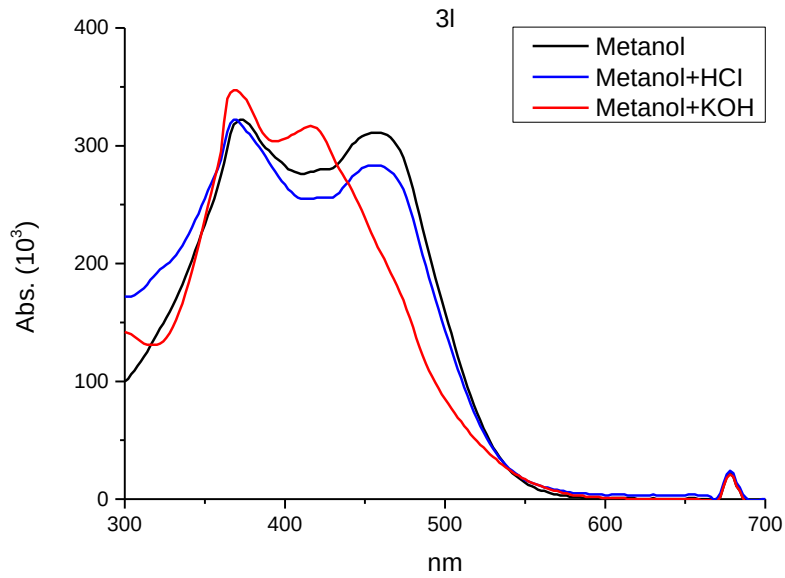
3k bileşiğinin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.73) metanolde (448 nm), HCl (448 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir

değişiklik olmadığı, KOH (417 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



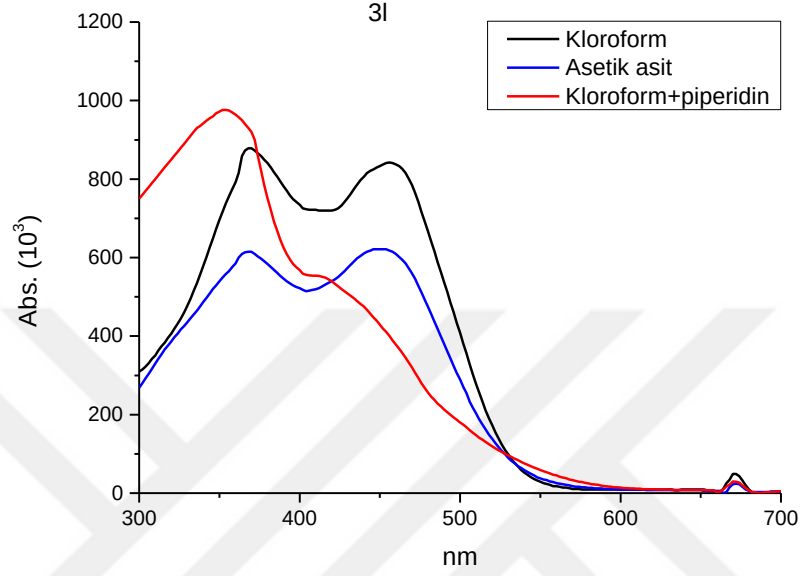
Şekil 4.75: 3k'nın absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3k bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.74) kloroforma göre (454 nm), asetik asitte (454 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (430 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



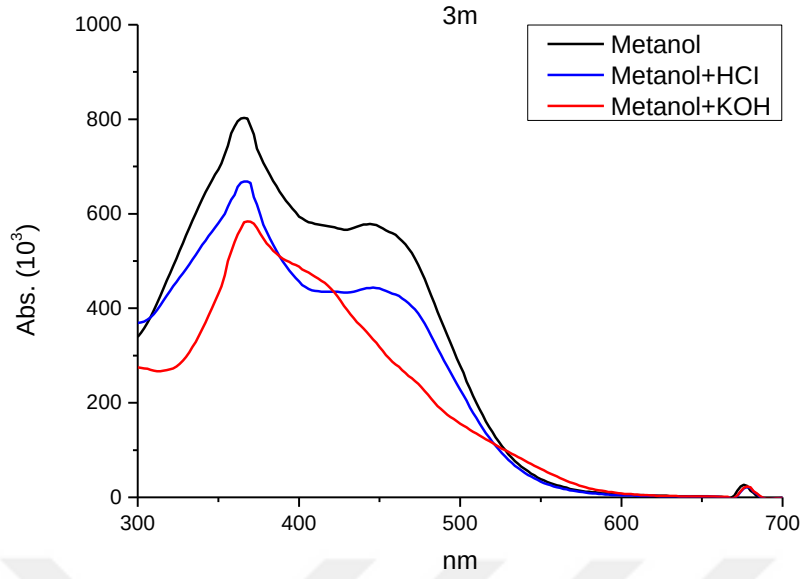
Şekil 4.76: 3l'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

31 bileşiminin asidik-bazik ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.75) metanolde (460 nm), HCl (460 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (416 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



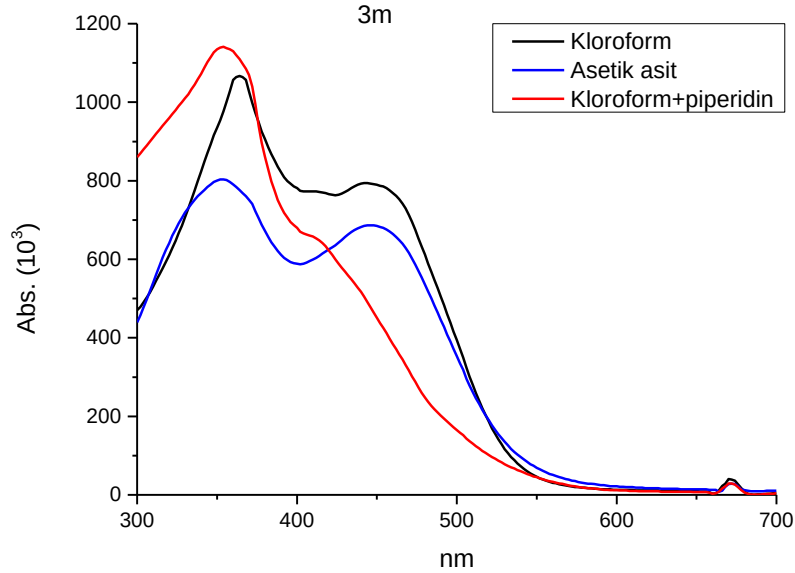
Şekil 4.77: 31'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

31 bileşiminin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.76) kloroforma göre (456 nm), asetik asitte (452 nm) bir değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (413 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.78: 3m'nin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3m bileşiğinin asidik-bazık ortamda alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.77) metanolde (446 nm), HCl (446 nm) eklenmesiyle absorpsiyon bandında bir değişiklik olmadığı, KOH (419 nm) eklenmesiyle ise hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.79: 3m'nin absorpsiyon spektrumuna organik asit-baz etkisi.

3m bileşiğinin organik asit ve baz kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.78) kloroforma göre (442 nm), asetik asitte (446 nm) bir

değişiklik olmadığı, piperidin eklenmiş kloroformda ise (414 nm) hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.

Tablo 4.5: (3a-3m) absorpsiyon spektrumlarının asidik-bazik ortamlardaki maksimum dalga boyları (nm).

	Metanol	Metanol+H Cl	Metanol+ KOH	Kloroform	Asetik asit	Kloroform+ piperidin
3a	452, 355	456, 363	412-o, 366	452, 354	456, 354	411-o, 352
3b	472, 382	472, 370	446, 380	454, 370	466, 374	436, 368
3c	458, 370	472, 373	420-o, 370	452, 366	462, 368	427-o, 362
3d	458, 368	460, 370	412-o, 370	450, 360	458, 362	411-o, 360
3e	458, 369	466, 371	418-o, 369	450,359	464, 368	411-o, 354
3f	466, 359	466, 358	424-o, 368	452, 354	460, 348	426-o, 350
3g	450, 366	466, 368	417-o, 371	454, 364	460, 367	411-o, 354
3h	466, 367	466, 368	416-o, 370	456, 364	458, 359	415-o, 352
3i	466, 369	470, 370	419-o, 369	460, 364	462, 364	408-o, 364
3j	462, 368	462, 367	422, 367	460, 368	456, 359	434-o, 364
3k	455, 387	448, 368	417-o, 370	454, 380	460, 374	430-o, 364
3l	460, 368	460, 368	416-o, 370	456, 368	452, 370	413, 353
3m	446, 368	446, 368	419-o, 368	442, 360	446, 352	414-o, 364

5. KAYNAKLAR

Ayare, N. N., Ramugade, S. H. And Sekar, N., “Photostable coumarin containing azo dyes with multifunctional property”, *Dyes pigments*, 163, 692-699, doi:10.1016/j.dyepig.2018.12.050, (2019).

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

Gharami, S., Sarkar, D., Ghosh, P., Acharyya, S., Aich, K., Murmu, N. And Mondal, T. K., “A coumarin based azo-phenol ligand as efficient fluorescent “OFF-ON-OFF” chemosensor for sequential detection of Mg^{2+} and F^{-} : Application in live cell imaging and as molecular logic gate”, *Sens. Actuators B Chem.*, 253, 317–325, doi:10.1016/j.snb.2017.06.148, (2017).

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

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

Karabacak Atay, Ç., Kara Y., Gökalg, M., Kara, İ., Tilki N., Karcı, F., “Disazo dyes containing pyrazole and indole moieties: Synthesis, characterization, absorption characteristics, theoretical calculations, structural and electronic properties”, *J. Mol. Liq.*, 215, 647-655, doi:10.1016/j.molliq.2016.01.031, (2016).

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

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

Madihlagan, E., B N, S., Ngaini, Z. and Hegde, G., “Synthesis, liquid crystalline properties and photo switching properties of coumarin-azo bearing

aliphatic chains: Application in optical storage devices”, *J. Mol. Liq.*, 292, 111328, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111328, (2019).

Moradi Rufchahi, E.O., Pouramir, H., Yazdanbakhsh, M. R., Yousefi, H., Bagheri, M. And Rassa, M., “Novel azo dyes derived from 8-methyl-4-hydroxyl-2-quinolone: Synthesis, UV-vis studies and biological activity”, *Chin. Chem. Lett.* 24, 424-428, doi: 10.1016/j.ccllet.2013.03.002, (2013).

Özkütük, M., İpek, E., Aydın, B., Mamaş, S. And Seferoğlu, Z., “Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin”, *J. Mol. Struct.*, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.12.032., (2016).

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

Ridd, J. H., “Nitrosation, diazotisation, and deamination”, *Quarterly Reviews, Chem. Soc. Rev.*, 15(4), 418, doi: 10.1039/QR9611500418, (1961).

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

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

Sethna, S. M., and Shah, N. M., “The chemistry of coumarins”, *Chem. Rev.*, 36(1), 1-62, doi: 10.1016/cr60113a001, (1945).

Uçkan, Ö., “Mono ve disazobenzo[c]sinnolinlerin sentezi ve spektral özelliklerinin incelenmesi”, *Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara*, (2010).

Üzdürmez, A. F., *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Switzerland, 175-176, (2003).

Van der Schueren, L., Hemelsoet, K., Van Speybroeck, V., and De Clerck, K., “The influence of a polyamide matrix on the halochromic behaviour of the pH-sensitive azo dye Nitrazine Yellow”, *Dyes pigments*, 94, 443-541, doi: 10.1016/j.dyepig.2012.02.0013, (2012).

Yazdanbakhsh, M.R., Ghanadzadeh, A. and Moradi, E., "Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants", *J.Mol. Liq.*, 163-168, doi: 10.1016/j.molliq.2007.03.005, (2007).

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

Zhao, X., Geng, J., Qian, H., and Huang, W., "pH-induced azo-keto and azo-enol tautomerism for 6-(3-methoxypropylamino) pyridin-2-one based thiophene azo dyes", *Dyes pigments*, 147, 318-326, doi:10.1016/j.dyepig.2017, (2017).

Zollinger, H., "Color chemistry synthesis, properties and applications of organic", *dyes and pigments.*, 3rd rev. ed., Wiley-Vch; (2003).

Wang, Y., Tang, B., Ma, W. and Zhang, S., "Synthesis and UV-protective properties of monoazo acid dyes based on 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone", *Procedia Eng.*, 18, 162-167, doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.026, (2011).

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kadriye KEÇEBAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : Muğla, 01.04.1991

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : kadriyenisakecebas@gmail.com

İletişim Adresi : Yeni Mah. Ahmet Gazi Cad. No:7A
Daire:5 MUĞLA/FETHİYE