

Kumarin-Tiyazol-Morfolin Hibrit Molekölü İçeren Yeni
Azoboyar Maddelerin Sentezi ve Spektroskopik
Özelliklerinin İncelenmesi

Erdem Emin BURGUCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Kasım 2020

Synthesis and Investigation of Spectroscopic Properties of
New Azodyes Containing
Coumarin-Thiazole-Morpholine Hybrid Molecule
Erdem Emin BURGUCU

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

November 2020

Kumarin-Tiyazol-Morfolin Hibrit Molekölü İçeren Yeni Azoboyar Maddelerin Sentezi ve
Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Erdem Emin BURGUCU

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK

Kasım 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzunu dikkate alarak Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK danışmanlığında hazırladığım “Kumarin-Tiyazol-Morfolin Hibrit Molekülü İçeren Yeni Azoboyar Maddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu, deneysel ve teorik çalışmaların tüm aşamalarında; bilimsel etik ilke ve kurallarına sağdık kaldığımı, faydalandığım tüm makale ve kitapları uygun şekilde atıf yaptığımı, kaynak gösterdiğimi beyan ederim. 24/11/2020

Erdem Emin BURGUCU

İmza

ÖZET

Yapılan çalışmada başlangıç maddesi olan ve kenetlenme bileşeni olarak kullanılmak üzere 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yl)-2*H*-kromen-2-on bileşiği sentezlendi. Daha sonraki basamakta para konumunda substitue anilin türevleri (-CN, -F, -COOH, -NO₂, -H) ile diazonyum tuzu hazırlanarak yeni azoboyar maddeler elde edildi.

Sentezlenen azoboyar maddelerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ve LCMS yöntemi ile aydınlatılmıştır. Isısal kararlılık ve dayanıklılıklarının belirlenmesi için ise Termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır.

Yapıları aydınlatılan ve saflığı kanıtlanmış yeni azoboyar maddeler farklı polaritedeki çözücüler içerisinde incelendi. Bunun yanı sıra pH'a karşı duyarlılıklarını belirlemek amacıyla asit – baz karşısındaki davranışları UV Spektroskopisi ile incelenmiş olup asit baz karşısında herhangi bir değişim gözlemlenmemiş, yapısal kararlılığını koruduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Azoboyar madde, kumarin, tiyazol, morfolin, dispers boya

SUMMARY

In this work, 7-(diethylamino)-3-(2-morpholinthiazol-4-yl)-2*H*-kromen-2-on has been synthesised in order to be used as starting material and coupling product. In the next step, new azo dye products have been obtained via preparing substituted aniline derivatives from para position (-CN, -F, -COOH, -NO₂, -H).

The structures of synthesised Azo dye products have been investigated using FT-IR, and NMR spektropies and LC-MS methods. Thermogravimetric analysis (TGA) has been made in order to determine the thermal stability and resistance of the products.

New azo dye products whose structures has been enlightened and proven to be pure has been investigated with solvents with different polarity. In addition to this, their behaviour in the presence of acid and base has been investigated with UV-Vis spectroscopy in order to determine their sensitivity to pH but no change has been observed therefore the products are proven to maintain its structural stability.

Keywords: Azo dyestuff, coumarin, thiazole, morpholine, azo disperse dye

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Boyanın Tarihçesi.....	3
2.2. Heterosiklik Azoboyar Bileşikler	5
2.2.1. Kumarin.....	5
2.2.2. Tiyazol.....	8
2.3. Dispers Azoboyar Maddeler	10
2.3.1. Heterosiklik diazo bileşeni	11
2.3.2. Heterosiklik kenetlenme bileşeni	11
2.4. Azoboyar Maddelerin Sentez Yöntemleri	19
2.4.1. Diazolama tepkimeleri.....	19
2.4.2. Kenetlenme tepkimeleri.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	22
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
4.1. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi.....	23
4.1.1. 1. Basamak: 3-asetil-7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on Sentezi.....	23
4.1.2. 2. Basamak: 3-(2-bromoasetil)-7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on Sentezi	23
4.1.3. 3. Basamak: 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yl)-2 <i>H</i> -kromen-2-on Sentezi.....	24
4.2. Hedef Azoboyar Maddelerin Sentezi.....	24

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.1. (E)-4-((4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-yil)-2-morfolintiyazol-5-yil)diazenil)benzonitril sentezi.....	25
4.2.2. (E)-4-((4-(7-(dietilamino)-2okso-2H-kromen-3-yil)-2-morfolintiyazol-5-yil)diazenil)benzoik asit.....	26
4.2.3.(E)-7-(dietilamino)3-(5-((4-florofenil)diazenil)-2morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one	27
4.2.4. (E)-7-(dietilamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil)diazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one	28
4.2.5. (E)-7-(dietilamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one.....	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
5.1.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Absorpsiyon Grafiklerinin İncelenmesi.....	34
5.2.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Emisyon Grafiklerinin İncelenmesi.....	40
5.3.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Aside Karşı Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi	45
5.4.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Aside Karşı Boyama Kabiliyetinin İncelenmesi Amacıyla Yapılan Kağıt Boyama Çalışması	48
5.5.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Zamana Karşı Asit Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi	50
5.6.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Baza Karşı Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi	53
5.7.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Zamana Karşı Baz Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi	56
5.8.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Termogravimetrik (TGA) Grafiklerinin İncelenmesi	59
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	64
EK AÇIKLAMALAR	69
Ek Açıklama-A: FT-IR(ATR) Spektrumları.....	69
Ek Açıklama-B: ¹ H-NMR Spektrumları.....	74
Ek Açıklama-C: LC-MS Spektrumları	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (a) Woad Molekül Yapısı, (b) İndigo Molekül Yapısı	3
2.2. Mauveine Bileşiğinin Yapısı	4
2.3. Fuchsine Boyar Madde Yapı Formülü (Homorosoanilin ve Pararosoanilin Karışımı)4	
2.4. (a) Pikrik Asit Molekül Yapısı, (b) Mureksid Molekül Yapısı	5
2.5. Kumarin Bileşiğinin Yapısı	5
2.6. William Henry Perkin Kumarin Sentezi.....	6
2.7. Pechmann Kumarin Sentezi.....	7
2.8. Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi	7
2.9. Tiyazol ve İzotiyazolün Yapısı.....	8
2.10. Tiyazol Halkasının Rezonans Yapısı.....	8
2.11. Hantzsch Tiyazol Sentez Yöntemi	8
2.12. Tiyamin Yapısı	9
2.13. Dispersol Fast Scarlet - B'nin Molekül Yapısı.....	10
2.14. Eastman HTP Violet 310.....	11
2.15. Sekar vd. Sentezlediği Tiyofen Köprülü Azoboyar Madde	12
2.16. Ayare vd. –COOH ve SO ₃ H Grupları İçeren Kumarin Bazlı Boyar Madde.....	12
2.17. Kiani vd. TSA Kullanarak Azoboyar Sentezi	13
2.18. Jogi vd. 7-hidroksi-4-metilkumarin Sentezi	13
2.19. Karami vd. 7-Amino Kumarinleri Kullanarak Sentezledikleri Yeni Azo-Kumarin Boyaları	14
2.20. Karami vd. Silika Destekli Molibtik Asit (SSMA) Katalizörlüğünde Sentezledikleri Yeni Azoboyar Maddeler	14
2.21. Shreykar vd. 4-Hidroksi Kumarin İle Yaptığı Sentezler	15
2.22. Umape vd. Morforin İle Yaptığı Azo Dispers Boyalar	15
2.23. Fadda vd. Pirin Türevlerini Kullanarak Sentezlediği Yeni Azoboyar Madde	16
2.24. Tahir vd. HIV-1 Etkili Kumarin Türevi Sentezi	17

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.25. Hamidian vd. Sentezlediği Parlak Kırmızı Renkli Boya.....	17
2.26. Nouali vd. Anilin Türevlerinden Sentezlediği Kumarin Türevi Azobileşik	18
2.27. Nitrozolama Basamakları	19
4.1. 1a Maddesinin Sentez Şeması	22
4.2. 2a Maddesinin Sentez Şeması	22
4.3. 4a Maddesinin Sentez Şeması	23
4.4. Hedef Azoboyar Maddelerin Genel Sentez Şeması	24
4.5. Azoboya 1 Bileşiğinin Sentez Şeması.....	24
4.6. Azoboya 2 Bileşiğinin Sentez Şeması.....	25
4.7. Azoboya 3 Bileşiğinin Sentez Şeması.....	26
4.8. Azoboya 4 Bileşiğinin Sentez Şeması.....	27
4.9. Azoboya 5 Bileşiğinin Sentez Şeması.....	27
5.1. Sentezlenen Hedef Azoboyar Maddeler	29
5.2. Şekil 5.2. HOMO-LUMO Optik Bant Enerji Aralığının Bulunması	30
5.3. 4a Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları	31
5.4. 4a Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı	31
5.5. 4a Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları	32
5.6. 4a Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı	32
5.7. Azoboya 1 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları	33
5.8. Azoboya 1 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı.....	33
5.9. Azoboya 2 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları	34
5.10. Azoboya 2 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı...35	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.11. Azoboya 3 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları.....	36
5.12. Azoboya 3 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı ..	37
5.13. Azoboya 4 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları.....	38
5.14. Azoboya 4 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı ..	38
5.15. Azoboya 5 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20µM Çözeltide Absorpsiyon Spektrumları.....	39
5.16. Azoboya 5 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde Gün Işığında Alınan Fotoğrafı ..	40
5.17. Azoboya 1 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları.....	40
5.18. Azoboya 1 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı.....	41
5.19. Azoboya 2 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları.....	41
5.20. Azoboya 2 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı.....	42
5.21. Azoboya 3 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları.....	42
5.22. Azoboya 3 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı.....	43
5.23. Azoboya 4 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları.....	43
5.24. Azoboya 4 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı.....	44
5.25. Azoboya 5 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde 20 µM Çözeltide FL Spektrumları.....	44
5.26. Azoboya 5 Bileşiğinin Farklı Çözücüler İçerisinde UV Işığı Altında 365 nm Alınan Fotoğrafı.....	45
5.27. Azoboya 1 bileşiğinin 20µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.28. Azoboya 2 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği	46
5.29. Azoboya 3 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği	47
5.30. Azoboya 4 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği	47
5.31. Azoboya 5 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği	48
5.32. Azoboya1 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ M, 1x10 ⁻⁴ M, 1x10 ⁻³ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10 ⁻² M TFA çözeltilerinden 20 µL eklenerek mavi bantlı süzgeç kağıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.....	48
5.33. Azoboya2 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ M, 1x10 ⁻⁴ M, 1x10 ⁻³ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10 ⁻² M TFA çözeltilerinden 20 µL eklenerek mavi bantlı süzgeç kağıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.....	49
5.34. Azoboya3 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ M, 1x10 ⁻⁴ M, 1x10 ⁻³ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10 ⁻² M TFA çözeltilerinden 20 µL eklenerek mavi bantlı süzgeç kağıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.....	49
5.35. Azoboya4 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10 ⁻⁵ M, 1x10 ⁻⁴ M, 1x10 ⁻³ M TFA çözeltilerinden 20 µl eklenmiş çözeltisinin kağıda emdirilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.....	49
5.36. Azoboya5 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10 ⁻⁵ M, 1x10 ⁻⁴ M, 1x10 ⁻³ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10 ⁻² M TFA çözeltilerinden 20 µL eklenerek mavi bantlı süzgeç kağıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.....	50
5.37. Azoboya1 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	50
5.38. Azoboya2 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	51
5.39. Azoboya3 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.40. Azoboya4 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	52
5.41. Azoboya5 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	52
5.42. Azoboya 1 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde Piperidin Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği.....	53
5.43. Azoboya 2 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde Piperidin Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği.....	54
5.44. Azoboya 3 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde Piperidin Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği.....	54
5.45. Azoboya 4 bileşiğinin 20µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde Piperidin Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği.....	55
5.46. Azoboya 5 bileşiğinin 20µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde Piperidin Eklenmesiyle Elde Edilen Absorpsiyon Grafiği.....	55
5.47. Azoboya1 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	56
5.48. Azoboya2 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	57
5.49. Azoboya3 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	57
5.50. Azoboya4 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	58
5.51. Azoboya5 bileşiğinin 20 µl CH ₂ Cl ₂ içerisindeki çözeltisine, CH ₂ Cl ₂ içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği	58
5.52. Azoboya 1 Bileşiğine ait Termogravimetrik Bozunma Grafiği	59
5.53. Azoboya 2 Bileşiğine ait Termogravimetrik Bozunma Grafiği	59
5.54. Azoboya 3 Bileşiğine ait Termogravimetrik Bozunma Grafiği	60
5.55. Azoboya 4 Bileşiğine ait Termogravimetrik Bozunma Grafiği	60
5.56. Azoboya 5 Bileşiğine ait Termogravimetrik Bozunma Grafiği	60
6.1. Metanol çözücüsü içerisinde sentezlenen azoboyar maddelerin substituent etkisi	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

5.1. Azodye 1 Bileşğin Fotofiziksel Verileri.....	35
5.2. Azodye 2 Bileşğin Fotofiziksel Verileri	36
5.3. Azodye 3 Bileşğin Fotofiziksel Verileri	37
5.4. Azodye 4 Bileşğin Fotofiziksel Verileri	39
5.5. Azodye 5 Bileşğin Fotofiziksel Verileri.....	40
5.6. Sentezlenen Azoboyar Maddelerin Bozunma (T_d) Sıcaklıkları	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Hz	Hertz
<i>J</i>	Eşleşme sabiti
E.N.	Erime Noktası
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
LCMS	Sıvı Kromatografi – Kütle Spektrometri

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Boyar maddeler günümüzde özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Polyester elyaflarının bu kadar çok kullanılması, elyaf boyama ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Bu çalışmalar neticesinde çok sayıda dispers boyar madde elde edilmiştir. Elde edilen bu dispers boyalar özellikle belirgin olarak sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar vermektedir.

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre iki ana başlıkta inceleyebilir. Antrakinon, azo, indigo, polimetin, sülfür ve nitro boyaları kimyasal yapılarına göre sınıflandırmaya örnek gösterilebilir. En önemli çeşidi olan ve en yaygın kullanılan dispers boyalar ise uygulama yöntemlerine göre sınıflandırmada yer almaktadır.

Kimyasal yapılarına göre incelendiğinde en kapsamlı grup azoboyar maddelerdir. Azoboyar maddeler boyama kabiliyetlerinin çok fazla olması, düşük maliyetli olmaları ve kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığında olmaları ve doğal etkilere dayanım özellikleri göstermeleri sebebiyle sıklıkla tercih edilir.

Azoboyar maddeler tekstil endüstrisi dışında birden fazla alanda da kullanılmaktadır. Analitik ve anorganik kimyada, renk özelliği, kararlı yapıda olması ve değişik metal iyonlarına karşı seçiciliği gibi özelliklerinden dolayı çokça tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra mürekkep püskürtmeli yazıcılarda, yiyeceklerde renk verici olarak, elektrooptik cihazlarda, tıpta ve biyolojide farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden yararlanılarak kullanılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar ele alındığında heterosiklik monoazoboyar maddeler iyi haslık özellikleri ile öne çıkmışlardır. Literatürde birden fazla heterosiklik bileşen içeren dispers azoboyar maddelerle ilgili çalışmaların sayısı oldukça azdır (Seferoğlu vd., 2008; Arslan vd., 2017; Şener, 2008). Bu çalışmada amaçlanan yeni heterosiklik bileşenler içeren dispers azoboyar maddelerin sentezlenmesi aynı zamanda daha kalıcı ve güçlü renklerin elde

edilmesidir. Heterosiklik azo boyar maddelerin, boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılması göz önüne alındığında, yaptığımız bu çalışma sonucu sentezlediğimiz boyar maddelerin, boyar madde endüstrisine ve literatüre katkıda bulunacağını düşünmekteyiz. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve elementel analizler yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları üzerine çözücü, asit, baz ve süstitüent etkileri incelenmiştir.

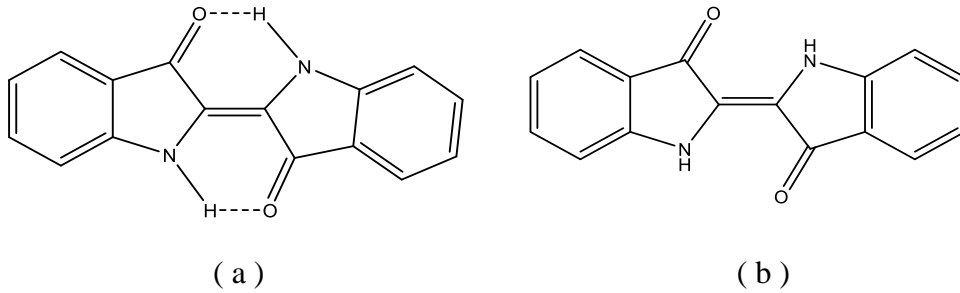
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Boyanın Tarihi

Boyar maddeler geçmişten günümüze insan hayatında büyük önem taşır. Yapılan arkeolojik çalışmalar sonucunda eski çağlara ait mağara duvarlarında rastlanan resimler, boyar maddelerin önemini açıkça ortaya koymaktadır.

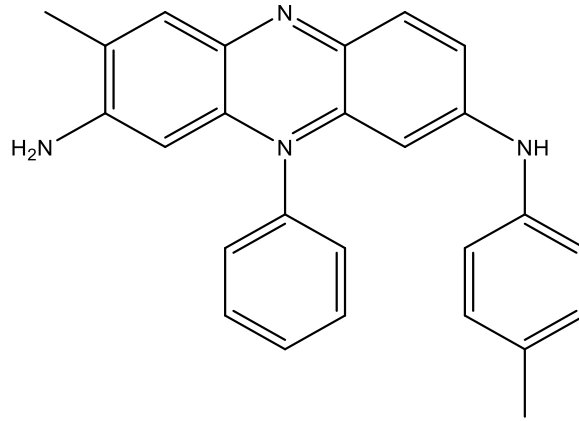
Eski Mısır'dan kalma Leyden ve Stockholm Papirüsünde boyamacılık konusunda birçok reçete vardır. Leyden Papirüsündeki son reçetelerde kumaş boyama yöntemleri görülmektedir. Bu amaçla çeşitli bitkiler kullanılmıştır. Stockholm Papirüsüne göre boyamacılık işlemlerinde mazi, sabun ağacı kökü, şarap taşı, şap, demir bitriyodi ve boraks gibi maddelerden yararlanmışlardır. Ayrıca Mısırlılar renklerini günümüze kadar korumuş olan siyah ve kırmızı renkli mürekkepler kullanmışlardır.

Aynı zamanda Yunanlılar da çok eski çağlardan bu yana bitkilerden boyar madde edip, dokuma boyamada kullanmışlardır. 1630'da Kuzey Karolina eyaletindeki Salem'li Bay Higginson yaptığı gözlemler sonucunda yerel bitki örtüsünü incelemiş ve dalgıçların karşılaştığı bitki kökleri ve meyvelerin renklerine dikkat çekmiştir. Bunun yanı sıra Hintliler de yağmur veya hiçbir yıkamanın değiştiremediği doğal renkleri keşfetmişlerdir. Yeni boya kaynaklarının gelmesine kadar geçen süre içerisinde Avrupa ülkeleri ise antik çağlardan bu yana bilinen Woad ve İndigo gibi renkleri tanımışlardır (Şekil 2.1).



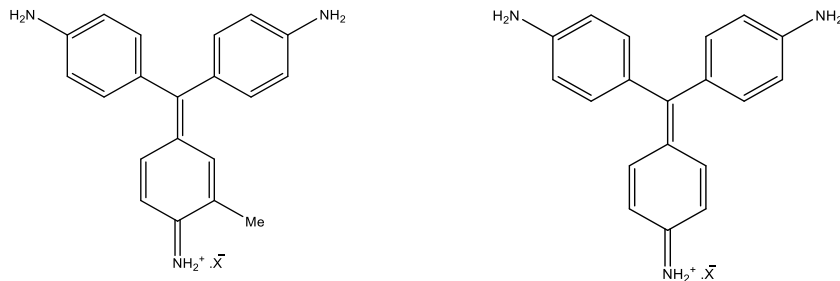
Şekil 2.1. (a) Woad molekül yapısı, (b) indigo molekül yapısı

Şekil 2.2’de ilk sentetik boyar madde 1856 yılında İngiltere’de leylak-menekşe rengi ile Sir William Henry Perkin tarafından sentezlenmiştir (Travis,1990). Mauveine renginin Perkin tarafından keşfedilmesinin ardından, dünyayı kasıp kavuran Sıtma hastalığını tedavisinde kullanılan ilaç araştırmalarında kullanılmıştır. (Morris vd., 1992)



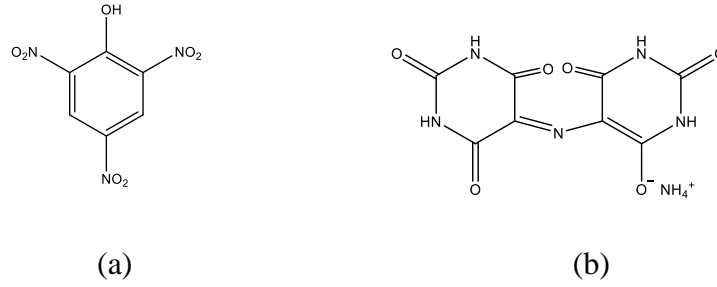
Şekil 2.2. Mauveine bileşiğinin yapısı

1858 yılında J. Peter Griess ise boyar madde özelliklerini gösteren sarı renkli bir bileşik sentezledi. Bu sarı bileşiğin sentezinin en önemli özelliği ise diazotlandırma reaksiyonunun keşfedilmesidir. Aromatik aminler ve nitroz asidi kullanarak diazonyum tuzunu keşfetmiştir. Bu keşfin devamında Fransız Kimyacı Verguin 1859’da menekşe renkli Magenta/Fuchsine adıyla bilinen boyar madde sentezlendi (Şekil 2.3). 1863’te Hoechst, Fuchsine isimli boyasını üretime geçirdi. Fuchsine, Perkinin sentezlediği Mauveine boyasından daha çok ilgi gördü.



Şekil 2.3. Fuchsine boyar madde yapısı formülü ((a)homorosoanilin ve (b)pararosoanilin) karışımı

1840'lı yıllarda kimyacılar tarafından yeni boya kaynakları araştırıldı ve kömür katranından fenolün nitrasyonu ile sarı renkli pikrik asit elde edildi. Giessen'deki Justus Liebig ve Friedrich Wohler yılan dışkısından elde edilen mor bir ürün olan mureksidi araştırdılar (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. (a) Pikrik asit molekül Yapısı, (b) Mureksid molekül yapısı

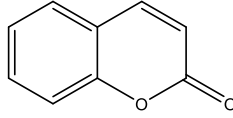
Kekule 1866'da iki nitrojenin, benzen halkasının bir hidrojeni ile değiştirilmesiyle diazo radikali elde edilebileceğini önermiştir. Bunun ardından sarı ve kahverengi boyalar üretildi.

1890'lardan sonra ilk kez kırmızı renkli azoboyalar kemoterapiyi araştırmak için kullanılan sülfonamid ilaçlarının temelini oluşturmuştur.

2.2. Heterosiklik Azoboyar Bileşikler

2.2.1. Kumarin

Bir piron halkasının bir benzen halkası ile kondenzasyon tepkimesi vermesi sonucunda, benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşik sınıfını oluşturan bu yapı kumarin olarak adlandırılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5.Kumarin bileşiğinin yapısı

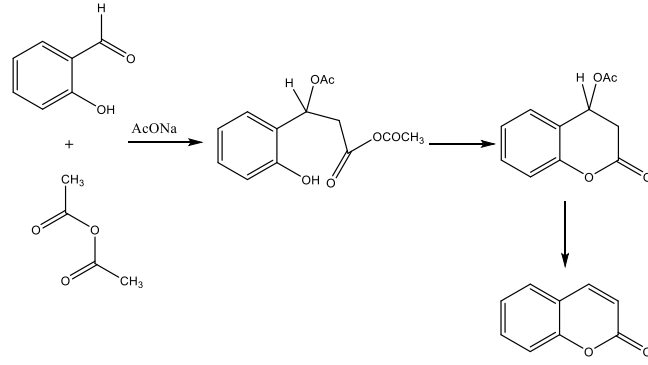
Kumarin ilk kez 1820 yılında Vogel tarafından, *Dipteryx Odorata* (Coumarouna Odorata %1-3 oranında kumarin içerir) ağacının hoş kokulu tohumu olan Semen Tonka olarak da bilinen Tonka Baklasından elde edilmiştir. Kumarin halkası ismini, elde edildiği Coumarouna ağacından almıştır. Bileşiğin kokusu vanilya kokusuna oldukça yakındır. Yine sıkça karşılaştığımız yeni biçilmiş çimlerin koku kaynağı da yapısında bulunan kumarin halkasıdır. Lavanta, geyikdili, kayısı, çilek, kiraz ve tarçının yapısında, serbest durumda veya glikozitleri halinde önemli miktarlarda bulunur. Günümüzde 1300'den fazla kumarin türevi bileşiği (Maresca vd., 2009) , 650 çeşit bitkiden izole edilmiştir. (Sethna vd., 1945)

Günümüzde sıklıkla yaygın olarak kullandığımız deodorant, duş jelleri, vücut kremleri ve diş macunlarında da kumarin yaygın olarak kullanılır. (Cohen, 1979)

Kumarin türevi bileşikler, antiinflamatuvar özelliği sayesinde ödem tedavisinde kullanılmaktadır. Ödemin fagositozu yoluyla dokudan temizlemesiyle gerçekleşmektedir. (Piller, 1975)

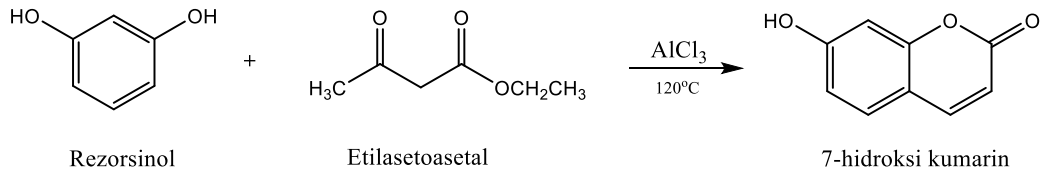
Kumarinler aynı zamanda antikanser etki göstermektedir. Yapılan çalışmalarda bir kumarin bileşiği olan İmperatorin'in antikanser etkileri gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra kanser tedavisi sırasında uygulanan radyoterapi uygulamaların sebep olduğu bazı yan etkileri de ortadan kaldırdığı görülmüştür. (Jain vd., 2012)

William Henry Perkin 1868 yılında salisilaldehit ve asetik anhidriti susuz sodyum asetat ile ısıtma işlemi yaparak 2H-1-benzopiran-2-on bileşiğini (kumarin) sentezlemiştir (Şekil 2.6). (O Kennedy vd., 1997)



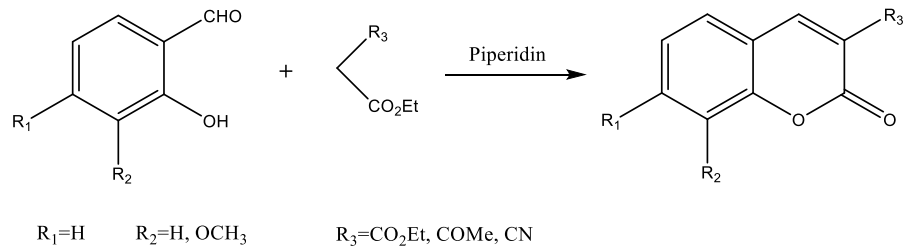
Şekil 2.6. William Henry perkin kumarin sentezi

Fenol bileşiğinin, asetoasetik ester ve 3-ketonik esterlerle 100-120 °C de H_2SO_4 (sülfürik asit) ile tepkimesi sonucu kumarin ve türevleri sentezlenmektedir (Şekil 2.7). (Palmer, 1967)



Şekil 2.7. Pechmann Kumarin Sentezi

2-hidroksibenzaldehitin, metilen grubu içeren etilasetoasetat gibi reaktif bileşikler kullanılarak piperidin ve piridin benzeri organik baz içeren ortamda, alkol çözeltisi ve sıcaklık uygulanarak sentezlenir (Şekil 2.8). (Bogdal, 1998)



Şekil 2.8. Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi

Kumarin halkası oldukça kararlı bir yapıya sahiptir, bu nedenle özellikle parfüm ve sanayisinde hammadde olarak ilk sıralarda yer alır. Portakal, lavanta, biberiye gibi doğal esansiyel yağlar ile muamelesi sonucunda kokularda kalıcı etkiye ulaşılır. (Budavari, 2000)

Kumarin, eski yıllarda unlu mamulleri tatlandırmak amacıyla ve krema hazırlanmasında da sıklıkla kullanılmıştır. (Perone, 1972)

1950li yıllarda yapılan bir araştırma sonucunda toksik etkisi tespit edilmesi sebebiyle, gıda katkı maddesi olarak kullanılması durdurulmuştur. (Lake, 1999)

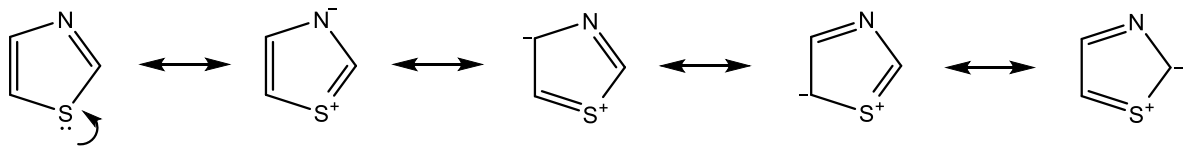
2.2.2. Tiyazol

Kükürt ve azot içeren beş üyeli heterosiklik yapıya tiyazol adı verilir. Kükürt ve azot atomları 1,3 konumunda ise tiyazol, 1,2 konumunda yerleşirse izotiyazol denir (Şekil 2.9). Piridin kokusuna yakın, kaynama noktası 117°C olan sarı renkli sıvı yapıdadır. Alkol ve eter içerisinde çözünürlüğü yüksek olup suda bunlara göre daha az çözünür.



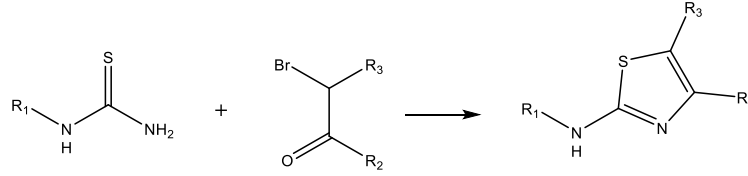
Şekil 2.9. Tiyazol ve İzotiyazolün Yapısı

Tiyazol halkasında bulunan kükürt atomu üzerindeki bir çift elektronun delokalizasyonu sonucu oluşur ve bir aromatik halkadır, aşağıda tiyazolün rezonans yapıları gösterilmektedir (Şekil 2.10). (Ayati vd., 2015)



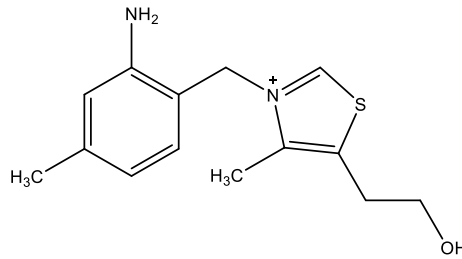
Şekil 2.10. Tiyazol halkasının rezonans yapısı.

Tiyazol halkasının çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur. En yaygın kullanılan ve en eski yöntem olan Hantzsch tiyazol sentezidir (Şekil 2.11). Bu yöntemde verim oldukça yüksektir.



Şekil 2.11. Hantzsch tiyazol sentez yöntemi

Tiyazol halkasının doğada önemi büyüktür. Tiyazol türevi olan Tiyamin olarak da bilinen B1 vitamini biyolojik açıdan oldukça önemlidir (Şekil 2.12). B1 türevleri ve B1'e bağımlı enzimler, insan vücudunun tüm hücrelerinde önemli rol oynar. Tiyazoller, antimikrobiyal, antiviral, antikanser ve antiinflamatuvar aktiviteler gibi, farklı farmakolojik özelliklere sahip doğal ve sentetik ürünlerde bulunur. (Deau vd., 2014)



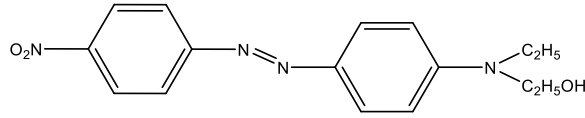
Şekil 2.12. Tiyamin yapısı

Tiyazol bileşiklerinin bazı türevleri tabiatta doğal halde yer alır. Sıkça duyduğumuz Tiyamin (Vitamin B1) özellikle tahıllarda bolca görülür ve buğday, pirinç, çavdarda bulunur. Yine bazı turuncgillerde örneğin portakalda da bolca bulunur. Tiyazol halkasının insan vücuduna en önemli yararı ise sinir metabolizması üzerindeki olumlu etkileridir. B1 vitaminin vücuda yeterli miktarda alınmadığı durumlarda ise beriberi hastalığına yakalanmak kaçınılmazdır.

1,3-tiyazollerin birden fazla kullanım alanı vardır, Sıvı kristaller, sensörler, kozmetik endüstrisi, güneş ışığı koruyucu ürünlerin hazırlanmasında kullanılır. (Frija vd., 2016)

2.3. Dispers Azoboyar Maddeler

Kromojen yapıda olan ve heteroaromatik halkalar içeren yapılar dispers azo boya olarak adlandırılır. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri yaygın olarak kullanılır. Yapıya N-alkil grupları bağlanması sonucunda suda çözünebilme özelliği kazandırılabilir. Dispersol Fast Scarlet B, bu alanda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen ürünlerin başında gelir (Şekil 2.13).



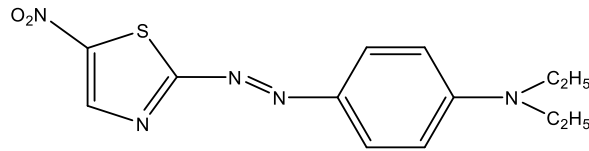
Şekil 2.13. Dispersol Fast Scarlet - B'nin molekül yapısı

N - alkil gruplarına bağlanan substitüentler sayesinde, yapıya önemli ölçüde haslık özellikleri kazandırıldığı görülmektedir (Dawson, 1983). Yakın zamanda yapılan çalışmalar incelendiğinde kenetlenme bileşiği olarak aromatik heterosiklik halkaların kullanımının arttığı tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde konuyla ilgili patenti alınmış bolca çalışma olduğu görülmektedir (Dawson, 1978). Dawson bir çalışmada, dispers boyarların gelişimini ve sınıflandırılmasından bahsetmiştir. 1984'de yine başka bir çalışmada ise (Dawson, 1984), 1934 yılından 1984 yılına kadar dispers azoboyar maddelerin nasıl bir gelişim gösterdiğini aynı zamanda özellikle elyaf sanayisindeki önemini, elyafa nasıl uygulandığını, boyama ile ilgili yapılan diğer çalışmaları, elde edilen diğer maddelerin ise yapısını, özelliklerini, hangi sanayi dallarında neden tercih edildiğini özetlemektedir.

2.3.1. Heterosiklik diazo bileşeni

Heterosiklik diazo bileşeni kullanılarak sentezlenen dispers özellikteki boyalar üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar özellikle boya endüstrisi üzerinde yoğunlaşmıştır. Heterosiklik diazo bileşenleri kullanılarak boya elde edilmesi alanında yapılan çalışmalar hakkında bilgiler aşağıda anlatılmıştır.

Heterosiklik azo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazol türevlerinden hazırlanan diazonyum tuzları kullanımıyla sentezlenen dispers özellikteki boyalar birden fazla çalışmada belirtilmiştir. Bu çalışmalar Weaver ve Shuttleworth (1982) tarafından özetlenmiştir. Özellikle 2-amino- 5-nitrotiyazol kullanılarak sentezlenen boyalarda, mor ve mavi tonlarında oldukça parlak renkler görülmüş ve dispers özellikleri tartışılmıştır. Şekil 2.14' te belirtilen Eastman HTP Violet 310 bu açıklamaya uygun olarak elde edilmiş ticari ürünlerin başında yer alır.



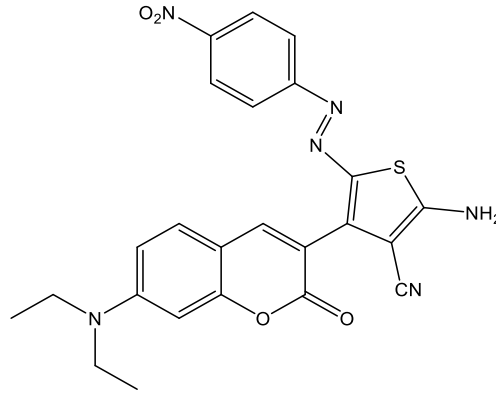
Şekil 2.14. Eastman HTP violet 310

2.3.2. Heterosiklik kenetlenme bileşeni

Kumarin türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak yaygın olarak kullanıldığını gösteren çalışmalar literatürlerinde yer almaktadır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda dispers özellikli boya eldesinde kumarin sıklıkla kullanılmaktadır.

Heterosiklik diazo bileşenlerinden kullanılarak elde edilen dispers özellikteki azoboyarlarına üzerine yapılan çalışmalar özellikle boya endüstrisinde yoğunlaşmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalar hakkında özet bilgiler ve şekiller aşağıda verilmiştir.

Sekar vd., (2019) anilin türevlerini kullanarak tiyofen köprülü bir seri beş kumarin azo dispers boyasını sentezlemiştir (Şekil 2.15). Sentezlenen boyalar polyester ve naylon kumaşlara uygulanmıştır. Boyalı kumaşın ışık-renk özellikleri, yıkamaya karşı dayanıklılığı ve antimikrobiyal etkileri incelenmiştir. -NO₂ sübstitüenti diğer gruplarla kıyaslandığında güçlü elektron çekici ve kuvvetli kromofor özellik gösterdiği için tercih edilmiştir. %96 oranında antimikrobiyal özellik ile UV radyasyonlarının %95.5-97.4'ünü bloke edici özelliği belirlenmiştir.

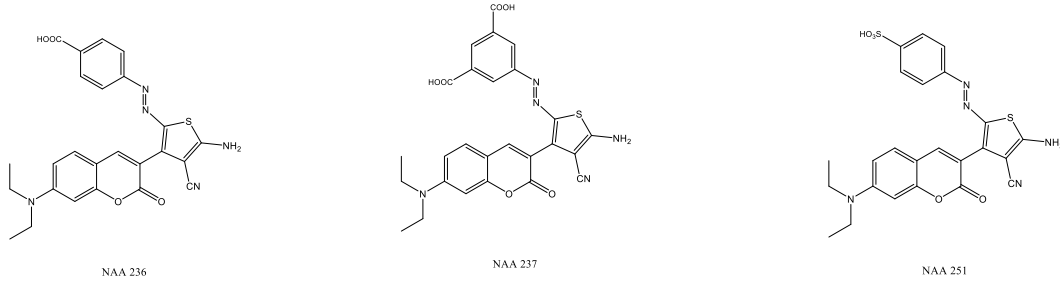


Şekil 2.15.Sekar vd., sentezlediği tiyofen köprülü azoboyar madde

Kumarin türevleri kullanılarak kolay yoldan azo renklendiricilerin elde edilmesi sebebiyle araştırmalarda kumarin çok yaygın olarak kullanılmıştır.

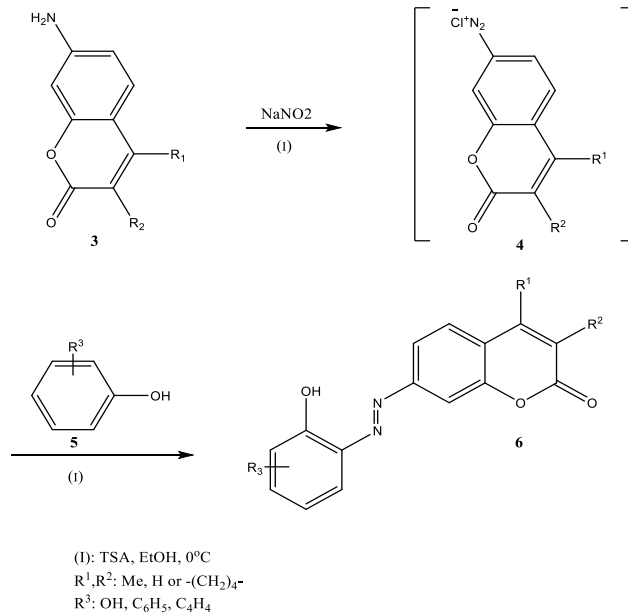
Ayare vd., (2020) DSCC (boyaya duyarlı güneş pili) uygulamalarında kullanmak için -COOH ve SO₃H grupları bu içeren kumarin bazlı boyar madde tasarlamış ve sentezlenmişlerdir. İyi performans gösteren renklendirici boyalar üzerinde yapılan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleri sonucu ışık verimliliği ile güç doğrusal bir artış göstermiştir.

Azoboyarların bilinen optik ve elektronik özellikleri, -COOH gibi güçlü kromoforlar ile birleştiğinde DSCC uygulamalarında daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.



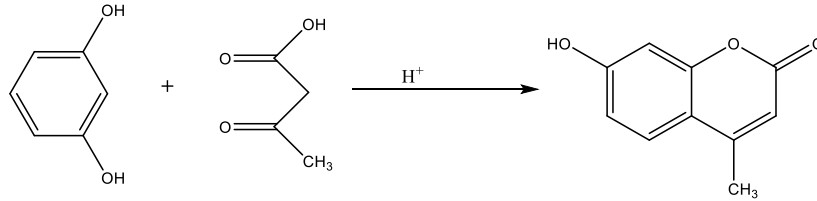
Şekil 2.16. Ayare vd., sentezlediği -COOH ve SO₃H grupları içeren kumarin bazlı boyar madde

Kiani vd., (2015) tungstat sülfürik asit (TSA) kullanarak yeni azo kumarin boyaları sentezlemişlerdir (Şekil 2.17). Katalitik miktarda 7-amino kumarinlerin diazotizasyonu ve ardından fenol türevleri ile birleştirerek azoboyarlar elde ettiler. Tungstat sülfürik asit bu reaksiyonda tercih edilmesinin önemli nedeni ise oda sıcaklığında ve kısa reaksiyon süresinde yüksek verimle reaksiyonu katalize etmesidir.



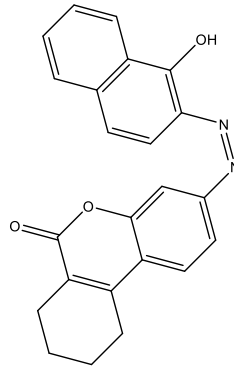
Şekil 2.17. Kiani vd., TSA kullanarak azoboyar sentezi

Jogi vd., (2013) 7-hidroksi-4-metilkumarin ile yeni azoboyar maddeler sentezlemiş ve spektrofotometrik yöntemlemler kullanarak biyofarmasötik, antimikrobiyal, antifungal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Jogi vd., 7-hidroksi-4-metilkumarin sentezi

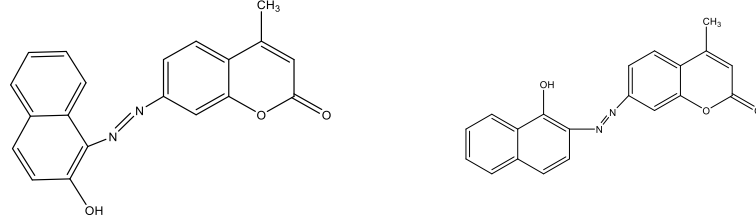
Karami vd., (2016) 7-amino kumarinlerin diazotizasyonu ve fenol türevleri ile birleştirilmesiyle bir dizi yeni azo-kumarin boyaları sentezlemişlerdir (Şekil 2.19). Sentezlenen azoboyarlar endüstriyel renklendiricelerin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Kumaşlarda sarı tonlardan yeşil tonlarına kadar değişen parlak güçlü renk tonları vermektedir.



Şekil 2.19. Karami vd., 7-amino kumarinleri kullanarak sentezledikleri yeni azo-kumarin boyası

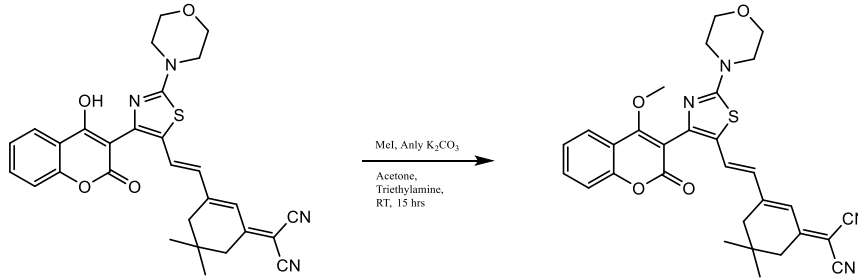
Karami vd., (2016) silika destekli molibitik asit (SSMA) katalizörlüğünde yeni azoboyar maddeler sentezlemişlerdir (Şekil 2.20). Kullandıkları SSMA katalizörü ile yapılan sentezlerde kolay koşullarda, kısa sürece yüksek verimli, parlak renkli, kromoforik

özellikleri belirgin ve yüksek seviyede boyama özelliklerine sahip azo boyalar elde etmişlerdir.



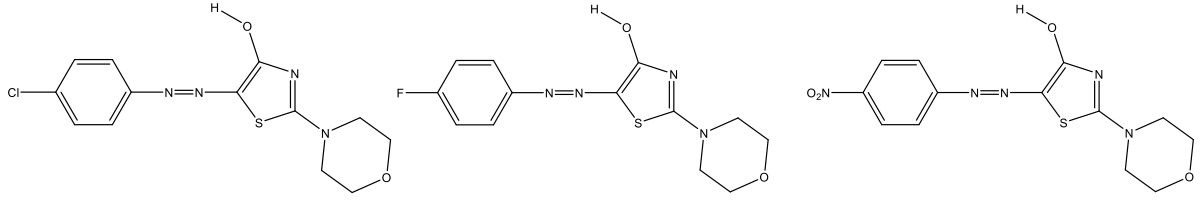
Şekil 2.20. Karami vd., silika destekli molibitik asit (SSMA) katalizörlüğünde sentezledikleri yeni azo boyar maddeler

Shreykar ve Sekar (2016), bu çalışmada, 4-hidroksi kumarinin hibridleri olan iki yeni iki fosforik boya sentezini, tiyazol halkasının kovalent olarak bağlanmasıyla gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.21).



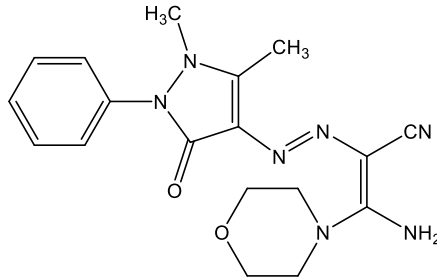
Şekil 2.21. Shreykar vd., 4-hidroksi kumarin ile yaptığı sentezler

Umape vd., (2013) 2-morfolin-4-il-1,3-tiazol-4 (5H) -on ile aromatik aminleri birleştirilerek sarı renkli azo boyar maddeler sentezlemiştir (Şekil 2.22). Termogravimetrik analizleri kullanarak, sentezlenen boyaların iyi termal stabiliteye sahip ve bozunmaya karşı dayanıklılığı olduğunu kanıtladılar. Tiyazol esaslı azo renklendiricilerin yüksek seviyede yıkamaya karşı dayanıklı olduğu, antimikrobiyal etkileri ve polyester maddeler için iyi dispers boyalar olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.22. Umape vd., morfolin ile yaptığı azo dispers boyalar

Fadda ve Elattar (2012), pirin türevlerini kullanarak yeni azoboyar maddeler sentezlemiştir (Şekil 2.23). İncelenen boyalar polyester kumaşlara uygulanmış ve sentezlenen bu boyaların polyester lifler üzerindeki renk ve boyama özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak güçlü ışık, yıkamaya karşı dayanıklılık, ısı ve asitlere karşı kararlı yapıda olduğu görülmüştür. Yıkama işlemlerinden sonra dikkat çekici parlaklık derecesi, bu boyaların kumaş için mükemmel olduğunun bir göstergesidir.

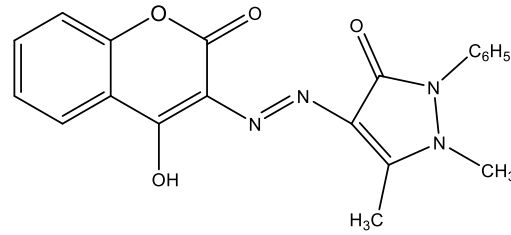


Şekil 2.23. Fadda vd., pirin türevlerini kullanarak sentezlediği yeni azoboyar madde

Sudha ve Sastry (2016), 3- (2-amino-1,3-tiyazol-4-il) -2H-kromen-2-on, fenoller ve anilin türevlerini kullanarak knoevenagel kondansasyonu ile 3-asetil kumarin oluşumunu içeren çok aşamalı prosedürle diazoboyar bileşikler sentezlediler ve bu azoboyarları analjezik ve antimikrobiyal güçleri açısından incelediler. Tiyazol türevleri kullanılarak elde edilen diazo bileşiklerinin farmasötik alanda yaygın olarak kullanıldığını kanıtladılar. talipexole ve pramipexole gibi ilaçların anti-Parkinson ilaçları olarak kullanıldığını, tigemomam ise anti-bakteriyel ve antihistaminik özellikte bir ilaç olduğunu da bildirmişlerdir.

Tahir vd., (2019) 2009-2018 yılları arasında kumarin ile ilgili yapılan bazı çalışmaları incelemiştir. Kumarin halkasının tıp alanında önemli bir yeri vardır. Antiviral, antibakteriyel, antifungal ve antitümör alanlarında ilaç tasarımında yoğun şekilde kullanılmıştır. Yapıda kumarin kısımlarına azo işlevselliğin dahil edilmesi ve tiyokarbazonun hippürük asitle muamele edilmesi sonucunda harika antibakteriyel etkiler tespit edilmiştir.

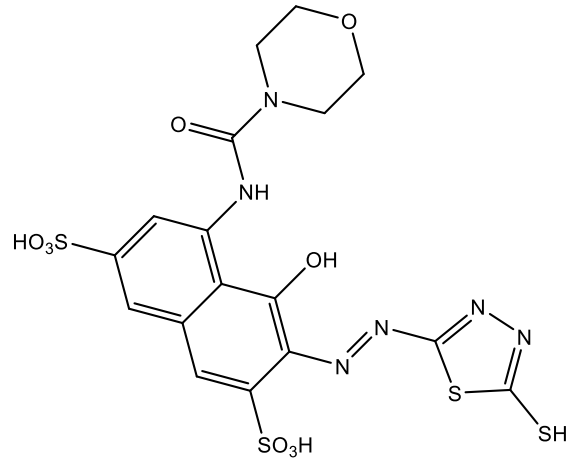
Başlangıç bileşiği ile kıyaslandığında ise özellikle, Şekil 2.24'te belirtilen azo türevi (ADS-J1) kodlu madde HIV-1 virüsünü etkili ve hızlı bir şekilde inhibe etmiştir. Başlangıç bileşiği ise HIV-1 in yalnızca etkisi azalttığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2.24. Tahir vd., HIV-1 Etkili kumarin türevi sentezi

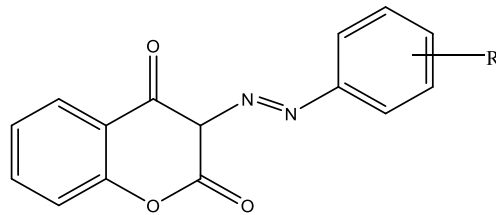
Hamidian vd., (2013) heterosiklik azo boyalar üzerine çalışmalar yapmıştır. Kağıt uygulamaları, fonksiyonel boya, optik sistemler, fotodinamik tedavi ve lazerlerdeki uygulamaları da dahil olmak üzere tekstil veya tekstil dışı uygulamalar için yaygın olarak kullanıldığını belirtmişlerdir.

Heterosiklik halkalar içeren azo boyları, diğer azoboyalara göre daha parlak ve genellikle daha derin tonlara yol açar ve polyester elyaflar için uygulamalarda yüksek performans göstermektedir. Bu durumdan yola çıkarak 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazolden parlak kırmızı tonlarında boyalar sentezlenmiştir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Hamidian vd., sentezlediği parlak kırmızı renkli boya

Günümüzde sentetik azo bileşiklerinin; ilaç, kozmetik, gıda, boya, plastik, gemi yapımı, otomobil endüstrisi, kablo imalatı vb. birçok alanda önemli bir yeri vardır. 4-hidroksi kumarin ve türevlerinin farmakolojik etkisi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olması nedeniyle tıp alanında büyük ilgi görmektedir. Nouali vd., (2018) bu çalışmada anilin ve anilin türevlerinin diazotizasyonu ile elde edilen 4-hidroksi kumarin diazonyum tuzlarını birleştirilerek sentezlemiştir (Şekil 2.26).



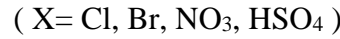
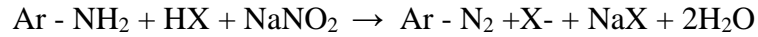
Şekil 2.26. Nouali vd., anilin türevlerinden sentezlediği kumarin türevi azo bileşik

2.4. Azoboyar Maddelerin Sentez Yöntemleri

Azoboyar maddelerin elde edilmesinde kullanılan en yaygın ve verimli yöntem diazolanana aromatik aminlerin kenetlenme bileşenine bağlandığı tepkimesidir. Diğer yöntemler kullanılarak daha sınırlı sayıda boya sentezlenmektedir. Aşağıda diazolama ve kenetlenme reaksiyonlarına ait bilgiler özetlenmiştir.

2.4.1. Diazolama tepkimeleri

Azoboyar maddenin sentezinde, aromatik yapıda bulunan aminin diazolanması işlemi ilk basamağı oluşturur. Aromatik aminin su ile hazırlanmış çözeltisi 0 ile - 5°C aralığında ve mineral asit ortamında NaNO₂ (sodyum nitrat) ile verdiği reaksiyon sonucunda diazonyum iyonu oluşur. Tepkimenin sağlıklı ilerlemesi için minimum 2.5 eşdeğer gram mineral aside ihtiyaç vardır. Gerçekleşen reaksiyonun mekanizması asit – baz dengesi sonucunda oluşmaktadır.



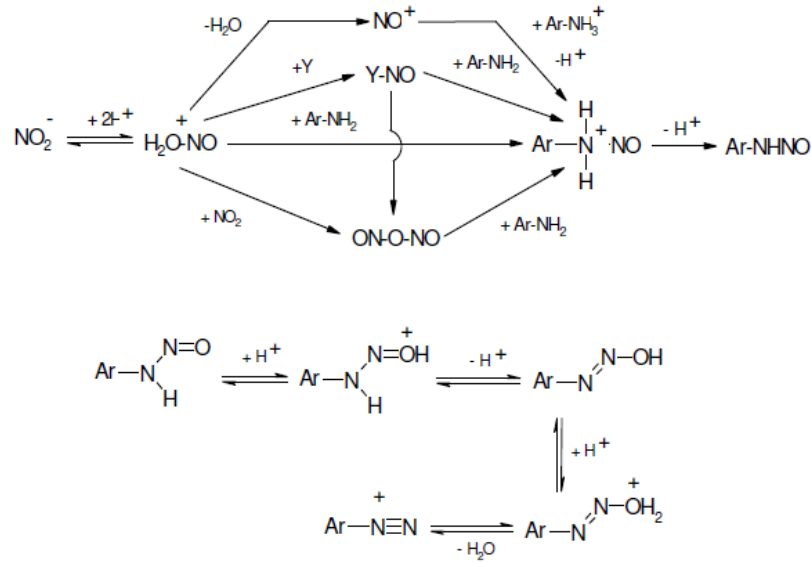
Zayıf bazik özellik gösteren aminlerin diazolanma işleminde ise yüksek derişiklikte asitler kullanılmaktadır ve diazolanma tepkimesinin mekanizmasını Hughes vd., (1958) çalışmalarında sıklıkla özetlemiştir.

Diazolama reaksiyonunda ilk ana basamak aminin nitrozolanması işlemidir. Eğer bu basamakta ikincil alifatik veya bir aromatik amin kullanılırsa reaksiyon durur. Birincil aminlerin reaksiyonuyla elde edilen nitrozaminler hızlı bir şekilde diazonyum iyonunu oluşturur.

Nitrozolama işleminin çeşidi, ortamın asitlik derecesine göre değişkenlik gösterebilir. Nitroz asitin protonlanması işlemi akabinde, kuvvetli asit (der H₂SO₄ gibi) kullanıldığında nitrozonyum iyonu (NO⁺) elde edilir. Ortamda seyreltik bir asit kullanıldığında ise nükleofilik katılma ile Y⁻ gibi bir ürün oluşur. Oluşan bu ürün (elektrofilik)

sonrasında da amin (nükleofilik substrat) ile reaksiyona verir. Nitrozolama reaktifi olarak nitrozil klorür ya da nitrozil bromür kullanılacaksa çözelti ortamında kullanılmak üzere de Seyreltik HCl veya HBr tercih edilir. Sulu perklorik ya da sülfürik asit, perklorat ve bisülfat gibi anyonlar zayıf nükleofiller olması sebebiyle protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkime vererek nitrozolama işleminin reaktifi olan diazotrioksiti yani nitroz asit anhidriti oluşturur.

Derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil, amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Nitrozolama basamakları

Zayıf bazik karakterde olan aminlerden 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içerisinde hazırlanan çözeltisine der. H₂SO₄ içindeki sodyum nitritin hızlı bir şekilde eklenmesi sonucu dizolandığı bilinmektedir. (Hodgson ve Walker 1933)

Heteroaromatik aminlerin dizolanmasının en kolay yöntemi nitrozil sülfürik asit kullanması olduğu eski zamanlarda Hodgson ve Walker (1935) tarafından verilmiştir.

2.4.2. Kenetlenme tepkimeleri

Bir Diazonyum iyonu ve bir nükleofilik durumda olan substratın reaksiyona girmesiyle meydana gelen aromatik yer değiştirme reaksiyonların azokenetlenme reaksiyonu olarak adlandırılır. Nükleofilik substrat ise kenetlenme bileşeni olarak adlandırılır. Aromatik bileşiklerde kenetlenme bileşeni olarak $-OH$, NH_2 gibi elektron sağlayan gruplar kullanılır. Azo kenetlenme reaksiyonlarında denge durumu oldukça önemlidir. Etkinliği yüksek ürünlerin oluşumu ortamın pH'ına bağlıdır.

Tepkimede kullanılan fenolat veya enolat anyonu ya da bir aromatik amin kenetlenme tepkimelerinin yönünü belirler. Reaksiyon ortamının pH'ı aromatik aminlerde 4 ile 9 arasında olup bu değer enollerde 7-9, fenollerde ise 9 değerindedir. (Zollinger, 1991)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Kimyasallar

Yapılan çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Aldrich Chemical Company firmasından temin edilmiştir. Tümü yüksek saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

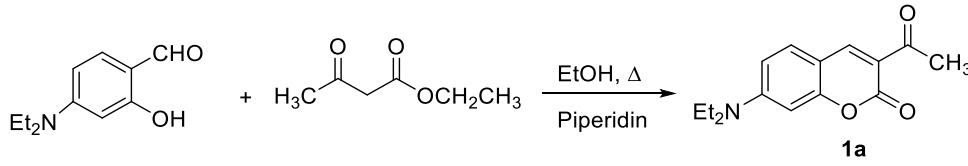
3.2.Kullanılan Cihazlar

- 1) ^{13}H -NMR spektrumları $\text{DMSO-}d_6/\text{CHCl}_3-d_1$ içinde Bruker Ultrashield 300 Mhz sıvı NMR spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 2) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayininde Schmelzpunktbestimmer SMP II apparatus cihazı kullanılmış ve sonuçlar $^{\circ}\text{C}$ olarak verilmiştir.
- 3) Sentezlenen bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı ile alınmıştır.
- 4) Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Perkin-Elmer Lambda 35 UV-GB spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 5) Sentezlenen bileşiklerin FL emisyon spektrumları Perkin-Elmer LS 55 spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 6) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR (ATR) spektrumları Perkin-Elmer FTIR 2000 ile alınmıştır.
- 7) Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri ise Perkin-Elmer Diamond TG/DTA Thermal Analyzer cihazı kullanılarak $30-900^{\circ}\text{C}$ aralığında sabit atmosfer altında alınmıştır.
- 8) Sentezlenen bileşiklerin Ultraviyole etkilerinin görüntülenmesinde ve İnce Tabaka Kromatografi yöntemi ile saflık kontrolünün tespit edilmesinde CAMAG UV CABINET 4 kullanılmıştır.
- 9) Başlangıç bileşiklerinin sentezinde Cem Mars 6 One Touch microwave cihazı kullanılmıştır (Eskişehir Teknik Üniversitesi).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

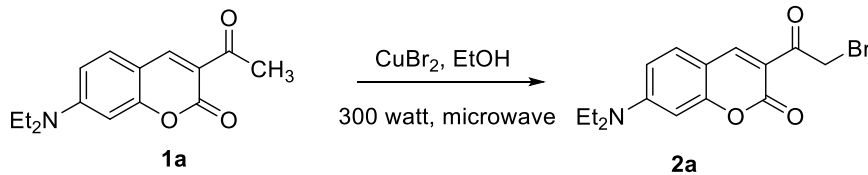
4.1.1. 1. Basamak: 3-asetil-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on Sentezi



Şekil 4.1. 1a Maddesinin sentez şeması

4-*N,N*-dietilsalisil aldehit (0,01 mol 1,932 g) ve (1,2 mol, 1,55 mL) etil asetoasetat 20 mL mutlak etanol çözücüsü içerisinde karışımı hazırlandı (Şekil 4.1). Bu karışıma katalitik miktarda piperidin (%10) eklenerek oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlenerek 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ham ürün süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün etanol çözücüsünde kristallendirildi (1,986 g, verim: %76; E.N: 150-151°C; literatürdeki erime noktası: 150-153°C). (Zhang vd., 2020)

4.1.2. 2. Basamak: 3-(2-bromoasetil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on Sentezi

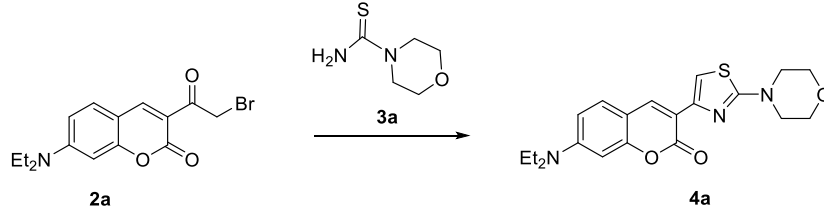


Şekil 4.2. 2a Maddesinin Sentez Şeması

Birinci basamakta sentezlenen bileşik olan 3-asetilkumarin (1a) (0,002 mol, 0,518 g) 25 mL etanol ilave edildi. Bu karışıma CuBr₂ (0,004 mol 0,893 g) eklendi (Şekil 4.2). Tepkime

balonu mikrodalga cihazında (3x 30 sn - 80 °C - 300 W, 3x 30 sn - 90 °C - 300 W) yapıldı. Oluşan katı ürün %5 lik NH₄OH çözeltisi ile mavi renk giderilene kadar vakumda buscher hunisi ile süzöldü. Asetonitril ile kristallendirildi. (6,825 g, verim: %67; E.N: 209-210 °C; Literatürdeki erime noktası: 211-213 °C). (Erşatır vd.,)

4.1.3. 3.Basamak: 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yl)-2H-kromen-2-on Sentezi

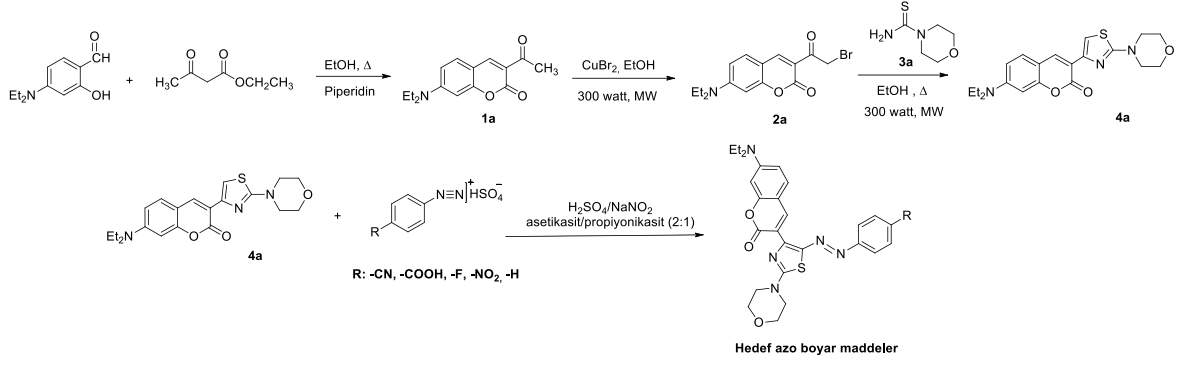


Şekil 4.3. **4a** Maddesinin sentez şeması

İkinci basamakta elde edilen 3-(2-bromoasetil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (**2a**) (0,002 mol, 0,676 g) ile morfolin-4-karbotioik asit amit(**3a**) (0,002 mol, 0,292 g) 15 mL etanol içerisinde 70 °C 1 saat reflux yapıldı (Şekil 4.3). Bir saatin sonunda % 5 NH₄OH (0,75 mL) eklenerek 1 saat karıştıktan sonra oluşan sarı renkli maddeler buzlu saf su içerisinde çöktüröldü. Ham ürün saf suyla süzölerek kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün etanol ile kristallendirildi (0,669 g, verim: % 86; E.N: 186-188 °C).

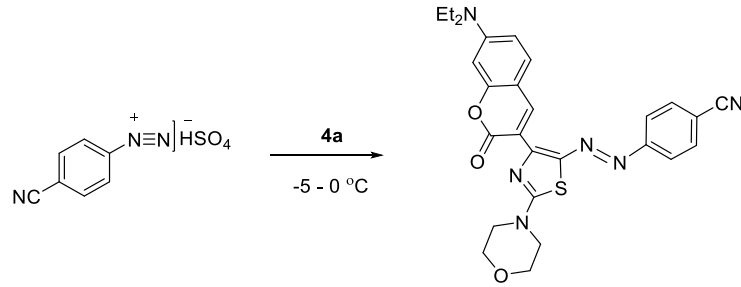
4.2. Hedef Azoboyar Maddelerin Sentezi

Hedef azoboyar maddelerin sentezinde, diazonyum tuzu hazırlanmasında anilinin para konumunda farklı substituentler olan heteroamin bileşikleri kullanıldı. Kenetlenme bileşeni ise başlangıçta sentezlenen 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one bağlanması ile kumarin-tiyazol temelli heteroaromatik azoboyar maddeler şekildeki gibi genel yöntemle göre sentezlendi.



Şekil 4.4. Hedef Azoboyar maddelerin genel sentez şeması

4.2.1. (E)-4-((4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yil)diazenil)benzonitril sentezi



Şekil 4.5. Azoboyar1 bileşiğinin sentez şeması

0,15 g NaNO_2 üzerine 3 mL H_2SO_4 yavaş yavaş eklendi ve baget yardımıyla ezilerek tamamen çözünmesi sağlandı. Soğuması için çeker ocak içerisinde hazırlanan buz banyosuna yerleştirildi. 4 mL asetik asit ve 2 mL propiyonik asit üzerine 4-aminobenzonitril (0,002 mol, 0,236 g) eklendi ve buz banyosuna yerleştirildi. -5 ile 0°C aralığında 4-aminobenzonitril çözeltisi üzerine nitronyum tuzu ile hazırlanmış çözelti damla damla ilave edilerek ve 2 saat buz banyosu içerisinde -5 ile 0°C aralığında karıştırıldı. Reaksiyon bitimine 15 dakika kala 1 tam dolu spatül üre eklendi. Kenetlenme bileşeni reaksiyon süresinin bitmesinden 45 dk önce, 7-(diethylamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one (0,002 mol, 0,770 g) üzerine 6 mL asetik asit ve 2 mL propiyonik asit eklenerek hazırlandı. Buz banyosuna yerleştirildi ve -5 ile 0°C aralığına soğutuldu. Soğuyan kenetlenme bileşeni üzerine ısı kontrolünde diazonyum tuzu eklenerek reaksiyon 2 saat buz

banyosunda karıştırıldı. 25 mL doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 5 'e ayarlandı. 2 saat buz banyosunda karıştırıldı. Buzlu saf suda çöktürülerek saf su ile vakumda süzme işlemi yapıldı. Elde edilen siyah renkli **Azoboya1** etanol ile kristallendirildi (0,751 g, verim: %73, E.N: 262 °C).

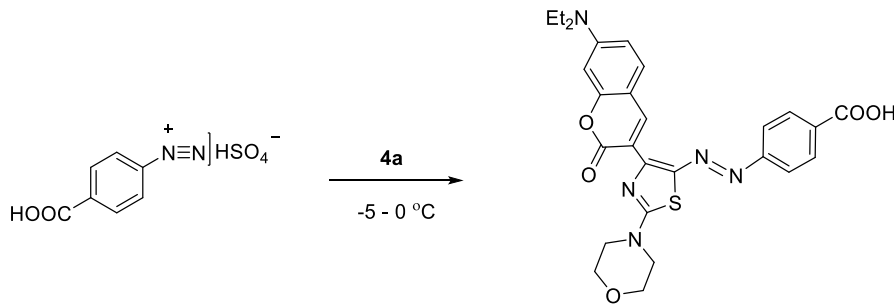
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3065 (aromatik C-H); 2966 (alifatik C-H); 2219 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1714 ($\text{C}=\text{O}$); 1517 ($\text{N}=\text{N}$); 1345 (C-N-C); 1236 (C-O-C); 1147 (C-S-C); 898-821 (para substitue benzen)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 8,28 (s, 1H); 7,87 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,67 (d, $J=6,9$ Hz, 2H); 7,59 (d, $J=8,9$ Hz, 1H); 6,77 (dd, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,61 (d, $J=7,9$ Hz, 1H); 3,74 (d, $J=4,1$ Hz, 4H); 3,54 (d, $J=4,6$ Hz, 4H); 3,48 (q, $J=7,06$ Hz, 4H); 1,15 (t, $J=6,9$ Hz, 6H)

LCMS (m/z), (M-H)⁺: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$, hesaplanan: 514,60; bulunan: 515,50

Aşağıda sırasıyla verilen diğer azoboyar maddeler olan **Azoboya2**, **Azoboya3**, **Azoboya4** ve **Azoboya5** sentezleri **Azoboya1** yöntemine göre gerçekleştirildi.

4.2.2. (E)-4-((4-(7-(dietilamino)-2oxo-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazenil)benzoik asit



Şekil 4.6. **Azoboya2** bileşiğinin sentez şeması

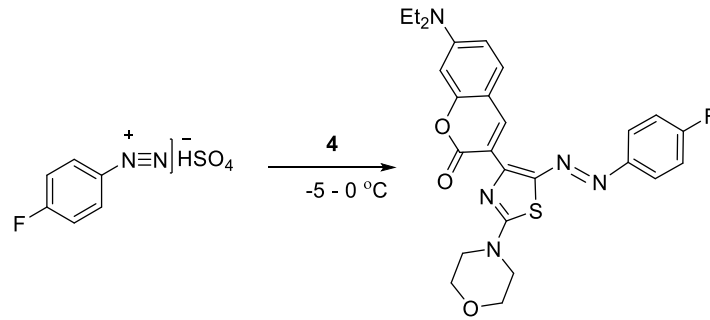
Diazonyum tuzu olarak 4-aminobenzoik asit (0,002 mol, 0,274 g) ve kenetlenme bileşeni olan 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yl)-2H-kromen-2-one (0,002 mol, 0,771 g) ile kahverengi **Azoboya2** boyar maddesi elde edildi (0,768 g, verim:%72; E.N: 267 °C).

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 2971 (alifatik C-H); 1687 (C=O); 1512 (N=N); 1354 (C-N-C); 1240 (C-O-C); 1113 (C-S-C); 911 (para substitue benzen)

^1H NMR(300 MHz, DMSO- d_6): 8,26 (s, 1H); 7,98 (d, $J = 8,89$ Hz, 2H); 7,63 (d, $J=8,09$ Hz, 1H); 7,61 (s, 1H); 6,61 (d, $J=2,12$ Hz, 2H); 6,76 (dd, $J = 8,93$ Hz, 1H); 3,74 (d, $J=1,97$ Hz, 4H); 3,53 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H); 3,48 (q, $J=6,9$ Hz, 4H); 1,16 (t, $J=6,9$ Hz, 6H)

LCMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$, hesaplanan: 533,60; bulunan: 534,66

4.2.3. (E)-7-(dietilamino)3-(5-((4-florofenil)diazenil)-2morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one



Şekil 4.7. **Azoboya3** Bileşiğinin sentez şeması

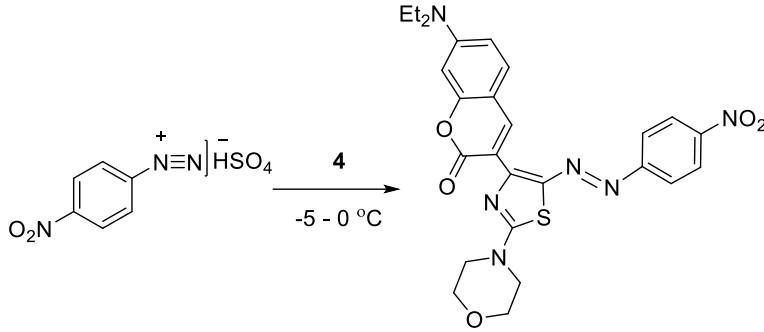
Diazonyum tuzu olarak 4-floro anilin (0,002mol, 0.2222 g, 0,19mL) ve kenetlenme bileşeni olan 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one (0,002 mol, 0,771 g) ile turuncu renkli **Azoboya3** boyar maddesi elde edildi (0,659 g, verim: % 65; E.N: 269 °C).

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3078 (aromatik C-H); 2967 (alifatik C-H); 1721 (C=O); 1518 (N=N); 1354 (C-N-C); 1235 (C-O-C); 1115 (C-S-C); 778 (para substitue benzen)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): 8,21 (s, 1H); 7,7 (m, $J = 8,3$ Hz, 2H); 7,29 (t, $J=8,6$ Hz, 3H); 6,76 (dd, $J=9,0$ Hz, 1H); 6,60 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H); 3,74 (d, $J=4,9$ Hz, 4H); 3,68 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H); 3,48 (q, $J=6,9$ Hz, 4H); 1,15 (t, $J=7,1$ Hz, 6H)

LCMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FN}_5\text{O}_3\text{S}$, hesaplanan: 507,58; bulunan: 508,65

4.2.4. (E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil)diazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one



Şekil 4.8. **Azoboya4** Bileşiğinin sentez şeması

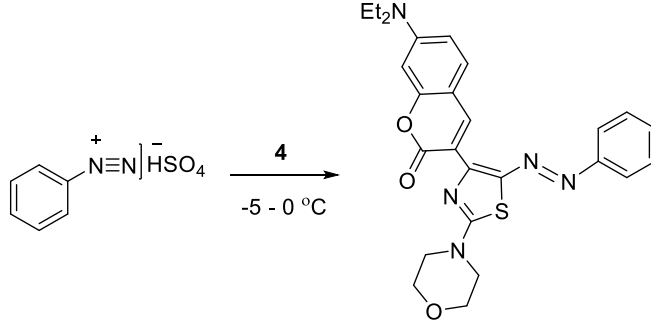
Diazonyum tuzu olarak 4-nitroanilin (0,002 mol, 0,276 g) ve kenetlenme bileşeni olan 7-(diethylamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one (0,002 mol, 0,771 g) ile koyu kahverengi **Azoboya4** boyar maddesi elde edildi (0,759 g, verim: %71, E.N: 241 °C).

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 2970 (alifatik C-H); 1728 (C=O); 1506 (N=N); 1328 (C-N-C); 1242 (C-O-C); 832 (para substitue benzen)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): 8,60 (s, 1H); 7,70 (d, $J = 7,58$ Hz, 2H); 6,84 (m, 2H); 6,61(d, $J = 7,58$ Hz, 1H); 4,78 (s, 2H); 3,76 (s, 2H), 3,51 (q, $J = 6,9$ Hz, 8H); 1,14 (t, $J = 9,89$ Hz, 6H).

LCMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}$, hesaplanan: 534,59; bulunan: 535,71

4.2.5. (E)-7-(dietilamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one



Şekil 4.9. **Azoboya5** bileşiğinin sentez şeması

Diazonyum tuzu olarak 2-amino tiyazol (0,002 mol, 0.200 g) ve kenetlenme bileşeni olan 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one (0,002 mol, 0,771 g) ile açık kahverengi **Azoboya5** boyar maddesi elde edildi (0,705 g, verim: %74; E.N: 294 °C).

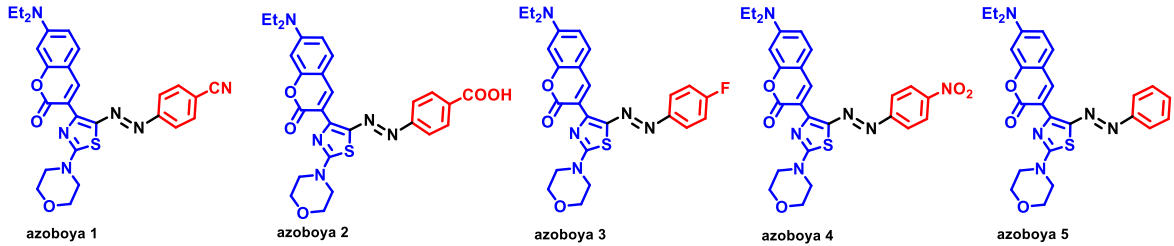
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 2973 (alifatik C-H); 1724 (C=O); 1512 (N=N); 1444 (C-N-C); 1282 (C-O-C); 910 (para substitue benzen)

^1H NMR(300 MHz, DMSO- d_6): 8,18 (s, 1H); 7,55 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H); 7,42 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H); 7,32 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 6,73 (dd, $J = 8,9$ Hz, 1H), 6,57 (s, 1H), 3,72 (d, $J = 4,6$ Hz, 4H), 3,64 (d, $J = 4,1$ Hz, 4H), 3,45 (q, $J = 6,9$ Hz, 4H), 1,13 (t, $J = 7,9$ Hz, 6H).

LCMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$, hesaplanan: 489,59; bulunan: 490,19

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tezde sentezlenen **Azoboya1** [(*E*)-4-((4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-yil)-2-morfolintiyazol-5-yil)diazenil)benzonitril], **Azoboya2** [(*E*)-4-((4-(7-(dietilamino)-2okso-2*H*-kromen-3-yil)-2-morfolintiyazol-5-yil)diazenil)benzoik asit], **Azoboya3** [(*E*)-7-(dietilamino)3-(5-((4-florofenil)diazenil)-2morfolintiyazol-4-yil)-2*H*-kromen-2-one], **Azoboya4** [(*E*)-7-(dietilamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil)diazenil)tiyazol-4-yil)-2*H*-kromen-2-one] ve **Azoboya5** [(*E*)-7-(dietilamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2*H*-kromen-2-one] hedef maddelerdir. Azoboyar sentezinin ilk aşaması olan para konumunda substitue anilin türevleri (-CN, -COOH, -F, -NO₂, -H) ile diazonyum tuzu hazırlandı. İkinci aşaması olan kenetlenme bileşeni (7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yil)-2*H*-kromen-2-on) bağlanmasıyla beş tane yeni azoboyar madde sentezlendi. Elde edilen bu azoboyar maddelerin farklı çözücüler içerisinde hazırlanan çözeltilerinin, fotofiziksel ve asidokromik özellikleri aşağıda verilen sonuçlar neticesinde tartışıldı.



Şekil 5.1. Sentezlenen hedef azoboyar maddeler

Sentezlenen azoboyar bileşiklerin, spektroskopik analizleri sonucunda FT-IR (ATR) spektrumunda 3443 cm⁻¹ 'de C-H gerilim bandının bulunması tiyazol halkasını varlığını, 3065 cm⁻¹ 'de aromatik C-H gerilim bandı ve 2966 cm⁻¹ 'de alifatik C-H gerilim bandı, 2219 cm⁻¹ 'de C≡N gerilim bandı, 821 cm⁻¹ 'de para substitue benzen görülmüştür.

Sentezlenen azoboyarların absorpsiyon spektrumları 1×10^{-3} M hazırlanan çözeltide polariteleri farklı 5 çözücüde incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden alınan absorpsiyon değerleri ve spektrumlarından elde edilen sonuçlar Beer-Lambert yasası gereğince Molar Absorpsiyon Katsayısı hesaplanmıştır (Ramulu vd., 2013).

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

A: Absorpsiyon max.

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı

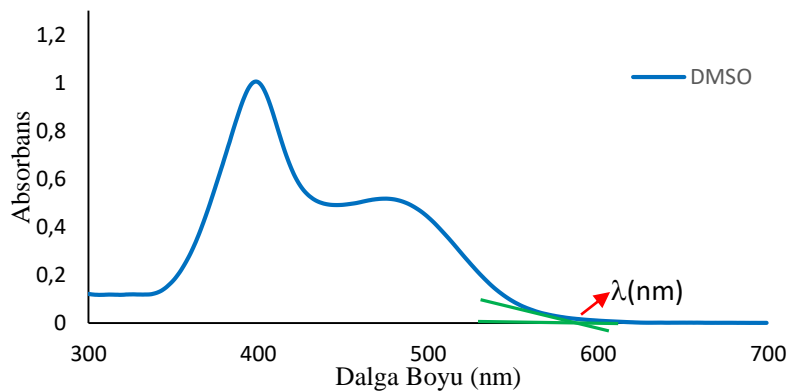
C: Çözeltinin konsantrasyonu

I: Kuartz küvetin ışık yolu (cm)

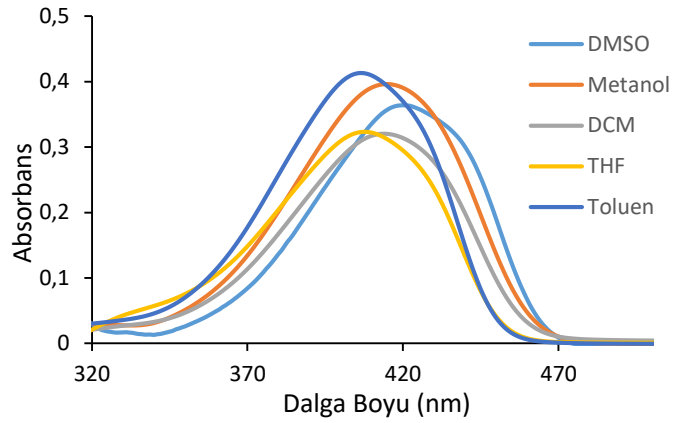
Stokes kayması; floroforun en yüksek enerjisidir ve floresan emisyonunun en önemli özelliklerinden biridir. Serbest bırakma enerjisi uyarma enerjisinden daha azdır (Guliyev, 2008).

Titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki fark, uyarılmış ve temel halde aynı durumdadır. Bu sebeple ilk absorpsiyon bandı ile floresans spektrumu genellikle benzemektedir. İlk absorpsiyon bandı maksimumu ile floresans maksimumu arasındaki fark Stok kayması olarak adlandırılmaktadır (Valeur, 2001).

Sentezlenen azoboyarların fotofiziksel verilerinden faydalanılarak, absorbans eğrisinde absorbansın artmaya başladığı kısma teğet konumda çizgi çizildi ve ardından X-eksenindeki sıfır noktası boyunca çizgi çizildi ve iki çizgi kesiştirildi (Şekil 5.2).

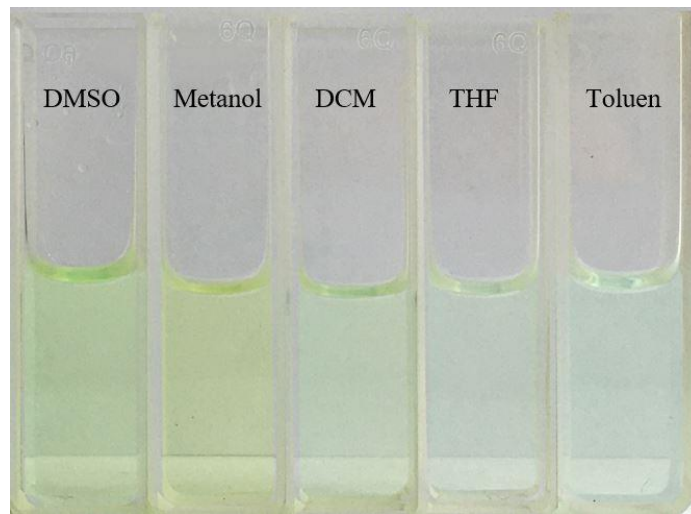


Şekil 5.2. HOMO-LUMO optik bant enerji aralığının bulunması

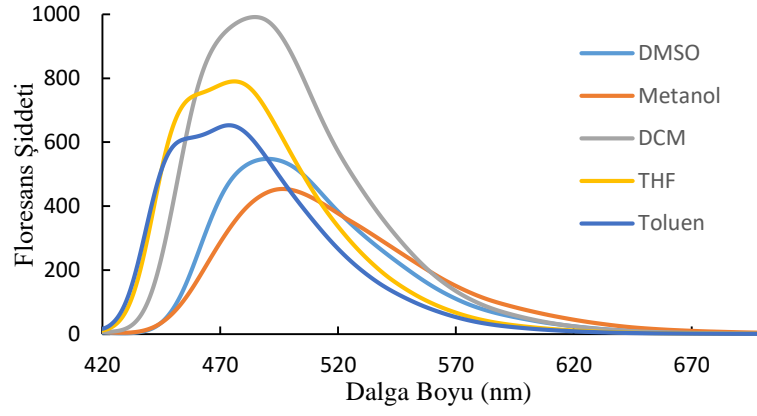


Şekil 5.3. Bileşik **4a**'nın farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide absorpsiyon spektrumları.

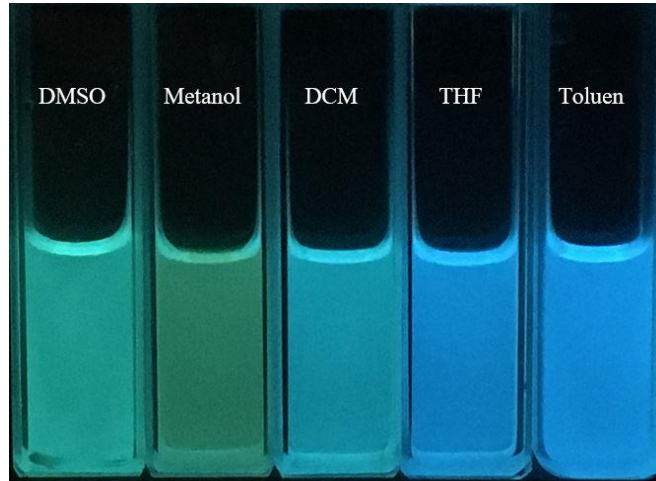
4a bileşiğinin absorpsiyon ölçümleri 24.85°C'de apolardan polara doğru sıralanmış Toluen → THF → DCM → Metanol → DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.3 deki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorbans şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen → DMSO apolardan polara doğru kıyaslandığında DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (471nm → 483nm) daha düşük bir batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca **4a** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Bileşik **4a**'nın farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan dijital fotoğrafı

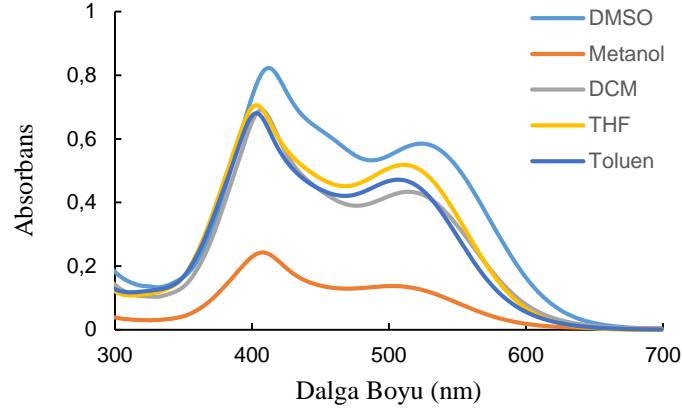


Şekil 5.5. Bileşik 4a'nın farklı çözücüler içerisinde 20µm çözeltide floresans spektrumları



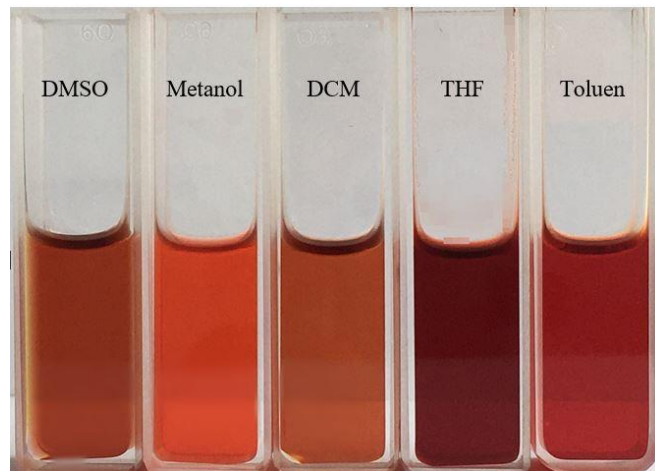
Şekil 5.6. Bileşik 4a'nın farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı

5.1.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Absorpsiyon Grafiklerinin İncelenmesi



Şekil 5.7. **Azoboya1** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide absorpsiyon spektrumları.

Azoboya1 bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon ölçümleri 25°C’de apolardan polara doğru sıralanmış Toluen → THF → DCM → Metanol → DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.7 deki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorbans şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen → DMSO apolardan polara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.1) DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (506 nm → 524 nm) batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya1** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.8).

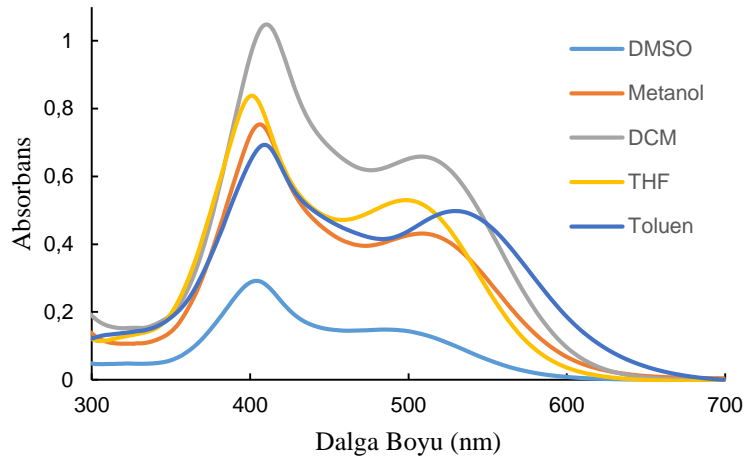


Şekil 5.8. **Azoboya1** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan fotoğrafı

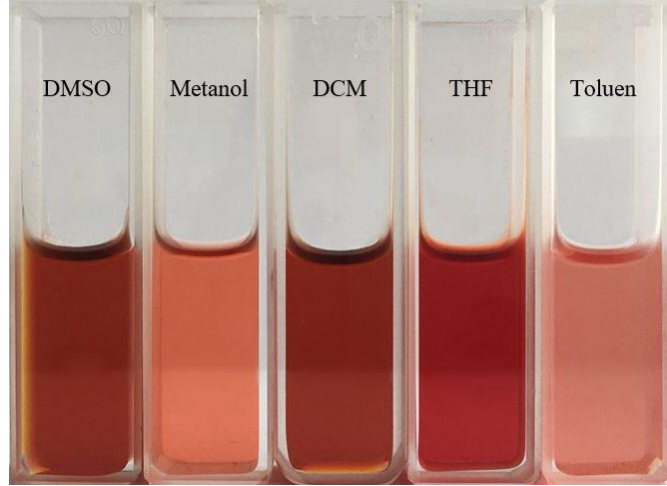
Çizelge 5.1. **Azoboya1** bileşiğın fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stok kayma ^c $\Delta\lambda$ (nm)	ϵ^{d} (cm^2M^{-1})	E_{g}^{e} (eV)
DMSO	412, 524	477	65	23094	1.913
Metanol	408, 502	473	65	17377	2.125
DCM	407, 515	466	59	13655	2.111
THF	403, 511	463	60	32242	1.779
Toluen	403, 507	457	54	14576	2.162

^a λ_{abs} , Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak, $c=1 \times 10^{-5}$ M; ^b λ_{ems} , Floresan dalga boyu, λ_{exc} değeri ilk λ_{abs} değerine göre ölçüldü, nm olarak, $c=1 \times 10^{-6}$ M; ^c $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ems}} - \lambda_{\text{abs}}$, nm olarak; ^d ϵ = Molar Absorpsiyon Katsayısı, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ olarak; ^e E_{g} : HOMO-LUMO optik bant enerji aralığı eV hesaplandı.

Şekil 5.9. **Azoboya2** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 μm çözeltide absorpsiyon spektrumları

Azoboya2 bileşiğinin absorpsiyon ölçümleri 25°C’de apolardan polara doğru sıralanmış Toluen \rightarrow THF \rightarrow DCM \rightarrow Metanol \rightarrow DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.9 deki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorbans şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen \rightarrow DMSO apolardan polara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.2) DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (502 nm \rightarrow 508 nm) daha düşük bir batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya2** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.10).

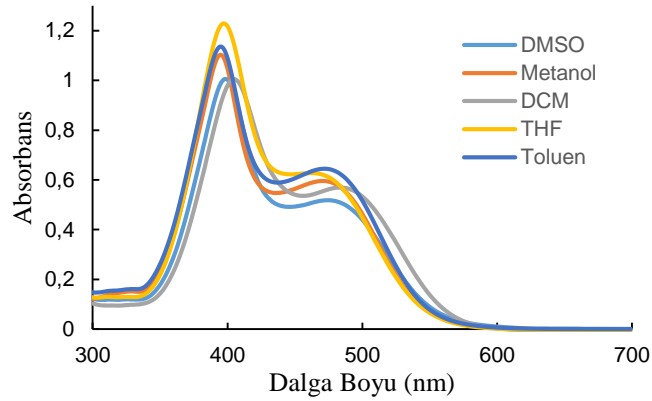


Şekil 5.10. **Azoboya2** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan dijital fotoğrafı

Çizelge 5.2. **Azoboya2** bileşiğinin fotofiziksel verileri

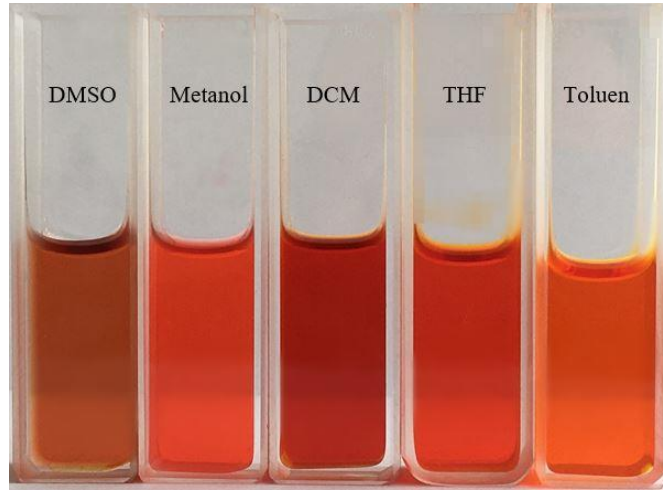
Çözücü	λ_{abs}^a (nm)	λ_{ems}^b (nm)	Stok kayma ^c $\Delta\lambda$ (nm)	ϵ^d (cm^2M^{-1})	E_g^e (eV)
DMSO	410, 508	481	71	28153	2.125
Metanol	404, 490	467	63	25492	1.977
DCM	406, 508	466	60	10145	1.958
THF	401, 498	461	60	38070	2.002
Toluen	401, 501	454	53	13872	1.834

^a λ_{abs} , Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak, $c=1 \times 10^{-5}$ M; ^b λ_{ems} , Floresan dalga boyu, λ_{exc} değeri ilk λ_{abs} değerine göre ölçüldü, nm olarak, $c=1 \times 10^{-6}$ M; ^c $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ems}} - \lambda_{\text{abs}}$, nm olarak; ^d $\epsilon = \text{Molar Absorpsiyon Katsayısı}$, $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ olarak; ^e E_g : HOMO-LUMO optik bant enerji aralığı eV hesaplandı



Şekil 5.11. **Azoboya3** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 μm çözeltide absorpsiyon spektrumları

Azoboya3 bileşiğinin absorpsiyon ölçümleri 25°C’de apolardan polara doğru sıralanmış Toluen → THF→ DCM→ Metanol→ DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.11 de ki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorpsiyon şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen → DMSO apolardan polara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.3) DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (483 nm → 471 nm) daha düşük bir batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca **Azoboya3** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.12).

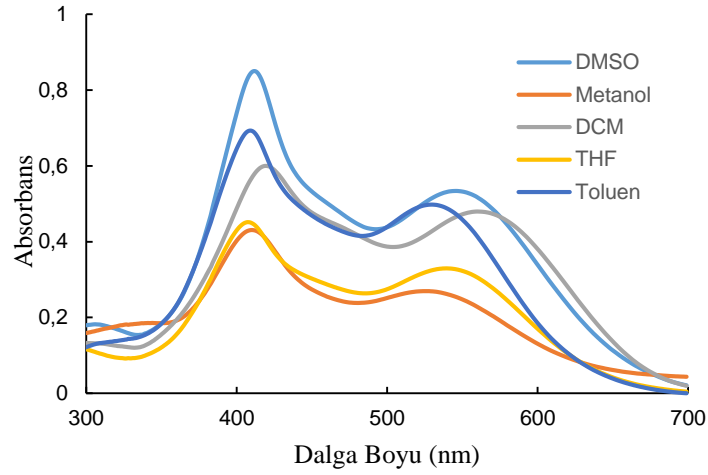


Şekil 5.12. **Azoboya3** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan dijital fotoğrafı

Çizelge 5.3. **Azoboya3** bileşiğinin fotofiziksel verileri

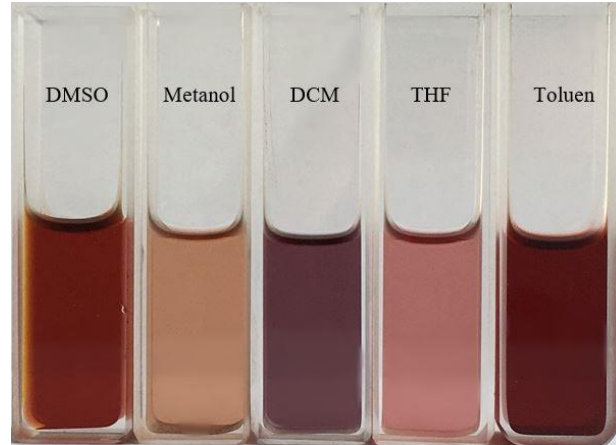
Çözücü	λ_{abs}^a (nm)	λ_{ems}^b (nm)	Stok kayma ^c $\Delta\lambda$ (nm)	ϵ^d ($cm^2 \cdot M^{-1}$)	E_g^e (eV)
DMSO	483	466	17	21071	2,111
Metanol	462	459	3	21364	2,136
DCM	475	460	15	31655	2,125
THF	472	455	17	48182	2,177
Toluen	471	448	23	22960	2,170

^a λ_{abs} , Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak, $c=1 \times 10^{-5}$ M; ^b λ_{ems} , Floresan dalga boyu, λ_{exc} değeri ilk λ_{abs} değerine göre ölçüldü, nm olarak, $c=1 \times 10^{-6}$ M; ^c $\Delta\lambda = \lambda_{ems} - \lambda_{abs}$, nm olarak; ^d $\epsilon =$ Molar Absorpsiyon Katsayısı, $cm^{-1} M^{-1}$ olarak; ^e E_g : HOMO-LUMO optik bant enerji aralığı eV hesaplandı



Şekil 5.13. **Azoboya4** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 μm çözeltide absorpsiyon spektrumları

Azoboya4 bileşiğinin absorpsiyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta apolardan polara doğru sıralanmış Toluen \rightarrow THF \rightarrow DCM \rightarrow Metanol \rightarrow DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.13 de ki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorpsiyon şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen \rightarrow DMSO apolardan polara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.4) DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (530 nm \rightarrow 560 nm) daha düşük bir batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya4** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.14).

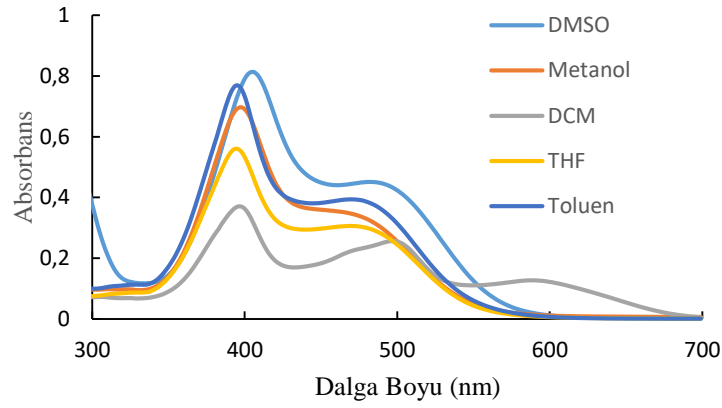


Şekil 5.14. **Azoboya4** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan dijital fotoğrafı

Çizelge 5.4. **Azoboya4** bileşiğın fotofiziksel verileri

Çözücü	λ_{abs}^a (nm)	λ_{ems}^b (nm)	Stok kayma ^c $\Delta\lambda$ (nm)	ϵ^d ($cm^2 \cdot M^{-1}$)	E_g^e (eV)
DMSO	419, 560	484	65	30373	1.779
Metanol	410, 526	472	62	7733.4	1.784
DCM	412, 546	467	55	27860	1.783
THF	408, 539	463	55	26762	1.820
Toluen	409, 530	450	41	41502	1.842

^a λ_{abs} , Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak, $c=1 \times 10^{-5}$ M; ^b λ_{ems} , Floresan dalga boyu, λ_{exc} değeri ilk λ_{abs} değerine göre ölçüldü, nm olarak, $c=1 \times 10^{-6}$ M; ^c $\Delta\lambda = \lambda_{ems} - \lambda_{abs}$, nm olarak; ^d ϵ = Molar Absorpsiyon Katsayısı, $cm^{-1} M^{-1}$ olarak; ^e E_g : HOMO-LUMO optik bant enerji aralığı eV hesaplandı

Şekil 5.15. **Azoboya5** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 μm çözeltide absorpsiyon spektrumları

Azoboya5 bileşiğinin absorpsiyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta apolardan polara doğru sıralanmış Toluen \rightarrow THF \rightarrow DCM \rightarrow Metanol \rightarrow DMSO çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.15 de ki grafik incelendiğinde UV Spektroskopisinde alınan ölçümlerde absorbans şiddetlerinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Toluen \rightarrow DMSO apolardan polara doğru (bkz Çizelge 5.5) kıyaslandığında DMSO çözücüsünde alınan ölçümde λ_{max} değerlerinde (395 nm \rightarrow 482 nm) daha düşük bir batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya5** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde renk farklılıkları gözlemlenmektedir (Şekil 5.16).



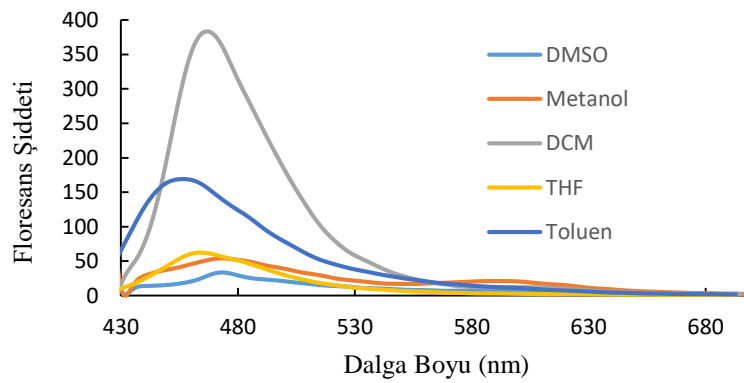
Şekil 5.16. **Azoboya5** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde gün ışığında alınan dijital fotoğrafı

Çizelge 5.5. **Azoboya 5** bileşiğinin fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stok kayma ^c $\Delta\lambda$ (nm)	ϵ^{d} (cm^2M^{-1})	E_{g}^{e} (eV)
DMSO	405, 483	485	80	22206	2.162
Metanol	397, 460	476	79	13379	2.069
DCM	397, 497, 588	-	-	2276.6	2.104
THF	394, 469	-	-	14967	2.147
Toluen	395, 475	-	-	6915.8	2.125

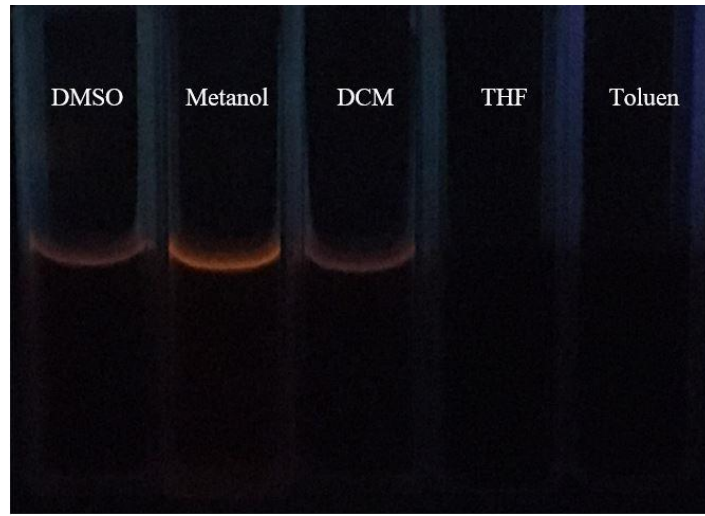
^a Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak; $c = 1 \times 10^{-5}$ M. ^b Floresan dalga boyu, nm olarak; $c = 1 \times 10^{-6}$ M. ^c $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ems}} - \lambda_{\text{abs}}$, nm olarak; ^d $\epsilon =$ molar absorpsiyon katsayısı, cm^2M^{-1} olarak; ^e E_{g} : HOMO-LUMO optik bant enerji aralığı eV hesaplandı.

5.2. Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Emisyon Grafiklerinin İncelenmesi

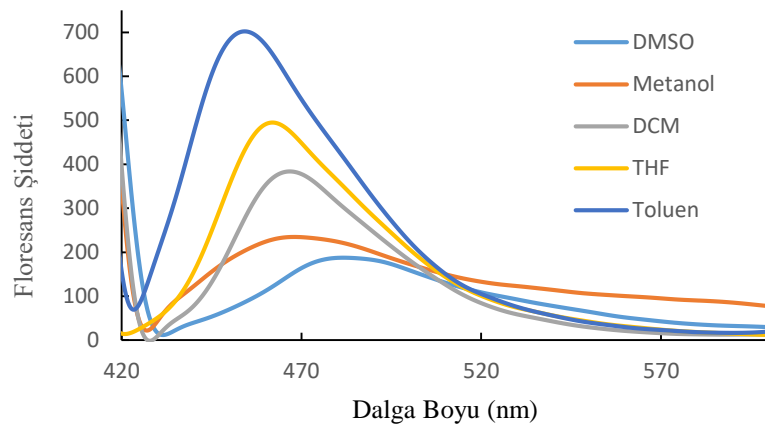


Şekil 5.17. **Azoboya1** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 μm çözeltide floresans spektrumları

Azoboya1 bileşiğinin emisyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta polarda apolara doğru sıralanmış DMSO → Metanol → DCM → THF → Toluen çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.17 de ki grafik incelendiğinde FL Spektroskopisinde alınan ölçümlerde emisyon şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Apolardan polara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.1) alınan ölçümde λ_{ems} değerlerinde (477 nm → 457 nm) orantılı şekilde azalma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya1** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde 365 nm UV ışığı altında elektronegatifliği yüksek gruplar sebebiyle çok düşük oranda floresans özellik göstermektedir (Şekil 5.18).

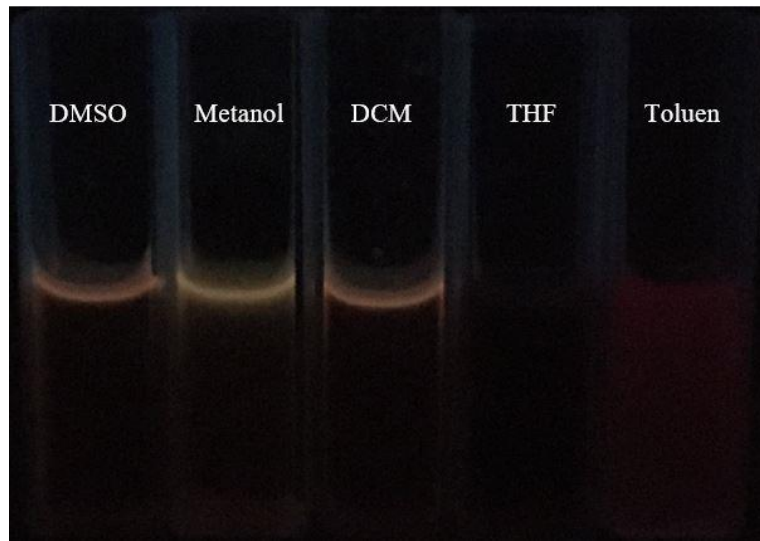


Şekil 5.18. **Azoboya1** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı

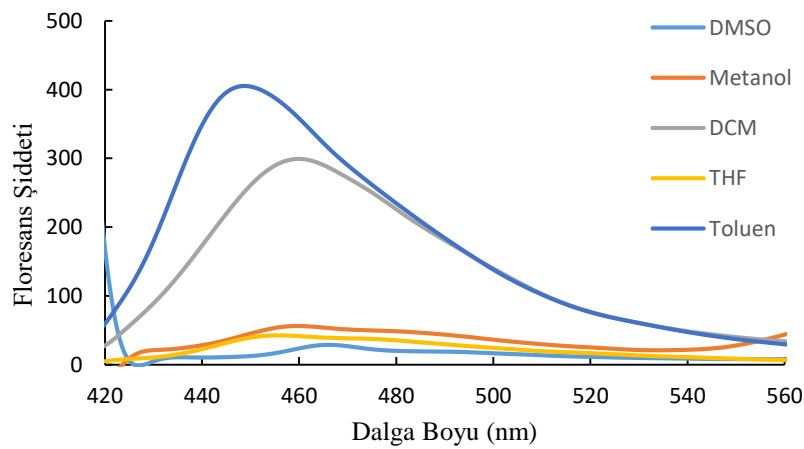


Şekil 5.19. **Azoboya2** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide floresans spektrumları

Azoboya2 bileşiğinin emisyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta polardan apolara doğru sıralanmış DMSO → Metanol → DCM → THF → Toluen çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.19’ da ki grafik incelendiğinde FL Spektroskopisinde alınan ölçümlerde emisyon şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Polardan apolara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.2) alınan ölçümde λ_{ems} değerlerinde (481 nm → 454 nm) orantılı şekilde azalma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya2** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde 365 nm UV ışığı altında elektronegatifliği yüksek gruplar sebebiyle çok düşük oranda floresans özellik göstermektedir (Şekil 5.20).

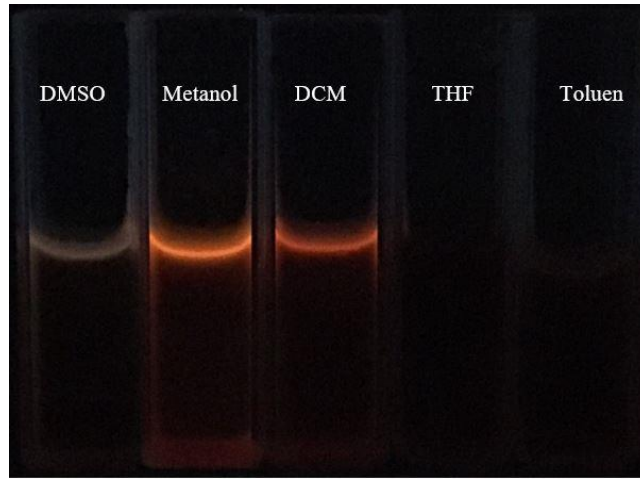


Şekil 5.20. **Azoboya2** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı

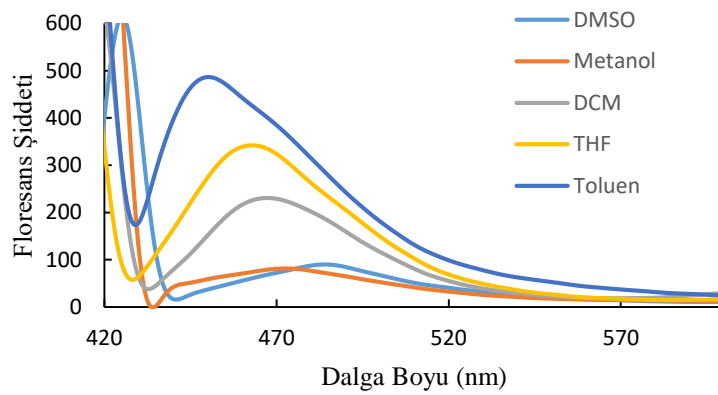


Şekil 5.21. **Azoboya3** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide floresans spektrumları

Azoboya3 bileşiğinin emisyon ölçümleri 24.85 °C sıcaklıkta polardan apolara doğru sıralanmış DMSO → Metanol → DCM → THF → Toluen çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.21 'de ki grafik incelendiğinde FL Spektroskopisinde alınan ölçümlerde emisyon şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Polardan apolara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.3) alınan ölçümde λ_{ems} değerlerinde (466 nm → 448 nm) orantılı şekilde azalma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya3** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde 365 nm UV ışığı altında elektronegatifliği yüksek gruplar sebebiyle çok düşük oranda floresans özellik göstermektedir (Şekil 5.22).

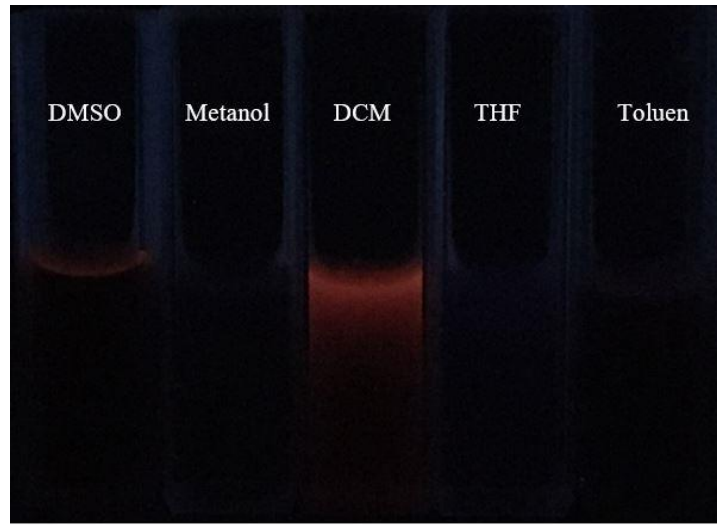


Şekil 5.22. **Azoboya3** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı

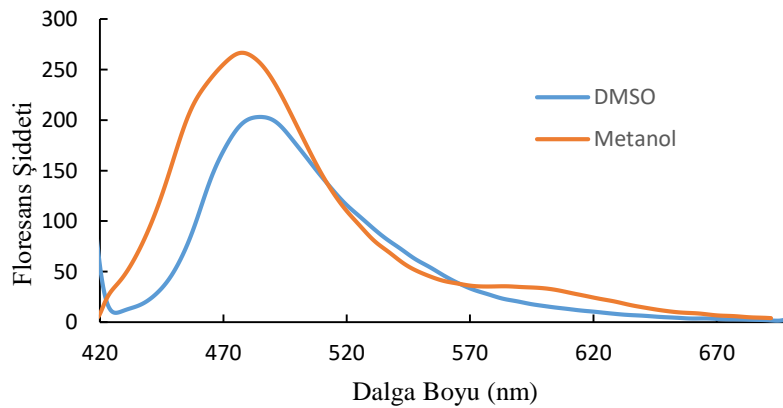


Şekil 5.23. **Azoboya4** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide floresans spektrumları

Azoboya4 bileşiğinin emisyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta polardan apolara doğru sıralanmış DMSO → Metanol → DCM → THF → Toluen çözücülerinde alınmıştır. Şekil 5.23’ de ki grafik incelendiğinde FL Spektroskopisinde alınan ölçümlerde emisyon şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Polardan apolara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.4) alınan ölçümde λ_{ems} değerlerinde (484 nm → 450 nm) orantılı şekilde azalma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya4** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde 365 nm UV ışığı altında elektronegatifliği yüksek gruplar sebebiyle çok düşük oranda floresans özellik göstermektedir (Şekil 5.24).

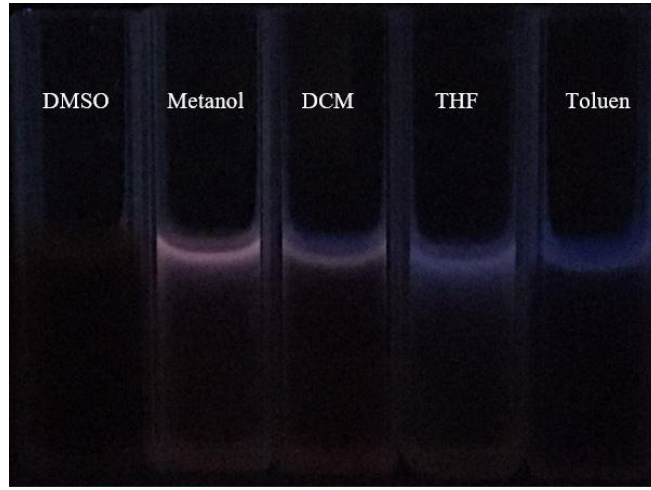


Şekil 5.24. **Azoboya4** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı



Şekil 5.25. **Azoboya5** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde 20 µm çözeltide floresans spektrumları

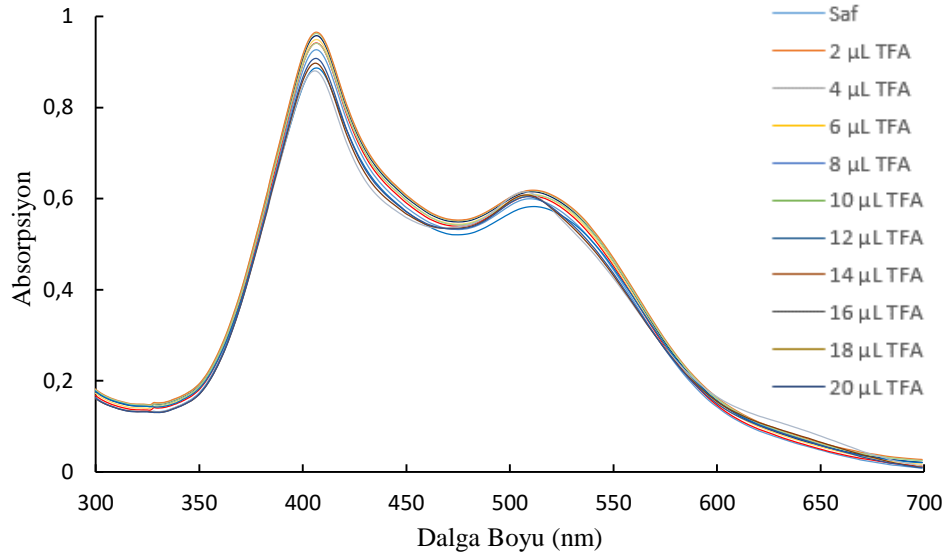
Azoboya5 bileşiğinin emisyon ölçümleri 25 °C sıcaklıkta polardan apolara doğru sıralanmış DMSO → Metanol çözücülerinde alınmıştır. DCM, THF ve Toluende floresans şiddeti yüksek olduğu için spektrum gözlenememiştir Şekil 5.25’ de ki grafik incelendiğinde FL Spektroskopisinde alınan ölçümlerde emisyon şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Polardan apolara doğru kıyaslandığında (bkz Çizelge 5.5) alınan ölçümde λ_{ems} değerlerinde (485 nm ve 476 nm) orantılı şekilde azalma gözlenmektedir. Ayrıca, **Azoboya5** bileşiğinin farklı polaritede hazırlanan çözeltilerinde 365 nm UV ışığı altında elektronegatifliği yüksek gruplar sebebiyle çok düşük oranda floresans özellik göstermektedir (Şekil 5.26).



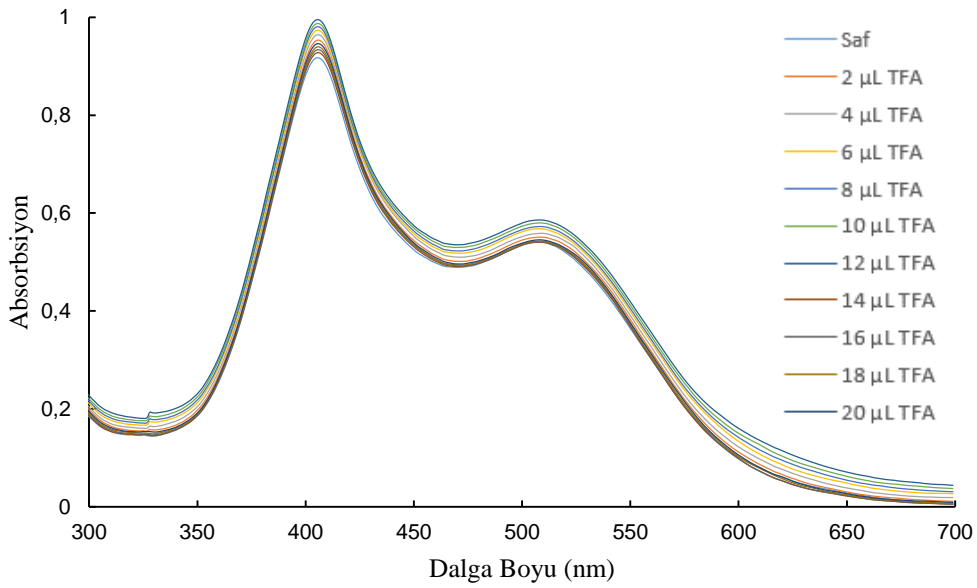
Şekil 5.26. **Azoboya5** bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde UV ışığı altında 365 nm alınan dijital fotoğrafı

5.3. Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Aside Karşı Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi

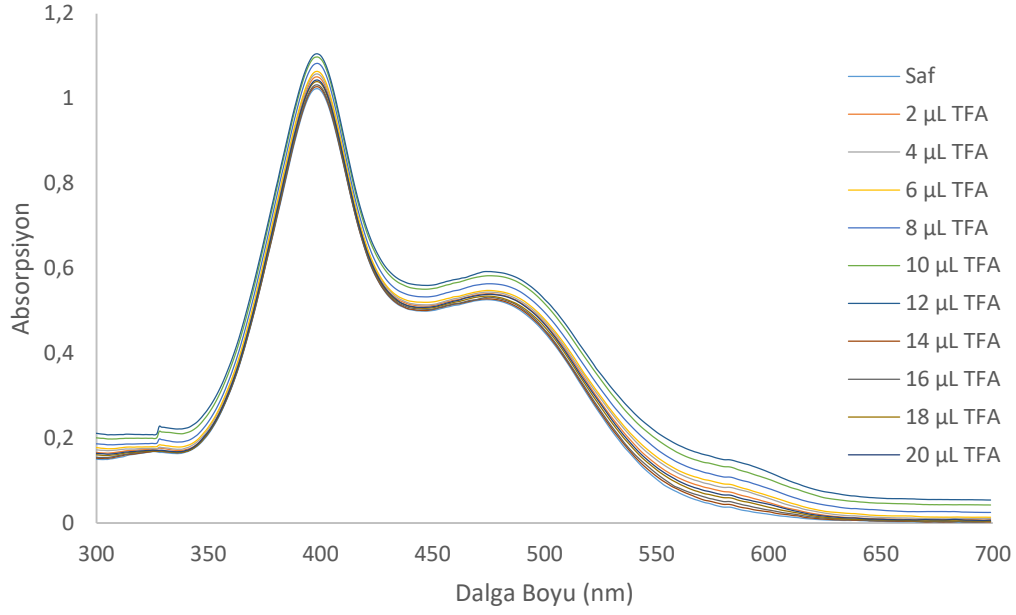
Sentezlenen hedef azoboyar maddelerin aside karşı duyarlılıklarının belirlenmesi için CH_2Cl_2 çözücüsü ile hazırlanan 1×10^{-3} M, 2 μl çözeltilerine, CH_2Cl_2 çözücüsü içerisinde 1×10^{-2} M 10ml hazırlanan Trifloroasetikasit (TFA) çözeltilisinden eklenmesiyle ölçümleri alınmıştır. Elde edilen verilerle çizilen grafikler neticesinde (Şekil 5.27 - 5.31) spektrumlarda herhangi bir kayma gözlemlenmemiştir. Bu durum elde edilen azoboyar maddelerin kararlı yapıda birer dispers azo boya olduğunu göstermektedir.



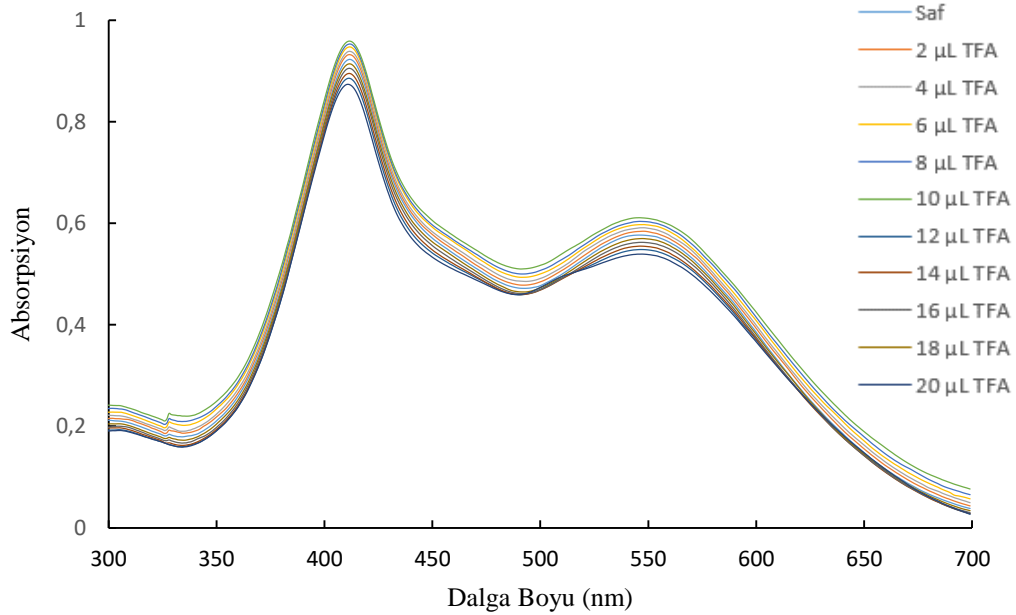
Şekil 5.27. **Azoboya1** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



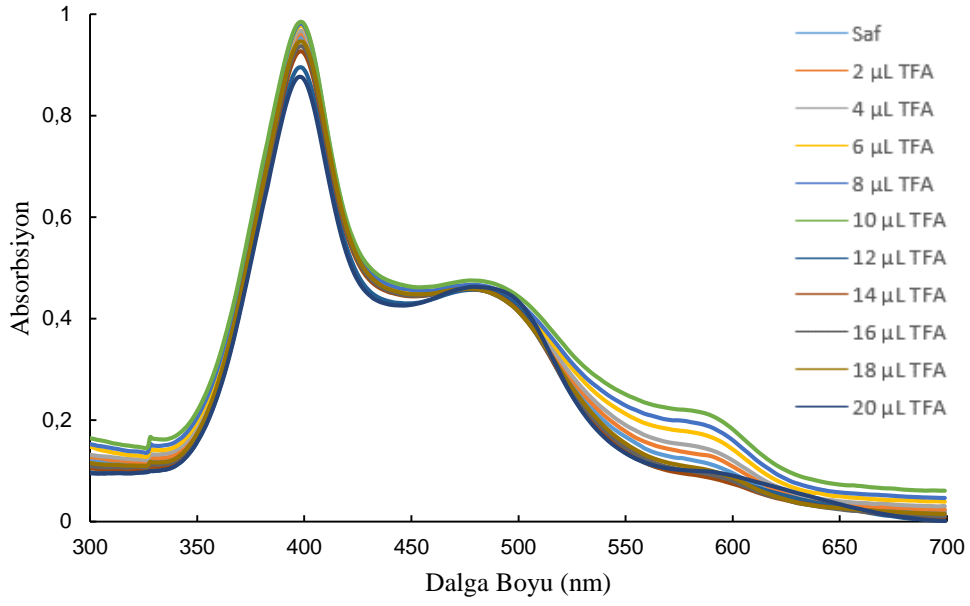
Şekil 5.28. **Azoboya2** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



Şekil 5.29. **Azoboya3** bileşiğinin 20 μL CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

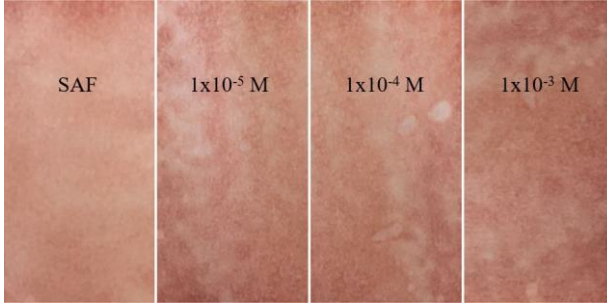


Şekil 5.30. **Azoboya4** bileşiğinin 20 μL CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

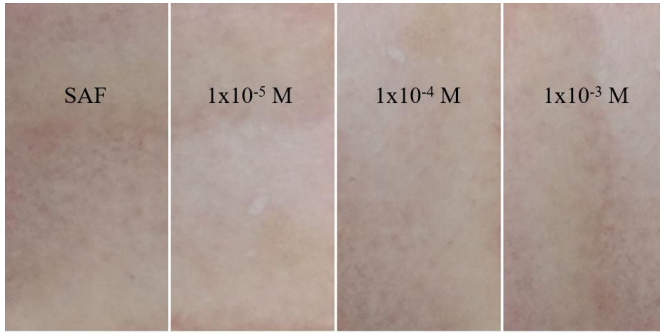


Şekil 5.31. **Azoboya5** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

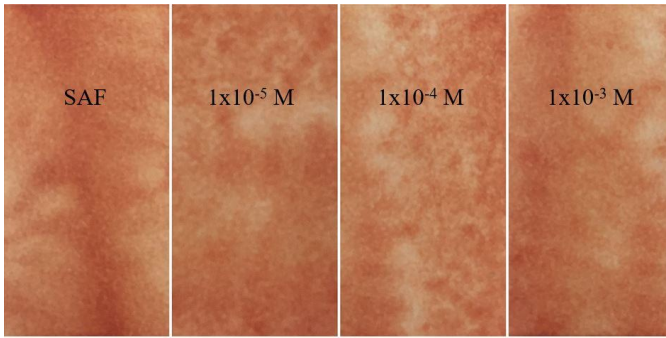
5.4.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Aside Karşı Boyama Kabiliyetinin İncelenmesi Amacıyla Yapılan Kağıt Boyama Çalışması



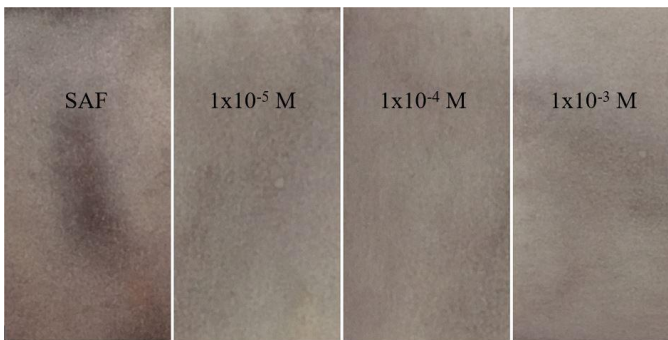
Şekil 5.32. **Azoboya1** kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1x10⁻⁵ M, 1x10⁻⁴ M, 1x10⁻³ M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1x10⁻² M TFA çözeltilerinden 20 µL eklenerek mavi bantlı süzgeç kağıdının çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.



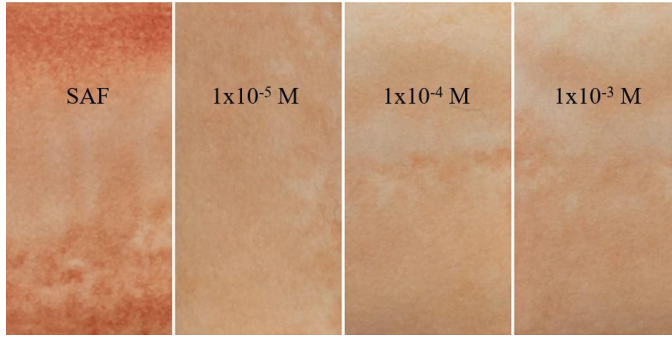
Şekil 5.33. **Azoboya2** kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1×10^{-2} M TFA çözeltilerinden $20 \mu\text{L}$ eklenerek mavi bantlı süzgeç kâğıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.



Şekil 5.34. **Azoboya3** kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1×10^{-2} M TFA çözeltilerinden $20 \mu\text{L}$ eklenerek mavi bantlı süzgeç kâğıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.



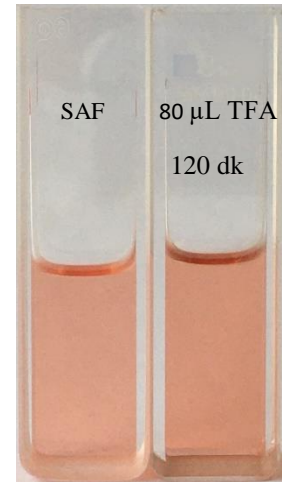
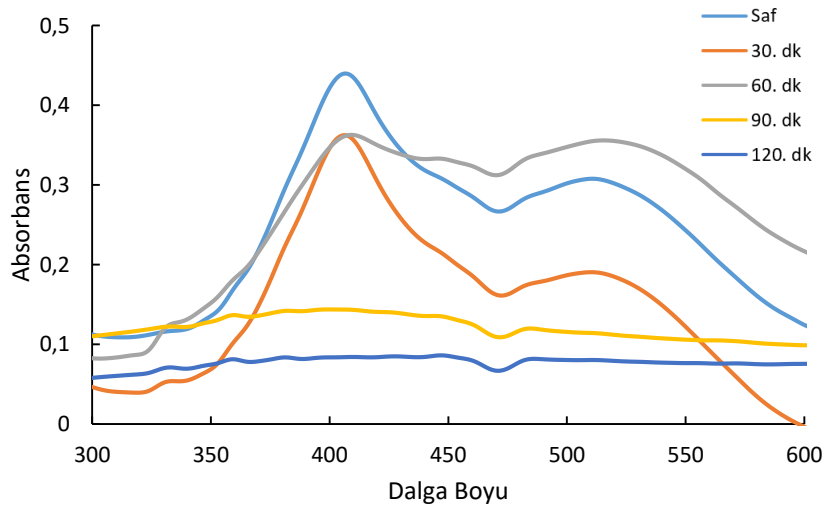
Şekil 5.35. **Azoboya4** kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1×10^{-2} M TFA çözeltilerinden $20 \mu\text{L}$ eklenerek mavi bantlı süzgeç kâğıdın çözelti içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.



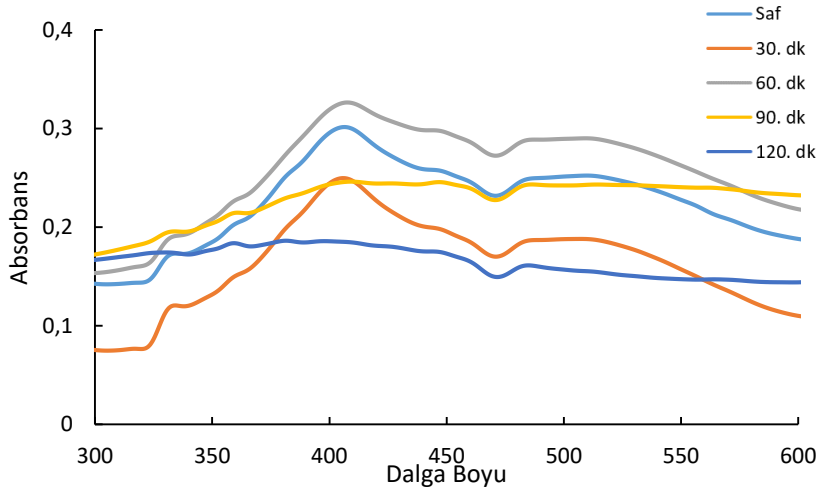
Şekil 5.36. **Azoboya5** kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M hazırlanan çözeltilerine sırasıyla 1×10^{-2} M TFA çözeltilerinden $20 \mu\text{L}$ eklenerek mavi bantlı süzgeç kâğıdın çözeltili içinde bekletilmesi sonucunda çekilen dijital fotoğraf.

5.5.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Zamana Karşı Asit Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi

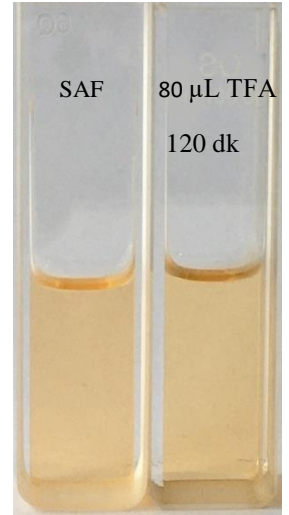
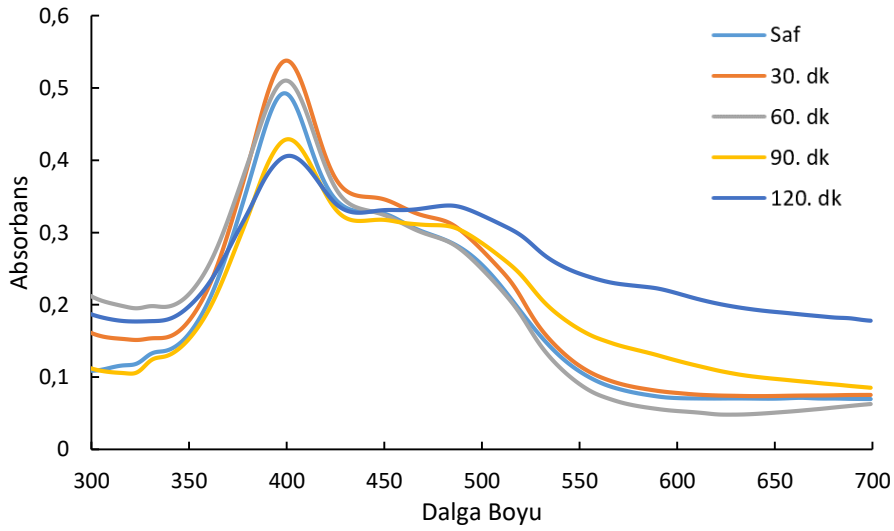
Sentezlenen hedef azoboyar maddelerin aside karşı duyarlılıklarının belirlenmesi için CH_2Cl_2 çözücüsü ile hazırlanan 1×10^{-5} M, $2000 \mu\text{l}$ çözeltilerine, CH_2Cl_2 çözücüsü içerisinde 1×10^{-2} M 10ml hazırlanan Trifloroasetik asit (TFA) çözeltilisinden $5 \mu\text{l}$ 30. dk, $10 \mu\text{l}$ 60. dk, $15 \mu\text{l}$ 90. dk, $20 \mu\text{l}$ 120. dk olmak üzere zamana karşı ölçümleri alınmıştır.



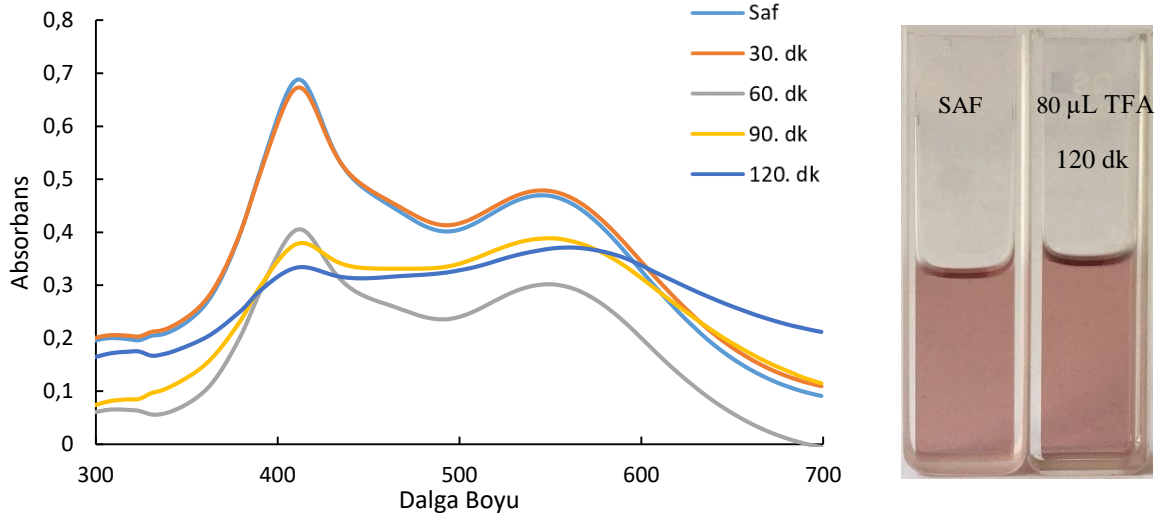
Şekil 5.37. **Azoboya1** bileşiğinin $20 \mu\text{L}$ CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltilisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



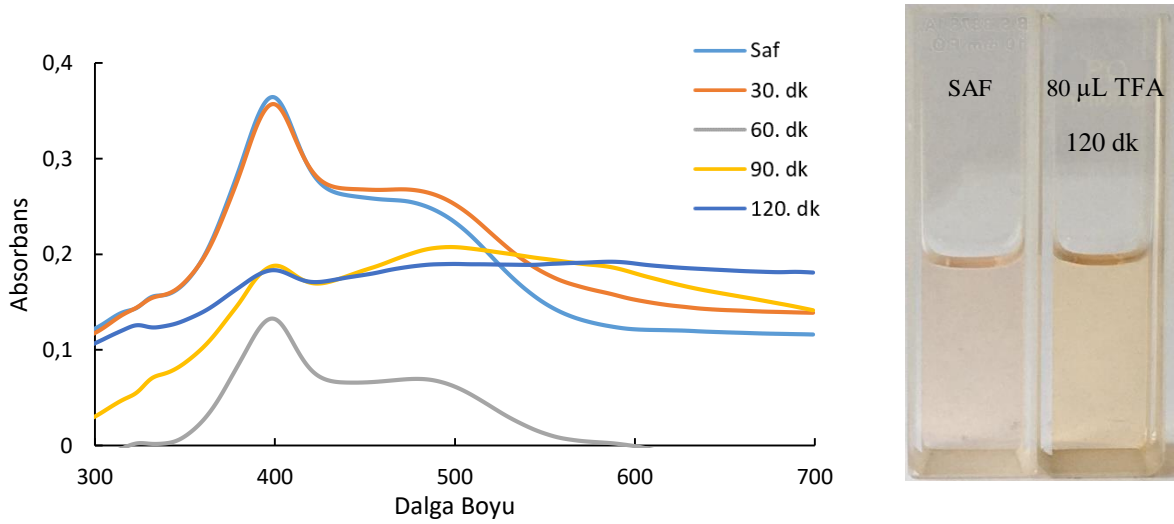
Şekil 5.38. **Azoboya2** bileşiğinin 20 µl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



Şekil 5.39. **Azoboya3** bileşiğinin 20 µl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



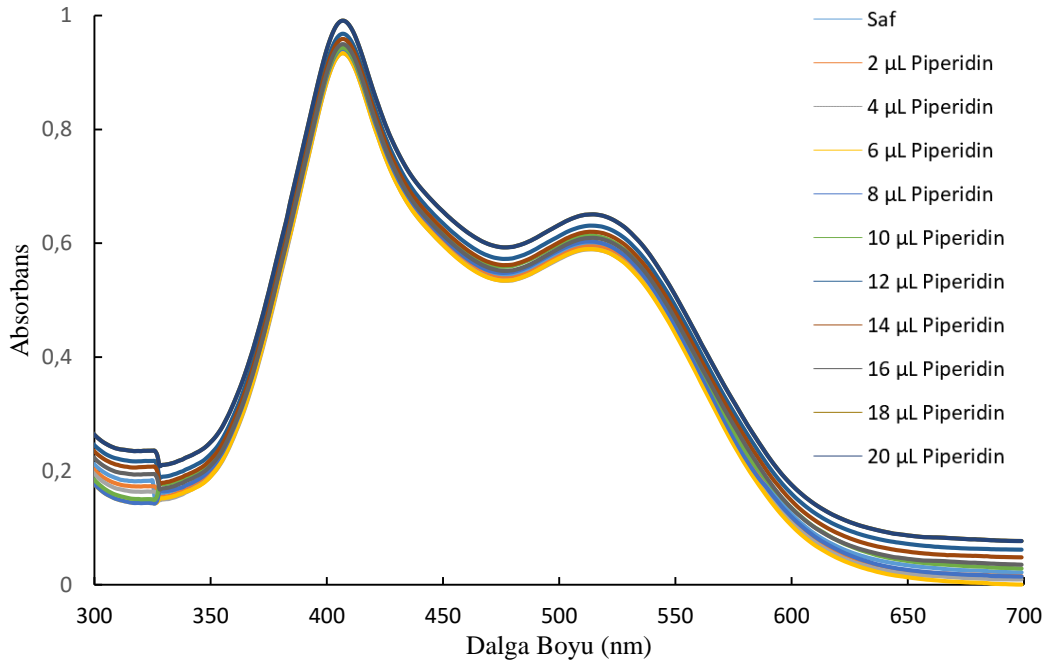
Şekil 5.40. **Azoboya4** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde zamana karşı TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



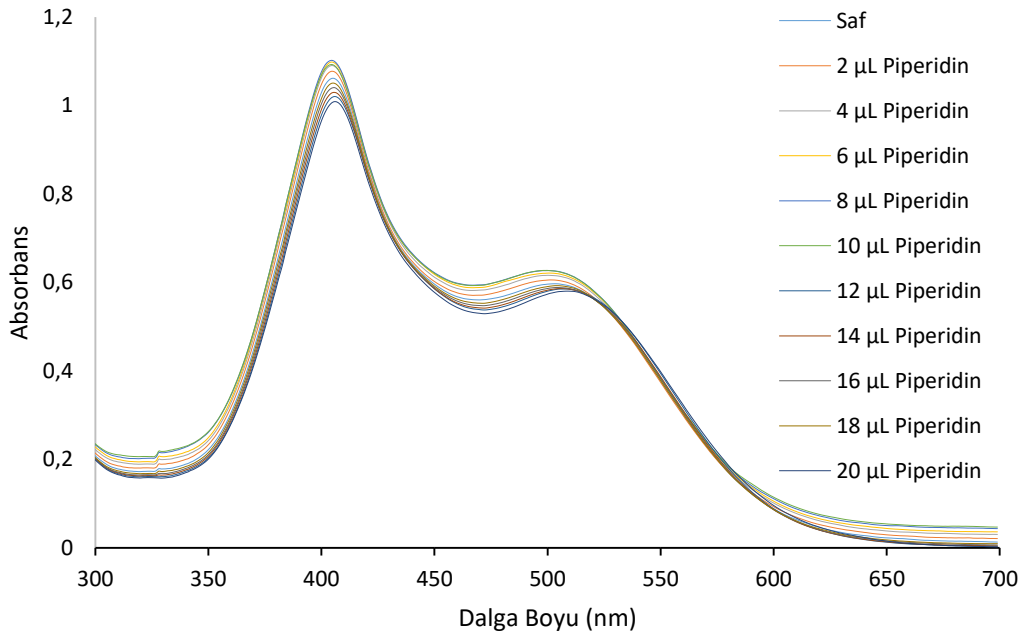
Şekil 5.41. **Azoboya5** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde zamana karşı TFA eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

5.6. Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Baza Karşı Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi

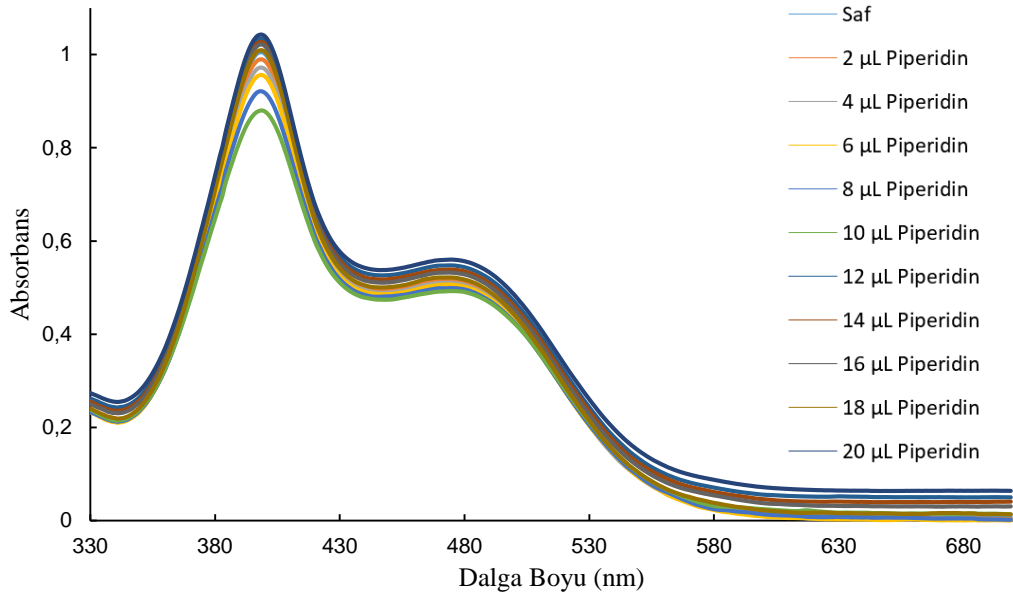
Sentezlenen hedef azoboyar maddelerin aside karşı duyarlılıklarının belirlenmesi için CH_2Cl_2 çözücüsü ile hazırlanan 1×10^{-5} M, 2000 μl çözeltilerine, CH_2Cl_2 çözücüsü içerisinde 1×10^{-2} M 10ml hazırlanan Piperidin çözeltilisinden eklenmesiyle ölçümleri alınmıştır. Elde edilen verilerle çizilen grafikler (Şekil 5.32 - 5.36) neticesinde, spektrumlarda herhangi bir kayma gözlemlenmemiştir. Bu durum elde edilen azoboyar maddelerin kararlı yapıda birer dispers azo boya olduğunu göstermektedir.



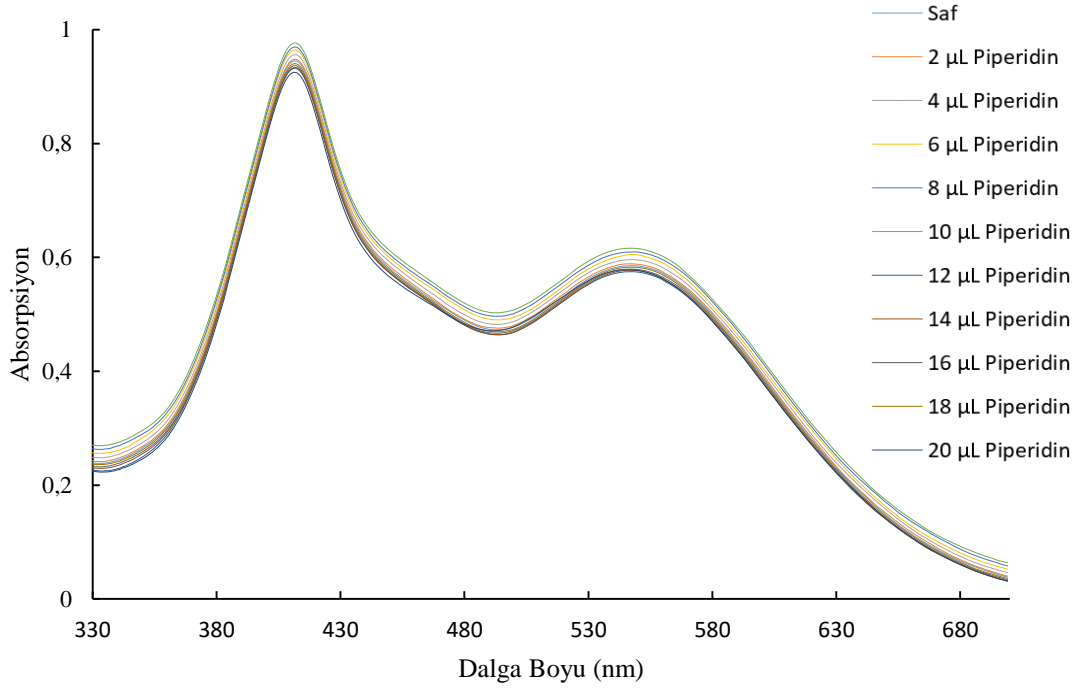
Şekil 5.42. **Azoboya1** bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltilisine, CH_2Cl_2 içerisinde piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



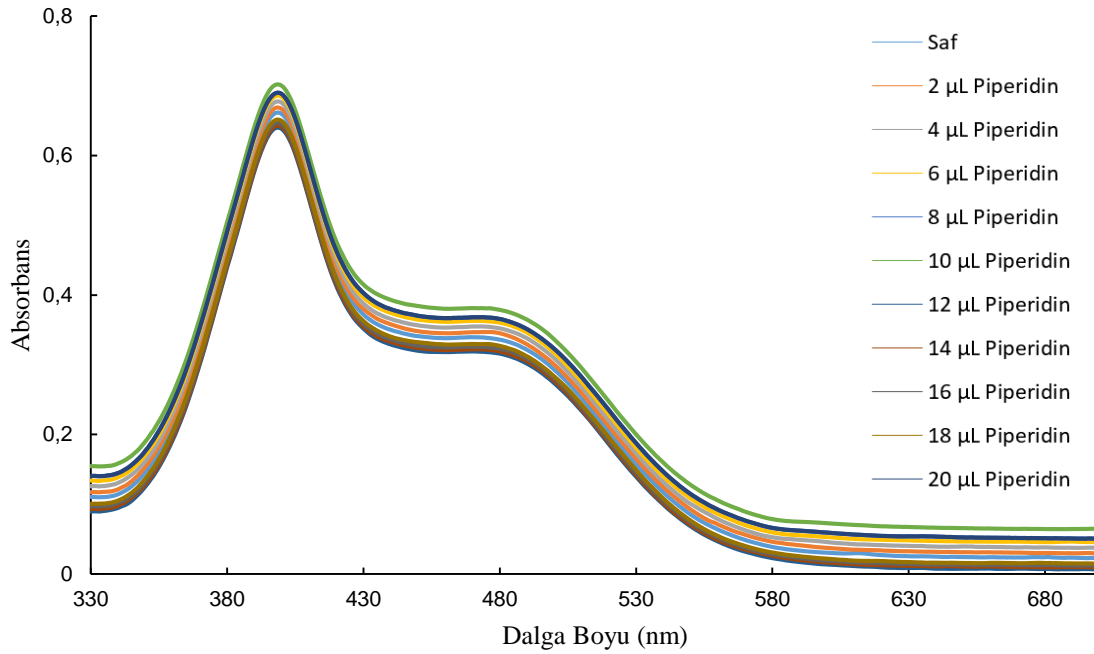
Şekil 5.43. **Azoboya2** bileşğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



Şekil 5.44. **Azoboya3** bileşğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



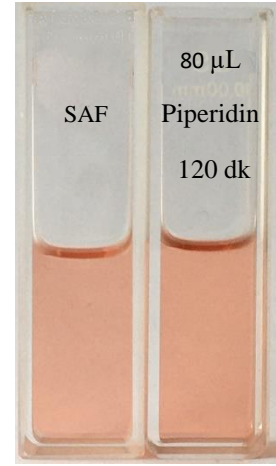
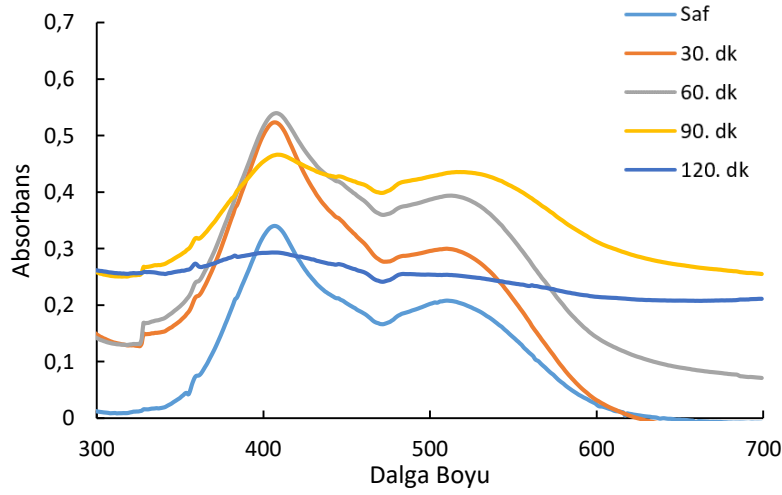
Şekil 5.45. **Azoboya4** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



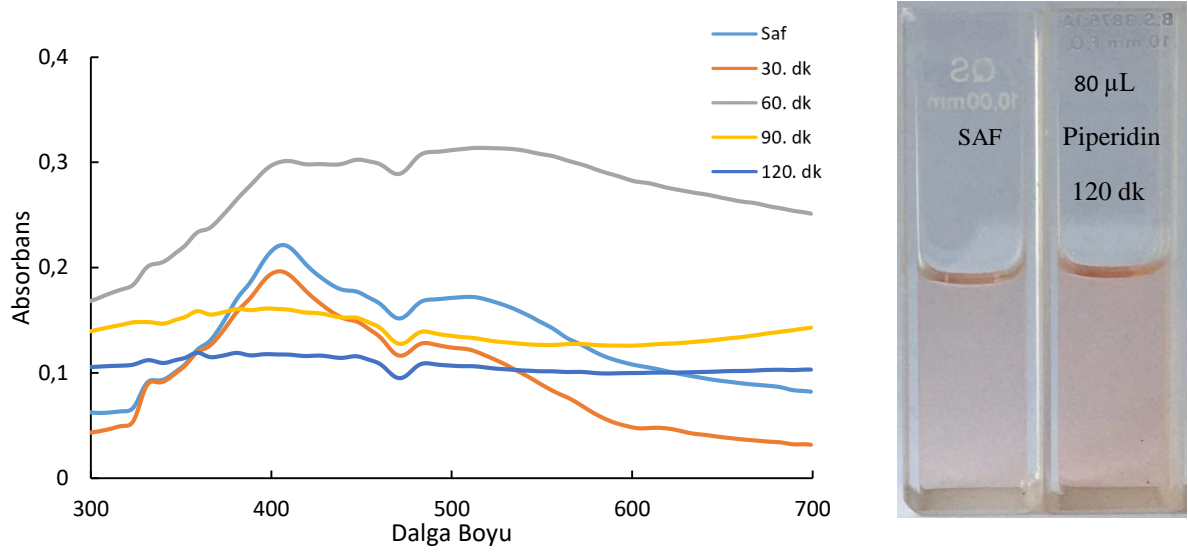
Şekil 5.46. **Azoboya5** bileşiğinin 20 µl CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine, CH₂Cl₂ içerisinde Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

5.7.Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Zamana Karşı Baz Duyarlılık Grafiklerinin İncelenmesi

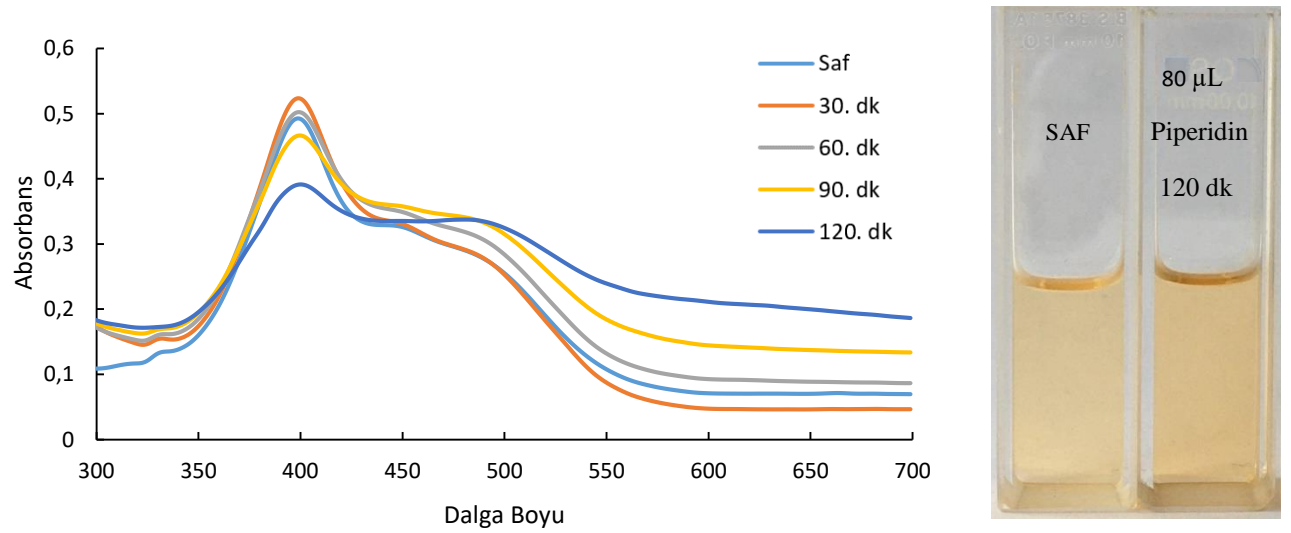
Sentezlenen hedef azoboyar maddelerin aside karşı duyarlılıklarının belirlenmesi için CH_2Cl_2 çözücüsü ile hazırlanan 1×10^{-5} M, 2000 μl çözeltilerine, CH_2Cl_2 çözücüsü içerisinde 1×10^{-2} M 10ml hazırlanan Piperidin çözeltilisinden 5 μl 30. dk, 10 μl 60. dk, 15 μl 90. dk, 20 μl 120. dk süre sonunda eklenmesiyle ölçümleri alınmıştır.



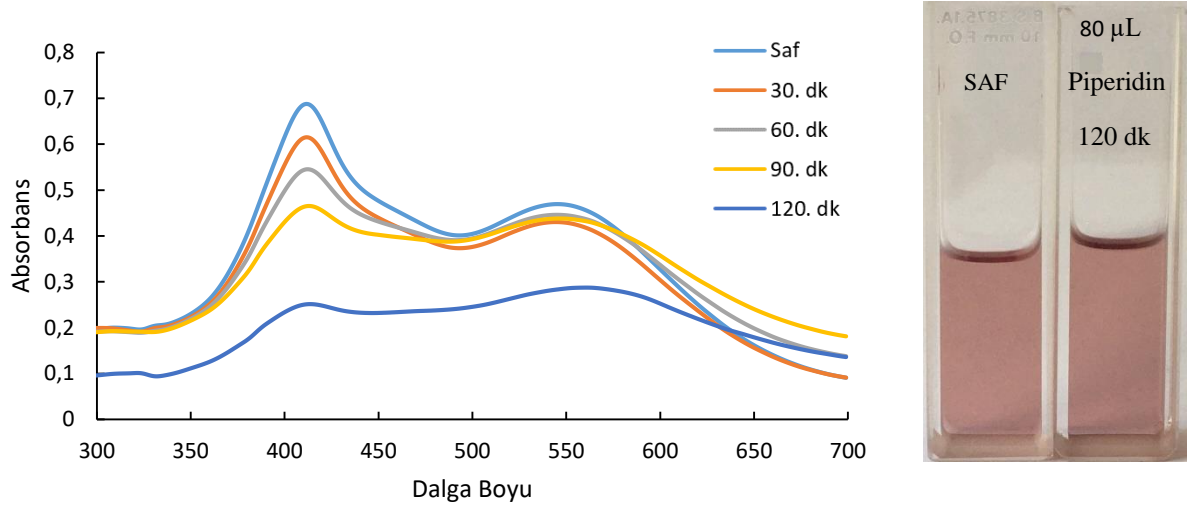
Şekil 5.47. **Azoboya1** bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltilisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



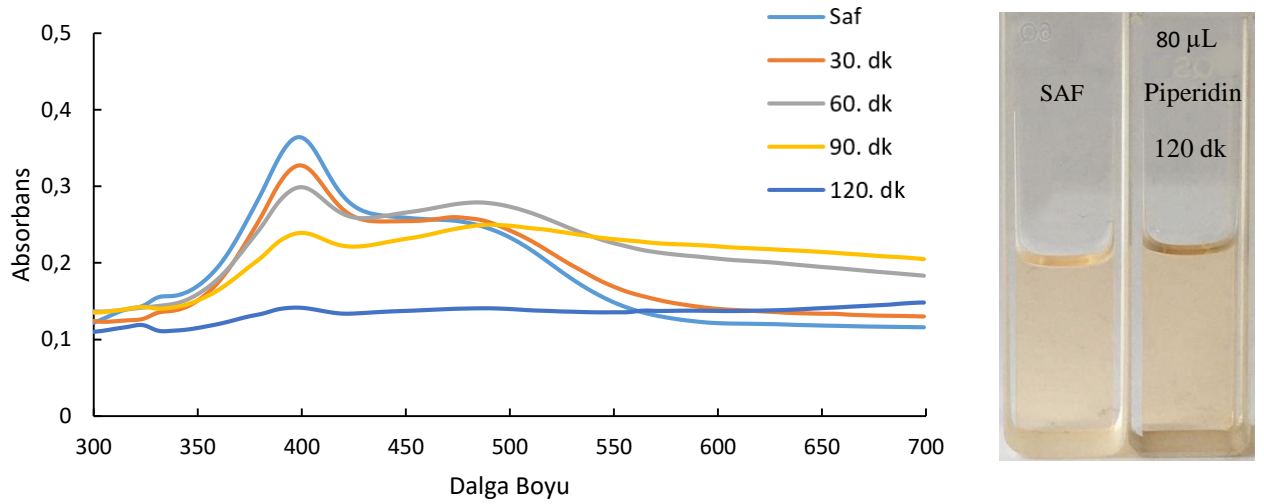
Şekil 5.48. **Azoboya2** bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



Şekil 5.49. **Azoboya3** bileşiğinin 20 μl CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



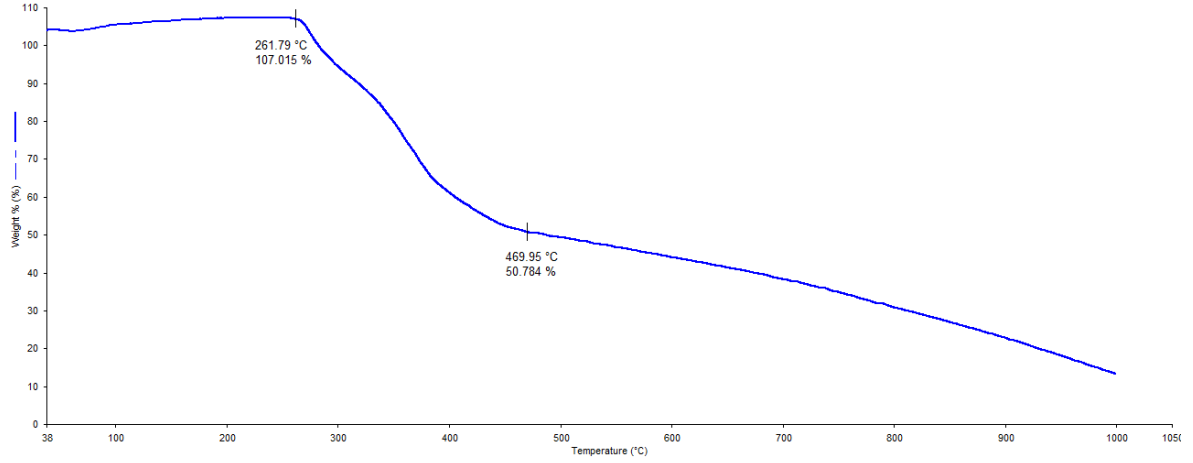
Şekil 5.50. **Azoboya4** bileşiğinin $20 \mu\text{l}$ CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği



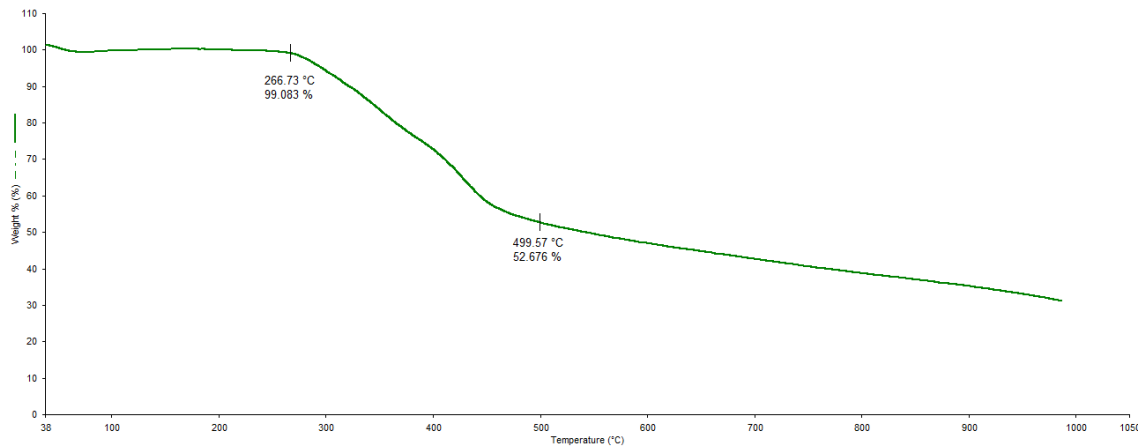
Şekil 5.51. **Azoboya5** bileşiğinin $20 \mu\text{l}$ CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine, CH_2Cl_2 içerisinde zamana karşı Piperidin eklenmesiyle elde edilen absorpsiyon grafiği

5.8. Elde Edilen Azoboyar Maddelerin Termogravimetrik (TGA) Grafiklerinin İncelenmesi

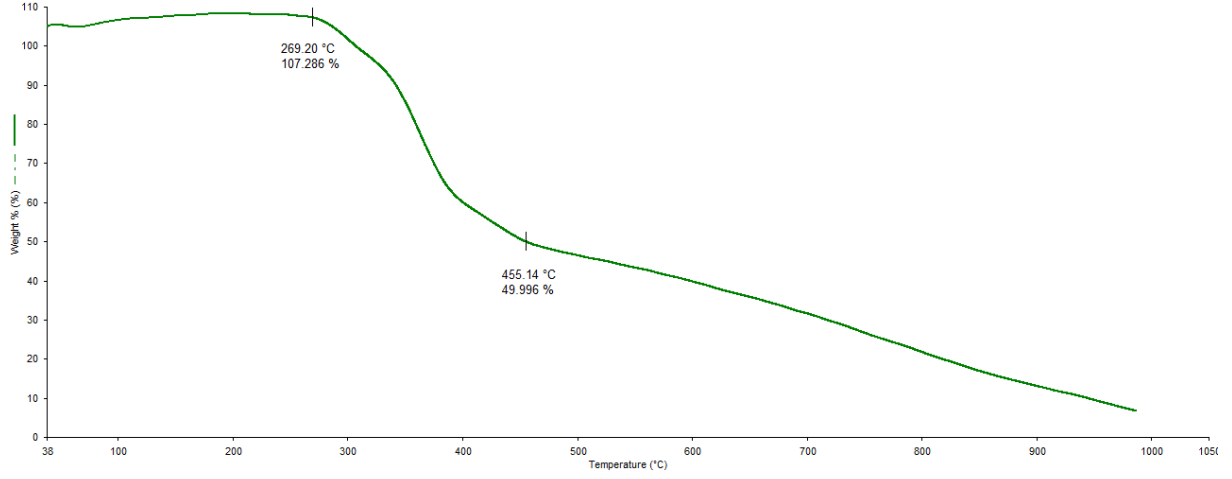
Sentezlenen hedef azoboyar maddelerin ısıl kararlılıklarını belirlemek amacıyla termogravimetrik analizleri yapılmış ve aşağıda verilen grafikler elde edilmiştir (Şekil 5.37-5.41). Azoboyar maddelerin belirlenen termal bozunma sıcaklıkları (T_d) Çizelge 5.6'da verilmektedir. Grafiklerde de gözlemlendiği gibi 100-150°C herhangi bir su çıkışı gözlemlenmemiştir. **Azoboya1**, **Azoboya2**, **Azoboya3** ve **Azoboya4** bileşikleri iki basamakta bozunurken, **Azoboya5** üç basamakta bozunmaktadır.



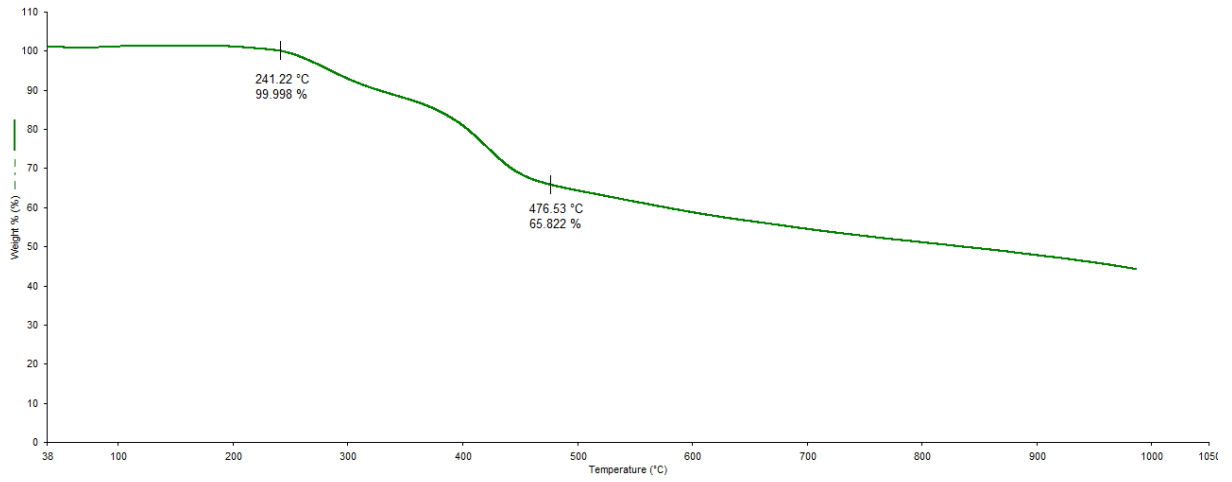
Şekil 5.52. **Azoboya1** bileşiğine ait termogravimetrik bozunma grafiği



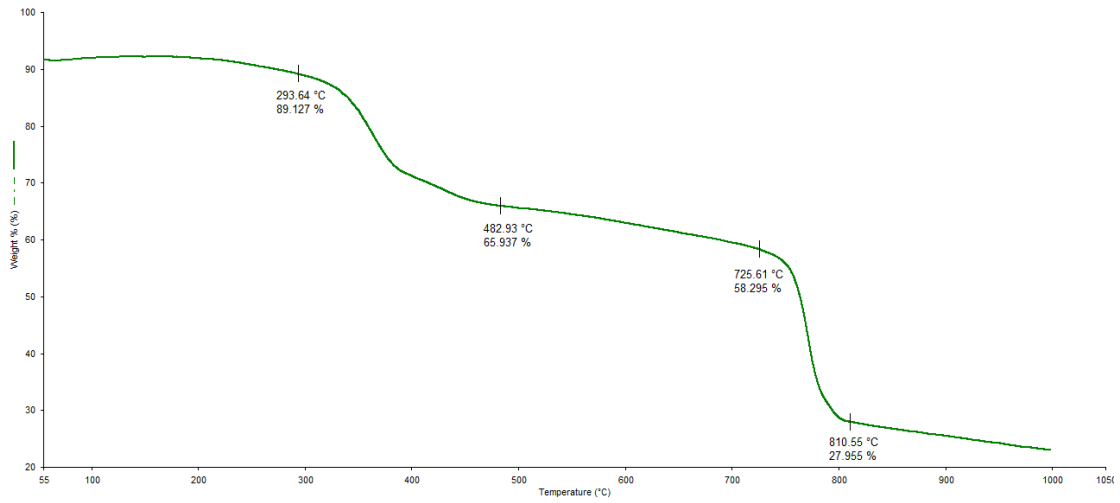
Şekil 5.53. **Azoboya2** bileşiğine ait termogravimetrik bozunma grafiği



Şekil 5.54. Azoboya3 bileşiğine ait termogravimetrik bozunma grafiği



Şekil 5.55. Azoboya4 bileşiğine ait termogravimetrik bozunma grafiği



Şekil 5.56. Azoboya5 bileşiğine ait termogravimetrik bozunma grafiği

Çizelge 5.6. Sentezlenen azoboyar bileşiklerin erime sıcaklıkları

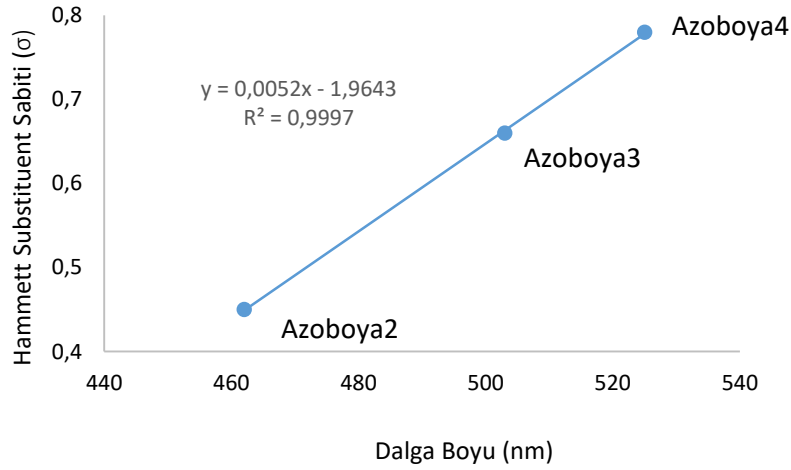
Bileşik	R	Verim (%)	Td (°C)
Azoboya1	-CN	73	261,79
Azoboya2	-COOH	72	266,73
Azoboya3	-F	65	269,20
Azoboya4	-NO ₂	71	241,22
Azoboya5	-H	74	293,64

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez çalışmaları kapsamında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- 1) İlk olarak başlangıç bileşiğimiz olan, kumarin-tiyazol-morfolin temelli 7-(dietilamino)-3-(2-morfolintiyazol-4-yl)-2*H*-kromen-2-on bileşiği sentezlendi.
- 2) Hedeflenen bir seri **Azoboya1**, **Azoboya2**, **Azoboya3**, **Azoboya4** ve **Azoboya5** kodlu 5 azoboyar madde elde edildi.
- 3) Elde edilen azoboyar maddelerin yapı aydınlatmaları amacıyla FT-IR, ¹H-NMR spektroskopik ve LCMS yöntemi kullanıldı. Sonuçlar incelendiğinde sentezlerde başarılı olduğu belirlendi.
- 4) Saflığı kanıtlanan hedef azoboyar maddelerin farklı polaritedeki çözücüler içerisindeki davranışları UV-GB ve Floresans Spektrofotometresi analizleri ile incelendi ve renk farklılıkları turuncudan koyu kahverengiye kadar değişmektedir. Sentezlenen boyalarda artan çözücü polaritesine göre maksimum dalga boylarında kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Bu boyalar pozitif yönde solvatokromizm etkisi göstermektedir. Ayrıca, farklı çözücüler içerisinde Stok kayma ve HOMO-LUMO bant enerji aralığı (Eg) değerleri hesaplandı. En yüksek Stok kayma ve Eg değerine DMSO çözücüsü içerisinde substituent olmayan **Azoboya5**'e aittir. En düşük Stok kayma toluen çözücüsü içerisinde ve Eg değerine nitro substituenti içeren **Azoboya4**'e ait olduğu bulunmuştur. Bu durumda **Azoboya4**'ün elektron çekme-itme etkisinden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen boyaların optik teknolojisi çalışmalarında kullanılabileceği öngörülmektedir.
- 5) Sentezlenen boyalar üzerinde asit ve baz etkileri, TFA ve piperidin kullanılarak incelendi. Titrasyon çalışmasında asit ve baza karşı herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.
- 6) Azoboyar ısısız kararlılık ve dayanıklılıklarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı ve elde edilen grafikler değerlendirildi. 100-150 °C herhangi bir su çıkışı gözlemlenmedi. **Azoboya5** substituentsiz (R=-H) olan azoboyar madde en yüksek Td (°C) sıcaklığında bozunmaktadır.
- 7) Şekil 6.1'de sentezlenen azoboyar maddelerin aynı çözücü içerisinde substituent etkisini daha iyi vurgulamak için çözücü içerisinde maksimum dalga boyuna karşılık

Hammett substituent sabiti grafiği çizilmiştir. Bu grafiğe göre en kuvvetli elektron çeken substitüente göre **azoboya4** –NO₂, **azoboya1** -CN ve **azoboya2** –COOH şeklinde metanol çözücüsü içerisinde en iyi etkiyi gösterdiği bulunmuştur. –F bağlı olan **azoboya3** ise Hammett substituent sabiti değeri 0,06 olduğu için grafikten sapma göstermiştir.



Şekil 6.1. Metanol çözücüsünde sentezlenen azoboyar maddelerin substituent etkisi

Sonuç olarak, tez kapsamında hedeflenen azoboyar maddelerin başarıyla sentezlenmesiyle kumarinin kromofor yapısı ve farklı elektron çekici substituentler içermesi boyanın koyu renkli ve yapılan kağıt testi neticesinde boyama özelliğine sahip olduğu görüldü. Ayrıca, titrasyon yapıldığında azoboyar maddelerin asidik ve bazik ortamda herhangi bir etkileşimi olmamasına rağmen zamana karşı yapılan asit baz çalışmalarında ise 2 saatin sonunda çok az etki ettiği görüldü. Bu özelliklerden dolayı, azo dispers boya karakterinde tekstil alanında kullanıma uygun karakterde olmasında öncü yapılar olabileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Seferoğlu, Z., Ertan, N., Hökelek, T., & Şahin, E. (2008). The synthesis, spectroscopic properties and crystal structure of novel, bis-hetarylazo disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 77(3), 614-625.

Arslan, Ö., Yalcin, E., Seferoğlu, N., Yaman, M., & Seferoğlu, Z. (2017). Molecular Structure Analysis and Spectroscopic Properties of Monoazo Disperse Dye From N, N-Dimethylaniline. *Gazi University Journal of Science*, 30(1), 175-186.

Şener, N. (2008). Yeni heterosiklik azoboyar maddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Travis, A. S. (1990). Perkin's mauve: ancestor of the organic chemical industry. *Technology and Culture*, 31(1), 51-82.

Morris, P. J., Travis, A. S. (1992). A history of the international dyestuff industry. *American Dyestuff Reporter*, 81, 59-59.

Maresca, A., Temperini, C., Vu, H., Pham, N. B., Poulsen, S. A., Scozzafava, A., Supuran, C. T. (2009). Non-zinc mediated inhibition of carbonic anhydrases: coumarins are a new class of suicide inhibitors. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8), 3057-3062.

Sethna, S.M.; Shah, N.M. 1945. "The Chemistry Of Coumarins", *Chemical Reviews*, 36,1-62.

Cohen, A. J. (1979). Critical review of the toxicology of coumarin with special reference to interspecies differences in metabolism and hepatotoxic response and their significance to man. *Food and Chemical Toxicology*. 17, 277-289.

Piller, N. B. (1975). A comparison of the effectiveness of some anti inflammatory drugs on thermal oedema. *British Journal of Experimental Pathology*, 56(6), 554-560.

Jain, P. K., and Joshi, H. (2012). Coumarin: chemical and pharmacological profile. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2(6), 236-240.

O'Kennedy, R., Thornes, R.D., "Coumarins Biology, Applications and Mode of Action", John Wiley & Sons Ltd., England, (1997)1-336.

Palmer, M.H., (1967). "Benzopyrylium Salts and Benzopyranones", The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds, Edward Arnold (Publishers), 9.

Bogdal, D., (1998). "Coumarins: Fast Synthesis by Knoevenagel Condensation Under Microwave Irradiation", Journal of Chemical Research-s, 8, , 468-469.

Budavari, S. (2000). The Merck Index (11th Edition). London Whitehouse Station, Nj: Merck Co., 365-367.

Perone, V. B. (1972). The natural occurrence and uses of the toxic coumarins. Microbial. Toxins, 8, 67-91

Lake, B. G. (1999). Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment. Food and Chemical Toxicology, 37, 423-453.

Ayati, A., Emami,S., Asadipour A., Shafiee, A., Foroumadi, A. (2015). Recent applications of 1,3-thiazole core structure in the identification of new lead compounds and drug discovery, European Journal of Medicinal Chemistry, 97, 699-718.

Deau, E., Dubouilh-Benard, C., Levacher, V., Besson, T. (2014). Microwave-assisted synthesis of novel N-(4-phenylthiazol-2-yl)-benzo [d] thiazole-, thiazolo [4, 5-b] pyridine-, thiazolo [5, 4-b] pyridine-and benzo [d] oxazole-2-carboximidamides inspired by marine topsentines and nortopsentines. Tetrahedron, 70(35), 5532-5540.

Frija, L. M., Pombeiro, A. J., Kopylovich, M. N. (2016). Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles. Coordination Chemistry Reviews, 308, 32-55.

Dawson, J.F. (1983) The structure and properties of disperse dyes in polyester coloration, J.Soc. Dyers Colour, 99, 183-191.

Dawson, J.F. (1978) Developments in disperse dyes, Rev. Prog. Coloration, 9, 25-35.

Dawson, J.F. (1984) Fifty years of disperse dyes, Rev. Prog. Coloration, 14, 90-97.

Weaver, M.A. Shuttleworth, L. (1982) Heterocyclic diazo components, Dyes and Pigments, 3(2,3), 81-121

Ayare, N. N., Ramugade, S. H., & Sekar, N. (2019). Photostable coumarin containing azo dyes with multifunctional property. *Dyes and pigments*, 163, 692-699.

Ayare, N. N., Sharma, S., Sonigara, K. K., Prasad, J., Soni, S. S., & Sekar, N. (2020). Synthesis and computational study of coumarin thiophene-based D- π -A azo bridge colorants for DSSC and NLOphoric application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112-466.

Kiani, M., Karami, B. (2015). Synthesis of Novel and Thermally Stable Water Insoluble Coumarin-based Azo Dyes via a Mild and Green Procedure. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(9), 756-760.

Jogi, P. S., Meshram, J., Sheikh, J., & Hadda, T. B. (2013). Synthesis, biopharmaceutical characterization, and antimicrobial study of novel azo dyes of 7-hydroxy-4-methylcoumarin. *Medicinal Chemistry Research*, 22(9), 4202-4210.

Karami, B., & Kiani, M. (2016). Application of 7-amino coumarins for the synthesis of novel and thermally stable water-insoluble azo-coumarin dyes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(1), 111-116.

Karami, B., & Kiani, M. (2016). Novel silica-supported molybdcic acid (SSMA): an efficient catalyst for the synthesis of new azo dyes. *Research on Chemical Intermediates*, 42(4), 3373-3383

Shreykar, M. R., & Sekar, N. (2016). Resonance induced proton transfer leading to NIR emission in coumarin thiazole hybrid dyes: Synthesis and DFT insights. *Tetrahedron Letters*, 57(37), 4174-4177.

Umape, P. G., Patil, V. S., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Gupta, V. D., Thate, A. B., & Sekar, N. (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(2), 291-298.

Fadda, A. A., & Elattar, K. M. (2012). Synthesis of novel azo disperse dyes derived from 4-aminoantipyrine and their applications to polyester fabrics. *Am. J. Org. Chem*, 2(3), 52-57.

Sudha, B. N., & Sastry, V. G. (2016). Synthesis and evaluation of novel coumarinyl thiazole azodyes as anti-bacterial and analgesic. *Int. J. Adv. Res*, 4(3), 1225-1232

Tahir, T., Ashfaq, M., Asghar, H., Shahzad, M. I., Tabassum, R., & Ashfaq, A. (2019). Medicinal Importance of Azo and Hippuric Acid Derivatives. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 19(9), 708-719.

Hamidian, H., Afrooz, M., & Fozooni, S. (2013). Synthesis of New 1, 3, 4-Thiadiazole Derivatives Containing of Morpholine Ring. *Asian Journal of Chemistry*, 25(1), 487.

Naouali, O., Mellah, B., Ternane, R., Baklouti, L., Hamdi, A., & Hamdi, N. (2018). Complexation and Extraction of Transition Metal Cations by New Azodyes: Synthesis, Structure Elucidation and Binding Properties. *Asian Journal of Chemistry*, 30(6). 1195-1200.

Hughes Hughes vd (1958) Hughes, E.D., Ingold, C.K. and Ridd, J.H. (1958) Nitrosation, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation, *J. Chem. Soc.*, 58-65

Hodgson, H.H. and Walker, J. (1933) The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction, *J. Chem. Soc.*, 382. 1620-1621.

Hodgson, H.H. and Walker, J. (1935) The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylenediamine, *J. Chem. Soc.*, 120. 530-536.

Zollinger, H. (1991) *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Werheim, New York, s 134.

Zhang, Y., Yan, Y., Xia, S., Wan, S., Steenwinkel, T., Medford, J., ... & Liu, H. (2020). Cell Membrane-Specific Fluorescent Probe Featuring Dual and Aggregation-Induced Emissions. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12(18), 20172-20179.

Erşatır, M., Yıldırım, M., Giray, E. S., & Yalın, S. Synthesis and antiproliferative evaluation of novel biheterocycles based on coumarin and 2-aminoselenophene-3-carbonitrile unit. 151(4), 625-636.

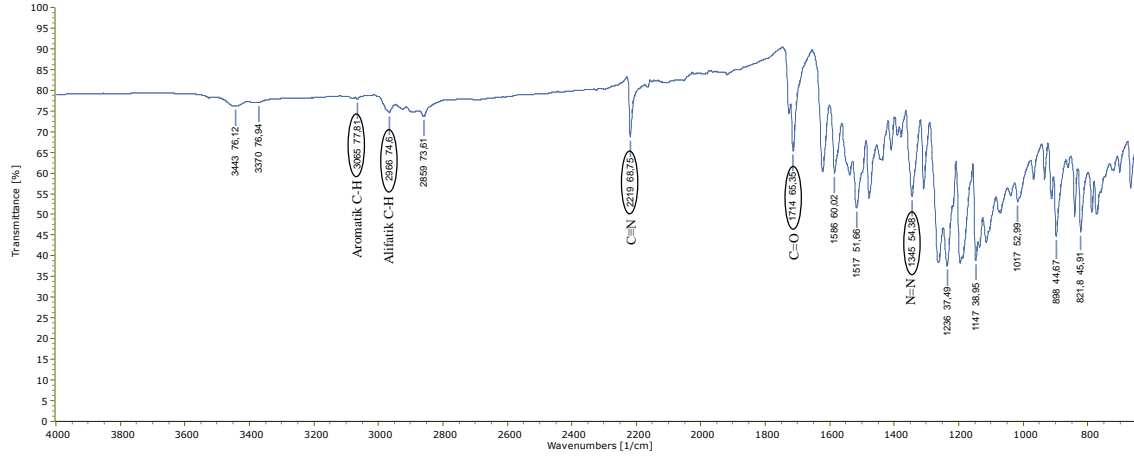
Ramulu, B. J., Chanda, T., Chowdhury, S., Nandi, G. C., & Singh, M. S. (2013). Organocatalyzed straightforward synthesis of highly fluorescent 3, 5-disubstituted 2, 6-dicyanoanilines via domino annulation of α -enolicdithioesters with malononitrile. RSC advances, 3(16), 5345-5349.

Guliyev, R. (2008). Rational design of ratiometric chemosensor via modulation of energy donor efficiency (Doctoral dissertation, Middle East Technical University).

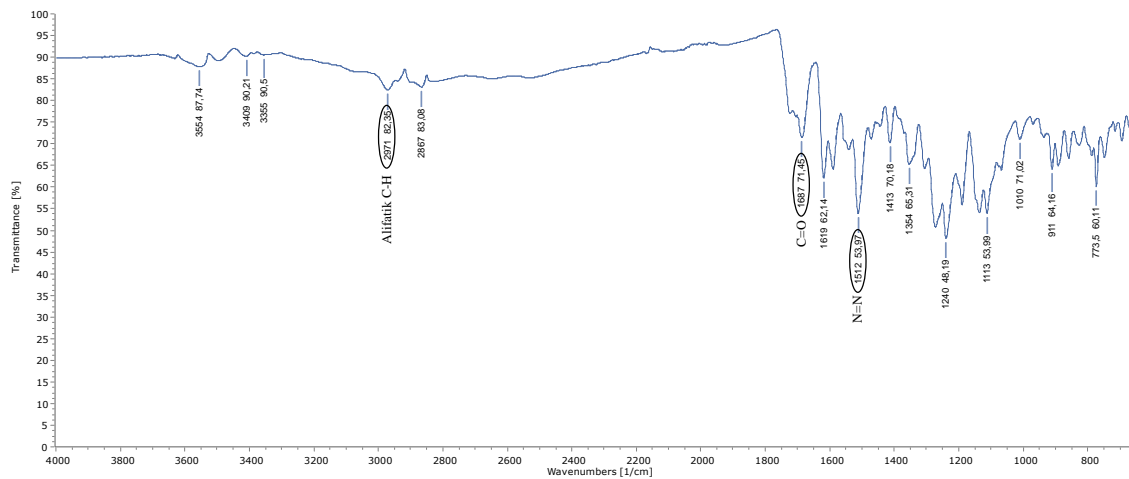
Valeur B., (2001). "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", Wiley-VCH, Weinheim. 477-531.

EK AÇIKLAMALAR

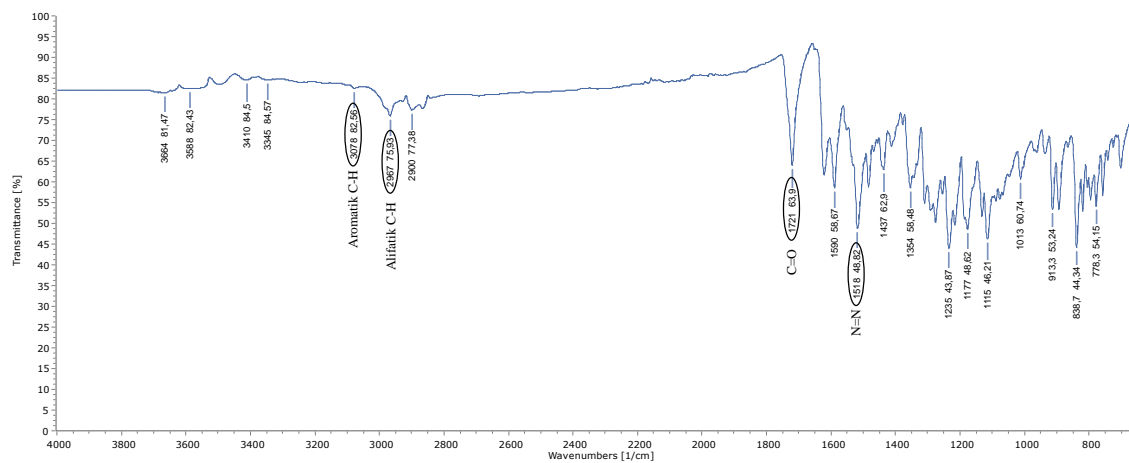
Ek Açıklama-A: FT-IR(ATR) Spektrumları



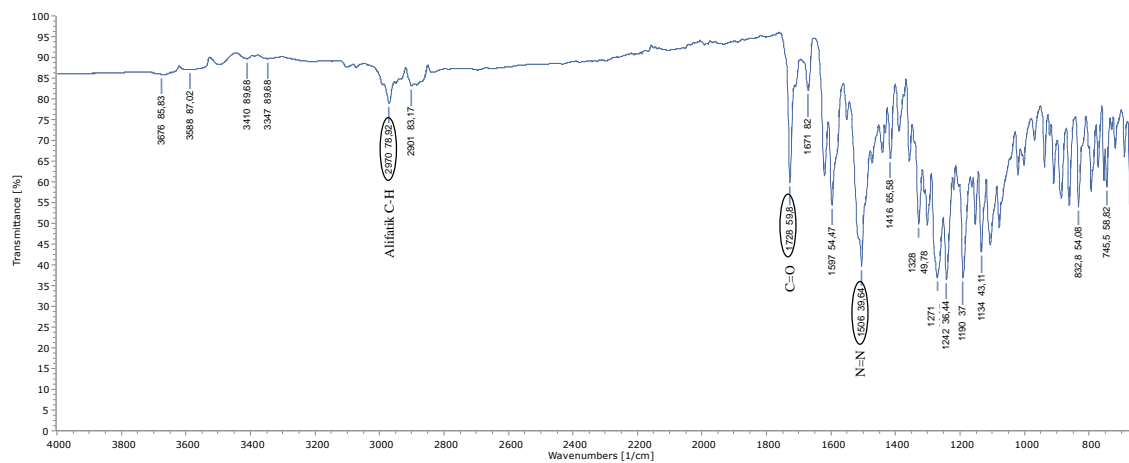
A1. (*E*)-4-((4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazenil)benzonitril **Azoboya1** FT-IR(ATR) Spektrumu



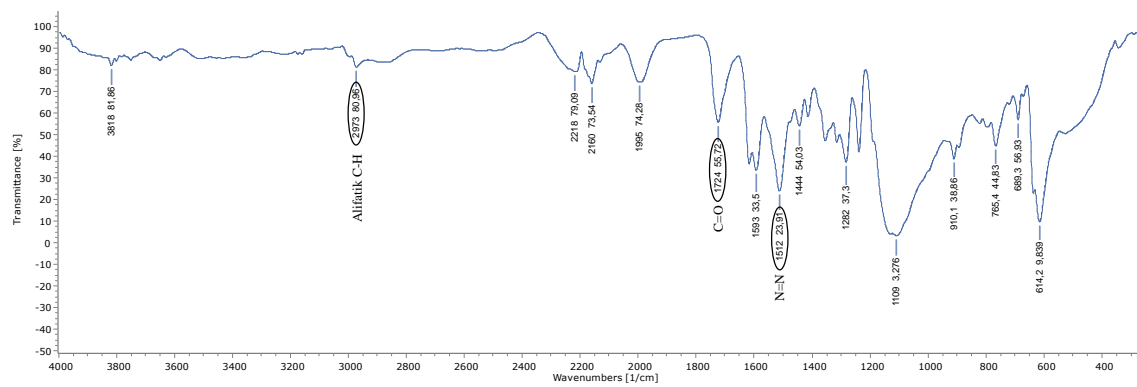
A2. (E)-4-((4-(7-(diethylamino)-2oxo-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazenil)benzoik asit **Azoboya2** FT-IR(ATR) Spektrumu



A3. (E)-7-(diethylamino)3-(5-((4-florofenil)diazenil)-2morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one **Azoboyaz3** FT-IR(ATR) Spektrumu

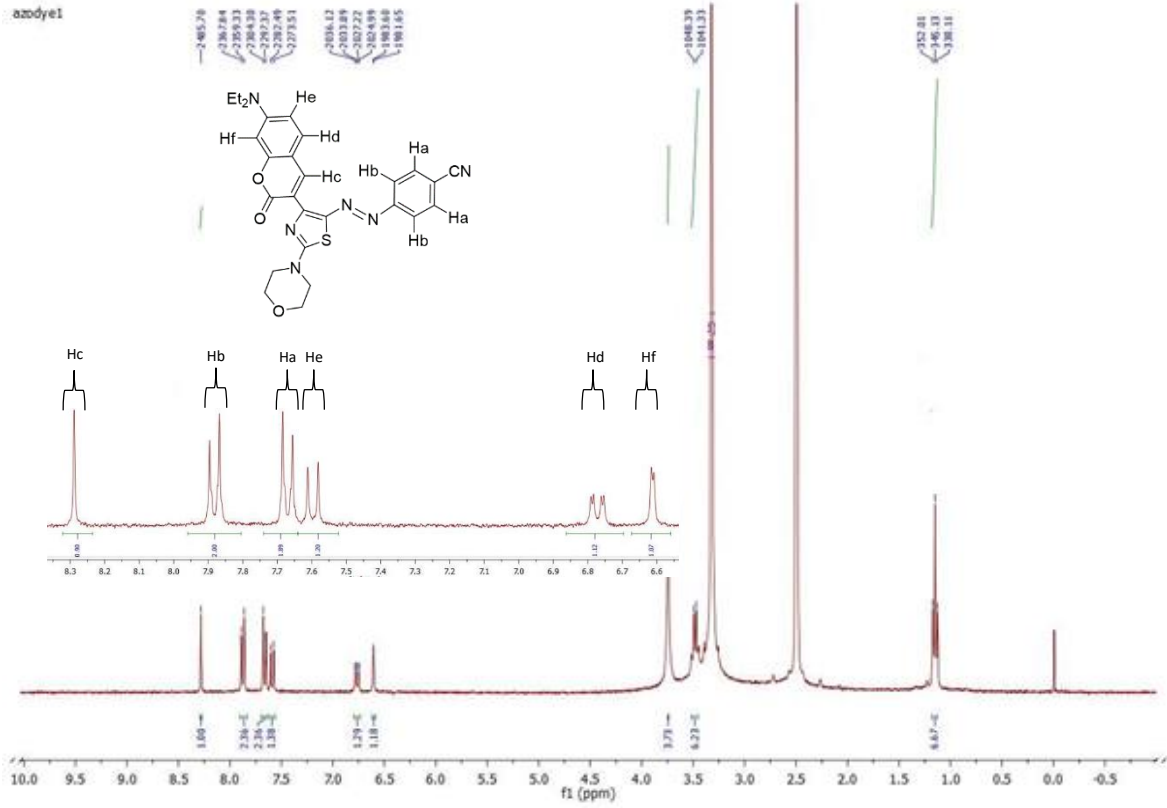


A4. (E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil) diazenil) tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one Azoboya⁴ FT-IR(ATR) Spektrumu

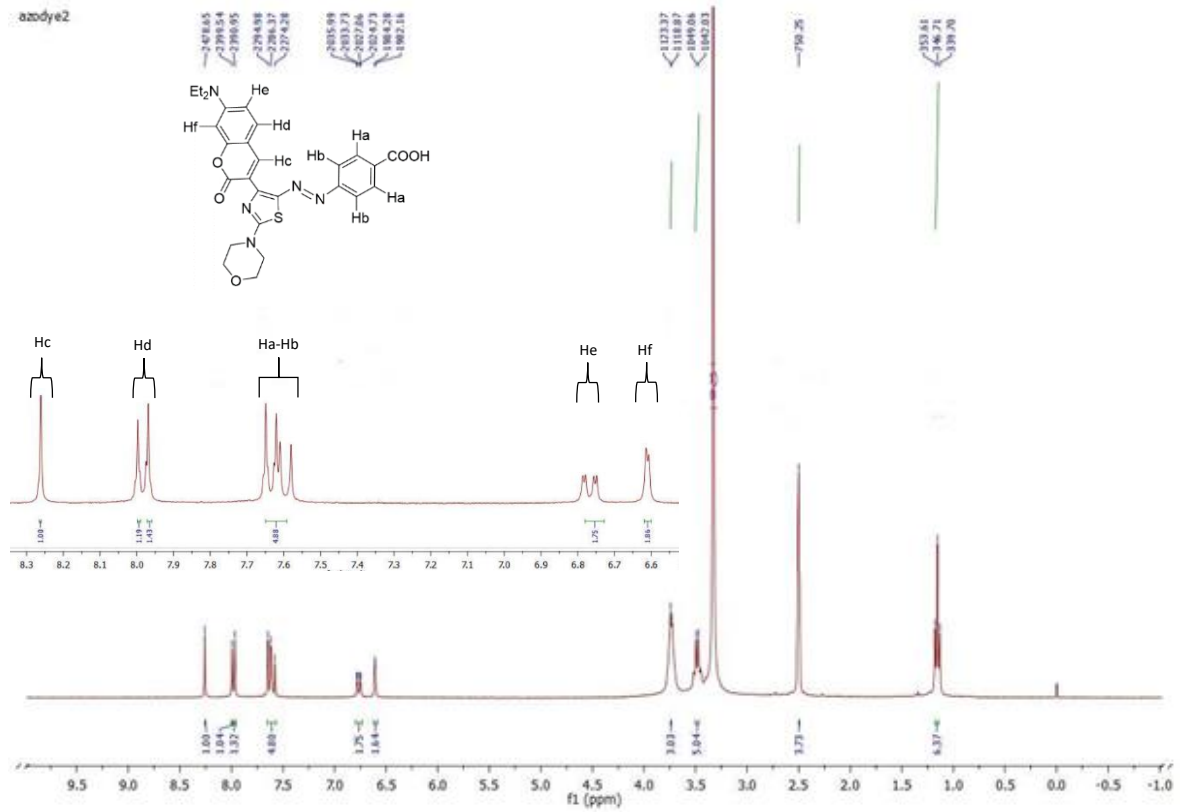


A5. ((E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one
Azoboya5 FT-IR(ATR) Spektrumu

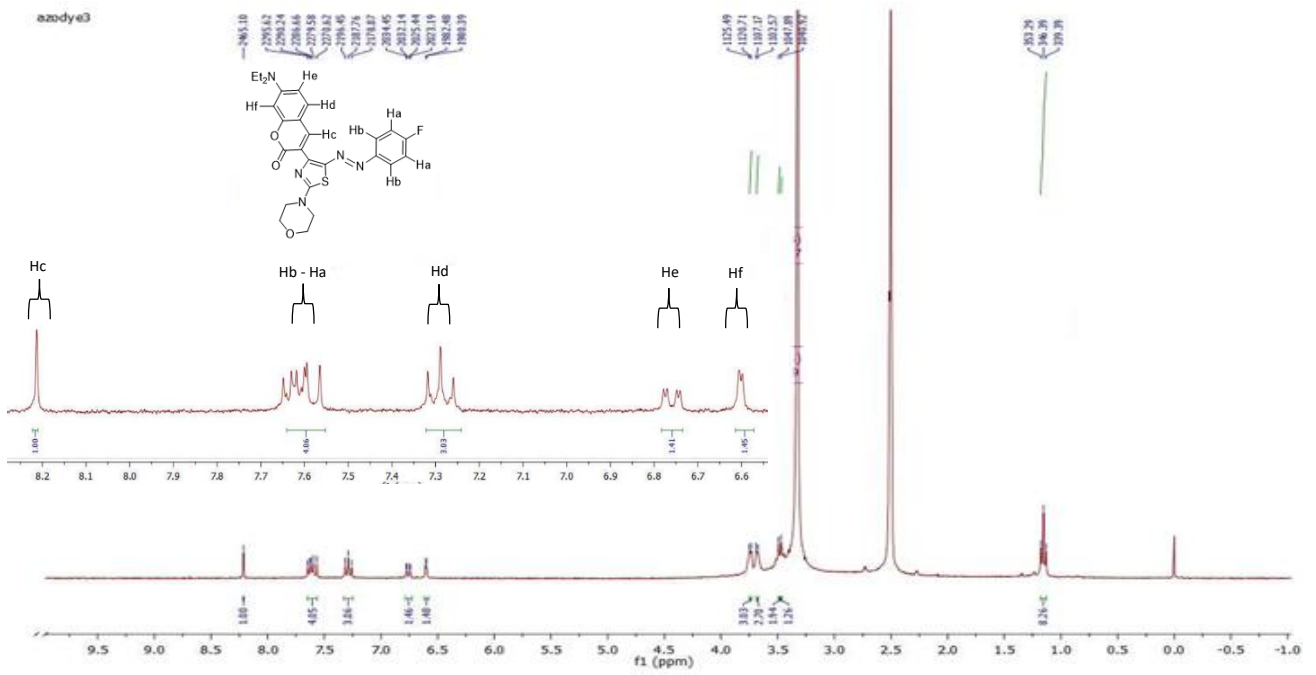
Ek Açıklama-B: $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



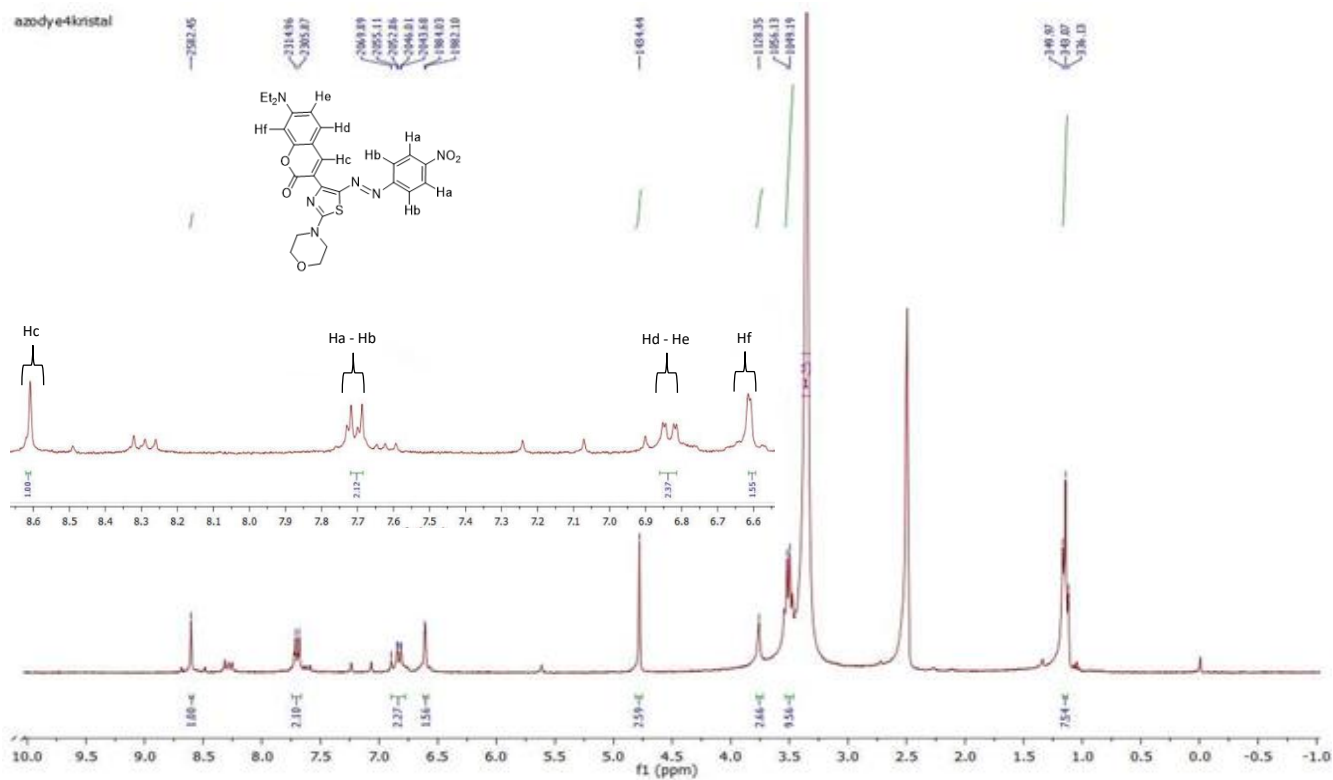
B1. (E)-4-((4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazetil)benzonitril **Azoboya1** $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu DMSO- d_6 çözücünde



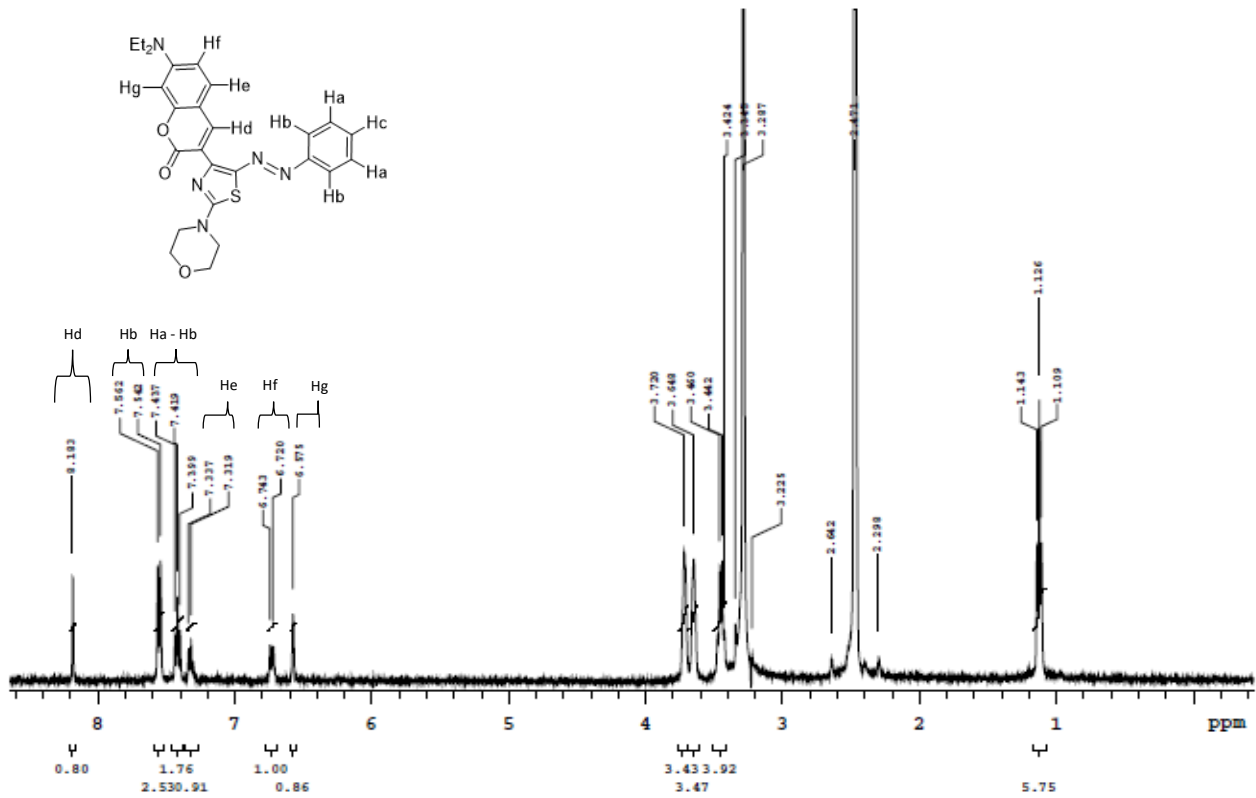
B2. (E)-4-((4-(7-(diethylamino)-2-oxo-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazenil)benzoik asit **Azoboya2** ¹H-NMR Spektrumu DMSO-*d*₆ çözücünde



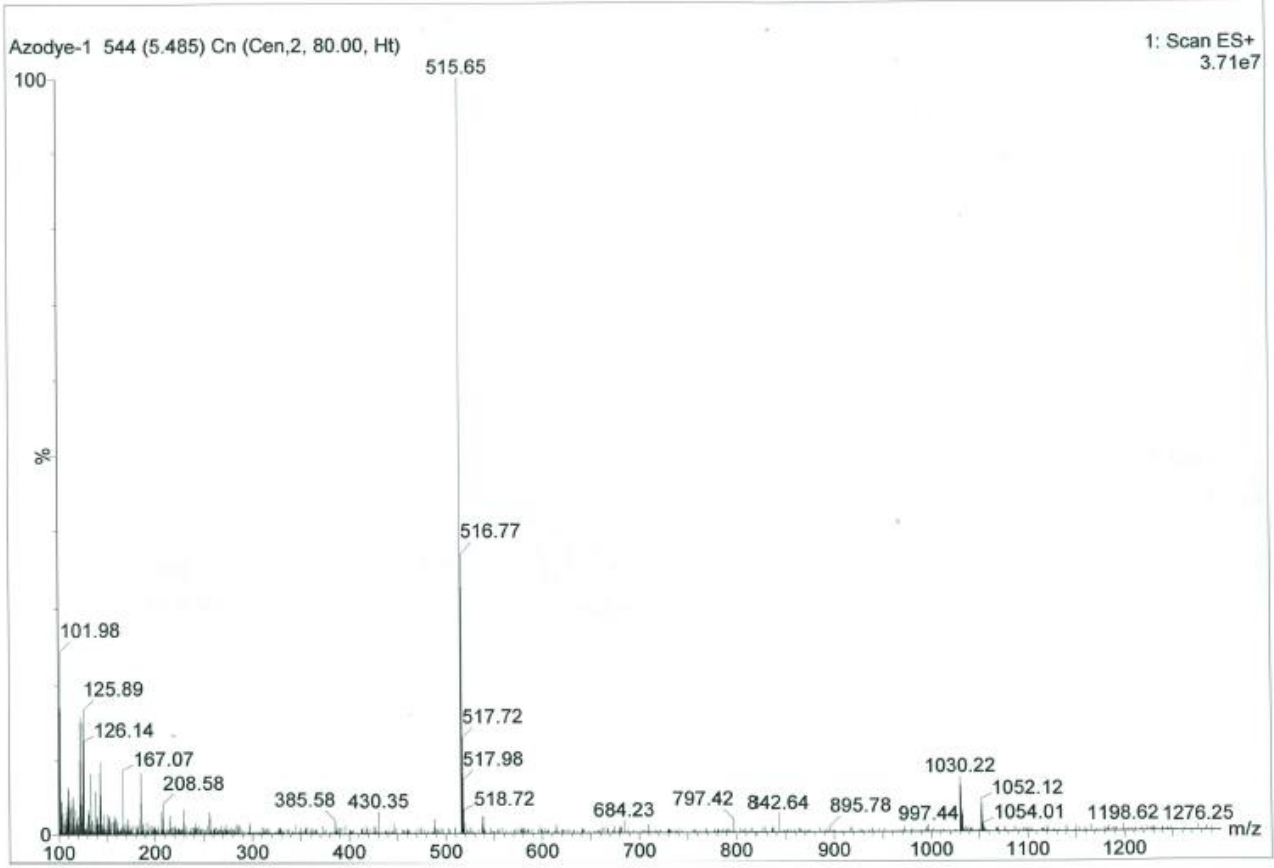
B3. (E)-7-(diethylamino)-3-(5-((4-fluorophenyl)diazenyl)-2-morpholinothiazol-4-yl)-2H-kromen-2-one **Azoboya3** ¹H-NMR Spektrumu DMSO-*d*₆ çözücünde



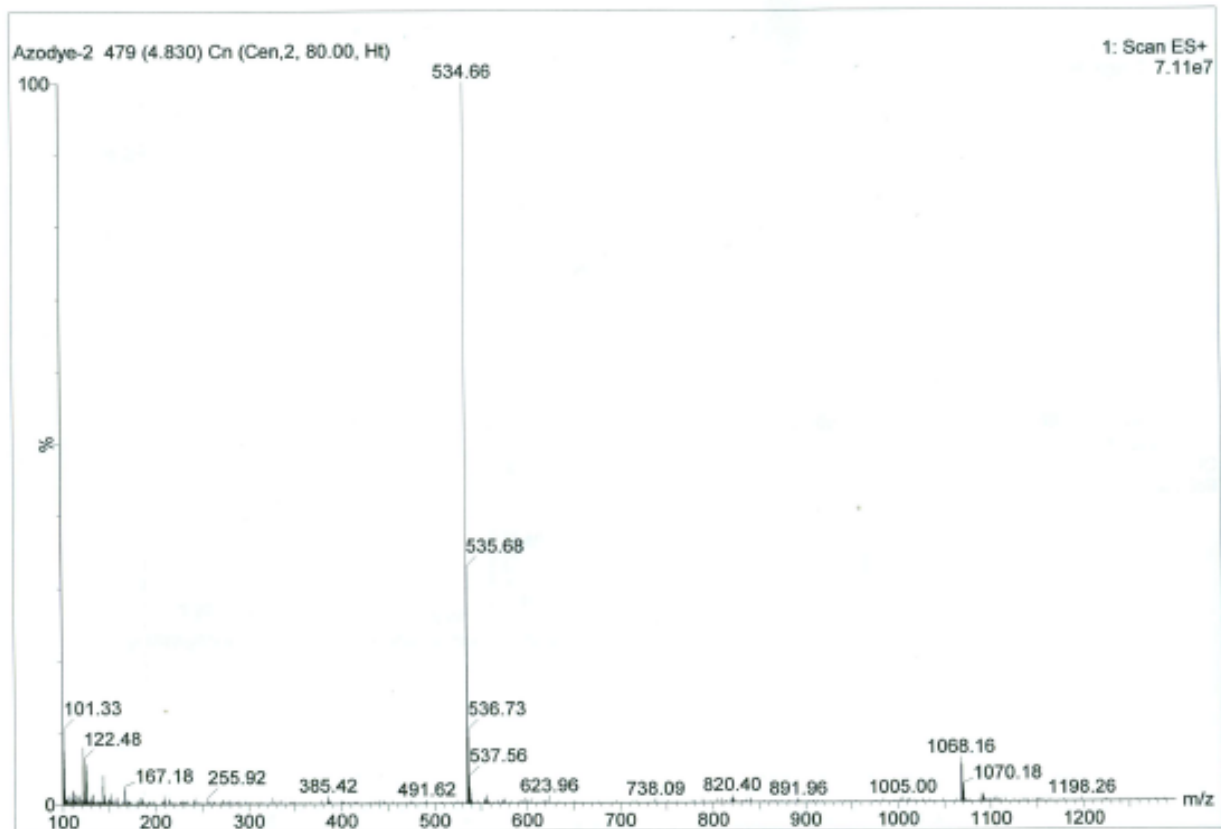
B4. (E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil)diazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one **Azoboya4** $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu DMSO- d_6 çözücünde



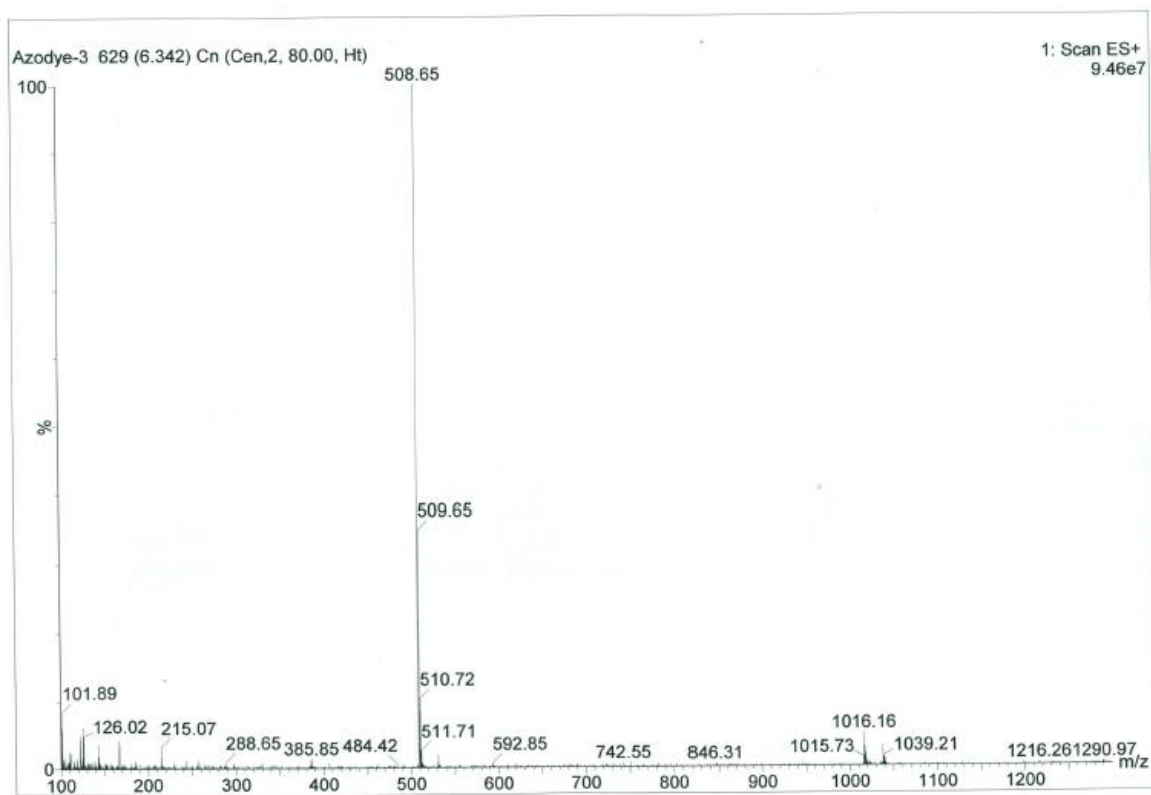
B5. ((E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one
Azoboya5 ¹H-NMR Spektrumu DMSO-*d*₆ çözücünde

Ek Açıklama-C: LC-MS Spektrumları

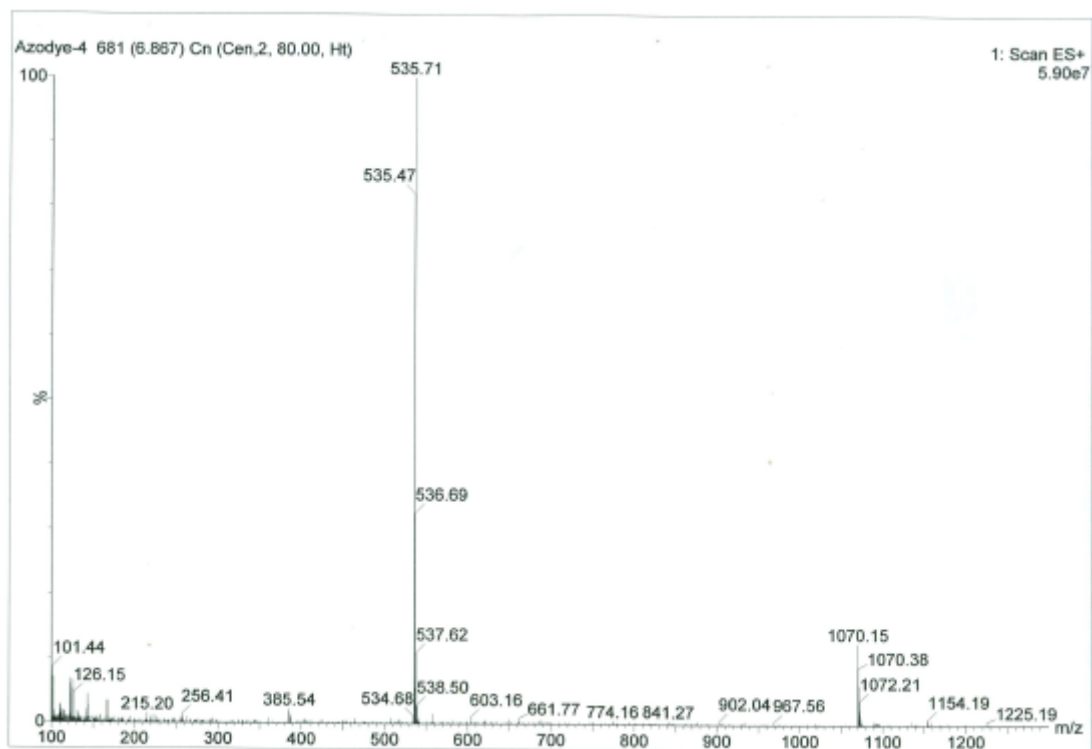
C1. (*E*)-4-((4-(7-(diethylamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-yl)-2-morfolintiyazol-5-yl)diazenil)benzonitril **Azoboya1** LC-MS Spektrumu



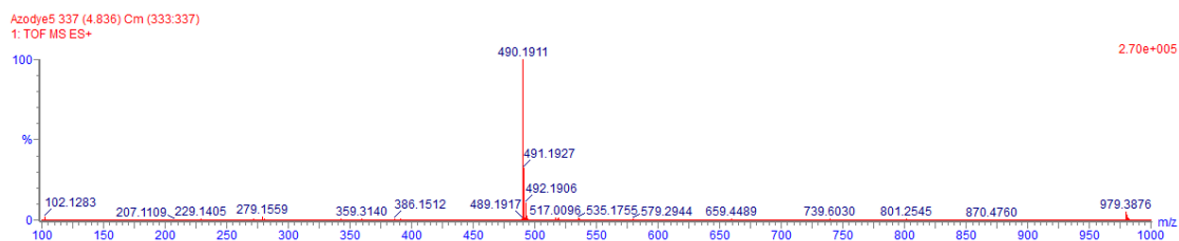
C2. (E)-4-((4-(7-(diethylamino)-2oxo-2H-kromen-3-yl)-2-morfolintiazol-5-yl)diazenil)benzoik asit **Azoboya2** LC-MS Spektrumu



C3. (E)-7-(diethylamino)3-(5-((4-florofenil) diazenil)-2morfolintiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one **Azoboya3** LC-MS Spektrumu



C4. (E)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolino-5-((4-nitrofenil) diazenil) tiyazol-4-yil)-2H-kromen-2-one **Azodye4** LC-MS Spektrumu



C5. [(*E*)-7-(diethylamino)-3-(2-morfolin-5-(fenildiazenil)tiyazol-4-yil)-2*H*-kromen-2-one]
Azoboya5 HR-MS Spektrumu