

**T.C.**  
**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI**



**1,3,4-TİYADİAZOL HALKASI İÇEREN BAZI AZO**  
**BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON VE**  
**EMİSYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**HASSAN JABALLAH ABDULLAH MOHAMMED**

**DOKTORA TEZİ**

**DOÇ. DR. NESRİN ŞENER**

**KASIM - 2023**

**KASTAMONU**

## TEZ ONAYI

**Hassan Jaballah Abdullah MOHAMMED** tarafından hazırlanan “**1,3,4-Tiyadiazol Halkası İçeren Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **29.11.2023** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyoloji Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

<b>Danışman</b>	Doç. Dr. Nesrin ŞENER Kastamonu Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	Prof. Dr. Serkan DEMİR Giresun Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI Hitit Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	Dr. Öğretim Üyesi Aslı UĞURLU BAYARSLAN Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ .....

## TAAHHÜTNAME

*Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.*

**Hassan Jaballah Abdullah MOHAMMED**

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### **1,3,4-TİYADİAZOL HALKASI İÇEREN BAZI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON VE EMİSYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**HASSAN JABALLAH ABDULLAH MOHAMMED**

**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI**

**DANIŞMAN:DOÇ. DR. NESRİN ŞENER**

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada öncelikle sinamik asit türevlerinden on bir farklı 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri sentezlendi. Elde edilen 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri ile 3-metil-5-pirazolon bileşiğinin reaksiyonundan on bir yeni azo boyarmadde sentezi gerçekleştirildi. Nihai ürünlerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis. ve floresans spektroskopik yöntemleri ile molekül yapıları aydınlatıldı.

**ANAHTAR KELİMELEER:**1,3,4-Tiyadiazol, azo boyarmadde, absorpsiyon, emisyon.

Kasım 2023, 92 Sayfa

## **ABSTRACT**

### **PH.D THESIS**

#### **SYNTHESIS OF SOME AZO DYES CONTAINING 1,3,4-THIADIAZOLE RING AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION AND EMISSION PROPERTIES**

**HASSAN JABALLAH ABDULLAH MOHAMMED**

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF BIOLOGY**

**SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. NESRİN ŞENER**

In this thesis, eleven different 1,3,4-thiadiazole compounds were synthesized from cinnamic acid derivatives. Eleven new azo dyestuffs were synthesized from the reaction of the obtained 1,3,4-thiadiazole compounds with the 3-methyl-5-pyrazolone compound. The molecular structures of the final products were elucidated by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis. and fluorescence spectroscopic methods.

**KEYWORDS:** 1,3,4-Thiadiazole, azo dyes, absorption and emission

November 2023, 92 Page

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, gerek deneysel çalışmalarda gerekse tezin yazım aşamasında hep desteğini hissettiğim danışmanım Sayın Doç. Dr. Nesrin ŞENER'e, tezin gelişmesindeki çok değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Dr. Öğretim Üyesi Aslı Uğurlu BAYARSLAN'a ve Sayın Doç. Dr. Mahmut GÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum, tez savunma jüri üyelerim Prof. Dr. Serkan DEMİR ve Doç Dr. Sevil ÖZKINALI hocalarıma da teze önemli katkılarından dolayı teşekkürü bir borç biliyorum. Ayrıca Deneysel çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Öğretim Görevlisi Merve ZURNACI'ya da şükranlarımı sunuyorum. Son olarak bu uzun ve yorucu süreci en güzel şekilde geçirmemi sağlayan aileme de minnet borçluyum ve çok teşekkür ediyorum.

HASSAN JABALLAH ABDULLAH MOHAMMED

Kastamonu, 2023

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>TEZ ONAYI</b> .....	<b>ii</b>
<b>TAAHHÜTNAME</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Sentetik Organik Boyalar .....	2
1.1.1 Azo Boyaların Sentezleri, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Uygulamaları .....	4
1.1.1.1 Azo grup sayısına göre azo boyaların sınıflandırılması .....	5
1.1.1.2 Azo boyaların reaktif fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılması .....	9
1.2 Heterosiklik Azo Boyarmadde Sentezi .....	11
1.2.1 Polimer İçeren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	12
1.2.2 Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	13
1.2.3 Biyolojik Etkinlik Gösteren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	14
1.2.4 Optik Özellik Gösteren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	15
1.2.5 Doğrusal Olmayan Optik Sistemler İçin Kullanılan Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	15
1.2.6 Bazı Heterosiklik Disazo Dispers Boyarmaddelerin Polyester Kumaşlar Üzerine Uygulanması .....	16
1.2.7 1,3,4-Tiyadiazol Halkası İçeren Heterosiklik Azo Boyarmadde ve Geçiş Metali Kompleksleri .....	17
1.2.8 Piridon Bazlı Heterosiklik Azo Boyarmaddeler .....	18
<b>2. LİTERATÜR İNCELEMESİ</b> .....	<b>19</b>
2.1 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler .....	19
2.1.1 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler ve Antioksidan Özellikleri .....	20
2.1.2 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler, Spektroskopik Özellikleri ve Tek-Kristal Yapı Tayini .....	21
2.1.3 Bazı Sinamik Asit Türevi 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi ....	22
2.1.4 Bazı Sinamik Asit Türevi Kullanılarak Hazırlanan 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi ve Antioksidan Özellikleri .....	23
2.1.5 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler ve Floresans Özellikleri .....	23
2.2 Floresans Boyarmaddeler .....	24
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>27</b>
3.1 Kullanılan Malzemeler .....	27
3.2 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi .....	27
3.2.1 (E)-5-(2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1a) .....	27

3.2.2	(E)-5-(3- metoksistiril)-1,3,4- tiyadiazol -2-amin Sentezi (1b) .....	28
3.2.3	(E)-5-(2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1c) .....	28
3.2.4	(E)-5-(3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1d) .....	29
3.2.5	(E)-5-(4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1e) .....	30
3.2.6	(E)-5-(2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1f).....	30
3.2.7	(E)-5-(3,4-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1g).....	31
3.2.8	(E)-5-(4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1h) .....	31
3.2.9	(E)-5-(4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1i) .....	32
3.2.10	(E)-5-(3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1j) .....	33
3.2.11	(E)-5-(4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1k) .....	33
3.3	Azo Boyarmadde Bileşiklerinin Sentezi .....	34
3.3.1	4-((E)-(5-((E)-2-Metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5- metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2a) .....	34
3.3.2	4-((E)-(5-((E)-3-Metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5- metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2b) .....	35
3.3.3	5-Metil-4-((E)-(5-((E)-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2- il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2c) .....	36
3.3.4	5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2- il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on Sentezi (2d).....	36
3.3.5	5-Metil-4-((E)-(5-((E)-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2- il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2e) .....	37
3.3.6	4-((E)-(5-((E)-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)- 5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2f).....	38
3.3.7	4-((E)-(5-((E)-3,4-Dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)- 5-metil-2,4-dihidro- 3H-pirazol-3-on Sentezi (2g).....	38
3.3.8	4-((E)-(5-((E)-4-Bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5- metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2h) .....	39
3.3.9	5-Metil-4-((E)-(5-((E)-4-Metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2- il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2i).....	40
3.3.10	5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2- il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2j).....	40
3.3.11	4-((E)-(5-((E)-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil- 2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2k).....	41
3.4	Absorpsiyon ve Emisyon Çalışması .....	42
3.4.1	Farklı Çözücülerde Elde Edilen Bileşiklerin Absorpsiyon Çalışması.....	42
3.4.2	Farklı Çözücülerde Elde Edilen Bileşiklerin Emisyon Çalışması .....	42
<b>4.</b>	<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>43</b>
4.1	1(a-k) Bileşiklerinin FT-IR Sonuçları.....	43
4.1.1	(E)-5-(2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1a) .....	43
4.1.2	(E)-5-(3-Metoksistiril)-1,3,4- tiyadiazol -2-amin (1b) .....	43
4.1.3	(E)-5-(2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1c) .....	43
4.1.4	(E)-5-(3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1d) .....	44
4.1.5	(E)-5-(4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1e) .....	45
4.1.6	(E)-5-(2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1f) .....	45
4.1.7	(E)-5-(3,4-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1g).....	46
4.1.8	(E)-5-(4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1h) .....	46
4.1.9	(E)-5-(4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1i) .....	47
4.1.10	(E)-5-(3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1j) .....	47

4.1.11	( <i>E</i> )-5-(4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1k).....	48
4.2	2(a-k) Bileşiklerinin FT-IR Sonuçları.....	49
4.2.1	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2a) .....	49
4.2.2	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2b) .....	50
4.2.3	5-metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2c).....	51
4.2.4	5-metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on (2d).....	51
4.2.5	5-metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2e).....	52
4.2.6	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2f) .....	53
4.2.7	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3,4-dimethoxystyryl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)diazenyl)-5-methyl-2,4-dihydro- 3H-pyrazol-3-one (2g).....	53
4.2.8	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2h) .....	54
4.2.9	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2i).....	55
4.2.10	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2j).....	55
4.2.11	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2k).....	56
4.3	<sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Sonuçları.....	57
4.3.1	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2a) .....	57
4.3.2	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2b) .....	58
4.3.3	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2c).....	59
4.3.4	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on (2d).....	60
4.3.5	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2e).....	61
4.3.6	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2f) .....	62
4.3.7	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2g) .....	63
4.3.8	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2h) .....	64
4.3.9	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2i).....	65
4.3.10	5-Metil-4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2j).....	66
4.3.11	4-(( <i>E</i> )-(5-(( <i>E</i> )-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on sentezi (2k) .....	67
4.4	Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları .....	69
4.5	Farklı Çözücülerdeki Emisyon Çalışmalarının Sonuçları.....	77

4.6	Sentezlenen Bileşiklerin Tautomerik Formlarının Değerlendirilmesi.....	84
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>86</b>
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>87</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>92</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1 Genel azo boyarmadde bileşiği .....	1
Şekil 1.2 Temsili doğal boyalar .....	3
Şekil 1.3 Temsili sentetik boyalar .....	3
Şekil 1.4 Azo reaktif boyaya genel bir örnek.....	4
Şekil 1.5 Benzen ve heterosiklik azo boyarmadde türevlerine bazı örnekler .....	6
Şekil 1.6 Mordan kırmızı boya (a), mavi boya (b) ve mavi boya (c).....	6
Şekil 1.7 Mordant Black 17 .....	7
Şekil 1.8 Kahverengi diazo boyarmaddeye örnek.....	7
Şekil 1.9 Mavi direkt boya örneği.....	8
Şekil 1.10 Naftalin türevi asimetrik bir azo boyarmadde örneği .....	8
Şekil 1.11 Turuncu direkt boyanın yapısı .....	8
Şekil 1.12 Direkt kırmızı boyanın yapısı .....	9
Şekil 1.13 Bir monoklorotriazin boya örneğinin sentez yolu .....	10
Şekil 1.14 Diklorotriazin fonksiyonel grubu taşıyan azo reaktif boyanın kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.15 Mono-amino-klorotriazin türevi azo boyarmadde örneği.....	11
Şekil 1.16 Mono ve dikloro triazin boyasının fikslenmesi ve hidroliz mekanizması.....	11
Şekil 1.17 Tiyazol türevi azo boyarmadde sentez yöntemi.....	12
Şekil 1.18 Polimer içeren azo boyarmadde örneği .....	13
Şekil 1.19 Boya duyarlı güneş pilleri için heterosiklik azo boyarmaddeler .....	14
Şekil 1.20 Pirazol türevi biyolojik etkinlik gösteren azo boyarmaddelerin sentez yöntemi.....	14
Şekil 1.21 Optik özellik gösteren bazı heterosiklik azo boyarmaddelerin sentez yolları ve kimyasal yapıları .....	15
Şekil 1.22 Doğrusal olmayan optik sistemler için kullanılan heterosiklik azo boyarmaddeler.....	16
Şekil 1.23 Polyester elyaf boyamada kullanılan bazı hetrosiklik azo boyarmaddeler .....	17
Şekil 1.24 1,3,4-Tiyadiazol halkası içeren heterosiklik azo boyarmadde.....	18
Şekil 1.25 Piridon halkası içeren heterosiklik azo boyarmaddelerin tautomerik yapıları.....	18
Şekil 2.1 Antibakteriyel etki gösteren bazı 1,3,4-tiyadiazol türevi azo boyarmaddeler .....	19
Şekil 2.2 Antibakteriyel etki gösteren bazı 1,3,4-tiyadiazol türevi diazo boyarmaddeler .....	20
Şekil 2.3 1,3,4-Tiyadiazol türevi azo boyarmadde bileşiklerinin sentez yöntemleri.....	21
Şekil 2.4 2-Amino-5-aril-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerine ait sentez yöntemi.....	22
Şekil 2.5 Bazı sinamik asit türevinden yola çıkılarak 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin sentezi.....	23
Şekil 2.6 Bazı sinamik asit türevi kullanılarak hazırlanan 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin sentezi.....	23

Şekil 2.7 Floresans özellik gösteren 1,3,4-tiyadiazol türevi azo boyarmadde sentezi.....	24
Şekil 2.8 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek.....	25
Şekil 2.9 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek.....	26
Şekil 3.1 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek.....	28
Şekil 3.2 Bileşik 1b'nin sentez yöntemi.....	28
Şekil 3.3 Bileşik 1c'nin sentez yöntemi.....	29
Şekil 3.4 Bileşik 1d'nin sentez yöntemi.....	29
Şekil 3.5 Bileşik 1d'nin sentez yöntemi.....	30
Şekil 3.6 Bileşik 1f'nin sentez yöntemi.....	31
Şekil 3.7 Bileşik 1g'nin sentez yöntemi.....	31
Şekil 3.8 Bileşik 1h'nin sentez yöntemi.....	32
Şekil 3.9 Bileşik 1i'nin sentez yöntemi.....	32
Şekil 3.10 Bileşik 1j'nin sentez yöntemi.....	33
Şekil 3.11 Bileşik 1k'nin sentez yöntemi.....	34
Şekil 3.12 Bileşik 2a'nın sentez yöntemi.....	35
Şekil 3.13 Bileşik 2b'nin sentez yöntemi.....	35
Şekil 3.14 Bileşik 2c'nin sentez yöntemi.....	36
Şekil 3.15 Bileşik 2d'nin sentez yöntemi.....	37
Şekil 3.16 Bileşik 2e'nin sentez yöntemi.....	37
Şekil 3.17 Bileşik 2f'nin sentez yöntemi.....	38
Şekil 3.18 Bileşik 2g'nin sentez yöntemi.....	39
Şekil 3.19 Bileşik 2h'nin sentez yöntemi.....	39
Şekil 3.20 Bileşik 2i'nin sentez yöntemi.....	40
Şekil 3.21 Bileşik 2j'nin sentez yöntemi.....	41
Şekil 3.22 Bileşik 2k'nin sentez yöntemi.....	41
Şekil 4.1 Bileşik 1a' nın FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.2 Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.3 Bileşik 1d'nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.4 Bileşik 1e'nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.5 Bileşik 1f'nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.6 Bileşik 1h'nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.7 Bileşik 1i'nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.8 Bileşik 1j'nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.9 Bileşik 1k'nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.10 Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.11 Bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.12 Bileşik 2c' nin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.13 Bileşik 2d'nin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.14 Bileşik 2e'nin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.15 Bileşik 2f'nin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.16 Bileşik 2g'nin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.17 Bileşik 2h'nin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.18 Bileşik 2i'nin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.19 Bileşik 2j'nin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.20 Bileşik 2k'nin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.21 Bileşik 2a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.22 Bileşik 2b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.23 Bileşik 2c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	60

Şekil 4.24 Bileşik 2d'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	61
Şekil 4.25 Bileşik 2e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	62
Şekil 4.26 Bileşik 2f'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	63
Şekil 4.27 Bileşik 2g'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	64
Şekil 4.28 Bileşik 2h'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	65
Şekil 4.29 Bileşik 2i'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	66
Şekil 4.30 Bileşik 2j'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	67
Şekil 4.31 Bileşik 2k'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	68
Şekil 4.32 Bileşik 2a'ya ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	69
Şekil 4.33 Bileşik 2b'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	70
Şekil 4.34 Bileşik 2c'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	71
Şekil 4.35 Bileşik 2d'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	71
Şekil 4.36 Bileşik 2e'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	72
Şekil 4.37 Bileşik 2f'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	73
Şekil 4.38 Bileşik 2f'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	73
Şekil 4.39 Bileşik 2h'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	74
Şekil 4.40 Bileşik 2i'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	75
Şekil 4.41 Bileşik 2j'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	75
Şekil 4.42 Bileşik 2k'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği .....	76
Şekil 4.43 Bileşik 2a'ya ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	77
Şekil 4.44 Bileşik 2b'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	78
Şekil 4.45 Bileşik 2c'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	79
Şekil 4.46 Bileşik 2d'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	79
Şekil 4.47 Bileşik 2e'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	80
Şekil 4.48 Bileşik 2f'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	80
Şekil 4.49 Bileşik 2g'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	81
Şekil 4.50 Bileşik 2h'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	81
Şekil 4.51 Bileşik 2i'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	82
Şekil 4.52 Bileşik 2j'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	82
Şekil 4.53 Bileşik 2k'ya ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği .....	83
Şekil 4.54 Sentezlenen bileşiklerin muhtemel tautomer yapıları .....	85

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 4.1 Sentezlenen 1 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları.....	49
Tablo 4.2 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları.....	57
Tablo 4.3 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait <sup>1</sup> H-NMR sonuçları <sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ , ppm, in DMSO-d <sub>6</sub> ).....	68
Tablo 4.4 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait UV-Vis. absorpsiyon sonuçları.....	77
Tablo 4.5 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait emisyon sonuçları .....	84
Tablo 4.6 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait stokes kayma sonuçları .....	84

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

<b>AcOH ve CH<sub>3</sub>COOH</b>	: Asetik asit
<b>CS<sub>2</sub></b>	: Karbondisülfür
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: Fosforik asit
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>NaCO<sub>3</sub></b>	: Sodyum Karbonat
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	: Sodyum nitrit
<b>NaOH</b>	: Sodyum hidroksit
<b>-NH<sub>2</sub></b>	: Amino grubu
<b>NH<sub>4</sub>OAc</b>	: Amonyum asetat
<b>-NO<sub>2</sub></b>	: Nitro grubu
<b>-OMe</b>	: Metoksi grubu
<b>PhMe</b>	: Fenil metil
<b>POCl<sub>3</sub></b>	: Fosforoksiklorür
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>λ(nm)</b>	: Dalga boyu

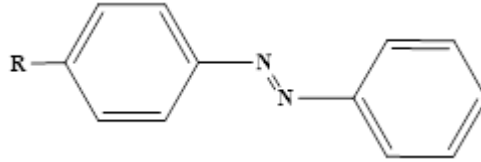
### Kısaltmalar

<b>δ</b>	: Kimyasal kayma birimi
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
<b>cm<sup>-1</sup></b>	: Dalga sayısı birimi
<b>D</b>	: Dublet
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>en</b>	: Erime noktası
<b>ESR</b>	: Elektron spin rezonans spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b>G</b>	: Gram
<b>M</b>	: Multiplet
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>Ppm</b>	: Kimyasal kayma birimi
<b>S</b>	: Singlet
<b>UV-Vis.</b>	: Ultraviyole görünür spektroskopi

## 1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeler, günümüzde boya kimyasının en büyük üretim hacmini temsil etmekte olup, gelecekte farklı alanlardaki önemlerinin de artma potansiyelinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Boyama ve baskı endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadırlar ve en çok kullanılan boyalardır. Toplam boyaların %60'ından fazlasını (Gürses vd., 2016; Shah, 2014), sanayide kullanılan tüm boyaların ise yaklaşık %70'ini azo boyarmaddeler oluşturur (Berradi vd., 2019; Lipskikh vd., 2018). Azo boyarmaddeler; ilaç, kâğıt, matbaa mürekkepleri, boyalar, vernik, cila ve ahşap boyaları dâhil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadırlar. Ayrıca sentetik ve doğal tekstil lifleri, plastikler, deri, saç boyaları, mumlar ve petrol için renklendirici olarak da kullanılmıştır (Chung, 2016).

Bu bileşikler, iki simetrik ya da asimetrik, alkil veya aril gruplarını birleştiren diazo grup (-N=N-) ile karakterize edilir (McLaren, 1983). Aromatik aminler, canlı renklere sahip olan ve tüm sentetik boyaların yaklaşık üçte ikisini oluşturan azo boyarmaddelerin temel öncülleridir.



Şekil 1.1 Genel azo boyarmadde bileşiği

Bu tür boyarmaddeler genellikle, basit bir diazolama ve kenetleme yöntemiyle sentezlenmektedir. Uygun dağılıbilirlik ve renk özelliklerini, istenen verim ve partikül boyutlarını elde etmek için farklı sentez yolları da yapılmaktadır (Shankarling vd., 2017).

Heteroatomlar, bu bileşiklerin sergilediği renk ve çözünürlük gibi özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Bu tip heterosiklik bileşiklere bir örnek de; 1, 3; 4-tiyadiazol türevi azo boyarmaddelerdir. Ek olarak, 1, 3; 4-tiyadiazol azo boyarmaddelerin güçlü floresans özellikleri sergiledikleri gösterilmiştir (Şener vd., 2023).

Bu tez çalışması kapsamında; sinnamik asit türevlerinden elde edilen 1; 3; 4-tiyadiazol bileşiklerinin azolanmasıyla yeni on bir farklı azo boyarmadde sentezlenmiştir. Ayrıca karakterizasyonu yapılan bu bileşiklere içerdiği hetero gruplar sebebiyle absorpsiyon ve emisyon çalışmaları yapılmıştır. Böylece literatürde çok da örneği olmayan hem 1; 3; 4-tiyadiazol grubu içeren hem de azo grubu içeren türevlerin floresans özellikleri araştırılmıştır.

## 1.1 Sentetik Organik Boyalar

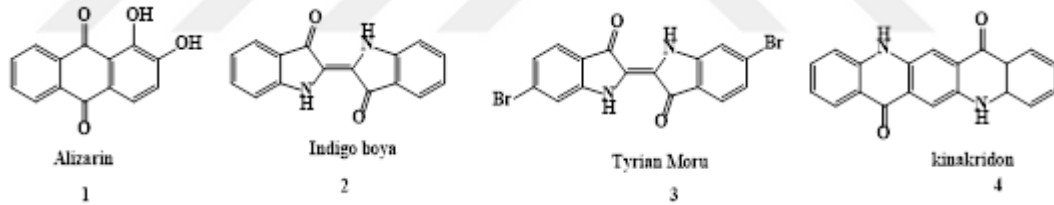
Sentetik boyarmaddeler, organik moleküllerden elde edilmektedirler. 1856'da sentetik boyaların keşfinden önce, doğal boyaların çoğu bitki kaynaklı olup; kökler, yemişler, ağaç kabuğu, yapraklar, ağaçlar, mantarlar ve likenler kullanılmıştır (Ziarani vd., 2018a). Doğal boyaların ton ve yoğunluk bakımından hiçbir zaman tam olarak birbirinin aynısı olmamasına rağmen, sentetik boyarmaddeleri her zaman tutarlı bir şekilde üretmek mümkün olmuştur. Bu sentetik boya kimyasalları, petrol yan ürünleri ve toprak mineralleri gibi kaynaklardan yapılmaktadır. İlk insan yapımı organik anilin boyası olan leylak rengi, 1856'da William Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. O zamandan beri binlerce sentetik boya hazırlanmıştır (Ziarani vd., 2018b). Sentetik boyalar, supramoleküler kimyada yalnızca temel kimyasal etkileşimleri araştırmak için değil, aynı zamanda fonksiyonel malzemelerin bileşenleri olarak da yaygın olarak kullanılmıştır. Bunlardan bazıları, tıbbi (Shankarling vd., 2017) ve biyolojik uygulamalarda ve tümörle enfekte olmuş doku izleyicilerinde floresan izleyiciler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır.

Organik boyarmaddeler ayrıca organik sentez, lazer, nanofiberde fotoredoks katalizörleri olarak da uygulanmıştır. Geçtiğimiz on yıl boyunca, boya duyarlı güneş pillerinin (DSSC'ler) geliştirilmesinde, yeni ışığa duyarlılaştırıcıları keşfetmeye yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır. Son on yılda, DSSC'ler, düşük maliyet, çevresel uyumluluk ve üretim sürecinin basitliği de dâhil olmak üzere avantajlı özelliklerinden dolayı geleneksel katı hal hücrelerine alternatif olarak umut verici yeni yenilenebilir fotovoltaiik hücrelerden biri olarak büyük ilgi görmüştür. Son yıllarda, metal içermeyen organik boyalar, DSSC'lerin geliştirilmesinde merkezi bir rol

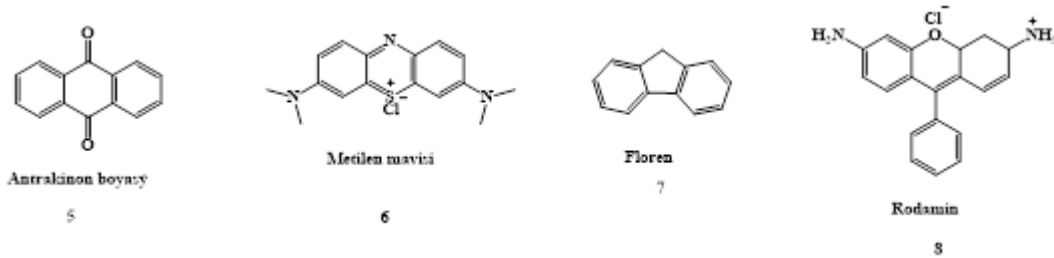
oynamıştır ve DSSC'lerin fotovoltaj performansını iyileştirdiği bilinmektedir. Bu bağlamda, çeşitli metal içermeyen organik sensörler geliştirilmiştir. (He vd., 2011).

Metal içermeyen organik boyarmaddeler, üstün molar sönmülme katsayıları, daha düşük maliyet ve geniş moleküler yapı çeşitliliği avantajlarını sunmaktadır. Son on yılda bu amaçla çok yönlü metal içermeyen organik boya sentezlenmiştir (Ziarani vd., 2018b).

Bu yeni ışığa duyarlı sensörler; kumarinler, (Hara vd., 2003) siyaninler (Ehret vd., 2001), hemisiyaninler (Wang vd., 2000), indolinler (Horiuchi vd., 2004), trifenilaminler (Chen vd., 2007; Wu vd., 2010), bis(dimetilflorenil) aminofeniller, fenotiyazinler (Chen vd., 2007; Wu vd., 2010), karbazoller (Koumura vd., 2006), polienler (Hara vd., 2005), florenler (Kim vd., 2007) gibi farklı organik grupları da zaman içinde bünyesine katmıştır. Bu organik sentetik boyaların geniş kullanım alanı nedeniyle çok sayıda çalışma yapılmış olup, bazı önemli doğal boyalara ve sentetik boyalara örnekler Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'de özetlenmiştir (Ziarani vd., 2018b).



Şekil 1.2 Temsili doğal boyalar



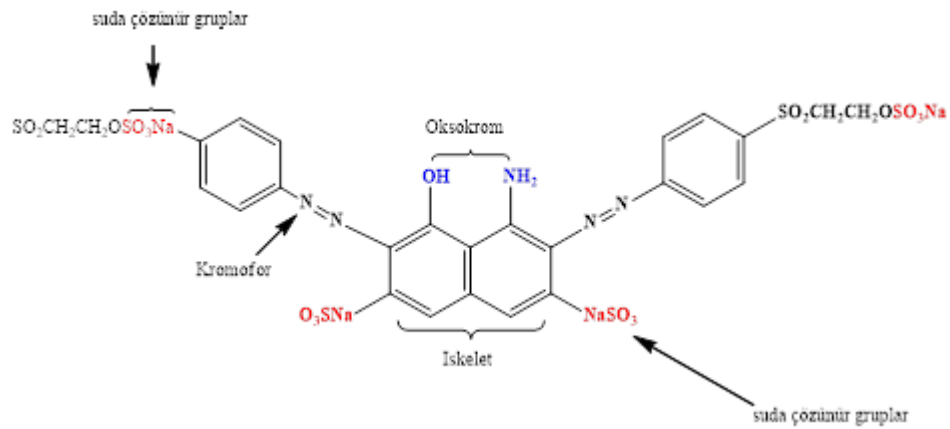
Şekil 1.3 Temsili sentetik boyalar

### 1.1.1 Azo Boyaların Sentezleri, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Uygulamaları

Azo boyaların çoğu, aromatik birincil aminin diazolama reaksiyonunun ardından amino ve hidroksi grupları gibi bir veya daha fazla elektron açısından zengin nükleofil ile bağlanması yoluyla sentezlenmektedir (Alireza Aliabadi, 2020).

Alkali ortamda nitroaromatik türevlerin indirgenmesi, nitrozo bileşiklerinin  $AlLiH_4$  ile indirgenmesi, birincil aminlerin potasyum permanganat veya kurşun tetraasetat ile oksidasyonu, hidrazinlerin ve kinonların reaksiyonu ve birincil aminlerin nitrozo ile reaksiyonu olmak üzere azo boyaları sentezlemek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Leriche vd., 2010; Zhao vd., 2011).

Azo grubu, farklı tonlarda boya rengini üretmek için gerekli olan benzen halkalarına, naftalinlere, aromatik heterosikliklere veya alifatik gruplara (Townes, 1999) bağlanabilmektedir. Genel olarak, bir azo boyanın kimyasal yapısı, Şekil 1.4'te gösterildiği gibi bir iskelet yapıya sahip olup, oksokrom gruplar, kromoforik gruplar ve çözüldürücü gruplardan oluşmaktadır (Benkhaya vd., 2016; Collier vd., 1993). Azo boyarmaddelerin rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili bu kromofor ve oksokrom gruplar tarafından belirlenmektedir. Azo boyarmaddeler, tekstil substratları ile kovalent bağlar oluşturmaktadır ve bu sayede tekstil ürünü renklendirmektedir (Gürses vd., 2016; Rauf vd., 2011). Şekil 1.4' te tekstil boyası olarak kullanılan reaktif boyaya bir örnek verilmektedir.



Şekil 1.4 Azo reaktif boyaya genel bir örnek

### 1.1.1.1 Azo grup sayısına göre azo boyaların sınıflandırılması

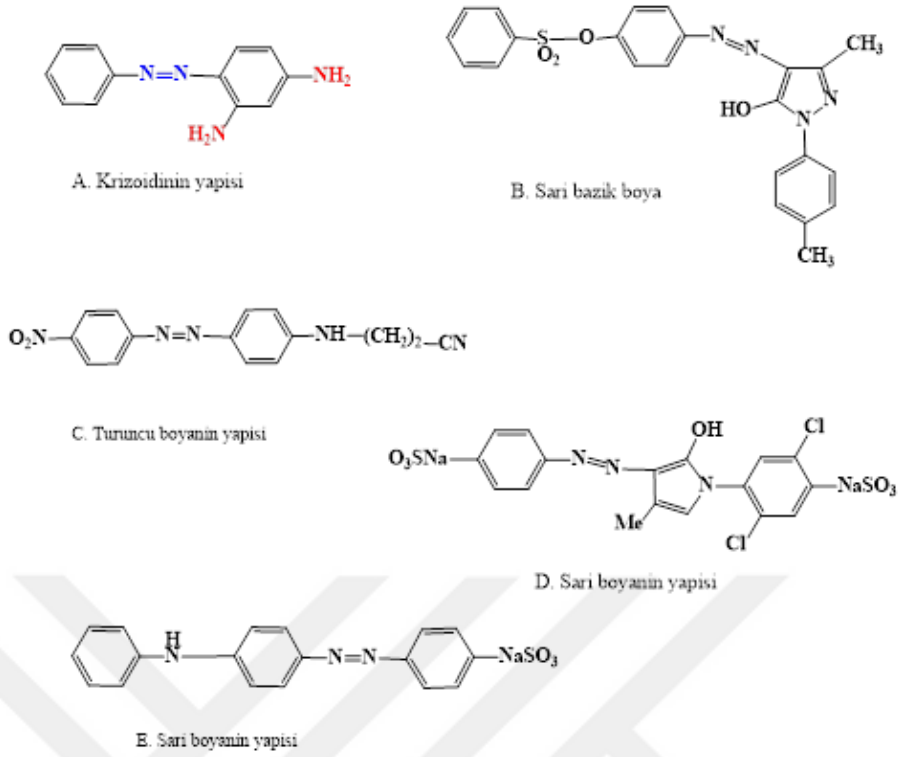
Azo boyalar, monoazo, disazo, trisazo, poliazo ve azoik gibi boyanın aynı molekülündeki azo köprüsü sayısına göre sınıflandırılır. Color Index (CI) sisteminde, azo boyalara kimyasal yapılarına göre 11.000 ile 39.999 arasında değişen numaralar atanır. Boya sınıflandırması için Society of Dyers and Colorists tarafından geliştirilen Color Index numarası kullanılmaktadır (Sandhya, 2010).

#### *Monoazo*

Monoazo boyalar şematik olarak aşağıdaki formülle gösterilebilmektedir (Hedayatullah vd., 1975).



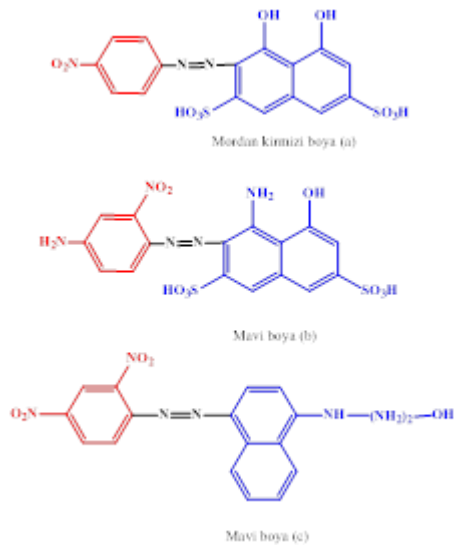
Benzen veya Heterosiklik Türevler Şekil 1.5(A)'da, pamuk boyamasında kullanılan turuncu renge sahip azo boyarmadde ailesinin eski bir türevi gösterilmektedir (Benkhaya vd., 2020). Şekil 1.5(B)'de iyi ışık haslığı ve yıkama özellikleri ile karakterize edilen ve selülozik lifleri renklendirmek için kullanılan azo boyarmadde ailesinin diğer bir türevi gösterilmektedir. Dispers mono azo boyanın bir örneği, Şekil 1.5(C)'de gösterilen ve selüloz asetat, poliamidler, polyesterler ve poliakrilonitrilin boyanmasında kullanılan turuncu boyadır. Şekil 1.5(D), bir mono azoik asit boya örneğini göstermektedir ve Şekil 1.5(E), yün ve naylon boyamak için kullanılan sarı bir boyayı göstermektedir.



Şekil 1.5 Benzen ve heterosiklik azo boyarmadde türevlerine bazı örnekler

### Benzen ve Naftalinik Türevler

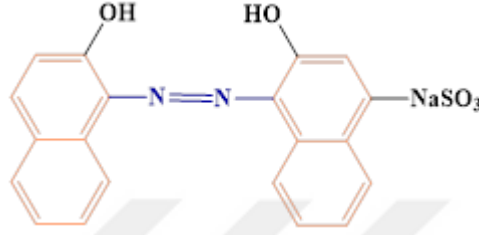
Şekil 1.6'da, hem benzen aromatik halkası hem de naftalin grubu içeren bazı azo boyarmadde türevlerine örnekler bulunmaktadır; mordan kırmızı boya (a), H asidinden türetilen yün için mavi boya (b) ve mavi boya (c) dahil olmak üzere bu boya grubunun bazı analoglarını göstermektedir (Benkhaya vd., 2020).



Şekil 1.6 Mordan kırmızı boya (a), mavi boya (b) ve mavi boya (c)

### Naftalinik Türevler

Aromatik azo bileşikleri, poliamid substratların siyaha boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.7’de bu türe ve bir örnek olan monosülfonatlı aromatik azo bileşiği içeren ve çeşitli tekstil ve boyama endüstrileri tarafından büyük ölçekte yaygın olarak kullanılan tekstil boyası Mordant Black 17 mevcuttur (Benkhaya vd., 2020).



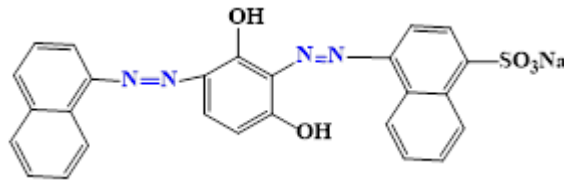
Şekil 1.7 Mordant Black 17

### Diazo

Genel olarak, diazo boyaları iki azo  $-N=N-$  grubu içerir ve aşağıdaki üç yöntemden biri ile elde edilebilmektedir (Abrahart, 1977).

### Birincil diazo

Bu tip boyarmadde sentezi, iki mol diasidin aynı anda kenetleme reaksiyonuyla yapılmıştır. Genel olarak, bu boyalar resorsinol ve m-fenilendiaminin türevleridir, kahverengi, yeşil, mat mavi ve siyahtırlar. Şekil 1.8’de, yünü boyamak için kullanılan bir kahverengi boya örneğini gösterilmektedir.

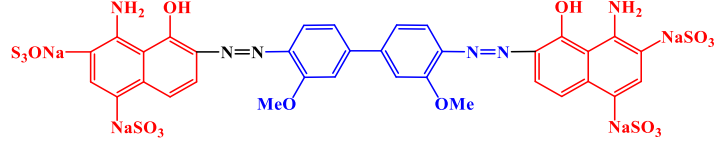


Şekil 1.8 Kahverengi diazo boyarmaddeye örnek

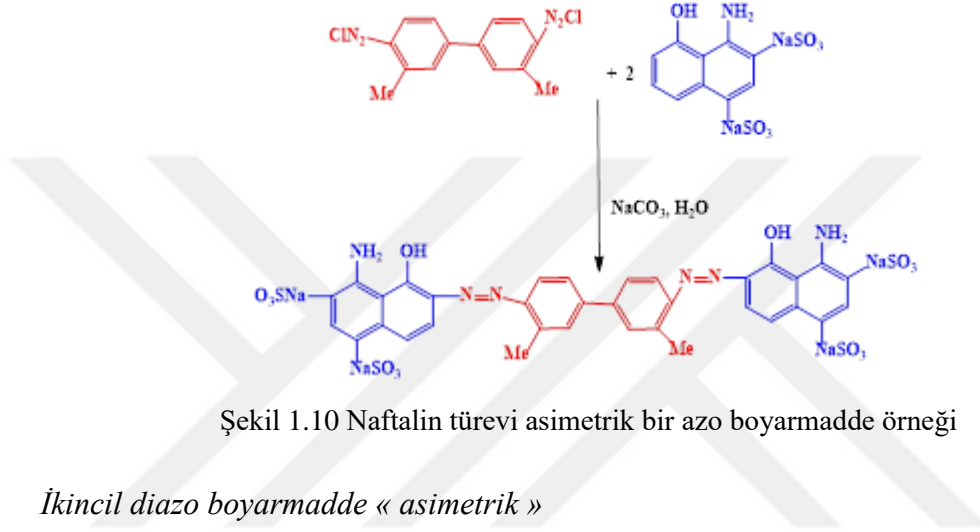
### İkincil diazo boyarmadde « simetrik »

Bu türev, iki defa diazolama reaksiyonuna sokulmuş olup, aynı veya farklı kenetleme bileşenleri ile bir diaminden türetilmiştir. Şekil 1.9’da, benzidin işlevi içeren mavi

direkt boyanın yapısını gösterilmektedir. Şekil 1.10’da ise, asimetrik bir azo boyanın sentezinin bir örneğini göstermektedir (Bayer, 1976; Mulliken, 1916).



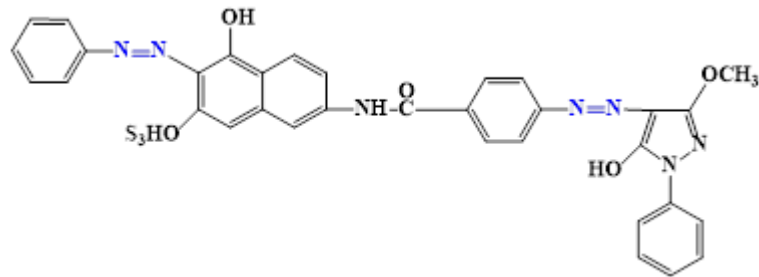
Şekil 1.9 Mavi direkt boya örneği



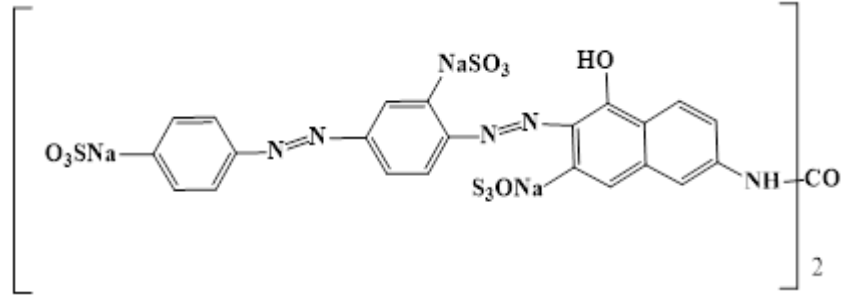
Şekil 1.10 Naftalin türevi asimetrik bir azo boyarmadde örneği

*İkincil diazo boyarmadde « asimetrik »*

Bu tip boyarmaddeler; bir amino azoik asidin, fenol türevi bir kenetleme bileşeni ile reaksiyonundan sentezlenebilmektedir. Şekil 1.11’de, bu tip boyarmaddelere bir örnek bulunmaktadır. Bu tür boyalar için en yaygın bilineni direkt kırmızıdır ve Şekil 1.12’de gösterilmektedir. Ayrıca bileşik bir başka azo boyarmadde türevinin diazonyum tuzu hazırlanarak sentezlenmektedir.



Şekil 1.11 Turuncu direkt boyanın yapısı

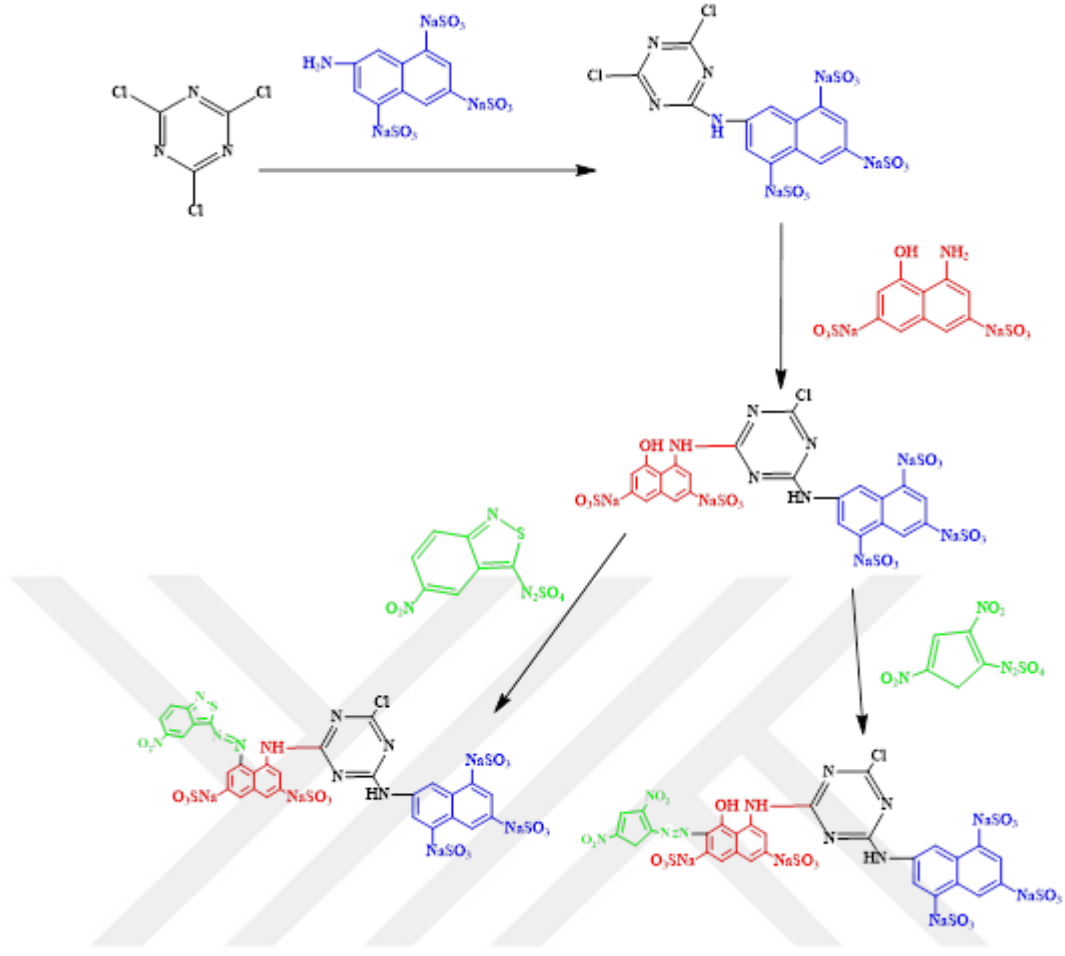


Şekil 1.12 Direkt kırmızı boyanın yapısı

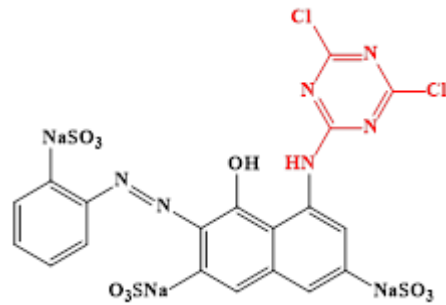
### 1.1.1.2 Azo boyaların reaktif fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılması

#### *Mono klorotriazin ve diklorotriazin*

Mono klorotriazin boyalarının bir homologunun sentetik bir yolu, Şekil 1.13'te gösterilmektedir (Xie vd., 2014). Şekil 1.14'te ise bir diklorotriazin fonksiyonel grubu taşıyan azo reaktif boyanın kimyasal yapısını göstermektedir (Peters, 1975; Shore, 1995). Bu boyalar, 20-30 °C sıcaklık aralığında selüloz için iyi bir afiniteye sahiptir. Bir klorun hidroksil iyonu veya selülozik iyonuyla yer değiştirmesi, ikinci klorun reaktivitesinde dikkate değer bir azalmaya yol açtığı rapor edilmektedir.



Şekil 1.13 Bir monoklorotriazin boya örneğinin sentez yolu

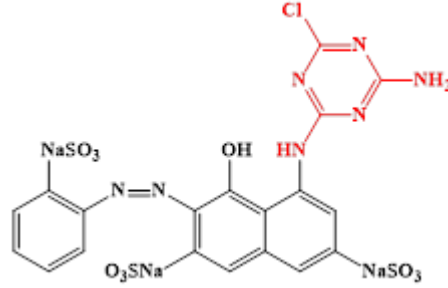


Şekil 1.14 Diklorotriazin fonksiyonel grubu taşıyan azo reaktif boyanın kimyasal yapısı

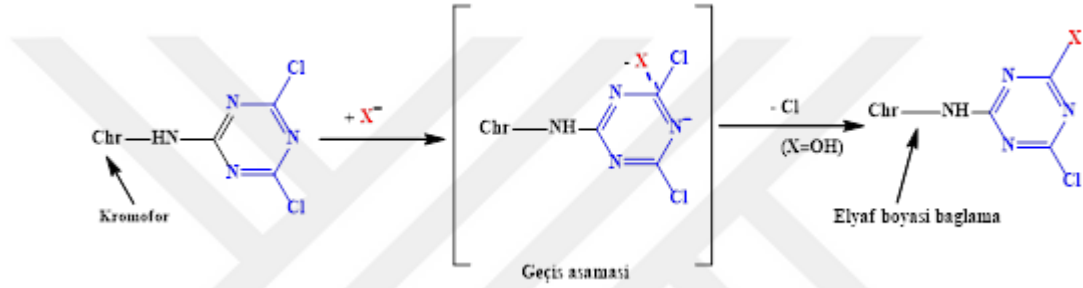
### *Mono-amino-klorotriazin*

Diklorotriazin ile aynı kromoforik gruplara sahiptir. Aktif bir klor ve  $-NH_2$  grubu taşımakta olup, bu türeve bir örnek Şekil 1.15'te mevcuttur. Bu gruplar dikloro triazin türevlerine göre daha az aktiftir. Kromofor ve reaktif grubu birbirine bağlayan  $-NH-$  bağı, boyama özellikleri ve boyanın çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Shore, 1995). Mono ve dikloro triazinin bağlanması, triazinin azot atomlarının

elektron çekici etkisinden dolayı nükleofilik bir yerdeğiştirme mekanizması ile gerçekleştirilmektedir (Banks, 1944; Zollinger, 2003).



Şekil 1.15 Mono-amino-klorotriazin türevi azo boyarmadde örneği



Şekil 1.16 Mono ve dikloro triazin boyasının fikslenmesi ve hidroliz mekanizması.

## 1.2 Heterosiklik Azo Boyarmadde Sentezi

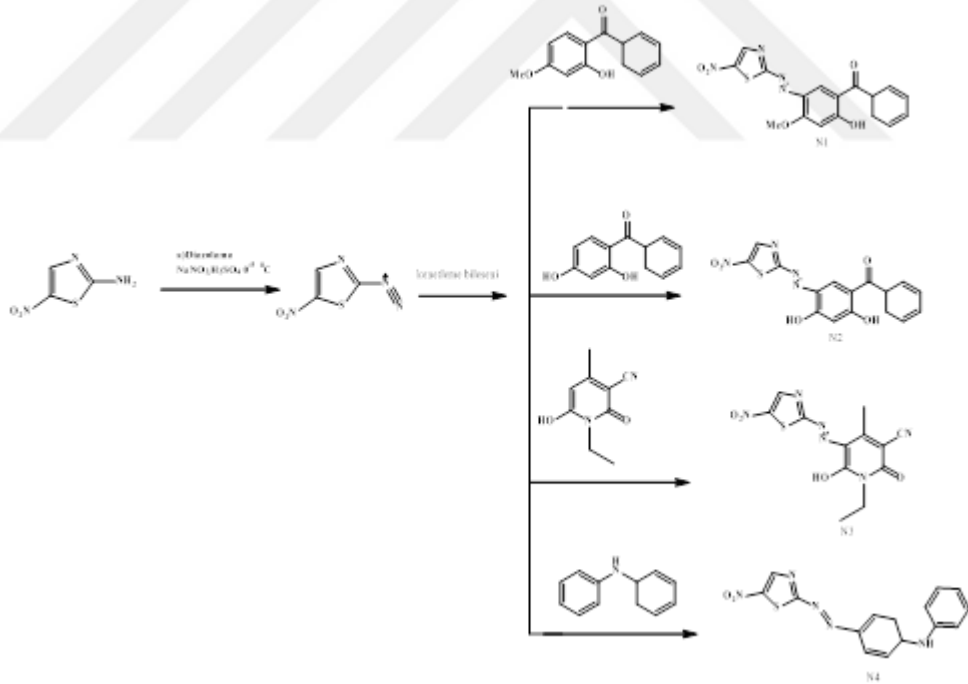
Heterosiklik azo boyarmadde sınıfının; biyomedikal araştırmalar, kozmetik, terapötikler, pigmentler ve boyalar gibi birçok alanda dünya çapında keşfedilen uygulamaları sebebiyle araştırmacılar tarafından çok ilgi görmüştür (Zhao vd., 2018).

Uygulamaları ayrıca LCD (sıvı kristal ekranlar), optic cihazlar, veri saklama birimleri, gıda boya ve polimerler gibi alanlarda da uygulamaları mevcuttur. Heterohalka içeren azo boyarmaddeler, mükemmel renkleri, parlaklıkları, kararlılıkları ve hızlı uygulama özellikleri nedeniyle basit aromatik azo sistemlerine göre tercih edilmektedir (Vinodkumar vd., 2020). Ayrıca yapılan çalışmalar, beş üyeli heterosiklik azo bileşiklerinin basit aromatik sistemli türevlere göre daha belirgin bir kırmızıya kayma gösterdikleri ve doğa dostu olduklarını ortaya koymuştur (Vinodkumar vd., 2020). Bunun dışında, heterosiklik bileşiklerde azo bileşiklerinde fonksiyonel grupların varlığı; antimikrobiyal, anti-tüberküloz ve anti-enflamatuar özellikler dahil olmak üzere dikkate değer biyolojik araştırmalar da çok miktarda

mevcuttur. Örneğin, molekülde bir tiyazol halkasının varlığı, azo boyarmadde sistemlerinin kimyasında da belirleyici bir rol oynadığı bilinmekte ve bu fonksiyonel kısımlar, birçok biyolojik molekülde de bulunmaktadır. Heterosiklik halka içeren azo boyarmaddelerle ilgili deneysel ve hesaplamalı çalışmalara ilişkin literatürlerde de bu bilgiler görülmektedir. Hesaplamalı yöntemlerin (DFT), ilaç tasarımında olduğu kadar biyolojik ve farmasötik açıdan da önemli moleküllerin moleküler düzeydeki kimyasını anlamada da etkili olduğu bulunmuştur (Şener ve Çavuş, 2023).

Kuantum kimyasal hesaplamalar; yapıların, normal titreşim modlarının tahmin edilmesi, yorumlanması ve numunelerin elektronik özelliklerinin anlaşılmasında da yardımcı olmaktadır (Vinodkumar vd., 2020).

Şekil 1.17’de tiyazol türevi azo boyarmadde sentez yöntemine bir örnek gösterilmektedir.

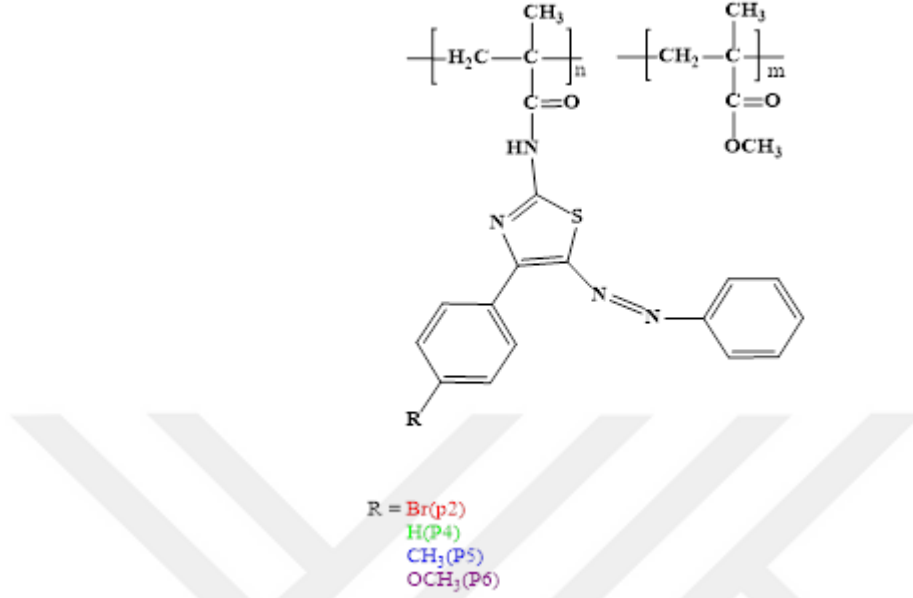


Şekil 1.17 Tiyazol türevi azo boyarmadde sentez yöntemi

### 1.2.1 Polimer İçeren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Heterohalkalı azo boyarmadde içeren polimerlerin ince film olduğu, azobenzen kısmında farklı sübstitüsyon grubu varlığının, kırılma indeksi değerinde değişikliğe ve

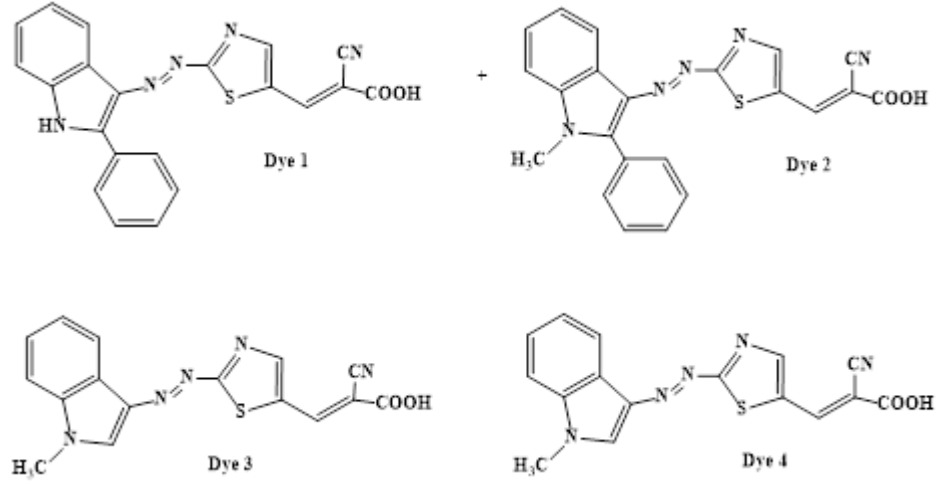
absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kaymalara yol açtığı yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir (Şekil 1.18) (Derkowska-Zielinska vd., 2017).



Şekil 1.18 Polimer içeren azo boyarmadde örneği

### 1.2.2 Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

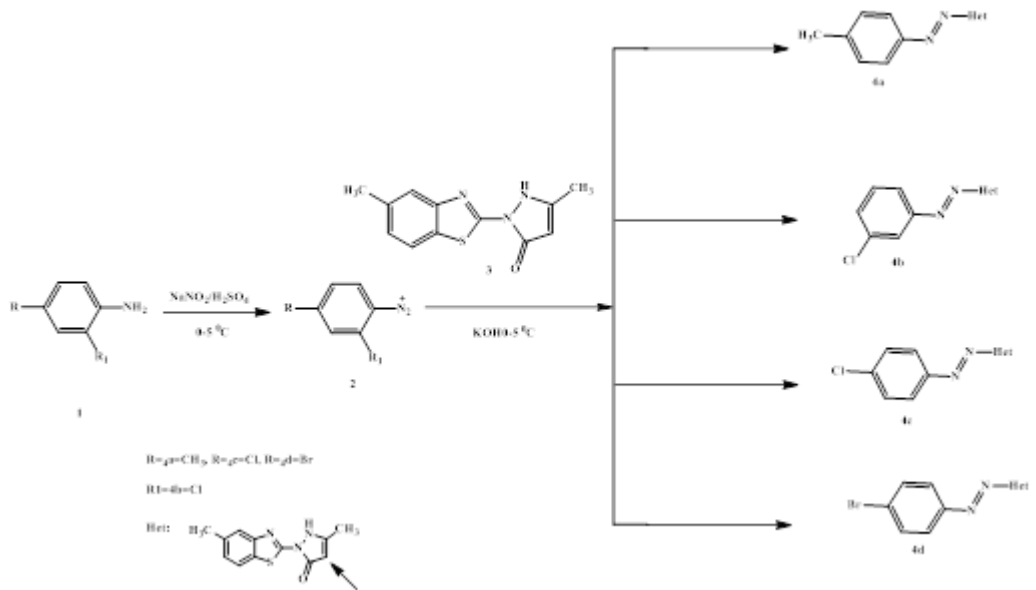
Bir çalışmada; boya duyarlı güneş pilleri için heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Elde edilen yapıların açık devre fotovoltajını (VOC) ve ışık toplama verimliliğini belirlemek, kısa devre fotoakım yoğunluğu (JSC) ile ilişkili elektron enjeksiyon verimliliği gibi parametreleri ölçmek için kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, heterosiklik azo boyaların, yüksek JSC ve VOC nedeniyle daha iyi ışıktan güce dönüşüm verimliliği göstermektedir. Bu teorik kriterler, benzer boyarmaddeleri tasarlamak ve uygulamak için faydalı olmuştur (Şekil 1.19) (Mahmood vd., 2015).



Şekil 1.19 Boya duyarlı güneş pilleri için heterosiklik azo boyarmaddeler

### 1.2.3 Biyolojik Etkinlik Gösteren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

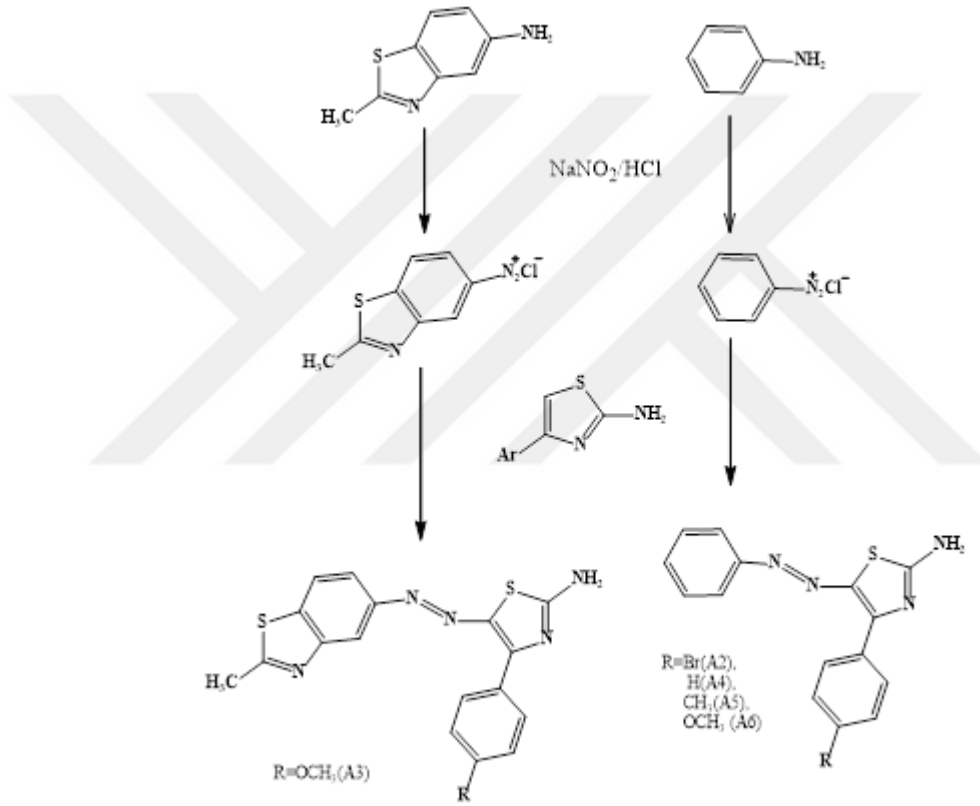
Bir çalışmada; anilin türevleri ile pirazol türevi kenetleme bileşeni arasındaki geleneksel diazolama reaksiyonuyla dört farklı heterosiklik azo boyarmadde sentezlenmiştir. Boyarmaddelerin fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve Rhodamine B'ye göre daha yüksek yoğunluk ve iyi kuantum verimi gösterdiği rapor edilmiştir. Azo boyarmaddeler, tüberkuloza karşı antimikrobiyael aktiviteleri açısından taranmış ve sonuçlar, antitüberküler aktivite gösterdiği şeklinde olmuştur. Bileşiklerin antikanser aktivitesi incelenmiş ve tüm bileşiklerin kanserli hücrelerin büyümesini engellediği rapor edilmiştir (Şekil 1.20) (Maliyappa vd., 2020).



Şekil 1.20 Pirazol türevi biyolojik etkinlik gösteren azo boyarmaddelerin sentez yöntemi

### 1.2.4 Optik Özellik Gösteren Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Bazı azo boyarmaddelerin ince filmlerin optik özellikleri, literatürde araştırılmış, çalışılan bileşiklerin topoğrafyası da atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir. Azo boyar maddelerin optik özelliklerinin, azobenzen halkasında bağlı bulunan fonksiyonel grubuna bağlı olduğu, absorpsiyon özelliklerindeki batokromik kaymalarının yanı sıra refraktif indeks değerlerinde de değişikliğe yol açtığı bulunmuştur (Şekil 1.21) (Derkowska-Zielinska vd., 2015).

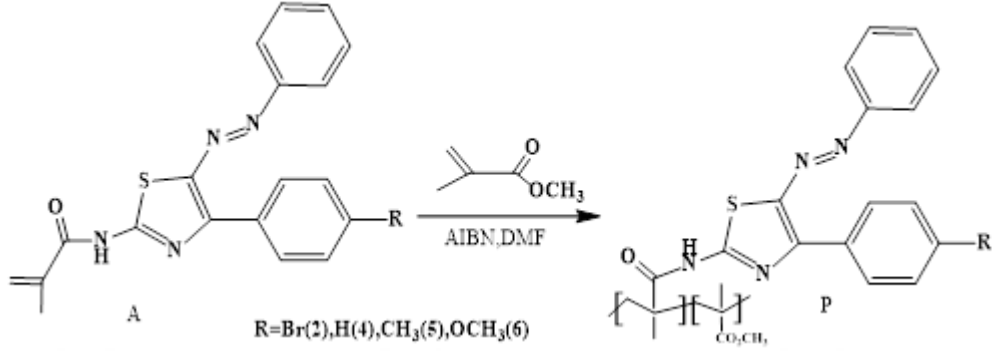


Şekil 1.21 Optik özellik gösteren bazı heterosiklik azo boyarmaddelerin sentez yolları ve kimyasal yapıları

### 1.2.5 Doğrusal Olmayan Optik Sistemler İçin Kullanılan Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Yapılan bazı çalışmalarda hazırlanan farklı fonksiyonel gruplara sahip heterosiklik azo boyarmaddelerin optik özellikleri araştırılmıştır. Bu bileşiklerin doğrusal olmayan optik etkileri, Z-tarama ve optik kutuplama teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve deneysel çalışmalar teorik modellemeler ile desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlara

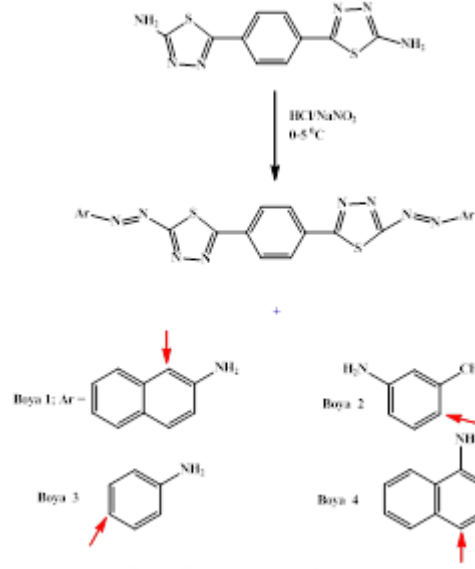
göre, bu malzemelerin azobenzen ve *p*-aminoazobenzen türevlerinden bir kat daha güçlü olan 20 GM'yi aşan güçlü iki foton soğurma kesitleri gösterdiği de bulunmuştur (Şekil 1.22) (Derkowska-Zielinska vd., 2019).



Şekil 1.22 Doğrusal olmayan optik sistemler için kullanılan heterosiklik azo boyarmaddeler

### 1.2.6 Bazı Heterosiklik Disazo Dispers Boyarmaddelerin Polyester Kumaşlar Üzerine Uygulanması

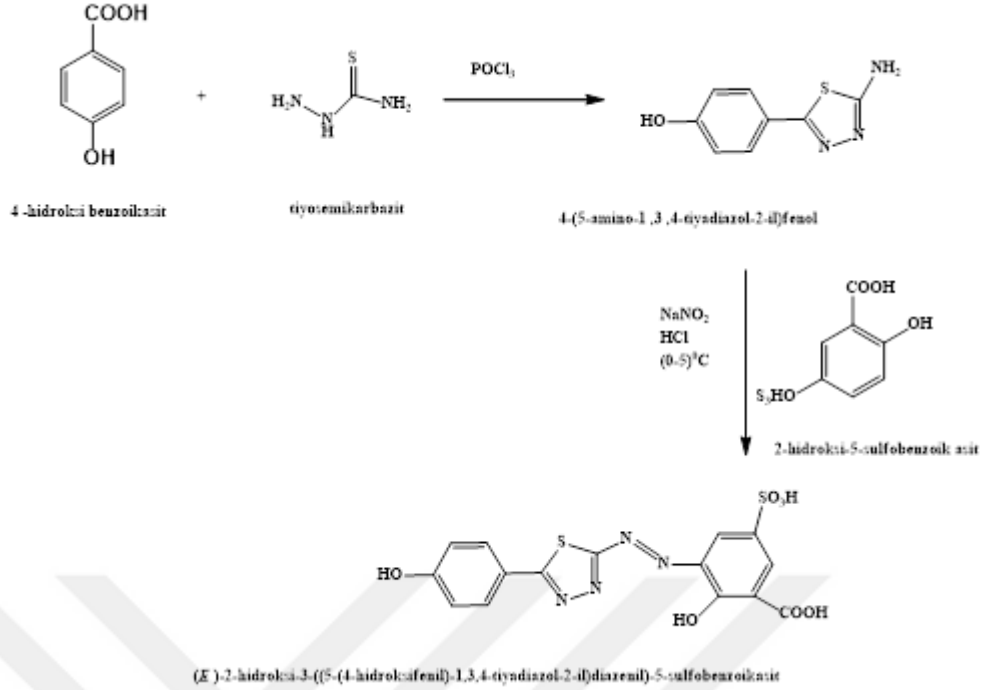
Yapılan bir literatür çalışmasında; dört farklı heterosiklik dispers azo boyarmadde sentezlenmiş ve bu bileşiklerin polyester kumaş üzerinde boyama çalışmaları yapılmıştır. Polyester kumaşları boyarken UV-Vis. absorpsiyon özellikleri de incelenmiş ve bu işlemde asidik koşullar kullanılmıştır. Sonuçlar, boyama sıcaklığının 80°C'den 100°C'ye çıkarılmasıyla kumaş üzerinde boya alımında bir artışa yol açtığını, ancak sıcaklığın 130°C'ye yükseltilmesiyle kullanılan boyarmaddelerden sadece biri için daha yüksek boya alımına yol açtığını göstermiştir. Bu çalışma, polietilen tereftalat (PET) elyaflarının boyanması için sarımsı turuncudan mavimsi sarıya ve kızıl kırmızıya kadar değişen ve tümü mükemmel parlaklık, derinliğe sahip yeni boyarmaddeler olması bakımından büyük bir öneme sahiptir (Şekil 1.23) (Ali vd., 2022).



Şekil 1.23 Polyester elyaf boyamada kullanılan bazı hetrosiklik azo boyarmaddeler

### 1.2.7 1,3,4-Tiyadiazol Halkası İçeren Heterosiklik Azo Boyarmadde ve Geçiş Metali Kompleksleri

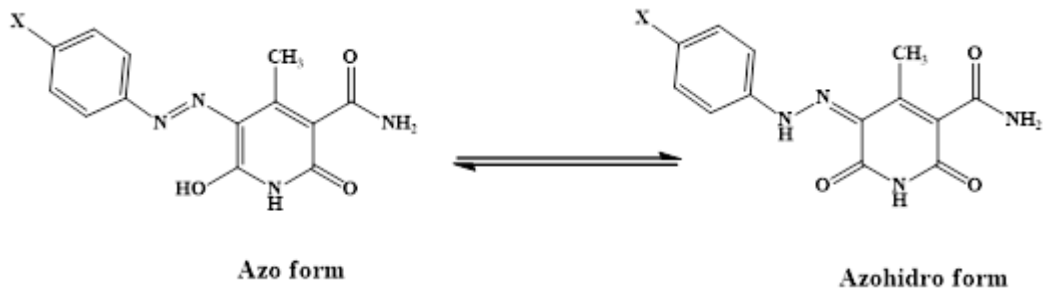
Yapılan bir çalışmada, 4-hidroksibenzoik asit ve tiyosemikarbazitin reaksiyonundan elde edilen 1,3,4-tiyadiazol türevi bileşiğinin diazonyum tuzu hazırlanmış ve sonrasında 2-hidroksi-5-sülfonik asit ile kenetlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin Cd (II) ve Pb (II) geçiş metalleri ile metal kompleksleme reaksiyonu yapılmıştır. Yapılan deneylerde kompleksleşmede kullanılan yöntemin basit, hızlı, duyarlı ve reaktif ile kadmiyum ve kurşun arasındaki reaksiyon için seçici olduğu bulunmuştur (Şekil 1.24) (Adnan vd., 2018).



Şekil 1.24 1,3,4-Tiyadiazol halkası içeren heterosiklik azo boyarmadde

### 1.2.8 Piridon Bazlı Heterosiklik Azo Boyarmaddeler

Bir dizi 5-(4-sübstitüe fenilazo)-3-amido-6-hidroksi-4-metil-2-piridon bileşikleri sentezlenen literatürde farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak bileşiklerin karakterizasyonu yapılmıştır. Boyaların fotofiziksel özellikleri, çeşitli polaritelerdeki çözücülerde ve farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Ayrıca, UV-Vis. absorpsiyon ve emisyon ölçüm sonuçları ile doğrusal serbest enerji arasında bir ilişkilendirme yapılmıştır. Sentezlenen nihai ürünlerin yapılan spektrofotometre analizlerinde tautomerik yapıların olduğu görülmüştür. İncelenen boyaların yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için DFT hesaplamaları da yapılmıştır (Şekil 1.25) (Porobić vd., 2020).

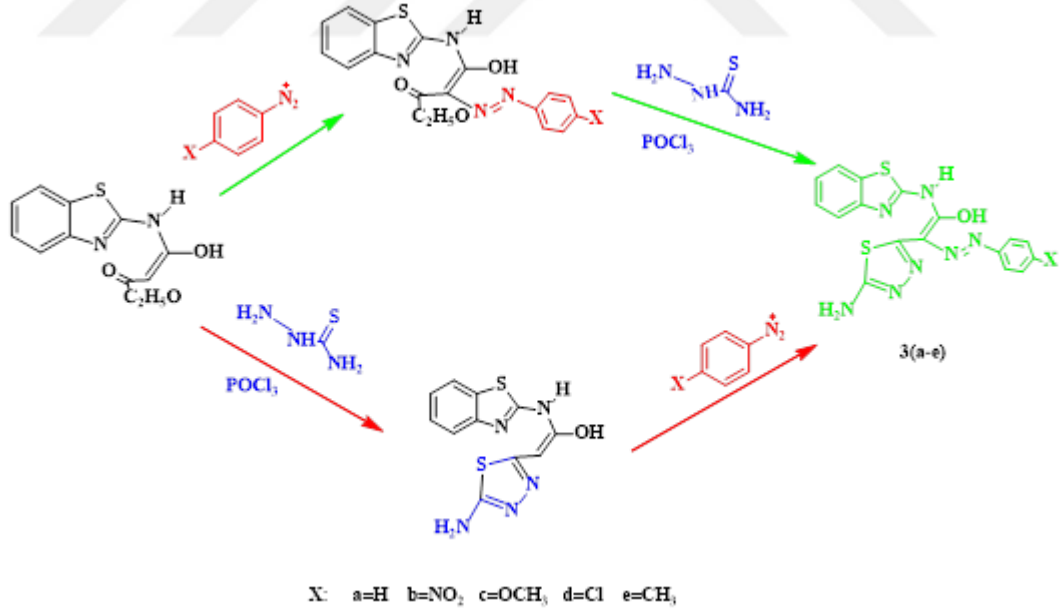


Şekil 1.25 Piridon halkası içeren heterosiklik azo boyarmaddelerin tautomerik yapıları

## 2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

### 2.1 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler

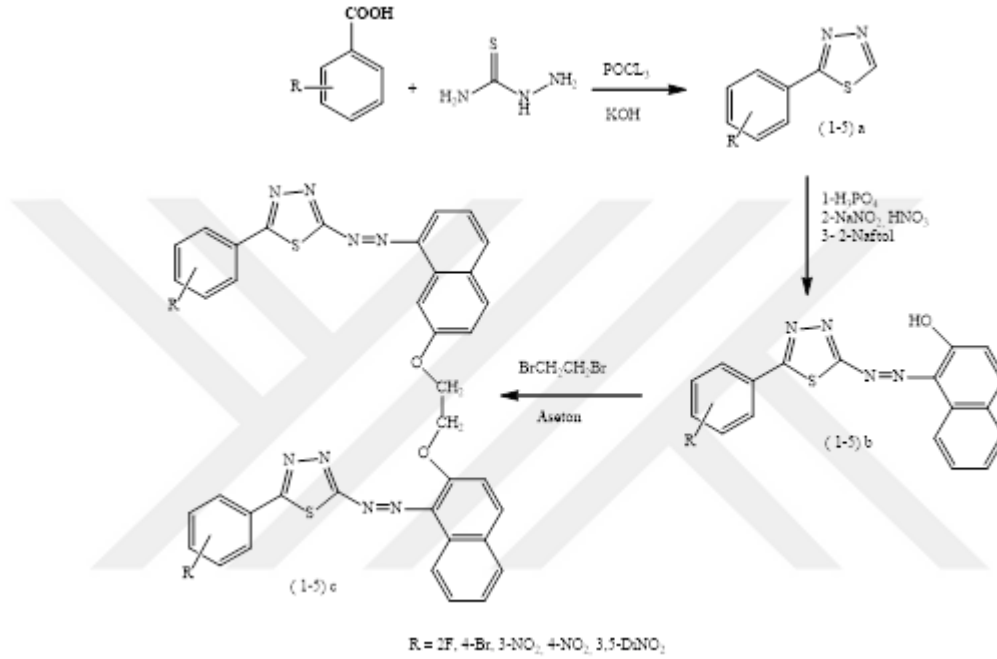
2018 yılında yapılan başka bir çalışmada, bir seri sübstitüe anilin diazolama yöntemiyle benzotiyazol türevi esterlere kenetlenmiştir. Sonrasında moleküllerin yapılarında bulunan ester grupları  $\text{POCl}_3$  varlığında tiyosemikarbazitle reaksiyona sokularak, 1,3,4-tiyadiazol halkasının oluşumu sağlanmış ve bu grubu içeren nihai azo boyarmaddeler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (yeşil renkli oklarla gösterilen deney rotası). Şekil 2.1’de de görüldüğü üzere deneysel çalışmalar sırasında ilk olarak 1,3,4-tiyadiazol türevi bileşik kenetleme bileşeni olarak kullanılmış, ancak sterik engel nedeniyle kenetlemenin gerçekleşmediği rapor edilmiştir (kırmızı renkli oklarla gösterilen deney rotası). Elde edilen boyarmaddelerin yapı tayininin ardından antibakteriyel etkileri de incelenmiştir. Bazı bakterilere karşı etkinlik gösteren boyaların olduğu belirtilmiştir (Gür, 2019).



Şekil 2.1 Antibakteriyel etki gösteren bazı 1,3,4-tiyadiazol türevi azo boyarmaddeler

Bir başka çalışmada, benzoikasıit türevlerinden yola çıkarak 1,3,4-tiyadiazol halkası içeren bileşikler sentezlenmiştir. Bir aromatik amin türevi olan bu bileşiklerden diazolama yöntemi kullanılarak azo boyarmaddeler sentezlenmiş ve akabinde bu bileşiklerin aseton içerisinde 1, 2-dibromoetan ile reaksiyonundan hedef bileşik olan

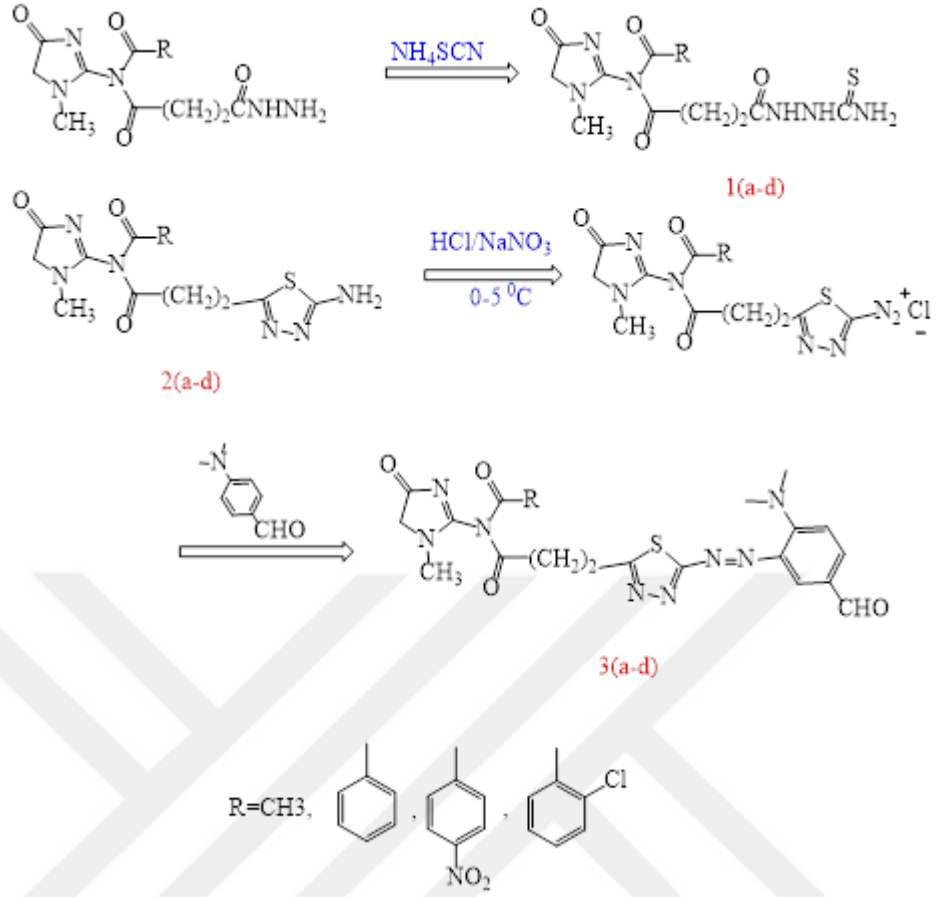
diazo boyarmaddeler elde edilmiştir. Nihai ürünlerin, ikisi gram negatif (*Staphylococcus epidermidis* ve *Staphylococcus aureus*) ve iki gram pozitif (*Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*) olmak üzere dört tür bakteri izolatına karşı in vitro antibakteriyel aktiviteleri değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin, bu bakteri türlerine karşı orta ve iyi derecede aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.2) (Khudhur ve Ibraheem, 2021).



Şekil 2.2 Antibakteriyel etki gösteren bazı 1,3,4-tiyadiazol türevi diazo boyarmaddeler

### 2.1.1 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler ve Antioksidan Özellikleri

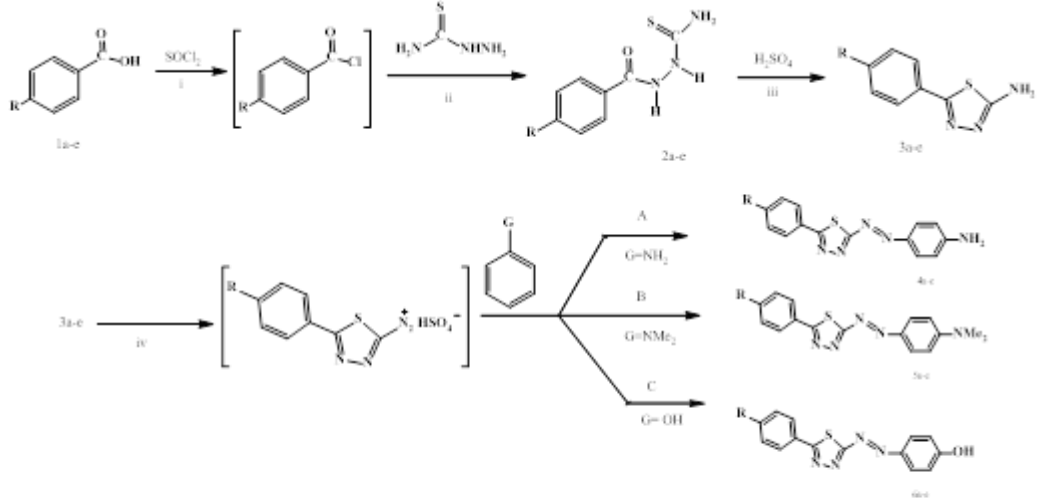
Yapılan çalışma, öncelikle 1,3,4-tiyadiazol türevleri, sülfürik asit varlığında reaksiyon sentezlenmiş, sonrasında 1,3,4-tiyadiazol türevlerinin sodyum nitrit ve hidroklorik asitle 0-5°C'de diazonyum tuzu oluşturulmuş, ardından 4-dimetilaminobenzaldehit ile reaksiyona girerek azo bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni ürünlerin bir kısmı için FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edilmiş ve türevlerinin hazırlanmasının sonrasında antioksidan aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yapıların antioksidan özelliklerinin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.3) (Amer ve Al-tamimi, 2022).



Şekil 2.3 1,3,4-Tiyadiazol türevi azo boyarmadde bileşiklerinin sentez yöntemleri

### 2.1.2 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler, Spektroskopik Özellikleri ve Tek-Kristal Yapı Tayini

2020 yılında yapılan bir çalışmada, 2-amino-5-aril-1,3,4-tiyadiazoller geleneksel bir yöntem olan diazolama-kenetleme reaksiyonlarının ardından elde edilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin kimyasal yapıları; IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve element analizi ile doğrulanmıştır. Bunlara ek olarak, sentez ürünlerinden bir azo boyanın X-ışını tek kristal yapısı da sunulmuştur (Şekil 2.4) (Kudelko vd., 2020).

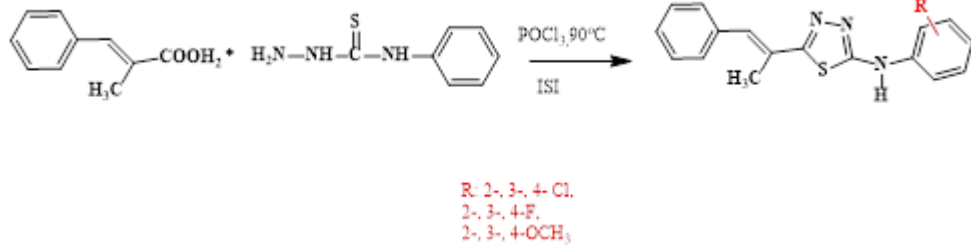


G = NH <sub>2</sub>	R	Verim [%]	G = NMe <sub>2</sub>	R	Verim [%]	G = OH	R	Verim [%]
4a	H	51	5a	H	69	6a	H	82
4b	MeO	53	5b	MeO	59	6b	MeO	91
4c	NO <sub>2</sub>	70	5c	NO <sub>2</sub>	60	6c	NO <sub>2</sub>	80
4d	Br	68	5d	Br	60	6d	Br	75
4e	t-Bu	81	5e	t-Bu	56	6e	t-Bu	80

Şekil 2.4 2-Amino-5-aril-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerine ait sentez yöntemi

### 2.1.3 Bazı Sınnamik Asit Türevi 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi

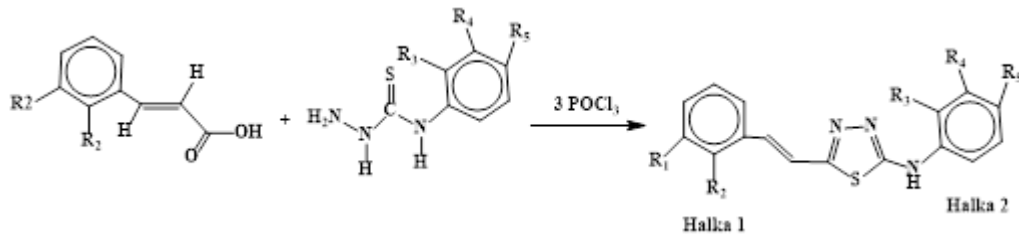
Literatürdeki bir çalışmada  $\alpha$ -metil sınnamik asitten türetilen bazı yeni 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri sentezlenmiştir. Bu moleküllerin yapıları FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra UV-Vis spektrofotometre kullanılarak bileşiklerin absorpsiyon özellikleri de incelenmiştir. Ayrıca, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak bileşiklerin geometrik ve elektronik özellikleri ile UV-Vis. absorpsiyon analizleri de teorik olarak yapılmıştır. Bileşiklerde floro, kloro ve metoksi süstitüe grupları bulunanların elektronik konfigürasyonları araştırılmış ve kimyasal reaktivite parametrelerinin bu konfigürasyona nasıl etki ettiği sınır moleküler orbital enerjileri kullanılarak analiz edilmiştir. Edinilen sonuçlara göre deneysel ve teorik verilerin birbirleriyle uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Metoksi süstitüenti bulunan bileşiğin LUMO enerjileri üzerinde Cl ve F süstitüenti bulunanlarınkine göre daha fazla etkiye sahiptir. Ayrıca, süstitüentlerin konumlarının moleküler elektronegatifliği ve absorpsiyon dalga boyunu etkilediği belirtilmiştir (Şekil 2.5) (Şener vd., 2018).



Şekil 2.5 Bazı sinnamik asit türevinden yola çıkılarak 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin sentezi

#### 2.1.4 Bazı Sinnamik Asit Türevi Kullanılarak Hazırlanan 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi ve Antioksidan Özellikleri

2017 yılında yapılan bir çalışmada, 2- ve 3-metoksi sinnamik asit türevleri içeren bir dizi 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları FT-IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ve element analiz ile aydınlatılmıştır. Moleküllerin UV-Vis. ve FT-IR hesaplamaları, seçilen 6-311++G(2d, 2p), 6-311++G(3df, 3pd) ve cc-pvtz baz setleri ile B3LYP, HF ve MP2 yöntemleri kullanılarak yapıldı. Dipol momentleri, polarize edilebilirlik, kimyasal sertlik/yumuşaklık ve elektronegatiflik de hesaplanmış ve analiz edilmiştir. Bileşiklerin deneysel FT-IR spektrumları ve UV-Vis spektrumları teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca sentez bileşiklerinin antioksidan özellikleri incelenmiş ve bazı yapıların antioksidan aktivitesi tespit edilmiştir (Şekil 2.6) (Gür vd., 2017).

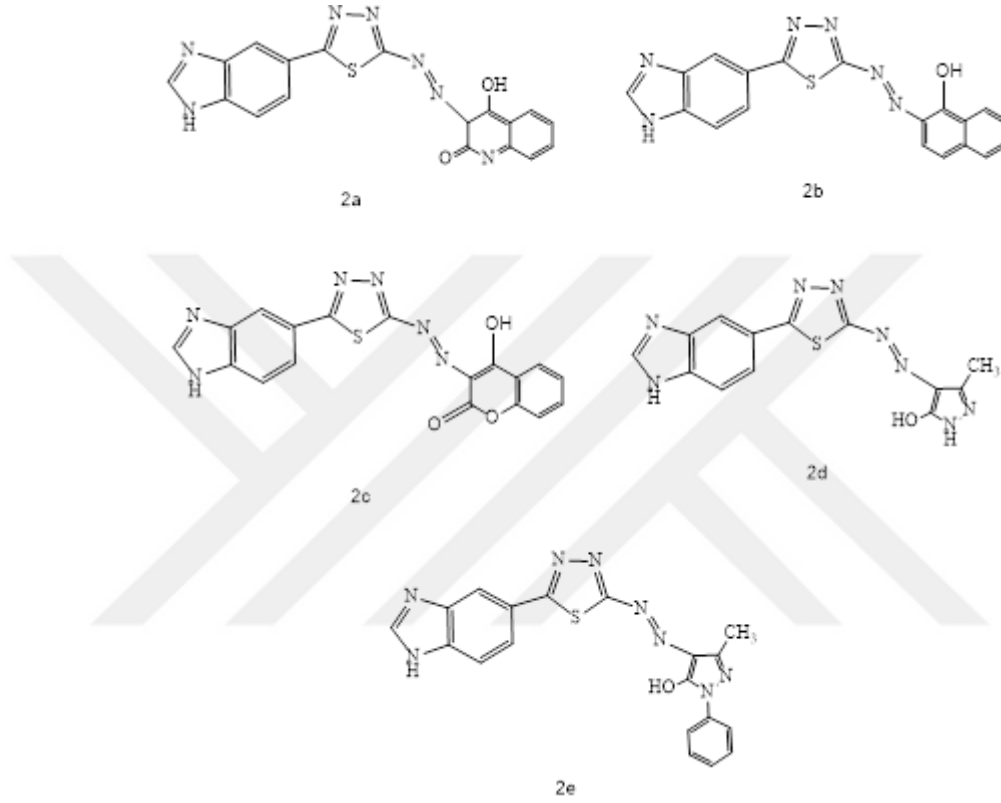


Şekil 2.6 Bazı sinnamik asit türevi kullanılarak hazırlanan 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin sentezi

#### 2.1.5 Bazı 1,3,4-Tiyadiazol Türevi Azo Boyarmaddeler ve Floresans Özellikleri

2023 yılında yapılan bir çalışmada, benzotiyazol türevi 1,3,4-tiyadiazol bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşikten beş farklı kenetleme bileşeni kullanılarak beş farklı yeni boyarmadde sentezlenmiştir. Ayrıca, boyaların absorpsiyon ve floresans

spektrumları araştırılmıştır. Çalışmada sentezlenen ve çıkış bileşiği yine aynı benzotiyazol türevi olan Schiff bazlarıyla absorpsiyon ve emisyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Molekül yapılarının DFT metodu kullanılarak teorik hesaplamaları da yapılmış ve deneysel verilerle aynı ve farklı yönleri değerlendirilmiştir (Şekil 2.7) (Şener vd., 2023).

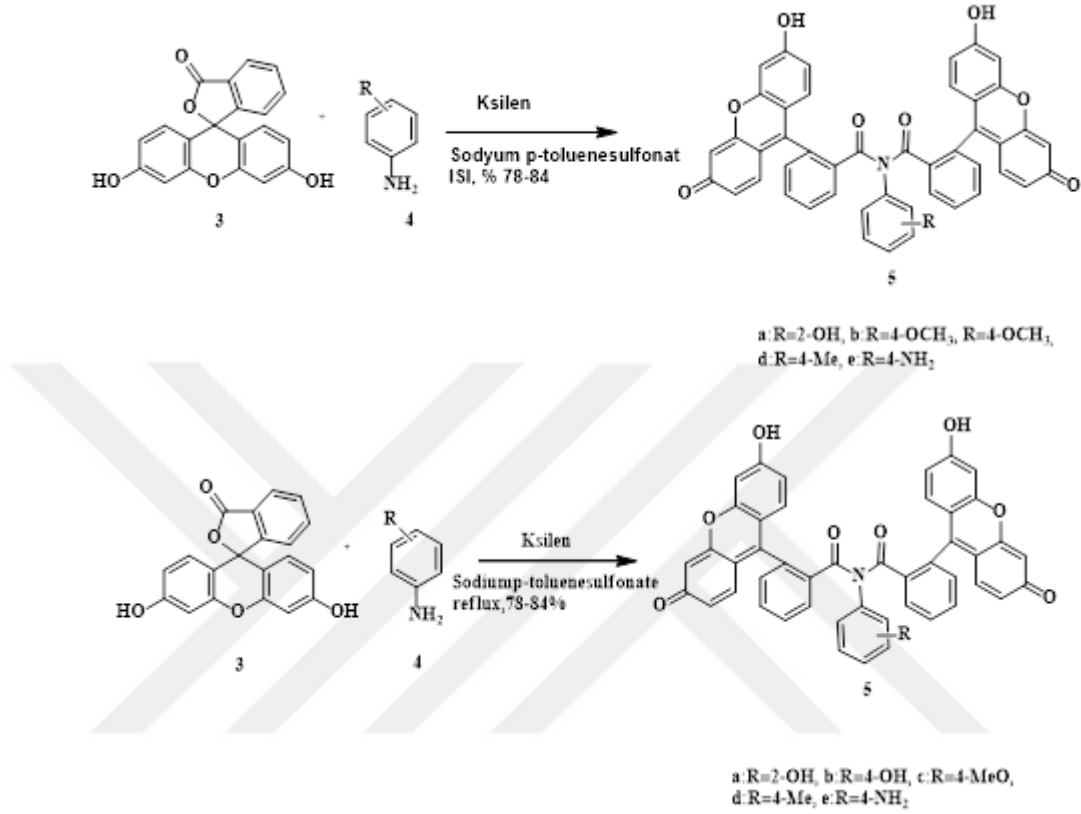


Şekil 2.7 Floresans özellik gösteren 1,3,4-tiyadiazol türevi azo boyarmadde sentezi

## 2.2 Floresans Boyarmaddeler

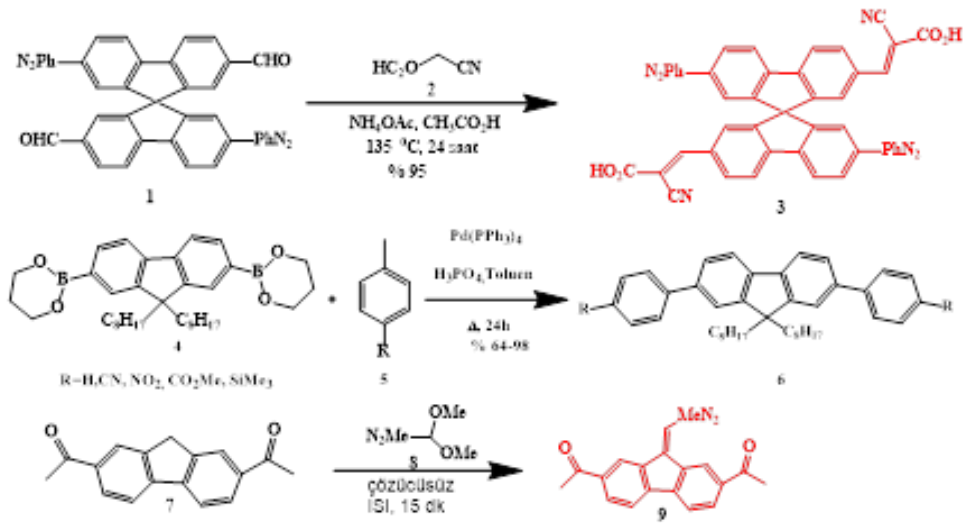
Floresans boyalarının önemi ve uygulamaları nedeniyle (Jackson, 2017; Omer vd., 2018) bu tür bileşiklerin sentezi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. 1982'de Khanna ve Ullman (Salomons vd., 1992) 4',5'-dikloro-2',7'-dimetoksi-5(6)-karboksifloresin (JOE) floresan boyasını sentezlemişlerdir. Ayrıca Shmanai ve arkadaşları (Tsybulsky ve diğerleri, 2012) izovanilin bileşiğinden başlayarak JOE'nin hazırlanması için bir prosedür bildirdiler. İzovanilin bileşiğinin klorlanması gerçekleştirildi ve 2-kloroizovanilin bileşiği oksidasyona tabi tutularak format A elde edilip, bu daha sonra resorsinol B'ye hidrolize edilmiştir (Şekil 2.8). Sentez bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon özellikleri detaylı bir biçimde incelenmiştir ve sonuçlara göre bileşikler için

birden fazla absorpsiyon maksimum noktası elde edilmiş, bunun da nedeninin elektronik enerji dağılımı ve nükleofilik özelliklerdeki önemli farklılıklardan, farklı elektron veren grupların varlığına bağlanmıştır (Ziarani vd., 2018).



Şekil 2.8 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek

Flor bazlı boyaların geniş uygulamaları nedeniyle, bu bileşiklerin sentezi üzerine çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir. Wong'un çalışma grubu, hassaslaştırılmış güneş pillerindeki uygulaması ile bir spirobifluorene organik boya tasarlamış ve sentezlemiştir. Boyaların asetonitril ve THF çözücülerinde alınan sonuçları büyük önem taşımakta olduğu ve güçlü bir solvatokromizm sergilediği kaydedilmiştir (Şekil 2.9) (Ziarani vd., 2018b).



Şekil 2.9 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kullanılan Malzemeler

2-Metoksisinnamik asit, 3-metoksisinnamik asit, trans-2-nitrosinnamik asit, trans-3-nitrosinnamik asit, 4-nitrosinnamik asit, 2-5-dimetoksisinnamik asit, 3-4-dimetoksisinnamik asit, 4-bromosinnamik asit, 4-metil sinnamik asit, 3-(trifluorometil) sinnamik asit, 4-fluorosinnamik asit, tiyosemikarbazit, fosfor oksiklorür Sigma-Aldrich'ten temin edildi.

Hidroklorik asit, asetik asit, sodyum hidroksit ve sodyum nitrit, 3-Metil-2-pirazolin-5-on Sigma-Aldrich'ten elde edilerek laboratuvarında saflaştırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası Elektrotermal SMP30 erime noktası cihazında kaydedildi ve Kızılötesi spektrumlar Bruker Alpha FTIR spektrometresine kaydedildi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Bruker 400MHz AV model NMR Spektrometresinde alındı. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin UV-vis. ölçümleri için Shimadzu UV Pharmaspec 1700 cihazı kullanılırken, floresans emisyon ölçümleri için ise Horiba Fluoromax 3 cihazı kullanılmıştır.

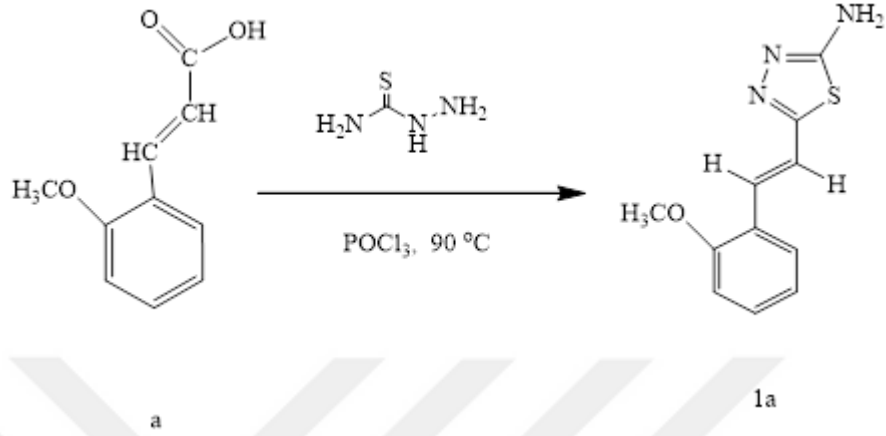
#### 3.2 1,3,4-Tiyadiazol Bileşiklerinin Sentezi

##### 3.2.1 (E)-5-(2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1a)

2-Metoksi sinnamik asit (0,5 g, 2,8 mmol) ve tiyosemikarbazit (0,255 g, 2,8 mmol) 250 mL'lik yuvarlak dipli balona alındı. Üzerine 0,85 mL (8,4 mmol) fosfor oksiklorür bileşiği damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 90°C'de 4 saat boyunca karıştırıldı.

Oda sıcaklığına getirildikten sonra bir gece buzdolabında bekletildi. Karışım seyreltik amonyak çözeltisiyle pH 6-7 aralığına gelene kadar nötralize edildi. Oluşan koyu sarı çökelek süzüldü, kurutuldu ve etanol-su (1:1) karışımından kristallendirildi (Şekil 3.1). Verim: %73 en: bozundu > 165°C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3282 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşimi),

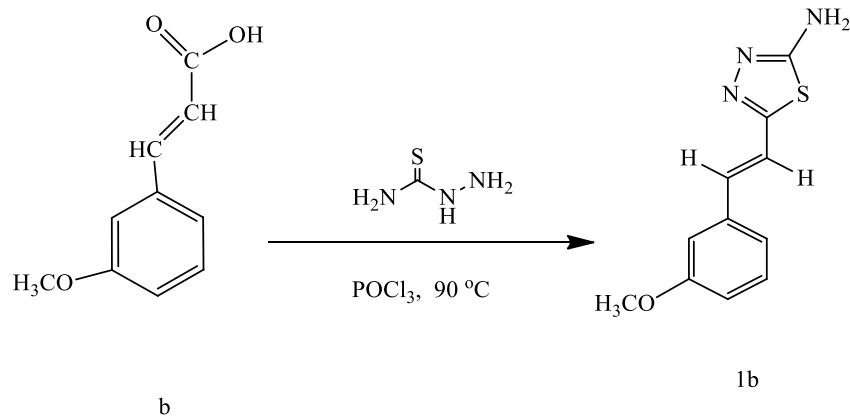
3081 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 2940-2831 (alifatik C-H gerilme titreşimi), 1622 (C=C gerilme titreşimi), 1601 (C=N gerilme titreşimi), 1072 (C-O gerilme titreşimi), 745 (C-S-C gerilme titreşimi).



Şekil 3.1 Metal İçermeyen Sentetik Organik Boyalara örnek

### 3.2.2 (E)-5-(3- metoksistiril)-1,3,4- tiyadiazol -2-amin Sentezi (1b)

Bu bileşik literatüre göre sentezlenmiştir (Li vd., 2014) (Şekil 3.2).

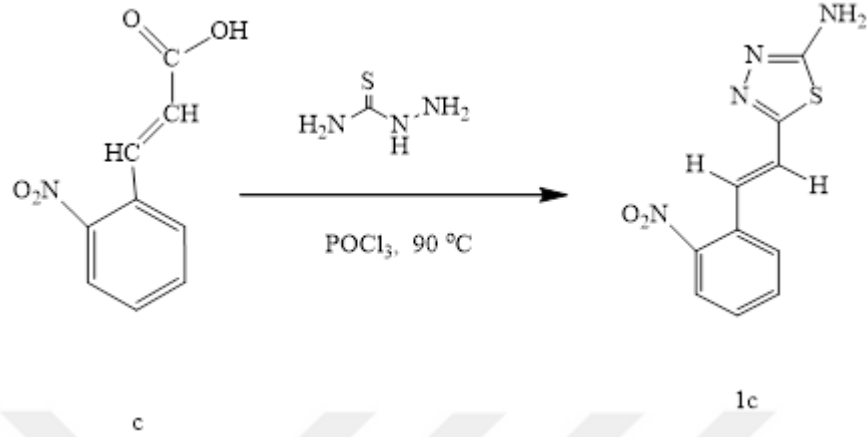


Şekil 3.2 Bileşik 1b'nin sentez yöntemi

### 3.2.3 (E)-5-(2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1c)

1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.3). Kahverengi, Verim: % 67 en: bozundu > 125<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>U<sub>max</sub></sub>: 3285 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3082 (aromatik, --C-H gerilme titreşim bandı), 2966-2858-2779 (alifatik, -C-H gerilme titreşim bandı), 1631 (-C=C- gerilme titreşim bandı), 1572 (-C=N- gerilme

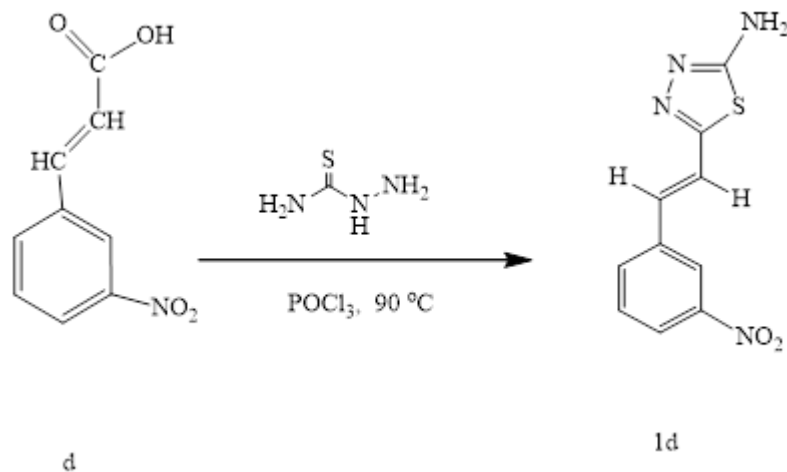
ve eğilme titreşim bandı), 1512 ve 1340 (-NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşim bandı), 1065 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 741 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.3 Bileşik 1c'nin sentez yöntemi

### 3.2.4 (E)-5-(3-nitrostril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1d)

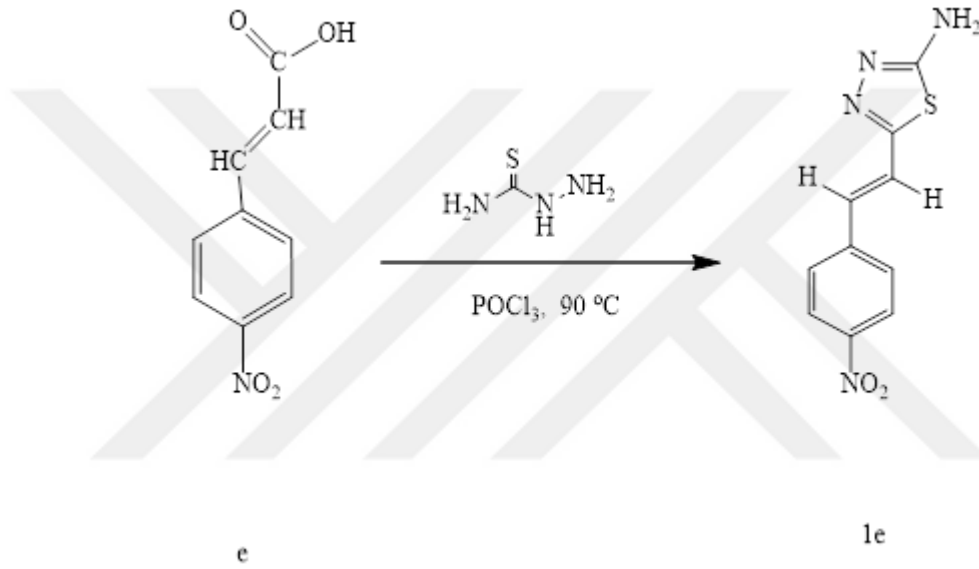
1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.4). Sarı, Verim: % 70 en: bozundu > 258<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>U<sub>max</sub></sub>: 3210 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3069-3029 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2968-2865 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1624 (-C=C- gerilme titreşim bandı), 1518 ve 1345 (-NO<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 1064 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 725 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.4 Bileşik 1d'nin sentez yöntemi

### 3.2.5 (E)-5-(4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1e)

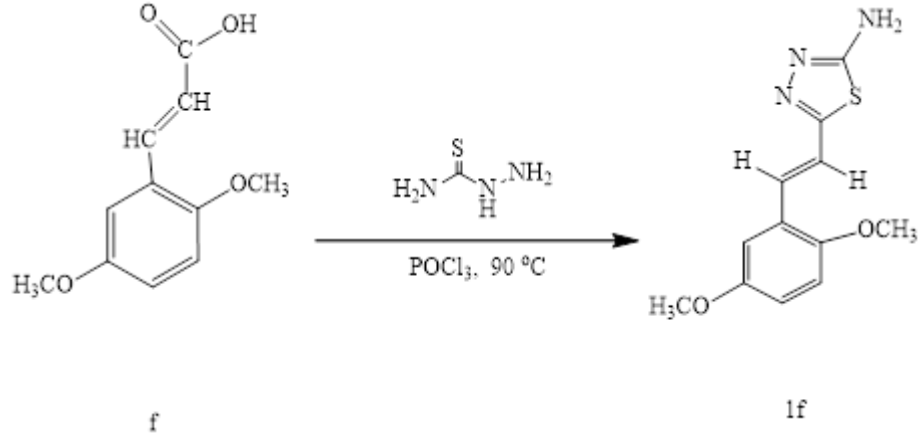
1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.5). Açık kahverengi, Verim: %78 en: bozundu > 115<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>U<sub>max</sub></sub>: 3269 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3075 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2820 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1632 (-C=C-), 1597 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1507 ve 1339 (-NO<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 1061 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 742 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.5 Bileşik 1d'nin sentez yöntemi

### 3.2.6 (E)-5-(2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1f)

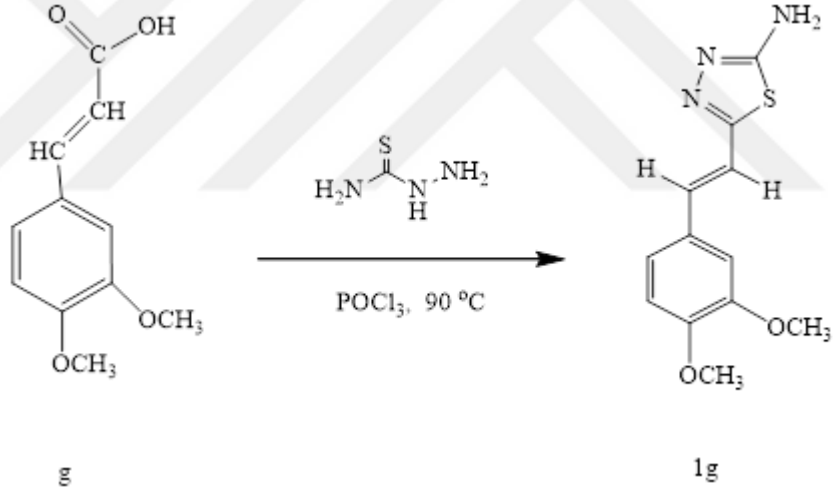
1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.6). Kahverengi, Verim: %63 en: bozundu > 140<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>U<sub>max</sub></sub>: 3271 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3082 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2995-2948 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1620 (-C=C- gerilme titreşim bandı), 1038 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 708 (-C-S-C gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.6 Bileşik 1f'nin sentez yöntemi

### 3.2.7 (E)-5-(3,4-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1g)

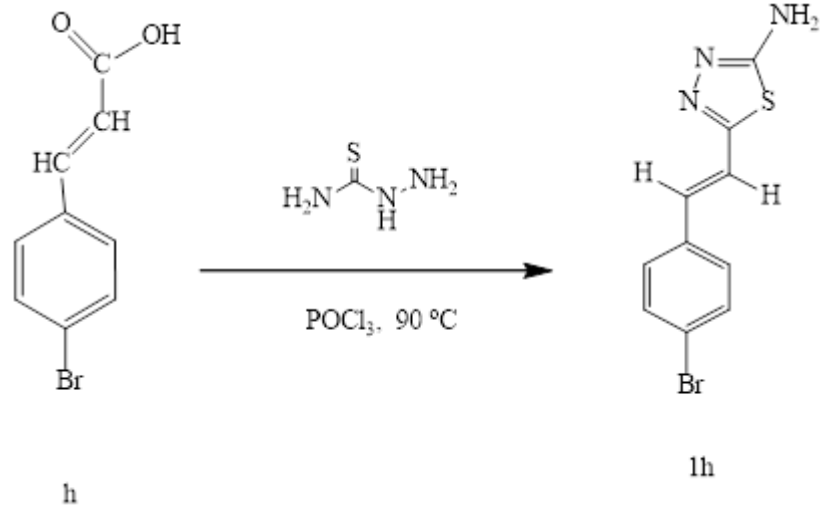
Bu bileşik literatüre göre yapılmıştır (Li vd., 2014) (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Bileşik 1g'nin sentez yöntemi

### 3.2.8 (E)-5-(4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1h)

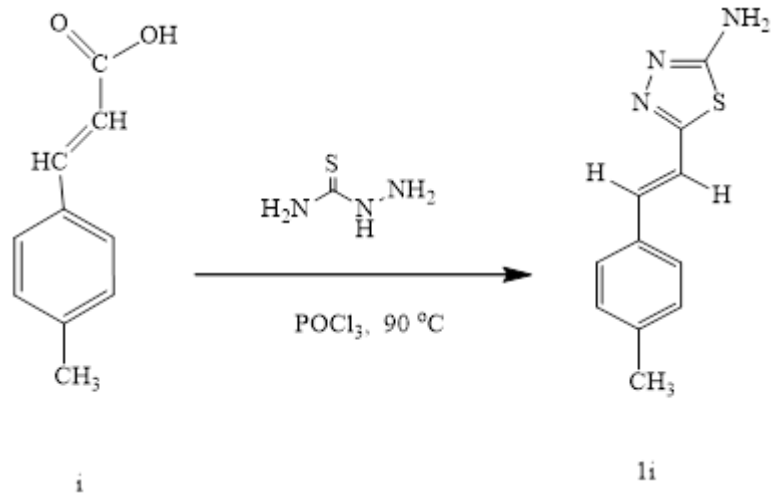
1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.8). Açık sarı, Verim: %83 en: bozundu > 140°C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>υ</sub>max: 3244 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3113-3039 (-C-H gerilme titreşim bandı), 2991-2856 (C-H gerilme titreşim bandı), 1629 (C=C gerilme titreşim bandı), 1553 (-C=N gerilme titreşim bandı), 797 (-C-S-C gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.8 Bileşik 1h'nin sentez yöntemi

### 3.2.9 (E)-5-(4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1i)

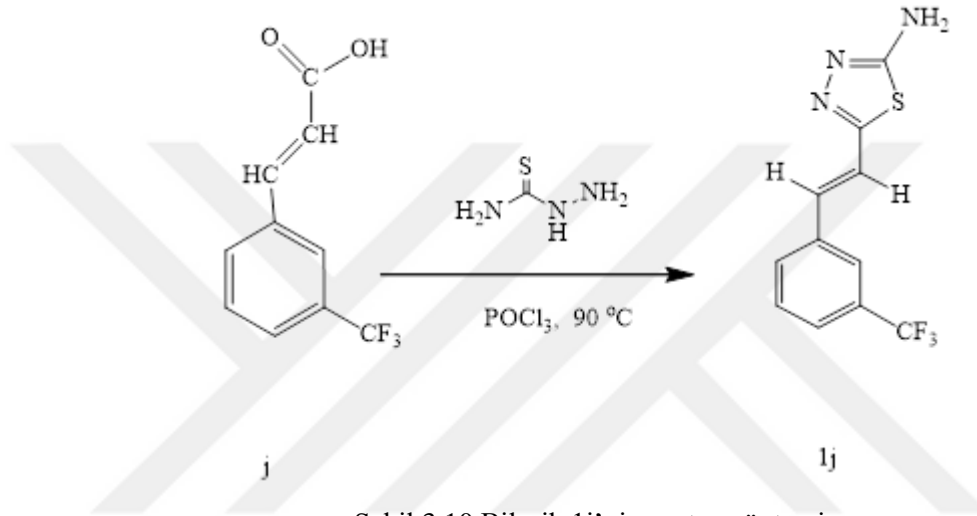
1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.9). Turuncu, Verim: %62 en: bozundu > 220<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>max</sub>: 3266 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3093-3035 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2992-2856-2805 (alifatik C-H gerilme titreşim bandı), 1623 (-C=C- gerilme titreşim bandı), 1604 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 797 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



Şekil 3.9 Bileşik 1i'nin sentez yöntemi

### 3.2.10 (E)-5-(3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1j)

1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.10). Turuncu, Verim: % 81 en: bozundu > 225<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>max</sub>: 3124 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3036 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2811 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1633 (-C=C- gerilme titreşim bandı), 1590 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 792 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



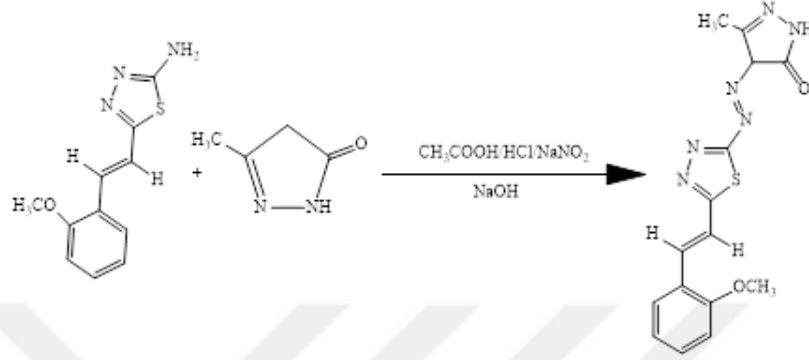
Şekil 3.10 Bileşik 1j'nin sentez yöntemi

### 3.2.11 (E)-5-(4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin Sentezi (1k)

1a bileşiğine ait sentez yöntemi kullanılarak elde edildi (Şekil 3.11). Bej, Verim: % 68 en: bozundu > 200<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>max</sub>: 3121 (-NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 3034 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2810 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1630 (C=C gerilme titreşim bandı), 1592 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 710 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı).



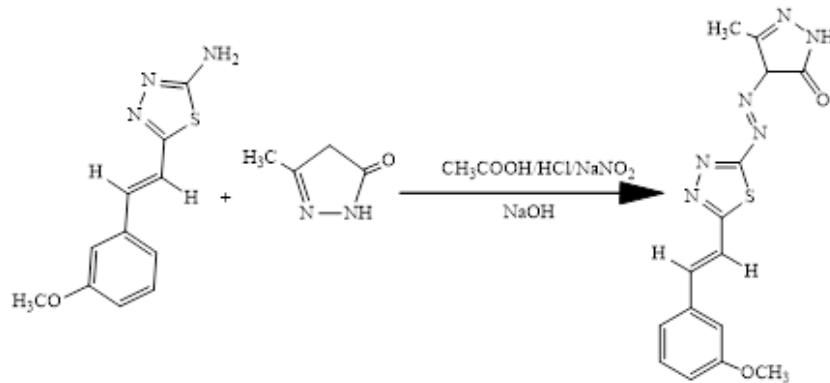
bandı), 1595 (-C=N gerilme titreşim bandı), 1563 ve 1435 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 1091 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 742 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,55 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 3,92 (s, 3H m-OCH<sub>3</sub>), 6,97-7,90 (7H, aromatik C-H), 7,95 (g, tautomerik -NH), 12,75 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.12 Bileşik 2a'nın sentez yöntemi

### 3.3.2 4-((*E*)-(5-((*E*)-3-Metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2b)

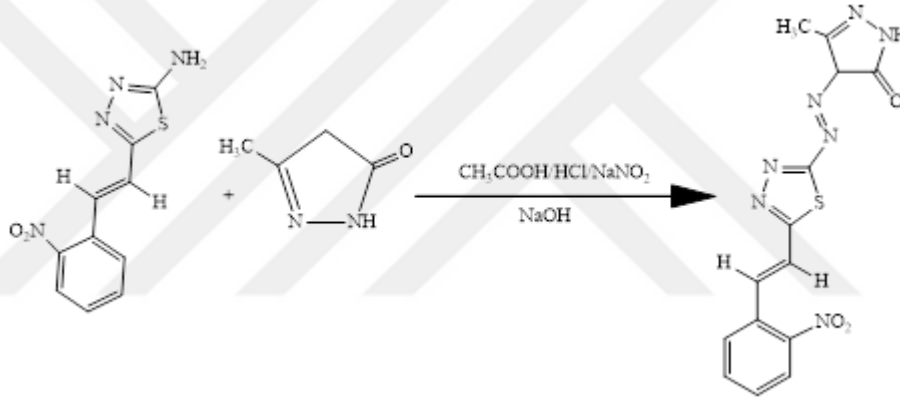
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1b bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.13). kırmızı, Verim: % 72 en: bozundu > 190 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>ν</sub>max: 3279 (-OH gerilme titreşim bandı), 2916 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2849 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1578 (-C=N gerilme titreşim bandı), 1563 ve 1433 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 1031 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 771 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,52 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 3,83 (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 6,89-7,57 (7H, aromatik C-H), 7,76 (s, tautomerik -NH), 12,77 (s, tautomerik -O-H).



Şekil 3.13 Bileşik 2b'nin sentez yöntemi

### 3.3.3 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2c)

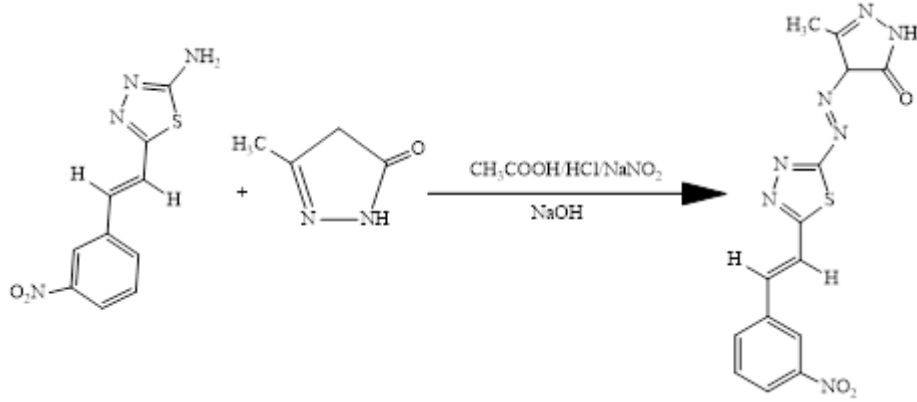
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1c bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.14). Koyu sarı, Verim: % 68 en: bozundu > 160°C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3145 (-NH gerilme titreşim bandı), 3026 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2916 ve 2894 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1687 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1589 1687 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1569 ve 1436 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 1511 ve 1347 (-NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşim bandı), 736 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,55 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 6,69-7,97 (7H, aromatik -C-H), 8,13 (tautomerik -NH), 13,11 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.14 Bileşik 2c'nin sentez yöntemi

### 3.3.4 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on Sentezi (2d)

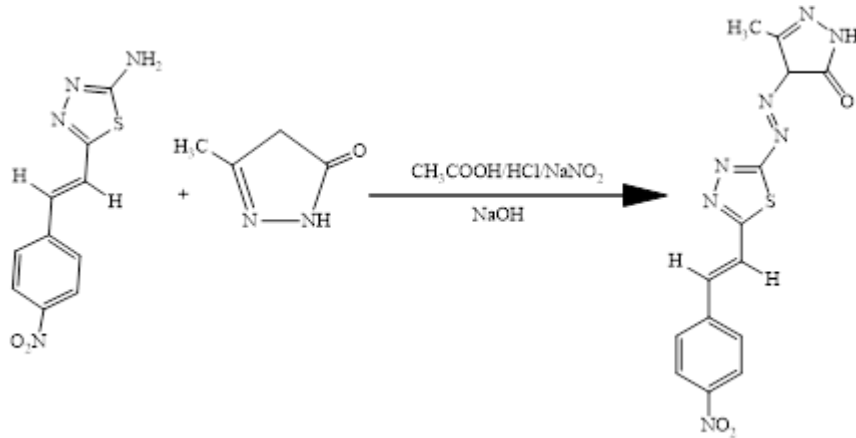
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1d bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.15). Açık kahverengi, Verim: % 65 en: bozundu > 300 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3162 (-NH gerilme titreşim bandı), 3082 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2854 ve 2733 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1690 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1593 (-C=N gerilme titreşim bandı), 1569 ve 1436 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 1523 ve 1347 (-NO<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı), 733 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,45 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 7,66- 8,31 (7H, aromatik C-H), 8,56 (g, tautomerik -NH), 12,88 (s, tautomerik -O-H).



Şekil 3.15 Bileşik 2d'nin sentez yöntemi

### 3.3.5 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2e)

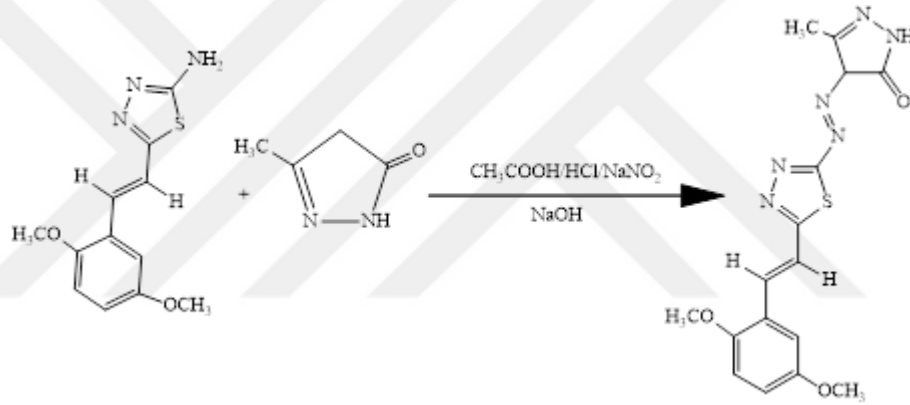
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1e bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.16). Kahverengi, Verim: % 66 en: bozundu > 170<sup>0</sup>C FT-IR (cm<sup>-1</sup>) $\nu_{\max}$ : 3103 (-NH gerilme titreşimi), 3063 (aromatik -C-H gerilme titreşimi), 2924 ve 2720 (alifatik -C-H gerilme titreşimi), 1680 (-C=O gerilme titreşimi), 1593 (-C=N- gerilme titreşimi) 1570 ve 1435 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşimi), 1511 ve 1337 (-NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşimi), 744 (-C-S-C- gerilme titreşimi); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm): 2,55 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>) 7,69-8,30 (7H, aromatik C-H), 8,33 (g, -N-H).



Şekil 3.16 Bileşik 2e'nin sentez yöntemi

### 3.3.6 4-((E)-(5-((E)-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2f)

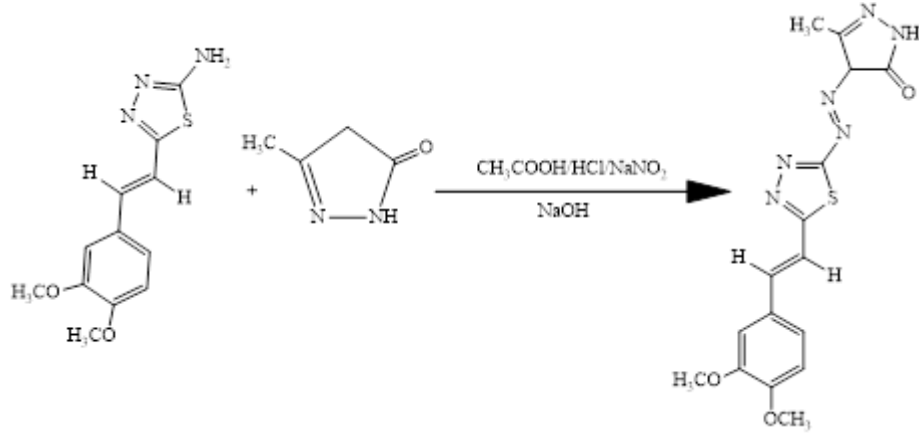
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1f bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.17). Kahverengi, Verim: % 67 en: bozundu >180 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3162 (-NH gerilme titreşim bandı), 2934 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2898-2833 ve 2729 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1685 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1565 ve 1427 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandı), 1044 ve 1003 (-C-O gerilme titreşim bandı), 709 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,55 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 3,79 (s, 3H *o*-OCH<sub>3</sub>), 3,83 (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 6,98-7,44 (6H, aromatik C-H), 7,59 (g, tautomerik -NH), 12,61 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.17 Bileşik 2f'nin sentez yöntemi

### 3.3.7 4-((E)-(5-((E)-3,4-Dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2g)

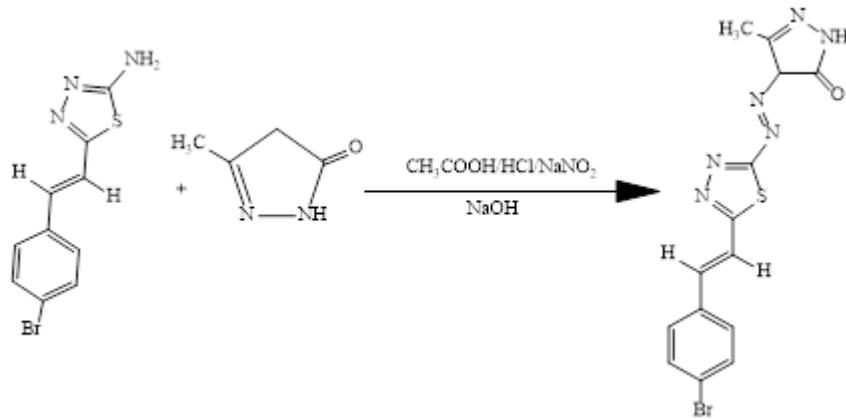
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1g bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.18). Bordo, Verim: % 62 en: bozundu >246 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub> 3149 (-NH gerilme titreşim bandı), 3029 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2998-2846 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandları), 1698 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1585 (-C=N gerilme titreşim bandı), 1560 ve 1439 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 1071 ve 1007 (-C-O- gerilme titreşim bandı), 761 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,56 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 3,25 (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 3,40 (s, 3H *o*-OCH<sub>3</sub>), 6,91-7,65 (6H, aromatik C-H), 7,76 (g, tautomerik -NH), 12,85 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.18 Bileşik 2g'nin sentez yöntemi

### 3.3.8 4-((E)-5-((E)-4-Bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2h)

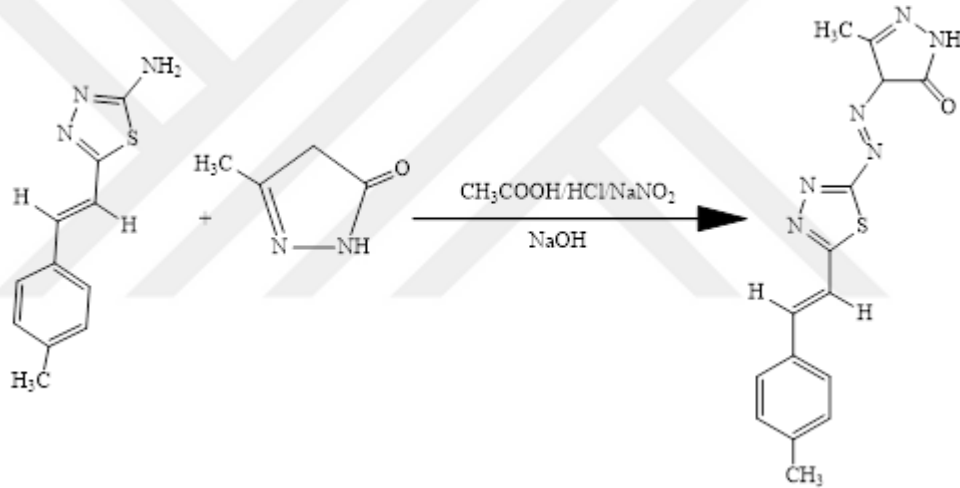
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1h bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.19). Açık kahverengi, Verim: % 70 en: bozundu >190 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>max</sub>: 3157 (-NH gerilme titreşim bandı), 3026 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2915 ve 2846 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandları), 1681 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1603 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1558 ve 1437 (-N=N- gerilme titreşim bandı), 705 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,34 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>) 7,21-7,65 (7H, aromatik C-H), 7,74 (g, -NH).



Şekil 3.19 Bileşik 2h'nin sentez yöntemi

### 3.3.9 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-4-Metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2i)

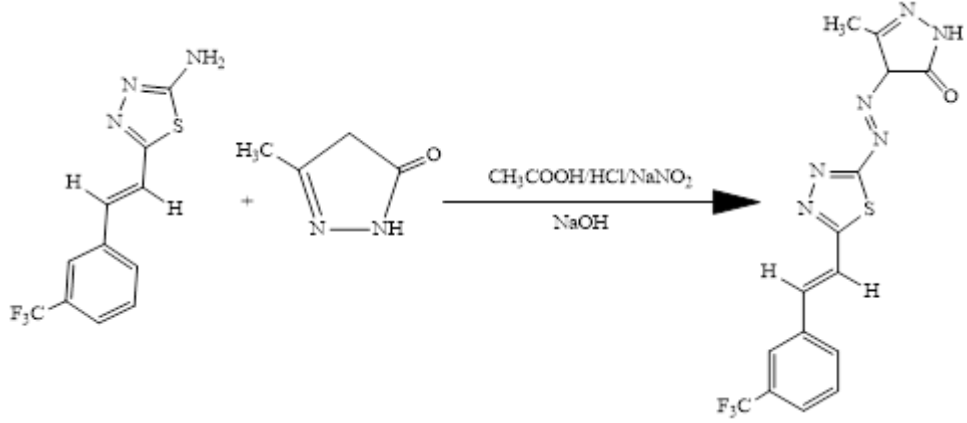
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1i bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.20). Koyu sarı, Yield: Verim: % 61 en: bozundu >270 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3153 (-NH gerilme titreşim bandı), 3022 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2913-2885-2836 ve 2718 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1682 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1604 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1557 ve 1436 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandı), 729 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,31 (s, 3H fenil -CH<sub>3</sub>), 2,40 (s, 3H pirazol CH<sub>3</sub>), 7,21-7,65 (7H, aromatik C-H), 7,70 (g, -NH).



Şekil 3.20 Bileşik 2i'nin sentez yöntemi

### 3.3.10 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2j)

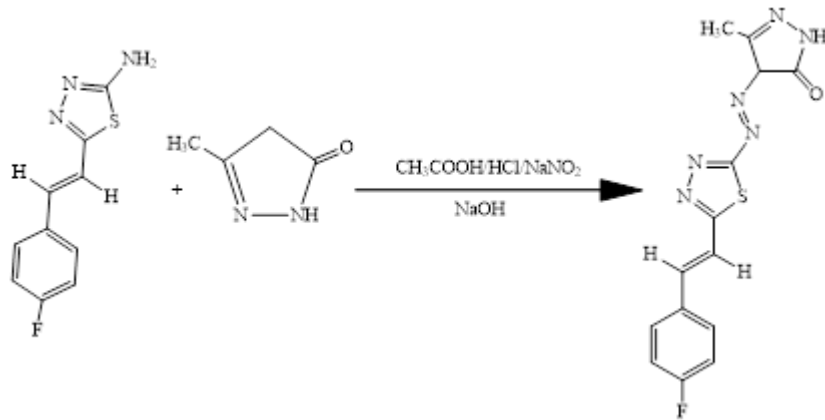
Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1j bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.21). Koyu kahverengi, Verim: % 65 en: bozundu >250 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>Umax</sub>: 3150 (-NH gerilme titreşim bandı), 3032 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2893-2842-2788 ve 2730 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1689 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1600 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1561 ve 1441 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 796 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,58 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 6,05-7,51 (7H, aromatik C-H), 7,76 (g, tautomerik -NH), 12,70 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.21 Bileşik 2j'nin sentez yöntemi

### 3.3.11 4-((E)-5-((E)-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on Sentezi (2k)

Bu bileşik 2a bileşiğiyle aynı deney prosedürü kullanılarak 1j bileşiğinden elde edildi (Şekil 3.22). Açık kahverengi, Verim: % 63 en: bozundu > 228 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>)<sub>max</sub>: 3402 (-OH gerilme titreşim bandı), 2995 (aromatik -C-H gerilme titreşim bandı), 2960, 2914, 2849 ve 2787 (alifatik -C-H gerilme titreşim bandı), 1688 (-C=O gerilme titreşim bandı), 1600 (-C=N- gerilme titreşim bandı), 1564 ve 1443 (-N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları), 796 (-C-S-C- gerilme titreşim bandı); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 2,20 (s, 3H pirazol, -CH<sub>3</sub>), 6,05-7,43 (7H, aromatik C-H), 8,02 (s, tautomerik -NH), 11,64 (s, tautomerik O-H).



Şekil 3.22 Bileşik 2k'nın sentez yöntemi

### **3.4 Absorpsiyon ve Emisyon Çalışması**

#### **3.4.1 Farklı Çözücülerde Elde Edilen Bileşiklerin Absorpsiyon Çalışması**

Sentezlenen bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform çözücüleri içinde  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  konsantrasyon aralıklarında hazırlanan çözeltilerin 300-700 nm aralığında alınan absorpsiyon grafikleri elde edildi ve değerlendirildi. Herbir bileşik için alınan maksimum dalga boylarının farklı çözücülerdeki değişimi karşılaştırıldı.

#### **3.4.2 Farklı Çözücülerde Elde Edilen Bileşiklerin Emisyon Çalışması**

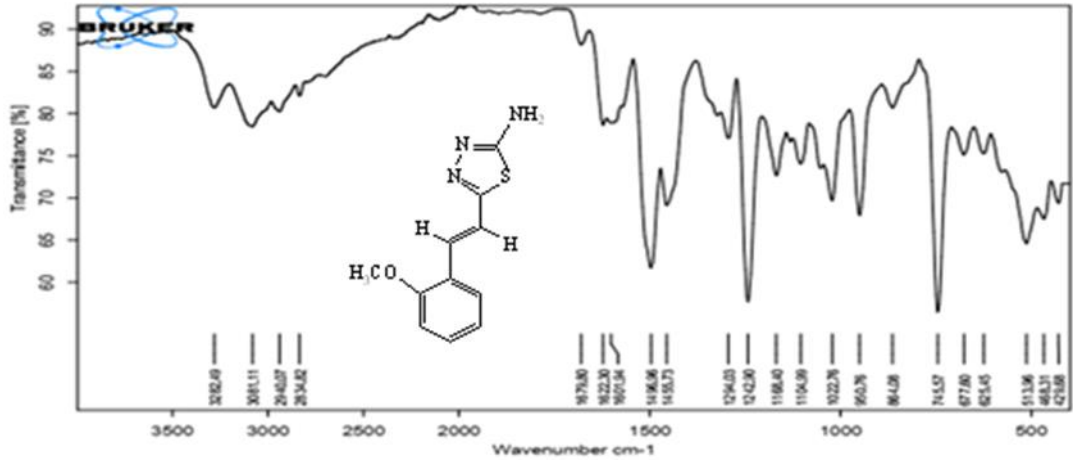
Sentezlenen bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform çözücüleri içinde  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  konsantrasyon aralıklarında hazırlanan çözeltilerin absorpsiyon değerlerine göre alınan dalga boylarında emisyon grafikleri elde edildi ve değerlendirildi. Herbir bileşiğin farklı çözücülerdeki gözlemlenen maksimum dalga boylarının değişimi karşılaştırıldı.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 1(a-k) Bileşiklerinin FT-IR Sonuçları

#### 4.1.1 (E)-5-(2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1a)

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere; 3282  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı, 3081  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2940 ve 2831  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1622  $\text{cm}^{-1}$ ’de C=C gerilme titreşim bandı, 1601  $\text{cm}^{-1}$ ’de C=N gerilme titreşim bandı, 1072  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O gerilme titreşim bandı, 745  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-S-C gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



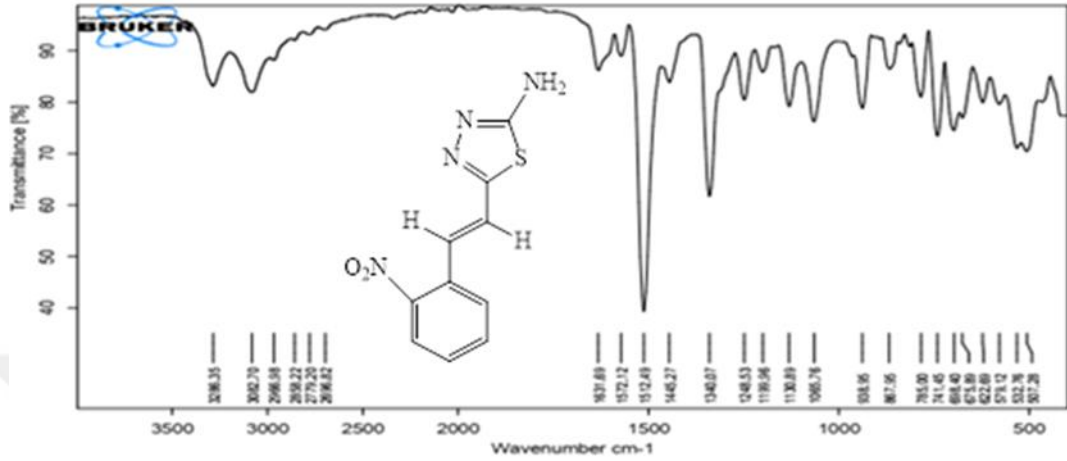
#### 4.1.2 (E)-5-(3-Metoksistiril)-1,3,4- tiyadiazol -2-amin (1b)

Bu bileşik literatüre göre sentezlenmiştir (Li vd., 2014).

#### 4.1.3 (E)-5-(2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1c)

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere; 3285  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı, 3082  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2966,2858 ve 2779  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik, -C-H gerilme titreşim bandı, 1631  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=C- gerilme titreşim bandı, 1572  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1512  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve 1340  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NO}_2$  gerilme ve eğilme

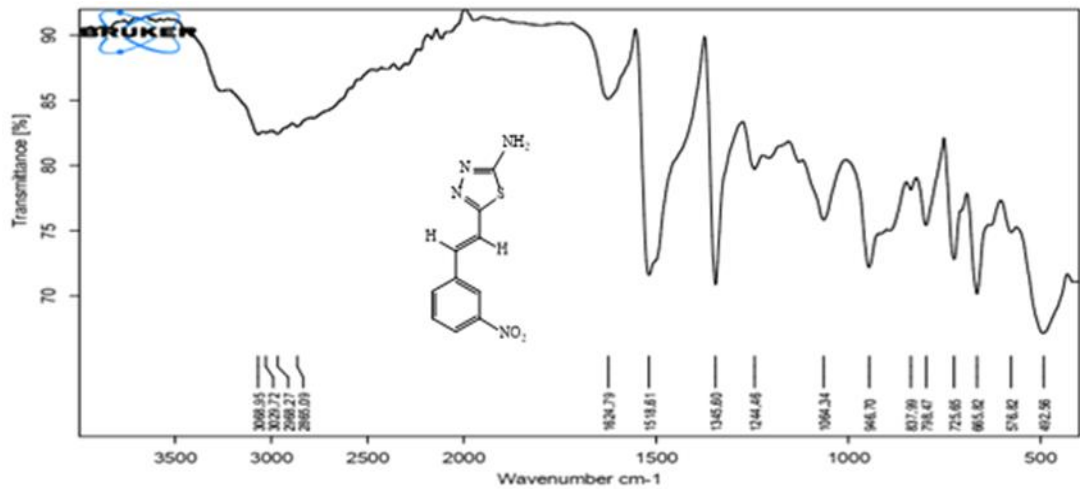
titreşim bandları, 1065  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-O- gerilme titreşim bandı, 741  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.2 Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.4 (E)-5-(3-nitrostril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1d)

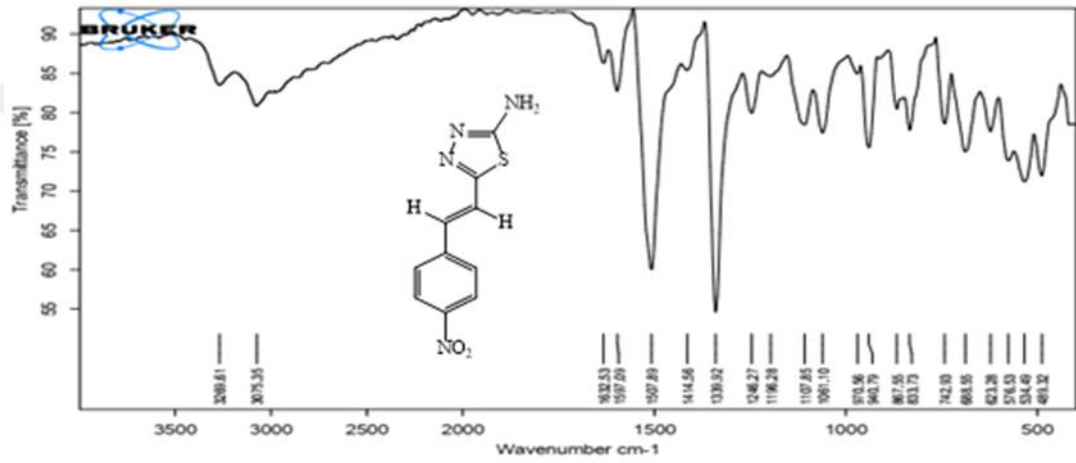
Şekil 4.3'de görüldüğü üzere; 3210  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı, 3069 ve 3029  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2968 ve 2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1624  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=C- gerilme titreşim bandı, 1518  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1345  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşim bandı, 1064  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-O- gerilme titreşim bandı, 725  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.3 Bileşik 1d'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.5 (E)-5-(4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1e)

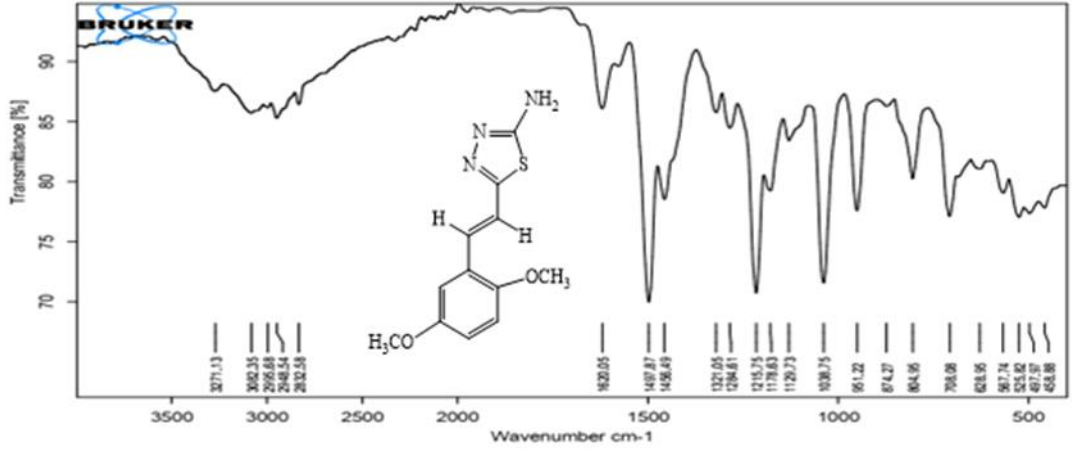
Şekil 4.4’de görüldüğü üzere; 3269  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı, 3075  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 2820  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 1632  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşim bandı, 1597  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}=\text{N}-$  gerilme titreşim bandı, 1507  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve 1339  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NO}_2$  gerilme titreşim bandı, 1061  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{O}-$  gerilme titreşim bandı, 742  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.4 Bileşik 1e’nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.6 (E)-5-(2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1f)

Şekil 4.5’de görüldüğü üzere; 3271  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı, 3082  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 2995 ve 2948  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 1620  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşim bandı, 1038  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{O}-$  gerilme titreşim bandı, 708  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



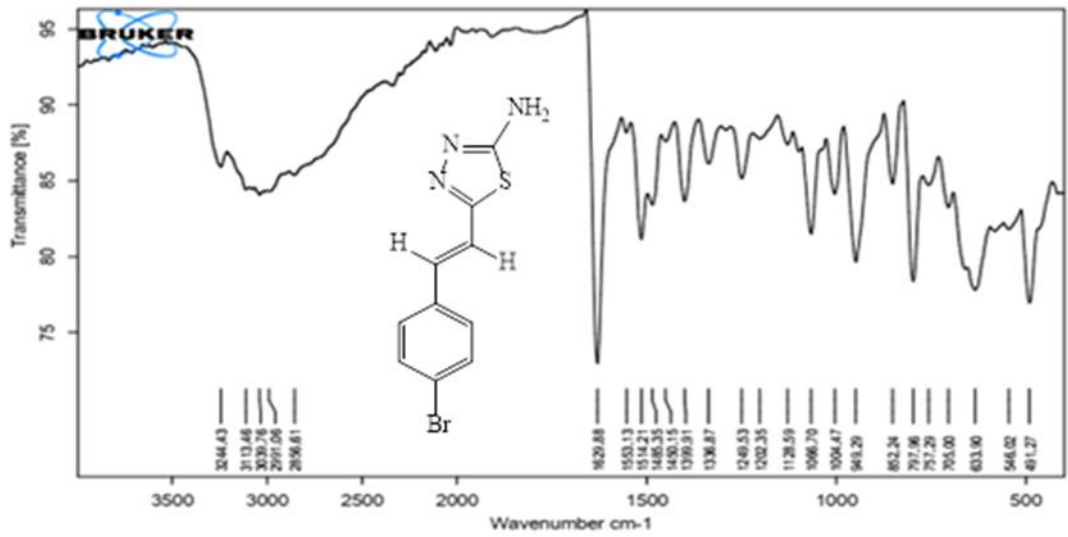
Şekil 4.5 Bileşik 1f'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.7 (E)-5-(3,4-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1g)

Bu bileşik literatüre göre sentezlenmiştir (Li vd., 2014).

#### 4.1.8 (E)-5-(4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1h)

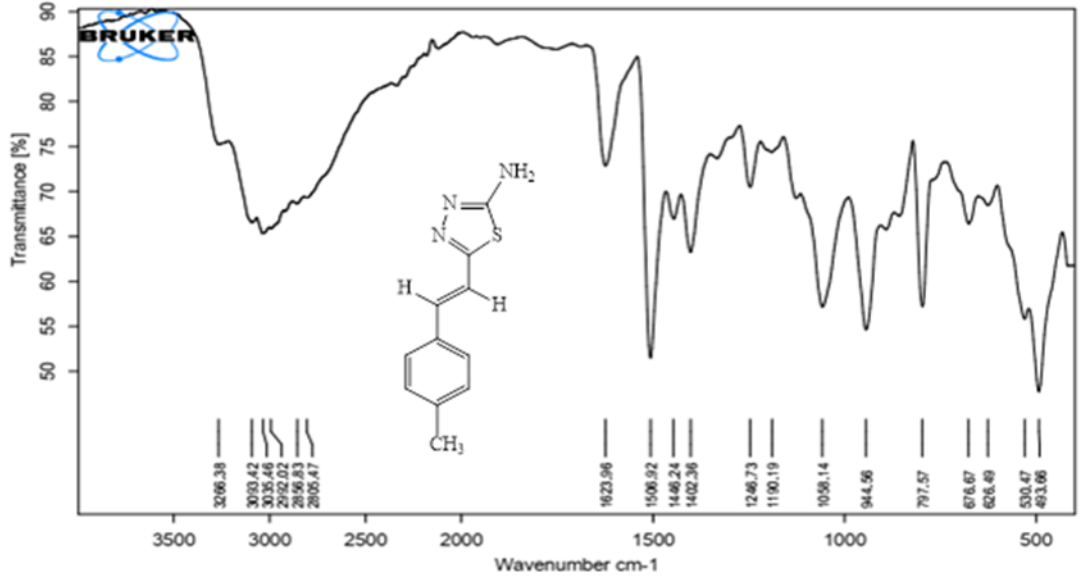
Şekil 4.6'da görüldüğü üzere;  $3244\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı,  $3113\text{-}3039\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C-H}$  gerilme titreşim bandı,  $2991$  ve  $2856\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C-H}$  gerilme titreşim bandı,  $1629\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C=C}$  gerilme titreşim bandı,  $1553\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C=N}$  gerilme titreşim bandı,  $797\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C-S-C}$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.6 Bileşik 1h'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.9 (E)-5-(4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1i)

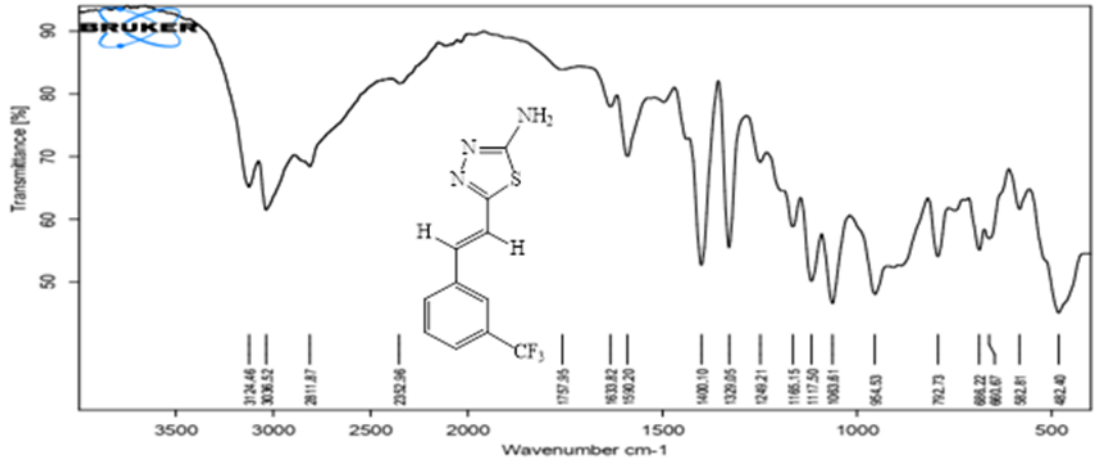
Şekil 4.7’de görüldüğü üzere; 3266 cm<sup>-1</sup>’de -NH<sub>2</sub> gerilme titreşimi, 3093 ve 3035 cm<sup>-1</sup>’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2992, 2856 ve 2805 cm<sup>-1</sup>’de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1623 cm<sup>-1</sup>’de -C=C- gerilme titreşim bandı, 1506 cm<sup>-1</sup>’de C=N- gerilme titreşim bandı, 797 cm<sup>-1</sup>’de -C-S-C gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.7 Bileşik 1i'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.10 (E)-5-(3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1j)

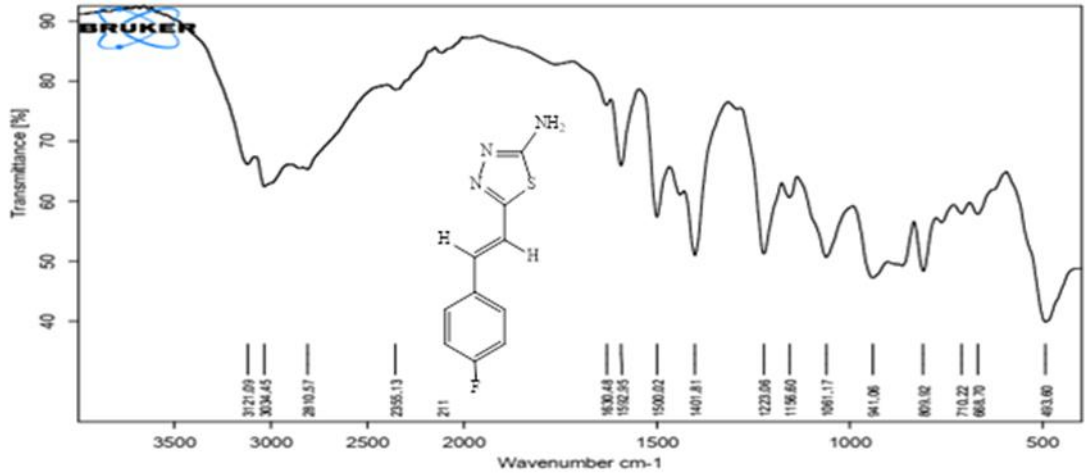
Şekil 4.8’de görüldüğü üzere; 3124 cm<sup>-1</sup>’de -NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı, 3036 cm<sup>-1</sup>’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2811 cm<sup>-1</sup>’de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1633 cm<sup>-1</sup>’de -C=C- gerilme titreşim bandı, 1590 cm<sup>-1</sup>’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 792 cm<sup>-1</sup>’de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.8 Bileşik 1j'nin FT-IR spektrumu

#### 4.1.11 (E)-5-(4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (1k)

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere; 3121  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NH}_2$  gerilme titreşim bandı, 3034  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 2810  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $-\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşim bandı, 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşim bandı, 1592  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{N}-$  gerilme titreşim bandı, 710  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.9 Bileşik 1k'nın FT-IR spektrumu

Sentezlenen 1 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

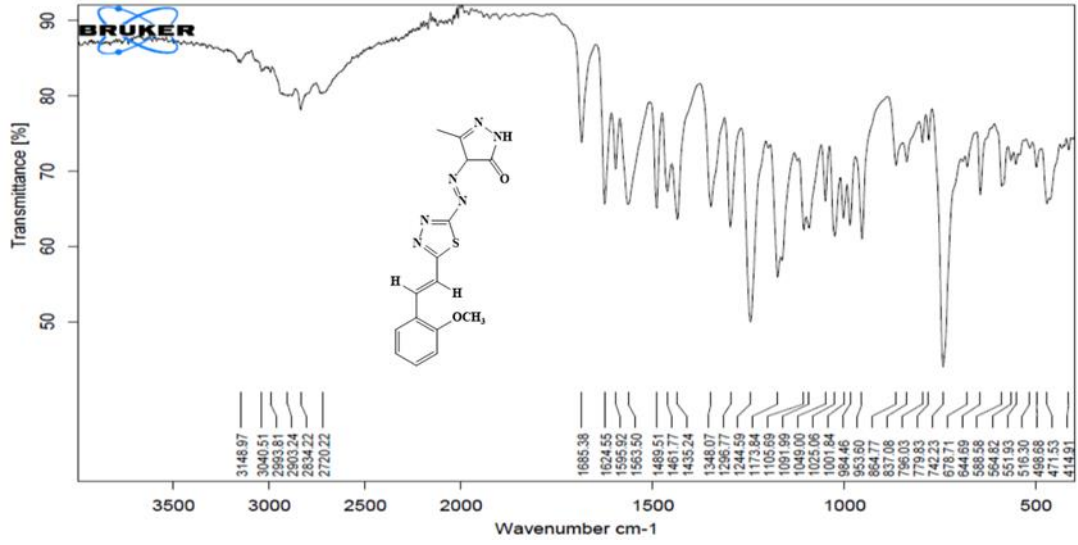
Tablo 4.1 Sentezlenen 1 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları

Compounds	$\nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{Aromatik C-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{NO}_2}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-S-C}}$
<b>1a</b>	3282	3081	2940 2831	1622	1601	-	1072	745
<b>1c</b>	3285	3082	2966 2858 2779	1631	1572	1512 1340	1065	741
<b>1d</b>	3210	3069 3029	2968 2865	1624	-	1518 1345	1064	725
<b>1e</b>	3269	3075	2820	1632	1597	1507 1339	-	742
<b>1f</b>	3271	3082	2995 2948	1620	-	-	1038	708
<b>1h</b>	3244	3113 3039	2991 2856	1629	-	-	-	797
<b>1i</b>	3266	3093 3035	2992 2856 2805	1623	1604	-	-	729
<b>1j</b>	3124	3036	2811	1633	1590	-	-	792
<b>1k</b>	3121	3034	2810	1630	1592	-	-	710

## 4.2 2(a-k) Bileşiklerinin FT-IR Sonuçları

### 4.2.1 4-((E)-(5-((E)-2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2a)

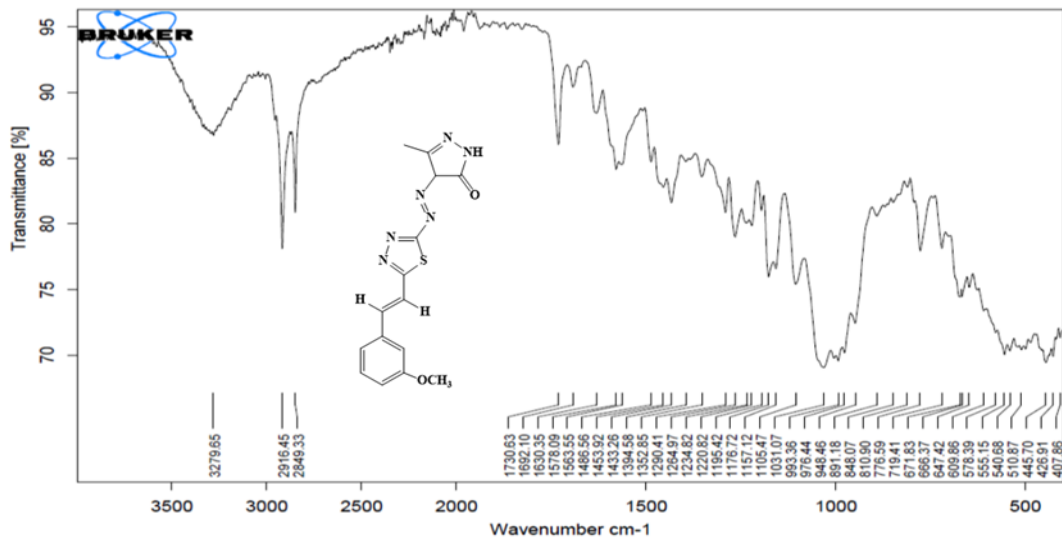
Şekil 4.10'da görüldüğü üzere; 3148  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NH gerilme titreşim bandı, 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2993, 2903, 2834 ve 2720  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1685  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=O gerilme titreşim bandı, 1595  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1563 ve 1435  $\text{cm}^{-1}$ 'de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1091  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-O- gerilme titreşim bandı, 742  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.10 Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu

#### 4.2.2 4-((E)-(5-((E)-3-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2b)

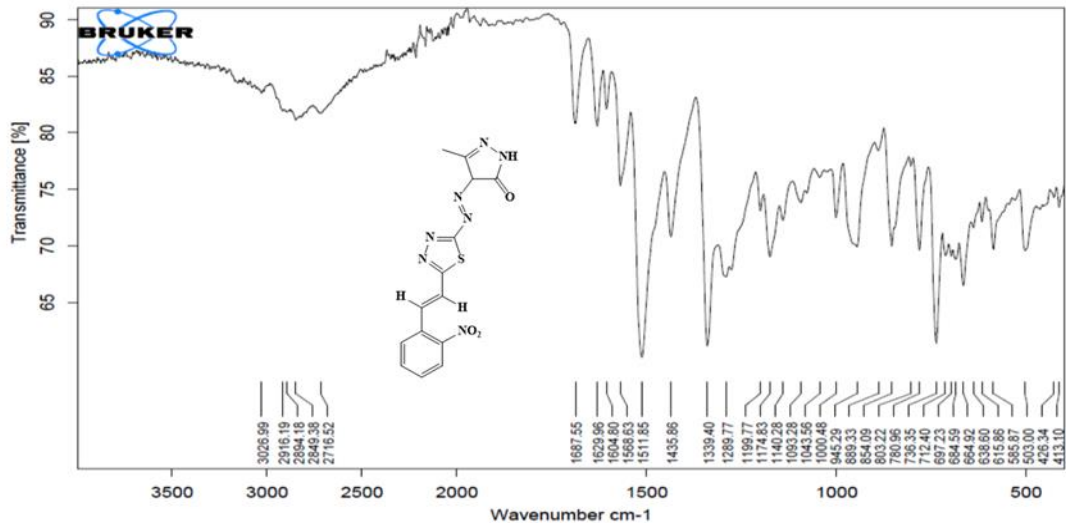
Şekil 4.11'de görüldüğü üzere; 3279  $\text{cm}^{-1}$ 'de -OH gerilme titreşim bandı, 2916  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2849  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1578  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1563 ve 1433  $\text{cm}^{-1}$ 'de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1031  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-O- gerilme titreşim bandı, 771  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.11 Bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.3 5-metil-4-((E)-(5-((E)-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2c)

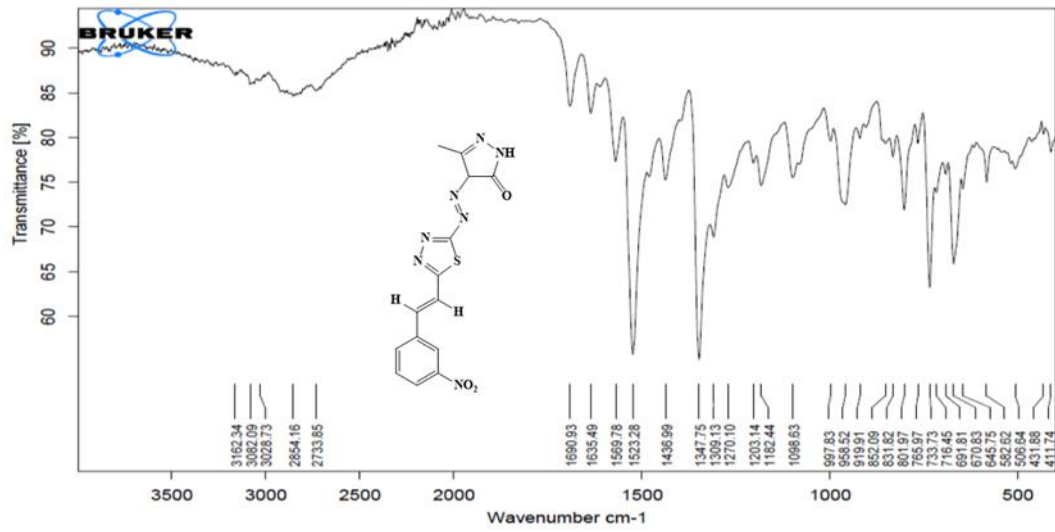
Şekil 4.12’de görüldüğü üzere; 3145  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NH gerilme titreşim bandı, 3026  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2916 ve 2894  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1687  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=O gerilme titreşim bandı, 1604  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1569 ve 1436  $\text{cm}^{-1}$ ’de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandı, 1511 ve 1347  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşim bandı, 736  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.12 Bileşik 2c’ nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.4 5-metil-4-((E)-(5-((E)-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on (2d)

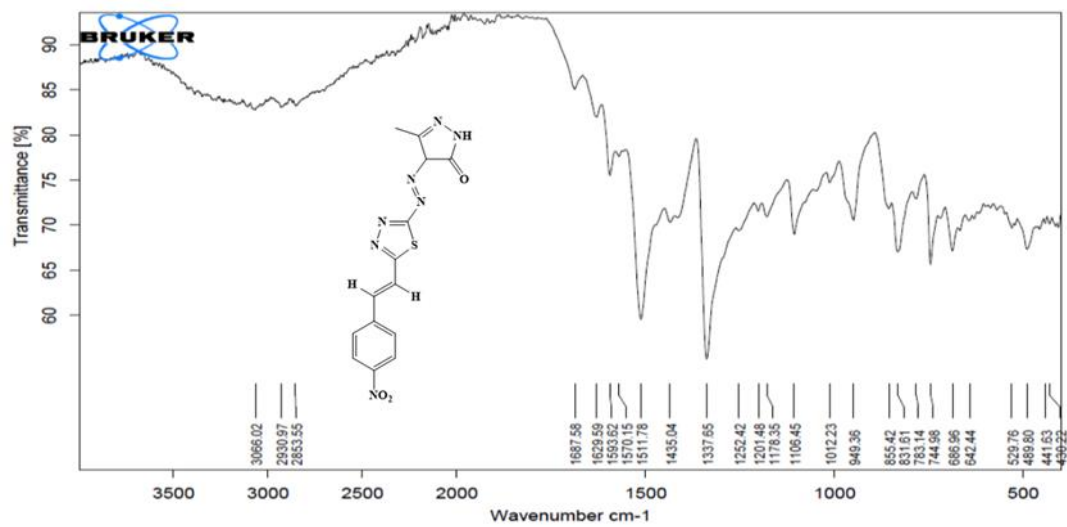
Şekil 4.13’de görüldüğü üzere; 3162  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NH gerilme titreşim bandı, 3082  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2854 ve 2733  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1690  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=O gerilme titreşim bandı, 1593  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1569 ve 1436  $\text{cm}^{-1}$ ’de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1523 ve 1347  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NO<sub>2</sub> gerilme titreşim bandı, 733  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.13 Bileşik 2d'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.5 5-methyl-4-((E)-(5-((E)-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2e)

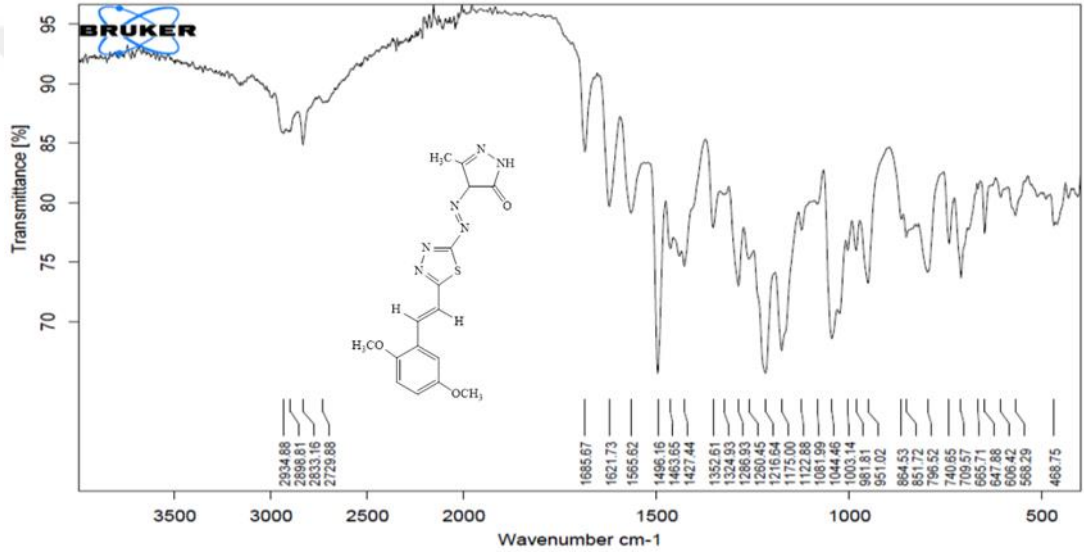
Şekil 4.14'de görüldüğü üzere; 3103  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NH gerilme titreşim bandı, 3063  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2924 ve 2720  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1680  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=O gerilme titreşim bandı, 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1570 ve 1435  $\text{cm}^{-1}$ 'de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1511 ve 1337  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NO<sub>2</sub> gerilme ve eğilme titreşim bandı, 744  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.14 Bileşik 2e'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.6 4-((E)-(5-((E)-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2f)

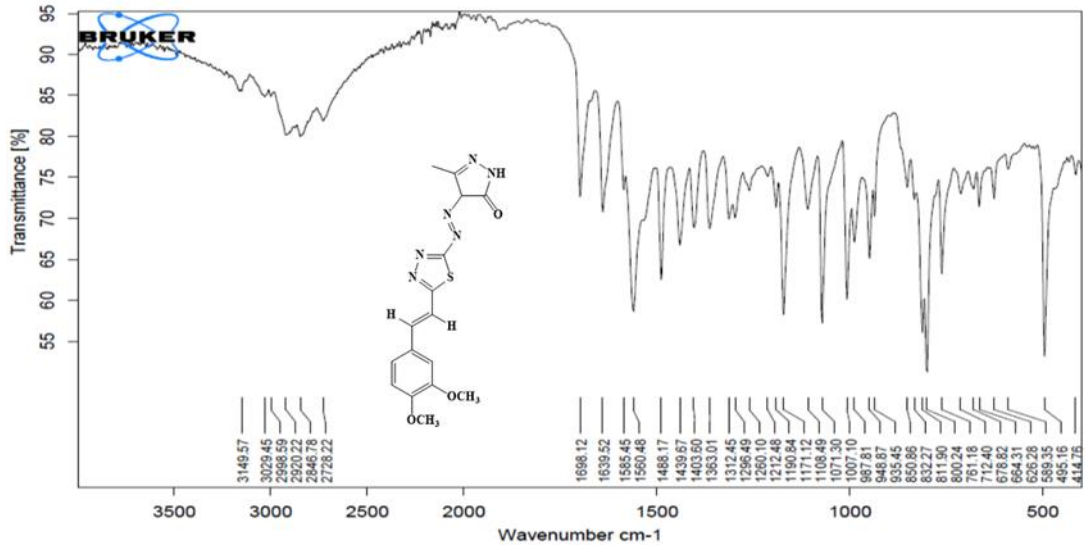
Şekil 4.15’de görüldüğü üzere; 3162  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}$  gerilme titreşim bandı, 2934  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2898, 2833 ve 2729  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1685  $\text{cm}^{-1}$ ’de C=O gerilme titreşim bandı, 1565 ve 1427  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{N}=\text{N}-$  gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1044 ve 1003  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşim bandı, 709  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.15 Bileşik 2f'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.7 4-((E)-(5-((E)-3,4-dimethoxystyryl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)diazenil)-5-methyl-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-one (2g)

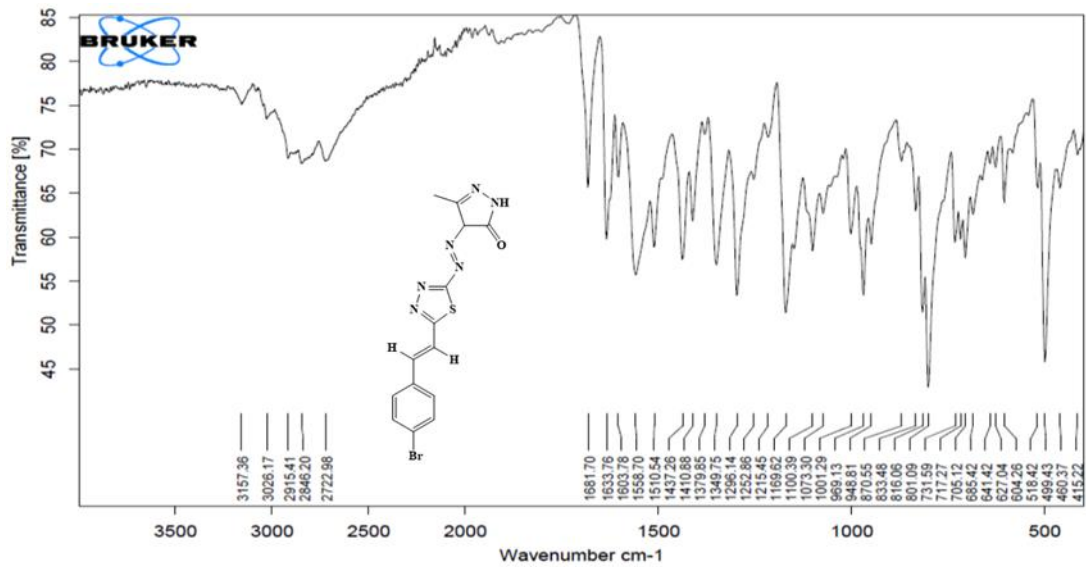
Şekil 4.16’da görüldüğü üzere; 3149  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}$  gerilme titreşim bandı, 3029  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2998 ve 2846  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1698  $\text{cm}^{-1}$ ’de C=O gerilme titreşim bandı, 1585  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}=\text{N}-$  gerilme titreşim bandı, 1560 ve 1439  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{N}=\text{N}-$  gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1071 ve 1007  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{O}-$  gerilme titreşim bandı, 761  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.16 Bileşik 2g'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.8 4-((E)-(5-((E)-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2h)

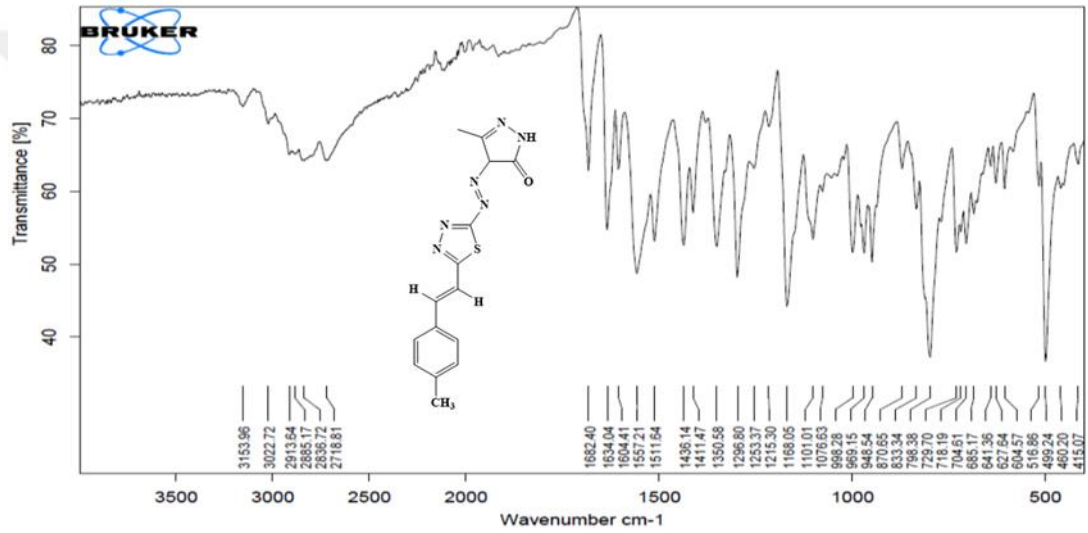
Şekil 4.17'de görüldüğü üzere; 3157  $\text{cm}^{-1}$ 'de -NH gerilme titreşim bandı, 3026  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2915 ve 2846  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1681  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme titreşim bandı, 1603  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1558 ve 1437  $\text{cm}^{-1}$ 'de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 801  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-Br gerilme titreşim bandı, 705  $\text{cm}^{-1}$ 'de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.17 Bileşik 2h'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.9 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-4-metilstiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2i)

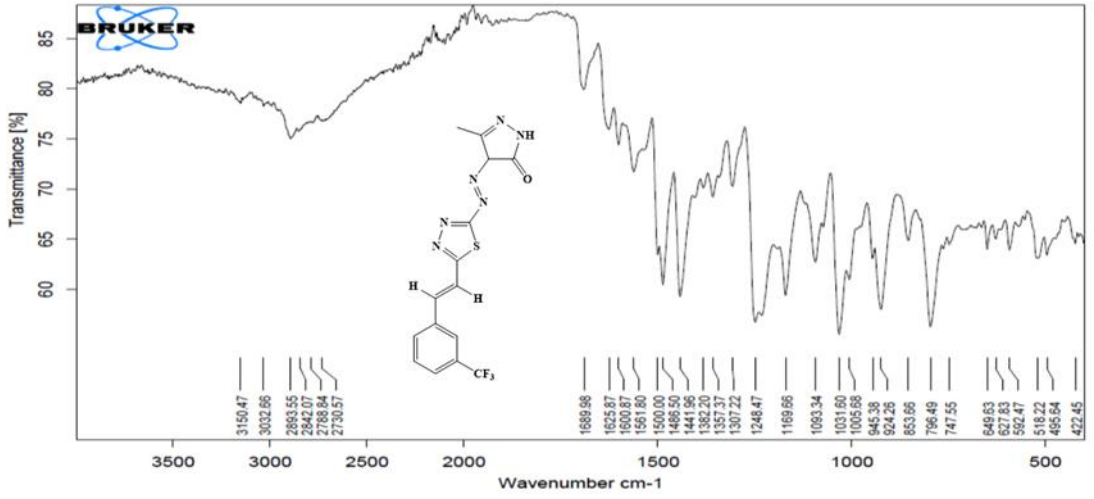
Şekil 4.18’de görüldüğü üzere; 3153  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NH gerilme titreşim bandı, 3022  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2913, 2885, 2836 ve 2718  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1682  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=O gerilme titreşim bandı, 1604  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1557 ve 1436  $\text{cm}^{-1}$ ’de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 729  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.18 Bileşik 2i'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.10 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2j)

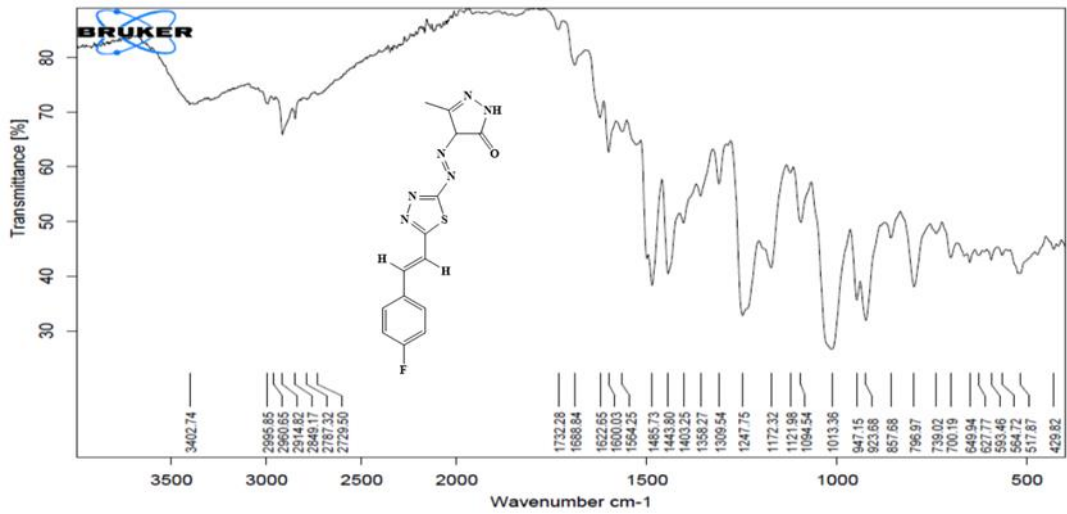
Şekil 4.19’da görüldüğü üzere; 3150  $\text{cm}^{-1}$ ’de -NH gerilme titreşim bandı, 3032  $\text{cm}^{-1}$ ’de aromatik -C-H gerilme titreşim bandı, 2893, 2842, 2788 ve 2730  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik -C-H gerilme titreşim bandı, 1689  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=O gerilme titreşim bandı, 1600  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C=N- gerilme titreşim bandı, 1561 ve 1441  $\text{cm}^{-1}$ ’de -N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 796  $\text{cm}^{-1}$ ’de -C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.19 Bileşik 2j'nin FT-IR spektrumu

#### 4.2.11 4-((E)-(5-((E)-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2k)

Şekil 4.20'de görüldüğü üzere; 3402  $\text{cm}^{-1}$ 'de gerilme titreşim bandı, 2995  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşim bandı, 2960, 2914, 2849 ve 2787  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşim bandı, 1688  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme titreşim bandı, 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N gerilme titreşim bandı, 1564 ve 1443  $\text{cm}^{-1}$ 'de N=N- gerilme ve eğilme titreşim bandları, 1013  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşim bandı, 796  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-S-C- gerilme titreşim bandı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar molekül yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.20 Bileşik 2k'nın FT-IR spektrumu

Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait FT-IR sonuçları

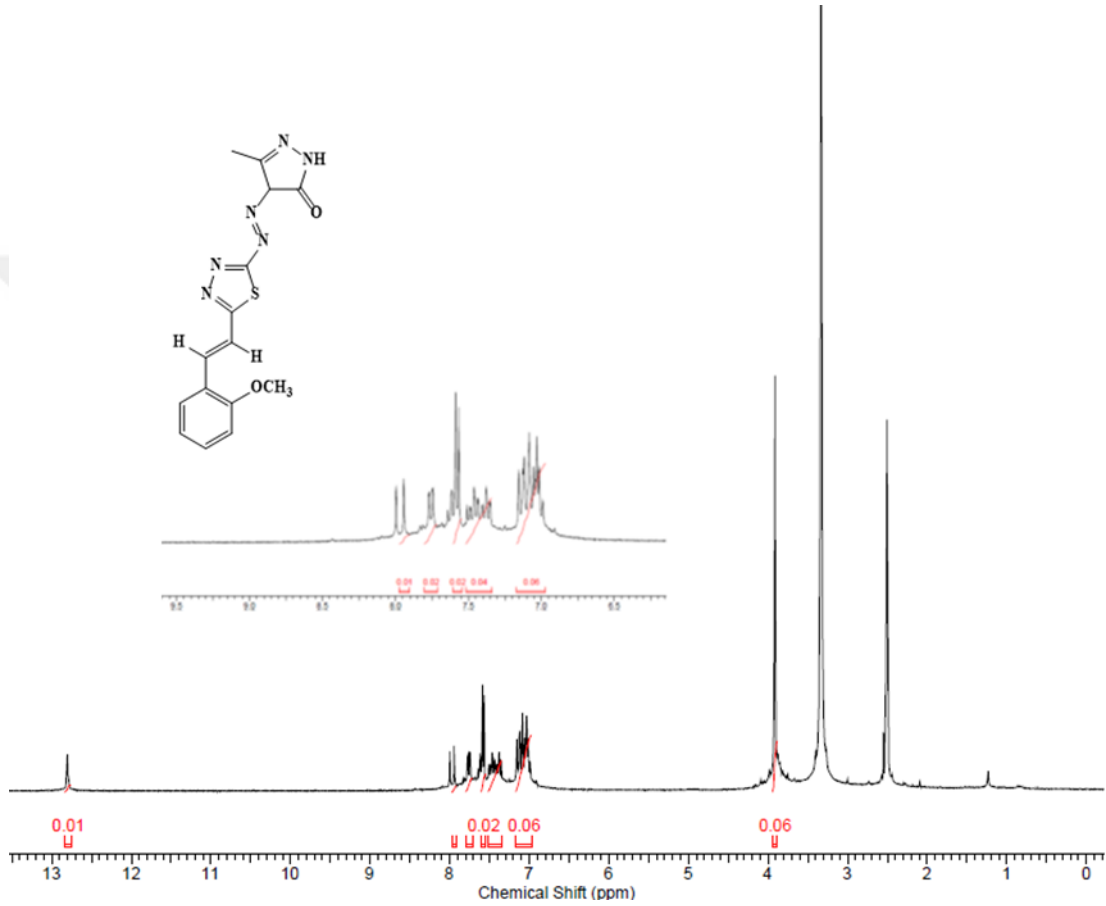
Compounds	FT-IR (cm <sup>-1</sup> )									
	V <sub>OH</sub>	V <sub>NH</sub>	V <sub>Aromatik C-H</sub>	V <sub>Alifatik C-H</sub>	V <sub>C=O</sub>	V <sub>C=N</sub>	V <sub>N=N</sub>	V <sub>NO<sub>2</sub></sub>	V <sub>C-O</sub>	V <sub>C-S-C</sub>
2a	-	3148	3040	2993 2903 2834 2720	1685	1595	1563 1435	-	1091	742
2b	3279	-	2916	2849	-	1578	1563 1433	-	1031	771
2c	-	3145	3026	2916 2894	1687	1589	1569 1436	1511 1347	-	736
2d	-	3162	3082	2854 2733	1690	1593	1569 1436	1523 1347	-	733
2e	-	3103	3063	2924 2720	1680	1593	1570 1435	1511 1337	-	744
2f	-	3162	2934	2898 2833 2729	1685	-	1565 1427	-	1044 1003	709
2g	-	3149	3029	2998 2846	1698	1585	1560 1439	-	1071 1007	761
2h	-	3157	3026	2915 2846	1681	1603	1558 1437	-	-	705
2i	-	3153	3022	2913 2885 2836 2718	1682	1604	1557 1436	-	-	729
2j	-	3150	3032	2893 2842 2788 2730	1689	1600	1561 1441	-	-	796
2k	3402	-	2995	2960 2914 2849 2787	1688	1600	1564 1443	-	1013	796

### 4.3 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumlarının Sonuçları

#### 4.3.1 4-((E)-(5-((E)-2-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2a)

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,55 ppm’de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 3,92 ppm’deki singlet pik yapıdaki fenil halkasındaki metoksi protonlarını (o-OCH<sub>3</sub>) 6,97-7,90 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,95 ppm’deki geniş pik yapıdaki pirazol

halkasındaki azota bağılı hidrojeni (-NH), 12,75 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında -NH ve ½ proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.

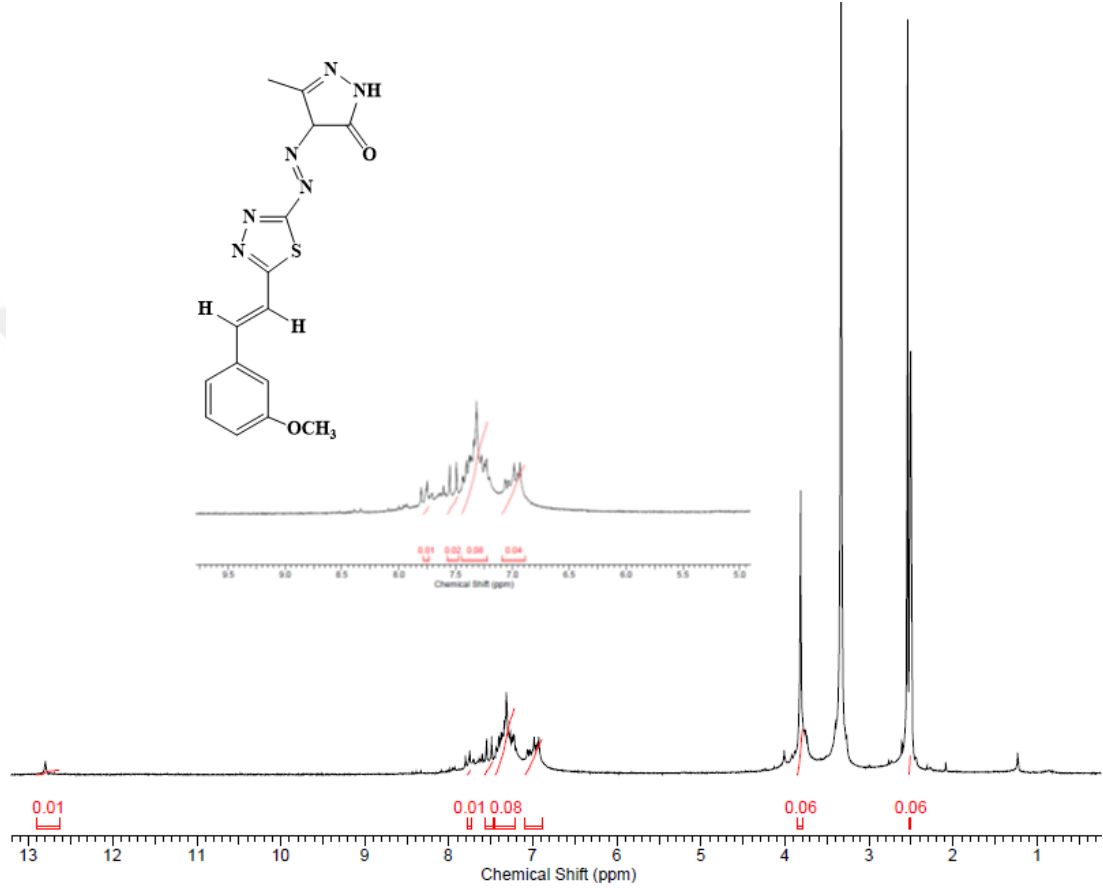


Şekil 4.21 Bileşik 2a'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.2 4-((E)-(5-((E)-3-metoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2b)

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,52 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 3,83 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metoksi protonlarını (*m*-OCH<sub>3</sub>), 6,89-7,57 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,76 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağılı hidrojeni (-NH), 12,77 ppm'deki singlet pik hidroksil

protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak  $\frac{1}{2}$  proton oranında -NH ve  $\frac{1}{2}$  proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.

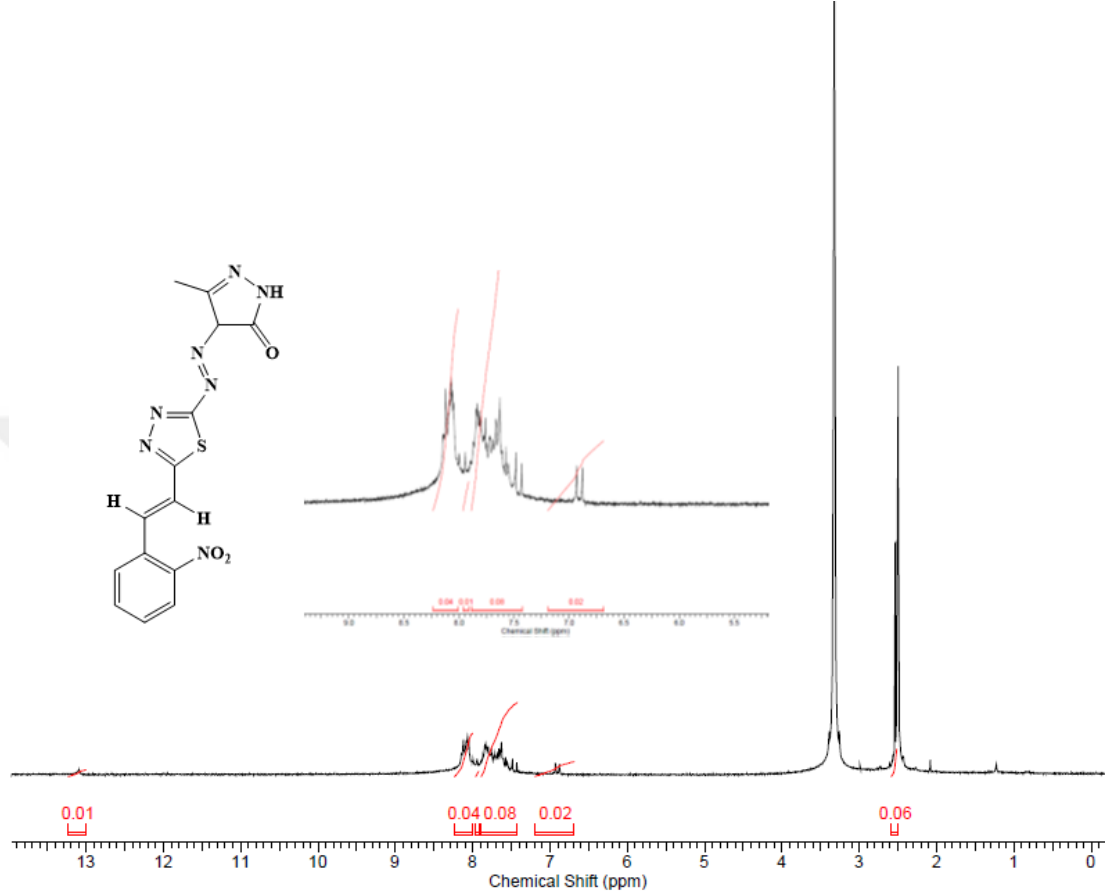


Şekil 4.22 Bileşik 2b'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.3 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-2-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2c)

Şekil 4.23'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,55 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 6,69-7,97 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 8,13 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH), 13,11 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak  $\frac{1}{2}$  proton oranında -NH ve  $\frac{1}{2}$

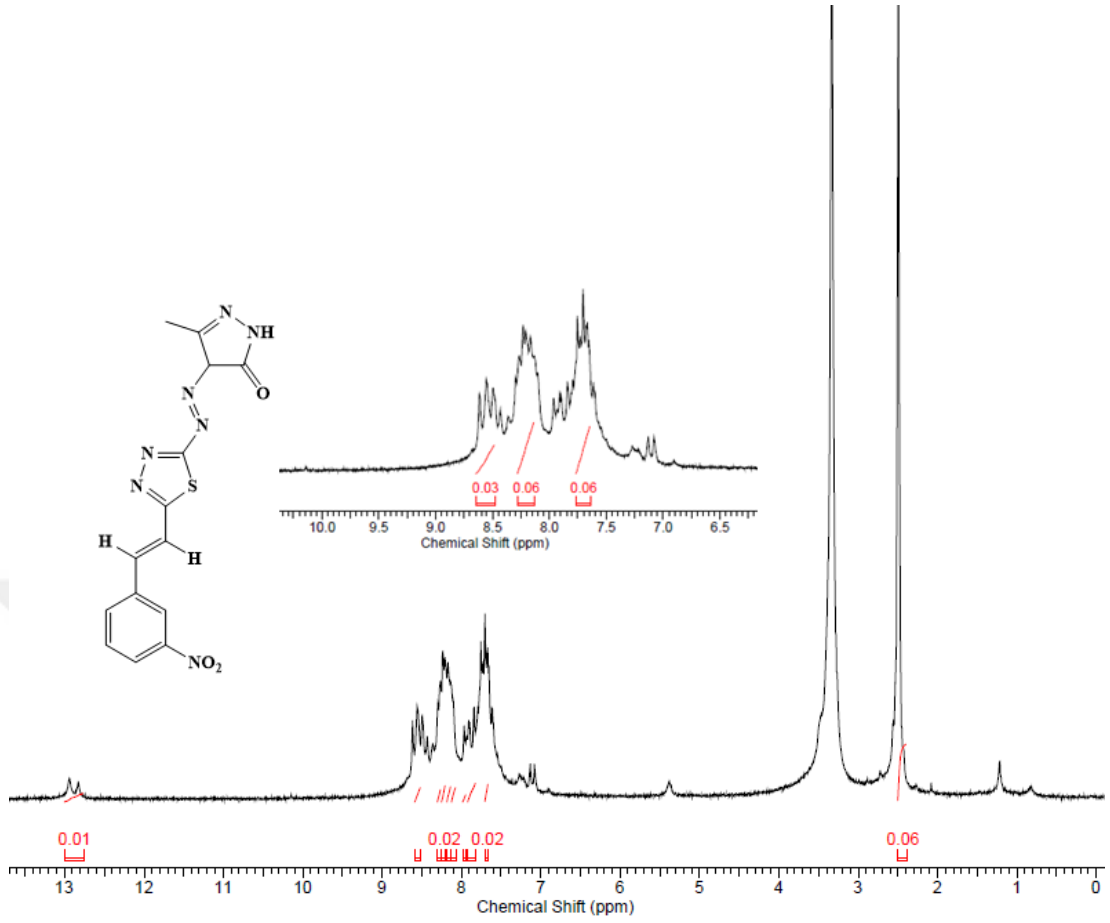
proton oranında –OH’e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54’de verilmektedir.



Şekil 4.23 Bileşik 2c’nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.4 5-Metil-4-((E)-(5-((E)-3-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3 H-pirazol-3-on (2d)

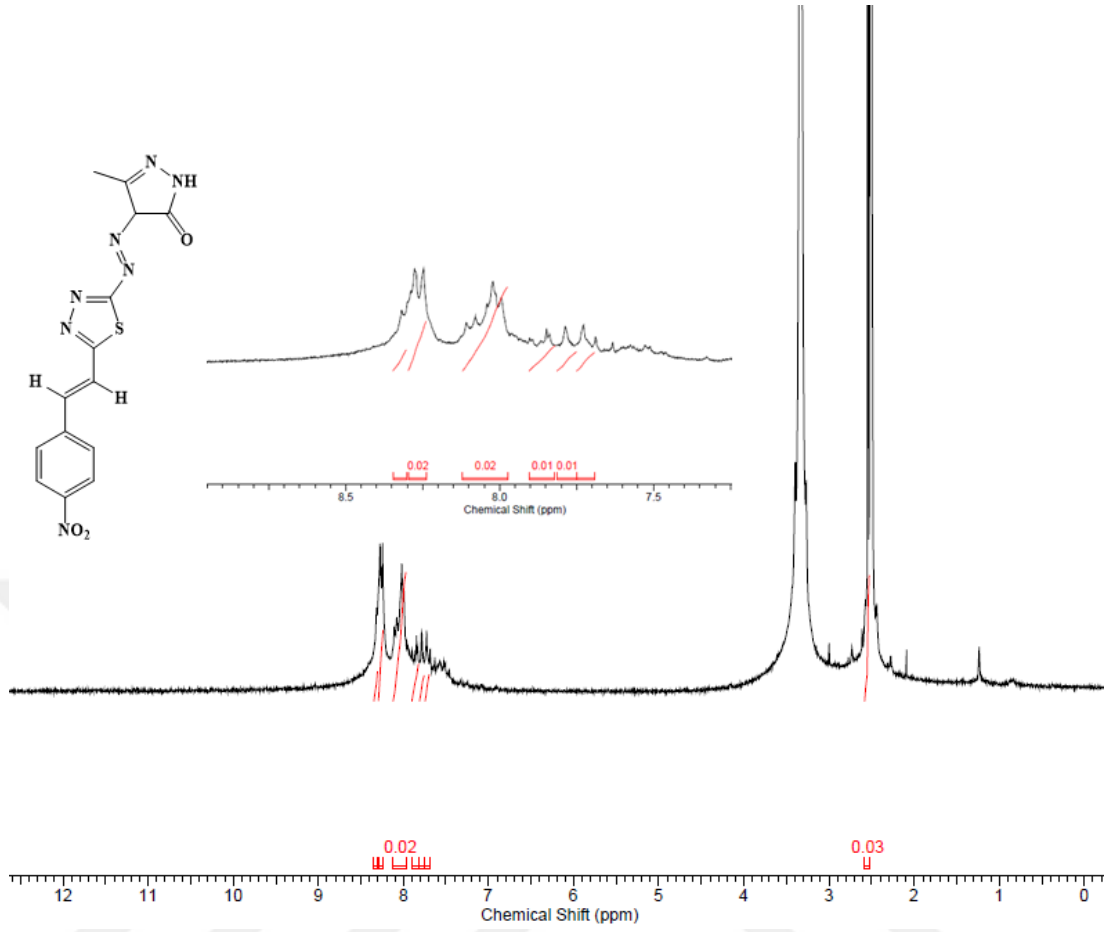
Şekil 4.24’de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,45 ppm’de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 7,66- 8,31 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 8,56 ppm’de görülen geniş pik yapıdaki pirazol halkasına bağlı azota bağlı hidrojeni (-NH), 12,88 ppm’deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında –NH ve ½ proton oranında –OH’e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54’de verilmektedir.



Şekil 4.24 Bileşik 2d'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.5 5-Metil-4-((*E*)-(5-((*E*)-4-nitrostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2e)

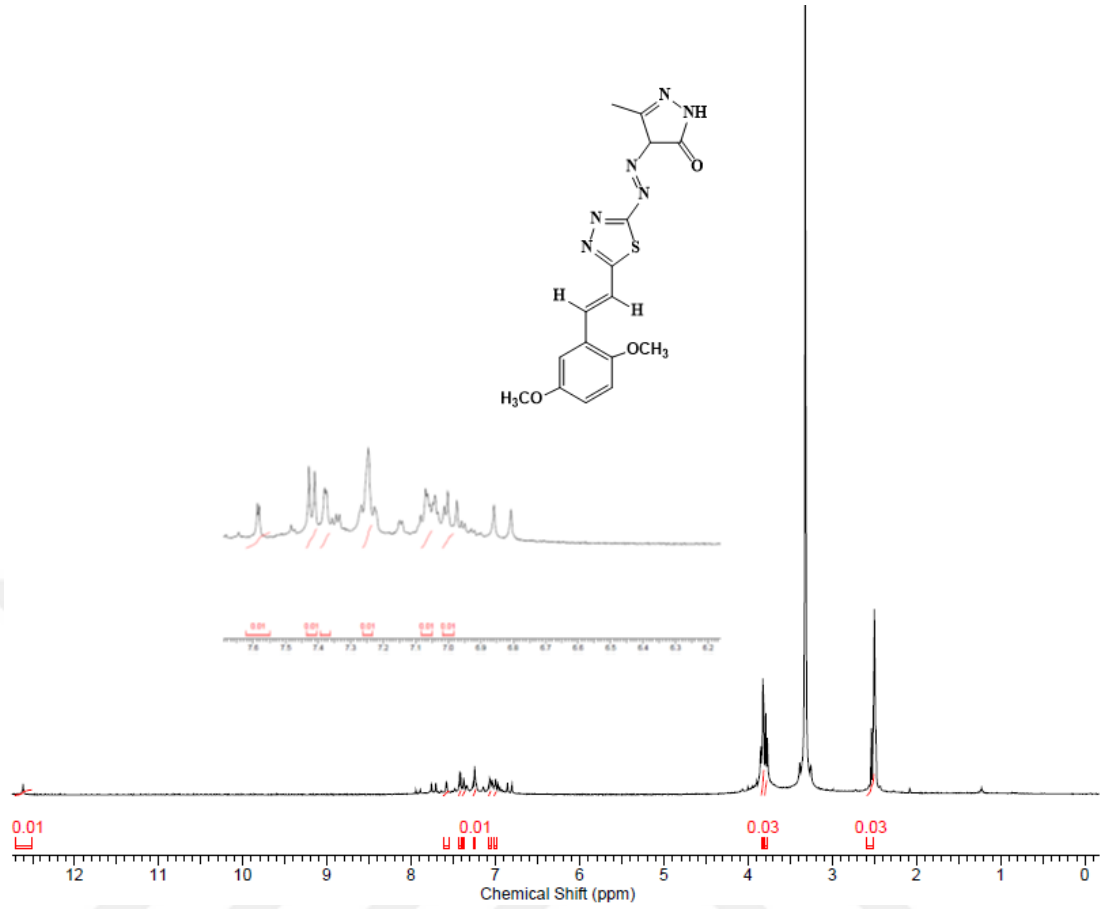
Şekil 4.25'da görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,55 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 7,69-8,30 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 8,33 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH) protonunu göstermektedir.



Şekil 4.25 Bileşik 2e'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.6 4-((*E*)-(5-((*E*)-2,5-dimetoksistiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2f)

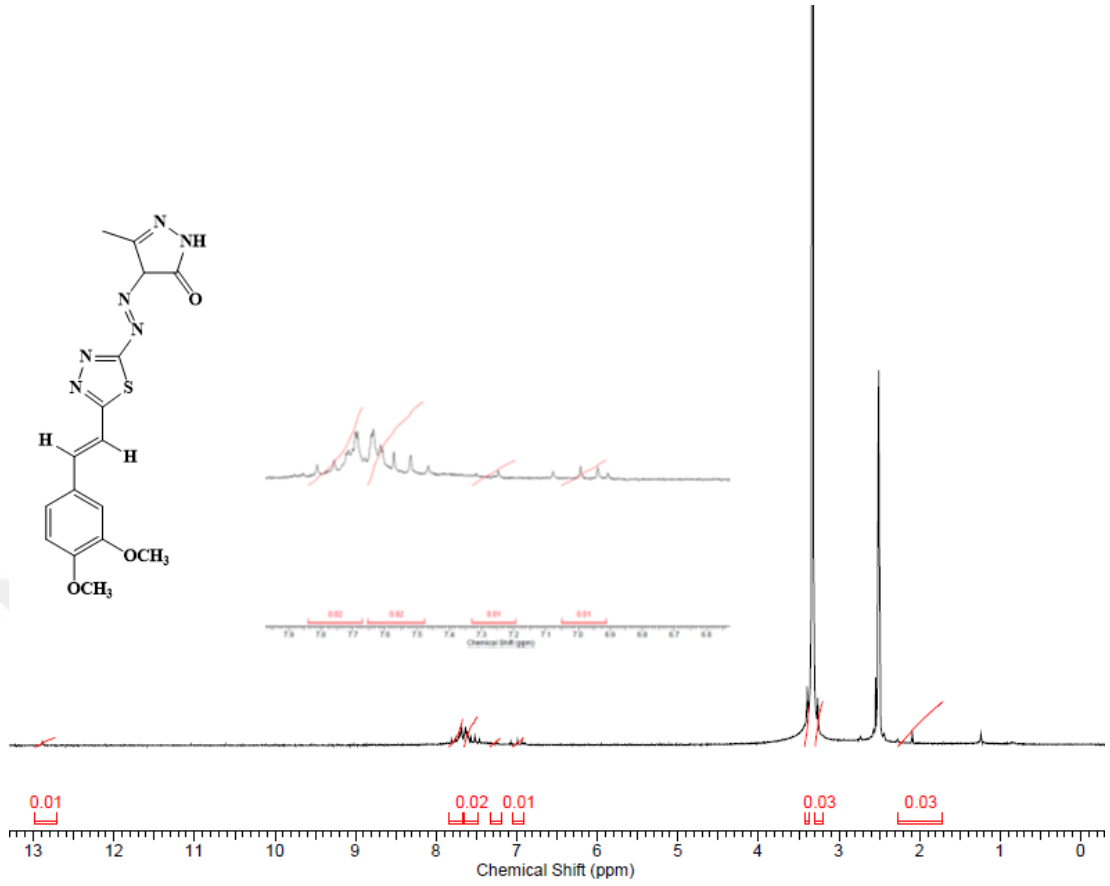
Şekil 4.26'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,55 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 3,79 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metoksi protonlarını (s, 3H *o*-OCH<sub>3</sub>), 3,83 ppm'deki singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metoksi protonlarını (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 6,98-7,44 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,59 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH), 12,61 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında -NH ve ½ proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.



Şekil 4.26 Bileşik 2f'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.7 4-((*E*)-(5-((*E*)-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2g)

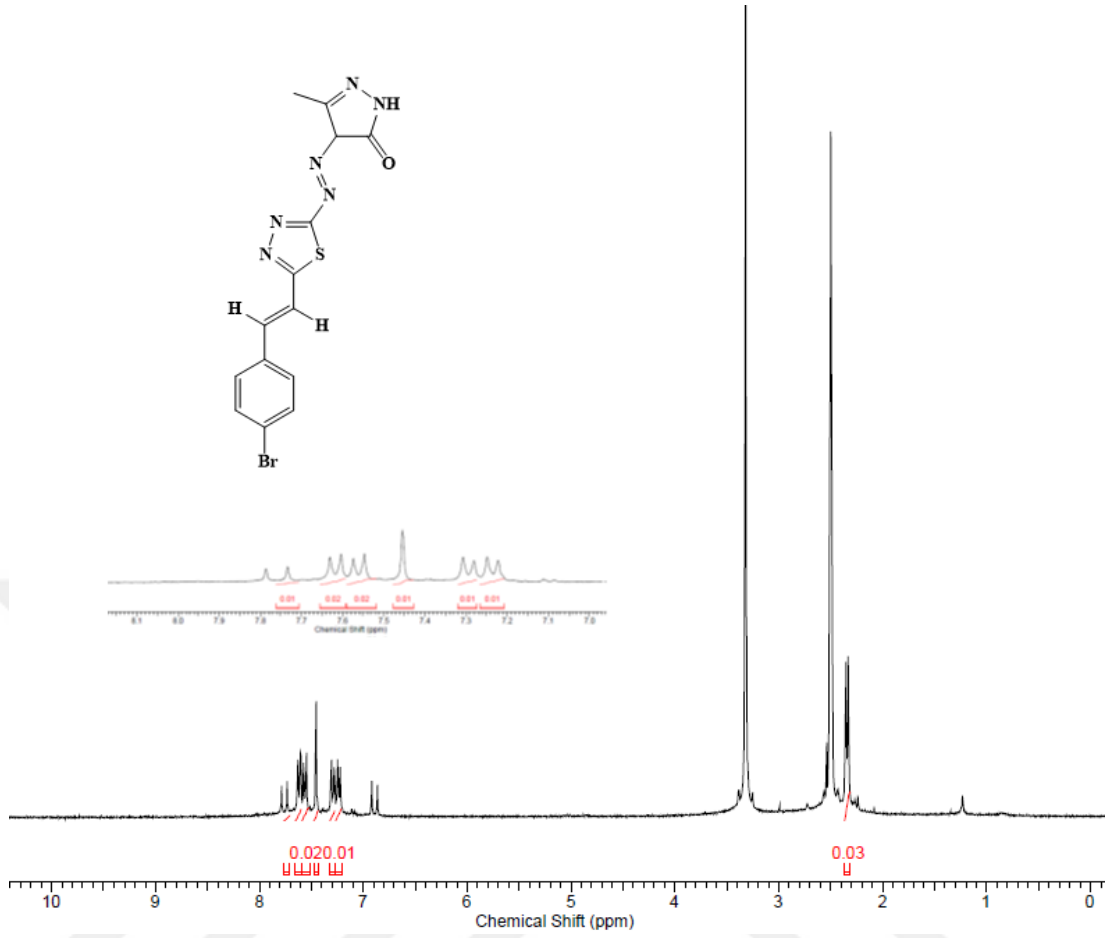
Şekil 4.27'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,56 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 3,25 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metoksi protonlarını (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 3,40 ppm'deki singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metoksi protonlarını (s, 3H *p*-OCH<sub>3</sub>), 6,91-7,65 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,76 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH), 12,85 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında -NH ve ½ proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.



Şekil 4.27 Bileşik 2g'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

#### 4.3.8 4-((*E*)-(5-((*E*)-4-bromostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2h)

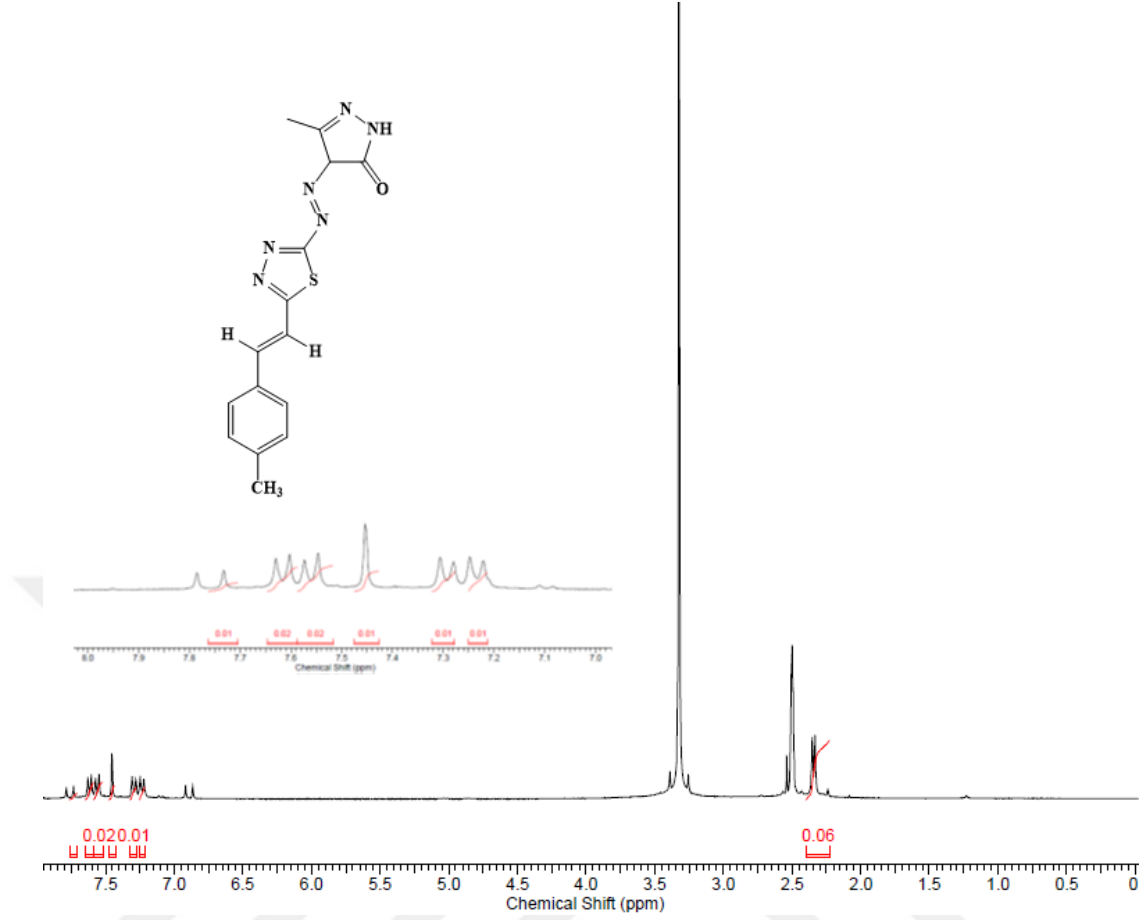
Şekil 4.28'da görüldüğü üzere molekülün  $\text{DMSO-d}_6$  içinde çözünmesiyle alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrum sonucuna göre; 2,34 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını ( $-\text{CH}_3$ ), 7,21-7,65 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları ( $\text{C-H}$ ), 7,74 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni ( $-\text{NH}$ ) göstermektedir.



Şekil 4.28 Bileşik 2h'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.9 5-Metil-4-((*E*)-(5-((*E*)-4-metilstilril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2i)

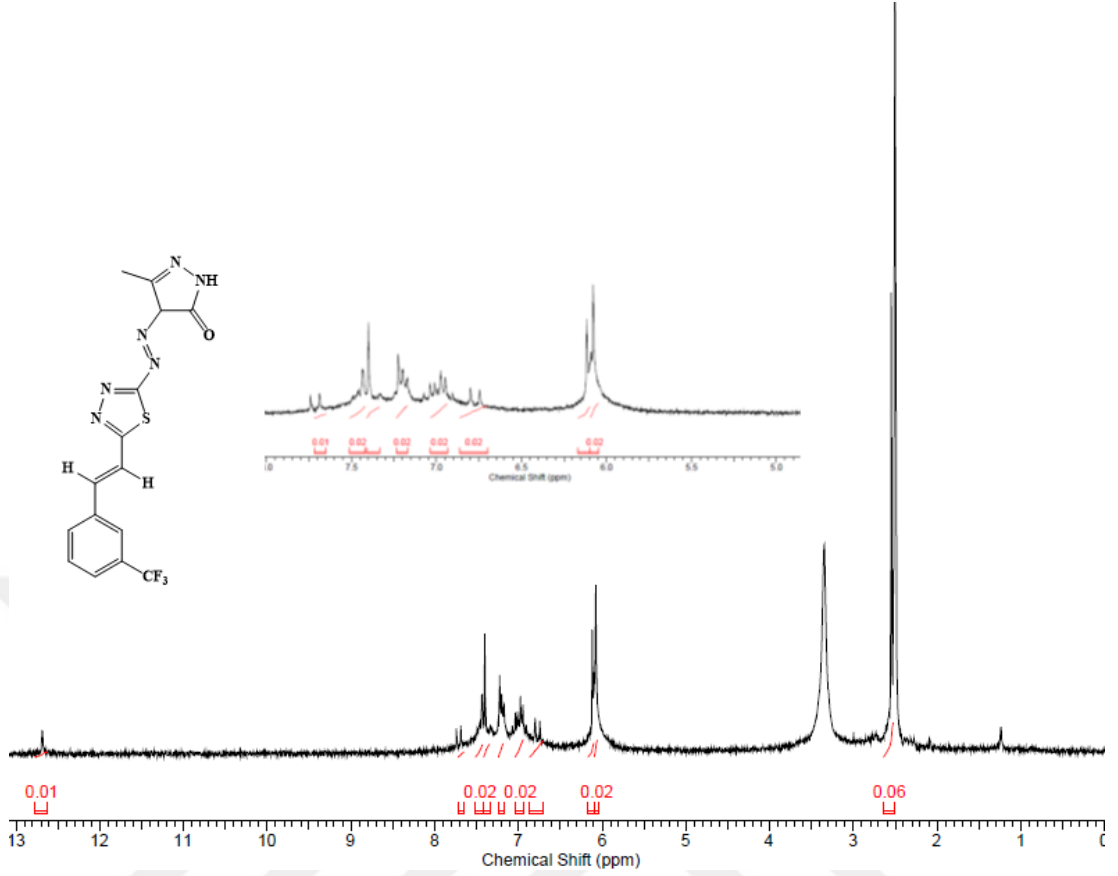
Şekil 4.29'da görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,31 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki fenil halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 2,40 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki pirazol halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 7,21-7,65 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,70 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH) göstermektedir.



Şekil 4.29 Bileşik 2i'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.10 5-Metil-4-((*E*)-(5-((*E*)-3-(triflorometil)stiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (2j)

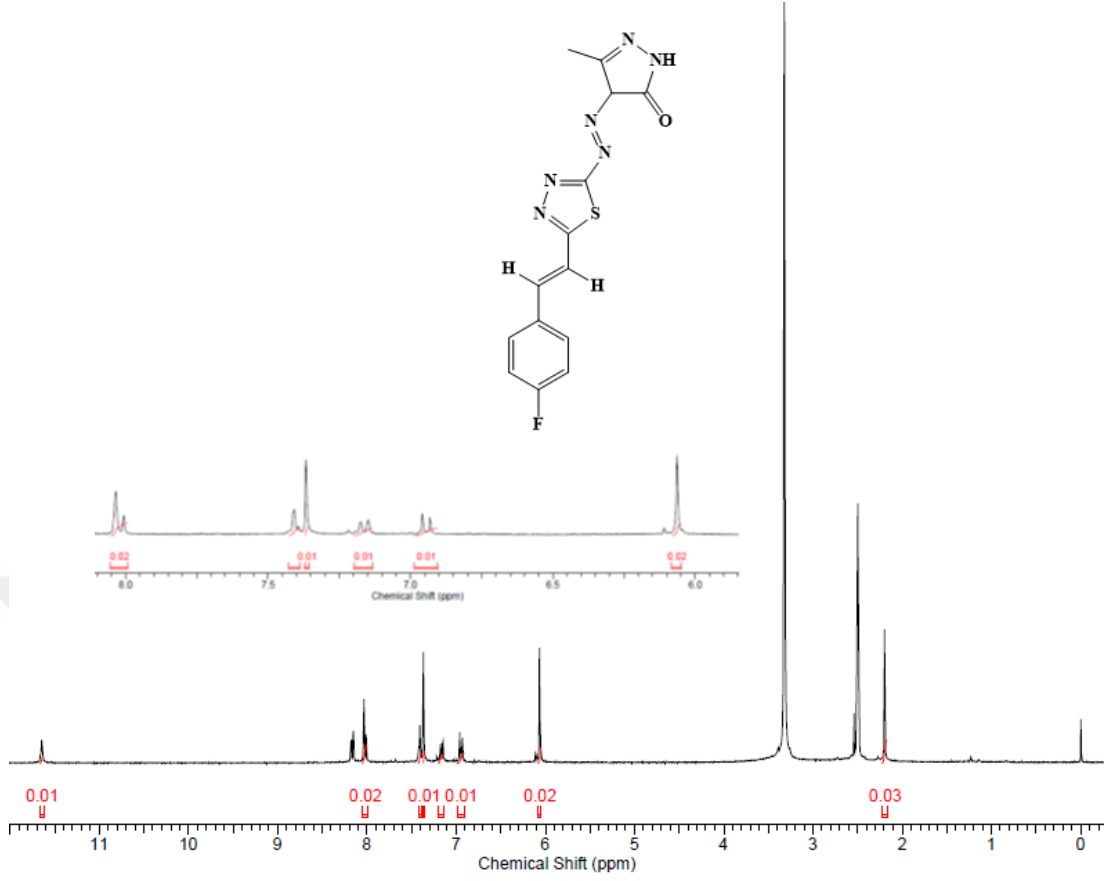
Şekil 4.30'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,58 ppm'de görülen singlet pik yapıdaki fenil halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 6,05-7,51 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 7,76 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH), 12,70 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında -NH ve ½ proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.



Şekil 4.30 Bileşik 2j'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.3.11 4-((*E*)-(5-((*E*)-4-florostiril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)diazenil)-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on sentezi (2k)

Şekil 4.31'de görüldüğü üzere molekülün DMSO-d<sub>6</sub> içinde çözünmesiyle alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonucuna göre; 2,20 ppm'deki singlet pik yapıdaki fenil halkasındaki metil protonlarını (-CH<sub>3</sub>), 6,05-7,43 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları (C-H), 8,02 ppm'deki geniş pik yapıdaki pirazol halkasındaki azota bağlı hidrojeni (-NH), 11,64 ppm'deki singlet pik hidroksil protonunu (O-H) göstermektedir. Bileşiklerin DMSO içinde keto-enol tautomerisi gösterdiğini düşünülmektedir. Bu sebeple integrasyon oranı olarak ½ proton oranında -NH ve ½ proton oranında -OH'e ait hidrojenler görülmektedir. Bileşiklerin tautomerleşmesine ait genel şekil Şekil 4.54'de verilmektedir.



Şekil 4.31 Bileşik 2k'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait <sup>1</sup>H-NMR sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait <sup>1</sup>H-NMR sonuçları <sup>1</sup>H NMR (δ, ppm, in DMSO-d<sub>6</sub>)

Compounds	δ Alifatik-H	δ Aromatik-H	δ X-H
	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm, DMSO-d <sub>6</sub> )		
<b>2a</b>	2,55 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,97-7,90 (7H, aromatik C-H)	7,95 (s, tautomerik -NH)
	3,92(s, 3H <i>o</i> -OCH <sub>3</sub> )		12,75 (s, tautomerik -OH)
<b>2b</b>	2,52 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,89-7,57 (7H, aromatik C-H)	7,76 (s, tautomerik -NH)
	3,83 (s, 3H <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> )		12,77 (s, tautomerik -OH)
<b>2c</b>	2,55 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,69-7,97 (7H, aromatik C-H)	8,13 (s, tautomerik -NH)
			13,11 (s, tautomerik -OH)
<b>2d</b>	2,45 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	7,66-8,31 (7H, aromatik C-H)	8,56 (s, tautomerik -NH)
			12,88 (s, tautomerik -OH)
<b>2e</b>	2,55 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	7,69-8,30 (7H, aromatik C-H)	8,33 (s, -NH)

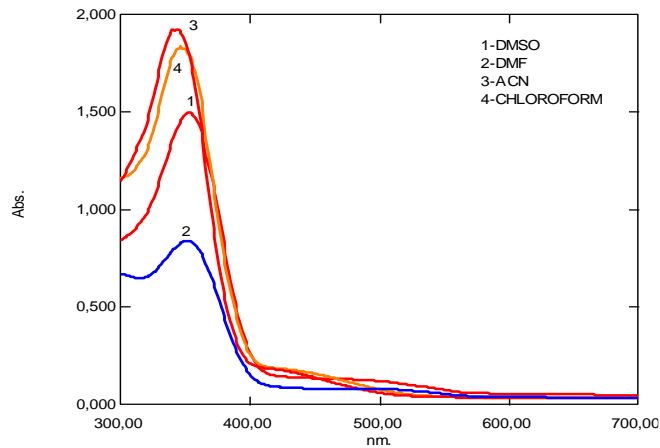
Tablo 4.3'ün devamı

Compounds	$\delta$ Alifatik-H	$\delta$ Aromatik-H	$\delta$ X-H
	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm, DMSO- $d_6$ )		
<b>2f</b>	2,55 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,98-7,44 (6H, aromatik C-H)	7,59 (s, tautomerik -NH)
	3,79 (s, 3H <i>o</i> -OCH <sub>3</sub> )		12,61 (s, tautomerik -OH)
	3,83 (s, 3H <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> )		
<b>2g</b>	2,56 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,91-7,65 (6H, aromatik C-H)	7,76 (s, tautomerik -NH)
	3,25 (s, 3H <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> )		12,85 (s, tautomerik -OH)
	3,40 (s, 3H <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> )		
<b>2h</b>	2,34 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	7,21-7,65 (7H, aromatik C-H)	7,74 (s, -NH)
<b>2i</b>	2,31 (s, 3H fenil -CH <sub>3</sub> )	7,21-7,65 (7H, aromatik C-H)	7,70 (s, -NH)
	2,40 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )		
<b>2j</b>	2,58 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,05-7,51 (7H, aromatik C-H)	7,76 (s, tautomerik -NH)
			12,70 (s, tautomerik -OH)
<b>2k</b>	2,20 (s, 3H pirazol -CH <sub>3</sub> )	6,05-7,43 (7H, aromatik C-H)	8,02 (s, tautomerik -NH)
			11,64 (s, tautomerik -OH)

#### 4.4 Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin 2 (a-k) DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform çözücülere içinde  $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında çözeltileri hazırlanmıştır. Aşağıda verilen grafiklerden UV-Vis. absorpsiyon spektrumlarından maksimum absorpsiyon noktaları ( $\lambda_{\text{max}}$ ) değerlendirilmiş ve çözücüler arasında görülen farklılıklar karşılaştırılmıştır.

Bileşik 2a'nın bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.32).

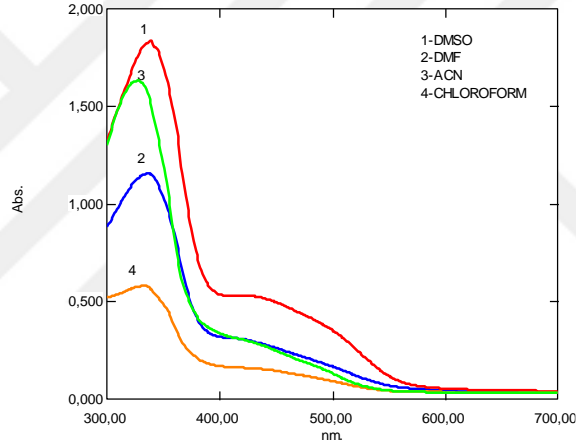


Şekil 4.32 Bileşik 2a'ya ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2a'ya ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO ve kloroform içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

Bileşik 2b'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.33).

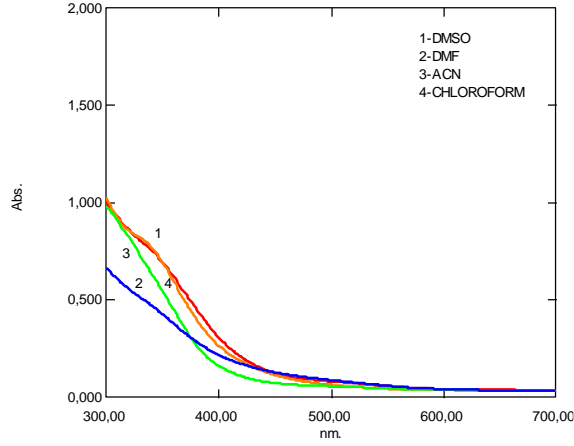


Şekil 4.33 Bileşik 2b'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2b'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO, DMF ve kloroform içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır

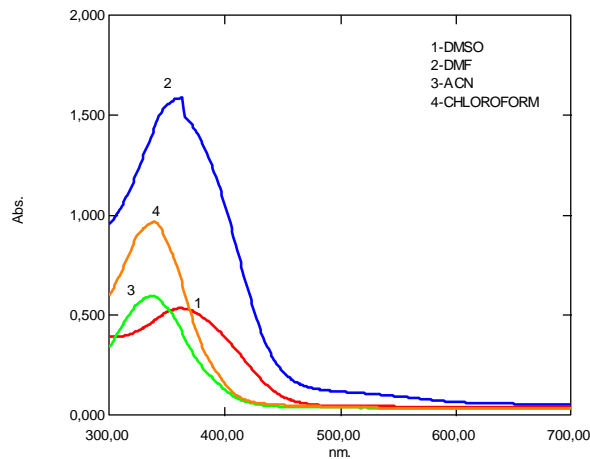
Bileşik 2c'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34 Bileşik 2c'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2c'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO, asetonitril ve kloroform içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır

Bileşik 2d'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.35).

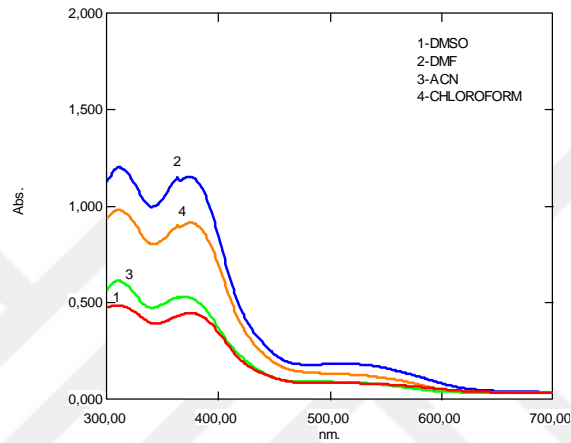


Şekil 4.35 Bileşik 2d'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2d'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO ve DMF

içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

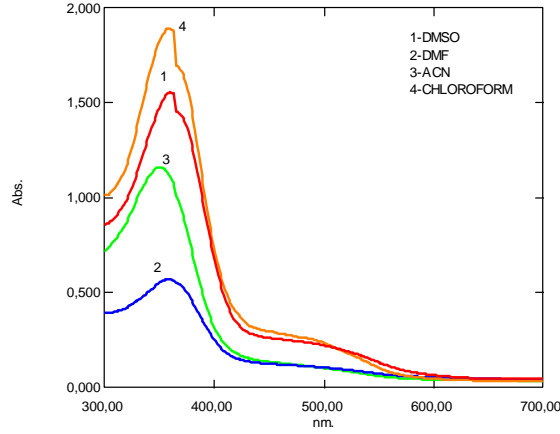
Bileşik 2e'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 Bileşik 2e'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2e'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde iki tepe noktası verdiği ve gözlenen maksimum dalga boylarının da birbirinden çok da farklı olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte hiçbir çözücü içinde bileşiğin omuz vermediği, bu sebeple bu çözücülerde yapının tek bir tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır

Bileşik 2f'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.37).

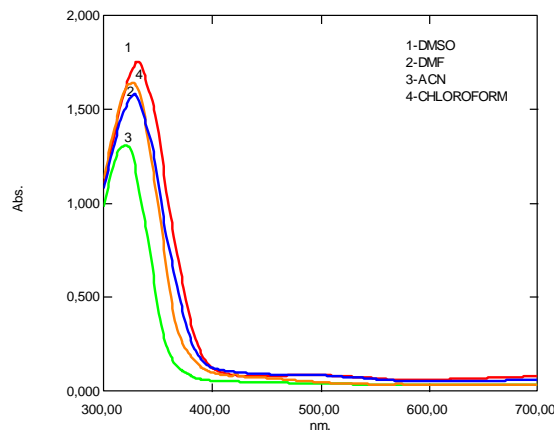


Şekil 4.37 Bileşik 2f'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2f'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO ve kloroform içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır.

Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

Bileşik 2g'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.38).

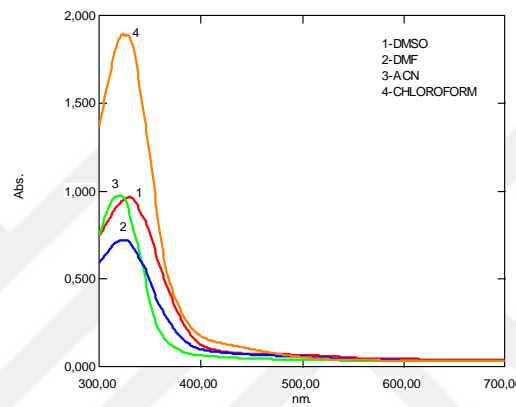


Şekil 4.38 Bileşik 2g'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2g'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO ve

kloroform içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücülerde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

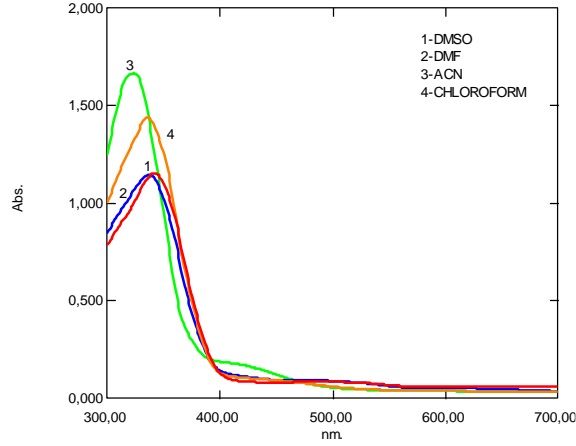
Bileşik 2h'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39 Bileşik 2h'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2h'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte hiçbir çözücü içinde bileşiğin omuz vermediği, bu sebeple bu çözücülerde yapının tek bir tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

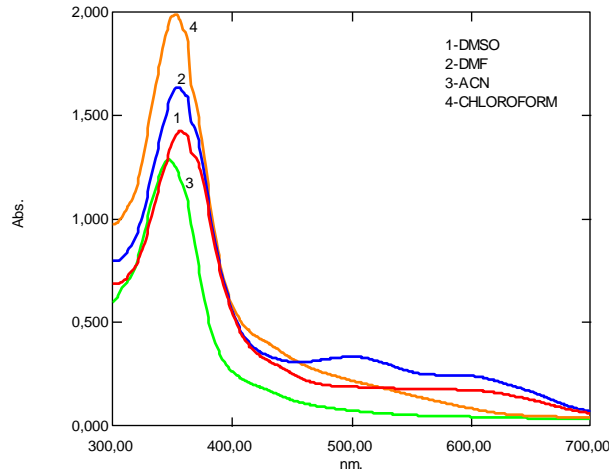
Bileşik 2i'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 Bileşik 2i'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2i'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte hiçbir çözücü içinde bileşiğin omuz vermediği, bu sebeple bu çözücülerde yapının tek bir tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

Bileşik 2j'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.41).

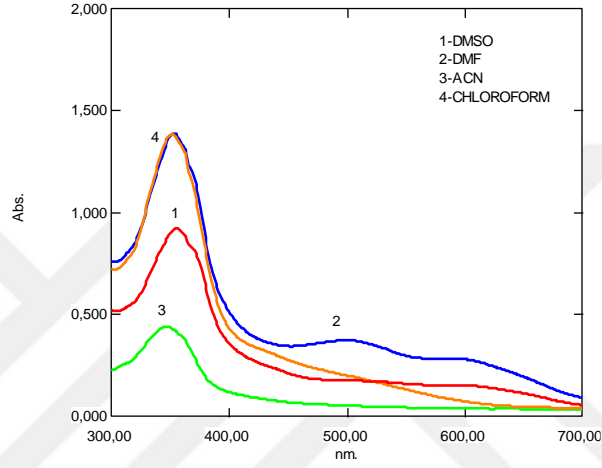


Şekil 4.41 Bileşik 2j'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2j'ye ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücüde yapının birden

fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

Bileşik 2k'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42 Bileşik 2k'ye ait farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafiği

Bileşik 2k'ya ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde; bileşiğin bütün çözücülerde tek bir absorpsiyon tepe noktası verdiği görülmüştür. Bununla birlikte DMSO ve DMF içinde bileşiğin uzun dalga boyunda omuz verdiği, bu sebeple bu çözücüde yapının birden fazla tautomerik formda olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan çözücüler artan dielektrik sabitlerine göre numaralandırılmıştır. Ancak elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere, çözücülerin artan dielektrik sabitleriyle maksimum dalga boyları arasında lineer bir artış ya da azalma bulunmamaktadır.

Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait UV-Vis. absorpsiyon sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir.

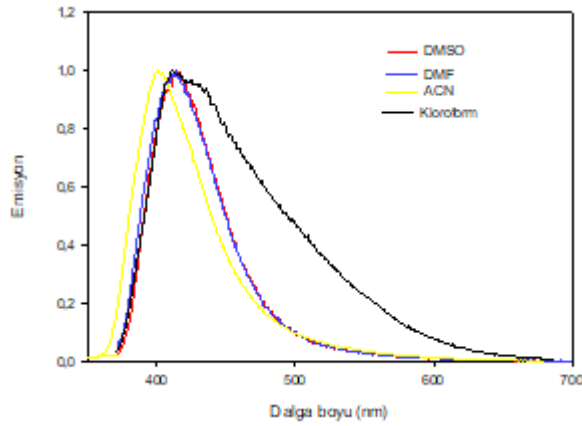
Tablo 4.4 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait UV-Vis. absorpsiyon sonuçları

Bileşik Adı	$\lambda(\text{nm})$			
	DMSO	DMF	Asetonitril	Kloroform
2a	353; 485 o	352	341	347; 438 o
2b	339; 425 o	337; 420 o	327	332; 438 o
2c	265; 341 o	362	262; 270; 292 o	275; 333 o
2d	364; 397 o	362; 373	338	339
2e	310; 376	312; 374	311; 371	311; 376
2f	360; 370 o	359	350	359; 485 o
2g	331; 346 o	328	321	327; 422; 530 o
2h	330	326	321	324
2i	342	337	324; 419	336
2j	358; 370 o	354; 501	347	353
2k	356; 370 o	353; 500 o	347	352

#### 4.5 Farklı Çözücülerdeki Emisyon Çalışmalarının Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin 2 (a-k) absorpsiyon için hazırlanan çözeltileri kullanılarak DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform çözücüleri içinde alınan ve aşağıda verilen grafiklerden emisyon spektrumlarından maksimum absorpsiyon noktaları değerlendirilmiş ve çözücüler arasında görülen farklılıklar karşılaştırılmıştır.

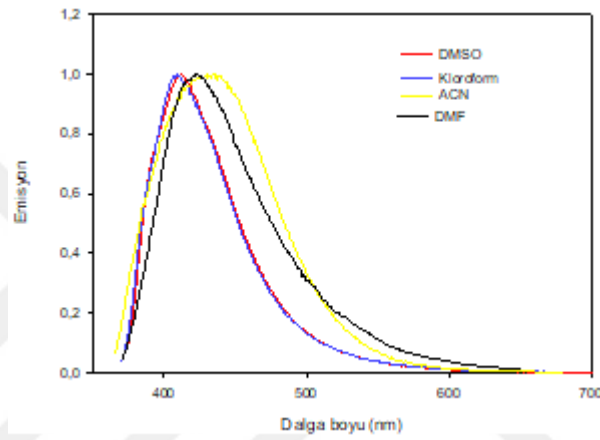
Bileşik 2a'nın bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 Bileşik 2a'ya ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2a'nın emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 58-64 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

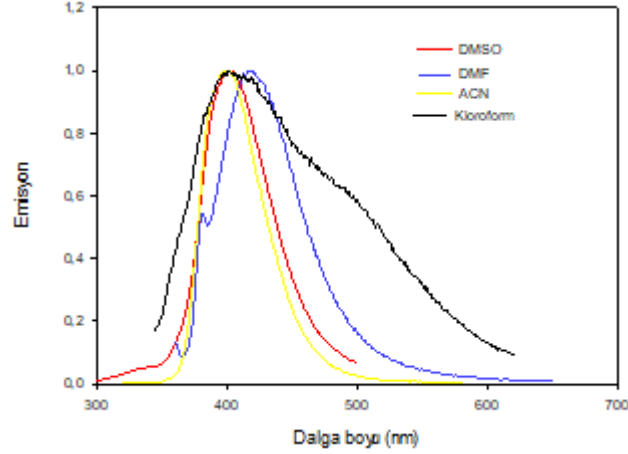
Bileşik 2b'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.44).



Şekil 4.44 Bileşik 2b'ye ait farklı çözümlerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2b'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 69-79 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise ACN çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

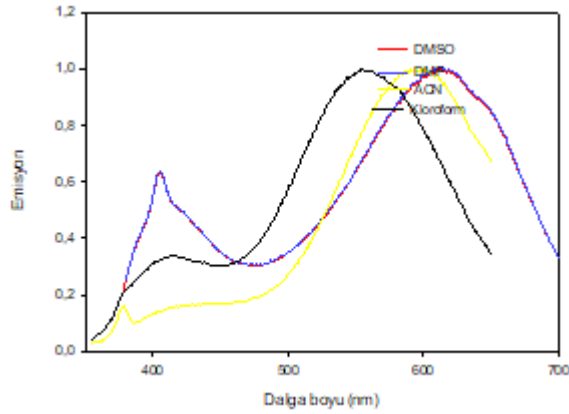
Bileşik 2c'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45 Bileşik 2c'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2c'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 56-133 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise ACN çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

Bileşik 2d'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.46).

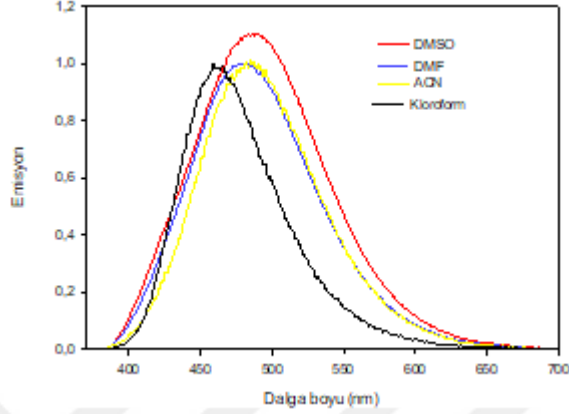


Şekil 4.46 Bileşik 2d'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2d'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği ve bileşiğin absorpsiyon grafiğine benzer şekilde iki farklı maksimum emisyon noktaları gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma

değerlerinin 20-238 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

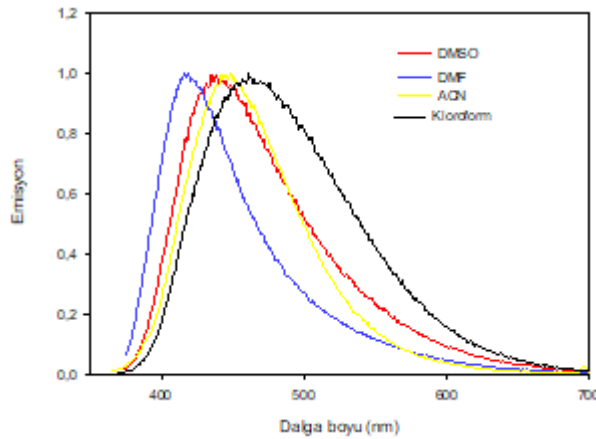
Bileşik 2e'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47 Bileşik 2e'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2e'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 181-114 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

Bileşik 2f'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.48).

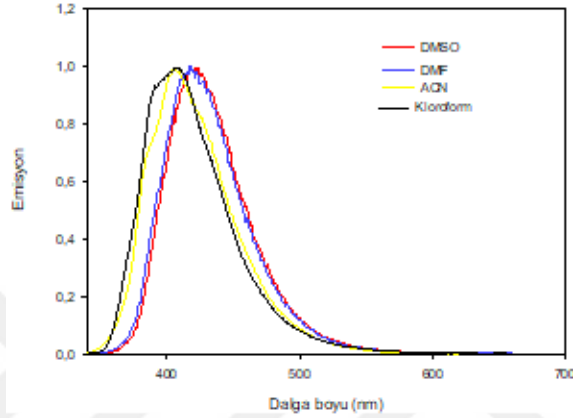


Şekil 4.48 Bileşik 2f'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2f'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca

bileşğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 171-99 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

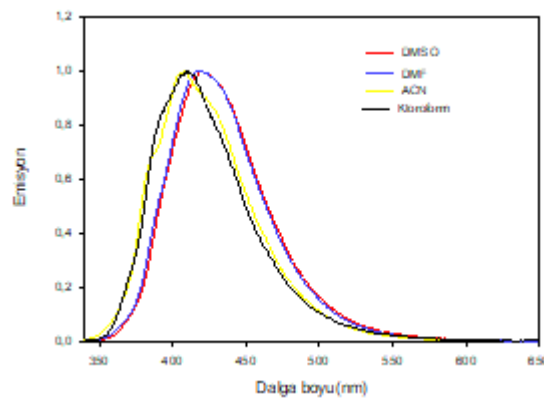
Bileşik 2g'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 Bileşik 2g'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2g'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca bileşğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 92-80 nm aralığında değiştiği, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

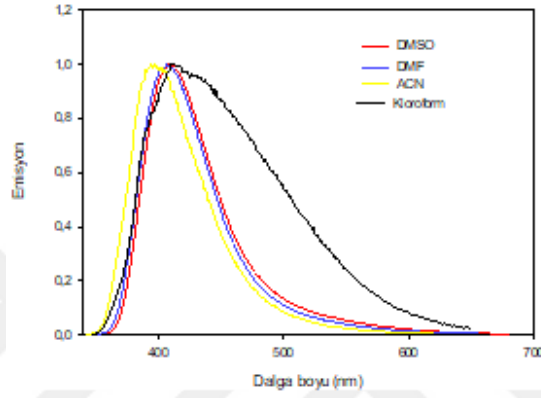
Bileşik 2h'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50 Bileşik 2h'ye ait farklı çözücülerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2h'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştii gözlenmiştir. Ayrıca bileşin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 92-86 nm aralığında değiştii, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

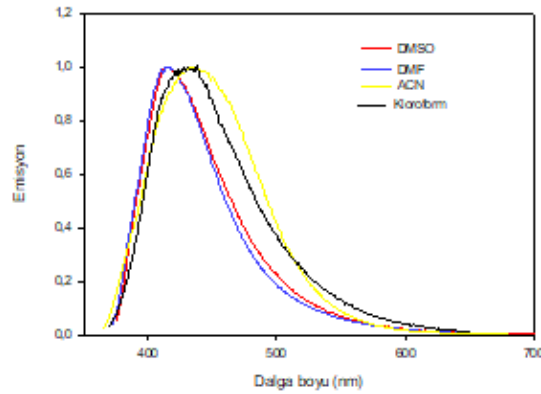
Bileşik 2i'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.51).



Şekil 4.51 Bileşik 2i'ye ait farklı çözümlerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2i'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştii gözlenmiştir. Ayrıca bileşin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 75-66 nm aralığında değiştii, en yüksek stokes kaymasının ise kloroform çözücüsü içinde gerçekleştiği görülmüştür.

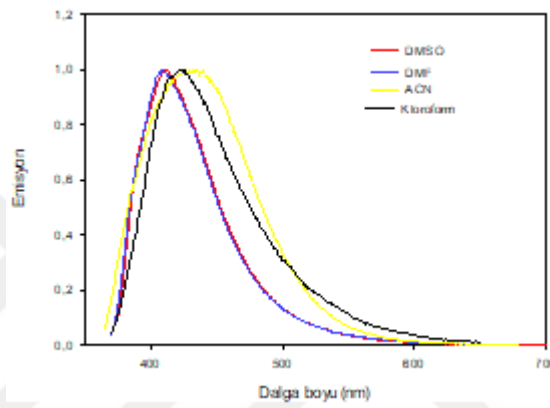
Bileşik 2j'nin bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 Bileşik 2j'ye ait farklı çözümlerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2j'nin emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştii gözlenmiştir. Ayrıca bileşiiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 86-57 nm aralığında değiştii, en yüksek stokes kaymasının ise ACN çözücüsü içinde gerçekteştii görülmüştür.

Bileşik 2k'nın bu çalışma kapsamında elde edilen grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 4.53).



Şekil 4.53 Bileşik 2k'ya ait farklı çözümlerdeki emisyon grafiği

Bileşik 2k'nın emisyon grafiğine bakıldığında; kullanılan çözümlerin dielektrik sabitleriyle maksimum emisyon dalga boylarının değiştii gözlenmiştir. Ayrıca bileşiiğin absorpsiyon maksimum dalga boylarıyla karşılaştırıldığında stokes kayma değerlerinin 89-56 nm aralığında değiştii, en yüksek stokes kaymasının ise DMF çözücüsü içinde gerçekteştii görülmüştür.

Sentez bileşiklerinin stokes kayma değerlerine bakıldığında; 2b, 2c, 2e, 2g, 2i, 2j ve 2k bileşiiği hariç diğer tüm bileşiklerde DMF çözücüsü içinde diğer çözümlere nazaran daha yüksek değerler görülmüştür. 2b, 2c, 2j ve 2k bileşikleri için ise stokes kayma değerlerinin en yüksek olduğu çözümlün ACN olduğu gözlenmiştir. Sadece 2g bileşiiği için bu değerin en yüksek olduğu çözümlü DMSO olurken, kloroform içinde en yüksek stokes kaymasının 2e bileşiiği olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bileşiklere ait maksimum emisyon dalga boylarına ait sonuçlar Tablo 4.5'de ve sentez bileşiklerine ait stokes kayma sonuçları Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.5 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait emisyon sonuçları

Bileşik Adı	$\lambda(\text{nm})$			
	DMSO	DMF	Asetonitril	Kloroform
2a	416	416	404	405
2b	414	414	406	401
2c	405	418	403	423
2d	404; 611	461; 611	358; 599	421; 554
2e	490	492	487	492
2f	530	530	449	461
2g	423	418	406	407
2h	420	418	408	410
2i	408	407	397	411
2j	415	414	433	427
2k	412	409	436	428

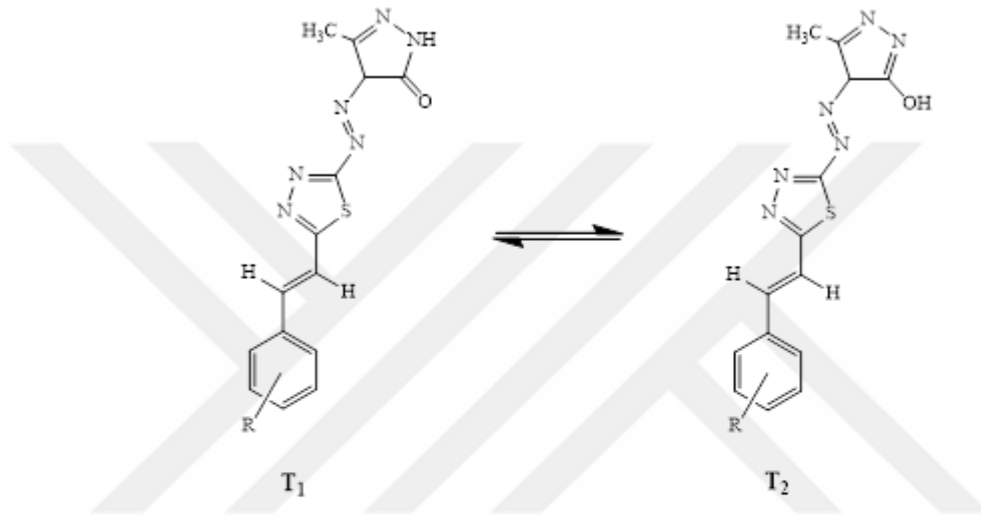
Tablo 4.6 Sentezlenen 2 (a-k) bileşiklerine ait stokes kayma sonuçları

Bileşik Adı	$\lambda(\text{nm})$			
	DMSO	DMF	Asetonitril	Kloroform
2a	63	64	63	58
2b	75	77	79	69
2c	64	56	133	90
2d	40	99; 238	20	82
2e	114	118	116	181; 116
2f	170	171	99	102
2g	92	90	85	80
2h	90	92	87	86
2i	66	70	73	75
2j	57	60	86	74
2k	56	56	89	76

#### 4.6 Sentezlenen Bileşiklerin Tautomerik Formlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 2(a-k) bileşiklerinin DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına bakıldığında; 2e, 2h ve 2i bileşikleri hariç tüm bileşiklerde hem –NH hem de –OH protonuna ait integrasyon değerleri görülmüştür. Bu sebeple bu bileşiklerin çözücü içerisinde hem keto (T1) hem de enol (T2) tautomerik formunda olduğu düşünülmektedir. Ayrıca DMSO çözücü içinde UV-Vis. absorpsiyon spektrumları da incelendiğinde yine 2e, 2h ve 2i bileşikleri hariç tüm bileşiklerde omuzlanma

görünmekte, bu da yapının bu bileşiklerde birden fazla tautomerik formda olduğunu desteklemektedir. Bunun dışında bileşiklerin FT-IR sonuçları değerlendirildiğinde; 2b ve 2k bileşiklerinde karbonil gerilme titreşimlerine ait bandın olmayıp, hidroksil bandlarının görünmesi de; katı halde 2b ve 2k bileşiklerinin enol (T2) formunda bulunduğunu, diğerlerinin ise katı halde keto (T1) formunda bulunduğunu göstermektedir. Bileşiklerin muhtemel tautomerik yapıları Şekil 4.54'de gösterilmiştir.



R:

2a= 2-OCH<sub>3</sub>

2b= 3-OCH<sub>3</sub>

2c= 2-NO<sub>2</sub>

2d= 3-NO<sub>2</sub>

2e= 4-OCH<sub>3</sub>

2f= 2,5-OCH<sub>3</sub>

2g= 3,4-OCH<sub>3</sub>

2h= 4-Br

2i= 4-CH<sub>3</sub>

2j= 2,5-CF<sub>3</sub>

2k= 4-F

Şekil 4.54 Sentezlenen bileşiklerin muhtemel tautomer yapıları

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında; elde edilen onbir farklı 1,3,4-tiyadiazol halkası içeren azo boyarmadde sentezlemek için; öncelik onbir farklı sinnamik asit türevi tiyosemikarbazitle reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen 1 (a-k) bileşikleri daha sonra diazolama yöntemi kullanılarak 3-metil-5-pirazolon bileşiği ile kenetlenerek hedef bileşikleri 2 (a-k) yüksek verimle sentezlenmiştir. İki aşamalı sentez reaksiyonlarının ardından bileşikler DMSO-Su karışımından kristallendirilmiş ve böylece maddelerin saflaştırılması sağlanmıştır. Yapı tayini için FT-IR ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, akabinde bileşiklerin eş zamanlı absorpsiyon ve emisyon özellikleri araştırılmış ve kullanılan farklı çözücüler içinde bu özellikler karşılaştırılmıştır.

Elde edilen gerek spektroskopik sonuçlar, gerekse absorpsiyon ve emisyon sonuçları tezde amaçlanan bileşiklerin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Ayrıca absorpsiyon ve emisyon sonuçları arasındaki stokes kayma değerlerinin sentez bileşiklerinin floresans özelliği olduğunu göstermiştir. Bu sebeple nihai ürünlerin OLED teknolojisi ve sensör uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyelinin olduğunu göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- Alireza Aliabadi,; 1,3,4-Thiadiazole Based Anticancer Agents, & Anti-Cancer Agents in Med. Chem. 2016, 16, 1301. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- Amer, Z., & Al-tamimi, E. O. (2022). *Synthesis and Characterization of New 1, 3, 4-Thiadiazole Derivatives Containing Azo Group from Acid Hydrazide and Studying Their Antioxidant Activity*. 6, 604–611.
- Benkhaya, Said, M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., & El Harfi, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic envions. *Heliyon*, 5(11), e02711.
- Chen, R., Yang, X., Tian, H., & Sun, L. (2007). Tetrahydroquinoline dyes with different spacers for organic dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2–3), 295–300.
- Chung, K.-T. (2016). Accepted Manuscript Accepted Manuscript Azo Dyes and Human Health: A Review. *Environ. Sci. Health Care*, 34, 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
- Collier, S. W., Storm, J. E., & Bronaugh, R. L. (1993). Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 118(1), 73–79.
- Derkowska-Zielinska, B., Skowronski, L., Biitseva, A., Grabowski, A., Naparty, M. K., Smokal, V., Kysil, A., & Krupka, O. (2017). Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. *Applied Surface Science*, 421, 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.080>
- Derkowska-Zielinska, B., Skowronski, L., Kozlowski, T., Smokal, V., Kysil, A., Biitseva, A., & Krupka, O. (2015). Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. *Optical Materials*, 49, 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.001>
- Derkowska-Zielinska, Beata, Matczyszyn, K., Dudek, M., Samoc, M., Czaplicki, R., Kaczmarek-Kedziera, A., Smokal, V., Biitseva, A., & Krupka, O. (2019). All-Optical Poling and Two-Photon Absorption in Heterocyclic Azo Dyes with Different Side Groups. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(1), 725–734. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10621>
- Ehret, A., Stuhl, L., & Spitler, M. T. (2001). Spectral sensitization of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes. *The Journal of*

*Physical Chemistry B*, 105(41), 9960–9965.

- Gür, M. (2019). Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of New 1,3, Thiadiazoles Derived from Azo Dyes. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56(3), 980–987. <https://doi.org/10.1002/jhet.3480>
- Gür, M., Muğlu, H., Çavuş, M. S., Güder, A., Sayiner, H. S., & Kandemirli, F. (2017). Synthesis, characterization, quantum chemical calculations and evaluation of antioxidant properties of 1,3,4-thiadiazole derivatives including 2- and 3-methoxy cinnamic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1134(2017), 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.041>
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments. *Dyes and Pigments*, 31–45.
- Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Sugihara, H., & Arakawa, H. (2003). Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(2), 597–606.
- Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Yoshihara, T., Murai, M., Kurashige, M., Ito, S., Shinpo, A., & Suga, S. (2005). Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*, 15(2), 246–252.
- He, J., Wu, W., Hua, J., Jiang, Y., Qu, S., Li, J., Long, Y., & Tian, H. (2011). Bithiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open circuit voltage performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21(16), 6054–6062.
- Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., & Uchida, S. (2004). High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39), 12218–12219.
- Jackson, C. M. (2017). Emil Fischer and the “art of chemical experimentation.” *History of Science*, 55(1), 86–120.
- Khudhur, S. D., & Ibraheem, T. K. (2021). Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Some New Azo Compounds Derived from 1, 3, 4-thiadiazole Ring. *International Journal of Drug Delivery Technology*, 11(4), 1367–1371. <https://doi.org/10.25258/ijddt.11.4.41>
- Kim, S., Choi, H., Kim, D., Song, K., Kang, S. O., & Ko, J. (2007). Novel conjugated organic dyes containing bis-dimethylfluorenyl amino phenyl thiophene for efficient solar cell. *Tetrahedron*, 63(37), 9206–9212.
- Koumura, N., Wang, Z.-S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., & Hara, K. (2006). Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14256–14257.
- Kudelko, A., Olesiejuk, M., Luczynski, M., Swiatkowski, M., Sieranski, T., &

- Kruszynski, R. (2020). 1,3,4-Thiadiazole-Containing Azo Dyes: Synthesis, Spectroscopic Properties and Molecular Structure. *Molecules*, 25(12).
- Leriche, G., Budin, G., Brino, L., & Wagner, A. (2010). *Optimization of the azobenzene scaffold for reductive cleavage by dithionite; development of an azobenzene cleavable linker for proteomic applications*. Wiley Online Library.
- Lipskikh, O. I., Korotkova, E. I., Khristunova, Y. P., Barek, J., & Kratochvil, B. (2018). Sensors for voltammetric determination of food azo dyes-A critical review. *Electrochimica Acta*, 260, 974–985.
- Mahmood, A., Tahir, M. H., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G., & Al-Assiri, M. S. (2015). Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A quantum chemical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1066, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.020>
- Maliyappa, M. R., Keshavayya, J., Mallikarjuna, N. M., & Pushpavathi, I. (2020). Novel substituted aniline based heterocyclic dispersed azo dyes coupling with 5-methyl-2-(6-methyl-1, 3-benzothiazol-2-yl)-2, 4-dihydro-3H-pyrazol-3-one: Synthesis, structural, computational and biological studies. *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127576. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127576>
- McLaren, K. (1983). *colour science of dyes and pigments*. A. Hilger.
- Mulliken, S. P. (1916). *A Method for the identification of pure organic compounds by a systematic analytical procedure based on physical properties and chemical reactions... v. 2, 1916* (Vol. 2). J. Wiley & sons, Incorporated.
- Omer, N., Guang, S., Zhao, G., & Xu, H. (2018). Preparation and Properties of Water-Soluble Fluorescent Multifunction Nanohybrid Probes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, 3(3), 1.
- Peters, R. H. (1975). *Textile Chemistry: Vol. IH. The physical chemistry of dyeing*.
- Porobić, S. J., Božić, B., Dramićanin, M. D., Vitnik, V., Vitnik, Ž., Marinović-Cincović, M., & Mijin, D. (2020). Absorption and fluorescence spectral properties of azo dyes based on 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: Solvent and substituent effects. *Dyes and Pigments*, 175, 108139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108139>
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., & Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1–3), 13–27.
- Salomons, B., Sigmond, J., & Terpstra, M. (1992). *Immunoassay: A survey of patents, patent applications and other literature 1980-1991*. CRC Press.
- Sandhya, S. (2010). Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: role of azoreductase. *Biodegradation of Azo Dyes*, 39–57.
- Shah, M. (2014). Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture

- between physico-chemical & microbiological process. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2(5), 231–242.
- Shankarling, G. S., Deshmukh, P. P., & Joglekar, A. R. (2017). Process intensification in azo dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3302–3308.
- Shore, J. (1995). Dyeing with reactive dyes. *Cellulosics Dyeing*, 189–245.
- Şener, N. & Çavuş, M. (2023). Synthesis and Analysis of Some Azo Dyes Obtained from Benzothiazole by Density Functional Theory. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, 18(2), 181-194.
- Şener, N., Mohammed, H. J. A., Yerlikaya, S., Celik Altunoglu, Y., Gür, M., Baloglu, M. C., & Şener, İ. (2018). Anticancer, antimicrobial, and DNA protection analysis of novel 2,4-dihydroxyquinoline dyes. *Dyes and Pigments*, 157, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.040>
- Şener, N., Özkınalı, S., Gür, M., Zurnacı, M., Şener, İ. & Çavuş, M. (2023). Comparison of Absorption-Emission Properties of New Azo Dyes and New Schiff Bases from Benzimidazole Derivative 1, 3, 4-Thiadiazole and Theoretical Calculation by DFT Method. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences*, 9(1), 33-45.
- Towns, A. D. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. In *Dyes and Pigments* (Vol. 42, Issue 1, pp. 3–28). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00005-4)
- Tsybulsky, D. A., Kvach, M. V., Stepanova, I. A., Korshun, V. A. & Shmanai, V. V. (2012). 4', 5'-Dichloro-2', 7'-dimethoxy-5 (6)-carboxyfluorescein (JOE): synthesis and spectral properties of oligonucleotide conjugates. *The Journal of Organic Chemistry*, 77(2), 977–984.
- Vinodkumar, Keshavayya, J., Pushpavathi, I., Keerthikumar, C. T., Maliyappa, M. R., & Ravi, B. N. (2020). Synthesis, characterization, computational and biological studies of nitrothiazole incorporated heterocyclic azo dyes. *Structural Chemistry*, 31, 1317–1329.
- Wang, Z.-S., Li, F.-Y. & Huang, C.-H. (2000). Highly efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films with styryl benzothiazolium propylsulfonate. *Chemical Communications*, 20, 2063–2064.
- Wu, W., Yang, J., Hua, J., Tang, J., Zhang, L., Long, Y., & Tian, H. (2010). Efficient and stable dye-sensitized solar cells based on phenothiazine sensitizers with thiophene units. *Journal of Materials Chemistry*, 20(9), 1772–1779.
- Xie, K., Gao, A., Li, C., & Li, M. (2014). Highly water-soluble and pH-sensitive *and Actuators B: Chemical*, 204, 167–174.
- Zhao, R., Tan, C., Xie, Y., Gao, C., Liu, H., & Jiang, Y. (2011). One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. *Tetrahedron Letters*, 52(29), 3805–3809.

Zhao, X.-L., Qian, H.-F. & Huang, W. (2018). Construction of benzothiazole/pyridone based bi-heterocyclic dyes and their NiII and CuII complexes. *Dyes and Pigments*, 149, 796–803.

Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N. & Kruger, H. G. (2018b). Introduction and Importance of Synthetic Organic Dyes. *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815647-6.00001-7>

Ziarani, G., Moradi, R., Lashgari, N. & Kruger, H. G. (2018). *Metal-free synthetic organic dyes*. Elsevier.

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.

