

Yeni Tiyazol Bağlantılı Bisazo Boyaların Sentezleri, ve Fotofiziksel Çalışmaları

Kanan Rustamzade

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2023

Synthesis And Photophysical Studies of Novel Thiazole-Linked Bisazo Dyes

Kanan Rustamzade

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

August 2023

Yeni Tiyazol Bağlantılı Bisazo Boyaların Sentezleri, ve Fotofiziksel Çalışmaları

Kanan Rustamzade

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Müjgan Yaman

August 2023

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Kanan Rustamzade'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yeni Tiyazol Bağlantılı Bisazo Boyaların Sentezleri, ve Fotofiziksel Çalışmaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Müjgan Yaman

İkinci Danışman :-

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Müjgan Yaman

Üye : Doç. Dr. Emel Ermiş

Üye : Doç. Dr. Kamuran Görgün

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Müjgan Yaman danışmanlığında hazırlamış olduğum “Yeni Tiyazol Bağlantılı Bisazo Boyaların Sentezleri, ve Fotofiziksel Çalışmaları” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 23/08/2023

Kanan Rustamzade

İmza

ÖZET

Tez kapsamında, D- π -A yapısına sahip monoazo ve iki tiyazol grubu içeren bisazo boyalar sentezlenmiştir. D- π -A sistemine sahip azo boyalar, konjuge yapılı ve canlı renklere sahip moleküllerdir. Elektron donör ve alıcı grupları arasındaki elektron transfer yeteneği, ışığın emilme, yansıma ve renk değişimi özelliklerini şekillendirir. Tiyazol azo bileşikleri, üstün dayanıklılık özelliklerine sahip olan kırmızı azo boyaların üretiminde en yaygın tercih edilenlerdendir. Aynı zamanda tiyazol grubunu içeren azo dispers boyalar, üstün niteliklerinden dolayı ön plandadır. FT-IR (ATR), ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LCMS yöntemleriyle sentezlenen bileşiklerin yapıları incelenmiştir. Elde edilen boyarmaddelerin, farklı polariteli çözücülerde fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Morötesi-Görünür Bölge (UV-GB) Spektroskopisi ile, elektronik geçiş mekanizması, asitlere ve bazlara yönelik duyarlılığı, renk ve yapı değişikliği, ayrıca elde edilen boyarmaddelerin pH'a karşı olan duyarlılıkları incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: D- π -A, monoazo boyarmaddeler, bisazo boyarmaddeler, Tiyazol, Fotofiziksel özellikler

SUMMARY

In this thesis, monoazo and bisazo dyes containing two thiazole groups with D- π -A structure were synthesized. Azo dyes with D- π -A system are conjugated molecules with vivid colors. The ability to transfer electrons between electron donor and acceptor groups shapes the absorption, reflection and color change properties of light. Thiazole azo compounds are the most widely preferred in the production of red azo dyes, which have superior durability properties. At the same time, azo disperse dyes containing the thiazole group are at the forefront due to their superior properties. The structures of the synthesized compounds were investigated by FT-IR (ATR), ^1H NMR, ^{13}C NMR and LCMS methods. The photophysical properties of the obtained dyes were investigated in solvents of different polarity. The electronic transition mechanism, sensitivity to acids and bases, color and structure change, and pH sensitivity of the obtained dyestuffs were investigated by UV-Visible Region (UV-VR) Spectroscopy.

Keywords: D- π -A, monoazo dyes, bisazo dyes, Thiazole, Photophysical properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, bilgi ve deneyimleri ile yolumu aydınlatan bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda bana sabırla destek olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Müjgan YAMAN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve anlayışlarından dolayı tez jüri hocalarım Sayın Doç. Dr. Emel ERMİŞ ve Sayın Doç.Dr. Kamuran GÖRGÜN'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünde Sayın Prof.Dr. Zeynel SEFEROĞLU'a ve Doktora öğrencisi Sayın Gökhan KAPLAN'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, canım arkadaşım Hasan MUSTAFAYEV'e yanımda olduğu için sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Maddi-manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim canım aileme yanımda oldukları için sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kanan Rustamzade

Ağustos 2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Azo Boyar Maddeler.....	3
2.2 Azo Boyar Maddelerin Sentezi.....	4
2.2.1. Diazonyum Tepkimesi	5
2.2.2. Kenetlenme Tepkimesi.....	6
2.3. Bisazo Boyarmaddeler	7
2.3.1 Bisazo Boyar Maddelerin Kullanım Alanları	7
2.4. D- π -A Sistemine Sahip Azo Boyalar	10
2.5. Tiyazol Grubu	14
2.6. Elektronik Geçiş Türleri	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Kullanılan Kimyasallar	19
3.2. Kullanılan Cihazlar	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. Bisazo Boyarmaddelerin Genel Sentezi.....	20
4.2. Başlangıç Monoazo Boyarmaddelerin Sentezi	21
4.2.1. (E)-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (a) sentezi.....	21
4.2.2. (E)-N-metil-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (b) sentezi.....	21
4.2.3. (bis(4-((E)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin (1) sentezi	22

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.2.4. <i>N</i> -metil-4-(<i>E</i>)-tiyazol-2-ildiazenil)- <i>N</i> -(4-((<i>E</i>)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) sentezi.....	23
4.3. D- π -A Yapısına Sahip Monoazo Boyar Maddenin (3) Nolu Bileşiğın Sentezi	24
4.3.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (c) sentezi.....	25
4.3.2. (<i>E</i>)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) sentezi.....	26
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.	28
5.2. Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	29
5.3. (bis(4-((<i>E</i>)-tiyazol-2-il-diazenil)fenil)amin (1) Spektral Analiz Sonuçları	30
5.3.1. (1) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları.....	30
5.3.2. (1) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri	31
5.3.3. (1) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı.....	32
5.3.4. (1) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi.....	34
5.3.5. (1) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi.....	37
5.4. <i>N</i> -metil-4-(<i>E</i>)-tiyazol-2-ildiazenil)- <i>N</i> -(4-((<i>E</i>)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) Spektral Analiz Sonuçları.....	40
5.4.1. (2) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları.....	40
5.4.2. (2) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri	42
5.4.3. (2) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı.....	42
5.4.4. (2) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi.....	44
5.4.5. (2) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi.....	48
5.5. (<i>E</i>)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) Spektral Analiz Sonuçları.....	51
5.5.1. (3) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları.....	51
5.5.2. (3) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri	53
5.5.3. (3) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı.....	53
5.5.4. (3) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi.....	55
5.5.5. (3) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi.....	57

İÇİNDEKİLER

Sayfa

6. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	62
EK AÇIKLAMALAR	66
Ek Açıklamalar-A: Sentezlenen 1 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları.....	66
Ek Açıklamalar-B: Sentezlenen 2 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları.....	69
Ek Açıklamalar-C: Sentezlenen c numaralı bileşiğin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR Spektrumları	72
Ek Açıklamalar-D: Sentezlenen 3 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bisazo boyarmadde yapısı (Benkhaya vd., 2020)	3
2.2. Diazonyum tepkimesi	5
2.3. Nitrozolama Aşamaları.....	6
2.4. Bis azo boyarmaddelere örnekler (Lutfor vd., 2009)	7
2.5. Saggiro vd. (2011) sentezledikleri yeni simetrik bisazo içeriği olan boya (Saggiro vd., 2011)	8
2.6. Otutu ve Asiagwu (2019) sentezledikleri yeni disper bis-azo boyalar (Otutu ve Asiagwu, 2019)	8
2.7. Abbott vd. (2004) sentezledikleri yeni simetrik bisazo boya (Abbott vd., 2004)	9
2.8. Sheykhi-Estalkhiani vd. (2018) sentezledikleri anyon sensörü olarak kullanılabilir yeni bis-benziliden-hidrazit türevleri (Sheykhi-Estalkhiani vd., 2018).....	10
2.9. Farklı π köprüsü içeren benzer analogdaki boyalar	11
2.10. Ayare vd. (2020) sentezledikleri kumarin temelli yeni D- π -A yapısına sahip azo boyalar (Ayare vd., 2020)	12
2.11. Xie vd. (2014) sentezledikleri pH'a duyarlı nitro gruplu bileşikler	13
2.12. Zhang vd. (2008) sentezledikleri yeni bis azo boyarmaddeler (Zhang vd., 2008)	14
2.13. Tiyazolün rezonans yapıları.....	14
2.14. Tiyazol (a) ve tiamin (b) yapısı (Frank vd., 2007)	15
2.15. Tiyazol türevi içeren boyar maddeler	16
2.16. Tiyazol içeriği olan ticari ilaçlar (Petrou vd., 2021).....	21
4.1. (E)-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (a) sentezi (Renklitepe, 2022)	21
4.2. (E)-N-metil-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (b) sentezi (Renklitepe, 2022)	21
4.3. (bis(4-((E)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin (1) sentezi.....	22
4.4. N-metil-4-(E)-tiyazol-2-ildiazenil)-N-(4-((E)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) sentezi.....	23
4.5. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (c) Sentezi.....	25
4.6. (E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) sentezi.....	26
5.1. Sentezlenen bileşikler.....	29
5.2. (1) numaralı boyarmaddenin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki 20 μ M konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları.....	29
5.3. (1) numaralı boyarmaddenin DMSO/Su içindeki 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları, gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	31
5.4. (1) numaralı boyarmaddenin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	32
5.5. (1) numaralı boyarmaddenin farklı pH değerlerinde absorpsiyon grafiği ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	33
5.6. (1) numaralı boyarmaddenin 20 μ l DMSO içindeki çözeltisine TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon değerleri ve gün ışığı altında çekilen fotoğrafları.....	34
5.7. (1) nolu bileşiğin 20 μ l Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumları ve gün ışığı altında alınan fotoğrafları.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

5.8. (1) numaralı bileşiğin 20 µl DMSO içerisinde 1 M HCl ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi	36
5.9. (1) numaralı bileşiğin 20 µl DMSO içerisinde 1 M HCl ile titrasyon ve üzerine NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi..	36
5.10. (1) numaralı bileşiğin 20 µl DMSO çözücüsüne 0,1 M piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı	38
5.11. (1) nolu bileşiğin 20 µl Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı	39
5.12. (1) numaralı bileşiğin NaOH ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi	40
5.13. (2) nolu bileşiğin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki 20 µM konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında alınan fotoğrafı	41
5.14. (2) nolu bileşiğin DMSO/Su içindeki 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	42
5.15. (2) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	43
5.16. (2) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	44
5.17. (2) nolu bileşiğin 20 µl DMSO içindeki çözeltilisine 0,1 M TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumuyla gün ışığı altında çekilen fotoğrafı	45
5.18. (2) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı.....	46
5.19. (2) nolu bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi	47
5.20. (2) nolu bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon ve üzerine NaOH sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi.....	47
5.21. (2) nolu bileşiğin DMSO çözücüsüne 0,1 M Piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı	49
5.22. (2) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı.....	50
5.23. (2) nolu bileşiğin 1 M NaOH ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi	51
5.24. (3) nolu bileşiğin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki 60 µM konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafı.....	52
5.25. (3) bileşiğin DMSO/Su içindeki 60 µM çözeltide absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	53
5.26. (3) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	54
5.27. (3) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları	55
5.28. (3) nolu bileşiğin 60 µl DMSO içindeki çözeltilisine 0,1 M TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumuyla gün ışığı altında çekilen fotoğrafı	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

- 5.29. (3) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı 57
- 5.30. (3) nolu bileşiğin DMSO çözücüsüne 0,1 M Piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı 58
- 5.31. (3) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafı..... 59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

5.1. (1) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel verileri.....	31
5.2. (1) numaralı bileşiğin 20 µL DMSO ve 20 µL MeOH çözücüleri içerisinde asitle etkileşimi sonucu absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri.....	37
5.3. (1) numaralı bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri	40
5.4. (2) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel verileri.....	41
5.5. (2) nolu bileşiğin aside karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri ..	48
5.6. (2) nolu bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri ...	51
5.7. (3) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel verileri.....	52
5.8. (3) numaralı bileşiğin aside karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri	57
5.9. (3) numaralı bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

mL	Mililitre
mmol	Milimol
cm ⁻¹	Negatif santimetre küpü
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
mV/s	Milivolt/saniye
v _{max}	Maksimum soğurma dalgaboyu (nm)
°C	Santigrat derece sıcaklığı
MHz	Megahertz
Mg	Miligram
M	Mol
mA/cm ²	Milamper santimetre kare
pH	Potansiyel hidrojen
β	Beta
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Dimetil sülfoksit-d ₆
EtOAc	Etil Asetat
D-π-A	Donör-π-Akseptör
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
LC-MS	Kütle Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşü Kızılötesi
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
UV-GB	Ultraviyole Görünür Spektroskopi
NLO	Doğrusal olmayan optik malzemeler
TGA	Termogravimetri analiz

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Boyalar, uzun bir süredir varlıklarını sürdüren ve günlük yaşamımızın vazgeçilmez bir parçasını oluşturan unsurlardır. Başlangıçta doğal kaynaklardan elde edilen bitkiler ve böcekler gibi doğal maddelerle üretim yapılırken, zamanla sentetik üretim yöntemleri yaygın hale gelmiştir (Bafana vd., 2011).

Azo boyarmaddeleri, tekstil üretiminden matbaacılığa, deri işlemeden ilaç üretimine ve gıda endüstrisine kadar çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Chung ve Cerniglia, 1992). Geniş bir alanda kullanılan azo boyalar, tekstil ürünlerinden diğer endüstriyel uygulamalara kadar farklı alanlarda tercih edilen renklendiriciler arasında yer alır (El-Shishtawy vd., 2013).

Azo boyalar, en yaygın tercih edilen boyar maddelerden biridir ve tüm boyaların %60'tan fazlasını oluştururlar. Bu bileşikler, karmaşık aromatik yapılarla karakterizedir ve büyük bir yapısal çeşitliliğe sahiptir. Bu boyaların özellikleri, yüksek düzeyde kimyasal, biyolojik ve fotokatalitik kararlılık sağlamak üzere geliştirilmiştir. Bu bileşikler, özel olarak iki simetrik veya asimetrik, eşit veya azo olmayan alkil veya aril radikali arasında ($-N=N-$) bağını içeren bir fonksiyonel grupla tanımlanır (Benkhaya vd., 2020).

Bisazo boyaları, en büyük boyar madde sınıflarından biridir. İki azo köprüsü ($-N=N-$) içeren bir sınıfa aittirler (Omar vd., 2023). Bu boyarmaddeler, gelişmiş özelliklere sahip bileşiklerdir (Wang vd., 2003). Azo boyalar, tekstil, kağıt renklendirme, baskı gibi alanlarda sentetik renklendiriciler olarak kullanılır. Ayrıca azo boyaların biyolojik ve tıbbi özelliklere sahip olduğu bir dizi kullanım alanı da bulunmaktadır (Omar vd., 2023).

D- π -A sistemine sahip azo boyalar, konjuge yapıya sahip parlak renkli moleküllerdir. Elektron transfer yeteneği, donör ve akseptör grupları arasındaki, ışığın absorbe edilmesini, yansıtılmasını ve renk değişimini belirler. Bu boyalar, organik ışık yayan diyotlardan güneş pillerine kadar bir dizi uygulamada kullanılır. Ayrıca D- π -A yapısına sahip azo boyalar, harici bir uyarana (ışık veya elektrik alanı) daha hızlı tepki verebilme özelliğine sahiptir (Ayare vd., 2020).

Üretilen mono ve bis azo boyar maddeler, diazolama ve kenetleme reaksiyonları kullanılarak sentezlenir. Sentezlenen bileşikler, kolon kromatografisi ve kristalizasyon yöntemleriyle saflaştırılır. Hedeflenen bileşikler, spektroskopik yöntemler (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LCM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin asitlik ve bazik duyarlılıkları UV-GB spektroskopi yöntemiyle bakılmış, renk değişimleri gözlemlenmiştir. Ayrıca beş farklı çözelti içerisinde ve DMSO/Su içerisinde emisyon dalga boyu ve maksimum absorpsiyon değerleri belirlenmiştir.

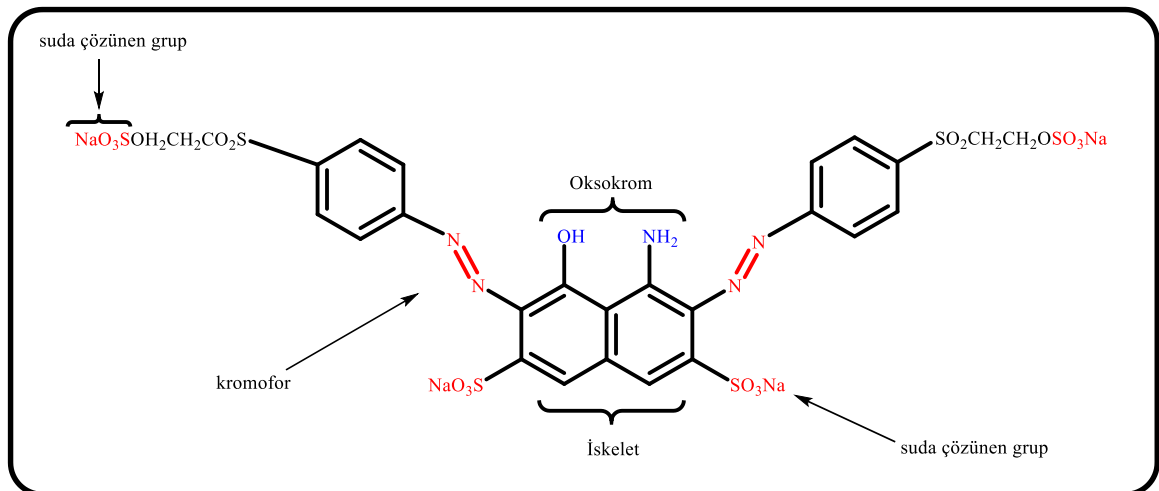


2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Azo Boyar Maddeler

Boyalar, uzun bir tarih boyunca varlığını sürdürmüş ve günlük yaşamımızın vazgeçilmez bir parçasını oluşturmuştur. Boya endüstrisi, başlangıçta doğal bitkiler ve böceklerden elde edilen kaynaklarla faaliyet gösterirken, zamanla sentetik üretim yöntemlerine hızla geçiş yapmıştır (Bafana vd., 2011). 1994 yılına dair tahminlere göre, yıllık küresel boya üretimi yaklaşık 1 milyon ton seviyesindedir ve bu üretimin yarısından fazlası azo boyarmaddelerdir (Pandey vd., 2007).

"Azo" terimi, Yunanca "a" (anlamı olumsuzlama) ve "zoe" (yaşam) kelimelerinin birleşimiyle türetilmiştir. Bu terim, azotun Fransızca adı olan "azote" kelimesinden kaynaklanmıştır. Azo boyalarının tarih sahnesine çıkması, zamanla olan bağlantısı, kimya endüstrisinin ilerlemesi açısından büyük bir ilerleme kaydetti. Azo boyalar, bir veya daha fazla azo bağı içeren bileşiklerdir ve aromatik bir amin veya fenol grubuna bağlı diazotize bir amin bileşiğinden türetilir. Temel olarak azo boyalar aromatik aminlerden oluşur (Chung, 2016). Şekil 2.1’de bisazo boyarmaddesine örnek yapı verilmiştir.



Şekil 2.1 Bisazo boyarmadde yapısı (Benkhaya vd., 2020)

Azo boyarmaddeler tekstil üretimi, matbaacılık, deri işleme, kağıt yapımı, ilaç üretimi ve gıda endüstrileri gibi bir dizi alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chung ve

Cerniglia 1992). Çeşitli alanlardaki çok yönlü kullanımlarıyla dikkat çeken azo boyalar, tekstilden tekstil dışı uygulamalara kadar geniş bir yelpazede tercih edilen renklendirici grubunu temsil eder (El-Shishtawy vd., 2013).

Azo boyalar, en yaygın tercih edilen boyalar arasında yer alır ve tüm boyaların %60'tan fazlasını oluştururlar. Bu bileşikler, karmaşık aromatik yapılarla karakterize edilir ve dikkate değer bir yapısal çeşitliliğe sahiptirler. Bu boyaların özellikleri, yüksek seviyede kimyasal, biyolojik ve fotokatalitik kararlılık sunacak şekilde geliştirilmiştir. Bu özellikler, zaman, güneş ışığı, mikroorganizmalar, su ve sabun gibi faktörler nedeniyle meydana gelebilecek bozulmaya karşı direnç sağlamayı amaçlar (Solís vd., 2012).

Bu bileşikler, özgül olarak iki simetrik veya asimetrik, eşit ya da azo olmayan alkil veya aril radikalini bir araya getiren ($-N=N-$) fonksiyonel grubu ile tanımlanır (Benkhaya vd., 2020).

Azo boyarmaddeler, boyamada yüksek kapasite sunmaları, geniş renk spektrumunu barındırmaları, ekonomik hammadde ile kolayca elde edilebilir olmaları ve sağlamlık özelliklerindeki üstünlükleri sayesinde, diğer boyarmadde türlerine kıyasla daha çok tercih edilen bir seçenektir. Selüloz asetat boyarmaddeleri olarak önce bilinen, ancak günümüzde hidrofobik liflere uygulanan sulu süspansiyonlar şeklinde bulunan, düşük suda çözünürlüğüne sahip olan dispers boyarmaddeler, özellikle dispers azo boyarmaddeler olarak anılmaktadır. Bu özelliklerle, sentetik liflere ek olarak selüloz asetat liflerine de uygulanabilirler. Bugün ise polyester liflerin boyanmasında sadece dispers azo boyarmaddeler tercih edilir (Maradiya ve Patel, 2001).

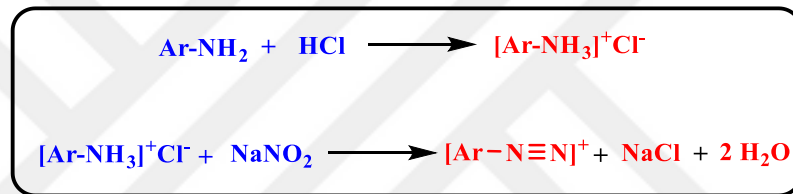
2.2 Azo Boyar Maddelerin Sentezi

Azo boyar maddelerin sentezinde en fazla tercih edilen yöntem aromatik aminlerin diazolanması ve hemen ardından amino ve hidroksi gibi elektronca zengin nükleofil ile bağlanmasıyla sentezlenir. Bu reaksiyonlarda nükleofil gruplar kenetlenme bileşeni olarak tanımlanıyor. Azo boyar madde elde etmek için diğer yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemler için nitro aromatik türevlerin alkali ortamda indirgenmesi, primer aminlerin

permanganat potasyum ile oksidasyonu, nitrozo bileşiklerinin AlLiH_4 ile indirgenmesi gibi yöntemleri gösterebiliriz (Benkhaya vd., 2020).

2.2.1. Diazonyum Tepkimesi

Azo boyarmaddelerin sentezinde, ilk adım olarak aromatik yapılu bir aminin diazonyum işlemi gerçekleştirilir. Bu aşamada, aromatik aminin su içinde hazırlanmış çözeltisi, sodyum nitrat (NaNO_2) ve mineral asit ortamında 0 ile -5°C aralığında reaksiyona girer, bu reaksiyon sonucunda ise diazonyum iyonu meydana gelir. Tepkimenin doğru bir şekilde ilerleyebilmesi için en az 2,5 eşit değerli gram mineral asit gereklidir. Tepkimenin mekanizması, asit ve baz dengesine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Diazonyum tepkimesi

Aminlerin diazonyum sürecinde, zayıf bazik özellik sergileyen aminler için yoğun asitler kullanılır ve diazonyum tepkimesinin mekanizması Hughes vd. (1958) çalışmalarında sıkça özetlenmiştir.

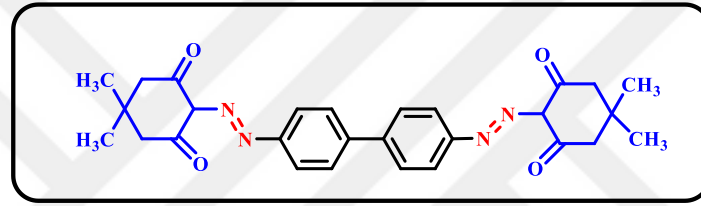
Aminlerin nitrozolanması, diazonyum tepkimesinin başlangıcını oluşturan temel aşamadır. Eğer bu evrede ikincil alifatik ya da aromatik bir amin tercih edilirse, tepkime duraksar. Ancak, birincil aminlerin reaksiyonu sonucunda oluşmuş nitrozaminler hızla diazonyum iyonlarına dönüşür.

Nitrozolama tepkimesinin türü, çevredeki asit miktarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Nitröz asitin protonlanma aşamasından sonra, yoğun bir asit kullanımında (NO^+) iyonu oluşur. Eğer reaksiyon ortamında seyreltilmiş bir asit bulunuyorsa, nükleofilik katılma ile sonuç olarak, Y^- gibi bir bileşik elde edilir. Oluşmuş madde, ardından amin ile reaksiyon gösterir.

korunması oldukça kritiktir. Ortamın pH değeri ürün oluşumuna etki etmektedir. Aromatik aminlerde pH aralığı 4 ile 9 arasında değişirken, fenoller için bu değer 9'dur. Enollerde ise pH aralığı 7 ile 9 arasında değişmektedir (Zollinger, 1991).

2.3. Bisazo Boyarmaddeler

En büyük boya sınıflarından biri de bisazo boya sınıfıdır. Bu boyar maddeler, içeriğinde iki azo köprüsü içeren ($-N=N-$) sınıfının olması ile tanımlanır (Omar vd., 2023). Şekil 2.4'te bir sıra bisazo boyarmaddelere örnek verilmiştir (Omar vd., 2021; Lutfor vd., 2009; Dewani vd., 2022; Ngaini vd., 2022).



Şekil 2.4. Bisazo boyarmaddelere örnekler (Lutfor vd., 2009)

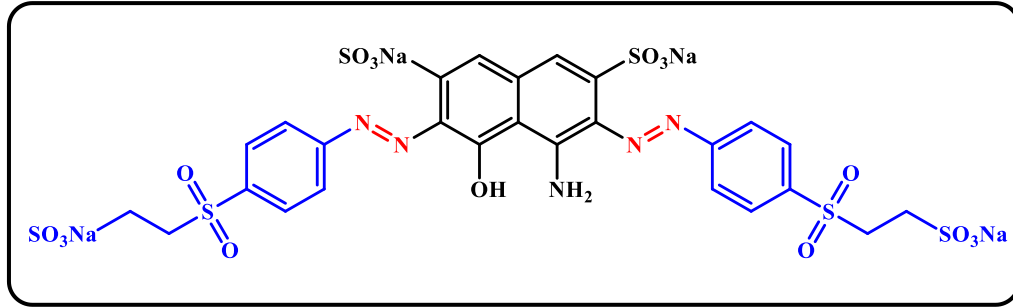
2.3.1 Bisazo Boyar Maddelerin Kullanım Alanları

Bisazo boyarmaddeleri, kullanım açısından gelişmiş bileşiklerdir (Wang vd., 2003). Azo boyalar tekstil, kağıt renklendirilmesi, baskı gibi alanlarda sentetik renklendirici olarak kullanılmaktadır. Azo boyaların biyolojik ve tıbbi özellikleri olduğu için de bir sıra kullanım alanları vardır. Tabii ki, başka özelliklerini de araştırmak için birçok çalışmalar yapılmaktadır (Omar vd., 2023).

Tekstil boyanması için azo boyalar oldukça önemlidir. Molekül yapıları kromoforik $-N=N-$ grubu ögesini içeren bu boyalar, üretilen tüm tekstil boyalarının %60-70'ni oluşturmaktadır. Boyalar, ışığa, yıkamaya ve çeşitli kimyasallara maruz kaldıktan sonra bile renklerini koruyabilme yeteneği sağlayacak şekilde üretilirler (Saggioro vd., 2011).

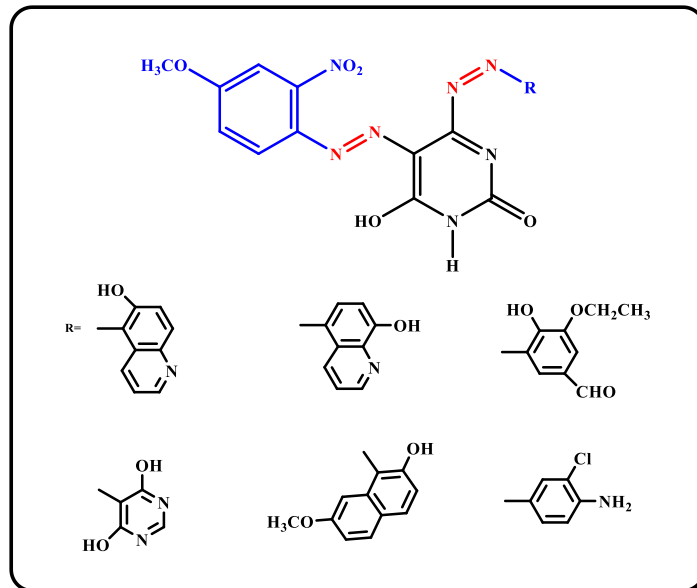
Saggioro vd. (2011) yaptıkları çalışmada yeni bis azo içeriği olan boya sentezlemişler (Şekil 2.5). Katalizör olarak, TiO_2 kullanılmış ve sulu çözelti üzerinde, 125 watt gücündeki bir civa buharlı lamba kullanılarak yapay ışıkla fotodegradasyon deneyi yapılmıştır. Ayrıca

sentezlenen boyarmaddenin, UV ışınlama süresi, çözeltinin pH seviyesi, azo boyası başlangıç konsantrasyonu ve farklı hidrojen peroksit konsantrasyonları da incelenmiştir (Saggioro vd., 2011).



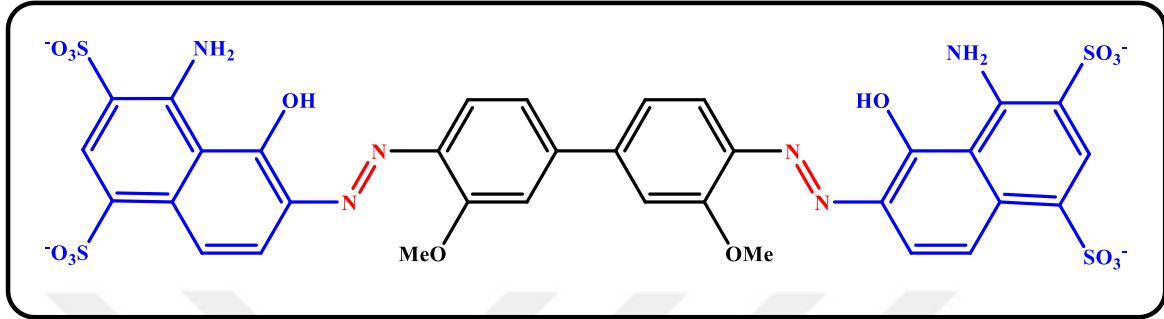
Şekil 2.5. Saggioro vd. (2011) sentezledikleri yeni simetrik bisazo içeriği olan boya (Saggioro vd., 2011)

Otutu ve Asiagwu (2019) yaptıkları diğer çalışmada ise yeni altı disper bis-azo boya sentezlemişler (Şekil 2.6). Bileşikler, bir sıra aril amino ve hidroksil yapılarının 4-metoksi-2-nitroanilin ve 6-amino-2,4-dihidroksipirimidin'e diazo kenetlenme reaksiyonları yoluyla birleşmesiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen boyalar polyester ve naylon kumaşın renklenmesi için uygulanmıştır. Ardından kumaşların ışığa, yıkanmaya ve sürtünmeye karşı dayanıklılıkları incelenmiştir. Boyarmaddelerin özellikleri, onların sentetik kumaşların boyanmasında kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Otutu ve Asiagwu, 2019).



Şekil 2.6. Otutu ve Asiagwu (2019) sentezledikleri yeni disper bis-azo boyalar (Otutu ve Asiagwu, 2019)

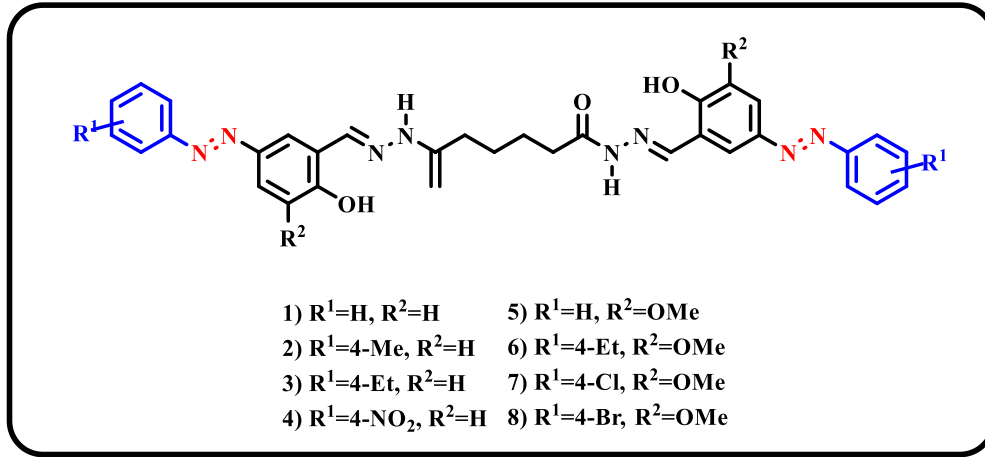
Diğer bir çalışmada ise Abbott vd. (2004) yeni bis-azo boya sentezlemiş ve sentezlenen boyarmaddenin moleküler etkileşimleri, UV-GB absorpsiyon, NMR ve rezonans Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılarak sulu çözeltideki konsantrasyona bağlı olarak araştırılmıştır (Şekil 2.7) (Abbott vd., 2004).



Şekil 2.7. Abbott vd. (2004) sentezledikleri yeni simetrik bisazo boya (Abbott vd., 2004)

Azo boyalar bazı etkilere göre renk değişikliği gösterdiği için sensör olarak kullanılabilir. Sensörler, çeşitli bileşikler ve iyonları belirleyebilen, aynı zamanda sıcaklık, ışık, hareket gibi farklı etkileri tespit edebilen cihazlardır (McDonagh vd., 2008). Bu konu hakkında birçok araştırmalar vardır.

Sheykhi-Estalkhjeni vd. (2018) yaptıkları diğer çalışmada ise anyon sensörü olarak sekiz yeni bis-benziliden-hidrazit türevleri sentezlemişler (Şekil 2.8). Sentezlenen bileşikler CN^- ve AcO^- anyonları ile test edilmiş ve gözle görülür renk değişimi olmuştur. CN^- ile etkileşim zamanı boyarmaddenin rengi sarıdan maviye, AcO^- ile etkileşim zamanı boyarmaddenin rengi ise sarıdan mora doğru değişmiştir. Diğer anyonların eklenmesi zamanı ise renk değişimi gözükmemiştir. Ayrıca sentezlenen maddeler antibakteriyel etki de göstermiştir. Sentezlenen maddelerin antibakteriyel aktivitesi pH'a bağlı olarak, standart ilaçlar olan tetrasiklin ve ampisilin ile kıyaslanarak, Gram negatif ve Gram pozitif bakterilere karşı değerlendirilmiştir. Sonuç olarak maddelerin antibakteriyel etki gösterdiği de gözlemlenmiştir (Sheykhi-Estalkhjeni vd., 2018).



Şekil 2.8. Sheykhi-Estalkhjani vd. (2018) sentezledikleri anyon sensörü olarak kullanılabilir yeni bis-benziliden-hidrazit türevleri (Sheykhi-Estalkhjani vd., 2018)

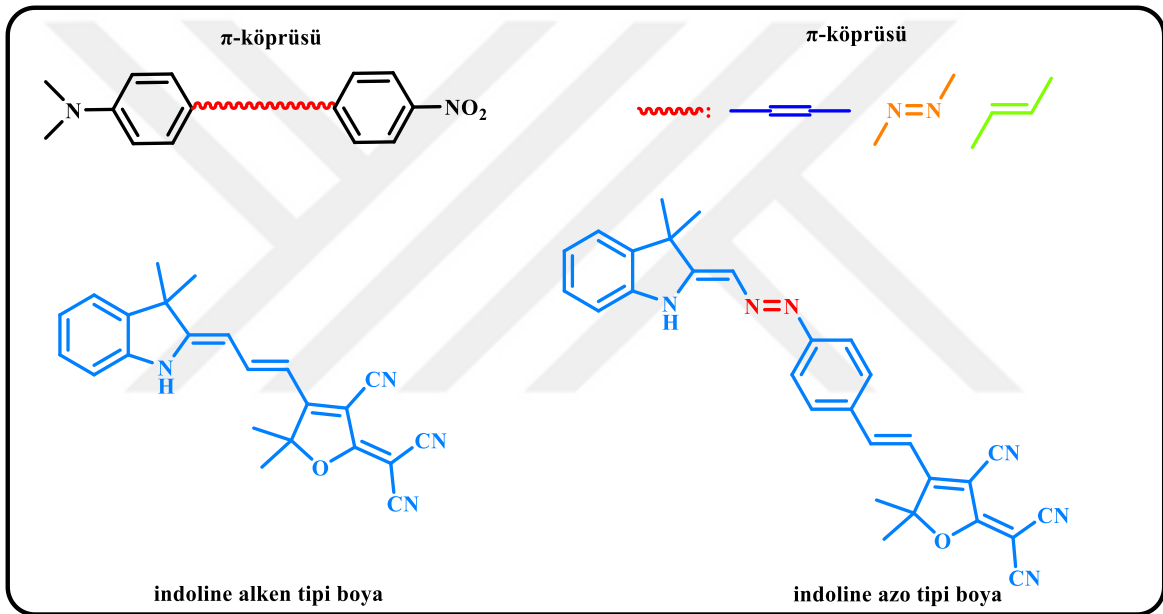
2.4. D- π -A Sistemine Sahip Azo Boyalar

D- π -A sistemine sahip azo boyalar, konjuge yapıya sahip parlak renkli moleküllerdir. Donör ve akseptör grupları arasında elektron transfer etme yeteneği, ışığın emilmesini, yansımısını ve renk değişimini belirler. Bu boyalar, organik ışık yayan diyotlardan güneş pillerine kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca D- π -A yapısına sahip olan azo boyalar, harici bir uyarana (ışık veya elektrik alanı) daha hızlı tepki verme yeteneğine sahiptir (Ayare vd., 2020).

Tipik olarak, organik ikinci dereceden doğrusal olmayan optik malzemeler, D- π -A tipi organik kromofor yapılarına sahiptir. Bu yapıda D (elektron donör veya alıcı) bir grup iken, π konjuge bir köprüdür. Bu yapısal özellik, temel durum yük asimetrisini ve π -konjuge sistemi sayesinde elektrik alanların etkisi altında elektrik yüklerinin yeniden dağılımını sağlar. Bu özellikler yüksek birinci dereceden moleküler hiperpolarizasyon yeteneği ve güçlü termal ile fotokimyasal stabilite ile sonuçlanır (El-Shishtawy vd., 2013).

Zyss vd, (1994) ilk defa elektron donör-akseptör stratejisini ortaya koyan isimlerdendir (Zyss vd. 1994). Bu strateji, özellikle stilbenler, porfirinler ve parasiklofanlar gibi organik kromoforlar için kullanılır (Orbelli-Broli vd. 2011). Bu organik bileşiklerin yapısı, özellikle NLO (Doğrusal Olmayan Optik) yanıtın gelişiminde büyük bir rol oynar. Donör-akseptör grupları π -bağları ile birleştiğinde, konjuge bir yapı olan donör-akseptör sistemi meydana gelir. Bu düzen, moleküller arası etkileşimin temelini oluşturan donör-

akseptör mekanizmasına dayalı olarak, ışık ve elektrik alanının etkisinde, π -bağları yoluyla birleşmiş yük transferini içeren bir sistem şeklinde oluşur (Abbotto vd, 2009). Molekül içi yük transferini sergileyen DANS (4-[N,N-dimetilamino]-4-nitro stilben) adlı bileşik, bu tür doğrusal olmayan optik kromoforların önemli örneklerinden biri olarak sayabiliriz. π konjuge bağlayıcı gibi trans-stilbeni, donör olarak dimetilamino grubunu ve nitro grubunu içerir (Şekil 2.9). Vijayakumar vd, düzlemsel konformasyonun doğrusal olmayan optik aktivitesini ($436,42 \times 10^{-31}$ C) artıracakını tespit etti; ancak düzlemsellikten sapmanın doğrusal olmayan optik aktivitesini ($284,17 \times 10^{-31}$ C) azalttığını buldu (Vijayakumar vd., 2008).

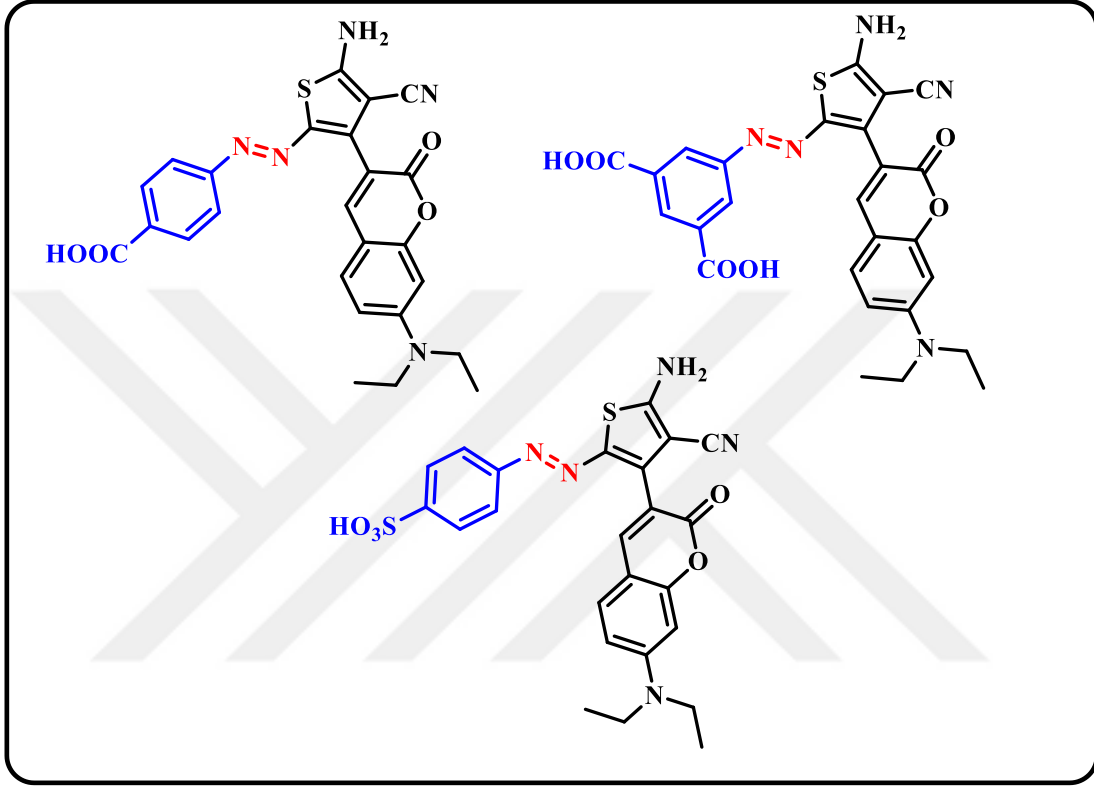


Şekil 2.9. Çeşitli π köprüsü taşıyan benzer analoğa sahip boyarmaddeler

Bazı π -konjuge köprüler (örneğin alkenil, stilil) organik ikinci derecede doğrusal optik (NLO) özellikleri gösteren malzemelerin tasarımında temel bir röle sahiptir (Derkowska vd., 2018). Donör-akseptör benzeri grupları birbirine bağlamak için, buna benzer köprüler kullanılmıştır (Cristian vd., 2004). D- π -A mekanizmasına sahip azo boyalar ile ilgili birçok çalışmalar vardır.

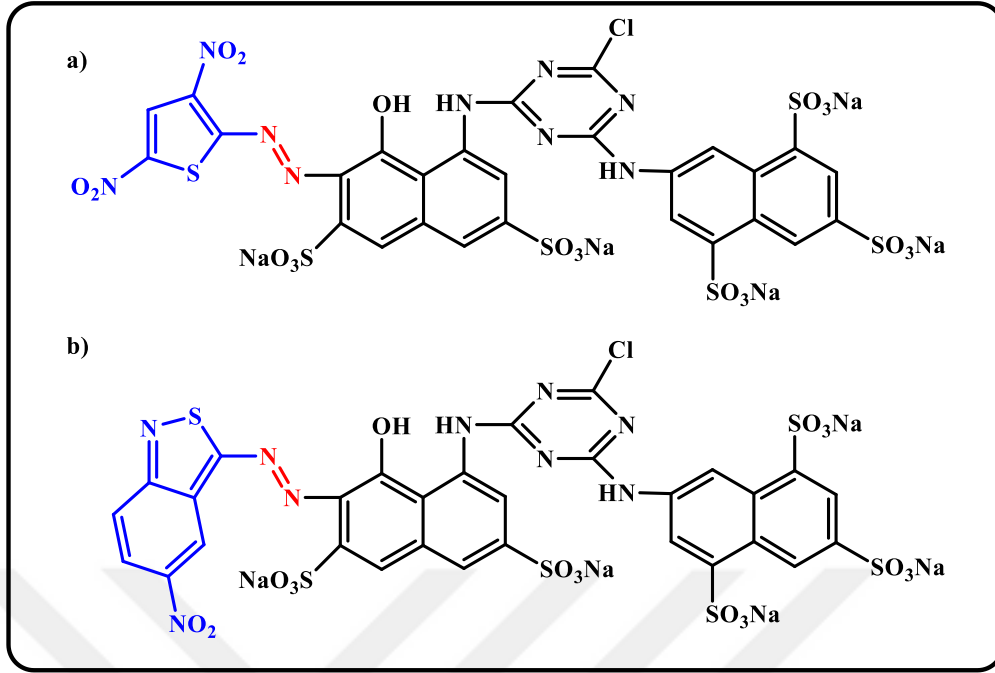
Ayare vd. (2020) yaptıkları diğer çalışmada ise boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) için üç kumarin temelli yeni D- π -A yapısına sahip azo boyalar sentezlemişler (Şekil 2.10). Diğer çalışmadaki maddelerden farklı olarak bu bileşikler -COOH ve -SO₃H gruplarına sahiptirler. Bilindiği gibi, boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) alternatif yenilenebilir enerji

kaynaklarından biridir. Standart güneş panellerine göre üretim maliyeti, imalat kolaylığı gibi birçok avantajları vardır. Sentezlenen kumarin temelli D- π -A yapısına sahip azo boyalar çeşitli spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bileşiklerin boya duyarlı güneş pillerinde kullanılabilirliğinin mümkün olduğu görülmüştür (Ayare vd., 2020).



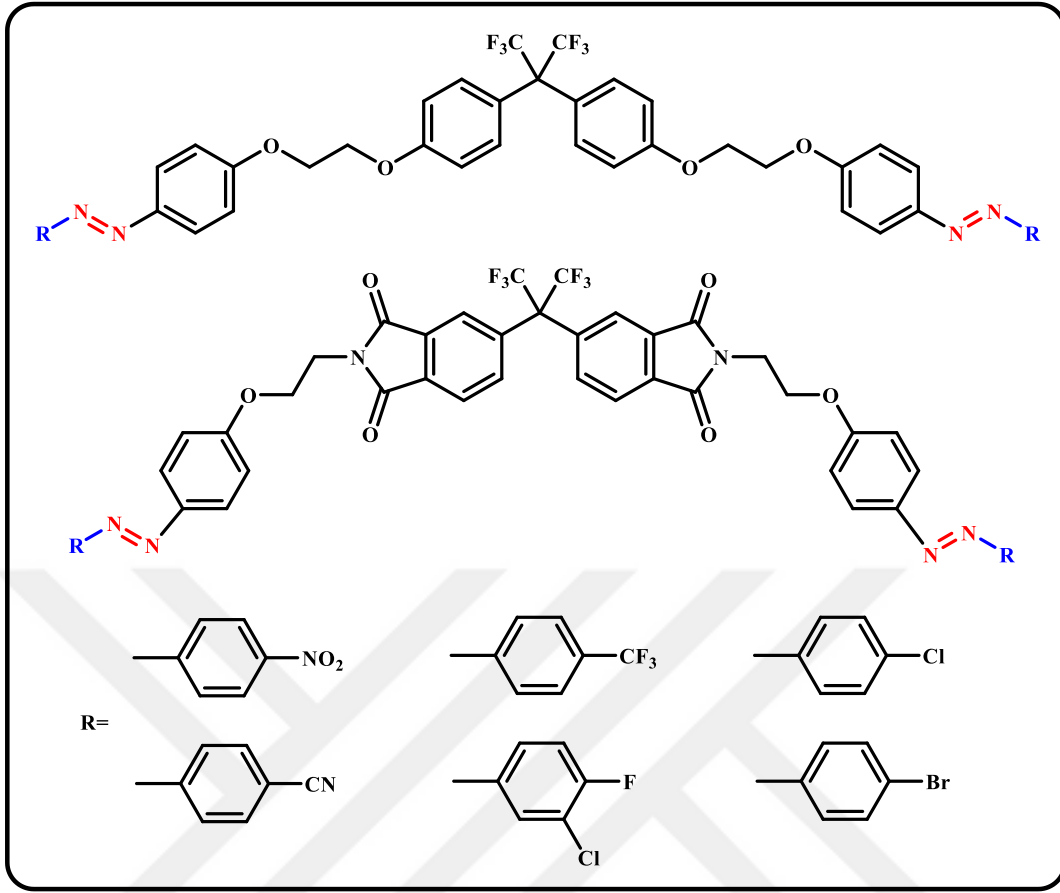
Şekil 2.10. Ayare vd. (2020) sentezledikleri kumarin temelli yeni D- π -A yapısına sahip azo boyalar (Ayare vd., 2020)

Başka bir çalışmada ise Xie vd. (2014) yeni D- π -A yapısına sahip pH'a duyarlı ve suda çözülebilen iki yeni nitro gruplu bileşikler sentezlemişler (Şekil 2.11). pH, sulu çözeltilerin asidik ve bazik değerini belirlemek için kullanılan değerdir. Sentezlenen bileşiklerden **(a)** numaralı maddenin rengi 5.6 - 6.4 pH aralığında maviden yeşile, **(b)** numaralı maddenin rengi ise 4.2-5.0 pH aralığında kırmızıdan mavi-yeşile doğru değişmiştir. Sentezlenen yeni bileşikler pH sensör olarak, 2-6 gibi dar pH aralığında, gözle görülebilir renk değişikliği göstermiştir (Xie vd., 2014).



Şekil 2.11. Xie vd. (2014) sentezledikleri pH'a duyarlı nitro gruplu bileşikler

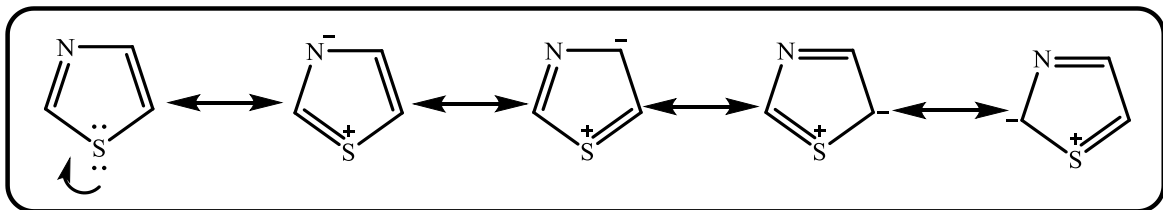
Zhang vd. (2008) yaptıkları diğer çalışmada ise hekzafloroizopropilidenbis-(4-hidroksibenzen) ve 4,4'-(hekzafloroizopropiliden)difthalisimidin gibi bileşiklerin kullanımıyla, iki D- π -A birimini bir araya getiren yeni bis azo boyalar sentezlemişler. Çalışmada, flor atomlarını içeren azo boyaların özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.12). Sentezlenen boyaların polimer için iyi bir omurga olacağı düşünülmüştür (Zhang vd., 2008).



Şekil 2.12. Zhang vd. (2008) sentezledikleri yeni bisazo boyarmaddeler (Zhang vd., 2008)

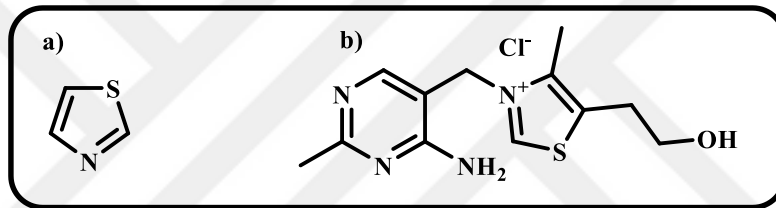
2.5. Tiyazol Grubu

Kükürt ve azot içeren bir beşli halka yapısının önemli bir örneği olan tiyazol molekülü, son derece kararlıdır ve düşük bazikliğe sahiptir. Tiyazol, soluk sarı bir sıvı olan, 116-118 °C'ye kadar kaynayan bir bileşiktir. Özgül ağırlığı 1,2 gr/cm³ dir ve su içinde oldukça iyi çözünen bir özellik taşır. Kükürt atomundan kaynaklanan elektron çiftinin delokalizasyonu, molekülün aromatik özelliğini taşımasına neden olur. Bu durum, 6 π -elektronlu bir sistem olarak ifade edilir (Şekil 2.13) (Borcea vd., 2021).



Şekil 2.13. Tiyazolün rezonans yapıları

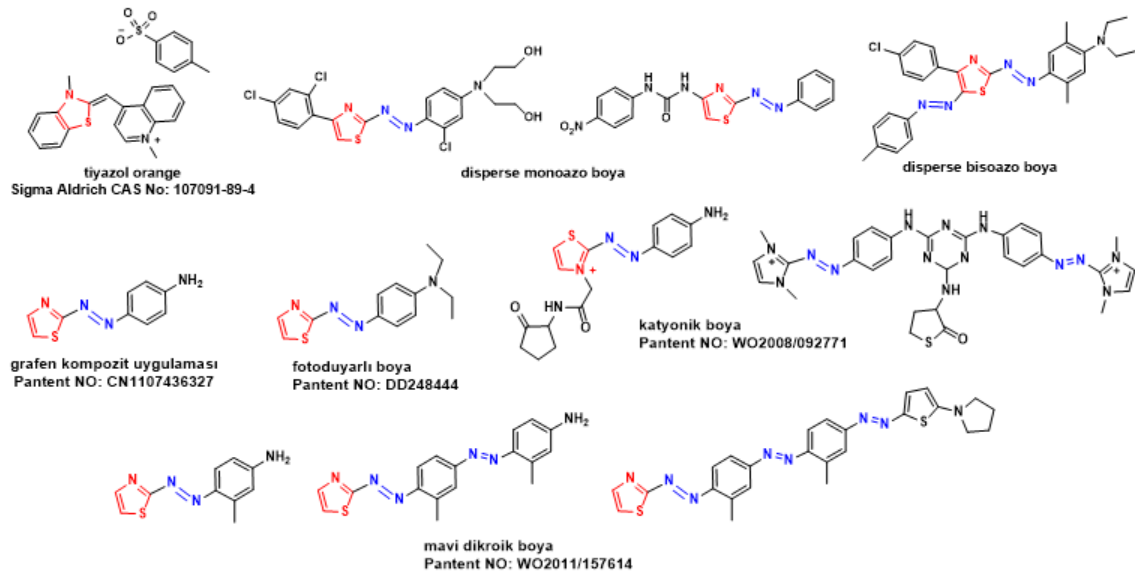
Tiyazol, doğal bir halka yapısıdır ve B1 vitamini olan Tiaminin fonksiyonel bölümünü oluşturur. Tiamin, yaşamın farklı organizmaları arasında genel metabolizma süreçlerinde temel bir faktör olarak gereklidir (Frank vd., 2007). Tiamin, suda çözünebilen bir vitamindir ve vücudu karbonhidratları metabolizma sürecinde enerji üretmek için destekler. Tiamin genellikle rafine edilmiş unlarla yapılan makarna ve ekmekte bulunur. Ayrıca, hazır tüketilen tahıllarda ve beyaz fasulye ile kuru fasulye gibi baklagillerde de mevcuttur (Siddiqui vd., 2009). Tiyazolidin halkası bulunan önemli yapılardan biri de Penisilindir. Beş atomlu halkada bir "S" ve bir "N₂", 1,3 konumunda ise "tiyazol" olarak adlandırılırken, 1,2 konumunda bulunuyorsa "izotiyazol" adını alır. Tiyazol yapı iskelesi, tıbbi kimya alanında birçok doğal ve sentetik bileşikte çok çeşitli uygulamalara sahip bir temel özelliktir (Koppireddi vd., 2014).



Şekil 2.14. Tiyazol (a) ve tiamin (b) yapısı (Frank vd., 2007)

Tiyazol halkasının sentezi için çeşitli sentetik metotlar bulunmaktadır. Bu yöntemlerin arasında en yaygın ve en eski olanı, α -haloketonlar ile tiyoamidler arasındaki Hantzsch tiyazol sentezidir (Ayati vd., 2015).

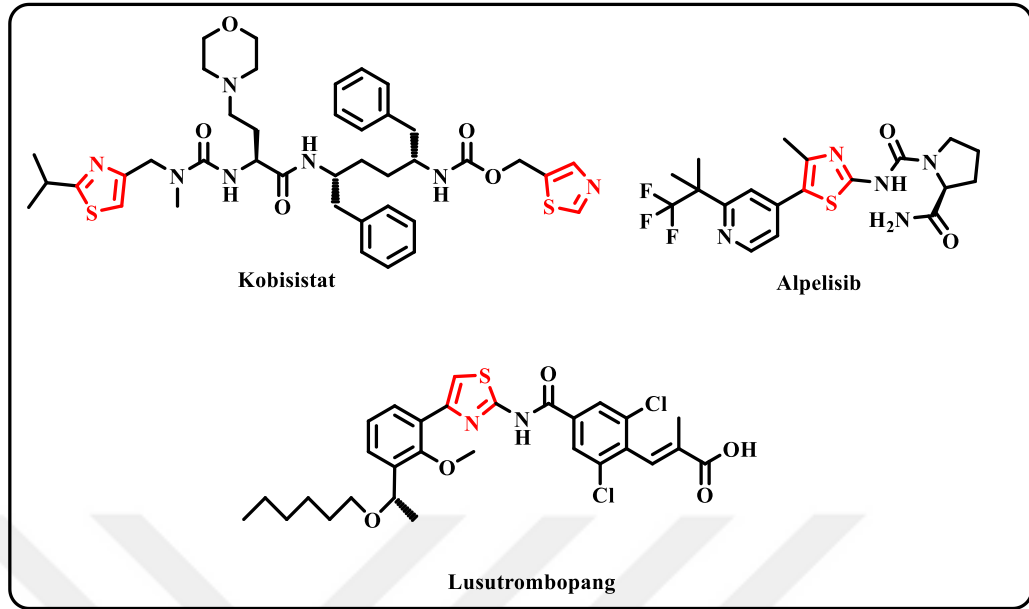
Sentetik azo boyar maddeler, pigmentler ve optik malzemeler alanlarında çok önemlidir. (Şekil 2.15) (Wang vd., 2016; Usta vd., 2014; Solomon vd., 2014; Fourness, 1956; Towns, 1999; Astand vd., 2000; Gopalan vd., 2004; Siddique vd., 2020).



Şekil 2.15. Tiyazol türevi içeren boyar maddeler

Azo bileşiklerinin, tekstil elyaflarının boyanması, farklı malzemelerin renklendirilmesi, renkli plastikler ve polimerler, biyolojik-tıbbi çalışmalar ve organik sentezdeki ileri uygulamalar gibi çeşitli alanlarda uyarlanabilir olmaları nedeniyle yaygın bir boya sınıfı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Tong ve Zhao 2009; Zollinger, 1961). Tiyazol halkasının azo boyar maddelerinde π -konjugasyonuna katkı sağlaması öncü bileşen olarak ortaya çıkmaktadır. Bununla ilgili olarak, son zamanlarda tiyazol türevlerine dayalı dispers boyaların sentezi ve bunların polyester kumaşların boyanması uygulamaları çok az rapor edilmiştir (Maradiya ve Patel 2001; Hallas ve Choi 1999; Metwally 2004; Maradiya ve Patel 2011).

Beş üyeli halkalarda iki farklı heteroatomun yer aldığı birçok biyolojik olarak etkin molekül mevcuttur. Tiyazol halkası da bu tür moleküllerden biridir. Tiyazol, çeşitli ilaç uygulamalarıyla ilişkilendirilen etkili bir farmakofor çekirdeği olarak öne çıkar. Tiyazolun antioksidan, analjezik, antibakteriyel, antikanser, antialerjik, antihipertansif, antiinflamatuvar özeliği olan türevleri bilinmektedir. Tiyazol yapı iskelesi, 18'den fazla FDA (Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi) onaylı ilaçta bulunur. Birçoğu Tiyazol bazlı ilaç farklı hastalıkların tedavisinde kullanılır. Örneğin Alpelisib meme kanseri tedavisinde, Lusutrombopag kronik karaciğer hastalığı tedavisinde, Kobisistat immün yetmezlik virüsü enfeksiyonunun (HIV) tedavisinde kullanılıyor. Günümüzde birçok pazarlanan tiyazol içeriği olan ilaçlar vardır (Şekil 2.16) (Petrou vd., 2021).



Şekil 2.16. Tiyazol içeriği olan ticari ilaçlar (Petrou vd., 2021)

2.6. Elektronik Geçiş Türleri

Mor ötesi spektrumları, ışık kuantumlarının atomları uyatarak meydana geldiği bir olaydır. Ancak, bu uyarılma, atom içindeki elektronların türlerine göre farklı enerji seviyelerine yol açar. Yani, elektronlar arasındaki enerji geçişleri, elektron türlerine bağlı olarak farklıdır. Atomlardaki değerlik elektronları, üç ana türde bulunur: Bağ oluşturan σ (sigma) elektronlar, π (pi) elektronları ve bağ oluşturmeyen n elektronları. Eğer uyarılmış düzeyler (*) ile işaretlenirse, bağ oluşturan σ elektronları için σ temel ve σ^* uyarılmış enerji düzeyleri, π bağ oluşturan elektronlar yani π elektronları için ise π temel ve π^* uyarılmış enerji düzeyleri ortaya çıkar. Birçok molekül için π enerji düzeyleri, σ enerji düzeylerinden daha yüksektir ve bağ oluşturmeyen n elektronları, σ elektronlarına göre daha yüksek enerji seviyelerinde bulunurlar.

σ - σ^* Geçiş için gereken enerji oldukça yüksektir, bu nedenle bu tür geçişler genellikle uzak mor ötesi bölgesinde gerçekleşir. Alkanlarda, C-C ve C-H bağlarına ait σ elektronları bu tür geçişlere izin vermezler ve bu nedenle alkanlar mor ötesi görünür bölgede soğurma yapmazlar. Ancak, siklik alkanlar, halka gerginliği nedeniyle doymamış bileşikler gibi davranabilirler ve zincirli alkanlardan daha yüksek dalga boylarında soğurma yapabilirler.

$n-\sigma^*$ Geçişi, heteroatom içeren doymuş bileşiklerde önemli bir rol oynar. Özellikle oksijen içeren bileşikler, 200 nm'nin altındaki dalga boylarında soğurma yaparlar. Heteroatomun polarizasyonu arttıkça, soğurma dalga boyu daha yüksek bir bölgeye doğru kayar, kısacası daha kırmızı bir renge dönüşür.

$\pi-\pi^*$ geçişi, doymamış bileşiklerde ortaya çıkar ve özellikle izole çift bağ içeren alkenlerde gözlenir. Örneğin, etilen için $\lambda_{\max}$ 165 nm'de ve $\log \epsilon_{\max}$ 4,2'de gözlenen $\pi-\pi^*$ soğurmasıyla karakterizedir. Gerçekte, etilen, farklı yoğunluklarda iki farklı $\pi-\pi^*$ soğurması yapar, diğeri 210 nm'de ve $\log \epsilon_{\max}$ 3'te gözlenir. Etilen hidrojenleri, aksokromlarla değiştirilmişse, bu durumda bir kırmızıya kayma gözlenir.

$n-\pi^*$ geçişi, bağ yapmamış n elektronları taşıyan heteroatomları içeren doymamış bileşiklerde ortaya çıkar. Bu tür geçişler altı farklı türde gerçekleşebilir, ancak genellikle en yüksek dalga boyuna sahip olanıdır.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ gibi geçişlerde, dalga boyu 180 nm'nin altında olduğu için pek fazla araştırılmamıştır (Erdik, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılmış kimyasallar, Aldrich Chemical Company'den alınmıştır ve hiçbir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) Elde edilen boyarmaddelerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde Bruker Ultrashield 600 MHz sıvı NMR cihazıyla alınmıştır.
- 2) Schmelzpunktbestimmer SMP II apparatus cihazı kullanılarak elde edilen boyarmaddelerin erime noktaları tespit edilmiştir.
- 3) Elde edilen boyarmaddelerin LC-MS verileri Ankara Üniversitesi Eczacılık fakültesinde Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı ile alınmıştır.
- 4) Perkin-Elmer Lambda 35 UV-GB spektrofotometresi kullanılarak, elde edilen boyarmaddelerin UV-GB absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.
- 5) Elde edilen boyarmaddelerin FT-IR (ATR) spektrumları, Perkin-Elmer FT-IR 2000 cihazıyla tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bisazo Boyarmaddelerin Genel Sentezi

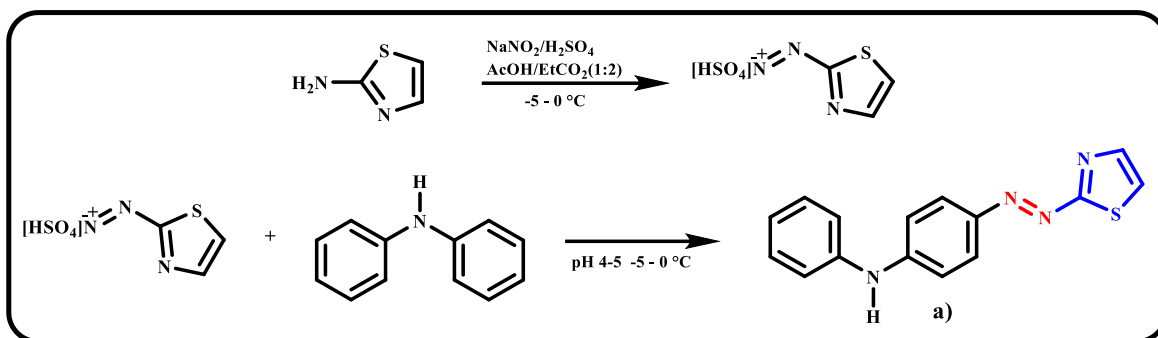
Bisazo boyarmaddeler genel sentezi iki basamaktan oluşuyor. Sentez için başlangıç madde olarak, (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin ve 2-aminotiyazol kullanılmıştır. Birinci basamakta (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin sentezlenmiştir. Bu maddenin sentezlenmesi için ise başlangıç maddeleri olarak 2-aminotiyazol ve Difenilamin kullanılmıştır.

(1) nolu bileşiğin ((bis(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin) sentezi iki basamaktan oluşuyor. Sentez için başlangıç madde olarak, (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin ve 2-aminotiyazol kullanılmıştır. Birinci basamakta (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin sentezlenmiştir. Bu maddenin sentezlenmesi için ise başlangıç maddeleri olarak 2-aminotiyazol ve Difenilamin kullanılmıştır.

(2) nolu bileşiğin (*N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin)) sentezi iki basamaktan oluşuyor. Sentez için başlangıç madde olarak, (*E*)-*N*-metil-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin ve *N*-metildifenilamin kullanılmıştır. Birinci basamakta (*E*)-*N*-metil-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin sentezlenmiştir. Bu bileşiğin sentezlenmesi için ise başlangıç maddeleri olarak 2-aminotiyazol ve *N*-metildifenilamin kullanılmıştır.

4.2. Başlangıç Monoazo Boyarmaddelerin Sentezi

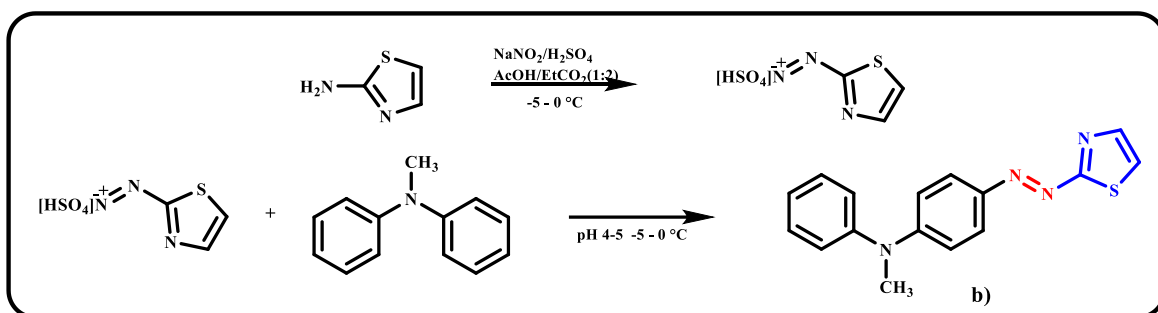
4.2.1. (E)-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (a) sentezi



Şekil 4.1. (E)-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (a) sentezi (Renklitepe. 2022)

2-aminotiyazol (1,98 mmol, 0,2000 g) ile kenetlenme bileşeni olan Difenilamin (1,98 mmol 0,3350 g) kullanımıyla sentezlenmiştir. Doygun Na_2CO_3 çözeltisi, pH ayarlaması yapmak için hazırlandı. Hazırlanmış Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak pH 4-6 aralığı ayarlandı. Oluşan bileşik EtOH ile kristallendirildi. Kristallendirilme sonrası kırmızı renkte (E)-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (Şekil 4.1) boyarmaddesi saf şekilde %28 verimle alındı. E.n.: 172°C (Renklitepe. 2022).

4.2.2. (E)-N-metil-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (b) sentezi

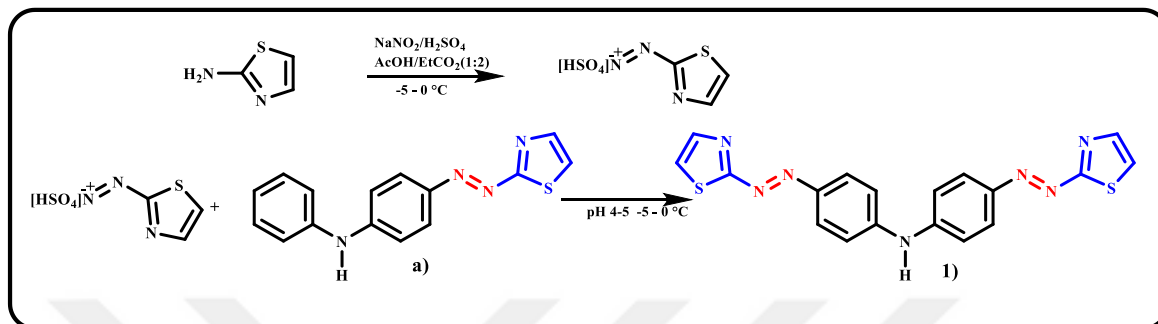


Şekil 4.2. (E)-N-metil-N-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (b) sentezi (Renklitepe. 2022)

2-aminotiyazol (1,98 mmol, 0,2000 g) ve kenetlenme bileşeni olan N-metildifenilamin (1,98 mmol 0,359 g) kullanımıyla sentezlenmiştir. Doygun Na_2CO_3 çözeltisi, pH ayarlaması yapmak için hazırlandı. Hazırlanmış Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak pH 4-6 aralığı ayarlandı. Oluşan bileşik EtOH ile kristallendirildi. Kristallendirilme sonrası

kırmızı renkte. (*E*)-*N*-metil-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (Şekil 4.2) boyarmaddesi saf şekilde %74 verimle alındı. E.n.: 160 °C (Renklitepe, 2022).

4.2.3. (bis(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin (1) sentezi



Şekil 4.3. (bis(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin (1) sentezi

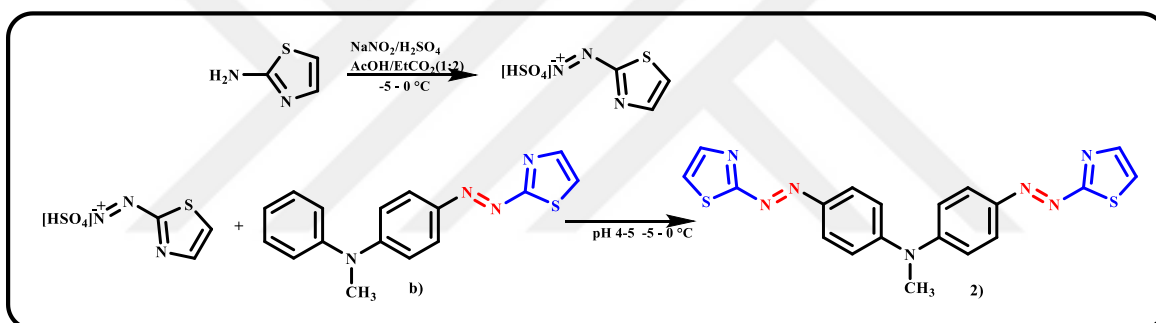
Nitrozil sülfürik asit çözeltisi hazırlamak için NaNO_2 (2mmol 0,15 g) üzerine (3 mL) H_2SO_4 adım adım eklendi. Soğuması için buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Başka bir beherde 2-aminotiyazol üzerine (4 mL) CH_3COOH (2 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ eklendi ve buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Isı kontrolünde $-5 - 0^\circ\text{C}$ aralığında nitrozil sülfürik asit çözeltisi 2-aminotiyazol çözeltisi üzerine ilave edildi. 2,5 saat buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmadan 20 dakika önce, ortamdaki HNO_2 'i almak için reaksiyona 1 spatül Üre ilave edildi. Reaksiyon süresinin bitimine 45 dakika kala kenetlenme bileşeni (2 mmol 0,5607) (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (a) kristalinin üzerine (6 mL) CH_3COOH (2 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ eklenerek hazırlandı. Baget yardımı ile tamamen çözünmesi sağlandı. Buz banyosuna alındı ve manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Soğuyan diazonyum tuzu ısı kontrolünde kenetlenme bileşeni üzerine damla damla ilave edildi ve reaksiyon 2,5 saat buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. pH ayarlaması yapmak için doygun Na_2CO_3 çözeltisi hazırlandı. Çözeltiyi hazırlamak için 7 spatül (75 mL) suda çözüldü. Isı kontrolünde doygun Na_2CO_3 çözeltisinden (15 mL) yavaş yavaş eklenerek pH=5 ayarlandı. pH ayarlanması yapıldıktan sonra daha 2,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çökmüş azo boyarmadde saf su buzunu üzerine döküldü 1 gün bekledikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan ürün EtOH ile kristallendirildi. Kristallendirilme sonrası bordo renkli (bis(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin (1) (Şekil 4.3) boyarmaddesi saf şekilde alındı.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9,92 (s, NH), 8,07 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 7,97 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 7,96 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 7,83 (d, J = 3,3 Hz, 2H), 7,44 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 7,43 (d, J = 2,0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6) δ 177,35, 147,00, 145,76, 144,32, 126,42, 122,40, 118,34.

MW: 391,47 g/mol; $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{S}_2$; LC-MS ($\text{M}+\text{H}^+$): 392,61 g/mol. E.n.: 275-277 °C

4.2.4. *N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) sentezi



Şekil 4.4. *N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) sentezi

Nitrozil sülfürik asit çözeltisi hazırlamak için NaNO_2 (2mmol 0,15 g) üzerine (3 mL) H_2SO_4 adım adım eklendi. Soğuması için buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Başka bir beherde 2-aminotiyazol üzerine (4 mL) CH_3COOH (2 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ eklendi ve buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Isı kontrolünde -5 - 0 °C aralığında nitrozil sülfürik asit çözeltisi 2-aminotiyazol çözeltisi üzerine ilave edildi. 2,5 saat buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmadan 20 dakika önce, ortamdaki HNO_2 'i almak için reaksiyona 1 spatül Üre ilave edildi. Reaksiyon süresinin bitimine 45 dakika kala kenetlenme bileşeni (2 mmol 0,589 g) (*E*)-*N*-metil-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin (**b**) kristalinin üzerine üzerine (6 mL) CH_3COOH (2 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ eklenerek hazırlandı. Baget yardımı ile tamamen çözünmesi sağlandı. Buz banyosuna alındı ve manyetik karıştırıcıya yerleştirildi.

Soğuyan diazonyum tuzu ısı kontrolünde kenetlenme bileşeni üzerine damla damla ilave edildi ve reaksiyon 2,5 saat buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. pH ayarlaması yapmak için doygun Na_2CO_3 çözeltisi hazırlandı. Çözeltiyi hazırlamak için 7 spatül (75 mL) suda çözündü. Isı kontrolünde doygun Na_2CO_3 çözeltisinden (15 mL) yavaş yavaş eklenerek pH=5 ayarlandı. pH ayarlanması yapıldıktan sonra daha 2,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çökmüş azo boyarmadde saf su buzu üzerine döküldü 1 gün bekledikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan bileşik etil alkol ile kristallendirildi. Kristallendirilme sonrası bordo renkli *N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (**2**) (Şekil 4.4) boyarmaddesi saf şekilde alındı.

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.03 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 7.34 (dd, 4H), 3.50 (s, 3H).

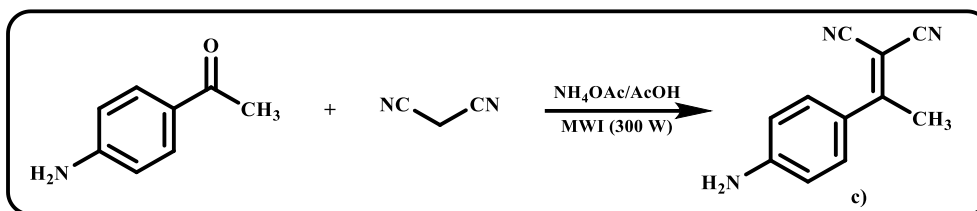
^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 177.04, 151.49, 146.21, 144.31, 130.45, 125.80, 122.60, 121.40, 40.52.

MW: 405,5 g/mol; $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{S}_2$; LC-MS ($\text{M}+\text{H}^+$): 406,63 g/mol. E.n.: 213,5-215 °C

4.3. D- π -A Yapısına Sahip Monoazo Boayar Maddenin (**3**) Nolu Bileşiğın Sentezi

(**3**) nolu bileşiğın ((*E*)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)-malononitril) sentezi 2 basamaktan oluşuyor. Sentez için başlangıç madde olarak, 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril ve *N*-metildifenilamin kullanılmıştır. Birinci basamakta 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril sentezlenmiştir. Bu maddenin sentezlenmesi için ise başlangıç maddeleri olarak 4-aminoasetofenon ve Malononitril kullanılmıştır.

4.3.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (c) sentezi



Şekil 4.5. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (c) Sentezi

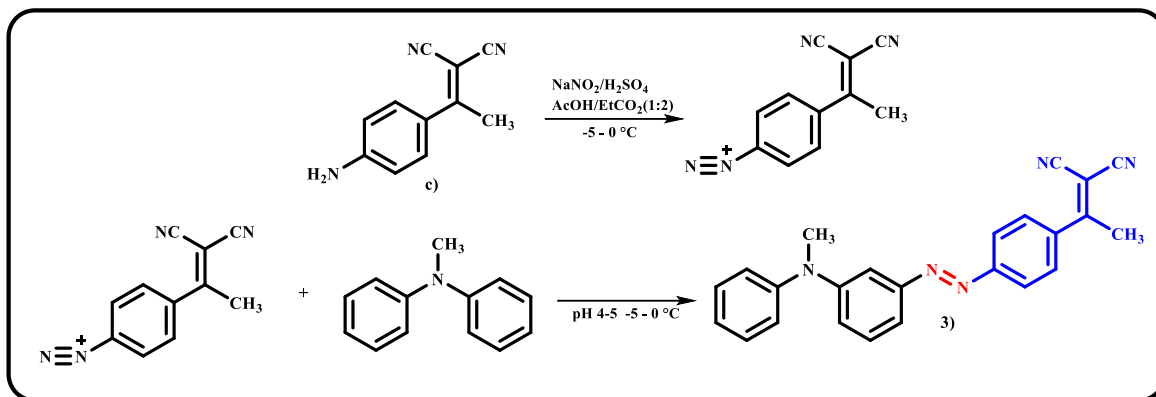
(50 mmol 3,85 g) Amonyum asetat üzerine (11,45 mL) asetik asit eklenerek çözünmesi için manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Çözündükten sonra (25 mmol 3,38 g) 4-aminoasetofenon yavaş yavaş eklendi. Tam çözünmesi için 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. MW cihazına alınmadan hemen önce Malonitril ilave edildi. MW cihazında 300 W 120 °C' de 2 dakika reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda EtOH ile yıkandı ve süzülde. Sonrasında %95 EtOH/H₂O karışımında kristallendirilerek süzülde ve sarı renkli 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (c) (Şekil 4.5) bileşiği saf olarak alındı. MW: 168,2 g/mol; C₁₁H₈N₂; Verim: % 78; E.n: 211 °C (Seferoğlu vd., 2017).

FT-IR (KBr, ν_{max} /cm⁻¹) : 3381.1 - 3568 (-NH₂); 2226 (C≡N); 1663.8; 1541 (C=C).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) ppm δ : 7.58 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar-H), 6.62 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar-H), 6.43 (s, 2H, NH₂), 2.51 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (151 MHz, DMSO-d₆) ppm δ : 173.57, 154.25, 131.00, 121.34, 115.63, 115.25, 112.88, 73.68, 22.79.

4.3.2. (E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) sentezi



Şekil 4.6. (E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) sentezi

Nitrozil sülfürik asit çözeltisi hazırlamak için NaNO_2 (2mmol 0,15 g) üzerine (3 mL) H_2SO_4 adım adım eklendi. Soğuması için buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Başka bir beherde 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril üzerine (8 mL) CH_3COOH (4 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ asit eklendi. Karışım buz banyosuna alınarak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Isı kontrolünde $-5 - 0\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında nitrozil sülfürik asit çözeltisi 2-(1-(4-aminofenil)-etiliden)malononitril çözeltisi üzerine ilave edildi. 2,5 saat buz banyosu içerisinde manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmadan 20 dakika önce, HNO_2 -i almak için karışıma 1 spatül Üre ilave edildi. Reaksiyon süresinin bitimine 45 dakika kala kenetlenme bileşeni *N*-metildifenilamin (2 mmol 0,3665 g) (4 mL) propiyonik asit (12 mL) asetik asit eklenerek hazırlandı. Buz banyosuna alındı ve manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Soğuyan diazonyum tuzu ısı kontrolünde kenetlenme bileşeni üzerine damla damla ilave edildi ve reaksiyon 2,5 saat buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. pH ayarlaması yapmak için doymuş Na_2CO_3 çözeltisi hazırlandı. Çözeltiyi hazırlamak için 7 spatül (75 mL) suda çözündü. Isı kontrolünde doymuş Na_2CO_3 çözeltisinden (15 mL) yavaş yavaş eklenerek pH=5 ayarlandı. pH ayarlanması yapıldıktan sonra daha 2,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çökmüş azo boyarmadde saf su buzu üzerine döküldü 1 gün bekledikten sonra vakumda süzüldü. Oluşan ürün EtOH ile kristallendirilerek turuncu renkli (E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) (Şekil 4.6) bileşiği saf olarak elde edildi.

FT-IR (ATR, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3028 (aromatik C-H); 1720 (C=O); 1588, 1494 (C=C); 1358 (N=N); 1203, 1200 (C-N); 1148 (C-O-C).

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.90 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.48 (dd, $J = 8.5, 7.4$ Hz, 2H), 7.34 – 7.31 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 1H), 6.93 – 6.90 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.67 (s, 3H).

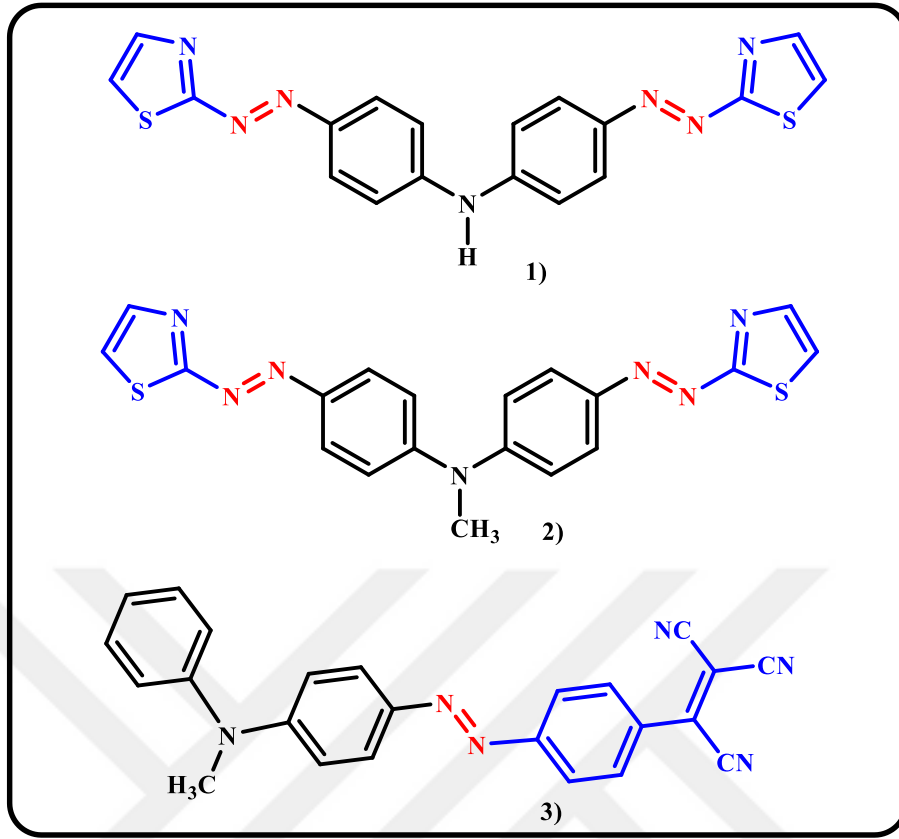
^{13}C NMR (176 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 154.23, 159.4, 152.07, 146.77, 144.16, 136.78, 130.00, 129.22, 125.87, 125.72, 125.12, 122.10, 114.35, 113.44, 83.43, 177.04, 151.49, 146.21, 144.31, 130.45, 125.80, 122.60, 121.40.

MW: 377,45 g/mol; $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5$; LC-MS (m/z) $[\text{M}+1]^+$: 378.88. E.n.: 231,5-235 °C

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.

Tezde yeni mono ve bisazo içeren azo boyarmaddeler, (bis(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)amin **(1)**, *N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin **(2)**, (*E*)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)-malononitril **(3)** Diazolama Tepkimeleri ve Kenetlenme Tepkimeleri ile sentezlenmiştir. Azo boyar madde sentezinde **(1)** ile **(2)** nolu bileşikler 2- aminotiyazol halkasıyla, diazonyum tuzundan (*E*)-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin ve (*E*)-*N*-metil-*N*-fenil-4-(tiyazol-2-ildiazenil)anilin kenetlenme bileşenleri ile sentezlenmiştir. **(3)** nolu bileşik ise 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril ile diazonyum tuzundan *N*-metildifenilamin kenetlenme bileşeni ile sentezlenmiştir. Fotofiziksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla, farklı polaritelere sahip çözücülerde absorpsiyon spektrumları elde edildi. Bu çözücüler Dimetilsülfoksit (DMSO, ϵ 48,9), Metanol (MeOH, ϵ 32,6), Diklorometan (DCM, ϵ 9,45), Tetrahidrofuran (THF, ϵ 7,58) ve Toluen (ϵ 2,38) olarak belirlendi. Bu şekilde bileşiklerin absorpsiyon maksimumları belirlendi. Bileşiklerin molar absorpsiyon katsayıları bu beş farklı çözücü içinde hesaplandı ve sonuçlar tablo halinde sunuldu. Azo boyarmaddelerin asidokromik özelliklerini incelemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla bileşikler, DMSO çözeltisinde incelendi. Trifloroasetik asit (TFA) çözeltilere eklenerek bileşiklerin özelliklerindeki etkiler incelendi. Ayrıca, bileşiklerin bazlara karşı davranışları, farklı çözücülerde DMSO/HCl, DMSO/NaOH, DMSO/TFA, DMSO/Piperidin, HCl ve NaOH ile titrasyon yapılarak incelendi. Bunun yanı sıra, pH tamponlu çözeltilerde absorpsiyon spektrumları alınarak bileşiklerin pH değişikliklerine tepkileri değerlendirildi. Şekil 5.1’de sentezlenen bileşikler gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Sentezlenen bileşikler

5.2. Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Boyaların absorpsiyon spektrumları DMSO, MeOH, DCM, THF ve TOLUEN çözeltileri içerisinde (1) ve (2) nolu bileşikler için 20 μM çözeltide (3) nolu bileşik için 60 μM çözeltide alındı.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot I$$

A: absorpsiyon maksimumu.

C: çözeltinin konsantrasyonu

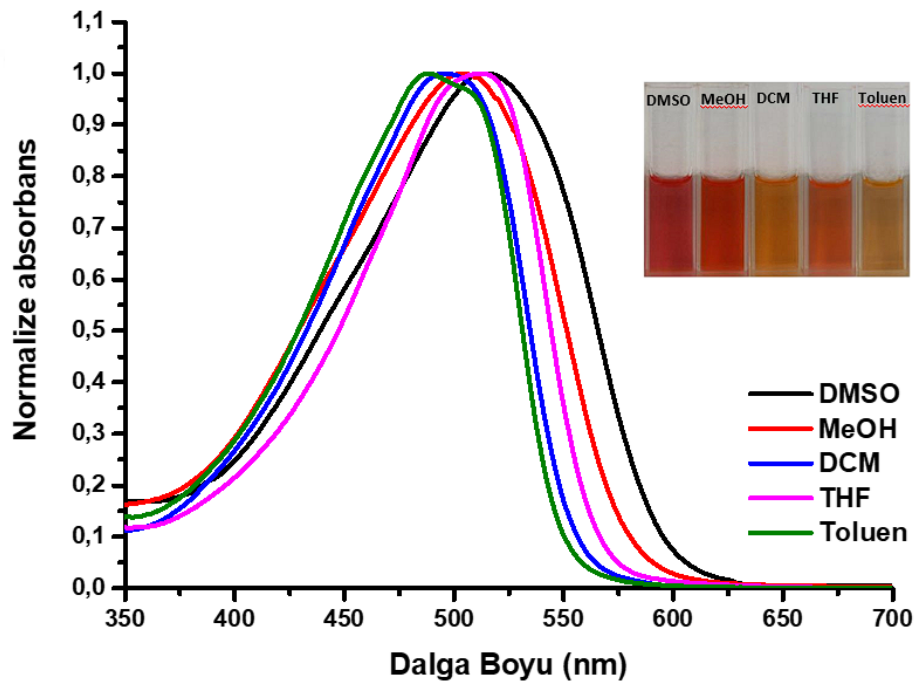
ϵ : Molar a. katsayısı

I: kuvartz küvetinin ışık yolu (cm)

5.3. (bis(4-((E)-tiyazol-2-il-diazenil)fenil)amin (1) Spektral Analiz Sonuçları

5.3.1. (1) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları

(1) numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu, farklı çözücülerde (DMSO, MeOH, DCM, THF, Toluen) elde edildi. Şekil 5.2'de gösterildiği, boyarmaddenin UV-GB bölgesindeki spektrumu, çözücünün polaritesine bağlı olarak farklılık gösterdi. Bu örnekte, (1) numaralı bileşik için çeşitli çözücülerin farklı polaritelerine göre elde edilen UV-GB spektrumunda bir absorpsiyon bandı belirlendi. Çizelge 5.1'den de görüldüğü üzere, absorpsiyon maksimumları çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak değişti, yani solvatokromik etki gözlemlendi. Güneş ışığı altında, çözücü polaritesinin azalmasıyla (DMSO'dan Toluen'e doğru), renk değişimi kırmızıdan sarıya doğru gözlemlendi (Şekil 5.2). Buna ek olarak, Beer-Lambert Yasası'na uygun olarak molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) hesaplandı ve bu değerler $11884 - 98685 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulundu.



Şekil 5.2. (1) numaralı boyarmaddenin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki $20 \mu\text{M}$ konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafı

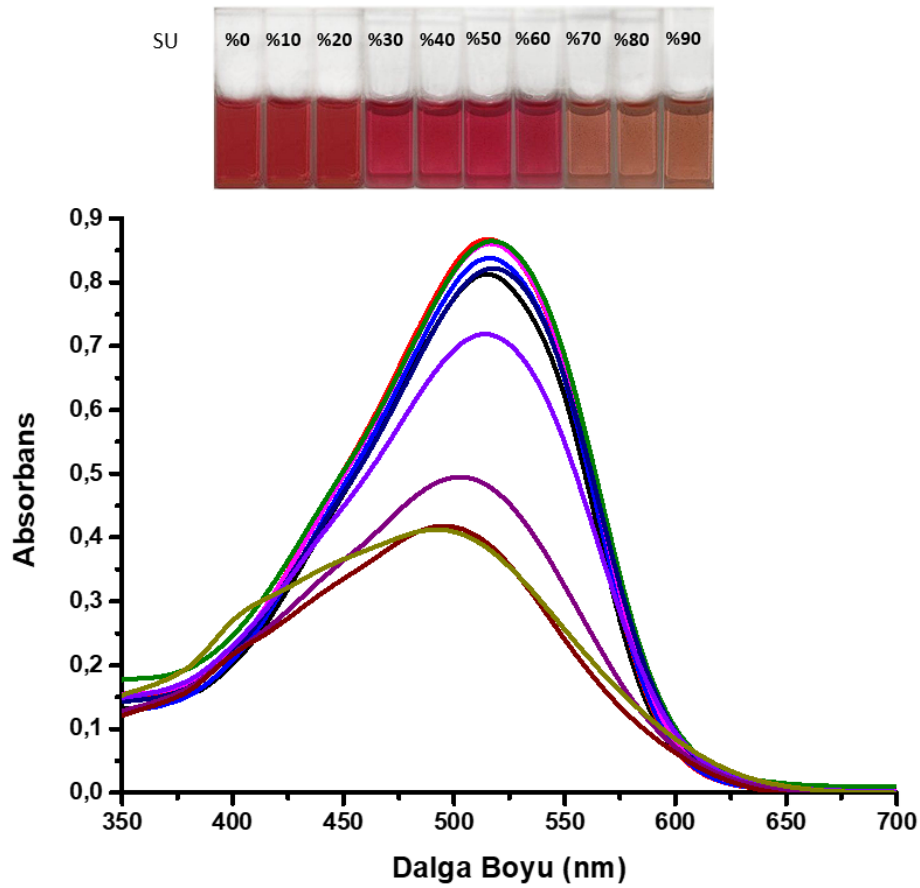
Çizelge 5.1. (1) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{abs}^a(\text{nm})$	$\epsilon (\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1})^b$
DMSO	514	93227
MeOH	503	98685
DCM	497	75201
THF	512	11884
Toluen	462	51049

^aAbsorpsiyon maksimum dalga boyu, nm; c=20 μM , ^b ϵ =Molar soğurma katsayısı, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.

5.3.2. (1) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri

Çözelti/Su değerleri için (1) nolu bileşiğin DMSO/Su içerisinde ölçümleri alındı. Şekil 5.3'te gözüktüğü gibi gün ışığında rengi kırmızıdan sarıya değiştiği gözlemlenmiştir. Bileşiğin DMSO/Su içerisindeki absorpsiyon maksimumları 491-518 nm aralığında değişmektedir.

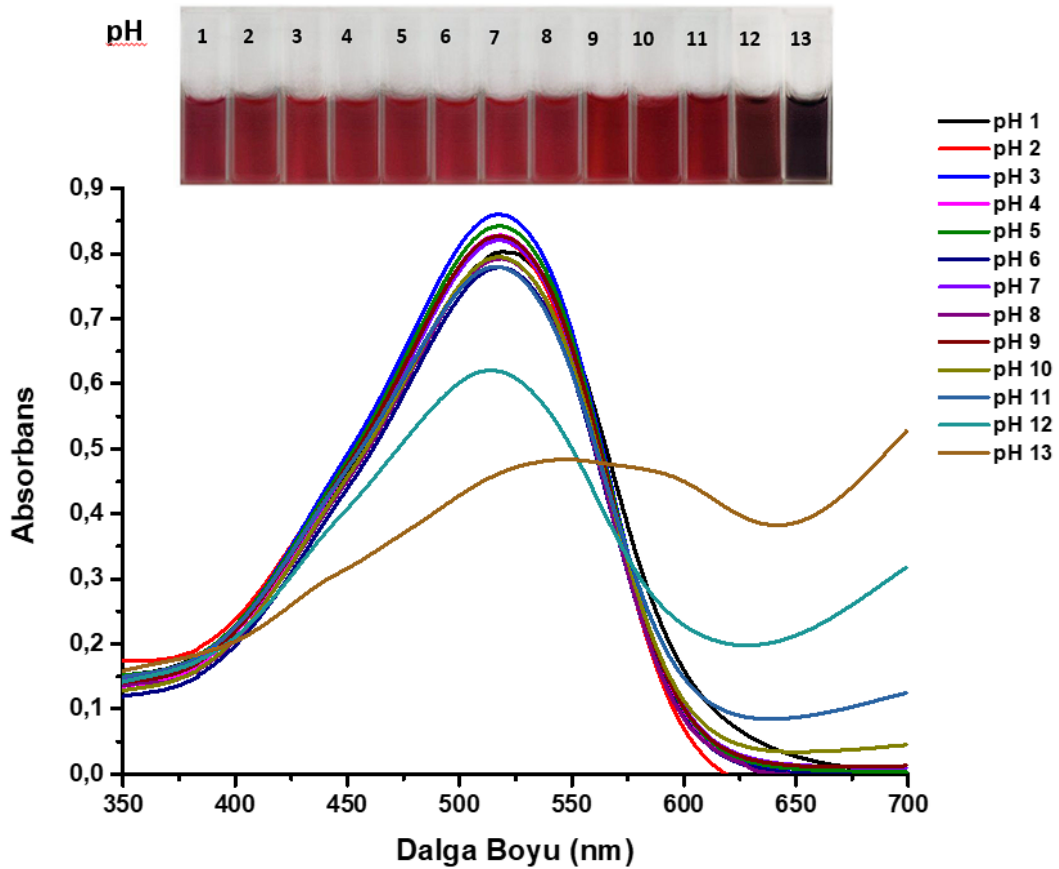


Şekil 5.3. (1) numaralı boyarmaddenin DMSO/Su içerisindeki 20 μM çözeltide absorpsiyon spektrumları, gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları

5.3.3. (1) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı

Bileşiğin pH'a karşı duyarlılığının ölçülmesinde, pH çözeltilerinin hazırlanması için iki yöntem kullanılmıştır.

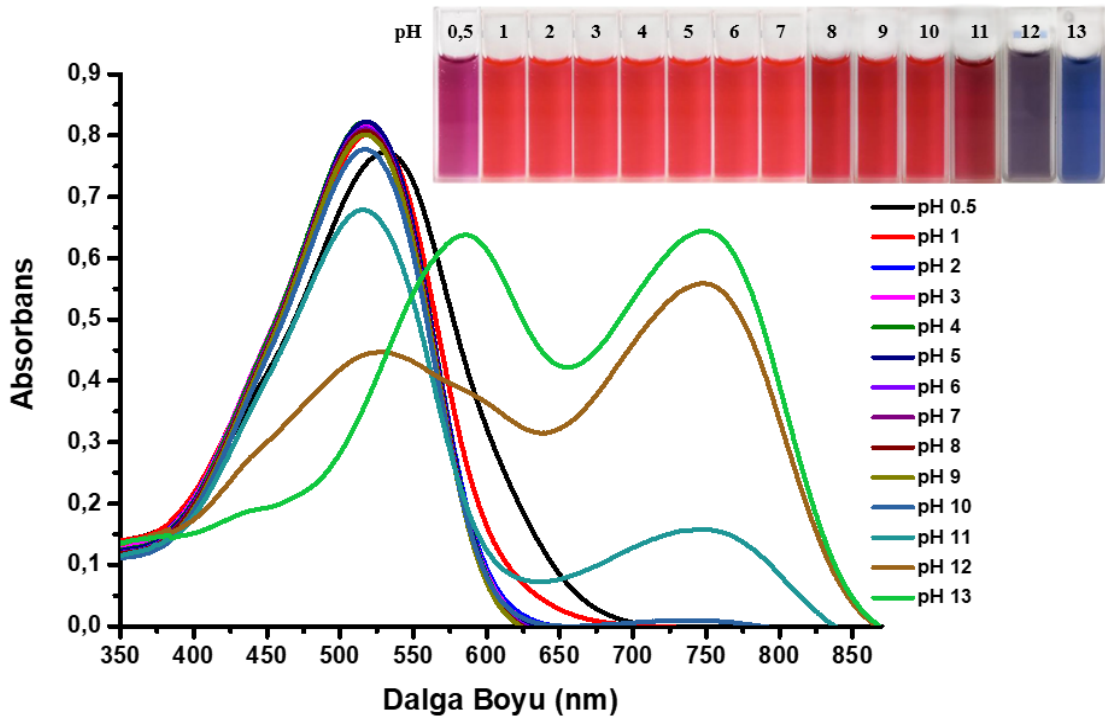
İlk yöntemde, pH çözeltileri Britton-Robinson (BR) tamponu ile hazırlanmıştır. Britton-Robinson (BR) tamponu ile pH 2-12 aralığında ölçüm alınabilir. Bu tampon, 2,70 mL % 85'lik H_3PO_4 , 2,30 mL CH_3COOH ve 2,47 g H_3BO_3 birlikte karıştırılmıştır. Karışım suyla litreye tamamlanmıştır. pH 1 olarak 0.1 M HCl, pH 13 olarak ise 0.1 M NaOH kullanıldı. Diğer pH'lar ise 1 M NaOH eklenerek istenilen pH'a ait çözeltiler elde edildi. Boya hacimce %50 DMSO - %50 pH çözelti koşullarında çalışıldı. Maddenin pH çözeltilerinde absorpsiyon grafiği ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. (1) numaralı boyarmaddenin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.4'te görüldüğü bileşiğin rengi asidik ortamdan nötr ortamına geçince renk değişikliği gözlemlenmemiştir yani kırmızı renkte kalmış, nötr ortamından bazik ortama geçince sadece pH 13'te koyu kırmızıya doğru değişmiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH çözeltilerindeki absorpsiyon maksimumları 512 - 519 nm aralığında değişmektedir.

İkinci yöntemde ise pH çözücülerini, saf su üzerine 1 M HCl ve 1 M NaOH eklenerek pH metre ile ayarlandı. Boya hacimce 4×10^{-5} M Stok çözelti - %50 pH çözelti koşullarında çalışıldı. Maddenin pH değerlerinde absorpsiyon spektrumlarıyla, gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

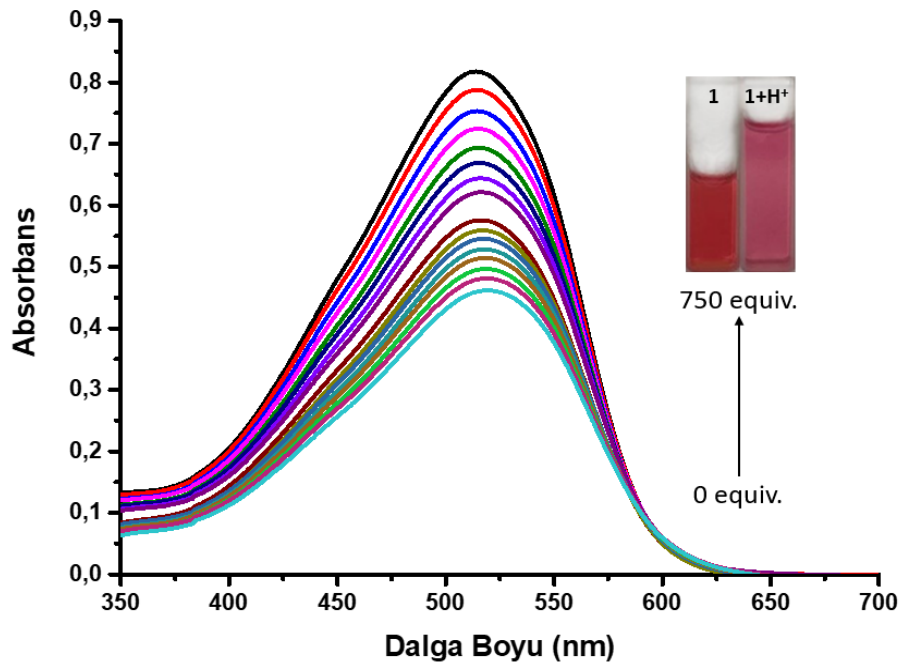


Şekil 5.5. (1) numaralı boyarmaddenin farklı pH değerlerinde absorpsiyon grafiği ile gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.5'te görüldüğü bileşiğin rengi pH 0.5'te pembe olmuş asidik ortamdan nötr ortamına geçince renk değişikliği gözlemlenmemiştir yani kırmızı renkte kalmış, nötr ortamından bazik ortama geçince sadece pH 11'te koyu kırmızıya doğru, pH 12 ve pH 13'te ise mavi renge doğru değişmiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH değerlerindeki absorpsiyon maksimumları 517 - 749 nm aralığında değişmektedir.

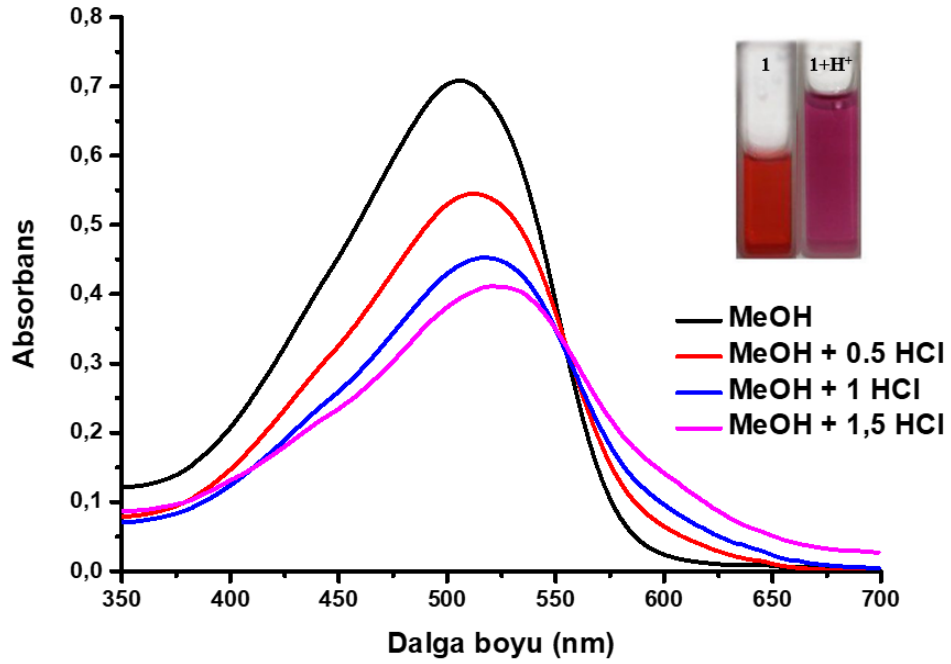
5.3.4. (1) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi

(1) numaralı boyarmaddenin asidik duyarlılığını belirlemek amacıyla DMSO içindeki çözeltisine trifloroasetik asit (TFA) ile titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bileşiğin asit karşısındaki hassasiyeti, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri kolorimetrik olarak incelendi. (1) numaralı bileşiğin 0,1 M TFA ile yapılan titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.6'da verilmiştir. Bileşiğe asit eklenmesiyle, en yüksek absorpsiyon değeri 514 nm'den 519 nm'ye doğru bir kayma olan batokromik kayma şeklinde gözlemlendi. Absorpsiyon yoğunluğunda hafif bir azalma tespit edildi (Çizelge 5.2). (1) numaralı bileşiğin DMSO içindeki çözeltisine 1,5 mL TFA ilave edildikten sonra, çözeltinin renginin kırmızıdan Eflatun'a döndüğü gözlemlendi (Şekil 5.6).



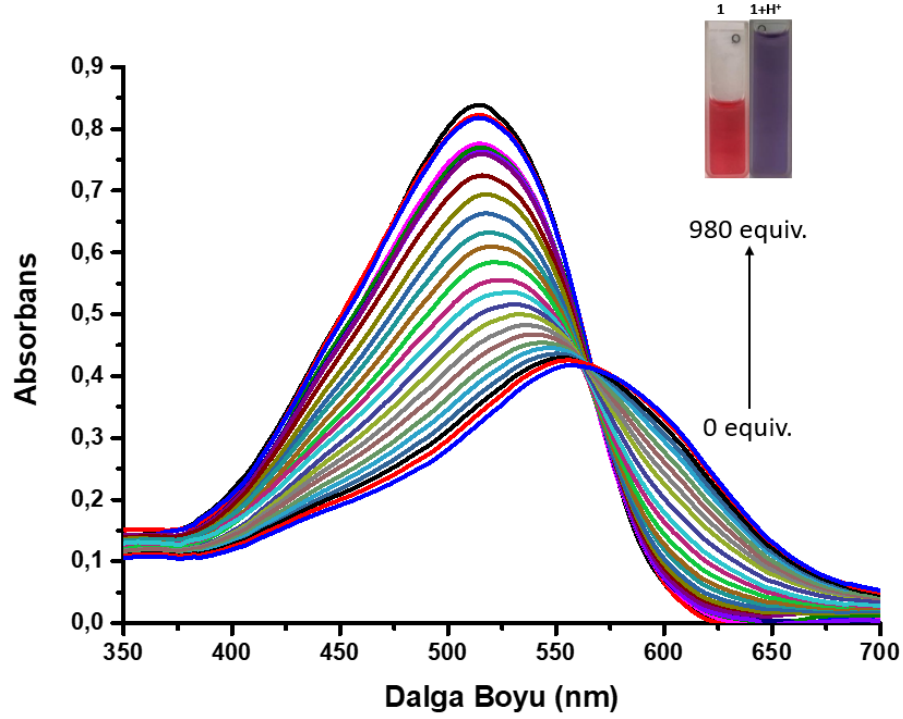
Şekil 5.6. (1) numaralı boyarmaddenin 20 μ l DMSO içindeki çözeltisine 0,1 M TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon değerleri ve gün ışığı altında çekilen fotoğrafı

(1) numaralı bileşiğe 20 μ l MeOH içindeki çözeltisine hacim miktarındaki artışla beraber eklenen 0.1 M HCl asidine ait absorpsiyon grafiği, Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Asit eklenmesiyle en yüksek absorpsiyon değeri 503 nm'den 522 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin Metanol (MeOH) içine 1,5 mL HCl asit eklenmesi sonucunda çözeltinin rengi kırmızıdan Eflatun'a doğru dönüşmüştür (Şekil 5.7).

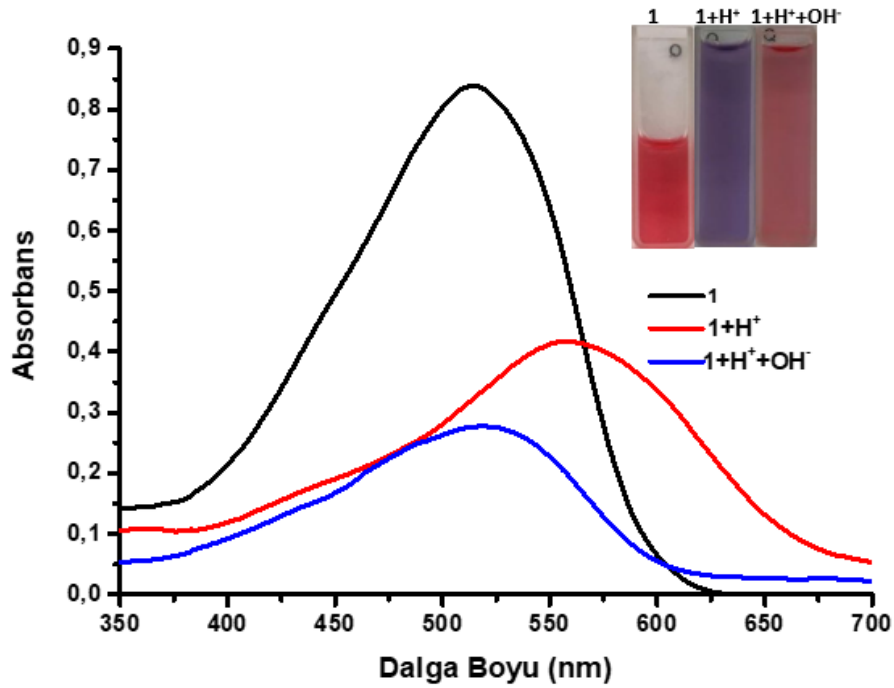


Şekil 5.7. (1) nolu bileşiğin 20 µl Metanol (MeOH) çözücüsüne 0,1 M HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumları ve gün ışığı altında alınan fotoğrafı

(1) numaralı bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon çalışması yapılmış 1,96 mL 1 M HCl eklenmesi sonucu batokromik bir kayma ve absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiş, kırmızıdan maviye doğru renk değişikliği gözlemlenmiştir. Çözeltilinin üzerine ise yeniden 1,96 mL 1 M NaOH eklenmiş, hipsokromik kayma ve aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin rengi maviden pembeye doğru değişmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. (**1**) numaralı bileşiğin 20 µl DMSO çözücüsü içerisinde 1 M HCl ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi



Şekil 5.9. (**1**) numaralı bileşiğin 20 µl DMSO çözücüsü içerisinde 1 M HCl ile titrasyon ve üzerine 1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi

Çizelge 5.2. (1) numaralı bileşiğin 20 µL DMSO ve 20 µL MeOH çözücülerinde asitle etkileşimi sonucu absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

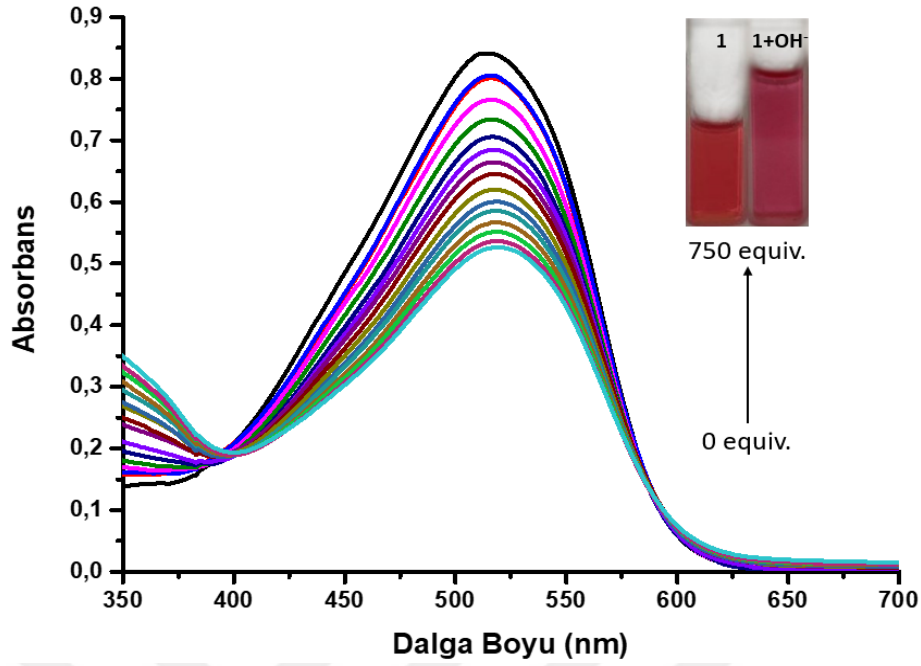
Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.1 M TFA	MeOH	MeOH + 0.1 M HCl	DMSO + 1 M HCl	DMSO + 1 M HCl + 1 M NaOH
1	514	519	503	522	556	518

^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri c=20 µM

5.3.5. (1) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi

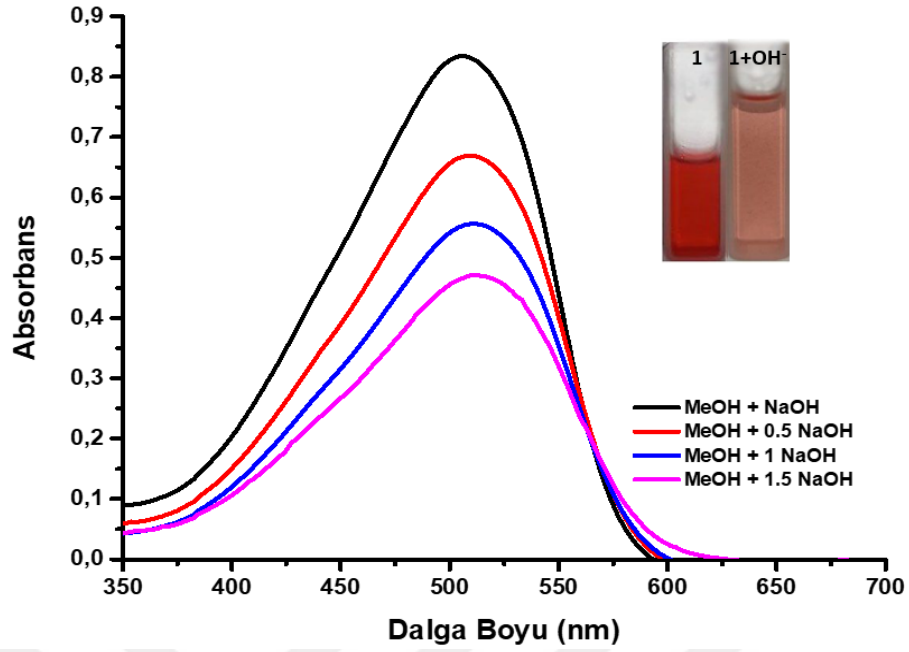
(1) numaralı boyarmaddenin baza karşı duyarlılığını belirlemek amacıyla 20 µL DMSO çözücüsündeki 0,1 M Piperidin ve 20 µL Metanol (MeOH) içerisindeki çözeltisine 0,1 M NaOH bazlarının sırasıyla toplamda 1,5 mL eklenmesiyle absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Bileşiğin bazlara karşı duyarlılıkları, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri, kolorimetrik olarak incelendi.

(1) nolu bileşiğin 20 µL DMSO çözeltisine 1,5 mL Piperidin çözeltisi ilave edildikten sonra alınan değerleri, Şekil 5.10'da gösterilmektedir. (1) numaralı bileşiğin DMSO çözeltisine 0,5 mL ila 1,5 mL arasında artan miktarda piperidin çözeltisi ilavesi sonucunda, en yüksek absorpsiyon değeri 512 nm'den 519 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin rengi kırmızıdan mora dönmüştür (Çizelge 5.3) (Şekil 5.10).



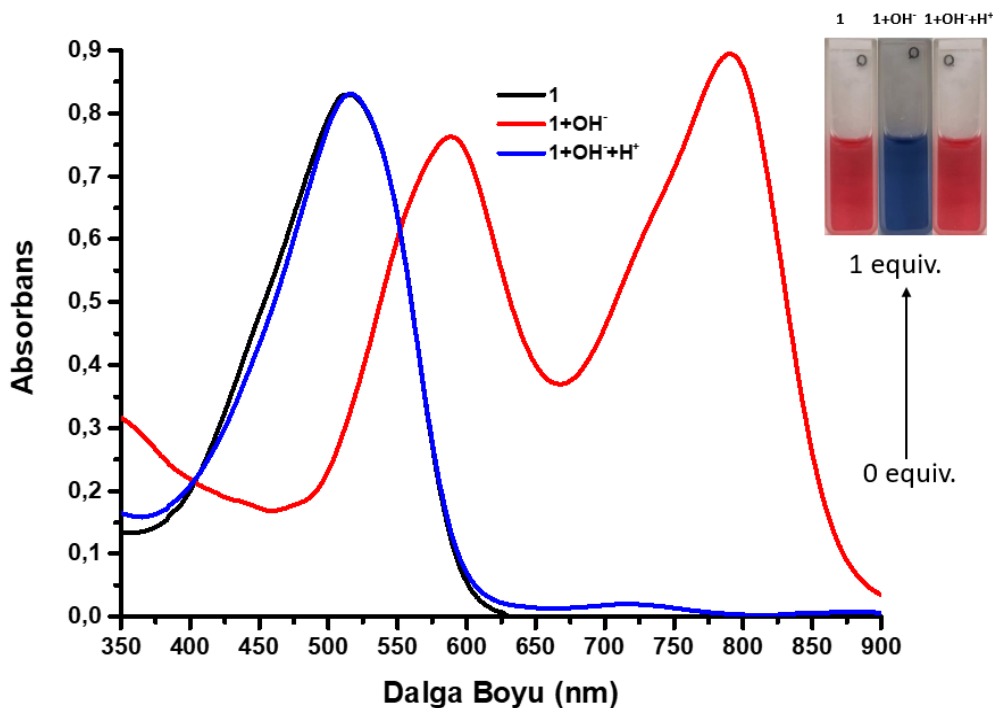
Şekil 5.10. (1) numaralı bileşiğin 20 μ L DMSO çözücüsüne 0,1 M piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı

(1) nolu bileşiğin 20 μ L Metanol (MeOH) çözeltisine 0,5 mL 0,1 M NaOH çözeltisi eklenmesi durumunda elde edilen spektrum, Şekil 5.11'de görülmektedir. Ayrıca, (1) numaralı bileşiğin MeOH içinde NaOH çözeltisi ilavesinde en yüksek absorpsiyon değeri 503 nm'den 519 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin rengi kırmızıdan yavru ağzına doğru değişmiştir (Şekil 5.11) (Çizelge 5.3).



Şekil 5.11. (1) nolu bileşiğin 20 μ L Metanol (MeOH) çözücüsüne 0.1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı

(1) numaralı bileşiğin NaOH ile titrasyon çalışması yapılmış 2 μ l 1M NaOH eklenmesi sonucu batokromik bir kayma ve absorpsiyon yoğunluğunda bir artma tespit edilmiş, kırmızıdan maviye doğru renk değişikliği gözlemlenmiştir. Çözeltinin üzerine ise yeniden 2 μ l 1M HCl eklenmiş, hipsokromik kayma ve aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin rengi maviden kırmızıya doğru değişmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. (1) numaralı bileşiğin NaOH ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi

Çizelge 5.3. (1) numaralı bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.1 M Piperidin	MeOH	MeOH + 0.1 M NaOH	DMSO +1M NaOH	DMSO + 1 M NaOH + 1 M HCl
1	514	519	503	519	790	516

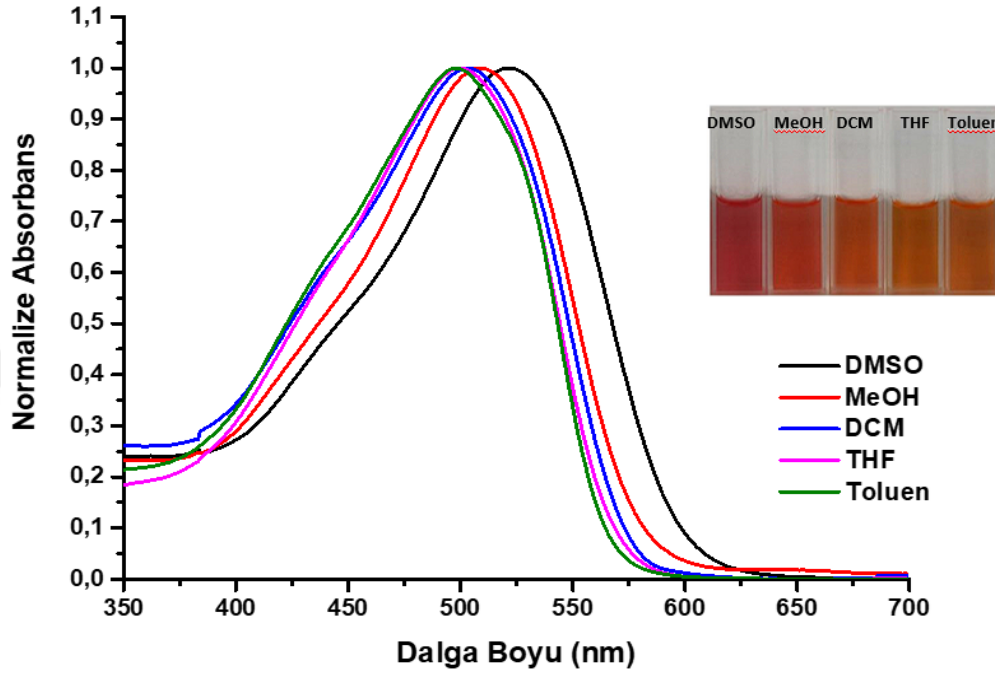
^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri $c=20 \mu\text{M}$

5.4. *N*-metil-4-(*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)-*N*-(4-((*E*)-tiyazol-2-ildiazenil)fenil)anilin (2) Spektral Analiz Sonuçları

5.4.1. (2) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları

(2) numaralı boyarmaddenin absorpsiyon spektrumu, 298 K sıcaklıkta, farklı çözücülerde (DMSO, MeOH, THF, DCM, Toluene) elde edildi. Şekil 5.13'de gösterildiği gibi, bileşiğin UV-GB bölgesindeki spektrumu, çözücünün polaritesine bağlı olarak farklılık gösterdi. Bu örnekte, (2) numaralı bileşik için çeşitli çözücülerin farklı polaritelerine göre elde edilen UV-GB spektrumunda bir absorpsiyon bandı belirlendi. Çizelge 5.1'den de görüldüğü üzere, absorpsiyon maksimumları çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak değişti, yani solvatokromik etki gözlemlendi. Güneş ışığının etkisi altında, çözücü polaritesinin

azalmasıyla (DMSO'dan Toluen'e doğru), rengi kırmızıdan turuncuya doğru değişti (Şekil 5.13). Buna ek olarak, Beer-Lambert Yasası'na uygun olarak molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) hesaplandı ve bu değerler 39128 - 67045 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ aralığında bulundu.



Şekil 5.13. (2) nolu bileşiğin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki 20 μM konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında alınan fotoğrafı

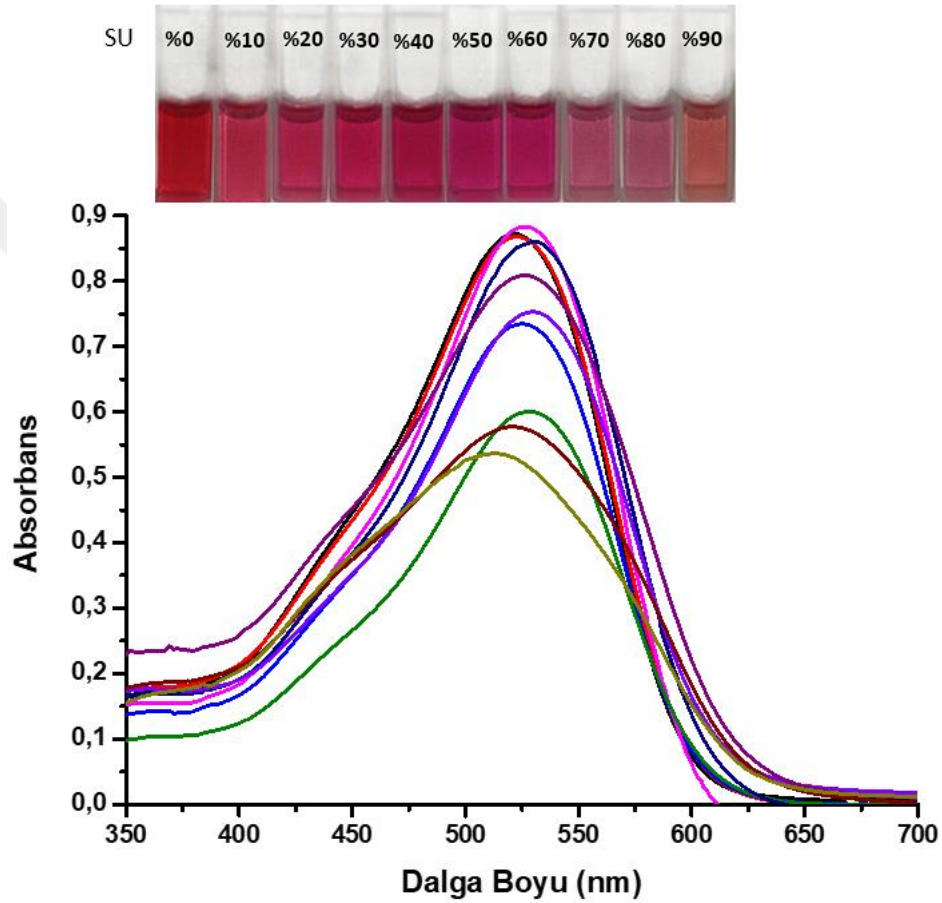
Çizelge 5.4. (2) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}(\text{nm})$	$\epsilon (\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1})^{\text{b}}$
DMSO	521	42857
MeOH	508	39128
DCM	502	67045
THF	500	41198
Toluen	498	42000

^aAbsorpsiyon maksimum dalga boyu, nm; ^bc=20 μM , ^b ϵ =Molar soğurma katsayısı, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.

5.4.2. (2) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri

Çözelti/Su değerleri için (2) nolu bileşiğin DMSO/Su içerisinde ölçümleri alındı. Şekil 5.14'te gözüktüğü gibi gün ışığında rengi kırmızıdan mora daha sonra turuncuya doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Bileşiğin DMSO/Su içerisindeki absorpsiyon maksimumları 521-530 nm aralığında değişmektedir.



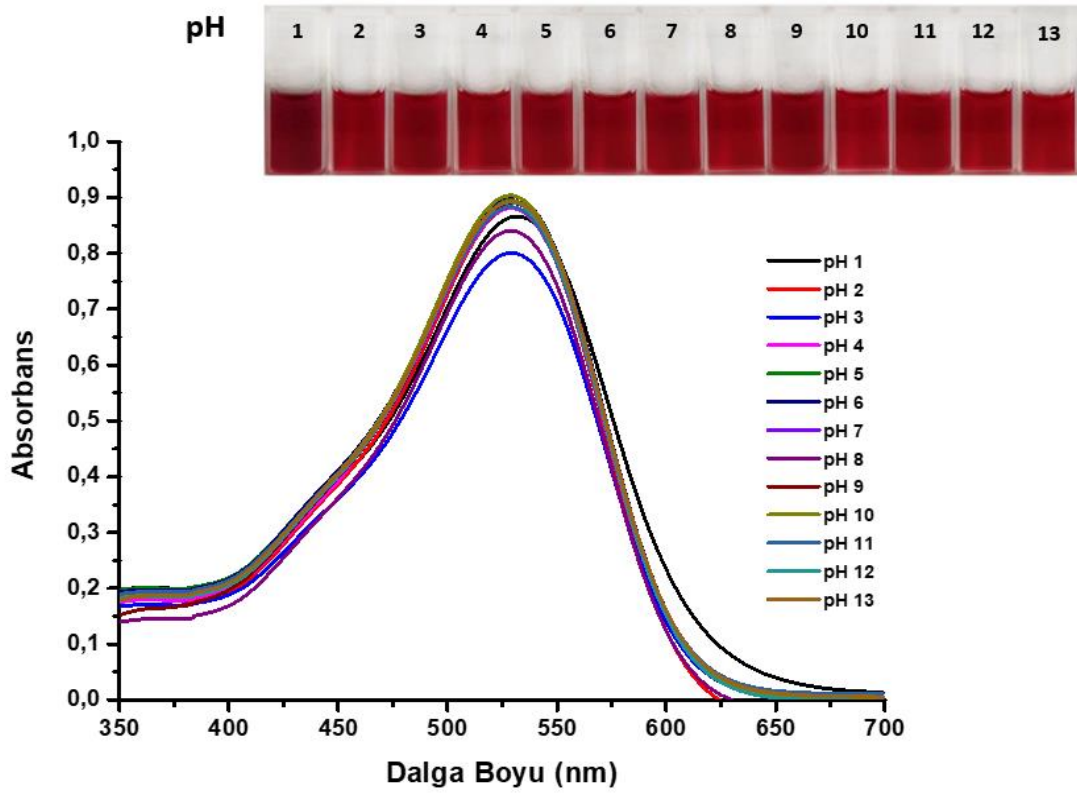
Şekil 5.14. (2) nolu bileşiğin DMSO/Su içindeki 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

5.4.3. (2) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı

Bileşiğin pH'a karşı duyarlılığının ölçülmesinde, pH çözeltilerinin hazırlanması için iki yöntem kullanılmıştır.

İlk yöntemde, pH çözeltileri Britton-Robinson (BR) tamponu ile hazırlanmıştır. Britton-Robinson (BR) tamponu ile pH 2-12 aralığında ölçüm alınabilir. Bu tampon, 2,70

mL % 85'lik H_3PO_4 , 2,30 mL CH_3COOH ve 2,47 g H_3BO_3 birlikte karıştırılmıştır. Karışım suyla litreye tamamlanmıştır. pH 1 olarak 0.1 M HCl, pH 13 olarak ise 0.1 M NaOH kullanıldı. Diğer pH'lar ise 1 M NaOH eklenerek istenilen pH'a ait çözeltiler elde edildi. Boya hacimce %50 DMSO - %50 pH çözelti koşullarında çalışıldı. Maddenin pH çözeltilerinde absorpsiyon grafiği ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.15'te gösterilmiştir.

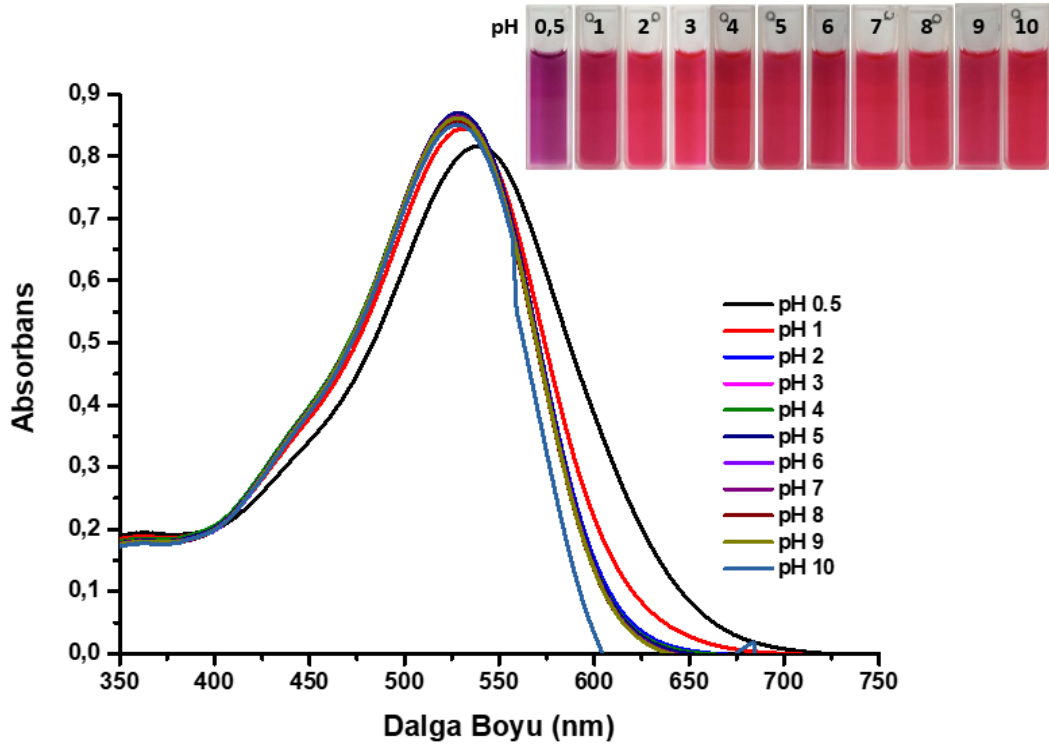


Şekil 5.15. (2) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.15'te görüldüğü bileşiğin rengi asidik ortamdan nötr ortamına geçince ve nötr ortamından bazik ortama geçince renk değişikliği gözlemlenmiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH çözeltilerindeki absorpsiyon maksimumları 529 - 532 nm aralığında değişmektedir.

İkinci yöntemde ise pH çözücülerini, saf su üzerine 1,0 M HCl ve 1,0 M NaOH eklenerek pH metre ile ayarlandı. Boya hacimce 4×10^{-5} M Stok çözelti - %50 pH çözelti

koşullarında çalışıldı. Bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



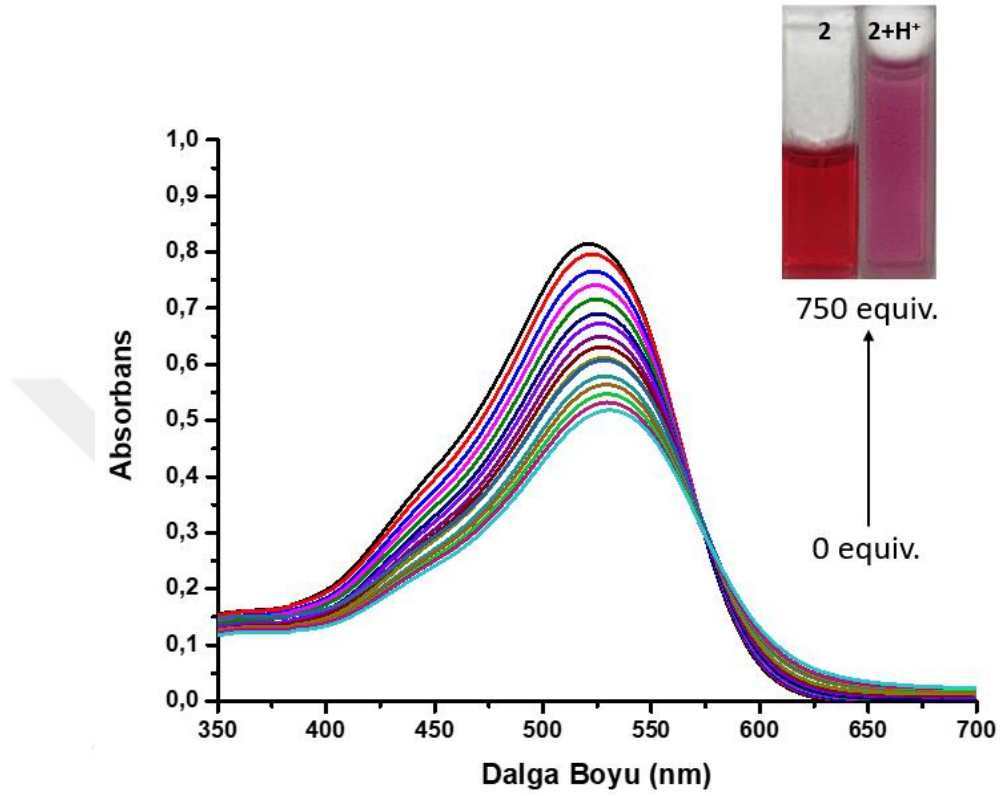
Şekil 5.16. (2) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.16'da görüldüğü bileşiğin rengi pH 0.5'te mor renkte olmuş, daha sonra kırmızı renge doğru değişmiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH değerlerindeki absorpsiyon maksimumları 519 - 531 nm aralığında değişmektedir.

5.4.4. (2) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi

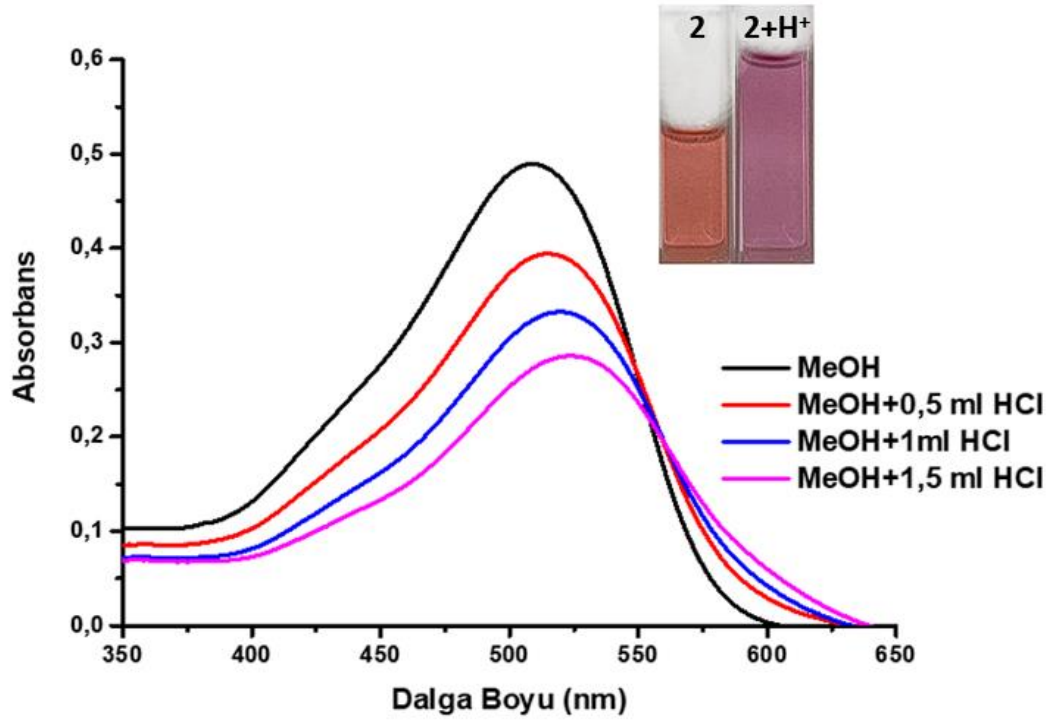
(2) numaralı boyarmaddenin asite duyarlılığını belirlemek amacıyla DMSO içindeki çözeltisine 0.1 M trifloroasetik asit (TFA) ile titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bileşiğin asit karşısındaki hassasiyeti, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri kolorimetrik olarak araştırıldı. (2) numaralı boyarmaddenin TFA çözücüsü ile yapılan titrasyonuna ait absorpsiyon grafiği Şekil 5.17'de verilmiştir. Maddeye asit eklenmesiyle, maksimum absorpsiyon değeri 521 nm'den 531 nm'ye doğru bir kayma olan batokromik kayma şeklinde gözlemlendi. Absorpsiyon yoğunluğunda hafif bir azalma tespit edildi (Çizelge 5.5). (2)

numaralı bileşiğin DMSO içindeki çözeltisine 1,5 mL TFA ilave edildikten sonra, çözeltinin renginin kırmızıdan Eflatun'a döndüğü gözlemlendi (Şekil 5.17).



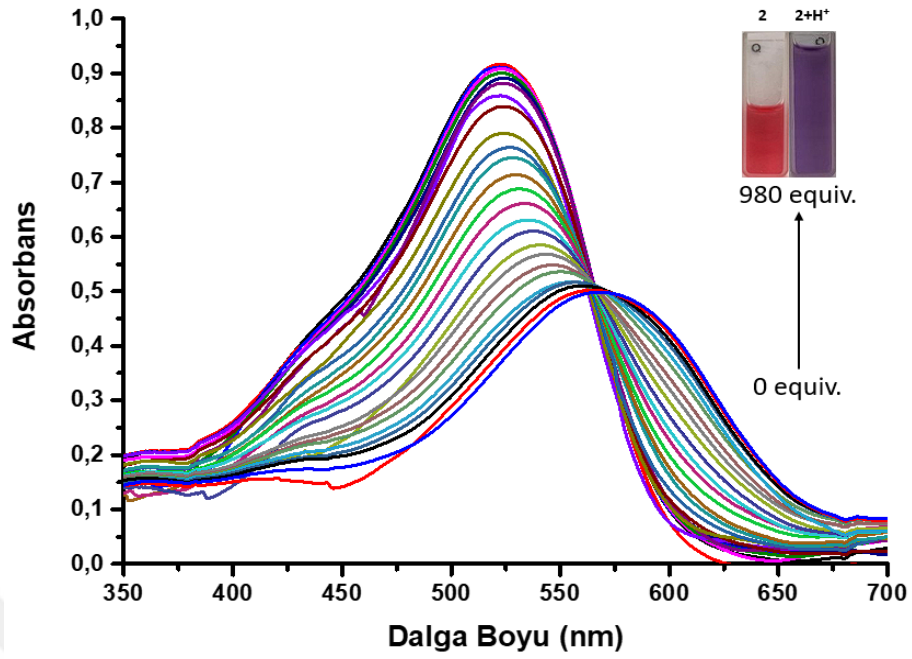
Şekil 5.17. (2) nolu bileşiğin 20 μ l DMSO içindeki çözeltisine 0.1 M TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumuyla gün ışığı altında çekilen fotoğrafı

(2) numaralı bileşiğe hacim miktarındaki artışla beraber eklenen HCl asidine ait absorpsiyon grafiği, Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Asit eklenmesiyle en yüksek absorpsiyon değeri 508 nm'den 524 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. (2) numaralı bileşiğin Metanol (MeOH) içine 1,5 mL HCl asit eklenmesi sonucunda çözeltinin rengi turuncudan pembeye doğru dönüşmüştür (Şekil 5.18).

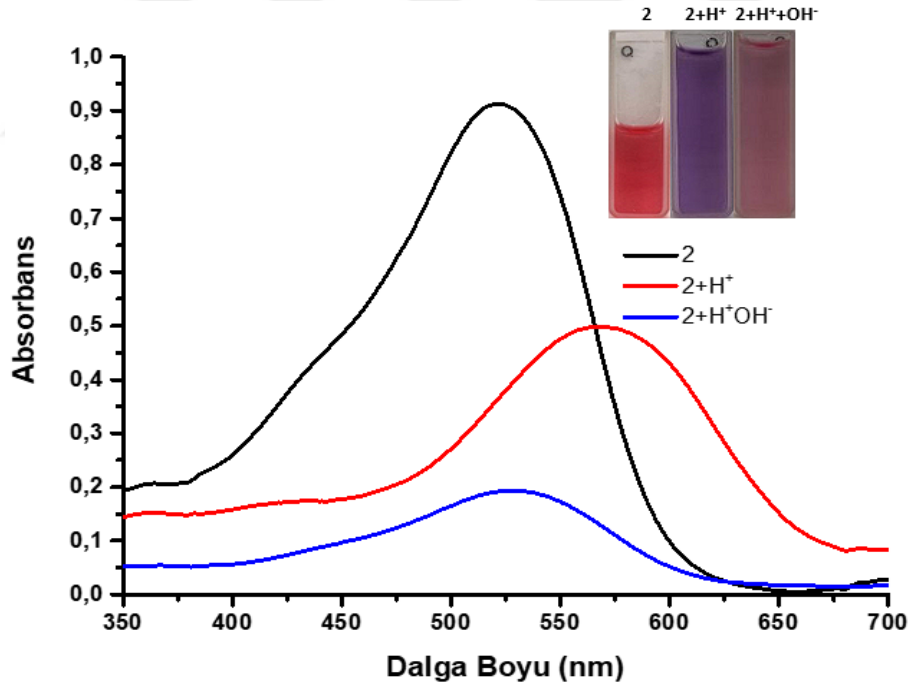


Şekil 5.18. (2) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0.1 M HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı

(2) numaralı bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon çalışması yapılmış 1,96 mL HCl eklenmesi sonucu batokromik bir kayma ve absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiş, kırmızıdan maviye doğru renk değişikliği gözlemlenmiştir. Çözeltinin üzerine ise yeniden 1,96 mL NaOH eklenmiş, hipsokromik kayma ve aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin rengi maviden pembeye doğru değişmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19. (2) nolu bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi



Şekil 5.20. (2) nolu bileşiğin 1 M HCl ile titrasyon ve üzerine NaOH sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi

Çizelge 5.5. (2) nolu bileşiğin aside karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

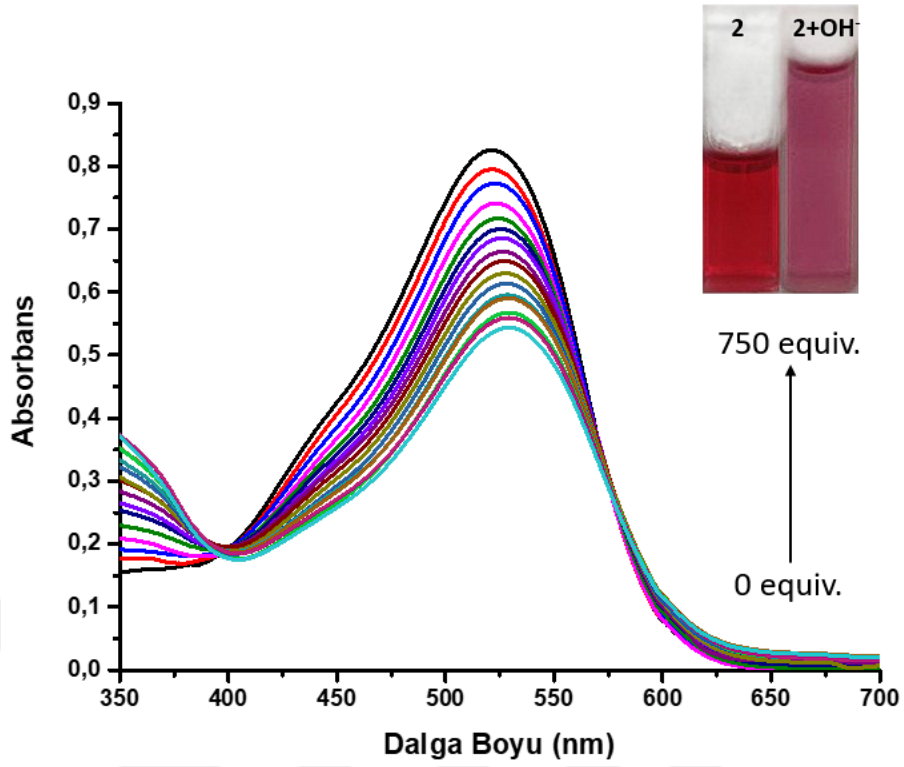
Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.1 M TFA	MeOH	MeOH + 0.1 M HCl	DMSO + 0.1 M HCl	DMSO + 1 M HCl +1 M NaOH
2	521	531	508	524	568	526

^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri c=20 μ M

5.4.5. (2) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi

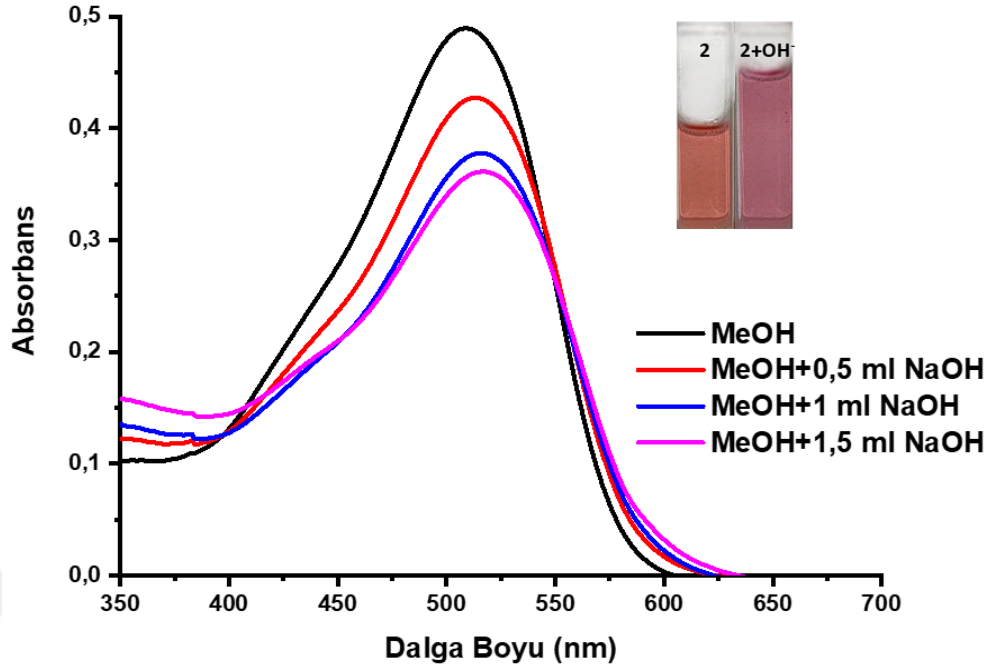
(2) numaralı boyarmaddenin baza karşı duyarlılığını belirlemek amacıyla DMSO içindeki çözeltisine 0,01 M piperidin ve Metanol (MeOH) içerisindeki çözeltisine 0,1 M NaOH bazlarının sırasıyla toplamda 1,5 mL eklenmesiyle absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Bileşiğin bazlara karşı duyarlılıkları, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri, kolorimetrik olarak incelendi.

(2) nolu bileşiğin DMSO çözeltisine 1,5 mL 0.1 M Piperidin çözeltisi eklendikten sonra alınan değerleri, Şekil 5.21'de gösterilmektedir. (2) numaralı bileşiğin DMSO çözeltisine 0,5 mL ila 1,5 mL arasında artan miktarda piperidin çözeltisi ilavesi sonucunda, en yüksek absorpsiyon değeri 521 nm'den 529 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin rengi kırmızıdan Eflatun'a dönmüştür (Çizelge 5.6) (Şekil 5.21).



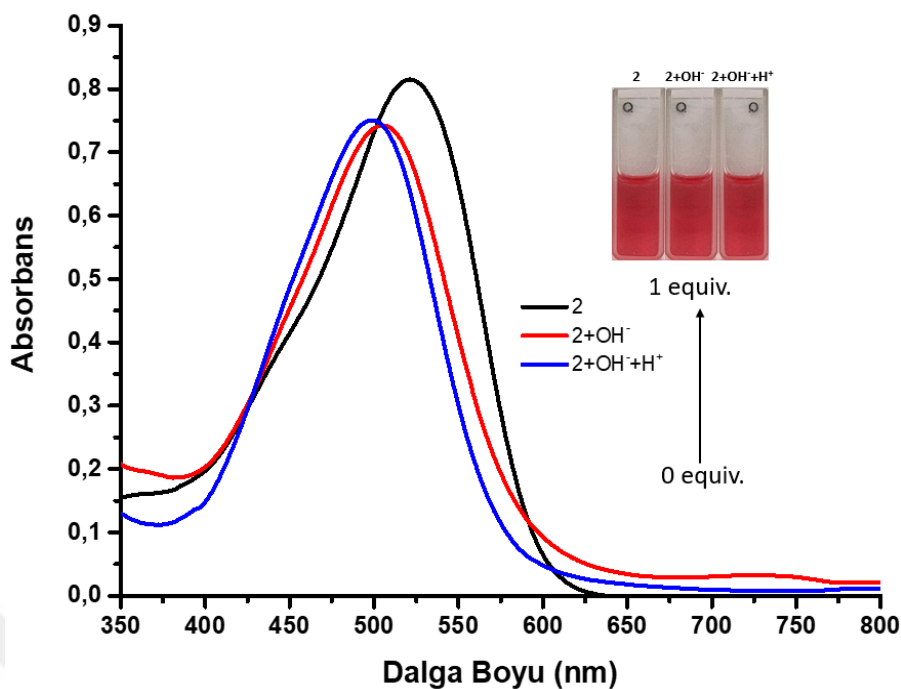
Şekil 5.21. (2) nolu bileşiğin DMSO çözücüsüne 0.1 M Piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı

(2) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözeltisine 0,5 mL NaOH çözeltisi eklenmesi durumunda elde edilen spektrum, Şekil 5.22'de görülmektedir. Ayrıca, (2) numaralı bileşiğin MeOH içinde NaOH çözeltisi ilavesinde en yüksek absorpsiyon değeri 508 nm'den 517 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin rengi turuncudan Eflatun'a doğru değişmiştir (Şekil 5.22) (Çizelge 5.6).



Şekil 5.22. (2) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0.1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı

(2) numaralı bileşiğin 1 M NaOH ile titrasyon çalışması yapılmış 2µl NaOH eklenmesi sonucu hipsokromik bir kayma ve absorpsiyon yoğunluğunda bir artma tespit edilmiş, kırmızıdan maviye doğru renk değişikliği gözlemlenmiştir. Çözeltinin üzerine ise yeniden 2µl 1 M HCl eklenmiş, hipsokromik kayma ve aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir artma tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin rengi değişmemiştir (Şekil 5.23).



Şekil 5.23. (2) nolu bileşiğin 1 M NaOH ile titrasyon sonucu absorpsiyon spektrumu ve gün ışığı altında renk değişimi

Çizelge 5.6. (2) nolu bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.01 M Piperidin	MeOH	MeOH + 0.1 M NaOH	DMSO +0.1 M NaOH	DMSO + 1 M NaOH + 1 M HCl
2	521	529	508	517	505	498

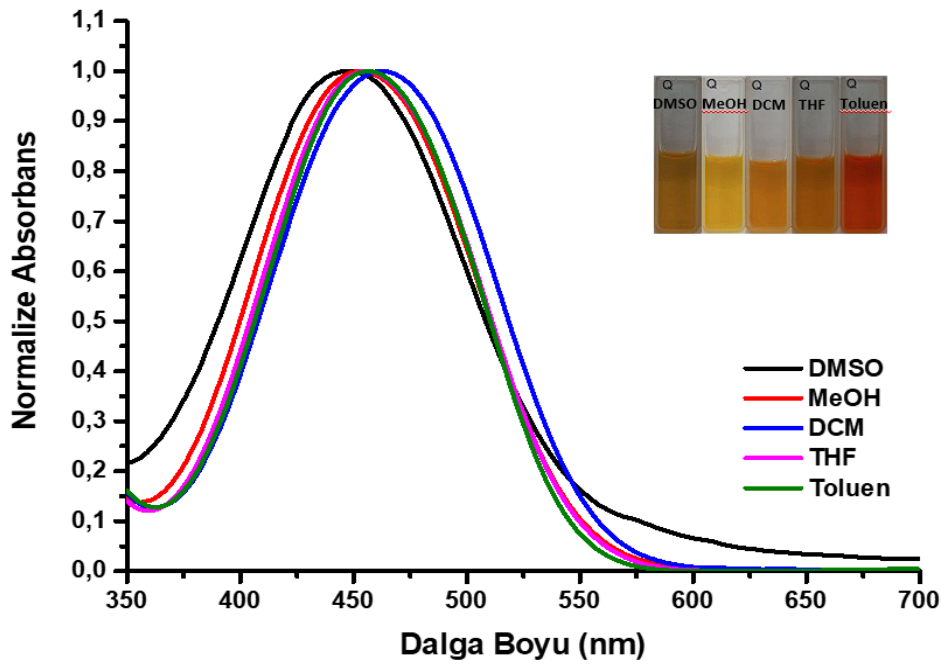
^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri $c=20 \mu\text{M}$

5.5. (E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etiliden)malononitril (3) Spektral Analiz Sonuçları

5.5.1. (3) numaralı boyarmaddenin farklı çözücülerde etkileşim sonuçları

(3) numaralı boyarmaddenini ((E)-2-(1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)-diazenil)fenil)etiliden)malononitril) sentezi 2 basamaktan oluşuyor. Sentez için başlangıç madde olarak, 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril ve N-metildifenilamin kullanılmıştır. Birinci basamakta 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril sentezlenmiştir. Bu maddenin sentezlenmesi için ise başlangıç maddeleri olarak 4-aminoasetofenon ve Malononitril kullanılmıştır. Bileşiğin absorpsiyon spektrumu, 298 K sıcaklıkta, farklı çözücülerde (DMSO, MeOH, DCM, THF, Toluene) elde edildi. Şekil 5.24'de gösterildiği

gibi, bileşiğin UV-GB bölgesindeki spektrumu, çözücünün polaritesine bağlı olarak farklılık gösterdi. Bu örnekte, (3) numaralı bileşik için çeşitli çözücülerin farklı polaritelerine göre elde edilen UV-GB spektrumunda bir absorpsiyon bandı belirlendi. Çizelge 5.7'den de görüldüğü üzere, absorpsiyon maksimumları çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak değişti, yani solvatokromik etki gösterdi. Güneş ışığının etkisi altında, çözücü polaritesinin azalmasıyla (DMSO'dan Toluen'e doğru), rengi kırmızıdan turuncuya doğru değişti (Şekil 5.24). Buna ek olarak, Beer-Lambert Yasası'na uygun olarak molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) hesaplandı ve bu değerler 20887 - 44361 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ aralığında bulundu.



Şekil 5.24. (3) nolu bileşiğin çeşitli polaritelerdeki çözücülerdeki 60 μM konsantrasyonlu çözeltilerine ait absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafı

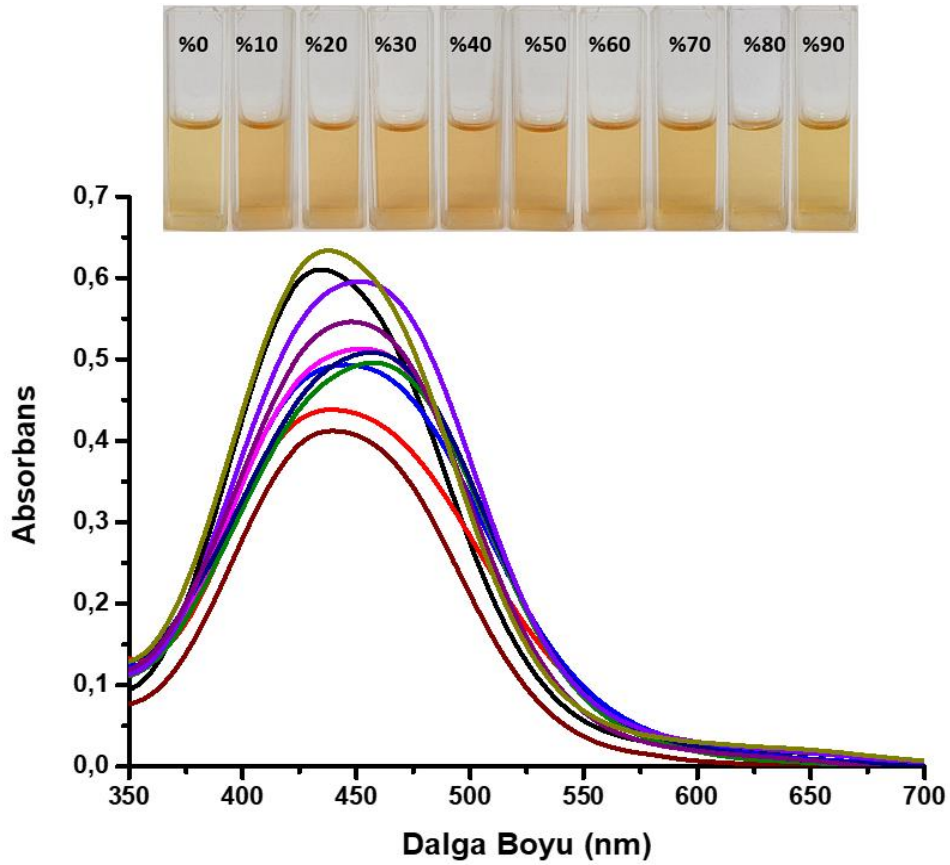
Çizelge 5.7. (3) numaralı boyarmaddenin fotofiziksel değerleri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}(\text{nm})$	$\epsilon (\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1})^{\text{b}}$
DMSO	443	20887
MeOH	453	34439
DCM	463	44361
THF	455	35316
Toluen	456	37922

^aAbsorpsiyon maksimum dalga boyu, nm; $c=60 \mu\text{M}$, ^b ϵ =Molar soğurma katsayısı, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.

5.5.2. (3) numaralı boyarmaddenin çözelti/su değerleri

Çözelti/Su değerleri için (3) nolu bileşiğin DMSO/Su içerisinde ölçümleri alındı. Şekil 5.25'te gözüktüğü gibi gün ışığında rengi kırmızıdan mora daha sonra turuncuya doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Bileşiğin DMSO/Su içerisindeki absorpsiyon maksimumları 434-458 nm aralığında değişmektedir.



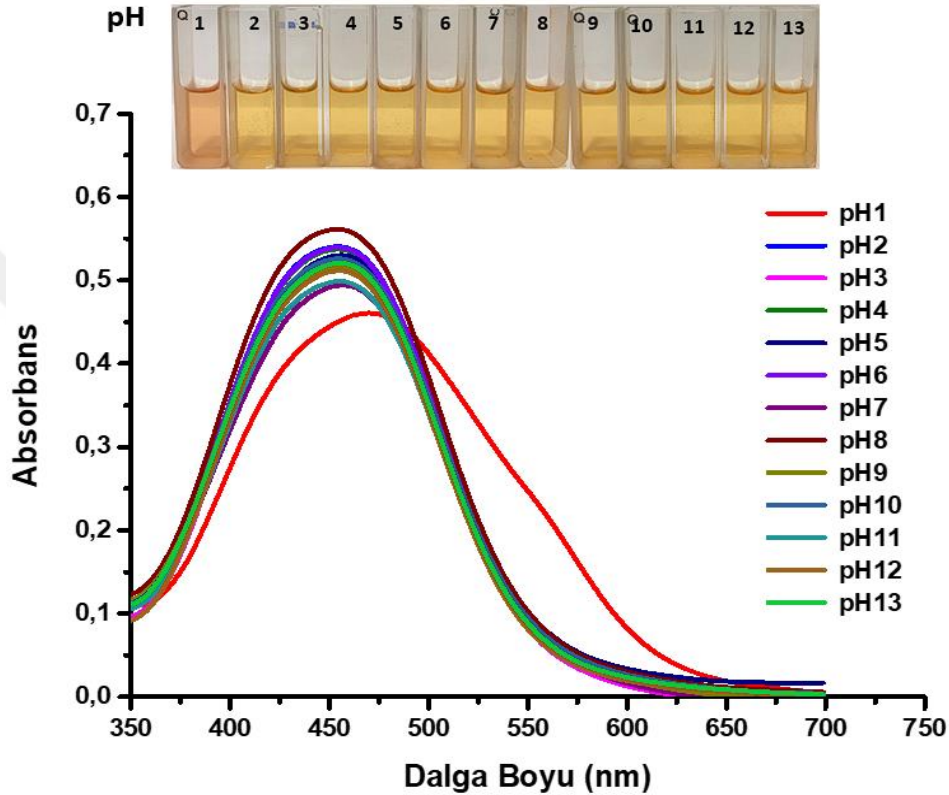
Şekil 5.25. (3) nolu bileşiğin DMSO/Su içindeki 60 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

5.5.3. (3) numaralı boyarmaddenin pH'a karşı duyarlılığı

Bileşiğin pH'a karşı duyarlılığının ölçülmesinde, pH çözeltilerinin hazırlanması için iki yöntem kullanılmıştır.

İlk yöntemde, pH çözeltileri Britton-Robinson (BR) tamponu ile hazırlanmıştır. Britton-Robinson (BR) tamponu ile pH 2-12 aralığında ölçüm alınabilir. Bu tampon, 2,70 mL % 85'lik H_3PO_4 , 2,30 mL CH_3COOH ve 2,47 g H_3BO_3 birlikte karıştırılmıştır. Karışım

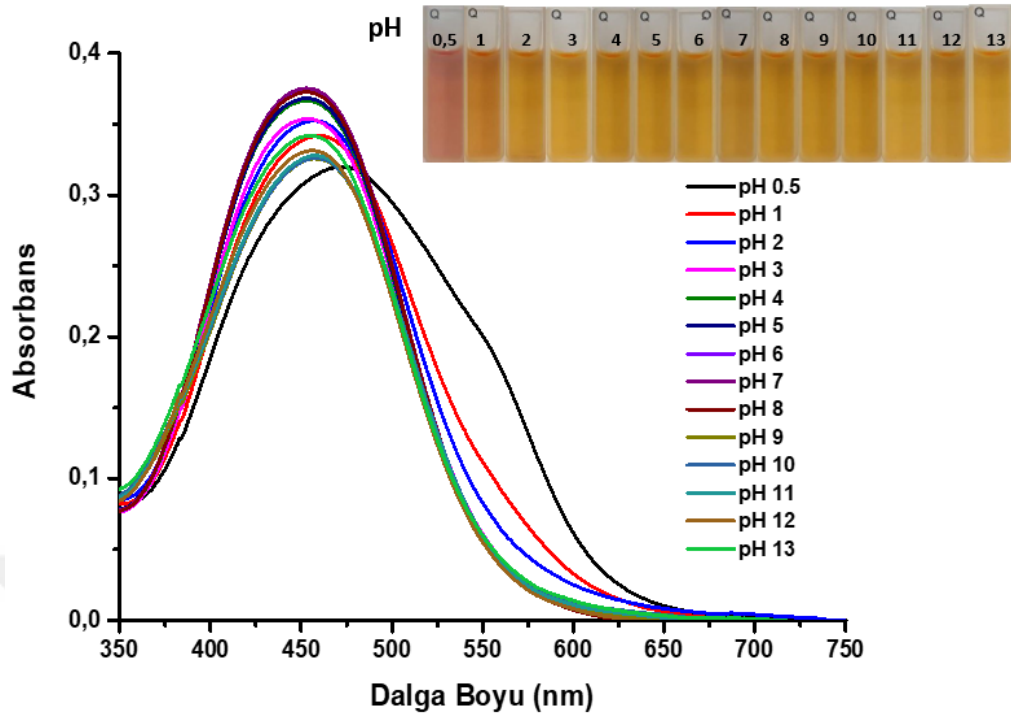
suyla litreye tamamlanmıştır. pH 1 olarak 0.1 M HCl, pH 13 olarak ise 0.1 M NaOH kullanıldı. Diğer pH'lar ise 1 M NaOH eklenerek istenilen pH'a ait çözeltiler elde edildi. Boya hacimce %40 DMSO - %60 pH çözelti koşullarında çalışıldı. Maddenin pH çözeltilerinde absorpsiyon grafiği ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.26'da gösterilmiştir.



Şekil 5.26. (3) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.26'da görüldüğü bileşiğin renginde herhangi değişiklik gözlemlenmemiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH çözeltilerindeki absorpsiyon maksimumları 454 - 470 nm aralığında değişmektedir.

İkinci yöntemde ise pH çözücüleri, saf su üzerine 1 M HCl ve 1 M NaOH eklenerek pH metre ile ayarlandı. Boya hacimce %50 4×10^{-5} M Stok çözelti - %50 pH çözelti koşullarında çalışıldı. Bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumları ve gün ışığında çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.27'de gösterilmiştir.

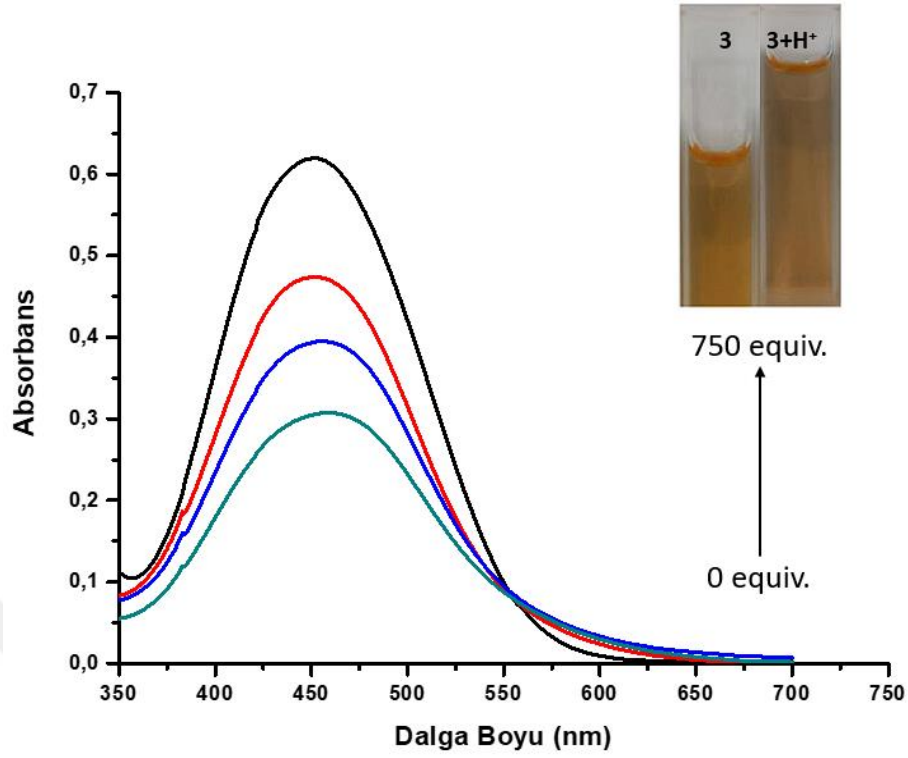


Şekil 5.27. (3) nolu bileşiğin farklı pH değerlerinde absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilmiş fotoğrafları

Şekil 5.27’de görüldüğü bileşiğin rengi pH 0.5’te pembe renkte olmuş, daha sonra sarı renge doğru değişmiştir. Sentezlenen boyanın farklı pH değerlerindeki absorpsiyon maksimumları 552 - 572 nm aralığında değişmektedir.

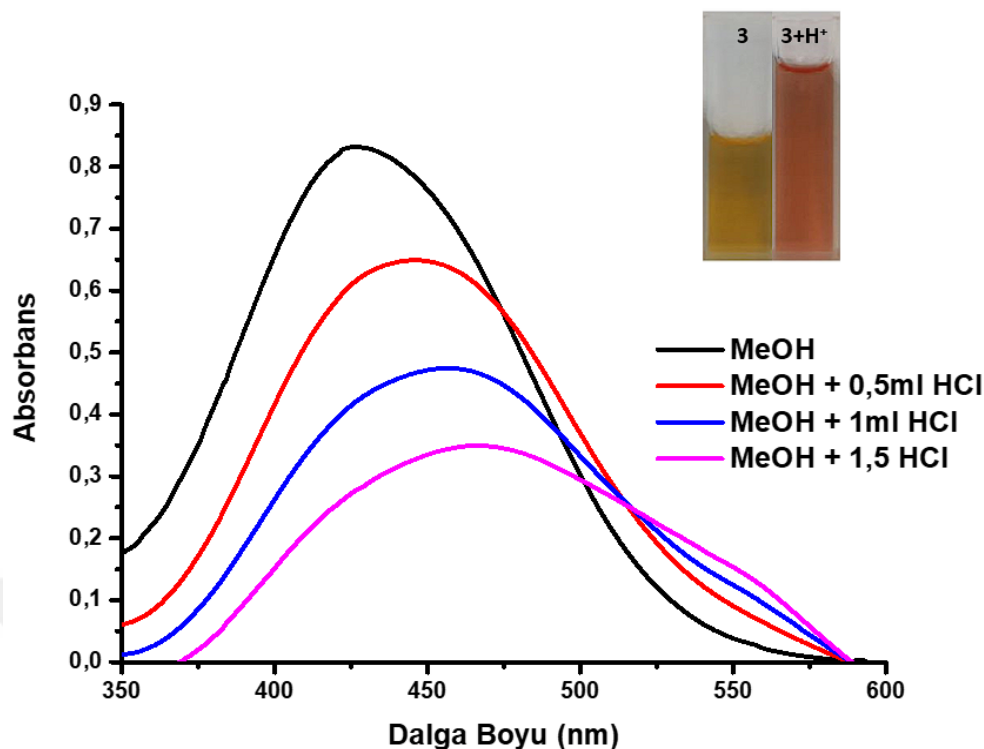
5.5.4. (3) numaralı boyarmaddenin asidik etkisi

(3) numaralı boyarmaddenin asite duyarlılığını belirlemek amacıyla DMSO içindeki çözeltisine trifloroasetik asit (TFA) ile titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bileşiğin asit karşısındaki hassasiyeti, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri kolorimetrik olarak incelendi. (3) numaralı bileşiğin 0.1 M TFA ile yapılan titrasyonuna ait absorpsiyon grafiği Şekil 5.28’de verilmiştir. Bileşiğe asit eklenmesiyle, en yüksek absorpsiyon değeri 443 nm’den 454 nm’ye doğru bir kayma olan batokromik kayma şeklinde gözlemlendi. Absorpsiyon yoğunluğunda hafif bir azalma tespit edildi (Çizelge 5.8). (3) numaralı bileşiğin DMSO içindeki çözeltisine 1,5 mL TFA ilave edildikten sonra, renk değişikliği gözlemlenmemiştir (Şekil 5.28).



Şekil 5.28. (3) nolu bileşiğin 60 µl DMSO içindeki çözeltisine 0.1 M TFA eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumuyla gün ışığı altında çekilen fotoğrafı

(3) numaralı bileşiğe hacim miktarındaki artışla beraber eklenen HCl asidine ait absorpsiyon grafiği, Şekil 5.29'da gösterilmiştir. Asit eklenmesiyle en yüksek absorpsiyon değeri 426 nm'den 465 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. (3) numaralı bileşiğin Metanol (MeOH) içine 1,5 mL 0.1 M HCl asit eklenmesi renk değişikliği gözlemlenmemiştir (Şekil 5.29).



Şekil 5.29. (3) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözücüsüne 0.1 M HCl eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında alınan fotoğrafı

Çizelge 5.8. (3) numaralı bileşiğin aside karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.1 M TFA	MeOH	MeOH + 0.1 M HCl
3	443	454	426	465

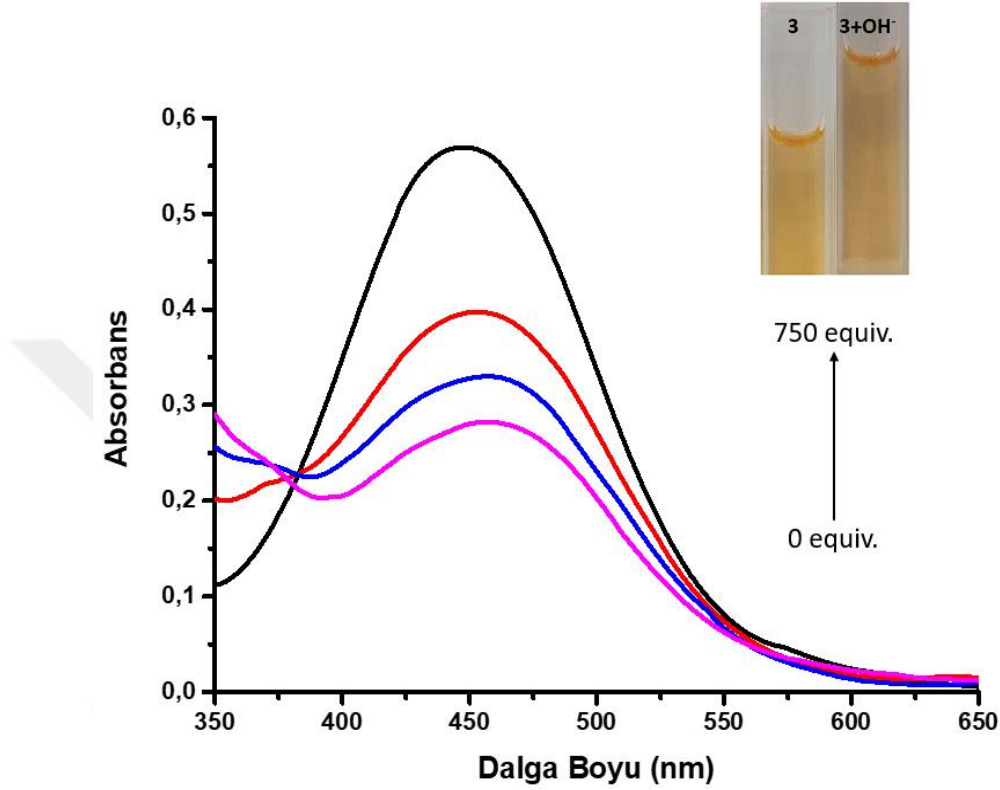
^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri $c=60 \mu\text{M}$

5.5.5. (3) numaralı boyarmaddenin bazik etkisi

(3) numaralı boyarmaddenin baza karşı duyarlılığını belirlemek maksadıyla DMSO içindeki çözeltisine 0,01 M piperidin ve Metanol (MeOH) içerisindeki çözeltisine 0,1 M NaOH bazlarının sırasıyla toplamda 1,5 mL eklenmesiyle absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Bileşiğin bazlara karşı duyarlılıkları, gün ışığı altında meydana gelen renk değişimleri, kolorimetrik olarak incelendi.

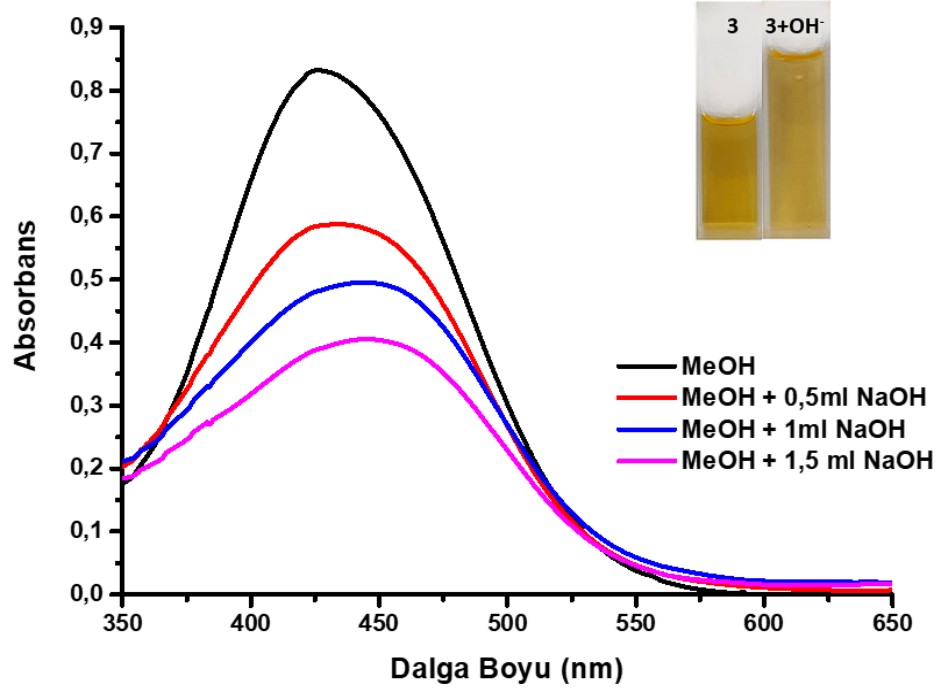
(3) nolu bileşiğin DMSO çözeltisine 1,5 mL piperidin çözeltisi ekledikten sonra elde edilen değerleri, Şekil 5.30'da gösterilmektedir. (3) numaralı bileşiğin DMSO çözeltisine 0,5 mL ila 1,5 mL arasında artan miktarda piperidin çözeltisi ilavesi sonucunda, maksimum

absorpsiyon değeri 443 nm'den 456 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin renginde değişiklik olmamıştır (Çizelge 5.8) (Şekil 5.30).



Şekil 5.30. (3) nolu bileşiğin DMSO çözücüsüne 0.1 M Piperidin eklenmesi sonucu değişen absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığında çekilen fotoğrafı

(3) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözeltisine 0,5 mL NaOH çözeltisi eklenmesi durumunda elde edilen spektrum, Şekil 5.31'de görülmektedir. Ayrıca, (3) numaralı bileşiğin MeOH içinde NaOH çözeltisi ilavesinde en yüksek absorpsiyon değeri 426 nm'den 444 nm'ye doğru batokromik bir kayma ile birlikte görülmüş, aynı zamanda absorpsiyon yoğunluğunda bir azalma tespit edilmiştir. Bileşiğin renginde değişiklik gözükmemiştir. (Şekil 5.31) (Çizelge 5.9).



Şekil 5.31. (3) nolu bileşiğin Metanol (MeOH) çözıcüsüne 0.1 M NaOH eklenmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarıyla gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafı

Çizelge 5.9. (3) numaralı bileşiğin baza karşı absorpsiyon maksimum dalga boyu λ_{abs} (nm) verileri

Çözücü bileşikler	DMSO	DMSO + 0.01 M Piperidin	MeOH	MeOH + 0.1 M NaOH	DMSO +0.1 M NaOH	DMSO + 1 M NaOH + 1 M HCl
3	521	529	508	517	505	498

^aBileşiklerin konsantrasyon değerleri $c=60 \mu\text{M}$

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tezde geliştirilen dispers boyalar, simetrik ve bisazo yapıya sahip bir iskeleti içermektedir. Tez kapsamında elde edilen azo boyarmaddelerin fotofiziksel, asidokromik ve bazik özelliklerinin tespiti için çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sentezlenen sonuçlar detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Bu azo boyarmadde örneklerinde, çözücü polaritesinin artışıyla birlikte absorpsiyon maksimum değerlerinin kırmızıya kayarak solvatokromik etki gözlendiği gözlemlenmiştir. **(1)**, **(2)** ve **(3)** numaralı bileşiklerin DMSO çözeltisi içine trifloroasetik asit (TFA), piperidin eklenmesi ve aynı şekilde MeOH çözeltisine hidroklorik asit (HCl) ve sodyumhidroksit (NaOH) eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumlarında batokromik kaymalar ve renklerinde belirgin değişiklikler tespit edilmiştir. Ayrıca **(1)**, **(2)** ve **(3)** numaralı azo boyarmaddeler pH'a karşı duyarlılıklarına bakılmış ve ikinci yöntemle hazırlanmış pH çözeltilerine karşı etkili olduğu ve renk değiştirdiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen azo boyarmaddelerin fotofiziksel özellikleri gözlemlendiğinde, $\lambda_{\max}$ değerlerinin 400 - 600 nm aralığında olduğu görülmektedir. Bu aralık, bu bileşiklerin termal kararlılıkları ve optik malzeme uygulamalarda aday olabilmeye potansiyeli ile uyumlu bir şekilde dikkat çekmektedir.

Bu boyaların özellikleri gözlemlendiğinde, büyük bir batokromik kayma ile maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}$) ve molar absorpsiyon katsayılarında artış meydana gelmektedir. Azo köprüsü ve aromatik halkadaki difenilamin -NCH₃ grubu, elektron donör kapasitesinin artmasına neden olarak uyarılmış halde bir yapının daha kararlı hale gelmesine katkı sağlamaktadır. Bu bağlamda, **(1)** ve **(2)** **(3)** nolu bisazo boyalar polar çözücü olan DMSO çözücüsü içerisinde sırasıyla $\lambda_{\max}$ değerleri 514 nm ve 521 nm'dir. Apolar çözücü olan toluen çözücüsü içerisinde sırasıyla $\lambda_{\max}$ değerleri 462 nm ve 498 nm'dir. **(2)** nolu bisazo boyanın difenilamin -NCH₃ donör (D) grubu ile iki azo -N=N- grubunun tiyazol halkasının π -konjuge sisteme sağladığı katkıdan dolayı D- π -A gücüne bağlı olarak $\lambda_{\max}$ değerleri gösterilen şekilde etkilenmektedir. **(3)** nolu azo boyarmadde DMSO ve Toluene çözücüleri içerisinde sırasıyla 443 nm ve 456 nm'dir. **(3)** nolu monoazo boyarmadde bisazo boyalar olan **(1)** ve **(2)** ile karşılaştırıldığında kuvvetli akseptör olan disiyano grubu içermesine rağmen bir azo -N=N- grubunun tiyazol halkasının π -konjuge sisteme sağladığı katkı azdır.

pH'a karşı olan duyarlılık çalışmasında BR pH tampondan alınan UV-GB ölçümlerinde bisazo **(1)** ve **(2)**, monoazo boyar olan **(3)** nolu bileşiklerde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Ancak, kuvvetli asit ve kuvvetli baz içeren pH tampon çözeltilerinde alınan UV-GB ölçümlerinde sadece difenilamin grubuna sahip olan **(1)** nolu bisazo boyarmadde de değişiklik görülmüştür.

(1) nolu bisazo boyarmadde UV-GB ölçümlerinde kuvvetli asit ortamda alınan pH tampon çözeltilerinde pH 0,5'de $\lambda_{\max}$ değeri 530 nm'de koyu pembe renkli, pH 1'de $\lambda_{\max}$ değeri 520 nm'de kırmızı renklidir. Kuvvetli bazik ortamda alınan UV-GB ölçümlerinde pH tampon çözeltilerinde pH 11'den pH 13'e görünür bölgeden yakın IR bölgesinde çift band göstermiştir. pH 13'de $\lambda_{\max}$ değeri 585 nm ve 749 nm'de koyu mavi renklidir. Bu bağlamda yüksek güçlü D- π -A gücüne sistemine sahip olan bu **(1)** nolu bisazo boyarmadde, moleküler içi yük transferlerinin (ICT) özelliğini sergilemektedir.

UV-GB absorpsiyon spektrumu ölçümleri sonucunda, bu kromoforların $\lambda_{\max}$ değerlerini karşılaştırdığımızda, bisazo ve güçlü akseptör gruplarına sahip **(2)** nolu bisazo boya batokromik kayma sergilediği gözlemlenir. Bu etki, ayrıca güçlü donör/akseptör konjugasyonunun ve uyarılmış seviyede yük transferinin sonucudur. Ayrıca, **(1)** nolu bisazo boyarmadde, moleküler içi yük transferlerinin (ICT) özelliğinden pH'a karşı duyarlılığından pH indikatör olarak kullanılma potansiyeli sergilemektedir. Bu sonuçlar, bu bileşiklerin güçlü boyama yetenekleri, opto-elektronik uygulamalar ve fotonik aygıtlarda kullanılabilecek uygun organik boyar maddeler olabileceği yönünde öngörude bulunmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbott, L. C., Batchelor, S. N., Oakes, J., Smith, J. R. L., & Moore, J. N. (2004). Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a bis-azo dye, direct blue 1, on di- and trimerization in aqueous solution and in cellulose. 108(36), 13726–13735. *Journal of Physical Chemistry B*. <https://doi.org/10.1021/jp0485542>
- Åstrand, P.-O., Sommer-Larsen, P., Hvilsted, S., Ramanujam, P. S., Bak K.L., & Sauer, S. P. A. (2000). Five-membered rings as diazo components in optical data storage devices: an ab initio investigation of the lowest singlet excitation energies. 325(1), 115-119. *Chemical Physics Letters*.
- Ayare, N. N., Sharma, S., Sonigara, K. K., Prasad, J., Soni, S. S., & Sekar, N. (2020). Synthesis and computational study of coumarin thiophene-based D- π -A azo bridge colorants for DSSC and NLO phoric application. 394-112466. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112466>
- Ayati, A., Emami, S., Asadipour, A., Shafiee, A., & Foroumadi, A. (2015). Recent applications of 1,3-thiazole core structure in the identification of new lead compounds and drug discovery. 97(1), 699–718. *European Journal of Medicinal Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.015>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. 6(1). *Heliyon*. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- Borcea, A.-M., Lonut, L., Crişan, O., & Oniga, O. (2021). An Overview of the Synthesis and Antimicrobial, Antiprotozoal, and Antitumor Activity of Thiazole and Bisthiazole Derivatives. 26(3), 624. *Molecules*. <https://doi.org/10.3390/molecules26030624>.
- Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. 34(4), 233–261. *Journal of Environmental Science and Health*. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
- El-Shishtawy, R. M., Borbone, F., Al-Amshany, Z. M., Tuzi, A., Barsella, A., Asiri, A. M., & Roviello, A. (2013). Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties. 96(1), 45–51. *Dyes and Pigments*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.08.002>
- Erdik E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler (5. baskı)*. 925-7373-04-1. Gazi Kitabevi.
- Fourness, R. (1956). The disperse dyes—Their development and application. 72(11), 513-527. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*.
- Frank, R. A. W., Leeper, F. J., & Luisi, B. F. (2007). Structure, mechanism and catalytic duality of thiamine-dependent enzymes. 64(7–8), 892–905. *Cellular and Molecular Life Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s00018-007-6423-5>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gopalan, P., Katz, H. E., McGee, D. J., Erben C., Zielinski T., Bousquet D. (2004). Star-shaped azo-based dipolar chromophores: design, synthesis, matrix compatibility, and electro-optic activity. 126(6),1741-1747. Journal of the American Chemical Society.
- Hallas, G., & Choi, J. H. (1999). Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles. Dyes and Pigments, 42(3), 249-265.
- Koppireddi, S., Chilaka, D. R. K., Avula, S., Komsani, J. R., Kotamraju, S., & Yadla, R. (2014). Synthesis and anticancer evaluation of 3-aryl-6-phenylimidazo[2,1-b]thiazoles. 24(23), 5428–5431. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.10.030>
- Li, H., Wang, J., Wang, C., Zeng P., Pan Y., & Yang, Y. (2016). Enhanced diffraction properties of photoinduced gratings in nematic liquid crystals doped with Disperse Red 1. 92(8), 330-335. Proceedings of the Japan Academy.
- Lutfor, M. R., Hegde, G., Kumar, S., Tschierske, C., & Chigrinov, V. G. (2009). Synthesis and characterization of bent-shaped azobenzene monomers: Guest-host effects in liquid crystals with azo dyes for optical image storage devices. 32(1), 176–183. Optical Materials. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.006>
- Maradiya, H. R., & Patel, V. S. (2001). Thiazole based disperse dyes for nylon and polyester fibers. 2(3), 153–158. Fibers and Polymers. <https://doi.org/10.1007/BF02875329>
- Maradiya, H. R., Patel, V. S. (2001). Synthesis and dyeing performance of some novel heterocyclic azo disperse dyes. J Brazil Chem Soc.,12(6), 710-714.
- Metwally, M. A., Abdel-latif, E., Amer, F. A., & Kaupp, G. (2004). Synthesis of new 5-thiazolyl azo-disperse dyes for dyeing polyester fabrics. Dyes and Pigments, 60(3), 249-264.
- Omar, A. Z., El-Rahman, M. A., Hamed, E. A., El-Sadany, S. K., & El-atawy, M. A. (2023). Synthesis, spectroscopic characterization and dyeing performance of novel bis azo dyes derived from benzidine. 13(1), 1–14. Scientific Reports. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34660-4>
- Otutu, O. J., & Asiagwu, A. K. (2019). Synthesis and Application to Polyester and Nylon 6 Fabrics of Hetaryl Bis-Azo Disperse Dyes Based on 6-Amino-2,4-Dihydropyrimidine and 4-Methoxy-2-Nitroaniline Moieties. 11(2), 215–224. Journal of Scientific Research. <https://doi.org/10.3329/jsr.v11i2.38734>
- Pandey, A., Singh, P., & Iyengar, L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. 59(2), 73–84. International Biodeterioration and Biodegradation. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

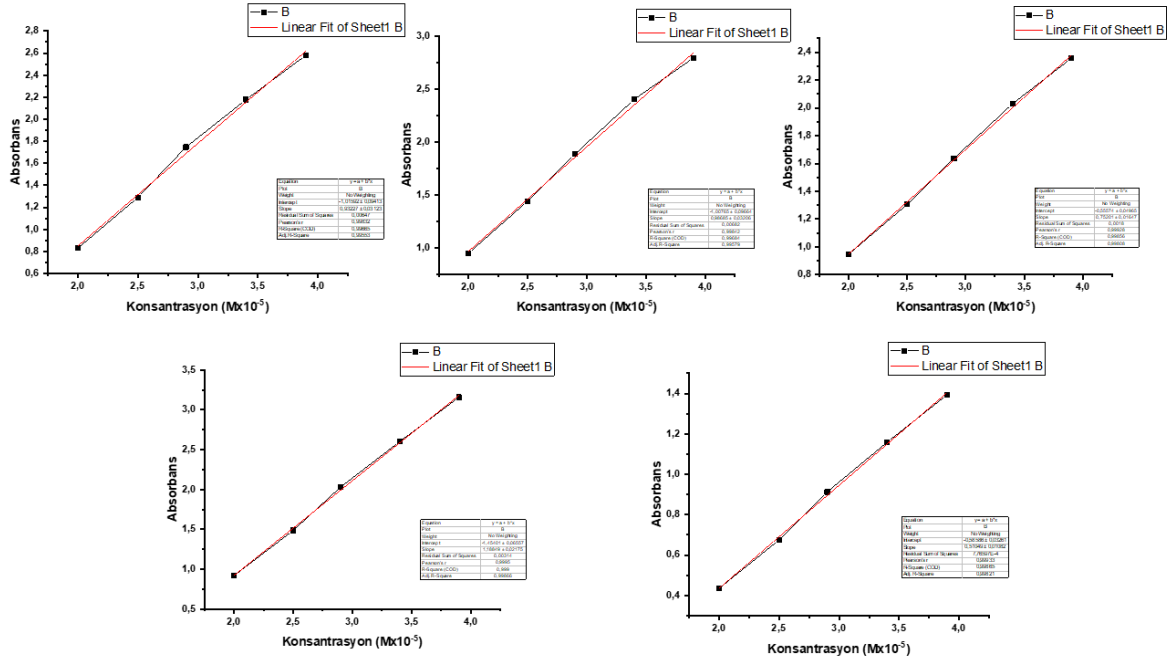
- Petrou, A., Fesatidou, M., & Geronikaki, A. (2021). Thiazole ring—a biologically active scaffold. 26(11). *Molecules*. <https://doi.org/10.3390/molecules26113166>
- Renklitepe, C. (2022). Tiyazol Temelli Yeni Monoazo Boyar Maddelerin Sentezi Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=kIrIdtdJ31bRgjb6fHvMUbr5SLrWR1K3kKEy_QfJ89YtQ3J_OSxE-eX-B7gDfBtb
- Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Maia, C. G., Ferreira, L. F. V., & Moreira, J. C. (2011). Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. 16(12), 10370–10386. *Molecules*. <https://doi.org/10.3390/molecules161210370>
- Seferoğlu, N., Bayrak, Y., Yalçın, E., & Seferoğlu, N. (2017). Synthesis and investigation of various properties of a novel series of nonlinear optical (NLO) chromophores bearing dicyanovinyl (DCV) moiety. 1149, 510 519. *Journal of Molecular Structure*.
- Sheykhi-Estalkhjani, A., Mahmoodi, N. O., Yahyazadeh, A., & Nadamani, M. P. (2018). Synthesis of new bis-benzylidene-hydrazides as a sensitive chromogenic sensor for naked-eye detection of CN^- and AcO^- ions. 74(37), 4868–4874. *Tetrahedron*. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.07.050>
- Siddiqui, A., Arshad, M. F., Ahsan, W., & Alam, M. S. (2009). Thiazoles: A Valuable Insight into the Recent Advances and Biological Activities. 1(3): 136-143. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*.
- Siddiqua, U. H., Irfan, M., Ali, S., Sahar, A., Khalid, M., & Mahr, M. S. (2020). Computational and experimental study of heterofunctional azo reactive dyes synthesized for cellulosic fabric” *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128753.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N., & Flores, M. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. 47(12), 1723–1748. *Process Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>
- Solomon, R. V., Jagadeesan, R., & Vedha, S. A., Venuvanalingam P. (2014). A DFT/TDDFT modelling of bithiophene azo chromophores for optoelectronic applications. 100, 261-268. *Dyes and Pigments*.
- Tong, X., & Zhao, Y. (2009). Multiple photochemical processes in liquid crystalline azo dye-doped liquid crystals. 21(17), 4047-4054. *Chemistry of Materials*.
- Towns, A. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. 42(1), 3-28. *Dyes and Pigments*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

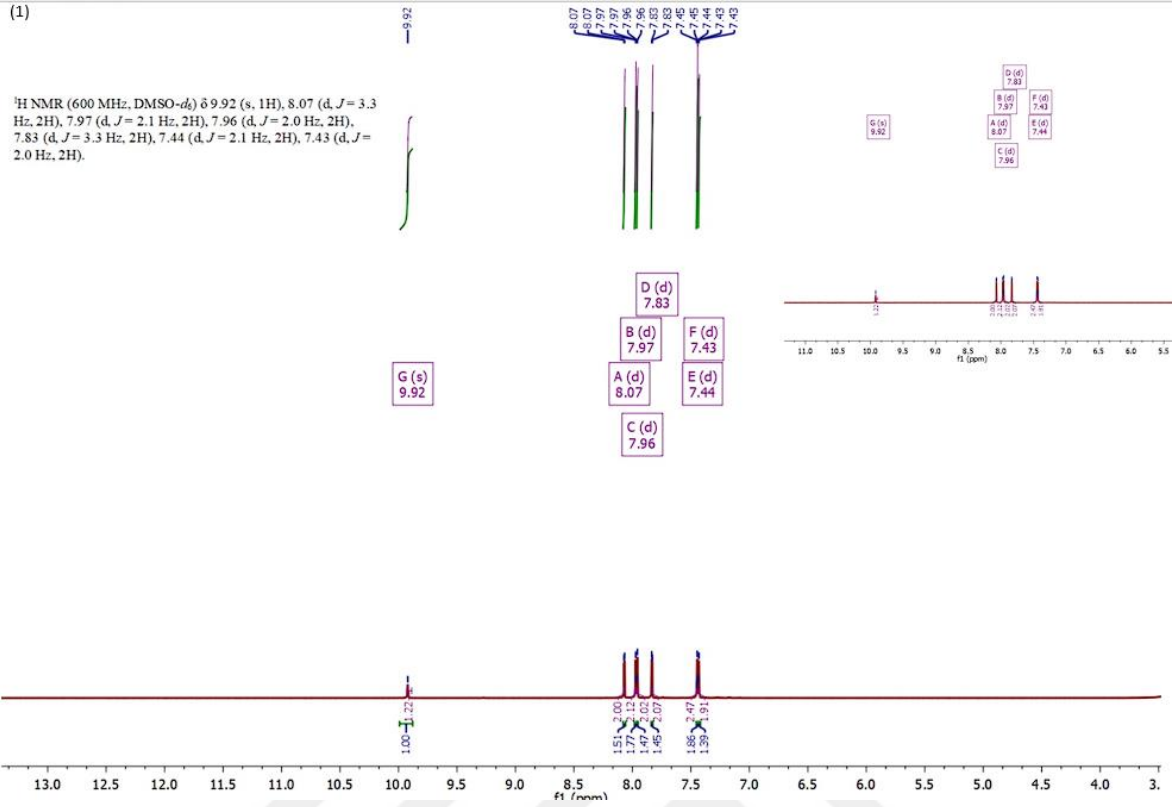
- Usta, H., Sheets, W. C., Denti, M., Generali, G., Capelli, R., & Lu, S. (2014). Perfluoroalkyl-functionalized thiazole–thiophene oligomers as n-channel semiconductors in organic field-effect and light-emitting transistors. 26(22), 6542-6556. *Chemistry of Materials*.
- Wang, M., Funabiki, K., & Matsui, M. (2003). Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes. 57(1), 77–86. *Dyes and Pigments*. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00011-1)
- Xie, K., Gao, A., Li, C., & Li, M. (2014). Highly water-soluble and pH-sensitive colorimetric sensors based on a D- π -A heterocyclic azo chromosphere. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 204, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.090>
- Zhang, C. Z., Zhu, J., Yang, H., Lu, C., Lu, G. Y., & Cui, Y. (2008). Azo dyes of hexafluoroisopropylidene derivatives: Synthesis and nonlinear optical properties. 76(3), 765–774. *Dyes and Pigments*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.023>

EK AÇIKLAMALAR

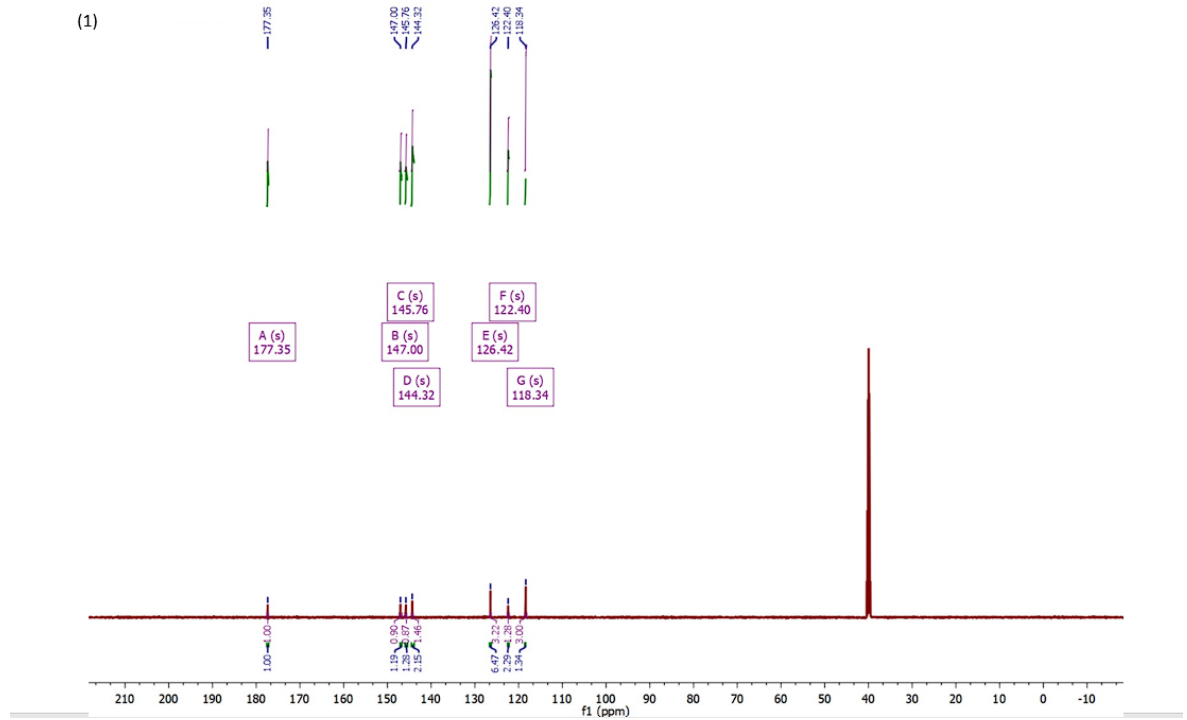
Ek Açıklamalar-A: Sentezlenen 1 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları



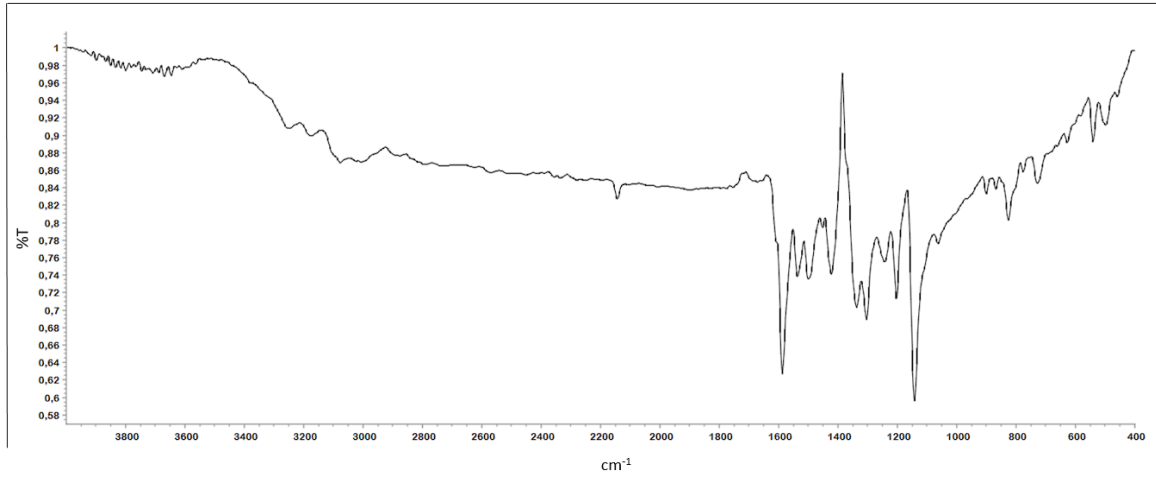
A.1. (1) nolu bileşiğin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri



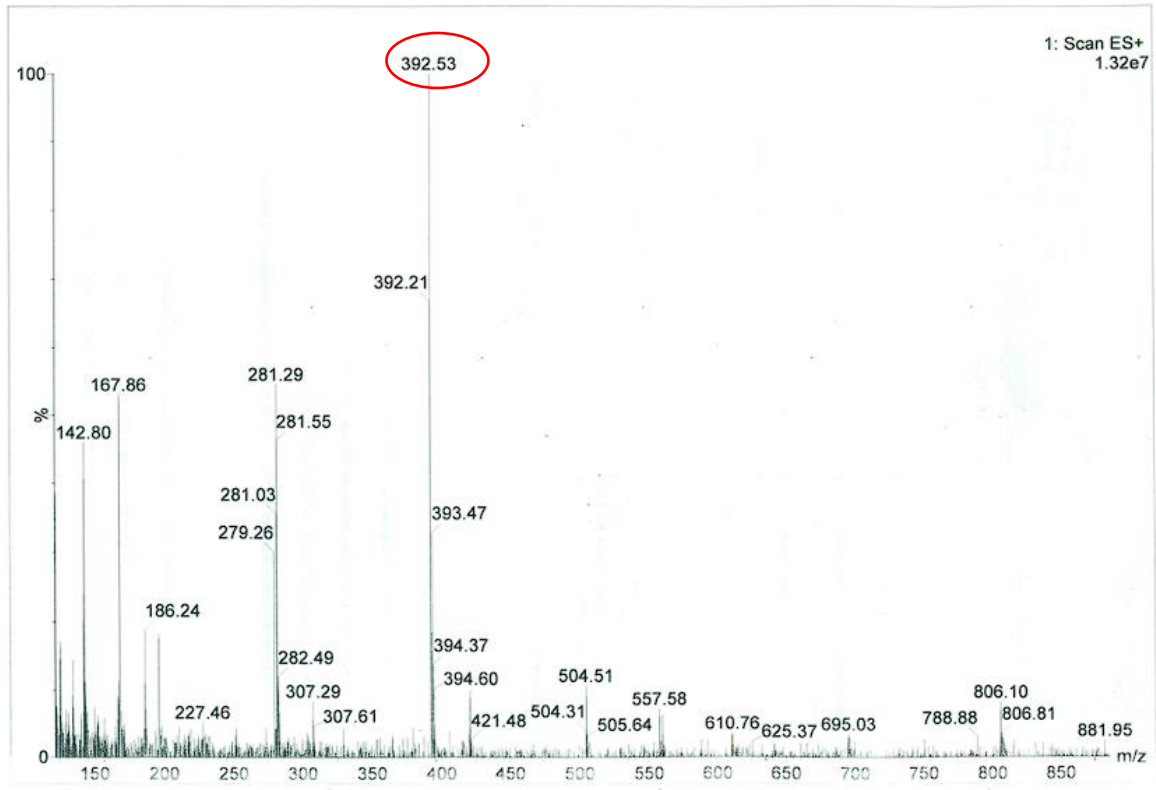
A.2. (1) nolu bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ çözücüsü içinde ^1H NMR spektrumu



A.3. (1) nolu bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ çözücüsü içinde ^{13}C NMR spektrumu

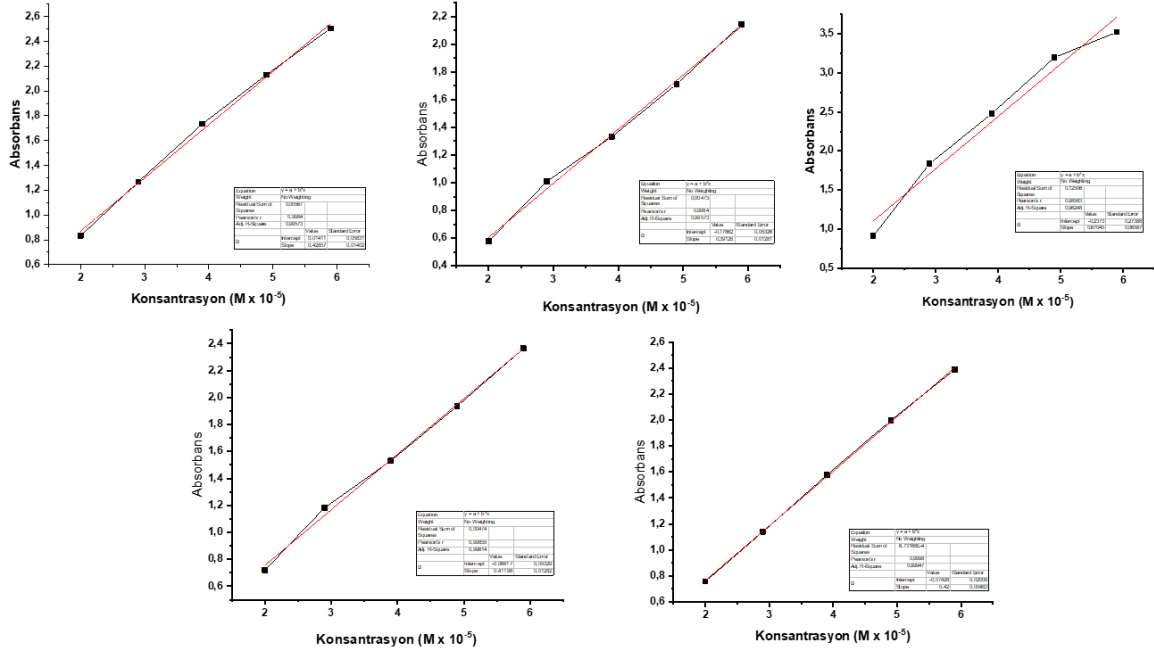


A.4. (1) nolu bileşiğin FT-IR (ATR) spektrumu



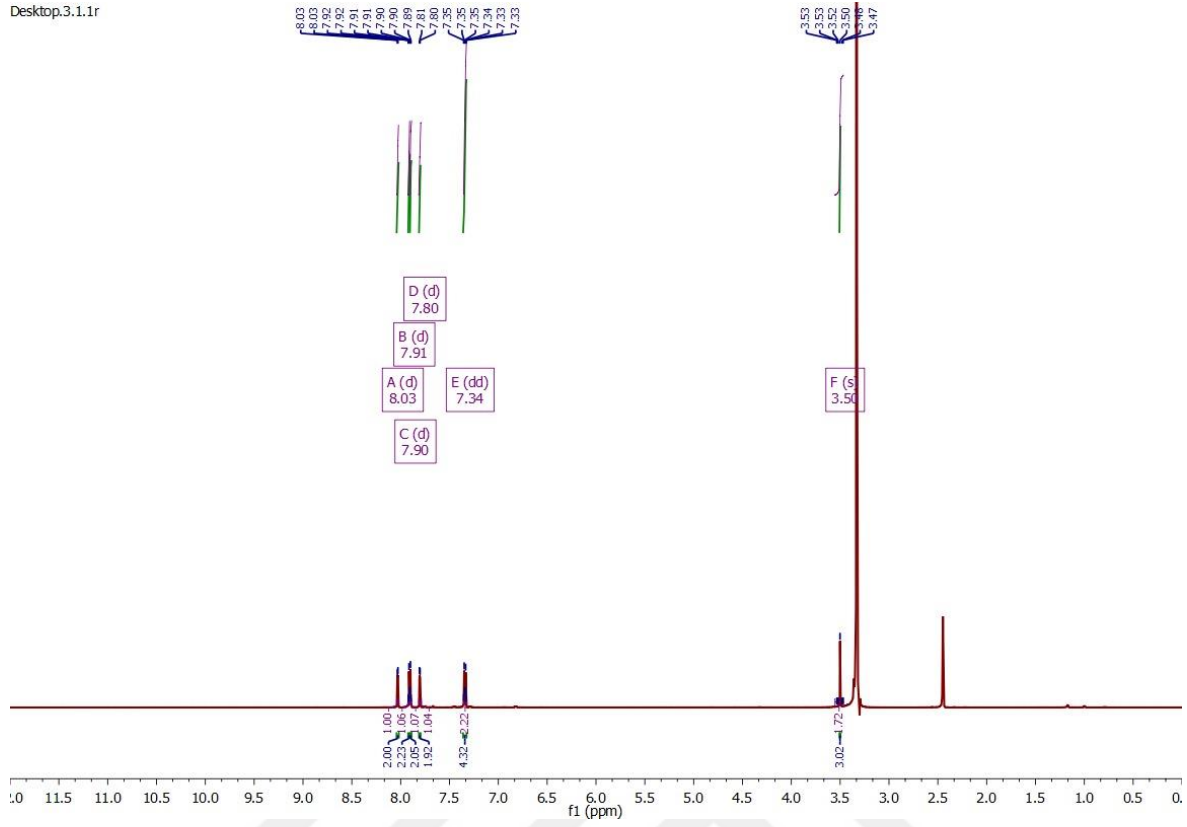
A.5. (1) nolu bileşiğin AcN çözücüsü içinde LCMS spektrumu

Ek Açıklamalar-B: Sentezlenen 2 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları



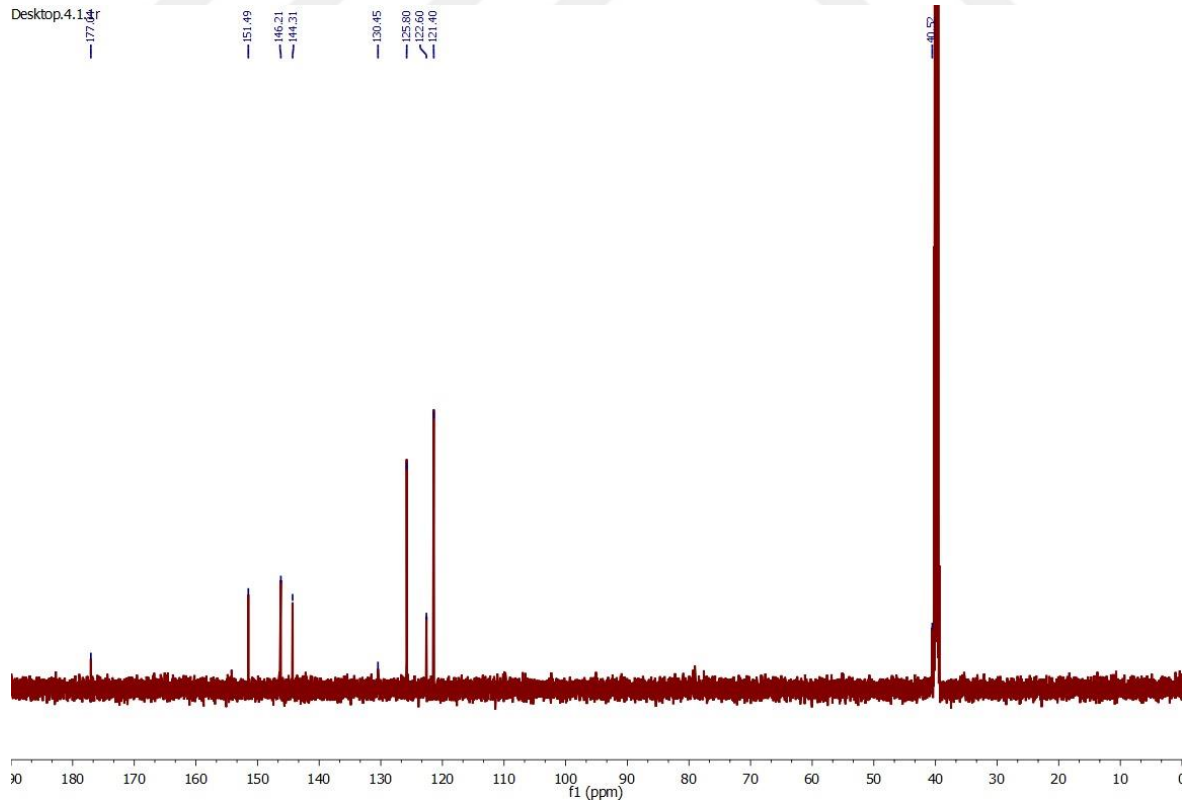
B.1. (2) nolu bileşiğin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri

Desktop.3.1.1r

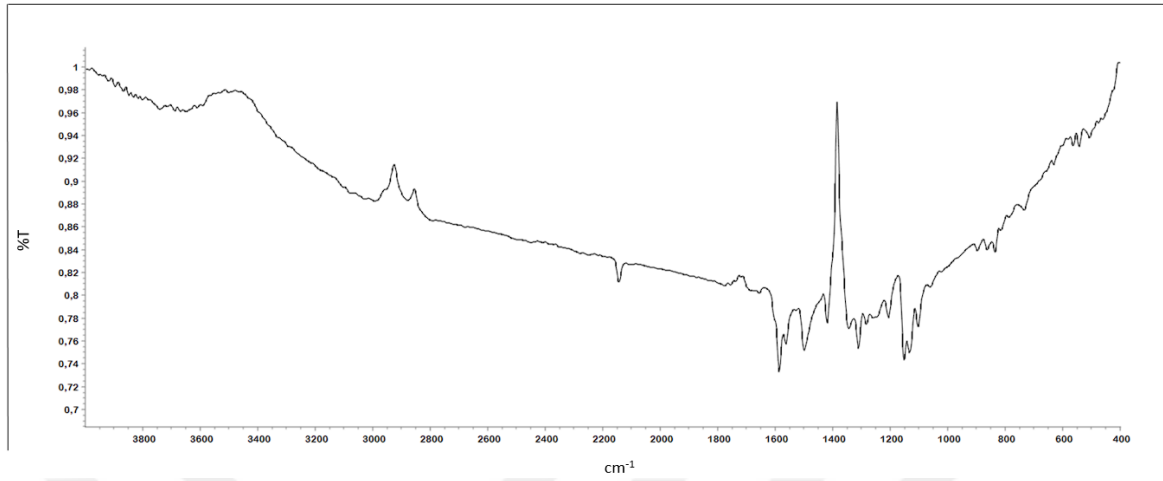


B.2. (2) nolu bileşiğin DMSO-*d*₆ çözücüsü içinde ¹H NMR spektrumu

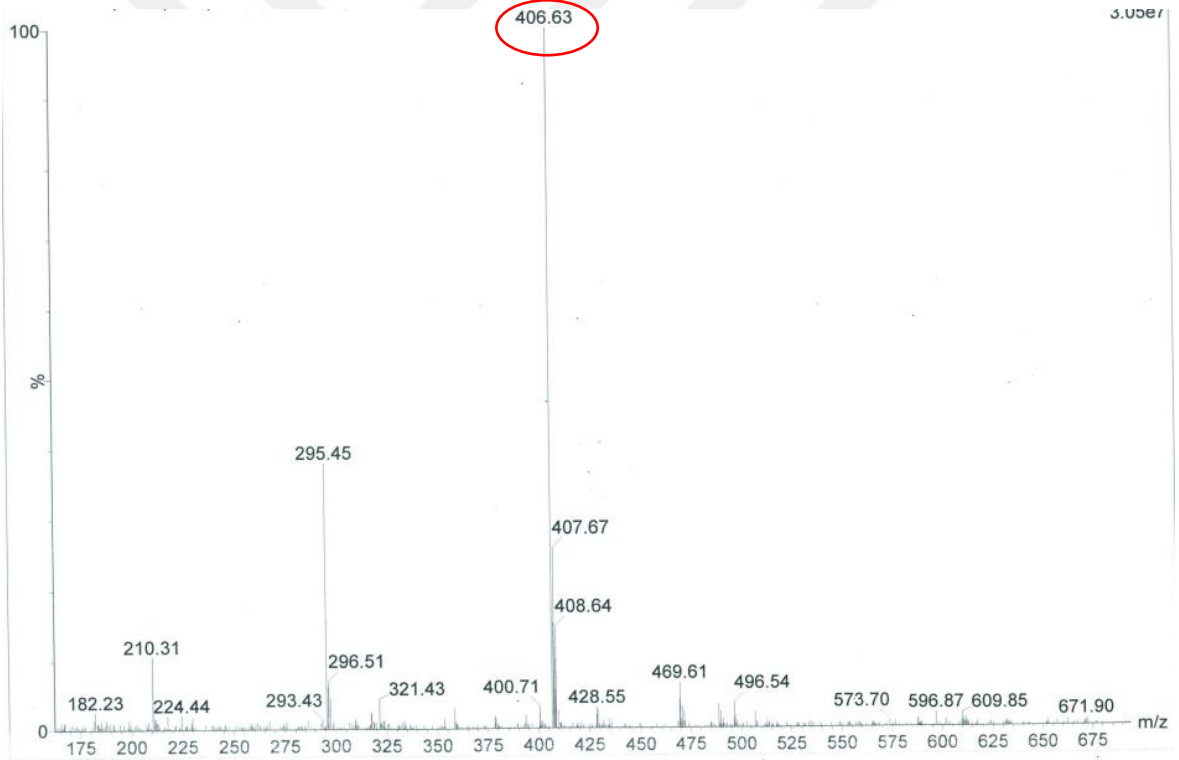
Desktop.4.1.1r



B.3. (2) nolu bileşiğin DMSO-*d*₆ çözücüsü içinde ¹³C NMR spektrumu

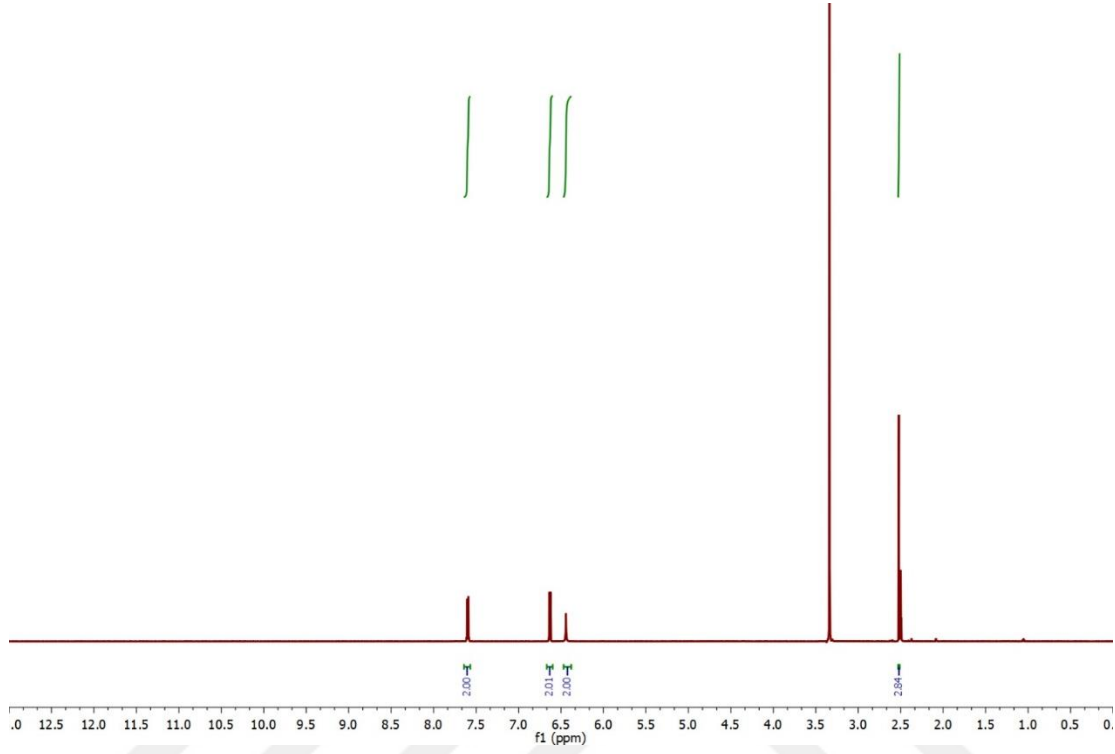


B.4. (2) nolu bileşğin FT-IR (ATR) spektrumu

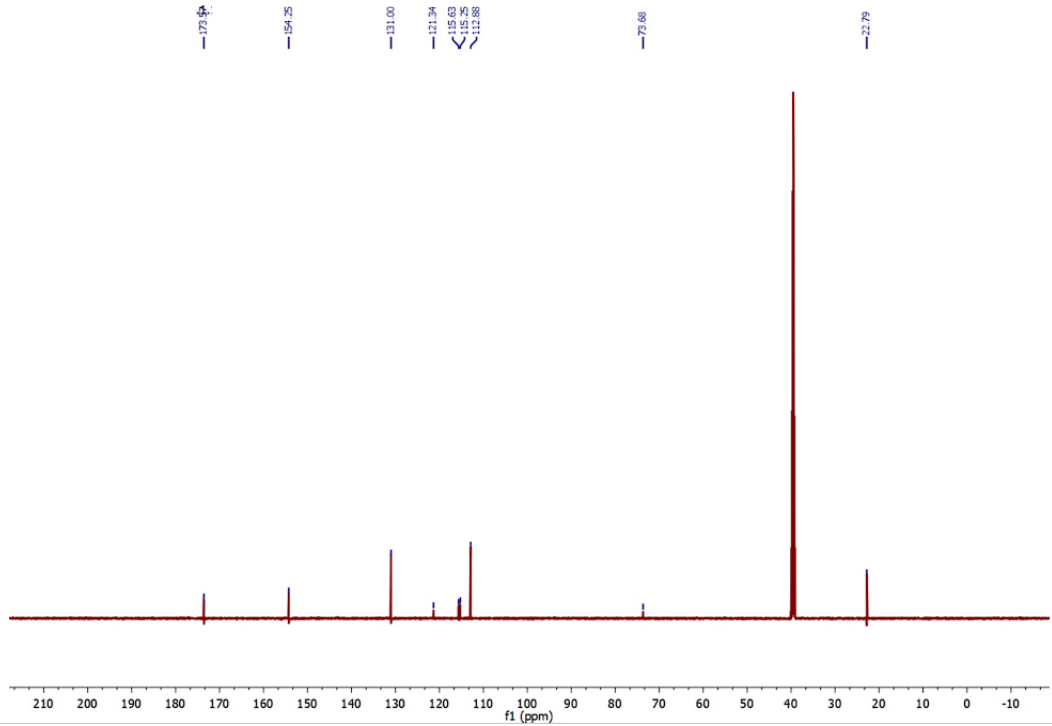


B.5. (2) nolu bileşğin AcN çözücüsü içinde LCMS spektrumu

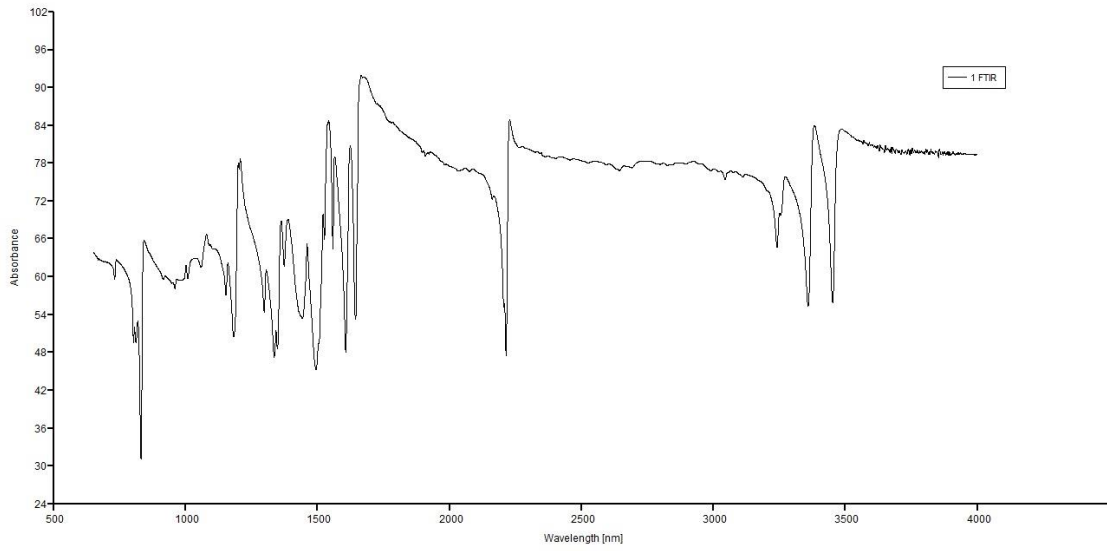
Ek Açıklamalar-C: Sentezlenen c numaralı bileşiğin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR Spektrumları



C.1. (c) nolu bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde ^1H NMR spektrumu

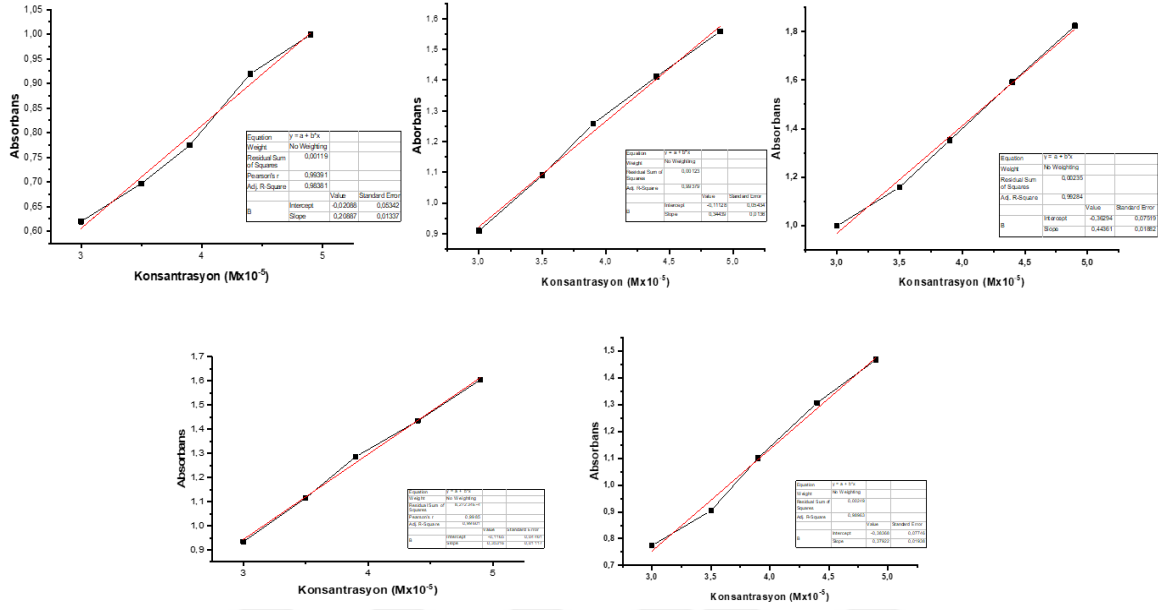


C.2. (c) nolu bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde ^{13}C NMR spektrumu

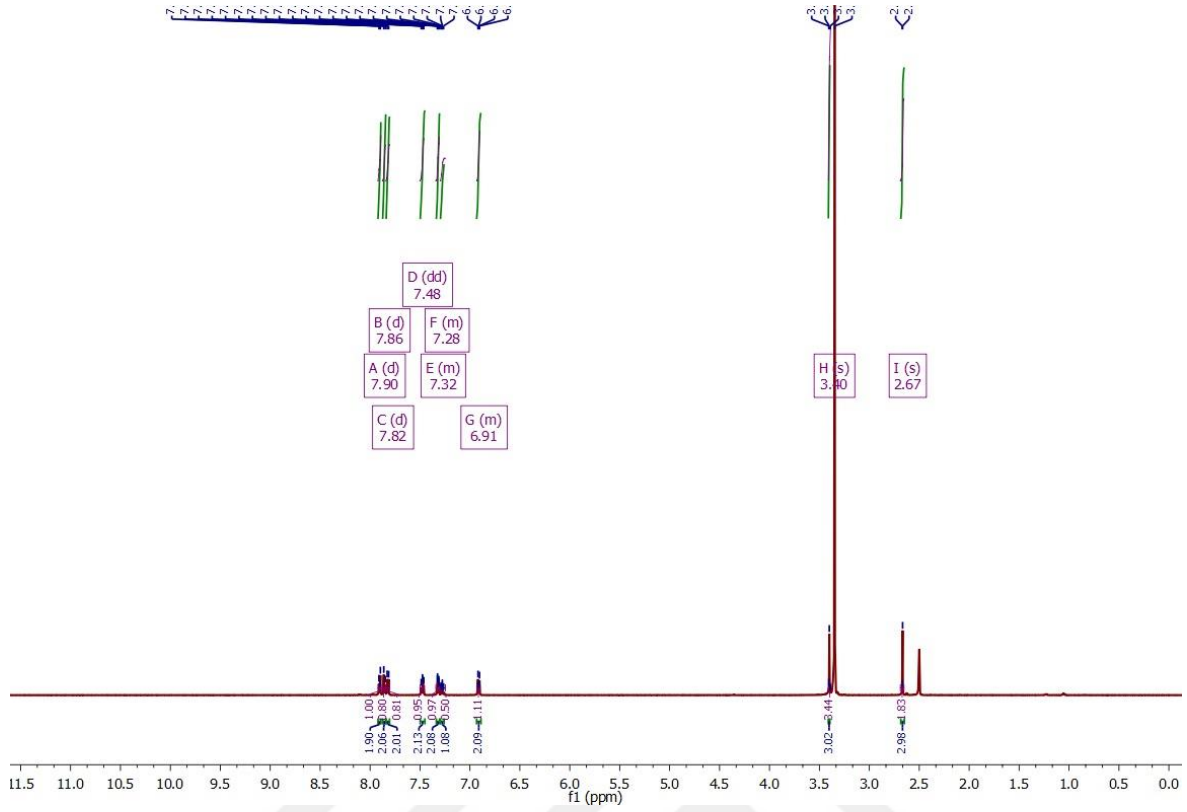


C.3. (c) nolu bileşğin FT-IR (ATR) spektrumu

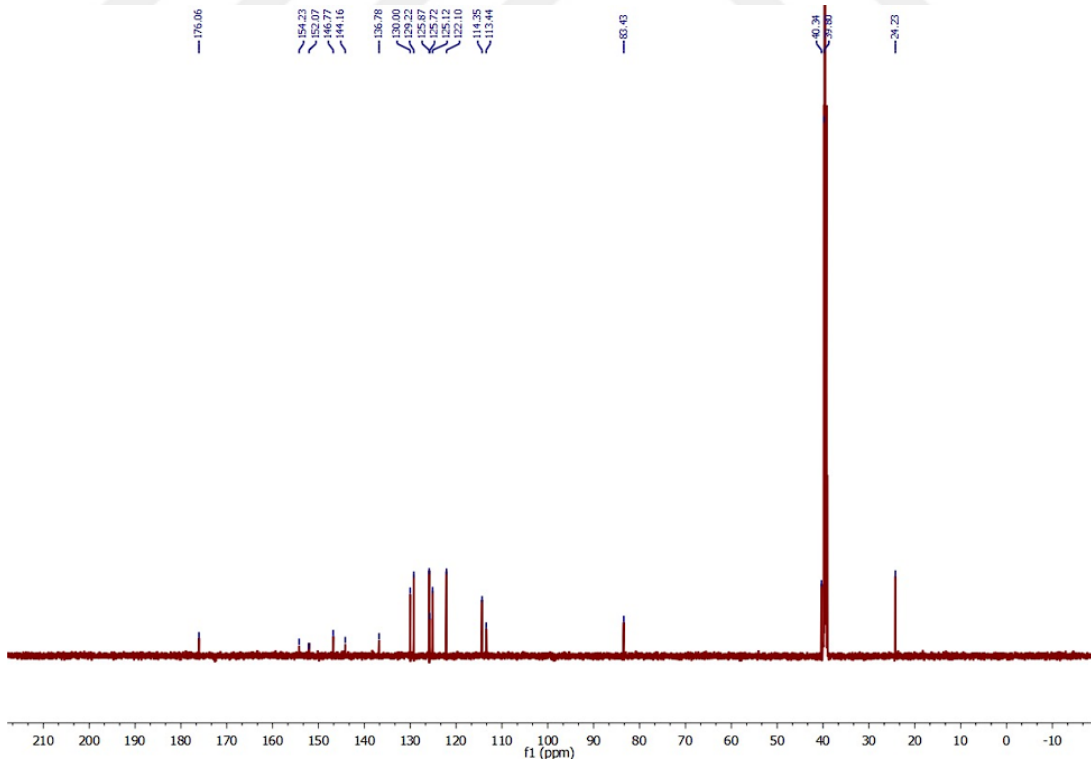
Ek Açıklamalar-D: Sentezlenen 3 numaralı bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS Spektrumları



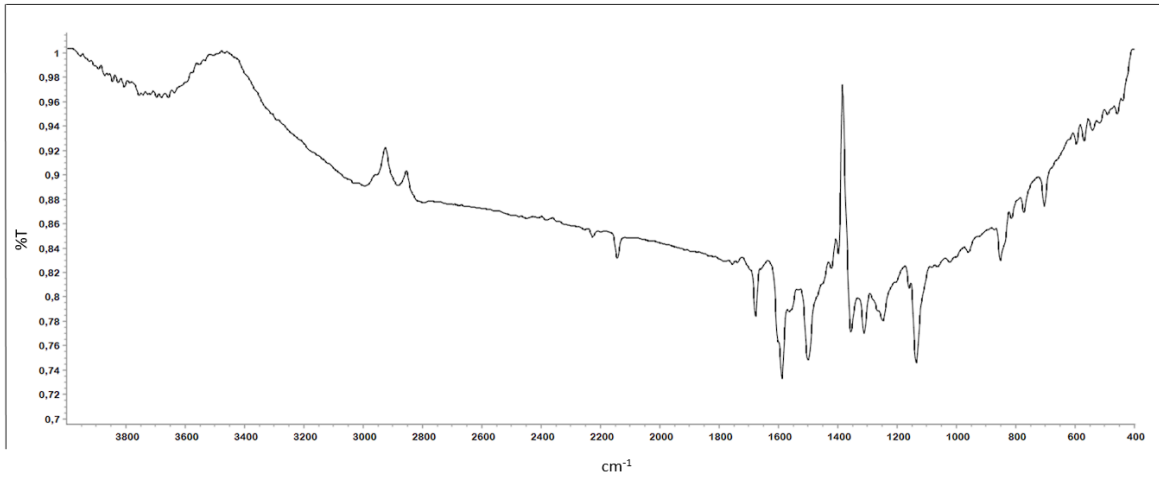
D.1. (3) nolu bileşiğin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) grafikleri



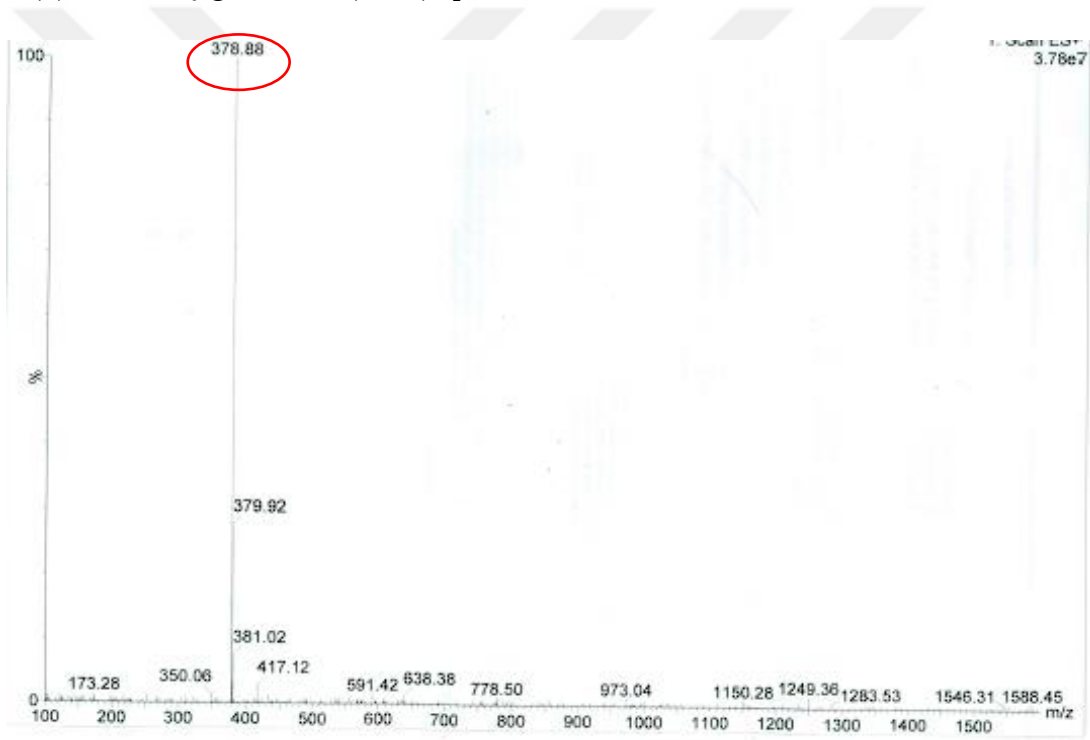
D.2. (3) nolu bileşiğin DMSO-*d*₆ çözücüsü içinde ¹H NMR spektrumu



D.3. (3) nolu bileşiğin DMSO-*d*₆ çözücüsü içinde ¹³C NMR spektrumu



D.4. (3) nolu bileşiğin FT-IR (ATR) spektrumu



D.5. (3) nolu bileşiğin AcN çözütüsü içinde LCMS spektrumu