

**1-BENZOTİYAZOL-2-İL-4-(*o*-, *m*-, *p*-SUBSTİTÜE FENİLAZO)-
1*H*-PİRAZOL-3,5-DİAMİN AZO BOYAR MADDELERİNİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE UV-GB SPEKTRFOTOMETRESİNDEKİ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Yasemin UMURHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2011
ANKARA**

Yasemin UMURHAN tarafından hazırlanan "1-BENZOTİYAZOL-2-İL-4-(*o*-,
m-, *p*-SUBSTİTÜE FENİLAZO)-1*H*-PİRAZOL-3,5-DİAMİN AZO BOYAR
MADDELERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE UV-GB
SPEKTROFOTOMETRESİNDEKİ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ" adlı
bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Ali DİŞLİ

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Ali DİŞLİ

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Adnan BULUT

Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Tarih : 04/02/2011

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek
Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Yasemin UMURHAN

**1-BENZOTİYAZOL-2-İL-4-(*o*-, *m*-, *p*-SUBSTİTÜE FENİL AZO)-1*H*-
PİR AZOL-3,5-DİAMİN AZO BOYAR MADDELERİNİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE UV-GB SPEKTROFOTOMETRESİNDEKİ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Yasemin UMURHAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2011

ÖZET

Bu çalışmada, ilk olarak 2-hidrazinobenzotiyazol sentezlendi. Daha sonra çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları hazırlandı ve malononitril ile kenetlenerek 2-(sübstitüe fenilazo)malononitriller elde edildi. Elde edilen 2-(sübstitüe fenilazo)malononitrillerin, 2-hidrazinobenzotiyazoller ile halka kapanması yapılarak 1-Benzotiyazol-2-il-4-(sübstitüefenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diaminler elde edildi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, COSY, LC-MS spektrumları ve element analizleri yardımıyla aydınlatıldı. Ayrıca UV-GB spektroskopisi yardımıyla, absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, derişim ve asit-bazın etkisi incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Azo boyarmaddeler, pirazol
Sayfa adedi : 119
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ali DİŞLİ

**SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF 1-BENZOTHAZOLE-2-YL-4-(*o*-, *m*-, *p*-SUBSTITUTEPHENYLAZO)-1H-PYRAZOL-3,5-DIAMINE AND INVESTIGATION OF UV-vis ABSORPTION SPECTRA
(M. Sc. THESIS)**

Yasemin UMURHAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2011

ABSTRACT

In this work firstly 2-hydrazinobenzothiazole were synthesized. Then the diazonium salts of various aniline derivatives were prepared and than 2-(substitutedphenylazo)malononitriles were synthesized by the coupling reaction of the diazonium salts with malononitrile. 1-benzothiazol-2-yl-4-(substitute phenylazo)-1H-pyrazol-3,5-diamines were prepared by the ring closure with 2-hydrazinobenzothiazole.

The structures of the products synthesized were elucidated by FT-IR, ¹H-NMR, COSY, LC-MS spectra and microanalysis. Also, the behavior of the compounds with the solvent, concentration and acid-base was investigated with the use of UV-visible spectroscopy.

Science Kode : 201.1.112
Key Words : Azo dyes, pyrazole
Page Count : 119
Supervisor : Doç. Dr. Ali DIŞLI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini gördüğüm, danışmanım Doç.Dr. Ali DİŞLİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarımda bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren değerli hocam Prof.Dr. Tahsin UYAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneylem sırasında bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımın her aşamasında yanımda bulunan Dr. Hasan ESENER' e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylem sırasında bana yol gösteren Dr. Ebru AKTAN' a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez Gazi Üniversitesi BAP – 05/ 2009 – 19 numaralı projesi ile yapılmıştır. Desteğinden dolayı G.Ü. BAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması	4
2.1.1. Pigmentler	4
2.1.2. Boyarmaddeler	5
2.2. Azo Bileşiklerinin Özellikleri	5
2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler	6
2.4. Doğrudan Azo Boyarmaddeler	7
2.5. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi	7
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	13
3.1. Araç ve Gereçler	13
3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler	13
3.1.2. Kullanılan cihazlar	13
3.2. Yöntem	14
3.2.1. Diazolama tepkimeleri	14
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri	15
4. DENEL KISIM	20

	Sayfa
4.1. 2-Hidrazinobenzotiyazolün Sentezi.....	20
4.2. (Süstitüe fenilazo)malononitril Sentezi	20
4.2.1. Diazonyum tuzunun hazırlanması	20
4.2.2. Süstitüe benzen diazonyum tuzunun malononitril ile kenetlenme tepkimesi	21
4.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(süstitüefenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin sentezi	21
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	23
5.1.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	24
5.1.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	27
5.1.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	30
5.1.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	33
5.1.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	36
5.1.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	39
5.1.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	42
5.1.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	45
5.1.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	48
5.1.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması	51

	Sayfa
5.1.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması	54
5.1.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması	57
5.1.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması	60
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	63
5.2.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin.....	63
5.2.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	64
5.2.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	65
5.2.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	66
5.2.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	67
5.2.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	68
5.2.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	69
5.2.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	70
5.2.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	71
5.2.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	72
5.2.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	73

	Sayfa
5.2.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	74
5.2.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	75
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Derişim ve Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi	80
5.3.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin.....	80
5.3.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	82
5.3.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	83
5.3.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	84
5.3.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	85
5.3.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	86
5.3.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	87
5.3.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	88
5.3.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	89
5.3.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	90
5.3.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	91
5.3.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	92

Sayfa

5.3.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	93
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi	96
KAYNAKLAR	102
EKLER	105
EK-1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu.....	106
EK-2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	107
EK-3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	108
EK-4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu.....	109
EK-5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	110
EK-6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	111
EK-7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	112
EK-8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	113
EK-9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	114
EK-10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	115
EK-11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	116
EK-12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	117
EK-13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu	118
ÖZGEÇMİŞ	119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(süstitüefenilazo)-1- <i>H</i> -pirazol-3,5-diaminlerin Verimleri, Erime Noktaları ve Element Analizi Sonuçları	22
Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)	79
Çizelge 5.2. Bileşiklerin metanol içinde derişim, asit-baz etkisi ile maksimum absorpsiyon değerindeki değişim (nm)	95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	24
Şekil 5.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	25
Şekil 5.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	26
Şekil 5.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	27
Şekil 5.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	28
Şekil 5.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	29
Şekil 5.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	30
Şekil 5.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	31
Şekil 5.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	32
Şekil 5.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	33
Şekil 5.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	34
Şekil 5.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	35
Şekil 5.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	36
Şekil 5.14. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	38
Şekil 5.16. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	39
Şekil 5.17. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 5.18. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	41
Şekil 5.19. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	42
Şekil 5.20. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 5.21. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrum	44
Şekil 5.22. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	45
Şekil 5.23. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	46
Şekil 5.24. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	47
Şekil 5.25. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	48
Şekil 5.26. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	49
Şekil 5.27. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	50
Şekil 5.28. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	51
Şekil 5.29. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	52

Şekil	Sayfa
Şekil 5.30. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	53
Şekil 5.31. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	54
Şekil 5.32. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	55
Şekil 5.33. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	56
Şekil 5.34. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	57
Şekil 5.35. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	58
Şekil 5.36. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	59
Şekil 5.37. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu	60
Şekil 5.38. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹ H-NMR Spektrumu	61
Şekil 5.39. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu	62
Şekil 5.40. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 5.41. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 5.42. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	65
Şekil 5.43. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	66

Şekil	Sayfa
Şekil 5.44. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	67
Şekil 5.45. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	68
Şekil 5.46. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 5.47. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 5.48. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	71
Şekil 5.49. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	72
Şekil 5.50. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	73
Şekil 5.51. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	74
Şekil 5.52. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları	75
Şekil 5.53. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamininin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	81
Şekil 5.54. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 5.55. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	83
Şekil 5.56. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	84
Şekil 5.57. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	85
Şekil 5.58. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	86
Şekil 5.59. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	87
Şekil 5.60. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	88
Şekil 5.61. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	89
Şekil 5.62. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	90
Şekil 5.63. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	91
Şekil 5.64. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	92
Şekil 5.65. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	93

Şekil	Sayfa
Şekil 5.66. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -metoksi sübstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları	97
Şekil 5.67. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -metil sübstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları	98
Şekil 5.68. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -klor sübstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları	99
Şekil 5.69. <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -nitro sübstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\lambda_{\text{mak.}}$	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Kısaltmalar	Açıklama
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamit
g	gram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma
FT-IR	Fourier Transform Infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
COSY	Korelasyon Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi

1. GİRİŞ

Cisimlerin yüzeyinin dış etkilerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça ile uygulanır ve yeni bir tabaka oluşur. Bu işlem örtmedir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde denir. Boyarmaddelerle, boyaların renklendirme işlemleri birbirine benzemez. Genellikle çözelti veya süspansiyon halinde boyama yöntemleri uygulanır. Boyarmaddeler, cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler.

İnsan ilk çağlardan beri çevresini güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süsleme içgüdüleriyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. İsa'dan yüzyıllarca öncesine ait mağara duvarlarındaki resimler buna kanıttır. Afrika ve Avrupa'daki mağara duvarlarında M.Ö.30000-10000 yıllarından kalma resimler bulunmuştur. Bu resimlerde kullanılan boyalar; hayvansal yağ ile sarı, kahverengi ve kırmızı balçığın karıştırılmasıyla elde ediliyordu. Ağaç özünün kaynatılmasıyla turpentin, çam kozalaklarının kaynatılmasıyla da yağ elde ediliyordu. Bunun da renk pigmenti içeren maddelerle karıştırılmasıyla sağlam ve kalıcı boyalar yapılıyordu.

Boylar M.Ö.4000 yıllarında Mısır'da tapınakların ve mezarların duvarlarına çeşitli resimler yapmak ve hiyeroglifler işlemek için kullanıldı. Boyanacak duvar önce ağaç özlerinden elde edilen zank ve kireçlere sıvanıyor, gerekli yerlerde kabartmalar yapılıyor ve mineral pigmentler arasında mavi ve yeşil bakır tozu, sarı ve kırmızı demir filizleri yer alıyordu.

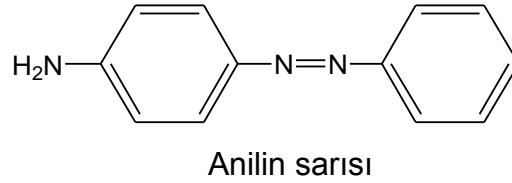
En eski boyalardan olan çivit mavisini Hindistan ve Java'da bulunan çivit fidanından (indigofera) ve Avrupa'da çivit otundan elde edilmekteydi. Çivit otunun (Isatis tinctoria) yapraklarından uzun işlemler sonucunda elde edilen mavi renkli indigo, havada kolayca yükseltgenerek pamuklu ve yünlü

kumaşları boyayabiliyordu. Bunun yanında boyarmaddelerin hepsi dokuma elyafa kolay tutunamıyordu. Elyafı önce alüminyum, demir, bakır ya da kalay bileşikleriyle mordanlamak gerekiyordu. Boyarmadde, çözünmeyen bir metal tuzu halinde elyafın üstünde çökelmektedir. Bu yöntem bugün de uygulanmaktadır. Bu yöntemin en büyük yararı aynı boyarmaddelerin değişik mordanlarla açıklı koyulu tonlar vermeleridir.

Kökboyası ise bitki köklerinden, sumak ağacından elde edilmekteydi. Bu tür doğal boyalar kumaşlara anorganik maddeler yardımıyla uygulanmaktaydı. Türk kırmızısı olarak da bilinen alizarin, kökboyası bitkisinin (*Rubia tinctorum*) kurutulmuş köklerinden elde edilen bitkisel boyarmaddeyi. Bu tür boyalar daha geniş bir renk çeşidi verirken kalitenin de artmasına sebep olmuştur.

1771'de Noufle, indigodan nitrik asit yardımıyla pikrik asidi elde etmiş, ipek ve yünlü kumaş üzerine sarı mürekkep etkisi yaptığını belirlemiştir. Her ne kadar bu sonuca sentetik boya denilirse de bu yönde atılmış ilk adımdır. İlk sentetik boya William Henry Perkin tarafından sentezlenen anilin morudur. Bu keşfi takiben doğal boyarmaddelerin yapısı daha yakından incelenerek yeni bileşikler sentezlenmeye başlanmıştır. 1859'da Verguin morumsu kırmızı boyayı, 1858'de Peter Griess diazonyum tuzlarını bulmuştur. 1868'de taşkömürü katranından elde edilen antrasenden yapay alizarinin üretilmesi boyarmadde sentezinde ilk büyük başarı olmuştur. İlk kahverengi sülfür boya 1873'te Croissant ve Bretonnier tarafından, 1876'da metilen mavisi Hainrick Caro tarafından, 1880'de sentetik çivit Adolf Von Baeyer, ilk petrol boyaları 1880'de Read Hiday tarafından keşfedilmiştir. 19. yy sonlarında hammadde olarak kömür katranından elde edilen aromatik bileşiklerin kullanılması ile geniş çaplı bir boyarmadde sanayi doğmuştur.

Sentezlenen boyarmaddelerin en geniş grubunu azo boyarmaddeleri oluşturur ve genel formülleri $RN=NR'$ şeklindedir. İlk azo boyarmaddesi anilin sarısı olarak da bilinen *p*-aminoazobenzen Peter Griess tarafından sentezlenmiştir.



Azo boyar maddeleri boyama güçleri yüksek, uygulaması kolay olan boyarmaddelerdir. Ucuz başlangıç maddelerinden kolay elde edilirler. Diazonyum tuzlarıyla elde edilen aromatik aminlerin ve bunlarla kenetlenme tepkimesine giren bileşiklerin yapılarına bağlı olarak, geniş renk aralığında boyalar elde edilmiştir. Işık ve yıkama haslıkları yüksek olduğu için azo boyarmaddeleri tercih edilmektedir. Son yıllara kadar azo boyarmaddelerinin dezavantajı mor-mavi renk aralığında donuk renkler vermeleriydi. Bu durumu gidermek içinde heterosiklik halka içeren aminlerden yeni boyarmaddeler sentezlenmiş ve bunların mor-mavi renk aralığında da parlak renkler verdikleri gözlenmiştir [1,2,6].

Heterosiklik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddelerinin boyama güçlerinin yüksek olduğu, daha parlak renkler verdikleri, ışık ve yıkama haslıklarının iyi olduğu gözlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayı heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers boyarmaddeler poliester elyaf boyamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeleri, sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralığında parlak ve kuvvetli renk tonları vermekteler. Bu özelliklerinden dolayı heterosiklik diazo bileşikleri, dispers boyarmaddelerin yerini almıştır [3,4]. Bunun yanında literatürde hem kenetlenme bileşeni, hem de diazo bileşeni heterosiklik olan azo boyarmadde sayısı oldukça azdır. Bu tür boyarmaddelerin renk ve kimyasal yapıları arasındaki bağıntıları belirten fazla çalışma yoktur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

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

Organik bileşiklerin hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Önemli olan absorblanan ışığın frekansının görünür bölge içinde olmasıdır. Fakat çok azının absorbladığı ışığın frekansı görünür bölge içindedir. Bir bileşiğin renkli olması için yapısında konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Bileşiklerin konjuge çift bağ sayısı arttıkça bileşiklerin renkleri daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Konjuge çift bağlar yanında yapısında N ve S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerdeki bağ yapmamış elektronların da uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yanında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de görülmektedir. Bu uyarılmalar batokromik kaymaya önemli katkılarda bulunurlar.

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. İki terim arasındaki fark kesin olmamakla birlikte, pigmentler boyarmaddelerin bir alt grubu olarak da kabul edilebilmektedir.

2.1.1. Pigmentler

Pigmentler çözücüler içinde çözünmeyen toz halindeki taneciklerdir. Doğadan elde edilebildikleri gibi saflaştırılarak da elde edilebilirler. Pigmentler doğal veya sentetik, organik ya da anorganik bileşikler karışımı olabilir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrat olarak genellikle polimer, plastik gibi maddelere uygulanırlar. Pigmentlerin uygulanan substrata karşı özel ilgilerinin olması gerekmez. Pigmentlerin uygulandıkları yere iyi kenetlenip kalmaları en önemli özelliğidir. Ayrıca suda çözünmezler, ışıktan ve atmosferik etkilere zarar

görmezler. Bunun yanında sürtünme haslığının yüksek olmaması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi pigmentlerin olumsuz özelliklerindedir.

2.1.2. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler; materyale kendiliğinden veya uygun bağlayıcılar aracılığı ile renk veren maddelerdir. Uygulandıkları materyale renklilik kazandırır. Boyarmaddelerin uygulandıkları substrata karşı özel ilgilerinin olması gerekmektedir [5]. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin neredeyse tamamı sentez ürünüdür. Bitkilerden ya da hayvansal kaynaklardan elde edilen boyarmaddeler el sanatları, halıcılık ve ilkel kültürlerde kullanılırlar.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyalarıdır. Uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat, reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılırlar. Dünyada ticari olarak en çok kullanılan boyarmadde grubu dispers boyalardır. Bunun da %70 kadarını azo boyaları oluşturur. Bunun başlıca nedenleri boyama güçlerinin yüksek olması, başlangıç maddelerinin ucuz olması, kolay elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığına sahip olmaları ve haslık özelliklerinin iyi olması şeklinde sıralanabilir. Tek dezavantajları mor-mavi renk aralığında donuk renkler vermeleriydi. Son yıllarda bu durumu gidermek için heterosiklik halka içeren aminlerden boyarmaddeler elde edilmiştir [1,2,6].

2.2. Azo Bileşiklerinin Özellikleri

İlk diazolama tepkimesi 1858 yılında Griess tarafından yapılmıştır. Bu sentezden sonra daha fazla azo grubu içeren boyarmaddeler elde edilmiştir. Piyasadaki organik boyarmaddelerin %70 'ini azo boyarmaddeler oluşturmaktadır.

Azo boyarmaddeleri yapılarında en az bir tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grubu (-N=N-) içeren bileşikleridir. Karbon - azot bağ açıları 120^0 dir. Genellikle daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grupları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır.

Azo boyarmaddelerinin boyama güçlerinin yüksek olması ve kolay elde edilebilmeleri, çıkış maddelerinin ucuz olması nedeniyle daha çok tercih edilirler.

Bazı azo boyarmaddeler insan sağlığına zararlı olduğundan kullanımları yasaklanmıştır. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bazı azo boyarmaddelerinin alerjik ve kanserojen etkilere yol açtığı tespit edilmiştir [7]. Bunlar da enzimler aracılığı ile organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Azo parçalanmasında bağırsak ve deri bakterilerinin, karaciğer enzimlerinin etkisinin büyük olduğu belirlenmiştir [8]. Asıl kanserojen etki gösteren boyarmaddeler değil, bunların parçalanması sonucu oluşan aril aminlerdir. Doğal boyarmaddelerin maliyeti, sentetik olanlara göre 5-10 kat daha fazladır ve tekstilde boyama ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu bakımdan çevre ve insan sağlığına zararlı olmayan boyarmaddelerin üretimlerinin artması gerekmektedir.

2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler

Önceleri selüloz asetat boyaları olarak bilinen dispers boyalar, sentetik elyaflara sulu süspansiyonlar halinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir. Günümüzde poliester elyaf boyamada dispers azo boyalar kullanılmaktadır. Naylon elyaflar için iyi bir boyarmadde değildir.

Dispers azo boyarmaddelerin %70'ini monoazoboyaları oluşturmaktadır. Sarı-turuncu ve kırmızı dispers azo boyarmaddelerinin büyük çoğunluğu azobenzen türevleridir. Dispers monoazo boyarmaddeleri; azobenzenin her

iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler [9]. Kenetlenme bileşeni olarak da anilin ve türevleri uygundur. N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentler haslık özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir [10].

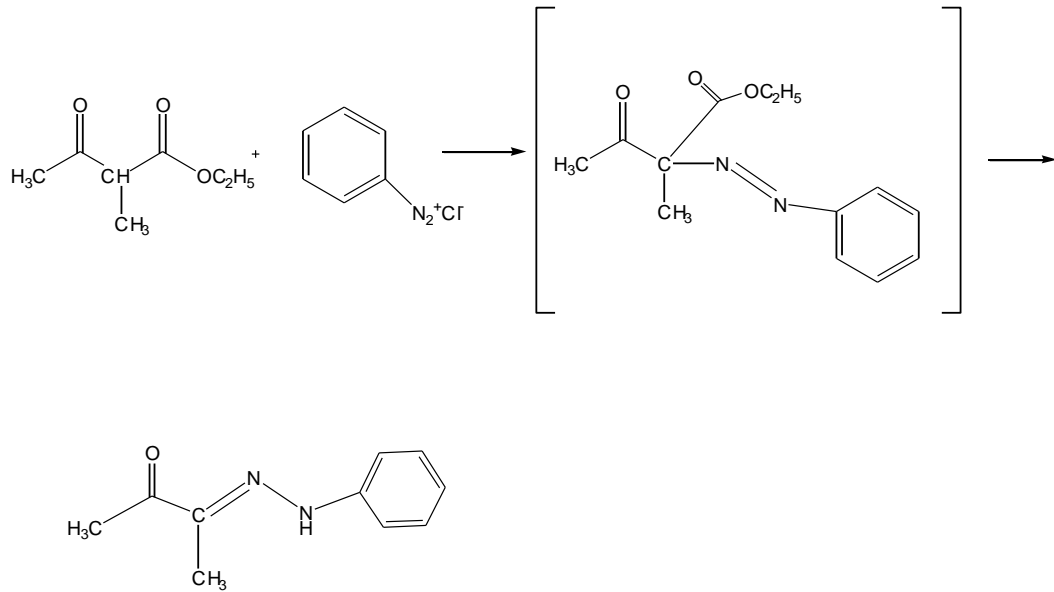
2.4. Doğrudan Azo Boyarmaddeler

Poliester elyafa doğrudan tutunabilen, suda çözünebilir, uygulaması kolay ve ucuz olan bir boyarmadde türüdür. Parlak renk kazandırmalarına karşın yıkamaya karşı dayanıklı değildir. Boyamadan sonra yapılan bazı işlemlerle bu özelliği iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [11].

2.5. Alifatik Karbona Aren Diazonyum Gruplarının Kenetlenmesi

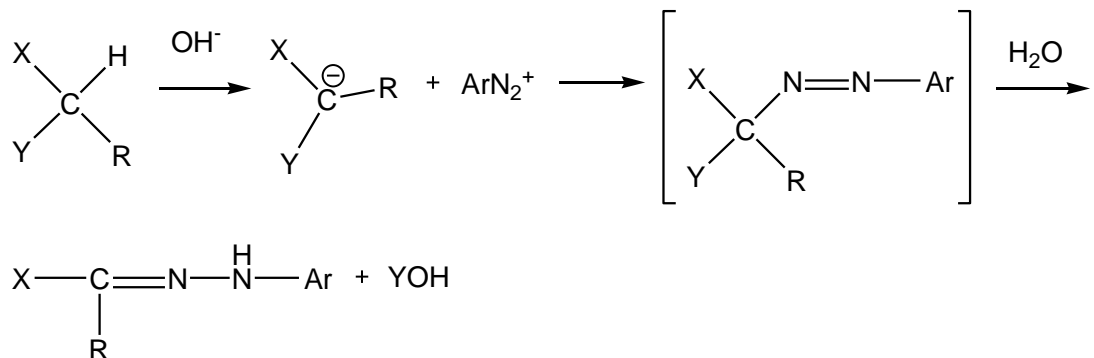
Alifatik karbona aren diazonyum gruplarının kenetlenmesi tepkimesine Japp-Klingemann tepkimesi denir. Alifatik karbona kenetlenmenin olabilmesi için yapısında etkinleşmiş C-H bağı içeren karbon atomu bulunması gerekir. Yani kenetlenmenin olacağı karbon atomuna e⁻ çekici grupların bağlı olması ve buradaki metil ya da metin hidrojenlerinin etkinleşmiş olması gerekmektedir.

Japp-Klingemann tepkimesi ile yapılan ilk deneysel çalışmada benzendiazonyum klorür ile etil 2-metilasetoasetatın tepkimesi ile bir azo ester eldesi düşünülmüştür. Fakat deney sonucu beklenen azo bileşiği eldesi yerine hidrazo bileşiği elde edilmiştir [12].



Daha sonra bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda, azo bileşiği oluştuktan sonra propiyonat grubunun ayrılması ile hidrazon yapısına dönüştüğü bulunmuştur [13,14]. Yani Japp-Klingemann tepkimesi bir diazonyum katyonu ile bir karbanyonun etkileşmesi gibi düşünülebilir. Kenetlenmenin olduğu karbon atomu üzerindeki bir grup, mümkünse ayrılır ve hidrazon ürün oluşur [12].

Japp-Klingemann tepkimesini genel olarak yazarsak:



Japp-Klingemann tepkimesinin gerçekleşebilmesi için bileşiğin β -ketoester, β -diketon veya siyanoasit esteri gibi etkinleştirici grup taşıyan metilen ya da metin hidrojenlerine sahip olması gerekmektedir. Tepkime sonunda oluşan

azo bileşiği, alifatik karbon üzerindeki gruplardan birinin ayrılmasıyla hidrazona dönüşmektedir. Bu grupların ayrılma kolaylığı şu sırayı izlemektedir:

H> CSNHR> CONH₂> CONHR> COOH> COR> Br, NO₂> CN, SO₂R> R.

1957 yılındaki Taylor ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; H₂NCOCH(NH₂)C(:NH)NH₂.2HCl (I) ve Ac₂O ile ısıtılarak %85 verimle hipoksantin elde edilmiş. I ve MeC(OEt)₃ ile 2,8-dimetil hipoksantin, EtC(OEt)₃-Ac₂O ile 2,8-dietil hipoksantin vermiştir. 2-HC(OEt)₃ ile asetonitrilli ortamda halkalaşarak adenini vermiştir. Benzer yolla bazı halkalaşma bileşikleri de elde edilmiştir [15].

1977 yılındaki Engaldi ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmalarda; 3,5-diamino-4-arilazo-pirazolden H₂SO₄-HOAc etkisi ile arilazo grubunun ayrılması sonucu 3,5-diasetamido pirazol elde edilmiş. Aynı yolla farklı hetaril azo boyaların sentezleri yapılmıştır [16].

1985 yılındaki Fahmy ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; 5-amino-4-arilazopirazollerin etanol içindeki çözeltilerinin tautomerik yapıları polografi ve uv spektroskopisi ile çalışılmış, pKa'sı tespit edilmiş. pKa ile α (Hammett substituent sabiti) arasındaki korelasyon tespit edilmiş ve zayıf substitüentlerin bazik karakterde oldukları belirlenmiştir [17].

1990 ve 1995 yıllarında Gad ve Tamous'un birlikte yaptıkları çalışmalarda, Delta çeliğın klorlu asit çözeltileri içindeki korozyonu üzerine pirazoldeki substitüentlerin etkisi araştırılmıştır Ortamdaki inhibitörün artması korozyonu ve korozyon akımını azaltmıştır. Örneğın; yüzeyde S şeklinde adsorpsiyon izotermi gözlenmiş. Farklı pirazol türevleri ile etkinliği sınırlanmıştır [18].

4-Arilazopirazol-3,5-diamin ile Delta çeliğın HCl içindeki korozyonu incelenmiş. Ağırlık kaybına, titrimetrik ve spektral analizlerine bakılmış ve

polarizasyonu ölçülmüş; asit miktarı ve süre ile korozyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu korozyon miktarının Cl^- iyonu ile değil, H^+ iyonu ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Pirazol bileşiği, hidroklorik asitli ortamda, anod gibi davranarak korozyonu tuttuğu belirlenmiş. Çalışılan mekanizma test edilerek gösterilmiştir [19].

1991 yılındaki El-Haty ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; 4-arilazo-3,5-diaminopirazolün azo-hidrazo tautomerik dengesi incelenmiş. DMF' deki asit-baz dengesinin asitlik sabiti tayin edilmiştir [20].

1993 yılında Helmy'in yaptığı çalışmada; 3,5-diamino-4-arilazo-pirazolül Ni^{2+} ve Zn^{2+} kompleksleri sentezlenmiş; spektrofotometrik ve polografik çalışmalar sonunda kararlılık sabitleri hesaplanmış; Ni^{2+} kompleksinin daha kararlı olduğu belirlenmiştir [21].

2002 yılında Elgemeie ve Ali'nin yapmış oldukları çalışmada; 5-aminopirazoller ve uygun doymamış keto bileşikleri ile farklı bir yoldan pirimidin türevleri elde edilmiş; bileşiklerin yapıları aydınlatılıp X-ışınları kırınımı analizi yapılmıştır [22].

2004 yılında Ghozlan ve arkadaşlarının yapmış oldukları deneysel çalışmada; 3-aminoakrilonitril türevleri aromatik diazonyum tuzları ile kenetlenmiş ve pirazolotriazinler elde edilmiştir. Enaminonitriller bazı dienlerle Diels-Alder tepkimesi ile aminopirazol pirimidinlere dönüştürülmüştür [23].

2004 yılındaki Chen Tsai ve Wang'ın yapmış oldukları deneysel çalışmada; arilazomalononitrillerin hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu 4-arilazo-3,5-diamino pirazol sentezlenmiş; bu pirazollerin farklı arilazomalononitriller ile halka kapanması sonucu heterosiklik disazo boyarmadde olan simetrik, asimetrik 3,6-bis(arilazo)-2,5,7-triaminopirazol-[1,5-a]-pirimidin elde etmiştir. Bu bis azo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki renk değişimi ölçülmüştür [24].

2007 Yılında Wang ve arkadaşlarının yapmış oldukları deneysel çalışmada; anilin başlangıç maddesi olarak kullanılarak diazolama, kenetlenme ve halka kapanması reaksiyonları ile 3,5-diamino-4-fenilazo-1*H*-pirazol elde etmişler. IR, ¹H NMR ve elementel analiz sonuçları gösterilmiştir. Kenetlenme ve halka kapanması tepkimelerinin optimizasyonu yapılmış. Optimum koşullar; Kenetlenme tepkimesi için pH=5 de %88 ve halka kapanmasında 78⁰C de 4 saat sonunda %84,2 verim tespit edilmiştir [25].

Yine 2007 yılında Tsai ve Wang'ın yapmış oldukları çalışmada; hetaril malononitril ile nitrozil sülfürik asit içindeki heterosiklik aminin kenetlenme tepkimesi ile tiyazolmalononitril ve benzotiyazol malononitril elde edilmiştir. Hidrazin hidrat ile halka kapatılarak heterosiklik bisazo boyaları sentezlenmiştir. Bu boyarmaddeler elementel analiz ve IR, ¹H NMR, MS spektrofotometrik analizleri ile karakterize edilmiştir. Çözücü içindeki davranışları incelenmiştir [26].

2007 yılında Karcı ve Demirçalı' nın yapmış oldukları deneysel çalışmada; p-süstitüe anilinlerin diazolama tepkimeleri ve 3-aminokrotononitril, malononitril, etil siyanoasetat veya etil asetoasetat ile gerçekleşen kenetlenme tepkimesi sonucu 2-arilhidrazono-3-ketiminobutironitriller, 2-arilhidrazonomalononitriller, etil 2-arilhidrazonosiyanoasetatlar ve etil 2-arilhidrazonoasetoasetatlar elde edilmiştir. Bu aril hidrazo türevlerinin 5-amino-4-arilazo-3-metil-1*H*-pirazol veya 3,5-diamino-4-arilazo-1*H*-pirazol ile bis(arilazo)pirazol-[1,5-a]-pirimidinler verdiği gösterilmiş [27].

Yaptığımız çalışmada öncelikle anilin ve bazı anilin türevleri diazolandı. Elde edilen diazonyum tuzları malononitril ile kenetlendi. Kenetlenme ürünleri ile daha önce elde edilmiş olan 2-aminobenzotiyazol ile halka kapanması tepkimesi gerçekleştirildi ve onüç yeni diazo bileşiği elde edildi. Elde edilen azo boyarmaddelerinin yapıları element analizi, FT-IR, ¹H-NMR, COSY ve LC-MS spektrumları yardımıyla aydınlatıldı. Polar, protik ve aprotik çözücülerde görünür bölge soğurma spektrumları alındı ve bileşiklerin

λ_{mak} ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri incelendi. Soğurma spektrumlarından elde edilen λ_{mak} ları üzerine süstitüent etkileri belirlendi.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal bileşikler

Anilin, *o*-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, *o*-kloranilin, *m*-kloranilin, *p*-kloranilin, *o*-toluidin, *m*-toluidin, *p*-toluidin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, *p*-anisidin, malononitril ALDRICH firmasından temin edildi. HCl, NaNO₂, KOH, NaOH, Na₂CO₃, KBr, H₂SO₄, sodyum asetat, hidrazin monohidrat, MERCK firmasından temin edildi. Görünür bölge soğurma spektrumlarında kullanılan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, asetonitril, asetik asit, kloroform, metanol, spektroskopik saflıkta olup MERCK firmasından temin edilmiştir. Sentezlerde kullanılan etanol, %99,9 saflıkta olup MERCK firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- 1) ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avençe DPX 400 Ultra-Shiel, COSY spektrumları Bruker Avençe 300 cihazı ile alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorbsiyon spektrumları Shimadzu UV- 1800 UV Spectrometer cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead Electrothermal Melting Point cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 5) Bileşiklerin kütle spektrumları AGILANT 1100 MSD model kütle spektrometresi ile alındı.
- 6) Element analizi ELEMENTAR ANALYSEN SYSTEME GMBH VARIO MICRO CUBE cihazı ile yapıldı.

3.2. Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezinde, diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleri en önemli basamaktır. Bu bölümde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ait bilgiler yer almaktadır. Ayrıca halka kapanması tepkimesine de yer verilmiştir.

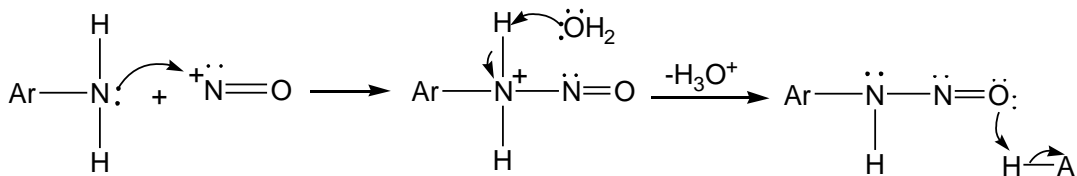
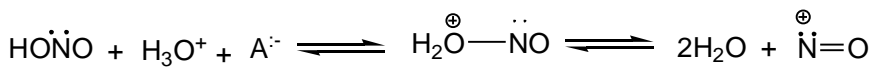
3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Azo boyarmaddelerinin sentezinde ilk basamak birincil aminin diazolanma tepkimesidir. Birincil amin sulu çözeltide, $-5-0^{\circ}\text{C}$ de bir mineral asit varlığında NaNO_2 ile diazonyum tuzuna dönüşür.



(X=Cl, Br, NO_3 , HSO_4 gibi)

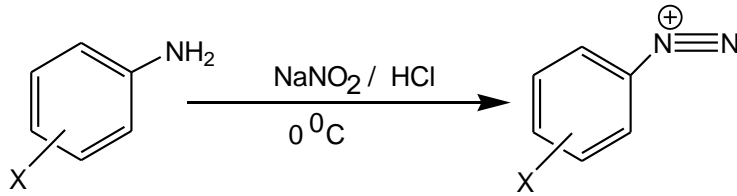
Aromatik aminlerin diazolanma tepkime mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından önerilmiştir[28]. Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanma basamağıdır. Birincil ve ikincil alifatik aminlerde tepkime bu basamakta durur. Aromatik aminlerde ise oluşan nitrozoaminler hızla diazonyum tuzuna dönüşür.



Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizması ile aynıdır. Birinci basamakta nükleofil, elektrofilik substratın karbonuna kovalent bağla bağlanır. Ara ürün olarak σ -kompleksi oluşur. İkinci basamakta baza bir proton transferi olur.

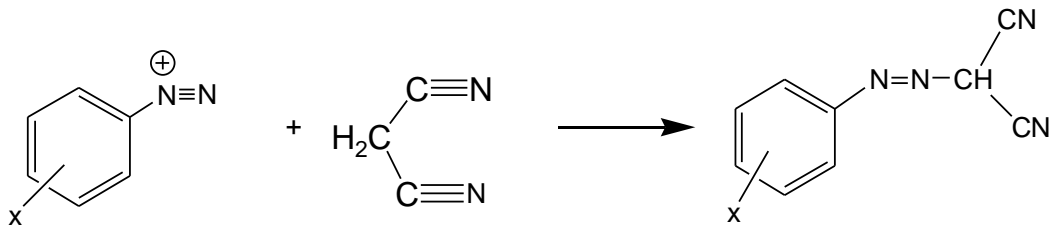
Kenetlenme tepkimesinin bu mekanizması kinetik araştırmaları ile ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır [1].

Çalışmalarımızda diazolama, kenetleme ve halka kapanması yöntemleri kullanıldı. Sübstitüe anilinler $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$ ile $-5 - 0^\circ\text{C}$ de diazolandı.

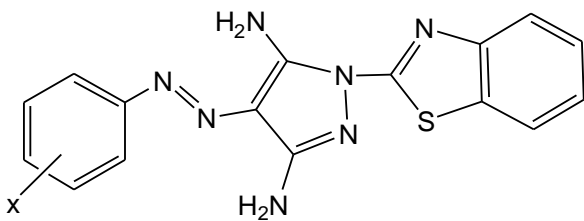


X: H, *o*-, *m*-, *p*-OCH₃, -CH₃, -Cl, -NO₂

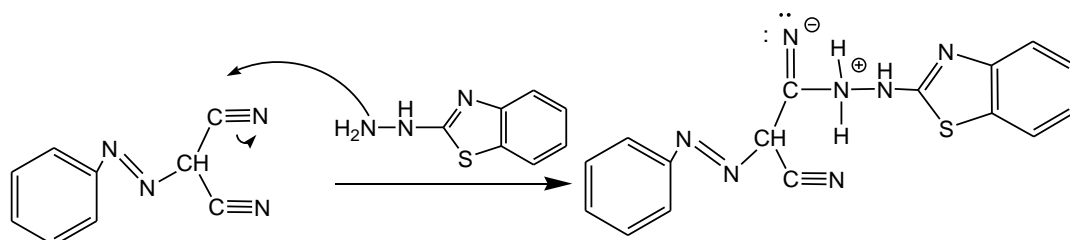
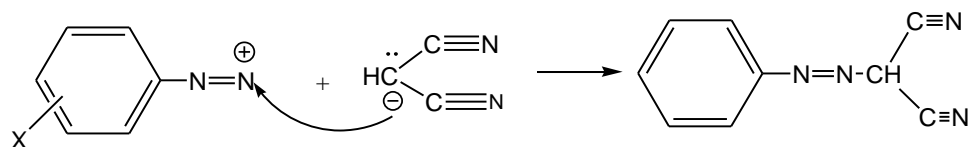
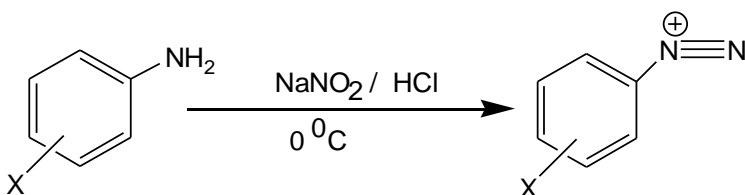
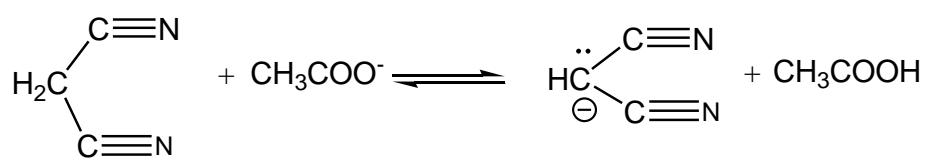
Oluşan diazonyum tuzları malononitril ile tepkimeye sokularak onüç α -fenilazo malononitril türevi sentezlendi.

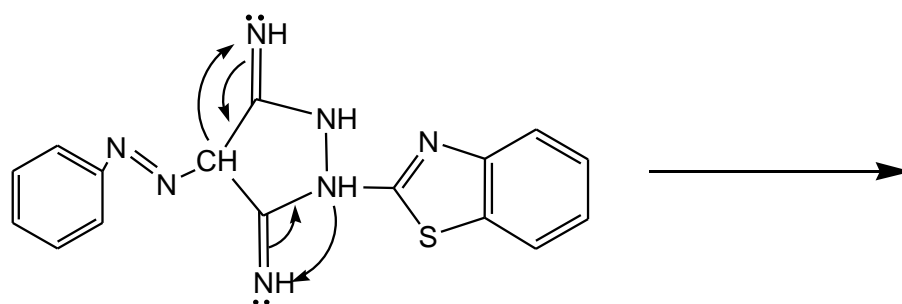
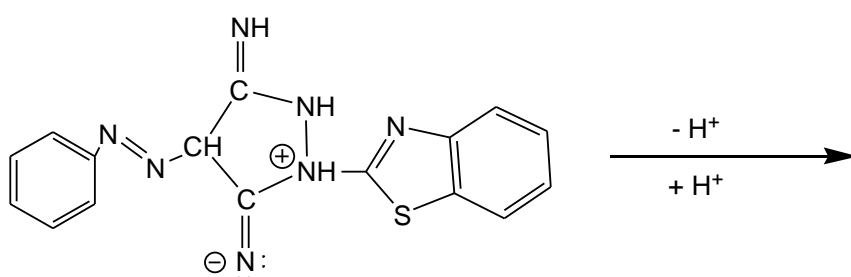
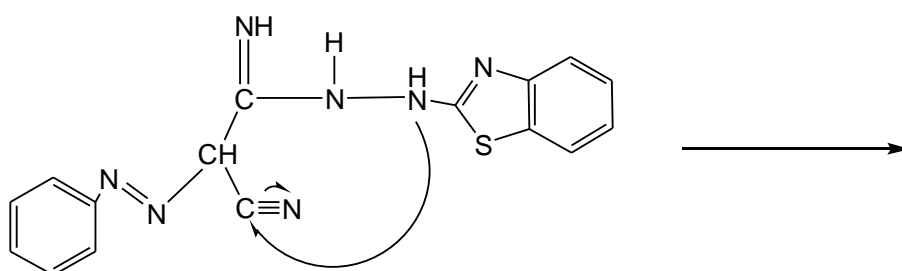
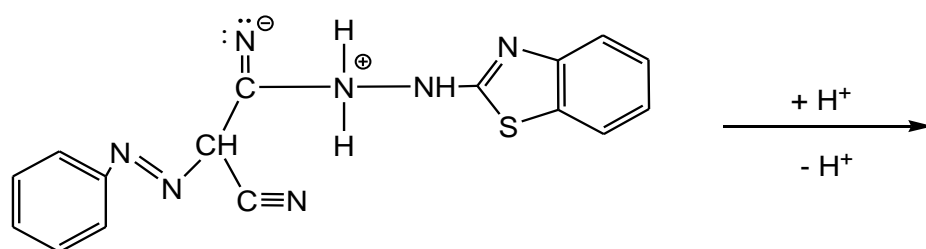


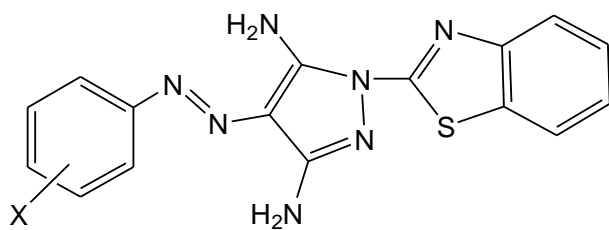
α -Fenilazomalononitril türevleri 2-aminobenzotiyazol ile etkileştirilerek 1-benzotiyazol- 2-il- 4-(sübstitüe fenilazo)-1-*H*-pirazol- 3,5-diaminler elde edildi.



Tepkimenin aşağıdaki mekanizmayı izlediği kabul edilebilir.







4. DENEL KISIM

4.1. 2-Hidrazinobenzotiyazolün Sentezi

Üç ağızlı 500 mL lik bir tepkime balonuna 0,30 mol (27,6 mL) hidrazin monohidrat, 0,15 mol (22,5 g) 2-aminobenzotiyazol, 100 mL etilen glikol, 0,15 mol (10,28 g) hidrazinyum hidroklorür konulur. Balonun bir ağzına termometre yerleştirilir, diğer bir ağzı azot gazı girişi olarak kullanılırken üçüncü boynuna geri soğutucu takılır. Tepkime karışımı azot atmosferinde manyetik karıştırıcı mantolu ısıtıcıda 140⁰ de 2 saat ısıtılır. Elde edilen ürün süzülür, etüvde kurutulur, metanol-su karışımından kristallendirilir. Verim: % 79 (19,7 g); erime noktası 199- 200 ⁰C [29].

4.2. (Süstitüe fenilazo)malononitril Sentezi

4.2.1. Diazonyum tuzunun hazırlanması

0,02 mol anilin türevi, 15 mL hidroklorik asit ve yaklaşık 10 mL suda çözülür. Hazırlanan bu çözelti tuz- buz banyosunda soğutularak, manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır.

0,02 mol (1,38 g) NaNO₂ yaklaşık olarak 15 mL suda çözülür. Tuz-buz banyosunda soğutulur. Hazırlanan çözelti, anilin çözeltilisine sıcaklık 0⁰C nin üzerine çıkmayacak şekilde, yavaş yavaş eklenir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karıştırma işlemine tuz-buz banyosu üzerinde bir saat daha devam edilir. Bu süre sonunda tepkimeye girmemiş nitroz asidi parçalamak için 0,5 g üre ilave edilir ve karışım 5 dakika daha karıştırılır.

4.2.2. Sübstitüe benzen diazonyum tuzunun malononitril ile kenetlenme tepkimesi

0,02 mol (1,32 g) malononitril 30 mL etanol içinde çözülür. Üzerine 10 g sodyum asetatın 20 mL sudaki çözeltisi ilave edilir. Karışım tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan çözeltiye 4.2.1 de hazırlanmış olan soğuk diazonyum tuzu çözeltisi, karıştırılarak, damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım, 2 M lık KOH çözeltisi ile tuz–buz banyosunda pH=6 ya ayarlanır ve oda sıcaklığında üç saat karıştırma işlemi devam eder. Bu süre sonunda çözelti vakumda süzülür, kurutulur ve etanol-su karışımından kristallendirilir.

4.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(sübstitüefenilazo)-1-*H*-pirazol-3,5-diamin sentezi

0,01 mol 2-(sübstitüefenilazo)malononitril, 100 mL lik bir balonda, 50 mL etanol içinde çözülür. Üzerine 0,0125 mol 2-hidrazinobenzotiyazol eklenerek manyetik karıştırıcı mantolu ısıtıcıda, geri soğutucu altında 4 saat ısıtılır. Bu süre sonunda karışım sıcak olarak süzülür, kurutulur ve DMF-su dan kristallendirilir. Elde edilen kristaller kloroform ile sokslet cihazında yeniden saflaştırılır. Bileşiklerin % verimleri ve erime noktaları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(süstitüefenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diaminlerin Verimleri, Erime Noktaları ve Element Analizi Sonuçları

Bileşğin adı	Verim	Erime noktası(°C)	Element Analizi			
			Teorik			
			<u>C</u> Teorik Bulunan	<u>H</u> Teorik Bulunan	<u>N</u> Teorik Bulunan	<u>S</u> Teorik Bulunan
1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	66,4	265- 267	57,30 56,56	3,91 3,93	29,23 28,71	9,56 8,89
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	77	224- 225	55,88 55,02	4,14 4,14	26,83 26,12	8,78 8,38
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	60,5	242- 243	55,88 56,32	4,14 4,64	26,83 24,73	8,78 7,96
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	68, 7	224- 225	55,88 55,30	4,14 4,13	26,83 26,57	8,78 8,46
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	83	252- 254	58,44 58,11	4,33 4,33	28,06 27,84	9,18 8,88
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	79,6	248- 249	58,44 57,48	4,33 4,23	28,06 27,62	9,18 8,73
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	56	235- 236	58,44 57,72	4,33 4,36	28,06 27,32	9,18 7,94
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	78,75	276- 277	51,96 51,73	3,27 3,29	26,51 26,06	8,67 8,37
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	71	248- 249	51,96 51,60	3,27 3,23	26,51 26,38	8,67 8,42
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	64	278- 279	51,96 51,75	3,27 3,33	26,51 26,02	8,67 8,37
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	85	285- 286	50,52 50,24	3,18 3,14	29,46 29,24	8,43 8,16
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	83	284- 285	50,52 45,23	3,18 2,92	29,46 25,73	8,43 7,08
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1 <i>H</i> -pirazol-3,5-diamin	82,63	299- 300	50,52 48,77	3,18 3,07	29,46 28,06	8,43 7,89

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

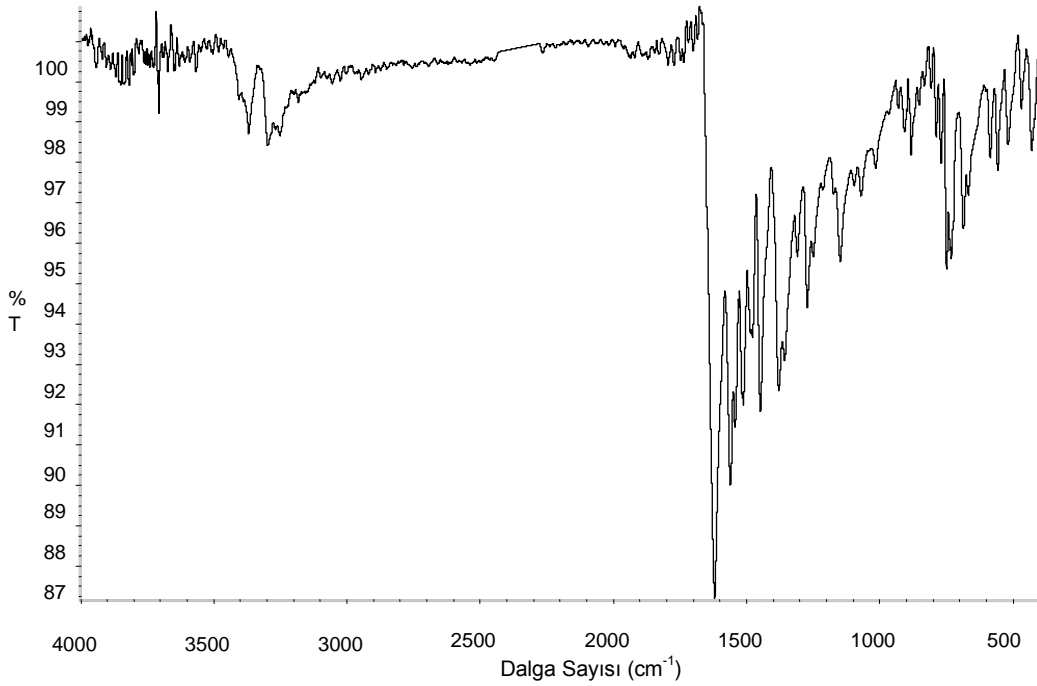
Bu bölümde, deneysel kesimde verilen yöntemlerle elde edilen on üç yeni aromatik azo boyarmaddenin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, COSY ve kütle (LC-MS) spektrumlarından yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin Görünür Bölge soğurma spektrumları üzerine çözücü, asit- baz, derişim ve süstitüent etkileri araştırılmıştır.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan FT-IR, ¹H-NMR, COSY ve kütle (LC-MS) spektrumları ile bu spektrumlara ait veriler açıklanmıştır. LC-MS spektrumlarında iyonlaştırma yöntemi olarak elektroşpray iyonlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde moleküller genellikle (M+H)⁺ veya (M+Na)⁺ şeklinde iyonlaşırlar. Na ya da H, O veya N gibi heteroatomlarla koordinasyon yaparak molekülü iyonlaştırır. Bunun sonucu olarak, genellikle M⁺ iyon piki yerine [M-H]⁺ iyon piki gözlenir. Sentezlenen bileşikler IUPAC a göre azo bileşikleri olarak adlandırılmıştır.

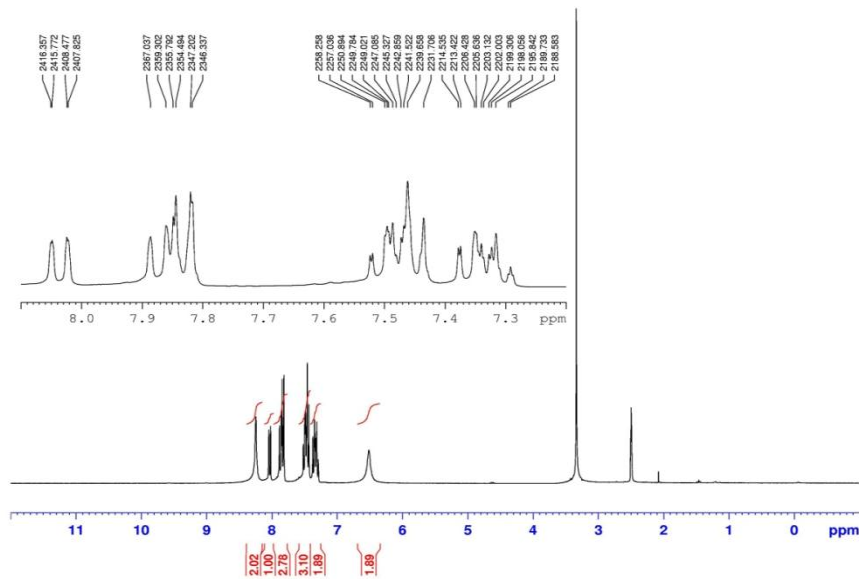
5.1.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşığının yapısının aydınlatılması

Bileşğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3372 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3058 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1620 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.1. de verilmiştir.



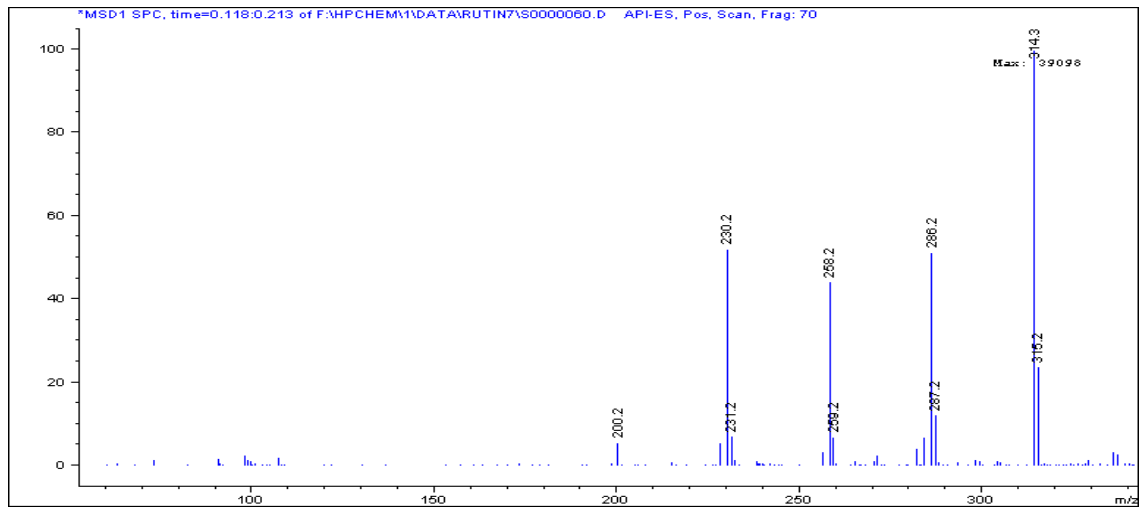
Şekil 5.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 6,54$ ppm de NH_2 grubuna ait 2 H lik tekli bir pik, $\delta = 7,28- 8,07$ ppm aralığında 9H lik aromatik halkaya ait çoklu pik, $\delta = 8,27$ ppm de diğer NH_2 grubuna ait 2H lik tekli bir pik görülmüştür. İki NH_2 grubu birbirine özdeş gibi görünmekle birlikte $\delta = 6,54$ ppm deki NH_2 grubundaki hidrojenlerden bir tanesi diazo grubundaki N ile; NH_2 grubundaki diğer H tiyazoldeki N ile hidrojen bağı yaptığından H-bağı yapmayan NH_2 grubundaki hidrojenlere göre daha düşük alanda pik vermektedir. Aynı zamanda bu NH_2 grubunun piki diğerine göre daha yayvan olarak gözlenmektedir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.2. de verilmiştir. EK-1 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

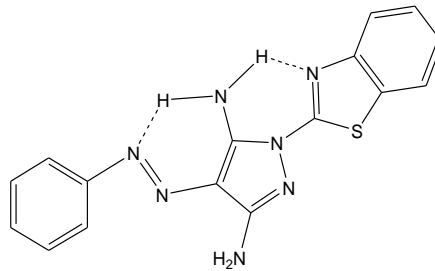


Şekil 5.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $(M-H)^+$ (m/z) piki 336,0 ve $[(M-H)^+ +1]$ (m/z) 337 de moleküler iyon pikleri küçük bir şekilde gözlenmiştir. Yapıdan azobenzen grubu ayrılarak yerine tiyazol grubunun bağlanması ile (m/z) 314 (%100 iyon piki), fenil grubunun ayrılmasıyla (m/z) piki 258,2 de bir parçalanma piki ve azofenil grubunun ayrılmasıyla (m/z) piki 230,2 de bir parçalanma piki meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC-MS spektrumu Şekil 5.3. de verilmiştir.



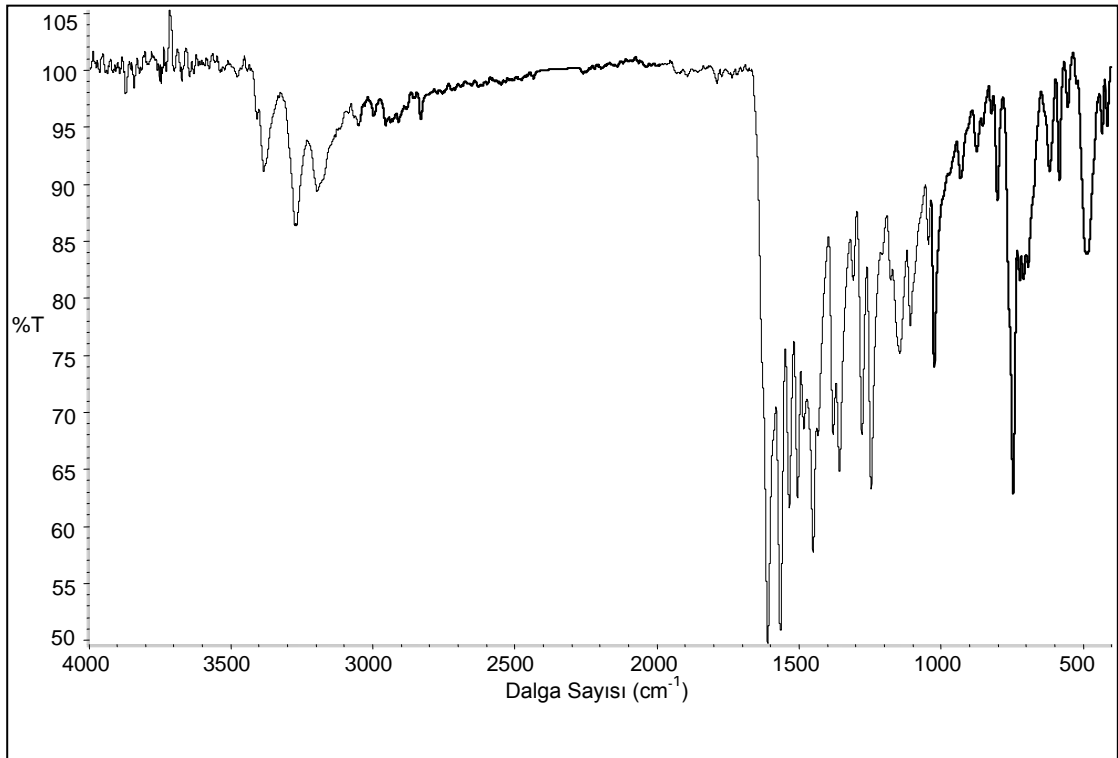
Şekil 5.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, 1H -NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

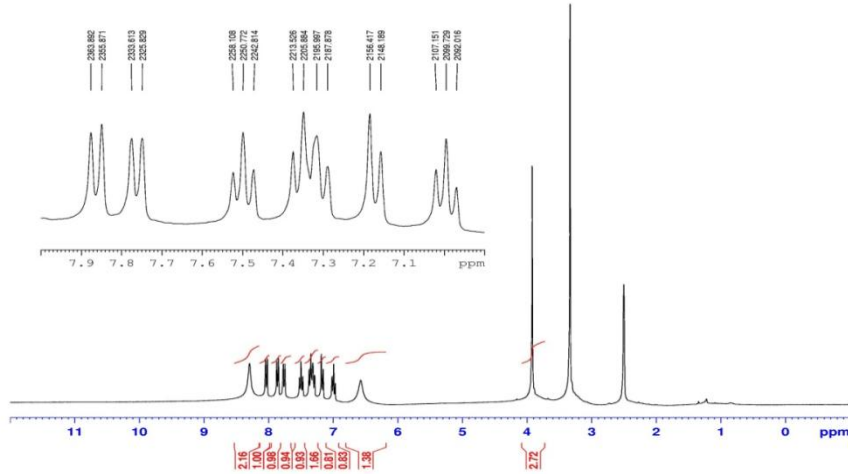
5.1.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3385 cm^{-1} , 3276 cm^{-1} ve 3204 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3050 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2954 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1610 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} ve 1535 cm^{-1} ve 1506 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğeye ait FT-IR spektrumu Şekil 5.4. de verilmiştir.



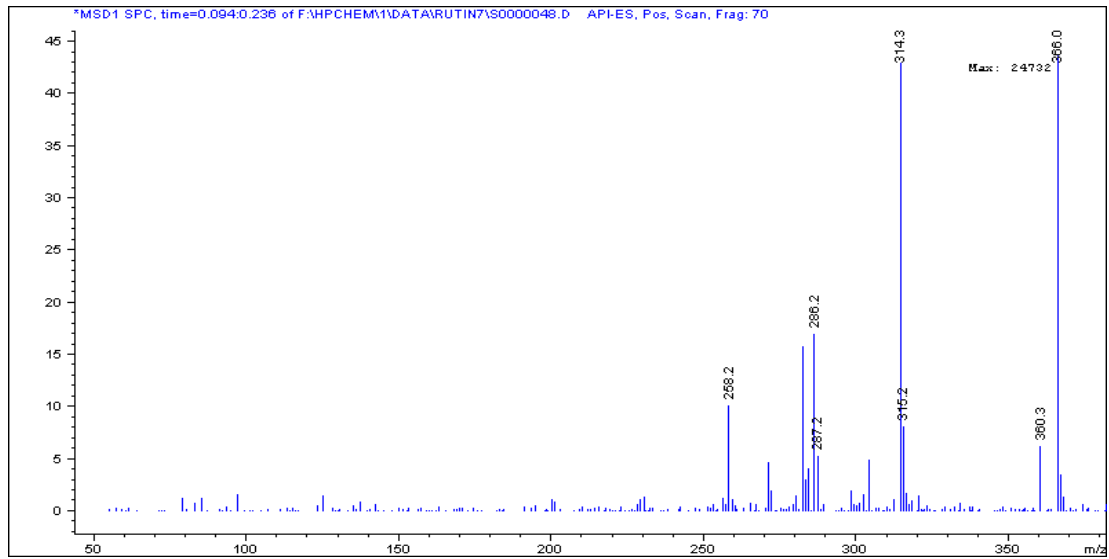
Şekil 5.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 3,92 ppm de –OCH₃ grubuna ait 3H lik tekli bir pik, δ= 6,59 ppm de hidrojen bağı yapmış olan –NH₂ grubuna ait 2H lik yayvan bir pik, δ= 6,98-8,12 ppm aralığında aromatik halkalara ait 8H lik çoklu bir pik ve δ= 8,30 ppm de diğer –NH₂ grubuna ait 2H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.5. de verilmiştir. EK-2 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

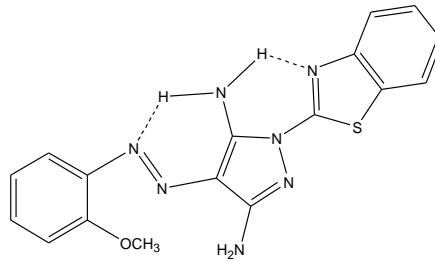


Şekil 5.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün (M-H)⁺ (m/z) piki 366 da görülmektedir. Yapıdan benzen grubunun ayrılması ile (m/z) 287,2 de bir parçalanma piki görülmüştür. Ayrıca fenil grubunun ayrılması ile de (m/z) 258,2 de başka bir parçalanma piki meydana gelmiştir, Bileşikten azobenzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki (%100 iyon piki) meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.6. da verilmiştir.



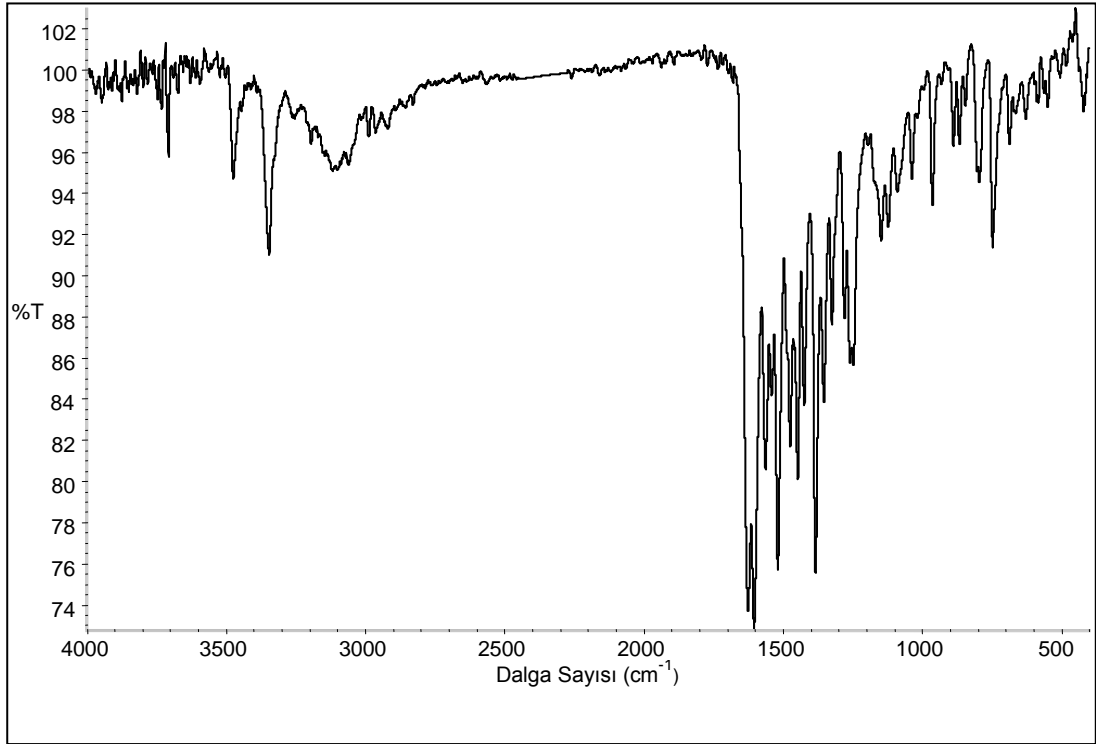
Şekil 5.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

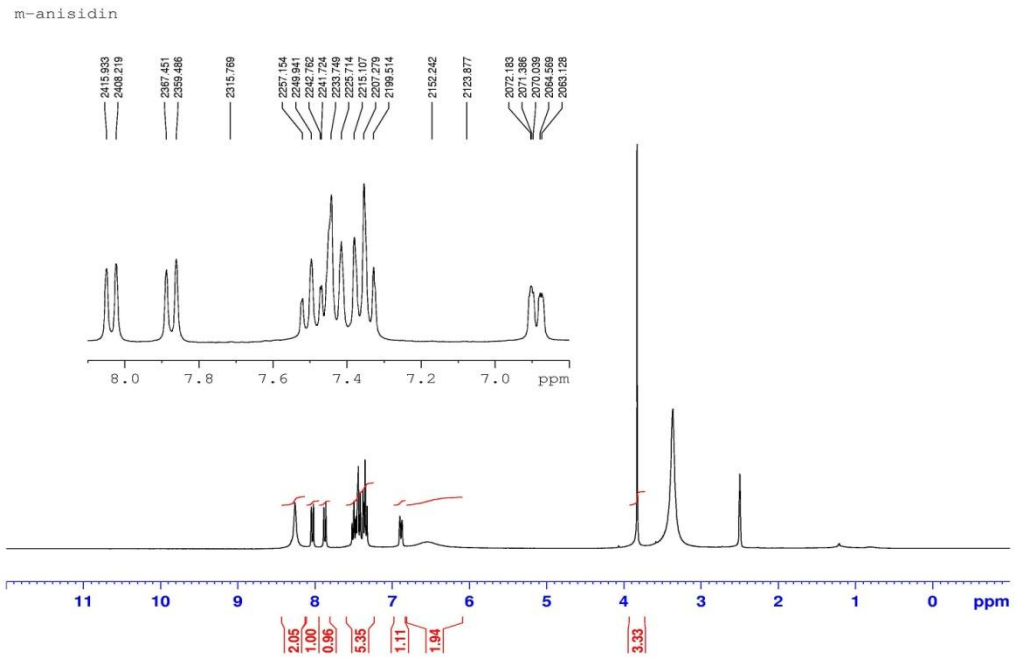
5.1.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3480 cm^{-1} , 3353 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2979 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1626 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} ve 1519 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 5.7. de verilmiştir.



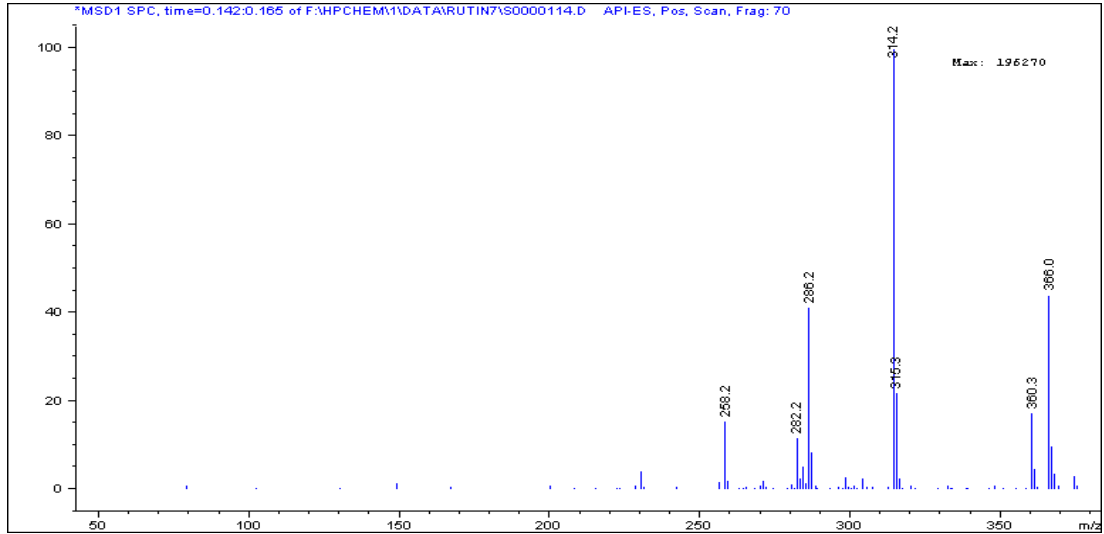
Şekil 5.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 3,84 ppm de -OCH₃ grubuna ait 3 H lik tekli bir pik, δ= 6,57 de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 6,86-8,10 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,28 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.8. de verilmiştir. EK-3 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

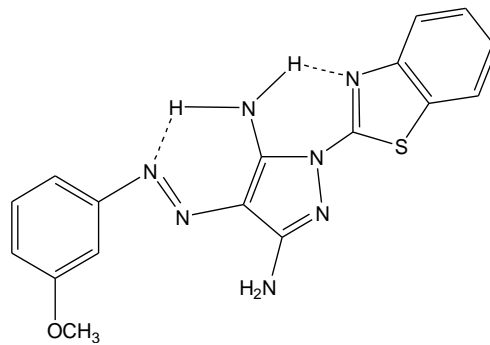


Şekil 5.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda (M-H)⁺ (m/z) piki 366 da gözlenmiştir. Yapıdan azobenzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki (%100 iyon piki) meydana gelmiştir. Yapıdan fenil grubunun ayrılması ile de (m/z) 258,2 de diğer bir parçalanma piki meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC- MS spekturumu Şekil 5.9 da verilmiştir.



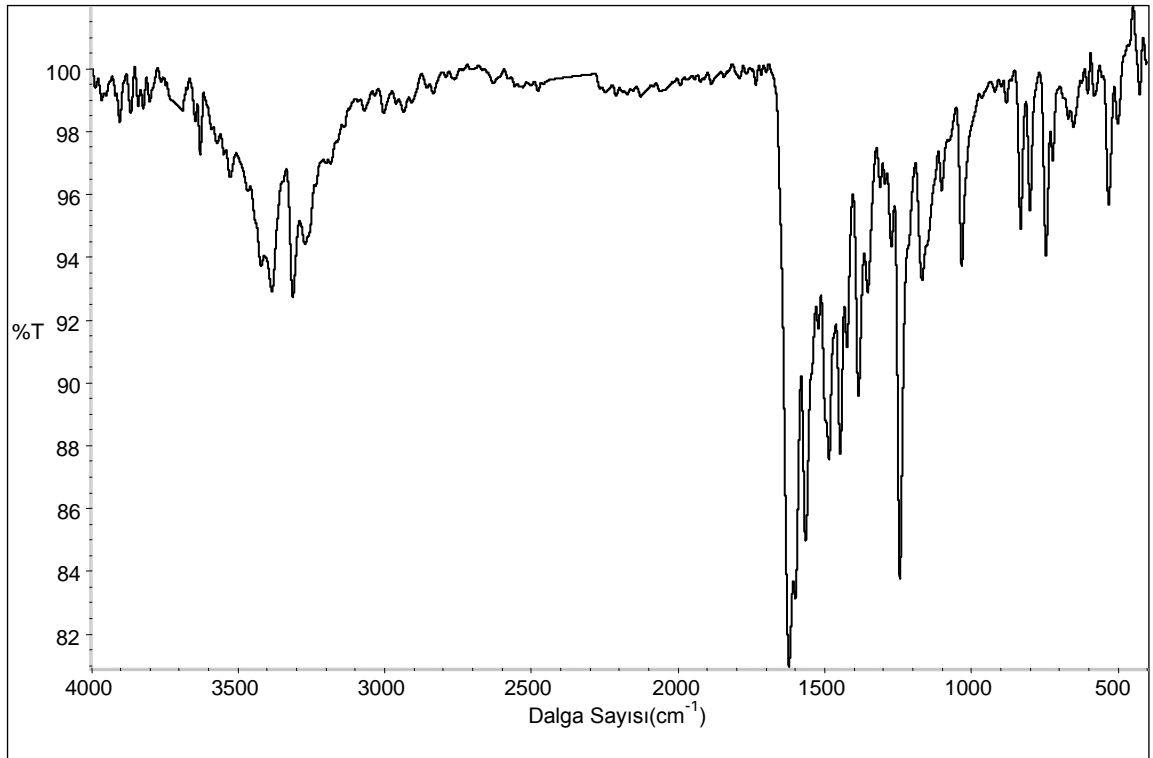
Şekil 5.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spekturumu



FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

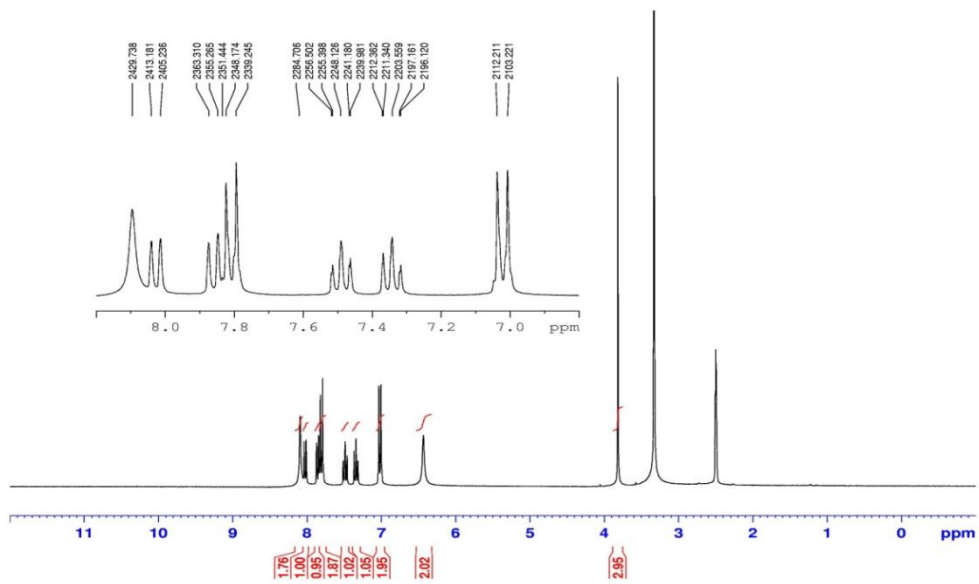
5.1.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3423 cm^{-1} , 3391 cm^{-1} , 3319 cm^{-1} ve 3269 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3070 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2998 cm^{-1} ve 2935 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1622 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.10. da verilmiştir.



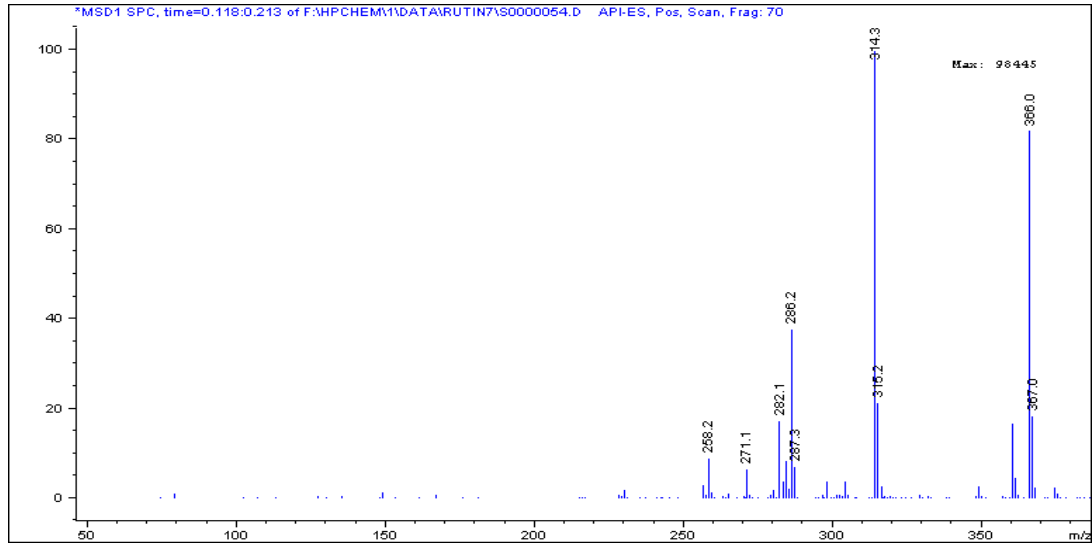
Şekil 5.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 3,82 ppm de -OCH₃ grubuna ait 3 H lik tekli bir pik, δ= 6,44 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2H lik yayvan bir pik, δ= 6,98-8,06 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,10 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.11. de verilmiştir. EK-4 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

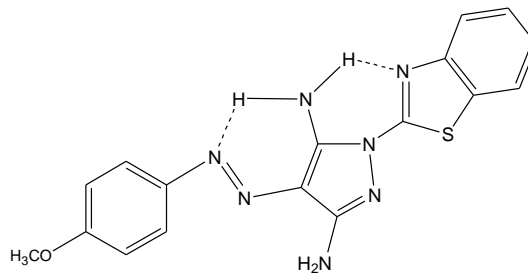


Şekil 5.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 367,0 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 366 da gözlenmiştir. Yapıdan azobenzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki (%100 iyon piki) meydana gelmiştir. Yine yapıdan fenil grubunun ayrılması ile de (m/z) 258,2 de diğer bir parçalanama piki oluşmuştur. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.12. de verilmiştir.



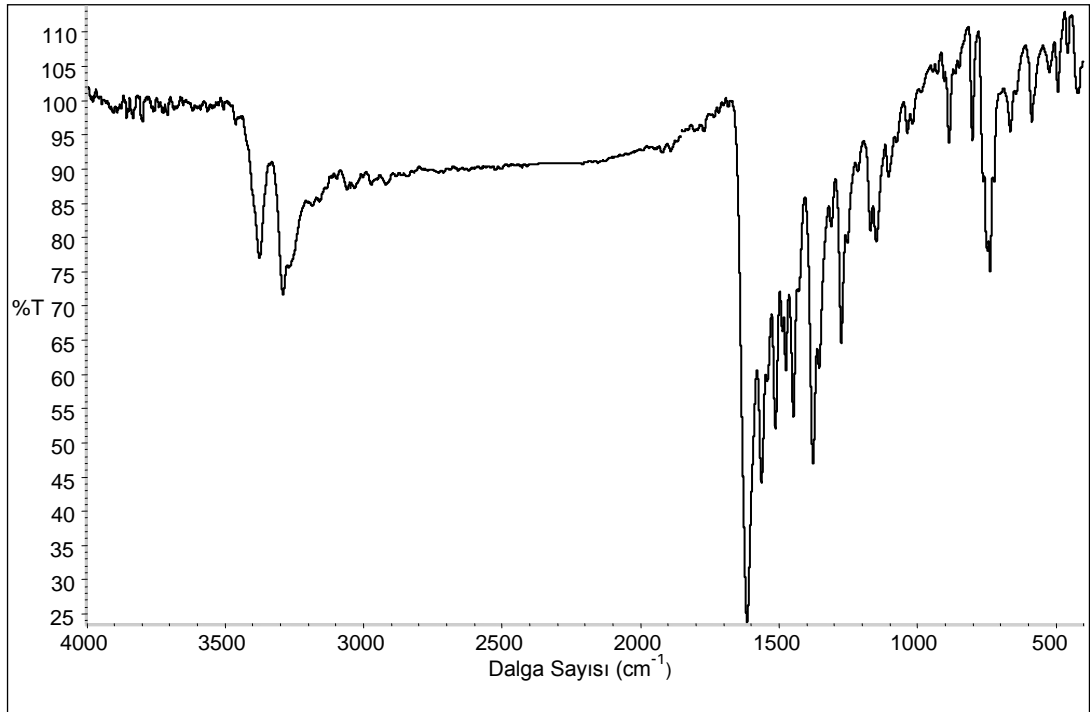
Şekil 5.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

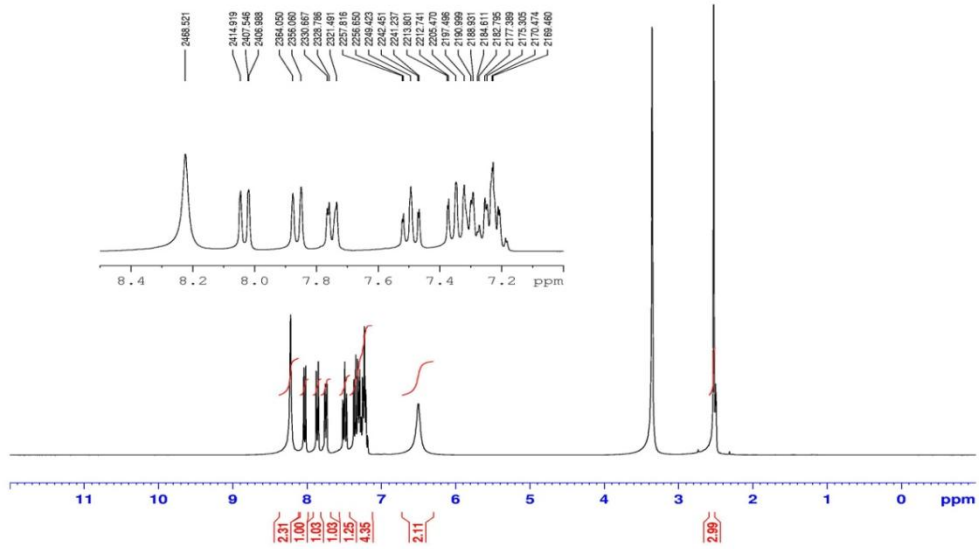
5.1.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3384 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2973 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1617 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} ve 1513 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.13. de verilmiştir.



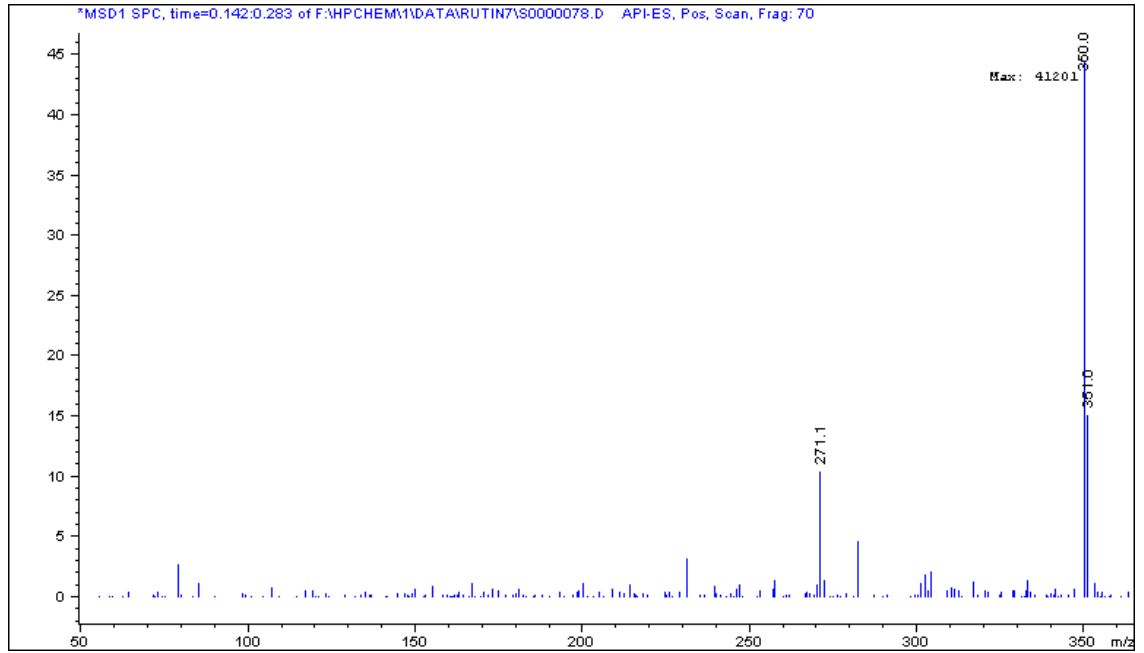
Şekil 5.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 2,51 ppm de -CH₃ grubuna ait 3H lik tekli bir pik, δ= 6,50 ppm de H bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2H lik yayvan bir pik, δ= 7,00-8,10 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,23 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.14. de verilmiştir. EK-5 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

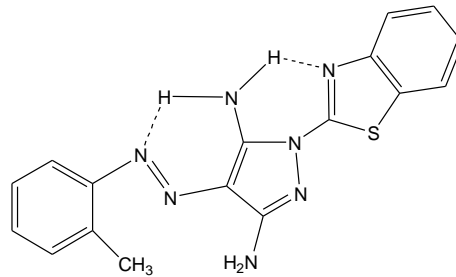


Şekil 5.14. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H- NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün, $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 351 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 350 de (%100 iyon piki) görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS spektrumu Şekil 5.15. de verilmiştir.



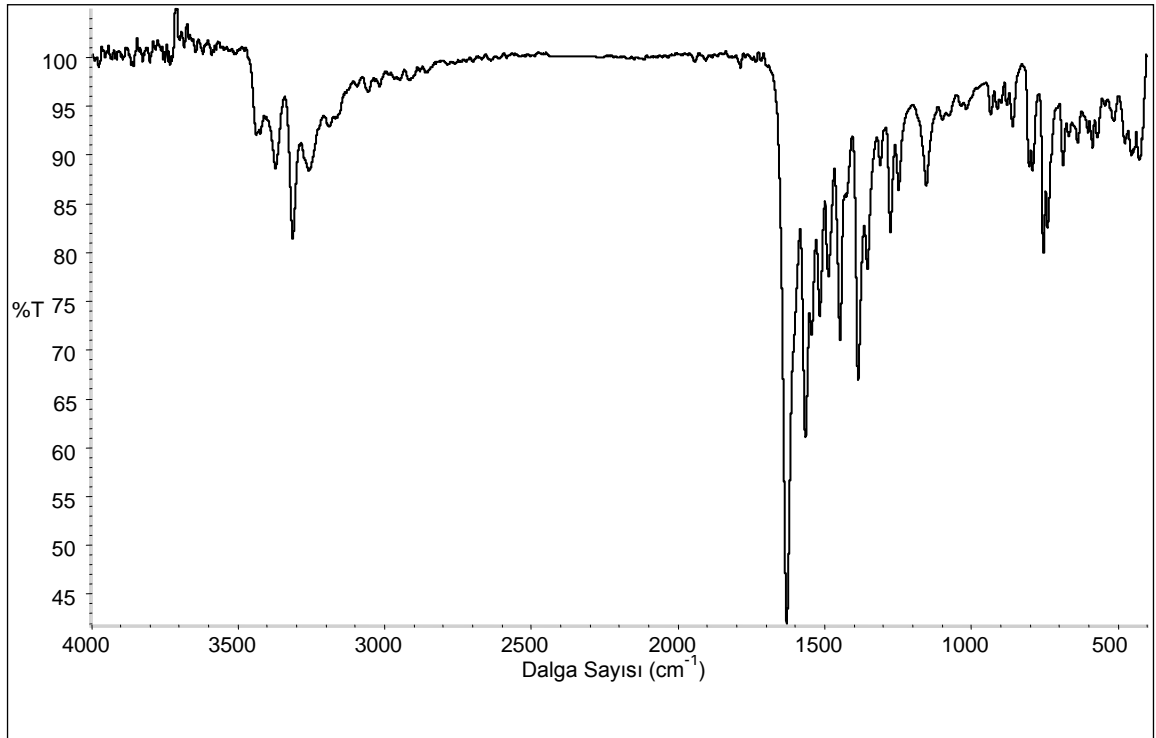
Şekil 5.15. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir

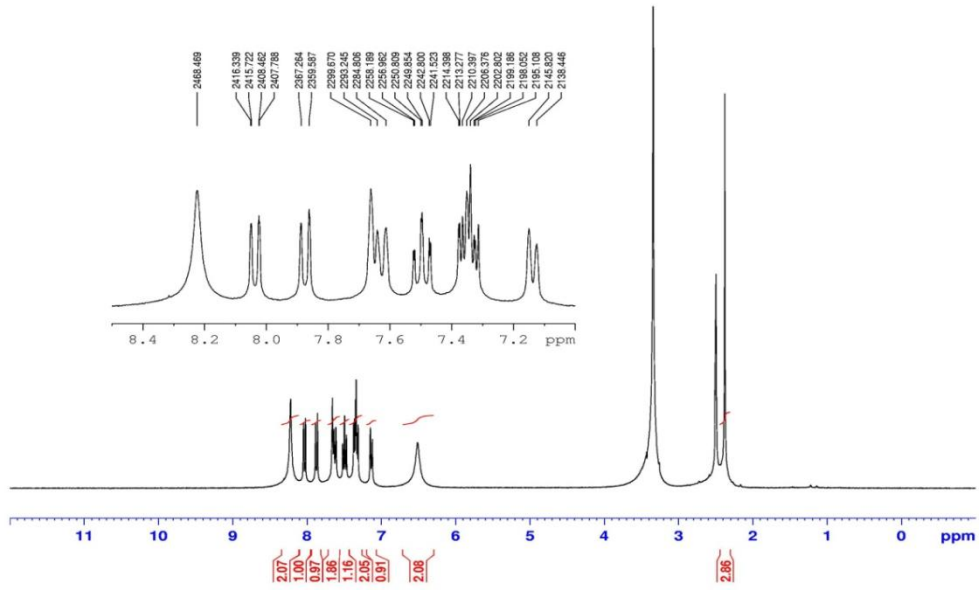
5.1.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3435 cm^{-1} , 3377 cm^{-1} , 3318 cm^{-1} ve 3262 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2922 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1629 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} ve 1516 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğeye ait FT-IR spektrumu Şekil 5.16. da verilmiştir.



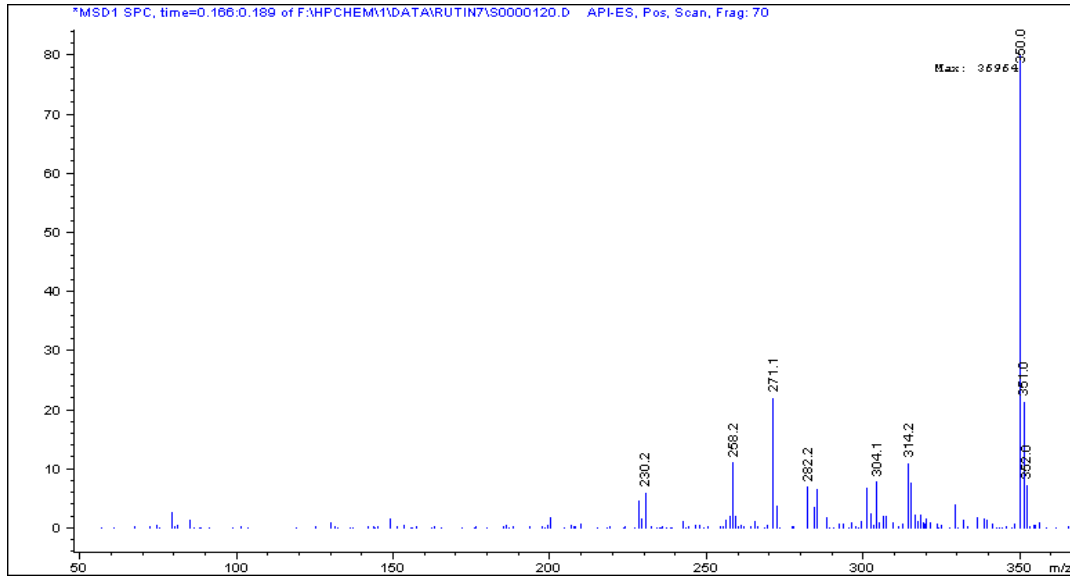
Şekil 5.16. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 2,35 ppm de -CH₃ grubuna ait 3 H lik tekli bir pik, δ= 6,52 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,11-8,07 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,23 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.17. de verilmiştir. EK-6 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

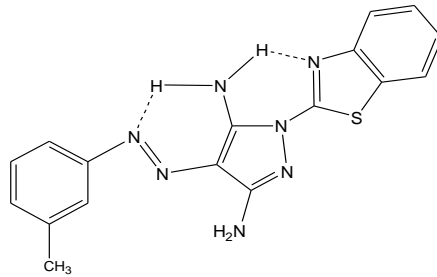


Şekil 5.17. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 351 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 350 de (%100 iyon piki), azo benzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki meydana gelmiştir. Yapıdan fenil grubunun ayrılmasıyla (m/z) 258 de bir parçalanma piki, azofenil ve NH_2 grubunun ayrılmasıyla da diğer bir parçalanma piki meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.18. de verilmiştir.



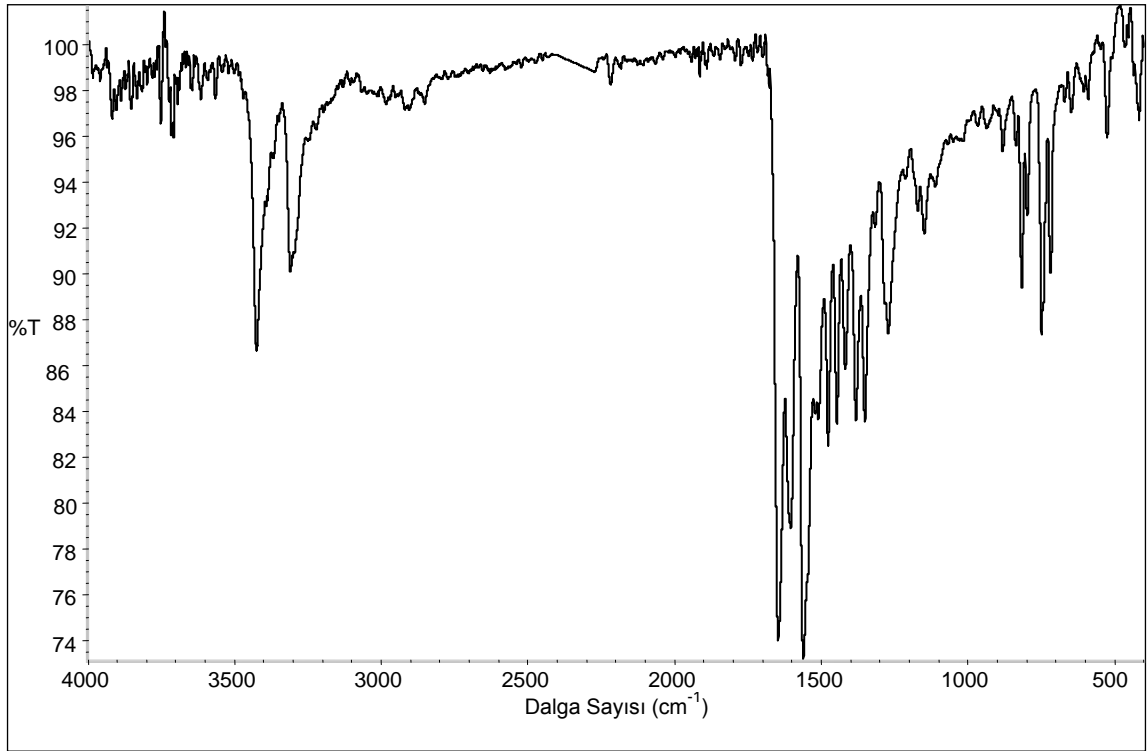
Şekil 5.18. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, 1H -NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir

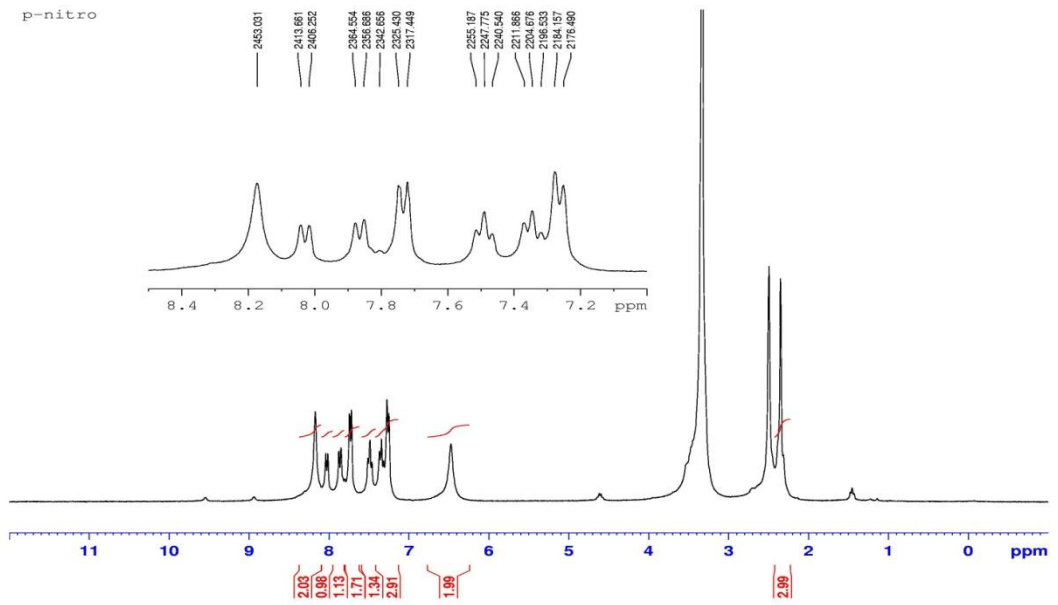
5.1.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3429 cm^{-1} ve 3314 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3050 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2915 cm^{-1} ve 2986 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 1645 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} ve 1561 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.19. da verilmiştir.



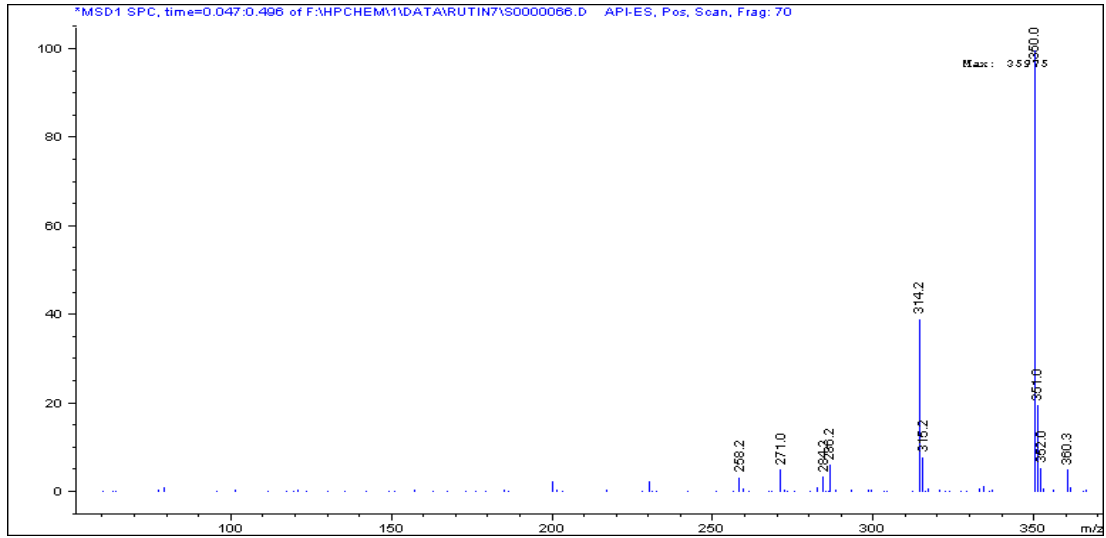
Şekil 5.19. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 2,33 ppm de -CH₃ grubuna ait 3 H lik tekli bir pik, δ= 6,48 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,23-8,07 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,18 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.20. de verilmiştir. EK-7 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

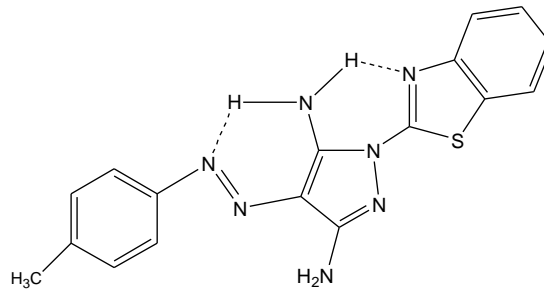


Şekil 5.20. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 351 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 350 de (%100 iyon piki), azo benzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki meydana gelmiştir. Yapıdan fenil grubunun ayrılmasıyla (m/z) 258 de bir parçalanma piki meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC-MS spektrumu Şekil 5.21. de verilmiştir.



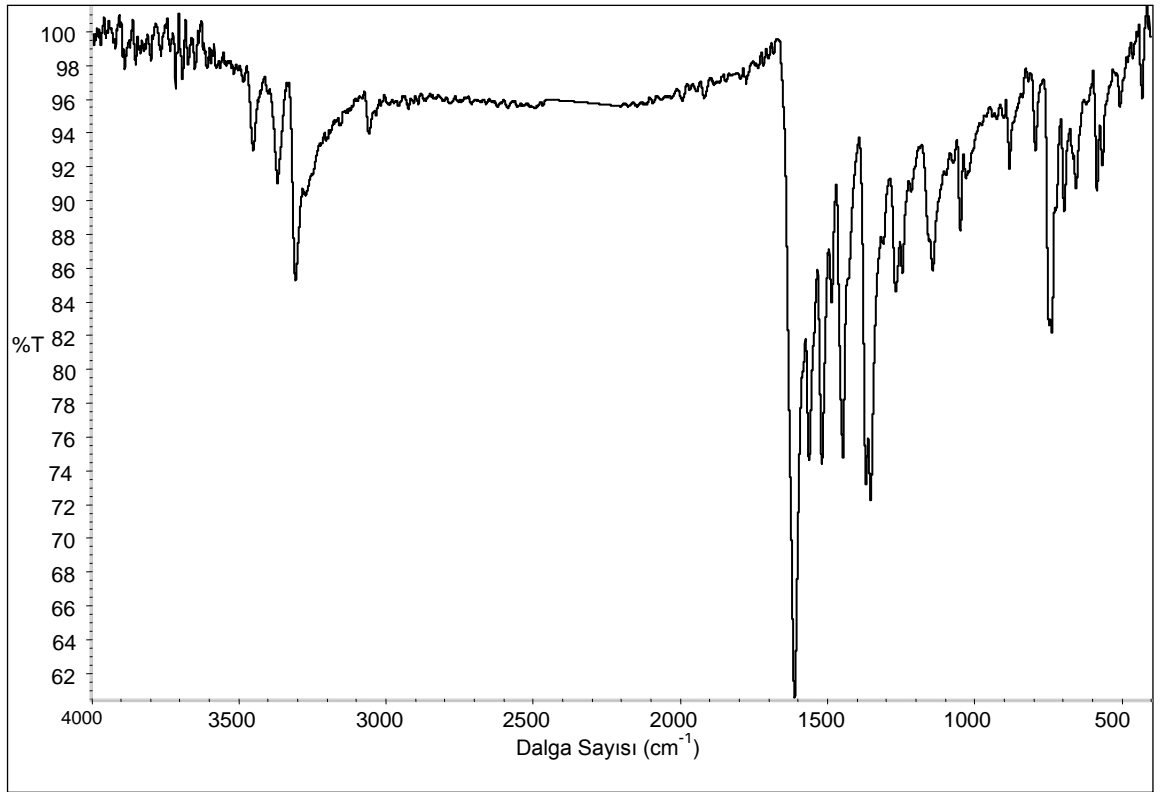
Şekil 5.21. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrum



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

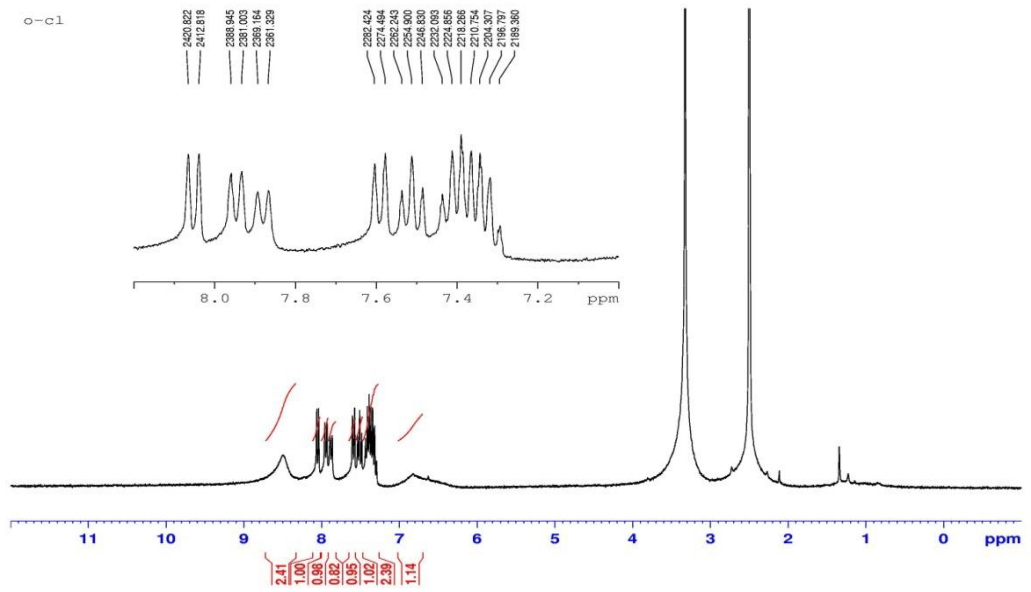
5.1.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3455 cm^{-1} , 3372 cm^{-1} , 3307 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3056 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1612 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.22. de verilmiştir.



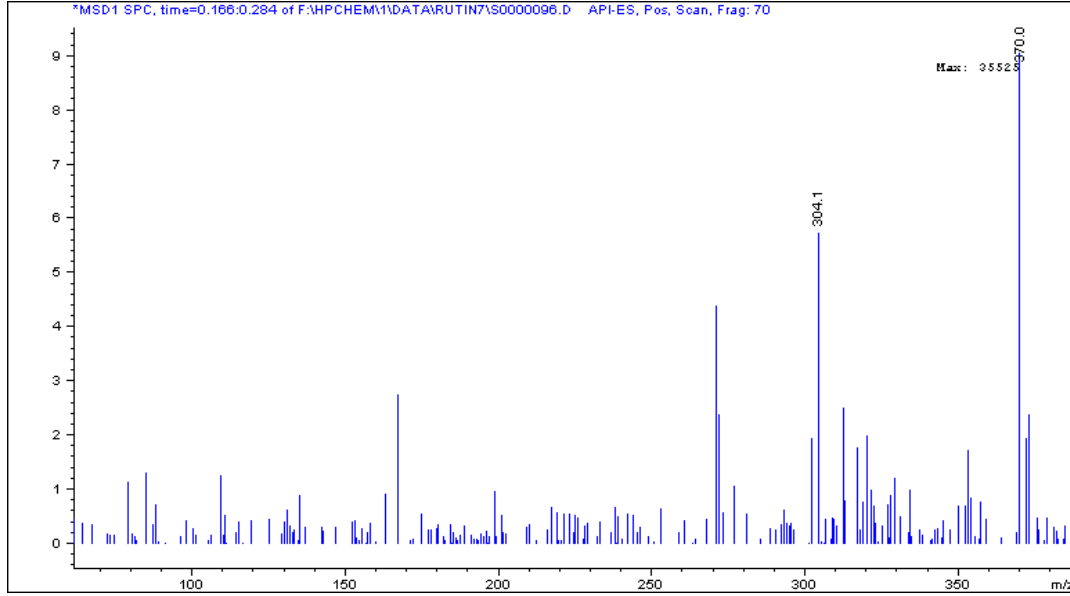
Şekil 5.22. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,86 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,28-8,09 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,49 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.23. de verilmiştir. EK-8 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

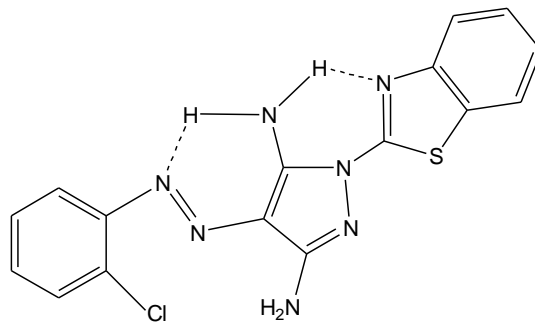


Şekil 5.23. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda (M-H)⁺ (m/z) piki 370 de (%100 iyon piki) görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS spektrumu Şekil 5.24. de verilmiştir.



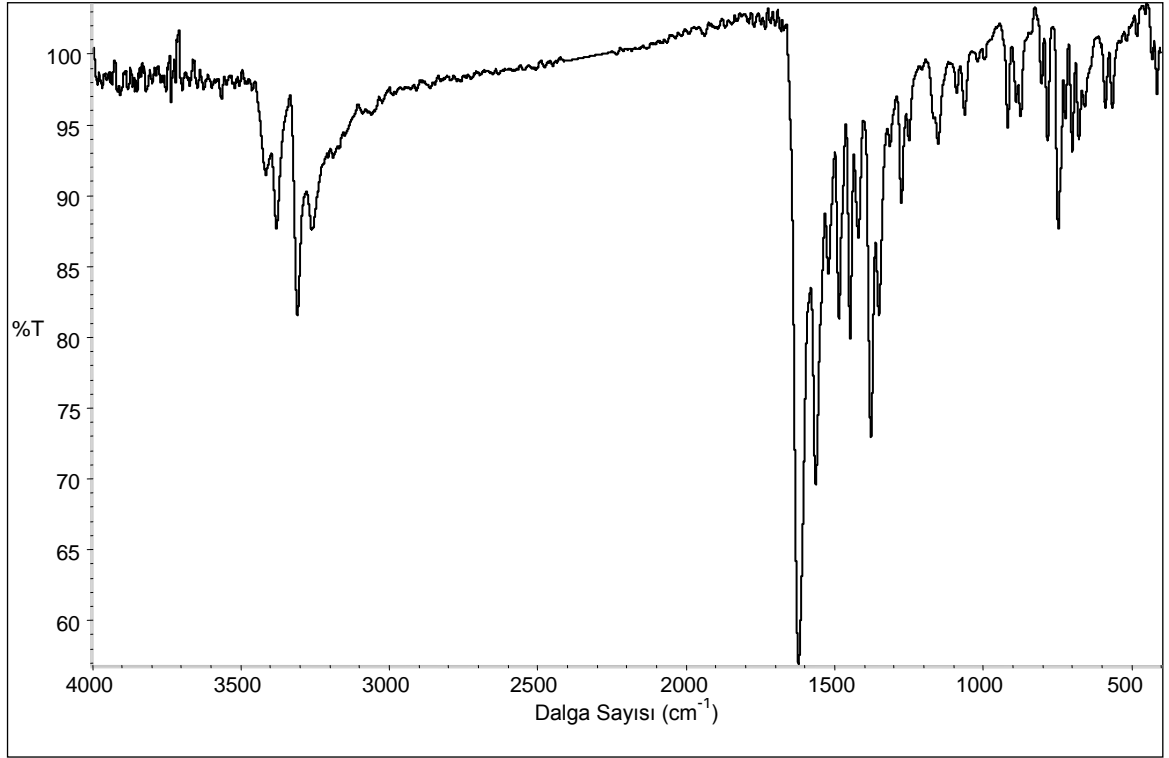
Şekil 5.24. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

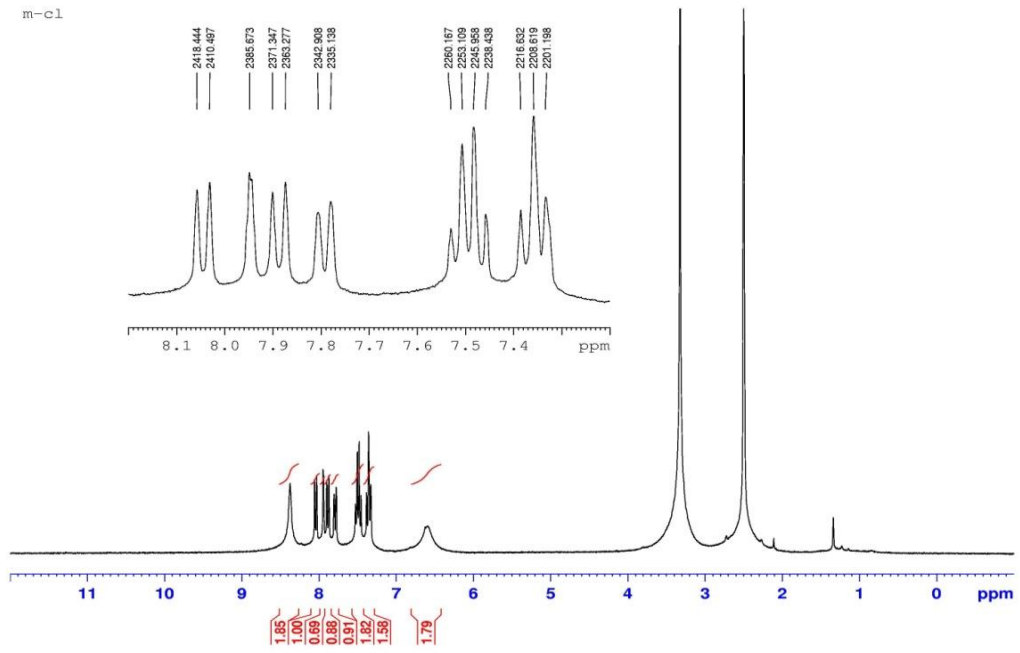
5.1.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3418 cm^{-1} , 3381 cm^{-1} , 3310 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3056 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1622 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.25. de verilmiştir.



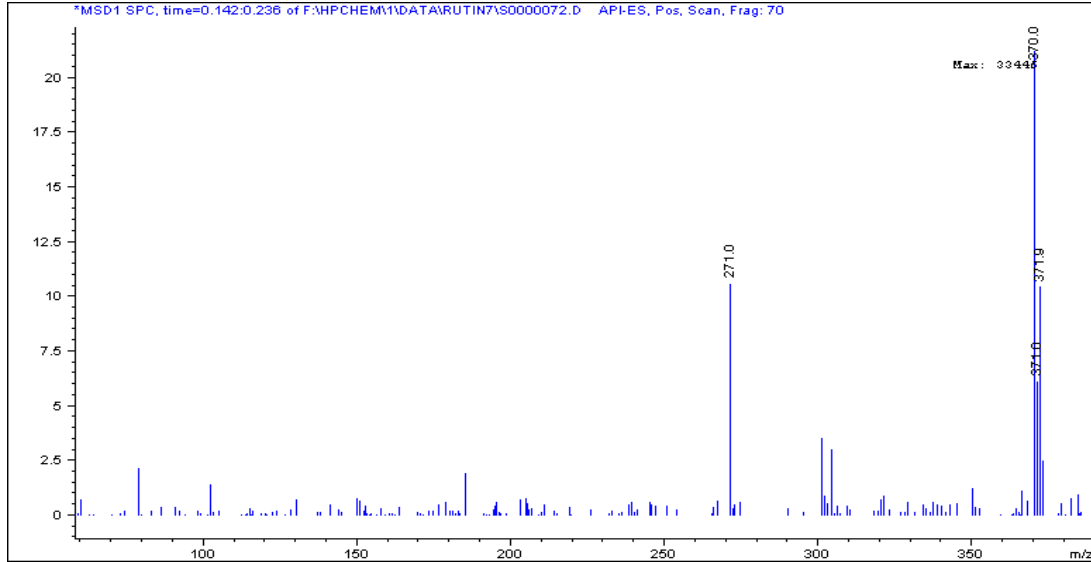
Şekil 5.25. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,61 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,34-8,08 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,38 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.26. da verilmiştir. EK-9 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

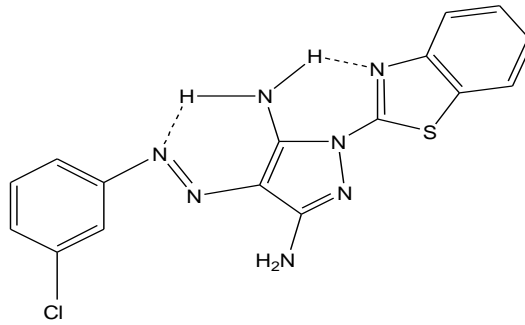


Şekil 5.26. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 371 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 370 de (%100 iyon piki) görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS spektrumu Şekil 5.27. de verilmiştir.



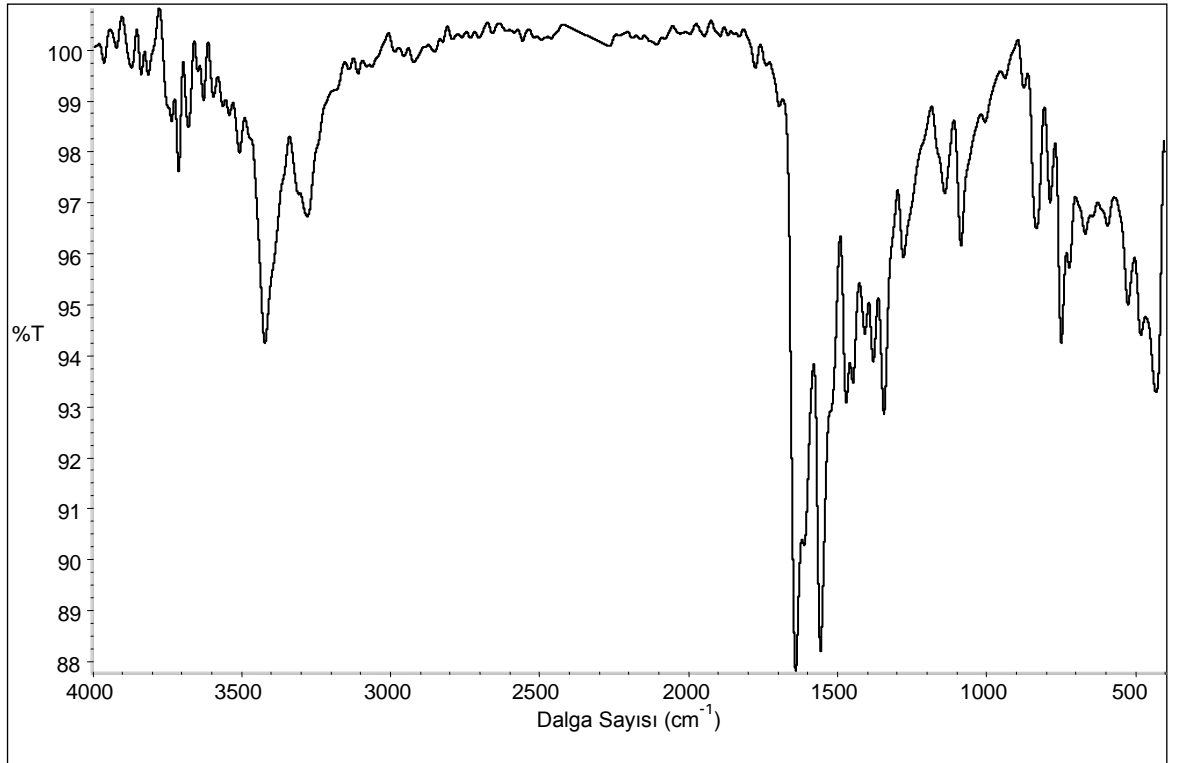
Şekil 5.27. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

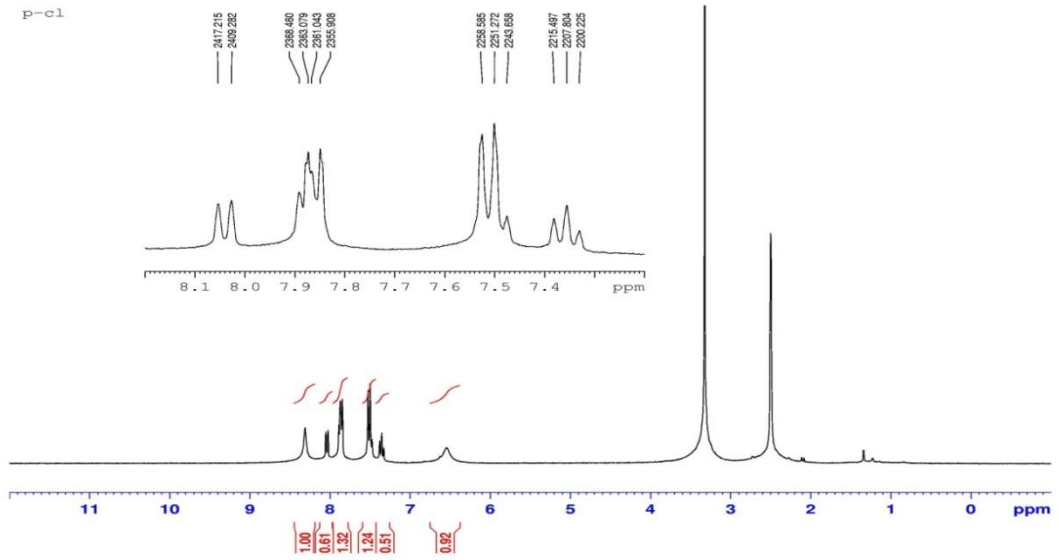
5.1.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3423 cm^{-1} , 3288 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3070 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1641 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.28. de verilmiştir.



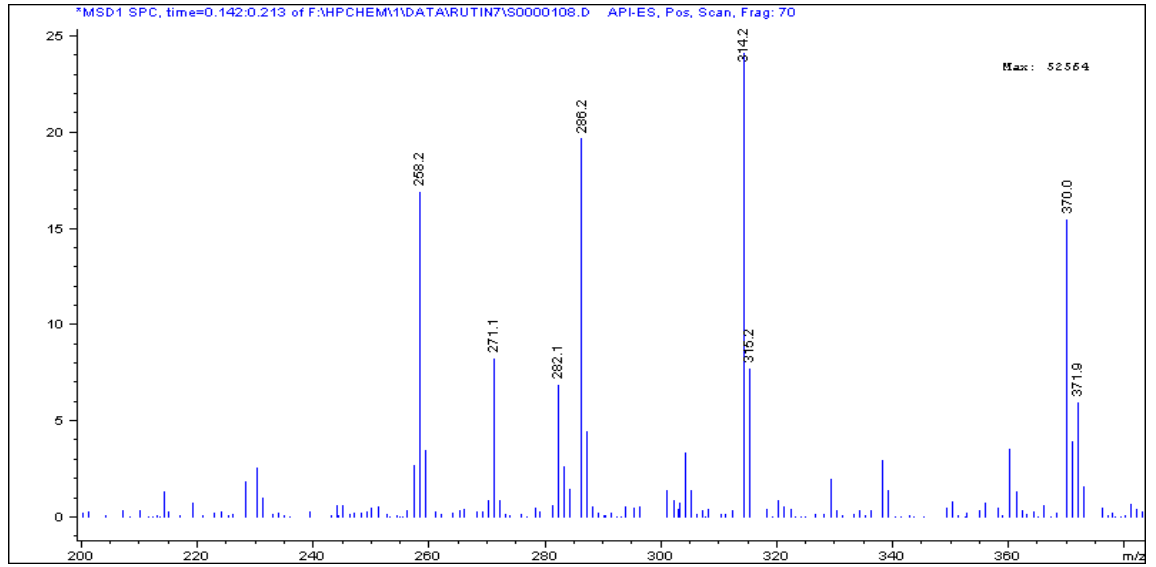
Şekil 5.28. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,59 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,32-8,07 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,32 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.29. da verilmiştir. EK-10 da verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

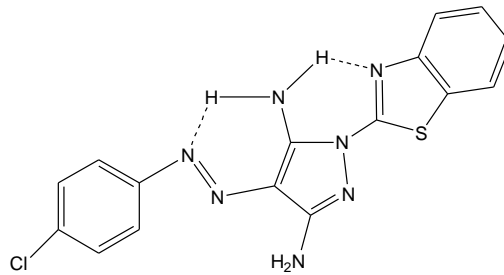


Şekil 5.29. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün $[(M-H)^+ + 1]$ (m/z) piki 371 de, $(M-H)^+$ (m/z) piki 370 de, yapıdan azobenzen grubunun ayrılması ve ayrılan grubun yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 piki (%100 iyon piki) meydana gelmiştir. Yapıdan fenil grubunun ayrılmasıyla (m/z) 258 de diğer bir parçalanma piki oluşmuştur. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.30. da verilmiştir.



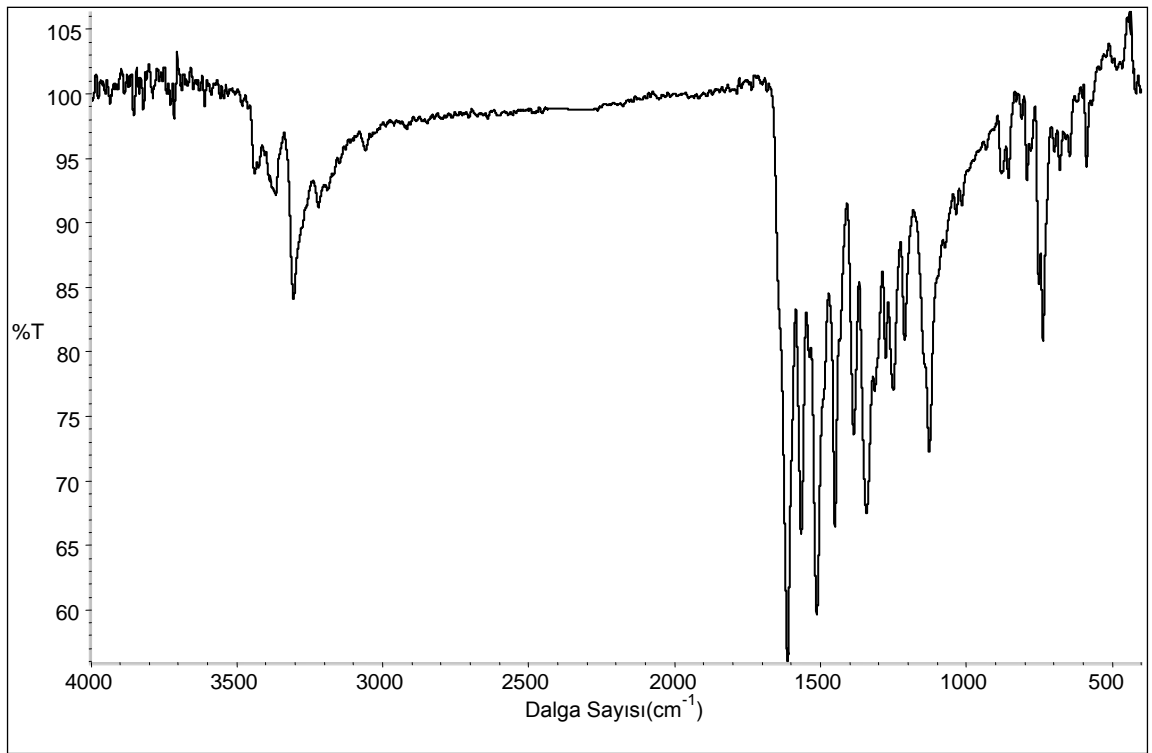
Şekil 5.30. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

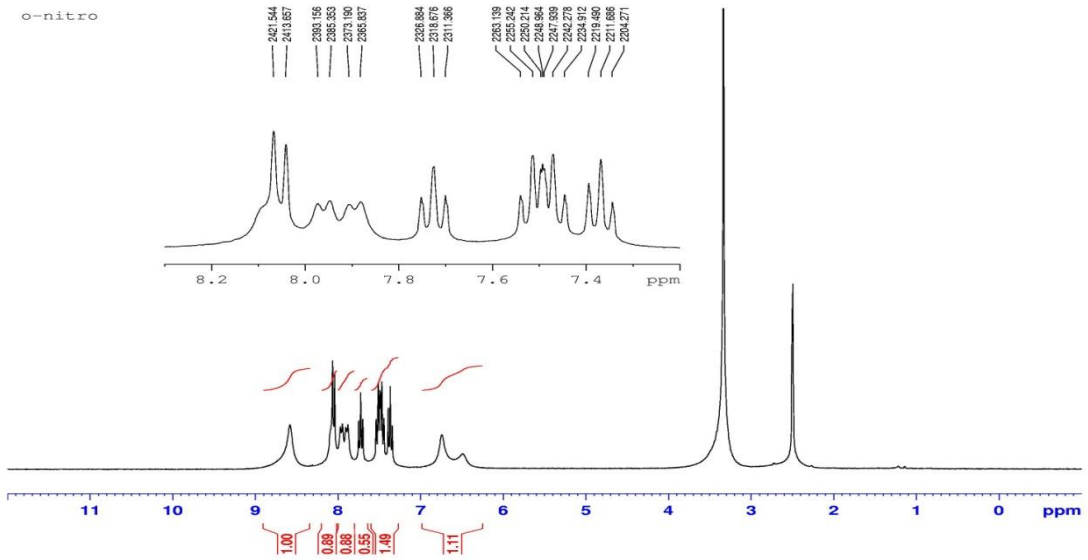
5.1.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3442 cm^{-1} , 3378 cm^{-1} , 3307 cm^{-1} , 3230 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1613 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} ve 1512 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.31. de verilmiştir.



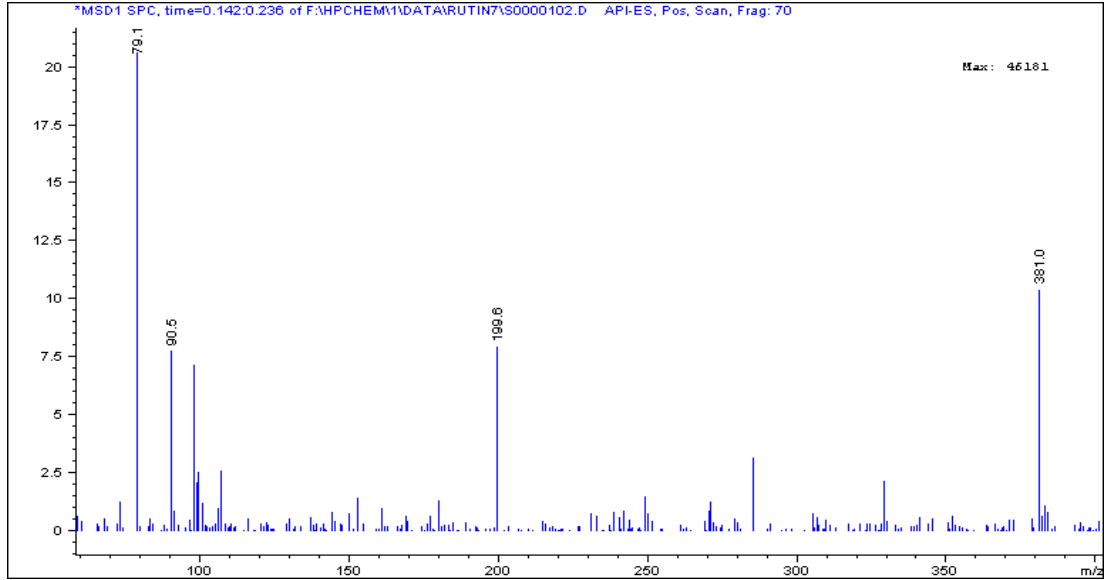
Şekil 5.31. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,50 ppm de azo grubundaki N ile hidrojen bağı yapmış NH₂ hidrojenlerinden birine ait piki, δ= 6,80 ppm deki pik ise NH₂ nin benzotiyazol halkasındaki N ile H bağı yapmış olan hidrojene ait piktir. δ= 7,32-8,19 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,59 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.32. de verilmiştir. EK-11 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

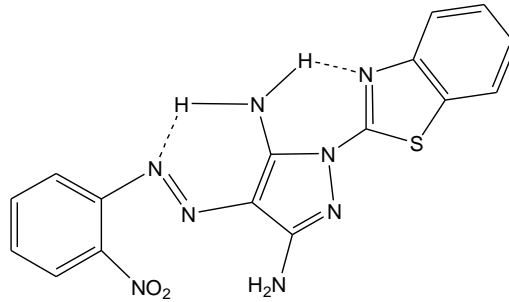


Şekil 5.32. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün (M-H)⁺ (m/z) piki 381 de ve (m/z) 79 da (%100 iyon piki) önemli yarıлма pikleri görölmektedir. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.33. de verilmiştir.



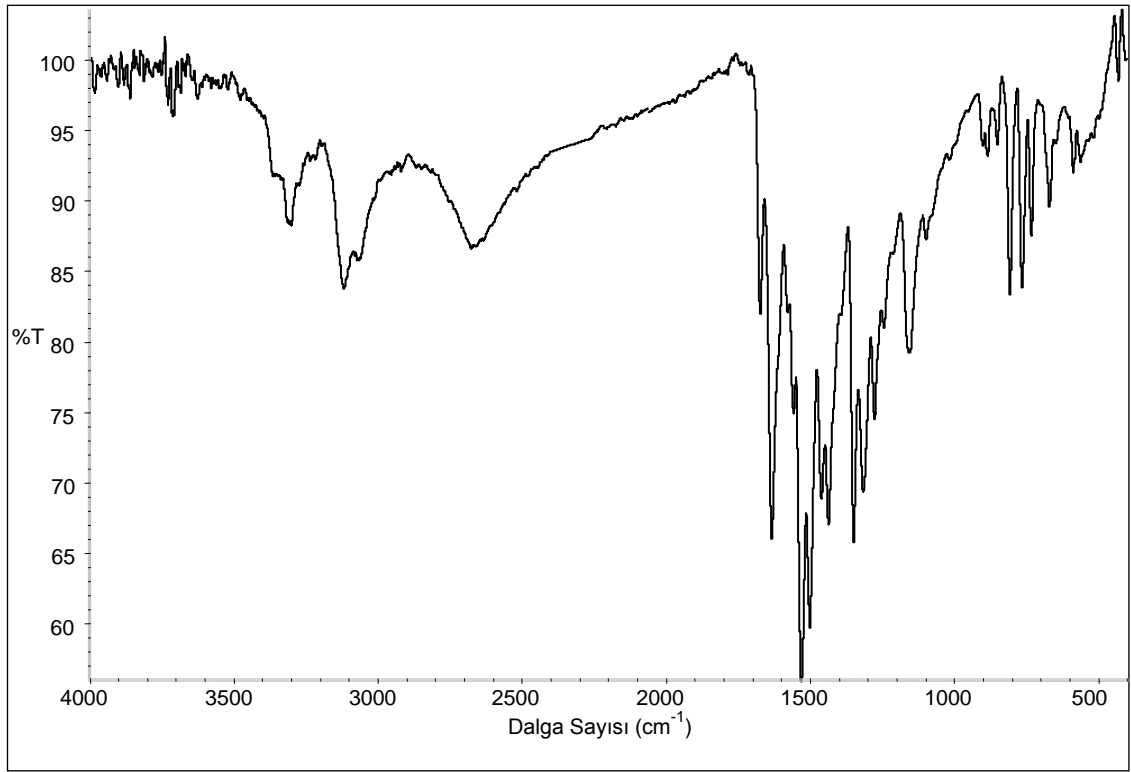
Şekil 5.33. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görölmektedir.

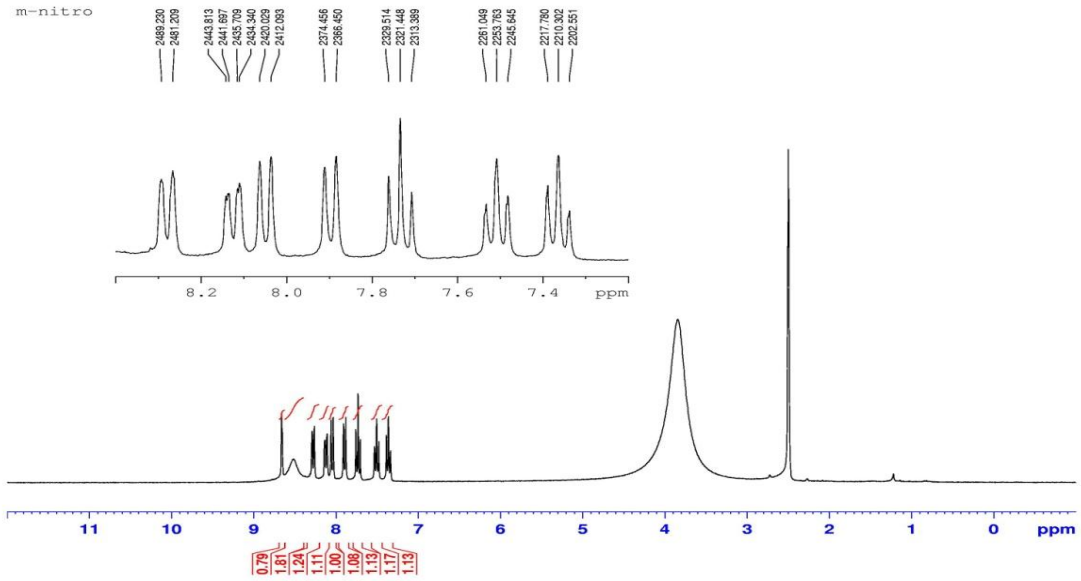
5.1.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğinin yapısının aydınlatılması

Bileşğın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3307 cm^{-1} , 3121 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3063 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1676 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} ve 1532 cm^{-1} ve 1503 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşğın FT-IR spektrumu Şekil 5.34. de verilmiştir.



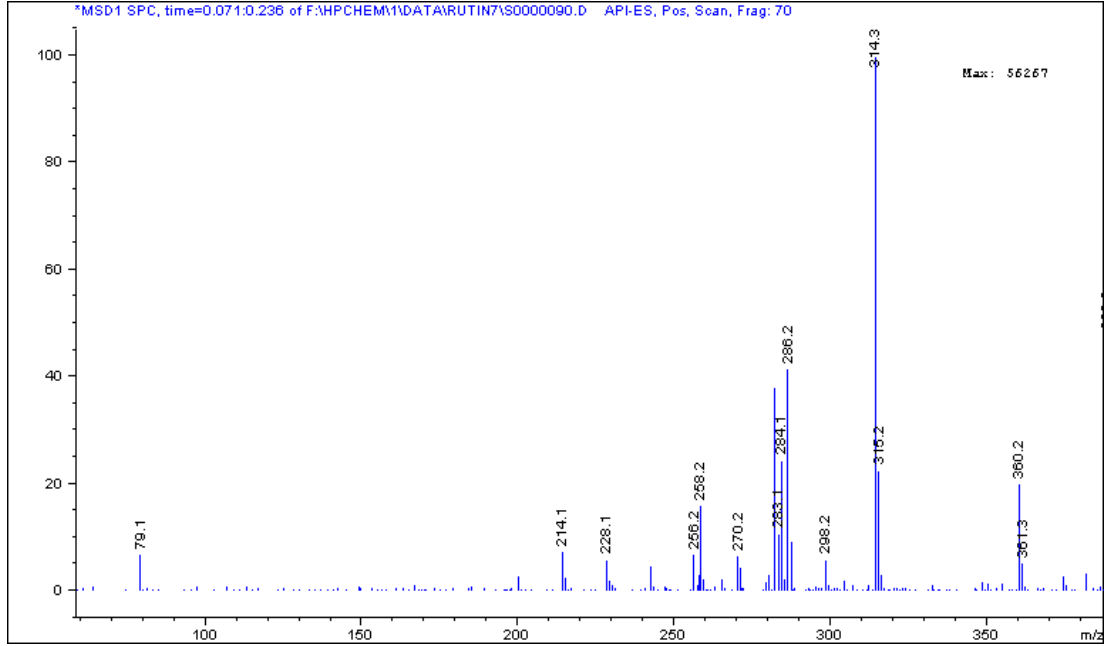
Şekil 5.34. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,34 ppm de hidrojen bağı yapmış olan NH₂ grubuna ait 2 H lik yayvan bir pik, δ= 7,33-8,35 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,54 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.35. de verilmiştir. EK-12 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

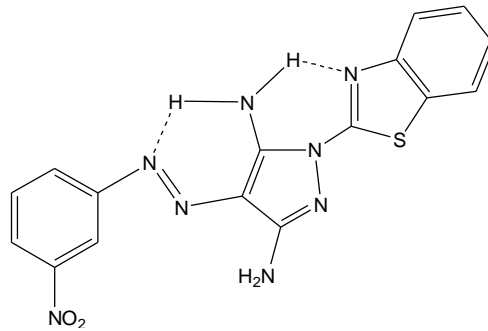


Şekil 5.35. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin kütle spektrumunda molekülün (M-H)⁺ (m/z) piki 381 de, (M)⁺ (m/z) piki 380 de ve azo benzen grubunun ayrılması ve yerine tiyazol grubunun bağlanmasıyla (m/z) 314 (%100 iyon piki) meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.36. da verilmiştir.



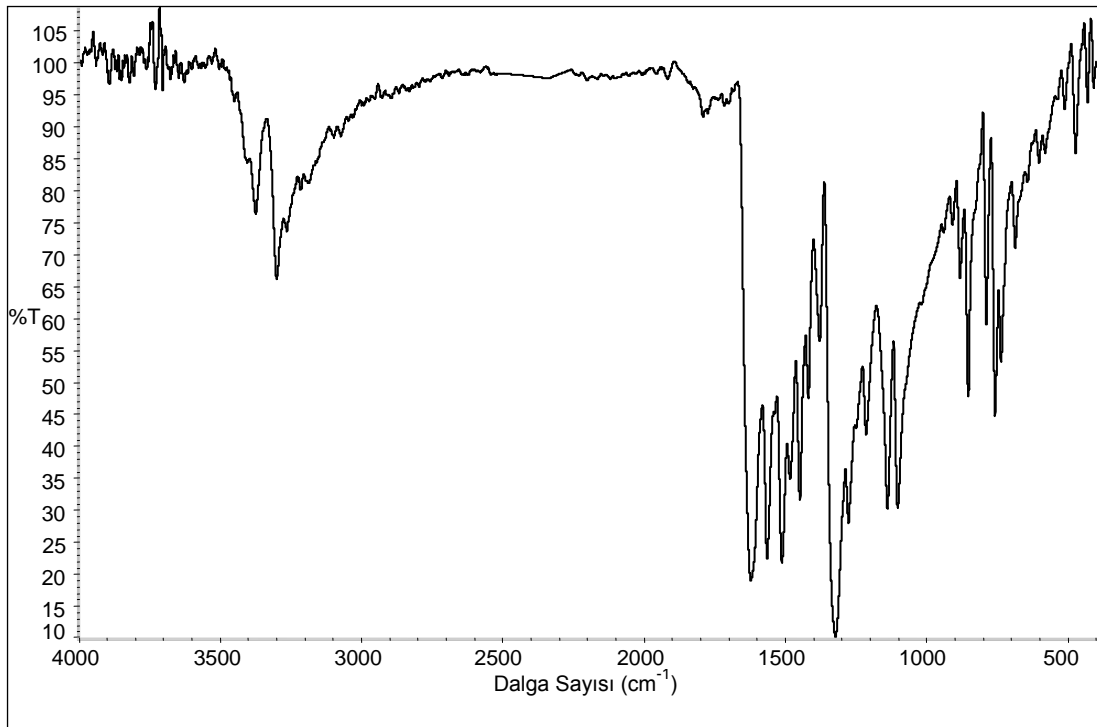
Şekil 5.36. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

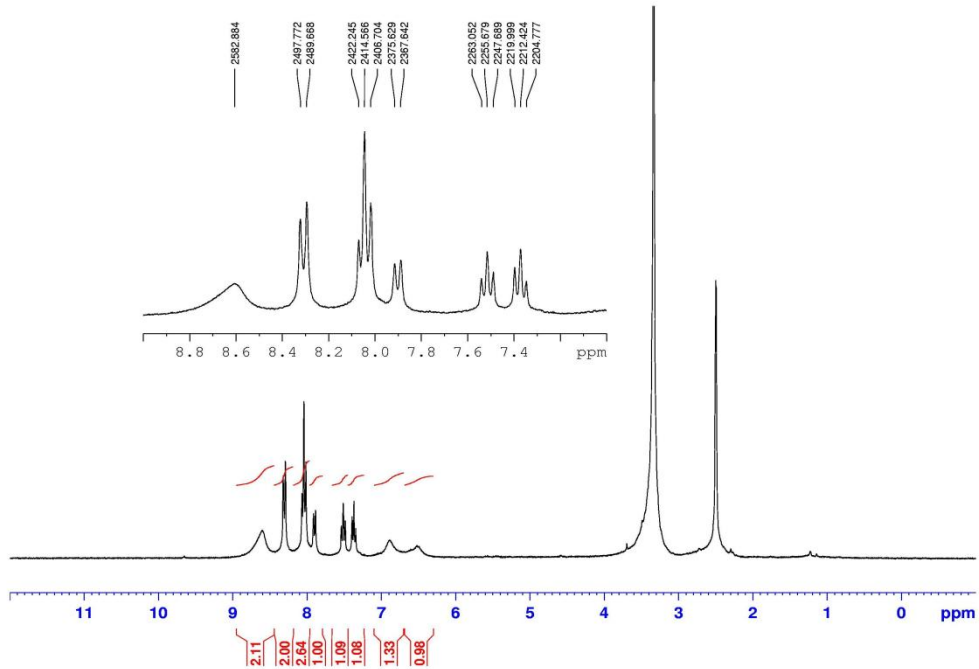
5.1.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3384 cm^{-1} , 3301 cm^{-1} de N-H gerilme titreşim bandları, 3095 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 1621 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} ve 1512 cm^{-1} de C=C, C=N, N=N gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 5.37. de verilmiştir.



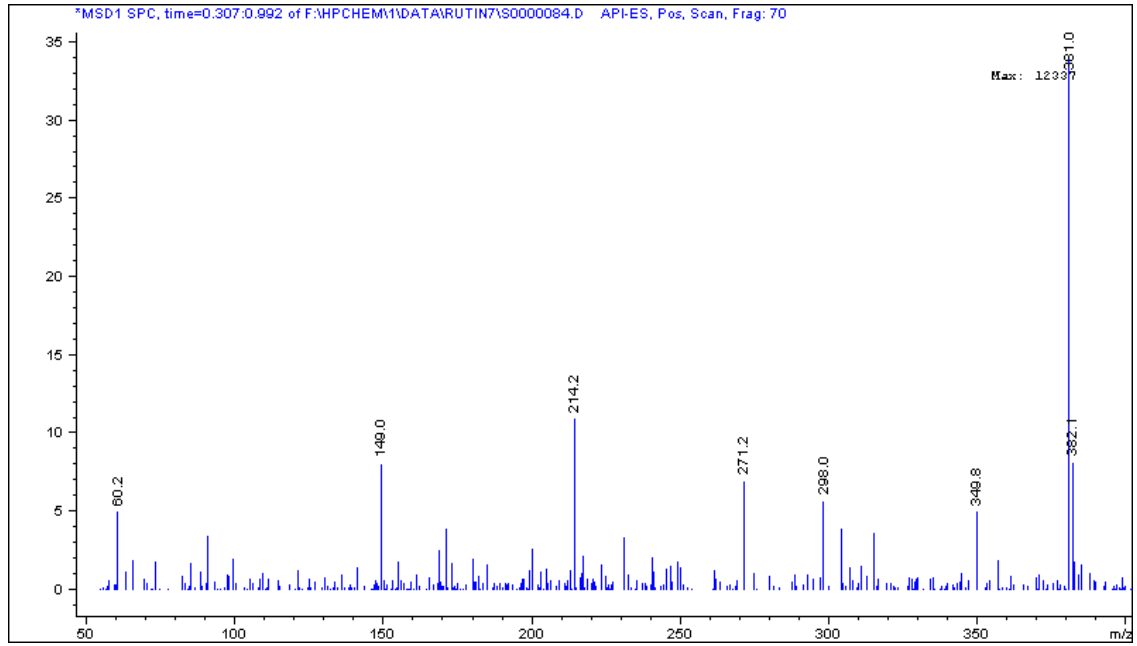
Şekil 5.37. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

Bileşğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ= 6,5 ppm de azo grubundaki N ile hidrojen bağı yapmış NH₂ hidrojenlerinden birine ait piki, δ= 6,90 ppm deki pik ise NH₂ nin benzotiyazol halkasındaki N ile hidrojen bağı yapmış olan H e ait piktir. δ= 7,34-8,36 ppm aralığında aromatik gruplara ait 8 H lik çoklu bir pik, δ= 8,60 ppm de diğer NH₂ grubuna ait 2 H lik tekli bir pik gözlenmiştir. Bileşğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.38. de verilmiştir. EK-13 de verilen COSY spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.

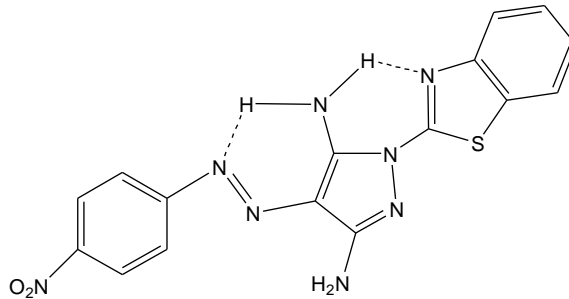


Şekil 5.38. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

Bileşğin pozitif polarlanmış LC-MS spektrumunda molekülün [(M-H)⁺ +1] iyon piki (m/z) 382,1 de, (M-H)⁺ (m/z) 381 de (%100 iyon piki) gözlenmiştir. Ayrıca nitro grubunun ayrılmasıyla (m/z) piki 349 da, azofenil grubu ve NH₂ grubunun ayrılmasıyla (m/z) 215 piki ve azofenil ve pirazol gruplarının ayrılmasıyla (m/z) 149 piki meydana gelmiştir. Bileşiğe ait LC- MS spektrumu Şekil 5.39. da verilmiştir.



Şekil 5.39. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait LC-MS Spektrumu



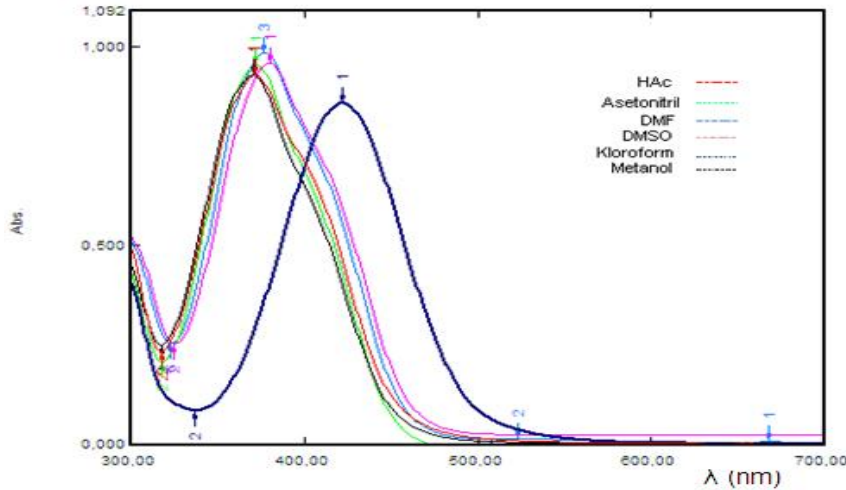
FT-IR, ¹H-NMR, COSY, Kütle (LC-MS) spektrumlarının değerlendirilmesi ve element analizi verileri göz önüne alındığında bileşğin yapısının yukarıdaki şekilde olduğu görülmektedir.

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalgaboylarının değişimi incelenmektedir. Her çözeltinin derişimi çözünürlükten dolayı farklıdır. Bileşiklerin kullanılan çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalgaboyları Çizelge 5.1. de verilmiştir.

5.2.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin

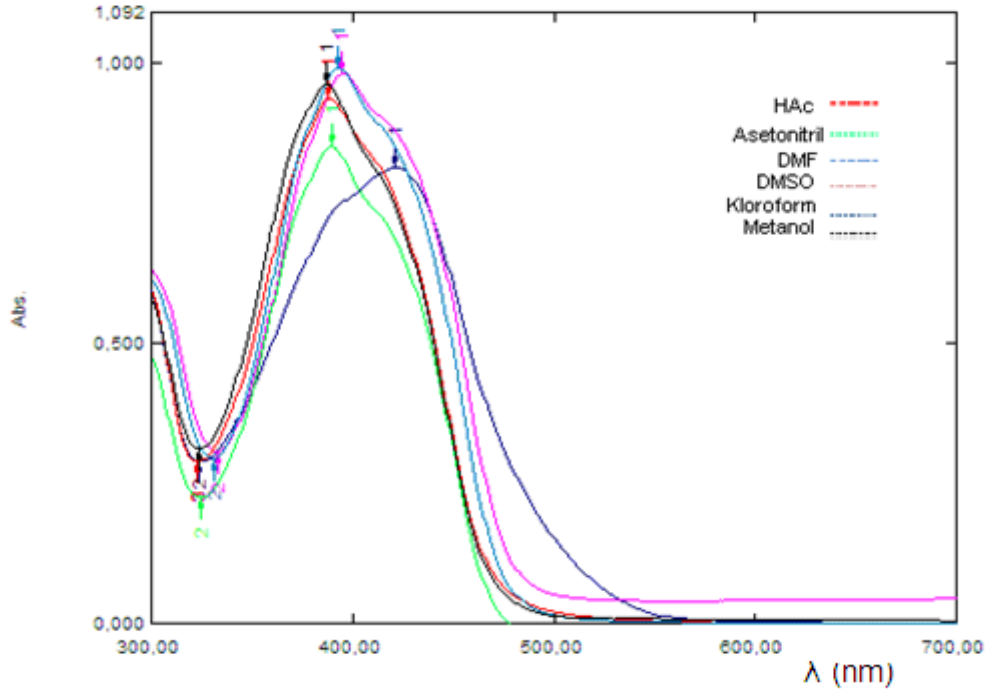
Kloroform içinde tek maksimum absorpsiyon bandı verirken diğer çözücülerde iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroform haricindeki çözücüler içinde bileşik yaklaşık 300 nm ve 410 nm dalga boylarında absorpsiyon yapmış, kloroformda ise 423 nm de absorpsiyon bandı gözlenmiştir, yani kloroformda diğer çözücülere göre yaklaşık 20 nm lik bir batokromik kayma olmuştur. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.40 da verilmiştir.



Şekil 5.40. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin kloroform, asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

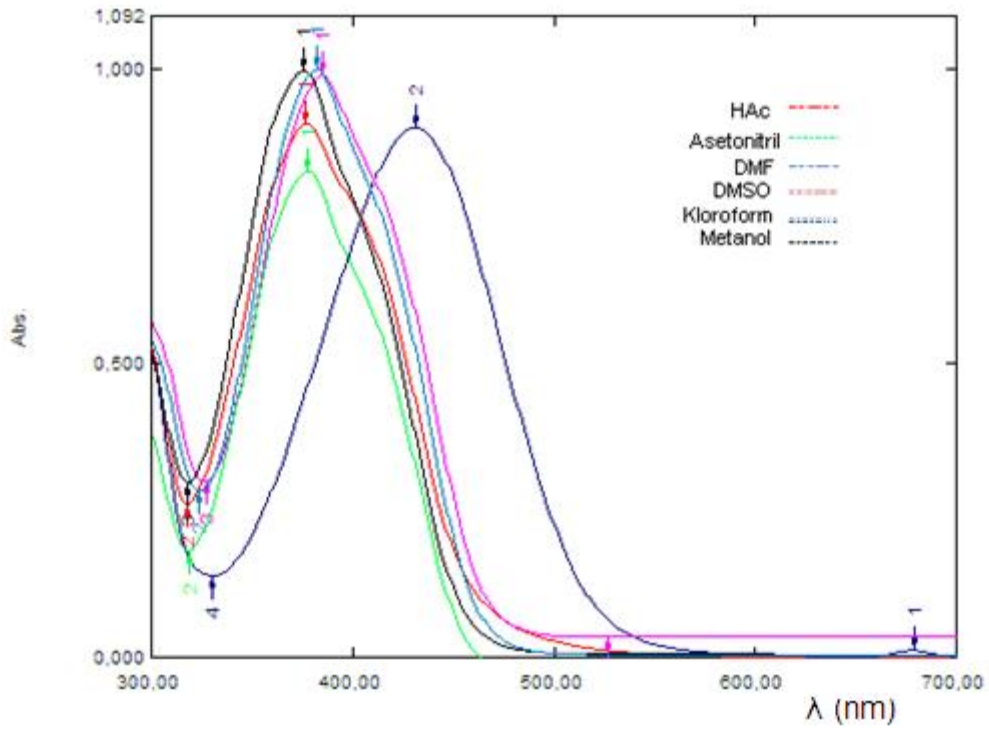
Tüm çözücüler içindeki spektrumlarında 390 nm ve 420 nm civarlarında maksimum absorpsiyon bandları ve yanında birer omuz gözlenmiştir. Kloroformda 420 nm de maksimum absorpsiyon bandı ve 390 nm de bir omuz gözlenmiş diğer çözücülerde ise kloroformdaki maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüş 390 nm deki omuz olarak gözlenen band ise maksimum absorpsiyon bandına dönüşmüştür. Bileşiğe ait tüm çözücülerdeki UV-GB spektrumu şekil 5.41. de verilmiştir.



Şekil 5.41. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

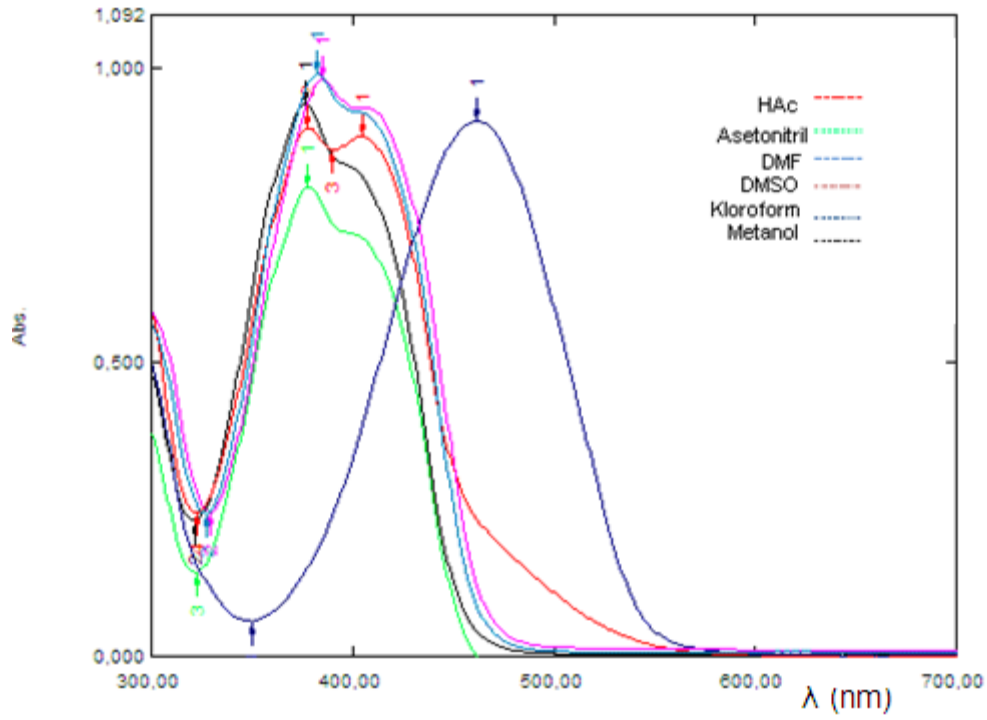
Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 431 \text{ nm}$ de tek maksimum absorpsiyon bandı verirken diğer çözücülerde iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroform haricindeki çözücülerde bileşik yaklaşık 380 nm ve 415 nm dalga boylarında absorpsiyon yapmıştır. Yani kloroformda diğer çözücülere göre yaklaşık 10 nm ile 20 nm arasında batokromik kayma gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.42. de verilmiştir.



Şekil 5.42. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

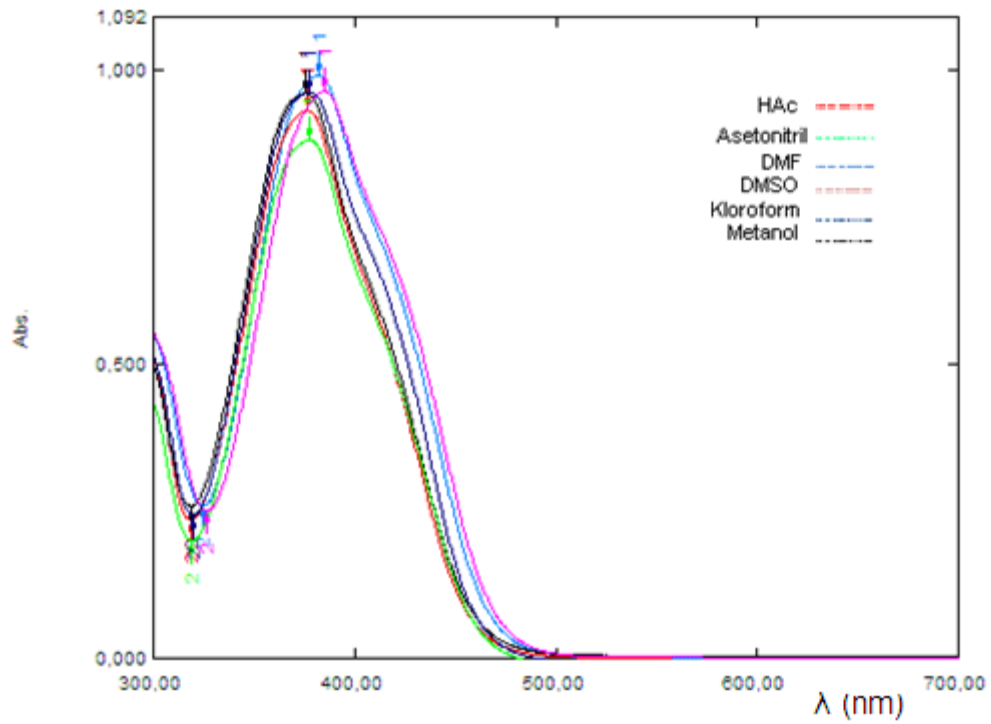
Kloroform içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenirken diğer çözücülerde iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroform haricindeki çözücülerde 380 nm civarında bir band ve 405-415 nm aralığında ikinci bir band gözlenmiştir. Kloroformda yaklaşık 50 nm batokromik ile $\lambda_{\text{mak.}} = 463$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı görülmüştür. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.43. de verilmiştir.



Şekil 5.43. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

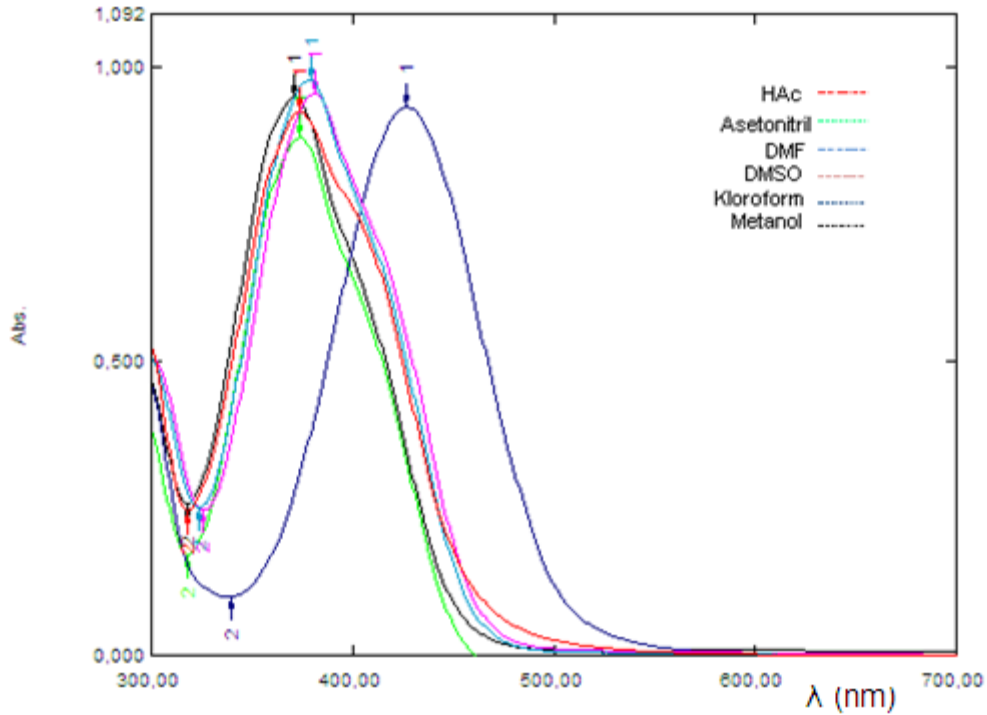
Tüm çözücüler içindeki spektrumlarda $\lambda_{\text{mak.}} = 375\text{-}385$ nm aralığında değişen maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiş. Bunun yanında $\lambda_{\text{mak.}} = 400\text{-}420$ nm aralığında omuzlar gözlenmiş. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.44. de verilmiştir.



Şekil 5.44. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

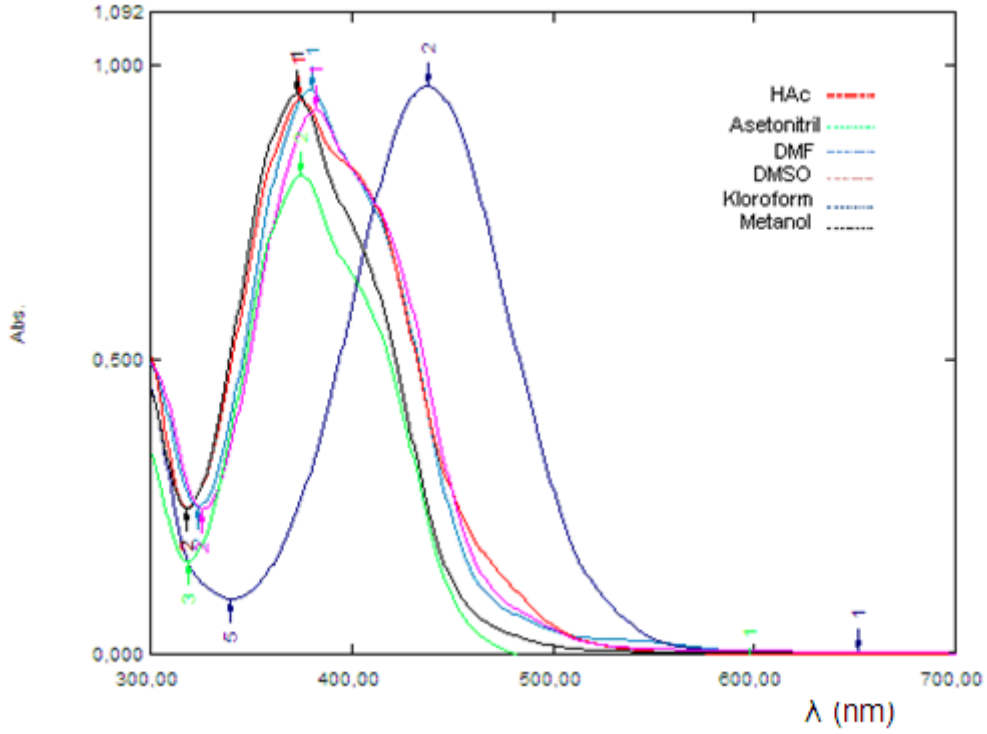
Kloroform içinde tek maksimum absorpsiyon bandı verirken, DMSO içinde iki maksimum abasorpsiyon bandı gözlenmiştir. Diğer çözücülerde bir maksimum absorpsiyon bandının yanında bir de omuz gözlenmiştir. Metanol, asetik asit, DMF ve asetonitril içinde yaklaşık $\lambda_{\text{mak.}} = 370\text{-}380$ nm aralığında maksimum absorpsiyon bandları, 410-415 nm aralığında omuz gözlenmiştir. DMSO da önemli bir kayma olmamış $\lambda_{\text{mak.}} = 381$ nm de ve $\lambda_{\text{mak.}} = 416$ nm de iki band gözlenmiştir. Kloroformda yaklaşık 10 nm batokromik kayma olmuş ve $\lambda_{\text{mak.}} = 427$ nm de tek absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.45. de verilmiştir.



Şekil 5.45. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

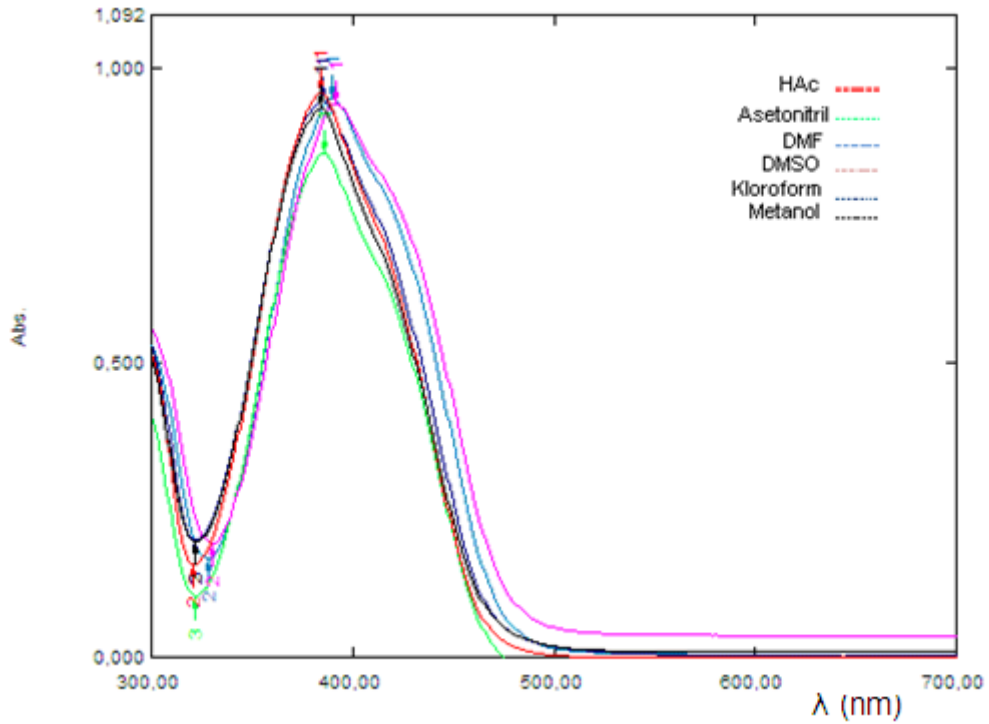
Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 438$ nm de tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenirken DMSO içinde iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Diğer çözücülerde $\lambda = 370-380$ nm aralığında bandlar ve $\lambda = 410-420$ nm aralığında omuzlar gözlenmiştir. Kloroform haricindeki çözücülerde önemli bir değişme bulunmamaktadır. Kloroformda yaklaşık 25 nm lik bir batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.46. da verilmiştir.



Şekil 5.46. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

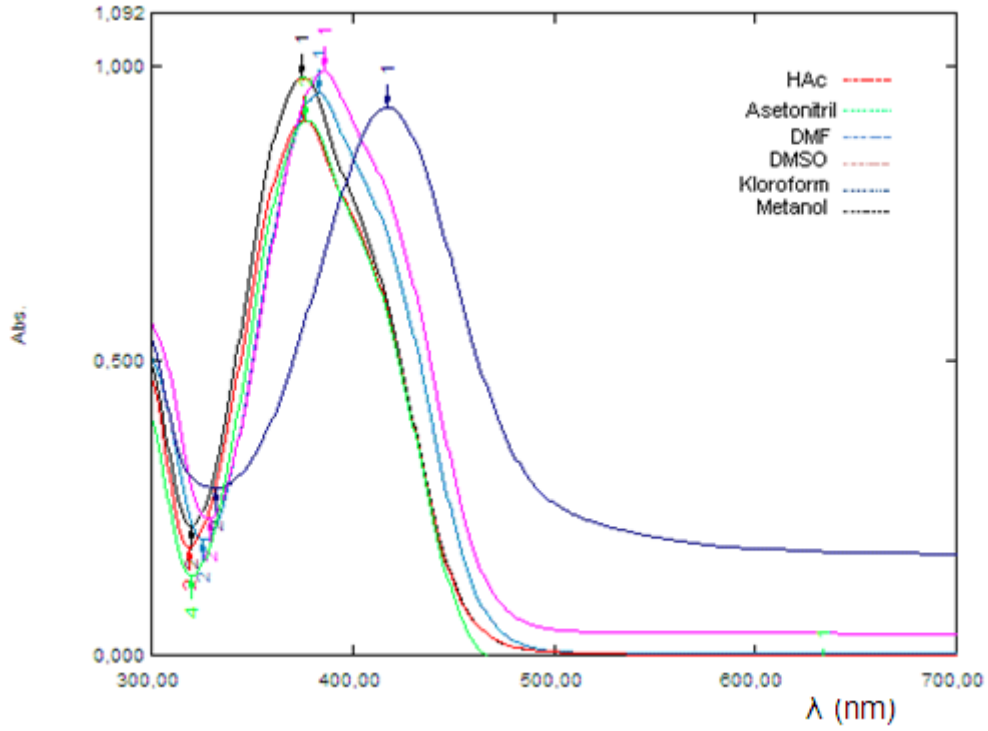
Tüm çözücüler $\lambda_{\text{mak.}} = 385\text{-}395$ nm aralığında değişen maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiş. Bunların yanında $\lambda_{\text{mak.}} = 415\text{-}425$ nm aralığında omuzlar gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.47. de verilmiştir.



Şekil 5.47. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

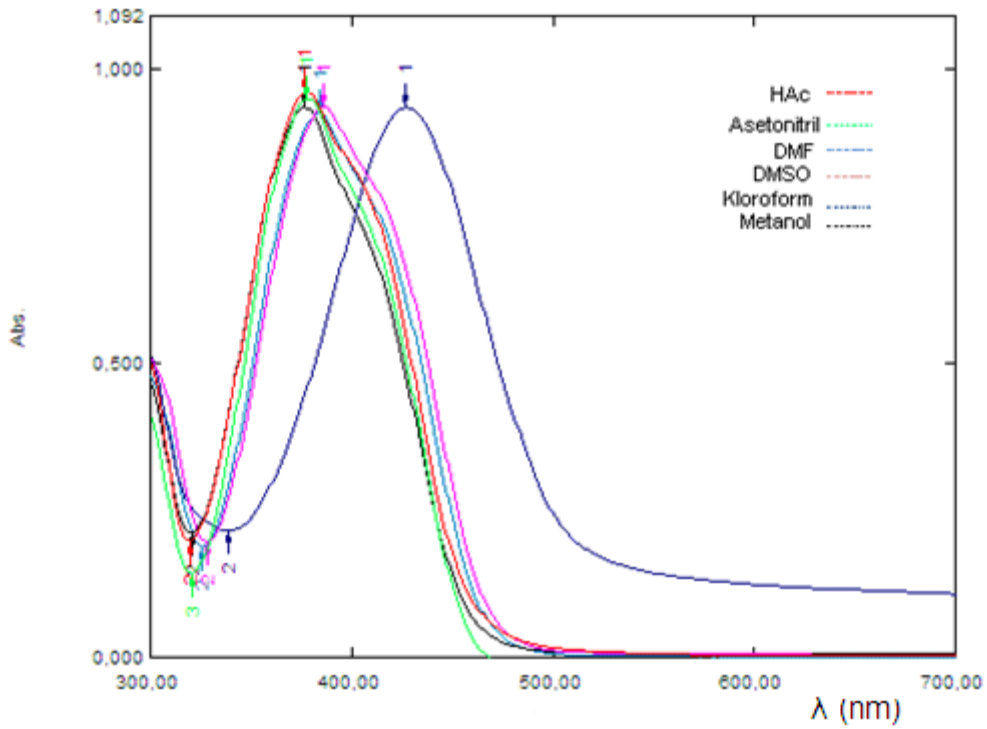
Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 417$ nm de tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Diğer çözücülerde ise $\lambda_{\text{mak.}} = 375-385$ nm aralığında değişen maksimum absorpsiyon bandları ve $\lambda_{\text{mak.}} = 410-415$ nm aralığında değişen omuzlar gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.48. de verilmiştir.



Şekil 5.48. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

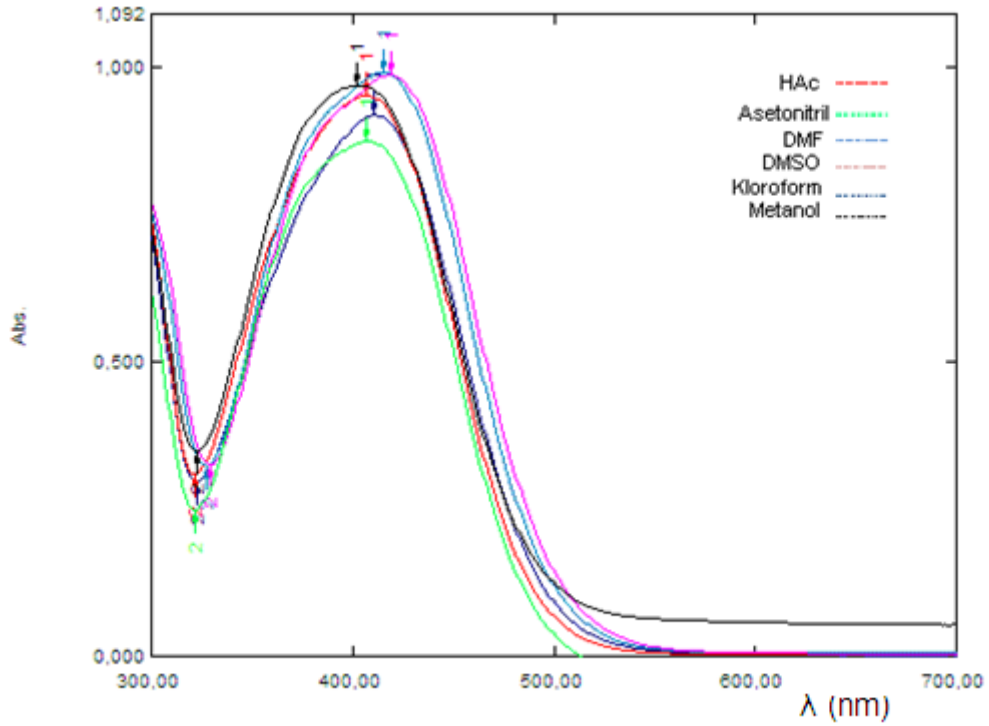
Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak}} = 427$ nm de tek maksimum absorpsiyon bandı verirken diğer çözücüler de iki maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kloroform haricindeki çözücüler içinde bileşik yaklaşık 380 nm ve 410 nm dalga boylarında absorpsiyon yapmıştır. Kloroformda ise $\lambda_{\text{mak}} = 427$ nm de absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Yani kloroformda diğer çözücülere göre yaklaşık 15 nm lik bir batokromik kayma olmuştur. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.49. da verilmiştir.



Şekil 5.49. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

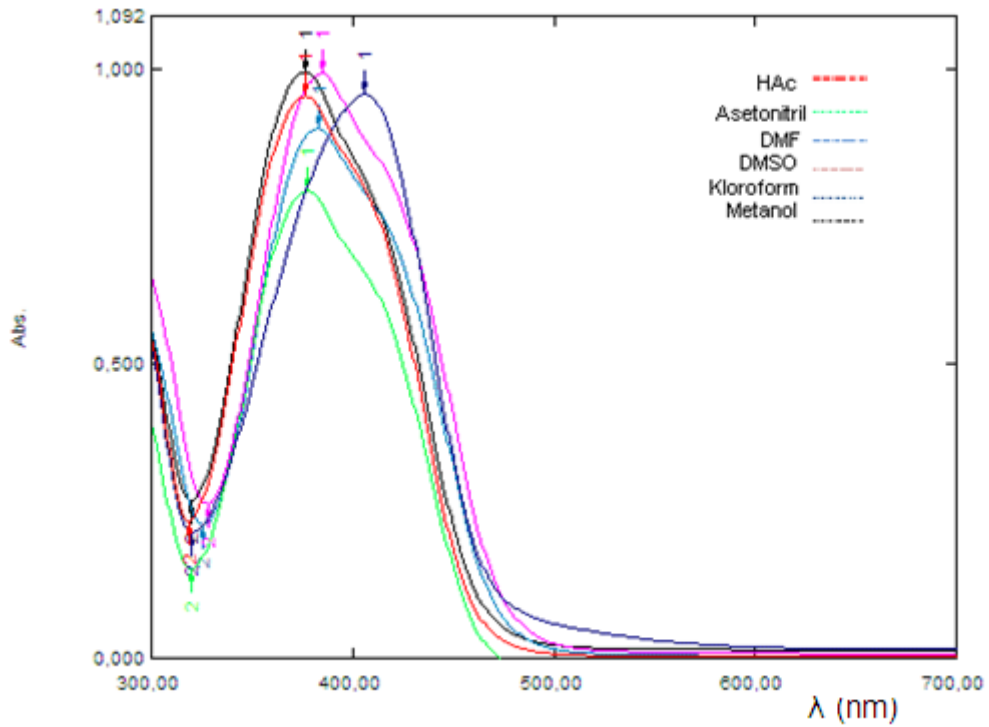
Tüm çözücüler içinde $\lambda_{\text{mak.}}$ = 400-420 nm aralığında değişen geniş maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.50. de verilmiştir.



Şekil 5.50. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

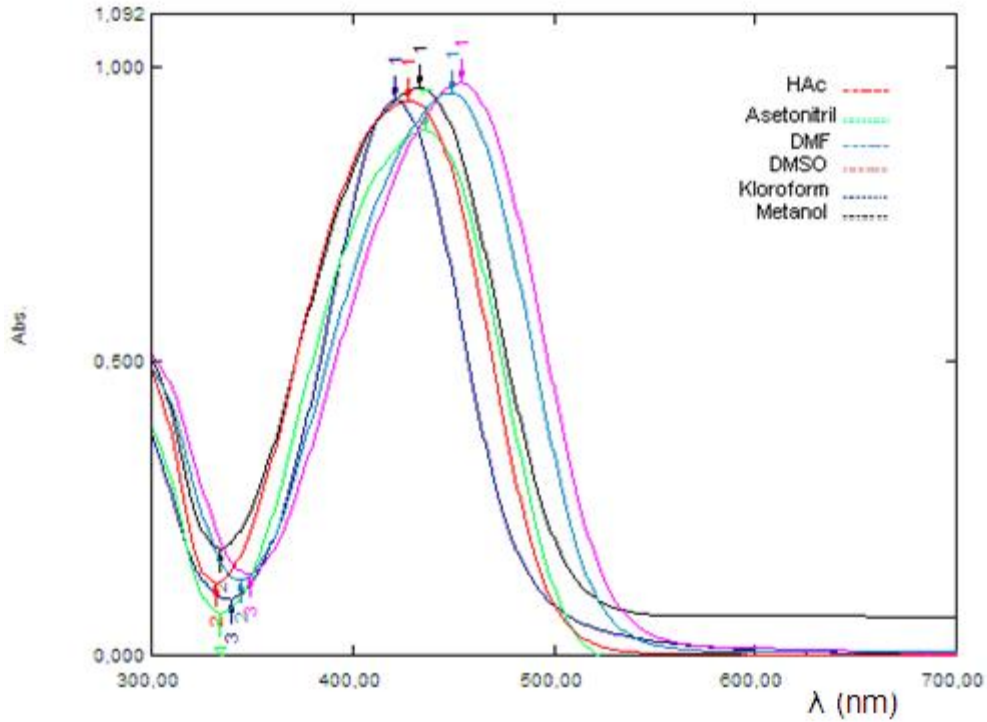
Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 406$ nm de geniş bir maksimum absorpsiyon bandı gözlenirken diğer çözücülerde $\lambda_{\text{mak.}} = 380$ nm civarlarında bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 415$ nm civarlarında bir omuz gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.51. de verilmiştir.



Şekil 5.51. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5.2.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

Tüm çözücüler içinde tek maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiş. Kloroform içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 421$ nm de DMSO içinde $\lambda_{\text{mak.}} = 455$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiş. Diğer çözücülerde $\lambda_{\text{mak.}} = 430-450$ nm aralığında geniş birer band gözlenmiştir. Bileşiğin tüm çözücüler içindeki UV-GB spektrumları Şekil 5.52. de verilmiştir.



Şekil 5.52. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin asetik asit, DMSO, DMF, asetonitril, metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları

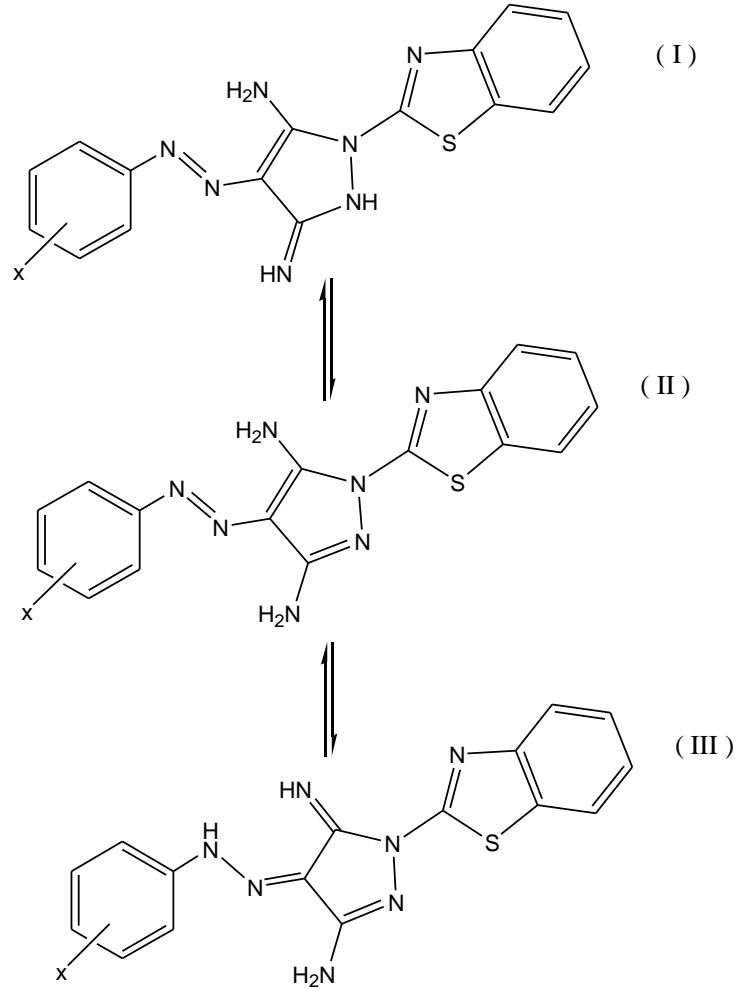
Bileşikler kloroform, metanol, asetik asit, DMF, asetonitril, ve DMSO içinde çözülerek UV-GB spektrumları alınmıştır. Bileşiklerin bu çözücülerde alınan UV-GB spektrumlarına ait sonuçlar Çizelge 5.1. de verilmiştir.

Bileşiklerin maksimum absorpsiyon bandları ile çözücü polarlığı arasında doğrudan bir ilişki görülmemektedir. *o*-metil ve *o*-klor sübstitüentleri haricindeki tüm bileşikler kloroform içinde tek formda bulunmakta, aynı zamanda *o*-nitro ve *p*-nitro bileşikleri tüm çözücülerde tek formda bulunmakta yani tek maksimum absorpsiyon bandı vermektedirler. Diğer tüm bileşikler tüm çözücüler içinde bir maksimum absorpsiyon bandının yanında bir de omuz oluşturmuşlardır. *o*- ve *p*-Nitro bileşiklerinin absorpsiyon bandları diğer bandlara göre daha genişlemiş olarak gözlenmektedir.

Bileşiklere ait maksimum absorpsiyon bandları 375 nm ve 425 nm civarlarındadır. Kloroform içinde genellikle 425 nm deki band maksimum absorpsiyon bandı olarak gözlenirken diğer çözücüler içinde 375 nm deki band maksimum absorpsiyon bandı olarak gözlenmekte 425 nm deki band ise omuza dönüşmektedir. Yani kloroform içindeki baskın olan form diğer çözücülerde çekinik hale dönüşmektedir.

Hemen tüm bileşiklerde asetik asit ve asetonitril içindeki maksimum absorpsiyon bandları birbirine oldukça yakın gözlenmekte ve kloroformdan DMSO ya doğru küçük bir batokromik kayma olmaktadır. Bu batokromik kayma yaklaşık 2-3 nm civarındadır.

o-nitro ve *p*-nitrodaki bandların genişlemesi diğer durumlardaki maksimum absorpsiyon bandı ile omuz arasındaki fark azaldığından omuzla maksimum absorpsiyon bandının birbirine girmiş olduğu, bunun neticesinde de bandlarda genişleme olduğunu düşündürmektedir.



Elde ettiğimiz bileşikler yukarıdaki gibi üç olası tautomerik yapıda bulunabilirler. I Numaralı azo-imin yapısı ile III numaralı hidrazo imin yapılarında pirazol halkasının aromatik yapısı bozulacağı için bu yapılar tercih edilmez, sadece daha kararlı olan II numaralı azo-amin yapısı tercih edilir.

Bu nedenle UV-GB spektrumlarındaki omuzlanmalar bir tautomerik değişimden değil NMR spektrumundan da gördüğümüz gibi –H bağından kaynaklanır. Polarlığı daha az olan kloroform içinde bileşiklerimiz molekül içi –H bağıni tercih eder ve tek formda bulunurlar.

Daha polar çözücüler içindeki bileşiklerde -H bağı yapan gruplar çözücü molekülleri tarafından sarılacağı için, moleküller arası -H bağı yapmaya daha meyilli olurlar. Moleküller arası -H bağı yapmış form daha baskındır. Bunun yanında molekül içi -H bağı yapan form az miktarda bulunmakta ve omuzlar bu formlardan kaynaklanmaktadır.

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

Bileşik	Çözücü					
	Kloroform	Metanol	Asetik Asit	DMF	Asetonitril	DMSO
1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	423	371 411 (o)	373 409 (o)	376 415 (o)	373 409 (o)	380 414 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	421 390(o)	387 422 (o)	388 423 (o)	393 426 (o)?	390 425 (o)	396 422(o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	431	376 410 (o)	378 411 (o)	382 414 (o)	378 415 (o)	385 419 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	463	378 406	378 405	381 416	378 406	385 410
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	378 412(o)	376 403(o)	376 414 (o)	382 419 (o)	378 408 (o)	385 417 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	427	371 413 (o)	374 411 (o)	379 413 (o)	374 411 (o)	381 416
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	438	373 410 (o)	374 413 (o)	380 417 (o)	375 413 (o)	382 416
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	385 416 (o)	384 417 (o)	384 422 (o)	390 424 (o)	386 421 (o)	393 424 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	417	375 411 (o)	376 412 (o)	383 414 (o)	377 412 (o)	386 417 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	427	377 415 (o)	377 411 (o)	385 414 (o)	378 412 (o)	386 416 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	411G	402G	408G	415G	407G	419G
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	406G	377 414 (o)	378 412 (o)	383 417 (o)	378 415 (o)	385 422 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	421	434G	428G	449G	436G	455

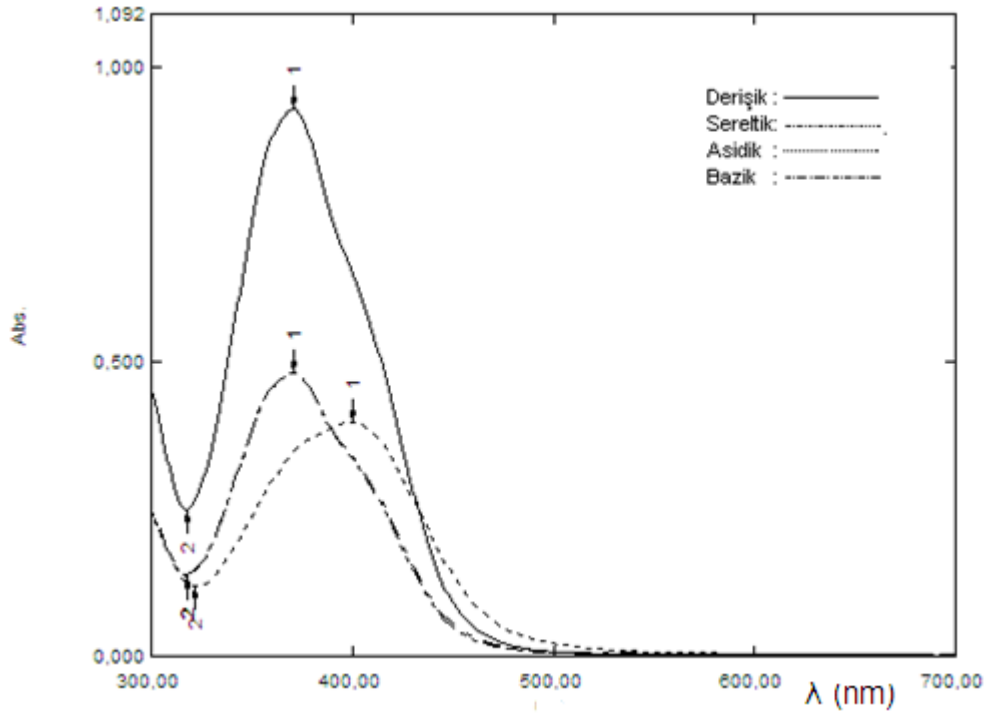
*o:omuz

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

Bu bölümde; bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerinin derişik, seyreltik, asidik ve bazik ortamlarda absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2. de verilmiştir.

5.3.1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

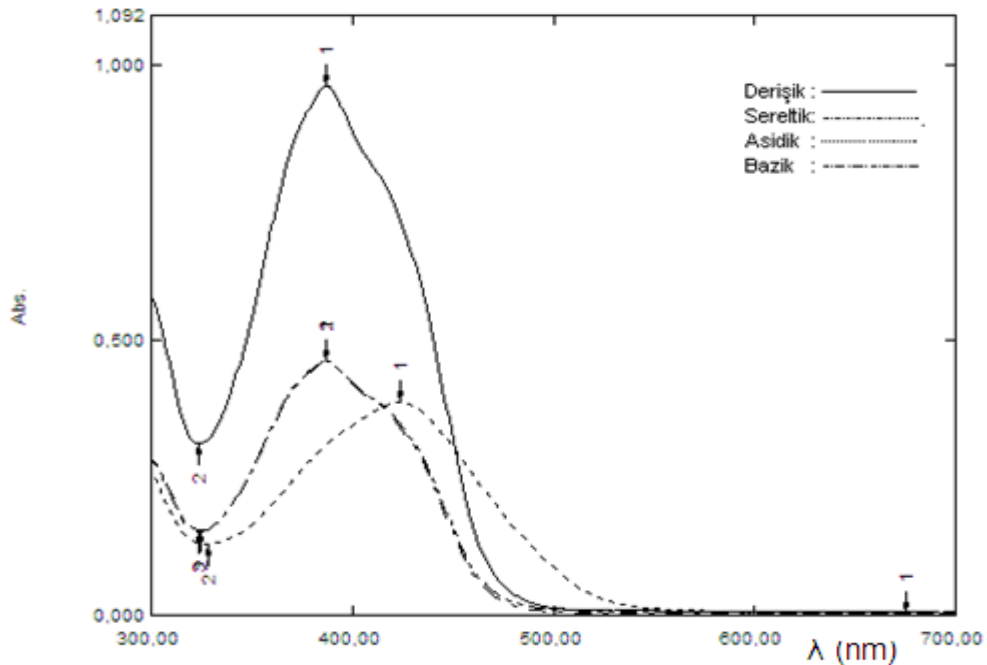
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 371$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 411$ nm bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan UV-GB spektrumunda herhangi bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltinin baz ilavesinden sonra alınan UV-GB spektrumunda seyreltik alınan spektruma göre hiçbir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan UV-GB spektrumundaki omuz büyüyerek band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 400$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 363$ nm de omuz gözlenmiştir. Asit ilavesi spektrumda yaklaşık 10 nm lik hipsokromik kaymaya neden olmuştur. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.53. de verilmiştir.



Şekil 5.53. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin in metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

5.3.2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

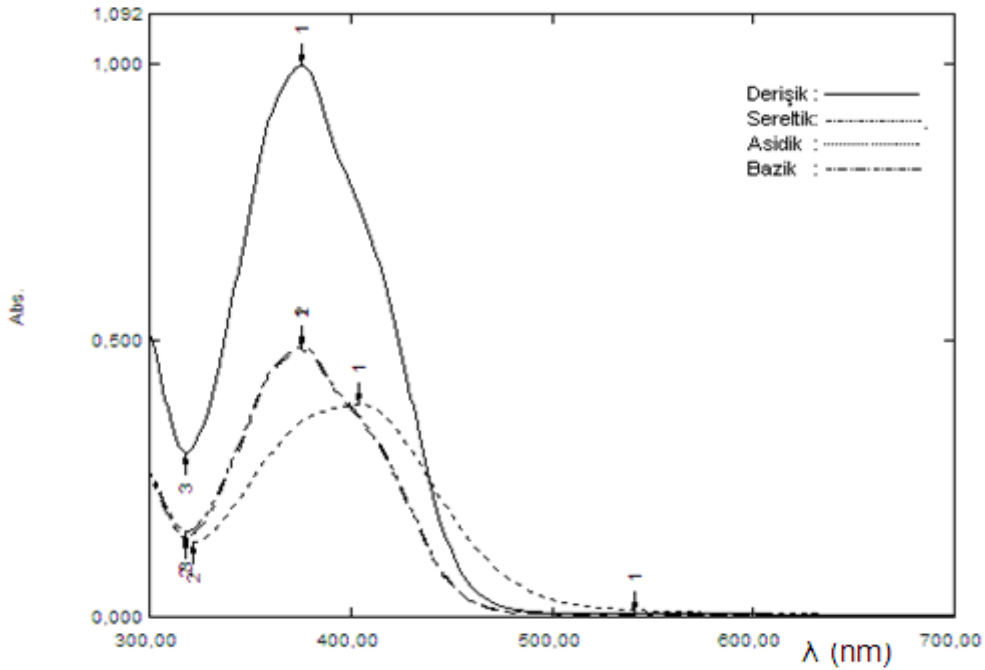
Bileşiğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 387$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 422$ nm de bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan UV-GB spektrumunda herhangi bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltinin baz ilavesinden sonra alınan UV-GB spektrumunda seyreltik alınan spektruma göre hiçbir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan GB-spektrumunda omuz büyüyerek band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 424$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 384$ nm de omuz gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.54. de verilmiştir.



Şekil 5.54. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

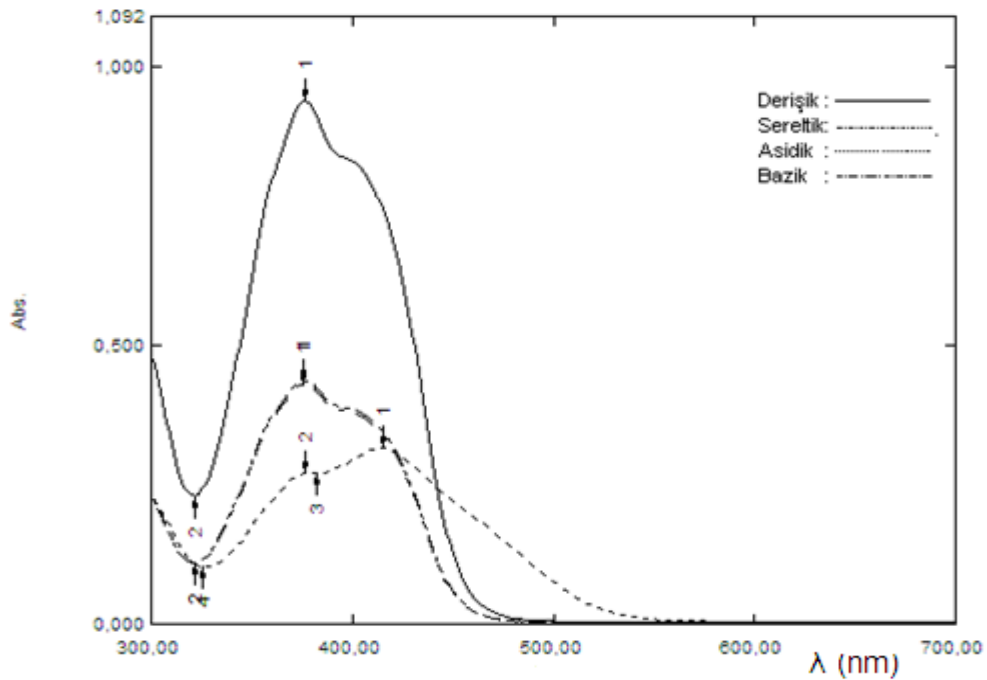
Bileşiğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 376$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 410$ nm de bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan UV-GB spektrumunda herhangi bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltinin baz ilavesinden sonra alınan UV-GB-spektrumunda seyreltik alınan spektruma göre hiçbir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan UV-GB spektrumunda omuz büyüyerek band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 404$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 378$ nm de omuz gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.55. de verilmiştir.



Şekil 5.55. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

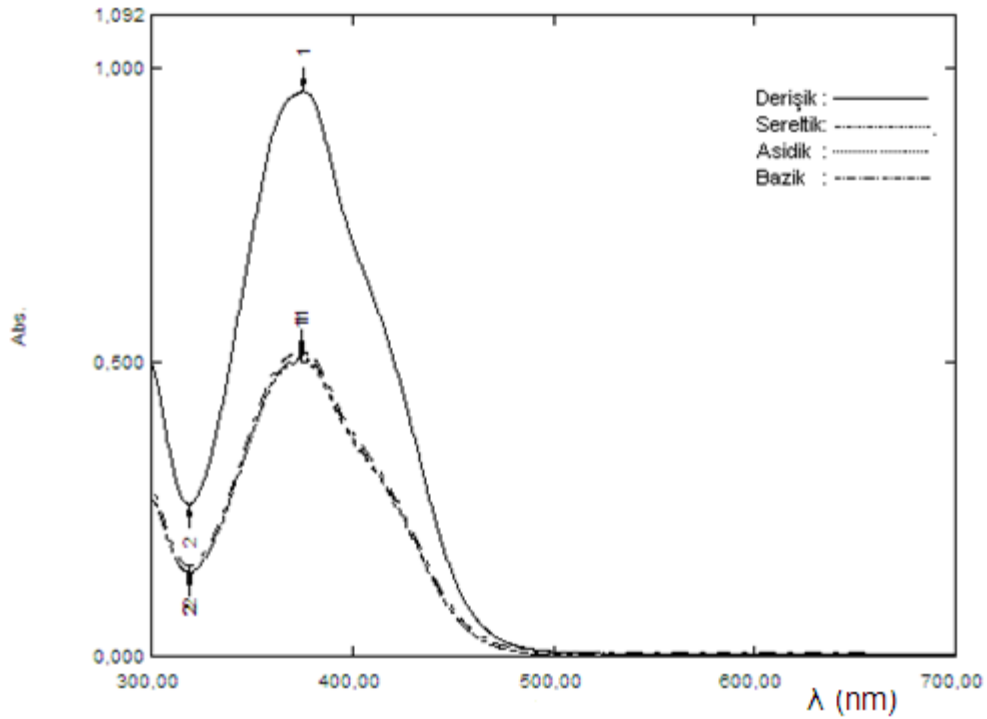
Bileşiğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 378$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 406$ nm de bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan UV-GB spektrumunda belirgin bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltinin baz ilavesinden sonra alınan UV-GB spektrumunda seyreltik alınan spektrumunda da belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan UV-GB spektrumunda omuz büyüyerek band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 415$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 377$ nm de omuz gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.56. da verilmiştir.



Şekil 5.56. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

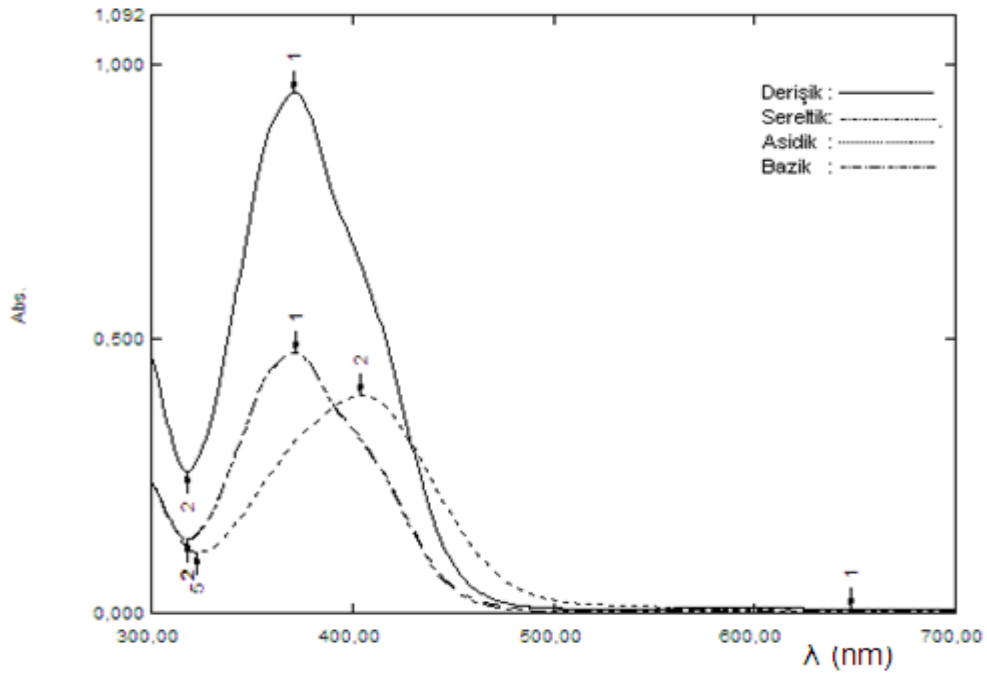
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 376$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 403$ nm de bir omuz gözlenmiştir. Çözelti seyreltilerek alına görünür bölge spektrumunda herhangi bir kayma olmamış sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Asit ve baz ilavesi ile etkilenme görülmemiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.57. de verilmiştir.



Şekil 5.57. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

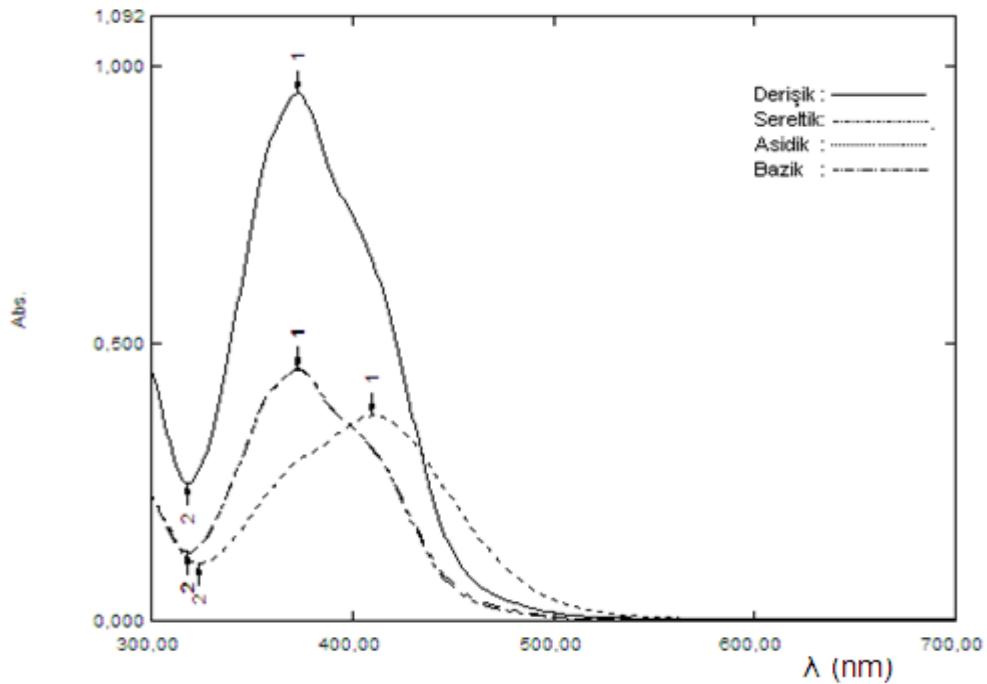
Bileşiğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 371$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 413$ nm de bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan UV-GB spektrumunda belirgin bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltiye baz ilavesi sonunda alınan UV-GB spektrumunda seyreltik alınan spektruma göre hiçbir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan UV-GB spektrumunda omuz büyüyen band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 404$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 365$ nm de omuz gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.58. de verilmiştir.



Şekil 5.58. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

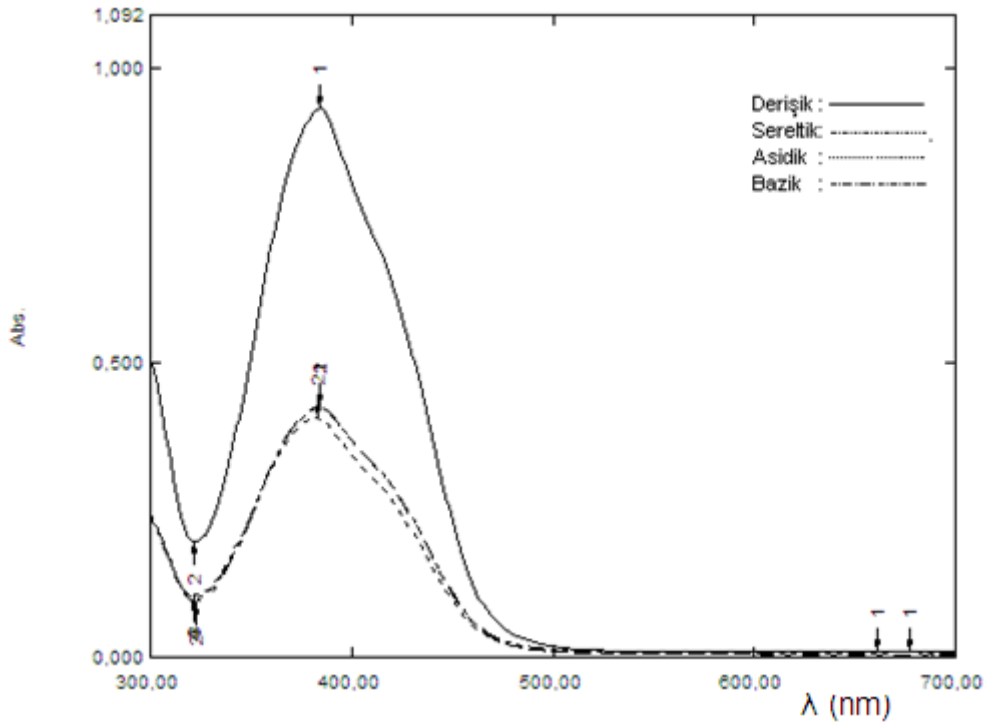
Metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak}}= 373$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak}}= 410$ nm de bir omuz görülmüştür. Çözelti seyreltilerek alınan GB spektrumunda belirgin bir kayma olmadığı sadece absorpsiyon şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Çözeltiye baz ilavesi sonunda alınan GB-spektrumunda seyreltik alınan spektruma göre hiçbir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aşağıda verilen spektrumda bu ikisinin (seyreltik ve bazik) çakışarak tek bir spektrum halinde olduğu görülmüştür. Asit ilave edilerek alınan GB spektrumunda omuz büyüyerek band haline gelirken maksimum absorpsiyon bandı omuza dönüşmüştür. Asidik ortamda $\lambda_{\text{mak}}= 410$ nm de maksimum absorpsiyon bandı, $\lambda_{\text{mak}}= 369$ nm de omuz gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.59. da verilmiştir.



Şekil 5.59. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

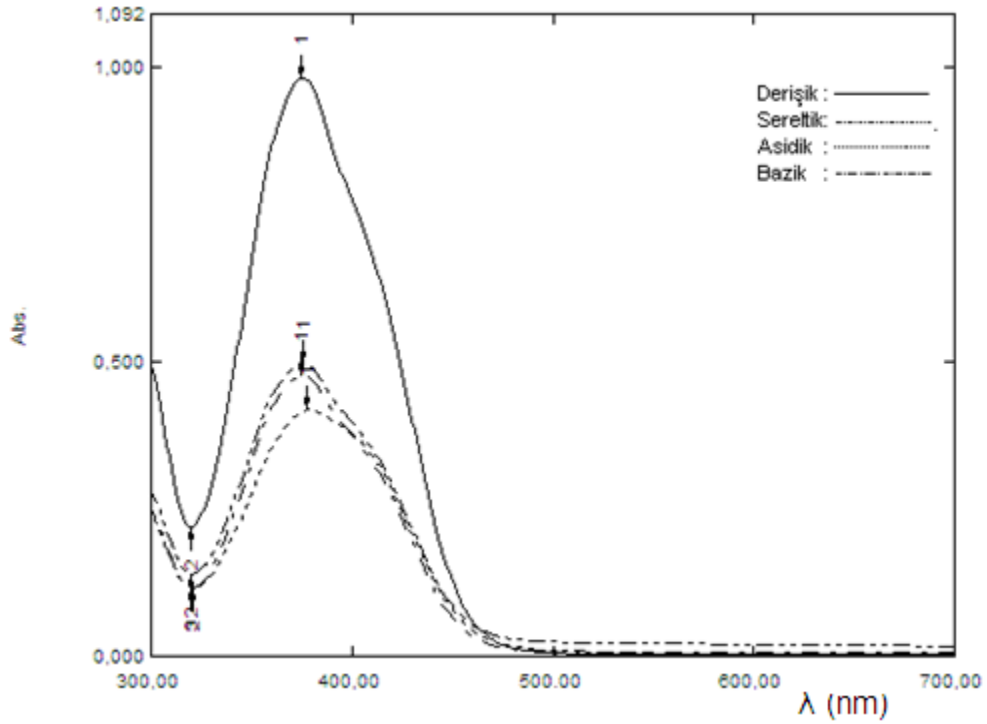
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 384$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 417$ nm de bir omuz gözlenmiştir. Çözelti seyreltilerek alınan görünür bölge spektrumunda herhangi bir kayma olmamış sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Asit ve baz ilavesi ile belirgin bir etkilenme görülmemiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.60. da verilmiştir.



Şekil 5.60. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

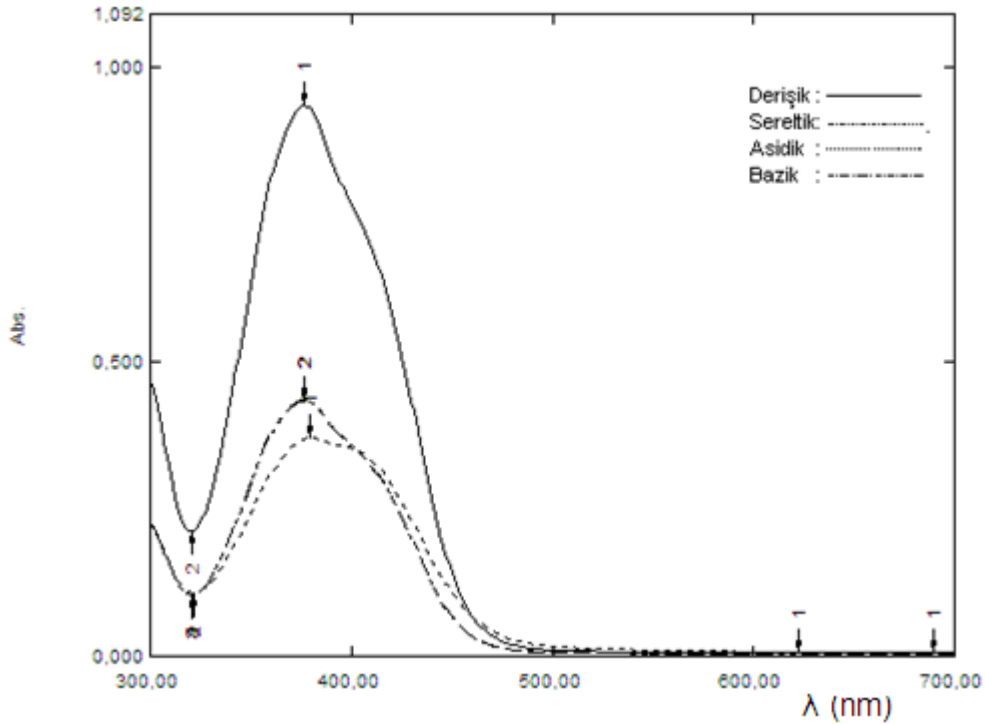
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 375$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 411$ nm de bir omuz gözlenmiştir. Çözelti seyreltilerek alına görünür bölge spektrumunda belirgin bir kayma olmamış sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Asit ve baz ilavesi ile belirgin bir etkilenme görülmemiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.61. de verilmiştir.



Şekil 5.61. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.10. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

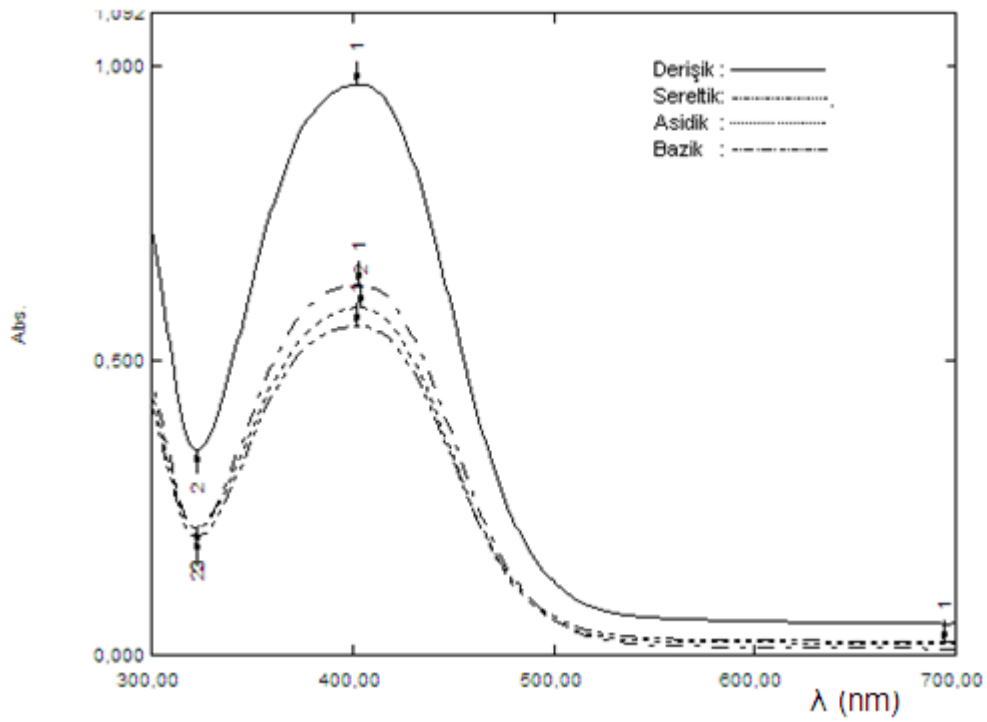
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 377$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 415$ nm de bir omuz gözlenmiştir. Çözelti seyreltilerek alına görünür bölge spektrumunda belirgin bir kayma olmamış sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Asit ve baz ilavesi ile belirgin bir etkilenme görülmemiştir Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.62 de verilmiştir.



Şekil 5.62. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

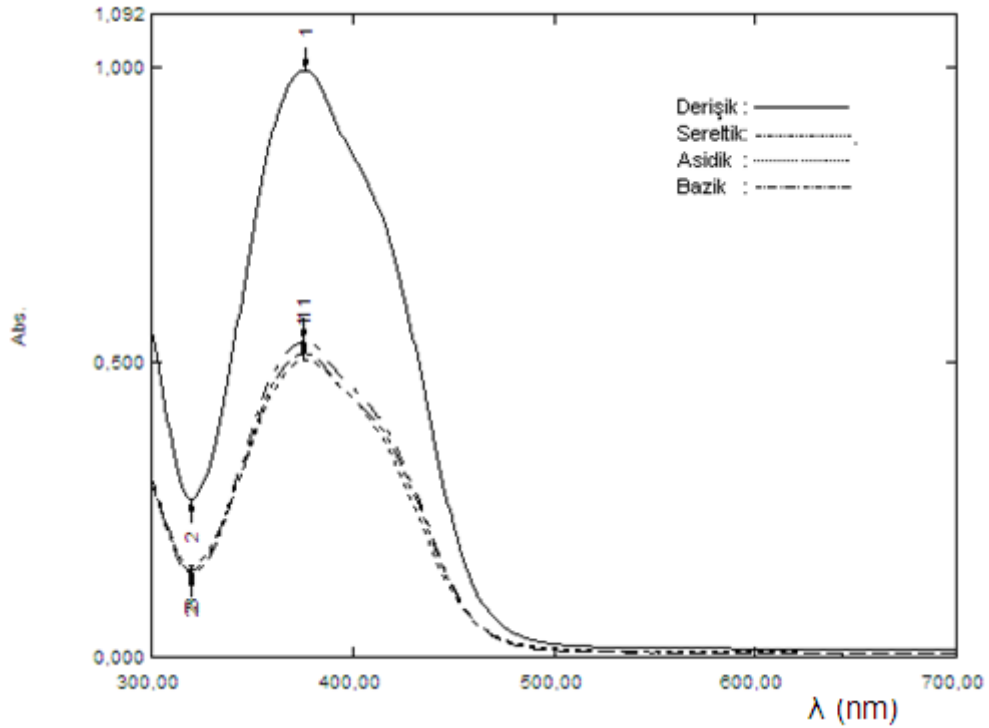
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 402 \text{ nm}$ de bir maksimum absorpsiyon bandı görülmüştür. Seyreltilerek alınan spektrumda sadece absorpsiyon şiddeti azalmıştır. Asit ve baz ilavesi ile herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.63. de verilmiştir.



Şekil 5.63. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

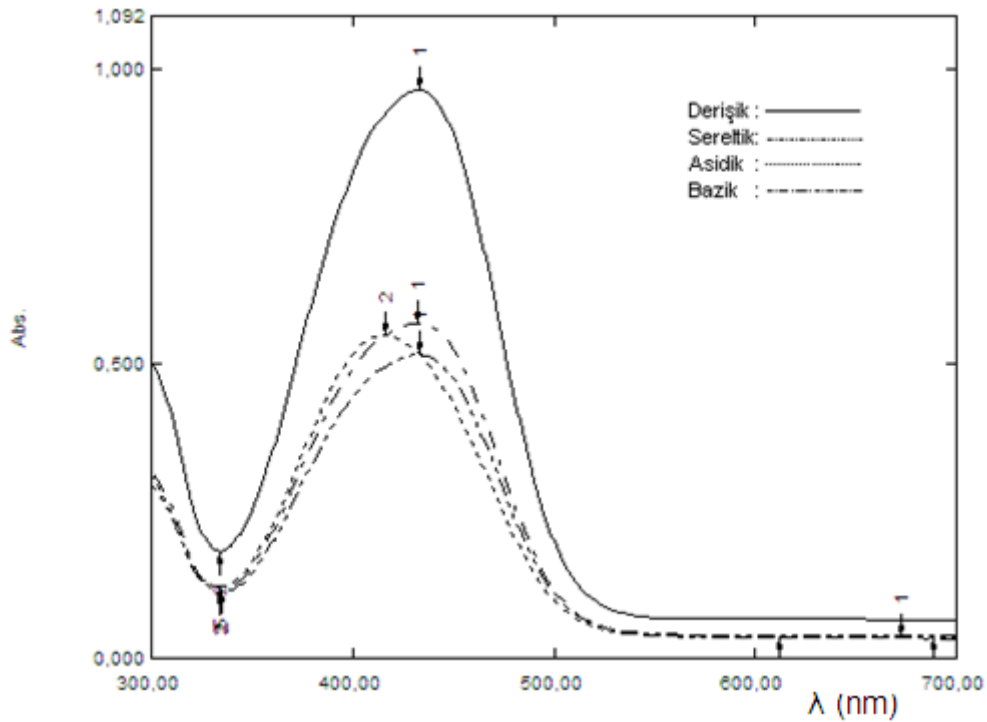
Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 377$ nm de bir maksimum absorpsiyon bandı ve $\lambda_{\text{mak.}} = 414$ nm de bir omuz gözlenmiştir. Çözelti seyreltildiğinde; seyreltik çözeltiliye asit ve baz ilave edildiğinde herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.64. de verilmiştir.



Şekil 5.64. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.

5.3.13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin

Bileşğin metanol içindeki spektrumunda $\lambda_{\text{mak.}} = 434 \text{ nm}$ de bir maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Çözelti seyreltildiğinde λ_{mak} değerinde herhangi bir kayma gözlenmemiş sadece absorpsiyon şiddeti azalmıştır. Baz ilavesi ile herhangi bir değişme olmazken asit ilave edildiğinde 17 nm lik hipsokromik kayma gözlenmiştir. Bileşiğe ait UV-GB spektrumu Şekil 5.65. de verilmiştir.



Şekil 5.65. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin metanol içinde derişim ve asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşikler önce metanolde çözülerek çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin UV-GB spektrumları alınarak $\lambda_{\text{mak.}}$ değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra bu çözeltiler yarı yarıya seyreltilerek yeniden $\lambda_{\text{mak.}}$ değerleri saptanmış ve bu değerler seyreltik değerler olarak kaydedilmiştir. Seyreltik çözelti iki eşit kısma ayrılmış; birinci kısma 10^{-3} M KOH çözeltisi ikinci kısma 10^{-3} M HCl çözeltisi damlatılmış ve bu çözeltilerinde UV-GB spektrumları alınarak bazik ve asidik ortamdaki değerler olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2. de verilmiştir.

Bileşiklerin seyreltilerek alınan UV-GB spektrumlarında herhangi bir kayma gözlenmemiştir, seyrelmeyle sadece absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Seyrelmeyle alınan spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin düşmesi, bileşiklerin asosiye durumda bulunmadığını göstermektedir. Baz ilave edilerek alınan spektrumda herhangi bir değişiklik olmamıştır; hatta bazı bileşiklerin seyreltik ve bazik spektrumları birbiriyle tamamen örtüşerek tek spektrum gibi gözlenmiştir. Çözeltiye asit ilave edilerek alınan spektrumda, diğerlerinde maksimum absorpsiyon bandı olarak gözlenenler omuza dönüşmüş, omuzlar ise maksimum absorpsiyon bandına dönüşmüştür. Yani metanol ve bazik ortamda baskın halde bulunan formun miktarı asidik ortamda azalmış, tersine az halde bulunan form asidik ortamda baskın forma dönüşmüştür.

Bileşikler metanol içinde alınan spektrumlarında görüldüğü gibi iki ayrı formda bulunmaktadır. Bu formlardan baskın olanı molekülün metanol ile -H bağı yapmış olan formudur. Çözeltiye asit ilave edildiğinde, ilave edilen asit seyreltik olduğundan ancak amin gruplarını amonyuma çevirebilir, -N=N-grubundaki ortaklanmamış elektron çiftlerini protonlayamaz bunun sonucunda da bileşimizdeki baskın form molekül içi -H bağı yapmış olan form olur.

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

Bileşik	Çözücü (metanol)			
	Derişik	Seyreltik	Asidik	Bazik
1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	371	371	400	371
	411 (o)	411 (o)	370 (o)	411 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	387	387	424	387
	422 (o)	418 (o)	384 (o)	418 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	376	376	404	376
	410 (o)	411 (o)	378 (o)	410 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	378	376	415	376
	406 (o)	408 (o)	377 (o)	412 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	376	374	375	374
	403 (o)	403 (o)	404 (o)	402 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	371	372	404	372
	413 (o)	410 (o)	365 (o)	409 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	373	373	410	373
	410 (o)	411 (o)	369 (o)	410 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	384	385	383	385
	417 (o)	419 (o)	415 (o)	416 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	375	376	378	375
	411 (o)	411 (o)	409 (o)	411 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-klorfenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	377	377	380	378
	415 (o)	409 (o)	409 (o)	411 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	402	402	404	403
1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	377	376	376	376
	414 (o)	412 (o)	413 (o)	413 (o)
1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1H-pirazol-3,5-diamin	434	434	417	434

*o: omuz

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin metanol, asetik asit, asetonitril, kloroform, DMF ve DMSO çözücüleri içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarına sübstitüent etkisi incelenmektedir.

Sübstitüent olarak *o*-, *m*-, *p*-metoksi bağlandığında meydana gelen spektrum Şekil 5.66. da, metil bağlandığında Şekil 5.67. de, klor bağlandığında Şekil 5.68. de ve nitro bağlandığında Şekil 5.69. da gösterilmiştir.

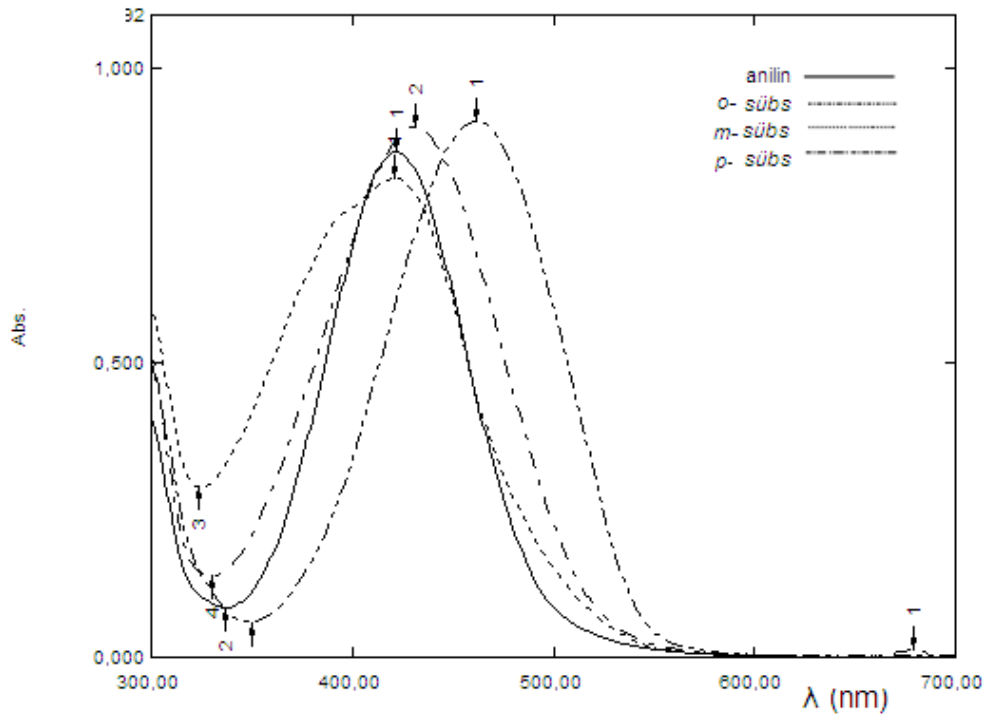
Bileşiklerin spektrumlarında kloroform içinde genellikle tek maksimum absorpsiyon bandı verdiklerinden dolayı en iyi karşılaştırma kloroform içinde olacağı düşünülmüş ve inceleme buna göre yapılmıştır.

Sübstitüent bulunmayan bileşiğin maksimum absorpsiyon bandı tüm *o*-sübstitüe bileşiklerde daha batokromik bölgeye kaymıştır.

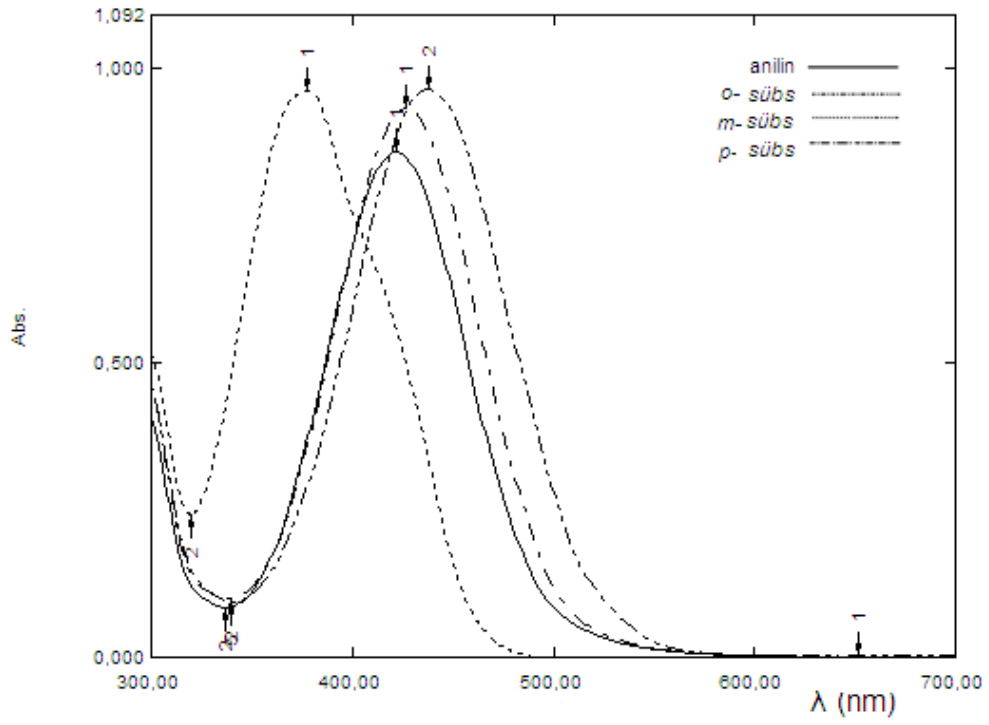
Halkaya elektron veren gruplar bağlı olduğunda *p*-sübstitüe bileşikler daha batokromik, *o*-sübstitüeler ise daha hipsokromik kayma göstermektedir.

Yani sıralama $p- > m- > o-$ şeklindedir.

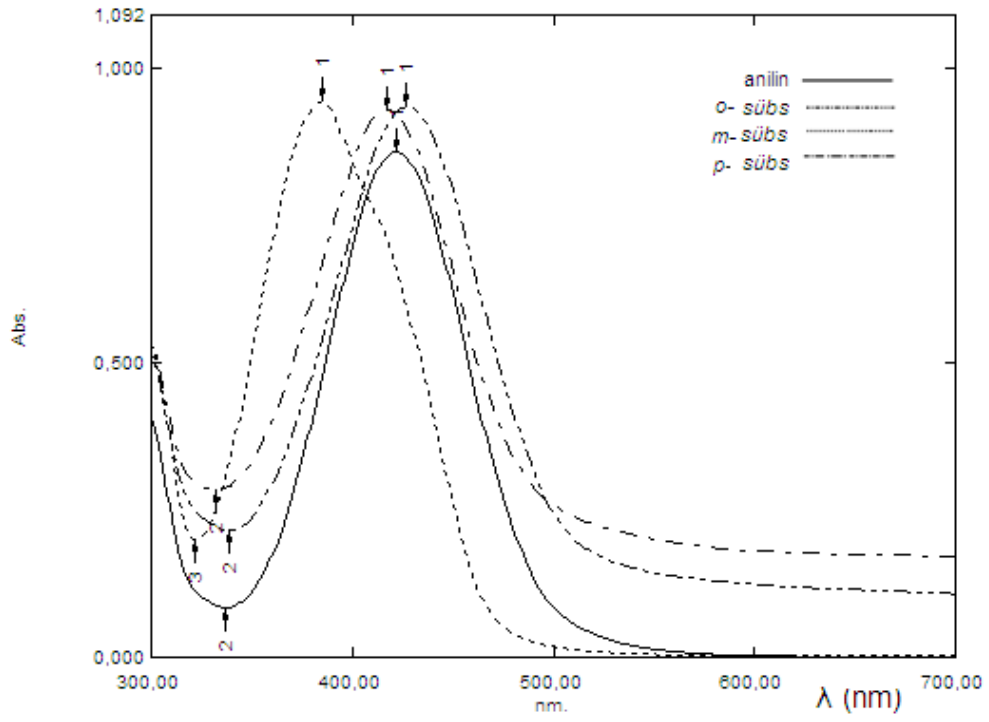
Halkaya elektron çeken gruplar bağlı olduğunda çok iyi bir sıralama görülmemektedir, klor gibi indüktif olarak halkadan elektron çekerken rezonansla elektron veren grup varlığında sıralama yine $p- > m- > o-$ şeklindedir. Ancak nitro gibi halkadan hem rezonans hem de indüktif olarak güçlü elektron çeken grup varlığında homojen bir değişim olmamaktadır.



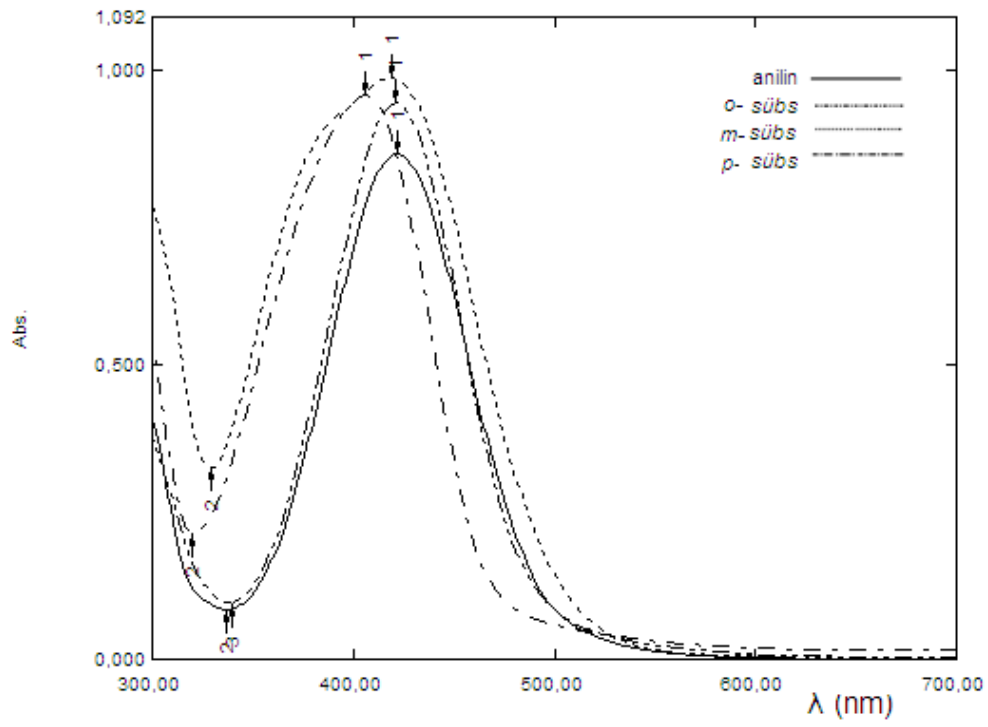
Şekil 5.66. *o*-, *m*-, *p*-metoksi sübtitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.67. *o*-, *m*-, *p*-metil süstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.68. *o*-, *m*-, *p*-klor süstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.69. *o*-, *m*-, *p*-nitro süstitüe bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon spektrumları

Sonuç olarak onüç yeni bileşik elde edilmiş, bu bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, COSY, LC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle ve mikro element analizi kullanarak tayin edilmiştir.

Bileşikler kloroform, metanol, asetik asit, DMF ve DMSO da çözülerek UV-GB spektrumları alınmış, bu spektrumlar kullanılarak çözücü etkisi ve sübstitüent etkisi incelenmiştir. Bileşiklerin maksimum absorpsiyon bandları ile çözücü polarlığı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görülmüştür. Sübstitüent etkisinde ise halkaya elektron veren gruplar bağlı olduğunda λ_{mak} değerleri *p*- > *m*- > *o*- şeklinde değiştiği, halkadan elektron çeken gruplar varlığında ise doğrusal bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Bileşikler metanol içinde çözülmüş, önce derişik halde spektrumu alınmış sonra yarı yarıya seyreltilerek yeniden spektrumu alınmış ve seyrelmenin etkisi incelenmiştir. Seyreltik çözelti iki eşit kısma ayrılmış; birinci kısma 2 damla 10⁻³ M HCl ikinci kısma 10⁻³ M KOH ilave edilerek spektrumları alınmış ve spektrumlar üzerine asit ve bazın etkisi incelenmiştir. Seyrelme ile λ_{mak} değişmediği sadece absorpsiyon şiddetinin azaldığı tesbit edilmiş bu da bileşiklerimizin asosiyel halde bulunmadıklarını göstermiştir. Çözeltiye baz ilave edilmesiyle hiçbir değişiklik olmamış, asit ilavesi ile bileşikler form değiştirmiştir.

KAYNAKLAR

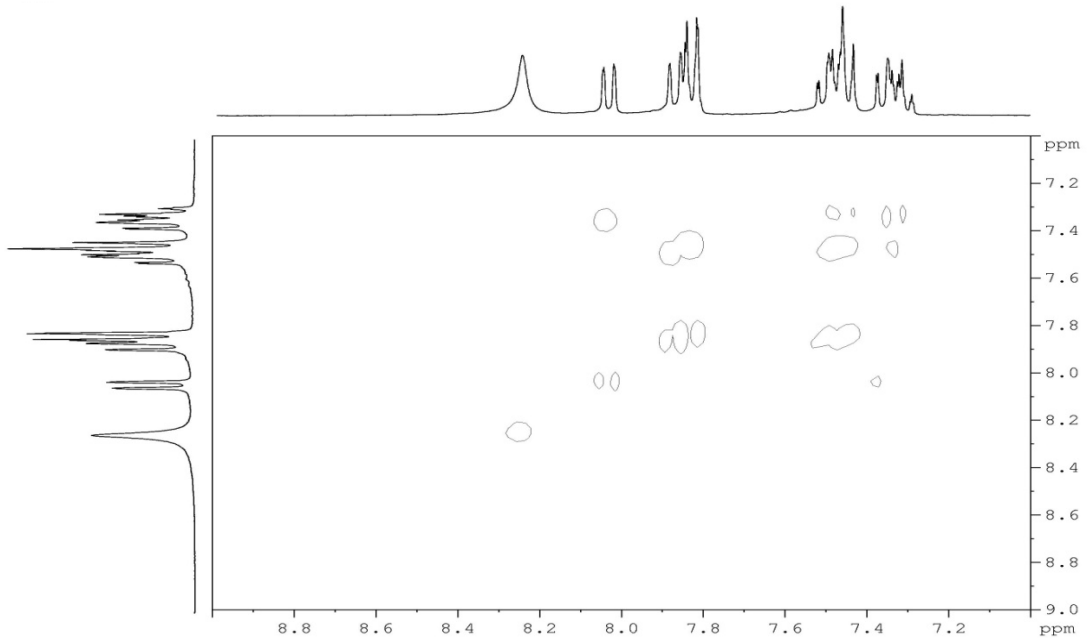
1. Zollinger, H., "Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **Wiley-VCH**, Zurich, (2003).
2. Hunger, K., "Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications", **Wiley-VCH verlag GMBH&Co.**, Weinheim, KGaA; 20-351, (2003).
3. Towns, A. D., "Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components", **Dyes and Pigments**, 42(1): 3-28 (1999).
4. Karçı, F., Ertan, N., "Visible absorption spectra of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphtaquinone", **Coloration Techonology**, 121: 153-157 (2005)
5. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", **Springer Verlag**, Berlin, Heidelberg, New York, 95-162 (1983).
6. 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).
7. Moll, A.R. "Die Toxikologie von Textilfarbstoffen-Sind farbige textilien gesundheitlich unbedenklich." **Melliand Textilberichte**, 10: 836-840, (1991).
8. Platzek T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S, Baltes, W., "Formation of a carcinogenic amine from azo dye by human skin bacteria." **Human and Experimental Toxicology**, 18: 522-529, (1999).
9. Esener, H., Uyar, T., 2007. "The Synthesis of some azo dyes formed by s-hydrindacene- δ ,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).
10. Greogiadou, K.L., Tsatsaroni, E.G., "Hetarylazo disperse dyes derived from substituted N,N-bis- β -acetoxy-ethylaniline", **Dyes and Pigments**, 53(1): 73-78 (2002).
11. Lee, J.J., Lee, W.J., Choi, J.H ve Kim J.P., "Synthesis and Application of Temporarily Solubilised Azo Disperse Dyes Containing β -sulphatoethylsulphonyl Group", **Dyes and Pigments**, 65: 75-81 (2005).
12. Japp, F.R., Klingemann, F., "Ueber Benzolazo und Benzolhyrazofettsauren", **Ber**, 20: 2942-2944 (1887).

13. Japp, F.R., Klingemann, F., *Ber.*, 21: 549 (1888).
14. Japp, F.R., Klingemann, F., "Ueber die constitution einiger sogenannten gemischten Azoverbindungen", *J. Chem.Soc.*, 247 (2): 190- 225 (1888).
15. Taylor, E.C., Osdene. T.s., Richter, E., Vogl, O., "Some synthetic studies on purines and related heterocycles", *Ciba Foundation Symposium, Chem. And Biol. Purines*, 20-33 (1957).
16. Elnagdi, M.H., Kandeel, E.M., Zayed, E.M., Kandil, Z.E., "Pyrimidin derivatives and related compounds", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 14(1): 155-7 (1977).
17. Fahmy, H.M., Elnagdi, M.H., Mahgoub, A.,Kasem, A., Ghali, E.A., "Structure of 5-amino-4-arylazopyrazoles in ethanolic aqueous media", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 32(2): 99-104 (1985).
18. Allah, A.G.Gad., Tamous, H.M., "Structural investigation of pyrazoles derivatives as corrosion inhibitors for delta steel in acid chloride solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3): 488-93 (1990).
19. Allah, A.G.Gad., Tamous, H.M., "Corrosion and corrosion inhibition of Delta stell in acid chloride solutions containing pyrazole compound", *Bulletin of Electrochemistry*, 11(4): 178-87 (1995).
20. El-Haty, M.T., Amrallah, A.H., Selim, M.A., "Solvent and pH effects on the electronic spectra of some 4-arylazo-3,5-diaminopyrazoles", *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 869-72 (1991).
21. Helmy, Ahlam M. Abbas., "Polarographic and spectrophotometric study of complexes of nickel(2+) and zinc(2+) with 3,5-di-amino-4-arylazo-pyrazole", *Scientist of Physical Sciences*, 5(1): 60-5 (1993).
22. Elgemei, Galal H., Ali, Hany A., "Potential purine analouge antagonists: synthesis of novel cycloalkane ring-fused pyrazolo[1,5-a]pyrimidines", *Synthetic Communications*, 32(2): 253-264 (2002).
23. Ghozlan, S.A.S., Abdelhamid, I.A., Gaber, H., Elnagdi, M.H., "Studies with functionally substituted enamines: synthesis of new aminoazolo-pyrimidines and -1,2,4-triazines", *Journal of Chemical Research*, (12): 789-793 (2004).

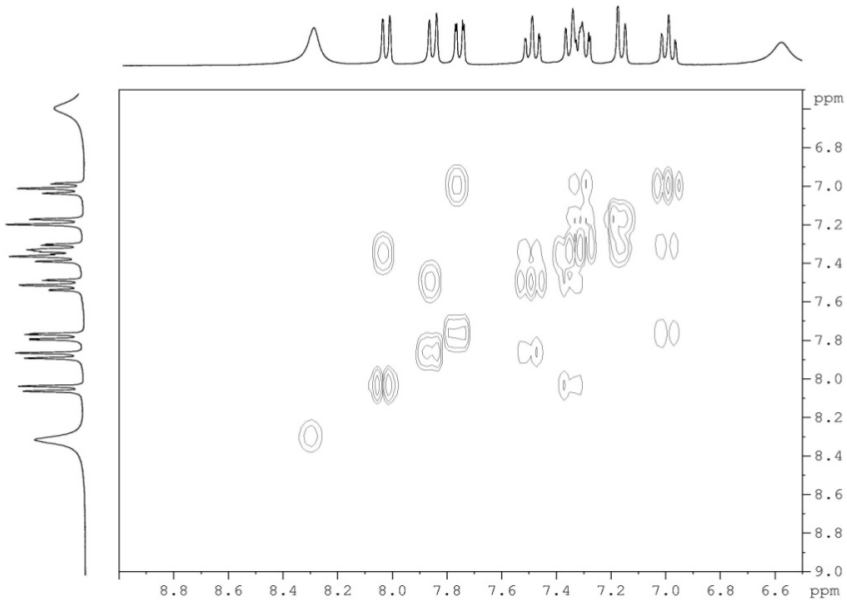
24. Chen Tsai, Pi., Wang, Ing Jing., "Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives", ***Dyes and Pigments***, 64(3): 259-264 (2004).
25. Wang, Y., Zhang, Z., Wang, B., Zhang, H., Liu, Q., "Synthesis and characterization of 3,5-diamino-4-phenylazo-1H-pyrazole", ***Jingxi Huagong Zhongjianti***, 37(4): 39-40, 69 (2007).
26. Tsai, Pi Chen., Wang, Ing Jing., "A facile synthesis of some new pyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes and an evaluation of their solvatochromic behavior", ***Dyes and Pigments***, 74(3): 578-584 (2007).
27. Karci, F., Demirçali, A., "Synthesis of disazopyrazolo [1,5-a]pyrimidines", ***Dyes and Pigments***, 74(2): 288-297 (2007).
28. 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).
29. Bornett, C.J., "Exchange animation process for preparing 2-hydrozinobenzothiazoles", ***U.S. Patent***, 3, 937, 714, (1976).

EKLER

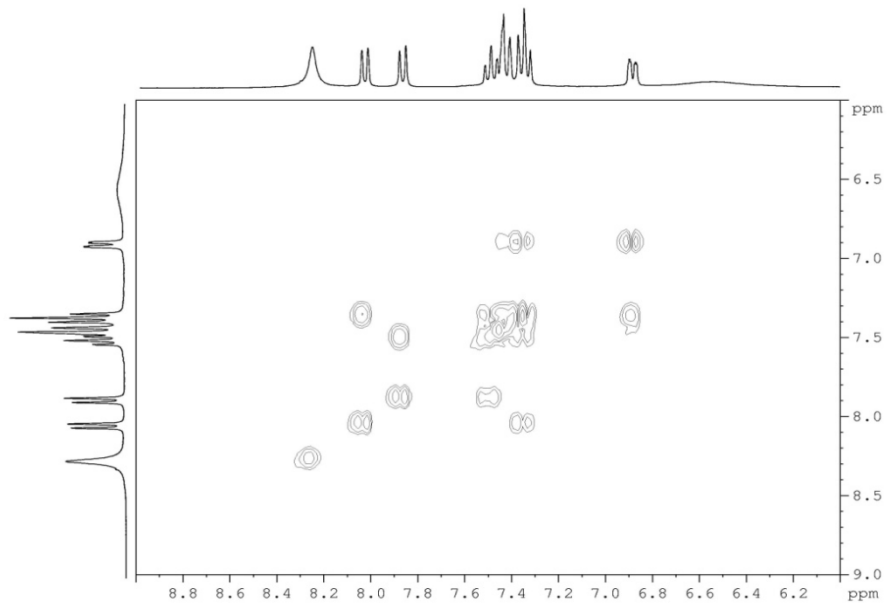
EK-1. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(fenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



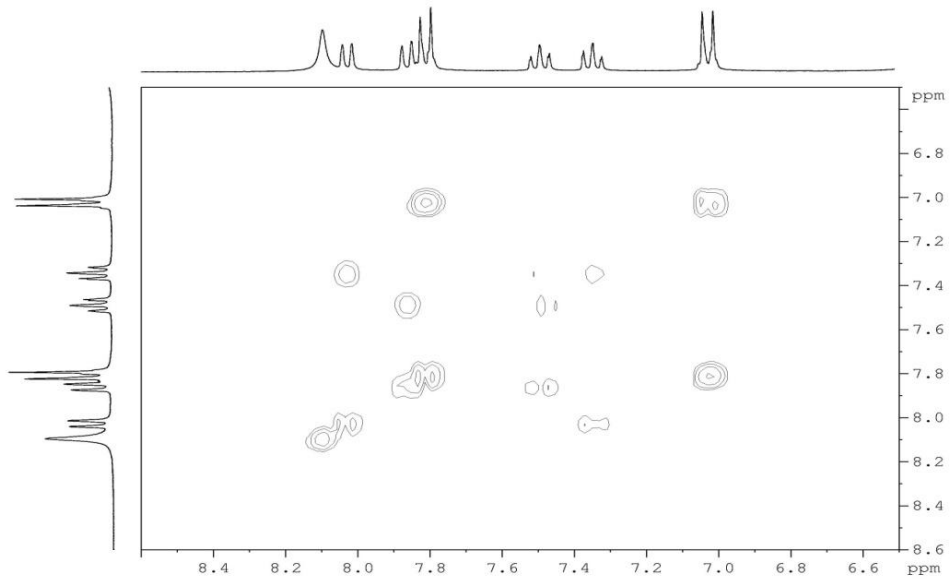
EK-2. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



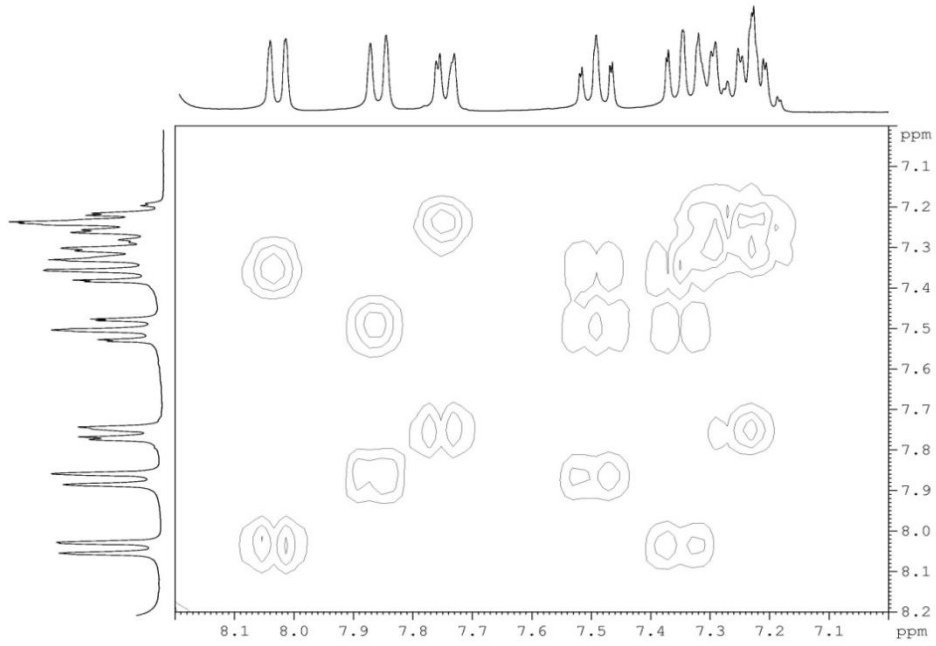
EK-3. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu



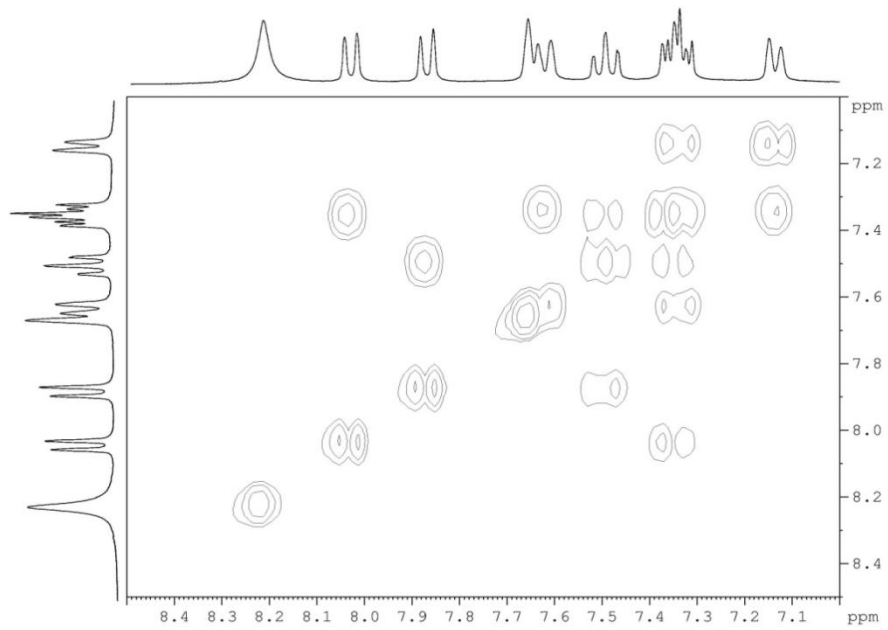
EK-4. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metoksifenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



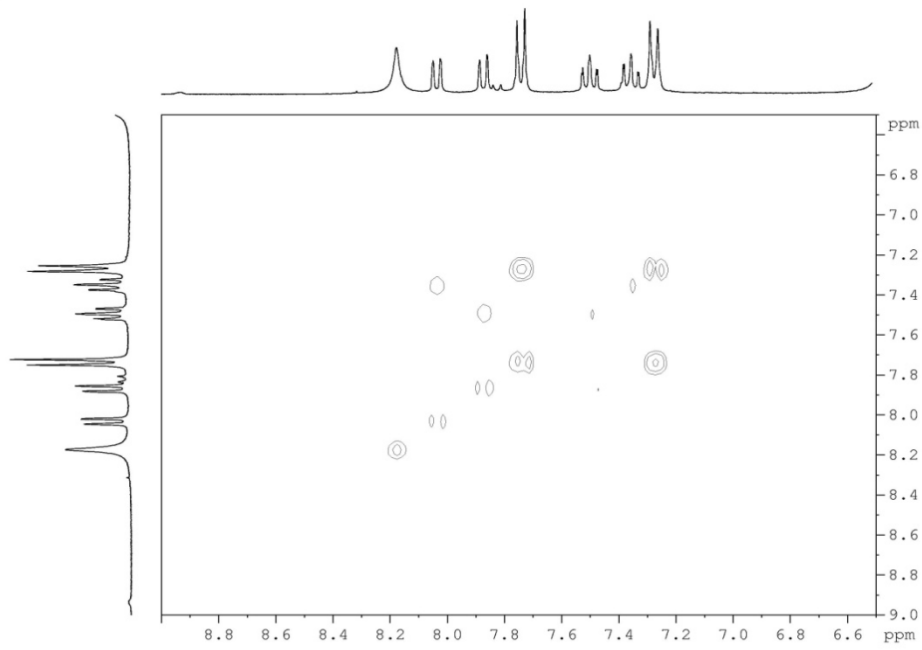
EK-5. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



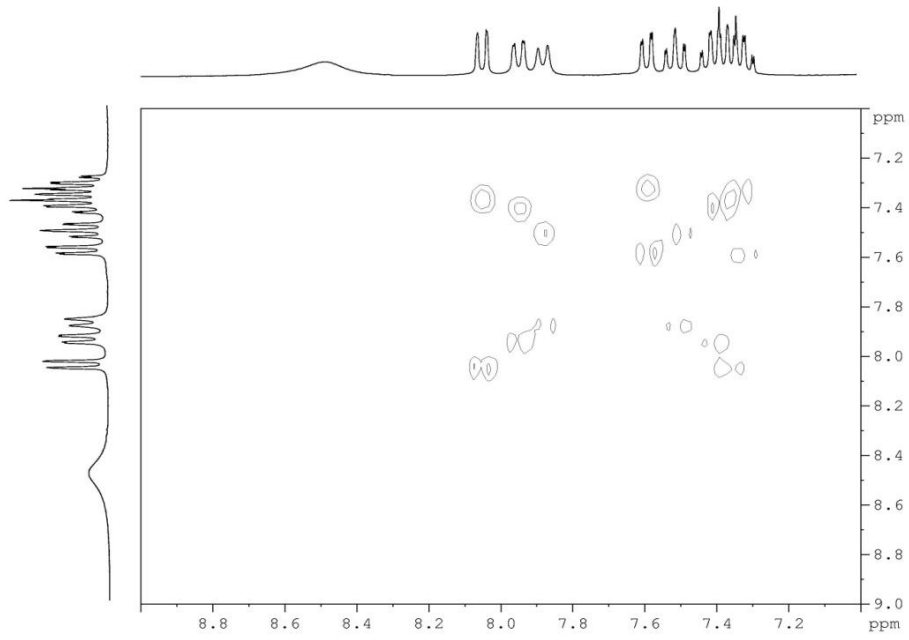
EK-6. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



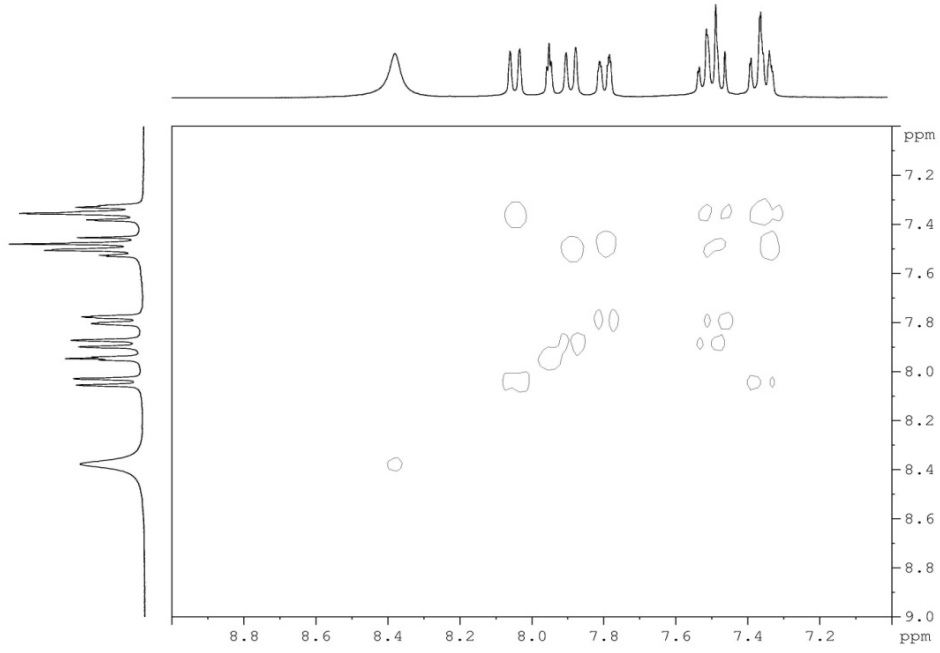
EK-7. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-metilfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



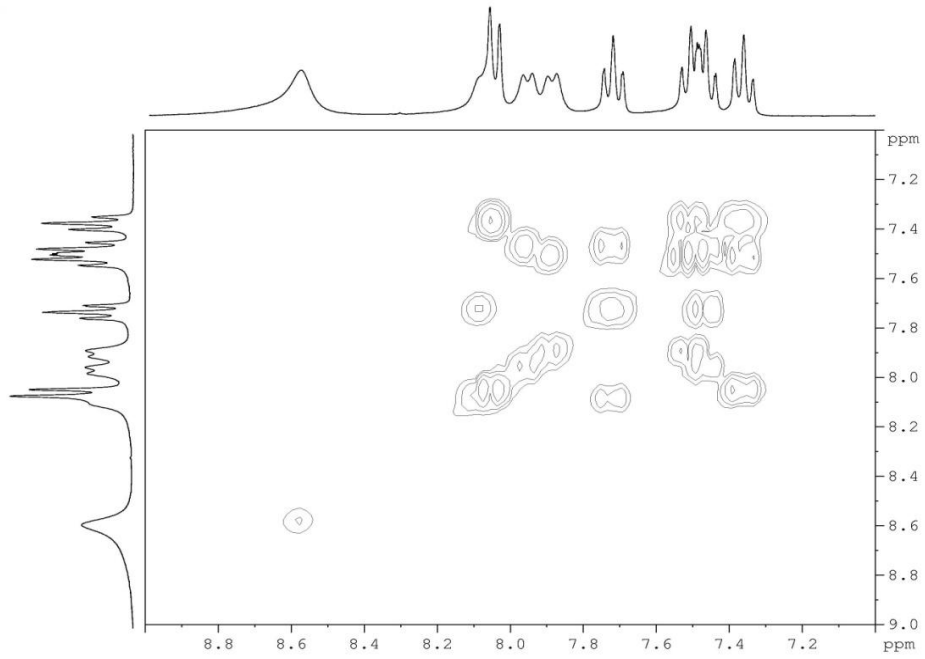
EK-8. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu



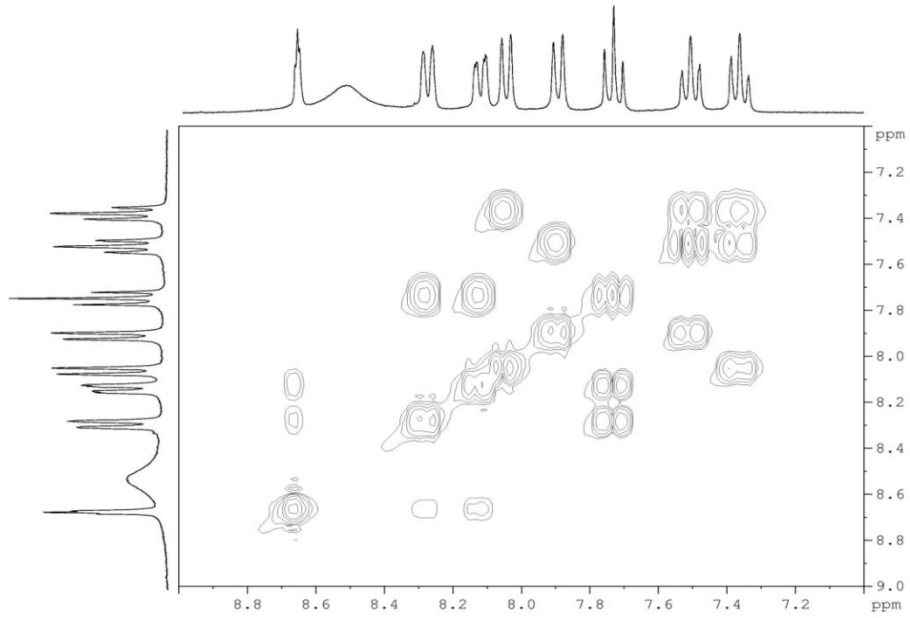
EK-9. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-klorfenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşiğine ait COSY spektrumu



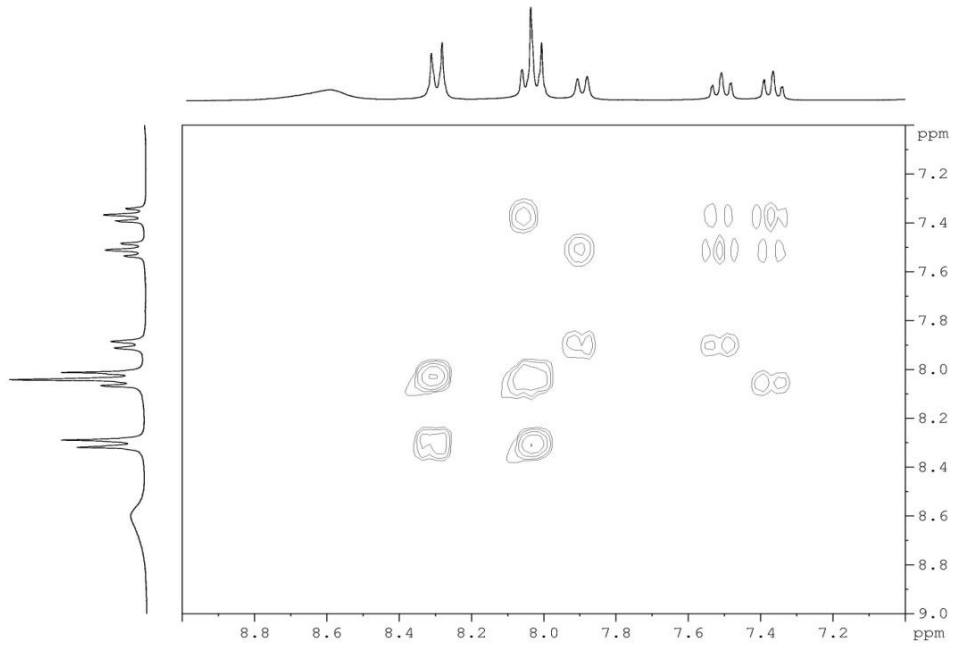
EK-11. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(2-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



EK-12. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(3-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



EK-13. 1-Benzotiyazol-2-il-4-(4-nitrofenilazo)-1*H*-pirazol-3,5-diamin bileşğine ait COSY spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UMURHAN Yasemin
Doğum Tarihi : 28.04.1977
Doğum Yeri : Afyon
Telefon : 0 312 507 60 83
e-mail : umurhanyasemin@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2011
Lisans	İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü	1998

Yabancı Dil

İngilizce