

BAZI 2-[5-METİL-4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-2H-PIRAZOL-3-İLAZO]-1,3-İNDANDİON LARIN SENTEZİ VE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

Aynur Yaşar ÖZDAĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2007

ANKARA

Aynur Yaşar ÖZDAĞ tarafından hazırlanan BAZI 2-[5-METİL-4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-2H-PİRAZOL-3-İLAZO]-1,3-İNDANDİON LARIN SENTEZİ VE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tahsin UYAR

Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. BASRİ ATASOY

Üye : Prof. Dr. TAHSİN UYAR

Üye : Prof. Dr. NERMİN ERTAN

Tarih : 28/06/2007

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Aynur Yaşar ÖZDAĞ

BAZI 2-[5-METİL-4-(SÜBSTİTÜE FENİLAZO)-2H-PIRAZOL-3-İLAZO]-1,3-İNDANDİON LARIN SENTEZİ VE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Aynur Yaşar ÖZDAĞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2007

ÖZET

*o-,m-,p-*sübstitüe anilinler ile diazonyum tuzu hazırlanmış, hazırlanan diazonyum tuzu 3-aminokrotonitril ile kenetlenerek 3-Amino-2-(sübstitüe fenilazo)but-2-ennitril elde edilmiştir. Ürün hidrazin monohidratla etkileştirilerek halka kapanması sağlanmış ve 4-(sübstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin elde edilmiştir. Bileşik yeniden diazolanmış ve 1,3-indandionla kenetlenerek 2-[5-Metil-4-(sübstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları H-NMR spektrumu, Kütle Sprektrumu (MS) ve FT-IR ile tayin edilmiştir. Ayrıca bileşiklerin UV-GB spektrumları üzerine derişim, çözücü, asit ve bazik ortamın etkisi incelenmiştir.

Bilim kodu : 201.1.112
Anahtar kelimeler : Azo boyarmaddeler, bisazo boyarmaddeler, heterosiklik boyarmaddeler, diazin, 1,3-indandion
Sayfa adedi : 106
Tez yöneticisi : Prof. Dr. Tahsin UYAR

SYNTHESIS OF SOME 2-(5-METHYL-4-PHENYLAZO-2H-PYRAZOL-3-YLAZO)-1,3-INDANEDIONES AND INVESTIGATION OF VISIBLE ABSORPTION SPECTRA
(M.Sc. Thesis)

Aynur Yaşar ÖZDAĞ

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2007

ABSTRACT

Diazonium salts were prepared with the use of *o*-,*m*-,*p*-substituted anilines and 3-amino-2-phenylazo-but-2-enitrile was prepared by the coupling reaction of diazonium salts with 3-amino-but-2-enitrile and finally 5-methyl-4-phenylazo-2H-pyrazol-3-ylamine was obtained by the ring close of this compound with hydrazine monohydrate. The diazonium salts of these compounds were prepared again and 2-(5-methyl-4-phenylazo-2H-pyrazol-3-ylazo)-1,3-indanedione was prepared by the coupling of 1,3-indanedione at 2-position. The structures of the products synthesized were elucidated by H-NMR, MS and FT-IR spectra. The effects of solvent, concentration and acid-base on absorption spectra of the compounds were also investigated.

Science Code : 201.1.112
Key Words : Azo dyestuffs, bisazo dyestuffs, heterocyclic dyestuffs, diazine, 1,3-indanedione
Page Number : 106
Adviser : Prof. Dr. Tahsin UYAR

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımnda her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen çok değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Tahsin UYAR'a, çalıőmalarımın her aőamasında maddi ve manevi desteğiyle yanımda olan değerli Hocam Sayın Dr. Hasan Esener'e, proje kapsamında destekleyen Gazi Üniversitesi'ne ve TÜBİTAK'a, analizlerimde ve çalıőmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Ebru AKTAN'a, çalıőmalarım boyunca yanımda olan tüm arkadaşlarıma, tüm çalıőmam boyunca anlayıőı, maddi ve manevi desteği ile yanımda olan aileme sonsuz teőekkürleri bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Renklendiriciler ve Sınıflandırılması	3
2.2. Dispers Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri	4
2.3. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi.....	5
3.ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM	11
3.1. Araç ve Gereç	11
3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler	11
3.1.2. Kullanılan cihazlar	11
3.2. Yöntem.....	12
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	12
3.2.2. Kenetleme tepkimeleri.....	14
4.DENEYLER.....	16
4.1. 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-ennitril Sentezi.....	16
4.1.1. Diazonyum tuzunun hazırlanması.....	16

Sayfa

4.1.2. Sübstitüe benzendiazonyum tuzunun 3-aminokrotonitril ile kenetlenmesi	16
4.2. 4-(sübstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin Sentezi.....	17
4.3. 2-[5-Metil-4-(sübstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion Sentezi	18
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	20
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	20
5.1.1. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I) bileşiğinin yapısının aydınlatılması.....	20
5.1.2. 2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II) bileşiğinin yapısının aydınlatılması.....	23
5.1.3. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	25
5.1.4. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	28
5.1.5. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	30
5.1.6. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	33
5.1.7. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması.....	35
5.1.8. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	38
5.1.9. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	40
5.1.10. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	43
5.1.11. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	45

	Sayfa
5.1.12. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII) bileşiminin yapısının aydınlatılması.....	48
5.1.13. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII) bileşiminin yapısının aydınlatılması.....	50
5.2. Azo Boyarmaddelerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi.....	55
5.2.1. Çözücü etkisinin incelenmesi	55
5.2.2 Derişimin, asidik ve bazik ortamın etkisinin incelenmesi.....	69
5.2.3. Görünür bölge spektrumuna süstitüentin etkisi	83
6. SONUÇ	88
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ	92

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4. 1. 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-enitril lerin verimleri ve kristallendirme çözücüleri.....	17
Çizelge 4. 2. 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin lerin verimleri ve kristallendirme çözücüleri.....	18
Çizelge 4. 3. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-indan1,3-dion ların verimleri, kristallendirme çözücüleri ve erime (bozunma) noktaları.....	19
Çizelge 5. 1. 2-[5-Metil-4-süstitüe fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo]-indan-1,3-dion ların çeşitli çözücülerdeki absorpsiyon maksimum dalga boyları.	86
Çizelge 5. 2. 2-[5-Metil-4-süstitüe fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo]-indan1,3-dion ların metanol içindeki absorpsiyon maksimum dalga boyları.	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 1. Bileşik I in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	21
Şekil 5. 2. Bileşik I in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	22
Şekil 5. 3. Bileşik I in kütle spektrumu	22
Şekil 5. 4. Bileşik II nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	24
Şekil 5. 5. Bileşik II nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	24
Şekil 5. 6. Bileşik II nin kütle spektrumu	25
Şekil 5. 7. Bileşik III ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	26
Şekil 5. 8. Bileşik III ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	27
Şekil 5. 9. Bileşik III ün kütle spektrumu	27
Şekil 5. 10. Bileşik IV ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	29
Şekil 5. 11. Bileşik IV ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	29
Şekil 5. 12. Bileşik IV ün kütle spektrumu	30
Şekil 5. 13. Bileşik V in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	31
Şekil 5. 14. Bileşik V in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	32
Şekil 5. 15. Bileşik V in kütle spektrumu	32
Şekil 5. 16. Bileşik VI nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	34
Şekil 5. 17. Bileşik VI nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	34
Şekil 5. 18. Bileşik VI nin kütle spektrumu	35
Şekil 5. 19. Bileşik VII nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	36
Şekil 5. 20. Bileşik VII nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	37
Şekil 5. 21. Bileşik VII nin kütle spektrumu	37
Şekil 5. 22. Bileşik VIII in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	39

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 23. Bileşik VIII in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	39
Şekil 5. 24. Bileşik VIII in kütle spektrumu	40
Şekil 5. 25. Bileşik IX un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 5. 26. Bileşik IX un DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	42
Şekil 5. 27. Bileşik IX un kütle spektrumu.....	42
Şekil 5. 28. Bileşik X un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	44
Şekil 5. 29. Bileşik X un DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	44
Şekil 5. 30. Bileşik X un kütle spektrumu	45
Şekil 5. 31. Bileşik XI in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5. 32. Bileşik XI in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.(ppm).....	47
Şekil 5. 33. Bileşik XI in kütle spektrumu.....	47
Şekil 5. 34. Bileşik XII nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	49
Şekil 5. 35. Bileşik XII nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.(ppm).....	49
Şekil 5. 36. Bileşik XII nin kütle spektrumu.....	50
Şekil 5. 37. Bileşik XIII ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	51
Şekil 5. 38. Bileşik XIII ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.(ppm)	52
Şekil 5. 39. Bileşik XIII ün kütle spektrumu	52
Şekil 5. 40. Bu çalışmada elde edilen bileşikler.....	53
Şekil 5. 41. Bu çalışmada elde edilen bileşikler.....	54
Şekil 5. 42. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	55
Şekil 5. 43. 2-[5-Metil4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	56

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 44. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	57
Şekil 5. 45. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	58
Şekil 5. 46. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	59
Şekil 5. 47. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	60
Şekil 5. 48. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	61
Şekil 5. 49. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	62
Şekil 5. 50. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	63
Şekil 5. 51. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	64
Şekil 5. 52. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	65
Şekil 5. 53. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	66
Şekil 5. 54. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu	67
Şekil 5. 55. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu.....	69
Şekil 5. 56. 2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	70
Şekil 5. 57. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	71
Şekil 5. 58. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	72

Şekil	Sayfa
Şekil 5. 59. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	73
Şekil 5. 60. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	74
Şekil 5. 61. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	75
Şekil 5. 62. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	76
Şekil 5. 63. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	77
Şekil 5. 64. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	78
Şekil 5. 65. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	79
Şekil 5. 66. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	80
Şekil 5. 67. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu	81
Şekil 5. 68. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi.....	84
Şekil 5. 69. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi.....	84
Şekil 5. 70. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi.....	85
Şekil 5. 71. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi.....	85

1. GİRİŞ

İnsanoğlu örtünme gereksinimini duyduğu günden beri doğal ürünlerden yararlanmaya başlamıştır. İlk zamanlarda hayvan derisinden yararlanan insanoğlu zamanla tarım teknolojisini geliştirmiş ve doğal elyaf üreterek çeşitli örtünme ve kullanma malzemeleri üretmeye başlamıştır. Daha sonra bu malzemeleri çeşitli renklere boyamıştır. Bu boyama işlemlerinde doğal boyalardan yararlanmıştır. Ancak, 1800 yıllarında, kimyacıların ilk renklendirici bileşikleri sentez yoluyla elde etmesinden sonra, boyama işleminde bir devrim gerçekleşmiştir. Çünkü renklendiricilerin laboratuarda ve dolayısıyla sanayide üretilmesi bol, ucuz, istenen haslıkta ve çeşitli renklerde boyarmadde sentezini mümkün kılmıştır. 1900 lerin ilk yarısından itibaren polimer sanayinin gelişmesiyle yapay elyaf üretiminde yeni bir çığır açılmıştır. Bu yapay elyafların renklendirilmesi için gerekli boyarmaddelerin sentezi de hızla gelişmeye başlamıştır.

1900 lerin ikinci yarısında özellikle diazolama ve kenetleme tepkimeleri uygulanmasıyla çeşitli renk aralıklarına sahip çok sayıda boyarmadde sentezlenmiştir. Bunlardan, yapay elyafların boyanması için gerekli olan dispers boyaların sentez yöntemleri de hızla gelişmiştir.

Günümüz elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü sentetik elyaf oluşturmaktadır. Sentetik elyafların günlük yaşamda geniş olarak kullanılması bunların boyanabilmesi için çeşitli boyaların hazırlanmasını gerektirmiştir. Sentetik elyafların boyanmasında daha çok dispers boyarmaddeler kullanılır. Şimdiye değin sentezlenen dispers boyarmaddeler sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar vermektedir. Ancak mavi ve mor renk aralığında renk veren dispers azo boyarmaddeler yok denecek kadar azdır. Dispers boyarmadde olarak antrakinin tipi boyalar kullanılıyorsa da bunların hem pahalı olması, hem de çevreye zararlı etkisi nedeniyle kullanımları gittikçe azalmaktadır. Ayrıca antrakinin tipi dispers boyaların boyama güçleri düşük ve üretimleri çok basamaklıdır.

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

Aromatik halkalara bağlı süstitüentler, beklendiği gibi, boyarmaddenin rengini kırmızıdan sarı turuncuya kadar değiştirebilmektedir. Azo boyarmaddeler poliester ve poliamit gibi sentetik elyafların boyanmasında iyi sonuçlar vermektedir.

Özellikle heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeler sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralıklarında parlak renk tonları oluşturmaktadır.

Bizim çalışmalarımızda süstitüe 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-indandionun 2-konumundan kenetleyerek *bisazo* yapıda boyarmaddeler elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için, *o*-,*m*-,*p*-süstitüe anilinler ve 3-aminokrotonitril 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 alınmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{\max} ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{\max} ları üzerine süstitüent etkileri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiriciler ve Sınıflandırılması

Işığın Görünür Bölgesinde (400-700 nm) tamamen ya da kısmen ışık soğurma yeteneğine sahip bileşiklere renklendiriciler denir. Bunlar pigmentler ve boyarmaddeler diye 2 sınıfa ayrılırlar. Aslında boyarmaddeler ile pigmentlerin arasındaki fark çok belirgin olmayıp, pigmentlere bazen boyarmaddelerin bir alt sınıfı gözüyle bakılabilmektedir. Pigment tanım olarak Görünür Bölgede ışığı soğurabilen ve uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen partiküler bileşiklerdir.

Pigment partikülleri materyale polimer ya da plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Bundan farklı olarak boyarmaddeler; tekstil lifleri, deri, kâğıt ve saç gibi çeşitli materyallere kısmen ya da tamamen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentler tanım olarak hiç çözünmeyen partiküller ise de gerçekte bazı ortamlarda kısmen çözünebilirler.

Boyarmaddeler uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilir, materyallerle çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Bu maddeler kimyasal yapılarına ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar.

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler azo, antrakinin, indigo, polimetil, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve sülfür boyaları diye başlıca yedi sınıfa ayrılır. Uygulama yöntemleri bakımından ise anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyalar olarak sınıflandırılırlar. Bugün dünya üretiminde başı çeken boyarmaddeler dispers boyarmaddeler ve reaktif boyarmaddelerdir.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddelerdir. Çünkü azo boyarmaddelerin boyama güçleri yüksek, çıkış maddeleri ucuz, elde edilmeleri kolay, renk aralığı geniş ve haslık özellikleri iyidir. Ancak azo boyarmaddelerinin mavi-mor renk aralığında donuk renk vermeleri bir dezavantaj ise de heterosiklik

bileşiklerin kullanılması bu renk aralığında da parlak renklerin elde edilmesini sağlamıştır [1].

2.2. Dispers Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri

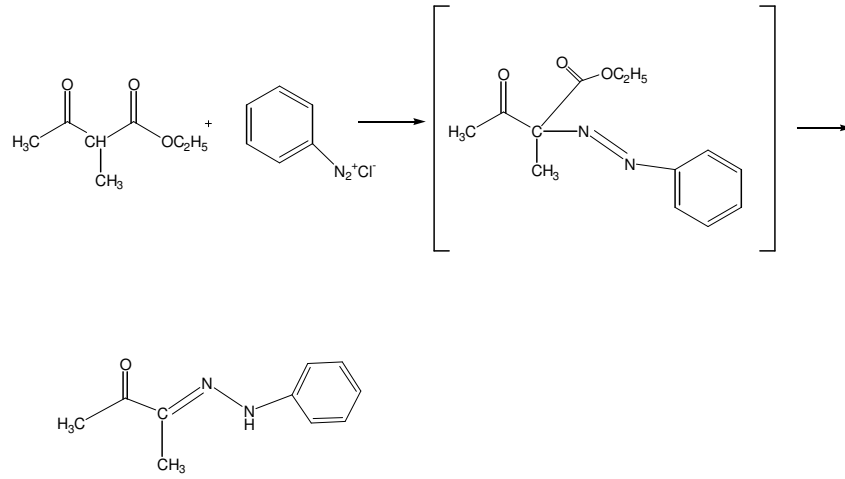
Dispers azo boyarmaddeleri genellikle suda çözünürlüğü çok az olan maddelerdir. Hem sentetik elyaflara hem de selüloz asetat elyaflara sulu süspansiyonlar halinde uygulanabilirler. Aslında dispers boyalar, asetat liflerinin boyanması için geliştirilmiş olmakla birlikte, günümüzde hemen hemen tüm poliester elyafların boyanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan dispers boyaların %70 ten fazlası azo boyarmaddelerdir. Diğer bir dispers boya olan antrakinon boyalarının kullanımı azo boyarmaddeler sentezlendikçe hızla azalmaktadır.

Azoboyarların sentez çalışmaları hem tekstil endüstrisine boyarmadde hazırlamada hem de kimyanın gelişmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu bileşiklerin sentezi sayesinde yapı ile renk arasındaki ilişki hemen tümüyle aydınlanmıştır. Organik kimyanın önemli bir konusu olan tautomerleşme olgusu yakından incelenmiş, indikatör kavramının ve asit-baz dengesinin anlaşılmasında tautomerleşmenin etkisi oldukça iyi bir şekilde anlaşılmıştır.

Azo boyarmaddeler 1 ya da 2, bazen daha fazla azo grubu içerirler. Bu gruplara çoğu kez karbosiklik ya da heterosiklik aromatik halkalar bağlıdır. Azo grubu (-N=N-) aromatik halkaların sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi yapar. Azo boyarmaddeler daha kararlı olan, *trans* yapıda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre *mono*, *bis*, *tris*, *tetrakis* azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun, enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [2].

2.3. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi

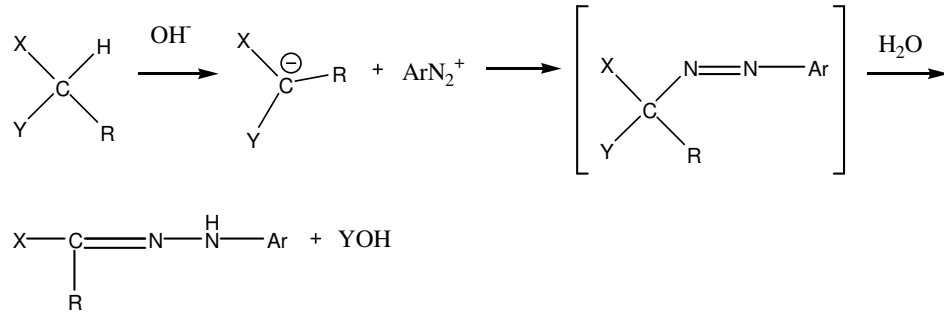
Aren diazonyum tuzları yalnızca uygun aromatik karbon atomlarına kenetlenmekle kalmaz, aynı zamanda uygun alifatik karbon üzerinden de kenetleme tepkimeleri verebilirler. Böyle bir tepkimenin olabilmesi için, karbonun etkinleşmiş C-H bağı içermesi gerekmektedir. Bunun anlamı, kenetlenmenin gerçekleşeceği karbona, elektron çekici grupların bağlı olması ve buradaki metilen ya da metin hidrojenlerinin etkinleşmiş olması demektir. Aren diazo gruplarının alifatik karbona olan kenetleme tepkimesine Japp-Klingemann tepkimesi adı verilir. Japp-Klingemann tepkimesi ile ilgili ilk çalışmada [3] benzendiazonyum klorür ile etil 2-metilasetatın etkileştirilerek bir azo ester elde edilmesi düşünülmüştür. Ancak bu tepkimeden azo bileşiği değil hidrazo bileşiği elde edilmiştir [4].



Daha sonra yapılan çalışmalarda, yukarıdaki tepkimede olduğu gibi, önce azo bileşiğinin meydana geldiği, sonra karbonil grubunun ayrılmasıyla hidrazoya dönüştüğü saptanmıştır [5,6].

Daha sonraki yıllarda Japp-Klingemann tepkimesi başka aktif metilen ve metin bileşiklerine de uygulanmıştır. Eğer nitro grubu gibi yeter derecede etkinleştirici bir grup taşıyan metil grubu Japp-Klingemann tepkimesine tabi tutulursa yine azo bileşiği üzerinden hidrazonlar oluşmaktadır.

Japp-Klingemann tepkimesini genel olarak aşağıdaki gibi yazmak olasıdır.



Buna göre Japp-Klingemann tepkimesi diazonyum katyonu ile bir karbanyonun etkileşmesi olarak düşünülebilir [7]. Ancak eğer mümkünse kenetlenmenin olduğu alifatik karbon üzerindeki bir grup ayrılır ve hidrazo ürünü meydana gelir [2].

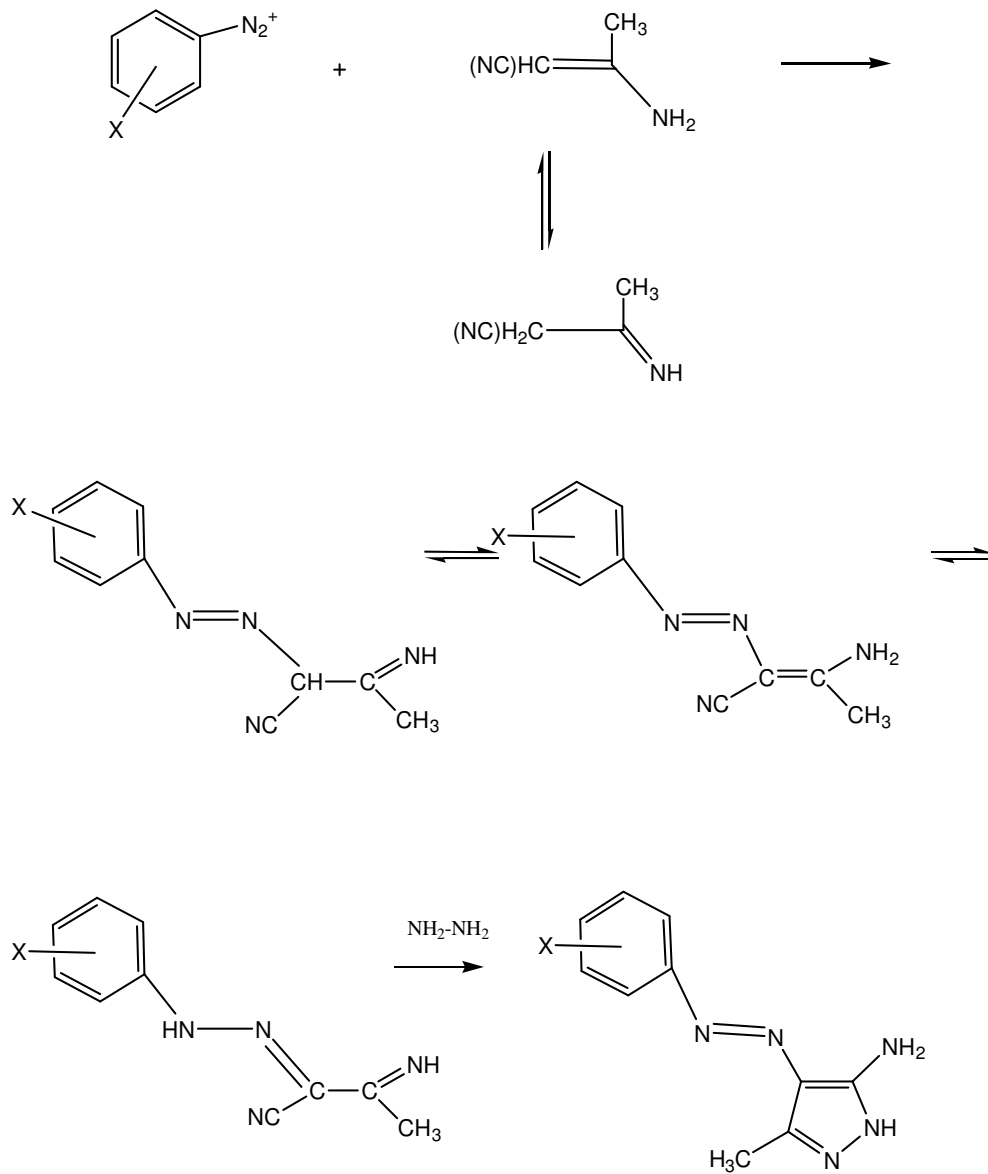
Japp-Klingemann tepkimesi gerçekleşebilmesi için bileşiğin bir β -ketoester, β -diketon, siyanoasit esteri gibi en az iki etkinleştirici grup taşıyan metilen ya da metin hidrojenlerine sahip olması gerekmektedir. Nitrometan gibi bazı bileşikler de bu tepkimeyi verir. Oluşan azo bileşiği alifatik karbon üzerindeki gruplardan birinin ayrılmasıyla hirdazon bileşiğine dönüşür. Grupların ayrılma kolaylığı,

$\text{H} > \text{CSNHR} > \text{CONH}_2 > \text{CONHR} > \text{COOH} > \text{COR} > \text{Br}, \text{NO}_2 > \text{CN}, \text{SO}_2\text{R} > \text{R}$ sırasını izler. Ancak bazı azo bileşiklerinde ayrılma olmadığı ve azo yapısının kararlı olduğu görülmüştür [8,9].

Nitrillerin birçok heterosiklik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanıldığı bilinmektedir. Nitrillerin hidrazin hidratla tepkimeleri; kolayca, aminopirazollerini verir. Pirazoller ilginç özelliklere sahip bileşikler olup, bazıları anti-hiperglisemik, analjezik, ateş düşürücü, anti-bakteriyel ve uyku verici özellikler taşırlar. Bazı azopirazol türevleri ise boyarmadde sentezinde kullanılabilir [10].

Biz araştırmamızda aktif metilen bileşiği olarak 3-aminokrotonitrili (3-aminobütannitril), diazo bileşiği olarak *o*-,*m*-,*p*-süstitüe benzendiazyonyum tuzlarını kullandık. 3-Aminokrotonitrilin aktif metilen grubu C_2 karbonudur.

Literatürde bu bileşikle yapılmış çeşitli kenetlemeler vardır. Örneğin, Elnagdi ve arkadaşları bazı sübtitüe benzendiazonyum tuzlarını diğer aktif metilen bileşiklerinin yanında, 3-aminokrotonitril ile de kenetlemişler ve hidrazo bileşikleri elde etmişlerdir. Bunu da hidrazinle halka kapatma tepkimesine tabi tutarak 4-sübtitüe fenilazopirazollerini sentezlemişlerdir [11].



3-aminokrotonitril ile karbosiklik diazonyum tuzlarının kenetlenmesi ve oluşan bileşiklerin hidrazinle halka kapanma tepkimelerine dair diğer çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

1965 yılında Hirsh, benzendiazonyum tuzları ile 3-aminokrotonitrili etkileştirmiş ve elde ettiği aril hidrazono tuzlarının nikel komplekslerini sentezleyerek bunların UV soğurma spektrumlarını incelemiştir [12].

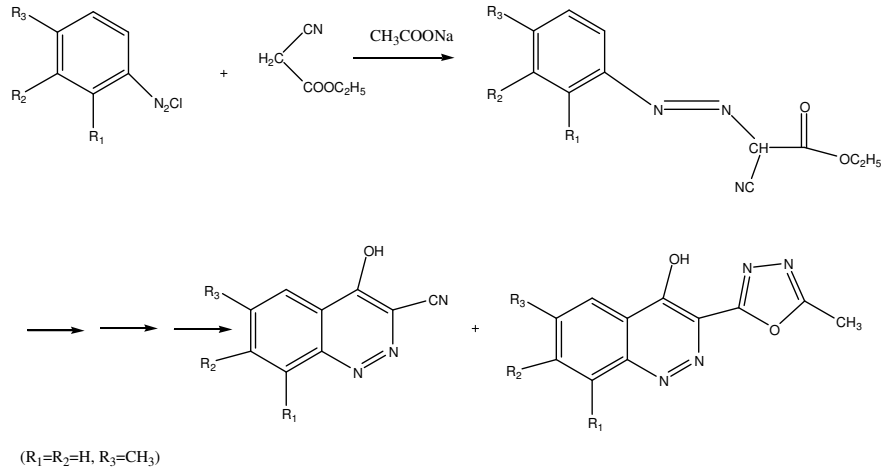
Hirsh, yine bir çalışmasında metal kompleksi boyalar, heterosiklik bileşikler ve farmakolojik maddeler yapımında ara ürün olarak yararlı β -amino- α -arilazokrotonitrilleri sentezlemiştir. Bu çalışmada diazo bileşiği olarak 4-klor, 4-metil, 4-etoksi ve 2-nitro benzendiazonyum tuzlarını kullanmıştır [13].

Zhang ve arkadaşları bir patent çalışmasında sübstitüe arendiazonyum tuzlarını malononitril ile tepkimeye sokarak hidrazonomalononitriller elde etmişler ve bunları da hidrazinle halka kapatmasına uğratarak 4-[(4-sübstitüefenil)hidrazono]-4H-pirazol-3,5-diamin bileşiklerini sentezlemişler ve bunların ilaç özelliği taşıyan bileşikler sınıfına girdiğini belirterek çeşitli ilaç formülasyonları geliştirmişlerdir. Bu formülasyonlardan bazılarını fareler üzerinde denemişlerdir [14].

Elnagdi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, önce bazı aktif metilen bileşiklerini sübstitüe arendiazonyum tuzlarıyla etkileştirilmiş, elde edilen ürünler halkalaştırılarak pirazoloprimidin türevleri elde edilmiştir [15].

Xudong Wei ve Bernd Speiser 2-arilazo-3-aminokrotonitrillerin anodik yükseltgenme yoluyla 1,2,3-[2H]-triazole-4-karbonitriller ve pirazollere yükseltgenmelerini incelemiştir. Bu tepkimelerde verimlerin düşük olduğu görülmekle birlikte tepkimeler metanol içinde yürütülürse daha yüksek verimle oluşacakları ileri sürülmüş, pirazol oluşumunun yükseltgenmemiş enamin molekülleri tarafından gerçekleştirildiği belirtilmiştir [16].

Aktif metilen bileşiklerinin süstitüe fenilazo türevleri ilaç sanayinde kullanılan ya da kullanılma potansiyeli olan çeşitli bileşiklerin sentezinde başlangıç bileşikleri olarak düşünülebilir. Örneğin, orta derecede antimikrobiyel etkinlik gösteren 5-(4-hidroksisinnolin-3-il)tetrazollerin ve 2-metil-5-(4-asetoksisinnolin-3-il)-1,3,4-oksadiazollerin sentezinde, süstitüe benzendiazonyum tuzları kullanılabilir [17].



Ghozlan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 3-aminokrotonitril türevleri aromatik ve heteroaromatik diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek arilhidrazonlar ve pirazolo[5,1-c]triazinler elde edilmiştir. Bu çalışmada enaminonitriller asetik asit içinde geri soğutucu altında ısıtılarak dienlere dönüştürülmüş, bunlar da naftakinonla Dies-Alder tipi katılmayla aminopirazoloprimidinleri vermişlerdir. Böylece yeni aminopirazoloprimidinler elde etmişlerdir [18].

Fikret Karcı ve arkadaşları da arildiazonyum tuzu ve 3-aminokrotonitrilden çıkarak, 2-arilhidrazon-3-ketiminobütironitriller ve bunların hidrazin hidrat ile tepkimesinden 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazoller üzerinden pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazin halka sistemi içeren monoazo boyalar sentezleyerek, bu boyaların çeşitli çözücülerde Görünür Bölge soğurma spektrumlarını incelemişlerdir [10].

Bu çalışmada *o-,m-,p-* klor, nitro, metoksi, metil gruplarının bağlı olduğu anilin türevlerinin ve anilin kendisinin diazonyum tuzları ile 3-aminokrotonitril kenetlendi. Elde edilen 3-amino-2-sübstitüefenilhidrazonobütannitril hidrazin monohidratla etanol içinde tepkimeye sokularak pirazol türevleri oluşturuldu. Bu ürünün diazolanması ve bir aktif metilen bileşiği olan 1,3-indandion ile kenetlenmesi ile de onüç yeni *bisazo* bileşiği sentezlendi. Bu bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle kanıtladıktan sonra, Görünür Bölgede çeşitli çözücüler içerisinde maksimum soğurma dalga boylarını araştırıldı. Ayrıca elde edilen *bisazo* bileşiklerinin derişik, seyreltik, asidik ve bazik ortamda λ_{\max} larının değişimi incelendi.

3.ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereç

3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler

Anilin, *o*-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, *o*-kloranilin, *m*-kloranilin, *p*-kloranilin, *o*-toludin, *m*-toluidin, *p*-toluidin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, *p*-anisidin, 2-aminobütironitril ALDRICH firmasından temin edildi. HCl, NaNO₂, KOH, NaOH, Na₂CO₃, KBr, H₂SO₄, sodyum asetat, hidrazin monohidrat MERCK firmasından temin edildi. Kristallendirmede kullanılan etanol TEKEL den temin edilmiş olup, laboratuarda saflaştırıldı. Analizlerde kullanılan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, asetonitril, asetik asit, kloroform, metanol ve piperidin 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

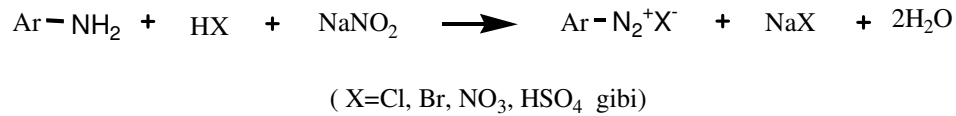
- 1) ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible Spectrometer cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead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

3.2. Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinini oluşturur. Birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile tepkimeye sokulduğunda, diazonyum iyonu meydana gelir. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu miktar asit, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengeleri için gerekmektedir.



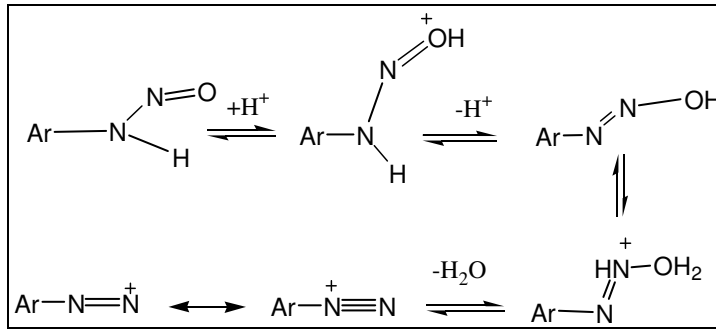
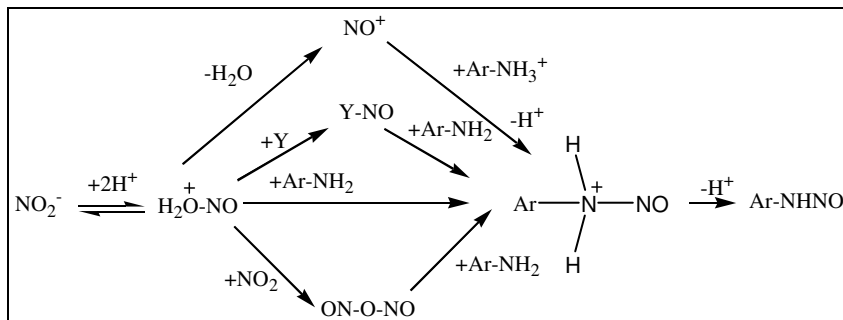
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H₂SO₄ gibi daha derişik asitler kullanılır. Bu durumda diazolama maddesi nitrozil sülfattır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından [18] aydınlatılmıştır. Son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [19].

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik aminlerde ve ikincil aromatik aminlerde tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺)

oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazot trioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur [20].



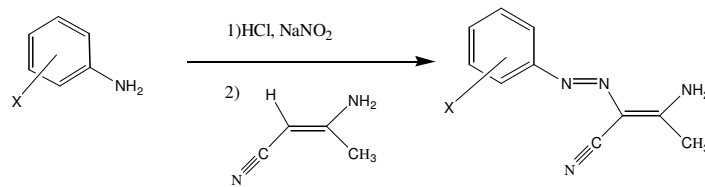
Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren madde, serbest amin değil amonyum iyonudur. Zayıf bazik aminlerden 2,4-dinitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin buzlu asetik asit içindeki amin çözeltilisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir.

3.2.2. Kenetleme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

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.

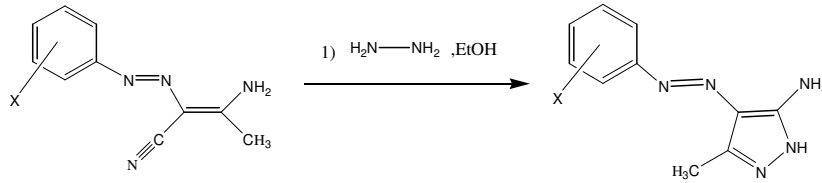
Bu çalışmada birinci basamak olarak aren diazonyum tuzları 3-aminokrotonitril ile kenetlendi ve 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-ennitril bileşikleri elde edildi.



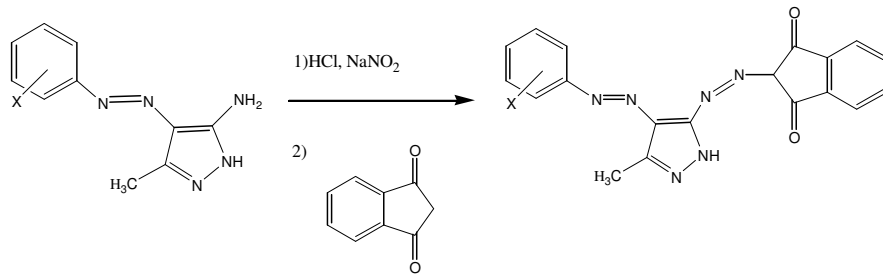
X; -H, -NO₂, -Cl, -CH₃, -OCH₃
(o-, m-, p-)

İkinci basamak olarak yukarıda elde edilen 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-ennitril bileşikleri hidrazin monohidrat ile literatüre göre halka kapatıldı.

Bu tepkime sonucunda 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin bileşikleri elde edildi.



Üçüncü basamak olarak buradan elde edilen 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin bileşikleri 1,3-indandion a 2 konumundan kenetlendi. Bu tepkimenin sonucunda 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşikleri elde edildi.



4.DENEYLER

4.1. 3-Amino-2-(sübstitüe fenilazo)but-2-ennitril Sentezi

4.1.1. Diazonyum tuzunun hazırlanması

0,02 mol anilin türevi 100 mL lik bir beherde yaklaşık 10 mL derişik hidroklorik asit içinde çözüdür. Üzerine yaklaşık 3 mL saf su ilave edilir. Bu Şekilde hazırlanan çözelti tuz - buz banyosuna yerleştirilerek soğutulur. Manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılır.

0,02 mol (1,5 g) NaNO_2 15 mL suda çözüdür. Çözelti tuz - buz banyosunda soğutulur. Yukarıda hazırlanan anilin çözeltisine yaklaşık 15 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işleminden sonra karışım tuz-buz banyosunda 1 saat karıştırılır.

4.1.2. Sübstitüe benzendiazonyum tuzunun 3-aminokrotonitril ile kenetlenmesi

0,02 mol (1,64 g) 3-aminokrotonitril 250 mL lik bir beherde 15 mL etil alkol içinde çözüdür. Üzerine 4 g sodyum asetatın 15 mL sudaki çözeltisi ilave edilir. Karışım tuz-buz banyosunda soğutulur. Beher manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bu karışıma daha önce hazırlanan diazonyum tuzu yaklaşık 30 dakika içinde damla damla ilave edilir. İlave işlemleri tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında 4 saat bekletilir.

Bu süre sonunda karışıma hacmi kadar su ilave edilir. Karışımın pH değeri Sodyum asetat eklenerek 5 dolayına getirilir. Oluşan çökelek süzülüp kurutulur, uygun bir çözücüden kristallendirilir. Elde edilen ürünlerin % verimleri ve kristallendirme çözücüleri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-ennitril lerin % verimleri ve kristallendirme çözücüleri

Bileşğin Adı	% Verim	Kristallendirme Çözücüsü
3-Amino-2-(2-metoksifenilazo)but-2-ennitril	72	Etanol-su
3-Amino-2-(3-metoksifenilazo)but-2-ennitril	57	Etanol-su
3-Amino-2-(4-metoksifenilazo)but-2-ennitril	78	Etanol-su
3-Amino-2-(2-metilfenilazo)but-2-ennitril	78	Etanol-su
3-Amino-2-(3-metilfenilazo)but-2-ennitril	54	Etanol-su
3-Amino-2-(4-metilfenilazo)but-2-ennitril	63	Etanol-su
3-Amino-2-fenilazobut-2-ennitril	77	Etanol-su
3-Amino-2-(2-klorofenilazo)but-2-ennitril	70	Etanol-su
3-Amino-2-(3-klorofenilazo)but-2-ennitril	74	DMF-su
3-Amino-2-(4-klorofenilazo)but-2-ennitril	78	DMF-su
3-Amino-2-(2-nitrofenilazo)but-2-ennitril	81	DMF-su
3-Amino-2-(3-nitrofenilazo)but-2-ennitril	87	DMF-su
3-Amino-2-(4-nitrofenilazo)but-2-ennitril	57	DMF-su

4.2. 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin Sentezi

0,03 mol 3-Amino-2-(süstitüe fenilazo)but-2-ennitril 100 mL lik bir balona alınır ve 50 mL etanol içinde çözülür. Üzerine 0,06 mol (3,02 g) hidrazin monohidrat ilave edilir. Balon gliserin banyosuna yerleştirilir. Manyetik karıştırıcıda 4 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan tepkime ortamına su eklenir. Oluşan çökelek süzülür, kurutulur ve uygun bir çözücüden kristallendirilir.

Yukarıda belirtilen yöntemlerle elde edilen yeni bileşiklerin % verimleri ve kristallendirme çözücüleri Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin lerin % verimleri ve kristallendirme çözücöleri

Bileşigin Adı	% Verim	Kristallendirme Çözücüsü
4-(2-metoksifenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	80	Etanol-su
4-(3-metoksifenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	92	Etanol-su
4-(4-metoksifenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	79	Etanol-su
4-(2-metilfenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	77	Etanol-su
4-(3-metilfenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	84	Etanol-su
4-(4-metilfenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	82	Etanol-su
4-fenilazo-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	94	Etanol-su
4-(2-klorofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	81	Etanol-su
4-(3-klorofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	91	Etanol-su
4-(4-klorofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	80	DMF
4-(2-nitrofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	74	Etanol-su
4-(3-nitrofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	42	DMF-su
4-(4-nitrofenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin	53	Etanol-su

4.3. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion Sentezi

0,002 mol 4-(süstitüe fenilazo)-5-metil-2H-pirazol-3-ilamin 100 mL lik bir behere alınır. Üzerine 5 mL HCl, 4 mL asetik asit ve 1 mL su ilave edilir. Tuz-buz banyosunda soğutulur. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Diğer taraftan, 0,138 g (0,002 mol) NaNO₂ nin 2 mL sudaki çözeltisi tuz-buz banyosunda soğutulur. Az önce hazırlanan çözelti üzerine yaklaşık yarım saat içinde damla damla ilave edilerek 1 saat kadar bekletilir.

0,294 g (0,002 mol) 1,3-indandion 250 mL lik bir behere alınır. Üzerine 2 g KOH ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edilerek çözülmesi sağlanır. Tuz-buz banyosunda soğutulur. Çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Yukarıda hazırlanan diazonyum tuzu bu çözeltiye yaklaşık 30 dakika içinde damla damla ilave edilir. KOH çözeltisi ile karışımın pH değeri yaklaşık 8 e ayarlanarak 4 saat bekletilir. Bu sürenin sonunda

HCl ile pH değeri 5 dolayına ayarlanır, oluşan çökelek süzülür, kurutulur. Ürün uygun bir çözücüden kristallendirilir.

Yukarıda belirtilen yöntemlerle elde edilen yeni bileşiklerin % verimleri ve erime (bozunma) noktaları Çizelge 4.3 te verilmiştir.

Çizelge 4. 3. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion ların verimleri, kristallendirme çözücülleri ve erime (bozunma) noktaları.

Bileşğin adı	% Verim	Kristallendirme çözücüsü	Erime (bozunma) noktası(°C)
2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)	99	DMSO-su	288-289
2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III)	97	DMSO	278-279
2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)	68,2	DMSO-su	272-275
2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)	94	DMSO	274-276
2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)	97	DMSO	234-236
2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII)	98	DMSO	262-264
2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)	78	DMF-su	272-273
2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)	86	DMSO	295-296
2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX)	99	DMSO-su	286-288
2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)	91	DMF-su	243 (bozundu)
2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI)	99	DMSO-su	251-253
2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)	91	DMSO	233 (bozundu)
2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII)	82	DMSO-su	225 (bozundu)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen yöntemlerle elde edilen onüç yeni heteroaromatik azo boyarmaddenin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektrumlarından yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin Görünür Bölge soğurma spektrumları üzerine çözücü, asit-baz, derişim ve süstitüent etkileri araştırılmıştır.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektrumları ile bu spektrumlara ait veriler özetlenmektedir.

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

5.1.1. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

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

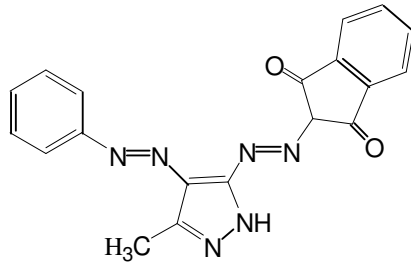
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3193 ve 3130 cm⁻¹ aralığında N-H gerilme titreşim bandları, 3071 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2922 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1730 cm⁻¹ ve 1676 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları ve 1589 cm⁻¹ de N=N, C=C gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.1).

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 14,1 ppm de hidrazo

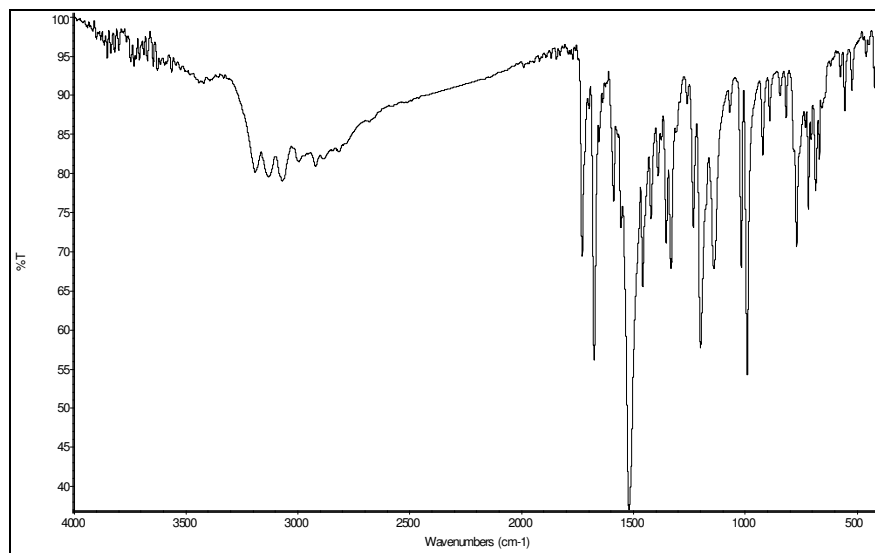
grubunun azotunda bulunan 1 protonluk yayvan bir pik, 13,28 ppm de pirazol halkasının azotundaki hidrojene ait yine genişçe bir pik görülmektedir. 8,2-7,5 ppm arasında görülen pikler aromatik CH hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasında bulunan metil grubuna ait pik 2,5 ppm de çıkan DMSO piki ile çakışmıştır (Şekil 5.2).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 359,00 da görülmektedir ve bu pik aynı zamanda %100 iyon pikidir. Önemli parçalanma pikleri 341,20 ve 201,07 de görülmektedir (Şekil 5.3).

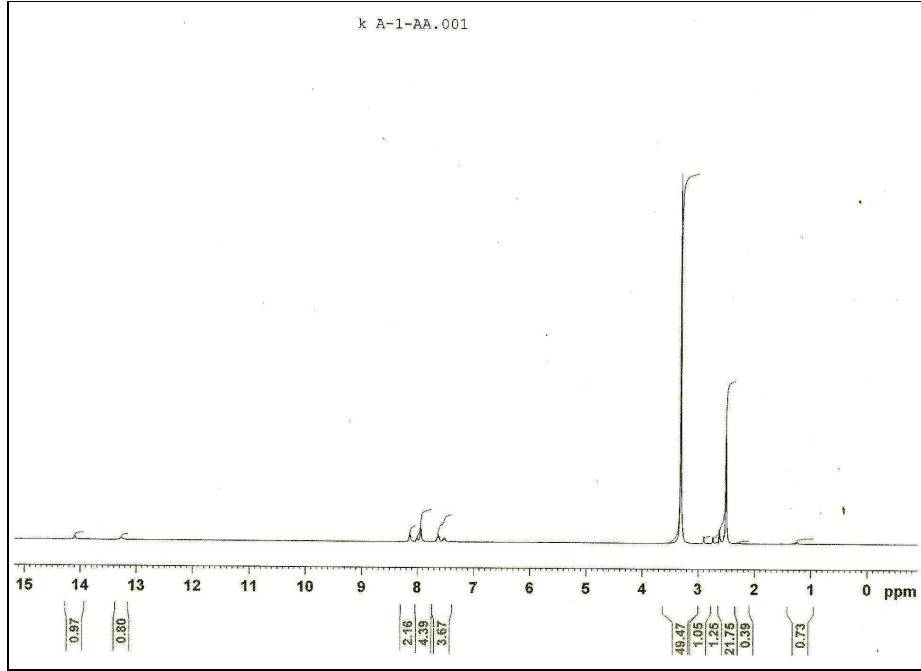
Bu verilere göre I bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



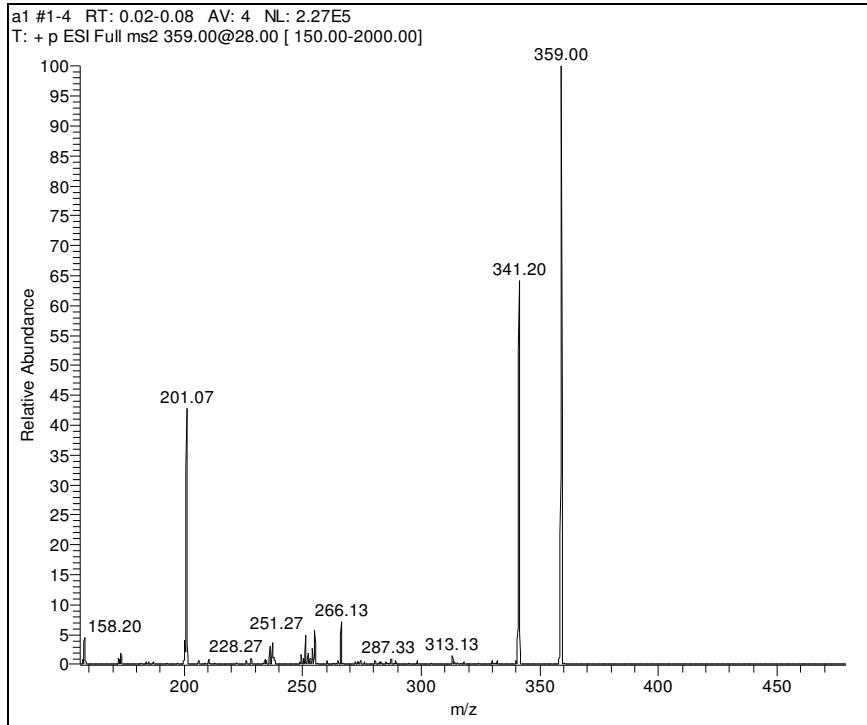
2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)



Şekil 5. 1. Bileşik I in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 2. Bileşik I in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 3. Bileşik I in kütle spektrumu

5.1.2. 2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion(II) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

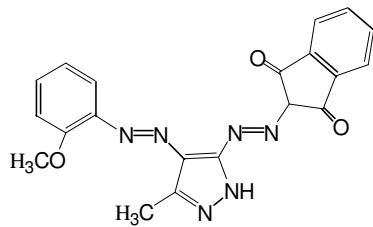
Bileşik II nin FT-IR spektrumu Şekil 5.4. te ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.5. te ve kütle spektrumu Şekil 5.6 da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3192 ve 3146 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3070 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2920 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1728 cm^{-1} ve 1674 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları, 1597 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} ve 1556 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 1151 cm^{-1} de C-O titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.4).

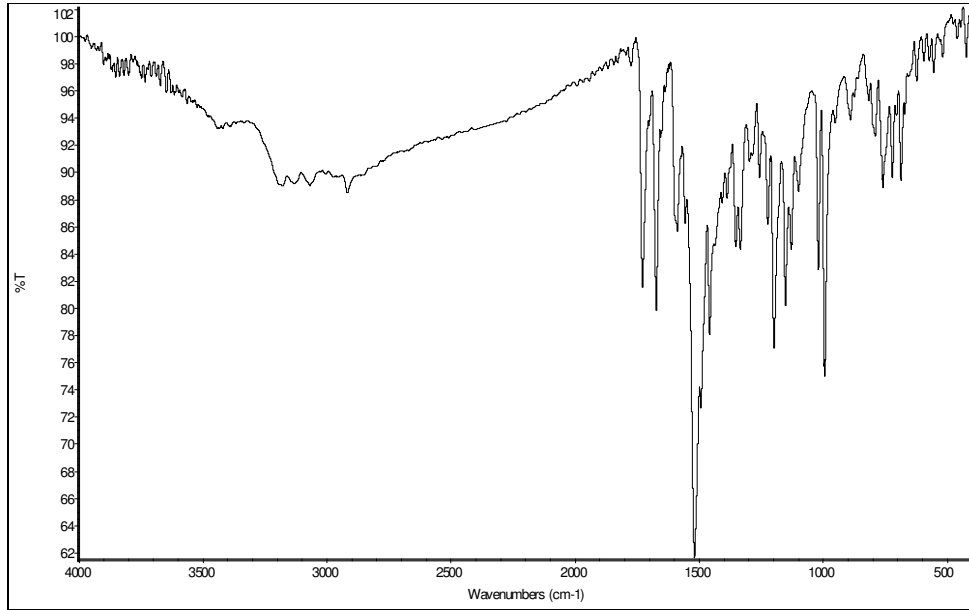
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $14,2$ ppm de görülen 1 protonluk geniş pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. $13,2$ ppm de görülen yine genişçe 1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. $8,2-7,5$ ppm arasındaki 8 protonluk çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasında bulunan metil grubundaki hidrojenlere ait pik $2,5$ ppm de çıkan DMSO piki ile metoksi grubuna ait protonlar $3,4$ ppm de görülen su piki ile çakışmıştır (Şekil 5.5).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki $387,20$ de ve önemli parçalanma pikleri $374,2$, $373,2$ (%100), $355,2$ ve $215,1$ de görülmektedir (Şekil 5.6).

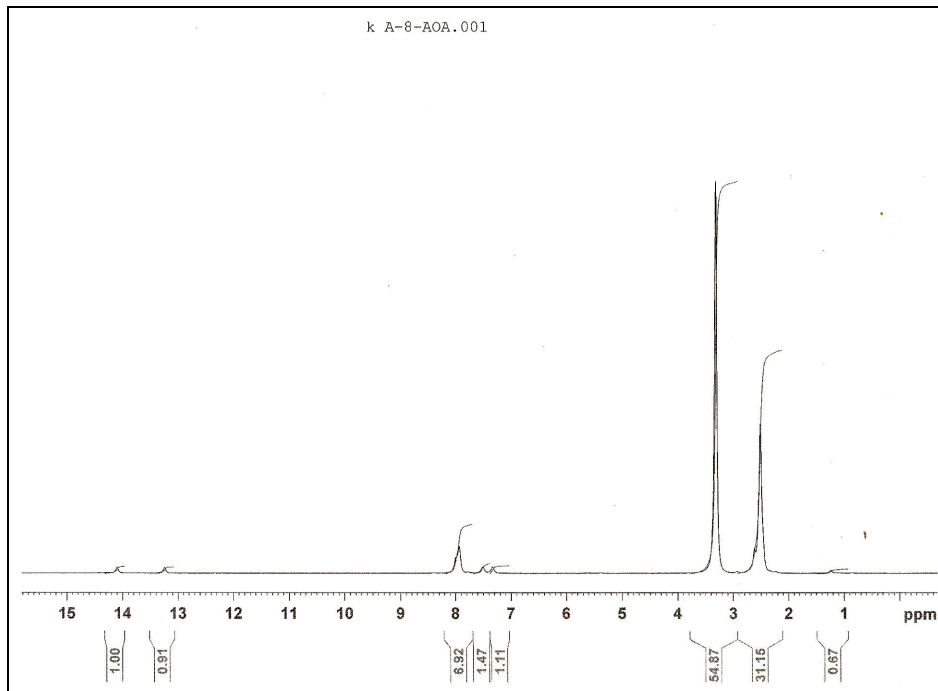
Bu verilere göre II bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



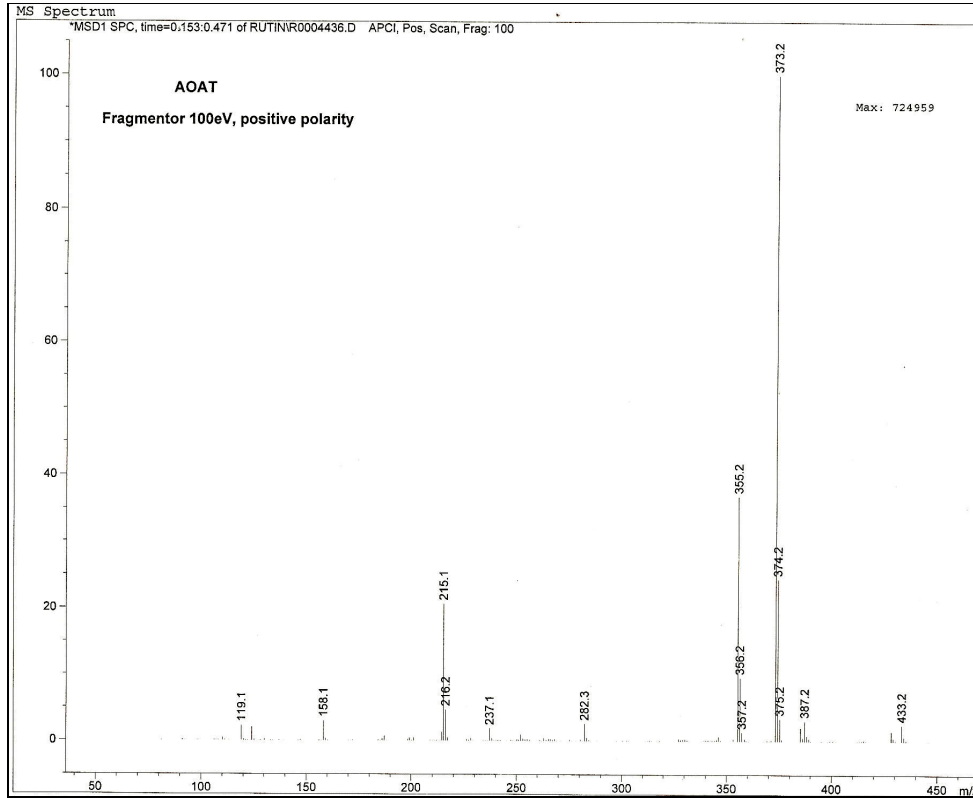
2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)



Şekil 5. 4. Bileşik II nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 5. Bileşik II nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 6. Bileşik II nin kütle spektrumu

5.1.3. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

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

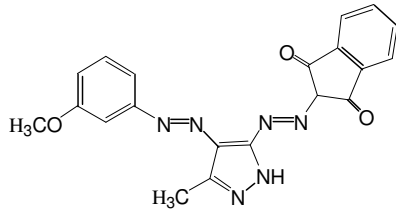
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3140 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3070 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2960 cm^{-1} ve 2831 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1729 cm^{-1} ve 1675 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları, 1588 cm^{-1} de N=N, C=C gerilme titreşim bandı ve 1162 cm^{-1} de O-C gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.7).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $14,2\text{ ppm}$ de görülen 1 protonluk genişçe pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. $13,3\text{ ppm}$ de

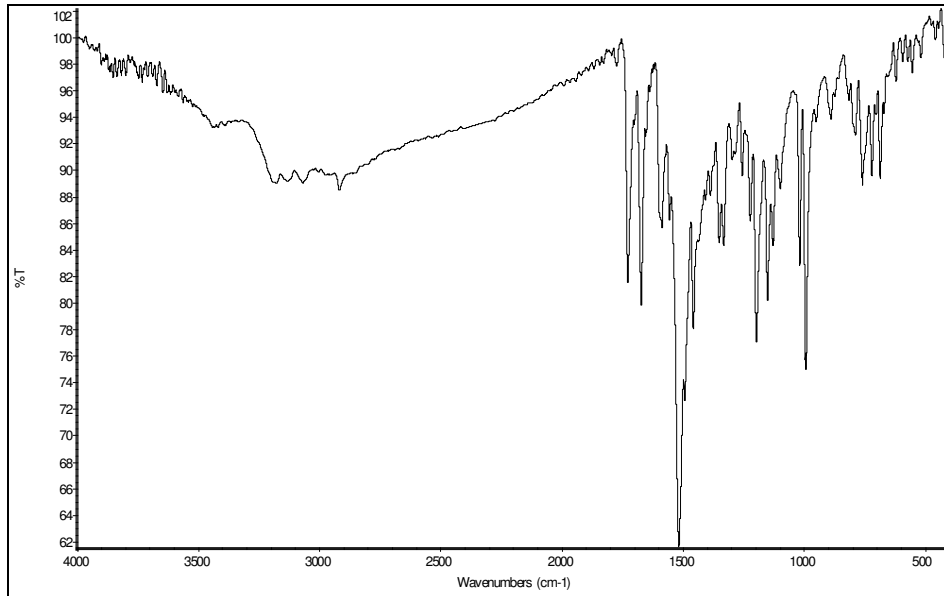
görülen yine genişçe 1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,1-7,0 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Metoksi grubunun 3 protonluk piki 3,9 ppm de görülmektedir. Pirazol halkasındaki metil grubu hidrojenleri ise DMSO piki ile çakışmaktadır (Şekil 5.8).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 389,13 te ve önemli parçalanma pikleri 371,13; 279,27; 231,07 (%100) ve 203,27 de çıkmıştır (Şekil 5.9).

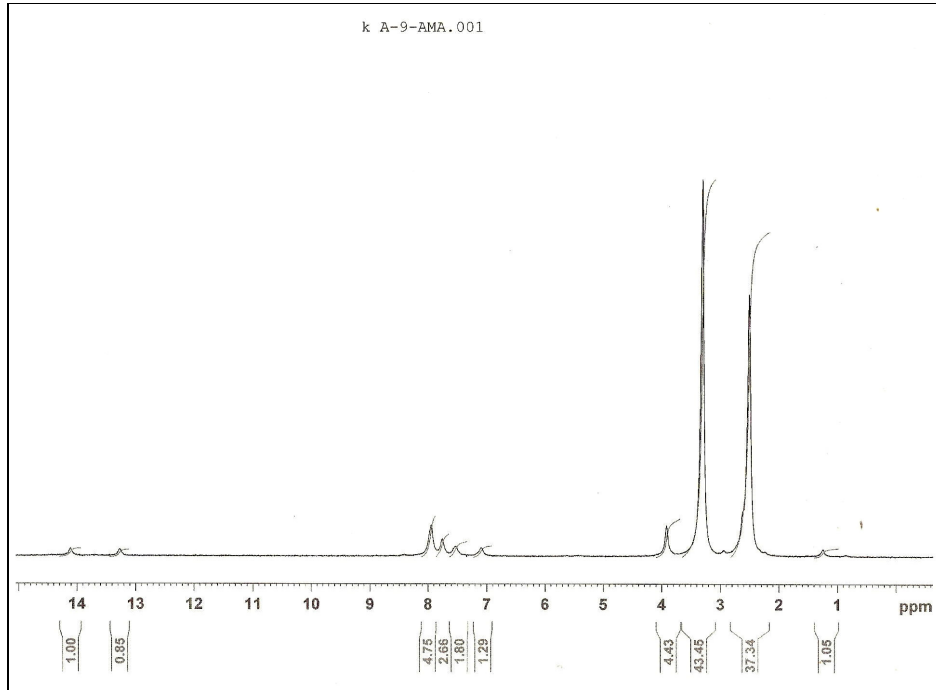
Bu verilere göre III bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



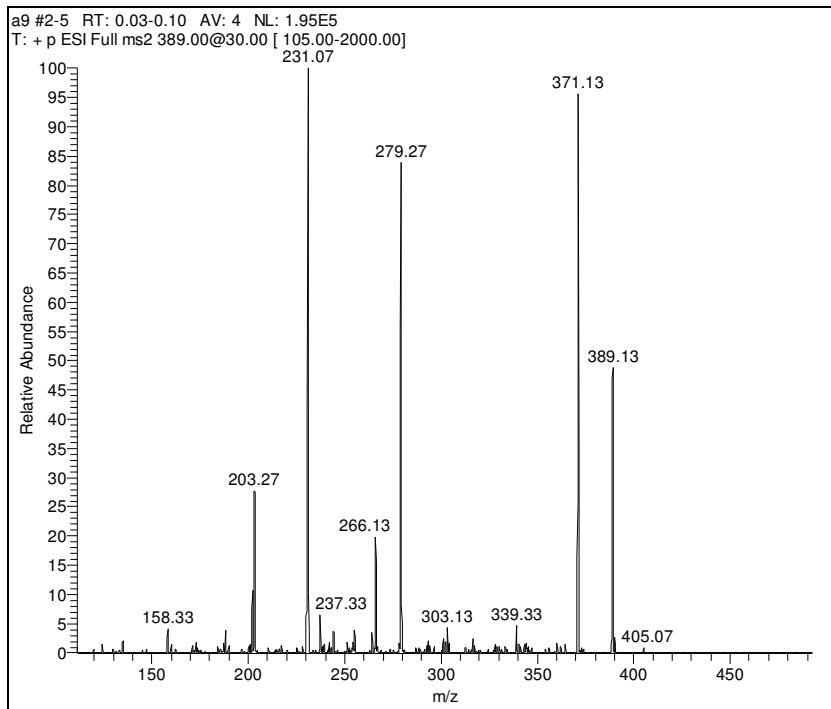
2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (**III**)



Şekil 5. 7. Bileşik III ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 8. Bileşik III ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 9. Bileşik III ün kütle spektrumu

5.1.4. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV) bileşğinin yapısının aydınlatılması

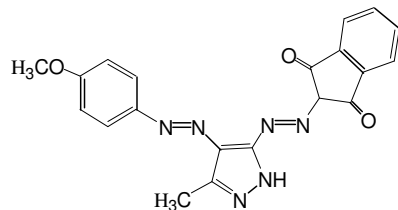
Bileşik IV ün FT-IR spektrumu Şekil 5.10. da ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.11. de ve kütle spektrumu Şekil 5.12. de verilmektedir.

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3194 ve 3134 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3072 cm⁻¹ ve 3004 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2958 cm⁻¹ ve 2921 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1719 cm⁻¹ ve 1673 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1600 cm⁻¹ ve 1519 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 1147 cm⁻¹ de C-O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.10).

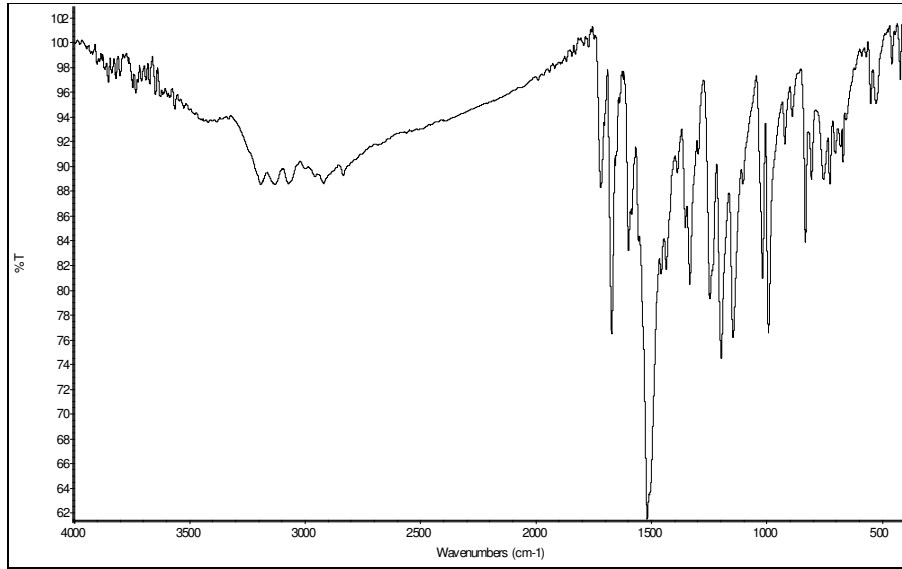
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 14 ppm de görülen 1 protonluk pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. 13,2 ppm de görülen 1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,2-7,0 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Metoksi grubunun hidrojenleri 3,4 ppm de çıkan su pikiyle çakışmıştır. Pirazol halkasındaki metil grubu hidrojenlerine ait 3 protonluk pik 2,3 ppm de görülmektedir (Şekil 5.11).

Bileşğın kütle spektrumunda molekülün (M+1)⁺ (m/z) piki 389,13 te ve önemli parçalanma pikleri 371,13; 231,13 te (%100) görülmektedir (Şekil 5.12).

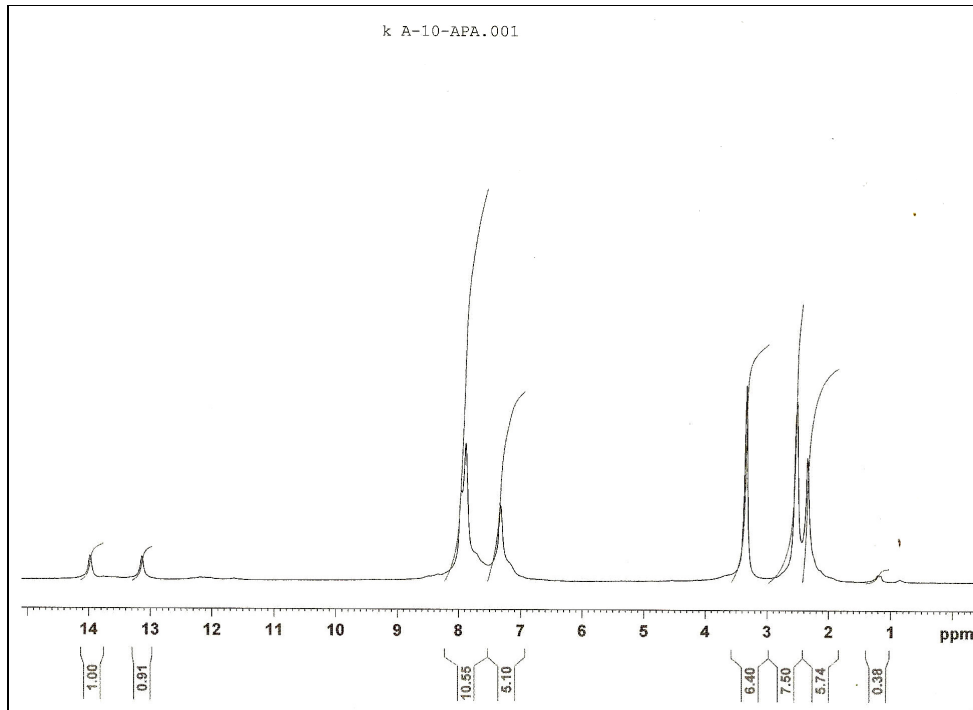
Bu verilere göre IV bileşğı için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



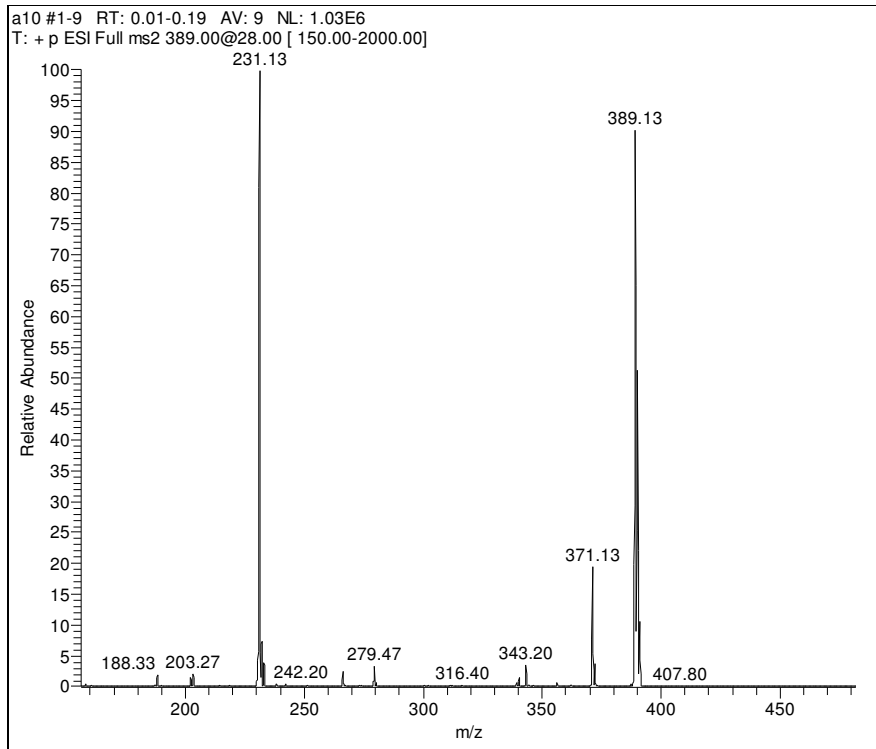
2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)



Şekil 5. 10. Bileşik IV ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 11. Bileşik IV ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 12. Bileşik IV ün kütle spektrumu

5.1.5. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

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

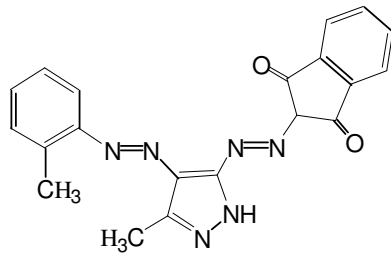
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3193 ve 3157 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3071 cm^{-1} ve 3061 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2969 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1730 cm^{-1} ve 1683 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları ve 1654 cm^{-1} ve 1599 cm^{-1} de ve 1589 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve gözlenmiştir (Şekil 5.13).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $13,7$ ppm de görülen 1 protonluk genişçe pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. $13,3$ ppm de

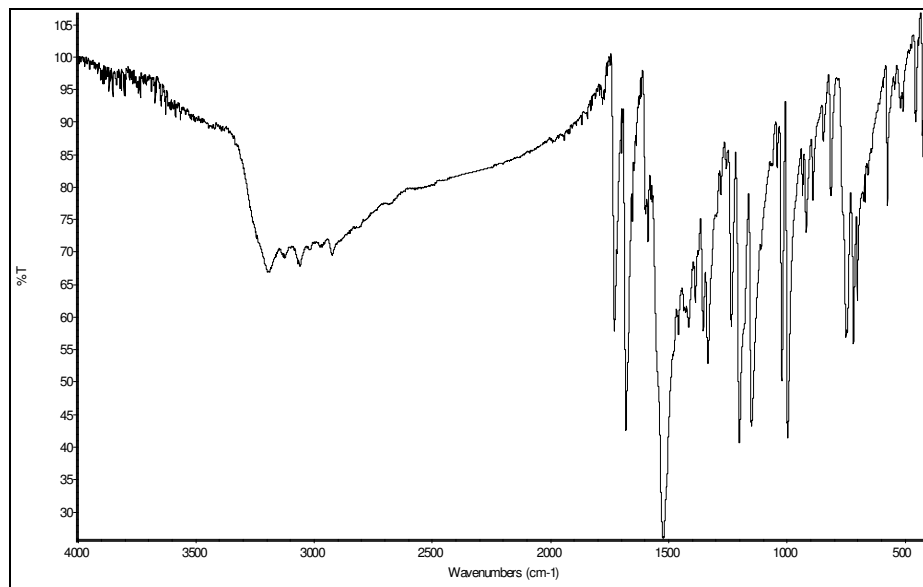
görülen yine genişçe 1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,0-7,3 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubu protonları ise 2,6 ppm de, fenil grubuna bağlı metil grubu protonları ise 2,7 ppm de görülmektedir (Şekil 5.14).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün $(M+1)^+$ (m/z) piki 373,43 te görülmektedir ve bu pik aynı zamanda % 100 iyon pikidir. (Şekil 5.15).

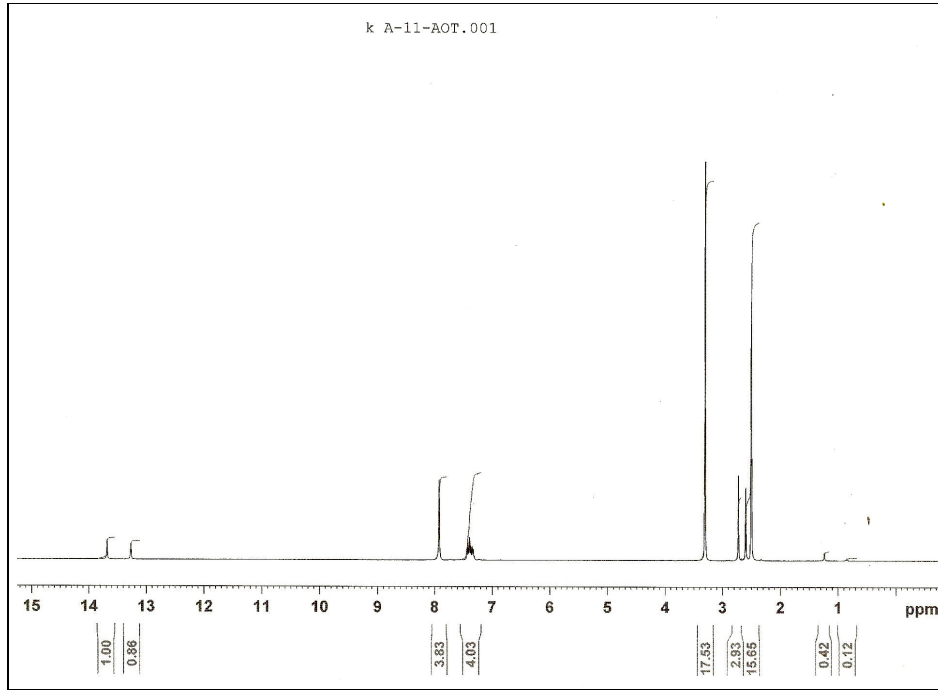
Bu verilere göre V bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



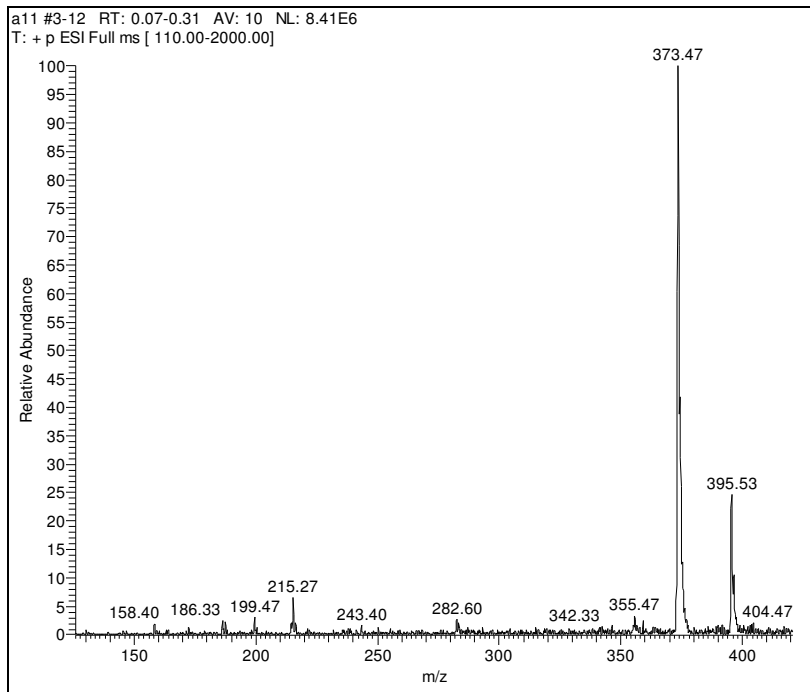
2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)



Şekil 5. 13. Bileşik V in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 14. Bileşik V in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 15. Bileşik V in kütle spektrumu

5.1.6. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

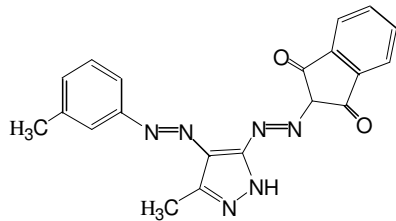
Bileşik VI nın FT-IR spektrumu Şekil 5.16. da ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.17. de ve kütle spektrumu Şekil 5.18. de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3195 ve 3123 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3096 cm⁻¹ ve 3060 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2967 cm⁻¹ ve 2921 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1721 cm⁻¹ ve 1683 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları ve 1589 cm⁻¹ ve 1524 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.16).

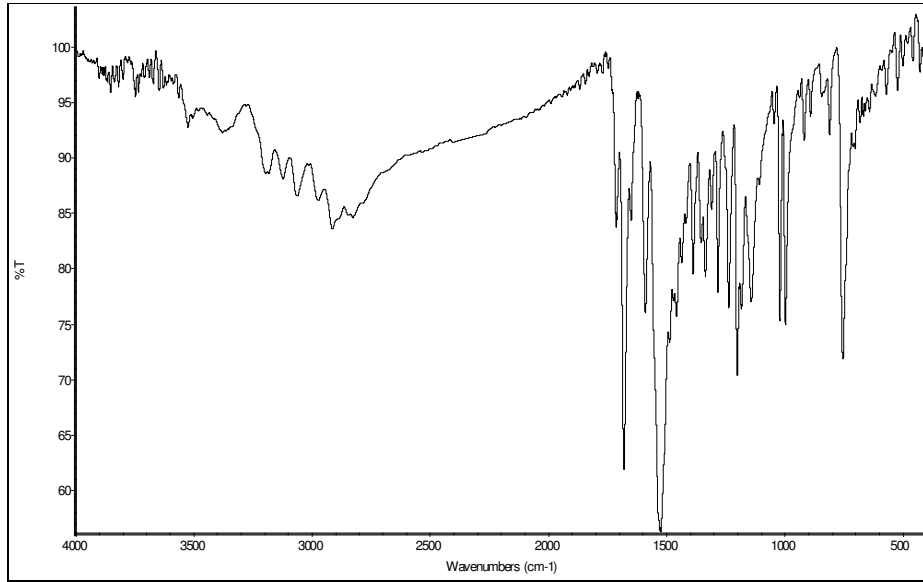
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 13,7 ppm de görülen 1 protonluk pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. 13,2 ppm de görülen 1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,0-7,0 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubu protonları ve fenil grubuna bağlı metil grubu protonları 2,6-2,64 ppm arasında DMSO pikiyle çakışmış durumdadır (Şekil 5.17).

Bileşiğin kütle spektrumunda molekülün (M+2)⁺ (m/z) piki 375,27 de, (M)⁺ (m/z) piki 372,8 de görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 266,40; 250,33 ve 222,33 te (%100) ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.18).

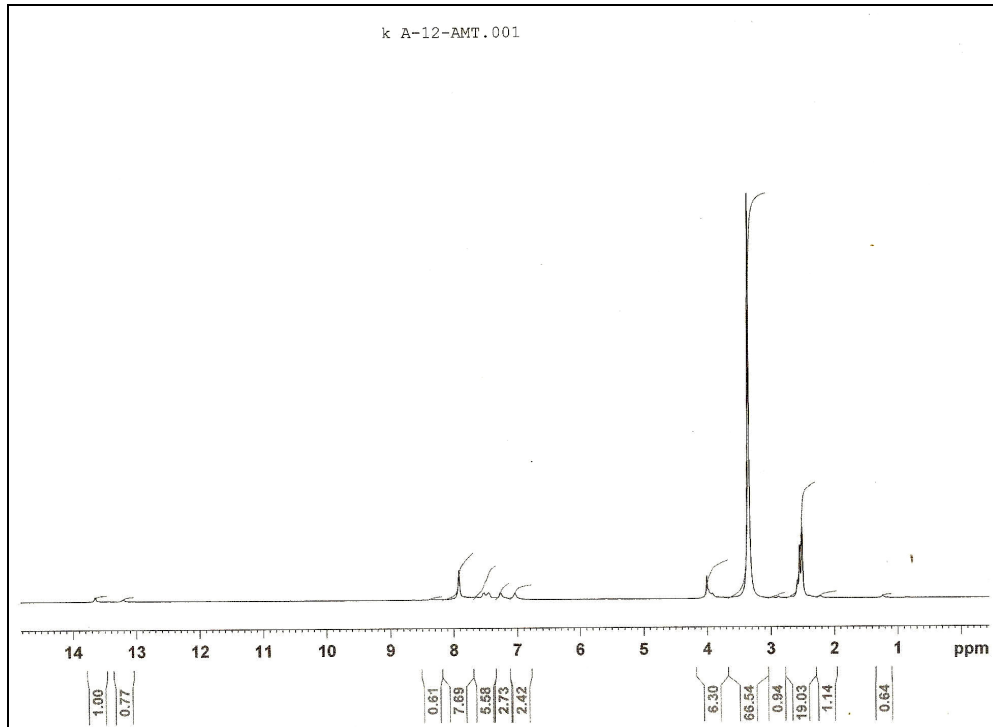
Bu verilere göre VI bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



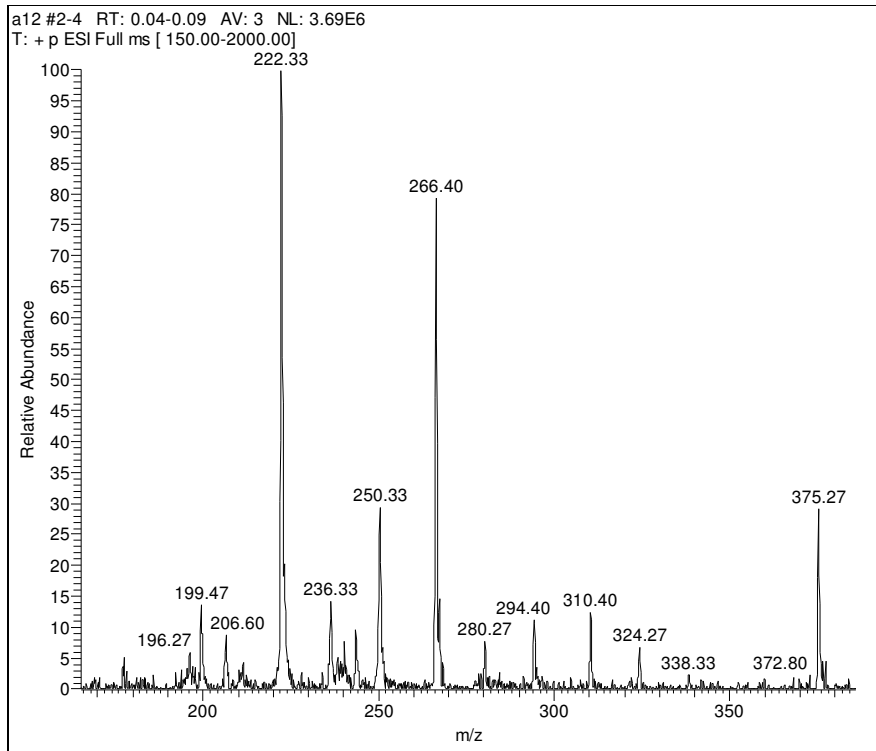
2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)



Şekil 5. 16. Bileşik VI nın KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 17. Bileşik VI nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 18. Bileşik VI'nin kütle spektrumu

5.1.7. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

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

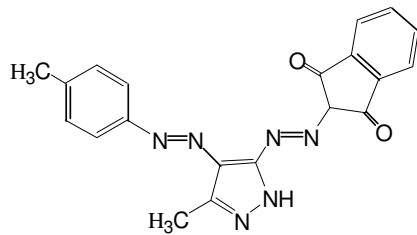
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3195 ve 3135 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3066 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2919 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1718 cm^{-1} ve 1676 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları ve 1600 cm^{-1} ve 1520 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.19.).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $14,0$ ppm de görülen 1 protonluk pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. $13,1$ ppm de görülen yine

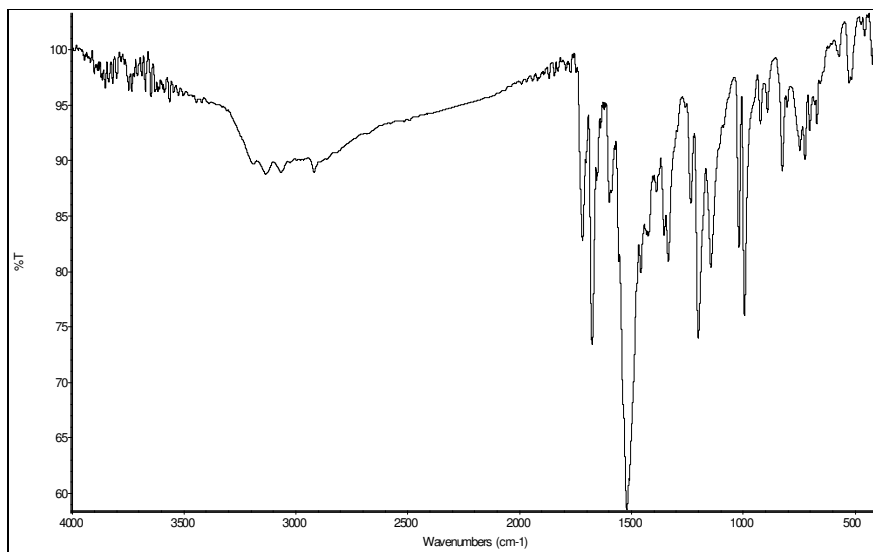
1 protonluk pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,2-7,0 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. 2,3 ppm de çıkan pik pirazol halkasındaki metil grubunun hidrojenlerine ait olup, aromatik halkadaki metil grubunun hidrojenlerine ait pik ise 2,5 ppm deki DMSO pikiyle çakışmış durumdadır (Şekil 5.20).

Bileşiğin kütle spektrumunda $(M+1)^+$ (m/z) piki 373,07 de görülmektedir ve bu pik aynı zamanda %100 iyon pikidir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 355,20 ve 215,13 te ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.21).

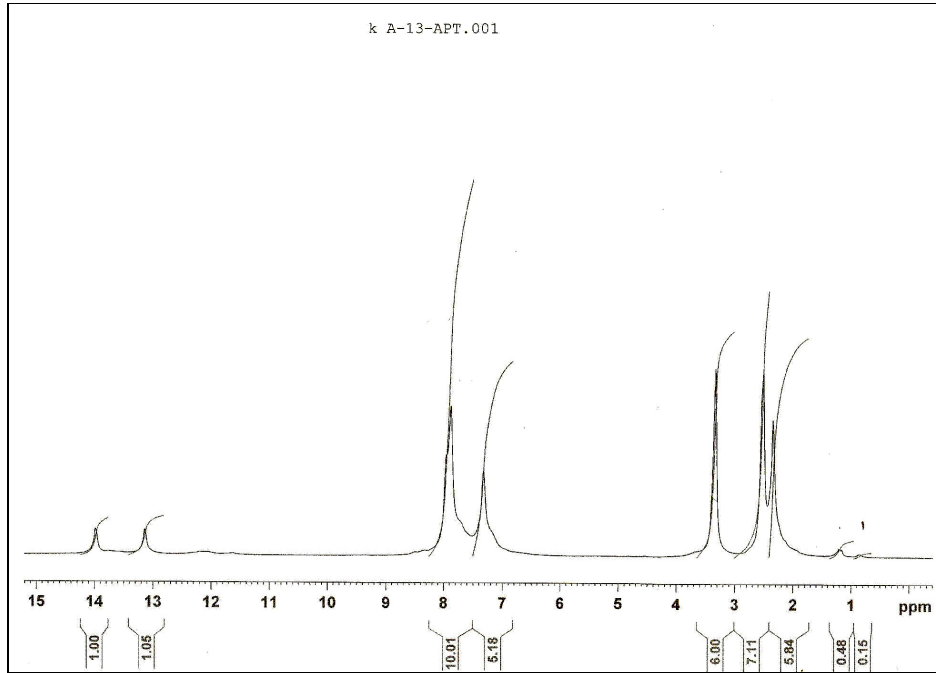
Bu verilere göre VII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



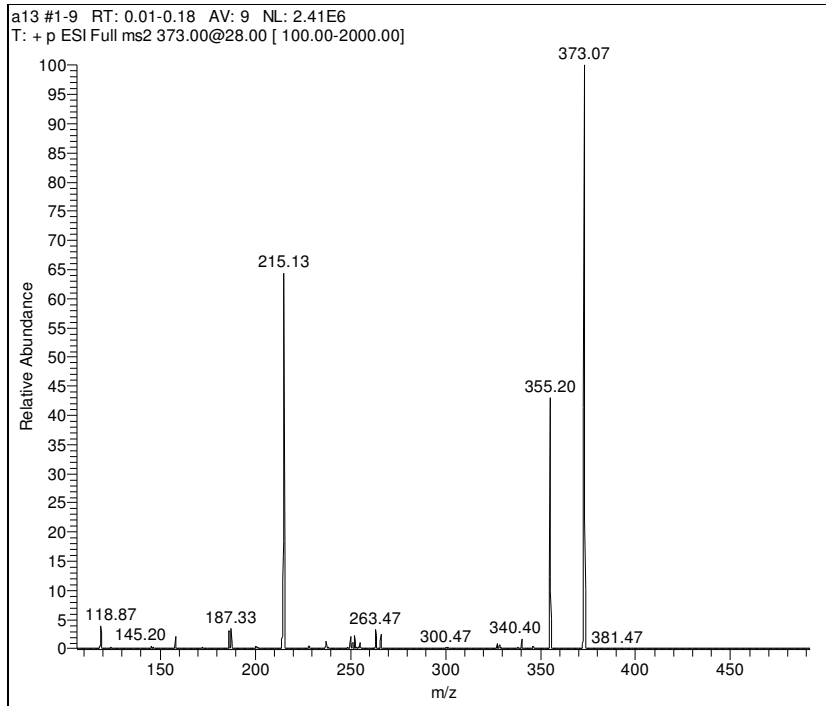
2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (**VII**)



Şekil 5. 19. Bileşik VII nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 20. Bileşik VII nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 21. Bileşik VII nin kütle spektrumu

5.1.8. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

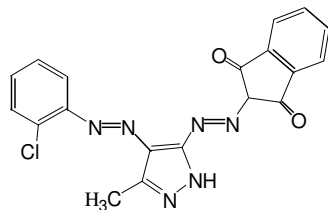
Bileşik VIII in FT-IR spektrumu Şekil 5.22. de ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.23. te ve kütle spektrumu Şekil 5.24 te verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3240 ve 3195 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3070 cm⁻¹, 3064 cm⁻¹ ve 3061 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2921 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1727 cm⁻¹ ve 1684 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1587 cm⁻¹, 1557 cm⁻¹ ve 1514 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 641 cm⁻¹ de C-Cl gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.22).

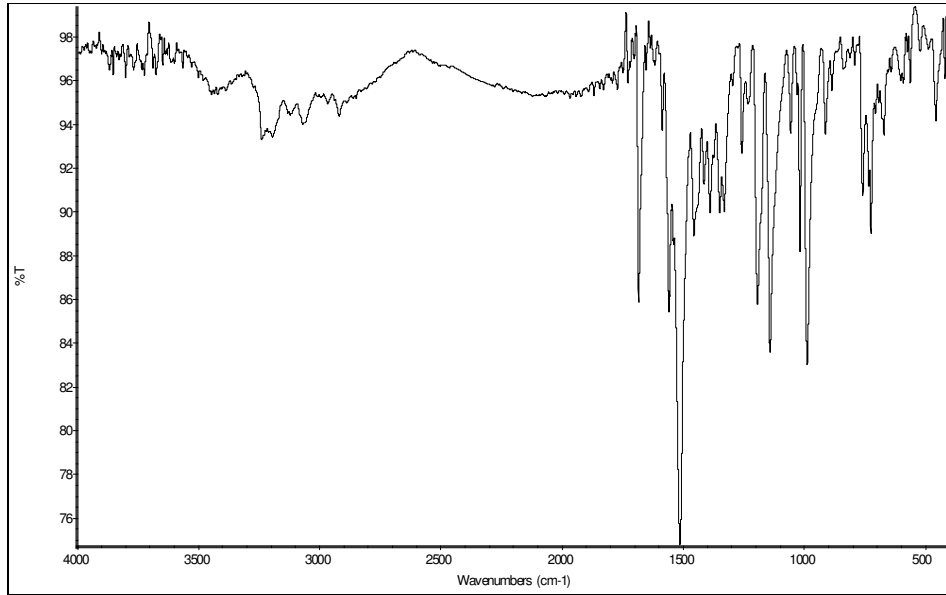
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 13,6 ppm de görülen pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. 13,3 ppm de görülen pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 7,9-7,2 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubunun hidrojenlerine ait pikler ise 2,5 ppm de çıkan DMSO pikleri ile karışmış durumdadır (Şekil 5.23).

Bileşiğin kütle spektrumunda (M)⁺ (m/z) piki 393,07 de görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 375,13 (%100); 340,33; 266,20; 235,07 ve 200,20 de ortaya çıkmaktadır (Şekil5.24).

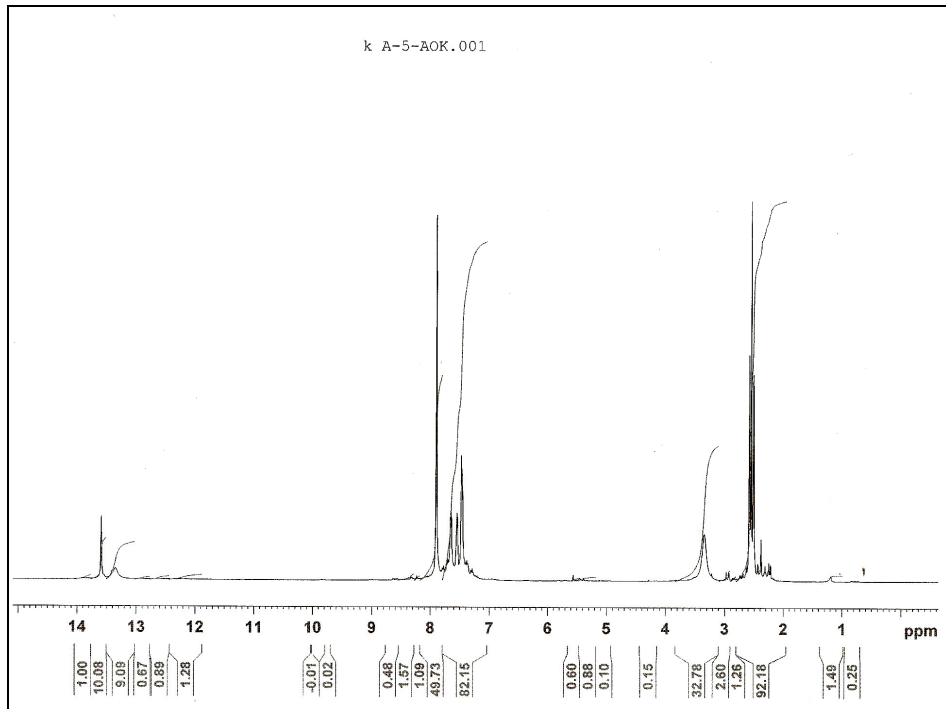
Bu verilere göre VIII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



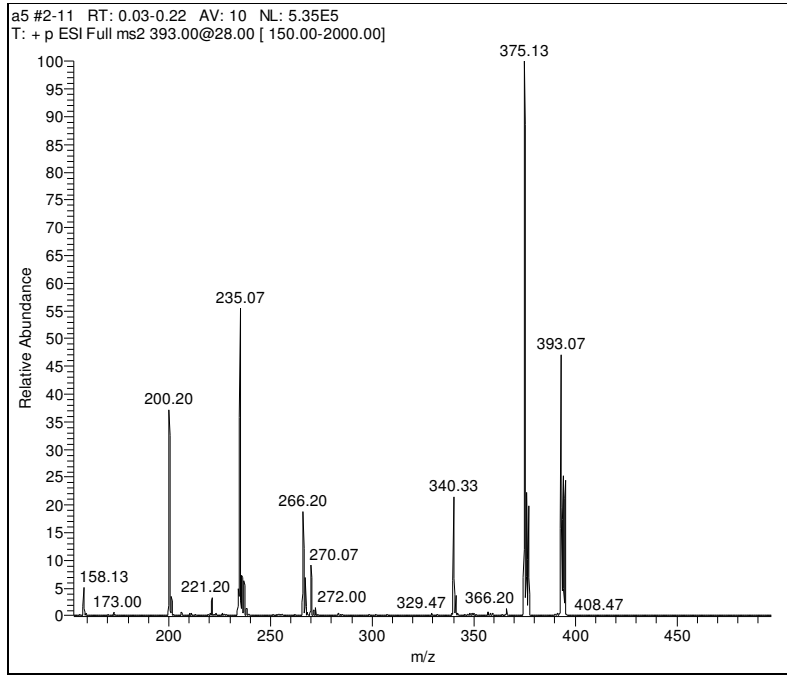
2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)



Şekil 5. 22. Bileşik VIII in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 23. Bileşik VIII in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 24. Bileşik VIII in kütle spektrumu

5.1.9. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

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

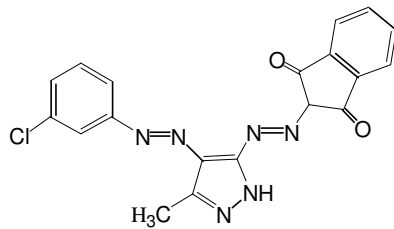
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3186 ve 3126 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3069 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2922 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1726 cm^{-1} ve 1674 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları, 1585 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} ve 1556 cm^{-1} de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 640 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.25.).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $14,1$ ppm de görülen pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. $13,3$ ppm de görülen keskin pik, pirazol

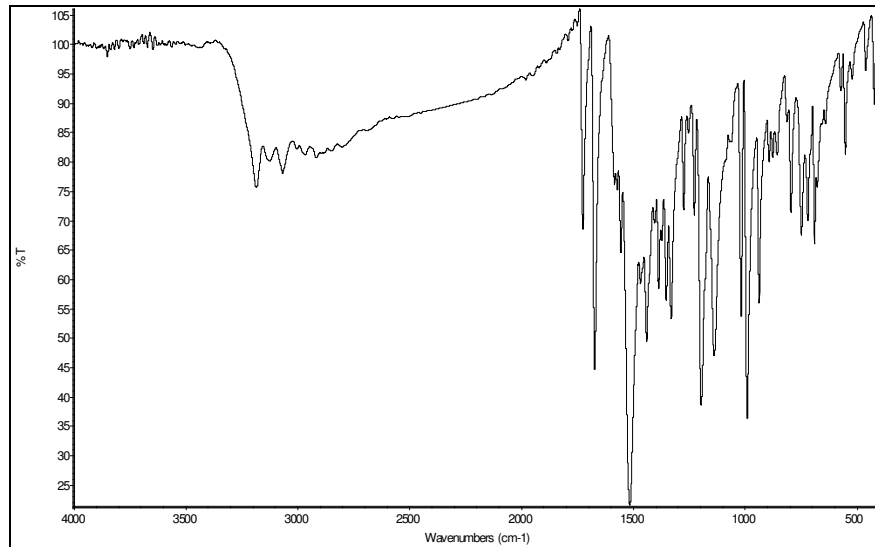
halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,2-7,5 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubunun hidrojenlerine ait pik ise 2,6 ppm de çıkmıştır (Şekil 5.26).

Bileşiğin kütle spektrumunda (M^+) (m/z) piki 393,07 de görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 375,07(%100); 340,13 ve 235,07 de ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.27).

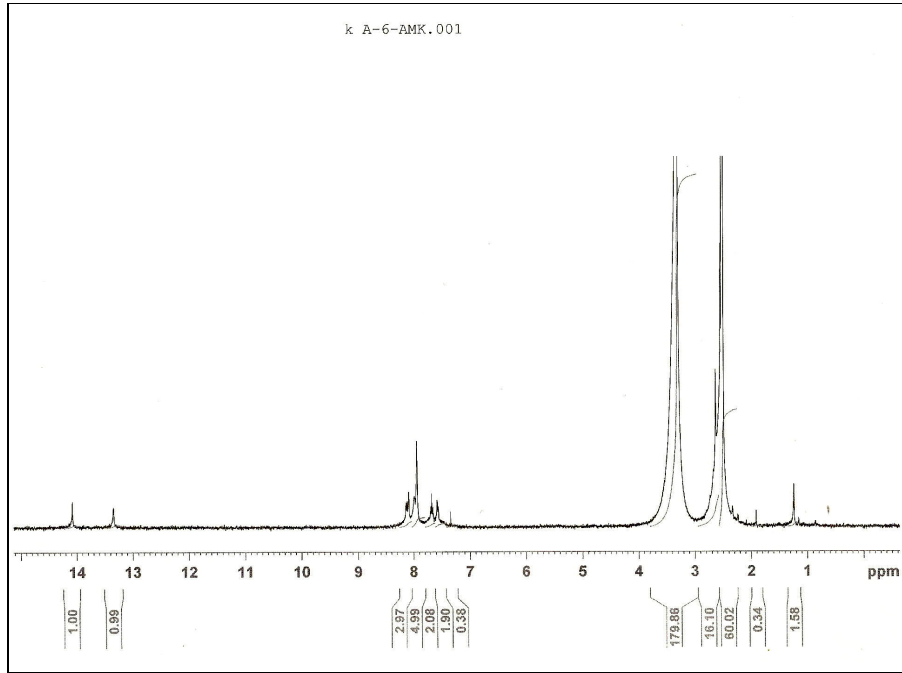
Bu verilere göre IX bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



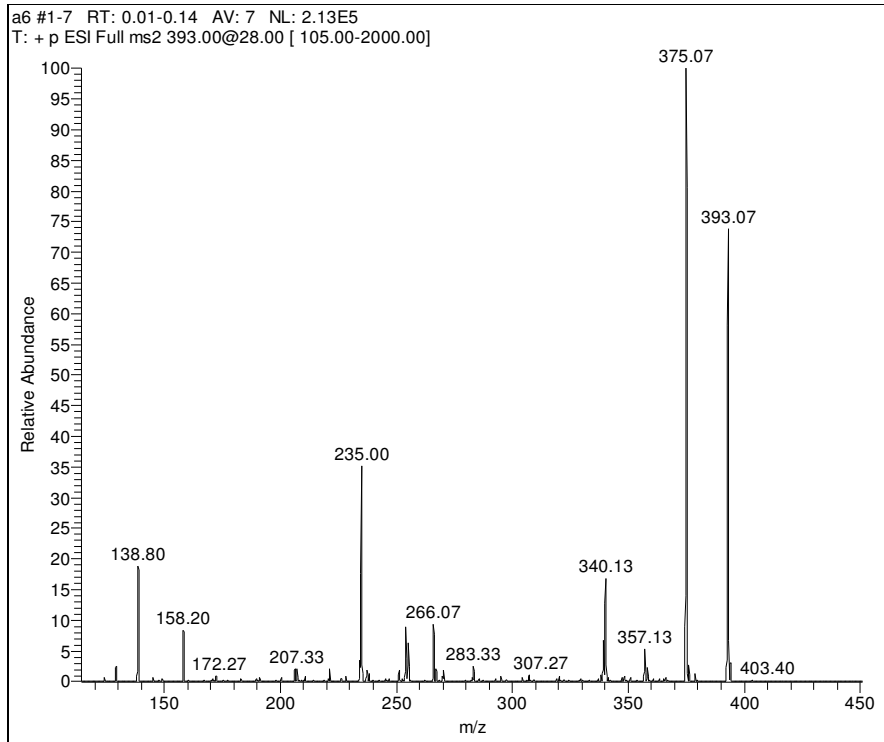
2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (**IX**)



Şekil 5. 25. Bileşik IX un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 26. Bileşik IX un DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 27. Bileşik IX un kütle spektrumu

**5.1.10. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)
bileşğinin yapısının aydınlatılması**

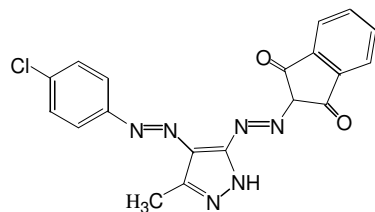
Bileşik X un FT-IR spektrumu Şekil 5.28 de ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.29 da ve kütle spektrumu Şekil 5.30 da verilmektedir.

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3192 ve 3133 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3069 cm⁻¹de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2996 cm⁻¹ ve 2920 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1726 cm⁻¹ ve 1676 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1589 cm⁻¹,1558 cm⁻¹ ve 1522 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 668 cm⁻¹ de C-Cl gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.28).

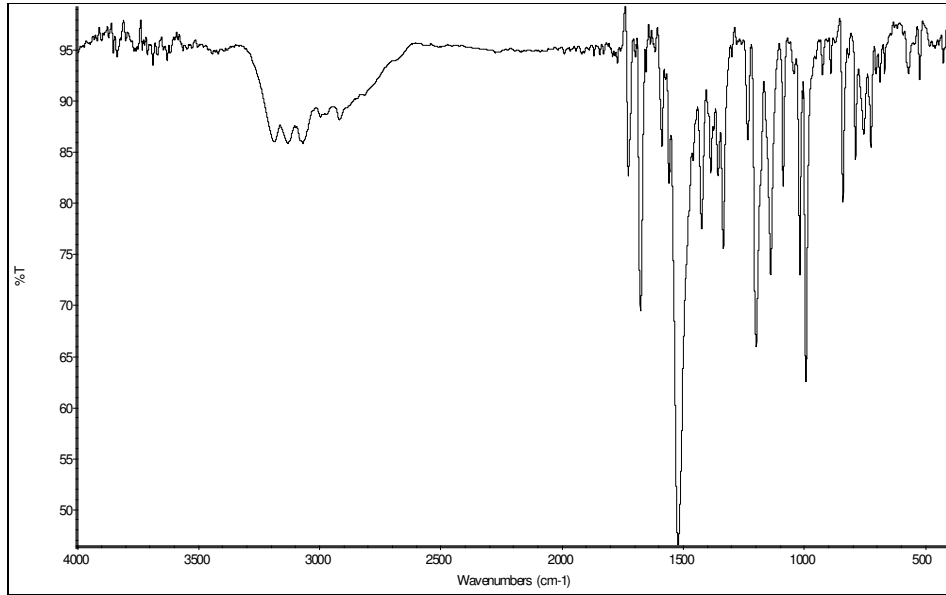
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 14,0 ppm de görülen pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. 13,3 ppm de görülen pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,2-7,2 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubunun hidrojenlerine ait pik 2,5 ppm de çıkan DMSO piki ile çakışmıştır (Şekil 5.29).

Bileşğın kütle spektrumunda (M)⁺ (m/z) piki 393,07 de görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 375,07 (%100); 340,20 ve 235,07 de ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.30).

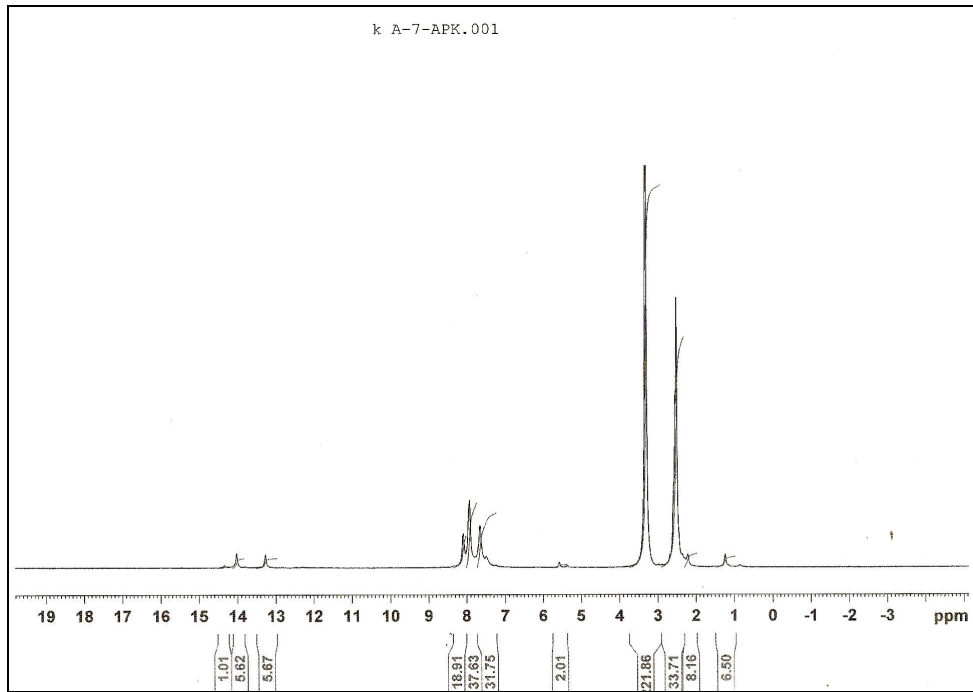
Bu verilere göre X bileşğı için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



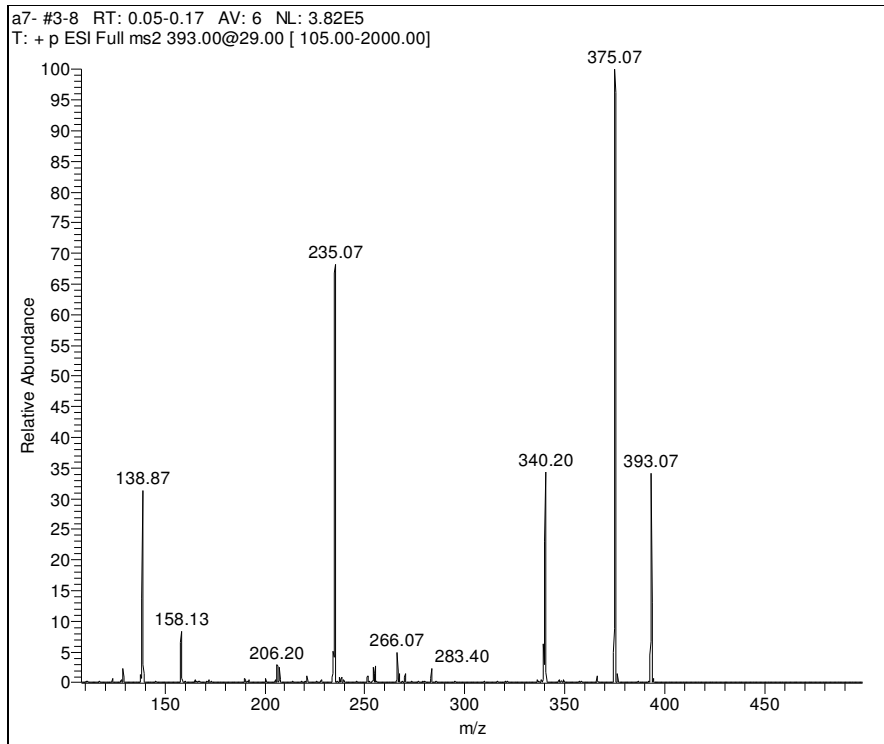
2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)



Şekil 5. 28. Bileşik X un KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 29. Bileşik X un DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 30. Bileşik X un kütle spektrumu

5.1.11. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

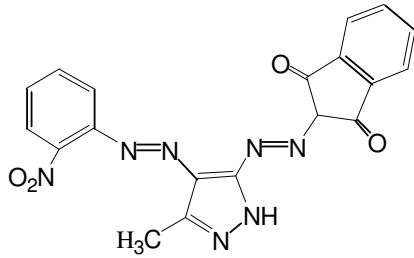
Bileşik XI in FT-IR spektrumu Şekil 5.31 de ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.32 de ve kütle spektrumu Şekil 5.33 te verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3181 ve 3131 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3072 cm⁻¹ ve 3058 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2987 cm⁻¹ ve 2967 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1725 cm⁻¹ ve 1676 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1579 cm⁻¹ ve 1522 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 1336 cm⁻¹ de N=O gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.31).

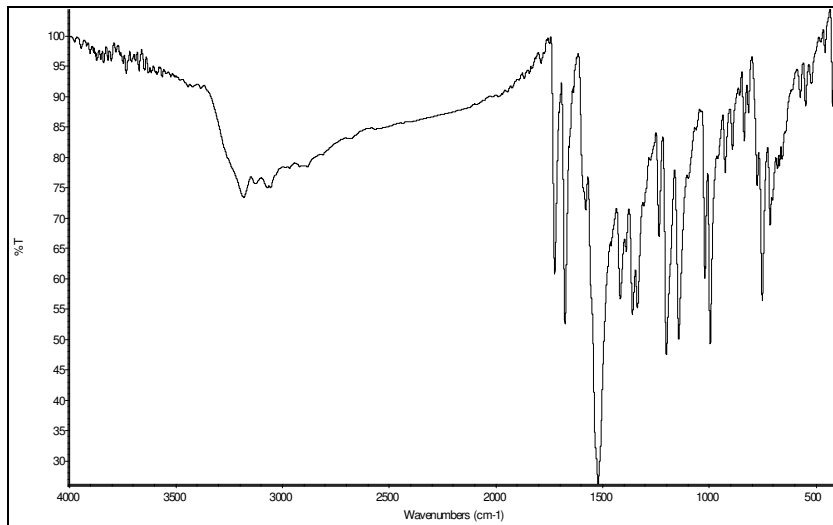
Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 13,9 ppm de görülen pik hidrazo grubunun azotundaki hidrojene aittir. 13,3 ppm de görülen pik, pirazol halkasındaki azotta bulunan hidrojene aittir. 8,2-7,6 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubunun hidrojenlerine ait pik 2,5 ppm de çıkan DMSO pikine karışmıştır (Şekil 32).

Bileşğin kütle spektrumunda (M+1)⁺ (m/z) piki 404,07 de görülmektedir ve ayrıca bu pik %100 iyon pikidir. Diğer önemli parçalanma piki; 386,13 te ortaya çıkmıştır (Şekil 5.33).

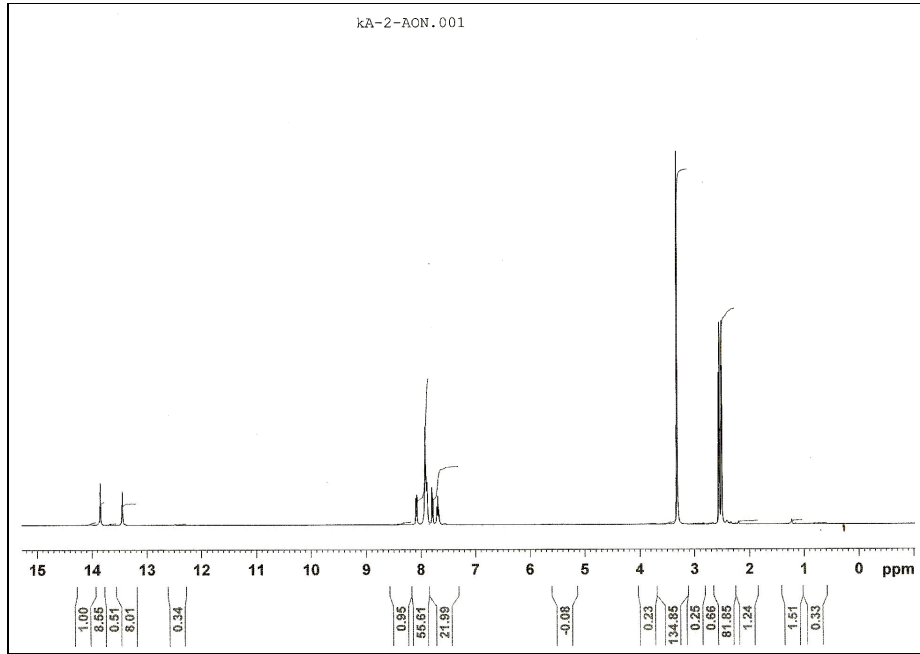
Bu verilere göre XI bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



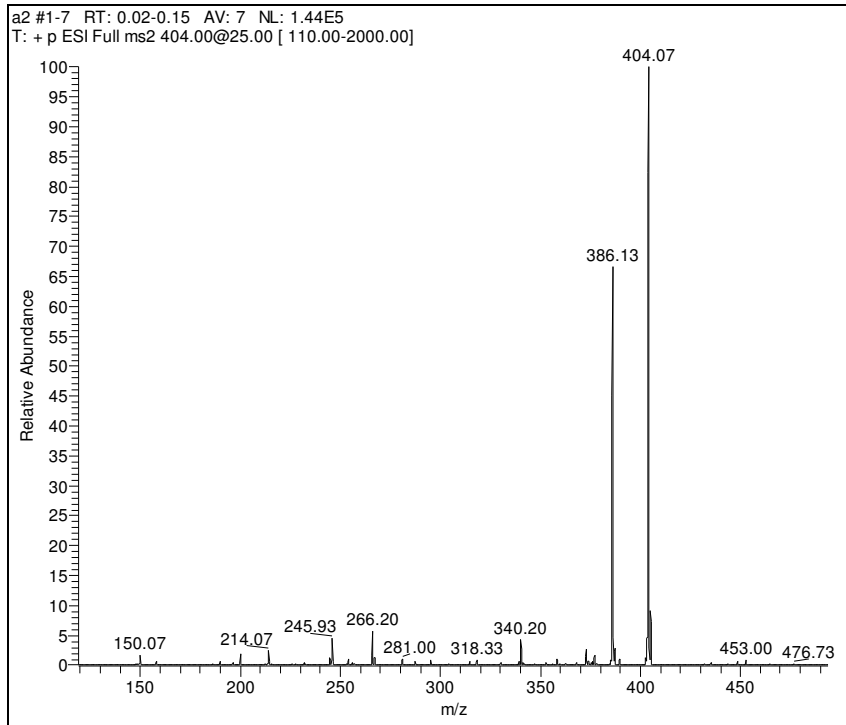
2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (**XI**)



Şekil 5. 31. Bileşik XI in KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 32. Bileşik XI in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 33. Bileşik XI in kütle spektrumu

**5.1.12. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)
bileşğinin yapısının aydınlatılması**

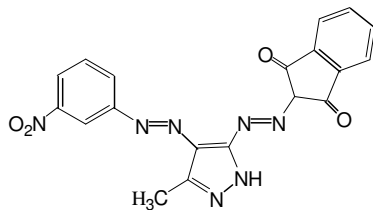
Bileşik XII nin FT-IR spektrumu Şekil 5.34 te ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.35 te ve kütle spektrumu Şekil 5.36 da verilmektedir.

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3192 ve 3128 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3083 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2922 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1715 cm⁻¹ ve 1674 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1588 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 1351 cm⁻¹ de N=O gerilme titreşim bandları gözlenmiştir (Şekil 5.34).

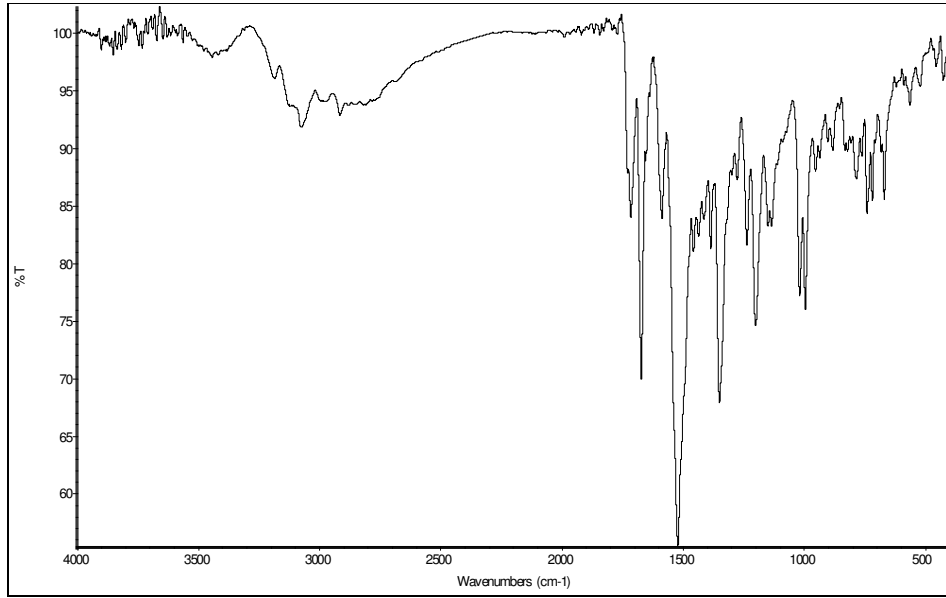
Bileşğın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda hidrazo grubunun azotundaki ve pirazol halkasındaki azotta bulunan protonlara ait pikler; 13,13 ile 14 arasında tautomeriye bağılı olarak farklı bölgelerde çıkmıştır. 8,2-7,5 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağılı metil grubunun hidrojenlerine ait pik 2,5 ppm de çıkan DMSO pikiyle karışmıştır (Şekil 5.35).

Bileşğın kütle spektrumunda (M+1)⁺ (m/z) piki 404,07 de çıkmıştır. Bu pik aynı zamanda %100 pikidir. görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 386,13; 369,27 ve 254,13 te ortaya çıkmıştır (Şekil 5.36).

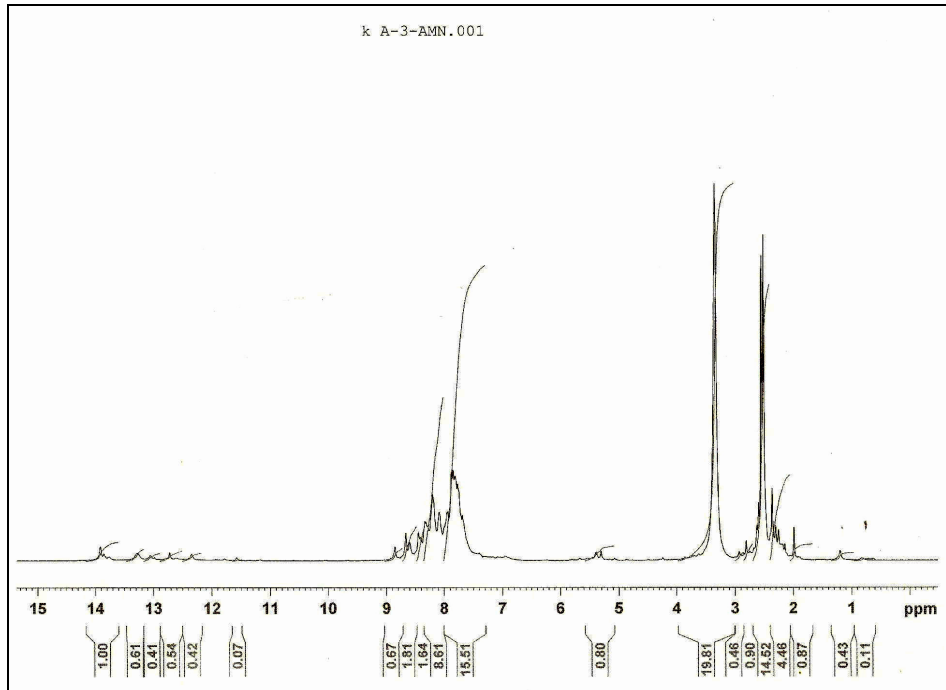
Bu verilere göre XII bileşğı için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



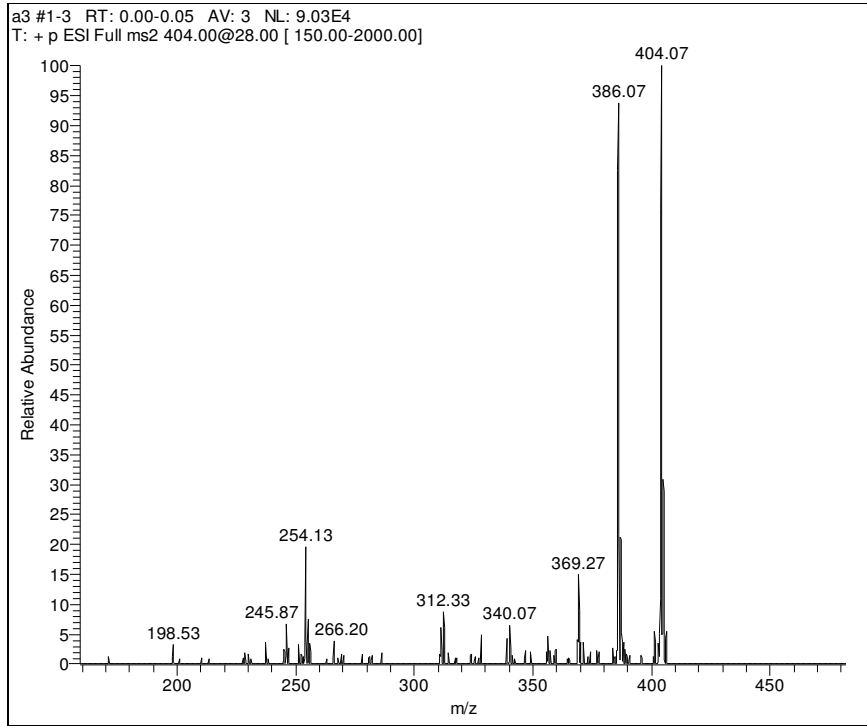
2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)



Şekil 5. 34. Bileşik XII nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5. 35. Bileşik XII nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5. 36. Bileşik XII nin kütle spektrumu

5.1.13. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

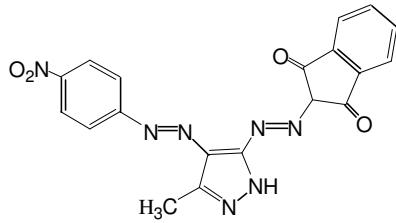
Bileşik XIII ün FT-IR spektrumu Şekil 5.37 de ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.38 de ve kütle spektrumu Şekil 5.39 da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3200 ve 3130 cm⁻¹ de N-H gerilme titreşim bandları, 3072 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilme titreşim bandları, 2978 cm⁻¹ ve 2921 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1714 cm⁻¹ ve 1674 cm⁻¹ de C=O gerilme titreşim bandları, 1589 cm⁻¹ ve 1519 cm⁻¹ de N=N ve C=C gerilme titreşim bandları ve 1338 cm⁻¹ de N=O gerilme titreşim bandı gözlenmiştir (Şekil 5.37)

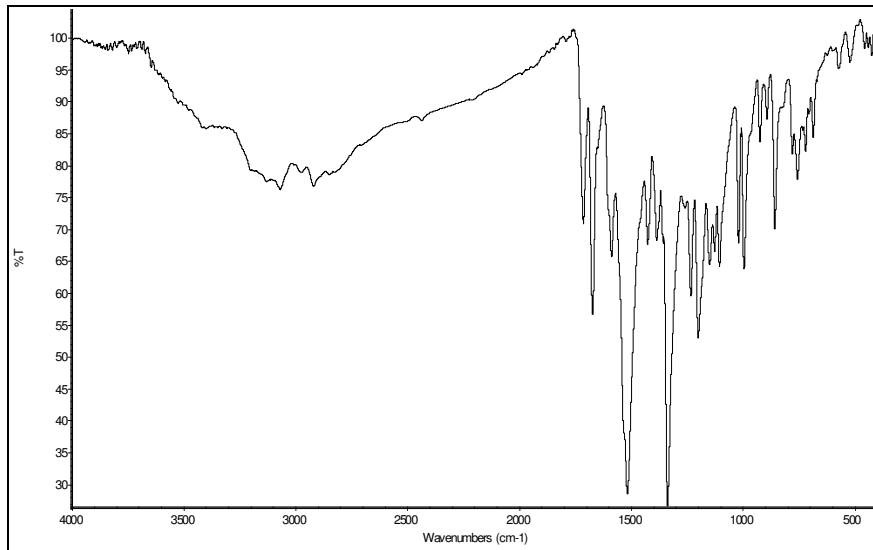
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda hidrazo grubunun azotundaki hidrojene ait pik; 13,9 ppm de çıkmıştır. 13,3 ppm de çıkan genişçe pik; pirazol halkasındaki azotta bulunan protonlara aittir. 8,4-7,7 ppm arasındaki çoklu pik aromatik halka hidrojenlerine aittir. Pirazol halkasına bağlı metil grubunun hidrojenlerine ait pik 2,5 ppm de çıkan DMSO pikiyle örtüşmüştür (Şekil 5.38).

Bileşiğin kütle spektrumunda (M+1)⁺ (m/z) piki 404,07 de görülmektedir. Diğer önemli parçalanma pikleri; 386,13(%100); 369,20 ve 254,13 te ortaya çıkmıştır (Şekil 5.39).

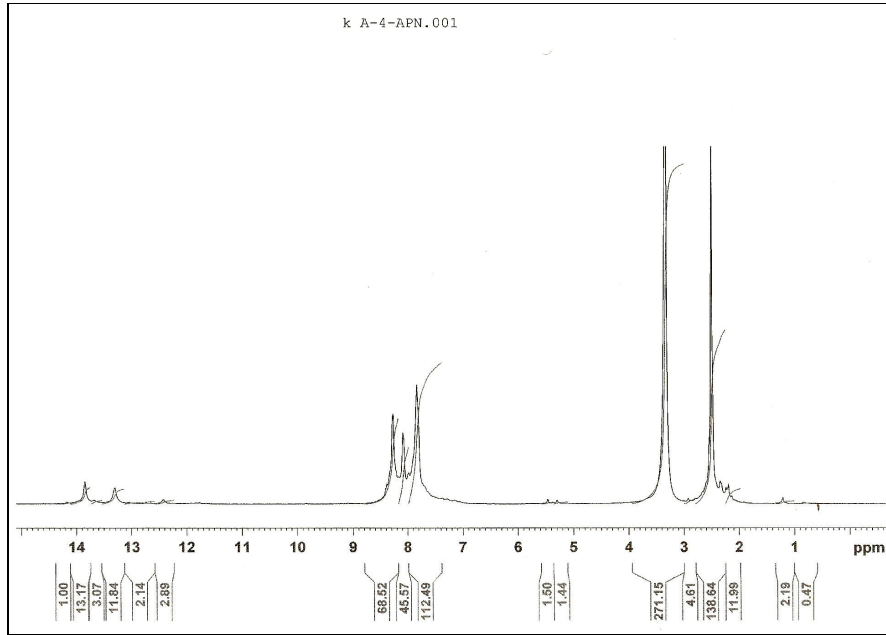
Bu verilere göre XIII bileşiği için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



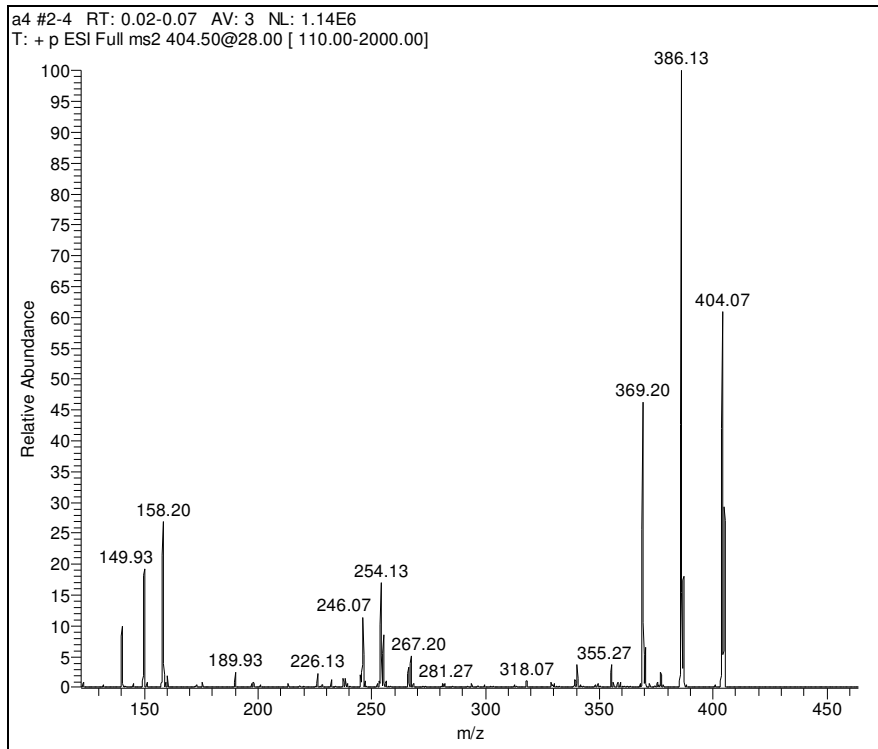
2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (**XIII**)



Şekil 5. 37. Bileşik XIII ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

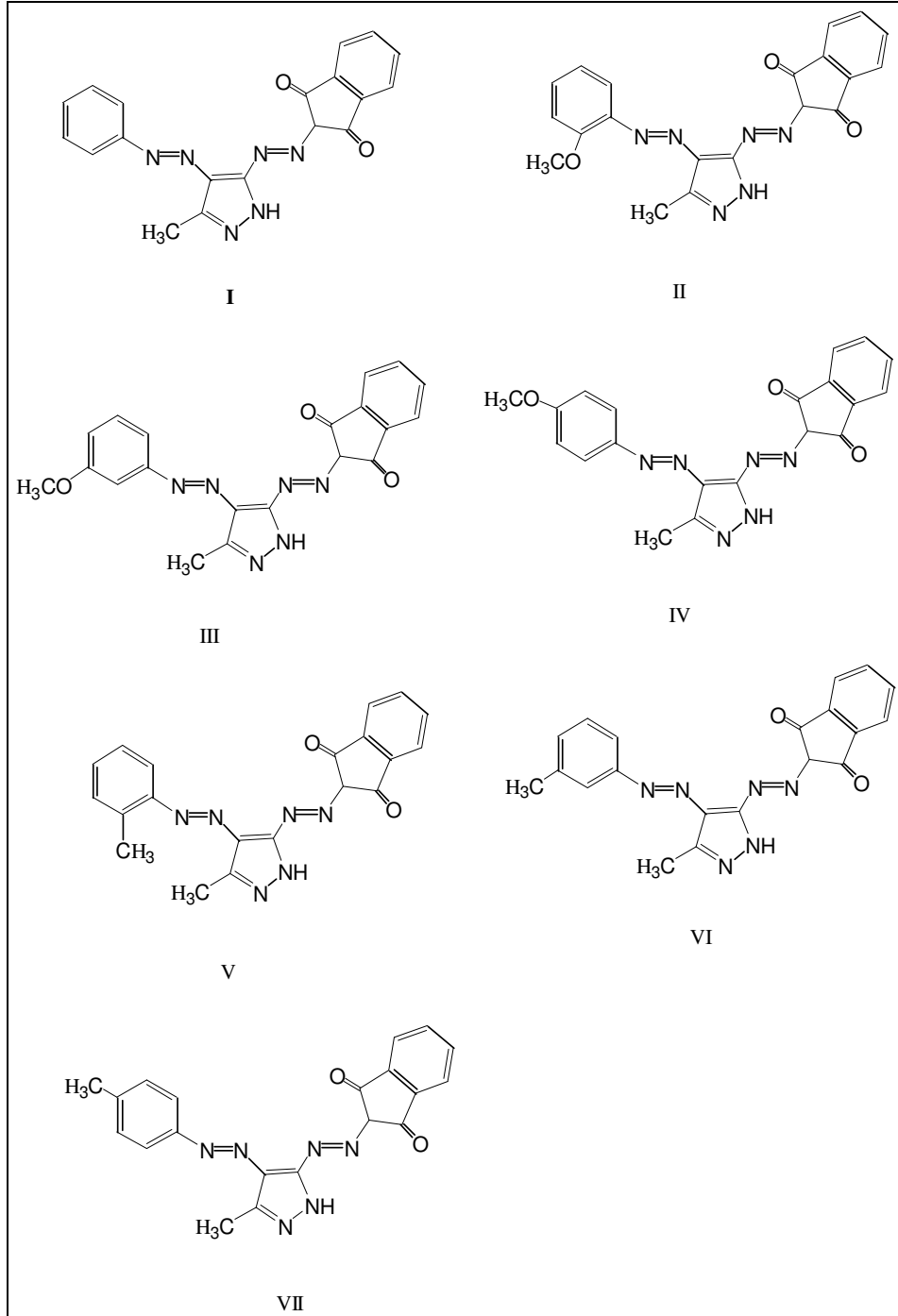


Şekil 5. 38. Bileşik XIII ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

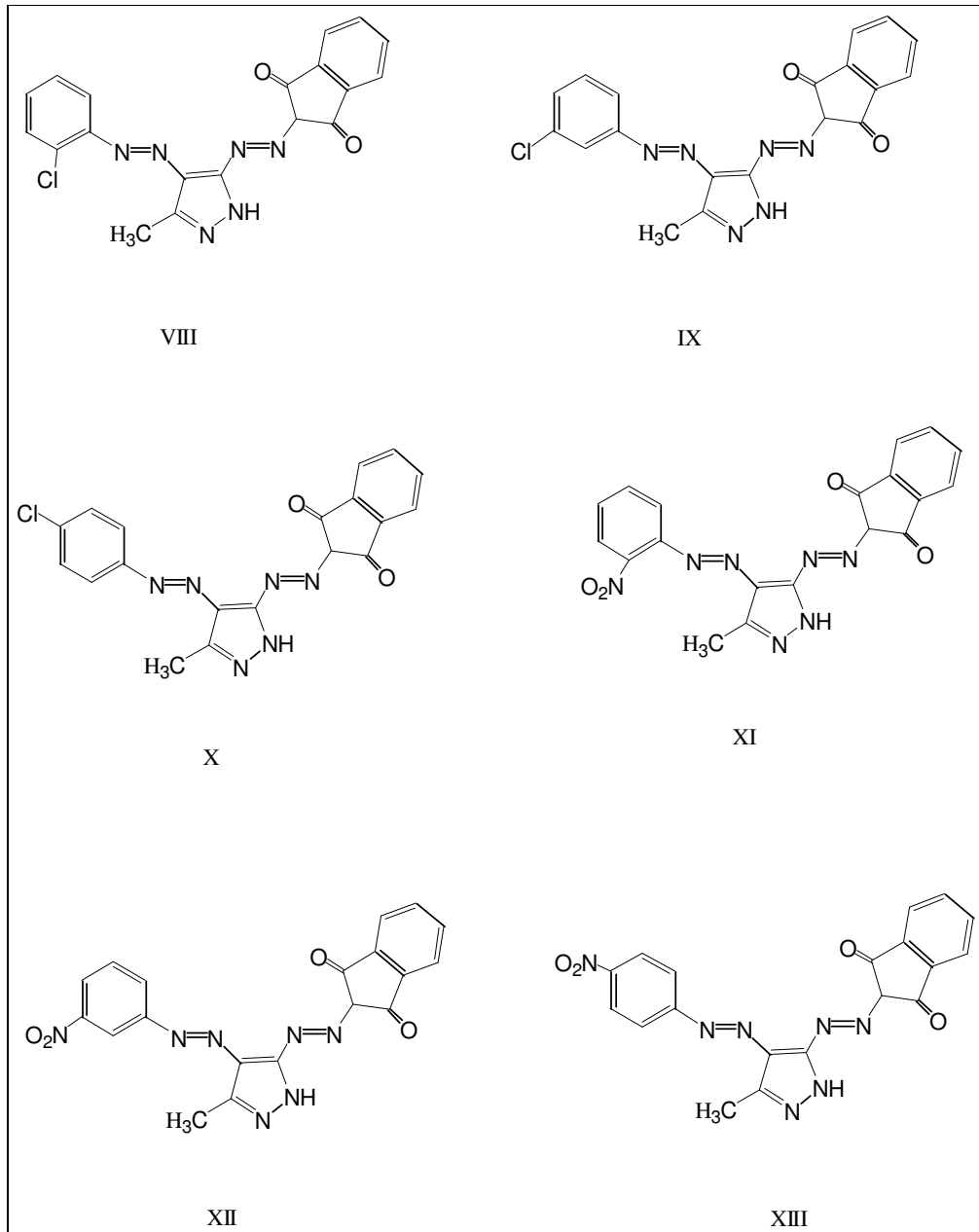


Şekil 5. 39. Bileşik XIII ün kütle spektrumu

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin yapıları Şekil 5.40 ve Şekil 5.41 de verilmiştir.



Şekil 5. 40. Bu çalışmada elde edilen bileşikler



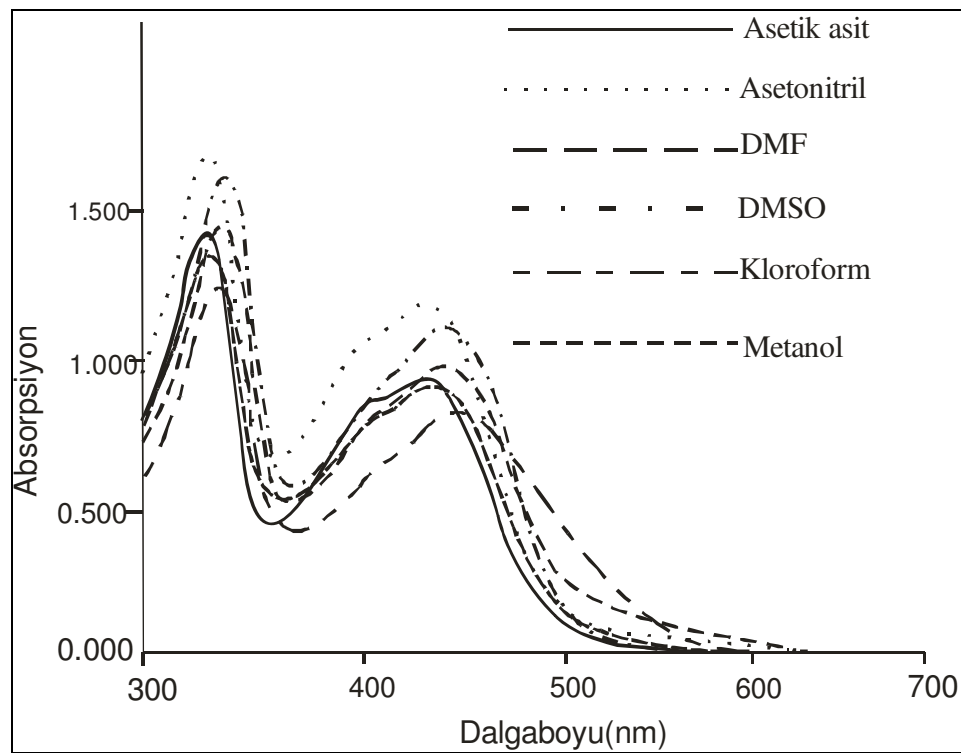
Şekil 5. 41. Bu çalışmada elde edilen bileşikler

5.2. Azo Boyarmaddelerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi

5.2.1. Çözücü etkisinin incelenmesi

2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)

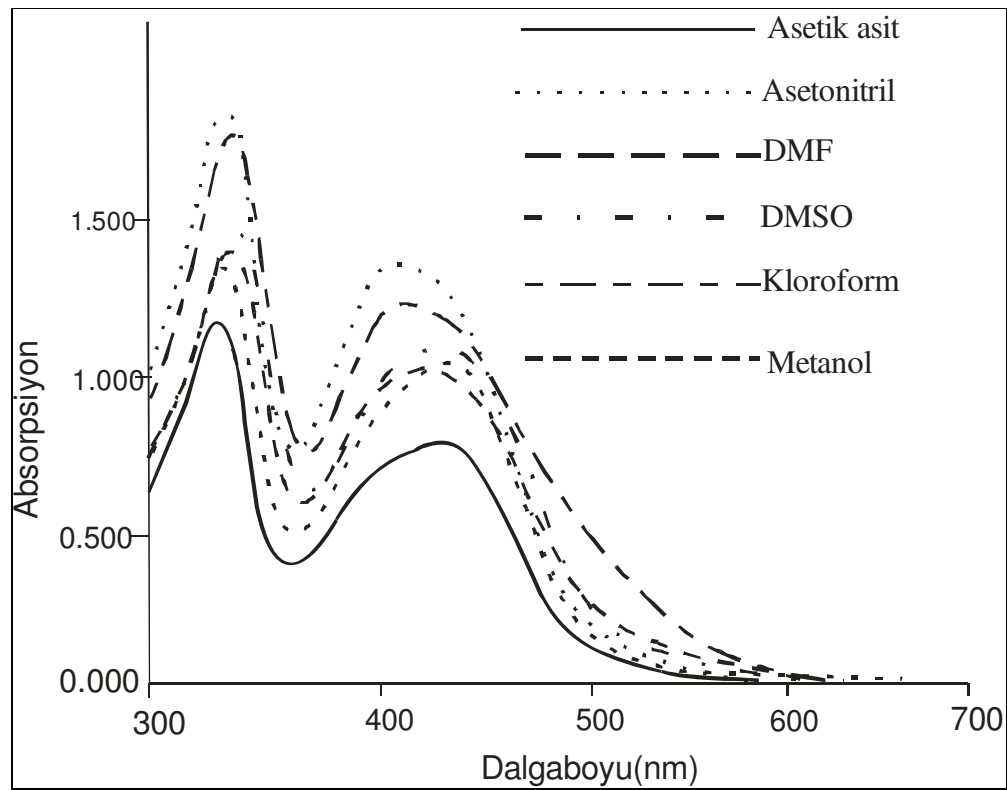
I Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} 1 463 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; astonitrilde ve asetik asitte 16 nm, metanolde 13 nm, DMSO da 10 nm ve DMF de 7 nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. I Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.42 de verilmiştir.



Şekil 5. 42. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)

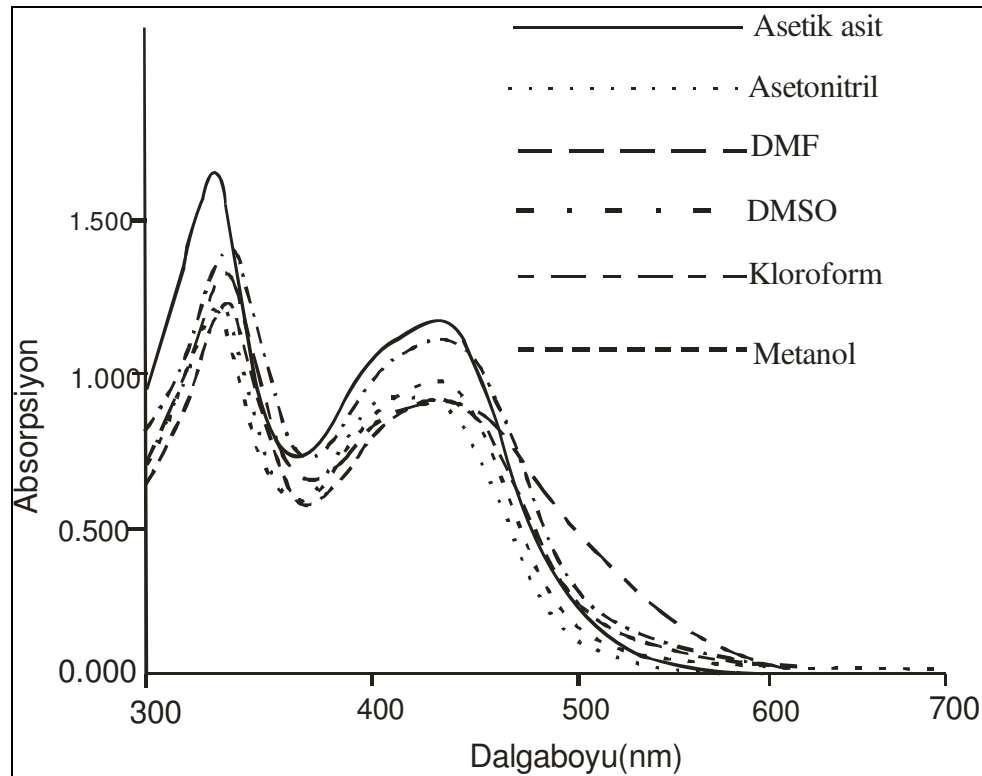
II Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 425 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; metanol, asetik asit ve DMSO da 21 nm ve DMF de 3 nm batokromik kaydığı, asetonitrilde 3 nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. II Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.43 te verilmiştir.



Şekil 5. 43. 2-[5-Metil4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III)

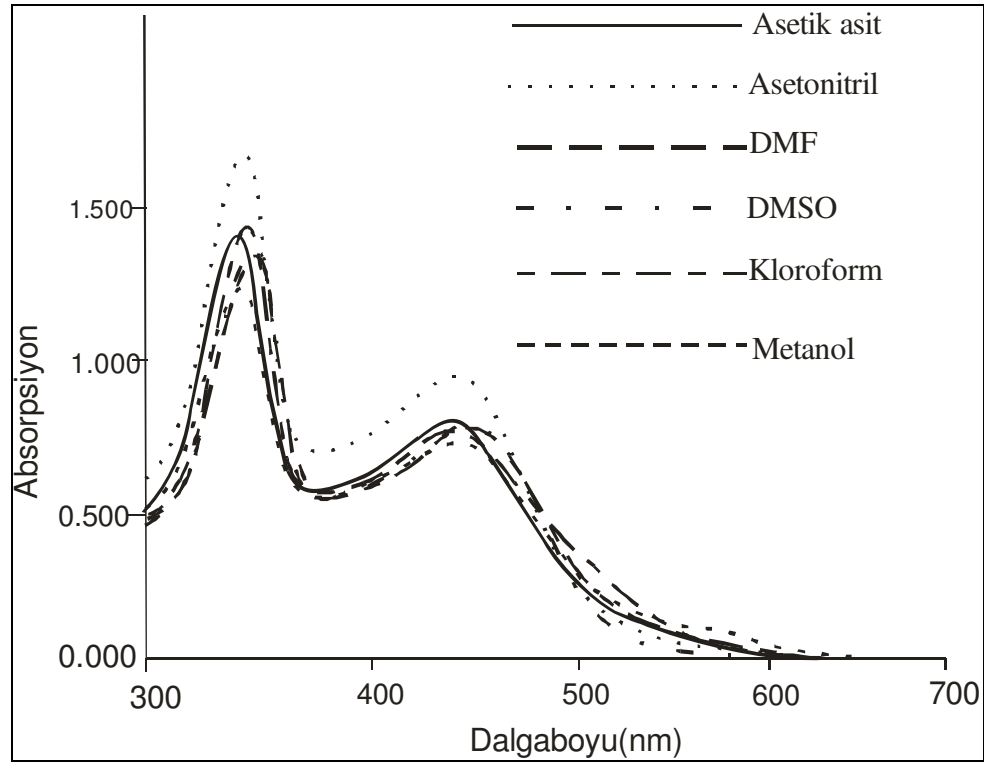
III Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 451 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin metanole göre; DMF ve DMSO da değişmediği, asetonitrilde 24 nm, metanolde ve asetik asitte ise 4nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. III Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.44 te verilmiştir.



Şekil 5. 44. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)

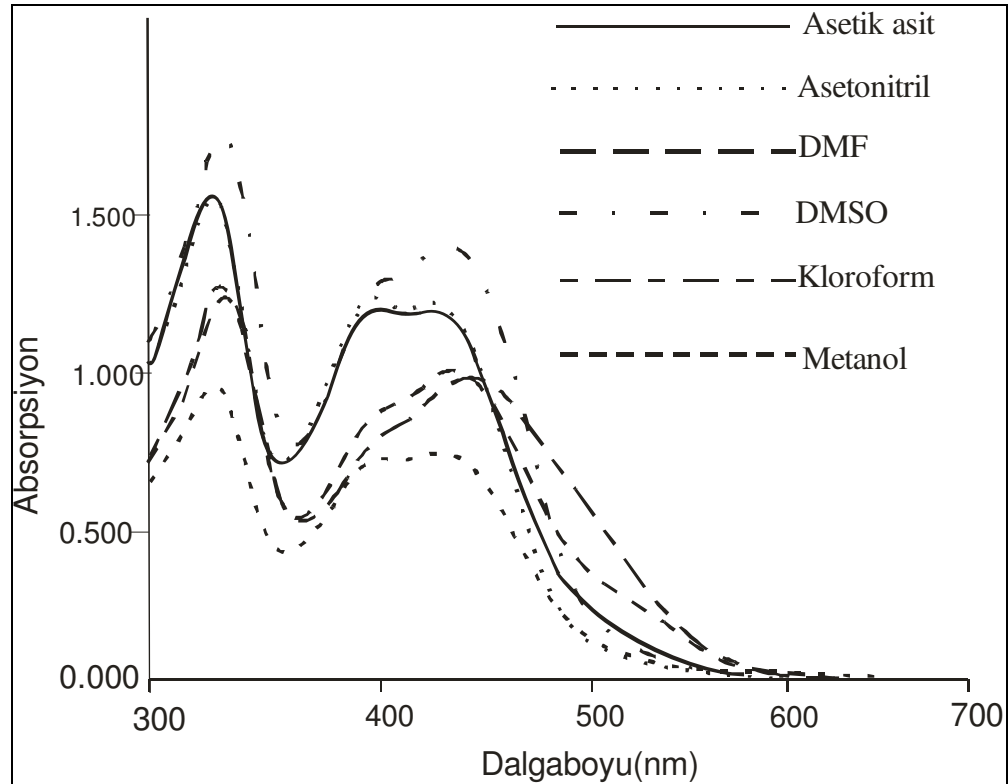
IV Numaralı bileşğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 471 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetonitrilde 17 nm, asetik asitte 15 nm, metanolde 10 nm, DMF de 9 nm ve DMSO da 7nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. IV Bileşğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.45 te verilmiştir.



Şekil 5. 45. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)

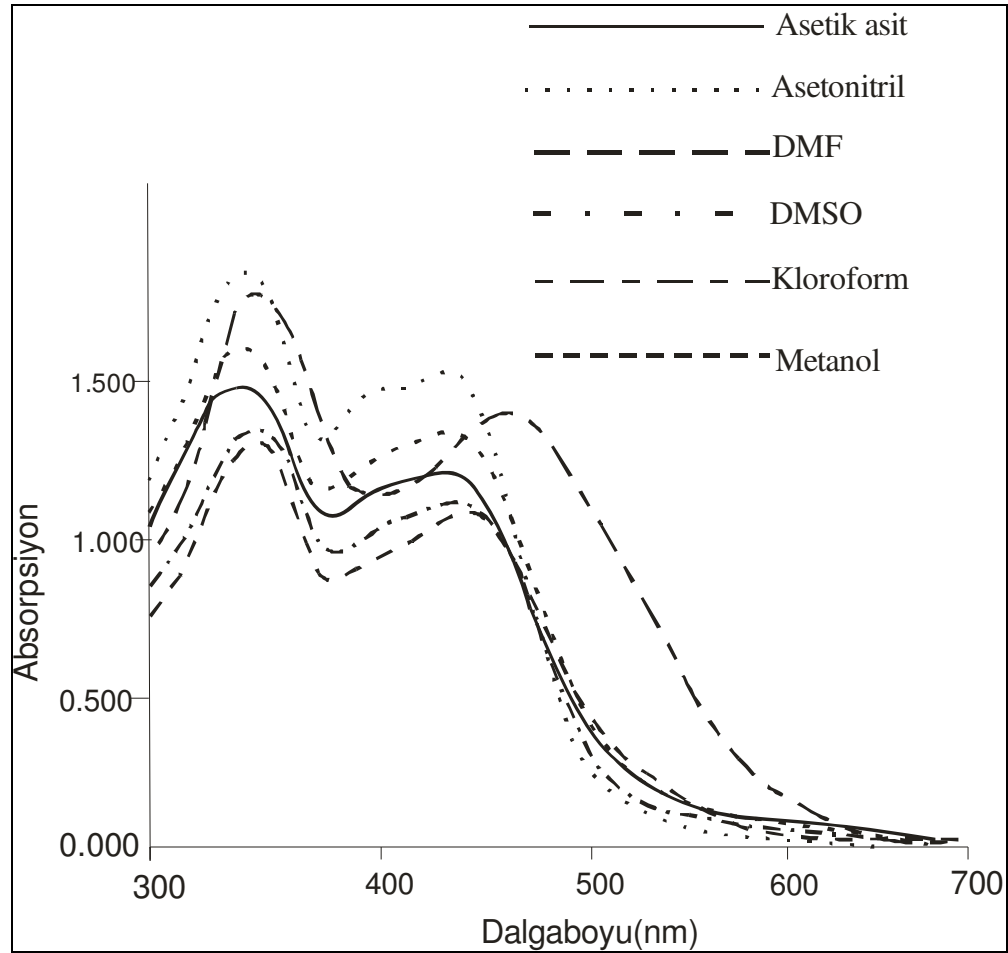
V Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 456 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetik asitte 39 nm, asetonitrilde 18 nm, metanolde 14 nm, DMSO da 8 nm, DMF de 5 nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. V Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.46 da verilmiştir.



Şekil 5. 46. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)

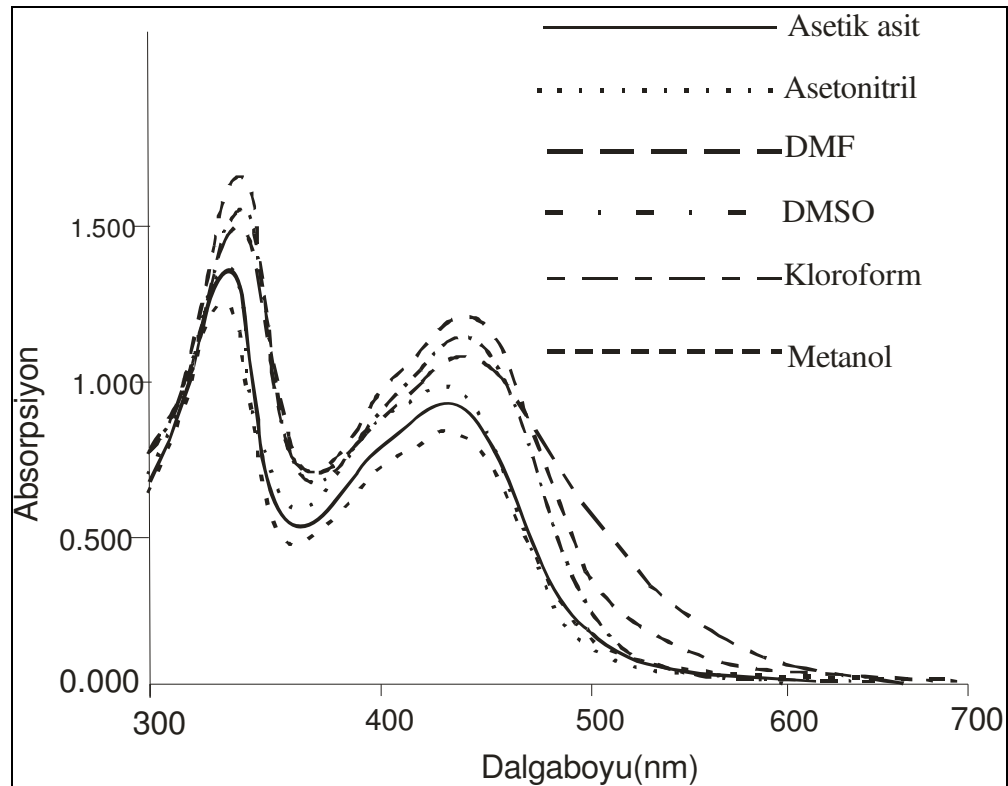
VI Numaralı bileşğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 471 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetik asit ve asetonitrilde 24 nm, metanolde 22 nm, DMSO ve DMF de 17 nm hipsokromik kaydı görülmüştür. VI Bileşğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.47 de verilmiştir.



Şekil 5. 47. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII)

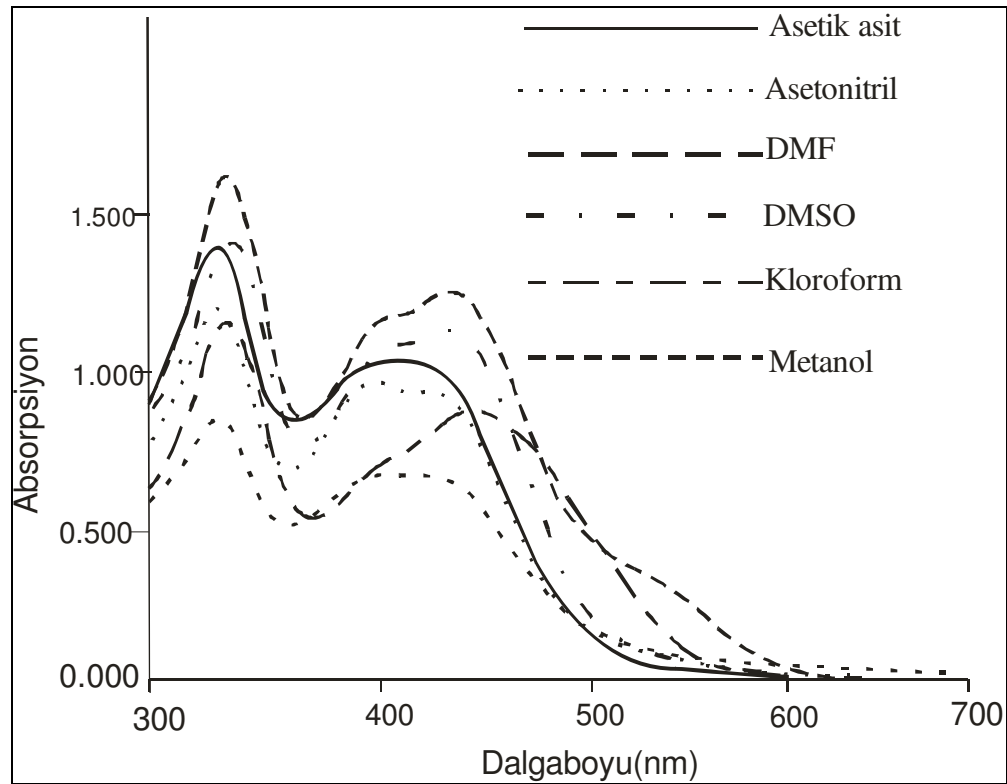
VII Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 456 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; DMF ve DMSO da değişmediği, asetonitrilde 18nm, asetik asitte 9 nm, metanolde 6 nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. VII Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.48 de verilmiştir.



Şekil 5. 48. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)

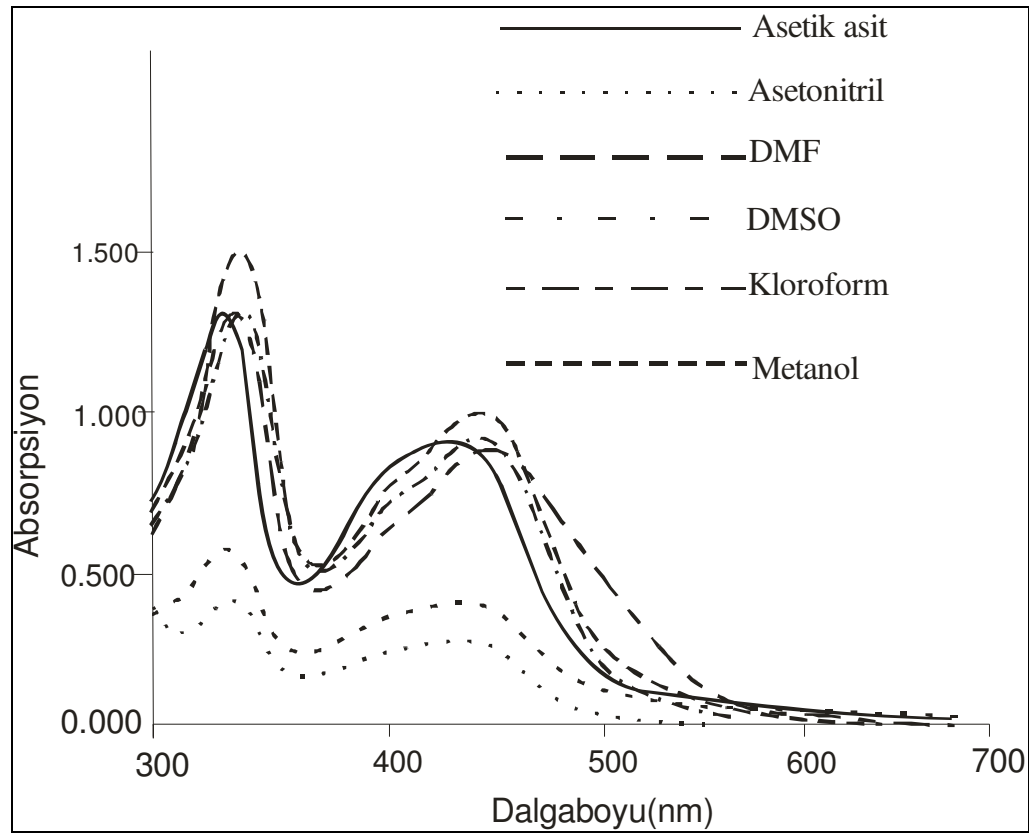
VIII Numaralı bileşimin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 456 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşimin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetik asitte 48 nm, metanolde 43 nm, asetonitrilde 22 nm, DMSO da 14 nm, DMF de 11 nm hipsokromik kaydı olduğu görülmüştür. VIII Bileşiminin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.49 da verilmiştir.



Şekil 5. 49. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX)

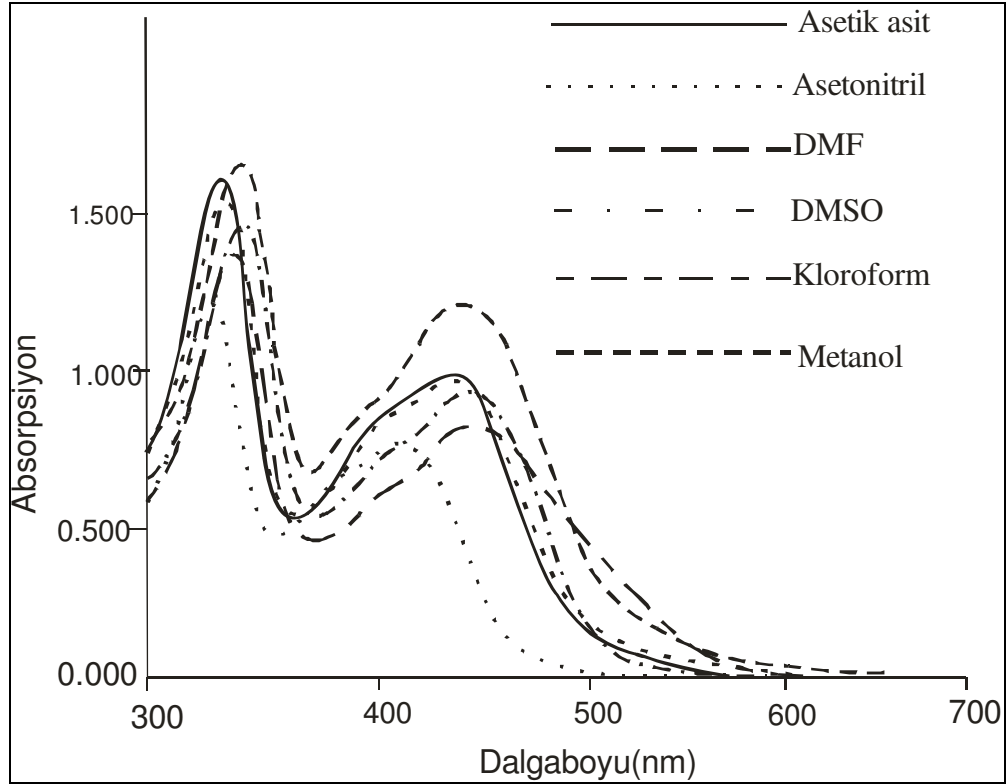
IX Numaralı bileşğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 462 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; metanolde 16 nm, asetik asitte 15 nm, asetonitrilde 12 nm, DMF ve DMSO da ise 4 nm hipsokromik kaydığı görülmüştür. IX Bileşğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.50 de verilmiştir.



Şekil 5. 50. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)

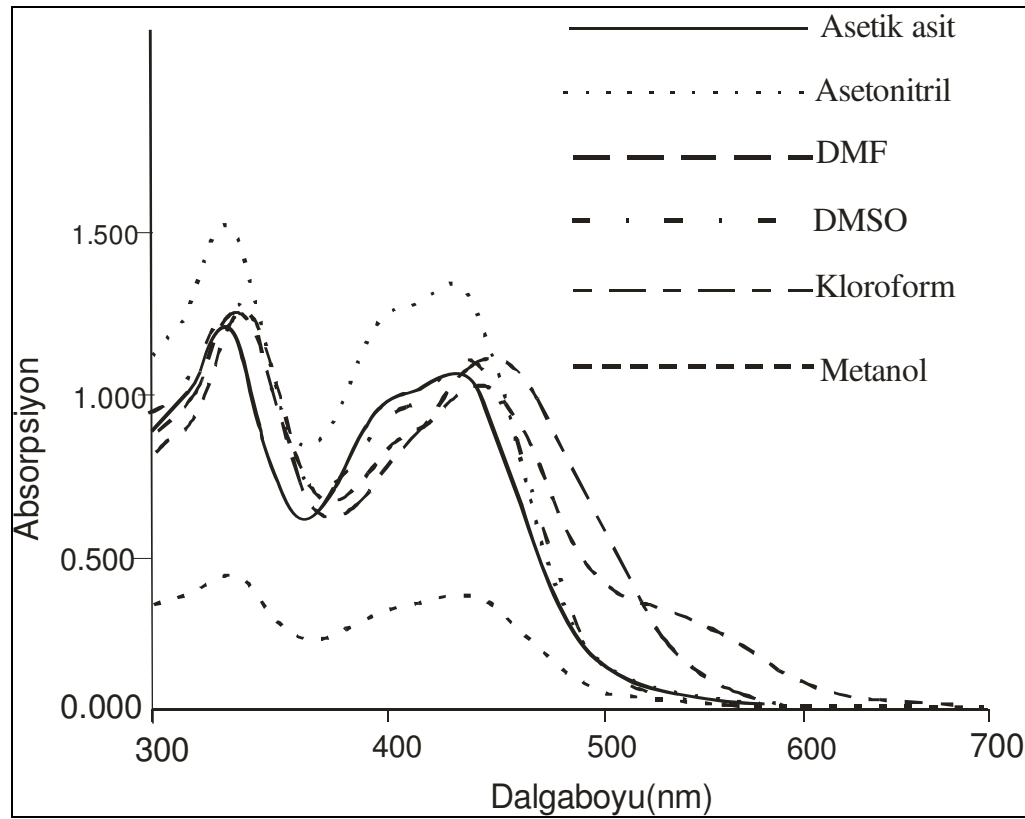
X Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 463 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetik asit ve asetonitrilde 15 nm, metanolde 13 nm, DMF de 7 nm, DMSO da 5 nm hipsokromik kaydıği görülmüştür. X Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.51 de verilmiştir.



Şekil 5. 51. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI)

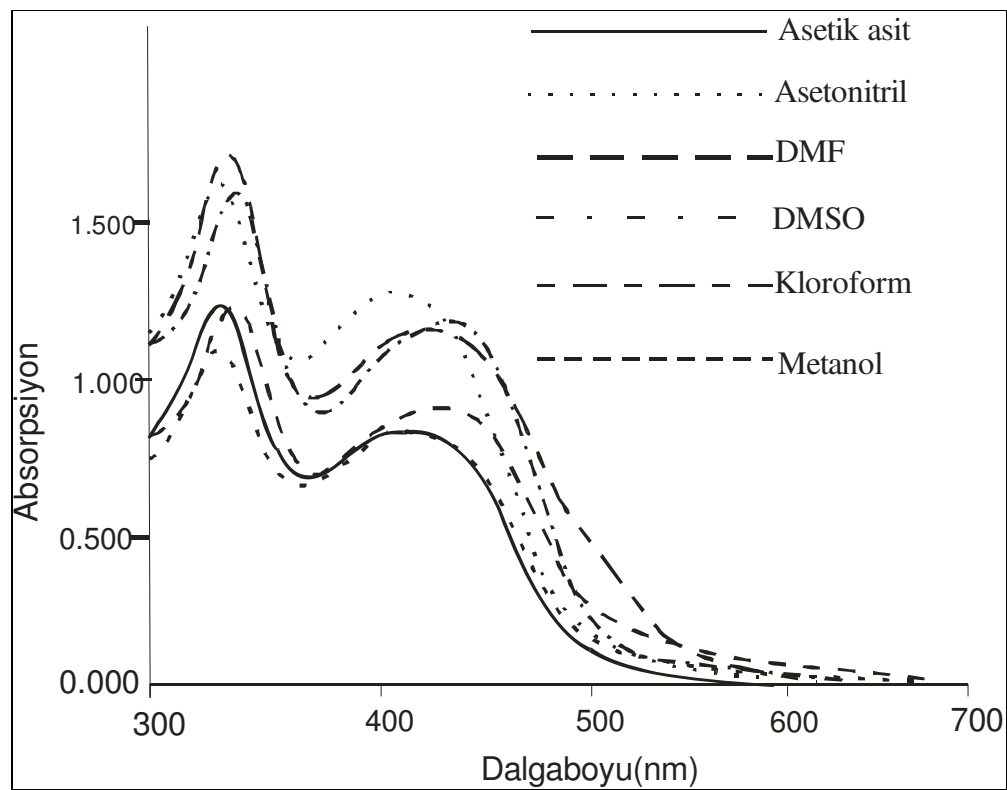
XI Numaralı bileşğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 463 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; metanol, asetik asit ve asetonytrilde 17 nm, DMSO da 10 nm, DMF de 7 nm hipsokromik kaydı görülmüştür. XI Bileşğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.52 de verilmiştir.



Şekil 5. 52. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)

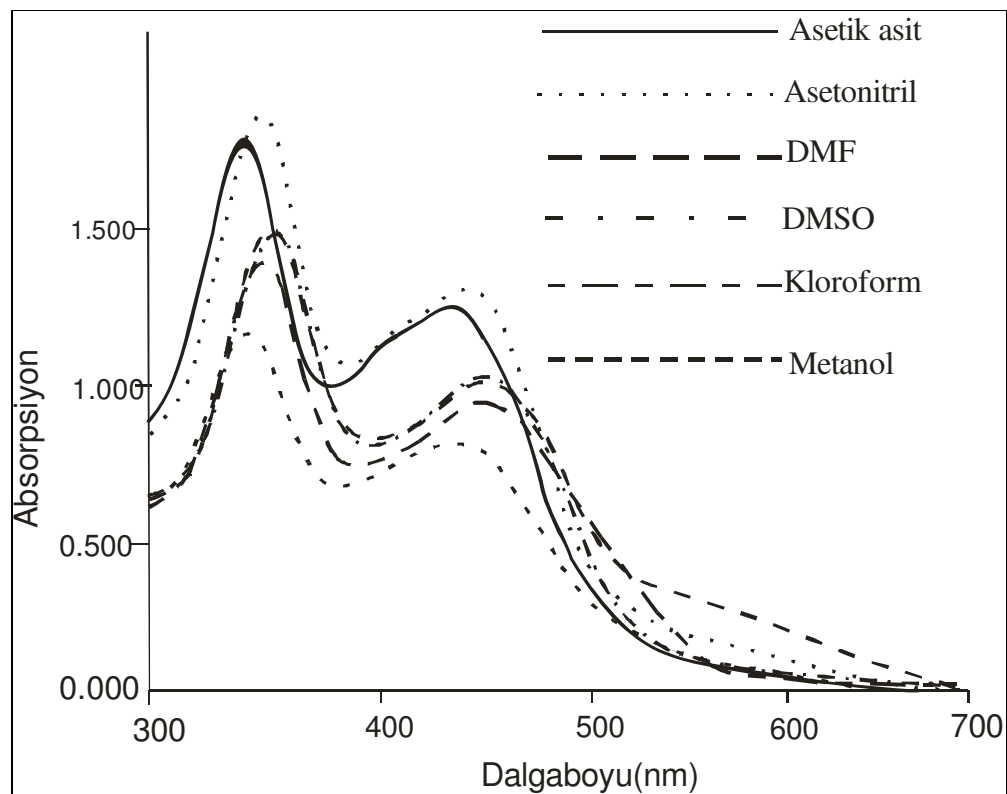
XII Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 439 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetonitrilde 21 nm, metanolde 15 nm ve asetik asitte 12 nm hipsokromik kaydığı, DMF de 7 nm ve DMSO da 9 nm batokromik kaydığı görülmüştür. XII Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.53 te verilmiştir.



Şekil 5. 53. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII)

XIII Numaralı bileşiğin kloroform içinde alınan Görünür Bölge spektrumunda λ_{\max} değeri 464 nm olan bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Aynı bileşiğin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre; asetik asitte 15 nm, asetonitril ve metanolde 10 nm hipsokromik kaydı ve DMF ve DMSO da ise 4 nm batokromik kaydı görülmüştür. XIII Bileşiğinin değişik çözücülerdeki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.54 te verilmiştir.



Şekil 5. 54. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiğinin UV-Görünür Bölge spektrumu

Bileşiklerin kloroform, metanol, asetik asit, DMF, asetonitril ve DMSO kullanılarak UV-Görünür Bölge spektrumları alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 5. 1. de görülmektedir. Görünür Bölge spektrumlarındaki maksimum absorpsiyon dalga boyları ile çözücü

polarlığı arasında doğrudan bir ilişki görülmemektedir. IV Bileşiği kloroform ve metanol içinde; VI bileşiği kloroform içinde; XIII bileşiği kloroform ve DMF içinde ve XII bileşiği asetonitril içinde tek formda bulunmakta, diğer bileşikler tüm çözücüler içinde iki formda bulunmaktadır.

II bileşiği kloroform, DMF ve asetonitril içinde yaklaşık 425 nm civarında bir maksimum absorpsiyon bandı bulundururken, metanol, asetik asit ve DMSO içinde diğer çözücülere göre yaklaşık 20 nm lik batokromik kayma gözlenmiştir.

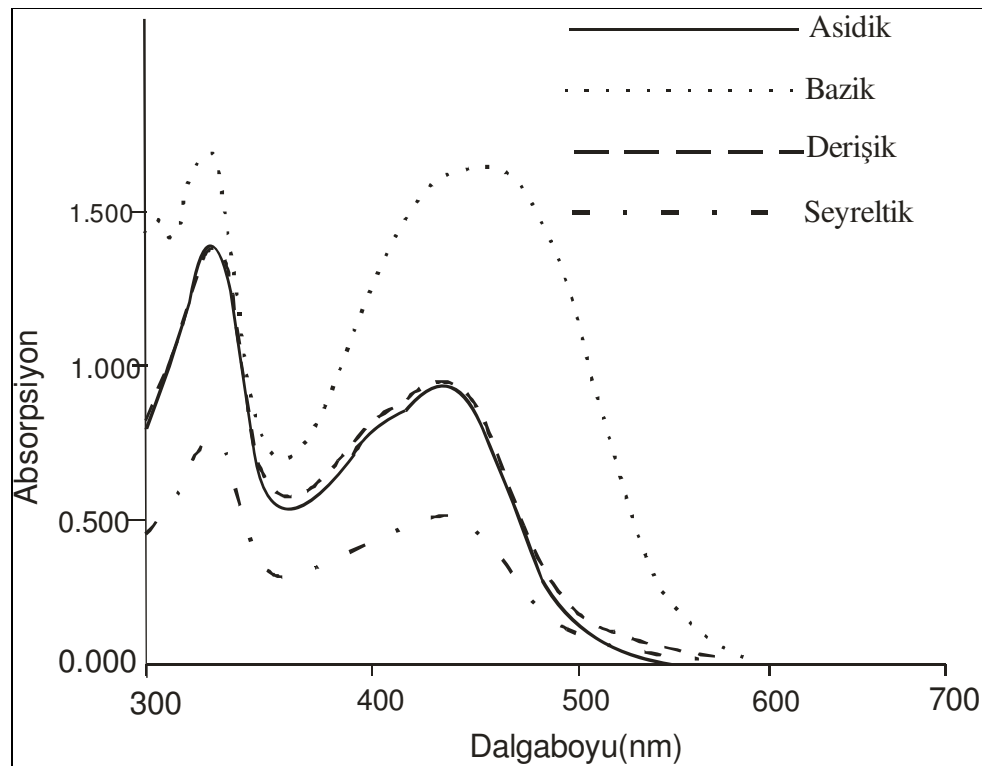
IV bileşiği kloroform dışındaki çözücülerde 460 nm civarında bir maksimum absorpsiyon bandı vermiştir. Kloroformda ise diğer çözücülere göre 10 nm lik batokromik kayma olmuştur. III bileşiği asetonitril dışındaki bileşiklerde 450 nm civarında maksimum absorpsiyon bandı vermiştir. Asetonitrilde ise diğer çözücülere göre 25 nm civarında hipsokromik kayma gözlenmiştir. V bileşiğinde çözücülere göre 456-417 nm arasında farklı değerlerde maksimum absorpsiyon bandları oluşmuştur. V bileşiğinde DMF ile DMSO daki değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

VII Bileşiğinde asetonitril dışındaki çözücülerde absorpsiyon bandları 450 nm civarında gözlenmiş, buna göre asetonitrilde 10-15 nm lik bir hipsokromik kayma görülmüştür. VI bileşiği kloroformda 470 nm de maksimum absorpsiyon bandı vermiş, diğer çözücülerde yaklaşık 20 nm lik bir hipsokromik kaymayla 450 nm civarında maksimum absorpsiyon bandları vermişlerdir. I bileşiğinde büyük bir kayma gözlenmemiş, absorpsiyon değerleri 450-460 nm civarındadır. VIII bileşiğinde metanol ve asetik asit içinde 415 nm civarında maksimum absorpsiyon bandı gözlenirken; DMF, asetonitril ve DMSO da yaklaşık 30 nm lik batokromik kayma olmuş, kloroformda ise yaklaşık 45 nm batokromik kayma görülmüştür. X ve IX bileşiklerinde büyük bir kayma gözlenmemiştir. λ_{max} değerleri 450-460 nm arasında değişmektedir. XI ve XIII bileşiklerinde yine büyük bir kayma gözlenmemiş ve λ_{max} değerleri 450-460 nm arasında değişmektedir. XII bileşiğinde asetonitrilde 418 nm de maksimum absorpsiyon bandı gözlenirken; metanol ve asetik asitte yaklaşık 10 nm batokromik kayma, diğer çözücülerde 20 nm batokromik kayma görülmüştür.

5.2.2 Derişimin, asidik ve bazik ortamın etkisinin incelenmesi

2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)

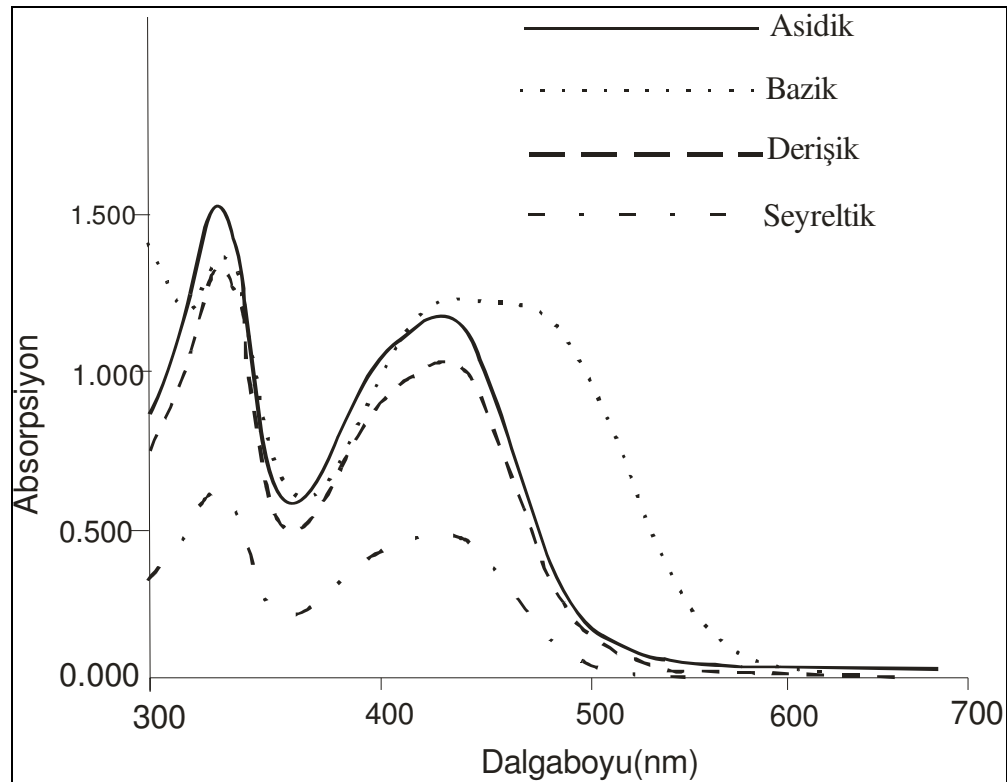
I Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde yine absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 4 nm batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. I Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.55 te verilmiştir.



Şekil 5. 55. 2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)

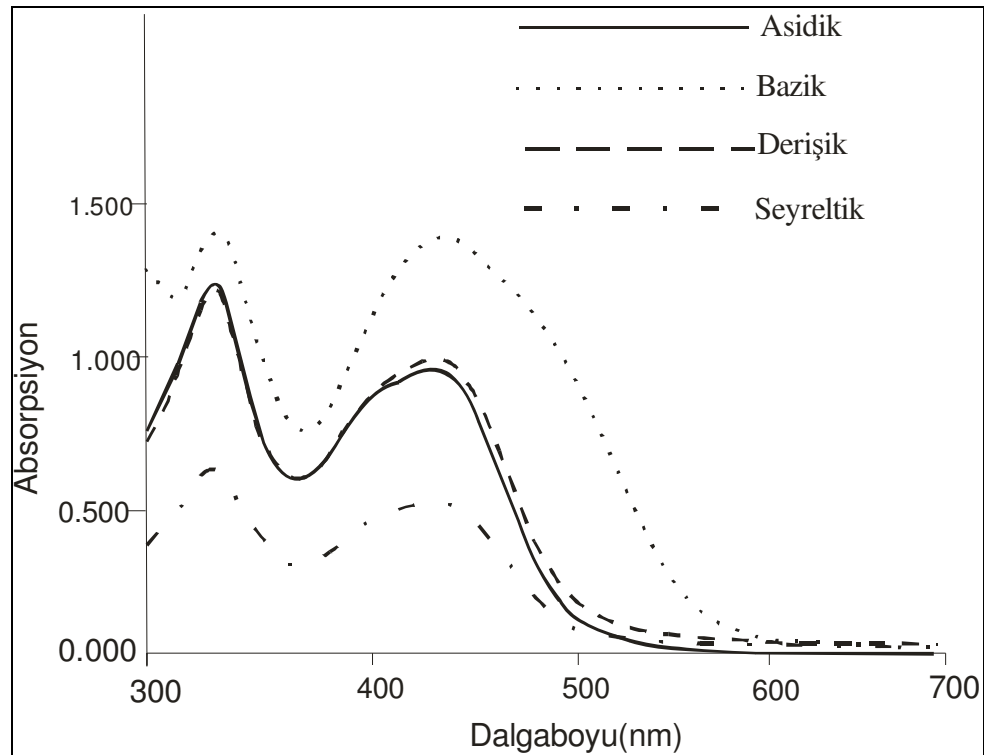
II Bileşinin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{\max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{\max} değerinde 8 nm batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. II Bileşinin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.56 da verilmiştir.



Şekil 5. 56. 2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III)

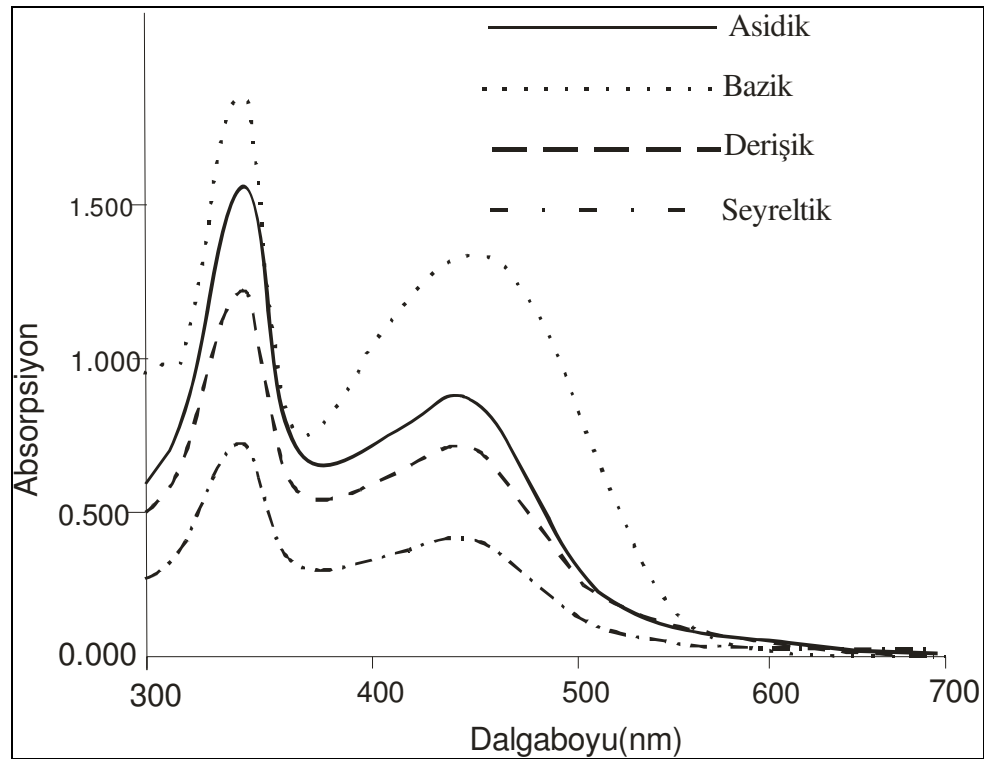
III Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{\max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{\max} değerinde 6 nm batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. III Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.57 de verilmiştir.



Şekil 5. 57. 2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)

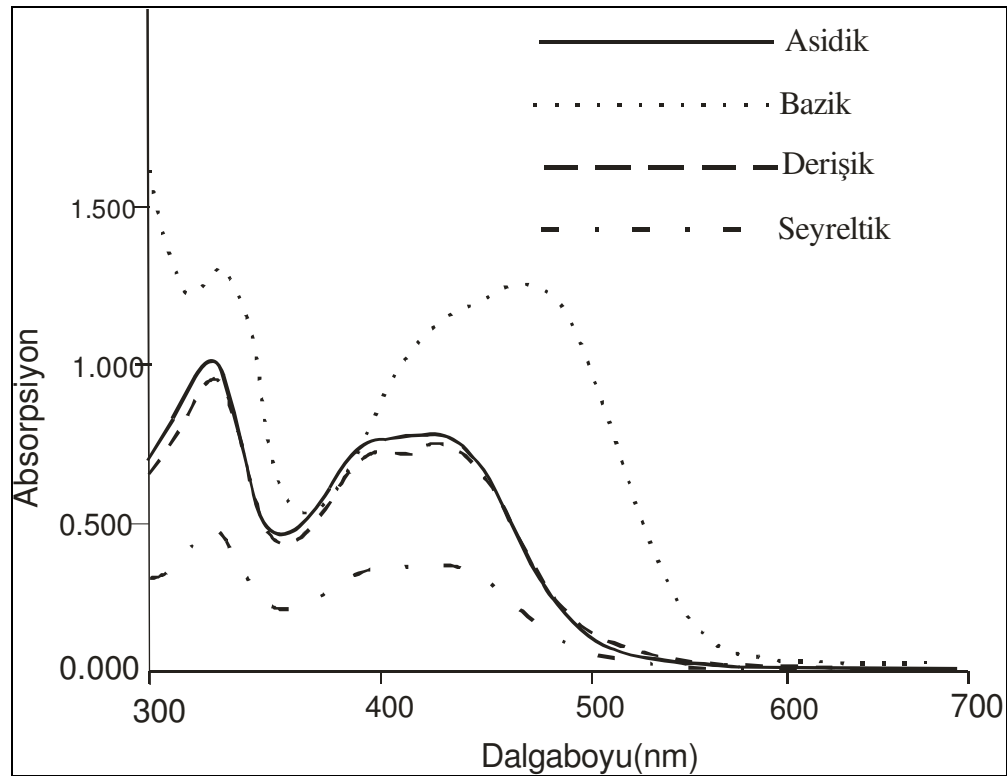
IV Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{\max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{\max} değerinde 9 nm batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. IV Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.58 de verilmiştir.



Şekil 5. 58. 2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)

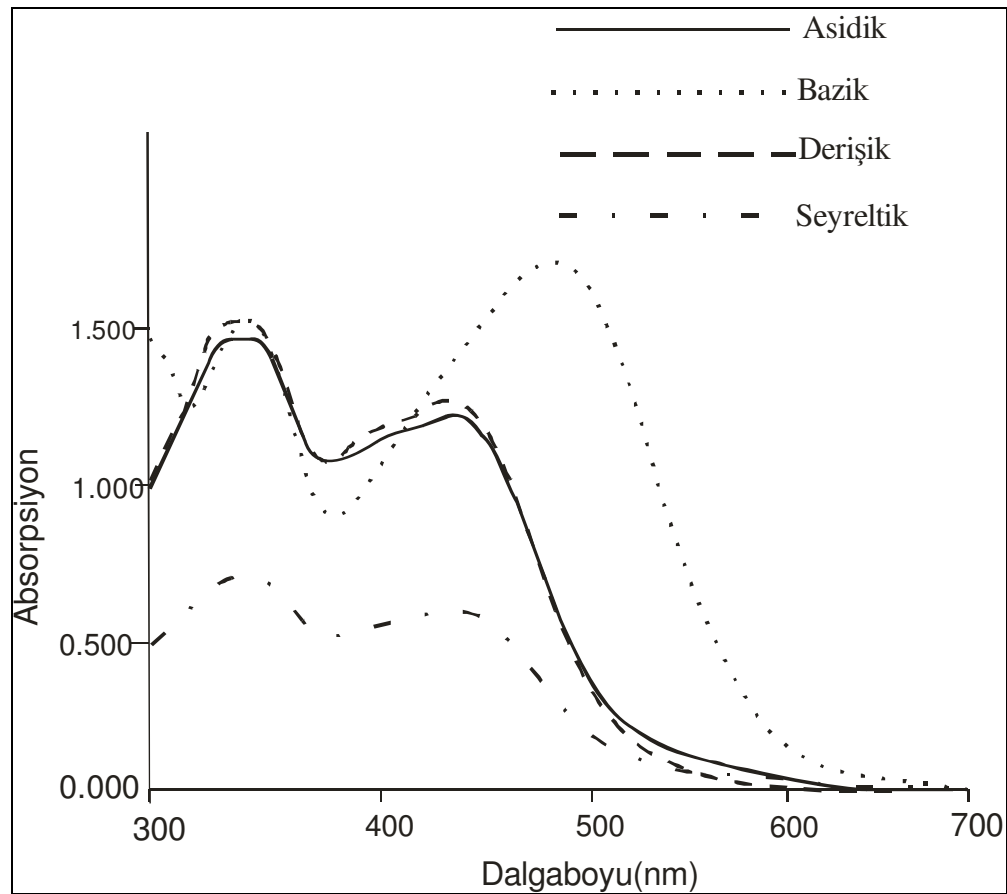
V Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerinde 3nm lik batokromik kayma gözlenmiş, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde ise absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 44 nm lik şiddetli batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. V Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.59 da verilmiştir.



Şekil 5. 59. 2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)

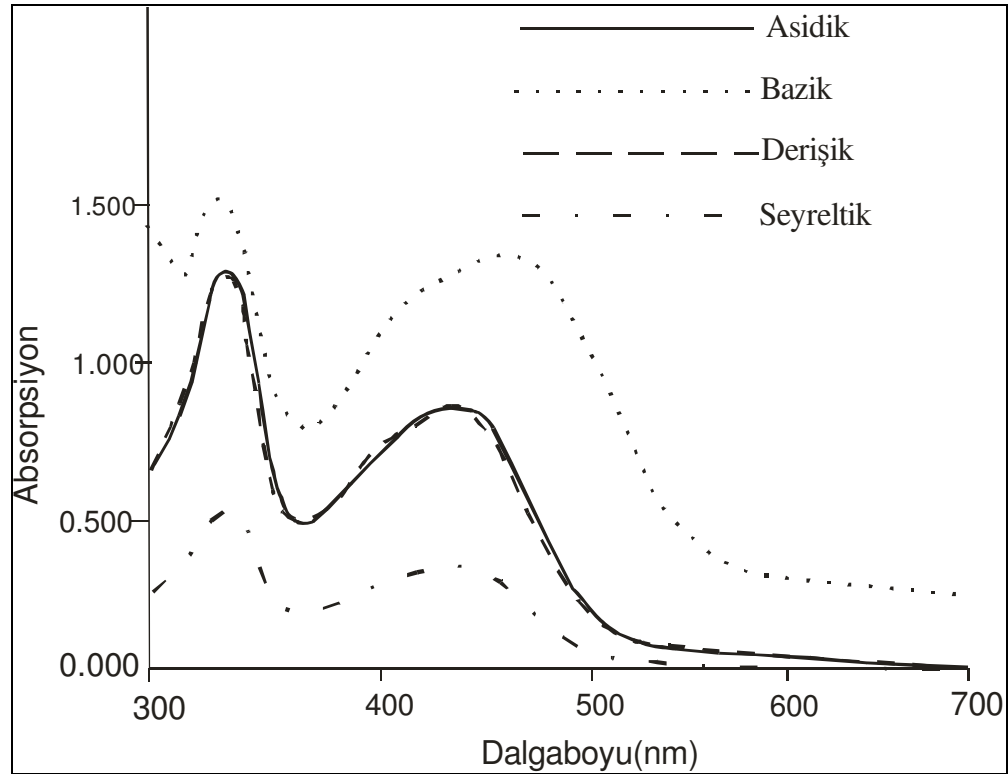
VI Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 50 nm lik şiddetli batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. VI Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.60 da verilmiştir.



Şekil 5. 60. 2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII)

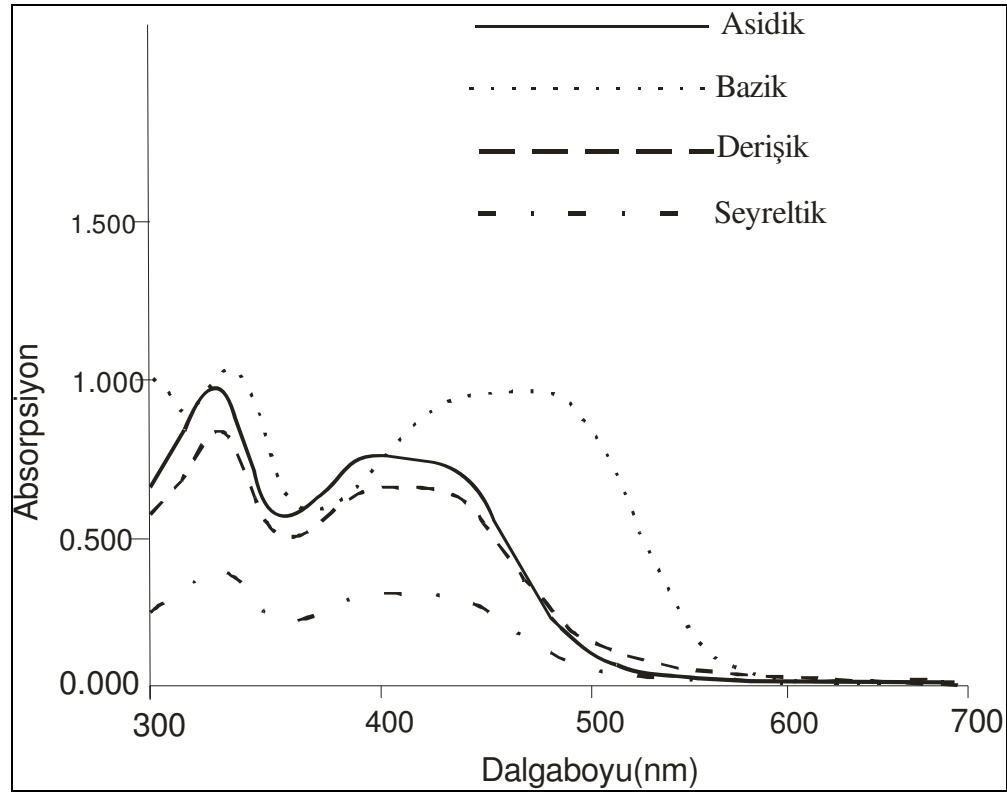
VII Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 26 nm lik batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. VII Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.61 de verilmiştir.



Şekil 5. 61. 2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)

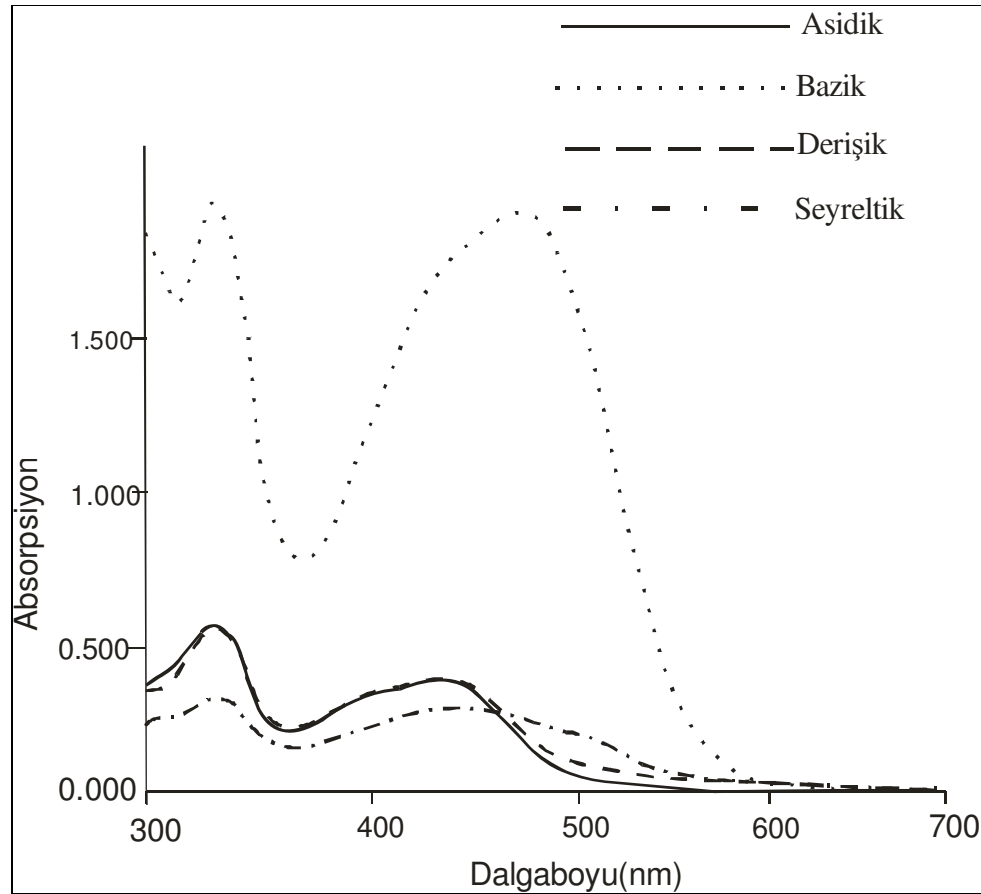
VIII Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Ancak baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 69 nm lik şiddetli batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. VIII Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.62 de verilmiştir.



Şekil 5. 62. 2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX)

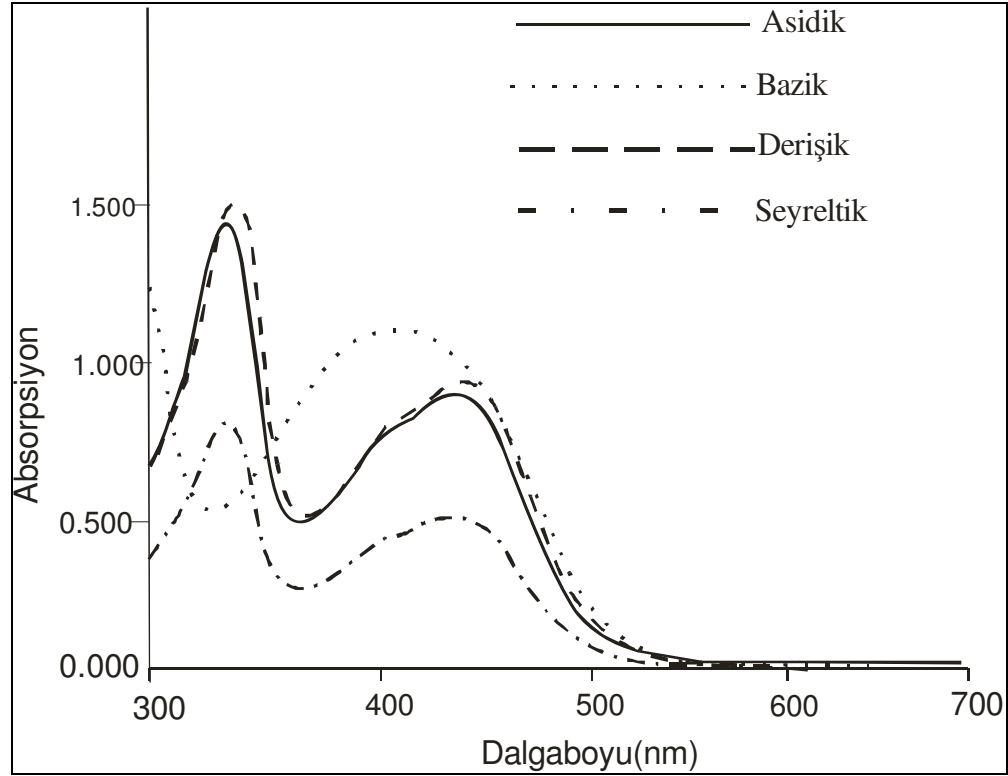
IX Bileşğinin metanoldeki çözeltili seyreltilip yeniden spektrum alındığında absorpsiyon bandında 11 nm lik batokromik kayma gözlenmiştir. Fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında 3 nm lik batokromik kayma gözlenmiştir. Baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 44 nm lik şiddetli batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. IX Bileşğinin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.63 te verilmiştir.



Şekil 5. 63. 2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşğinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)

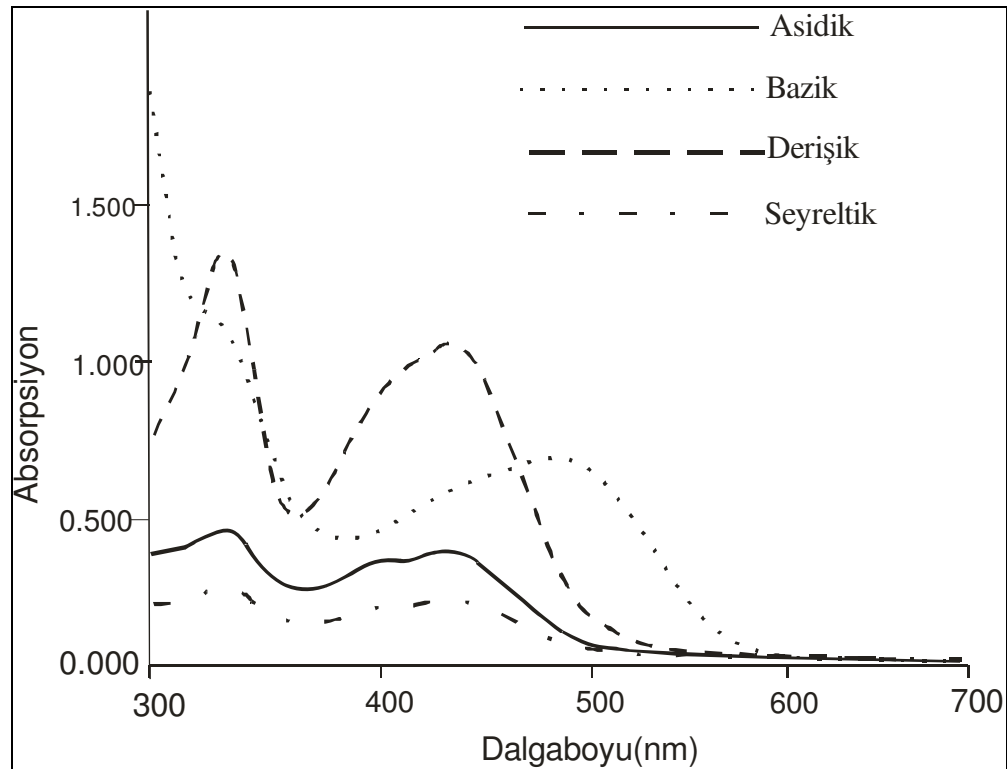
X Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde yine absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 20 nm lik batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. X Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.64 te verilmiştir.



Şekil 5. 64. 2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI)

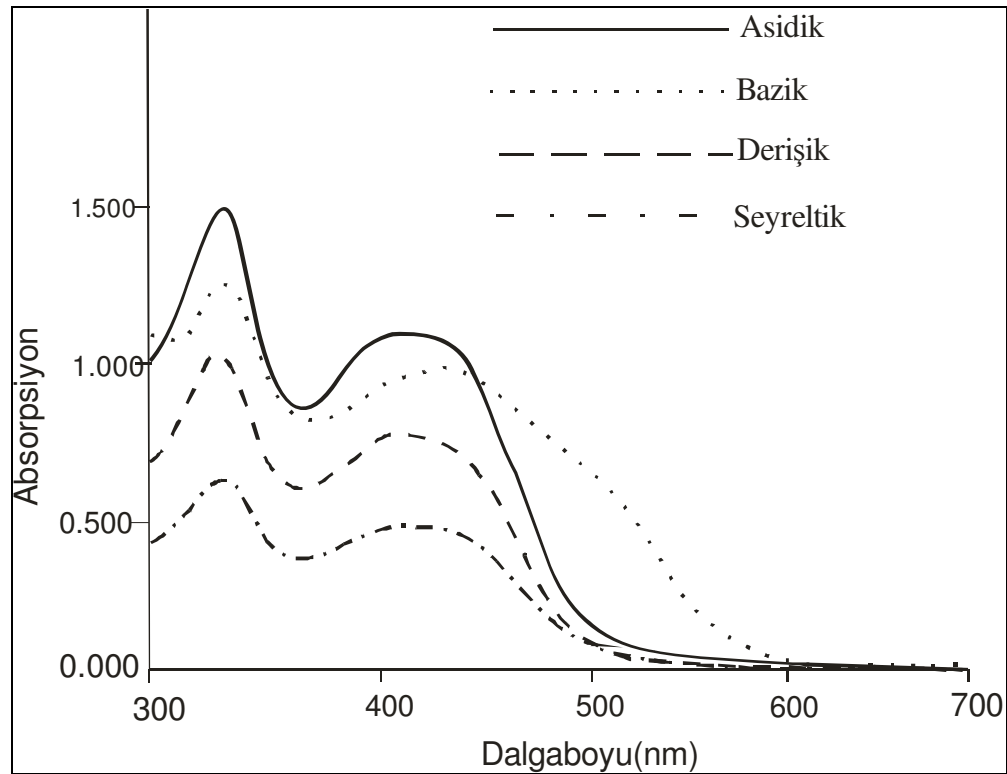
XI Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında absorpsiyon bandında 3 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Baz ilave edildiğinde λ_{\max} değerinde 56 nm lik şiddetli batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. XI Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.65 te verilmiştir.



Şekil 5. 65. 2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)

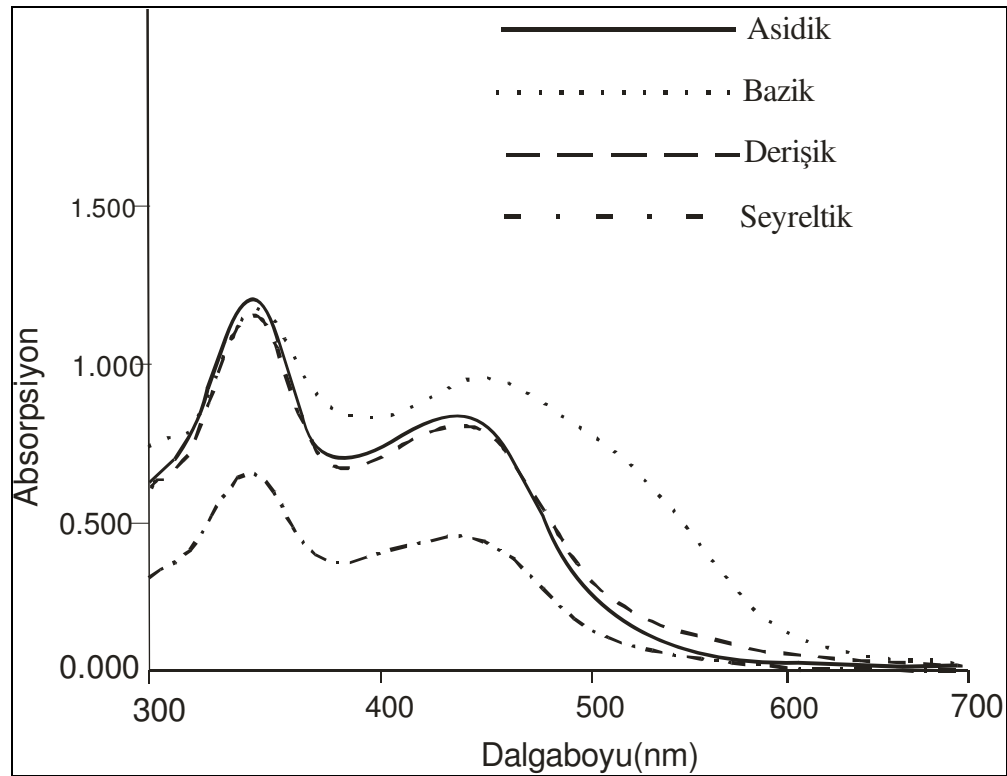
XII Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında absorpsiyon bandında 5 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Baz ilave edildiğinde λ_{max} değerinde 21 nm lik batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. XII Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.66 da verilmiştir.



Şekil 5. 66. 2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII)

XIII Bileşiminin metanoldeki çözeltisi seyreltilip yeniden spektrum alındığında λ_{\max} değerlerinde değişiklik olmamış, fakat absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Çözeltiye asit eklendiğinde absorpsiyon bandında değişme olmamıştır. Baz ilave edildiğinde λ_{\max} değerinde 13 nm lik batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. XIII Bileşiminin derişik, seyreltik, asidik, ve bazik ortamlardaki Görünür Bölge spektrumları Şekil 5.67 de verilmiştir.



Şekil 5. 67. 2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiminin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumu

Bileşikler metanolde çözülerek UV- Görünür Bölge spektrumları alınmıştır. Bu çözelti 3 kısma ayrılmış, birinci kısım yarı yarıya seyreltilerek yeniden spektrum alınmış, ikinci kısma 1-2 damla buzlu asetik asit damlatılarak, üçüncü kısma ise 1-2 damla piperidin damlatılarak yeniden spektrumları alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Bileşiklerin seyreltilerek alınan spektrumlarında λ_{\max} değerlerinde kayma olmamış, fakat absorpsiyon şiddetleri düşmüştür. Bu durum bileşiklerin asosiyet durumunda bulunmadığını göstermektedir.

Bileşiklerin metanoldeki çözeltilerine asit damlatıldığında absorpsiyon şiddetinde ve kayma değerlerinde herhangi bir değişme gözlenmemiştir.

Bileşiklerin metanoldeki bileşiklerine 1-2 damla baz (piperidin) damlatıldığında, tüm bileşiklerde batokromik kayma olurken; absorpsiyon şiddetlerinde de artma gözlenmiştir. *o*-Süstitüe bileşiklerde bu kayma 40 nm nin üstünde olmuştur. Bu durum *o*-süstitüe bileşiklerin baz ilavesiyle anyonik forma dönüştüğünü ve bu nedenle de çok büyük batokromik kayma gözlendiğini düşündürmektedir. Aynı durum *m*-süstitüe bileşiklerde de görülmektedir. Yalnız II ve III bileşiklerindeki kayma ilk bakışta çok büyük görünmemektedir. Bu iki bileşik daha dikkatli incelendiğinde, II bileşiğinin metanol içindeki çözeltisinde 446 nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve bu bandın yanında 412 nm de bir omuz görülmektedir. Baz ilavesiyle 412 nm deki omuz, 454 nm ye maksimum absorpsiyon bandı olarak kayarken, 446 nm deki band baz ilavesinde 490 nm ye kaymakta ve omuz olarak gözlenmektedir. Yani omuz ile maksimum absorpsiyon bandları yer değiştirmiştir. Aynı durum III bileşiğinde de görülmektedir.

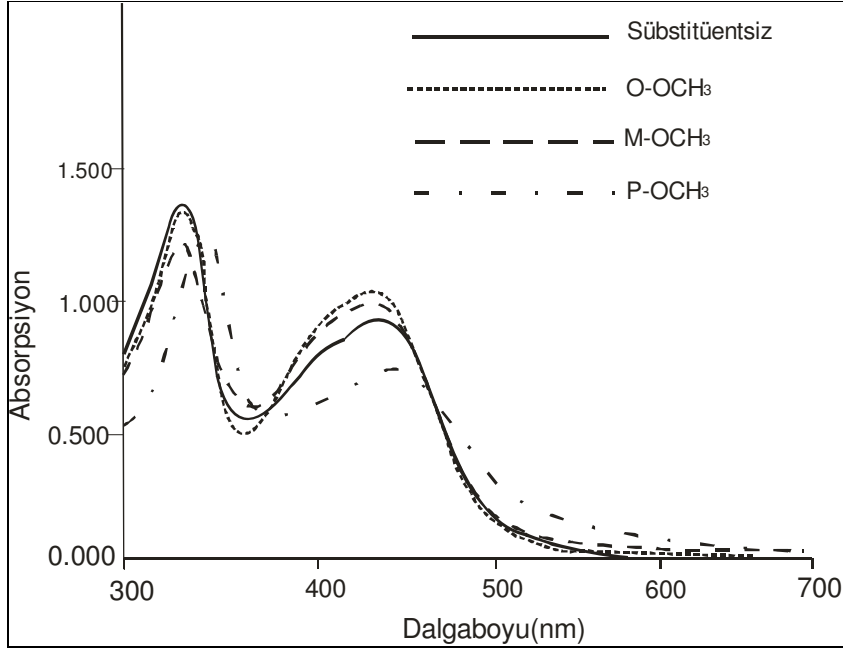
5.2.3. Görünür bölge spektrumuna süstitüentin etkisi

Elde edilen bileşiklerin metanol de absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Süstitüent bağılı olmayan I bileşiğine göre *o*- ve *p*- da metoksi grubunun bağılı olduğu II ve IV bileşiklerinde olduğu gibi, elektron verici süstitüentler bağılı olduğunda; batokromik kayma gözlenirken diğer süstitüentler bağılı olduğunda ya küçük bir hipsokromik kayma gözlenmiş ya da kayma gözlenmemiştir. Halkaya elektron çekici gruplar bağılı olduğu durumda, ya hiç kayma gözlenmemiş, ya da az miktarda hipsokromik kayma gözlenmektedir.

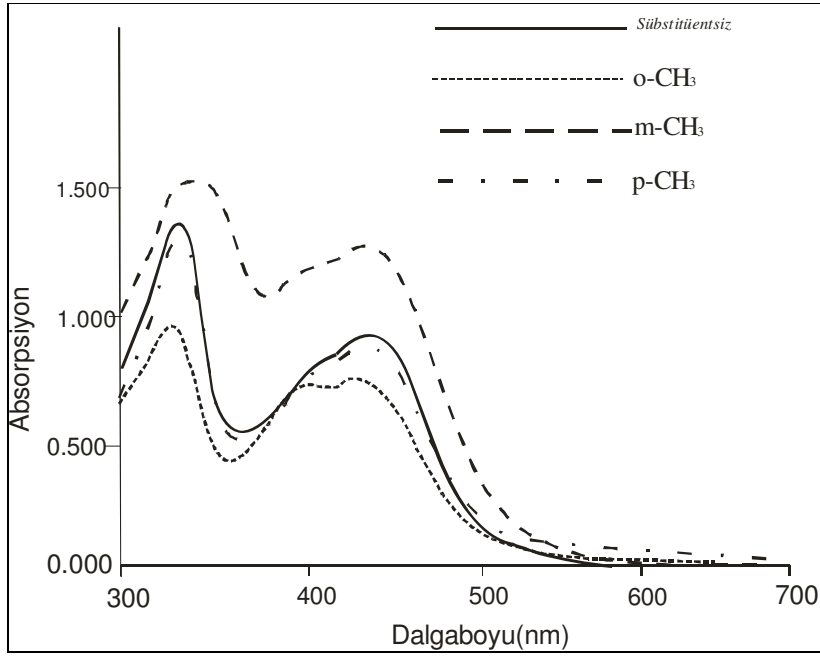
Bileşiklerde konum etkisi incelendiğinde; *p*-metoksi grubunun bağılı olduğu bileşiklerde metanol içinde (Şekil 5.68) batokromik bölgede(9nm) maksimum absorpsiyon bandı verirken; *m*-konumu ve *o*-konumunda önemli bir kayma gözlenmemektedir.

Metil süstitüentinin bağılı olduğu bileşiklerde (Şekil 5.69) çok büyük fark görülmemektedir.

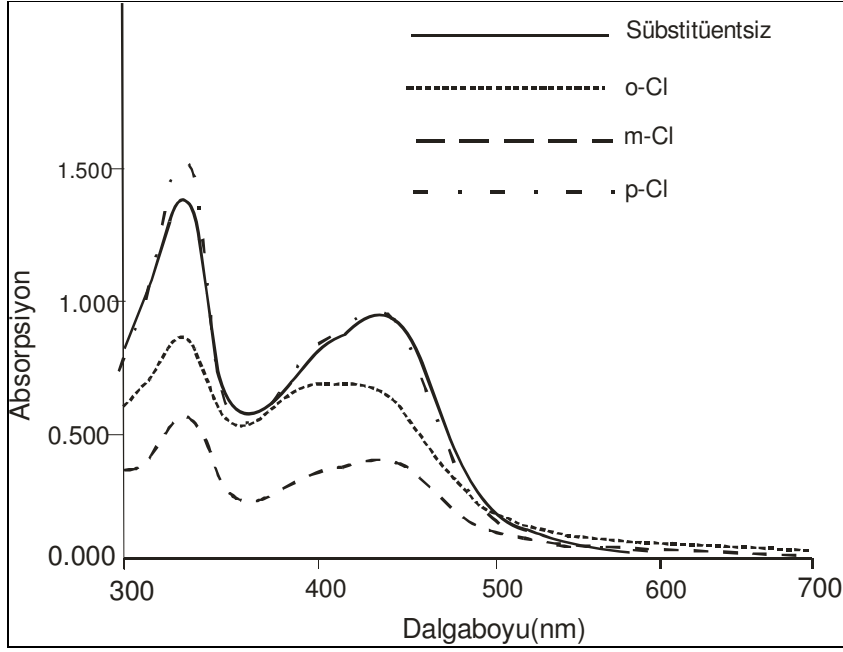
Klor bağılı olduğu durumda (Şekil 5.70); süstitüentin konumunun maksimum absorpsiyon bandını hiç etkilemediği görülmektedir. Nitro grubunun bağılı olduğu bileşiklerde (Şekil 5.71); *o*- ve *p*- konumlarında birbirlerine daha yakın bölgede maksimum absorpsiyon bandı oluşurken, *p*-konumunda biraz daha batokromik bölgede maksimum absorpsiyon bandı vermiştir. Fakat *m*-nitro bileşiklerininin 26 nm daha hipsokromik kayma yaptığı görülmektedir.



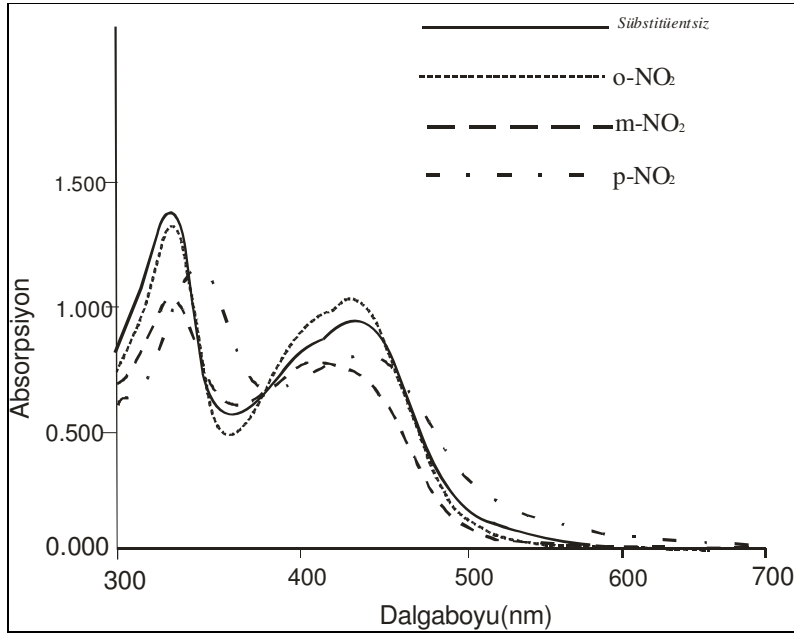
Şekil 5. 68. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi



Şekil 5. 69. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi



Şekil 5. 70. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi



Şekil 5. 71. 2-[5-Metil-4-(süstitüe fenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion bileşiklerinin metanoldeki UV-Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkisi

Çizelge 5. 1. 2-[5-Metil-4-sübstitüe fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion ların çeşitli çözücülerdeki absorpsiyon maksimum dalga boyları

Bileşik	Çözücü					
	Kloroform	Metanol	Asetik Asit	DMF	Asetonitril	DMSO
2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)	425 454(o)	446 412(o)	446 412(o)	428 454(o)	422 446(o)	446 417(o)
2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III)	451 420(o)	446 412(o)	447 417(o)	453 417(o)	427 446(o)	453 417(o)
2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)	471	459	456 417(o)	462 420(o)	454 415(o)	464 422(o)
2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)	456 412(o)	442 408(o)	417 444(o)	451 412(o)	438 512	448 412(o)
2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)	471	449 412(o)	447 417(o)	454 415(o)	447 412(o)	453 412(o)
2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII)	456 415(o)	450 417(o)	447 415(o)	454 417(o)	438 412(o)	457 417(o)
2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)	463 412(o)	450 412(o)	447 415(o)	456 417(o)	447 412(o)	453 417(o)
2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)	460 415(o)	417 444(o)	412 446(o)	449 415(o)	438 411	446 412(o)
2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX)	462 417(o)	446 412(o)	447 412(o)	458 417(o)	450 412(o)	458 412(o)
2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)	463 415(o)	450 417(o)	448 417(o)	456 417(o)	448 412(o)	458 417(o)
2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI)	463 412(o)	446 412(o)	446 412(o)	456 417(o)	446 415(o)	453 417(o)
2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)	439 420(o)	424 456(o)	427 451(o)	446 415(o)	418	448 420(o)
2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII)	464	454 422(o)	449 417(o)	468 600(o)	453 415(o)	467

Çizelge 5. 2-[5-Metil-4-süstitüe fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion ların metanol içindeki absorpsiyon maksimum dalga boyları

Bileşik	Çözücü (metanol)			
	Derişik	Seyreltik	Asidik	Bazik
2-[5-Metil-4-(2-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (II)	446 412(o)	446 412(o)	446 412(o)	454 490(o)
2-[5-Metil-4-(3-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (III)	446 412(o)	445 417(o)	445 417(o)	451* 490(o)
2-[5-Metil-4-(4-metoksifenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IV)	459	459	458 420(o)	468
2-[5-Metil-4-(2-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (V)	442 408(o)	445 406(o)	441 406(o)	486 439(o)
2-[5-Metil-4-(3-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VI)	449 412(o)	450 412(o)	449 415(o)	499
2-[5-Metil-4-(4-metilfenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VII)	450 417(o)	451 416(o)	450 415(o)	476 420(o)
2-(5-Metil-4-fenilazo-2H-pirazol-3-ilazo)-1,3-indandion (I)	450 412(o)	449 415(o)	450 417(o)	454* 441(o)
2-[5-Metil-4-(2-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (VIII)	417 444(o)	417 449(o)	417 443(o)	486 441(o)
2-[5-Metil-4-(3-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (IX)	446 412(o)	457 526(o)	449 412(o)	490* 454(o)
2-[5-Metil-4-(4-klorofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (X)	450 417(o)	450 413(o)	450 410(o)	470 422(o)
2-[5-Metil-4-(2-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XI)	446 412(o)	449 415(o)	446 412(o)	502* 454(o)
2-[5-Metil-4-(3-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XII)	424 456(o)	429	425 444(o)	445 527(o)
2-[5-Metil-4-(4-nitrofenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-1,3-indandion (XIII)	454 422(o)	452	454	467 554(o)

6. SONUÇ

Sonuç olarak, elde edilen bileşiklerin çeşitli çözücülerde solvatokromik davranışları incelendi. Çözücü polarlığı ile Görünür Bölge spektrumlarındaki λ_{max} değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü. Bazı bileşikler kloroform ve metanolde, bazıları kloroformda, bazı bileşikler kloroform ve DMF içinde, bir bileşik de asetonitril içinde tek formda bulunmaktadır. Bazı bileşikler de tüm çözücülerde iki formda bulunmaktadır. Genel olarak metanol, DMF ve DMSO çözücülerinde, bileşikten bileşiğe değişmekle birlikte batokromik kaymalar gözlenmektedir. Omuzlanmaların olduğu GB spektrumlarında iki tautomer yapının bulunduğu, omuzlanma olmayan spektrumlarda ise tek tautomer yapının bulunduğu düşünülmektedir. Omuzlanma olmayan spektrumlarda çözücü polarlığına bağlı olarak yük transfer bantları baskın olarak gözlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin metanoldeki derişik ve seyreltik çözeltilerinin Görünür Bölge spektrumları alındı. Ancak seyrelme ile absorpsiyon şiddetinin düştüğü gözlendi, şiddette herhangi bir artış gözlenmedi. Bu durum çalışılan moleküllerin asosiye durumda olmadığını göstermektedir.

Bileşiklerin metanoldeki çözeltilerinde asit eklenerek alınan spektrumlarda soğurma şiddeti ve λ_{max} değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak bazik ortamda alınan spektrumlarda tüm bileşiklerde batokromik kayma gözlenmiştir. Ayrıca absorpsiyon şiddetleri önemli derecede artmıştır. Özellikle o-Süstitüe bileşiklerde λ_{max} değerlerindeki kayma 40 nm ye kadar büyük değerlere ulaşmaktadır. Bazı bileşiklerde ise bazik ortamda büyük dalga boyuna doğru kayan omuzlanmalar izlenmektedir. Bu omuzlanmalar 50 nm kadar batokromik bölgede çıkmaktadır. Böyle omuz oluşturan bileşiklerin bazik ortamda ya yeni bir tautomer şekline ya da anyonik şekle dönüştüğü düşünülmektedir.

Bileşiklerin metanol içinde alınan spektrumlarının λ_{max} değerleriyle süstitüentlerin konumlarına göre ilişkileri incelendiğinde elektron çeken ya da elektron vermelerine

ve konumlarına göre çok önemli değişimler görülmemektedir. II ve IV bileşiklerinde olduğu gibi o- ve p-konumlarında elektron verici sübstitüentler bağlı olduğunda çok az hipsokromik kayma gözlenmektedir. Diğer sübstitüentler bağlı olduğunda ise çok az hipsokromik kayma gözlenmekte ya da hiçbir değişiklik gözlenmemektedir.

Halkaya elektron çekici gruplar bağlı olduğunda ise ya hiç kayma gözlenmemekte, ya da az miktarda hipsokromik kayma gözlenmektedir. Ancak en çok hipsokromik kayma m-nitro türevinde görülmektedir.

Sübstitüentlerin ve bunların konumlarının λ_{max} değerleri üzerine fazla etkilerinin olmama nedeninin büyük bir molekül olan bileşiğin yük transferine fazla katkısının bulunmadığını düşündürmektedir.

Sentezlenen bu onüç yeni bileşiğin solvatokromik davranışları üzerinde yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu bileşikler çözücü polarlığından, asidik ve bazik ortamlardan fazla etkilenmemektedirler. Bu bulgular sözü geçen boyarmaddelerin azımsanmayacak bir renk haslığına sahip olduklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components", *Dyes and Pigments*, 42 (1): 3-28 (1999).
2. Ertan, N., Eyduran, F., "The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra", *Dyes and Pigments*, 27 (4): 313-320 (1995).
3. Japp und Klingemann, *Ber.*, 20: 2942 (1887).
4. Tauster, in Philips, *Organic Reactions*, 10 (2) (1959).
5. Japp und Klingemann, *Ber.*, 21: 549, (1888).
6. Japp und Klingemann, *Ann.*, 247: 190, *J. Chem. Soc.*, 53: 519 (1888).
7. Esener, H., Uyar, T., "The synthesis of some azo dyes formed by s-hydrindacene1,3,5,7-tetrone with some aromatic amines and the investigation of the effects of concentration, acid, base and substituents upon their UV-visible spectra" *Dyes and Pigments.*, 72 (1): 109-112 (2007).
8. Dubenko, R., Garbenko, G. and Pel'kis, *Zh. Org. Chim.*, 15 (7): 1483-1488 (1979).
9. Ertan, N., Uyar, T., "The Synthesis of Some Novel 2-Methyl-2-substituted phenylazo-1,3-indandiones", *Commun. Fac. Sci. Univ.*, Ank., Series B, 40, 40-45, (1994).
10. Karcı, 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).
11. Elnagdi, M.H., Sallam, M.M., Fahmy, H. M., İbrahim Saad, A. M., Elias, M. A. M., *Helvetica Chimica Acta*, 59 (2): 551-557 (1976).
12. Hirsh, B., *Justus Liebigs Annalen der Chemie.*, 690, 33-41 (1965).
13. Hirsh, B., "β-imino-α-arylhydrazonobutyronitriles or β-amino-α-arylazocrotonitriles" *Patent No: [DD 44424]* (1966).
14. Zhang Z., Daynard, T. S., Chafeeu, M. A., Wang, S., Chopiuk, G. B., Sviridov, S. V., "Preparation of hydrazonodiaminopyrazoles as integrinlike kinase inhibitors with antiproliferative activity" *Patent No: [US 2003060453]* (2003).

15. Elnagdi, M.H., Fahmy, S. M., Elmagayar, M. R. H., İlias, M. A. M., “Pyrimidin derivatives and related compounds: synthesis of some 2,3-disubstituted-4,5,6,7-tetrahydropyrazodo[1,5-a] pyrimidine derivatives” *Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 30B (9-10): 778-83 (1975).
16. Xudong W. and Bernd S. “Ring Formation From 2-aryloxy-3-aminocrotonitriles and 1,2,3-[2H]-triazole-4-carbonitriles and pyrazoles by anodic oxidation”, *Electrochimica Acta*, 42 (1): 73-79 1997.
17. Gopikumar M. R. and Purushothaman, E., “Synthesis of Biologically active 5-(4-hydroxycinnolin-3-yl)tetrazoles and 2-methyl-5-(4-acetoxycinnolin-3-yl)-1,3,4-oxadiazoles”, *J. Indian Chem. Soc.*, 74: 123-124 (1997).
18. Ghazlan S. A. S., et. Al. “Studies with Functionally substituted enamines: synthesis of new aminoazolo-pyrimidines and-1,2,4-triazines”, *Journal of Chemical Research*, 12: 789-793 (2004).
19. 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).
20. Williams, D.L. “Nitrosation mechanism”, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 19: 381, (1983).
21. Seferoğlu, Z; “Bazı İndol Türevlerinden Heterosiklik Azo boyarmaddelerin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Kasım 15 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZDAĞ, Aynur Yaşar
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.10.1982 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 327 74 37
e-mail : aynr_zdg@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Tezsiz Yüksek	Ankara Üniversitesi /Kimya	2006
Lisans	Öğretmenliği	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi	1999

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Takı tasarımı, Boyama