

m-Süstitüeli Monoazo Boyarmaddeler: Sentez, Karakterizasyon ve Absorpsiyon Özellikleri

Tuğçe TÜRKMEN¹, Barış SEZGİN¹, Tahir TILKI¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 19.08.2021, Kabul / Accepted: 29.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Azo boyarmadde,
Kenetleme reaksiyonu,
Azo-hidrazon tautomerisi

Özet: Azo boyarmaddelerin; boyama güçlerinin yüksek, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilmeleri, oldukça geniş bir renk skalasına sahip olmaları ve çeşitli özelliklerinin olması, bu maddeleri diğer organik bileşiklerden üstün kılmaktadır. Aromatik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddeler, güçlü boyama kuvvetine sahip olmakta, çok parlak ve daha batokromik etkiye sahip, özellikle turuncu-sarı boyama aralığında fazla yüksek ışık ve ağarma gibi kendine has özellikler göstermektedir. Çalışmamızda bu amaçla *m*-süstitüeli karboksilik asit ve dioksan iskeletli monoazo boyarmaddelerin elde edilmesi ve daha batokromik renklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için diazolan bazı *m*-süstitüeli aromatik aminlerin, 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 2,2-dimetil 1,3-dioksan-4,6-dion ile azo kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV-Vis ve ¹H-NMR gibi spektroskopik metotlar ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerinde çözücünün etkisi incelemek amacıyla 5 farklı çözücü içerisinde absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma ile literatüre yeni moleküller kazandırılarak, boyarmadde endüstrisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

m-Substituted Monoazo Dyes: Synthesis, Characterization and Absorption Properties

Keywords

Azo dye,
Coupling reaction,
Azo-hydrazone tautomerism

Abstract: Azo dyes have high dyeing power, can be synthesized from cheap starting materials, have a wide color range and have various properties, which makes them superior to other organic compounds. Azo dyes synthesized with aromatic amines have strong dyeing strength, have a very bright and more bathochromic effect, show unique properties such as high light and bleaching, especially in the orange-yellow dyeing range. In our study, it was aimed to obtain monoazo dyes with *m*-substituted carboxylic acid and dioxane core and to synthesize more red shifting dyes. For this purpose, azo coupling reaction of some *m*-substituted aromatic amines diazotized with 2,4-dihydroxy benzoic acid and 2,2-dimethyl 1,3-dioxane-4,6-dione was performed. The structures of the compounds were characterized by spectroscopic methods such as FT-IR, UV-Vis and ¹H-NMR. In addition, absorption properties in different solvents were investigated in order to examine the effect of solvent on the absorption spectra of the synthesized compounds. It is thought that this study will contribute to the dyestuff industry by introducing new molecules to the literature.

1. Giriş

Azo boyarmaddeler, moleküler bağlamda azo grubu (-N=N-) ile karakterize edilir ve boyarmaddeler arasında oldukça önemli bir yer tutar. Bu kromofordaki azot atomları, sp² hibritizasyonu yaparak komşu karbon atomları ile bağ yapar [1, 2]. Azo bileşikleri; boyalar, pigmentler ve gelişmiş malzemeler alanlarında çok önemlidir. Bununla birlikte, çok yönlülüğü nedeniyle birçok alanda uygulanırlar. En yaygın kullanımları tekstil

endüstrisinde olmakla birlikte, aynı zamanda gıda, kozmetik, baskı, ilaç endüstrilerinde, renkli plastiklerde, sıvı kristal teknolojilerinde, polimerlerde, biyomedikal çalışmalarda ve organik sentezde ileri uygulamalar için kullanılmaktadırlar. Ayrıca azo bileşiklerinin DNA, RNA ve protein sentezi, azot fiksasyonu, kanser oluşumu gibi birçok mekanizmayı inhibe ettiği de bilinmektedir [3-5]. Kimyasal sensörler, LCD renk filtreleri, tekstil boyaları, redoks enzimleri için kromoforik substrat, optik polimerler, lazerler, doğrusal olmayan optik ve

*İlgili yazar: tahirtilki@sdu.edu.tr

fotovoltaik üretim, ilaç, kozmetik, gıda ve organik sentez gibi daha birçok özel uygulamada başarıyla kullanılmaktadır [6-9]. Azo bileşikleri literatürde güçlü tıbbi değere sahip antimikrobiyal, antikanser, antiparaziter, analjezik, antioksidan gibi farmakolojik aktiviteler göstermektedir [10-16]. Monoazo boyar maddeler dispers boyar maddelerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Dispers boyarmaddeler hidrofobik karakterli, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyarları antrakinon boyarlarının yerini almıştır. Antrakinon türevi yüzeyde eşit dağılan boyarmaddelerin boyama kuvvetlerinin az olması, üretiminde fazla aşama gerektirmeleri ve cıva kullanımı gibi ekonomik açıdan zararları vardır. Bu sebeplerden ötürü monoazo tipi boyarmaddelere artan ilgi gün geçtikçe devam etmektedir [17]. Aromatik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddeler, güçlü boyama kuvvetine sahip olmakta, çok parlak ve daha batokromik etkiye sahip, özellikle turuncu-sarı boyama aralığında fazla yüksek ışık ve ağarma gibi kendine has özellikler göstermektedir [18, 19]. Azo boyaların rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili kromoforlar ve oksokromlar tarafından belirlenir. Boyaların rengi ve polaritesi, azo grubuna bağlı aromatik süstitüentlerle ilişkilidir [20-22]. Çalışmamızda bu amaçla m-süstitüeli karboksilik asit ve dioksan iskeletli monoazo boyarmaddelerin elde edilmesi ve benzer bileşiklere göre daha batokromik renklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için diazolan bazı m-süstitüeli aromatik aminlerin, 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 2,2-dimetil 1,3-dioksan-4,6-dion ile azo kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yapıları, ¹H-NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans) ve FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerinde çözücünün etkisi incelemek amacıyla 5 farklı çözücü içerisinde absorpsiyon özellikleri UV-Vis (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi) ile araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

3-aminopiridin, 3-bromoanilin, m-toluidin, 2,4-dihidroksibenzoik asit, 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum hidroksit, dimetil sülfoksit, dimetil formamid, HOAc, CHCl₃, MeOH temin edilerek yeterli saflıkta kullanılmıştır. ¹H-NMR analizleri için Bruker-SpectrospinAvance DPX 400 Ultra-Shield cihazı, FT-IR analizleri için Shimadzu IR Prestige-21 Fourier cihazı kullanıldı. UV-Vis spektrumları, Shimadzu UV-1601 cihazı ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının belirlenebilmesi için Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazı kullanıldı.

2.2. Kimyasal sentez

2.2.1. 2,4-dihidroksi-5-(piridin-3-ildiazenil) benzoik asit (3a) bileşiğinin sentezi

3-aminopiridin (0,01 mol, 0,94 gram) bileşiği üzerine 3,08 mL HCl eklendi ve bir miktar suda çözünerek tuz-buz karışımının üstüne konuldu. Üzerine 0,72 gram NaNO₂ 'nin sulu çözeltisi sıcaklık sabit tutularak (0-(-5°C)) yavaşça eklenip diazonyum tuzu oluşturuldu. Farklı bir tuz-buz ortamında kenetlenme bileşeni olarak kullanılan 2,4-dihidroksibenzoik asit (0,01 mol, 1,54 gram) üzerine 1 gram NaOH' in sudaki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen diazonyum tuzu, hazırlanan kenetlenme bileşeninin üzerine sıcaklık 0°C üzerine çıkmadan yavaş yavaş eklenip 3 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan karışım suyla çöktürüldü, süzülme soğuk suyla yıkanıp vakum altında kurutuldu. **Verim:** %80; **E.N:** 188-190°C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₂H₉N₃O₄=259,22g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.77 (s, OH), 8.70 (s, OH), 8.40 (s, Ar-H), 8.28 (s, Ar-H), 7.90 (d, J ≈ 7.01 Hz, Ar-H), 7.83 (d, J ≈ 8.0 Hz, Ar-H), 7.46 (s, Ar-H), 7.38 (s, Ar-H), 5.89 (s, COOH). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(O-H): 3433 cm⁻¹; (C-H): 3034 cm⁻¹; (N=N): 1484 cm⁻¹; (C=O): 1621 cm⁻¹.

2.2.2. 2,2-dimetil-5-(2-(piridin-3-il) hidrazon)-1,3-dioksan-4,6-dion (5a) bileşiğinin sentezi

2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %30; **E.N:** 172-174°C; **Renk:** sarı; **MA:** C₁₁H₁₁N₃O₄=249,22g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.27 (s, N-H), 8.91 (s, Ar-H), 8.48 (d, J ≈ 4.1 Hz, Ar-H), 8.04 (d, J ≈ 8.1 Hz, Ar-H), 7.52 (dd, J ≈ 7.9, 4.6 Hz, Ar-H), 1.77 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3136 cm⁻¹; (N-H): 1738 cm⁻¹; (C=O): 1525 cm⁻¹; (C=N): 1684 cm⁻¹; (-CH₃): 1401 cm⁻¹.

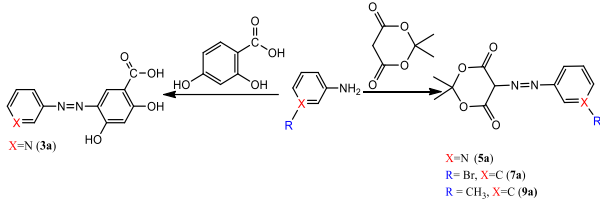
2.2.3. 25-(2-(3-bromofenil) hidrazon)-2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion (7a) bileşiğinin sentezi

2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %55; **E.N:** 154-156°C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₂H₁₁BrN₂O₄=327,13g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.15 (s, N-H), 7.85 (t, J ≈ 1.8 Hz, Ar-H), 7.67 - 7.63 (m, Ar-H), 7.42 (dd, J ≈ 12.7, 7.3 Hz, 2Ar-H), 1.72 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3154 cm⁻¹; (N-H): 1767 cm⁻¹; (C-H): 3136 cm⁻¹; (C=O): 1531 cm⁻¹; (C=N): 1690 cm⁻¹; (-CH₃): 1266 cm⁻¹.

2.2.4. 2,2-dimetil-5-(2-(m-tolil) hidrazon)-1,3-dioksan-4,6-dion (9a) bileşiğinin sentezi

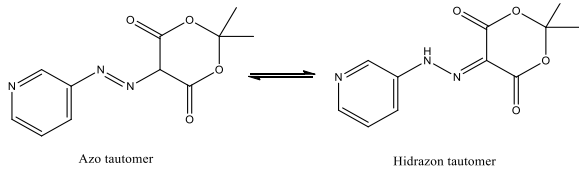
2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %44; **E.N:** 113-115 °C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₃H₁₄N₂O₄=262,26g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.26 (s, N-H), 7.46 - 7.39 (m, 2Ar-H), 7.31 (dd, J ≈ 14.2, 6.3 Hz, Ar-H), 7.08 (d, J ≈ 7.4 Hz, Ar-H), 2.32 (s, 3H, CH₃), 1.71 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3142 cm⁻¹; (N-H): 1725 cm⁻¹; (C-H): 3136

cm⁻¹; (C=O): 1531 cm⁻¹; (C=N): 1678 cm⁻¹; (-CH₃): 1384 cm⁻¹.

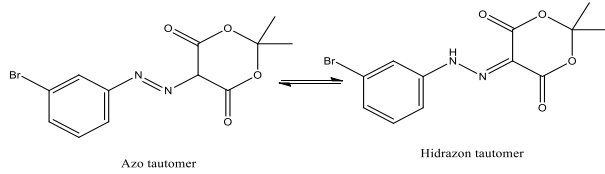


Şekil 1. Moleküllerin sentez şeması

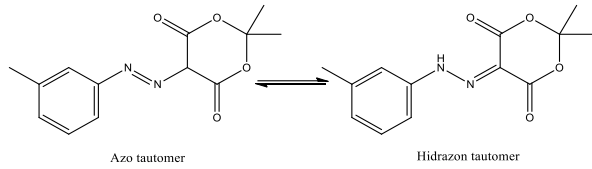
Tautomeri, birbirine ve eski formuna dönebilen bileşiklerin denge halinde bulunmasıdır. Molekülün yapısında en az bir çift bağ ve bir protonun göçüşü ile tautomerleşme meydana gelir [23]. Sentezlenen bileşiklerinin olası azo-hidrazon tautomer formları Şekil 2 - 4'de verilmiştir.



Şekil 2. 5a bileşiğinin azo-hidrazon tautomeri



Şekil 3. 7a bileşiğinin azo-hidrazon tautomeri

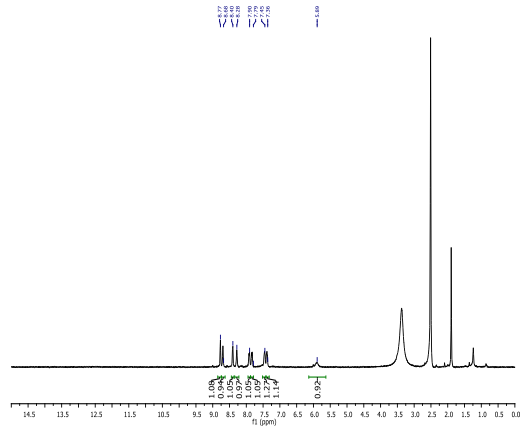


Şekil 4. 9a bileşiğinin azo-hidrazon tautomeri

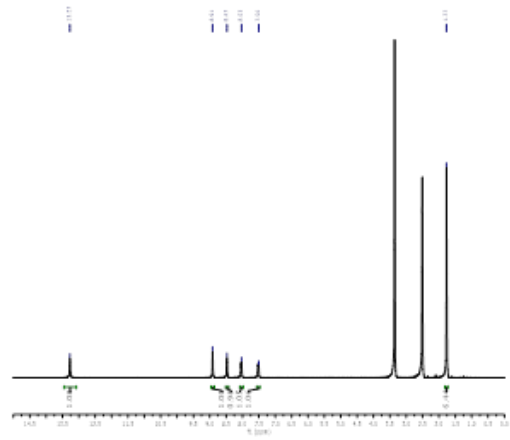
3. Bulgular

3a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=8.77 ppm ve δ=8.70 ppm'de hidroksil gruplarına ait pik, δ=8.4-δ=7.38 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=5.89 ppm'de karboksilik asit protonuna ait bir pik görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 3a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir.

5a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.27 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=8.91-δ=7.52 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=1.77 ppm'de iki metil grubundaki altı proton görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 5a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 6'de verilmiştir.

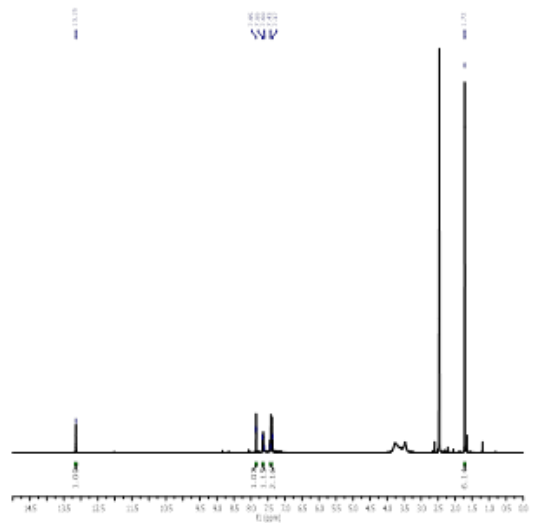


Şekil 5. Bileşik 3a'nın ¹H-NMR spektrumu



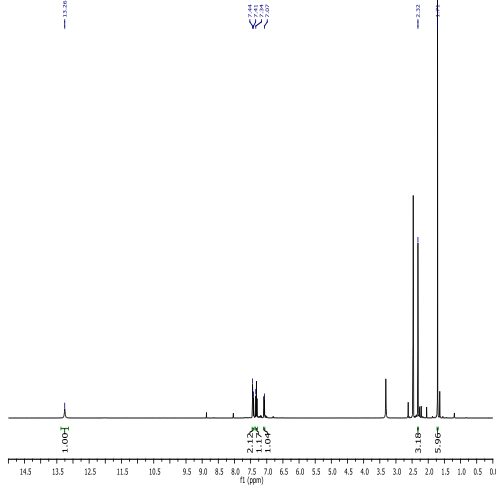
Şekil 6. Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spektrumu

7a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.15 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=7.85 ppm-δ=7.42 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=1.72 ppm'de iki metil grubundaki altı proton görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 7a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir.



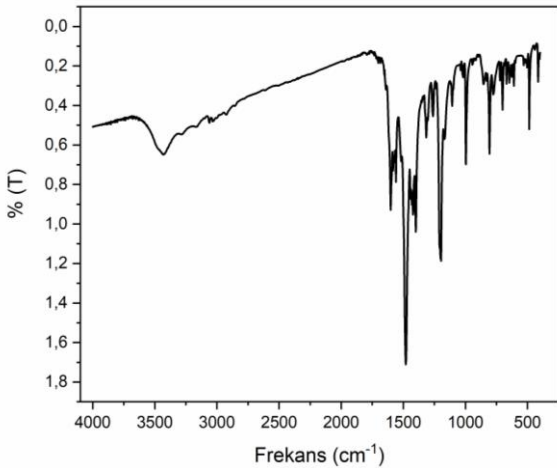
Şekil 7. Bileşik 7a'nın ¹H-NMR spektrumu

9a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.26 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=7.46 ppm- δ=7.08 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler, δ=2.32 ppm'de aromatik halkaya bağlı bir metil grubuna ait üç proton ve δ=1.71 ppm'de alifatik halkaya bağlı iki metil grubuna ait altı proton görülmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu **Şekil 8'**de verilmiştir.



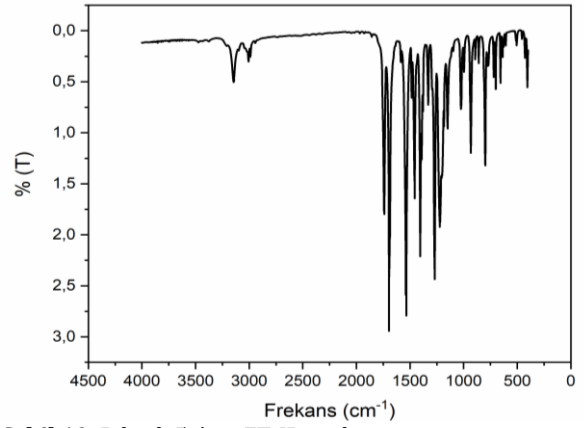
Şekil 8. Bileşik 9a'nın ¹H-NMR spektrumu

3a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3433 cm⁻¹'de aromatik halkadaki O-H, 3034 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1621 cm⁻¹'de aromatik halkadaki HO-C=O, 1484 cm⁻¹'deki bant ise -N=N- gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 9'**da verilmiştir.



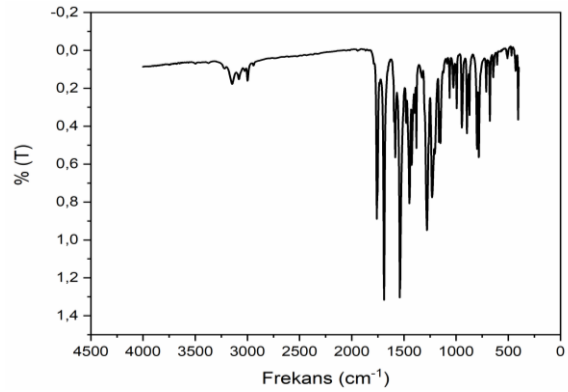
Şekil 9. Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu

5a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3136 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1738 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1684 cm⁻¹'de -C=N- ve 1525 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1401 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **5a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 10'**de verilmiştir.



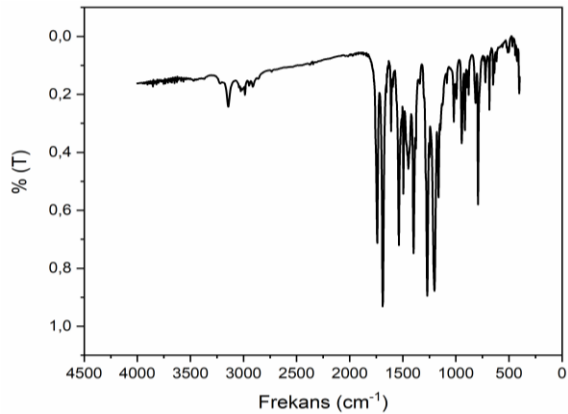
Şekil 10. Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu

7a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3154 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1767 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1690 cm⁻¹'de -C=N- ve 1531 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1266 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **7a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 11'**de verilmiştir.



Şekil 11. Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu

9a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3142 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1725 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1678 cm⁻¹'de -C=N- ve 1531 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1384 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 12'**de verilmiştir.



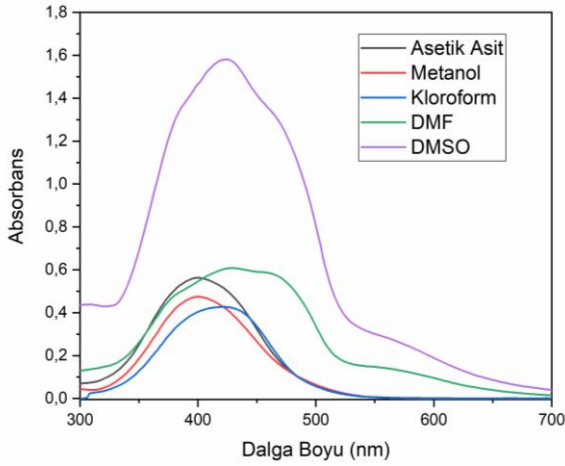
Şekil 12. Bileşik 9a'nın FT-IR spektrumu

Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrum verileri **Tablo 1**'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı seçilmiş FT-IR spektrum değerleri

	V _{Ar-H}	V _{Alif-H}	V _{N=N}	V _{N-H}	V _{C=O}
3a	3034	-	1484	-	1600
5a	3136	1401	-	1536	1690
7a	3154	1266	-	1543	1684
9a	3142	1384	-	1531	1631

Bileşik **3a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF'nin λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, MeOH ve HOAc ise CHCl₃ 'a göre daha hipsokromik kayma, DMF ve DMSO'da ise CHCl₃ 'a göre daha batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **3a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 13**'de verilmiştir.

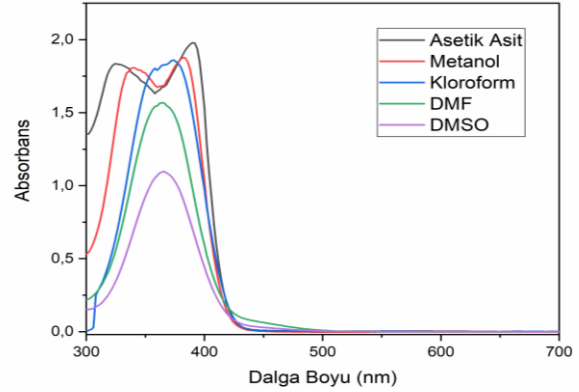


Şekil 13. Bileşik 3a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

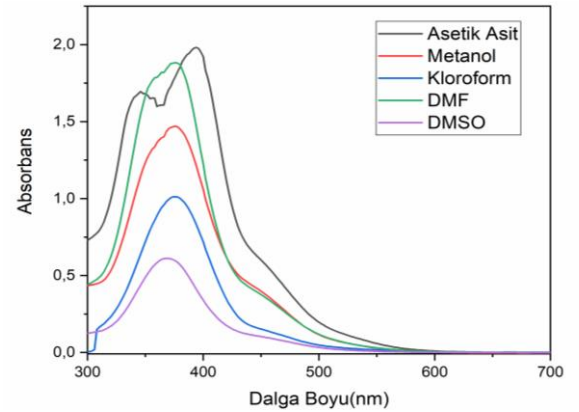
Bileşik **5a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan MeOH ve HOAc içerisindeki spektrumunda çift maksimum gözlemlenirken DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. HOAc, DMSO, MeOH, CHCl₃ ve DMF'nin birinci λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, MeOH, DMF, DMSO ve HOAc ise CHCl₃ 'a göre hipsokromik kayma göstermektedir. İkinci λ_{mak} verileri incelendiğinde MeOH ve HOAc içindeki soğurma ve çözücü maksimumları CHCl₃ 'a göre batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **5a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 14**'de verilmiştir.

Bileşik **7a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc içerisindeki spektrumunda çift maksimum gözlemlenirken DMSO, CHCl₃, DMF ve MeOH içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. CHCl₃, DMSO, MeOH, HOAc ve DMF'nin ilk λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve

çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, DMSO, HOAc, MeOH ve DMF ise CHCl₃'a göre hipsokromik kayma göstermektedir. İkinci λ_{mak} verileri incelendiğinde HOAc içindeki soğurma ve çözücü maksimumları CHCl₃ 'a göre batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **7a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 15**'de verilmiştir.



Şekil 14. Bileşik 5a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları



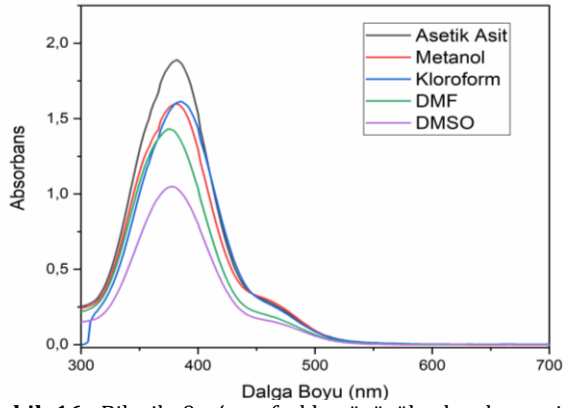
Şekil 15. Bileşik 7a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

Bileşik **9a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumunda bir tane maksimum gözlenmektedir. DMSO, HOAc, MeOH, CHCl₃ ve DMF'nin ilk λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının pek fazla değişmediği gözlemlenirken, DMSO, DMF, HOAc ve MeOH, CHCl₃ 'a göre daha hipsokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 16**'da verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis spektrum verileri **Tablo 2**'de verilmiştir.

Tablo 2. Bileşiklerin farklı çözücülerdeki dalga boylarının değişimi (nm)

	HOAc	MeOH	CHCl ₃	DMF	DMSO
3a	397	399	420	438	423
5a	324-390	339-381	366	362	365
7a	344-393	373	376	374	370
9a	381	382	387	376	378



Şekil 16. Bileşik 9a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spekturumları

4. Tartışma ve Sonuç

3a ve **5a** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde **3a** bileşiğinin **5a** bileşiğine göre daha yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Dioksan iskeletine sahip bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, bu bileşiklerin hidrazon formunda olduğu belirlendi. Aynı zamanda FT-IR ile gerçekleştirilen karakterizasyonda **3a** bileşiğine ait N=N çifte bağ titreşimi gözlemlenirken **5a**, **7a** ve **9a** bileşiklerine ait N-H gerilme titreşimleri gözlemlendi. FT-IR spektrumları, bu bileşiklerin hidrazon formunda olduğunu doğrulamaktadır.

Farklı çözücülerde hazırlanan bileşiklerin UV-Vis spektrumları CHCl_3 'a göre incelendiğinde polariteden dolayı **3a** bileşiğinde kırmızıya kayma (batokromik etki), **9a** bileşiğinde maviye kayma (hipsokromik etki) gözlemlenmiştir. **5a** ve **7a** bileşiklerinde ise birinci maksimumda maviye kayma (hipsokromik etki) gözlemlenirken ikinci maksimumlarda kırmızıya kayma (batokromik etki), gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerde gözlemlendiğimiz çift maksimumlar iki tautomerik formun bir arada bulunduğunu göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin boyama gücü daha iyi olan ve uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan hidrazon formu bu çalışmada kararlı form olarak öne çıkmıştır. Bu çalışma ile, literatüre ve boyarmadde endüstrisine yeni boyarmaddeler kazandırılmış olup sentezlenen bu boyarmaddelerin yeni çalışmalara zemin hazırlayarak biyolojik aktivite çalışmalarında kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için gerekli maddi destek için Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (FYL-2019-6937) teşekkür ederim.

Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi

geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Bakan, E. 2015. Pirazol türevi yeni dispers disazo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik ve haslık özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 229s, Denizli.
- [2] Ertan, N. 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 44(1), 41-48.
- [3] Lin, T.H., Tsai, Y.T., Zheng, W. 2009. Photoalignment effect in a liquid-crystal film doped with nanoparticles and azo-dye. *Applied Physics Letters*, 94, 201114.
- [4] Şener, İ., Şener, N., Gür, M. 2018. Synthesis, structural analysis, and absorption properties of disperse benzothiazol-derivative mono-azo dyes. *Journal of Molecular Structure*, 12-17.
- [5] Badea, M., Olar, R., Cristurean, E., Marinescu, D., Emandi A., Budrugaec, P. 2004. Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes: part 2. New azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77(3), 815-824.
- [6] Derkowska-Zielinska, B., Gondek, E., Pokladko-Kowar, M., Kaczmarek-Kedziera, A., Kysil, A., Lakshminarayana, G., Krupka O. 2020. Photovoltaic cells with various azo dyes as components of the active layer. *Solar Energy*, 203, 19-24.
- [7] Derkowska-Zielinska, B., 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*, 123, 725-734.
- [8] Derkowska-Zielinska, B., Szmigiel, D., Kysil, A., Krupka, O., Kozanecka-Szmigiel A. 2020. Photoresponsive behavior of heterocyclic azo polymers with various functional groups. *Journal of Physical Chemistry*, 124, 939-944.
- [9] Unnisa, A., Abouzied, S.A., Baratam, A., Lakshmi, K.N.V.C., Hussain, T., Kunduru, R.D., Banu, H., Fatima, S.B., Hussian, A., Selvarajan, K.K. 2020. Design, synthesis, characterization, computational study and *in-vitro* antioxidant and anti-inflammatory activities of few novel 6-aryl substituted pyrimidine azo dyes. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8638-8649.
- [10] Altaf, A.A., Shahzad, A., Gul, Z., Rasool, N., Badshah, A., Lal, B. 2015. A review on the

- medicinal importance of pyridine derivatives. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 1(1), 1-11.
- [11] Chaubey, A., Pandeya, S.N. 2011. Pyridine a versatile nucleuse in pharmaceutical field. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 4(4), 5-8.
- [12] Fadda, A.A., Berghot, M.A., Amer, F.A., Badawy, D.S., Bayoumy, N.M. 2012. Full paper synthesis and antioxidant and antitumor activity of novel pyridine. *Archiv Der Pharmazie*, 345(5), 378-385.
- [13] Hamada, Y. 2018. Role of pyridines in medicinal chemistry and design of BACE1 inhibitors possessing a pyridine scaffold. In *Pyridine*, Chapter 2, 9-26.
- [14] Li, Q., Zhang, C., Tan, W., Gu, G., Guo, Z. 2017. Novel amino-pyridine functionalized chitosan quaternary ammonium derivatives: Design. *Molecules*, 22(1), 156.
- [15] Mallesha, L., Karthik, C. S., Kumar, C., Mallu, P. 2016. Synthesis, antioxidant and antihemolytic activities of (4-nitrobenzylidene)-pyridin-3-ylmethyl amine. *Chemical Science Review and Letters*, 5(18), 183-190.
- [16] Sezgin, B., Tilki, T., Dede, B., Atay, Karabacak, Ç. 2020. Comparative in vitro and DFT antioxidant studies of phenolic group substituted pyridine-based azo derivatives. *Journal of Biomoleculer Structure and Dynamics*, 1-12.
- [17] Zollinger, H. 1990. *Color chemistry: Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. Colour Chemistry. 2nd VCH, Weinheim, New York.
- [18] Karıcı, F. 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. *Coloration Technology*, 121, 275-282.
- [19] Karabacak, Ç. 2011. Pirazol halkası içeren bazı yeni disazo boyarmaddelerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 163s. Isparta.
- [20] Başer, İ., İnancı, Y. 1990. *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul.
- [21] Basan, S., İmren, D., Yüce, S. 2001. *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [22] Bayram, S. (2014). *Reaktif azo boyarmaddelerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyon dekolizasyon reaksiyonlarının kinetik incelemesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 124s, İstanbul.
- [23] Karabulut. S., 2011. *Düz zincirli imitlerin sentezi, imitlerin ve 1,3-dikarbonil bileşiklerinin tautomer oranlarının deneysel ve hesapsal olarak incelenmesi*. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 122s, Balıkesir.