

**BAZI 2-[5-HİDROKSİ-4-(SÜBSTİTÜEFENİL AZO)-2H-PİRAZOL-3-İL AZO]-İNDAN-1,3-DİON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmigül KARAYÜNLÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

İsmigül KARAYÜNLÜ tarafından hazırlanan BAZI 2-[5-OKSO-4-(S BST T E FEN LAZO)-2,5-D H DRO-1H-P RAZOL-3- LAZO]- NDAN-1,3-D ON T REVLER N N SENTEZ  VE BAZI  ZELL KLER N N  NCELENMES  adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tahsin UYAR
Tez Danışmanı, Kimya

Bu alışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman PATIR
Kimya , Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Tahsin UYAR
Kimya, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Kimya, Gazi Üniversitesi

Tarih : 15/02/2008

Bu tez ile G. . Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

İsmigül KARAYÜNLÜ

**BAZI 2-[5-OKSO-4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-2,5-DİHİDRO-1H-PIRAZOL-3-İL AZO]-İNDAN-1,3-DİON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

İsmigül KARAYÜNLÜ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2008**

ÖZET

o-, m-, p-sübtitüe karbosiklik aminlerle diazonyum tuzu hazırlanmış, hazırlanan diazonyum tuzları etilsiyano asetat ile kenetlenerek siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esteri elde edilmiş, bu ürün hidrazin monohidratla halka kapatılarak 5-amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3-ol sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yeniden diazonyum tuzu hazırlanmış ve 1,3-indandionun 2-konumundan kenetlenmesiyle 2-[5-okso-4-(sübstitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları ¹H-NMR, MS, FT-IR ile aydınlatılmıştır. Ayrıca UV-VIS ile bileşiklerin çözücü, derişim ve asit-baza karşı olan davranışları incelenmiştir.

Bilim kodu : 201.1.112
Anahtar kelimeler :Azoboyar maddeler, bisazo boyarmaddeler, heterosiklik boyarmaddeler,diazine, 1,3- indandion
Sayfa adedi : 110
Tez yöneticisi : Prof. Dr. Tahsin UYAR

**THE SYNTHESSES OF 2-[5-OXSO-4-(SUBSTITUTED PHENYLAZO)-2,5-DIHYDRO-2H-PYRAZOL-3-YLAZO]-INDAN-1,3-DIONES AND INVESTIGATION OF ELECTRONIC SPECTRA OF THE COMPOUNDS
(M. Sc. THESIS)**

İsmigül KARAYÜNLÜ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2008

ABSTRACT

Diazonium salts were prepared with the use o-, m-, p-substituted anilines and cyano-(substituted phenylazo)-acetic acid ethyl ester was prepared by the coupling reaction of diazonium salts with ethyl cyanoacetate and finally 5-Amino-4-(substituted phenylazo)-1*H*-pyrazol-3-ol was obtained by the ring close of this compound with hydrazinemonohydrate. The diazonium salts of these compounds were prepared again and 2-[5-oxo-4-(substituted phenylazo)-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-ylazo]-indan-1,3-diones was prepared by the coupling of 1,3-indandione at 2-position. The structures of the products synthesized were elucidated by ¹H-NMR, MS and FT-IR spectrum. Also the behavior of the compounds with the solvent, concentration and acid-base was investigated with the use of UV-visible spectroscopy.

Science Code : 201.1.112
Key Words : Azodyes, bisazodyes, heterocyclic azodyes, diazine, 1,3-indandione
Page Number : 110
Advisor : Prof. Dr. Tahsin UYAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, her türlü konuda ilgi ve desteğini gördüğüm, deneylerimin her aşamasında bulunarak çalışma azmimi artıran sayın danışman hocam Prof. Dr. Tahsin UYAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili babam İsmail Karayünlü, sevgili annem Sultan Karayünlü ve kardeşim Hüseyin Karayünlü' ye sonsuz teşekkür ederim...

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

Bazı analizlerimde bölümdeki cihazların kullanılmasında bana yardımcı olan sayın Şükrü KALAYCI ve sayın Ferhat ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arzu AKDAĞ, Seda BAŞ, Ergünel DEMİRBAĞ, Nuray DUMAN, Hülya DEMİR, Sırmagül SAMET ERTÜRK, Eylem TURAN ve çok sevgili laboratuvar çalışma arkadaşım Selin KINALI' ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımı proje kapsamında destekleyen Gazi Üniversitesi'ne ve TÜBİTAK'a ve ayrıca verdiği yurt içi yüksek lisans bursuyla bana maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	6
2.1.1. Pigmentler	6
2.1.2. Boyarmaddeler	7
2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	8
2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler	8
2.4. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi	9
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	16
3.1. Araç ve Gereçler.....	16
3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler.....	16
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	16
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	17
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri	19

Sayfa

4. DENEL KISIM	23
4.1. Siyano-(süstitüe fenilazo)-asetik asit etil esteri sentezi.....	23
4.1.1. Diazonyum tuzlarının hazırlanması.....	23
4.1.2. Kenetlenme tepkimesi.....	23
4.2. 5-Amino-4-(süstitüe fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol sentezi.....	24
4.3. 2-[5-okso-4-(süstitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion sentezi.....	25
4.3.1. Diazonyum tuzlarının hazırlanması.....	25
4.3.2. Kenetlenme tepkimesi.....	26
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	28
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	29
5.1.1. 2-[5-okso-4-fenilazo-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan- 1,3-dion (I)	29
5.1.2. 2-[5-okso-4-(2-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (II).....	32
5.1.3. 2-[5-okso-4-(3-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan- 1,3-dion (III).....	34
5.1.4. 2-[5-okso-4-(4-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (IV).....	37
5.1.5. 2-[5-okso-4-(2-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (V).....	39
5.1.6. 2-[5-okso-4-(3-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (VI).....	42
5.1.7. 2-[5-okso-4-(4-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (VII).....	44

Sayfa

5.1.8. 2-[5-okso-4-(2-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (VIII).....	47
5.1.9. 2-[5-okso-4-(3-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (IX).....	49
5.1.10. 2-[5-okso-4-(4-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan -1,3-dion (X).....	50
5.1.11. 2-[5-okso-4-(2-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (XI).....	54
5.1.12. 2-[5-okso-4-(3-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (XII).....	57
5.1.13. 2-[5-okso-4-(4-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]- indan-1,3-dion (XIII).....	59
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	64
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi.....	85
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Süstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	100
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esterlerinin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları	24
Çizelge 4.2. 5-Amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ollerin verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime noktaları.....	25
Çizelge 4.3. 2-[5-okso-4-(sübstitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dionların verimleri,kristallendirme çözücüleri ve bozuma noktaları.....	27
Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm).....	84
Çizelge 5.2. Bileşiklerin metanol içinde derişim, asit-baz etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm).....	99
Çizelge 5.3. Bileşiklerin metanol içinde sübstitüent etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm).....	103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Japp-Klingemann tepkimesi ile ilgili yapılan ilk çalışma.....	10
Şekil 3.1 Nitrozolama basamakları.....	18
Şekil 3.2 Diazonyum katyonunun oluşumu.....	18
Şekil 5.1. Elde edilen boyarmaddelerin tautomerik formları.....	28
Şekil 5.2. Bileşik I'ın KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 5.3. Bileşik I'ın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 5.4. Bileşik I'ın kütle spektrumu.....	31
Şekil 5.5. Bileşik II' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 5.6. Bileşik II' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 5.7. Bileşik II' nin kütle spektrumu.....	34
Şekil 5.8. Bileşik III' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 5.9. Bileşik III' ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	36
Şekil 5.10. Bileşik III' ün kütle spektrumu.....	36
Şekil 5.11. Bileşik IV' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	38
Şekil 5.12. Bileşik IV' ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 5.13. Bileşik IV' ün kütle spektrumu	39
Şekil 5.14. Bileşik V' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	40
Şekil 5.15. Bileşik V' in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.16. Bileşik V' in kütle spektrumu.....	41
Şekil 5.17. Bileşik VI' nın KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 5.18. Bileşik VI' nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.19. Bileşik VI' nın kütle spektrumu.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 5.20. Bileşik VII' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 5.21. Bileşik VII' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.22. Bileşik VII' nin kütle spektrumu.....	46
Şekil 5.23. Bileşik VIII' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	48
Şekil 5.24. Bileşik VIII' in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 5.25. Bileşik VIII' in kütle spektrumu	49
Şekil 5.26. Bileşik IX' un KBr içinde alınan FT-IR spektrum.....	50
Şekil 5.27. Bileşik IX' un DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.28. Bileşik IX' un kütle spektrumu.....	51
Şekil 5.29. Bileşik X' un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 5.30. Bileşik X' un DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.31. Bileşik X' un kütle spektrumu.....	54
Şekil 5.32. Bileşik XI' in KBr içinde alınan FT-IRspektrumu.....	55
Şekil 5.33. Bileşik XI' in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 5.34. Bileşik XI' in kütle spektrumu.....	56
Şekil 5.35. Bileşik XII' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 5.36. Bileşik XII' nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.37. Bileşik XII' nin kütle spektrumu	59
Şekil 5.38. Bileşik XIII' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 5.39. Bileşik XIII' ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.40. Bileşik XIII' ün kütle spektrumu.....	61
Şekil 5.41. Bileşiklerin moleköl formülleri.....	62

Şekil	Sayfa
Şekil 5.41. (Devam) Bileşiklerin molekül formülleri.....	63
Şekil.5.42. Bileşik I' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil.5.43. Bileşik II' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil.5.44. Bileşik III' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	68
Şekil.5.45 Bileşik IV' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	69
Şekil.5.46. Bileşik V' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	71
Şekil.5.47. Bileşik VI' nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	72
Şekil.5.48. Bileşik VII' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	74
Şekil.5.49. Bileşik VIII' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil.5.50. Bileşik IX' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil.5.51. Bileşik X' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil.5.52. Bileşik XI' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil.5.53. Bileşik XII' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil.5.54. Bileşik XIII' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	83
Şekil 5.55. Bileşik I' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	86
Şekil 5.56. Bileşik II' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	87
Şekil 5.57. Bileşik III' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	88
Şekil 5.58. Bileşik IV' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	89
Şekil 5.59. Bileşik V' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	90
Şekil 5.60. Bileşik VI' nın metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 5.61. Bileşik VII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	92
Şekil 5.62. Bileşik VIII' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	93
Şekil 5.63. Bileşik IX' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	94
Şekil 5.64. Bileşik X' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	95
Şekil 5.65. Bileşik XI' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	96
Şekil 5.66. Bileşik XII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	97
Şekil 5.67. Bileşik XIII' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	98
Şekil 5.68. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	100
Şekil 5.69. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	101
Şekil 5.70. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	102
Şekil 5.71. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

$\lambda_{\max}$

ϵ

Açıklama

Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Maksimum absorpsiyon katsayısı

Kısaltmalar

DMSO

DMF

g

mL

cm⁻¹

nm

ppm

FT-IR

NMR

Açıklama

Dimetilsülfoksit

N,N-Dimetilformamit

gram

Mililitre

Dalga sayısı birimi

Nanometre

Kimyasal kayma

Fourier Transform Infrared

Nükleer Magnetik Rezonans

1.GİRİŞ

Boyarmaddeler, uygulandıkları bir materyale kendiliğinden ya da uygun tepkime maddeleri yardımı ile renk veren bileşiklerdir. Boyarmaddeler, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içerisinde uygulanır.

Boyarmaddelerin ilk kez ne zaman ve nasıl kullanıldığı tam olarak bilinmiyorsa da, bitki ve hayvanlardan elde edilen doğal boyarmaddelerin çok eski bir geçmişi olduğu kesindir. Eski Mısırlılar ve Çinliler bitki köklerinden, ağaç kabuklarında, likenlerden, meyvelerden, hatta bazı yumuşakça ve böceklerden elde ettikleri doğal boyarmaddelerle ipek, yün, keten ve pamuklu kumaşları birbirinden güzel renklere boyamışlardır. Bilinen ilk boyarmaddeler, bitkisel kökenli *kökboya*, *indigo* (çivit) ve *safran* ile hayvansal kökenli *Sur firfiri* (*purpura*) ve *kırmızıdır*. Bu doğal boyarmaddeler gerek doğal kaynakların kıtlığı ve erişilemezliği, gerekse boyanın uygulanması bakımından boyacı ustalarına büyük sorunlar yaratıyordu. Sözelimi, hayvansal kökenli doğal bir boyarmadde olan *Sur firfiri*, bir çeşit salyangozdan (*murex brandaris*) elde edilen erguvan rengindeki bir boyarmaddedir. Bu rengin elde edilmesi için çok zahmetli işlemler gerektiğinden ve biraz boyarmadde elde etmek için çok fazla salyangoza ihtiyaç duyulmasından, bu renge sadece zenginler sahip olabiliyordu. Eski çağlarda çok değer verilen hayvansal boyarmaddelerin biri de kırmızı böceği (*Kermes ilicis*) denen böcekten elde edilen kırmızı renkli boyaydı. Bitkisel boyarmaddelerin belki de en değerlisi ve en çok kullanılanı, günümüzde sentez yoluyla da üretilen koyu mavi renkli çivittir (indigo). *Indigofera* cinsinden bir bitki olan çivitotunun (*Isatis tinctoria*) yapraklarından uzun işlemler sonucu elde edilen mavi renkli indigo, havada kolayca yükseltgenerek pamuklu ve yünlü kumaşları boyayabiliyordu. Avrupa’ da Türk kırmızısı ya da Edirne kırmızısı olarak bilinen alizarin, kökboyası bitkisinin (*Rubia tinctorum*) kurutulmuş köklerinden elde edilen bitkisel bir boyarmaddedir. Ayrıca kına bitkisinin (*Lawsonia inermis*) öğütülmüş yapraklarından elde edilen kına, bir çiğdem türü olan safrandan (*Crocus*

sativus) elde edilen sarı renkli safran boyası ve Amerika'da yetişen bakkam ağacının odunundan elde edilen bir boyarmadde eski çağlarda çok değerli olan boyarmaddelerden bazılarıdır.

Doğal boyarmaddelerin hepsi dokuma elyafına kolay tutunamıyordu. Bu nedenle boyanacak elyafın önce mordanlanması gerekiyordu. Mordan denen maddeler boyanan kumaşın renginin zamanla atmasını önlemek için kullanılır. Bunlar boyarmaddenin kumaşın dokusuna işleyerek liflere sıkıca tutunmasına yardımcı olan mineral tuzlardır. Doğal kumaş boyalarıyla kullanılan mordanların başında şap (potasyum alüminyum sülfat), kalay (kalay klorür), krom (potasyum bikromat), demir (demir sülfat) ve bakır sülfat gelir. Bugün de uygulanan bu yöntemde, boyanın daha iyi tutması için iplik ya da kumaş önce mordan çözeltisine, sonra boyaya batırılır. Bu yöntemin belki de en büyük yararı aynı boyarmaddelerin değişik mordanlarla açıklı koyulu tonlar, hatta değişik renkler vermeleridir.

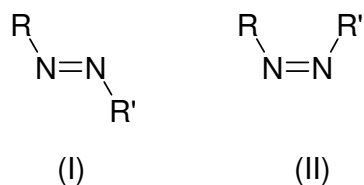
19. yüzyılda, sentezle elde edilmiş boyarmaddelerin kullanıma sunulmasından sonra doğal boyarmaddeler giderek önemini yitirdi. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu, petrolden ya da kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan sentez yolu ile hazırlanır. Bugün naylon elyafı siyaha boyamak için kullanılan bakkam, önemini koruyan tek boyarmaddedir.

1856 yılında İngiltere'de William Henry Perkin bir rastlantı sonucu ilk sentetik boyarmadde olan anilin morunu (movein) sentezledi ve sentetik boyarmadde endüstrisini başlattı. Bunu izleyen yıllarda doğal boyarmaddelerin kimyasal yapısını belirlemek ve bu bileşikler sentezleyebilmek için yoğun araştırmalara başlandı. 1868'de, taşkömürü katranından elde edilen antrasenden yapay alizarinin üretilmesi ilk büyük başarı oldu. 1880'de indigonun sentezi, ardından yeni boyarmaddelerin üretilmesiyle, 19. yüzyılın sonlarında, hammadde olarak kömür katranından elde edilen aromatik bileşikler kullanan geniş çaplı bir boyarmadde sanayii doğdu.

Boyarmaddelerin yapısında üç tür grup vardır; kromojen grup (rengi veren molekülün tamamıdır), kromofor grup (rengi neden olan doymamış bağlar içeren gruplardır ; $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi) ve oksokrom gruplar (renk şiddetini arttıran doymamış gruplardır, renk üzerinde doğrudan etkili değildirler; $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ gibi).

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına ya da uygulanma yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve sülfür boyaları olarak; uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dağılma (dispers), vat ve reaktif boyarmaddeler diye sınıflandırılırlar. Dünyada üretilen boyarmaddelerin çoğu dağılma ve reaktif boyarmaddelerdir.

İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen ve anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazobenzendir. Azo boyarmaddeleri yapısında en az bir, genellikle iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grubu ($-\text{N}=\text{N}-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla daha kararlı olan trans formunda (I) bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikler de sentezlenmiştir.



Azo boyar maddelerin, boyama güçleri yüksektir (azo boyarmaddelerin boyama gücü boyar maddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakınon boyarların boyama gücünün yaklaşık iki katıdır), kolaylıkla elde edilebilirler, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler, sarı, turuncu ve kırmızı renkler

başta olmak üzere hemen hemen tüm renk aralığını kapsarlar, ışık ve yıkama haslıkları yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle azo boyarmaddeler tercih edilir.

Son yıllara kadar, azo boyarmaddelerin dezavantajları mor-mavi renk aralığında donuk renk vermeleriydi. Bu dezavantajı gidermek için heterosiklik halka içeren aminlerden çeşitli boyar maddeler sentezlenmiştir ve bunlardan bazılarının mor-mavi renk aralığında parlak renkler verdiği gözlenmiştir. Heterosiklik bileşikler kimyanın çeşitli dalları içinde oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir [1,2].

Heterosiklik aminlerle sentezlenen azo boyarları karbosiklik kökenli olanlarına göre daha yüksek boyama gücüne sahip olmakta, daha parlak ve batokromik renkler vermekte, özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri göstermektedir. Bu nedenle karbosiklik amin türevlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers boyar maddeler poliester ve poliamit elyafın boyanması için kullanılmaktadır. Heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeleri, sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralığında parlak ve kuvvetli renk tonları vermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı ticari önem taşıyan ürünlerde bu renk aralığına karşılık gelen azobenzen dispers boyarmaddelerinin yerlerini almışlardır [3,5]. Bununla birlikte; literatürde hem kenetlenme bileşeni hem de diazo bileşeni heterosiklik olan azo boyarmadde sayısı oldukça azdır. Yine bu tür boyarmaddelerin renk ve kimyasal yapı arasındaki bağıntıyı belirten fazla çalışma yoktur.

Bizim çalışmalarımızda, sübstitüe karbosiklik aminlerle aktif metilen bileşikleri arasında Japp-Klingemann tipi tepkimeler yoluyla azo ve hidrazo yapısında bileşikler sentezlemek, sonra halka kapanmasıyla pirazol tipi halka ve ardından bu bileşiği 1,3-indandion'a 2-konumundan kenetleyerek *bisazo* yapıda boyarmaddeler elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için, *o*-,*m*-,*p*-sübstitüe anilinler ve etil siyanoasetat kullanılmış, meydana gelen azo bileşiği

hidrazinle halkalaştırılmış, sonra heterohalka üzerindeki amino grubu diazolanarak 1,3-indandion' a kenetlenmiştir. Bu yolla kırmızı ve turuncu arasında çeşitli tonlarda onüç yeni azo boyarmadde elde edilmiş ve bunların yapıları spektroskopik yöntemlerle kanıtlandıktan sonra, çeşitli çözücülerde Görünür Bölgedeki soğurma spektrumları incelenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{max} ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{max} ları üzerine sübstitüent etkileri araştırılmıştır ve ekstinksiyon katsayıları hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı tamamen ya da kısmen soğurma yeteneğine sahip olan maddelere renklendiriciler denilmektedir. Güneşten yeryüzüne gelen ışınlar rastladığı maddelere çarparak yansır ve gözde retinaya gelir, 400-700 nm dalgaboyu arasındaki ışınlar insan gözü tarafından algılanabilir. Bu aralıktaki bazı dalgaboylarını madde soğurur ve bunun tamamlayıcısı olan dalgaboyundaki ışık renkli olarak görülür.

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

Renklendiriciler en geniş anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılabilirler. Bu terimler arasında çok kesin farklar olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir alt grubu olarak kabul edilmektedir.

2.1.1. Pigmentler

Pigmentler, doğadan saflaştırılarak veya sentetik yollarla elde edilen, bağlayıcı ve çözücüler içinde çözünmeyen toz halindeki katı taneciklerdir. Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen partiküler bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer,

plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanırlar. Boyarmaddelerin aksine pigmentlerin birlikte kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmez. Pigment olarak kullanılan renkli maddeler, doğal veya sentetik, anorganik, organik veya her iki sınıfa mensup bileşikler karışımı olabilir. Pigmentler; suda çözünmemek, ışıktan ve atmosferik etkilere zarar görmemek, yağlarda çözünmemek veya az çözünmek ve uygulandığı yere iyice kenetlenip kalmak gibi özelliklere sahiptirler. Pigmentlerin özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi pigmentlerin olumsuz özelliklerindendir.

2.1.2. Boyarmaddeler

Boyarmadde; bir materyale kendiliğinden veya uygun bağlayıcılar sayesinde renk veren maddelerdir. Uygulandıkları materyale renklilik kazandırır. Bugün kullanılan bütün boyarmaddeler büyük oranda sentez ürünüdür. Bitkilerden veya hayvansal kaynaklardan üretilen boyarmaddeler de vardır. Bunlar, el sanatları, hobi ve ilkel kültürlerde kullanılırlar. Boyarmaddeler, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içerisinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir.

Ticari olarak kullanılan boyarmaddelerin %50' ye yakını dağılma (dispers) boyalar, bunun da %70 kadarı azo boyalarıdır. Bunun nedeni, azo boyarmaddelerin boyama güçlerinin yüksek, çıkış maddelerinin ucuz, elde edilmelerinin kolay olmasının yanı sıra çok geniş renk aralığını kapsamaları ve haslık özelliklerinin iyi olmasıdır. Azo boyarmaddelerin mor-mavi renk aralığında donuk renkler vermeleri dezavantaj olarak gösterilse de, son yıllarda bu dezavantaj, heterosiklik bileşiklerin kullanılması ile bu renk aralığında da daha parlak renkler elde edilerek bertaraf edilmiştir [3].

2.2. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Tüm azo boyarmaddeleri en az bir, genellikle iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [6,7].

Azo boyar maddelerin, boyama güçleri yüksektir, kolaylıkla elde edilebilirler, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler, tüm renk aralığını kapsarlar, ışık ve yıkama haslıkları yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle azo boyarmaddeler tercih edilir.

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazo tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazo tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Bileşiğin yapısına bağlı olmakla birlikte, hidrazo yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorbsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir [8].

2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler

Dispers azo boyarmaddeler, suda çözünürlüğü çok az olan ve sentetik elyaflara sulu süspansiyonlar halinde uygulanan boyarmaddelerdir. Bu

boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde iyonlaşmayan, fakat su ile etkileşebilen $-OH$ ya da $-NH_2$ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Selüloz asetat ve naylon elyaflar için iyi bir boyarmadde değildir, fakat akrilik elyafta solmazlığı iyidir. Poliester elyaf boyamada sadece dispers boyarlar kullanılmaktadır.

Son yıllarda dispers boyarmaddelerinin sentezinde bisazo bileşikleri ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması önem kazanmıştır. Yapılarına göre dispers azo boyarmaddelerini; monoazo dispers boyarmaddeleri ve bisazo dispers boyarmaddeleri olarak sınıflandırabiliriz.

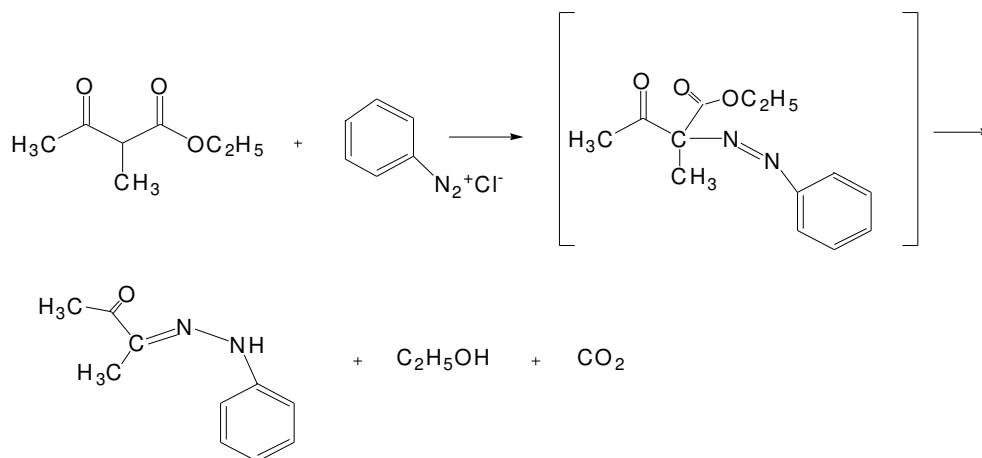
Dawson 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir [9]. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyaf gelişimi ve uygulama teknikleri, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları özetlenmektedir [10].

2.4. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi

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

Aren diazo gruplarının alifatik karbona olan kenetleme tepkimesine Japp-Klingemann tepkimesi adı verilir. Japp-Klingemann tepkimesi ile ilgili yapılan ilk çalışmada [11] benzendiazonyum klorür ile etil 2-metilasetoasetatın tepkimesinden bir azo ester elde edilmesi düşünülmüştür. Fakat bu

tepkimeden, düşünüldüğü gibi bir azo bileşiği değil, bir hidrazo bileşiği elde edilmiştir [12].

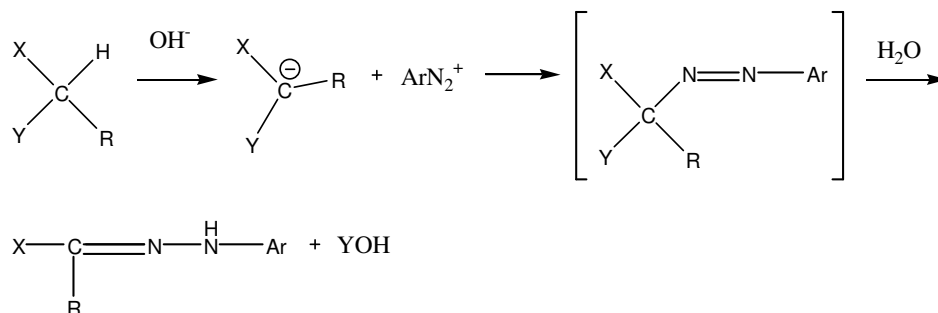


Şekil 2.1. Japp-Klingemann tepkimesi ile ilgili yapılan ilk çalışma

Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, yukarıda verilen tepkimede olduğu gibi, önce azo bileşiğinin meydana geldiği, daha sonra karbonil grubunun ayrılması ile hidrazo yapısına dönüştüğü anlaşılmıştır [13,14].

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

Genel olarak Japp-Klingemann tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



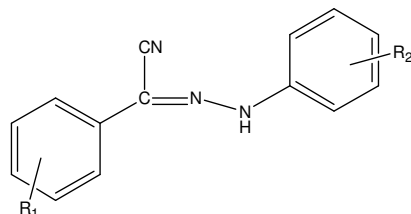
Buna göre Japp-Klingemann tepkimesi diazonyum katyonu ile bir karbanyonun etkileşmesi gibi düşünülebilir [15]. Kenetlenmenin olduğu alifatik karbon üzerindeki bir grup, eğer mümkünse ayrılır ve hidrazo meydana gelir [6].

Japp-Klingemann tepkimesinin gerçekleşebilmesi için bileşiğin β -ketoester, β -diketon, siyanoasit esteri gibi etkinleştirici grup taşıyan metilen ya da metin hidrojenlerine sahip olması gerekmektedir. Tepkime sonucu oluşan azo bileşiği, alifatik karbon üzerindeki gruplardan birinin ayrılmasıyla hidrazo bileşiğine dönüşür. Bu grupların ayrılma kolaylığı şu sırayı izlemektedir; $H > CSNHR > CONH_2 > CONHR > COOH > COR > Br \cong NO_2 > CN \cong SO_2R > R$. Ancak bazı azo bileşiklerinin kararlı olduğu ve bu nedenle ayrılmanın olmadığı görülmüştür [16,17].

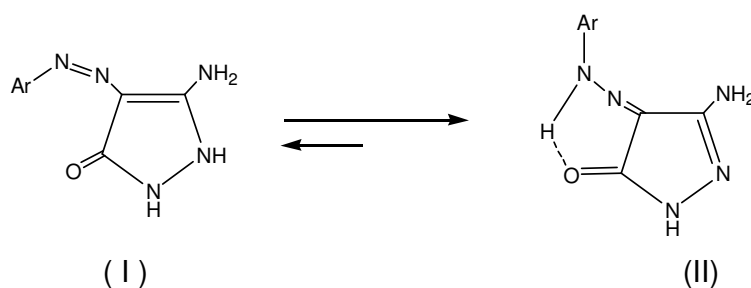
Nitriller bir çok heterosiklik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Nitriller hidrazin hidratla tepkimeleri sonucu, kolayca, aminopirazoller oluştururlar. Pirazoller; anti-hipergilisemik, analjezik, ateş düşürücü, antibakteriyel ve uyku verici özellikler taşırlar. Bazı azo pirazol türevleri ise boyarmadde sentezinde kullanılmaktadır [18].

Aşağıda, tez konumuzla ilgili ve Japp-Klingemann tepkimesi ve pirazolonları veren halka kapanması tepkimelerini içeren bazı önemli çalışmalar ile elde edilen ürünlerin özellikleri üzerindeki araştırmalar kısaca verilmiştir. Buradaki kaynak özeti, etil sübstitüe fenilazosiyanoasetatlar ve bu bileşiklerin hidrazin ile halka kapanması çalışmalarıyla sınırlı tutulmuştur.

Yagi ve Beu ve arkadaşları; α -fenilazoasetonitril ve türevlerini sentezlemişler, IR ve UV spektrumlarından yararlanarak disosiyasyon ve izomerleşme sabitlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri bileşiklerin azo yapısından çok hidrazo yapısını tercih ettiklerini saptamışlardır [19,20].



Dubenko ve arkadaşları, Fahmy ve arkadaşları ve Rafat Mahmoud Mohamed ve arkadaşları 3-amino-4-arilazo-5-pirazolonun değişik türevlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin UV spektrumlarını incelemişlerdir. Elde ettikleri bileşiklerin hidrazo-keto tautomerik formunu (II) tercih ettiğini belirlemişlerdir [21,23].



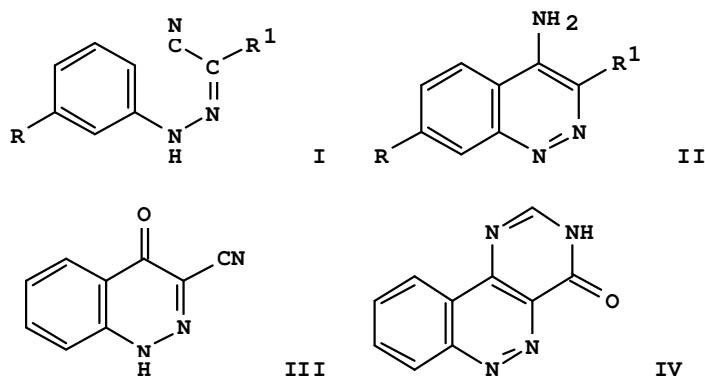
Szepessy ve arkadaşları; Arilazosiyanooasetik asit etil esterlerinin taneli tohumların korunmasında bakteri ve mantar üremesini engellediklerini görmüşlerdir [24].

El-Haty ve arkadaşları; Bazı heterohalkalı azopirazolonların La(III), Ce(III), Th(IV), $\text{UO}_2(\text{II})(\text{UO}_2^{+2})$ ile kompleksleşmelerini çalışmışlar ve mol oranlarını spektrofotometrik, sürekli varyasyon yöntemi ve IR spektrumları ile saptamışlardır. Katı komplekslerin iletkenliklerini ölçmüşler, kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir [25].

Prasad, Durgeshwari ve arkadaşları; $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-Me}, \text{-OMe}, \text{-Cl}, 3\text{-NO}_2$) bileşiğinin $\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{CN}$ ile tepkimesi sonucu (E)- ve (Z)- $\text{EtO}_2\text{CC}(\text{CN})\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{R}$ (I) (R =önceki gibi) bileşiğini verdiğini saptamışlar ve I'in izomerlerini C-13 NMR' ı yardımıyla belirlemişlerdir.

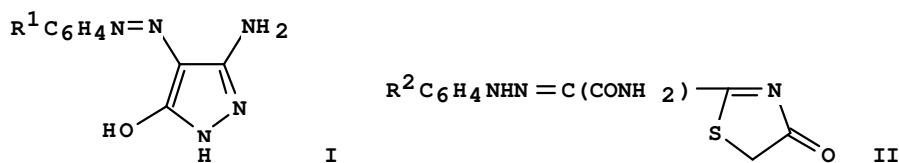
Konfigürasyonlarını ve sübstientlerin rezonanslar üzerine etkilerini incelemişlerdir [26].

Gewald ve arkadaşları arilazosiyanoasetik asidin türevlerini sentezlemişler (I), bu bileşiklerin, nitril grubundan molekül içi Fried-Crafts tepkimesi sonucu sinnolinleri (II) sentezlemişlerdir [27].



R=H,Me,MeO,R₁=CONH₂; R=H,Me,R₁=siyano, R=H,R₁=CO₂Et, R₁=p-toluidil

Ibrahim Mohamed ve arkadaşları siyanoasetamitleri hidrazinle ısıtarak pirazoller (I) sentezlemişlerdir. Ayrıca siyanoasetamitleri merkptoasetik asit ile etkileştirerek tiazolinonları (II) sentezlemişlerdir [28].



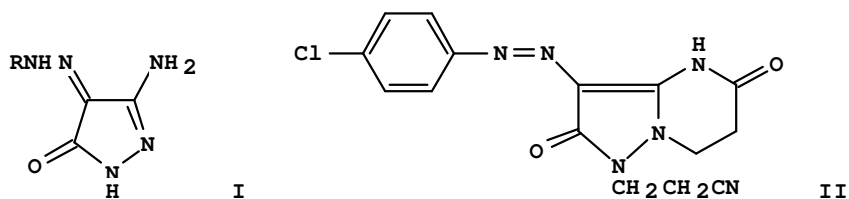
Masoud, Mamdouh S. ve arkadaşları; 3-amino-4-(arilazo)-5-(1H) pirazolonların (aril = Ph, 4-C₆H₄CO₂H, 4-C₆H₄OMe, 3-C₆H₄Cl, 3-C₆H₄CO₂H, 3-C₆H₄NO₂, 3-C₆H₄Me, 3-C₆H₄OH ve 2-C₆H₄CO₂H) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) ile verdikleri geçiş metali komplekslerini incelemişlerdir. Komplekslerin sitokiyometrilerini 1:1, 2:3 Co(II); 1:1 Ni(II); 1:1, 2:1 Cu(II) ve 1:2 Pd(II) olarak saptramışlardır. İncelemelerden Co(II)'nin 4- ya da 5- koordinasyon sayısı

rombik simetrik, Ni(II)'nin karedüzlem ve dörtyüzlü Cu(II)'nin dörtyüzlü ve Pd(II)'nin karedüzlem kompleks verdiği ve komplekslerin anyon içermediğini bulmuşlardır [29].

Fadda, A.A. ve arkadaşları; 5,α-Bis(arilazo)-4-okso-4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-il asetamitler, α-(arilazo)siyanoasetik asit hidrazitler ve 3-amino-4-(arilazo)-2-pirazolin-5-onları (aril=C₆H₄R, R=H, Cl, NO₂, Me, OH, OMe, CO₂H, Br) sentezlemişlerdir. Azo-hidrazo tautomerisini ve diazonyum bileşeni üzerinde bulunan R gruplarının türü ve konumunun renk üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [30].

Masoud, Mamdouh S. ve arkadaşları; farklı sübstitüent taşıyan 3-amino-4-(arilazo)-5-(1*H*)-pirazolonların disasiyasyon sabitlerini potansiyometrik ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Verileri sübstientlerin elektronik karakterlerine göre yorumlamışlardır. Elektronik spektrumlarını farklı polarlıkta çözücüler içerisinde almışlardır. Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini hacimce %50 dioksan-su karışımında belirlemişlerdir [31].

Elgemeie, Galal H. ve arkadaşları; 4-arilazo-3-aminopirazol-5-onların (I), α,β-doyunmuş nitrillerin aktif metilen reaktifleri ve nitril iminlerle tepkimeleri ile pirazolo[1,5-a]pirimidin, pirazolo[5,1-c]-1,2,4-triazin ve pirazolo[5,1-c]-1,2,4-triazol çok işlevsel gruplu türevlerini verdiğini saptamışlardır. Ayrıca (I) bileşiinin akrilonitril ile tepkimesi sonucu pirazolopirimidin (II) sentezlemişlerdir [32].



Ulrich, Peter C. ve arkadaşları; Çeşitli aminopirozollerini sentezlemişler ve bunların enzimik olmayan çapraz bağlanmaları inhibe etiklerini saptamışlardır [33].

Salem, A. A.; Etil siyanoasetat fenil hidrazoların UV-GB soğurma spektrumlarını çalışmıştır. Farklı çözücülerdeki bant kaymalarını, çözücü polarlığı ve çözünen çözücü etkileşimi ile açıklamıştır. Hidrazoların metalokromik ya da kromofobik indikatörler olma özelliği nedeniyle, asit baz özelliklerini incelemiştir. Soğurma spektrumlarını %40 EtOH çözeltisinde tamponlu ortamda değişen pH değerlerine göre kaydetmiştir. Bu hidrazoların izomerleşmesini de çalışmıştır [34].

Biz çalışmalarımızda; anilin ve türevlerinin diazolanması, etil siyanoasetat ile kenetlenmesi, hidrazin ile halka kapanması ve 1,3-indandion ile kenetlenmesi sonucu orijinal onüç bileşik elde ettik. Elde edilen azo sınıfı boyarmaddelerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$ ve MS spektrumları yardımıyla kanıtlandı ve polar, apolar, protik, aprotik çözücülerde görünür bölge soğurma spektrumları alınarak, soğurma bandları karşılaştırıldı. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{max} ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{max} ları üzerine sübstitüent etkileri araştırıldı.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler

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

3.1.2. Kullanılan cihazlar

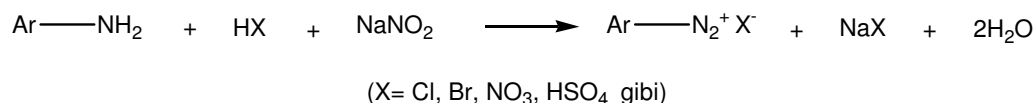
- 1) ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spectrometer cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead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

3.2. Yöntem

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

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

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



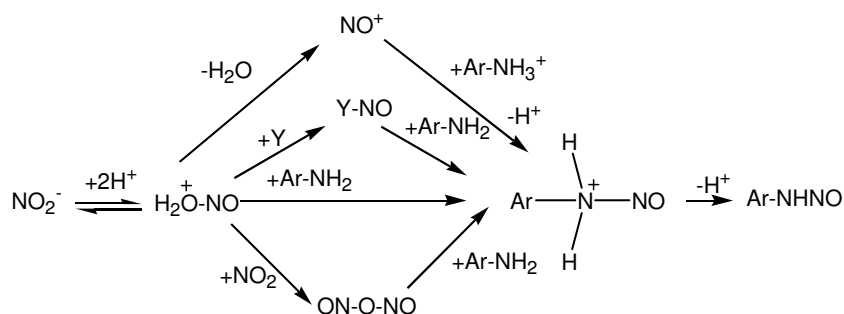
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H₂SO₄ gibi daha derişik asitler kullanılır. Bu durumda diazolama maddesi nitrozil sülfattır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından aydınlatılmıştır [35]. Yapılan son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [36].

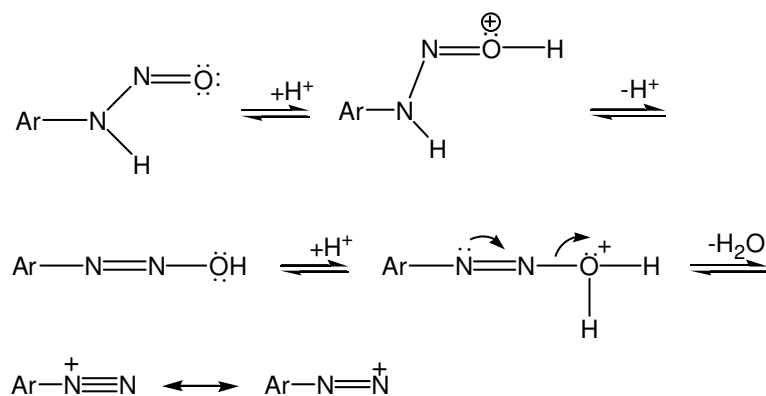
Diazolama tepkimesinde esas basamak, aminin nitrozolanma basamağıdır. İkincil alifatik ve aromatik aminlerde tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Ortamın asitliğine bağlı olarak, nitrozolama türü değişir. Protonlanan nitröz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi nükleofille

katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazot trioksiti (nitröz asit anhidriti) oluşturur [36].



Şekil 3.1. Nitrozolama basamakları



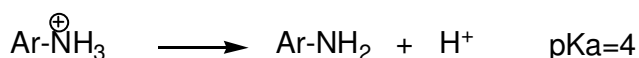
Şekil 3.2. Diazonyum katyonunun oluşumu

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

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Azo kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri olarak adlandırılır. Diazonyum iyonları göreceli zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan gruplar içeren aromatik bileşiklerle kenetlenebilir.

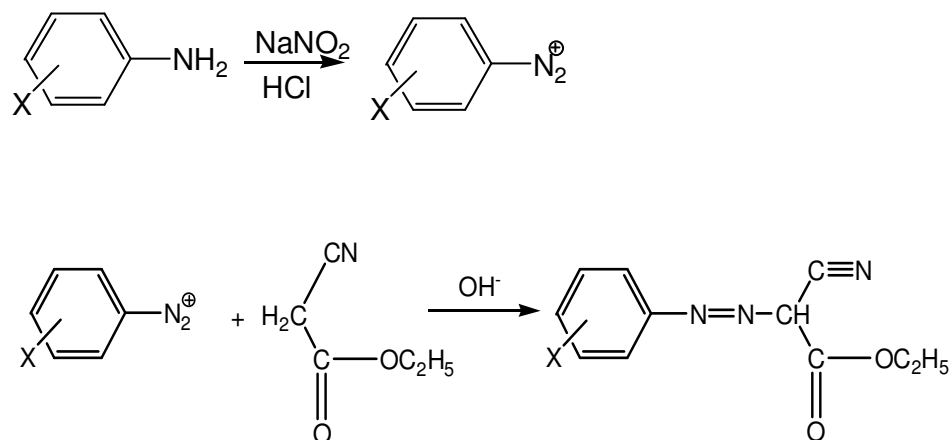
Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir.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



Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan dengeleri, kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden, teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşiklerine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır [37].

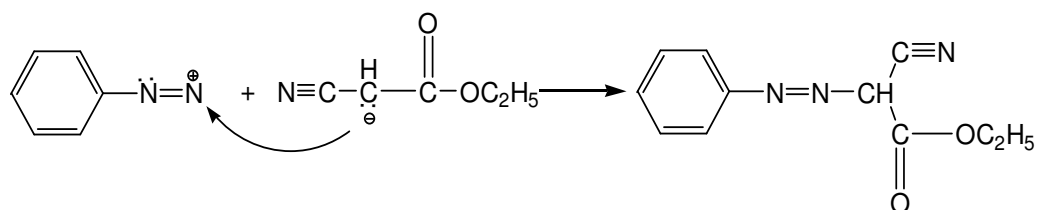
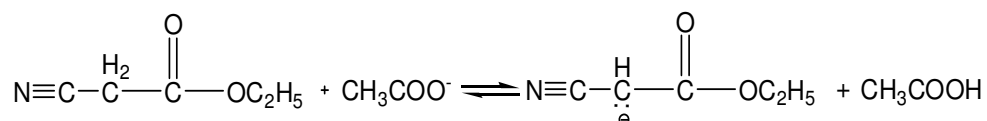
Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizmalarıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır. Ara ürün olarak σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta ise baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma,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

Bizim çalışmalarımızda diazolama, kenetleme ve halka kapanması yöntemleri kullanıldı. Önce, sübstitüe anilinler deneysel kesimde anlatıldığı gibi diazolandı ve etil siyanoasetat ile tepkimeye sokularak, daha önceden bilinen 13 siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esteri sentezlendi.

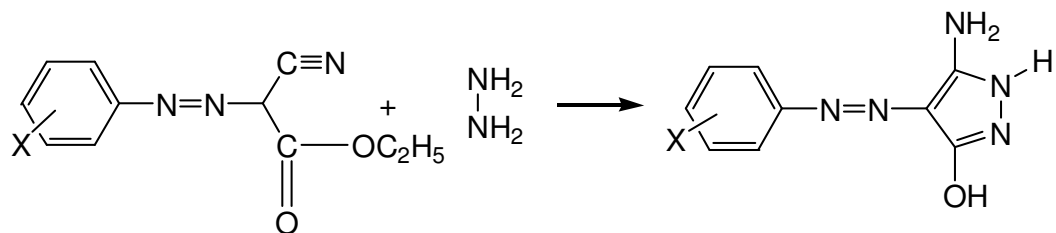


X: -H, -Me, -OMe, -Cl, -NO₂

Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.

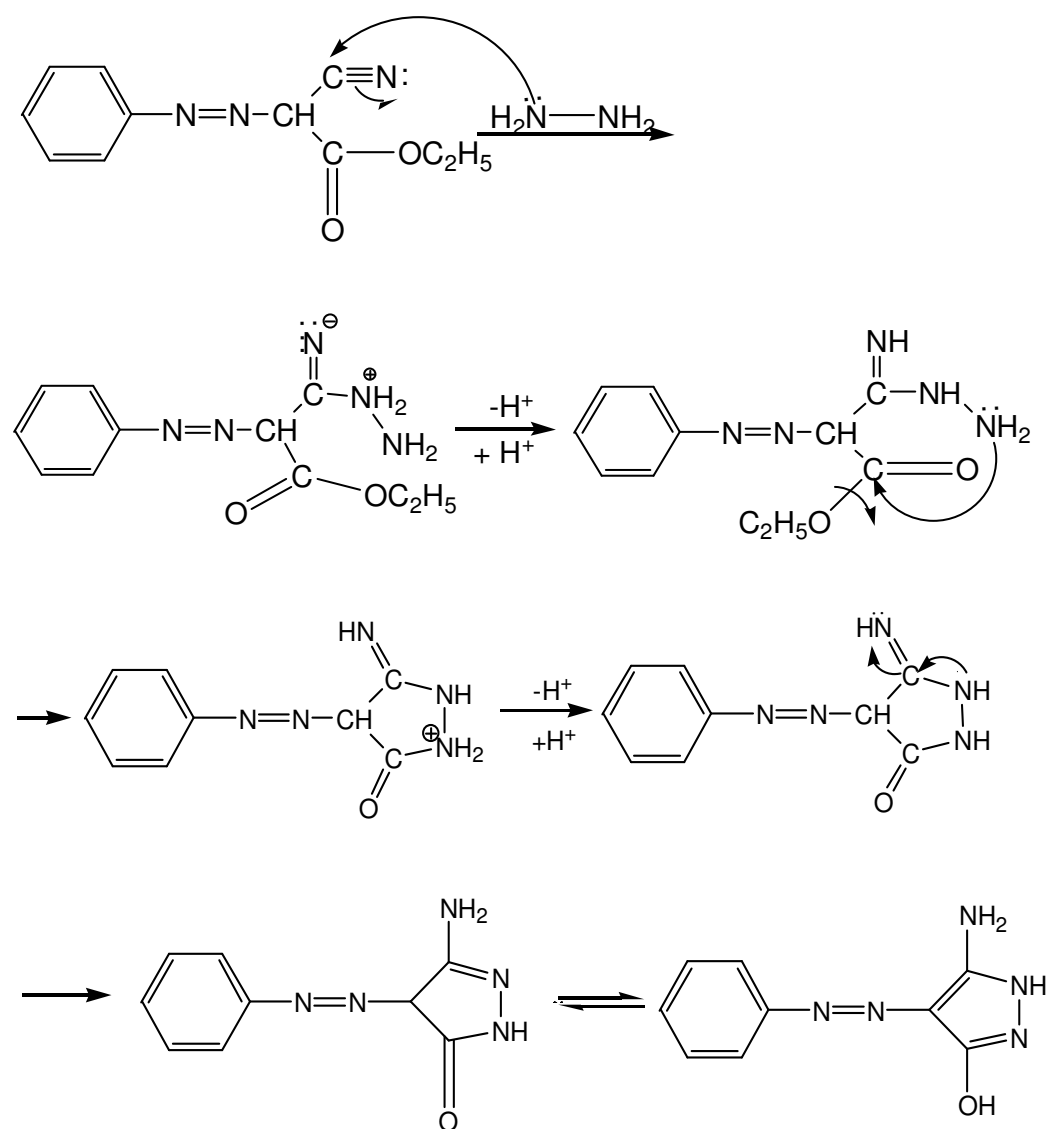


İkinci olarak, siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esterleri hidrazin monohidratla tepkimeye sokuldu ve yine bilinen 13 pirazol türevi 5-amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1*H*-pirazol-3-oller elde edildi.

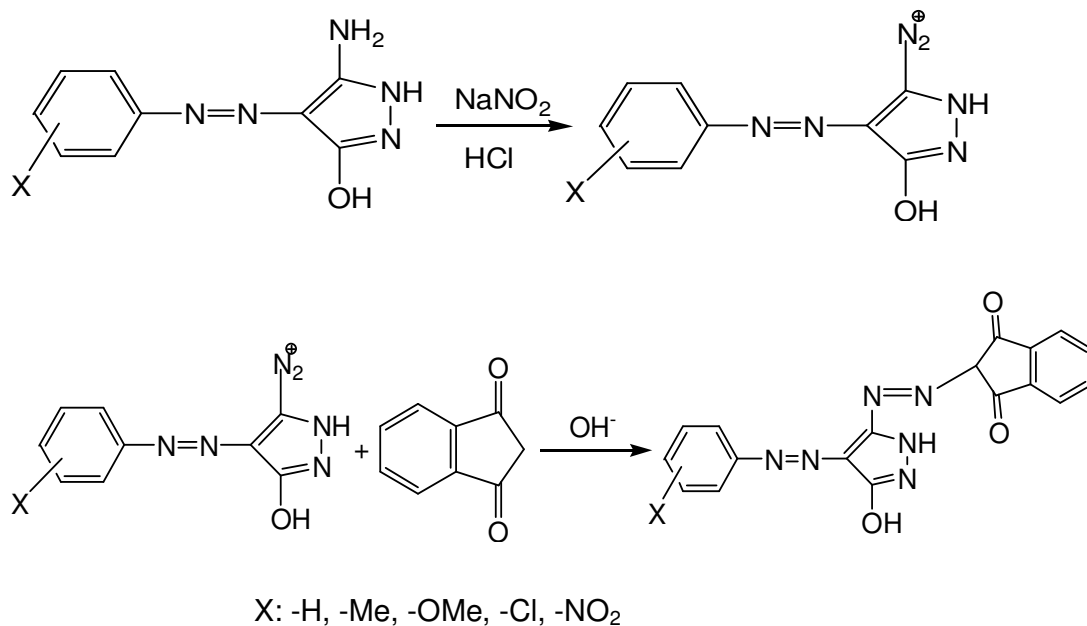


X: -H, -Me, -OMe, -Cl, -NO₂

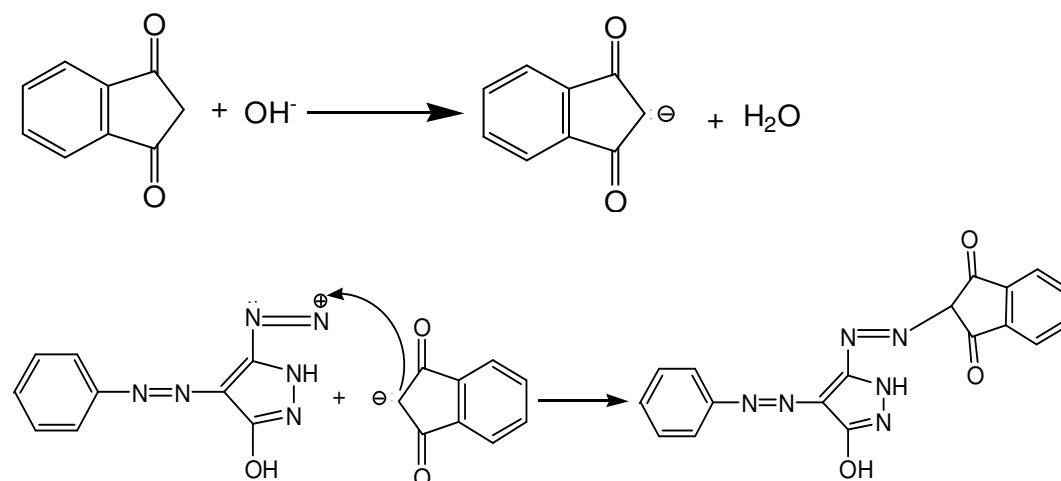
Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.



Üçüncü basamakta, pirazol türevleri deneysel kesimde anlatıldığı gibi diazolandı ve 1,3-indandion ile tepkimeye sokularak, daha önceden bilinmeyen 13 tane 2-[5-okso-4-(sübtitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dionlar sentezlendi.



Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.



4. DENEYSEL KISIM

Bu bölümde diazonyum tuzlarının sentezi, bu tuzların aktif metilen bileşikleri ile kenetlenmesi, oluşan azo ya da hidrazo bileşiklerinin halka kapanması, elde edilen azo ya da hidrazopirazollerin diazolanması ve indandionla kenetlenmesi anlatılmaktadır.

4.1. Siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esteri sentezi

4.1.1. Diazonyum tuzlarının hazırlanması

0,02 mol anilin türevi 10 mL %36 (v/v) lik HCl çözeltisi ve 3 mL saf su eklenerek çözülür. Çözelti tuz–buz banyosunda 0 °C dolayına kadar soğutulur; üzerine 1,38 g (0,02 mol) NaNO₂ in 5 mL saf sudaki soğuk çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir.

4.1.2. Kenetlenme tepkimesi

0,02 mol (2,13 mL) etil siyanoasetat 15 mL etil alkolde çözülür, üzerine 5 g sodyum asetatın 10 mL saf sudaki çözeltisi eklenir ve çözelti tuz–buz banyosunda 0 °C dolayına kadar soğutulur. Soğutulan bu çözeltiye Bölüm 4.1.1 de hazırlanmış olan soğuk diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir. Ekleme tamamlandıktan sonra; üzerine ortamın pH = 5-6 olacak şekilde sodyum asetat çözeltisi eklenir. Karışım, kenetlenmenin tamamlanması için oda sıcaklığında 3 saat bekletilir. Bu süre sonunda çözeltiye çökme tamamlanana kadar sulu seyreltik NaOH çözeltisi eklenir, vakumda süzülür ve açık havada kurutulur. Elde edilen kenetlenme ürünleri etil alkolden kristallendirilir.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil esterlerinin verimleri, kristallendirme çözücüler ve erime noktaları

Bileşiğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Erime noktası(°C)
Siyano- fenilazo-asetik asit etil ester	89	Etanol	104-106
Siyano-(2-metilfenilazo)-asetik asit etil ester	79	Etanol	119-121
Siyano-(3-metilfenilazo)-asetik asit etil ester	72	Etanol	57-59
Siyano-(4-metilfenilazo)-asetik asit etil ester	98	Etanol	66-68
Siyano-(2-metoksifenilazo)-asetik asit etil ester	65	Etanol	147-149
Siyano-(3-metoksifenilazo)-asetik asit etil ester	70	Etanol	88-90
Siyano-(4-metoksifenilazo)-asetik asit etil ester	69	Etanol	76-78
Siyano-(2-nitrofenilazo)-asetik asit etil ester	69	Etanol	156-158
Siyano-(3-nitrofenilazo)-asetik asit etil ester	84	Etanol	127-129
Siyano-(4-nitrofenilazo)-asetik asit etil ester	74	Etanol	196-198
Siyano-(2-klorfenilazo)-asetik asit etil ester	80	Etanol	134-136
Siyano-(3-klorfenilazo)-asetik asit etil ester	71	Etanol	80-82
Siyano-(4-klorfenilazo)-asetik asit etil ester	64	Etanol	148-150

4.2. 5-Amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1H-pirazol-3-ol sentezi

0,01 mol siyano-(sübstitüe fenilazo)-asetik asit etil ester 100 mL lik bir balona alınır, üzerine 50 mL etanol eklenir. Çözeltiye 1 g (0,02 mol) hidrazin monohidrat eklenerek, balon manyetik karıştırıcı üzerinde, geri soğutucu altında, su banyosunda 4 saat ısıtılır. Bu süre sonunda oluşan ürün oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Vakumda süzülür ve açık havada kurutulur.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. 5-Amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1*H*-pirazol-3-ollerin verimleri, kristallendirme çözücüler ve erime noktaları

Bileşiğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Erime noktası(°C)
5-Amino-4-fenilazo-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	88	Etanol	256-258
5-Amino-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	90	Etanol	237-239
5-Amino-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	89	Etanol	246-248
5-Amino-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	92	Etanol	268-270
5-Amino-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	85	Etanol	250-252
5-Amino-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	88	Etanol	275-277
5-Amino-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	80	Etanol	297-299
5-Amino-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	100	Etanol	308-310
5-Amino-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	80	Etanol	293-295
5-Amino-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	87	Etanol	310-312
5-Amino-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	93	Etanol	242-244
5-Amino-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	84	Etanol	258-260
5-Amino-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3-ol	88	Etanol	286-288

4.3. 2-[5-okso-4-(sübtitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion sentezi

4.3.1. Diazonyum tuzlarının hazırlanması

0,005 mol 5-Amino-4-(sübstitüe fenilazo)-1*H*-pirazol-3-ol bir behere alınır; üzerine 15 mL %36 (v/v) lik HCl çözeltisi ve 10 mL saf su eklenerek çözülür. Çözelti tuz – buz banyosunda 0 °C dolayına kadar soğutulur; üzerine 0,345 g (0,005 mol) NaNO₂ in 5 mL saf sudaki soğuk çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir.

4.3.2. Kenetlenme tepkimesi

0,73 g (0,005 mol) 1,3-indandion bir behere alınır; üzerine 2 g (0,05 mol) NaOH in 10 mL sudaki çözeltisi ilave edilerek çözünmesi sağlanır ve çözelti tuz–buz banyosunda 0 °C a soğutulur. Soğutulan bu çözeltiye Bölüm 4.3.1 de hazırlanmış olan soğuk diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir. Ekleme tamamlandıktan sonra tuz–buz banyosundan indirmeksizin pH 8'e ayarlanır. Oluşan karışım, kenetlenmenin tamamlanması için oda sıcaklığında 3 saat bekletilir. Bu süre sonunda çözelti asidik yapılır, oluşan çökelek vakumda süzülür, açık havada kurutulur ve asetik asit – su karışımından kristallendirilir.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de görülmektedir

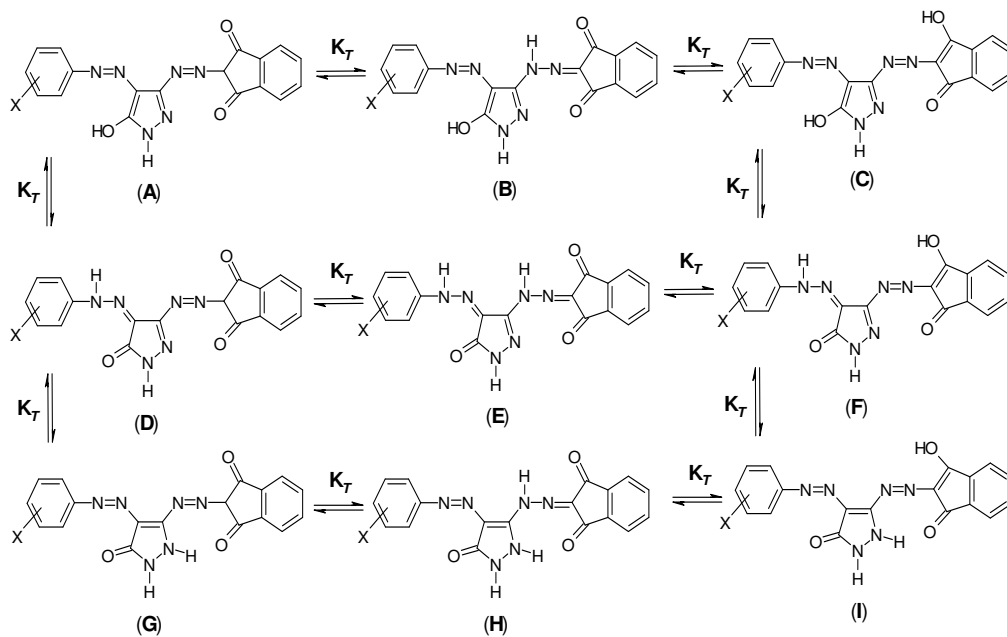
Çizelge 4.3. 2-[5-okso-4-(sübtitüe fenilazo)-2,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dionların verimleri, kristallendirme çözücüleri ve bozuma noktaları

Bileşiğin adı	Verim	Kristallenme çözücüsü	Bozunma noktası(°C)
2-[5-okso-4-(fenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	89	Asetik asit-su	258-260
2-[5-okso-4-(2-metilfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	100	Asetik asit-su	246-248
2-[5-okso-4-(3-metilfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	72	Asetik asit-su	149-152
2-[5-okso-4-(4-metilfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	75	Asetik asit-su	317-320
2-[5-okso-4-(2-metoksifenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	81	Asetik asit-su	141-143
2-[5-okso-4-(3-metoksifenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	91	Asetik asit-su	134-136
2-[5-okso-4-(4-metoksifenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	89	Asetik asit-su	195-197
2-[5-okso-4-(2-nitrofenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	79	Asetik asit-su	223-225
2-[5-okso-4-(3-nitrofenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	93	Asetik asit-su	217-220
2-[5-okso-4-(4-nitrofenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	87	Asetik asit-su	209-212
2-[5-okso-4-(2-klorfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	80	Asetik asit-su	285-287
2-[5-okso-4-(3-klorfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	72	Asetik asit-su	256-259
2-[5-okso-4-(4-klorfenilzo)-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion	81	Asetik asit-su	214-216

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

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

$^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve MS spektrumları kullanılarak 13 yeni bisazo boyarmaddenin yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen boyarmaddeler aşağıda gösterildiği gibi azo-enol, hidrazo-keto, hidrazo-imin tautomerik formlarında bulunabilmektedir. 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını daha fazla tercih ettiği düşünülmektedir.



Şekil 5.1. Elde edilen boyarmaddelerin tautomerik formları

Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık 3150 cm^{-1} - 3450 cm^{-1} aralığında 2 tane N-H bandı gözlenmiştir. Bu bandların bir tanesi pirazol halkasındaki N-H bandına diğeri ise tautomerik yapılardaki N-H a ait soğurma bandlarıdır.

Bu sonuç bileşiklerin katı halde *D*, *E*, *G* veya *H* tautomerik yapılarından biri halinde bulunabileceğini göstermektedir.

o-Cl, *m*-NO₂ ve *p*-NO₂ türevi bileşikler hariç diğer bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında 11 ppm-14 ppm aralığında ikişer tane yayvan N-H pikinin gözlenmesi de bu gözlemi doğrulamaktadır. Ancak *o*-Cl, ve *p*-NO₂ türevi bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında bir O-H ve iki N-H pikinin gözlenmesi bu bileşiklerin çözelti ortamında *B*, *F* ve *I* tautomerik yapılarının biri veya birkaçı şeklinde bulunabileceğini göstermektedir.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

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

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

5.1.1. 2-(5-okso-4-fenilazo-2,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-ilazo)-indan-1,3-dion (I)

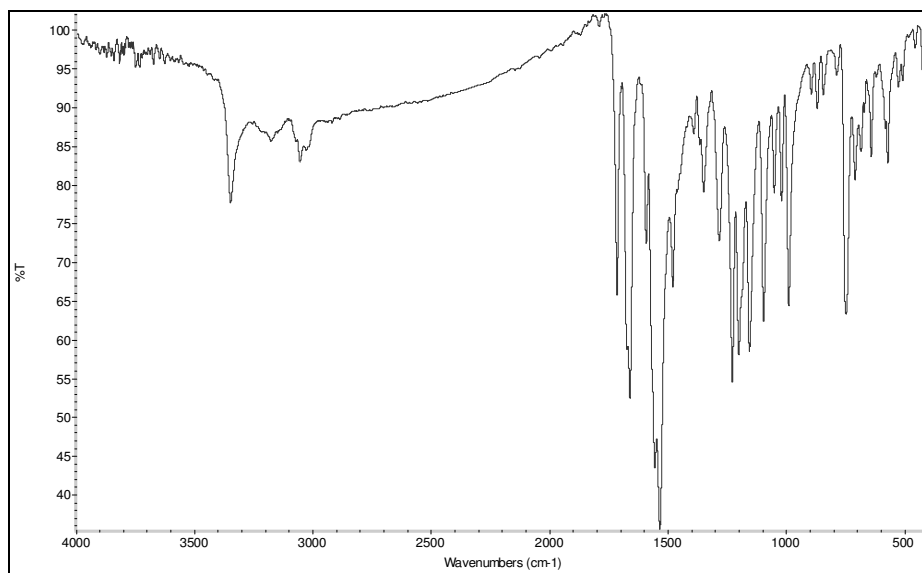
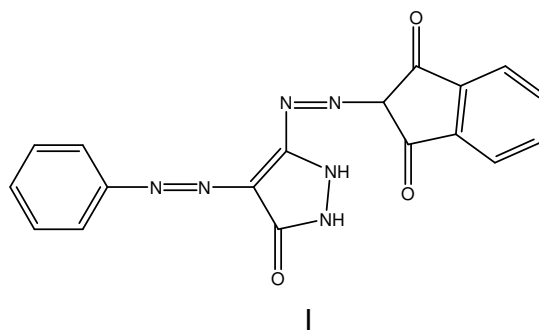
Bileşik I'in FT-IR spektrumu Şekil 5.2'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.3'de ve kütle spektrumu Şekil 5.4'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3349 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandı, 3056 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1716 cm⁻¹, 1670 cm⁻¹ ve 1661 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları ve 1593 cm⁻¹, 1556 cm⁻¹ ve 1535 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları gözlenmiştir (Şekil 5.2).

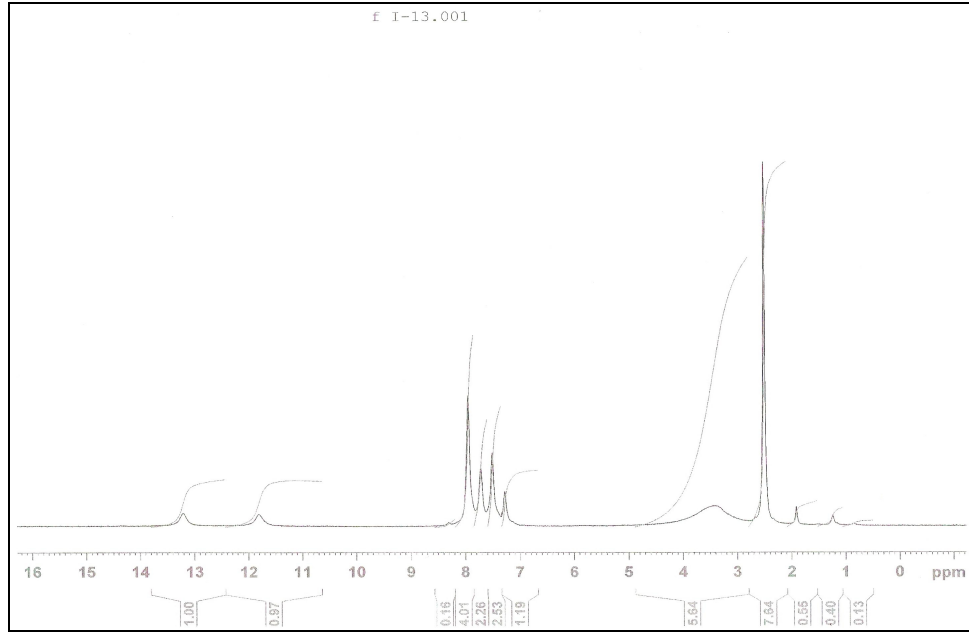
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 11,8 ppm de ve 13,2 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen geniş pikler görülmektedir. 7,9 ppm ile 7,5 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar görülmektedir. (Şekil 5.3).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 361,07'de ve önemli parçalanma pikleri 203,13 (%100); 172,27; 189,00 da görülmektedir (Şekil 5.4).

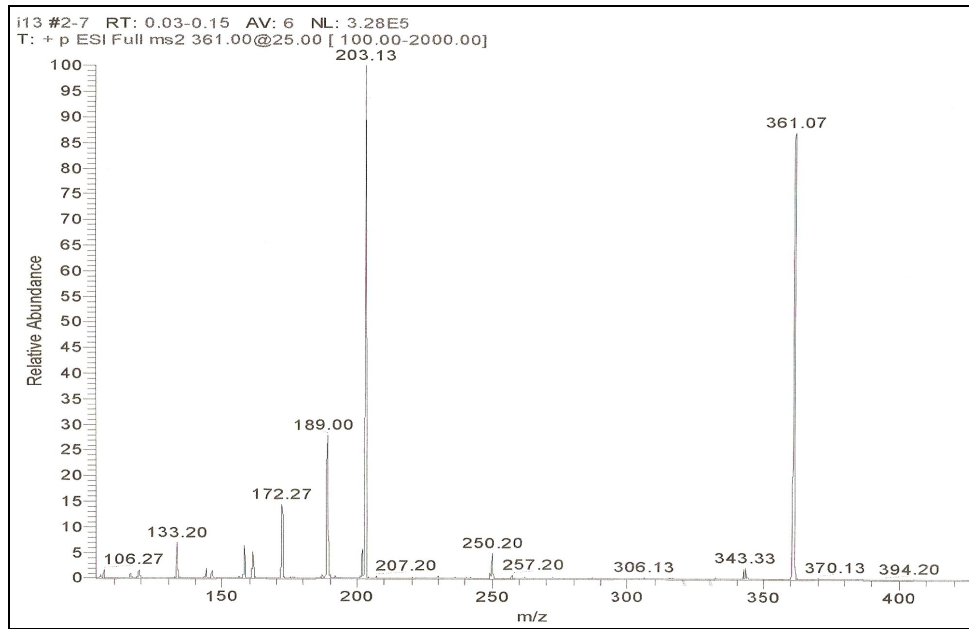
Bu verilere göre I bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.2. Bileşik I'in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.3. Bileşik I'in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.4. Bileşik I'in kütle spektrumu

5.1.2. 2-[5-okso-4-(2-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (II)

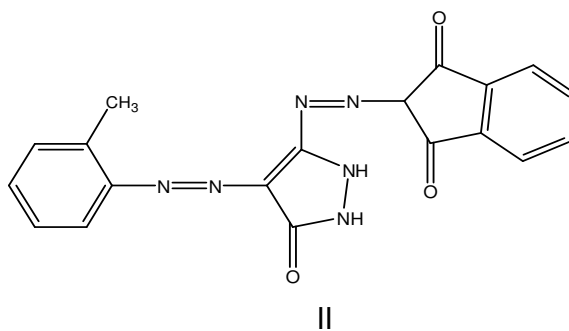
Bileşik II'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.5'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.6'da ve kütle spektrumu Şekil 5.7'de verilmektedir.

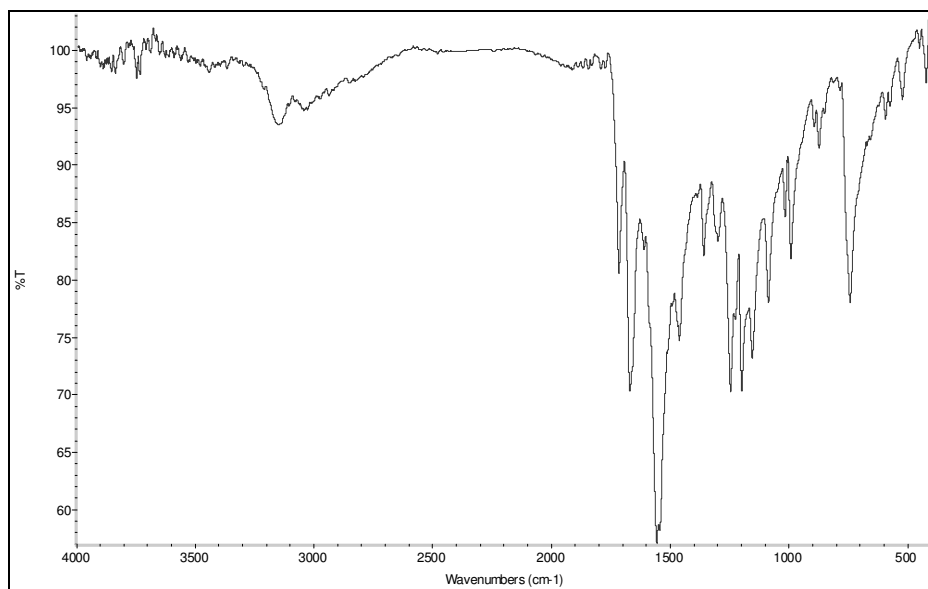
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3149 cm^{-1} N-H gerilme titreşim bandı, 2938 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 3043 ve 3028 cm^{-1} aralığında aromatik C-H gerilme titreşim bantları, 1658 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları ve 1555 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları gözlenmiştir (Şekil 5.5).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,0 ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de metil piki ve 12,0 ppm de ve 13,0 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen pikler görülmektedir (Şekil 5.6).

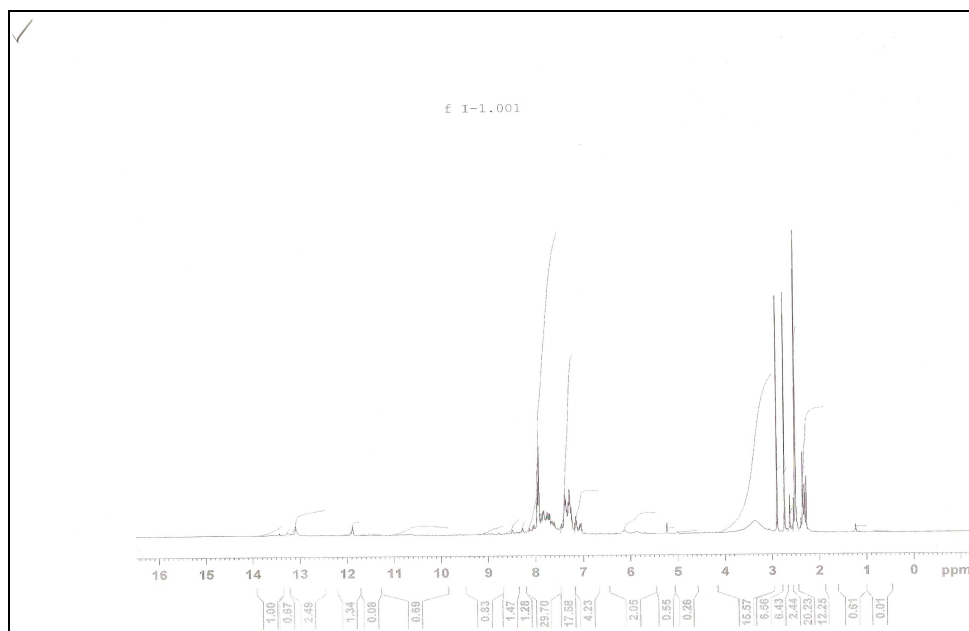
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 375,07'da ve önemli parçalanma pikleri 199,13 (%100) ve 217,07'de görülmektedir (Şekil 5.7).

Bu verilere göre II bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

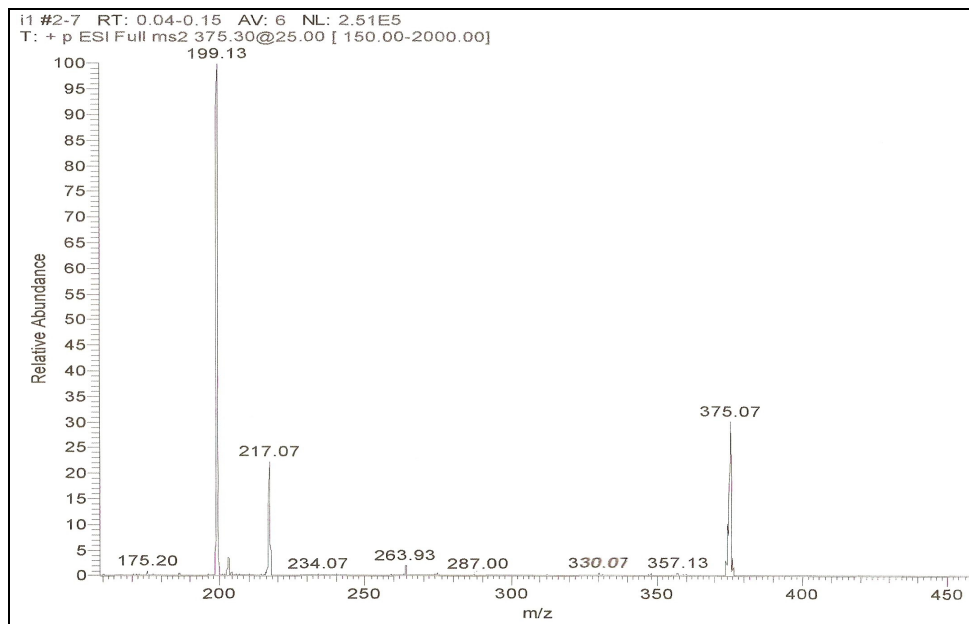




Şekil 5.5. Bileşik II' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.6. Bileşik II' nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.7. Bileşik II' nin kütle spektrumu

5.1.3. 2-[5-okso-4-(3-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (III)

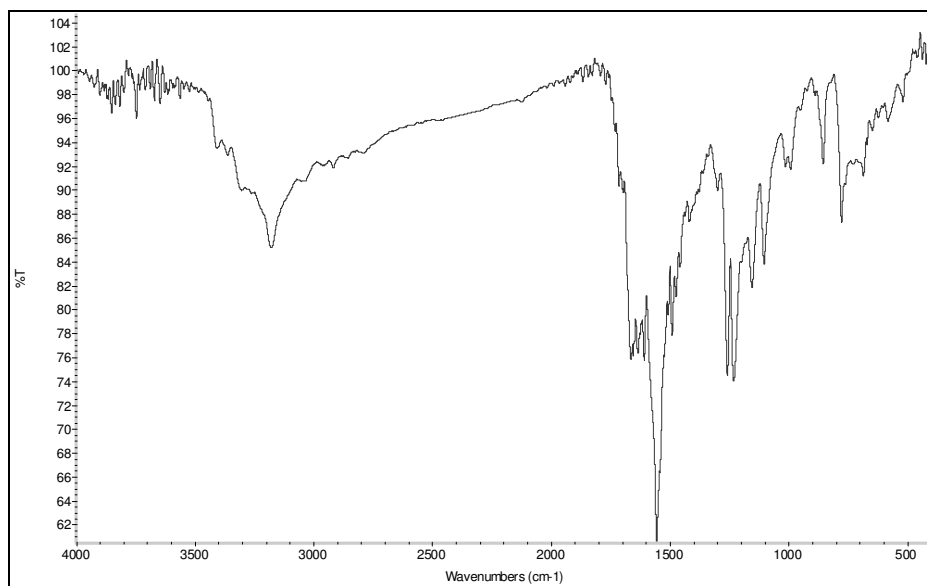
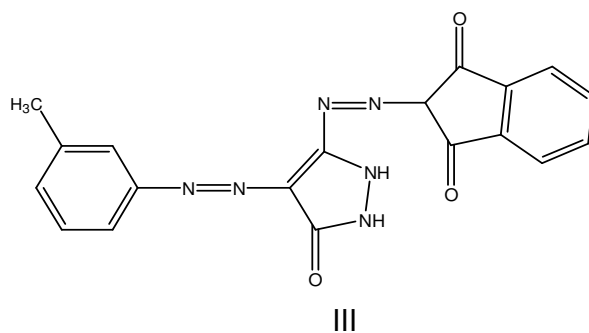
Bileşik III'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.8'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.9'da ve kütle spektrumu Şekil 5.10'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3181 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşim bandı, 3034 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2958 cm^{-1} ve 2919 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1665 cm^{-1} ve 1657 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1556 cm^{-1} ve 1492 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları gözlenmiştir (Şekil 5.8).

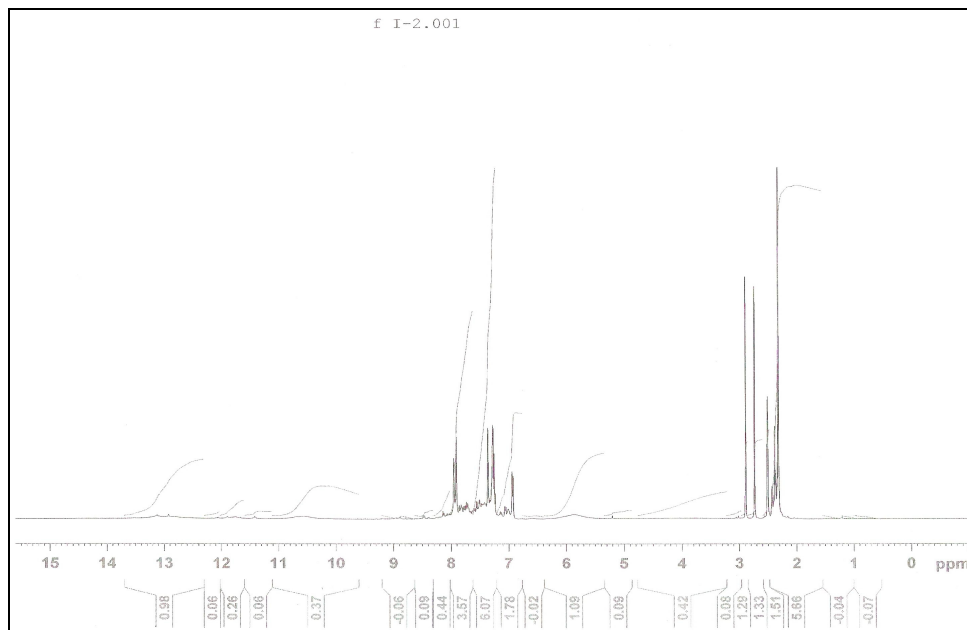
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 13,7 ve 10,8 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,0 ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de metil grubu hidrojenleri ve 5,8 ppm de oksijene bağlı hidrojen görülmektedir (Şekil 5.9).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 375,20'de ve önemli parçalanma pikleri 217, 13 (%100); 264,13; 348,47'de görülmektedir (Şekil 5.10).

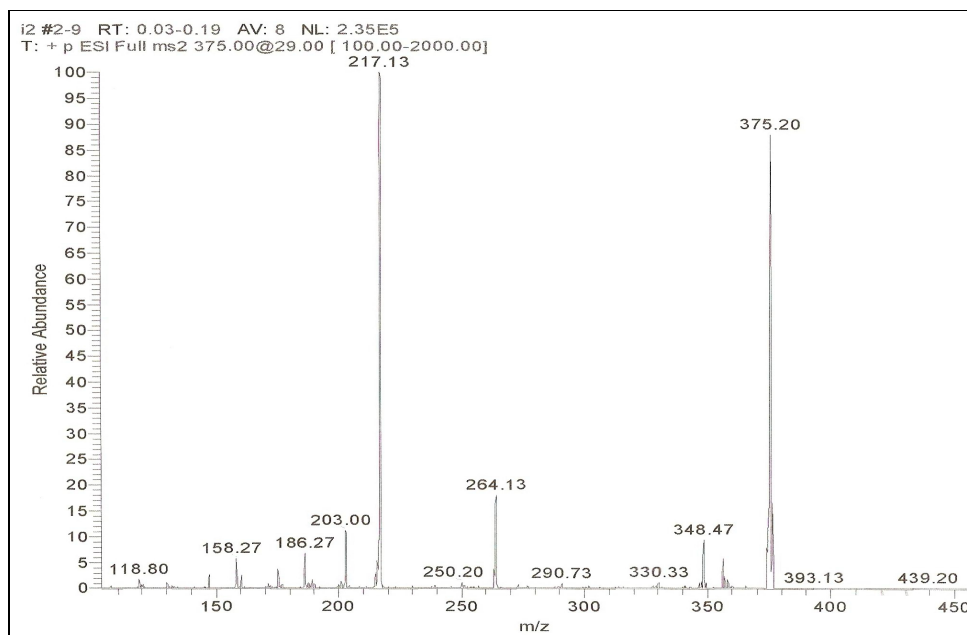
Bu verilere göre III bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.8. Bileşik III' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.9. Bileşik III' ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.10. Bileşik III' ün kütle spektrumu

5.1.4. 2-[5-okso-4-(4-metilfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (IV)

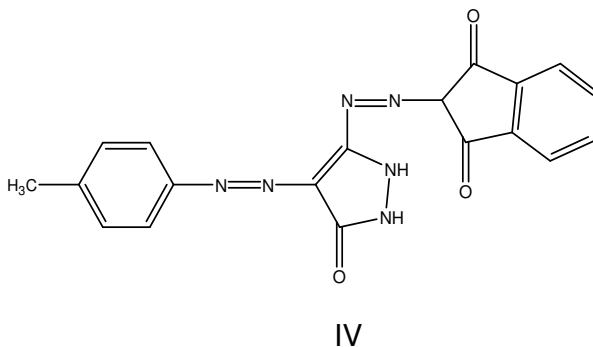
Bileşik IV' ün FT-IR spektrumu Şekil 5.11'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.12'de ve kütle spektrumu Şekil 5.13'de verilmektedir.

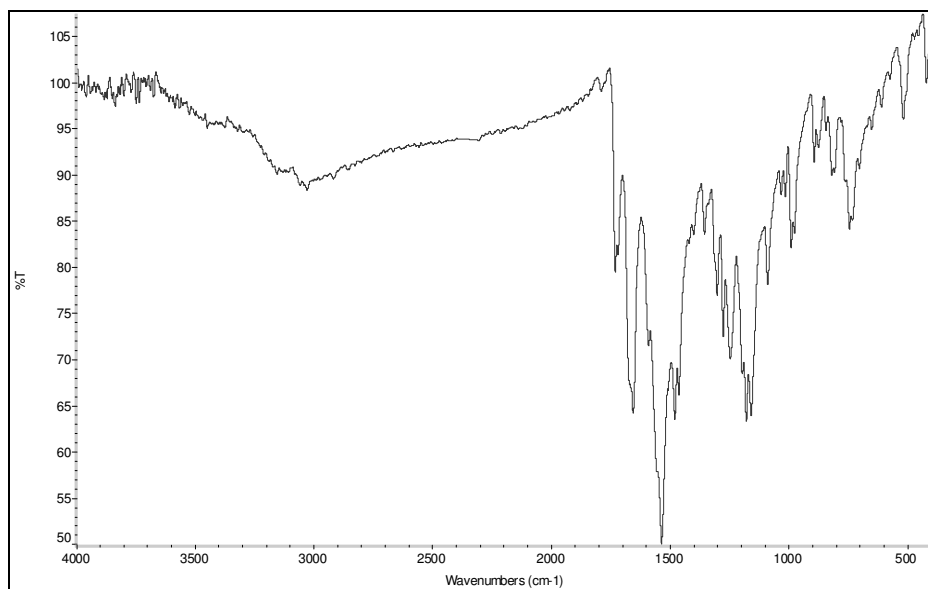
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3160 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3037 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2921 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1731 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} ve 1656 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları ve 1591 cm^{-1} , 1536 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları gözlenmiştir (Şekil 5.11).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 13,2 ve 11,8 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,0 ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 2,3 ppm de metil grubu hidrojenleri görülmektedir (Şekil 5.12).

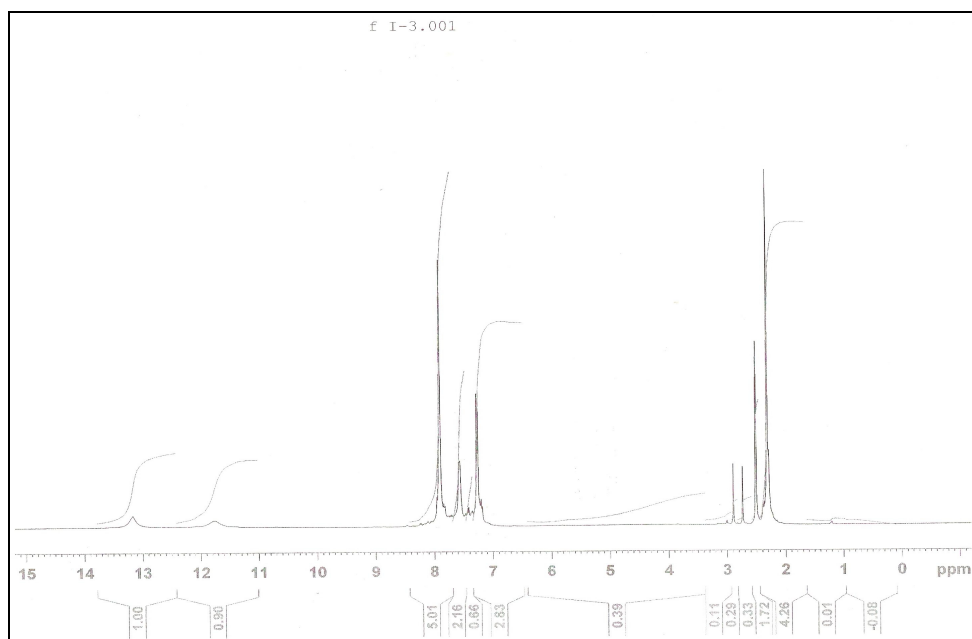
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 375,07(%100)'da ve önemli parçalanma pikleri 217,07'de görülmektedir (Şekil 5.13).

Bu verilere göre IV bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

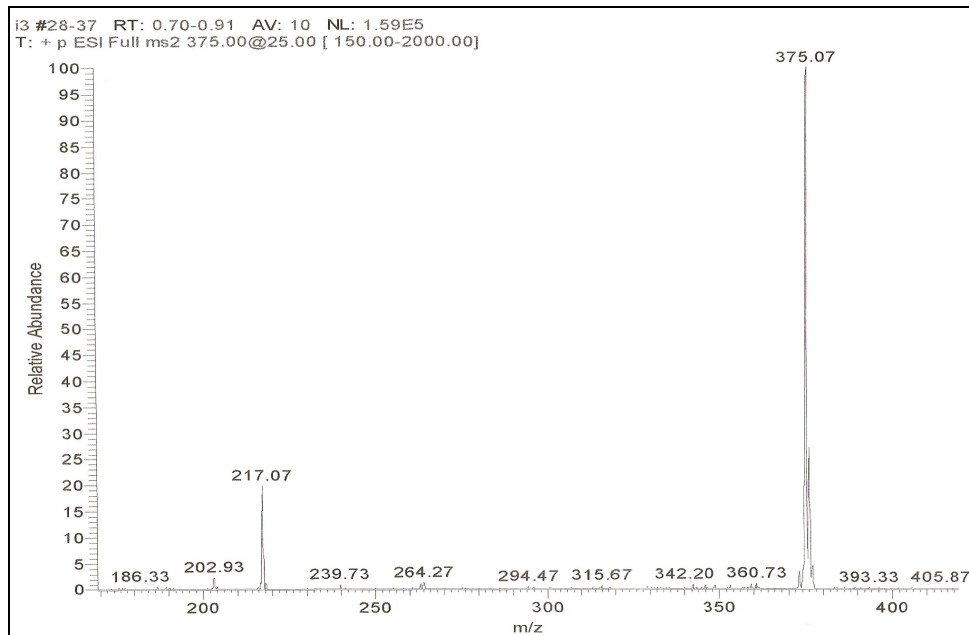




Şekil 5.11. Bileşik IV' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.12. Bileşik IV' ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.13. Bileşik IV' ün kütle spektrumu

5.1.5. 2-[5-okso-4-(2-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (V)

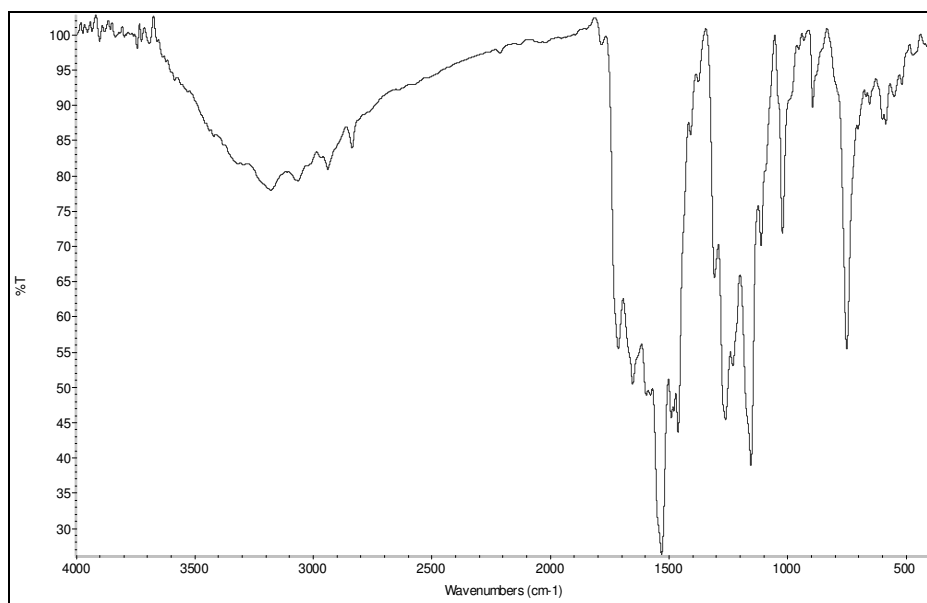
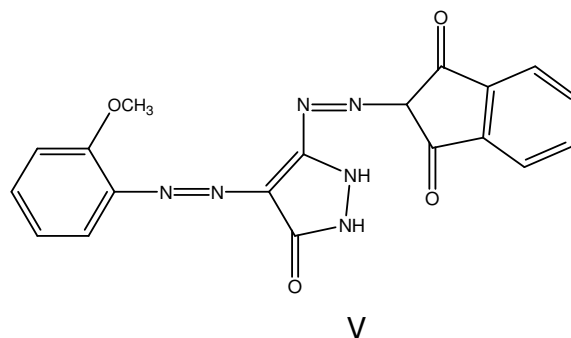
Bileşik V'in FT-IR spektrumu Şekil 5.14'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.15'de ve kütle spektrumu Şekil 5.16'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3182 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3066 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2940 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1714 cm^{-1} ve 1653 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1598 cm^{-1} ve 1531 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1154 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.14).

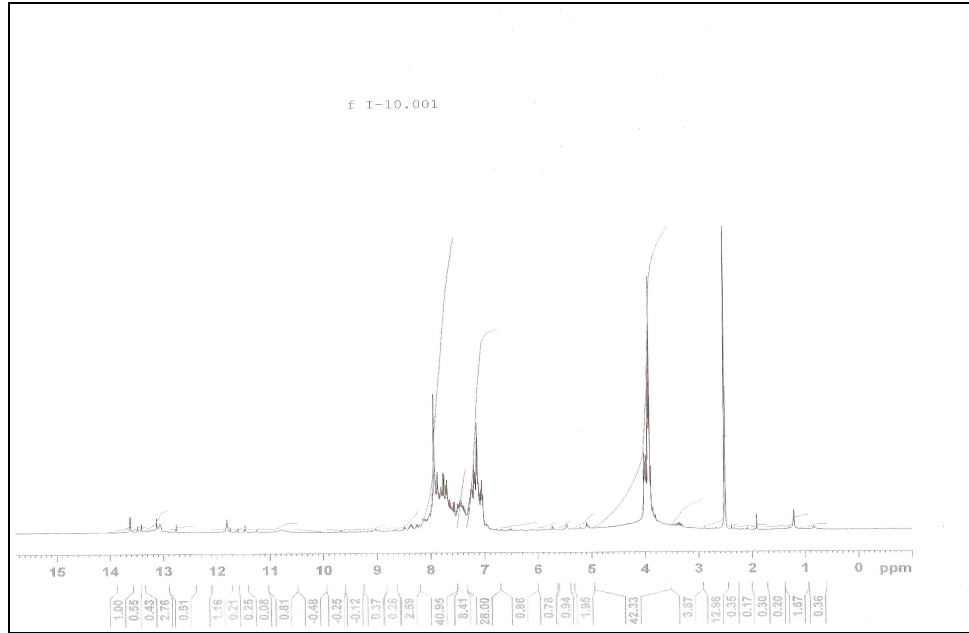
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 13,2 ppm ve 12,0 ppm de azota bağlı hidrojenler, 4,0 ppm de metoksi grubunun hidrojenleri, 7,1 ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar görülmektedir (Şekil 5.15).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 391,13(%100)'de ve önemli parçalanma pikleri 233,20 ve 280,13'de görülmektedir (Şekil 5.16).

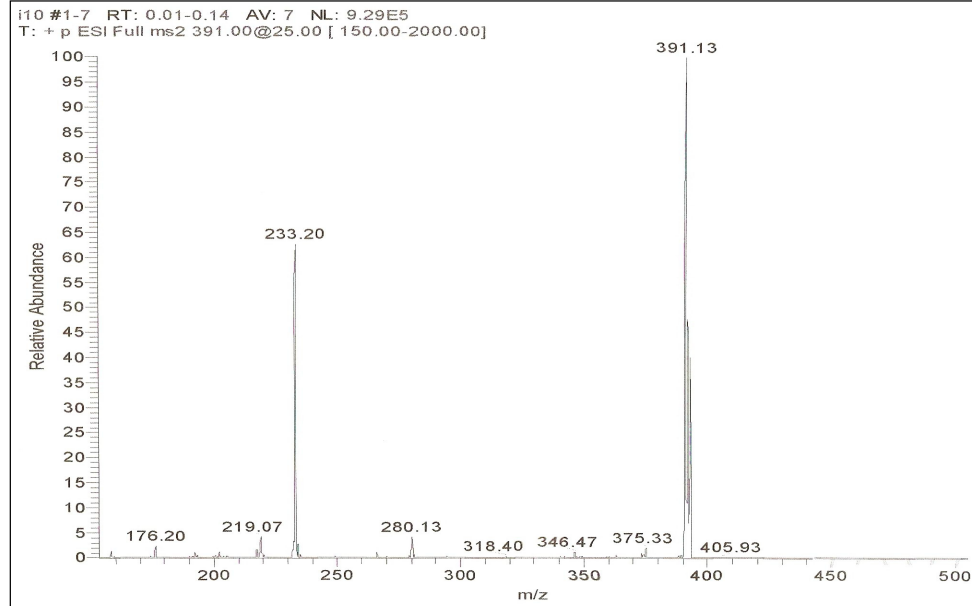
Bu verilere göre V bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.14. Bileşik V' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.15. Bileşik V' in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.16. Bileşik V' in kütle spektrumu

5.1.6. 2-[5-okso-4-(3-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (VI)

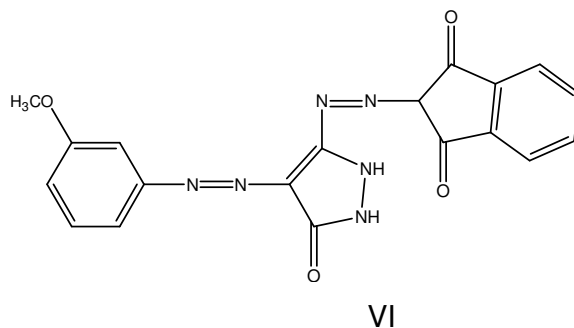
Bileşik VI' nın FT-IR spektrumu Şekil 5.17'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.18'de ve kütle spektrumu Şekil 5.19'da verilmektedir.

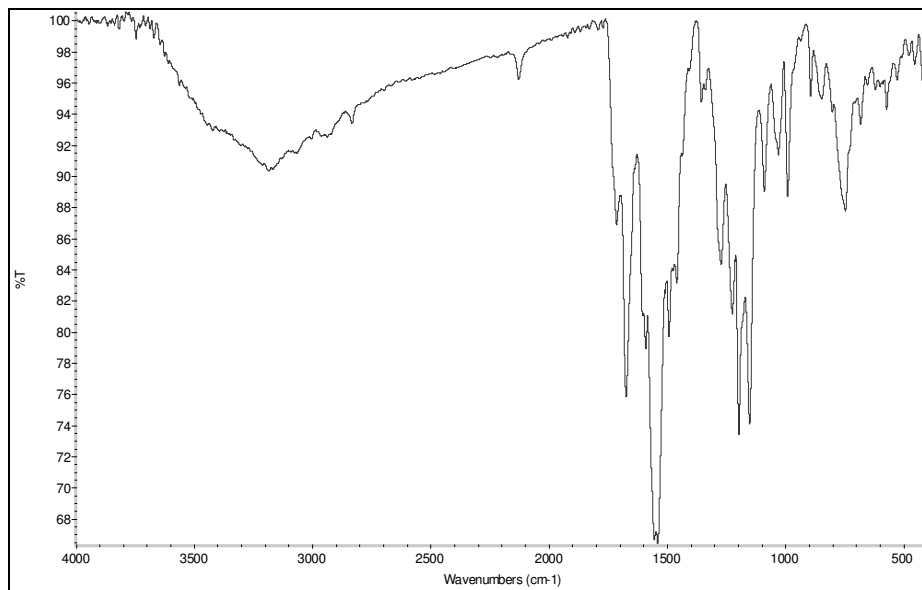
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3186 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandı, 3012 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2839 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1714 cm⁻¹ ve 1675 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bantları, 1592 cm⁻¹, 1555 cm⁻¹ ve 1542 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1152cm⁻¹ de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.17).

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 13,1 ppm ve 11,6 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,0 ppm ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 3,9 ppm de metoksi grubuna bağlı hidrojenler görülmektedir (Şekil 5.18).

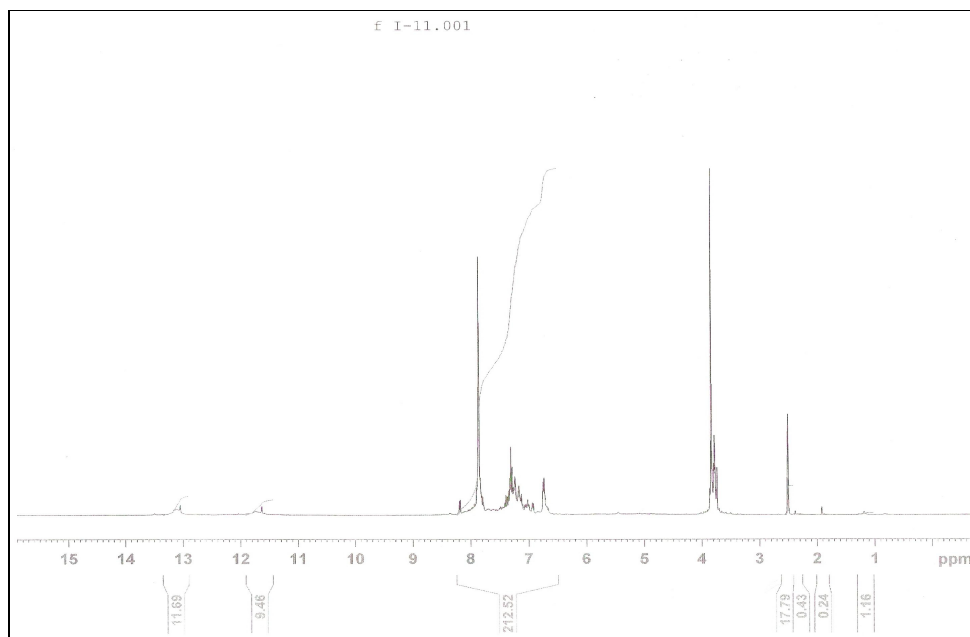
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 391,27'de ve önemli parçalanma pikleri 375,33 (%100) ve 199,47'de görülmektedir (Şekil 5.19).

Bu verilere göre VI bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

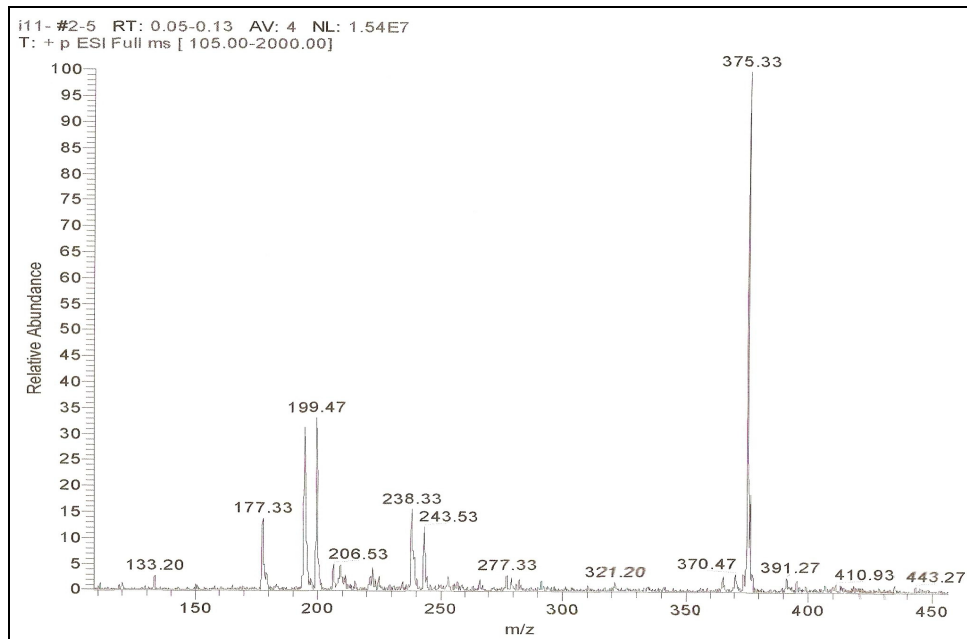




Şekil 5.17. Bileşik VI' nın KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.18. Bileşik VI' nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.19. Bileşik VI' nın kütle spektrumu

5.1.7. 2-[5-okso-4-(4-metoksifenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (VI)

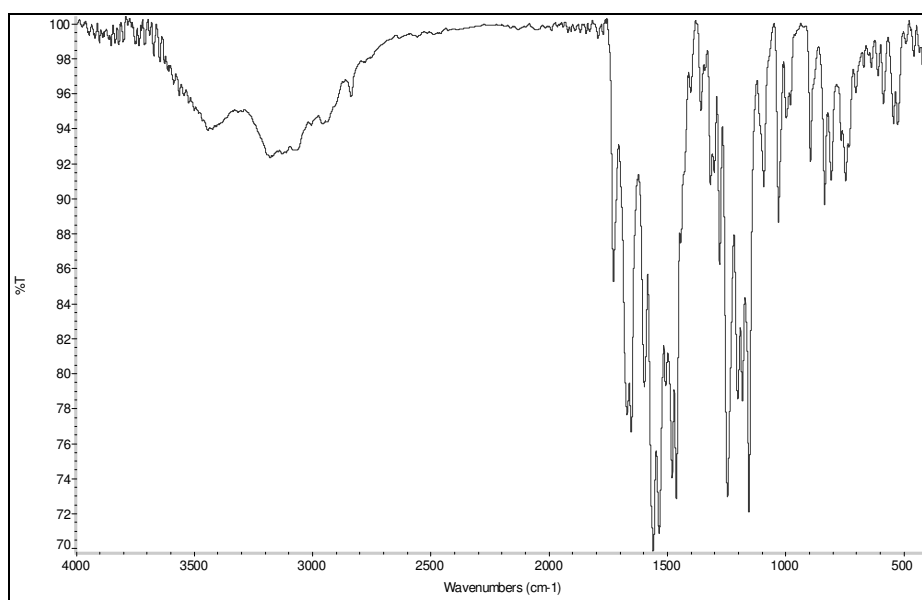
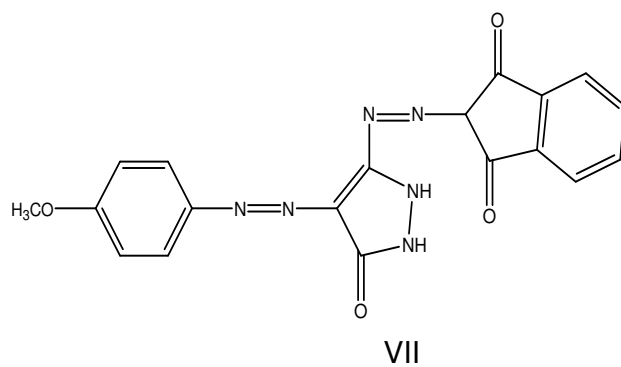
Bileşik VII' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.20'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.21'de ve kütle spektrumu Şekil 5.22'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3443 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3076 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2960 cm^{-1} ve 2839 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bantları, 1728 cm^{-1} , 1672 cm^{-1} ve 1653 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1598 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} ve 1481 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1155 cm^{-1} de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.20).

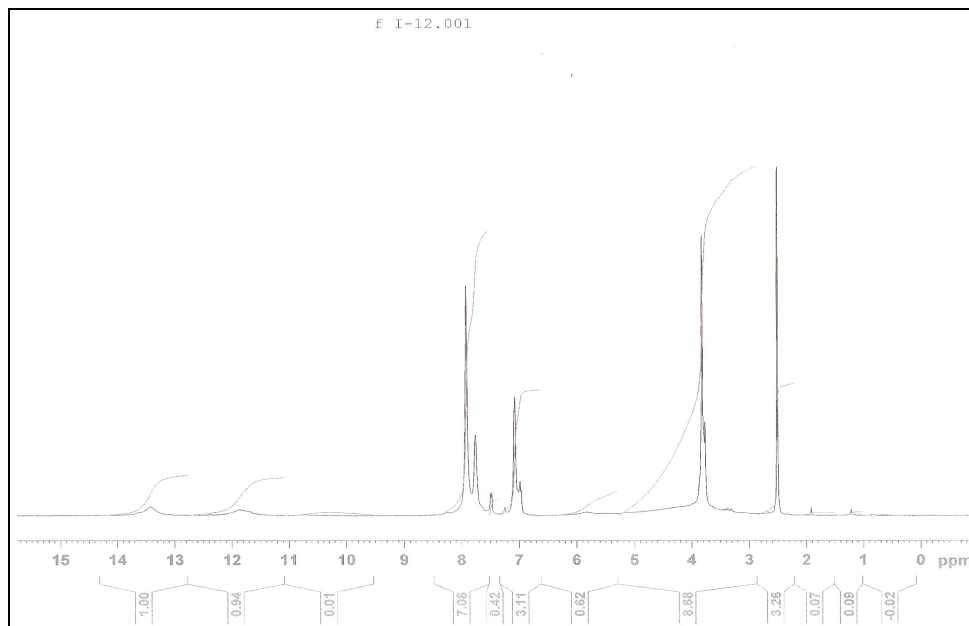
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $13,2\text{ ppm}$ ve $11,9\text{ ppm}$ de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen geniş pikler, $7,0\text{ ppm}$ ve $7,9\text{ ppm}$ arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, $3,8\text{ ppm}$ de halkaya bağlı metoksi grubunun hidrojenleri görülmektedir (Şekil 5.21).

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 391,20'de ve önemli parçalanma pikleri 375,20(%100) ve 194,33'de görülmektedir (Şekil 5.22).

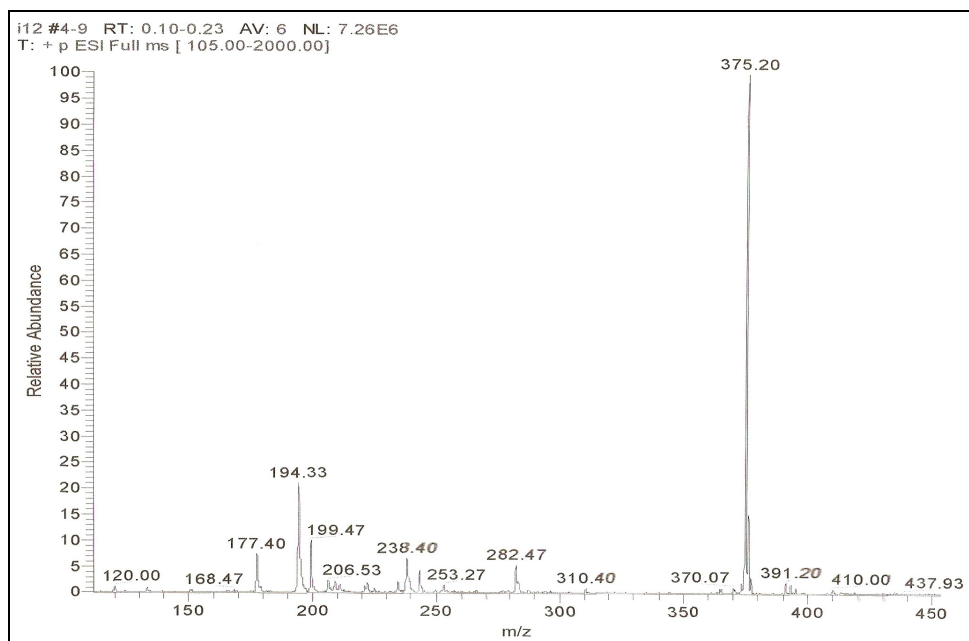
Bu verilere göre VII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.20. Bileşik VII' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.21. Bileşik VII' nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.22. Bileşik VII' nin kütle spektrumu

5.1.8. 2-[5-okso-4-(2-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (VIII)

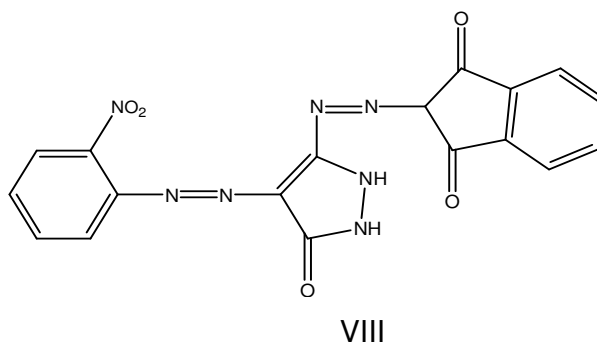
Bileşik VIII' in FT-IR spektrumu Şekil 5.23'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.24'de ve kütle spektrumu Şekil 5.25'de verilmektedir.

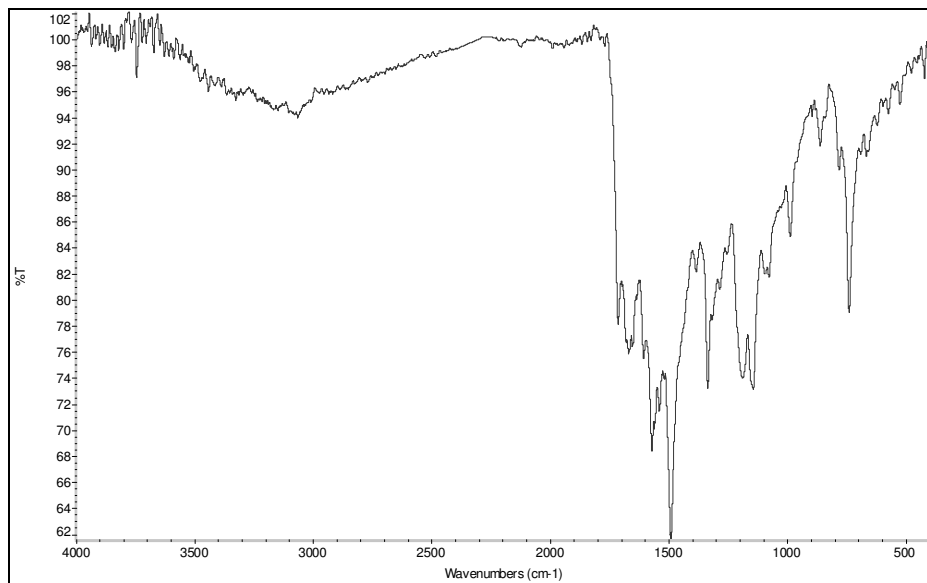
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3165 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3076 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1714 cm^{-1} , 1671 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1572 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} ve 1493 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1336 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.23).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,2 ve 8,0 ppm arasında aromatik halkaya bağlı hidrojenler ve 14,2 ppm ve 11,9 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen pikler görülmektedir (Şekil 5.24).

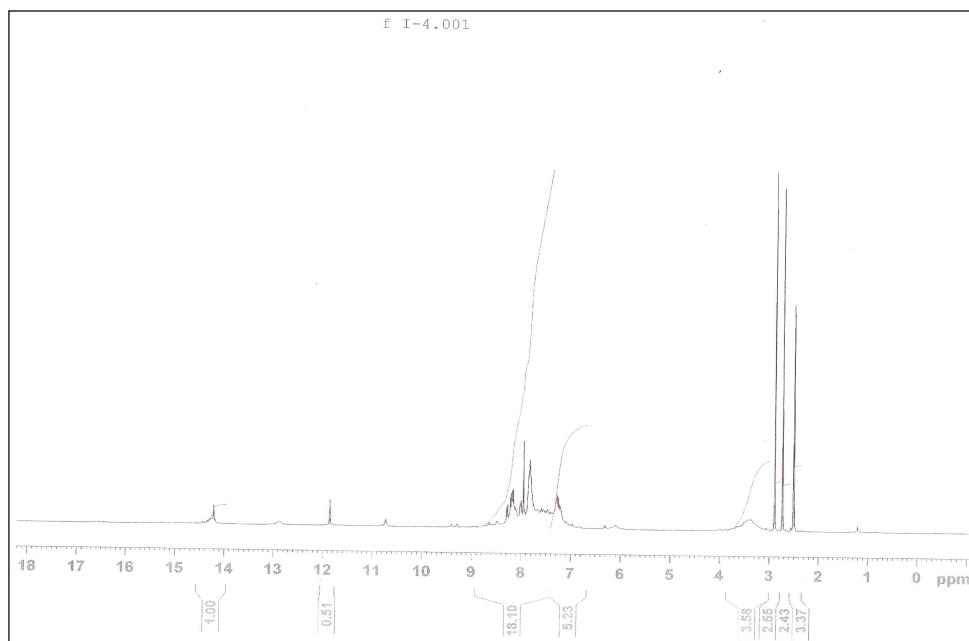
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(\text{M}+1)^+$ (m/z) piki 406,07(%100)'de ve önemli parçalanma pikleri 233,87; 248,07'de görülmektedir (Şekil 5.25).

Bu verilere göre VIII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

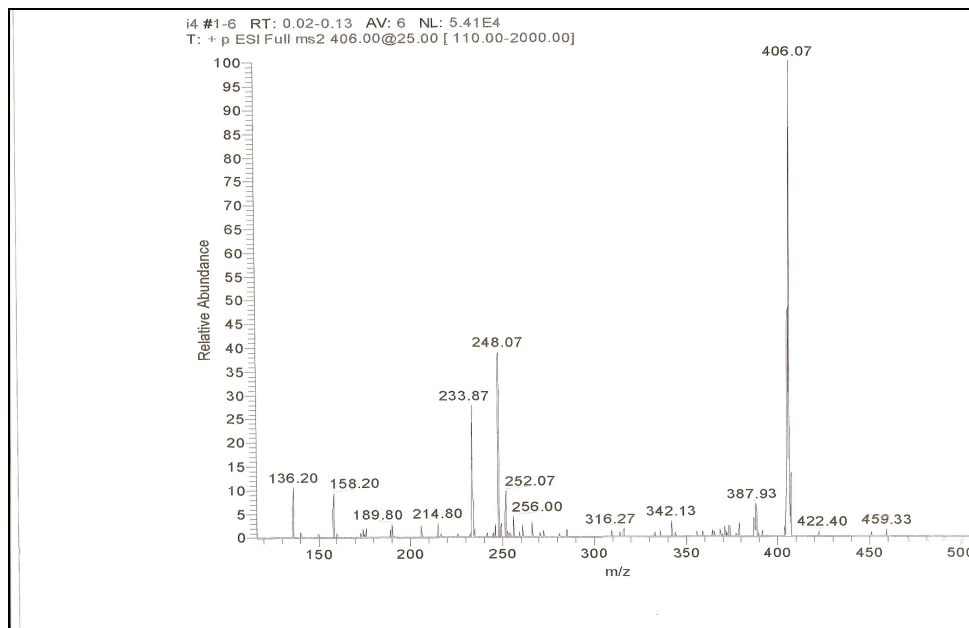




Şekil 5.23. Bileşik VIII' in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.24. Bileşik VIII' in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.25. Bileşik VIII' in kütle spektrumu

5.1.9. 2-[5-okso-4-(3-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (IX)

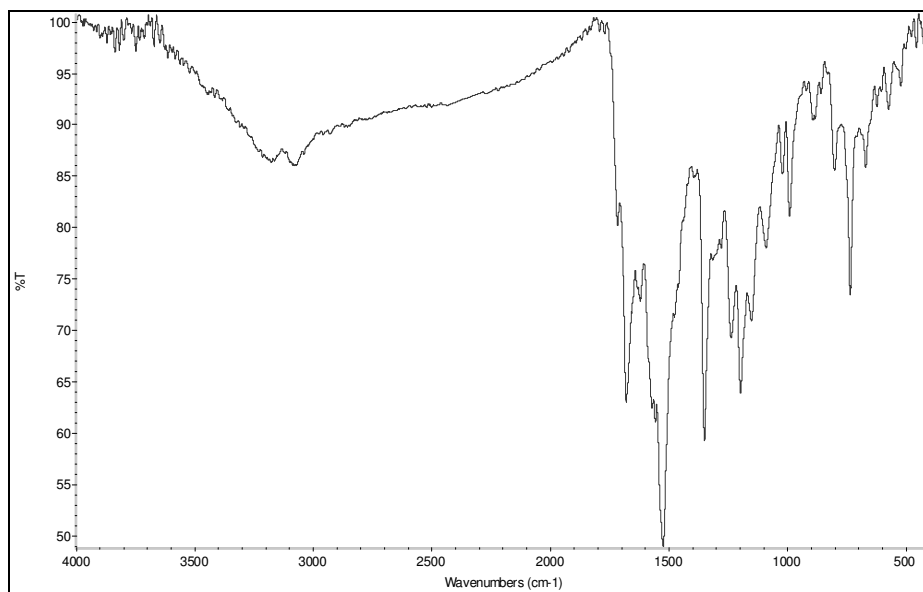
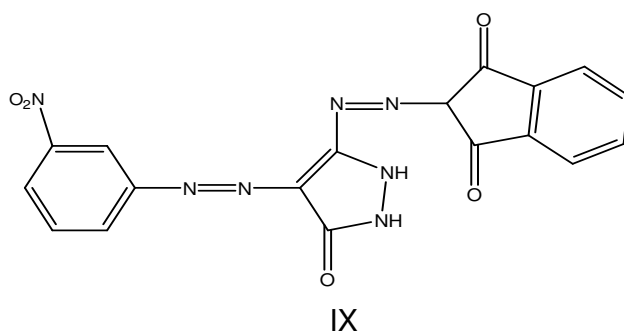
Bileşik IX' un FT-IR spektrumu Şekil 5.26'da, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.27'de ve kütle spektrumu Şekil 5.28'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3175 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3082 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1681 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı, 1557 cm^{-1} ve 1524 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1351 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.26).

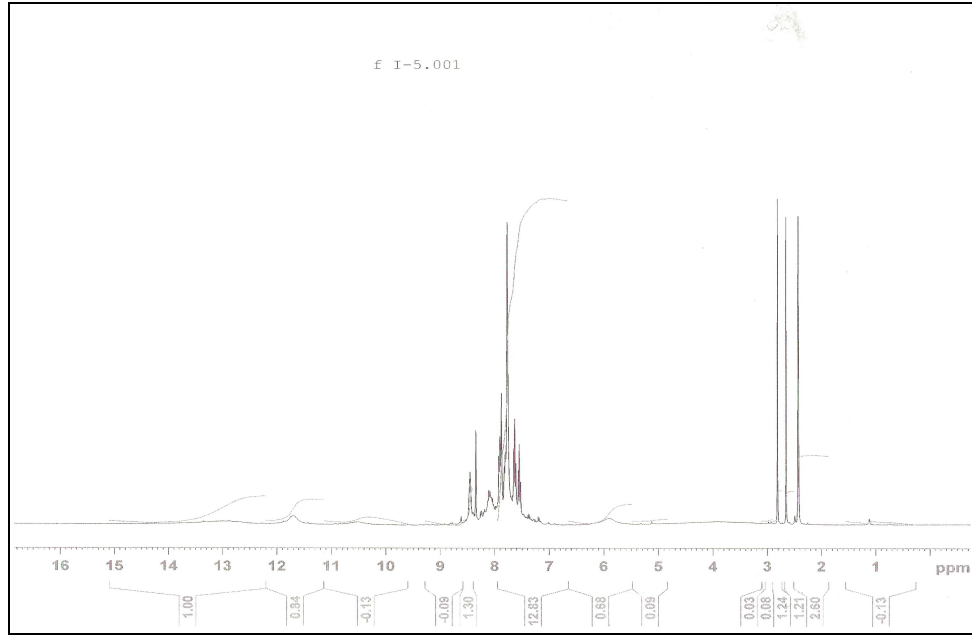
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,5 ppm ve 8,4 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 5,9 ppm de OH grubu hidrojeni ve 11,7 ppm de azota bağlı hidrojenlerden ileri gelen pik görülmektedir (Şekil 5.27).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M-1)^+$ (m/z) piki 404,40'de ve önemli parçalanma pikleri 266,53 (%100); 222,47; 239,33; 359,53'de görülmektedir (Şekil 5.28).

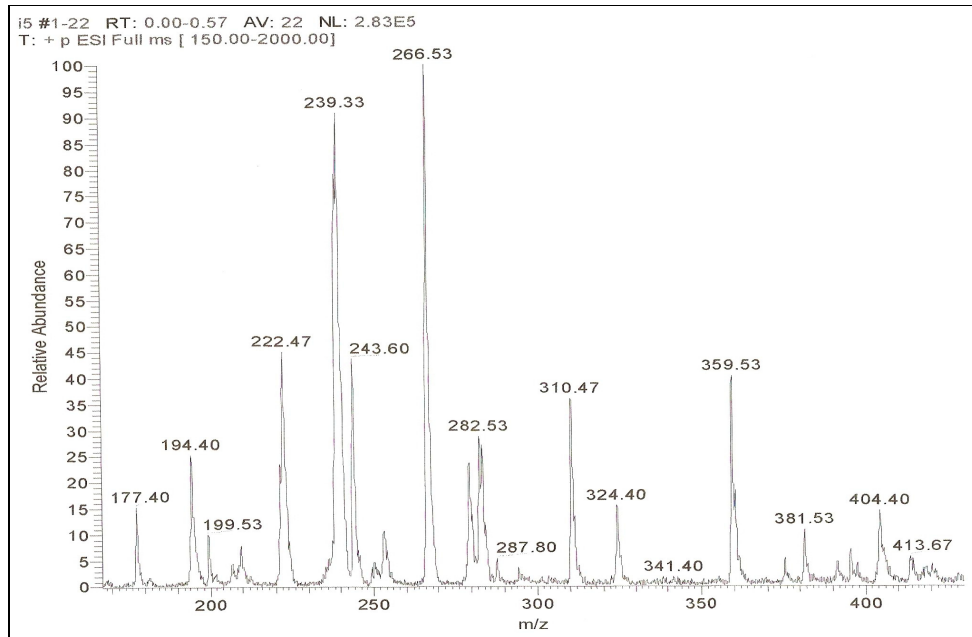
Bu verilere göre IX bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.26. Bileşik IX' un KBr içinde alınan FT-IR spektrum



Şekil 5.27. Bileşik IX' un DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.28. Bileşik IX' un kütle spektrumu

5.1.10. 2-[5-okso-4-(4-nitrofenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (X)

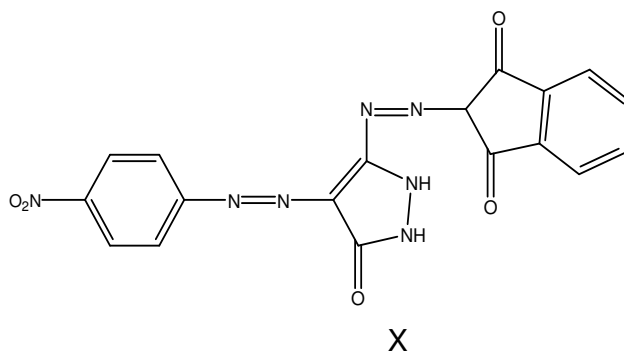
Bileşik X' un FT-IR spektrumu Şekil 5.29'da, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.30'da ve kütle spektrumu Şekil 5.31'de verilmektedir.

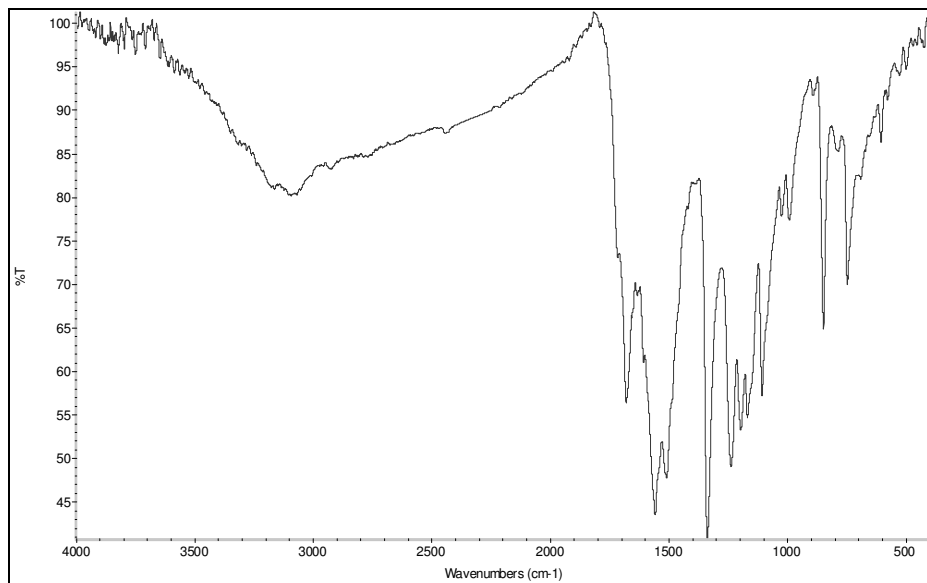
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3179 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3090 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1681 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı, 1558 cm^{-1} ve 1510 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 1338 cm^{-1} de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.29).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,4 ppm ve 8,4 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 5,9 ppm ve 6,3 ppm arasında OH grubu hidrojeni ve 11,7 ppm ve 13,0 ppm de azota bağlı hidrojenden ileri gelen pikler görülmektedir (Şekil 5.30).

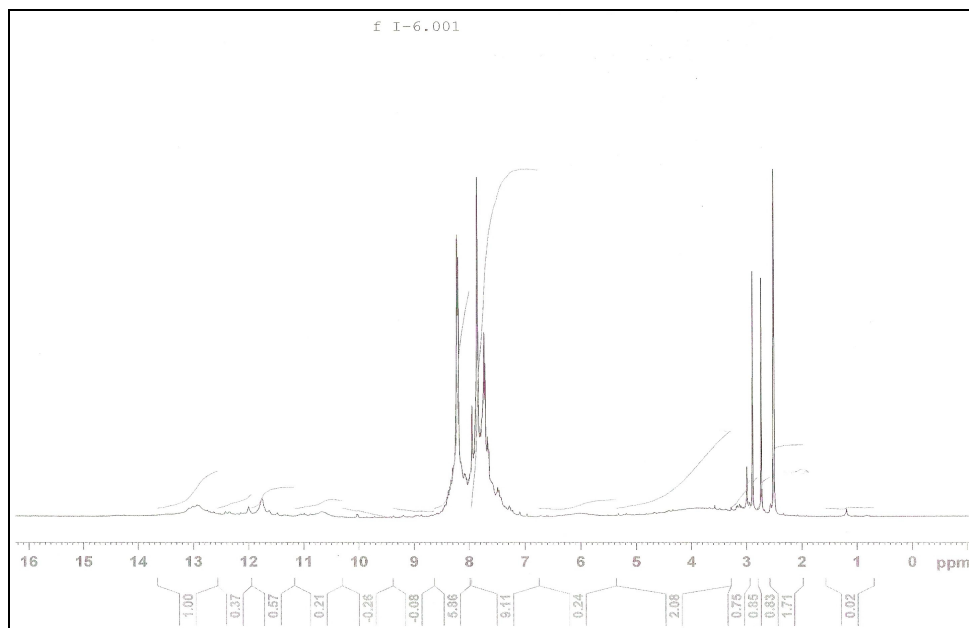
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 406,4'de ve önemli parçalanma pikleri 238,4 (%100); 136,93; 249,47; 282,47; 361,40'de görülmektedir (Şekil 5.31).

Bu verilere göre X bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

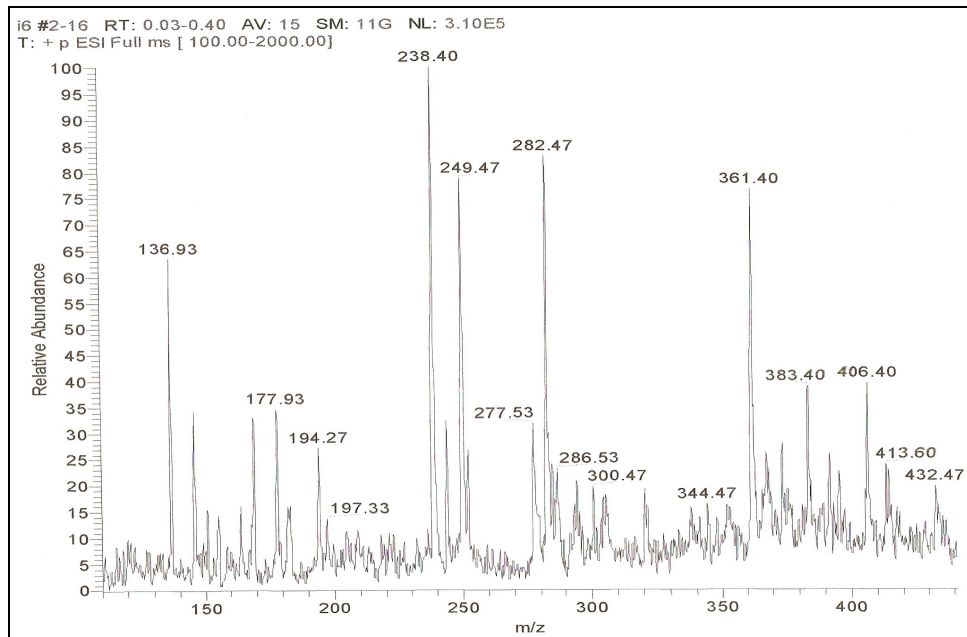




Şekil 5.29. Bileşik X' un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.30. Bileşik X' un DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.31. Bileşik X' un kütle spektrumu

5.1.11. 2-[5-okso-4-(2-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (XI)

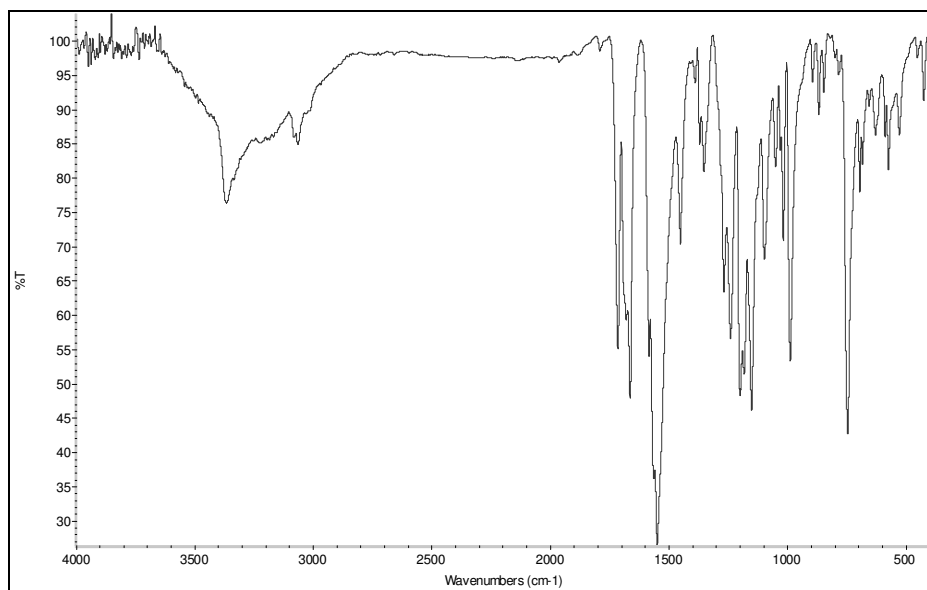
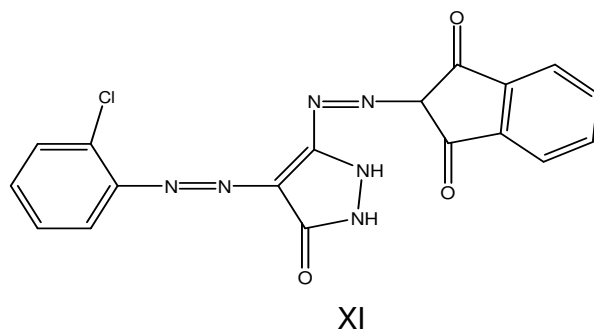
Bileşik XI' in FT-IR spektrumu Şekil 5.32'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.33'de ve kütle spektrumu Şekil 5.34'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3366 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3083 cm^{-1} ve 3066 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bantları, 1715 cm^{-1} , 1681 cm^{-1} ve 1665 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1584 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 629 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.32).

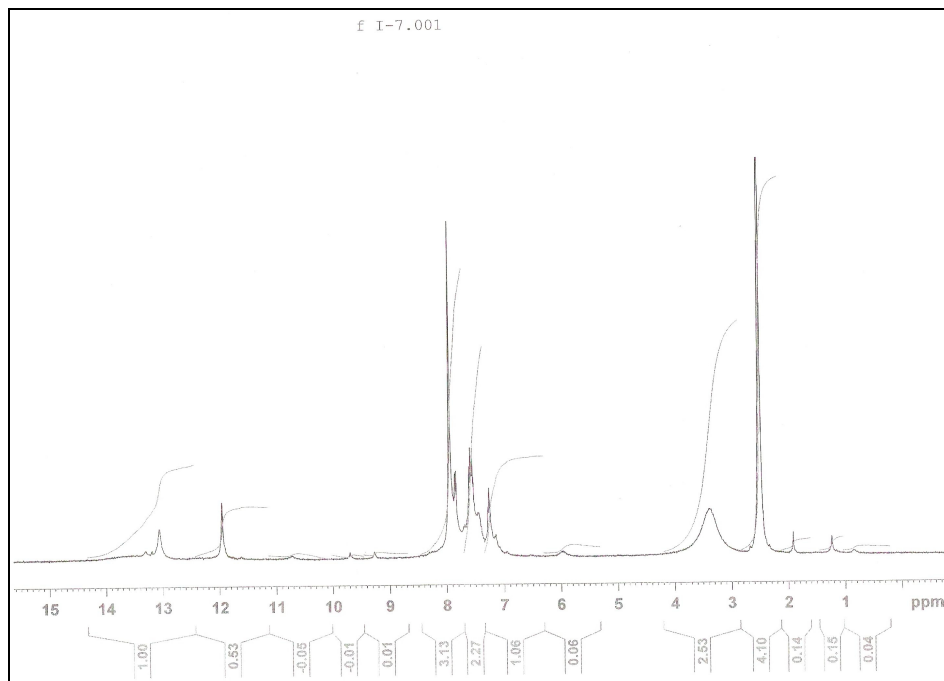
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12,0 ppm ve 13,0 ppm de azota bağlı hidrojenler, 7,2 ppm ve 7,9 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 5,9 ppm de OH grubu hidrojeni görülmektedir (Şekil 5.33).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 395,20'de ve önemli parçalanma pikleri 237,13 (%100); 223,00; 377,40'de görülmektedir (Şekil 5.34).

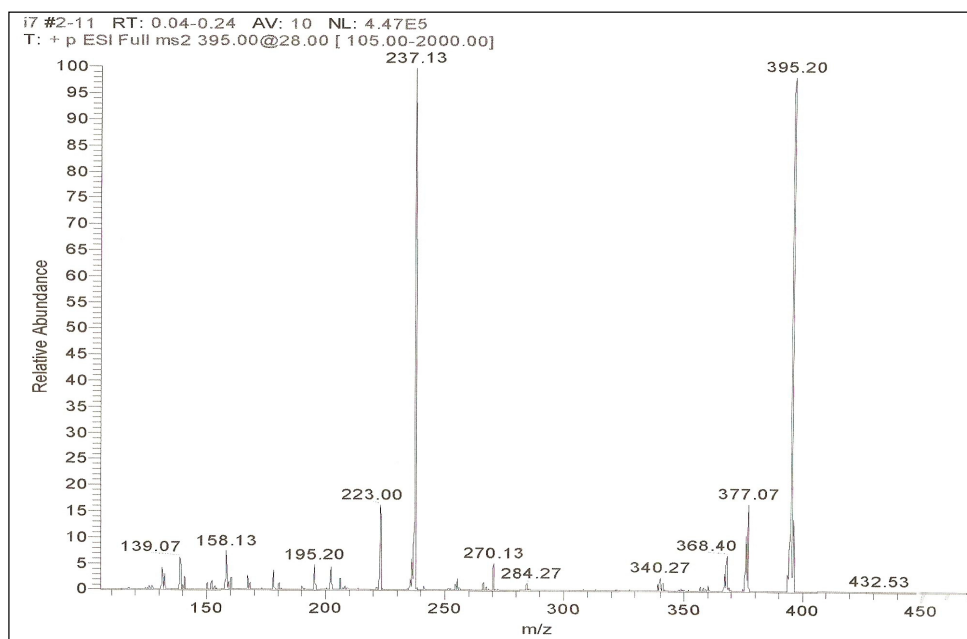
Bu verilere göre XI bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.32. Bileşik XI' in KBr içinde alınan FT-IRspektrumu



Şekil 5.33. Bileşik XI' in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.34. Bileşik XI' in kütle spektrumu

5.1.12. 2-[5-okso-4-(3-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (XII)

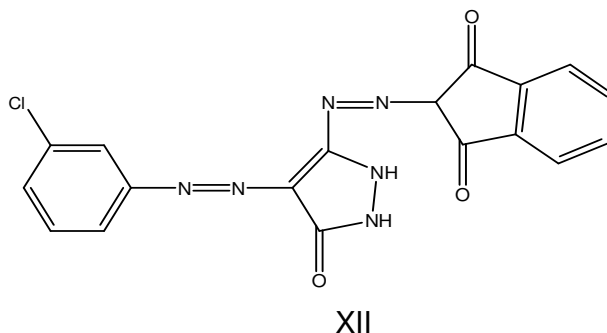
Bileşik XII' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.35'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.36'da ve kütle spektrumu Şekil 5.37'de verilmektedir.

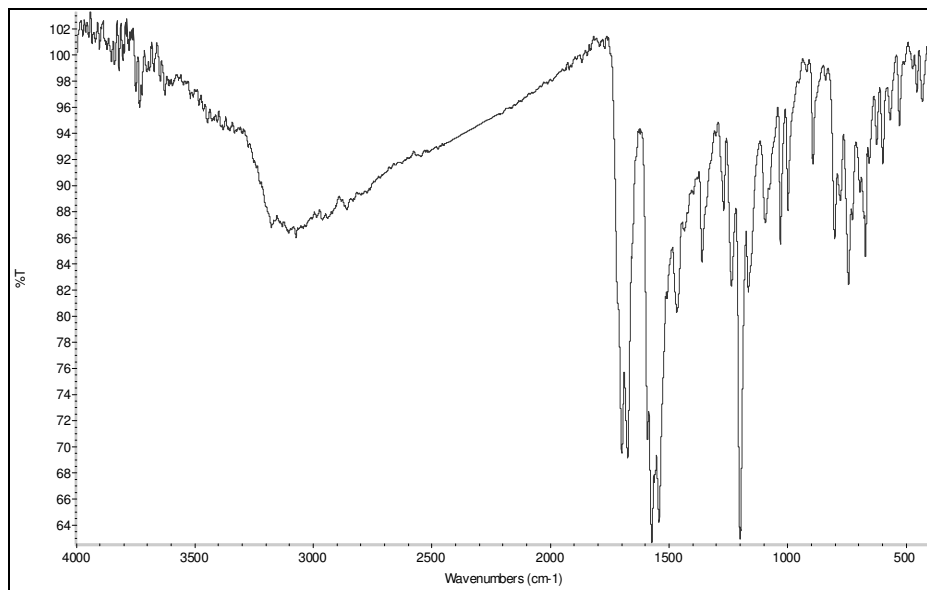
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3179 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3075 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1700 cm^{-1} ve 1675 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bantları, 1591 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} ve 1543 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 624 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.35).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,3 ppm ve 7,9 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar, 11,8 ppm ve 13,3 ppm de azota bağlı proton pikleri görülmektedir (Şekil 5.36).

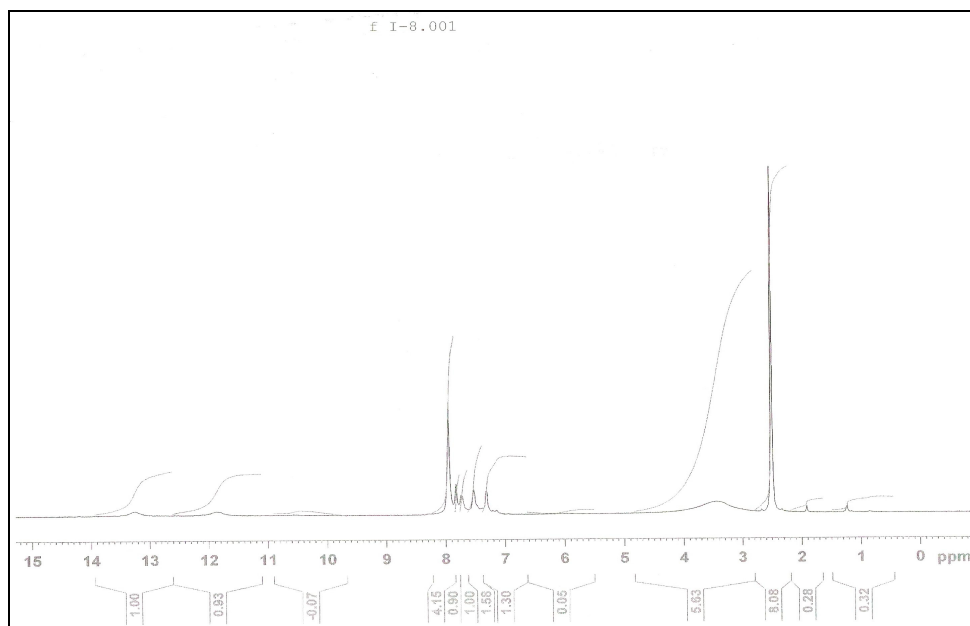
Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(\text{M}+1)^+$ (m/z) piki 395,13'de ve önemli parçalanma pikleri 237,07(%100); 158,07; 222,93'de görülmektedir (Şekil 5.37).

Bu verilere göre XII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

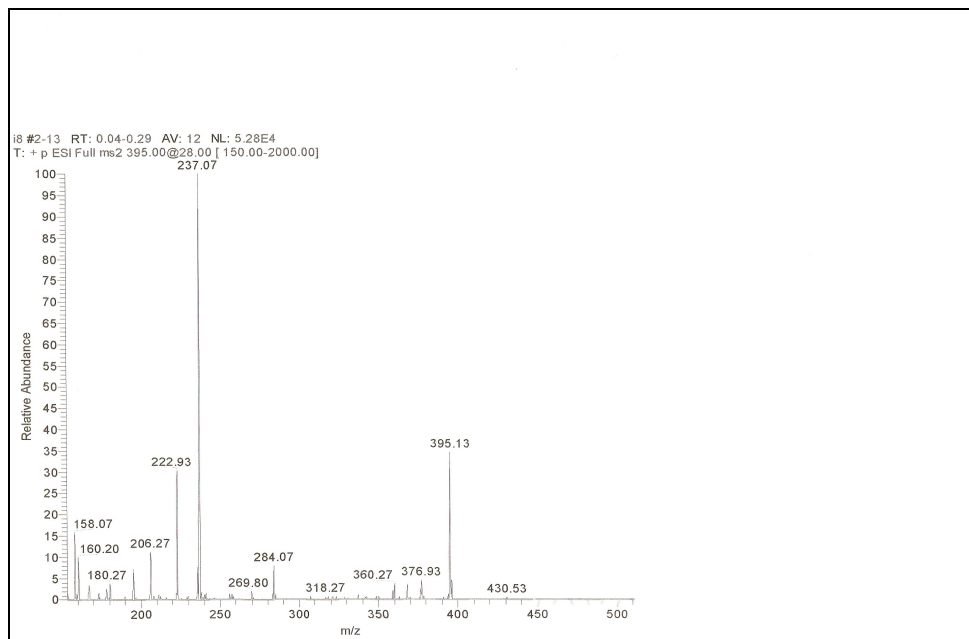




Şekil 5.35. Bileşik XII' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.36. Bileşik XII' nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.37. Bileşik XII' nin kütle spektrumu

5.1.13. 2-[5-okso-4-(4-klorfenilazo)-2,5-dihidro-1H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion (XIII)

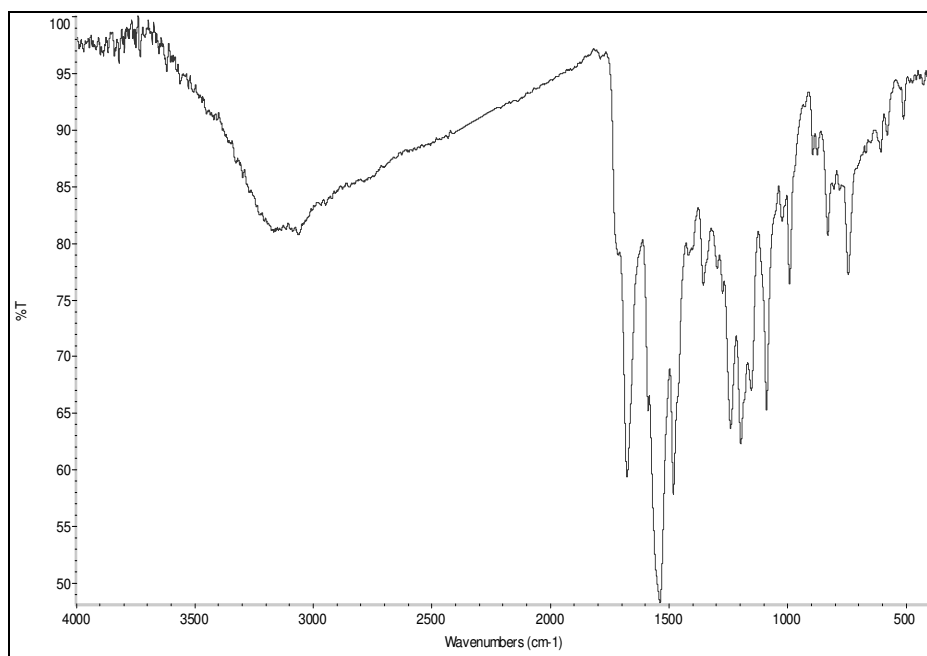
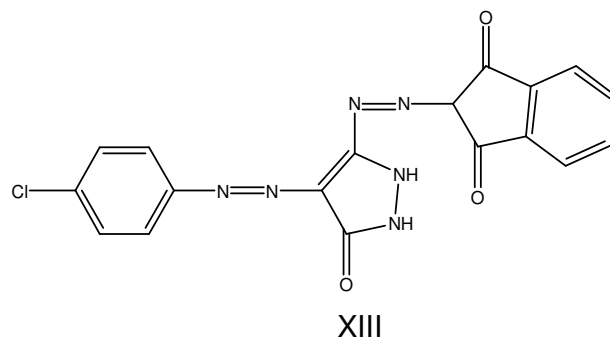
Bileşik XIII' ün FT-IR spektrumu Şekil 5.38'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.39'da ve kütle spektrumu Şekil 5.40'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3165 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandı, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1677 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandı, 1589 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} ve 1481 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bantları ve 607 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.38).

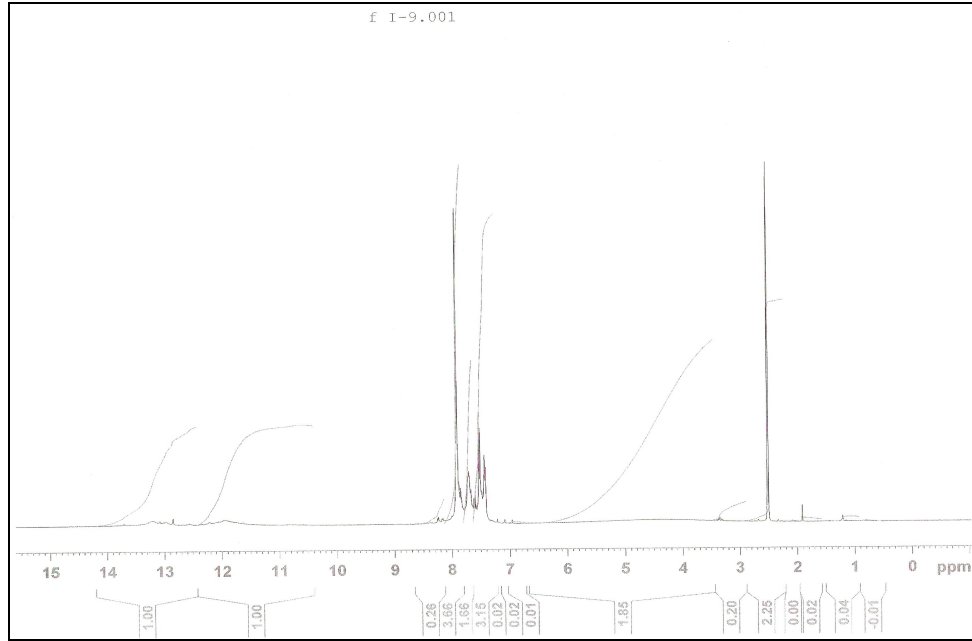
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12,0 ppm ve 12,9 ppm arasında azota bağlı hidrojenler, 7,4 ppm ve 7,9 ppm arasında aromatik halkaya bağlı protonlar görülmektedir (Şekil 5.39).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün ($M+1$)⁺ (m/z) piki 395,20(%100)'de ve önemli parçalanma pikleri 222,93; 237,13'de görülmektedir (Şekil 5.40).

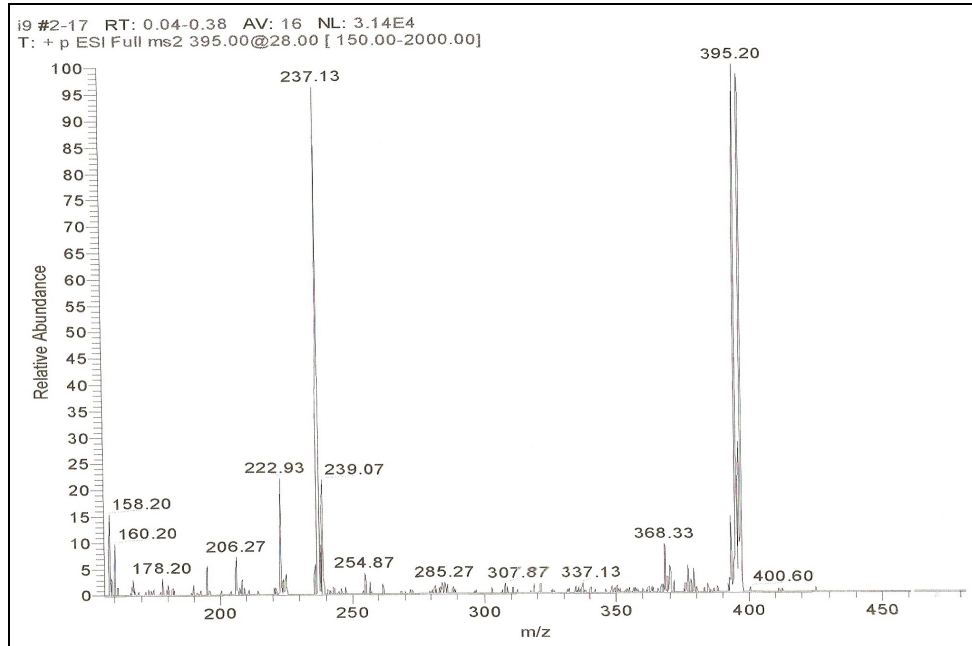
Bu verilere göre XIII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Şekil 5.38. Bileşik XIII' ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

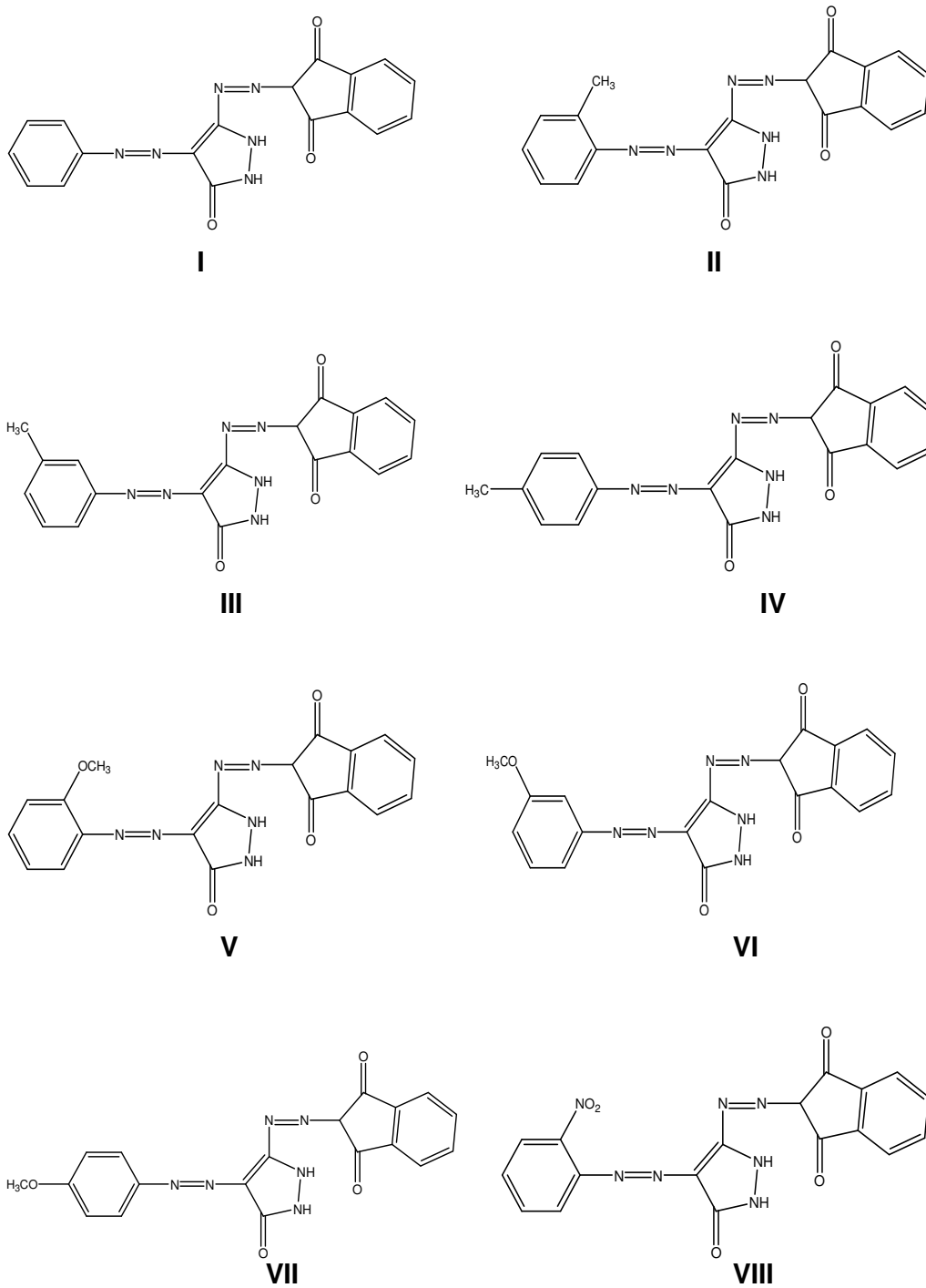


Şekil 5.39. Bileşik XIII' ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

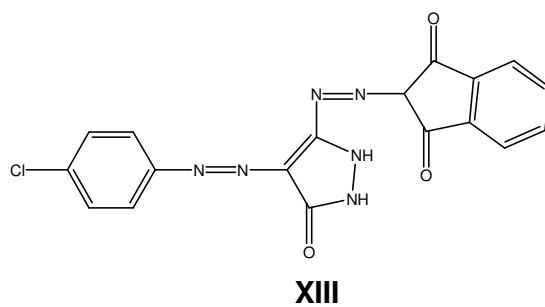
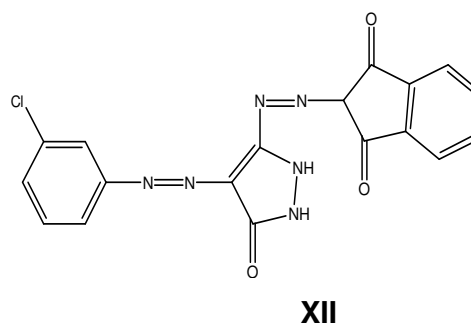
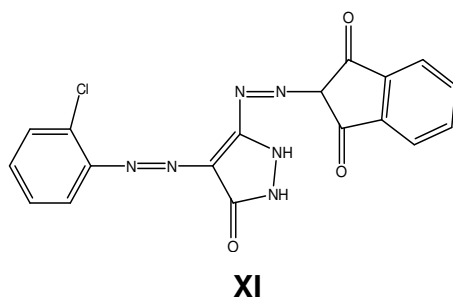
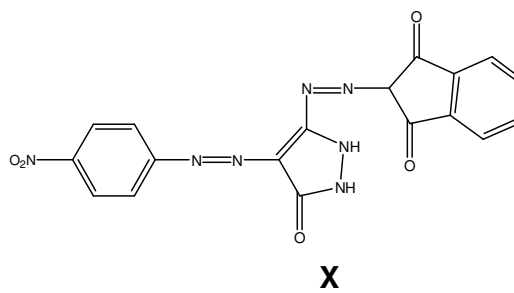
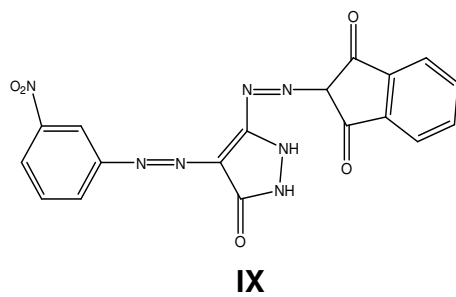


Şekil 5.40. Bileşik XIII' ün kütle spektrumu

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler aşağıda toplu olarak verilmektedir:



Şekil 5.41. Bileşiklerin molekül formülleri



Şekil 5.41. (Devam) Bileşiklerin molekül formülleri

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalgalıboylarının değışimi incelenmektedir. Sonuçlar izelge 5.1’ de özetlenmektedir. Her bir çözeltinin derişimi çözünürlükten dolayı farklıdır.

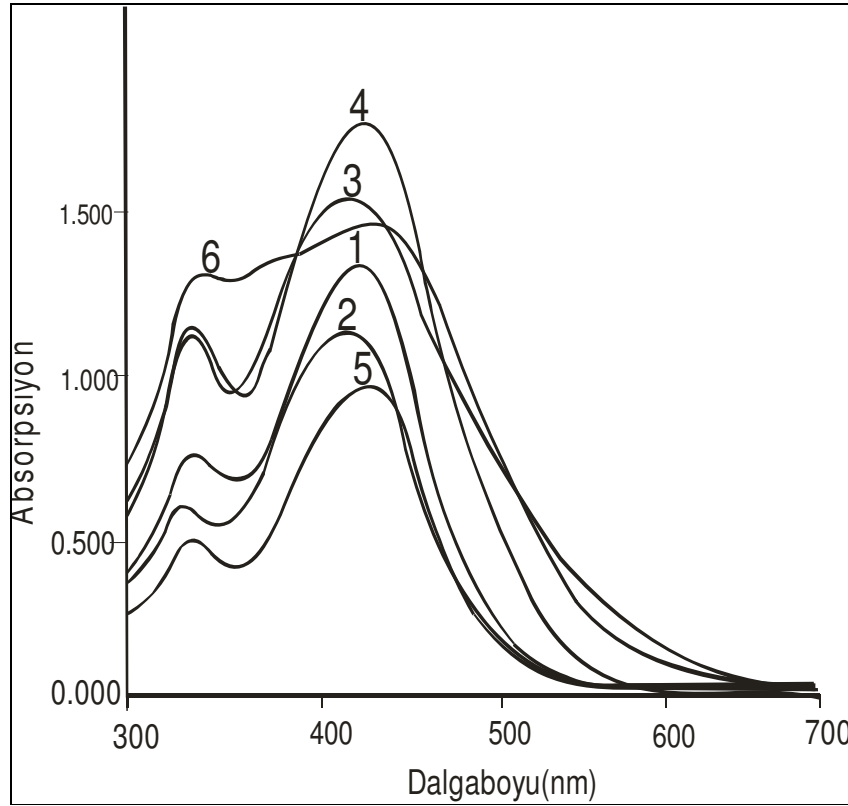
Azo boyarmaddelerin UV spektrumlarında genellikle iki tip bant görülür. Ultraviyole bölgesindeki bant genelde fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından meydana gelir. İkinci bant ise, görünür bölgede –N=N-grubunun π elektronlarının uyarılmasından oluşur.

Ultraviyole ve görünür bölgedeki bu bantların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesi ve fenil halkası üzerindeki sübstitüentin yapısına ve konumuna bağlıdır. Sbstitentin yapısından en çok görünür bölgedeki bant etkilenmektedir.

Burada incelenen geçişler genelde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Azo bileşiklerindeki azot atomunun p- elektronun $n \rightarrow \pi^*$ geçişi kabul edilen, 360-450 nm arasındaki zayıf absorpsiyon bantları gösterirler. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yasaklanmış olmasına rağmen p orbitali n orbitaline çok yakın ve aynı atomda olmasından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenir.

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

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

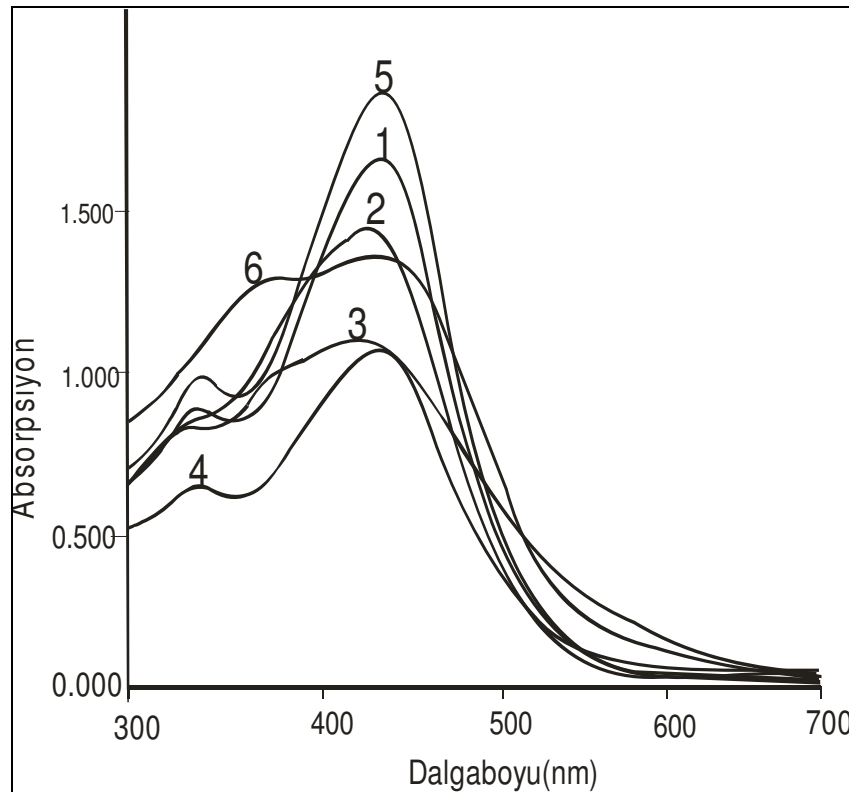


Şekil.5.42. Bileşik I' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik I'in metanol ve asetik asit içindeki spektrumlarında görünür bölgede tek maksimum gözlenirken, DMF hariç diğer çözücülerdeki spektrumlarında kısa dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. DMF de ise uzun dalga boyunda bir omuz vardır. Bu sonuçlar, bileşik I' in metanol ve asetik asit çözücülerinde dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMF de 14 nm hipsokromik kayma, asetonitrilde 9 nm hipsokromik kayma gözlenirken, metanol, asetik asit ve DMSO de bir kayma gözlenmemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin hidrazo formunda bulunduğunu

göstermektedir. Bileşik I'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 13,2 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik I'nin DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekinden çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de baskın olarak hidrazo formda bulunduğunu göstermektedir. Fakat spektrumlarında omuzlanmaların olduğu çözücülerde azo formunun da bulunduğu düşünülmektedir.

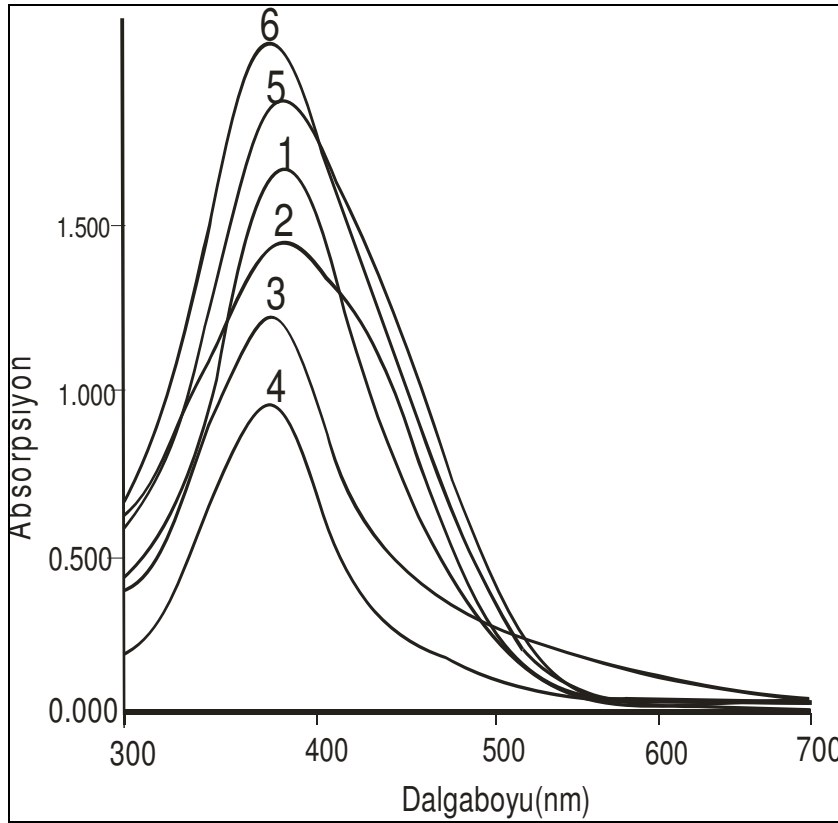
Bileşik II'nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.43' de görülmektedir.



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

Bileşik II'nin kloroform, asetik asit ve DMSO içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken diğer çözücülerdeki spektrumlarında kısa dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik II' in kloroform, asetik asit ve DMSO çözücüleri dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMF de 15 nm hipsokromik kayma, asetonitrilde 7 nm hipsokromik kayma görülmekte, asetik asitte, DMSO ve metanolde herhangi bir kayma gözlenmemektedir. Bileşik II'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 13,0 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik II'nin DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekinden çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de baskın olarak hidrazo formda bulunduğunu göstermektedir. Fakat metanol, asetonitril ve DMF içindeki spektrumlarında omuzlanmaların olması bu çözücülerde azo formunda bulunduğunu göstermiştir.

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

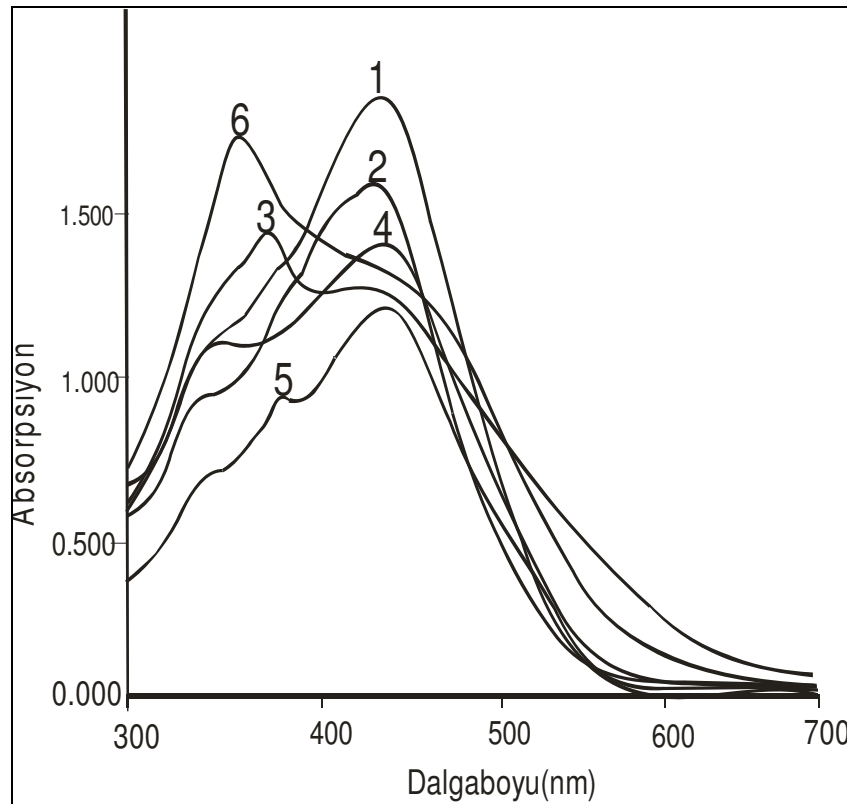


Şekil.5.44. Bileşik III' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik III'ün asetonitril hariç tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. Asetonitril de ise uzun dalga boyunda bir omuz vardır. Bu sonuçlar, bileşik III' ün asetonitril dışında diğer çözücülerde tek tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, metanolde 4 nm hipsokromik kayma, DMF de 11 nm hipsokromik kayma, DMSO de 7 nm hipsokromik kayma gözlenmekte ve asetonitril ve asetik asitte ise anlamlı bir kayma gözlenmemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda iki karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin *B*, *F* ve *I* tautomerik yapılarının biri veya birkaçı şeklinde bulunabileceğini göstermektedir. Bileşik III'ün DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 5,8 ppm de gözlenen pikin enol formundaki OH sinyalinden ve 13,7 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-

indandionun 2-konumuna bağılı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Buna göre bileşik III'ün DMSO içinde hidrazo-enol (*B*) tautomerik formunda olduğu söylenebilir. λ_{max} değelerinin diğör çözücüler içinde de DMSO içindekine çok yakın olması bu bileşiğın bu çözücüler içinde de hidrazo-enol formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat asetonyitril içindeki spektrumunda omuzlanmanın olması bu çözücöde azo formunda bulunduğunu göstermiştir.

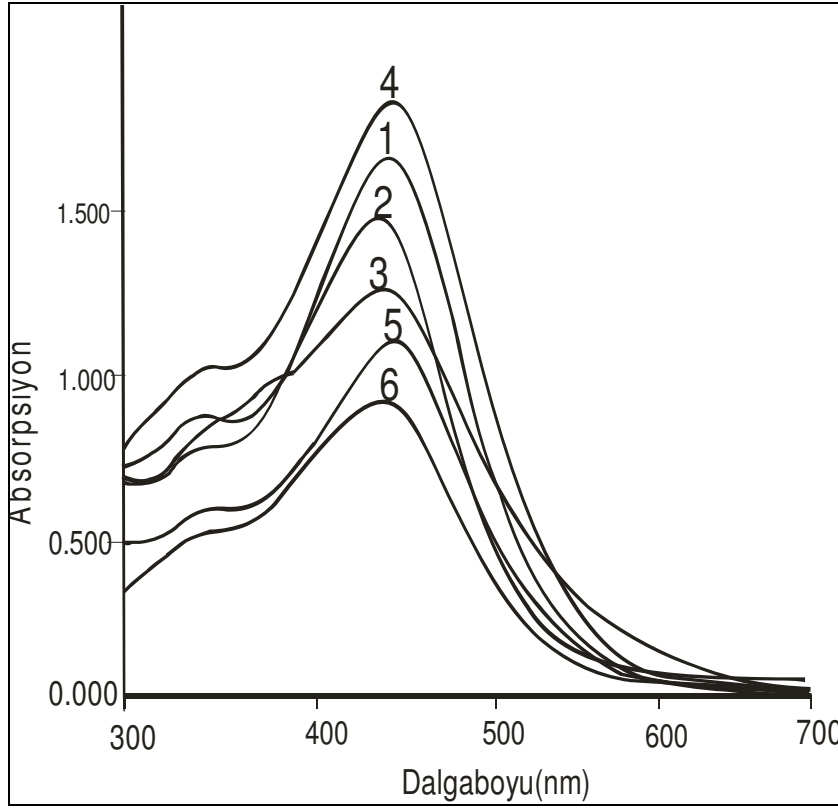
Bileşik IV'ün kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonyitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.45' de görölmektedir.



Şekil.5.45. Bileşik IV' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonyitril 3.DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik IV'ün DMSO ve asetik asit içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, kloroform ve asetonyitrildeki spektrumlarında kısa dalga boyunda, metanol ve DMF de ise uzun dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik IV' ün asetik asit ve DMSO çözücülerinde dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve asetik asitte anlamlı bir kayma gözlenmemekte, asetonyitrilde 8 nm hipsokromik kayma, DMF de 67 nm hipsokromik kayma ve metanolde 82 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik IV'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 13,2 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik IV'ün DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. Bileşiğin DMSO ve asetik asitte sadece hidrazo formunda, diğer çözücülerde ise hem azo hem de hidrazo tautomerik formlarında bulunduğu düşünülmektedir.

Bileşik V'in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonyitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.46' da görülmektedir.

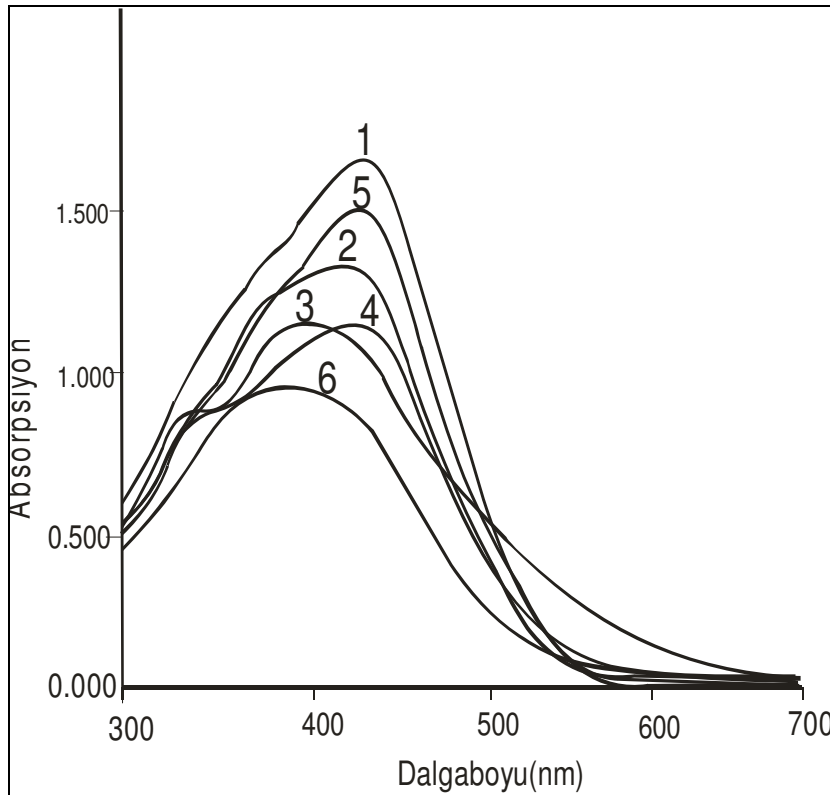


Şekil.5.46. Bileşik V' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik V'in DMF hariç tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlemlendi. DMF de ise kısa dalga boyunda bir omuz vardır. Bu sonuçlar, bileşik V'in DMF dışında diğer çözücülerde tek tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve asetik asitte anlamlı bir kayma gözlenmemekte, metanolde ve asetonitrilde 8 nm hipsokromik kayma ve DMF de 6 nm hipsokromik kayma görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda iki karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin *B*, *F* ve *I* tautomerik yapılarının biri veya birkaçı şeklinde bulunabileceğini göstermektedir. Bileşik V'in DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 13,2 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik

V'in DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içine çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat bileşiğin DMF içindeki spektrumunda omuzlanmanın olması bu çözücünde azo formunun da bulunduğunu göstermiştir.

Bileşik VI'nın kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.47' de görülmektedir.

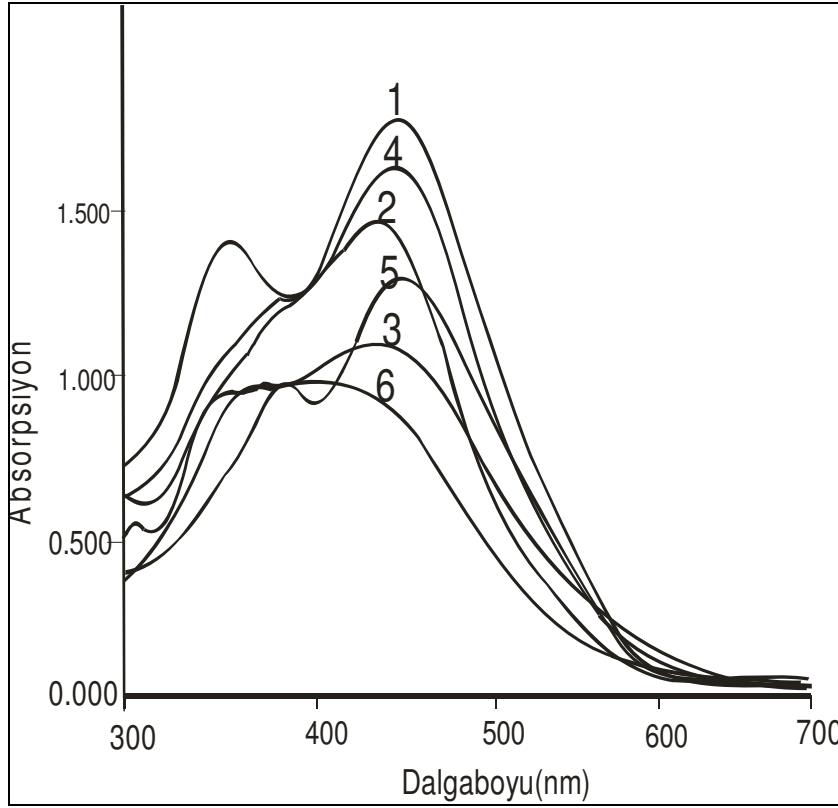


Şekil.5.47. Bileşik VI' nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik VI'nın DMSO, DMF ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken diğer çözücülerdeki spektrumlarında kısa dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik VI' nın metanol, DMF ve DMSO çözücülerini dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda

bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, asetik asit ve DMSO de anlamlı bir kayma gözlenmemekte, asetonitrilde 7 nm hipsokromik kayma, DMF de 36 nm hipsokromik kayma ve metanolde 42 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşik VI'nın DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 13,1 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik VI'nın DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin metanol ve DMF hariç diğer çözücüler içinde de DMSO içinekindene çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de büyük oranda hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat bu çözücüler içindeki spektrumunlarda omuzlanmaların olması bu çözücülerde azo formunun da bulunduğunu göstermiştir. Metanol ve DMF içinde ise bileşiğin sadece azo formunda bulunduğu düşünülmektedir.

Bileşik VII'nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.48' de görülmektedir.

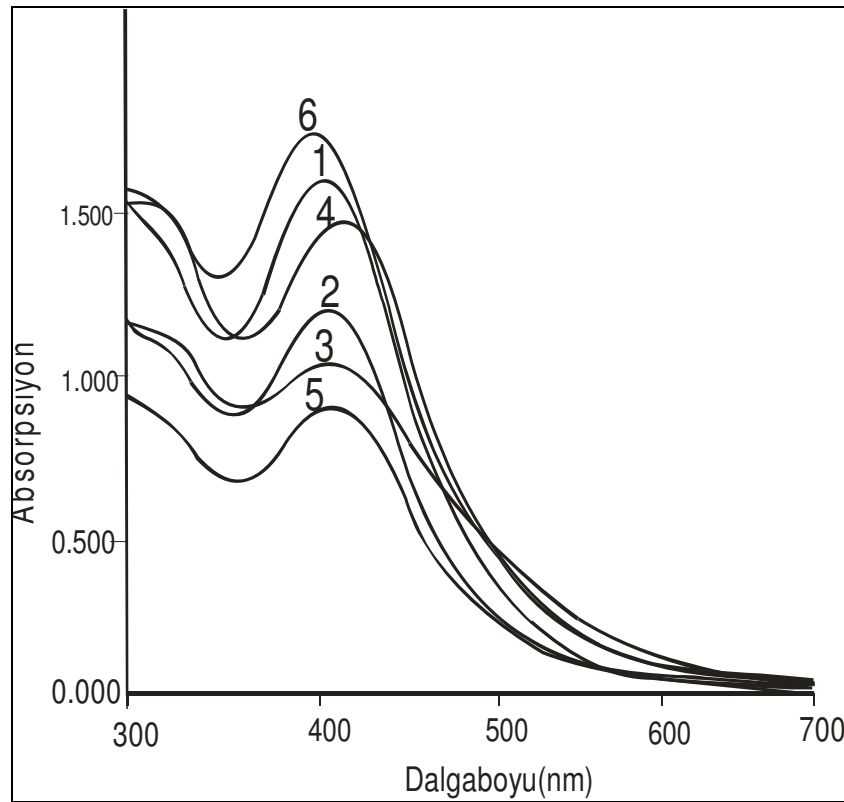


Şekil.5.48. Bileşik VII' nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik VII'nin tüm çözücüler içindeki spektrumlarında kısa dalga boylarında omuzlar veya ikinci absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir. Buna göre bileşik VII tüm çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunmaktadır. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, asetik asit ve DMSO anlamlı bir kayma gözlenmemekte, asetonitrilde 16 nm hipsokromik kayma, DMF de 15 nm hipsokromik kayma ve metanolde 51 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik VII'nin DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 13,2 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik VII'nin DMSO içinde hidrazo tautomerik formunda olduğu söylenebilir. DMSO içindeki spektrumda iki absorpsiyon

maksimumunun görülmesi bileşiğin kısmen iyonlaştığını düşündürmektedir. λ_{max} değerlerinin metanol hariç diğer çözücüler içinde de DMSO içine çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de hidrazo formunda bulunduğunu düşündürmektedir. Fakat ikinci absorpsiyon maksimumlarının ve omuzlanmaların değerlerinin DMSO içinekinden farklı olması bunların iyonlaşmadan değil azo formunun da bulunmasından kaynaklandığını göstermiştir.

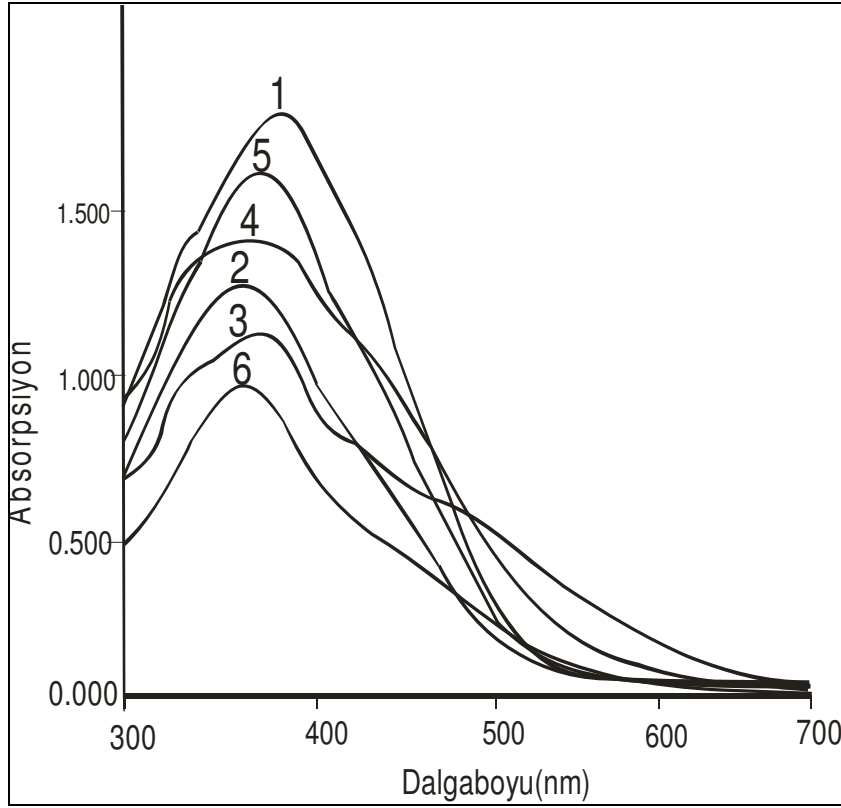
Bileşik VIII'in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.49' da görülmektedir.



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

Bileşik VIII'in tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. Buna göre bileşik VIII tüm çözücüler içinde tek tautomerik formda bulunmaktadır. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO de 9 nm batokromik kayma, kloroformda 7 nm hipsokromik kayma gözlenmekte ve asetik asit, DMF ve asetonitrilde anlamlı bir kayma gözlenmemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik VIII' in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 14,2 ppm de gözlenen pikin hidrazo yapısındaki NH sinyalinin ileri geldiği ve bileşiğin DMSO içinde hidrazo formunda bulunduğu düşünülmektedir. Bileşiğin absorpsiyon maksimumlarının değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekinden çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de hidrazo formunda bulunduğunu düşündürmektedir. Çünkü azo ve hidrazo formlarının absorpsiyon maksimumları arasındaki fark çok daha fazla olmalıdır. Buradaki farklar ise çok az olup çözücülerden kaynaklanmaktadır.

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

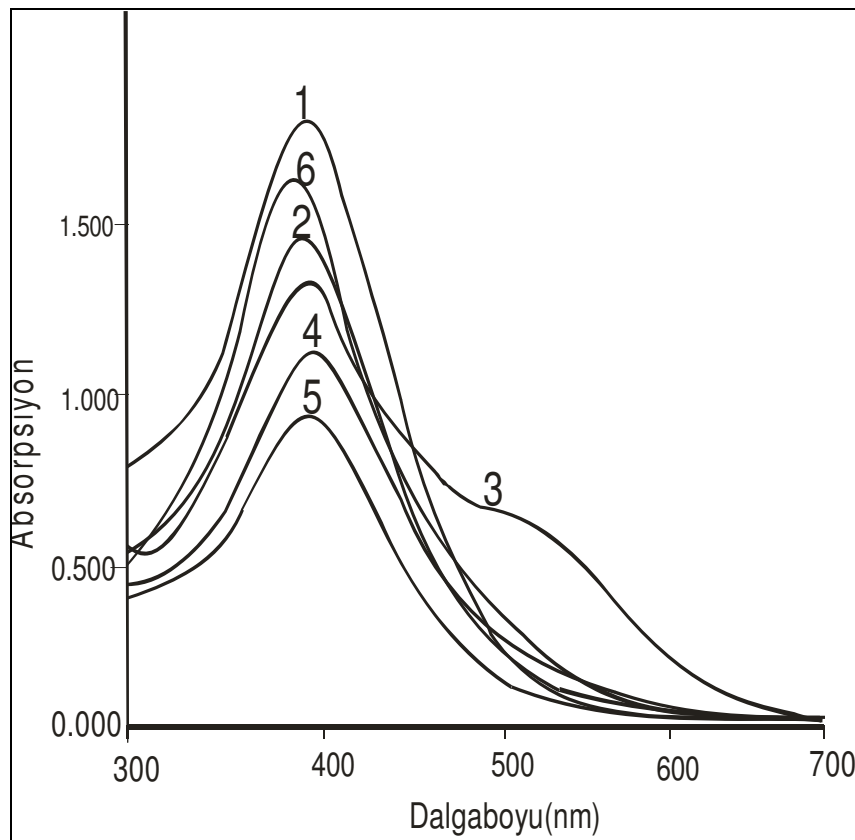


Şekil.5.50. Bileşik IX' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik IX'un asetik asit hariç tüm çözücüler içindeki spektrumlarında daha uzun dalga boylarında omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik IX' un asetik asit dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve DMF de anlamlı bir kayma gözlenmemekte, asetik asitte 7 nm batokromik kayma, metanolde 14 nm hipsokromik kayma ve asetonitrilde 12 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda tek karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin azo (C) tautomerik formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik IX'un DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 5,9 ppm de gözlenen pikin enol formundaki OH sinyalinden ve 11,7 ppm de gözlenen pikin pirazol halkasındaki NH protonundan ileri geldiği düşünülmektedir. Buna göre bileşik IX'un DMSO içinde azo formunda olduğu söylenebilir. Bileşiğin absorpsiyon

maksimumlarının değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekindene çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de azo formunda bulunduğunu göstermektedir. Oluşan omuzların ise enol ya da hidrazo tautomerik formlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bileşik X' un kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.51' de görülmektedir.

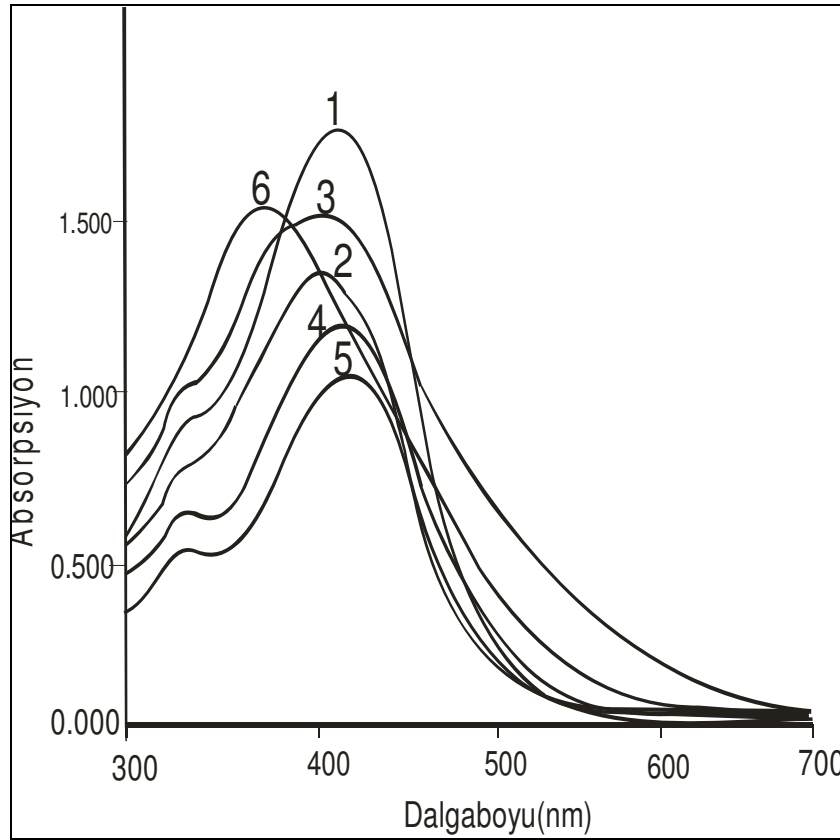


Şekil.5.51. Bileşik X' un farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1. Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik X'un DMF hariç tüm çözücüler içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. DMF de ise uzun dalga boyunda bir omuz vardır. Bu sonuçlar, bileşik X'un DMF dışında diğer çözücülerde tek tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1)

kloroformdakine göre, DMSO de 6 nm batokromik kayma, metanolde 7 nm hipsokromik kayma gözlenmekte ve asetik asit, DMF ve asetonitrilde ise anlamlı bir kayma gözlenmemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda tek karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin C (azo) tautomerik formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik X'un DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 5,9 ppm de gözlenen pikin enol formundaki OH sinyalinden ileri gelmesi ve 13,0 de bir NH pikinin gözlenmesi bileşiğin DMSO içinde hidrazo-enol (*B*) tautomerik formunda olduğunu düşündürmektedir. ¹H NMR spektrumunda OH sinyalinin gözlenmesi IR spektrumunda tek karbonil bandının oluşmasını doğrulamaktadır. Bileşiğin absorpsiyon maksimumlarının değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekindene çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de hidrazo-enol formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat DMF içindeki spektrumunda omuzlanmanın olması bu çözücüde azo formunda bulunduğunu düşündürmektedir.

Bileşik XI'in kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.52' de görülmektedir.

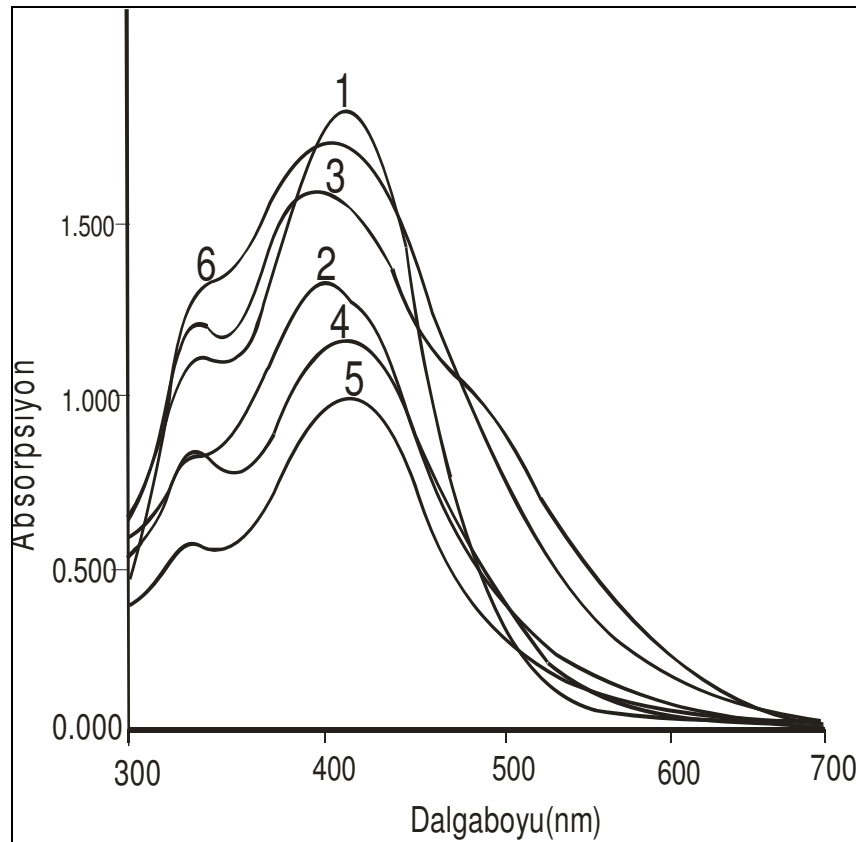


Şekil.5.52. Bileşik XI' in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1. Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik XI'in DMSO, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, kloroform ve DMF içindeki spektrumlarında kısa dalga boyunda, asetonitrilde ise uzun dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik XI'in metanol, asetik asit ve DMSO çözücülerinde dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO'de 10 nm hipsokromik kayma, asetik asitte 13 nm hipsokromik kayma, asetonitrilde 25 nm hipsokromik kayma, DMF'de 21 nm hipsokromik kayma ve metanolde 55 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşik XI'in DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR 5,9 ppm'de gözlenen pikinin enol formundaki OH sinyalinin ileri gelmesi ve 13,0'de bir NH pikinin gözlenmesi bileşiğin DMSO içinde hidrazo-enol (B) tautomerik formunda olduğunu

düşündürmektedir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin metanol hariç diğer çözücüler içinde de DMSO içinekindene çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de büyük oranda hidrazo-enol tautomerik formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat kloroform, asetonitril ve DMF içindeki spektrumlarında omuzlanmaların olması bu çözücülerde azo formunda bulunduğunu düşündürmektedir. Metanol içinde ise bileşiğin sadece azo formunda olduğu söylenebilir.

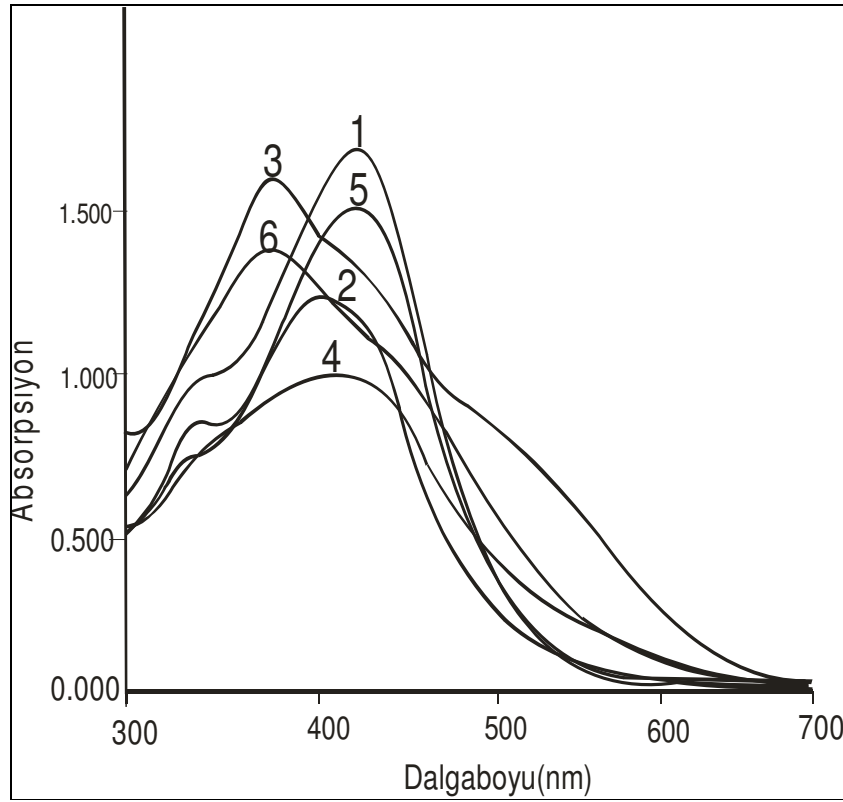
Bileşik XII' nin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.53' de görülmektedir.



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

Bileşik XII'nin DMSO, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, diğer çözücüler içindeki spektrumlarında ise uzun dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik XII'nin metanol, asetik asit ve DMSO çözücülerinde dışında diğer çözücülerde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO ve asetik asitte anlamlı bir kayma gözlenmemekte, metanolde 9 nm hipsokromik kayma, DMF de 17 nm hipsokromik kayma ve asetonitrilde 13 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda iki karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin B, F ve I tautomerik yapılarının biri veya birkaçı şeklinde bulunabileceğini göstermektedir. Bileşik XII'nin DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 13,3 ppm de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre bileşik XII'nin DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. $\lambda_{\max}$ değerlerinin diğer çözücüler içinde de DMSO içinekinden çok yakın olması bu bileşiğin bu çözücüler içinde de büyük oranda hidrazo formunda bulunduğunu göstermektedir. Fakat kloroform, asetonitril ve DMF içindeki spektrumlarında omuzlanmaların olması bu çözücülerde azo formunun da bulunduğunu göstermiştir.

Bileşik XIII'ün kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.54' de görülmektedir.



Şekil.5.54. Bileşik XIII' ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3. DMF 4. DMSO 5. Kloroform 6.Metanol

Bileşik XIII'ün DMSO, kloroform ve asetik asit içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken diğer çözücülerdeki spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, bileşik XIII'ün kloroform, asetik asit ve DMSO çözücülerinde birden fazla tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.1) kloroformdakine göre, DMSO'de 17 nm hipsokromik kayma, DMF'de 54 nm hipsokromik kayma, metanolde 57 nm hipsokromik kayma ve asetonitrilde 27 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir, asetik asitte ise anlamlı bir kayma gözlenmemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda tek karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin azo (C) formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşik XIII'ün DMSO- d_6 içinde alınan 1H NMR spektrumunda 12,9 ppm'de gözlenen NH pikinin 1,3-indandionun 2-konumuna bağlı olan azo grubunun hidrazo yapısını tercih etmesinden kaynaklandığı

düşünülmektedir. Buna göre bu bileşiğin DMSO içinde hidrazo formunda olduğu söylenebilir. Bileşik XIII'ün DMSO, kloroform ve asetik asitte azo formunda diğer çözücülerde her iki formda da bulunduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin bulundukları tautomerik yapı ve $\lambda_{\max}$ değerleri ile çözücülerin özellikleri arasında anlamlı bir paralellik saptanamamıştır.

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

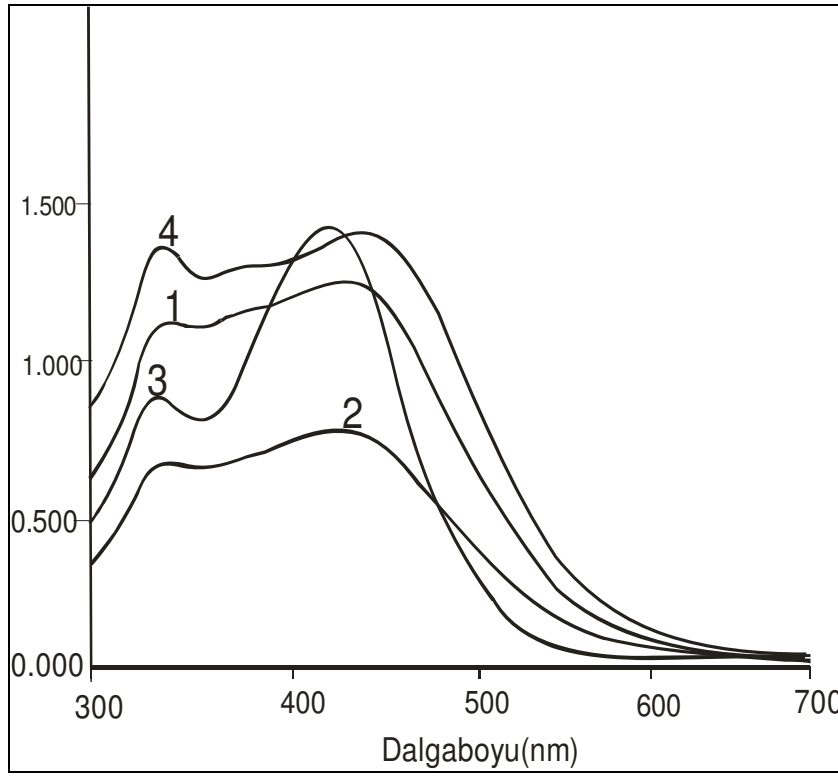
Bileşik No	Kloroform	Metanol	Asetik asit	DMF	Asetonitril	DMSO
I	442 410 (o)	442	439	428 505 (o)	433 408 (o)	441 412 (o)
II	448	446 370 (o)	446	433 388 (o)	441 410 (o)	448
III	393	389	393	382	391 440 (o)	386
IV	449 392	367 475 (o)	448	382 440 (o)	441 410, 388 (o)	448
V	457	449	456	451 380 (o)	449	456
VI	443 385 (o)	401	441 380 (o)	407	436 382, 410 (o)	440
VII	463 393	412 363(o)	461 380 (o)	448 383	447 385 (o)	459 361
VIII	418	411	417	418	417	427
IX	383 443 (o)	369 467 (o)	390	382 438, 447 (o)	371 443 (o)	385 452 (o)
X	403	396	402	404 517 (o)	402	409
XI	436 412 (o)	381	423	415 385 (o)	411 435 (o)	426
XII	422 445 (o)	413	424	405 495 (o)	409 428 (o)	423
XIII	440	383 458 (o)	438	386 450, 515 (o)	413 440 (o)	423

* o: omuz

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

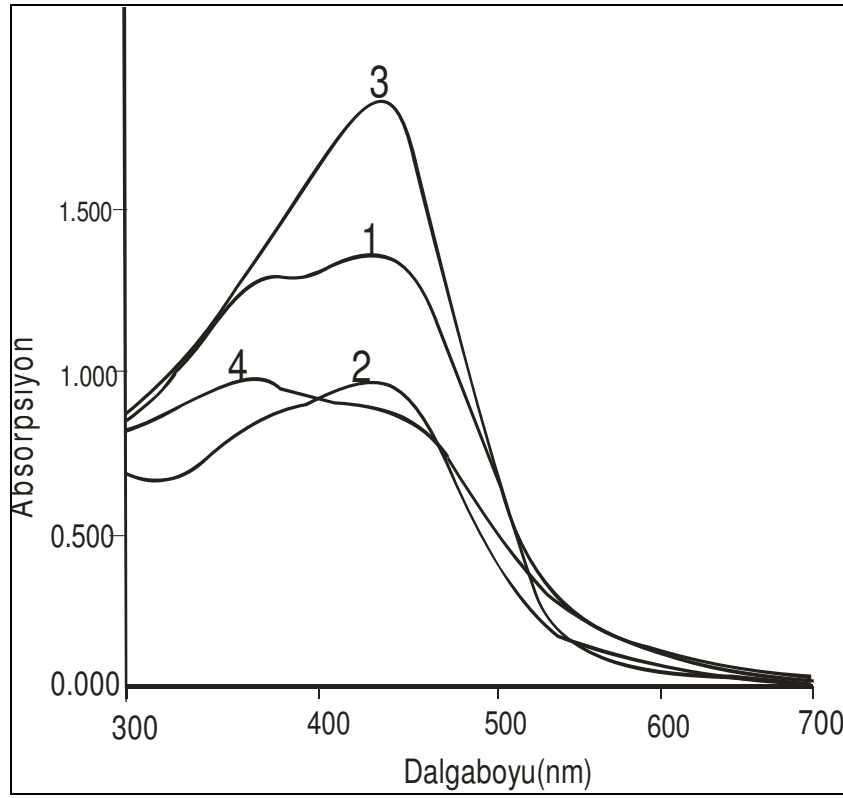
Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan piperidin ve asetik asit ilave edilerek alınan spektrumlar verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2’de görölmektedir.

Bileşik I’ in metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltilinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.55’ de görölmektedir. Bileşik I’ in metanol içindeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında $\lambda_{\max}$ değerinde bir kayma gözlenmemiştir sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 5 nm hipsokromik kayma ve baz eklendiğinde 12 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Piperidin eklendiğinde değişmenin olması bu bileşiğin bazik ortamda iyonlaştığını düşündürmektedir. Bileşiğe asetik asit eklenmesiyle kısa dalga boyunda bir omuz oluşmuştur. Bu omuzlanma asit ilavesi ile başka bir tautomerik formun oluşmasından kaynaklanmış olabilir.



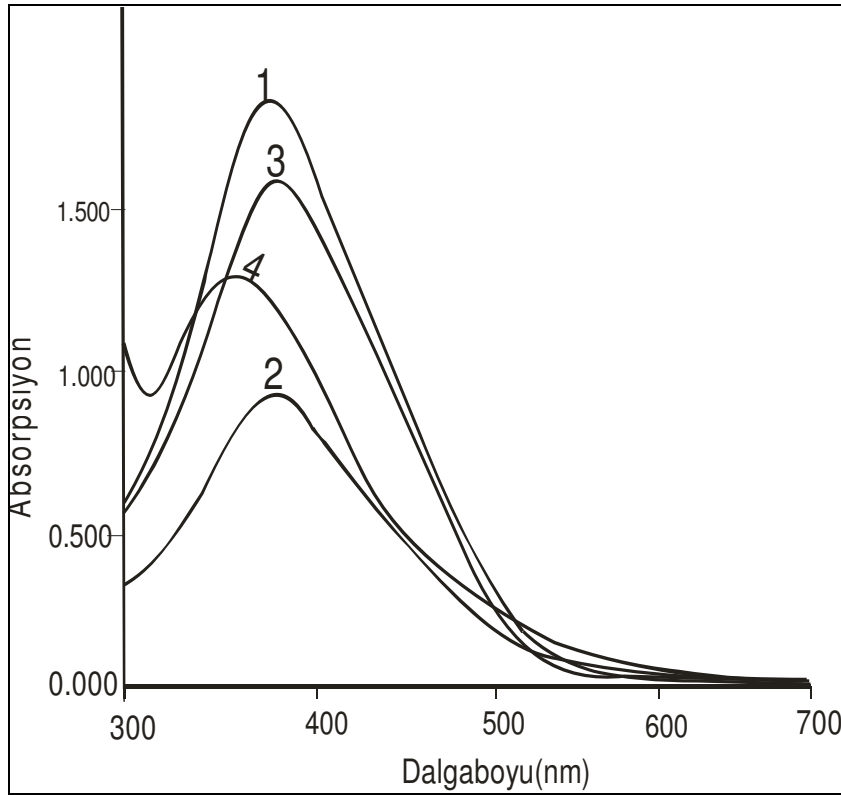
Şekil 5.55. Bileşik I' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik II' nin metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.56' da görölmektedir. Bileşik II' nin metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde ve asetik asit ilave edildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiştir. Fakat seyreltildiğinde absorpsiyon şiddeti düşmüş, asit eklendiğinde ise artmıştır. Çözeltiye baz eklendiğinde 70 nm hipsokromik kayma gözlenmiş, asit ilavesiyle ise omuz kaybolmuştur. Bu omuzun kaybolması bileşikteki azo formunun hidrazo formuna dönüştüğünü düşündürmektedir. Baz eklendiğinde meydana gelen değişme ve uzun dalga boyunda meydana gelen omuzlanma bu bileşiğin her iki tautomerik formunun da iyonlaştığını göstermektedir.



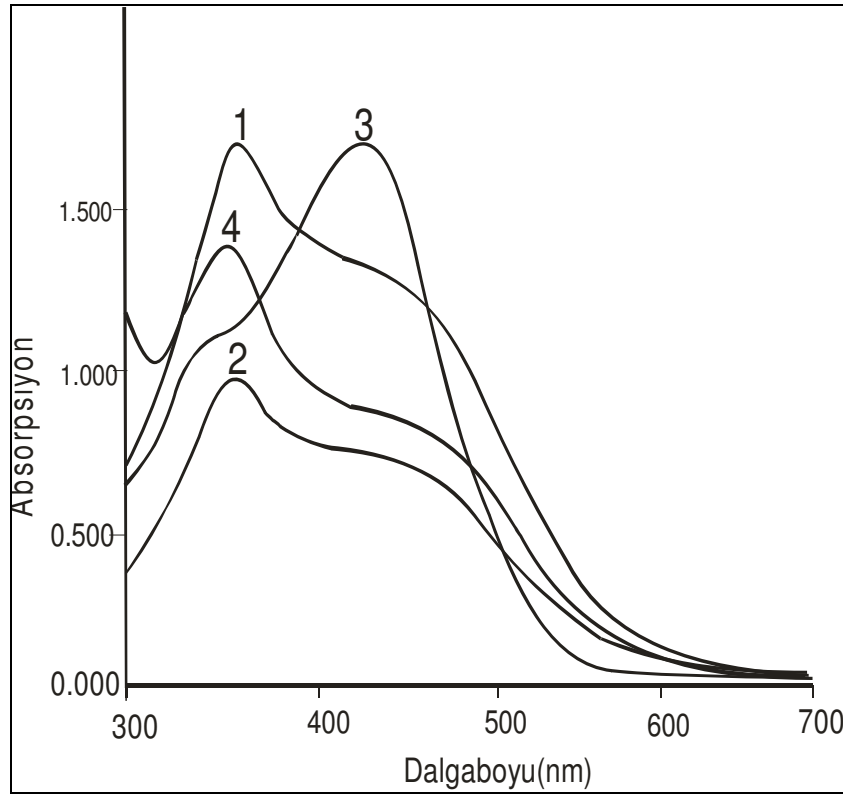
Şekil 5.56. Bileşik II' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik III' ün metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.57' de görölmektedir. Bileşik III' ün metanol içindeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında ve asit eklendiğinde $\lambda_{\max}$ değerinde herhangi anlamlı bir değişme olmamıştır. Çözeltiye baz ilave edildiğinde 21 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Piperidin eklendiğinde böyle bir değişmenin olması bu bileşiğin bazik ortamda iyonlaştığını göstermektedir.



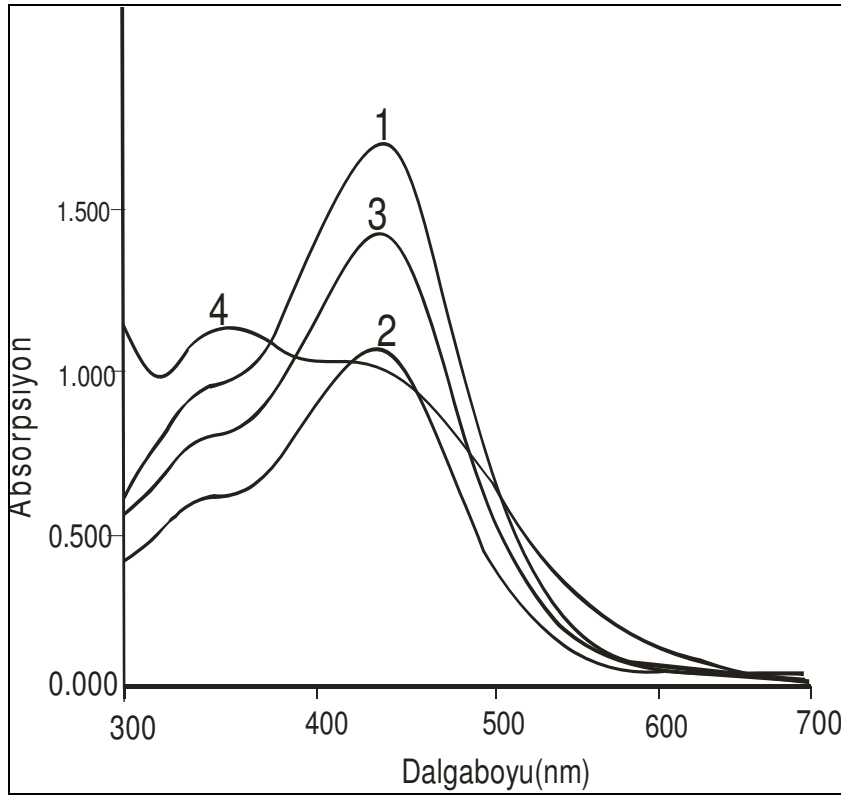
Şekil 5.57. Bileşik III' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik IV' ün metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.58' de görölmektedir. Bileşik IV' ün metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiş, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 75 nm batokromik kayma ve baz eklendiğinde 50 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Çözeltiye hem asit eklenmesiyle hem de baz eklenmesiyle bir iyonlaşma olmuştur. Asit ilavesiyle oluşan katyonun batokromik kaymaya, neden olduğu söylenebilir. Piperidin ilavesiyle ise ortamda bulunan tautomerlerden birinde iyonlaşma olmuştur ve oluşan anyonun absorpsiyon maksimumu kısa dalga boyuna kaymıştır. Omuzda ise bir değişme olmamıştır. Yani diğer tautomer baz ilavesinden etkilenmemiştir.



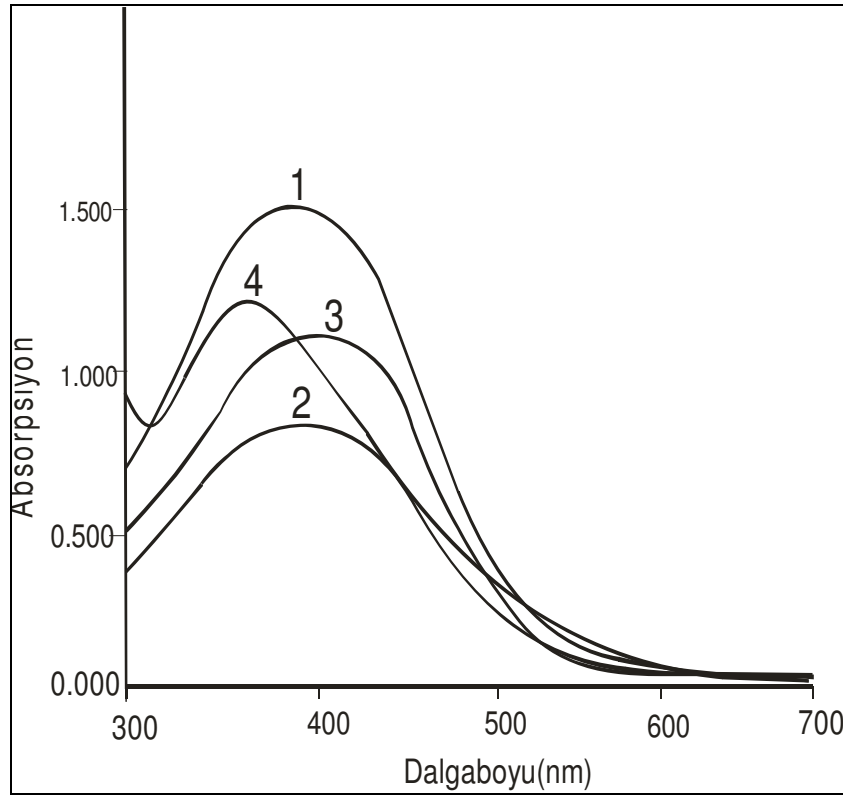
Şekil 5.58. Bileşik IV' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değışimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik V' in metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.59' da görülmektedir. Bileşik V' in metanol içindeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında ve asit eklendiğinde λ_{max} değerinde anlamlı bir değışme olmamıştır. Çözeltiye baz eklendiğinde 87 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Piperidin ilavesiyle bileşikte bir iyonlaşmanın olduğu düşünülmektedir. Fakat oluşan omuz ortamda bir miktar maddenin iyonlaşmadan kaldığını düşündürmektedir.



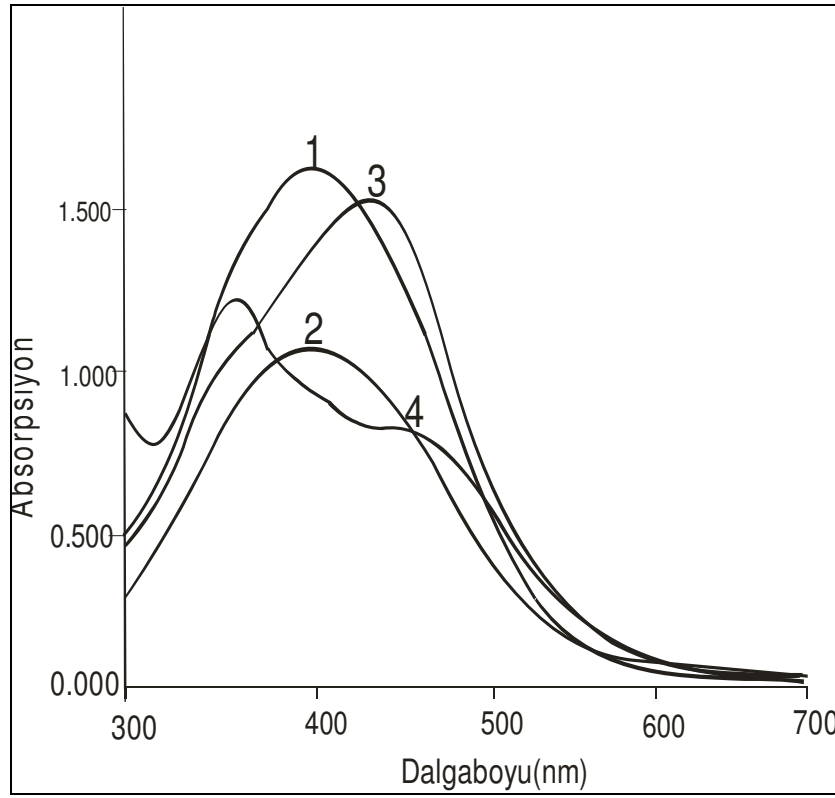
Şekil 5.59. Bileşik V' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değışimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik VI' nın metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.60' da görölmektedir. Bileşik VI' nın metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiş sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 10 nm batokromik kayma, baz eklendiğinde ise 32 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Piperidin eklenmesi ile $\lambda_{\max}$ değerinde meydana gelen bu değışme, bileşğin bazik ortamda iyonlaştığını göstermektedir.



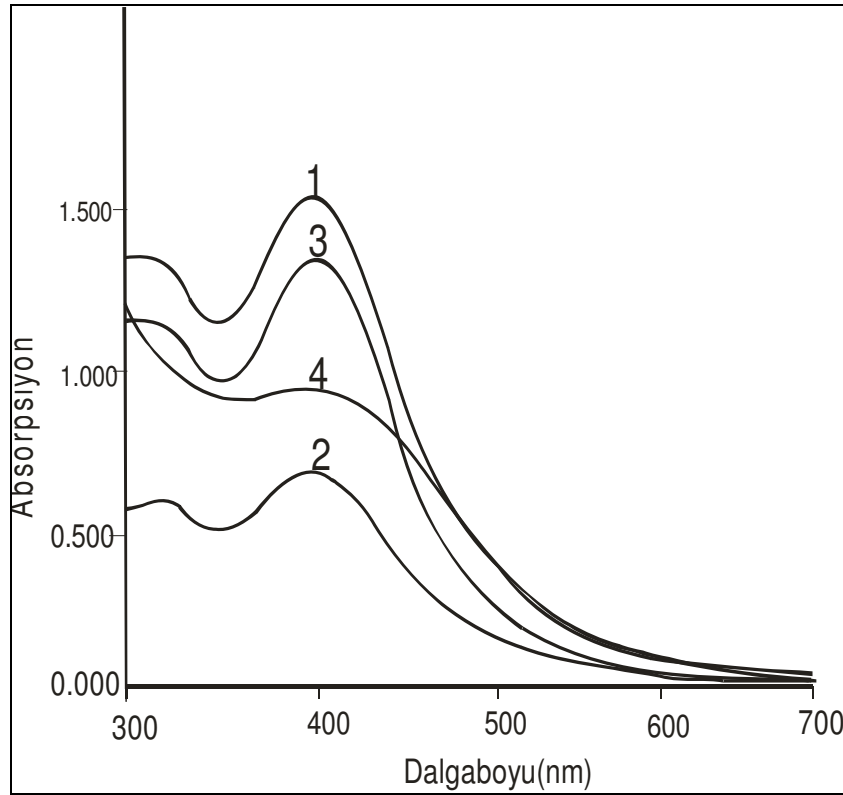
Şekil 5.60. Bileşik VI' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1.Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik VII' nin metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.61' de görölmektedir. Bileşik VII' nin metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiş sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 34 nm batokromik kayma, baz eklendiğinde ise 44 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Çözeltiye hem asit eklenmesiyle hem de baz eklenmesiyle bir iyonlaşma olmuştur. Asit ilavesiyle oluşan katyonun batokromik kaymaya, baz ilavesiyle oluşan anyonun ise hipsokromik kaymaya neden olduğu söylenebilir.



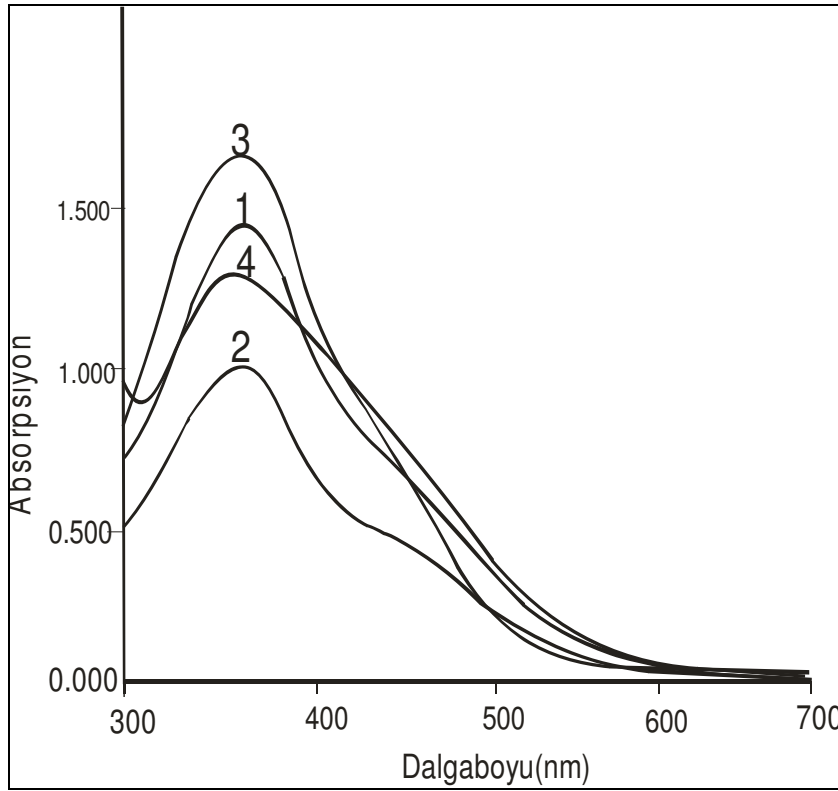
Şekil 5.61. Bileşik VII' nin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değışimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik VIII' in metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltilerin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.62' de görölmektedir. Bileşik VIII' in metanol içindeki çözeltilisi seyreltildiğinde ve asetik asit ilave edildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiştir. Fakat seyreltildiğinde absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye baz eklendiğinde ise anlamlı bir değışme gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre; bileşik VIII'in asit ya da baz ilavesinden etkilenmediği söylenebilir.



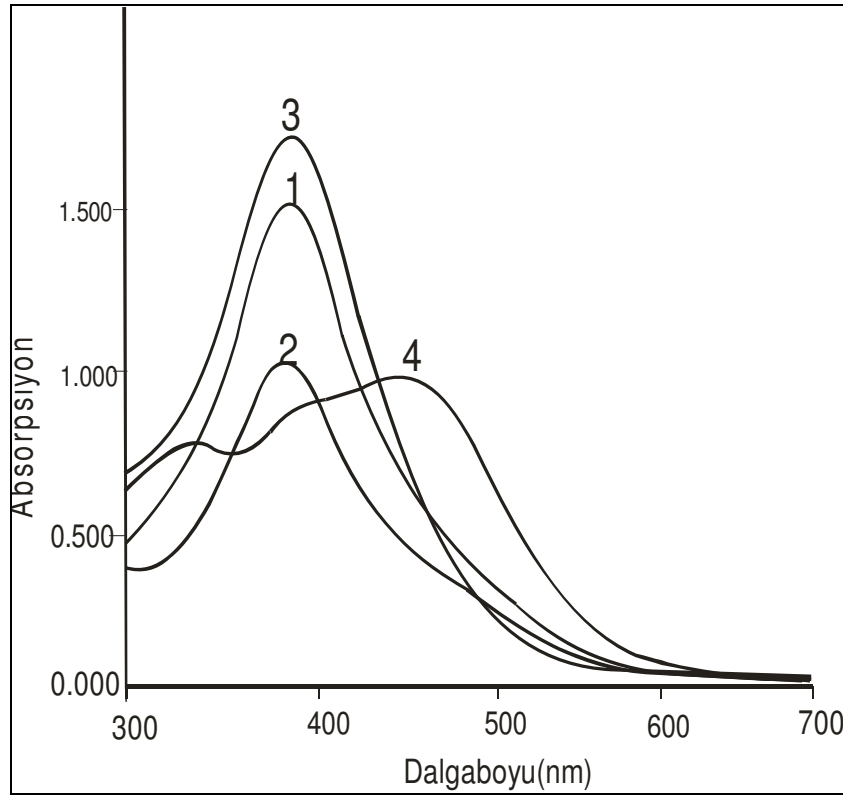
Şekil 5.62. Bileşik VIII' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik IX' un metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.63' de görölmektedir. Bileşik IX' un metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde, asetik asit ve piperidin ilave edildiğinde $\lambda_{\max}$ değerinde anlamlı bir değişme olmamıştır, sadece çözelti seyreltildiğinde absorpsiyon şiddeti düşmüştür, asit eklendiğinde ise artmıştır. Piperidin ilavesiyle omuz kaybolmuştur. Bu da bize bir tautomerik form diğer tautomerik forma dönüştüğünü dsüşündürmektedir. Böylece baz ilavesiyle çözeltide tek tautomerik formun oluştuğu söylenebilir.



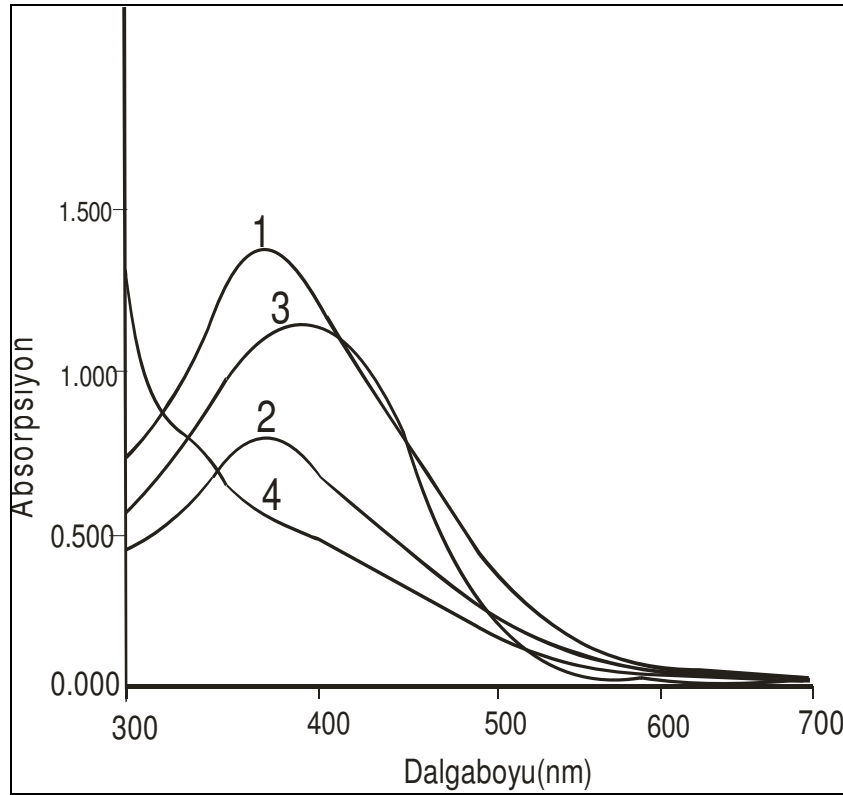
Şekil 5.63. Bileşik IX' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik X' un metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.64' de görülmektedir. Bileşik X' un metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde ve asetik asit ilave edildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiştir. Fakat seyreltildiğinde absorpsiyon şiddeti düşmüş, asit eklendiğinde ise artmıştır. Çözeltiye baz eklendiğinde 65 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Buna göre; piperidin ilavesi ile bileşiğin bir kısmının iyonlaştığı ve meydana gelen anyonun uzun dalga boyunda bir absorpsiyon maksimumu oluşturduğu düşünülmektedir. Baz eklenince meydana gelen omuz ise bileşiğin bir kısmının iyonlaşmadan kaldığını düşündürmektedir.



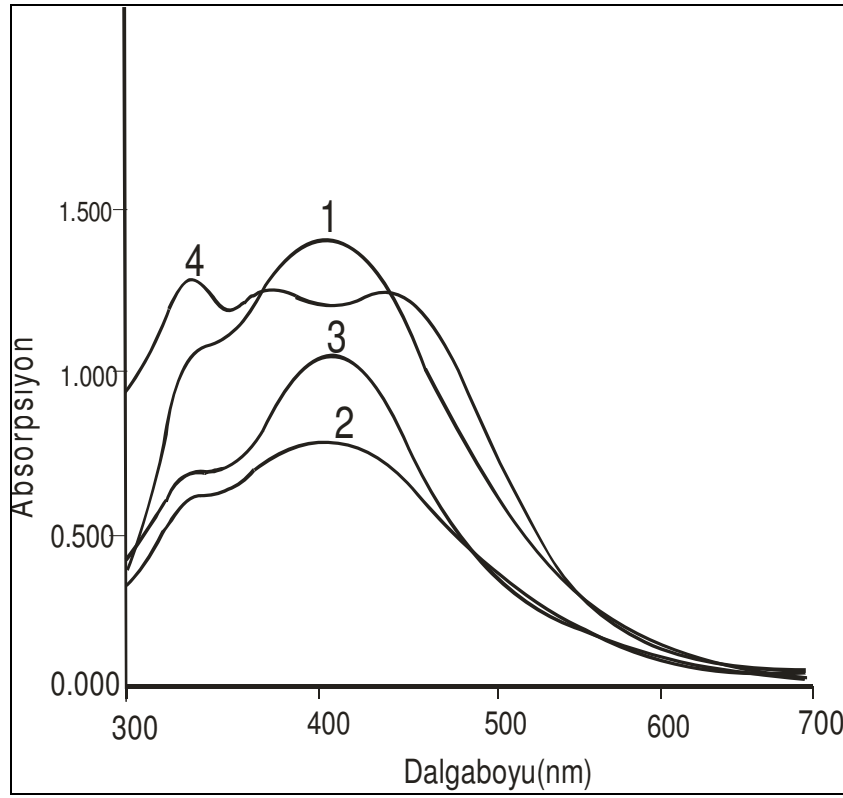
Şekil 5.64. Bileşik X' un metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik XI' in metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.65' de görölmektedir. Bileşik XI' in metanol içindeki çözeltisi seyreltildiğinde absorpsiyon bantlarında bir kayma gözlenmemiş sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 26 nm batokromik kayma ve baz eklendiğinde 31 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit ilavesiyle bileşiğin iyonlaştığı ve oluşan iyonun uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı düşünülmektedir. Baz ilavesiyle ise iki biri uzun dalga boyunda diğeri ise kısa dalga boyunda absorpsiyon yapan farklı iki anyonun oluştuğu düşünülmektedir.



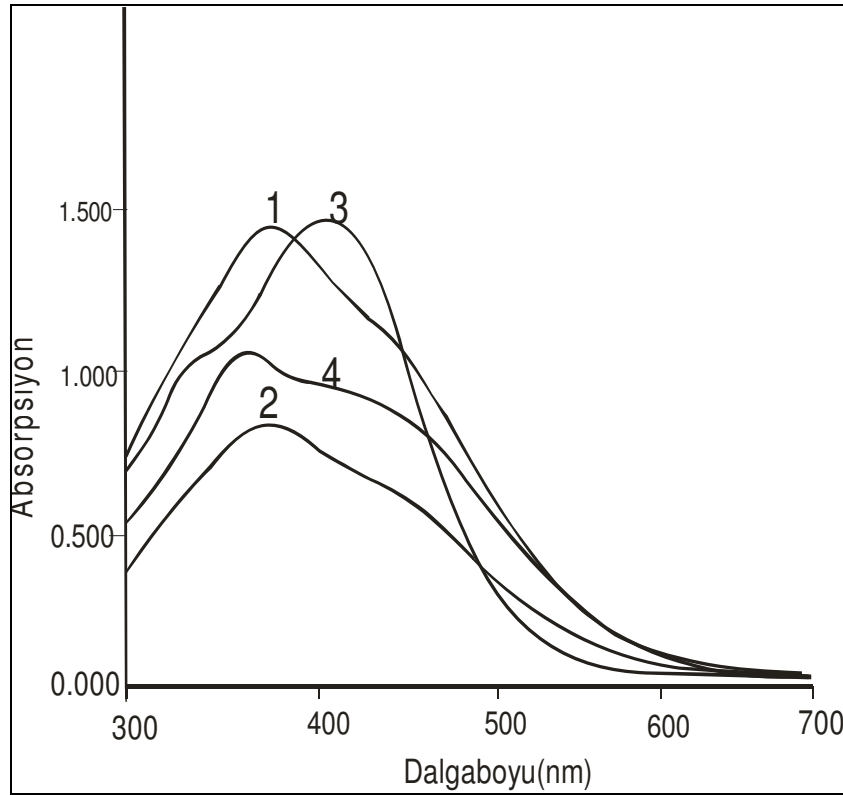
Şekil 5.65. Bileşik XI' in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşik XII' nin metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.66' da görölmektedir. Bileşik XII' nin metanol içindeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında ve asit eklendiğinde λ_{max} değerinde anlamlı bir değişme olmamıştır. Piperidin eklendiğinde ise 41 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Çözeltiye piperidin ilave edildiğinde oluşan iki farklı absorpsiyon maksimumu, iki farklı iyonun oluştuğunu düşündürmektedir. Bu iyonlardan biri uzun dalga boyunda diğeri kısa dalga boyunda absorpsiyon maksimumu vermiştir.



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

Bileşik XIII' ün metanol içinde derişik ve seyreltik çözeltilerinin spektrumları ile bu çözeltinin içine piperidin ve asetik asit ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.67' de görölmektedir. Bileşik XIII' ün metanol içindeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerinde anlamlı bir değişme olmamıştır, sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde 33 nm batokromik kayma ve baz eklendiğinde 12 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir. Asetik asit ilavesiyle omuz kaybolması; tautomerik formlardan biri kaybolduğunu ve bileşiğin iyonlaştığını düşündürmektedir.



Şekil 5.67. Bileşik XIII' ün metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi
1. Metanol 2. Metanol (sey) 3. Metanol+ Asit 4. Metanol+Baz

Bileşiklerin hepsinde derişimlerinin değiştirilmesi görünür bölge spektrumlarında her hangi bir değişime neden olmamaktadır. Sadece, derişim azaldığı için absorpsiyon bandının şiddeti azalmaktadır. Seyrelmeyle band şiddetinin azalması bileşiklerin assosiyasyon vaziyette olmadıklarını göstermektedir.

p-nitro haricindeki tüm bileşiklerin *p*-sübstütientlerinde asidik ortamda batokromik kayma gözlenirken, bazik ortamda hipsokromik kayma gözlenmektedir. Asidik ortamdaki maksimum dalga boyları batokromik kayma gösterirken omuzlar hipsokromik kayma göstermiştir. Bu da asidik ortamda bileşiklerin azo formlarının baskın olduğunu göstermektedir. Bazik ortamda ise bunun tersi, yani maksimum dalga boyları hipsokromik, omuzlar

batokromik bölgede bulunmakta, bu durum da bize bazik ortamda bileşiklerde hidrazo formunun baskın olduğunu düşündürmektedir.

o- ve *m*- NO₂ dışındaki bütün bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerleri bazik ortamda değişime uğramıştır. Bu da bize bileşiklerin asidik bir hidrojene sahip olduğunu ve baz ilavesiyle bu protonun kopup bir iyonlaşmanın olduğunu düşündürmüştür.

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

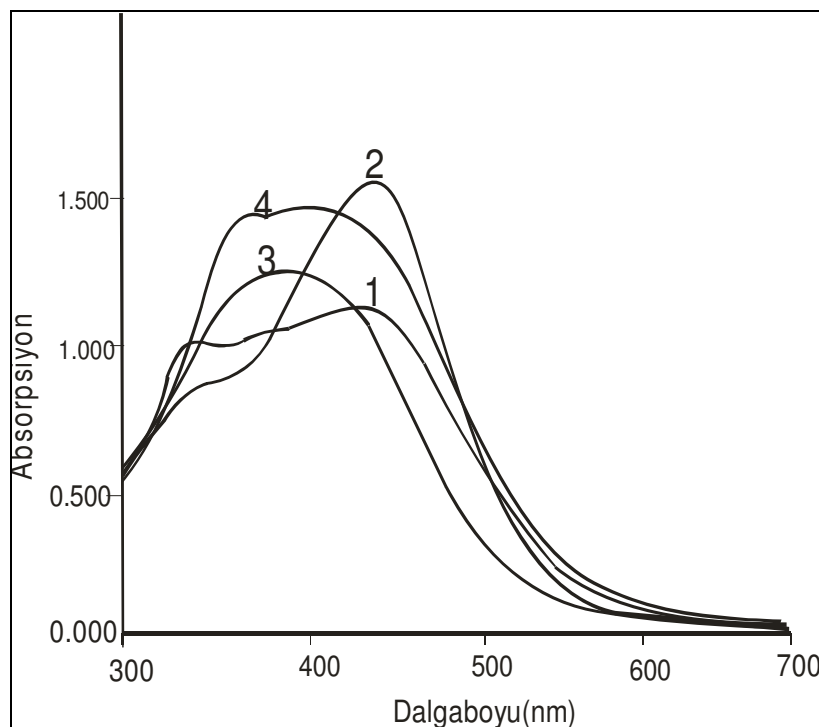
Bileşik No	Metanol (Derişik)	Metanol (Seyreltik)	Metanol + Asit	Metanol + Baz	ϵ^*
I	442	443	437, 417 (o)	454	34950
II	446, 370(o)	446, 375(o)	446	376, 467 (o)	36576
III	389	387	390	368	21930
IV	367, 475(o)	367, 475(o)	442, 372 (o)	317, 470 (o)	23381
V	449	451	452	362, 457 (o)	28724
VI	401	401	411	369	13433
VII	412, 363(o)	409	446, 350 (o)	368, 480 (o)	32343
VIII	411	411	411	408	19892
IX	369, 467(o)	370, 468(o)	370, 450 (o)	369	20216
X	396	396	396	461, 400 (o)	28109
XI	381	381	407	350, 412 (o)	27439
XII	413	411	416	454, 382	17580
XIII	383, 457(o)	385, 460(o)	416	371, 457 (o)	23001

* ϵ değerleri DMSO çözeltisi içerisinde alınmıştır. * o: omuz

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin metanol, asetik asit, asetonitril, kloroform, DMF ve DMSO çözücülerinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalgaboylarına sübstitüent etkisi incelenmektedir. Metanol çözeltisinde alınan sonuçlar Çizelge 5.3' de verilmiştir.

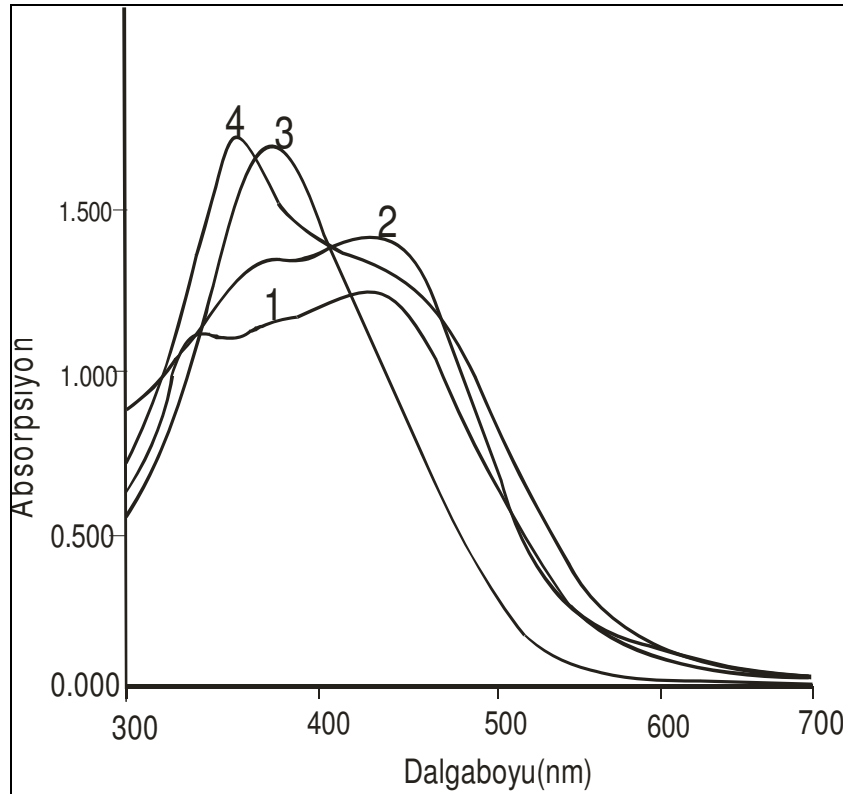
Sübstitüent olarak metoksi grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.68' de verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, metoksi bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-metoksi için 7 nm batokromik kayma, *m*- metoksi için 41 nm hipsokromik kayma, *p*-metoksi için 30 nm hipsokromik kayma göstermişlerdir.



Şekil 5.68. *o*-, *m*-, *p*-sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları

1. anilin 2. *o*- metoksi 3. *m*- metoksi 4. *p*- metoksi

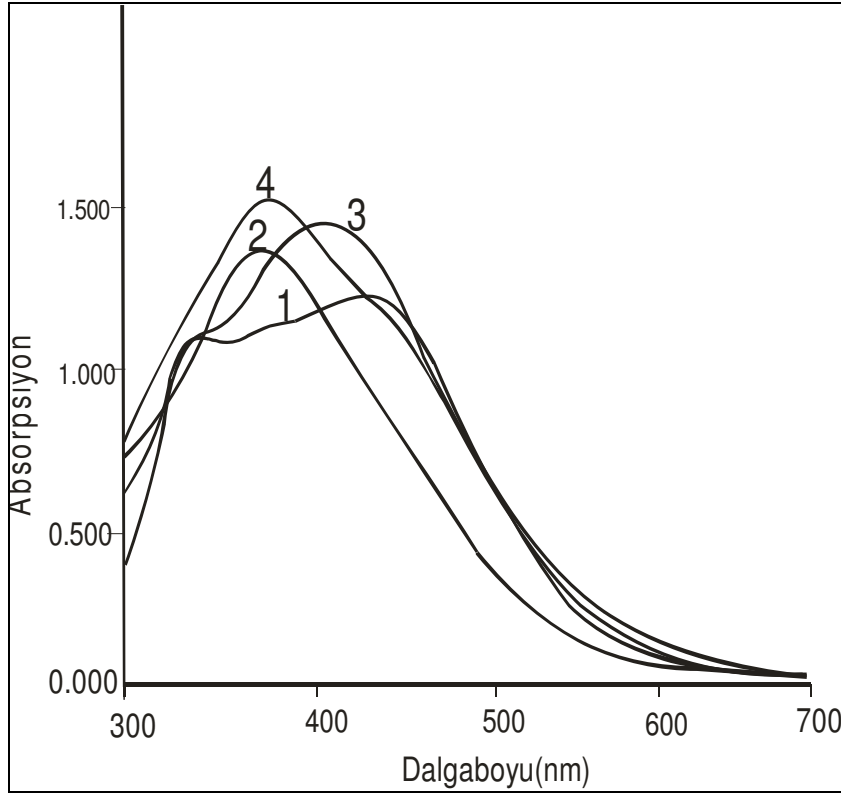
Sübstitüent olarak toluidin grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.69' da verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, toluidin bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-toluidin için 4 nm batokromik kayma, *m*- toluidin için 53 nm hipsokromik kayma, *p*-toluidin için 75 nm hipsokromik kayma göstermişlerdir.



Şekil 5.69. *o*-, *m*-, *p*-sübstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları

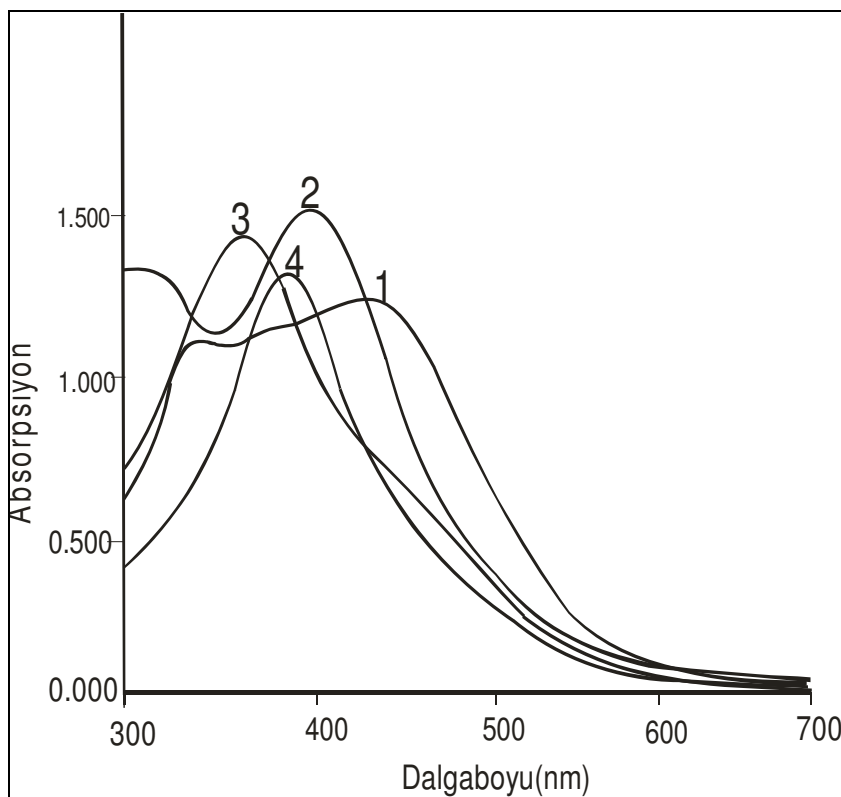
1. anilin 2. *o*-toluidin 3. *m*- toluidin 4. *p*- toluidin

Sübstitüent olarak klor grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.70' de verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, klor bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*- klor için 61 nm, *m*- klor için 29 nm *p*- klor için 59 nm hipsokromik kayma göstermişlerdir.



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

Sübstütüent olarak nitro grupları bağlı bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumları Şekil 5.71' de verilmiştir. Anilin olması durumuna göre, nitro bileşiklerinin absorpsiyon bantları; *o*-nitro için 31 nm, *m*-nitro için 73 nm, *p*-nitro için 46 nm hipsokromik kayma göstermişlerdir.



Şekil 5.71. *o*-, *m*-, *p*-süstitüe bileşiklerin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları

1. anilin 2. *o*-nitro 3. *m*-nitro 4. *p*-nitro

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

Süstitüent	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
-H	442	442	442
-OCH ₃	449	401	412, 384
-CH ₃	446, 370 (o)	389	367, 475 (o)
-Cl	381	413	383, 457 (o)
-NO ₂	411	369, 467 (o)	396

Bileşiklerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarına süstitüent etkileri, anilin (süstitüent -H olduğu durum) temel alınarak incelendiğinde, *m*- ve *p*-konumlarında bütün süstitüentlerde hipsokromik kaymalar gözlenirken *o*-

konumunda $-\text{Cl}$ ve $-\text{NO}_2$ gibi elektron çekici sübtitüentler bağlı iken hipsokromik kayma, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ gibi elektron verici sübtitüentler bağlı iken batokromik kayma gözlenmiştir.

Aynı etki diğer çözücüler içinde de araştırılmıştır.

Kloroform, DMF ve DMSO çözeltilisinde alınan spektrumda *m*- konumunda bütün sübtitüentlerde hipsokromik kaymalar gözlenirken *o*- ve *p*- konumlarında $-\text{Cl}$ ve $-\text{NO}_2$ gibi elektron çekici sübtitüentler bağlı iken hipsokromik kayma, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ gibi elektron verici sübtitüentler bağlı iken batokromik kayma gözlenmiştir.

Asetik asit ve asetonitril çözeltileri içinde alınan spektrumda bütün konumlarda $-\text{Cl}$ ve $-\text{NO}_2$ gibi elektron çekici sübtitüentler bağlı iken hipsokromik kayma, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ gibi elektron verici sübtitüentler bağlı iken batokromik kayma gözlenmiştir.

Bu sonuçlara göre; genelde bütün çözücülerde halkadan elektron çeken gruplar bağlı iken hipsokromik kaymalar gözlenirken, halkaya elektron veren gruplar bağlı iken batokromik kaymalar meydana gelmiştir.

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

Çözücü etkisi incelendiğinde, çözücü özelliklerinin değişmesiyle, bileşiklerin bulundukları tautomerik yapıda ve $\lambda_{\max}$ değerlerinde anlamlı bir değişimin olmadığı saptanmıştır.

Bileşiklerin hepsinde seyrelmeyle görünür bölge spektrumlarında bir değişim olmamaktadır. Sadece derişim azaldığı için absorpsiyon bandının şiddeti azalmaktadır.

Bileşiklere asit ilavesiyle sadece *p*- sübstütientlerin $\lambda_{\max}$ değerlerinde değişim olmuştur. *p*-nitro haricindeki tüm bileşiklerin *p*-sübstütientlerinde asidik ortamda batokromik kayma gözlenenirken omuzlar da hipsokromik kayma gözlenmiştir. Bu da asidik ortamda bileşiklerin azo formlarının baskın olduğunu göstermektedir. Bazik ortamda ise bunun tersi, yani maksimum dalga boyları hipsokromik, omuzlar batokromik bölgede bulunmakta, bu durum da bize bazik ortamda bileşiklerde hidrazo formunun baskın olduğunu düşündürmektedir.

o- ve *m*- NO₂ dışındaki bütün bileşiklerin $\lambda_{\max}$ değerleri bazik ortamda değişime uğramıştır. Bu da bize bileşiklerin asidik bir hidrojene sahip olduğunu ve baz ilavesiyle bu protonun kopup bir iyonlaşmanın olduğunu düşündürmüştür.

Ayrıca bileşiklerin DMSO içinde alınan absorpsiyon spektrumları ile ϵ değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler 13000 ile 40000 arasında değişmektedir. ϵ değerinin büyük olması elde ettiğimiz boyarmaddelerin boyama güçlerinin yüksek olduğunu göstermiştir, yani maddelerimiz boya olarak kullanılma kapasitesine sahiptir.

KAYNAKLAR

1. Zollinger, H., "Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **Wiley-VCH**, Zurich, 25(2):32-59, (2003).
2. Hunger, K., "Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications", **Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.** Weinheim, KGaA; 20-351, (2003).
3. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components", **Dyes and Pigments**, 42(1): 3-28 (1999).
4. Halas, G., Choi, J., "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", **Dyes and Pigments**, 42(3): 243-250 (2004).
5. Karci, F., Ertan, N., "Visible absorption spectra of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphtaquinone", **Coloration Technology**, 121: 153-157 (2005).
6. Ertan N., Eydurhan F., "The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra" **Dyes and Pigments**; 27(4): 313-320 (1995).
7. Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 44(1): 41-48 (2000).
8. Zollinger, H. "Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments" **Colour Chemistry**: second ed., VCH, Weinheim 7: 567-612, (1991).
9. Dawson, J.F., "Developments in dispers dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 9: 25-35 (1978).
10. Dawson, J.F., "Fifty years of dispers dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 14: 90-97 (1978).
11. Japp ve Klingemann, **Chemische Berichte**, 20: 2942 (1887).
12. John Wiley and sons, **Organic Reactions**, Tauster, in Philips, 10(2):325-367, (1959).
13. Japp und Klingemann, **Chemische Berichte**, 21: 549 (1888).
14. Japp und Klingemann, **Lieb. Ann. Chem.**, 247: 190; **J. Chem. Soc.** 53, 519 (1888).

15. Esener, H., Uyar, T., "The synthesis of some azo dyes formed by *s*-hydrindacene-1,3,5,7-tetrone with some aromatic amines and the investigation of the effects of concentration, acid, base and substituents upon their UV-visible spectra" ***Dyes and Pigment.***, 72 (1): 109-112, (2007).
16. Dubenko, R., Garbenko, G., and Pel'kis, ***Zh. Org. Chim.***, 15(7):1483-1488, (1979).
17. Ertan, N; Uyar, T; The Synthesis of Some Novel 2-Methyl-2-substituted phenylazo-1,3-indandiones, ***Commun. Fac. Sci. Ank. Ser.*** 40B, (1994).
18. Karçı, F., Şener, İ., Demirçalı, A., Burukoğlu, N., "Reactions of aminoarylazopyrazoles with active methylene compounds. Part 1: Synthesis of 7-amino-3-arylazo-6-cyano-2-methylpyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines". ***Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.***, 122: 264-269 (2006).
19. Yagi, Yoshiharu; "Absorption spectra of azo dyes and their metal complexes. I. The absorption spectra of phenylazoacetoacetanilide and its related compounds". ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, 36(5), 487-92, (1963).
20. Beu, Lucia; Russu, Jana; "Synthesis and spectrophotometric studies in trisubstituted carbethoxyphenylhydrazones". ***Revue Roumaine de Chimie***. 19(11), 1825-34, (1974).
21. Dubenko, R. G.; Pel'kis, P. S.; "Arylhidrazones of substituted glyoxalic acid. V. Synthesis of 3-amino-4-arylazo derivatives of 5-pyrazolone". ***Zhurnal Obshchei Khimii***. 1(10), 1762-6, (1965).
22. Fahmy, H. M.; Elnagdi, M. H.; Ibrahim, L. I.; "Chemistry of heterocyclic amidines. Part IX. Structure of 3-amino-4-arylazo-2-pyrazolin-5-one Indian". ***Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry***. 19B(8), 644-7, (1980).
23. Rafat Mahmoud, Mohamed; El-Hamde, Refait Abd; Sadek, Kamal Usef; "Electronic spectral properties of some arylazoaminopyrazolones". ***Bulletin de la Societe Chimique de France***. 2 (3-4):164-7, (1984).
24. Szepessy, I.; Zsolnai, T.; Lugosi, G.; "Arylazo-cyanoacetic acid esters as new type of fungicides acting against powdery mildew and rust fungi". ***Acta Phytopathologica Academiae Scientiarum Hungaricae***. 17(3-4): 327-42, (1982).

25. El-Haty, M. T.; Adam, F. A; "Reactions of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranyl(II)". **Bulletin de la Societe Chimique de France**. 1(5-6) :129-32, (1983).
26. Prasad, Durgeshwari; Prasad, Nagendra; Prasad, Radha M.; Ferrier, Robert J.; Milgate, Stephen M.; "Carbon-13 NMR examination of ethyl cyano(arylhydrazono) acetates". **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry**. 7(1972-1999) :1397-9, (1984).
27. Gewald, Karl; Calderon, Osmar; Schaefer, Harry; Hain, Ute. "Synthesis of 4-aminocinnolines from (arylhydrazono)(cyano)acetic acid derivatives". **Liebigs Annalen der Chemie**. (7): 1390-4, (1984).
28. Ibrahim, Mohamed Kamal Ahmed; El-Moghayar, Mohamed Riffat Hamza. "Synthesis of azoles and fused azoles from α -arylhydrazononitriles". **Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry**. 26B(9): 832-5, (1987).
29. Masoud, Mamdouh S.; Youssef, Adel R.; Mostafa, Mohamed A. "Structural studies of 3-amino-4-(substituted arylazo)-5-(1H)pyrazolone compounds". **Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands)**. 13(4):253-5, (1988).
30. Fadda, A. A.; Elmorsy, S. S.; Elagizy, S. A. "Synthesis of azo disperse dyes from activated nitriles for dyeing acetate and other fibers". **Indian Journal of Textile Research**. 13(2): 87-91, (1988).
31. Masoud, Mamdouh S.; Khalil, Ekram A.; Youssef, Adel R. "Dissociation constants and solvent effects on the behavior of some azopyrazolone compounds". **Oriental Journal of Chemistry**. 6(4): 268-74, (1990).
32. Elgemeie, Galal H.; Elghandour, Ahmed H.; Elshimy, Hamdy M. "Studies on aminoazoles: synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidines and their aza derivatives". **Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig)**. 331(3): 466-74, (1989).
33. Ulrich, Peter C.; Wagle, Dilip R. "Aminopyrazoles for the inhibition of nonenzymic protein crosslinking". **US Patent no: 5500439**, 404-514, (1996).
34. Salem, A. A. "Spectrophotometric and potentiometric characterization of some arylhydrazone derivatives and their applications in lanthanide determination". **Microchemical Journal**. 60(1): 51-66, (1998).

35. Huges E.D., Ingold C.K., Ridd J.H., "Nitrosation, diazotisation and deamination Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation", **J.Chem.Soc.**, 1620, (1933).
36. Williams, D.L. "Nitrosation mechanism", **Adv. Phys. Org. Chem.**, 19: 381, (1983).
37. Zollinger H. "Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazo komponente" **Helv. Chim. Acta**, 38: 1597-1623, (1955).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, ad : KARAYÜNLÜ, İsmigül
Uyruğu : TC
Doğum tarihi : 05 Aralık 1983
Doğum yeri : Çorum
Telefon : 0 535 404 09 81
e-mail : ismigulkarayunlu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2005

Yabancı Dil

İngilizce