



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

**BAZI FENOLİK BİLEŞİKLERDEN YENİ AZO
BOYARMADDELERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Ömer KAYIR

Çorum - 2024

**BAZI FENOLİK BİLEŞİKLERDEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE BOYAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ömer KAYIR

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

TEZ DANIŐMANI

Prof. Dr. Sevil ÖZKINALI

Çorum 2024

Ömer KAYIR tarafından hazırlanan “BAZI FENOLİK BİLEŞİKLERDEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 24/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mahmut GÜR
Başkan

Prof. Dr. Sevil ÖZKINALI
Danışman

Prof. Dr. Nesrin ŞENER
Üye

Prof. Dr. Kadir EROL
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Şenol YAVUZ
Üye

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Ömer KAYIR'ın Kimya Ana Bilim Dalında Doktora derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Osman ÇUBUK
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

(İmza)

Ömer KAYIR



**BAZI FENOLİK BİLEŞİKLERDEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ömer KAYIR

ORCID: 0000-0002-4091-9033

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Doktora Tezi

2024

ÖZET

Bu çalışmada, kenetleme yöntemiyle antioksidan, antifungal, antiviral ve antikanser gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olan gallik asit, protokatekuik asit ve vanilik asit fenolik bileşiklerinden çevreyle uyumlu yeni azo boyarmadde ligandlarının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ardından, bu azo boyarmadde ligandlarından, savunma sanayisi başta olmak üzere tekstil endüstrisinde yüksek haslık dereceleriyle önem taşıyan metal komplekslerinin sentezlenmesi ve boyama özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Azo boyarmadde ligandlarının sentezinde 4-nitroanilin ve 4-aminofenol kullanılmıştır. Elde edilen 6 farklı azo boyarmaddesinin, geçiş metallerinin sülfat tuzları (MnII, FeII, NiII, CuII, ZnII) ile reaksiyonu sonucunda 30 yeni metal kompleks boyarmaddesi sentezlenmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerin karakterizasyonları, elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-VIS, kütle spektrometrisi (MS) yöntemleri ile gerçekleştirilmiş olup, termal özellikleri ise TGA/DTG analizi ile belirlenmiştir. UV-VIS ölçümleri, dimetilformamid (DMF-polar aprotik), metanol (polar protik), pH:2 metanol ve pH:12 metanol olmak üzere 4 farklı çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. NMR ve UV-VIS verilerine göre, sentezlenen boyarmaddelerde azo-hidrazon tautomer yapılarının varlığı gözlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerin yapısal karakterizasyonları UV-VIS, FT-IR, MS spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz, TGA/DTG sonuçlarına göre belirlenmiş olup, metal ile azo boyarmaddesinin koordinasyonunun 1:2 (Metal:Ligand) oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen 36 adet boyarmadde bileşikleri ile uygun koşullar altında 1:15 flote oranı kullanılarak yün ve polyester kumaşların renklendirilmesi sağlanmıştır. Boyanmış kumaşların renk kodları "Farben Atlas" skalasına göre belirlenmiştir.

Renklendirilmiş yün ve polyester kumaşların yıkama haslıklarını belirlemek amacıyla *TS EN ISO 105-C09* standart yöntemi, sürtme haslıkları için *TS EN ISO 105-X12* yöntemi ve ışık haslığı için *gün ışığı* yöntemi kullanılarak yapılmış olup, sonuçlar lekeleme gri skala (yıkama ve sürtme haslıkları), solma gri skala (yıkama ve gün ışığı haslıkları) ve standart mavi yün referans kumaşlar (Gün ışığı haslıkları) ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, metal kompleks boyarmaddelerle renklendirilmiş yün ve polyester kumaşların haslık özelliklerinin, ligand boyarmaddelerle boyanmış kumaşlara kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kavramlar: azo boyarmaddeler, metal kompleksler, gallik asit, protokatekuik asit, vanilik asit

Bilim Kodu: 20114, 20103

SYNTHESIS OF NEW AZO DYES AND METAL COMPLEXES FROM SOME PHENOLIC COMPOUNDS, INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC AND DYEING PROPERTIES

Ömer KAYIR

ORCID: 0000-0002-4091-9033

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Doctor of Philosophy Thesis

2024

ABSTRACT

In this study, it was aimed to synthesise new environmentally compatible azo dyestuff ligands from phenolic compounds such as gallic acid, protocatechuic acid and vanillic acid which have various biological activities such as antioxidant, antifungal, antiviral and anticancer by chelating method. Then, it was aimed to synthesise metal complexes from these azo dyestuff ligands, which are important in the textile industry, especially in the defence industry, with their high fastness and to determine their dyeing properties.

4-nitroaniline and 4-aminophenol were used in the synthesis of azo dyes ligands. As a result of the reaction of 6 different azo dyes with sulfate salts of transition metals (MnII, FeII, NiII, CuII, ZnII), 30 new metal complex dyes were synthesised. The synthesised dyestuffs were characterised by elemental analysis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-VIS, mass spectrometry (MS) and their thermal properties were determined by TGA/DTG analysis. UV-VIS measurements were carried out in 4 different solvents: dimethylformamide (DMF-polar aprotic), methanol (polar protic), pH:2 methanol and pH:12 methanol. According to NMR and UV-VIS data, the presence of azo-hydrazone tautomer structures of the synthesised dyes was observed. The structural characterisations of the synthesised metal complexes were determined according to UV-VIS, FT-IR, MS spectroscopic methods and elemental analysis, TGA/DTG results and it was determined that the coordination of the azo dyestuff with the metal has a ratio of 1:2 (Metal:Ligand).

Wool and polyester fabrics were coloured with 36 synthesised dyestuff compounds under suitable conditions by using 1:15 flotte ratio. The colour codes of the dyed fabrics were determined according to the 'Farben Atlas' scale.

In order to determine the washing fastness of the dyed wool and polyester fabrics, TS EN ISO 105-C09 standard method, TS EN ISO 105-X12 method for rubbing fastness and daylight method for light fastness were used and the results were evaluated by comparing with staining grey scale (washing and rubbing fastness), fading grey scale (washing and daylight fastness) and standard blue wool reference fabrics (daylight fastness). According to the results obtained, it was determined that the fastness properties of wool and polyester fabrics coloured with metal complex dyes were higher than those of fabrics dyed with ligand dyes.

Key Terms: azo dyes, metal complexes, gallic acid, protocatechuic acid, vanilic acid

Science Code: 20114, 20103

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresi boyunca, tecrübe ve bilgileriyle yol gösterip, ilgi ve emeğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sevil ÖZKINALI'ya;

Eğitim hayatım boyunca gelişmemde ve öğrenmemde katkısı bulunan tüm öğretmen ve hocalarıma;

Tez çalışmalarım sırasında katkı sağlayan, Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTUAM)'nin yöneticileri ve öğretim elemanlarına;

Bugünlere gelmemde çok büyük emeklere sahip olan, maddi-manevi hiçbir konuda desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan babam Ahmet KAYIR, annem Şükriye KAYIR, kardeşim Esra KAYIR'a;

Her zaman bana destek olan, çalışmalarım sırasında çokça fedakarlık ve sabır gösteren sevgili eşim Melek KAYIR'a ve canım kızım Ebrar KAYIR'a, çok teşekkür ederim.

FEF19004.22.003 (MİTEK) no'lu proje kapsamında tez çalışmalarım süresince ihtiyaç duyulan sarf malzemelerin alınması ve gerekli analizlerin yapılması için sağlamış oldukları imkânlardan dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimine teşekkür ederim.

Ömer KAYIR



Bu tez, MİTEK (Makina ve İmalat Teknolojileri) kapsamında FEF19004.22.003 (MİTEK) numaralı proje ile Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxv
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	7
1.1.1. Kimyasal yapılarına göre (Kromofor yapısı ve renk indeksi (CI)) sınıflandırma.....	8
1.1.2. Endüstriyel uygulama kategorilerine göre sınıflandırma.....	10
1.2 Azo Boyarmaddelerin İzomerizasyonu.....	13
1.3. Azo Grubu İçeren Yapıların Tautomerizm Özellikleri.....	14
1.4. Metal Kompleks Azo Boyarmaddeleri.....	16
1.5. Azo Boyarmaddelerinin Sentezi.....	17
1.6. Azo Boyarmaddelerin Sentezinde Çevre İle Uyumlu Fenolik Bileşiklerin Önemi.....	19
1.7. Azo Boyarmaddelerin Kullanım Alanları.....	21
1.8. Literatürden İlgili Çalışmalar Hakkında Örnekler.....	22
1.9. Azo Boyarmaddeler ve Metal Komplekslerinin Spektroskopik İncelemesi; Örnek Çalışmalar.....	28

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Yer Alan Kimyasal Maddeler.....	33
--	----

2.2. Kullanılan Cihazlar.....	33
2.3. Azo Boyarmadde Ligandlarının Sentezi.....	34
2.3.1. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) azo boyarmadde ligandının sentezi	35
2.3.2 (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) azo boyarmadde ligandının sentezi	36
2.3.3. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) azo boyarmadde ligandının sentezi	36
2.3.4 (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) azo boyarmadde ligandının sentezi	37
2.3.5. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (V) azo boyarmadde ligandının sentezi	38
2.3.6. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) azo boyarmadde ligandının sentezi	38
2.4. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddelerin Sentezi.....	39
2.4.1. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) sentezi.....	39
2.4.2. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) Metal Komplekslerinin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) Sentezi	40
2.4.3. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) Metal Komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) Sentezi.....	41
2.4.4. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) Metal Komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) Sentezi.....	42
2.4.5. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (V) Metal Komplekslerinin (VA-VB-VC-VD-VE) Sentezi	43
2.4.6. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) Metal Komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) Sentezi.....	44
2.5. Renklendirme Uygulamaları.....	45
2.6. Haslık Analizleri.....	46
2.6.1. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini	46
2.6.2. Işığa Karşı Renk Haslığı Tayini	46

2.6.3. Sürtmeye karşı renk haslığı tayini.....	47
--	----

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Elementel Analiz Sonuçları ve Değerlendirmeleri.....	48
3.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopi Çalışmaları ve Değerlendirilmesi.....	49
3.2.1. Gallik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (I-II) ve onların metal komplekslerinin (IAE-IIAE) FT-IR bulguları	49
3.2.2. Protokatekuik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (III-IV) ve onların metal komplekslerinin (IIIAE-IVAE) FT-IR bulguları	53
3.2.3. Vanilik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (V-VI) ve onların metal komplekslerinin (VAE-VIAE) FT-IR bulguları	57
3.3. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Çalışma Bulguları ve Değerlendirmeleri	60
3.3.1. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) ve metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) UV-VIS bulguları	61
3.3.2. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIB-IIC-IIID-IIIE) UV-VIS bulguları	64
3.3.3. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) UV-VIS bulguları.....	66
3.3.4. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) UV-VIS bulguları.....	69
3.3.5. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (V) ve metal komplekslerinin (VA-VB-VC-VD-VE) UV-VIS bulguları.....	72
3.3.6. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ve Metal Komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) UV-VIS bulguları	76
3.4. NMR Bulguları	79
3.4.1. ¹ H-NMR Bulguları	79
3.4.2. ¹³ C-NMR Bulguları	88
3.5. Kütle Spektroskopisi Çalışma Bulguları ve Değerlendirmeleri.....	94
3.5.1. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) ve metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) kütle çalışmaları	94

3.5.2. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) kütle çalışmaları.....	98
3.5.3. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) kütle çalışmaları.....	102
3.5.4. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) kütle çalışmaları.....	106
3.5.5. (E)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (V) ve metal komplekslerinin (VA-VB-VC-VD-VE) kütle çalışmaları.....	110
3.5.6. (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) kütle çalışmaları.....	114
3.6. Metal Komplekslerin Termal Analiz Çalışması Bulguları	118
3.6.1. Ligand (I)'e ait metal komplekslerin (IA-IB-IC-ID-IE) TGA/DTG bulguları.....	118
3.6.2. Ligand (II)'ye ait metal komplekslerin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) TGA/DTG bulguları.....	122
3.6.3. Ligand (III)'e ait metal komplekslerin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) TGA/DTG bulguları	125
3.6.4. Ligand (IV)'ye ait metal komplekslerin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) TGA/DTG bulguları	128
3.6.5. Ligand (V)'e ait metal komplekslerin (VA-VB-VC-VD-VE) TGA/DTG bulguları.....	131
3.6.6. Ligand (VI)'ye ait metal komplekslerin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) TGA/DTG bulguları	134
3.7. Kumaşların Boyama Uygulaması ve Değerlendirmeleri	137
3.8. Renklendirilmiş Kumaşların Yıkama Haslığı Çalışmaları ve Değerlendirmeleri	141
3.8.1. Renklendirilmiş yün kumaşların yıkama haslığı bulguları	141
3.8.2. Renklendirilmiş polyester kumaşların yıkama haslığı bulguları.....	147
3.9. Renklendirilmiş Kumaşların Işık Haslığı Bulguları ve Değerlendirmeleri	153
3.10. Sürtme Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	155
SONUÇ VE ÖNERİLER	163
KAYNAKÇA	165
EKLER	178

TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 3.1. Sentezlenen azo boyarmadde ligandlarının elementel analiz sonuçları.....	48
Tablo 3.2. I ve II nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları	48
Tablo 3.3. III ve IV nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları	49
Tablo 3.4. V ve VI nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları	49
Tablo 3.5. Ligand (I) ve metal komplekslerinin (IA-IE) FTIR Spektrum verileri.....	52
Tablo 3.6. Ligand (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIIE) FTIR Spektrum verileri	53
Tablo 3.7. Ligand (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) FTIR Spektrum verileri	55
Tablo 3.8. Ligand (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) FTIR Spektrum verileri.....	56
Tablo 3.9. Ligand (V) ve metal komplekslerinin (VA-VE) FTIR Spektrum verileri.....	59
Tablo 3.10. Ligand (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) FTIR Spektrum verileri	60
Tablo 3.11. Ligand I ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı ..	61
Tablo 3.12. Ligand II ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri	64
Tablo 3.13. Ligand III ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri	67
Tablo 3.14. Ligand IV ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri	70
Tablo 3.15. Ligand IV ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri	73
Tablo 3.16. Ligand VI ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri	76
Tablo 3.17. IA-IE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler	121
Tablo 3.18. IIA-IIIE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler	124

Tablo 3.19. IIIA-IIIIE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler.....	127
Tablo 3.20. IVA-IVE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler	130
Tablo 3.21. VA-VE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler	133
Tablo 3.22. VIA-VIE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler	136
Tablo 3.23. Boyanmış yün ve polyester kumaşların renk kodları	140
Tablo 3.24. Gallik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	142
Tablo 3.25. Protokatekuik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	144
Tablo 3.26. Vanilik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	146
Tablo 3.27. Gallik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	148
Tablo 3.28. Protokatekuik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	150
Tablo 3.29. Vanilik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri.....	151
Tablo 3.30. Renklendirilmiş yün ve polyester kumaşların ışık haslığı dereceleri	154
Tablo 3.31. Sentezlenmiş boyarmaddeler ile boyanmış yün ve polyester kumaşların sürtme haslık dereceleri.....	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. Gallik asitten sentezlenmiş molekül örnekleri	4
Şekil 2. Protokatekuik asit ve türevlerinin molekül yapıları.....	5
Şekil 3. Vanilik asitten sentezlenmiş molekül örnekleri	6
Şekil 1.1. Kromofor gruplarına göre tekstil boyarmaddelerinin sınıflandırılması (Rauf ve Hisaindee, 2013; Zhenwang vd., 2000)	9
Şekil 1.2. Bazı dispers boya örneklerinin kimyasal yapısı	10
Şekil 1.3. Direct Red 28 boyarmaddesinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.4. Reaktif boya ile tekstil lifleri arasındaki reaksiyon.....	11
Şekil 1.5. İndigo sınıfı küpe boyarmaddesi (İndigo Carmin IC)	12
Şekil 1.6. Asit boyarmaddeleri örneklerinden “CI acid blue 25”	12
Şekil 1.7. Kükürt boyarmadde örnekleri	13
Şekil 1.8. Azobenzen molekülünün E ve Z formları.....	14
Şekil 1.9. Trans ve Cis konjuge formlar.....	14
Şekil 1.10. Azo/Hidrazon tautomerizm formu örneği	15
Şekil 1.11. Azofenol boyarmaddesi.....	15
Şekil 1.12. Amonyum-Azonyum tautomerizm örneği.....	16
Şekil 1.13. Azofenol-kinon/hidrazon tautomerizm örneği.....	16
Şekil 1.14. Metal kompleks azo boyarmadde örneği (Kılıncarslan vd., 2007).....	17
Şekil 1.15. Diazonyum tuzu ve kenetleme reaksiyonu mekanizması (Benkhaya vd., 2020)...	18
Şekil 1.16. Anilin reaktifinin diazolanması reaksiyonu	18
Şekil 1.17. Diazonyum tuzu ile kenetleme reaksiyonu	19
Şekil 1.18. Gallik asidin kimyasal yapısı	20
Şekil 1.19. Protokatekuik asidin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 1.20. Vanilik asidin kimyasal yapısı.....	21

Şekil 1.21. Azo boyarmaddelerin biyolojik özellikleri	22
Şekil 1.22. Masoud ve arkadaşları (2012) tarafından sentezlenen moleküller.....	23
Şekil 1.23. Masoud ve arkadaşları (2014) tarafından sentezlenen moleküller.....	24
Şekil 1.24. Shama ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller	24
Şekil 1.25. Fahad ve arkadaşları (2018) tarafından sentezlenen moleküller	25
Şekil 1.26. Wijdan ve arkadaşları tarafından sentezlenen azo moleküller	25
Şekil 1.27. Sujamol ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller.....	26
Şekil 1.28. Nurmyradova ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen moleküller	27
Şekil 1.29. Bellam ve arkadaşları (2019) tarafından sentezlenen moleküller.....	27
Şekil 1.30. Demir ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen moleküller	28
Şekil 1.31. Demir ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen molekülün ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 1.32. Bawa & Alzaraide (2014) tarafından sentezlenen moleküllerin tautomerik yapıları	29
Şekil 1.33. Bawa & Alzaraide (2014) tarafından sentezlenen molekülün ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 1.34. Gup ve ark. tarafından sentezlenen ligand (a) ve metal komplekslerinin (b,c,d,e) absorpsiyon spektrumları.....	30
Şekil 1.35. Ligand ve Co(III), Ni(II) and Cu(II) metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları .	31
Şekil 1.36. Fıstık kabuğu özütü azo ligandı ve metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları	31
Şekil 1.37. Cd ve Co kompleks yapılarının kütle spektrumları.....	32
Şekil 2.1. Azo boyarmadde ligandlarının sentez şeması	35
Şekil 2.2. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) ligandından metal komplekslerin sentezi.....	40
Şekil 2.3. (<i>E</i>)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ligandından metal komplekslerin sentezi.....	41
Şekil 2.4. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) ligandından metal komplekslerin sentezi.....	42

Şekil 2.5. (<i>E</i>)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (IV) ligandından metal komplekslerin sentezi.....	43
Şekil 2.6. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) ligandından metal komplekslerin sentezi.....	44
Şekil 2.7. (<i>E</i>)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ligandından metal komplekslerin sentezi	45
Şekil 2.8. Renklendirme işlemi sırasındaki sıcaklık prosesi.....	45
Şekil 2.9. Multifiber (Referans) kumaş ve ECE deterjan	46
Şekil 2.10. Işık haslığı için hazırlanan mavi yün referans kumaşlar ve boyanmış kumaşlar...	47
Şekil 3.1. I numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 3.2. Azo boyarmadde ligandı (I) ve metal komplekslerinin (IA-IE) FT-IR spektrumu....	51
Şekil 3.3. II numaralı Azo boyarmadde ligandının (II) FT-IR spektrumu	52
Şekil 3.4. Azo boyarmadde ligandı (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIIE) FT-IR spektrumu	53
Şekil 3.5. III numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 3.6. Azo boyarmadde ligandı (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) FT-IR spektrumu	55
Şekil 3.7. IV numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 3.8. Azo boyarmadde ligandı (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) FT-IR spektrumu	56
Şekil 3.9. V numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu	58
Şekil 3.10. Azo boyarmadde ligandı (V) ve metal komplekslerinin (VA-VE) FT-IR spektrumu	58
Şekil 3.11. VI numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 3.12. Azo boyarmadde ligandı (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 3.13. I numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu	62
Şekil 3.14. IA ve IB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	62
Şekil 3.15. IC ve ID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	63

Şekil 3.16. IE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu.....	63
Şekil 3.17. IA-IE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri	63
Şekil 3.18. II numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu.....	65
Şekil 3.19. IIA ve IIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	65
Şekil 3.20. IIC ve IID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	65
Şekil 3.21. IIE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu	66
Şekil 3.22. IIA-IIE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri.....	66
Şekil 3.23. III numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu	68
Şekil 3.24. IIIA ve IIIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	68
Şekil 3.25. IIIC ve IIID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	68
Şekil 3.26. IIIE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu	69
Şekil 3.27. IIIA-IIIE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri.....	69
Şekil 3.28. IV numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu	71
Şekil 3.29. IVA ve IVB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	71
Şekil 3.30. IVC ve IVD metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	71
Şekil 3.31. IVE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu.....	72
Şekil 3.32. IVA-IVE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri	72
Şekil 3.33. V numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu.....	74
Şekil 3.34. VA ve VB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu.....	74
Şekil 3.35. VC ve VD metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu.....	75
Şekil 3.36. VE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu	75
Şekil 3.37. VA-VE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri	75
Şekil 3.38. VI numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu	77
Şekil 3.39. VIA ve VIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	77
Şekil 3.40. VIC ve VID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu	78
Şekil 3.41. VIE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu.....	78
Şekil 3.42. VIA-VIE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri	78

Şekil 3.43. Ligand I'in olası tautomer yapıları.....	79
Şekil 3.44. Ligand I ve hidrazon tautomerinin ¹ H-NMR Spektrumu	80
Şekil 3.45. Ligand II'nin olası tautomer yapıları	81
Şekil 3.46. Ligand II ve hidrazon tautomerinin ¹ H-NMR Spektrumu	82
Şekil 3.47. Ligand III'ün olası tautomer yapıları	83
Şekil 3.48. Ligand III ve hidrazon tautomerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	83
Şekil 3.49. Ligand IV'ün olası tautomer yapıları	84
Şekil 3.50. Ligand IV ve hidrazon tautomerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	85
Şekil 3.51. Ligand V'in olası tautomer yapıları	86
Şekil 3.52. Ligand V'in ¹ H-NMR Spektrumu	86
Şekil 3.53. Ligand VI'nın olası tautomer yapıları.....	87
Şekil 3.54. Ligand VI'nın ¹ H-NMR Spektrumu	88
Şekil 3.55. Ligand I ve hidrazon tautomerinin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	89
Şekil 3.56. Ligand II ve hidrazon tautomerinin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	90
Şekil 3.57. Ligand III ve hidrazon tautomerinin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	91
Şekil 3.58. Ligand IV ve hidrazon tautomerinin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	92
Şekil 3.59. Ligand V'in ¹³ C-NMR Spektrumu	93
Şekil 3.60. Ligand VI'nın ¹³ C-NMR Spektrumu	94
Şekil 3.61. I numaralı ligandın kütle spektrumu.....	95
Şekil 3.62. IA Metal kompleksin kütle spektrumu.....	96
Şekil 3.63. IB Metal kompleksin kütle spektrumu.....	96
Şekil 3.64. IC Metal kompleksin kütle spektrumu	97
Şekil 3.65. ID Metal kompleksin kütle spektrumu.....	97
Şekil 3.66. IE Metal kompleksin kütle spektrumu	98
Şekil 3.67. II numaralı Ligandın kütle spektrumu	99
Şekil 3.68. IIA Metal kompleksin kütle spektrumu	99
Şekil 3.69. IIB Metal kompleksin kütle spektrumu	100

Şekil 3.70. IIC Metal kompleksin kütle spektrumu.....	101
Şekil 3.71. IID Metal kompleksin kütle spektrumu	101
Şekil 3.72. IIE Metal kompleksin kütle spektrumu	102
Şekil 3.73. III numaralı ligandın kütle spektrumu.....	103
Şekil 3.74. IIIA Metal kompleksin kütle spektrumu.....	103
Şekil 3.75. IIIB Metal kompleksin kütle spektrumu.....	104
Şekil 3.76. IIIC Metal kompleksin kütle spektrumu	105
Şekil 3.77. IIID Metal kompleksin kütle spektrumu	105
Şekil 3.78. IIIE Metal kompleksin kütle spektrumu	106
Şekil 3.79. IV numaralı ligandın kütle spektrumu.....	107
Şekil 3.80. IVA Metal kompleksin kütle spektrumu.....	107
Şekil 3.81. IVB Metal kompleksin kütle spektrumu.....	108
Şekil 3.82. IVC Metal kompleksin kütle spektrumu	109
Şekil 3.83. IVD Metal kompleksin kütle spektrumu.....	109
Şekil 3.84. IVE Metal kompleksin kütle spektrumu	110
Şekil 3.85. V numaralı Ligandın kütle spektrumu	111
Şekil 3.86. VA Metal kompleksin kütle spektrumu	111
Şekil 3.87. VB Metal kompleksin kütle spektrumu	112
Şekil 3.88. VC Metal kompleksin kütle spektrumu.....	113
Şekil 3.89. VD Metal kompleksin kütle spektrumu	113
Şekil 3.90. VE Metal kompleksin kütle spektrumu.....	114
Şekil 3.91. VI numaralı ligandın kütle spektrumu	115
Şekil 3.92. VIA Metal kompleksin kütle spektrumu	115
Şekil 3.93. VIB Metal kompleksin kütle spektrumu	116
Şekil 3.94. VIC Metal kompleksin kütle spektrumu	117
Şekil 3.95. VID Metal kompleksin kütle spektrumu.....	117
Şekil 3.96. VIE Metal kompleksin kütle spektrumu	118

Şekil 3.97. IA ve IB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	119
Şekil 3.98. IC ve ID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	120
Şekil 3.99. IE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	120
Şekil 3.100. IIA ve IIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	122
Şekil 3.101. IIC ve IID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	123
Şekil 3.102. IIE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	123
Şekil 3.103. IIIA ve IIIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	125
Şekil 3.104. IIIC ve IIID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	126
Şekil 3.105. IIIE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	126
Şekil 3.106. IVA ve IVB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	128
Şekil 3.107. IVC ve IVD Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	129
Şekil 3.108. IVE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	129
Şekil 3.109. VA ve VB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	131
Şekil 3.110. VC ve VD Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	132
Şekil 3.111. VE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG).....	132
Şekil 3.112. VIA ve VIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	134
Şekil 3.113. VIC ve VID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	134
Şekil 3.114. VIE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)	135
Şekil 3.115. Farben Atlas Kitabından bir kesit.....	137
Şekil 3.116. Ligand I ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	138
Şekil 3.117. Ligand II ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	138
Şekil 3.118. Ligand III ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	139
Şekil 3.119. Ligand IV ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	139
Şekil 3.120. Ligand V ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	140

Şekil 3.121. Ligand VI ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar	140
Şekil 3.122. Boyanmış kumaşa refakat kumaşın dikilmiş görüntüsü.....	141
Şekil 3.123. Ligand I ve metal kompleksleriyle (IA-IE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	143
Şekil 3.124. Ligand II ve metal kompleksleriyle (IIA-IIIE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	143
Şekil 3.125. Ligand III ve metal kompleksleriyle (IIIA-IIIE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	145
Şekil 3.126. Ligand IV ve metal kompleksleriyle (IVA-IVE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	145
Şekil 3.127. Ligand V ve metal kompleksleriyle (VA-VE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	147
Şekil 3.128. Ligand VI ve metal kompleksleriyle (VIA-VIE) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	147
Şekil 3.129. Ligand I ve metal kompleksleriyle (IA-IE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	149
Şekil 3.130. Ligand II ve metal kompleksleriyle (IIA-IIIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	149
Şekil 3.131. Ligand III ve metal kompleksleriyle (IIIA-IIIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	150
Şekil 3.132. Ligand IV ve metal kompleksleriyle (IVA-IVE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	151
Şekil 3.133. Ligand V ve metal kompleksleriyle (VA-VE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	152
Şekil 3.134. Ligand VI ve metal kompleksleriyle (VIA-VIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri.....	152
Şekil 3.135. Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış kumaşlar ve standart mavi yün kumaşlar	153
Şekil 3.136. Ligand I ve metal komplekslerinin (IA-IE) sürtme haslığı	156
Şekil 3.137. Ligand II ve metal komplekslerinin (IIA-IIIE) sürtme haslığı	157
Şekil 3.138. Ligand III ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) sürtme haslığı	158

Şekil 3.139. Ligand IV ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) sürtme haslığı	159
Şekil 3.140. Ligand V ve metal komplekslerinin (VA-VE) sürtme haslığı	160
Şekil 3.141. Ligand VI ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) sürtme haslığı	161



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat Derece
ν	Frekans
λ_{\max}	Maksimum Dalga Boyu
Log ϵ	Molar Soğurma Katsayısı
R_f	Sürüklenme Derecesi/ Alıkonma Faktörü
-o	Orto Konumu
-m	Meta Konumu
-p	Para Konumu
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
μm	Mikrometre
μM	Mikromolar
mM	Milimolar

Kısaltmalar

DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO- d_6	Dötero dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofur
EN	Erime noktası
GA	Gallik Asit
PA	Protokatekuik Asit
VA	Vanilik Asit
ISO	Uluslararası standartlar organizasyonu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
İTK	İnce tabaka kromatografisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
UV-VIS	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi

GİRİŞ

Boyarmaddeler, geleneksel olarak tekstil başta olmak üzere; kâğıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve gıda gibi çeşitli endüstrilerde, maddelerin çekiciliğini artırmak, yapısını korumak ve estetik bir görünüm kazandırmak amacıyla kullanılan renklendirici bileşiklerdir (Baser ve İnanici, 1990). Boyarmaddelerin büyük bir sınıfını oluşturan azo boyarmaddeleri tekstil endüstrisinde mükemmel renk özelliklerinin yanında hazırlama kolaylığı, yoğun renk ve istenen stabilite gibi birçok avantaja sahip olmalarından dolayı yün, pamuk, ipek, keten, kâğıt ve çeşitli diğer malzemelerin doğrudan renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra kozmetikte, fotoğrafçılıkta, mürekkepli yazıcılarda ve lazer gibi ileri teknolojilerde, optik görüntüleme ve biyomedikal tanı gibi alanlarda ayrıca elektriksel olarak iletme kabiliyetine sahip bazı polimer türlerinin üretiminde de kullanılmaktadır (Nagham Mahmood Aljamali ve Huda Sabah Hassen, 2021).

Yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre küpe ve kükürt boyarmaddeleri haricindeki reaktif, dispersif, asidik, doğrudan, bazik ve diğer gruplar olmak üzere tüm boyarmadde sınıflarında azo boyarmaddeleri ile karşılaşılabilir. Azo bileşikleri, sarı, kırmızı, turuncu, mavi ve yeşil dahil olmak üzere geniş bir renk yelpazesine sahiptir (Fei vd., 2016). Rengin ortaya çıkmasının nedeni, 400-750 nm arasındaki görünür bölgede ışığı absorbe etme özelliğine sahip olan iki nitrojen atomu arasındaki çift bağın varlığıdır (Nagham Mahmood Aljamali ve Huda Sabah Hassen, 2021). Azo boyarmaddelerinin tümü, kromofor olarak azo grubunu (-N=N-) taşır ve bir azo bileşiğinin boyarmadde özelliği kazanabilmesi için amino, hidroksi veya substitüe amino ve metoksi grupları gibi oksokromların da konjuge olarak yapıda bulundurulması gereklidir (Zollinger ve Nursten, 1961).

Azo boyarmaddelerinin, zengin kimyası başta tıbbi ve farmasötik kimya olmak üzere protein sentezi, karsinogenez, immün kimyasal afinite etiketleme gibi çeşitli uygulamaları ve yaşamın çeşitli alanlarındaki biyolojik özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Prontosil, Furosemide ve Chlorthlidone insanlarda bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan sülfonamid grubu içeren azo bileşiklerindedir (N. M. Aljamali ve H. S. Hassen, 2021; Peng vd., 2005). Bunun yanı sıra, diüretik olarak da kullanılmaktadır (Repetto vd., 2008).

Orto- veya *para-* pozisyonunda hidroksil grubuna sahip azo boyarmaddeleri, hidroksil grupları üzerindeki proton transferi ile hidrazon tautomer yapılarını oluşturur. Farklı teknik, optik ve fiziksel özelliklere sahip hidrazon tautomerik yapılarında yer alan -N-H ve *orto* konumunda oluşan karbonil oksijeni arasındaki hidrojen bağı nedeniyle, doğrusal ve düzlemsel altı üyeli bir halka oluşur (Umape vd., 2013). Belirli koşullar altında azo-hidrazon tautomerik mekanizmasının belirlenmesi, boya-çözücü etkileşimlerine, polariteye, substitüe gruplara, sıcaklığa ve ortamın pH'ına bağlı olarak bu sistemlerin moleküler özelliklerini kontrol etmek için son derece önemli bir özelliktir (Hassanzadeh vd., 2006).

4-Nitroanilin, anilin gibi geleneksel bazik aminlere kıyasla boya stabilitesini ve renk yoğunluğunu artırma potansiyeli nedeniyle tez çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiştir. 4-nitroanilin gibi bir molekülde bir nitro grubunun varlığı, boyama özelliklerini etkiler. Elektron çeken yapısı nedeniyle, nitro grubu molekül içindeki konjuge elektron sistemini uzatır. Bu konjugasyonun uzaması batokromik bir kaymaya neden olur, yani ışık absorpsiyonu daha uzun dalga boylarında gerçekleşir ve genellikle daha yoğun renklerle sonuçlanır. Ayrıca nitro grubunun elektron çekme özelliğinden dolayı diazonyum tuzu yapısındaki azot atomunun elektron yoğunluğunu azaltarak kenetleme reaksiyon hızını arttırmaktadır. Nitro grubu, anilin ile karşılaştırıldığında molekülün polaritesini artırır. Bu artırılmış polarite, anilindeki sadece amino grubuyla görülen hidrojen bağının ötesinde, hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimleri de dahil olmak üzere kumaşlarla daha güçlü etkileşimlere olanak tanır. Bu daha güçlü etkileşimler, gelişmiş boya tutma ve renk haslığını sağlayarak, 4-nitroanilin türevlerini sentetik elyafların boyanması için özellikle uygun hale getirir (Kadry ve El-Gawad, 2024).

Azo boyarmaddeler, ligand özellikleri taşıdıkları için metal kompleksleri oluşturabilir ve bu kompleksler de boyarmadde özelliği gösterebilir. Bu tür bileşiklerde, azot atomları sp^2 hibritleşmesiyle karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlı karbon atomlarından biri genellikle aromatik bir halka (örneğin, benzen, naftalin ve türevleri) ya da heterosiklik bir yapıya sahipken, diğer karbon atomu enolleşme özelliği taşıyan bir alifatik zincirle bağlanabilir (Özkınalı vd., 2020).

Metal kompleks boyarmaddeleri, metal içermeyen boyarmaddelere kıyasla yıkama ve ışığa karşı üstün haslık özellikleri nedeniyle bir koordinasyon bileşiği olarak poliamid, yün, naylon ve ipek elyafların boyanmasında tercih edilen baskın boyarmadde sınıfıdır (Maria vd., 2014). Reaktif azo boyarmaddeleri, selüloz ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdukları için yıkama haslıkları oldukça yüksektir (A. Yazdi vd., 1996). Kompleksleşme genellikle batokromik kaymaya yol açar ve metallerle kompleksleşme sonucunda metal, azo kromoforun ultraviyole (UV) bozulmasına karşı koruma sağlayarak ışık haslığını da artırır (Maria vd., 2014). Dolayısıyla bu özelliklerinden dolayı müşteri taleplerini de karşılayabilen boyarmaddelerdir.

Metal kompleks boyarmaddeler, bir koordinasyon bileşiği olarak protein ve poliamid elyafların boyanmasında tercih edilmektedir. Bu boyarmadde grubu, sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle diğer boyarmaddelere kıyasla daha fazla kullanılmakta ve önemi giderek artmaktadır. Reaktif boyarmaddeler, selüloz ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdukları için yıkama haslıkları oldukça yüksektir (A. V. Yazdi vd., 1996).

Azo boyarmaddelerin çoğunlukla kullanıldığı tekstil endüstrisi, savunma sanayisi alanında da önemli bir yer tutmaktadır. ABD Savunma Bakanlığı'nın envanterinde kısmen veya tamamen tekstilden yapılmış yaklaşık 10.000 ürün olduğu bildirilmiştir. Üniformalar, koruyucu giysiler,

paraşütler, kazaklar, çoraplar, eldivenler, tulumlar, kum torbaları, çarşaf, battaniyeler ve hastane malzemeleri de dahil olmak üzere bu öğelerin yaklaşık 300'ü "savaşın olmazsa olmazı" olarak kabul etmektedirler (Adanur ve Tewari, 1997).

Askeri tekstil uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir:

- (i) Kişisel koruyucu giysiler ve bireysel ekipman (savaş kıyafeti üniformaları, balistik koruma yelekleri ve kaskları, kimyasal koruyucu giysiler, kemerler, halatlar, askılar ve saha çantaları)
- (ii) Savunma sistemleri ve silahlar (çadırlar, paraşütler, barınaklar, brandalar ve tekstil kompozitleri (Richard, 1997).

Askeri tekstillerde bulunması gereken bazı özellikler mevcuttur ve bunlar kullanım amacına göre farklılıklar gösterse de temel gereksinimler aşağıdaki gibi bildirilmiştir (Richard, 1997);

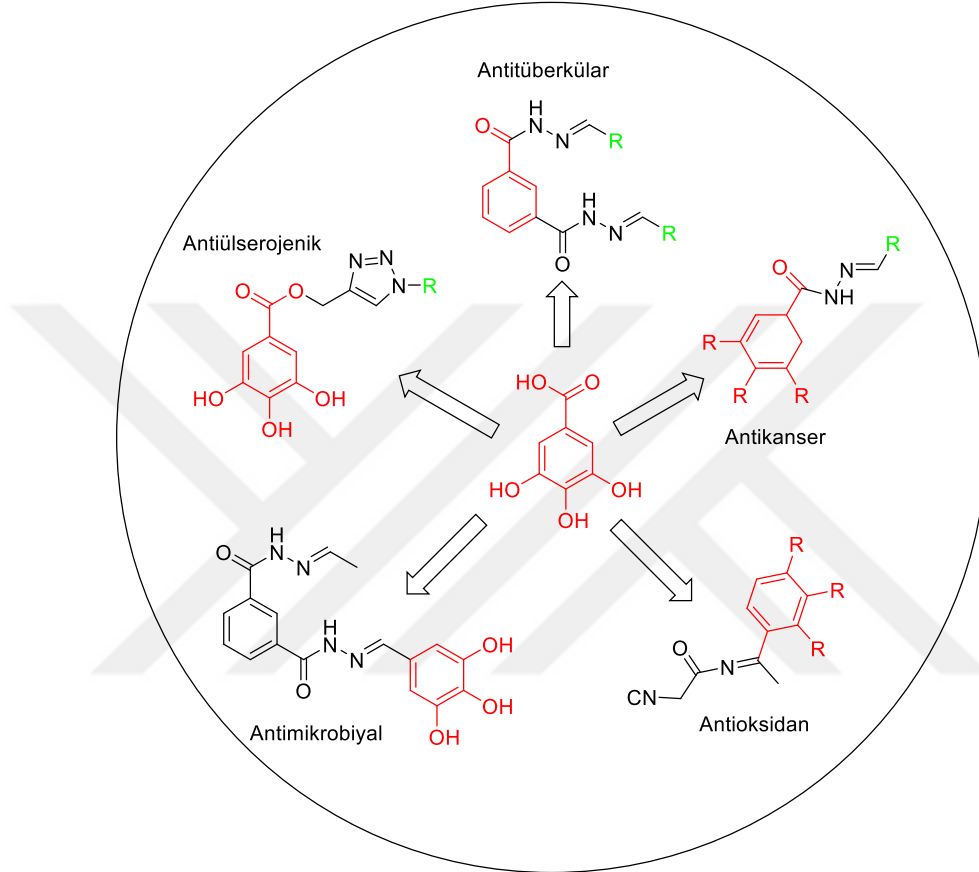
- Zorlu koşullarda uzun süreli ve bakıma ihtiyaç duymadan güvenli şekilde çalışma imkânı
- UV ışığına dayanıklılık,
- Atılmış veya gömülmüşse, bakteriler tarafından parçalandığında toksik maddeler oluşturmaması
- Malzemelerin görünür renkler, doku ve doğal arka plan görünümüne uyum sağlama gerekliliği,
- Kolay bakım, uzun depolama ömrü

Yukarıda belirtilen gereksinimler ışığında savunma sanayisinde kullanılacak olan tekstil ürünlerinde yer alan boyarmaddelerin güneş ışığı altında uzun süre solmadan kalabilmesi, yıkandığında renk atmaması ve sürtünme eylemlerinde boyanın renginin atmaması önem arz etmektedir.

Azo boyarmaddelerin biyolojik aktivitesi, diazonyum tuzuna kenetlenen moleküllerin yapısına da bağlıdır. Örneğin, antimikrobiyal aktiviteye sahip sülfonamid grubu içeren azo boyarmaddeler, kimya için çok önemlidir. Çünkü bu tür bileşikler, çok çeşitli fonksiyonel özelliklerinden dolayı birçok alanda kendilerine yer bulmuşlardır. Bu nedenle kenetleme reaktifleri olarak, doğal fenolik bileşiklerin kullanımları oldukça ilgi çekmektedir.

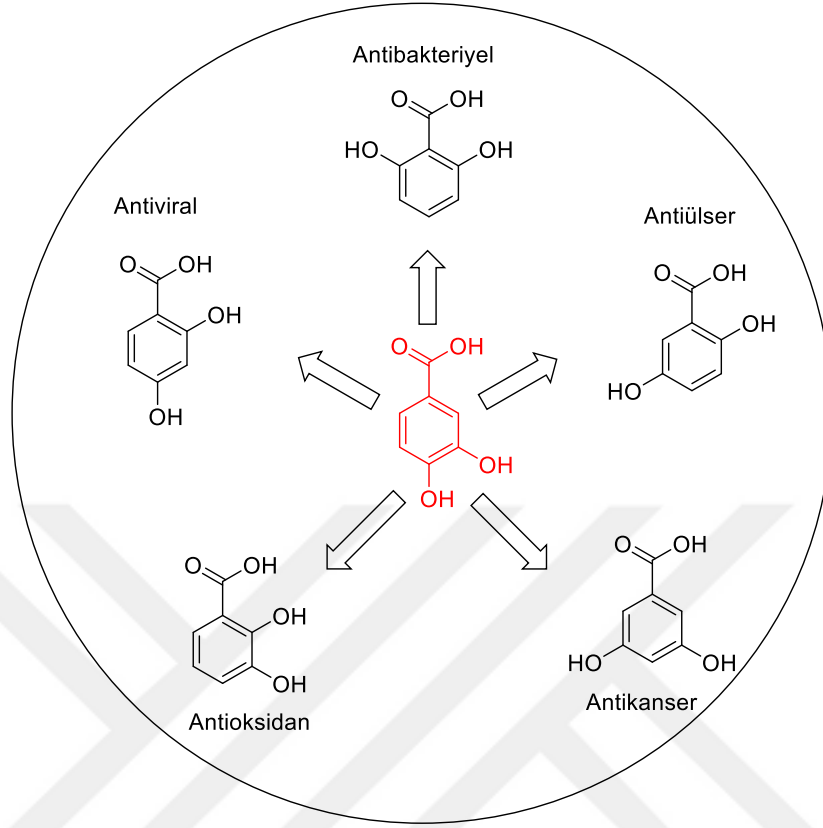
Beslenmemizde, yer alan çeşitli fenolik bileşikler iki sınıfa ayrılır: Birincisi, sinapik asit, ferulik asit ve kafeik asit gibi molekülleri içeren hidroksi sinamik asitler grubudur ve içeceklerde, bitkilerde, baharatlarda, meyve ve sebzelerde bulunabilmektedir. İkinci fenolik asit sınıfı ise hidroksibenzoik asitler (gallik asit) ve türevleridir. Antiinflamatuvar, antialerjik, antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antikarsinojenik ve UV filtre özellikleri gibi çok sayıda biyolojik aktiviteye sahiptirler (Gomes vd., 2003). Bu tür önemli fenolik asitlerden biri olan gallik asit (GA), doğal olarak oluşan düşük molekül ağırlıklı bir trifenolik bileşiktir ve bitkilerde yaygın olarak serbest veya tanenlerin bir parçası olarak bulunur. GA'nın tuzları ve esterleri gallatlar

olarak adlandırılır ve geniş bir bitki sekonder polifenolik metabolit ailesini temsil eder (Hagerman ve Butler, 1978). Gallik asit, ilgi çekici özelliklerinden dolayı birçok araştırmada öncü bileşikler olarak kullanılmaktadır. Şekil 1’de bu çalışmalardan elde edilen bazı örnekler verilmiştir (Al Zahrani vd., 2020).



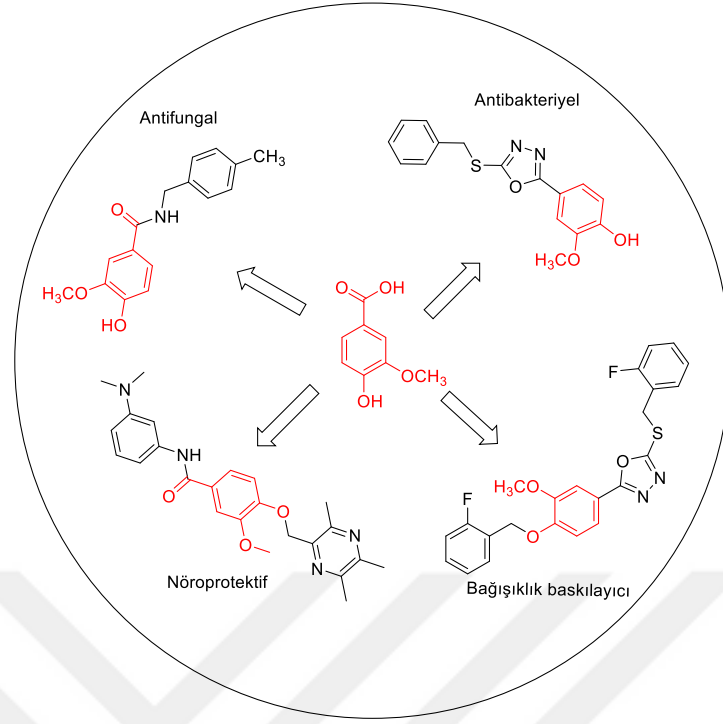
Şekil 1. Gallik asitten sentezlenmiş molekül örnekleri

Protokatekuik asit kimyasal olarak 3,4-dihidroksibenzoik asit olarak bilinir. Çeşitli bitki türlerinde doğal olarak bulunan bir fenolik bileşik olan PCA, 221°C erime noktasına sahip gri-açık kahverengi katı kristal bir tozdur. Protokatekuik asit ve türevleri üzerinde çeşitli araştırma çalışmaları yürütülmüştür. İn vitro ve İn vivo olarak vücut sistemindeki oksidatif stres hasarıyla ilişkili çok sayıda çeşitli rahatsızlığın tedavisi ve/veya profilaksisi için yararlı olduğu bildirilmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde protokatekuik asit ve onun türevleri (gentsik asit, alpha resorsilik asit vb.) ile ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmasına rağmen, protokatekuik asidin öncü bileşik olarak yer aldığı araştırmaların oldukça kısıtlı olduğu tespit edilmiştir. Protokatekuik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları ve sahip olduğu bazı biyolojik aktivitelerinin şeması Şekil 2’de verilmiştir (Sahil Kakkar ve Souravh Bais, 2014).



Şekil 2. Protokatekuik asit ve türevlerinin molekül yapıları

Vanilik asit (4-hidroksi-3-metoksi benzoik asit), moleküler ağırlığı 168,14 g/mol ve hafif sarı renkte olan aromatik bir fenolik asittir. Vanilin oksitlenmiş bir formudur ve hoş bir koku yayar. Gıda endüstrilerinde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Çeşitli tıbbi bitkilerde bulunan Vanilik Asit, en yüksek miktarda *Angelica Sinensis* köklerinden elde edilmiştir. Bitkilerde sekonder metabolizma ile oluşur. Doğal antioksidan ve antimikrobiyal özelliği, gıda ve terapötik bilim araştırmacılarının dikkatini çekmiştir. Vanilik asidin ayrıca diyabet, kanser, karaciğer bozuklukları, hipertansiyon ve diğer patolojik durumlar da dahil olmak üzere çok sayıda hastalığa karşı farmakolojik potansiyeli olduğu bildirilmiştir (Yalameha vd., 2023). Vanilik asidin aroma verici özelliğinin ötesinde çok sayıda farmakolojik etkisi ve endüstriyel uygulamalarını araştırmak için bir çok çalışmada öncü bileşik olarak yer aldığı tespit edilmiştir. Vanilik asitten türetilen fonksiyonel bileşiklerin bazı örnekleri Şekil 3'de verilmiştir (Kaur vd., 2022).



Şekil 3. Vanilik asitten sentezlenmiş molekül örnekleri

Bu kapsamda yapılan çalışmalar ile doğal ürünlerden elde edilebilen gallik asit, protokatekuik asit ve vanilik asit fenolik bileşikleri kullanılarak anilin türevlerinden 4-aminofenol ve 4-nitroanilin ile kenetleme reaksiyonu sonucu çevre ile uyumlu azo boyarmadde ligandları elde edilmiştir. Elde edilen boyarmadde ligandlarıyla, geçiş metalleri içeren metal kompleksli azo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerin yapılarının aydınlatılması için spektroskopik yöntemlerden yararlanılmış olup, ısıl özelliklerini tespit etmek amacıyla da termal analizler yapılmıştır. Sentezlenen tüm boyarmaddelerin boyama özelliklerini araştırmak için yün ve polyester kumaşlar boyanmış olup, renk tanımlamaları yapılmıştır. Renklendirilen kumaşların haslık özellikleri incelenerek sonuçlar, literatürdeki benzer araştırmalarla değerlendirilmiştir.

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Boyarmaddeler, 19. yüzyıldan önce genellikle doğal kaynaklardan elde ediliyordu ve bitkisel (örneğin, kök boya, çivit) ya da hayvansal (örneğin, kabuklu deniz ürünleri) kökenliydi. Bu dönemde kullanılan boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre flavonoidler (sarı), antrakinonlar (kırmızı) ve çivit mavisi (mavi ve mor) gibi sınıflara ayrılıyordu (Kocaokutgen vd., 2005). Ancak, 1856 yılında ilk sentetik boya olan Mauvein'in (3-methyl-8-N-(4-methylphenyl)-10-phenylphenazin-10-ium-2,8-diamine) sentezlenmesi, boyarmadde endüstrisinde bir dönüm noktası oluşturdu (Awale vd., 2013). Buna rağmen, 1970 yılına kadar kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %60'ı hâlâ doğal kaynaklardan elde edilmeye devam etti.

Doğal boyarmaddeler, genellikle kendine özgü, daha yumuşak ve estetik renkler sunar. Bununla birlikte, güneş ışığı veya yıkamaya maruz kaldıklarında, sentetik boyarmaddelerin sağladığı mükemmel renk haslığı ve kalıcılık sunamazlar; bu nedenle, yıkama veya uzun süreli ışık teması sonrasında renkleri daha çabuk solar (Alegbe ve Uthman, 2024). Bu durum, sentetik boyarmaddelerin dış mekan kumaşları gibi renk dayanıklılığının önemli olduğu kullanım alanlarında tercih edilmesini sağlar. Maliyet açısından bakıldığında, doğal boyaların üretimi yoğun emek ve zaman alıcı olup, daha fazla insan gücü gerektirir. Buna karşın, hammaddelerin kolayca temin edilmesi ve üretim süreçlerinin oldukça verimli olması nedeniyle sentetik boyarmaddelerin üretimi maliyet açısından genellikle daha uygundur. Bu avantaj, 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 yaklaşık yüz binlerce ton üretilmektedir (Adedayo vd., 2004). Boyarmaddelerin, genellikle estetik amaçlar ve diğer işlevsel uygulamalar için çeşitli substrat malzemelerini renklendirmek amacıyla kullanılan sentetik aromatik organik bileşikler olduğu bilinmektedir. Tekstil endüstrisi, çeşitli sentetik boyarmaddelerin başlıca tüketicilerinden biridir ve ülkenin ekonomik olarak büyümesinde önemli bir rol oynar.

1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Görünür bölgede (~350–700 nm) elektromanyetik enerjiyi absorblayan bileşikler renklidir ve bu renkli bileşikler çoğunlukla boyarmaddeler olarak bilinir. Boya molekülleri hem kromoforlara (konjuge çift bağlara sahip delokalize elektron sistemleri) hem de oksokromlara (rengi yoğunlaştıran elektron çeken veya elektron veren gruplar) sahiptir. Kromoforlara örnek olarak $C=C$ -, $C=N$ -, $C=O$ -, $N=N$ -, NO_2 kromofor halkaları vb. verilebilir ve bunlar boya moleküllerine renk verir. Oksokromlara örnek olarak $-NH_2$ -, $-COOH$ -, $-SO_3H$ -, $-OH$ vb. gruplar verilebilir ve bunlar moleküler sistemin elektron bulutunun genel enerjisini değiştirerek kromoforun rengini yoğunlaştırır (Zollinger, 1987).

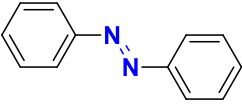
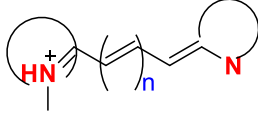
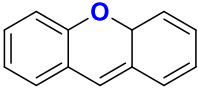

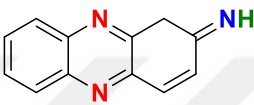
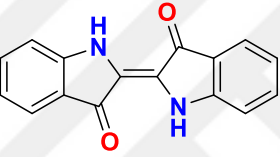
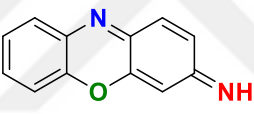
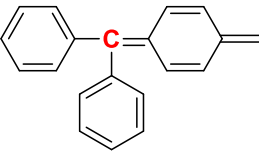
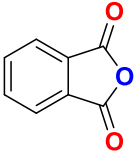
Genel olarak boyarmaddeler, kromoforik, otokromik gruplar ve konjuge aromatik yapıların (benzen halkaları, antrasen, perilen, vb.) bir araya gelmesinden oluşur. Aromatik çekirdeklerin sayısı arttıkça, çift bağların konjugasyonu artar. *P*-bağlarının enerjisi azalırken, n veya π 'nin aktivitesi artar ve uzun dalga boyuna doğru bir kayma meydana gelir. Benzer şekilde, bir elektron verici oksokromik grup (örneğin amino, hidroksi, alkoksi) konjuge bir aromatik sisteme bağlandığında, bu grup π -sisteminin konjugasyonuna dahil olabilir ve hiperkonjugasyon etkisi gösterebilir. Bu durum, molekülün daha uzun dalga boylarında ışık absorbe etmesine neden olarak daha koyu renklerin oluşmasını sağlar (Zhenwang vd., 2000).

Sentetik boyarmaddelerin keşfinden önce, yalnızca sınırlı çeşitlilikte doğal boyarmaddeler mevcuttu. Bu nedenle, boyarmaddelerin sınıflandırılması, boyarmaddelerin yıllık küresel üretiminin artması nedeniyle zorunlu hale geldi. Bunların birkaç on milyon ton olduğu tahmin ediliyor (Gürses vd., 2016).

1.1.1. Kimyasal yapılarına göre (Kromofor yapısı ve renk indeksi (CI)) sınıflandırma

Tekstil boyarmaddeleri, renk indeksindeki kromofor yapılarına, renklerine ve uygulama yöntemine göre sınıflandırılabilir (Allen, 2013; Rauf ve Hisaindee, 2013; Zollinger, 2003). Boyarmaddeler, içerdiği kromoforlara bağlı olarak trifenilmetan, azo, difenilmetan, oksazin, ksanten gibi farklı sınıflara ayrılabilir (Rauf vd., 2011).

Tekstil boyarmaddeleri her renk için benzersiz bir kimyasal yapıya sahiptir, (Christie, 2014; Raman ve Kanmani, 2016). Kromoforik gruplarının kimyasal yapısına göre adlandırılabilirler. Kromojenik kromofor olarak adlandırılan, renginden sorumlu boyarmadde yapılarında bulunan bir atom grubudur. Şekil 1.1'de, tekstil boyarmaddelerinin kromofor yapılarına göre sınıflandırılmasının bir örneği yer almaktadır.

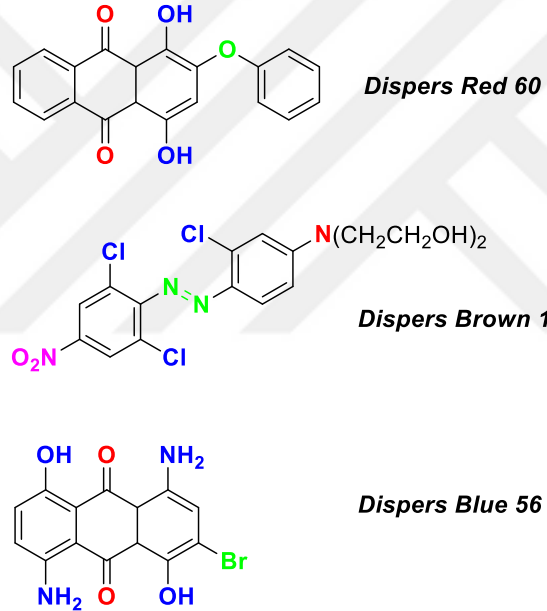
<u>SINIF</u>	<u>KROMOFOR</u>
Azo	
Siyanin	
Ksanten	
Nitro	
Kinon-İmin	
İndigo	
Akridin	
Oksazin	
Triarilmetan	
Ftalein	

Şekil 1.1. Kromofor gruplarına göre teksil boyarmaddelerinin sınıflandırılması (Rauf ve Hisaindee, 2013; Zhenwang vd., 2000)

1.1.2. Endüstriyel uygulama kategorilerine göre sınıflandırma

1.1.2.1. Dispers Boyarmaddeler

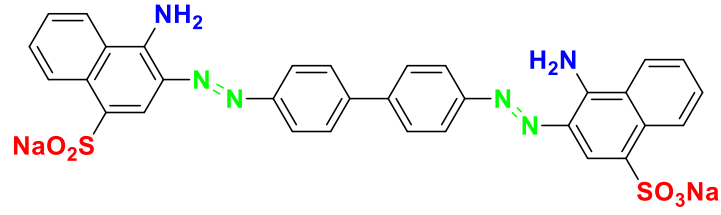
Dispers boyarmaddelerin büyük bir kısmı azo yapılarından türetilirken, mor ve mavi renkler genellikle antrakinon türevleriyle elde edilir (Şekil 1.2) (Shamey, 2009). Bu boyarmaddeler, genellikle suda çözünmeyen veya düşük çözünürlüğe sahip, iyonik olmayan yapılar sergiler ve sulu bir dispersiyon halinde hidrofobik liflere uygulanır. Dispers boyarmaddeler, ağırlıklı olarak polyester liflerde kullanılır; ancak, naylon, selüloz asetat ve akrilik liflerde de uygulama alanı bulmaktadır. Bununla birlikte, bu lifler üzerinde kullanılan dispers boyarmaddelerin yıkama haslık özellikleri zaman zaman düşük olabilir (Hassan vd., 2009; Saquib ve Muneer, 2003). Dispers azo boyarmaddeler, toplam dispers boyarmaddelerin %50'sinden fazlasını oluşturur ve bu grubun en büyük kategorisini teşkil eder (Qiu vd., 2020). Bu boyarmaddeler, dirençli yapıları ve biyolojik olarak parçalanmayan özellikleri nedeniyle kalıcı boya sınıfına dahil edilir (Jamil vd., 2020).



Şekil 1.2. Bazı dispers boya örneklerinin kimyasal yapısı

1.1.2.2. Direkt (Doğrudan) Boyarmaddeler

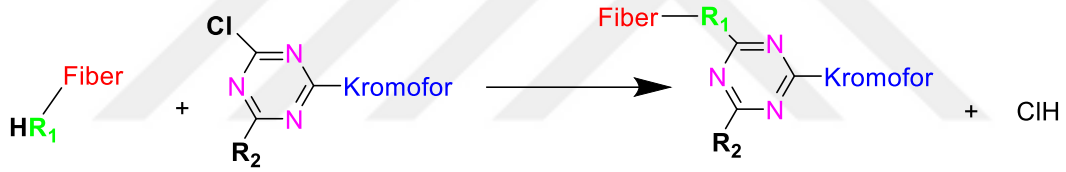
Genellikle yapılarında çözünürleştirici grup olarak; sülfonik veya karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içermektedir (Şekil 1.3). Mordonlama gibi hiçbir işlem yapılmadan doğrudan boyama yapılabilmektedir. Bu boyarmaddeler genellikle; pamuk, rejenere selüloz, kağıt, deri ve az miktarda naylon lifleri boyamaktadır. Bu sınıftaki boyarmaddelerin çoğu poliazo bileşikleridir olup, yine bazı stilbenzenler, ftalosiyaninler ve oksazinler yer almaktadır (Kocaokutgen vd., 2005).



Şekil 1.3. Direct Red 28 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

1.1.2.3. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, yüksek yıkama haslıkları, parlaklıkları ve renk yelpazesi nedeniyle oldukça popüler hale gelmiştir (Zhang vd., 2005). Mahmoodi ve ark.'a göre, reaktif boyarmaddeler, reaktif gruplarının liflere bağlanma yetenekleri, kararlılıkları ve işleme koşullarına bağlı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Mahmoodi vd., 2010). Bu boyarmaddeler, ikinci en büyük boya sınıfını oluşturur (Rauf ve Hisaindee, 2013). Reaktif boyarmaddeler, tekstil liflerindeki proteinlerin amin veya sülfidril gruplarıyla kovalent bağlar oluşturma kapasitesine sahiptir (Benkhaya ve Ahmed, 2017). Şekil 1.4'te bu boya sınıfının liflere bağlanma reaksiyonu gösterilmektedir.

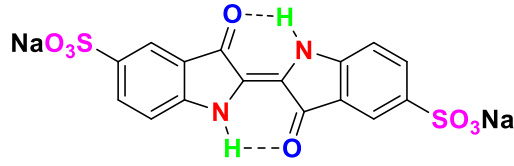


Şekil 1.4. Reaktif boya ile tekstil lifleri arasındaki reaksiyon

Reaktif boyarmaddeler, selüloz liflerinin yanı sıra ipek ve yün liflerinin küçük bir yüzdesini boyamak için de kullanılır (Gürses vd., 2016; Mortazavi-Derazkola vd., 2017; Shankarling vd., 2017). Bu boyarmaddeler, iyi ışık haslığı ve pamuk üzerinde mükemmel yıkama haslığına sahip olup, daha iyi boyama işleme koşulları sunar ve parlak renkler elde edilmesini sağlayan geniş bir renk yelpazesine sahiptir. (Christie, 2014; Clark, 2011; Zhang vd., 2016).

1.1.2.4. Küpe (VAT) Boyarmaddeleri

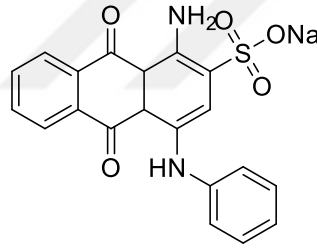
Moleküllerinde, halkaya bağlı ve halka ile konjuge olmuş en az iki oksijen atomu bulunur. Boyarmadde, bazik banyoda genellikle sodyum hidrojen sülfid ile indirgendikten sonra çözünür şekline dönüşür. Suda çözünmeyen küpe boyarmaddeleri esas itibarıyla selüloz elyafa ve kısmen de protein elyafına uygulanır. Vat boyarmaddelerinin başlıca kimyasal sınıfları, antrakinon ve indigo boyarmaddeleridir (Kocaokutgen vd., 2005). Şekil 1.5'te VAT boyarmadde grubunun en bilinen örneklerinden olan "İndigo Carmin (IC)" 'nin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.5. İndigo sınıfı küpe boyarmaddesi (İndigo Carmin IC)

1.1.2.5. Asit Boyarmaddeleri

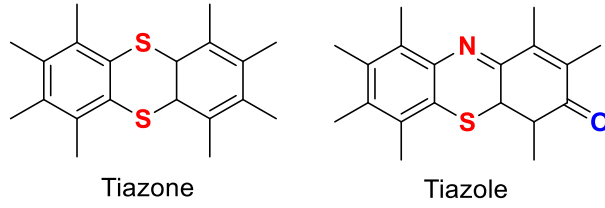
Adından da anlaşılacağı üzere, bu boyarmaddeler "asitler"dir ve molekülleri bir veya daha fazla asidik fonksiyon içerir. Özellikle sülfonik asit boyarmaddeleri, parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri sayesinde, tekstil, ilaç, baskı, deri, boya, kağıt ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.6'da bu boyarmaddelere bir örnek verilmiştir (Wu vd., 2020). Asit boyarmaddelerinin, toplam boya tüketiminin yaklaşık %30-40'ını oluşturduğu ve tekstil endüstrisinde özellikle naylon, pamuk ve yün gibi materyaller üzerinde yaygın olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Benkhaya vd., 2020; Lewis, 1999). Bu boyarmadde sınıfı tekstil liflerine genellikle asidik pH koşullarında uygulanırlar.



Şekil 1.6. Asit boyarmaddeleri örneklerinden "CI acid blue 25"

1.1.2.6. Kükürt Boyarmaddeleri

İlk kükürt boyası, 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanmıştır (Benkhaya vd., 2020). 1966 yılında, kükürt boyarmaddeleri toplam ABD boya üretiminin %9,1'ini ve selüloz elyaflarda kullanılmak üzere yapılan boyaların %15,8'ini oluşturuyordu (Ferreira vd., 2004). Ayrıca, dünya üretiminin yıllık 110.000-120.000 ton civarında olduğu tahmin ediliyordu (Benkhaya vd., 2020). Bu boyarmaddeler, pamuğa sodyum sülfid içeren bazik bir indirgeyici banyoda uygulanır. Uygulama sonrasında, çözünmeyen kükürt bağları içeren bileşikler lif üzerinde oluşturulmak amacıyla yükseltgenir. Düşük maliyetleri ve üstün haslık özellikleri sayesinde, bu sınıf ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Bu boyarmaddeler, pamuğu siyah, kahverengi, zeytin yeşili, lacivert gibi koyu renklerde boyamak için tercih edilmektedir (Kocaokutgen vd., 2005). Kükürt boyarmadde sınıfında yer alan "Thiazone" ve "Thiazole" boyarmaddelerinin kimyasal yapıları Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Kükürt boyarmadde örnekleri

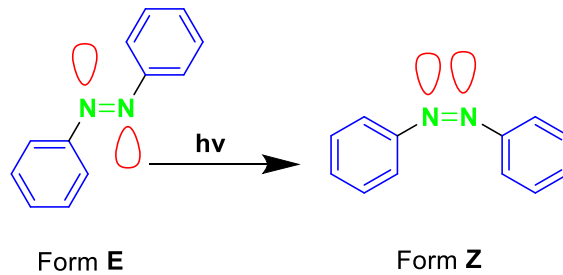
1.1.2.7. Azo Boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddelerin yapısında, iki veya daha fazla aromatik halkayı birleştiren ve konjuge yapının bir parçası olan kromofor, azo grubu (-N=N-) içermektedir. Bu nedenle, azo grubunu taşıyan bileşiklere azo boyarmaddeleri denir. Aromatik heterohalkalı veya enolleşebilen alifatik gruplara da bağlanmış azo boyarmaddeleri mevcuttur. Azot atomları sp^2 hibritleşmesi içermesi nedeniyle 120° lik bağ açısına sahip olup geometrik izomerlerden trans yapısına sahiptirler. Doğada sadece azoksi grubu (-N=N(O)-) halinde bulunurken, azo grubu içeren bileşikler bulunmamaktadır (Kocaokutgen vd., 2005).

Azo boyarmaddeleri en çok kullanılan boyarmaddelerdir ve tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan ana bileşenlerdir (Sarkar vd., 2020). Tekstil üretimiyle ilgili tüm boyar maddelerinin %60-70'ini oluşturdukları bildirilmiştir (Brüschweiler ve Merlot, 2017). Heterosiklik halkalar içeren azo boyarmaddeleri parlak ve koyu renkler verir (Shinde ve Sekar, 2019). Azo boyarmaddelerin ve pigmentlerinin yaygınlığı; basit ve ucuz bir şekilde üretilebilmesi, çok sayıda türevinin elde edilebilmesi, genellikle yüksek molar soğurma katsayılarına sahip olmaları, ışık ve yıkama haslıklarının orta seviyeden yüksek seviyelere kadar çeşitlilik göstermesi gibi sebeplere bağlanabilir (Kocaokutgen vd., 2005; Shinde ve Sekar, 2019).

1.2 Azo Boyarmaddelerin İzomerizasyonu

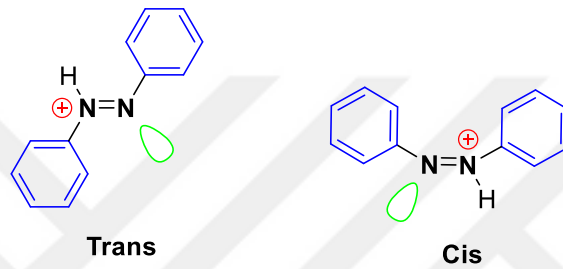
Azobenzen molekülü, E ve Z olarak adlandırılan iki izomerik forma sahiptir. Kararsız bir yapı sergileyen E formu, trans formundan foto izomerizasyon yoluyla elde edilmektedir (Şekil 1.8) (Hedayatullah, 1976; Zollinger ve Nursten, 1961).



Şekil 1.8. Azobenzen molekülünün E ve Z formları.

Genel olarak, izomerizasyon bir molekülün tam olarak aynı atomlara sahip ancak atomların farklı bir düzeni olan başka bir moleküle dönüştürüldüğü işlemdir. Bazı moleküllerde ve belirli koşullarda izomerizasyon, kendiliğinden meydana gelebilir.

Azobenzenin yapısında, termal olarak daha kararlı E konfigürasyonu ile metastabil Z formu arasındaki azo bağının izomerizasyonu yer almaktadır (Baba vd., 2006; Garcia-Amoros vd., 2010; Spiridon vd., 2013). Bir asit ortamında, azobenzenlerin Trans ve Cis formu olmak üzere 2 farklı konformasyona sahip konjuge asitlerin oluşumuna neden olur (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Trans ve Cis konjuge formlar.

1.3. Azo Grubu İçeren Yapıların Tautomerizm Özellikleri

Azo/hidrazon tautomerizmi, bir protonun molekül içinde bir elementten diğerine transferi ile gerçekleşir (Habibi vd., 2006; Mirković vd., 2013). Bu allomerizm tautomerizmi, ışık haslığı, boya renklendirme gücü ve benzeri belirli özelliklerin geliştirilmesiyle azo boyarmaddeleri için önemlidir ve boyanın verimliliğini etkiler.

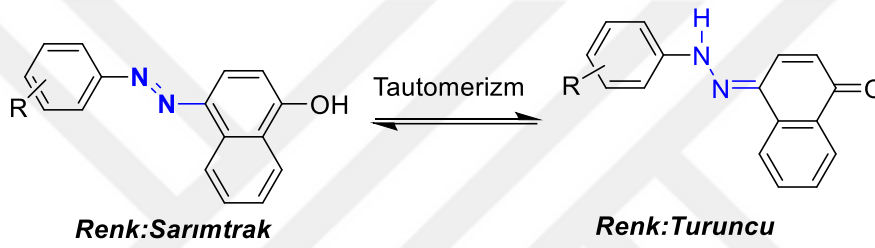
Belirli koşullar altında azo-hidrazon tautomerik mekanizmasının belirlenmesi, boya-çözücü etkileşimlerine, polariteye, süstratın yapısına, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlı olarak bu sistemlerin moleküler özelliklerini kontrol etmek için son derece önemli ve oldukça arzu edilir (Chen ve Yin, 2014). Moleküler yapıdaki veya çözücü ortamındaki küçük değişiklikler tautomerik dengeyi önemli ölçüde değiştirebilir (Mohammadi vd., 2014). Genel olarak, daha polar çözücü hidrazon formunu desteklerken, daha az polar çözücü azo formunu destekler. Tautomer dengesi çeşitli faktörlere bağlı olsa da, aslında azo-hidrazon tautomerlerinin termodinamik kararlılığına bağlıdır.

Azo kromoforlarındaki -N=N- grubunun indirgeyici bölünmesiyle oluşan kanserojen aminler çevreye toksikolojik etkiler gösterirken, hidrazon tautomerleri C-N bağının bölünmesine neden olacak ve böylece en az toksikolojik etkiyle azo gruplarının bozunmasını en aza indirecektir

(Pavlović vd., 2009). Bu yüzden, azo boyarmaddelerinin hidrazon formunda, yani daha yaygın bulunan bir tautomerik yapıda bulunması istenmektedir (Chen vd., 2012; Hu vd., 2011).

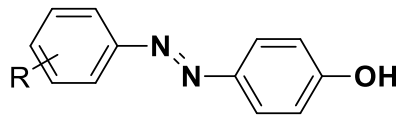
Bu durum, 1884'te Zincher ve arkadaşları tarafından keşfedildi (Bayer, 1976) ve hidroksi azo yapısı için tasarlandı. Amino azo için azo/imino (Adedayo vd., 2004) ve azo boyarmaddelerinin protonlanması durumunda azonyum/amonyum (Stoyanova vd., 1996) boyarmaddeleri gibi başka tautomerler de literatürde yer almaktadır (Benkhaya vd., 2020).

Benzen diazonyum klorürün, 1-naftol ile kentelenmesi ve ardından fenilhidrazinin 1, 4-naftokinon ile sentezlenen turuncu bir boya üzerindeki bir çalışmada, tautomerizasyon reaksiyonunun, genellikle bir hidrojen atomunun yer değiştirmesi ve çift bağın konumunun değişmesiyle ortaya çıktığı bildirilmiştir. Yapılan bu çalışma sonunda elde ettikleri bulguların, yapıdaki tautomerizm sonucu olduğunu raporlamışlardır (Şekil 1.10), (Ball ve Nicholls, 1982).



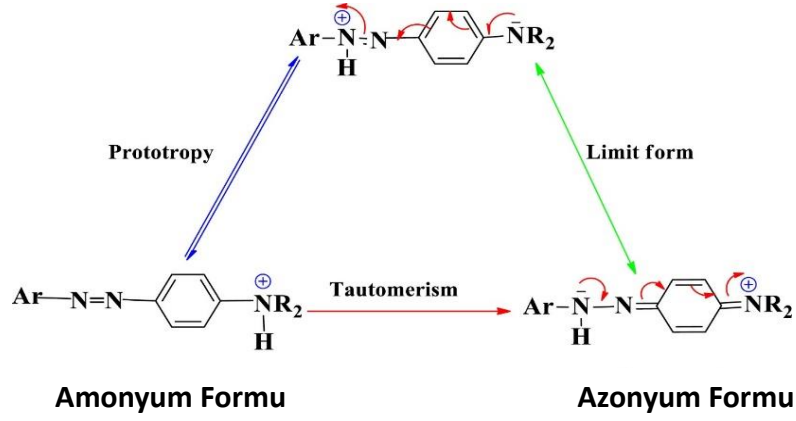
Şekil 1.10. Azo/Hidrazon tautomerizm formu örneği

Ortam koşullarına bağlı olarak, hidroksi azo boyarmaddeleri farklı oranlarda azo ve hidrazon tautomerleri ile birlikte, azo formunda bulunan azo fenol boyarmaddelerini (Şekil 1.11) oluşturur; ancak bazı istisnai durumlar bu olayın dışında kalabilir (Lee vd., 2001).



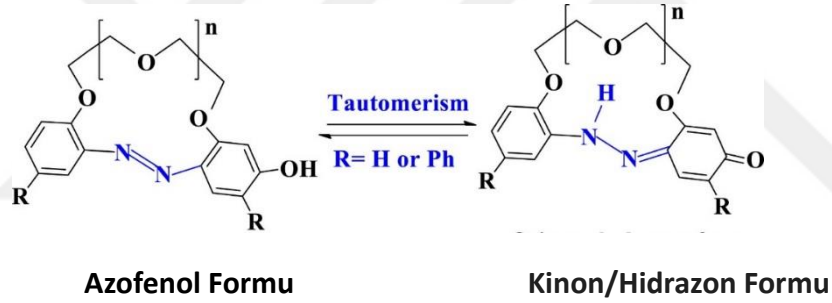
Şekil 1.11. Azofenol boyarmaddesi

Benzer şekilde, amino-azobenzenlerin göçü, rezonans açısından kararlı olan bir amonyum-azonyum tautomerizmi meydana getirir (Şekil 1.12). Azo fenol ve kinon hidrazon tautomerizmi, *orto* veya *para* konumunda azo grubuna sahip azobenzen türevleri için iyi bilinen bir durumdur. (Antonov, 2013).



Şekil 1.12. Amonyum-Azonyum tautomerizm örneği

Şekil 1.13, Hidroksi azobenzen halkalarının Azofenol-kinon/hidrazon tautomerizminin bir örneğini göstermektedir (Wagner-Wysiecka vd., 2017).



Şekil 1.13. Azofenol-kinon/hidrazon tautomerizm örneği

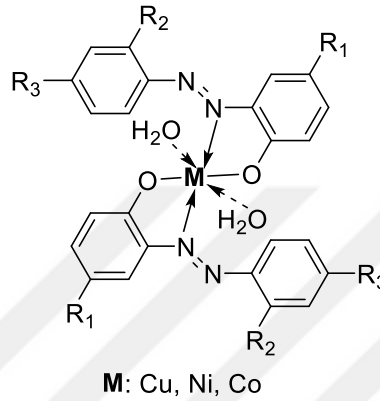
1.4. Metal Kompleks Azo Boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeleri, hem birçok organik bileşiğin üretiminde ara madde olarak hem de koordinasyon komplekslerinin sentezinde ligand olarak kullanıldığı için inorganik kimyada yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (N. M. Aljamali ve H. S. Hassen, 2021; Ghafil vd., 2020). 1950'li yıllarda koordinasyon kimyası önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Takip eden yıllarda yapılan araştırmalar, metal ve ligandlar arasındaki metal-karbon ve metal-metal bağlarının özelliklerinden dolayı azo boyarmaddeler, inorganik kimya alanında önemli bir yer almıştır. (Gündüz, 1994).

Metal kompleks boyarmaddeler, koordinasyon bileşikleri olarak, metale olmayan asit boyarmaddelere kıyasla yıkama ve ışığa karşı üstün haslık özellikleri nedeniyle yün, naylon ve ipek boyamada özellikle protein ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılmaktadır (Şekil 1.14) (Maria vd., 2014). Bu boyarmaddeler, sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle diğer boyarmaddelere kıyasla daha yaygın bir şekilde kullanılmakta ve giderek daha fazla ön plana

çıkılmaktadır. Azo boyarmaddeler, selüloz ile kimyasal reaksiyonlara girerek kovalent bağlar oluşturdıklarından dolayı yüksek yıkama haslıkları gösterir. (A. V. Yazdi vd., 1996).

Metalizasyon genellikle batokromik kaymaya yol açar ve bu nedenle metal kompleks boyarmaddeleri daha mattır ve esas olarak, yaygın asit boyarmaddelerle elde edilemeyen haslık özellikleri sunan ve dolayısıyla müşteri taleplerini karşılayabilen boyarmaddelerdir. Asit boya molekülüne eklenen metal, azo kromoforun ultraviyole (UV) bozulmasına karşı koruma sağlayarak ışık haslığını da artırır (Maria vd., 2014).



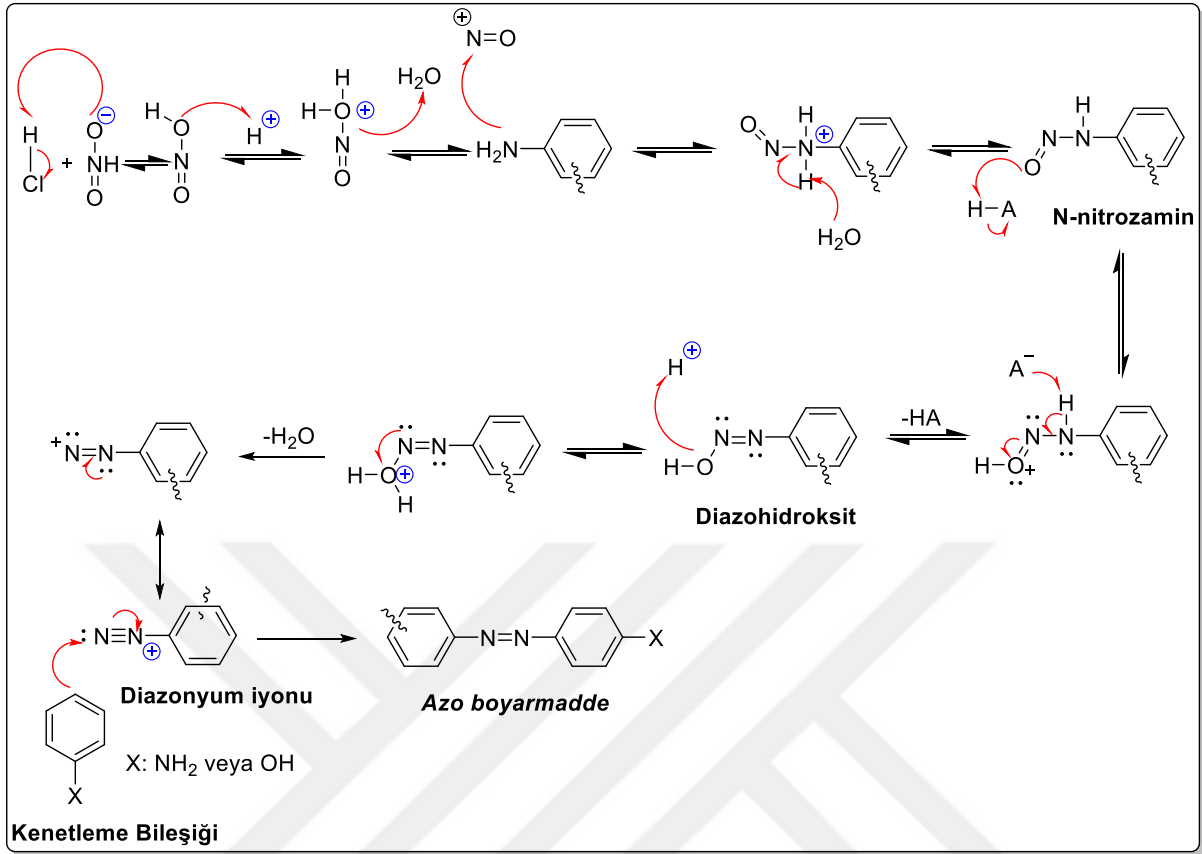
Şekil 1.14. Metal kompleks azo boyarmadde örneği (Kılıncaşlan vd., 2007)

1.5. Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

Azo boyarmaddelerin sentezlenmesi ile ilgili literatürde birçok yöntem bildirilmiştir. Bu metotlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır (Shah vd., 2021).

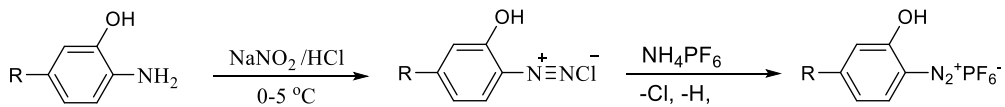
- Kenetleme reaksiyonundan elde edilen azo bileşikleri
- Metil nitritten elde edilen azo bileşikleri
- Japp-Klingemann reaksiyonundan elde edilen azo bileşikleri
- Novartis/Ciba-Geigy sentezinden elde edilen azo bileşikleri
- Diazonyum tuzunun dimerizasyonundan elde edilen azo bileşikleri
- Mill reaksiyonundan elde edilen azo bileşikleri
- Elektrokimyasal yöntemle elde edilen azo bileşikleri ve anilinlerin oksidasyonu

Azo boyarmaddelerin büyük bir kısmı, birincil aminlerin diazolanması sonucu oluşan diazonyum tuzunun bir kenetlenme bileşiği ile tepkimeye girmesiyle elde edilir (Şekil 1.15). Bu yöntem, özellikle hidroksiazo boyarmaddelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Hidroksiazo boyarmaddelerin üretiminde en sık kullanılan yöntemlerden biri, aromatik diazonyum tuzunun uygun koşullarda bir kenetlenme bileşiği ile reaksiyonunu içerir. Bu yöntemi uygulamak için iki yol vardır. İlk yöntemde, anilin türevleri asidik ortamda diazolanır, ardından bazik bileşiklerle tamponlanır ve kenetlenme bileşiği ile aynı ortamda reaksiyona girerek hidroksiazo boyarmaddesi oluşur (Masoud vd., 2012; Özkinali, 2002).



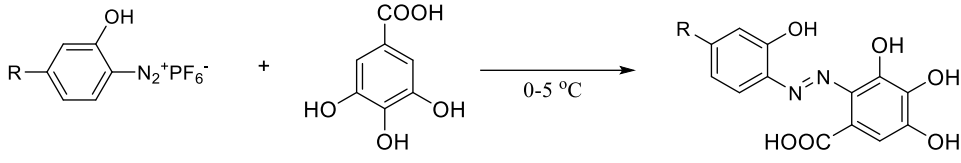
Şekil 1.15. Diazonyum tuzu ve kenetleme reaksiyonu mekanizması (Benkhaya vd., 2020)

İkinci yöntemde, diazonyum tuzu katı halde elde edilir ve uygun bir organik çözücü içinde sodyum asetat gibi bir baz kullanılarak reaksiyon ortamı tamponlanır ve pH ayarlanır. Sonrasında, bu diazonyum tuzu kenetleme bileşiği ile reaksiyona girerek hedef ürünü oluşturur. Diazonyum tuzlarının katı halde elde edilmesi genellikle amonyum hekzaflorofosfat veya tetrafloroborik asit kullanılarak sağlanır (Şekil 1.16). Ayrıca, fenolün yapısında nitro (NO₂) gibi grupların bulunması durumunda da diazonyum tuzu katı olarak çökeltme eğiliminde olabilir (Masoud vd., 2012; Özkinali, 2002; Shah vd., 2021).



Şekil 1.16. Anilin reaktifinin diazolanması reaksiyonu

Şekil 1.17'de görüldüğü üzere, katı halde elde edilen diazonyum tuzları, uygun bir organik çözücü içinde çözülerek tamponlanır ve ardından kenetleme bileşiği ile reaksiyona sokularak *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi elde edilir (Masoud vd., 2012; Özkinali, 2002).



Şekil 1.17. Diazonyum tuzu ile kenetleme reaksiyonu

1.6. Azo Boyarmaddelerin Sentezinde Çevre İle Uyumlu Fenolik Bileşiklerin Önemi

Azo boyarmaddelerinin toksik olmadığı bildirilmiş olsa da, çeşitli endüstrilerde kullanılan bazı azo boyarmaddeler çevre dostu değildir ve ortaya çıkan atık su, su canlılarını ve dolayısıyla ekosistemi etkiler. Azo boyarmaddeleri günlük endüstriyel faaliyetler için gereklidir ve en önemlisi selüloz, protein ve sentetik elyafların boyanmasında kullanılır. Endüstriyel işlem sırasında tekstil, deri ve gıda vb. gibi materyallere uygulanan boya molekülleri elyaflara veya diğer malzemelere tamamıyla sabitlenemeyerek boyarmaddelerin önemli bir kısmı kullanılamaz ve bu da çevreyi kirleten atıklar olarak kalmasına neden olur. Bu nedenle, mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen boyarmaddelerin kullanılması tavsiye edilir veya boyarmaddeleri endüstriyel atık sudan parçalamak/uzaklaştırmak için alternatif bir metodoloji gerektirir (Barciela vd., 2023).

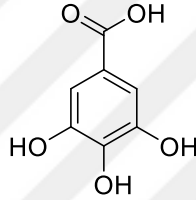
Son 20 yılda, sentetik boya sektöründe sağlık, güvenlik ve çevre gerekliliklerine uygun olarak toksik olmayan veya daha az tehlikeli boyarmaddelerin geliştirilmesine odaklanılmıştır (Bener vd., 2010). Ancak, kansere neden olan veya tehlikeli kimyasallar içeren boyarmaddeler üreten bazı işletmeler hâlâ faaliyet göstermektedir (Gunaratne, 2011). Günümüzde, sürdürülebilir, toksik olmayan ve doğal kaynakları kullanarak renk üretmeyi yeniden keşfetmek için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Genel olarak, azo boyarmaddeler doğada bulunmaz ve yalnızca kimyasal yolla üretilir. Ancak, zararlı etkileri azaltmak amacıyla son zamanlarda bazı doğal kaynaklar kullanılarak çeşitli sentetik azo boyarmaddeler elde edilmiştir (Rabbi vd., 2018).

Bitkiler, diazonyum tuzlarıyla bir bağlayıcı madde olarak reaksiyona girebilen ve azo bileşikleri oluşturabilen sentetik fenollerin olası ikameleri olarak düşünülen yüksek miktarda polifenolik bileşik (fenolik asit, flavonoidler, lignanlar ve stilbenler) içerir. Polifenol içeren doğal boyarmaddeler kullanılarak geliştirilen yeni bir azoik boyama tekniği, çeşitli tekstillerin renk gücünü ve haslık özelliklerini başarılı bir şekilde artırmıştır (Pawar vd., 2018). Degredasyona uğradığında çevre ile uyumlu parçalanma ürünleri vermesi önem arz etmektedir. Bu nedenle doğal ürünlerde yer alan polifenolik bileşiklerden boyarmadde sentezlerinin önemi artmaktadır (Pawar vd., 2018). Bu tez çalışması kapsamında, bitkilerde yüksek miktarlarda bulunan gallik asit, protokatekuik asit ve vanilik asit kullanılmıştır.

Gallik asit, birçok özellikleri ve önemli kullanım alanlarıyla literatürde ön plana çıkmaktadır. Şekil 1.18'de kimyasal yapısı verilen 3,4,5-trihidroksibenzoik asit olarak bilinen ve organik bir asit olan gallik asit, bitki aleminde yaygın olarak bulunur. Gallik asit içeriği yüksek olan doğal ürünler;

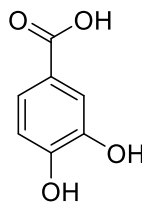
safran, üzüm, sumak, cadı fındığı, çay yaprakları, şerbetçiotu ve meşe kabuğu olarak bildirilmiştir. Gallik asit, serbest molekül ve tanenlerin bir parçası olarak iki şekilde bulunur. Saf gallik asit renksiz kristalli bir organik tozdur, tuzları ve esterleri gallatlar olarak adlandırılır (Rajalakshmi vd., 1996). Gallik asit, Folin-Ciocalteu testi ile çeşitli analitlerin fenolik içeriğini belirlemede bir standart olarak kullanılmasının yanı sıra, boya ve mürekkep üretimi gibi kimyasal araştırma ve endüstri alanlarında da geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Bianco ve Savolainen, 1997).

Gallik asit, farmasötik endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. İnsanlarda, hayvanlarda ve hücre kültürlerinde yapılan birçok in vivo ve in vitro çalışma, gallik asidin aşağıdaki etkilerini ortaya koymuştur; Sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanser hücrelerine karşı sitotoksik etki gösterir (de Mejia vd., 2006), albüminüri ve diyabet tedavisinde kullanılabilir (Hsieh vd., 2007) ve ayrıca antioksidan özelliklerinin yanı sıra antifungal ve antiviral etkiler sergiler (Kinjo vd., 2002). Gallik asidin insan hücrelerini oksidatif hasara karşı koruduğu (Kubola ve Siriamornpun, 2008), iç kanamalarda damar büzücü olarak kullanılabilirdiği ve sedef hastalığının tedavisinde etkili olduğu da belirtilmiştir (Hurrell vd., 1999).



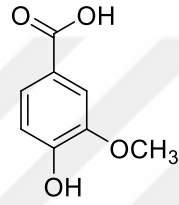
Şekil 1.18. Gallik asidin kimyasal yapısı

Bu çalışmada incelenen diğer bir fenolik bileşik olan Protekatekuik asit (3,4-Dihidroksibenzoik asit), yalnızca kepek, tahıl, kahverengi pirinç ve soğan gibi gıda maddelerinde değil, aynı zamanda erik, üzüm ve fındık gibi pek çok üründe de yaygın olarak bulunan bir bileşiktir. Ayrıca, yıldız anason (*Illicium verum*), melisa (*Melissa officinalis* L.), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve tarçın (*Cinnamomum aromaticum*) gibi birçok bitki ve baharat da PCA içerir. Bu biyoaktif bileşik, antioksidan, antibakteriyel, antikanser, antiülser, antidiyabetik, antiaging, antifibrotik, antiviral, antienflamatuar, analjezik, antiaterosklerotik, kardiyak, hepatoprotektif, nörolojik ve nefroprotektif gibi biyolojik özellikleri ve farmakolojik aktiviteleri ile ünlüdür (S. Kakkar ve S. Bais, 2014). Ayrıca melanoma (Lin vd., 2011), lösemi (Tseng vd., 2000), meme, akciğer, karaciğer ve serviks (Yin vd., 2009) gibi farklı kanser hücrelerinde de çoğalmayı baskılayıcı antitümöral etkisi olduğu yapılan in vivo ve in vitro çalışmalarla belirlenmiştir.



Şekil 1.19. Protokatekuik asidin kimyasal yapısı

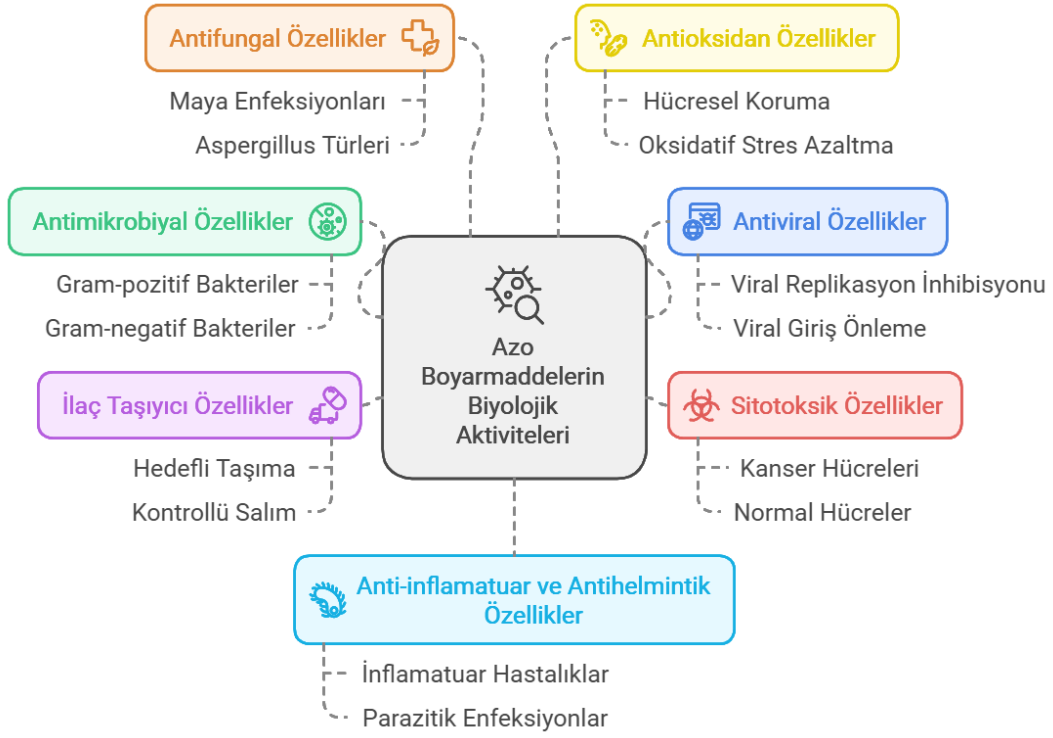
Bu çalışmada kullanılan ve Şekil 1.20'de kimyasal yapısı verilen Vanilik asit (4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit), bitkilerde ve meyvelerde yüksek miktarlarda bulunan bir fenolik bileşiktir (Duke, 1992) ve ferulik asitten vanilin üretiminde bir ara maddedir (Civolani vd., 2000; Lesage-Meessen vd., 1996). Vanilik asit, kahve, çikolata veya yeşil çay tükettikten sonra insanların idrarında bulunan kafeik asidin metabolik bir ürünüdür (Falconnier vd., 1994) ve antioksidan, antimikrobiyal ve antimalaryal aktiviteye sahiptir (Rechner vd., 2001; Yemis vd., 2011). Vanilya bitkisinin önemli bir bileşenidir ve son yıllarda gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde koruyucu ve antiseptik ajan olarak kullanılmaktadır (Boyce vd., 2003).



Şekil 1.20. Vanilik asidin kimyasal yapısı

1.7. Azo Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Azo boyarmaddelerin, Şekil 1.21'de belirtilen biyolojik özelliklere sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir (Alsantali vd., 2022; Ghanavatkar vd., 2020; Gruszecka-Kowalik vd., 1992). Bu biyolojik aktivite özellikleri sayesinde sağlık sektöründe yaygın kullanım alanı bulmuşlardır.



Şekil 1.21. Azo boyarmaddelerin biyolojik özellikleri

Ayrıca azo boyarmaddeleri, çeşitli endüstrilerde ayrıcalıklı organik bileşikler olarak öne çıkar ve gıda (Martins vd., 2016), kozmetik (Guerra vd., 2018) ve tekstil (Kılıncarslan vd., 2007) gibi alanlarda da kullanılır. Azo boyarmaddeleri sahip olduğu eşsiz özelliklerinden dolayı fotokimya ve elektrokimyada kemosensörler (Koshti vd., 2021), elektronik cihazlar (Deng vd., 2018), fotokimyasal anahtarlar (Shirota ve Yamaguchi, 1997), boya duyarlı güneş hücreleri (Toor vd., 2018) ve optik depolama cihazları (Madihlagan vd., 2019) gibi uygulamalarda yaygın olarak yer almaktadır.

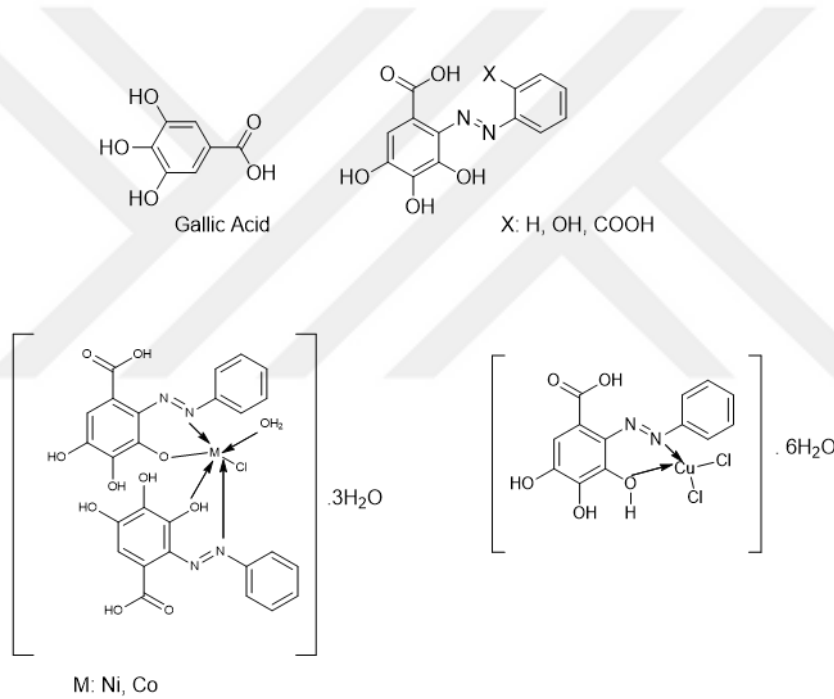
1.8. Literatürden İlgili Çalışmalar Hakkında Örnekler

Doğal ürünlerde bulunan fenolik bileşenlerden azo boyarmadde sentezi ve sentezlenen bu boyarmaddelerin tekstil uygulama çalışmaları literatürde sınırlıdır. Bununla birlikte, mevcut çalışmalar, çevre dostu ve sürdürülebilir boyama yöntemlerine artan ilgi nedeniyle önem kazanmaktadır. Ayrıca sentezlenen boyarmaddelerin yüksek haslık özelliklerine sahip olması bu alana olan yönelimi arttırmaktadır. Bu kapsamda, literatürde yer alan tez çalışma konusuna ilişkin örnekler aşağıda verilmiştir.

Kabay ve arkadaşları (2007) yapmış oldukları çalışmada o,o'-dihidroksiazoboyarmaddeleri ve metal şelatları [Cu, Co, Ni, Zn] sentezlediklerini bildirmişlerdir. Ligand ve şelatların karakterizasyonları, NMR, IR, AAS, UV-VIS, manyetik duyarlılık ve ince tabaka kromatografisi teknikleri ile yaptıkları rapor edilmiştir. Azo-metal şelatlarının stokiyometrisini 1:2 (ML₂) olarak

belirlemişlerdir. Sentezledikleri boyarmaddeler ile yün kumaşı renklendirme çalışması yapıp haslık özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuca göre ışık ve yıkama haslıklarının metal komplekslerinde daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir (Kabay vd., 2007).

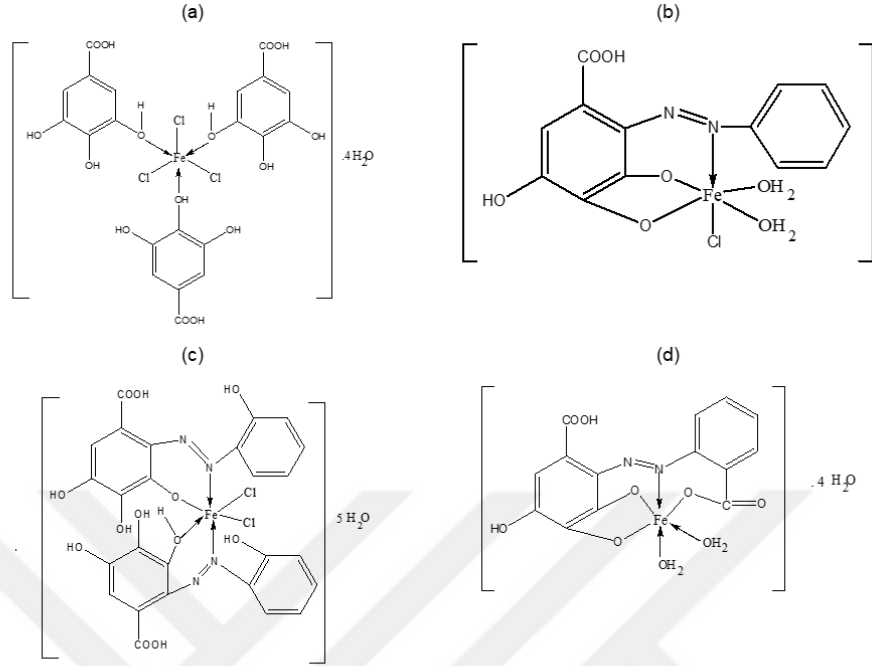
Masoud ve arkadaşları (2012); Gallik asitle ilgili yapmış oldukları bir çalışmada bir dizi gallik asit bazlı azo boyarmadde sentezlemişlerdir (Şekil 1.22). Ayrıca bunun yan sıra sentezledikleri bileşiklerin Mn, Co, Cu, Zn, Cd, U metalleriyle komplekslerini de elde etmeyi başarmışlardır. Bu maddelerin spektroskopik, termal ve biyolojik aktivitelerini inceleyip sunmuşlardır. Gallik asit ve onun azo türevleri ayırt edici davranışa sahip olduğunu ve bunun nedeninin, oluşturdukları komplekslerin geometrisinin çeşitliliğinden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bunu, termal analiz ve biyolojik aktivite gibi çeşitli çalışmalarda yansıtmışlardır. Hakkında yayın yapılmaması nedeniyle bu komplekslerin tüm özelliklerini ve uygulamalı kullanım olasılığını araştırmak için mevcut çalışma konusu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasını önermişlerdir (Masoud vd., 2012).



Şekil 1.22. Masoud ve arkadaşları (2012) tarafından sentezlenen moleküller

Masoud ve arkadaşları (2014), gallik asitle ilgili yapmış olduğu bir diğer çalışmada; Azo gallik türevleri ve bunların demir(III) komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 1.23). Komplekslerin stereokimyası ve bağlanma modunu, elementel analiz, UV-VIS ve IR yöntemleri ile tespit etmişler ve komplekslerin termal davranışlarını incelenmişlerdir. pH'ın gallik asit ve azo türevlerinin elektronik absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkisini tartışmışlardır. Gallik asidin demir(III) ile sulu ortamda kompleks oluşumu için stokiyometri ve pK değerlerinin belirlemek amacıyla farklı spektroskopik yöntemleri (molar oran, düz çizgi yöntemi, sürekli değişim, eğim oranı ve ardışık yöntem) kullanmışlardır. Gallik asidin Fe(III) komplekslerinin farklı

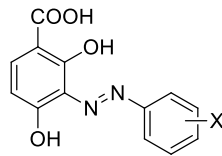
oranlarda: 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 (M:L) oluştuğunu ve Fe(III) ile kararlı kompleksler elde ettiklerini yayınlamışlardır. (Masoud vd., 2014).



(a) $\text{Fe}(\text{H}_4\text{L}^1)_3\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Fe}(\text{H}_4\text{L}^3)(\text{H}_5\text{L}^3)\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Şekil 1.23. Masoud ve arkadaşları (2014) tarafından sentezlenen moleküller

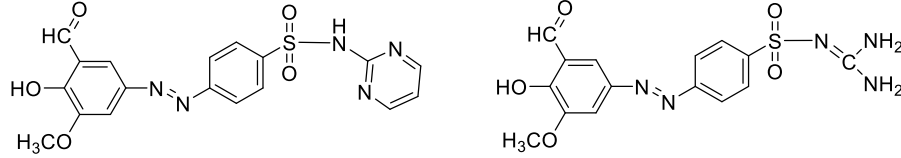
Shama ve arkadaşlarının (2014) yapmış oldukları bir çalışmada; 2,4-dihidroksibenzoik asidin (Resorsilik asit) *m*-nitroaniline (I), *p*-aminobenzoik asit (II), *p*-aminofenol (III) ve *p*-toludin (IV) ile kentlemesiyle dört yeni azo boyarmadde sentezlemişlerdir (Şekil 1.24). Yeni sentezledikleri azo bileşiklerinin kimyasal yapılarını element analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile karakterize ederek literatüre yeni azo boyarmaddeler kazandırdıklarını raporlamışlardır (Shama vd., 2014).



X: *m* NO_2 (I), *p* COOH (II), *p* OH (III), *p* CH_3 (IV)

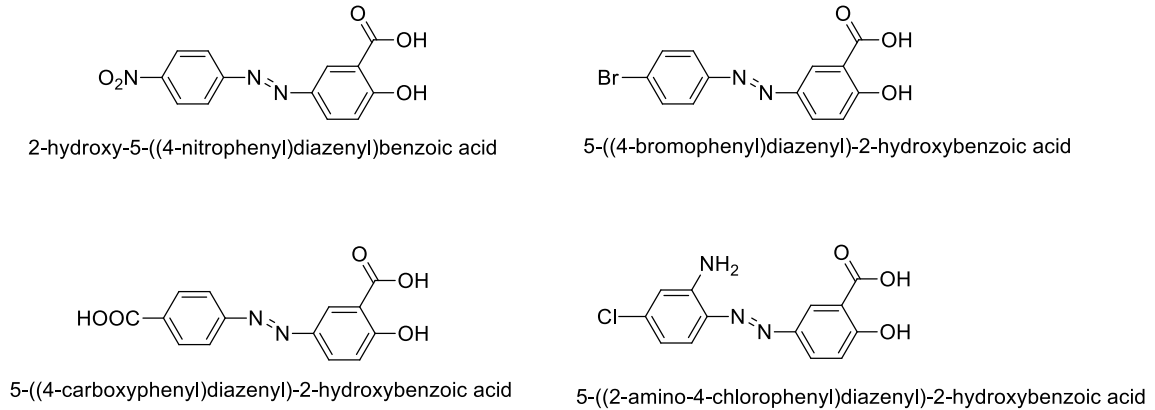
Şekil 1.24. Shama ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller

Fahad ve arkadaşları (2018) yapmış oldukları çalışmada; sülfadiazin/sülfaguandin bileşiklerini *o*-vanilin (2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit) ile reaksiyona sokarak iki yeni *o*-vanilin bazlı Azo boya ligandı sentezlemişlerdir. Boyarmaddelerin karakterizasyonunu Elementel Analiz (C,H,N), IR, NMR, kütle spektroskopisi (MS) ve UV-VIS ile gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri bileşikler Şekil 1.25’de sunulmuştur (Fahad vd., 2018).



Şekil 1.25. Fahad ve arkadaşları (2018) tarafından sentezlenen moleküller

Wijdan ve arkadaşları (2020), salisilik asit ile yeni azo bileşikleri oluşturmak, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı biyolojik aktiviteye sahip özelliklerini incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu araştırmadan elde ettikleri sonuca göre sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan bileşiklerin (Şekil 1.26) sadece boyar madde olarak kullanılmadığı, aynı zamanda farklı bakteri ve mantar türlerine karşı biyolojik aktiviteye sahip olması nedeniyle ilaç alanında da kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin, uzun ömürlü olmasını sağlayan yüksek erime noktasına sahip olduklarını da tespit etmişlerdir (İbrahim vd., 2020).

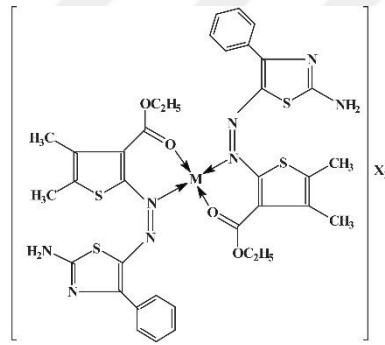


Şekil 1.26. Wijdan ve arkadaşları tarafından sentezlenen azo moleküller

Metal kompleksleri, metallerin O, S ve N gibi donör atomları içeren ligandlarla etkileşimi sonucu oluşan koordinasyon bileşikleridir. Shuchismita Dey’in yayınlamış olduğu makalede; Araştırmacıların 1:1 ve 2:1 oranlarında metal kompleksleri sentezlediklerini ve daha sonra

kompleksleri elementel analiz ve UV, IR, NMR vb. spektral tekniklerle karakterize ettiklerini bildirmişlerdir. Bazı durumlarda sentezlenen komplekslerin yapıları termal analiz ve iletkenlik ölçümü ile doğrulanmıştır. Metal kompleksleri tekstil işlemede, boyama ve terbiye maddesi olarak kullanılır. Metal kompleks boyarmaddelerin, metale olmayan boyarmaddelere göre geliştirilmiş ışık ve yıkama haslığı özellikleri nedeniyle protein ve poliamid elyafın boyanması için en iyi seçim olduğunu bildirmektedirler. Metal kompleksler ayrıca askeri tekstil, spor giyim, tıbbi ve sağlık bakım tekstilleri gibi akıllı tekstillerin üretiminde alev geciktirici apre ve antimikrobiyal etki sağlayan büyük bir uygulama alanı bulunduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle, çok yönlü tekstil uygulamaları ile daha yeni ve çevre dostu metal komplekslerinin daha fazla sentezlenmesi gerektiği vurgulanmıştır (Shuchismita, 2021).

Sujamol ve arkadaşları (2021), yeni bir bi-heterosiklik azo türevi sentezleyip Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzlarına karşı ligand davranışlarını incelemişlerdir. Sentezledikleri metal komplekslerin (Şekil 1.27) yapılarını element analizleri, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-VIS, IR teknikleri ile aydınlatmışlardır. Boyama ve haslık çalışmaları neticesinde sentezledikleri metal komplekslerin renklerinin değiştiğini ve haslık özelliklerinin arttığını bildirmişlerdir (Sujamol vd., 2021).

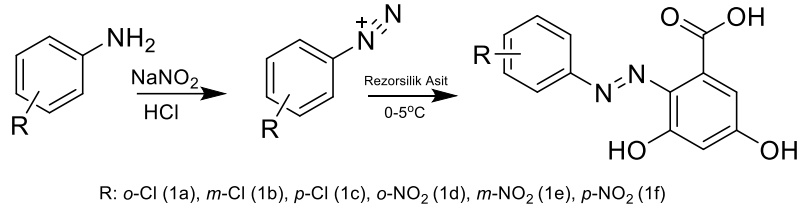


$M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) \text{ or } Zn(II); X = Cl \text{ or } OAc$

Şekil 1.27. Sujamol ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller

Nurmyradova ve arkadaşları (2022), yapmış oldukları bu çalışmada, iki seri benzoik asit türevi azo bileşiği, kenetleme reaksiyonunu kullanılarak sentezledi (Şekil 1.28) ve çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize ettiler. Başlangıç maddeleri olarak *o*-, *m*-, *p*-kloroanilin ve *o*-, *m*-, *p*-nitroanilin kullanarak yönlendirici grupların azo boyarmaddelerin renk yoğunluğuna etkilerini incelediler. Nitro grubunun hem reaksiyon verimliliğini hem de renk yoğunluğunu artırdığı sonucuna varmışlardır. Sentezlenen tüm azo türevlerinin şelatlama kabiliyetlerini, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} katyonları gibi çeşitli geçiş metal pikratlarını kullanarak araştırmışlardır. Azo türevlerinin şelatlama çalışmalarında, tüm bileşiklerin Cu^{2+} ve özellikle Hg^{2+} iyonlarına karşı güçlü bağlanma kabiliyeti gösterdiğini ve sentezledikleri ligandların metal

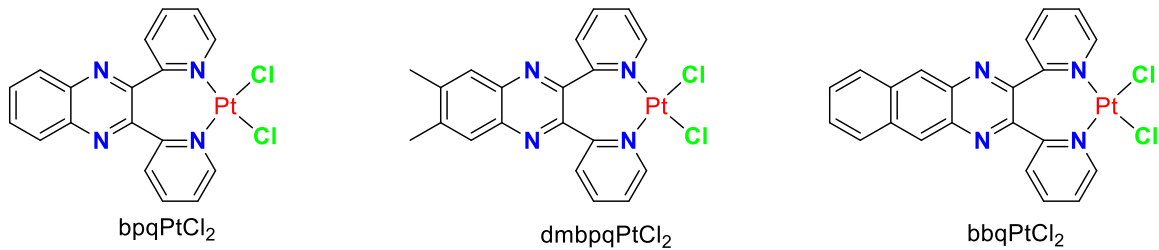
kompleks oluşturabilme kabiliyetlerinin yüksek olduğunu rapor etmişlerdir (Nurmyradova vd., 2022).



Şekil 1.28. Nurmyradova ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen moleküller

Vanessa Broughton ve arkadaşları (1998), yapmış oldukları çalışmada 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)etan, *N-N'*-dioktil, *N-N'*-bis(3,5-dimetoksibenzil) ve 5,5'-dimetil-*N-N'*-dietil ligandları ile 1:2 koordinasyonuna sahip geçiş metalli kompleks yapılar sentezlemişlerdir. Yapmış oldukları spektroskopik çalışmalar neticesinde sentezledikleri moleküllerin tetrahedral geometriye sahip olduklarını ve 7 üyeli şelat halkası oluşturduklarını bildirmişlerdir (Broughton vd., 1998).

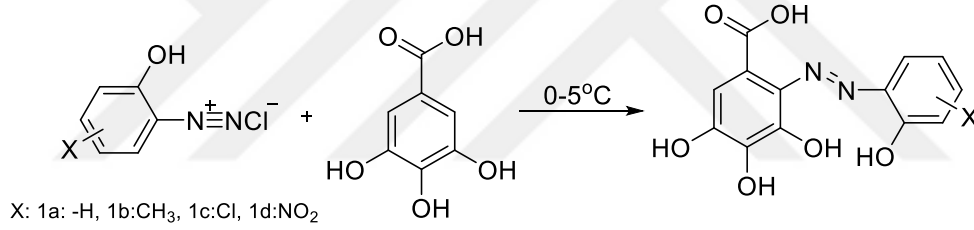
Rajesh Bellam ve arkadaşları (2019), 2,3-di(2-piridil)kinoksalin ligandlarıyla koordineli dikloro platin(II) kompleksleri sentezlemişler ve farklı spektroskopik teknikler kullanarak sentezledikleri moleküllerin yapılarını karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuca göre sentezlenen komplekslerin, 7 üyeli şelat grubuna sahip metal kompleks yapılarına (Şekil 1.29) sahip olduklarını bildirmişlerdir (Bellam vd., 2019). Bu tez çalışmasında sentezlenen metal komplekslerinin, 7 üyeli şelat halkası oluşturduğu ve literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



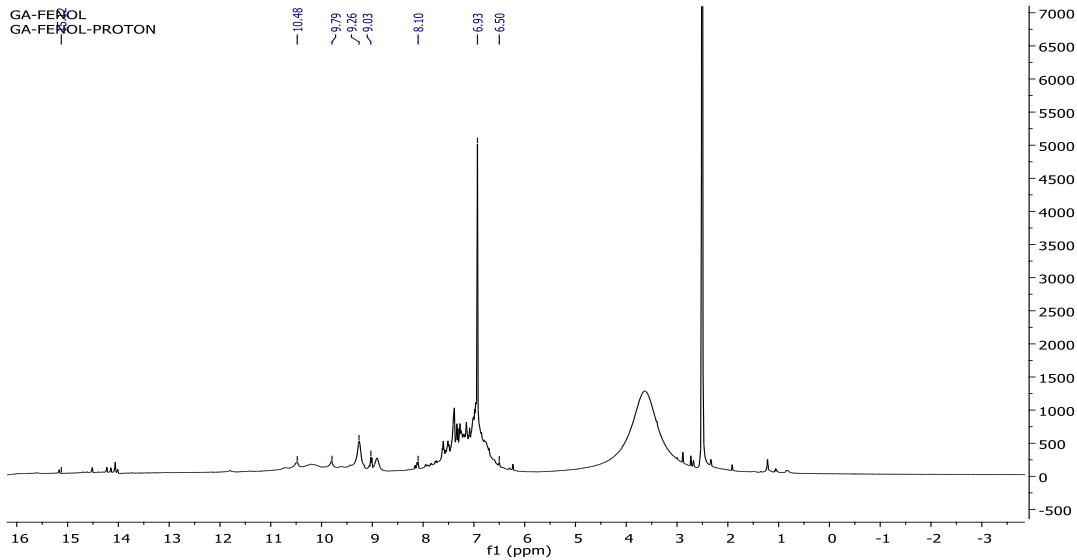
Şekil 1.29. Bellam ve arkadaşları (2019) tarafından sentezlenen moleküller

1.9. Azo Boyarmaddeler ve Metal Komplekslerinin Spektroskopik İncelemesi; Örnek Çalışmalar

Demir ve arkadaşları (2024); yaptıkları çalışmada, 2-aminofenol, 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-5-nitrofenolün diazonyum türevlerini gallik asitle reaksiyona sokarak dört farklı *o,o'*-dihidroksiazo bileşiği üretmişlerdir (Şekil 1.30). Üretilen *o,o'*-dihidroksiazo boyarmadde bileşiklerinin karakterizasyonunu, UV-VIS, FT-IR, NMR ve MS spektrometri yöntemlerini kullanarak belirlediler. Sentezledikleri boyarmaddelerin NMR spektrometrilerini incelediklerinde, moleküllerin tautomer yapılaraya sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Şekil 1.31'daki ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik bölgede (6,0-8,0 ppm) bulunan piklerin ve korboksil grubundaki protona ait piklerin (13,0-15,0 ppm) yoğun olması, tautomer yapıların varlığından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin antioksidan ve antibakteriyel çalışmalarını yaparak azo boyarmadde bileşiklerinin kapasitelerini belirlemeye çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuca göre, sentezledikleri yeni azo boyarmaddelerin yüksek antibakteriyel ve metal şelatlama aktivitesine sahip olduklarını bildirmişlerdir ve sentezlenen *o,o'*-dihidroksiazo bileşiklerinin etkili farmakolojik özelliklerini, çeşitli in vitro biyoaktivite testleri ve in silico hesaplamalarla ortaya koyarak literatüre kazandırmışlardır (Demir vd., 2024).

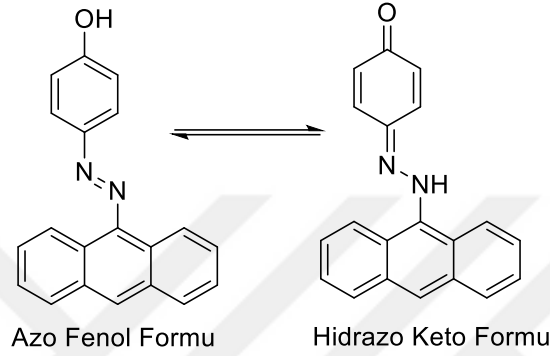


Şekil 1.30. Demir ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen moleküller

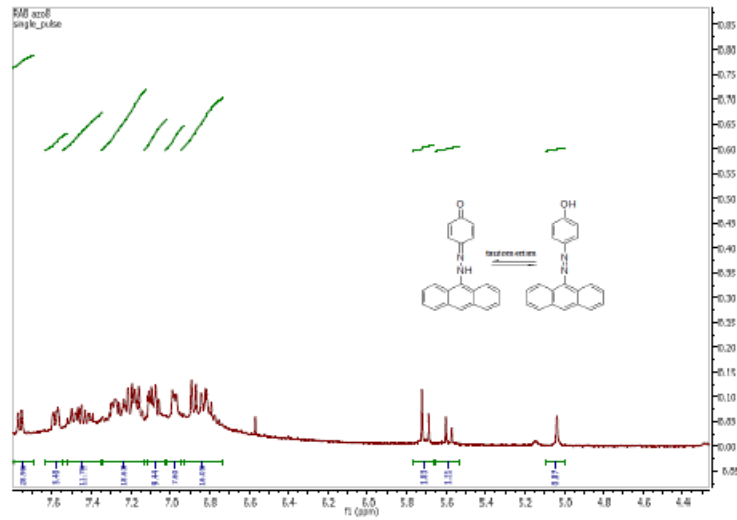


Şekil 1.31. Demir ve arkadaşları (2024) tarafından sentezlenen molekülün ¹H-NMR spektrumu

Bawa & Alzaraide (2014); yapmış oldukları çalışmada, sentezledikleri azo boyarmaddesinin (1:1) oranında azo-fenol ve hidrazo-keto formları olan iki tautomerik yapıda (Şekil 1.32) bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Tautomer yapılarının varlığını spektroskopik çalışmalar ile kanıtlamışlardır. Tautomerik yapıların bir arada bulunmasından dolayı $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 1.33) aromatik pik sayısının beklenenden fazla sayıda gözlemlediklerini raporlamışlardır (Bawa ve Alzaraide, 2014).



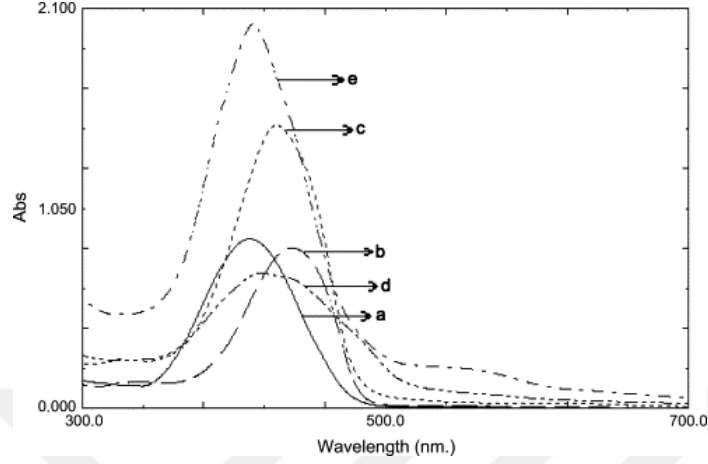
Şekil 1.32. Bawa & Alzaraide (2014) tarafından sentezlenen moleküllerin tautomerik yapıları



Şekil 1.33. Bawa & Alzaraide (2014) tarafından sentezlenen molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

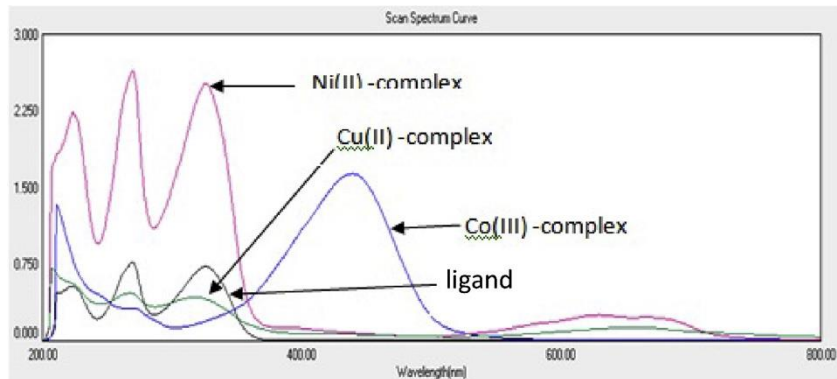
Gup ve ark. (2007), kenetleme reaksiyonu ile 2 yeni azo boyarmadde sentezlemiş olup, sentezledikleri boyarmaddeler ile Cu, Ni ve Co metal kompleks boyarmaddeler elde etmişlerdir. Sentezledikleri metal kompleks boyarmaddelerinin sitokiyometrilerinin (1:2) Metal:Ligand oranına sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Sentezledikleri azo boyarmadde ligandı ve metal komplekslerinin elektronik geçişlerini incelediklerinde, azo-metal komplekslerinin

spektrumlarında (Şekil 1.34), komplekslerin görünür bölgedeki absorpsiyon bantları, ligandlarına göre daha yüksek dalga boylarına kaydığını (batokromik kayma) raporlamışlardır (Gup vd., 2007).



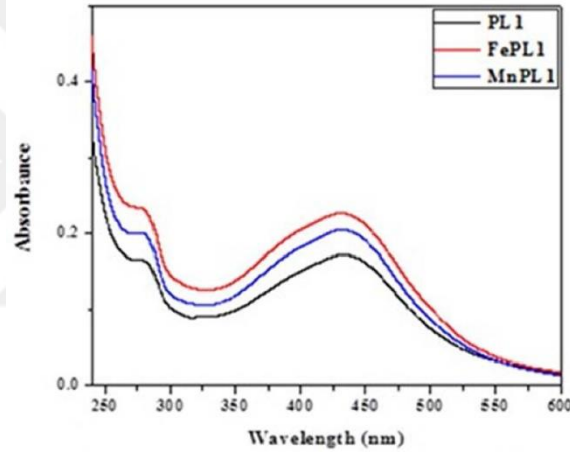
Şekil 1.34. Gup ve ark. tarafından sentezlenen ligand (a) ve metal komplekslerinin (b,c,d,e) absorpsiyon spektrumları

Khalid J. AL-Adilee ve ark. (2022), iki yeni heterosiklik tiyazolilazo boyarmadde ligandı sentezleyip bu ligandlardan Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I) ve Au(III) tuzları ile metal kompleks boyarmaddeleri elde etmişlerdir. Sentezledikleri moleküllerin yapılarını farklı spektroskopik teknikler ile aydınlattıklarını bildirmişlerdir. Ag(I) ve Au(III) kompleksleri için sitokiyometri oranının 1:1, diğer metal kompleksler için ise 1:2 olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezledikleri azo boyarmadde ligandı (DMeTAEP) ve metal komplekslerinin elektronik spektrumlarını çözücü olarak saf etanolde (10^{-3} M) incelenmiş ve metal komplekslerinin manyetik duyarlılık verilerini oda sıcaklığında kaydetmişlerdir. Şekil 1.35’de görüldüğü üzere, $n \rightarrow \pi^*$ geçişine atfedilen azo grubuna ait absorpsiyon bandlarının, metal iyonu ve azo grubunun azot atomu arasındaki koordinasyonundan dolayı kırmızıya kaydığını belirlemişlerdir (Al-Adilee vd., 2022).



Şekil 1.35. Ligand ve Co(III), Ni(II) and Cu(II) metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları

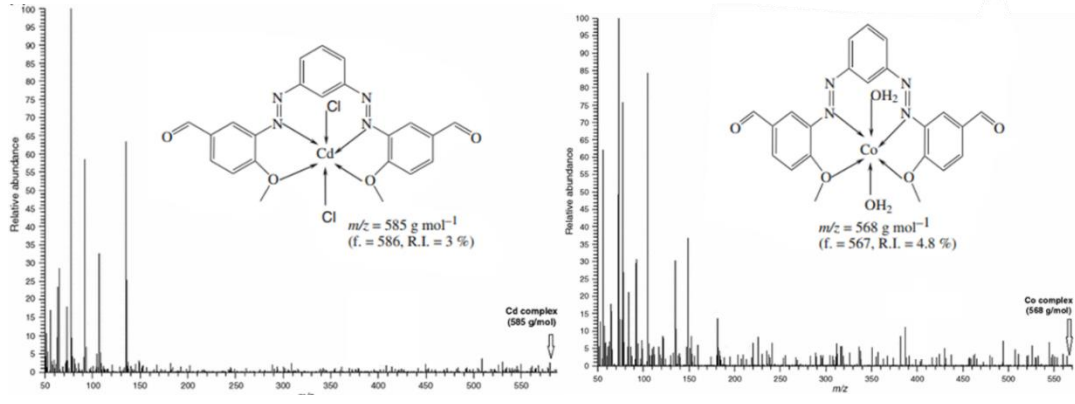
Sampson Kofi Kyei ve ark. (2020), tarımsal atık ve flavonoid kaynağı olan fıstık kabuğu özütünü, yeni azo bileşikleri ve metal komplekslerinin sentezi için öncü bileşik olarak kullanmışlardır. Yeni boyarmadde ligandını, uygun deneysel koşullar altında anilinin diazolanması ve fıstık kabuğu özütünün alkali bir çözeltisiyle kenetlemesiyle sentezlemişlerdir. Ligandın reflüks altında demir ve manganezin metal klorürleriyle reaksiyonu sonucu yeni azo metal kompleksleri elde etmişlerdir. Ligandların ve metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonları, FT-IR, SEM ve UV-VIS gibi spektroskopik tekniklerle doğrulanmıştır. Yapmış oldukları UV-VIS çalışması sonucunda (Şekil 1.36), sentezledikleri metal kompleks boyarmaddelerinin ligandlara göre elektronik geçiş bantlarında batokromik kaymalar gözlemlendiğini ve bunun da literatür ile uyumlu olarak metal komplekslerinin oluştuğuna dair kanıtlar sunduğunu bildirmişlerdir (Kyei vd., 2020).



Şekil 1.36. Fıstık kabuğu özütü azo ligandı ve metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları

Mahmoud ve ark. (2016), biyolojik olarak aktif bileşik olan *m*-fenilen diaminin diazotizasyonu ve kuplaj bileşiği *p*-metoksi benzaldehit ile kenetlendirilmesi ile yeni bir azo boyarmadde ligandı sentezlediklerini bildirmişlerdir. Bu azo boyarmadde ligandından (L) türetilen yeni bir dizi Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, spektroskopik çalışmalar, termogravimetrik analizler (TG-DTG) ve X-ışını toz kırınımı ile doğrulanmıştır. Elementel analiz, termal analizler ve manyetik moment çalışmaları ile metal komplekslerinin oktahedral bir geometriye sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Sentezledikleri metal kompleks boyarmaddelerinin kütle tayinini kütle spektrometrisi cihazıyla belirlemiş ve teorik veriler ile deneysel verilerin birbirileri ile uyumlu olduğunu ortaya koymuşlardır (Şekil 1.37). Moleküler iyon piki şiddetinin parçalanma iyonlarına göre daha düşük olmasının sebebi olarak, moleküler iyonun [M⁺] kararlılığı gösterilmektedir. Moleküler iyonun [M⁺] kararlılığı, moleküler iyon pikinin bağıl bolluğunun az ya da çok olmasını belirler. Moleküler iyonun kararsız olması ve/veya çok kolay parçalanmaya

uğraması durumundan dolayı moleküler iyon piki gözlenemediği veya çok küçük olabildiği bildirilmiştir (Mahmoud vd., 2016).



Şekil 1.37. Cd ve Co kompleks yapıların kütle spektrumları

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Yer Alan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamındaki kimyasallar, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve bunların temin edildiği firmalar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır:

- Gallik Asit (Sigma Aldrich)
- Protokatekuik Asit (Sigma Aldrich)
- Vanilik Asit (Sigma Aldrich)
- 4-nitroanilin (Thermo Scientific Chemicals)
- 4-Aminofenol (Merck)
- Sodyum nitrit (NaNO_2) (Sigma Aldrich)
- Mangan(II) sülfat mono hidrat- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Bakır(II) sülfat penta hidrat- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Demir (II) sülfat hepta hidrat- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Nikel (II) Sülfat- NiSO_4 (Merck)
- Çinko (II) sülfat hepta hidrat- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Kloroform (İsolab)
- Dimetilformamid (İsolab)
- Metanol (İsolab)
- Hidroklorik asit (Sigma Aldrich)
- Sodyum Hidroksit (Sigma Aldrich)
- Sodyum Asetat (Merck)
- Sodyum Klorür (İsolab)
- Ultra Saf Su (Merck Milipore)

Safılık değerlendirmesi için ince tabaka kromatografisinde durgun faz maddesi olarak Kieselgel 60 F254, Supelco firmasından temin edilmiştir. Boyama çalışmalarında yün ve polyester kumaşlar satın alındı. Boyarmaddelerin yıkama haslıkları için optik parlatici içermeyen ECE non-fosfat referans deterjan (A) ve multifiber kumaş (SDC Enterprises limited) kullanıldı.

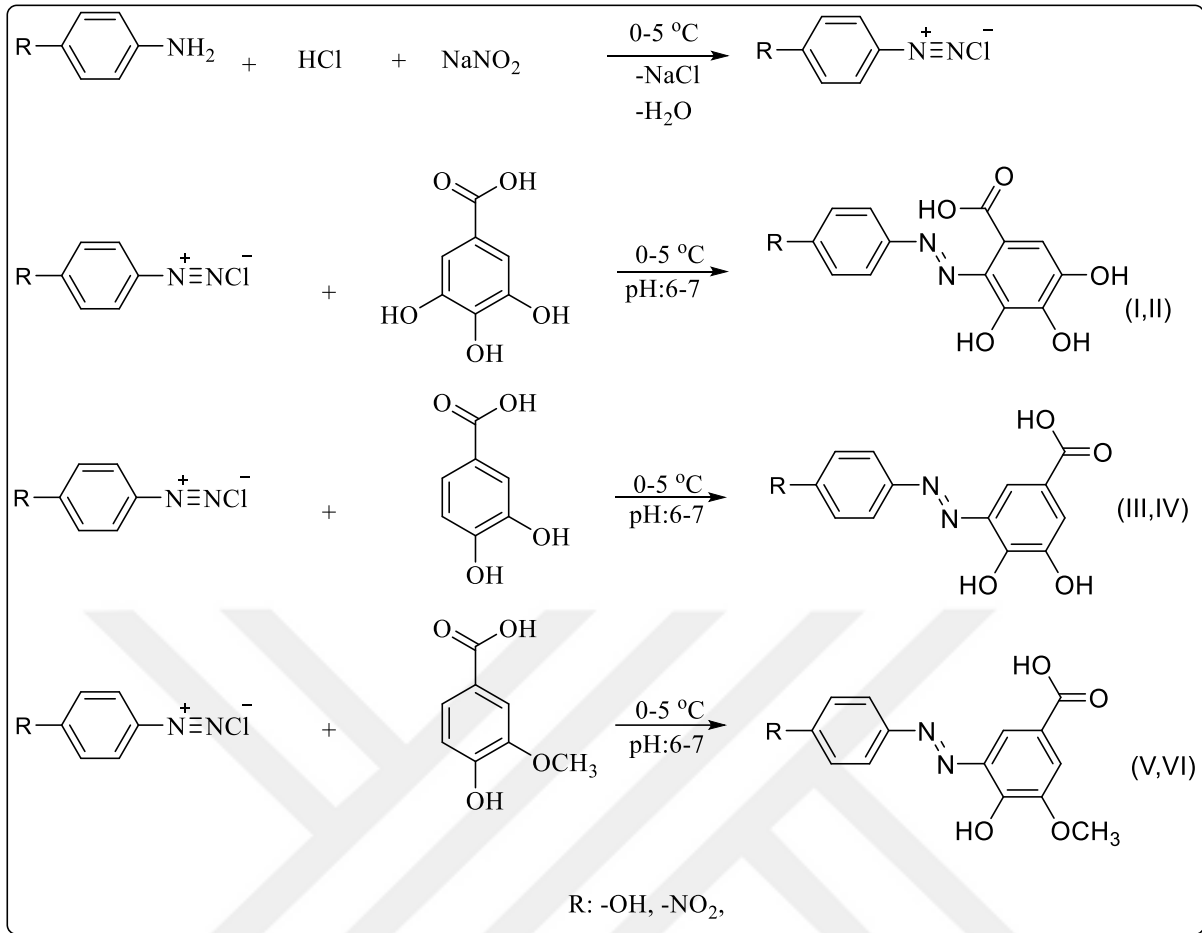
2.2. Kullanılan Cihazlar

- Kimyasalların tartımı için BELL marka terazi kullanılmıştır.
- Deney tepkimeleri Scilogex marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi.
- Reaksiyon sıcaklık kontrolü için cam termometre kullanıldı.

- Azo boyarmadde ligandlarının sentezlenmesi sırasında pH kontrolü için Inspected marka pH metre kullanıldı.
- Erime noktası ölçümü, Büchi SMP-20 cihazı kullanılarak yapıldı. Ölçüm sırasında, cihazın sıcaklık artışı 10 °C olacak şekilde ayarlandı.
- Azo boyarmadde ligandlarının ve onların metal komplekslerinin Infrared (IR) çalışmaları Thermo Nicolet 6700 FT/IR Spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir.
- Azo boyarmadde ve onların metal komplekslerinin UV-VIS spektrumları için Thermo Scientific-Evolution 201 markalı spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- Azo boyarmadde ligandlarının NMR spektrumları (¹H, ¹³C), Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇANKAM) bulunan Agilent 600 MHz Premium Compact NMR cihazı kullanılarak elde edildi.
- Boyarmaddeler ve metal komplekslerinin MS spektrometreleri Thermo Scientific marka Sıvı Kromatografisi-Kütle\Kütle Spektrometrisi cihazında alındı.
- Boyarmaddelerin ve metal komplekslerin Elementel analizi, Mustafa Kemal Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (MARGEM), Thermo Scientific Flash 200 cihazı ile alınmıştır.
- Boyarmaddelerin ve metal komplekslerin Termal analizleri (TGA/DTG), Mustafa Kemal Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (MARGEM) Mettler Toledo marka cihaz ile yapılmıştır.
- Boyanmış kumaşların yaş ve kuru sürtme haslıkları krokmetre cihazında standart yöntemlere göre yapıldı.
- Boyanmış kumaşların yıkama haslığı için JSR marka su banyosu kullanılmıştır.

2.3. Azo Boyarmadde Ligandlarının Sentezi

Çalışmada *p*-anilin türevleri kullanılarak diazonyum tuzu eldesi ve ardından gallik asit, protokatekuik asit ve vanilik asit ile kenetlenmesi gerçekleştirilerek azo boyarmadde ligandları sentezlenmiştir. Reaksiyonun genel tepkimesi Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Azo boyarmadde ligandlarının sentez şeması

2.3.1. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (I) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için anilin türevlerinden 1,0 g (7,24 mmol) 4-nitroanilin tartıldı ve 15 mL saf su ve 1,98 mL (23,89 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözelti 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO₂ (7,24 mmol; 0,5 g), 3,6 mL saf suda çözülerek 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra 4-nitroanilin'in buz banyosundaki çözeltisine damlalar halinde ilave edilerek çözelti karıştırıldı. Sıcaklık 0-5°C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Gallik asit (3,4,5-trihidroksi-benzoik asit) bileşigi (7,24 mmol; 1,23 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde çözdürüldü. 0-5 °C sıcaklık aralığına kadar soğutulduktan sonra üzerine 0-5°C'de bekletilen diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi. pH, 6-7

aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3'e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında (4°C) bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, koyu kahverengi toz elde edildi ve ürün verimi %36 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (I) R_f değeri 0,92 olarak belirlendi. Erime Noktası 262-264 °C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

2.3.2 (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (II) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için anilin türevlerinden 1,0 g (9,16 mmol) *p*-aminofenol tartıldı ve 18 mL saf su ve 2,5 mL (30,22 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözelti 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO₂ (9,16 mmol; 0,63 g), 4,5 mL saf suda çözümlenerek 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra *p*-aminofenolün buz banyosundaki çözeltisine damlatılarak ilave edilip çözelti karıştırıldı. Sıcaklık 0-5°C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Gallik asit (3,4,5-trihidroksi-benzoik asit) bileşiği (9,16 mmol; 1,56 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde çözdürüldü. 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra üzerine diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi ve pH 6-7 aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3'e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, koyu siyah toz elde edildi ve ürün verimi %36 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (II) R_f değeri 0,89 olarak belirlendi. Erime Noktası 225-227 °C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

2.3.3. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (III) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için 0,89 g (6,49 mmol) 4-nitroanilin tartıldı ve 13 mL saf su ve 1,77 mL (21,41 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözelti 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO₂ (6,49 mmol; 0,45 g), 3,3 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C'a kadar soğutulduktan sonra 4-Nitroanilin'in buz banyosundaki çözeltisine damlalar halinde ilave edilerek çözeltinin

karıştırılması sağlandı. Sıcaklık 0-5°C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Protokatekuik asit (3,4-Dihidroksibenzoik asit) bileşiği (6,49 mmol; 1,00 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde çözdürüldü. 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra üzerine 0-5 °C sıcaklık aralığında bekletilen diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi ve pH 6-7 aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat daha 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3' e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, koyu kahverengi toz elde edildi ve ürün verimi %50 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (III) R_f değeri 0,92 olarak belirlendi. Erime Noktası 233-235°C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

2.3.4 (E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için anilin türevlerinden 0,71 g (6,51 mmol) *p*-aminofenol tartıldı ve 13 mL saf su ve 1,78 mL (21,48 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözelti 0-5°C sıcaklık aralığına kadar soğutuldu. NaNO₂ (6,51 mmol; 0,45 g), 3,3 mL saf suda çözülerek 0-5 °C'a kadar soğutulduktan sonra *p*-aminofenolün buz banyosundaki çözeltisine ilave edilerek çözelti karıştırıldı. Sıcaklık 0-5 °C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Protokatekuik asit (3,4-Dihidroksibenzoik asit) bileşiği (6,51 mmol; 1,0 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde çözdürüldü. 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra üzerine diazonyum tuzu çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi ve pH 6-7 aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat daha 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3' e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, siyah renkte toz elde edildi ve ürün verimi %50 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (IV) R_f değeri 0,90 olarak belirlendi. Erime Noktası 229-231 °C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

2.3.5. (E)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için 0,82 g (5,95 mmol) 4-nitroanilin tartıldı ve 12 mL saf su ve 1,63 mL (19,64 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözeltili 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO₂ (5,95 mmol; 0,41 g), 3,0 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C'a kadar soğutulduktan sonra 4-Nitroanilin'in buz banyosundaki çözeltilisine damlatılarak ilave edilip çözeltili karıştırıldı. Sıcaklık 0-5 °C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Vanilik asit (4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit) bileşigi (5,95 mmol; 1,00 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltilisi içerisinde çözdürüldü. 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra üzerine diazonyum tuzu çözeltilisi 0-5 °C'de karıştırılarak eklendi. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi ve pH 6-7 aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3' e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, açık kahverengi toz elde edildi ve ürün verimi %77 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (V) R_f değeri 0,88 olarak belirlendi. Erime Noktası 243-245 °C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

2.3.6. (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) azo boyarmadde ligandının sentezi

Diazonyum tuzu eldesi

Diazonyum tuzu oluşturmak için anilin türevlerinden 0,65 g (5,96 mmol) *p*-aminofenol tartıldı ve 12 mL saf su ve 1,63 mL (19,67 mmol) derişik hidroklorik asit içinde çözdürüldü. Elde edilen çözeltili 0-5°C'a kadar soğutuldu. NaNO₂ (5,96 mmol; 0,41 g), 3,0 mL saf suda çözümlenerek 0-5 °C'a kadar soğutulduktan sonra *p*-aminofenolün buz banyosundaki çözeltilisine damla damla ilave edilerek çözeltili karıştırıldı. Sıcaklık 0-5 °C aralığında tutularak 30 dk. daha karıştırılıp diazolamanın tamamlanması sağlandı (Hsieh, 1990; Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Özkınalı vd., 2020).

Kenetleme İşlemi

Vanilik asit (4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit) bileşigi (6,51 mmol; 1,0 g), 20 mL %10'luk sulu sodyum hidroksit çözeltilisi içerisinde çözdürüldü. 0-5°C'a kadar soğutulduktan sonra üzerine diazonyum tuzu çözeltilisi 0-5 °C'de karıştırılarak yavaş bir şekilde katıldı. Diazonyum tuzunun

tamamı eklendikten sonra kontrollü bir şekilde 1M HCl damla damla ilave edildi ve pH 6-7 aralığına ayarlandı. Karışım 3 saat 0-5°C'de karıştırıldıktan sonra 0,1 M soğuk hidroklorik asit ile pH 3'e ayarlandı. Çökmenin tamamlanması için 1 gece buzdolabında bekletildi. Daha sonra çöktürülen ürün filtre edildikten sonra soğuk saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu (Hsieh, 1990; Özkınalı vd., 2020). Bu deneyde, siyah renkte toz elde edildi ve ürün verimi %70 olarak hesaplandı. 5:1 oranında kloroform/metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile boyarmaddenin (VI) R_f değeri 0,81 olarak belirlendi. Erime Noktası 231-233 °C olarak tespit edilmiştir. Diazolama ve kenetleme reaksiyonu Şekil 2.1'de özetlenmiştir.

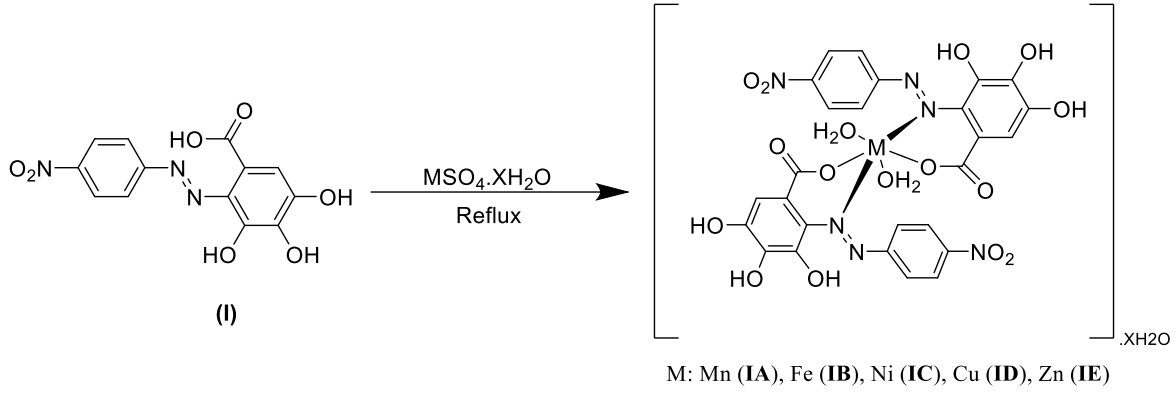
2.4. Metal Kompleksli Azo Boyarmaddelerin Sentezi

Sentezlenen azo boyarmaddeler (I,II,III,IV,V,VI) MnSO₄.H₂O, FeSO₄.7H₂O, NiSO₄, CuSO₄.5H₂O ve ZnSO₄.7H₂O geçiş metalleriyle reaksiyona sokularak metal kompleksli azo boyarmaddeler elde edilmiştir.

2.4.1. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş CuSO₄.5H₂O (0,039 g; 1,57 x10⁻⁴ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit ligandına (0,1 g; 3,13x10⁻⁴ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,026g (3,13x10⁻⁴ mol) sodyum asetat (CH₃COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için MnSO₄.H₂O, FeSO₄.7H₂O, NiSO₄, ZnSO₄.7H₂O metal tuzları ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, mMn (IA) (Diaqua bis ((E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Manganez(II) dihidrat): %61,7; mFe (IB) (Diaqua bis ((E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) demir(II) dihidrat): %62,9; mNi (IC) (Diaqua bis ((E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Nikel(II) dihidrat): %61,3; mCu (ID) (Diaqua bis ((E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Bakır(II) hidrat): %60,9 ve mZn (IE) (Diaqua bis ((E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Çinko(II) dihidrat): %63,9 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

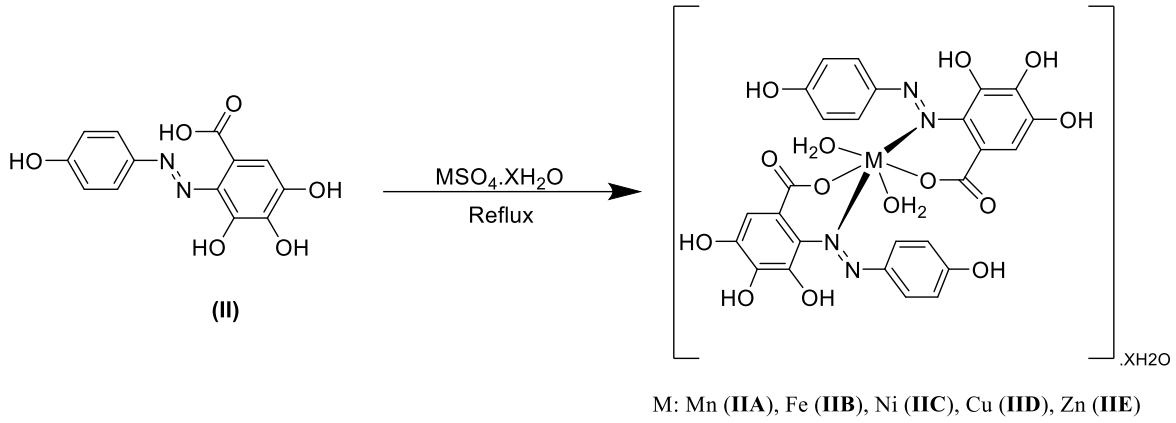


Şekil 2.2. (*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (**I**) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.4.2. (*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (**II**) Metal Komplekslerinin (**IIA-IIB-IIC-IID-IIIE**) Sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,029 g; $1,72 \times 10^{-4}$ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit ligandına (0,1 g; $3,45 \times 10^{-4}$ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,028 g ($3,45 \times 10^{-4}$ mol) sodyum asetat (CH_3COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, **mMn (IIA)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Manganez(II) dihidrat): %57,8; **mFe (IIB)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Demir(II) tetrahidrat): %59,1; **mNi (IIC)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Nikel(II) pentahidrat): %60,0; **mCu (IID)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Bakır(II) trihidrat): %59,9 ve **mZn (IIIE)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Çinko(II) pentahidrat): %60,7 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

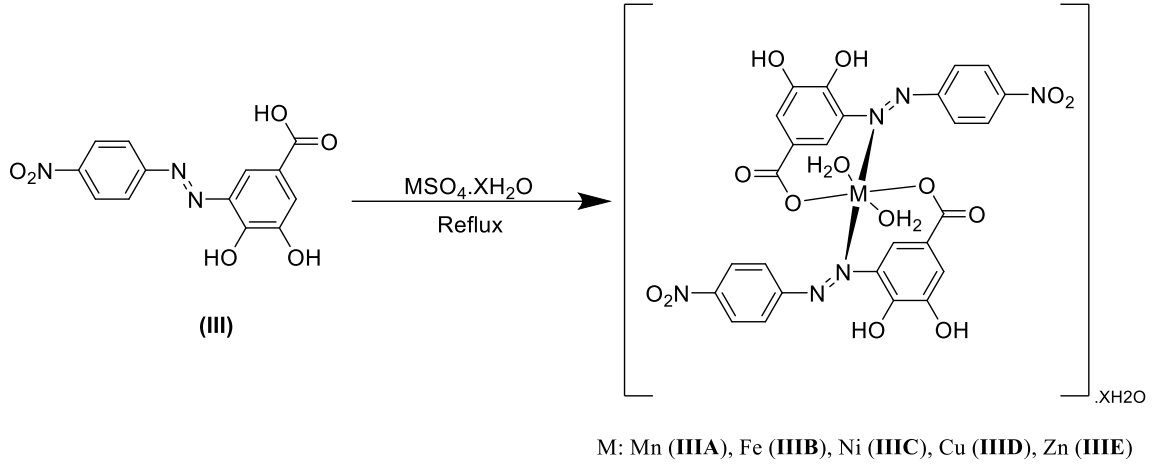


Şekil 2.3. (*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.4.3. (*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) Metal Komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIC-IIID-IIIE) Sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0,028 g; $1,65 \times 10^{-4}$ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit ligandına (0,1 g; $3,30 \times 10^{-4}$ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,027 g ($3,30 \times 10^{-4}$ mol) sodyum asetat (CH_3COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, **mMn (IIIA)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Manganez(II) trihidrat): %71,1; **mFe (IIB)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Demir(II) dihidrat): %70,9; **mNi (IIC)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Nikel(II)): %70,3; **mCu (IID)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Bakır(II) dihidrat): %71,7 ve **mZn (IIE)** (Diaqua bis ((*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoat) Çinko(II) trihidrat): %71,0 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

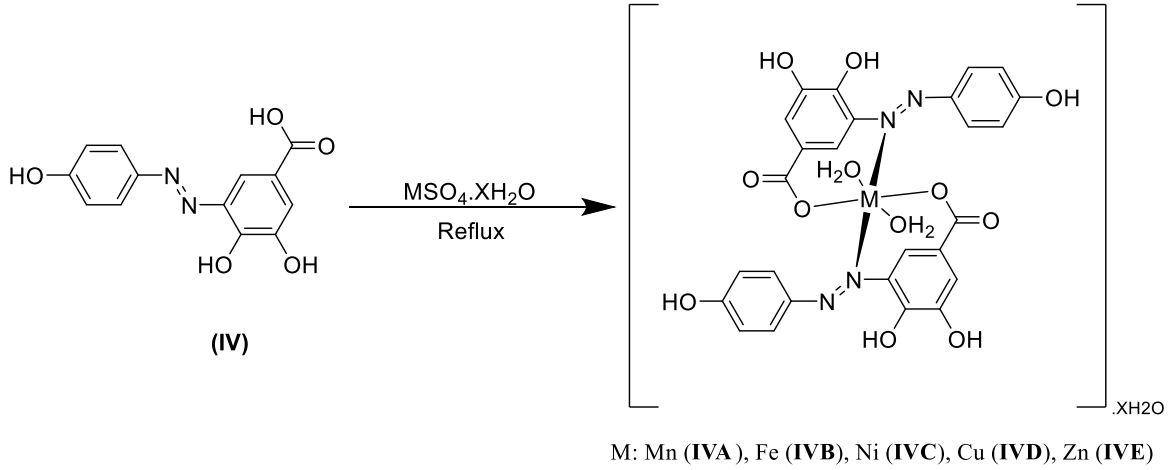


Şekil 2.4. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (III) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.4.4. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (IV) Metal Komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) Sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,051 g; $1,82 \times 10^{-4}$ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit ligandına (0,1 g; $3,65 \times 10^{-4}$ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,030 g ($3,65 \times 10^{-4}$ mol) sodyum asetat (CH_3COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, mMn (IVA) (Diaqua bis ((E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Manganez(II) trihidrat): %70,5; mFe (IVB) (Diaqua bis ((E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Demir(II) dihidrat): %71,3; mNi (IVC) (Diaqua bis ((E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Nikel(II) dihidrat): %70,7; mCu (IVD) (Diaqua bis ((E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Bakır(II) dihidrat): %70,9 ve mZn (IVE) (Diaqua bis ((E)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoat) Çinko(II) hidrat): %70,8 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

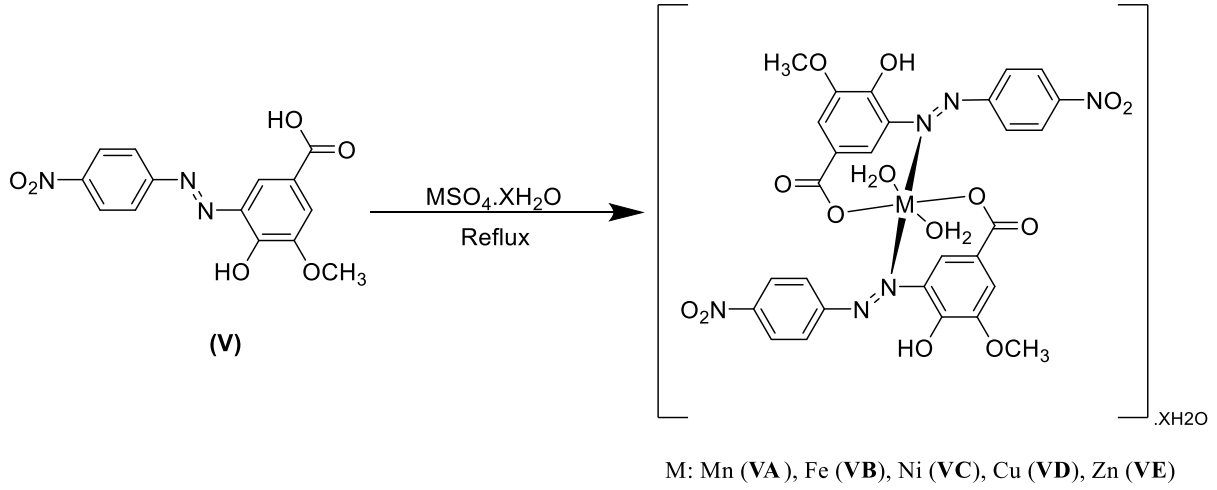


Şekil 2.5. (*E*)-3,4-dihidroksi-5-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (IV) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.4.5. (*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) Metal Komplekslerinin (VA-VB-VC-VD-VE) Sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş NiSO₄ (0,024 g; 1,58 x10⁻⁴ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit ligandına (0,1 g; 3,15x10⁻⁴ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,026 g (3,15x10⁻⁴ mol) sodyum asetat (CH₃COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için MnSO₄.H₂O, FeSO₄.7H₂O, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, mMn (VA) (Diaqua bis ((*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoat) Manganez(II) hidrat): %77,3; mFe (VB) (Diaqua bis ((*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoat) Demir(II) dihidrat): %78,0; mNi (VC) (Diaqua bis ((*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoat) Nikel(II) dihidrat): %78,6; mCu (VD) (Diaqua bis ((*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoat) Bakır(II) hidrat): %77,7 ve mZn (VE) ((Diaqua bis ((*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoat) Çinko(II) dihidrat): %77,9 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.6'de gösterilmiştir.

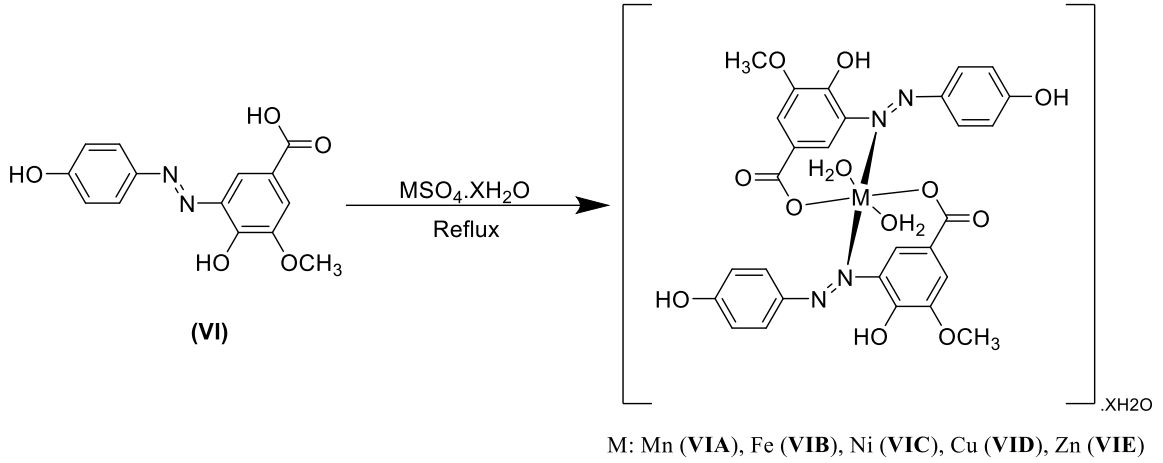


Şekil 2.6. (E)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.4.6. (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) Metal Komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) Sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,050 g; $1,73 \times 10^{-4}$ mol) metal tuzu, 20 mL etanolde çözülmüş (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit ligandına (0,1 g; $3,47 \times 10^{-4}$ mol) yavaşça eklendi. Üzerine 0,028 g ($3,47 \times 10^{-4}$ mol) sodyum asetat (CH_3COONa) ilave edildi. Metal komplekslerinin mol oranı [M:L] [1:2] olacak şekilde hazırlandı. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı ve etanol çözücüsü, hafif koşullar altında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Katı kısım, etanol çözücüsünde yıkanarak saflaştırıldı ve oda koşullarında kristalleşmeye bırakıldı (Köse ve Necefoğlu, 2008; Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021).

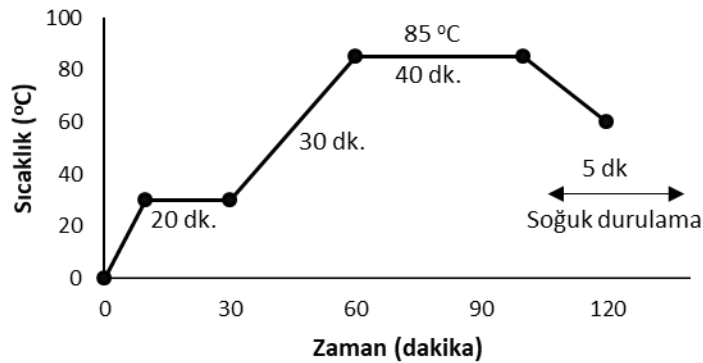
Benzer bir prosedür, metal kompleksleri elde etmek için $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ile de gerçekleştirildi. 0,1 g Azo Boya ligandı kullanılarak yapılan reaksiyonun sonunda, m**Mn (IVA)** (Diaqua bis ((E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoat) Manganez(II) hidrat): %76,6; m**Fe (IVB)** (Diaqua bis ((E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoat) Demir(II) hidrat): %76,3; m**Ni (IVC)** (Diaqua bis ((E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoat) Nikel(II) hidrat): %76,8; m**Cu (IVD)** (Diaqua bis ((E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoat) Bakır(II) hidrat): %77,1 ve m**Zn (IVE)** (Diaqua bis ((E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoat) Çinko(II) hidrat): %76,7 verimle metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen metal komplekslerinin genel reaksiyon şeması Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ligandından metal komplekslerin sentezi

2.5. Renklendirme Uygulamaları

Sentezlenen boyarmaddeler kullanılarak polyester ve yün kumaşların renklendirilmesi yapılmıştır. Kumaşların FT/IR spektrumları ekte (E1.1-E1.2) verilmiştir. Renklendirme çalışmalarında çözücü olarak DMF/Saf Su (1/5 oranında) kullanılmıştır. Renklendirme işlemi sırasında yün ve polyester kumaşlar ayrı ayrı boyanmış ve flote oranı 1:15 olan %0,5'lik boyarmadde çözeltisi kullanılmıştır. Renklendirme uygulaması için standartlara uygun şekilde 10x5 ebatlarındaki yün ve polyester kumaşlar hazırlanmıştır. Kullanılan 10x5 ebatlarındaki yün kumaş parçalarının ağırlığı ortalama 1,3 g, 10x5 ebatlarındaki polyester kumaş parçalarının ağırlığı ortalama 0,4 g olarak tartılmıştır. Renklendirme çalışmaları 30 °C'de 20 dk., daha sonra 85°C'de 40 dk. karıştırılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Renklendirme işlemi bittikten sonra çözelti ve kumaşlar soğumaya alındı. Ardından, boyanan kumaşlar bol su ile durulanarak oda sıcaklığında kurutuldu. (Özkınalı vd., 2020).



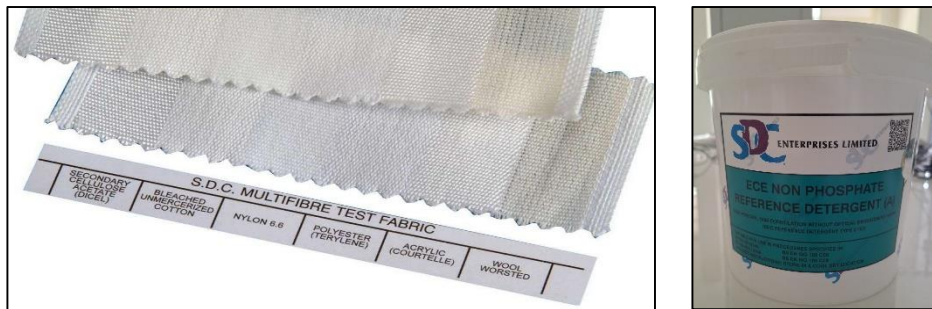
Şekil 2.8. Renklendirme işlemi sırasındaki sıcaklık prosesi

2.6. Haslık Analizleri

Haslık analizleri, sentezlenmiş boyarmaddeler ile boyanmış yün ve polyester türü kumaşlar üzerine uygulandı. Bu kumaşlara uygulanan yıkama haslıkları, ev türü ve TS EN ISO 105:C09'a göre yapıldı. Yaş ve kuru olmak üzere iki yöntem ile yapılan sürtme haslıkları testi ise TS EN ISO 105:X12 yöntemine göre gerçekleştirildi. Işık haslığı analizleri ise standart mavi yün referans kumaşlarla birlikte gün ışığı yöntemi ile yapıldı.

2.6.1. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini

Sentezlenmiş boyarmaddelerle boyanmış yün ve polyester kumaşların yıkamaya karşı renk haslığı tayinleri "TS EN ISO 105-C09 Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm c09: Evsel ve ticari yıkamaya karşı renk haslığı - Düşük sıcaklıkta ağartıcı aktivatör katkılı fosfat içermeyen referans deterjan kullanılarak alınan yükseltgen ağartma cevabı" standardına göre yapılmıştır. 10x2 cm ebatlarında kesilen boyanmış kumaşlar, içerisinde Yün, Akrilik, Polyester, Naylon 6.6, Pamuk, İkincil selüloz asetat kumaşı olmak üzere 6 farklı kumaş türü içeren SDC marka standart multifiber kumaşa dikilmiştir (Şekil 2.9). Boyanmış her kumaş, içerisinde %0,4 optik parlaticı içermeyen ECE referans deterjan bulunan 150 mL çözelti içine konulmuştur. 40°C'ye ayarlanan karıştırıcılı su banyosu içinde 30 dakika boyunca karıştırılarak kumaşların yıkanması sağlanmıştır. Yıkama işleminden sonra 2 kez 40°C'lik saf su ile durulama işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra kumaşlar 60°C'ye ayarlanmış etüv içerisinde kuruyana kadar bekletildi. Multifiber kumaşlar, lekelenme gri skalasına göre değerlendirilirken, solma gri skalası ile de boyanmış kumaşların haslık dereceleri tespit edildi (Özkınalı vd., 2020).



Şekil 2.9. Multifiber (Referans) kumaş ve ECE deterjan

2.6.2. Işığa Karşı Renk Haslığı Tayini

1x5 cm ebatlarında kesilen boyanmış yün ve polyester kumaşlar sağ ve sol kenarlarından 1,5'ar cm güneş ışığı almayacak şekilde kapatılarak, ortadaki kalan 2cm'lik alan güneş ışığına maruz bırakılmıştır (Şekil 2.10). 1-8'e kadar derecelendirilmiş SDCE marka mavi yün referans kumaşlar da aynı ebatlarda kesilerek benzer şekilde gün ışığında bekletilmiştir. 1 nolu referans kumaş en

düşük haslık özelliğine sahip iken, 8 nolu referans kumaş en yüksek ışık haslığı özelliğine sahiptir. 4 nolu Referans kumaş, gri skalada 4'e eşit değerde solduğu zaman güneş ışığına maruziyet sonlandırıldı ve boyanmış kumaşların solma dereceleri tespit edildi. Bu testte kullanılan mavi yün referans malzemelerin değerlendirilmesi "**TS EN ISO 105-B08** Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm b08: Mavi yün referans malzemelerinin (1'den 8'e kadar) kalite kontrolü" standardına göre gerçekleştirilmiştir (Özkınalı vd., 2020).



Şekil 2.10. Işık haslığı için hazırlanan mavi yün referans kumaşlar ve boyanmış kumaşlar

2.6.3. Sürtmeye karşı renk haslığı tayini

Sentezlenmiş boyarmaddelerle boyanmış yün ve polyester kumaşların sürtmeye karşı renk haslığı analizi "**TS EN ISO 105-X12** Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm X12: Sürtmeye karşı renk haslığı tayini" yöntemine göre kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi.

2.6.3.1. Kuru Sürtmeye Haslığı

10x2 cm ebatlarında kesilmiş boyanmış kumaşlar, 5x5 cm ebatlarında kesilmiş hasırsız, apresiz, beyaz pamuklu sürtmeye (refakat) kumaşıyla kuru şekilde sürtmeye testine tabi tutulmuştur. Çapı 16mm olan bölmeye takılan beyaz refakat kumaşı, cihazın uyguladığı 9N'luk basınç ile boyanmış kumaşlara 10 defa sürtölmüştür. Sürtmeye işleminden sonra numuneler ve refakat kumaşları 4 saat kondisyonlanmıştır. Gri skala ile sürtmeye (refakat) bezindeki lekelenmeler değerlendirilmiştir.

2.6.3.2. Yaş Sürtmeye Haslığı

Yaş sürtmeye haslık tayini, kuru sürtmeye haslık tayininde olduğu gibi gerçekleştirilmiştir. Bu testte farklı olarak, sürtmeye işleminden önce refakat kumaşları kendi ağırlığınca saf su ile ıslatıldı ve analiz, yaş refakat kumaşlarının boyanmış kumaşlara sürtölmesiyle gerçekleştirildi. Refakat kumaşları 4 saat kondisyonlandıktan sonra Gri skala ile sürtmeye refakat bezindeki lekelenmeler değerlendirilmiştir.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Elementel Analiz Sonuçları ve Değerlendirmeleri

Sentezlenen azo boyarmadde ligandları ve onların Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları, molekül ağırlıkları ve kapalı formülleri Tablo 3.1-3.4'de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından deneysel veriler ile teorik verilerin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 3.1'de verilen azo boyarmadde ligandlarının verileri, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Kütle Tayini ve Termal Analizler ile birbirlerini desteklemektedir. Tablo 3.2-3.4'deki sonuçlara göre sentezlenen tüm komplekslerde Ligand (Boyarmadde):Metal oranı (L:M) 1:2 olarak tespit edilmiştir. Metal komplekslerinin elementel analiz verileri, Kütle Spektrometrisi (MS) ve Termal analizler (TGA/DTA) ile uyum içinde olduğu belirlendi.

Tablo 3.1. Sentezlenen azo boyarmadde ligandlarının elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Formülü	MA (g/mol)	% C	% H	% N
I	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₇	319,23	46,41 (48,91)	2,04 (2,84)	12,68 (13,16)
II	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₆	290,23	51,97 (53,80)	3,40 (3,47)	8,62 (9,65)
III	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₆	303,23	50,66 (51,49)	2,33 (2,99)	12,75 (13,86)
IV	C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₅	274,23	55,94 (56,94)	3,46 (3,68)	9,31 (10,22)
V	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆	317,26	52,58 (53,00)	3,09 (3,49)	13,10 (13,25)
VI	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₅	288,26	57,25 (58,33)	4,42 (4,20)	9,34 (9,72)

(Teorik hesaplama verileri)

Tablo 3.2. I ve II nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Formülü	MA (g/mol)	% C	% H	% N
IA	[Mn(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₈) ₂].2H ₂ O	763,41	41,61 (40,90)	3,14 (3,16)	10,02 (11,00)
IB	[Fe(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₈) ₂].2H ₂ O	764,32	40,46 (40,85)	3,93 (3,16)	11,79 (10,99)
IC	[Ni(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₈) ₂].2H ₂ O	767,17	42,17 (40,70)	3,41 (3,15)	10,28 (10,95)
ID	[Cu(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₈) ₂].H ₂ O	754,02	41,77 (41,41)	3,16 (2,94)	11,47 (11,14)
IE	[Zn(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₈) ₂].2H ₂ O	773,85	40,42 (40,35)	3,18 (3,12)	10,82 (10,85)
IIA	[Mn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].2H ₂ O	705,41	46,69 (44,26)	3,41 (3,71)	7,24 (7,94)
IIB	[Fe(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].4H ₂ O	742,32	42,21 (42,06)	4,22 (4,07)	7,42 (7,54)
IIC	[Ni(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].5H ₂ O	763,17	42,04 (40,91)	4,56 (4,22)	7,47 (7,34)
IID	[Cu(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].3H ₂ O	732,02	41,36 (42,65)	3,69 (3,85)	7,01 (7,65)
IIE	[Zn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].5H ₂ O	769,86	40,46 (40,56)	4,46 (4,18)	7,55 (7,27)

(Teorik hesaplama verileri)

Tablo 3.3. III ve IV nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Formülü	MA (g/mol)	% C	% H	% N
IIIA	[Mn(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₇) ₂].3H ₂ O	749,41	42,72 (41,66)	3,86 (3,49)	10,73 (11,21)
IIIB	[Fe(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₇) ₂].2H ₂ O	732,32	44,56 (42,64)	3,68 (3,30)	11,18 (11,47)
IIIC	[Ni(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₇) ₂]	699,17	46,33 (44,66)	3,08 (2,88)	12,07 (12,02)
IIID	[Cu(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₇) ₂].2H ₂ O	740,02	44,13 (42,19)	3,70 (3,26)	10,30 (11,35)
IIIE	[Zn(C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₇) ₂].3H ₂ O	759,85	40,09 (41,09)	3,94 (3,44)	11,52 (11,05)
IVA	[Mn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₆) ₂].3H ₂ O	691,42	44,62 (45,16)	4,66 (4,08)	8,66 (8,10)
IVB	[Fe(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₆) ₂].2H ₂ O	674,32	47,15 (46,30)	4,01 (3,88)	8,58 (8,30)
IVC	[Ni(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₆) ₂].2H ₂ O	677,17	47,87 (46,11)	3,78 (2,86)	8,98 (8,27)
IVD	[Cu(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₆) ₂].2H ₂ O	682,02	47,28 (45,78)	3,61 (3,84)	8,37 (8,21)
IVE	[Zn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	665,86	46,71 (46,89)	3,17 (3,63)	8,09 (8,41)

(Teorik hesaplama verileri)

Tablo 3.4. V ve VI nolu ligandlardan sentezlenen metal kompleksli azo boyarmaddelerin elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Formülü	MA (g/mol)	% C	% H	% N
VA	[Mn(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₇) ₂].H ₂ O	741,47	42,31 (45,35)	3,82 (3,53)	10,42 (11,33)
VB	[Fe(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₇) ₂].2H ₂ O	760,37	45,73 (44,22)	3,59 (3,71)	10,21 (11,05)
VC	[Ni(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₇) ₂].2H ₂ O	763,22	43,90 (44,06)	3,55 (3,69)	10,79 (11,01)
VD	[Cu(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₇) ₂].H ₂ O	750,07	43,27 (44,83)	3,43 (3,49)	10,25 (11,20)
VE	[Zn(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₇) ₂].2H ₂ O	769,91	44,69 (43,68)	3,59 (3,66)	11,01 (10,91)
VIA	[Mn(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	683,47	48,68 (49,20)	4,15 (4,12)	8,40 (8,19)
VIB	[Fe(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	684,38	49,72 (49,14)	4,87 (4,12)	7,78 (8,18)
VIC	[Ni(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	687,23	49,22 (48,93)	4,55 (4,10)	7,98 (8,15)
VID	[Cu(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	692,08	47,25 (48,59)	3,87 (4,07)	7,77 (8,09)
VIE	[Zn(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₆) ₂].H ₂ O	693,91	47,19 (48,46)	4,30 (4,06)	8,16 (8,07)

(Teorik hesaplama verileri)

3.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopi Çalışmaları ve Değerlendirilmesi

Sentezlenen Azo boyarmaddeler ve onların metal komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk haline getirilerek çekildi.

3.2.1. Gallik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (I-II) ve onların metal komplekslerinin (IAE-IIAE) FT-IR bulguları

Başlangıç maddelerinden biri olan Gallik asit bileşiğinin EK-1.3'deki IR spektrumu incelendiğinde, 1695 cm⁻¹'de karboksil grubuna ait C=O gerilmesi keskin bir pik şeklinde tespit edilirken, -OH gruplarına ait gerilme pikleri 3267 ve 3481 cm⁻¹'de hidrojen bağlarından dolayı yayvan pikler

şeklinde görülmüştür. 1613, 1539, 1468 cm⁻¹'deki bantlar ise gallik asidin aromatik halkasındaki C=C bağlarının tipik gerilme titreşimlerine ait olduğu tespit edilmiştir (Khaskheli vd., 2016; Masoud vd., 2012).

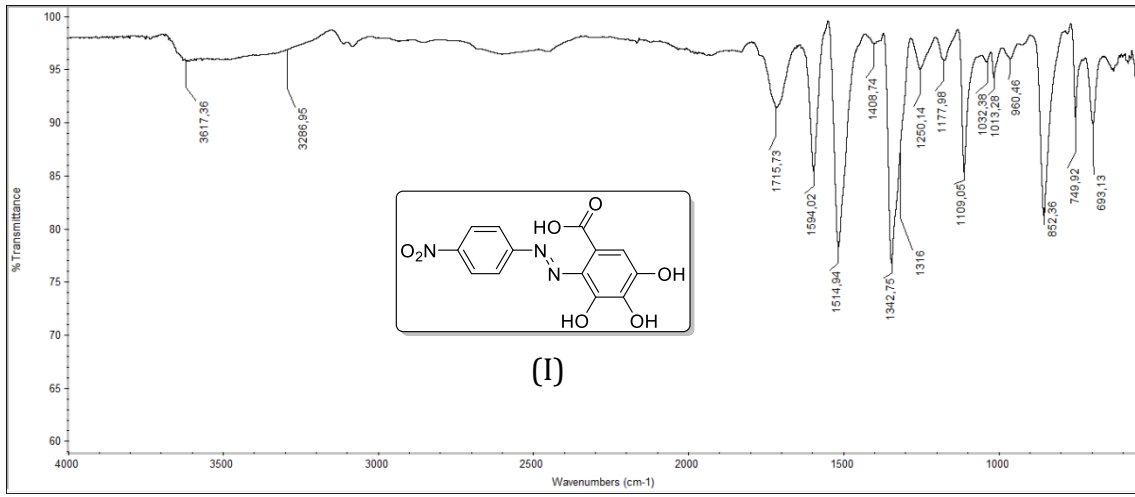
Kullanılan iki anilin türevinden biri olan 4-nitroaniline ait N-H gerilmesi çift dişli band olarak 3481-3355 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. Bu pikler anilin türevlerinin diazolandırılarak gallik aside kenetlenmesi ile beklenildiği gibi ortadan kalkmıştır. Aromatik NO₂'ye ait N-O gerilme pikleri ise 1505-1292 cm⁻¹'de görülmektedir (Trivedi vd., 2015). Kenetleme reaksiyonunda kullanılan bir diğer anilin türevlerinden 4-aminofenol'e ait N-H gerilmesi çift dişli band olarak 3337-3278 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. Bu pikler de diazolandırıldıktan sonra kenetleme reaksiyonu sonrası FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir.

Sentezlenen **(E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (I)** ve **(E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (II)** boyarmadde ligandlarının kızılötesi spektrumları incelendiğinde, çalışmada kullanılan anilin türevlerinden oluşturulan diazonyum tuzunun 2300-2100 cm⁻¹ arasında -N⁺≡N grubuna ait olan gerilme titreşimleri, kenetlenme işleminden sonra literatürle uyumlu olarak FT-IR spektrumlarında bulunmamaktadır (Kazitsyna vd., 1964; Pandurangappa ve Ramakrishnappa, 2010). Bu durum azo boyarmaddelerinin oluştuğunu ve içinde diazonyum tuzu safsızlıklarının olmadığını ortaya koymaktadır.

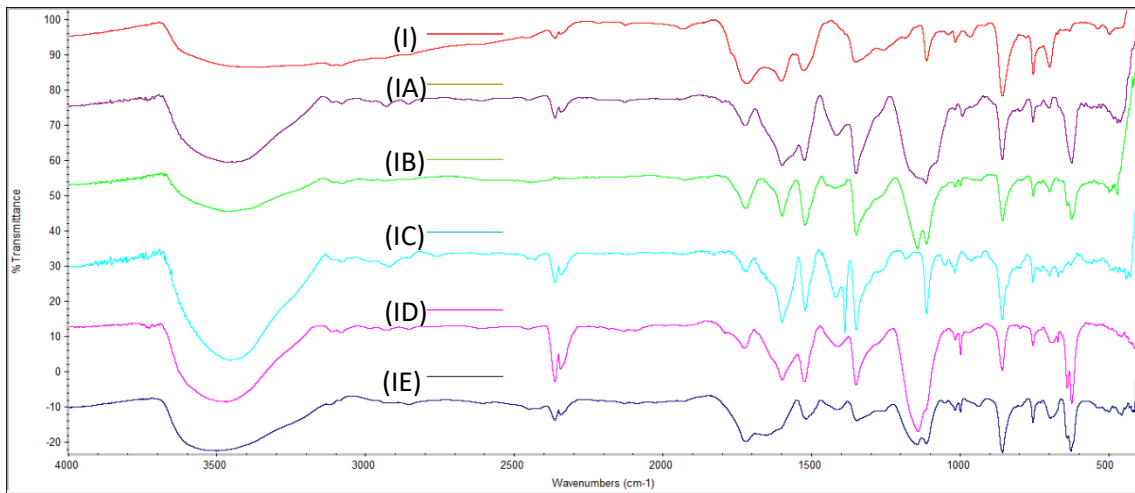
Gallik asitten elde edilen azo boyarmadde ligandları **(I ve II)** ve metal komplekslerinin **(IAE-IIAE)** FT-IR spektrum verileri Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir. Azo boyarmadde ligandı ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılarak (Şekil 3.1-3.4), kompleksleşmenin meydana gelmesinde rol alan fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Kompleks oluşumunun azo boyarmadde yapısında yer alan karboksilik grubunun hidroksil oksijeni ve azo grubunun azot atomu aracılığıyla meydana geldiği ve bu gruplara ait dalga sayılarının ve pik şiddetlerinin FT-IR spektrumlarında değiştiği gözlenmiştir. Tablo 3.5-3.6'teki FT-IR spektrum verilerinden görüldüğü üzere, **I** ve **II** numaralı Azo boyarmadde ligandları yapılarında yer alan azo $\nu(>N = N-)$ grubunun titreşimleri sırasıyla 1408 ve 1447 cm⁻¹'de zayıf pikler şeklinde gözlenmiştir. Koordinasyonun bir sonucu olarak, $\nu(>N=N-)$ azo grubunun frekansı **I** nolu boyarmaddenin metal komplekslerinde daha yüksek dalga sayılarına kayarken, **II** nolu boyarmaddenin metal komplekslerinde daha düşük dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir. Fenolik -OH gruplarına ait yayvan piklerin dalga sayılarındaki kaymalar, molekül içi hidrojen bağlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır (Dakiky ve Nemcova, 2000; Hsieh, 1990; Özkinali, 2002).

Azo boyarmadde ligandı **(I)**'in, 3286 cm⁻¹'de görülen OH grubunun titreşimleri, metal komplekslerindeki fenolik oksijenin ve yapıdaki su moleküllerinin koordinasyonundan dolayı 3441-3503 cm⁻¹'e kaymıştır. Azo boyarmadde ligandı **(II)**'nin 3268 cm⁻¹'de görülen -OH grubu titreşimleri ise 3439-3489 cm⁻¹'e kaymıştır. **I** ve **II** nolu boyarmaddelerin metal komplekslerinde yer alan karbonil grubuna ait gerilme titreşimlerinin, boyarmadde ile karşılaştırıldığında daha uzun dalga sayısına kaydığı ve IE bileşiği hariç pik şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Azo

boyarmaddeleri (**I ve II**), metal kompleksleri ile karşılaştırıldığında metal komplekslerindeki -OH gruplarının gerilme titreşimlerinin uzun dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir, bu da koordinasyonun -OH grubu üzerinden meydana geldiğini göstermektedir. Karboksil grubunun fenolik hidroksil gruplarına göre daha asidik özellik göstermesi, kompleksleşme koordinasyonun beklenildiği üzere karboksil grubu üzerinden gerçekleşmesine neden olmuştur. Tüm azo boyarmadde metal komplekslerinde ν M-O bağlarına ait 614 -651 cm^{-1} frekans aralıklarındaki yeni bantların ortaya çıkması, komplekslerin oluştuğuna dair kanıtlar sunmaktadır. Metal-oksijen bağları ve metal-azo etkileşimleri literatürde bildirilen FTIR değerlerine uygundur (Masoud vd., 2012; Özkınalı vd., 2020). Bu da metal iyonlarının ligandlarla başarılı bir şekilde kompleksleştiğini gösterir.



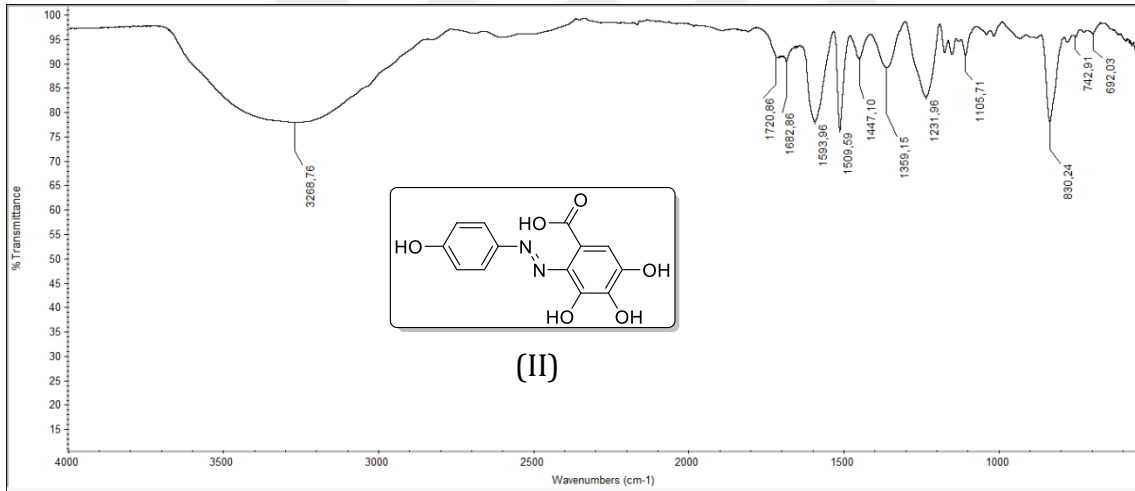
Şekil 3.1. I numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu



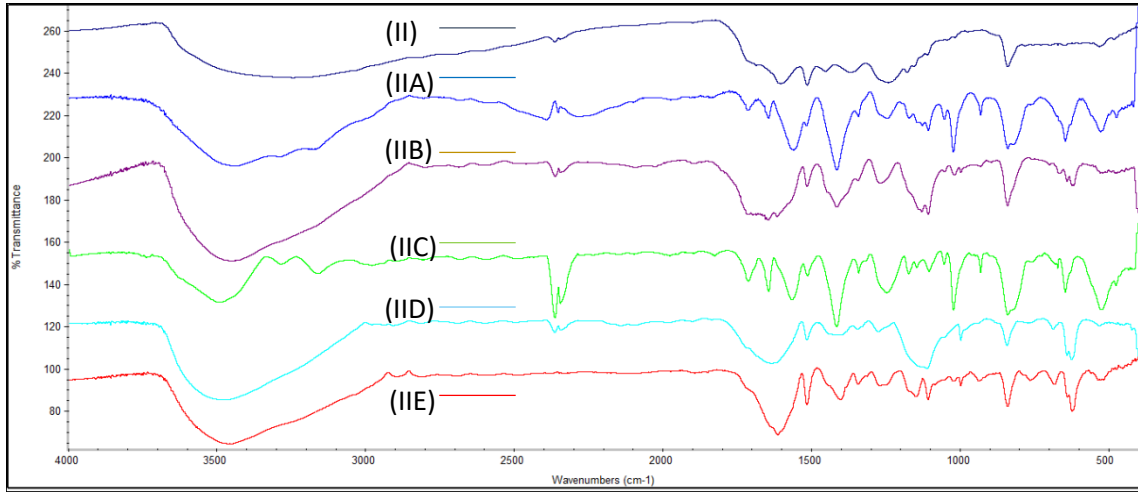
Şekil 3.2. Azo boyarmadde ligandı (I) ve metal komplekslerinin (IA-IE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.5. Ligand (I) ve metal komplekslerinin (IA-IE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	V _{N-H}	V _{OH}	V _{C=O}	V _{C=C} V _{C-C}	V _{N-O}	V _{N=N}	V _{C-OH} γ _{OH}	γ _{C-OH}	γ _{C=O} γ _{CO}	γ _{OH}	COOH içindeki H, OH	M-O
Gallik Asit	-	3481 3267 2649	1695	1613 1539 1468			1305 1334	1020 1200	698	790 866	762	
NO ₂ -anilin	3481 3355	-	-	1628 1585	1505 1292	-	-	-	-	-	-	
I (Ligand)	-	3286	1715	1594 1651	1514 1342	1408	1316 1327	1043 1250	693	777 852	749	
IA		3465	1719	1595 1652	1519 1347	1416	1321	1281 1076	697	795 854	751	621
IB		3459	1718	1595 1633	1519 1346	1416	1307	1258 1110	696	854	751	622
IC		3441	1717	1594 1635	1519 1384	1415	1347	1259	695	797 854	751	651
ID		3485	1726	1596	1520 1396	1416	1347	1275 1111	693	793 854	751	621 636
IE		3503	1720	1596	1519 1392	1412	1347	1250 1107	694	795 854	751	624 643



Şekil 3.3. II numaralı Azo boyarmadde ligandının (II) FT-IR spektrumu



Şekil 3.4. Azo boyarmadde ligandı (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIIE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.6. Ligand (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIIE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	V _{N-H}	V _{OH}	V _{C=O}	V _{C=C} V _{C-C}	V _{N=N}	V _{C-OH} γ _{OH}	γ _{C-OH}	γ _{C=O} γ _{CO}	γ _{OH}	COOH içindeki H, OH	M- O
Gallik Asit	-	3481 3267 2649	1695	1613 1539 1468		1305 1334	1020 1200	698	790 866	762	
OH- anilin	3337 3278	3179	-	1508 1596	-	1385	1010	-	822	-	
II (Ligand)		3268	1682	1509 1593	1447	1359	1105	692	830	742	
IIA		3439	1641	1557 1510	1411	1335	1103	667	837	758	643 524 470
IIB		3446	1644	1573 1511	1412	1337	1104	667	836	756	637 614 524 470
IIC		3489	1640	1562 1508	1412	1338	1101	668	837	750	643 523 472
IID		3462	1632	1564 1512	1411	1341	1107	667	839	756	637 622 526 466
IIE		3447	1610	1564 1512	1399	1340	1104	679	837	760	639 620 533

3.2.2. Protokatekuik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (III-IV) ve onların metal komplekslerinin (IIIAE-IVAE) FT-IR bulguları

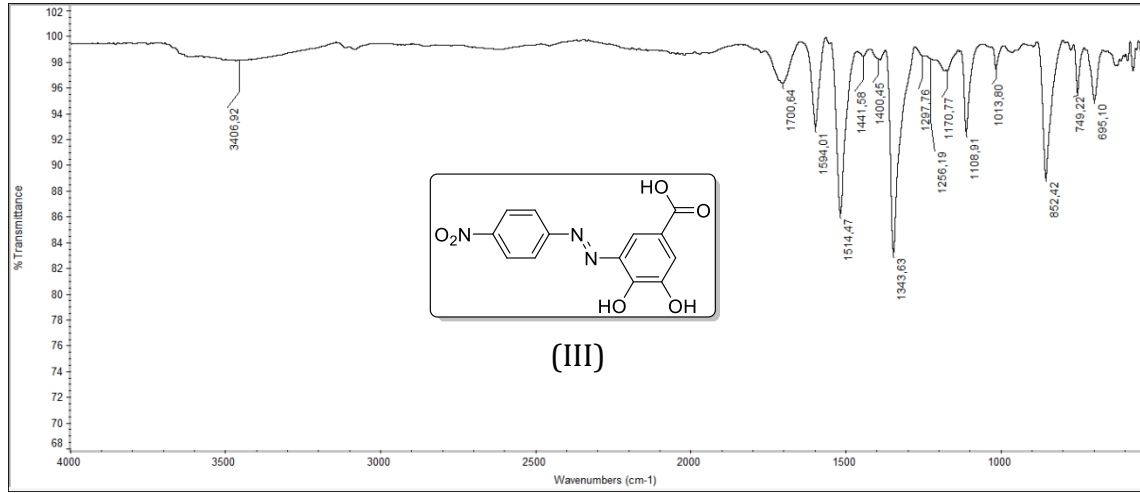
Başlangıç maddelerinden biri olan Protokatekuik Asit bileşiğinin EK-1.4'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1660 cm⁻¹'de karboksil grubuna ait C=O gerilmesi keskin bir pik şeklinde tespit edilirken, OH gruplarına ait gerilme pikleri 3311-3483 cm⁻¹ aralığında hidrojen bağından dolayı beklenildiği üzere yayvan pikler şeklinde görülmüştür. 3010 cm⁻¹ C-H gerilmesi görülürken, 1596

cm⁻¹, 1525 cm⁻¹, 1447 cm⁻¹'deki bantlar ise Protokatekuik asidin aromatik halkasındaki C=C bağlarının tipik gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir (Liu vd., 2016). Protokatekuik asidin yapısal olarak Gallik asit bileşiğinden farkı, aromatik halkada bir adet -OH grubu eksikliğidir (Liu vd., 2016).

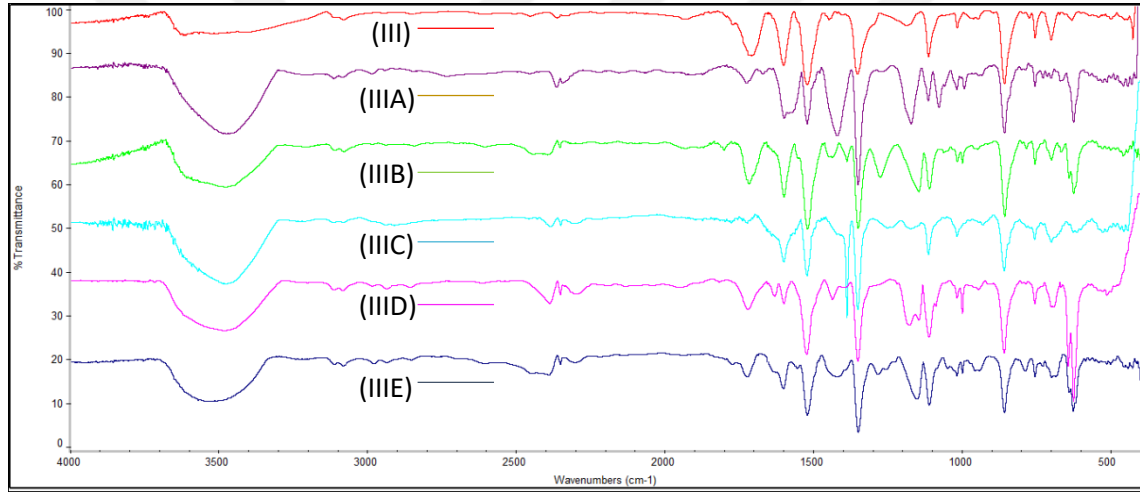
Sentezlenen **(E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III)** ve **(E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV)** boyarmadde ligandlarının kızılötesi spektrumları incelendiğinde, diazonyum tuzlarına (-N⁺≡N) ait olan 2300-2100 cm⁻¹ arasında gerilme titreşimleri beklenildiği üzere gözlenmemiştir.

Protokatekuik asitten elde edilen azo boyarmadde ligandları **(III ve IV)** ve metal komplekslerinin **(III AE-IV AE)** FT-IR spektrum verileri Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de verilmiştir ve FT-IR spektrumları karşılaştırılarak (Şekil 3.5-3.8), kompleksleşmenin meydana gelmesinde rol alan fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Kompleks oluşumu **I** ve **II** numaralı ligandlarda olduğu gibi, boyarmadde ligandı içinde yer alan karboksil grubunun hidroksil oksijeni ve azo grubunun azot atomu aracılığı ile gerçekleşmiştir ve FT-IR spektrumlarında pik şiddetlerinin değiştiği gözlenmiştir. Tablo 3.5-3.7'teki FT-IR spektrum verilerinden görüldüğü üzere, **III** ve **IV** numaralı azo boyarmadde ligandının azo $\nu(>N = N-)$ grubuna ait titreşimleri sırasıyla 1400 ve 1447 cm⁻¹'de zayıf pikler olarak gözlenmiştir. Koordinasyonun bir sonucu olarak, azo grubunun frekansı **III** nolu boyarmaddenin metal komplekslerinde daha yüksek dalga sayılarına kayarken, **IV** nolu boyarmaddenin metal komplekslerinde daha düşük dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum gallik asitten elde edilen ligandların metal kompleksleri ile benzerlik göstermektedir.

Azo boyarmadde ligandı **(III)**'in, 3406 cm⁻¹'de görülen OH grubunun titreşimleri, metal komplekslerindeki fenolik oksijenin ve yapıdaki su moleküllerinin koordinasyonundan dolayı 3458-3527 cm⁻¹'e kaymıştır. Azo boyarmadde ligandı **(IV)**'nin 3195 cm⁻¹'de görülen -OH grubu titreşimleri ise 3411-3459 cm⁻¹'e kaymıştır. **III** ve **IV** nolu boyarmaddelerin metal komplekslerinde yer alan karbonil grubuna ait gerilme titreşimlerinde, boyarmaddeler ile karşılaştırıldığında daha uzun dalga sayılarına kaymalar olduğu gözlenmiştir. Azo boyarmadde ligandları **(III ve IV)**, metal kompleksleri ile karşılaştırıldığında, metal komplekslerindeki hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerinin daha uzun dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir, bu da koordinasyonun -OH grubu üzerinden meydana geldiğini gösteren parametrelerden biridir. Tüm azo boyarmadde metal komplekslerinde $\nu M-O$ bağlarına ait 521 -644 cm⁻¹ frekans aralıklarındaki yeni bantların ortaya çıkması, komplekslerin oluştuğuna dair kanıtlar sunmaktadır. Metal-oksijen bağları ve metal-azo etkileşimleri literatürde bildirilen FTIR değerlerine uygun olduğu görülmektedir (Masoud vd., 2012; Özkınalı vd., 2020). Bu da metal iyonlarının ligandlarla başarılı bir şekilde kompleksleştiğini ortaya koymaktadır.



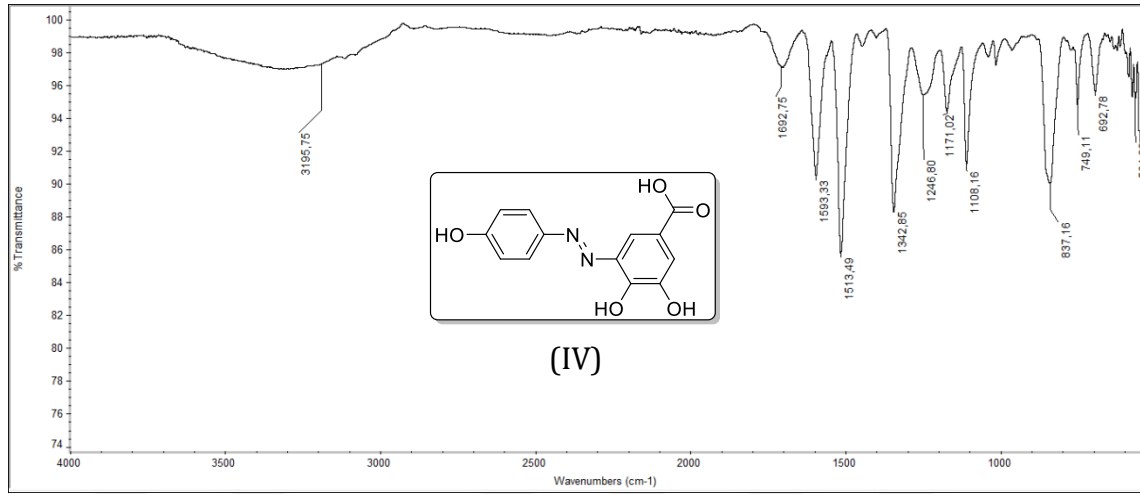
Şekil 3.5. III numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu



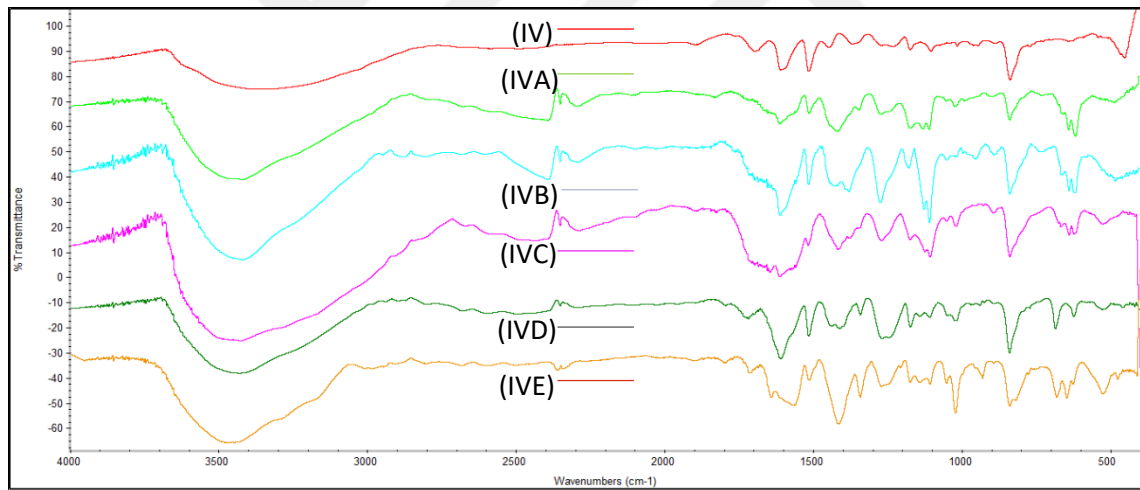
Şekil 3.6. Azo boyarmadde ligandı (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.7. Ligand (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	ν_{N-H}	ν_{OH}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$ ve ν_{C-C}	ν_{N-O}	$\nu_{N=N}$	ν_{C-OH} ve ν_{OH}	ν_{C-O} ve ν_{CO}	ν_{OH}	COOH içindeki OH ve H	M-O
Protoka tekuiik Asit	-	3483 3311 2687	1660	1596 1525 1447	-	-	1339 1093 1181	724	795 820	765	-
NO ₂ -anilin	3481 3355	-	-	1628 1585	1505 1292	-	-	-	-	-	-
III (Ligand)	-	3406	1700	1594 1653	1514 1343	1400	1297 1013 1256	695	778 852	749	-
III A	-	3475	1726	1597 1664	1521 1346	1475	1277 1011 1258	728	782 854	748	622
III B	-	3497	1714	1595 1633	1518 1346	1443	1275 1013	696	784 853	751	637 622
III C	-	3469	1720	1596 1639	1519 1348	1421	1252 1009 1236	699	784 855	754	628 521
III D	-	3458	1718	1597 1631	1521 1392	1435	1222 1014 1277	697	784 855	752	639 622
III E	-	3527	1721	1598	1517	1417	1250 1014	695	786	751	636



Şekil 3.7. IV numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 3.8. Azo boyarmadde ligandı (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.8. Ligand (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	V _{N-H}	V _{OH}	V _{C=O}	V _{C=C} ve V _{C-C}	V _{N=N}	V _{C-OH} ve γ _{OH}	γ _{C-OH}	γ _{C=O} ve γ _{CO}	γ _{OH}	COOH içindeki OH ve H	M- O
Protokatekuik Asit	-	3483 3311 2687	1660	1596 1525 1447	-	1339	1093 1181	724	795 820	765	-
OH-anilin	3337 3278	3179	-	1508 1596	-	1385	1010	-	822	-	-
IV		3195	1692	1513	1447	1342	1108	692	837	749	

(Ligand)	1593									
IV A	3423	1609	1512	1417	1344	1108	665	837	726	638
			1568							615
IV B	3411	1611	1514	1429	1379	1107	659	836	732	637
			1556							615
IV C	3424	1609	1515	1415	1374	1104	665	836	762	637
			1560							614
IV D	3427	1608	1513	1435	1339	1106	683	837	768	620
			1570							524
IV E	3459	1639	1512	1412	1339	1104	678	836	772	644
			1567							622

3.2.3. Vanilik asitten sentezlenen azo boyarmadde ligandları (V-VI) ve onların metal komplekslerinin (VAE-VIAE) FT-IR bulguları

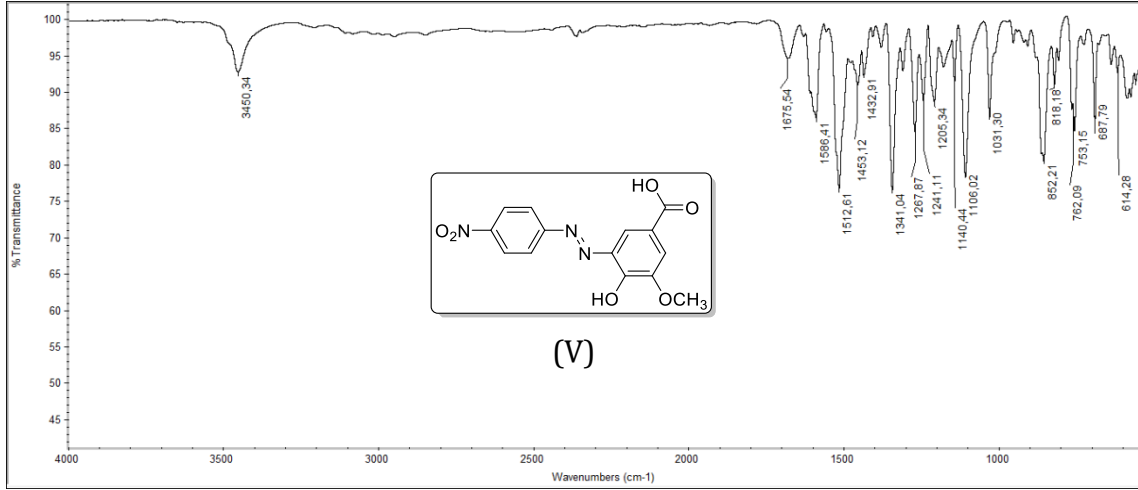
Başlangıç maddelerinden biri olan Vanilik Asit bileşiğinin EK-1.5'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1670 cm⁻¹'de karboksil grubuna ait C=O gerilmesi keskin bir pik şeklinde görülürken, -OH grubuna ait gerilme piki 3476 cm⁻¹'de yayvan bir pik şeklinde gözlenmiştir. 1595, 1521, 1454 cm⁻¹'deki bantlar ise vanilik asidin aromatik halkasındaki C=C bağlarının tipik gerilme titreşimlerine ait olduğu (González-Baró vd., 2008) görülmektedir Vanilik asidin yapısal olarak Protokatekuik asit bileşiğinden farkı, aromatik halkanın 3 konumundaki -OH grubu yerine -OCH₃ grubunu bulundurmasıdır.

Sentezlenen (*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) ve (*E*)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) boyarmadde ligandlarının kızılötesi spektrumları incelendiğinde, diazonyum tuzlarına (-N⁺≡N⁻) ait 2300-2100 cm⁻¹ arasında gerilme titreşimleri beklenildiği üzere gözlenmemiştir.

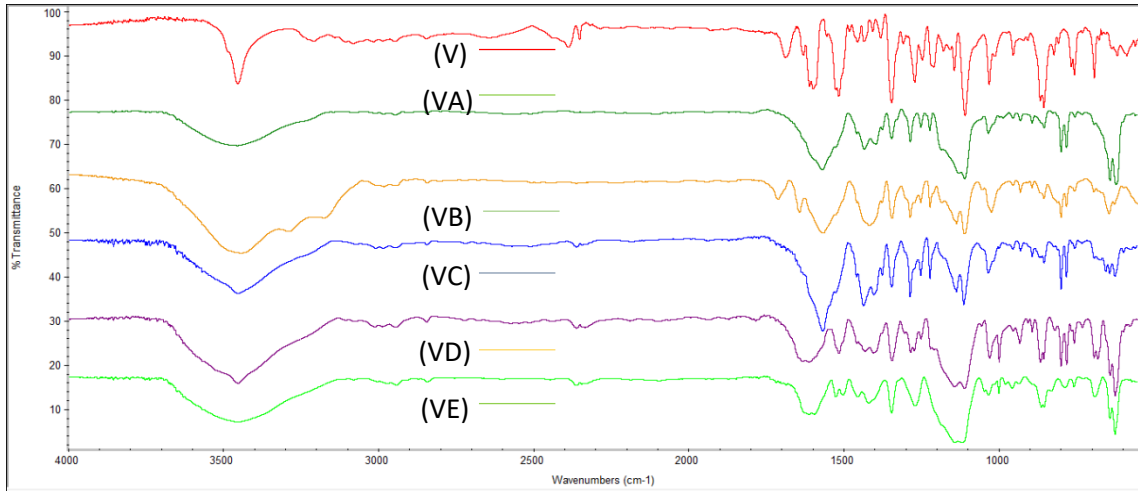
Vanilik asitten elde edilen azo boyarmadde ligandları (V ve VI) ve metal komplekslerinin (VAE-VIAE) FT-IR spektrum verileri Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da verilmiştir ve FT-IR spektrumları karşılaştırılarak (Şekil 3.9-3.12), kompleksleşmenin meydana gelmesinde rol alan fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Gallik Asit ve Protokatekuik asit yapısında olduğu gibi kompleks oluşumunun azo boyarmadde ligandı yapısında yer alan karboksil grubunun hidroksil oksijeni ve azo grubunun azot atomu ile oluştuğu ve bu grupların dalga sayılarının ve frekanslarının değiştiği FT-IR spektrumlarında belirlenmiştir. Tablo 3.9-3.10'teki FT-IR spektrum verilerinden görüldüğü üzere, V ve VI numaralı azo boyarmadde ligandlarının azo v(>N = N-) grubuna ait titreşimleri sırasıyla 1453 cm⁻¹ ve 1454 cm⁻¹'de zayıf şiddette gözlenmiştir. Koordinasyonun bir sonucu olarak, azo gruplarının frekansları, metal komplekslerinde farklı dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir.

Azo boyarmadde ligandı (V)'in, 3450 cm⁻¹'de görülen OH grubunun titreşimleri, metal komplekslerindeki fenolik oksijenin ve yapıdaki su moleküllerinin koordinasyonundan dolayı 3442-3453 cm⁻¹'e kaymıştır. Azo boyarmadde ligandı (VI)'nin 3485 cm⁻¹'de görülen -OH grubu titreşimleri ise 3442-3486 cm⁻¹'e kaymıştır. V ve VI nolu boyarmaddelerin metal komplekslerinde yer alan karbonil grubuna ait gerilme titreşimlerinin dalga sayısı kaymaları boyarmadde ile karşılaştırıldığında, genellikle daha kısa dalga sayısına kaydığı tespit edilmiştir. Azo boyarmadde

ligandları (V ve VI), metal kompleksleri ile karşılaştırıldığında, metal komplekslerindeki -OH gruplarının gerilme titreşimlerinin dalga sayıları kaydığı, bu da koordinasyonun -OH grubu üzerinden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Tüm azo boyarmadde metal komplekslerinde ν M-O bağlarına ait 526 -652 cm^{-1} frekans aralıklarındaki yeni bantların ortaya çıkması, komplekslerin oluştuğuna dair kanıtlar sunmaktadır. Metal-oksijen bağları ve metal-azo etkileşimleri literatürde bildirilen FTIR değerlerine uygun olduğu görülmektedir (Masoud vd., 2012; Özkınalı vd., 2020). Bu durum metal iyonlarının ligandlarla başarılı bir şekilde kompleksleştiğini kanıtlamaktadır.



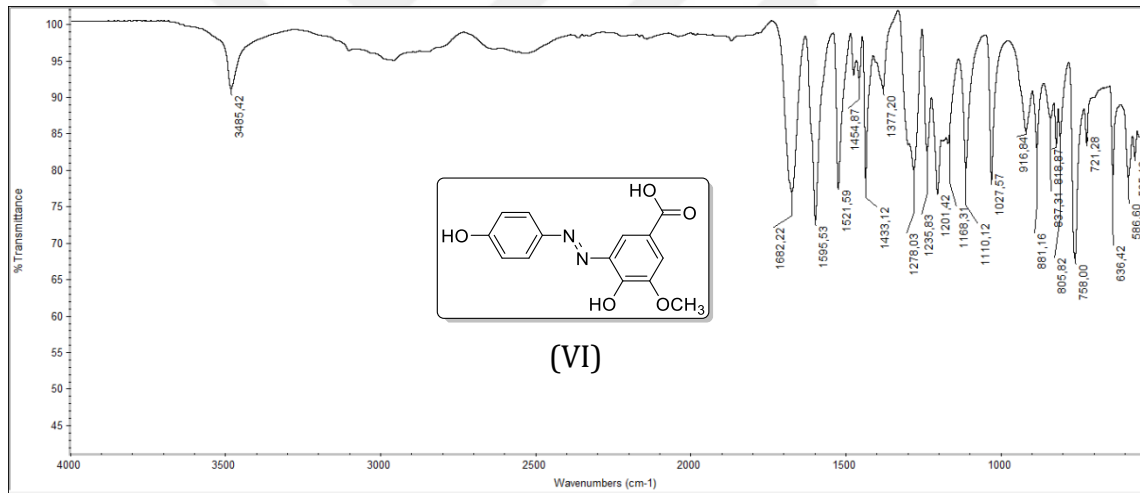
Şekil 3. 9. V numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu

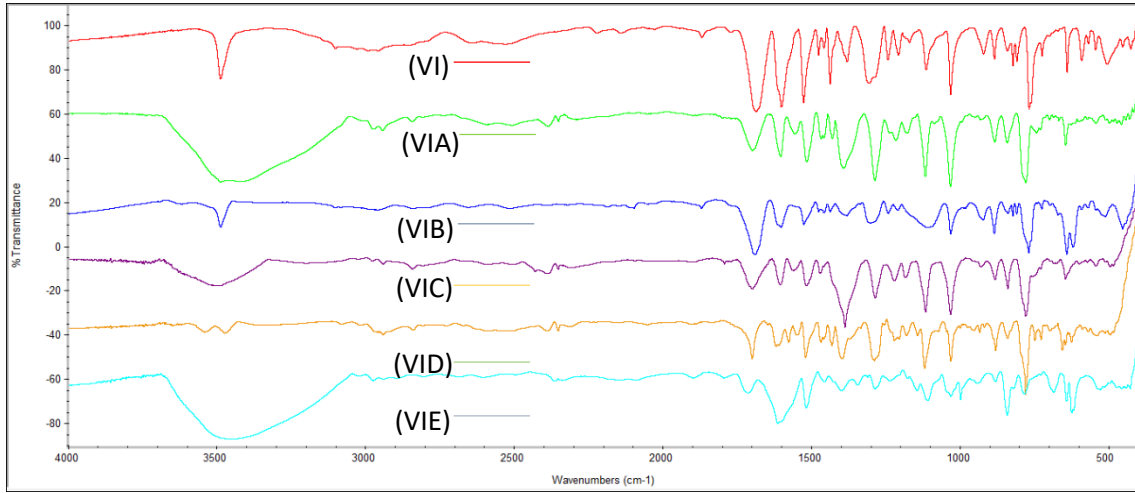


Şekil 3.10. Azo boyarmadde ligandı (V) ve metal komplekslerinin (VA-VE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.9. Ligand (V) ve metal komplekslerinin (VA-VE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	V _{N-H}	V _{OH}	V _{C=O}	V _{C=C} ve V _{C-C}	V _{N-O}	V _{N=N}	V _{C-OH} ve V _{OH}	V _{C-O} ve V _{CO}	V _{OH}	COOH içindeki OH ve H	M- O	
Vanilik Asit	-	3476	1670	1595 1521 1454			1337	1021 1189	721	806 818	756	
NO ₂ -anilin	3481 3355	-	-	1628 1585	1505 1292	-	-	-	-	-	-	
V (Ligand)	-	3450	1675	1586	1512 1341	1453	1241	1027 1105	722	805 818	753	
VA		3453	1605	1566	1524 1342	1430	1240	1031 1106	728	796 778	756	638 619
VB		3442	1707	1563	1522 1340	1412	1248	1021 1107	736	796 778	752	641 620
VC		3446	1613	1564	1518 1342	1432	1248	1031 1110	726	796 778	752	652 639 622
VD		3451	1608	1567	1512 1341	1428	1248	1107 1139	727	796 778	754	638 622
VE		3446	1608	1589	1522 1342	1416	1267	1111 1138	725	825 783	754	638 622

**Şekil 3.11.** VI numaralı Azo boyarmadde ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 3.12. Azo boyarmadde ligandı (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) FT-IR spektrumu

Tablo 3.10. Ligand (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) FTIR Spektrum verileri

Bileşik	V _{N-H}	V _{OH}	V _{C=O}	V _{C=C} ve V _{C-C}	V _{N=N}	V _{C-OH} ve γ _{OH}	γ _{C-OH}	γ _{C=O} ve γ _{CO}	γ _{OH}	COOH içindeki OH ve H	M-O
Vanilik Asit	-	3476	1670	1595 1521 1454		1377	1021 1189	721	806 818	756	
OH-anilin	3337 3278	3179	-	1508 1596	-	1385	1010	-	822	-	
VI (Ligand)		3485	1682	1595 1521	1454	1377	1027 1168	721	837	758	
VIA		3485	1694	1600 1513	1464	1389	1029 1175	740	838	775	624 539
VIB		3485	1687	1599 1522	1445	1378	1028 1104	728	837	766	638 617
VIC		3486	1694	1601 1514	1467	1384	1029 1113	724	836	776	624 539
VID		3469	1697	1605 1517	1464	1393	1028 1116	724	837	776	622 536
VIE		3442	1710	1609 1514	1454	1396	1028 1106	724	838	780	621 526

3.3. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Çalışma Bulguları ve Değerlendirmeleri

Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS spektrumları, dimetilformamid (DMF-polar aprotik), metanol (polar protik), metanol içinde pH:2 ve pH:12'de kaydedilerek soğurma dalga boyları ve molar absorpsiyon katsayıları Log ϵ (L/mol.cm) belirlendi (Tablo 3.11-3.16). Azo boyarmaddeleri ve metal komplekslerinin UV-VIS çalışmaları, 1×10^{-4} - 5×10^{-5} aralığı derişimlerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13-3.42).

3.3.1. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (I) ve metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) UV-VIS bulguları

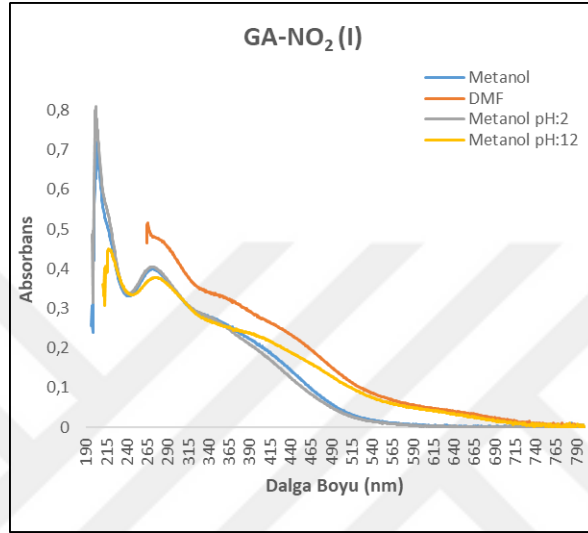
Ligand I ve metal komplekslerinin (IA-IE) UV-Vis spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 3.13-3.16). Bileşiklerin UV-Vis verileri Tablo 3.11'de görülmektedir. Bu bantlar, sırasıyla π -sistem halkalarının (fenolik ve benzotiyazol) $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine atfedilirken, ikinci bant ise, azo grubu (N=N) gibi bir iyon çifti taşıyan hetero atomun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine atfedilmektedir (Al-Adilee vd., 2022; Jaber vd., 2021). Ligand I'deki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen UV-VIS bantlar, DMF'de 369/456 nm'de, Metanolde 351 nm, pH:2'de 354 nm ve pH:12'de 398 nm'de gözlenmiştir. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bantların, metal atomunun azo boyarmaddesi ile koordinasyonun bir sonucu olarak daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum, literatürde yer alan çalışmalar ile uyum içindedir (Köse ve Necefoğlu, 2008). Tablo 3.11'de görüldüğü üzere, tüm çözücülerde batokromik kaymalar (kırmızıya kayma) bulunmaktadır. *o*-hidroksiazo ve *o,o'*-dihidroksiazo bileşiklerinin azo tautomerlerinin yaklaşık 400-500 nm gibi daha kısa dalga boylarında, hidrazon tautomerlerinin ise 500-700 nm gibi daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yaptığı bilinmektedir (Lyčka vd., 1991; Matovic vd., 2019). Kullanılan tüm çözücüler içerisinde, Ligand I'in metal komplekslerine (IA-IE) ait dalga boylarının pH: 12 metanol'de daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Hidrazon tautomer yapısının bazik ortamlarda, polar aprotik çözücülerde ve halkada elektron çeken grupların varlığında baskın olduğu, azo tautomer yapısının ise asidik ortamlarda ve polar çözücülerde baskın olduğu bilinmektedir (Ngororabanga vd., 2023; Özkınalı vd., 2020). Bu durum sentezlenen moleküllerin (IA-IE), gözlenen batokromik kayma ile hidrazon tautomer dengesi yönünde daha baskın olduğunu göstermektedir.

Metal komplekslerin (IA-IE) dalgaboyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, pH:12 metanol çözücüsü içinde en yüksek dalga boyuna sahip bileşik IB (Fe¹L₂ kompleksi) iken, diğer çözücüler içinde en yüksek dalga boyuna sahip bileşiğin ID (Cu¹L₂ kompleksi) olduğu tespit edilmiştir.

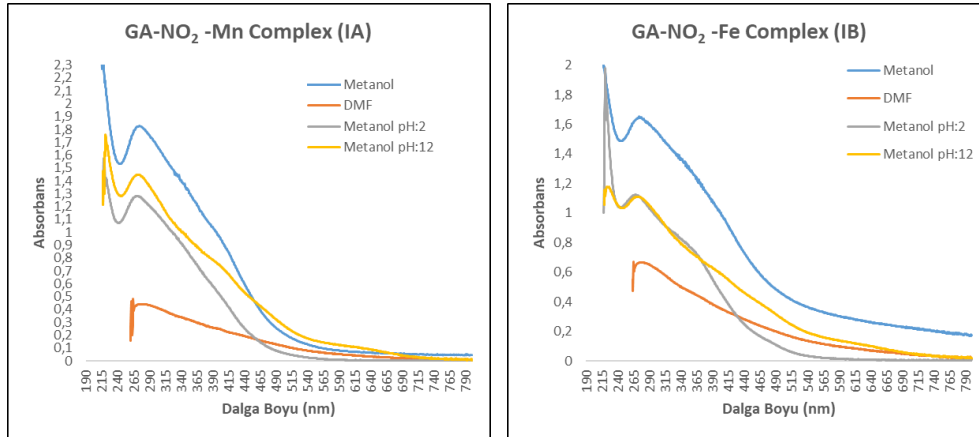
Tablo 3.11. Ligand I ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı

comp.	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ
I	369	3.80	273	3.90	271	3.91	275	3.88
	456	3.63	351	3.73	354	3.72	398	3.67
IA	352	3.29	274	4.04	272	3.89	274	3.94
	403	3.17	401	3.77	404	3.48	404	3.64
							623	2.78
IB	364	3.36	276	3.93	272	3.76	274	3.76
	555	2.80	397	3.73	372	3.54	395	3.50
							649	2.67
IC	377	3.34	282	4.11	276	3.98	278	3.98
	434	3.21	407	3.80	404	3.58	408	3.71
	505	2.99					600	2.96
ID	435	3.08	273	3.72	274	3.61	269	3.61

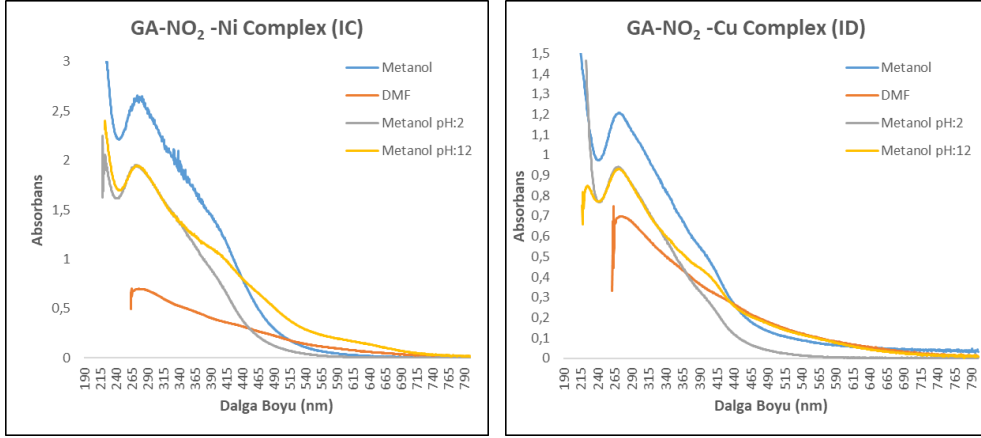
	556	2.67	413	3.28	412	3.02	406	3.25
							563	2.63
	285	3.48	273	3.96	274	3.83	275	3.83
IE	360	3.31	399	3.70	409	3.42	404	3.57
							581	2.99



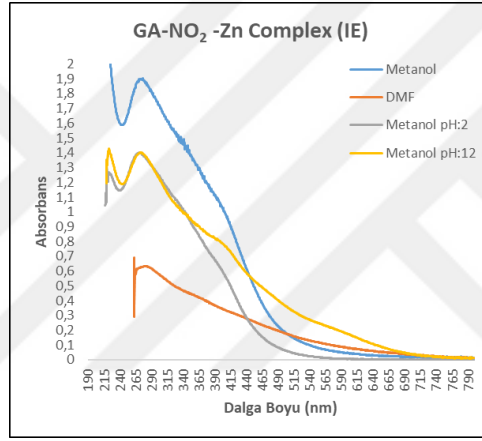
Şekil 3.13. I numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



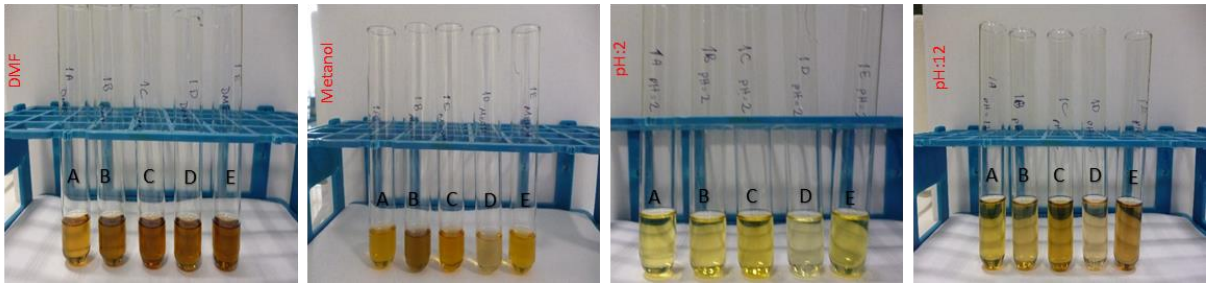
Şekil 3.14. IA ve IB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.15. IC ve ID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.16. IE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.17. IA-IE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünümleri

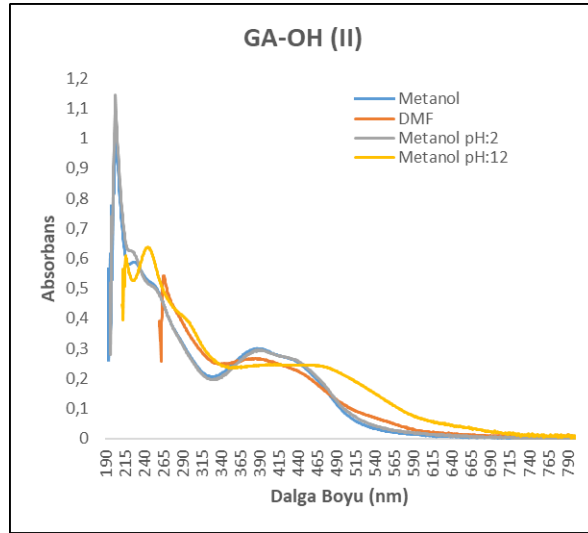
3.3.2. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) UV-VIS bulguları

II numaralı azoboyarmadde ligandı ve metal komplekslerinin (IIA-IIE) UV-Vis spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 3.18-3.21). Bileşiklerin UV-Vis verileri Tablo 3.12’de görülmektedir. Ligand II’deki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen UV-VIS bandları, DMF’de 388/450 nm’de, Metanolde 389/433 nm, pH:2’de 391/436 nm ve pH:12’de 293/473 nm’de gözlenmiştir. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bantlar, metal atomlarının azo boyarmaddesi ile bağlanırken koordinasyonun bir sonucu olarak daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiş ve literatürde yer alan çalışmalar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Köse ve Necefoğlu, 2008). Tablo 3.12’de görüldüğü üzere, tüm çözücülerde batokromik kaymalar bulunmaktadır (Lyčka vd., 1991; Matovic vd., 2019). Ligand II boyarmaddesinden sentezlenen metal komplekslerinin (IIA-IIE) UV-VIS spektrum verileri incelendiğinde, kullanılan tüm çözücüler arasında DMF içinde daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir.

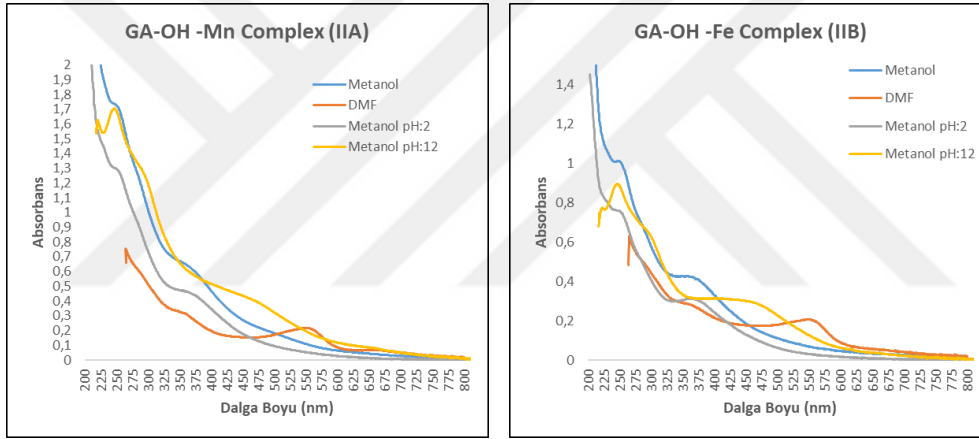
Metal komplekslerin (IIA-IIE) dalgaboyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, metanol ve pH:12 metanol çözücülerinde en yüksek dalga boyuna sahip bileşik IID (Cu^2L_2 kompleksi), DMF çözücüsünde IIA (Mn^2L_2 kompleksi) ve pH:2 Metanol çözücüsünde en yüksek dalga boyuna sahip bileşik IIE (Zn^2L_2 kompleksi) olduğu belirlendi.

Tablo 3.12. Ligand II ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri

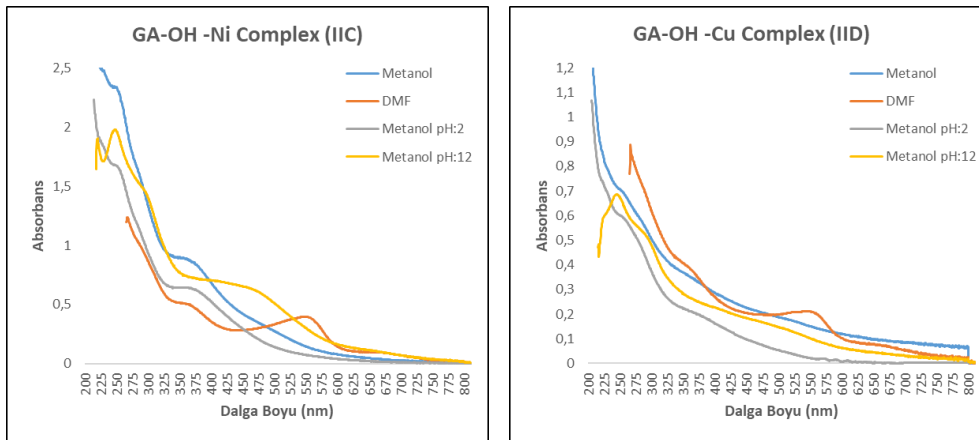
Bileşik	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ
II	388	3.73	229	4.07	226	4.09	246	4.11
	450	3.63	254	4.01	258	3.99	293	3.91
			389	3.78	391	3.77	473	3.68
			433	3.72	436	3.72		
IIA	360	3.41	256	4.14	255	4.02	298	4.01
	553	3.25	371	3.70	368	3.57	471	3.52
	664	2.73	514	3.37				
IIB	364	3.36	253	3.92	253	3.79	249	3.87
	556	3.22	367	3.54	370	3.40	298	3.72
							473	3.37
IIC	367	3.61	253	4.28	253	4.14	250	4.21
	555	3.51	383	3.86	375	3.71	300	4.07
			478	3.77			468	3.71
IID	361	3.50	254	3.76	256	3.69	247	3.75
	558	3.23	370	3.44	373	3.22	293	3.63
			523	3.31			513	3.06
IIE	372	3.51	252	4.18	255	4.04	250	4.11
	557	3.31	369	3.79	378	3.63	297	3.97
							471	3.63



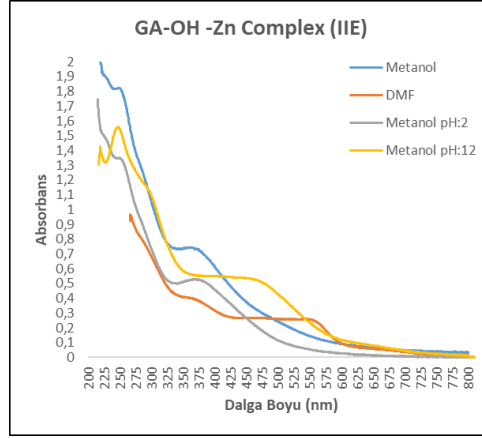
Şekil 3.18. II numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



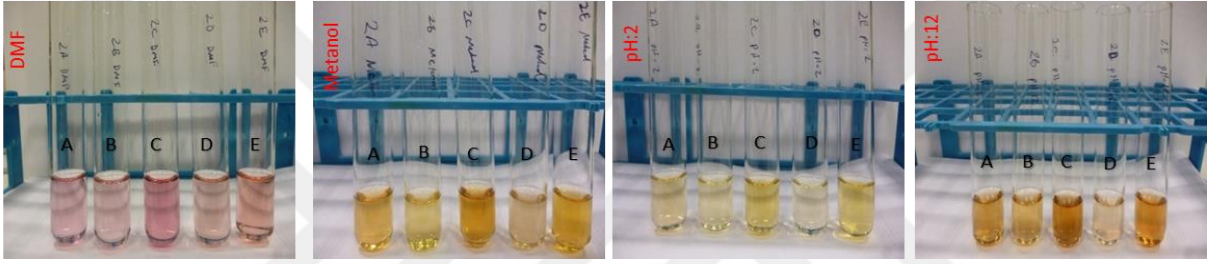
Şekil 3.19. IIA ve IIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.20. IIC ve IID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.21. IIE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.22. IIA-IIE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünüşleri

Bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında genişleyen omuz pikleri şeklinde 265-315 nm ve 340-515 nm'deki pikler sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olarak tespit edildi. Bu pikler literatürle uyumlu olup, sırasıyla azo ve hidrazon tautomerlerine atfedilir (Demir vd., 2024). Azo grubuna göre *orto* ve *para* pozisyonlarındaki hidroksil grupları azo-hidrazon tautomerlerinin oluşumunda doğrudan etkilidir (Şekil 3.43-3.45). Hidroksil gruplarındaki protonlar kararsızdır ve azo grubundaki azot atomuna göç ederek azo-hidrazon tautomerik dengesinin kurulmasını sağlar. Hidrazon tautomer yapısının bazik ortamlarda, polar aprotik çözücülerde ve halkada elektron çeken grupların varlığında baskın olduğu, azo tautomer yapısının ise asidik ortamlarda ve polar çözücülerde baskın olduğu bilinmektedir. Ligand I ve II'nin UV-Vis spektrumları ve molar absorpsiyon katsayıları, pH:2 ve metil alkole kıyasla pH:12 ve DMF'de gözlenen batokromik kayma ile hidrazon tautomer dengesinin daha baskın hale geldiğini göstermiştir (Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Ngororabanga vd., 2023).

3.3.3. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) UV-VIS bulguları

III numaralı azo boyarmadde ligandı ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) UV-Vis spektrum verileri Tablo 3.13'de görülmektedir. Şekil 3.23'de görüldüğü üzere DMF içinde üç, metanol, pH:2

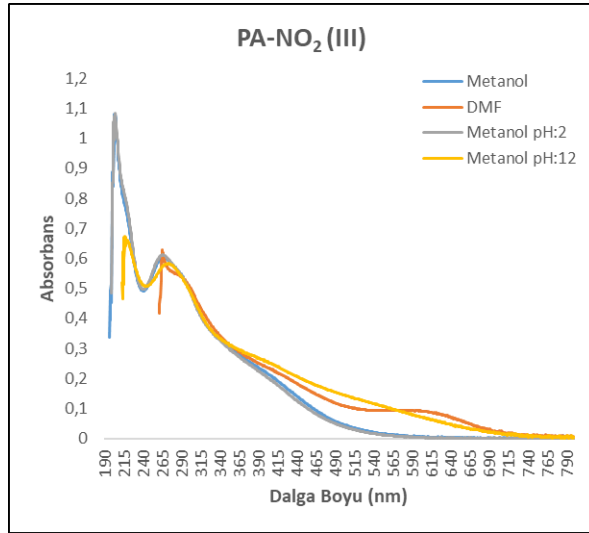
ve pH:12 çözücülerinde ise iki güçlü absorpsiyon bandına sahiptir. Ligand III'deki UV-VIS bantları, DMF'de 292nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 428nm ($n \rightarrow \pi^*$), 608nm ($n \rightarrow \pi^*$), Metanolde 273nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 401nm ($n \rightarrow \pi^*$), pH:2'de 267nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 364nm ($n \rightarrow \pi^*$) ve pH:12'de 276nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 403nm ($n \rightarrow \pi^*$) olarak tespit edilmiştir. Azo boyarmaddenin (III) heterosiklik yapısındaki C=C grupları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, N=N grubu ise $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine atfedilir (Gup vd., 2007).

Azo-metal komplekslerinin (IIIA-IIIE) UV-VIS spektrumlarında, komplekslerin görünür bölgesindeki absorpsiyon bantları, azoboyarmadde ligandlarına göre daha yüksek dalga boylarına kaydığı (batokromik kayma) tespit edilmiştir. Komplekslerin yakın ultraviyole bölgesindeki bu güçlü absorpsiyonları, ligandan metale yük geçişi olarak atfedilebilir. Ancak, DMF içindeki IIIB, IIIC ve IIIE komplekslerinde 568-567-567 nm'de omuz olarak görünür bölgede ikinci bir bant gözlenir. Bu bantlar, genellikle çok zayıf olan yasak $d-d$ geçişinden gelebilir. Diğer kompleksler için görünür bölgedeki beklenen $d-d$ geçişleri tespit edilememiştir. Yoğun yük transferi geçişinin düşük enerjili kuyruğunda kaybolmuş olabilir (Gup vd., 2007).

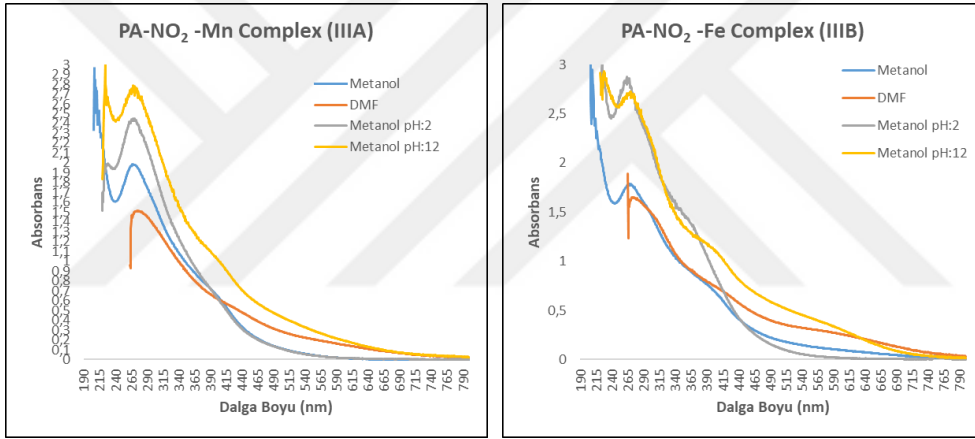
Metal komplekslerin (IIIA-IIIE) dalgaboyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, pH:2 metanol çözücüsünde en yüksek dalga boyuna sahip bileşik IIIC (Ni^3L_2 kompleksi), diğer çözücüler içinde ise IIIB (Fe^3L_2 kompleksi) olduğu belirlendi.

Tablo 3.13. Ligand III ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri

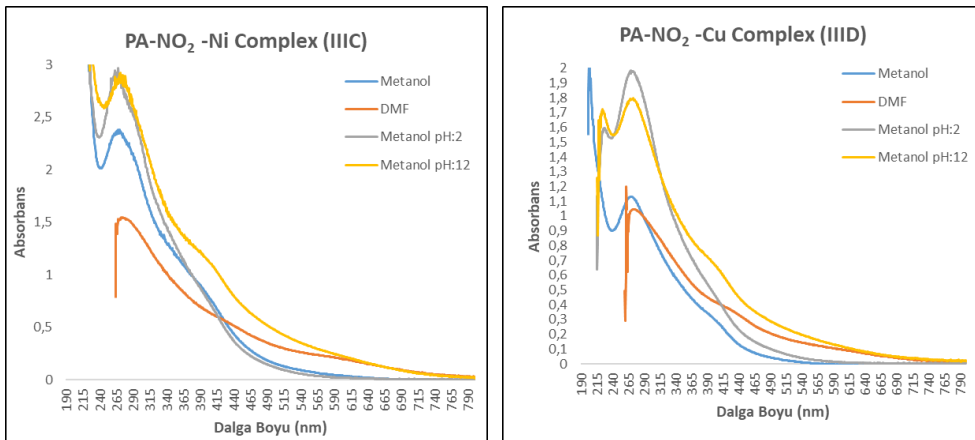
Bileşik	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ
III	292	4,03	221	4,17	267	4,09	276	4,07
	428	3,61	273	4,08	364	3,68	403	3,71
	608	3,27	401	3,61				
IIIA	280	3,81	270	3,93	274	4,01	273	4,07
	435	3,33	403	3,44	392	3,48	405	3,63
IIIB	280	3,84	271	3,88	264	4,08	270	4,05
	316	3,76	407	3,45	370	3,75	407	3,66
	426	3,44				2,14	576	3,20
	568	3,10						
IIIC	279	3,83	269	4,02	267	4,10	275	4,09
	424	3,40	394	3,58	408	3,48	409	3,68
	567	2,99					571	3,03
IIID	280	3,65	274	3,68	269	3,92	274	3,88
	441	3,15	406	3,07	404	3,29	407	3,44
IIIE	292	3,69	272	4,02	267	4,02	277	4,00
	420	3,32	403	3,57	397	3,93	307	3,92
	567	2,91			406	3,45	397	3,63
						558	3,16	



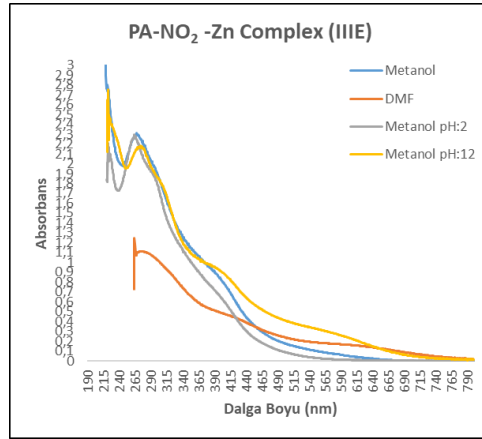
Şekil 3.23. III numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



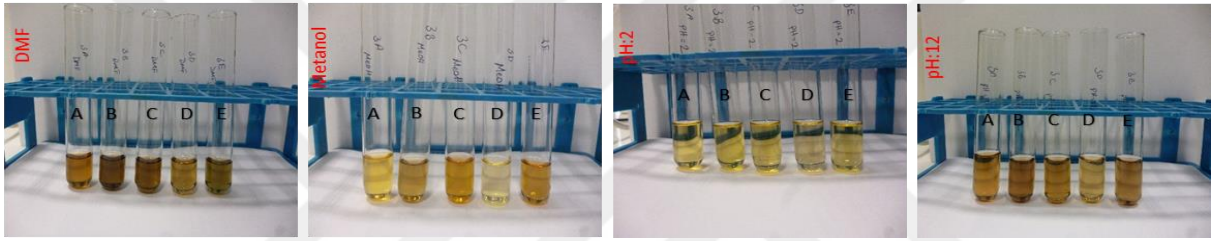
Şekil 3.24. IIIA ve IIIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.25. IIIC ve IIID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.26. III E metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.27. IIIA-III E metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünüşleri

3.3.4. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) UV-VIS bulguları

Ligand IV ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) elektronik absorpsiyon verileri Tablo 3.14'te görülmektedir. Şekil 3.28'de görüldüğü üzere, IV numaralı ligand, kullanılan tüm çözücülerde iki güçlü absorpsiyon bandına sahiptir. 290-299 nm aralıklarında görülen bandlar, azo boyarmaddenin heterosiklik yapısındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 378-474 nm aralıklarındaki ikinci bandlar ise N=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine atfedilir (Gup vd., 2007).

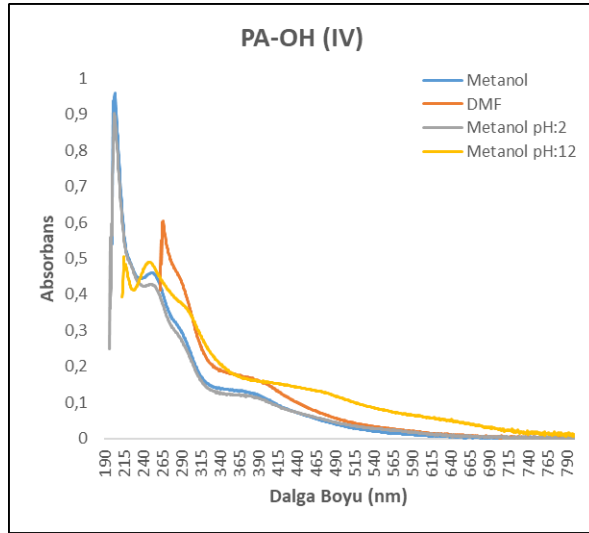
Azo-metal komplekslerinin (IVA-IVE) UV-VIS spektrumlarında, komplekslerin görünür bölgedeki absorpsiyon bantları, azoboyarmadde ligandlarına göre daha yüksek dalga boylarına kaydığı (batokromik kayma) tespit edilmiştir. Komplekslerin yakın ultraviyole bölgesindeki bu güçlü absorpsiyonları, ligandan metale yük geçişi olarak atfedilebilir. Ancak, DMF içindeki IVC ve IVE komplekslerinde 672- 662 nm'de omuz olarak görünür bölgede ikinci bir bant gözlenir. Bu bantlar, genellikle çok zayıf olan yasak $d-d$ geçişinden gelebilir. Diğer kompleksler için görünür bölgedeki beklenen $d-d$ geçişleri tespit edilememiştir. Yoğun yük transferi geçişinin düşük enerjili kuyruğunda kaybolmuş olabilir (Gup vd., 2007).

Kullanılan tüm çözücüler içerisinde, tüm metal komplekslerine ait dalga boylarının DMF içinde daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir.

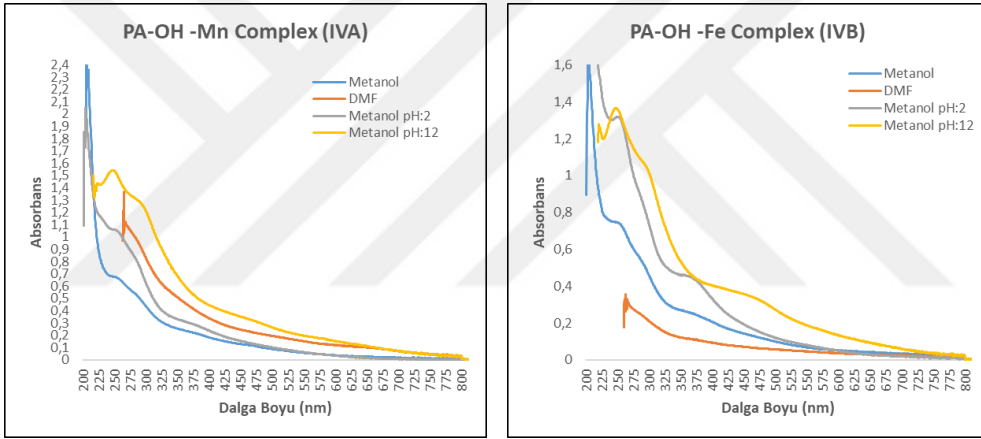
Metal komplekslerin (**IVA-IVE**) dalga boyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, pH:2 ve pH:12 metanol içinde en yüksek dalga boyuna sahip bileşik **IVD** (Cu^4L_2 kompleksi), metanol çözücüsü içinde **IVE** (Zn^4L_2 kompleksi) ve DMF çözücüsünde ise **IVC** (Ni^4L_2 kompleksi) olduğu belirlendi.

Tablo 3.14. Ligand IV ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri

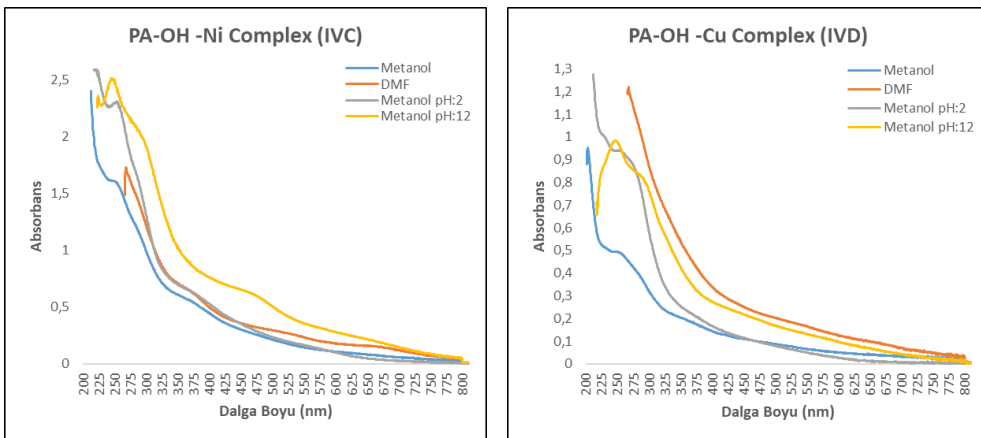
Bileşik	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$	Bileşik	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}
IV	267	4,08	255	3,96	257	3,92	249	3,99
	290	3,95	290	3,78	292	3,73	299	3,85
	384	3,53	378	3,41	384	3,37	474	3,42
	288	3,82	254	3,67	256	3,86	248	4,03
IVA	341	3,58	286	3,56	294	3,69	297	3,93
	493	3,15	367	3,28	376	3,30	468	3,35
IVB	286	3,26	257	3,72	256	3,97	251	3,99
	376	2,89	289	3,59	292	3,78	299	3,87
	483	2,65	368	3,26	375	3,50	472	3,38
IVC	288	4,00	253	4,05	257	4,20	248	4,24
	374	3,63	286	3,91	288	4,05	297	4,13
	503	3,29	371	3,58	379	3,63	472	3,62
	672	2,48						
IVD	288	3,85	254	3,54	255	3,82	249	3,84
	418	3,32	290	3,42	289	3,73	294	3,76
	603	2,95	377	3,09	395	3,09	517	3,04
IVE	286	3,98	261	3,89	256	3,97	249	4,10
	365	3,61	379	3,39	378	3,57	301	3,99
	522	3,29					473	3,48
	662	2,99						



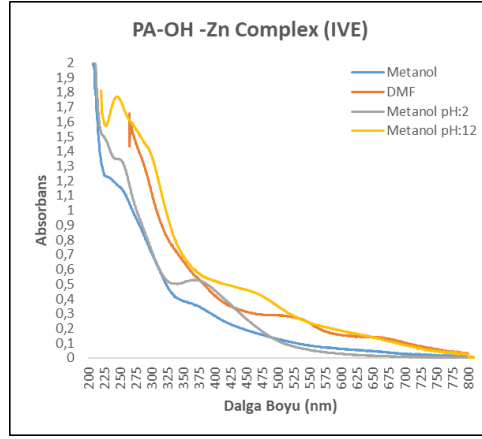
Şekil 3.28. IV numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



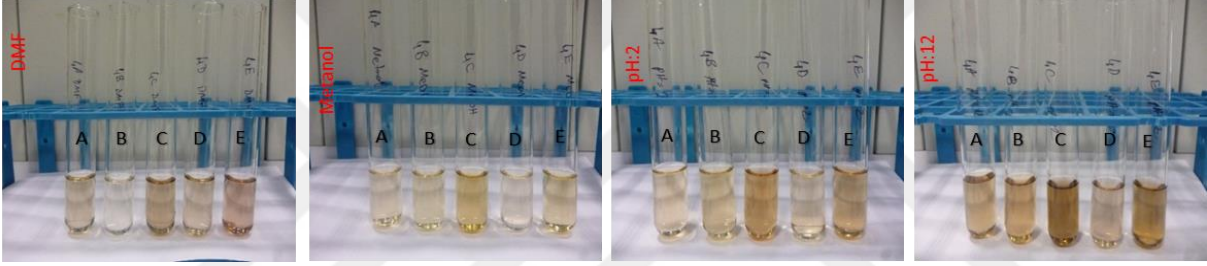
Şekil 3.29. IVA ve IVB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.30. IVC ve IVD metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.31. IVE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.32. IVA-IVE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünüşleri

III ve IV numaralı azoboyarmadde ligandlarının UV-Vis spektrum ve molar absorpsiyon katsayıları, pH:2 ve metil alkole kıyasla pH:12 ve DMF'de gözlenen batokromik kayma ile hidrazon tautomer dengesinin daha baskın olduğunu göstermektedir (Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Ngororabanga vd., 2023).

3.3.5. (E)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (V) ve metal komplekslerinin (VA-VB-VC-VD-VE) UV-VIS bulguları

Ligand V ve metal komplekslerinin (VA-VE) UV-VIS spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki ana absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 3.33-3.36). Bileşiklerin UV-VIS verileri Tablo 3.15'de görülmektedir. Ligand V'deki UV-VIS bandları, DMF'de 289nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 401nm ($n \rightarrow \pi^*$), 628nm ($n \rightarrow \pi^*$), Metanolde 290nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 396nm ($n \rightarrow \pi^*$), pH:2'de 292nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 398nm ($n \rightarrow \pi^*$) ve pH:12'de 299nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 520nm ($n \rightarrow \pi^*$) olarak tespit edilmiştir. V numaralı azo boyarmadde ligandı, pH:2 ve metanol çözücülerinde daha düşük dalga boylarına (yüksek enerji) sahip iken, pH:12 ve DMF çözücülerinde $n \rightarrow \pi^*$ bantlarının daha yüksek dalga boylarına (düşük enerji) sahip olduğu görülmüştür. *o*-hidroksiazo ve *o,o'*-dihidroksiazo bileşiklerinin azo

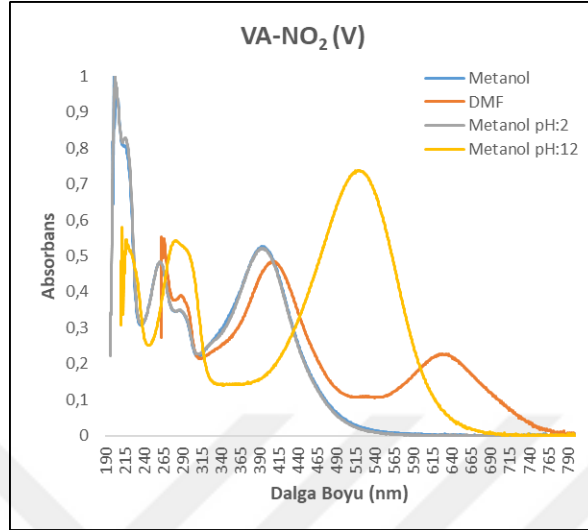
tautomerlerinin yaklaşık 400-500 nm gibi daha kısa dalga boylarında, hidrazon tautomerlerinin ise 500-700 nm gibi daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yaptığı bilinmektedir (Lyčka vd., 1991; Matovic vd., 2019). DMF içinde tespit edilen 401nm ($n \rightarrow \pi^*$) ve 628nm ($n \rightarrow \pi^*$)'e ait bantlar sırasıyla azo-hidrazon tautomerik yapılarına atfedilirken, bu iki yapının DMF içinde dengede olduğu tespit edilmiştir. Tautomerik dengenin, pH:12 metanol çözücüsü içinde hidrozon yapısında, metanol ve pH:2 çözücüleri içinde ise azo yapısında daha baskın olduğu gözlenmiştir. Hidrazon tautomer yapısının bazik ortamlarda, polar aprotik çözücülerde ve halkada elektron çeken grupların varlığında baskın olduğu, azo tautomer yapısının ise asidik ortamlarda ve polar çözücülerde baskın olduğu bilinmektedir (Özkınalı vd., 2020; Turan vd., 2021). Ligand V'e ait UV-VIS spektrum ve molar absorpsiyon katsayı değerlerinin literatürle uyum içinde olduğunu görülmüştür (Ngororabanga vd., 2023; Özkınalı vd., 2020).

Geçiş metalleri ile oluşturulan komplekslerin UV-VIS spektrum verileri incelendiğinde, DMF çözücüsü içindeki tüm komplekslerin V numaralı liganda olduğu gibi azo ve hidrazon tautomer yapılarını içerdiği fakat molar absorptivite katsayılarından da görüleceği üzere tautomerik dengenin hidrazon formuna kaydığı tespit edilmiştir. Bunun yanısıra $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bandlar, metal atomlarının azo boyarmaddesi ile bağlanırken koordinasyonun bir sonucu olarak daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiş ve literatürde yer alan çalışmalar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Köse ve Necefoğlu, 2008). Kullanılan tüm çözücüler içerisinde, Ligand V'in metal komplekslerine (VA-VE) ait dalga boylarının DMF içinde daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Metal komplekslerin (VA-VE) dalga boyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, tüm çözücülerde en yüksek dalga boyuna sahip bileşiğin VE (Zn^5L_2 kompleksi) olduğu belirlendi.

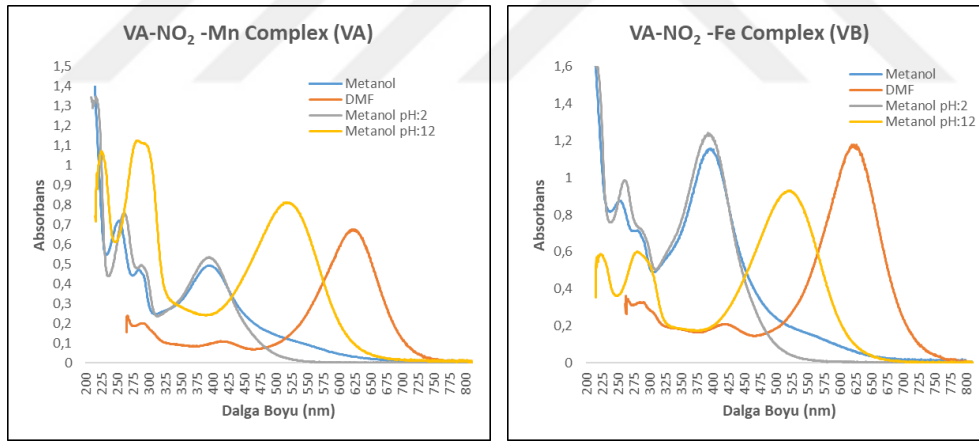
Tablo 3.15. Ligand IV ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri

Bileşik	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}	log ϵ	Bileşik	λ_{max}	log ϵ	λ_{max}
V	267	4,04	261	3,98	262	3,99	283	4,03
	289	3,89	290	3,84	292	3,84	299	4,01
	401	3,99	396	4,02	398	4,02	520	4,17
	628	3,66						
VA	294	3,60	255	4,16	263	4,18	281	4,36
	419	3,34	287	3,97	291	3,99	302	4,34
	631	4,13	399	4,00	396	4,03	522	4,21
VB	292	3,81	256	4,24	264	4,29	290	4,08
	423	3,62	286	4,14	294	4,13	304	4,00
	630	4,37	398	4,36	396	4,39	521	4,27
VC	296	3,88	258	4,61	262	4,59	225	4,38
	423	3,77	285	4,50	291	4,44	279	4,41
	630	4,69	398	4,74	395	4,69	520	4,65
VD	298	3,66	256	4,52	263	4,54	282	4,34
	421	3,62	286	4,38	292	4,36	302	4,30
	630	4,53	398	4,54	397	4,56	522	4,47
VE	289	3,94	259	3,91	266	3,84	230	3,88
	334	3,82	291	3,87	288	3,79	287	3,83

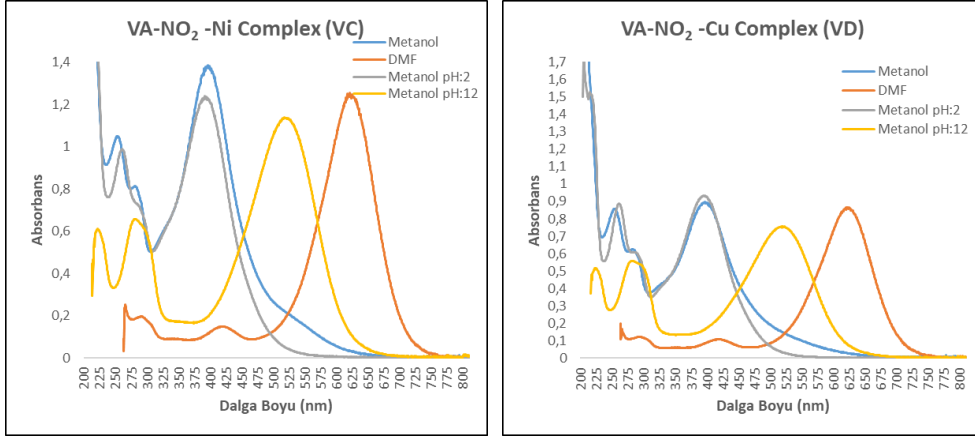
409	3,69	402	3,84	399	3,77	523	3,77
632	4,12						



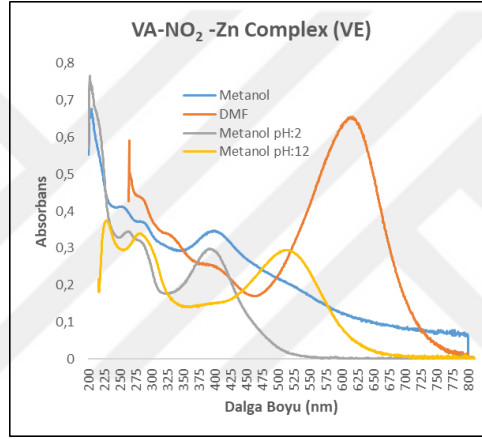
Şekil 3.33. V numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



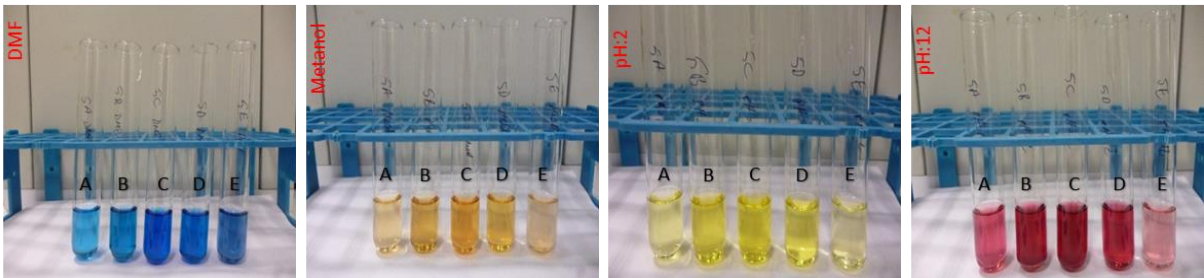
Şekil 3.34. VA ve VB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.35. VC ve VD metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.36. VE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.37. VA-VE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünüşleri

3.3.6. (E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil)diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ve Metal Komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) UV-VIS bulguları

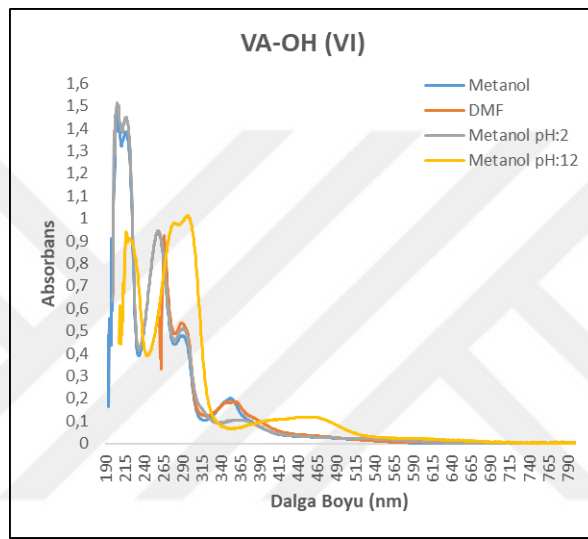
VI numaralı azoboyarmadde ligandı ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) UV-VIS spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip iki ana absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 3.38-3.41). Bileşiklerin UV-VIS verileri Tablo 3.16'da görülmektedir. Ligand VI'deki UV-VIS bantları DMF'de 291nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 357nm ($n \rightarrow \pi^*$), Metanolde 292nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 353nm ($n \rightarrow \pi^*$), pH:2'de 290nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 371nm ($n \rightarrow \pi^*$) ve pH:12'de 297nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 438nm ($n \rightarrow \pi^*$) olarak bulunmuştur. V numaralı azo boyarmadde ligandında olduğu gibi VI numaralı azo boyarmadde ligandı da, pH:2 ve metanol çözücülerinde daha düşük dalga boylarına (yüksek enerji) sahip iken, pH:12 ve DMF çözücülerinde $n \rightarrow \pi^*$ bantlarının daha yüksek dalga boylarına (düşük enerji) sahip olduğu tespit edilmiştir. Ligand VI'e ait UV-VIS spektrum ve molar absorpsiyon katsayı değerlerinin literatürle uyum içinde olduğunu görülmüştür (Ngororabanga vd., 2023; Özkınalı vd., 2020).

Geçiş metalleri ile oluşturulan azo-komplekslerinin (VIA-VIE) UV-VIS spektrum verileri incelendiğinde, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bantlar, metal atomlarının azo boyarmaddesi ile bağlanırken koordinasyonun bir sonucu olarak daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiş ve literatürde yer alan çalışmalar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Köse ve Necefoğlu, 2008). Kullanılan çözücüler içerisinde, Ligand VI'nın metal komplekslerine (VA-VE) ait dalga boylarının VIB, VIC, VIE kompleksleri pH:12 içinde, VIA kompleksi DMF içinde ve VID kompleksi ise pH:2 metanol içinde daha yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir. Metal komplekslerin (VIA-VIE) dalga boyları çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde, en yüksek dalga boyuna sahip bileşiklerin, metanol ve pH:2 içinde VID (Cu^6L_2 kompleksi), pH:12 içinde VIE (Zn^6L_2 kompleksi) ve DMF çözücüsünde ise VIA (Mn^6L_2 kompleksi) olduğu belirlendi.

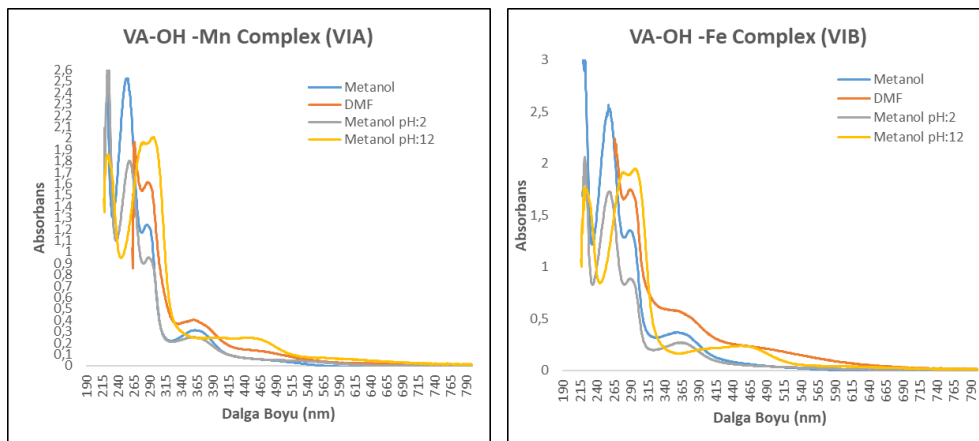
Tablo 3.16. Ligand VI ve metal komplekslerinin dalga boyu ve molar absorpsiyon katsayısı değerleri

Bileşik	DMF		Metanol		Metanol pH:2		Metanol pH:12	
	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$	Bileşik	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}
VI	267	4,27	217	4,44	218	4,46	224	4,26
	291	4,03	260	4,27	259	4,28	280	4,29
	357	3,57	292	3,98	290	4,01	297	4,31
			353	3,60	371	3,32	438	3,36
VIA	292	3,91	256	4,11	262	3,96	276	3,99
	366	3,31	290	3,80	294	3,68	299	4,01
	477	2,79	370	3,20	369	3,10	457	3,09
VIB	292	3,99	260	4,15	261	3,99	278	4,03
	366	3,50	292	3,88	294	3,69	299	4,04
		3,07	365	3,31	370	3,17	462	3,12
VIC	293	3,64	256	4,04	262	3,87	277	3,92
	376	3,04	291	3,72	293	3,58	299	3,93

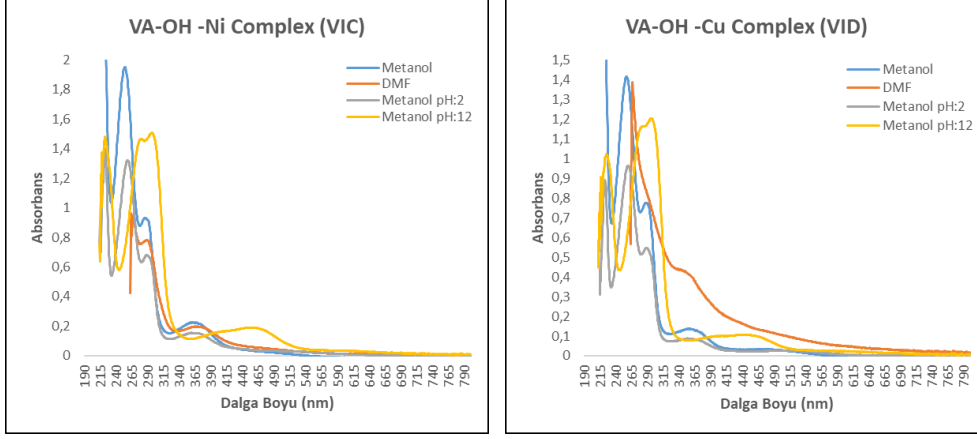
			365	3,11	370	2,93	469	3,01
VI D	292	3,67	259	3,91	262	3,74	228	3,76
	359	3,38	291	3,65	291	3,49	279	3,82
			360	2,89	367	2,67	298	3,84
			494	2,23	515	2,16	458	2,77
VIE	288	3,84	254	3,94	256	3,93	271	3,96
	378	3,39	292	3,65	292	3,65	300	3,89
			374	3,24	371	3,24	472	3,31



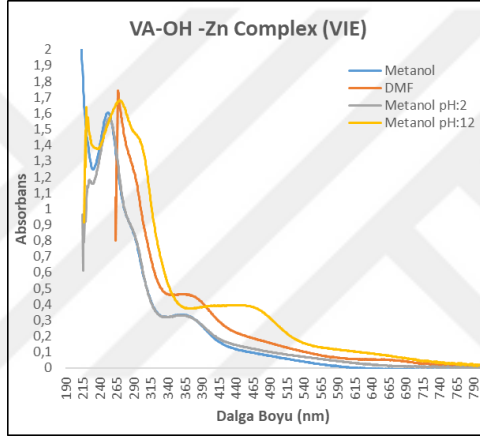
Şekil 3.38. VI numaralı azo boya ligandının UV-VİS Spektrumu



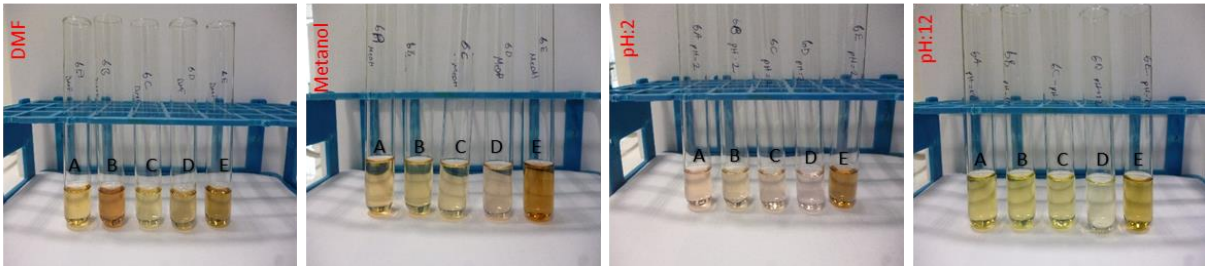
Şekil 3.39. VIA ve VIB metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.40. VIC ve VID metal komplekslerin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.41. VIE metal kompleksin UV-VİS Spektrumu



Şekil 3.42. VIA-VIE metal komplekslerin çözücüler içerisindeki görünüşleri

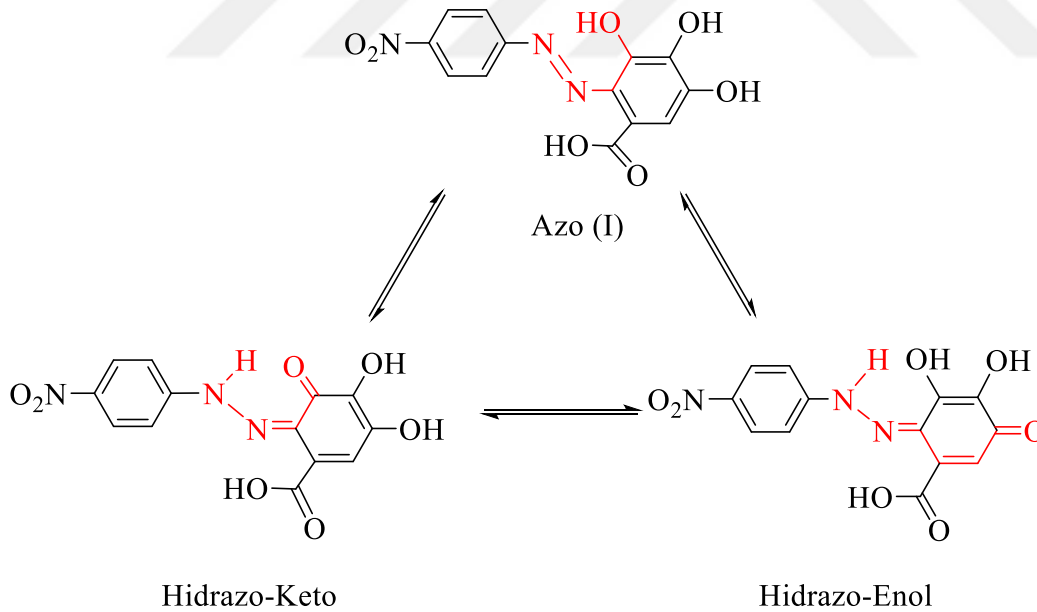
Ligand V ve Ligand VI'nin UV-Vis spektrumları ve molar absorpsiyon katsayıları, pH:2 ve metil alkole kıyasla pH:12 ve DMF'de gözlenen batokromik kayma ile hidrazon tautomer dengesinin daha baskın hale geldiğini göstermiştir (Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004; Ngororabanga vd., 2023).

3.4. NMR Bulguları

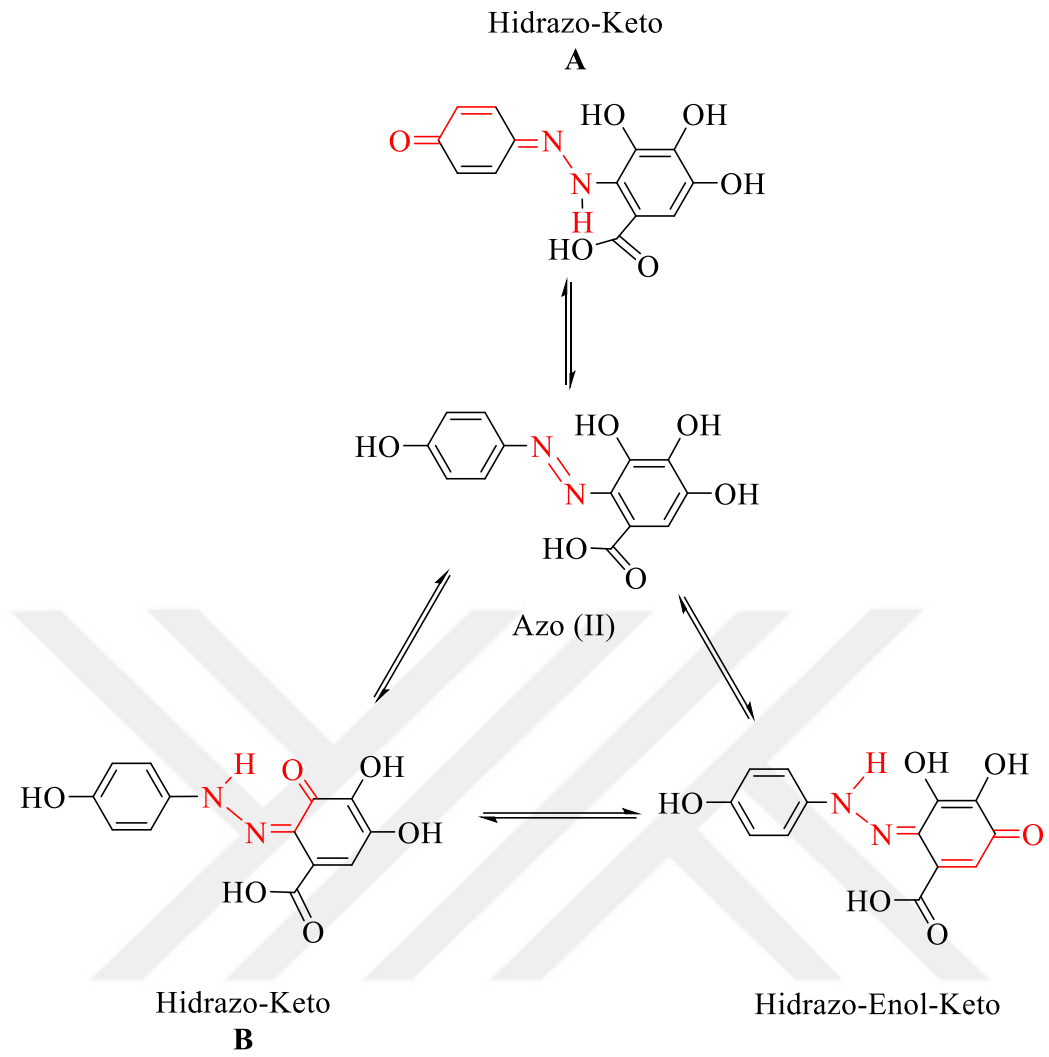
3.4.1. ¹H-NMR Bulguları

Ligand I

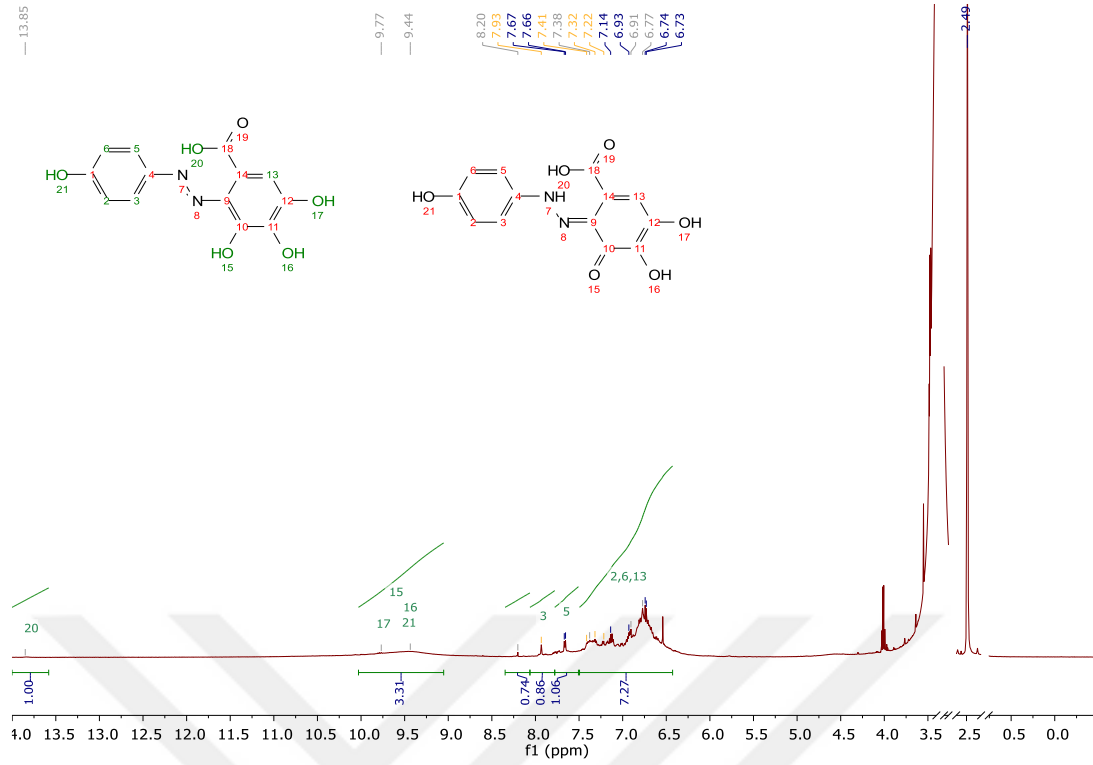
Ligandların NMR spektrumları DMSO-d₆'da kaydedilmiş ve ¹H-NMR spektrumları (Şekil 3.44, 3.46, 3.48, 3.50, 3.52 ve 3.54) dikkate alındığında tüm proton sinyallerinin önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür. Azo yapısındaki beş aromatik protonun tümü 8,31 ila 6,65 ppm aralığında multipler pikler olarak tespit edilmiş ve *o*-hidroksil ve karboksil gruplarına ait protonlar molekül içi hidrojen bağı nedeniyle 12,30 ppm'de yüksek oranda perdelenmemiş bir proton sinyali ile gözlenmiştir. Literatürde, *orto* veya *para* pozisyonunda bir hidroksil grubu içeren azo bileşiklerinde, hidroksil grubundan azo grubunun azotuna proton göçü ile daha kararlı hidrazon formunun oluştuğu bilinmektedir (Demir vd., 2024; Ngororabanga vd., 2023). Hidrazo-Keto ve Hidrazo-Enol formlarında Şekil 3.43'te gösterildiği gibi psödo-siklik altı üyeli geçiş durumu yoluyla oluşan NH protonları oldukça perdelemesizdir ve literatüre uygun olarak 12,30 ppm'de aşağı alanda tespit edilmiştir (Demir vd., 2024; Ngororabanga vd., 2023). Azo-hidrazon yapılarındaki diğer hidroksil gruplarının kimyasal kayma değerleri 9,03-11,60 ppm aralığında rezonansa girmiştir.



Şekil 3.43. Ligand I'in olası tautomer yapıları



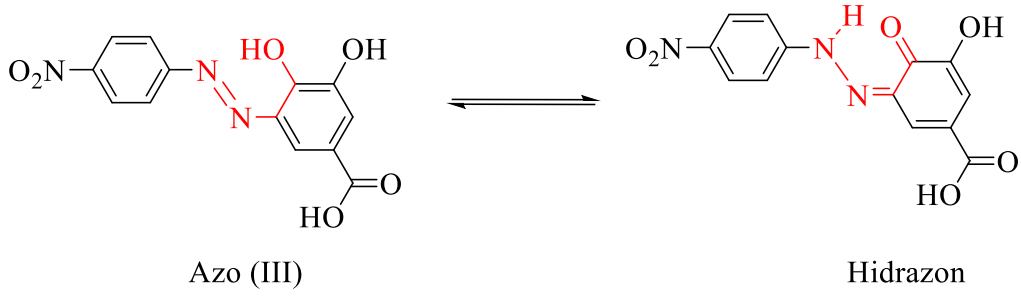
Şekil 3.45. Ligand II'nin olası tautomer yapıları



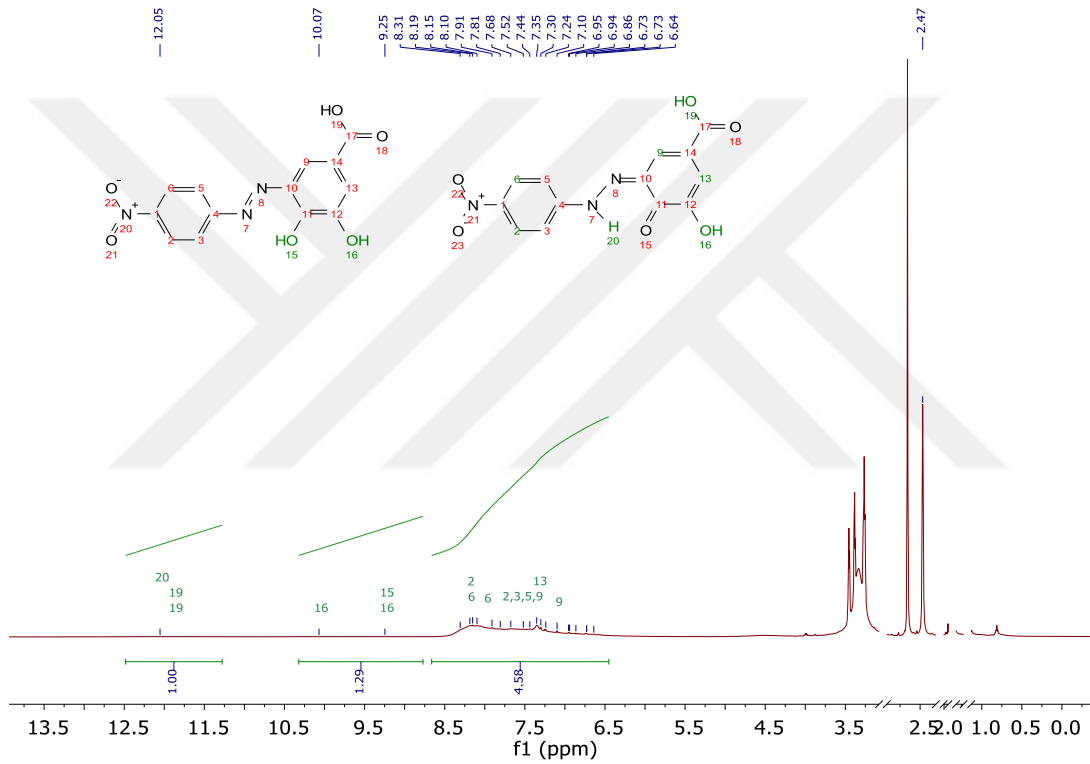
Şekil 3.46. Ligand II ve hidrazon tautomerinin ¹H-NMR Spektrumu

Ligand III

III numaralı boyarmaddenin DMSO-d₆ içerisinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıda yer alan üç adet hidroksil grubunun sırasıyla 12,08, 10,07 ve 9,25 ppm de yayvan pikler şeklinde geldiği görülmektedir. Ayrıca hidrazon tautomer yapısından kaynaklanan -NH grubuna ait pikin, hidrojen bağından dolayı karboksil grubunda yer alan hidroksil protonu ile aynı bölgede çakışık şekilde 12,08 ppm de geldiği düşünülmektedir. Azo-hidrazon tautomer formlarına ait aromatik piklerin 8,31- 6,64 ppm arasında aynı bölge içerisinde yer alması pik sayısında artışa neden olmuştur. Bu bölgede görülen altı adet aromatik protona ait multipllet pikler hidrazon yapısında yer alan altı adet aromatik pik ile çakışık şekilde gözlenmesinden dolayı J değerleri tespit edilememiştir. Literatürde protokatekuik asite ait protonlar 7,31-6,78 ppm de belirlenmiş olup, tez çalışması kapsamında III numaralı boyarmaddenin NMR spektrumun da bu bölgede piklerin tespit edilmiş olması sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Zhou vd., 2021).



Şekil 3.47. Ligand III'ün olası tautomer yapıları

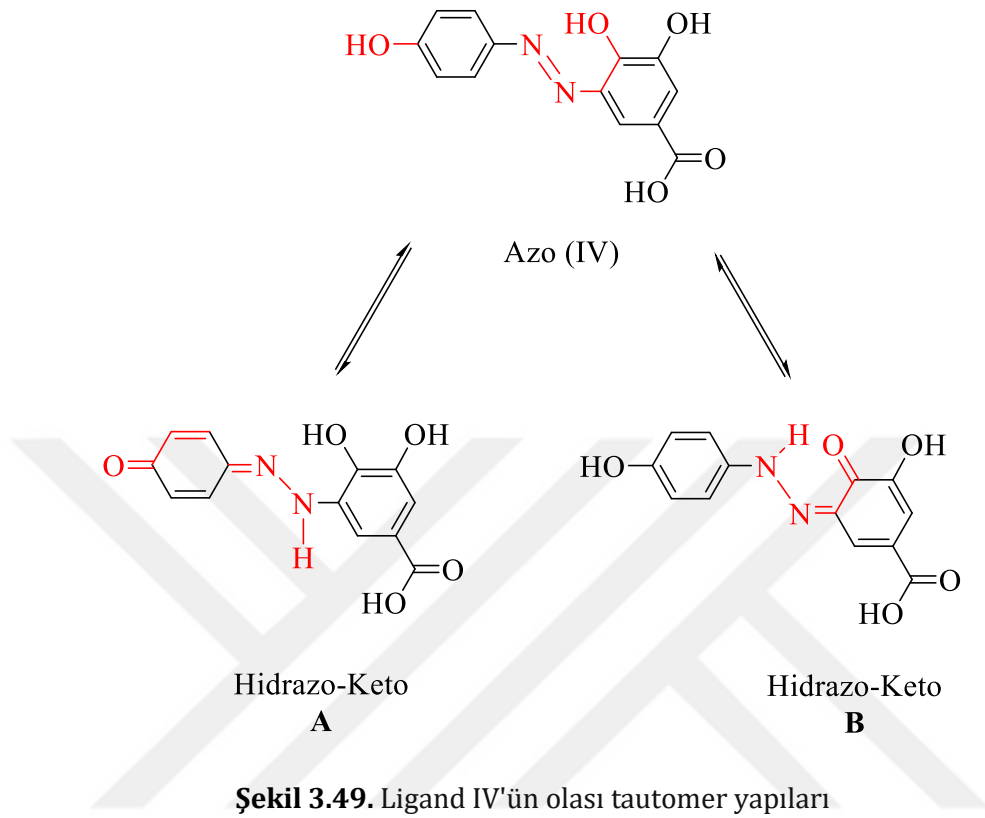


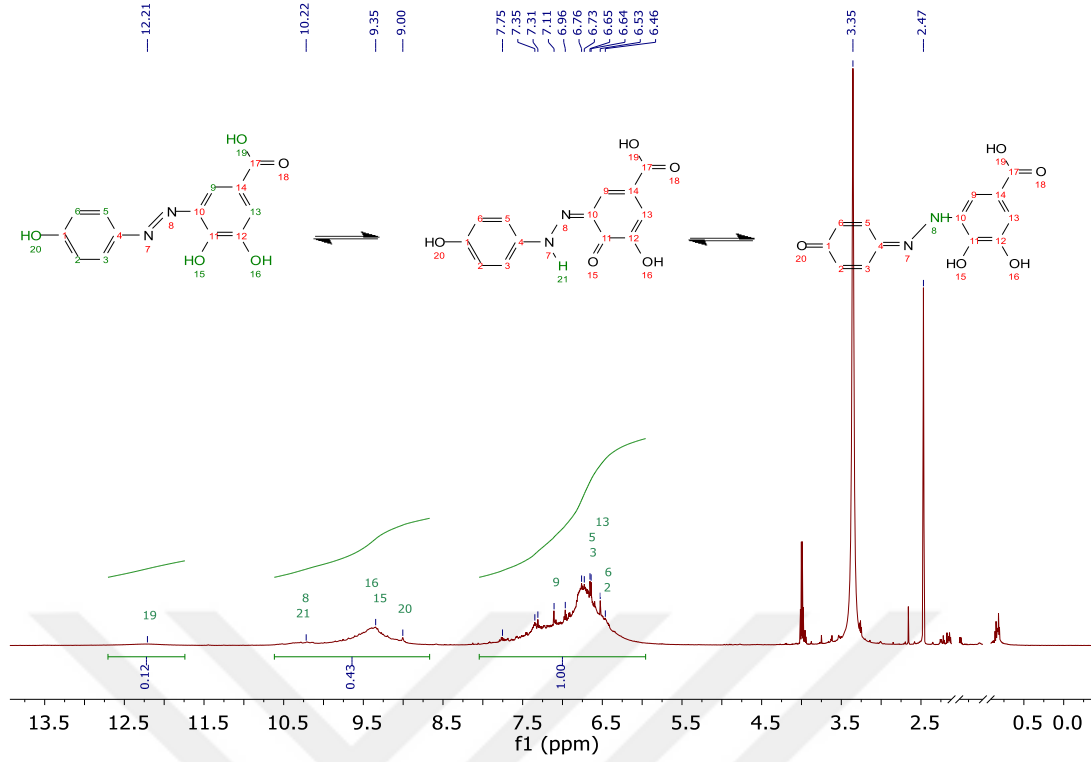
Şekil 3.48. Ligand III ve hidrazon tautomerinin ¹H-NMR Spektrumları

Ligand IV

Protokatekuik asit ile *p*-aminofenolün diazonyum tuzunun kenetlenmesi sonucu elde edilen IV numaralı boyarmaddenin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.50 'de görülmektedir. Boyarmaddeye ait tautomer yapılar Şekil 3.49 da verilmiş olup, yapıda yer alan 4 adet hidroksil grubu sırasıyla 12,31 ppm (COOH), 9,35 ppm (Protokatekuik asit halkası) ve 9,00 ppm (aminofenol halkası) olmak üzere tespit edilmiştir. Tautomerleşme sonucunda Hidrazo-Keto A ve Hidrazo-Keto B yapısında meydana gelen NH piki ise 10,22 ppm de literatüre uygun olarak belirlenmiştir (Kargar vd., 2021).

Azo ve hidrazon tautomer yapılarında yer alan aromatik pikler ise 7,75-6,48 ppm aralığında multipler pikler şeklinde tespit edilmiştir.

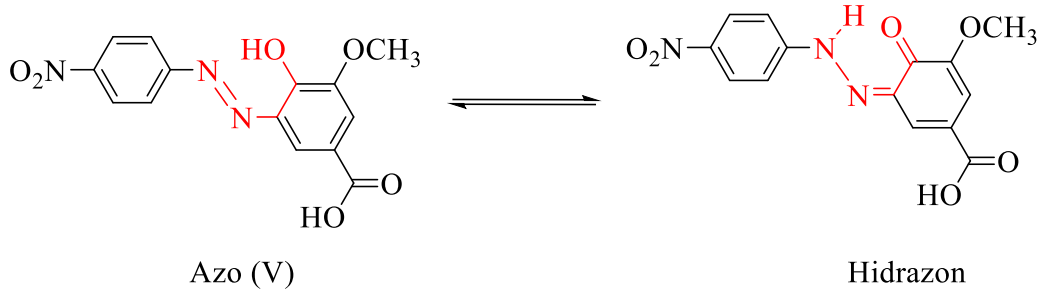




Şekil 3.50. Ligand IV ve hidrazon tautomerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

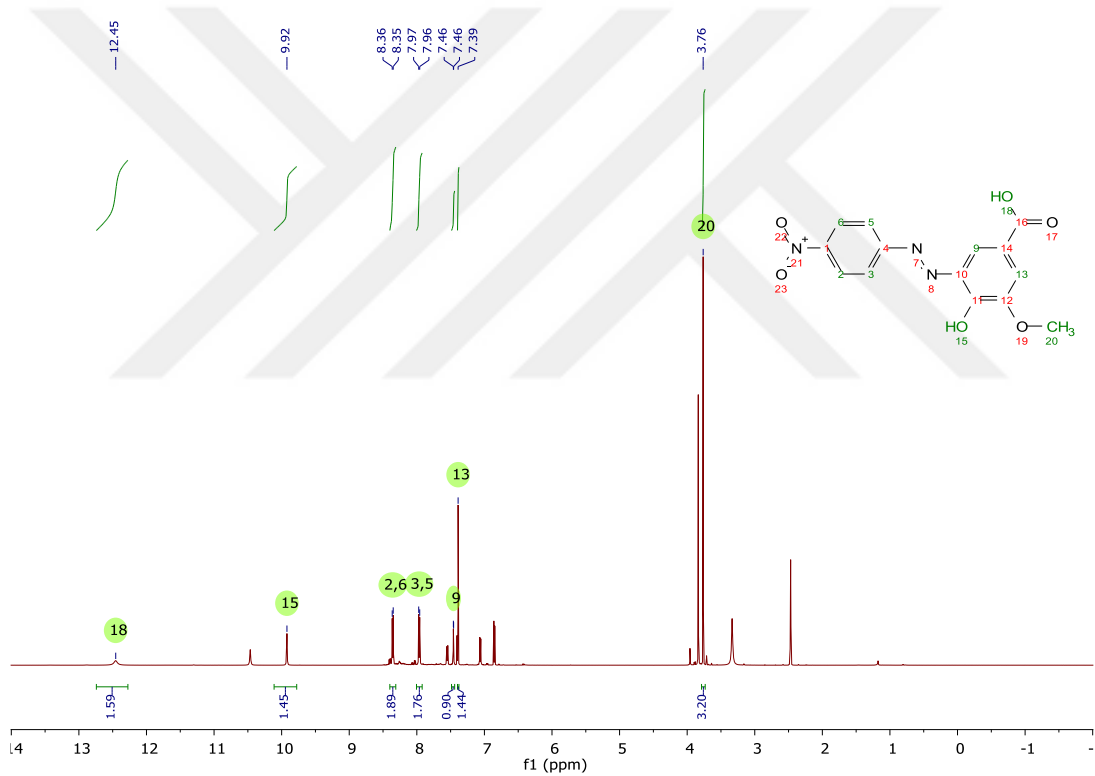
Ligand V

Vanilik asit ile *p*-nitroanilin diazonyum tuzunun kenetlenmesi sonucunda elde edilen V numaralı boyarmaddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.52 de görülmektedir. Vanilik asit yapısında yer alan iki adet hidroksil grubuna ait singlet pikler sırasıyla 12,45 ppm (-COOH) ve 9,92 ppm (HO-Ar)'de tespit edilirken hidrazon tautomer yapısından (Şekil 3.51) kaynaklanan NH protonu ise 10,46 ppm de yayvan bir pik şeklinde görülmektedir (González-Baró vd., 2008). Hidrazon yapısından kaynaklanan diğer aromatik protonlar ise 6,85 ppm ile 8,36 ppm arasında azo yapısına ait aromatik protonlarla aynı bölge içerisinde tespit edilmiştir. Azo yapısında *p*-nitroanilin halkasında yer alan H2, H6 ve H3, H5 protonları dublet protonlar şeklinde sırasıyla 8,36 ppm (d, $J = 8.9$ Hz, 2H) ve 7,96 ppm (d, $J = 8.9$ Hz, 2H)'de belirlenirken, vanilik asit yapısında yer alan H9 ve H13 numaralı protonlar ise sırasıyla 7,46 ppm (s, 1H) ve 7,39 ppm (s, 1H) 'de tespit edilmiştir. Azo ve hidrazon yapısında yer alan metoksi grubuna ait H20 ve H21 numaralı protonlar ise sırasıyla 3,33 ppm (s, 3H) ve 3,76 ppm (s, 3H) 'de görülmektedir.



Şekil 3.51. Ligand V'in olası tautomer yapıları

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 12.45 (s, 1H), 9.92 (s, 1H), 8.36 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 3.76 (s, 3H).

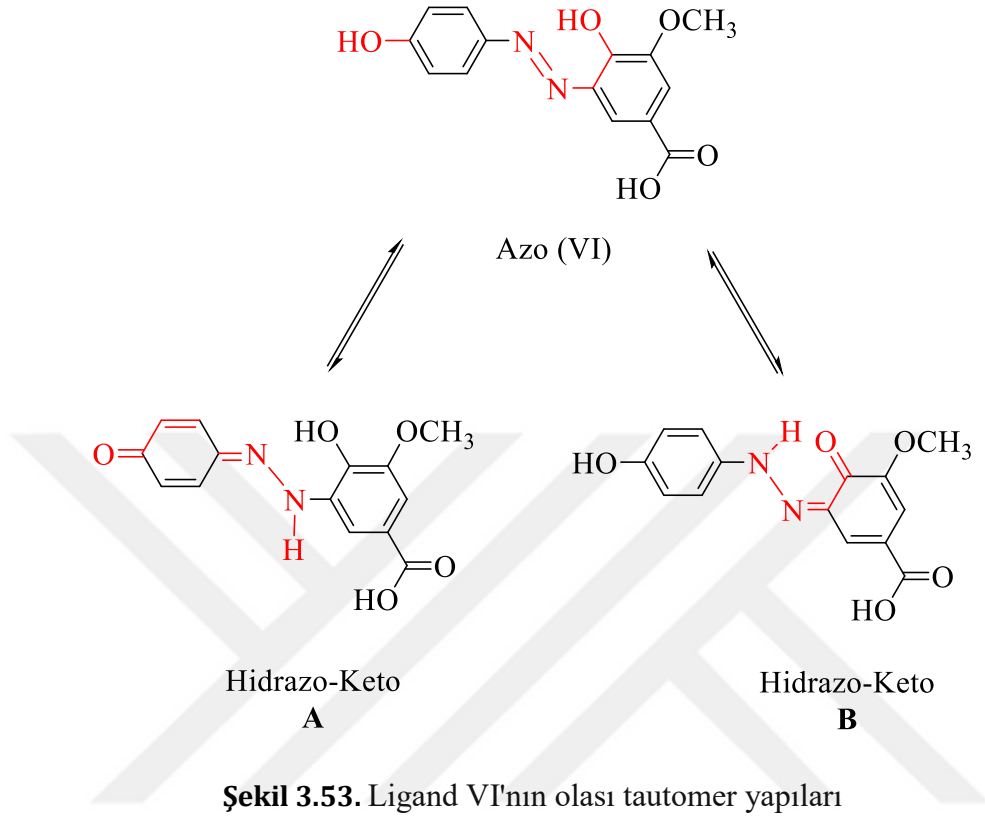


Şekil 3.52. Ligand V'in ^1H -NMR Spektrumu

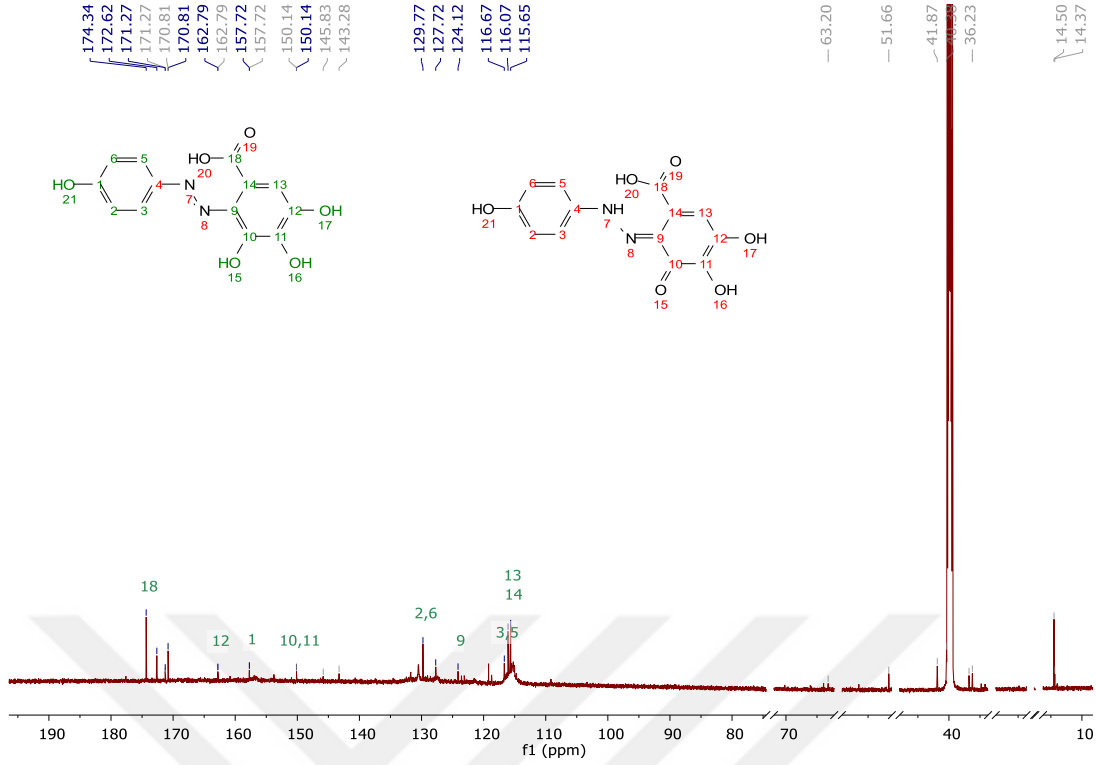
Ligand VI

Vanilik asit ile *p*-aminofenolün diazonyum tuzunun kenetlenmesi sonucunda elde edilen VI numaralı boyarmaddenin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.54 de görülmekte olup, H18, H15 ve H19 numaralı hidroksil gruplarına ait protonlar sırasıyla 12.45 ppm (s, 1H, COOH), 10,15 ppm (s, 1H, OH), 9,84 (s, 1H, OH) tespit edilmiştir. Aminofenol halkasında yer alan H2, H6 ve H3, H5 numaralı protonlar dublet pikler şeklinde sırasıyla 6,83 ppm ve 7,41 ppm 'de görülmektedir. 8.11 ppm (H9) ve 7,40 ppm'de (H13) görülen singlet pikler ise Vanilik asit halkasında yer alan aromatik

protonlara atfedilebilir. Metoksi grubuna ait singlet pik ise beklenildiği üzere 3.77 ppm'de literatüre uygun olarak tespit edilmiştir (Bayrakçeken Güven vd., 2023).



$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 12.45 (s, 1H), 10.15 (s, 1H), 9.84 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.41 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.40 (s, 1H), 6.83 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H).



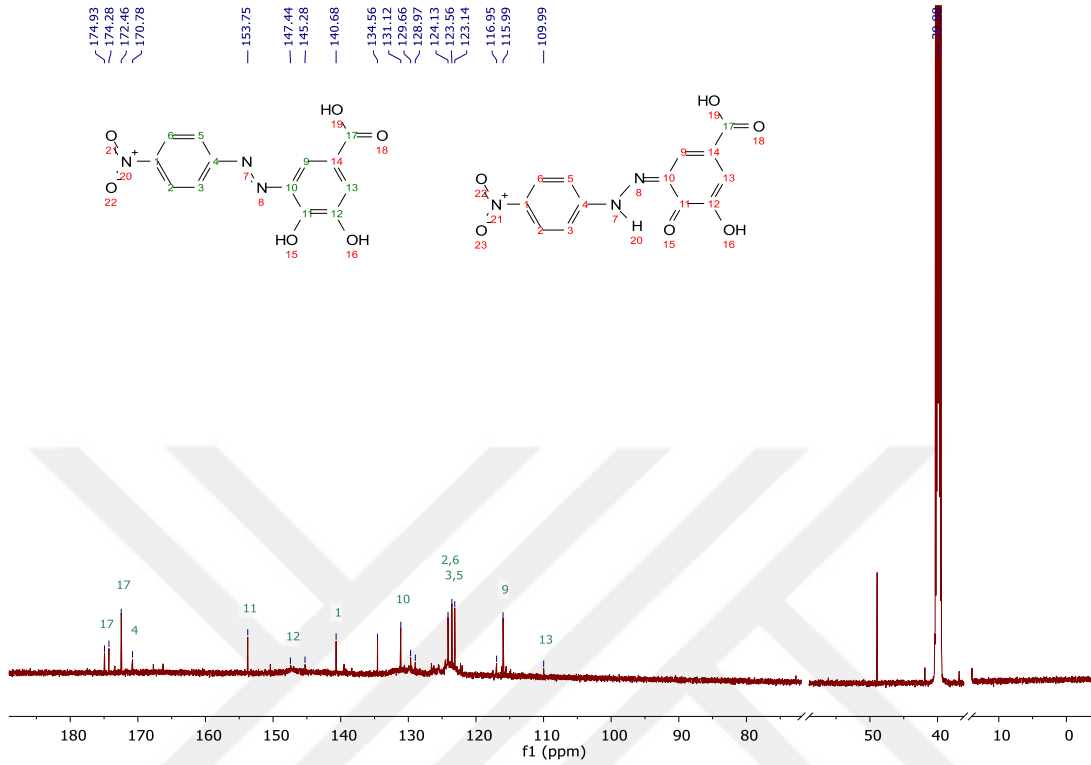
Şekil 3.56. Ligand II ve hidrazon tautomerinin ^{13}C -NMR Spektrumları

Ligand III ve Ligand IV

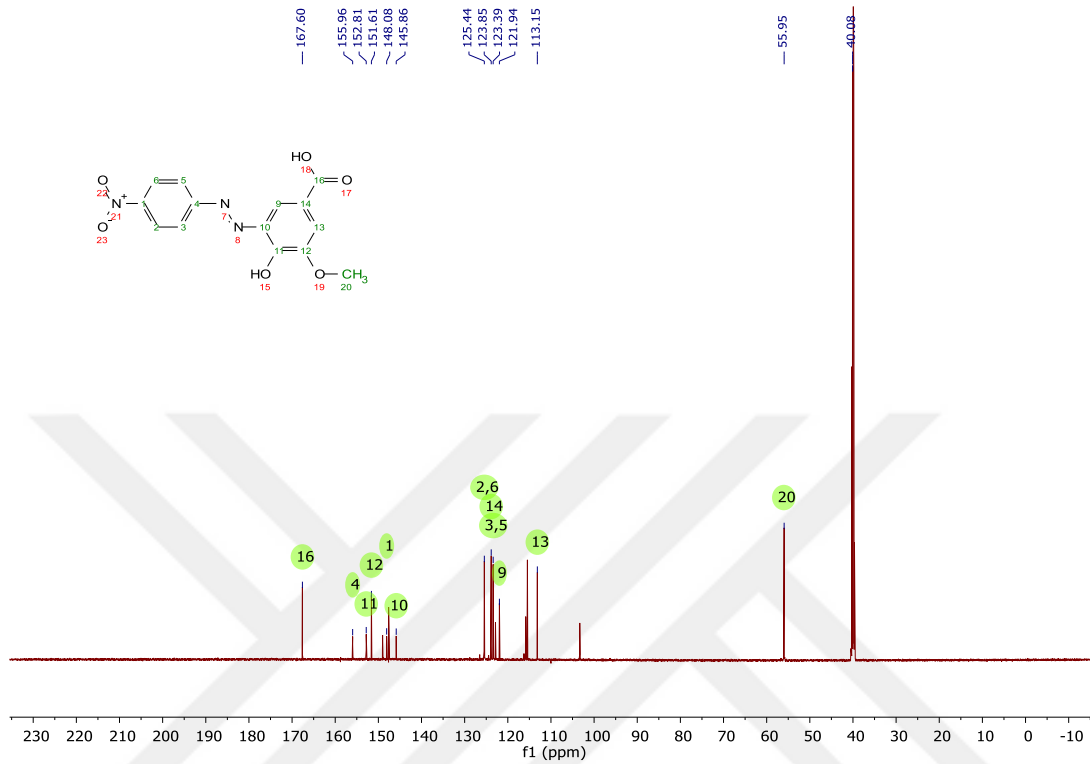
Protokatekuik asit türevli **III** numaralı boyarmaddenin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 3.57) incelendiğinde, karbonil grubuna ait C18 piki 174,93 ppm de görülmekle birlikte, aynı bölgede hidrazon yapısından kaynaklanan 3 adet karbonil piki tespit edilmiştir. Bunlardan 174,78 ppm 'de görülen pik hidrazon yapısındaki karboksil karboniline, 172,46 ppm' deki pik ise hidroksil grubunun karbonil grubuna dönüşmesi sonucunda meydana gelen C11 karbon atomuna atfedilebilir (Gutierrez-Zetina vd., 2019). Azo yapısında yer alan fenolik halkada hidroksil gruplarının bağlı olduğu C11 ve C12 numaralı karbon atomları sırasıyla 153,78 ppm ve 147,78 ppm 'de literatüre uygun olarak tespit edilmişlerdir (Ashraf vd., 2024). Azo ve hidrazon yapısında yer alan aromatik protonlar ise aynı bölgede çakışık bir şekilde daha yukarı alanda 145,28 ppm- 109,99 ppm aralığında tespit edilmiştir.

Protokatekuik asitin *p*-aminofenolün diazonyum tuzu ile kenetlenmesi sonucunda elde edilen **IV** numaralı boyarmaddenin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 3.58) incelendiğinde, III numaralı boyarmaddeye benzer şekilde karbonil grubuna ait 5 adet pik tespit edilmiştir. Azo yapısında yer alan karboksil karbonili 177,44 ppm (C18), iki adet hidrazon yapısından kaynaklanan C18 pikleri ise sırasıyla 174,24 ppm ve 172,44 ppm'de görülmektedir. Fenolik hidroksil gruplarının karbonil gruplarına dönüşmesi sonucunda hidrazon tautomer yapılarında meydana gelen C11 ve C12 karbon atomlarına ait pikler sırasıyla 170,76 ppm ve 167,71 ppm'de tespit edilmiştir. Azo yapısında yer alan fenolik hidroksil gruplarının bağlı olduğu C11 ve C12 numaralı karbon atomları

156,67 ppm ve 153,76 ppm 'de, aromatik karbon atomları ise 140,66 ppm ve 115,63 ppm'de hidrazon yapısından kaynaklanan karbon atomları ile birlikte aynı bölgede tespit edilmiştir.

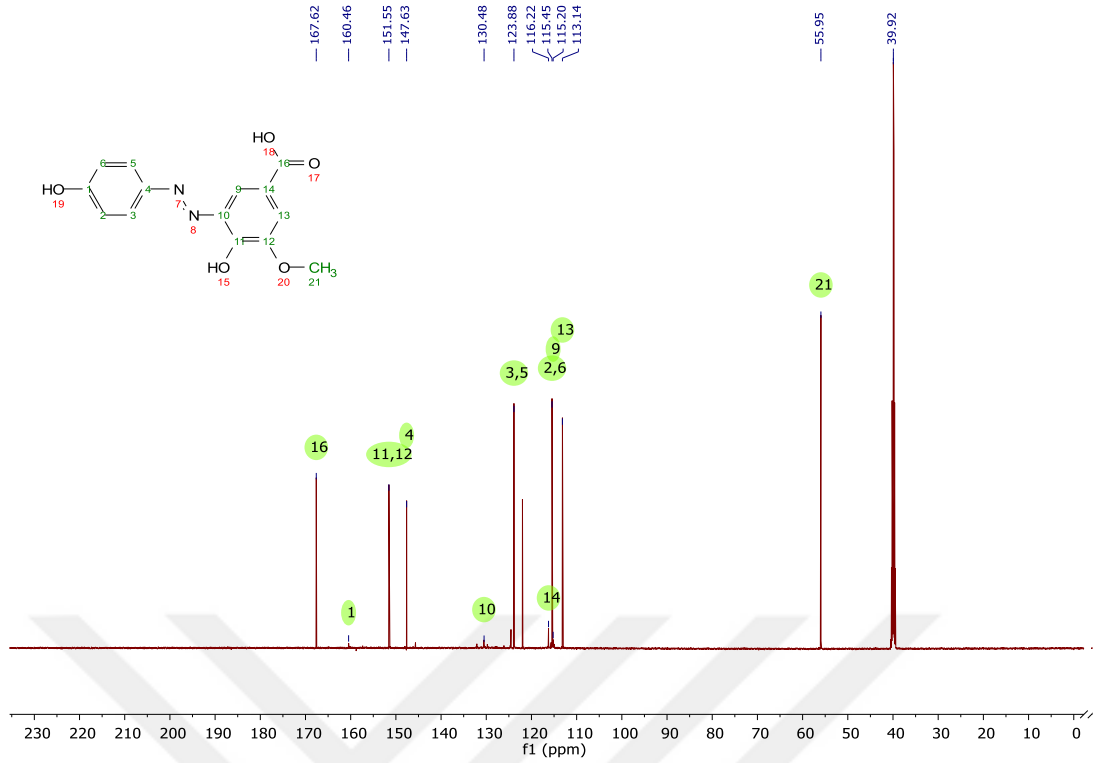


Şekil 3.57. Ligand III ve hidrazon tautomerinin ¹³C-NMR Spektrumları



Şekil 3.59. Ligand V'in ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 167.60, 155.96, 152.81, 151.61, 148.08, 145.86, 125.44, 123.85, 123.39, 121.94, 113.15, 55.95.



Şekil 3.60. Ligand VI'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 167.62, 160.46, 151.55, 147.63, 130.48, 123.88, 116.22, 115.45, 115.20, 113.14, 55.95.

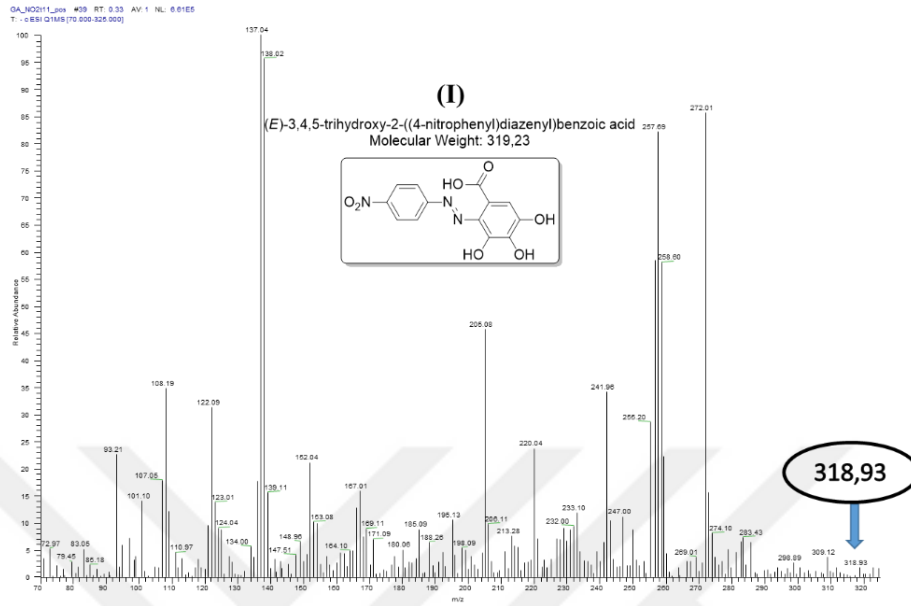
3.5. Kütle Spektroskopisi Çalışma Bulguları ve Değerlendirmeleri

Literatürde sentezlenen maddelerin yapı tayinleri için kütle spektroskopisi önemli bir yer almaktadır (Ràfols ve Barceló, 1997). Sentezlenen maddelerin moleküler iyon pikleri ve onlara ait parçalanma ürünlerinin kütleleri moleküllerin kimyasal yapıları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen azo boyarmadde ligandlarının (I-VI) kütle tayinleri, Sıvı Kromatografisi-Tandem MS kütle spektrometri cihazının H-ESI (Heat-Electron Spray ionization) probu ile pozitif modda alınırken onların metal komplekslerinin (IAE-VIAE) kütle tayinleri APCI (atmospheric pressure chemical ionization) probu ile pozitif modda alınmıştır.

3.5.1. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (I) ve metal komplekslerinin (IA-IB-IC-ID-IE) kütle çalışmaları

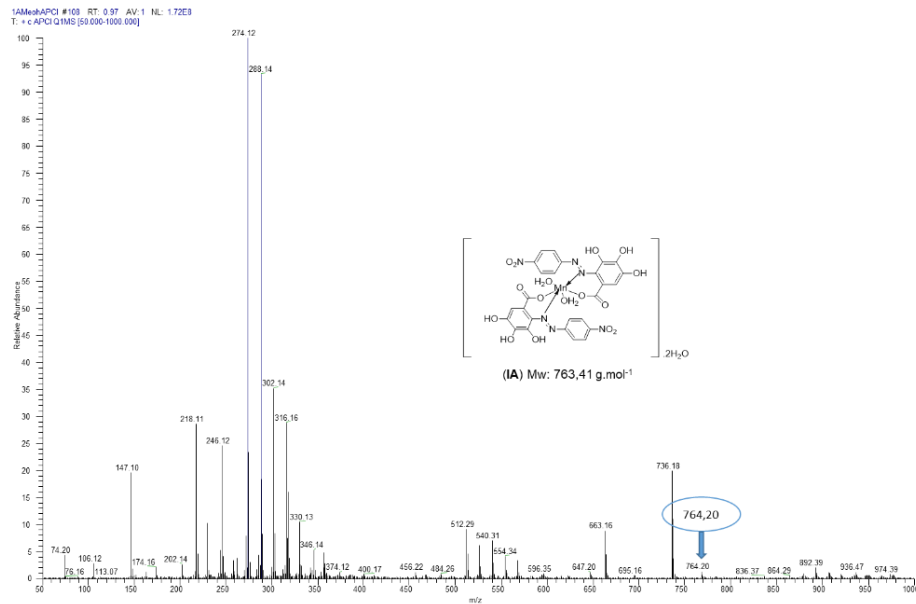
Şekil 3.61'de yer alan I numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (IA, IB, IC, ID, IE) kütle spektrumları Şekil 3.44-3.48 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 319,23 g/mol olan ligandın (I) kütle spektrumunda $m/z^+ = 318,93 [M+1]^+$ 'te bir moleküler iyon

piki gözlenmiştir. Moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri yer almaktadır.



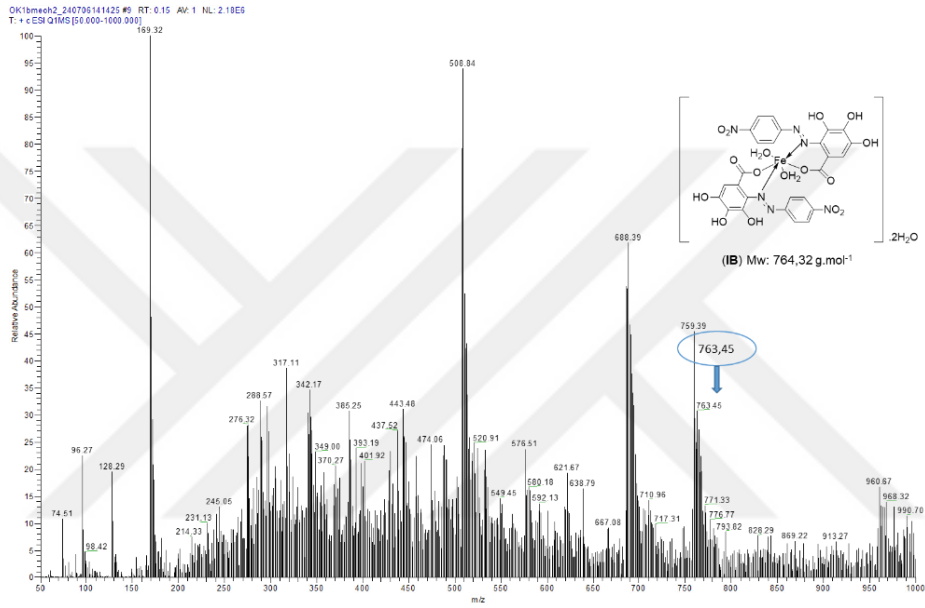
Şekil 3.61. I numaralı ligandın kütle spektrumu

Şekil 3.62'de yer alan IA ($Mn^I L_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (763,41 g/mol) karşılık gelen $m/z^+ = 764,20 [M-1]^+$ da bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ve 2 mol koordine bağlı H_2O ayrıldığında oluşan $695,16 [M-4]^+$ (Teor. Hesap. :691,41) iyon pikleri de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



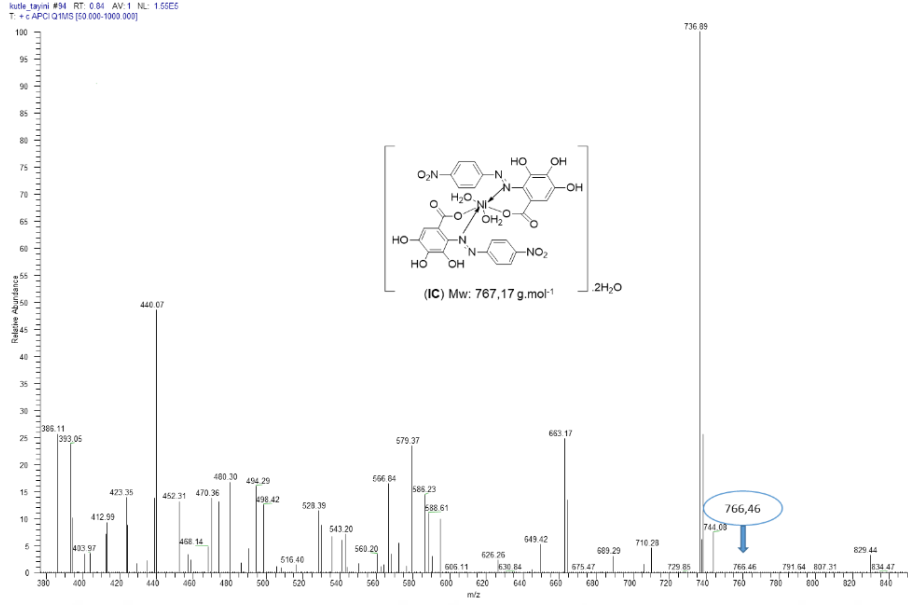
Şekil 3.62. IA Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.63'de yer alan **IB** ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{L}_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (764,32 g/mol) karşılık gelen $m/z^+ = 763,45$ $[\text{M}+1]^+$ 'da bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığına oluşan $729,41$ $[\text{M}-1]^+$ (Teor. Hesap. :728,32) parçalanma iyon piki ve 2 mol koordine bağlı H_2O ayrıldığına oluşan $688,39$ $[\text{M}+4]^+$ (Teor. Hesap. :692,32) iyon pikleri de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



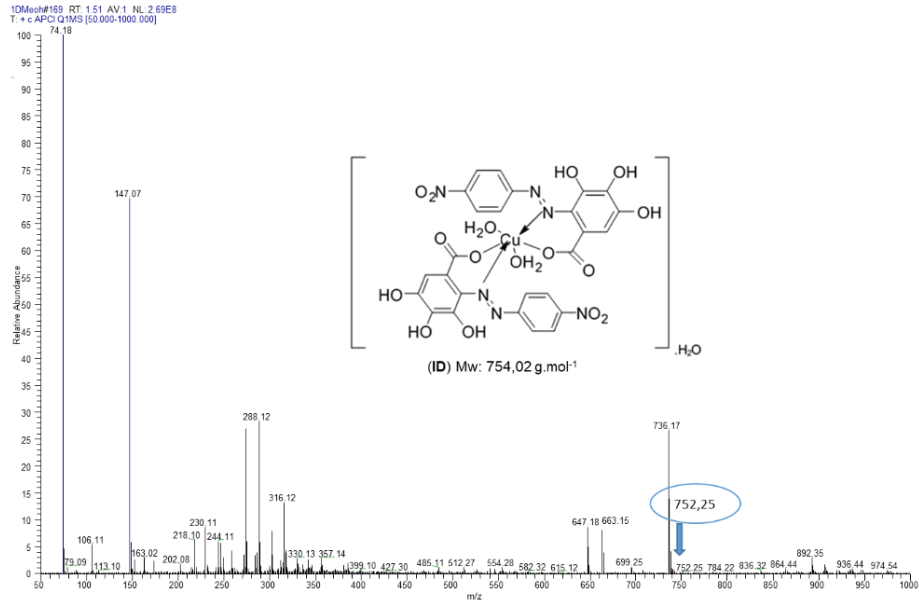
Şekil 3.63. IB Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.64'de yer alan **IC** ($\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (767,17 g/mol) karşılık gelen $m/z^+ = 766,46$ $[\text{M}+1]^+$ 'da bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığına oluşan $736,89$ $[\text{M}-5]^+$ (Teor. Hesap. :731,17) parçalanma iyon piki ve 2 mol koordine bağlı H_2O ayrıldığına oluşan $689,29$ $[\text{M}+6]^+$ (Teor. Hesap. :695,17) iyon pikleri de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



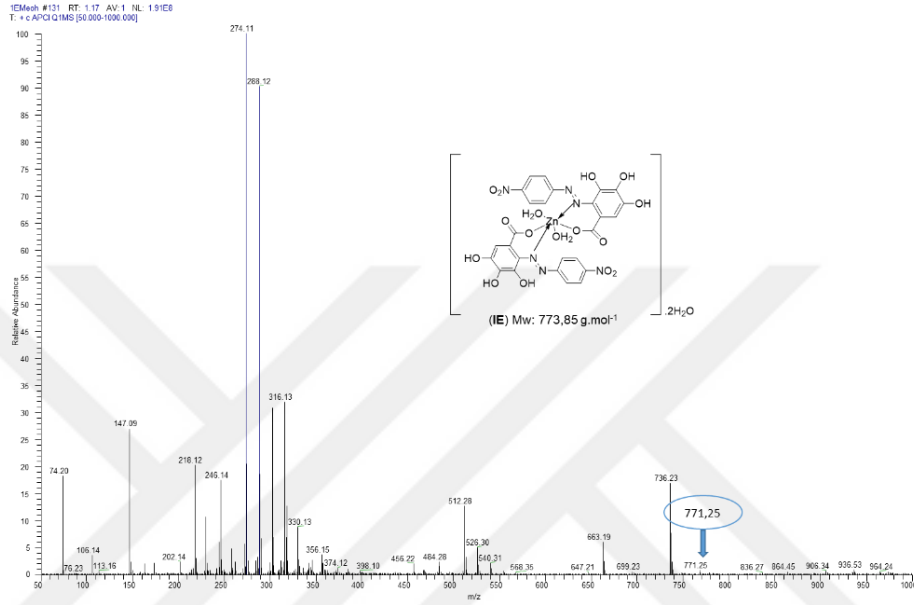
Şekil 3.64. IC Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.65’de yer alan **ID** (Cu¹L₂) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (754,02 g/mol) karşılık gelen m/z⁺ = 752,25 [M+2]⁺’da bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 736,17 g/mol (Teor. Hesap. :736,01) parçalanma iyon piki ve 2 mol koordine bağlı H₂O ayrıldığında oluşan 699,25 [M+2]⁺ (Teor. Hesap. :701,86) iyon pikleri de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



Şekil 3.65. ID Metal kompleksin kütle spektrumu

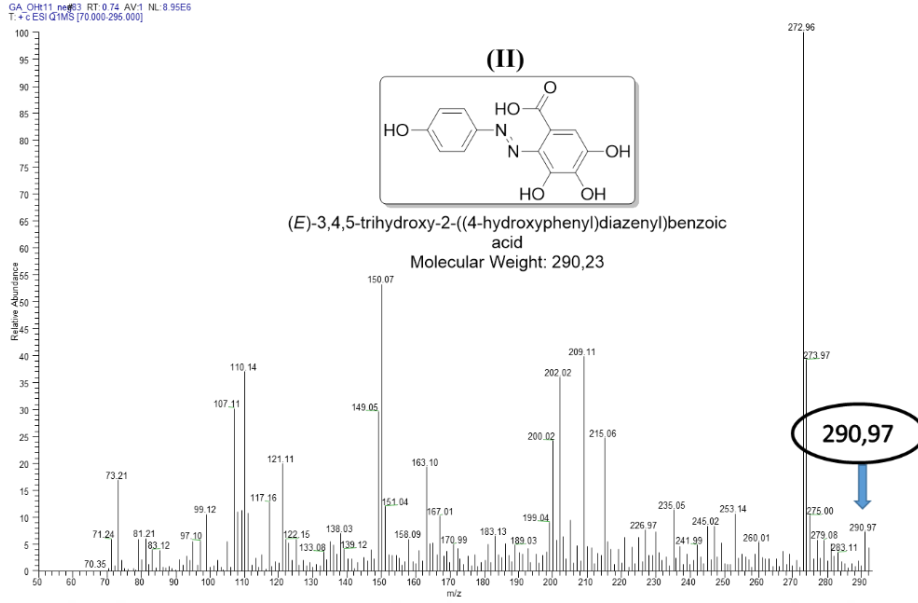
Şekil 3.66'de yer alan **IE** ($Zn^{1}L_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (773,85 g/mol) karşılık gelen $m/z^+ = 771,25 [M+2]^+$ 'da bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığında oluşan $736,23 [M+1]^+$ (Teor. Hesap. :737,85) parçalanma iyon piki ve 2 mol koordine bağlı H_2O ayrıldığında oluşan $699,23 [M+2]^+$ (Teor. Hesap. :701,85) iyon pikleri de kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



Şekil 3.62-3.66'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

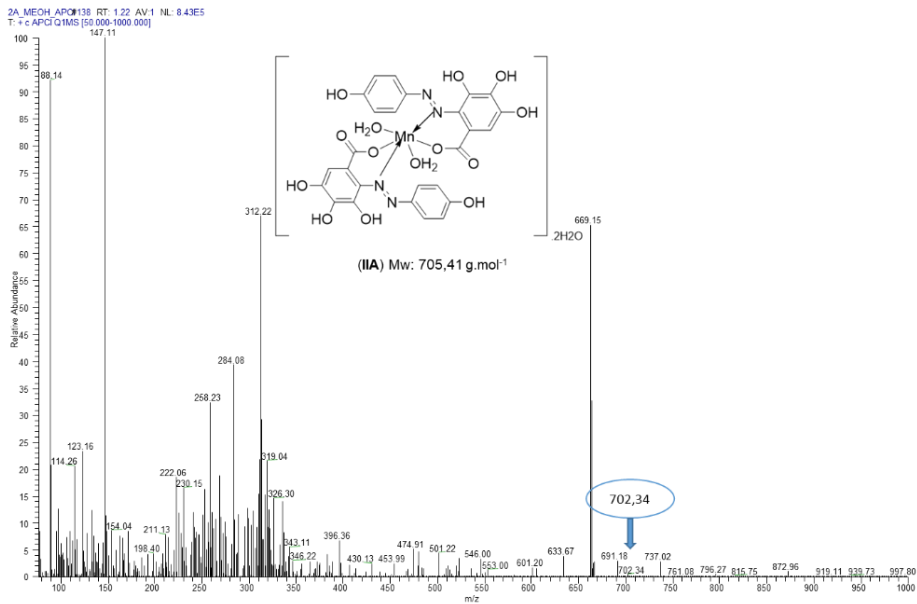
3.5.2. (E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (II) ve metal komplekslerinin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) kütle çalışmaları

II numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (**IIA**, **IIB**, **IIC**, **IID**, **IIE**) kütle spektrumları Şekil 3.67-3.72 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 290,23 g/mol olan Ligandın (**II**) kütle spektrumunda $m/z^+ = 290,97$ 'de bir moleküler iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.67). Moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri yer almaktadır.



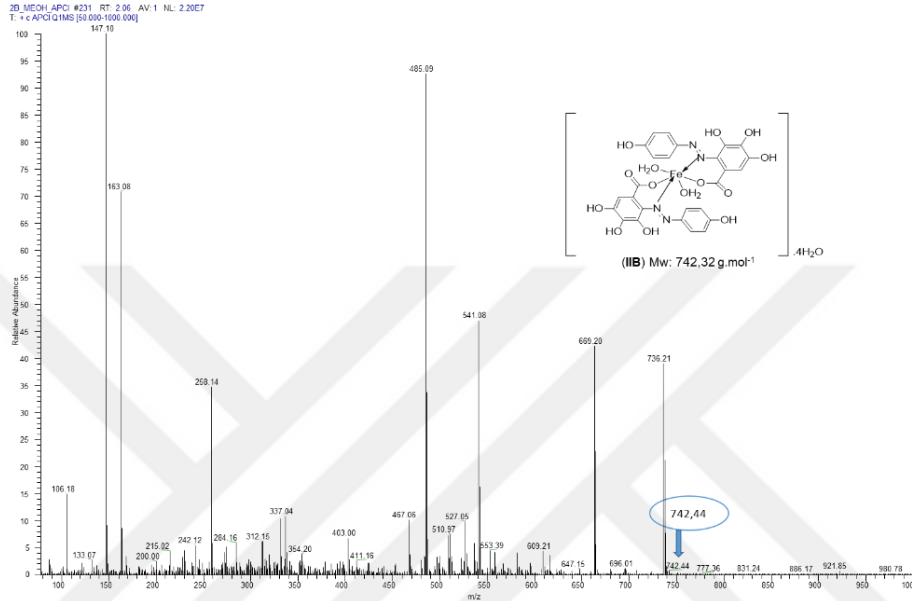
Şekil 3.67. II numaralı Ligandın kütle spektrumu

IIA (Mn^2L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve teorik molekül ağırlığına (705,41 g/mol) karşılık gelen $m/z^+ = 702,34 [M+3]^+$ de bir moleküler iyon piki görülmektedir (Şekil 3.68). Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığına oluşan 669,15 g/mol (Teor. Hesaplama: 669,41 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığına ise oluşan 633,67 g/mol (Teor. Hesaplama: 633,41g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



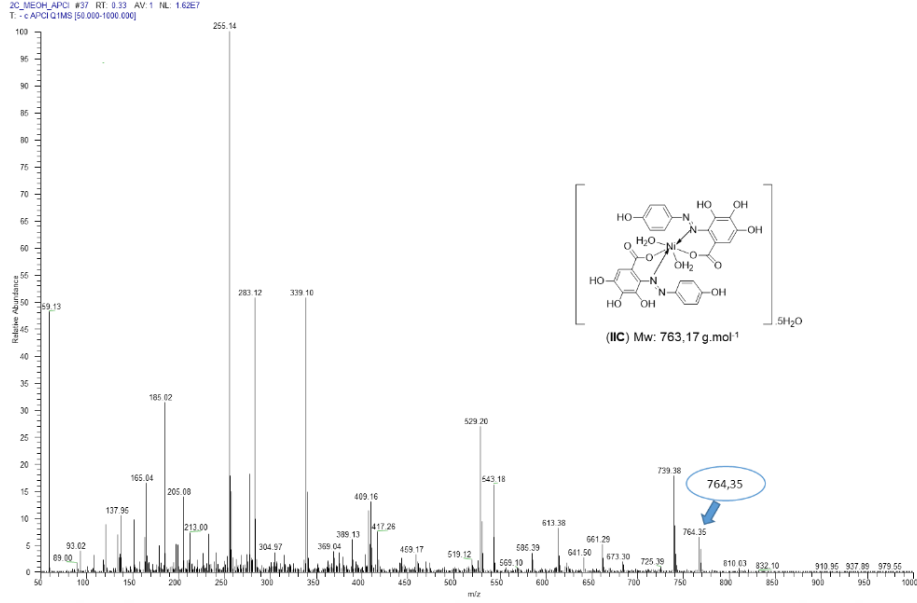
Şekil 3.68. IIA Metal kompleksin kütle spektrumu

IIB (Fe^2L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve FeII Kompleksinin (742,32 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 742,44$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir (Şekil 3.69). Ayrıca, molekülden 4 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 669,20 $[\text{M}+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 670,32 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 631,17 $[\text{M}+3]^+$ (Teor. Hesaplama: 634,32g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



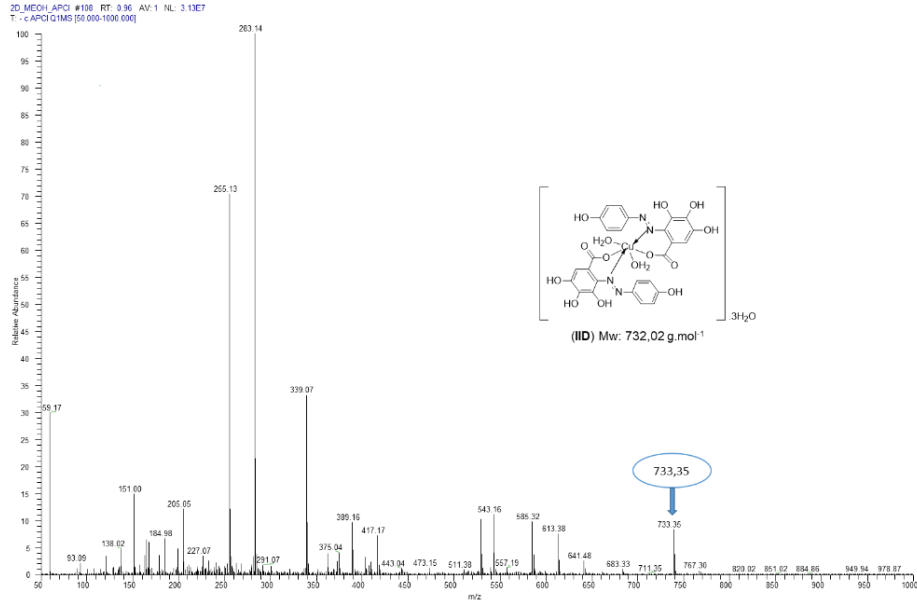
Şekil 3.69. IIB Metal kompleksin kütle spektrumu

IIC (Ni^2L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve NiII Kompleksinin (763,17 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 764,35$ $[\text{M}-1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir (Şekil 3.70). Ayrıca, molekülden 5 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 673,30 g/mol (Teor. Hesaplama: 673,17 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 641,50 $[\text{M}-4]^+$ (Teor. Hesaplama: 637,17g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



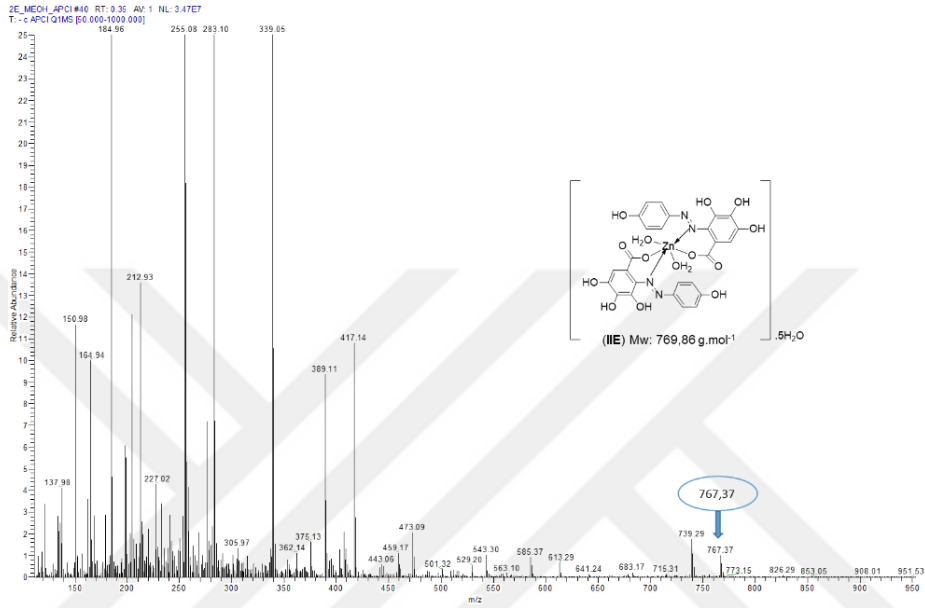
Şekil 3.70. IIC Metal kompleksin kütle spektrumu

IID (Cu^2L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve CuII Kompleksinin (732,02 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 733,35$ $[\text{M}-1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir (Şekil 3.71). Ayrıca, molekülden 3 mol hidrate su ayrıldığında oluşan $683,33$ $[\text{M}-5]^+$ (Teor. Hesaplama: 678,02 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $641,48$ $[\text{M}+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 642,02g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir.



Şekil 3.71. IID Metal kompleksin kütle spektrumu

II E ($Zn^{2+}L_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve ZnII Kompleksinin (769,86 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 767,37 [M+2]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir (Şekil 3.72). Ayrıca, molekülden 5 mol hidrate su ayrıldığında oluşan $683,17 [M-4]^+$ (Teor. Hesaplama: 679,86 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $641,24 [M+2]^+$ (Teor. Hesaplama: 643,86 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir.

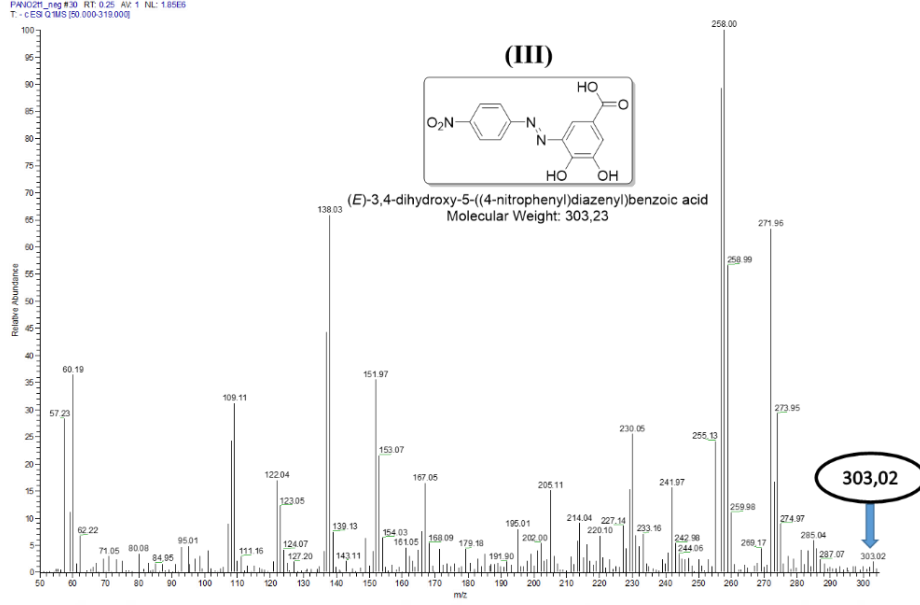


Şekil 3.72. II E Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.68-3.72'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

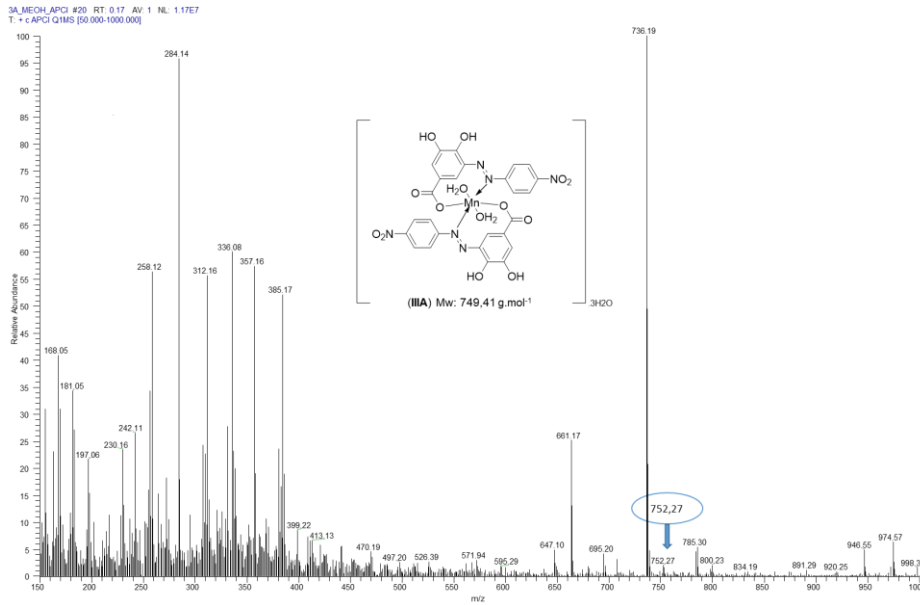
3.5.3. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (III) ve metal komplekslerinin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) kütle çalışmaları

III numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (**IIIA**, **IIIB**, **IIIC**, **IIID**, **IIIE**) kütle spektrumları Şekil 3.73-3.78 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 303,23 g/mol olan Ligandın (**III**) kütle spektrumunda $m/z^+ = 303,02$ 'de bir moleküler iyon piki gözlenmiştir. Moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri yer almaktadır (Şekil 3.73).



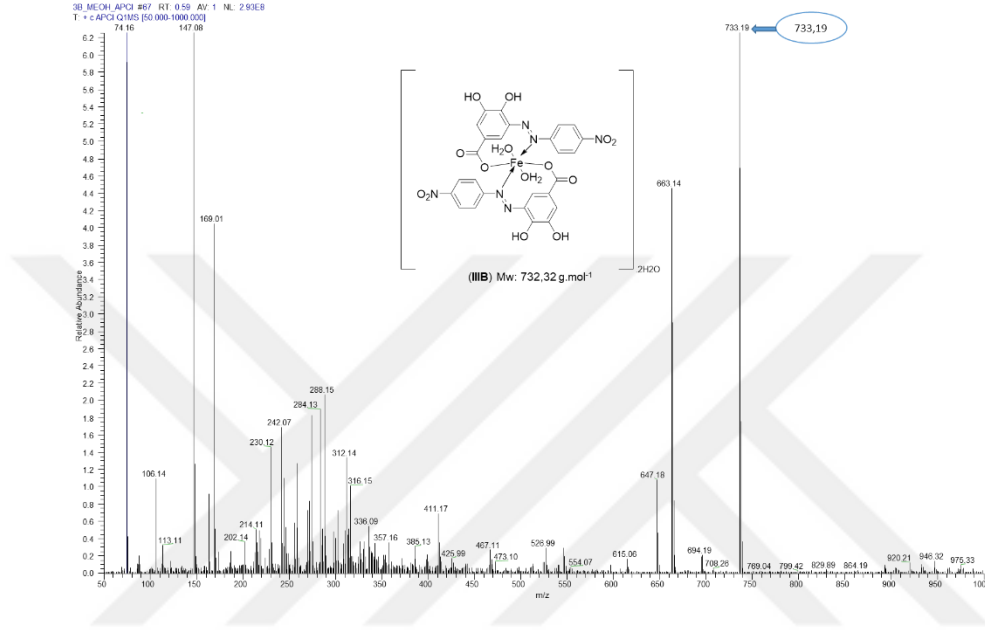
Şekil 3.73. III numaralı ligandın kütle spektrumu

IIIA ($Mn^{3}L_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve Mn^{II} Kompleksinin (749,41 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 752,27$ $[M-3]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 3 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 695,20 g/mol (Teor. Hesaplama: 695,41 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 661,17 $[M-2]^+$ (Teor. Hesaplama: 659,41g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.74).



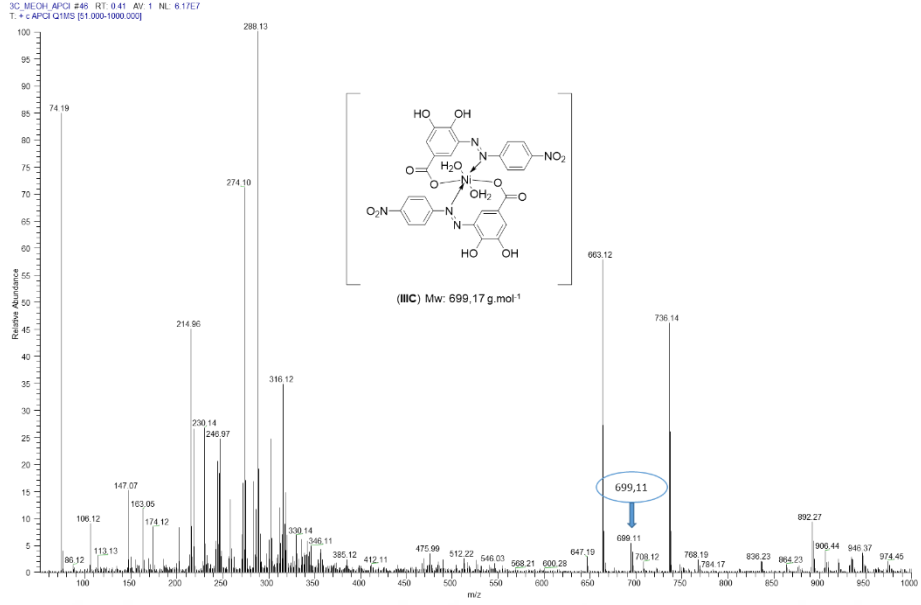
Şekil 3.74. IIIA Metal kompleksin kütle spektrumu

IIIB (Fe^3L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve FeII Kompleksinin (732,32 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 733,19$ $[\text{M}-1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 694,19 $[\text{M}+2]^+$ (Teor. Hesaplama: 696,32 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 663,14 $[\text{M}-3]^+$ (Teor. Hesaplama: 660,32g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.75).



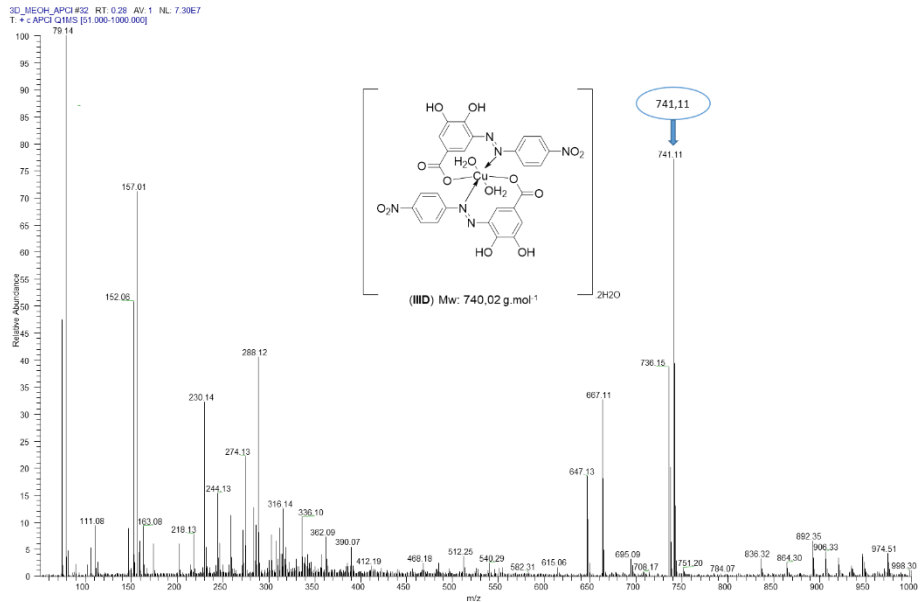
Şekil 3.75. IIIB Metal kompleksin kütle spektrumu

IIIC (Ni^3L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve NiII Kompleksinin (699,17 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 699,11$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında oluşan 663,12 g/mol (Teor. Hesaplama: 663,17 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.76).



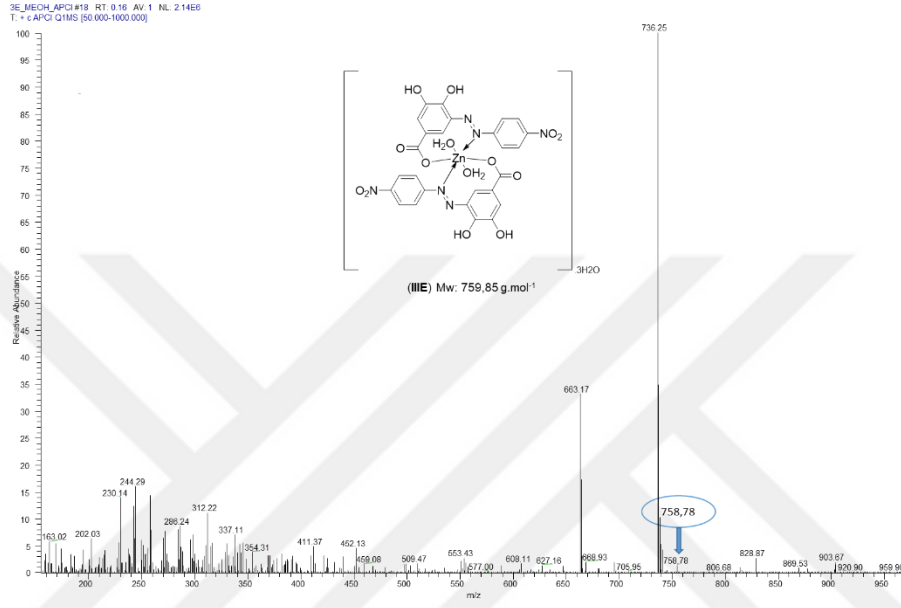
Şekil 3.76. IIC Metal kompleksin kütle spektrumu

IIID (Cu^3L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve CuII Kompleksinin (740,02 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 741,11$ $[\text{M}-1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $667,11$ $[\text{M}+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 668,02g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.77).



Şekil 3.77. IIID Metal kompleksin kütle spektrumu

III E (Zn^3L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ZnII Kompleksinin (759,85 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 758,78 [M+1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 3 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 705,95 g/mol (Teor. Hesaplama: 705,85 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $668,93 [M+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 669,85 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.78).

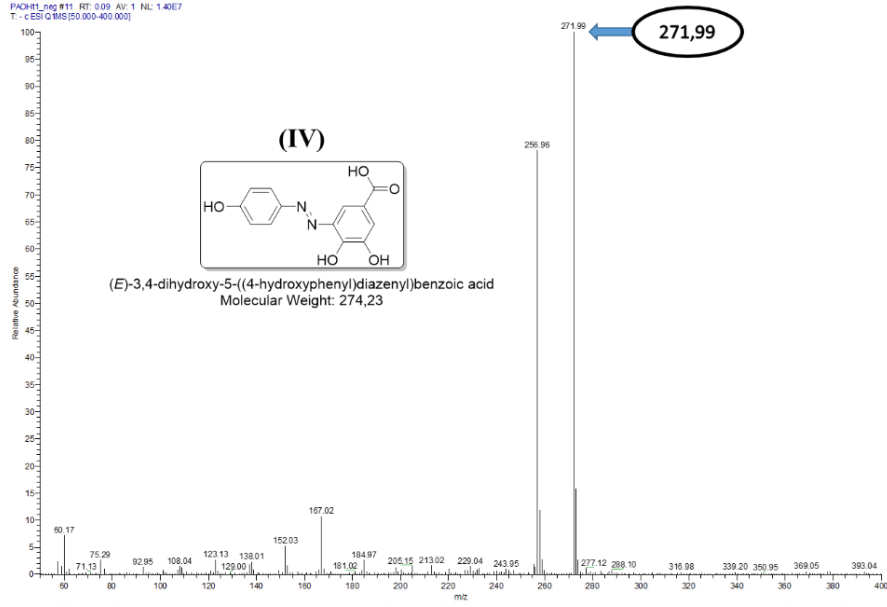


Şekil 3.78. III E Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.74-3.78'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

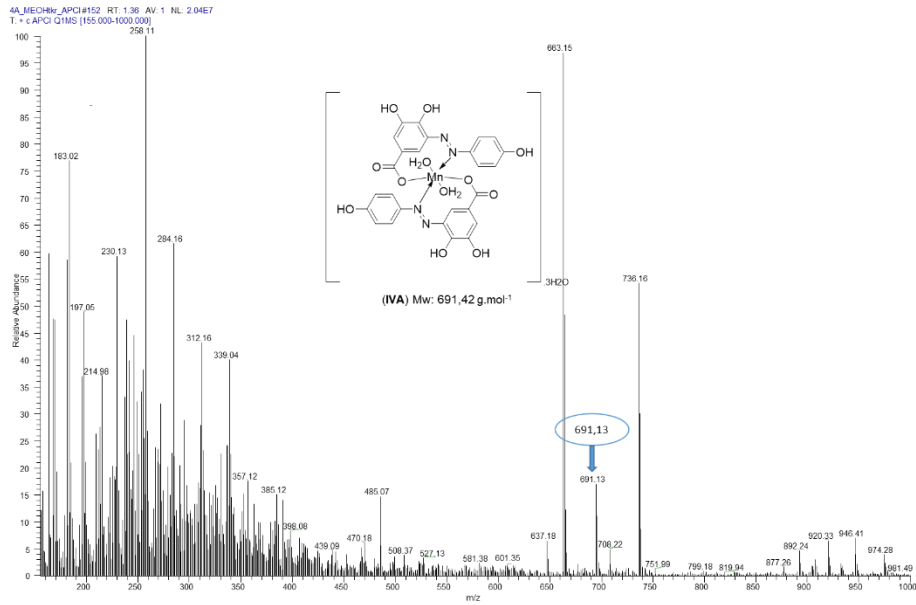
3.5.4. (E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil) diazenil) benzoik asit (IV) ve metal komplekslerinin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) kütle çalışmaları

IV numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (IVA, IVB, IVC, IVD, IVE) kütle spektrumları Şekil 3.79-3.84 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 274,23 g/mol olan Ligandın (IV) kütle spektrumunda $m/z^+ = 271,99 [M+2]^+$ 'da bir moleküler iyon piki gözlenmiştir. Moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri yer almaktadır (Şekil 3.79).



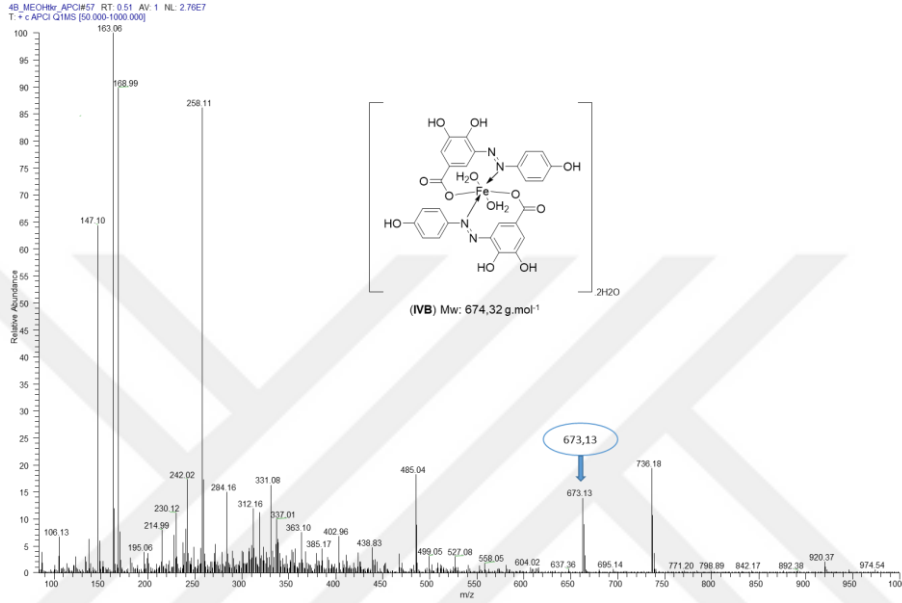
Şekil 3.79. IV numaralı ligandın kütle spektrumu

IVA (Mn^4L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve MnII Kompleksinin (691,42 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 691,13$ g/mol moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 3 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 637,18 g/mol (Teor. Hesaplama: 637,42 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 601,35 g/mol (Teor. Hesaplama: 601,42 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda gözlenmiştir (Şekil 3.80).



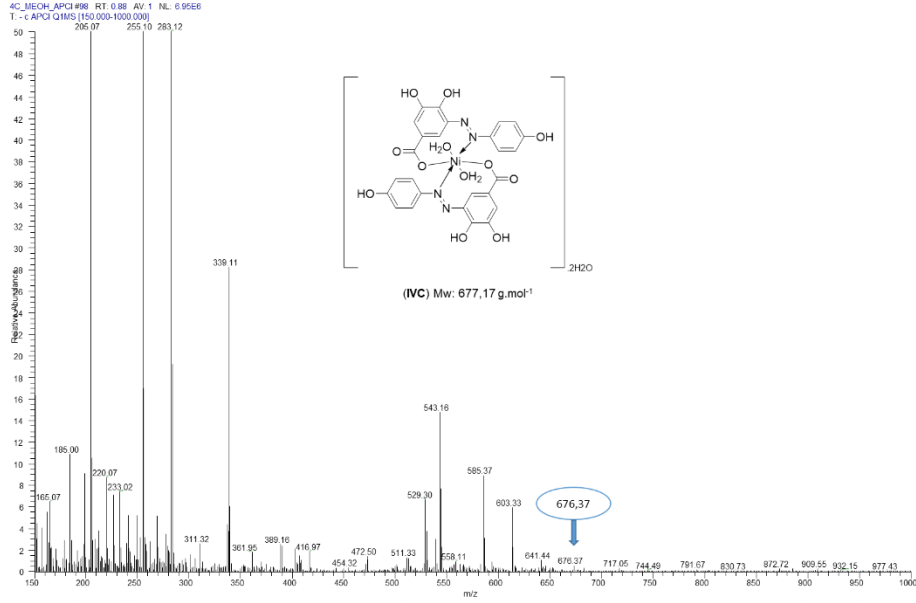
Şekil 3.80. IVA Metal kompleksin kütle spektrumu

IVB (Fe^4L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve FeII Kompleksinin ($674,32 \text{ g/mol}$) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 673,13$ $[\text{M}+1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığına oluşan $637,36$ $[\text{M}+1]^+$ (Teor. Hesaplama: $638,32 \text{ g/mol}$) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığına ise oluşan $604,02$ $[\text{M}-2]^+$ (Teor. Hesaplama: $602,32\text{g/mol}$) iyon pikleri kütle spektrumunda görülmüştür (Şekil 3.81).



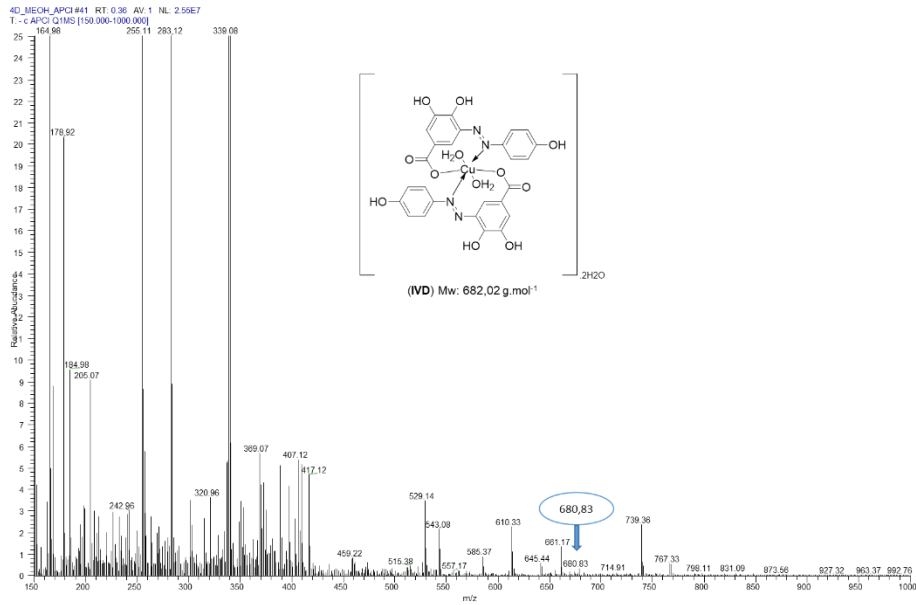
Şekil 3.81. IVB Metal kompleksin kütle spektrumu

IVC (Ni^4L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve NiII Kompleksinin ($677,17 \text{ g/mol}$) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 676,37$ $[\text{M}+1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığına oluşan $641,44 \text{ g/mol}$ (Teor. Hesaplama: $641,17 \text{ g/mol}$) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığına ise oluşan $603,33$ $[\text{M}+2]^+$ (Teor. Hesaplama: $605,17\text{g/mol}$) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.82).



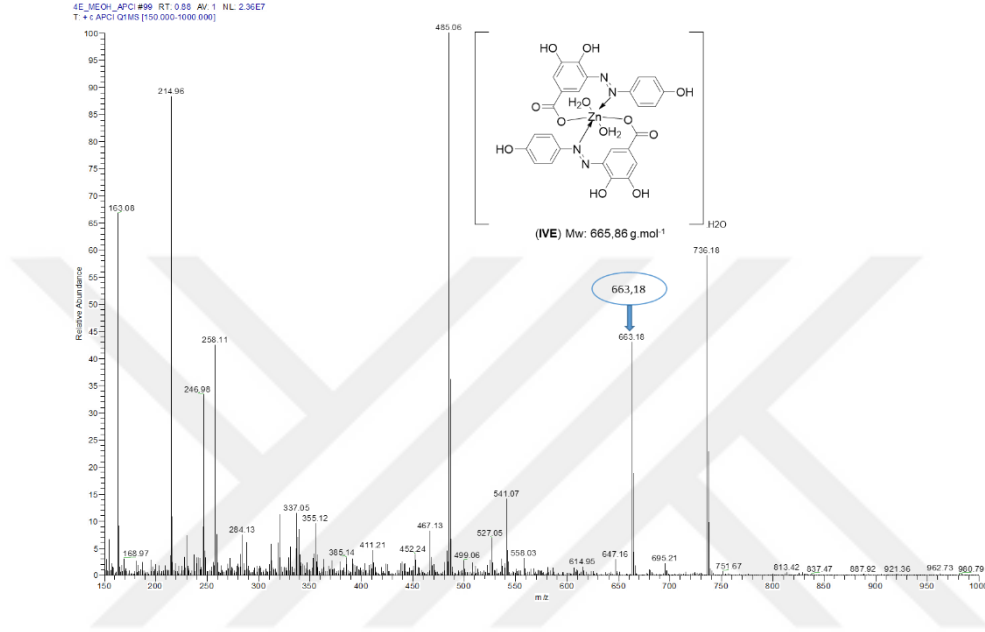
Şekil 3.82. IVC Metal kompleksin kütle spektrumu

IVD (Cu^4L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve CuII Kompleksinin (682,02 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 680,83$ $[\text{M}+2]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığında oluşan $645,44$ $[\text{M}+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 646,02 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $610,33$ g/mol (Teor. Hesaplama: 610,02g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda belirlenmiştir (Şekil 3.83).



Şekil 3.83. IVD Metal kompleksin kütle spektrumu

IVE (Zn^4L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve ZnII Kompleksinin (665,86 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 663,18$ $[M+2]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 647,16 g/mol (Teor. Hesaplama: 647,86 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 614,95 $[M-3]^+$ (Teor. Hesaplama: 611,86 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.84).

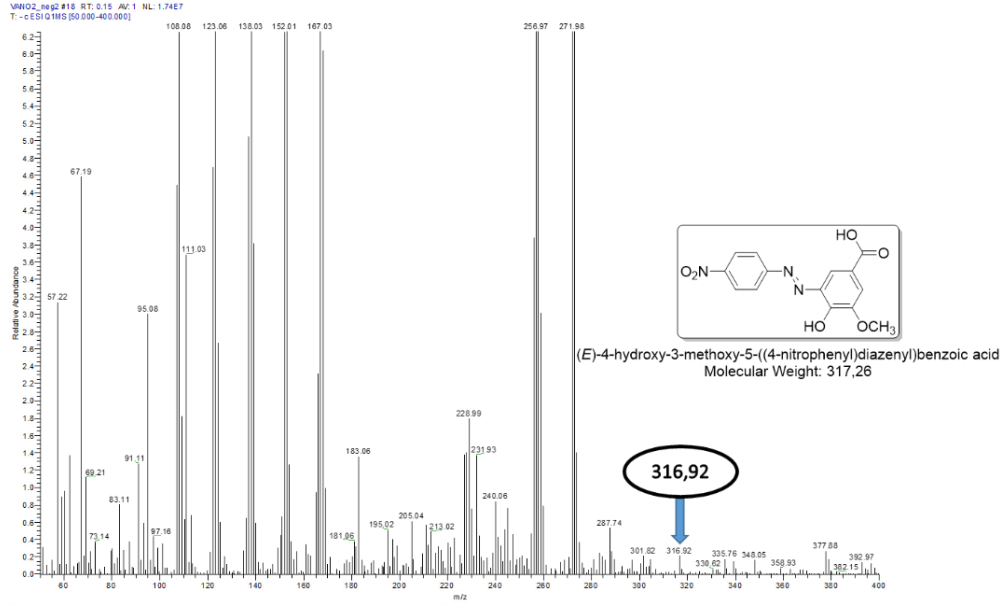


Şekil 3.84. IVE Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.80-3.84'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

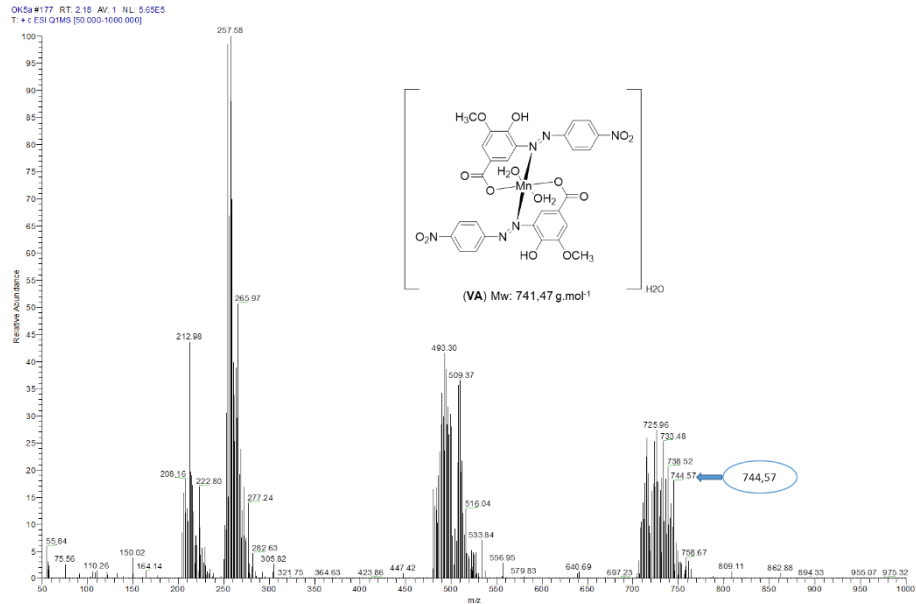
3.5.5. (*E*)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (**V**) ve metal komplekslerinin (**VA-VB-VC-VD-VE**) kütle çalışmaları

V numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (**VA, VB, VC, VD, VE**) kütle spektrumları Şekil 3.85-3.90 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 317,26 g/mol olan Ligandın (**V**) kütle spektrumunda $m/z^+ = 316,92$ $[M+1]^+$ 'da bir moleküler iyon piki gözlenmiştir. Kütle spektrumunda, moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri yer almaktadır (Şekil 3.85).



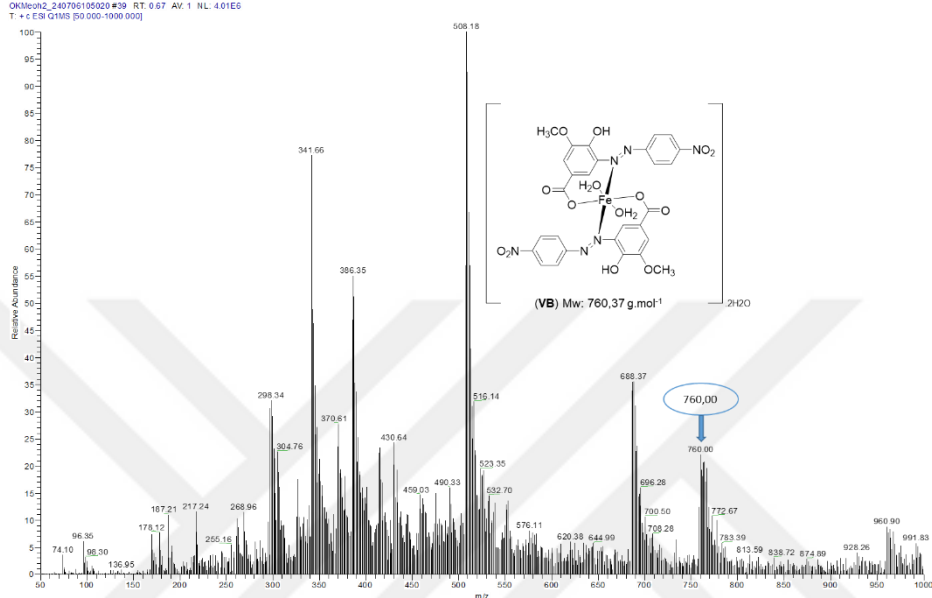
Şekil 3.85. V numaralı Ligandın kütle spektrumu

VA ($Mn^{5}L_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve Mn^{II} Kompleksinin (741,47 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 744,57$ [M-3]⁺'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 725,96 [M-2]⁺ (Teor. Hesaplama: 723,47 g/mol) parçalanma iyon piki kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.86).



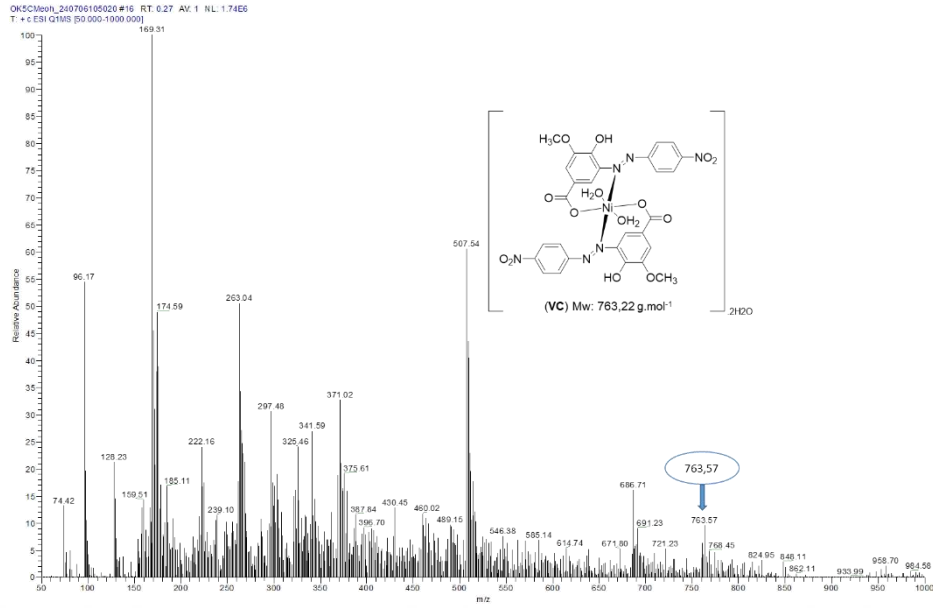
Şekil 3.86. VA Metal kompleksin kütle spektrumu

VB (Fe^5L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve FeII Kompleksinin (760,37 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 760,00$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığına ise oluşan 688,37 g/mol (Teor. Hesaplama: 688,37g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.87).



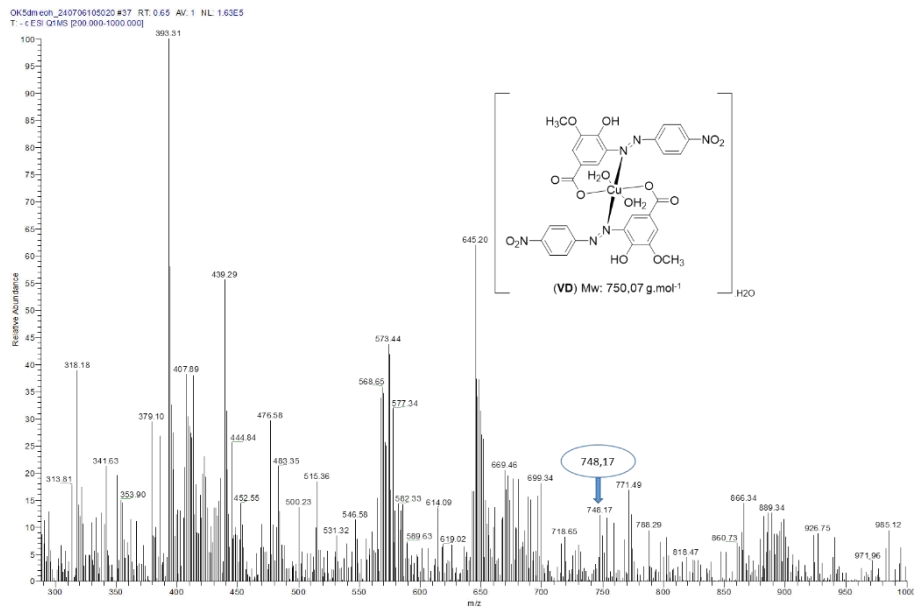
Şekil 3.87. VB Metal kompleksin kütle spektrumu

VC (Ni^5L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve NiIII Kompleksinin (763,22 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 763,57$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığına oluşan 721,23 $[\text{M}+6]^+$ (Teor. Hesaplama: 727,22 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığına ise oluşan 691,23 g/mol (Teor. Hesaplama: 691,22g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda gözlenmiştir (Şekil 3.88).



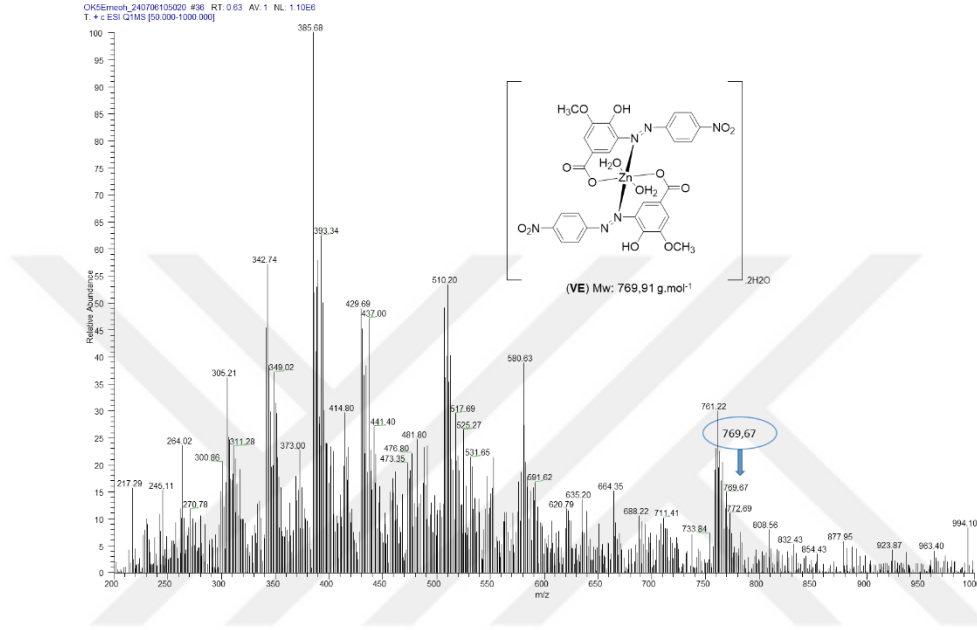
Şekil 3.88. VC Metal kompleksin kütle spektrumu

VD ($\text{Cu}^{\text{V}}\text{L}_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve CuII Kompleksinin (750,07 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 748,17$ $[\text{M}+2]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 699,34 $[\text{M}-3]^+$ (Teor. Hesaplama: 696,07g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.89).



Şekil 3.89. VD Metal kompleksin kütle spektrumu

VE (Zn^5L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve ZnII Kompleksinin (769,91 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 769,67$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 2 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 733,84 g/mol (Teor. Hesaplama: 733,91 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 699,19 $[M-2]^+$ (Teor. Hesaplama: 697,91 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.90).

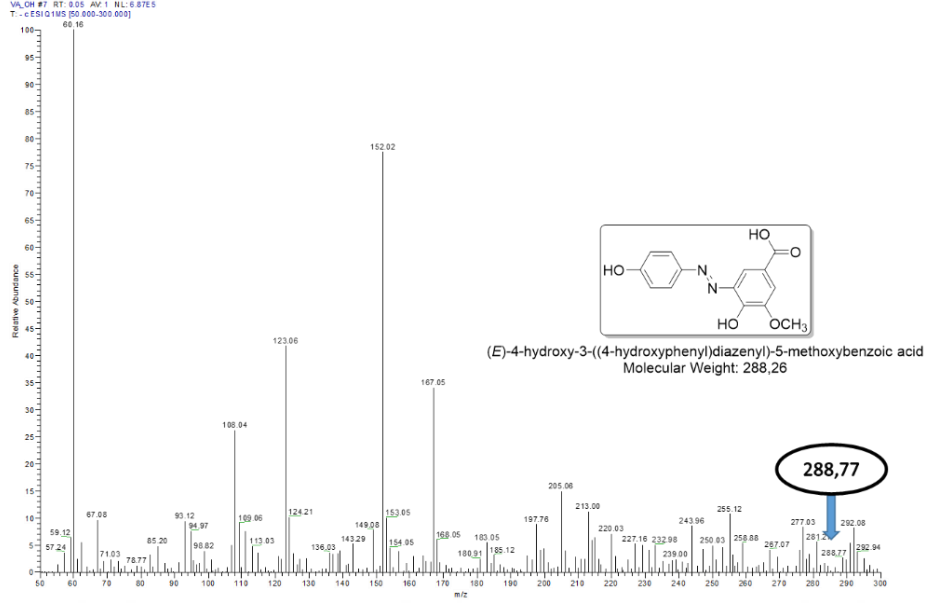


Şekil 3.90. VE Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.86-3.90'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

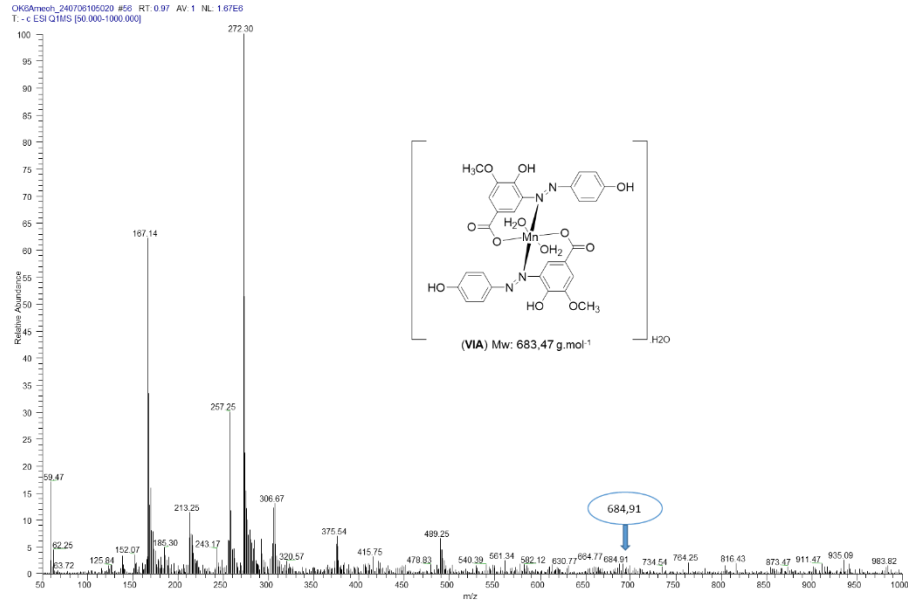
3.5.6. (*E*)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (VI) ve metal komplekslerinin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) kütle çalışmaları

VI numaralı azo boyarmadde ligandı ve onların metal komplekslerinin (**VIA**, **VIB**, **VIC**, **VID**, **VIE**) kütle spektrumları Şekil 3.91-3.96 arasında gösterilmiştir. Teorik molekül ağırlığı 288,26 g/mol olan Ligandın (**VI**) kütle spektrumunda $m/z^+ = 288,77$ 'de bir moleküler iyon piki gözlenmiştir. Moleküler iyon pikinin yanı sıra iyonlaşma esnasında liganda ait parçalanma ürünlerinin kütle pikleri bulunmaktadır (Şekil 3.91).



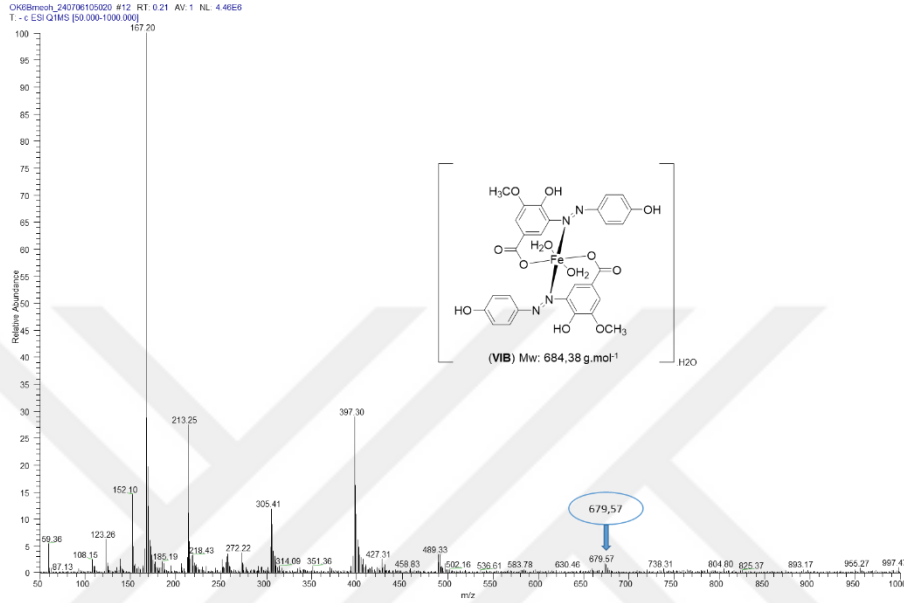
Şekil 3.91. VI numaralı ligandın kütle spektrumu

VIA (Mn^6L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve MnII Kompleksinin (683,47 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 684,91$ [M-1]⁺'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığında oluşan 664,77 [M+1]⁺ (Teor. Hesaplama: 665,47 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 630,77 [M-1]⁺ (Teor. Hesaplama: 629,47 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.92).



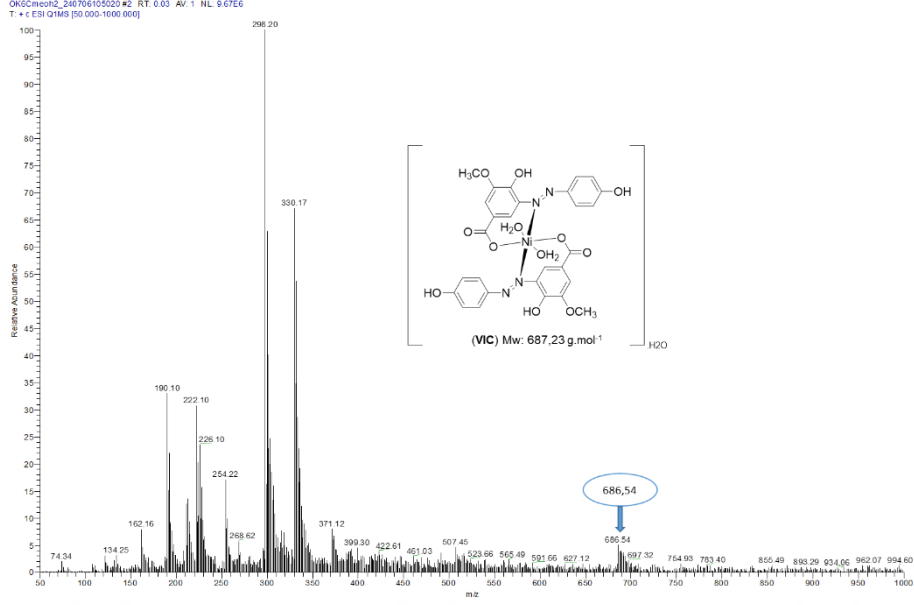
Şekil 3.92. VIA Metal kompleksin kütle spektrumu

VIB (Fe^6L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve Fe^{II} Kompleksinin (684,38 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 679,57$ $[\text{M}+5]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 630,46 g/mol (Teor. Hesaplama: 630,38 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.93).



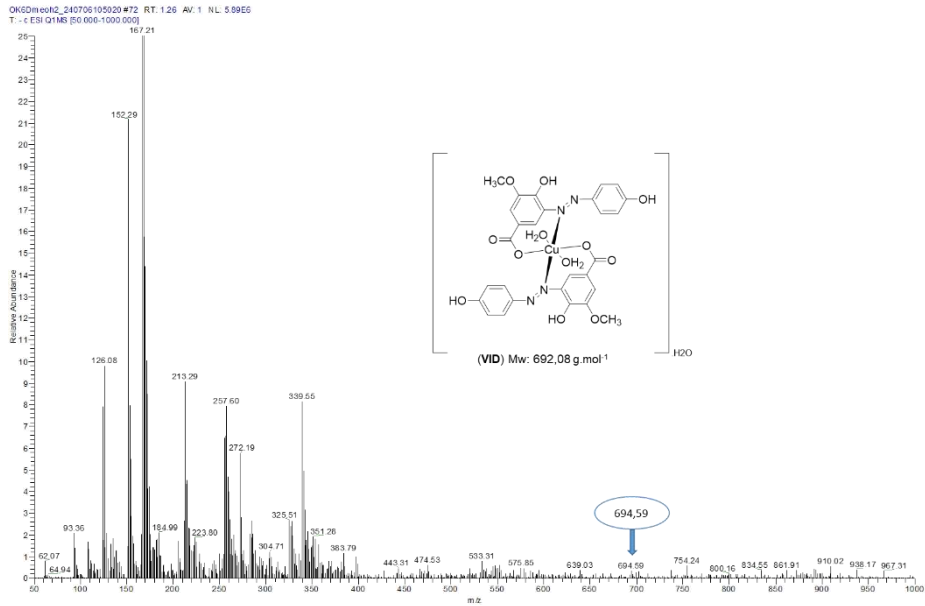
Şekil 3.93. VIB Metal kompleksin kütle spektrumu

VIC (Ni^6L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve Ni^{II} Kompleksinin (687,23 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 686,54$ $[\text{M}+1]^+$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan 627,12 $[\text{M}+6]^+$ (Teor. Hesaplama: 633,23 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.94).



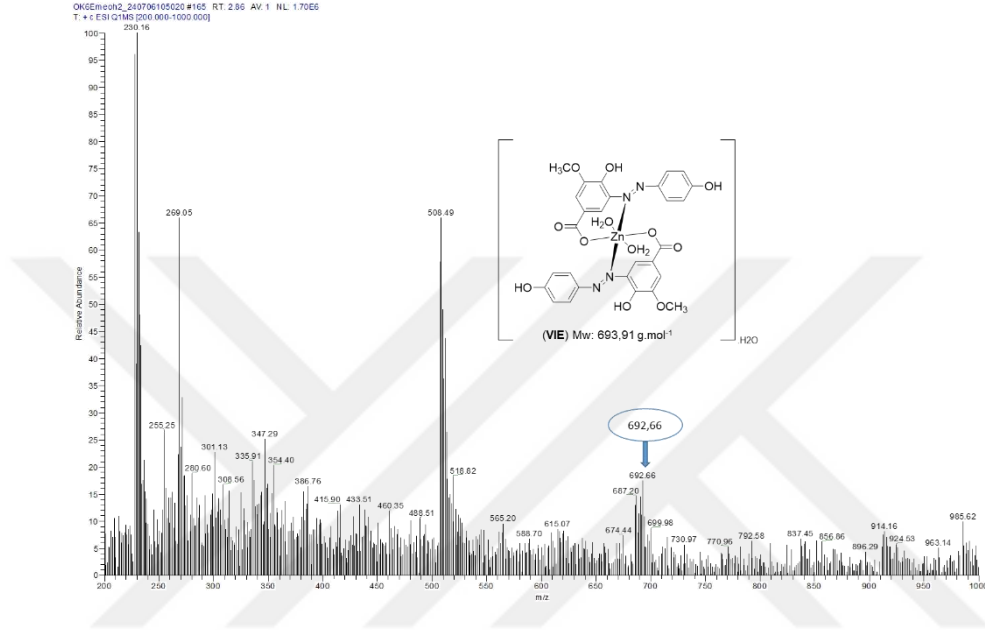
Şekil 3.94. VIC Metal kompleksin kütle spektrumu

VID ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve Cu^{II} Kompleksinin (692,08 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 694,59$ [$\text{M}-2$]⁺ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $639,03$ [$\text{M}-1$]⁺ (Teor. Hesaplama: 638,08g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.95).



Şekil 3.95. VID Metal kompleksin kütle spektrumu

VIE (Zn^6L_2) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, kompleksin önerilen yapısını destekleyen ve ZnII Kompleksinin (693,91 g/mol) teorik molekül ağırlığına karşılık gelen $m/z^+ = 692,66$ 'de bir moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca, molekülden 1 mol hidrate su ayrıldığında oluşan $674,44 [M+1]^+$ (Teor. Hesaplama: 675,91 g/mol) parçalanma iyon piki ve koordine bağlı 2 mol su ayrıldığında ise oluşan $641,48 [M-2]^+$ (Teor. Hesaplama: 639,91 g/mol) iyon pikleri kütle spektrumunda tespit edilmiştir (Şekil 3.96).



Şekil 3.96. VIE Metal kompleksin kütle spektrumu

Şekil 3.92-3.96'da verilen kütle spektrumlarında görüldüğü gibi; komplekslerin moleküler iyon pikleri ve diğer parçalanma ürünlerini gösteren pikler, teorik hesaplamalarla uyum içinde olup önerilen kompleks yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

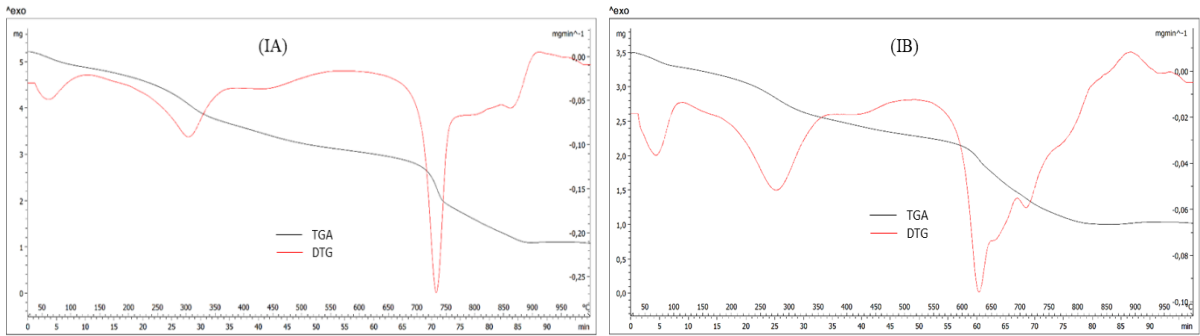
3.6. Metal Komplekslerin Termal Analiz Çalışması Bulguları

Metal komplekslerin termal analiz eğrileri (TGA/DTG), $10^\circ C$ ısıtma hızıyla $25-1000^\circ C$ sıcaklık aralığında, inert nitrojen atmosferinde (100 ml/dak), platin bir kroze içinde ve referans olarak Al_2O_3 kullanılarak kaydedilmiştir. Moleküllerin termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler, termal bozunma adımları, bu adımlara karşılık gelen olası bozunma ürünleri ve bu ürünlerin deneysel/teorik kütle kayıpları dahil olmak üzere Tablo 3.17-3.22'da verilmiştir.

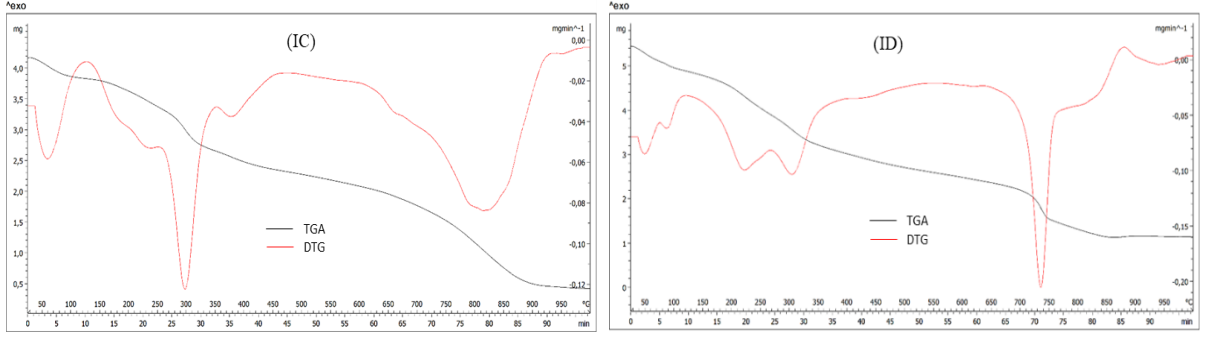
3.6.1. Ligand (I)'e ait metal komplekslerin (IA-IB-IC-ID-IE) TGA/DTG bulguları

(*E*)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-nitrofenil)diazetil) benzoik asit (I) ligandının Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal katyonları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri

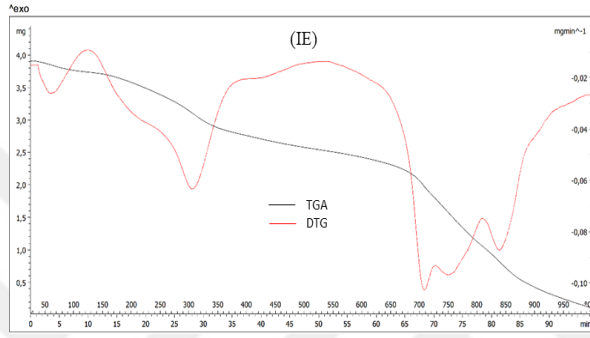
(TGA/DrTG) Şekil 3.97-3.99'de verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate su molekülleri içermektedir. Hidrate su, Cu(II) kompleksinde bir mol, diğer yapılarda ise iki mol olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.17). Tüm yapılarda, iki mol suyun metal katyonlarına koordine olduğu ve metal katyonlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrate ve kovalent bağlı suların, 60-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. Hidrate ve ligand sularının teorik ve deneysel kütle kayıplarının uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 120–625 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₆N₂ grubunun uzaklaştırılması ve 2 mol NO₂ grubunun ayrışmasıyla devam etmektedir. Daha sonraki adımda 530–880 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₆O₃ grubunun ayrılmasıyla devam etmektedir. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde kalan organik kalıntıların ayrışması 810–950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Tablo 3.17'teki veriler incelendiğinde en yüksek termal kararlılığa sahip kompleks yapının **IA** (Mn¹L₂ kompleksi), en düşük termal kararlılığa sahip kompleks yapının ise **ID** (Cu¹L₂ kompleksi) olduğu belirlenmiştir. Bu bozunma adımlarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.17'te özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu gözlenmiştir (Boles vd., 1988; Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023). Tüm bozunma basamakları sonunda reaksiyon kaplarında ilgili metal oksitlere ait kalıntıların olması, deneysel ve teorik bulguların uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, krozeden kalan tüm metal oksit kalıntılarının deneysel kütle kayıplarının, teorik kayıplardan yaklaşık %1,0-2,5 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu farklılık, inert bir nitrojen atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma işlemleri sırasında, organik kalıntıların yeterli oksijen bulamaması, tam yanmayı engellemesi ve kalan metal oksit kalıntılarının karbonize karbon olarak birikmesiyle sonuçlanması gerçeğine bağlanabilir. Ek olarak, tüm nihai kalıntı ürün metal oksitlerinde gözlemlenen koyu siyah renklenme, bu hipotezi desteklemek için daha fazla kanıt sağlar (Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020).



Şekil 3.97. IA ve IB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.98. IC ve ID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



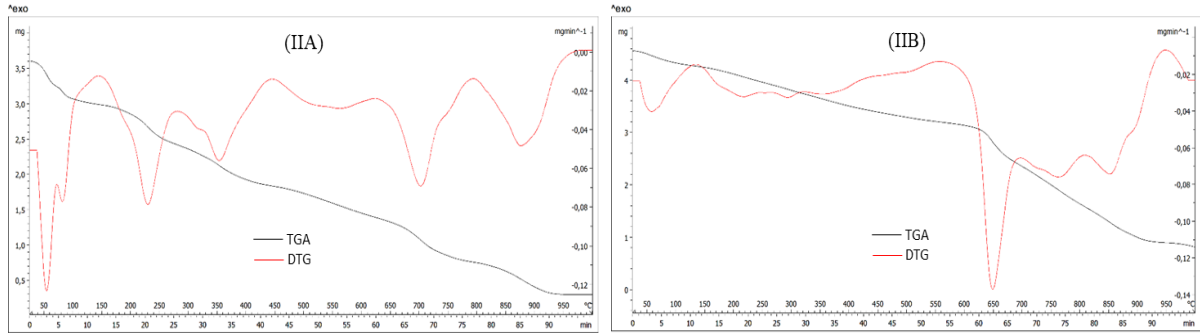
Şekil 3.99. IE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

Tablo 3.17. IA-IE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

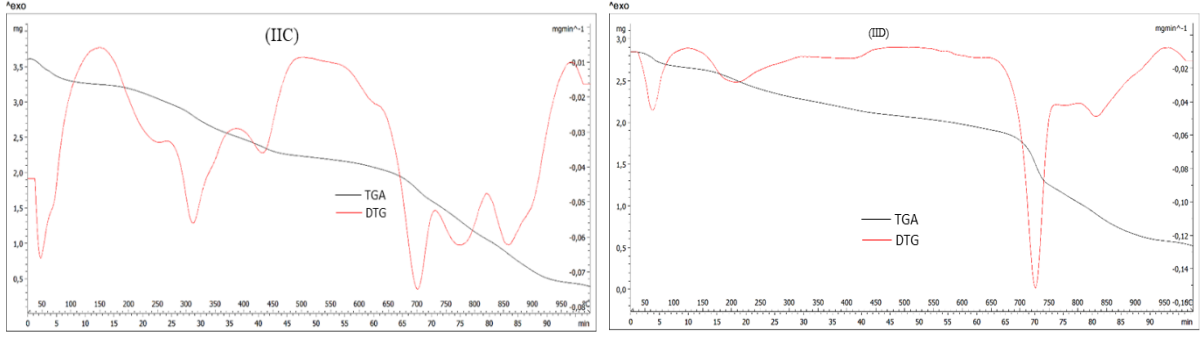
Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
IA [Mn(C₁₃H₁₀N₃O₈)₂].2H₂O 763,41 g/mol	1	60 - 150	73,22	4H ₂ O	9,60 (9,66)	10,48 (9,29)	MnO
	2	154 - 600	303;463	2C ₆ H ₆ N ₂ ,2NO ₂	37,58 (39,85)		
	3	610 - 840	734	2C ₆ H ₆ O ₃	32,59 (33,03)		
	4	845 - 950	861	Kalan organik maddelerin bozunması	9,75 (8,15)		
IB [Fe(C₁₃H₁₀N₃O₈)₂].2H₂O 764,32 g/mol	1	60-110	70	4H ₂ O	9,28 (9,65)	10,94 (9,40)	FeO
	2	120-530	281;426	2C ₆ H ₆ N ₂ ,2NO ₂	37,53 (39,81)		
	3	530-850	654	2C ₆ H ₆ O ₃	32,06 (32,99)		
	4	850-950	885	Kalan organik maddelerin bozunması	10,19 (8,14)		
IC [Ni(C₁₃H₁₀N₃O₈)₂].2H₂O 767,17 g/mol	1	60-147	66	4H ₂ O	9,02 (9,61)	10,02 (9,74)	NiO
	2	130-625	298;398;610	2C ₆ H ₆ N ₂ ,2NO ₂	40,9 (39,66)		
	3	630-880	825	2C ₆ H ₆ O ₃	33,71 (32,87)		
	4	880-950	939	Kalan organik maddelerin bozunması	6,35 (8,11)		
ID [Cu(C₁₃H₁₀N₃O₈)₂].H₂O 754,02 g/mol	1	60-145	53	3H ₂ O	7,04 (7,27)	11,03 (10,55)	CuO
	2	151-550	222;316;456	2C ₆ H ₆ N ₂ ,2NO ₂	41,51 (40,35)		
	3	650-800	732	2C ₆ H ₆ O ₃	32,87 (33,45)		
	4	810-950	875	Kalan organik maddelerin bozunması	7,55 (8,37)		
IE [Zn(C₁₃H₁₀N₃O₈)₂].2H₂O 773,85 g/mol	1	60-140	71	4H ₂ O	10,04 (9,53)	11,19 (10,52)	ZnO
	2	150-550	300;456	2C ₆ H ₆ N ₂ ,2NO ₂	40,36 (39,32)		
	3	550-850	706,74	2C ₆ H ₆ O ₃	32,84 (32,59)		
	4	850-950	859	Kalan organik maddelerin bozunması	5,57 (8,03)		

3.6.2. Ligand (II)'ye ait metal komplekslerin (IIA-IIB-IIC-IID-IIE) TGA/DTG bulguları

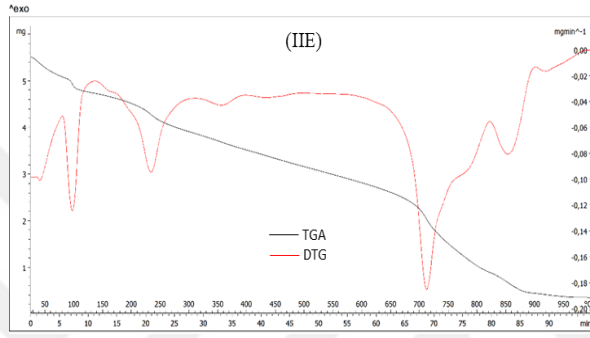
(E)-3,4,5-trihidroksi-2-((4-hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (Bileşik II) ligandının MnII, FeII, NiII, CuII ve ZnII geçiş metal katyonları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri (TGA/DrTG) Şekil 3.100-3.102'te verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate sular içermektedir. Hidrate su miktarları, Ni(II) ve Zn(II) kompleksinde beş mol, Mn(II) kompleksinde iki mol, Cu(II) kompleksinde üç mol ve Fe(II) kompleksinde dört mol olarak belirlenmiştir (Tablo 3.18). Tüm yapılarda, iki mol ligand suyunun metal katyonlarına koordine bağlı olduğu ve metal katyonlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrat ve kovalent bağlı suların, 60-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hidrat ve kovalent suların teorik ve deneysel kütle kayıplarıyla uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 140-620 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₆N₂O grubunun uzaklaştırılmasıyla devam eder. Bir sonraki adımda, 570-820 °C sıcaklık aralığında kalan 2 mol -C₆H₆O₃ grubu ayrılır. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerindeki kalan organik kalıntıların ayrışması, 800-950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Tablo 3.18'da sunulan veriler incelendiğinde, en yüksek termal kararlılığı gösteren kompleks yapının IIC (Ni²⁺L₂ kompleksi), en düşük termal kararlılığı gösteren kompleks yapının ise IIA (Mn²⁺L₂ kompleksi) olduğu görülmüştür. Bu bozunma basamaklarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.18'da özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu bulunmuştur (Boles vd., 1988; Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023).



Şekil 3.100. IIA ve IIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.101. IIC ve IID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



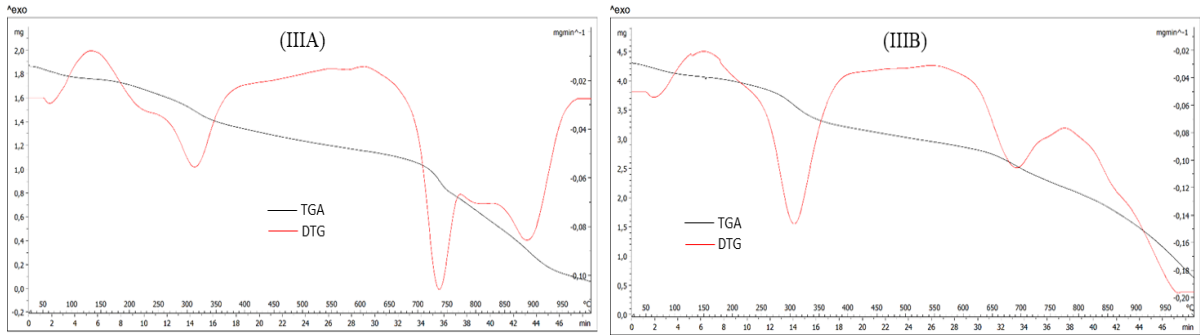
Şekil 3.102. IIE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

Tablo 3.18. IIA-IIE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

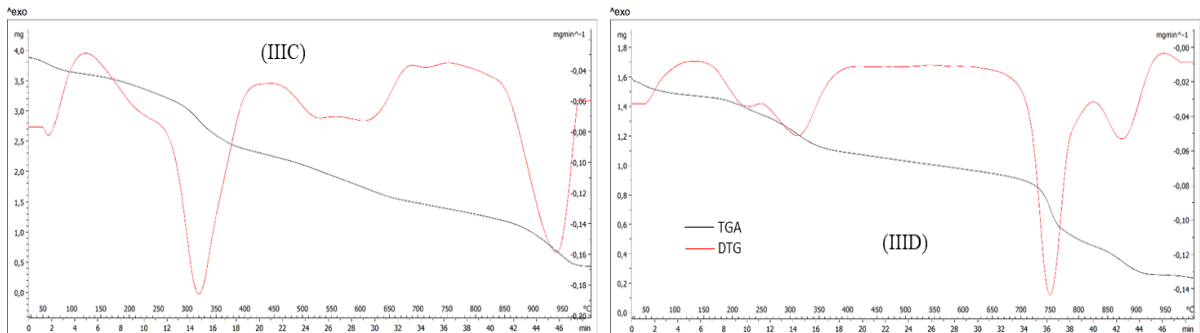
Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
IIA [Mn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].2H ₂ O 705,41 g/mol	1	60 - 150	66	4H ₂ O	10,74 (10,48)	10,92 (10,06)	MnO
	2	160 - 620	221;359;544	2C ₆ H ₆ N ₂ O	33,47 (34,62)		
	3	640 - 800	700	2C ₆ H ₆ O ₃	34,69 (35,76)		
	4	810 - 950	876	Kalan organik maddelerin bozunması	10,18 (9,08)		
IIB [Fe(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].4H ₂ O 742,32 g/mol	1	60-130	74	6H ₂ O	14,44 (15,06)	10,51 (9,68)	FeO
	2	140-575	230;377;493	2C ₆ H ₆ N ₂ O	31,51 (32,90)		
	3	580-800	762	2C ₆ H ₆ O ₃	33,38 (33,98)		
	4	800-950	853	Kalan organik maddelerin bozunması	10,16 (8,38)		
IIC [Ni(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].5H ₂ O 763,17 g/mol	1	60-165	65	7H ₂ O	16,84 (17,14)	10,90 (9,79)	NiO
	2	170-525	311;432	2C ₆ H ₆ N ₂ O	30,31 (32,00)		
	3	575-800	711;771	2C ₆ H ₆ O ₃	31,69 (33,05)		
	4	800-950	849	Kalan organik maddelerin bozunması	10,26 (8,02)		
IID [Cu(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].3H ₂ O 732,02 g/mol	1	60-140	67	5H ₂ O	12,95 (12,68)	10,83 (10,87)	CuO
	2	150-530	225;403	2C ₆ H ₆ N ₂ O	31,69 (33,37)		
	3	570-800	724	2C ₆ H ₆ O ₃	34,47 (34,46)		
	4	800-950	849	Kalan organik maddelerin bozunması	10,06 (8,63)		
IIE [Zn(C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₇) ₂].5H ₂ O 769,86 g/mol	1	70-135	99	7H ₂ O	17,05 (16,98)	9,24 (10,57)	ZnO
	2	150-500	237;358;450	2C ₆ H ₆ N ₂ O	29,95 (31,73)		
	3	600-820	718	2C ₆ H ₆ O ₃	35,10 (32,76)		
	4	820-950	847	Kalan organik maddelerin bozunması	8,66 (7,96)		

3.6.3. Ligand (III)'e ait metal komplekslerin (IIIA-IIIB-IIIC-IIID-IIIE) TGA/DTG bulguları

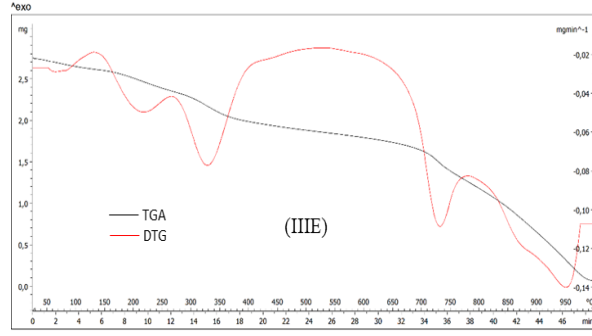
(E)-3,4-dihidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil) benzoik asit (Bileşik III) ligandının Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal katyonları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri (TGA/DrTG) Şekil 3.103-3.105'de verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, IIIC dışındaki diğer kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate sular içermektedir. Hidrate su miktarları, Mn(II) ve Zn(II) kompleksinde üç mol, Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinde ise iki mol olarak belirlenmiştir (Tablo 3.19). Tüm yapılarda, iki mol ligand suyunun metal katyonlarına koordine bağlı olduğu ve metal katyonlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrat ve kovalent bağlı suların, 60-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hidrat ve kovalent suların teorik ve deneysel kütle kayıplarıyla uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 130-650 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₄N₂ grubunun uzaklaştırılması ve 2 mol NO₂ grubunun ayrışmasıyla devam etmektedir. Daha sonraki adımda 550-920 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₄O₂ grubunun ayrılmasıyla devam etmektedir. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde kalan organik kalıntıların ayrışması 800-950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Tablo 3.19'daki veriler incelendiğinde en yüksek termal kararlılığa sahip kompleks yapının IIIC (Ni³L₂ kompleksi), en düşük termal kararlılığa sahip kompleks yapının ise IIIE (Zn³L₂ kompleksi) olduğu belirlenmiştir. Bu bozunma adımlarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.19'da özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu gözlenmiştir (Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023).



Şekil 3.103. IIIA ve IIIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.104. IIIC ve IIID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.105. III E Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

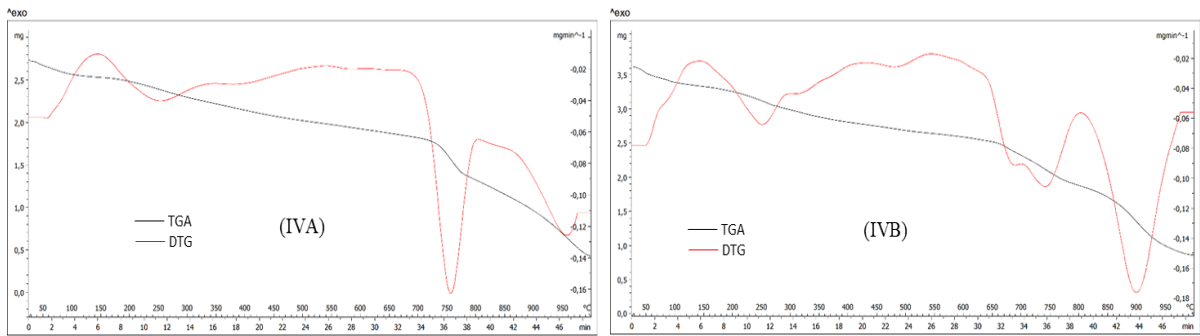


Tablo 3.19. IIIA-III E Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

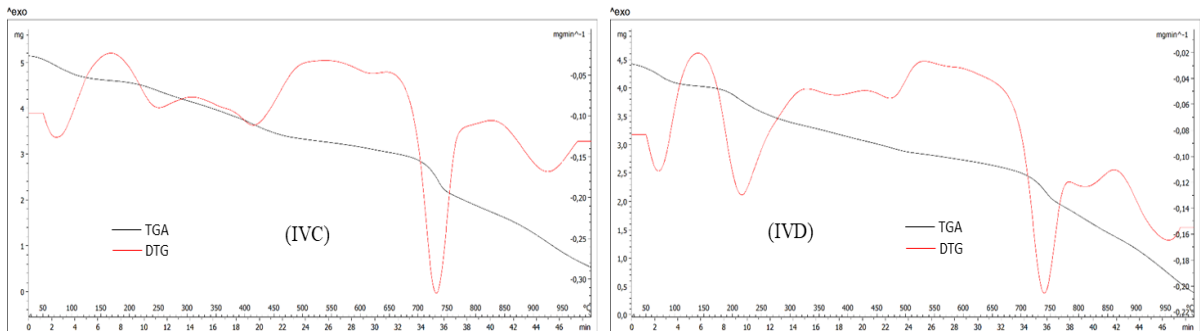
Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
IIIA [Mn(C₁₃H₁₀N₃O₇)₂].3H₂O 749,41 g/mol	1	60 - 150	72	5H ₂ O	11,42 (12,38)	9,82 (9,47)	MnO
	2	155 - 600	314;493	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	42,01 (40,60)		
	3	630 - 840	735	2C ₆ H ₄ O ₂	30,95 (29,39)		
	4	845 - 950	889	Kalan organik maddelerin bozunması	5,8 (8,16)		
IIIB [Fe(C₁₃H₁₀N₃O₇)₂].2H₂O 732,32 g/mol	1	60-140	77	4H ₂ O	9,83 (10,09)	10,04 (9,81)	FeO
	2	150-550	308;491	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	40,42 (41,55)		
	3	550-760	693	2C ₆ H ₄ O ₂	30,06 (30,07)		
	4	850-950	907	Kalan organik maddelerin bozunması	9,65 (8,48)		
IIIC [Ni(C₁₃H₁₀N₃O₇)₂] 699,17 g/mol	1	60-120	69	2H ₂ O	5,02 (5,15)	11,07 (10,68)	NiO
	2	130-650	323;572	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	42,1 (43,52)		
	3	650-920	909	2C ₆ H ₄ O ₂	32,18 (31,50)		
	4	920-950	960	Kalan organik maddelerin bozunması	9,63 (9,15)		
IIID [Cu(C₁₃H₁₀N₃O₇)₂].2H₂O 740,02 g/mol	1	60-120	59	4H ₂ O	9,24 (9,98)	10,72 (10,75)	CuO
	2	140-450	230;317	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	41,14 (41,12)		
	3	600-830	748	2C ₆ H ₄ O ₂	30,55 (29,76)		
	4	840-950	871	Kalan organik maddelerin bozunması	8,35 (8,40)		
IIIE [Zn(C₁₃H₁₀N₃O₇)₂].3H₂O 759,85 g/mol	1	60-140	81	5H ₂ O	12,27 (12,21)	11,88 (10,71)	ZnO
	2	250-590	216;335	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	39,62 (40,04)		
	3	600-780	727	2C ₆ H ₄ O ₂	29,71 (28,98)		
	4	800-950	892	Kalan organik maddelerin bozunması	6,52 (8,05)		

3.6.4. Ligand (IV)'ye ait metal komplekslerin (IVA-IVB-IVC-IVD-IVE) TGA/DTG bulguları

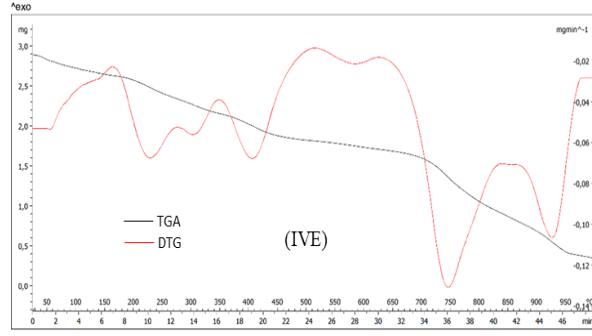
(E)-3,4-dihidroksi-5-((4 hidroksifenil)diazenil) benzoik asit (Bileşik IV) ligandının Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal katyonları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri (TGA/DrTG) Şekil 3.106-3.108 verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate sular içermektedir. Hidrate su miktarları, Fe(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksinde iki mol, Mn(II) kompleksinde üç mol, Zn(II) kompleksinde bir mol olarak belirlenmiştir (Tablo 3.20). Tüm yapılarda, iki mol ligand suyunun metal katyonlarına koordine bağlı olduğu ve metal katyonlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrat ve kovalent bağlı suların, 60-160 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hidrat ve kovalent suların teorik ve deneysel kütle kayıplarıyla uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 145-560 °C sıcaklık aralığında 2 mol -C₆H₅N₂O grubunun uzaklaştırılmasıyla devam eder. Bir sonraki adımda, 540-800 °C sıcaklık aralığında kalan 2 mol -C₆H₄O₂ grubu ayrılır. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerindeki kalan organik kalıntıların ayrışması, 800-950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Tablo 3.20'de sunulan veriler incelendiğinde, en yüksek termal kararlılığı gösteren kompleks yapının **IVB** (Fe⁴L₂ kompleksi), en düşük termal kararlılığı gösteren kompleks yapının ise **IVE** (Zn⁴L₂ kompleksi) olduğu görülmüştür. Bu bozunma basamaklarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.20'de özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu bulunmuştur (Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023).



Şekil 3.106. IVA ve IVB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.107. IVC ve IVD Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.108. IVE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

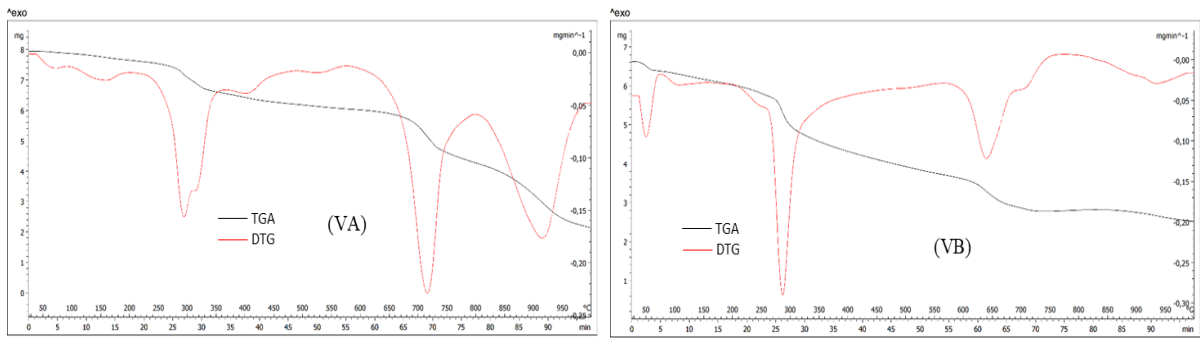


Tablo 3.20. IVA-IVE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

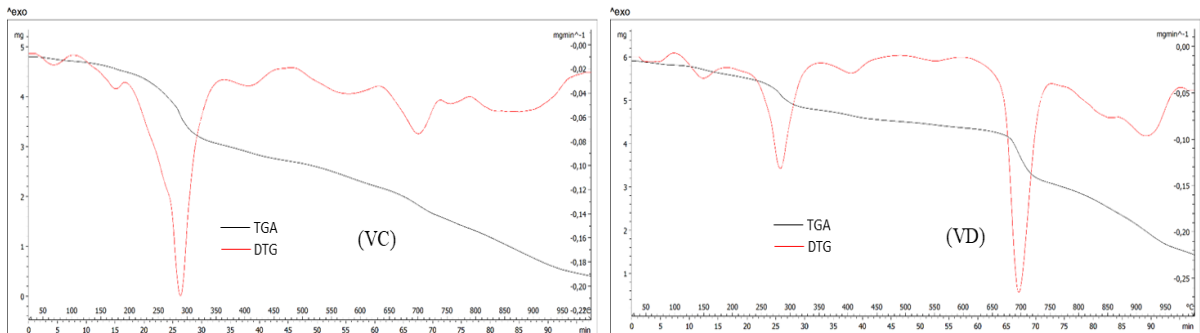
Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
IVA [Mn(C₁₃H₁₁N₂O₆)₂].3H₂O 691,42 g/mol	1	60 - 150	70	5H ₂ O	13,60 (13,46)	10,18 (10,26)	MnO
	2	155 - 550	264;427	2C ₆ H ₅ N ₂ O	36,04 (35,52)		
	3	550 - 800	614;752	2C ₆ H ₄ O ₂	32,12 (31,85)		
	4	800 - 950	914	Kalan organik maddelerin bozunması	8,06 (9,11)		
IVB [Fe(C₁₃H₁₁N₂O₆)₂].2H₂O 674,32 g/mol	1	60-140	72	4H ₂ O	9,28 (10,98)	11,46 (10,65)	FeO
	2	150-560	274;494	2C ₆ H ₅ N ₂ O	38,59 (36,22)		
	3	570-930	731;900	2C ₆ H ₄ O ₂	30,46 (32,66)		
	4	930-950	940	Kalan organik maddelerin bozunması	10,21 (9,49)		
IVC [Ni(C₁₃H₁₁N₂O₆)₂].2H₂O 677,17 g/mol	1	60-160	82	4H ₂ O	10,34 (10,93)	11,63 (11,03)	NiO
	2	160-540	254;410;614	2C ₆ H ₅ N ₂ O	36,71 (36,07)		
	3	630-850	734	2C ₆ H ₄ O ₂	32,79 (32,52)		
	4	850-950	916	Kalan organik maddelerin bozunması	8,53 (9,45)		
IVD [Cu(C₁₃H₁₁N₂O₆)₂].2H₂O 682,02 g/mol	1	60-140	80	4H ₂ O	8,94 (10,85)	10,29 (11,66)	CuO
	2	145-540	232;384;479	2C ₆ H ₅ N ₂ O	35,87 (35,81)		
	3	540-800	739	2C ₆ H ₄ O ₂	33,18 (32,29)		
	4	810-950	949	Kalan organik maddelerin bozunması	11,72 (9,39)		
IVE [Zn(C₁₃H₁₁N₂O₆)₂].H₂O 665,86 g/mol	1	60-160	87	3H ₂ O	8,20 (8,26)	12,46 (12,23)	ZnO
	2	160-500	229;314;417	2C ₆ H ₅ N ₂ O	35,87 (36,68)		
	3	640-840	739	2C ₆ H ₄ O ₂	32,67 (33,07)		
	4	850-950	907	Kalan organik maddelerin bozunması	10,80 (9,76)		

3.6.5. Ligand (V)'e ait metal komplekslerin (VA-VB-VC-VD-VE) TGA/DTG bulguları

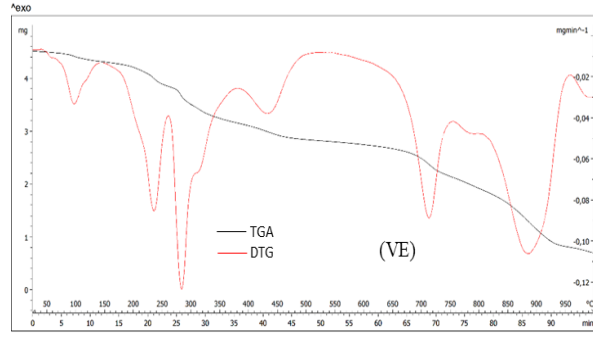
(E)-4-hidroksi-3-metoksi-5-((4-nitrofenil) diazenil) benzoik asit (Bileşik V) ligandının Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal kationları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG) Şekil 3.109-3.111 verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, tüm kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate sular içermektedir. Hidrate su miktarları, MnII ve CuII kompleksinde bir mol, Fe(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise iki mol olarak belirlenmiştir (Tablo 3.21). Tüm yapılarda, iki mol ligand suyunun metal kationlarına koordine bağlı olduğu ve metal kationlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrat ve kovalent bağlı suların, 60-250 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hidrat ve kovalent suların teorik ve deneysel kütle kayıplarıyla uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 150–600 °C sıcaklık aralığında 2 mol $-C_6H_4N_2$ grubunun uzaklaştırılması ve 2 mol NO_2 grubunun ayrışmasıyla devam etmektedir. Daha sonraki adımda 500–790 °C sıcaklık aralığında 2 mol $-C_7H_6O_2$ grubunun ayrılmasıyla devam etmektedir. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde kalan organik kalıntıların ayrışması 800–950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Tablo 3.21'deki veriler incelendiğinde en yüksek termal kararlılığa sahip kompleks yapının VA(Mn⁵L₂ kompleksi), en düşük termal kararlılığa sahip kompleks yapının ise VE (Zn⁵L₂ kompleksi) olduğu belirlenmiştir. Bu bozunma adımlarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.21'de özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu gözlenmiştir (Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023).



Şekil 3.109. VA ve VB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.110. VC ve VD Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.111. VE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

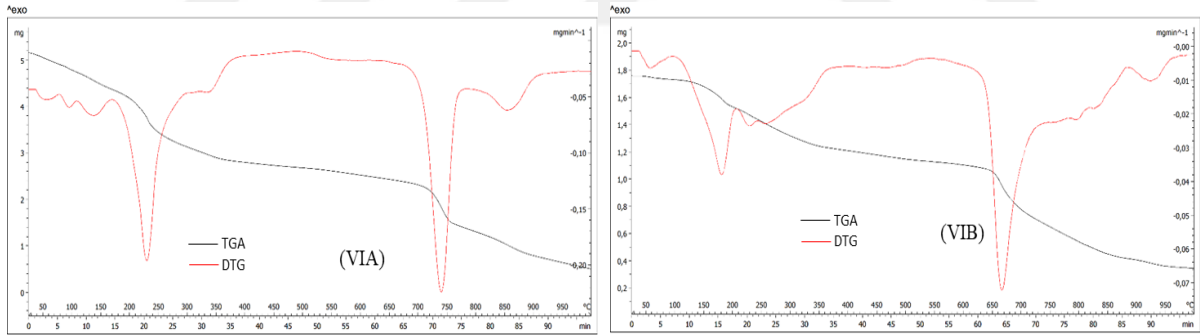


Tablo 3.21. VA-VE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

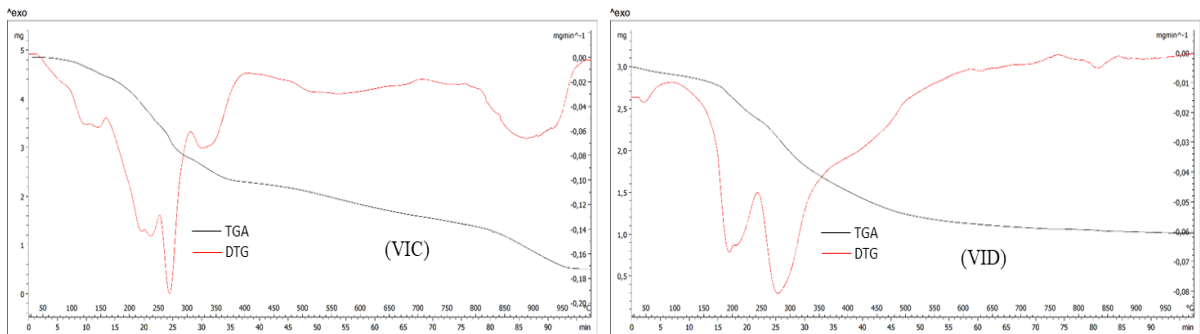
Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
VA [Mn(C₁₄H₁₂N₃O₇)₂].H₂O 741,47 g/mol	1	60 - 200	73	3H ₂ O	6,75 (7,40)	9,94 (9,57)	MnO
	2	200-600	300;405;524	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	39,44 (41,04)		
	3	610 - 800	718	2C ₇ H ₆ O ₂	33,44 (33,48)		
	4	820 - 950	911	Kalan organik maddelerin bozunması	10,55 (8,51)		
VB [Fe(C₁₄H₁₂N₃O₇)₂].2H₂O 760,37 g/mol	1	60-200	103	4H ₂ O	9,12 (9,70)	10,10 (9,45)	FeO
	2	210-450	297	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	42,04 (40,02)		
	3	550-790	640	2C ₇ H ₆ O ₂	31,10 (32,65)		
	4	800-950	932	Kalan organik maddelerin bozunması	7,70 (8,18)		
VC [Ni(C₁₄H₁₂N₃O₇)₂].2H₂O 763,22 g/mol	1	60-150	70	4H ₂ O	8,92 (9,67)	9,31 (9,79)	NiO
	2	150-500	288;414	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	41,53 (39,87)		
	3	500-800	567;698;758	2C ₇ H ₆ O ₂	32,18 (32,53)		
	4	800-950	873	Kalan organik maddelerin bozunması	6,30 (8,15)		
VD [Cu(C₁₄H₁₂N₃O₇)₂].H₂O 750,07 g/mol	1	60-200	66;150	3H ₂ O	7,04 (7,32)	10,72 (10,61)	CuO
	2	200-600	281;407;555	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	40,13 (40,57)		
	3	600-870	695;850	2C ₇ H ₆ O ₂	34,30 (33,10)		
	4	870-950	912	Kalan organik maddelerin bozunması	7,81 (8,41)		
VE [Zn(C₁₄H₁₂N₃O₇)₂].2H₂O 769,91 g/mol	1	60-150	99	4H ₂ O	8,62 (9,58)	10,52 (10,57)	ZnO
	2	150-530	236;301;432	2C ₆ H ₄ N ₂ ,2NO ₂	39,02 (39,52)		
	3	600-830	712;790	2C ₇ H ₆ O ₂	32,92 (32,25)		
	4	830-950	877	Kalan organik maddelerin bozunması	7,56 (8,08)		

3.6.6. Ligand (VI)'ye ait metal komplekslerin (VIA-VIB-VIC-VID-VIE) TGA/DTG bulguları

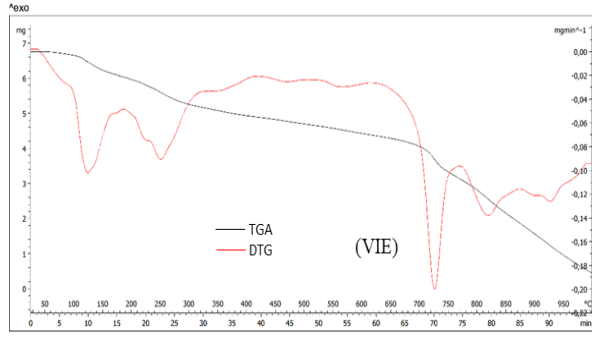
(E)-4-hidroksi-3-((4-hidroksifenil) diazenil)-5-metoksi benzoik asit (Bileşik VI) ligandının Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal katyonları ile koordinasyon bileşiklerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG) Şekil 3.112-3.114'da verilmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrilerine göre, kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında hidrate sular içermektedir. Hidrate su miktarları, tüm metal komplekslerinde bir mol olarak belirlenmiştir (Tablo 3.22). Tüm yapılarda, iki mol ligand suyunun metal katyonlarına koordine bağlı olduğu ve metal katyonlarının oktahedral koordinasyonunu sağladığı belirlenmiştir. Tüm metal komplekslerindeki hidrat ve kovalent bağlı suların, 60-170 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Hidrat ve kovalent suların teorik ve deneysel kütle kayıplarıyla uyumlu olması, dehidratasyon adımlarına atfedilen bozunmayı desteklemektedir. Dehidrate metal komplekslerinin organik kalıntılarının bozunması, 130–600 °C sıcaklık aralığında 2 mol $-C_6H_5N_2O$ grubunun uzaklaştırılmasıyla devam eder. Bir sonraki adımda, 550-870 °C sıcaklık aralığında kalan 2 mol $-C_7H_6O_2$ grubu ayrılır. Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerindeki kalan organik kalıntıların ayrışması, 800–950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Tablo 3.22'de sunulan veriler incelendiğinde, en yüksek termal kararlılığı gösteren kompleks yapının VIE (Zn^6L_2 kompleksi), en düşük termal kararlılığı gösteren kompleks yapının ise VID (Cu^6L_2 kompleksi) olduğu görülmüştür. Bu bozunma basamaklarının teorik ve deneysel kütle kayıpları Tablo 3.22'de özetlenmiştir ve literatürle tutarlı olduğu bulunmuştur (Kim ve Lee, 2023; Özkınalı vd., 2020; Waheeb, 2023).



Şekil 3.112. VIA ve VIB Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.113. VIC ve VID Metal komplekslerinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)



Şekil 3.114. VIE Metal kompleksinin termal analiz eğrileri (TGA/DTG)

Tablo 3.22. VIA-VIE Metal komplekslerinin (TGA/DTG) termal analiz eğrilerinden elde edilen veriler

Kompleks Molekül	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTGmax (°C)	Ayrılan Gruplar	(%) Kütle Kaybı Deneysel (Teorik)	(%) Kalıntı Deneysel (Teorik)	Kalıntı
VIA [Mn(C₁₄H₁₃N₂O₆)₂].H₂O 683,47 g/mol	1	60 - 170	794;138	3H ₂ O	7,81 (8,08)	11,34 (10,38)	MnO
	2	180 - 530	232;333	2C ₆ H ₅ N ₂ O	37,12 (35,74)		
	3	550 - 800	659;734	2C ₇ H ₆ O ₂	37,08 (36,33)		
	4	800 - 950	850	Kalan organik maddelerin bozunması	6,65 (9,52)		
VIB [Fe(C₁₄H₁₃N₂O₆)₂].H₂O 684,38 g/mol	1	60-140	65	3H ₂ O	7,28 (8,03)	11,13 (10,50)	FeO
	2	150-570	227;295;453	2C ₆ H ₅ N ₂ O	34,34 (35,69)		
	3	570-800	672;758	2C ₇ H ₆ O ₂	36,74 (36,28)		
	4	800-950	923	Kalan organik maddelerin bozunması	10,51 (9,50)		
VIC [Ni(C₁₄H₁₃N₂O₆)₂].H₂O 687,23 g/mol	1	60-150	80;130	3H ₂ O	8,24 (8,00)	10,28 (10,87)	NiO
	2	160-540	240;341;519	2C ₆ H ₅ N ₂ O	35,28 (35,54)		
	3	600-800	751	2C ₇ H ₆ O ₂	36,19 (36,13)		
	4	820-950	884	Kalan organik maddelerin bozunması	10,01 (9,47)		
VID [Cu(C₁₄H₁₃N₂O₆)₂].H₂O 692,08 g/mol	1	60-140	75	3H ₂ O	7,44 (7,94)	11,99 (11,49)	CuO
	2	130-500	199;300;427	2C ₆ H ₅ N ₂ O	35,38 (35,29)		
	3	600-750	664	2C ₇ H ₆ O ₂	36,20 (35,87)		
	4	800-950	822	Kalan organik maddelerin bozunması	8,99 (9,40)		
VIE [Zn(C₁₄H₁₃N₂O₆)₂].H₂O 693,91 g/mol	1	60-130	118	3H ₂ O	8,68 (7,92)	12,43 (11,73)	ZnO
	2	170-600	250;363;477	2C ₆ H ₅ N ₂ O	33,91 (35,20)		
	3	620-870	724;812	2C ₇ H ₆ O ₂	34,11 (35,78)		
	4	850-950	924	Kalan organik maddelerin bozunması	10,87 (9,37)		

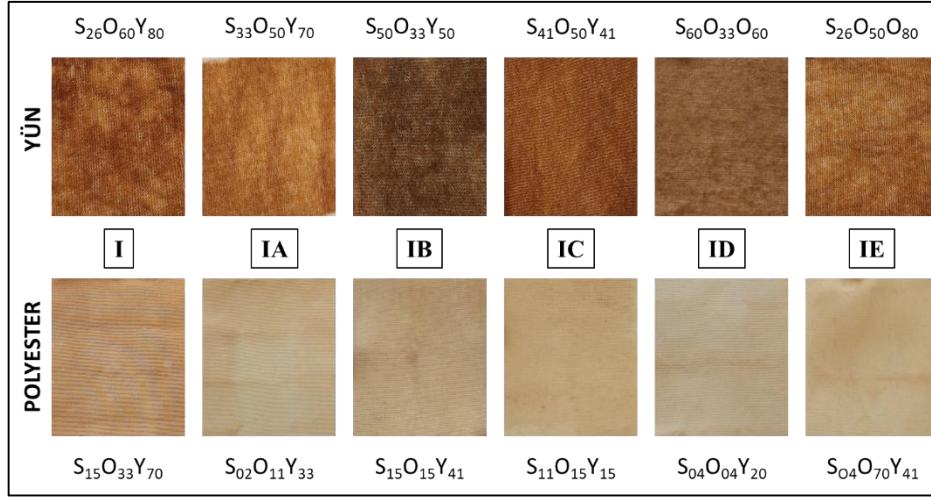
3.7. Kumaşların Boyama Uygulaması ve Değerlendirmeleri

Sentezlenen azo boyarmadde ligandları (I-VI) ve onların metal kompleksleri (IAE-VIAE) yün ve polyester kumaşlara uygulandığında elde edilen renkler Farben Atlas kullanılarak belirlenmiş ve renk kodları Tablo 3.23'de sunulmuştur. Gallik asitten sentezlenen boyarmaddeler ve metal kompleksleri ile boyanmış kumaşların görüntüleri Şekil 3.116-3.117'da, Protokatekuik asitten sentezlenen boyarmaddeler ve metal kompleksleri ile boyanmış kumaşlar Şekil 3.118-3.119'de ve Vanilik asitten sentezlenen boyarmaddeler ve metal kompleksleri ile boyanmış kumaşlar ise Şekil 3.120-3.121'de verilmiştir. Boyanmış kumaşların renkleri, Şekil 3.115'de bir sayfası verilen Farben Atlasa göre isimlendirilirken aşağıda belirtilen renk kodları kullanılmaktadır. Gelb (Sarı): **Y**, Magentarot (Magenta): **M**, Cyanblau (camgöbeği) : **C**, Violettblau (Morumsu Mavi): **V**, Grün (Yeşil): **G**, Orangerot (Turuncu): **O**, Schwarz (Siyah): **S**.

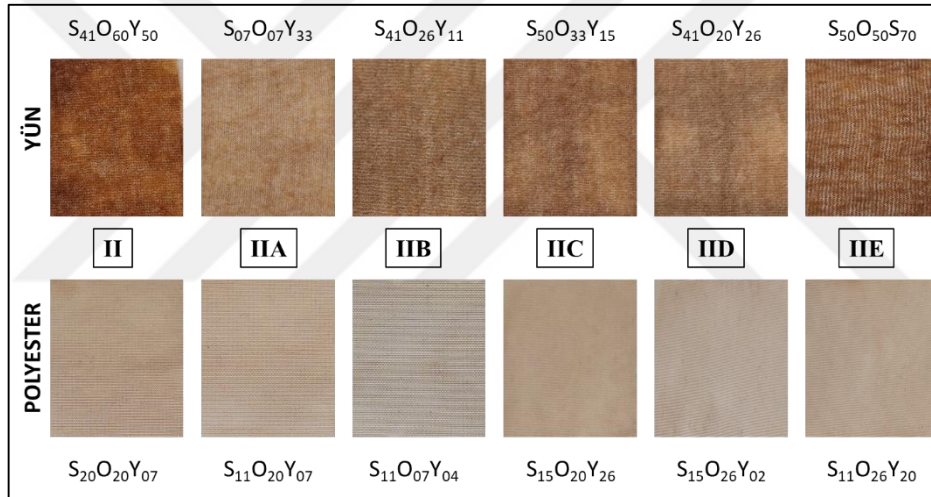
Sayfanın sol üstünde belirtilen renk kodu ve sayı ilk grubu, y ekseninde bulunan renk kodu ve sayı ikinci grubu, x ekseninde yer alan renk kodu ve sayı ise üçüncü grubu oluşturmaktadır. Örneğin $S_{11}O_{41}Y_{50}$ kodlamasına ait renk, Şekil 3.115' de işaretlenmiştir.



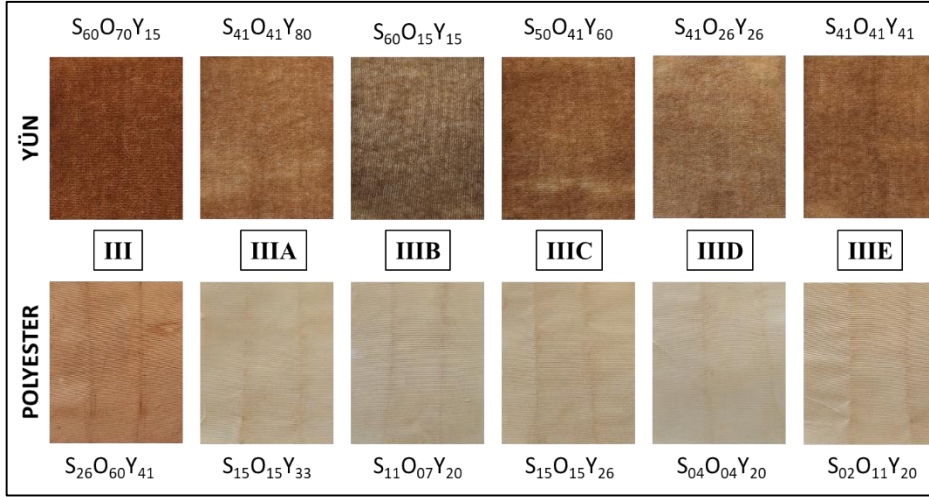
Şekil 3.115. Farben Atlas Kitabından bir kesit



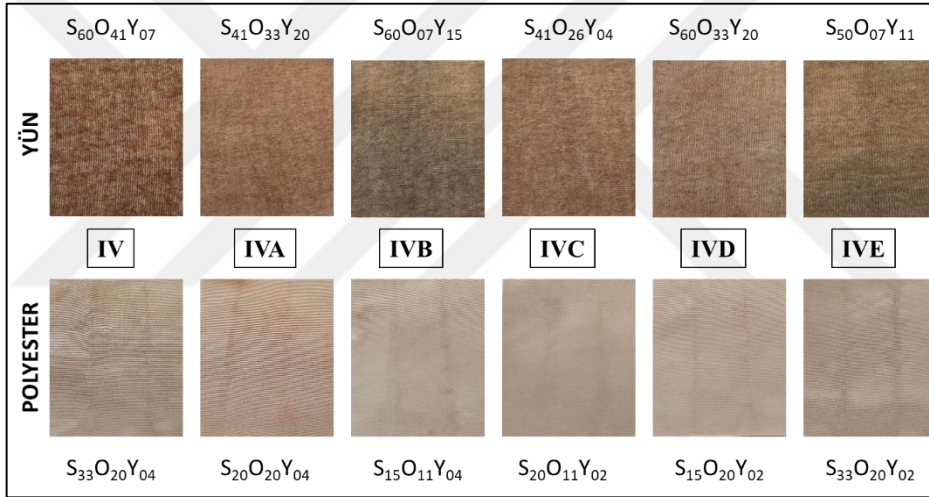
Şekil 3.116. Ligand I ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar



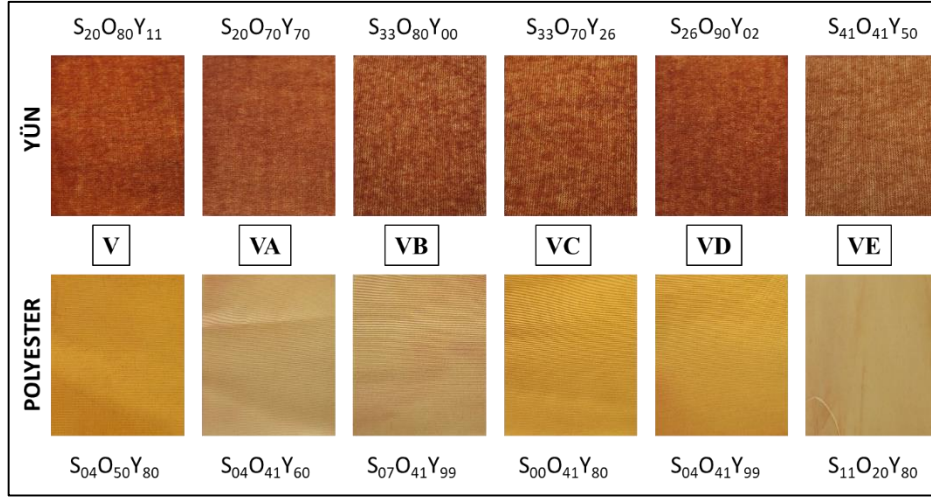
Şekil 3.117. Ligand II ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar



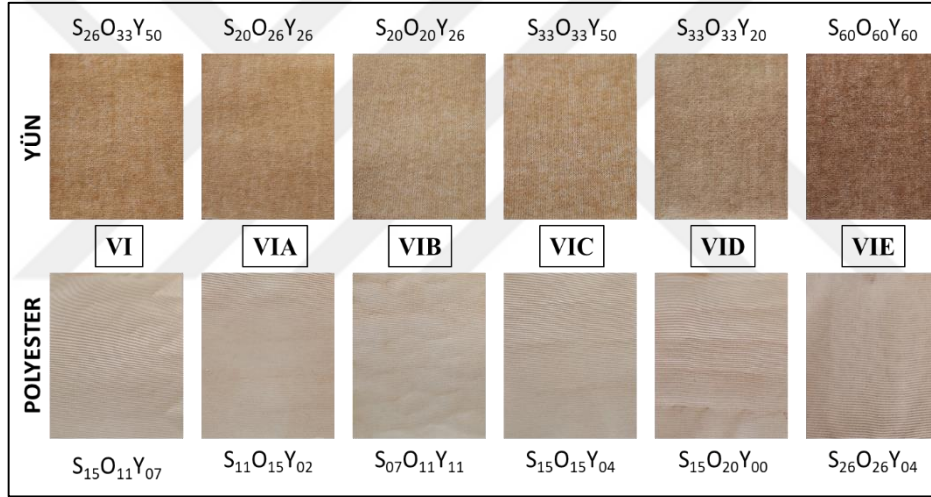
Şekil 3.118. Ligand III ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar



Şekil 3.119. Ligand IV ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar



Şekil 3.120. Ligand V ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar



Şekil 3.121. Ligand VI ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşlar

Tablo 3.23. Boyanmış yün ve polyester kumaşların renk kodları

Bileşik No	Yün	Polyester	Bileşik No	Yün	Polyester	Bileşik No	Yün	Polyester
I	S26O60Y80	S15O33Y70	III	S60O70Y15	S26O60Y41	V	S20O80Y11	S04O50Y80
IA	S33O50Y70	S02O11Y33	IIIA	S41O41Y80	S15O15Y33	VA	S20O70Y70	S04O41Y60
IB	S50O33Y50	S15O15Y41	IIIB	S60O15Y15	S11O07Y20	VB	S33O80Y00	S07O41Y99
IC	S41O50Y41	S11O15Y15	IIIC	S50O41Y60	S15O15Y26	VC	S33O70Y26	S00O41Y80
ID	S60O33O60	S04O04Y20	IIID	S41O26Y26	S04O04Y20	VD	S26O90Y02	S04O41Y99
IE	S26O50O80	S04O70Y41	IIIE	S41O41Y41	S02O11Y20	VE	S41O41Y50	S11O20Y80
II	S41O60Y50	S20O20Y07	IV	S60O41Y07	S33O20Y04	VI	S26O33Y50	S15O11Y07
IIA	S07O07Y33	S11O20Y07	IVA	S41O33Y20	S20O20Y04	VIA	S20O26Y26	S11O15Y02
IIB	S41O26Y11	S11O07Y04	IVB	S60O07Y15	S15O11Y04	VIB	S20O20Y26	S07O11Y11

IIC	S ₅₀ O ₃₃ Y ₁₅	S ₁₅ O ₂₀ Y ₂₆	IVC	S ₄₁ O ₂₆ Y ₀₄	S ₂₀ O ₁₁ Y ₀₂	VIC	S ₃₃ O ₃₃ Y ₅₀	S ₁₅ O ₁₅ Y ₀₄
IID	S ₄₁ O ₂₀ Y ₂₆	S ₁₅ O ₂₆ Y ₀₂	IVD	S ₆₀ O ₃₃ Y ₂₀	S ₁₅ O ₂₀ Y ₀₂	VID	S ₃₃ O ₃₃ Y ₂₀	S ₁₅ O ₂₀ Y ₀₀
IIE	S ₅₀ O ₅₀ S ₇₀	S ₁₁ O ₂₆ Y ₂₀	IVE	S ₅₀ O ₀₇ Y ₁₁	S ₃₃ O ₂₀ Y ₀₂	VIE	S ₆₀ O ₆₀ Y ₆₀	S ₂₆ O ₂₆ Y ₀₄

3.8. Renklendirilmiş Kumaşların Yıkama Haslığı Çalışmaları ve Değerlendirmeleri

Yıkama haslığı analizi, ISO 105: C09 standardına göre gerçekleştirildi. Renkli kumaşın, 2×10 cm ebatında bir yüzüne multifiber kumaş (refakat kumaşı) dikilerek yıkama haslığı için örnekler hazırlandı (Şekil 3.122). Yıkama haslığı testi sonucunda boyanmış yün kumaşların solma dereceleri “Gri Skala A02” ile değerlendirilirken, refakat kumaşındaki lekelenmeler “Gri Skala A03” ile değerlendirilmiştir. Her iki gri skalaya göre, en iyi haslığın ölçüsü “5”, en kötü haslığın ölçüsü “1” olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.122. Boyanmış kumaşa refakat kumaşın dikilmiş görüntüsü

3.8.1. Renklendirilmiş yün kumaşların yıkama haslığı bulguları

Tablo 3.24-3.26’da yer alan boyanmış yün kumaşlara uygulanan yıkama haslığı testinde solma derecesi sonuçları değerlendirildiğinde; en iyi değerlerin (Solma derecesi:5) Protokatekuik asitten sentezlenen ligandlar (III-IV) ve onların metal kompleksleri (IIIAE-IVAE) ile boyanmış kumaşlarda olduğu görülmektedir. Daha sonra ise 4-5 değerleri arasında yer alan Gallik asitten sentezlenmiş ligandlar (I ve II) ve onların metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşlar gelmektedir. En zayıf “solma” haslık derecesine sahip boyanmış kumaşlar ise vanilik asitten sentezlenmiş olan V nolu ligand ve onun metal kompleksleri (VA-VE) olduğu görülmektedir. Vanilik asitten sentezlenmiş bir diğer boyarmadde (VI) ve onun metal kompleksleri (VIA-VIE) ise 4-5 arasındaki solma haslık dereceleriyle “yüksek” bir özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Sentezlenmiş ligandlar ile onların metal komplekslerinin solma dereceleri karşılaştırıldığında, yüksek “solma” haslık derecesi olan ligandların metal kompleksleri de yüksek haslık

değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, “2” değeri ile düşük solma derecesine sahip olan V numaralı ligandın metal kompleksleri, ligandına göre “3” derecesiyle nispeten daha yüksek dereceye sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum, metal kompleks boyarmaddelerin daha yüksek haslık derecesine sahip olduğunu ve literatürle uyum içinde olduğunu göstermektedir (Alsantali vd., 2022; Kılınçarslan vd., 2007; Özkınalı vd., 2020; Pawar vd., 2018).

Sentezlenmiş boyarmaddeler ile boyanmış kumaşların refakat bezinde (Multifiber kumaş) yer alan farklı kumaşları lekelemesi “lekeleme gri skalası” ile incelenmiştir. Değerler 1-5 arasında yer almaktadır ve lekelenmenin yüksek olmasından dolayı “1” düşük haslık değerini, “5” ise lekelenmenin olmadığı “yüksek haslık” derecesini temsil etmektedir.

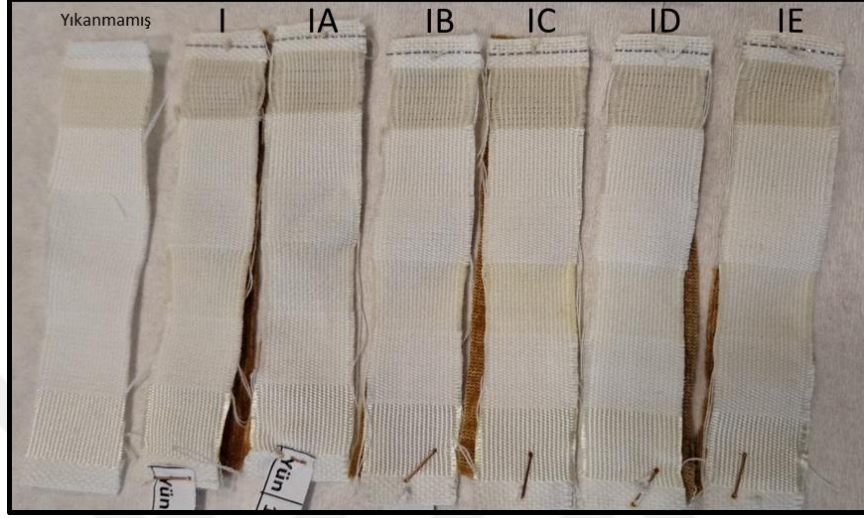
Gallik asitten sentezlenen I-II numaralı ligandlar ve onların metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri Tablo 3.24’de verilmiştir. Ligand I ve onların metal kompleksleri (IA-IE) refakat kumaşında yer alan akrilik, polyester, pamuk ve selüloz asetat kumaşlarına karşın “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken, yün ve naylon 6.6 kumaşlarına karşın küçük lekelenmeler sonucu “4” değeri ile “yüksek” haslık özelliği sınıfında yer almaktadır. Liganda (I) karşı metal kompleks boyarmaddelerin (IA-IE) yün ve naylon 6.6 kumaşları lekeleme özellikleri incelendiğinde I nolu ligandın “4” değerine sahip olduğu görülürken metal komplekslerinin yün ve naylon kumaşlara karşı haslık özelliği “4/5” derecesi ile liganda göre arttığı söylenebilmektedir (Şekil 3.123).

Ligand II ve onların metal kompleksleriyle (IIA-IIIE) boyanmış yün kumaşlar, multifiber kumaşa yer alan akrilik, polyester, naylon 6.6, pamuk ve selüloz asetat kumaşlarını hiç lekelemediği için “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken, yün kumaşlarına karşın küçük lekelenmeler sonucu “4/5” değeri ile yüksek haslık özelliği gösterdiği bulunmuştur (Şekil 3.124). Multifiberde yer alan yün kumaşa karşı lekelenme özellikleri incelendiğinde ise, ligand ve metal kompleksleri aynı derecede (4/5) yıkama haslığına sahip olduğu gözlenmiştir.

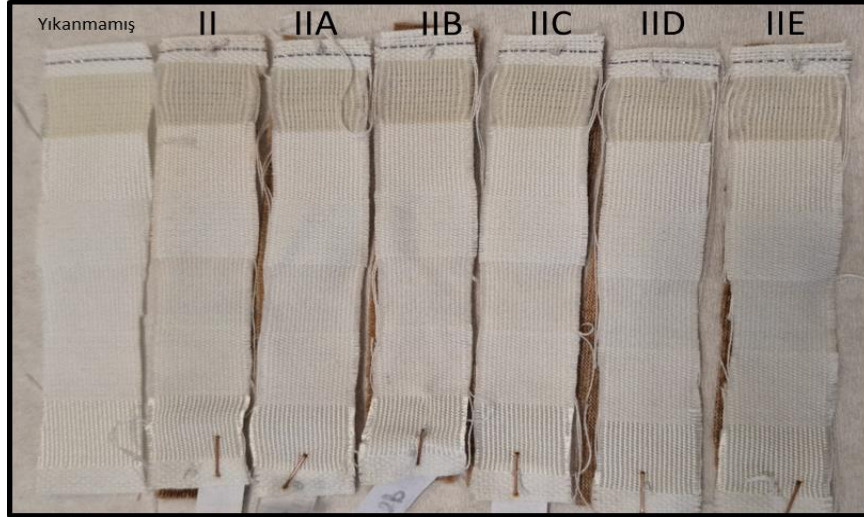
Tablo 3.24. Gallik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri

REFAKAT KUMAŞI							
Solma Derecesi	Boyanmış Yün Kumaşlar	Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
5	I	4	5	5	4	5	5
5	IA	4/5	5	5	4/5	5	5
4/5	IB	4/5	5	5	4/5	5	5
5	IC	4/5	5	5	4	5	5
5	ID	4/5	5	5	5	5	5
4/5	IE	4/5	5	5	4/5	5	5
4	II	4/5	5	5	5	5	5

4	IIA	4/5	5	5	5	5	5
4	IIB	4/5	5	5	5	5	5
4/5	IIC	4/5	5	5	5	5	5
4	IID	4/5	5	5	5	5	5
4/5	IIE	4/5	5	5	5	5	5



Şekil 3.123. Ligand **I** ve metal kompleksleriyle (**IA-IE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri



Şekil 3.124. Ligand **II** ve metal kompleksleriyle (**IIA-IIE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

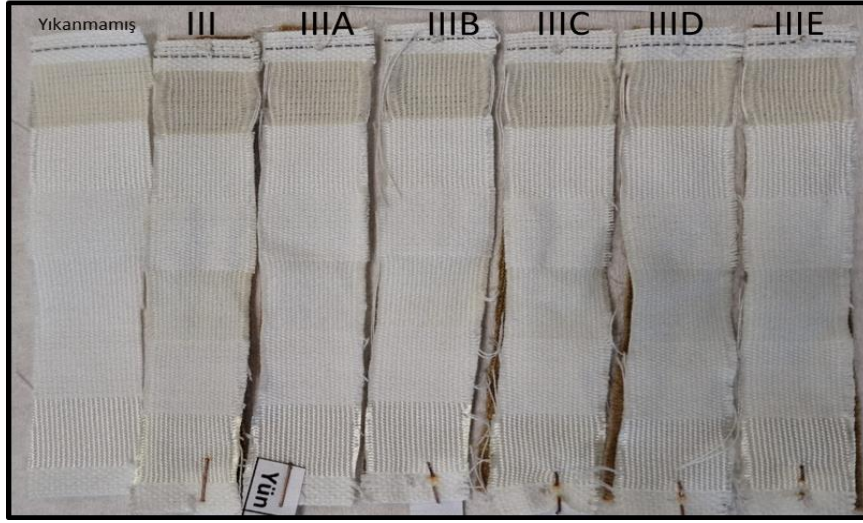
Protokatekuik asitten sentezlenen **III-IV** numaralı ligandlar ve onların metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri Tablo 3.25'de verilmiştir. Ligand **III** ile

boyanmış yün kumaş, refakat kumaşında yer alan akrilik, polyester ve pamuk kumaşlarını hiç lekelemediği için “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken yün, naylon 6.6 ve selüloz asetat kumaşlarına karşın küçük lekelemeler sonucu “4” değeri ile “yüksek” haslık özelliği gösterdiği bulunmuştur. Ligan **III**'e ait metal komplekslerinin (**IIIA-III E**), refakat kumaşında yer alan hiçbir kumaşı lekelemediği ve yıkama haslık derecesinin “5” olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.125).

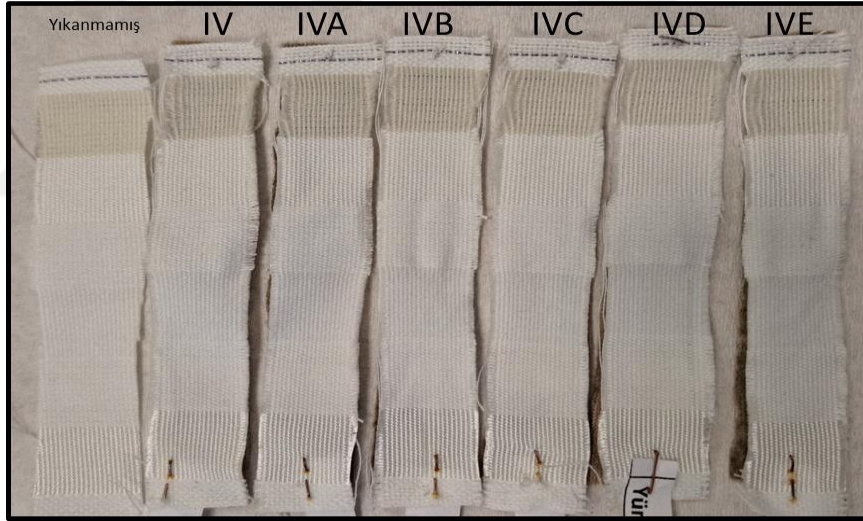
Ligand **IV** ve onların metal kompleksleri (**IVA-IV E**) ile boyanmış yün kumaşlar, refakat kumaşında yer alan akrilik, polyester, naylon 6.6, pamuk ve selüloz asetat kumaşlarını lekelemediği için “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken, yün kumaşlarına karşın küçük lekelenmeler sonucu “4” değeri ile “yüksek” haslık özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Refakat bezinde yer alan yün kumaşa karşı lekeleme özellikleri incelendiğinde ise, ligand ve metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların aynı derecede (4) yıkama haslığına sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.126).

Tablo 3.25. Protokatekuik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri

REFAKAT KUMAŞI							
Solma Derecesi	Boyanmış Yün Kumaşlar	Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
4	III	4	5	5	4	5	4 / 5
5	IIIA	5	5	5	5	5	5
5	IIIB	5	5	5	5	5	5
5	IIIC	5	5	5	5	5	5
5	IIID	5	5	5	5	5	5
5	IIIE	5	5	5	5	5	5
5	IV	4	5	5	5	5	5
5	IVA	4	5	5	5	5	5
5	IVB	4	5	5	5	5	5
5	IVC	4	5	5	5	5	5
5	IVD	4	5	5	5	5	5
5	IV E	4	5	5	5	5	5



Şekil 3.125. Ligand **III** ve metal kompleksleriyle (**IIIA-IIIE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri



Şekil 3.126. Ligand **IV** ve metal kompleksleriyle (**IVA-IVE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

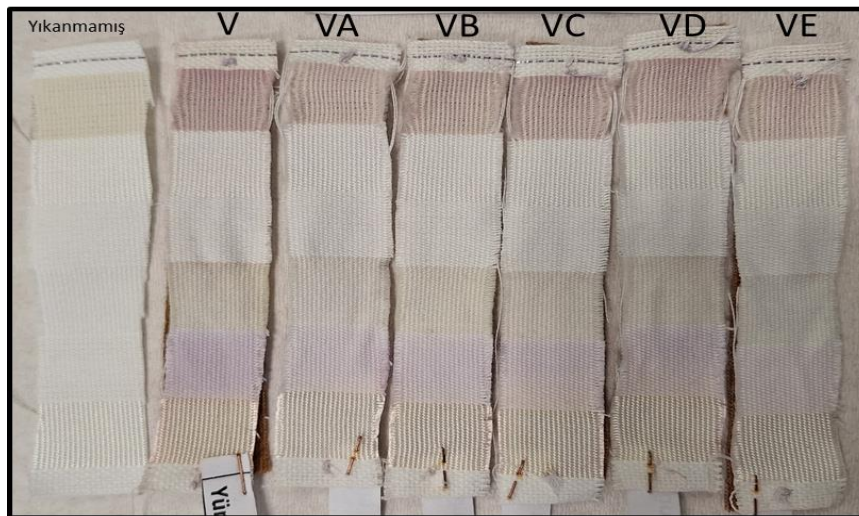
Vanilik asitten sentezlenen **V-VI** numaralı ligandlar ile onların metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların yıkama haslıkları dereceleri Tablo 3.26’de verilmiştir. Ligand **V** ve onların metal kompleksleri (**VA-VE**), refakat kumaşında yer alan akrilik ve polyester kumaşlarına karşın “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken yün, naylon 6.6, pamuk ve selüloz asetat kumaşlarındaki lekelenmeler sonucu “3 ile 4” değerleri ile “orta” ve “yüksek” haslık özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Ligand **V**, refakat kumaşında yer alan yün ve pamuk türü kumaşlara karşın “3” derece haslık derecesi gösterirken naylon6.6 ve selüloza karşı “4”

derece haslık gösterdiği görülmüştür. Ligand **V** ile boyanan yün kumaş, sentezlenen diğer ligandlara karşı değerlendirildiğinde daha düşük yıkama haslığı gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca ligand **V**'in metal kompleksleri, ligand **V** ile karşılaştırıldığında en yüksek yıkama haslığına **VE** metal kompleksi ile boyanmış yün kumaşın sahip olduğu bulunmuştur. Ligand **V**'in diğer metal komplekslerinde de liganda karşın daha yüksek haslık derecelerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.127).

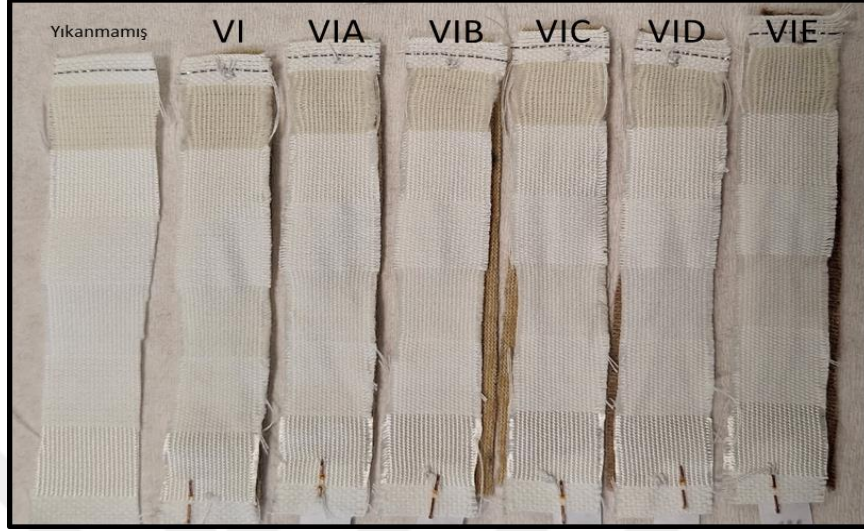
Ligand **VI** ve onun metal kompleksleri (**VIA-VIE**) ile boyanmış yün kumaşların, refakat kumaşında yer alan tüm kumaşlara karşın "5" derecesiyle "çok yüksek" haslık derecesi sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.128).

Tablo 3.26. Vanilik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış yün kumaşların yıkama haslık dereceleri

REFAKAT KUMAŞI							
Solma Derecesi	Boyanmış Yün Kumaşlar	Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
2	V	3	5	5	4	3	4
3	VA	4	5	5	4	4	4/5
3	VB	4	5	5	4	4	4/5
3	VC	3/4	5	5	4	4	4/5
3	VD	3/4	5	5	4	4	4/5
3/4	VE	4	5	5	4	4/5	5
4	VI	5	5	5	5	5	5
4/5	VIA	5	5	5	5	5	5
5	VIB	5	5	5	5	5	5
4/5	VIC	5	5	5	5	5	5
5	VID	5	5	5	5	5	5
5	VIE	5	5	5	5	5	5



Şekil 3.127. Ligand **V** ve metal kompleksleriyle (**VA-VE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri



Şekil 3.128. Ligand **VI** ve metal kompleksleriyle (**VIA-VIE**) boyanmış yün kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

3.8.2. Renklendirilmiş polyester kumaşların yıkama haslığı bulguları

Tablo 3.27-3.29’da yer alan boyanmış polyester kumaşlara uygulanan yıkama haslığı testinde solma derecesi sonuçları incelendiğinde; en iyi değerlerin (Solma derecesi:5) **I,III** ve **V** ligandları ve onların metal kompleksleri (**IAE-III AE-VAE**) ile boyanmış kumaşlarda olduğu gözlenmiştir. Bu üç ligandın ortak özelliği, nitro anilin ile sentezlenmiş olması ve bu sayede hidroksi anilin ile sentezlenmiş olan ligandlara göre daha yüksek “solma derecesi” haslık özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ligand **VI**, “3” derece solma derecesi ile “orta”, Ligand **II** ve **IV** ise “2” ve “2/3” dereceleri ile düşük seviye “solma haslıkları” gösterdiği bulunmuştur. Sentezlenmiş ligandlar ile onların metal kompleksleri ile boyanmış polyester kumaşların solma dereceleri karşılaştırıldığında, yüksek “solma haslık derecesine” sahip olan ligandların (**I,III,V**) metal komplekslerinin de haslık derecelerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak, “2/3” ve “2” değeri ile düşük solma haslık derecesine sahip olan **II** ve **IV** numaralı ligandların metal kompleksleri (**IIAE-IVAE**), kendi ligandlarına göre “3” derecesiyle orta seviye haslık derecesine ulaştıkları tespit edilmiştir. “3” derecesiyle orta derece solma haslığına sahip olduğu görülen **VI** numaralı ligandın, **VIC** haricindeki diğer metal kompleksleri ile boyanmış polyester kumaşların solma haslık derecesinin “4” e yükseldiği görülmüştür. Bu veriler metal kompleks ile boyanmış kumaşların solma haslık derecelerinin, ligandlarına göre daha yüksek olduğunu ortaya koymakta ve literatürle uyum sağlamaktadır (Alsantali vd., 2022; Kılınçarslan vd., 2007; Özkınalı vd., 2020; Pawar vd., 2018).

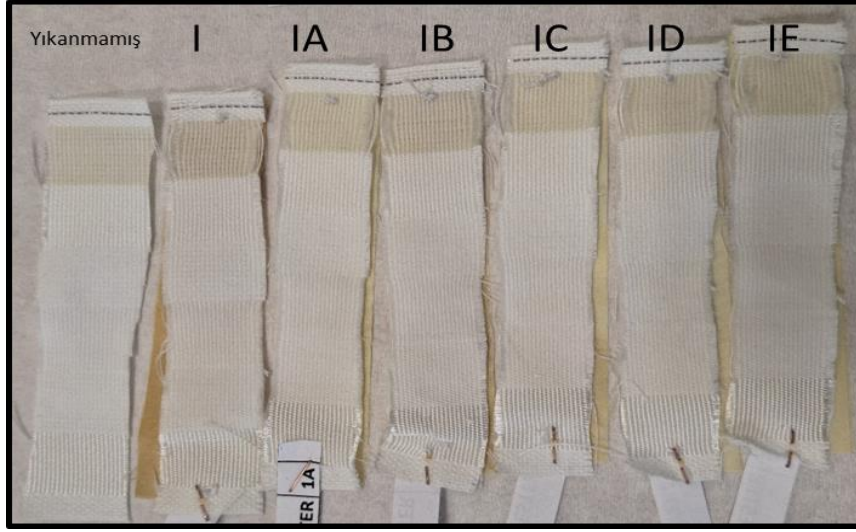
Sentezlenmiş boyarmaddeler ile boyanmış polyester kumaşların refakat bezinde (Multifiber kumaş) yer alan farklı kumaşları lekelemesi “lekeleme gri skalası” ile incelenmiştir. Değerler 1-5 arasında yer almaktadır ve “1” lekelenmenin yüksek olmasından dolayı düşük haslık değerini, “5” ise lekelenmenin olmadığı yüksek haslık derecesini temsil etmektedir.

Gallik asitten sentezlenen **I-II** numaralı ligandlar ve onların metal kompleksleri ile boyanmış polyester kumaşların yıkama haslıkları dereceleri Tablo 3.27’de verilmiştir. Ligand **I** ve onların metal kompleksleri (**IA-IE**) refakat kumaşında yer alan akrilik, polyester, naylon6.6, pamuk ve selüloz asetat kumaşlarına karşın “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterirken yün kumaşlarına karşın küçük lekelemeler neticesinde “4/5” değerleri ile “yüksek” haslık özelliği gösterdiği görülmüştür. Ligand **I** ve metal kompleks (**IA-IE**) boyarmaddeleri ile boyanmış polyester kumaşların benzer şekilde refakat bezini lekelediklerinden “4/5” dereceleri ile “yüksek” yıkama haslık derecesine sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 3.129).

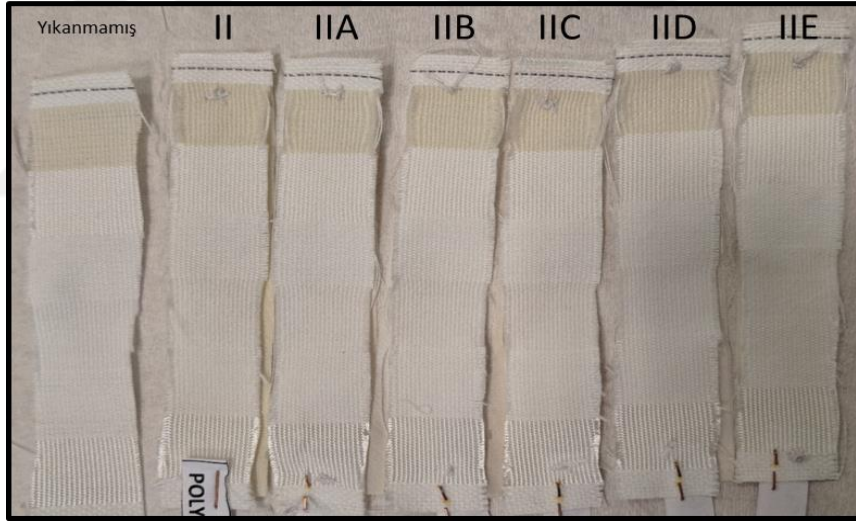
Ligand **II** ve onların metal kompleksleri (**IIA-IIIE**) ile boyanmış polyester kumaşların refakat bezinde yer alan hiçbir kumaşı lekelemediği ve “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.130).

Tablo 3.27. Gallik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri

Solma Derecesi	Boyanmış Polyester Kumaşlar	REFAKAT KUMAŞI					
		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
4	I	4/5	5	5	5	5	4/5
5	IA	5	5	5	5	5	5
5	IB	4/5	5	5	5	5	5
4/5	IC	4/5	5	5	5	5	5
5	ID	5	5	5	5	5	5
4/5	IE	4/5	5	5	5	5	5
2/3	II	5	5	5	5	5	5
2/3	IIA	5	5	5	5	5	5
2/3	IIB	5	5	5	5	5	5
2	IIC	5	5	5	5	5	5
2	IID	5	5	5	5	5	5
2/3	IIE	5	5	5	5	5	5



Şekil 3.129. Ligand I ve metal kompleksleriyle (IA-IE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

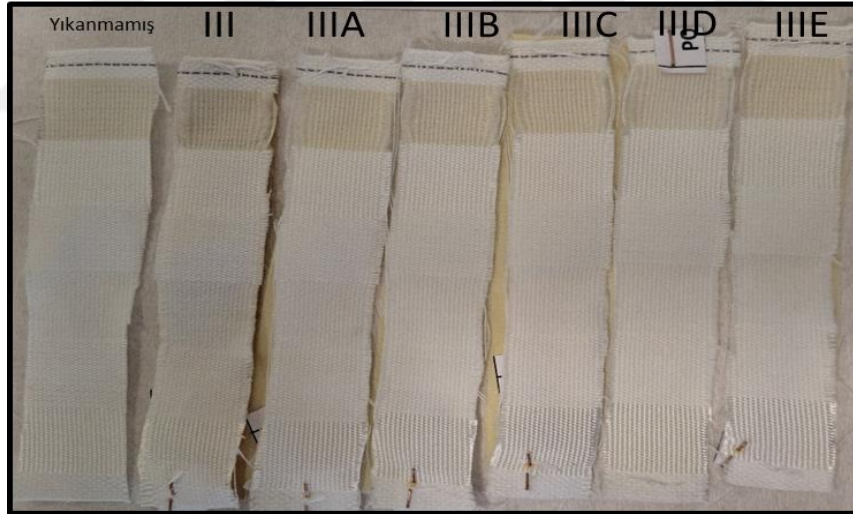


Şekil 3.130. Ligand II ve metal kompleksleriyle (IIA-IIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

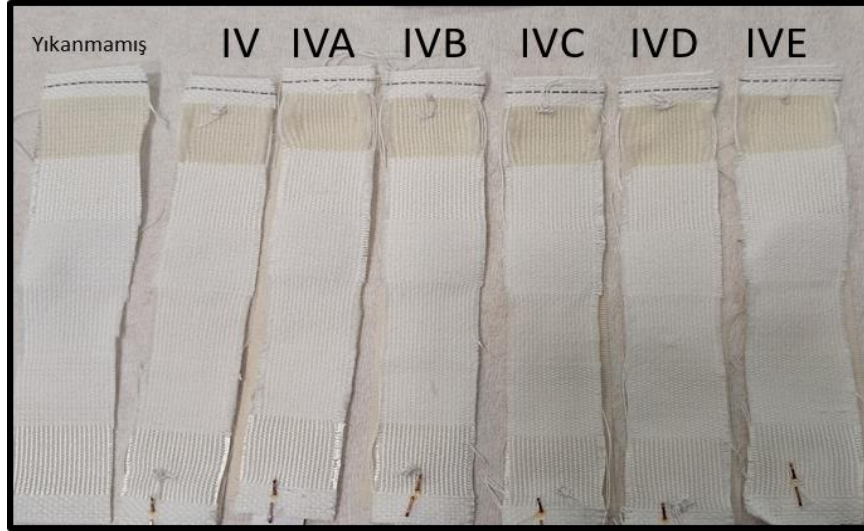
Tablo 3.28’de verilen Protokatekuik asitten sentezlenen **III -IV** numaralı ligandlar ile onların metal kompleksleri ile boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri incelendiğinde, refakat bezinde yer alan kumaşları lekelemediği ve genel olarak “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.131-3.132).

Tablo 3.28. Protokatekuik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri

Solma Derecesi	Boyanmış Polyester Kumaşlar	REFAKAT KUMAŞI					
		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
4	III	5	5	5	5	5	5
5	IIIA	5	5	5	5	5	5
5	IIIB	5	5	5	5	5	5
5	IIIC	5	5	5	5	5	5
5	IIID	5	5	5	5	5	5
4/5	IIIE	5	5	5	5	5	5
2	IV	5	5	5	4/5	5	5
2/3	IVA	5	5	5	5	5	5
3	IVB	5	5	5	5	5	5
2/3	IVC	5	5	5	5	5	5
3	IVD	5	5	5	5	5	5
1/2	IVE	5	5	5	5	5	5



Şekil 3.131. Ligand III ve metal kompleksleriyle (IIIA-IIIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri



Şekil 3.132. Ligand IV ve metal kompleksleriyle (IVA-IVE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

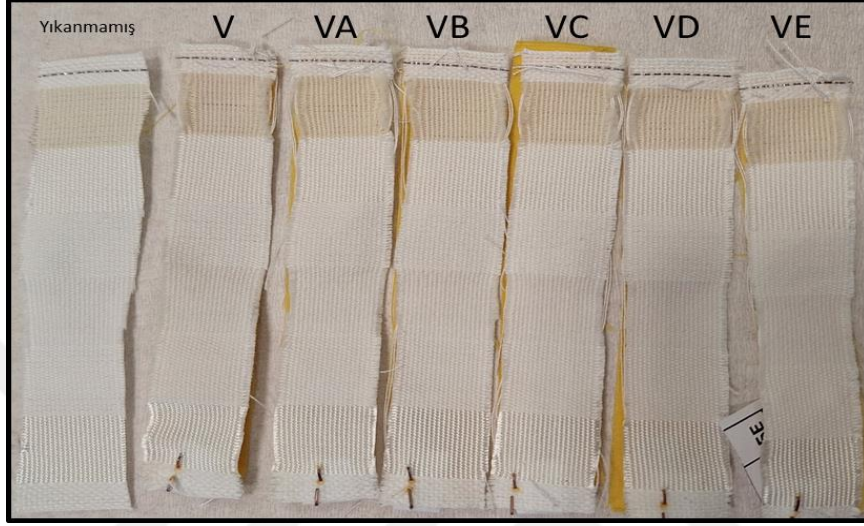
Vanilik asitten sentezlenen V-VI numaralı ligandlar ve onların metal kompleksleri ile boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri Tablo 3.29’da verilmiştir. Ligand V ve metal kompleksleri (VA-VE), refakat kumaşında yer alan yün ve naylon 6.6 kumaşlarını çok az lekeleyerek “4/5” derecesi ile “yüksek” haslık özelliği gösterirken, refakat kumaşında yer alan diğer kumaşları lekelemediğinden bu kumaşlara karşın “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık derecesine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.133).

Ligand VI ve onların metal kompleksleri (VIA-VIE) ise, refakat bezinde yer alan kumaşları lekelemediği ve “5” derecesiyle “çok yüksek” haslık özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.134).

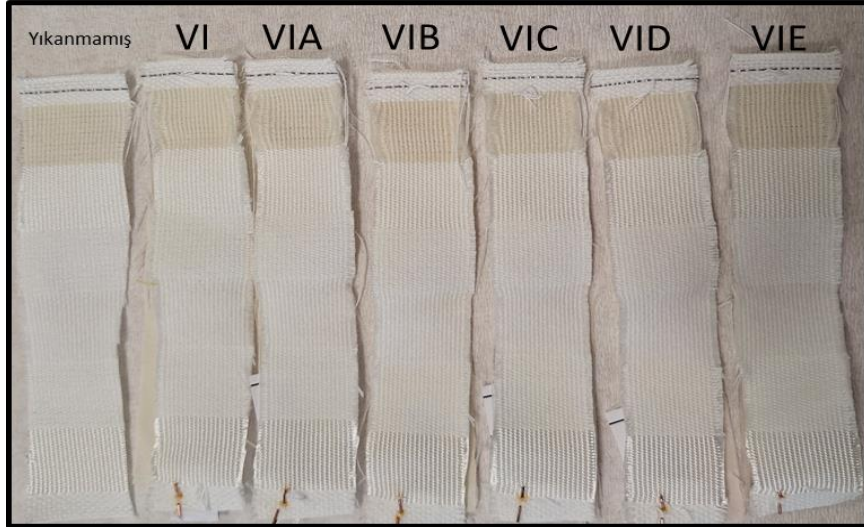
Tablo 3.29. Vanilik Asitten sentezlenen boyarmaddelerle boyanmış polyester kumaşların yıkama haslık dereceleri

Solma Derecesi	Boyanmış Polyester Kumaşlar	REFAKAT KUMAŞI					
		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon 6.6	Pamuk	Selüloz Asetat
5	V	4	5	5	5	5	5
5	VA	4/5	5	5	5	5	5
5	VB	4/5	5	5	4/5	5	5
5	VC	4/5	5	5	4/5	5	5
5	VD	4/5	5	5	4/5	5	5
5	VE	4/5	5	5	5	5	5
3	VI	5	5	5	5	5	5

4	VIA	5	5	5	5	5	5
4	VIB	5	5	5	5	5	5
3	VIC	5	5	5	5	5	5
4	VID	5	5	5	5	5	5
4	VIE	5	5	5	5	5	5



Şekil 3.133. Ligand V ve metal kompleksleriyle (VA-VE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri



Şekil 3.134. Ligand VI ve metal kompleksleriyle (VIA-VIE) boyanmış polyester kumaşlarla birlikte yıkanan refakat bezleri

3.9. Renklendirilmiş Kumaşların Işık Haslığı Bulguları ve Değerlendirmeleri

Fenolik bileşenlerden sentezlenen boyarmadde ligandları (I-VI) ve onların metal kompleksleri (IAE-VIAE) ile renklendirilmiş yün ve polyester kumaşlarla birlikte standart mavi yün kumaşlar Şekil 3.135'de görülmektedir. Ortada yer alan 2 cm'lik alan açık bırakılarak, mavi yün standart kumaşlardan 4 numaralı standart, gri skalada 4'e eşit derecede solana kadar güneş ışığı altında bekletilmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerle renklendirilmiş yün ve polyester kumaşların solma dereceleri, mavi yün referans kumaşlar ile karşılaştırılarak belirlenmiş olup, değerler Tablo 3.30'de verilmiştir.



Şekil 3.135. Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış kumaşlar ve standart mavi yün kumaşlar

Gallik asitten sentezlenen I numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde yün kumaşın haslık derecesi "3", polyester kumaşın ise "2" olduğu tespit edilmiştir. I numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (IA-IE) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını ID kompleksi gösterirken, polyester kumaşlarda ise IC, ID ve IE komplekslerinin eşit derecede (4) ışık haslığı gösterdiği bulunmuştur.

Gallik asitten sentezlenen **II** numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde yün kumaşın haslık derecesi “4”, polyester kumaşın ise “2” olduğu tespit edilmiştir. **II** numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (**IIA-IIIE**) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını **IIC** kompleksi (5) gösterirken, polyester kumaşlarda ise **IIB** kompleksinin (4) gösterdiği bulunmuştur.

Protokatekuik asitten sentezlenen **III** numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde ikisinin de haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. **III** numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (**IIIA-IIIE**) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını **IIB** kompleksi (6) gösterirken, polyester kumaşlarda ise **IIID** kompleksinin (6) gösterdiği bulunmuştur.

Protokatekuik asitten sentezlenen **IV** numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde yün kumaşın haslık derecesi “5”, polyester kumaşın ise “2” olduğu tespit edilmiştir. **IV** numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (**IVA-IVE**) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını **IVB** kompleksi (6) gösterirken, polyester kumaşlarda ise **IVC** kompleksinin (3) gösterdiği bulunmuştur.

Vanilik asitten sentezlenen **V** numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde ikisinin de haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. **V** numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (**VA-VE**) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını **VE** kompleksi (4) gösterirken, polyester kumaşlarda ise **VA-VE** komplekslerinin (5) gösterdiği bulunmuştur.

Vanilik asitten sentezlenen **VI** numaralı boyarmadde ligandı ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslığı sonuçları değerlendirildiğinde yün kumaşın haslık derecesi “5”, polyester kumaşın ise “2” olduğu tespit edilmiştir. **VI** numaralı ligandan elde edilen metal komplekslerle (**VIA-VIE**) boyanmış yün kumaşlar arasında en yüksek ışık haslığını **VIC** kompleksi (7) gösterirken, polyester kumaşlarda ise **VIB** komplekslerinin (4) gösterdiği bulunmuştur.

Sentezlenen tüm boyarmaddeler ile boyanmış yün ve polyester kumaşların ışık haslıkları genel olarak değerlendirildiğinde, renklendirilmiş yün kumaşların daha yüksek ışık haslığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen metal kompleksler ile boyanmış polyester ve yün kumaşların ligandlarla boyanmış kumaşlara karşın ışık haslığı derecesinde de bir artış gözlenmiştir (Özkınalı vd., 2020).

Tablo 3.30. Renklendirilmiş yün ve polyester kumaşların ışık haslığı dereceleri

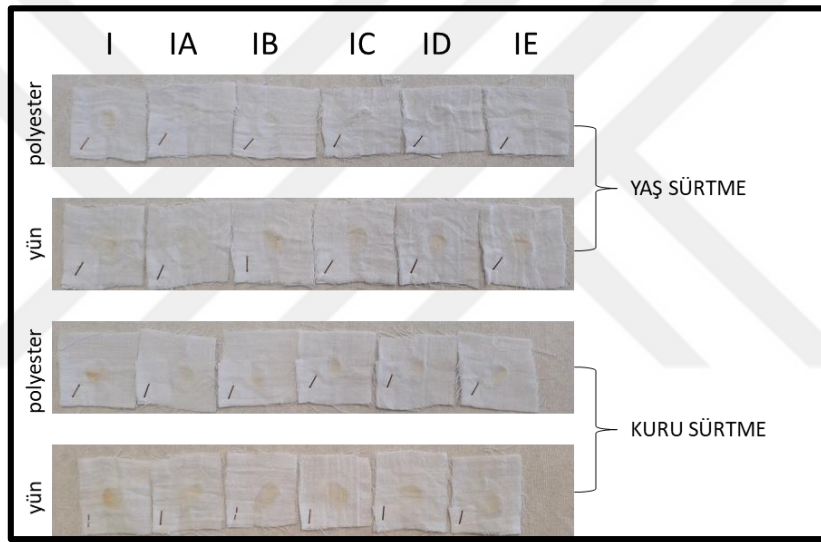
Bileşik No	Yün Kumaş	Polyester Kumaş
I	3	2
IA	3	3

IB	3	3
IC	3	4
ID	4	4
IE	3	4
II	4	2
IIA	4	2
IIB	4	4
IIC	5	3
IID	4	3
IIE	4	2
III	3	3
IIIA	4	4
IIIB	6	4
IIIC	4	4
IIID	5	6
IIIE	4	4
IV	5	2
IVA	3	2
IVB	6	2
IVC	5	3
IVD	4	2
IVE	4	2
V	4	4
VA	3	5
VB	3	5
VC	3	4
VD	3	4
VE	4	3
VI	5	2
VIA	4	2
VIB	4	4
VIC	7	2
VID	4	2
VIE	6	2

3.10. Sürtme Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi

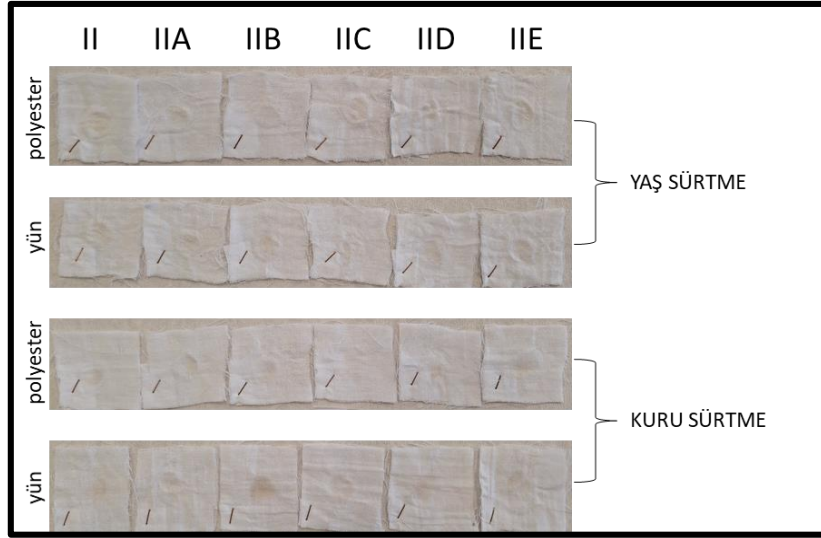
Fenolik bileşenlerden sentezlenen boyarmadde ligandları (I-VI) ve onların metal kompleksleri (IAE-VIAE) ile renklendirilmiş yün ve polyester kumaşlar, kuru ve yaş olmak üzere iki farklı sürtme testine tabi tutulmuştur. Değerlendirme, beyaz pamuklu refakat kumaşlarını lekeleme derecesine göre “Gri Skala A03” ile belirlenmiştir. Yüksek lekeleme “1” ile düşük haslık değerini temsil ederken, lekeleme olmaması “5” değeri ile yüksek sürtme haslık değerini temsil etmektedir. Ayrıca, boyanmış kumaşlara uygulanan sürtme işlemi sonrası yün ve polyester kumaşlardaki renk değişimleri de “Gri Skala A02” ile değerlendirilmiştir. Yün ve polyester kumaşlardaki kuru ve yaş sürtme haslık dereceleri ile kumaşların renk değişim dereceleri Tablo 3.31’de verilmiştir.

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Gallik asitten sentezlenen **I** numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “3” iken, yaş sürtme haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. **I** numaralı ligandın metal kompleksleri (**IA-IE**) ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yaş sürtme haslık dereceleri 4-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine sahip olduğu görülmektedir. **I** numaralı ligand ile boyanmış polyester kumaşın kuru ve yaş sürtme haslık dereceleri “4” iken metal kompleksleri (**IA-IE**) ile boyanmış polyester kumaşların kuru ve yaş sürtme haslık dereceleri 4/5-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine çıktığı tespit edilmiştir. **I** numaralı azo ligandı ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslıkları testi sonrasında sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.136).



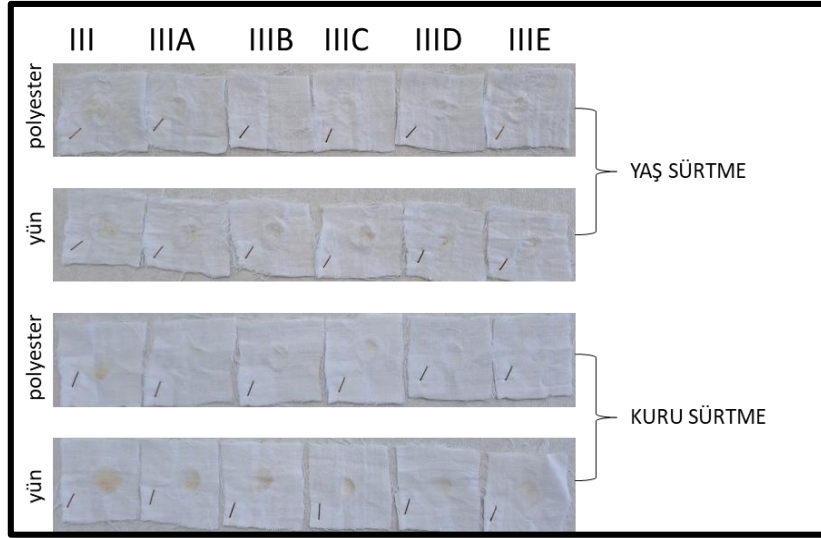
Şekil 3.136. Ligand **I** ve metal komplekslerinin (**IA-IE**) sürtme haslığı

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Gallik asitten sentezlenen **II** numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yaş sürtme haslık derecesi “4” iken, ligandın metal kompleksleri (**IIA-IIIE**) ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yaş sürtme haslık derecelerinin 4-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine sahip olduğu görülmektedir. **II** numaralı ligand ile boyanmış polyester kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “5” iken, yaş sürtme haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. Metal kompleksleri (**IIA-IIIE**) ile boyanmış polyester kumaşların kuru ve yaş sürtme haslık dereceleri 4/5-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine çıktığı görülmüştür. **II** ligandı ve onun metal kompleksleri (**IIA-IIIE**) ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslıkları testi sonrasında sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.137).



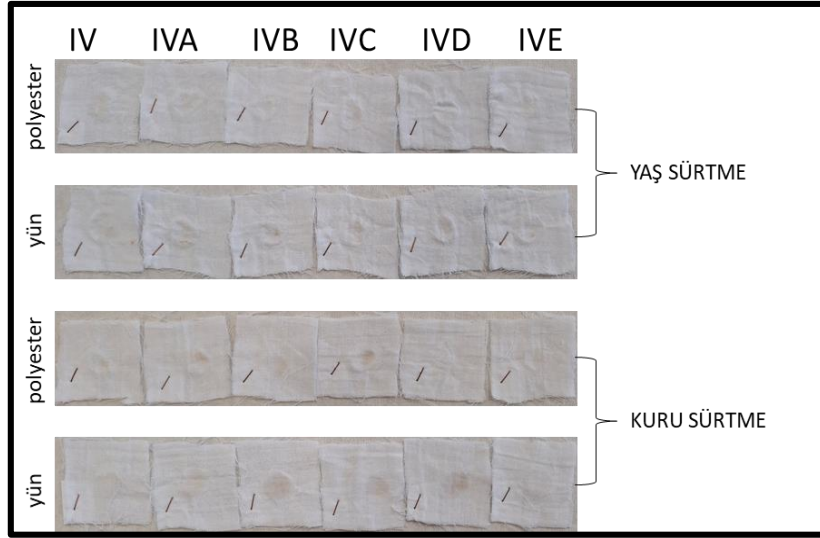
Şekil 3.137. Ligand **II** ve metal komplekslerinin (**IIA-III E**) sürtme haslığı

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Protokatekuik asitten sentezlenen **III** numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “3” iken, yağ sürtme haslık derecesi “3/4” olarak tespit edilmiştir. **III** numaralı ligandın metal komplekslerinden **III D** ve **III E** ile boyanmış yün kumaşların kuru ve yağ sürtme haslık dereceleri 4/5 olarak tespit edilmiş olup, ligandına göre daha “yüksek” haslık değerlerine sahip olduğu görülmektedir. **IIIA**, **IIIB** ve **IIIC** ile boyanmış yün kumaşların kuru ve yağ sürtme haslıkları ise ligandla benzer derecede haslık derecesine sahip olduğu bulunmuştur. **III** numaralı ligand ile boyanmış polyester kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “4/5” iken, yağ sürtme haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. Metal kompleksleri (**IIIA-III E**) ile boyanmış polyester kumaşların kuru ve yağ sürtme haslık dereceleri 4/5-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine çıktığı tespit edilmiştir. **III** ligandı ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslıkları testi sonrasında sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.138).



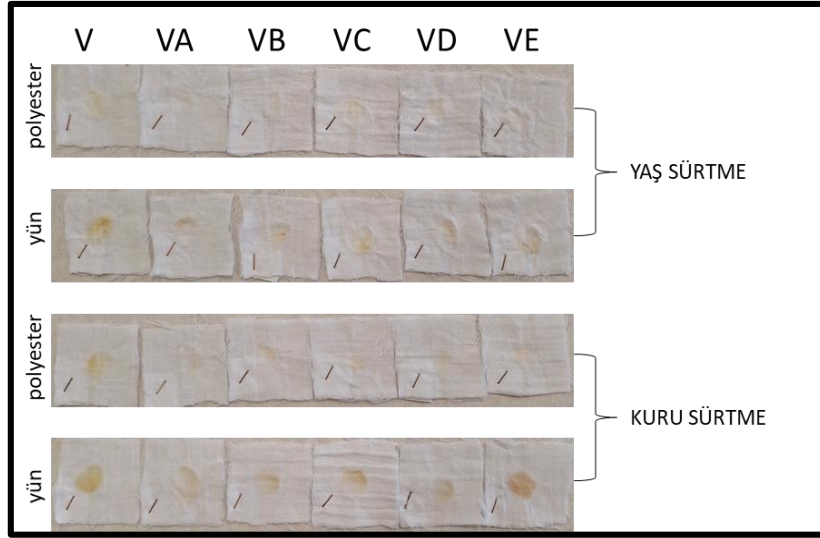
Şekil 3.138. Ligand **III** ve metal komplekslerinin (**IIIA-IIIIE**) sürtme haslığı

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Protokatekuik asitten sentezlenen **IV** numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yağ sürtme haslık derecesi “4” iken, ligandın metal kompleksleri (**IVA-IVE**) ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yağ sürtme haslık derecelerinin 4-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek kuru ve yağ sürtme haslığı derecesine sahip olan yün kumaşların, **IVC** ve **IVE** kompleksleri ile boyanmış kumaşlar olduğu tespit edilmiştir. **IV** numaralı ligand ve onun metal kompleksleri (**IVA-IVE**) ile boyanmış polyester kumaşın kuru ve yağ sürtme haslık dereceleri benzer olup “4/5-5” olarak tespit edilmiştir. **IV** ligandı ve onun metal kompleksleri ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslıkları testi sonrasında sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.139).



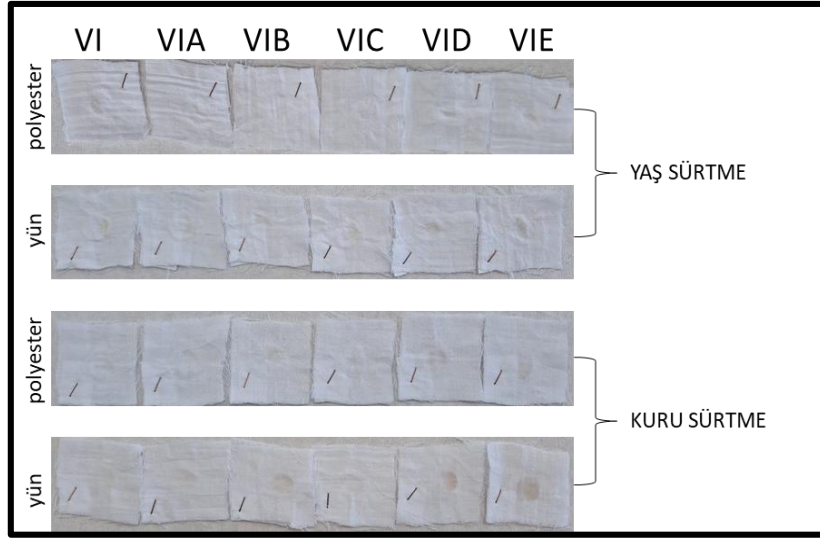
Şekil 3.139. Ligand IV ve metal komplekslerinin (IVA-IVE) sürtme haslığı

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Vanilik asitten sentezlenen V numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru ve yağ sürtme haslık derecesi “3” olarak tespit edilmiştir. V numaralı ligandın metal kompleksleri (VA-VE) arasında en yüksek kuru ve yağ sürtme haslığı derecesine sahip olan, VD kompleksi ile boyanmış yün kumaş olduğu tespit edilmiştir. Diğer metal kompleksleri ile boyanan yün kumaşların ise liganda benzer kuru ve yağ sürtme haslığı derecesine sahip olduğu görülmektedir. V numaralı ligand ile boyanmış polyester kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “3” iken, yağ sürtme haslık derecesi “4/5” olarak tespit edilmiştir. Metal kompleksleri (VA-VE) ile boyanmış polyester kumaşların kuru ve yağ sürtme haslık dereceleri 4-5 arasında yer alarak ligandına göre daha “yüksek” haslık değerine çıktığı tespit bulunmuştur. V numaralı ligand ve onun metal kompleksleri (VA-VE) ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslık testleri sonrasında sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.140).



Şekil 3.140. Ligand V ve metal komplekslerinin (VA-VE) sürtme haslığı

Tablo 3.31’de yer alan sonuçlara göre; Vanilik asitten sentezlenen VI numaralı ligand ile boyanmış yün kumaşın kuru sürtme haslık derecesi “4/5” iken, yağ sürtme haslık derecesi “4” olarak tespit edilmiştir. VI numaralı ligandın metal kompleksleri (VIA-VIE) arasında en yüksek kuru ve yağ sürtme haslığı derecesine sahip olan yün kumaşların, VIB ve VIC kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların olduğu tespit edilmiştir. Diğer metal kompleksleri ile boyanan yün kumaşların ise liganda benzer kuru ve yağ sürtme haslığı derecesine sahip olduğu görülmektedir. VI numaralı ligand ve onun metal kompleksleri (VIA-VIE) ile boyanmış polyester kumaşın kuru ve yağ sürtme haslık dereceleri benzer olup “5” olarak tespit edilmiştir. VI numaralı ligand ve onun metal kompleksleri (VIA-VIE) ile boyanmış yün ve polyester kumaşların kuru ve sürtme haslıkları testi sonrasında, sürtme testine tabi tutulmayan aynı kumaşlarla karşılaştırıldıklarında, renklerinde solma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.141)



Şekil 3.141. Ligand VI ve metal komplekslerinin (VIA-VIE) sürtme haslığı

Tablo 3.31. Sentezlenmiş boyarmaddeler ile boyanmış yün ve polyester kumaşların sürtme haslık dereceleri

Bileşik Numarası	Boyanmış Yün Kumaşlar			Boyanmış Polyester Kumaşlar		
	Kuru Sürtme Haslığı	Yaş Sürtme haslığı	Renk Değişimi	Kuru Sürtme Haslığı	Yaş Sürtme haslığı	Renk Değişimi
I	3	4	5	4	4	5
IA	4	4/5	5	5	4/5	5
IB	4	4/5	5	5	4/5	5
IC	4	4/5	5	5	5	5
ID	4/5	4	5	5	5	5
IE	4	4/5	5	5	5	5
II	4	4	5	5	4	5
IIA	4/5	4/5	5	5	4/5	5
IIB	4	4	5	5	5	5
IIC	4	5	5	5	5	5
IID	4/5	4/5	5	5	5	5
IIE	5	4/5	5	5	5	5
III	3	3/4	5	4/5	4	5
IIIA	3/4	4	5	5	4/5	5
IIIB	3/4	4	5	5	5	5
IIIC	4	4	5	5	5	5
IIID	4/5	4/5	5	5	5	5
IIIE	4/5	4/5	5	5	5	5
IV	4	4	5	4/5	4/5	5
IVA	4	4/5	5	4/5	5	5
IVB	4	5	5	5	5	5
IVC	4/5	5	5	4/5	5	5
IVD	4	5	5	5	5	5
IVE	4/5	5	5	5	5	5

V	3	3	5	3	4/5	5
VA	4	3/4	5	4/5	5	5
VB	3/4	4	5	4/5	5	5
VC	3/4	4	5	4	4/5	5
VD	4	4	5	4	4/5	5
VE	3	4	5	4/5	5	5
VI	4/5	4	5	5	5	5
VIA	5	4/5	5	5	5	5
VIB	4/5	5	5	5	5	5
VIC	4/5	5	5	5	5	5
VID	4	4/5	5	4/5	5	5
VIE	4	5	5	5	5	5



SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında çevre ile uyumlu 6 adet azo boyarmadde ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar, metal tuzları ($MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) ile kompleksleştirilerek, 30 adet metal kompleks olmak üzere toplamda 36 adet boyarmadde sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FTIR, UV-VIS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, Kütle Spektrometrisi (MS) ve TGA/DTG kullanılarak aydınlatıldı.

Tüm metal kompleks boyarmaddelerin elementel analiz, kütle spektrometrisi ve TGA/DTG sonuçlarına göre metal:ligand oranı 1:2 olarak bulunup geometrik olarak oktahedral yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Sentezlenen metal kompleks boyarmaddelerinin 2 mol kovalent suya sahip olduğu ve kompleks yapılar koordinasyon küresi dışında farklı oranlarda hidrate su molekülleri içerdiği görülmüştür.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumlarında ($>N=N-$) grubunun titreşimlerine ait frekansların $1400-1467\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında zayıf bantlar şeklinde görülmesi azo boyarmaddelerin oluştuğunu göstermektedir. $3337-3278\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen anilin türevlerine ait çift dişli N-H gerilmesi, kenetleme reaksiyonu sonrası beklenildiği üzere boyarmaddelerin FT-IR spektrumunda görülmemiştir. Azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında, koordinasyonun bir sonucu olarak, azo grubunun gerilme titreşimlerinin kaydığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, tüm azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinde, boyarmaddelerden farklı olarak $\nu M-O$ bağlarına ait $500-670\text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarındaki yeni bantların ortaya çıkması, komplekslerin oluştuğuna dair kanıtlar sunmaktadır.

Elde edilen bileşiklerin UV-VIS spektrumları DMF, metanol, metanol içinde pH:2 ve metanol içinde pH:12 çözücüleri içerisinde 1×10^{-4} - 1×10^{-5} M derişimlerinde hazırlanarak elde edilmiştir. Boyarmadde ligandları ve metal kompleks bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin meydana geldiği ve $400-600\text{ nm}$ gibi uzun dalga boylarında hidrazon tautomer yapılarının varlığı tespit edilmiştir. Metal kompleks boyarmaddelerin UV-VIS spektrumlarında koordinasyonun bir sonucu olarak dalga boylarının batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) uğradığı gözlenmiştir. Ligandların diğer çözücüler içerisindeki dalga boyu değerleri incelendiğinde tüm ligandlarda en yüksek batokromik kaymaların DMF içinde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen boyarmadde ligandlarının 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından elde edilen veriler azo-hidrazon tautomer yapılarının birlikte bulunduğunu göstermektedir. 4-aminofenol içeren ligandların (II, IV, VI) *-para* konumunda bulunan $-OH$ grubu nedeniyle daha fazla tautomerik yapıya sahip olduğu spektroskopik çalışmalar sonucunda da gözlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen azo boyarmadde ligandlarının (I-VI) ve metal komplekslerinin (IAE-IIAE) kütle tayinleri, Sıvı Kromatografisi-Tandem MS kütle spektrometri

cihazı ile pozitif modda alınmıştır. Elde edilen sonuçların, teorik olarak hesaplanan kütleler ile uyumlu olduğu ve önerilen yapıları desteklediği görülmüştür.

Elde edilen metal kompleks bileşiklerinin kaydedilen termal analiz eğrilerine göre hidrate ve kovalent bağlı suların, 60-150 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı ve toplamda dört basamakta bozunma işlemlerinin gerçekleştiği görülmüştür. Tüm bozunma basamakları sonunda reaksiyon kaplarında ilgili metal oksitlere ait kalıntıların olması ve kalan son kütle yüzdesi, deneysel ve teorik hesaplamaların uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen tüm boyarmadde bileşikleri ile yün ve polyester kumaşların renklendirilmesi gerçekleştirilmiş olup, boyanmış kumaşların renk kodları Farbenatlasa göre belirlenmiştir.

Renklendirilmiş kumaşların yıkama haslık analizleri yapılmış olup, V numaralı ligand ve onun metal kompleksleri (VA-VE) ile boyanmış yün kumaş dışında polyester dahil renklendirilmiş tüm kumaşların haslık dereceleri “yüksek/çok yüksek” olarak tespit edilmiştir. V numaralı ligand ve metal kompleksleri ile boyanmış yün kumaşların yıkama haslıkları ise “orta” derece olarak belirlenmiştir.

Renklendirilmiş kumaşların ışık haslığı bulguları incelendiğinde renklendirilmiş yün kumaşlar polyester kumaşlara kıyasla daha yüksek haslık derecesine sahip olduğu görülmüştür. Sürtme haslıkları testinde ise renklendirilmiş polyester kumaşların yün kumaşlara nazaran daha yüksek haslık derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan tüm haslık testlerinde metal kompleks yapılarında haslık derecesinin yükseldiği bulgular mevcuttur.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen boyarmaddelerin yün ve polyester kumaşlar üzerinde boyama ve haslık özellikleri araştırılmış olup ipek, pamuk, naylon ve viskon gibi farklı lifler üzerinde boyama ve haslık özellikleri incelenip değerlendirilebilir.

Literatürde önemli biyolojik aktiviteye sahip olduğu bildirilen fenolik bileşenlerden sentezlenmiş boyarmadde ligandları ve metal komplekslerinin antioksidan, antibakteriyel, antifungal çalışmaları yapılarak bu özellikleri ortaya konulabilir. Ayrıca sentezlenen moleküllerin toksisite ve antikanser özellikleri araştırılarak sağlık alanında kullanılıp kullanılmayacağı belirlenebilir.

Yüksek teknoloji alanında kullanılan azo boyarmaddelere alternatif olup olmayacağı ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKÇA

Adanur, S., & Tewari, A. (1997). An overview of military textiles.

Adedayo, O., Javadpour, S., Taylor, C., Anderson, W., & 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, 545-550.

Al-Adilee, K. J., Kyhoiesh, H. A. K., & Taher, A. M. (2022). Synthesis, characterization, biological studies, molecular docking and theoretical calculation of some transition metal complexes with new azo dye 2-[2'-(6-methoxybenzothiazolyl)azo]-3-methyl-4-nitrophenol. *Results in Chemistry*, 4, 100500.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100500>

Al Zahrani, N. A., El-Shishtawy, R. M., & Asiri, A. M. (2020). Recent developments of gallic acid derivatives and their hybrids in medicinal chemistry: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 204, 112609.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112609>

Alegbe, E. O., & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10(13), e33646.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>

Aljamali, N. M., & Hassen, H. S. (2021). Review on Azo-Compounds and Their Applications. *Journal of Catalyst & Catalysis*, 8(2), 8-16.

Aljamali, N. M., & Hassen, H. S. (2021). Review on azo-compounds and their applications. *Journal of Catalyst & Catalysis*, 8(2), 8-16p.

Allen, R. L. (2013). *Colour chemistry*. Springer Science & Business Media.

Alsantali, R. I., Raja, Q. A., Alzahrani, A. Y., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E. U., Al-Rooqi, M. M., El Guesmi, N., Moussa, Z., & Ahmed, S. A. (2022). Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. *Dyes and pigments*, 199, 110050.

Antonov, L. (2013). *Tautomerism: methods and theories*. John Wiley & Sons.

Ashraf, A., Yue, Y., Chen, T., Wang, S., & Zeng, Y. (2024). Unraveling the structural intricacy of synthetic humic substance via, UV-vis, FTIR, 13C NMR and non-targeted silylation-GC-Orbitrap MS. *Journal of Molecular Structure*, 1313, 138659. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138659>

Awale, A., Ghose, S., & Utale, P. (2013). Synthesis and Antimicrobial Evaluation of some novel Schiff bases derived from Benzothiazole derivative. *Int J Sci Eng Res*, 4(6), 1972-1979.

Baba, K., Ono, H., Itoh, E., Itoh, S., Noda, K., Usui, T., Ishihara, K., Inamo, M., Takagi, H. D., & Asano, T. (2006). Kinetic Study of Thermal Z to E Isomerization Reactions of Azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-

nitroazobenzene in Ionic Liquids [1-R-3-Methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide with R= Butyl, Pentyl, and Hexyl]. *Chemistry—A European Journal*, 12(20), 5328-5333.

Ball, P., & Nicholls, C. (1982). Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds—a review. *Dyes and pigments*, 3(1), 5-26.

Barciela, P., Perez-Vazquez, A., & Prieto, M. (2023). Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. *Food and Chemical Toxicology*, 178, 113935.

Baser, İ., & İnanici, M. (1990). Boyarmadde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Yayınları*, 1.Baskı, İstanbul,, 217.

Bawa, R., & Alzaraid, E. (2014). Study of the azo hydrazone tautomerism in the 4-(9-anthrylazo) phenol (2014). *Int. J. Chemical, Materials Sci. Eng*, 8, 50-52.

Bayer, B. E. (1976). Color imaging array. In: Google Patents.

Bayrakçeken Güven, Z., Saracoglu, I., Nagatsu, A., Yilmaz, M. A., & Basaran, A. A. (2023). Anti-tyrosinase and antimelanogenic effect of cinnamic acid derivatives from *Prunus mahaleb* L.: Phenolic composition, isolation, identification and inhibitory activity. *Journal of Ethnopharmacology*, 310, 116378.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jep.2023.116378>

Bellam, R., Jaganyi, D., Mambanda, A., Robinson, R., & BalaKumaran, M. D. (2019). Seven membered chelate Pt (ii) complexes with 2, 3-di (2-pyridyl) quinoxaline ligands: studies of substitution kinetics by sulfur donor nucleophiles, interactions with CT-DNA, BSA and in vitro cytotoxicity activities. *RSC advances*, 9(55), 31877-31894.

Bener, M., Özyürek, M., Güçlü, K., & Apak, R. (2010). Polyphenolic contents of natural dyes produced from industrial plants assayed by HPLC and novel spectrophotometric methods. *Industrial crops and products*, 32(3), 499-506.

Benkhaya, S., & Ahmed, E. (2017). Design Of A New Layered Composite Membrane Based On A Physical Copolymer (PSU/PEI/PPc) Supported By A Tri-Component Support (PA6/Fiberglass/PA6). Application of Ultrafiltration Baths Based On Azoic and Antraquinonique Dyes. *Moroccan Journal of Chemistry*, 5(1), 5-1 (2017) 2011-2015.

Benkhaya, S., M' rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>

Bianco, M. A., & Savolainen, H. (1997). Phenolic acids as indicators of wood tannins. *Science of the Total Environment*, 203(1), 79-82. [https://doi.org/Doi 10.1016/S0048-9697\(97\)00135-6](https://doi.org/Doi 10.1016/S0048-9697(97)00135-6)

Boles, J. S., Crerar, D. A., Grissom, G., & Key, T. C. (1988). Aqueous thermal degradation of gallic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2), 341-344.

Boyce, M. C., Haddad, P. R., & Sostaric, T. (2003). Determination of flavour components in natural vanilla extracts and synthetic flavourings by mixed micellar electrokinetic capillary chromatography. *Analytica chimica acta*, 485(2), 179-186.

Broughton, V., Bernardinelli, G., & Williams, A. F. (1998). Tetrahedral coordination by a seven-membered chelate ring. *Inorganica Chimica Acta*, 275, 279-288.

Brüschweiler, B. J., & Merlot, C. (2017). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214-226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>

Chen, J., & Yin, Z. (2014). Cooperative intramolecular hydrogen bonding induced azo-hydrazone tautomerism of azopyrrole: Crystallographic and spectroscopic studies. *Dyes and pigments*, 102, 94-99.

Chen, X.-C., Tao, T., Wang, Y.-G., Peng, Y.-X., Huang, W., & Qian, H.-F. (2012). Azo-hydrazone tautomerism observed from UV-vis spectra by pH control and metal-ion complexation for two heterocyclic disperse yellow dyes. *Dalton Transactions*, 41(36), 11107-11115.

Christie, R. (2014). *Colour chemistry*. Royal society of chemistry.

Civolani, C., Barghini, P., Roncetti, A. R., Ruzzi, M., & Schiesser, A. (2000). Bioconversion of ferulic acid into vanillic acid by means of a vanillate-negative mutant of *Pseudomonas fluorescens* strain BF13. *Applied and environmental microbiology*, 66(6), 2311-2317.

Clark, M. (2011). Fundamental principles of dyeing. *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*, 1, 3-27.

Dakiky, M., & Nemcova, I. (2000). Aggregation of o, o'-Dihydroxy azo Dyes III. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4 "-sulfophenyl)-5-pyrazolone]. *Dyes and pigments*, 44(3), 181-193.

de Mejia, E. G., Chandra, S., Ramirez-Mares, M. V., & Wang, W. Y. (2006). Catalytic inhibition of human DNA topoisomerase by phenolic compounds in *Ardisia compressa* extracts and their effect on human colon cancer cells. *Food and Chemical Toxicology*, 44(8), 1191-1203. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.01.015>

Demir, E., Kocaokutgen, H., Yenigun, S., & Ozen, T. (2024). Synthesis, spectral characterization and biological activities of o,o'-dihydroxyazo compounds containing gallic acid: Molecular docking and dynamics simulation and MM-PBSA studies. *Journal of the Indian Chemical Society*, 101(11), 101414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101414>

Deng, Y., Jiang, H., Ye, D., Zhou, R., Li, H., Tang, B., Jin, M., Li, N., Guo, Y., & Zhou, G. (2018). Synthesis and application of an alkylated pyrazole-based azo dye for electrofluidic display. *Journal of the Society for Information Display*, 26(6), 369-375.

Duke, J. A. (1992). *Handbook of biologically active phytochemicals and their activities*.

Fahad, T. A., Asaad, A. A., & Baty, H. A. (2018). Synthesis, Characterization And Analytical Studies Of Some New Azodyes Driven From O-Vanillin. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 8(8), 707-715.

Falconnier, B., Lapierre, C., Lesage-Meessen, L., Yonnet, G., Brunerie, P., Colonna-Ceccaldi, B., Corrieu, G., & Asther, M. (1994). Vanillin as a product of ferulic acid biotransformation by the white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus* I-937: Identification of metabolic pathways. *Journal of biotechnology*, 37(2), 123-132.

Fei, N., Sauter, B., & Gillingham, D. (2016). The p K a of Brønsted acids controls their reactivity with diazo compounds. *Chemical Communications*, 52(47), 7501-7504.

Ferreira, E. S., Hulme, A. N., McNab, H., & Quye, A. (2004). The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews*, 33(6), 329-336.

Garcia-Amoros, J., Martinez, M., Finkelmann, H., & Velasco, D. (2010). Kinetic-mechanistic study of the thermal cis-to-trans isomerization of 4, 4'-dialkoxyazoderivatives in nematic liquid crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(3), 1287-1293.

Ghafil, R. A. A., Alrazzak, N. A., & Aljamali, N. M. (2020). Synthesis of Triazole Derivatives via Multi Components Reaction and Studying of (Organic Characterization, Chromatographic Behavior, Chem-Physical Properties). *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(11), 4163-4174.
<https://doi.org/10.21608/Ejchem.2020.23541.2399>

Ghanavatkar, C. W., Mishra, V. R., & Sekar, N. (2020). Benzothiazole-pyridone and benzothiazole-pyrazole clubbed emissive azo dyes and dyeing application on polyester fabric: UPF, biological, photophysical and fastness properties with correlative computational assessments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 230, 118064.

Gomes, C. A., Girão da Cruz, T., Andrade, J. L., Milhazes, N., Borges, F., & Marques, M. P. M. (2003). Anticancer activity of phenolic acids of natural or synthetic origin: a structure– activity study. *Journal of medicinal chemistry*, 46(25), 5395-5401.

González-Baró, A. C., Parajón-Costa, B. S., Franca, C. A., & Pis-Diez, R. (2008). Theoretical and spectroscopic study of vanillic acid. *Journal of Molecular Structure*, 889(1), 204-210.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.01.049>

Gruszecka-Kowalik, E., Haugwitz, R. D., & Zalkow, L. H. (1992). Quinobene, a new potent anti-HIV agent. *Biochemical and biophysical research communications*, 187(3), 1409-1417.

Guerra, E., Llompart, M., & Garcia-Jares, C. (2018). Analysis of dyes in cosmetics: challenges and recent developments. *Cosmetics*, 5(3), 47.

Gunaratne, K. (2011). *A study of indigenous dye producing plants and their derivatives in textile dyeing*

Gup, R., Giziroglu, E., & Kirkan, B. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and pigments*, 73(1), 40-46.

Gutierrez-Zetina, S. M., Gonzalez-Manzano, S., Perez-Alonso, J. J., Gonzalez-Paramas, A. M., & Santos-Buelga, C. (2019). Preparation and Characterization of Protocatechuic Acid Sulfates. *Molecules*, 24(2), 307. <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/2/307>

Gündüz, T. (1994). Koordinasyon Kimyası. *Bilge Yayıncılık*, 334.

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments. *Dyes and pigments*, 31-45.

Habibi, M. H., Hassanzadeh, A., & Zeini-Isfahani, A. (2006). Effect of dye aggregation and azo-hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of Solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO₂ suspension. *Dyes and pigments*, 69(3), 111-117.

Hagerman, A. E., & Butler, L. G. (1978). Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26(4), 809-812.

Hassan, S. S. M., Awwad, N. S., & Aboterika, A. H. A. (2009). Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 994-999. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.138>

Hassanzadeh, A., Zeini-Isfahani, A., Habibi, M. H., Heravi, M. R. A. P., & Abdollahi-Alibeik, M. (2006). ¹H, ¹³C, NH, HH, CH COSY, HH NOESY NMR and UV-vis studies of Solophenyl red 3BL dye azo-hydrazone tautomerism in various solvents. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63(2), 247-254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.035>

Hedayatullah, M. (1976). *Les colorants synthétiques*. FeniXX.

Hsieh, B. R. (1990). Synthesis of aizen spilon black TRH and its derivatives. *Dyes and pigments*, 14(4), 287-305.

Hsieh, C.-L., Lin, Y.-C., Yen, G.-C., & Hui-Yin, C. (2007). Preventive effects of guava (*Psidium guajava* L.) leaves and its active compounds against α -dicarbonyl compounds-induced blood coagulation. *Food Chem*, 103, 528-535. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.022>

Hu, B., Wang, G., You, W., Huang, W., & You, X.-Z. (2011). Azo-hydrazone tautomerism by in situ CuII ion catalysis and complexation with the H₂O₂ oxidant of CI Disperse Yellow 79. *Dyes and pigments*, 91(2), 105-111.

Hurrell, R. F., Reddy, M., & Cook, J. D. (1999). Inhibition of non-haem iron absorption in man by polyphenolic-containing beverages. *British Journal of Nutrition*, 81(4), 289-295.

Ibrahim, W. A., Farhan, M. A., & Abdulateef, M. H. (2020). Synthesis And Evaluation of Biological Activity of Some New Salicylic Acid Derivatives. *BIOCHEMICAL AND CELLULAR ARCHIVES*, 20(2), 3727-3732.

Jaber, S. A., Kyhoiesh, H. A., & Jawad, S. H. (2021). Synthesis, characterization and biological activity studies of cadmium (II) complex derived from azo ligand 2-[2\-(5-bromo Thiazolyl) azo]-5-dimethyl amino benzoic acid. *Journal of Physics: Conference Series*,

Jamil, A., Bokhari, T. H., Javed, T., Mustafa, R., Sajid, M., Noreen, S., Zuber, M., Nazir, A., Iqbal, M., & Jilani, M. I. (2020). Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 1119-1128.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.035>

Kabay, N., Erdem, E., Kilincarslan, R., & Sari, E. Y. (2007). Synthesis and characterization of some o, o'-dihydroxyazo dyes and their metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 32, 1068-1072.

Kadry, G., & El-Gawad, H. A. (2024). Synthesis of azo dyes derived from 4-nitroaniline for textile coloration and their removal from effluents using chemically modified sugarcane bagasse adsorbent. *Fibers and Polymers*, 1-21.

Kakkar, S., & Bais, S. (2014). A review on protocatechuic Acid and its pharmacological potential [Review]. *ISRN Pharmacol*, 2014, 952943. <https://doi.org/10.1155/2014/952943>

Kakkar, S., & Bais, S. (2014). A review on protocatechuic acid and its pharmacological potential. *International Scholarly Research Notices*, 2014(1), 952943.

Kargar, H., Fallah-Mehrjardi, M., Behjatmanesh-Ardakani, R., & Munawar, K. S. (2021). Synthesis, spectra (FT-IR, NMR) investigations, DFT, FMO, MEP, NBO analysis and catalytic activity of MoO₂(VI) complex with ONO tridentate hydrazone Schiff base ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1245, 131259.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131259>

Kaur, J., Gulati, M., Singh, S. K., Kuppusamy, G., Kapoor, B., Mishra, V., Gupta, S., Arshad, M. F., Porwal, O., & Jha, N. K. (2022). Discovering multifaceted role of vanillic acid beyond flavours: Nutraceutical and therapeutic potential. *Trends in food science & technology*, 122, 187-200.

Kazitsyna, L., Kikot', B., & Reutov, O. (1964). Infrared absorption spectra of solutions of diazonium salts in the region of 2200–2300 cm⁻¹. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 13, 894-897.

Khaskheli, A. R., Naz, S., Ozul, F., Aljabour, A., Mahesar, S. A., Patir, I. H., & Ersoz, M. (2016). Urchin-like cobalt nanostructures for catalytic degradation of nitro anilines. *Adv. Mater. Lett*, 7, 748-753.

Kilincarslan, R., Erdem, E., & Kocaokutgen, H. (2007). Synthesis and spectral characterization of some new azo dyes and their metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 32, 102-106.

Kim, Y. D., & Lee, J. J. (2023). An Investigation on Thermal Decomposition Behavior of Water-Soluble Azo Dyes. *Fibers and Polymers*, 24(8), 2799-2806.

Kinjo, J., Nagao, T., Tanaka, T., Nonaka, G., Okawa, M., Nohara, T., & Okabe, H. (2002). Activity-guided fractionation of green tea extract with antiproliferative activity against human stomach cancer cells. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 25(9), 1238-1240. <https://doi.org/Doi.10.1248/Bpb.25.1238>

Kocaokutgen, H., Gür, M., Soylu, M. S., & Lönnecke, P. (2005). Spectroscopic, thermal and crystal structure properties of novel (E)-2, 6-dimethyl-4-(4-tert-butylphenyldiazenyl) phenyl acrylate dye. *Dyes and pigments*, 67(2), 99-103.

Kocaokutgen, H., & Özkınalı, S. (2004). Characterisation and applications of some o, o'-dihydroxyazo dyes containing a 7-hydroxy group and their chromium complexes on nylon and wool. *Dyes and pigments*, 63(1), 83-88.

Koshti, B., Kshtriya, V., & Gour, N. (2021). A new azo dye for the selective detection of glycine.

Köse, D., & Necefoğlu, H. (2008). Synthesis and characterization of bis (nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93, 509-514.

Kubola, J., & Siriamornpun, S. (2008). Phenolic contents and antioxidant activities of bitter gourd (*Momordica charantia* L.) leaf, stem and fruit fraction extracts in vitro. *Food Chem*, 110(4), 881-890. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.076>

Kyei, S. K., Akaranta, O., & Darko, G. (2020). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of peanut skin extract-azo-compounds. *Scientific African*, 8, e00406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00406>

Lee, K. H., Lee, H.-Y., Lee, D. H., & Hong, J.-I. (2001). Fluoride-selective chromogenic sensors based on azophenol. *Tetrahedron Letters*, 42(32), 5447-5449.

Lesage-Meessen, L., Delattre, M., Haon, M., Thibault, J.-F., Ceccaldi, B. C., Brunerie, P., & Asther, M. (1996). A two-step bioconversion process for vanillin production from ferulic acid combining *Aspergillus niger* and *Pycnoporus cinnabarinus*. *Journal of biotechnology*, 50(2-3), 107-113.

Lewis, D. M. (1999). Coloration in the next century. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29, 23-28.

Lin, H. H., Chen, J. H., Chou, F. P., & Wang, C. J. (2011). Protocatechuic acid inhibits cancer cell metastasis involving the down-regulation of Ras/Akt/NF-kappa B pathway and MMP-2 production by targeting RhoB activation. *British Journal of Pharmacology*, 162(1), 237-254. <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.2010.01022.x>

- Liu, J., Meng, C.-g., Yan, Y.-h., Shan, Y.-n., Kan, J., & Jin, C.-h. (2016). Protocatechuic acid grafted onto chitosan: Characterization and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 518-526. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.089>
- Lyčka, A., Jirman, J., & Nečas, M. (1991). High-field ¹H NMR spectra of some azo dyes derived from 1-and 2-naphthols. *Dyes and pigments*, 15(1), 23-29.
- Madihlagan, E., Sunil, B., Ngaini, Z., & Hegde, G. (2019). Synthesis, liquid crystalline properties and photo switching properties of coumarin-azo bearing aliphatic chains: Application in optical storage devices. *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111328.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Mazaheri, F. (2010). Single and Binary System Dye Removal from Colored Textile Wastewater by a Dendrimer as a Polymeric Nanoarchitecture: Equilibrium and Kinetics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 4660-4668. <https://doi.org/10.1021/je100248m>
- Mahmoud, W. H., Omar, M. M., & Sayed, F. N. (2016). Synthesis, spectral characterization, thermal, anticancer and antimicrobial studies of bidentate azo dye metal complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(2), 1071-1089. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5172-1>
- Maria, Z., Ioannis, E., Nikolaos, N., & Eforia, T. (2014). Synthesis, characterization and application of anionic metal complex azo dyes as potential substitutes for Cr-complex dyes. *Textile Research Journal*, 84(19), 2036-2044. <https://doi.org/10.1177/0040517514534749>
- Martins, N., Roriz, C. L., Morales, P., Barros, L., & Ferreira, I. C. (2016). Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in food science & technology*, 52, 1-15.
- Masoud, M. S., Ali, A. E., Haggag, S. S., & Nasr, N. M. (2014). Spectroscopic studies on gallic acid and its azo derivatives and their iron(III) complexes. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 505-511. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.054>
- Masoud, M. S., Haggag, S. S., Ali, A. E., & Nasr, N. M. (2012). Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1014, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.01.041>
- Matovic, L., Tasic, N., Trisovic, N., Ladarevic, J., Vitnik, V., Vitnik, Z., Grgur, B., & Mijin, D. (2019). On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(4), 1183-1203.
- Mirković, J. M., Ušćumlić, G. S., Marinković, A. D., & Mijin, D. Ž. (2013). Azo-hydrazone tautomerism of aryl azo pyridone dyes. *Hemijska industrija*, 67(1), 1-15.
- Mohammadi, A., Ghafoori, H., Ghalami-Choobar, B., & Rohinejad, R. (2014). Synthesis, solvatochromic properties and biological evaluation of some novel azo-hydrazone tautomeric dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 198, 44-50.

Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Amiri, O., & Abbasi, A. (2017). Fabrication and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution. *Journal of Energy Chemistry*, 26(1), 17-23.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.015>

Ngororabanga, J. M. V., Dembaremba, T. O., Mama, N., & Tshentu, Z. R. (2023). Azo-hydrazone tautomerism in a simple coumarin azo dye and its contribution to the naked-eye detection of Cu²⁺ and other potential applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 289, 122202.

Nurmyradova, M., Tilki, T., Dede, B., & Sezgin, B. (2022). Synthesis, characterization, theoretical calculations of novel benzoic acid based azo molecules and their use in effective extraction of Hg(II) ions from aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 365, 120150.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120150>

Özkinali, S. (2002). *Bazı o, o-dihidroksiazo bileşikleri ve komplekslerinin sentezi, pektroskopik ve boyama özelliklerinin incelenmesi* Fen Bilimleri Enstitüsü].

Özkinali, S., Yavuz, Ş., Tosun, T., Ali Köse, D., Gür, M., & Kocaokutgen, H. (2020). Synthesis, spectroscopic and thermal analysis and investigation of dyeing properties of o-hydroxy Schiff bases and their metal complexes. *ChemistrySelect*, 5(40), 12624-12634.

Pandurangappa, M., & Ramakrishnappa, T. (2010). Spectroscopic and thermal characterization of carbon nanotubes functionalized through diazonium salt reduction. *Materials Chemistry and Physics*, 122(2), 567-573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.048>

Pavlović, G., Racane, L., Čičak, H., & Tralić-Kulenović, V. (2009). The synthesis and structural study of two benzothiazolyl azo dyes: X-ray crystallographic and computational study of azo-hydrazone tautomerism. *Dyes and pigments*, 83(3), 354-362.

Pawar, A. B., More, S. P., & Adivarekar, R. (2018). Dyeing of polyester and nylon with semi-synthetic azo dye by chemical modification of natural source areca nut. *Natural products and bioprospecting*, 8, 23-29.

Peng, L., Wang, B. C., & Ren, P. (2005). Reduction of MTT by flavonoids in the absence of cells. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 45(2), 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.07.014>

Qiu, J., Tang, B., Ju, B., Zhang, S., & Jin, X. (2020). Clean synthesis of disperse azo dyes based on peculiar stable 2,6-dibromo-4-nitrophenyl diazonium sulfate. *Dyes and pigments*, 173, 107920.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107920>

Rabbi, M., Mahasin, M., Roy, P., Rahman, M., & Akhter, A. (2018). Preparation of azo dye from Acacia catechu and its application on silk fabrics. *International Journal of Advanced Chemical Science and Applications*, 6(1), 1-4.

- Ràfols, C., & Barceló, D. (1997). Determination of mono-and disulphonated azo dyes by liquid chromatography–atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 777(1), 177-192.
- Rajalakshmi, D., Narasimban, S., Madhavi, D. L., Deshpande, S. S., & Salunkhe, D. K. (1996). Food Antioxidants: Sources and Methods of Evaluation. *Marcel Dekker, New York*, 65-157.
- Raman, C. D., & Kanmani, S. (2016). Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *Journal of Environmental Management*, 177, 341-355.
- Rauf, M., & Hisaindee, S. (2013). Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques. *Journal of Molecular Structure*, 1042, 45-56.
- Rauf, M., Meetani, M., & Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1-3), 13-27.
- Rechner, A. R., Spencer, J. P., Kuhnle, G., Hahn, U., & Rice-Evans, C. A. (2001). Novel biomarkers of the metabolism of caffeic acid derivatives in vivo. *Free Radical Biology and Medicine*, 30(11), 1213-1222.
- Repetto, G., del Peso, A., & Zurita, J. L. (2008). Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity. *Nature Protocols*, 3(7), 1125-1131. <https://doi.org/10.1038/nprot.2008.75>
- Richard, A. S. (1997). Textiles in defence. *Defence Clothing and Textiles Agency, Science and Technology Division*.
- Saqib, M., & Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and pigments*, 56(1), 37-49. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00101-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00101-8)
- Sarkar, S., Banerjee, A., Chakraborty, N., Soren, K., Chakraborty, P., & Bandopadhyay, R. (2020). Structural-functional analyses of textile dye degrading azoreductase, laccase and peroxidase: A comparative in silico study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 43, 48-54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2019.12.004>
- Shah, H. U. R., Ahmad, K., Naseem, H. A., Parveen, S., Ashfaq, M., Aziz, T., Shaheen, S., Babras, A., & Shahzad, A. (2021). Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 131181. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131181>
- Shama, S. A., Kasem, M., Ali, E., & Moustafa, M. E. (2014). Synthesis And Characterization Of Some New Azo Compounds Based On 2, 4-Dihydroxy Benzoic Acid. *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 76 – 85.
- Shamey, R. (2009). Improving the colouration/dyeability of polyolefin fibres. In *Polyolefin Fibres* (pp. 363-397). Elsevier.

Shankarling, G. S., Deshmukh, P. P., & Joglekar, A. R. (2017). Process intensification in azo dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3302-3308.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.057>

Shinde, S., & Sekar, N. (2019). Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes. *Dyes and pigments*, 168, 12-27.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.028>

Shirota, K. S. K., & Yamaguchi, I. Y. I. (1997). Optical Switching of Antiferroelectric Liquid Crystal with Azo-Dye Using Photochemically Induced SmC A*-SmC* Phase Transition. *Japanese journal of applied physics*, 36(8A), L1035.

Shuchismita, D. (2021). A Review on Applications of Metal Complexes in Textiles. *Southeast University Journal of Textile Engineering*, 1(1).

Spiridon, M. C., Jerca, F. A., Jerca, V. V., Vasilescu, D. S., & Vuluga, D. M. (2013). 2-Oxazoline based photo-responsive azo-polymers. Synthesis, characterization and isomerization kinetics. *European polymer journal*, 49(2), 452-463.

Stoyanova, T., Stoyanov, S., Antonov, L., & Petrova, V. (1996). Ammonium-azonium tautomerism in some N, N-dialkylaminoazo dyes. Part 1: General considerations. *Dyes and pigments*, 31(1), 1-12.

Sujamol, M. S., Athira, C. J., Sindhu, Y., & Mohanan, K. (2021). Synthesis, spectroscopic characterization, dyeing performance and corrosion inhibition study of transition metal complexes of a novel azo derivative formed from 2-aminothiophene. *Chemical Data Collections*, 31, 100634.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100634>

Toor, R. A., Sayyad, M. H., Shah, S. A. A., Nasr, N., Ijaz, F., & Munawar, M. A. (2018). Synthesis, computational study and characterization of a 3-[[2, 3-diphenylquinoxalin-6-yl] diazenyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one azo dye for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Computational Electronics*, 17, 821-829.

Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Bairwa, K., & Jana, S. (2015). Impact of biofield treatment on spectroscopic and physicochemical properties of p-nitroaniline. *Insights in Analytical Electrochemistry*, 1(1).

Tseng, T. H., Kao, T. W., Chu, C. Y., Chou, F. P., Lin, W. L., & Wang, C. J. (2000). Induction of apoptosis by Hibiscus protocatechuic acid in human leukemia cells via reduction of retinoblastoma (RB) phosphorylation and Bcl-2 expression. *Biochemical Pharmacology*, 60(3), 307-315. [https://doi.org/Doi 10.1016/S0006-2952\(00\)00322-1](https://doi.org/Doi 10.1016/S0006-2952(00)00322-1)

Turan, N., Buldurun, K., Adiguzel, R., Aras, A., Turkan, F., & Bursal, E. (2021). Investigation of spectroscopic, thermal, and biological properties of FeII, CoII, ZnII, and RuII complexes derived from azo dye ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130989.

- Umape, P. G., Patil, V. S., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Gupta, V. D., Thate, A. B., & Sekar, N. (2013). Synthesis and characterization of novel yellow azo dyes from 2-morpholin-4-yl-1,3-thiazol-4(5H)-one and study of their azo–hydrazone tautomerism. *Dyes and pigments*, 99(2), 291-298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.002>
- Wagner-Wysiecka, E., Szarmach, M., Chojnacki, J., Łukasik, N., & Luboch, E. (2017). Cation sensing by diphenyl-azobenzocrowns. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 333, 220-232.
- Waheeb, A. S. (2023). Spectroscopic, characterization and bioactivity studies of new Ni (II), Cu (II) and Ag (I) complexes with didentate (N, N) donar azo dye ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1276, 134729.
- Wu, J., Li, Q., Li, W., Li, Y., Wang, G., Li, A., & Li, H. (2020). Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents. *Journal of Cleaner Production*, 251, 119694. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119694>
- Yalameha, B., Nejabati, H. R., & Nouri, M. (2023). Cardioprotective potential of vanillic acid. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 50(3), 193-204.
- Yazdi, A., Lepilleur, C., Singley, E., Liu, W., Adamsky, F., Enick, R., & Beckman, E. (1996). Highly carbon dioxide soluble surfactants, dispersants and chelating agents. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2), 297-303.
- Yazdi, A. V., Lepilleur, C., Singley, E. J., Liu, W., Adamsky, F. A., Enick, R. M., & Beckman, E. J. (1996). Highly carbon dioxide soluble surfactants, dispersants and chelating agents. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2), 297-303. [https://doi.org/Doi 10.1016/0378-3812\(95\)02966-4](https://doi.org/Doi 10.1016/0378-3812(95)02966-4)
- Yemis, G. P., Pagotto, F., Bach, S., & Delaquis, P. (2011). Effect of vanillin, ethyl vanillin, and vanillic acid on the growth and heat resistance of Cronobacter species. *Journal of food protection*, 74(12), 2062-2069.
- Yin, M. C., Lin, C. C., Wu, H. C., Tsao, S. M., & Hsu, C. K. (2009). Apoptotic Effects of Protocatechuic Acid in Human Breast, Lung, Liver, Cervix, and Prostate Cancer Cells: Potential Mechanisms of Action. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(14), 6468-6473. <https://doi.org/10.1021/jf9004466>
- Zhang, S., Ma, W., Ju, B., Dang, N., Zhang, M., Wu, S., & Yang, J. (2005). Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes. *Coloration technology*, 121(4), 183-186.
- Zhang, Y.-Q., Wei, X.-C., & Long, J.-J. (2016). Ecofriendly synthesis and application of special disperse reactive dyes in waterless coloration of wool with supercritical carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*, 133, 746-756. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.187>
- Zhenwang, L., ZhenLu, C., & Jianyan, L. (2000). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing,
- Zhou, C., Ao, H.-Y., Han, X., Jiang, W.-W., Yang, Z.-F., Ma, L., Deng, X.-Y., & Wan, Y.-Z. (2021). Engineering a novel antibacterial agent with multifunction: Protocatechuic acid-grafted-quaternized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 258, 117683. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117683>

Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 92-100.

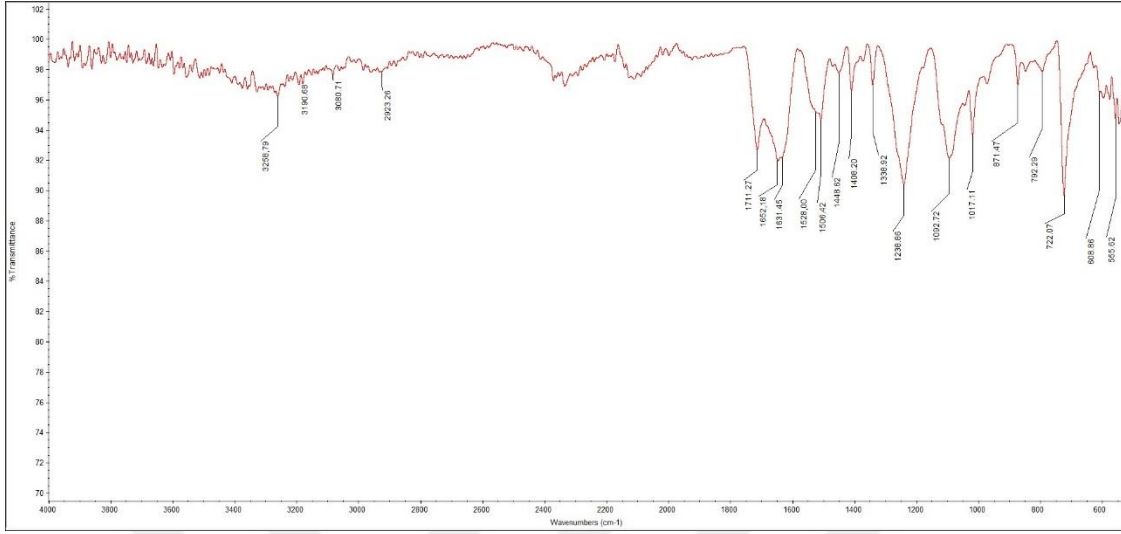
Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.

Zollinger, H., & Nursten, H. E. (1961). Azo and diazo chemistry: aliphatic and aromatic compounds. (*No Title*).

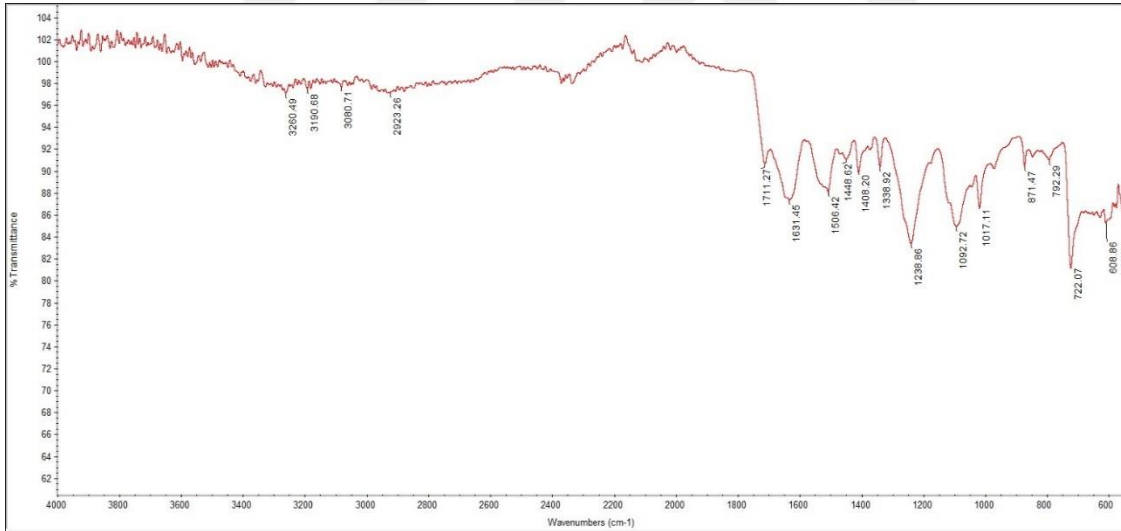


EKLER

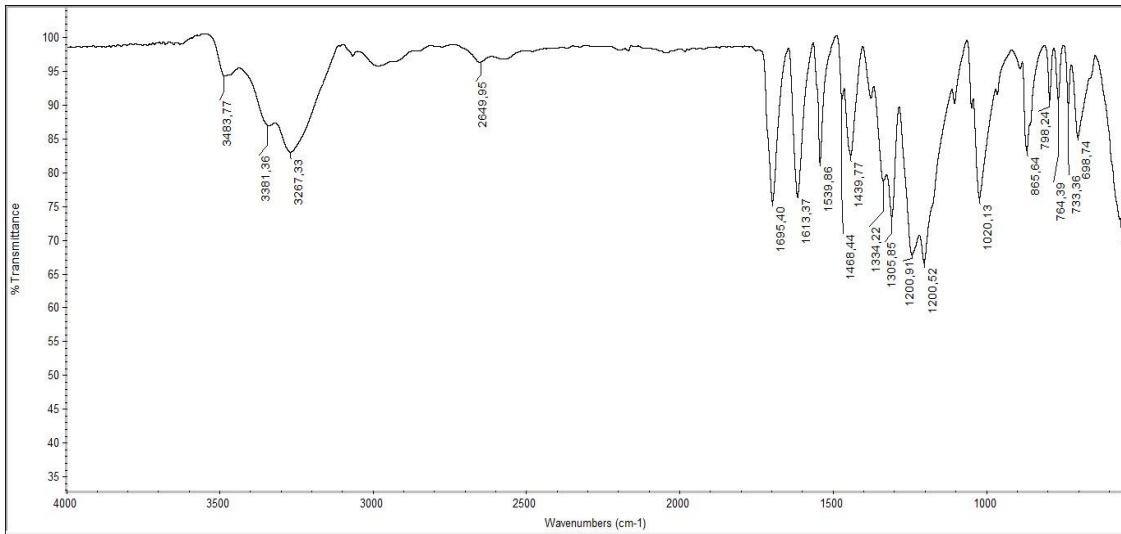
EK-1. Kullanılan Fenolik bileşikler ve kumaşların FT-IR Spektrumları



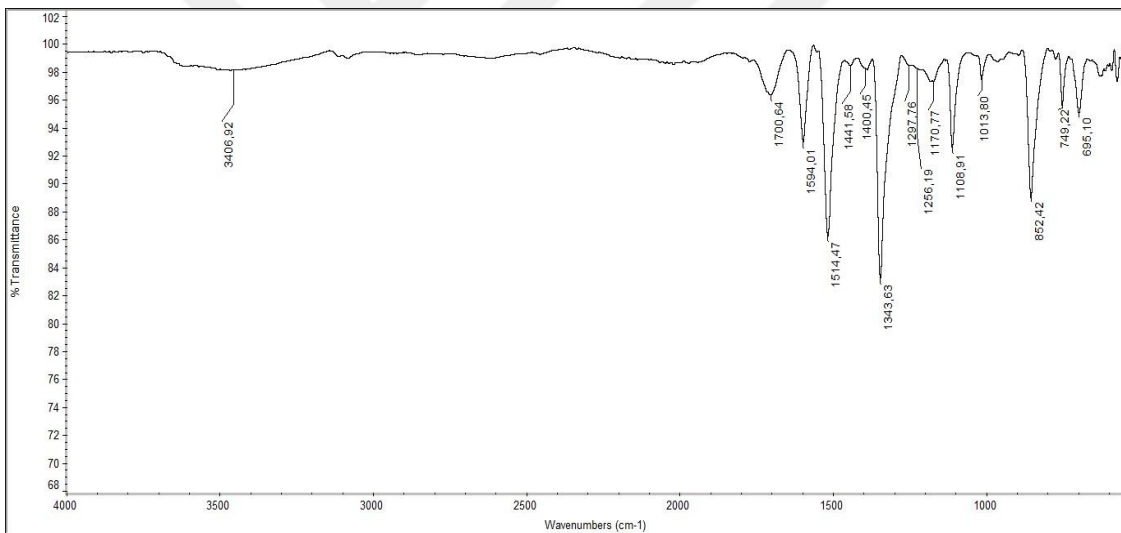
E1.1. Polyester kumaşın FT-IR Spektrumu



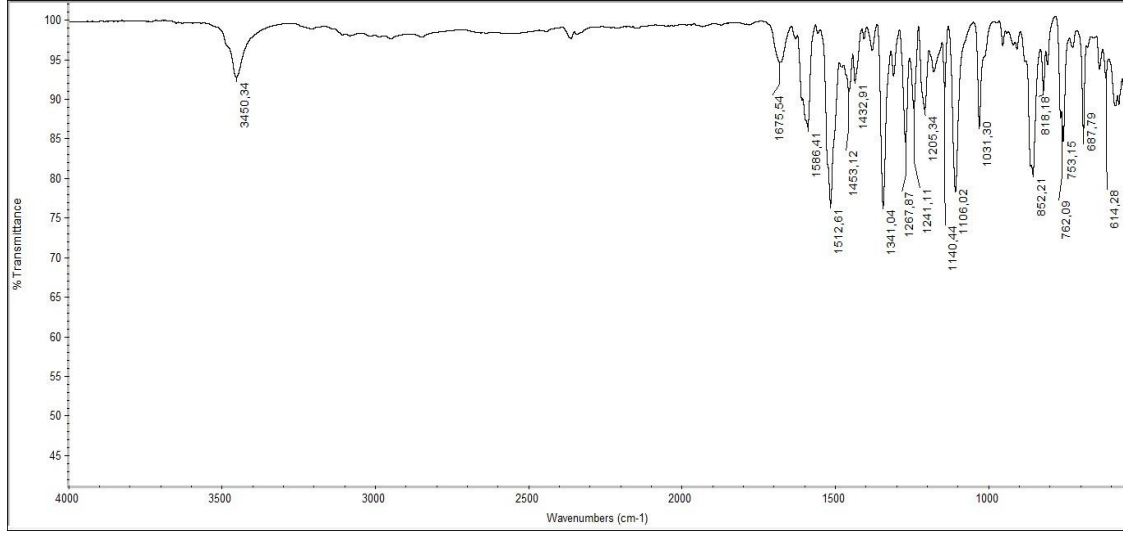
E1.2. Yün kumaşın FT-IR Spektrumu



E1.3. Gallik asidin FT-IR Spektrumu



E1.4. Protokatekuik asidin FT-IR Spektrumu



E1.5. Vanilik asidin FT-IR spektrumu

EK-2. Tez kapsamında elde edilen çıktılar

Projeler

- **BAP (MİTEK Kapsamında) Projesi:** Savunma Sanayide Yer Alan Tekstillerde Kullanılabilecek Yeni Azo Boyarmaddelerin Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi,

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

- KAYIR, Ö., ÖZKINALI, S., 2024. Metal Kompleksli Yeni Azo Boyarmaddelerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu ve Boyama Çalışmaları. IX Anorganik Kimya Kongresi Hacettepe Üniversitesi-Ankara, Türkiye.

Uluslar Arası İndexlerde Taranan Dergilerde Yayımlanmış Araştırma Makalesi

- Kayir, Ö., & Özkinali, S. (2025). Synthesis, Spectroscopic Characterization and Dyeing Properties of New Metal Complexed Azo Dyes Derived from Gallic Acid. Journal of Molecular Structure, 141144.

