

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ARİL/HETARİL AZO BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2026

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ARİL/HETARİL AZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehtap YAKUT

Bu tez çalışmasında, teknolojik açıdan önemli potansiyele sahip benzo[c]sinnolin ve bifenil yapıları içeren yeni heteroazo boyarmaddelerin ve hibrit spiropiran türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve spektral özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında üç farklı grup bileşik serisi sentezlenmiştir. İlk grupta, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin türevi bis-fenilazo bileşikler (3a-c); ikinci grupta bifenil ve benzo[c]sinnolin köprülü bis-spiropiran türevleri (1e-4e); üçüncü grupta ise aromatik amin türevli mono/bis-azo bileşikler (3f-4h) hazırlanmıştır. Sentezlenen yeni moleküllerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR ve HR-MS teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin solvatokromik, halokromik (asit-baz) ve fotokromik özellikleri incelenmiştir. Bis-fenilazo türevlerinde (1. Grup), molekül içi hidrojen bağının (3b) fotokararlılığı artırdığı, sterik engelli türevlerin (3c) ise ışık etkisiyle foto-tautomerizm gösterdiği tespit edilmiştir. Bis-spiropiran türevlerinin (1e, 2e)(2. Grup), fotokromik özellik sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen benzo[c]sinnolin türevlerinin (3, 3f) elektropolimerizasyonu ile elde edilen iletken polimerlerin (P1 ve P2), düşük optik bant aralığına ve yüksek renklendirme verimliliğine sahip olduğu, dolayısıyla elektrokromik cihaz için kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Şubat 2026, 167 sayfa

Anahtar Kelimeler: Heteroazo boyarmaddeler, Benzo[c]sinnolin, Spiropiran, Fotokromizm, Solvatokromizm, Elektrokromik Polimerler

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF ARYL/HETARYL AZO COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF REACTIONS

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Asst. Prof. Dr. Mehtap YAKUT

In this thesis, the synthesis, characterization, and investigation of the spectral properties of novel heteroazo dyes and hybrid spiropyran derivatives incorporating technologically significant benzo[c]cinnoline and biphenyl frameworks were carried out.

Within the scope of the study, three distinct series of compounds were synthesized. In the first group, 3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-based bis-phenylazo derivatives (3a–c) were prepared. In the second group, biphenyl- and benzo[c]cinnoline-bridged bis-spiropyran derivatives (1e–4e) were synthesized. In the third group, aromatic amine-derived mono-/bis-azo compounds (3f–4h) were obtained. The structures of all newly synthesized molecules were elucidated using FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and HR-MS techniques.

The solvatochromic, halochromic (acid–base), and photochromic behaviors of the synthesized compounds were systematically examined. For the bis-phenylazo derivatives (Group 1), it was found that intramolecular hydrogen bonding (3b) enhanced photostability, whereas the sterically hindered derivative (3c) exhibited photo-tautomerism upon light irradiation. The bis-spiropyran derivatives (1e and 2e) in Group 2 were shown to display pronounced photochromic properties. Furthermore, conductive polymers (P1 and P2) obtained via electropolymerization of benzo[c]cinnoline derivatives (3 and 3f) were demonstrated to possess a low optical band gap and high coloration efficiency, indicating their suitability as promising materials for electrochromic device applications.

February 2026, 167 pages

Key Words: Heteroazo dyes, Benzo[c]cinnoline, Spiropyran, Photochromism, Solvatochromism, Electrochromic Polymers

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında bilgi, birikim ve tecrübeleriyle yanımda yer alan, karşılaştığım zorluklarda her zaman yapıcı yaklaşımıyla desteğini hissettiren değerli hocam Prof. Dr. Emine KILIÇ'a, bilgi, tecrübe ve anlayışıyla desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehtap YAKUT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitemde bulunarak kıymetli vakitlerini ayıran, akademik bakış açılarıyla çalışmamı zenginleştiren ve desteklerini her zaman hissettiğim saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ (Ankara Üniversitesi) ve Doç. Dr. Oğuzhan ALAGÖZ'e (Afyon Kocatepe Üniversitesi) sundukları katkılar için çok teşekkür ederim.

Akademik hayatım boyunca üzerimde emeği olan, desteklerini ve ilgilerini her zaman gördüğüm Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER başta olmak üzere tüm Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın analiz aşamalarındaki değerli yardımları için Prof. Dr. Ali Hakan GÖKER'e (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi), Dr. Öğr. Üyesi Gülbin KUTAY (Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü) ve Dr. Öğr. Üyesi Duygu BAYRAMOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü) teşekkür ederim.

Beni her koşulda destekleyen annem Fethiye ÜZDÜRMEZ ve abim Salih ÜZDÜRMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Akademik yolculuğun getirdiği yoğun tempoda, sevgilerini ve desteklerini bir an bile eksik etmeyen, hayatı benimle paylaşan eşim Dr. Hülya NOYAN ÜZDÜRMEZ'e ve varlığıyla dünyamı güzelleştiren kızım Duru ÜZDÜRMEZ'e, gösterdikleri sonsuz anlayış ve sabır için minnettarım. Onların desteği olmasaydı bu çalışma eksik kalırdı.

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ
Ankara, Şubat 2026

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİN	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 Rengin Önemi ve Doğası.....	5
2.2 Boyarmaddelerin Tarihsel Gelişimi	5
2.2.1 Doğal boyarmaddeler dönemi.....	5
2.2.2 Sentetik boyarmaddeler çağı.....	6
2.3 Kromizm	8
2.4 Azo Boyarmaddeler	10
2.4.1 Azo boyarmaddelerin sentezi	10
2.4.1.1 Diazolama reaksiyonu ve mekanizması	11
2.4.1.2 Azo kenetlenme reaksiyonu (azo coupling).....	13
2.4.2 Tautomerizm	14
2.4.3 Azo boyarmaddelerde cis-trans izomerisi.....	16
2.5 Spiropiran.....	17
2.5.1 Yapısal özellikler ve fotokromik mekanizma	18
2.5.2 Sentez yöntemleri	19
2.6 Benzo[c]sinnolin	20
2.6.1 Tanımı ve isimlendirilmesi	20
2.6.2 Kullanım alanları	21
2.6.3 Sentez yöntemleri	22
2.7 Güncel Çalışmalar.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1 Kullanılan Kimyasal ve Çözücüler	30
3.1.1 Kimyasal maddeler	30

3.1.2 Çözücüler	31
3.1.3 Kullanılan cihazlar ve analiz yöntemleri	31
3.2 Çalışmanın Genel Deneyisel Tasarımı.....	32
3.3 Genel Sentez Yöntemleri	36
3.3.1 Nitro gruplarının indirgenmesi.....	37
3.3.2 Diazolama reaksiyonu.....	37
3.3.3 Kenetlenme reaksiyonları.....	37
3.3.4 Spiropiran sentezi	37
3.4 Deneyisel Çalışmalar.....	38
3.4.1 Başlangıç maddelerinin sentezi.....	38
3.4.1.1 2,2'-Dinitrobenzidin (2) sentezi	38
3.4.1.2 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (3) sentezi	39
3.4.1.3 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) sentezi.....	39
3.4.2 Birinci grup bileşiklerin sentezi	40
3.4.2.1 Benzo[c]sinnolin-3,8-bis(diazonyum) diklorür (5) sentezi	40
3.4.2.2 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) sentezi	40
3.4.2.3 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b) sentezi	41
3.4.2.4 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) sentezi	42
3.4.3 İkinci grup bileşiklerin sentezi.....	43
3.4.3.1 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] bifenil (1e) sentezi	43
3.4.3.2 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil]- 2,2'-dinitrobifenil(2e) sentezi	45
3.4.3.3 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] benzo[c]sinnolin(3e) sentezi	46
3.4.3.4 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] benzo[c]sinnolin-5-oksit(4e) sentezi	48
3.4.4 Üçüncü grup bileşiklerin sentezi.....	49
3.4.4.1 3,8-Diamino-4,7-bis(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin(3f) sentezi	49
3.4.4.2 3,8-Diamino-7-(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin-5-oksit(4f) sentezi	50
3.4.4.3 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-sülfifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3g) sentezi	51
3.4.4.4 3,8-Diamino-4-[(4-sülfifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4g) sentezi	53
3.4.4.5 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3h) sentezi.....	53

3.4.4.6 3,8-Diamino-7-[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4h) sentezi	54
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	56
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu	57
4.1.1 Bis-azo benzo[c]sinnolin türevlerinin (Birinci grup) (3a, 3b, 3c) yapı analizleri	57
4.1.1.1 FT-IR yapı analizleri	58
4.1.1.2 ¹ H-NMR yapı analizleri.....	60
4.1.2 Bis-Spiropiran türevlerinin (İkinci grup) yapı analizleri.....	62
4.1.2.1 FT-IR yapı analizleri	63
4.1.2.2 ¹ H-NMR yapı analizleri	64
4.1.2.3 2D-NMR (gCOSY, gHSQC ve gHMBC) verileri ile yapısal aydınlatma	67
4.1.2.4 HRMS analizi	69
4.1.3 Azo Süstitüe benzo[c]sinnolin türevlerinin (Üçüncü grup) yapı analizleri ..	70
4.1.3.1 FT-IR yapı analizler.....	72
4.1.3.2 ¹ H-NMR yapı analizleri	73
4.2 Bisazobenzo[c]sinnolin Türevlerine Çözücü, Asit–Baz ve Işık Etkisinin İncelenmesi	76
4.2.1 Çözücü etkisinin incelenmesi	76
4.2.1.1 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3a).....	76
4.2.1.2 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b)	77
4.2.1.3 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) üzerine çözücü etkisi.....	78
4.2.2 Asit–Baz etkilerinin incelenmesi	80
4.2.2.1 (3a) Çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri.....	81
4.2.2.2 (3b) Çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri	83
4.2.2.3 (3c) çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri	87
4.2.3 Işık etkisinin incelenmesi	91
4.2.3.1 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) fotokromik özellikleri	91
4.2.3.2 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b) fotokromik özellikleri	92
4.2.3.3 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) fotokromik özellikleri	93
4.3 Bisazospiropiran Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	95

4.4 Azo sübstitüe Benzo[c]sinnolin Türevlerinin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi	98
5. SONUÇ.....	100
KAYNAKLAR	102
EKLER.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	167



SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat derece
Hz	Hertz
i	İkili pik
ii	İkilinin ikilisi
ç	Pik çokluğu
t	Tekli pik
ü	Üçlü pik
üi	Üçlünün ikilisi
A	Absorbans (cm ⁻¹)
eV	Elektronvolt
J	Eşleşme sabiti
MHz	Megahertz
m/z	Kütle/yük oranı
δ	Kimyasal kayma
ε	Molar sönmüm katsayısı
λ	Dalga boyu
ν	Frekans / Gerilme titreşim

Kısaltmalar

E.N.	Erime noktası
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared (Kızıl ötesi)
HR-MS	Yüksek Çözünürlüklü-Kütle Spektrometresi
AcOH	Asetik asit
CDCl ₃	Dötero kloroform
CV	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	Dötero dimetilsülfoksit
ESI	Elektrospray İyonlaştırma

Et3N	Trietilamin
ITO	İndiyum Kalay Oksit
MC	Merosiyanin (Açık form)
MeCN	Asetonitril
MeOH	Metanol
OFET	Organik Alan Etkili Transistör
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
SP	Spiropiran (Kapalı form)
TFA	Triflorasetik asit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	Tetrametilsilan
TOF	Uçuş Zamanlı (Time of Flight)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Tez kapsamında sentezlenen yeni heteroazo ve spiropiran türevlerinin genel sentez şeması.	4
Şekil 2.1 Sentetik boyarmadde ve pigment kimyasının tarihsel gelişimindeki dönüm noktalarını temsil eden kilit moleküler yapılar:	7
Şekil 2.2 Genel fotokromik reaksiyon şeması	9
Şekil 2.3 Diimid (Diazen) ve en azobenzenin yapısal formülleri.	10
Şekil 2.4 Azobenzen ve türevlerinin sentezinde kullanılan temel reaksiyon rotaları	11
Şekil 2.5 Diazolama reaksiyon denklemi.....	11
Şekil 2.6 Diazolama reaksiyonu mekanizması.....	12
Şekil 2.7 4-Fenilazo-1-naftol bileşiğinde tautomerik denge.	14
Şekil 2.8 4-Fenilazo-1-naftol için sübstitüentlerin UV-Vis spektruma etkisi.....	15
Şekil 2.9 2-Fenilazo-1-naftol bileşiğinde hidrazon formunu kararlı hale getiren molekül içi hidrojen bağı	16
Şekil 2.10 <i>trans</i> (E) ve <i>cis</i> (Z) azobenzen izomerleri arasındaki yapısal farklılıklar.....	17
Şekil 2.11 Spiropiran molekülü	18
Şekil 2.12 UV ışığı etkisiyle C-O bağının kırılması ve renksiz spiropiran formu (SP) ve renkli merosiyanin formu (MC) arasındaki tersinir fotokromik dönüşüm mekanizması.	19
Şekil 2.13 Spiropiran sentez mekanizması.....	20
Şekil 2.14 Diazin izomerlerinin (piridazin, pirimidin, pirazin) ve bir benzopiridazin türevi olan sinnolin molekülünün yapısal gösterimi ve sistematik numaralandırılması.....	21
Şekil 2.15 2,2'-Dinitrobifenilin farklı reaktifler kullanılarak benzo[c]sinnoline indirgenmesi.	22
Şekil 2.16 Benzo[c]sinnolin-bis-sülfonat türevinin, moleküler bütünlüğünü koruyan kademeli elektrokimyasal indirgenme mekanizması.	23
Şekil 2.17 (a) p(DPP-BZC) ve (b) RR-P3HT polimerlerinin kimyasal yapıları.....	24
Şekil 2.18 Benzo[c]sinnolin ve tetraazapiren üniteleri içeren diketopirolopirol (DPP) tabanlı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları: (a) TAP-DPP, (b) BZC-DPP (Cheng vd. 2022).....	24
Şekil 2.19 Elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenen P1 ve P2 polimerlerinin kimyasal yapıları	25
Şekil 2.20 Benzo[c]sinnolin ligandları içeren dirodium(II,II) kompleksinin açık yapısı.....	25
Şekil 2.21 Lee vd. (2019) tarafından sentezlenen benzo[c]sinnolin ve tetraazapiren temelli heterohalkalı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları	26

Şekil 2.22 Farklı amino grupları içeren benzo[c]sinnolinyum türevlerinin (aBCL1-5) kimyasal yapıları	26
Şekil 2.23 DBU içeren farklı çözücü ortamlarında SPAB türevinin renk değişimleri ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları	27
Şekil 2.24 Bileşik 1(2,5 µM)'in, çeşitli anyonların n-bütil amonyum tuzlarını içeren sulu çözeltisinin (10 mM HEPES) Su:MeCN (6:4); (a) pH 5,0, (b) pH 7,6 ve (c) pH 9,0 alınan absorpsiyon spektrumları	28
Şekil 2.25 Sentezlenen simetrik bis-azospiropanlar	28
Şekil 2.26 Asimetrik bis-spiropan	29
Şekil 3.1 2,2'-Dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c] sinnolin-5- oksit (4) sentez basamakları.	33
Şekil 3.2 Birinci grup bileşiklerin genel sentez şeması.....	34
Şekil 3.3 İkinci grup bis-spiropan türevlerinin genel sentez şeması.	35
Şekil 3.4 Üçüncü grup mono- ve bis-azo bileşiklerinin genel sentez şeması.	36
Şekil 3.5 2,2'-Dinitrobenzidin sentez şeması	38
Şekil 3.6 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) sentez şeması.....	39
Şekil 3.7 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) sentez şeması	39
Şekil 3.8 3,8-Benzo[c]sinnolin-3,8-bis(diazonyum) diklorür sentez şeması	40
Şekil 3.9 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3a) sentez şeması.....	40
Şekil 3.10 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3b) sentez şeması.....	41
Şekil 3.11 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3c) sentez şeması	42
Şekil 3.12 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il) diazenil] bifenil (1e) sentez şeması	43
Şekil 3.13 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il) diazenil]-2,2'-dinitrobifenil (2e) sentez şeması	45
Şekil 3.14 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il) diazenil] benzo[c]sinnolin (3e) sentez şeması.....	46
Şekil 3.15 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il) diazenil] benzo[c]sinnolin-5-oksit (4e) sentez şeması	48
Şekil 3.16 3,8-Diamino-4,7-bis(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin (3f) sentez şeması	49
Şekil 3.17 3,8-Diamino-7-(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin-5-oksit (4f) sentez şeması...	50
Şekil 3.18 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3g2) sentez şeması.....	51
Şekil 3.19 3,8-Diamino-4-[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit(4g) sentez şeması.....	53

Şekil 3.20 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3h) sentez şeması.....	53
Şekil 3.21 3,8-Diamino-7-[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4h) sentez şeması.....	54
Şekil 4.1 Bis-azo benzo[c]sinnolin türevlerinin sentez şeması.....	57
Şekil 4.2 Benzo[c]sinnolin halka sistemi	60
Şekil 4.3 3b bileşiğinin molekül içi hidrojen bağının gösterimi.	61
Şekil 4.4 NMR değerlendirmelerinde kullanılan ana iskelet yapısının (3,8- bis[(fenil)azo]benzo[c]sinnolin) numaralandırma sistemi	62
Şekil 4.5 Bis-Spiropiran türevlerinin sentez şeması	63
Şekil 4.6 NMR değerlendirmelerinde kullanılan ana iskelet yapılarının (bifenil ve benzo[c]sinnolin) numaralandırma sistemi	67
Şekil 4.7 4,7-Bisfenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) türevlerinin sentez şeması.....	71
Şekil 4.8 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları.	77
Şekil 4.9 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3b) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları.....	78
Şekil 4.10 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları.....	79
Şekil 4.11 Bis(hidroksifenilazo)benzo[c]sinnolin türevinin farklı pH koşullarındaki ardışık deprotonasyon basamakları ile eş zamanlı azo-hidrazon totomeri dengelerinin şematik gösterimi.....	81
Şekil 4.12 Bileşik 3a'nın DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	81
Şekil 4.13 Bileşik 3a'nın MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	82
Şekil 4.14 Bileşik 3a'nın THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	83
Şekil 4.15 Bileşik 3b'nin DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	84
Şekil 4.16 Bileşik 3b'nin MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	85
Şekil 4.17 Bileşik 3b'nin THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	86
Şekil 4.18 Bileşik 3b'nin MeCN ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	87

Şekil 4.19 Bileşik 3c'nin DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	88
Şekil 4.20 Bileşik 3c'nin MeCN ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	89
Şekil 4.21 Bileşik 3c'nin MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	90
Şekil 4.22 Bileşik 3c'nin THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler.	91
Şekil 4.23 Bileşik 3a'nın THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumundaki değişimler.	92
Şekil 4.24 Bileşik 3b'nin THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumundaki değişimler.	93
Şekil 4.25 Bileşik 3c'nin THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumundaki değişimler.	94
Şekil 4.26 Sentezlenen bisazo-spiropiran türevlerinin (1e-4e) THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumlarında meydana gelen değişimler.	96
Şekil 4.27 Sentezlenen bisazo-spiropiran türevlerinin (1e-4e) CHCl ₃ ortamında 365 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumlarında meydana gelen değişimler.	97
Şekil 4.28 P1 ve P2 polimerlerinin sentez şeması	98
Şekil 4.29 P1 ve (b) P2 polimerlerinin, -0.5 V ile +1.0 V potansiyel aralığında (yükseltgenme/indirgenme), 10 saniye bekleme süreli 100 potansiyel adımı boyunca çift basamaklı potansiyel kronoamperometri yöntemiyle kaydedilen elektrokromik kararlılıkları.....	99

ÇİZELGELER DİZİN

Çizelge 3.1 Sentezde kullanılan kimyasal maddeler.....	30
Çizelge 3.2 Sentezde kullanılan çözücüler.....	31
Çizelge 4.1 3a, 3b, 3c Bileşiklerine ait ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm ⁻¹).....	58
Çizelge 4.2 3a, 3b, 3c Bileşiklerine ait ayrıntılı ¹ H-NMR spektrum verileri (ppm).....	61
Çizelge 4.3 Sentezlenen bileşiklerin (1e-4e) ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm ⁻¹).....	64
Çizelge 4.4 Sentezlenen (1e-4e) bileşiklerin karakteristik ¹ H-NMR verileri	65
Çizelge 4.5 Sentezlenen 1e-4e bileşik serisine ait ¹ H-NMR spektral verileri.....	65
Çizelge 4.6 Sentezlenen bis-spiropiran bileşiğinin (3e) ¹ H-NMR, gHSQC ve gHMBC spektrum verileri.....	69
Çizelge 4.7 Sentezlenen 1e, 2e, 3e ve 4e bileşiklerinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) analiz verileri.	70
Çizelge 4.8 Sentezlenen bileşiklerin (3f-4h) ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm ⁻¹).....	72
Çizelge 4.9 Sentezlenen bileşiklerin (3f, 3g, 3h) ayrıntılı ¹ H-NMR spektrum verileri	75
Çizelge 4.10 Sentezlenen bileşiklerin (4f, 3g ₁ , 4g, 4h) ayrıntılı ¹ H-NMR spektrum verileri	75
Çizelge 4.11 Polimer filmlerinin (a) nötral, (b) yükseltgenmiş ve (c) indirgenmiş durumdaki renk değişimlerini gösteren fotoğraflar.	99

1. GİRİŞ

Kimya endüstrisinin en temel ve önemli alanlarından biri olan boyarmadde kimyası, son dönemde geçirdiği değişimle sadece renklendirici üreten bir alan olmaktan çıkıp, en basit tanımıyla “dış etkilere (ısı, ışık, pH vb.) karşı, fiziksel ve kimyasal değişimlerle yanıt verebilen” fonksiyonel boyarmadde biliminin merkezine yerleşmiştir (Mrinalini ve Prasanthkumar, 2019). Azo boyarmaddeler, sahip oldukları azo ($-N=N-$) kromofor grubunun yüksek molar soğuruculuk (ϵ) ve sentez kolaylığı sayesinde, dünya boyarmadde üretiminin %60-70’ini oluşturarak, endüstriyel ve akademik çalışmaların güncel araştırma konularından biri olmaya devam etmektedir. (Hunger 2003).

Geleneksel olarak tekstil, gıda, kozmetik ve baskı mürekkepleri sektörlerinde kullanılan azo boyar maddeler; sahip oldukları, fotokromizm (ışıkla renk değiştirme), solvatokromizm (çözücü polaritesine duyarlılık) ve elektrokromizm (elektrik akımıyla renk değişimi) gibi özellikler sayesinde günümüzde, optik veri depolama sistemleri, organik ışık yayan diyotlar (OLED), sıvı kristal ekranlar (LCD), fotovoltaiik piller ve moleküler sensörleri içine alan yüksek teknolojlili uygulama alanlarında kritik rol oynamaktadır. (Bamfield 2001; Christie 2001; Benkhaya vd. 2020).

Azo boyarmaddelerin elektronik ve fotofiziksel özelliklerini [azo-hidrazon, fotoizomerizasyon, termal kararlılık, molar soğuruculuk (ϵ)] değiştirmenin en kolay yolu, azo köprüsünün bağlandığı aromatik halka sistemlerinin değiştirilmesidir (Zollinger, 2003). Azo boyar maddelerde karbosiklik sistemler (benzen, naftalin vb.) yerine elektronca zengin veya fakir hetero halkalı sistemlerin kullanılması, molekül içi yük transferini (Intramolecular Charge Transfer-ICT) artırarak absorpsiyon bantlarında 80-100 nm'ye varan batokromik kaymalara neden olmakta ve renk şiddetini artırmaktadır (Towns 1999).

Bu tez çalışmasının temelini oluşturan benzo[c]sinnolin, türevlerinin özellikle son yıllarda enerji depolama sistemleri, optoelektronik donanımlar ve fotokatalizör olarak kullanımına yönelik yapılan çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Singh vd., 2025; Desu vd., 2025). Ancak uluslararası ve ulusal literatürde 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3)

temelli azo boyarmaddelerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve teknolojik uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son derece sınırlıdır.

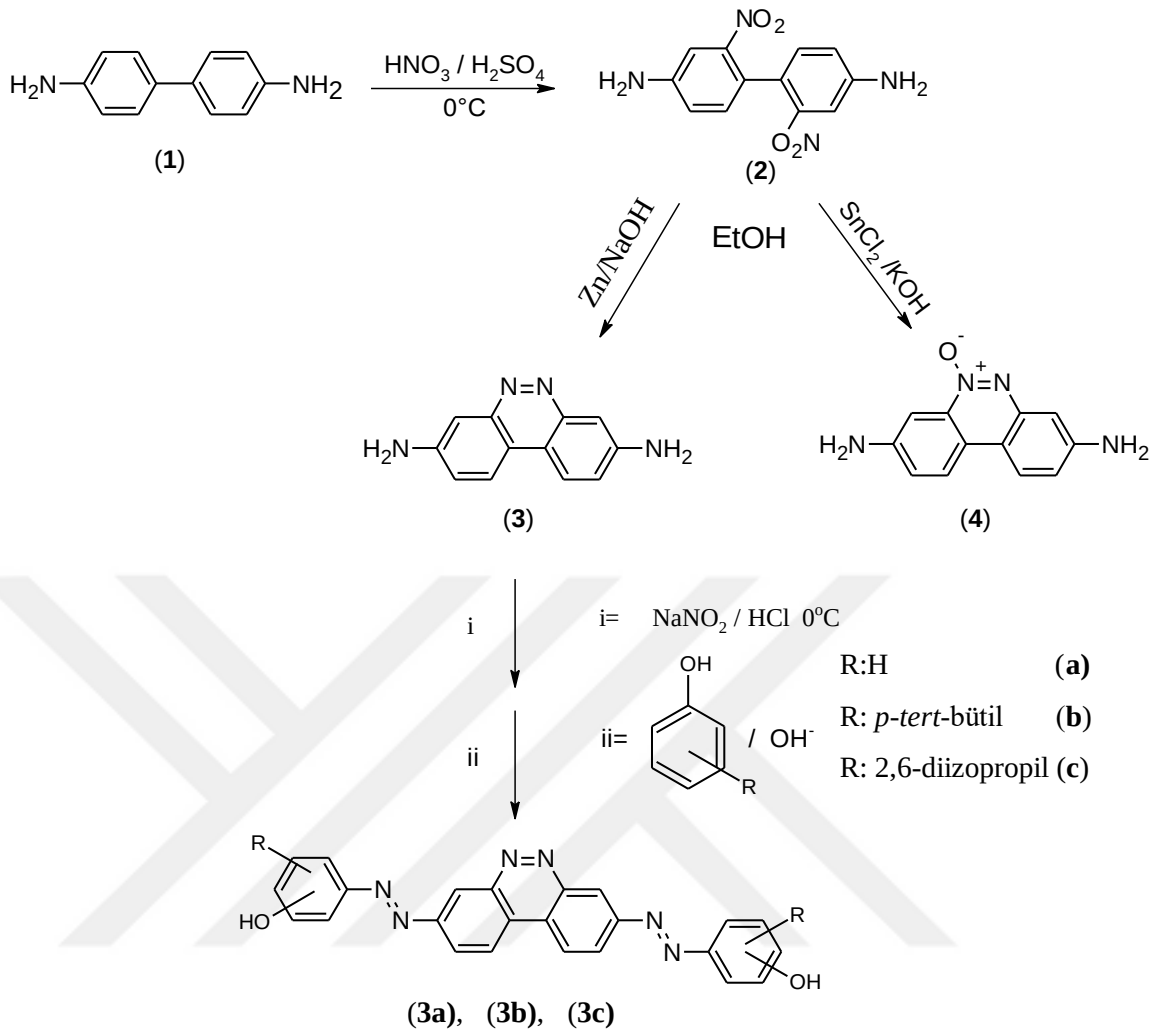
Bu tez kapsamında; benzidin (1) bileşiğinden hareketle sentezlenen 2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksitten (4) yola çıkarak yeni mono/bis-heteroazo boyarmaddeleri sentezlenmiş, yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HRMS) aydınlatılmış ve spektral özellikleri incelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda çalışma üç aşamada planlanmıştır (Şekil 1.1).

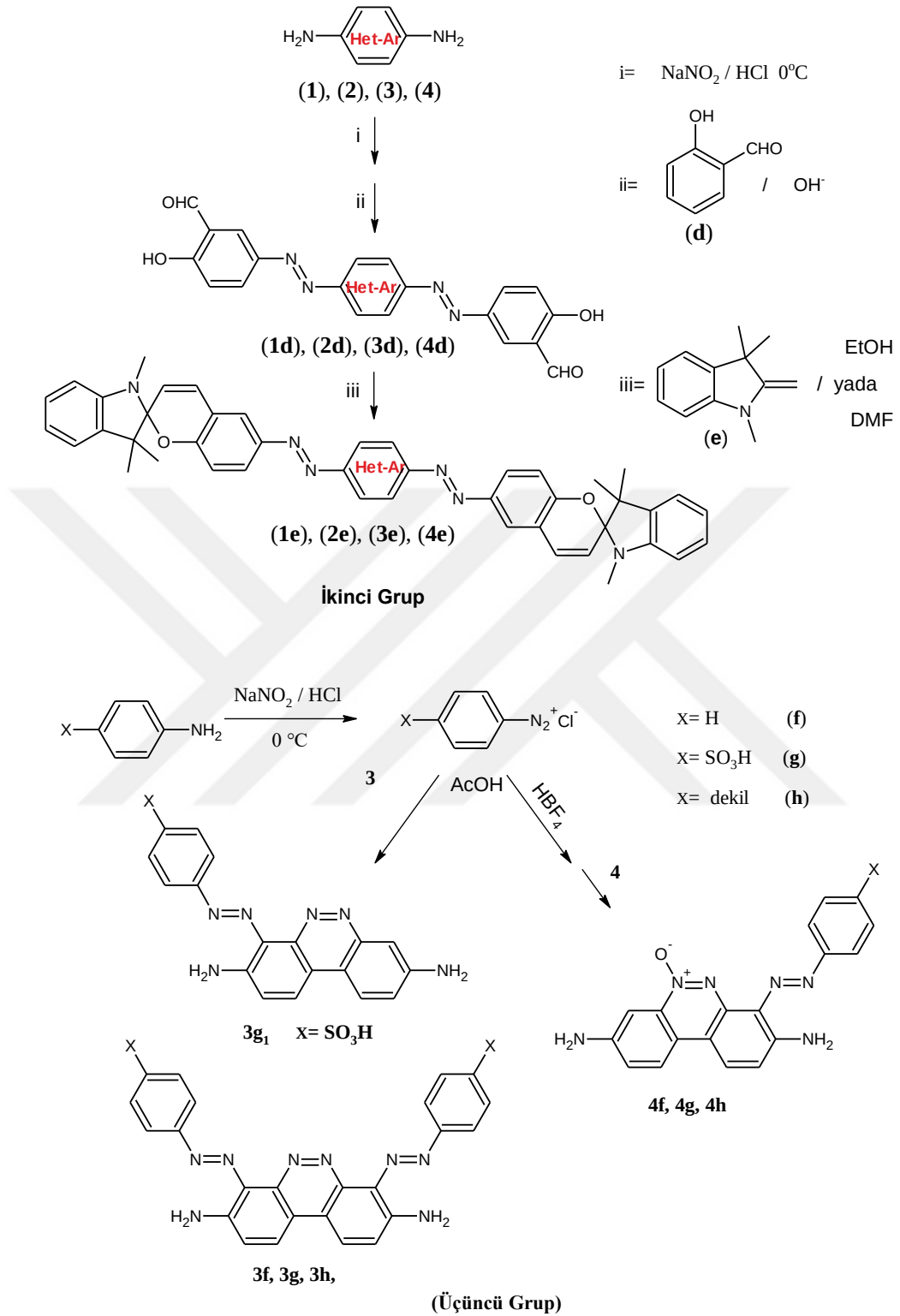
İlk olarak; sentezlenen 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin diazolanması ile elde edilen bis-diazonyum tuzunun ve sterik/elektronik açıdan farklı özelliklere sahip fenol türevleri [fenol (a), *p*-tert-bütilfenol (b), 2,6-diizopropilfenol (c)] ile kenetlenmesiyle birinci grup azo boyarmaddelerin elde edilmesi ve bu bileşiklerin fotokromik, solvatokromik davranışlarının, asit-baz duyarlılıklarının UV-Vis spektroskopisi ile belirlenmesi hedeflenmiştir.

İkinci aşamada; benzidin (1), 2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4)'den hazırlanan bis-diazonyum tuzlarının önce salisilaldehit (d) ile kenetlenmesi, ardından oluşan ara ürünlerin 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) ile reaksiyonu üzerinden, fotokromik özellik gösterme potansiyeline sahip yeni bis-spiropiran türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Son olarak; anilin (f), sülfanilik asit (g) ve *p*-dekilanilin (h) bileşiklerinden hazırlanan diazonyum tuzlarının 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) ile kenetlenmesiyle üçüncü grup mono- ve bis-azo bileşiklerinin sentezlenmesi planlanmıştır. Bu bileşiklerin yapısal analizlerinin yanı sıra, disiplinler arası bir iş birliği çerçevesinde teknolojik özelliklerinin incelenmesi ve literatüre özgün katkı sağlanması çalışmanın temel hedefleri arasındadır.



Birinci Grup)



Şekil 1.1 Tez kapsamında sentezlenen yeni heteroazo ve spiropiran türevlerinin genel sentez şeması

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Rengin Önemi ve Doğası

Renk, insan yaşamının her alanına nüfuz eden, ruh halini ve duyguları etkileyen, çevresel algıyı zenginleştiren hayati bir olgudur. Sadece estetik bir unsur olmanın ötesinde renk; müzik, dil ve kişiliği tanımlamada soyut bir araç olarak da kullanılır (Christie, 2015). İnsanların renk deneyimi, doğal ve sentetik olmak üzere zengin bir çeşitlilikten kaynaklanır. Doğada klorofil gibi pigmentler fotosentezde hayati rol oynarken, hayvanlar aleminde renk, kamuflaj ve savunma mekanizmalarının merkezindedir. Ayrıca gıdalardaki doğal renklendiricilerin (likopen, beta-karoten) sağlık üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinmektedir (Christie, 2015).

Renk, endüstriyel açıdan bakıldığında ise; tekstil, boya, plastik, baskı, fotoğrafçılık ve kozmetik gibi alanların vazgeçilmez bir parçasıdır. Trafik ışıkları veya elektrik kablolarındaki renk kodları güvenlik açısından hayati bilgiler iletir (Christie, 2015). Bu renklendirme işlemi, temel olarak boyarmaddeler ve pigmentler olmak üzere iki ana sınıf madde ile gerçekleştirilir. Bu iki sınıf arasındaki temel fark çözünürlüktür; boyarmaddeler genellikle uygulama ortamında çözünen ve moleküler düzeyde etki eden bileşiklerken, pigmentler ise uygulama ortamında çözünmeyen dağılma işlemiyle ürüne eklenen renklendiricilerdir. (Christie, 2015; Hunger, 2003).

2.2 Boyarmaddelerin Tarihsel Gelişimi

2.2.1 Doğal boyarmaddeler dönemi

İnsanlık, tarih öncesi çağlardan beri renklendirici maddeler kullanmaktadır. Mağara resimlerinde kullanılan aşı boyası (Ochre) ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ limonit) ve hematit (Fe_2O_3) gibi inorganik pigmentler ile yanmış odun kömürü, en eski örneklerdendir. 19. yüzyılın ortalarına kadar tekstil materyalleri yalnızca doğal kaynaklardan (bitki, böcek ve mineral) elde edilen boyalarla renklendirilmiştir (Christie, 2015). Bu dönemde kullanılan

boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre flavonoidler (sarı), antrakınonlar (kırmızı) ve çivit mavisi (mavi ve mor) gibi sınıflara ayrılıyordu

Ancak doğal boyarmaddelerin çoğu kararsız yapıda olup, ışık ve yıkama haslıkları düşüktür (Alegbe ve Uthman, 2024). Bu nedenle tarihsel süreçte, boyarmaddenin life tutunarak sabitlenmesini sağlayan boya sabitleyici "mordan" adı verilen metal tuzları (alüminyum, demir, kalay vb.) kullanılmıştır. Mordanlar, lif içinde çözünmeyen metal kompleksleri oluşturarak boyamanın kalıcılığını artırmıştır (Christie, 2015).

2.2.2 Sentetik boyarmaddeler çağı

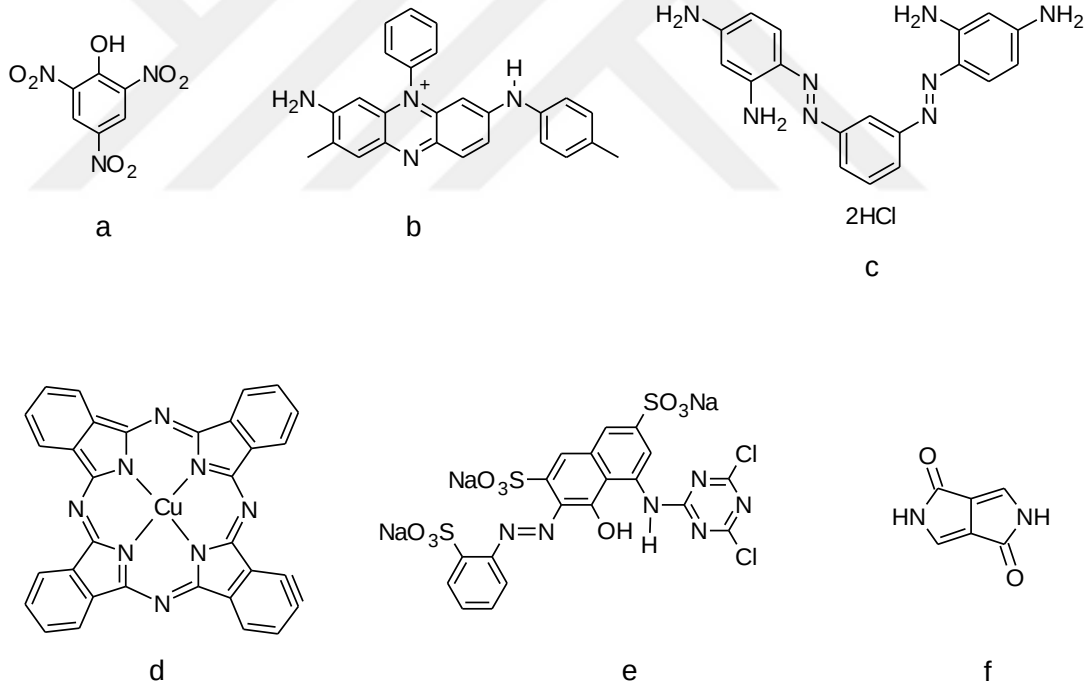
Bilinen ilk sentetik pigment, Antik Mısır'da M.Ö. 1000 yıllarında geliştirilen Mısır Mavisi'dir ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ - Kalsiyum bakır silikat ($\text{CaOCuO}(\text{SiO}_2)_4$) kalsiyum bakır tetrasilikat). 17. yüzyılda üretilen Prusya Mavisi ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) ve laboratuvar ortamında sentezlenen pikrik asit sentetik renklendiricilerin ilk örnekleridir.

Modern boyarmadde endüstrisinin esas başlangıç noktası, 1856 yılında Sir William Henry Perkin'in ilk ticari sentetik boya olan Mauveine'i (Anilin Moru) yanlışlıkla keşfetmesidir. Bu keşiften kısa bir süre sonra, 1858'de Peter Griess'in aromatik aminlerin diazolama reaksiyonunu keşfi, boyarmadde kimyasını kökünden değiştirmiş ve günümüzün en büyük boyarmadde sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin (Bismarck Brown, Chrysoidine vb.) gelişim süreci başlamıştır. 1865'te Kekulé'nin benzen yapısını açıklamasıyla da bu sentez çalışmaları bilimsel bir temele oturmuştur.

20. yüzyılda ise boya endüstrisinde iki büyük teknolojik gelişme yaşanmıştır. İlki, mavi ve yeşil pigment teknolojisinin temelini oluşturan ftalosiyanınların 1928'de keşfidir. İkinci büyük gelişme ise 1956'da reaktif boyarmaddelerin (Procion serisi) keşfidir. Ayrıca 1974'te keşfedilen DPP (diketopirolopirol) pigmentleri, yüksek performanslı pigment sınıfına önemli bir katkı sağlamıştır (Christie, 2015; Hunger, 2003).

Sentetik boyarmaddelerin üretim kolaylığı sundukları renk canlılığı, yüksek dayanıklılık ve düşük maliyet avantajları, sentetik boyarmaddelerin tekstil, baskı ve kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmasına olanak tanır (Alegbe ve Uthman, 2024).

Günümüzde çok sayıda sentetik boyarmadde türü mevcuttur ve dünya çapında her yıl yüz binlerce ton üretim yapılmaktadır (Adedayo vd., 2004). Boyarmaddeler, geleneksel olarak estetik, kozmetik uygulamalar ve renklendirme amacıyla kullanılan bileşikler olmasının yanı sıra, günümüzde sadece renklendirme işlevleriyle sınırlı kalmayıp; lineer olmayan optik (NLO) malzemeler, organik ışık yayan diyotlar (OLED), ekran teknolojileri, sensörler ve optik veri depolama sistemleri gibi ileri teknolojik malzemelerin üretiminde de önemli rol oynayan yapılar haline gelmiştir (Benkhaya vd., 2020) (Aljamali vd. 2021).



Şekil 2.1 Sentetik boyarmadde ve pigment kimyasının tarihsel gelişimindeki dönüm noktalarını temsil eden kilit moleküler yapılar

(a) Pikrik asit (erken dönem sentetik deneme), (b) Mauveine (ilk ticari sentetik boyarmadde), (c) Bismarck Brown Y (ticari başarı kazanan ilk azo boyarmaddelerden), (d) Bakır ftalosiyanın (modern mavi/yeşil pigment), (e) Reaktif boyarmadde örneği (Procion serisi), (f) DPP (Diketopiperol) yüksek performanslı pigment yapısı

2.3 Kromizm

Kromizm, dış bir etki (uyaran) sonucunda maddenin elektronik durumunda veya moleküler yapısında meydana gelen değişimlere bağlı olarak, absorpsiyon spektrumunun tersinir biçimde değişmesi olarak tanımlanmaktadır (Bouas-Laurent ve Dürr 2001). Dış uyarılara karşı mikro veya nano boyutta yapısal tepki verebilen ve uyarıcının ortamdan uzaklaştırılmasıyla eski haline geri dönebilen bu tür sistemler, literatürde "akıllı malzemeler" olarak adlandırılır (Song vd. 2024).

Malzemelerde yapısal değişime neden olan dış etkiler temel olarak üç ana grupta sınıflandırılır:

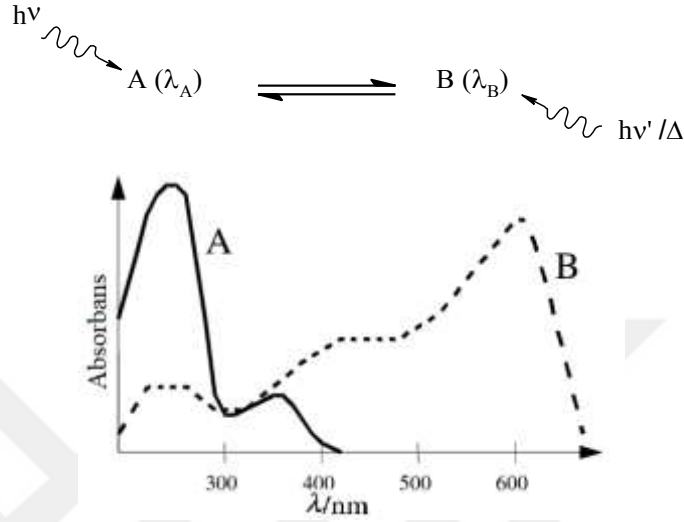
- **Kimyasal etkiler:** pH değişimi, çözücü polaritesi, iyon ve kimyasal reaktifler (Mandal vd. 2022, Wang vd. 2025)
- **Fiziksel etkiler:** Elektromanyetik ışıma (ışık), sıcaklık, mekanik basınç, elektrik ve manyetik alanlar (Kathuria ve Kumar 2025, Kortekaas ve Browne 2019)
- **Biyokimyasal etkiler:** Enzimler, ligandlar ve çeşitli biyolojik moleküller (Song vd. 2024).

Işık etkisiyle gerçekleşen değişim ise “Fotokromizm” olarak adlandırılmaktadır. Fotokromizm; bir molekülün ışık (genellikle UV) ile uyarılması sonucu, farklı absorpsiyon spektrumlarına sahip iki form (A ve B) arasında tersinir olarak dönüşmesi olayıdır (Bouas-Laurent ve Dürr, 2001).

Termodinamik olarak daha kararlı olan A formu (genellikle renksiz), ışınlama ile B formuna (genellikle renkli) dönüşür. Tersine reaksiyon ise termal yolla (T-tipi fotokromizm) veya fotokimyasal yolla (P-tipi fotokromizm) gerçekleşebilir (Bouas-Laurent ve Dürr 2001).

En yaygın fotokromik moleküller, renksiz veya soluk sarı renkli A yapısından, kırmızı veya mavi gibi renkli B yapısına dönüşürler; bu durum ($\lambda_B > \lambda_A$) "pozitif fotokromizm

" olarak adlandırılır. Eğer madde karanlıkta renkli olup ışıkla rengi açılıyorsa ($\lambda_A > \lambda_B$); buna "negatif fotokromizm" denir (Bouas-Laurent ve Dürr 2001, Wang vd. 2025). Genel fotokromik reaksiyon şeması Şekil 2.2’de gösterilmiştir:



Şekil 2.2 Genel fotokromik reaksiyon şeması

Fotokromik değişim sadece renk ile sınırlı kalmayıp molekülün kırılma indisi, dielektrik sabiti, yükseltgenme/indirgenme potansiyeli ve geometrik yapı gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişir (Bouas-Laurent ve Dürr 2001). Bu özellikler, fotokromik malzemelerin; optik veri depolama, moleküler anahtarlar, oftalmik lensler, optik temelli kimyasal sensörler ve biyosensörler gibi ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Mandal vd. 2022). Işığın bir uyaran olarak kullanımı, yön ve dalga boyunun hassas şekilde kontrol edilebilmesi, kapalı sistemlerin dış etki olmaksızın incelenebilmesi ve kimyasal kontaminasyon riskinin azaltılması gibi belirgin avantajlar sunmaktadır (Kathuria ve Kumar 2025).

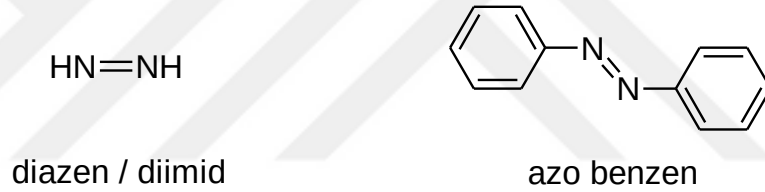
Başlıca organik fotokromik bileşik grupları (Bouas-Laurent ve Dürr 2001, Kortekaas ve Browne 2019):

- Azo bileşikleri
- Spiropanlar ve Spirooksazinler
- Triarilmetanlar

- Kromenler (Benzopiran / Naftopiran)
- Diariletenler
- Fulgidler

2.4 Azo Boyarmaddeler

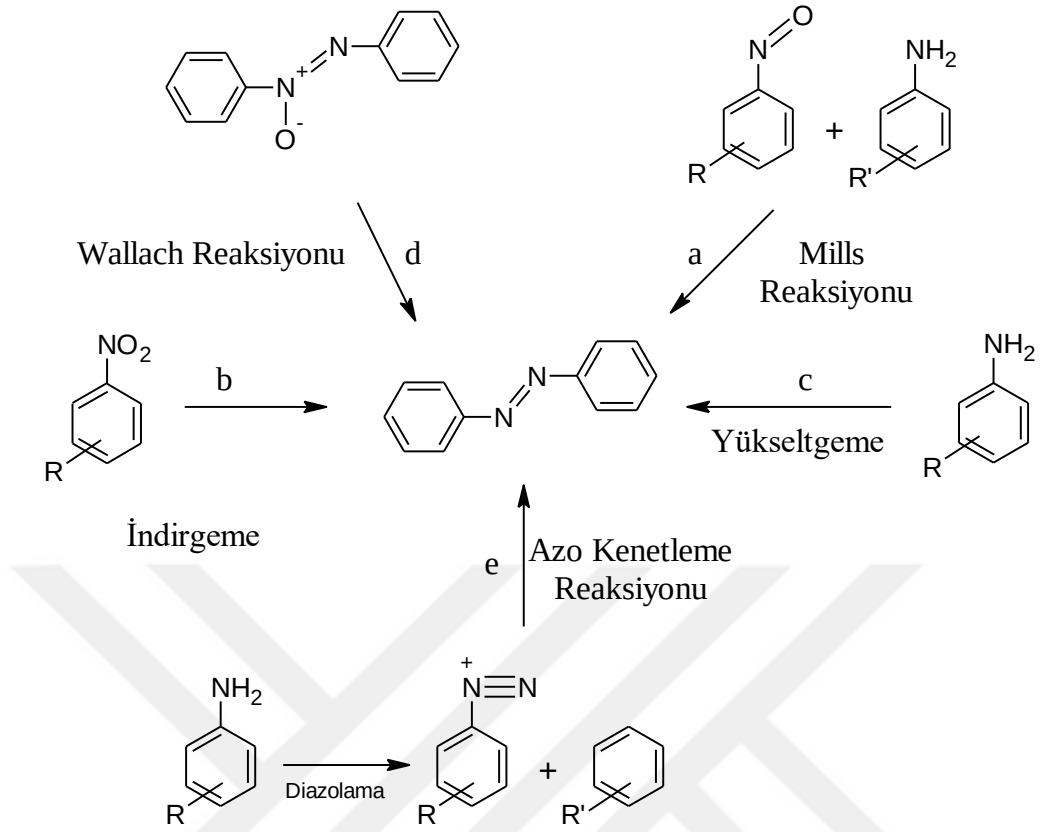
Azo bileşikler, yapılarında bir veya daha fazla azo kromofor grubunu ($-N=N-$) bulunduran bileşiklerdir (Şekil 2.3). Aromatik azo bileşikler ise diazen ($H-N=N-H$) molekülündeki hidrojen atomlarının yerini aromatik halkaların aldığı türevler olarak tanımlanmaktadır (Saint-Louis 2015). İlk azobenzen Mitscherlich tarafından 1834 yılında sentezlenmiş olsa da (Jerca vd. 2022), 1858’de Peter Griess’in diazonyum tuzlarını ve kenetlenme reaksiyonunu keşfetmesi boyarmadde kimyasında bir devrim yaratmıştır. (Crespi vd. 2019; Fadhel ve Al Hamdani 2024; Bafana vd. 2011).



Şekil 2.3 Diimid (Diazen) ve azobenzenin yapısal formülleri

2.4.1 Azo boyarmaddelerin sentezi

Literatürde, azo benzen türevlerinin sentezi için Mills reaksiyonu, nitro bileşiklerinin indirgenmesi, anilin türevlerinin yükseltgenmesi, Wallach reaksiyonu (Şekil 2.4) gibi farklı yöntemler bulunsa da, uygulama kolaylığı, reaksiyonun sulu ortamda gerçekleşmesi, geniş türevlendirme imkanı sunması nedeniyle Peter Griess tarafından geliştirilen diazolama ve kenetlenme reaksiyonundan oluşan teknik, azo boyarmaddeler ve pigmentlerin sentezi için, hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeğinde en yaygın kullanılan yöntemdir (Hunger 2003; Christie 2015).



Şekil 2.4 Azobenzen ve türevlerinin sentezinde kullanılan temel reaksiyon rotaları

(a) Mills reaksiyonu (Mills, 1895), (b) Nitro bileşiklerinin indirgenmesi (Hutchins vd., 1971), (c) Anilin türevlerinin yükseltgenmesi (Ortiz vd., 1972), (d) Wallach reaksiyonu (Wallach ve Belli, 1880) ve (e) Diazolama ve kenetlenme reaksiyonu (Griess, 1858)

2.4.1.1 Diazolama reaksiyonu ve mekanizması

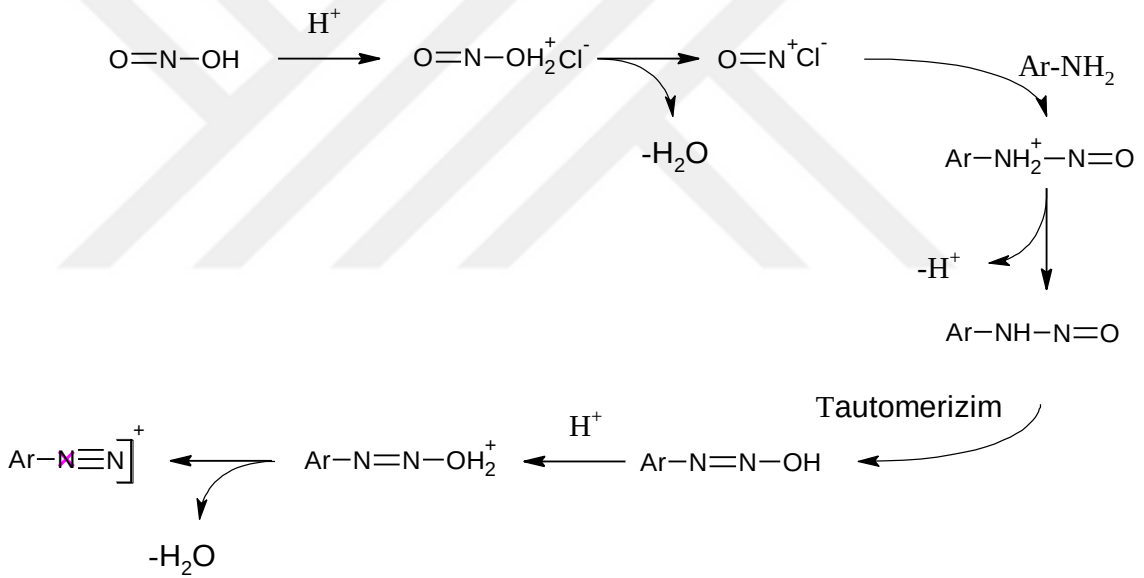
Diazolama reaksiyonu, güçlü bir mineral asidin (genellikle HCl) sulu çözeltisindeki primer bir aromatik aminin (Ar-NH₂), düşük sıcaklıklarda (0-5°C) sodyum nitrit (NaNO₂) ile etkileşimi yoluyla, reaktif bir ara ürün olan diazonyum tuzuna (Ar-N₂⁺Cl⁻) dönüştürülmesidir (Zollinger 1994). Reaksiyonun genel denklemi Şekil 2.5'te gösterilmiştir:



Şekil 2.5 Diazolama reaksiyon denklemi

Teoride stokiyometrik olarak her mol amin için iki mol asit gerekmektedir, ancak pratikte aminin çözünürlüğünü artırmak, yan reaksiyonları (triazen; diazoamino bileşikleri) engellemek ve diazonyum tuzunun kararlılığını sağlamak amacıyla en az 2.5–3 eşdeğer asit kullanılır. Ortamın pH'ının 2'nin altında tutulması reaksiyonun başarısı açısından önemlidir (Christie 2015).

Reaksiyon mekanizması incelendiğinde, güçlü asit varlığında nitroz asit ayrışarak nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. Bu iyonun amin azot atomu ile reaksiyona girmesiyle, bir ara ürün olan N-nitrozoamonyum iyonu meydana gelir. Bu ara ürün proton kaybederek N-nitrozoamine dönüşür ve yapı diazohidrokside tautomerleşir. Son basamakta, asidik ortamda diazohidroksit yapısından su molekülünün ayrılmasıyla diazonyum iyonu oluşur (Şekil 2.6) (Zollinger 2003).



Şekil 2.6 Diazolama reaksiyonu mekanizması

Reaksiyon 0-5 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu sıcaklık aralığı; nitroz asidin gaz halinde ortamdan uzaklaşmasını ve termal olarak kararsız olan diazonyum tuzlarının bozularak (azot gazı çıkışı) fenollere dönüşmesini engellemek için gereklidir.

Reaksiyon sonunda ortamda kalan nitroz asidin (HNO_2) fazlasının, istenmeyen nitrozo bileşikleri oluşturmasını önlemek amacıyla, sülfamik asit veya üre ilavesiyle ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Hunger 2003).

Diazolama reaksiyonu için, kullanılan aromatik aminlerin baziklikleri ve çözünürlüklerine bağlı olarak üç yöntem kullanılır:

1. **Doğrudan Diazolama:** Anilin türevleri gibi asidik ortamda suda çözünebilen bazik aminler için kullanılır. Amin seyreltik asit içinde çözülür ve nitrit eklenir.
2. **Dolaylı Diazolama:** Sülfanilik asit gibi asidik gruplar içeren ve asidik ortamda çözünmeyen aminler için uygulanır. Amin önce zayıf bazik ortamda (NaOH veya Na_2CO_3) çözülür, yeterli miktarda sodyum nitrit eklenir ve hazırlanan bu karışım asit çözeltisine yavaşça eklenir (Hunger 2003).
3. **Derişik Asitte Diazolama (Nitrozilsülfürik Asit Yöntemi):** Bu yöntem, sulu asit ortamında çözünmeyen zayıf bazik aminler (dinitroanilin türevleri vb.) ve heteroaromatik aminler için uygulanır. Zayıf organik asit (buzlu asetik asit) içerisindeki amin çözeltisine, sodyum nitritin derişik sülfürik asit içerisindeki çözeltisi eklenerek diazolama reaksiyonu gerçekleştirilir (Zollinger 1994).

2.4.1.2 Azo kenetlenme reaksiyonu (azo coupling)

İlk aşamada hazırlanan diazonyum katyonunun (Ar-N_2^+), fenol (a), naftol veya aromatik amin gibi elektronca zengin bir nükleofil (kenetlenme bileşeni) ile reaksiyonuna kenetlenme reaksiyonu denir. Kenetlenme reaksiyonu bir aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonudur. Diazonyum iyonu zayıf bir elektrofil olduğundan, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için kenetlenme bileşeninin (Aromatik / heteroaromatik halka) elektron verici gruplarla ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ vb.) aktive edilmiş olması gerekir (Christie 2015).

Kenetlenme benzen halkasını aktive edici grubun ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ vb.) para konumundan gerçekleşir. Para konumunun dolu olması durumunda, kenetleme orto konumundan gerçekleşir (Zollinger 1994).

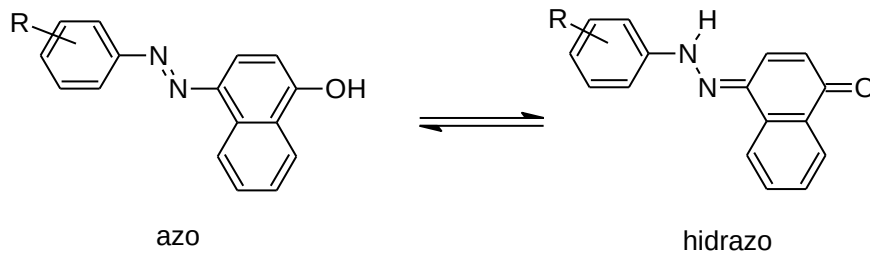
Kenetlenme bileşiğinin yapısına göre reaksiyon koşulları şu şekilde sınıflandırılır:

- **Fenoller ve Naftoller:** Kenetlenme reaksiyonu bazik ortamda (pH 8–11) gerçekleştirilir. Bazik ortamda fenol, fenolat anyonuna (Ar-O^-) dönüşerek serbest fenolden çok daha aktif hale gelir ve reaksiyonu kolaylaştırır (Kirk-Othmer 1993).
- **Aromatik Aminler:** Kenetlenme reaksiyonu zayıf asidik ortamda (pH 3–5) gerçekleştirilir. Bu pH aralığında oluşan aril amonyum iyonu (Ar-NH_3^+), diazonyum iyonunun azot atomuna bağlanmasını (N-kenetlenmesi) zorlaştırır ve istenmeyen **triazen (diazoamino)** oluşumunu engeller. Reaksiyonun aromatik halka üzerinden (C-kenetlenmesi) yürümesi sağlanır (Hunger 2003).
- **Aktif Metilen Bileşikleri:** Keton grubu içeren bileşiklerde (pirazolon, piridon, asetoasetanilit türevleri) kenetlenme reaksiyonu enol tautomeri üzerinden yürür, bu nedenle kenetleme nötral ya da zayıf asidik ortamda gerçekleşir (Christie 2015).

2.4.2 Tautomerizm

Tautomerler; yapıdaki bir atomun (genellikle bir protonun) yer değiştirmesi sonucu oluşan, kapalı formülleri aynı ancak açık yapıları farklı olan yapısal izomerlerdir. **Tautomerizm** (veya tautomeri) ise, bu yapısal izomerlerin uygun koşullarda denge halinde bulundukları durum olarak tanımlanır. [Smith 2020; IUPAC 2014].

Orto ya da para konumunda hidroksi grubu içeren azo boyarmaddelerde azo-hidrazon tautomerisi gözlenmektedir. Bu denge, hidroksi protonunun azo grubuna ait azot atomuna molekül içi transferiyle gerçekleşir (Şekil 2.7) (Christie 2015).

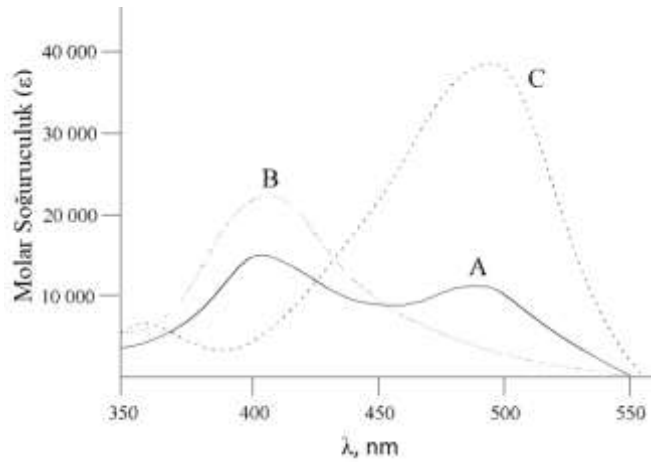


Şekil 2.7 4-Fenilazo-1-naftol bileşiğinde tautomerik denge

Aromatik azo bileşiminin azo ve hidrazon tautomerleri farklı fiziksel ve spektral özelliklere (renk, ışık haslığı, toksikoloji ve en önemlisi renk verim gücüne sahiptir. Spektral açıdan incelendiğinde, azo formu genellikle daha kısa dalga boyunda (hipsokromik) absorpsiyon yaparken; hidrazon formu daha uzun dalga boyunda (batokromik) absorpsiyon yapmaktadır. Yüksek renk şiddeti ve solma direnci (ışık haslığı) gösteren hidrazon formu, ticari açıdan çok daha değerlidir ve endüstriyel uygulamalarda bu formun baskın olması tercih edilmektedir (Benkhaya vd. (2020); Hunger 2003).

Tautomerik denge sabit değildir ve çeşitli faktörler ile değişmektedir:

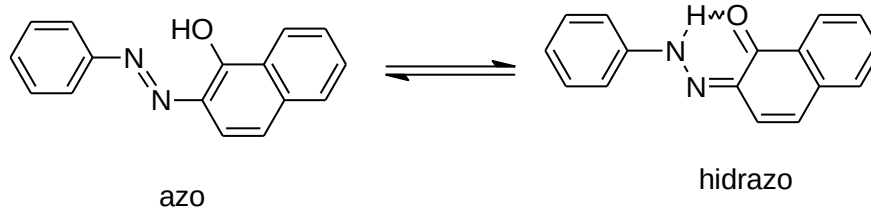
- **Aromatik Yapı:** Basit azofenol türevlerinde aromatik kararlılık korunduğu için **azo** formu baskın iken; azonaftol türevlerinde kinon yapısının kararlılığı nedeniyle **hidrazon** formu baskındır (Rauf vd. 2015, 2013).
- **Çözücü Etkisi (Solvokromizm):** Çözücü polaritesi dengelyi doğrudan etkiler. Polar çözücüler (asetik asit, DMSO vb.) hidrazon formunu kararlı hale getirirken, apolar çözücüler azo formunu destekler. Bu durum boyarmaddenin farklı çözücülerde renk değiştirmesine neden olur (Hunger, 2003).
- **Süstitüent Etkisi:** Aromatik halkadaki elektron çekici gruplar hidrazon formunun, elektron verici gruplar ise azo formunun kararlılığını artırır (Şekil 2.8) (Hunger 2003).



Şekil 2.8 4-Fenilazo-1-naftol için süstitüentlerin UV-Vis spektruma etkisi

(A: H; B: p-OCH₃; C: p-NO₂)

Hidroksi Grubunun Konumu: Azo grubuna göre *orto* pozisyonundaki hidroksi grupları, güçlü molekül içi hidrojen bağları ($-O-H \cdots N-$) oluşturarak hidrazon formunu kararlı hale getirir ve solma direncini artırır (Şekil 2.9). *Para* pozisyonunda bu etkileşim görülmez [Christie, 2015].



Şekil 2.9 2-Fenilazo-1-naftol bileşiğinde hidrazon formunu kararlı hale getiren molekül içi hidrojen bağı ($O-H \cdots N$) ve oluşan altılı halka yapısı (Christie 2015)

2.4.3 Azo boyarmaddelerde *cis-trans* izomerisi

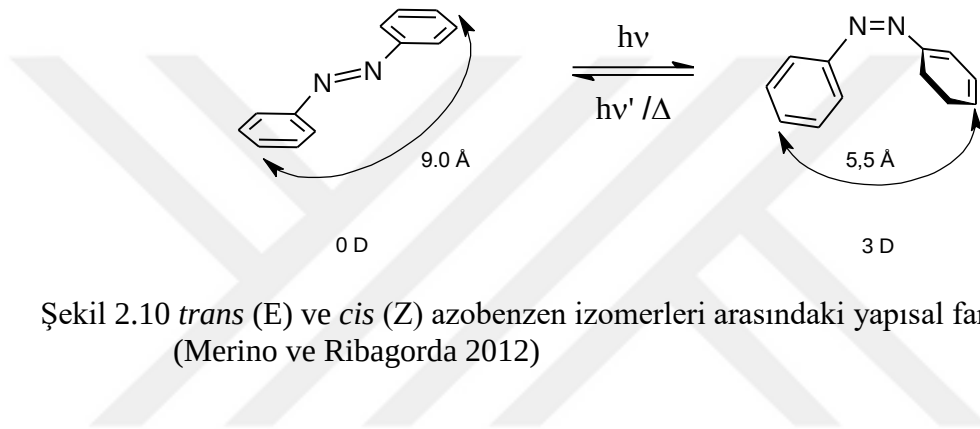
Azobenzen, azo grubu ($-N=N-$) ile birbirine bağlanan iki fenil halkasından meydana gelir ve ilk kez 1834'te Eilhard Mitscherlich tarafından sentezlenmiştir. Sentezinden yaklaşık yüz yıl sonra 1937'de Hartley azobenzen molekülünün, $C=C$ bağına benzer şekilde iki farklı geometrik izomeri (*cis/trans*) olduğunu keşfetmiştir. E-azobenzen (*trans*), düzlemsel bir geometriye sahip iken Z-azobenzen (*cis*) düzlemsel olmayan bir yapıya sahiptir ve fenil halkaları $C-N=N-C$ düzleminden yaklaşık 53° sapmıştır Termodinamik açıdan *trans* (E) izomer, *cis* (Z) izomere göre yaklaşık 12 kcal/mol daha karardır ve oda sıcaklığında bulunan izomerdir (Hutton ve Steel 1964).

Kararlı *trans*-izomer, 320–350 nm dalga boyu aralığındaki ışık ile uyarıldığında kolaylıkla *cis*-izomerine dönüşebilir. Süreç tersinirdir ve *cis*-izomer 400–450 nm dalga boyundaki ışık ile uyarıldığında ya da ısıtıldığında kararlı *trans*-izomere geri dönmektedir.

Işık etkisiyle tetiklenen bu izomerleşme süreci; moleküler geometri, dipol moment ve absorpsiyon spektrumu gibi fiziksel özelliklerde belirgin değişikliklere neden olmaktadır; *Trans* izomerde 4-konumundaki karbon atomları arasındaki mesafe, 9.0 Å iken, *cis*

izomerde 5.5 Å'e düşmektedir. Yapısal olarak incelendiğinde; trans-azobenzen neredeyse düzlemseldir ve simetri merkezine sahip olması nedeniyle dipol momentı sıfırdır. Buna karşılık, cis-izomeri açısall bir geometriye ve yaklaşık 3.0 D büyüklüğünde bir dipol momentine sahiptir (Şekil 2.10).

Bu farklılık, azo boyarmaddelerin sadece tekstil boyası olarak değil, fotomekanik sistemler, sıvı kristaller, biyolojik anahtarlar ve katalizörler gibi ileri teknolojik uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır (Merino ve Ribagorda 2012).

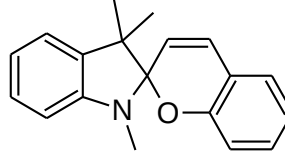


Şekil 2.10 *trans* (E) ve *cis* (Z) azobenzen izomerleri arasındaki yapısal farklılıklar. (Merino ve Ribagorda 2012)

2.5 Spiropiran

Spiropiran türevleri, organik fotokromik bileşikler arasında en önemli sınıflardan biridir. "Spiropiran" terimi ilk olarak 1908 yılında Decker ve Fellenberg tarafından, bir kumarin türevinin sentezi sırasında elde edilen ürünün yapısındaki spiro karbon atomunu tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. (Kortekaas ve Browne 2019). Ancak spiropiran molekülünün fotokromik özellikleri, 1952 yılında Fischer ve Hirshberg tarafından yürütülen çalışmalarda keşfedilmiştir (Minkin. 2004)

Fischer ve Hirshberg, 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) (Fischer bazı) ve salisilaldehit türevlerinden elde edilen indolinospirpiran (Şekil 2.11) türevlerinin, ultraviyole (UV) ışık ile ışınlığında renklendiği, görünür bölge ışığıyla ışınlığında veya sıcaklık etkisiyle tekrar eski haline döndüğünü tespit etmiştir. Sonraki yıllardaki çalışmalar bu bileşik sınıfını, organik fotokromik bileşikler arasında en önemli sınıflardan biri haline getirmiştir (Berkovic vd. 2000).



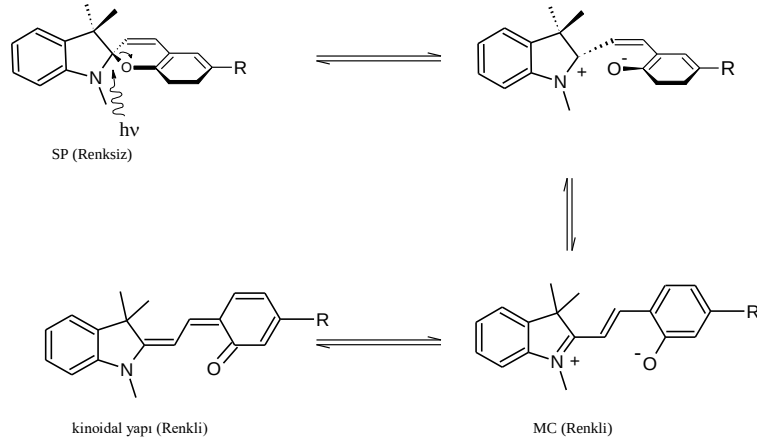
Şekil 2.11 Spiropiran molekülü

2.5.1 Yapısal özellikler ve fotokromik mekanizma

Spiropiranlar, indolin ve 2H-benzopiran (kromen) heterohalkalarının, sp^3 hibritleşmesi yapmış ortak bir karbon atomu (spiro karbon) üzerinden birbirine bağlandığı bileşiklerdir. Bu iki halka sistemi, spiro karbon atomu geometrisi nedeniyle birbirine dik (ortogonal) konumdadır. Ortogonal yapı, elektron delokalizasyonunu (konjugasyonu) engeller ve spiropiran molekülleri bu nedenle görünür bölgede absorpsiyon yapamaz ve renksizdir (Klajn 2014, Mandal vd. 2022).

Spiropiranların fotokromik davranışı, termodinamik olarak kararlı renksiz, kapalı form (SP) ile renkli, açık form (MC) arasındaki dengedir. Renklenme spiro karbon atomu ile benzopiran halkasına bağlı oksijen atomu arasındaki bağın ($C_{spiro}-O$) tersinir kırılmasıyla meydana gelir.

İlk aşamada SP (renksiz, kapalı form) formu UV ışık ($\lambda \approx 365$ nm) ile uyarıldığında, $C_{spiro}-O$ bağı heterolitik olarak kırılır ve bağların yeniden düzenlenmesiyle molekül, ortogonal yapıdan düzlemsel bir yapıya geçer. Yeni yapıda sp^2 hibritleşmesi yapan spiro karbon atomu sayesinde iki halka arasında π konjugasyonu sağlanır. Oluşan bu açık forma "Merosiyanin" (MC) adı verilir. MC formu, görünür bölgede ($\lambda \approx 550-600$ nm) güçlü bir absorpsiyon bandı verir ve yoğun bir renk (genellikle mor/mavi) sergiler (şekil 2.12) (Kathuria ve Kumar 2025).



Şekil 2.12 UV ışığı etkisiyle C-O bağının kırılması ve renksiz spiropiran formu (SP) ve renkli merosiyanin formu (MC) arasındaki tersinir fotokromik dönüşüm mekanizması

MC formu termodinamik olarak yarı kararlıdır (metastabil) ve görünür ışık ($\lambda \approx 500$ nm) veya termal (ısı) uyarılma ile kapalı SP formuna geri döner. (Kortekaas ve Browne 2019).

Spiro-karbon atomunun asimetrik yapısı nedeniyle spiropiranlar kiraldır; ancak sentez sonucunda rasemik karışım elde edilir. Fotokromik dönüşümle oluşan düzlemsel merosiyanin formunda kiralite kaybolurken, halkanın tekrar kapanmasıyla rasemik yapı korunur (Muthyala 1997, Kortekaas ve Browne 2019).

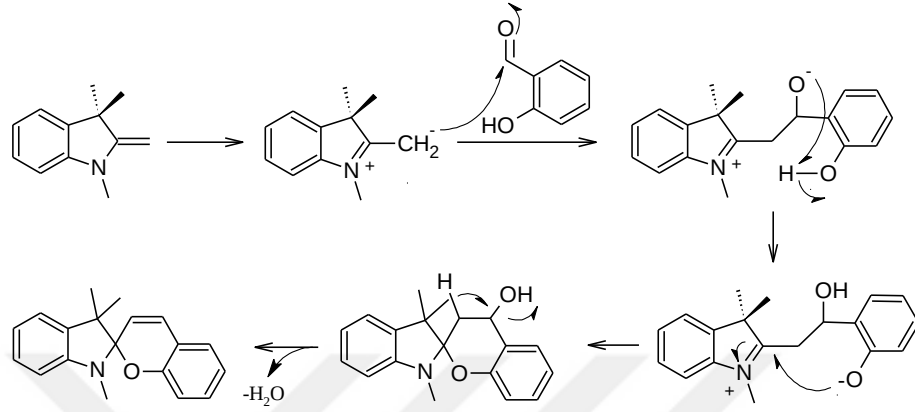
Merosiyanin formu, zwitteriyonik (indolyum katyonu ve fenolat anyonu) ve kinoidal rezonans sınır yapıları arasında bir hibrit olarak bulunur. Bu polar yapı, spiropiranların çözücü polaritesine karşı duyarlı olmasına (solvatokromizm) neden olur (Klajn 2014).

2.5.2 Sentez yöntemleri

Spiropiran türevlerinin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem, Fischer bazı (2-metilen-1,3,3-trimetilindolin veya türevleri) ile o-hidroksialdehit (salisilaldehit türevleri) bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonudur (Mandal vd. 2022).

Reaksiyon genel olarak etanol veya metanol gibi polar protik çözücüler içerisinde ve geri soğutucu altında gerçekleştirilir. Reaksiyon mekanizması, Fischer bazının aktif metilen

karbonunun, aldehidin karbonil grubuna nükleofilik katılmasıyla başlar. Ardından gerçekleşen dehidratasyon (su çıkışı) basamağı ile spiro halkası kapanır ve spiropiran yapısı oluşur (Şekil 2.13).

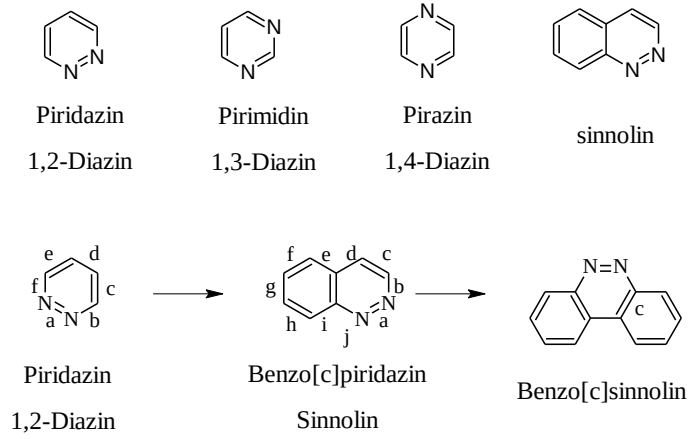


Şekil 2.13 Spiropiran sentez mekanizması

2.6 Benzo[c]sinnolin

2.6.1 Tanımı ve isimlendirilmesi

Benzo[c]sinnolin, temel olarak sinnolin (benzo[c]piridazin) halkasının [c] yüzeyine ikinci bir benzen halkasının kaynaşmasıyla oluşan üç halkalı aromatik bir bileşiktir. IUPAC sistemine göre **benzo[c]sinnolin** olarak adlandırılan bu yapı, fenantren molekülü ile izoelektronik özellik gösterir. Fenantren iskeletindeki 9 ve 10 numaralı karbon atomlarının azot atomları ile yer değiştirmesi nedeniyle literatürde **9,10-diazafenantren** veya **3,4-benzopiridazin** isimleri de kullanılmaktadır (Haider 2004). Adlandırma işlemi, en çok heteroatomu bulunduran halkanın temel alınması ve kaynaşma yerinin en küçük harf yönünden belirlenmesi kuralına göre yapılır (Braithwaite vd.1958) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Diazin izomerlerinin (piridazin, pirimidin, pirazin) ve bir benzopiridazin türevi olan sinnolin molekülünün yapısal gösterimi ve sistematik numaralandırılması

2.6.2 Kullanım alanları

Benzo[c]sinnolin ve türevlerinin; sahip oldukları indirgenme-yükseltgenme kararlılığı, yüksek elektron ilgisi ve düzlemsel geometrisi sayesinde biyolojik sistemlerden ileri teknolojik malzemelere kadar geniş bir alanda kullanıldığı literatürde gösterilmektedir.

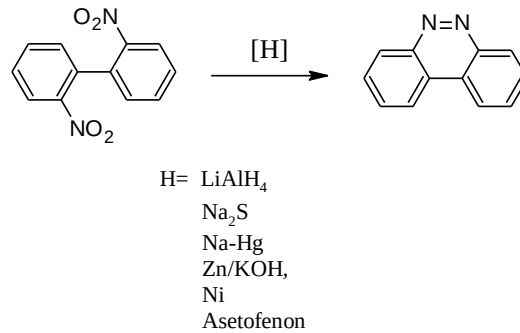
Benzo[c]sinnolin moleküllerinin DNA ile etkileşime girme yeteneği literatürde iki zıt sonucu beraberinde getirir. Bazı çalışmalar, benzo[c]sinnolin ve türevlerinin toksikolojik (mutajenik ve karsinojenik) riskler taşıdığını (Leary vd. 1983; Ashby vd. 1980) gösterirken, diğer taraftan 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolin gibi spesifik yapıların romatizmal hastalıklarda tedavi edici (terapötik) etkiler sergilediği saptanmıştır (Matter 1957). Benzo[c]sinnolin ve türevleri tarım ilaçlarının (herbisit, pestisit) sentezinde (Entwistle vd. 1981) veya antimikrobiyal ajan olarak (Minagawa ve Nakashima 1993) kullanılmıştır.

Benzo[c]sinnolinler, özellikle sentetik elyafların boyanmasında sağladıkları yüksek renk verimi ve dayanıklılık nedeniyle tekstil sektöründe uzun yıllar boyarmadde olarak kullanılmıştır (Wolf vd. 1975; Kalk ve Schuendehuette 1972); ayrıca fotoğrafçılıkta katalizör olarak (Gerald 1980), lazer yazıcı ya da fotokopi makineleri gibi elektrofotografik sistemlerde ışığa duyarlı fotoiletken malzeme olarak kullanımları da literatürde gösterilmektedir. (Hirose vd. 1986; Niimi ve Hashimoto 1990).

2.6.3 Sentez yöntemleri

Benzo[c]sinnolin sentezinde en temel ve güvenilir yöntem, 2,2'-dinitrobifenil türevlerinin indirgen halkalaşmasıdır (Şekil 2.15) (Vinogradova ve Balova 2008). Bu reaksiyonda; LiAlH_4 (Badger vd. 1951), Na_2S (Ullmann 1904), Na-Hg (Täuber 1891), Zn/NaOH (Ross vd. 1952), Raney-Ni (Moore ve Furst 1958) ve asetofenon (Björsvik vd. 2004) gibi çeşitli indirgenler kullanılmaktadır. Reaksiyon sonucunda genellikle benzo[c]sinnolin ile N-oksit türevlerinin bir karışımı elde edilmektedir (Vinogradova ve Balova 2008). Oluşan N-oksitler, uygun koşullarda (Zn/AcOH) tekrar benzo[c]sinnoline indirgenebilir (Badger vd. 1951).

Bifenil halkasının 6 ve 6' konumlarında süstitüent bulunması, sterik engellilik nedeniyle halkalaşmayı zorlaştırarak reaksiyonun nitroamino ya da diamino türevlerinde kalmasına neden olmaktadır. Ayrıca reaksiyonun radikalik karakteri, bazı fonksiyonel grupların (özellikle $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, aldehitler ve halojenler) yan reaksiyonlar vermesine yol açabilir. Ancak bu problemler, uygun indirgen ve reaksiyon koşullarının değiştirilmesiyle büyük ölçüde kontrol altına alınabilmektedir (Vinogradova ve Balova 2008).



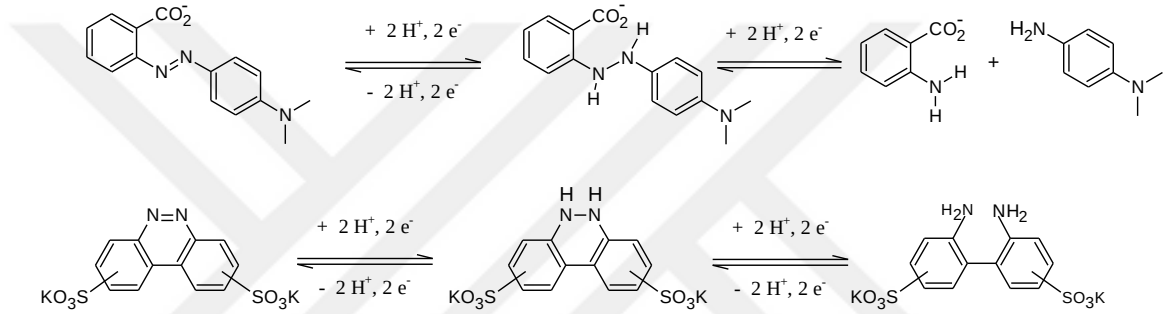
Şekil 2.15 2,2'-Dinitrobifenilin farklı reaktifler kullanılarak benzo[c]sinnoline indirgenmesi

2.7 Güncel Çalışmalar

Son dönemdeki çalışmalar benzo[c]sinnolin ve türevlerinin kullanım alanının teknolojik gelişmelerle birlikte artık geleneksel boya ve ilaç kimyasının çok ötesine geçtiğini göstermektedir. Sahip olduğu yapısal avantajlar, benzo[c]sinnolin türevlerini, enerji

depolama sistemlerinden yeni nesil optoelektronik uygulamalara kadar pek çok ileri teknoloji alanı için kritik birer fonksiyonel malzemeye dönüştüğünü göstermektedir.

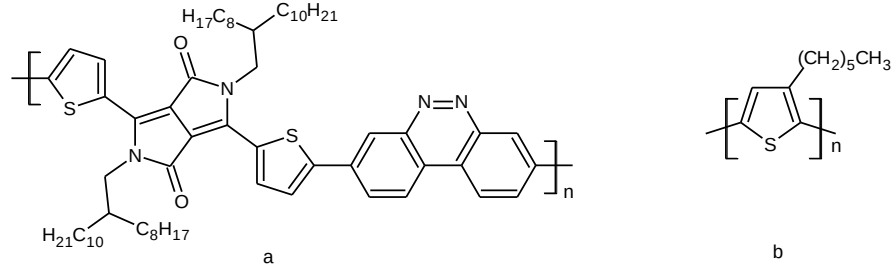
Singh vd. (2025) benzo[c]sinnolin ve türevlerinin iki benzen halkasını birleştiren -N=N- grubunun yanı sıra benzen halkalarını bağlayan yapısındaki C-C bağının sağladığı moleküler bütünlük sayesinde, bataryalarda anot olarak kullanılan azobenzenlerde indirgenme sırasında görülen parçalanma sorununun üstesinden geldiği ve sulu bataryalarda kapasite kaybını ihmal edilebilir seviyeye indirdiğini göstermiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Benzo[c]sinnolin-bis-sülfonat türevinin, moleküler bütünlüğünü koruyan kademeli elektrokimyasal indirgenme mekanizması (Singh vd. 2025)

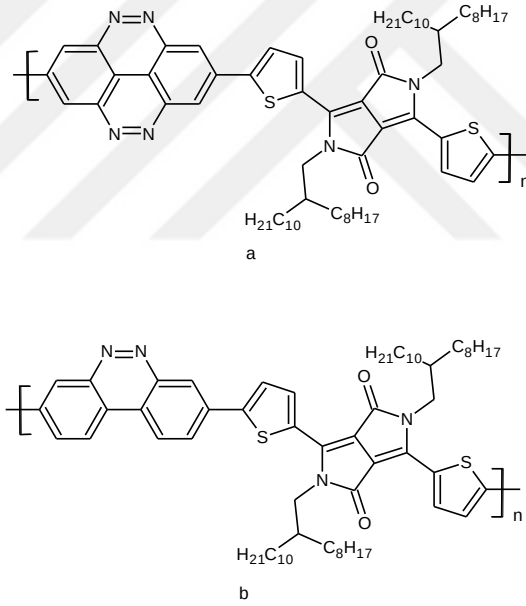
Aynı yıl Walter vd. (2025), bu yapıların alkali pillerde hidrojen oluşumunu baskılayarak güvenliği artırdığını rapor ederken; Li vd. (2025), asit-alkali çift elektrolitli sistemlerde bu anot materyalinin bin döngü sonunda dahi %98'in üzerinde kapasite koruduğunu göstermiştir.

Desu vd. (2025), benzo[c]sinnolin kopolimerlerinin (Şekil 2.17) fiziksel rezervuar hesaplama cihazlarında "akıllı polimer" olarak kullanılabileceğini ve üstün optik yönelim özellikleri sergilediğini göstermiştir.



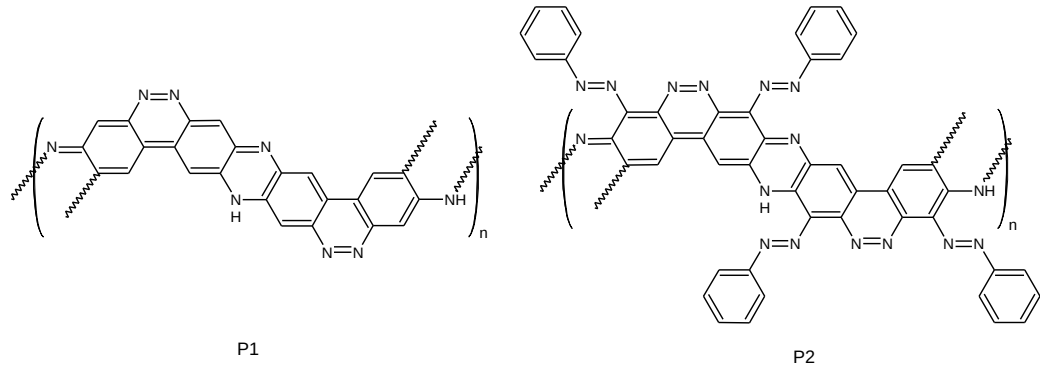
Şekil 2.17 (a) p(DPP-BZC) ve (b) RR-P3HT polimerlerinin kimyasal yapıları (Desu. 2025)

Cheng vd. (2022) nanogeneratörlerde yüzey modifikasyonu amacıyla kullandıkları benzo[c]sinnolin türevlerinin (Şekil 2.18), güçlü elektron çekme kapasitesi ve hidrofobik karakteri sayesinde cihazların elektrik üretim performansını ve neme karşı dayanıklılığını belirgin şekilde artırdığını rapor etmiştir.



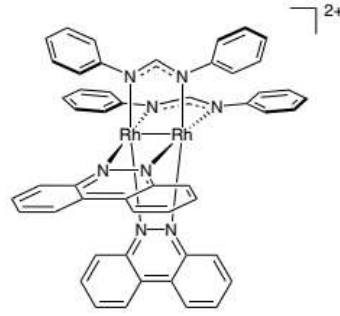
Şekil 2.18 Benzo[c]sinnolin ve tetraazapiren üniteleri içeren diketopirolopirol (DPP) tabanlı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları: (a) TAP-DPP, (b) BZC-DPP (Cheng vd. 2022)

Akgül vd. (2021), 3,8-diamino-benzo[c]sinnolin türevlerinden sentezledikleri polimerlerin (Şekil 2.19), yüksek optik kontrast ve hızlı tepki süresi ile elektrokromik uygulamalar için ideal özellikler taşıdığını saptamıştır.



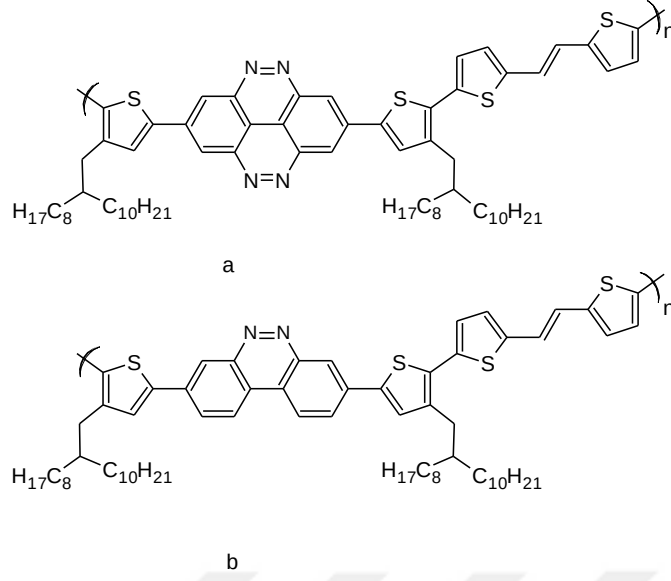
Şekil 2.19 Elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenen P1 ve P2 polimerlerinin kimyasal yapıları (Akgül vd. 2021)

Whittemore vd. (2020), benzo[c]sinnolin ligandlı dirodyum kompleksinin (Şekil 2.20), harici bir fotosensitizöre ihtiyaç duymadan yakın kızılötesi ışık altında dahi verimli hidrojen üretebildiğini göstermiştir.



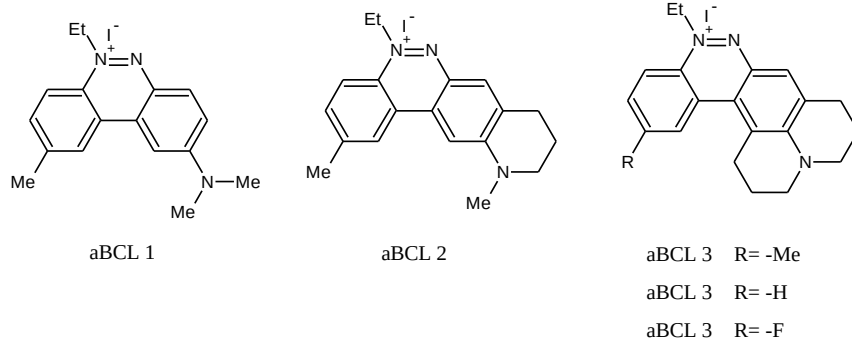
Şekil 2.20 Benzo[c]sinnolin ligandları içeren dirodyum(II,II) kompleksinin açık yapısı (Whittemore vd., 2020; Fortunato vd. 2023)

Lee vd. (2019), benzo[c]sinnolin molekülünün düzlemsel yapısının polimerde (Şekil 2.21) yük iletimini kolaylaştırdığını ve bu sayede sentezlenen malzemelerin OFET uygulamalarında yüksek termal kararlılığa sahip p-tipi yarı iletken olarak çalıştığını göstermiştir.



Şekil 2.21 Lee vd. (2019) tarafından sentezlenen benzo[c]sinnolin ve tetraazapiren temelli heterohalkalı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları (a) TAPTVT, (b) BZCTVT

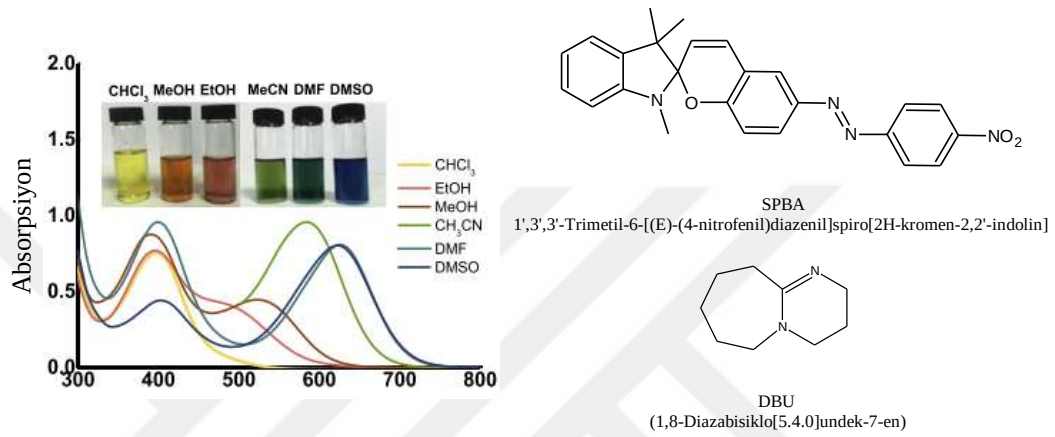
Shen vd. (2015) ise, amino grubunun yapısal hareketliliğinin kısıtlanmasıyla benzo[c]sinnolin türevlerinin (Şekil 2.22) floresan kuantum veriminin artırılabilceğini ve bu kararlı yapıların biyosensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.22 Farklı amino grupları içeren benzo[c]sinnolinyum türevlerinin (aBCL1-5) kimyasal yapıları (Shen vd. 2015)

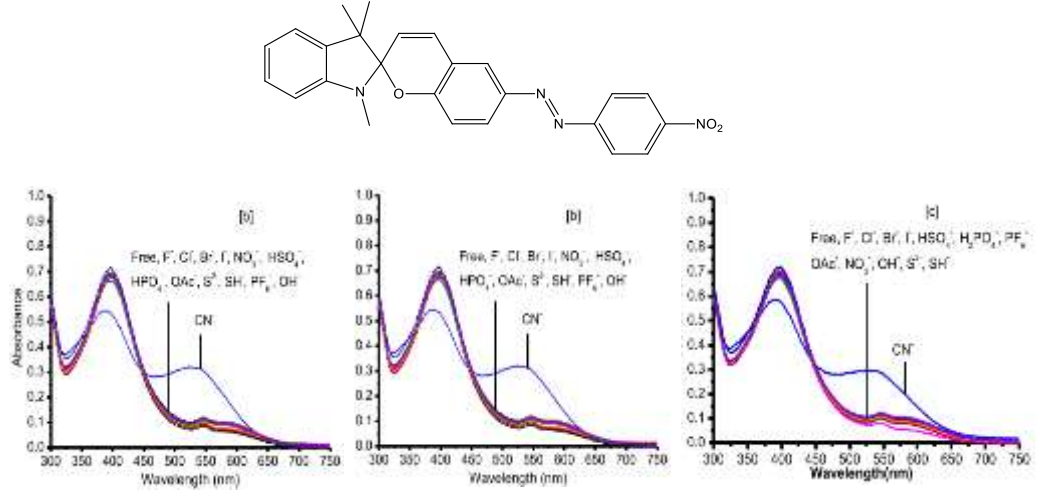
Fotokromik organik boyarmaddelerin önemli bir sınıfını oluşturan spiropiranlar ile güçlü kromofor özelliklere sahip azo grubunun tek bir moleküler yapıda hibritleşmesi, her iki grubun avantajlarını taşıyan ve "bifonksiyonel" olarak adlandırılan yeni nesil malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

Xu vd. (2018), spiropiran-azobenzen (SPAB) türevinin (Şekil 2.23) apolar, polar aprotik ve polar protik çözücülerdeki davranışını incelemiş, SPAB içeren çözeltilere organik bir baz olan DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en)ilave edildiğinde, sistemin çözücü türlerini ayırt edebilen bir prob olarak çalıştığını göstermişlerdir. Yöntemin, apolar, polar aprotik ve polar protik çözücü türlerinin belirlenmesinde hızlı ve yardımcı bir yöntem olarak kullanılabileceği önerilmiştir.



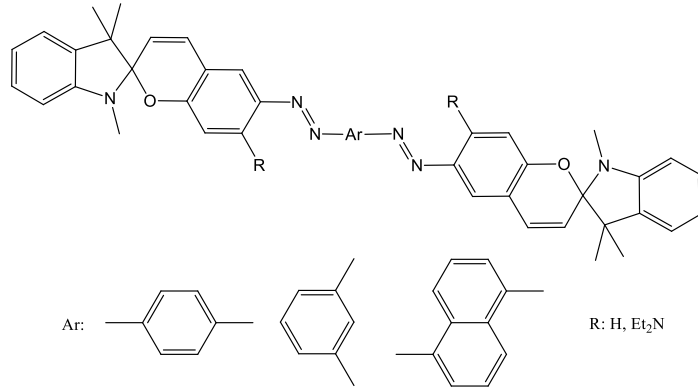
Şekil 2.23 DBU içeren farklı çözücü ortamlarında SPAB türevinin renk değişimleri ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları (Xu vd., 2018)

Prakash vd. (2016), spiropiran-azobenzen türevinin (Şekil 2.4), UV ışığına ihtiyaç duymadan siyanür iyonlarını tespit edebilen kolorimetrik bir sensör olarak kullanılabileceğini göstermişler ve 0,14 - 1,25 μ M aralığında düşük tespit limitine sahip bu sistemi kağıt tabanlı test kitlerinde uygulamışlardır.



Şekil 2.24 Bileşik 1 (2,5 μM)'in, çeşitli anyonların n-bütül amonyum tuzlarını içeren sulu çözeltisinin (10 mM HEPES) Su:MeCN (6:4); (a) pH 5,0, (b) pH 7,6 ve (c) pH 9,0 alınan absorpsiyon spektrumları

(Nourmohammadian vd. (2013), aktive edici grup içermeyen yeni nesil simetrik bis-azospiripiran türevlerini (Şekil 2.25) ilk kez sentezlemişler ve bu çalışmada, sentezlenen türevlerin mono-azospiripiranlara göre çok daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına ve floresans kuantum verimine (0,81) sahip olduğunu, bu sayede moleküler optik anahtarlama uygulamalarında kullanılabileceği rapor etmişlerdir.

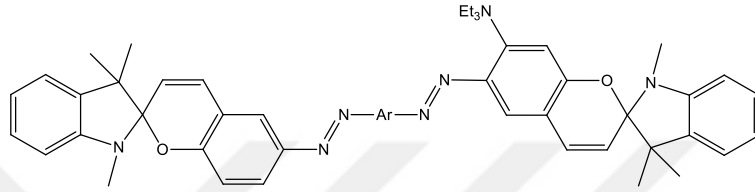


Şekil 2.25 Sentezlenen simetrik bis-azospiripiranlar (Nourmohammadian ve Abdi vd. 2013)

Devam eden araştırmalarda (Nourmohammadian vd. 2015), bu simetrik bis-azospiripiran moleküllerinin Evropiyum (Eu⁺³) iyonları ile yüksek kararlılıkta kompleks oluşturduğu

ve böylece sistemin hem renk değişimi hem de floresans emisyonu üzerinden çalışan ikili (dual) bir sensör olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Son olarak (Nourmohammadian vd. 2016), "push-pull" elektronik düzenine sahip asimetrik bis-azospiropiran türevleri geliştirmişlerdir (şekil 2.26). Bu asimetrik tasarımı, önceki simetrik türevlere göre ışığa tepki süresini hızlandırdığı ve molar absorpsiyon katsayısını $9,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ seviyesine çıkardığı gösterilmiştir.



şekil 2.26 Asimetrik bis-spiropiran (Nourmohammadian vd., 2016)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal ve Çözücüler

Bu tez çalışmasında kullanılan başlangıç maddeleri ve çözücüler ticari olarak temin edilmiş, herhangi bir ek saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.1 Kimyasal maddeler

Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiş olup Teknik saflıktaki benzidin (1), sudan yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Sentezde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Sentezde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal	CAS No.	Saflık
Anilin	62-53-3	Sentez
2,6-Diizopropilfenol	2078-54-8	Sentez
<i>p</i> -ter-Bütilfenol	98-54-4	Sentez
<i>p</i> -Dekilanilin (4-dekilanilin)	37529-30-9	Sentez
Sülfanilik asit	121-57-3	Sentez
Fenol	108-95-2	Sentez
Salisilaldehit	90-02-8	Sentez
1,3,3-Trimetil-2-metilenindolin	118-12-7	Sentez
Sodyum nitrit	7632-00-0	Sentez
Çinko granülleri	7440-66-6	Sentez
Kalay(II) klorür dihidrat	10025-69-1	Sentez
Üre	57-13-6	Sentez
Hidroklorik asit	7647-01-0	Sentez
Sülfürik asit	7664-93-9	Sentez
Nitrik asit	7697-37-2	Sentez
Dumanlı nitrik asit	7697-37-2*	Sentez
Sodyum hidroksit	1310-73-2	Sentez
Potasyum hidroksit	1310-58-3	Sentez
Sodyum asetat	127-09-3	Sentez
Benzidin	92-87-5	teknik

3.1.2 Çözücüler

Deneylerde kullanılan çözücüler Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiş olup, reaksiyon ve analiz amaçlı kullanımlarına göre sınıflandırılmıştır:

- Sentez ve saflaştırma işlemleri için kullanılan çözücüler analitik saflıkta temin edilmiş ve ek saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.
- Spektroskopik analizlerde kullanılan Dimetilformamid (DMF), metanol (MeOH) ve asetonitril (MeCN), tetrahidrofuran (THF) spektroskopik saflıkta temin edilerek kullanılmıştır.

Sentez, saflaştırma ve spektroskopik analizlerde kullanılan çözücüler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Sentezde kullanılan çözücüler

Çözücü	CAS No.	Saflık
Etanol (EtOH)	64-17-5	Analitik saflık
Metanol (MeOH)	67-56-1	Analitik saflık, Spektroskopik analizlerde spektroskopik saflıkta olan kullanılmıştır.
Dietil eter (Et ₂ O)	60-29-7	Analitik saflık
Aseton	67-64-1	Analitik saflık
Etil asetat (EtOAc)	141-78-6	Analitik saflık
Hekzan (<i>n</i> -hekzan)	110-54-3	Analitik saflık
Asetonitril (MeCN)	75-05-8)	Analitik saflık, Spektroskopik analizlerde spektroskopik saflıkta olan kullanılmıştır.
N,N-Dimetilformamid (DMF)	68-12-2	Analitik saflık, Spektroskopik analizlerde spektroskopik saflıkta olan kullanılmıştır.
Dimetil sülfoksit (DMSO)	67-68-5	Analitik saflık
Tetrahidrofuran (THF)	109-99-9	Analitik saflık, Spektroskopik analizlerde spektroskopik saflıkta olan kullanılmıştır.

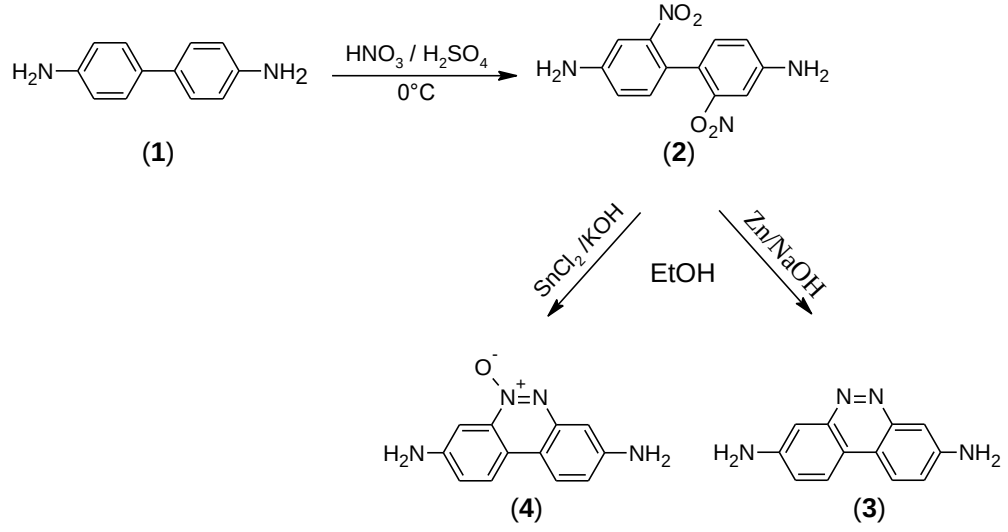
3.1.3 Kullanılan cihazlar ve analiz yöntemleri

Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizi ve spektral özelliklerinin araştırılması için kullanılan cihaz ve yöntemler aşağıda verilmiştir.

- **Erime Noktası tayini:** Bileşiklerin erime noktaları Gallenkamp cihazı kullanılarak belirlenmiştir
- **NMR Spektroskopisi:** ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Agilent Mercury 400 MHz spektrometresinde kaydedilmiş; iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) ve çözücü olarak CDCl_3 veya $\text{DMSO}-d_6$ kullanılmıştır. Kimyasal kaymalar δ (ppm) cinsinden; sinyal yarılmaları ise *t* (tekli), *i* (ikili), *ii* (ikinin ikilisi), *ü* (üçlü), *üi* (üçlünün ikilisi) ve ζ (çoklu) biçiminde rapor edilmiştir. Eşleşme sabitleri *J* (Hz) biriminde verilmiştir. Spektrumların işlenmesinde ACD/Labs ve MestReC yazılımları kullanılmıştır.
- **FT-IR Spektroskopisi:** FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ve Perkin- Elmer Spektrum 100 Spektrofotometresi ile geçirgenliğin (%T) dalga sayısına (cm^{-1}) karşı değişimi alınarak kaydedilmiştir.
- **Kütle Spektrometresi (HRMS):** Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrumları (HRMS); Bilkent Üniversitesi UNAM laboratuvarlarında, ESI-TOF kütle analizörü kullanılarak pozitif iyon modunda [ESI(+)] alınmıştır.
- **UV-Vis Spektroskopisi:** UV-Vis Absorpsiyon ölçümleri OCEAN HR4000CG-UV-NIR spektrofotometresi ile 1 cm kuvars küvet kullanılarak yapılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumları Microsoft Excel, OCEANVIEW ve Spectragryph yazılımları kullanılarak analiz edilmiştir.
- **Fotokromik Özelliklerin İncelenmesi:** Sentezlenen bileşiklerin fotokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla, bileşikleri uyarmak için Hamamatsu L9588-01A Spot Light Source (365 nm) ve 405 nm lazer (5mW) kullanılmıştır.

3.2 Çalışmanın Genel Deneysel Tasarımı

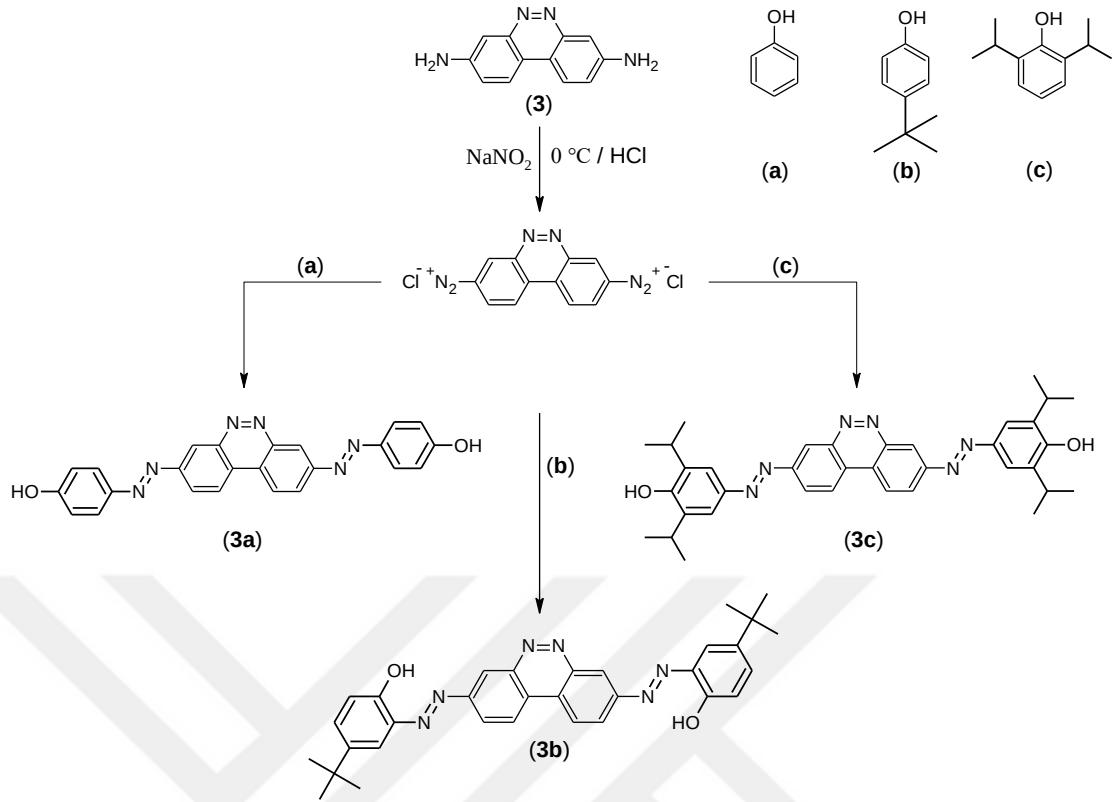
Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, üç adet diamin türevi sentezlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, benzidinin (1) nitrolanması ile 2,2'-dinitrobenzidin (2) elde edilmiş, ardından uygun koşullarda indirgenmesiyle 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) sentezlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 2,2'-Dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5- oksit (4) sentez basamakları

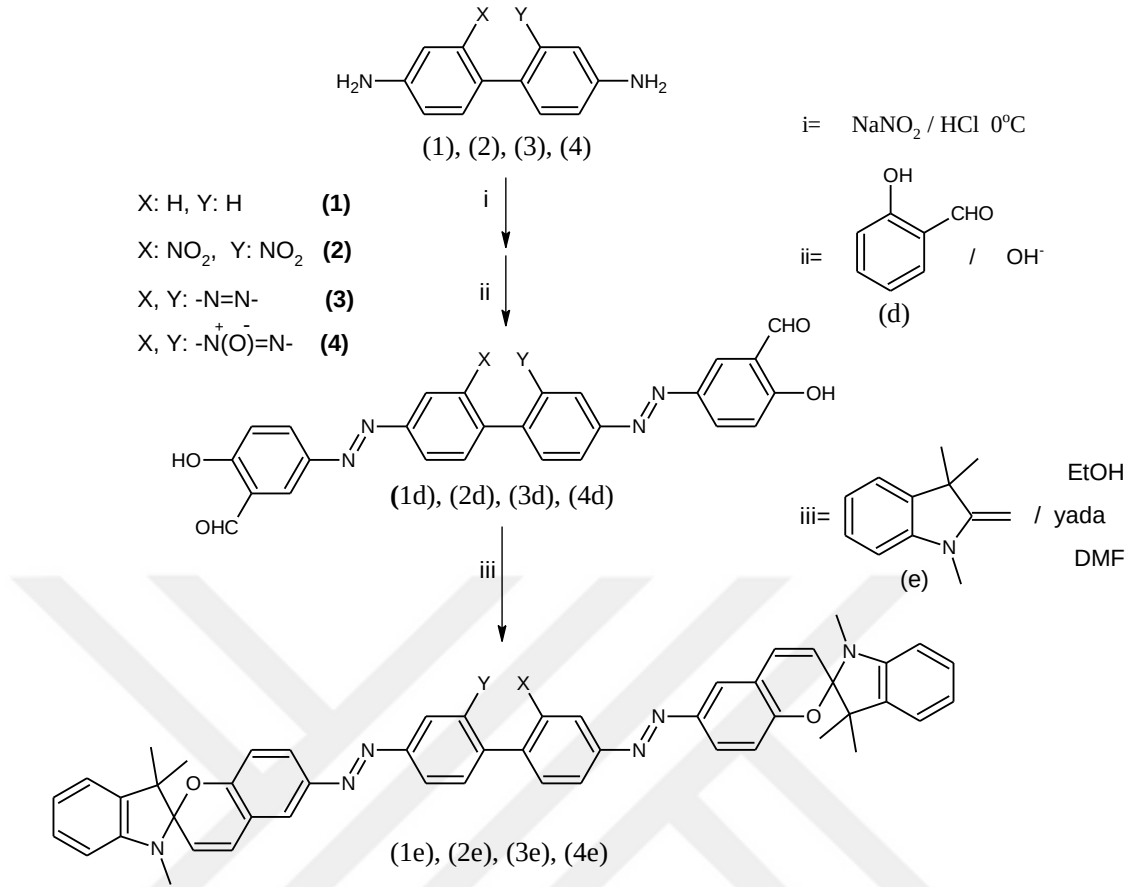
Diamin bileşiklerinin [2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4)] sentezinin ardında, tez kapsamında yer alan üç farklı grupta bileşiklerin sentezine geçilmiştir.

Birinci grup kapsamında; 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) bileşiğinin diazolanmasıyla elde edilen bis-diazonyum tuzu; fenol (a), *p-ter*-bütilfenol (b), 2,6-diizopropilfenol (c) ile kenetlenmiş ve karşılık gelen üç azo boyar madde sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmış, fotokromik, solvatokromik ve asit/baz duyarlılıkları UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir.



Şekil 3.2 Birinci grup bileşiklerin genel sentez şeması

İkinci grup kapsamında; benzidin (1), 2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4)'ten hazırlanan bis-diazonyum tuzları, salisilaldehit (d) ile kenetlenmiş ve oluşan *bis*[(3-formil-4-hidroksifenil)diazenil] ara ürünlerin (1d,2d,3d,4d), 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) ile reaksiyonundan bis-spiropiran türevleri (1e, 2e, 3e, 4e) elde edilmiştir (Şekil 3.3). Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmış, fotokromik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir.



Şekil 3.3 İkinci grup bis-spiropiran türevlerinin genel sentez şeması

Üçüncü grup kapsamında ise; anilin (f), sülfanilik asit (g) ve *p*-dekilanilin (h) bileşiklerinden hazırlanan diazonyum tuzları, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) ile kenetlenmiş ve karşılık gelen mono ve bis-azo bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.4). Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmış ve iş birliği kapsamında bir araştırma grubu (Kamış vd. 2021) tarafından incelenmiştir.

3.3.1 Nitro gruplarının indirgenmesi

2,2'-dinitrobenzidin (2); başlangıç maddesi olan benzidin (1) derişik sülfirik asitte nitrolanmasıyla elde edilmiştir. 2,2'-dinitrobenzidin (2), Zn/NaOH ve SnCl₂·2H₂O/KOH ile indirgenmesinden sırasıyla hedeflenen 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) elde edilmiştir.

3.3.2 Diazolama reaksiyonu

A Yöntemi: Aromatik / Heteroaromatik aminlerin diazolama reaksiyonu, 0–5 °C sıcaklık aralığında (buz banyosu) gerçekleştirilmiştir. Sodyum nitrit (NaNO₂) çözeltisi, asidik ortamda (HCl) çözünmüş aromatik / heteroaromatik amine damla damla ilave edilerek hazırlanmış ve bekletilmeden kullanılmıştır

B Yöntemi: Üçüncü grup bileşiklerin sentezinde; kenetleme bileşeni olarak kullanılan benzo[c]sinnolin-5-oksitin klorür tuzunun düşük çözünürlük göstermesi nedeniyle deney prosedürü değiştirilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde asetik asit ortamında diazonyum tetrafloroborat (BF₄⁻) tuzları kullanılmıştır.

3.3.3 Kenetlenme reaksiyonları

Kenetlenme bileşenleri, yapılarına uygun pH aralığında (fenolik bileşikler için pH 9–10 / aminler için pH 5-6) çözülmüştür. Hazırlanan soğuk diazonyum tuzu çözeltileri, bu karışıma kontrollü bir şekilde eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ürünler süzülerek ayrılmış, uygun çözücülerde kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

3.3.4 Spiropiran sentezi

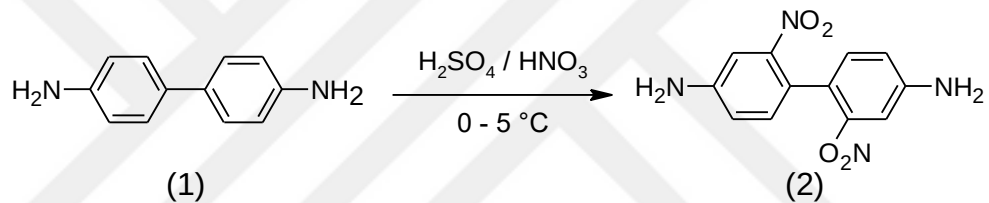
Spiropiran türevleri, diamin türevlerinden (1, 2, 3, 4) sentezlenen salisilaldehit-azo ara ürünlerinin, etanol ya da DMF ortamında geri soğutucu altında 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) ile reaksiyonundan elde edilmiştir.

3.4 Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında sentezlenen başlangıç maddeleri ve hedeflenen özgün heteroazo boyar maddelerin sentezine ilişkin detaylı prosedürler verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri (verim, erime noktası) ve yapısal karakterizasyonuna ait spektroskopik veriler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, 2D-NMR, FT-IR, HRMS), ilgili sentez yönteminin hemen altında verilmiştir.

3.4.1 Başlangıç maddelerinin sentezi

3.4.1.1 2,2'-Dinitrobenzidin (2) sentezi

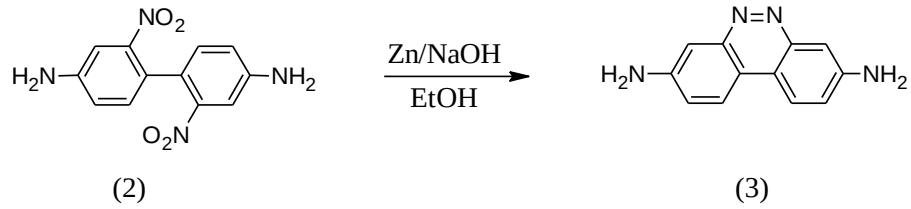


Şekil 3.5 2,2'-Dinitrobenzidin sentez şeması

Benzidin (1) (20,0 g; 0,11 mol), 240 mL derişik sülfürik asit (H_2SO_4 , %98) içerisine karıştırılarak yavaş yavaş eklendi. Tamamen çözünerek berrak bir çözelti elde edildikten sonra, karışım buz banyosunda 5–10 °C'ye soğutuldu. Sıcaklık bu aralıkta tutulurken dumanlı nitrik asit (HNO_3) ($d=1,52$; 9,4 mL; 0,218 mol) yaklaşık bir saat boyunca damla damla ilave edildi ve eklemenin ardından karışım buz banyosunda 5 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı kırılmış buz üzerine dökülerek seyreltildi; ayrılan sarı-kahverengi çökelek süzüldü, süzüntü ise %10'luk NaOH ile nötrale edildi. Oluşan kahverengi çökelek süzülerek ayrıldı ve çökelek seyreltik HCl'de çözündürülüp tekrar süzülerek mekanik safsızlıklardan arındırıldı; berrak süzüntü yeniden %10'luk NaOH ile nötrale edilerek ürün tekrar çöktürüldü. Elde edilen çökelek yıkandı, kurutuldu ve etanolden kristallendirildi.

Verim 16,4 g (%56) E.N.:218 °C (Lit. E.N. 214 °C; Taeuber, 1890).

3.4.1.2 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (3) sentezi

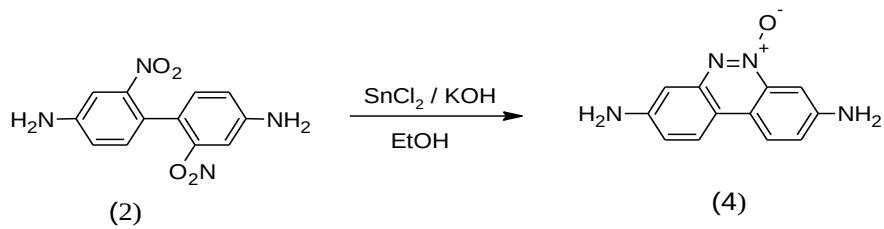


Şekil 3.6 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) sentez şeması

2,2'-Dinitrobenzidin (2) (2,00 g; 7,3 mmol) 40 mL sıcak etanolde çözüldü. Elde edilen çözeltiye, %40'lık NaOH çözeltisi (6,4 g; 0,16 mol) ilave edilerek karışım geri soğutucu altında ısıtıldı. Kaynama başladıktan sonra çinko granülleri (2,00 g; 29,2 mmol) porsiyonlar hâlinde eklendi ve karışım, indirgenme tamamlanincaya dek (3–4 saat) soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyonun ardından katı kısımlar süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki etanol vakum altında uzaklaştırıldı. Kalıntı buzla seyreltilip HCl ile asitlendirildi, oluşan berrak çözelti süzüldü ve süzüntü seyreltik NaOH ile dikkatlice nötralize edildi, ayrılan ürün süzüldü ve sudan kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0,79 g (%51), E.N.:268–269 °C (265 °C; Taeuber, 1890)

3.4.1.3 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) sentezi



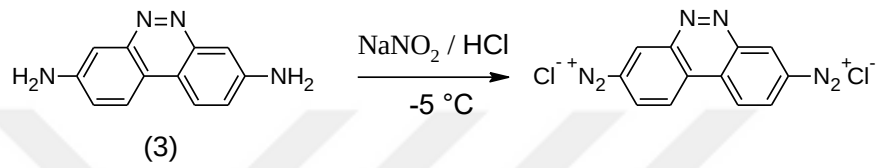
Şekil 3.7 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) sentez şeması

2,2'-Dinitrobenzidin (2) (1,37 g; 5 mmol) sıcak etil alkolde çözüldü ve çözeltiye 4 g potasyum hidroksit (KOH) içeren 10 mL etanol ilave edildi. Karışım üzerine SnCl₂·2H₂O (4,5 g; 0,024 mol) geri soğutucu altında ilave edildi, bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü ve DMF:Su (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 0,73 g (%65,2) E.N.: 288-290°C

3.4.2 Birinci grup bileşiklerin sentezi

Bu grupta yer alan bileşikler, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) bileşiğinden hazırlanan bis-diazonyum tuzunun, bazik ortamda fenol (a), *p*-tert-bütilfenol (b) ve 2,6-diizopropilfenol (c) ile bazik ortamda kenetlenmesi ile sentezlenmiştir.

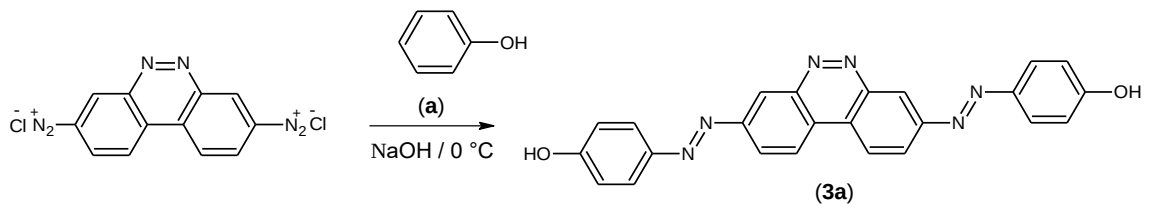
3.4.2.1 Benzo[c]sinnolin-3,8-bis(diazonyum) diklorür (5) sentezi



Şekil 3.8 3,8 Benzo[c]sinnolin-3,8-bis(diazonyum) diklorür sentez şeması

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (3) (0,14 g; 0,67 mmol) 10 mL %50'lik HCl içinde çözüldü. Elde edilen mor renkli çözelti, tuz-buz banyosunda 0–5 °C'ye kadar soğutuldu. Ayrı bir kapta NaNO₂ (0,095 g; 1,34 mmol) 5 mL su içinde çözülüp soğutuldu. Sodyum nitrit çözeltisi 0–5°C sıcaklık aralığı korunarak ve sürekli karıştırılarak 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) çözeltisine ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışım tuz-buz banyosunda iki saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda ortamda bulunan fazla nitroz asit, az miktarda üre çözeltisi ilave edilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi kenetleme basamaklarında kullanıldı.

3.4.2.2 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) sentezi



Şekil 3.9 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3a) sentez şeması

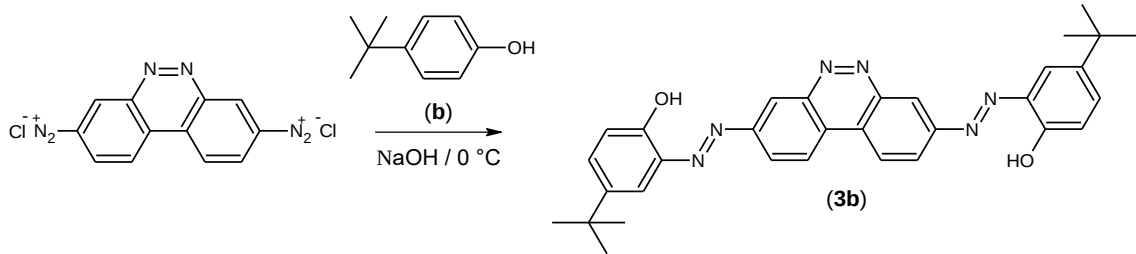
3.4.2.1’de açıklandığı şekilde hazırlanmış olan benzo[c]sinnolin-3,8-bis(diazonyum) diklorür (5) (0,20 g; 0,67 mmol) çözeltisi, tuz-buz banyosunda soğutulan, 0,14g (1,50 mmol) fenolün (a), 5 mL %10 NaOH içinde çözünmesiyle hazırlanan fenolat çözeltisine yaklaşık 30 dakika süresince damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım, 0–5 °C sıcaklık aralığında tuz–buz banyosunda 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda karışım, hacminin iki katı kadar buzlu su içerisine eklendi. Ortamın pH değeri seyreltik HCl çözeltisi ile 6–7 aralığına ayarlandı. Oluşan çökelek süzülerek toplandı, saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Ham ürün, DMF–H₂O (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0.20g (%65), E.N.: 255°C (bozunma)

IR (ATR-Kit) ($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3290, 3076, 1590, 1502, 1470, 1412, 1250, 1214, 1136, 1004

¹H-NMR (400 MHz, **DMSO-d₆**) (δ ppm): 8,96 (ç, 4H); 8,40 (i, 2H); 7,97 (i, 4H); 6,98 (i, 4H).

3.4.2.3 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b) sentezi



Şekil 3.10 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3b) sentez şeması

3.4.2.1’de açıklanan yöntemle hazırlanan diazonyum tuzu (0,67 mmol) çözeltisi, tuz–buz banyosunda soğutulan *p*-tert-bütilfenol (b)’ün (0,211 g; 1,40 mmol) 5 mL %10 NaOH içerisinde çözünmesiyle hazırlanan *p*-tert-bütilfenolat çözeltisine yaklaşık 30 dakika süresince damla damla ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra karışımın 0–5°C aralığında 2 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda karışım, hacminin iki katı kadar buzlu su içerisine eklendi ve ortamın pH değeri, seyreltik HCl çözeltisiyle 6–7 aralığına ayarlandı. Oluşan koyu kahverengi çökelek süzülerek toplandı, saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında

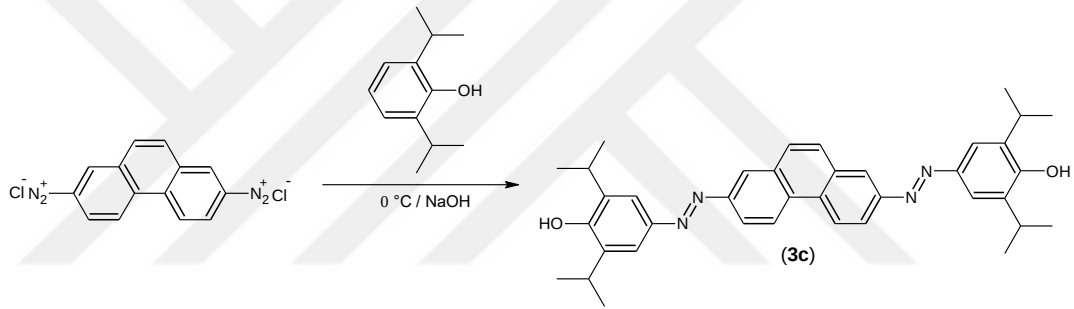
kurutuldu. Elde edilen ham ürün, DMF-H₂O (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: %72 (0,28 g) E.N.: 280 °C (bozunma)

IR (ATR-Kit) ($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3202, 3063, 2955, 2905, 2866, 1614, 1498, 1465, 1396, 1361, 1263, 1230, 1182, 1160, 1120.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) (δ ppm): 12,68 (t, 2H); 9,19 (i, 2H); 8,73 (i, 2H); 8,52 (ii, 2H); 8,04 (i, 2H); 7,49 (ii, 2H); 7,05 (i, 2H); 1,40 (t, 18H).

3.4.2.4 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) sentezi



Şekil 3.11 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3c) sentez şeması

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (3)'den (0,14 g; 0,70 mmol) 3.4.2.1'de açıklanan yöntemle hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, 2,6-diizopropilfenolün (c) (0,27 g; 1,50 mmol) 5 mL (%10 NaOH) çözeltisine tuz-buz banyosunda 30 dakika süresince damla damla ilave edildi ve karışımın sıcaklığı 0–5 °C aralığında korunarak 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda karışım hacminin iki katı kadar buzlu su içerisine eklendi ve ortamın pH'sı seyreltik HCl çözeltisiyle 6–7 aralığına ayarlandı. Ardından oluşan koyu renkli çökelek süzülerek ayrıldı, saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Ham ürün, etil asetat–hekzan (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0,26 g (%60) E.N.: 245°C

IR (ATR-Kit)($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3668, 3564, 2966, 2906, 2878, 1588, 1460, 1426, 1384, 1280, 1244, 1200, 1150, 1112, 1080.

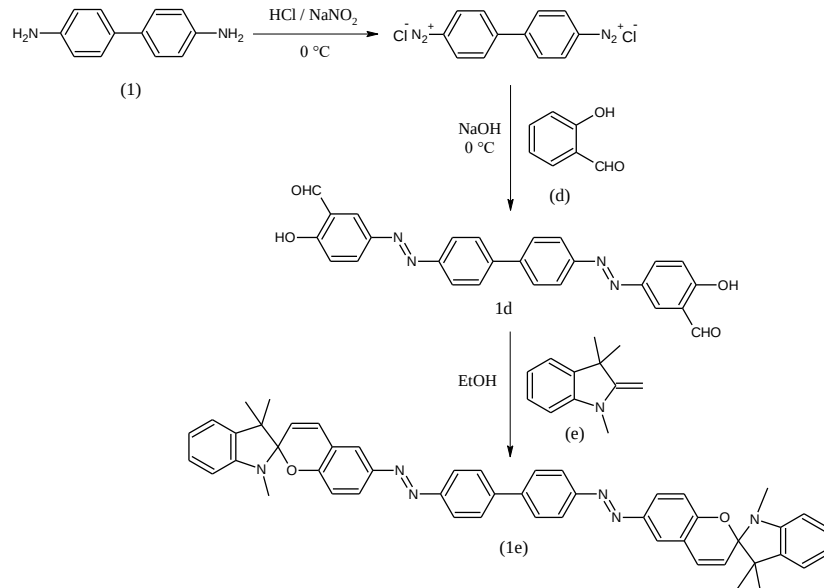
¹H-NMR (400 MHz, **DMSO-d₆**) (δ ppm): 9,02 (i, 2H); 8,96 (i, 2H); 8,44 (ii, 2H); 7,75 (t, 4H); 3,36 (ç, 4H); 1,24 (i, 12H).

3.4.3 İkinci grup bileşiklerin sentezi

Bu grupta yer alan bileşikler; Benzidin (1), 2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) bileşiklerinden hazırlanan bis-diazonyum tuzlarının salisilaldehit (d) ile kenetlenmesi ve oluşan ara ürünlerin 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) ile kondensasyonu sonucunda elde edilmiştir.

2. grup bileşiklerin sentezinin ilk basamağında elde edilen *bis*[(3-formil-4-hidroksifenil)diazenil] türevleri (1d, 2d, 3d, 4d), spektroskopik karakterizasyon yapılmadan doğrudan bir sonraki halka kapanma (kondensasyon) basamağında kullanılmıştır. Ara ürünlerin yapısal doğruluğu, hedef *bis*-spiropiran bileşiklerinin spektroskopik analiz verileri üzerinden geriye dönük olarak doğrulanmıştır.

3.4.3.1 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] bifenil (1e) sentezi



Şekil 3.12 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] bifenil (1e) sentez şeması

1. Basamak: Ara Ürününün (1d) Hazırlanması: Diazolama reaksiyonu, Pardhi vd. (2010) tarafından verilen yöntemin uyarlanmasıyla yapılmıştır. Benzidin (1) (0,184g 1 mmol) 10 mL su ve 1 mL derişik HCl karışımı içerisinde ilave edildi ve su banyosunda 70°C'ye ısıtılarak tamamen çözündü (berrak çözelti). Çözelti tuz buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu (beyaz çökelek), karışıma 2 mL $NaNO_2$ (0,140g 2 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve $NaNO_2$ çözeltisinin ilavesi tamamlandıktan sonra 20 dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra nitroz asidin fazlası üreyle parçalandı. Hazırlanan bis-diazonyum tuzu çözeltisi 10mL %5 lik NaOH içerisinde çözünmüş salisilaldehit (d) (2 mmol), çözeltisine damla damla ilave edildi. Karışımın pH sı doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile 8'e ayarlandı. Karışım 0°C'de 2 saat karıştırıldı süre sonunda 250 mL suya döküldü ve sey. HCl ile asitlendirildi. Oluşan çökelek süzöldü sıcak etil alkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu. E.N.: 220°C (%75.)

2. Basamak: Spiropiran Sentezi: Bir önceki basamakta sentezlenen ara ürün "4,4'-bis[(3-formil-4-hidroksifenil)diazenil]bifenil" (1d) (0,225 g 0,5 mmol) 5 mL DMF içerisinde çözündü. Çözeltiye 1mmol 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) (0,19 mL) damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda karışım 100 mL suya döküldü; çökelek süzölerek ayrıldı ve açık havada kurutuldu. Elde edilen ürün etil asetat (EtOAc) kullanılarak flaş kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,27g (%72), E.N.: 110 °C

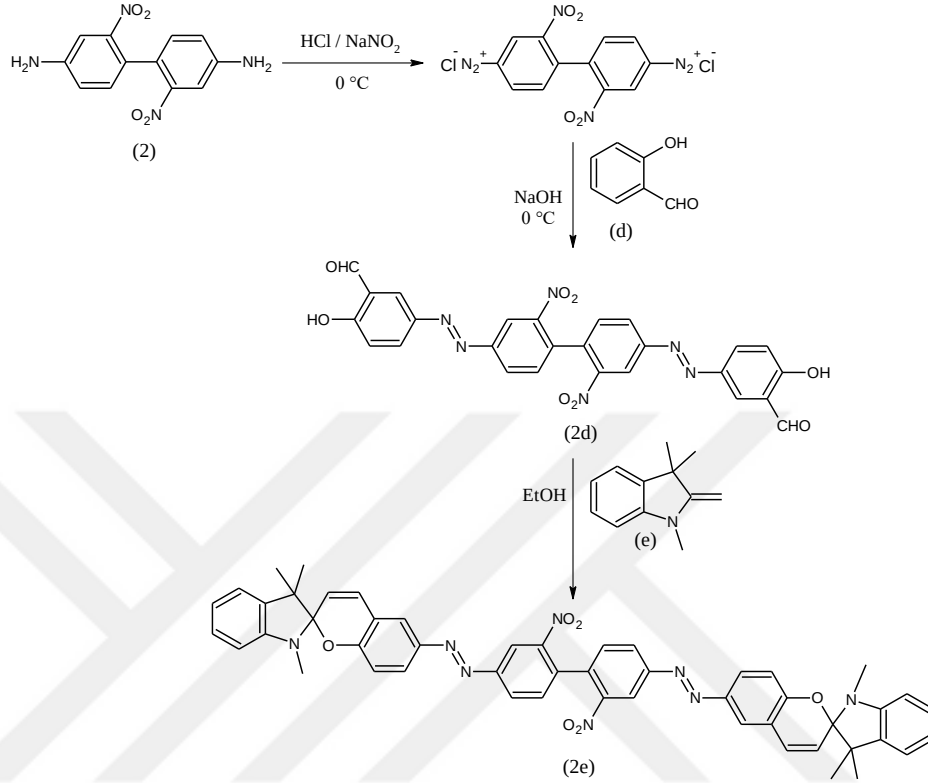
IR (ATR-Kit)(ν_{max} , cm^{-1}): 3050, 2964, 2878, 1608, 1478, 1254, 1186, 1100, 1020.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) (δ ppm): 35 (i); 7,96 (i); 7,80 (ii); 7,74 (i); 7,20 (üi); 7,09 (ii); 6,97 (i); 6,87 (üi); 6,85 (i); 6,57 (i); 5,82 (i); 2,70 (t); 1,32 (t); 1,19 (t).

HRMS (ESI-TOF): m/z $C_{50}H_{44}N_6O_2$ için $[M+H]^+$ hesaplanan 761,3599; bulunan: 761,3610

HSQC, HMBC, COSY ve DEPT spektrumları EK 9, 10, 11, 12'de verilmiştir

3.4.3.2 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil]-2,2'-dinitrobifenil(2e) sentezi



Şekil 3.13 4,4'-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil]-2,2'-dinitrobifenil (2e) sentez şeması

1. Basamak: Ara Ürününün (2d) Hazırlanması: Bölüm 3.4.3.1’de açıklanan yöntemle 2,2'-dinitrobenzidinden (2) (0,52 g; 2,0 mmol) hazırlanan *bis*-diazonyum tuzu çözeltis; 10 mL %5’lik NaOH içerisinde çözülen ve tuz-buz banyosunda soğutulmuş salisilaldehit (d) (4 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışımın pH’sı doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile 8’e ayarlandı ve tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı 250 ml suya döküldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi. Oluşan çökelek süzüldü sıcak etil alkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Verim: 0,7 g (%70). E.N.: 214°C

2. Basamak: Spiropiran Sentezi: Bir önceki basamakta sentezlenen ara ürün 4,4'-Bis[(3-formil-4-hidroksifenil)diazenil]-2,2'-dinitrobifenil (2d) (0,27 g; 0,5 mmol), 5 mL DMF içerisinde çözüldü. Çözeltiye 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) (1 mmol; 0,19 mL)

damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda karışım 100 mL su içerisine dökülerek ürün çöktürüldü. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu. Ham ürün, flaş kromatografisi yöntemiyle (EtOAc)saflaştırıldı.

Verim: 0,3g (%71), E.N.:248°C

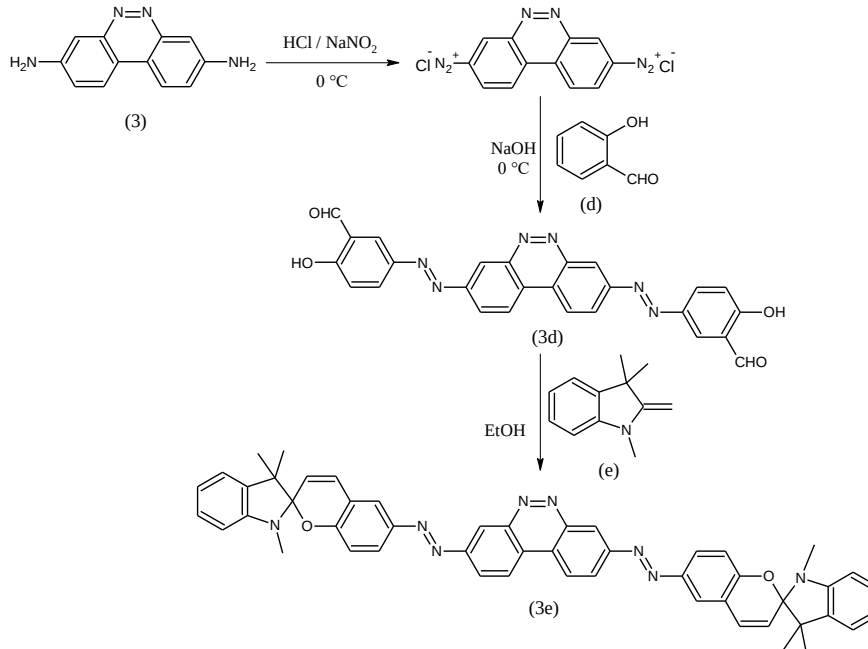
IR (ATR-Kit)($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3058, 2962, 1608, 1528, 1478, 1350, 1262, 1186, 1104, 1018.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 8,72 (t), 8,21 (i), 7,84 (i), 7,78 (t), 7,48 (i), 7,22 (ii), 7,12 (i), 7,01 (i), 6,89 (ç), 6,59 (i), 5,84 (i), 2,79 (t), 1,36 (t), 1,22 (t).

HRMS (ESI-TOF): m/z $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_6$ için $[\text{M}+\text{H}]^+$ hesaplanan 851,3300; bulunan: 851,3315

HSQC, HMBC, COSY spektrumları EK 16, 17, 18'de verilmiştir.

3.4.3.3 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] benzo[c]sinnolin(3e) sentezi



Şekil 3.14 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il) diazenil] benzo[c]sinnolin (3e) sentez şeması

1. Basamak: Ara Ürününün (3d) Hazırlanması:Bölüm 3.4.2.1'deki yöntemle göre 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinden (3) (0,3 g; 1,4 mmol) hazırlanan *bis*-diazonyum tuzu çözeltisi; 10 mL %5'lik NaOH içerisinde çözölen ve tuz-buz banyosunda soğutulan salisilaldehit (d) (2,8 mmol) çözeltisine damla damla eklendi. Karışımın pH değeri doygun Na₂CO₃ ile 8'e ayarlanarak 0–5 °C'de 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 250 mL suya dökölüp seyreltik HCl ile asitlendirildikten sonra; çökelek süzölüdü, sıcak etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 0,43 g (%65), E.N.: 290-295°C (bozunma)

2. Basamak: Spiropiran Bileşğinin Sentezi: Bir önceki basamakta sentezlenen 3,8-Bis[(3-formil-4-hidroksifenil)diazenil] benzo[c]sinnolin (3d) (0,47 g; 1 mmol), 8 mL DMF içerisinde çözölüdü. Çözeltiye 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) (2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda karışım 100 mL suya dökölüdü, oluşın çökelek süzölerek ayrıldı ve açık havada kurutuldu. Ham ürün, etil asetat (EtOAc) kullanılarak flaş kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

Verim: 0,59 g (%75), E.N.: 256 °C

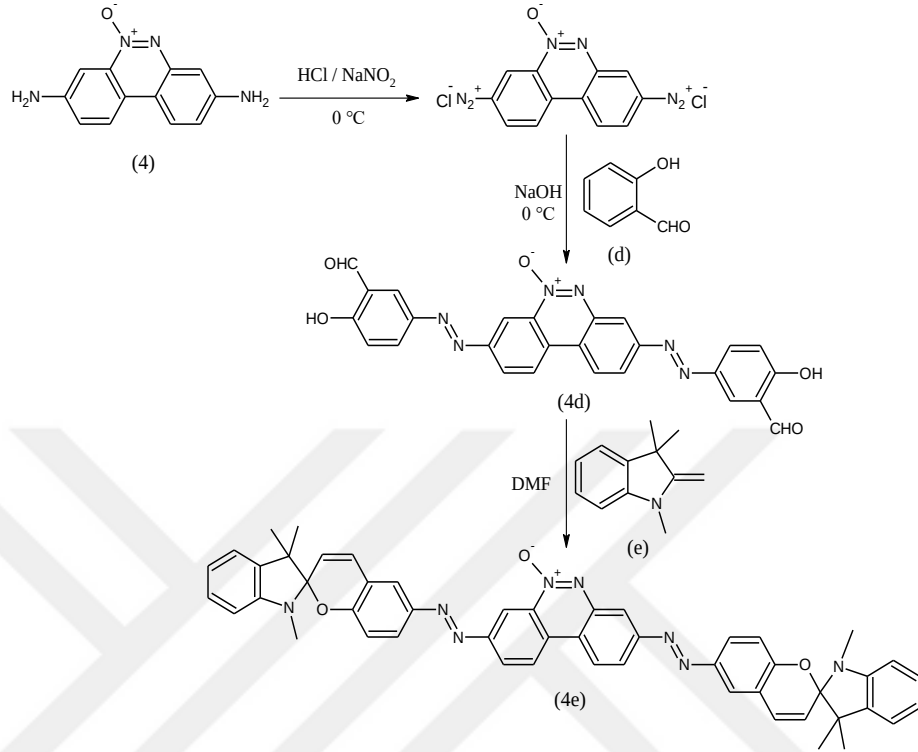
IR (ATR-Kit)($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 2960, 1604, 1476, 1258, 1188, 1100, 1020.

¹H-NMR (400 MHz, **CDCl**₃) (δ ppm): 9.20 (i), 8,65 (i), 8,43 (ii), 7,88 (ii), 7,82 (i), 7,21 (iii), 7,10 (i), 7,02 (i), 6,87 (ç), 6,58 (i), 5,83 (i), 2,78 (t), 1,35 (t), 1,21 (t).

HRMS (ESI-TOF): m/z C₅₀H₄₂N₈O₂ için [M+H]⁺ hesaplanan: 787,3503; bulunan: 787,3507

HSQC, HMBC, COSY ve DEPT spektrumları **EK 22, 23, 24, 25**'de verilmiştir.

3.4.3.4 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] benzo[c]sinnolin-5-oksit(4e) sentezi



Şekil 3.15 3,8-Bis[(1',3',3'-trimetilspiro[2H-1-benzopiran-2,2'-indolin]-6-il)diazenil] benzo[c]sinnolin-5-oksit (4e) sentez şeması

1. Basamak: Ara Ürününün (4d) Hazırlanması: 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) (0.226g, 1mmol) kullanılarak Bölüm 3.4.3.1'de açıklanan yöntem ile hazırlanan bis-diazonyum tuzu çözeltisi, 5ml %2'lik NaOH içerisinde çözölmüş salisilaldehit (d) (2 mmol) çözeltisine tuz-buz banyosunda damla damla ilave edildi ve işlem sonunda karışımın pH'sı doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile 8'e ayarlandı. Karışım 0 °C'de 2 saat karıştırıldı ve 250 mL suya döküldü, karışım seyreltik HCl ile asitlendirildi, çökelek süzöldü sıcak etilalkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu.

0.34g (%70), E.N.: 245-250 °C (bozunma)

2. Basamak: Spiropiran Bileşiğinin Sentezi: 3,8-Bis[(3-formil-4 hidroksifenil) diazenil] benzo[c]sinnolin-5-oksit (4d) (0.2,4g, 0,5 mmol) 8 mL DMF de çözöldü. Çözeltiye 1 mmol 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Süre sonunda karışım 100 ml suya döküldü, çökelek

süzülerek ayrıldı ve açık havada kurutuldu. Ürün flaş kromatografisiyle saflaştırıldı (EtOAc).

Verim: 0,51 g (%65) E.N.: 235 °C

FT-IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 2962, 1608, 1528, 1480, 1350, 1262, 1186, 1104, 1018.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 9,29 (i), 8,61 (i), 8,47 (ç), 8,22 (ii), 7,87-7,81 (ç), 7,22 (ü), 7,11 (i), 7,02 (i), 6,89 (ç), 6,58 (i), 5,84 (i), 2,79 (t), 1,35 (t), 1,22 (t).

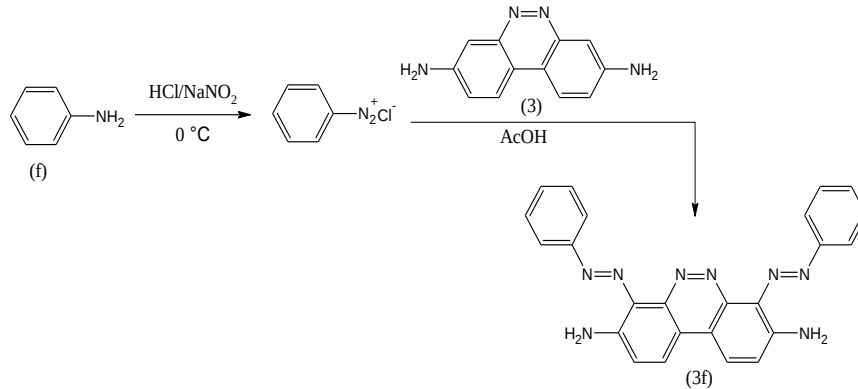
HRMS (ESI-TOF): m/z $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_3$ için $[\text{M}+\text{H}]^+$ hesaplanan: 803,3453; bulunan: 803,3460.

HSQC, HMBC, COSY spektrumları EK 29, 30, 31'de verilmiştir

3.4.4 Üçüncü grup bileşiklerin sentezi

Bu bölümde, başlangıç maddesi olarak kullanılan 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit(4)'in çeşitli diazonyum tuzları ile kenetlenmesinden elde edilen yeni heteroazo boyarmaddelerin sentez yöntemleri verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) aydınlatılmış, elde edilen spektral veriler sentez yöntemlerinin ardından listelenmiştir.

3.4.4.1 3,8-Diamino-4,7-bis(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin(3f) sentezi



Şekil 3.16 3,8-Diamino-4,7-bis(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin (3f) sentez şeması

Anilin (f) (2 mmol) 3,5 mL saf su ve 1,5 mL derişik HCl içerisinde çözüldü ve çözelti tuz-buz banyosunda 0-5 °C'ye soğutuldu. Çözeltiye 2 mL NaNO_2 (2 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve ilave tamamlandıktan sonra 20 dakika daha karıştırıldı. Süre sonunda nitroz asidin fazlası üre ile parçalandı.

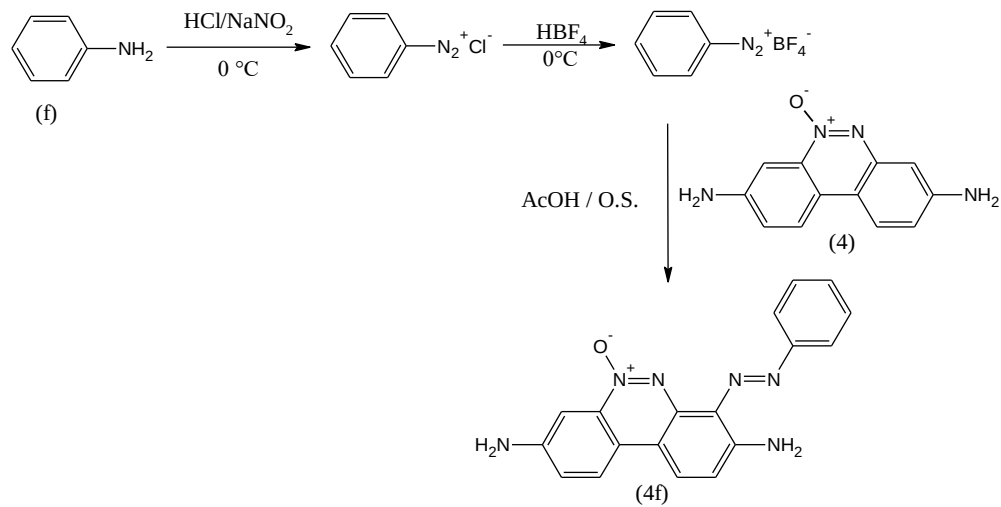
Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, 10mL %80'lik AcOH içerisinde çözünmüş 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) (1 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. Karışımın pH değeri doygün NaOAc çözeltisiyle 4'e ayarlandı ve tuz-buz banyosunda 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışım 50 mL suya ilave edildi ve karışımın pH değeri NaHCO_3 çözeltisiyle 7-8'e getirildi; oluşan çökelek süzöldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu ve asetondan kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0,2 g (%49), E.N.: 271°C

IR (ATR-Kit) (ν , cm^{-1}): 3317, 3149, 3052, 1617, 1579-1531, 1484-1456, 1410, 1349, 1297, 1195

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) (δ ppm): 8,75 (t), 8,30 (i), 7,95 (ü), 7,55 (i), 7,45 (ü), 7,35 (i).

3.4.4.2 3,8-Diamino-7-(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin-5-oksit(4f) sentezi



Şekil 3.17 3,8-Diamino-7-(fenildiazenil)benzo[c]sinnolin-5-oksit (4f) sentez şeması

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) bileşığının klorür tuzunun sulu ortamda çökmesi sebebiyle kenetleme reaktifi olarak fenildiazonyum tetrafloroborat tuzu kullanılmıştır

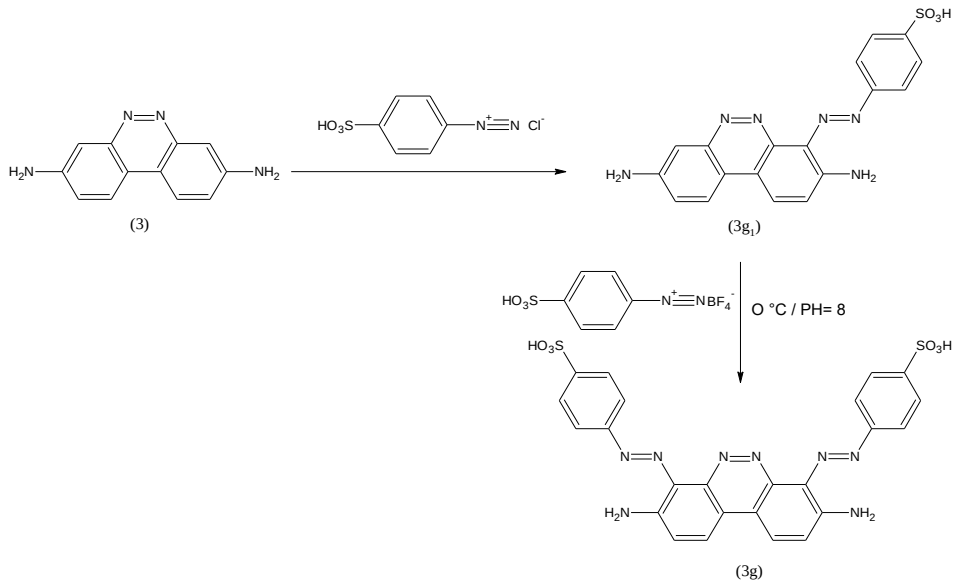
Anilinden (f) uygun yöntemle hazırlanan fenil diazonyum tetrafloroborat tuzu (2 mmol), 10 mL %80'lik AcOH içerisinde çözünmüş 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) (1 mmol) çözeltisine ilave edilerek oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Karışım süre sonunda 50 mL suya ilave edildi ve karışımın pH değeri NaHCO_3 çözeltisiyle 7-8'e getirildi. Oluşan çökelek süzüldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu ve asetondan kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 0,15 g (%45), E.N. 175°C

IR (ATR-Kit) (ν , cm^{-1}): 3326, 3244, 3142-3060, 1618, 1564, 1541, 1475, 1302-1193

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) (δ ppm): 8,75 (t), 8,38 (i), 8,35 (i), 7,95 (i), 7,62 (i), 7,55 (ü), 7,45 (i), 7,35 (ii), 7,30 (i), 6,20 (t)

3.4.4.3 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3g) sentezi



Şekil 3.18 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3g) sentez şeması

Başlangıçta hedeflenen bis-katılma ürününü elde etmek amacıyla, 4-sülfanilik asitten (g) (5 mmol) hazırlanan diazonyum tuzu, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3)'in (0,44 g; 2,1 mmol) 15 mL asetik asit (AcOH) içerisindeki çözeltisine ilave edildi ve karışım buz banyosunda bir gece boyunca karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı 25 mL su içerisine ilave edildi. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı, sıcak seyreltik NaOH içerisinde çözündü ve seyreltik asetik asit ilavesiyle tekrar çöktürülerek saflaştırıldı. Ancak yapılan spektral analizler sonucunda, reaksiyonun mono-kenetlenme ürünü olan 3,8-diamino-4-[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (**3g₁**) olduğu tespit edildi.

Hedeflenen bis-kenetlenme ürününü (Bileşik 3g) elde etmek için, ilk aşamada izole edilen mono-azo ürünü (Bileşik 3g₁) (0,21 g; 0,5 mmol) 10 mL su içerisine alındı. Ortamın pH değeri seyreltik Na₂CO₃ çözeltisi ile 8 ayarlanarak çözünürlük sağlandı. Bu çözeltiye, 4-sülfanilik asitten (g) uygun yöntemle hazırlanan 4-sülfofenildiazonyum tetrafloroborat (0,2 g; 0,74 mmol) süspansiyonu (5 mL) ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. İşlem sonunda karışım asitlendirildi, oluşan çökelek süzüldü ve seyreltik NaOH/asetik asit çöktürmesi ile saflaştırıldı.

Bileşik 3g₁ (mono-Katılma Ürünü) Verileri:

Verim: 0,67g (%82), E.N.: 145°C (bozunma)

IR (ATR-Kit) (v, cm⁻¹): 3332, 3206, 2980, 3066, 1624, 1542, 1470, 1348, 1164-1110, 1074, 1036

¹H-NMR (400 MHz, **DMSO-d₆**) (δ ppm): 8.9 (t), 8,6 (i), 8,45 (i), 8,0 (i), 7,8 (i), 7,58 (i), 7,55 (i), 7,35 (ii).

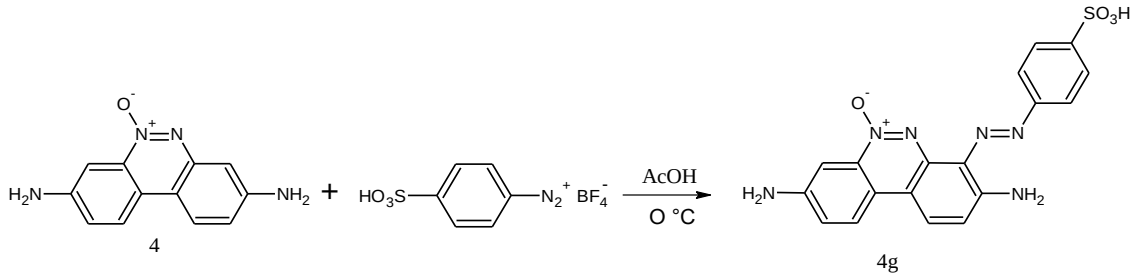
Bileşik 3g (Bis-Katılma Ürünü) Verileri:

Verim: %50 (0,14 g), E.N.: 175°C (bozunma)

IR (ATR-Kit) (v, cm⁻¹): 3336, 1626, 1446, 1338, 1170-1112

¹H-NMR (400 MHz, **DMSO-d₆**) (δ ppm): δ 8,6 (i), 7,65 (i), 8,05 (i), 7,8 (i)

3.4.4.4 3,8-Diamino-4-[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4g) sentezi



Şekil 3.19 3,8-Diamino-4-[(4-sülfofenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit(4g) sentez şeması

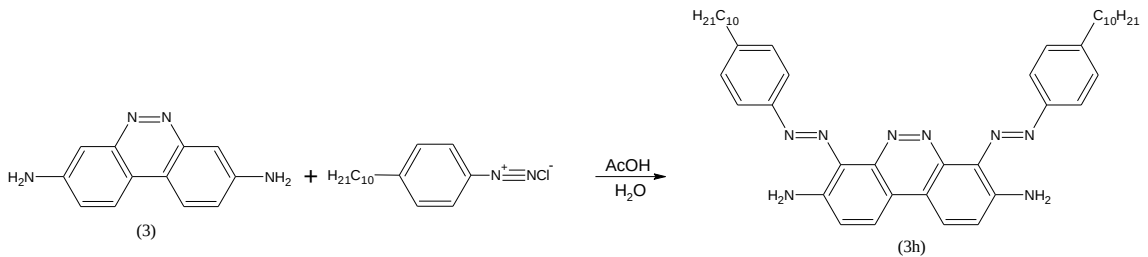
3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit(4)'in klorür tuzunun çökmesi nedeniyle, kenetleme reaksiyonunda 4-sülfofenildiazonyum tetrafloroborat tuzu kullanılmıştır. Uygun yöntemle hazırlanan (Vogel vd. 1989) 4-Sülfofenildiazonyum tetrafloroboratın (0,6 g, 3,1 mmol) 2 mL sudaki süspansiyonu, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (0,15 g; 0,66 mmol) in 10 mL asetik asit içerisindeki çözeltisine oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan çökeç süzülerek ayrıldı ve suyla yıkandı. Çökeç, seyreltik NaOH de çözöldü ve süzöldü, süzöntü nötralleştirildi, ayrılan çökeç süzöleröek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: %45 (0,12 g); E.N.:165 °C (bozunma)

IR (ATR-Kit) (ν , cm^{-1}): 3326, 3214, 3064, 1624, 1560, 1522, 1486, 1452, 1410, 1344, 1262, 1220, 1162, 1110

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, ***DMSO-d***₆) (δ ppm): 8,42 (i), 8,39 (i), 7,92 (i), 7,8 (i), 7,72 (i), 7,42 (t), 7,28 (ii), 4,6 (y).

3.4.4.5 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3h) sentezi



Şekil 3.20 3,8-Diamino-4,7-bis[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3h) sentez şeması

4-Dekilanilin (h) (0,5 g, 2,14 mmol), 6 mL 2,5 M HCl içerisine ilave edilerek özündü ve çözelti tuz-buz banyosunda soğutuldu. Çözeltiye 2mL NaNO_2 (0,4 g, 5,8 mmol) özeltisi damla damla ilave edildi ve 1 saat buz banyosunda karıştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) bileşiğinin (0,21 g; 1 mmol) 3 mL AcOH'deki çözeltisine soğukta ilave edildi. Oluşan ökelek süzülerek ayrıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile petrol eteri-aseton (2:1) kullanılarak saflaştırıldı.

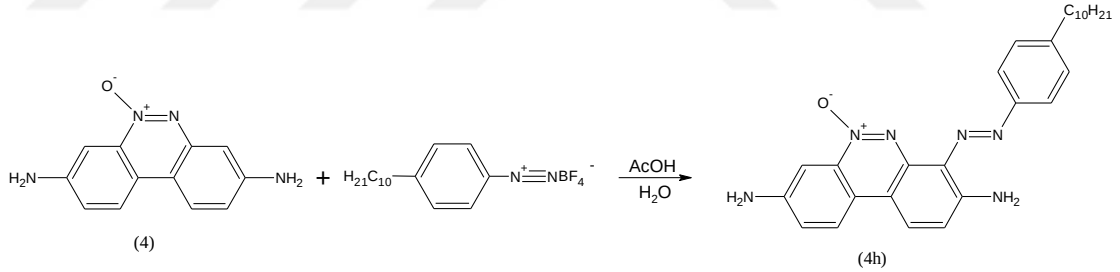
Verim 0,29 (% 42), e.n: 186°C.

IR (ATR-Kit) (ν , cm^{-1}): 3325, 3291, 3099, 2926, 2847, 1638, 1538, 1475, 1300, 1255

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) (δ ppm): 8,8 (t), 8,68 (i), 7,95 (i), 7,69 (i), 7,40 (i), 2,67 (ü), 1,64 (), 1,32-1,25 (), 0,85 (ü).

HRMS (ESI+): m/z $[M+H]^+$ hesaplanan $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_8$ için hesaplanan 699,48627; bulunan 699,48659 (Hata: 0,46 ppm).

3.4.4.6 3,8-Diamino-7-[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4h) sentezi



Şekil 3.21 3,8-Diamino-7-[(4-dekilfenil)diazenil]benzo[c]sinnolin-5-oksit (4h) sentez şeması

Bu sentezde, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4)'in asidik ortamdaki çözünürlük sorunları nedeniyle kenetlenme reaktifi olarak diazonyum tetrafloroborat tuzu kullanılmıştır.

4-Dekilanilin (h) (0,5 g, 2,14 mmol), 6 mL 2,5 M HCl içerisine ilave edilerek özündü ve çözelti tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu. Çözeltiye 2mL NaNO_2 (0,2 g, 2,9 mmol) özeltisi damla damla ilave edildi. Süre sonunda karışıma tetrafloroborik asit (HBF_4)

(%48, 7 mL, 0,05 mol) eklendi. Karışım buz banyosunda 15 dakika daha karıştırıldı ve oluşan çökelek vakum altında süzöldü. Elde edilen tuz birkaç kez soğuk suyla yıkandı.

Kenetlenme Reaksiyonu: Hazırlanan 4-dekilfenildiazonyum tetrafloroborat tuzunun 5 mL DMF içerisindeki çözeltisi, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) bileşiğinin (0,15 g; 0,66 mmol) 5 mL AcOH içerisindeki süspansiyonuna karıştırılarak eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan çökelek süzölerek ayrıldı ve saf su ile yıkandı. Ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı (Hekzan/Etil Asetat) (2/1).

Verim: 90 mg, (%30) e.n: 206°C

IR (ATR-Kit) (ν , cm^{-1}): 3340, 3216, 2932, 2850, 1627, 1600, 1529, 1480, 1440, 1351, 1220

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, ***DMSO-d*₆**) (δ ppm): 8,65 (t), 8,39 (i), 8,38 (i), 7,88 (i), 7,6 (i), 7,38 (i), 7,35 (ii), 7,3 (i), 6,2 (t), 2,65 (ü), 1,2 (ç), 0,85 (ü).

HRMS (ESI+): m/z [$M+H$]⁺ hesaplanan **C₂₈H₃₄N₆O** için hesaplanan 471,28723; bulunan 471,28775 (Hata: 1,10 ppm).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, yeni heteroazo boyar maddelerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş, fotokromik ve spektral özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın bulguları dört ana başlık altında sunulmuştur.

İlk aşamasında çalışmada hedeflenen moleküller sentezlenmiş ve sentezlenen yeni moleküllerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR (gCOSY, gHSQC, gHMBC) ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmış, fonksiyonlu grupların spektrum üzerine etkileri incelenmiştir.

İkinci aşamada, sentezlenen bis-fenilazo boyar maddelerin (3a, 3b, 3c) UV-Vis spektrumları üzerinde; çözücü polaritesi (solvatokromizm), pH (halokromizm) ve ışık (fotokromizm) etkileri incelenmiştir.

Üçüncü aşamada, sentezlenen spiropiran türevlerinin (Bileşik 1e, 2e, 3e ve 4e) fotokromik özellikleri araştırılmıştır.

Son aşamada ise, sentezlenen üçüncü grup heteroazo bileşiklerinin (3f-4h) elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri Konya Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Handan KAMIŞ ve çalışma grubu ile yürütülen iş birliği kapsamında incelenmiş; moleküllerin redoks davranışları ve renk değişim mekanizmaları ortaya konulmuştur.

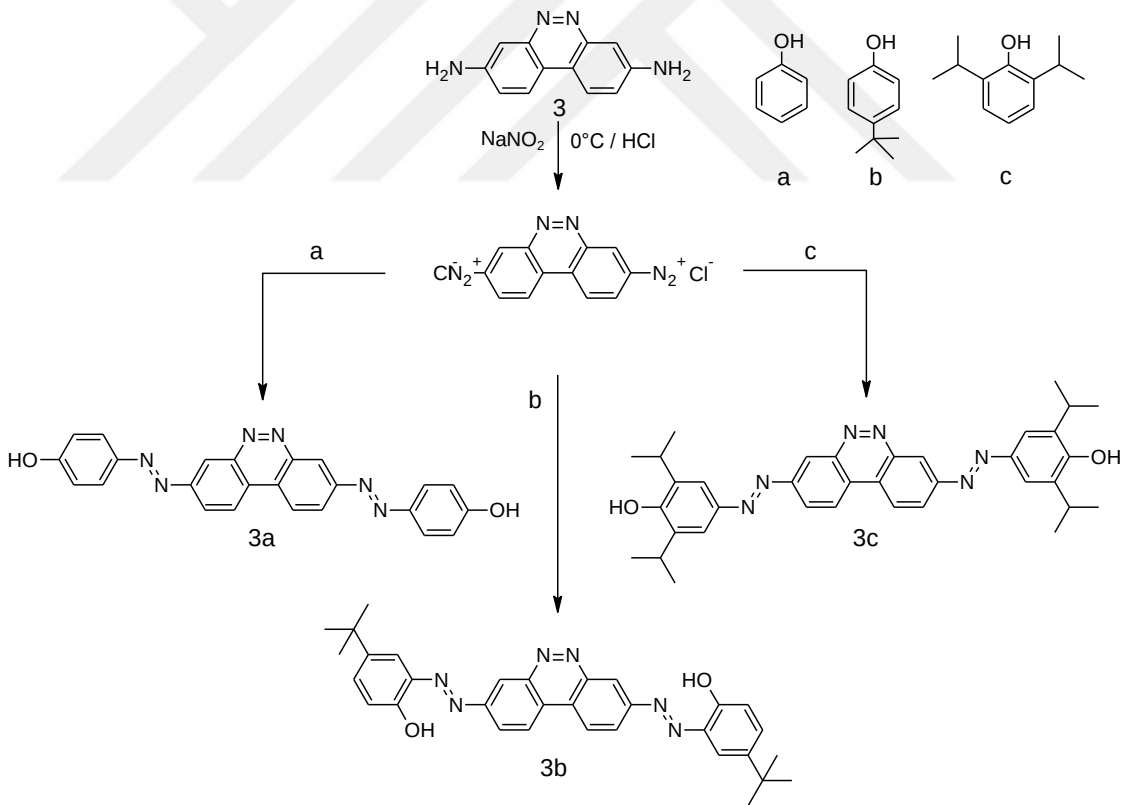
Elde edilen spektroskopik ve deneysel veriler, sentezlenen moleküllerin hedeflenen yapılarla uyumlu ve literatüre katkı sağlayacak özgün optik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1 Bis-azo benzo[c]sinnolin türevlerinin (Birinci grup) (3a, 3b, 3c) yapı analizleri

Çalışmada sentezlenen 1. Grup hedef moleküller olan bis-azofenol türevleri (3a, 3b, 3c) 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin'den elde edilen bis-diazonyum tuzunun bazik ortamda fenol (a), *p*-tert-bütilfenol (b) ve 2,6-diizopropilfenol (c) ile kenetlenmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 4.1).

Sentezlenen özgün bileşiklerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin yapı analizlerine ait detaylı veriler aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.1 Bis-azo benzo[c]sinnolin türevlerinin (Birinci grup) sentez şeması

4.1.1.1 FT-IR yapı analizleri

Bileşiklerin (3a, 3b ve 3c) FT-IR spektrumları incelendiğinde (EK 1, EK 3, Ek 5), hedeflenen heteroazo boyar maddelerin oluştuğunu doğrulayan karakteristik titreşim bantları tüm spektrumlarda görülmektedir. Yapılarda fenol grubunun bulunduğunu gösteren fenolik hidroksil (-OH) gruplarına ait gerilme titreşimleri; (süstitüentlerin konumuna bağlı olarak) 3202-3668 cm^{-1} gibi geniş bir aralıkta ve Ar-O bağının varlığını gösteren gerilme titreşimleri 1230-1250 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3063-3076 cm^{-1} aralığında zayıf bantlar halinde gözlenirken; yapıda alkil gruplarının bulunduğu bileşiklerde (3b ve 3c), alifatik C-H gerilme bantları 2866-2966 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir. Aromatik halka C=C gerilme titreşimleri 1582-1590 cm^{-1} aralığında, azo grubu (-N=N-) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları ise 1460-1470 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Bileşiklere ait ayrıntılı ve karşılaştırmalı FT-IR yapı analizi çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 3a, 3b, 3c Bileşiklerine ait ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

Fonksiyonel Grup	3a	3b	3c
ν O-H	3290 (Yayvan)	3202 (Yayvan)	3668, 3564 (Keskin)
ν C-H (Aromatik)	3076	3063	3065
ν C-H (Alifatik)	-	2955, 2905, 2866	2966, 2906, 2878
ν C=C (İskelet)	1590, 1502	1614, 1498	1588
ν N=N (Azo)	1470	1465	1460
δ C-H (Alkil)	-	1396, 1361	1384
ν C-O (Fenolik)	1250	1263	1280
δ (O-H) Düzlem içi	1412	1425	1426
ν C-N / Ar-N=N	1136	1160	1150

FT-IR spektrumları incelendiğinde, spektrumlar arasındaki en belirgin farkın fenol gruplarına ait hidroksil (-OH) gerilme titreşimleri olduğu görülür. **3a** bileşiğinin spektrumu incelendiğinde $2900-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen tepe noktası 3290 cm^{-1} olan yayvan bant **3a** bileşiğinin, güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturduğunu göstermektedir. **3b** bileşiğinin FT-IR spektrumunda ise $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında tepe noktası 3202 cm^{-1} olan bant altılı şelat yapısında molekül içi hidrojen bağının oluştuğunu göstermektedir.

Ancak hidroksi grubuna komşu (4,5) konumlarında hacimli izopropil grupları taşıyan **3c** bileşiğinde durum diğer iki (**3a**, **3b**) moleküle oldukça farklıdır. 4,5-pozisyonunda bulunan iki izopropil grubunun sterik etkisi (hacimli grup) nedeniyle moleküller arası hidrojen bağının oluşmadığını ve -OH grubunun 'serbest' halde kaldığını, 3668 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin pik doğrulamaktadır. Ayrıca 3564 cm^{-1} bölgesinde gözlenen zayıf bant, ortamda az miktarda dimer yapıların bulunduğunu göstermektedir. (Lin-Vien vd., 1991).

Sentezlenen bileşiklerin yapısını doğrulayan bir diğer bulgu, alifatik bölgede gözlemlenen bantlardır. **3a** bileşiğinin spektrumunda alifatik C-H gerilmesi gözlenmezken (sadece aromatik C-H, 3076 cm^{-1}), **3b** ve **3c** bileşiklerinde $2866-2966\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli alifatik C-H gerilme bantları oluşmuştur. Bu veriler, diazonyum tuzunun ilgili alkil-süstitüe fenollerle başarılı bir şekilde kenetlendiğini doğrulamaktadır.

Hedeflenen moleküllerin sentezlendiğini doğrulayan bir diğer kanıt, azo (-N=N-) grubuna ait gerilme titreşimleridir. Azo (-N=N-) bağının titreşim frekansları incelendiğinde fenil halkasında bulunan süstitüentlerin [p-tert-bütilfenol (b), 2,6-diizopropilfenol (c)] etkisi izlenmektedir. **3a** bileşiğinde 1470 cm^{-1} 'de gözlenen azo gerilme bandı, **3b** bileşiğinde 1465 cm^{-1} ve **3c** bileşiğinde 1460 cm^{-1} 'e düşmüştür.

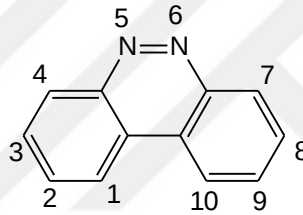
Literatürde sterik etkinin konjugasyonu bozarak -N=N- gerilme frekansının artırması beklenir. Ancak bu çalışmada alkil gruplarının güçlü elektron verici (+I) (izopropil > p-tert-bütil) özellikleri baskın gelmiş ve azot-azot çift bağını (-N=N-) zayıflatarak titreşim

frekansının daha düşük bir bölgeye kaymasına neden olmuştur (Lin-Vien ve ark. 1991, Bellamy, L. J. 1975).

4.1.1.2 ¹H-NMR yapı analizleri

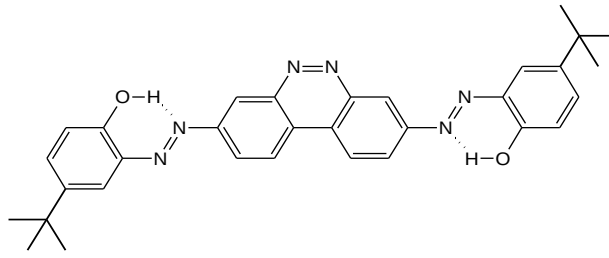
Sentezlenen 3a, 3b ve 3c bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde (EK 2, EK 4, Ek 6), elde edilen verilerin çalışmada hedeflenen moleküllerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Tüm bileşiklerde benzo[c]sinnolin ve fenil halka sistemi vardır ve spektrumun en düşük alanında (en yüksek ppm değerlerinde, 8,40–9,20 ppm arası) gözlenen sinyaller benzo[c]sinnolin halkasına (Şekil 4.2) aittir.



Şekil 4.2 Benzo[c]sinnolin halka sistemi

Benzo[c]sinnolin sisteminde 1 ve 10 numaralı protonların en yüksek ppm değerinde çıkması beklenir. 3a ve 3c bileşiklerinde spektrum görünümü literatürle uyumludur (Erdik 2017). 1 ve 10 numaralı protonlar en yüksek frekansta, onları takiben 4 ve 7 sonrasında 2 ve 9 protonları gelmektedir $\delta(1,10) > \delta(4,7) > \delta(2,9)$. 3b molekülünde 4 ve 7 numaralı protonlar, 1 ve 10 numaralı protonlardan daha aşağı manyetik alana kayarak en yüksek ppm değerinde gözlenmiştir. Spektrumda 12,68 ppm gibi oldukça düşük alanda gözlenen keskin tekli sinyal, yapıda çok güçlü bir molekül içi hidrojen bağının (O-H---:N) (Şekil 4.3) varlığını kanıtlamaktadır (Silverstein vd. 2005; Erdik 2017).



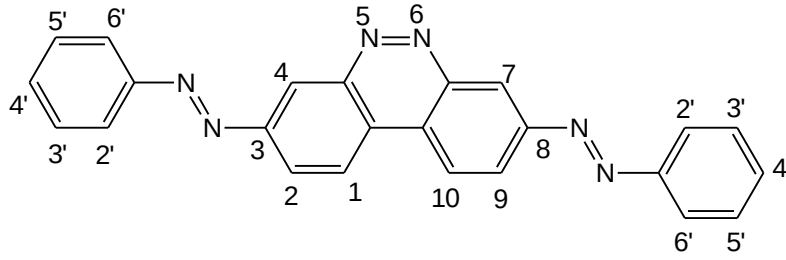
Şekil 4.3 3b bileşiğinin molekül içi hidrojen bağının gösterimi

Fenil halka sistemine bakıldığında ise; **3a** ve **3c** bileşikler simetrik (para-süstitüe fenol) bir yapıya sahip oldukları için spektrumları daha sade ve düzenlidir. **3b** bileşiğinde ise fenil halkası asimetrik bir yapıdadır ve bu durum fenil halkası protonlarının her birinin ayrı ayrı ve farklı yarılmalar (ikili / ikilinin ikilisi) vermesine neden olmuştur.

Bileşiklere (3a, 3b, 3c) ait ayrıntılı ^1H -NMR spektrum analizi Çizelge 4.2’de verilmiştir. Yapı aydınlatmada esas alınan halka sisteminin numaralandırma şablonu Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 3a, 3b, 3c Bileşiklerine ait ayrıntılı ^1H -NMR spektrum verileri (ppm)

Proton Konumu	Bileşik 3a (δ , ppm) DMSO- d_6	Bileşik 3b (δ , ppm) CDCl_3	Bileşik 3c (δ , ppm) CDCl_3
Benzo[c]sinnolin H₁	8,96 (ç, 1H)	8,73 (i, J=8,8 Hz, 1H)	9,02 (i, J=8,8 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H₂	8,40 (i, J=8,6 Hz, 1H)	8,52 (ii, J=8,8; 2,0 Hz, 1H)	δ 8,43 (ii, J = 8,8; 1,6 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H₄	8,96 (ç, 1H)	9,19 (i, J=2,0 Hz, 1H)	8,96 (i, J=1,6 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H₇	8,96 (ç, 1H)	9,19 (i, J=2,0 Hz, 1H)	8,96 (i, J=1,6 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H₉	8,40 (i, J=8,6 Hz, 1H)	8,52 (ii, J=8,8; 2,0 Hz, 1H)	δ 8,43 (ii, J = 8,8; 1,6 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H₁₀	8,96 (ç, 1H)	8,73 (i, J=8,8 Hz, 1H)	9,02 (i, J=8,8 Hz, 1H)
Fenil H_{2'}	7,97 (i, J= 7,4 Hz, 2H)	-	7,75 (t, 2H)
Fenil H_{3'}	6,98 (i, J= 7,4 Hz, 2H)	7,05 (i, J = 8,8 Hz, 2H)	-
Fenil H_{4'}	-	7,49 (ii, J = 8,8, 2,4 Hz, 2H)	-
Fenil H_{5'}	6,98 (i, J= 7,4 Hz, 2H)	-	-
Fenil H_{6'}	7,97 (i, J= 7,4 Hz, 2H)	8,04 ppm (i, J = 2,4 Hz, 2H)	7,75 (s, 2H)
OH	-	12,68 (t, 2H)	-
CH			3,36 (ç, J = 6,8 Hz, 4H)
CH₃		1,40 (t, 18H)	1,24 (i, J = 6,8 Hz, 24H)



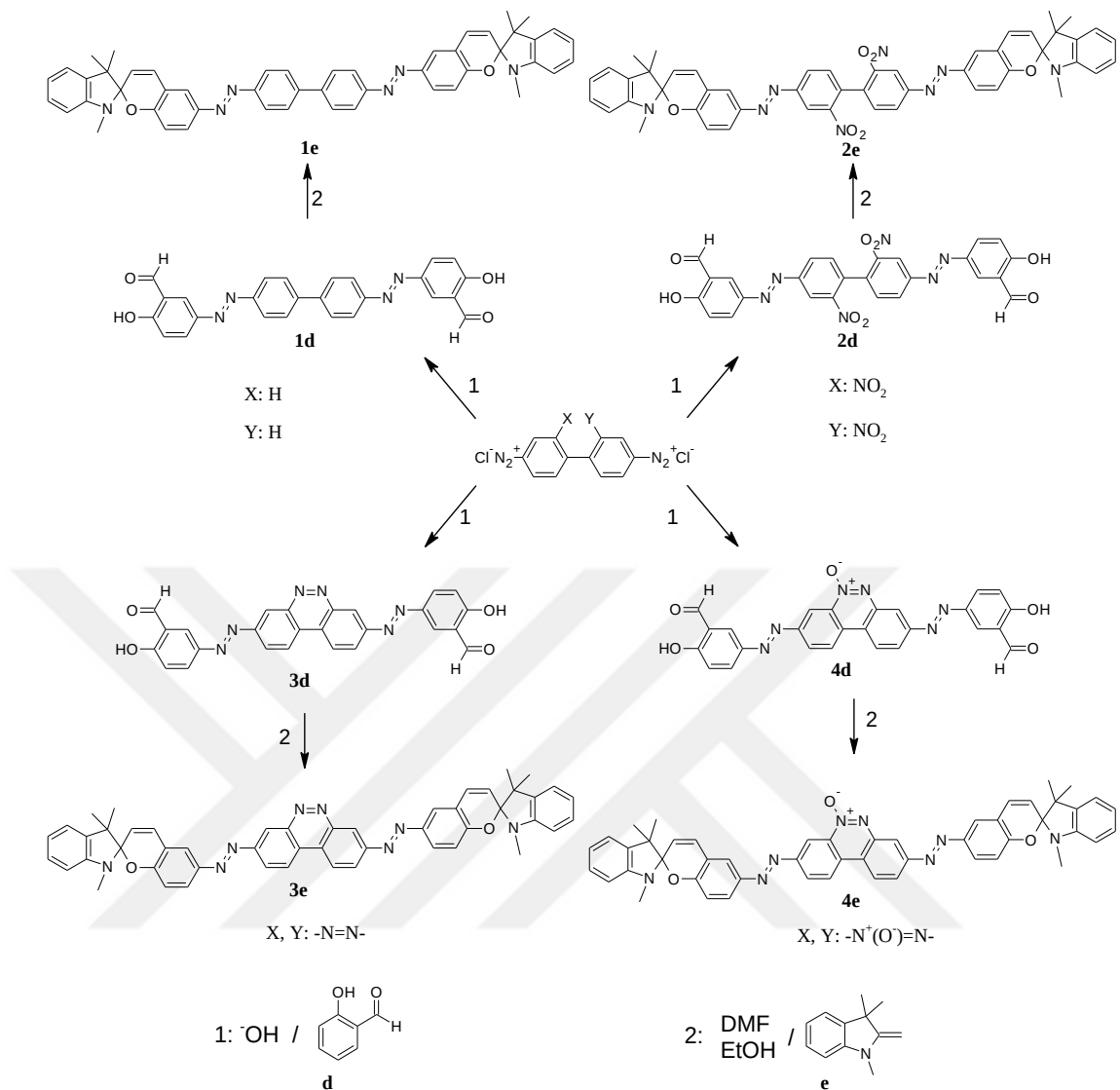
Şekil 4.4 NMR değerlendirmelerinde kullanılan ana iskelet yapısının (3,8 bis[(fenil)azo]benzo[c]sinnolin) numaralandırma sistemi

4.1.2 Bis-Spiroiran türevlerinin (İkinci grup) yapı analizleri

İkinci grup hedef moleküller, fotokromik özellik gösterme potansiyeline sahip 6,6'-azo süstitüe bis-spiroiran türevleridir (Şekil 4.5). Hedef bileşiklerin sentezi için iki basamaklı bir yol izlenmiştir.

İlk aşamada; çalışmanın başlangıcında sentezlenen bis-amino bileşiklerinden (benzidin (1), 2,2'-dinitrobenzidin (2), 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo [c] sinnolin-5-oksit) (4) hazırlanan bis-diazonyum tuzları, bazik ortamda salisilaldehit (d) ile kenetlenerek karşılık gelen bis-azo-aldehit ara ürünleri (1d, 2d, 3d, 4d) oluşturulmuştur.

İkinci aşamada ise, ara ürünün 1,3,3-trimetil-2-metilenindolin (e) (Fischer bazı) ile kondensasyonundan hedeflenen bis-spiroiran bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometrisi (HRMS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yapı analizlerine ait detaylı veriler aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.5 Bis-Spiropiran türevlerinin (İkinci grup) sentez şeması

4.1.2.1 FT-IR yapı analizleri

Sentezlenen tüm bisazospiropiran bileşiklerinin (1e-4e) FT-IR spektrumları incelendiğinde (EK 7, EK 14, Ek 20, EK 27), yapıda spiro grubunun olduğunu kanıtlayan titreşim bantları gözlenmiştir. Spiro yapısının en belirgin özelliği olan spiro merkezine bağlı eter (Ar-O-C) bağının varlığını gösteren 1254-1262 cm⁻¹ simetrik ve 1018-1020 cm⁻¹ asimetrik Ar-O gerilme titreşimine ait bantlar tüm spektrumlarda açıkça gözlenmektedir.

Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimlerine ait bantlar 1604-1608 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Azo (-N=N-) gruplarına ait gerilme ve -CH₃ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimlerine ait bantlar 1476-1480 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik/aromatik C-N gerilme titreşimine ait bantlar 1100-1188 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Bileşiklere ait ayrıntılı FT-IR yapı analizi Çizelge 4.3'te verilmiştir

Çizelge 4.3 Sentezlenen bileşiklerin (1e-4e) ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Fonksiyonel Grup	1e	2e	3e	4e
v (C-H) Aromatik	3050	3058	3060	3060
v(C-H) Alifatik	2964-2878	2962	2960	2962
v (C=C) Aromatik	1608	1608	1604	1608
v (NO₂) Asimetrik	-	1528	-	-
v (N=N)	1478	1478	1476	1480
v (NO₂) Simetrik	-	1350	-	-
v (N→O) / N-oksit	-	-	-	1350
v (Ar-O)	1254	1262	1258	1262
v (C-N) Ar-N	1186	1186	1188	1186
v (C-N) C-NR₂	1100	1104	1100	1104
v (C-O)	1020	1018	1020	1018

4.1.2.2 ¹H-NMR yapı analizleri

Sentezlenen tüm bileşiklerin (1e-4e) kimyasal yapıları, dötero kloroform (CDCl₃) içerisinde alınan 400 MHz ¹H-NMR spektrumları ile (EK 8, EK 15, Ek 21, EK 28), doğrulanmıştır. Yapı analizinde, indolin azotuna bağlı metil (N-CH₃) protonları δ 2,70–2,79 ppm aralığında tekli pik olarak gözlenmiştir. Molekülde spiro yapısının bulunduğunu destekleyen verilerden biri, kiral merkez spiro karbon atomuna komşu metil (C-(CH₃)₂) gruplarıdır. Kiral merkez nedeniyle manyetik eşdeğerliğini kaybederek diastereotopik özellik kazanan gem-dimetil protonları iki ayrı pik (δ 1,19–1,36 ppm aralığı) vererek ayrılmıştır.

Sentezlenen moleküllerin spiropiran yapı sistemine sahip olduğunu kanıtlayan en önemli veri piran halkası üzerindeki alken protonlarına ait sinyallerdir. Tüm bileşiklerde 3-H protonu δ 5,82–5,84 ppm, 4-H protonu ise δ 6,97–7,02 ppm ($J \approx 10,2$ Hz) aralığında ikili pik şeklinde gözlenmiştir. Yarılma ve eşleşme sabitleri yapıda cis-alken olduğunu kesin olarak kanıtlamaktadır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 Sentezlenen (1e-4e) bileşiklerin karakteristik ^1H -NMR verileri (ppm)

Bileşik	N-CH ₃ (t)	Gem-Dimetil (t)	Vinil H-3 / H-4 (i, $J \approx 10,2$ Hz)
1e	2,70	1,32 / 1,19	5,82 / 6,97
2e	2,79	1,36 / 1,22	5,84 / 7,01
3e	2,78	1,35 / 1,21	5,83 / 7,02
4e	2,79	1,35 / 1,22	5,84 / 7,02

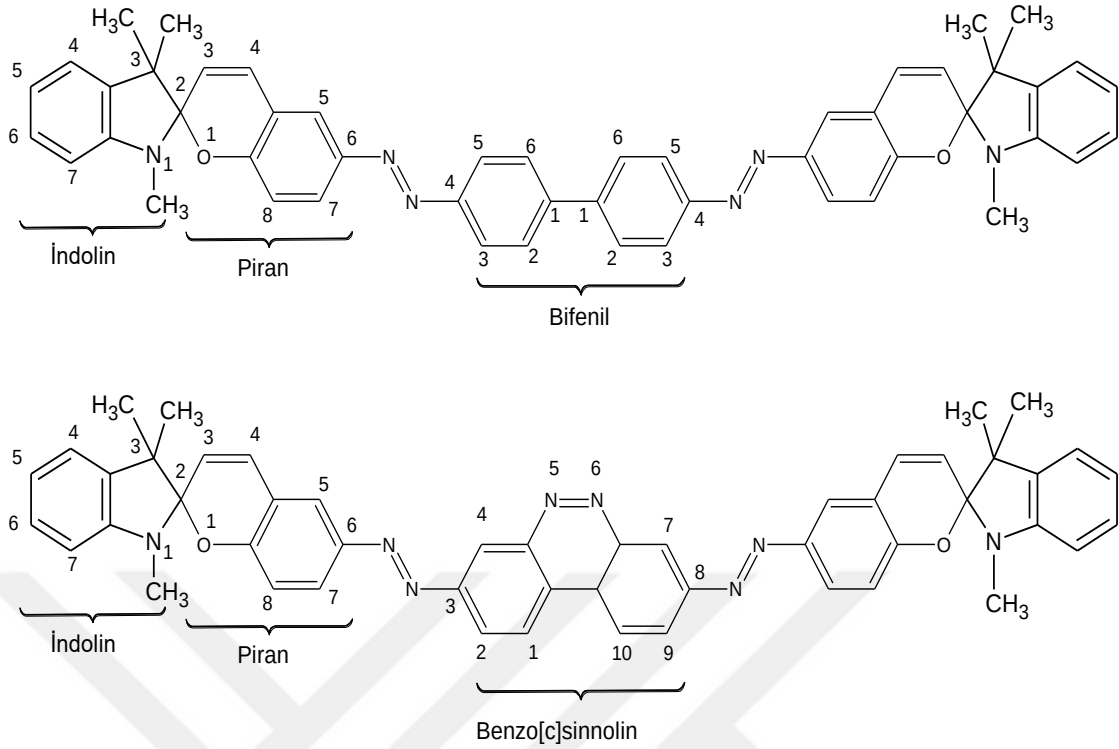
Sentezlenen (1e-4e) bileşiklere ait ayrıntılı ^1H -NMR spektrum verileri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Yapı aydınlatmada esas alınan halka sisteminin numaralandırma şablonu Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 Sentezlenen 1e-4e bileşik serisine ait ^1H -NMR spektral verileri

Proton konumu	1e	2e	3e	4e
Bifenil H _{2,2'}	7,96 (i, $J=9,0$ Hz, 2H)	-		
Bifenil H _{3,3'}	8,35 (i, $J=9,0$ Hz, 2H)	8,72 (t, 2H)		
Bifenil H _{5,5'}	8,35 (i, $J=9,0$ Hz, 2H)	8,21 (i, $J=8,2$ Hz, 2H)		
Bifenil H _{6,6'}	7,96 (i, $J=9,0$ Hz, 2H)	7,48 (i $J=8,2$ Hz, 2H)		
Benzo[c]sinnolin/ 5-oksit H ₁			8,65 (i, $J=9,0$ Hz, 1H)	8,61 (i, $J=9,0$ Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin/ 5-oksit H ₂			8,43 (ii, $J=8,6$, 2,0 Hz, 1H)	8,47 (ç, 1H)

Çizelge 4.5 Sentezlenen 1e-4e bileşik serisine ait ¹H-NMR spektral verileri (devam)

Proton konumu	1e	2e	3e	4e
Benzo[c]sinnolin/ 5oksit H ₄			9,20 (i, J=2,0 Hz, 1H)	9,29 (İ, J=2,0 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin/ 5oksit H ₇			9,20 (i, J=2,0 Hz, 1H)	8,47 (ç, 1H)
Benzo[c]sinnolin/ 5oksit H ₉			8,43 (ii, J=8,6, 2,0 Hz, 1H)	8,22 (ii, J=9,0, 1,9 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin/ 5oksit H ₁₀			8,65 (i, J=9,0 Hz, 1H)	8,47 (ç, 1H)
Piran H₃ (vinil H₃)	5,82(i, J=10,2 Hz, 2H)	5,84 (i, J=10,2 Hz, 2H)	5,83 (i, J=10,2 Hz, 2H)	5,84 (i, J=10,2 Hz, 2H)
Piran H₄ (vinil H₄)	6,97(i, J=10,2 Hz, 2H)	7,01 (i, J=10,2 Hz, 2H)	7,02 (i, J=10,2 Hz, 2H)	7,02 (i, J=10,2 Hz, 2H)
Piran H₅	7,74 (i, J=2,4 Hz, 2H)	7,78 (t, 2H)	7,82 (i, J=2,4 Hz, 2H)	7,81 (t, 2H)
Piran H₇	7,80 (ii, J=9,0; 2,4 Hz, 2H)	7,84 (i, J=8,2 Hz, 2H)	7,88 (ii, J=8,6; 2,4 Hz, 2H)	7,87 (t, 2H)
Piran H₈	6,85 (i, J=8,6 Hz, 2H)	6,89 (ç, 2H)	6,87 (ç, 2H)	6,89 (ç, 2H)
İndolin H₄	6,57 (i, J=7,8 Hz, 2H)	6,59 (i, J=7,8 Hz, 2H)	6,58 (i, J=7,6 Hz, 2H)	6,58 (i, 2H)
İndolin H₅	6,87 (iii, J=7,4; 1,2 Hz, 2H)	6,89 (ç, 2H)	6,87 (ç, 2H)	6,89 (ç, 2H)
İndolin H₆	7,20 (iii, J=7,8; 1,2 Hz; 2H)	7,22 (ü, J=7,8 Hz, 2H)	7,21 (iii, J=7,6; 4 Hz, 2H)	7,22 (ü, 2H)
İndolin H₇	7,09 (ii, J=7,4; 1,2 Hz, 2H)	7,12 (i, J=7,0 Hz, 2H)	7,10 (i, J=7,4 Hz, 2H)	7,11 (i, 2H)
N-CH₃	2,70 (t, 6H)	2,79 (t, 6H)	2,78 (t, 6H)	2,79 (t, 6H)
C-CH₃ (a)	1,32 (t, 6H)	1,36 (t, 6H)	1,35 (t, 6H)	1,35 (t, 6H)
C-CH₃ (b)	1,19 (t, 6H)	1,22 (t, 6H)	1,21 (t, 6H)	1,22 (t, 6H)



Şekil 4.6 NMR değerlendirmelerinde kullanılan ana iskelet yapılarının (bifenil ve benzo[c]sinnolin) numaralandırma sistemi

4.1.2.3 2D-NMR (gCOSY, gHSQC ve gHMBC) verileri ile yapısal aydınlatma

Sentezlenen simetrik bis-spiropiran bileşiğinin (3e) moleküler iskeleti (Şekil 4.6); **benzo[c]sinnolin (BCC)**, **benzopiran** ve **indolin** birimleri üzerinden, gCOSY (EK 24), gHSQC (EK 22) ve gHMBC (EK 23), spektrumları kullanılarak aydınlatılmıştır.

3e bileşiğine ait spektrumların [^1H -NMR (EK 21), gCOSY] analizinde benzo[c]sinnolin yapısına ait H₁, H₂ ve H₄ ve benzopiran halkasına ait H₃, H₄, H₅, H₇ ve H₈ protonlarına ait sinyallerin kimyasal kayma değerleri, hedeflenen yapı ile tam bir uyum içerisindedir.

gHSQC yapı analizinde benzo[c]sinnolin halkasına ait en düşük alanda gözlenen **H₄ (9,2 ppm)** protonu, **127,55 ppm** karbonuna doğrudan bağlıdır. gHMBC spektrumunda bu protonun **C₂ (124,1 ppm)** karbonu, **H₂ (8,44 ppm)** protonunun **C₄ (127,55 ppm)** ve **C₁ (122,7 ppm)** karbonları ve **H₁ (8,67 ppm)** protonunun ise **C₂ (124,1 ppm)** karbonu ile

etkileşimi olduğu görülmektedir. gHMBC spektrumundan elde edilen veriler yapıyla uyumludur.

Benzopiran halkasına ait yapı analizinde **H₃ (5,83 ppm) ve H₄ (7,02 ppm)** protonları piran halkasının karakteristik protonlarıdır. **H₃** protonunun gHMBC'de **105,5 ppm (C_{spiro})** karbonu ile etkileşimi, **H₃** protonunun bağlı olduğu **C₃** karbonunun, spiro merkezine (**C_{spiro}**) komşuluğunu göstermektedir.

H₅ (7,85 ppm) ve H₇ (7,88 ppm) protonlarının ilgili karbonlar (**C₇** ve **C₅**) ile kurduğu karşılıklı etkileşimler benzopiran yapısını doğrulamaktadır.

İndolin halkasına ait gHMBC yapı analizinde **N-CH₃ (2,9 ppm)** azot üzerindeki metil protonlarının, hem **C_{7a} (148,2 ppm)** hem de **C_{spiro} (105,5 ppm)** etkileşimi indolin azotunun doğrudan spiro merkezine bağlı olduğunu kanıtlar.

Gem-dimetil gruplarına (**1,21 ve 1,35 ppm**) ait protonların **C_{spiro} (105,5 ppm)**, **C₃ (51 ppm)** ve **C_{3a} (136,5 ppm)** karbonları ile olan etkileşimleri, benzopiran ve indoilin halkalarının tek bir kuaterner merkez [**C_{spiro} (105,5 ppm)**] etrafında birleştiğini kanıtlamaktadır.

İndolin halkasına ait aromatik protonların (**H₄-H₇**) konumu (**6,58 - 7,21 ppm**), gHSQC ve gHMBC spektrumlarıyla belirlenmiştir. **H₆-H₇** protonlarının **C_{7a} (148,2 ppm)**, **H₄-H₅** protonlarının ise **C_{3a} (136,5 ppm)** ile etkileşimi ve gCOSY verileri indolin iskeletinin doğruluğunu kanıtlamaktadır. 3e bileşiğine ait Spektral (¹H-NMR, gCOSY, gHSQC, gHMBC) veriler Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Sentezlenen bis-spiropiran bileşiğinin (3e) ¹H-NMR, gHSQC) ve gHMBC spektrum verileri (CDCl₃)

Bölge	δ 1H	δ 13C (gHSQC)	gHMBC (Komşu) Karbonlar
BCC			
1	8,67	122,7	121,9 – 124,1(C2) – 153,0 – 146,3
2	8,44	124,1	127,55(C4) – 122,7(C1) – 121,9
4	9,2	127,55	124,01(C2) - 121,9
Benzopiran			
3	5,83	120,65	119,2 – 105,5(C _{spiro})
4	7,02	129,2	158,3 – 119,2 – 121,35(C5') – 105,5(C _{spiro})
5	7,85	121,35	123,2 – 126,5(C7') – 146,65 – 158,3
7	7,88	126,5	121,35(C5') – 158,3
8	6,9	115,8	119,2 – 107,0 – 158,3 - 146,65 - 136,5 - 121,55
İndolin			
4	6,58	107	119,45(C5*) - 136,5
5	6,87	119,45	119,2 – 107,0(C4*) – 158,3 - 146,65 - 136,5 - 121,55 (C7*)
6	7,21	127,7	148,2 - 121,55 (C7*)
7	7,1	121,55	148,2 - 127,7(C6*)
C2	1,21	26	20 - 51- 136,5 - 105,5(C _{spiro})
C1	1,35	20	26 - 51 - 136,5 - 105,5(C _{spiro})
C-N	2,9	29	148,2 - 105,5

4.1.2.4 HRMS analizi

Sentezlenen **1e**, **2e**, **3e** ve **4e** bileşiklerinin yapısal doğrulaması, LC-MS/MS Q-TOF (Quadrupole Time-of-Flight) kütle spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşikler için, hesaplanan teorik moleküler iyon kütleleri ([M+H]⁺) ile deneysel olarak bulunan değerler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

HRMS verileri incelendiğinde (EK 13, EK 19, Ek 26, EK 32), kütle hatalarının tüm bileşikler için < 2 ppm seviyesinde olması (0,21 ppm - 1,14 ppm aralığında), sentezlenen moleküllerin, hedeflenen moleküller ile aynı kapalı formüle sahip olduğunu ve sentezlerin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.7 Sentezlenen 1e, 2e, 3e ve 4e bileşiklerinin yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) analiz verileri

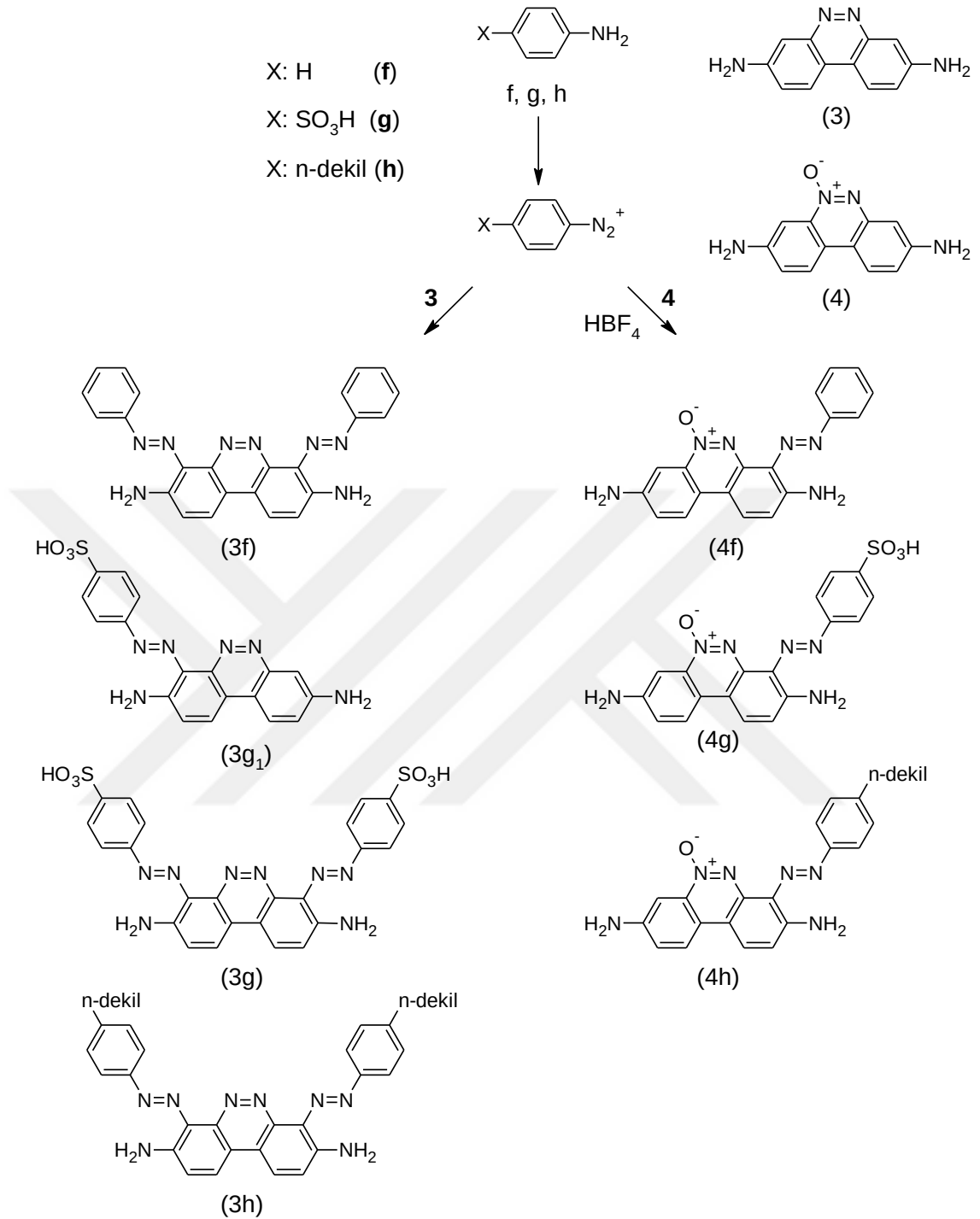
Bileşik	Molekül Formülü	İyon Türü (m/z)	Teorik Hesaplanan	Deneyisel Bulunan	Hata (ppm)
1e	C ₅₀ H ₄₄ N ₆ O ₂	[M+H] ⁺	761,36039	761,36101	+0,81
2e	C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₆	[M+H] ⁺	851,33055	851,33152	+1,14
3e	C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₂	[M+H] ⁺	787,35089	787,35066	-0,29
4e	C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₃	[M+H] ⁺	803,34581	803,34598	+0,61

4.1.3 Azo Süstitüe benzo[c]sinnolin türevlerinin (Üçüncü grup) yapı analizleri

Çalışmanın son aşamasında; Anilin (f), *p*-sülfanilik asit ve *p*-dekilanilin'den hazırlanan diazonyum tuzlarının 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (**3**) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (**4**) ile kenetlenmesiyle karşılık gelen yeni **azo** türevlerinin sentezi hedeflenmiş ve elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yapılan sentez çalışmaları sonucunda; 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (**3**) bileşiğinden simetrik **bis-azo** türevleri başarıyla elde edilirken; 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (**4**) bileşiğinden **mono-azo** türevleri elde edilmiştir (Şekil 4.7).

Diazo bileşeni olarak, diazonyum klorür tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlarda, kenetleme bileşeni olarak kullanılan 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (**4**) bileşiğinin klorür tuzunun çökmesi sebebiyle reaksiyon gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu sorunu çözmek amacıyla sentez prosedürü modifiye edilmiş; ilgili aminlerin diazonyum tetrafloroborat (BF₄⁻) tuzları izole edilerek reaksiyon asetik asit ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7 4,7-Bisfenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin türevlerinin (Üçüncü grup) sentez şeması

Sentezlenen bu özgün bileşiklerin (3f-4h) yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve Konya Teknik Üniversitesi (Prof. Dr. Handan KAMIŞ ve çalışma grubu) ile yürütülen iş birliği kapsamında elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

Bileşiklerin yapısal analizlerine ait detaylı veriler aşağıda sunulmuştur.

4.1.3.1 FT-IR yapı analizler

Sentezlenen 3. grup bileşiklerin (3f-h ve 4f-h) FT-IR spektrumları (EK 33, EK 37, Ek 41, EK 43, EK 46, EK 50, EK 55) incelendiğinde, hedeflenen heteroazo boyarmaddelerinin oluştuğunu doğrulayan karakteristik titreşim bantları tüm spektrumlarda görülmektedir. Yapıda primer amin (-NH₂) gruplarının korunduğunu gösteren asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimleri 3149–3340 cm⁻¹ aralığında, C-N (Ar-N) gerilme titreşimleri ise 1250–1330 cm⁻¹ aralığında gözlenirken; aromatik C-H gerilme titreşimleri 3050–3066 cm⁻¹ aralığında zayıf bantlar halinde gözlenmektedir. 3h ve 4h molekülleri için yapıda alkil (dekil) zincirlerinin bulunduğunu kanıtlayan alifatik C-H gerilme bantları 2847–2932 cm⁻¹ aralığında belirlenmiştir.

Aromatik halka C=C iskelet titreşimleri 1617–1638 cm⁻¹ aralığında şiddetli bantlar verirken, azo grubu (-N=N-) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları 1446–1486 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Bileşiklere ait ayrıntılı ve karşılaştırmalı FT-IR yapı analizi Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Sentezlenen bileşiklerin (3f-4h) ayrıntılı FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Titreşim Modu	3f	4f	3g ₁	3g	4g	3h	4h
v (N-H) (S-OH)	3317-3149	3326-3244	3334-3212	3336	3326-3214	3325-3291	3340-3216
v (C-H) Aromatik	3052	3142-3060	3066	3000~	3064	3099	3060
v (C-H) Alifatik	-	-	-	-	-	2926-2847	2932-2850
v (C=C) Aromatik	1617	1618	1632	1626	1624	1638	1627
v (N=N)	1484	1475	1470	1446	1486	1475	1480
v (N⁺ - O⁻)		1326			1344		1351
v (C-N)	1297-1195	1302-1193	1346	1338	1262-1220	1300-1255	1220
v (SO₂)	-	-	1164-1112	1170-1112	1162-1110	-	-

FT-IR spektrumları detaylı incelendiğinde, spektrumlar arasındaki en belirgin farklardan birinin amin ($-NH_2$) gruplarının konumu olduğu görülür. $3150-3350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen ikili/geniş bantlar yapıda bulunan primer amin ($-NH_2$) grubuna ait N-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. Teorik olarak serbest aromatik aminlerin asimetrik gerilmeleri $3550-3420\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenirken (Erdik 2017), bu değerlerin daha düşük frekanslara (3340 cm^{-1} ve altı) kaydığı görülmektedir. Bu farklılık, 3- ve 8-pozisyonlarındaki amin grubunun, 4- ve/veya 7- pozisyonunda yer alan azo ($-N=N-$) grubuyla molekül içi hidrojen bağı ($N-H\cdots N$) kurduğunu kanıtlamaktadır.

Yapısal farklılıkların en net izlendiği bir diğer bölge, benzo[c]sinnolin-5-oksit grubuna ait titreşim bantlarıdır. N-oksit grubu içeren 4 serisi (4f, 4g, 4h) bileşiklerin spektrumlarında; $1326, 1349$ ve 1351 cm^{-1} 'de gözlenen keskin ve ayırt edici bant, $N\rightarrow O$ gerilme titreşimini göstermekte ve yapıda N-oksit grubunun bulunduğunu doğrulamaktadır (Lin-Vien vd., 1991).

Sülfanilik asit türevlerinde (3g₁, 3g, 4g), sülfonik asit grubuna ($-SO_3H$) ait SO_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri $1000-1170\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli pikler olarak gözlenmektedir (Erdik, 2017). Spektrum verileri hedeflenen bileşiklerin başarıyla sentezlendiğini desteklemektedir.

4.1.3.2 1H -NMR yapı analizleri

3f, 3g ve 3h bileşiklerinin spektrumları (EK 34, EK 44, EK 51) incelendiğinde, basit ve simetrik görünüme sahiptir. Benzo[c]sinnolin halkasına ait protonlar (H-1/H-10 ve H-2/H-9) eşdeğer olduklarından, sırasıyla $\sim 8,66-8,69\text{ ppm}$ ve $\sim 7,64-7,69\text{ ppm}$ aralığında ve, her biri 2 protona karşılık gelen ikili (i) pikler olarak gözlenmiştir. 3g ve 3h moleküllerine ait fenil halkasına ait protonlar (H-2/H-6 ve H-3/H-5) ise sırasıyla $\sim 8,1-8,0\text{ ppm}$ ve $\sim 7,8-7,40\text{ ppm}$ aralığında 4 protona karşılık gelen ikili (i) pik şeklinde gözlenmektedir. 3f molekülünde ise H-2/H-6 konumundaki protonlar $\sim 8,1\text{ ppm}$ 'de ikili, H-3/H-5 protonları $\sim 7,5\text{ ppm}$ 'de üçlü(ü) ve 4-H protonu $\sim 7,4\text{ ppm}$ 'de üçlü (ü) şeklinde gözlenmektedir. 3h molekülü için $0,85-2,67\text{ ppm}$ aralığında dekil grubuna ait alifatik pikler gözlenmektedir.

Mono-katılma ürünlerinde (3g₁) ve N-oksit türevlerinde (4f, 4g, 4h), molekül simetrisi kaybolduğu için 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) halka sistemine ait protonlar eşdeğerliğini yitirmiştir. Bu nedenle örneğin 4f bileşiğinde H-1 ve H-10 protonları 8,38 ve 8,35 ppm'de H-4 protonu 7,6 ppm'de, H-2 ve H-9 protonları 7,32 ve 7,29 ppm'de ayrı ayrı farklılaşmıştır (EK 38, EK 42, EK 47, EK 56).

Hedeflenen moleküllerin sentezlendiğini ve yapının simetrik veya asimetrik formda olduğunu gösteren en önemli kanıtlardan biride amin (NH₂) gruplarına ait piklerin kimyasal kayma değerleri ve pik şekilleridir. 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) türevleri olan 3f, 3g, 3h moleküllerinin spektrumları değerlendirildiğinde, yaklaşık 9 ppm'de 4 hidrojene karşılık gelen yayvan bir sinyal gözlenmiştir. Bu durum molekülün simetrik yapıda olduğunu ve her iki amin (-NH₂) grubunun benzer kimyasal çevreye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (4) türevleri olan 4f, 3g₁, 4h moleküllerinde, amin (-NH₂) protonlarına ait ~9 ppm'de 2 hidrojen karşılık gelen yayvan pik ve ~6 ppm'de 2 hidrojen karşılık gelen keskin pik gözlenmiştir. Ayrıca amin protonlarına ait piklerin beklenenden (~3-5 ppm) çok daha aşağı alanda (~9 ppm) gözlenmesi azo (-N=N-) grubu ile orto konumundaki amin (-NH₂) grubu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağının bir sonucudur. Bu durum, kenetlenmenin 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) bileşiğinde 4,7 konumundan, 5-oksit bileşiğinde ise 7 konumundan olduğunu kanıtlamaktadır.

3h ve 4h molekülleri için 0,85-2,67 ppm aralığında dekil grubuna ait alifatik pikler gözlenmektedir ve aromatik / alifatik bölgede gözlenen piklerin integral oranları yapıda [bis(3h) ve mono(4h)] p-dekilfenil grubunun olduğunu doğrulamaktadır.

Bileşiklere (3f, 3g, 3h) ve (4f, 3g₁, 4g, 4h) ait ayrıntılı ¹H-NMR spektrum analizi ve Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Sentezlenen bileşiklerin (3f, 3g, 3h) ayrıntılı ¹H-NMR spektrum verileri

Proton Konumu	3f	3g	3h
Benzo[c]sinnolin H1	8,69 (i, J= 9,4 Hz, 1H)	8,65 (i, J= 9,1 Hz, 1H)	8,6 (i, J= 9,2 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H2	7,64 (i, J= 9,4 Hz, 1H)	7,65 (i, J= 9,1 Hz, 1H)	7,61 (i, J= 9,2 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H4	-	-	-
Benzo[c]sinnolin H7	-	-	-
Benzo[c]sinnolin H9	7,64 (i, J= 9,4 Hz, 1H)	7,65 (i, J= 9,0 Hz, 1H)	7,61 (i, J= 9,2 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H10	8,69 (i, J= 9,4 Hz, 1H)	8,65 (i, J= 9,1 Hz, 1H)	8,6 (i, J= 9,2 Hz, 1H)
Fenil H2', H6'	8,08 (i, J= 7,4 Hz, 4H)	8,04 (i, J= 8,2 Hz, 4H)	7,96 (i, J= 9,2 Hz, 4H)
Fenil H3', H5'	7,58 (ü, J= 7,4 Hz, 4H)	7,84 (i, J= 8,2 Hz, 4H)	7,30 (i, J= 9,2 Hz, 4H)
Fenil H4'	7,45 (ü, J= 7,1 Hz, 2H)	-	-
-NH2 / H-bağı yapmış	8,94 (t, 4H)	9,04 (t, 4H)	8,8 (t, 4H)
Alifatik (CH2/CH3)	-	-	0,85–2,67 (ç, 42H)

Çizelge 4.10 Sentezlenen bileşiklerin (4f, 3g, 4g, 4h) ayrıntılı ¹H-NMR spektrum verileri

Proton Konumu	4f	4g	4h	3g ₁
Benzo[c]sinnolin H1	8,34 (i, J= 9,38 Hz, 1H)	8,36 (i, J= 8,96 Hz, 1H)	8,39 (i, J= 8,8 Hz, 1H)	8,57 (i, J= 9,6 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H2	7,32 (ii, J= 9,1-2,3Hz, 1H)	7,30 (ii, J= 9,0-2,0 Hz, 1H)	8,35 (i J= 9,6 Hz, 1H)	7,56 (ç, 1H)
Benzo[c]sinnolin H4	7,60 (i, J= 2,3 Hz, 1H)	7,66 (i, J= 2,0 Hz, 1H)	7,61 (i J= 2,0 Hz, 1H)	-
Benzo[c]sinnolin H7	-	-	-	7,56 (ç, 1H)
Benzo[c]sinnolin H9	7,29 (i, J= 8,9 Hz, 1H)	7,38 (i, J= 9,3 Hz, 1H)	7,31 (i J= 9,2 Hz, 1H)	7,36 (ii, J= 8,4-2 Hz, 1H)
Benzo[c]sinnolin H10	8,36 (i, J= 9,0 Hz, 1H)	8,34 (i, J= 9,4 Hz, 1H)	8,35 (i, J= 9,6 Hz, 1H)	8,4 (i, J= 8,8 Hz, 1H)
Fenil H2', H6'	7,93 (i, J= 7,8 Hz, 2H)	7,87 (i J= 8,8 Hz, 2H)	7,88 (i, J= 8,8 Hz, 2H)	8,0 (i, J= 8,8 Hz, 2H)
Fenil H3', H5'	7,55 (ü, J= 7,4 Hz, 2H)	7,78 (i J= 8 Hz, 2H)	7,38 (i, J= 8,4 Hz, 2H)	7,85 (i, J= 8,4 Hz, 2H)
Fenil H4'	7,43 (ü, J= 7,4 Hz, 1H)	-	-	-
-NH2 / H-bağı yapmış	8,69 (t, 2H)	~7,6 (t, 2H)	8,65 (t, 2H)	8,90 (t, 2H)
-NH2 / Serbest	6,16 (t, 2H)	~7,6 (t, 2H)	6,20 (t, 2H)	5,95 (t, 2H)
Alifatik (CH2/CH3)	-	-	0,85–2,65 (ç, 21H)	

4.2 Bisazobenzo[c]sinnolin Türevlerine Çözücü, Asit–Baz ve Işık Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde sentezlenen bis-azo bileşiklerinin elektronik yapılarının çözücü ve asit/baz etkisiyle nasıl değiştiği incelenmiştir. Moleküllerin elektronik geçişleri, polaritesi, ortamın asidik veya bazik karakteri ve ışık gibi dış etkilere doğrudan etkilenmektedir. Bu değişimleri inceleyebilmek için farklı polariteye sahip çözücülerde (MeCN, DMF, MeOH ve THF) bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelenmiş; daha sonra baz (triethylamin; Et₃N) ve asit (Triflorasetik asit; TFA) ilaveleriyle spektrumdaki değişimler (azo–hidrazon ve anyonik formlar arasındaki denge) izlenmiştir. UV-Vis spektrumlarına ışık etkisini incelemek amacıyla, moleküllerin 405 nm ışık altında fotokromik davranışları incelenmiştir.

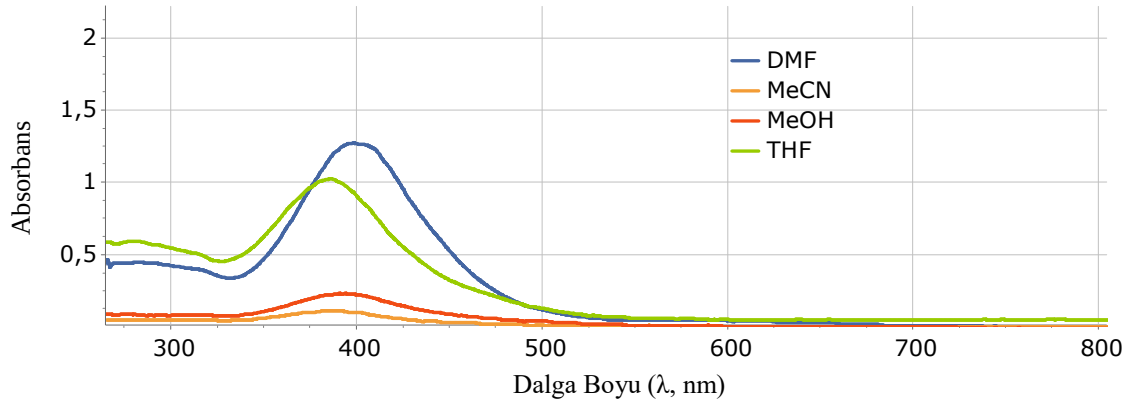
Her aşamada UV-Vis spektrumlarında gözlenen bantlarının konumları ($\lambda_{\max}$) ve absorptans şiddetleri (A) değerlendirilmiştir.

4.2.1 Çözücü etkisinin incelenmesi

Bu bölümde kullanılan çözücünün polaritesinin, protik/aprotik özelliğinin UV-Vis spektrumu üzerindeki etkileri incelenmiş, çözücü türüne bağlı olarak spektrumda gözlenen dalga boyundaki ve absorptans değerlerindeki değişimler yorumlanmıştır.

4.2.1.1 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin (3a)

Bileşiğin (3a) MeOH, MeCN, THF ve DMF çözeltilerindeki UV-Vis spektrumları (Şekil 4.8) incelenmiştir. MeCN ve THF ortamlarında 384 nm, MeOH’de 392 nm ve DMF’de 401 nm’de tek bir bant gözlenmiştir. THF’ten DMF’ye geçişte 384 → 401 nm arasında belirgin bir batokromik kayma meydana gelmiştir.

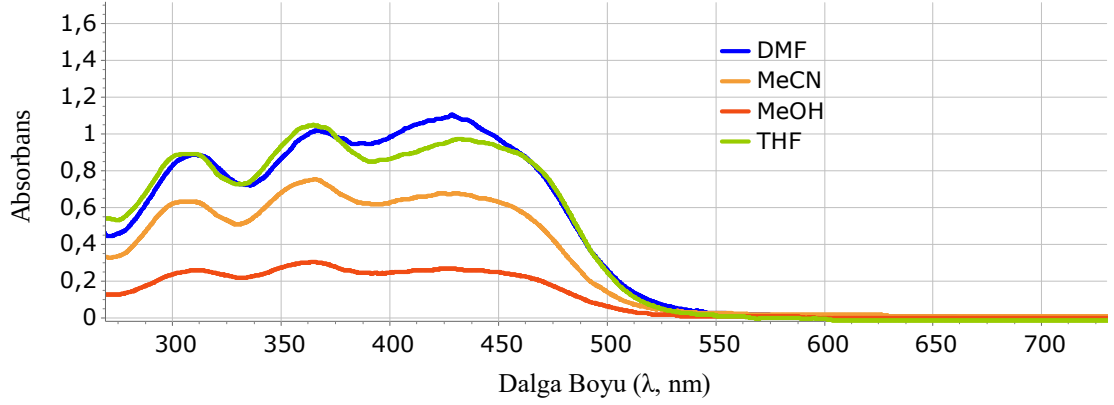


Şekil 4.8 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları

Spektrum incelendiğinde, tüm çözücü sistemlerinde 384–401 nm aralığında azo formuna özgü olan tek ana bant görülmektedir. Hidrazon formunun kararlı olduğu polar çözücülerde (DMF, MeOH) bile, 450 nm ve üzerinde hidrazon tautomeri gösteren herhangi bir omuz veya ikinci bir bant görülmemektedir, bu, bileşiğin (3a) incelenen tüm çözücü ortamlarında azo formunu koruduğunu göstermektedir.

4.2.1.2 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b)

Bileşiğin (3b) UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.9) üç bantlı bir spektrum gözlenmiştir. MeCN'de 252 nm'de zayıf bir omuz ile 307, 366 ve 428 nm'de maksimumlar; MeOH'ta 310, 364, 427 nm; THF'te 306, 365, 436 nm; DMF'te ise 310, 366, 428 nm bantları belirlenmiştir. Uzun dalga boyu bandı 427–436 nm aralığında değişmekte olup, THF ortamında zayıf batokromik kayma göstermektedir.



Şekil 4.9 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları

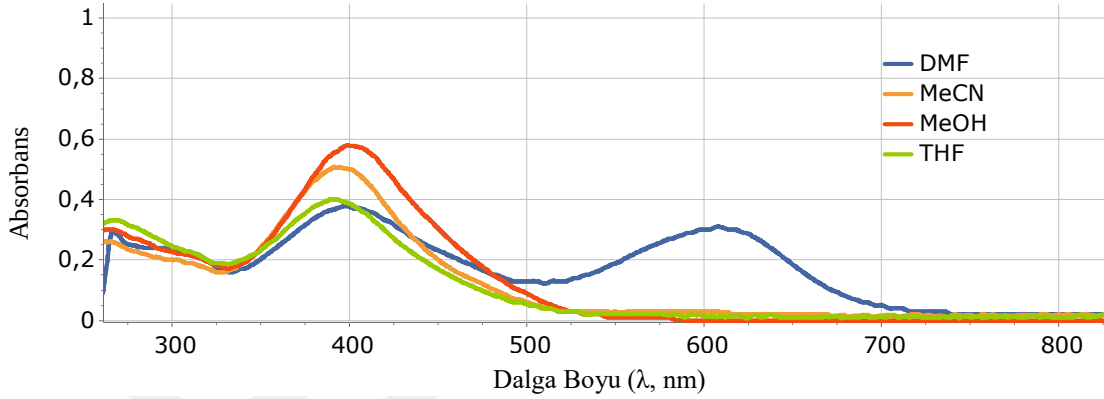
Özellikle uzun dalga boyunda gözlemlenen bandın tüm çözücülerde yaklaşık 430 nm civarında (427–436 nm) gözlemlenmesi, moleküldeki *orto*-konumunda bulunan hidroksil grubu ile azo azotu arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağının (-OH···N-) olduğunu göstermektedir. Bu durum 3b bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda yaklaşık 13 ppm’de gözlenen OH grubuna ait pik ile doğrulanmaktadır. Molekül içi hidrojen bağının oluşturduğu altılı halka yapısı molekülün düzlemselliğini artırarak elektronik geçişi kolaylaştırmış ve azo bandının batokromik (kırmızıya) kaymasına neden olmuştur. Spektrumun şeklinin ve absorpsiyon bantların tüm çözücülerde yaklaşık aynı kalması, bileşiğin çözücü değişimlerine karşı spektral kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

4.2.1.3 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) üzerine çözücü etkisi

UV-Vis spektrumlarında bileşik 3c için THF (391 nm), MeCN (394 nm), DMF (397-608 nm) ve MeOH (400 nm) çözeltilerinde bantlar gözlenmiştir.

DMF çözeltisinde ise 397 nm (A=0,38)’deki banda ek olarak 608 nm (A=0,3) de oluşan ikinci bir bant, çözücü etkisiyle (yüksek polarite bazik çözücü) kısmen oluşan anyonik yapıya aittir.

Uzun dalga boyu maksimumları MeOH (400 nm) > DMF (397 nm) > MeCN (394 nm) > THF (391 nm) sırasındadır ve çözücü polaritesinin artmasıyla küçük batokromik kaymalar gözlenmiştir. Tüm çözücülerde hidrazon formuna ait bandın (>450 nm) spektrumda gözlenmemesi azo formunun polar çözücülerde dahi kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) bileşiğinin farklı çözücülerdeki (MeCN, MeOH, THF, DMF) UV-Vis spektrumları

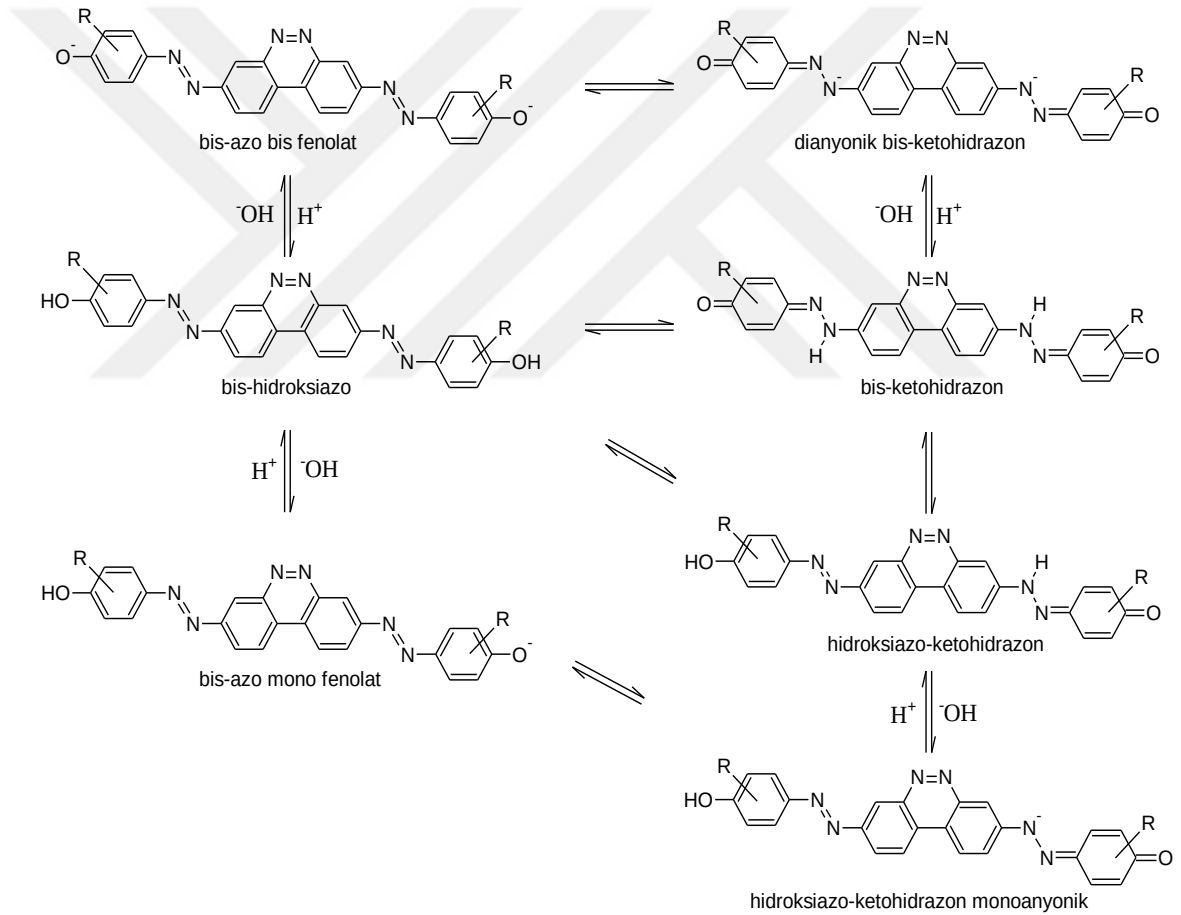
Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, çözücü polaritesinin 3a ve 3c bileşiklerinin absorpsiyon maksimumları üzerinde belirgin pozitif solvatokromik etki oluşturduğu görülmüştür. Buna karşılık 3b bileşiğinde 2-hidroksil grubu sayesinde oluşan molekül içi hidrojen bağı molekülün spektral kararlılığı artmakta ve çözücü değişimine karşı sınırlı tepki vermektedir.

Spektrumlar yapısal açıdan incelendiğinde; tert-butil ve diizopropil grupları gibi hacimli sübstitüentlerin sterik etkileri moleküllerin düzlemselliğini kısmen bozsa da, bu bozulma sınırlı kalmış ve sistemin genel delokalizasyonu korunmuştur.

Sonuç olarak spektruma çözücü polaritesinin etkisi sınırlı kalmış, genel spektrum görünümünü, sübstitüentlerin konumu ve molekül içi hidrojen bağının oluşumu etki etmiştir.

4.2.2 Asit–Baz etkilerinin incelenmesi

Bu bölümde, asit (TFA) ve baz (Et_3N) ilavesinin sentezlenen bileşiklerin (3a,3b,3c) UV-Vis spektrumlarına etkisi incelenmiştir. Asit (Protonasyon) ve baz (deprotonasyon) ilavesinin absorpsiyon bantlarında neden olduğu batokromik /hipsokromik değişimler, yeni bant oluşumları ve absorbans şiddetindeki değişimler (hiperkromik ve hipokromik) gözlenmiştir. Bu inceleme ve gözlemlerden elde edilen verilerle, değişen ortam koşullarında çözeltide hangi tautomerik formun (azo, hidrazon veya fenolat) (Şekil 4.11) baskın halde bulunduğu belirlenmeye çalışılmıştır.



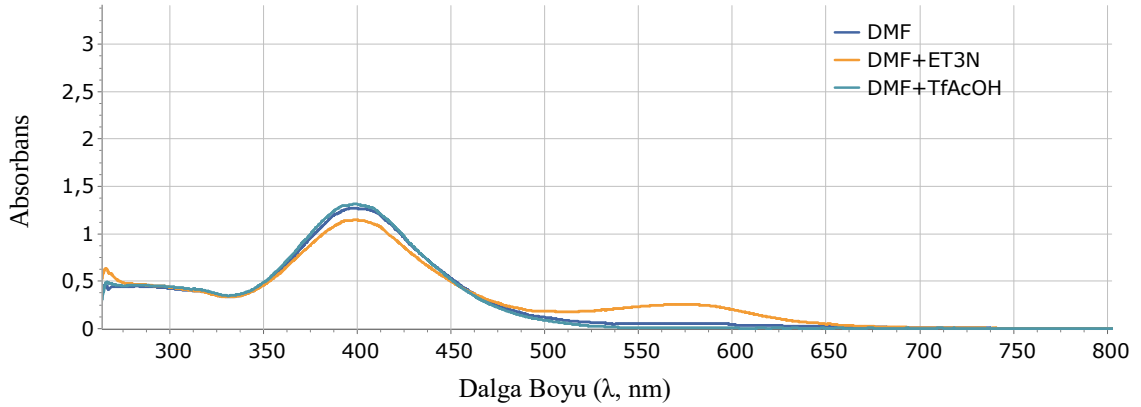
Şekil 4.11 Bis(hidroksifenilazo)benzo[c]sinnolin türevinin farklı pH koşullarındaki ardışık deprotonasyon basamakları ile eş zamanlı azo-hidrazon totomeri dengelerinin şematik gösterimi

4.2.2.1 (3a) Çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri

DMF ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.12) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait 400 nm’de simetrik azo formuna ait bir bant gözlenmektedir.

Et₃N (zayıf baz) ilavesi sonrasında 400 nm’de gözlenen bandın yeri korunmuş, ancak absorbans değeri azalmıştır (1,27 $\rightarrow$ 1,15). Buna karşılık, 573 nm’de (A = 0,26) geniş, asimetrik ve kısa dalga boyuna doğru kuyruklanmış anyonik forma ait olan yeni bir bant oluşmuştur. Bu Et₃N ilavesiyle DMF ortamında kısmi deprotonasyonun gerçekleştiğini ve çözeltide nötral ve anyonik türün (Şekil 4.11) birlikte bulunduğunu göstermektedir.

TFA ilavesi sonrasında 400 nm’deki bandın yeri korunmuş (399 nm) ancak şiddetinde artış (hiperkromik etki) gözlenmiştir (1,27 $\rightarrow$ 1,31). Asit ilavesiyle spektrumun şeklinin ve konumunun değişmemesi, DMF ortamında bileşiğin azo formunda kararlı olduğunu ve asidik ortamda azo-hidrazon tautomer dengesinde değişimin olmadığını göstermektedir.



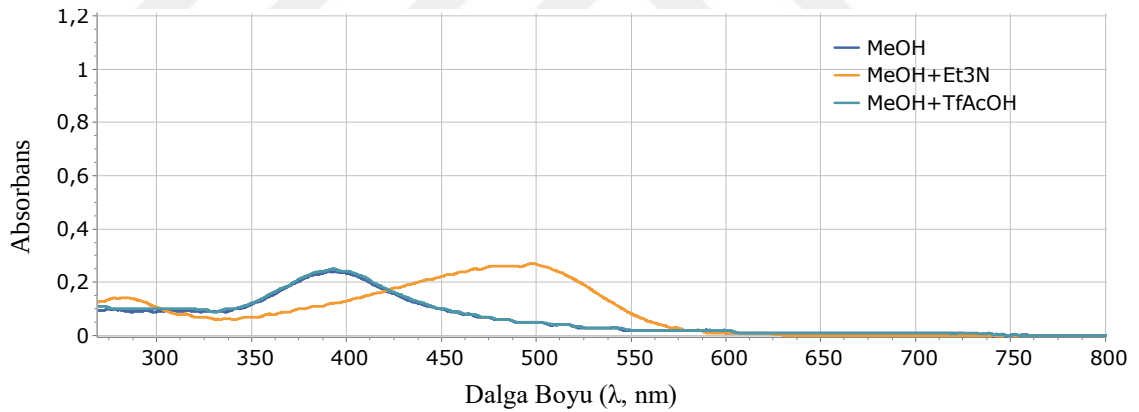
Şekil 4.12 Bileşik 3a’nın DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

MeOH ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.13), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait 392 nm’de (A=0,23) simetrik bir bant gözlenmektedir.

Et₃N (zayıf baz) ilavesi sonrasında 392 nm’deki bant kaybolmuş 497 nm (A=0,32)’de maksimumu olan, 380–560 nm aralığına yayılan, geniş, asimetrik ve kısa dalga boyuna doğru kuyruklanmış yeni bir bant ortaya çıkmıştır. 283 nm(A = 0,19)’de (fenolat/anyonik türe ait bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait) yeni bir bant daha oluşmuştur.

Et₃N ilavesi 392 nm ‘de gözlenen bandın kaybolarak yeni bir bandın oluşması, deprotonasyonun meydana geldiğini ve çözeltide anyonik formun önemli miktarda oluştuğunu göstermektedir. Ancak 497 nm bandın geniş ve asimetrik görüntüsü, kısmi deprotonasyon olduğunu, çözelti nötral ve mono-deprotonlanmış türlerin (Şekil 4.11) bir arada bulunduğunu göstermektedir.

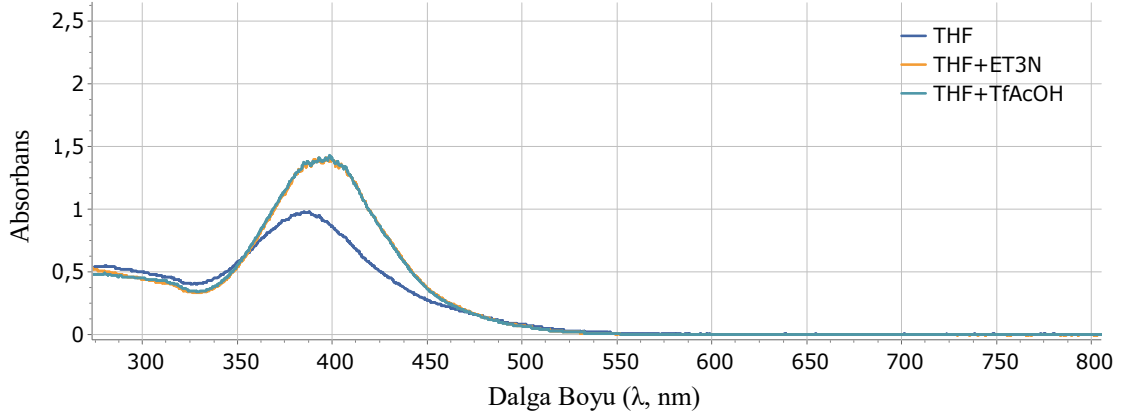
TFA ilavesi sonrasında spektrum, başlangıçtaki nötral duruma oldukça yakın olup 392 nm’deki bandın konumu korunmuş, şiddetinde hafif bir artış gözlenmiştir (0,24→0,25). TFA ilavesiyle MeOH ortamında kararlı azo formunun oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 Bileşik 3a’nın MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

THF’de alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.14) 386 nm’de güçlü ve oldukça simetrik bir $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı görülmektedir.

THF ortamında asit ve baz ilavesi temel olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ bandının 386 nm’den 396 nm’ye batokromik kaymasına ve bant şiddetinin artmasına (hiperkromik etki) neden olmuştur. Bileşiğin azo karakteri korunmakta, gözlenen değişimler, –OH grubu ile çözücü/asit–baz arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14 Bileşik 3a'nın THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

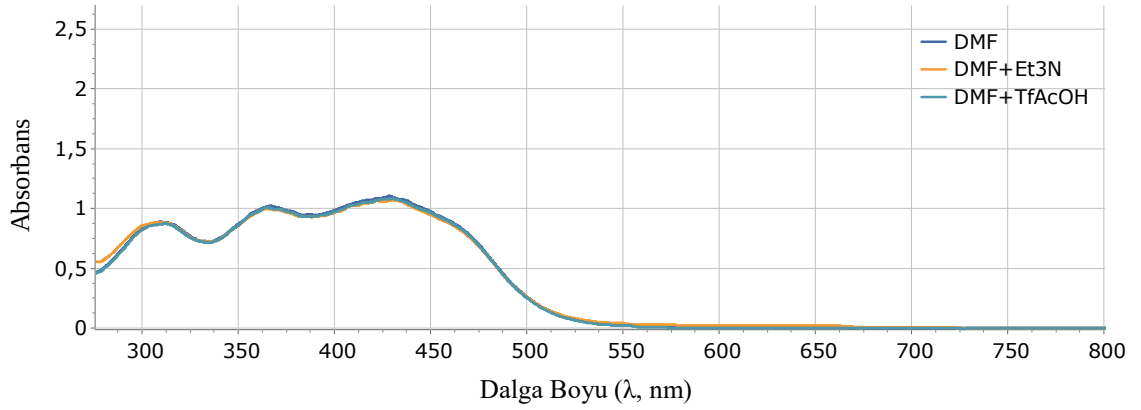
4.2.2.2 (3b) Çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri

Bileşik **3b**'nin farklı çözücü ortamlarında asit (TFA) ve baz (Et₃N) ilavesine karşı UV-Vis spektrumundaki değişimler incelenmiştir. Genel olarak bileşiğin, *orto*-hidroksi grubu ile azo azotu arasında kurduğu güçlü molekül içi hidrojen bağı (O-H·····N=) nedeniyle, dış etkilere karşı yüksek bir spektral kararlılık (kemostabilite) sergilediği gözlenmiştir.

DMF ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.15); 310 nm ($A = 0,89$) ve 366 nm ($A = 1,00$)'de aromatik ve heteroaromatik konjuge halka sistemlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 428 nm ($A = 1,08$)'de molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiş azo grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bantlar gözlenmektedir.

Et₃N (zayıf baz) 309 nm ($A=0,89$), 366 nm ($A=1$) ve 427 nm ($A=1,09$) ve TFA (asit) 311 nm ($A=0,92$), 367 nm ($A=1,05$), ve 428 nm ($A=1,15$) ilavesi sonrasında bantların konumları ve absorbanları neredeyse tamamen korunmuş, anyonik forma ait bir bant oluşmadığı gözlenmiştir.

DMF ortamında molekül içi hidrojen bağı yapmış azo formunun baskın olduğu, Et₃N ve TFA ilavesinin ise tautomer dengesini değiştirmede, etkinin yalnızca küçük hiperkromik değişimlerle sınırlı kaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15 Bileşik 3b'nin DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

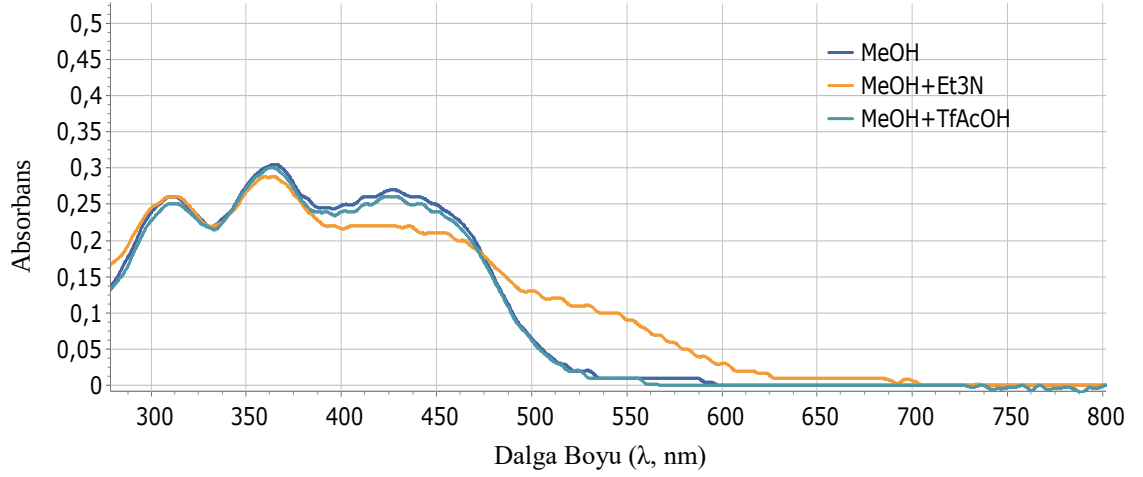
MeOH ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.16); karakteristik bantlar sırasıyla 310 nm ($A = 0,26$), 361 nm ($A = 0,31$) ve 427 nm ($A = 0,27$)'de gözlenmiştir.

Et₃N (zayıf baz) ilavesi ile 310 nm ($A = 0,28$) ve 361 nm ($A = 0,30$)'de gözlenen bantların konumları neredeyse korunmuş, 427 nm de gözlenen bant zayıflamış ($0,27 \rightarrow 0,22$) ve 510-550 nm arasında 520 nm ($A=0,11$)'de zayıf bir omuz gözlenmiştir. Bu görünüm, MeOH'un protik yapısı sayesinde molekül içi -OH $\cdots$ N hidrojen bağı zayıflattığını ve Et₃N ilavesinin çok sınırlı düzeyde de olsa kısmi deprotonasyona sebep olarak anyonik türün oluşmasıyla (Şekil 4.11) açıklanır .

Oluşan omuz biçiminde anyonik türe ait yeni bandın düşük şiddette ve oldukça geniş olduğundan, tautomer dengesindeki baskın türün değişmediği (azo) görülmektedir.

TFA (asit) ilavesi ile bant konumları değişmemiştir [311 nm ($A = 0,24$), 363 nm ($A = 0,29$) ve 426 nm ($A = 0,25$)].

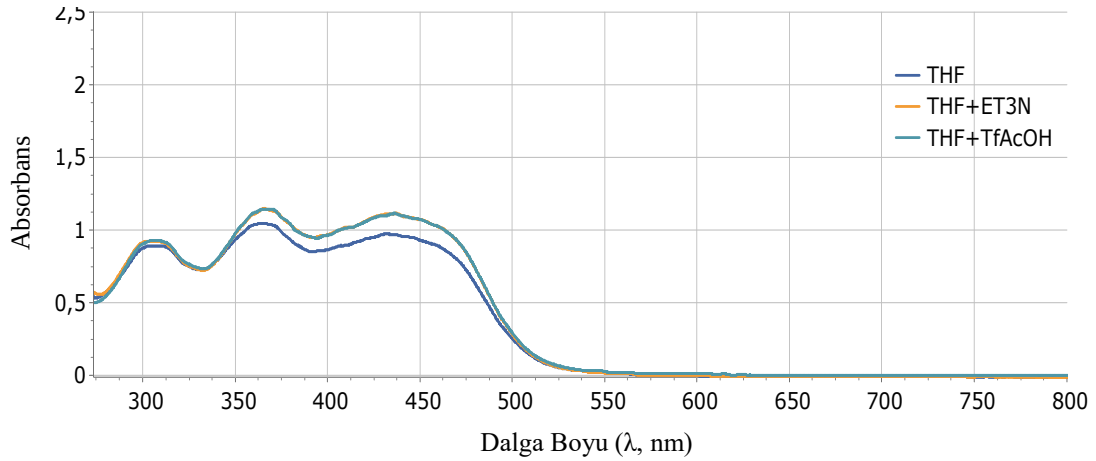
MeOH ortamında molekül içi hidrojen bağlı yapmış azo formunun baskın olduğu, Et₃N ilavesinin çok sınırlı düzeyde kısmi deprotonasyona neden olduğu; TFA ilavesinin ise tautomer dengesine etki etmediği görülmüştür.



Şekil 4.16 Bileşik 3b'nin MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

THF ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.17) bileşik; 306 nm ($A = 0,90$), 365 nm ($A = 1,05$) ve 436 nm ($A = 0,97$)'de maksimum absorpsiyon göstermektedir

Et₃N ve TFA ilavesi spektrumlarında belirgin değişime neden olmamış absorpsiyon bantların konumları korunmuş ([Et₃N= 306 nm ($A=0,93$), 367 nm ($A=1,16$), 436 nm ($A=1,12$) ve [TFA= 306 nm ($A=0,93$), 366 nm ($A=1,15$), 436 nm ($A=1,12$) yalnızca absorbans değerlerinde hafif bir artış (hiperkromik etki) gözlenmiştir. Yeni bir bandın oluşmaması, THF ortamında molekül içi hidrojen bağının korunarak yapıyı stabilize ettiğini ve tautomerik dengenin değişmediğini, azo formunu korunduğunu göstermektedir.

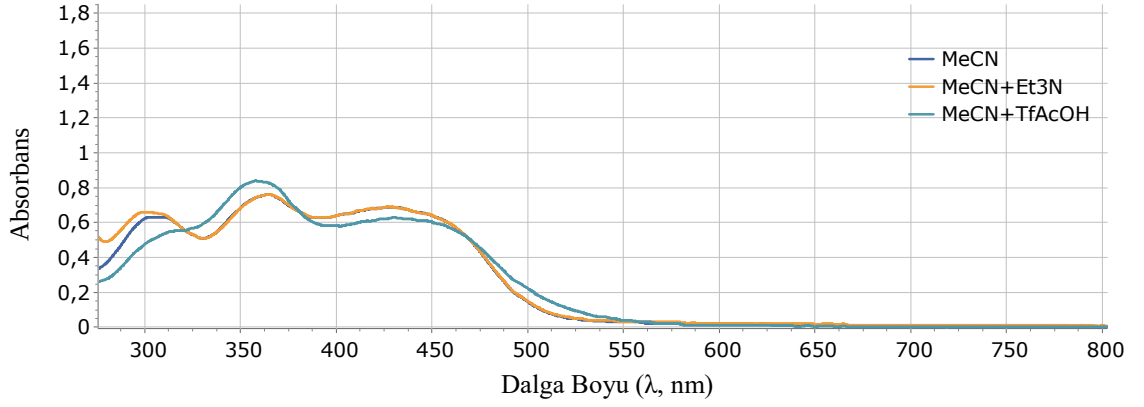


Şekil 4.17 Bileşik 3b'nin THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

MeCN ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.18); 309 nm ($A = 0,63$), 364 nm ($A = 0,76$) ve 428 nm ($A = 0,69$)'de 3b bileşiğine ait karakteristik bantlar gözlenmektedir.

Baz (Et_3N) ilavesi önemli bir değişikliğe neden olmamıştır 309 nm deki bandın konumu 300 nm kaymış (hipsokromik kayma), şiddeti artmıştır (0,66) (hiperkromik etki).

Asit (TFA) ilavesi ise spektrumunda belirgin değişimler gözlenmiştir. 309 nm'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı hipokromik etkiyle 305–325 nm ($A: 0,63 \rightarrow 0,51$) aralığında bir omuza dönüşürken; 364 nm'deki bant 358 nm'ye hipsokromik (maviye) kaymış ve şiddeti artmıştır ($A=0,76 \rightarrow 0,84$). 428 nm'deki uzun dalga boylu bant ise konumunu (430 nm) büyük ölçüde korumuştur. Asit ilavesiyle UV bölgesinde gözlenen bu değişimler, molekül iskeletindeki azot atomlarının protonlanması sonucu elektronik geçiş enerjilerinin değiştiğini, ancak genel azo yapısının bozulmadığını göstermektedir



Şekil 4.18 Bileşik 3b'nin MeCN ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

4.2.2.3 (3c) çözeltilerinde asit-baz etkileşimleri

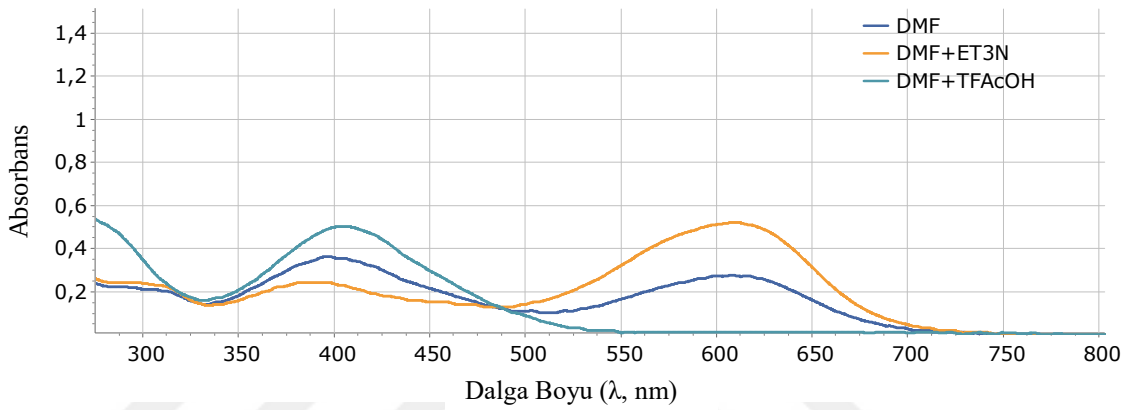
DMF ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.19); 270 nm ($A=0,29$)' de bir bant ve yaklaşık 310 nm ($A=0,20$)'de omuz görülmektedir.) azo kromoforu ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen 396 nm'de ($A = 0,36,$) uzun dalga boyu yönünde kuyruklanan bir bant ve ayrıca 607 nm'de ($A = 0,28$) bant gözlenmektedir. Nötral ortamda 607 nm'de gözlenen bu bant, DMF'nin yüksek polaritesi ve bazik özelliği nedeniyle fenolik protonların kısmen koparıldığını ve çözeltide nötraltür (azo) ve anyonik türlerin (fenolat) (Şekil 4.11) dengede bulunduğunu göstermektedir.

Et₃N (zayıf baz) ilavesi sonrasında 270 nm ve 310 nm bölgesinde gözlenen bant ve omuz konumunu korumuş, absorbansı 0,34 ve 0,23 değerine yükselmiştir. 396 nm'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı 390 nm ($A = 0,23$) konumuna hipsokromik kayarak zayıflamış; buna karşılık 607 nm'deki bant 611 nm ($A = 0,52$) konumuna kaymış ve şiddeti belirgin biçimde artmıştır. Bu durum, Et₃N ilavesiyle tam deprotonasyonun meydana gelmediğini, anyonik formun katkısının arttığını ve çözeltide nötral azo form ile anyonik türlerin (Şekil 4.11) birlikte bulunduğunu göstermektedir.

TFA (asit) ilavesi sonrasında spektrum belirgin biçimde değişmiştir. 607 nm bölgesinde gözlenen anyonik türe ait bant tamamen kaybolmuş, 396 nm'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı 406 nm

(A = 0,50) konumuna batokromik kaymıştır. Ayrıca 270 nm civarında A = 0,55 şiddetinde yeni bir $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı ortaya çıkmıştır.

TFA ilavesiyle uzun dalga boylunda gözlenen bandın kaybolması, 396 nm’de gözlenen bandın 406 nm’ye kayması ve 270 nm’de şiddetli yeni bir bandın oluşması, DMF ortamında TFA ilavesiyle bileşiğin protonlanmış azo (azonyum) formuna dönüştüğünü ve çözeltide protonlanmış azo formunun baskın tür olduğu göstermektedir.

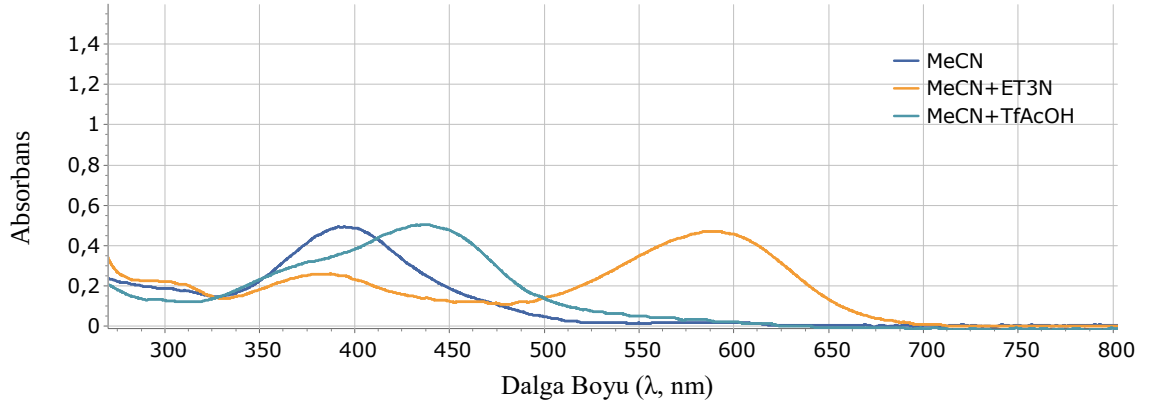


Şekil 4.19 Bileşik 3c’nin DMF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

MeCN ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.20); 392 nm (A = 0,49)’de azo kromoforunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen bant gözlenmektedir.

Et₃N ilavesi sonrasında 392 nm’deki bant 384 nm (A = 0,26) konumuna hipsokromik kayarak zayıflamış; buna karşılık 589 nm (A = 0,47)’de anyonik türe ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Ana bandın (384 nm) tamamen kaybolmaması; Et₃N ilavesiyle tam deprotonasyonun meydana gelmediğini, çözeltide nötral azo form ile anyonik türlerin (fenolat) (Şekil 4.11) birlikte bulunduğunu göstermektedir.

TFA ilavesi sonrasında 380 nm (A = 0,32) civarında bir omuz oluşmuş, 392 nm’deki $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı ise 437 nm (A = 0,51) konumuna batokromik kaymıştır bu görünüm, asidik ortamda bileşiğin protonlanarak azonyum formuna dönüştüğü ve çözeltide benötral azo form ile protonlanmış azo formun bir arada bulunduğunu göstermektedir.

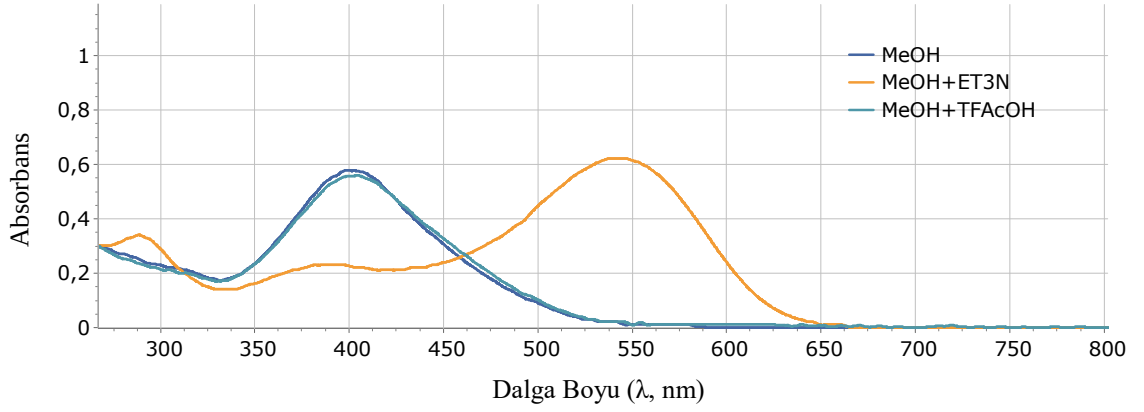


Şekil 4.20 Bileşik 3c'nin MeCN ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

MeOH ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.21); 266 nm ($A = 0,30$)'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ve 399 nm ($A = 0,58$)'de azo kromoforunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen bantlar gözlenmektedir.

Et₃N ilavesi sonrasında 266 nm bandı 289 nm ($A = 0,34$) konumuna kaymış ve şiddeti artmıştır. 399 nm'de gözlenen geniş bant büyük oranda sönümlenerek ve 385 nm ($A = 0,24$) civarında bir omuza dönüşmüş eş zamanlı 543 nm ($A = 0,62$)'de anyonik yapıya (fenolat) ait bant oluşmuştur. Bu durum çözeltide Et₃N ilavesiyle büyük oranda anyonik türün oluşmasına karşın, nötral azo form ile anyonik türlerin (Şekil 4.11) birlikte bulunduğunu göstermektedir

TFA ilavesi sonrasında 543 nm'de görülen batı kaybolmuş, spektrum nötral görünümüne büyük ölçüde geri dönmüş, 399 nm'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı 404 nm ($A = 0,56$) konumuna zayıf bir batokromik kayma göstermiştir. Bu durum, asidik ortamda bileşiğin nötral azo formunda bulunduğunu göstermektedir.



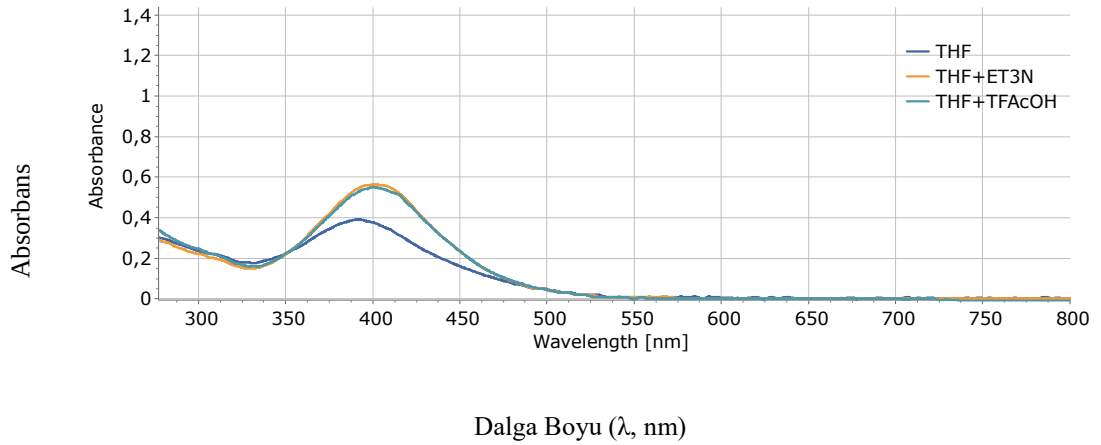
Şekil 4.21 Bileşik 3c'nin MeOH ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

THF ortamında alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.22); 392 nm ($A = 0,39$)'de azo kromoforunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen bant gözlenmektedir

Et₃N ilavesiyle nötral ortamda 392 nm'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı 401 nm ($A = 0,56$) değerine batokromik kaymış ve şiddeti artmıştır (hiperkromik etki). Spektrumun görünür bölgesinde (500–600 nm aralığında) anyonik türe ait yeni bir bandın oluşmaması, THF ortamında Et₃N'nin fenolik grubun elektronik yoğunluğunu artırdığını, ancak çözücünün düşük polaritesi nedeniyle deprotonasyonun gerçekleşmediğini ve anyonik türün oluşmadığını göstermektedir.

TFA ilavesi de benzer etkilere sebep olmuş nötral ortamda 392 nm ($A=0,39$)'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı ise 400 nm ($A = 0,55$) konumuna zayıf bir batokromik kayma göstermiş ve absorbans değeri artmıştır.

THF ortamında hem asit hem baz ilavesi, yalnızca nötral azo bandının şiddeti artırmış ve konumunu sınırlı değiştirmiştir (~5 nm). Bu durum THF'nin polaritesi düşük aprotik bir çözücü olması nedeniyle, fenolat ve azonyum türlerini stabilize edememesi nedeniyle bileşiğin tüm koşullarda nötral azo formunun bulunduğunu göstermektedir.



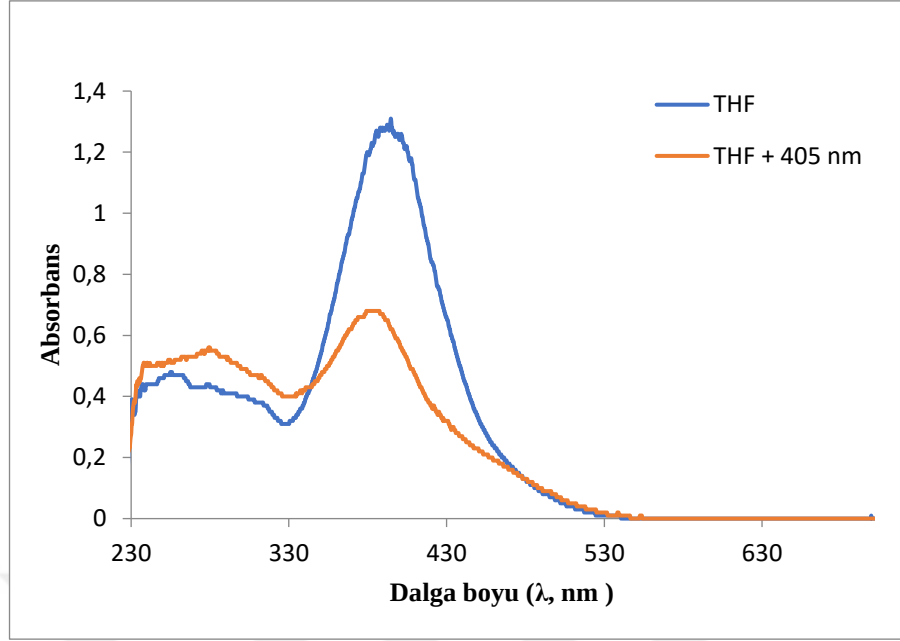
Şekil 4.22 Bileşik 3c'nin THF ortamında asit/baz ilavesiyle UV-Vis spektrumundaki değişimler

4.2.3 Işık etkisinin incelenmesi

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin (3a, 3b, 3c) 405 nm lazer ışını altında uyarılma sonucu geçirdiği fotokimyasal değişimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumları üzerinden absorbans değişimleri takip edilmiş ve bileşiklerin fotoizomerizasyonu (E–Z dönüşümü) incelenmiştir.

4.2.3.1 3,8-Bis[(4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3a) fotokromik özellikleri

Bileşik 3a'nın THF içerisindeki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.23); 392 nm'de güçlü bir $\pi \rightarrow \pi^*$ bandı ($A = 1,29$) gözlenmiştir. Çözelti 405 nm lazer ile ışınlığında 392 nm'de gözlenen bandın absorbansında belirgin bir düşüş ($A = 1,29 \rightarrow 0,68$ %47 (hipokromik etki), konumunda ise hipsokromik kayma ($392 \text{ nm} \rightarrow 385 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = -7 \text{ nm}$) meydana gelmiştir. Eş zamanlı 257 nm'de gözlenen bant 277 nm'ye batokromik kaymış ve absorbansı artmıştır ($51 \rightarrow 0,55$ artışı %7,8). UV-Vis spektrumunda gözlenen bu değişimler kararlı E (trans) izomerin, Z (cis) izomere dönüştüğünü göstermektedir. Z-izomer düzlemselliğini kaybettiği için daha kısa dalga boyunda ve daha düşük şiddette absorpsiyon yapmaktadır. Işık kesildiğinde ise spektrumun ilk hale geri dönmesi, 3,8-Bis(4-hidroksifenilazo)benzo[c]sinnolinin bu koşullarda foto-tersinir ve yüksek foto duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



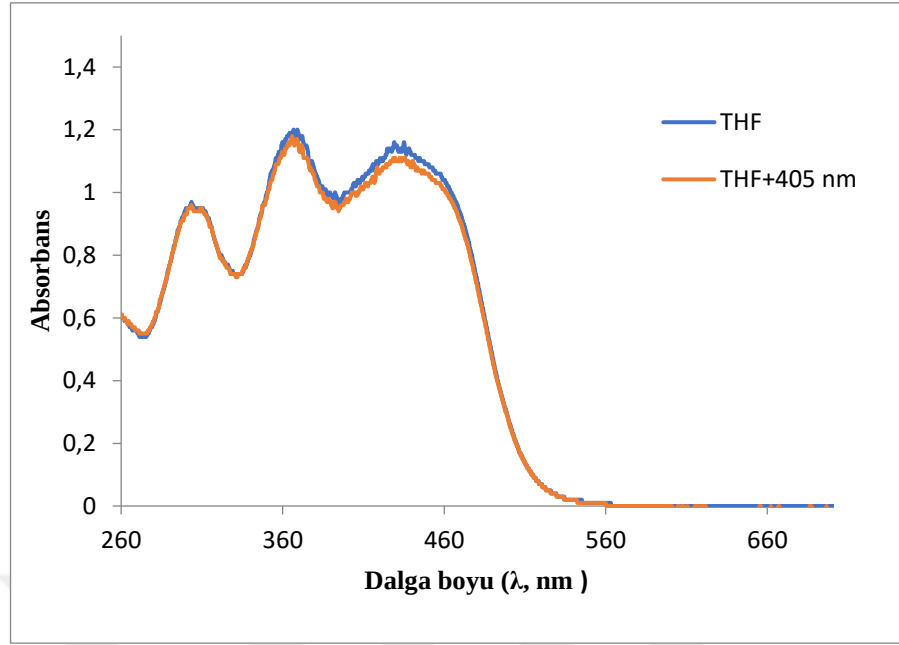
Şekil 4.23 Bileşik 3a'nın THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumundaki değişimler

4.2.3.2 3,8-Bis[(5-tert-bütil-2-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3b) fotokromik özellikleri

Bileşik 3b'nin THF içerisindeki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.24); 306 nm ($A = 0,90$), 365 nm ($A = 1,05$) ve 436 nm ($A = 0,97$)'de absorpsiyon bantları gözlenmektedir.

Çözelti 405 nm lazer ile ışınlandığında, spektral değişimlerin oldukça sınırlı kaldığı görülmüştür. 306 nm'de gözlenen bantta herhangi bir değişim meydana gelmezken; 365 nm ve 436 nm de gözlenen bantlarda küçük hipsokromik ($\Delta\lambda \approx 2-3$ nm) ve hipokromik ($\Delta A \approx 0,02-0,06$) değişimler gözlenmiştir.

Bu sınırlı spektral değişim, foto uyarılmayla E→Z foto izomerleşmesinin çok zayıf olduğunu ve molekülün (3b) yüksek fotostabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.



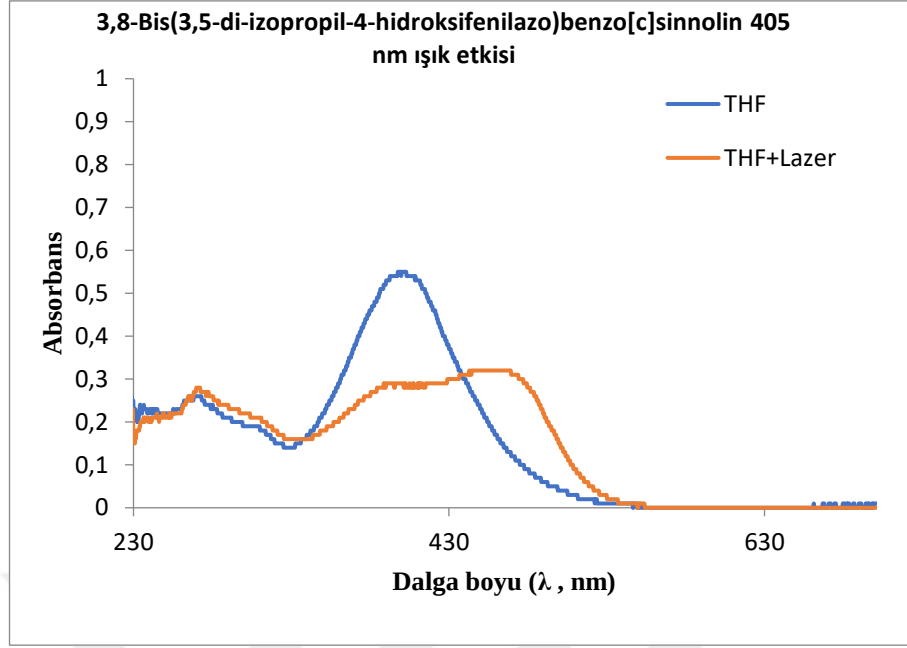
Şekil 4.24 Bileşik 3b'nin THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlaması sonucu UV-Vis spektrumundaki değişimler

4.2.3.3 3,8-Bis[(3,5-diizopropil-4-hidroksifenil)diazenil]benzo[c]sinnolin(3c) fotokromik özellikleri

Bileşik 3c'nin THF içerisindeki çözeltisinin 405 nm lazer kaynağı ile ışınlaması, spektrumda belirgin değişimlere neden olmuştur (Şekil 4.25).

Başlangıçta 400 nm'de ($A = 0,54$) gözlenen bandı; ışınlama sonrasında 397 nm'ye ($\Delta\lambda \approx 3$ nm) hipsokromik kayma gösterirken, absorbans değerinde belirgin düşüş ($0,54 \rightarrow 0,29$ %46) meydana gelmiştir. Eş zamanlı, 464 nm ($A = 0,32$) merkezli, yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmıştır.

Veriler 405 nm'de gözlenen bandın uv ışıkla 402 nm'ye kayması, kararlı E(trans)-izomerinin kararsız Z(cis) izomere dönüştüğünü gösterir. Uzun dalga boyunda (464 nm) yeni bir bandın oluşması ışınlamayla çözeltide sadece Cis-Trans izomerleşmesinin olmadığı, aynı zamanda foto-Tautomerizmin de meydana geldiğini ve azo - hidrazon tautomerik dengesinin "Hidrazon" (Keto-form) yönüne kaydığını göstermektedir.



Şekil 4.25 Bileşik 3c'nin THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlınması sonucu UV-Vis spektrumundaki değışimler

Sentezlenen 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) türevi bis-fenilazo boyar maddelerin (3a, 3b ve 3c) farklı polariteye sahip çözücülerde (DMF, MeOH, THF, MeCN), asit (TFA) ve baz (Et_3N) ilavesine karşı gösterdikleri spektral değışimler incelenmiştir

3a ve 3c bileşiklerinin çözeltilerine Et_3N (zayıf bir baz) ilavesiyle ortamda fenolat türevleri oluşmakta bu durum, spektrumun uzun dalga boyu bölgesinde (500–600 nm) anyonik (fenolat) türlere ait geniş ve yeni bantların oluşmasıyla gözlenmiştir. 3c bileşğinin bazık özellik gösteren DMF'de baz eklenmeden kısmi iyonlaşması 3c bileşğinin diğer iki bileşğ'e (3a, 3b) göre daha yüksek asidik olduğunu göstermektedir.

Asit ilavesi (TFA) spektrumda belirgin değışime sebep olmamış, çözeltide nötral azo formunu kararlı hale getirmiştir. MeCN gibi polar ortamlarda asit ilavesiyle (özellikle 3c için) protonlanmış azo (azonyum) formu oluşmuş, spektrumda batokromik kaymalar gözlenmiştir.

Asit-baz ilavesiyle spektrumdaki değişimlere, çözücülerin etkisi incelendiğinde yüksek polariteye sahip çözücüler (DMF $\epsilon \approx 36,7$ / MeCN $\epsilon \approx 35,9$ / MeOH $\epsilon \approx 32,7$), yüklü türleri (fenolat anyonu veya azonyum katyonu) solvasyon yoluyla stabilize edebildikleri için, bu ortamlarda asit-baz ilavesiyle belirgin spektral değişimler (yeni bant oluşumları) gözlenmiştir.

Düşük polariteye sahip ($\epsilon \approx 7,5$) THF yüklü türleri stabilize edemediğinden; spektrum üzerine etkisi sınırlı kalmıştır. Bu sebeple, THF ortamında tüm bileşiklerin baskın olarak nötral azo formunda bulunmaktadır.

Diğer iki bileşiğin (3a, 3c) aksine 3b, *orto*-pozisyonundaki hidroksil (-OH) grubu ile azo (-N=N-) azotu arasında kurulan güçlü molekül içi hidrojen bağı (-O-H $\cdots$ N=) ve *tert*-butil grubunun sağladığı sterik engellilik sayesinde tüm çözücü ortamlarında asit ve baz ilavesine karşı en yüksek spektral kararlılığı göstermiştir

Sentezlenen 3a, 3b ve 3c bileşiklerinin fotokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla, THF ortamında 405 nm ışık kullanılarak alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde 3a ve 3c bileşiklerinin absorbanslarında belirgin azalma ($\approx 46-47$) gözlenirken 3b bileşiğinde bu spektral değişim çok daha küçüktür (≤ 5). Bu durum, 3b bileşiğinde *orto*-pozisyonundaki hidroksil grubunun oluşturduğu molekül içi hidrojen bağının trans izomerin kararlılığını arttırarak fotokimyasal dönüşümü engellediğini göstermektedir. Buna göre bileşiklerin fotoduyarlılık sıralaması $3a \approx 3c \gg 3b$ şeklindedir.

3c bileşiğini ışınlama sonrası 464 nm’de yeni bir bandın oluşması çözeltide E $\rightleftharpoons$ Z izomerleşmesinin yanı sıra foto-tautomerizmin de meydana gelerek hidrazon tautomerinin oluştuğunu göstermektedir.

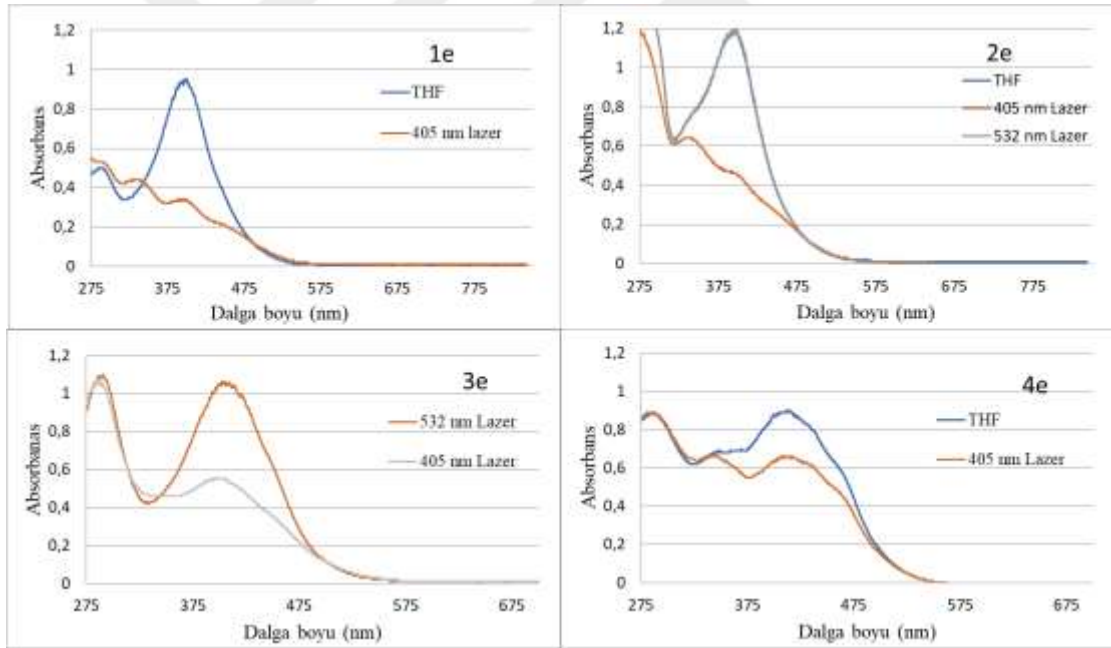
4.3 Bisazospiropiran Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik **1e**’nin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.26), 398 nm ($A=0,94$)’de azo grubuna ve 290 nm ($A=0,49$)’de aromatik halkaya ait $\pi^* \rightarrow \pi$ bandı gözlenmektedir. Çözelti 405 nm lazer ile ışınlığında, 398 nm’de gözlenen bant 395 nm’ye hipsokromik

kaymış ve şiddeti belirgin biçimde azalmıştır (0,94 →0,44). Bu değişim, kararlı *trans* (E) izomerin ışık etkisiyle *cis* (Z) forma dönüştüğünü göstermektedir. Absorbans şiddetindeki düşüş, oluşan *cis*-izomerin düzlemselliğini kaybetmesi ve konjugasyonun azalmasından kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde 2e bileşiğinde ise 398 nm (A= 1,19)'de gözlenen bant 395 nm (A=0,64)'ye kaymış, 3e ve 4e bileşikler de ise sırasıyla 403 nm (A=0,92) dan 401 nm (A= 0,55) ve 413 nm (A=0,9)'den, 405 nm (A=0,66) ya kaymıştır (hipsokromik etki).

Bileşiklerin fotoduyarlılıkları 1e (%53) > 2e (%46) > 3e (%40) > 4e (%27) şeklindedir ve bu sıralama meolekülün esnekliğinin azalmasıyla fotoduyarlılığın azaldığını göstermektedir



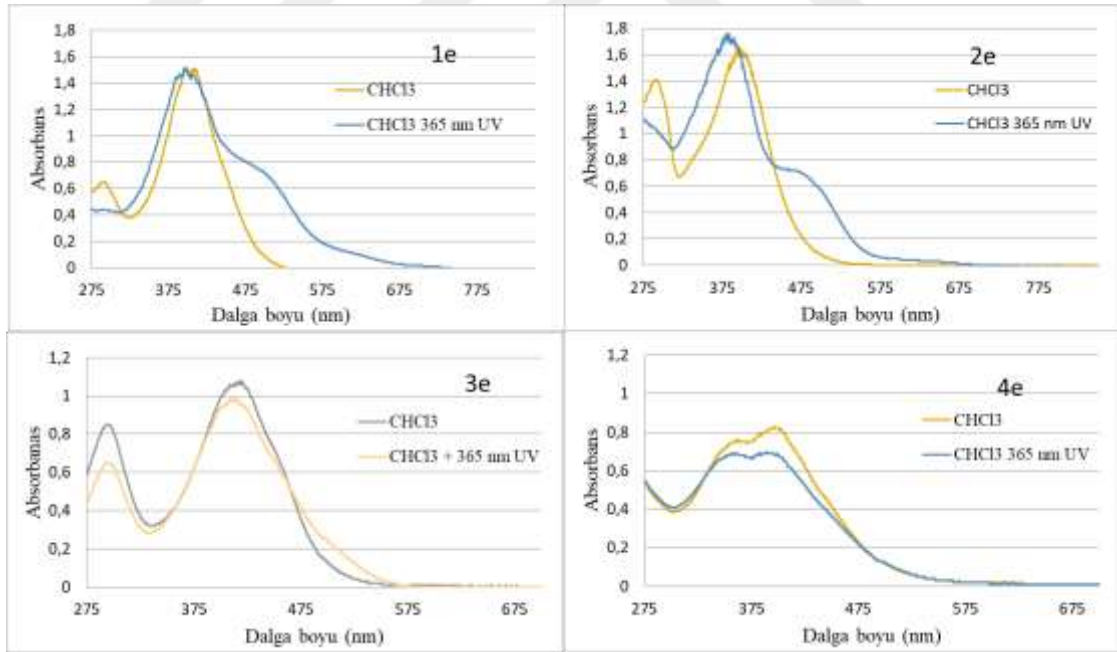
Şekil 4.26 Sentezlenen bisazo-spiropiran türevlerinin (1e-4e) THF ortamında 405 nm ışık ile ışınlaması sonucu UV-Vis spektrumlarında meydana gelen değişimler

Bisazo bileşiklerinin kloroform çözeltilerinin 365 nm UV ışık ile uyarılması sonucu elde edilen spektrumlar (Şekil 4.27) incelendiğinde;

Bileşik 1e için 410 gözlenen bantta ışınlamayla birlikte 398 nm zayıf hipsokromik kayma gözlenirken, absorbansında belirgin bir değişim (1,49 →1,50) olmamıştır, benzer şekilde bileşik 2e’de 395 nm’de gözlenen bant 380 nm’ye kaymış (hipsokromik etki) absorbansı yükselmiştir (1,62→1,76).

Her iki bileşikte $\approx 480-500$ nm civarında yeni bir omuz oluşmuştur (Şekil 4.27, 1e, 2e). Spektrumda görünür bölgede ortaya çıkan bu yeni absorpsiyon bandı, yapıda bulunan spiropiran (SP) birimlerinden birinin fotokimyasal halka açılmasıyla merosiyanin (MC) formuna dönüştüğünü göstermektedir

Bileşik 3e ve 4e’nin ışınlanmasıyla spektrumda belirgin değişiklikler olmamış sadece küçük hipokromik değişiklikler gözlenmiştir. Bu değişimin UV etkisiyle dengedeki *trans*-izomerin *cis*-izomere dönüşmesinden (azo izomerizasyonu) kaynaklandığı söylenebilir.

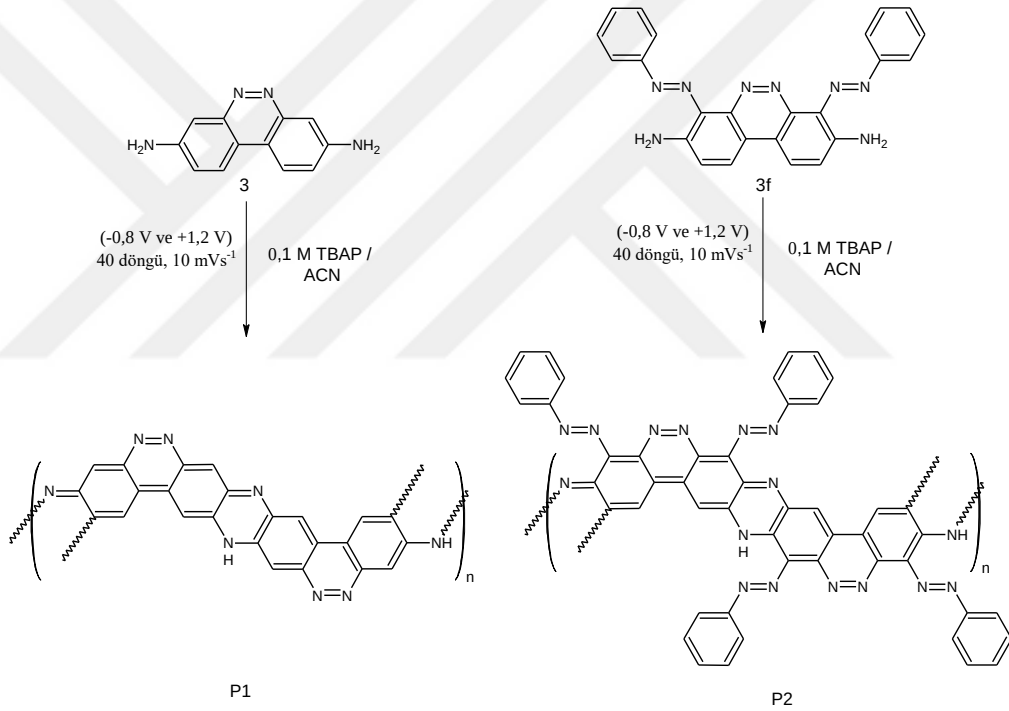


Şekil 4.27 Sentezlenen bisazo-spiropiran türevlerinin (1e-4e) CHCl₃ ortamında 365 nm ışık ile ışınlanması sonucu UV-Vis spektrumlarında meydana gelen değişimler

4.4 Azo süstitüe Benzo[c]sinnolin Türevlerinin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezlenen [3] ve [3f] moleküllerinin polimerleştirilmesi (P1 ve P2 polimerlerinin sentezi) ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi, Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (Prof. Dr. Handan KAMIŞ) ile yürütülen iş birliği içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Monomerlerin (3, 3f) İTO yüzeyinde elektropolimerleşmesiyle elde edilen iletken filmlerin (P1 ve P2) (Şekil 4.28) elektrokromik ve spektral özellikleri incelenmiştir.



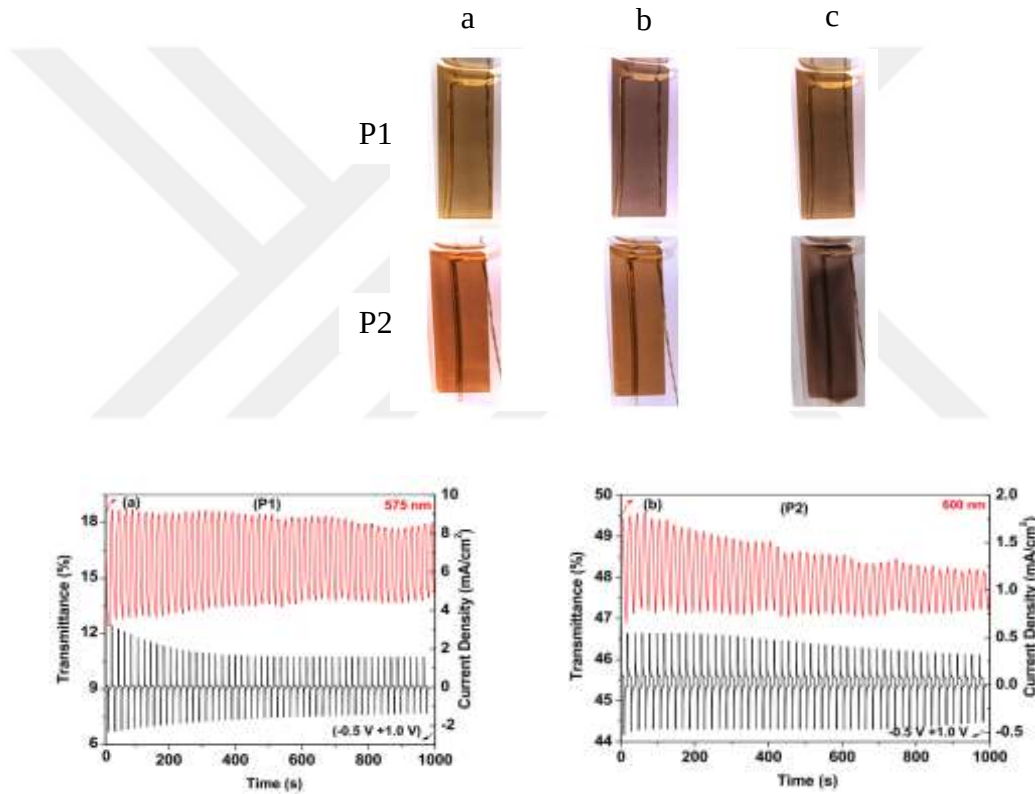
Şekil 4.28 P1 ve P2 polimerlerinin sentez şeması

Çalışmada her iki polimerinde elektrokromik malzemeler için önemli olan "Düşük Bant Aralığı" özelliğine sahip olduğu, özellikle 4,7-fenildiazenil grupları taşıyan P2'nin (1,81 eV), P1'e (1,87 eV) göre daha düşük optik bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur.

CV ölçümleri, HOMO_{P2} seviyesinin (-4,09 eV), HOMO_{P1} (-4,23 eV) göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum, P2'nin daha kolay yükseltgenebileceğini göstermektedir ve sonuçlar düşük bant aralığıyla uyumludur.

Polimer filmlerin uygulanan potansiyel altındaki renk değişimleri incelenmiştir; P1 filmi nötral halde sarımsı-kahverengi, P2 filmi ise canlı turuncu renktedir. Yükseltgenme işlemiyle birlikte her iki filmde de belirgin renk değişimleri (P1= koyu kahverengi, P2 kahverengi) gözlenmiştir (çizelge 4.11). P2, yüksek renklendirme verimliliği ($37,36 \text{ cm}^2/\text{C} > 22,78 \text{ cm}^2/\text{C}$) gösterirken, P1'in döngüsel kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($\%70 > \%50$) (Şekil 4.29)

Çizelge 4.11 Polimer filmlerinin (a) nötral, (b) yükseltgenmiş ve (c) indirgenmiş durumdaki renk değişimlerini gösteren fotoğraflar



Şekil 4.29 P1 ve (b) P2 polimerlerinin, -0.5 V ile +1.0 V potansiyel aralığında (yükseltgenme/indirgenme), 10 saniye bekleme süreli 100 potansiyel adımı boyunca çift basamaklı potansiyel kronoamperometri yöntemiyle kaydedilen elektrokromik kararlılıkları(Akgul vd. 2021).

Sonuçlar, sentezlenen benzo[c]sinnolin türevlerinin optik özelliklerinin sübstitüentlerle ayarlanabildiğini ve elektrokromik uygulamalar için uygun özelliklere sahip olduğunu göstermektedir (Akgul vd. 2021)

5. SONUÇ

1. **Sentez ve Yapı Analizi:** Tez kapsamında hedeflenen üç farklı grup (bis-fenilazobenzo[c]sinnolin türevleri, bisazo-spiropiran türevleri ve mono/di-azo sübstitüe 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (3) türevleri) toplam 16 yeni bileşik yüksek saflıkta sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

2. **Spektral Analizler (Solvatokromik ve Halokromik Özelliklerin Araştırılması:** Sentezlenen bis-fenilazobenzo[c]sinnolin türevlerinden 3a ve 3c bileşikleri ortam polaritesi ve pH değişimlerine karşı yüksek duyarlılık sergilemiş, özellikle 3c bileşiği, DMF’de (bazik özellikli) ek baza ihtiyaç duymadan kendiliğinden iyonlaşma eğilimi (fenolat oluşumu) göstermiştir. Her iki bis-azo türevi de asit / baz ilavesiyle belirgin renk değişimi (halokromizm) sergilemiş, bu bileşiklerin kolorimetrik pH sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

3b bileşiği ise 3a ve 3c türevlerinin aksine, çözücü polaritesi ve pH değişimlerine karşı çok güçlü spektral kararlılık göstermiştir. Bu durum, *orto*-konumundaki hidroksi grubunun, azo azotu ile yaptığı molekül içi güçlü hidrojen bağı (-O-H·····N-) ve *tert*-butil grubunun sterik engelliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 3b bileşiğinin kimyasal etkilere karşı kararlı olması, 3b’nin kimyasal kararlılık gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

3. **Fotokromik Özelliklerinin Araştırılması:** Bis-fenilazobenzo[c]sinnolin türevlerinin (3a, 3b, 3c) fotokromik özelliklerinin incelenmesi molekül yapısının fotoduyarlılık üzerine belirgin etkisi olduğunu göstermiştir. Fotoduyarlılık 3a ≈ 3c >>3b sırasıyla bulundu. Çalışmada 3c bileşiğinde 405 nm ışık ile ışınlanmasıyla sadece E↔Z izomerizasyonu değil eşzamanlı foto-tautomerizm (hidrazon oluşumu) de gözlenmiştir. Bu özellik 3c molekülünün birden fazla uyarana (pH, ışık, çözücü) tepki verebilen sistemlerde kullanılabileceğini göstermektedir.

Bisazo-spiropiran türevlerinin (1e, 2e, 3e ,4e) 405 nm ışık ile ışınlamayla molekülün esnekliği fotokimyasal dönüşümün verimini arttırdığı, bifenil türevlerinin (1e, 2e), esnek olmayan benzo[c]sinnolin türevlerine (3e, 4e) göre daha yüksek trans / cis dönüşüm yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca 1e, 2e, 3e ,4e nin 365 nm ışık ile ışınlamayla 1e ve 2e molekülleri hem azo grubunun izomerizasyonu hemde spiropiran halkasının açılması ($SP \leftrightarrow MC$) gösterirken, 3e ve 4e molekülleri zayıf trans / cis izomerizasyonu göstermiştir

4. Elektrokromik Özelliklerinin Araştırılması: Sentezlenen 3 ve 3f bileşiklerinin (monomer) elektropolimerizasyon yoluyla elde edilen P1 ve P2 iletken polimerleri, düşük bant aralığı (sırasıyla 1,87 eV ve 1,81 eV) ve yüksek renklenme verimliliği göstermiştir. Yükseltgenme / indirgenme sürecinde P2, yüksek renklendirme verimliliği ($37,36 \text{ cm}^2/\text{C} > 22,78 \text{ cm}^2/\text{C}$, turuncu / kahverengi) gösterirken, P1'in döngüsel kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($\%70 > \%50$). Çalışma, bu malzemelerin akıllı cam ve ekran teknolojilerinde elektrokromik malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Akgül vd. 2021).

KAYNAKLAR

- Adedayo, O., Javadvpour, S., Taylor, C., Anderson, W. and Moo-Young, M. 2004. Decolourization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 20(6); 545-550.
- Akgul, E.T., Uzduzmez, A.F., Kamis, H., Kilic, E. and Demir, M. 2021. Electrochemical preparation of donor-acceptor type conjugated polymer films: Effect of substitute units on electrochromic performance. *Optical Materials*, 111; 110635.
- Alegbe, E.O. and Uthman, T.O. 2024. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10(13); e33646.
- Aljamali, N.M. and Hassen, H.S. 2021. Review on azo-compounds and their applications. *Journal of Catalyst & Catalysis*, 8(2); 8-16.
- Badger, G.M., Seidler, J.H. and Thomson, B. 1951. Polynuclear heterocyclic systems. Part II. Reduction of 2: 2'-dinitrobiphenyl. *Journal of the Chemical Society*; 3207-3211.
- Bafana, A., Devi, S.S. and Chakrabarti, T. 2011. Azo dyes: Past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19; 350-370.
- Bellamy, L.J. 1975. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, 433 p., London.
- Benkhaya, S., M'rabet, S. and El Harfi, A. 2020. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115; 107891.
- Benkhaya, S., M'rabet, S. and El Harfi, A. 2020. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1); e03271.
- Berkovic, G., Krongauz, V. and Weiss, V. 2000. Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches. *Chemical Reviews*, 100(5); 1741-1754.
- Björsvik, H.R., Liguori, L. and Minisci, F. 2004. High yielding and highly selective synthesis of benzo[c]cinnoline and benzo[c]cinnoline N-oxides. *The Journal of Organic Chemistry*, 69(22); 7720-7727.
- Braithwaite, R.S.W., Holt, P.F. and Hughes, A.N. 1958. Polycyclic cinnoline derivatives. Part I. Reduction of 2 : 2'-dinitrodiaryls and related compounds. *Journal of the Chemical Society*; 4073-4078.
- Cheng, K.H., Huang, Y.C., Lin, C.J., Lin, H.C., Lin, Y.C., Liu, C.L. and Chiang, W.H. 2022. Diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers containing planar benzo[c]cinnoline and tetraazapyrene structures for high-performance and long-term stable triboelectric nanogenerators. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(47); 17983-17993.
- Christie, R.M. 2015. *Colour Chemistry* (2nd ed.). Royal Society of Chemistry, 348 p., Cambridge.

- Desu, M., Karacali, A., Usami, Y., Ishizaki-Betchaku, Y., Nagano, S., Xu, M., Pandey, S.S. and Tanaka, H. 2025. Performance of in-materio physical reservoir computing devices based on highly oriented semiconducting polymer thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 64(4); 04SP12.
- Erdik, E. 2020. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, 531 s., Ankara.
- Fischer, E. and Hirshberg, Y. 1952. Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation. *Journal of the Chemical Society*; 4522-4524.
- Fortunato, M.T., Moore, C.E. and Turro, C. 2023. Ligand-Centered Photocatalytic Hydrogen Production in an Axially Capped Rh₂(II,II) Paddlewheel Complex with Red Light. *Journal of the American Chemical Society*, 145(50); 27348-27357.
- Griess, P. 1858. Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminotrophenylsäure. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106(1); 123–125.
- Hirshberg, Y. 1956. Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model. *Journal of the American Chemical Society*, 78(10); 2304-2312.
- Hunger, K. (Ed). 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, 660 p., Weinheim.
- Hutchins, R.O., Lamson, D.W., Rua, L., Milewski, C. and Maryanoff, B. 1971. Reduction of aromatic nitro compounds with sodium borohydride in dimethyl sulfoxide or sulfolane. Synthesis of azo or azoxy derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 36(6); 803–806.
- Hutton, R.F. and Steel, C. 1964. Photoisomerization of Azomethane. *Journal of the American Chemical Society*, 86(4); 745–746.
- IUPAC. 2014. *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*. International Union of Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC.
- Kathuria, I. and Kumar, S. 2025. Emerging frontiers in spiropyran-driven photoresponsive drug delivery systems and technologies. *Dyes and Pigments*, 239; 112793.
- Klajn, R. 2014. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, 43(1); 148-184.
- Kortekaas, L. and Browne, W.R. 2019. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chemical Society Reviews*, 48(12); 3406-3424.
- Kroschwitz, J.I. and Howe-Grant, M. (Eds). 1993. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed., Vol. 3). John Wiley & Sons, (425-429), New York.
- Lee, S.W., Chien, S.H., Chen, J.C., Wang, S.H., Wang, L.Y., Lai, B.H. and Wang, C.L. 2019. Synthesis and characterization of heterocyclic conjugated polymers

- containing planar benzo[c]cinnoline and tetraazapyrene structures for organic field-effect transistor application. *Organic Electronics*, 66; 136-147.
- Li, Z., Wang, F., Yang, J., Li, X., Wang, M., Zhang, P., Liao, M., Ruan, J., Luo, S., Chi, J., Qu, X., Jiang, R., Zhang, Z., Wu, C., Sun, D., Fang, F. and Wang, F. 2025. Acid-Alkaline Double Electrolytes for High-Energy Aqueous Proton Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 64(42); e202514026.
- Mandal, M., Banik, D., Karak, A., Manna, S.K. and Mahapatra, A.K. 2022. Spiropyran-merocyanine based photochromic fluorescent probes: design, synthesis, and applications. *ACS Omega*, 7; 36988-37007.
- Mills, C. 1895. Some new azo-compounds. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 67; 925-933.
- Minkin, V.I. 2004. Photochromic spiropyrans. *Chemical Reviews*, 104(5); 2751-2776.
- Moore, R.F. and Furst, A. 1958. Reductions with hydrazine hydrate catalyzed by Raney Nickel. *The Journal of Organic Chemistry*, 23(10); 1504-1506.
- Mrinalini, M. and Prasanthkumar, S. 2019. Recent progress on stimuli-responsive materials. *ChemPlusChem*, 84(9); 1103-1121.
- Nourmohammadian, F. and Abdi, A.A. 2013. Symmetric bis-azospiropyran: Synthesis, characterization and colorimetric study. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(6); 1727-1734.
- Nourmohammadian, F. and Abdi, A.A. 2016. Development of molecular photoswitch with very fast photoresponse based on asymmetrical bisazospiropyran. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153; 53-62.
- Nourmohammadian, F., Ghahari, M. and Gholami, M.D. 2015. Spectral properties of a bis-azospiropyran complexed with Europium. *Journal of Applied Spectroscopy*, 82(4); 561-566
- Ortiz, B., Villanueva, P. and Walls, F. 1972. Silver(II) oxide as a reagent. Reactions with aromatic amines and miscellaneous related compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 37(17); 2748-2750
- Pardhi, A.V., Bansod, A.D., Yaul, A.R. and Aswar, A.S. 2010. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Some New Azo Schiff Bases and Their Transition Metal Complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 36(4); 298-304.
- Prakash, K., Sahoo, P.R. and Kumar, S. 2016. A substituted spiropyran for highly sensitive and selective colorimetric detection of cyanide ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237; 856-864.
- Rauf, M. and Hisaindee, S. 2013. Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques. *Journal of Molecular Structure*, 1042; 45-56.
- Rauf, M.A., Hisaindee, S. and Saleh, N. 2015. Spectroscopic studies of keto-enol tautomeric equilibrium of azo dyes. *RSC Advances*, 5(23); 18097-18110.

- Ross, S.D., Kwart, H. and Rogers, R.C. 1952. The Kinetics of the oxidation of gaseous hydrogen chloride and the reaction of hydrogen with chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 74; 2705.
- Saint-Louis, C.J. 2015. Control of molecular geometries using new photo-electro-switchable azobenzenes. Ph.D. Thesis. The University of Alabama, Department of Chemistry, Tuscaloosa.
- Shen, Y., Shang, Z., Yang, Y., Zhu, S., Qian, X., Shi, P., Zheng, J. and Yang, Y. 2015. Structurally Rigid 9-Amino-benzo[c]cinnoliniums Make Up a Class of Compact and Large Stokes-Shift Fluorescent Dyes for Cell-Based Imaging Applications. *The Journal of Organic Chemistry*, 80(11); 5906-5911.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. and Kiemle, D.J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7th ed.). John Wiley & Sons, 502 p., Hoboken.
- Singh, R., Sharma, S. and Lee, J. 2025. Benzo[c]cinnoline derivatives for energy storage systems. *Journal of Power Sources*, 55(1); 100–110.
- Singh, S., Tami, J., Gruich, C., Gatz, A., Dong, J., Nguyen, B., Smith, J., Goldsmith, B., McNeil, A. and Kwabi, D. 2025. Sulfonated Benzo[c]cinnolines for Alkaline Redox-Flow Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 8(12); 7904-7911.
- Smith, M.B. 2020. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (8th ed.). Wiley, 2144 p., Hoboken
- Song, S., Zhang, H. and Liu, Y. 2024. Light-controlled macrocyclic supramolecular assemblies and luminescent behaviors. *Accounts of Materials Research*, 5; 1109-1120.
- Täuber, E. 1891. Ueber das Diphenylenazon (Cinnolin). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 24(2); 3081-3085.
- Towns, A.D. 1999. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 42(1); 3–28.
- Ullmann, F. 1904. Ueber 2,2'-Dinitrodiphenyl. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 37(1); 23-33.
- Vinogradova, V. and Balova, I.A. 2008. Methods for the synthesis of cinnolines (Review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 44(5); 505-524.
- Vogel, A.I., Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G. and Tatchell, A.R. 1989. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (5th Edition). Longman Scientific & Technical, 1514 s., Essex, İngiltere.
- Wallach, O. and Belli, L. 1880. Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 13(1); 525–527.
- Walter, C., Park, J., Lopez-Torres, E.U., Yaseen, M. and Zhang, S. 2025. Benzo[c]cinnoline Organic Anode Enables 1.3 V-Class Alkaline Aqueous Batteries. *ACS Energy Letters*, 10(1); 629-634.
- Wang, Y., Lan, T., Ji, N., Meng, Q. and He, W. 2025. Advancements in Spiropyran probes: Mechanisms, applications in detection and imaging. *Dyes and Pigments*, 238; 112654.

- Whittemore, T.J., Xue, H., Huang, J., Gallucci, A.L. and Turro, C. 2020. Single-chromophore single-molecule photocatalyst for the production of dihydrogen using low-energy light. *Nature Chemistry*, 12(2); 180-185.
- Xu, Z., Li, S., Shen, Y., Chen, M. and Shao, X. 2018. Spiropyran-azobenzene-DBU system as solvent indicator. *Tetrahedron Letters*, 59(43); 3829-3832.
- Zollinger, H. 1994. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. VCH, 453 p., Weinheim.
- Zollinger, H. 2003. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons, 637 p., Zurich.

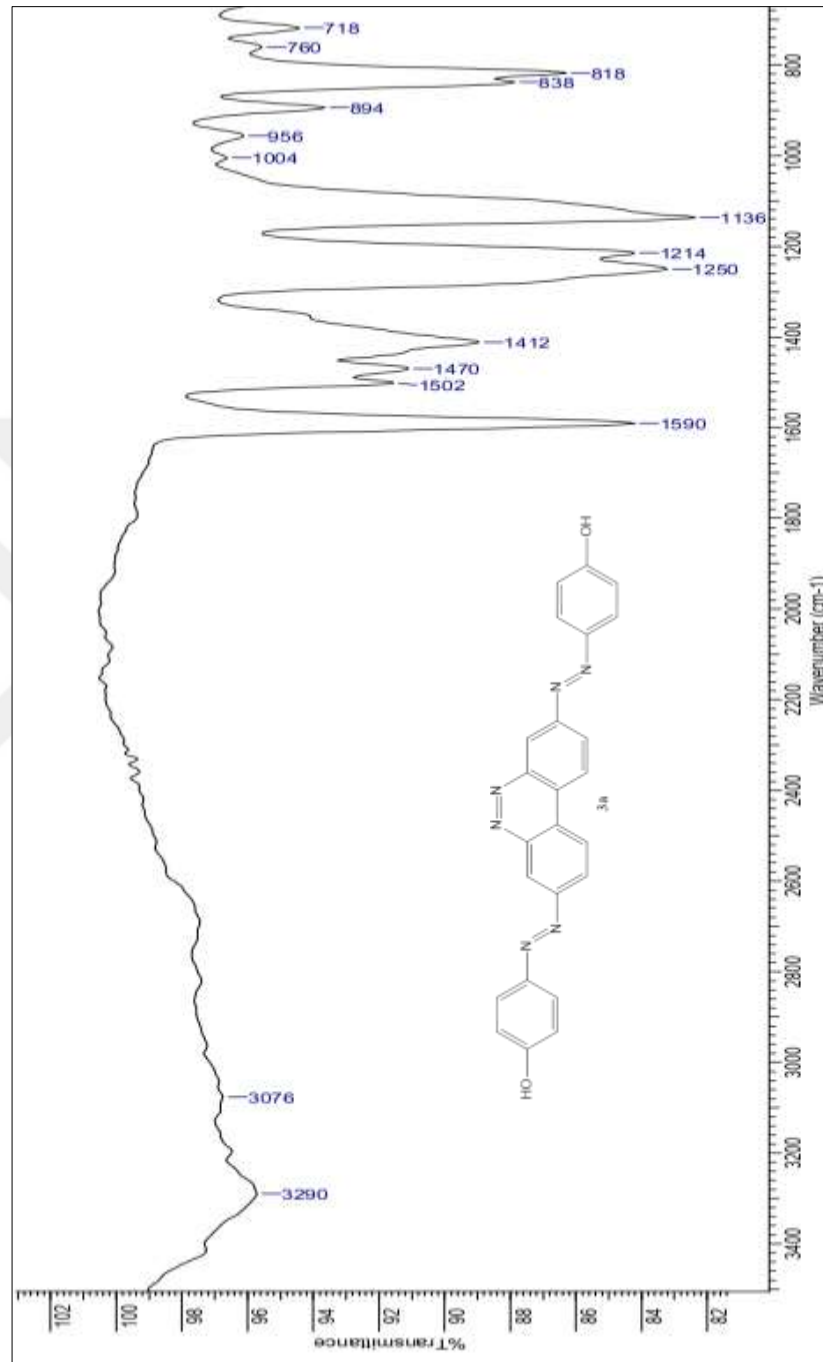


EKLER

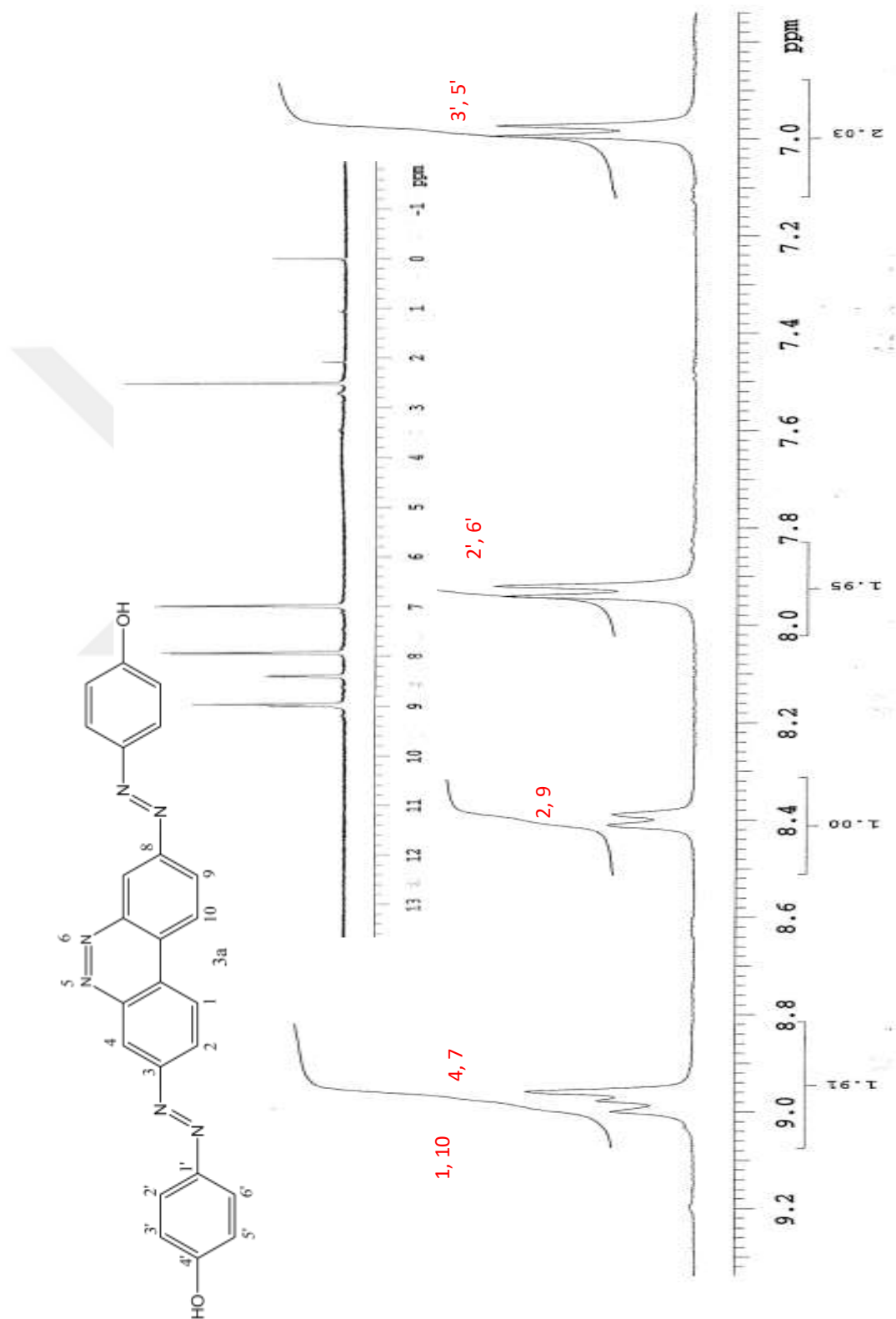
- EK 1 Bileşik (3a) FT-IR spektrumu
- EK 2 Bileşik (3a) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
- EK 3 Bileşik (3b) FT-IR spektrumu
- EK 4 Bileşik (3b) ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)
- EK 5 Bileşik (3c) FT-IR spektrumu
- EK 6 Bileşik (3c) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6}).
- EK 7 Bileşik (1e) FT-IR spektrumu
- EK 8 Bileşik (1e) ^1H -NMR Spektrumu. (CDCl_3)
- EK 9 Bileşik (1e) gHSQC spektrumu (CDCl_3)
- EK 10 Bileşik (1e) gHMBC spektrumu (CDCl_3)
- EK 11 Bileşik (1e) gCOSY spektrumu (CDCl_3)
- EK 12 Bileşik (1e) DEPT-135 spektrumu (CDCl_3)
- EK 13 Bileşik (1e) HRMS spektrumu
- EK 14 Bileşik (2e) FT-IR spektrumu
- EK 15 Bileşik (2e) ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)
- EK 16 Bileşik (2e) gHSQC spektrumu (CDCl_3)
- EK 17 Bileşik (2e) gHMBC spektrumu (CDCl_3)
- EK 18 Bileşik (2e) gCOSY spektrumu (CDCl_3)
- EK 19 Bileşik (2e) HRMS spektrumu.
- EK 20 Bileşik (3e) FT-IR spektrumu
- EK 21 Bileşik (3e) ^1H -NMR Spektrumu. (CDCl_3)
- EK 22 Bileşik (3e) gHSQC spektrumu (CDCl_3)
- EK 23 Bileşik (3e) gHMBC spektrumu (CDCl_3)
- EK 24 Bileşik (3e) gCOSY spektrumu (CDCl_3)
- EK 25 Bileşik (3e) DEPT gCOSY spektrumu (CDCl_3)
- EK 26 Bileşik (3e) HRMS spektrumu
- EK 27 Bileşik (4e) FT-IR spektrumu
- EK 28 Bileşik (4e) ^1H -NMR Spektrumu. (CDCl_3)
- EK 29 Bileşik (4e) gHSQC spektrumu (CDCl_3)
- EK 30 Bileşik (4e) gHMBC spektrumu (CDCl_3)
- EK 31 Bileşik (4e) gCOSY spektrumu (CDCl_3)
- EK 32 Bileşik (4e) HRMS spektrumu
- EK 33 Bileşik (3f) FT-IR spektrumu
- EK 34 Bileşik (3f) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
- EK 35 Bileşik (3f) ^1H -NMR Spektrumu spektrumu (D_2O)
- EK 36 Bileşik (3f) C^{13} -NMR spektrumu (DMSO_{d6})
- EK 37 Bileşik (4f) FT-IR spektrumu
- EK 38 Bileşik (4f) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
- EK 39 Bileşik (4f) H-NMR spektrumu (D_2O)
- EK 40 Bileşik (4f) C^{13} -NMR spektrumu (DMSO_{d6})
- EK 41 Bileşik (3g) FT-IR Spektrumu

EK 42 Bileşik (3g) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
EK 43 Bileşik (3g2) FT-IR spektrumu
EK 44 Bileşik (3g2) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
EK 45 Bileşik (3g2) ^1H -NMR Spektrumu (D_2O)
EK 46 Bileşik (4g) FT-IR spektrumu
EK 47 Bileşik (4g) ^1H -NMR Spektrumu. (DMSO_{d6})
EK 48 Bileşik (4g) ^1H -NMR spektrumu. (D_2O)
EK 49 Bileşik (4g) C^{13} -NMR spektrumu. (DMSO_{d6})
EK 50 Bileşik (3h) FT-IR spektrumu
EK 51 Bileşik (3h) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})
EK 52 Bileşik (3h) ^1H -NMR Spektrumu. (D_2O)
EK 53 Bileşik (3h) C^{13} -NMR spektrumu(DMSO_{d6}).
EK 54 Bileşik (3h) HR-MS spektrumu.
EK 55 Bileşik (4h) FT-IR spektrumu
EK 56 Bileşik (4h) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6}).
EK 57 Bileşik (4h) C^{13} -NMR spektrumu (DMSO_{d6}).
EK 58 Bileşik (4h) HR-MS spektrumu

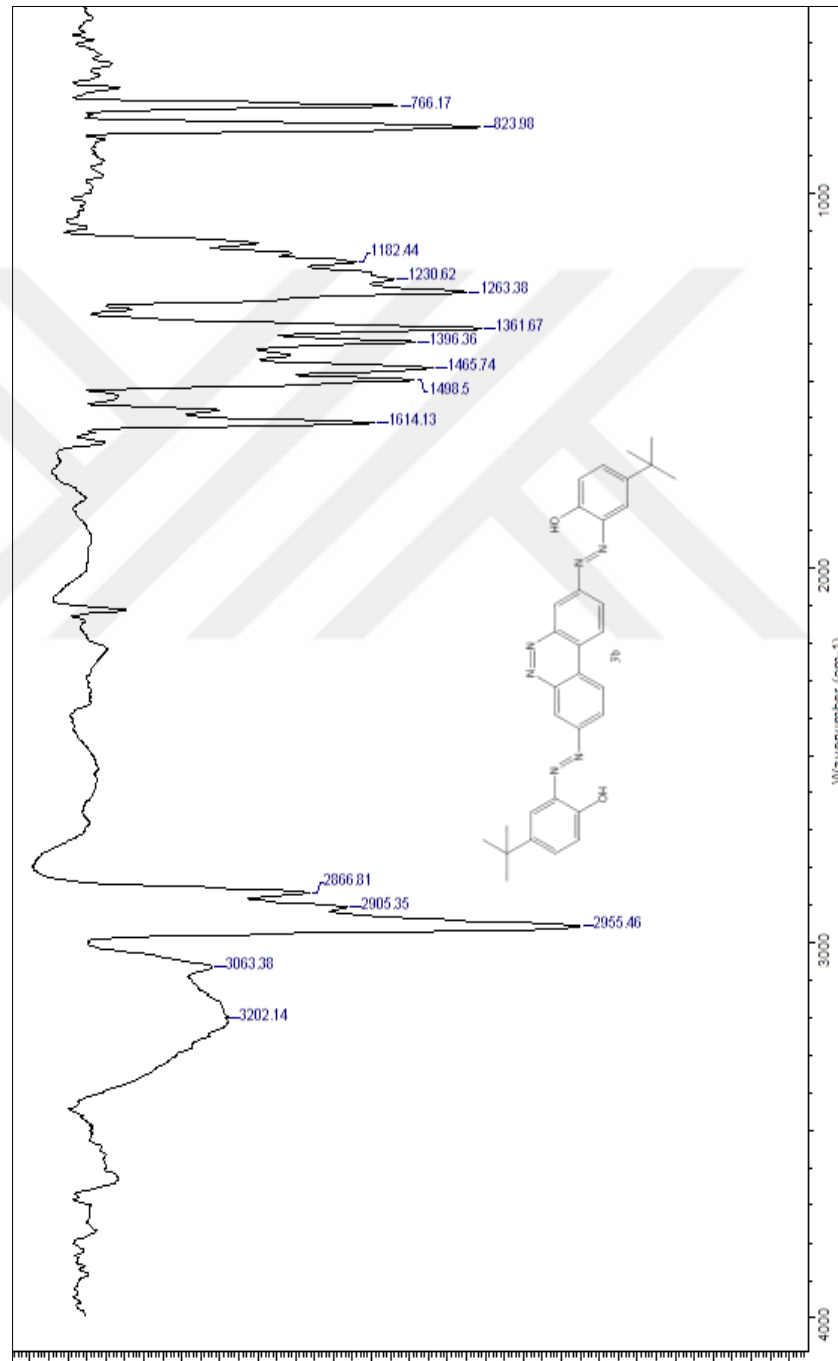
EK 1 Bileşik (3a) FT-IR spektrumu

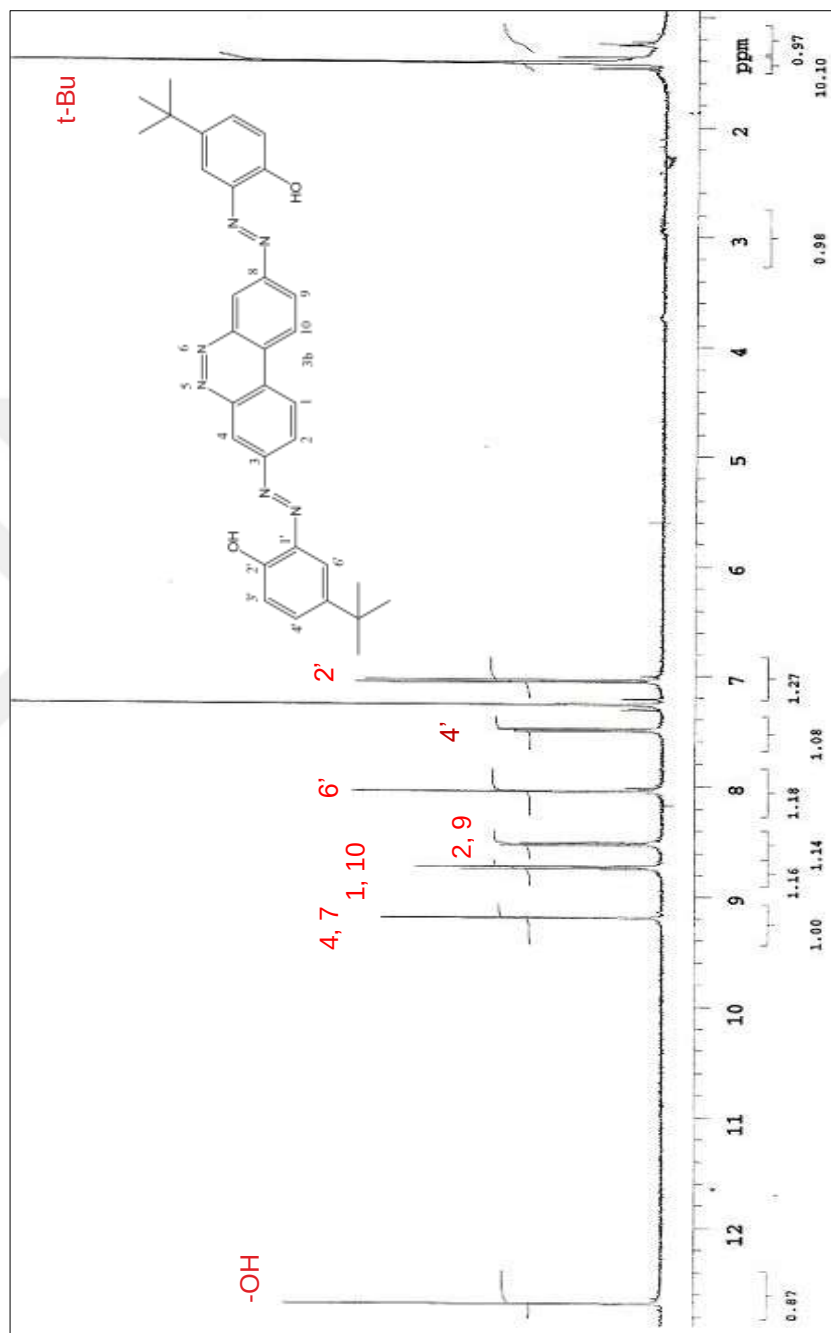


EK 2 Bileşik (3a) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})

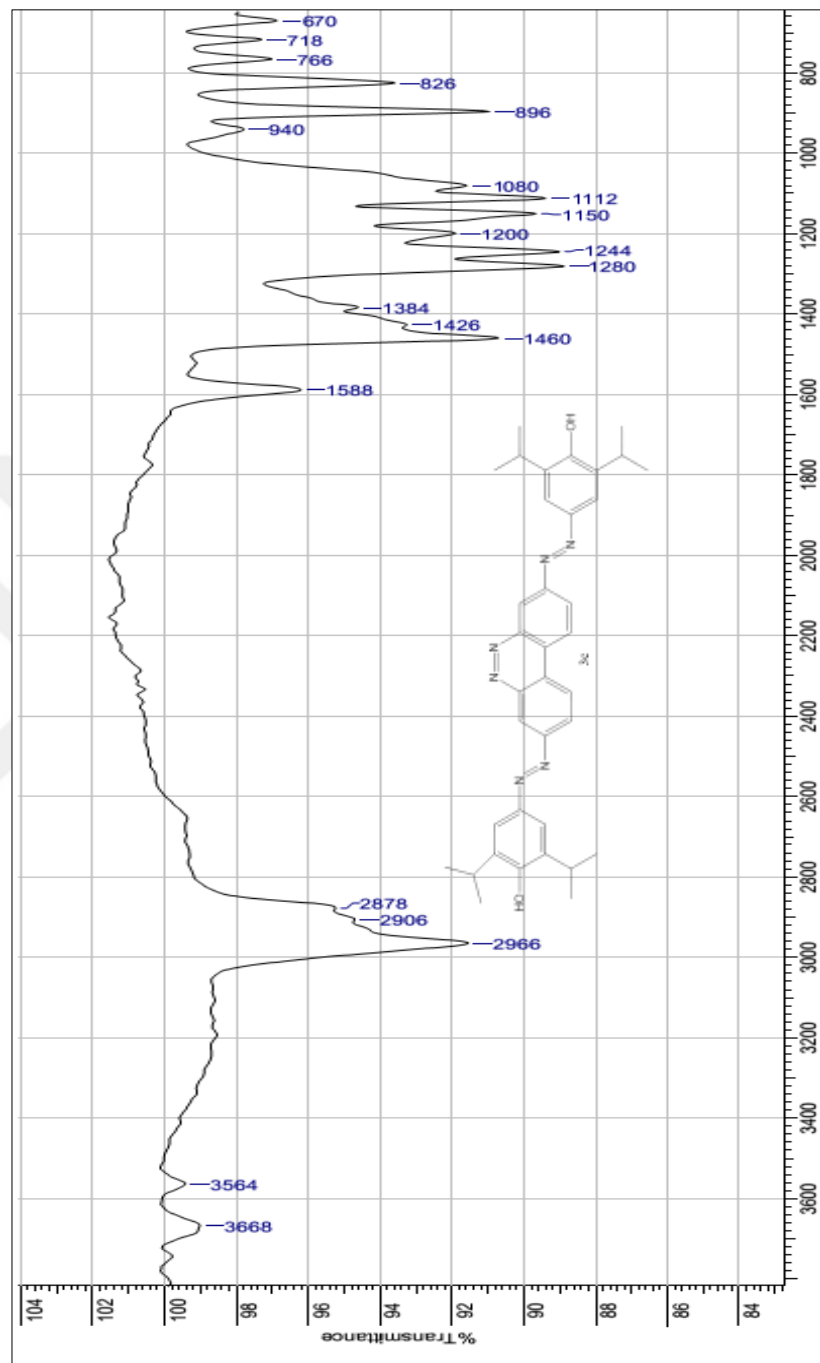


EK 3 Bileşik (3b) FT-IR spektrumu

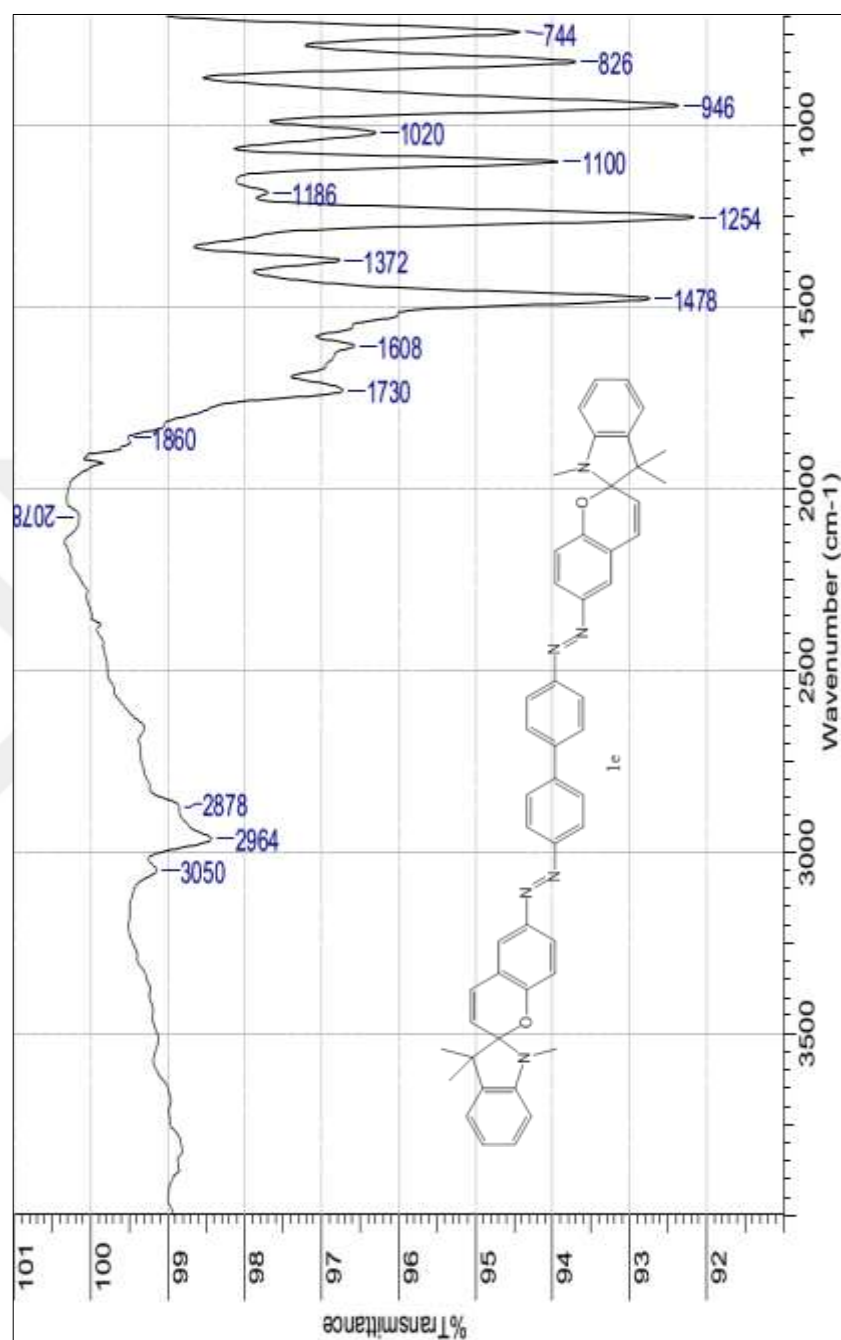




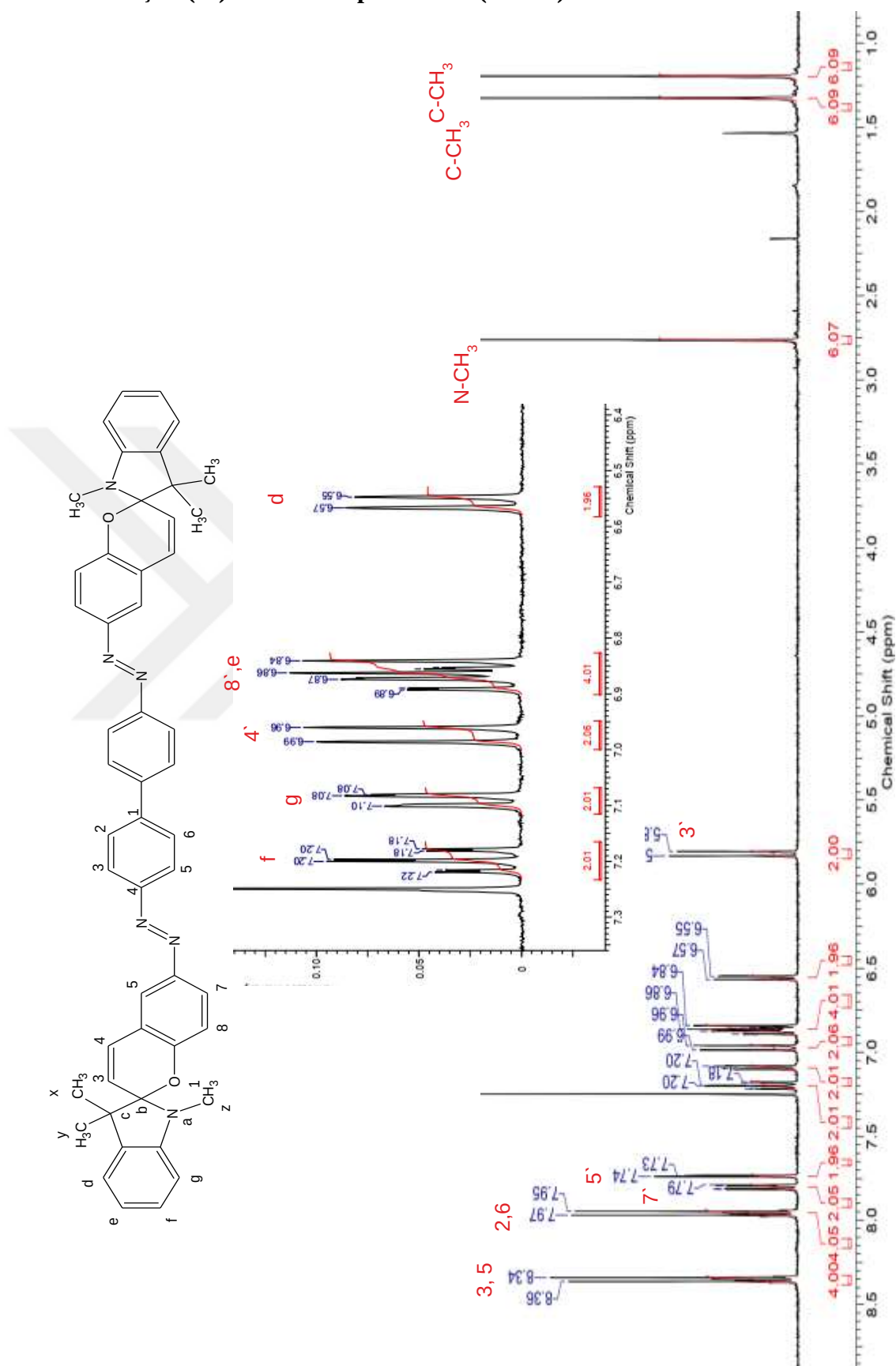
EK 5 Bileşik (3c) FT-IR spektrumu



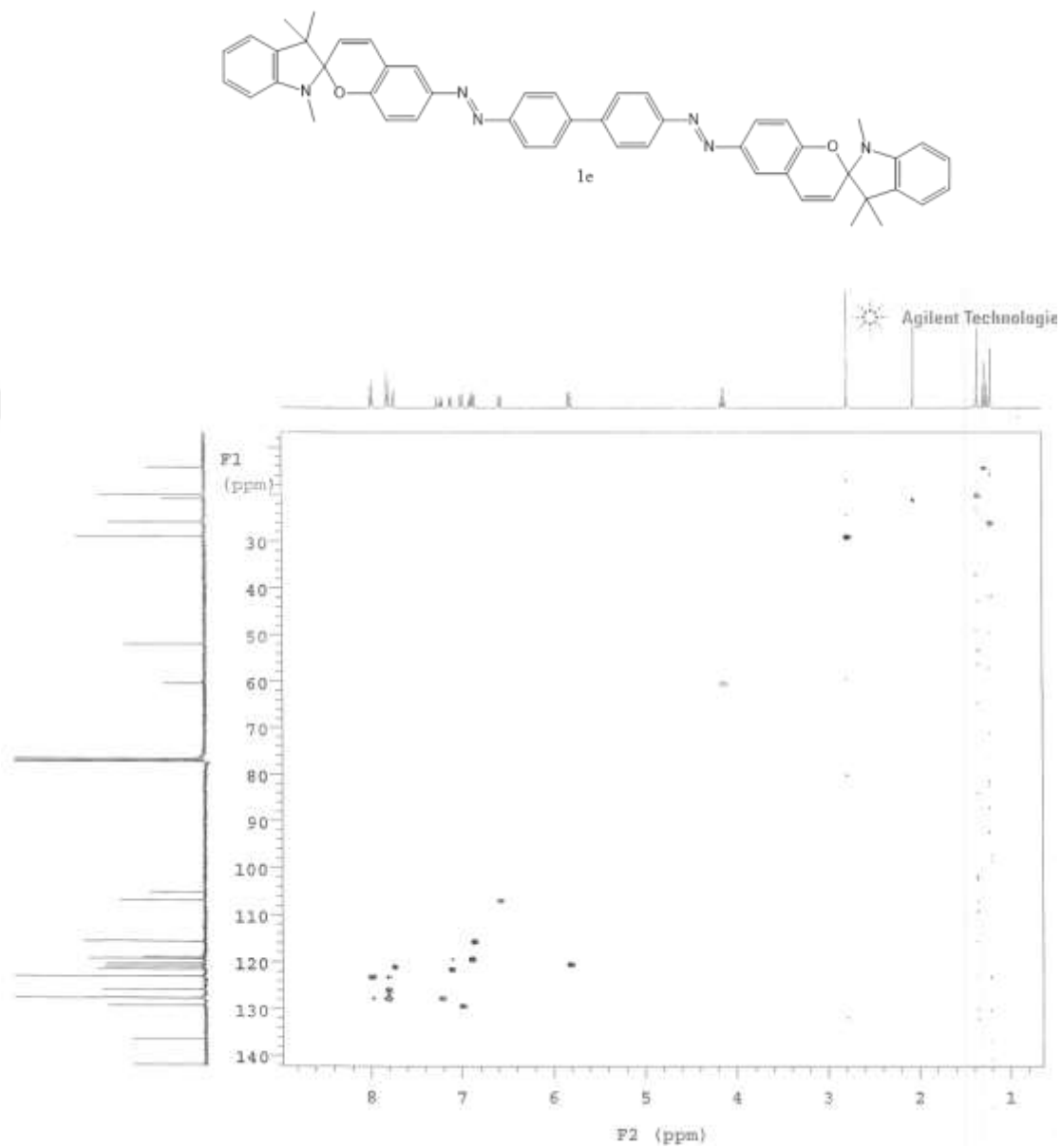
EK 7 Bileşik (1e) FT-IR spektrumu



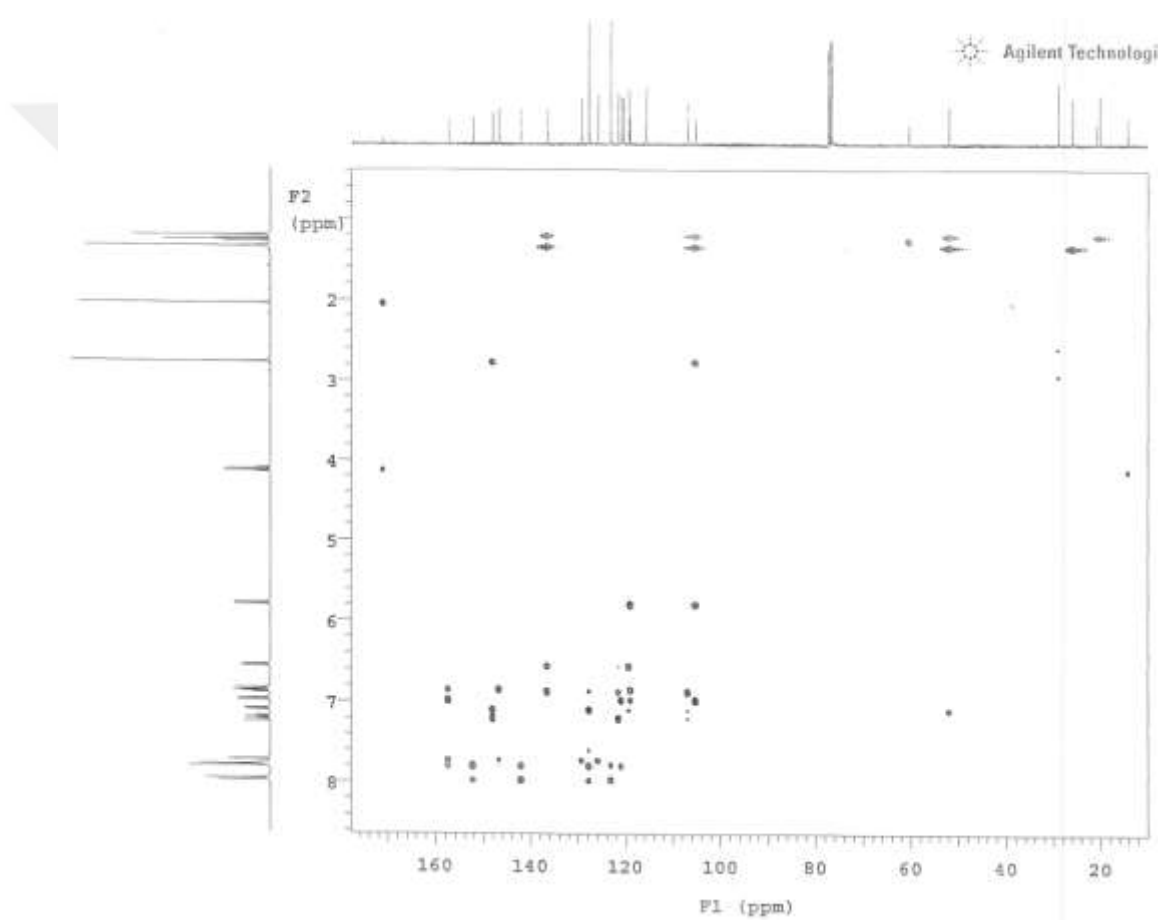
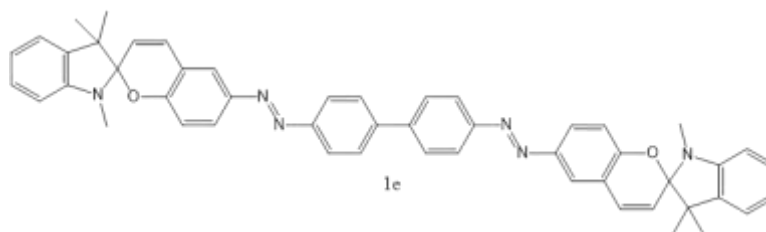
EK 8 Bileşik (1e) ^1H -NMR Spektrumu. (CDCl_3)



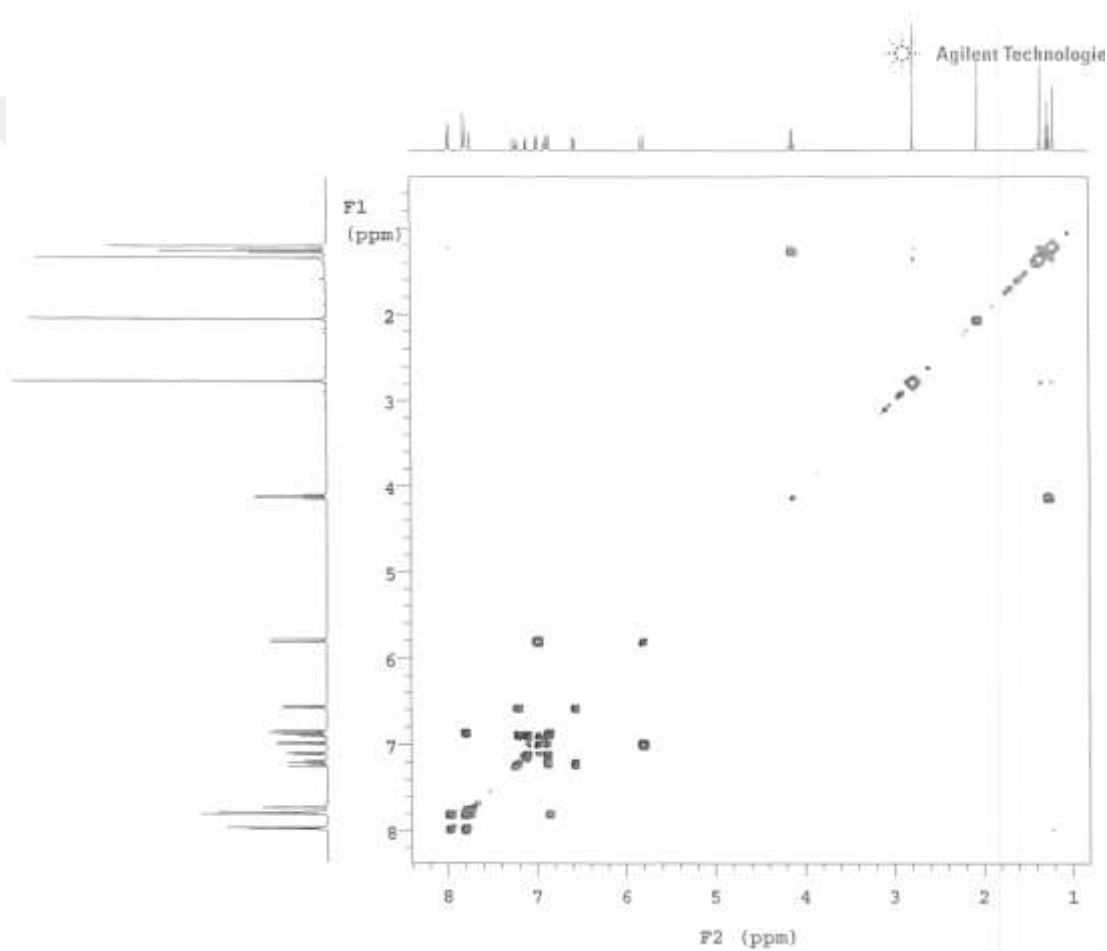
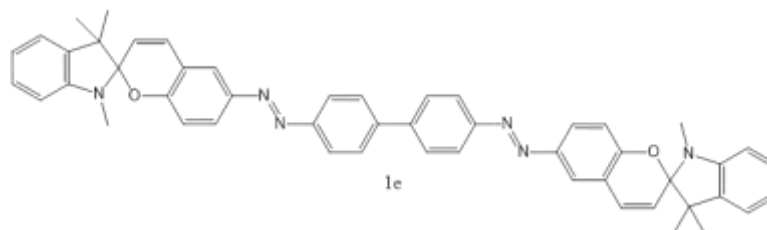
EK 9 Bileşik (1e) gHSQC spektrumu (CDCl₃)



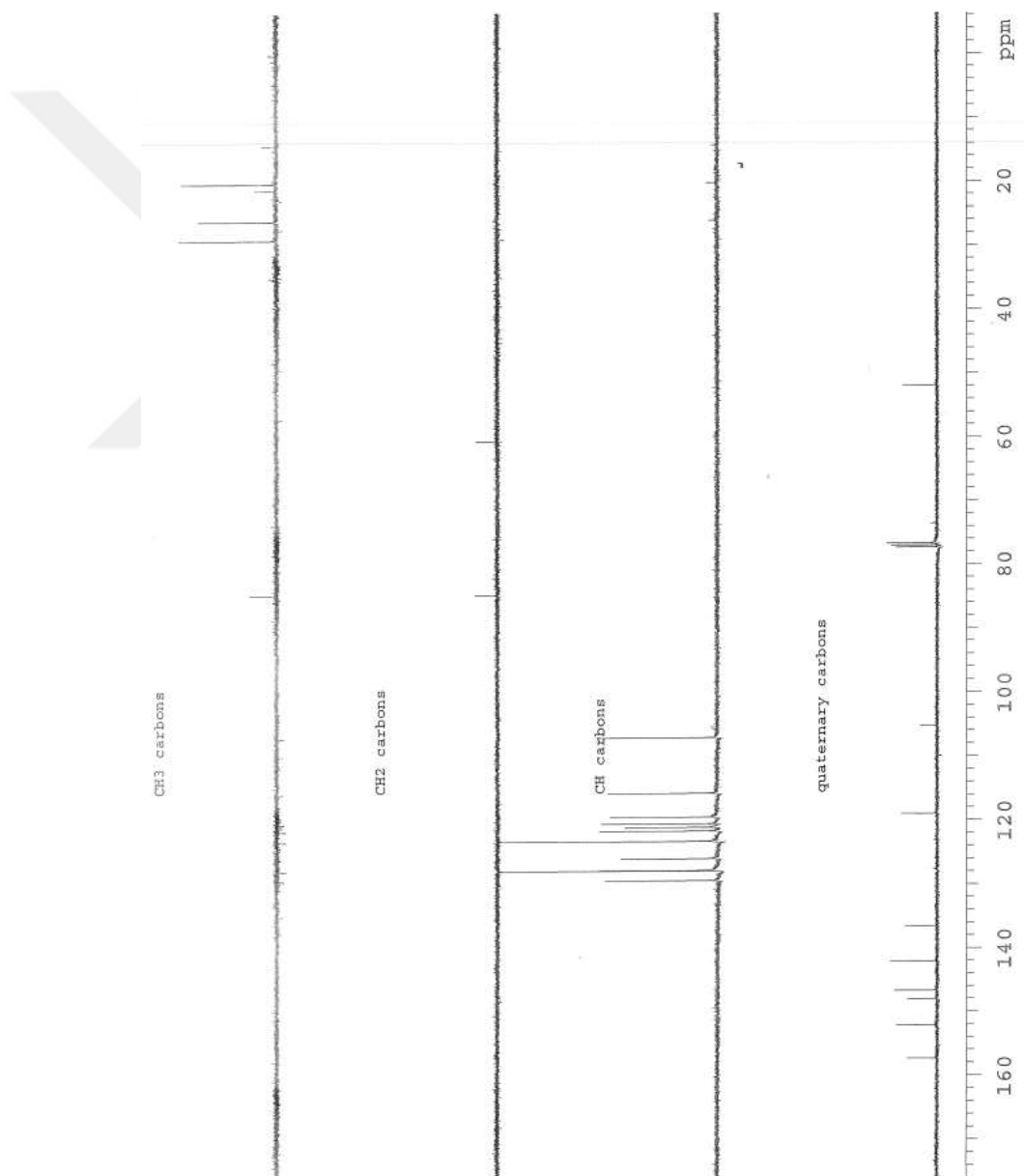
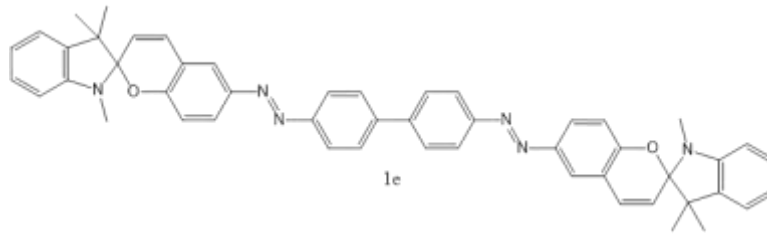
EK 10 Bileşik (1e) gHMBC spektrumu (CDCl₃)



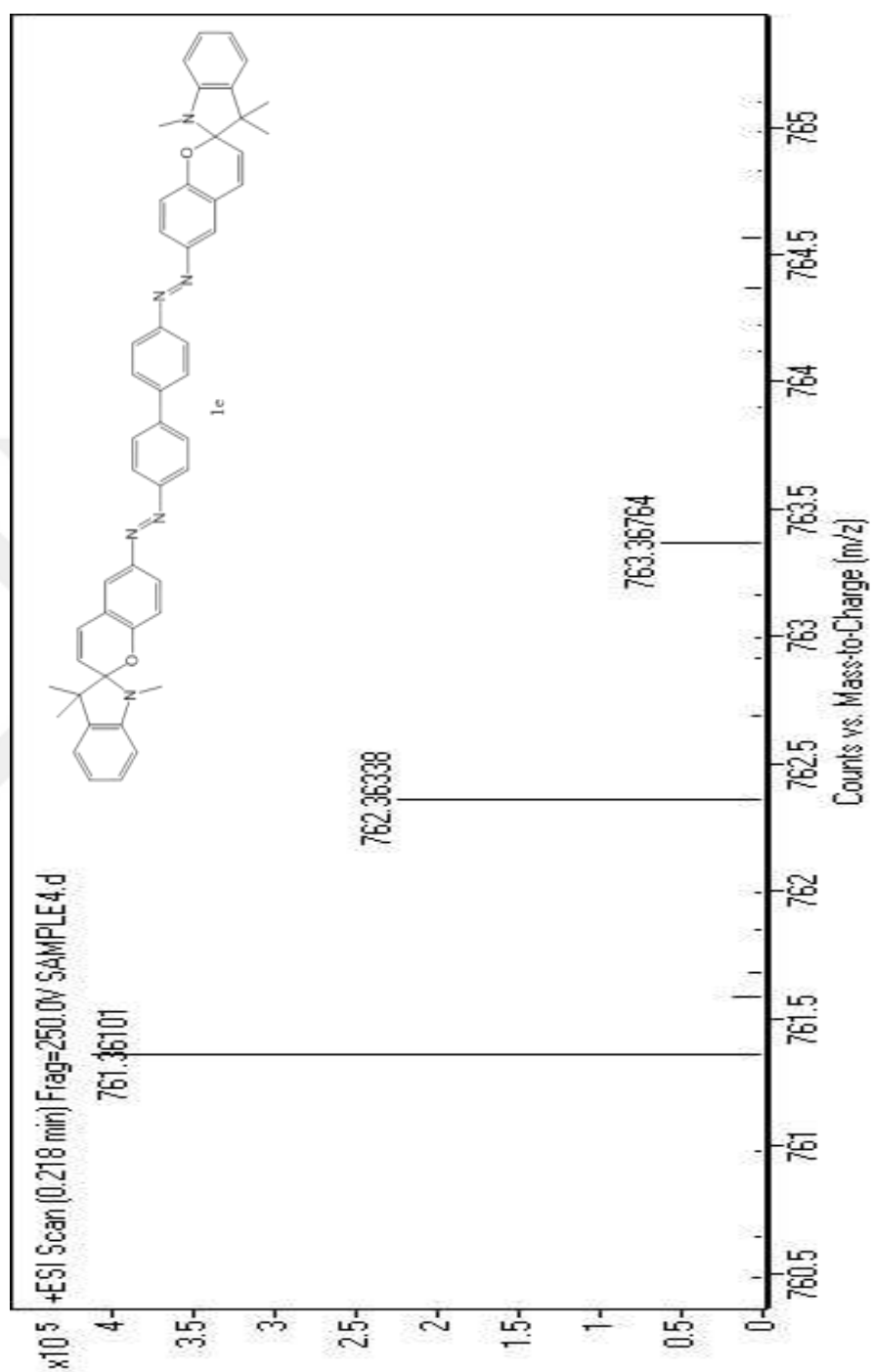
EK 11 Bileşik (1e) gCOSY spektrumu (CDCl₃)



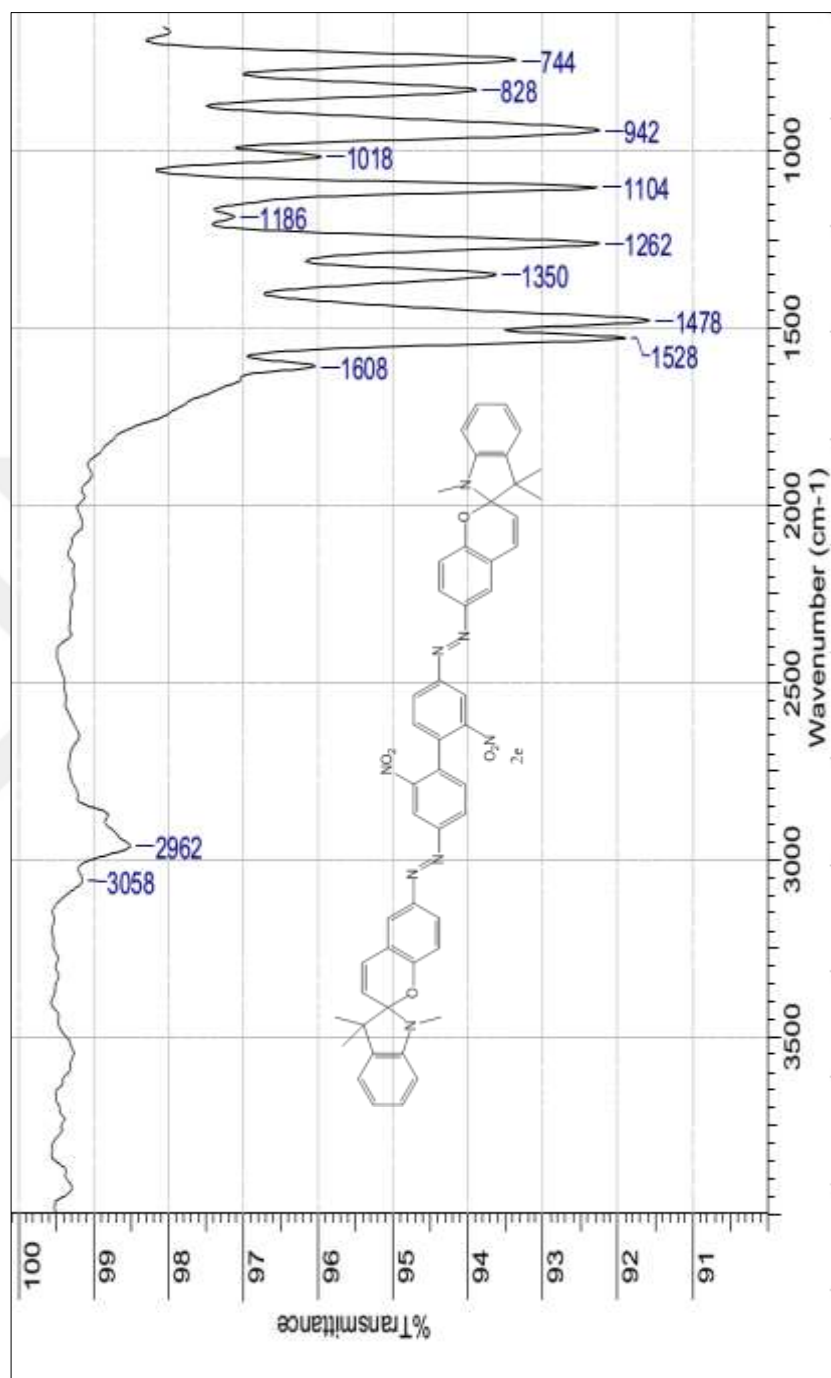
EK 12 Bileşik (1e) DEPT-135 spektrumu (CDCl₃)



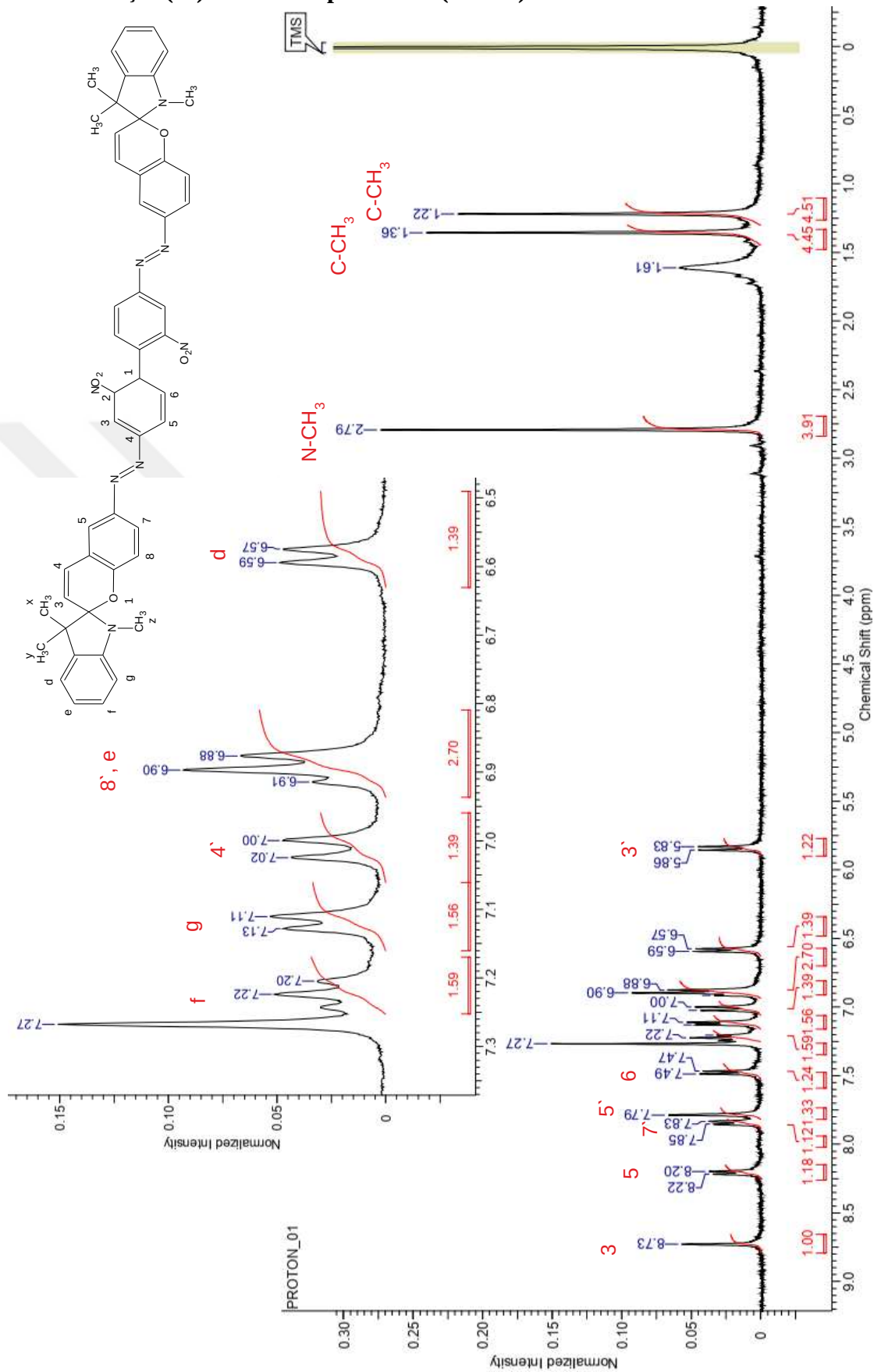
EK 13 Bileşik (1e) HRMS spektrumu



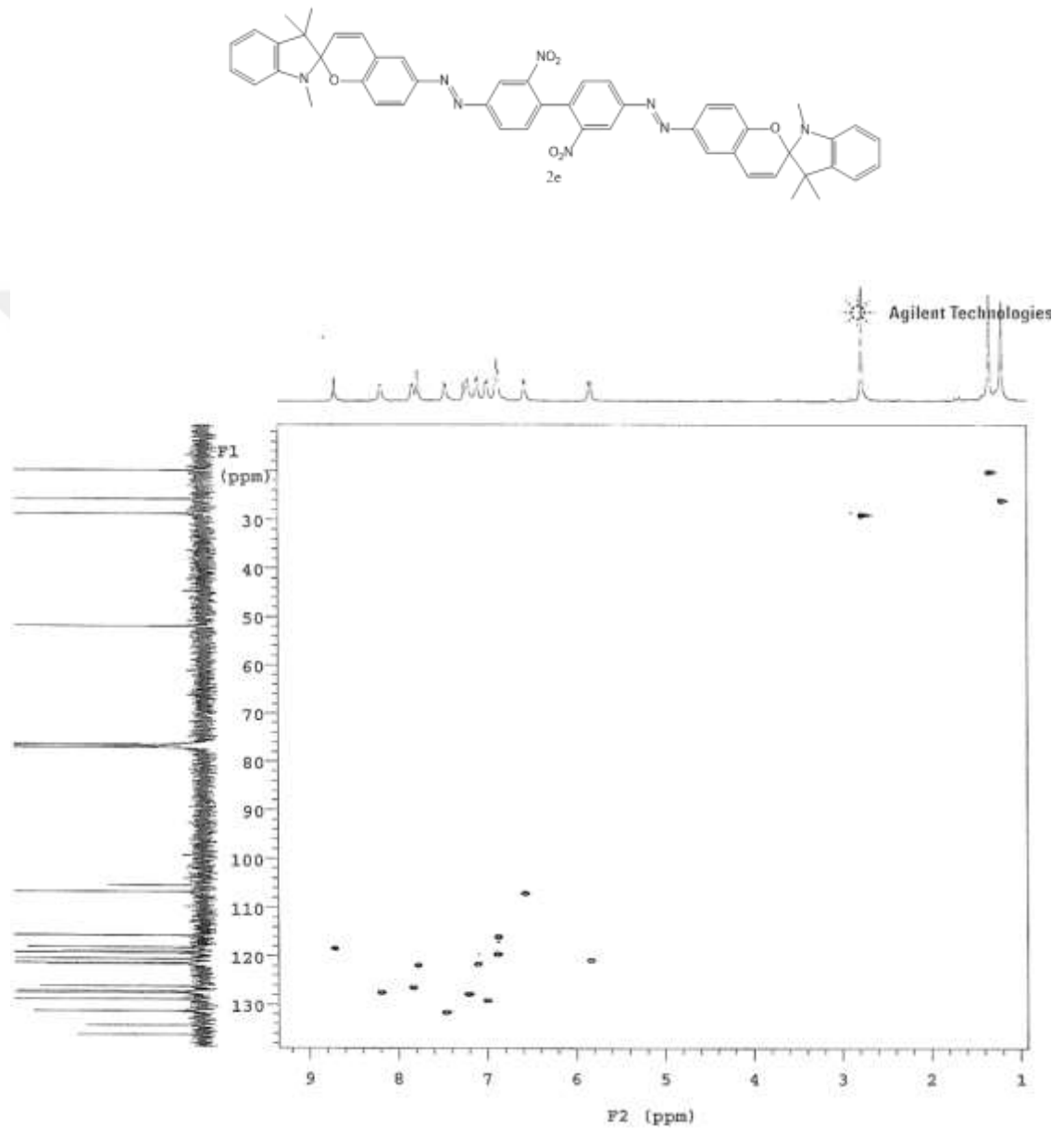
EK 14 Bileşik (2e) FT-IR spektrumu



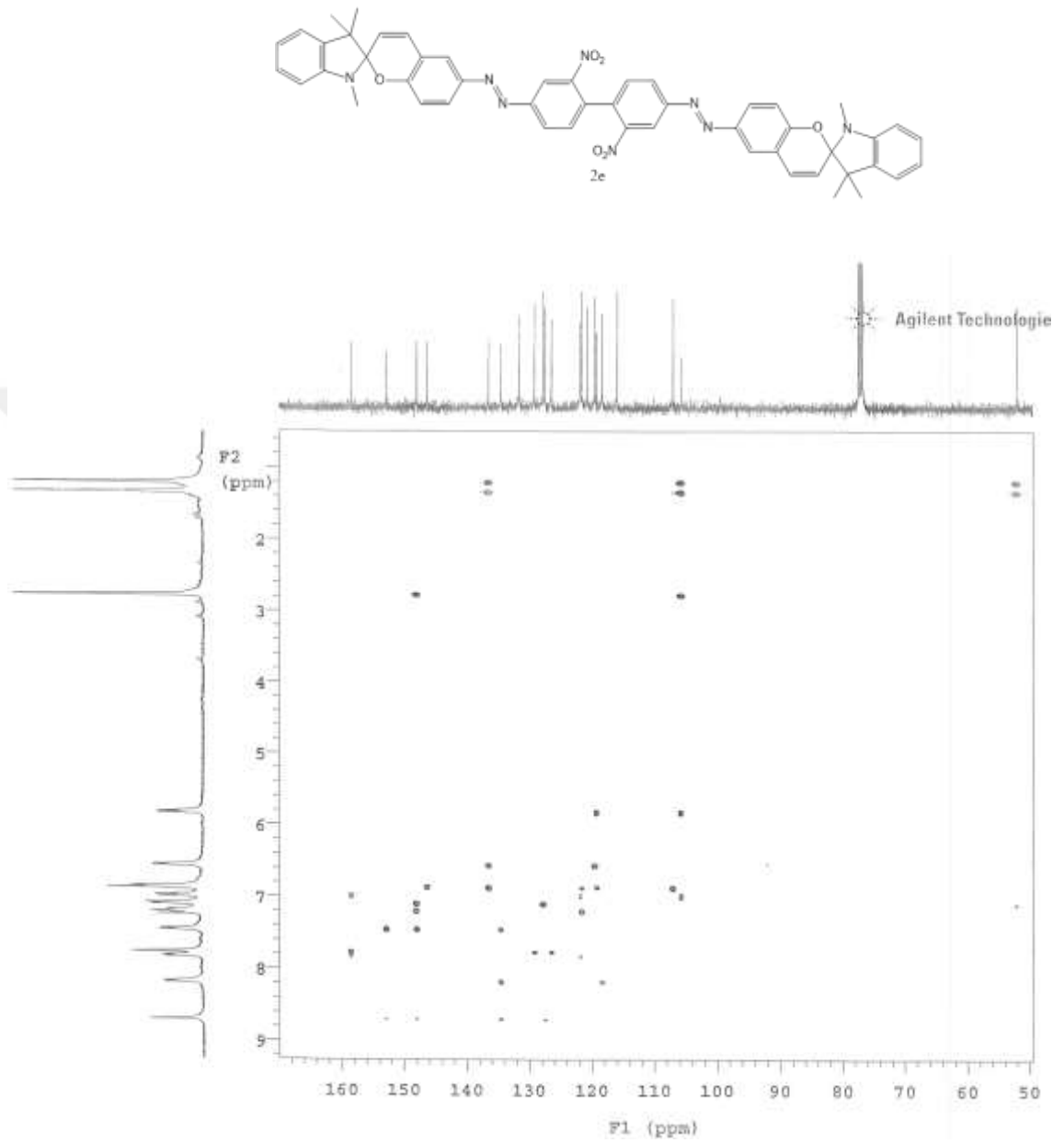
EK 15 Bileşik (2e) ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



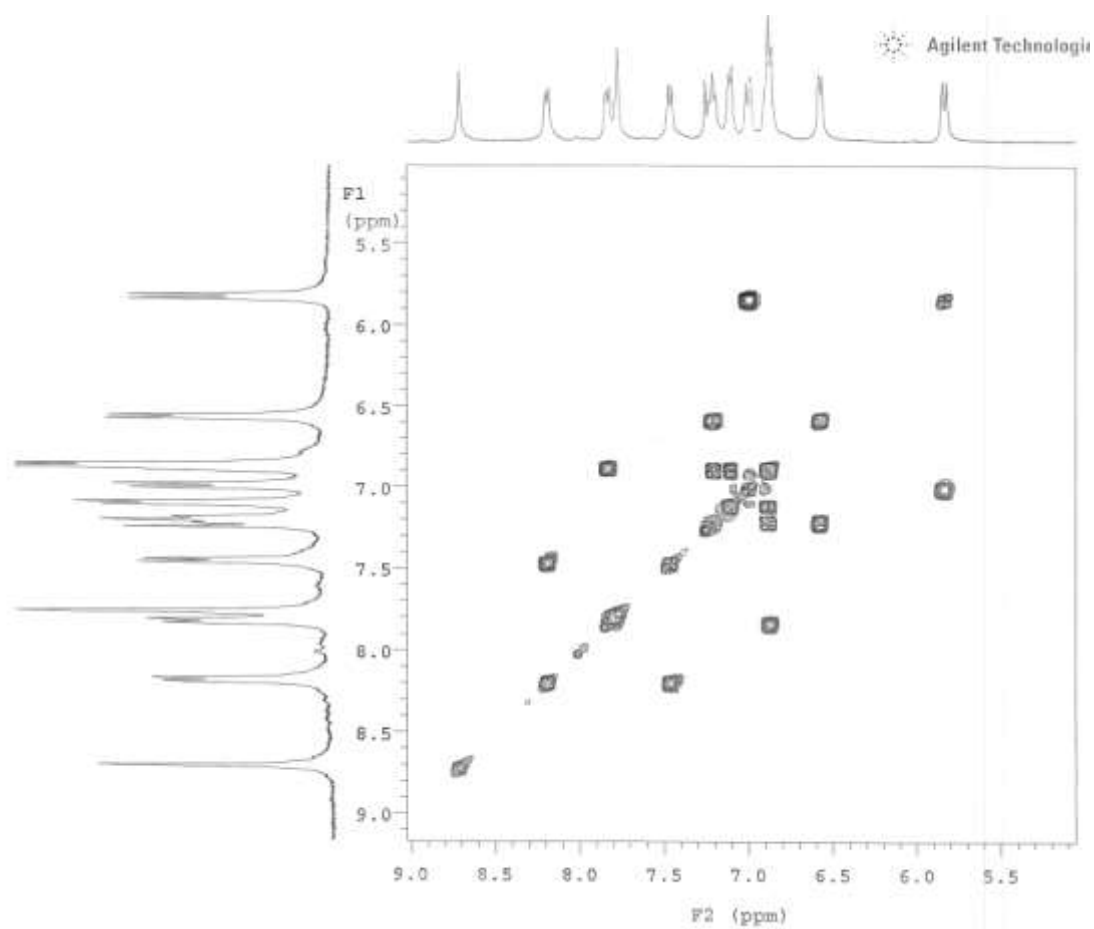
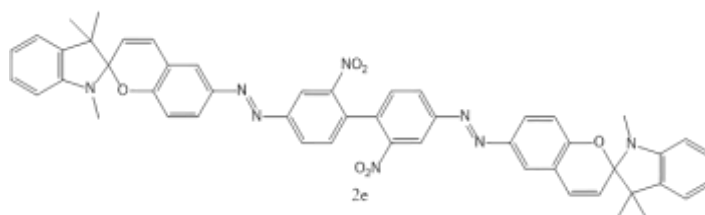
EK 16 Bileşik (2e) gHSQC spektrumu (CDCl₃)



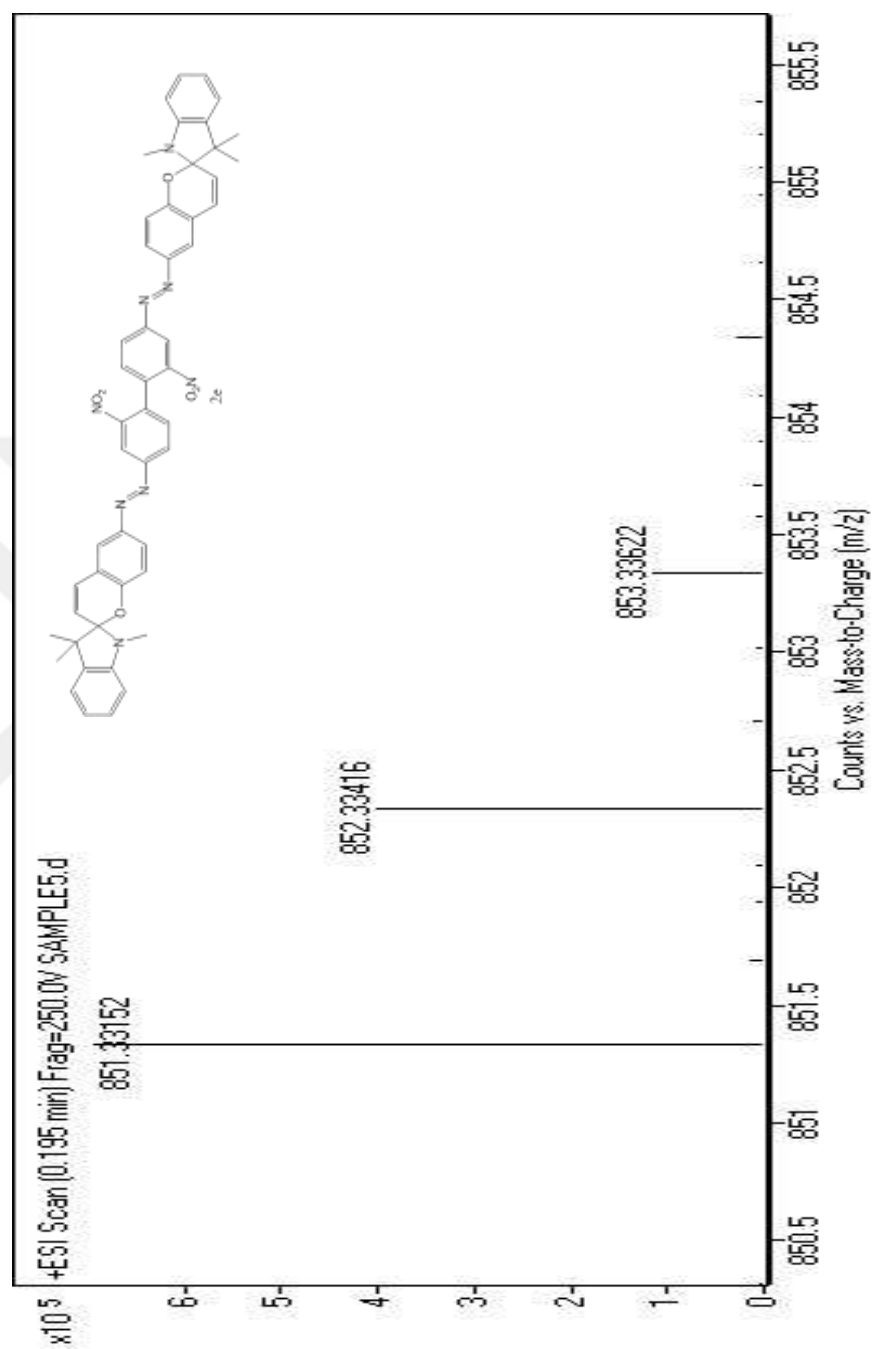
EK 17 Bileşik (2e) gHMBC spektrumu (CDCl₃)



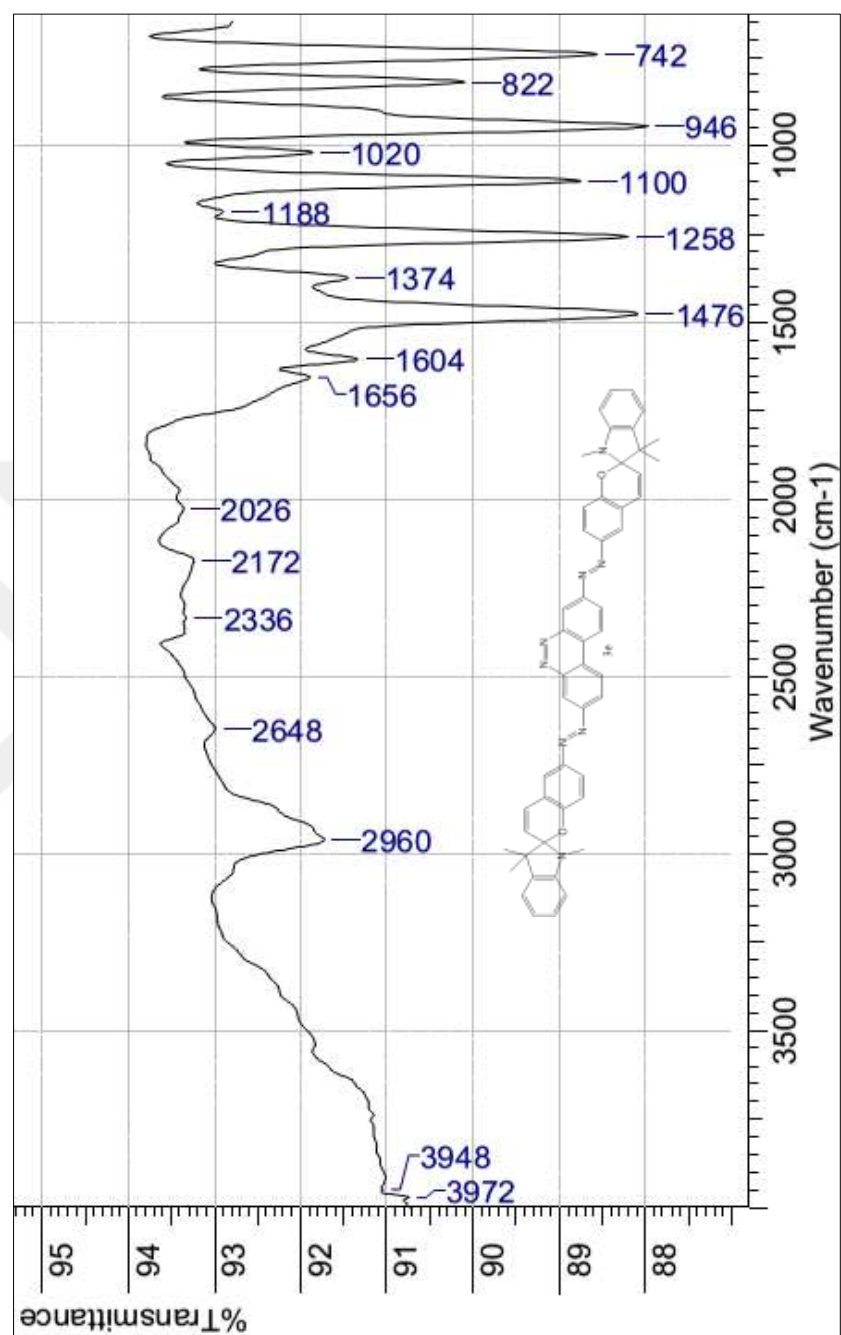
EK 18 Bileşik (2e) gCOSY spektrumu (CDCl₃)



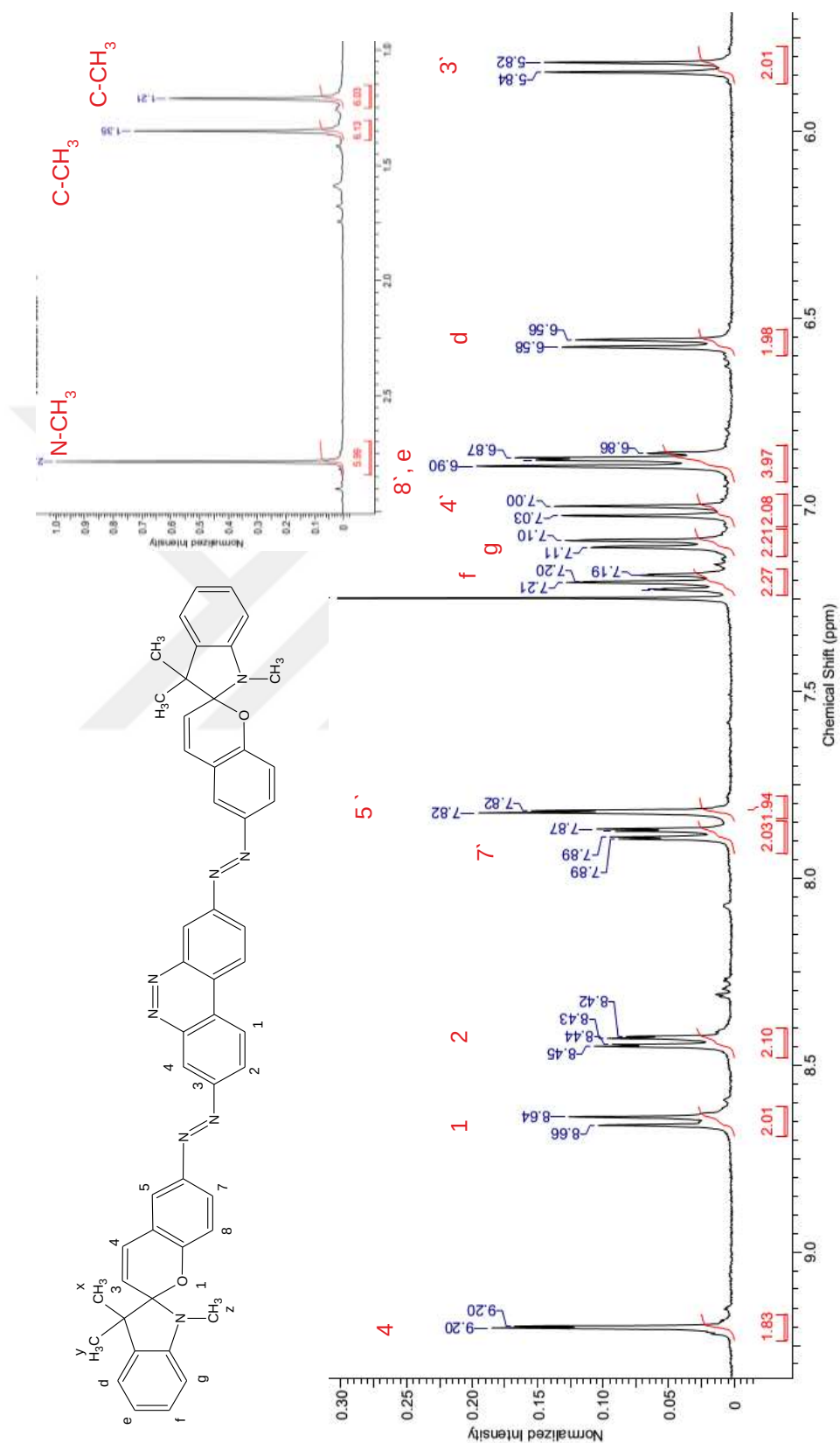
EK 19 Bileşik (2e) HRMS spektrumu.



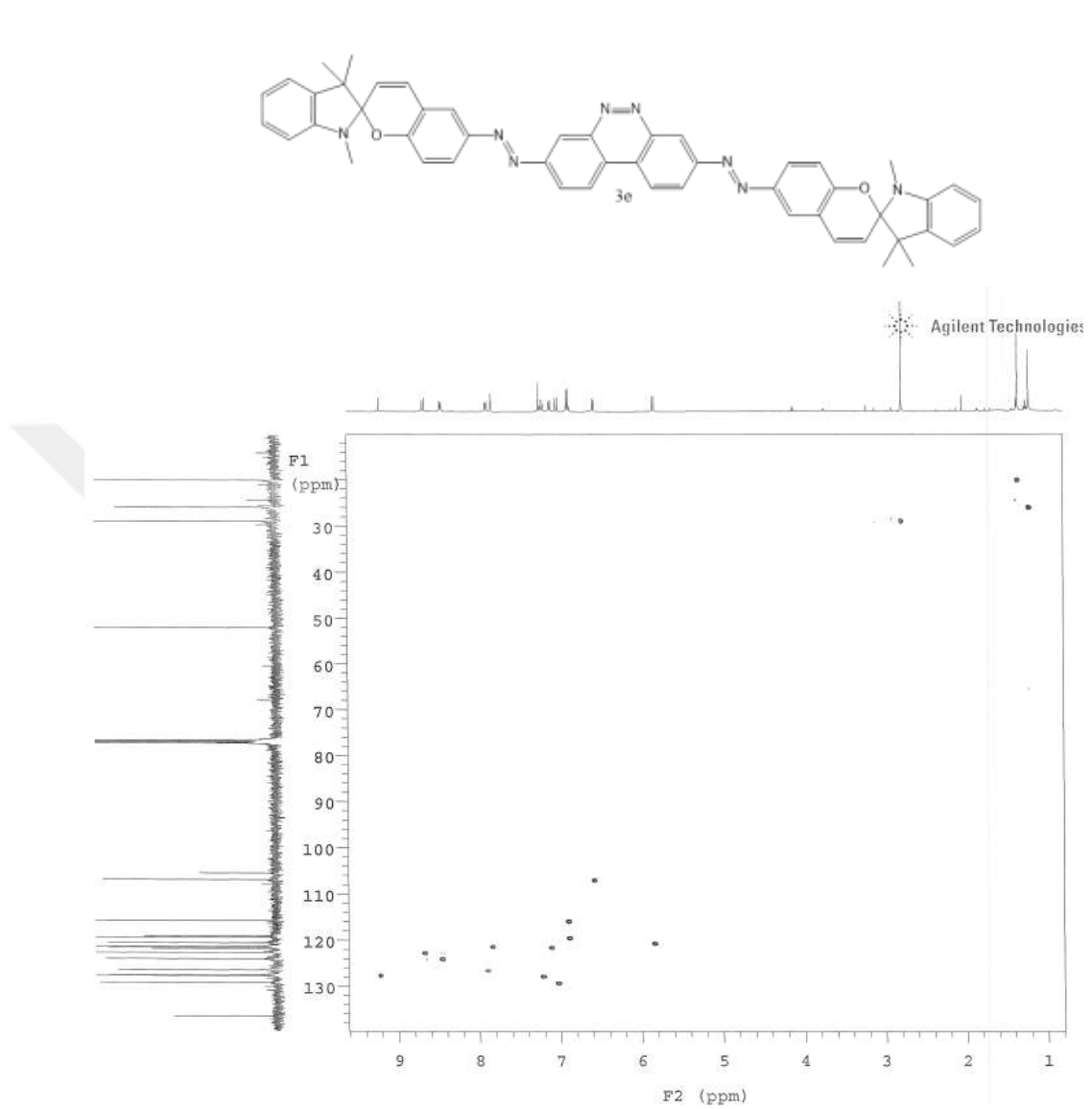
EK 20 Bileşik (3e) FT-IR spektrumu



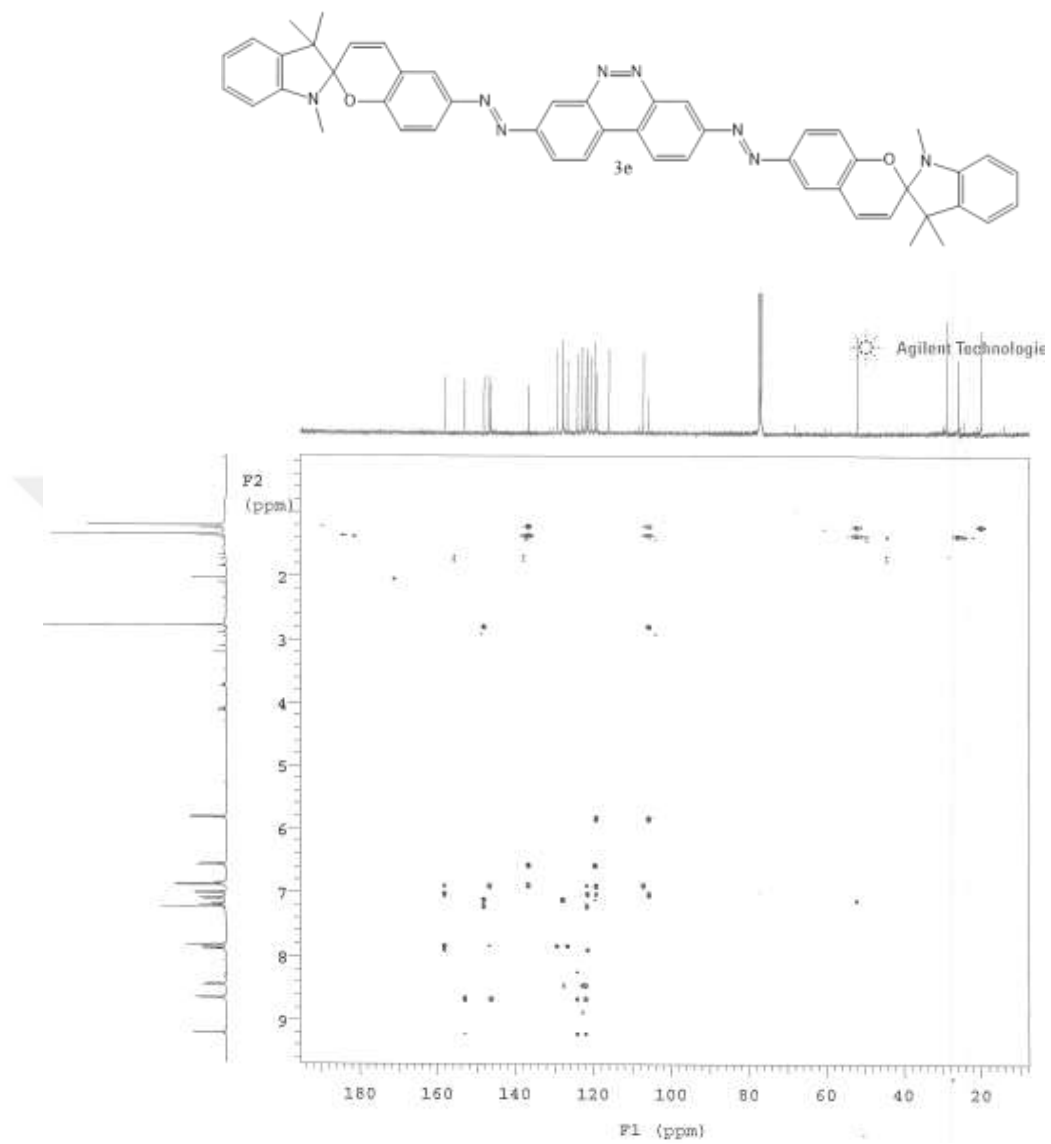
EK 21 Bileşik (3e) ^1H -NMR Spektrumu.(CDCl_3)



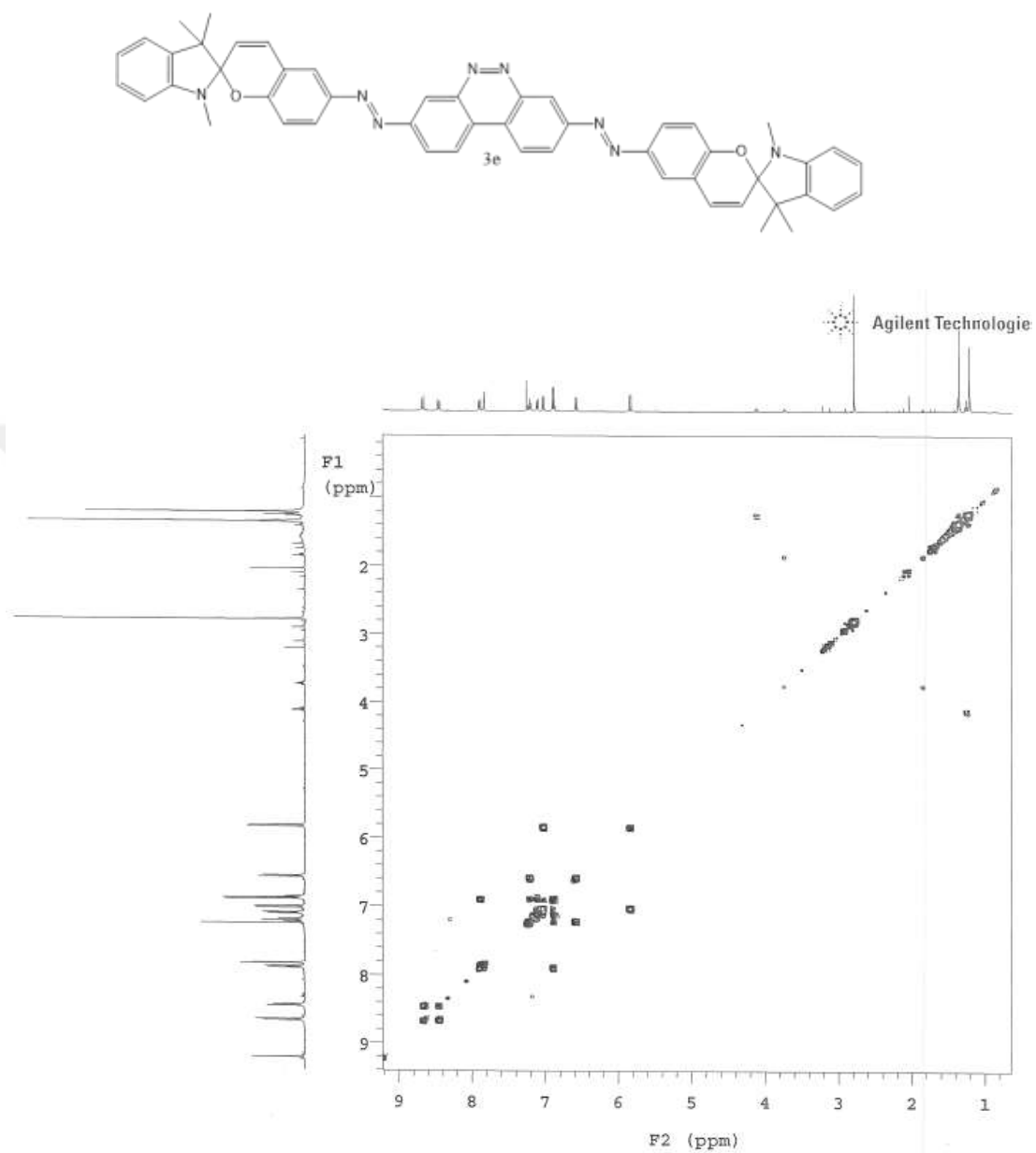
EK 22 Bileşik (3e) gHSQC spektrumu (CDCl₃)



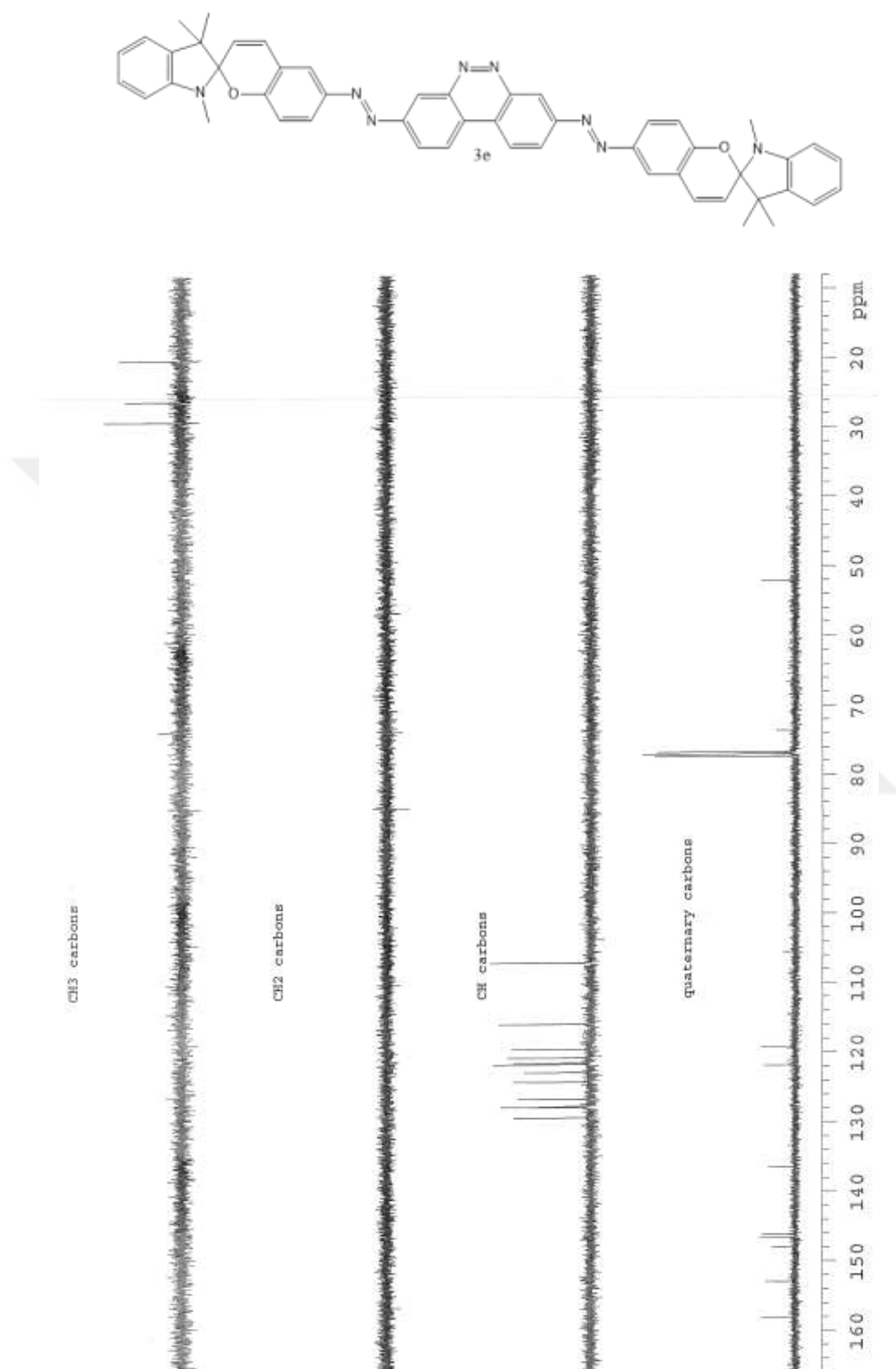
EK 23 Bileşik (3e) gHMBC spektrumu (CDCl₃)



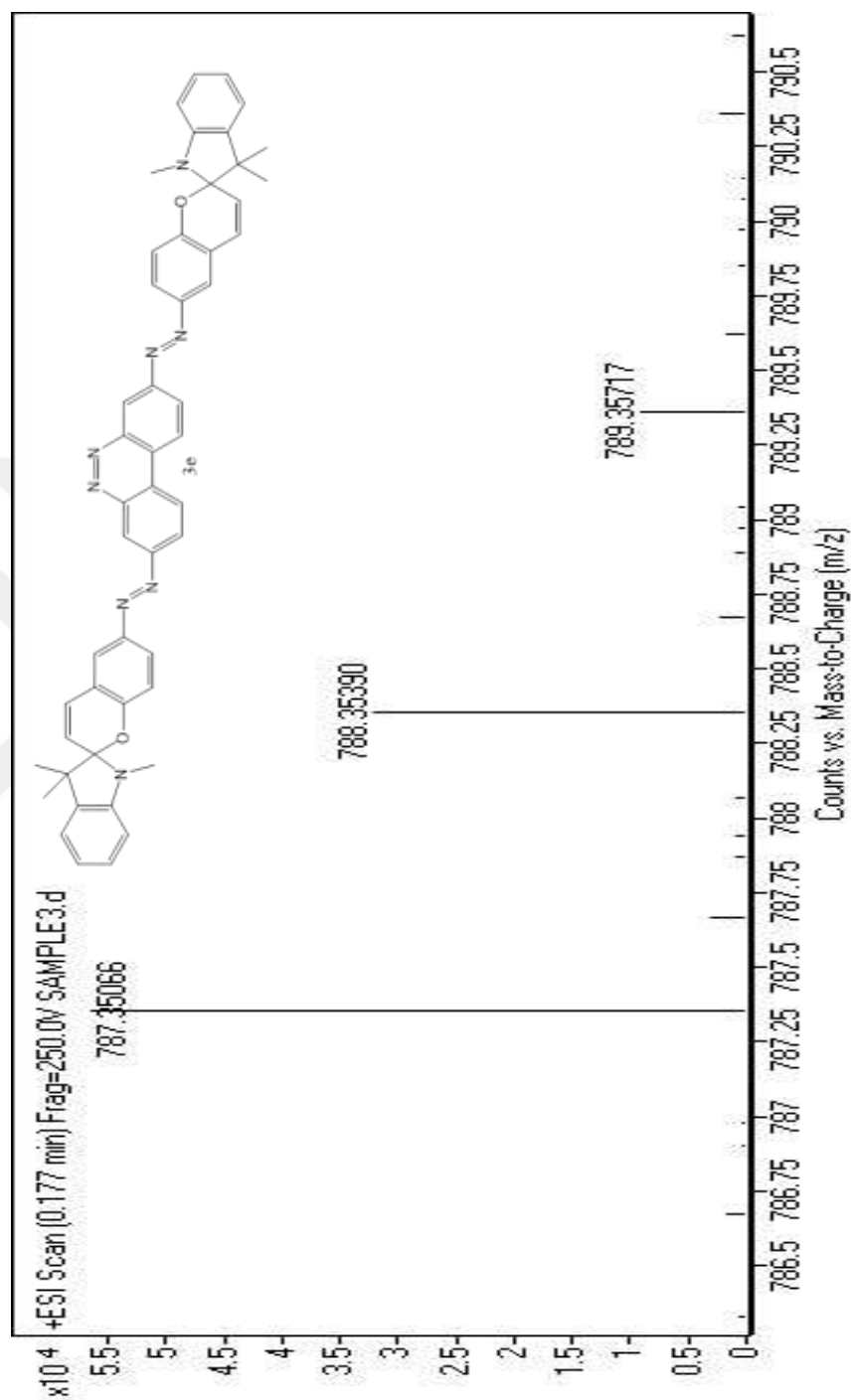
EK 24 Bileşik (3e) gCOSY spektrumu (CDCl₃)



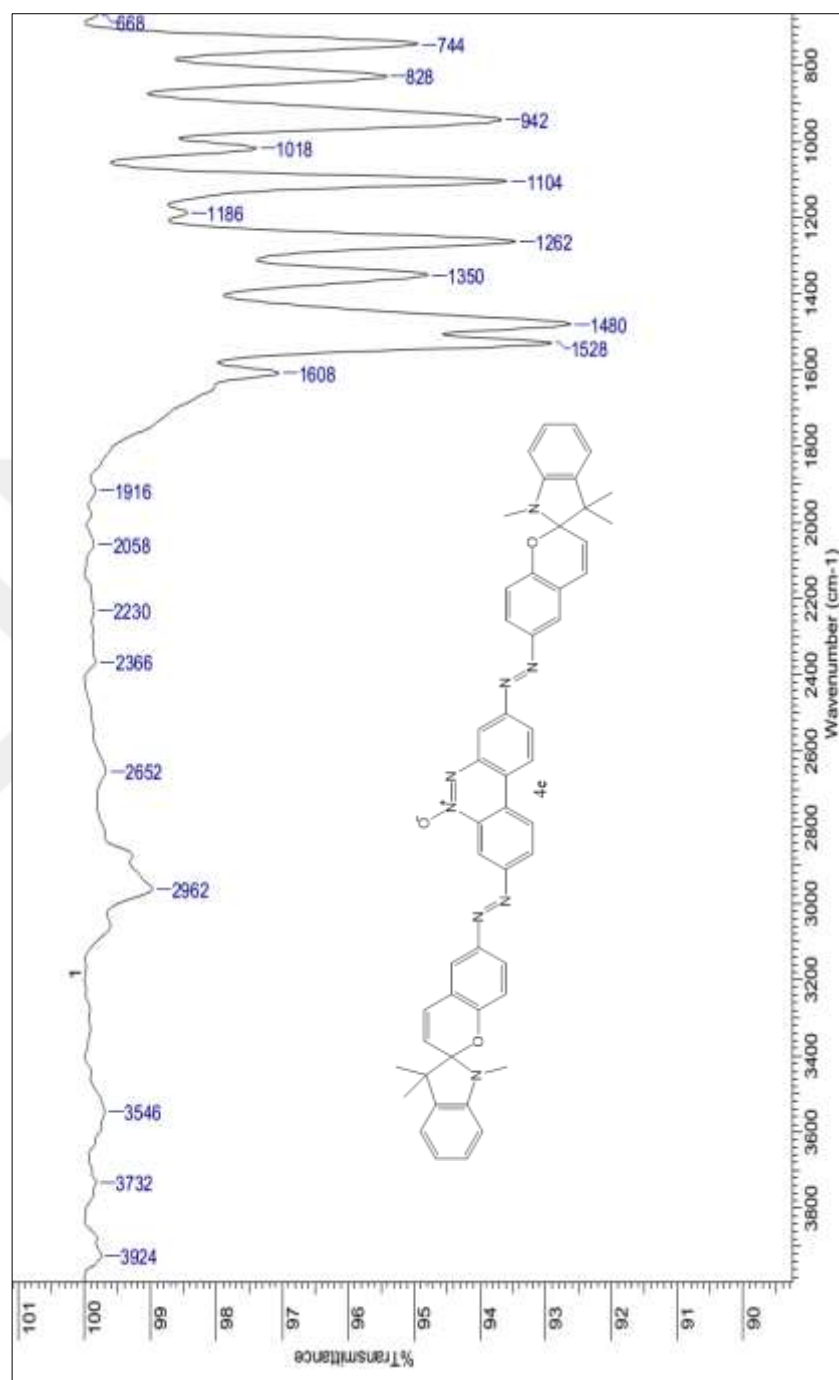
EK 25 Bileşik (3e) DEPT gCOSY spektrumu (CDCl₃)



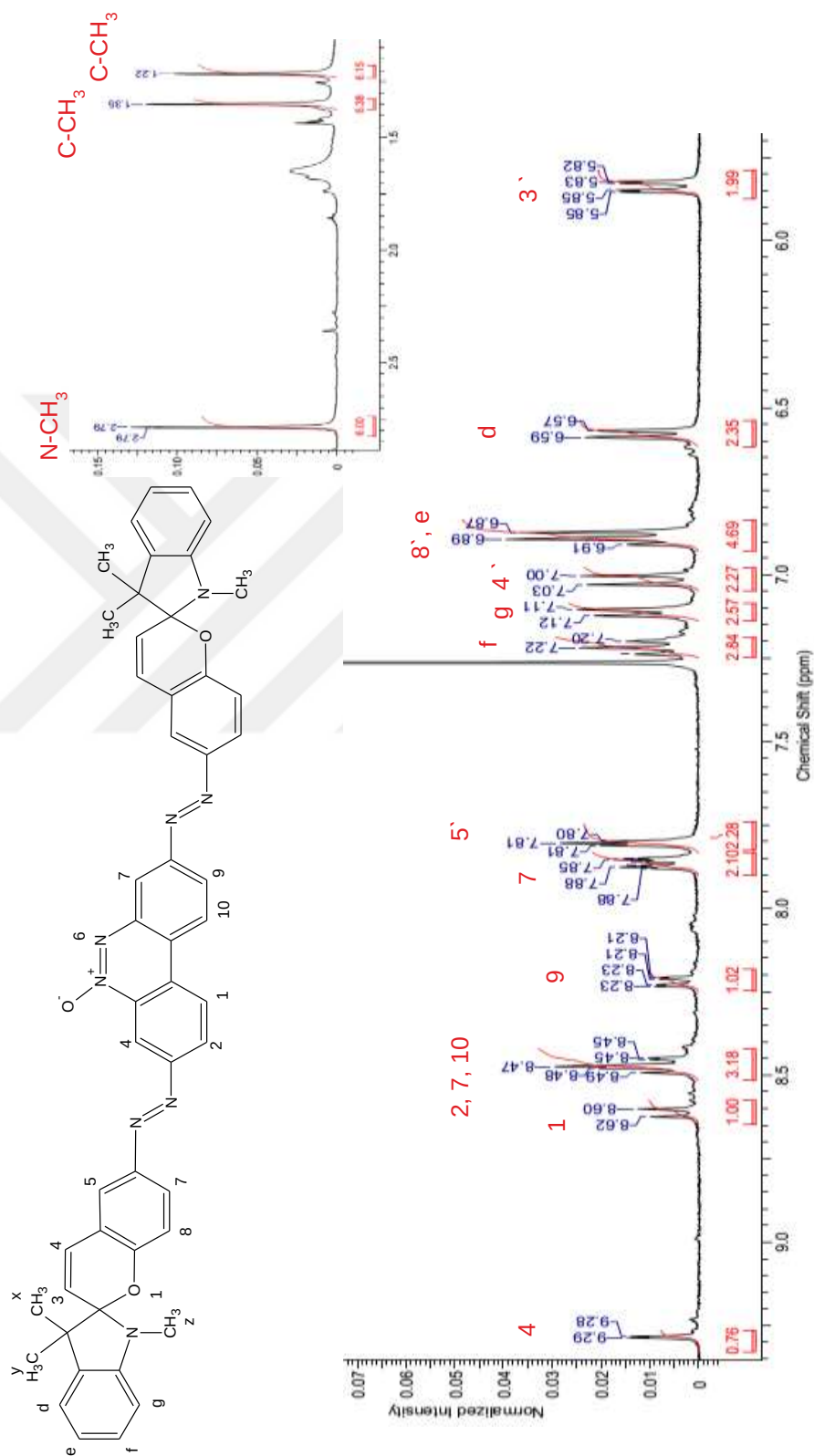
EK 26 Bileşik (3e) HRMS spektrumu



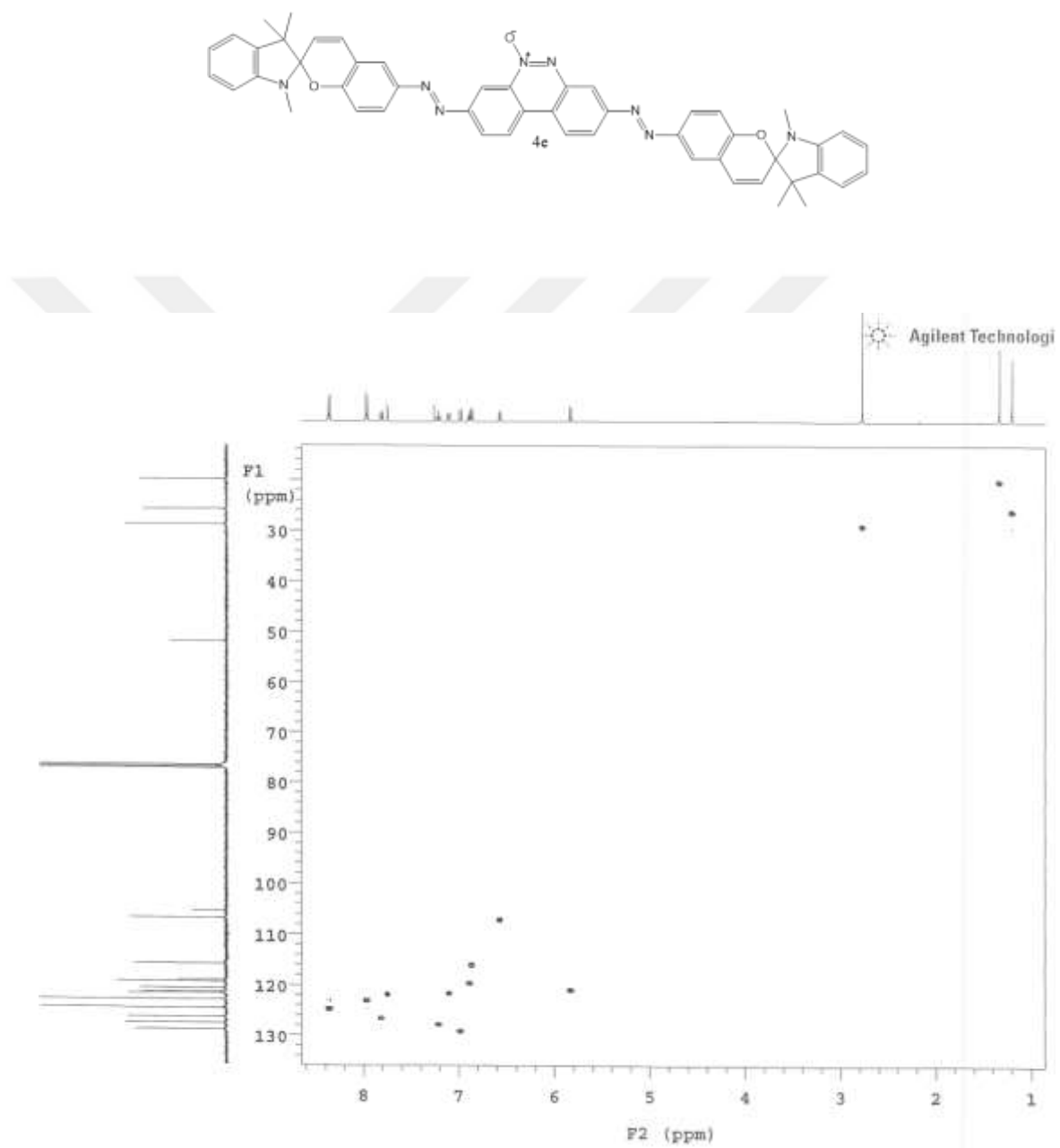
EK 27 Bileşik (4e) FT-IR spektrumu



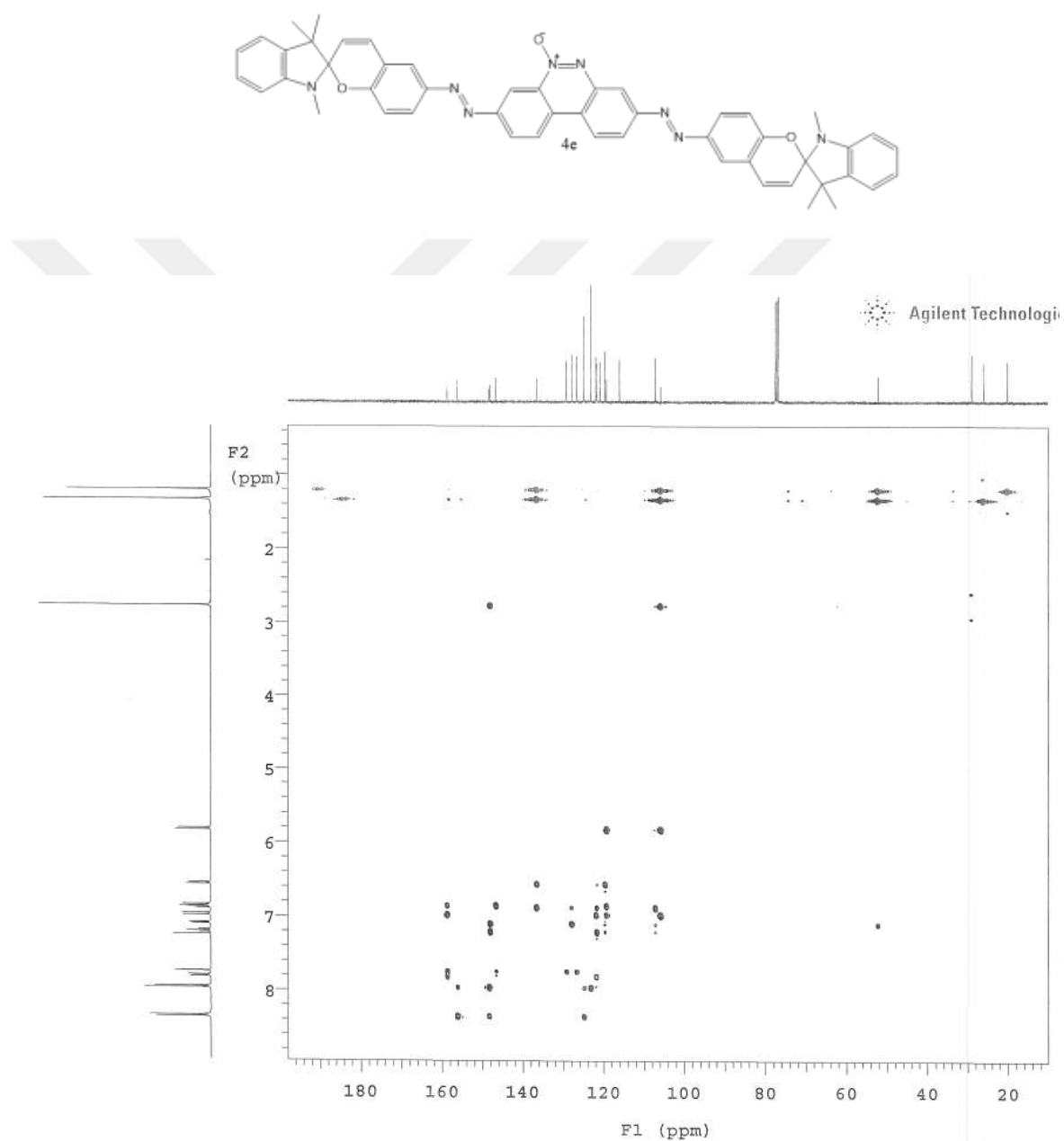
EK 28 Bileşik (4e) ^1H -NMR Spektrumu. (CDCl_3)



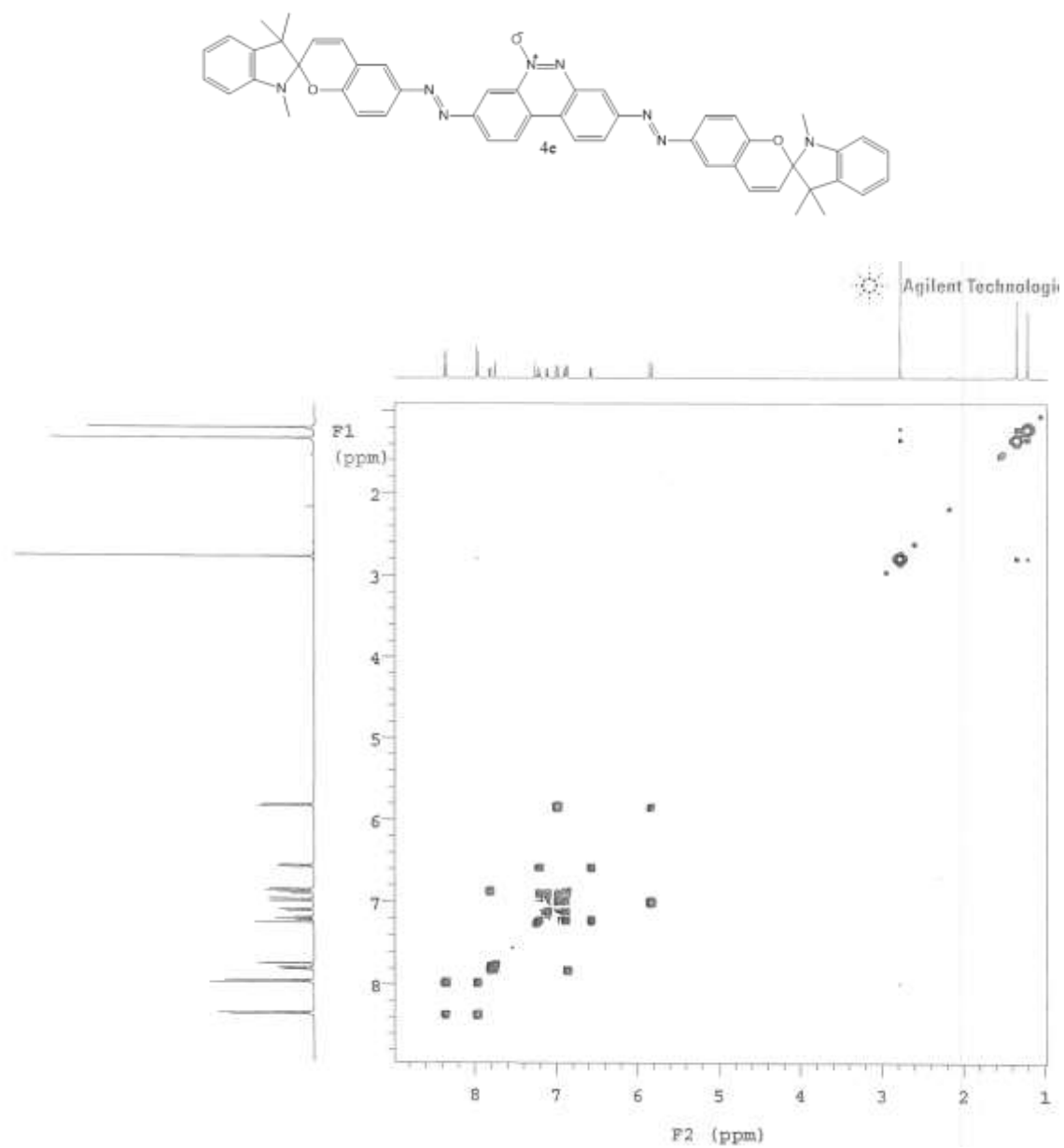
EK 29 Bileşik (4e) gHSQC spektrumu (CDCl₃)



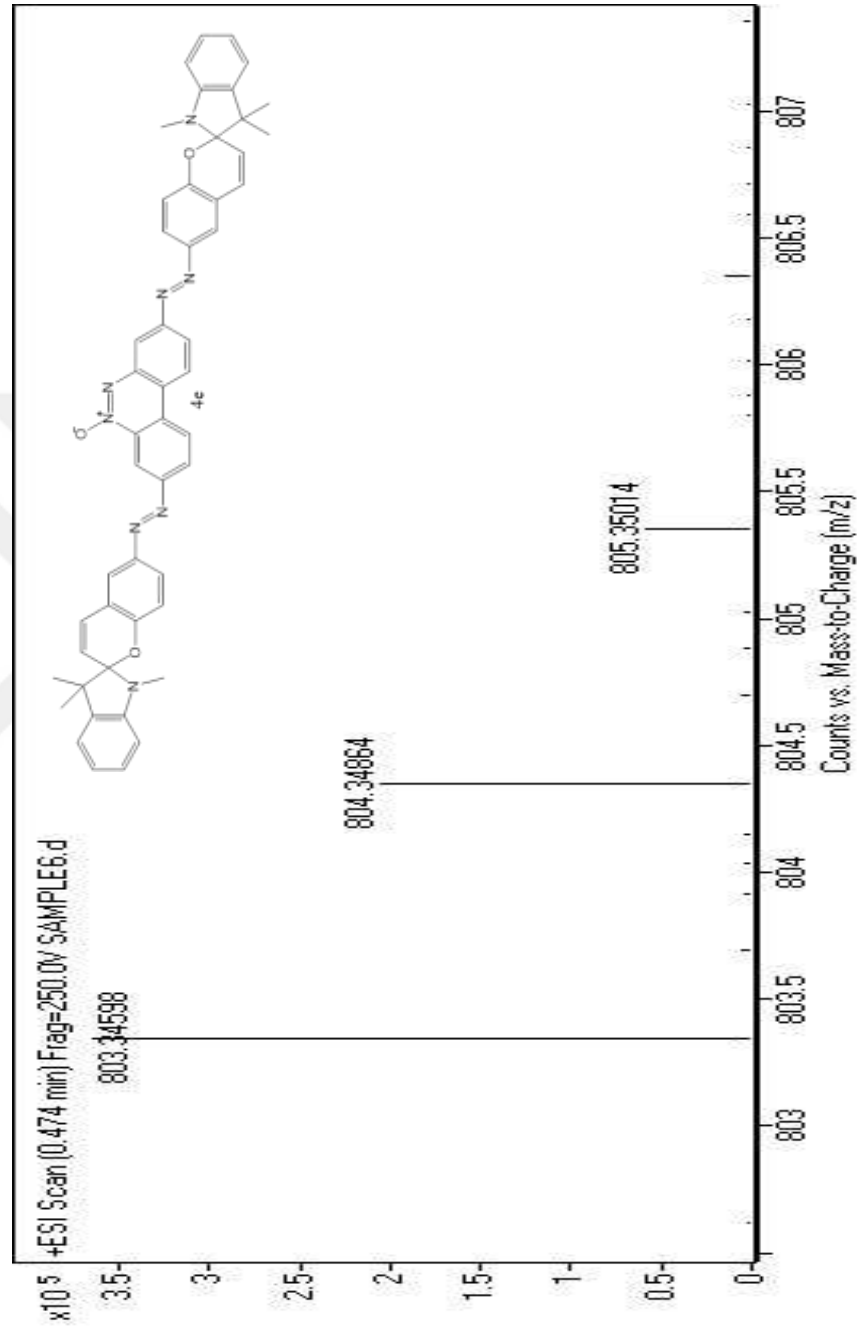
EK 30 Bileşik (4e) gHMBC spektrumu (CDCl₃)



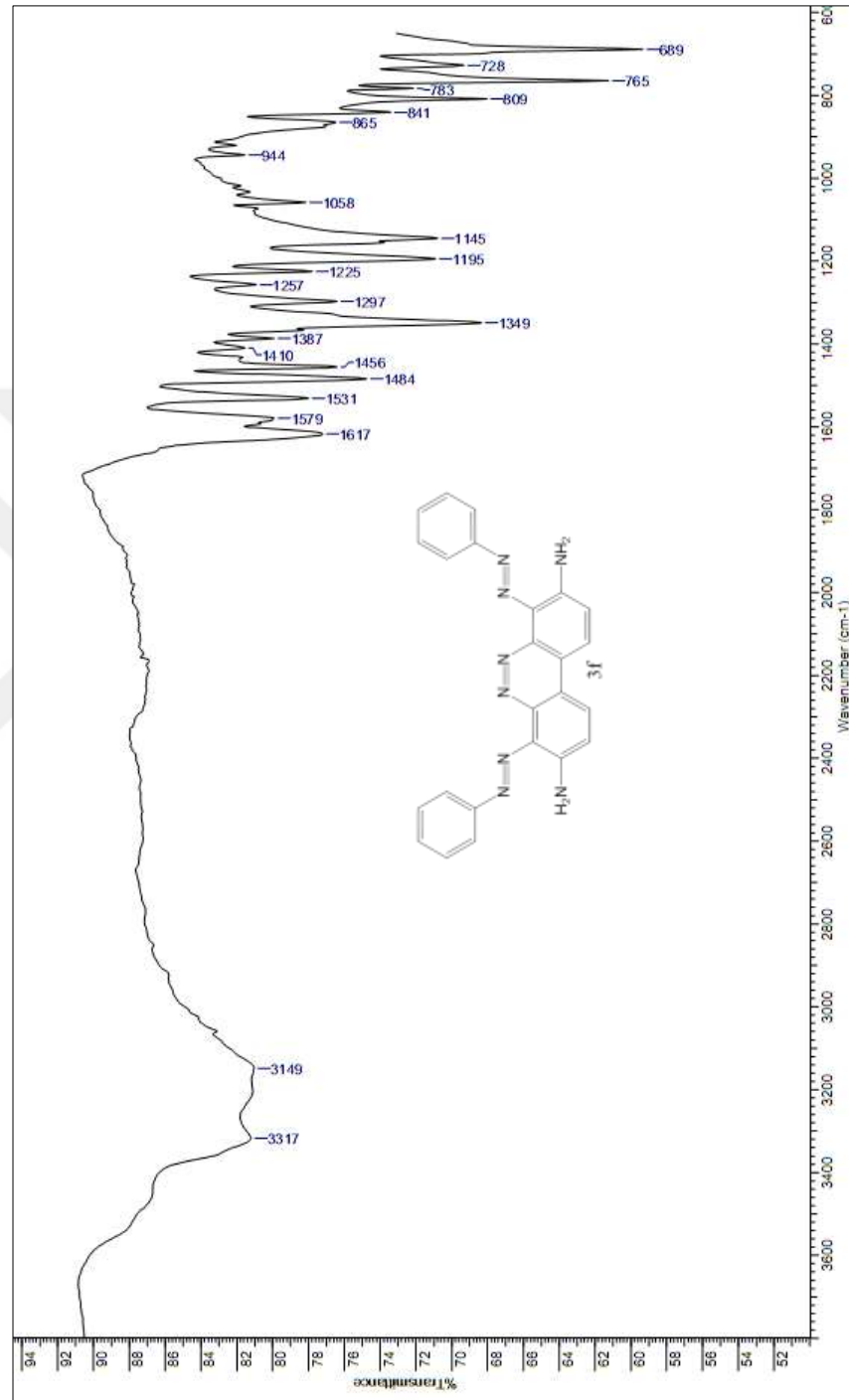
EK 31 Bileşik (4e) gCOSY spektrumu (CDCl₃)



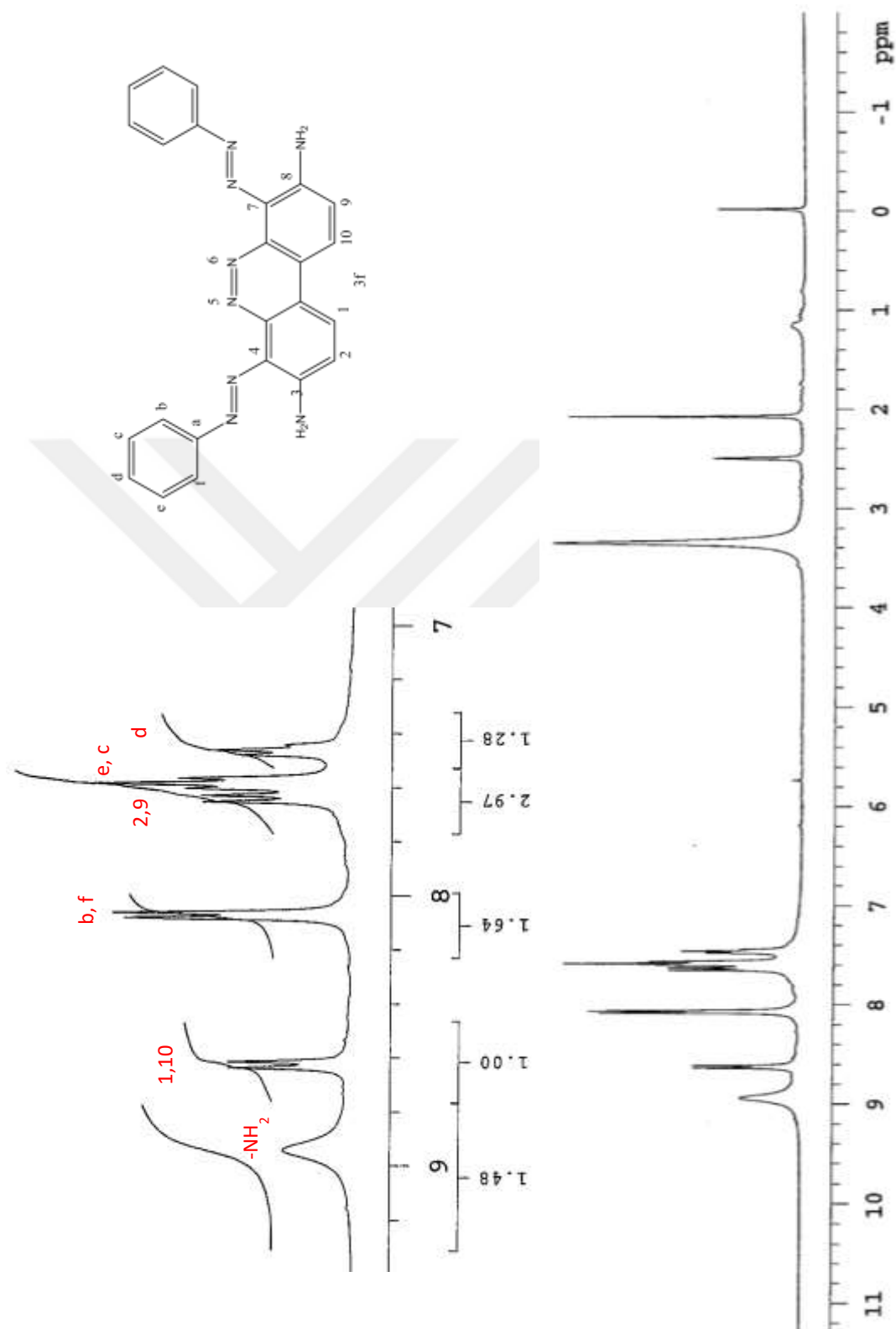
EK 32 Bileşik (4e) HRMS spektrumu



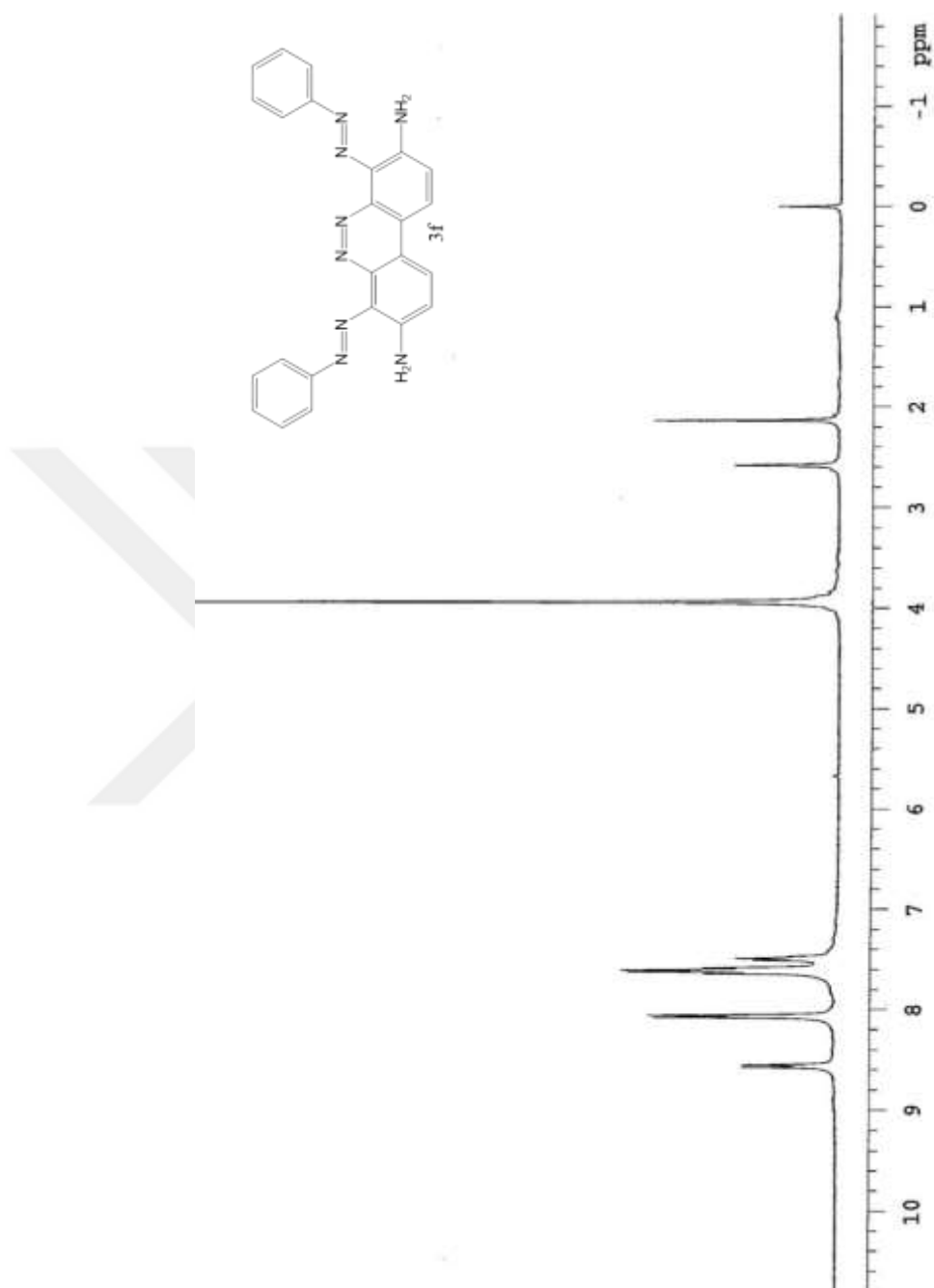
EK 33 Bileşik (3f) FT-IR spektrumu



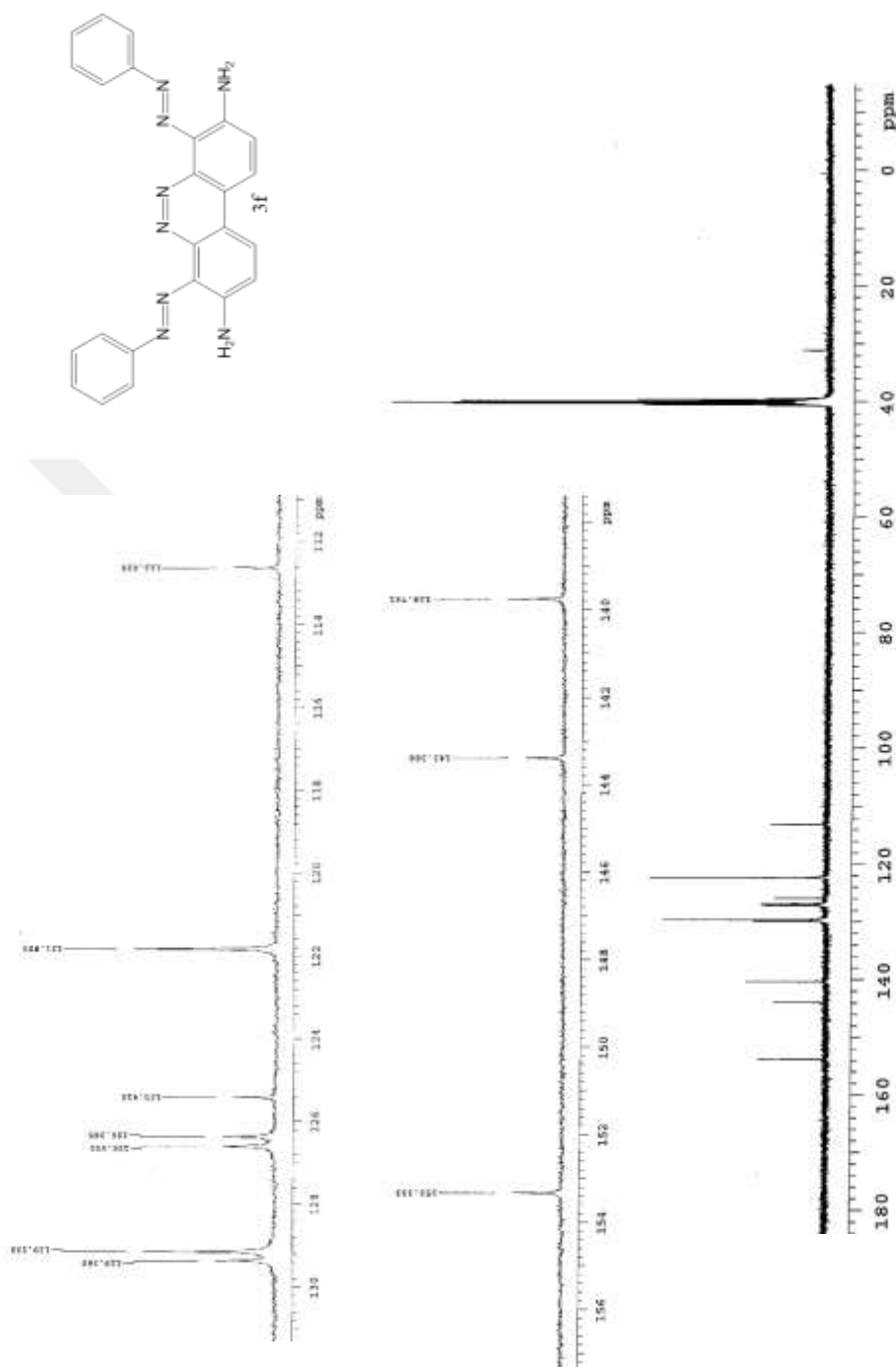
EK 34 Bileşik (3f) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})



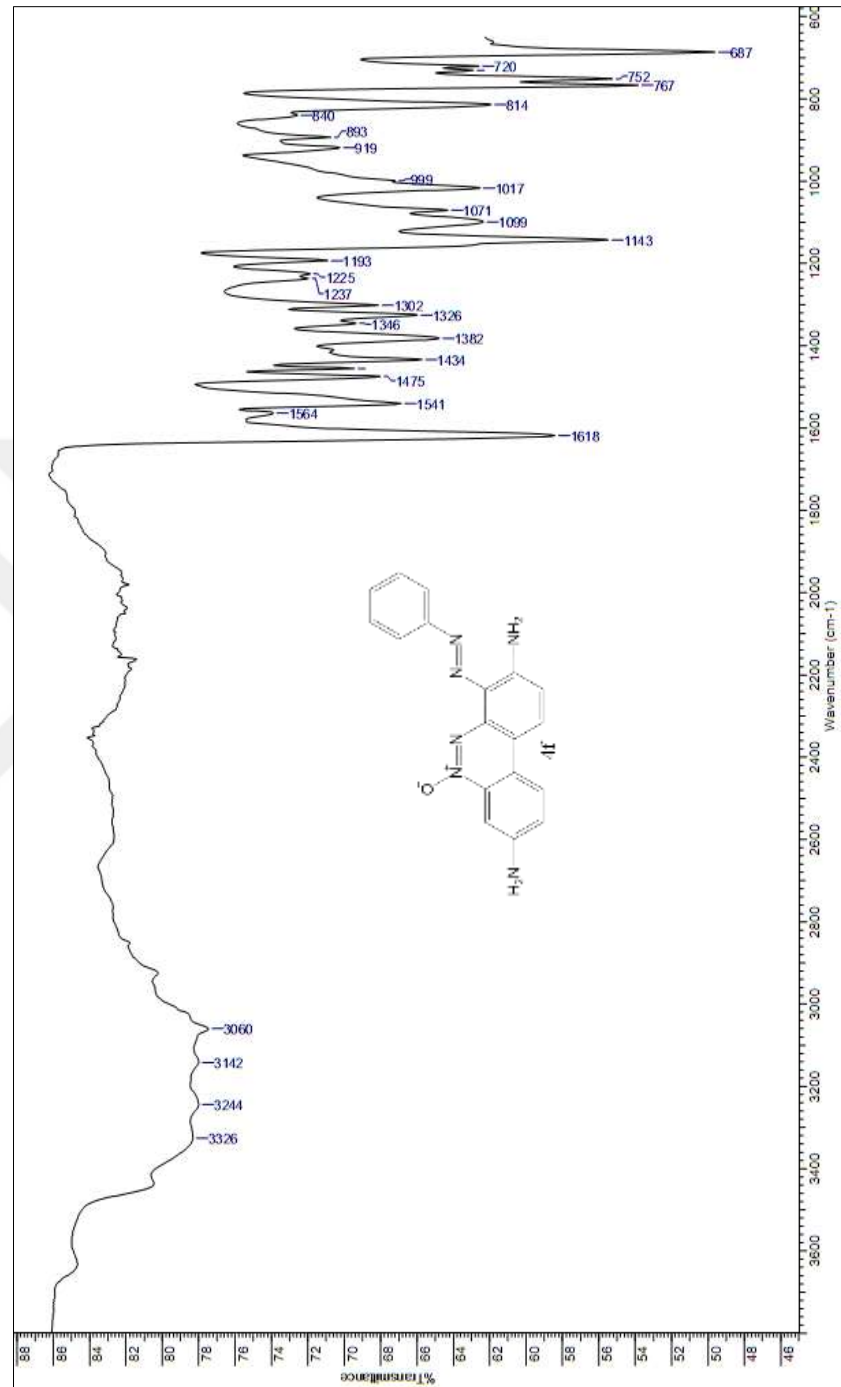
EK 35 Bileşik (3f) ^1H -NMR Spektrumu (D₂O)

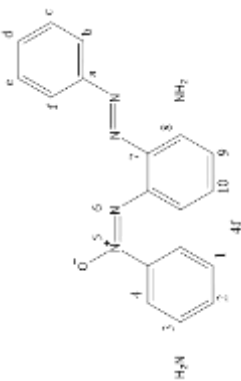


EK 36 Bileşik (3f) C¹³-NMR spektrumu (DMSO_{d6})

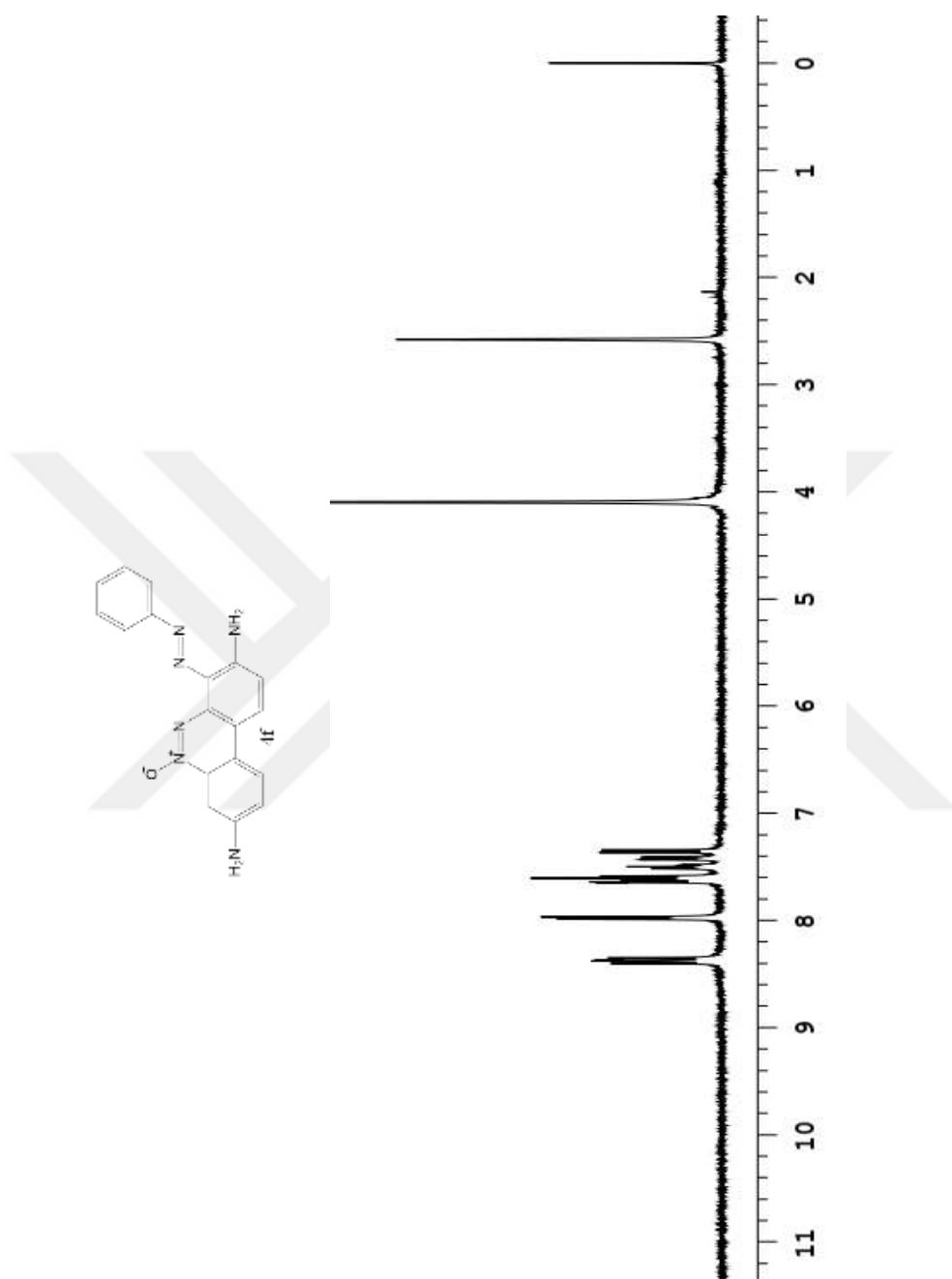


EK 37 Bileşik (4f) FT-IR spektrumu

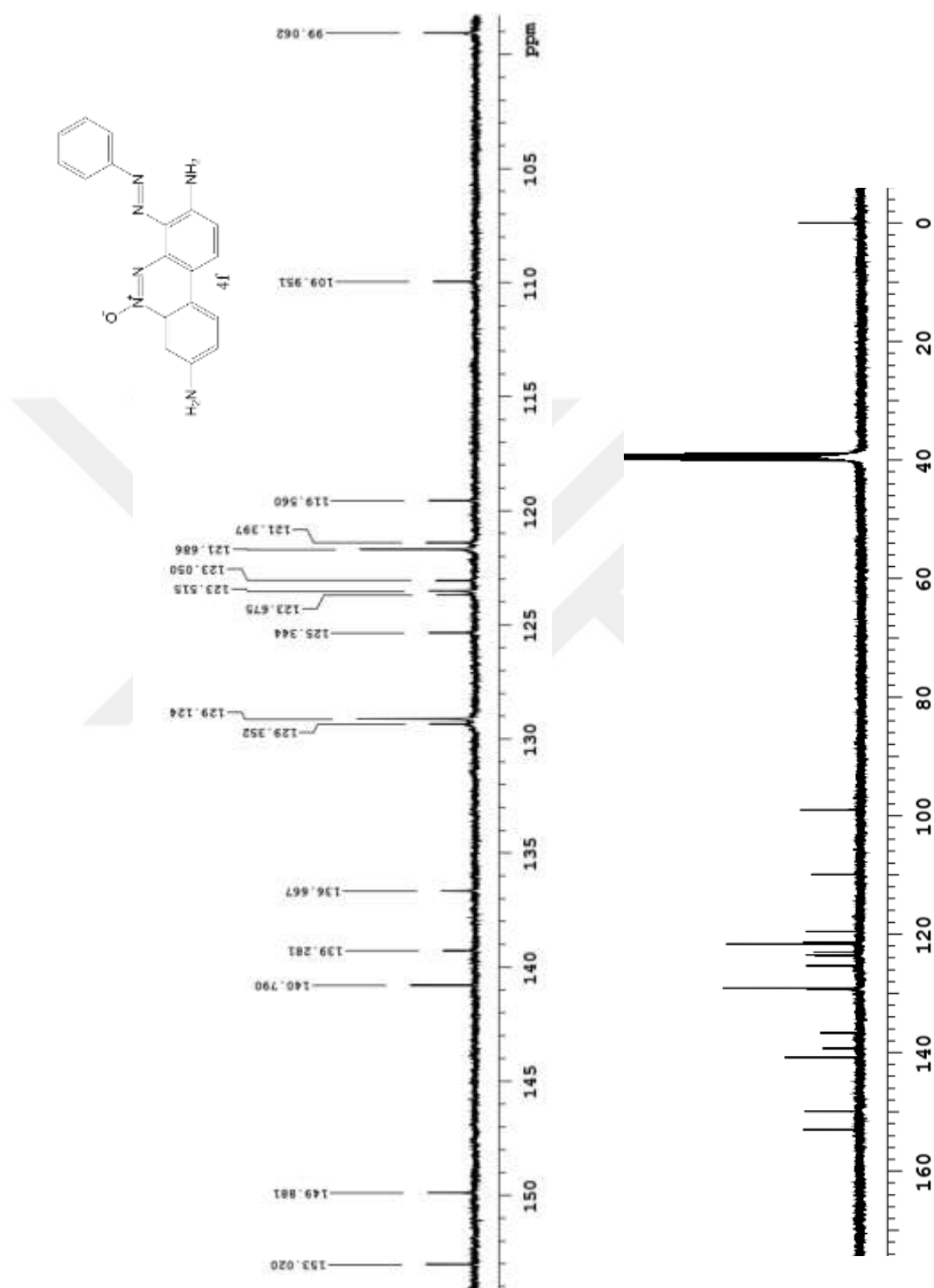




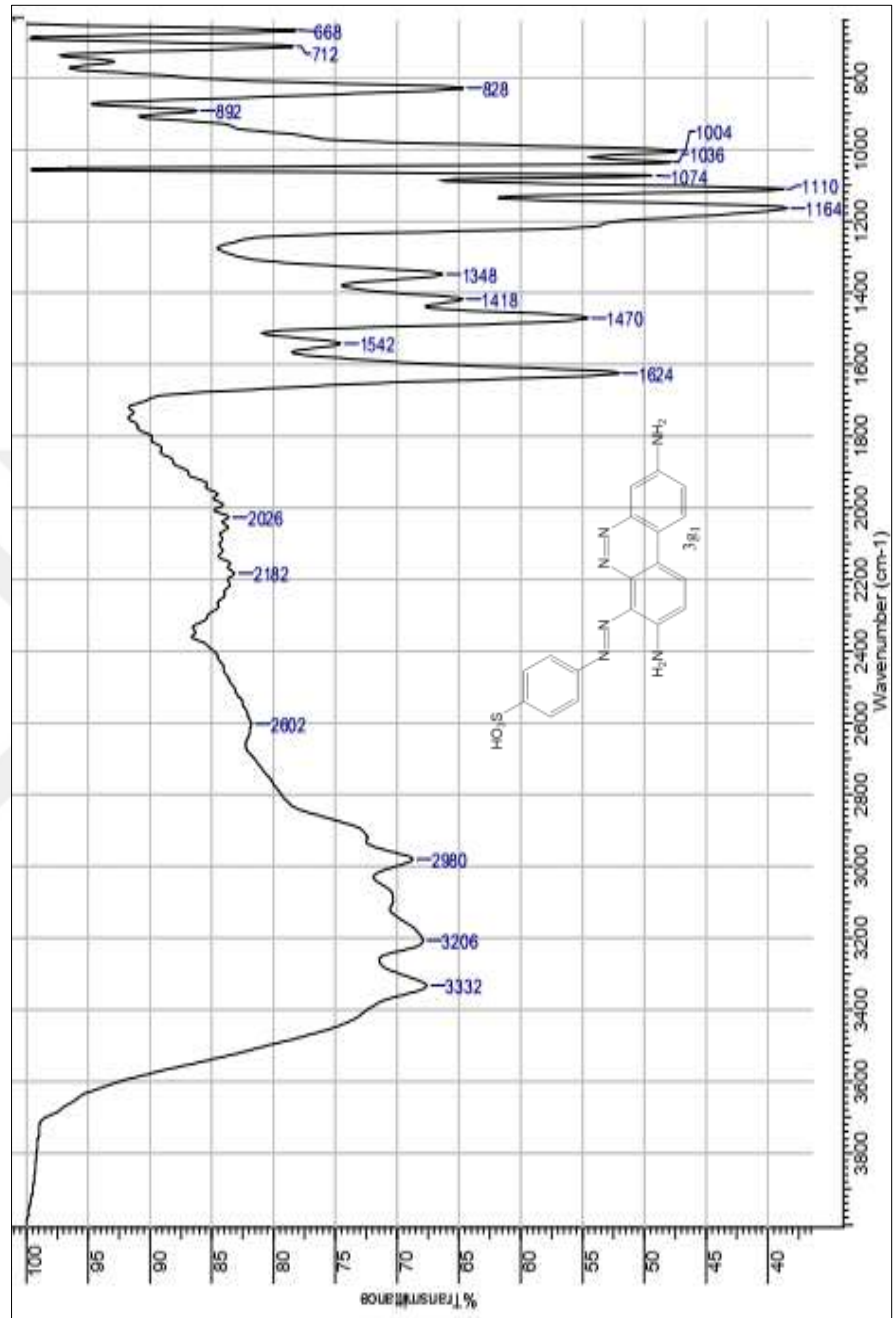
EK 39 Bileşik (4f) H-NMR spektrumu (D₂O)



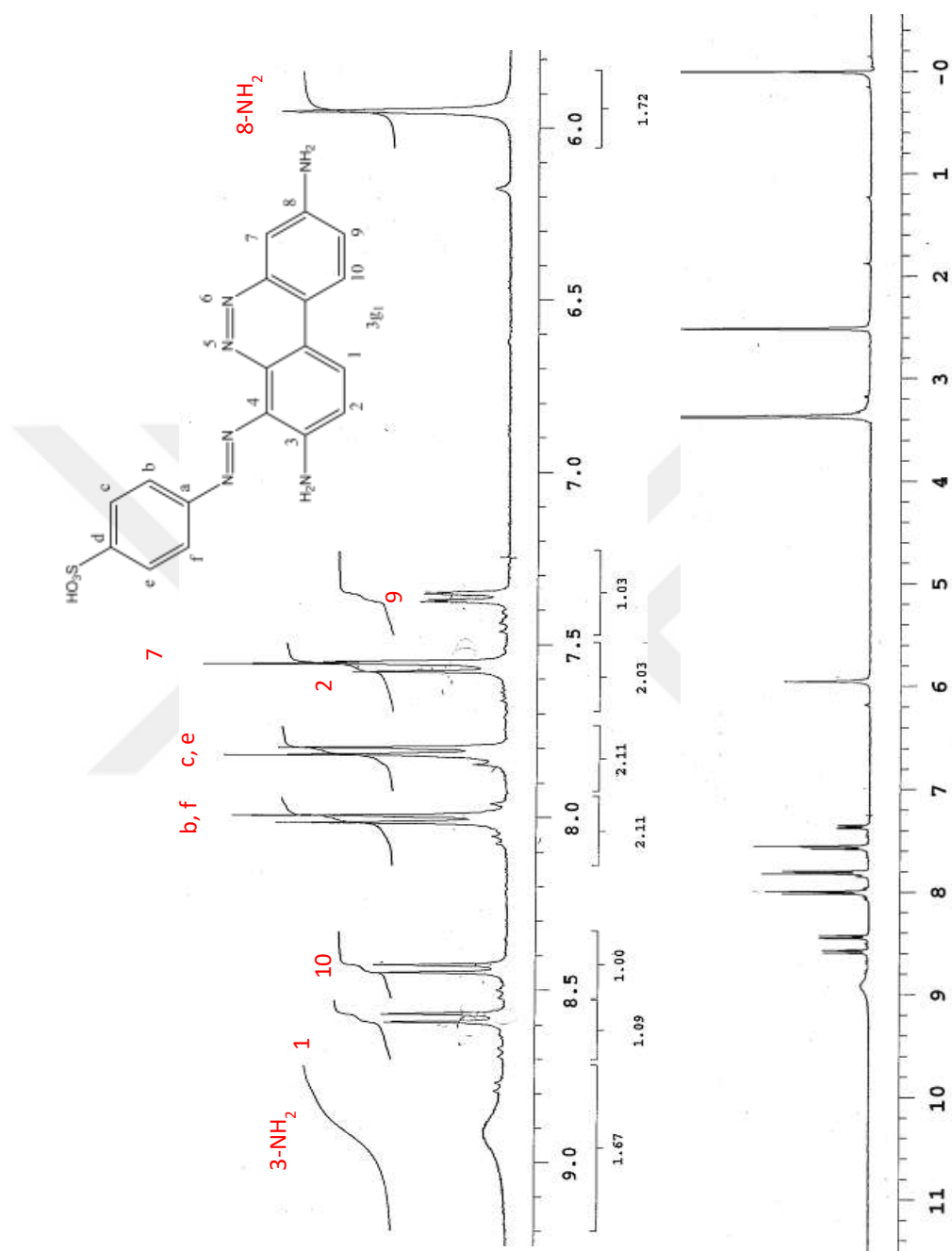
EK 40 Bileşik (4f) C¹³-NMR spektrumu (DMSO_{d6})



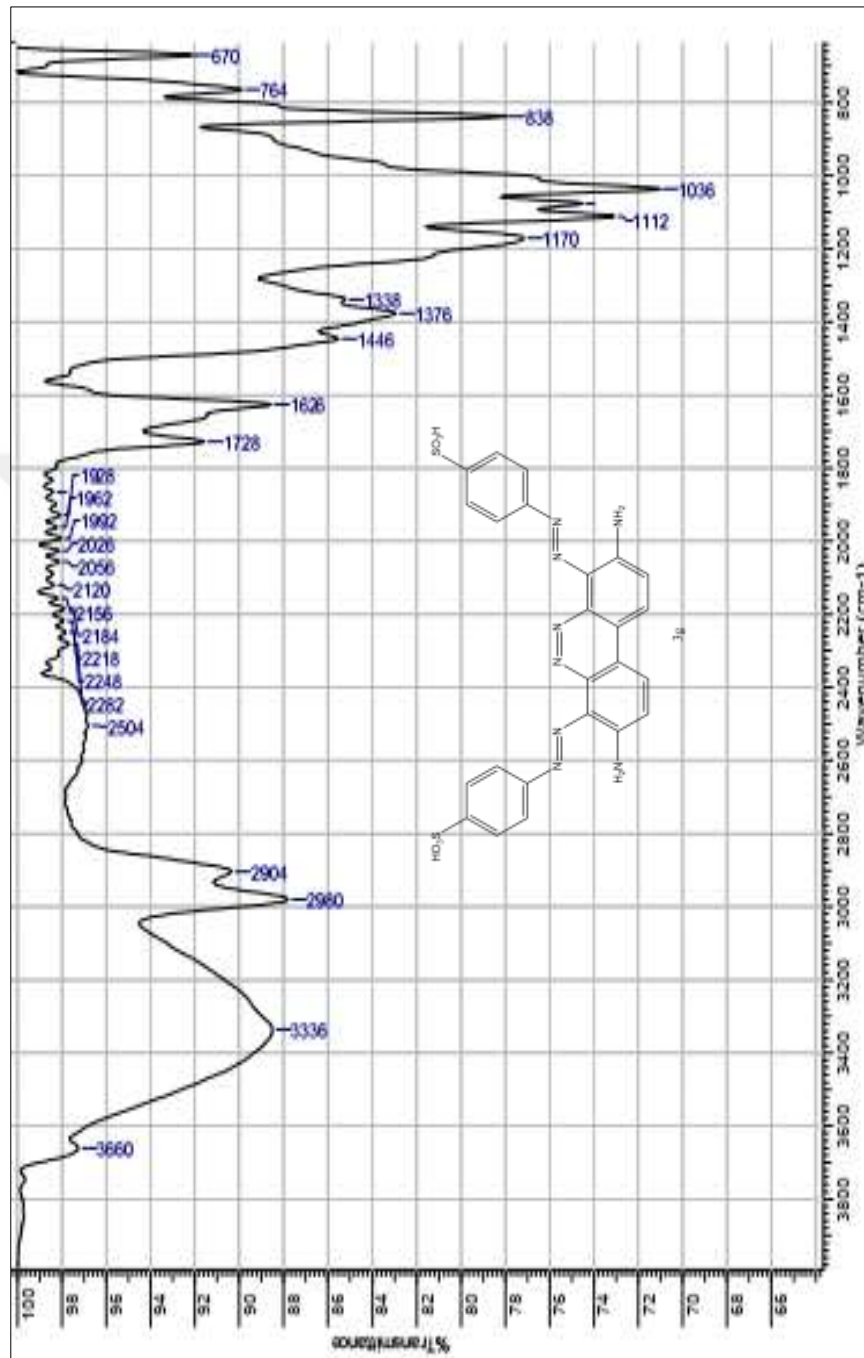
EK 41 Bileşik (3g₁) FT-IR Spektrumu



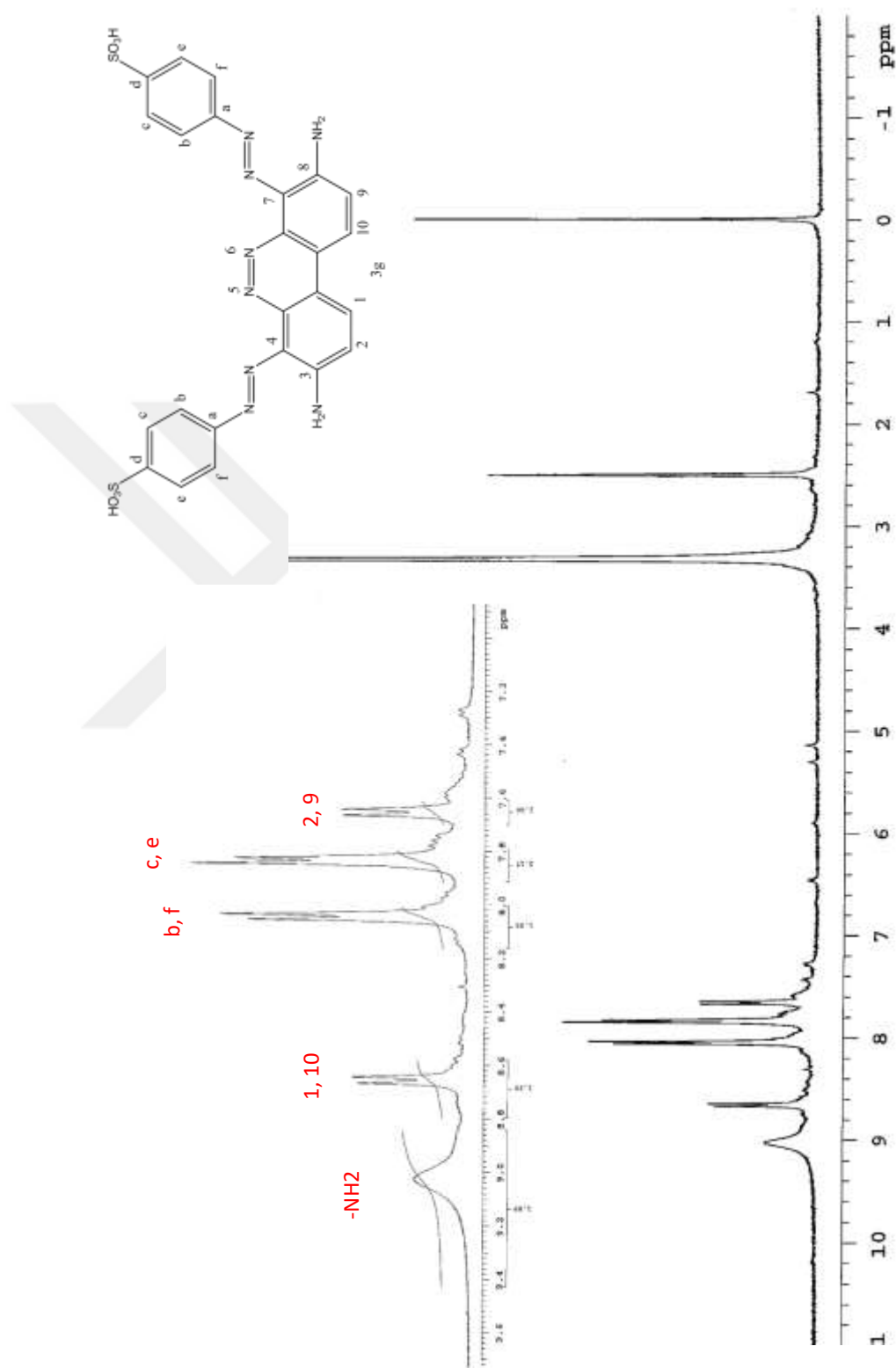
EK 42 Bileşik (3g₁) ¹H-NMR Spektrumu (DMSO_{d6})



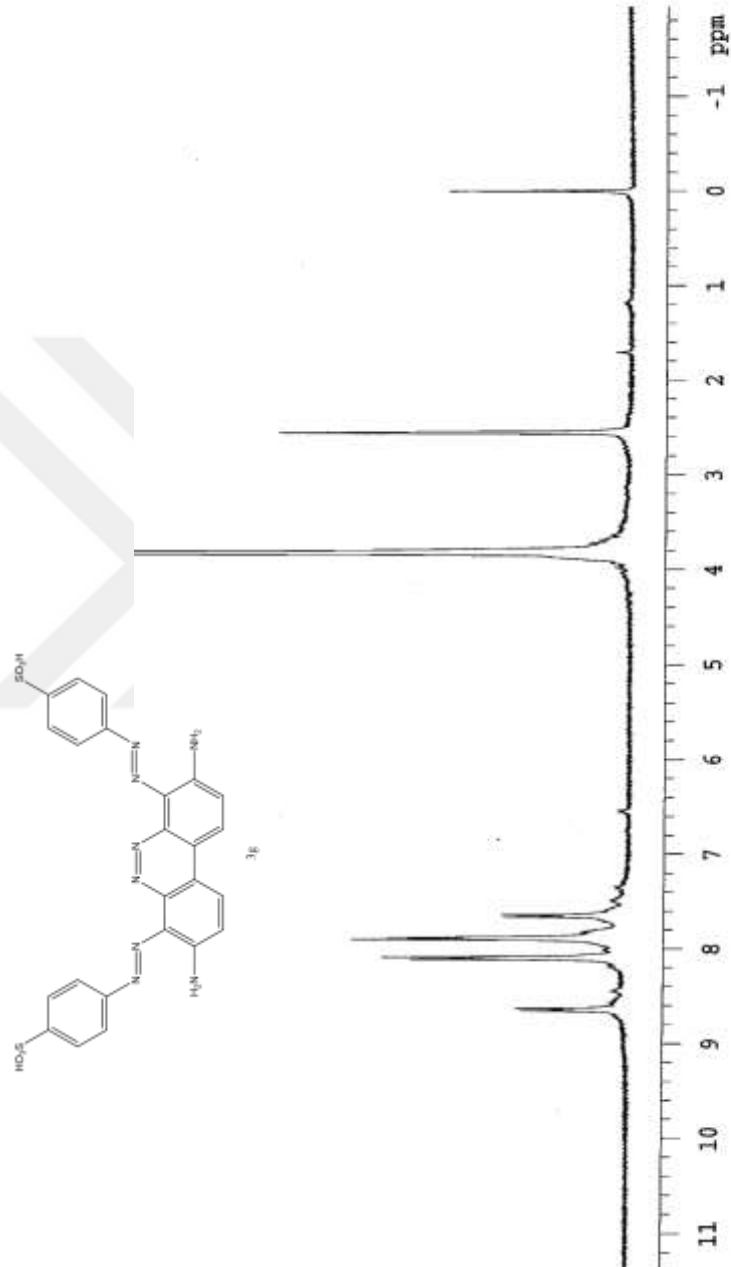
EK 43 Bileşik (3g) FT-IR spektrumu



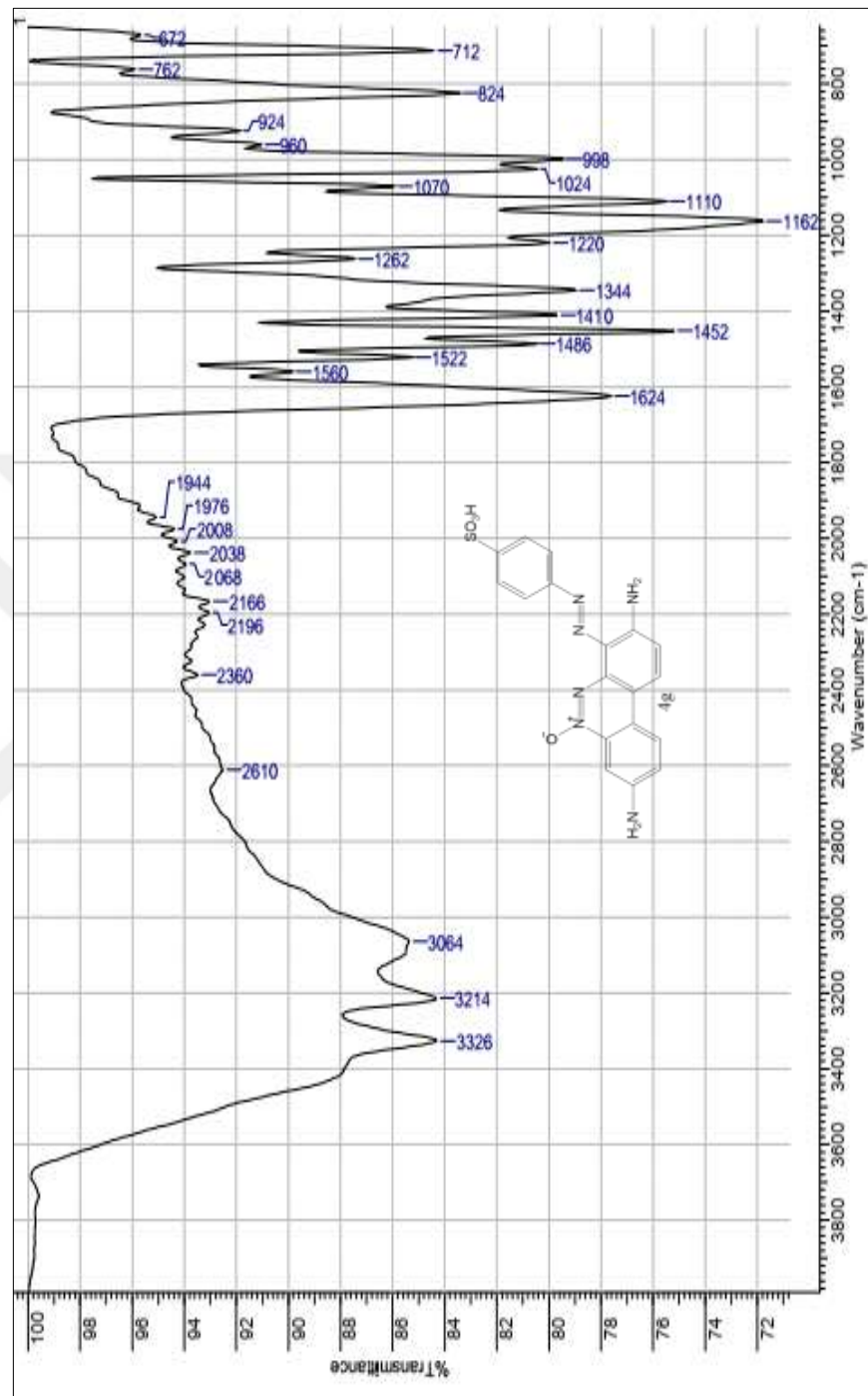
EK 44 Bileşik (3g) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})



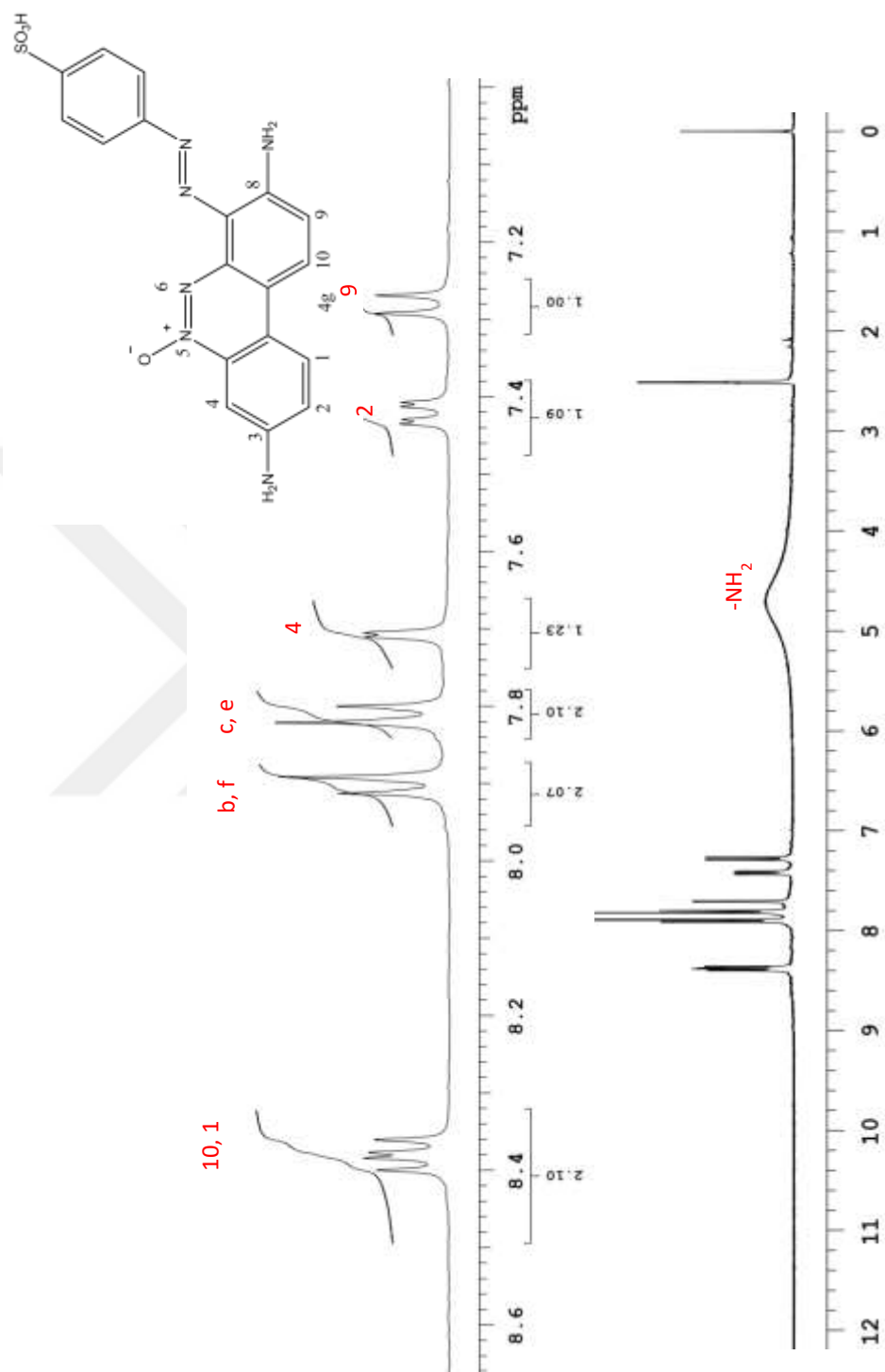
EK 45 Bileşik (3g) ^1H -NMR Spektrumu (D_2O).



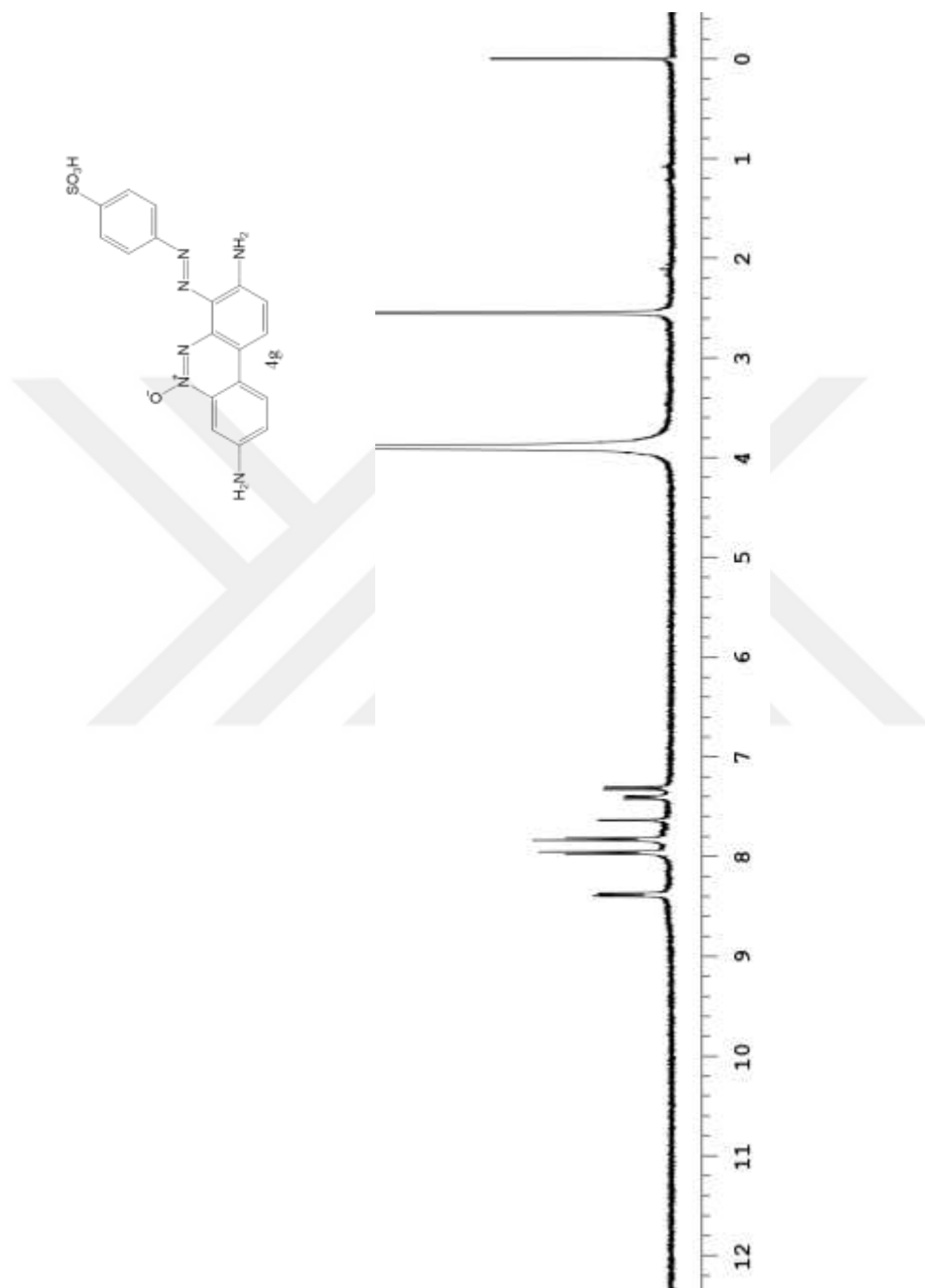
EK 46 Bileşik (4g) FT-IR spektrumu



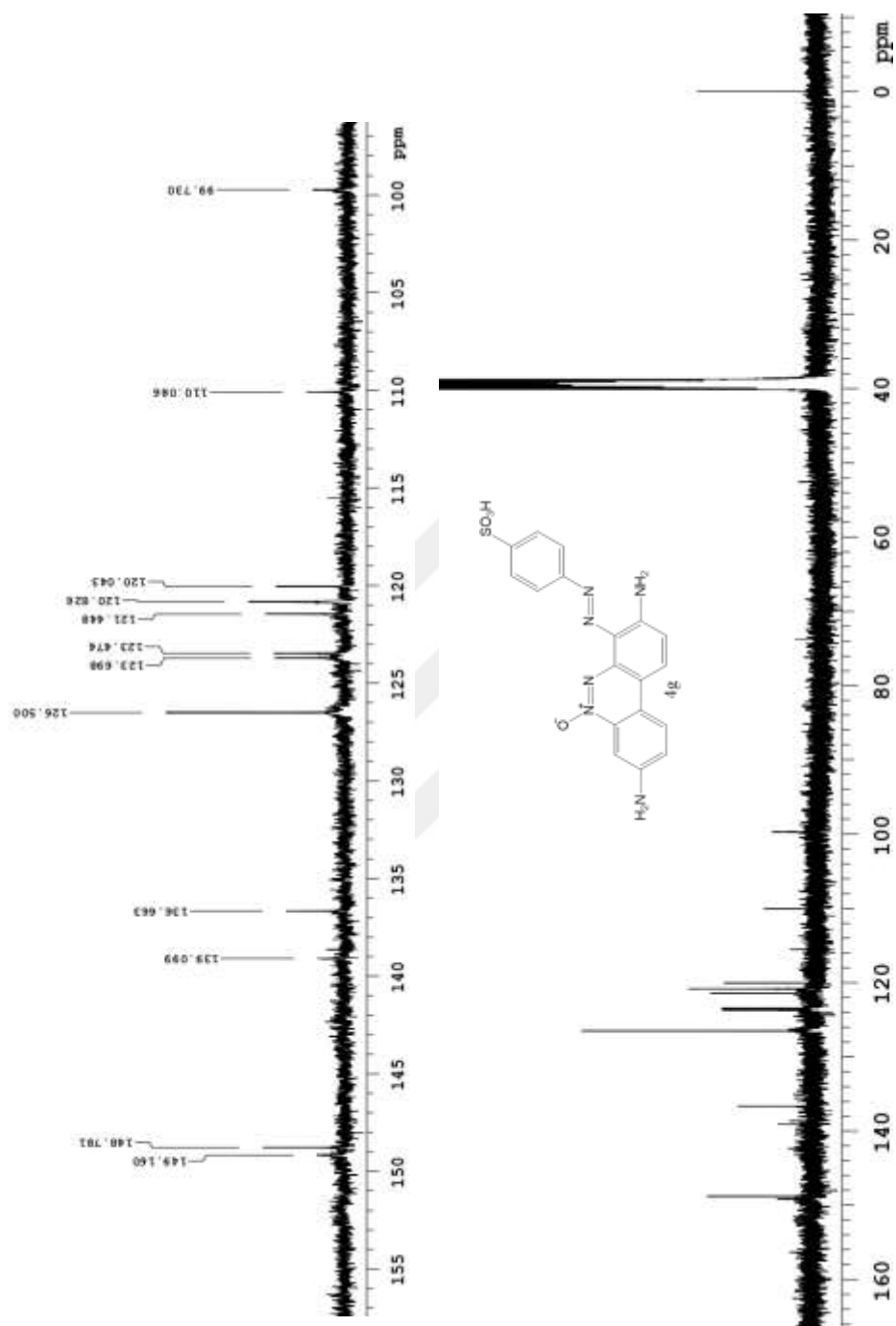
EK 47 Bileşik (4g) ^1H -NMR Spektrumu. (DMSO_{d6})



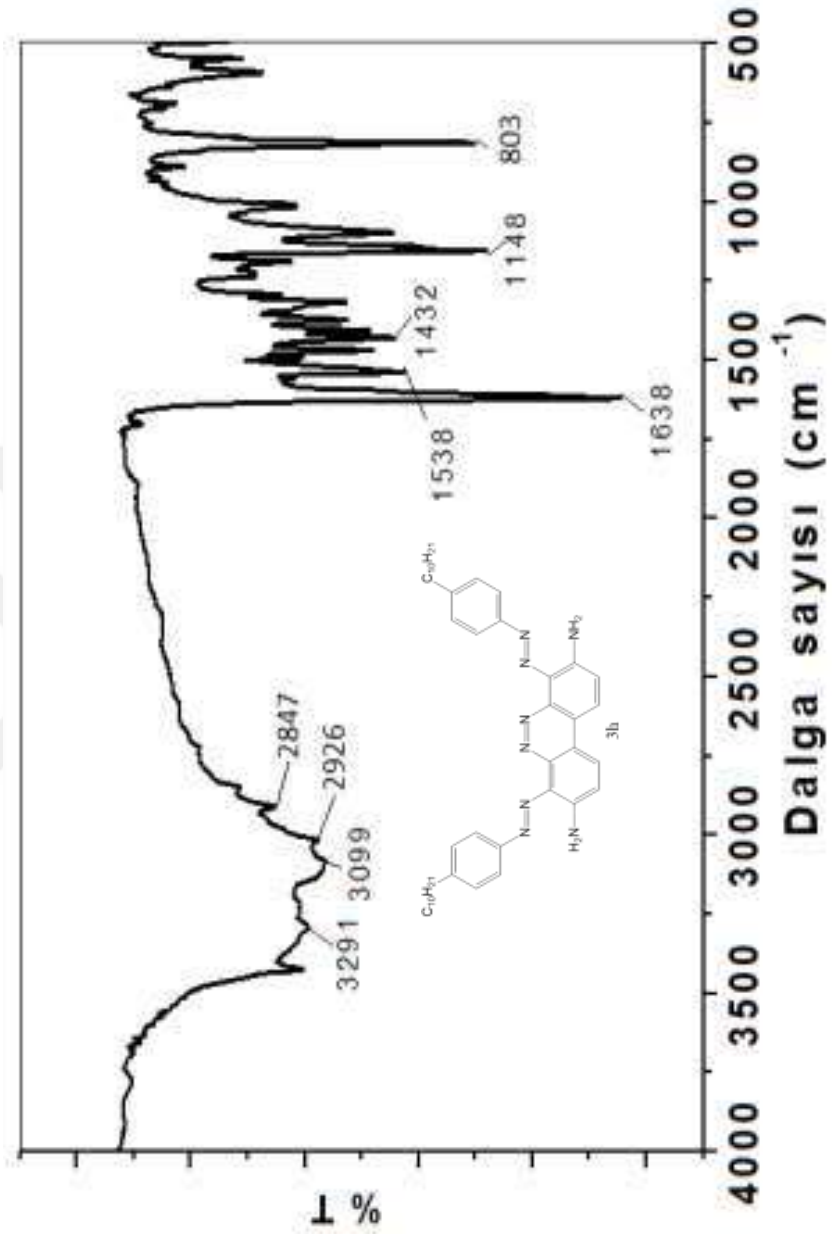
EK 48 Bileşik (4g) H-NMR spektrumu. (D₂O)



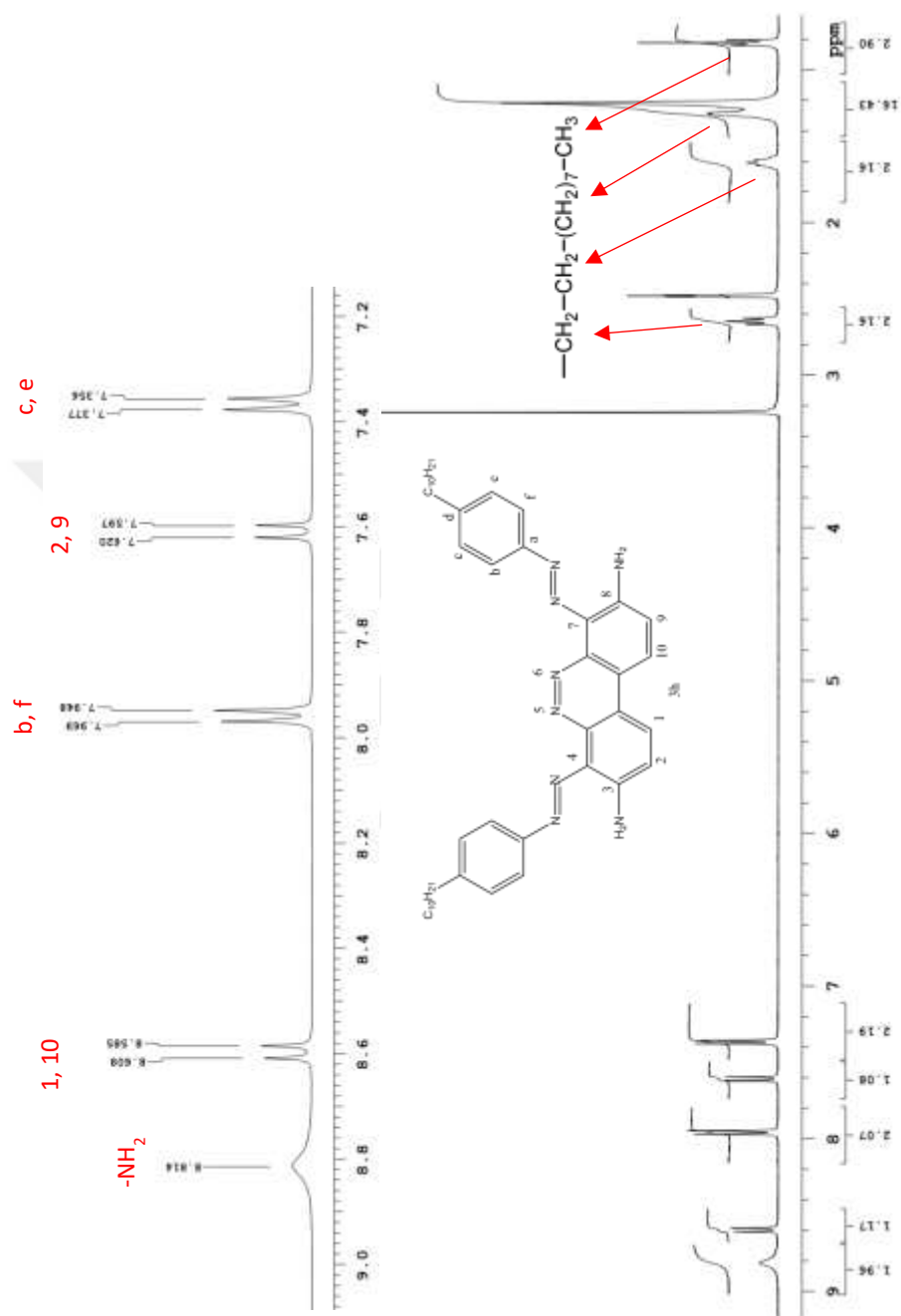
EK 49 Bileşik (4g) C¹³-NMR spektrumu. (DMSO_{d6})



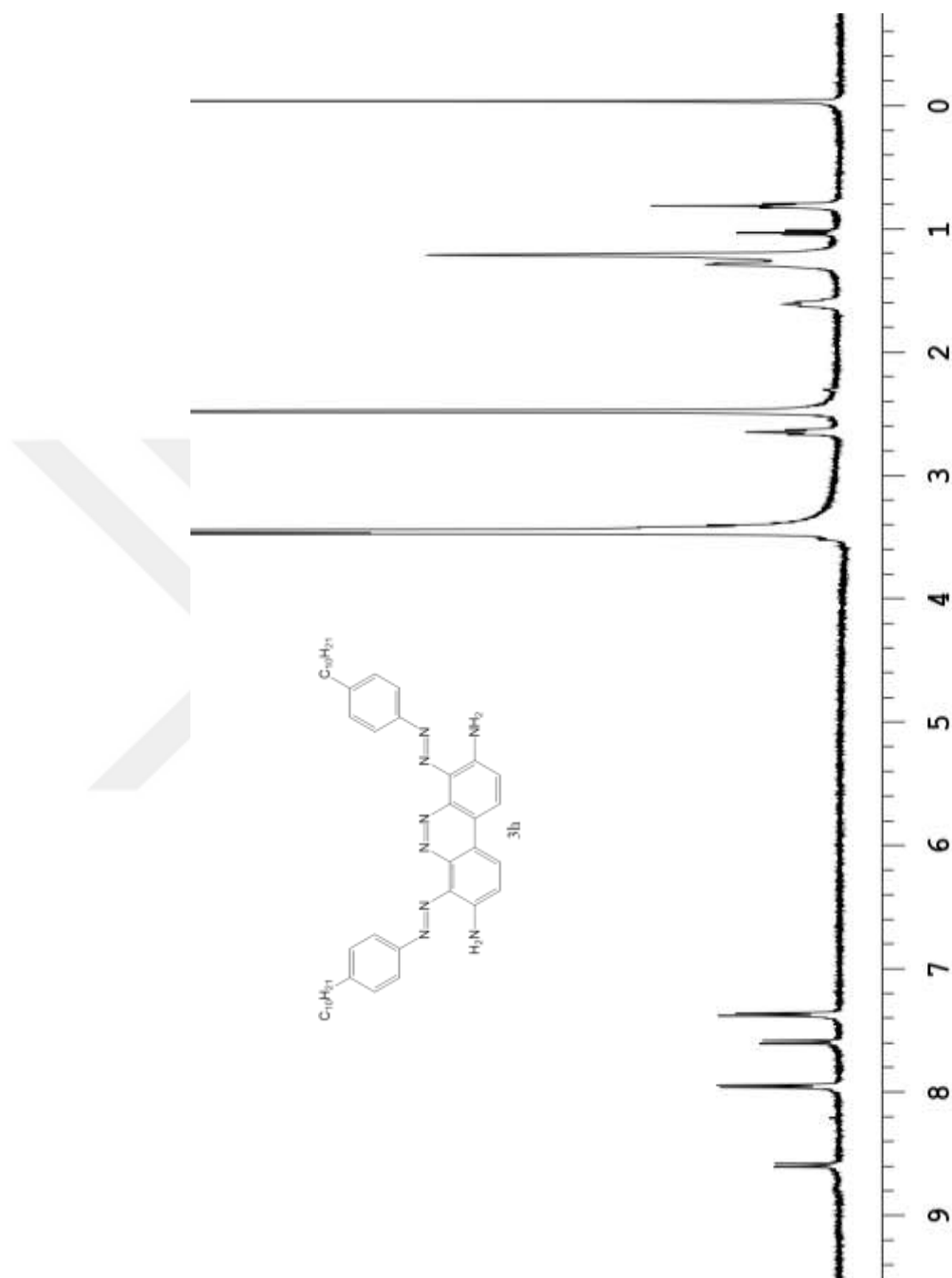
EK 50 Bileşik (3h) FT-IR spektrumu



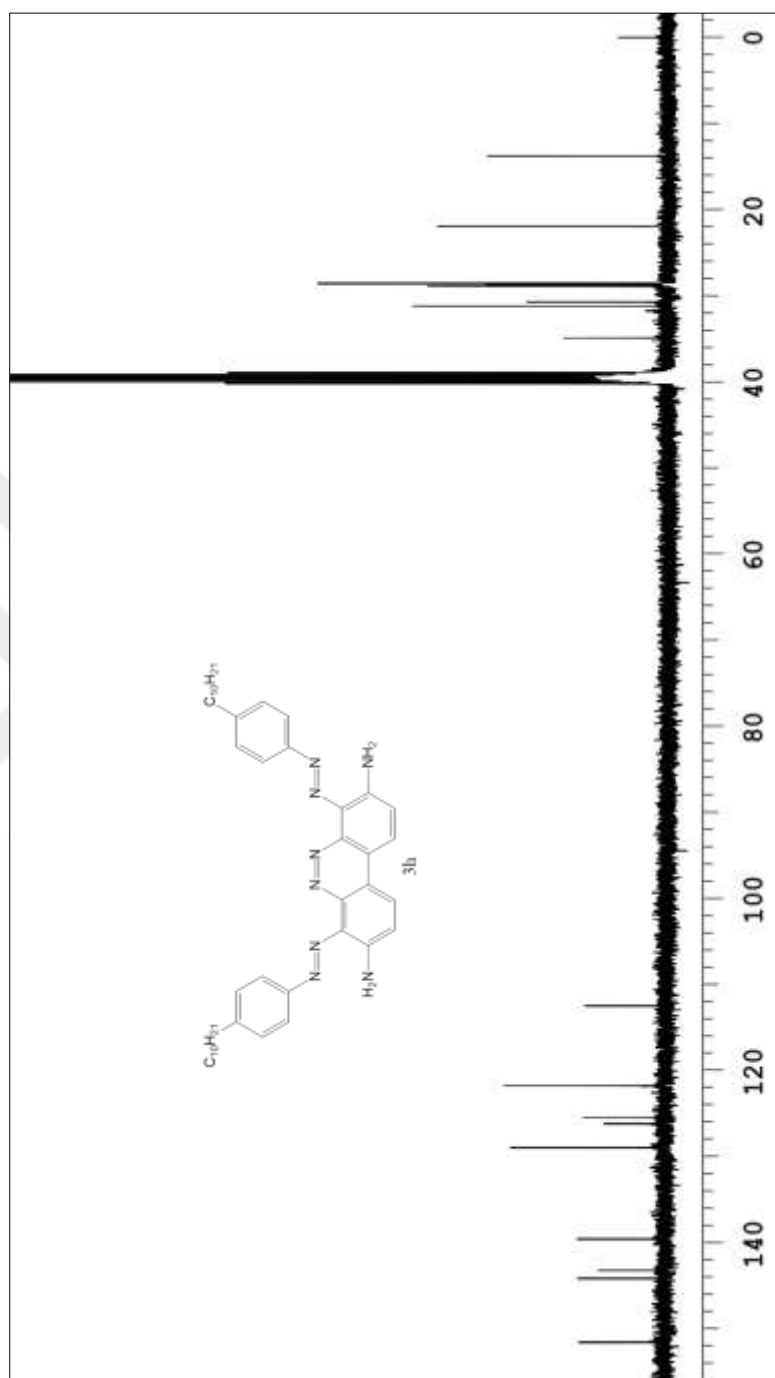
EK 51 Bileşik (3h) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})



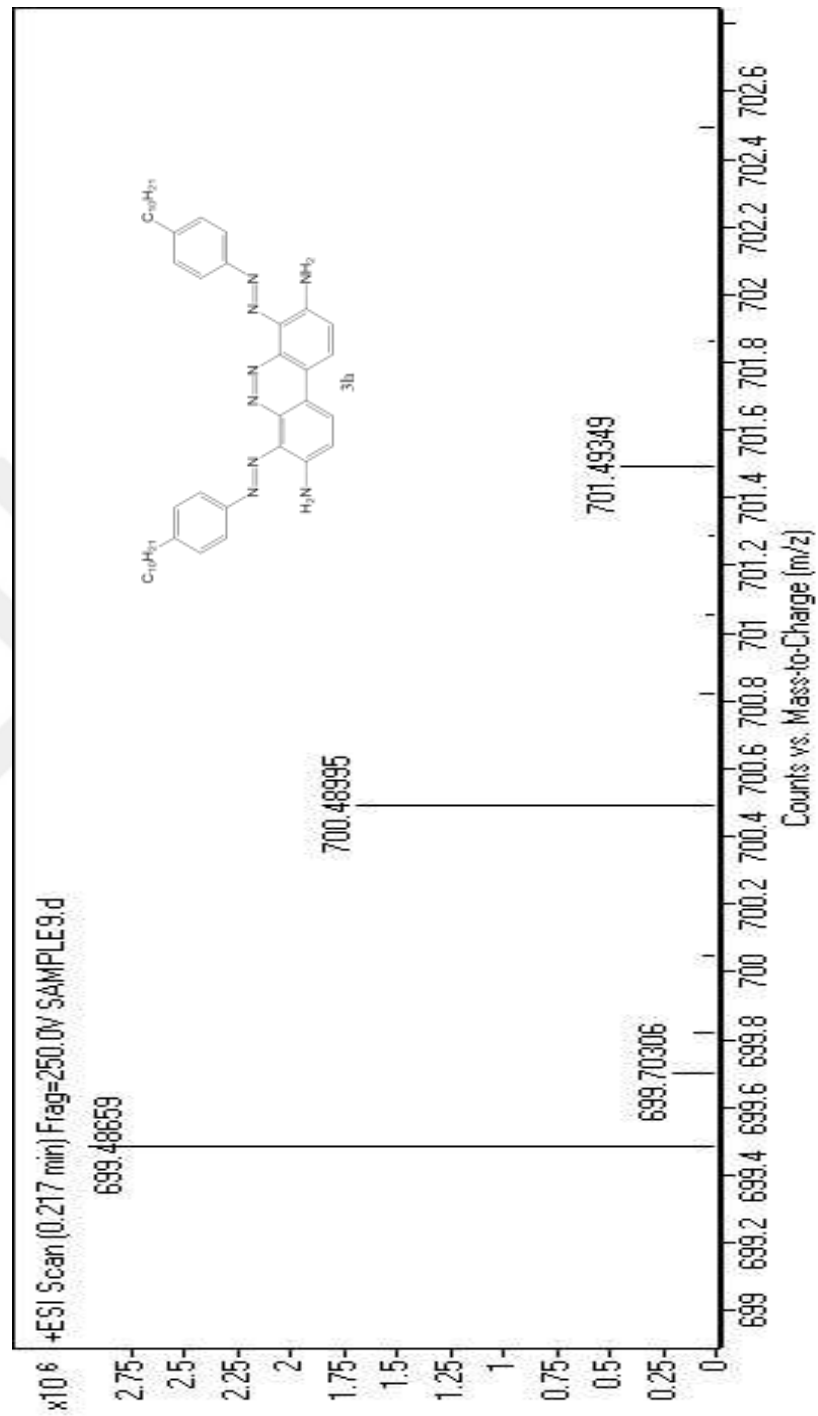
EK 52 Bileşik (3h) ^1H -NMR Spektrumu (D₂O)



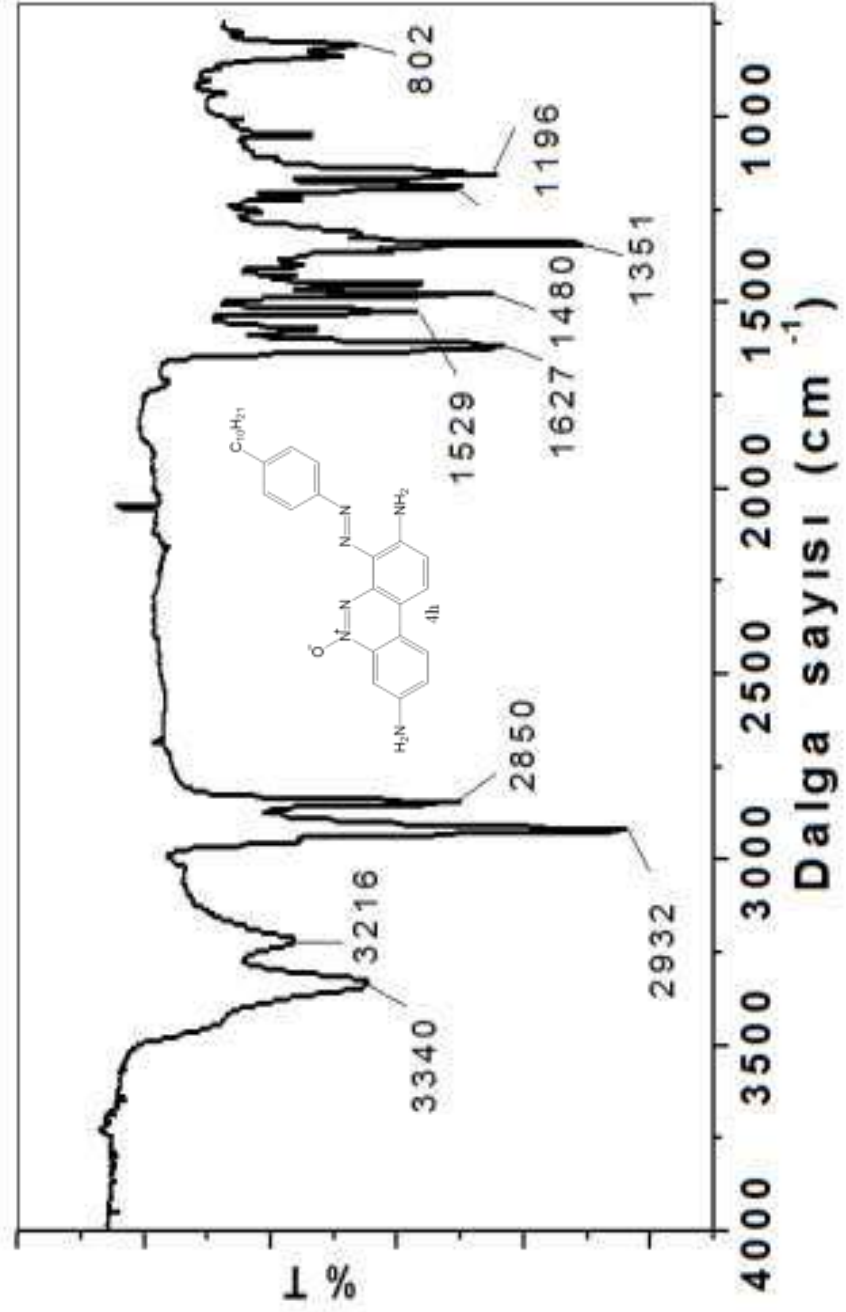
EK 53 Bileşik (3h) C^{13} -NMR spektrumu(DMSO_{d6})



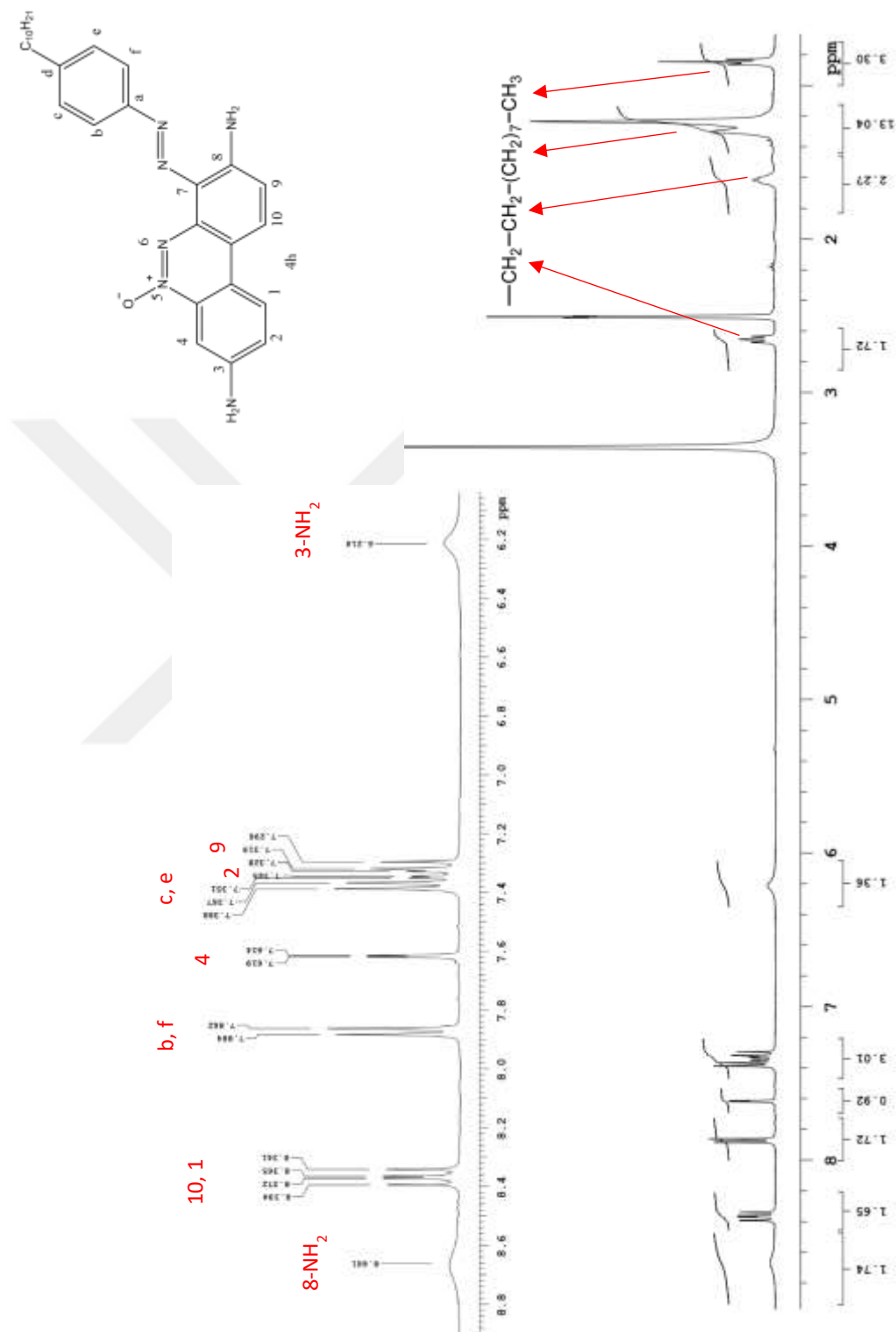
EK 54 Bileşik (3h) HR-MS spektrumu



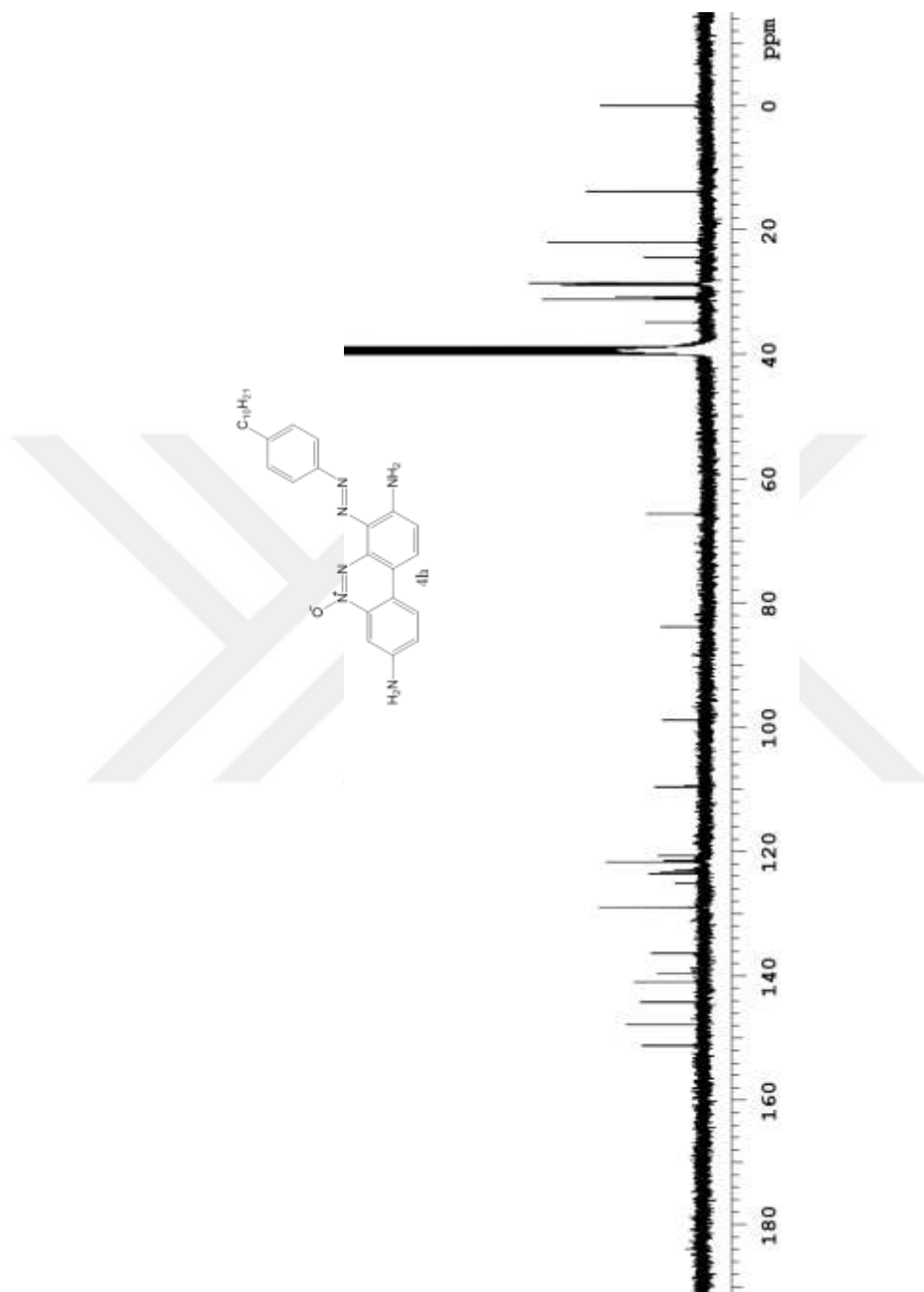
EK 55 Bileşik (4h) FT-IR spektrumu



EK 56 Bileşik (4h) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO_{d6})



EK 57 Bileşik (4h) C¹³-NMR spektrumu (DMSO_{d6})



EK 58 Bileşik (4h) HR-MS spektrumu

