

# Sinteza i solvatohromizam diazo boja derivatizovanih iz pirazolo[1,5-a]pirimidina

---

*U ovom radu sintetisano je pet novih heterocikličnih diazo boja ciklizacijom 4-arildiazenil-3,5-diaminopirazola sa različitim arildiazenilmalononitrilima. Ispitan je solvatohromizam sintetisanih boja u različitim rastvaračima. Pomoću Kamlet-Taftovog modela su određene vrsta i intenzitet interakcija svake boje sa rastvaračem. Jedinjenja sa nitro i metoksi grupama kao supstituentima su pokazala jači solvatohromizam u odnosu na jedinjenja sa metil grupom, što je u skladu sa pretpostavkom da jače elektron-donorske i elektron-akceptorske grupe izazivaju jači solvatohromizam supstanci. Za jedinjenje sa nitro grupama su dominantni parametri koji utiču na solvatohromizam, kiselost i polarizabilnost rastvarača, za jedinjenja sa metil i metoksi grupama je to polarizabilnost rastvarača, dok su u jedinjenjima nitro i metil i nitro i metoksi grupama to kiselost, baznost i polarizabilnost rastvarača.*

---

## Uvod

Primena diazo boja, kao i svih molekula, zavisi od interakcija koje se javljaju između molekula jedinjenja i okolnog medijuma. Pogodna metoda za proučavanje interakcija rastvorak-rastvarač jeste UV/Vis apsorpciona spektrofotometrija (Karci i Karci 2008). U zavisnosti od osobina rastvarača i njegove sposobnosti da stupa u različite fizičke ili hemijske interakcije sa rastvorenim supstancama dolazi do energetske promene u samom molekulu, a samim tim i do promena u apsorpcionom spektru datog jedinjenja u odnosu na spektar u gasovitom stanju. Ovaj fenomen naziva se solvatohromizam i on je često korišćen za proučavanje strukture i reaktivnosti mnogih organskih jedinjenja metodom linearne korelacije solvatacionih energija (LSER) (Matijević *et al.* 2016).

Jedan od najčešće primenjivanih solvatohromnih modela, u cilju dobijanja detaljnijih informacija o vrsti i intenzitetu interakcija, jeste Kamlet-Taftov model, koji je definisan jednačinom:

$$v_{\max} = v_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta,$$

---

Anamarija Nikoletić  
(1998), Beograd,  
Višnjički venac 57,  
učenica 4. razreda  
Matematičke gimnazije u  
Beogradu

MENTOR:  
Dušan Dimić, Fakultet za  
fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

gde su:  $\nu_{\max}$  frekvencija u datom rastvaraču,  $\nu_0$  frekvencija u standardnom rastvaraču,  $\alpha$  kiselost,  $\beta$  baznost i  $\pi^*$  polarnost/polarizabilnost rastvarača. Korelacijom vrednosti apsorpcionih frekvencija sa empirijskim parametrima rastvarača po modelu Kamlet-Tafta, metodom višestruke linearne korelacije solvatacionih energija se dobijaju solvatohromne jednačine za ispitivana jedinjenja. Dobijene vrednosti regresionih koeficijenata  $a$ ,  $b$  i  $s$  daju informacije o intenzitetu određene interakcije (Hofmann *et al.* 2008). Pozitivan predznak ispred odgovarajućih parametara ( $s$ ,  $a$  ili  $b$ ) označava da se može očekivati hipsohromno pomeranje, dok negativan predznak predstavlja indikaciju za batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u slučaju porasta kiselosti, baznosti ili polarnosti/polarizabilnosti rastvarača (Reichard 1994).

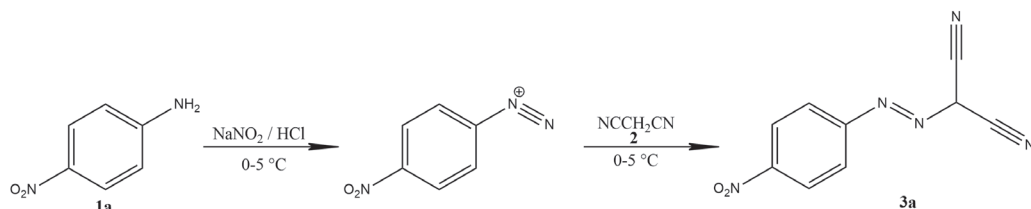
**Cilj rada** je sinteza simetričnih i asimetričnih 3,6-diarilazo-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidin heterocikličnih diazo boja i ispitivanje njihovog solvatohromizma. Za sintetisana jedinjenja je pomoću Kamlet-Taftovog modela određena vrsta i intenzitet interakcija sa rastvaračem.

## Eksperiment

U toku eksperimenta korišćene su sledeće hemikalije: malononitril (Acros Organics, p. a.), p-nitroanilin (Filip Bihelović), p-anizidin (Acros Organics, p. a.), p-toluidin (Super Laboratorija, p.a.),  $\text{NaNO}_2$  (Merck, p. a.), hidrazin monohidrat (Filip Bihelović) i piridin (Lach-Ner, p. a.). Svi korišćeni rastvarači su p. a. čistoće: metanol, etanol, 2-propanol, sirćetna kiselina, dietil-etar, dioksan, toluen, tetrahidrofuran, dimetilsulfoksid, etil-acetat, N,N-dimetilformamid, piridin, hloroform, metilen-hlorid, aceton, acetonitril i hlorovodonična kiselina.

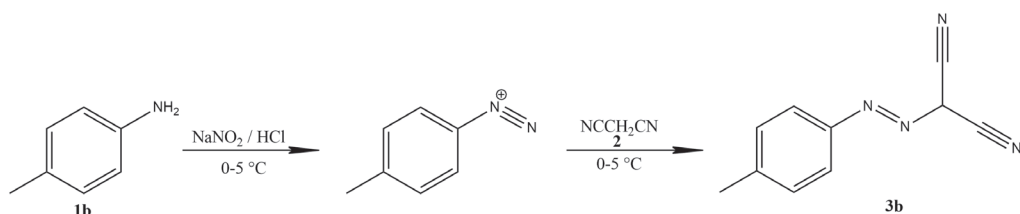
### Sinteza derivata 2-arilazo-3-malononitrila 3a-3c

**Sinteza (4-nitrofenildiazenil)malononitrila (3a).** Na slici 1 je predstavljena sinteza 3a. Rastvor p-nitroanilina 1a (6.91 g, 0.05 mol) u HCl (30 mL) je mešan sa rastvorom  $\text{NaNO}_2$  (3.60 g, 0.05 mol) u vodi (15 mL) u balonu na  $0^\circ\text{C}$  tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (3.31 g, 0.05 mol) u vodi (50 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na  $0^\circ\text{C}$  (Elnagdi *et al.* 1979). Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.



Slika 1. Sinteza jedinjenja 3a

Figure 1. Synthesis of compound 3a

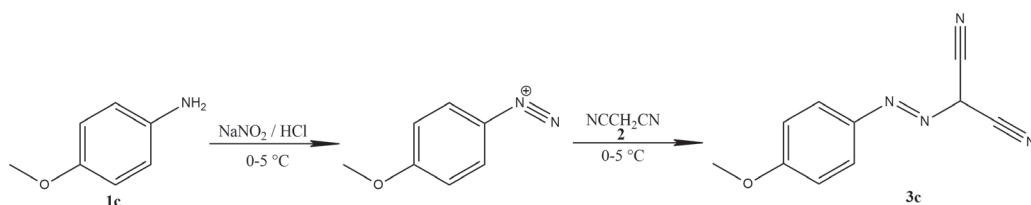


Slika 2. Sinteza jedinjenja 3b

Figure 2. Synthesis of compound 3b

**Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3b).** Na slici 2 je predstavljena sinteza 3b. Rastvor p-toluidina 1b (3.21 g, 0.03 mol) u HCl (15 mL) je mešan sa rastvorom  $\text{NaNO}_2$  (2.09 g, 0.03 mol) u vodi (9 mL) u balonu na  $0^{\circ}\text{C}$  tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (1.99 g, 0.03 mol) u vodi (30 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na  $0^{\circ}\text{C}$ . Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

**Sinteza (4-metoksifenildiazenil)malononitrila (3c).** Na slici 3 predstavljena je sinteza 3c. Rastvor p-anizidina 1c (3.69 g, 0.03 mol) u HCl (15 mL) je mešan sa rastvorom  $\text{NaNO}_2$  (2.07 g, 0.03 mol) u vodi (9 mL) u balonu na  $0^{\circ}\text{C}$  tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (1.98 g, 0.03 mol) u vodi (30 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na  $0^{\circ}\text{C}$ . Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

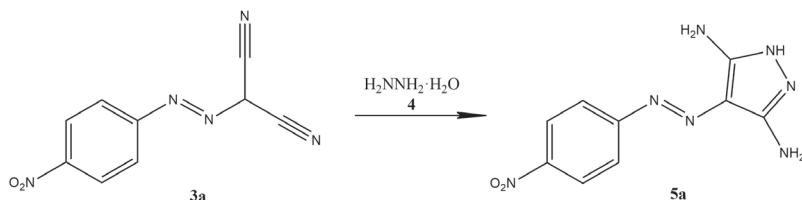


Slika 3. Sinteza jedinjenja 3c

Figure 3. Synthesis of compound 3c

## Sinteza 3,5-diamino-4-(4-nitrofenildiazenil)-1H-pirazola (5a)

Na slici 4 je predstavljena sinteza 5a. Hidrazin hidrat 4 (0.58 mL, 0.01 mol) je dodat u balon sa rastvorom 3a (2.15 g, 0.01 mol) u 0.5 mL piridina i 30 mL etanola (Tsai i Wang 2004). Reakciona smeša je zagrevana pod reflusom tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

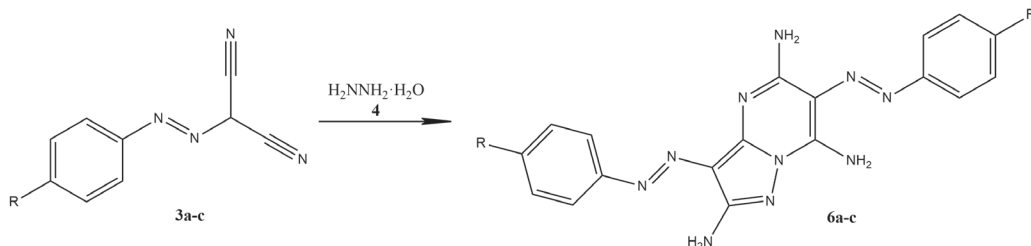


Slika 4.  
Sinteza jedinjenja 5a

Figure 4.  
Synthesis of compound 5a

## Sinteza simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6e

**Sinteza simetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6c.** Na slici 5 predstavljena je sinteza jedinjenja 6a-c. U rastvor 3a-c (0.001 mol) i 0.1 mL piridina u 2 mL etanola u balonu je dodat hidrazin hidrat 4 (29  $\mu$ L, 0.0005 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.



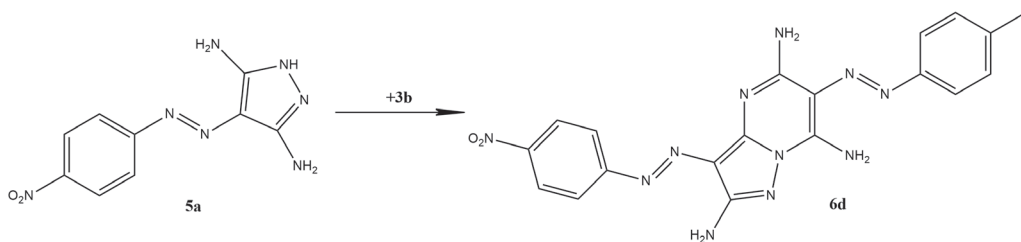
Slika 5. Sinteza jedinjenja 6a-c

Figure 5. Synthesis of compounds 6a-c

### Sinteza asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6d-6e

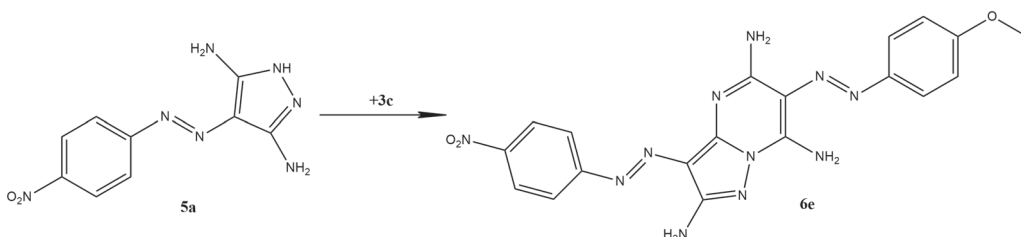
Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metil-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazo[1,5-a]pirimidina (6d). Na slici 6 je predstavljena sinteza 6d. U rastvor 5a (0.45 g, 0.0018 mol) i 90  $\mu$ L piridina u 5.4 mL etanola u balonu je dodato jedinjenje 3b (0.33 g, 0.0018 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metoksi-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazo[1,5-a] pirimidina (6e). Na slici 7 je predstavljena sinteza 6e. U rastvor 5a (0.12 g, 0.0005 mol) i 25  $\mu$ L piridina u 1.5 mL etanola u balonu je dodato jedinjenje 3c (0.10 g, 0.0005 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature.



Slika 6. Sinteza jedinjenja 6d

Figure 6. Synthesis of compound 6d



Slika 7. Sinteza jedinjenja 6e

Figure 7. Synthesis of compound 6e

Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.

## Snimanje apsorpcionih spektara

Apsorpcioni spektri su snimljeni na Thermo Scientific Evolution 60s UV-Vis spektrofotometru u rastvaračima spektroskopske čistoće. Protični rastvarači koji su korišćeni: metanol, etanol, 2-propanol, sirćetna kiselina. Aprotični rastvarači koji su korišćeni: dietil-etar, dioksan, toluen, tetrahidrofuran, dimetilsulfoksid, etil-acetat, N,N-dimetilformamid, piridin, hloroform, metilen-hlorid, acetonitril, aceton. Proučavana je i promena u  $\nu_{\max}$  nakon dodavanja baze (natrijum-hidroksid) i kiseline (hlorovodonična kiselina) u rastvor boje u metanolu.

## Rezultati i diskusija

### Sinteza diazo boja

#### Sinteza derivata 2-arilazo-3-malononitrila 3a-3c

Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3a). Proizvod je iskristalisao u vidu žutih kristala (9.46 g, 88.2% prinos reakcije). Snimljen je IR spektar na Nicolet iS10 FT-IR spektrometru. Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-nitrofenildiazenil)malononitril.

Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3b). Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.51 g, 9.2% prinos reakcije). Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-metilfenildiazenil)malononitril.

Sinteza (4-metoksifenildiazenil)malononitrila (3c). Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.42 g, 7.1% prinos reakcije). Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-metoksifenildiazenil)malononitril.

### **Sinteza 3,5-diamino-4-(4-nitrofenildiazenil)-1H-pirazola (5a)**

Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.57 g, 21.9% prinos reakcije).

### **Sinteza simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6e**

Sinteza 3,6-bis(4-nitro-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6a). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrvene boje (25 mg, 10.6% prinos reakcije).

Sinteza 3,6-bis(4-metil-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6b). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance boje kajsije (32 mg, 16.3% prinos reakcije).

Sinteza 3,6-bis(4-metoksi-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6c). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance smeđe boje (13 mg, 5.2% prinos).

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metil-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a] pirimidina (6d). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrvene boje (56 mg, 7.1% prinos reakcije).

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metoksi-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a] pirimidina (6e). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrvene boje (12 mg, 5.5% prinos reakcije).

## **Solvatohromizam sintetisanih jedinjenja**

Solvatohromizam sintetisanih jedinjenja se može uočiti na slici 8 gde su prikazani rastvori jedinjenja 6a-6e u različitim rastvaračima. Rastvori su na slikama poređani prema opadajućoj vrednosti talasne dužine rastvora.

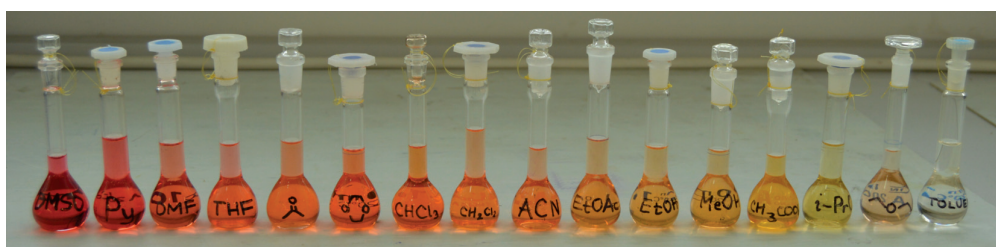
Na slici 9 su prikazani apsorpcioni spektri za nekoliko rastvora boje 6a. Uočava se prisustvo jednog apsorpcionog maksimuma, u oblasti od 450 nm do 520 nm u zavisnosti od korišćenog rastvarača.

Da bi se pomoću Kamlet-Taftovog modela odredila vrsta i intenzitet interakcija, potrebno je maksimume talasnih dužina  $\nu_{\max}$  izraziti kao ma-

Slika 8. (naspramna strana) Rastvori jedinjenja 6a, 6b, 6c, 6d i 6e u različitim rastvaračima

Figure 8. (opposite page) Solutions of the compounds 6a, 6b, 6c, 6d and 6e in different solvents





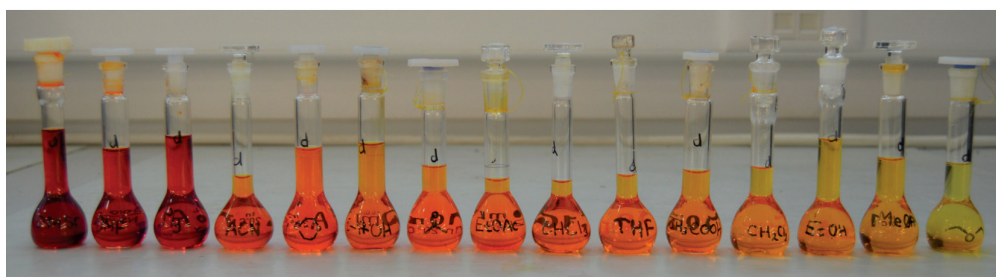
6a



6b



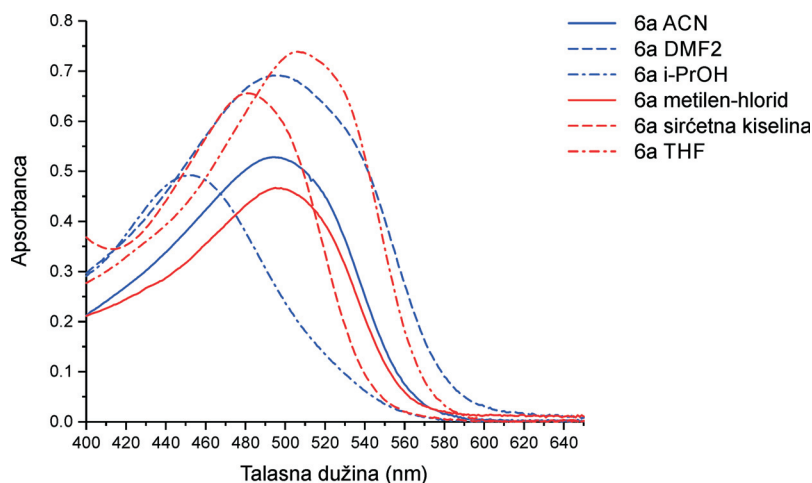
6c



6d



6e



Slika 9. Apsorpcioni spektri jedinjenja 6a u različitim rastvaračima

Figure 9. Absorption spectrums of dye 6a in different solvents

ksimalnu frekvenciju  $\nu_{\max}$  u datom rastvaraču. U tabelama 1 i 2 su prikazani maksimumi apsorpcionih frekvencija u različitim protičnim i aprotičnim rastvaračima za jedinjenja 6a-6e, izračunati na osnovu talasnih dužina. U tabeli 3 su prikazane maksimalne razlike apsorpcionih frekvencija za jedinjenja 6a-6e. Veliki uticaj na pomeranje apsorpcionog maksimuma imaju jake elektron-privlačne i elektron-donorske grupe u p-položaju. To objašnjava zašto jedinjenja sa nitro i metoksi grupom kao supstituentima pokazuju bolji solvatohromizam od jedinjenja sa metil supstituentom.

Tabela 1. Maksimumi apsorpcionih frekvencija jedinjenja 6a-6e u različitim protičnim rastvaračima u  $10^3 \text{ cm}^{-1}$

Jedinjenje	MeOH	EtOH	i-PrOH	CH <sub>3</sub> COOH
6a	20.6	20.9	22.1	20.8
6b	22.1	22.3	22.1	21.2
6c	22.0	21.8	21.9	19.9
6d	23.1	22.8	22.9	23.0
6e	23.0	22.8	22.7	22.5

Tabela 2. Maksimumi apsorpcionih frekvencija jedinjenja 6a-6e u različitim aprotičnim rastvaračima u  $10^3 \text{ cm}^{-1}$

Jedinjenje	Rastvarač									
	DMSO	Piridin	THF	DMF	ACN	Dioksan	CHCl <sub>3</sub>	EtOAc	Etar	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
6a	19.2	19.5	19.8	20.2	20.2	19.9	20.2	20.5	20.2	20.2
6b	21.6	21.6	21.8	21.8	22.1	22.2	21.9	22.0	22.2	21.9
6c	21.3	21.0	21.4	21.4	21.7	21.4	21.5	21.6	21.8	21.6
6d	21.6	21.6	22.2	21.6	22.8	22.8	22.9	23.0	22.9	22.7
6e	21.3	21.6	22.1	21.6	22.6	22.7	23.1	22.5	22.6	23.1



Tabela 3. Maksimalna razlika između apsorpcionih frekvencija za jedinjenja 6a-6e u  $10^3 \text{ cm}^{-1}$

Jedinjenje	6a	6b	6c	6d	6e
$\nu_{\text{max}}$	2.9	1.1	2.1	1.5	1.8

U tabeli 4 su predstavljeni Kamlet-Taftovi parametri i empirijski parametar polarnosti rastvarača ETN za svaki korišćeni rastvarač (Kamlet *et al.* 1983). U cilju kvalitativne i kvantitativne analize tipa I dominantnosti prisutnih interakcija, ispitana je zavisnost  $\nu_{\text{max}}$  od sva četiri parametra rastvarača. Nijedno od sintetisanih jedinjenja nije pokazalo direktnu zavisnost od bilo kog parametra rastvarača, što indukuje da sva tri parametra utiču na solvatohromizam jedinjenja sa značajnim udelom. Metodom višestruke linearne korelacije solvatacionih energija se dobijaju solvatohromne jednačine za ispitivana jedinjenja. Koeficijenti u solvatohromnim jednačinama su dobijeni linearnom regresijom u softveru IBM SPSS Statistics. Regresioni koeficijenti Kamlet-Taftovih solvatohromnih jednačinina su prikazani u tabeli 5.

Tabela 4. Empirijski parametri rastvarača (Kamlet *et al.* 1983)

Rastvarač	Kamlet-Taftovi parametri			$E_T^N$
	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	
Metanol	0.98	0.66	0.60	0.762
Etanol	0.86	0.75	0.54	0.654
2-propanol	0.76	0.84	0.48	0.546
Sirćetna kiselina	1.12	0.45	0.64	0.648
DMSO	0.00	0.76	1.00	0.444
Piridin	0.00	0.64	0.87	0.302
THF	0.00	0.85	0.55	0.207
DMF	0.00	0.69	0.88	0.386
Acetonitril	0.19	0.40	0.75	0.460
Hloroform	0.44	0.00	0.58	0.259
Etil-acetat	0.00	0.47	0.24	0.228
Dietil-etar	0.00	0.47	0.24	0.117
Metilen-hlorid	0.13	0.10	0.82	0.309
1,4-dioksan	0.00	0.37	0.55	0.164

Za jedinjenje 6a su kiselost i polarizabilnost rastvarača dominantni faktori koji utiču na solvatohromizam, dok se baznost može zanemariti jer je njena vrednost višestruko manja od vrednosti druga dva koeficijenta. Pozitivan predznak ispred koeficijenta kiselosti  $\alpha$  označava da se sa porastom kiselosti rastvarača može očekivati hipsohromno pomeranje, dok ne-

gativan predznak ispred koeficijenta polarizabilnosti  $a$  označava da se sa porastom polarizabilnosti može očekivati batohromno pomeranje.

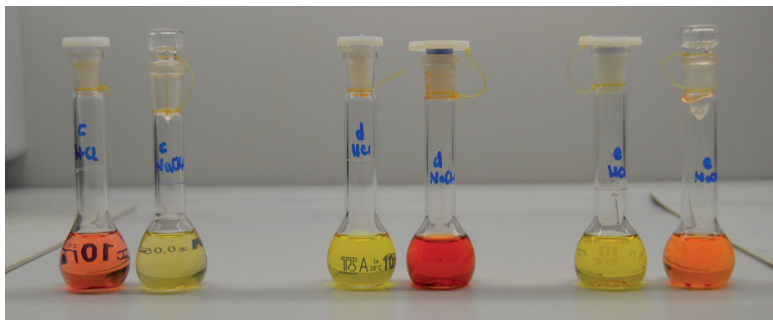
Tabela 5. Regresioni koeficijenti Kamlet-Taftove solvatochromne jednačine za sve rastvarače

Jerdinjenje	$\nu_0 \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$a \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$b \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$s \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$
6a	20.6±0.5	1.2±0.1	0.24±0.09	-1.2±0.2
6b	22.3±0.3	-0.09±0.02	0.02±0.02	-0.66±0.06
6c	21.9±0.6	-0.27±0.04	0.17±0.06	-0.66±0.07
6d	23.8±0.2	0.7±0.1	-0.9±0.2	-1.5±0.3)
6e	23.6±0.3	0.68±0.08	-1.3±0.4	-1.1±0.1

Dominantni faktor za jedinjenja 6b i 6c je polarizabilnost, koja je kao i kod jedinjenja 6a negativnog predznaka, pa se očekuje batohromno pomeranje sa porastom polarizabilnosti. Koeficijenti kiselosti i baznosti su višestruko manji u odnosu na koeficijent polarizabilnosti, pa ne utiču u velikoj meri na solvatohromizam.

Kod jedinjenja 6d i 6e svi parametri imaju veliki uticaj na solvatohromizam. Povećanje baznosti i polarizabilnosti rastvarača dovode do batohromnog pomeranja, dok povećanje kiselosti dovodi do hipsohromnog pomeranja. Može se primetiti sinergistički efekat kod ovih jedinjenja; parametar baznosti je višestruko veći u odnosu na vrednosti za jedinjenja 6a, 6b i 6c koja imaju jednu vrstu supstituenata i utiče na pomeranje maksimuma apsorpcije.

Predznaci koeficijenata kiselosti  $a$  i baznosti  $b$  se mogu utvrditi i rastvaranjem jedinjenja u istim rastvaračima, pri čemu se u jedan rastvor dodaje baza, a u drugi kiselina. Na slici 10 se mogu videti jedinjenja 6c, 6d i 6e rastvorena u metanolu, s tim što je u rastvor sa leve strane dodavana kiselina, a u rastvor sa desne strane baza. Može se videti da je sa porastom kiselosti pomeranje batohromno za jedinjenje 6c, dok je za jedinjenja 6d i 6e ono hipsohromno. Sa porastom baznosti je pomeranje hipsohromno za jedinjenje 6c, dok je za jedinjenja 6d i 6e batohromno, što potvrđuje koeficijente solvatohromnih jednačina.



Slika 10.  
S leva na desno:  
jedinjenja 6c, 6d i 6e  
rastvorena u metanolu  
i kiselini/bazi

Figure 10.  
From left to right:  
compounds 6c, 6d and  
6e in methanol and  
acid/base

## Zaključak

Sintetisano je pet novih simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 3,6-fenildiazenil-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a]pirimidina ciklizacijom 4-arildiazenil-3,5-diaminopirazola sa različitim arildiazenil-malononitrilima. Posmatran je solvatohromizam sintetisanih jedinjenja u različitim rastvaračima. Jedinjenja 6a, 6d i 6e koja su imala nitro grupu kao supstituent su pokazala jači solvatohromizam u odnosu na jedinjenja 6b i 6c koja su kao supstituente imala metil i metoksi grupu. Primenom Kamlet-Taftovog modela su za sintetisana jedinjenja određene solvatohromne jednačine čiji koeficijenti ukazuju na vrstu i intenzitet interakcije svakog jedinjenja sa rastvaračem. Za jedinjenje 6a su dominantni parametri koji utiču na solvatohromizam, kiselost i polarizabilnost rastvarača, pri čemu povećanje kiselosti dovodi do hipsohromnog pomeranja, a povećanje polarizabilnosti do batohromnog. Za jedinjenja 6b i 6c je to polarizabilnost rastvarača, čiji porast dovodi do batohromnog pomeranja. Za jedinjenja 6d i 6e povećanje baznosti ili polarizabilnosti rastvarača dovodi do batohromnog pomeranja, dok porast kiselosti rastvarača dovodi do hipsohromnog pomeranja.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se mentoru Dušanu Dimiću na svim savetima i podršci tokom celog istraživanja. Zahvaljujem se saradnicima Milošu Selakoviću i Aleksi Milosavljeviću, studentima 2. godine Hemijskog fakulteta u Beogradu na pomoći oko realizacije eksperimentalnog rada. Takođe se zahvaljujem Milošu Periću, studentu 1. godine Elektrotehničkog fakulteta u Beogradu na pomoći pri obradi rezultata.

---

## Literatura

- Elnagdi M. H., Fahmy S. M., Hafez E. A., Elmoghayar M. R., Amer S. A. 1979. Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. A Novel Synthesis of Pyrimidines, Pyrazolo [4,3-d] pyrimidines and Isoxazolo [4,3-d] pyridimine. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **16**: 1109.
- Hofmann K., Schreiter K., Seifert A., Rüffer T., Langb H., Spange S. 2008. Solvatochromism and linear solvation energy relationship of diol- and proline-functionalized azo dyes using the Kamlet-Taft and Catalán solvent parameter sets. *New Journal of Chemistry*, **32**: 2180.
- Kamlet M., Abboud J., Abraham M., Taft R. 1983. Linear Solvation Energy Relationships. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters  $\pi$ ,  $\alpha$  and  $\beta$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *Journal of Organic Chemistry*, **48**: 2877.

- Karci F., Karci F. 2008. The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid. *Dyes and Pigments*, **77**: 451.
- Matijević B., Mrđan G., Vaštag Đ., Apostolov S., Nikolić J., Marinković A. 2016. Solvatochromizam N-aril-fenilacetamida. *Zaštita materijala*, **57** (2): 253.
- Reichard C. 1994. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, **94**: 2319.
- Tsai P. C., Wang I. J. 2004. Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. *Dyes and Pigments*, **64**: 259.

---

Anamarija Nikoletić

## Synthesis and Solvatochromic Properties of Some New Disazo Dyes Derived from Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine Derivatives

Azo dyes are an important family of dyes and they are widely used in all spheres of life. Therefore, it is very important to know their physical-chemical properties. In this work 4-Arylazo-3,5-diaminopyrazole compounds have been synthesized by a reaction of arylazomalononitrile with hydrazine hydrate. The symmetrical and asymmetrical 3,6-diarylazo-2,5,7-triaminopyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes have been prepared by the cyclization of 4-arylazo-3,5-diaminopyrazoles with different arylazomalononitriles. In this work the influence of the characteristics and the nature of the solvent on synthesized dyes was investigated, in order to obtain information about their solvatochromic properties. The type and intensity of interactions with the solvent were evaluated by the Kamlet-Taft model for every synthesized compound. Nitro-substituted dyes 6a, 6d and 6e showed stronger solvatochromism than dyes 6b and 6c with methyl and methoxy groups.

