

Kumarin-Tiyazol Temelli Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerin: Sentezi ve Spektroskopik
Özelliklerinin İncelenmesi

Ezgi İpek

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2017

Synthesis and Spectroscopic Characterization of New Disperse Azodyes Based on
Coumarin-Thiazole

Ezgi İpek

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

January 2017

Kumarin-Tiyazol Temelli Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerin: Sentezi ve Spektroskopik
Özelliklerinin İncelenmesi

Ezgi İpek

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

TÜBİTAK Tarafından 3001 Proje Kapsamında Desteklenmiştir

Ocak 2017

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ezgi İpek'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kumarin-Tiyazol Temelli Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerin: Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

İkinci Danışman:-

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Üye: Doç. Dr. Zeynel Seferoğlu

Üye: Yrd. 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, Müjgan Özkütük danışmanlığında hazırlamış olduğum Kumarin-Tiyazol Temelli Yeni Dispers Azo Boyarmaddelerin: Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı YL tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel ve etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik 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.

10/ 01/ 2017

Öğrencinin Adı Soyadı

Ezgi İpek

İmza

ÖZET

Bu çalışmada ilk basamakta bir seri 4-(7-*N,N*-dietilkumarinil/kumarinil)-2-aminotiyazol türevi sentezlendi. İkinci basamakta, ilk basamakta sentezlenen 4-(7-*N,N*-dietilkumarinil/kumarinil)-2-aminotiyazol bileşiğinden diazonyum tuzu elde edilerek çeşitli heterosiklik kenetlenme bileşenleri ile bir seri özgün heteroarilazo dispers azo boyarmaddeleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR (ATR), ¹H/¹³C-NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Bileşiklerin ısıl kararlılıkları için termal gravimetrik analizleri (TGA) yapıldı.

Elde edilen hedef azo boyarmaddelerin fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde incelenerek elektronik geçiş mekanizması ve renk-yapı ilişkisi aydınlatıldı. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin pH'a olan duyarlılıklarının ve prob olma potansiyellerinin araştırılması ve asit ve baza karşı davranışları belirlenerek potansiyel kemosensör olarak kullanımı için trifloroasetik asit (TFA) varlığında titrasyon çalışmaları Morötesi-Görünür Bölge (UV-GB) Spektroskopisi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmadde, heteroarilazo dispers boyarmaddeler, ısıl kararlılık, 2-aminotiyazol, 4-(7-*N,N*-dietilkumarinil/kumarinil)-2-aminotiyazol.

SUMMARY

In this study, as a first step one set 4-(7-*N,N*-diethyl coumarin/coumarinyl)-2-aminothiazole derivative is synthesized in second step, several heterocyclic coupling component and one batch genuine heteroarylazo dispers azo colorant are synthesized by getting diazonium salt from 4-(7-*N,N*-diethyl coumarin/coumarinyl)-2-aminothiazole which we synthesized in first step.

The structure of component which we synthesized is characterized by FT-IR(ATR), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR and mass spectroscopy methods. Thermal gravimetric analysis for thermal stability of the compounds (TGA) was performed.

Photophysical properties of azo dyes obtained object examined in solvents of different polarities electronic transition mechanism and color structure relationship as well as their sensitivity. Moreover probe the potential and acid-base behavior towards the trifluoroacetic acid for use in determining the potential chemosensors (TFA) titration study in the presence of UV-visible (UV-vis) was investigated by spectroscopy.

Keywords: Azo colorant, heteroarylazo dispers colorant, thermal stability, 2-aminothiazole, 4-(7-*N,N*-diethyl coumarin/coumarinyl)-2-aminothiazole.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesi sürecinde bana bilgi birikimi ve deneyimleri ile yol gösteren, hoşgörü ve sabrını esirgemeyen değerli Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu araştırmanın yürütülmesi için maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneylerin yürütülmesinde bilgi ve birikimiyle desteklerini esirgemeyen her konuda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Zeynel Seferoğlu'na ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kamuran Görgün'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her daim yanımda olan anneme, babama, kardeşime, Hakan Yıldız'a ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Renklendiricilerin Tanımı	3
2.2. Azo Bileşikleri	4
2.3. Azo Kromofom İçeren Bileşiklerin Bazı Özellikleri	5
2.3.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri	6
2.3.2. Azo-hidrazon tautomerisi	6
2.4. Bazı Azo Bileşiklerinin Sentezi	7
2.4.1. Monoazo boyarmaddeler	7
2.4.2. Dispers azo boyarmaddeler	8
2.4.3. Heterosiklik diazo bileşikleri	9
2.4.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri	10
2.4.5. Amino azo boyarmaddeleri	11
2.5. Tiyazol ve 2-aminotiyozollerin Literatürdeki Yeri	13
2.6. Kumarin Temelli Bileşikler	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	18

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

3.2. Kullanılan Cihazlar	18
3.3. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi İçin Yöntem	19
3.3.1. Heterosiklik aminlerden diazonyum tuzunun hazırlanması	19
3.3.2. Kenetlenme bileşen çözeltilerinin hazırlanması	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
4.1. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi.....	21
4.1.1. 1.Basamak: 3-asetilkumarin türevlerinin (3-asetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on ve türevleri) sentezi.....	21
4.1.2. 2. Basamak: α-bromokumarin türevlerinin (3-(2-bromoasetil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on ve türevleri) sentezi.....	21
4.1.2.1. <u>3-(bromoasetil)kumarin sentezi</u>	21
4.1.3. 3.Basamak: α-bromokumarin bileşiklerinden tiyazol türevlerinin (3-(2-aminotiyazol-4-il)-2 <i>H</i> -kromen-2-on ve türevleri) elde edilmesi	22
4.1.3.1. <u>3-(2-aminotiyazol-4-il)-2<i>H</i>-kromen-2-on sentezi</u>	22
4.1.3.2. <u>3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(<i>N,N</i>-diethylamino)-2<i>H</i>-kromen-2-on sentezi</u>	22
4.2. Hedef Azoboyar Bileşiklerin Sentezi	23
4.2.1.(<i>E</i>)-3-(2-((1,2-dimethyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2 <i>H</i> -chromen-2-one (6a) bileşiğinin sentezi	23
4.2.2.(<i>E</i>)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2 <i>H</i> -chromen-2-one (6b) bileşiğinin sentezi	24
4.2.3.(<i>E</i>)-3-(2-((2-phenyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2 <i>H</i> -chromen-2-one (6c) bileşiğinin sentezi	24
4.2.4.(<i>E</i>)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2 <i>H</i> -chromen-2-one (6d) bileşiğinin sentezi	25
4.2.5.(<i>E</i>)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2 <i>H</i> -chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine - 2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trione (6e) bileşiğinin sentezi.....	25

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

4.2.6.(E)-6-amino-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione (6f) bileşiğinin sentezi.....	26
4.2.7.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6aN) bileşiğinin sentezi	26
4.2.8.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6bN) bileşiğinin sentezi.....	27
4.2.9.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6cN) bileşiğinin sentezi	27
4.2.10.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6dN) bileşiğinin sentezi	27
4.2.11.5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (6eN) bileşiğinin sentezi.....	28
4.2.12.(E)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione (6fN) bileşiğinin sentezi	28
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	29
5.2. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Aside Karşı Duyarlılık Çalışmaları.....	39
5.3. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Baza Karşı Duyarlılık Çalışmaları	47
5.4. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Termogravimetrik Analizleri (TGA)	57
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
6.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	60
6.1.1. 6a yapısının aydınlatılması.....	60
6.1.2. 6b yapısının aydınlatılması.....	61
6.1.3. 6c yapısının aydınlatılması.....	62
6.1.4. 6d yapısının aydınlatılması.....	64
6.1.5. 6e yapısının aydınlatılması.....	65

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
6.1.6. 6f yapısının aydınlatılması	66
6.1.7. 6aN yapısının aydınlatılması	67
6.1.8. 6bN yapısının aydınlatılması	68
6.1.9. 6cN yapısının aydınlatılması	69
6.1.10. 6dN yapısının aydınlatılması	70
6.1.11. 6eN yapısının aydınlatılması	72
6.1.12. 6fN yapısının aydınlatılması	73
6.2. Azo Boyarmaddelerin Belirlenen Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	74
6.3. Azo Boyarmaddelerin Maksimum Absorbsiyon Dalga Boyları Üzerine Asidokromik Özelliklerin İncelenmesi	77
6.4. Azo Boyarmaddelerin Maksimum Absorbsiyon Dalga Boyları Üzerine Bazik Özelliklerin İncelenmesi	78
6.5. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerin Termogravimetrik Analizleri (TGA)	80
KAYNAKLAR DİZİNİ	82
EK AÇIKLAMALAR	91
Ek Açıklama-A: FT-IR(ATR) Spektrumları	91
Ek Açıklama-B: ¹ H-NMR Spektrumları	103
Ek Açıklama-C: ¹³ C-NMR Spektrumları	115
Ek Açıklama-D: LC-MS Spektrumları	126

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. C.I Dispers Turuncu 25	7
2.2. Dispers azo boyarmadde East HTP Violet 310	9
2.3. Amino azo boyarmaddelerin genel yapısı	11
2.4. Sülfatiazol, ultraseptil ve süksonilsülfatiazolün yapı formülleri	13
2.5. Penisilinin yapı formülü	14
2.6. Biyolojik aktiviteye sahip bazı 2-aminotiazol bileşikleri (Reshma,2014).	14
2.7. Kumarin türevlerinin sentez yöntemleri	15
2.8. Lazer boyası olarak kullanılan bazı ticari 3-heteroaril-7-(diethylamino) kumarin bileşikler	16
2.9. Bazı kumarin türevi ilaçlar.	16
5.1. Azo boyarmaddenin genel formülü ve kenetlenme bileşenleri	29
5.2. 6a bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	31
5.3. 6b bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	31
5.4. 6c bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	32
5.5. 6d bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	33
5.6. 6e bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	33
5.7. 6f bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	34
5.8. 6aN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	35
5.9. 6bN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	35
5.10. 6cN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	36
5.11. 6dN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	37
5.12. 6eN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	38

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Sekil

Sayfa

5.13. 6fN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları	39
5.14. 6a bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	40
5.15. 6b bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	40
5.16. 6c bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	41
5.17. 6d bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	42
5.18. 6e bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	42
5.19. 6f bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	43
5.20. 6aN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	44
5.21. 6bN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 80 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	44
5.22. 6cN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 80 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	45
5.23. 6dN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	46
5.24. 6eN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorbans şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	46

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.25. 6fN bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içindeki çözeltisine CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 µl CH ₂ Cl ₂ +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.	47
5.26. 6c bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	48
5.27. 6c bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	49
5.28. 6c bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	50
5.29. 6d bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	50
5.30. 6d bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	51
5.31. 6d bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	52
5.32. 6cN bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	53
5.33. 6cN bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	54
5.34. 6cN bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları.....	55
5.35. 6dN bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları.....	55
5.36. 6dN bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları.....	56
5.37. 6dN bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları.....	57
5.38. Sübstitüye olmayan kumarin halkası içeren bileşiklerin TGA eğrileri	59
5.39. Sübstitüye olmayan kumarin halkası içeren bileşiklerin TGA eğrileri	59
6.1. 6e ve 6f kodlu bileşiklere ait tautomerik formları.....	76
6.2. 6a'in protonlanmış azo formu ve rezonans yapıları.....	77
6.3. 6d'nin protonlanmış azo ve hidrazon formu ve rezonans yapıları.....	78
6.4. 6c ve 6cN kodlu bileşiklerin deprotonasyonu ve anyonik formu.....	79
6.5. 6d ve 6dN kodlu bileşiklerin deprotonasyonu ve anyonik formu.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Sentezlenen boyarmaddelerin fotofiziksel verileri	30
5.2. Sentezlenen 6c , 6d , 6cN ve 6dN boyarmaddelerin baza karşı absorpsiyon özellikleri.....	48
5.3. Bileşiklerin termal bozunma (Td) sıcaklıkları.....	58

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

NH₄OH

CHCl₂

Δ

CHCl₃

λ_{max}

ε

HNO₂

π

Na₂CO₃

NaNO₂

H₂SO₄

Açıklama

Amonyum Hidroksit

Diklorometan

Isı

Kloroform

Maksimum absorpsiyon dalga boyu

Molar Absopsiyon Katsayısı

Nitröz asit

Pi

Sodyum Karbonat

Sodyum Nitrat

Sülfirik Asit

Kısaltmalar

A

pH

C

DCM

DMSO

E.N

EtOH

FT-IR

HCl

İTK

K

I

MS

MeOH

μM

MK

Açıklama

Absorpsiyon Maksimumu

Asitlik Değeri

Çözeltinin Konsantrasyonu

Diklorometan

Dimetilsülfoksit

Erime Noktası

Etanol

Fourier Transform Infrared

Hidroklorik Asit

İnce Tabaka Kromatografisi

Kelvin

Kuartz Küvetin Işık Yolu (cm)

Kütle Spektroskopisi

Metanol

Mikromolar

Molekül Kütlesi

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ(devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
NLO	Nonlinear Optik
nm	Nonometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
KOH	Potasyum Hidroksit
Td	Termal Bozunma Sıcaklığı
TG/DTA	Termogravimetri/Türevsel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
TFA	Trifloroasetik Asit
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günümüzde elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü polyester elyaf oluşturmaktadır. Polyester elyafın bu kadar çok kullanılması yeni dispers azo boyaların sentezi ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Bu amaçla birçok sayıda dispers azo boyarmadde sentezlenmiştir. Elde edilen dispers azo boyarmaddelerde sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar verirken mavi ve mor renk aralığında donuk renkler oluşturmaktadır. Bu nedenle mavi ve mor renk aralığındaki yeni mono azo dispers boyarmaddelerin sentezinde yoğun çalışmalar sürmektedir. Heterosiklik kenetlenme bileşenlerinin kullanılmasıyla özellikle sarı, turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Heterosiklik aminler ile sentezlenen azo boyarmaddeler karboksilik kökenli olanlarına göre daha yüksek boyama gücüne sahip olmakta daha parlak ve batokromik renkler vermektedir.

Heterosiklik bileşiklerin kimyasında önemli bir rolü olan tiyazol halkası birçok biyolojik aktif molekülün yapısında bulunmaktadır. Tiyazol farmakolojik etkileriyle kara ve deniz bileşiklerinin çoğunda mevcuttur. Farklı konumlarda da türevlendirilen 2-aminotiyazol türevleri medisinale kimyada çok önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda 2-aminotiyazol ve türevlerinin kullanıldığı çok sayıda azo boyarmadde sentezlenmiştir. Özellikle dispers azo boyarmaddeleri geliştirme çabalarında 2-aminotiyazol mükemmel renk, yıkama haslığı ile tiyazol halkalı kenetlenme bileşiği olarak öne çıkmıştır. Yeni türevlerinin sentezlenmesi renk aralıklarının artmasına katkı sağlamaktadır.

Kumarin ve türevleri farmakolojik olarak önemli heteroaromatik halka içeren iskeletlerden biri olup mantarlar, tümörler, virüsler'e karşı önemli biyolojik aktivite gösteren bileşiklerdir. Biyolojik aktivitelerin dışında organik heterosiklik boyarmaddelerin de önemli bir sınıfını oluşturan kumarin ve türevleri parfüm, kozmetik, ilaç ve lazer boyalar olarak kullanılma potansiyeline de sahiptir.

Bu çalışmada 4-(7-*N,N*-diethylkumarinil\kumarinil)-2-aminotiyazol türevi sentezlenmiştir. İkinci basamakta ilk basamakta sentezlenen bileşikten diazonyum tuzu elde edilerek çeşitli heterosiklik kenetlenme bileşenleri ile heterilazo dispers azo boyarmaddeler

sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerde florofor\kromofor grup olarak kumarin halkası seçilmiş ve kumarinin 7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubunun bağlanmasıyla yapının fotofiziksel özelliklerinin artması amaçlanmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR (ATR), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen heterilazo boyarmaddelerin fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde incelenmiştir. Sentezlenen hedef azo boyarmaddelerin asit ve baza karşı davranışları belirlenerek potansiyel kemosensör olarak kullanımı araştırılmıştır. Bileşiklerin ısısal kararlılıkları için TG analizleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Renklendiricilerin Tanımı

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgedeki (400-700 nm) ışığı tamamen ya da kısmen soğurma yeteneğine sahip olan maddelerdir.

Organik bileşiklerin hemen hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Ancak, absorblanan ışığın frekansı görünür bölgede olması gerekmekte olup bu durum çok az organik maddede gözlenmektedir. Bir bileşiğin renkli olabilmesi için konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Bileşiğin yapısında bulunan konjuge çift bağ sayısı arttıkça boyarmadde de renkler batokromik bölgeye kaymaktadır. Yapısında N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerin bağ yapmamış elektronlarının uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de gözlenmektedir. Renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özellik bu uyarılmalardır. Ayrıca bileşikteki elektron delokalizasyonu yapının düzlemselliğine paralel bir şekilde artmaktadır. Dolayısıyla elektronların uyarılması sonucu orbitaller arasındaki geçişi ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ gibi) kolaylaştırır ve bu durum renk oluşumunu olumlu şekilde etkiler.

Renklendiriciler, genel anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan, yoğun renkli kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddelerin tersine, çözünmeyen bileşikler olan pigmentler, katı asıltı (süspansiyon) oluşturarak uygulanırlar. Bunlar daha çok boya imalinde, baskı mürekkeplerinde ve plastiklerde kullanılır. Pigmentlerin organik ya da inorganik birçok örneği vardır; organik pigmentler inorganik pigmentlere göre daha parlak ve dayanıklıdır. Pigmentlerin özellikleri yalnızca kimyasal bileşimlerinin dışında, pigmenti oluşturan parçacıkların büyüklüğü ve biçimi gibi fiziksel etkenlere bağlı olarak da değişir. Kırmızı, turuncu ve sarı renkler veren azotlu bileşikler organik pigmentlerin en önemli üyeleri arasında yer alan azo pigmentleridir.

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşim yapabilen renklendiricilerdir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir. Boyarmaddeler,

kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflara ayrılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler; azo, antrakinin, polimetin, arilkarbonyum, ftalasiyanin, nitro ve sülfürboyalari olarak sekiz sınıfa ayrılmaktadır. Uygulama yöntemlerine göre boyarmaddeler; Anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyalar olarak sınıflandırılmaktadırlar.

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellik göstermeleri nedeniyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi. Ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir (Gordon ve Gregory, 1983).

2.2. Azo Bileşikleri

Azo bileşiklerde, iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmıştır. Azo bileşikleri konjugasyonu arttığından dolayı da genellikle parlak renkli bileşiklerdir. π elektronlarının delokalizasyonu arttığından, dolayı ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelmektedir. Azo bileşikleri, daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri parlak renkli bileşikler oldukları için boya olarak çok sık kullanılırlar (Solomons ve Fryhle, 2002).

Geçen otuz yılda, temeli heterosiklik sistemlere dayanan azo boyarmadde kimyası alanında önemli gelişmeler elde edilmiş olup bu tür türevlerin sentez çalışmaları rapor edilmiştir (Annen vd., 1987).

Heterosiklik temelli azo boyarmaddeleri, poliester tekstil dışında, fotodinamik terapi, lazerler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarında yararlanılması bakımından da önemlidir (Stenberg ve Dolphin, 1990; Gregory, 1994).

Azo bileşiklerinden, boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal da olarak yararlanır. Son zamanlarda, pek çok önemli

çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafızaya ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Liu ve Hashimoto, 1990). Bu bileşikler mekanistik ve sentetik olarak organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Little ve Venegas, 1978; Hashim, 1996).

Azo boyarmaddeleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da kullanımları bulunmaktadır. Tıp alanında kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici olarak, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amiloid büyüklükleri saptamakta kullanılır (Bair, 1995).

Azo bileşiklerinin yararlı kullanımlarının dışında sağlık açısından zararlı olduğunu durumlarda vardır. Basit azo benzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerinde yapılmış bilimsel denemeleri bulunmaktadır (Hashimoto, 1977).

2.3. Azo Kromofom İçeren Bileşiklerin Bazı Özellikleri

Kimyasal yapılarına göre azoboyarmaddeleri boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddelerinin kolaylıkla elde edilebilmesi, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler olması, tüm renk aralığını kapsamaması, boyama güçlerinin yüksek olması ve haslık özelliklerinin iyi olmasından dolayı önemlidirler. Aynı zamanda azo boyarmaddelerin uygun ara ürünlerden elde edilebilmesi onların her kullanımda tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır.

Bununla dışında azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinin boyarılarıyla karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renkte olma eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler (Gordon ve Gregory, 1983). Özellikle mavi renk tonu alanında son zamanlarda yapılan araştırmalar bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Azo boyarmaddeleriyle ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır.

Azo boyarmaddeleri yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır.

Tüm azo boyarmaddeleri azo gruplarına bağlı en az bir, daha sık olarak iki tane aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla cis formundan daha kararlı trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir (Gordon ve Gregory, 1983; Ertan, 2000; Cheon vd., 2002).

2.3.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Boyarmadde olarak kullanımları açısından aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların oluşumu, renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişme, pH indikatörü olarak kullanımda yarar sağlamaktadır. Ancak, bu durum elyaf boyamada kullanılan boyarmaddeler için istenmeyen bir durumdur.

Haselbach, azo kromojende azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin daha batokromik olduğunu göstermiştir (Elnagdı ve Osman, 1973). Azo grubu üzerinde protonlama $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.

2.3.2. Azo-hidrazon tautomerisi

Azo-hidrazon tautomerisi gösteren bileşiklerde hangi tautomerin baskın olacağı tautomerlerin göreceli termodinamik kararlılıklarına bağlıdır (Antonov ve Stoyanov, 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi çözücü, sıcaklık, pH, elektronik ve sterik etkilere bağlı olduğu gibi uygulanacak elyafın hidrofobik ve hidrofilik oluşuna göre de değişmektedir. Bu değişme çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen vd., 1984; Nikolov vd; 1981; Wang, 1990, 1992; Cheng vd., 1986; Cee ve Lycka, 1988; Peng ve Gao, 1990, 1991, 1992).

2.4. Bazı Azo Bileşiklerinin Sentezi

Azo boyarmaddelerin sentezinde azo grubunun oluşturulması ve üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezler olarak iki ayrı yöntem uygulanabilir. Aşağıda belirtildiği gibi bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

- Diazo-Kenetleme reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu olarak sınırlandırılabilir.

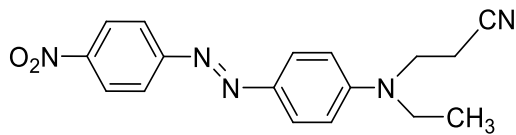
Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan bazı sentez yöntemleri:

- Korunmuş amino gruplarının açılması

Aşağıda çalışma ile ilgili olan bazı önemli azo yapıları hakkında bilgiler verilmiştir.

2.4.1. Monoazo boyarmaddeler

A→ E şeklinde sembolize edilebilen boyarmaddelerin tümü bu sınıftandır. Örnek olarak disperse orange 25 boyası, 5° C'den daha az sıcaklıkta, sulu HCl ve NaNO₂ kullanılarak 4-nitroanilin diazolanması ve N-etil-N-β-siyanoetilanilin ile kenetlenmesiyle oluşmuştur (Şekil 2.1) (Christie, 2001).



Şekil 2.1. C.I Dispers Turuncu 25

Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksler, kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Boyarmadde olarak kullanılan azo bileşiklerinin metal içeren bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand olarak görev yaptığı bilinmektedir. Metal(II)- azo kompleksleri, ışığa karşı daha kararlı olmaları, sübstituent gruba bağlı olarak dalga boyu kontrollerinin daha kolay yapılabilmesi, çok iyi termal kararlılığa sahip olmaları ve birçok

organik çözücüdeki çözünürlüklerinin iyi olmasından dolayı son zamanlarda ilgi çekmektedirler (Huang vd., 2005).

2.4.2. Dispers azo boyarmaddeler

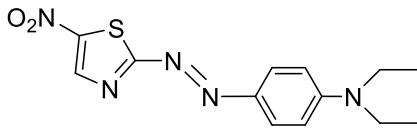
Dispers boyalar esas olarak iyonik olmayan monoazo fonksiyonel grup kromoforudur ve antrakinin alt grubunu içermektedir. Binlerce azo dispers boya vardır çünkü diazonyum iyonunun benzer kavrama ve sayısız değişme ve özelliği vardır (Broadbent, 2001). Son zamanlarda heterosiklik amino esaslı azoboyalar yaygın parlak renkler üretmek için kullanılmıştır (Towns, 1999; Maradiya ve Patel, 2001).

Tekstil endüstrinde elyaf üretiminin artması, yeni dispers boyarmaddelerin sentezlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Dispers azoboyarmaddeler iyi haslık özelliklerine sahip olması ve üretiminin ucuz olması nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir.

Kenetlenme ve diazo bileşenin her ikisinin de heterosiklik halkalardan oluşması sonucunda elde edilen hetarilazo dispers boyarmaddelerin renk, ışık ve yıkama haslıkları karbosiklik benzerlerine göre daha iyidir (Zollinger, 2003). Ayrıca heterosiklik halkalar içeren azo boyarmaddelerin renk aralıkları daha geniş ve daha parlaktır. Bu nedenle son yıllarda heterosiklik azo boyarmadde sentezinde diazo bileşeni olarak 2-aminotiyazol ve türevlerinin kullanıldığı çok sayıda azo boyarmaddeler sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir (Halas ve Waring 1990; Hunger, 2003).

2-aminotiyazol halkasını içeren dispers azo boyarmaddeler diğer hetarilazo boyarmaddelere göre kırmızıdan yeşil ve mavi aralığına kadar değişen daha parlaka ve güçlü renk tonlarına sahiptir. Son yıllarda özellikle, dispers azo boyarmaddeleri geliştirme çalışmalarında mükemmel renk, yıkama ve süblümasyon haslığı ile tiyazol halkası öncü diazo ve kenetlenme bileşeni olarak öne çıkmaktadır (Abdel-Latif vd., 2004; Gupta vd., 2013). Bu tür özellikler tiyazol halkasına bağlı olan donör ve akseptör grupların kromofor üzerine etkisiyle açıklanmaktadır.

Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin iyi olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri nedeniyle diğer boyarmadde sınıflarına göre daha çok tercih edilmektedirler. 1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarmaddeler, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece dispers azo boyarmaddeleri kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin %70'den fazlasını da monoazo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Özellikle heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminotiyazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers azo boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır (Shuttleworth ve Weaver, 1982). Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu sınıfın en basit ticari ürünü EastmanViolet 310'dur (Şekil 2.2) (Abdel-Latif vd., 2004; Gupta vd., 2013).



Eastman HTP Violet 310

Şekil 2.2. Dispers azo boyarmadde East HTP Violet 310

2.4.3. Heterosiklik diazo bileşikleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilir.

Diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile *N*- β -siyanoetil, *N*- β -hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renk veren dispers boyarlar elde edilmiştir. (Peters ve Gbadamosi 1992). 2- Aminobenzotiyazolün iki

izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğu kaydedilmiştir (Peters vd., 1992). Diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin de benzer özellikte olduğu belirtilmiştir (Peters vd., 1995).

Tekstil uygulaması için teknik olarak ilgili çoğu heterosiklik azo boyarmaddeler, diazolanabilen bir amino grubu ve bir kükürt atomunun direkt bağlı olduğu heteroatomun 5 üyeli halkaları içeren diazo bileşenlerinden elde edilmiştir. Bu halka aynı zamanda bir ya da iki nitrojen heteroatomuna sahip olabilir ve başka bir aromatik halka ile birleştirilebilir. Bunun farklı yapıları aşağıda belirtilmiştir (Towns, 1999).

- (benzo)tiyazoller
- (benz)izotiyazoller
- tiyadiazoller
- tiyofenler

2.4.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbüterik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982; Dawson, 1983). Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azo piridon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler (Peng ve Gao, 1990). Diğer taraftan son yıllarda bazı tiyofen ve tiyazol türevlerinin kenetlenme bileşeni ve heterosiklik amin olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Yen ve Wang, 2004).

Bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğu kaydedilmiştir (Sabnis ve Kazemi, 1991; Sabnis ve Rangnekar, 1990).

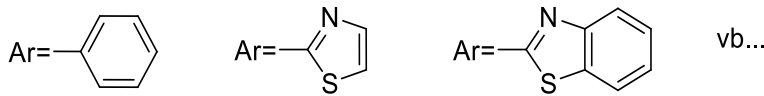
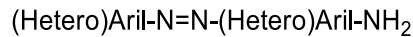
Ho ve Wang (1995) çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol'den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliestere uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir.

Bello (1995) diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı *N*-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

Naik ve Desai (1990) amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması, bazı karboksilik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedir.

2.4.5. Amino azo boyarmaddeleri

Amino azo boyarmaddeleri, amino grubunun azo yapısındaki aromatik halkanın benzen veya heteroaromatik olmasına, sayısına bağlı olarak sentezlenebilirler. Yani, elde edilebilir amino azo boyarmadde yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Amino azo boyarmaddelerin genel yapısı

Bir amino grubu içeren aminoazobenzen (Brian vd; 1978) kenetlenme bileşeni dis-, tris- ve tetrakisazo amino boyarmaddelerinin sentezinde ara bileşik olarak kullanılır. Aromatik halkada süstitüent içeren amino azobenzen türevlerinin literatürde sentezi sınırlıdır ve bunların bazı yapılarının gen mutasyonu ve kanserojen etkilerinden bahsedilmektedir (Hamilton ve Aaltonen, 1975; Sasaki ve Yoshida, 1935; Hartwell, 1941; Kojima vd; 1991; Longstaff, 1983).

Zadrozna ve Kaczorowska (2008) 2-aminobenzotiyazoller ile anilinin kenetlenmesinden elde edilen 4-(2-hetereoaril)diazoaminobenzen maddelerini sentezleyip, bunlardan NLO özellikte olan bisfenol polimeri üzerinde yeni bis azo kromoforunu kolay bir yolla oluşturmuşlardır.

2-aminotiyazol içeren mono dispers boyaların, kenetlenme bileşeni olarak çeşitli anilin türevleri kullanılarak hazırladılar. Bu boyaların FT-IR(ATR), UV-GB ve elementel analizlerini yapmışlar ve boyama performansını, selüloz triasetat ve naylon fiberlerini değerlendirmişlerdir (Maradiya ve Patel, 2002).

Azo dispers boyaları türevleri, diazo bileşenleri olarak aminotiyazol türevleri diazolama ile *N,N*-dietilanilin, 2- anilinoetanol ve *N*-fenil-2,2-iminodietanol kenetlenerek sentezlediler. Bu boyaları UV-GB, FT-IR(ATR) ve ¹H-NMR spektroskopisi teknikleri yoluyla karakterize etmişler ve yüksek verimde hazırlamışlardır (Yazdanbakhsh vd., 2010).

Tiyazol ve onun türevleri, yıllardır merak uyandırmasıyla dikkat çekmiştir. Çünkü farklı alanlarda çok yönlü uygulamaları vardır. Aynı zamanda tiyazol türevleri, boyaların tüm çeşitlerinin özellikle azo boyaların hazırlanmasında kullanılmış yaygınlıktadır. Azotiyazol gibi 5 üyeli heterosiklik azo boyalar benzoid boyalara kıyasla batokromik absorpsiyonu ve çevre dostu oldukları için büyük öneme sahiptir (Yazdanbakhsh vd; 2010).

Matsui vd. (1998) perfloroalkil sübstitüeli benzotiyazoil bisazo boyalarının, alkil türevleriyle karşılaştırıldığında daha büyük batokromiklik ve daha yüksek erime gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu bisazo boyaların iyi iki ayrı renk gösterdiğini söylemişlerdir. Batokromik benzotiyazol bisazo boyaların çözünürlüğünü benzotiyazolün 6 konumunda bir perfloroalkil grubunun katılmasından geliştirmişlerdir.

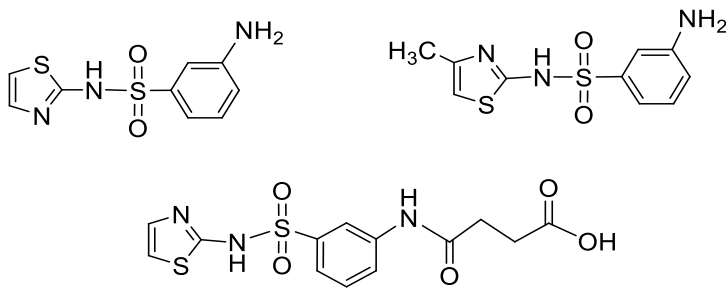
Joshi ve Jauhari (2011) basit AAB (4-Arilazo-1,3-benzendiamin) boyalarının boyama özelliklerini poliester ve naylonun polarize boyalarıyla karşılaştırmışlardır. Kolay bir reaksiyon olarak kullanılan üretilmiş diazo bileşenlerinin, pembe dispers boyalarını sarıya dönüştürmekte kullanılabiliyor olduğunu belirtmişlerdir. Kumaşlara boyamada parlak ışık haslığı ve çok iyi yıkama haslığına sahiptir.

2.5. Tiyazol ve 2-aminotiyozollerin Literatürdeki Yeri

Nitrojen içerikli heterosiklik bileşikler, farmakolojik özelliklerinden dolayı aromatik heterosiklik yapıların önemli bir sınıfını teşkil ederler (Katritzky vd., 2011). Bu bileşikler fonksiyonel grupların çeşitliliğine sahip olup ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin omurgasını oluşturur (Corbella-Pane vd., 2006; Konishi vd., 2010). Tiyazol halkası, heterosiklik bileşiklerin kimyasında önemli bir rol oynar ve biyolojik olarak aktif moleküllerin sayılarının yapısında bulunur (Baumann, 2011, 2013).

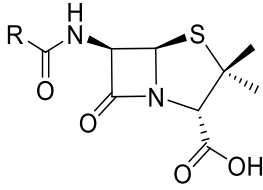
Tiyazol, beş üyeli heterohalkalı aromatik bir bileşik olup, çok sayıda doğal ve sentetik yapının içerisinde bulunmaktadır. Doğal olarak, tiyazol farmakolojik etkileriyle kara ve deniz bileşiklerinin çoğunda mevcuttur. Tiyazol'un kendisi doğada serbest olarak bulunmamasına rağmen, tiyazol halkası peptil alkaloidleri ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunmaktadır (Kikelj ve Urleb, 2002).

Tiyamin (B1 vitamini) ve penisilin gibi biyolojik aktif doğal bileşiklerin yanı sıra sentez yoluyla elde edilen sülfatiyazol (2-p-aminobenzensülfonamidotiyazol), ultraseptil (4-metil-2-p-aminobenzensülfonamidotiyazol) ve süksionilsülfatiyazol grubundaki gibi ilaç aktif maddelerinin ana iskeletinde tiyazol halkası bulunmaktadır (Şekil 2.4) (Chaskar vd., 2011).



Şekil 2.4. Sülfatiyazol, ultraseptil ve süksionilsülfatiyazolün yapı formülleri

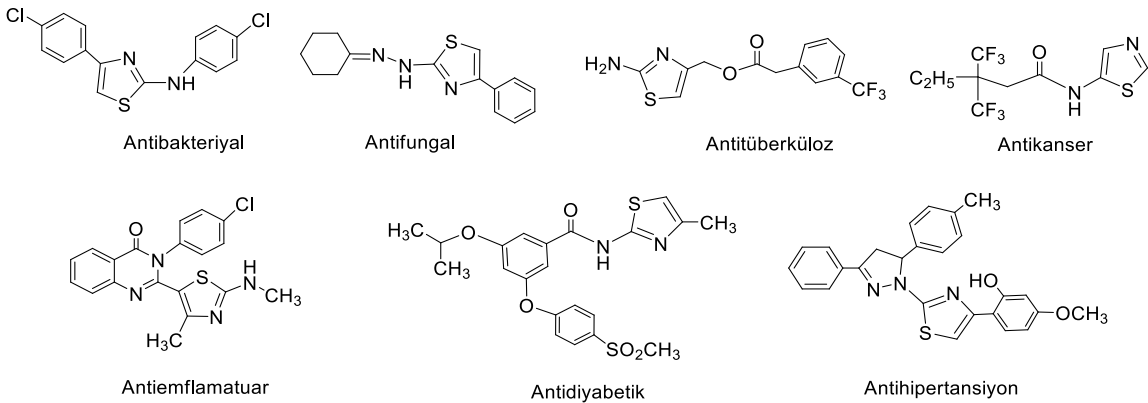
Penisilin'in doğal yapısında da tiyazolidin (indirgenmiş tiyazol) halkası bulunmaktadır. R grubu değişik alınarak farklı tiyazol türevleri elde edilebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Penisilin yapı formülü

Ayrıca tiyazolun önemli bir türevi olan 2-aminotiyazol, ilaç tasarımının gelişmesinde öncülük etmektedir. Halka üzerinde farklı konumlarda farklı süstitüentlerden bitişirilerek türetilmiş olan 2-aminotiyazol tabanlı bileşikler, bazı önemli farmakolojik ve biyolojik aktiviteler gösterir (Kaupp vd., 2004).

Sentetik süstitüe 2-aminotiyazol türevleri medisinal kimyada Antibakteriyel (Shih vd., 2004; Chiba vd., 2009), antifungal (Logu vd., 2005; Bharti vd., 2010), antitüberküloz (Guru Row vd., 2012; Shiradkar vd., 2007), anti-HIV (Bell vd., 1995; De Clercq vd., 2007), anti-inflammatuar (Bhati vd., 2007; Gupta vd., 2012), antiprotozal (Gupta vd., 2012), potentpoly(ADP-ribose)polymerase-1 inhibitor (Cao vd., 2009), sinirkoruyucuantioxidant (Shih vd., 2004), antikonsulsant (Alkskas vd., 2009), antikanser (Luzina ve Popov, 2009; Boykin vd., 2009), antidiyabetik (Chiba vd., 2009), ve antihipertansiyon (Abdalla vd., 2008) aktivitelerine sahip tiyazol türevleri bulunmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Biyolojik aktiviteye sahip bazı 2-aminotiyazol bileşikleri (Reshma,2014).

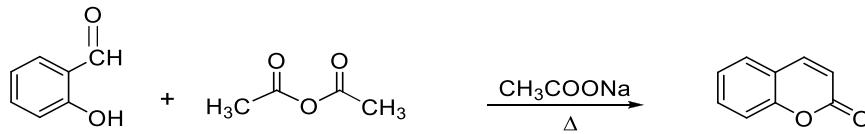
Ayrıca 2-aminotiyazol halka sistemi alerji (Hargrave vd., 1983), yüksek tansiyon (Patt vd., 1992), şizofreni (Jean vd., 1990), bakteriyel (Tsuji ve Ishikawa, 1994), ve HIV (Bell vd., 1995) enfeksiyonlarının tedavisinde ve ilaç geliştirilmesinde uygulanan faydalı bir yapı elemanıdır. Aminotiyazoller adenosin anrogonist reseptörlerinin (Van Muijlwijk-

Koezen vd., 2001), yeni bir sınıfı olarak östrojen reseptör (Fink vd., 1999) ligantlarının yeni bir sınıfı olduğu bilinmektedir.

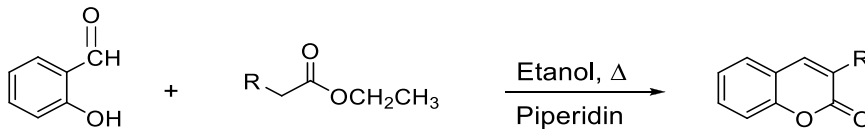
2.6. Kumarin Temelli Bileşikler

Farmakolojik olarak önemli heterosiklik içeren iskeletlerden biri olan kumarin, 1820’li yıllarda tonka fasulyesinden izole edilmiştir (Murray vd., 1982). Kumarin türevlerini elde etmek için çeşitli yöntemler vardır; Bu reaksiyonlardan bazıılarını, klasik Pechmann (De ve Gibbs, 2005), Claisen (Panetta ve Rapoport, 1982; Musiliyu vd., 2008), Perkin (Johnson, 1942), Knoevenagel (Bogdal, 1998) ve Wittig (Yavari vd., 1998) reaksiyonları içermektedir. Kumarin sentetik olarak ilk 1868’de Perkin sentezi ile elde edilmiştir. 1920’den sonra Pechman kondenzasyonu ile 4-sübstitüye ve Knoevenagel kondenzasyonu ile 3-sübstitüye kumarin türevleri sentezlenmeye başlamıştır (Şekil 2.7) (Demchenko, 2010).

Perkin sentezi

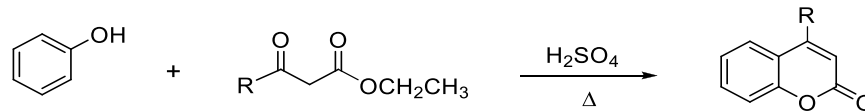


Knoevenagel kondenzasyonu



R: COOR, CN

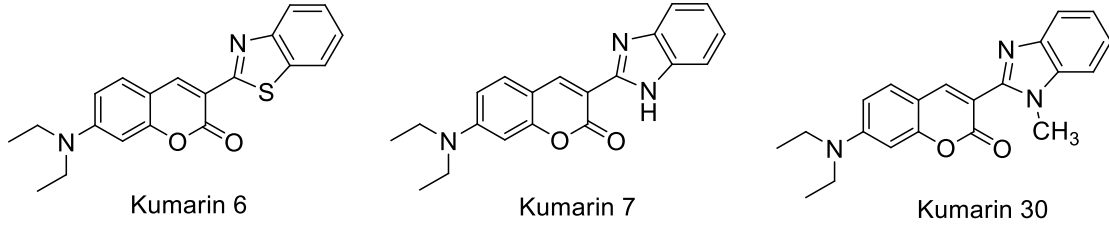
Pechman kondenzasyonu



Şekil 2.7. Kumarin türevlerinin sentez yöntemleri

Kumarinler, doğal ürün modifikasyonu ve sentetik kimya alanlarında da önemli heterosiklik bileşiklerdir (Lei vd., 2015). Kumarin ve türevleri birçok doğal kaynaklarda özellikle yeşil bitkilerde tespit edilmiştir. Organik heterosiklik boyarmaddelerin önemli bir sınıfı oluşturan kumarin türevleri parfümler, sigara, kozmetik, ilaç, optik parlaticılar, gıdalara katkı maddesi ve floresans lazel boyalar olarak kullanılmaya potansiyeline sahiptir (Noroozi-

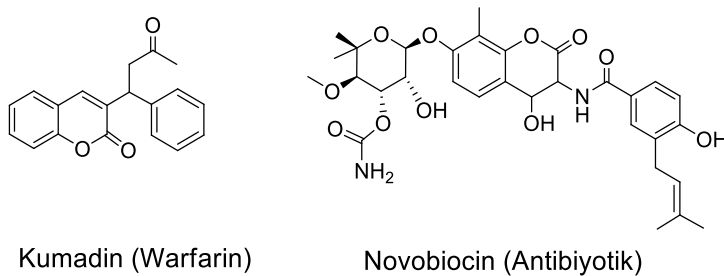
Pesyan vd., 2009). Kumarin temelli boyarmaddelerin sentezi heterosiklik bileşiği doğal ürünlerde çok sayıda içeriyor olması nedeniyle uzun yıllar kimyacıların dikkatini çekmiştir. Bu boyalar kimyasal, fiziksel, biyokimyasal ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır (Şekil 2.8) (Takadate vd., 1997).



Şekil 2.8. Lazer boyası olarak kullanılan bazı ticari 3-heteroaril-7-(dietilamino) kumarin bileşikler

7-dietilamino-4metil kumarin sınıfı gibi lazer boyalar ilk Sorokin ve Lankart'ın lazer etki izlemesinden sonra kumarin lazer boyaların varlığı haline geldi. Lazer boyalarda maksimum verimi almak için farklı konuma bağlı çözücülerde pH, sıcaklık gibi değişken koşullarda spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Kumar, 2014).

Farmakolojik olarak önemli heterosiklik içeren iskeletlerden biri olan kumarin ve türevleri; mantarlar, tümörler, virüsler ve özellikle HIV proteze karşı dikkate değer biyolojik aktivite gösteren bileşiklerdir. Bunların yanı sıra anti-inflamatuar, analjezik ve antioksidan madde olarak da kullanılmaktadır (Holbrook vd., 2005; Maucher ve Von Angerer, 1994). Kumadin (warfarin) günümüzde kan sulandırıcı (antikoagulant) ilaç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, 1964 yılında üretimi onaylanan ve 2011 yılında piyasadan çekilen Novobiocin antibiyotik olarak uzun yıllar kullanılmıştır (Şekil 2.9) (Notice, 2011; Kim vd., 2008).



Şekil 2.9. Bazı kumarin türevi ilaçlar.

Kumarinler ilginç biyolojik faaliyetleri nedeniyle de kapsamlı çalışmalara konu olmuştur. En önemli çalışmalardan biri meme kanseri tedavisindeki terapötik ajanlar olarak

kullanılmasıdır. (De ve Gibbs, 2005). Ayrıca, kumarinlerin orta trigliserit düşürücü aktiviteye sahip lipit düşürücü maddeler olduğu bilinmektedir (Musiliyu vd., 2008). Eskiden fiksatif ve tatlandırıcı ajanlar olarak kullanılan kumarin türevlerinin bazılarının, şu anda hafif bulantı, diyare ve bazı durumlarda kullanılan hepatotoksisite gibi olumsuz etkileri nedeniyle Birleşik Devletler Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından miktarları düzenlenmiştir (Casley-Smith vd., 1993; Musiliyu vd., 2008). Aynı zamanda, zayıf östrojenik aktiviteye sahip olan kumarinlerin keşfedilmesi; osteoporoz, kardiyovasküler olay / hastalık riski ve bilişsel eksiklikler gibi menopozla ilişkili hastalıkların ortaya çıkmasını önlemek için terapötik ajanlar gibi türevlerin kullanılmasına neden olmuştur (Usui, 2006).

Kumarin bileşikleri ve bunların türevlerinin organik kimyada önemli rol oynadığı bilinmektedir (Sawada, 1999; Traven vd., 1997). Kumarinler renksiz ve floresans olmayan bileşiklerdir ancak 7-konumuna elektron verici grupların bağlanması ile ve 3- ya da 4-konumunda diazonyum iyonuna dönüştürülen bir aromatik amin veya tiyazol gibi elektron çeken grupların girişi kumarinin molekül içi yük aktarım (ICT) karakterini arttırmaktadır ve böylelikle floresans özelliği göstermektedir (Takadate vd., 1997; Boshandy vd., 2016). Kumarinlerin floresans problemleri geniş spektral aralık, yüksek emisyon ve kuantum verimleri sergilediğinden geniş, kapsamlı ve farklı uygulamalara sahiptir. Kumarin çekirdek parçaları, özellikle canlı hücrelerde görüntülenmesi için geniş biyolojik uygulamaya sahiptir (Signore vd., 2010). Kumarinler, optik özelliklerini etkileyebilecek temel yapılarındaki çeşitli süstitüent tiplerine bağlı olarak yapıda son derece değişkenlik göstermiştir. Böylece, sistem hem uzun dalga boyu hem de beyaz ışık yayan kromoforların geliştirilmesi için etkili olmuştur (Sun vd., 2010).

Kumarinlerin bazı türevleri yüksek fotokaralılık, iyi kuantum verimi, yoğun floresans ve renk sergilemektedir (Ayyangar vd., 1990). Bu tür kumarinlerin lazer ve güneş bağlantılı olduğu bilinmektedir (Ayyangar vd., 1991). Kumarin boyalarda perfloralkil(perfluroalkyl) grupların bulunması batokromik değişime ve dayanıklılık artışına neden olabilmektedir (Matsui, 1999). Polyester kumaşlara kumarin boyalarının uygulanmasıyla turuncu, yeşilimsi, sarımsı gölgeler oluşmaktadır (Hwua vd., 2008). Ayrıca kumarin boyaları, organik ışık yayan diyotlarda (OLED) mavi, yeşil ve kırmızı katkılar olarak da kullanılmıştır (Pavlovic vd., 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasalların tümü Aldrich Chemical Company (USA) firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler spektroskopik saflıkta olup, gerekli reaksiyonlar için çözücüler destile edilerek kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

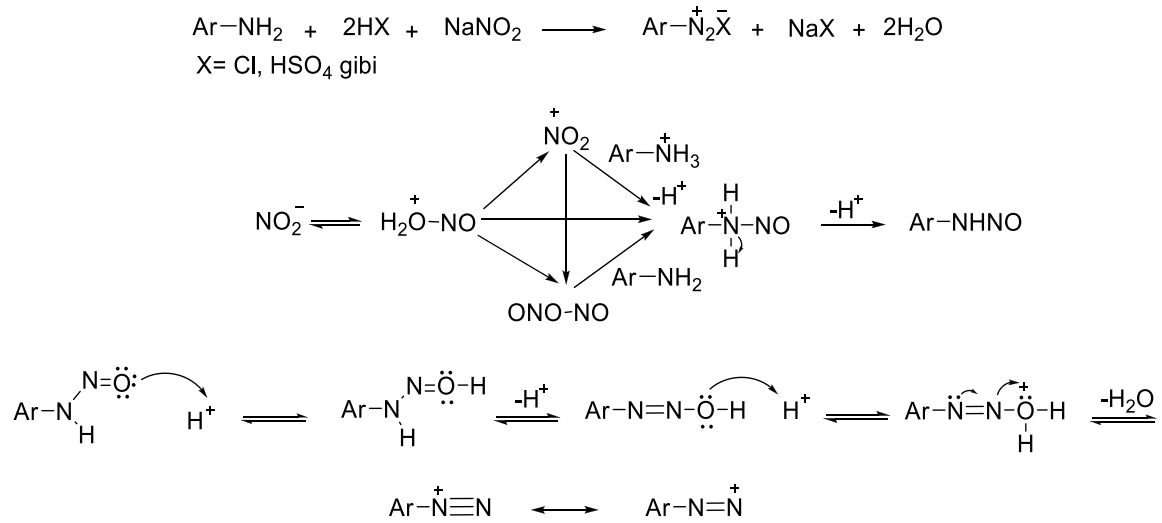
- 1) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR (APT) spektrumları TMS iç referansı varlığında ve DMSO- d_6 /CHCl $_3$ - d_1 içinde Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrofotometresi (Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) ile alınmış, kimyasal kaymaları δ birimiyle (ppm) ifade edilmiştir.
- 2) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Schmelzpunktbestimmer SMP II apparatus erime noktası cihazı ile ölçülmüş ve $^{\circ}\text{C}$ biriminde verilmiştir.
- 3) Sentezlenen bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez laboratuvarında alınmıştır.
- 4) Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 UV-GB spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 5) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR(ATR) spektrumları Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi ile, 400-4000 cm^{-1} tarama aralığında alınmıştır.
- 6) Sentezlenen bileşiklerin termo gravimetrik analiz (TG/DTA) ölçümleri Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermal Analyzercihazı kullanılarak 30-900 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1}) sabit atmosfer altında yapılmıştır.

3.3. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi İçin Yöntem

Azo boyarmaddelerinden azo bileşiklerinin bilinen en yaygın yöntemi diazotasyonla sentez edilmesidir. Bu yöntem aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır.

3.3.1. Heterosiklik aminlerden diazonyum tuzunun hazırlanması

2,2 mmol NaNO_2 3 mL derişik sülfürik asit H_2SO_4 içerisinde yavaş yavaş eklenir ve berrak nitrozil sülfürik asit elde edilir. 2 mmol heterosiklik amin buzlu asetik asit ve propiyonik asit karışımında çözülür. Hazırlanan amin çözeltisi tuz-buz banyosunda soğutulur ve üzerine soğuk nitrozil sülfürik asit çözeltisi damla damla ilave edilir. İlave bittikten sonra 2 saat süreyle $-5-0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de buz banyosunda karıştırılır. 2 saat tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 'yi uzaklaştırmak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır. Diazolama basamakları aşağıdaki mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 3.1).

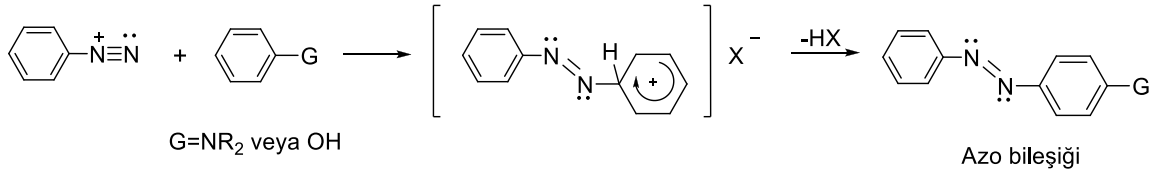


Şekil 3.1. Diazonyum tuzu oluşturmanın genel mekanizması

3.3.2. Kenetlenme bileşen çözeltilerinin hazırlanması

Kenetlenme bileşenin 2 mmol asetik asit ve propiyonik asit karışımının (3:1) çözeltisi içinde çözülür, oluşan çözelti $-5-0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırılır. Karışıma 2 saatin sonunda doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlanır. Karışım $-5-0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tuz-buz banyosunda 1 saat daha karıştırılır. Saf su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Süzülen

ürün soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur. Elde edilen ham ürün uygun bir çözücüde kristallendirilir. Reaksiyonlar sonucu izole edilip saflaştırılan ürünlerin karakterizasyonu FT-IR(ATR), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılır (Şekil 3.2).



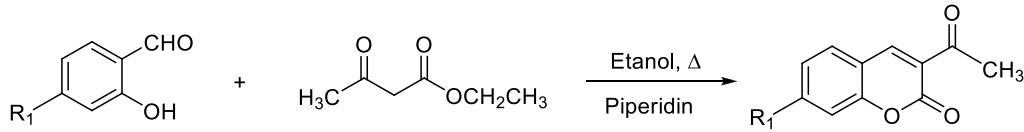
Şekil 3.2. Azo kenetlenme reaksiyonu

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. 1.Basamak: 3-asetilkumarin türevlerinin (3-asetil-2*H*-kromen-2-on ve türevleri) sentezi

100 mL'lik balon içerisinde 10 mmol salisil aldehit türevi, 12 mmol (1,55 mL) etil asetoasetat ve 20 mL mutlak etanolde eklendi. Bu karışıma katalitik miktarda piperidin (%10) eklenerek oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlenerek 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürünler gerekli olduğu durumlarda etanol ile kristallendirildi.

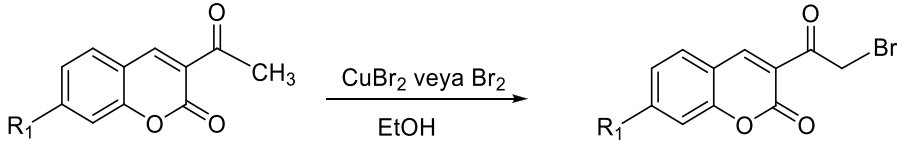


R₁ : -H, -NEt₂

4.1.2. 2. Basamak: α -bromokumarin türevlerinin (3-(2-bromoasetil)-2*H*-kromen-2-on ve türevleri) sentezi

4.1.2.1. 3-(bromoasetil)kumarin sentezi

500 mL'lik balon içerisinde birinci basamakta sentezlenen bileşikler 30 mmol 3-asetilkumarin (6,65 g) 200 mL EtOH ilave edildi. Bu karışıma 30 mmol moleküler brom 30 mmol (1,80mL)damla damla karıştırılarak15 dakikada eklendi. Tepkime 2 saat içerisinde tamamlandı. Karışıma 50 mL soğuk su ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldı. Çöken beyaz renkli katılar süzülerek alındı. Saf ürün asetik asit ile kristallendirilerek elde edildi. Kurumaya bırakıldı. (**Verim:** 4,935 g; % 65; **E.N:** 162-164°C; Literatürdeki erime noktası: 164-168°C).



R₁ : -H, -NEt₂

4.1.3. 3.Basamak: α -bromokumarin bileşiklerinden tiyazol türevlerinin (3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on ve türevleri) elde edilmesi

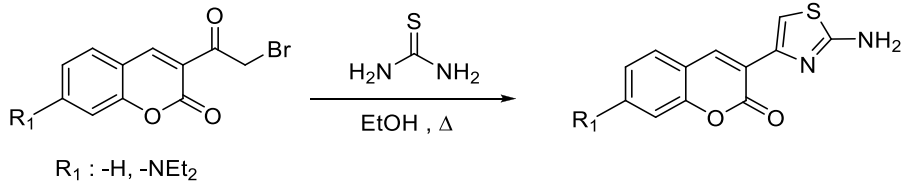
İkinci basamakta sentezlenen α -bromokumarin bileşiklerinden Hantzsch tiyazol reaksiyonu ile 2-amino-4-(3-kumarinil)tiyazol bileşikleri sentezlendi. Bu bileşikler 2. basamakta elde edilen bileşikler ile eşdeğer mol tiyöürenin EtOH içerisinde geri soğutucu altında ısıtılıp karıştırılarak sentezlendi.

4.1.3.1. (3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on sentezi

İkinci basamakta elde edilen 4 mmol 3-(bromoasetil)kumarin (0,948 g) ile 4 mmol tiyöürenin (0,304 g) 15 mL EtOH içerisinde geri soğutucu altında 70 °C 1 saat ısıtılıp karıştırılarak sentezlendi. Bir saat sonunda ısıtıcının altı kapatılarak oda sıcaklığına geldiğinde % 5 NH₄OH (1,5 mL) eklenerek 1 saat karıştıktan sonra çöken sarı renkli maddeler saf suyla süzülerek kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün gerekli olduğu durumlarda etanol ile kristallendirildi. (**Verim:** 0,781 g, % 80; **E.N:** 230-231 °C).

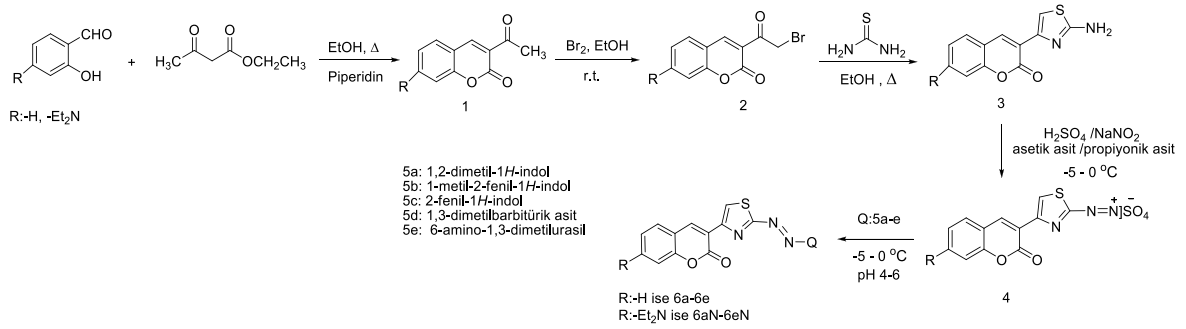
4.1.3.2. 3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(N,N-dietilamino)-2H-kromen-2-on sentezi

İkinci basamakta elde edilen bileşik 4 mmol 3-(bromoasetil)-7-N,N-dietilaminokumarin(1,35 g) ile 3 mmol tiyöürenin (0,23 g) 20 mL EtOH içerisinde geri soğutucu altında 70°C 2 saat ısıtılıp karıştırılarak sentezlendi. 2 saat sonunda ısıtıcının altı kapatılarak oda sıcaklığına geldiğinde % 5 NH₄OH (1,5 mL) eklenerek 1 saat karıştıktan sonra çöken turuncu renkli maddeler saf suyla süzülerek kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün gerekli olduğu durumlarda etanol ile kristallendirildi. (**Verim:** 0,757 g, % 80; **E.N:** 187-188 °C).



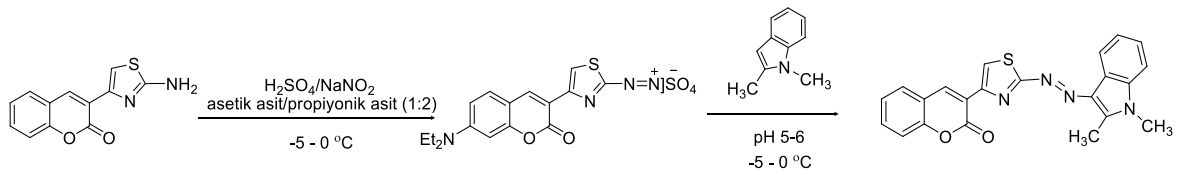
4.2. Hedef Azoboyar Bileşiklerin Sentezi

Tezimin bu kısmında başlangıç bileşikleri (3-(2-aminotiyazol-4-il)-2*H*-kromen-2-on, 3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on olan kumarin ve tiyazol temelli heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi Şekil 4.1’de verilen sentez yöntemi ile gerçekleştirildi.



Şekil 4.1. Sentezlenen heterosiklik azo boyarmaddelerin genel reaksiyonları ve kullanılan kenetlenme bileşenleri

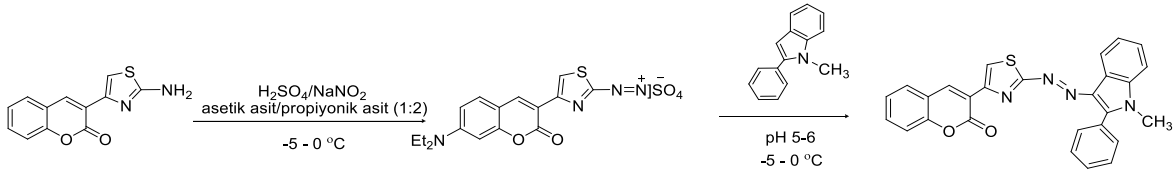
4.2.1.(*E*)-3-(2-((1,2-dimetil-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one (6a) bileşiğinin sentezi



(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2*H*-kromen-2-on 1 mmol (0,244 g), asetik asit ve propiyonik asit (2:1) karışımında çözüldü, sonra -5 °C’yi geçmeyecek şekilde tuz-buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Hazırlanan karışım -5-0 °C’de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol 1 mmol (0,145 g) asetik asit /propiyonik asit (3:1) çözeltisine eklendi. Ekleme sırasında

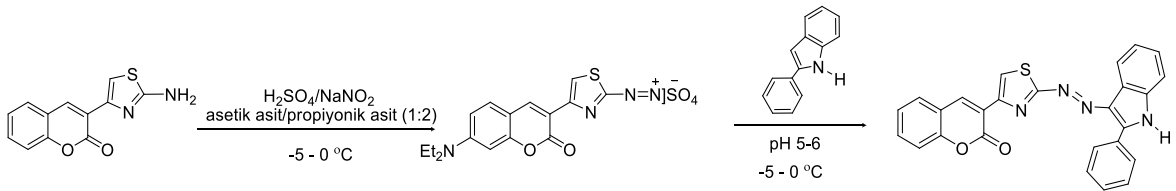
sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterildi. Elde edilen karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Karışıma 2 saatin sonunda doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 1 saat daha karıştırıldı. Saf su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Süzülen ürün soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 400,45 g/mol; C₂₂H₁₆N₄O₂S; **Verim:** 0,649 g; % 81; **E.N:** 281-282 °C.

4.2.2.(E)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6b) bileşiğinin sentezi



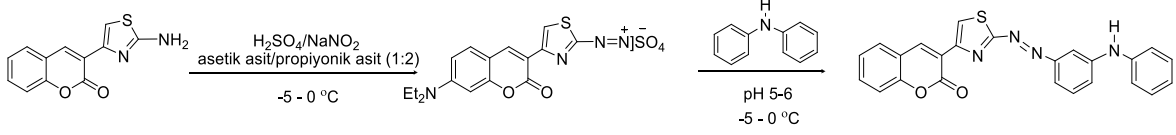
(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on 1 mmol (0,244 g) ve kenetlenme bileşiği olarak 1-metil-2-fenilindol 1 mmol (0,207 g) kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 462,52 g/mol; C₂₇H₁₈N₄O₂S; **Verim:** 0,461 g; % 50; **E.N:** 261-262 °C.

4.2.3.(E)-3-(2-((2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6c) bileşiğinin sentezi



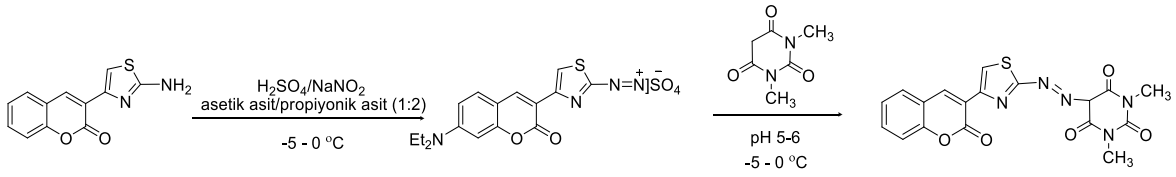
(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on 1mmol (0,244 g) ve kenetlenme bileşiği olarak 2-fenilindol 1 mmol (0,193 g), kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 448,50 g/mol; C₂₆H₁₆N₄O₂S; **Verim:** 0,500 g; % 56; **E.N:** 272-273 °C.

4.2.4.(E)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6d) bileşiminin sentezi



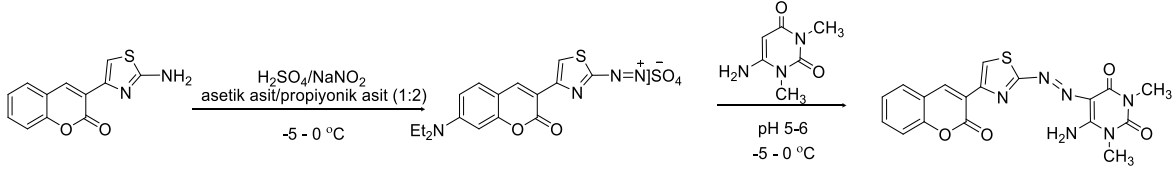
(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on 2mmol (0,488 g) ve kenetlenme bileşiği olarak difenilamin 2 mmol (0,338 g), kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 424,47 g/mol; $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$; **Verim:** 0.636 g, % 75; **E.N:** 275-276 °C.

4.2.5.(E)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine -2,4,6(1H,3H,5H)-trione (6e) bileşiminin sentezi



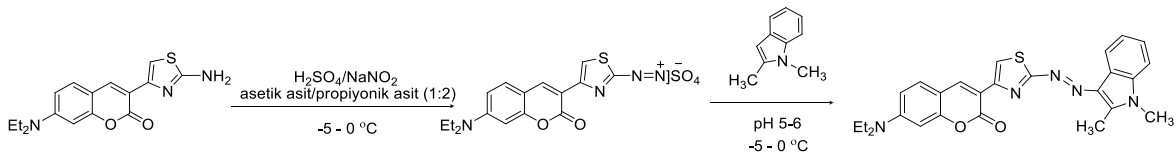
(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on 2 mmol (0,488 g), asetik asit ve propiyonik asit (2:1) karışımında çözüldü, sonra -5 °C'yi geçmeyecek şekilde tuz-buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,3-Dimetilbarbitürik asit 2 mmol (0,312 g) asetik asit/propiyonik asit (8:3) çözeltisine eklendi. Ekleme sırasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterildi. Elde edilen karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Karışıma 2 saatin sonunda doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 1 saat daha karıştırılır. Saf su eklenerek ham ürün çöktürülüp ve süzülür. Süzülen ürün soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 411,39 g/mol; $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$; **Verim:** 0,197 g, % 24; **E.N:** 324 °C.

4.2.6.(E)-6-amino-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione (6f) bileşiğinin sentezi



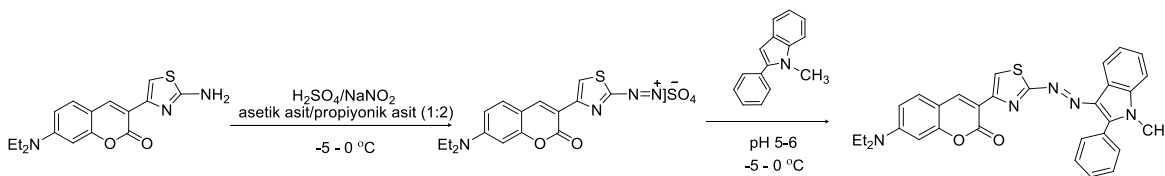
(3-(2-aminotiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on 2 mmol (0,488 g), asetik asit ve propiyonik asit (2:1) karışımında çözüldü, sonra -5 °C'yi geçmeyecek şekilde tuz-buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 6-amino-1,3-dimetil-urasil 2 mmol (0,310 g) KOH 2 mmol (0,112 g) MeOH (2 mL) çözüldü çözeltisine eklendi. Ekleme sırasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterildi. Elde edilen karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Karışıma 2 saatin sonunda doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Karışım -5-0 °C'de tuz-buz banyosunda 1 saat daha karıştırıldı. Saf su eklenerek ham ürün çöktürüldü ve süzüldü. Süzülen ürün soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 410,41 g/mol; $C_{18}H_{14}N_6O_4S$; **Verim:** 0,263 g; % 32, **E.N:** 308 °C.

4.2.7.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6aN) bileşiğinin sentezi



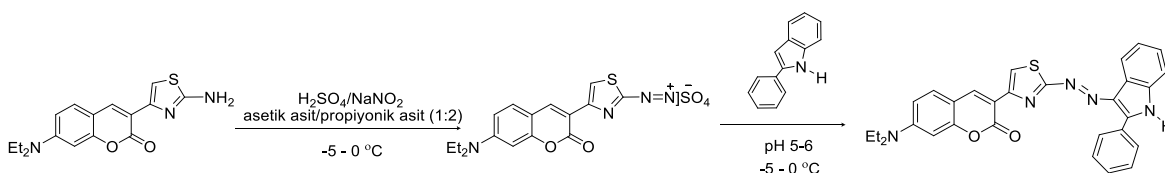
3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(N,N-dietilamino)-2H-kromen-2-on 2 mmol (0.631 g) ve kenetlenme bileşiği olarak 1.2-Dimethylindole 2 mmol (0.290 g) kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentez gerçekleştirildi. Doymun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 471,57 g/mol; $C_{26}H_{25}N_5O_2S$; **Verim:** 0.428 g, % 45; **E.N:** 280-281 °C)

4.2.8.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6bN) bileşiğinin sentezi



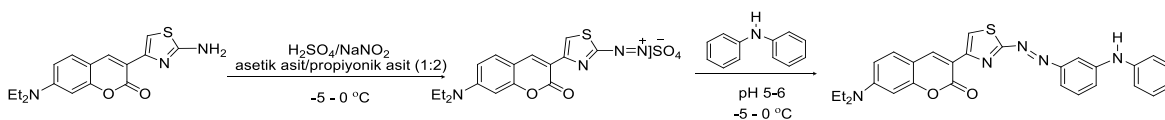
3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on 2 mmol (0,631g) ve kenetlenme bileşiği olarak 1-metil-2-fenilindol 2 mmol (0,414 g) kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentez gerçekleştirildi. Doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 533,64 g/mol; C₃₁H₂₇N₅O₂S; **Verim:** 0,457 g; % 43; **E.N:** 294-295 °C.

4.2.9.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6cN) bileşiğinin sentezi



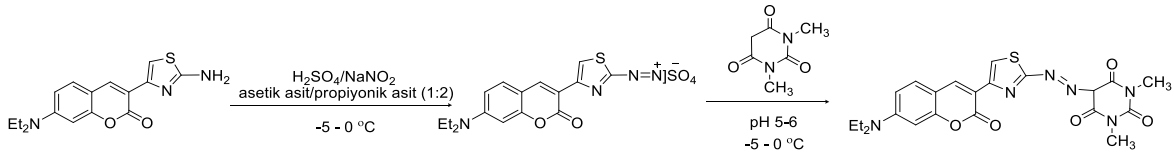
3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on 2 mmol (0,631g) ve kenetlenme bileşiği olarak 2-fenilindole 2 mmol (0,386 g) çıkış bileşiği olarak kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 519,62 g/mol; C₃₀H₂₅N₅O₂S; **Verim:** 0,412 g; % 40; **E.N:** 281 °C.

4.2.10.(E)-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one (6dN) bileşiğinin sentezi



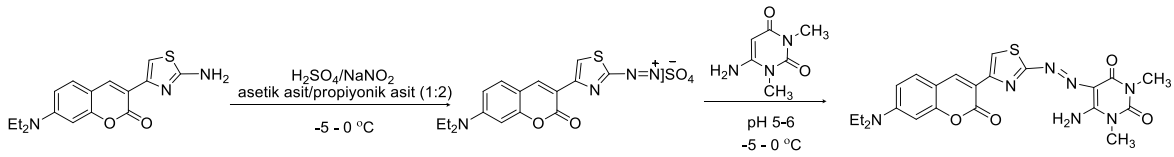
3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on 2 mmol (0.631g) ve kenetlenme bileşiği olarak difenilamin 2 mmol (0.338 g) kullanılarak **6a** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 495,60 g/mol; $C_{28}H_{25}N_5O_2S$; **Verim:** 0,487g; % 49, **E.N:** 278-277 °C)

4.2.11.5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione (6eN) bileşiğinin sentezi



3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on 2mmol (0,631g) ve kenetlenme bileşiği olarak 1,3-Dimetilbarbitürik asit 2 mmol (0,312 g), kullanılarak **6e** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirildi. **MK:** 482,51 g/mol; $C_{22}H_{22}N_6O_5S$; **Verim:** 0,690 g; % 71,5; **E.N:** 301-302 °C).

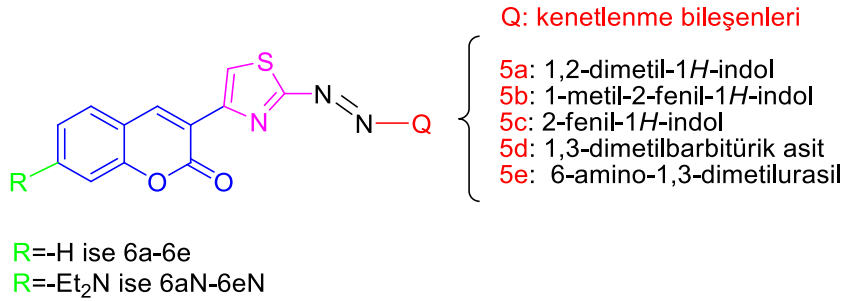
4.2.12.(*E*)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione (6fN) bileşiğinin sentezi



3-(2-aminotiyazol-4-il)-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on 2 mmol (0,631g) ve kenetlenme bileşiği olarak 6-amino-1,3-dimetil-urasil 2 mmol (0,310 g), kullanılarak **6f** bileşiği ile aynı koşullarda sentezi gerçekleştirildi. Doymun sodyum asetat çözeltisi ile pH 5-6'ya ayarlandı. Elde edilen ham ürün EtOH çözücüsünde kristallendirilir. **MK:** 481,53 g/mol; $C_{22}H_{23}N_7O_4S$; **Verim:** 0,241 g; % 25; **E.N:** 292 °C).

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk aşamasında kumarinil-2-aminotiyazol türevi olan başlangıç bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi. Bu doğrultuda, bu bileşiklerden diazonyum tuzu elde edildikten sonra kenetlenme bileşenleriyle sübstitüye kumaril grubu içeren azo boyalar sentezlendi. Bu çalışmanın son aşamasında sentezlenen azo boyarmaddelerin foto fiziksel özellikleri, asit ve baza karşı duyarlılıkları ve ısıl kararlılıklarını içeren özellikleri incelenerek sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.1. Azo boyarmaddenin genel formülü ve kenetlenme bileşenleri

5.1. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerin Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşiklerin maksimum absorpsiyon değerleri çözeltilerin polariteleriyle, ve diazolanmış çift bağlı sübstitüentlerin elektronik etkileriyle doğru orantılı olarak değişmektedir (Ramulu ve Singh, 2013; Guru Row vd., 2012). Bundan dolayı bileşiklerin absorpsiyon spektrumları 20 µM çözeltide polariteleri farklı çözücüler içerisinde alınmıştır. Absorpsiyon değerleri alınarak spektrumlarından elde edilen veriler Beer-Lambert yasasına göre **Molar Absorpsiyon Katsayısı** hesaplanmıştır (Ramulu ve Singh, 2013).

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot I \quad (5.1)$$

A: absorpsiyon max.

ε: Molar absorpsiyon katsayısı

C: Çözeltinin konsantrasyonu

I:kuartz küvetin Işık yolu (cm)

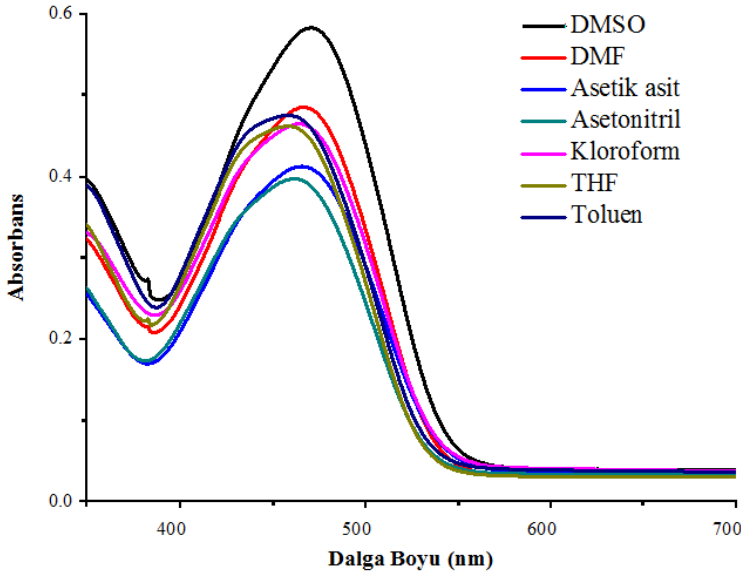
Sentezlenen boyarmaddelerin absorpsiyon maksimum değerleri (λ_{\max}) Çizelge 5.1 de verildi. Çizelge 5.1’de sentezlenen boyaların absorpsiyon maksimumları 404-521 nm aralığında değişmektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen boyarmaddelerin fotofiziksel verileri

Bileşikler	DMSO	DMF	Asetonitril	Asetik asit	THF	Kloroform	Toluen
$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}^a \text{ (log } \epsilon^b)$							
6a	462(4,563)	459(4,547)	453(4,537)	458(4,514)	451(4,497)	455(4,528)	452(4,452)
6b	471(4,464)	467(4,384)	462(4,298)	466(4,314)	458(4,363)	465(4,365)	458(4,375)
6c	500(4,462)	496(4,465)	466(4,408)	473(4,415)	467(4,413)	470(4,387)	461(4,278)
6d	512(4,516)	506(4,476)	490(4,488)	492(4,496)	491(4,512)	486(4,484)	478(4,315)
6e	411(4,551)	417(4,757)	404(4,220)	412(4,429)	404(4,415)	422(4,177)	416(4,424)
6f	444(4,616)	443(4,523)	436(4,090)	441(4,248)	439(4,271)	448(4,168)	446(3,464)
6aN	416(4,632) 466(4,507)	412(4,501) 461(4,387)	407(4,582) 457(4,477)	411(4,560) 464(4,522)	405(4,662) 453(4,503)	410(4,641) 460(4,503)	405(4,612) 455(4,426)
6bN	422(4,741) 479(4,558)	414(4,752) 476(4,580)	409(4,583) 469(4,433)	412(4,560) 473(4,485)	407(4,800) 468(4,595)	411(4,697) 474(4,530)	406(4,596) 472(4,375)
6cN	422(4,509) 493(4,319)	417(4,507) 498(4,413)	412(4,489) 476(4,313)	414(4,454) 481(4,353)	409(4,439) 480(4,221)	414(4,397) 482(4,202)	409(4,496) 479(4,233)
6dN	422(4,639) 521(4,579)	418(4,462) 514(4,403)	413(4,509) 497(4,415)	414(4,369) 500(4,323)	410(4,603) 500(4,472)	415(4,570) 496(4,412)	409(4,589) 489(4,356)
6eN	436(4,627)	433(4,646)	412(4,655)	414(4,636)	410(4,684)	417(4,663)	410(4,601)
6fN	416(4,624)	413(4,673)	408(3,975)	411(4,482)	405(4,319)	413(4,718)	406(3,533)

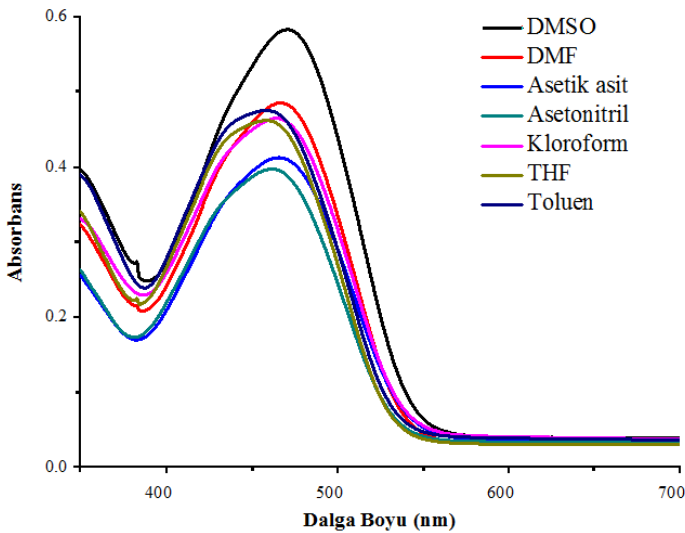
^aAbsorpsiyon maksimum dalga boyu, nm; $c=2 \times 10^{-5} \text{M}$.

^b ϵ =Molar soğurma katsayısı, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.



Şekil 5.2. 6a bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları

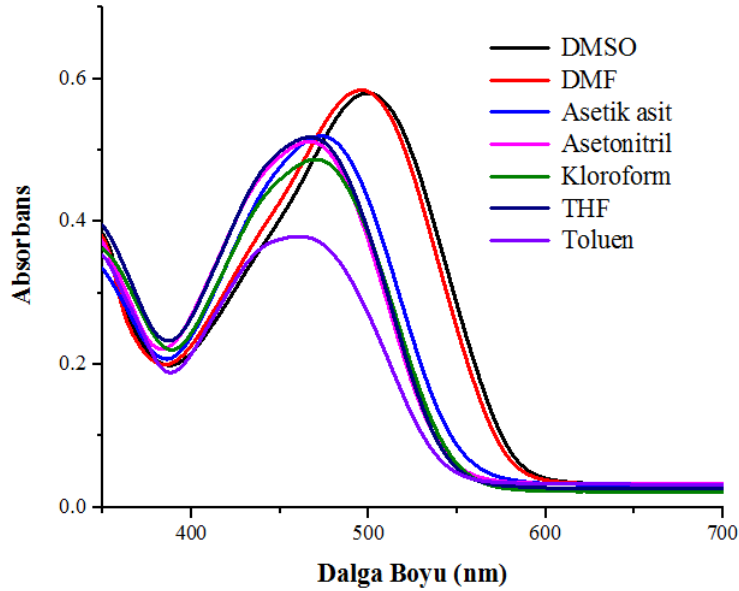
6a bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan spektrumunda **6a** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ayrıca **6a** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir.



Şekil 5.3. 6b bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları

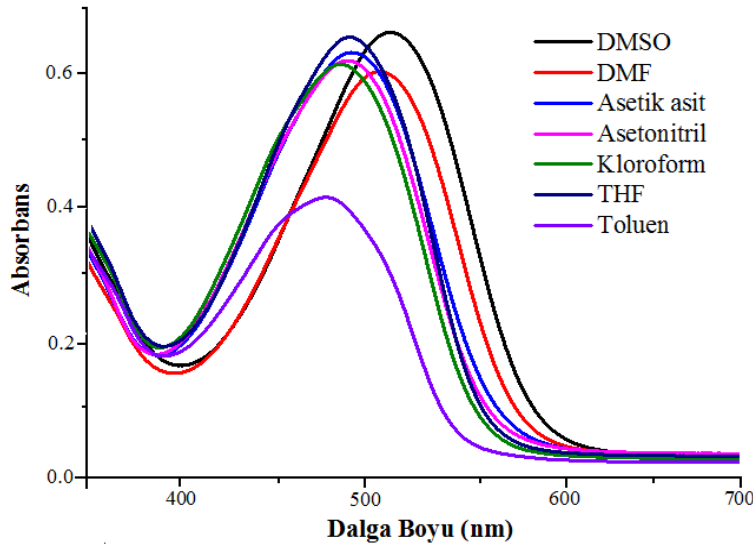
6b bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.3’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı

çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan ölçümlerde **6b** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ayrıca **6b** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir.



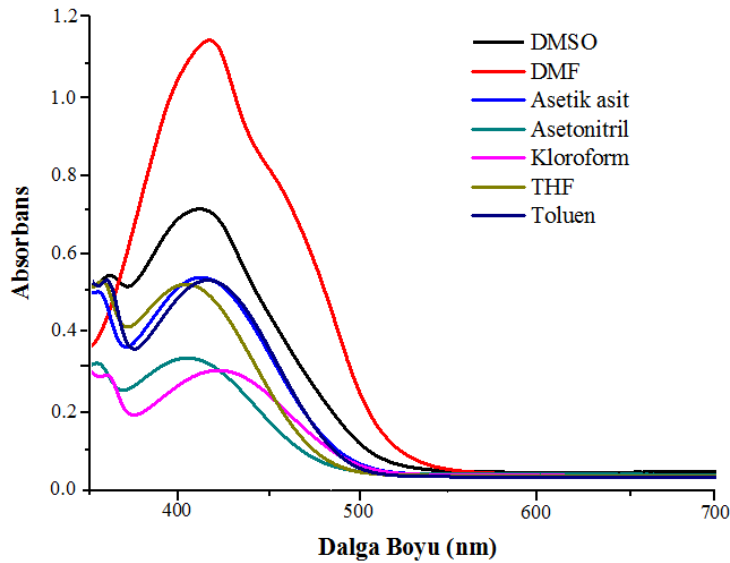
Şekil 5.4. 6c bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları

6c bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.4’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan **6c** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Ayrıca, UV-GB’de alınan ölçümlerde toluen içerisinde $\lambda_{\max}=461$ nm’de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde $\lambda_{\max}=500$ nm’de ve DMF $\lambda_{\max}=496$ nm’de en uzun (batkromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve Toluene içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 39 nm dir. DMSO ve DMF içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 35 nm dir. Ayrıca **6c** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir. Ancak bileşiğin asetonitril çözücüsü içerisinde rengi açık sarı olduğu gözlenmiştir.



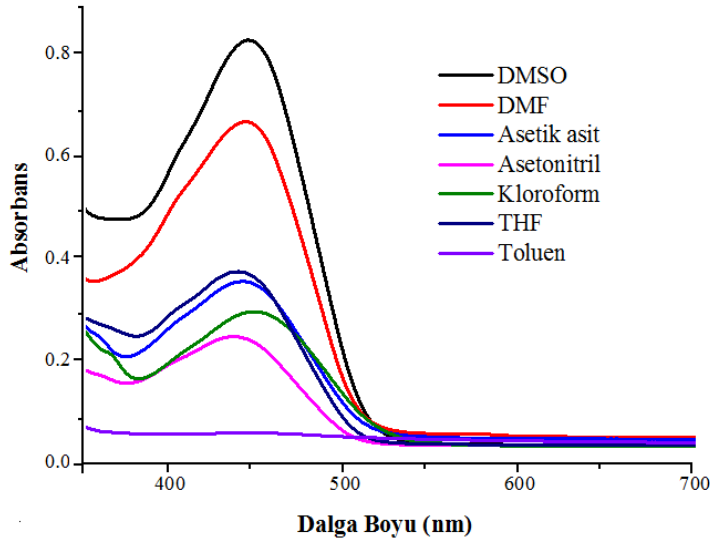
Şekil 5.5. 6d bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltilerde absorpsiyon spektrumları

6d bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’ de alınan **6d** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Ayrıca, UV-GB ’de alınan ölçümlerde toluen içerisinde $\lambda_{\max}=478$ nm ’de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde $\lambda_{\max}=512$ nm’de en uzun (batkromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve Toluen içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 34 nm dir. Ayrıca **6d** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir.



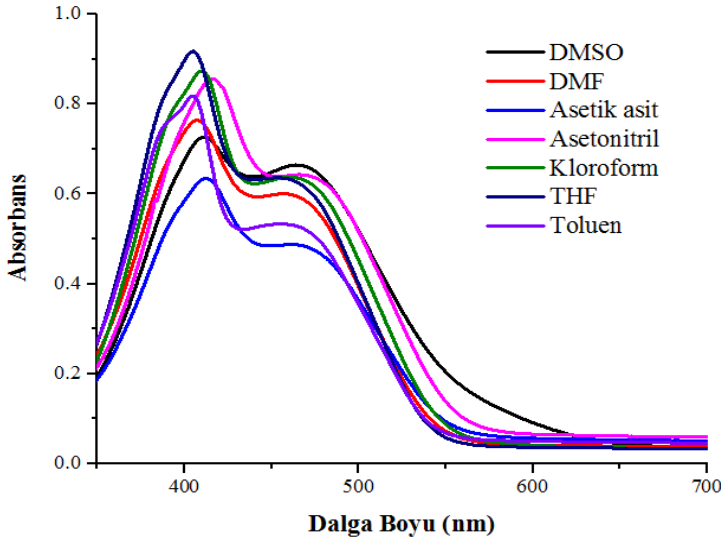
Şekil 5.6. 6e bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltilerde absorpsiyon spektrumları

6e bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO → toluen) çözücüleri içinde alınmıştır. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan spektrumunda **6e** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ayrıca **6e** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir.



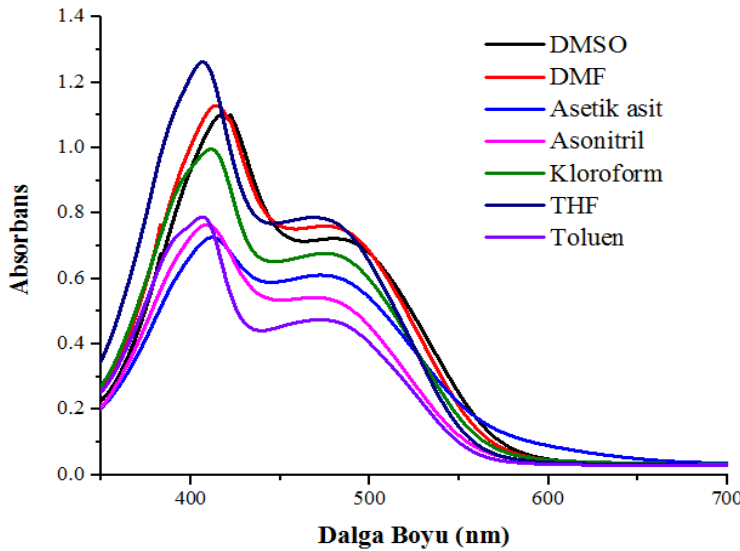
Şekil 5.7. 6f bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları

6f bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO → toluen) çözücüleri içinde alınmıştır. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan spektrumunda **6f** bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ancak, **6f** bileşiğinin Toluene içerisindeki çözünürlüğü çok azdır. Ayrıca **6f** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir.



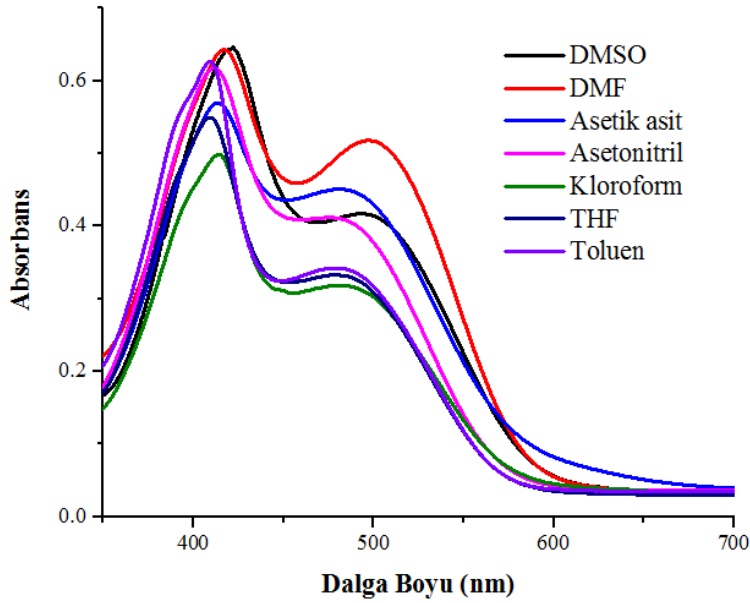
Şekil 5.8. 6aN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları

6aN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K’de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.8’de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB’de alınan ölçümlerde sadece absorpsiyon şiddetinde değişiklik olmuştur. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ancak, **6aN** bileşiğinin kullanılan çözücüler içerisinde iki absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca **6aN** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir.



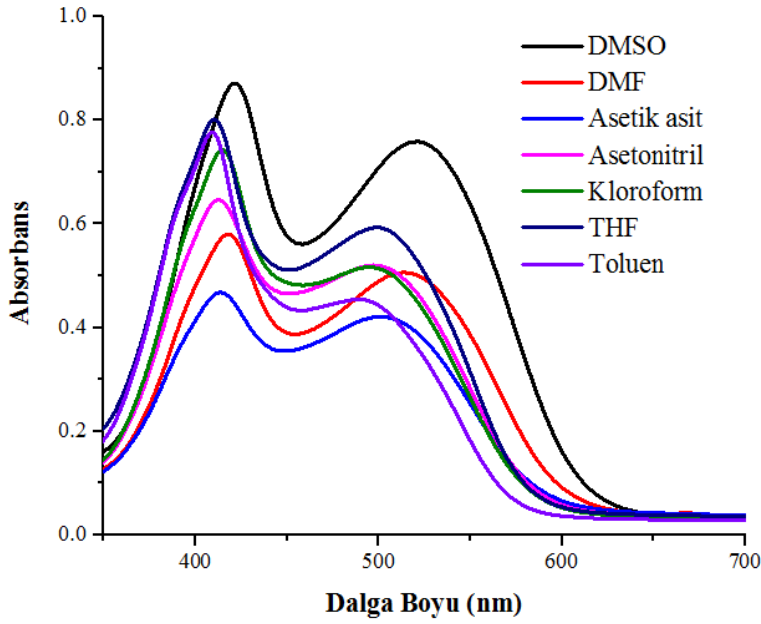
Şekil 5.9. 6bN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltide absorpsiyon spektrumları

6bN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K'de polaritesi giderek azalan (DMSO →toluen) çözücüleri içinde alınmıştır. Şekil 5.9'da görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB'de alınan ölçümlerde sadece absorpsiyon şiddetinde değişiklik olmuştur. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ancak, **6bN** bileşiğinin kullanılan çözücüler içerisinde iki absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca **6bN** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir.



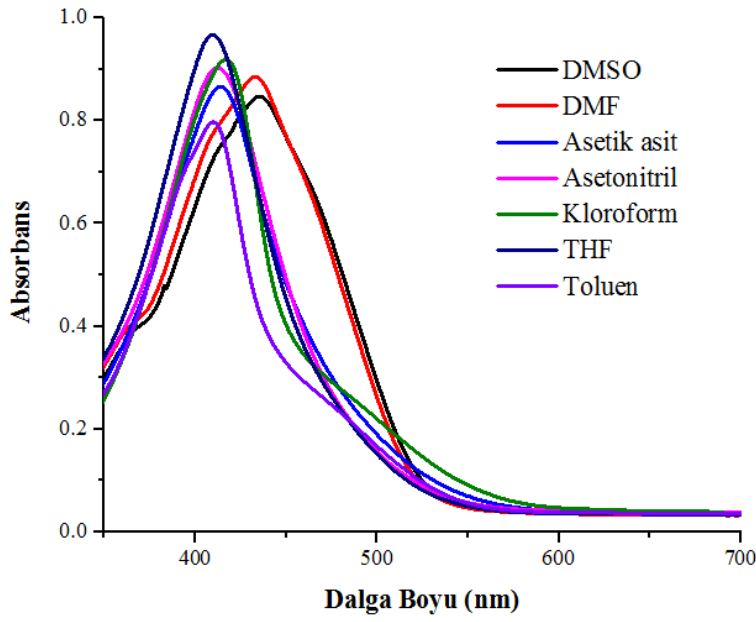
Şekil 5.10. 6cN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 µM çözeltide absorpsiyon spektrumları

6cN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K'de polaritesi giderek azalan (DMSO →toluen) çözücüleri içinde alınmıştır. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB'de alınan ölçümlerde sadece absorpsiyon şiddetinde değişiklik olmuştur. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ancak, **6cN** bileşiğinin kullanılan çözücüler içerisinde iki absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca **6cN** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir.



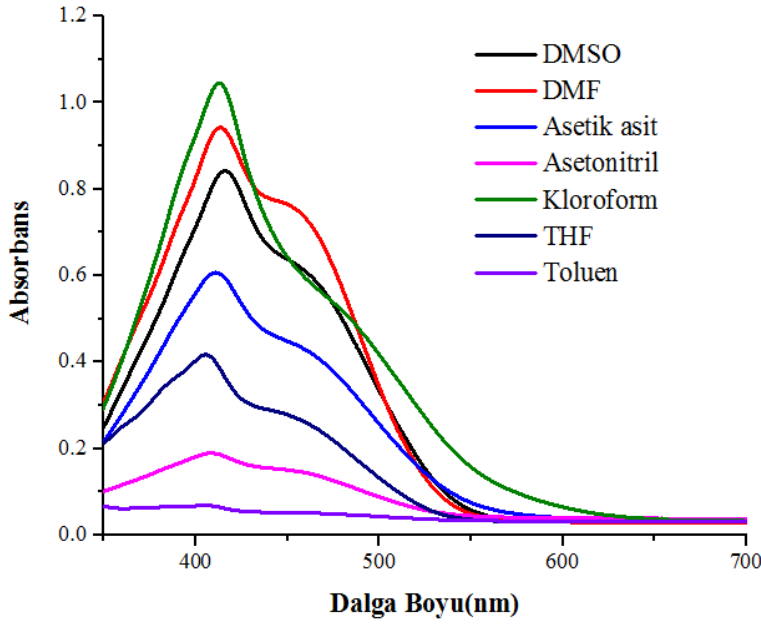
Şekil 5.11. 6dN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltilerde absorpsiyon spektrumları

6dN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K'de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB'de alınan ölçümlerde sadece absorpsiyon şiddetinde değişiklik olmuştur. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ancak, **6dN** bileşiğinin kullanılan çözücüler içerisinde iki absorpsiyon bandı görülmektedir. Ayrıca **6dN** bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir.



Şekil 5.12. 6eN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltilerde absorpsiyon spektrumları

6eN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K'de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.12'de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB'de alınan spektrumunda 6eN bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ayrıca 6eN bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmemektedir.

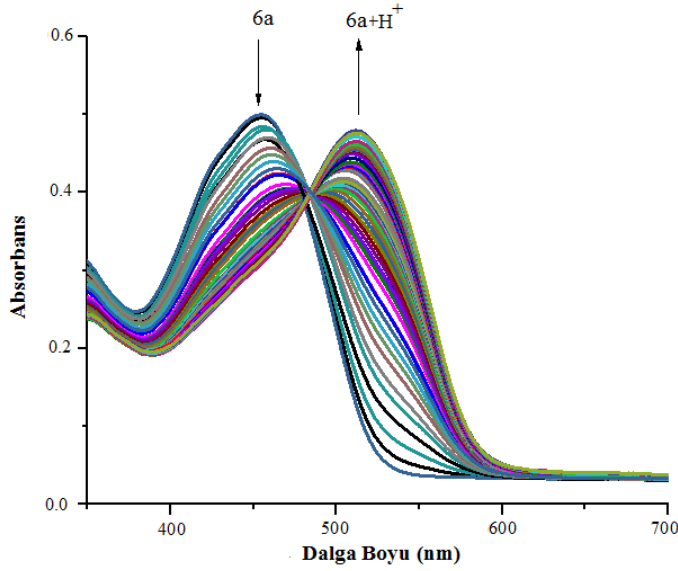


Şekil 5.13. 6fN bileşiğinin farklı çözücüler içinde 20 μ M çözeltilerde absorpsiyon spektrumları

6fN bileşiğine ait absorpsiyon spektrum ölçümleri 298 K'de polaritesi giderek azalan (DMSO \rightarrow toluen) çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.13'de görüldüğü gibi bileşiğin farklı çözücü polaritelerine göre UV-GB'de alınan spektrumunda 6fN bileşiğinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu sonuç bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücünün polarlığında etkilenmediğini (Solvatokromik etki) göstermektedir. Ayrıca 6fN bileşiğinde farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde renk değişimi gözlenmektedir. Ancak, 6fN bileşiğinin Toluen içerisindeki çözünürlüğü yoktur.

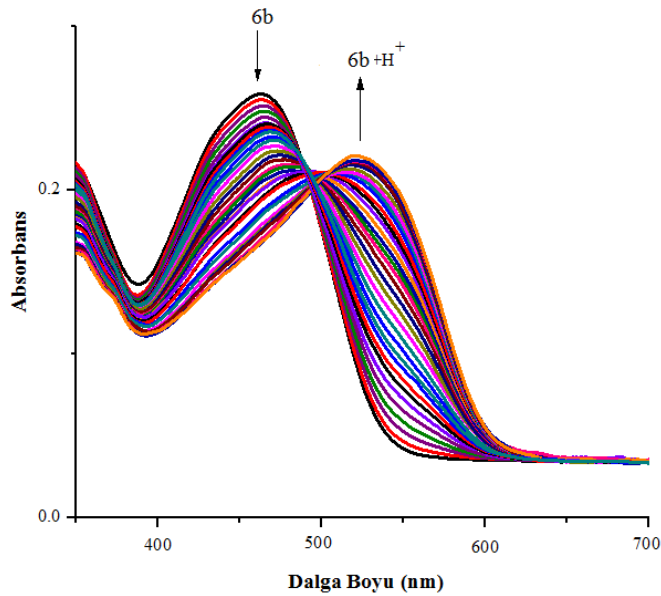
5.2. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Aside Karşı Duyarlılık Çalışmaları

Sentezlenen hedef azoboyar bileşiklerinin aside karşı duyarlılıklarının belirlenmesi amacıyla CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltilerine trifloroasetik asit (TFA) ile titrasyon çalışmaları absorpsiyon spektrumları alınarak gerçekleştirildi. Ayrıca bileşiklere TFA eklenmesiyle gün ışığı altındaki renk değişimleri incelendi.



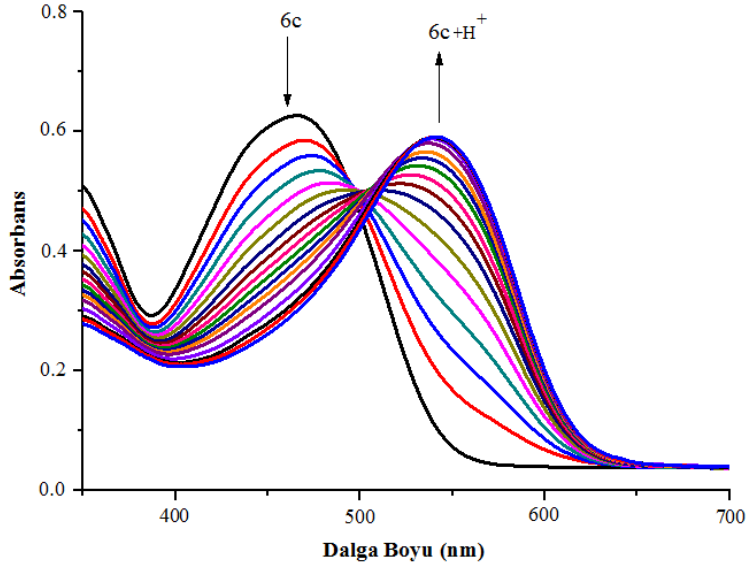
Şekil 5.14. 6a bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6a bileşiğinin TFA ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.14'de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 454 nm'den 512 nm'ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 1760 μl asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan pembeye dönmüştür.



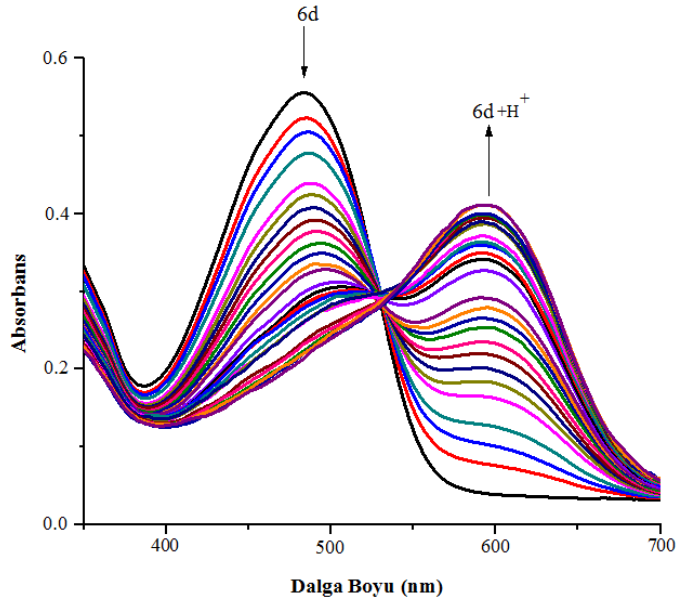
Şekil 5.15. 6b bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6b bileşiğinin TFA ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.15’de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 464 nm’den 520 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 1240 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan pembeye dönmüştür.



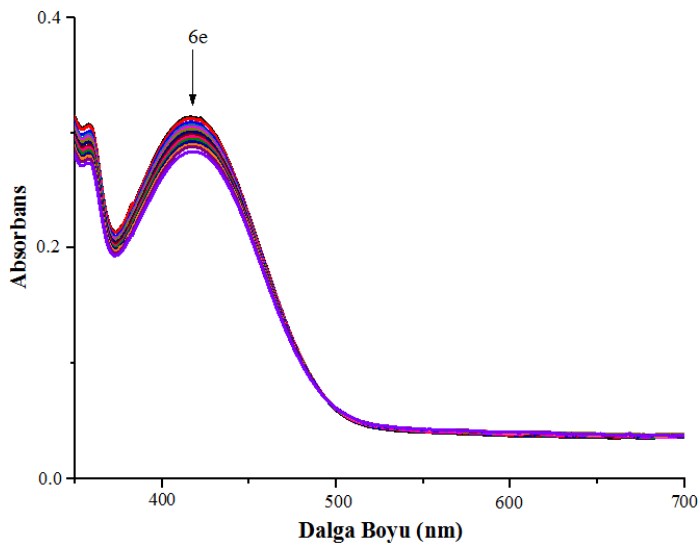
Şekil 5.16. 6c bileşiğinin 20 μ l CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 μ l CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6c bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.16’da görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 466 nm’den 540 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 1500 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi açık turuncudan açık pembeye dönmüştür.



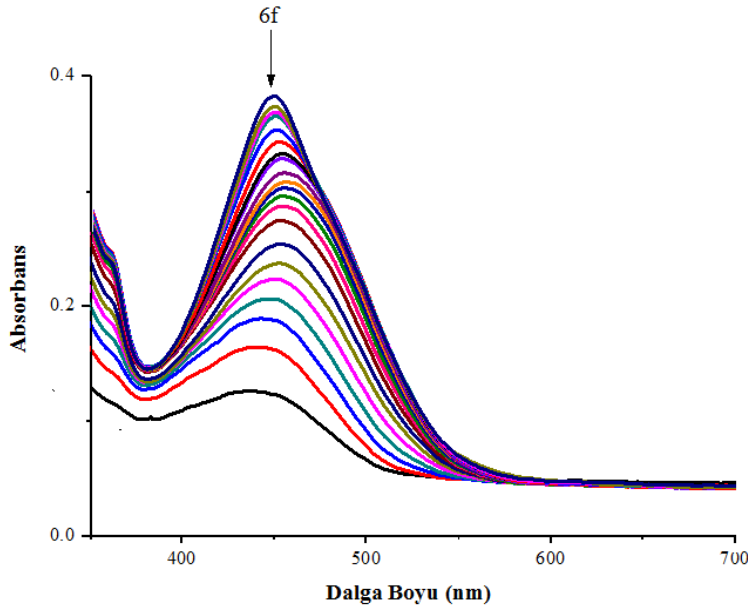
Şekil 5.17. 6d bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6d bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon Şekil 5.17’de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 484 nm’den 591 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 2800 μl asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan kahverengine dönmüştür.



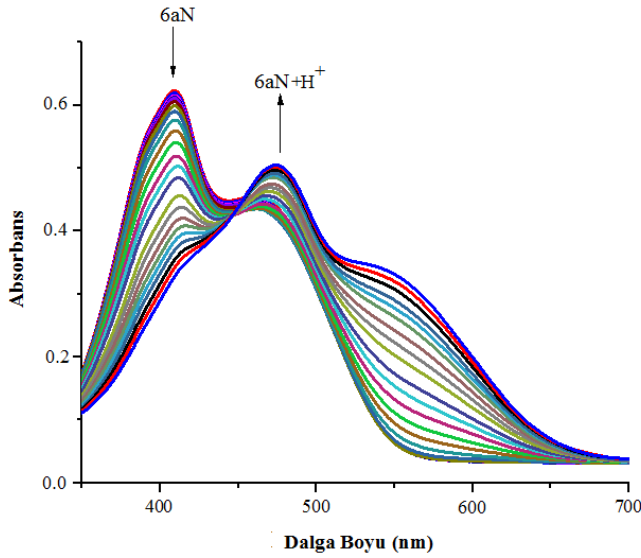
Şekil 5.18. 6e bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6e bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon Şekil 5.18'de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda belirgin bir değişim gözlenmemiş olup absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 520 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin renginde gözle görülür bir değişim gözlenmemiştir.



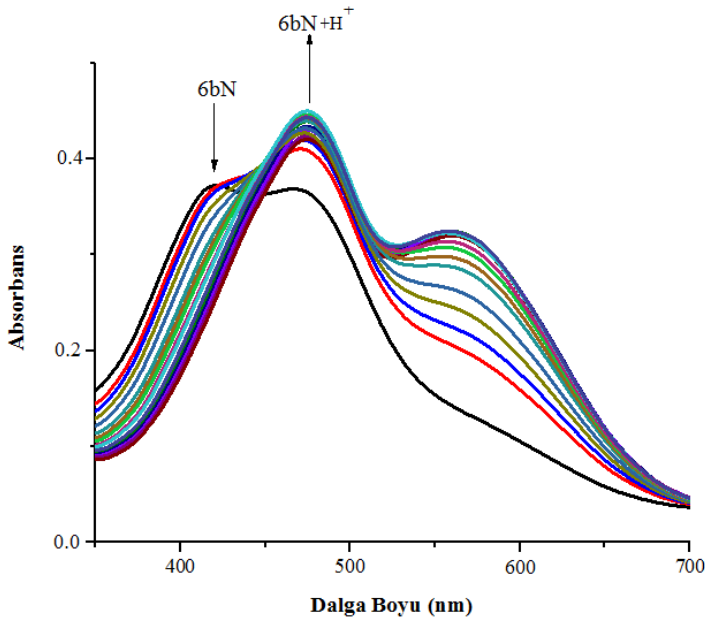
Şekil 5.19. 6f bileşiğinin 20 μ l CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μ l CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6f bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon Şekil 5.19'da görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda belirgin bir değişim gözlenmemiş olup absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmiştir. Bileşiğe 800 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin renginde gözle görülür bir değişim gözlenmemiştir.



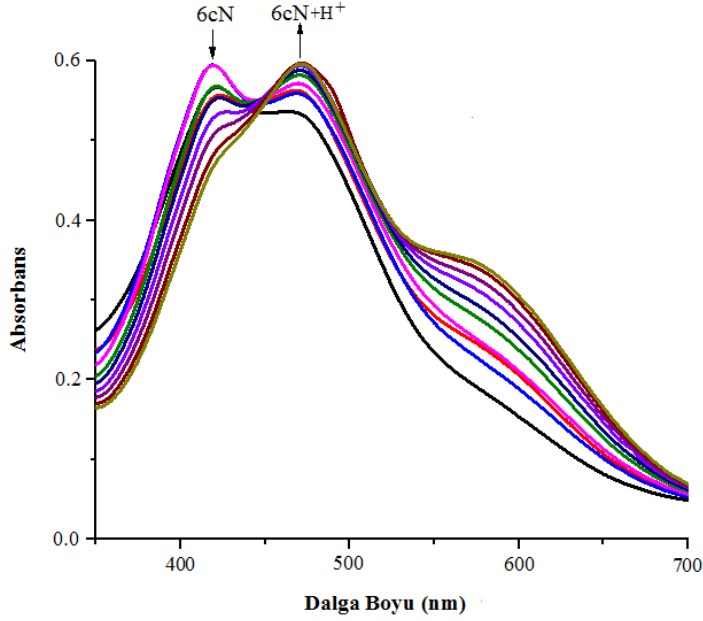
Şekil 5.20. 6aN bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6aN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon Şekil 5.20’de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 462 nm’den 474 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 1040 μl asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan pembeye dönmüştür.



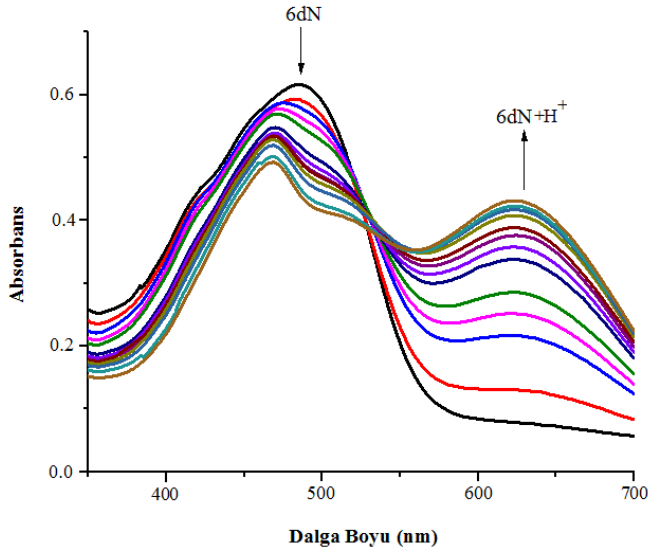
Şekil 5.21. 6bN bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 80 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6bN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.21’de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 466 nm’den 560 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 880 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi kahverenginden turuncuya dönmüştür.



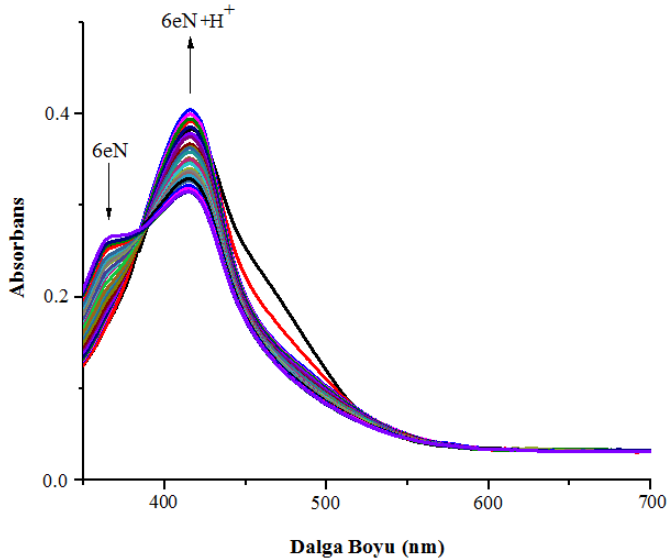
Şekil 5.22. 6cN bileşiğinin 20 μ l CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 80 μ l CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir

6cN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.22’de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 463 nm’den 472 nm’ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 720 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan kahverengiye dönmüştür.



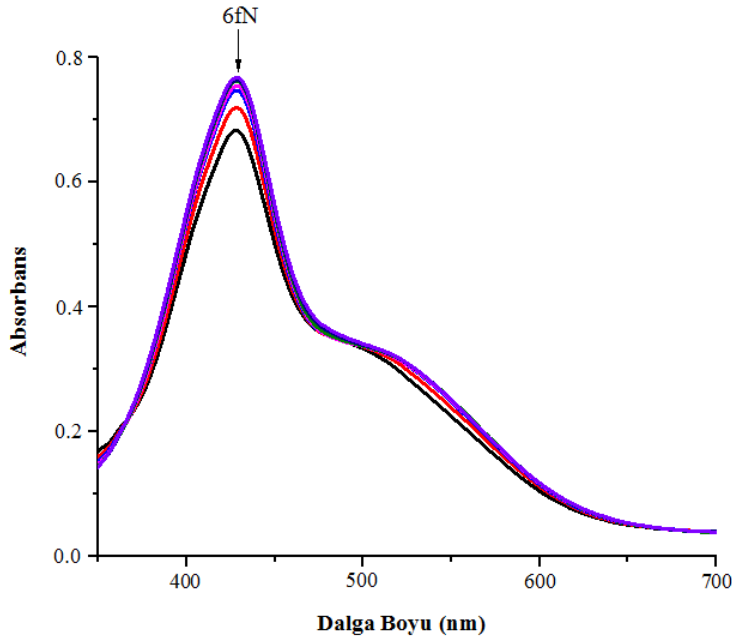
Şekil 5.23. 6dN bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içersinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 100 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorbands şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6dN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.23'de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda 485 nm'den 624 nm'ye batokromik kayma ve absorpsiyon şiddetinde bir azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 1300 μl asit ilavesinden sonra çözeltinin rengi turuncudan yeşile dönmüştür.



Şekil 5.24. 6eN bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içersinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μl CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorbands şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6eN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.24'de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda batokromik kayma yoktur; ancak absorpsiyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bileşiğe 640 μ l asit ilavesinden sonra çözeltide renk değişikliği gözlenmemiştir.



Şekil 5.25. 6fN bileşiğinin 20 μ l CH_2Cl_2 içindeki çözeltisine CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesine ait absorpsiyon spektrumu. 40 μ l CH_2Cl_2 +TFA eklenmesi ile grafikte absorpsiyon şiddetindeki artışı/ azalışı; dalga boyundaki kayma göstermektedir.

6fN bileşiğinin TFA ile titrasyonunu ait absorpsiyon Şekil 5.25'de görülmektedir. Bileşiğe asit eklenmesi sonucunda absorpsiyon maksimumunda belirgin bir değişim gözlenmemiş olup absorpsiyon şiddetinde artma gözlenmiştir. Bileşiğe 240 μ l asit ilavesinden sonra çözeltinin renginde açılma gözlenmiştir.

5.3. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Baza Karşı Duyarlılık Çalışmaları

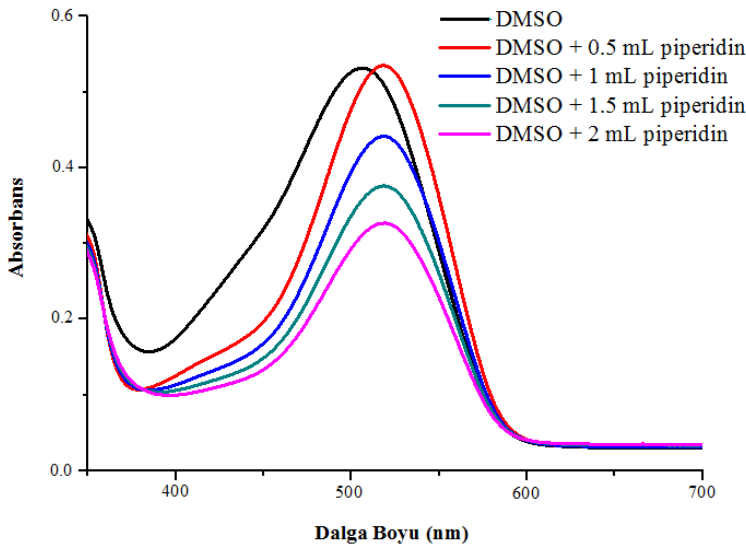
Sentezlenen bazı hedef azo bileşiklerinin baza karşı duyarlılıklarının belirlenmesi amacıyla 20 μ l de hazırlanan DMSO, DMF, Kloroform, DCM çözeltilerine piperidin eklenmesiyle baz çalışmaları absorpsiyon spektrumları alınarak gerçekleştirildi. Ayrıca, bileşiklere piperidin eklenmesiyle gün ışığı altındaki renk değişimleri incelendi. Sentezlenen bazı hedef azo bileşiklerinin absorpsiyon maksimum değerleri (λ_{max}) Çizelge 5.2'de verildi.

Çizelge 5.2. Sentezlenen **6c**, **6d**, **6cN** ve **6dN** boyarmaddelerin baza karşı absorpsiyon özellikleri

Bileşikler	UV/GB (DMSO içinde pip.) λ_{\max} (nm) ^a (log ϵ^b)	UV/GB (DMF içinde pip.) λ_{\max} (nm) ^a (log ϵ^b)	UV/GB (Kloroform içinde pip.) λ_{\max} (nm) ^a (log ϵ^b)
6c	518(4.427)	517(4.632)	477(4.372)
6d	516(4.219)	509(4.132)	502(4.277)
6cN	436(4.121) 524(4.338)	436(4.217) 521(4.474)	412(4.482) 485(4.317)
6dN	422(4.579) 520(4.517)	417(4.636) 514(4.583)	414(4.534) 505(4.434)

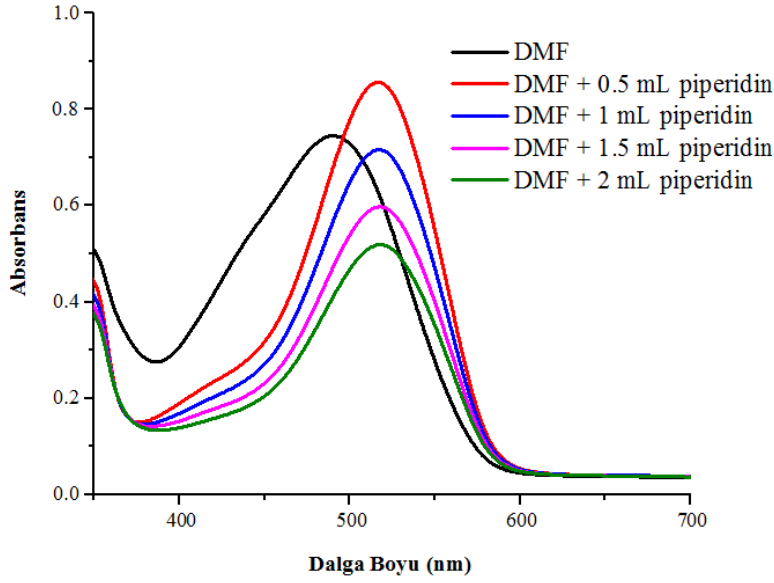
^aAbsorpsiyon maksimum dalga boyu, nm; $c=2 \times 10^{-5} M$.

^b ϵ = Molar soğurma katsayısı, $cm^{-1}M^{-1}$.



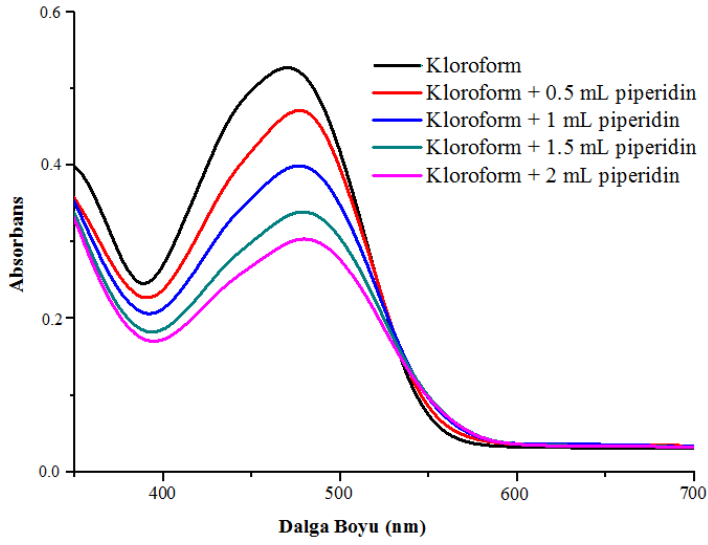
Şekil 5.26. 6c bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6c bileşiğine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.26'da görülmektedir. **6c** DMSO içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL' ye kadar piperidin çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bantları DMSO içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. **6c** bileşiği DMSO içinde 506 nm' den çözeltiliye 0,5 mL piperidin eklendiğinde 518 nm kaydığı görülmektedir ve çözeltinin rengi turuncudan pembeye döndüğü gözlemlendi.



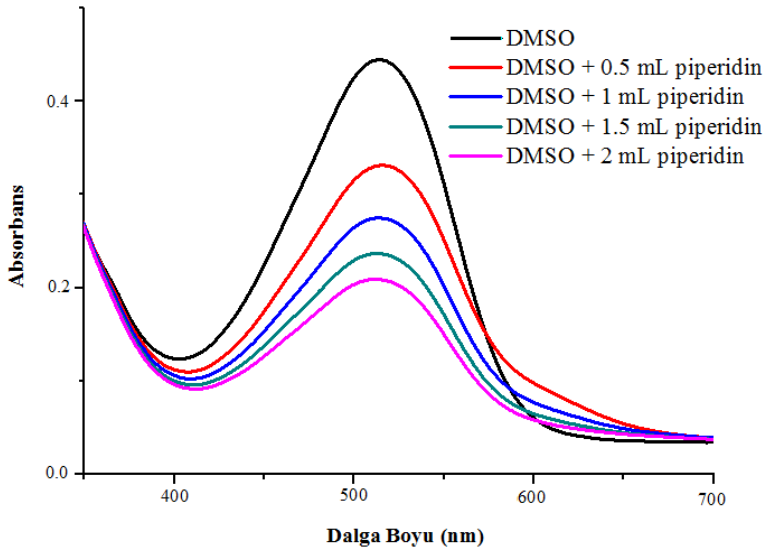
Şekil 5.27. 6c bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6c bileşiğine DMF içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5. 27’de görülmektedir. 6c DMF içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bantları DMF içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. 6c bileşiği DMF içinde 490 nm’den çözeltiliye 0,5 mL piperidin eklendiğinde 517 nm kaydığı görülmektedir ve λ_{max} değerleri arasındaki fark 27 nm’dir. 6c bileşiğine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde çözeltinin rengi turuncudan pembeye döndüğü gözlemlendi.



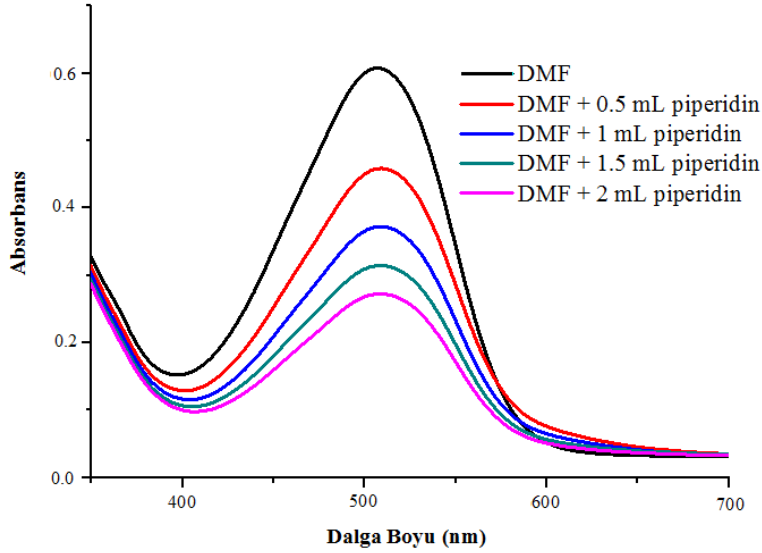
Şekil 5.28. 6c bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6c bileşiğine Kloroform içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.28’de görülmektedir. 6c Kloroform içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



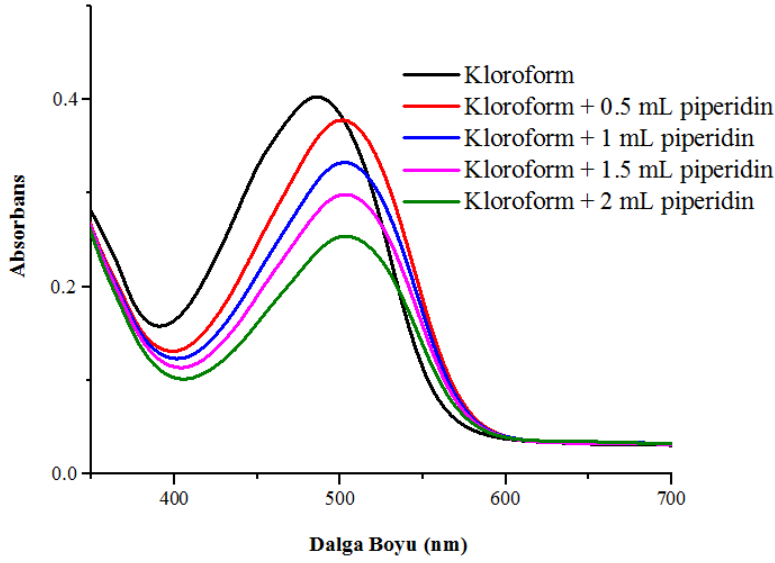
Şekil 5.29. 6d bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6d bileşiğine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.29’da görülmektedir. **6d** DMSO içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



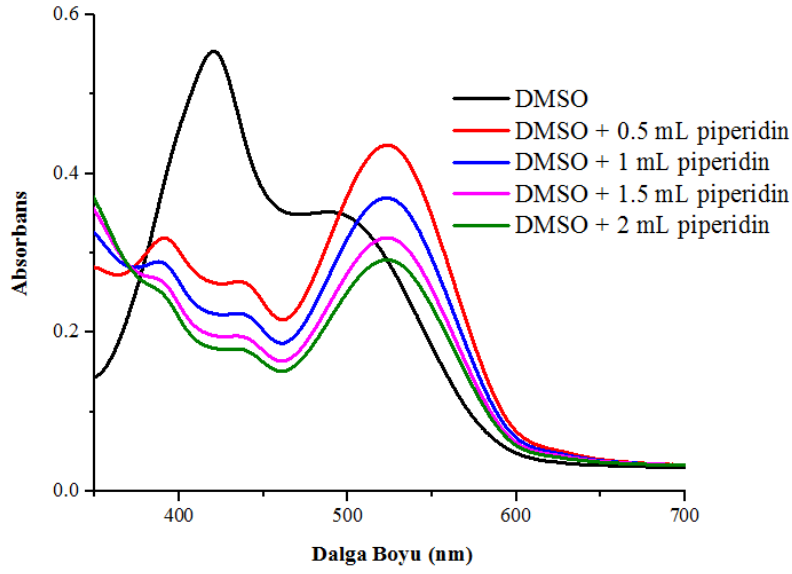
Şekil 5.30. 6d bileşiğinin DMF çözücüsü içerisine piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6d bileşiğine DMF içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.30’da görülmektedir. **6d** DMF içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



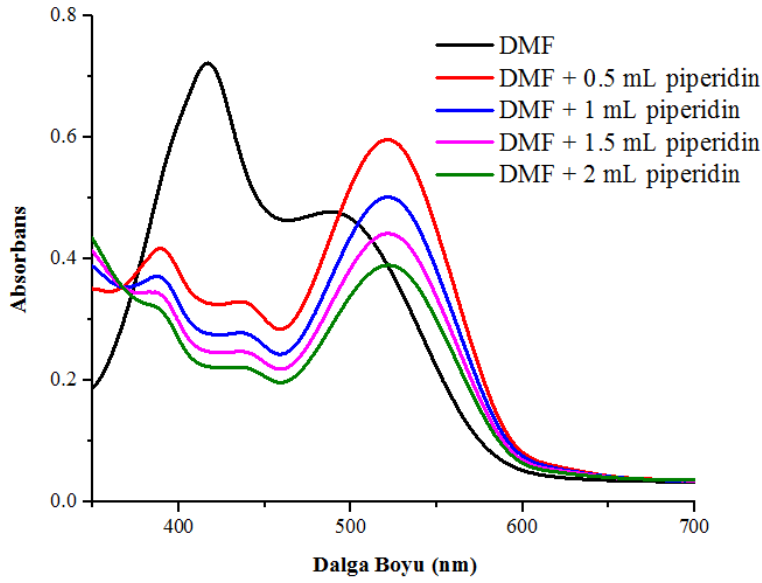
Şekil 5.31. 6d bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6d bileşiğine Kloroform içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.31’de görülmektedir. **6d** Kloroform içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL’ye kadar piperidin çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bantları Kloroform içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. **6d** bileşiği Kloroform içinde 486 nm’den çözeltiye 0,5 mL piperidin eklendiğinde 502 nm kaydığı görülmektedir ve λ_{max} değerleri arasındaki fark 16 nm’dir. **6d** bileşiğine Kloroform içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde çözeltinin rengi turuncudan pembeye döndüğü gözlemlendi.



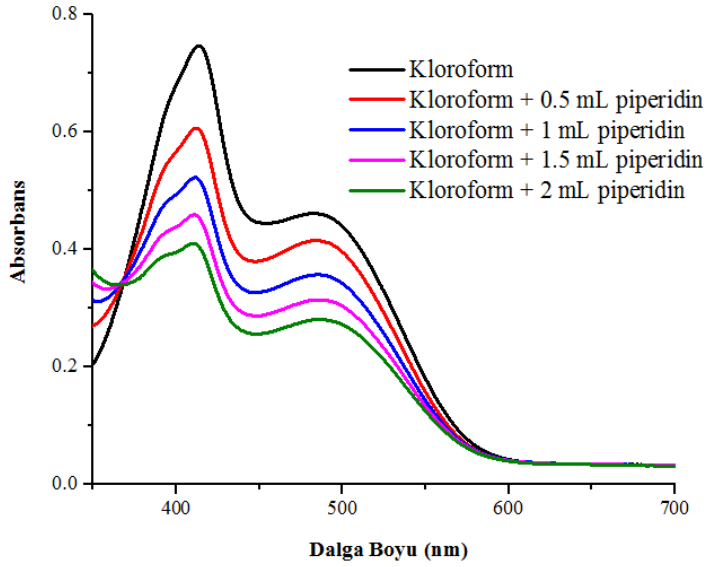
Şekil 5.32. 6cN bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6cN bileşiğine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.32’de görülmektedir. 6cN DMSO içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL’ye kadar piperidin çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandları DMSO içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. 6cN bileşiği DMSO içinde 488 nm’den çözeltiliye 0,5 mL piperidin eklendiğinde 524 nm kaydığı görülmektedir ve λ_{\max} değerleri arasındaki fark 36 nm’dir. 6cN bileşiğine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde çözeltinin rengi kırmızıdan pembeye döndüğü gözlemlendi.



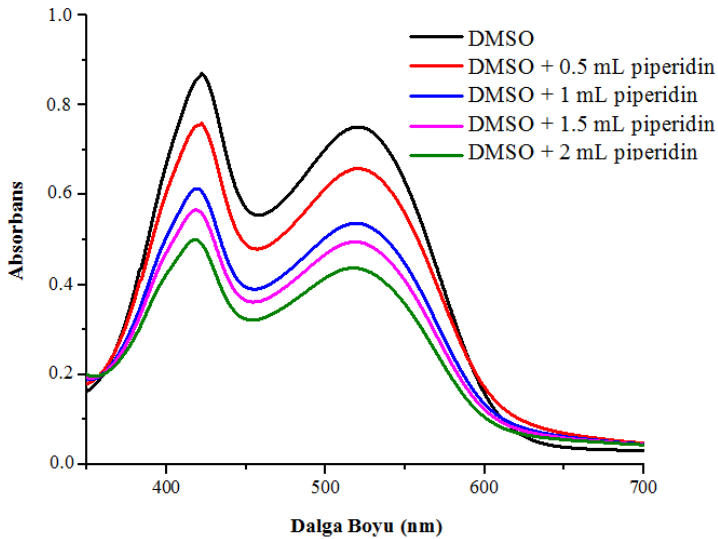
Şekil 5.33. 6cN bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6cN bileşiğine DMF içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.33’de görülmektedir. **6cN** DMF içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL’ye kadar piperidin çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bantları DMF içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. **6cN** bileşiği DMF içinde 488 nm’den çözeltiliye 0,5 mL piperidin eklendiğinde 521 nm kaydığı görülmektedir ve λ_{max} değerleri arasındaki fark 33 nm’dir. **6cN** bileşiğine DMF içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde çözeltinin rengi turuncudan pembeye döndüğü gözlemlendi.



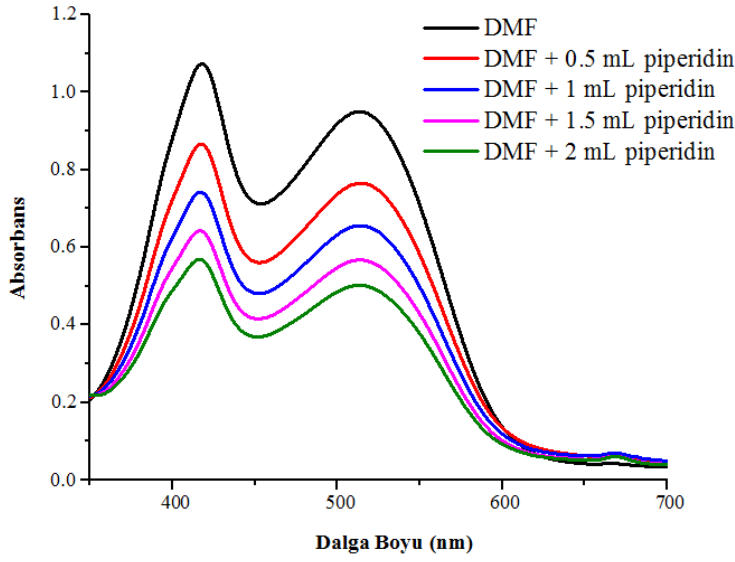
Şekil 5.34. 6cN bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları

6cN bileşiğine Kloroform içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.34’de görülmektedir. 6cN Kloroform içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



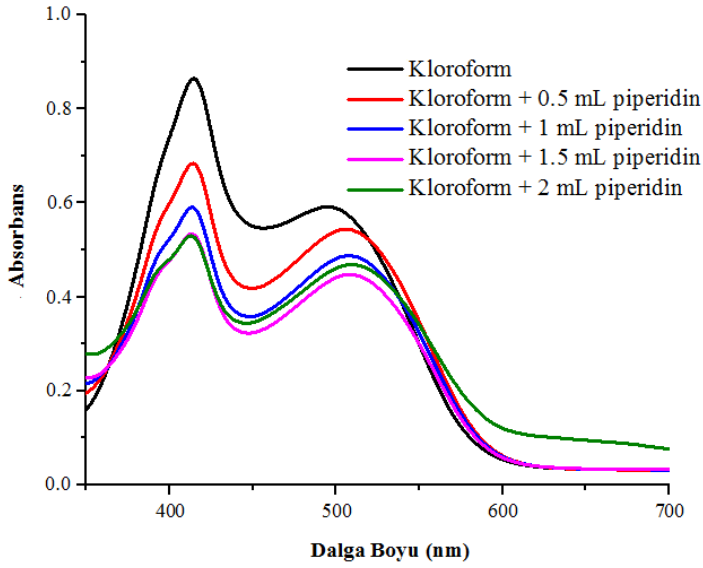
Şekil 5.35. 6dN bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesi ile alınan absorpsiyon spektrumları

6dN bileşimine DMSO içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.35’de görülmektedir. **6dN** DMSO içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 5.36. 6dN bileşiminin DMF çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları

6dN bileşimine DMF içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.36’da görülmektedir. **6dN** DMF içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 5.37. 6dN bileşiğinin Kloroform çözücüsü içerisinde piperidin eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumları

6dN bileşiğine Kloroform içinde ve bu çözeltinin içine 0,5 mL piperidin çözeltisi ilave edildiğinde alınan spektrum Şekil 5.37’de görülmektedir. 6dN Kloroform içindeki çözeltisine 0,5 mL den 2 mL’ye kadar piperidin çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.

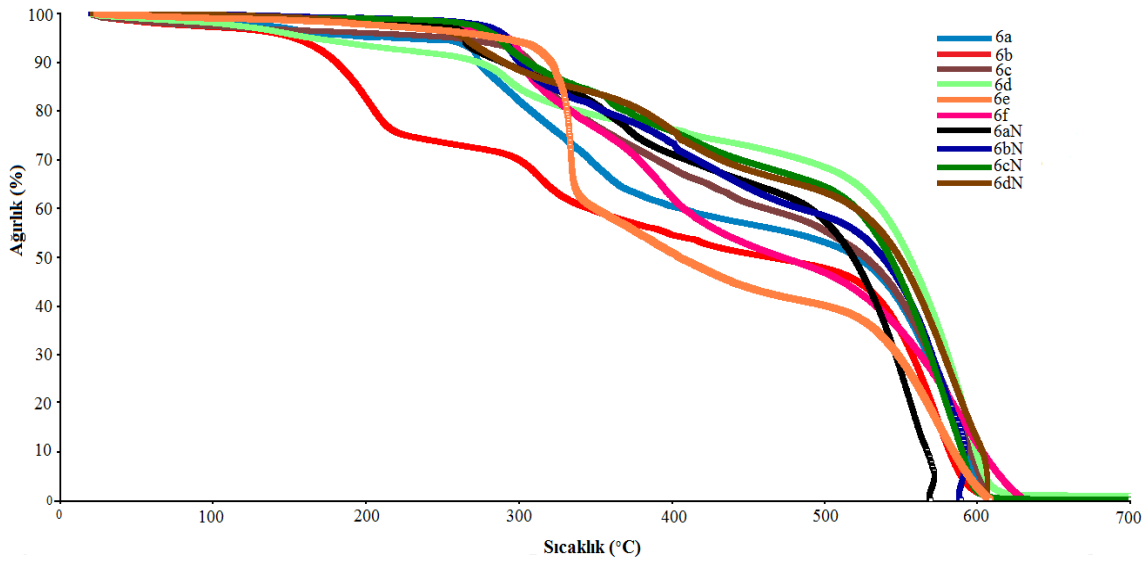
5.4. Sentezlenen Hedef Azoboyar Bileşiklerinin Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Bileşiklerin termal dayanıklılıklarının belirlenmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) alındı. Bu yöntem ile malzemenin sıcaklık artışı ile meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler belirlenebilmektedir. Özellikle optik sistemlerde kullanılma potansiyeli olan malzemelerin kullanılacakları sistemlere göre belirli sıcaklıklara kadar kararlı olmaları gerekmektedir.

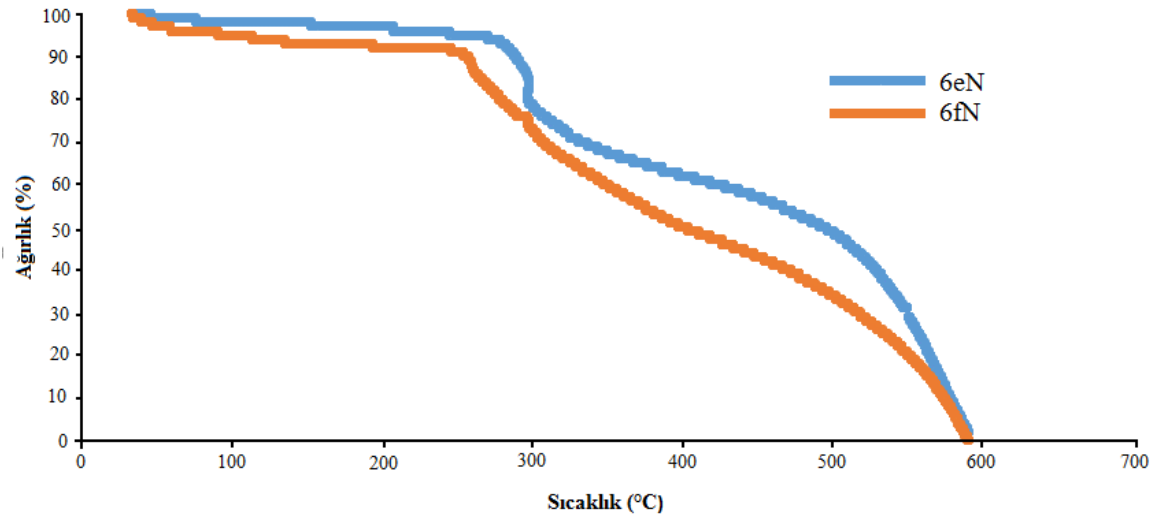
Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla kuru hava altında, 30-900 °C sıcaklık aralığında ve 10°C min⁻¹ ısısal hızı termogravimetrik analizleri TGA analizleri alınmıştır. Şekiller 5.38 ve 5.39’ da görüldüğü gibi 100-150 °C’de su ve herhangi bir absorblanmış çözücü kaybı olmadığı görülmektedir. Belirlenen termal bozunma sıcaklıkları (Td) Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Bileşiklerin termal bozunma (Td) sıcaklıkları

Bileşikler	Td (°C)
6a	265,6; 505,8
6b	156,8;503,8
6c	294,2; 511,1
6d	270; 502,8
6e	308,1; 511,8
6f	289
6aN	259,1; 493
6bN	283,7; 508,8
6cN	271,3; 509,6
6dN	260; 511,1
6eN	268,7
6fN	260,8



Şekil 5.38. Sübstitüe olmayan kumarin halkası içeren bileşiklerin TGA eğrileri



Şekil 5.39. Sübstitüye olmayan kumarin halkası içeren bileşiklerin TGA eğrileri

6eN ve 6fN kodlu bileşikler diğer bileşiklerden farklı TGA cihazında ölçüm alındığından dolayı farklı bir grafikte gösterilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

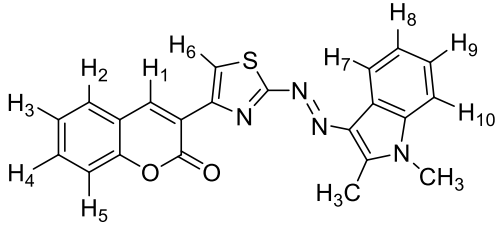
Bu bölümde, deneysel bölümde verilen kenetlenme bileşenleri ile Bölüm 3'te belirtilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heteroaromatik azo boyarmaddelerinin yapılar FT-IR(ATR), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spektrumları sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

6.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu bölümde bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında yararlanılan FT-IR(ATR), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spektrumları yorumlanmıştır.

Sentezlenen bileşikler için önerilen yapısal formüller gösterilmiştir.

6.1.1. 6a yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3077 (aromatik C-H); 1712 (C=O); 1484, 1475, 1451 (C=C); 1399 (N=N); 1360, 1315, 1251 (C-N); 1169 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 1).

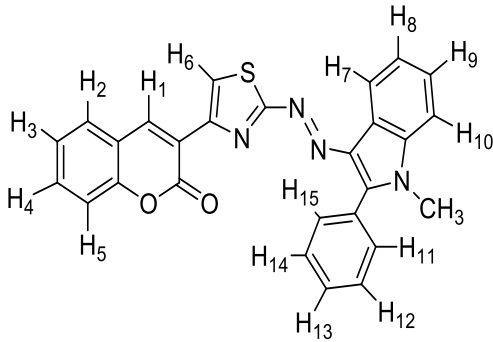
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8,94 (s, 1H); 8,36 (m, 1H); 8,29 (s, 1H); 8,00 (dd, $J = 7,8, 1,3$ Hz, 1H); 7,65 (m, 2H); 7,48 – 7,37 (m, 4H); 3,84 (s, 3H, -NCH₃); 2,79 (s, 3H, -CH₃) (Ek 13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 179,3; 159,4; 153,0; 151,9; 147,2; 139,8; 138,4; 132,6; 132,6; 132,4; 129,7; 125,0; 124,6; 122,4; 120,7; 119,8; 119,2; 119,1; 118,5; 116,4; 111,7; 31,0; 10,6 (Ek 25).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 401,24 (% 100) (Ek 36).

Sentezlenen 6a bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3077 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1712 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1484, 1475, 1451 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1399 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1360, 1315, 1251 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1169 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,79 ppm ve 3,84 ppm'deki 3 protonluk tekli pikler sırasıyla indol halkasına 2-konumundan bağlı metil (-CH₃) ve 1 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. 8,29 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H6); 8,94 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8,02 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi (dd) olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 8,36 ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik indol halkasının 4 konumunda bulunan protona (H7); 7,65 ppm'deki 2 protonluk çoklu yarılmış pik indol halkasının 5 ve 6 konumunda bulunan protonlara (H8-H9); 7,48–7,37 ppm arasındaki 4 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 6,7 ve 8 konumları (H3-H4-H5) ile indol halkasının 7 konumunda (H10) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 401,24 olarak gözlenmiştir.

6.1.2. 6b yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3055 (aromatik C-H); 1720 (C=O); 1489, 1468 (C=C); 1387 (N=N); 1323, 1252 (C-N); 1170 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 2).

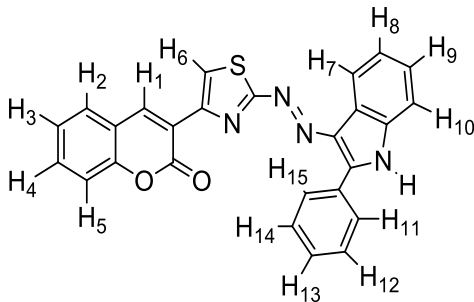
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8,97 (s, 1H); 8,49 (m, 1H); 8,29 (s, 1H); 8,02 (dd, $J = 7,7$ 1,2 Hz, 1H); 7,85 – 7,76 (m, 3H); 7,70 – 7,60 (m, 3H); 7,55 – 7,39 (m, 5H); 3,91 (s, 3H, -NCH₃) (Ek 14).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 159,4; 153,0; 139,9; 138,4; 132,5; 132,3; 130,5; 129,7; 128,6; 128,3; 125,8; 125,3; 125,2; 122,9; 120,8; 119,9; 119,8; 118,2; 116,7; 112,1; 32,7 (Ek 26).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 463,39 (% 100); 485,19 (M+Na) (Ek 38).

Sentezlenen 6b bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3055 cm⁻¹'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1720 cm⁻¹'de C=O geriliminin bulunması, 1489, 1468 cm⁻¹'de C=C geriliminin bulunması, 1387 cm⁻¹'de N=N geriliminin bulunması, 1323, 1252 cm⁻¹'de C-N geriliminin bulunması, 1170 cm⁻¹'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 3,91 ppm'deki 3 protonluk tekli pik 1-metil-2-fenilindol halkasının 1 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. 8,29 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H6); 8,97 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8,02 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi (dd) olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 8,49 ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik 1-metil-2-fenilindol halkasının 4 konumunda bulunan protona (H7); 7,85-7,76 ppm'deki 3 protonluk çoklu yarılmış pik 1-metil-2-fenilindol halkasının 5,6 ve 7 konumunda bulunan protonlara (H8-H9-H10); 7,70-7,60 ppm arasındaki 3 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 6,7 ve 8 konumları (H3-H4-H5); 7,55-7,39 ppm arasındaki 5 protonluk çoklu yarılmış pikler 1-metil-2-fenilindolün 2 konumundaki fenil halkasındaki (H11-H12-H13-H14-H15) protonlara aittir. Kütle Spektromu'nda moleküle ait [M+1] piki 463,39 olarak gözlenmiştir.

6.1.3. 6c yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3305 (N-H); 3130 (aromatik C-H); 1717 (C=O); 1463; 1454 (C=C); 1393; 1349 (N=N); 1207 (C-N); 1168 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 3).

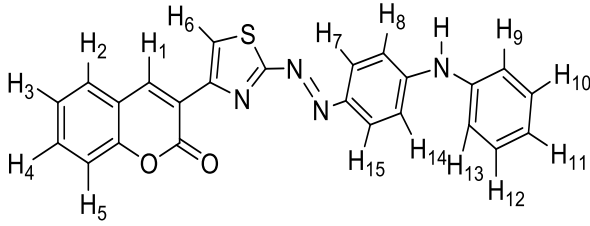
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 13,00 (s, 1H, indol-NH); 8,98 (s, 1H); 8,46 (m, 1H); 8,38 (s, 1H); 8,16 – 8,09 (m, 2H); 8,02 (dd, $J = 7,9, 1,4$ Hz, 1H); 7,71–7,52 (m,4H); 7,51–7,35 (m, 5H) (Ek 15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 179,3; 159,4; 153,0; 147,6; 146,9; 139,9; 137,0; 132,5; 130,8; 130,6; 129,7; 129,3; 126,0; 125,3; 124,8; 123,3; 120,7; 119,9; 119,8; 119,21; 116,38; 113,2 (Ek 27).

LC-MS (M+H) $^+$ (m/z): 449,31 (%100) (Ek 40).

Sentezlenen 6c bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3305 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 3130 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1717 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1463, 1454 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1393,1349 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1207 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1168 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13,00 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 2-fenilindol halkasının 2-konumundan bağlı (-NH) protonuna aittir. 8,38 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H6); 8,98 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8.02 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi (dd) olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 8,46 ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik 2-fenilindol halkasının 4 konumunda bulunan protona (H7); 8,16–8,09 ppm'deki 2 protonluk çoklu yarılmış pik 2-fenilindol halkasının 5 ve 6 konumunda bulunan protonlara (H8-H9); 7,71–7,52 ppm arasındaki 4 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 6,7 ve 8 konumları (H3-H4-H5) ile 2-fenilindol halkasının 7 konumunda (H10); bulunan protonlara aittir. 7,51–7,35 (m, 5H) ppm arasındaki 5 protonluk çoklu yarılmış pikler 2-fenilindolün 2 konumundaki fenil halkasındaki (H11-H12-H13-H14-H15) protonlara aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 449,31 olarak gözlenmiştir.

6.1.4. 6d yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3349 (N-H); 3028 (aromatik C-H); 1708 (C=O); 1496, 1481 (C=C); 1387 (N=N); 1252, 1200 (C-N); 1142 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 4).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 9,36 (s, 1H, -NH); 8,92 (s, 1H); 8,39 (s, 1H); 7,96 (dd, $J = 7,7, 1,2$ Hz, 1H); 7,85 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,67 – 7,61 (dt, $J = 8,5$ Hz, 1,4 1H); 7,46 – 7,34 (m, 5H); 7,28 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 7,17 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H); 7,10 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H) (Ek 16).

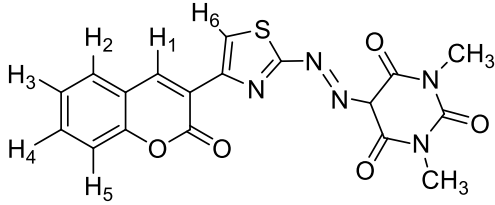
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 159,9; 153,1; 149,3; 148,0; 145,0; 139,9 ;139,7; 131,7; 129,7; 129,3; 128,5; 127,0; 124,7; 124,2; 121,5; 121,4; 121,0; 120,7; 119,6; 117,8; 116,4; 115,0 (Ek 28).

LC-MS (M+H) $^+$ (m/z): 425,57 (% 100) (Ek 42).

Sentezlenen 6d bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3349 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 3028 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1708 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1496, 1481 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1387 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1252, 1200 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1142 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,36 ppm'deki 1 protonluk tekli pik difenilamin halkasındaki azota bağlı (-NH) protonuna aittir. 8,39 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H6); 8,92 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7,96 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi (dd) olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,85 ppm'deki 2 protonluk pik *N*-metildifenilamin halkasının fenil protonlarına (H7-H8); 7,67-7,61 ppm'deki 2 protonluk ikilinin üçlüsü yarılmış pik kumarinin 6 konumunda bulunan protona (H3); 7,46 – 7,34 ppm arasındaki 5 protonluk çoklu yarılmış pik difenilamin halkasının protonuna (H9-H10-H11-H12-H13); 7,28 ppm arasındaki ikili yarılmış pikler difenilamin fenil halkasında bulunan

ptotonlara (H14-H15); 7,85 ppm'deki 2 protonluk pikler kumarin halkasının 7 ve 8 konumunda bulunan (H4-H5) protonlara aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 425,57 olarak gözlenmiştir.

6.1.5. 6e yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3146 (aromatik C-H); 1723 (C=O); 1434 (C=C); 1347 (N=N); 1231 (C-N); 1090 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 5).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 14,50 (bs, -NH); 8,81 (s, 1H); 8,16 (s, 1H); 7,93 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H); 7,66 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,51 – 7,37 (m, 2H); 3,23 (s, 6H, -NCH₃) (Ek 17).

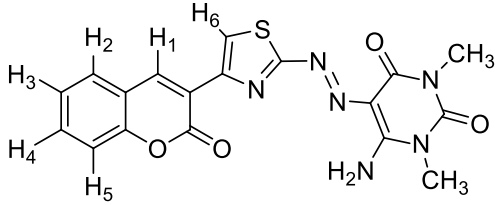
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): Sentezlenen bileşiğin ^{13}C NMR analizi 24 saat süresince yapıldı ancak bileşiğin çözünürlüğün az olması sebebiyle beklenen sinyaller gözlenemedi. Elde edilen spektrum sonuçları ekte verildi (Ek 29).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 412,38 (%32); 434,13 (% 100) (Ek 44).

Sentezlenen 6e bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3146 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1723 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1434 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1347 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1231 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1090 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 14,50 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 5 konumunda bulunan protonun aza grubuyla tautomer yapmasından kaynaklanan tautomerik hidrazona bağlı (-NH) protonuna aittir. 3,23 ppm'deki 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 1 ve 3 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. 8,16 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona(H6); 8,81 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7,93 ppm'deki 1 protonluk ikili olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,66 ppm'deki 1 protonluk üçlü yarılmış pik kumarin halkasının 6 konumunda bulunan protona (H3); 7,51

– 7,37 ppm arasındaki 2 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 7 ve 8 konumlarında (H4-H5) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektromu'nda moleküle ait [M+1] piki 412,38 olarak gözlenmiştir.

6.1.6. 6f yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3222-3168 (N-H); 3028 (aromatik C-H); 1713 (C=O); 1447 (C=C); 1328 (N=N); 1252, 1202 (C-N); 1168 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 6).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 11,50 (bs, -NH); 9,40 (s, 1H, -NH); 8,88 (s, 1H); 8,25 (s, 1H); 7,99 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H); 7,65 (m, 1H); 7,51 – 7,39 (m, 2H); 3,41 (s, 3H, -NCH₃); 3,25 (s, 3H, -NCH₃) (Ek 18).

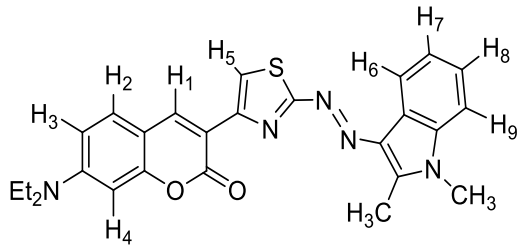
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): $^{13}\text{C-NMR}$ analizinde kullanılan NMR çözücülerinin hiçbirinde çözünmediğinden $^{13}\text{C-NMR}$ analizi çözünürlük probleminden dolayı gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle bileşiğin spektrumuna ekte yer verilememiştir.

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 411,26 (% 100) (Ek 46).

Sentezlenen 6f bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3222-3168 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 3028 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1713 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1447 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1328 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1252, 1202 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1168 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,50 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetil-urasil halkasındaki 4 konumunda bulunan NH₂ protonuna aittir. 3,25 ve 3,41 ppm'deki toplam 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 1 ve 3 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. 9,40 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetil-urasil halkasındaki 4 konumunda bulunan NH₂ protonun aittir. 8,25 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H6); 8,88 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7,99 ppm'deki

1 protonluk ikili olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,65 ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik kumarin halkasının 6 konumunda bulunan protona (H3); 7,51 – 7,39 ppm arasındaki 2 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 7 ve 8 konumlarında (H4-H5) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektromu'nda moleküle ait [M+1] piki 411,26 olarak gözlenmiştir.

6.1.7. 6aN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3059 (aromatik C-H); 1702 (C=O); 1617, 1594, 1524, 1448 (C=C); 1395 (N=N); 1359, 1318, 1240, 1255 (C-N); 1186 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 7).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8,74 (s, 1H), 8,34 (dd, $J = 6,1, 2,7$ Hz, 1H); 8,07 (s, 1H); 7,73 – 7,58 (m, 1H); 7,37 (m 2H); 6,78 (dd, $J = 8,9, 2,3$ Hz, 2H); 6,60 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H); 3,84 (s, 3H, -NCH₃); 3,46 (q, $J = 13,7, 6,8$ Hz, 4H); 2,79 (s, 3H, -CH₃); 1,18 (t, 6H, -CH₃) (Ek 19).

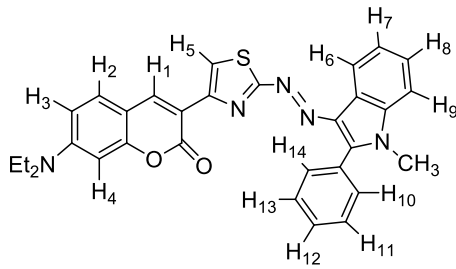
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 160,3; 150,0; 151,4; 151,2; 148,5; 140,7; 138,1; 130,7; 124,9; 124,5; 122,3; 118,5; 115,6; 113,4; 111,3; 110,0; 108,9; 108,6; 96,6; 31,0; 14,5; 12,9; 10,6 (Ek 30).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 472,46 (%100) (Ek 48).

Sentezlenen **6aN** bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3059 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1702 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1617, 1594, 1524, 1448 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1395 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1359, 1318, 1240, 1255 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1186 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,79 ppm ve 3,84 ppm'deki 3 protonluk tekli pikler sırasıyla indol halkasına 2-konumundan bağlı metil (-CH₃) ve 1 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı *N,N*-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,46 ppm'deki 4

protonluk dörtlü pikler (N-CH₂) ile 1,18 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH₃) protonlarına aittir. 8,34 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,74 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8,07 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,73 ppm'deki 1 protonluk ikili yarılmış pik indol halkasının 4 konumunda bulunan protona (H6); 7,37 ppm'deki 2 protonluk çoklu yarılmış pik indol halkasının 5 ve 6 konumunda bulunan protonlara (H7-H8); 6,78 ppm'deki 2 protonluk ikili yarılmış pikler kumarin halkasının 6 ile indol halkasının 7 konumunda (H9) ve kumarin halkasında 6 konumdaki (H3) protonlara; 6,78 ppm'deki 1 protonluk ikili yarılmış pik kumarin halkasındaki 8 konumdaki (H4) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 472,46 olarak gözlenmiştir.

6.1.8. 6bN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3052 (aromatik C-H); 1704 (C=O); 1616, 1589, 1526 (C=C); 1362 (N=N); 1340, 1325, 1278, 1240 (C-N); 1184, 1128 (C-O-C) cm⁻¹ (Ek 8).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,77 (s, 1H); 8,49 (m, 1H); 8,07 (s, 1H); 7,82 – 7,63 (m, 7H); 7,51 (m, 2H); 6,79 (dd, *J* = 8,9, 2,2 Hz, 1H); 6,62 (s, 1H); 3,91 (s, 3H, -NCH₃); 3,49 (d, *J* = 7,1 Hz, 4H); 1,23 – 1,06 (t, 6H, -CH₃) (Ek 20).

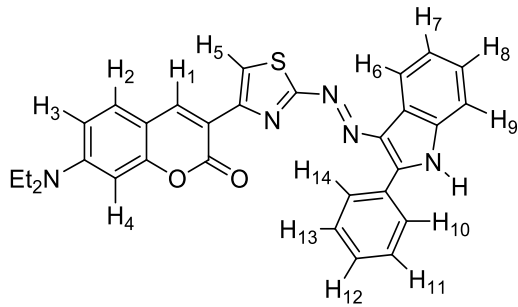
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 178,9; 156,0; 151,2; 150,1; 148,7; 140,8, 138,4; 132,7; 132,2; 130,4; 128,7; 128,4; 125,8; 125,0; 122,9; 118,2; 116,4; 113,2; 112,0; 110,0; 108,6; 96,6; 12,8 (Ek 31).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 534,45 (% 100) (Ek 50).

Sentezlenen 6bN bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3052 cm⁻¹'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1704 cm⁻¹'de C=O geriliminin bulunması, 1616, 1589, 1526 cm⁻¹'de C=C geriliminin bulunması, 1362 cm⁻¹'de N=N geriliminin

bulunması, 1340, 1325, 1278, 1240 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1184, 1128 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,91 ppm'deki 3 protonluk tekli pik 1-metil-2-fenilindol halkasının 1 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı *N,N*-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,49 ppm'deki 4 protonluk dörtlü pikler (N-CH₂) ile 1,23-1,06 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH₃) protonlarına aittir. 8,49 ppm'deki 1 protonluk çoklu pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,77 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8,07 ppm'deki 1 protonluk tekli olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,82-7,63 ppm'deki 7 protonluk çoklu yarılmış pik 1-metil-2-fenilindol halkasının 5 ve 6 konumunda bulunan protonlara (H7-H8) ile 1 konumundaki fenil protonlarına (H10-H11-H12-H13-H14); 7,51 ppm'deki 2 protonluk çoklu yarılmış pikler kumarin halkasının 6 konumları (H3) ile 1-metil-2-fenilindolün 7 konumundaki (H9) protona; 6,79 ppm'deki 1 protonluk ikili pik 1-metil-2-fenilindolün 4 konumundaki (H6) protona; 6,62 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 8 konumundaki (H4) protonuna aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 534,45 olarak gözlenmiştir.

6.1.9. 6cN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3289 (N-H); 2968 (aromatik C-H); 1688 (C=O); 1614, 1592, 1522, 1416 (C=C); 1377 (N=N); 1352, 1339, 1240 (C-N); 1188, 1164 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 9).

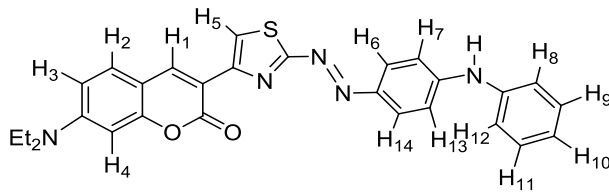
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 12,91 (s, 1H, indol -NH); 8,76 (s, 1H); 8,43 (m, 1H); 8,25 – 7,99 (m, 3H); 7,74 – 7,50 (m, 5H); 7,47 – 7,29 (m, 2H); 6,77 (dd, $J = 8,9, 2,2$ Hz, 1H); 6,60 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H); 3,49 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H); 1,28 – 1,08 (t, 6H, -CH₃) (Ek 21).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 178,9; 160,3; 156,0; 151,3; 148,9; 146,4; 140,9; 137,0; 132,5; 130,7; 130,5; 129,9; 129,3; 125,9; 124,6; 123,3; 119,2; 116,5; 113,1; 113,08; 110,05; 108,6; 96,6; 12,9 (Ek 32).

LC-MS (M+H) $^+$ (m/z): 520,38 (%100) (Ek 52).

Sentezlenen 6cN bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3289 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 2968 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1688 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1614, 1592, 1522, 1416 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1377 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1352, 1339, 1240 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1188, 1164 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 12,91 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 2-fenilindol halkasının 2-konumundan bağlı (-NH) protonuna aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı *N,N*-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,49 ppm'deki 4 protonluk dörtlü pikler (N-CH $_2$) ile 1,28-1,00 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH $_3$) protonlarına aittir. 8,43 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,76 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 8.25-7,99 ppm'deki 3 protonluk çoklu olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan proton (H2) ile 2-fenilindol halkasının 4 ve 7 konumlarında bulunan proton (H6-H9); 7,74-7,50 ppm'deki 5 protonluk çoklu yarılmış pikler 2-fenilindol halkasının fenil bulunan protonlara (H10-H11-H12-H13-H14); 7,47-7,49 ppm'deki 2 protonluk çoklu yarılmış pikler 2-fenilindol halkasının 5 ve 6 konumlarında bulunan protonlara (H7-H8); 6,77 ppm'deki 1 protonluk ikili yarılmış pik kumarin halkasının 6 konumundaki (H3) protonuna; 6,60 ppm'deki 1 protonluk ikili yarılmış pik kumarin halkasının 8 konumundaki (H4) protonuna aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 520,38 olarak gözlenmiştir.

6.1.10. 6dN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3244 (N-H); 2971 (aromatik C-H); 1709 (C=O); 1585, 1521, 1489 (C=C); 1348 (N=N); 1302, 1240, 1198 (C-N); 1131 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 10).

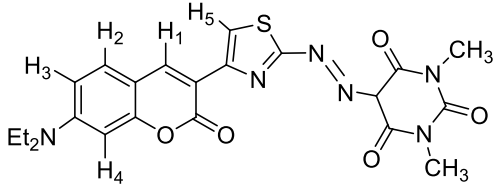
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 9,38 (s, 1H, -NH); 8,78 (s, 1H), 8,21 (s, 1H), 7,87 (d, $J = 7,7$, Hz, 2H); 7,68 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,40 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H); 7,28 (dd, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,10 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,78 (dd, $J = 9,0, 2,3$ Hz, 1H), 6,59 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 3,49 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,16 (t, 6H) (Ek 22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 176,6; 160,3; 156,1; 151,4; 150,4; 149,3; 144,1; 141,1; 140,8; 130,8; 129,9; 127,1; 123,6; 121,1; 117,6; 117,2; 115,2; 112,9; 110,0; 108,5; 96,6; 12,8 (Ek 33).

LC-MS ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ (m/z): 496,37 (100%), 518,11 ($\text{M}+\text{Na}$) (Ek 54).

Sentezlenen 6dN bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3244 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 2971 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1709 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1585, 1521, 1489 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1348 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1302, 1240, 1198 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1131 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,38 ppm'deki 1 protonluk tekli pik difenilamin halkasındaki azota bağlı (-NH) protonuna aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı N,N-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,49 ppm'deki 4 protonluk dörtlü pikler (N-CH₂) ile 1,16 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH₃) protonlarına aittir. 8,21 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,78 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7,87 ppm'deki 2 protonluk ikili yarılmış pik N-metildifenilamin halkasının fenil protonlarına (H6-H7); 7,68 ppm'deki 1 protonluk ikili olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 7,40 ppm'deki 2 protonluk ikili pik fenil halkasında bulunan (H12-H13); 7,28 ppm'deki 4 protonluk ikilinin ikilisi yarılmış pik difenilamin halkasının protonuna (H8-H9-H11-H12); 7,10 ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik fenil halkasında bulunan (H10); 6,78 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik kumarinin 6 konumunda bulunan (H3) protona; 6,59 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 8 konumunda bulunan (H4) protona aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 496,37 olarak gözlenmiştir.

6.1.11. 6eN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3066 (aromatik C-H); 1704 (C=O); 1584, 1515, 1434, 1412 (C=C), 1340 (N=N), 1229, 1217 (C-N), 1090 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 11).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 14,39 (bs, 1H, -NH); 8,58 (s, 1H), 7,93 (s, 1H); 7,62 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H); 6,76 (dd, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,58 (s, 1H); 3,43 (d, $J = 8,7, 8,7$ Hz, 4H); 3,19 (q, 6H, -NCH₃); 1,26 – 1,10 (t, 6H, -CH₃) (Ek 23).

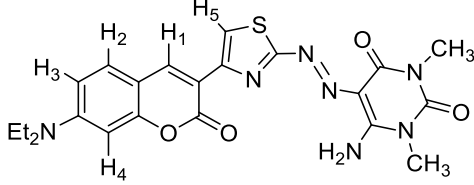
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): Sentezlenen bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ analizi 24 saat süresince yapıldı ancak bileşiğin çözünürlüğün az olması sebebiyle beklenen sinyaller gözlenemedi. Elde edilen spektrum sonuçları ekte verildi (Ek 34).

LC-MS(M+H)⁺ (m/z): 483,36 (%100) (Ek 56).

Sentezlenen 6eN bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3066 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1704 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1584, 1515, 1434, 1412 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1340 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1329, 1217 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1090 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 14,39 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 5 konumunda bulunan protonun aza grubuyla tautomer yapmasından kaynaklanan tautomerik hidrazona bağlı (-NH) protonuna aittir. 3,19 ppm'deki 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 1 ve 3 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı *N,N*-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,43 ppm'deki 4 protonluk dörtlü pikler (N-CH₂) ile 1,26-1,10 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH₃) protonlarına aittir. 7,93 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,16 ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7.62 ppm'deki 1 protonluk ikili olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 6,76 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi yarılmış pik kumarin halkasının 6 konumunda bulunan protona (H3); 6,58 ppm arasındaki 1

protonluk tekli yarılmış pikler kumarin halkasının 8 konumunda (H4) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektrumu'nda moleküle ait [M+1] piki 483,36 olarak gözlenmiştir.

6.1.12. 6fN yapısının aydınlatılması



FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3222-3168 (N-H); 3028 (aromatik C-H), 1713 (C=O); 1447 (C=C); 1328 (N=N); 1252, 1202 (C-N); 1168 (C-O-C) cm^{-1} (Ek 12).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 11,44 (bs, -NH); 9,31 (s, 1H, -NH); 8,62 (s, 1H); 8,00 (s, 1H); 7,64 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H); 6,87 (dd, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,58 (s, 1H); 3,43 (q, $J = 8,7, 7,1$ Hz, 4H); 3,18 (s, 6H, -NCH₃); 1,11 (t, 6H) (Ek 24).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , δ): 177,0; 160,2; 158,6; 155,9; 151,2; 150,3; 149,9; 147,8; 140,4; 130,6; 115,5; 113,3; 111,8; 109,9; 108,5; 96,5; 56,5; 30,0; 28,4; 19,0; 12,83 (Ek 35).

LC-MS (M+H)⁺ (m/z): 482,5 (% 100) (Ek 58).

Sentezlenen 6fN bileşiğinin yapılan spektroskopik analizleri; FT-IR(ATR)'de 3222-3168 cm^{-1} 'de N-H geriliminin bulunması, 3028 cm^{-1} 'de aromatik C-H geriliminin bulunması, 1713 cm^{-1} 'de C=O geriliminin bulunması, 1447 cm^{-1} 'de C=C geriliminin bulunması, 1328 cm^{-1} 'de N=N geriliminin bulunması, 1252, 1202 cm^{-1} 'de C-N geriliminin bulunması, 1168 cm^{-1} 'de C-O-C geriliminin bulunması ve Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,44 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetil-urasil halkasındaki 4 konumunda bulunan NH₂ protonuna aittir. 3,18 ppm'deki toplam 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasındaki 1 ve 3 konumunda bulunan azota bağlı metil (-NCH₃) protonlarına aittir. Kumarin halkasının 7 konuma bağlı N,N-dietilamin grubunda bulunan sırasıyla 3,43 ppm'deki 4 protonluk dörtlü pikler (N-CH₂) ile 1,11 ppm'deki 6 protonluk üçlü pikler (-CH₃) protonlarına aittir. 9,31 ppm'deki 1 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetil-urasil halkasındaki 4 konumunda bulunan NH₂ protonun aittir. 8,00 ppm'deki 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5 konumunda bulunan protona (H5); 8,62

ppm'deki 1 protonluk tekli pik kumarin halkasının 4 konumunda bulunan protona (H1); 7.64 ppm'deki 1 protonluk ikili olarak yarılmış pik kumarin halkasının 5 konumunda bulunan protona (H2); 6,87ppm'deki 1 protonluk çoklu yarılmış pik kumarin halkasının 6 konumunda bulunan protona (H3); 6,58 ppm arasındaki 1 protonluk tekli yarılmış pik kumarin halkasının 8 konumlarında (H4) bulunan protonlara aittir. Kütle Spektromu'nda moleküle ait [M+1] piki 482,5 olarak gözlenmiştir.

6.2. Azo Boyarmaddelerin Belirlenen Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde bileşiklerin DMSO, DMF, Asetonitril, Asetik asit, Kloroform, THF ve Toluen içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.1'de özetlenmektedir.

Sübsitütiye olmayan kumarin halkası içeren **6a** kodlu bileşik incelendiğinde absorpsiyon maksimumunun 2-aminotiyazol halkasına farklı kenetlenme bileşeninin eklenmesi ile absorpsiyon maksimumunda değişiklik göstermiştir. **6c** ve **6d** kodlu bileşiklerin 1-fenilindol ve difenilamin kenetlenme bileşenleri eklenmesi ile sentezlenen azo boyar bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarında batokromik kayma (461 →512) gözlenmiştir. **6a**, **6b**, **6e**, ve **6f** kodlu bileşiklerin farklı kenetlenme bileşenleri eklenmesi ile sentezlenen azo boyarmaddelerin farklı çözücülerde aynı λ_{\max} değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç bir solvatokromik (hipsokromik-batokromik) kaymanın olmadığını gösterir. Görünür bölgede renkli bileşikler olan farklı kenetlenme gruplarıyla sentezlenen bileşikler farklı polariteye sahip çözücülerde UV ışığı altında belirgin bir solvatokromik etki göstermemektedir. Kullanılan çözücüler içerisinde **6a** kodlu bileşiğin tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapı olan *E* izomerine ait olduğuna işaret etmektedir.

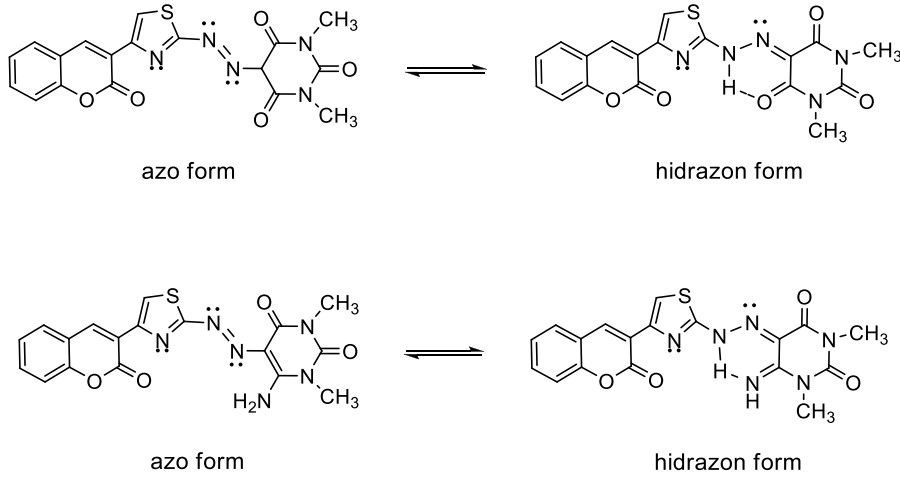
Sentezlenen bileşikler DMSO, DMF, Asetonitril, Asetik asit, Kloroform, THF ve Toluen içinde alınan UV-GB spektrumunda genelde tek maksimumlu absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Tek maksimumla absorpsiyon bandı oluşturması tek bir tautomer formda olduğuna işaret etmektedir. Sentezlenen tüm azo boyarmaddelerde, THF ve Toluen gibi apolar protik çözücüler içerisinde alınan λ_{\max} değerlerine göre, DMSO ve DMF gibi polar

protik çözücülerde alınan λ_{\max} değerleri daha yüksek olup batokromik kayma göstermektedir.

6c kodlu bileşiğin UV-GB’de alınan ölçümlerde polar protik çözücüler olan DMSO ve DMF içerisinde batokromik kayma göstermektedir. Bu bileşiğin bu çözücüler içerisinde anyonik formda olduğuna işaret etmektedir. **6c** kodlu bileşiğin Toluen içerisinde $\lambda_{\max}=461$ nm’de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde $\lambda_{\max}=500$ nm’de uzun (batkromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve Toluen içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 39 nm’dir. **6c** kodlu bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapı olan E izomerine ait olduğuna işaret etmektedir.

6d kodlu bileşiğin UV-GB’de alınan ölçümlerde DMSO ve DMF içerisinde batokromik kayma göstermektedir. Bu bileşiğin bu çözücüler içerisinde anyonik formda olduğuna işaret etmektedir. Toluen içerisinde $\lambda_{\max}=478$ nm ’de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde $\lambda_{\max}=512$ nm’de en uzun (batokromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve Toluen içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 34 nm’dir. **6d** kodlu bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapı olan E izomerine ait olduğuna işaret etmektedir.

6e kodlu bileşiğin DMSO- d_6 alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu göz önüne alındığında bileşiğin çözücü ortamında birden fazla tautomerik yapısının bulunmadığını göstermektedir. Bundan dolayı **6e**’de kullanılan çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapı olduğuna işaret etmektedir. **6e**’de kullanılan hidrazon formunun daha kararlı olduğunu göstermektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. **6e** ve **6f** kodlu bileşiklere ait tautomerik formları

Kumarin iskeletinin 7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubunun bulunması ile **6aN** kodlu yapıda sübsitütiye olmayan kumarin türevlerine kıyasla bileşiklerin absorpsiyon maksimumunda batokromik kayma gözlenmiştir. Bu özellik kumarin halkasının 7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubunun bulunması ile kumarin halkası ile tiyazol halkası arasında ve farklı kenetlenme bileşenlerinden dolayı molekül içi yük transferi (ICT) artmıştır.

6aN, **6bN**, **6cN**, **6dN**, ve **6fN** kodlu bileşiklerin farklı kenetlenme bileşenleri eklenmesi ile sentezlenen azo boyarmaddelerin farklı çözücülerde aynı λ_{\max} değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç bir solvatokromik (hipsokromik-batokromik) kaymanın olmadığını gösterir. Görünür bölgede renkli bileşikler olan farklı kenetlenme gruplarıyla sentezlenen bileşikler farklı polariteye sahip çözücülerde UV ışığı altında belirgin bir solvatokromik etki göstermemektedir. **6aN**, **6bN**, ve **6cN** DMSO, DMF, Asetonitril, Asetik asit, Kloroform, THF ve Toluene içinde alınan UV-GB spektrumunda genelde iki maksimumlu absorpsiyon bantları oluşturması bileşiğin iki izomerik yapısı olan *E* ve *Z* izomerlerine ait olduğuna işaret etmektedir.

6eN kodlu bileşik 1,3-dimetil urasil kenetlenme bileşeni eklenmesi ile sentezlenen azoboyar bileşiğin absorpsiyon maksimumlarında batokromik kayma (410 →436) gözlenmiştir.

6eN kodlu bileşiğin UV-GB’de alınan ölçümlerde Toluene içerisinde λ_{\max} =410 nm’de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde λ_{\max} =436 nm’de en uzun

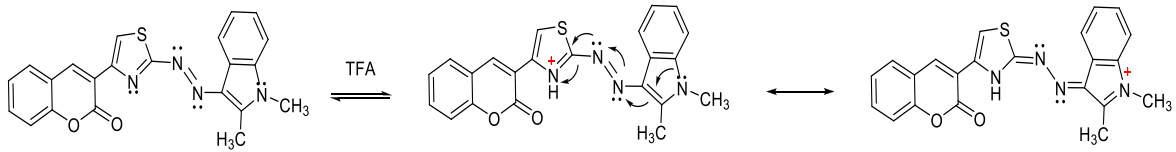
(batokromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve Toluen içindeki λ_{\max} değerleri arasındaki fark 26 nm'dir. Bileşiğin DMSO- d_6 alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu göz önüne alındığında bileşiğin çözücü ortamında birden fazla tautomerik yapısının bulunmadığını göstermektedir. Bundan dolayı **6eN** de kullanılan çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapı olduğuna işaret etmektedir.

6eN, ve **6fN** DMSO, DMF, Asetonitril, Asetik asit, Kloroform, THF ve Toluen içinde alınan UV-GB spektrumunda genelde tek maksimumlu absorpsiyon bantlarının göstermesi bileşiklerin kararlı ve tek bir izomerik yapı olan E izomerine ait olduğuna işaret etmektedir.

6.3. Azo Boyarmaddelerin Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları Üzerine Asidokromik Özelliklerin İncelenmesi

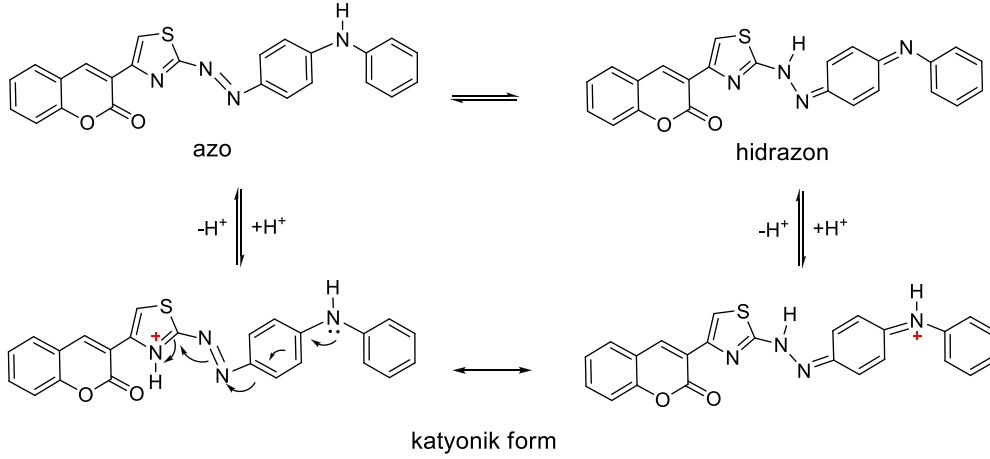
Bu çalışmada bileşiklerin asidokromik özelliklerinin incelenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Diklorometan içerisinde TFA eklenmesi ile absorpsiyon dalga boyların da gerçekleşen değişiklikler belirlenmiştir.

Süstitüye olmayan kumarin halkası içeren **6a**, **6b**, **6c**, ve **6d** kodlu bileşiklere TFA eklenmesi sonucunda gün ışığı altında alınan fotoğraflar sonucunda belirgin bir değişiklik olduğu görülmektedir. Genel olarak renkleri turuncudan pembeye doğru değişmektedir.



Şekil 6.2. **6a**'in protonlanmış azo formu ve rezonans yapıları

6a, **6b**, ve **6c** kodlu bileşiklere TFA eklenmesi sonucunda bileşiklerin tiyazol halkasındaki azot üzerinden protonlanarak katyonik forma dönüşmüştür. Bu katyonik formun rezonansa girmesiyle çözeltinin renginde belirgin bir değişiklik olmuştur (Şekil 6.2). **6d** kodlu bileşikte TFA eklenmesi sonucunda bileşiğin tiyazol halkasındaki azot üzerinden protonlanarak iki katyonik forma dönüşmüştür. **6d** bileşiğinin asidik protona sahip olmasından dolayı hem azo hem de hidrazon formu bulunmaktadır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. **6d**'nin protonlanmış azo ve hidrazon formu ve rezonans yapıları

Ancak, yapısında 1,3-dimetilurasil, barbütirik asit ve pirazolen kenetlenme bileşenleri bulduran **6e**, ve **6f** kodlu bileşiklere TFA eklenmesi sonucunda belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

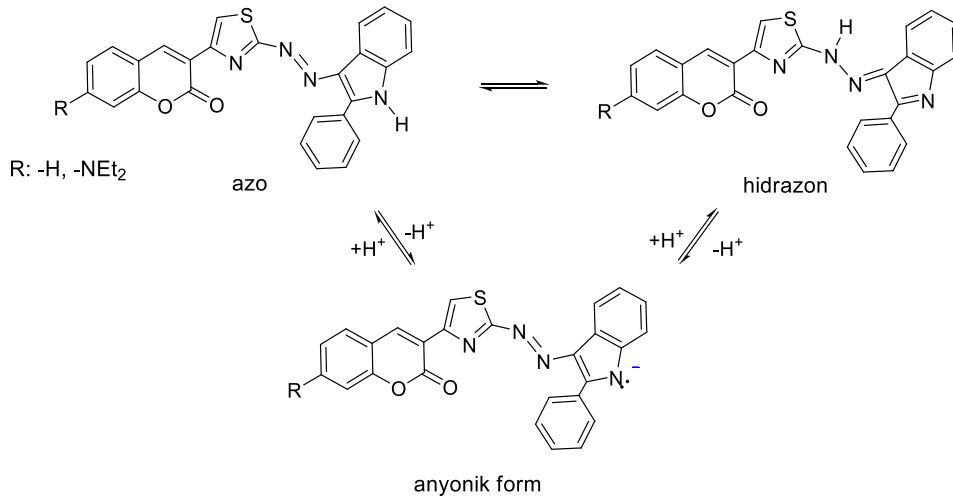
7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubu içeren **6aN** kodlu bileşiğin TFA ile titrasyonu ait absorpsiyon spektrumları incelendiğinde diğer bileşiklerden farklı davrandığı görülmektedir. **6aN**, **6bN**, **6cN** ve **6dN** kodlu bileşiklere TFA eklenmesi sonucunda gün ışığı altında alınan fotoğraflar sonucunda belirgin bir değişiklik olduğu görülmektedir. **6eN**, ve **6fN** kodlu bileşiklerde ise değişiklik görülmemektedir.

6.4. Azo Boyarmaddelerin Maksimum Absorbsiyon Dalga Boyları Üzerine Bazı Özelliklerin İncelenmesi

Bu bölümde, saf çözücülere baz ilave edildiğinde absorpsiyon spektrumların değiştiği gözlenmektedir. Çözücülerin bu tür etki göstermesi azo-hidrozon tautomerik dengesinin olabileceğini göstermektedir. Bu çözücüler içindeki spektrumlar ise daha nötr olan spektrumlara göre batokromik kaymaya neden olmaktadır. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için, sentezlenen bileşiklerin DMSO, DMF, Kloroform içindeki çözeltilerine bu çözeltiler içinde hazırlanan (20 μ M) piperidin (0.5 mL) ilave edilerek alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir.

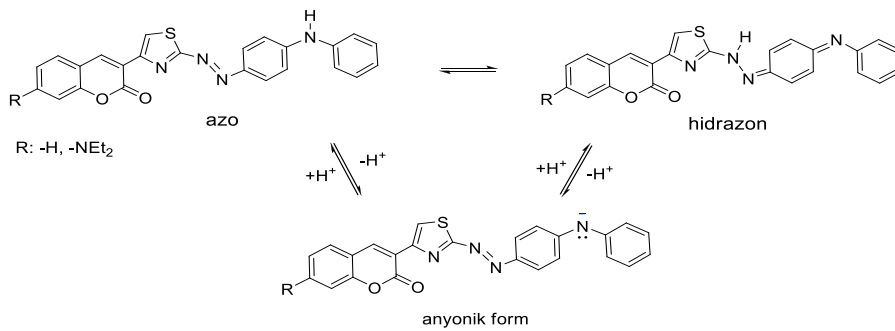
Sentezlenen süstitüye olmayan kumarin halkası içeren **6c** ve **6d**; 7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubu içeren **6cN** ve **6dN** kodlu bileşikler asidik protana

sahip olmasından dolayı bazik çözeltiler içinde fotofiziksel özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin özellikle absorpsiyon spektrumları UV-GB de incelenmiştir. DMSO ve DMF çözeltilerine piperidin eklendiğinde **6c** kodlu bileşiğin λ_{\max} değerleri incelendiğinde batokromik kayma göstermektedir fakat bu etki Kloroform çözeltilisinde gözlenmemektedir. Bu sonuç **6c** bileşiğinin DMSO ve DMF çözeltileri içinde deprotonasyona uğrayarak azo-hidrozon tautomerik formlarını göstermektedir (Şekil 6.4)



Şekil 6.4. **6c** ve **6cN** kodlu bileşiklerin deprotonasyonu ve anyonik formu

6d kodlu bileşiğin DMSO ve DMF çözeltilerine piperidin eklendiğinde λ_{\max} değerleri ve renginde herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Bu durum, bazik DMSO ve DMF çözeltilerinde anyonik formun veya tautomer-anyon karışımına ait formların olmadığını göstermektedir, fakat Kloroform çözeltilisi içerisine piperidin eklendiğinde (486 → 504 nm)'ye doğru batokromik kaymanın olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, **6d** kodlu bileşiğin bazik kloroform çözeltilisi içerisinde anyonik forma sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. **6d** ve **6dN** kodlu bileşiklerin deprotonasyonu ve anyonik formu

Süstitüye olan kumarin halkasını 7-konumunda elektron verici *N,N*-dietilamino grubu içeren **6cN** kodlu bileşik λ_{\max} değerleri incelendiğinde DMSO ve DMF çözücüleri içerisinde batokromik kayma gözleendiği görülmektedir, fakat bu etki kloroform çözeltisinde gözlenmemektedir. **6cN** bileşiğinin DMSO ve DMF çözeltileri içinde deprotonasyona uğrayarak azo-hidrozon tautomerik formlarının varlığına işaret etmektedir. **6dN** kodlu bileşik DMSO, DMF ve Kloroform çözelti içerisinde piperidin eklendiğinde absorpsiyon spektrumunda batokromik kayma ve çözeltilerin renklerinde herhangi bir değişim gözlenmemektedir.

Sentezlenen **6c**, **6d**, **6cN** ve **6dN** kodlu bileşikler Şekil 6.4 ve 6.5’de görüldüğü gibi iki tautomerik form olan azo ve hidrazon formlarında görülebilir. Her iki tautomerin deprotonlanması rezonans kararlılığı olan tek bir anyon vermektedir. Bu anyonik form salvotokromik kaymaya neden olup çözeltinin renginde önemli bir değişiklik göstermektedir.

6.5. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerin Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Termogravimetrik analizi (TGA) sonucu ortaya çıkan bozunma sıcaklığı (Td) değerlerine göre sentezlenen bileşiklerin termal dayanıklılıklarının belirlenmektedir. Sentezlenen hedef azoboyar bileşiklerin termal gravimetrik eğrilerinde genelde 260 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kütle kaybı gerçekleşmeğe başladığı görülmektedir. TGA eğrilerine bakıldığında Td değerleri incelendiğinde **6f**, **6eN** ve **6fN** kodlu bileşikler tek basamakta termal bozunma olurken diğerlerinde iki basamakta termal bozunma gerçekleşmektedir. **6f**, **6eN** ve **6fN** kodlu bileşik ise olarak bozunmaktadırlar. Bu bileşiklerden **6c**, **6e**, **6f**, **6aN**, **6bN**, **6cN** ve **6dN** kodlu bileşiklerin 260 °C’ye kadar kararlı oldukları bulunmuştur. Boyalardan **6e** bileşiği keskin bir şekilde 308 °C’de bozunmaya başlar ve 512 °C’de tamamen bozunmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin Td değerleri incelendiğinde genel olarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve termal kararlı olduğu görülmektedir.

Sentezlenen boyarmaddelerde çözücü polaritesinin artmasıyla absorpsiyon maksimumları kırmızı kayarak solvatokromik etki göstermiştir. Sentezlenen süstitüe olmayan kumarin halkası içeren bileşikler absorpsiyon maksimumlarında tek bant gösterirken, elektron verici *N,N*-dietilamino grubu içeren bileşiklerin absorpsiyon

spektrumlarında çift absorbsiyon bandı olduğu gözlenmiştir. *N,N*-dietilamino grubu içeren bileşiklerde süstitüye olmayan kumarin halkası içeren bileşiklere göre daha fazla solvatokromik etki göstermiştir. Bu durum elektron verici grup olan *N,N*-dietilamino ile elektron çekici olan 2-aminotiyazol halkasından azo grubuna bağlı farklı kenetlenme bileşenlerinin elektronik etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada yeni dispers boyaların sentezlerinin geliştirilmesi, azo boyarmadde ve türevlerini sentezlenerek renk aralıklarının ve çeşitliliklerinin artması sağlanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin absorbsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkisi değerlendirildiğinde genel olarak bileşiklerin büyük bir kısmının absorbsiyon spektrumlarında aside karşı duyarlı olduğu gözlenmektedir. Ancak, asidik protana sahip olan bileşiklerde azo-hidrozon tautomerleşmesi gösterdiğinden absorbsiyon spekturumları baza karşı duyarlı oldukları gözlenmiştir. Azo boyarmaddelere DCM çözültisi içerisinde TFA eklendiğinde absorbsiyon maksimumlarında önemli bir değişiklik görülmekle birlikte batokromik kayma gözlenmiştir. Asidik ortamda bileşiklerin tiyazol halkasındaki azot üzerinden protonlanarak katyonik forma dönüşmüştür. Bu kayma tiyazolü azo boyarmaddelerin π konjugasyonundan kaynaklanmaktadır. Tek absorbsiyon bandı oluşturması bileşiklerin kararlı ve tek bir izomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir. Sentezlenen dispers boyaların aside karşı duyarlı olmaları biyolojik sistemlerin (kanseri hücreleri vb.) ve optik metotlarla belirlenmesi gibi çalışmalarda etkili olabilecekleri düşünülmektedir.

Bileşiklerin TGA analizleri sonucunda genel olarak termal olarak kararlı oldukları görülmüştür. Özellikle süstitüye olmayan kumarin halkası içeren bileşiklerin diğerlerine göre daha kararlı oldukları, sentezlenen hedef azo boyar bileşiklerinin içerisinde **6e** kodlu bileşiğin termal olarak en kararlı bileşik olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdalla, M.M., Abdel-Wahab, B.F., Amr, A.E.G.E., Mohamed, S.F., 2008, Synthesis and reactions of thiosemicarbazides, Triazoles, and Schiff bases as antihypertensive α -blocking agents, *Monatshefte für Chemie*, 139, 1083–1090.
- Abdel-Latif, E., Amer, F.A., Khalil, A.M., Kaupp, G., Metwally, M.A., 2004, New azo disperse dyes with thiazole ring for dyeing polyester fabrics, *Dyes and Pigments*, 62, 181-95.
- Alkskas, I.A., Azam, F., Khokra, S.L., Prakash, O., 2009, Synthesis of some novel N4-(naphtha[1,2-d]thiazol-2-yl)semicarbazides as potential anticonvulsants, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 203-211.
- Annen, O., Egli, R., Henzi, B., 1987, Replacement of dispers antraquinone dyes, *Review of Progress in Coloration*, 17(1), 72-85.
- Antonov, L., Stoyanov, S., 1995, Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2- phenylazo-1-naphthol, *Dyes and Pigments*, 28(1), 31-39.
- Ayyangar N.R., Srinivasan K.V., Daniel T., 1990, Polycyclic compounds part VI. Structural features of C.I. disperse yellow 232, *Dyes and Pigments* 13 (4), 301-310.
- Ayyangar N.R., Srinivasan K.V., Daniel T., 1991, Polycyclic compounds part VII. Synthesis laser characteristic and dyeing behaviour of 7-diethylamino-2H-I-benzopyran-2-ones, *Dyes and Pigments*, 16 (3), 197-204.
- Bair, J.N., 1995, In: Gennaro, A.R, Remington: The Science and Practice of Pharmacy, Chapter 79, Easton, Pennsylvania, p.1366.
- Baumann, M., Baxendale, R., Ley, S.V., Nikbin, N., 2011, An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceuticals, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7, 442–495.
- Baumann, M., Baxendale, R., Beilstein, R., 2013, An overview of the synthetic routes to the bestselling drugs containing 6-membered heterocycles, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9, 2265–2319.
- Bell, F.W., Cantrell, A.S., Höggberg, M., Jaskunas, S.R., Johansson, N.G., Jordon, C. L., Kinnick, M.D., Lind, P., Morin, J.M., Jr.; Noren, R.; Öberg, B., Palkowitz, J. A.; Parrish, C.A.; Pranc, P., Sahlberg, C.; Ternansky, R.J., Vasileff, R.T., Vrang, L.; West, S.J., Zhang, H., Zhou, X.-X. J., 1995, Phenethylthiazolethiourea (PETT) compounds, a new class of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. 1. Synthesis and basic structure-activity relationship studies of PETT analogs, *Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 4929.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Bello, K.A., 1995, Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component, *Dyes and Pigments*, 27(1), 45-54.
- Bhati, S.K., Kumar, A., Rajput, C.S., 2007, Synthesis of 3-[4'-(p-chlorophenyl)-thiazol-2'-yl]-2-[(substitutedazetidinone/thiazolidinone)-aminomethyl]-6-bromoquinazolin-4-ones as anti-inflammatory agent, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 3089-3096.
- Bharti, S.K., Nath, G., Singh, S.K., Tilak, R., 2010, Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 651-660.
- Boshandy, S.M., Mohamed, F.A., El-Molla, M.M., Sheier, M.B., Bedair, A.H. 2016, Synthesis of novel acid dyes with coumarin moiety and their utilization for dyeing wool and silk fabrics, *Open Journal of Medicinal Chemistry*, 6, 18-35.
- Bogdal, D.J., 1998, Coumarins: Fast synthesis by Knoevenagel condensation under microwave irradiation, *Journal of Chemical Research*, 8, 468-469.
- Boykin, D.W., Liu, Z.Y., Li, Z.R., Jiang, J.D., Wang, Y.M. 2009, Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines), *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19, 5661-5664.
- Brian, S.F., Antony, J.H., Peter, W.G.S., Austin, R.T., 1978, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, London, p.1514.
- Broadbent, A.D., 2001, *Basic principles of textile coloration*, England: Society of Dyes and Colourists, p.399-404.
- Cao, B.S., Chen, G.Y., Chen, J.G., Chen, X.L., Gu, J., Fang, W., Jiang, F.C., Ruan, J.L., Wang, Y., Wu P.F., Zhang, L.N., Zhang, W.T., Zhu, Y.J., 2009, Design, synthesis, and cytoprotective effect of 2-aminothiazole analogues as potent poly(ADP-ribose) polymerase-1 inhibitors, *Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 718-725.
- Casley-Smith, J.R., Morgan, R.G., Piller, N.B., 1993, Treatment of lymphedema of the arms and legs with 5,6-benzo-[alpha]-pyrone, *The New England Journal of Medicine*, 329, 1158-1163.
- Cee, A., Lycka, H., 1988, Structural-analysis of substituted 3-aryloxy-2-hydroxy-6-pyridones, *Dyes and Pigments*, 9(5), 357-369.
- Chaskar, P.K., Dighe, S.N., Jain, K.S., Phoujdar, M.S., Srinivasan, K.V., 2011, A remarkably high-speed solution-phase combinatorial synthesis of 2-substituted-amino-4-aryl thiazoles in polar solvents in the absence of a catalyst under ambient conditions and study of their antimicrobial activities, *ISRN Organic Chemistry*, 2011, 6.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Chen, C.H., Hung, L.S. 2002, Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Materials Science and Engineering Reports*, 39,143-222.
- Cheng, L., Chen., X., Kunyu, G., 1986, An approach to the prediction of absorption bandwidths of dyes using the PPP-MO procedure, *Dyes and Pigments*, 7(5), 373-386.
- Cheon, K., Park, Y.S., Kazmeier, P.M., Buncel, E., 2002, Studies of azo- hydrazone tautomerizm and model compounds, *Dyes and Pigments*, 53, 3-14.
- Chiba, M., Eiki, J., Lino, T., Kamata, K., Hasegawa, T., Hosaka, H., Nagata, Y., Nishimura, T., Ohyama, S., Sasaki, K., Tsukahara, D., 2009, Discovery of potent and orally active 3-alkoxy-5-phenoxy-N-thiazolyl benzamides as novel allosteric glucokinase activators, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17, 2733-2743.
- Christie, R.M., 2001, *Colour Chemistry*, Cambridge, UK. p.201.
- Corbella-Pane, M., Dake, G.R., Harrison, T.J, Kozak, J.A., 2006, Pyrrole Synthesis Catalyzed by AgOTf or Cationic Au(I) Complexes, *Journal of Organic Chemistry*, 71, 4525-4529.
- De Clercq, E., Katti, S.B., Pannecouque, C., Rawal, R.K., Tripathi, R., 2007, Design, synthesis and evaluation of 2-aryl-3-heteroaryl-1,13-thiazolidin-4-ones as anti-HIV agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 1725–1731.
- Demchenko, A.P. 2010. “Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I Fundamentals and Molecular Design”, *Springer Series on Fluorescence 8*. Springer, Heidelberg, p.65-104.
- De, S.K., Gibbs R.A., 2005, An efficient and practical procedure for the synthesis of 4-substituted coumarins, *Synthesis*, 8, 1231.
- Elnagdi, M.H., Osman, S., 1973, Reactions with the arylhydrazone of some α - cyano ketones, *Journal fur Praktische Chemie.*, 315(6), 1009-1016.
- Ertan, N., 2000, Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 44, 41- 48.
- Fink, B.A., Mortensen, D.S., Stauffer, S.R., Aron, Z.D., Katzenellenbogen, J.A., 1999, Novel structural templates for estrogen-receptor ligandsand prospects for combinatorial synthesis of estrogens, *Chemistry& Biology*, 6, 205.
- Gordon, P.F., Gregory, P., 1983, *Organic Chemistry in Colour*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p.322.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Gregory, P., 1994, Modern reprographics, Review of Progress in Coloration, 24(1), 1-16
- Gupta N., Himaja M., Karigar A., Munirajashekhkar D., Sikarwar M.K., 2012, Synthesis and biological evaluation of some N- methylated derivatives of thiazolylamino acid and peptides, Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation, 14, 33-36.
- Gupta, V.D., Patil V.S., Padalkar, V.S., Phatangare, K.R., Sekar N., Thate, A.B., Umape, P.G., 2013, Synthesis and characterization of novel yellow azo dyes from 2-morpholin-4-yl-1,3-thiazol-4(5H)-one and study of their azo-hydrazone tautomerism, Dyes and Pigments, 99, 291-298.
- Guru Row, T.N., Haridas, K.R., Karuvalam, R.P., Nayak, S.K., Rajeesh, P., Rishikesan, R., Suchetha Kumari, N., 2012, Design, synthesis of some new (2-aminothiazol-4-yl)methylester derivatives as possible antimicrobial and antitubercular agents, European Journal of Medicinal Chemistry, 49, 172-182.
- Guru Row, T.N., Haridas, K.R., Karuvalam, R.P., Nayak, S.K., Rajeesh, P., Rishikesan, R., Suchetha Kumari, N., 2012, Design, synthesis of some new (2-aminothiazol-4-yl)methylester derivatives as possible antimicrobial and antitubercular agents, European Journal of Medicinal Chemistry, 49, 172-182.
- Halas, G., Waring, D.R., 1990, The Chemistry and Application of Dyes, New York: Plenum.
- Hamilton, R.S., Aaltonen, A.L. 1975, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Some aromatic azo compounds, , International Agency for Research on Cancer, Lyon, France pp.357
- Hargrave, K.D., Hess, F.K., Oliver, J.T.J., 1983, N-(4-Substituted-thiazoly) oxamic acid derivatives, new series of potent, orally active anti allergy agents, Journal of Medicinal Chemistry, 26, 1158-1163.
- Hashim, A. 1996, B. Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-dienes. Their use in the diels-alder reaction, Tetrahedron Letters, 37(7), 2951-2954.
- Hashimoto, Y.H., 1977, Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4- aminoazobenzene and 4-nitroazobenzene, The Japanese Journal of Cancer Research, 68(3), 373-374.
- Ho, Y.W., Wang, I.J., 1995, Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano- 2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives. Dyes and Pigments, 29(2), 117-129.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Holbrook, A.M., Pereira, J.A., Labiris, R., McDonald, H., Douketis, J.D., Crowther, M., Wells, P.S., 2005, Systematic overview of warfarin and its drug and food interactions, *Archives of Internal Medicine*, 165(10), 1095–106.
- Huang, F., Wu, Y., Gu, D., Gan, F., 2005, Synthesis, spectroscopic and thermal properties of nickel(II) azo complexes with blue-violet light wavelength, *Dyes and Pigments*, 66(1), 77-82.
- Hunger, K., 2003, *Industrial Dyes Chemistry, Properties and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, p.14-35.
- Hwua, J.R., Singhaa, R., Honga, S.C., Changa, Y.H., Dasa, A.R., Vliegenb, I., De Clercq, E., Neyts, J., 2008, Synthesis of new benzimidazole–coumarin conjugates as anti-hepatitis C virus agents, *Antiviral Research*, 77, 157–162.
- Johnson, J.R., 1942, Perkin reactions and related reactions, *Organic Reactions*, 1, 210-265.
- Jaen, J.C., Wise, L.D., Caprathe, B.W., Tecele, H., Bergmeier, S., Humblet, C.C., Heffner, T.G., Meltzer, L.T., Pugsley, T.A.J. 1990, 4-(1,2,5,6-Tetrahydro-1-alkyl-3-pyridinyl)-2-thiazolamines: a novel class of compounds with central dopamine agonist properties, *Journal of Medicinal Chemistry*, 33, 311-317.
- Joshi, M., Jauhari, S., 2011, Polyureas: Synthesis, characterization and dyeing application in nylon and polyester, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(5), 485–489.
- Katritzky, A.R., Pozharskii, A.F., Soldatenkov, A., 2011, *Heterocycles in Life and Society: an Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*, (2nd Edition) Hoboken: John Wiley & Sons, p.396.
- Kaupp, G., Metwally, M.A., Abdel-Latif, E., Amer, F.A., Khalil A.M., 2004, Versatile 2-amino-4-substituted-1,3-thiazoles: Synthesis and reactions, *Journal of Sulfur Chemistry*, 25(1), 63–85.
- Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S., 1984, Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes, *Dyes and Pigments*, 5(2), 83-108.
- Kikelj, D., Urleb, U., 2002, Product class 17: thiazoles, *Science of Synthesis*, 11, 627-833.
- Kim, T.K., Lee, D.N., Kim, H.J., 2008, Highly selective fluorescent sensor for homocysteine and cysteine, *Tetrahedron Letters*, 49, 4879-4881.
- Konishi, T., Hanzawa, Y., Saito, A., 2010, Synthesis of pyrroles by gold(I)-catalyzed aminoclaissen rearrangement of N-propargyl enaminone derivatives, *Organic Letters*, 12, 372-374.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kumar, S., 2014, Comparative study of excited state dipole moment of coumarin laser: Solvent and substituent effect, *Journal of Materials Science and Engineering*, 12, 358-365.
- Lei, L., Xue, Y., Liu, Z., Peng, S., He, Y., Zhong, Y., Fong, R., Wong, J., Luo, Z., Yao, G., Zhong, J., Zhong, G., Song, H., Zhong, Y.H., 2015, Coumarin derivatives from *Ainsliaea fragrans* and their anticoagulant activity, *Scientific Report*, 5, 1-9.
- Little, R.D., Venegas, G., 1978, A new, mild method for the synthesis of azo compounds, *Journal of Organic Chemistry*, 43(14), 2921-2923.
- Liu, Z.F., Hashimoto, K., 1990, Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative, *Nature*, 347, 658-660.
- Logu, A.D., Saddi, M., Cardia, M.C., Borgna, R., Sanna, C., Saddi, B., Maccioni, E., 2005, In vitro activity of 2-cyclohexylidenehydrazo-4-phenyl-thiazole compared with those of amphotericin B and fluconazole against clinical isolates of candida spp. and fluconazole-resistant candida albicans, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 55, 692-698.
- Luzina, E.L., Popov, A.V., 2009, Synthesis and anticancer activity of N-bis(trifluoromethyl)alkyl-N'-thiazolyl and N-bis(trifluoromethyl)alkyl-N'-benzothiazolyl ureas, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 4944-4953.
- Maradiya, H.R., Patel, V.S., 2001, Thiazole based disperse dyes for nylon and polyester, *Fibers and Polymers*, 2, 153-158.
- Maradiya, H.R., Patel, V.S., 2002, Dyeing performance of disperse dyes based on 2-aminothiazole for cellulose triacetate and nylon fibers, *Fibers and Polymers*, 3(1), 43-48.
- Matsui, M., Kamino, Y., Hayashi, M., 1998, Fluorine-containing benzothiazolyl bisazo dyes- their application to guest-host liquid crystal displays, *Liquid Crystals*, 25 (2), 235- 240.
- Matsui, M.J., 1999, Functionality of fluorine-containing dyes, *Journal of Fluorine Chemistry*, 96, 65.
- Maucher A., Von Angerer E., 1994, Antitumor activity of coumarin and 7-hydroxycoumarin against 7, 12 dimethylbenz[a]anthracene-induced rat mammary carcinomas, *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 120(8), 502-504.
- Murray, R.D.H., Mendez, J., Brown, S.A., 1982, *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*, John Wiley & Sons: New York, p.595-697.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Musiliyu, A.M., John, S.C., Omar, F.K., 2008, A review of coumarin derivatives in pharmacotherapy of breast cancer, *Current Medicinal Chemistry*, 15(26), 2664-2679.
- Naik, D.N., Desai, K.R., 1990, Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, *Dyes and Pigments*, 14(1), 1-7.
- Nikolov, P., Fratev, P., Stoyanov, S., 1981, Fluorescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes, *Zeitschrift für Naturforschung*, 36, 191-196.
- Noroozi-Pesyan, N., Khalafy, J., Malekpoor Z., 2009, Diazotization of aniline derivatives and diazo couplings in the presence of *p*-tolenesulfonic acid by grinding” *Progress in Color Colorants and Coatings Journal*, 2, 61-70.
- A Notice by the Food and Drugs Administration, 2011, Determination that ALBAMYCIN (Novobiocin Sodium) capsule, 250 milligrams, was withdrawn from sale for reasons of safety or effectiveness”, *Federal Register*, 76(12), 3143-3144.
- Patt, W.C., Hamilton, H.W., Taylor, M.D., Ryan, M.J., Taylor, D.G., Jr., Connolly, C. J.C., Doherty, A.M., Klutchko, S.R.; Sircar, I., Steinbaugh, B.A., Batley, B.L., Painchaud, C.A., Rapundalo, S.T., Michniewicz, B.M., Olson, S.C. J.J., 1992, Structure-activity relationships of a series 2-amino-4thiazole-containing renin inhibitors, *Journal of Medicinal Chemistry*, 35, 2562.
- Pavlovic, G., Racane, L., Cicak, H., Tralic-Kulenovic, V., 2009, The synthesis and structural study of two benzothiazolyl azo dyes: X-ray crystallographic and computational study of azoehydrazone tautomerism, *Dyes and Pigments*, 83,354-362.
- Panetta, J.A., Rapoport, H.J., 1982, *The Journal of Organic Chemistry*, 47, 946.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K., 1990, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes: Part 1-NMR spectra of tautomers, *Dyes and Pigments*, 14(2), 89-99.
- Peters, A.T., Gbadamosi, A., 1992, Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N- β -cyano-N- β -hydroxyethyl-anilin, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, 301-308.
- Peters, A.T, Tsatsaroni, E., Xsia, M., 1992, Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, 20, 41-45.
- Peters, A.T, Yang, S.S., Chisowa, E., 1995, Monoazodisperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles, *Dyes and Pigments*, 28, 151-164.
- Ramulu, B.J., Singh, M.S., 2013, Organocatalyzed straightforward synthesis of highly fluorescent 3,5-disubstituted 2,6-dicyanoanilines via domino annulation of α -enolicdithioesters with malononitrile, *Royal Society of Chemistry*, 3, 5345-5349.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

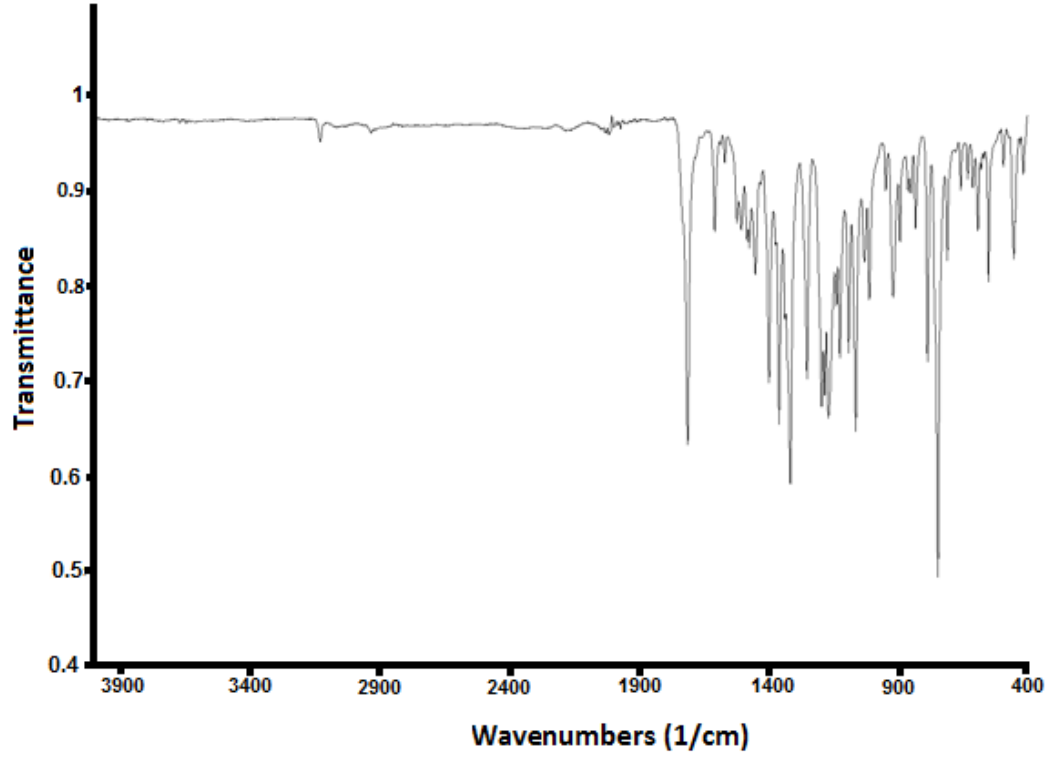
- Reshma, J.N., 2014, Biological and medicinal significance of 2-aminothiazoles, *Der PharmaciaLette*, 6(5), 134-150.
- Sawada H., 1999, Fluorinated peroxides, *Chemical Reviews*, 96,(5), 1779-1808.
- Shankarling, G.S., Jarag, K.J., 2010, Laser dyes, *RESONANCE*, 15(9), 804-818.
- Shih, M.H., Ying, K.F., 2004, Syntheses and evaluation of antioxidant activity of sydnonyl substituted thiazolidinone and thiazoline derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 4633-4643.
- Shiradkar, M.R., Murahari, K.K., H.R. Gangadasu, T., Suresh, C.A., Kalyan, D., Panchal, R., Kaur, P., Burange, J., Ghogare, V., Mokalec, M.R., 2007, Synthesis of new S-derivatives of clubbed triazolyl thiazole as anti-Mycobacterium tuberculosis agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 3997–4008.
- Shuttleworth, L., Weaver, M.A., 1982, Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 3(2-3), 81-121.
- Signore, G., Nifosi, R., Albertazzi, L., Storti, B., Bizzarri, R., 2010, Polarity-sensitive coumarins tailored to live cell imaging, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 1276-1288.
- Solomons, T.W., Frthle, C.B., 2002, *Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul*, s.1258.
- Stenberg, E., Dolphin, D., 1990, *Medical Applications, Infrared Absorbing Dyes*, New York, Plenum, USA, p.212.
- Sun, Y.F., Xu, S.H., Wu, R.T., Wang, Z.Y., Zheng, Z.B., Li, J.K., Cui, Y.P., 2010, The synthesis, structure and photoluminescence of coumarin-based chromophores, *Dyes and Pigments*., 87(2), 109-118.
- Takadate, A., Masuda, T., Murata, C., Isobe, A., Shinohara, T., Irikura, M., Goya S., 1997, A derivatizing Reagent-Kit using a single coumarin fluorophore, *Analytical Sciences*,13, 753.
- Towns, A.D, 1999, Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 42, 3-28.
- Towns, A.D., 1999, Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 42(1), 3-28.
- Traven F.V., Negrebesy V.V., Vorobjeva H.L., Carberry A.E., 1997, Keto-Enol tautomerism, NMR spectra, and H-D exchange of 4-hydroxycoumarins, *Canadian Journal of Chemistry*, 75(4), 377.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

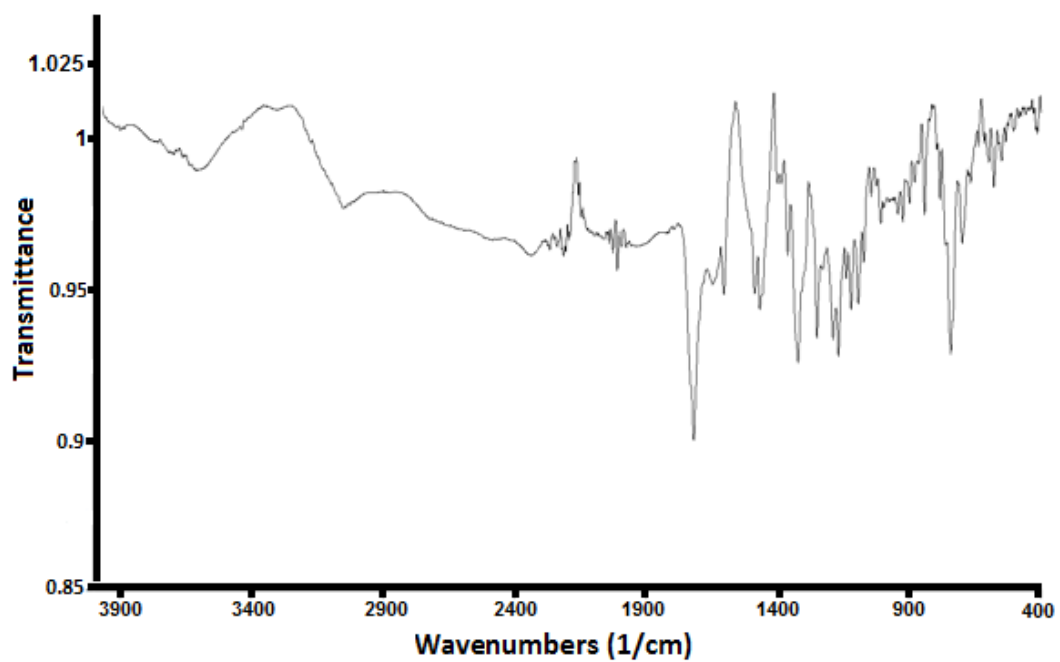
- Tsuji, K., Ishikawa, H., 1994. "Synthesis and anti-pseudomonal activity of new 2-isocephems with a dihydroxypyridone moiety at C-7, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 4, 1601.
- Usui T., 2006, Pharmaceutical prospects of phytoestrogens, *Endocrine Journal*, 53(1), 7-20.
- Van Muijlwijk-Koezen, J.E., Timmerman, H., Vollinga, R.C., Von Drabbe Kunzel, J.F., DeGroot, M., Visser, S., Ijzerman, A.P.J., 2001, Thiazole and thiadiazole analogues as a novel class of adenosine receptor antagonists, *Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 749-762.
- Wang, P, Y., Wang, I.J., 1990, Photofading of azo pyridone dyes in solution, *Textile Research Journal*, 60(9), 519-524.
- Yavari, I., Hekmat-Shoar, R., Zonouzi, A., 1998, A new and efficient route to 4-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt, *Tetrahedron Letters*, 39(16), 2391-2392.
- Yazdanbakhsh, M.R., Mohammadi, A., Abbasnia, M., 2010, Some heterocyclic azo dyes derived from thiazolyl derivatives; synthesis; substituent effects and solvatochromic studies, *Spectrochimica Acta Part A*, 77(5), 1084–1087.
- Yen M.S., Wang I.J., 2004, Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes, *Dyes and Pigments* 61, 243-250.
- Zadrozna, I., Kaczorowska, E., 2008, Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study, *Structural Chemistry*, 19(1), 131–135.
- Zollinger, H., 2003, *Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, (3rd Edition) Switzerland: Wiley-VCH, p.637.

EK AÇIKLAMALAR

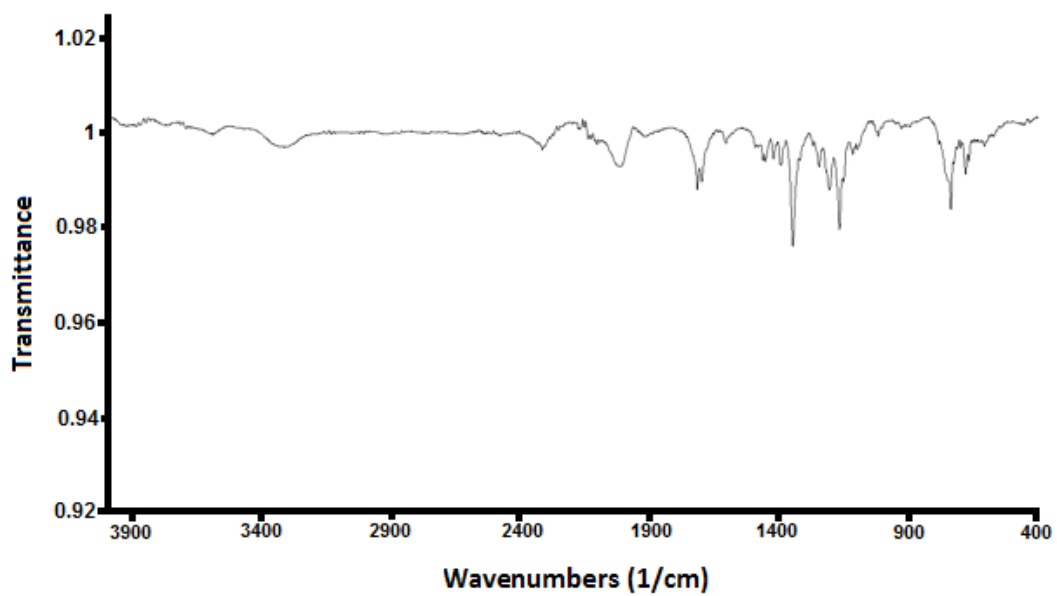
Ek Açıklama-A: FT-IR(ATR) Spektrumları



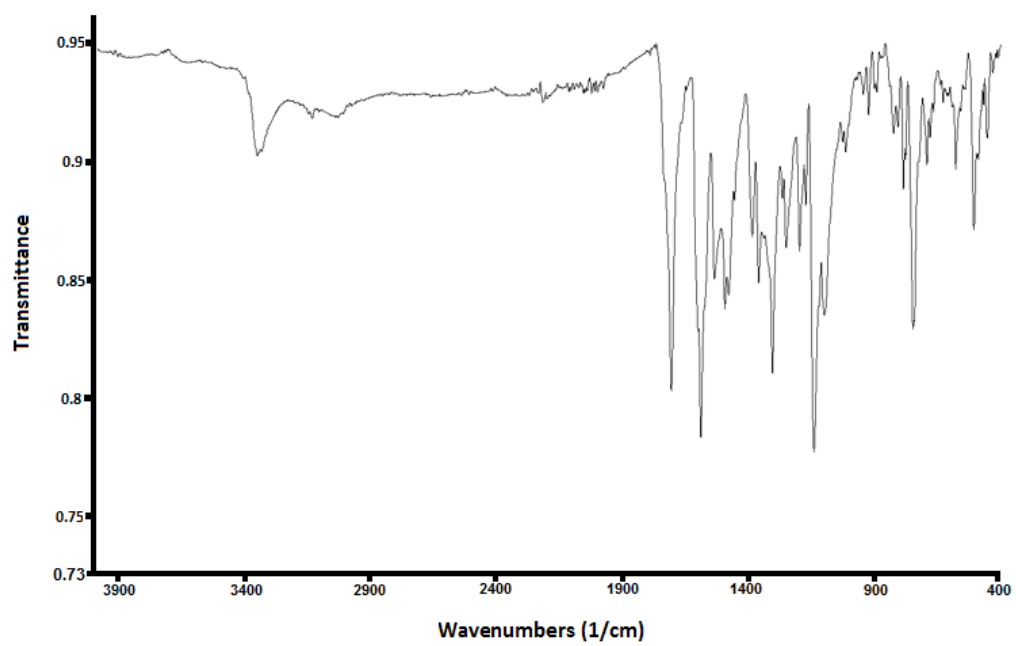
Ek 1. (*E*)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



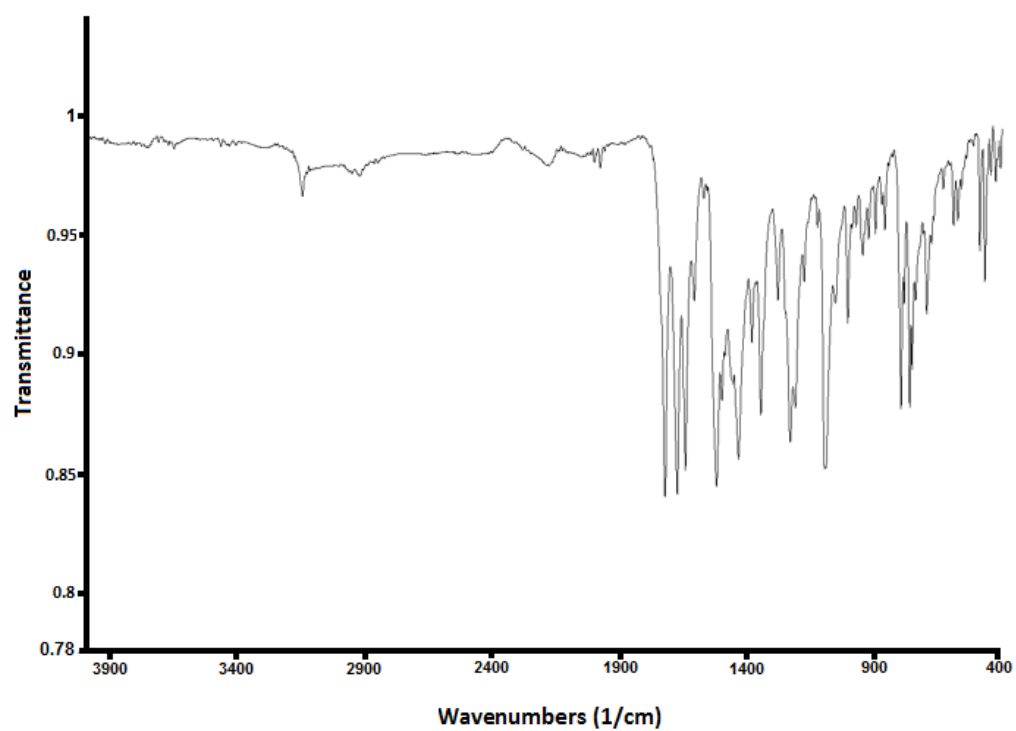
Ek 2. (*E*)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



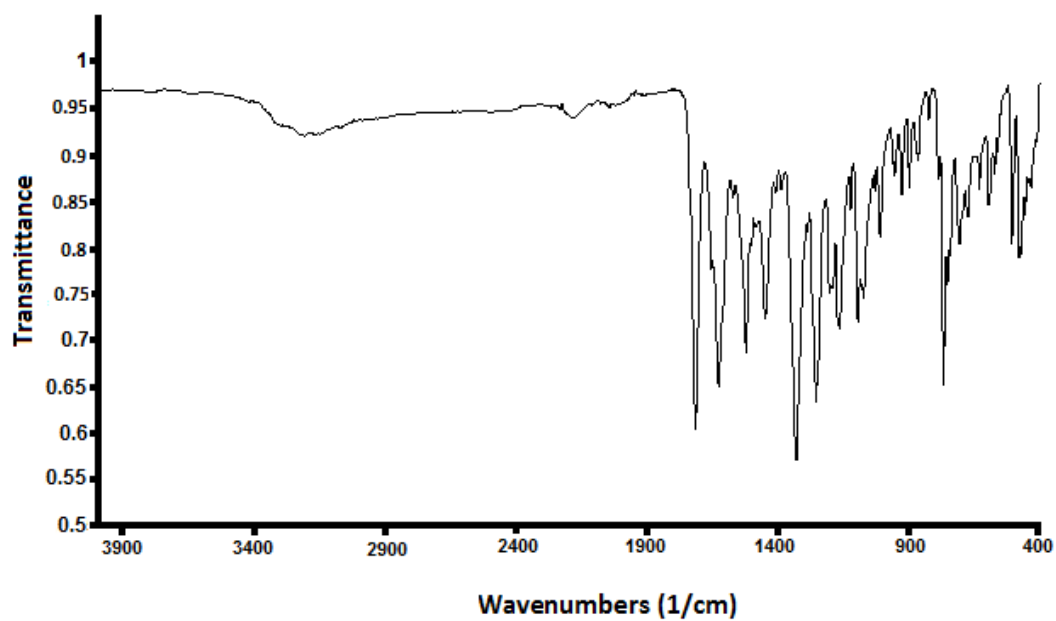
Ek 3. (*E*)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



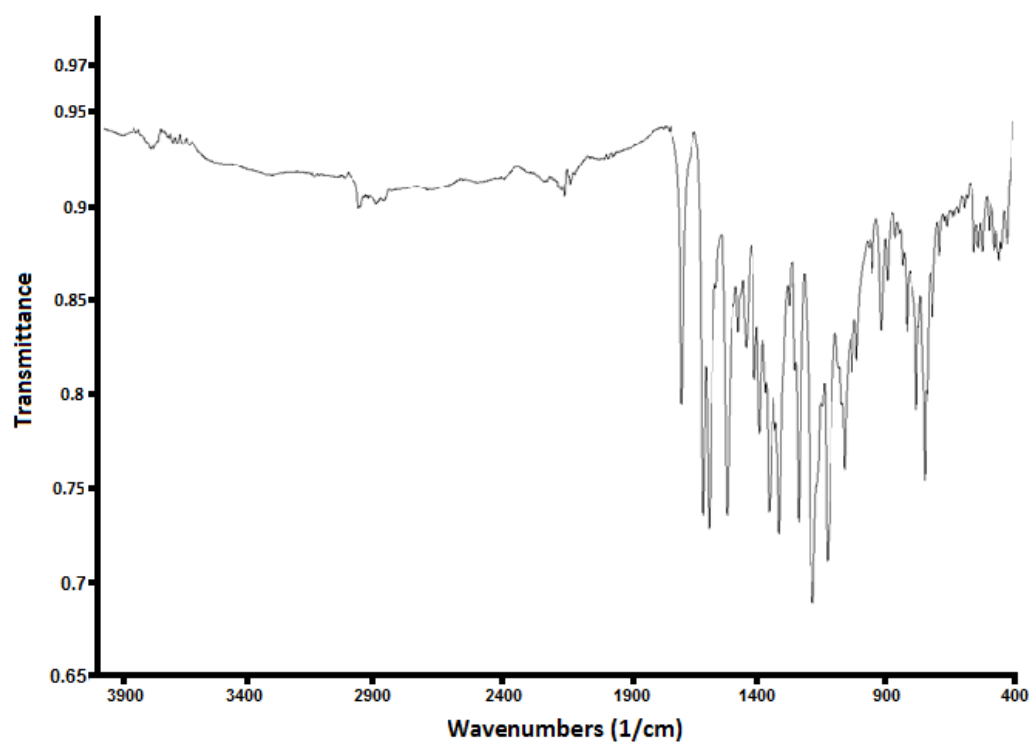
Ek 4. (*E*)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



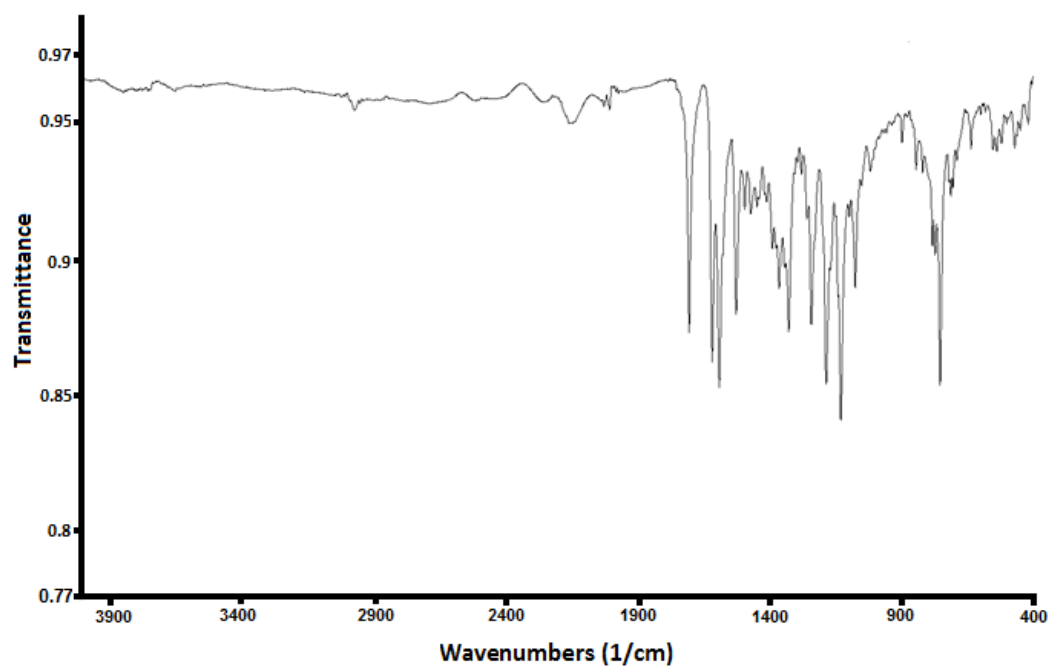
Ek 5. (*E*)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione FT-IR(ATR) spektrumu



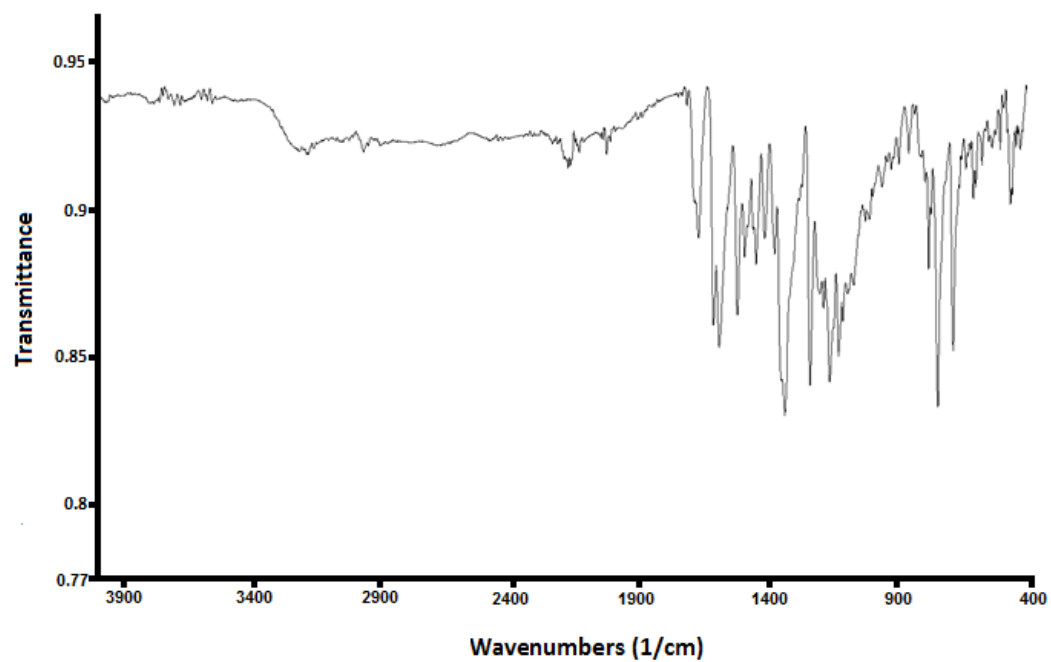
Ek 6. (*E*)-6-amino-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione FT-IR(ATR) spektrumu



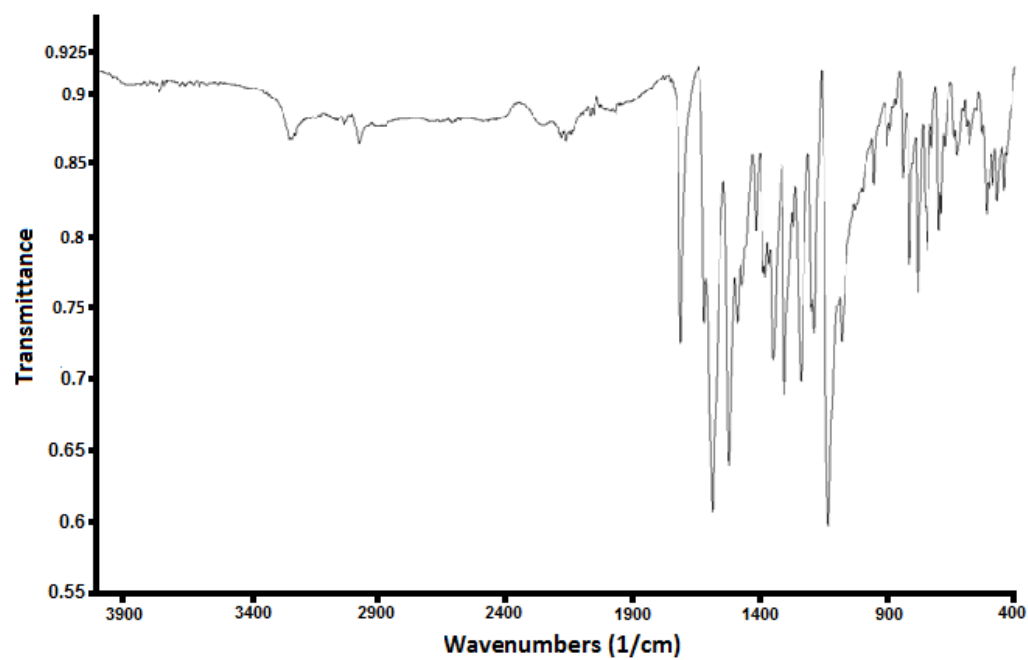
Ek 7. *(E)*-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



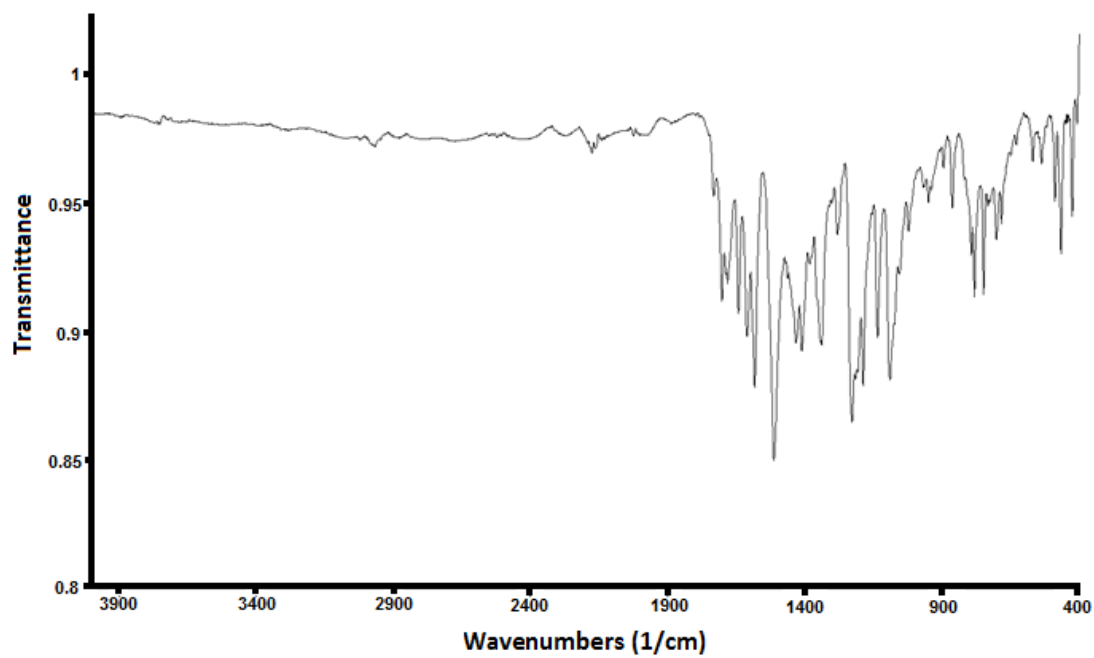
Ek 8. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



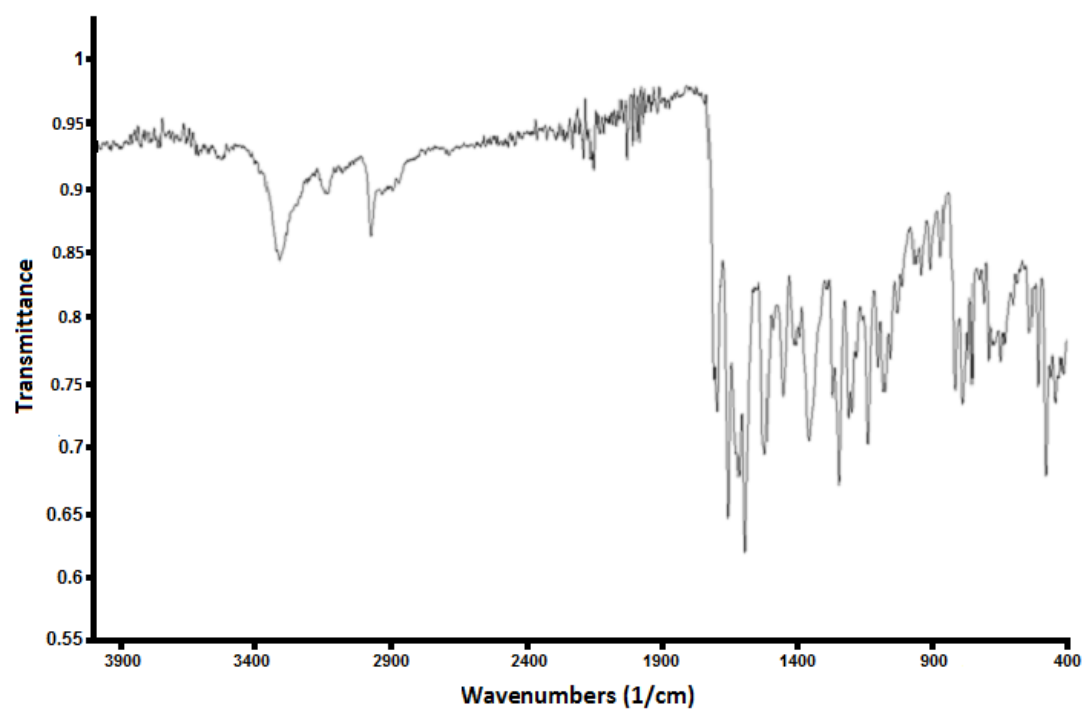
Ek 9. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu



Ek 10. *(E)*-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazonyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one FT-IR(ATR) spektrumu

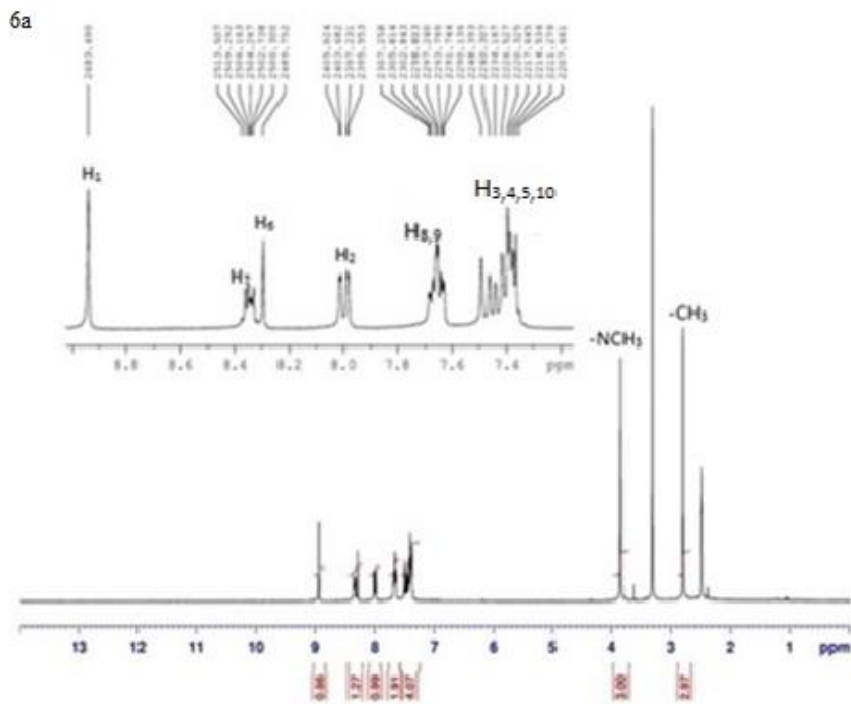
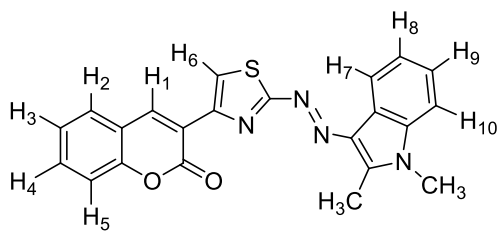


Ek 11. 5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione FT-IR(ATR) spektrumu

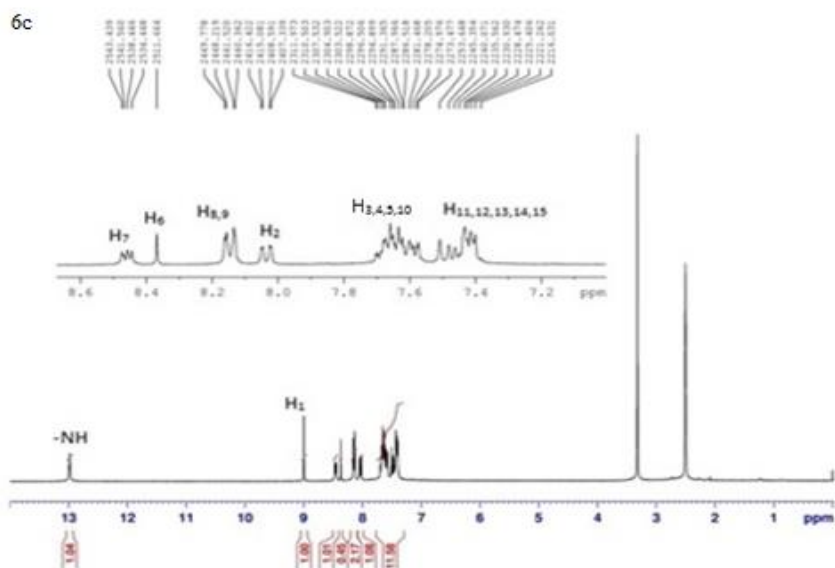
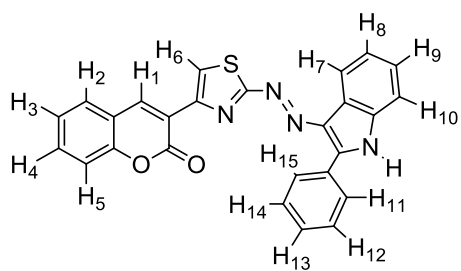


Ek 12. (*E*)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione FT-IR(ATR) spektrumu

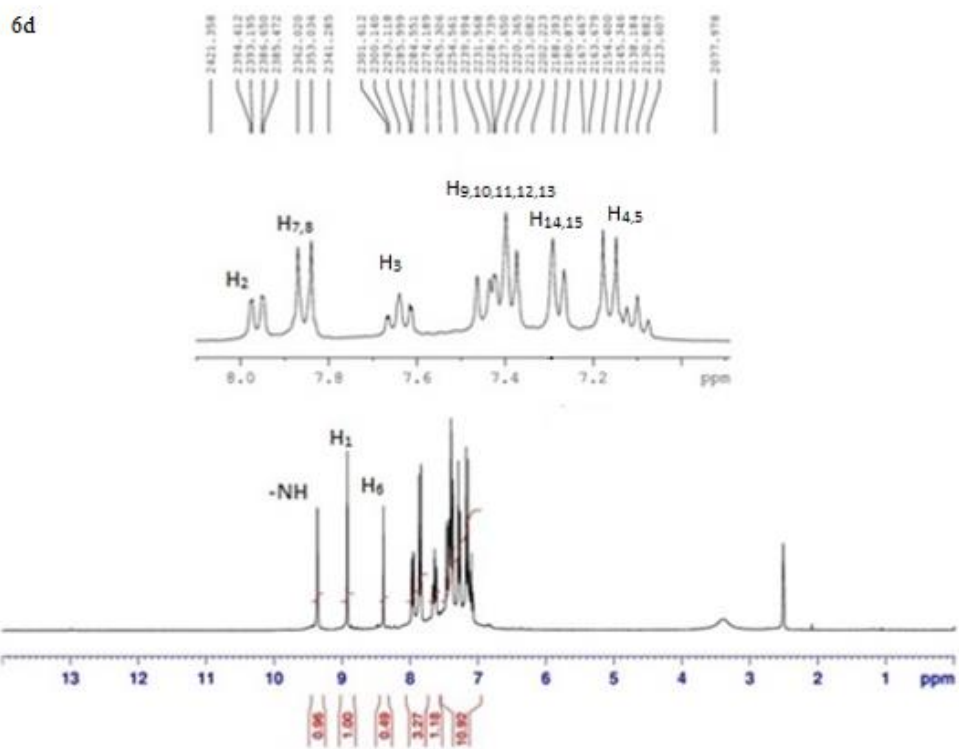
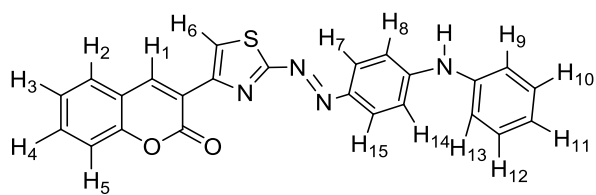
Ek Açıklama-B: $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



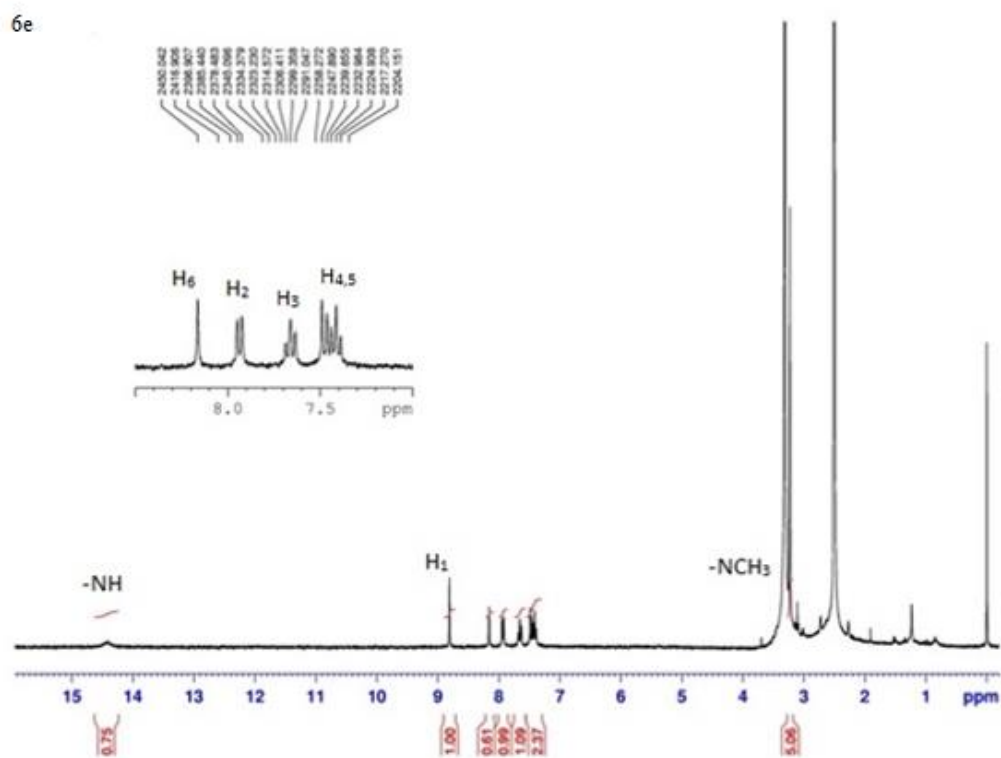
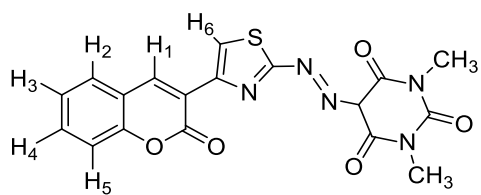
Ek 13. *(E)*-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



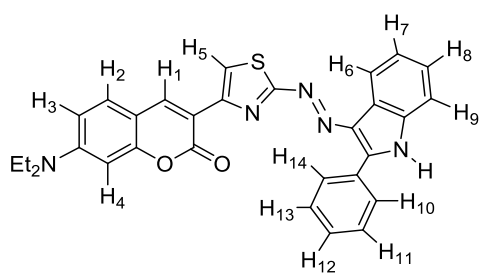
Ek 15. (*E*)-3-((2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ¹H-NMR spektrumu



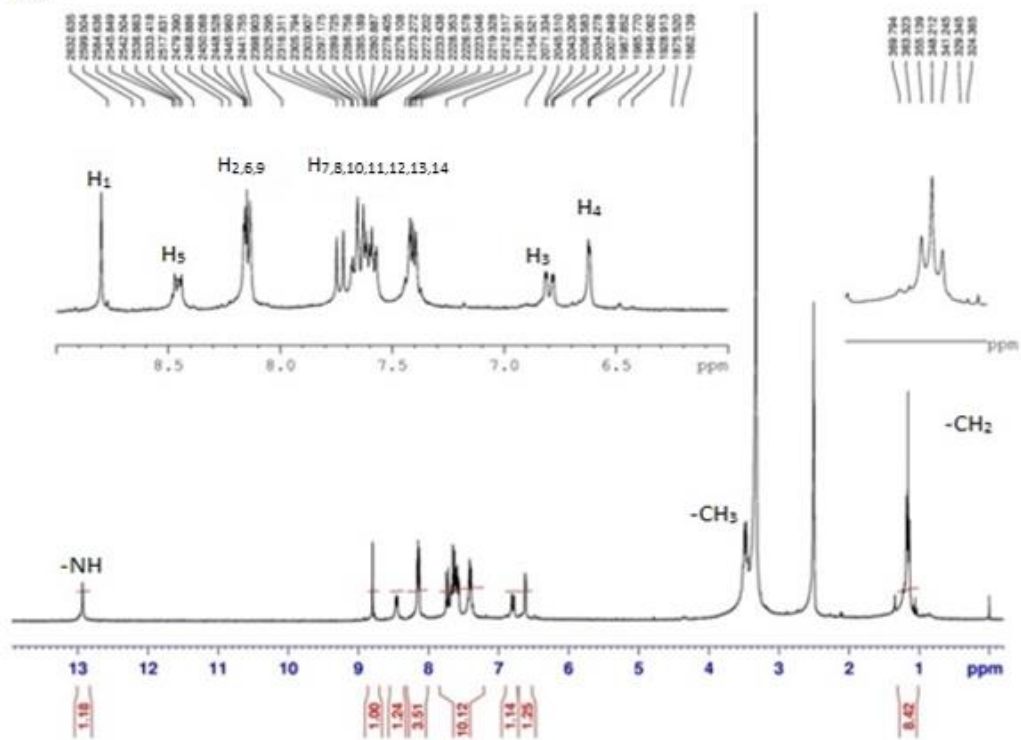
Ek 16. (*E*)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^1H -NMR spektrumu



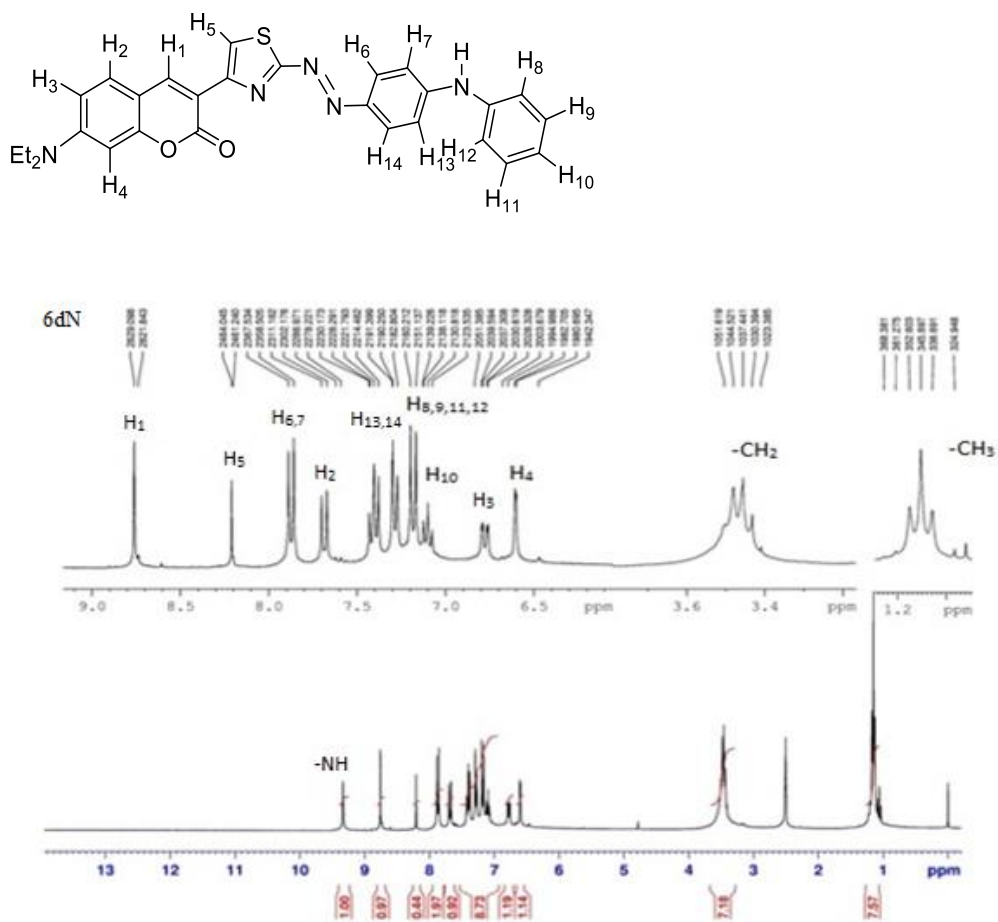
Ek 17. (*E*)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl) pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione ¹H-NMR spektrumu



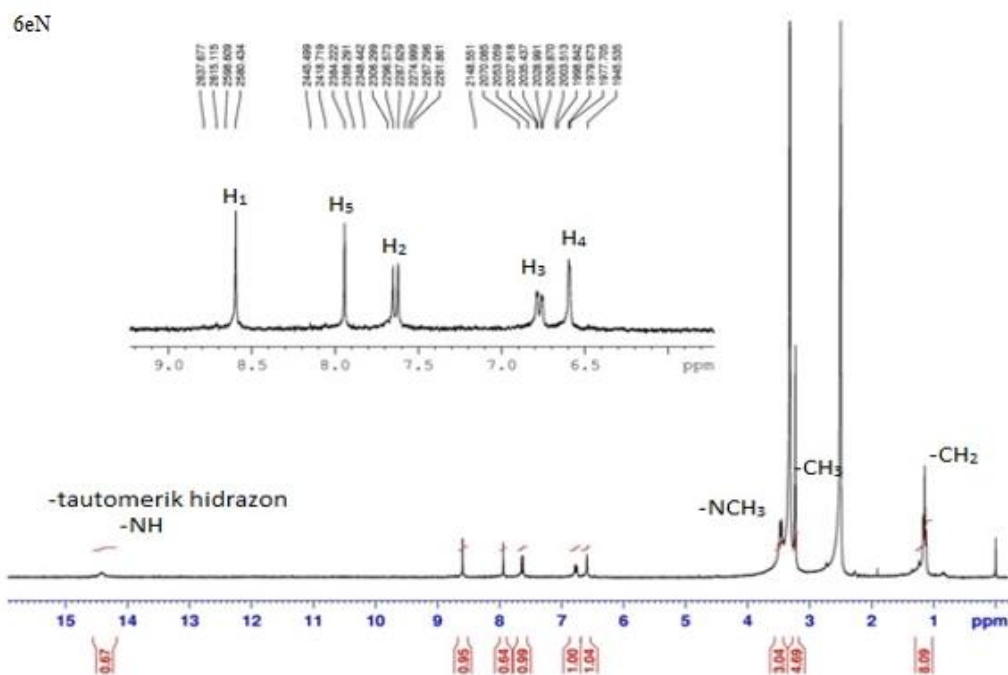
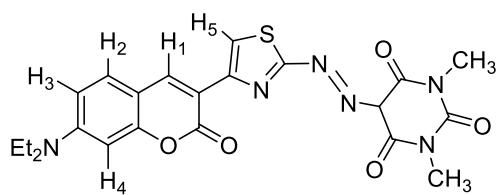
6cN



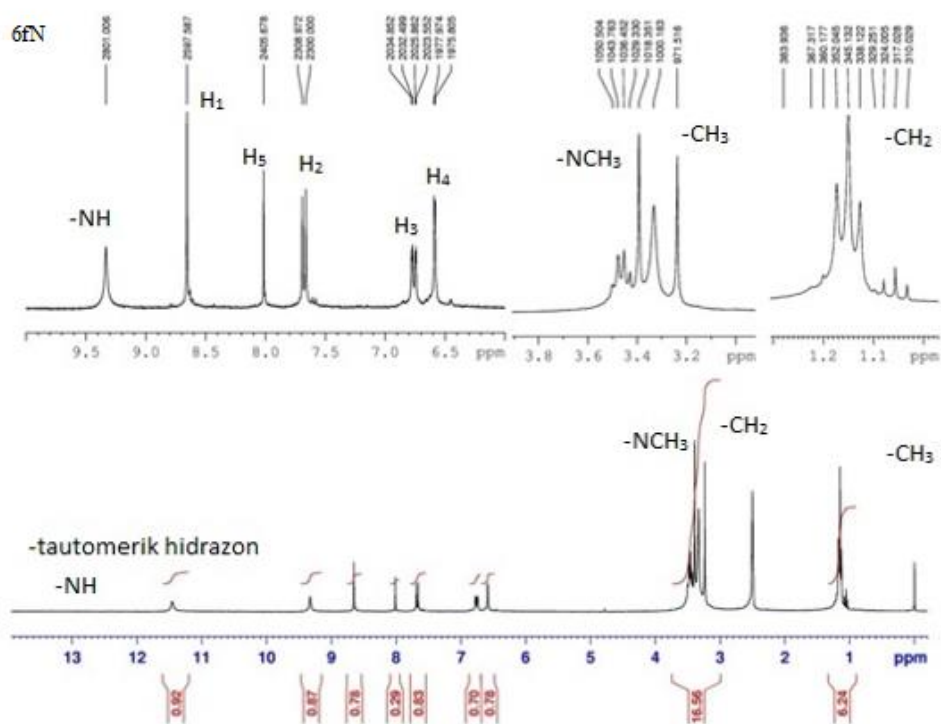
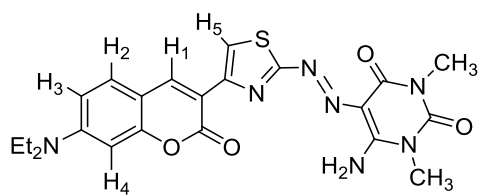
Ek 21. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



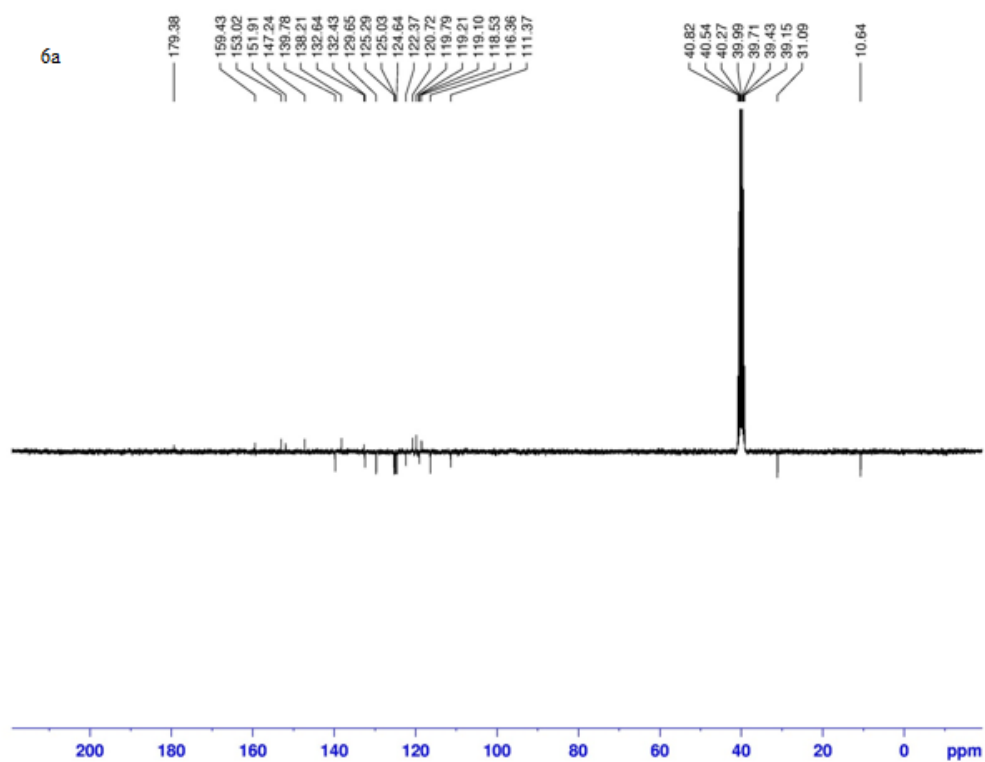
Ek 22. *(E)*-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazanyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ¹H-NMR spektrumu



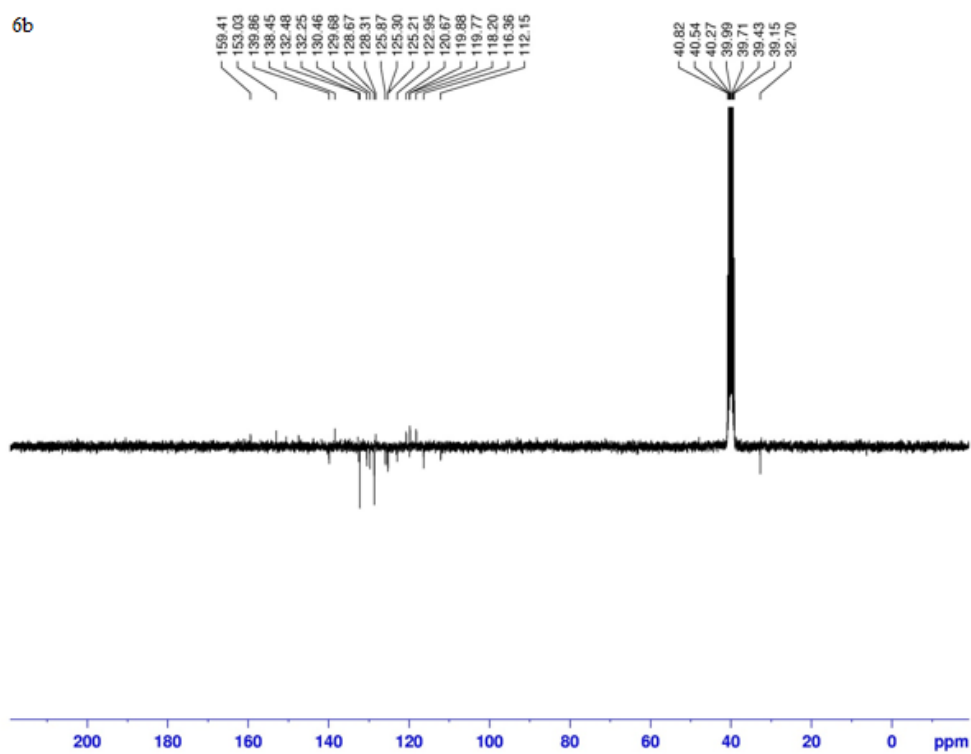
Ek 23. 5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione ^1H -NMR spektrumu



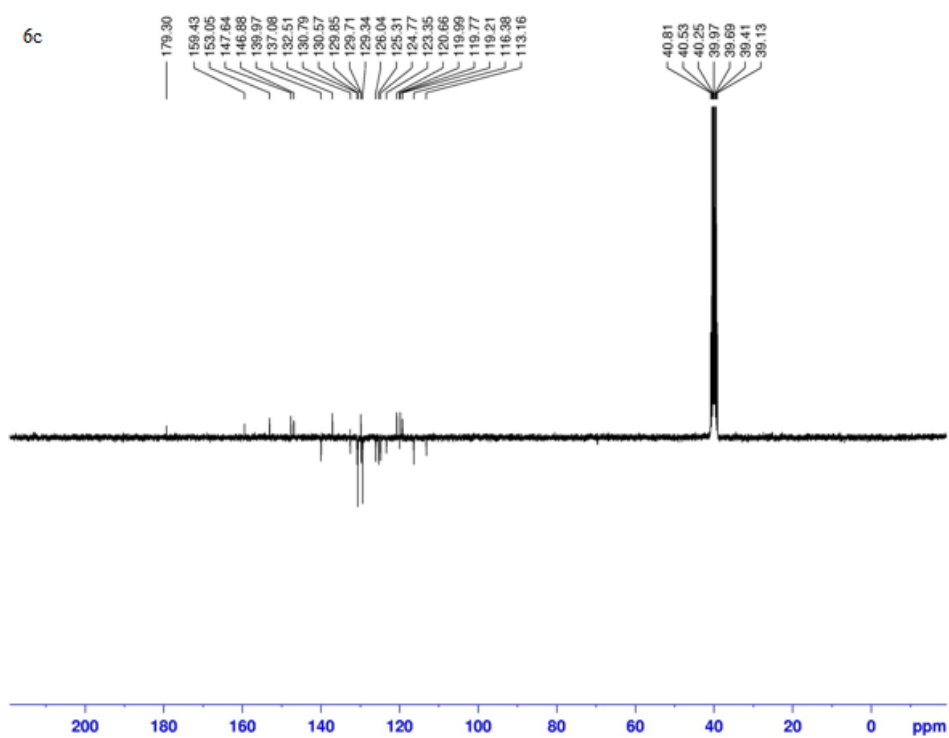
Ek 24. (E)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazonyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione ¹H-NMR spektrumu

Ek Açıklama-C: ^{13}C -NMR Spektrumları

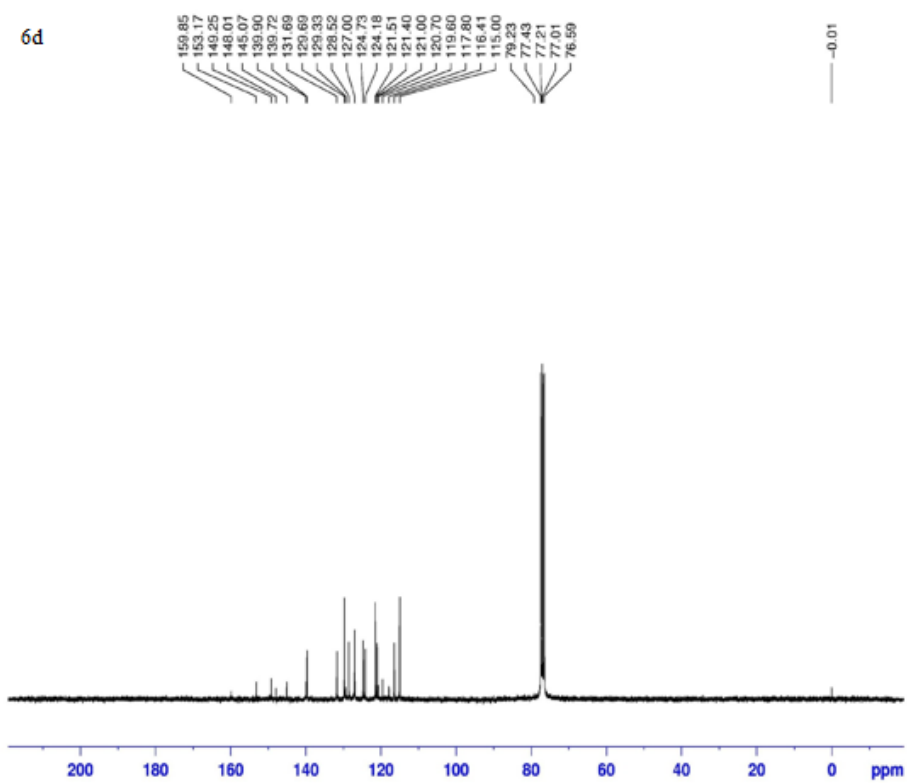
Ek 25. (*E*)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu



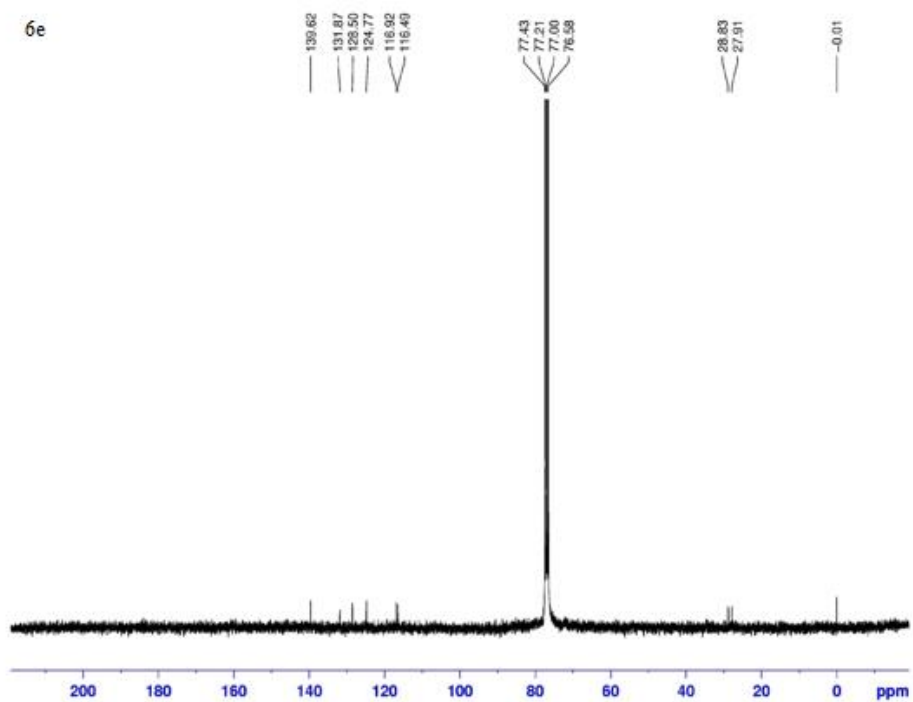
Ek 26. (*E*)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazeryl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ¹³C-NMR spektrumu



Ek 27. (*E*)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ¹³C-NMR spektrumu

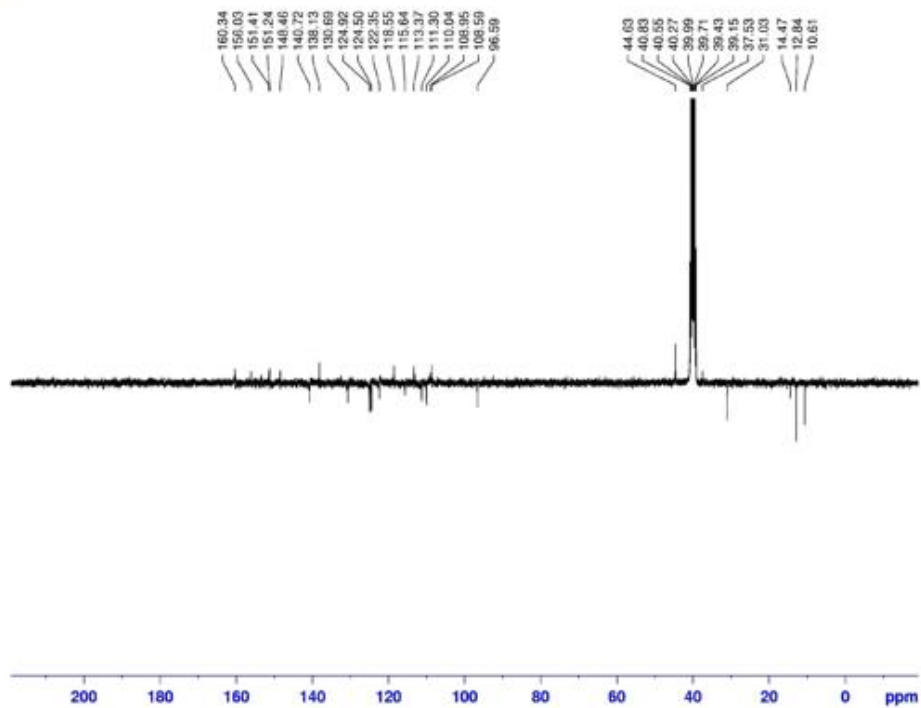


Ek 28. (*E*)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu

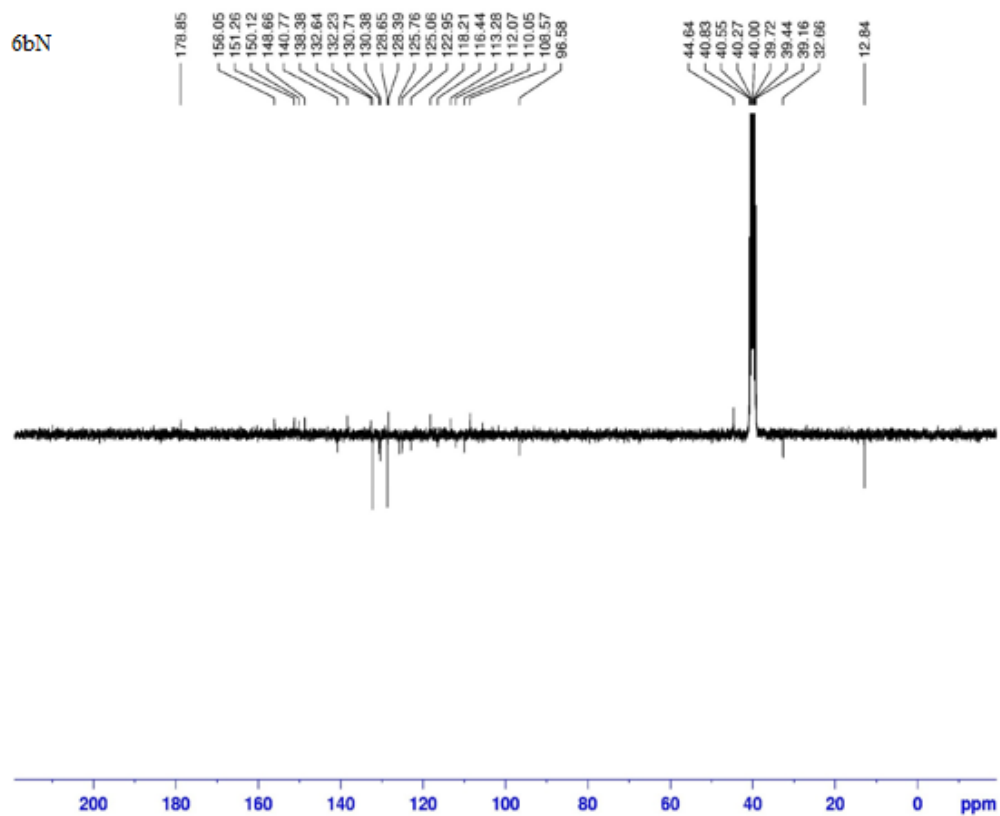


Ek 29. (*E*)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione ^{13}C -NMR spektrumu

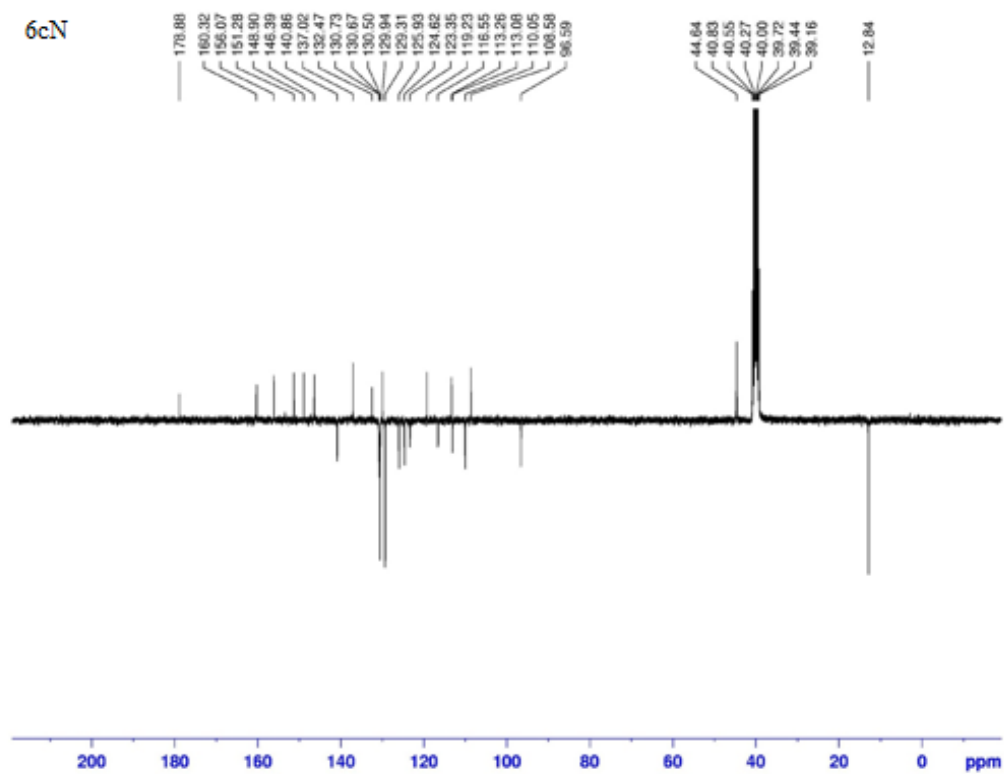
6aN



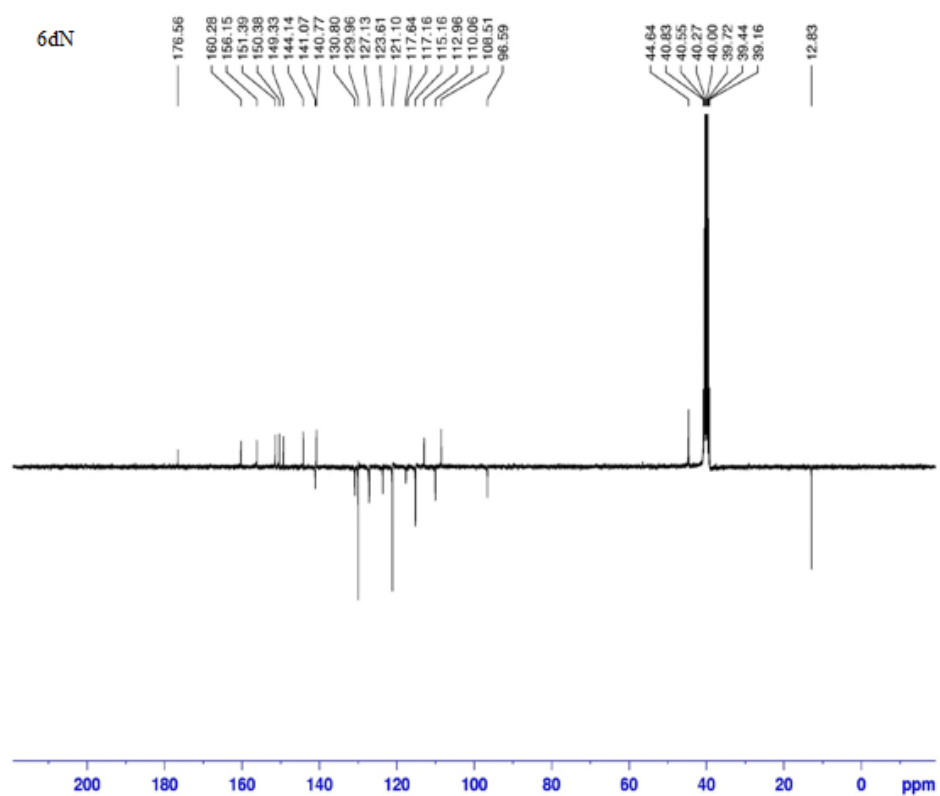
Ek 30. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazonyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu



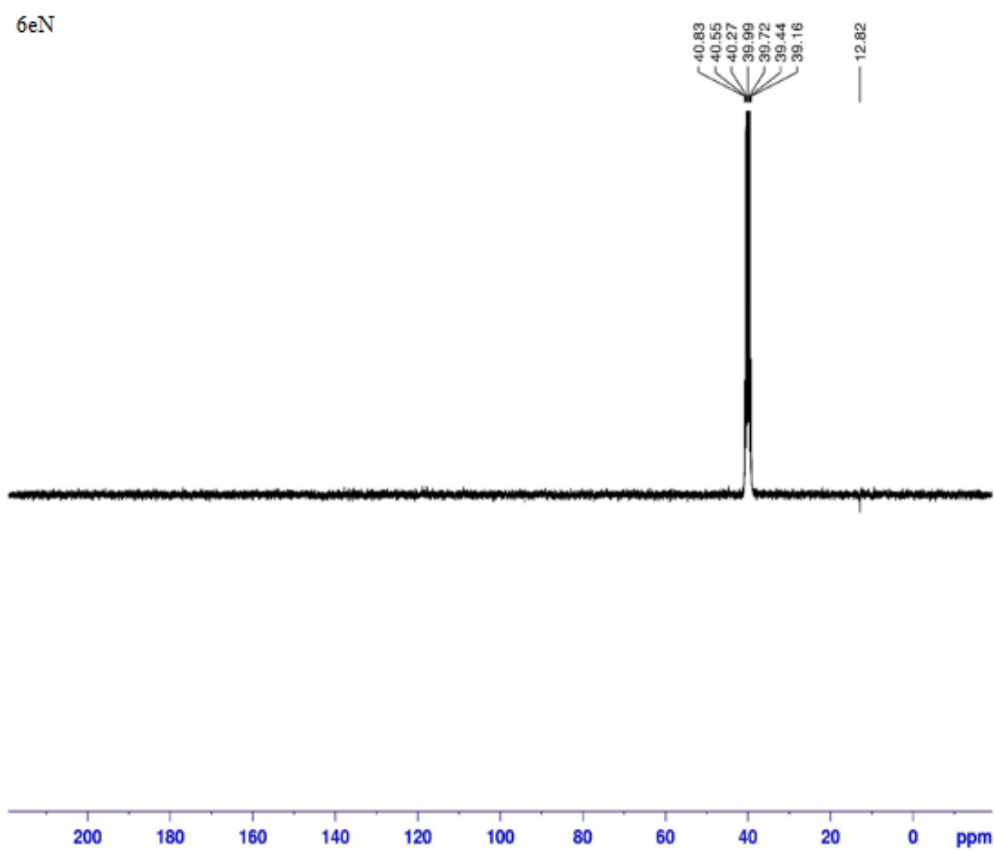
Ek 31. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu



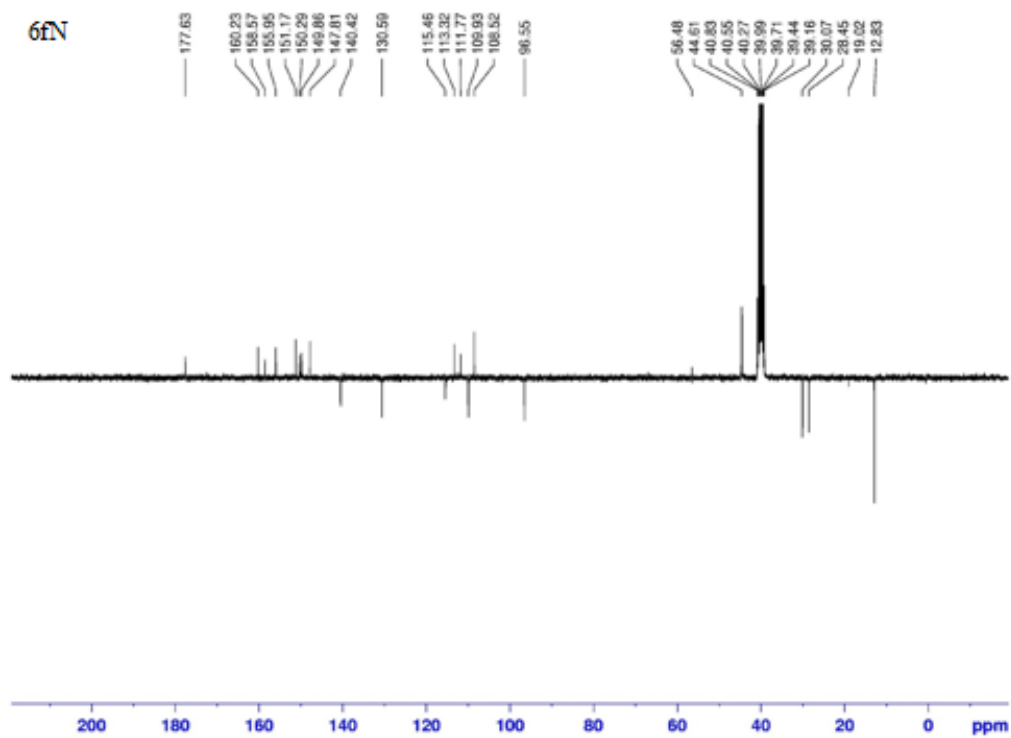
Ek 32. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu



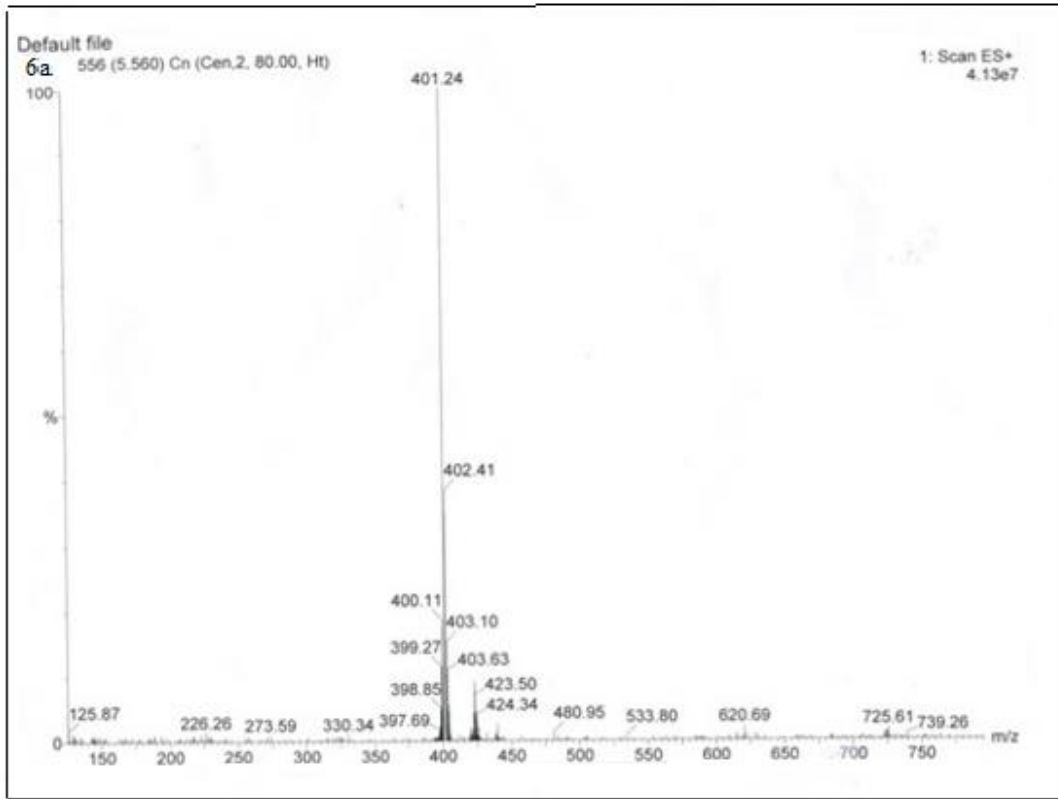
Ek 33. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one ^{13}C -NMR spektrumu



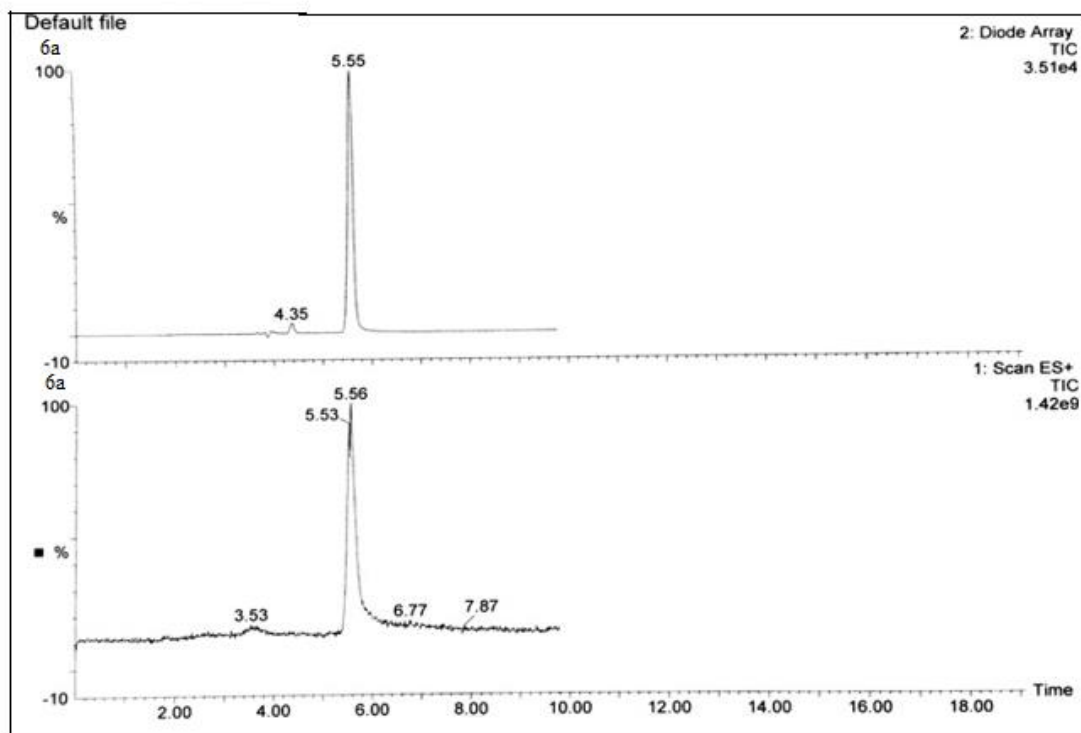
Ek 34. 5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione ^{13}C -NMR spektrumu



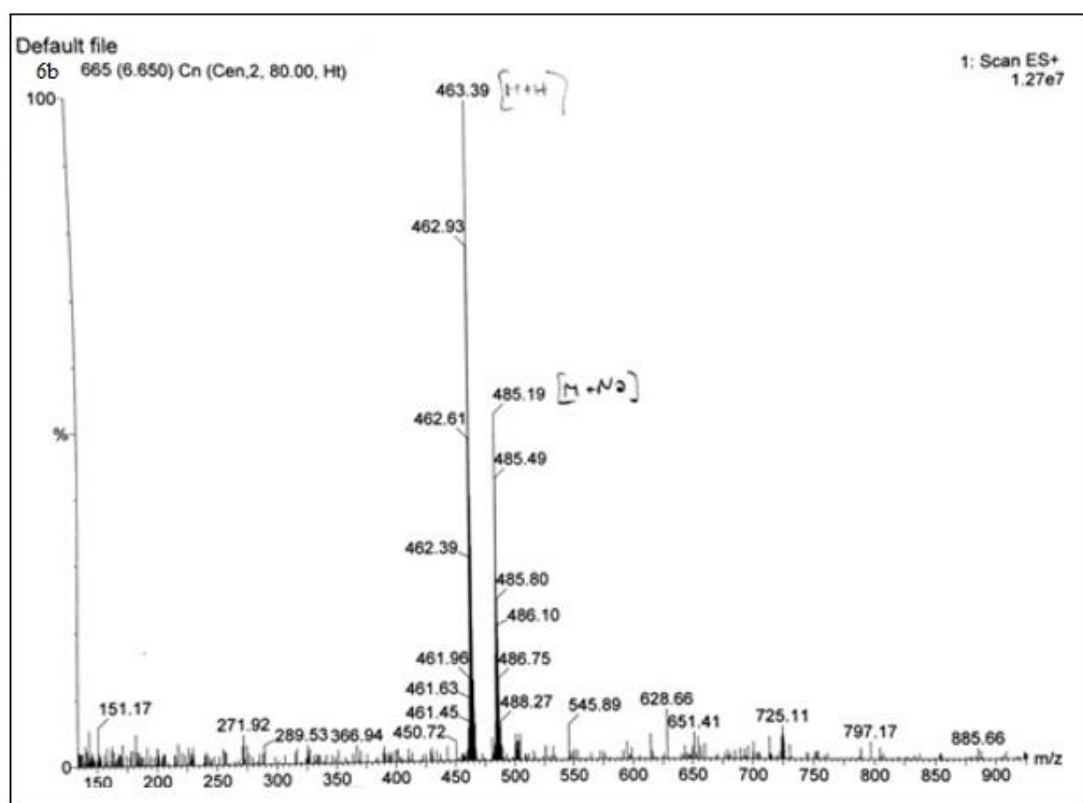
Ek 35. (*E*)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione ^{13}C -NMR spektrumu

Ek Açıklama-D: LC-MS Spektrumları

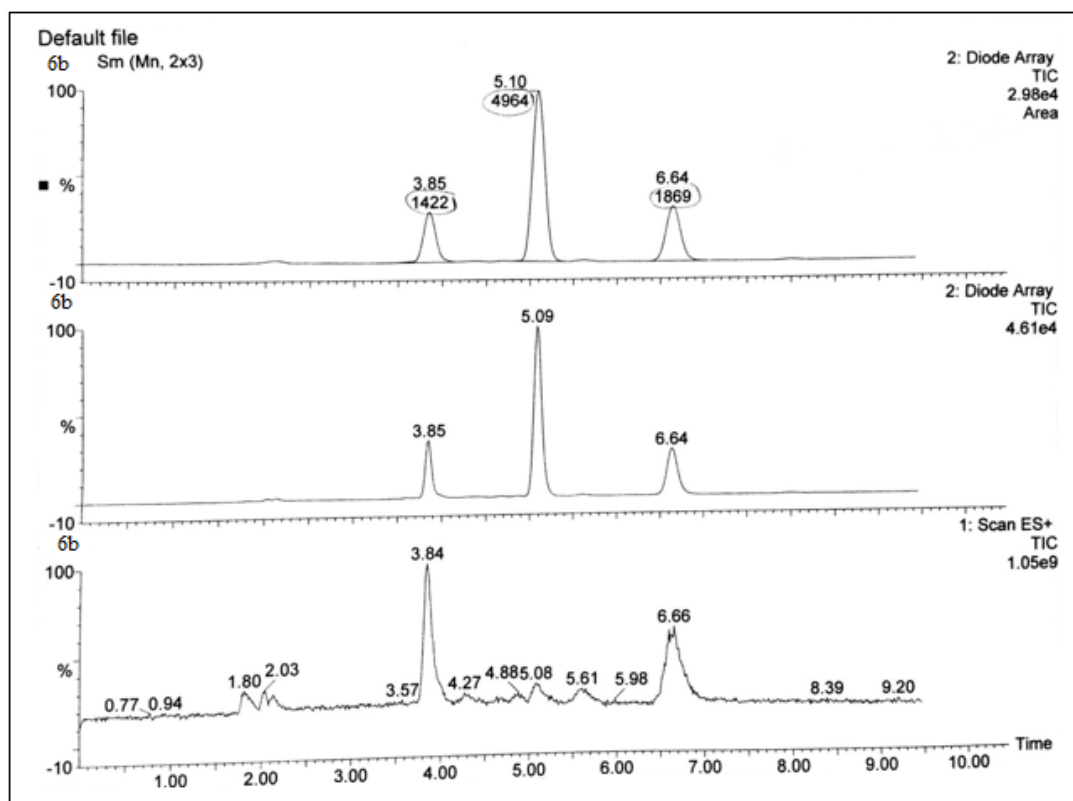
Ek 36. (*E*)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşiminin LC-MS spektrumu



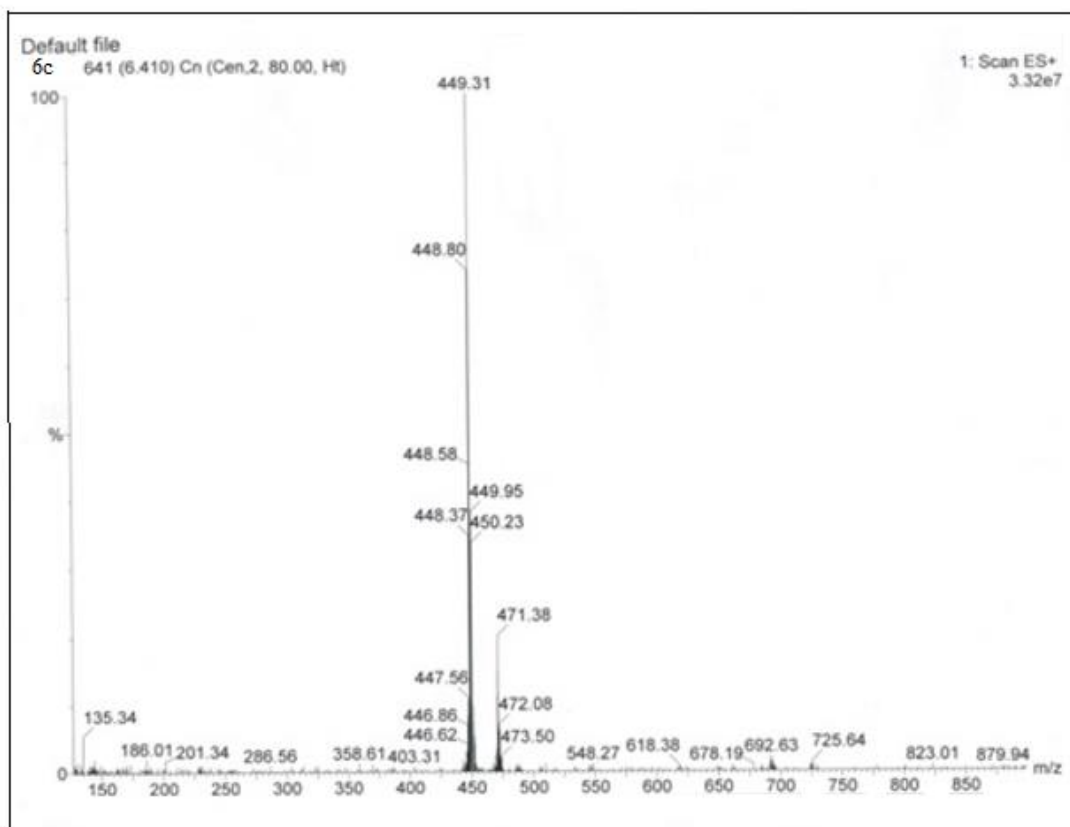
Ek 37. (*E*)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one⁺ in CH₃CN bileşğinin LC-MS kromotogram spektrumu



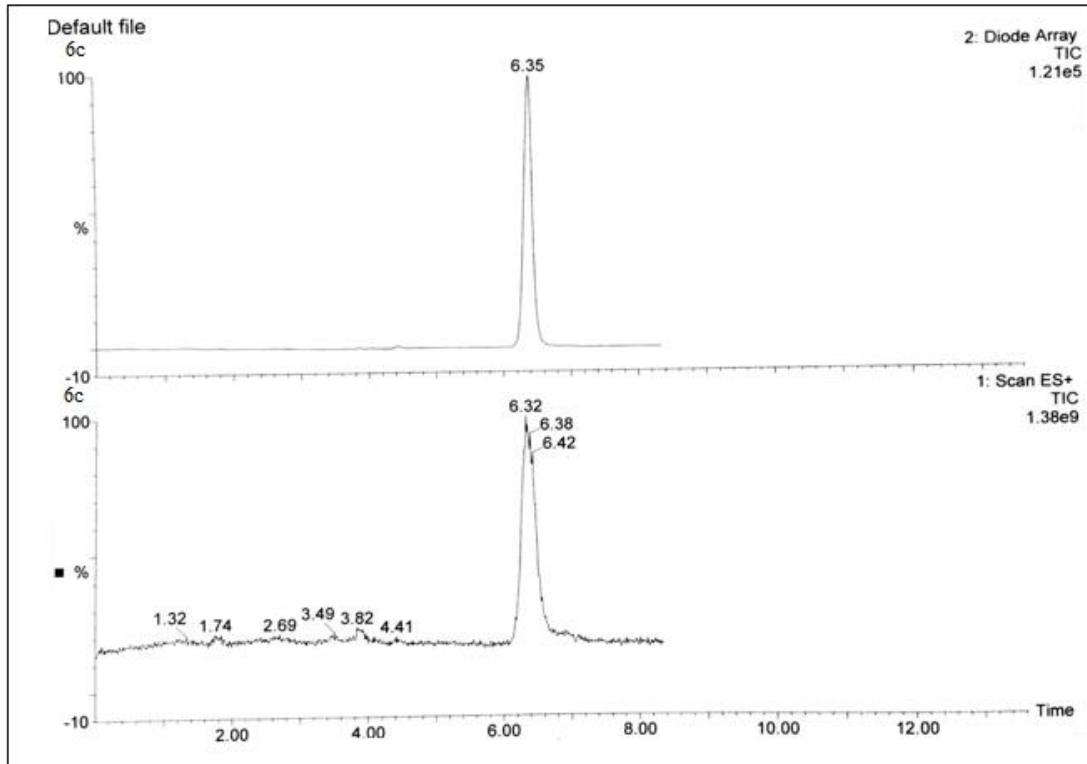
Ek 38. (*E*)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one' in CH₃CN bileşiğinin LC-MS spektrumu



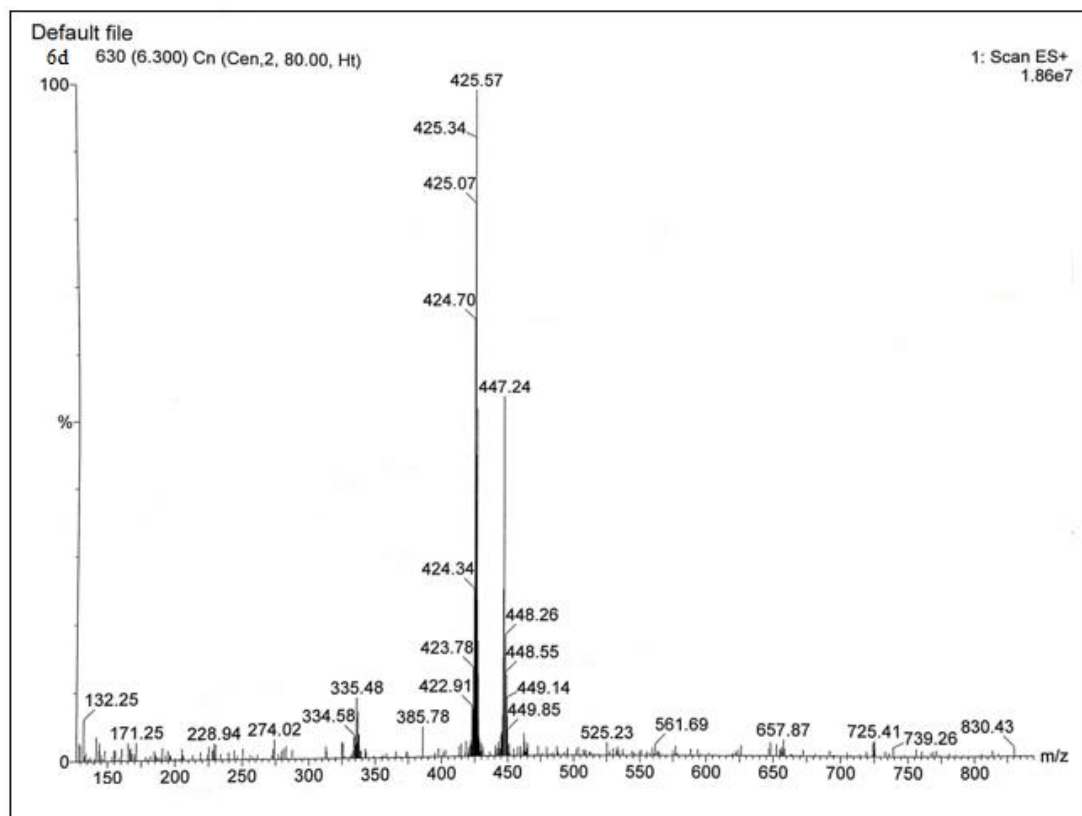
Ek 39. (*E*)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one in CH₃CN bileşğinin LC-MS kromotogram spektrumu



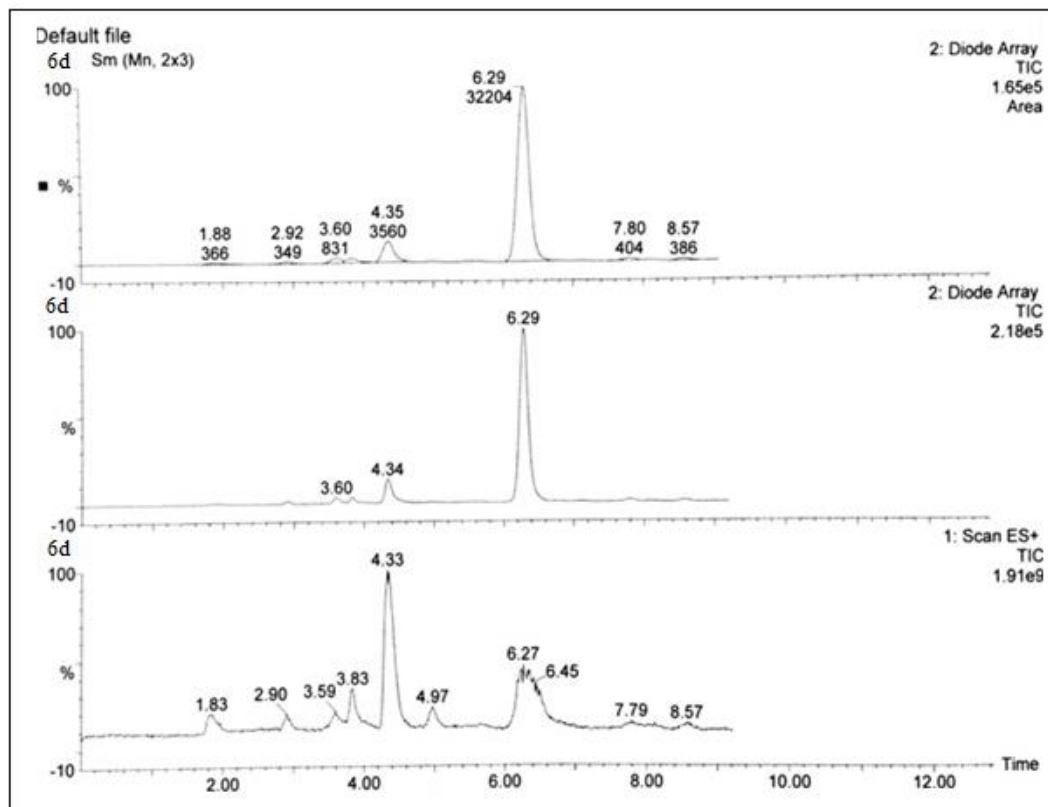
Ek 40. (*E*)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşiginin LC-MS spektrumu



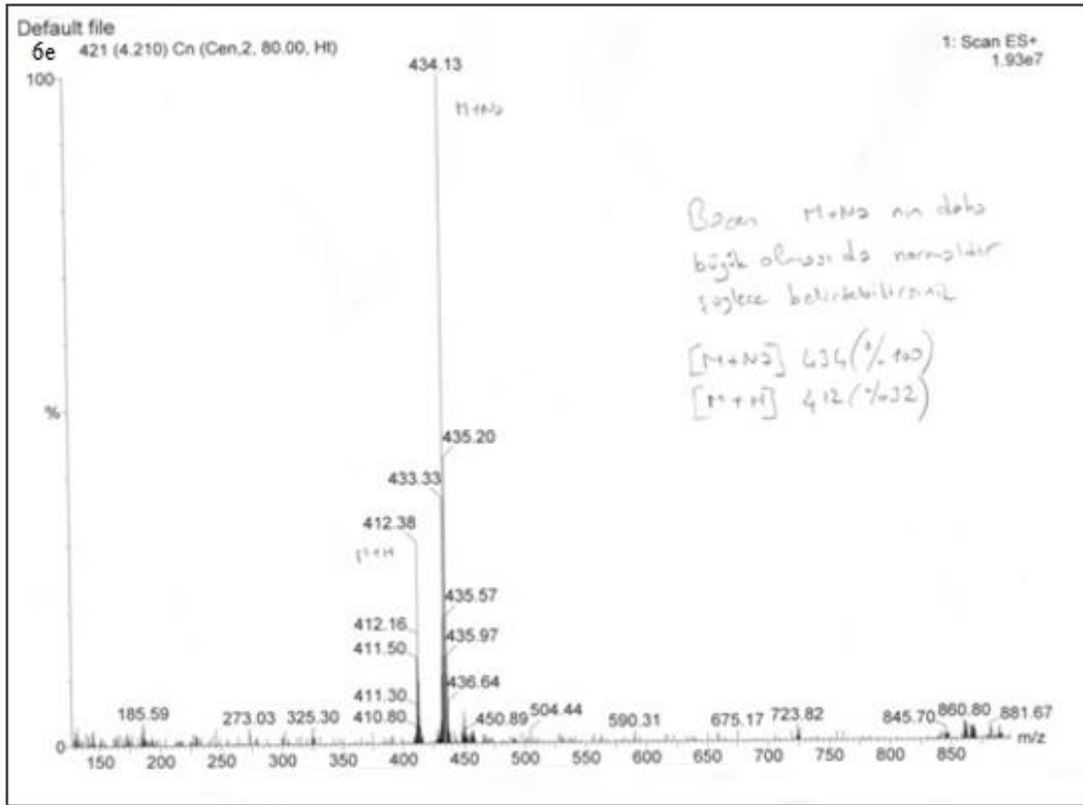
Ek 41. (*E*)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one‘in CH₃CN bileşığının LC-MS kromotogram spektrumu



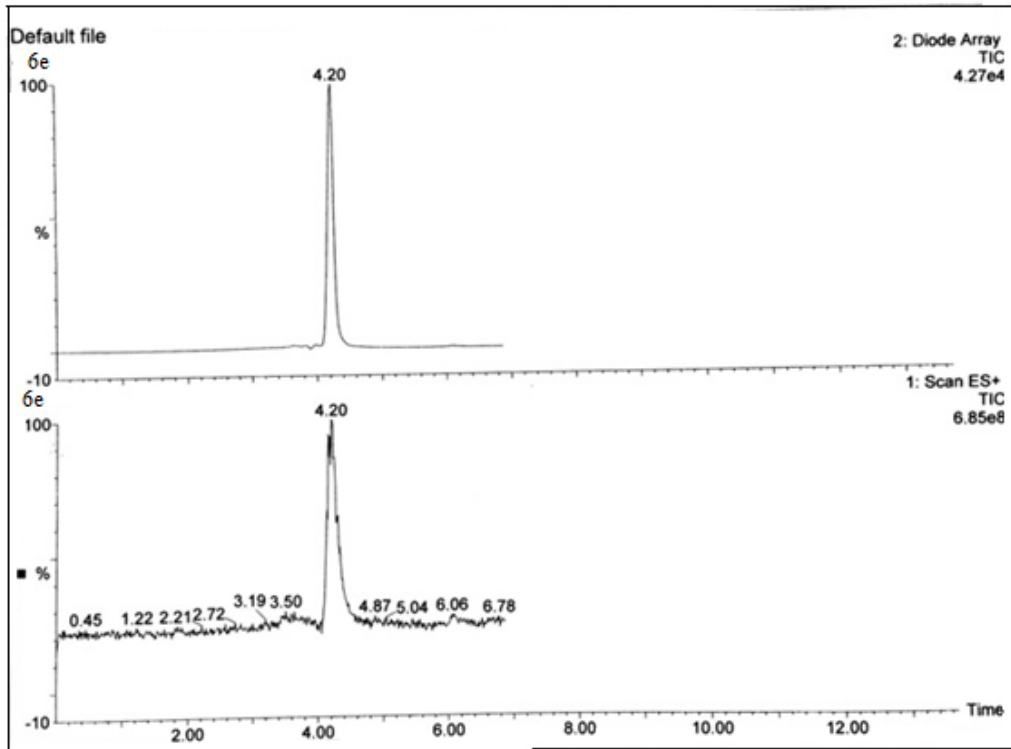
Ek 42. (*E*)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşiginin LC-MS spektrumu



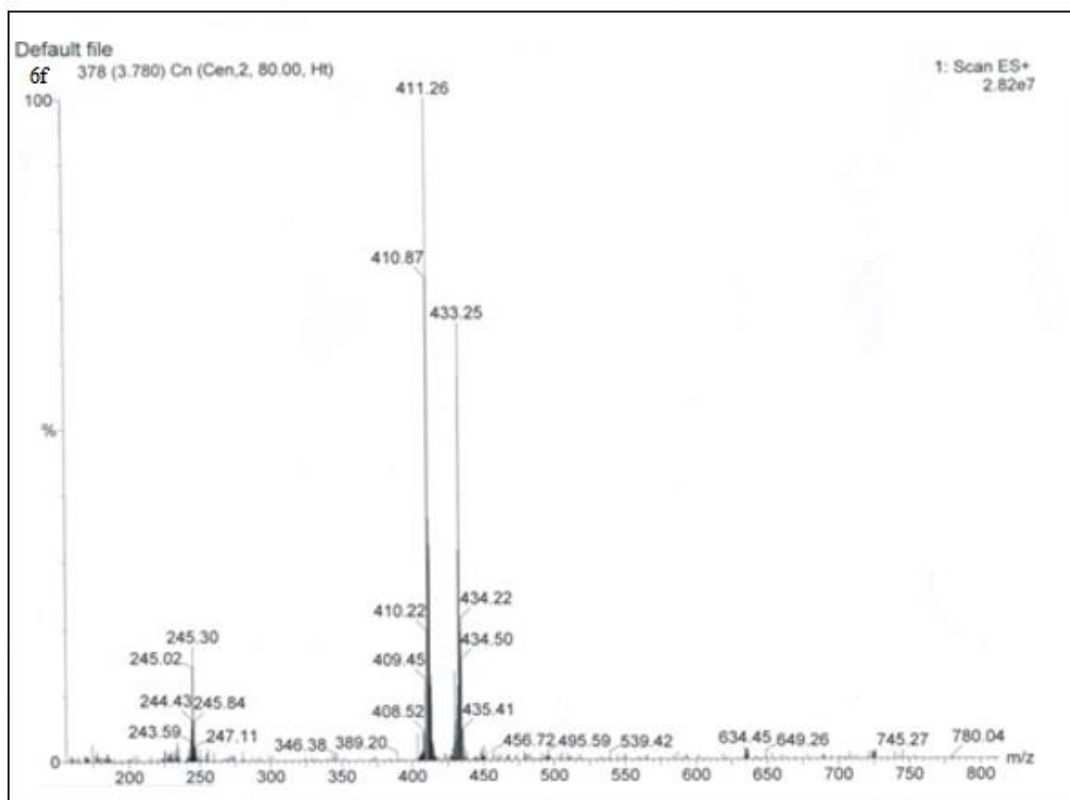
Ek 43. (*E*)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one in CH₃CN bileşığının LC-MS kromotogram spektrumu



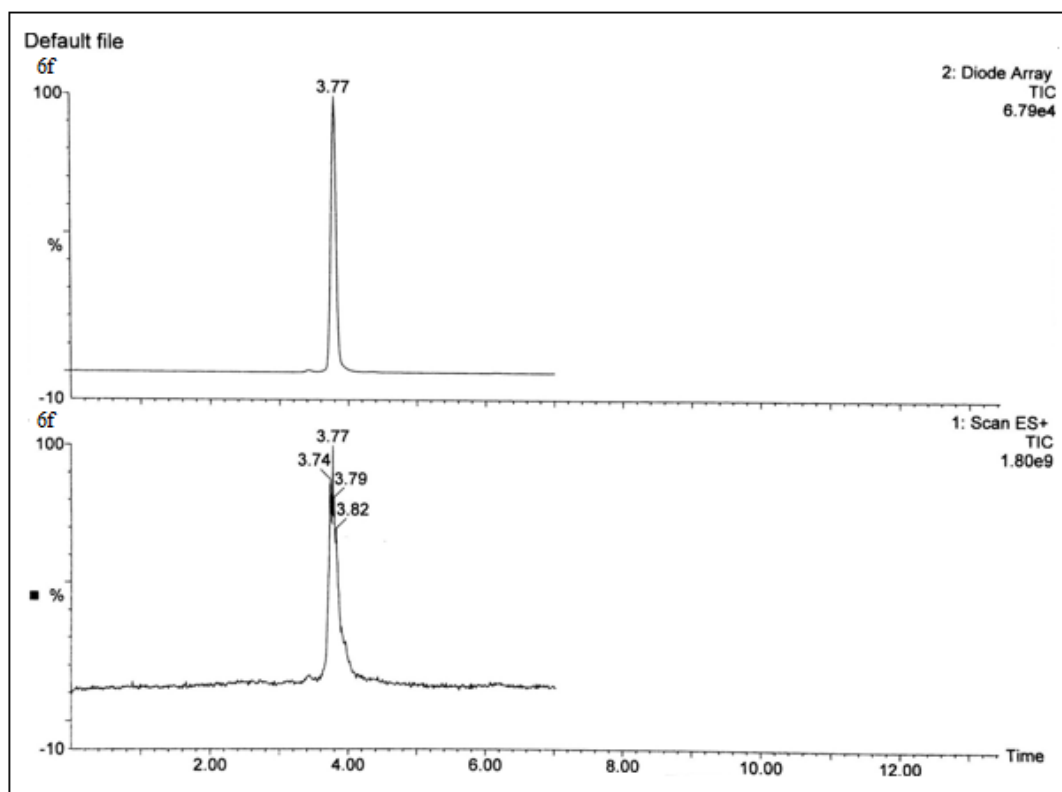
Ek 44. (*E*)-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazonyl)pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione'in CH_3CN bileşğinin LC-MS spektrumu



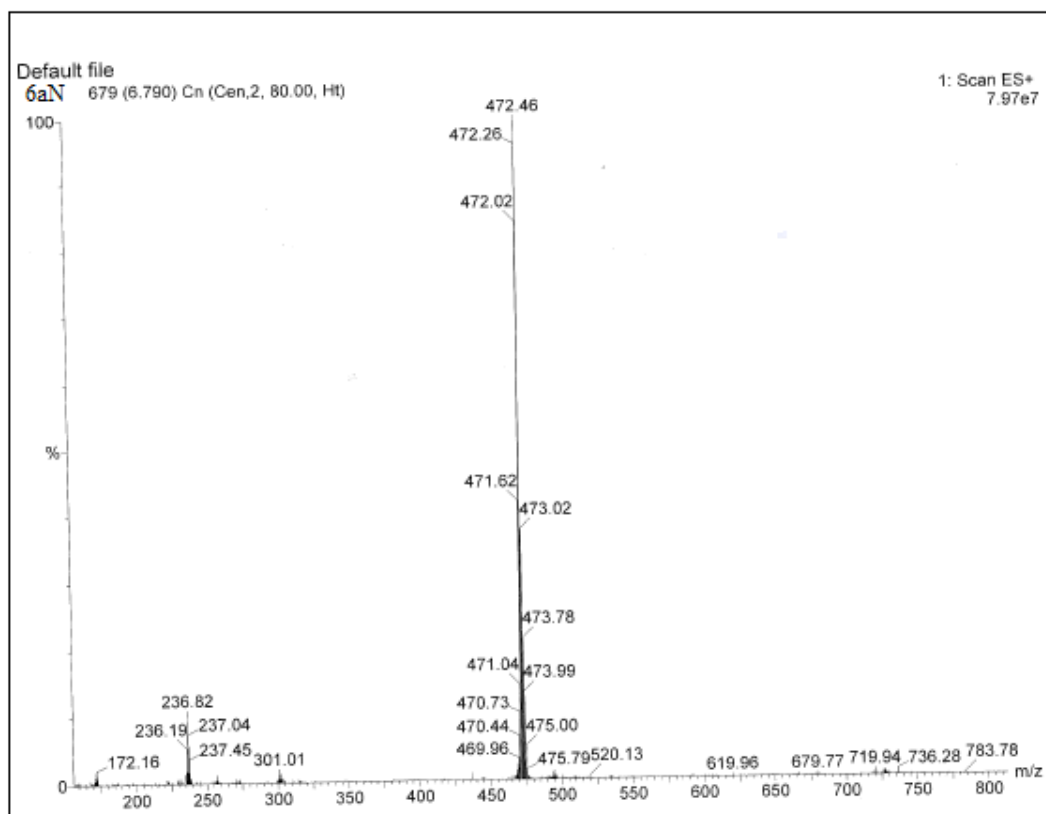
Ek 45. *(E)*-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione'in CH₃CN bileşiginin LC-MS kromotogram spektrumu



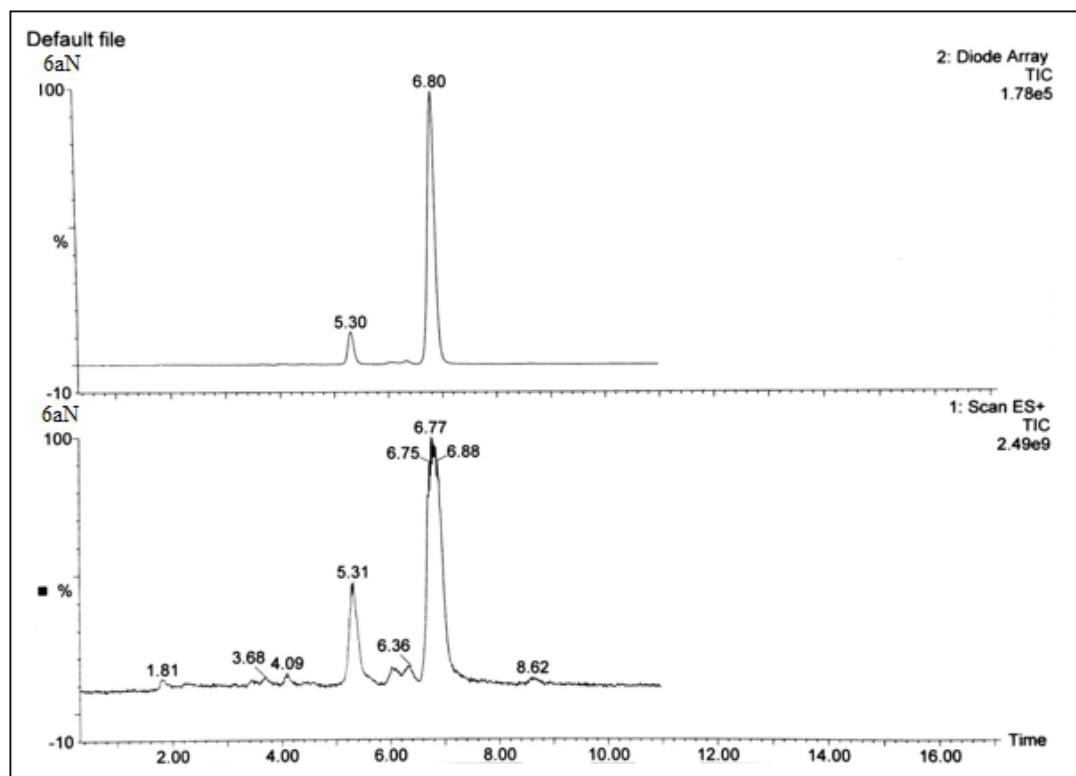
Ek 46. (*E*)-6-amino-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione'in CH₃CN bileşiğinin LC-MS spektrumu



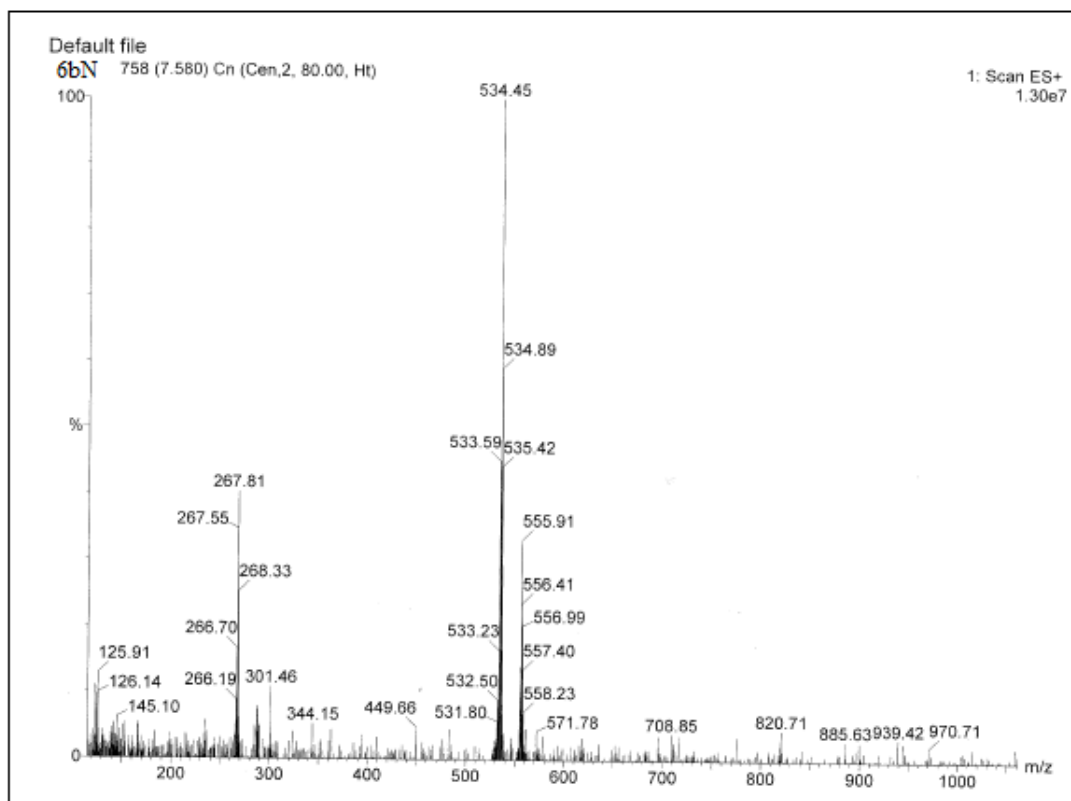
Ek 47. (E)-6-amino-1,3-dimethyl-5-((4-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione‘in CH₃CN bileşiğinin LC-MS kromotogram spektrumu



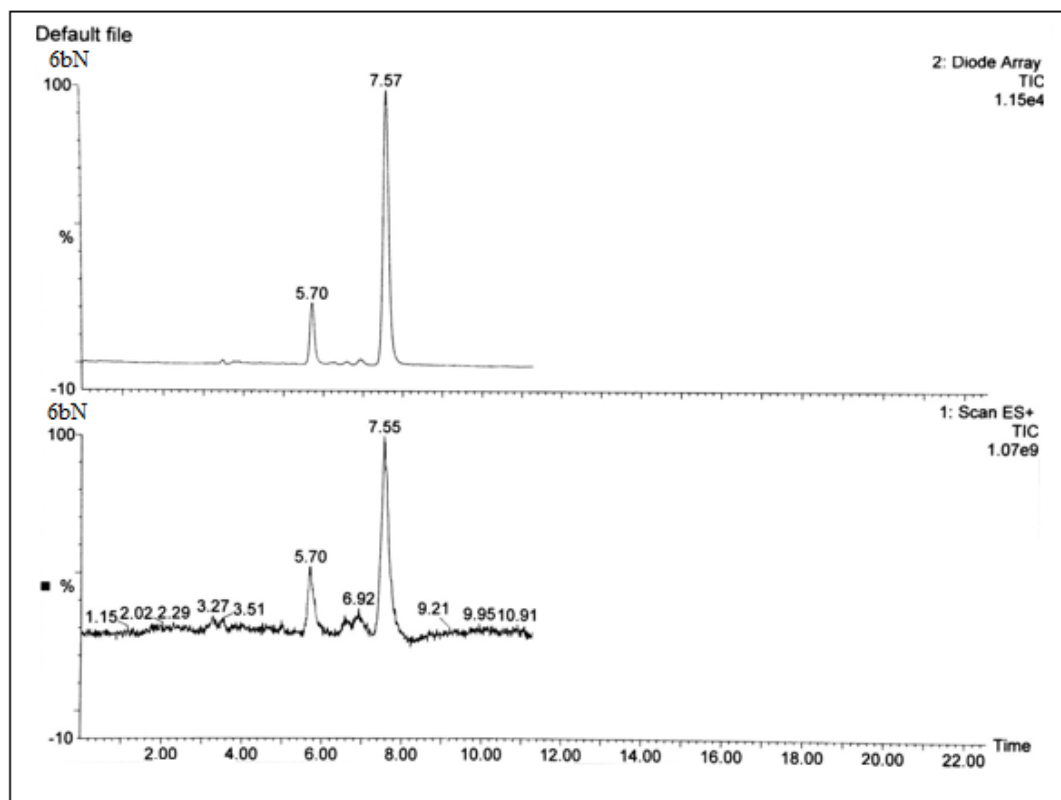
Ek 48. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diaz-enyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one' in CH₃CN bileşiginin LC-MS spektrumu



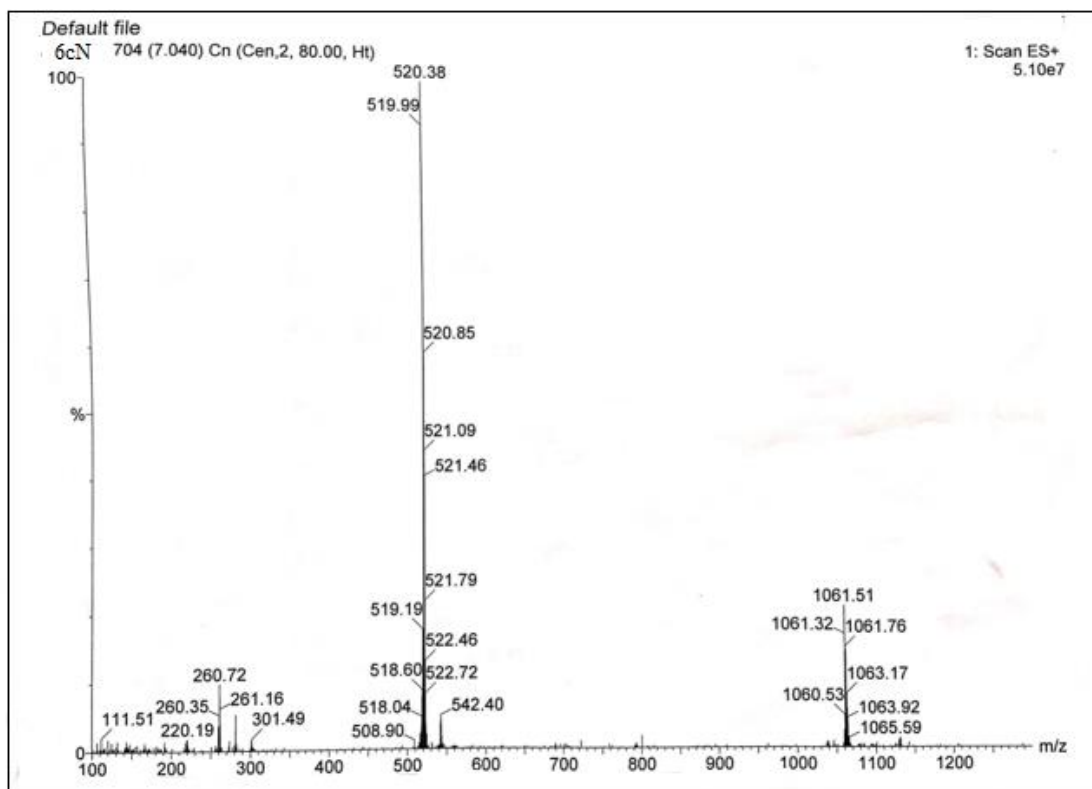
Ek 49. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one in CH₃CN bileşiminin LC-MS kromatogram spektrumu



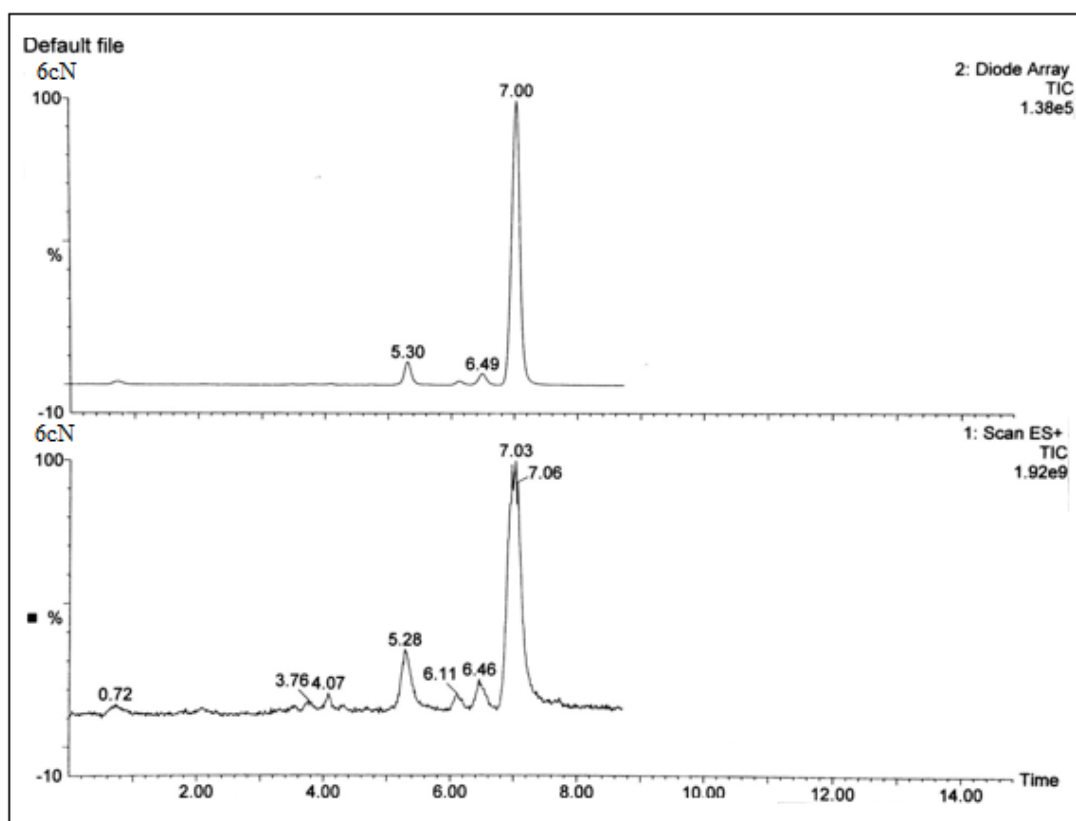
Ek 50. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşğinin LC-MS spektrumu



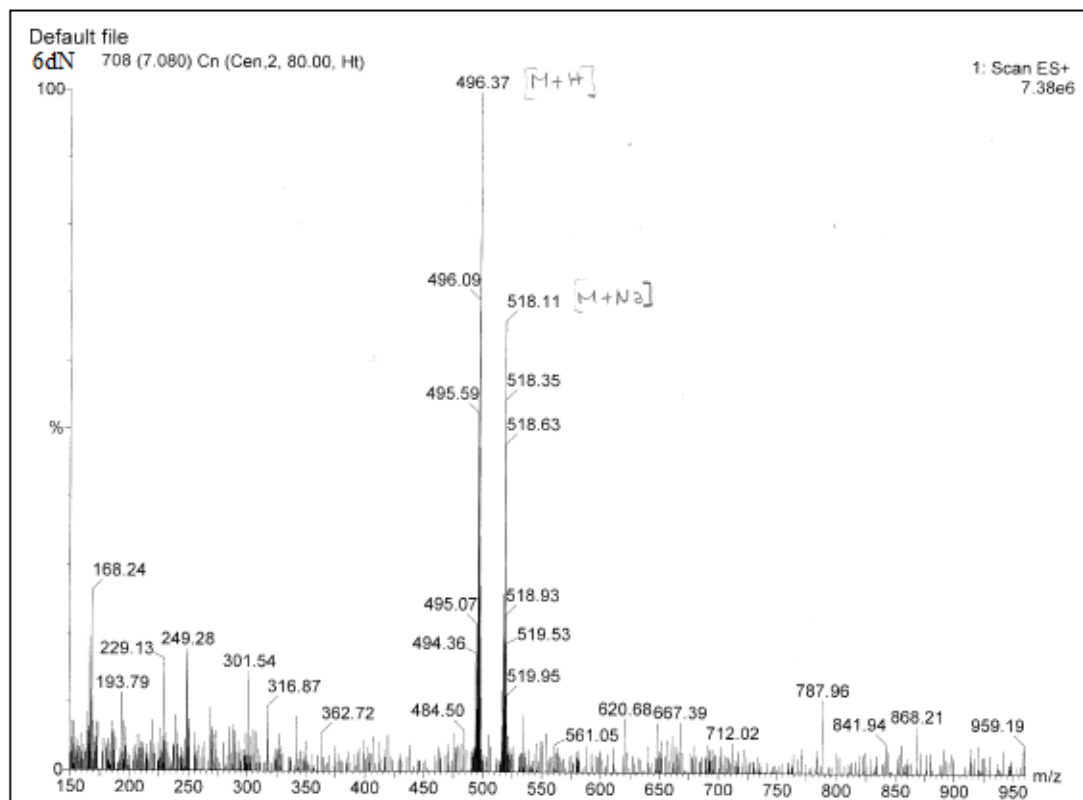
Ek 51. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one' in CH₃CN bileşğinin LC-MS kromotogram spektrumu



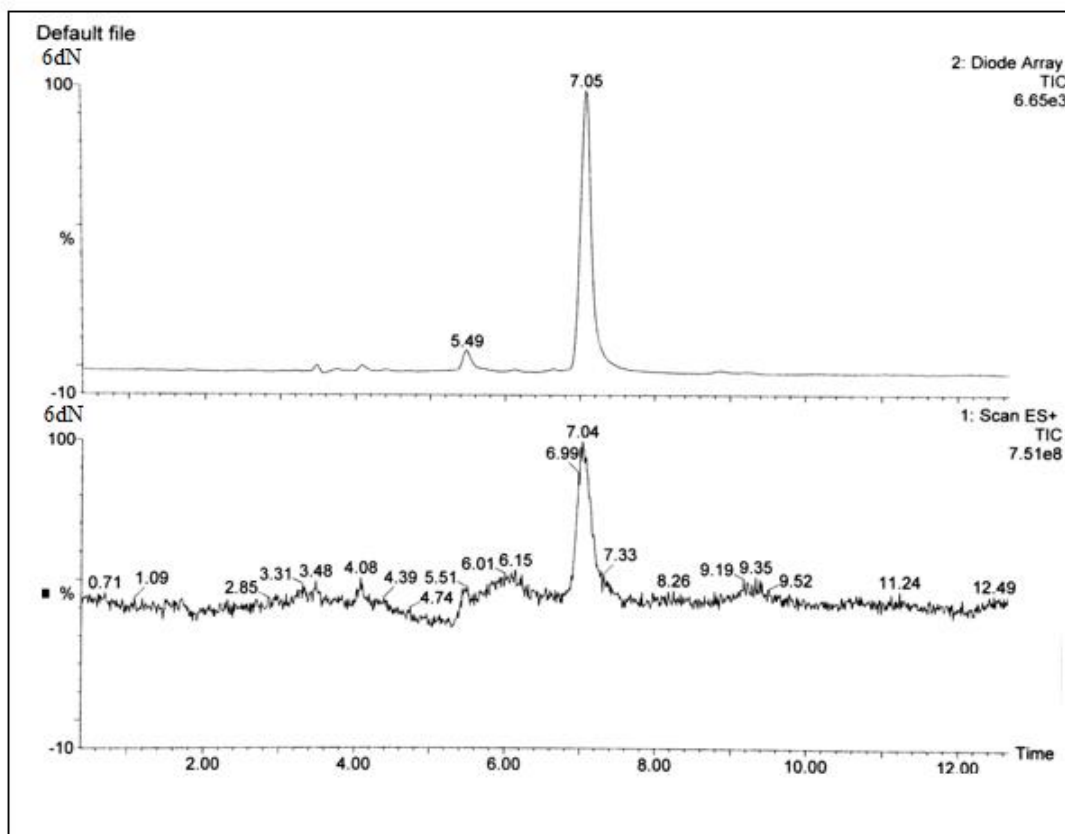
Ek 52. (E)-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one' in CH₃CN bileşiginin LC-MS spektrumu



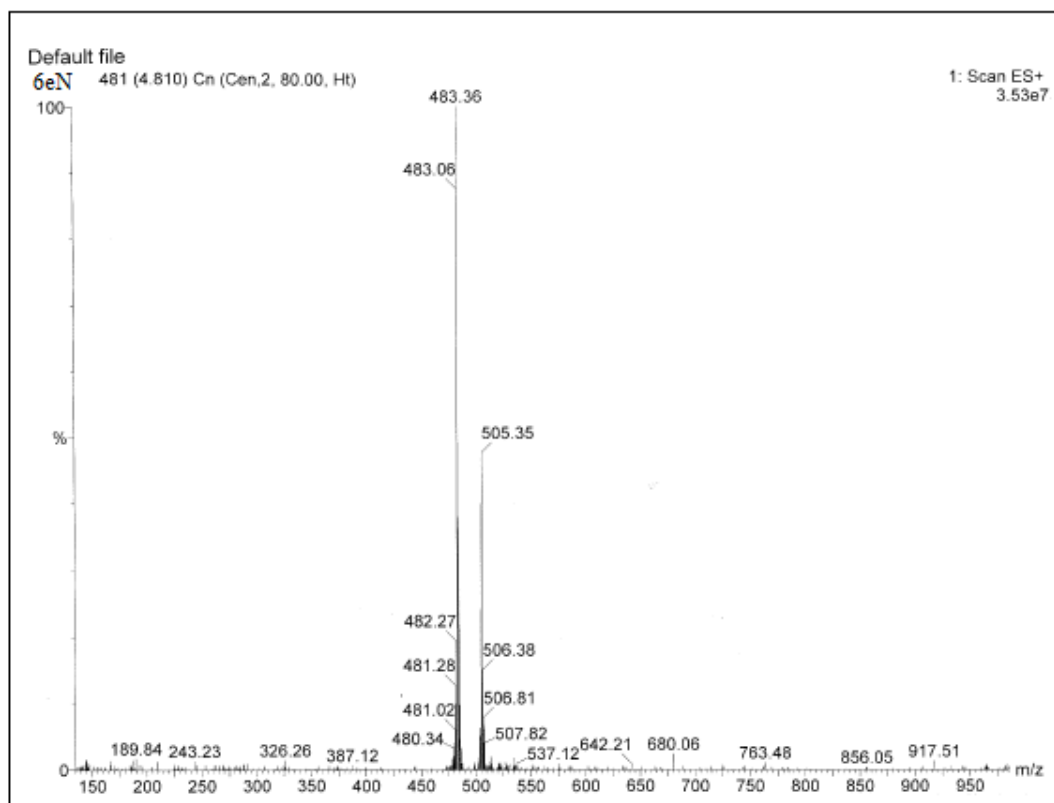
Ek 53. *(E)*-7-(diethylamino)-3-(2-((2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one' in CH₃CN bileşiginin LC-MS kromotogram spektrumu.



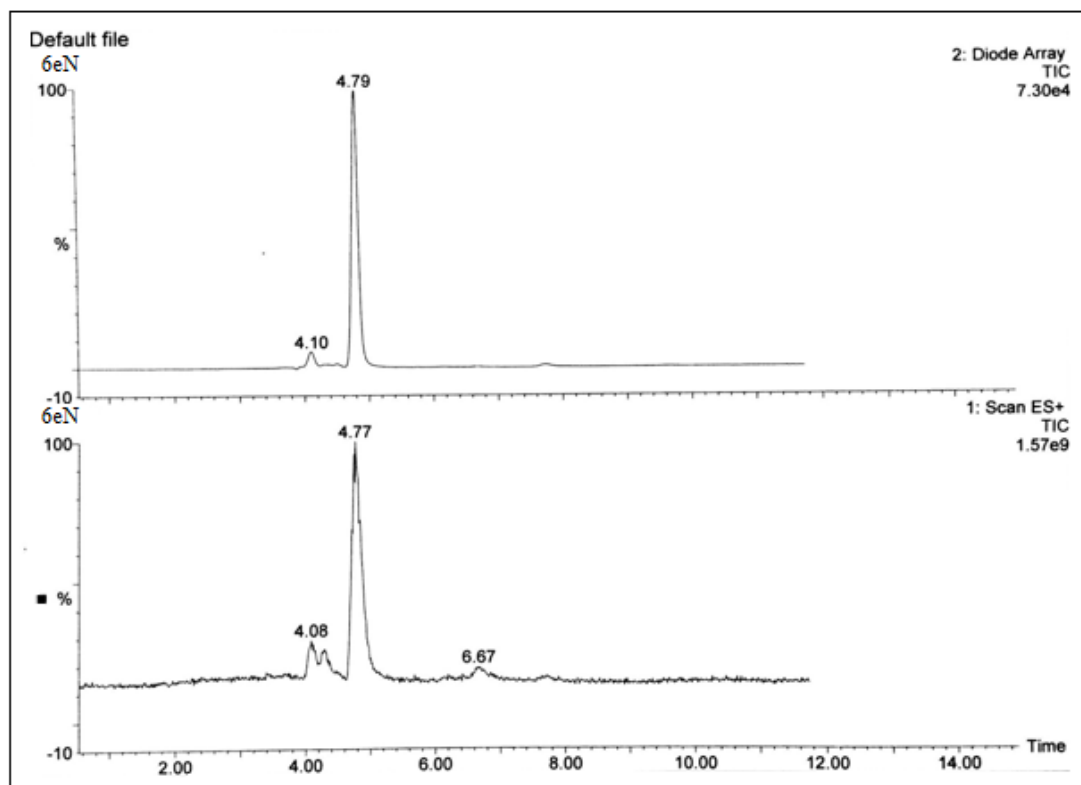
Ek 54. (*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşiginin LC-MS spektrumu



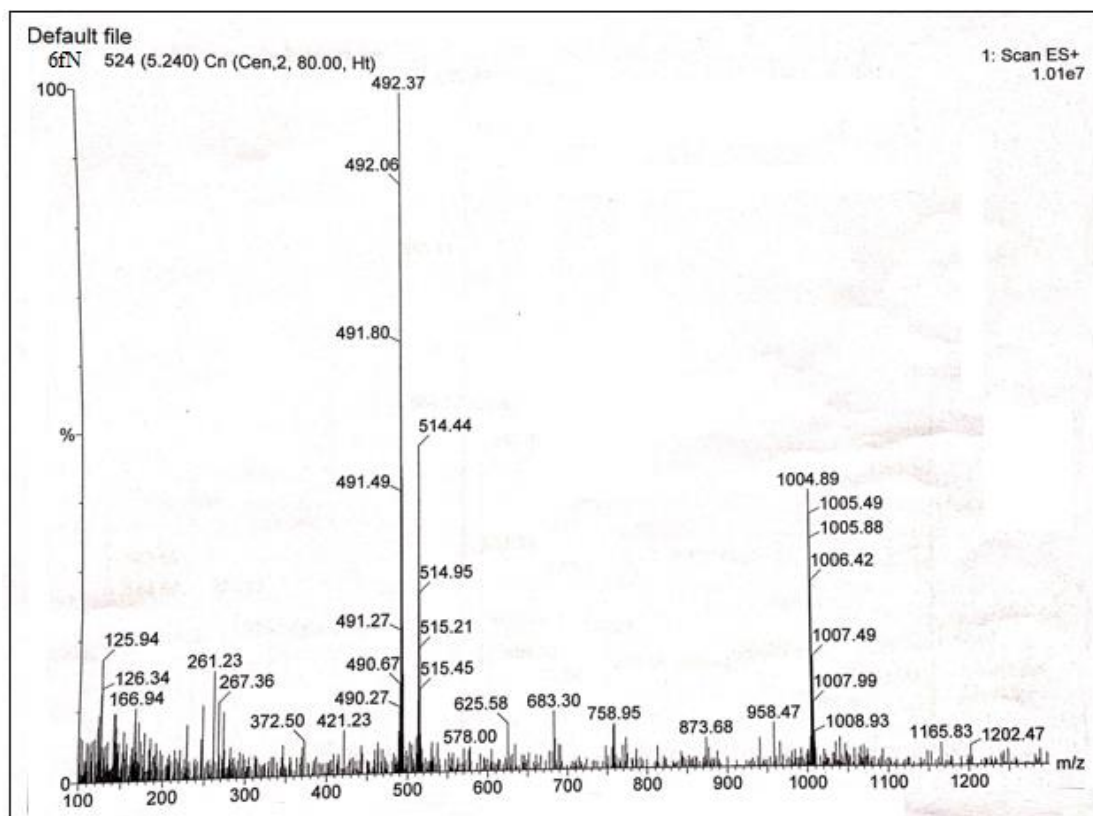
Ek 55. *(E)*-7-(diethylamino)-3-(2-((4-phenylamino)phenyl)diazenyl)thiazol-4-yl)-2*H*-chromen-2-one'in CH₃CN bileşiginin LC-MS kromotogram spektrumu



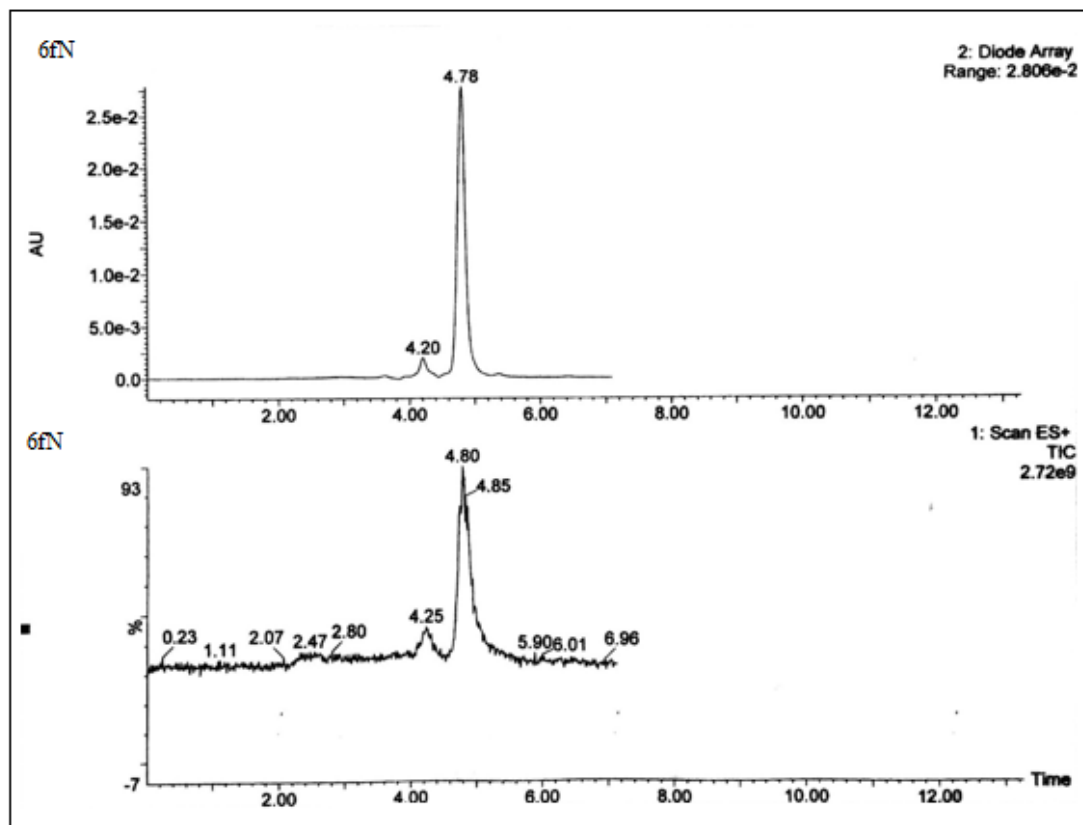
Ek 56. 5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione'in CH₃CN bileşğinin LC-MS spektrumu



Ek 57. 5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione' in CH₃CN bileşğinin LC-MS kromotogram spektrumu



Ek 58. *(E)*-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazeryl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione'in CH₃CN bileşğinin LC-MS spektrumu



Ek 59. (*E*)-6-amino-5-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2*H*-chromen-3-yl)thiazol-2-yl)diazenyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione in CH₃CN bileşiğinin LC-MS kromotogram spektrumu