



**DİFENİLAMİN TEMELLİ YENİ AZO BOYAR MADDELERİN SENTEZİ
VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tuğçe AKSUNGUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2017

Tuğçe AKSUNGUR tarafından hazırlanan DİFENİLAMİN TEMELLİ YENİ AZO BOYAR MADDELERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Ebru AKTAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/08/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe AKSUNGUR

14/08/2017

DİFENİLAMİN TEMELLİ YENİ AZO BOYAR MADDELERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe AKSUNGUR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2017

ÖZET

Son yıllarda geleneksel tekstil uygulamalarının yanında azo boyar maddeler fonksiyonel boyar madde olarak da kullanılmaktadır. Özellikle donör-akseptör grupları içeren fonksiyonel azo boyar maddeler optik ve fotonik sistemlerde kullanım alanı bulmaktadır. Tez kapsamında sentezlenen boyar maddeler de içerdiği kuvvetli donör-akseptör grupları ile fonksiyonel boyar madde adaylarıdır. Sentezlenen azo boyar maddelerde elektron çeken sübtitüent içeren çeşitli anilin türevleri ile elektron veren *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin azo köprüsü birleştirilmiş ve molekül içi yük transferi (MYT) içeren farklı özelliklere sahip iki seri azo boyar madde sentezlenmiştir. Elde edilen boyar maddelerin yapıları Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB), ¹H, ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Kütle Spektroskopisi (MS) yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Tüm bileşiklerin farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri ve bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları üzerine asit-baz etkisi de incelenmiştir. Elde edilen UV-GB spektrumları bileşiklerin GB'de absorpsiyon maksimumuna ($\lambda_{maks.}$) sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca elde edilen boyar maddelerin aside karşı duyarlılık (asidokromik etki) çalışmaları UV-GB spektrofotometresi yöntemiyle diklorometan içerisinde spektrofotometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Son olarak tüm bileşiklerin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile ısısal kararlılıkları belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Azo boyar madde, Donör-akseptör, Fotofiziksel özellikler, UV-GB, Termal kararlılık
Sayfa Adedi : 120
Danışman : Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF
DIPHENYLAMINE BASED NEW AZO DYE

(Ph. D. Thesis)

Tuğçe AKSUNGUR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2017

ABSTRACT

In recent years, besides traditional textile applications, azo dyes are also used as functional dyes. Functional azo dyes, especially containing donor-acceptor groups, find use in optical and photonic systems. The dyes synthesized in the thesis also contain strong donor-acceptor groups and functional dyestuff candidates. Two series of azo dyestuffs have been synthesized with various aniline derivatives containing electron-withdrawing substituents in the synthesized azo dyes combined with electron-donating *N,N*-diphenylamine and *N*-methyldiphenylamine azo bridges and having different properties including intramolecular charge transfer (ICT). The structures of the obtained dyes were determined by Ultraviolet-Visible Region (UV-GB), ¹H, ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Mass Spectroscopy (MS) methods. The acid-base effect of all the compounds on the solvent's photodynamic properties with different dielectric constants and on the maximum absorption wavelength of the compounds were also investigated. The UV-Vis spectra obtained shows that the compounds have absorption maxima ($\lambda_{maks.}$) in GB. In addition, the acidic sensitivity (acidochromic effect) studies of the obtained dyes were determined by spectrophotometric titration method in dichloromethane by UV-Vis spectrophotometer method. Finally, thermal stability of all compounds was determined by Thermal Gravimetric Analysis (TGA).

Science Code : 20114

Key Words : Azo dye, Donor-acceptor, Photophysical properties, UV-Vis, Thermal stability

Page Number : 120

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaların yürütülmesi boyunca benden bilgisini, tecrübesini esirgemeyen, her zaman ve her konuda bana destek olan, bana güvenen, emek veren değerli danışman hocam Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Bilim adına yararlı bir birey olarak yetişmemde katkı sunan kıymetli Kimya Bölümü hocalarıma çok teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgisi ve yardımları ile bana destek olan değerli hocalarım Uzm. Burcu AYDIN, Araş. Gör. Ergin YALÇIN'a teşekkür ederim. Laboratuvardaki çalışmalarımda her an desteğini hissettiğim, her konuda bana yardımcı olan, fikir alışverişi yaptığım, aydınlattığım ve bilgilerinden yararlandığım Halil DUYAR, Yasmina BAYRAK, Vildan KORKMAZ, Ömer ASLAN, Ebru GÜLŞEN, Emine ÇATAL ve Ergin KELEŞ'e anlayışları ve arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Bundan dolayı TÜBİTAK ULAKBİM'e teşekkür ederim.

Son olarak, sevgilerini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve anlayışlarıyla bana her zaman destek olan, verdikleri emeklerle beni bugünlere getiren annem Döndü AKSUNGUR, babam Yaşar AKSUNGUR, ablalarım Yağmur ÖZTÜRK ve Gamze AKSUNGUR, kardeşim Arda Cemal AKSUNGUR'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Renklendiriciler	5
2.2. Renklendiricilerin Sınıflandırılması	5
2.3. Azo Boyar Maddeler	5
2.3.1. Geometrik izomerlik	7
2.3.2. Tautomerleşmeler.....	8
2.4. Azo Boyar Maddelerin Asit-Baz Özellikleri	9
2.5. Azo Boyar Maddelerin Geleneksel (Tekstil) Kullanımı Dışındaki Kullanım Alanları.....	10
2.6. Dispers Azo Boyar Maddelerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması	11
2.6.1. Karboksilik dispers azo boyar maddeler	11
2.7. Azo Boyar Maddelerin Sentezlerinde Kullanılan Kenetlenme Bileşikleri.....	12
2.7.1. Difenilamin	13
2.8. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi).....	15
2.9. Çalışmanın Amacı ve Hedefi.....	15
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	17
3.1. Araç ve Gereçler.....	17

	Sayfa
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	17
3.1.2. Kullanılan cihazlar	17
3.2. Yöntem	17
3.2.1. Diazolama tepkimeleri	18
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri	19
4. DENEYSEL KISIM	21
4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem	21
4.2. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması	21
4.3. Karbosiklik Aminlerden Sentezlenen Azo Boyar Maddeler	21
4.3.1. Bileşik I-1-6 ve II-1-6' nın yapı aydınlatma sonuçları	22
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5.1. Spektroskopik Özellikleri	29
5.1.1. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi	30
5.1.2. Elde edilen iki seri bileşiğin absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent etkisinin incelenmesi	48
6. BİLEŞİKLERİN ASİDOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASINA YÖNELİK GERÇEKLEŞTİRİLEN ÇALIŞMALAR	51
6.1. Asidokromik Özelliklerin Araştırılması	51
6.1.1. <i>N-N</i> -difenilamin ve <i>N</i> -metildifenilamin temelli azo boyar maddelerin asidokromik özelliklerin araştırılması	52
7. TEORİK ÇALIŞMALAR SONUCUNDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	59
8. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)	69
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	73
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	83

	Sayfa
EK-1. Bileşik I-1	84
EK-2. Bileşik I-2	86
EK-3. Bileşik I-3	89
EK-4. Bileşik I-4	92
EK-5. Bileşik I-5	95
EK-6. Bileşik I-6	98
EK-7. Bileşik II-1	101
EK-8. Bileşik II-2	105
EK-9. Bileşik II-3	108
EK-10. Bileşik II-4	111
EK-11. Bileşik II-5	114
EK-12. Bileşik II-6	117
ÖZGEÇMİŞ	120

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Karbosiklik aminlerden sentezlenen boyar maddelerin yapısal formülleri	31
Çizelge 5.2. Karbosiklik aminlerden elde edilen boyar maddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm)	31
Çizelge 6.1. Bileşiklerin DCM içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon dalga boyu değerleri (nm)	55
Çizelge 7.1. Bileşik I-1-6 molküllerinin gaz ve farklı çözücülerdeki azo ve hidrazon yapılarına ait toplam enerji (E), Gibbs serbest enerji (G) ve bağl enerji (ΔE ve ΔG) değerleri	60
Çizelge 7.2. Bileşik I-1-6 için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı($^{\circ}$) ve dihedral açı($^{\circ}$) değerleri	63
Çizelge 7.3. Bileşik I-1-6 ve II-1-6'ya ait α ve β azotundan protonlanmış yapıların gaz fazında toplam enerji ve bağl enerji değerleri.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Farklı oksokrom içeren monoazo boyar maddelerindeki renk farklılıkları .	7
Şekil 2.2. Monoazo boyar maddelerinde gözlenen E-Z izomerleşmesi (Fotokromizm)	7
Şekil 2.3. 8-hidroksikinolin türevi bileşiklere ait azo-hidrazon tautomerisi	8
Şekil 2.4. 4-aminoazobenzen bileşiğinin protonlanma dengeleri	9
Şekil 2.5. DMA bileşiğinin protonlanması.....	10
Şekil 2.6. Azo köprüsü içeren fonksiyonel boyar maddeler	11
Şekil 2.7. N,N-dialkilamino grubu içeren ticari karbosiklik dispers azo boyar maddeler; (A) CI Dispers Turuncu 1, (B) 4-fenilazo difenilamin (PDA)...	12
Şekil 2.8. Donör-akseptör grupları içeren bazı ticari fonksiyonel boyar maddeler	14
Şekil 2.9. OLED materyali olarak kullanılabilecek bileşiğin yapısı	15
Şekil 3.1. DMA bileşiğine ait diazonyum katyonunun oluşumu	18
Şekil 3.2. DMA bileşiğine ait kenetlenme mekanizması	19
Şekil 4.1. Karboksilik aminlerden elde edilen azo boyar madde genel sentez reaksiyonu	22
Şekil 4.2. (E)-1-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)etan-1-on (Bileşik I-1) yapısı	22
Şekil 4.3. (E)-2-okso-2-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)fenil)asetik asit (Bileşik I-2) yapısı.....	23
Şekil 4.4. (E)-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)benzonitril (Bileşik I-3) yapısı	23
Şekil 4.5. (E)-4-((4-(nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-4) yapısı	24
Şekil 4.6. (E)-4-((4-(klorofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-5) yapısı	24
Şekil 4.7. (E)-4-((4-(bromofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-6) yapısı	25
Şekil 4.8. (E)-1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etan-1-on (Bileşik II-1) yapısı.....	25
Şekil 4.9. (E)-2-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)-2-oksoasetik asit (Bileşik II-2) yapısı	26

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. (E)-4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)benzonitril (Bileşik II-3) yapısı	26
Şekil 4.11. (E)-N-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik II-4) yapısı...	27
Şekil 4.12. . (E)-4-((4-klorofenil)diazenil)-N-metil-N-fenilanilin (Bileşik II-5) yapısı	27
Şekil 4.13. (E)-4-((4-bromofenil)diazenil)-N-metil-N-fenilanilin (Bileşik II-6) yapısı	28
Şekil 5.1. Bileşiklerinin farklı çözücü ve pH değerlerinde bulunabilecekleri formlar	32
Şekil 5.2. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	33
Şekil 5.3. Bileşik I-1'e ait azo-hidrazon tautomerisinin genel yapısı	34
Şekil 5.4. Bileşik I-1'in DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 5.5. Bileşik I-1'in CHCl ₃ -d ₁ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 5.6. Bileşik I-1'e ait azonyum katyonunun genel yapısı.....	35
Şekil 5.7. Bileşik I-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	36
Şekil 5.8. Bileşik I-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	37
Şekil 5.9. Bileşik I-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	38
Şekil 5.10. Bileşik I-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	39
Şekil 5.11. Bileşik I-6'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	40
Şekil 5.12. Bileşik II-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	41
Şekil 5.13. Bileşik II-1'e ait azonyum-amonyum tautomeri.....	42
Şekil 5.14. Bileşik II-1'e ait E ve Z izomeri	42
Şekil 5.15. Bileşik II-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	43
Şekil 5.16. Bileşik II-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	44
Şekil 5.17. Bileşik II-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	45
Şekil 5.18. Bileşik II-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	46
Şekil 5.19. Bileşik II-6'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	47
Şekil 6.1. Asit titrasyonu ile meydana gelen azonyum iyonu ve renk değişimi	52
Şekil 6.2. Bileşik I-1-6 için TFA ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri; UV-GB absorpsiyon spektrumu	53

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3. Bileşik I-1-6 için TFA ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri; UV-GB absorpsiyon spektrumu	54
Şekil 6.4.. Bileşik I-1'e ait tersinirlik özelliğinin gösterimi	55
Şekil 6.5. Bileşik I-1-6 ait tersinirlik özelliğinin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile gösterimi.....	56
Şekil 6.6. Bileşik II-1-6 ait tersinirlik özelliğinin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile gösterimi.....	57
Şekil 7.1. Bileşik I-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar	62
Şekil 7.2. Bileşik II-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar	65
Şekil 7.3. Bileşik I-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar	67
Şekil 7.4. Bileşik II-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar	68
Şekil 8.1. Bileşik I-1-6 için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri	70
Şekil 8.2. Bileşik II-1-6 için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

a.u.

Atomik birim

b

birli

CHCl₃

Kloroform

CH₂Cl₂

Diklorometan

ç

çoklu

i

ikili

mL

Mililitre

µL

Mikrolitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

DMSO

Dimetilsülfoksit

EtOH

Etanol

Hac

Asetik asit

HRMS

High resolution mass spectrometry

(Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi)

LCMS

Liquid Chromatography Mass Spectrometry

(Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi)

MeOH

Metanol

NMR

Nükleer Magnetik Rezonans

TFA

Trifloroasetik asit

TGA

Termogravimetrik Analiz

UV-GB

Ultraviyole Görünür bölge

1. GİRİŞ

Renkler insan yaşamında önemli bir yere sahiptir. Yaşadıkları ortam, kıyafetleri, kullandıkları araç ve gereçleri renklendirerek renkleri yaşamlarında önemli bir merkeze koymuşlardır.

Boyar maddeler, boyama ve süslemede, teknolojideki yeni kullanım alanları ile insan hayatında ve kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir.

Boyar maddeler sentetik ve doğal boyar maddeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentetik boyar maddelere göre doğal boyar maddeler daha soluk renkler vermektedirler. Bu da kullanım alanlarını azaltmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı bu sınıf boyar maddeler örneğin tekstil alanında kullanılamaz. Ayrıca doğal boyar maddelerin elde edilmeleri zahmetli işlemler sonrasında olduğundan dolayı sentetik boyar maddelere daha çok ihtiyaç duyulmuştur.

İlk sentetik boyar maddeyi 1856 yılında William Henry Perkin sentezlemiştir. Perkin'in sentezlediği ilk sentetik boyar madde ile bilim adamlarının bu alana yönelmesi sağlanmıştır. Böylece sentetik boyar maddelerin sentezi ile farklı bir çalışma alanı oluşturulmuştur. *Indigo*, Adolph von Bayer tarafından ise 1880'de; ilk azo boyar madde olan *Bismark kahverengisi* ise Martius tarafından 1862'de sentezlenmiş ve üretilmeye başlanmıştır.

Boyar madde sentezi ve bu alana oldukça fazla ilgi duyulması ile boyar maddelerin boyama özellikleri dışında farklı kullanım alanlarında da kullanılması ile bir dönüm noktası oluşturulmuştur [1].

Boyar maddeler uygulama yöntemlerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır.

Boyar maddelerin Sınıflandırılması;

Kimyasal yapılarına göre,

Uygulama yöntemlerine göre,

Çözünürlüklerine göre,

Kimyasal Yapılarına Göre Boyar maddeler;

- Azo Boyar maddeler
- Nitro-nitroso boyar maddeleri;
- Sülfür (kükürt) boyar maddeleri,
- Polimetin boyar maddeleri;
- Arilmetin boyar maddeleri;
- Aza Annulen (Ftalosiyenin) boyar maddeleri;
- Karbonil boyar maddeleri;

Boyar maddeler içerisinde azo boyar maddeler oldukça önemli bir yere sahiptir. Bunun sebebi;

- Sentezlerinin kolay olması,
- Güçlü boyama özelliğine sahip olması,
- Sentezi için kullanılan reaktiflerin ucuz olması,
- Farklı renk aralıklarına sahip olmalarıdır [1].

Fonksiyonel boyar maddeler olarak bilinen azo boyar maddeler optik sistemler (NLO özelliklerinden dolayı), tekstil uygulamaları, fotokromik malzemeler ve birçok farklı alanlarda kullanıma sahiptir [2]. Deneysel uygulamaların yanında azo boyar maddeler ile ilgili teorik çalışmalar organik kimya ile ilgili alanlara oldukça önemli katkılar sağlamıştır. Bu nedenle azo boyar maddeleri, yapı-renk arasındaki ve yapı-etki arasındaki ilişkiyi kavramak, tautomeri ve asit-baz dengelerinin teorilerini denemek ve geliştirmek amacıyla yaygın olarak kullanımı söz konusudur [3].

Birçok ilaç, fonksiyonel malzeme ve biyoaktif bileşiklerin ana bileşenini oluşturan tiyazol ve tiyadiazol halkaları önemli heterosiklik bileşikler oluşturmaktadır [4-10]. Bazı vitamin, ilaç, protein ve enzim gibi doğal bileşikler yapısında tiyazol ve tiyadiazol halkası içermektedirler [11-12]. 2-Aminotiyazol ve 2-aminotiyadiazol ilaç formülasyonunun gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Bu halkaların türevlendirilmesiyle elde edilen bileşiklerin $-N=C-S-$ bağından kaynaklanan antibakteriyel [13-17], antifungal, [18-20], antimaleryal, anti-inflammatuar [21-24], antikanser [25-26], antidiyabetik [27] ve antihipertansiyon [28] herbisit, diüretik ve ağrı kesici gibi önemli farmakolojik ve biyolojik

aktiflikleri içermektedir [29-30]. Bu bileşiklerden elde edilen azo boyar maddeler optik parlaticılar, baskı sistemleri, optik bilgi depolayıcı sistemler, sıvı kristal ekranlar, lazerler, güneş enerjisinin dönüşümünü sağlayan sistemler, kemosensör ve boyar madde endüstrisi gibi çok geniş uygulama alanında dikkat çekerek kullanılmaktadırlar [31-33].

Bu doğrultuda sunulan tez kapsamında, diazo bileşeni olarak elektron çeken süstitüentler içeren anilin türevleri, kenetlenme bileşeni olarak da *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilaminin kullanıldığı yeni iki seri karboksilik mono azo boyar maddeleri sentezlenmiş ve yapıları $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spektroskopisi ve Kütle spektrometresi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. İki seri olarak elde edilen boyar maddelerin fotofiziksel özellikleri çeşitli çözücüler içerisinde ayrıntılı olarak incelenmiş ve asidokromik özellikleri diklorometan içerisinde belirlenmiştir. *N,N*-difenilamin kullanarak elde edilen azo boyar maddelerin hangi tautomerik yapıda daha kararlı olduğu çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak çeşitli çözücüler içerisinde araştırılmıştır. Ayrıca, boyar maddelerin optik sistemlerde kullanılma potansiyellerinin belirlenmesinde çok önemli bir parametre olan ısısal kararlılıkları için termal gravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır. Boyar maddelerin elde edilen tautomerik ve asidokromik özellikleri teorik hesaplamalarla açıklanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiriciler

Renklendiriciler genel anlamda, bir substrata uygulandıklarında, substrat üzerine gönderilen ışığın yansımaya ya da geçmesini seçimli olarak değiştirebilen maddelerdir.

Renklendiriciler kromofor denilen ve renkliliğe yol açan gruplar ile oksokrom denilen ve kromofor ile etkileşerek renk gücünün artmasına sebep olan grupları barındırmaktadırlar. Kromofor gruplara örnek olarak $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$ gibi gruplar örnek verilirken, oksokrom gruplara ise; $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}_2$, $-\text{NH}_2$ gibi gruplar örnek verilebilir [34].

2.2. Renklendiricilerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler boyar maddeler ve pigmentler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Boyar maddeler uygulandıkları substrat ile çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Boyar maddeler, tekstil sanayi dışında deri, saç, kozmetik, gıda alanlarında da renklendirme amacıyla kullanılan organik bileşiklerdir. Pigmentler ise çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan, koyu renkli kimyasal bileşiklerdir.

Bunlar daha çok baskı mürekkeplerinde ve plastiklerde kullanımı mevcuttur. Pigmentlerin organik ya da inorganik birçokörneği vardır ve organik pigmentler inorganik pigmentlere göre daha parlak ve dayanıklı olmasıyla bilinmektedirler. Organik pigmentlerin en önemli üyeleri arasında yer alan azo pigmentleri kırmızı, turuncu ve sarı renkler veren bileşiklerdir [2].

2.3. Azo Boyar Maddeler

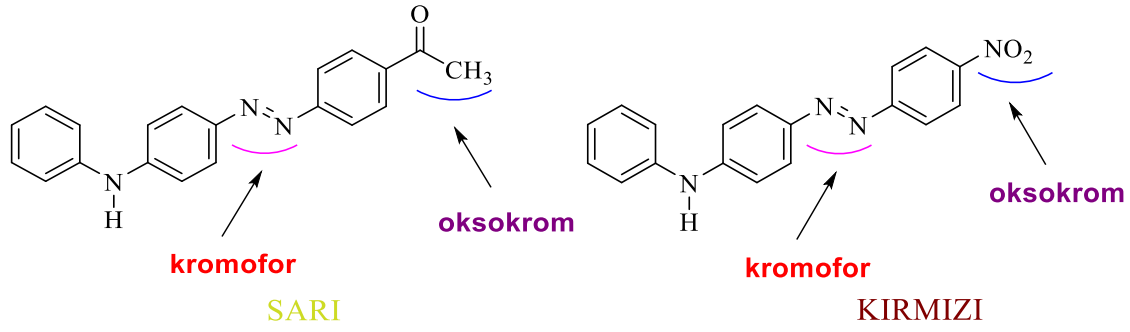
Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre yedi gruptan oluşmaktadır. En çok kullanım alanını ise azo grubuna sahip boyar maddeler olan azo boyar maddeler oluşturmaktadır. Özellikle son yıllarda doğal boyar maddelerin boyama özelliklerinin düşük olması sebebiyle sentetik boyar maddelere ilgi duyulmuştur. Özellikle son yıllarda doğal boyar maddelerin boyama güçlüklerinin düşük olması sentetik boyar maddelere olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Boyar madde içerisinde ise azo boyar maddeler kullanım

alanlarının fazla olması, birden fazla renk skalasına sahip olmaları, renk güçlerinin iyi olması, sentezi için kullanılacak tepkenlerin ucuz olması gibi sebeplerden dolayı en fazla kullanılan boyar maddeleri oluşturmaktadırlar. Azo boyar maddeler yapılarında $-N=N-$ grubu içeren boyar maddelerdir [34].

Azo boyar maddeler bir (monoazo), iki (diasazo ya da bisazo), üç (trisazo), dört (tetrakisazo) ya da daha fazla (poliazo) azo grubu ($-N=N-$) gibi farklı gruplar içeren renklendiricilerdir. Monoazo boyar maddeler dispers boyar maddelerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Azo boyar maddeler ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişmesine oldukça önemli katkılar sağlamışlardır. Bu yüzden azo boyar maddeleri renk ve yapı arasındaki ilişkiyi kavramak, tautomeri ve asit-baz dengelerinin teorilerinin denemek ve geliştirmek için oldukça çok kullanılır [1].

Azo renklendiricileri $-N=N-$ köprüsü barındıran bileşiklerdir. Genellikle, bu renklendiricilerdeki aromatik halka, iki alkil grubu yada bir aromatik bir alkil grubu azo köprüsü ile bağlıdır. Azo boyar maddelerin büyük bir çoğunluğunu yapısında tek azo grubu içeren monoazo boyar maddeler oluşturmaktadır. Bu nedenle azo renklendiricilerin kullanımı yaygındır [34].

Yapılarında $-COOH$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-COCH_3$, $-CN$ gibi gruplar bulunan azo boyar maddelerin erime noktası, renk, farklı çözücülerdeki çözünürlükleri farklılık göstermektedir. Örneğin; oksokrom grup olan $-COCH_3$ ile $-NO_2$ grupları içeren boyarmaddeler renk açısından incelendiğinde $-COCH_3$ grubu içeren boyar maddenin renginin turuncu, $-NO_2$ grubu içeren boyar maddenin renginin koyu kırmızı olduğu görülmüştür. Azobenzenin bir türevi olan p-amino azobenzen sarı renkli basit bir azo boyar maddedir. Bu boyar maddedeki oksokrom grup $-NH_2$, kromofor grup ise $-N=N-$ grubudur.

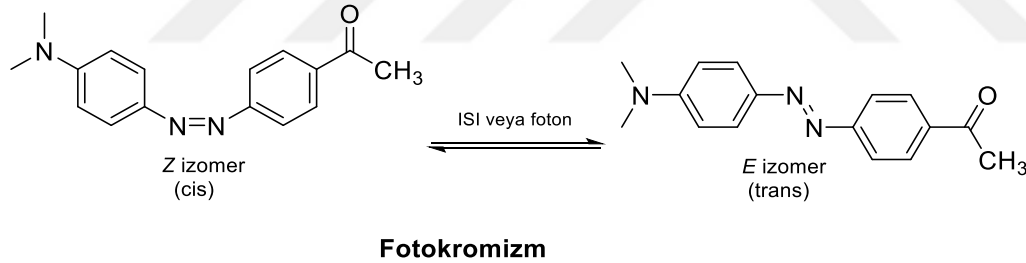


Şekil 2.1. Farklı oksokrom içeren monoazo boyar maddelerindeki renk farklılıkları [35]

Azo boyar maddelerinde geometrik izomerlik ve tautomeri olmak üzere iki çeşit izomerlik görülmektedir.

2.3.1. Geometrik izomerlik

Azo boyar maddelerinde, geometrik izomerlik $-N=N-$ köprüsündeki π bağından dolayı dönme engeline sahip olması nedeniyle meydana gelmektedir.



Şekil 2.2. Monoazo boyar maddelerinde gözlenen *E-Z* izomerleşmesi (Fotokromizm)

Azo boyar maddeleri çoğunlukla sterik engelin az olduğu, termodinamik olarak daha kararlı olan *E*-izomeri şeklinde bulunmak isterler. Ancak boyar maddeye dışarıdan bir etki yapıldığında (UV ışığına maruz bırakmak veya ısı vb.), *E*-izomerinin *Z*-izomerine dönüşebildiği gözlenmiştir. Bu olaya fotokromizm denir. *E* ve *Z* izomerlerinin farklı yönelimlere sahip olması ile farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilmektedir. Bu özellik bazı kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Örneğin; tekstilde kullanılan *E*-izomerine sahip bir boyar maddeye dışarıdan bir etki uygulandığında *Z*-izomerine dönüşerek mevcut renginde değişim meydana gelerek, kullanım alanını olumsuz etkilemektedir. Fakat bu dönüşüm fotokromik malzemelerin elde edilmesinde avantaj sağlayabilir.

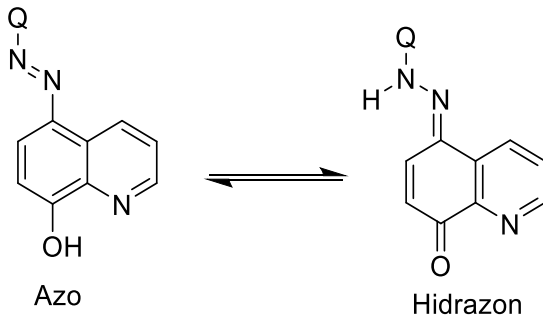
2.3.2. Tautomerleşmeler

Bir yapıda H^+ 'nın (proton) göç ederek (yer değiştirme) denge halinde olan iki farklı yapı oluşturmaya tautomeri denir. Azo grubu içeren boyar maddelerde genellikle proton tautomerisi gözlenmektedir. Proton genellikle göç ederken heteroatom olan O, S, N gibi atomları seçer. Heteroatomlardaki proton ile yer değiştirme meydana gelir. Azo boyar maddelerde içerdikleri gruplara göre ($-NH_2$, $-OH$ gibi) amino-imino, keto-enol, azo-hidrazongibi tautomeriler gözlenebilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen boyar maddelerin azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterme potansiyelleri bulunmaktadır [36-37].

Azo-hidrazon tautomerleşmesi

Amino ve hidroksil grubu içeren azo boyar maddelerde azo-hidrazon tautomerisi gözlenmektedir. Azo formunun kararlılığının hidrazon formuna göre düşük olduğu bazı çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Azo formunun hidrazon formuna göre kararlı olduğu deneysel çalışmalar ve teorik hesaplamalarla ortaya konulmuştur [38-39].

Azo boyar maddelerde neden kararlı tautomerik formun belirlenmesi önemlidir? Örneğin sentezlenen bir boyar madde azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilir. Elde edilen tautomerik formların renkleri, erime ve kaynama noktaları, absorpsiyon maksimumları farklılık göstermektedir. İki formun farklılık göstermesinden dolayı boyar maddelerin kullanım alanı için özellikle tekstil sanayinde tek formda bulunması istenmektedir.



Şekil 2.3. 8-hidroksikinolin türevi bileşiklereait azo-hidrazon tautomerisi [40]

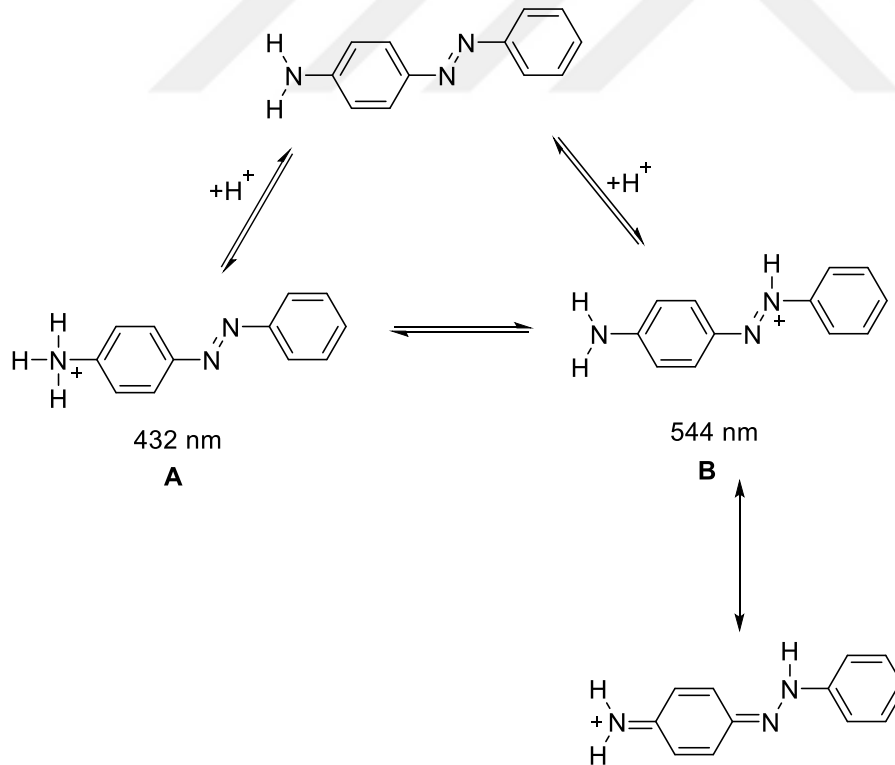
Azo boyar madde üzerine çözücü etkisi çalışmalarında, polar çözücülerin hidrazon formunu baskın hale getirdiği, polarite düştükçe azo formunu baskın hale getirdiği gözlenmiştir. Azo boyar maddeye bağlı gruplar göz önünde bulundurulduğunda yapılan

çalışmalar, elektron çeken grupların hidrazon formunu, elektron veren grupların ise azo formunu baskın hale getirdiğini göstermiştir [41].

2.4. Azo Boyar Maddelerin Asit-Baz Özellikleri

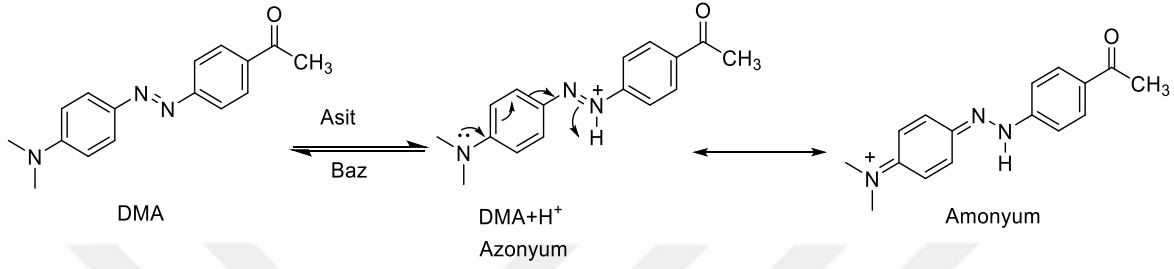
Azo boyar maddeler sahip oldukları değişik fonksiyonel gruplara ve sübstitüentlere bağlı olarak asit-baz özelliği göstermektedirler. Bu özellikler azo boyar maddelerin kullanım alanları için çok önemlidir. Çünkü azo boyar maddelerin konjuge asit ve bazları farklı renklerde gözle görülebilir bir değişime sebep olmaktadır. Azo boyar maddelerde gözlenen bu değişimden yararlanılarak azo boyar maddelerin *pH* indikatörü olarak kullanılma potansiyelleri bulunmaktadır.

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden (B) hem de amino grubundan (A) protonlanabilmektedir [42].



Şekil 2.4. 4-aminoazobenzen bileşiğinin protonlanma dengeleri [43]

Absorpsiyon maksimumunun daha uzun dalga boyuna kayma sebebi azo grubu üzerindeki β azotunun protonlanması sonucunda oluşan azonyum formunda görülen molekül içi yük transferidir (MYT). Aynı zamanda serbest azotun protonlanması ile oluşan katyonik yapıya amonyum formu denmektedir. Azonyum formu amonyum formu ile rezonans denge halindedir.



Şekil 2.5. DMA bileşiğinin protonlanması [44]

2.5. Azo Boyar Maddelerin Geleneksel (Tekstil) Kullanımı Dışındaki Kullanım Alanları

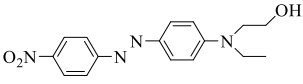
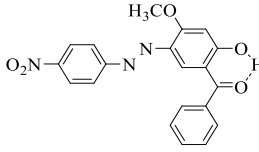
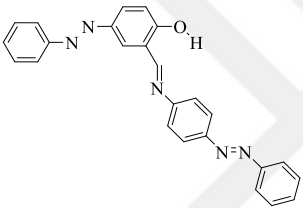
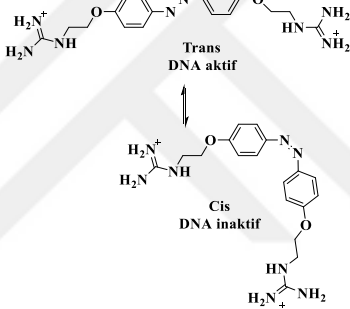
Dispers azo boyar maddeler, hidrofobik, sentetik, selüloz asetat ve poliester elyaf boyamada kullanılmaktadır. Suda çözünürlükleri az olması sebebiyle sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanabilmektedirler.

Aynı zamanda boyar maddeler arasında azo boyar maddeler teorik çalışmalarda en fazla kullanılan boyar maddelerdir.

Azo boyar maddeleri ile ilgili teorik çalışmalar ile ilaç, kozmetik, gıda, optik malzemeler, tıbbi görüntüleme sistemleri, kemoterapi gibi alanlarda oldukça önemli katkılar sağlanmıştır. Bu nedenle azo boyar maddeleri, renk ile yapıyı ve etki ile yapı arasındaki ilişkiyi kavramak, tautomerleşme, fotokromizm, termokromizm ve asit-baz dengelerinin teorilerini çalışmak ve geliştirmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Son yıllarda geleneksel (tekstil, polimer yüzeyi kaplaması vb.) uygulamalarının dışında yeni gelişen alanlarda yüksek teknoloji uygulamaları için azo boyar maddeler sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek teknolojinin temelinde opto-elektronik, elektronik malzemeler, görüntüleme teknolojisi, biyoteknoloji, anti-kanser tedavisi, kemosensörler gibi geniş kapsamlı uygulama alanları bulunmaktadır [45]. Azo kromoforunu (-N=N-) içeren boyar

maddeler tekstil uygulamalarının yanında ısısal ve fotokimyasal izomerleşme (fotokromizm) gösterdiklerinden fotokromik malzemelerde ve moleküler anahtarlarda, gıda alanında, görüntüleme sistemlerinde, optik sistemlerde (özellikle NLO özelliklerinden dolayı) vb. kullanılmaktadırlar (Şekil 2.6.). Bu kromoforu içeren boyar maddelerin en önemli avantajları; yüksek ısısal kararlılık, kolay ve ucuz sentez yöntemleriyle elde edilebilme ve amaca göre kolay türevlendirilebilmedir [41, 46].

 DR-1 C.I. Dispers Kirmizi 1 NLO Kromoforu	 pH duyarlı kemosensör
 Anyon kemosensörü	 Fotokontrollü DNA interklatörü

Şekil 2.6. Azo köprüsü içeren fonksiyonel boyar maddeler

2.6. Dispers Azo Boyar Maddelerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması

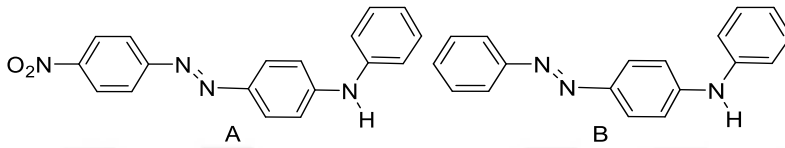
Dispers azo boyar maddeler yapılarına göre; karboksiklik ve heterosiklik azo boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Bu tez çalışmasında ise sentezlenen boyar maddeler karboksilik boyar madde sınıfına girmektedir.

2.6.1. Karboksilik dispers azo boyar maddeler

Karboksiklik dispers azo boyar maddelerin sentezinde amin olarak anilin türevleri oldukça fazla kullanılmaktadır. Tercih sebebi maliyetinin düşük olmasıdır. Genellikle sarı-turuncu-kırmızı renk aralığında bulunurlar.

Yapılan son çalışmalarda, yapısında elektron veren-elektron çeken gruplar içeren karboksilik azo boyar maddelerde, π konjuge sistemindeki delokalizasyon bu gruplar ile kuvvetlendirilerek iyi renk tonlarında boyama sağlanmıştır.

Sonuçta λ_{mak} değerinde bir batokromik kayma olur ve bu kayma ϵ değerlerinde de bir artış olmasına yol açar. Böylece moleküller arası yük transfer karakteri (MYT) de bir artış gözlenmektedir [45].



Şekil 2.7. *N,N*-dialkilamino grubu içeren ticari karbosiklik dispers azo boyar maddeler; (A) CI Dispers Turuncu 1, (B) 4-fenilazo difenilamin (PDA)

Önceki çalışmalarda elektron veren-elektron çeken (donör-akseptör) sistemlerin daha iyi anlaşılması amacıyla sübstitüe fenilazo boyar maddelerinin absorpsiyon maksimumlarını teorik olarak hesaplanmış ve bu hesaplamalar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Oluşturulan seriler sayesinde karbosiklik türevleri için sübstitüent etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir [41].

2.7. Azo Boyar Maddelerin Sentezlerinde Kullanılan Kenetlenme Bileşikleri

Azo boyar maddelerinin sentezinde kenetleme bileşeni olarak genellikle *N,N*-dialkilsübstitüe anilin türevlerinin kullanımı oldukça fazladır. Bunun sebebi, *N,N*-dialkil sübstitüe anilin türevlerinin elektron sağlayıcı (donör) grup olarak kullanılmasıdır. Bu grubun halkaya farklı konumlarda bağlanması ile renk üzerine değişimler meydana gelmiştir [47].

2-hidroksi-1,4-naftakinon antikanserojen etki gösteren bir bileşik olması nedeniyle kenetlenme bileşeni olarak seçilmiş ve bir seri karbosiklik azo boyar madde sentezlenmiştir [48].

Literatürde ayrıca naftalen, antrakinin, naftakinon ve indandion gibi bileşiklerin kenetlenme bileşeni olarak kullanılması ile elde edilen karbosiklik boyar maddeler de bulunmaktadır [49].

Kenetlenme bileşenleri olarak indol [50], pirazolon [51], piridon [52,53], kinolin [40] türevlerinin kullanıldığı azo boyar maddelerine ait oldukça fazla çalışma mevcuttur. Bu bileşikler ile heterosiklik azo boyar maddeler elde edilmiştir. Elde edilen heterosiklik boyar maddeler karboksilik boyar maddeler ile karşılaştırılmış, heterosiklik boyar maddelerin daha parlak renkler sağladığı, daha iyi haslık değerlerine sahip olduğu ve $\lambda_{\text{mak.}}$ değerlerinin daha batokromik bölgeye kaydığını belirlenmiştir [2].

Tez kapsamındaki boyar maddelerin sentezinde kenetleme bileşenleri olarak *N,N*-Difenilamin ve *N*-metildifenilamin kullanılmıştır.

2.7.1. Difenilamin

Boyar maddeler içerdikleri kromofor ve oksokrom gruplarının farklılaşması ile değişik alanlarda kullanılabilir. Azo kromoforunu ($-N=N-$) içeren boyar maddeler tekstil uygulamalarının yanında ısısal ve fotokimyasal izomerleşme gösterdiklerinden dolayı fotokromik malzemelerde ve moleküler anahtarlarda, gıda alanında, görüntüleme sistemlerinde, NLO sistemlerinde vb. alanlarda kullanılmaktadır.

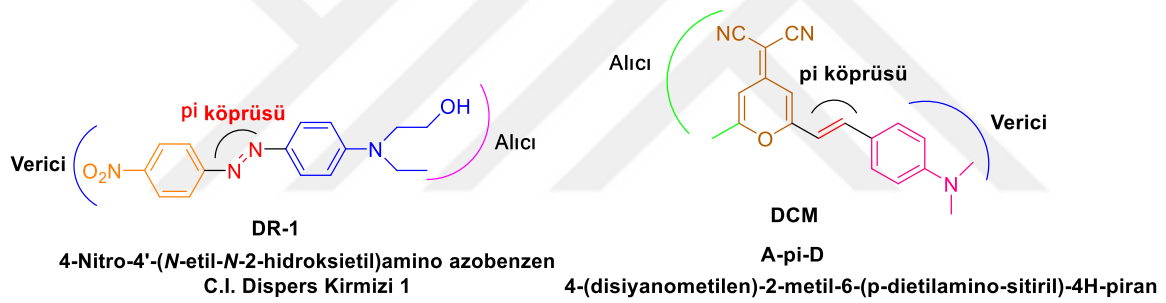
Azo, mono/dimetin ve polimetin kromoforunu ($-HC=$, $-HC=CH-$, $(-HC=CH-)_{n=1,2,3}$) içeren moleküller NLO özelliklerinin yanı sıra donör/akseptör sistemlerinde fonksiyonel boyar madde, organik ışık yayan sistemlerde emisyon malzemesi (OLED), biyolojik moleküllerde floresans uç (prob), boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) duyarlaştırıcı ve kemosensör olarak işlev görmektedir [54-59].

Donör-akseptör sistemlerinde molekül içi yük transferinin (MYT) sağlanması için iyi elektron verici ve iyi elektron çekici grupların ana bileşik içerisinde bulunması gerekir. Düzlemsel olmayan özelliği nedeniyle donör olarak trifenilamin, *N,N*-difenilamin, *N,N*-dimetilamin vb. moleküller tercih edilmektedir.

Vishnumurthy ve diğerleri, *N,N*-difenilamin taşıyan verici-alıcı (donör-akseptör) tipi konjüge bir dizi polimeri, Wittig kondenzasyon tekniği ile sentezlemiştir. Azot atmosferinde yaklaşık 325 °C başlangıç bozunma sıcaklığı ile iyi termal stabilite sergilediğisaptanmıştır. Ayrıca yüksek molekül içi yük transferi ile NLO sistemlerinde kullanılabilme imkanına sahip bileşikler elde edilmiştir. Ana polimer zinciri boyunca alternatif elektron-alıcı ve elektron

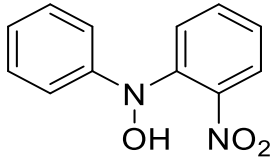
verici (donör-akseptör) birimlerin bir araya getirilmesi ile esas olarak hiperpolarize edilebilirliğin artırılması nedeniyle NLO özelliklerini önemli ölçüde artırmak çalışmanın diğer bir amacıdır. Polimer sistemleri, önemli fiziksel ve fotofiziksel özelliklerin ayarlanmasına izin veren farklı heterosiklik sistemler ile uyarlandığında istenilen optik özellikler elde edilmiştir [60].

Donör-akseptör sistemlerinde molekül içi yük transferi (MYT) için iyi bir elektron verici olan ve doğrusal olmayan özelliği nedeniyle de donör olarak davranan trifenilamin tercih edilmektedir. Bu özelliği nedeniyle de trifenilamin içeren donör-akseptör bileşikler, görüntüleme sistemlerinde floresans boyar madde, OLED'ler için aktif bileşen, DSSC için duyarlaştırıcı ve NLO sistemlerinde optik malzeme olarak uygulama imkanı bulmuştur. Ayrıca son yıllarda trifenilamin temelli bileşiklerin kemosensör olarak kullanımına yönelik birçok çalışma yapılmıştır [61-64].



Şekil 2.8. Donör-akseptör grupları içeren bazı ticari fonksiyonel boyar maddeler [65-66]

Organik ışık yayan sistemlerde emisyon malzemesi (OLED), özellikle konjuge çift bağlı aromatik bileşikler kullanarak gelişen teknolojilerden biridir. Hayranto ve arkadaşları, *N,N*-difenilamin temelli OLED materyali olarak kullanılabilecek bir ürün sentezlemişlerdir. *N,N*-difenilamin mikrodalga yöntemi ile nitrolanmış ve bunun üzerinden sentezlenen bileşik için UV-GB ve emisyon spektrumları alınarak OLED özelliğine sahip olup olmadıkları incelenmiştir. UV-GB spektrumuna göre en uzun dalga boyu asetonda elde edilmiştir (460nm). Emisyon spektrumunda ise ürünün 413 ile 498 nm arasında ışık yaydığı gözlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda elde edilen ürünün görünür bölgede ışığı yayabildiği ve böylece OLED materyali olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [67].



Şekil 2.9. OLED materyali olarak kullanılabilecek bileşiğin yapısı

Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda *N,N*-Dimetilamin kullanılarak çeşitli bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda metil yerine fenil grubu kullanılarak yeni diazo boyar maddelerinin sentezlerinin yapılabileceği öngörülmüştür.

2.8. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)

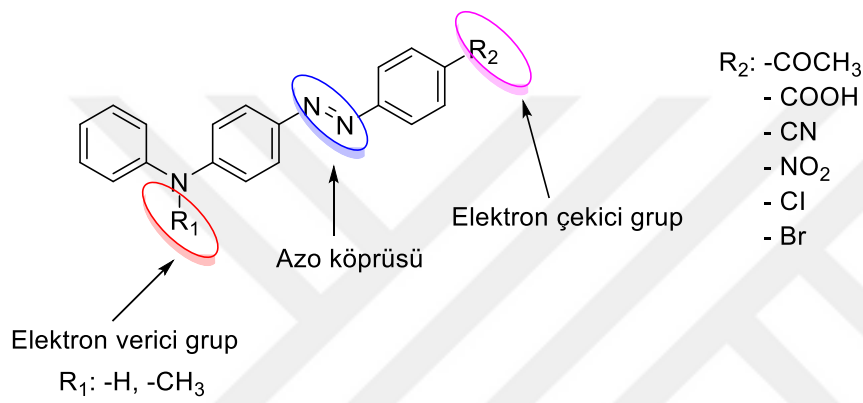
Hesaplamalı kimyadaki gelişmelerle birlikte ilaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımı için araştırmalar da artmıştır. DFT özellikle atom ve moleküllerde ve birçok iskelet sisteminin elektronik yapısını araştırmak için fizikte kimyada ve malzeme biliminde kullanılan bir hesaplamalı kuantum mekaniksel modelleme yöntemidir. Bu yöntem ile birçok elektron sistemi fonksiyonellerin kullanımıyla belirlenebilir. DFT yoğunlaştırılmış fizik, hesaplamalı kimya ve hesaplamalı fizikte çok yönlü ve en popüler yöntemler arasında yer almaktadır. Literatür taraması, DFT hesaplamaları sonucu elde edilen geometri, dipol moment, titreşim frekansları vb. pek çok verinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, DFT ve zaman bağımlı DFT(TD-DFT) hesaplama teknikleri ile moleküllerin NLO özelliklerinin doğru ve tam olarak yeniden elde edilmesi, deneysel verilerin desteklenmesi ve yeni moleküllerin tasarımları mümkün olmuştur [74-76].

2.9. Çalışmanın Amacı ve Hedefi

Sunulantez çalışmasında amin olarak elektron çeken sübstitüentlere sahip çeşitli anilin türevleri, kenetlenme bileşeni olarak ise *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin kullanılarak iki seri boyar madde sentezlenmiş ve fotofiziksel ve yapısal özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerde donör-akseptör grupları ile MYT transferini sağlayacak π köprüsü bulunmaktadır (D- π -A). Bu yüzden sentezlenecek olan boyar maddelerin sahip olacakları kuvvetli donör-akseptör sistemi ile optik boyar madde adayları olacağı düşünülmektedir. Sunulan tez çalışmasının temel amacı literatüre yeni iki seri difenilamin temelli donör-akseptör sistemi içeren ve fonksiyonel boyar madde

olma potansiyeli olan yeni organik renklendiricilerin kazandırılmasıdır. Ayrıca literatürde kısıtlı sayıda olan uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan boyar maddelerin sayısını ve spektrumunu artırmaktır.

Tez çalışmasında optik ve fotonik sistem ve onların yan alanlarında kullanılma potansiyelleri olabilecek boyar maddelerin kolay yöntemlerle sentezlenmesi ve literatürde var olan benzerlerine göre daha iyi fotofiziksel özelliklere sahip olması tezin temel hedefidir.



Şekil 2.10. Tez kapsamında sentezlenmesi tasarlanan hedef bileşiklerin yapıları

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-Aminoasetofenon, 4-Aminobenzoik asit, 4-Aminobenzonitril, 4-Nitroanilin, 4-Kloroanilin, 4- Bromoanilin, *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin, NaNO₂, KOH, HCl, Asetik Asit, Asetonitril, CDCl₃, DMSO-*d*₆, DMSO, DMF, Kloroform, Piperidin, Metanol, Etanol Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker Ultrashield 300 MHz NMR spektrometresi kullanılarak Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri TA Instruments Q600 SDT (Simültane DSC/DTA/TGA) Sistem kullanılarak 800 °C (10 °C min⁻¹) azot atmosferi altında (15 mL min⁻¹) Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin olası tautomerik formlarıtaban durumda DFT metodu ile B3LYP/6-31G(d) kullanılarak gaz fazında ve boyar maddelerin maksimum absorpsiyon dalga boylarının alındığı çözücülerde optimize edilmiştir.

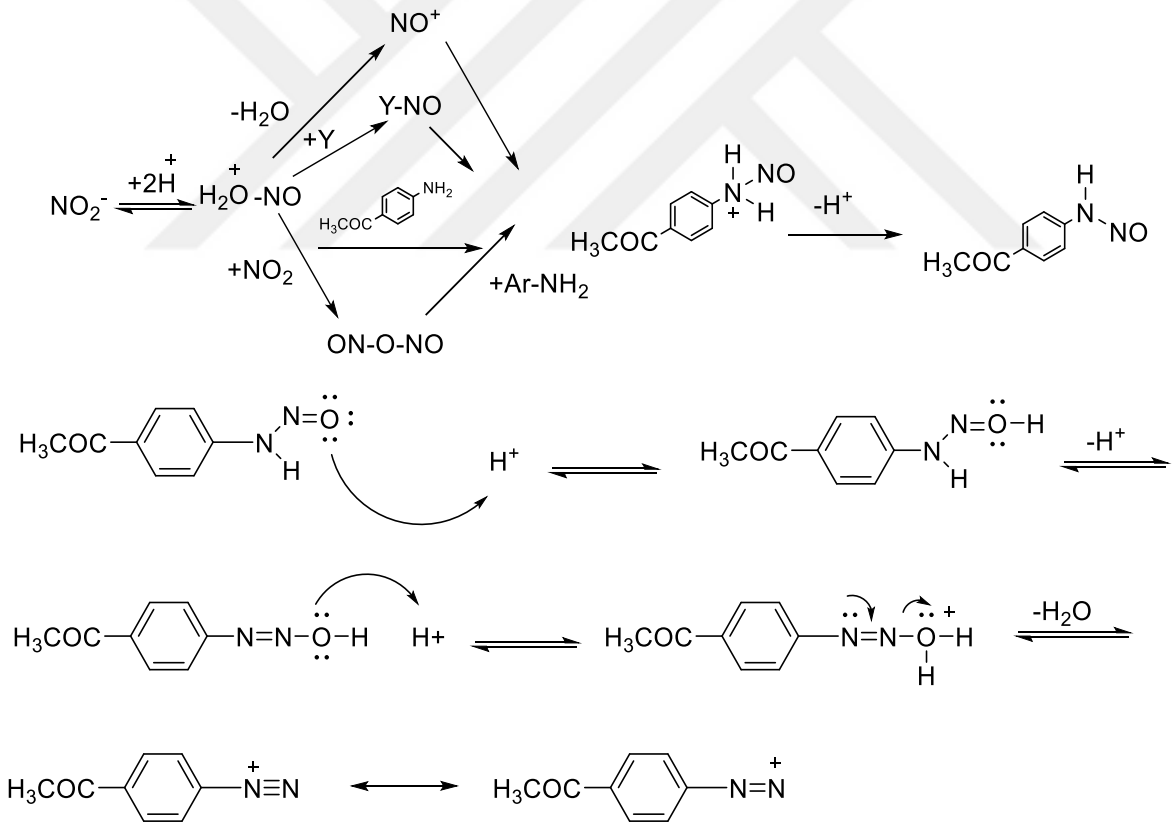
3.2. Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, diazolama tepkimeleridir. İkinci basamak ise azo kenetlenme tepkimeleridir. Azo kenetlenme tepkimesi, diazolan birincil aromatik aminin bir kenetlenme bileşeni ile kenetlenmesi tepkimesidir.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir asit varlığında NaNO_2 ile tepkimeye sokulur ve diazonyum tuzuna dönüştürülür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer mol sülfürik asit veya hidroklorik asit gereklidir. Bu miktar, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için kullanılmaktadır.

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da ikincil aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aromatik aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Nitrozolama basamakları, türleri ve diazonyum katyonunun oluşumu aşağıda gösterilmektedir.



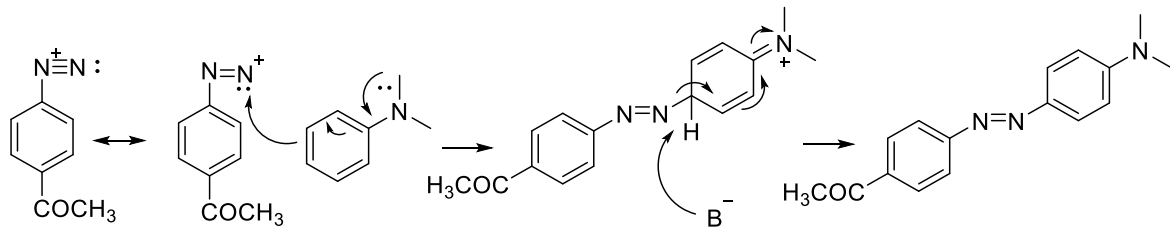
Şekil 3.1. Dimetilamin (DMA) bileşiğine ait diazonyum katyonunun oluşumu [44]

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum tuzlarının bir nükleofilik substratla verdiği elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerine azo kenetlenme tepkimeleri denir. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum tuzları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

Kenetlenme tepkimelerinin mekanizması aromatik sistemlerin nitrolama, sülfolama vb. elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleriyle aynıdır. S_E2 mekanizması olarak adlandırılan bu yer değiştirmelerin ilk basamağında elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün oluşur. Daha sonra baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma ilk olarak Zollinger tarafından doğrulanmıştır [1].

Elektrofile aromatik bileşik arasında önce bir π kompleksi oluşur, sonra elektrofil bir σ bağı ile kenetlenme bileşeninin elektronca yoğun kısmına bağlanır. Bağlanmanın olduğu sp³ hibritleşmiş karbondaki bulunan hidrojen bir baz yardımı ile koparılır. Böylelikle aromatiklik sağlanır. Özellikle alkolün çözücü olarak kullanıldığı çözeltilerde S_E2 mekanizması yanında iki basamaklı elektron transfer mekanizması da vardır [77]. Kenetlenme bileşeni olarak genellikle üzerinde elektronsağlayıcı gruplar bulunduran aromatik bileşikler ve aktif metilen içeren karbonil bileşikler kullanılır. Böylece kenetlenme bileşeninin elektron yoğunluğunun fazla olduğu konumundan elektrofile olan atağı kuvvetlendirilmiş olur. *N,N*-dimetil aminin *p*-süstitütüe bir diazonyum tuzu ile kenetlenme mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



B: Eslenik baz

Şekil 3.2. Dimetilamin (DMA) bileşiğine ait kenetlenme mekanizması [45]



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin GenelYöntem

2 mmol karbosiklik amin 5 mL HCl çözeltisi içinde çözülerek tuz-buz banyosu içinde soğutulur. Başka bir beherde 2,2 mmol NaNO₂ 3 mL su ile çözülür. NaNO₂ çözeltisi 0°C’de damla damla amin çözeltisi üzerine eklenilir. Karışım 45 dakika soğukta karıştırılır. Bu süre sonunda ortamdaki aşırı HNO₂’i almak için karışıma üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

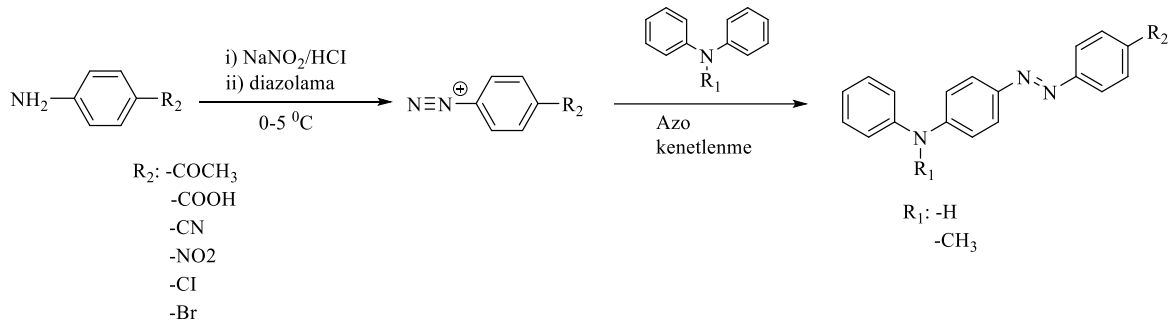
4.2. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması

2 mmol *N,N*-difenilamin 8 mL asetik asit-propiyonik asit karışımı (5:3) içinde çözülerek buz banyosunda soğutulur.

4.3. Karbosiklik Aminlerden Sentezlenen Azo Boyar Maddeler

Karboksilik amin olarak 4-Aminoasetofenon, 4-Aminobenzoik Asit, 4-Aminobenzonitril, 4-Nitroanilin, 4-Kloroanilin, 4-Bromoanilin kullanılmıştır. Kullanılan aminler Aldrich firmasından temin edildi. Kenetleme bileşeni olarak *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin kullanılmıştır. Kenetleme bileşenleri Aldrich firmasından temin edildi.

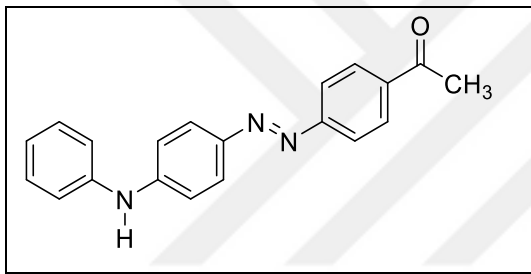
Karbosiklik aminden bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. Kenetlenme bileşeni bölüm 4.2’de sözedildiği gibi çözülür. Hazırlanan diazonyum tuzu soğutulan kenetleme bileşeni üzerine sıcaklık kontrol edilerek yavaş yavaş eklenir. Sıcaklığın 0°C’yi geçmemesine özen gösterilir. Karışım 1 saat karıştırılır. Bu süre sonunda doymuş Na₂CO₃ çözeltisi eklenerek pH 5-6’ya ayarlanır. Karışım 1 saat daha karıştırıldıktan sonra su eklenerek yarım saat daha karışması sağlanır. Çöken madde süzülür ve etanol ile kristallendirilir.



Şekil 4.1. Karboksilik aminlerden elde edilen azo boyar maddeler için genel sentez reaksiyonu

4.3.1. Bileşik I-1-6 ve II-1-6' nın yapı aydınlatma sonuçları

Elde edilen tüm yapılara ait spektrumlar ekler kısmında yer almaktadır.



Şekil 4.2. (E)-1-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)etan-1-on (Bileşik I-1) yapısı

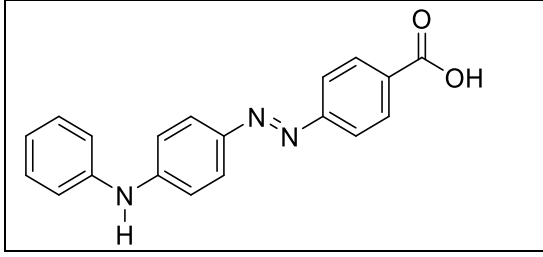
Sarı renkli katı; e.n. 184-186 °C; verim: % 80

¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 9,00 (b, 1H), δ 8,10 (i, *J*= 8,54 Hz, 2H), δ 7,9 (ç, 4H), δ 7,38 (ç, 2H), δ 7,21 (ç, 4H), δ 7,05 (ç, 1H), δ 2,60(b, 3H) ppm

¹³C-APT (DMSO-*d*₆, 75 MHz): 197,7; 155,3; 148,7; 145,3; 141,5; 137,5; 129,9; 129,8; 129,5; 125,9; 122,7; 122,4; 120,1; 117,1; 115,1; 27,34 ppm

¹H-NMR (CHCl₃-*d*₁, 300 MHz): δ 8,11(d, *J*= 8,59 Hz, 2H), δ 7,86 (ç, 4H), δ 7,39 (ç, 2H), δ 7,25 (ç, 4H), δ 7,12 (ç, 1H), δ 6,10 (b, 1H), δ 2,65 (b, 3H) ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₂₀H₁₈N₃O [M+H]⁺ bulunan: 316,1450 hesaplanan: 316,1436.



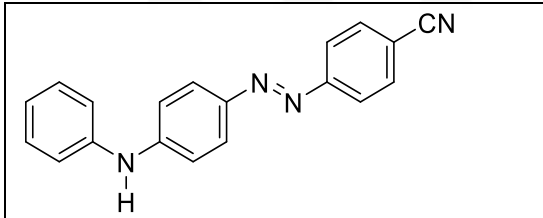
Şekil 4.3. (E)-2-okso-2-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)fenil)asetik asit (Bileşik I-2) yapısı

Sarı renkli katı; e.n. 246-248 °C; verim: % 50

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 9,00 (b, 1H), δ 8,10 (i, J = 6,81 Hz, 2H), δ 7,85 (ç, 4H), δ 7,35 (ç, 2H), δ 7,21 (ç, 4H), δ 7,02 (ü, J = 7,25 Hz, 1H) ppm

$^{13}\text{C-APT}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): 167,51; 154,98; 148,56; 145,30; 141,58; 133,36; 130,91; 129,87; 125,80; 122,60; 122,26; 120,03; 117,13; 115,21 ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₁₉H₁₅N₃O₃ [M+H]⁺ bulunan: 318,1243 hesaplanan: 318,1235.



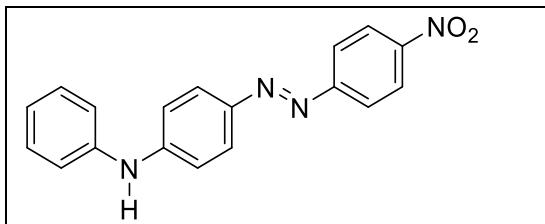
Şekil 4.4. (E)-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)benzonitril (Bileşik I-3) yapısı

Turuncu renkli katı; e.n. 186-187°C; verim: % 75

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 9,01 (b, 1H), δ 8,10 (i, J = 8,64 Hz, 2H), δ 7,88 (ç, 4H), δ 7,36(ç, 2H), δ 7,21 (ç, 4H), δ 7,05 (ü, J = 7,28 Hz, 1H) ppm

$^{13}\text{C-APT}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): 155,09; 149,20; 145,20; 141,33; 134,12; 129,89;129,60; 126,24; 123,06; 122,91; 120,35; 120,08; 119,15; 117,16; 115,12; 112,04 ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₁₉H₁₅N₄ [M+H]⁺ bulunan: 299,1302 hesaplanan: 299,1297.



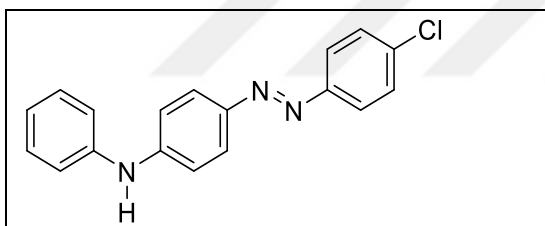
Şekil 4.5. (E)-4-((4-(nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-4) yapısı

Koyu kırmızı renkli katı; e.n. 157-159°C; verim: % 72

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 9,02 (b, 1H), δ 8,45 (i, $J =$, Hz, 2H), δ 8,00 (ç, 4H), δ 7,45 (ç, 2H), δ 7,30 (ç, 4H), δ 7,12 (ü, $J = 7,27$ Hz, 1H) ppm

$^{13}\text{C-APT}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): 156,38; 149,49; 147,77; 145,32; 141,18; 129,92; 126,49; 125,51; 123,22; 123,09; 120,51; 115,10 ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₁₈H₁₅N₄O₂ [M+H]⁺ bulunan: 319,1194 hesaplanan: 319,1195.



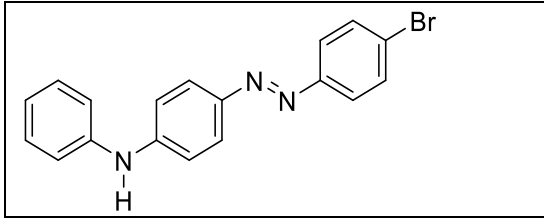
Şekil 4.6. (E)-4-((4-(klorofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-5) yapısı

Sarı renkli katı; e.n.125-127 °C; verim: % 80

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 9,00 (b, 1H), δ 7,82 (ç, 4H), δ 7,61 (i, $J = 8,69$ Hz, 2H), δ 7,35 (ç, 2H), δ 7,21 (ç, 4H), δ 7,01 (ü, $J = 7,27$ Hz, 1H) ppm

$^{13}\text{C-APT}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): 151,40; 148,29; 145,09; 141,69; 134,79; 129,85; 125,56; 124,06; 122,48; 121,84; 119,90; 115,26 ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₁₈H₁₅N₃Cl [M+H]⁺ bulunan: 308,0955 hesaplanan: 308,0955.



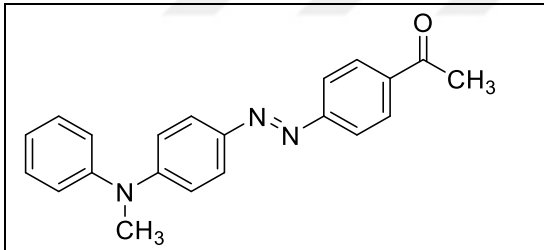
Şekil 4.7. (E)-4-((4-(bromofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik I-6) yapısı

Açık turuncu renkli katı; e.n.150-151°C; verim: % 40

^1H -NMR (DMSO- CDCl_3 - d_1 , 300 MHz): δ 7,85 (i, J = 8,84 Hz, 2H), δ 7,77 (i, J = 8,76 Hz, 2H), δ 7,62 (i, J = 8,76 Hz, 2H), δ 7,38 (ç, 2H), δ 7,24 (ç, 4H), δ 7,11 (ç, 1H), δ 6,02 (b, 1H) ppm

^{13}C -APT (DMSO- d_6 , 75 MHz): 151,71; 148,32; 145,10; 141,68; 132,79; 129,85; 125,59; 124,32; 123,58; 122,49; 119,92; 115,26 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Br}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 352,0457 hesaplanan: 352,0449.



Şekil 4.8. (E)-1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etan-1-on (Bileşik II-1) yapısı

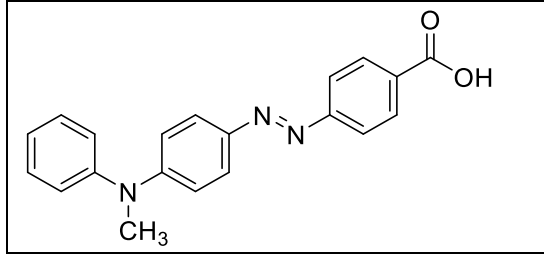
Turuncu renkli katı; e.n. 142°C; verim: % 49

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 8,01 (i, J = 8,59 Hz, 2H), δ 7,91 (i, J = 8,39 Hz, 2H), δ 7,83 (i, J = 9,08 Hz, 2H), δ 7,50 (ç, 1H), δ 7,32 (ç, 4H), δ 6,92 (i, J = 9,11 Hz, 2H), δ 3,45 (b, 3H) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 155,10; 152,74; 147,10; 144,44; 134,11; 130,47; 126,47; 126,33; 125,79; 123,04; 119,16; 114,63; 11,96 ppm

LC-MS(ESI,CH₃CN): C₂₁H₁₉N₃O [M+H]⁺ 313,9.

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₂₁H₁₉N₃O [M+H]⁺ 313,1298.



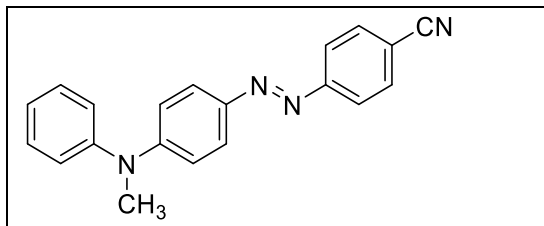
Şekil 4.9. (E)-2-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)-2-oksoasetik asit (II-2) yapısı

Turuncu renkli katı; e.n.241-242°C; verim: % 49

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 13,02, (b, 1H) δ 8,10 (i, *J*= 6,77 Hz, 2H), δ 7,85 (ç, 4H) δ 7,47 (ç, 1H) δ 7,29 (ç, 4H), δ 6,92 (i, *J* = 9,17 Hz, 2H), δ 3,45 (b, 3H) ppm

¹³C-NMR (DMSO- *d*₆, 75 MHz): 167,31; 155,33; 152,36; 147,26; 144,57; 131,79; 130,99; 130,42; 126,27; 126,08; 125,83; 125,43; 122,36; 114,79 ppm

HR-MS (ESI,CH₃CN): C₂₀H₁₈N₃O₂ [M+H]⁺ bulunan: 332,1395 hesaplanan: 332,1399.



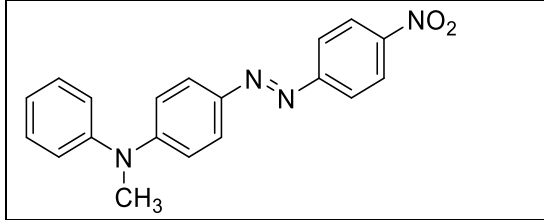
Şekil 4.10. (E)-4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)benzonitril (Bileşik II-3) yapısı

Turuncu renkli katı; e.n. 143 °C; verim: % 74

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 8,10 (i, *J*= 8,49 Hz, 2H), δ 7,85 (ç, 4H) δ 7,47 (ç, 1H) δ 7,29 (ç, 4H), δ 7,10 (i, *J* = 7,06 Hz, 2H), δ 3,45 (b, 3H) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 155,08; 152,72; 147,09; 144,44; 134,09; 130,46; 126,45; 125,78; 123,03; 119,16; 114,62; 111,96 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 313,1459 hesaplanan: 313,1453.



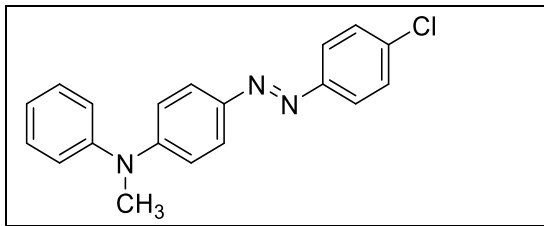
Şekil 4.11. (E)-N-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (Bileşik II-4) yapısı

Koyu kırmızı renkli katı; e.n. 170°C; verim: % 80

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 8,37 (i, J = 9,11 Hz, 2H), δ 7,96 (i, J = 9,92 Hz, 2H), δ 7,85 (i, J = 9,16 Hz, 2H) δ 7,50 (ç, 1H), δ 7,32 (ç, 4H), δ 6,91 (i, J = 9,22 Hz, 2H) δ 3,45 (b, 3H) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 156,41; 152,96; 147,71; 147,00; 144,57; 130,50; 129,67; 126,57; 126,47; 126,02; 125,47; 123,18; 120,55; 114,57 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 333,1354 hesaplanan: 333,1352.



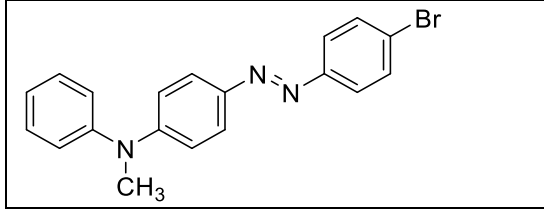
Şekil 4.12. (E)-4-((4-klorofenil)diazenil)-N-metil-N-fenilanilin (Bileşik II-5) yapısı

Sarı renkli katı; e.n. 135°C; verim: % 16

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 7,80 (ç, 4H), δ 7,60 (i, J = 8,75 Hz, 2H) δ 7,45 (ç, 1H), δ 7,26 (ç, 4H), δ 6,96 (i, J = 9,12 Hz, 2H) δ 3,45 (b, 3H) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) 152,06; 151,40; 147,39; 144,40; 134,75; 130,38; 129,83; 126,08; 125,88; 125,13; 124,04; 114,97 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 322,1084 hesaplanan: 322,1111.



Şekil 4.13. (*E*)-4-((4-bromofenil)diazenil)-*N*-metil-*N*-fenilanilin (Bileşik II-6) yapısı

Turuncu renkli katı; e.n. 137°C; verim: % 25

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 7,75 (ç, 6H), δ 7,46 (ç, 1H) δ 7,25 (ç, 4H) δ 6,90 (i, $J=9,06$ Hz, 2H) δ 3,45 (b, 3H) ppm

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 152,09; 151,71; 147,38; 144,41; 132,77; 130,39; 126,10; 125,90; 125,16; 124,30; 123,54; 114,96

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrN}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 366,0600 hesaplanan: 366,0606.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında farklı donör-akseptör grupları içeren iki seri yeni azo boyar maddenin sentezi gerçekleştirildi ve yapıları UV-GB, NMR ve Kütle Spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edildi. Bileşiklerin en olası geometrik izomerinin (*E* ve *Z*) vetautomerik yapılarının (azo ve hidrazon) geometrik optimizasyonları yapılarak taban durum geometrileri elde edilerek deneysel sonuçlar desteklendi. Hesaplamalarda, DFT metodu ile B3LYP fonksiyoneli ve 631+g(d,p) temel seti kullanıldı. Tüm hesaplamalar Gaussian 09 paket programı ile yapıldı.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin beş farklı çözücü içinde(DMSO, MeOH, CH₂Cl₂, Asetik Asit, Kloroform) UV-GB spektrumları elde edildi ve maksimum absorpsiyon dalgaboyları belirlendi. Spektrum üzerinde çözücü ve süstitüent etkisi deneysel olarak incelendi. Elde edilen bazı deneysel sonuçlar teorik olarak açıklanmaya çalışıldı.

5.1. Spektroskopik Özellikleri

Bir molekül tarafından mor ötesi ışımının soğurulması ile bir elektron düşük enerji düzeyinden yüksek enerjili bir düzeye geçer. Yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine geçişe karşılık gelir. Fakat her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar. Böylece ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Mor ötesi spektrumu moleküldeki pek çok elektronik geçişe karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bandlarından oluşur. Bu durum, organik bileşiklerin özellikle polar çözeltilerinde, sıvılarda ve katılarda gözlenir, apolar çözeltilerde ve buhar fazında daha ince bir spektrum yapısı elde edilir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin incelenebilmesi için UV-GB absorpsiyon spektrumu, bileşiklerin çözüldükleri çözücüler temel alınarak elde edilmiştir. UV-GB absorpsiyon spektrumunun eldesi için bileşiklerin 1x10⁻³ M'lik stok çözeltileri hazırlanıp, bu stok çözelti üzerinden kuvartz hücre içerisinde seyreltme yapılarak 3x10⁻⁵

M'lik derişimlerde çalışılmıştır. Bileşiklerin çözündükleri her bir çözücü için UV-GB absorpsiyon spektrumlarının maksimum dalga boyları elde edilmiştir.

Farklı dielektrik sabitine (ϵ) sahip çözücülerde, örneğin DMSO ($\epsilon=46,45$), MeOH ($\epsilon=32,70$), CH_2Cl_2 ($\epsilon=8,93$), Asetik Asit ($\epsilon=6,17$), Kloroform ($\epsilon=4,81$) elde edilen deneysel maksimum absorpsiyon dalgaboyu değerleri iki seri boyar madde için Çizelge 5.2'de verilmektedir.

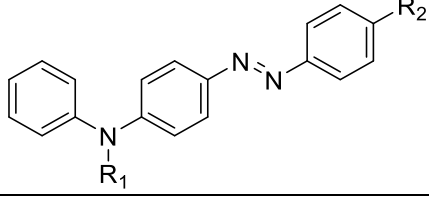
Farklı tautomerik formlara sahip olan organik boyar maddelerin hangi tautomerik formda baskın olduğunu belirlemek oldukça önemli bir olgudur. Çünkü farklı formlara sahip olan boyar maddeler birbirlerinden farklı biyolojik ve fotofiziksel özellikler göstermektedir. [77]. Bu nedenle tez kapsamında yeni sentezlenen boyar maddelerde hangi tautomerik yapının daha kararlı olduğunu belirlemek gerekmektedir. Genel olarak tautomerlerin kararlılığı çözücü, asit-baz ve ısı gibi çevre koşullarından etkilenmektedir.

Bu doğrultuda yapılan tez çalışmasında kararlı tautomerik yapıyı belirlemek amacıyla ^1H -NMR, teorik çalışmalar, asit-baz etkisi ve çözücü etkisi çalışmalarından yararlanılarak sentezlenen azo boyar maddelerin hangi tautomerik yapıda kararlı olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

5.1.1. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi

İki kenetlenme bileşeninin, farklı karbosiklik aminler ile kenetlenmesi sonucu sentezlenen boyar maddelerin yapısal formülleri Çizelge 5.1'de, elde edilen bileşiklerin farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları ise Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Karbosiklik aminlerden sentezlenen boyar maddelerin yapısal formülleri

					
Bileşik ismi	R ₁	R ₂	Bileşik ismi	R ₁	R ₂
I-1	H	COCH ₃	II-1	CH ₃	COCH ₃
I-2	H	COOH	II-2	CH ₃	COOH
I-3	H	CN	II-3	CH ₃	CN
I-4	H	NO ₂	II-4	CH ₃	NO ₂
I-5	H	Cl	II-5	CH ₃	Cl
I-6	H	Br	II-6	CH ₃	Br

Oluşturulan boyar madde serilerinde (I ve II serileri), azo köprüsüne bağlı halkası *N,N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin ile yine azo köprüsüne bağlı fenil grubunun 4-konumlarında bulunan süstitüentlerin bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 5.2. Karbosiklik aminlerden elde edilen boyar maddelerin farklı çözücüler içindekimaksimum absorpsiyon dalga boyları (nm)

Madde isimleri	Asetik Asit	Dimetilsülfoksit	Diklorometan	Kloroform	Metanol
I-1	544	459	432	437,535	443
I-2	432	439	427	425	432
I-3	437	464	431	431	444
I-4	458	493	452	451	467
I-5	413	435	409	408	419
I-6	414	438	410	409	420
II-1	444,551(o)	458	446	446	441
II-2	439,550(o)	444	440	439	428
II-3	443,553(o)	458	446	446	441
II-4	473	489	476	474	464
II-5	416	430	421	419	416
II-6	418	432	423	421	417

(o):omuz

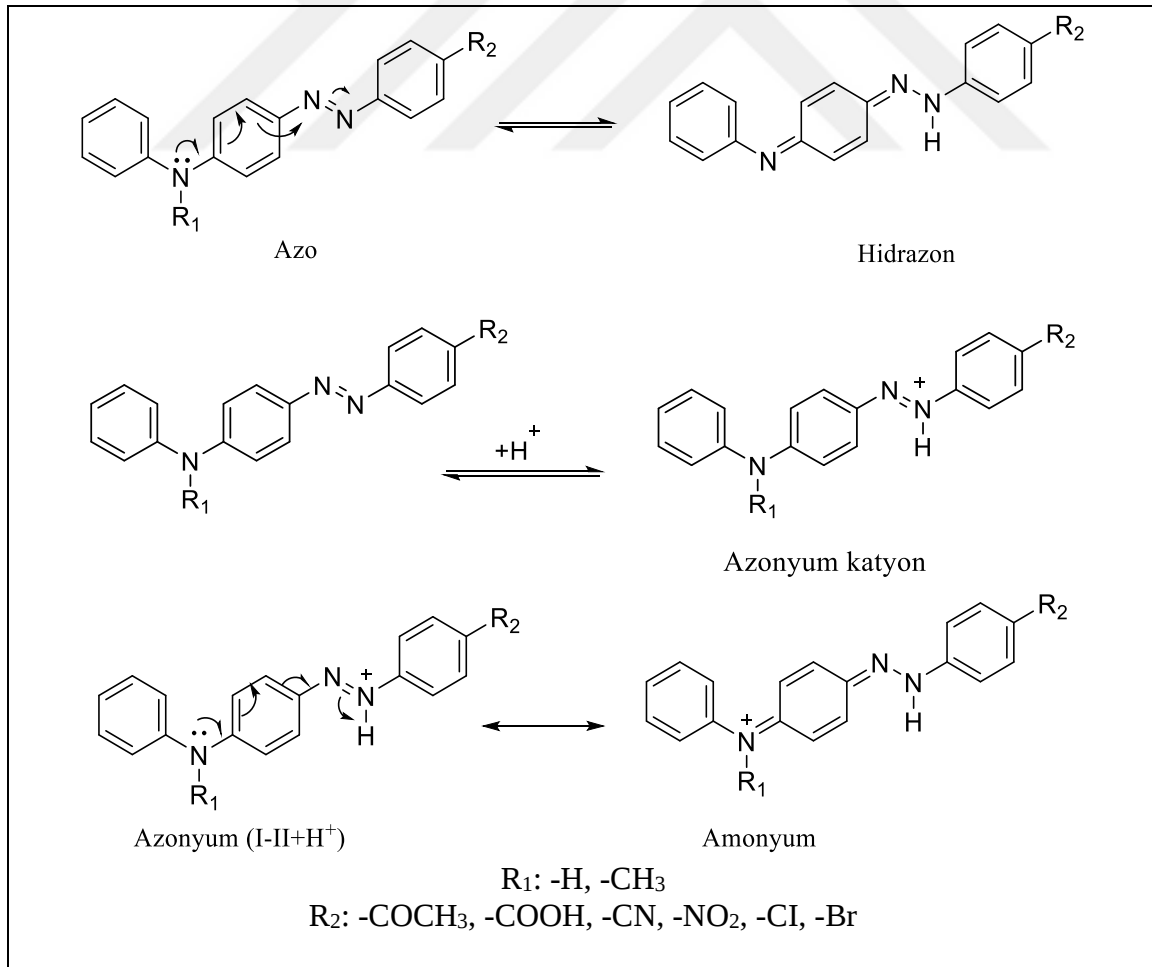
Bileşiklerin DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmektedir.

N,N-difenilamin temelli azo boyar maddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi

Sentezlenen bu bileşiklerde gözlenen omuzlanmaların bileşiklerin farklı tautomerik yapılarını veya geometrik izomerini (*E* ve *Z*) gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca bu tautomerlerin protonlanması sonucu oluşacak katyon formları da Şekil 5.1’de verilmiştir.

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı dielektrik sabiti olan çeşitli çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Diğer taraftan bileşiklerin beş farklı çözücü içindeki absorpsiyon spektrumları (Şekil 5.2-Şekil 5.11) birlikte değerlendirildiğinde herhangi bir izosbestik nokta gözlenmemektedir. Bu da genel olarak incelenen çözücüler içinde bileşiklerin tek formda bulunduğunu göstermektedir [78].

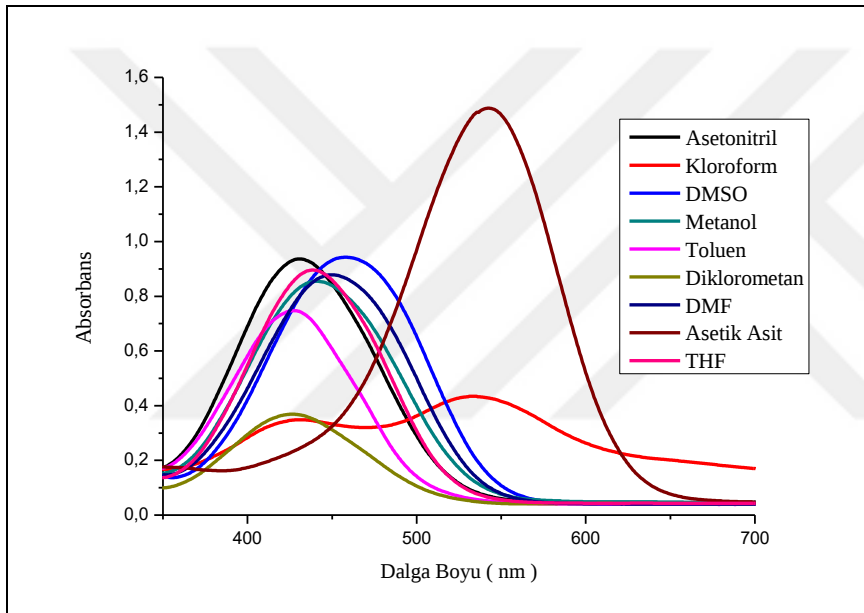


Şekil 5.1. Bileşiklerin farklı çözücü ve pH değerlerinde bulunabilecekleri formlar

Bu kesimde kenetlenme bileşeni olarak *N,N*-difenilamin ve *N*-metil-difenilamin ile elde edilen iki seri azo bileşiklerinin görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının çözücü ile değişimi incelenmektedir. Çözelti derişimleri çözünürlükten dolayı farklıdır.

(*E*)-1-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)etan-1-on (*Bileşik I-1*) üzerine çözücü etkisi

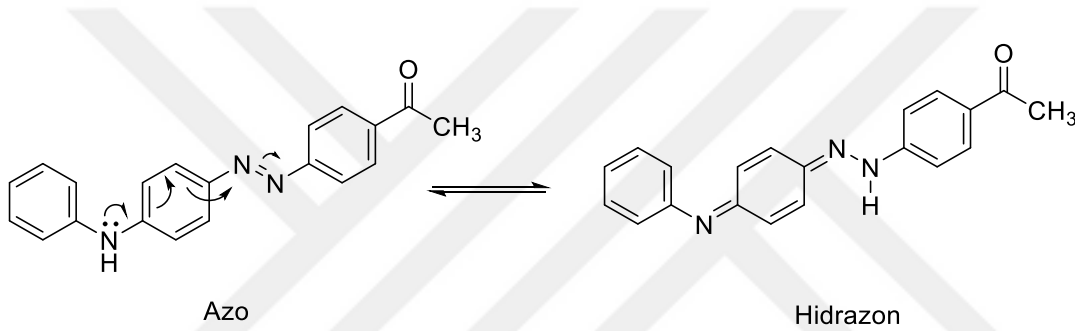
Bileşik I-1'in 3×10^{-5} M Asetik Asit, Asetonitril, Diklorometan, DMSO, DMF, Kloroform, Metanol, THF ve Toluen içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.2'de görülmektedir.



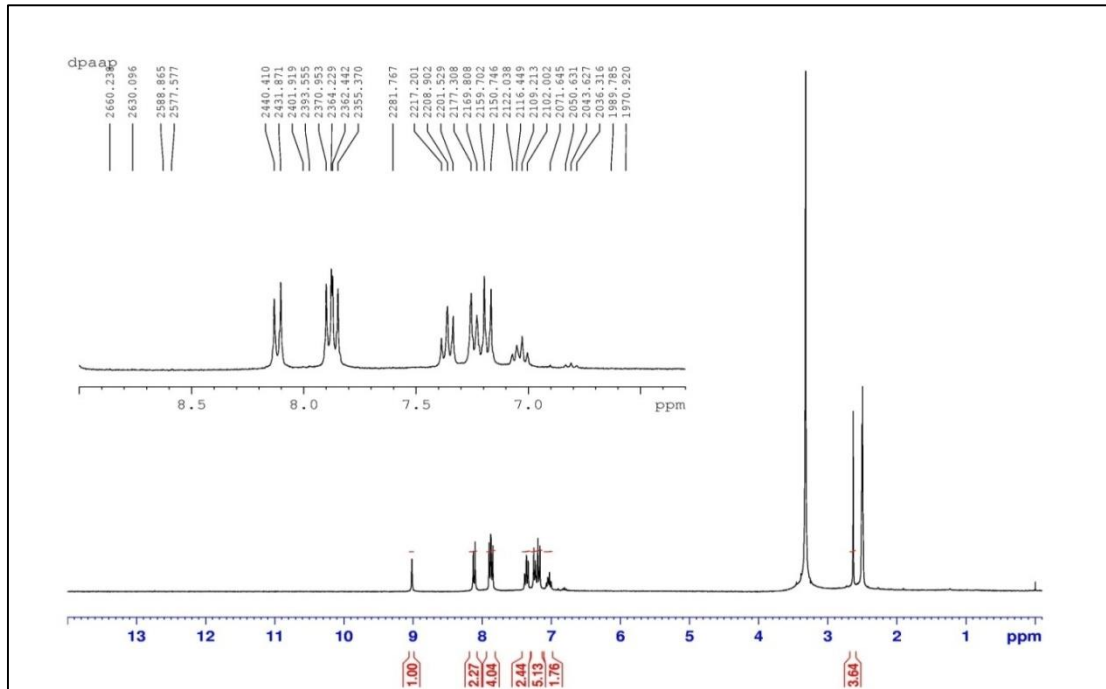
Şekil 5.2. *Bileşik I-1*'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik I-1'in Asetik Asit, Asetonitril, Diklorometan, DMSO, DMF, Kloroform, Metanol, THF ve Toluen içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumu; kloroform içinde alınan spektrumunda ise bir absorpsiyon maksimumu yanında uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün birkorelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-1*'e ait en büyük maksimum absorpsiyon dalga boyu asetik asit içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 107 nm fark olduğu görülmüştür.

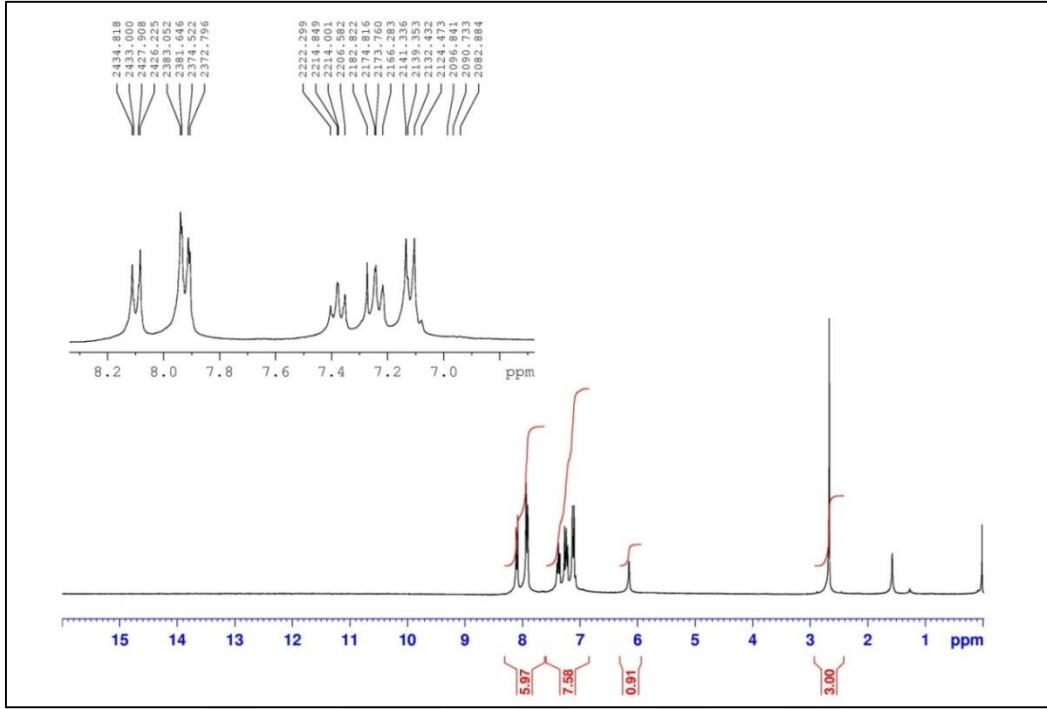
Bileşiğin kloroform içerisinde iki farklı maksimum absorpsiyon eğrisi mevcuttur. Bu nedenle kloroform içerisinde 2 farklı tautomerik formunun olduğu düşünülmektedir. Bunu belirlemek amacıyla bileşiğin kloroform içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu ile DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu kıyaslanmıştır. Bileşiğin DMSO- d_6 içerisindeki ^1H -NMR spektrumunda 9 ppm de çıkan tekli N-H piki, CDCl_3-d_1 içerisindeki ^1H -NMR spektrumunda 6.1 ppm de çıkmıştır. Yani daha yüksek alana kaydığı gözlenmiştir. Bu da bileşikte azo-hidrazon tautomerleşmesi olduğunu göstermektedir. Bileşiğin kloroform içerisinde 437 nm de azo formunda, 535 nm de ise hidrazon formunda olabileceği düşünülmektedir. Burdan yola çıkarak bileşiğin tek absorbansa sahip diğer çözücüler içerisinde de azo formda bulunduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.3. Bileşik I-1'e ait azo-hidrazon tautomerisinin genel yapısı

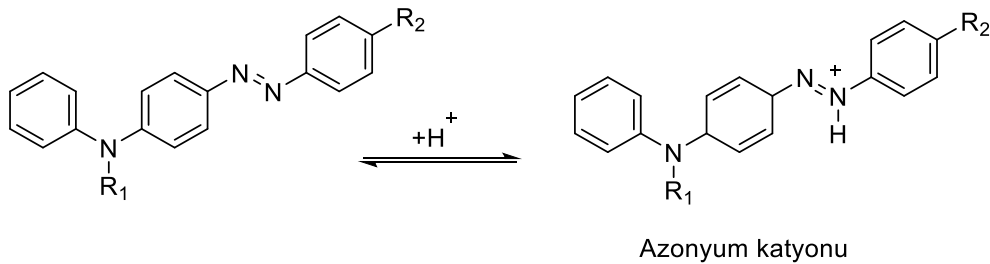


Şekil 5.4. Bileşik I-1'in DMSO- d_6 içerisindeki ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.5. *Bileşik I-1*’in $\text{CHCl}_3\text{-}d_1$ içerisindeki ^1H -NMR spektrumu

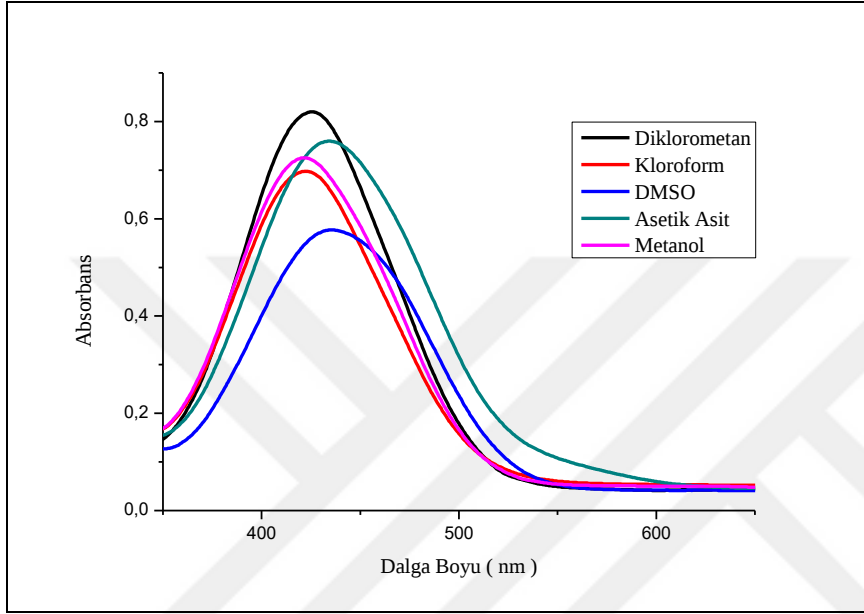
Ayrıca *Bileşik I-1*’in asetik asit içerisindeki çözeltisinde diklorometana göre 112 nm batokromik kayma gözlenmiştir. Bunun sebebi; bileşik asidik ortamda protonlanmıştır ve protonlanma noktası olarak asetil grubundaki oksijen ve rezonansdan dolayı α azotuna göre daha aktif olan β azotu olabileceği düşünülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda asetil grubu yerine $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ gibi grupların yer aldığı boyar maddeler ile asidik ortamda UV-GB çalışması yapılmış ve aynı etki gözlenmiştir. Bu da protonlama noktasının beta azotu olduğunu kanıtlamaktadır. Böylece bileşiğin asidik ortamda elektron göçü ile azonyum katyonu oluşturabileceği düşünülmektedir ve absorpsiyon maksimumu daha uzun dalga boyuna kaymıştır [79]. Bu gözlem daha önceki çalışmalarla da desteklenmektedir [44,80]. Bu bileşik asetik asit içerisinde tek bir absorpsiyon maksimumuna sahip olduğu içinde tek tautomerik formun baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. *Bileşik I-1*’e ait azonyum katyonunun genel yapısı

(E)-2-okso-2-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)fenil)asetik asit (Bileşik I-2) üzerine çözücü etkisi

Bileşik I-2'nin 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.7'de görülmektedir.



Şekil 5.7. *Bileşik I-2*'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

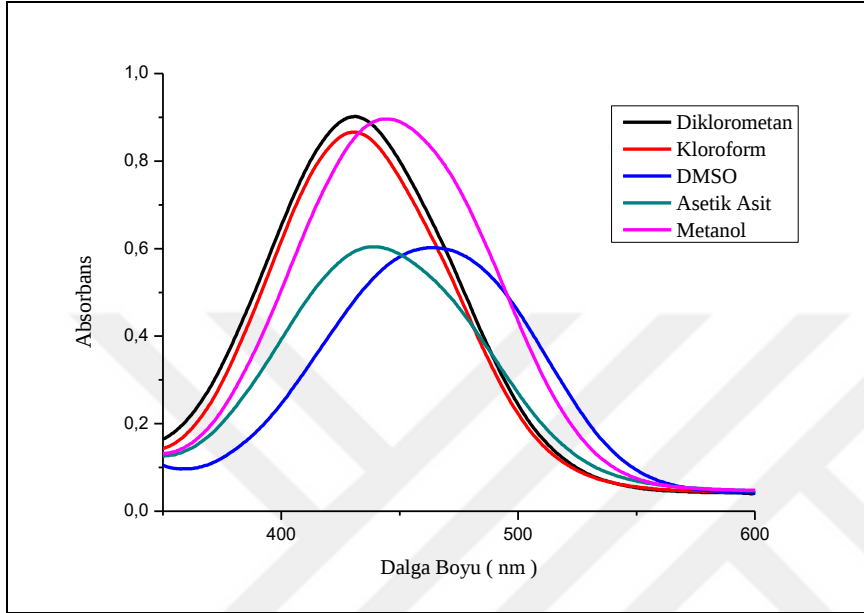
Bileşik I-2'nin DMSO, metanol, diklorometan, asetik asit ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-2*'ye ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 7 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik I-2* için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 7 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

Sonuç olarak *Bileşik I-2*'nin çeşitli çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu çözücünün dielektrik sabitinden ve yapısından etkilenmemiştir.

(E)-4-((4-(fenilamino)fenil)diazenil)benzonitril (*Bileşik I-3*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik I-3'ün 3×10^{-5} M DMSO, Metanolde, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.8'de görülmektedir.



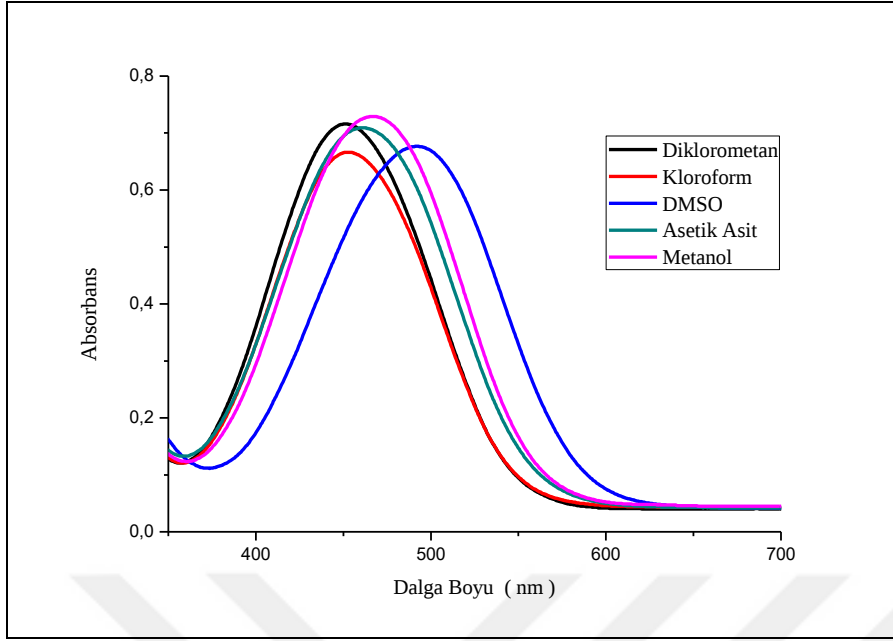
Şekil 5.8. *Bileşik I-3*'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik I-3'ün DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-3*'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 33 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik I-3* için, diklorometanda, DMSO ile karşılaştırıldığında 33 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-(nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (*Bileşik I-4*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik I-4'ün 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.9'da görülmektedir.



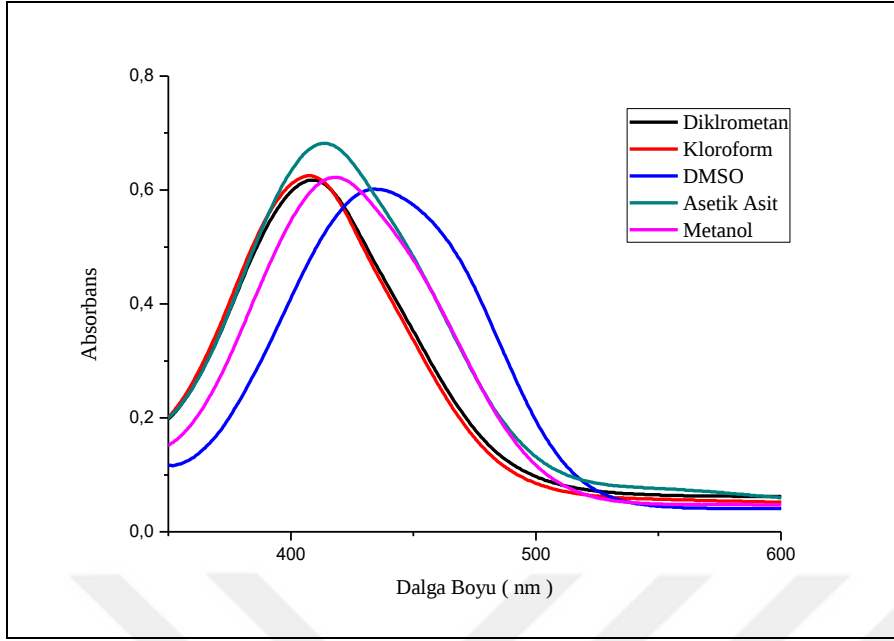
Şekil 5.9. *Bileşik I-4*'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik I-4'ün DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumu görülmektedir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait maksimum absorpsiyon dalga boyudeğerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-4*'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 42 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik I-4* için diklorometanda, DMSO ile karşılaştırıldığında 41 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-(klorofenil)diazenil)-N-fenilanilin (*Bileşik I-5*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik I-5'in 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.10'de görülmektedir.



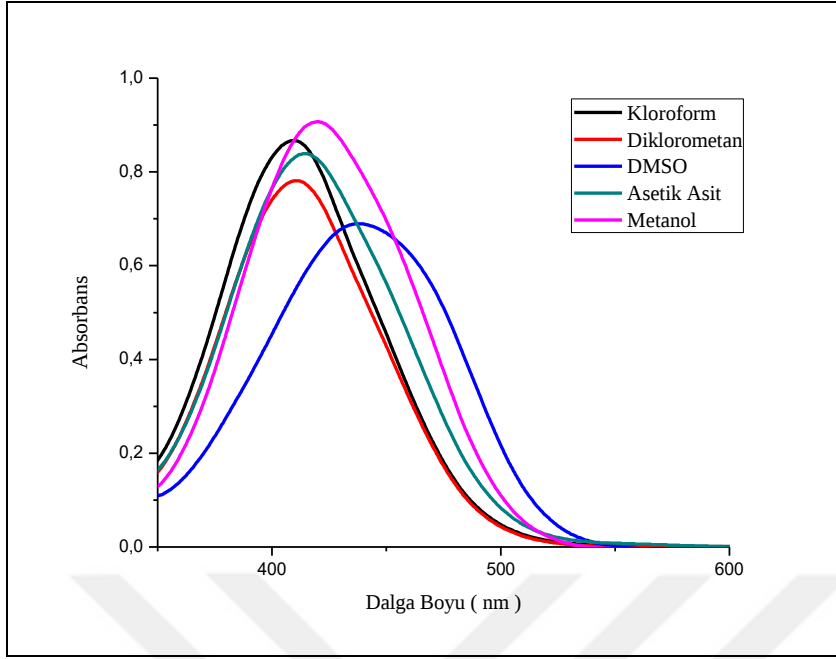
Şekil 5.10. *Bileşik I-5* 'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik I-5 'in DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimuma sahiptir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-5* 'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 26 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik I-5* için, diklorometanda, DMSO ile karşılaştırıldığında 26 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-(bromofenil)diazenil)-N-fenilanilin (*Bileşik I-6*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik I-6 'nın 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.11 'de görülmektedir.



Şekil 5.11. *Bileşik I-6*’nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik I-6’nın DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır. *Bileşik I-6*’ya ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 29 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik I-6* için, diklorometanda, DMSO ile karşılaştırıldığında 28 nm’lik bir batokromik kayma görülmektedir.

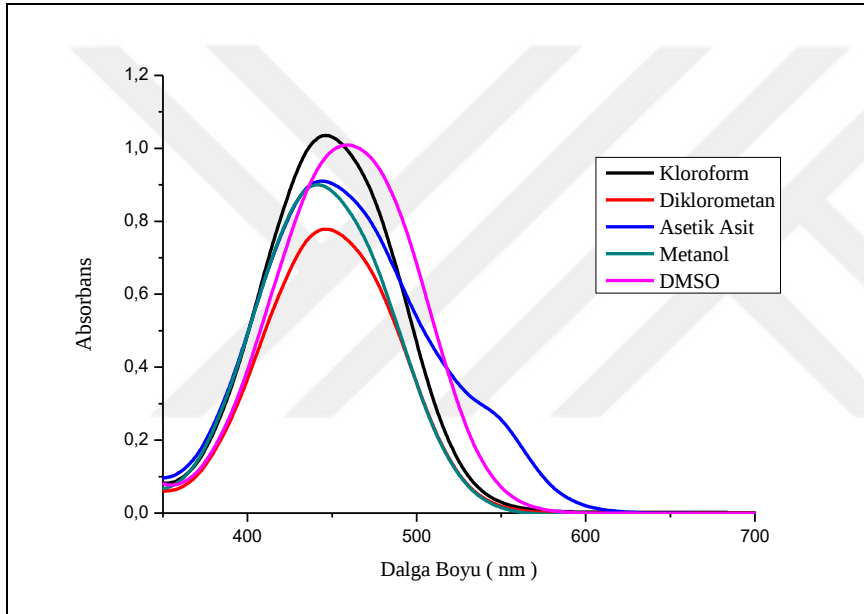
N-metildifenilamin temelli azo boyar maddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisinin incelenmesi

Sentezlenen bu bileşiklerde gözlenen omuzlanmaların bileşiklerin farklı geometrik izomerini (*E* ve *Z*) gösterdiği veya bileşiklerin uygun bir atomdan protonlanması ile oluşabilecek katyonik formlarına ait olabileceği düşünülmektedir.

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı dielektrik sabiti olan çeşitli çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.

(E)-1-(4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)fenil)etan-1-on (Bileşik II-1) üzerine çözücü etkisi

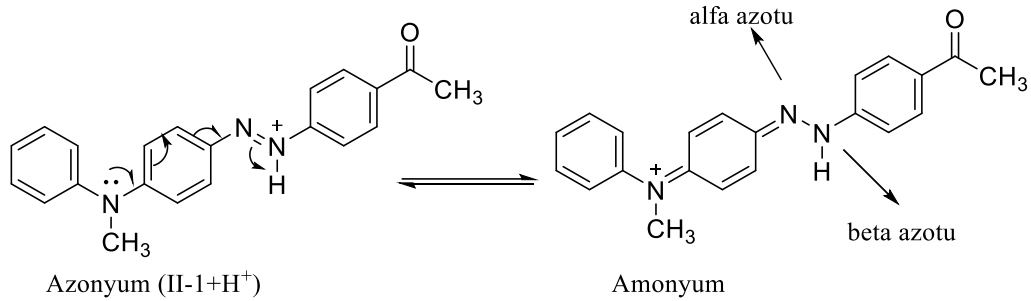
Bileşik II-1’in 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.12’de görülmektedir.



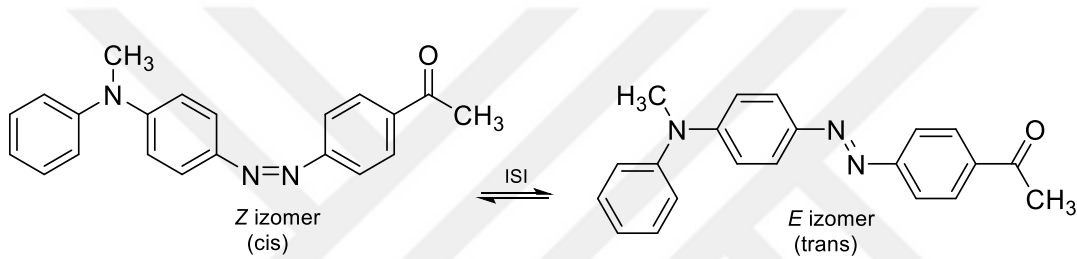
Şekil 5.12. Bileşik II-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik II-1'in DMSO, Metanol, Diklorometan ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir geometrik izomeriye (*E* veya *Z*) ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Asetik asit içerisinde ise uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu omuzlanmanın, ortamın asitlenmesi ile β azotunun protonlanması ile oluşan azonyum katyonuna veya iki farklı geometrik izomeriye (*E* ve *Z*) ait geçiş olabileceği düşünülmektedir (Şekil 5.13-14.). Batokromik bölgede meydana gelen omuzlanmanın bu iki durumdan hangisi olduğuna karar vermek amacıyla bileşik DFT metodu ile teorik olarak çalışılmıştır. Elde edilen veriler Bölüm 7.2’de verilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-1'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 12 nm fark olduğu görülmüştür.



Şekil 5.13. *Bileşik II-1*'e ait azonyum-amonyum tautomeri

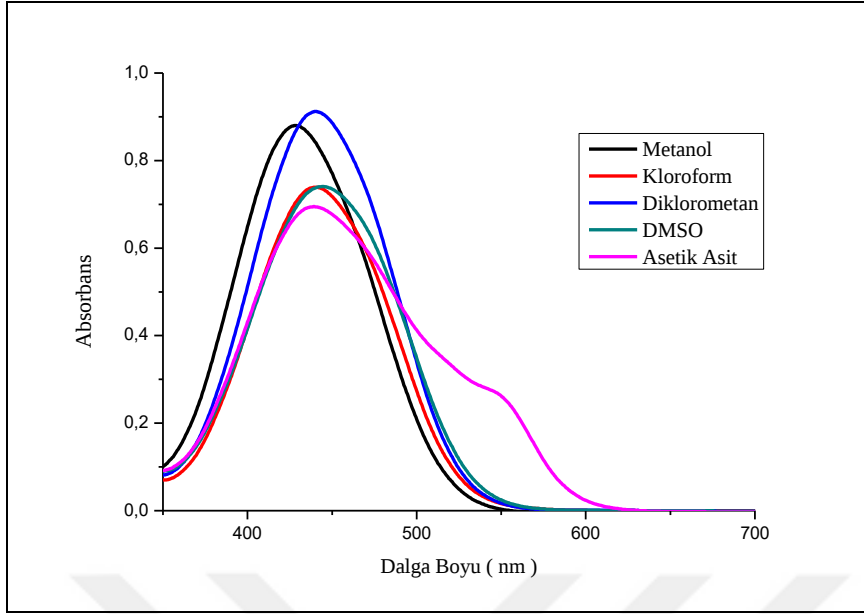


Şekil 5.14. *Bileşik II-1*'e ait E ve Z izomeri

Ayrıca *Bileşik II-1* için, DMSO da, metanol ile karşılaştırıldığında 17 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)benzoik asit (*Bileşik II-2*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik II-2'nin 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.15'de görülmektedir.



Şekil 5.15. *Bileşik II-2*'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

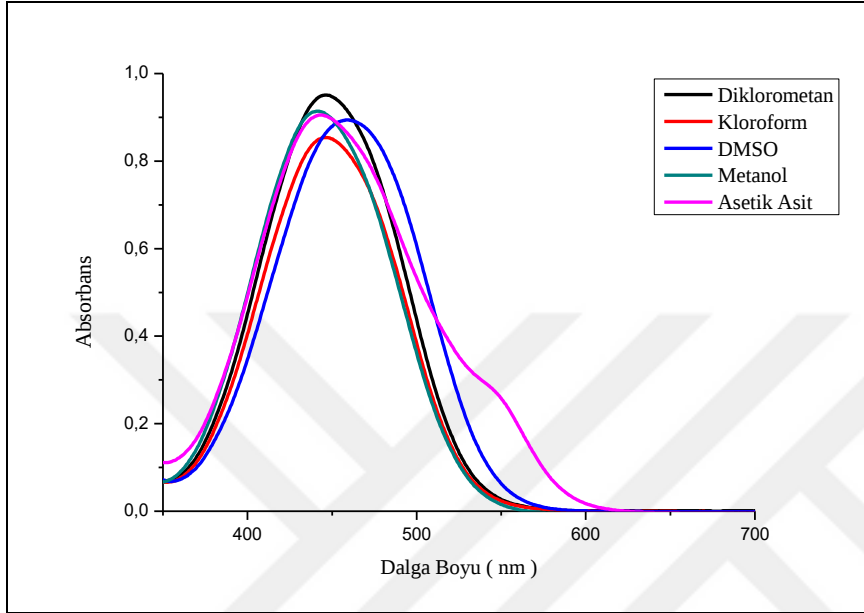
Bileşik II-2'nin DMSO, Metanol, Diklorometan ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir geometrik izomeriye (*E* ve *Z*) ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Asetik asit içerisinde ise uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu omuzlanmanın, ortamın asitlenmesi ile β azotunun protonlanlanması ile azonyum kationuna veya iki farklı geometrik izomeriye (*E* ve *Z*) ait geçiş olabileceği düşünülmektedir (Şekil 5.13-14.). Batokromik bölgede meydana gelen omuzlanmanın bu iki durumdan hangisi olduğuna karar vermek amacıyla bileşik DFT metodu ile teorik olarak çalışılmıştır. Elde edilen veriler Bölüm 7.2'de verilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-2'ye ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 5 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik II-2* için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 16 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-(metil(fenil)amino)fenil)diazenil)benzonitril (Bileşik II-3) üzerine çözücü etkisi

Bileşik II-3'ün 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.16'de görülmektedir.



Şekil 5.16. Bileşik II-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

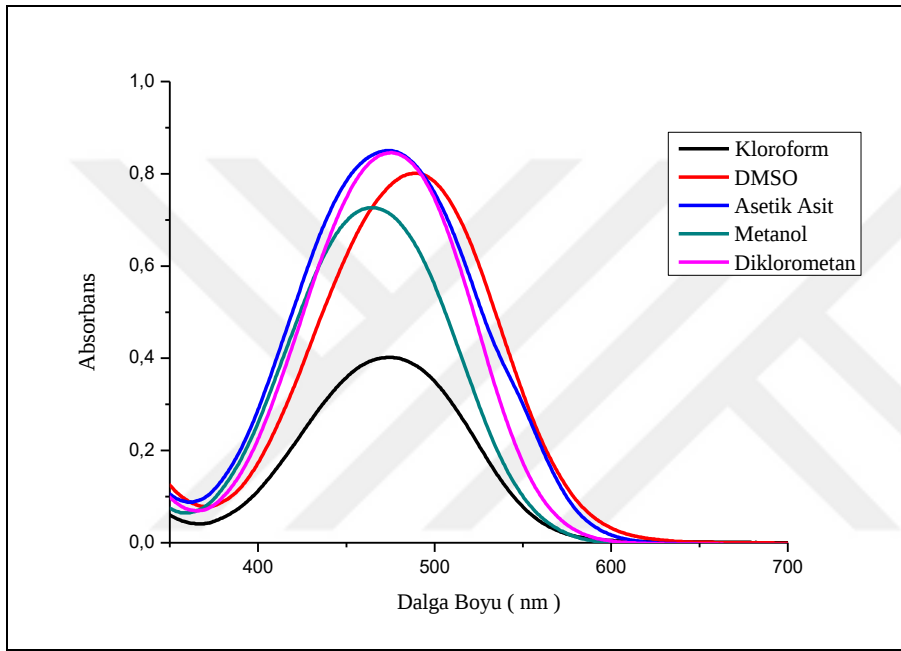
Bileşik II-3'ün DMSO, Metanol, Diklorometan ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir tautomerik forma ait absorpsiyon ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Asetik asit içerisinde ise uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Bu omuzlanmanın, ortamın asitlenmesi ile β azotunun protonlanması ile azonyum katyonuna veya iki farklı geometrik izomeriye (*E* ve *Z*) ait geçiş olabileceği düşünülmektedir (Şekil 5.13-14.). Batokromik bölgede meydana gelen omuzlanmanın bu iki durumdan hangisi olduğuna karar vermek amacıyla bileşik DFT metodu ile teorik olarak çalışılmıştır. Elde edilen veriler Bölüm 7.2'de verilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-3'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 12 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik II-3* için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 17 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-N-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-N-fenilanilin (*Bileşik II-4*) üzerine çözücü etkisi

Bileşik II-4'ün 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.17'de görülmektedir.



Şekil 5.17. *Bileşik II-4*'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

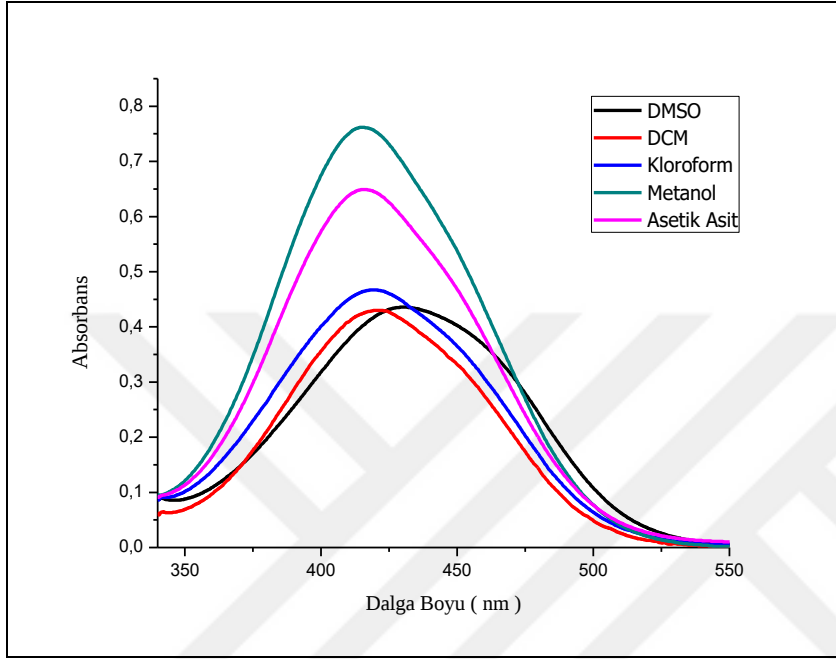
Bileşik II-4'ün DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir geometrik izomeriye ait maksimum absorpsiyon dalga boyudeğerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-4'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 15 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca *Bileşik II-4* için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 25 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-klorofenil)diazenil)-N-metil-N-fenilanilin (Bileşik II-5) üzerine çözücü etkisi

Bileşik II-5'in 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.18'de görülmektedir.



Şekil 5.18. Bileşik II-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

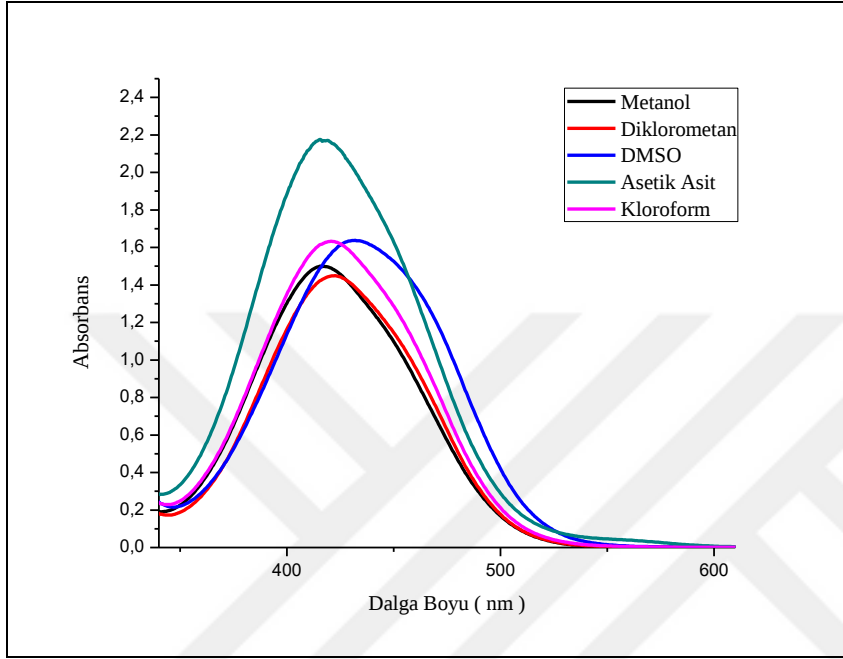
Bileşik II-5'in DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir geometrik izomeriye ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-5'e ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 11 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca Bileşik II-5 için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 14 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

(E)-4-((4-bromofenil)diazenil)-N-metil-N-fenilanilin (Bileşik II-6) üzerine çözücü etkisi

Bileşik II-6'nın 3×10^{-5} M DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içerisinde hazırlanarak alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.19'de görülmektedir.



Şekil 5.19. Bileşik II-6'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik II-6'nın DMSO, Metanol, Diklorometan, Asetik Asit ve Kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu nedenle tek bir geometrik izomeriye ait maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.2), bileşiğin absorpsiyon maksimumunun çözücülerin dielektrik sabitleri ile düzgün bir korelasyon göstermediği saptanmıştır.

Bileşik II-6'ya ait en uzun dalga boyu DMSO içinde gözlenmiş ve en düşük dielektrik sabitine sahip çözücü olan kloroform ile arasında 11 nm fark olduğu görülmüştür.

Ayrıca Bileşik II-6 için, metanolde, DMSO ile karşılaştırıldığında 15 nm'lik bir batokromik kayma görülmektedir.

Genel olarak; bazı bileşiklerin (I-2, I-6, I-5, II-4, II-5, II-6) özellikle metanol ve asetik asit içinde absorpsiyon maksimumlarının aynı olduğu, kloroform içinde gözlenen absorpsiyon

maksimumlarının ise bu değerlere yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç, tipik çözücü etkisi olarak değerlendirilebilir. Böylece incelenen çözücüler içinde bileşiklerin aynı formda bulundukları söylenebilir. Tautomerlerin göreceli oranlarının yüksek olduğu çözeltilerde absorpsiyon maksimumlarının çözücü tarafından çok etkilendiği ve çözücü polarlığı ile paralel değişim göstermediği bilinmektedir [71]. Bileşiklerin DMSO içinde alınan spektrumlarında diğer çözücülere göre daha batokromik kaymalar gözlenmiştir. Bu durum polar protikçözücüler olan metanol ve asetik asitin H-bağı oluşturarak temel hali kararlı hale getirmesiyle elektronik uyarılma enerjisini arttırdığı şeklinde açıklanabilir. Diğer taraftan polar aprotik bir çözücü olan DMSO, daha polar olan ve yük ayrımı içeren uyarılmış hali daha kararlı kılarak uyarılmışhalin enerjisini düşürmektedir. Böylece elektron uyarımı için gerekli enerjinin azalması ve absorpsiyon dalga boyunun artması beklenen bir sonuçtur.

Ayrıca I. seri bileşiklerde azo-hidrazon gibi tautomerik form geçişleri mevcut iken, II. seri boyar maddelerde yapılar rezonans ile hidrazon formunu oluşturamayacağı için *E* ve *Z* gibi farklı geometrik izomeriye ait geçişler veya azonyum katyonu oluşmaktadır. Bu geçişler her iki seri boyar maddelerde de asetik asit içerisinde gözlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler teorik çalışmalar ile desteklenmiştir.

5.1.2. Elde edilen iki seri bileşiğin absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent etkisinin incelenmesi

I. seri bileşiklerde; azo köprüsüne göre p-konumunda elektron çeken gruplar içermektedir. Kenetleme bileşeni olarak kullanılan *N,N*-difenilamin ise elektron verici grup olarak kullanılmaktadır. Bileşiklerde D- π -A sistemi oluşturularak elektron akışı sağlanmaktadır. Elektron çeken gruplar arasında özellikle kuvvetli elektron çeken gruplar olan -CN ve -NO₂ içeren bileşikler farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde diğer bileşiklere göredaha fazla batokromik kayma göstermiştir.

II. seri bileşiklerde; azo köprüsüne göre p-konumunda elektron çeken gruplar bulunmaktadır. Kenetleme bileşeni olarak kullanılan *N*-metildifenilamin kullanılarak elektron vericilik özelliği kuvvetlendirilmiştir. D- π -A özelliği daha da baskındır. Böylece II. seri bileşiklerde I. seri bileşiklere göre hemen hemen her çözücüde batokromik kaymalar görülmüştür. Aynı zamanda bileşiklerin asidokromik etkisi incelendiğinde asit

ile etkileşim I. seri bileşiklere göre daha iyidir. I. seri bileşiklere göre çok küçük miktarda asit ile etkileşebilmektedir.

Ayrıca titrasyon esnasında ortam asit doygunluğuna daha kısa sürede ulaşılmıştır. Böylece kullanılan asit miktarı I. seri bileşiklere göre daha azdır. Bu seride de özellikle kuvvetli elektronçeken gruplar olan $-CN$ ve $-NO_2$ içeren bileşikler farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde diğer bileşiklere göre daha fazla batokromik kayma göstermiştir.





6. BİLEŞİKLERİN ARAŞTIRILMASINA ÇALIŞMALAR

ASİDOKROMİK YÖNELİK

ÖZELLİKLERİNİN GERÇEKLEŞTİRİLEN

Bu kısım için yapılan çalışmalarda kullanılan yöntem, ölçümlerin en hassas ve sonuçların yüksek verimle alınmasını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır.

Bileşiklerin potansiyel asidokromik özelliklerinin araştırılması için çözücü olarak diklorometan tercih edilmiştir. Diklorometan kullanılmasının sebebi; asit ile çözücü etkileşimini bertaraf edip sadece bileşik ile etkileşimini sağlamaktır.

İçerisinde su bulunan çözücüler, bileşiklerin absorpsiyon değerlerinde değişimlere ve sağlıklı ölçüm sonuçlarına yol açtığından çalışılan çözücülerin susuz olması gerekmektedir. Bu yüzden bütün çözücüler uygun yöntemlere göre destile edilerek saf halde kullanılmıştır.

Trifloroasetik asit (TFA) diklorometan içerisinde iyonlaşabilecek bir asit olduğundan çalışmalarda TFA kullanılmıştır.

6.1. Asidokromik Özelliklerin Araştırılması

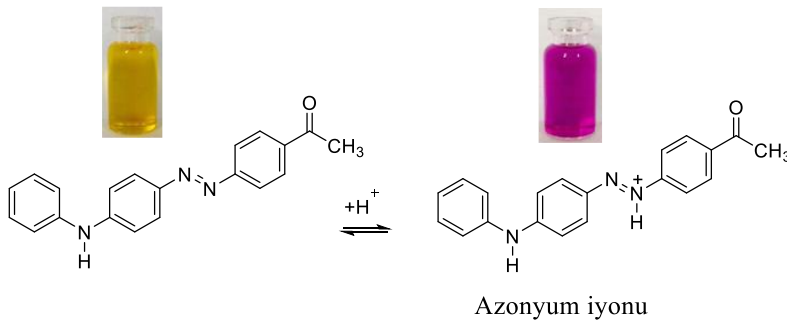
Bileşiklerde bulunun azo grubundaki azot atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunması bileşiğin protonlanabileceğini göstermektedir. Bu durum göz önüne alınarak asit titrasyon çalışmaları için bileşiklerin diklorometan içerisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumları elde edilmiş ve en uygun olanın 1×10^{-5} M olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bileşiğin diklorometan içerisinde 1×10^{-3} M'lık stok çözeltisi oluşturulmuştur. Asit titrasyon çalışması için TFA'nın diklorometan içerisinde 1×10^{-2} M'lık çözeltileri hazırlanarak yapılmıştır. Absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi için yapılan titrasyon çalışmasında, kuvarz hücre içerisine 1980 μ L diklorometan, 20 μ L bileşiğin 1×10^{-3} M'lık stok çözeltisinden eklenerek ortam 1×10^{-5} M'ye seyreltilmiştir. Asit eklenmeden elde edilen ilk spektrum 0 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra kuvarz hücre içerisine her ölçümde 2 μ L olacak şekilde asitin 1×10^{-2} M'lık stok çözeltilerinden eklenerek ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalara göre TFA çözeltisinden 2 μ L eklenerek elde edilen ilk spektrumu çalışılan bileşiğin 1 eşdeğer molar miktarına denk gelmektedir. Ölçümler I. seri bileşikler için; 1 ile 30 kat aralığında artan değerlerde devam ettirilmiştir. II. seri bileşikler için ise 1 ile 20 kat aralığında artan değerlerde devam ettirilmiştir. Burada önemli olan husus bileşiğin asite verdiği tepkinin belirli bir doygunluğa ulaşması ve gözlenen maksimum spektrum bandının absorbans ve maksimum

absorpsiyon dalga boyu değeri değişmemesidir. Titrasyon ortamında eklenen asite bağlı olarak 1 veya 3 eşdeğer molardan sonra değişimler gözlenmiş ve en son 20 veya 30 eşdeğer molar ilave edilerek yüksek oranlarda asit ilavesi ile ortamın asit doygunluğuna ulaştığı ve spektrumun değişmeyerek bileşiğin protonlanmış halinin kararlı duruma geldiği tespit edilmiştir.

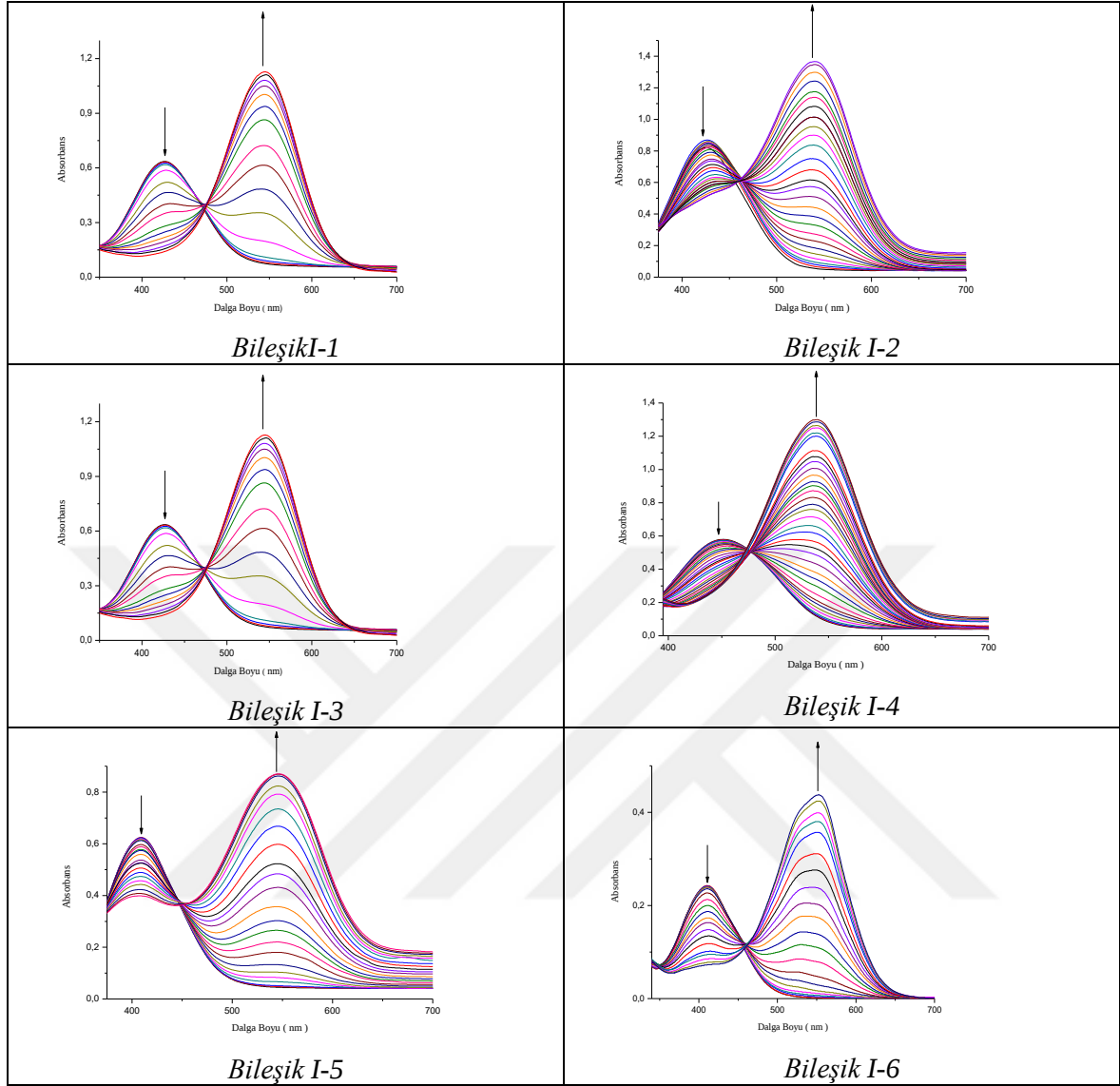
6.1.1. *N-N*-difenilamin ve *N*-metildifenilamin temelli azo boyar maddelerin asidokromik özelliklerin araştırılması

TFA ile gerçekleştirilen titrasyon çalışmaları incelendiğinde *N-N*-difenilamin ile elde edilen azo boyar maddelerin hepsinde aynı etki gözlemlenmiştir.

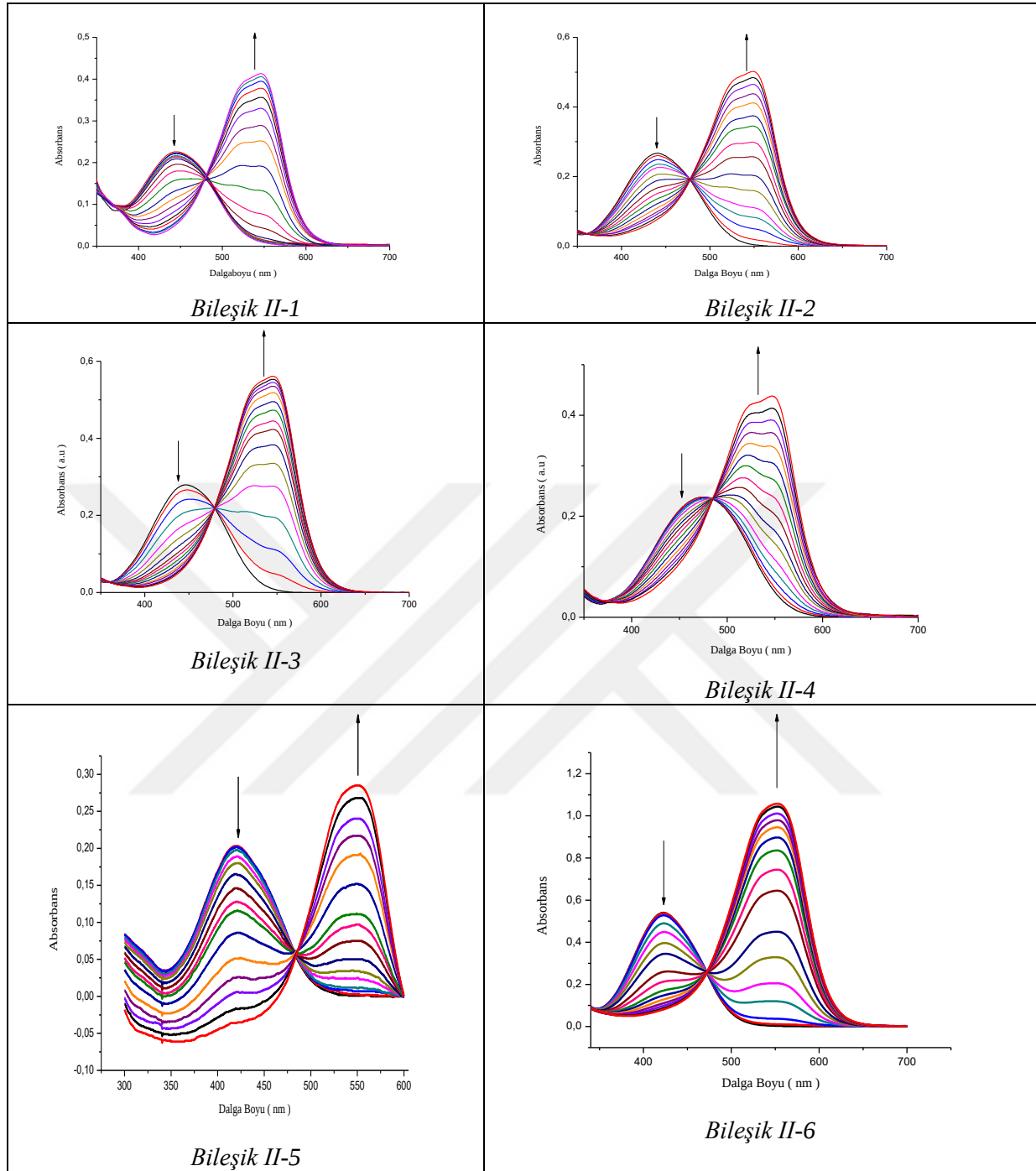
Bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boylarında asit ilavesi ile batokromik kayma elde edilmiştir. Bileşiklerde asit ilavesiyle protonasyon meydana gelmiş, kısa dalga boyundaki absorbans değerleri asit ilavesi ile adım adım azalırken uzun dalga boyunda yeni bir absorpsiyon maksimumu meydana gelmiş ve absorbans değerleri adım adım artmıştır. İlave edilen asit ile bileşiklerin azo köprüsündeki α veya β azotu üzerinden protonlanabileceği düşünülmüştür. β azotunun rezonans karalılığına sahip olması nedeniyle bileşiklerin bu konumdan protonlanabileceği sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu deneysel veriler teorik çalışmalar ile desteklenmiştir. Böylece kenetlenme bileşeninden protonlanmış diazo grubuna doğru bir MYT gerçekleşmiştir. Bunun sonucu olarak bileşiklerin foto uyarılmaları sonucunda uyarılmış halleri daha kararlı hale gelmiş ve uyarılmış hal ile temel hal arasındaki enerji aralığı azalmıştır. Bu sonuç daha önceki çalışmalarla da desteklenmektedir. Bileşiklerin protonlanması sonucunda gözle görülebilir belirgin bir renk değişimi meydana gelmiştir (Şekil 6.1.).



Şekil 6.1. Asit titrasyonu ile meydana gelen azonyum iyonu ve renk değişimi



Şekil 6.2. *Bileşik I-1-6* için TFA ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri; UV-GB absorpsiyon spektrumu



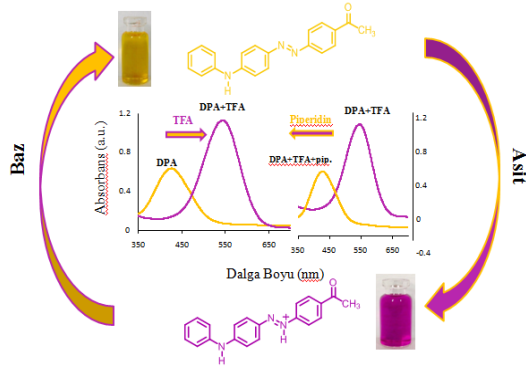
Şekil 6.3. *Bileşik II-1-6* için TFA ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri; UV-GB absorpsiyon spektrumu

Genel olarak *TFA* ile gerçekleştirilen titrasyon çalışmaları incelendiğinde 1 eşdeğer molar asit ilavesinin absorbans dalga boyunda çok az bir batokromik kaymaya neden olduğu, 2 ve üzeri eşdeğer molar asit eklenmesiyle ise batokromik kaymanın gerçekleştiği ve absorbans şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Ortam asit doygunluğuna ulaştığında ise absorbans şiddetinde bir

değişiklik meydana gelmediği gözlenmiştir. 2 ve üzeri eşdeğer molardan itibaren dalga boyunun değişmemesi asit ile bileşiklerin etkileştiğini ve kararlı bir hal aldığını göstermektedir.

Ayrıca çalışılan bileşiklerin *TFA* eklenerek protonlanmasıyla bileşiklerin asidokromik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu da bileşiklerin kolorimetrik *pH sensörü* olarak kullanımını sağlamaktadır.

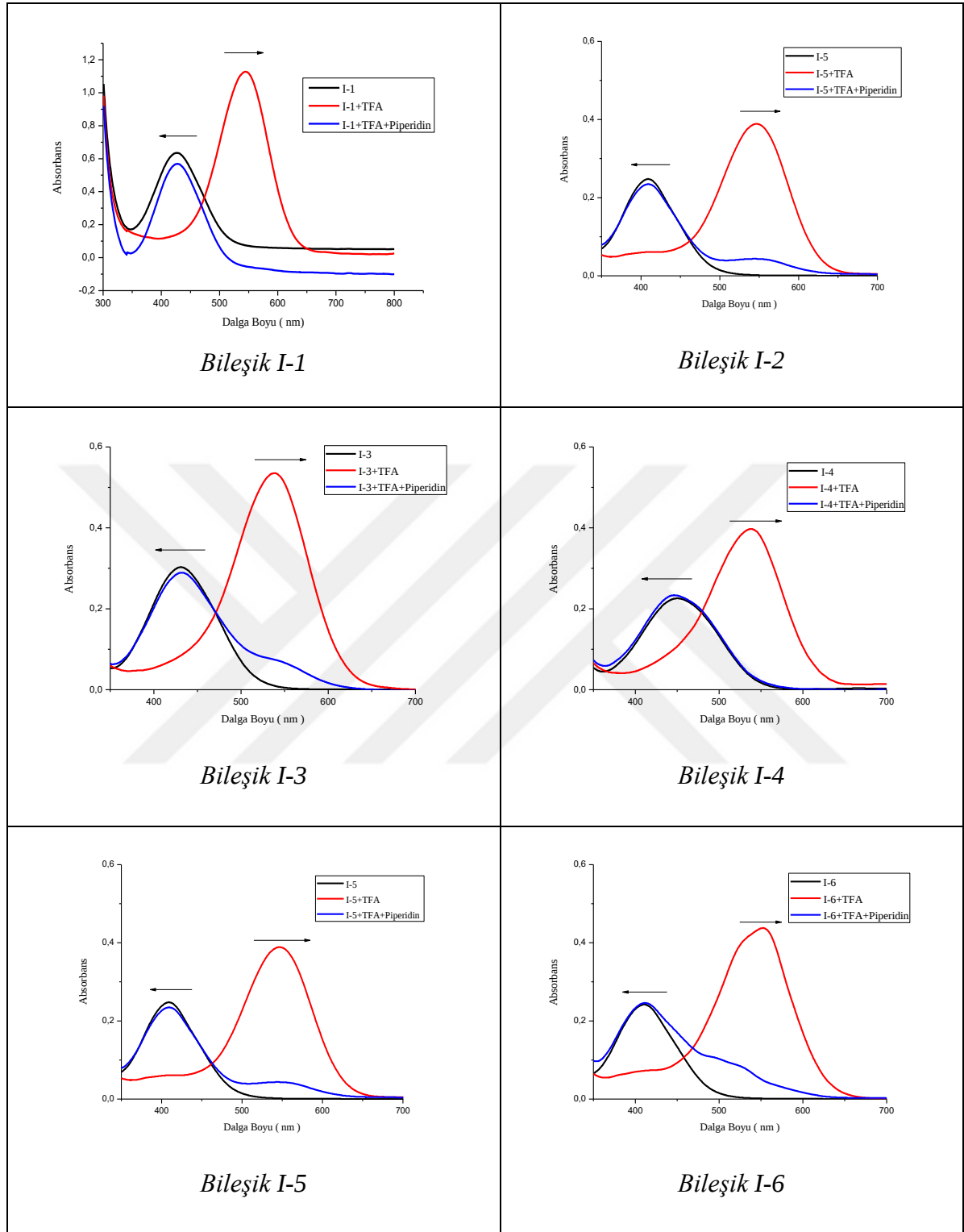
Bileşiklerin protonlanmasının tersinir olup olmadığını araştırmak için ortama 1×10^{-2} M'lık diklorometan içerisinde hazırlanan piperidin çözeltisi eklenmiştir. Bunun için öncelikle bileşiklerin diklorometan içerisindeki çözeltileri belirli miktardaki *TFA* ile titrasyonu yapılmıştır. Daha sonra ortama eklenen *TFA*'ya eşdeğer miktarda piperidin eklenerek bileşiklerin başlangıç maksimum dalga boyuna geri dönmesi beklenmiştir. Elde edilen sonuçlar beklentileri karşılamıştır. Bileşiğin *TFA* eklenmesi ile meydana gelen renk değişimi aynı miktarda piperidin ilavesi ile tekrar eski halini geri aldığı hem kolorimetrik olarak ortam ışığında hem de spektroskopik ölçümler kullanılarak elde edilmiştir.



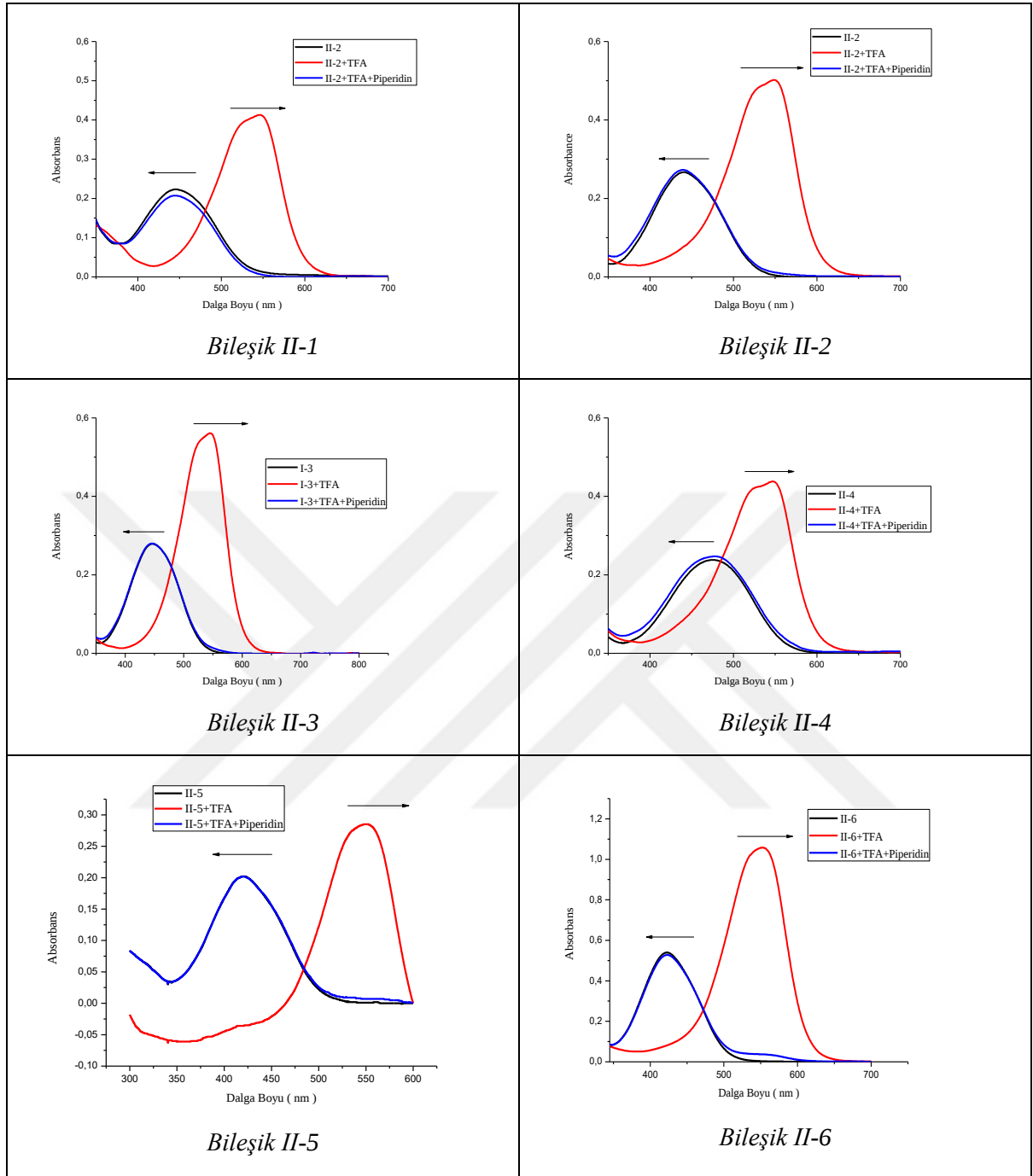
Şekil 6.4. Bileşik I-1'e ait tersinirlik özelliğinin gösterimi

Çizelge 6.1. Bileşiklerin DCM içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon dalga boyu değerleri (nm)

Bileşik	CH_2Cl_2	$CH_2Cl_2 + TFA$	$CH_2Cl_2 + Piperidin$
I-1	432	550	432
I-2	427	541	425
I-3	431	538	431
I-4	452	538	452
I-5	409	546	409
I-6	410	552	410
II-1	446	546	446
II-2	440	549	440
II-3	446	545	446
II-4	464	547	464
II-5	421	554	421
II-6	432	552	432



Şekil 6.5. *Bileşik I-1-6* ait tersinirlik özelliğinin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile gösterimi



Şekil 6.6. *Bileşik II-1-6* ait tersinirlik özelliğinin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile gösterimi



7. TEORİK ÇALIŞAMALAR SONUCUNDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Kuvvetli donör/akseptör gruplarını içeren bir seri yeni *N,N*-difenilamin temelli boyar maddenin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşikler UV-GB, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle Spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edildi. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemi ile bileşiklerin taban durum geometrileri elde edildi.

Hesaplamalar, Gaussian 09 programı [82] kullanılarak gerçekleştirildi. I. seri bileşiklerin azo-hidrazon tautomerlerinin taban durum geometrileri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak B3LYP/631+g(d,p) yöntem ve temel seti ile elde edildi. Çözücü hesaplamalarında Self-Consistent Reaction Field (SCRF) ve Polarizable Continuum Model (PCM) [83] kullanıldı.

7.2. Bileşiklerde Azo-Hidrazon Tautomerisinin Teorik Olarak Belirlenmesi

Bölüm 5.1’de bahsedildiği gibi, I. seri bileşikler azo ve hidrazon tautomerisi göstermektedir. Deneysel verilerin desteklenmesi amacıyla bileşiklerin hangi tautomerik formda daha kararlı olduğunu belirlemek amacıyla her iki tautomerik formda geometri optimizasyonları yapılarak toplam enerji ve Gibbs serbest enerji değerleri karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar, gaz fazı ve farklı çözücülerde (Asetik Asit, DCM, DMSO, Kloroform, Metanol) gerçekleştirildi. Bileşiklerin gaz fazındaki azo ve hidrazon tautomerik formlarının optimize edilmiş yapıları Şekil 7.1’de gösterilmektedir. Bu tautomerlerin gaz fazındaki ve farklı çözücüler içerisindeki enerji karşılaştırmaları Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. *Bileşik I-1-6* moleküllerinin gaz ve farklı çözücülerdeki azo ve hidrazon yapılarına ait toplam enerji (E), Gibbs serbest enerji (G) ve bağıl enerji (ΔE ve ΔG) değerleri

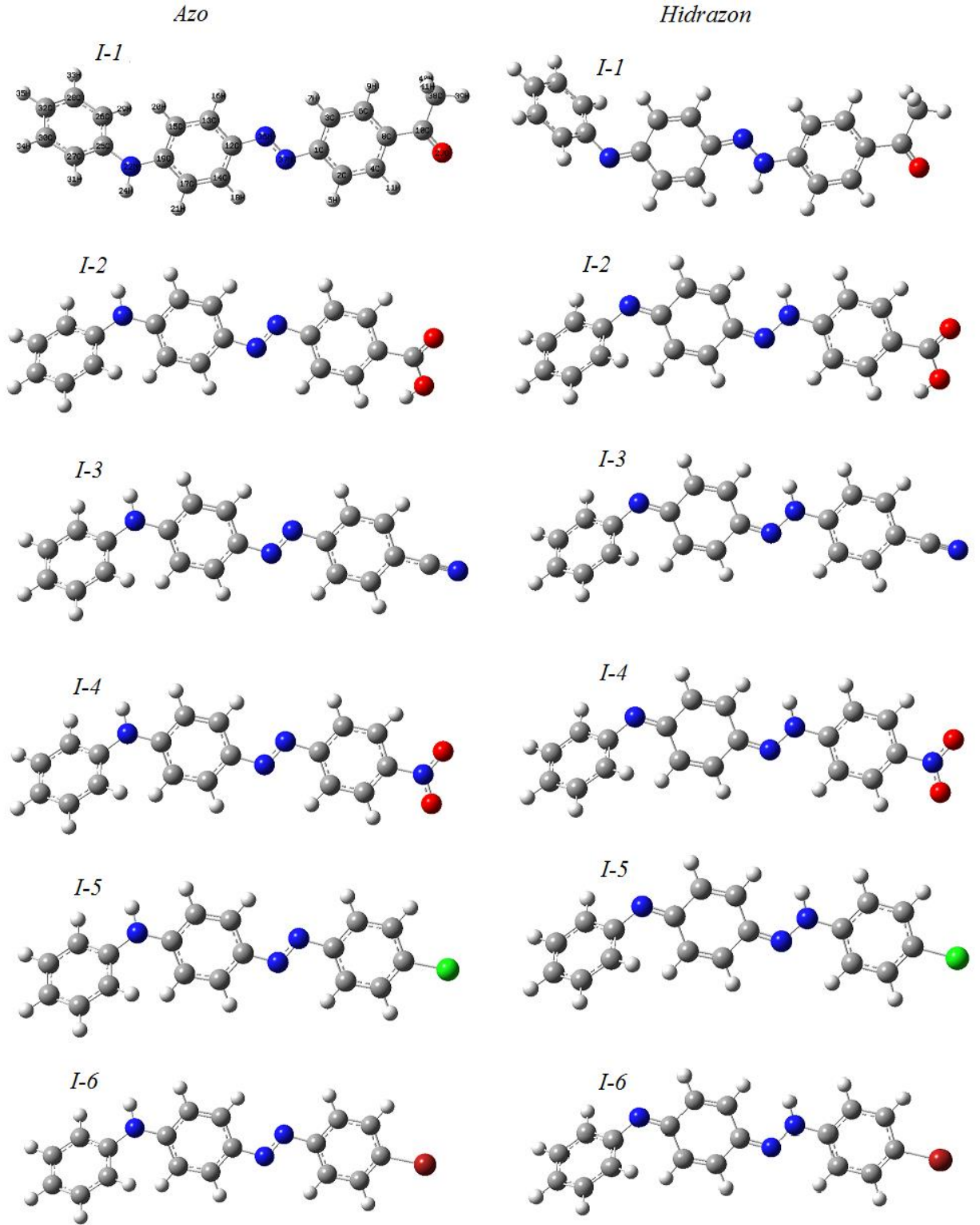
		<i>gaz fazı</i>	<i>Kloroform</i>	<i>Asetik Asit</i>	<i>Diklorometan</i>	<i>Metanol</i>	<i>DMSO</i>
<i>I-1</i>							
E (Hartree)	a	-1011,881432	-1011,891734	-1011,892838	-1011,893932	-1011,895995	-1011,896251
	h	-1011,861858	-1011,873803	-1011,875124	-1011,876438	-1011,878941	-1011,879252
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,28	11,25	11,12	10,98	10,70	10,67
G	a	-1011,609180	-1011,619593	-1011,620747	-1011,621920	-1011,624115	-1011,624402
	h	-1011,589173	-1011,600911	-1011,602275	-1011,603655	-1011,606349	-1011,606718
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,55	11,72	11,59	11,46	11,15	11,10
<i>I-2</i>							
E (Hartree)	a	-1047,801503	-1047,815038	-1047,816488	-1047,817922	-1047,820624	-1047,820958
	h	-1047,781269	-1047,796857	-1047,798563	-1047,800258	-1047,803473	-1047,803872
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,70	11,41	11,25	11,08	10,76	10,72
G	a	-1047,551427	-1047,564783	-1047,566208	-1047,567629	-1047,570238	-1047,570238
	h	-1047,530812	-1047,545959	-1047,547688	-1047,549416	-1047,552700	-1047,552700
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,94	11,81	11,62	11,43	11,01	10,95
<i>I-3</i>							
E (Hartree)	a	-951,470865	-951,481298	-951,485609	-951,483414	-951,485369	-951,485609
	h	-951,450045	-951,462769	-951,468327	-951,465473	-951,468012	-951,468327
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	13,06	11,63	10,84	11,26	10,89	10,84
G	a	-951,234997	-951,246106	-951,225826	-951,247812	-951,249423	-951,249647
	h	-951,213574	-951,225826	-951,249647	-951,228573	-951,231293	-951,231647
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	13,44	12,73	11,29	12,07	11,38	11,30
<i>I-4</i>							
E (Hartree)	a	-1063,735819	-1063,746417	-1063,747521	-1063,748608	-1063,750645	-1063,750896
	h	-1063,715924	-1063,728999	-1063,730428	-1063,731848	-1063,734545	-1063,734880
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,48	10,93	10,73	10,52	10,10	10,05

Çizelge 7.1. (devam) *Bileşik I-1-6* molküllerinin gaz ve farklı çözücülerdeki azo ve hidrazon yapılarına ait toplam enerji (E), Gibbs serbest enerji (G) ve bağıl enerji (ΔE ve ΔG) değerleri

G	a	-1063,50	-1063,51	-1063,49	-1063,51	-1063,51	-1063,51
	h	-1063,48	-1063,49	-1063,51	-1063,49	-1063,50	-1063,50
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	12,89	11,63	11,43	11,27	10,68	10,52
<i>I-5</i>							
E (Hartree)	a	-1318,820179	-1318,827128	-1318,827889	-1318,828646	-1318,830082	-1318,830260
	h	-1318,797784	-1318,806596	-1318,807599	-1318,808604	-1318,810534	-1318,810775
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	14,05	12,88	12,73	12,58	12,27	12,23
G (Hartree)	a	-1318,591739	-1318,599045	-1318,599871	-1318,600740	-1318,602393	-1318,602588
	h	-1318,569147	-1318,577646	-1318,578669	-1318,579724	-1318,581836	-1318,582113
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	14,18	13,43	13,30	13,19	12,90	12,85
<i>I-6</i>							
E (Hartree)	a	-3430,352580	-3430,359543	-3430,360307	-3430,361066	-3430,362507	-3430,362686
	h	-3430,330335	-3430,339168	-3430,340171	-3430,341176	-3430,343104	-3430,343346
ΔE (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	13,96	12,79	12,64	12,48	12,18	12,14
G	a	-3430,124067	-3430,131264	-3430,131988	-3430,132939	-3430,134155	-3430,134370
	h	-3430,101724	-3430,110481	-3430,111495	-3430,112517	-3430,114511	-3430,114778
ΔG (kcal/mol)	a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	h	14,02	13,04	12,86	12,81	12,33	12,29

Sonuçlara göre azo formundaki yapıların enerjileri daha düşüktür. Bu nedenle azo formundaki yapıların hidrazon formundaki yapılara göre hem gaz fazında hem de farklı çözücüler içerisinde daha kararlı olduğu elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin (*I-1-6*) gaz fazında elde edilen optimize yapıları (azo ve hidrazon tautomerlerine ait) Şekil 7.2’de verilmektedir. Şekilde, *Bileşik I-1* için verilen numaralandırmaya göre, *Bileşik I-1-6* için gaz fazında elde edilen geometrik parametre değerleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı) Çizelge 7.2’de listelenmiştir.



Şekil 7.1. *Bileşik I-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar*

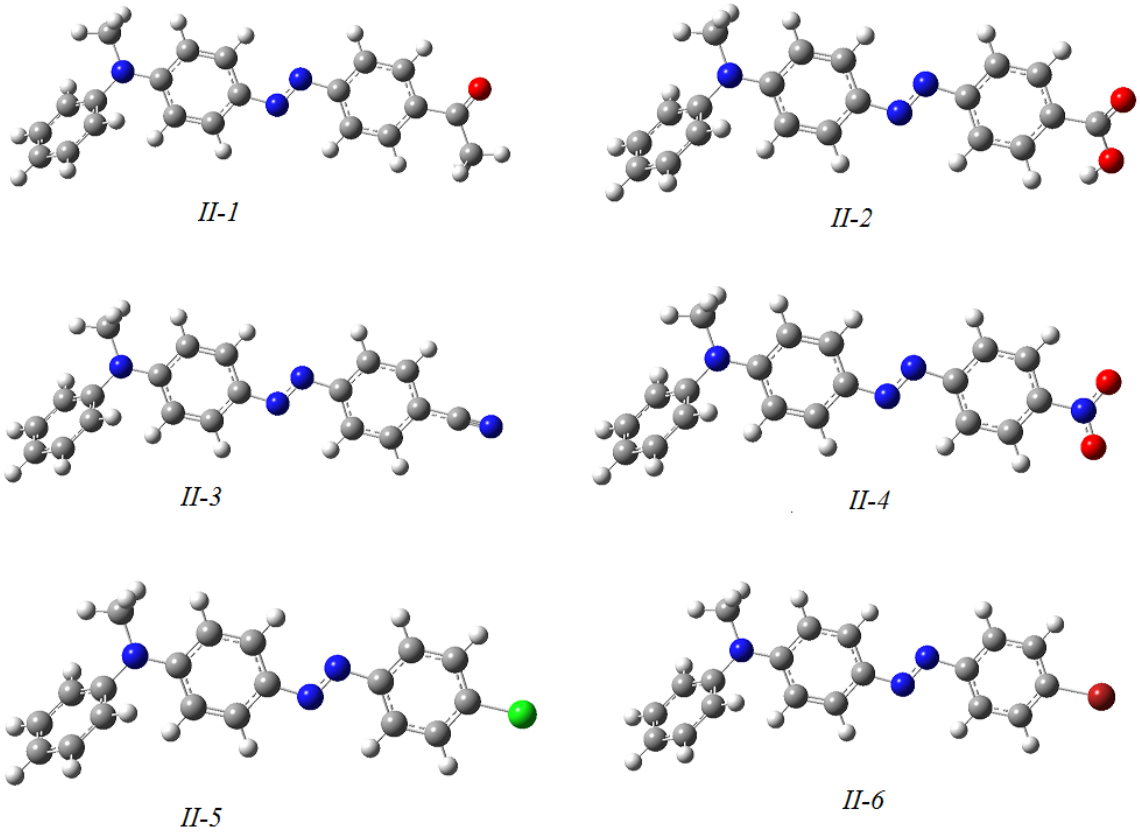
Çizelge 7.2. *Bileşik I-1-6* için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı(°) ve dihedral açı(°) değerleri

<i>Bileşik I-1</i>			<i>Bileşik I-2</i>			<i>Bileşik I-3</i>		
Azo		Hidrazon	Azo		Hidrazon	Azo		Hidrazon
Bağ uzunluğu (Å)			Bağ uzunluğu (Å)			Bağ uzunluğu (Å)		
C25-N22	1,407	1,398	C25-N22	1,408	1,398	C25-N22	1,408	1,389
N22-C19	1,387	1,304	N22-C19	1,385	1,304	N22-C19	1,385	1,304
C12-N36	1,403	1,317	C12-N36	1,401	1,316	C12-N36	1,401	1,316
N36-N37	1,264	1,331	N36-N37	1,264	1,333	N36-N37	1,264	1,334
N37-C1	1,416	1,393	N37-C1	1,416	1,391	N37-C1	1,415	1,391
C8-C10	1,498	1,492	C8-C10	1,497	1,493	C8-C10	1,433	1,431
Bağ açısı (°)			Bağ açısı (°)			Bağ açısı (°)		
C25-N22-C19	129,7	123,3	C25-N22-C19	129,6	123,4	C25-N22-C19	129,6	123,4
C12-N36-N37	115,7	120,2	C12-N36-N37	115,8	120,2	C12-N36-N37	115,8	120,2
N36-N37-C1	114,8	121,7	N36-N37-C1	114,7	121,6	N36-N37-C1	114,7	121,5
Dihedral Açı(°)			Dihedral Açı(°)			Dihedral Açı(°)		
C12-N36-N37-C1	179,9	179,7	C12-N36-N37-C1	179,7	179,5	C12-N36-N37-C1	179,9	179,9
<i>Bileşik I-4</i>			<i>Bileşik I-5</i>			<i>Bileşik I-6</i>		
Azo		Hidrazon	Azo		Hidrazon	Azo		Hidrazon
Bağ uzunluğu (Å)			Bağ uzunluğu (Å)			Bağ uzunluğu (Å)		
C25-N22	1,409	1,398	C25-N22	1,406	1,398	C25-N22	1,406	1,398
N22-C19	1,384	1,304	N22-C19	1,388	1,304	N22-C19	1,388	1,305
C12-N36	1,399	1,316	C12-N36	1,406	1,316	C12-N36	1,405	1,318
N36-N37	1,265	1,336	N36-N37	1,263	1,336	N36-N37	1,263	1,328
N37-C1	1,415	1,388	N37-C1	1,416	1,388	N37-C1	1,415	1,397
C8-C10	1,468	1,460	C8-C10	1,756	1,460	C8-C10	1,904	1,904
Bağ açısı (°)			Bağ açısı (°)			Bağ açısı (°)		
C25-N22-C19	129,6	123,4	C25-N22-C19	129,7	123,3	C25-N22-C19	129,7	123,3
C12-N36-N37	115,9	120,1	C12-N36-N37	115,7	120,4	C12-N36-N37	115,7	120,4
N36-N37-C1	114,5	121,5	N36-N37-C1	114,9	121,6	N36-N37-C1	115,0	121,6
Dihedral Açı(°)			Dihedral Açı(°)			Dihedral Açı(°)		
C12-N36-N37-C1	179,9	179,8	C12-N36-N37-C1	-179,9	179,9	C12-N36-N37-C1	-179,9	179,8

Her iki tauomerik yapıda bulunan moleküllerin optimize yapısı üzerinden azo köprüsü ile donör özelliğe sahip halkalı (*N,N*-difenilamin) yapının birbirine bağlandığı bağın (N36-N37) uzunlukları incelendiğinde azo tautomerik yapıda bulunan moleküllerin bağ uzunluğu değerlerinin hidrazon formunda bulunan moleküllerin bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu görülmektedir. Yapıda bulunan moleküllerde azot atomları arasında çift bağ bulunmaktadır. Hidrazon tautomerik yapıda bulunan moleküllerdeki azot atomları arasında ise tekli bağ bulunmaktadır. Bu nedenle azo formda bulunan moleküllerdeki bağın daha kısa olması beklenen bir sonuçtur. Aynı zamanda her iki tautomerik formda da halkalı yapıya bağlanan anilin türevleri içerisinde, -Cl, -Br gibi grupların takılı olduğu türevlerin bağ uzunlukları, diğer grupların takılı olduğu türevlerinkine göre daha fazladır.

Her iki tauomerik yapıda bulunan moleküllerin optimize yapısı üzerinden azo köprüsü ile donör özelliğe sahip halkalı (*N,N*-difenilamin) yapının birbirine bağlandığı bağın (C12-N36-N37-C1) dihedral açısı tüm moleküller için yaklaşık $179,9^{\circ}$ elde edilmiştir. Bu sonuç, *N,N*-Difenilamin ile anilin gruplarının azo köprüsü ile düzlemsel olduğunu göstermektedir.

İkinci seri bileşiklerde (*II-1-6*) ise; yapılarında -H atomu bulunmadığı için azo ve hidrazon tautomerleşmesi gözlenmemektedir. Bileşiklerin gaz fazında elde edilen optimize yapıları Şekil 7.3'de gösterilmektedir.



Şekil 7.2. *Bileşik II-1-6* için gaz fazında elde edilen optimize yapılar

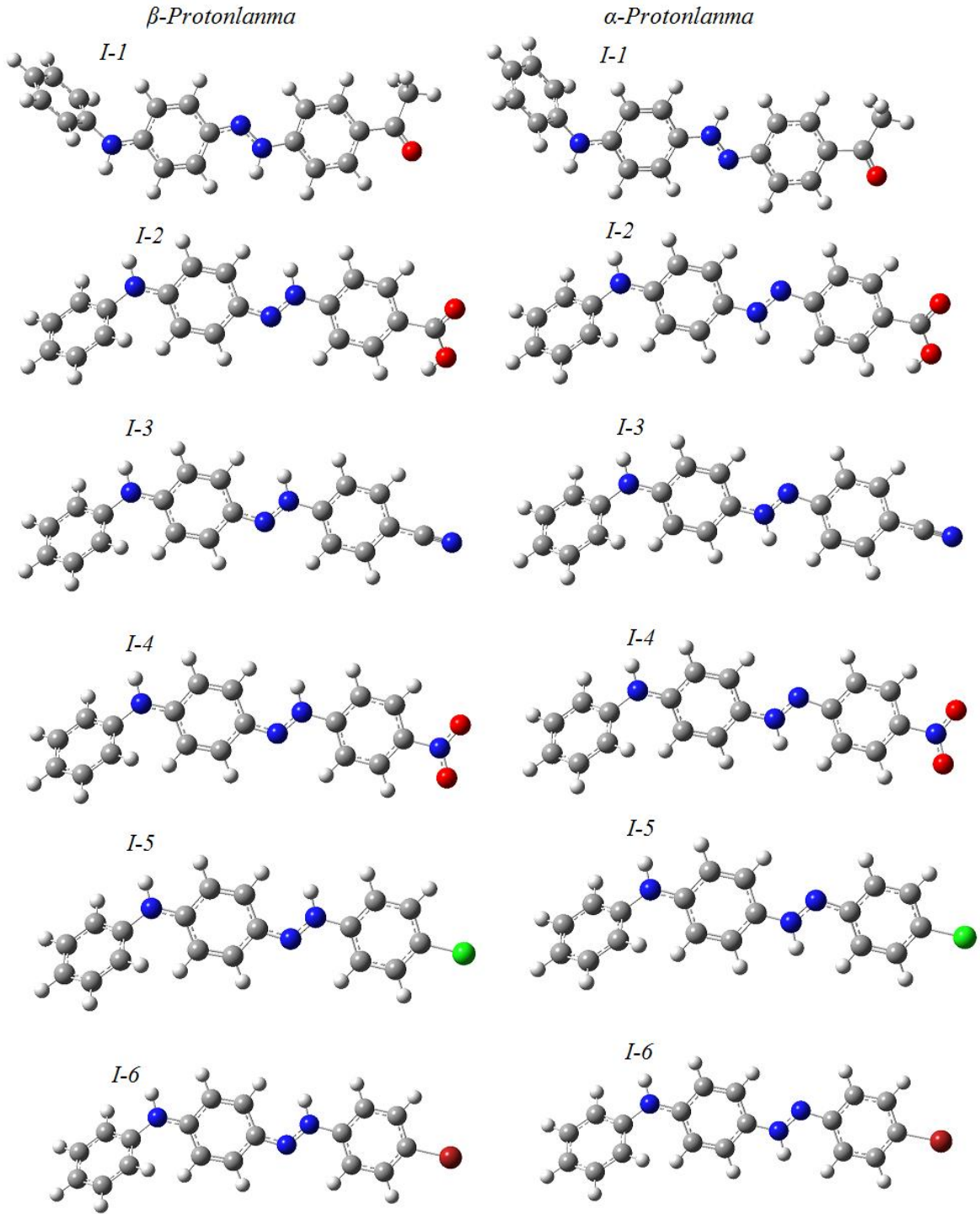
7.3. Asidokromik Özelliklerinin Teorik Olarak Belirlenmesi

Bileşiklerin asidokromik özelliğe sahip olup olmadığını belirlemek amacıyla asit ile titrasyon çalışmaları yapılmıştır. Asit ile titrasyon sonucunda bileşiklerin tamamında batokromik kayma meydana gelmiştir. Ayrıca I. seriden *Bileşik I*’in kloroform içerisinde de batokromik bölgede ikinci bir maksimum dalga boyu değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Yine asetik asit içerisinde batokromik bölgeye kayma mevcuttur. II. seriden *Bileşik II-1-2-3* asetik asit içerisinde batokromik bölgede omuzlanma mevcuttur. Elde ettiğimiz deneysel sonuçlara göre moleküllerin α ya da β azotundan protonlanabileceği düşünülmüştür. Ek olarak yapılan $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları ile bileşiklerin β azotundan protonlanacağı sonucuna varılmıştır. (Bölüm 5.1.1) de anlatılmıştır. Tüm bu sonuçları desteklemek ve hangi azottan protonlanmanın gerçekleştiğini kanıtlamak amacıyla DFT metodu ile teorik çalışmalar yapılmıştır. α ve β azotundan protonlanma ile oluşan yapıların optimize geometrileri Şekil 7.2.1’de, toplam enerji ve bağıl enerji değerleri Çizelge 7.2.1’de verilmektedir.

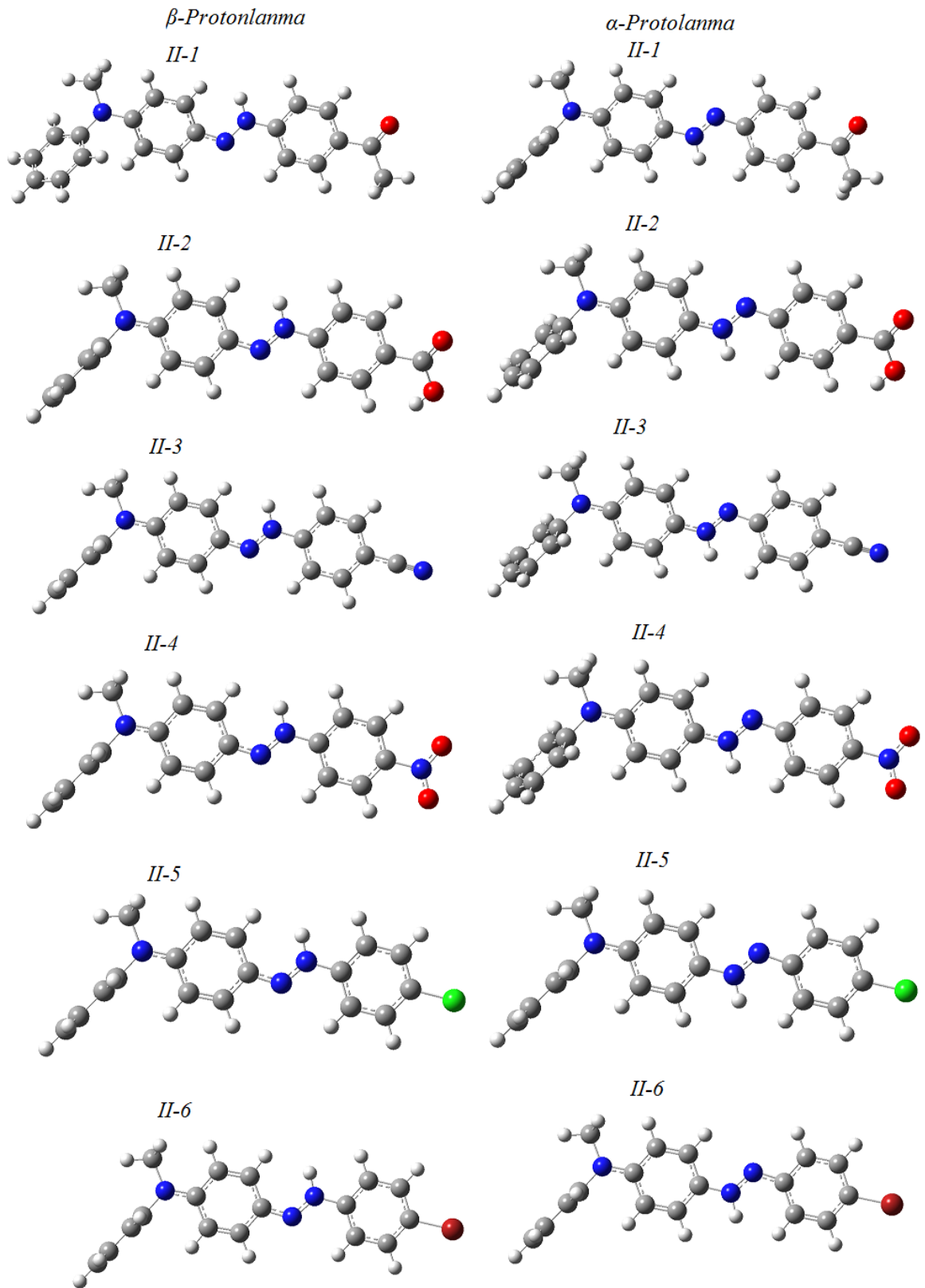
Çizelge 7.3. *Bileşik I-1-6 ve II-1-6'ya ait α ve β azotundan protonlanmış yapıların gaz fazında toplam enerji ve bağıl enerji değerleri*

		E (Hartree)	ΔE (kcal/mol)			E (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
<i>I-1</i>	β	-1012.266175	0.00	<i>II-1</i>	β	-1051.574938	0.00
	α	-1012.257417	5.50		α	-1051.566240	5.46
<i>I-2</i>	β	-1048.181308	0.00	<i>II-2</i>	β	-1087.490196	0.00
	α	-1048.172152	5.75		α	-1087.480734	5.94
<i>I-3</i>	β	-951.849364	0.00	<i>II-3</i>	β	-991.158308	0.00
	α	-951.840940	5.29		α	-991.149621	5.45
<i>I-4</i>	β	-1064.112207	0.00	<i>II-4</i>	β	-1103.421231	0.00
	α	-1064.102939	5.82		α	-1103.411757	5.95
<i>I-5</i>	β	-1319.205316	0.00	<i>II-5</i>	β	-1358.513992	0.00
	α	-1319.198827	4.07		α	-1358.507160	4.29
<i>I-6</i>	β	-3430.797021	0.00	<i>II-6</i>	β	-3470.046597	0.00
	α	-3430.789672	4.61		α	-3470.039840	4.24

Sonuçlara göre β konumundaki azotun protonlanması ile oluşan yapının α konumundaki azotun protonlanması ile oluşan yapıya göre gaz fazında daha kararlı olduğu elde edilmiştir. Teorik sonuçlar deneysel sonuçları desteklemektedir.



Şekil 7.3. *Bileşik I-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar*

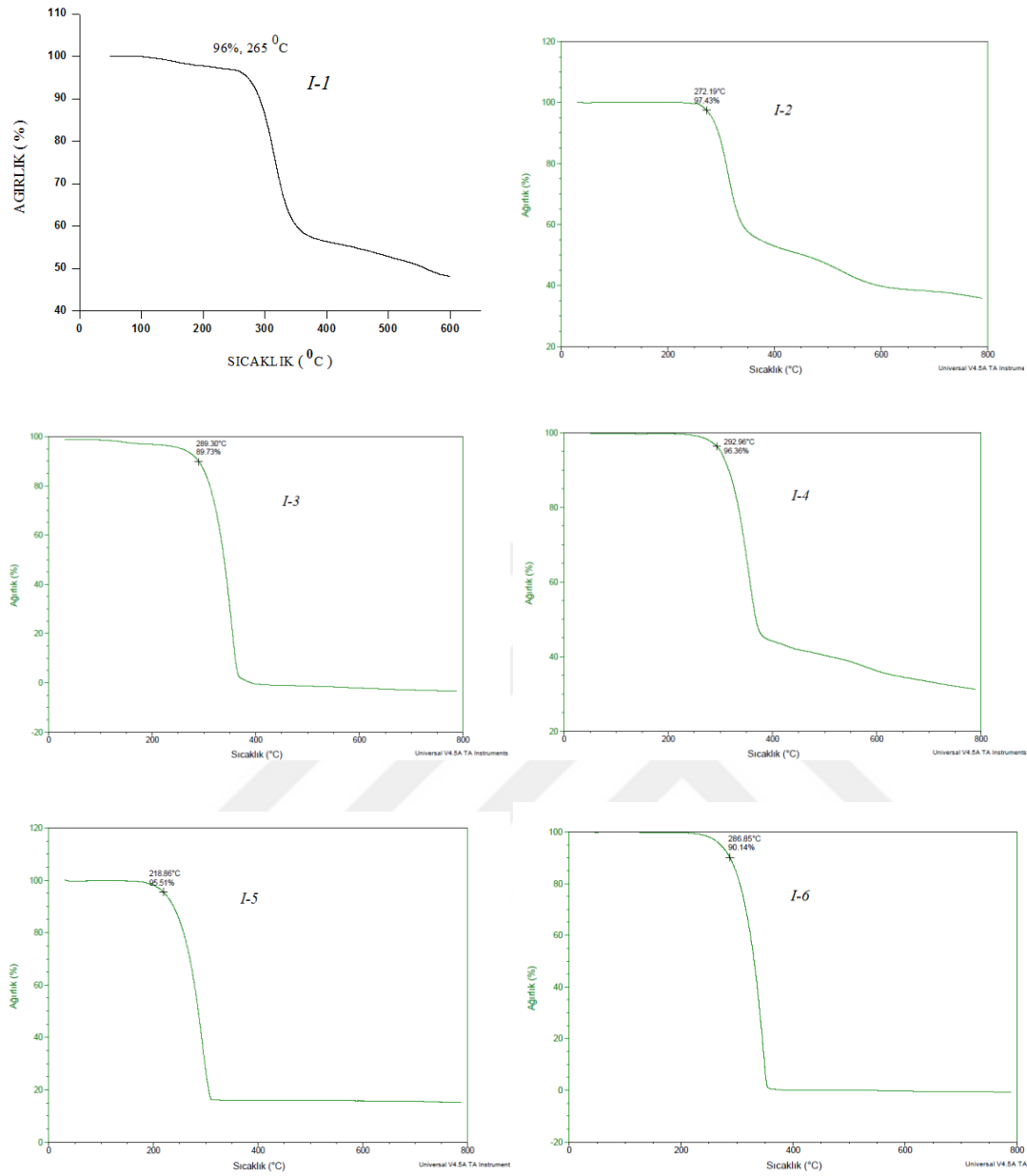


Şekil 7.4. *Bileşik II-1-6 için gaz fazında elde edilen optimize yapılar*

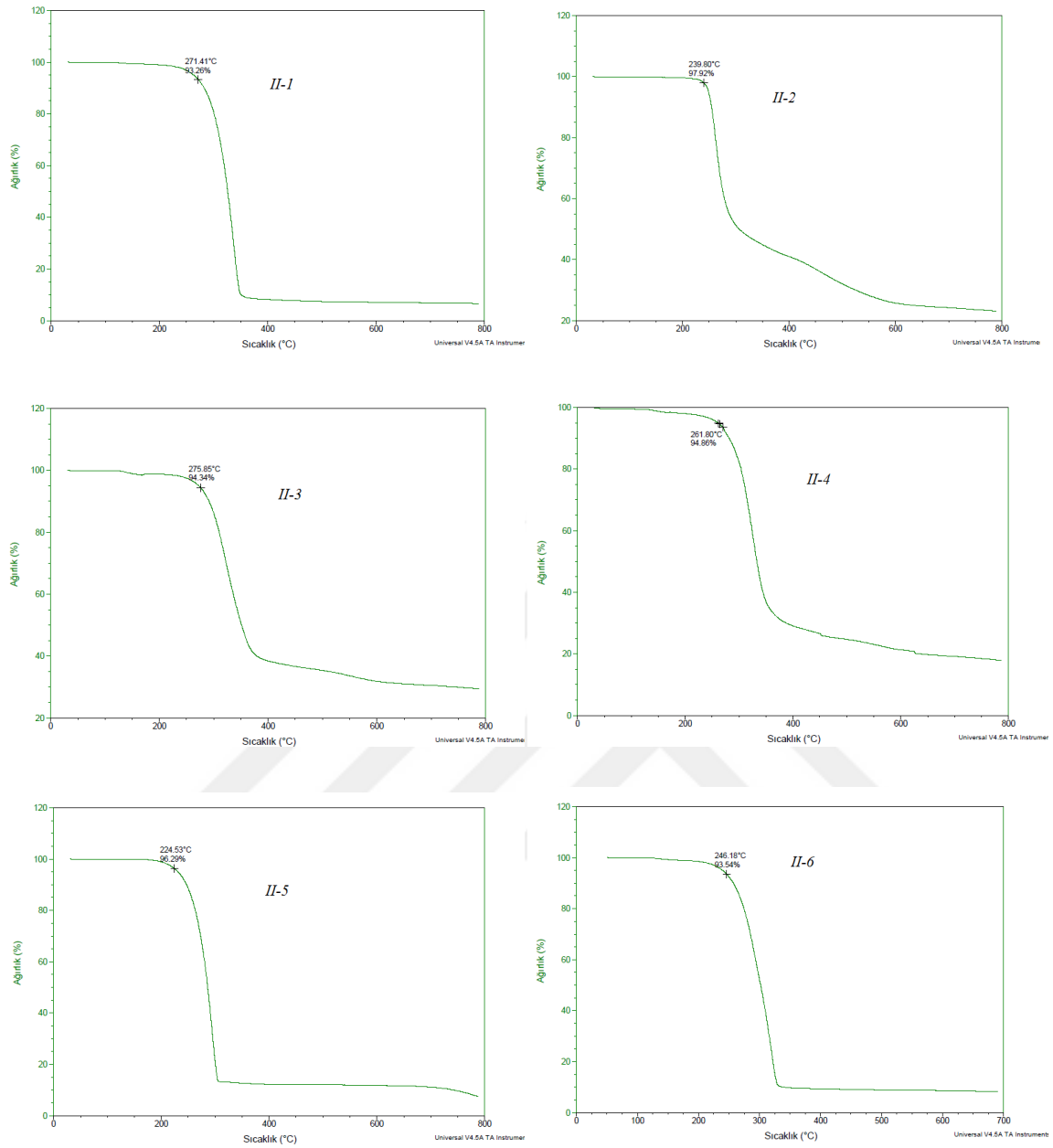
8. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Termogravimetri, sentezlenen bileşiklerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kütlede meydana gelen kayıp ya/ya da kazanımların belirlenmesinde kullanılır. Bu sistemde programlı olarak sıcaklığın artırılması ile analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek ola azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Genel olarak, numunenin kütlede meydana gelen değişime sebep olan reaksiyonlar; bozunma reaksiyonları, yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Elde edilen veriler doğrultusunda kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği çizilir. Grafikte elde edilen eğri TG eğrisidir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak maddede meydana gelen değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık maddenin termal kararlılığının göstergesidir [81].

Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri 800 °C (10 °C min⁻¹) ve oksijenle teması sonucunda oluşacak olan tam yanmayı engellemek için azot atmosferi altında (15 mL min⁻¹) alınmıştır. Bileşiklerin TGA eğrileri Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de verilmektedir. Bileşik I-1-6 için sırasıyla, ısısal bozunma sıcaklıkları; 265, 272, 289, 293, 219, 287 °C’dur. Bileşik II-1-6 için sırasıyla, ısısal bozunma sıcaklıkları; 271, 240, 276, 262, 224, 246 °C’dur. Buna göre, sentezlenen bileşikler 220 °C’nin üzerinde 300°C’ye kadar iyi ısısal kararlılık göstermiştir. Sentezlenen bileşikler, elektro-optik (EO) cihazlarında ve tekstil alanında kullanılma potansiyeline sahiptir.



Şekil 8.1. *Bileşik I-1-6 için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri*



Şekil 8.2. *Bileşik II-1-6 için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri*



9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sonuç olarak tez kapsamında difenilamin temelli yeni iki seri azo boyar maddelerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş, yapıları ve fotofiziksel özellikleri çeşili spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında elde edilen diğer sonuçlar;

- I. seri boyar maddelerden I-1 kodlu bileşiğin maksimum absorpsiyon dalga boyu asetik asit içerisinde diğer çözücülere göre yaklaşık 100 nm'lik batokromik kayma göstermiştir. Bu kaymanın bileşiğin azonyum katyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Aynı bileşiğin kloroform içerisindeki absorpsiyon grafiğinde ise, farklı iki tautomerik forma ait geçişler gözlenmiştir. Batokromik bölgede meydana gelen ikinci bir maksimum absorpsiyon dalga boyu bileşiğin hidrazon formuna ait olan absorbansiolabilir. Bu sonuçlar, bileşiğin maksimum absorpsiyon dalga boyunun ve tautomerik yapısının farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerden etkilendiğini göstermektedir.
- I. seri boyar maddelerden I-2-6 kodlu bileşiklerde ise özellikle dielektrik sabiti yüksek olan DMSO içerisinde bütün bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları diğer çözücülere göre daha uzun dalga boyunda olduğu görülmüştür.
- II. seri boyar maddelerde *N,N*-difenilamin yerine *N*-metildifenilamin kullanılarak MYT özelliği arttırılmıştır. Böylece I. seri boyar maddelere göre maksimum absorpsiyon dalga boylarında batokromik kaymalar elde edilmiştir.
- II. seri boyar maddelerden I-1-3 kodlu bileşikler asetik asit içerisinde uzun dalga boyunda omuzlanma meydana gelmiştir. Oluşan omuzlanmaların azonyum katyonuna ait olduğu düşünülmektedir.
- II-4 bileşiğinde kullanılan çözücüler içerisinde uzun dalga boyunda omuzlanma görülmemiştir. Bunun sebebi bileşiğin yapısında bulunan kuvvetli elektron çeken –NO₂ süstitüentinin β azotunun bazik özelliğini azaltması sonucunda asetik asit içerisinde gözlenmesi muhtemel omuzlanmanın olamayışdır.
- İki seri boyar maddelere de asit ile titrasyon yapılarak asidokromik etkileşimi incelenmiştir. II. seri bileşiklerde artan MYT özelliği ile bileşiklerin asit ile etkileşimi I. seri bileşiklere göre daha az eşdeğer miktarda asit kullanımı ile elde edilmiştir.

- Son olarak her iki seri bileşiklere de asit ile protonlanmanın tersinir olup olmadığını araştırmak için asit ile eşdeğer miktarda baz ile etkileşimine bakılmıştır. Elde edilen verilere göre iki seri boyar maddelerin protonlanmasının tersinir olduğu gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

1. Gordon, P. F., Gregory, P. (1983). *Organic Chemistry in Colour*. New York: Springer-Verlag, 95, 108-111.
2. Christie, R. M.(2001). “*Colour chemistry*” the royal society of chemistry. London: RSC Paperbacks, 1-11.
3. Gordon, P. F., Gregory, P. (1983). *Organic chemistry in colour*. New York: Springer-Verlag, 95, 111-113.
4. Corbella-Pané, M., Dake, G.R. Harrison, T.J., and Kozak, J.A. (2006). Pyrrole synthesis catalyzed by AgOTf or cationic Au(I) complexe. *Journal of Organic Chemistry*, 71, 4525-4529.
5. Mauleon, P., Shapiro, N.D., Sherry, B.D., Witham, C.A., and Toste, F.D. (2007). gold(I)-catalyzed oxidative rearrangement. *Journal of American Chemical Society*, 129, 5838-5839.
6. Bertrand, G., Donnadieu, B., Frey, G.D., Lavallo, V., and Soleilhavoup, M. (2008). homogeneous catalytic hydroamination of alkynes and allenes with ammoni. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 5224-5228.
7. Surmont, R.;Verniest, G.; De Kimpe, N. (2009). Gold-catalyzed synthesis of 2-aryl-3-fluoropyrrole. *Organic Letters*, 11, 2920-2923.
8. Konishi, T., Hanzaw, Y. and Saito, A. (2010). Synthesis of pyrroles by gold(I)-catalyzed amino-claisen rearrangement of N-propargyl enaminone derivative. *Organic Letters*, 12, 372-374.
9. Baumann, M., Baxendale, R., Ley, S.V., and Nikbin, N. (2011). An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceutical. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7, 442–495.
10. Baumann, M., Baxendale, R. (2013). An overview of the synthetic routes to the bestselling drugs containing 6-membered heterocycles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9, 2265–2319.
11. Institute of Medicine. (1998). *Dietary reference intakes for thiamin, riboflavin, niacin, vitamin B6, folate, vitamin B12, pantothenic acid, biotin, and choline*. Washington: DC: The National Academies Press.
12. Kikelj, D., Urleb, U. (2002). Product class 17: thiazoles. *Science of Synthesis*, 11, 627-833.
13. Abdel-Aziz, H.A., Abdel-Wahab, B.F., and Ahmed, E.M. (2009). Synthesis and antimicrobial evaluation of 1-(benzofuran-2-yl)-4-nitro-3-arylbutan-1-ones and 3-(benzofuran-2-yl)-4,5-dihydro-5-aryl-1-[4-(aryl)-1,3-thiazol-2-yl]-1H-pyrazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2632-2635.

14. Holla, B.S., Karegoudar, P., Karthikeyan, M.S., Kumari, N.S., Mahalinga M., and Prasad D.J., (2008). Synthesis of some novel 2,4-disubstituted thiazoles as possible antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 261-267.
15. Amirthaganesan, S., Aridoss G., Jeong Y.T., Kim, M.S., and Kim J.T. (2009). Synthesis, Spectral and Biological Evaluation of Some New Thiazolidinones and Thiazoles Based on t-3-Alkyl-r-2,c-6-diarylpiperidin-4-ones. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 4199-4210.
16. Dawane, B.S., Konda, S.G., Mandawad, G.G., and Shaikh, B.M. (2010). Poly(ethylene glycol) (PEG-400) as an alternative reaction solvent for the synthesis of some new 1-(4-(4'-chlorophenyl)-2-thiazolyl)-3-aryl-5-(2-butyl-4-chloro-1H-imidazol-5yl)-2-pyrazolines and their in vitro antimicrobial evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 387-392.
17. Abd El-Salam, N.M., Mostafa M.S. (2013). Synthesis and biological evaluation of 3-methyl- 2-pyrazolin-5-one derivatives containing thiazole and indole moieties. *Der Pharma Chemica*, 5, 1-7.
18. Logu, A.D., Saddi, M., Cardia, M.C., Borgna, R., Sanna, C., Saddi, B., Maccioni, E. (2005). In Vitro Activity of 2-Cyclo- Hexylidenhydrazo-4-phenyl-thiazole Compared with those of Amphotericin B and Fluconazole against Clinical Isolates of Candida Spp. and Fluconazole-Resistant Candida Albicans. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 55, 692-698.
19. Bizzarri B., Bolasco A., Carradori S., Chimenti F., Chimenti P., Distinto S., Fioravanti R., Granese A., Lilli D., Maccioni E., Rivanera D., Secci D., Zicari A. (2007). Synthesis and in vitro activity of 2-thiazolylhydrazones compared with the activity of clotrimazole against clinical isolates of Candida spp. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 4635-4640.
20. Bharti S.K., Nath G., Singh S.K., Tilak R., (2010). Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 651-660.
21. Bhati, S.K., Kumar, A., Rajput, C.S., (2007). Synthesis of 3-[4'-(p-chlorophenyl)-thiazol-2'-yl]-2-[(substituted azetidinone/thiazolidinone)-aminomethyl]-6-bromoquinazolin-4-ones as anti-inflammatory agent. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 3089-3096.
22. Bajaj, K., Lahoti, A.M., Lozach, O., Kumar, A., Meijer, L., Singh, N., Sondhi, S.M., (2005). Synthesis of Acridinyl-thiazolino derivatives and their evaluation for Anti-inflammatory, analgesic and kinase inhibition activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, 4291-4299.
23. Giri R.S., Giordano T., Rogers D., Sudersanam V., Vasu K.K., Williams J., Thaker H.M., (2009). Design, synthesis and characterization of novel 2-(2,4-disubstituted-thiazole-5-yl)-3-aryl-3H-quinazoline-4-one derivatives as inhibitors of NF- κ B and AP-1 mediated transcription activation and as potential anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2184-2189.

24. Gupta N., Himaja M., Karigar A., Munirajashekhar D., Sikarwar M.K. (2012). Synthesis and biological evaluation of some N- methylated derivatives of thiazolylamino acid and peptides. *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation*, 14,33-36.
25. Luzina, E.L., Popov, A.V. (2009). Synthesis and anticancer activity of N-bis(trifluoromethyl)alkyl-N'-thiazolyl and N-bis(trifluoromethyl)alkyl-N'-benzothiazolylureas. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 4944-4953.
26. Boykin, D.W., Liu, Z.Y., Li, Z.R., Jiang, J.D. and Wang, Y.M. (2009). Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19, 5661-5664.
27. Chiba, M., Eiki, J., Lino, T., Kamata, K., Hasegawa, T., Hosaka, H., Nagata, Y., Nishimura, T., Ohyama, S., Sasaki, K., Tsukahara, D., (2009). Discovery of potent and orally active 3-alkoxy-5-phenoxy-N-thiazolyl benzamides as novel allosteric glucokinase activators. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17, 2733-2743.
28. Abdalla, M.M., Abdel-Wahab, B.F., Amr, A.E.G.E., Mohamed, S.F. (2008). Synthesis and reactions of thiosemicarbazides, Triazoles, and Schiff bases as antihypertensive α -blocking agents. *Monatshefte fur Chemie*, 139, 1083–1090.
29. Reshma, J. N. (2014). Biological and medicinal significance of 2-aminothiazoles. *Der PharmaciaLettre*, 6(5), 134-150.
30. Dua, R., Shrivastava, S., Sonwane, S. K., and Srivastava, S. K. (2011). Pharmacological significance of synthetic heterocycles scaffold: a review. *Advances in Biological Research*, 5(3), 120-144.
31. Zollinger, H. (1961). *Azo and diazochemistry*. London: Interscience Publishing, 322-332.
32. Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. (3rd Edition) Switzerland: Wiley-VCH.
33. Halas, G., Waring, D.R. (1990). *The chemistry and application of dyes*. New York: Plenum.
34. Zollinger, H. (2003). *Color chemistry*. Switzerland: Wiley VCH, 166-220.
35. Aksungur, T., Arslan, Ö., Seferoğlu, N., and Seferoğlu, Z. (2015). Photophysical and theoretical studies on newly synthesized N, N-diphenylamine based azo dye. *Journal of Molecular Structure*, 1099, 543-550.
36. Ide, S., Kendi, E., Özbey, S., and Ertan, N. (1994). The phenylhydrazone form of 2-phenylazo-1, 3-indandione. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 50(9), 1505-1507.
37. Özbey, S., Kendi, E., Hocaoglu, N., Uyar, T., Mak, T. C. W., and Cascarano, G. L. (1994). 2-Methyl-2-(4-nitrophenylazo)-1, 3-indandione, C₁₆H₁₁N₃O₄. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 50(4), 629-631.

38. Reichardt, C. (1998). *Solvent and solvent effect in organic chemistry*. Germany: Wiley-VCH, 91-98, 302-305.
39. Lycka, A., Jirman, J., and Hansen, P. E. (1989). Two-dimensional ^1H - and ^{13}C -NMR Spectra of some azo dyes containing amino or acetamido groups. *Dyes and Pigments*, 10, 259-268.
40. Saylam, A., Seferoğlu, Z., and Ertan, N. (2008). Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 470-476.
41. Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes Chemistry, Properties and Applications*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
42. Zenhäusern, A., and Zollinger, H. (1962). Assoziation bei Azoverbindungen II: Einfluss der Assoziation auf das tautomere Gleichgewicht von 4-Dimethylamino-azobenzol-Derivaten. *Helvetica Chimica Acta*, 45(6), 1890-1898.
43. Prabhu, A.M., Venkatesh, G., Sankaranarayanan, R.K. and Rajendiran, S. N. (2010). Azonium-ammonium tautomerism and inclusion complexation of 4-amino-2,3-dimethylazobenzene. *Indian Journal of Chemistry*, 49A, 407-417.
44. Arslan, Ö., Yalçın, E., Seferoğlu, N., Yaman, M. and Seferoğlu, Z. (2017). Molecular structure analysis and spectroscopic properties of monoazo disperse dye from N,N-Dimethylaniline. *Gazi University Journal of Science*, 30(1), 175-189.
45. Salyam, A., Seferoğlu, Z. and Ertan, N. (2008). Synthesis of new hetarylazoindole dyes from some 2-aminothiazole derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 44(4), 587-594.
46. Hunger, K. (2002). *Industrial Dyes*. Weinheim: Wiley-VCH, 1, 14, 34.
47. Halas, G., Marsden, R., Hepworth, J. D. and Mason, D. (1984). The effects of cycloterminal groups in 4-aminoazobenzene and related azo dyes. I: Electronic absorption spectra of some monoazo dyes derived from N-phenylpyrrolidine and N-phenylpiperidine. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions II*, 1, 149-153.
48. Fieser, F. L., Berliner, E., Bondhus, F. J., Chang, F. C., Dauben, W. G., Ettlinger, M. G., Fawaz, G., Fields, M., Heidelberger, C., Heymann, H., Vaughan, W. R., Wilson, A. G., Wilson, E., Wu, M., Lefler, M. T., Hamlin, K. M., Matson, E. J., Moore, E. E., Moore, M. B. and Zaug, H. E. (1948). Naphthoquinone Antimalarials. XII. The Hooker Oxidation Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 70(10), 3203-3205.
49. Hocaoglu, N., Uyar, T. and Türker, L. (1990). The syntheses of some novel 2-substituted phenylazo-1,3-indandiones. *Dyes and Pigments*, 12(3), 187-195.
50. Salyam, A., Seferoğlu, Z., and Ertan, N. (2008). Synthesis of new hetarylazoindole dyes from some 2-aminothiazole derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 44(4), 587-594.

51. Ertan, N. (2000). Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 44, 41-48,
52. Yen, M. Y., Wang, I. J. (2004). A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems: part II: syntheses of 4-(*p*-substituted) phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives” *Dyes and Pigments*, 63, 1-9.
53. Song, H., Chen, K., and Tian, H. (2002). Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone. *Dyes and Pigments*, 53(3), 257-262.
54. Li, Y. W., Guo, Q., Li, Z.F., Pei, J.N., and Tian, W.J. (2010). Solution processable DeA small molecules for bulk-heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3, 1427-1436; (b) Walker, B., Kim, C., and Nguyen, T.Q. (2011). Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells. *Chemistry of Materials*, 23, 470-482.
55. Gordon, P.F., Gregory, P.F. (1983). *Organic chemistry in colour*. New York: Springer Verlag, 95-162.
56. Long, N.J. (1995). Organometallic compounds for nonlinear optics-The search for En-lightenment. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 21–38.
57. Kuzyk, M.G. (2009). Using fundamental principles to understand and optimize nonlinear-optical materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7444–7465.
58. Dabek, S., Heck, J., Meyer-Friedrichsen, T., and Wong, H. (1999). Mono- and dinuclear sesquifulvalene complexes, organometallic materials with large nonlinear optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 190, 1217–1254.
59. Kaatz, P., Shelton, D. P. (1996). Polarized hyper-Rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores. *The Journal of Chemical Physics*, 105(10), 3918-3929.
60. Vishnumurthy, K.A., Sunitha, M.S., Philip R., and Adhikari, A.V. (2011). New diphenylamine-based donor–acceptor-type conjugated polymers as potential photonic materials. *Reactive & Functional Polymers*, 71, 1119–1128.
61. Liang, M., Xu, W., Cai, F., Chen, P., Peng, B., Chen, J., and Li, Z. (2007). New triphenylamine-based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(11), 4465-4472.
62. Gu, D., Yang, G., He, Y., Qia, B., Wang, G. and Su, Z. (2009). Triphenylamine-based pH chemosensor: Synthesis, crystal structure, photophysical properties and computational studies. *Synthetic Metals*, 159, 2497–2501.
63. Aljarilla, A., Arrechea, S., Atienzar, P., Cruz, P., Garcia, H., Langa, F., and Ponce, C. (2013). Push-Pull triphenylamine based chromophores as photosensitizers and electron donors for molecular solar cells. *Tetrahedron*, 69, 6875-6883.

64. Ghosh, K., Masanta, G., Parish, C., A., Saha, I., and Wang, E., B. (2010). Triphenylamine based receptor for selective recognition of dicarboxylates. *Tetrahedron Letters*, 51, 343-347.
65. Ding, M., He, J., Shi, H. Z., Wang, X. J., Xiong, H. Z., Xu, Z., Zhan, Y. Q., Zhang, S. T., Zhong, G. Y. (2002). Aggregation and permeation of 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran molecules in Alq. *Applied Physics Letters*, 81, (6).
66. Chequer, M., Farah, D. (2009). The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 676(1), 83-86.
67. Wahyuningrum, D., Alni, A. (2015). Study on the Nitration Reaction of N, N-diphenylamine Compounds and Its Characterization as Organic Light Emitting Diode (OLED) Material. *Procedia Chemistry*, 16, 586-591.
68. Zyss, J., Chemla, D. S. (1987). *Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, 726.
69. Clays, K., Persoons, A., De Maeyer, L. (1994). *Advances in chemical physics*, Ed: Evans M., Kielich, S. New York: Wiley, 85, 455.
70. Heesink, G.J. T., Ruiter, A.G.T., Van Hulst, N. F. and Bolger, B. (1993). Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper Rayleigh scattering. *Physical Review Letters*, 71, 999-1002.
71. Green, K. A., Cifuentes, M. P., Samoc, M., Humphrey, M.G. (2011). Metal alkynyl complexes as switchable NLO systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2530-2541.
72. Asselberghs, I., Clays K., Persoons A., Ward M. D., Mc Cleverty J. (2004). Switching of molecular second-order polarisability in solution. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2831-2839.
73. Ma, N.N., Liu, C.G., Qiu, Y.Q., Sun, S.L., and Su, Z.M. (2012). Theoretical investigation on redox-switchable second-order nonlinear optical responses of push-pullCp*CoEt₂C₂B₄H₃-expanded (metallo) porphyrins. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 211–219.
74. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864-871.
75. Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71, 1253–1266.
76. Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical. Review*, 140, 1133–1138.
77. Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, third ed., Wiley VCH, 183.

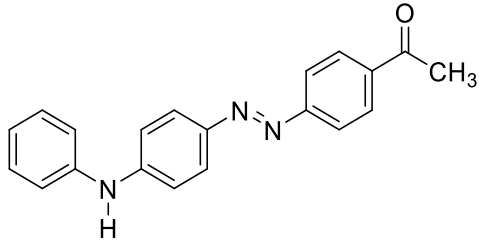
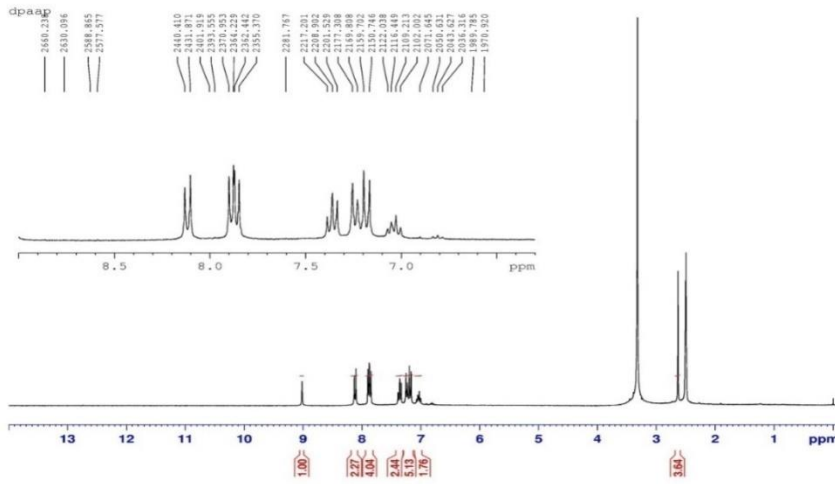
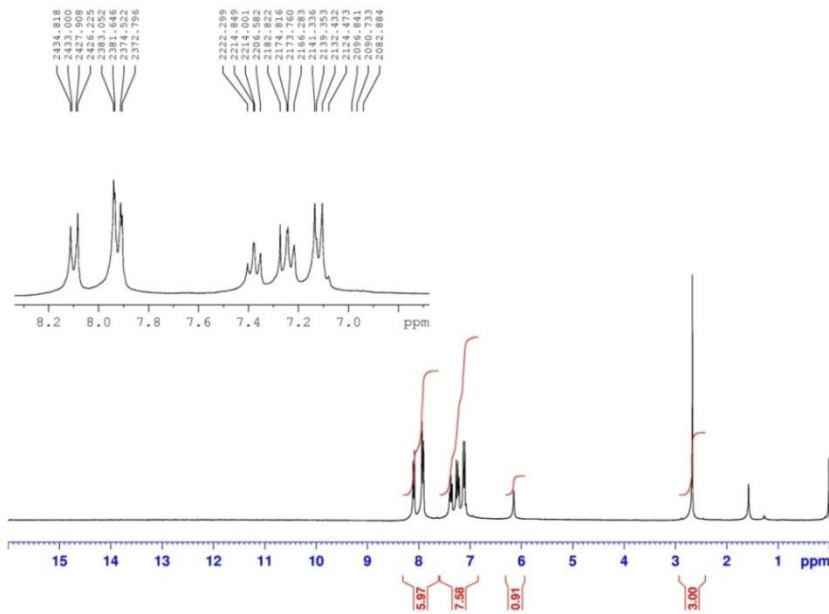
78. Hocaoglu, N.; Uyar, T.; Türker, L. (1990). The syntheses of some novel 2-substitutedphenylazo-1,3-indandiones. *Dyes and Pigments*,12(3), 187-195.
79. Zollinger, H. (1983). *Protonated azo dyes- azonium-ammonium tautomerism*. Berlin: Organic Chemistry in Colour,114-115.
80. Babur, B., Ertan, N. (2014). Part 1: Synthesis and visible absorption spectra of some new monoazo dyes derived from ethyl 2-amino-4-(40-substitutedphenyl)thiophenes” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 131, 319–328.
81. Skoog, D. A., West, D. M. (1980). *Principles of Instrumental Analysis (2nd Ed.)*. Philadelphia: Saunders College/Holt, Rinehart & Winston, 104-115.
82. Mennucci, B., Cammi, R. (Eds.). (2008). *Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications*. New York:John Wiley & Sons.
83. Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999-3094.



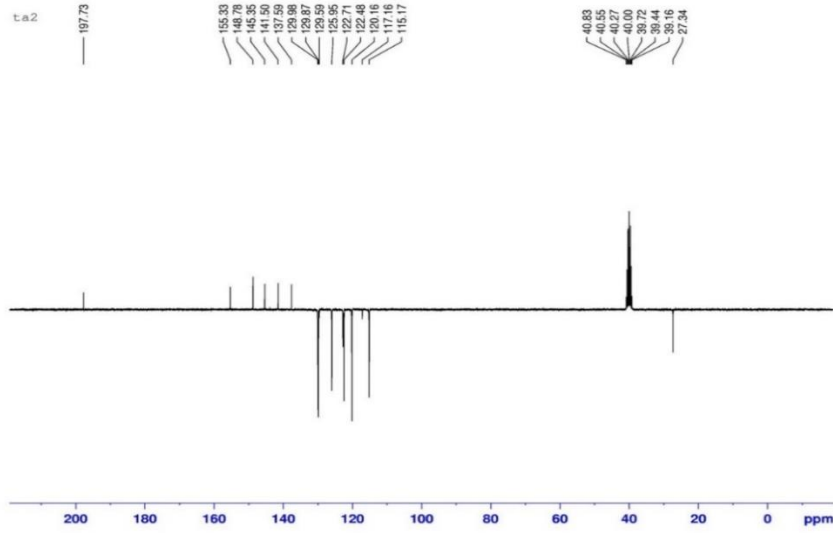


EKLER

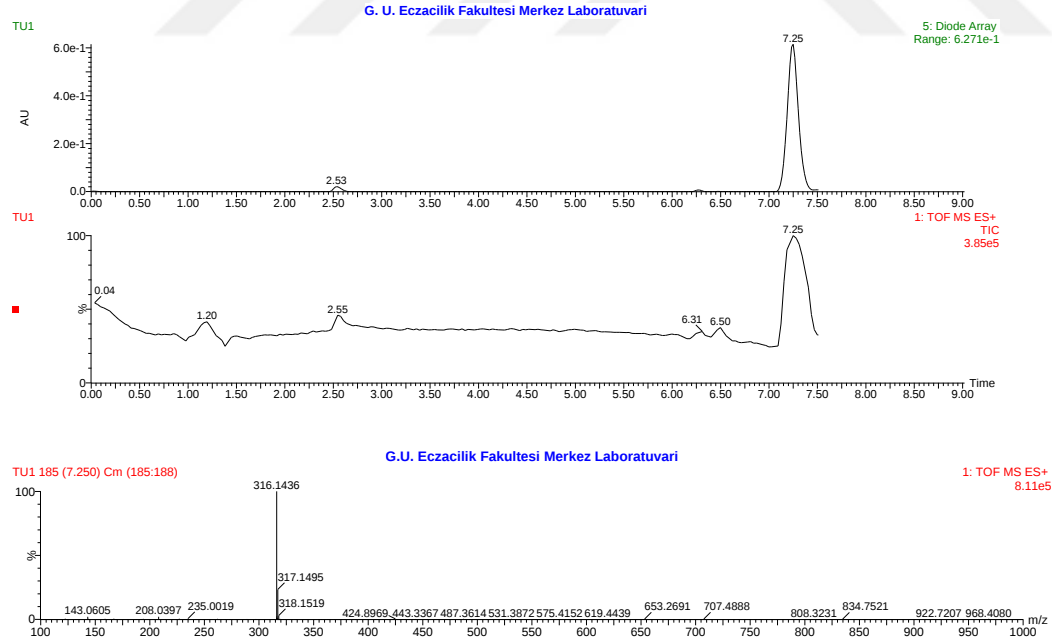
EK-1. Bileşik I-1

 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 içinde) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CHCl $_3$ - d_1 içinde)

EK-1. (devam) Bileşik I-1

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-1. (devam) Bileşik I-1

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

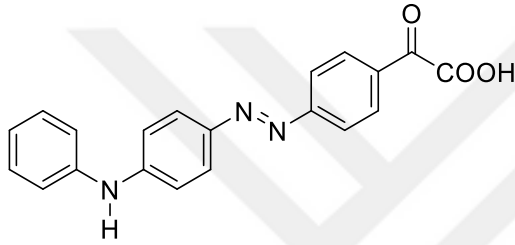
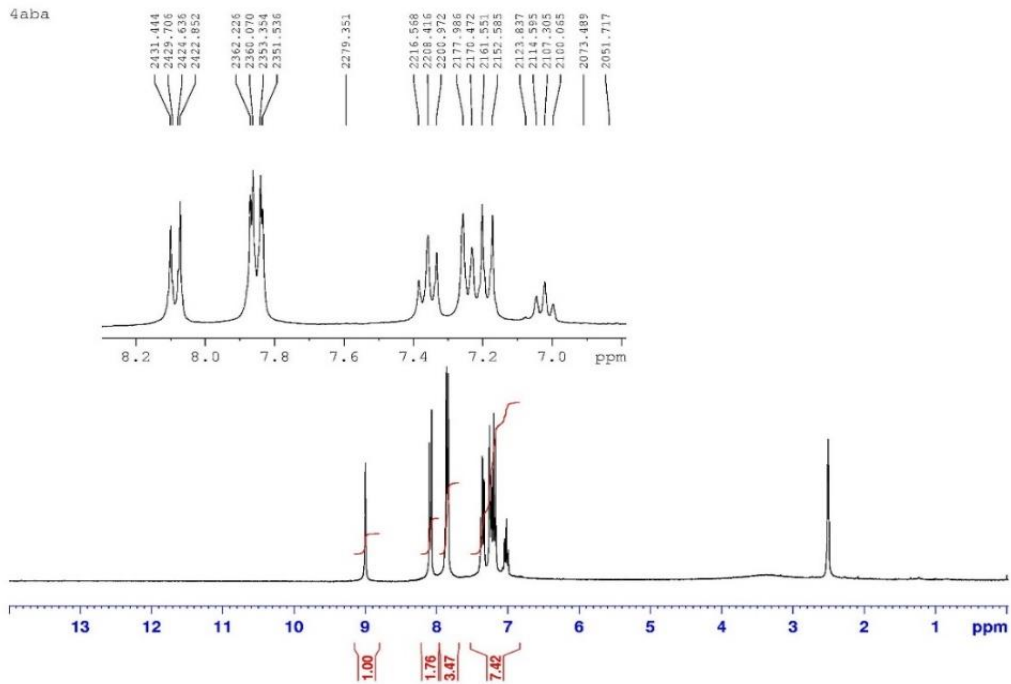
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

4 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

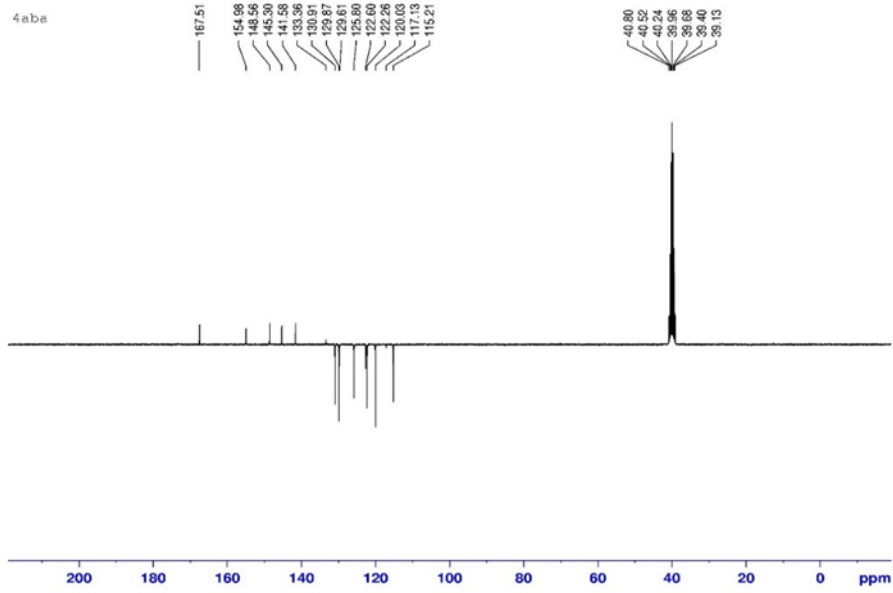
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
316.1436	316.1450	-1.4	-4.4	13.5	C ₂₀ H ₁₈ N ₃ O	670.5	0.0	20	18	3	1

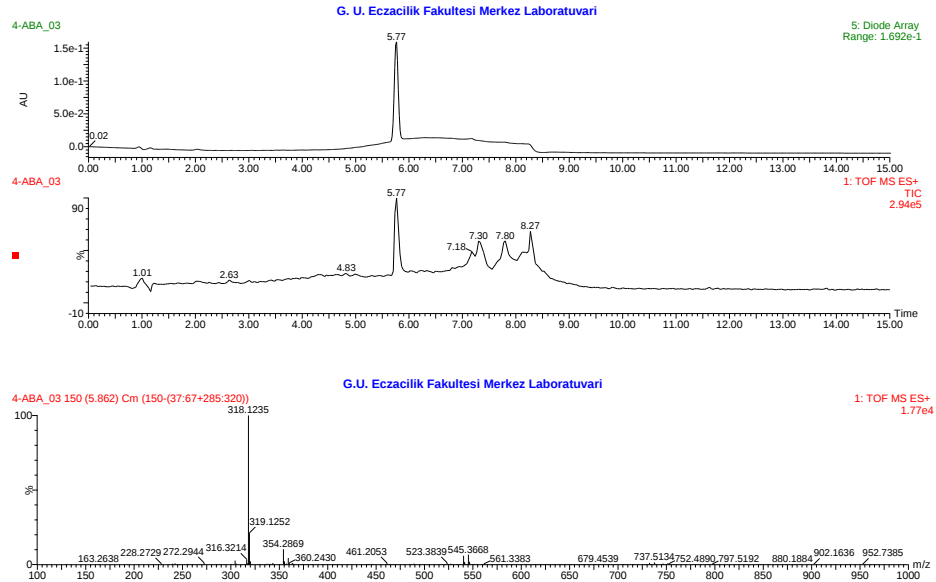
EK-2. Bileşik I-2

¹H-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆ içinde)

EK-2. (devam) Bileşik I-2

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-2. (devam) Bileşik I-2

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

59 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

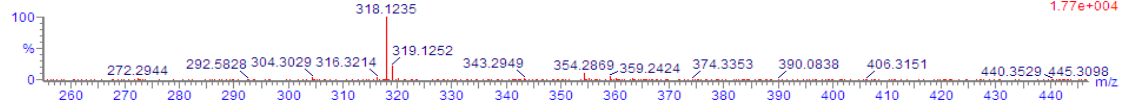
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
318.1235	318.1243	-0.8	-2.5	13.5	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₂	40.5	0.0	19	16	3	2

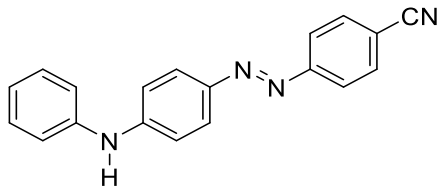
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

4-ABA_03 150 (5.862) Cm (150-(37.67+285.320))

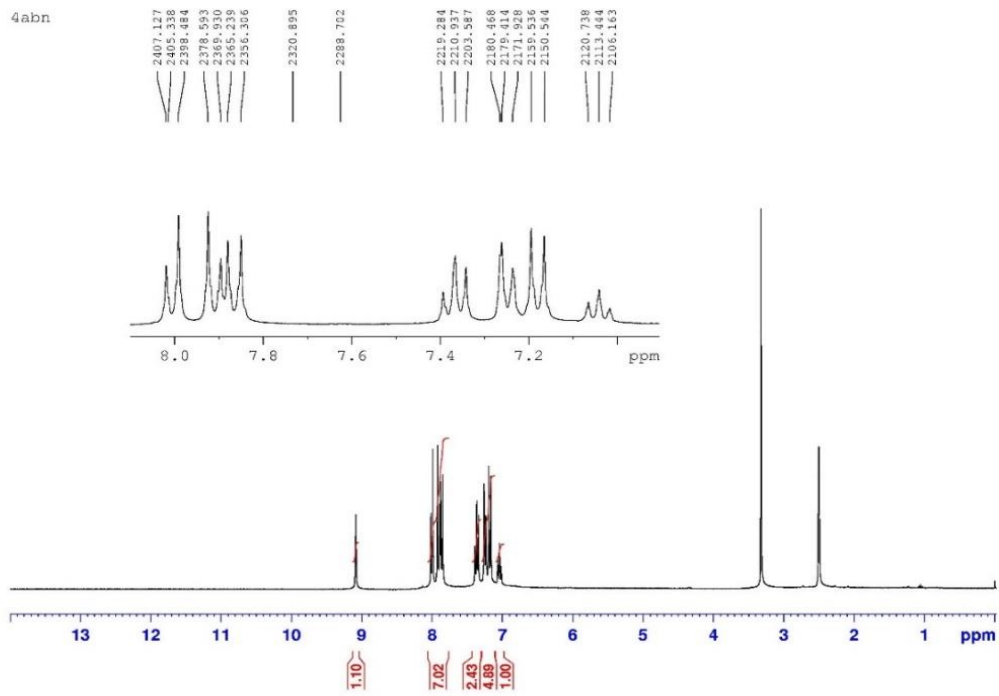
1: TOF MS ES+



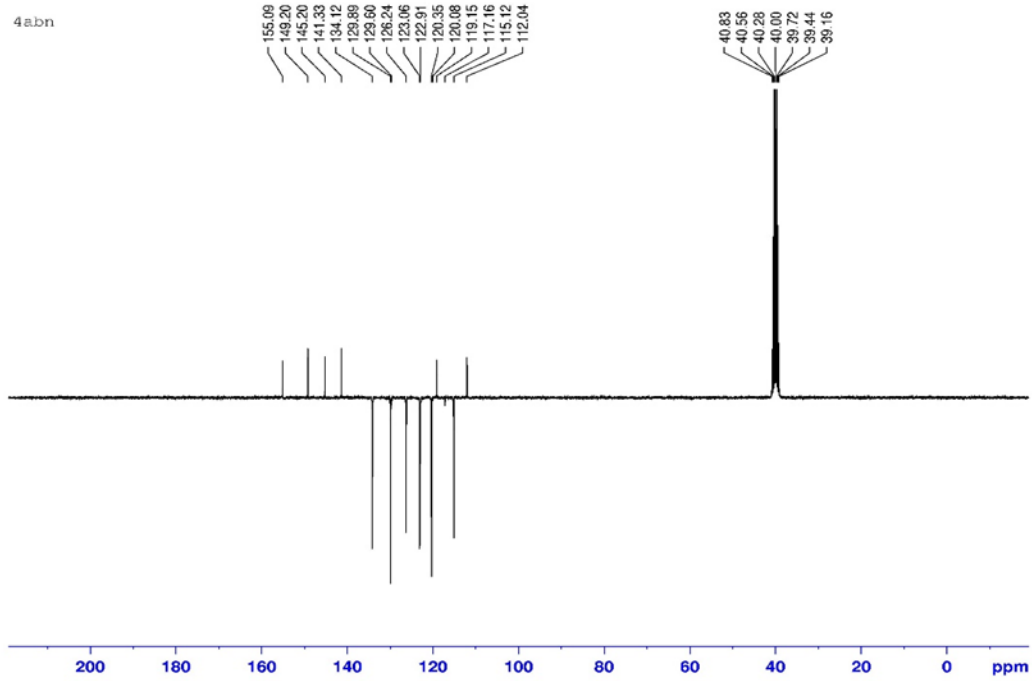
EK-3. Bileşik I-3



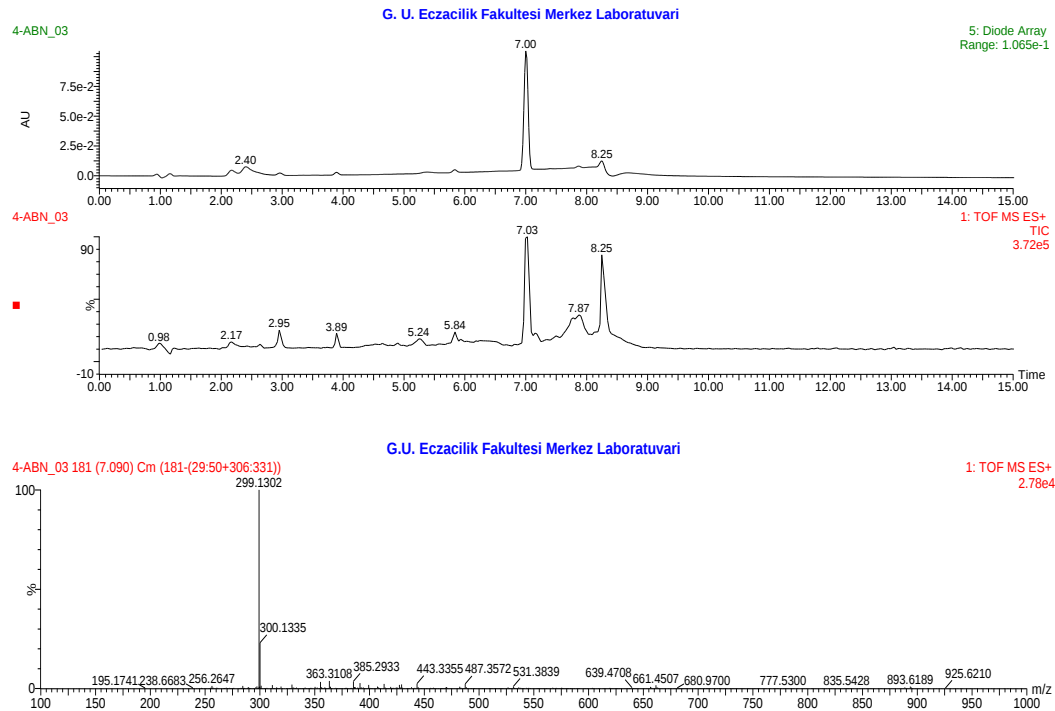
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-3. (devam) Bileşik I-3

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-3. (devam) Bileşik I-3

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

5 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N
299.1302	299.1297	0.5	1.7	14.5	C ₁₉ H ₁₅ N ₄	90.2	0.0	19	15	4

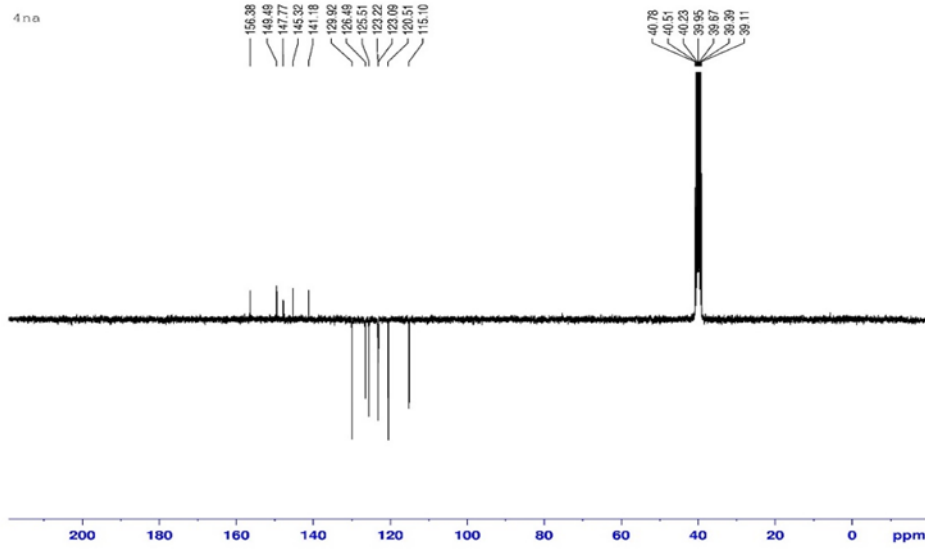
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

4-ABN_03 181 (7.090) Cm (181-(29:50+306:331))

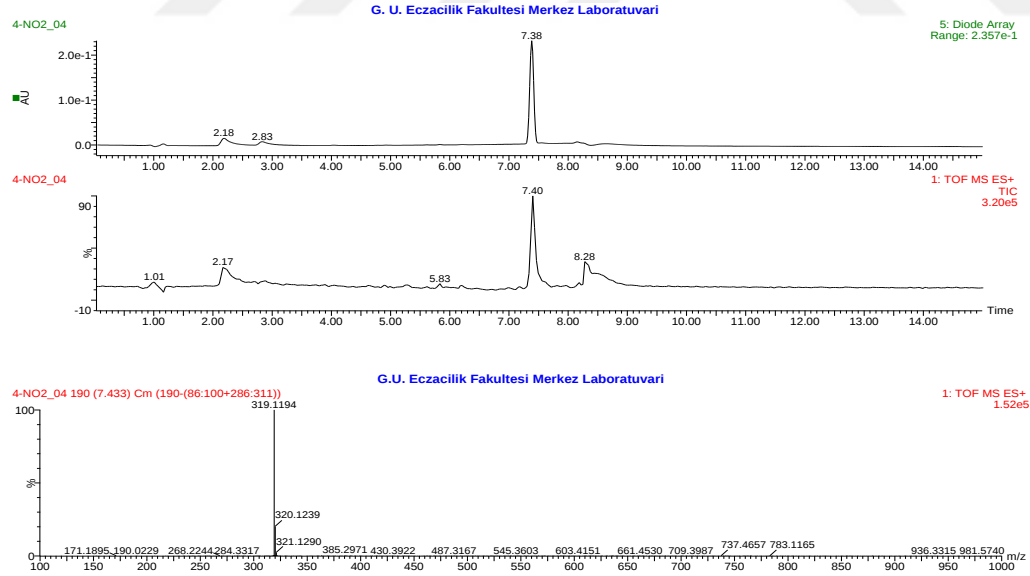
1: TOF MS ES+



EK-4. (devam) Bileşik I-4

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-4. (devam) Bileşik I-4

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

16 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

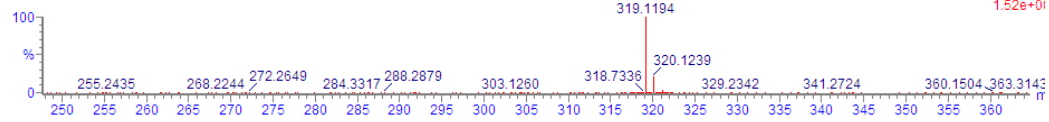
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
319.1194	319.1195	-0.1	-0.3	13.5	C ₁₈ H ₁₅ N ₄ O ₂	258.3	0.0	18	15	4	2

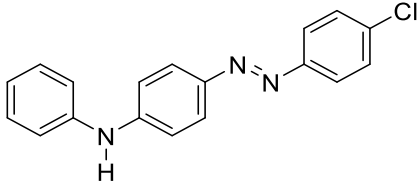
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

4-NO₂_04 190 (7.433) Cm (190-(86:100+286:311))

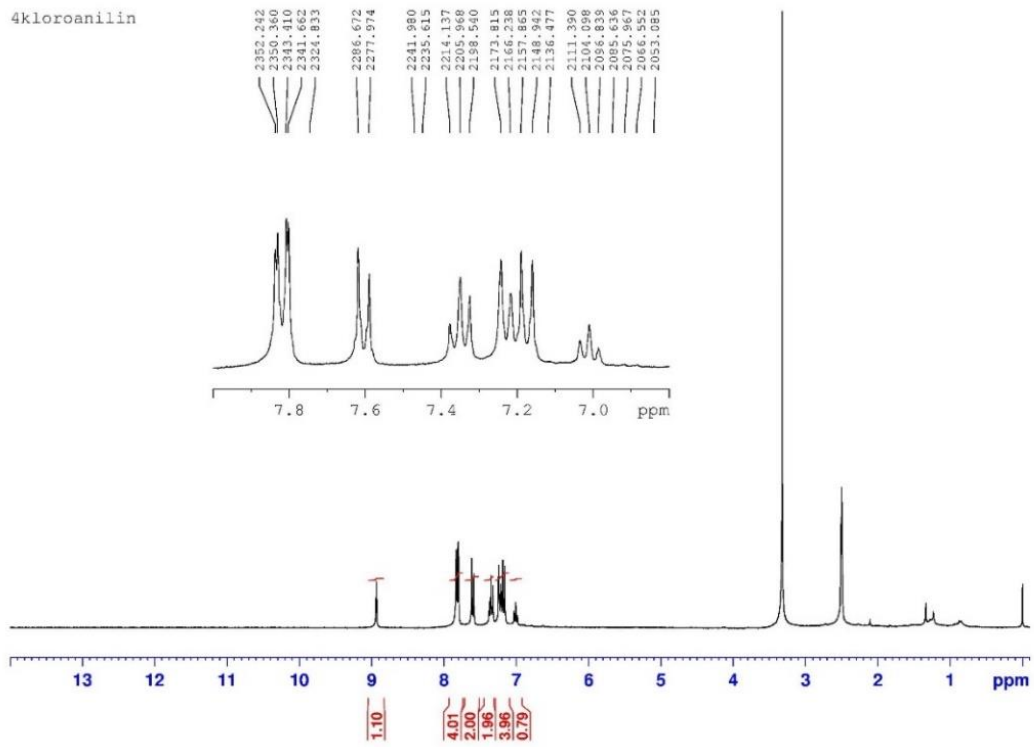
1: TOF MS ES+



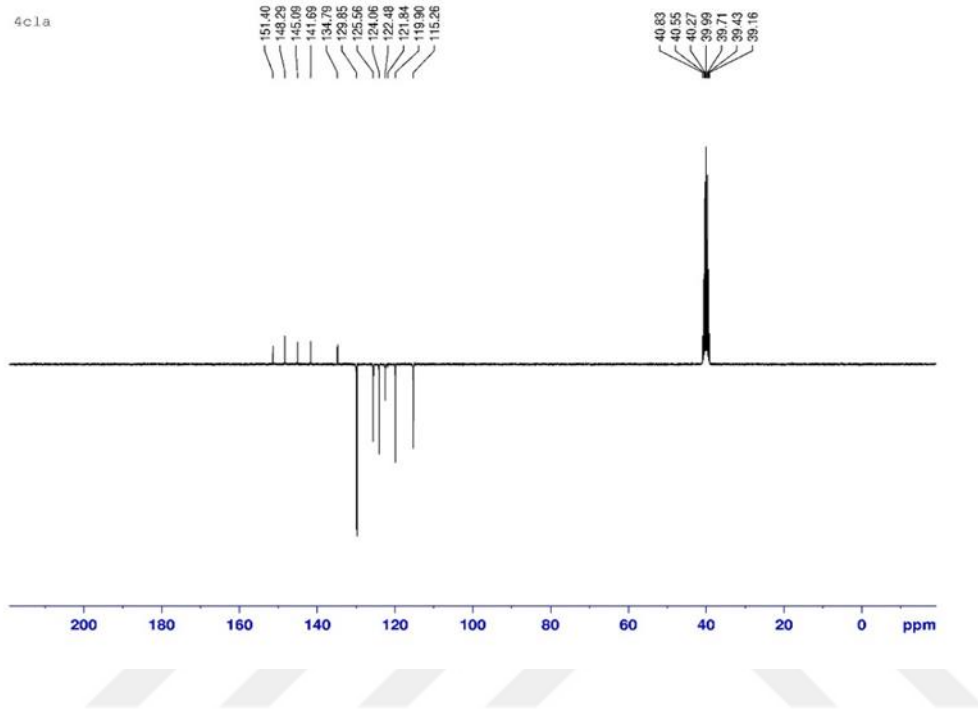
EK-5. Bileşik I-5



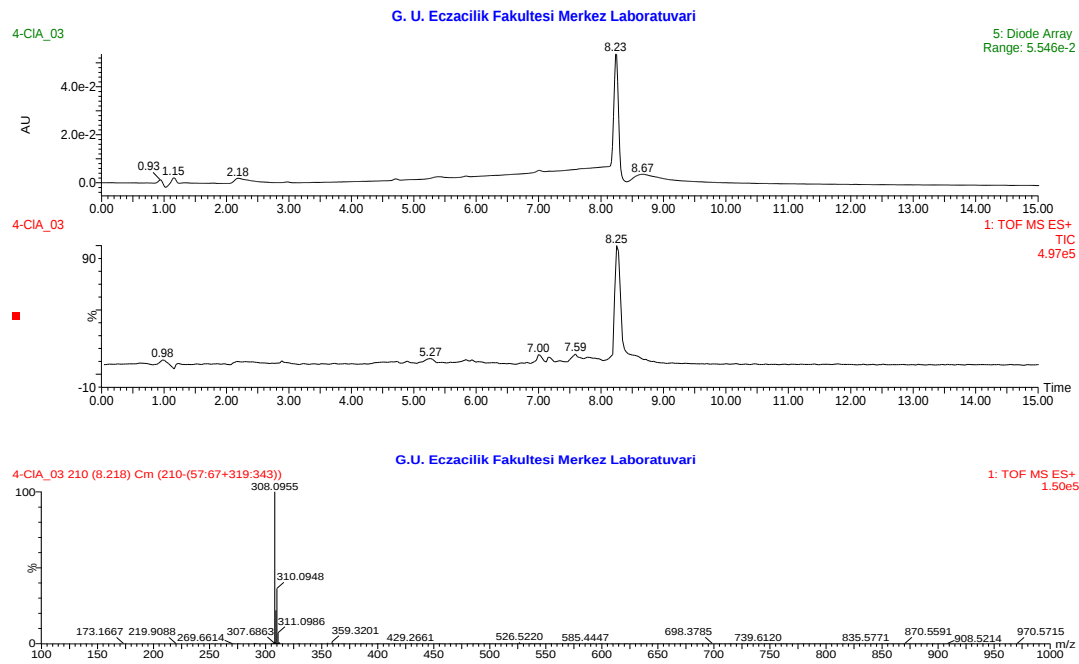
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-5. (devam) Bileşik I-5

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-5. (devam) Bileşik I-5

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

13 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

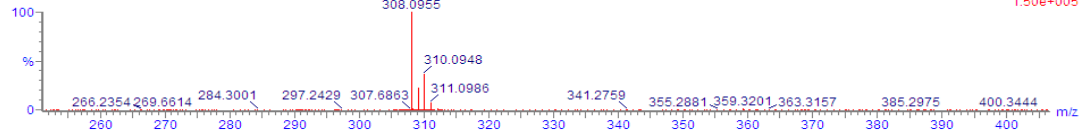
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	Cl
308.0955	308.0955	0.0	0.0	12.5	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ Cl	388.6	0.0	18	15	3	1

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

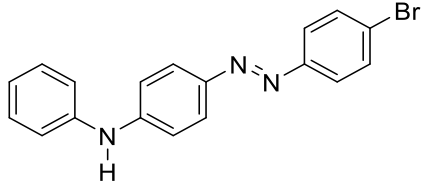
4-ClA_03 210 (8.218) Cm (210-(57.67+319.343))

1: TOF MS ES+

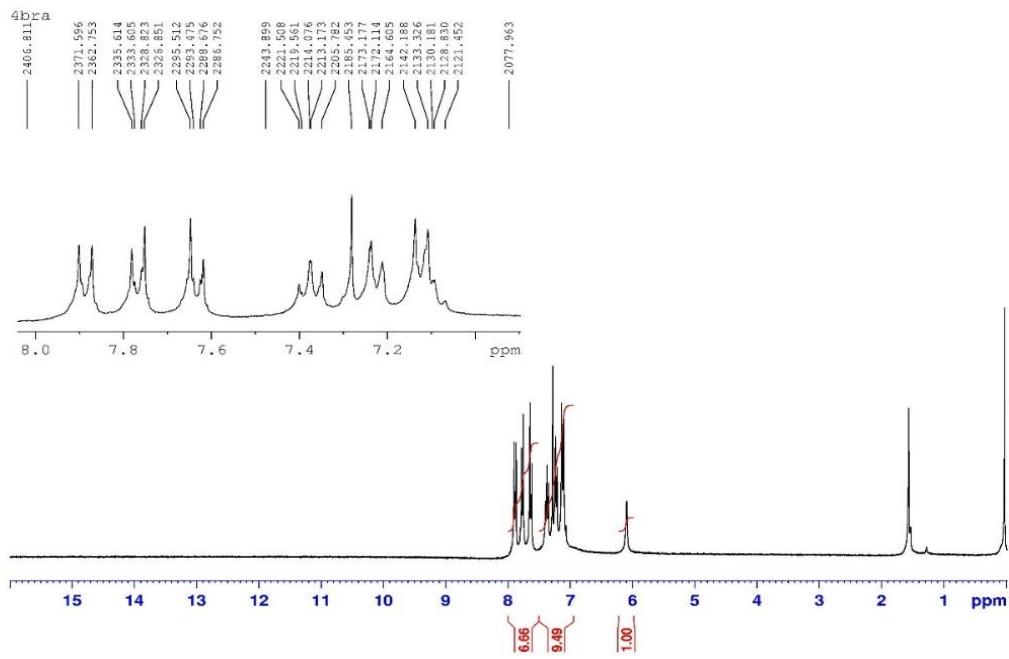
1.50e+005



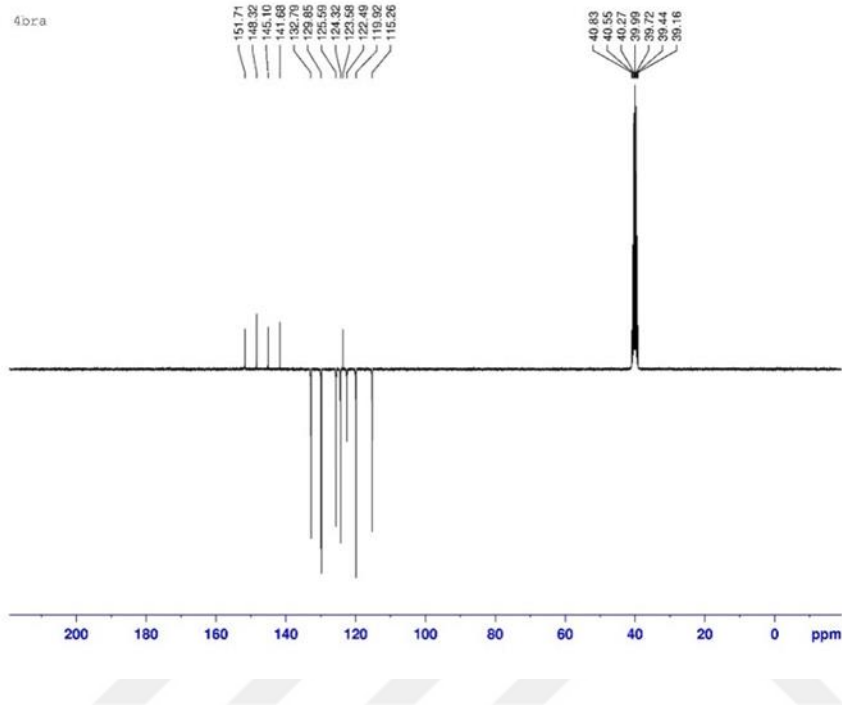
EK-6. Bileşik I-6



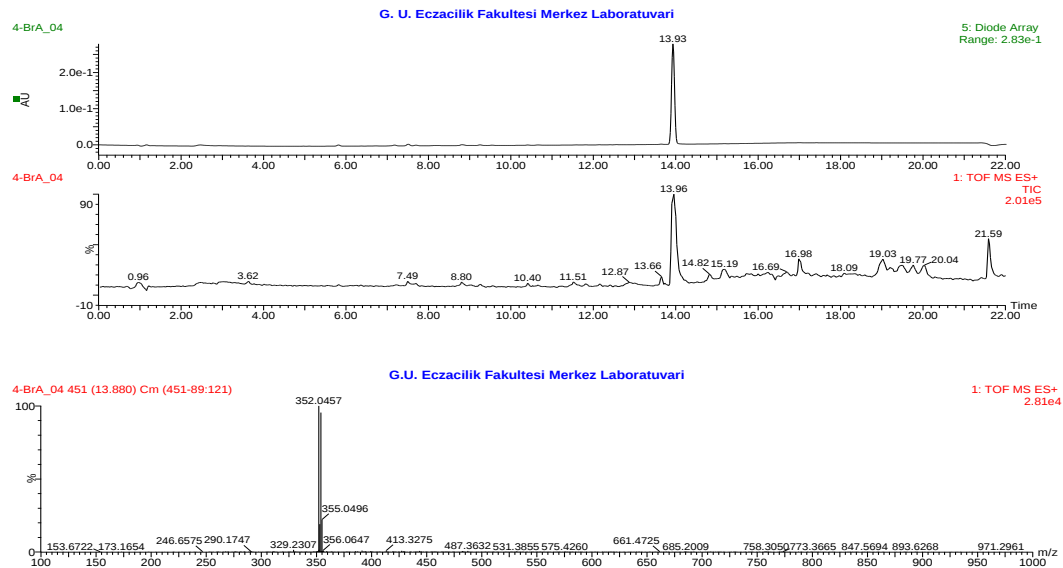
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-6. (devam) Bileşik I-6

 ^{13}C -APT spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-6. (devam) Bileşik I-6

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

12 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

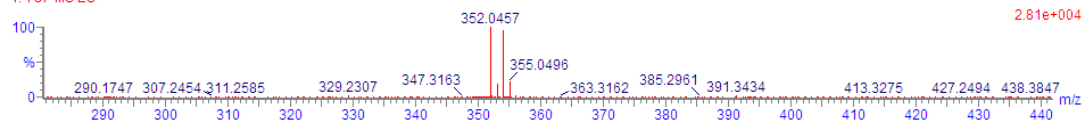
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	Br
352.0457	352.0449	0.8	2.3	12.5	C18 H15 N3 Br	118.5	0.0	18	15	3	1

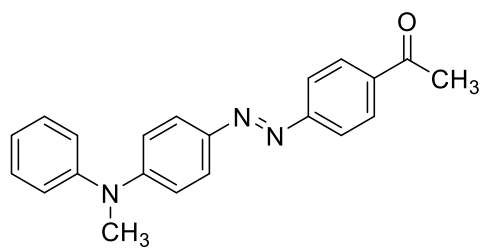
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

4-BrA_04 451 (13.880) Cm (451-89:121)

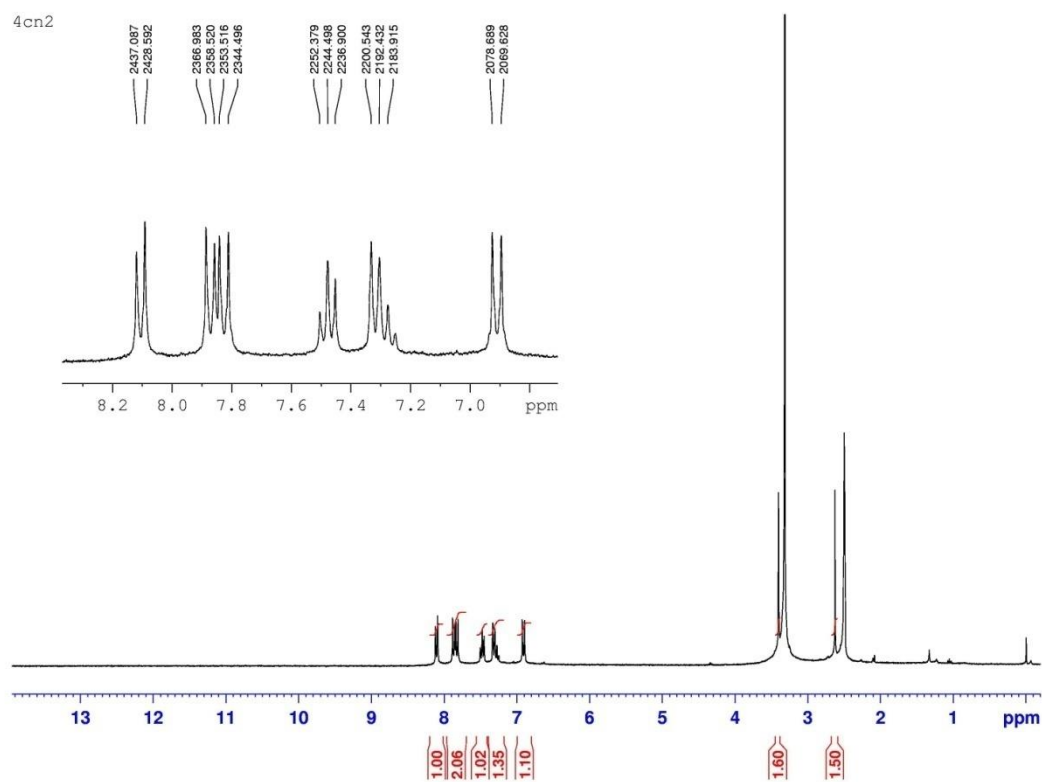
1: TOF MS ES+



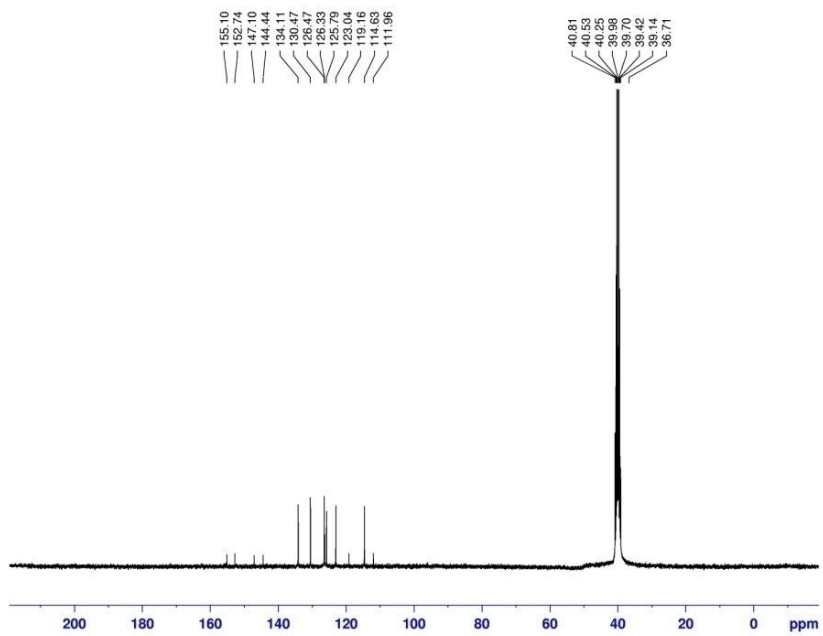
EK-7. Bileşik II-1



$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

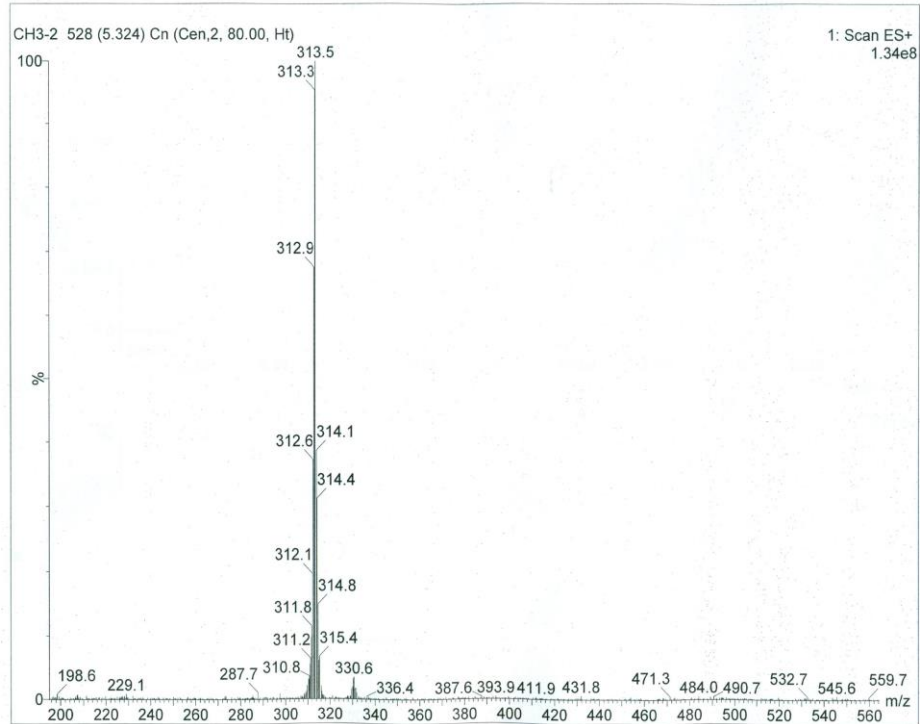
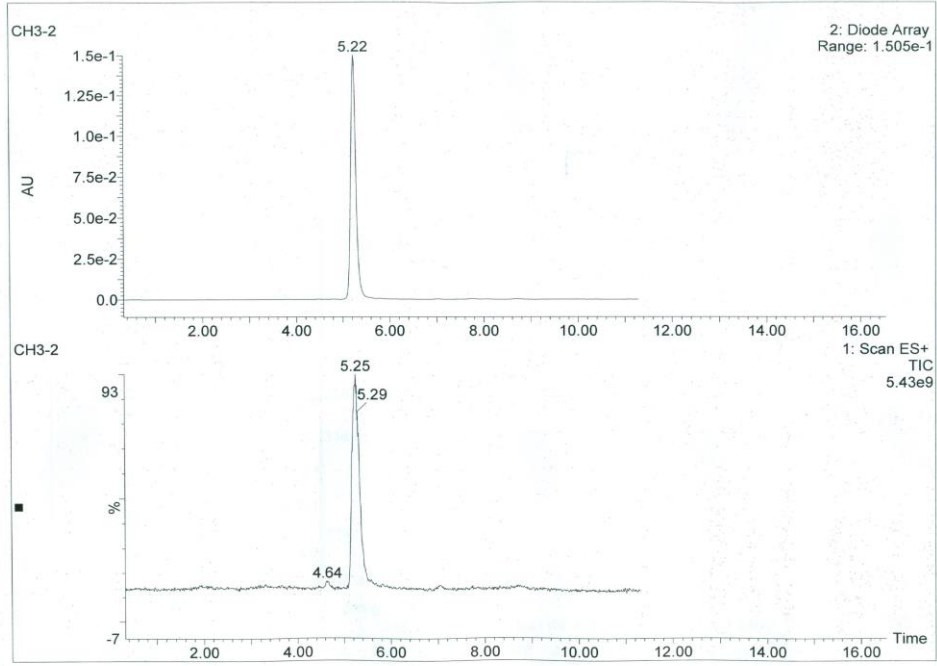


EK-7. (devam) Bileşik II-1

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

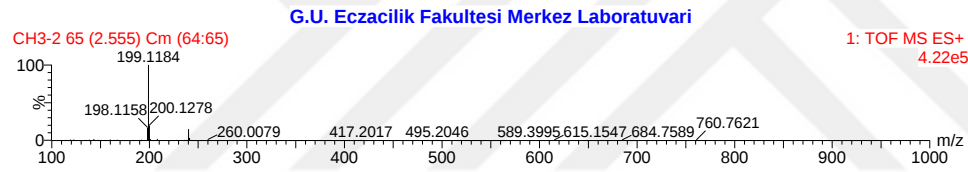
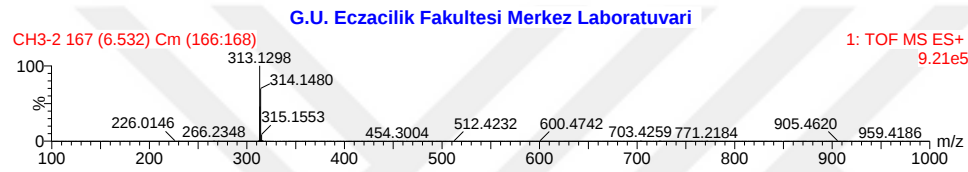
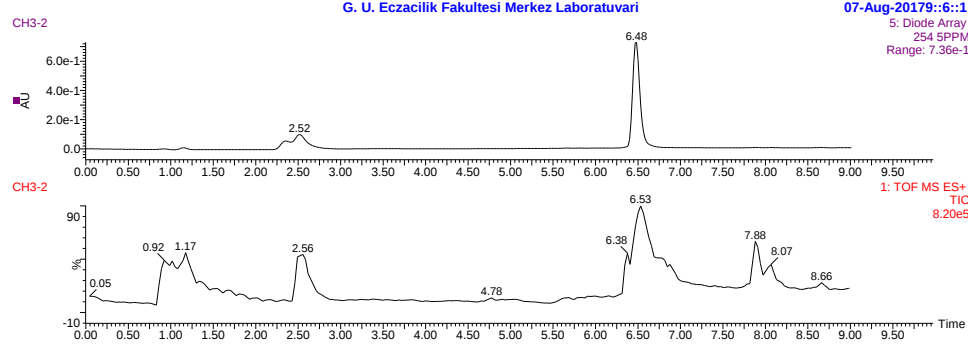
EK-7. (devam) Bileşik II-1

LS-MS spektrumu (ACN içinde)

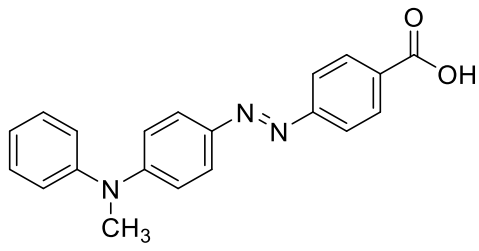


EK-7. (devam) Bileşik II-1

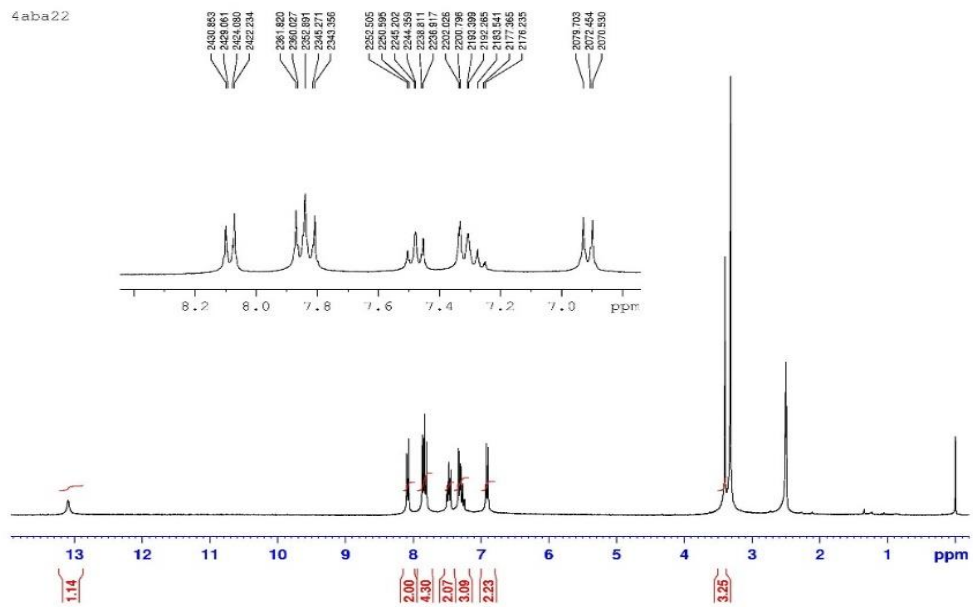
HR-MS spektrumu (ACN içinde)



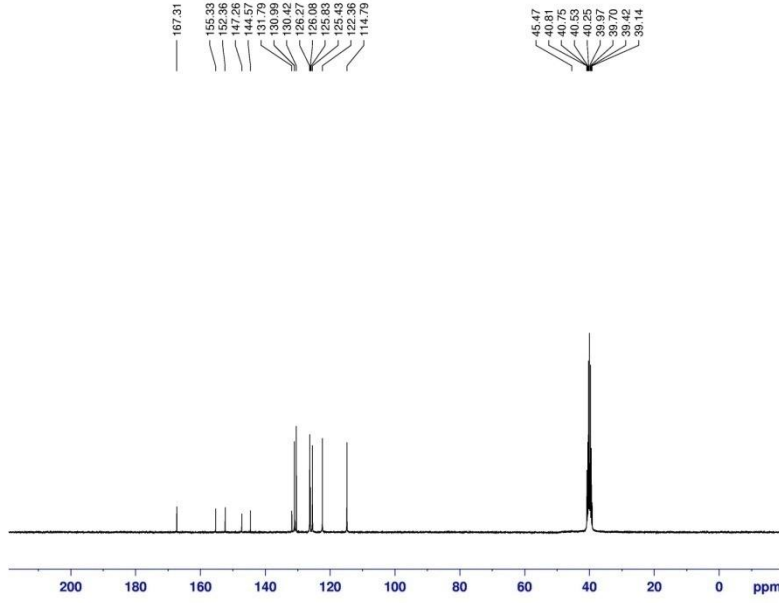
EK-8. Bileşik II-2



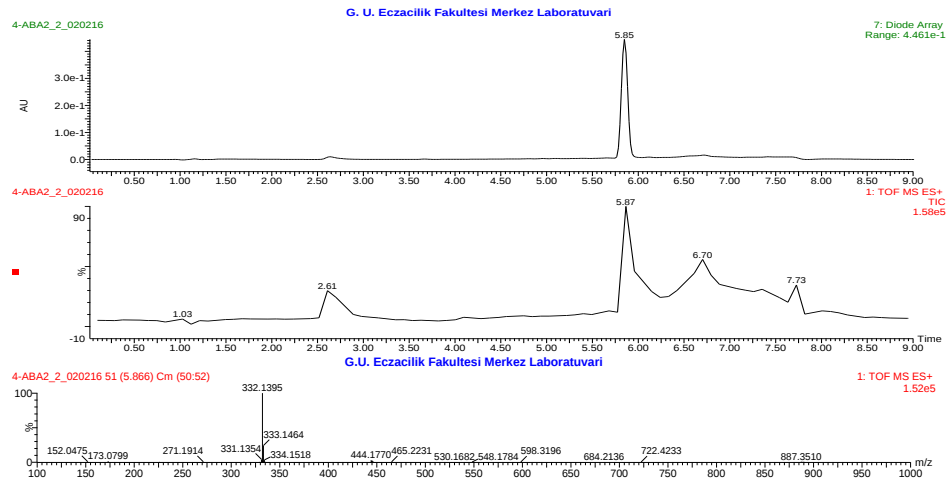
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-8. (devam) Bileşik II-2

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-8. (devam) Bileşik II-2

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

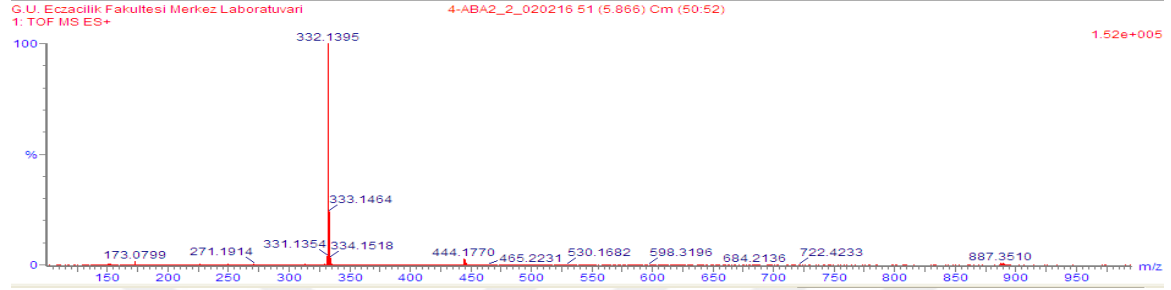
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

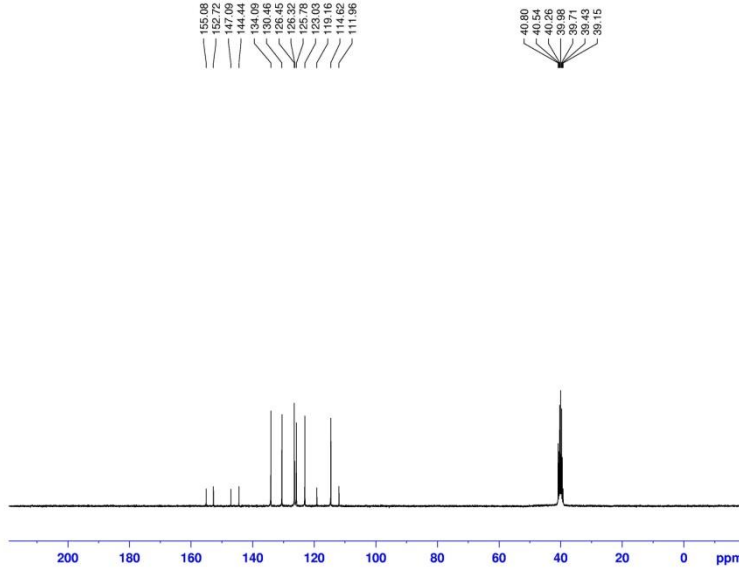
33 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

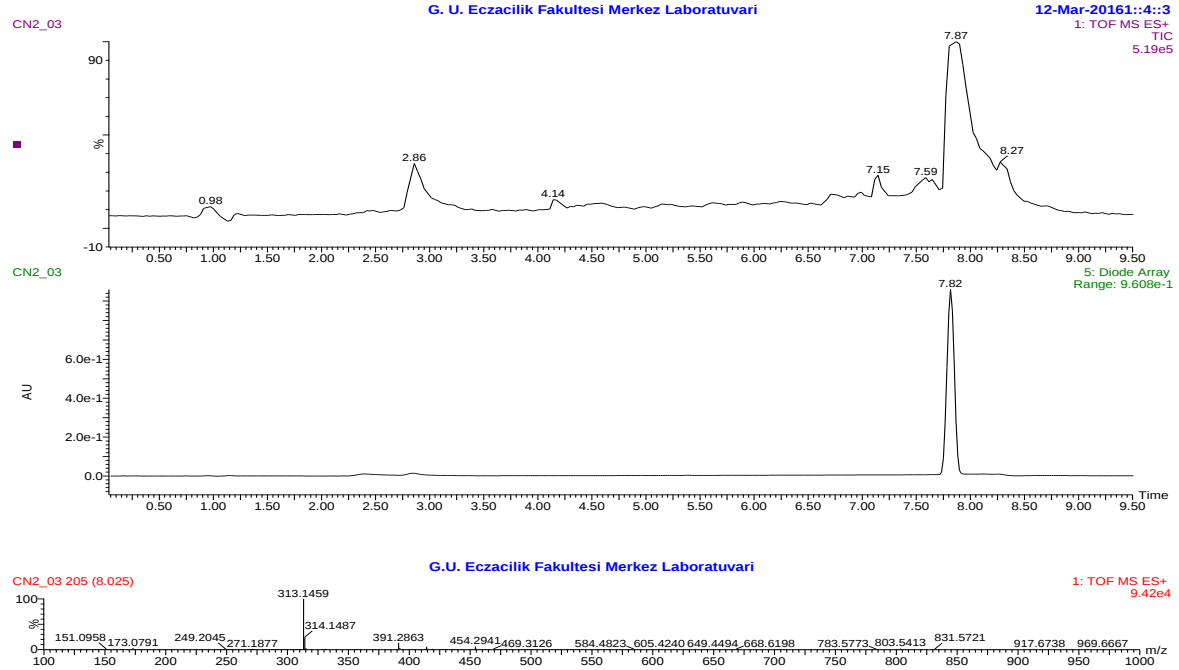
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
332.1395	332.1399	-0.4	-1.2	13.5	C ₂₀ H ₁₈ N ₃ O ₂	325.5	0.0	20	18	3	2



EK-9. (devam) Bileşik II-3

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-9. (devam) Bileşik II-3

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

3 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

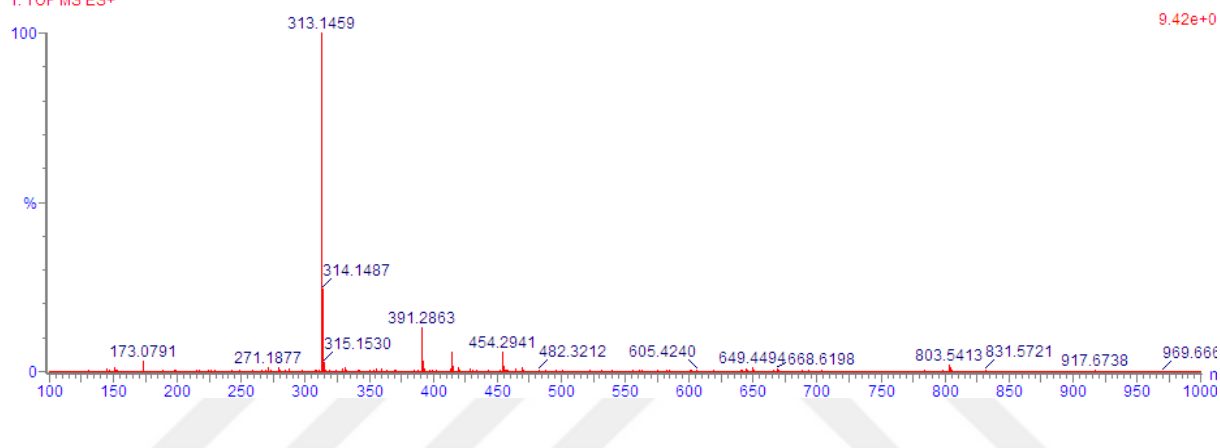
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N
313.1459	313.1453	0.6	1.9	14.5	C ₂₀ H ₁₇ N ₄	203.0	0.0	20	17	4

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

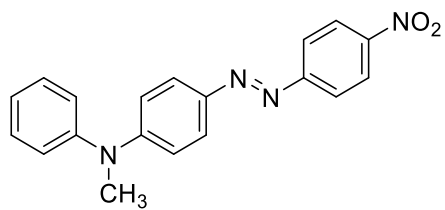
CN2_03 205 (8.025)

1: TOF MS ES+

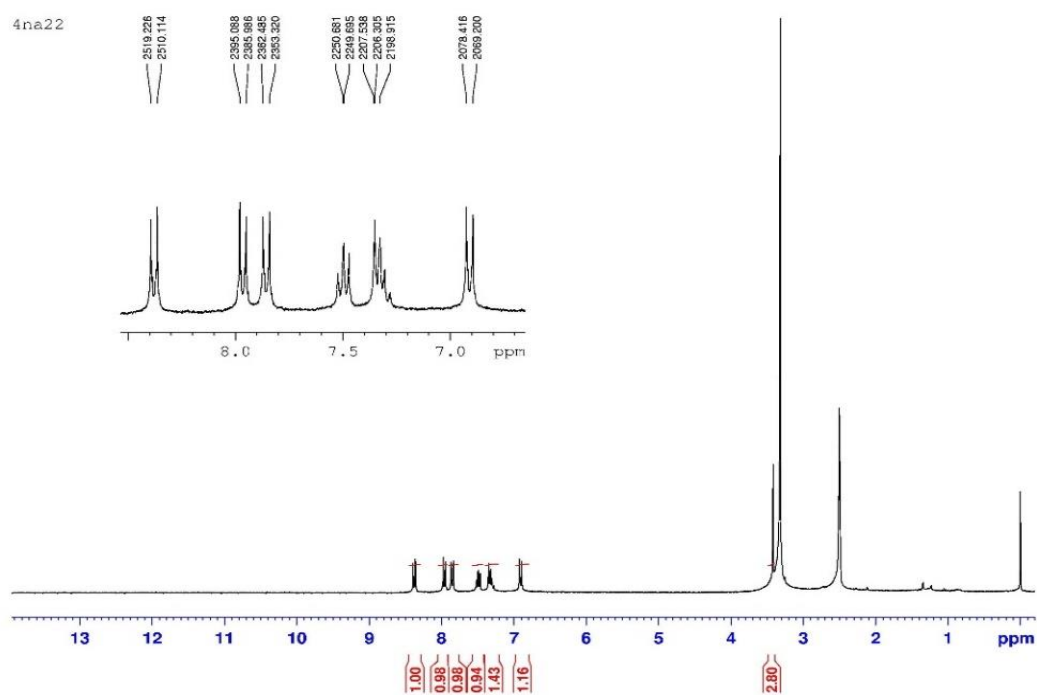
9.42e+0



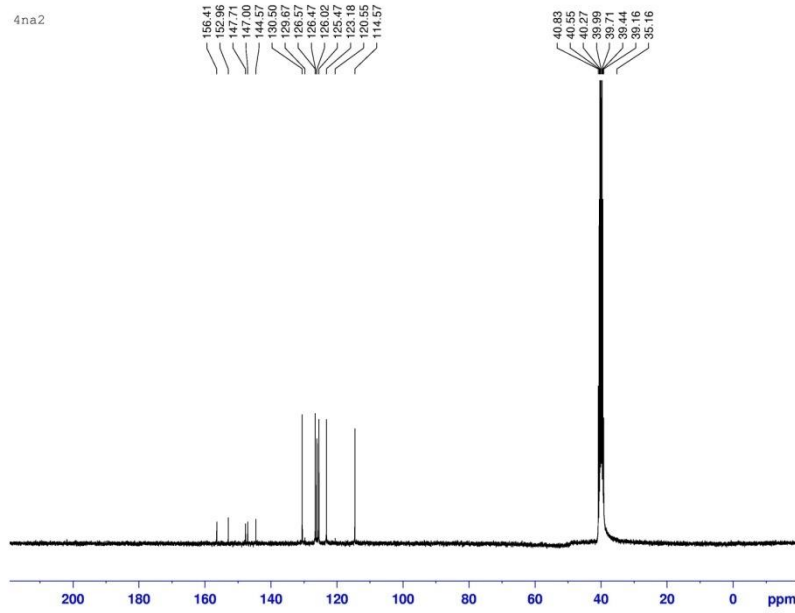
EK-10. Bileşik II-4



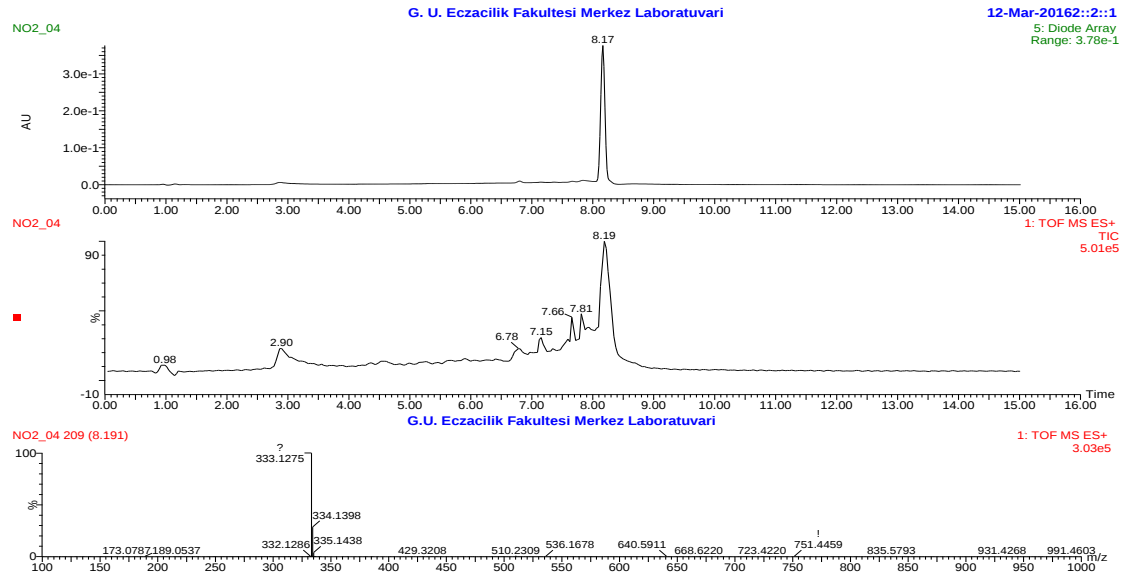
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-10. (devam) Bileşik II-4

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-10. (devam) Bileşik II-4

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

4 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

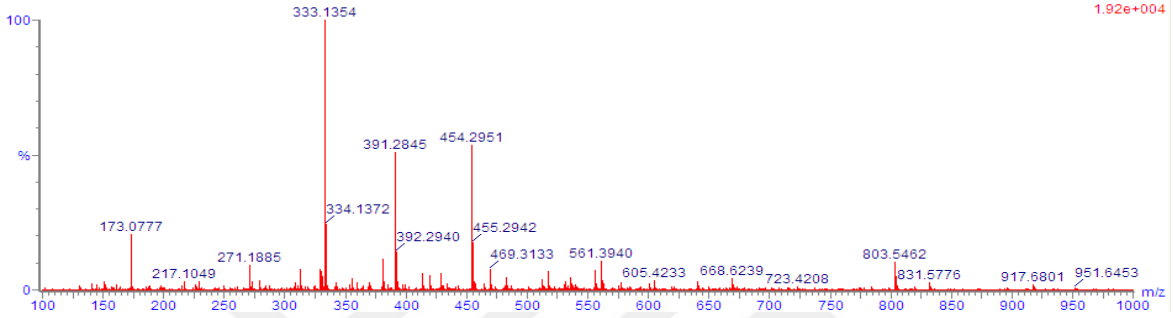
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
333.1354	333.1352	0.2	0.6	13.5	C ₁₉ H ₁₇ N ₄ O ₂	88.5	0.0	19	17	4	2

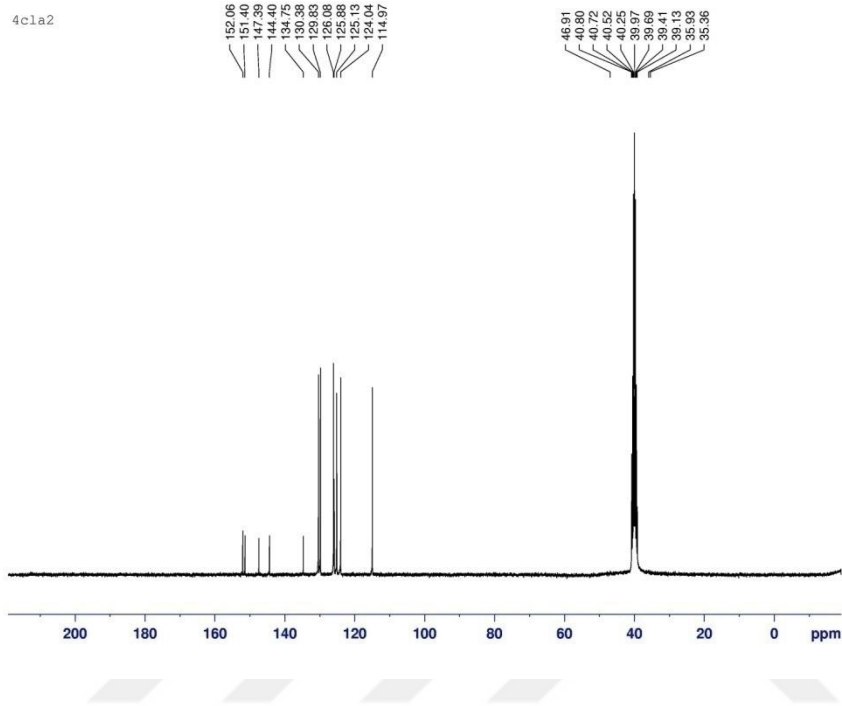
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
1: TOF MS ES+

NO2_04 207 (8.095)

1.92e+004

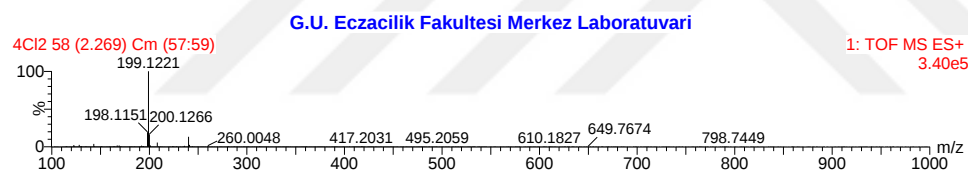
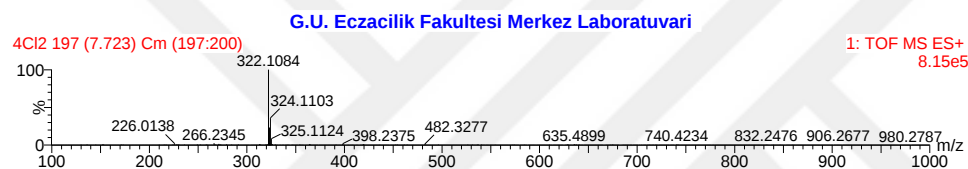
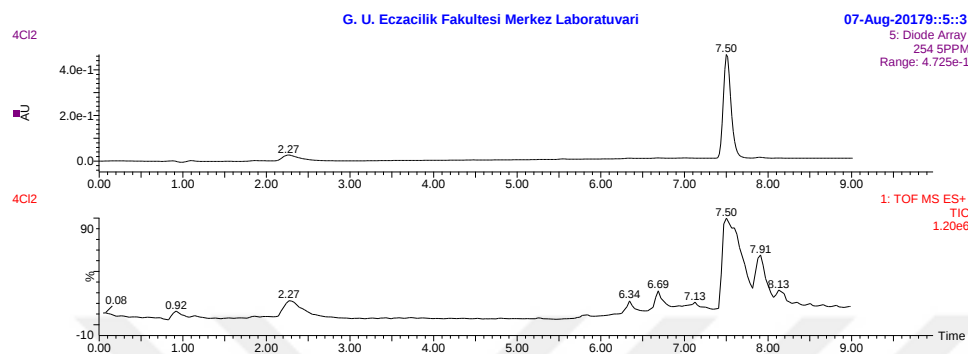


EK-11. (devam) Bileşik II-5

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

EK-11. (devam) Bileşik II-5

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



Single Mass Analysis

Tolerance = 15.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

5 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	Cl
322.1084	322.1111	-2.7	-8.4	12.5	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ Cl	666.7	0.0	19	17	3	1

G. U. Eczacılık Fakultesi Merkez Laboratuvarı

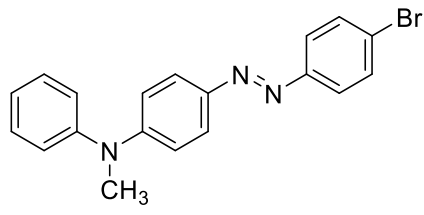
4Cl2 197 (7.723) Cm (197:200)

1: TOF MS ES+

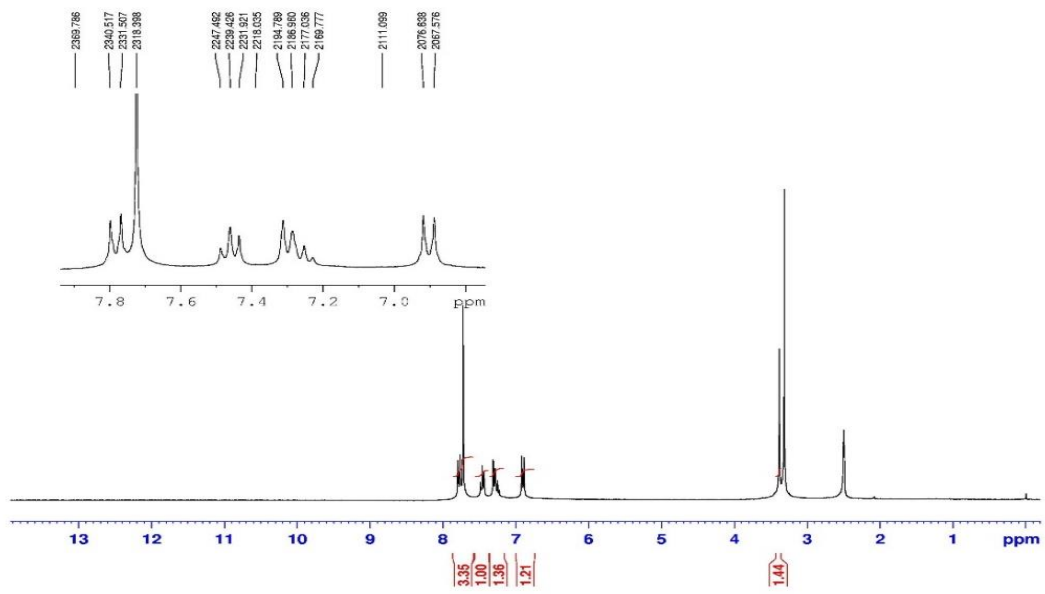
8.15e+005



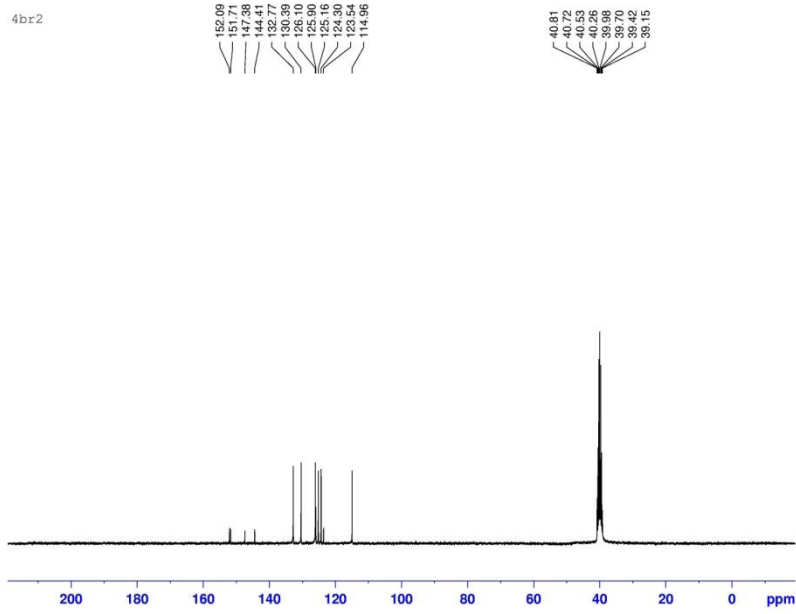
EK-12. Bileşik II-6



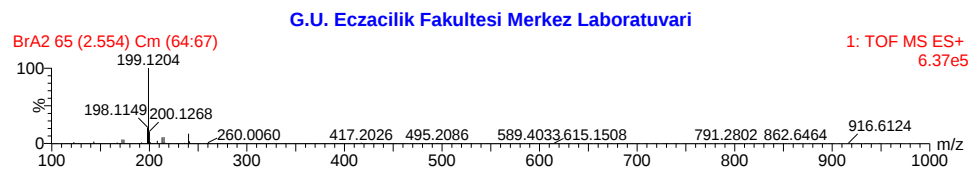
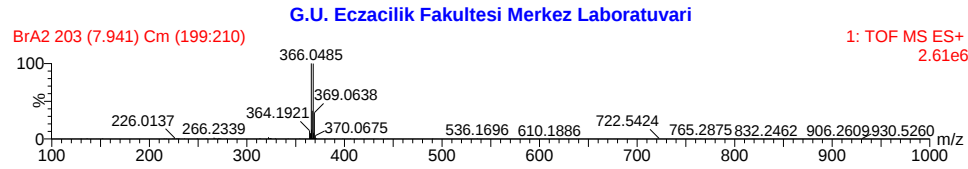
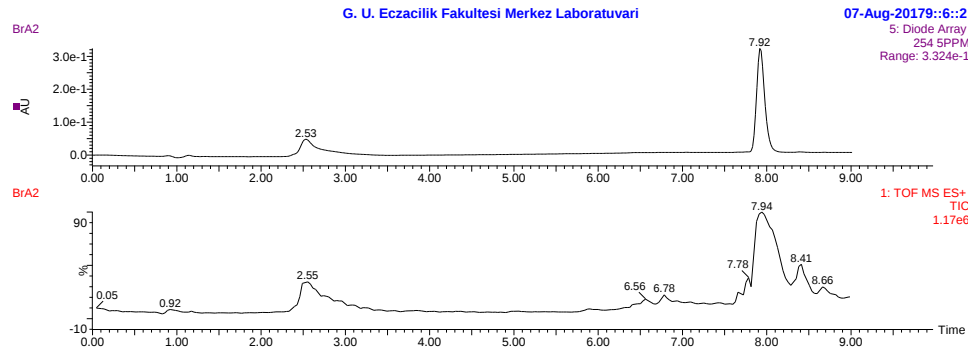
^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



EK-12. (devam) Bileşik II-6

 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

HR-MS spektrumu (ACN içinde)



EK-12. (devam) Bileşik II-6

Single Mass Analysis

Tolerance = 15.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

6 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

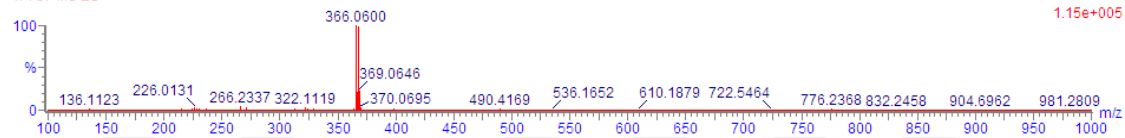
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	Br
366.0600	366.0606	-0.6	-1.6	12.5	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ Br	379.8	0.0	19	17	3	1

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

BrA2 210 (8.224)

1: TOF MS ES+

1.15e+005



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Tuğçe AKSUNGUR
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 08.03.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (554) 918 8416
 e-mail : tugce.aksungur06@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2017
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2014
Lise	Kanuni Lisesi	2010

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Aksungur, T., Arslan, Ö., Seferoğlu, N. and Seferoğlu, Z. (2015). Photophysical and theoretical studies on newly synthesized *N,N*-diphenylamine based azo dye. *Journal of Molecular Structure*, 1099, 543-550.
2. Aksungur, T., Aydın, B., Seferoglu, N., Ozkütük, M., Arslan, L., Reis, Y. Açık, L. and Seferoglu, Z. (2017). Coumarin-indole conjugate donor-acceptor system: Synthesis, photophysical properties, anion sensing ability, theoretical and biological activity studies of two coumarin-indole based push-pull dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 364-379.

Hobiler

Kitap okumak, zeka ve bulmaca oyunları oynamak, müzik dinlemek, sinema.



GAZİ GELECEKTİR..