



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GALLİK ASİT TÜREVİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO
BOYARMADDELERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK,
RENKLENDİRME, HASLIK, ANTİOKSİDAN VE
ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Ersin DEMİR

Danışman
Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

SAMSUN
2022

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI



**GALLİK ASİT TÜREVİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO
BOYARMADDELERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK,
RENKLENDİRME, HASLIK, ANTİOKSİDAN VE
ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Ersin DEMİR

Danışman

Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Ersin DEMİR tarafından, Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN danışmanlığında hazırlanan “GALLİK ASİT TÜREVİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO BOYARMADDELERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK, RENKLENDİRME, HASLIK, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 2.8.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Erbil AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI Hitit Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Doktora tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evett (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

İmza
30/09/2022
Ersin DEMİR

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : GALLİK ASİT TÜREVİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO BOYARMADDELERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK, RENKLENDİRME, HASLIK, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 17.06.2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı :% 10

Tek kaynak oranı :% 2 çıkmıştır.

İmza
30/09/2022
Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

ÖZET

GALLİK ASİT TÜREVİ *o,o'*-DİHİDROKSİAZO BOYARMADDELERİNİN ELDESİ, SPEKTROSKOPİK, RENKLENDİRME, HASLIK, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Ersin DEMİR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Doktora, Ağustos/2022

Danışman: Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

Bu çalışmada kaynaklarda olmayan 4 adet yeni gallik asit türevi *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddesi elde edilmesi ve bu *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddelerin renklendirme, haslık, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bunun içinde doğal ürünlerden elde edilebilen gallik asit kenetlenme bileşiği olarak kullanıldı. Çalışmada 2-hidroksianilin, 2-hidroksi-5-metilanilin, 2-hidroksi-5-kloranilin ve 2-hidroksi-4-nitroanilin bileşikleri diazolanarak pH'ı 7-8 arasında olan tampon çözelti ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) ortamında gallik asit ile kenetlendi. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksifenildiazenil)benzoik asit, 3,4,5-trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit, 3,4,5-trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit, 3,4,5-trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit bileşikleri elde edildi. Bu gallik asit türevi *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddelerin ham verimleri %30,9-84,2 değerleri arasında elde edildi. Bu boyarmaddelerin spektroskopik (UV-VIS, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) ve kütle spektrometrisi (MS) sonuçları değerlendirildi. Elde edilen bileşikler ile uygun şartlar altında yün ve poliamit kumaşlar renklendirildi. Renklendirilen kumaşların yıkama, ışık, sürtme haslık özellikleri incelendi. Yıkama haslıkları belirlenmesi için ISO 105 C10-A, ISO 105 C06-A1S, ISO 105 C06-B2S, ISO 105 C10-C yöntemle, sürtme haslıkları için ISO 105:X12 yöntemi kullanıldı ve oluşan renk değişiklikleri, renk akmaları ve lekeleme dereceleri gri skalalar kullanılarak belirlenmiştir. Renkli kumaşların ışık haslık özellikleri ise kumaşların güneş ışığı altında bekletilmesi sonucu elde edilen solma dereceleri standart mavi yün kumaşların renk solma dereceleri ile karşılaştırılarak belirlendi. Ayrıca elde edilen *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddelerin toplam antioksidan aktivitesi, indirgeme gücü kapasitesi, serbest radikal giderme aktivitesi, ABTS^{•+} giderme aktivitesi, metal şelat aktiviteleri ile antioksidan özellikleri ve disk difüzyon, minimum inhibisyon konsantrasyonu yöntemleri ile antimikrobiyal aktiviteleri belirlendi. Antimikrobiyal test için Gram-negatif bakteriler (*Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031)) ve Gram-pozitif bakteriler (*Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Bacillus cereus* (CCM 99), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25213)) kullanıldı. *o,o'*-Dihidroksiazoz boyarmaddelerin renklendirme, haslık özellikleri oldukça güçlü ve biyolojik uygulamalarında alınan sonuçlar oldukça olumludur.

Anahtar Sözcükler: Azo boyarmaddeler, *o,o'*-Dihidroksiazoz, Gallik asit, Renklendirme, Haslık, Antioksidan, Antimikrobiyal

ABSTRACT

OBTAINING OF GALLIC ACID DERIVATIVE *o,o'*-DIHYDROXIAZO DYESTUFFS, INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC, COLORING, FASTNESS, ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITIES

Ersin DEMİR

Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemistry
Ph.D., August/2022

Supervisor: Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN

In this study, it was aimed to obtain 4 new gallic acid derivative *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs and to determine the coloring, fastness, antioxidant and antimicrobial properties of these *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs. In this, gallic acid, which can be obtained from natural products, was used as a chelating compound. In the study, the compounds of 2-hydroxyaniline, 2-hydroxy-5-methylaniline, 2-hydroxy-5-chloroaniline and 2-hydroxy-4-nitroaniline were diazotized and coupled with gallic acid in a buffer solution ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) with a pH between 7-8. 3,4,5-Trihydroxy-2-(2-hydroxyphenyldiazenyl)benzoic acid, 3,4,5-trihydroxy-2-(2-hydroxy-5-methylphenyldiazenyl)benzoic acid, 3,4,5-trihydroxy-2-(2-hydroxy-5-chlorophenyldiazenyl)benzoic acid, 3,4,5-trihydroxy-2-(2-hydroxy-4-nitrophenyldiazenyl)benzoic acid compounds were obtained. The crude yields of gallic acid derivative *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs were obtained between % 30.9-84.2. The spectroscopic (UV-VIS, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) and mass spectrometry (MS) results of the obtained *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs were evaluated. Wool and polyamide fabrics were colored with the obtained compounds under suitable conditions. Washing, light and rubbing fastness properties of colored fabrics were examined. ISO 105 C10-A, ISO 105 C06-A1S, ISO 105 C06-B2S, ISO 105 C10-C methods were used to determine washing fastnesses and ISO 105:X12 method was used for rubbing fastnesses, and the color changes, color bleeding and staining degrees were determined using gray scales. The light fastness properties of colored fabrics were determined by comparing the fading degrees of standard blue wool fabrics, which were obtained as a result of keeping the fabrics under sunlight. In addition, antioxidant properties by the total antioxidant activity, reducing power capacity, free radical scavenging activity, ABTS^{•+} scavenging activity, metal chelate activities and antimicrobial activities by disc diffusion, minimum inhibition concentration methods of the obtained *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs were determined. Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031)) and Gram-positive bacteria (*Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Bacillus cereus* (CCM 99), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25213)) was used for antimicrobial testing. Coloring and fastness properties of *o,o'*-dihydroxyazo dyestuffs are quite strong and the results obtained in biological applications are quite positive.

Keywords: Azo dyes, *o,o'*-Dihydroxyazo, Gallic acid, Coloring, Fastness, Antioxidant, Antimicrobial

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her zaman destek olan, bilgi ve tecrübesini paylaşan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN'e

Tezimin değerlendirilmesinde katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR'a, Sayın Doç. Dr. Necmi DEGE'ye

Tezimin biyolojik uygulamalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Tevfik ÖZEN ve doktora öğrencisi Semiha YENİGÜN'e,

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü ve Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı personeline,

Hayatımın her anında yanımda olan maddi manevi desteklerini esirgemeyen babam Veysel DEMİR, annem Sevim DEMİR ve kardeşim Ali Erdem DEMİR'e

Teşekkürlerimi sunarım.

Ersin DEMİR

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	10
2.1. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazol Boyarmaddelerinin Eldesi	10
2.2. <i>o</i> -Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi.....	10
2.3. Diazonyum Tuzlarının Oluşum ve Kenetlenme Mekanizması	11
2.4. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazol Boyarmaddelerinde Tautomerik Denge	13
2.5. Gallik Asit ve <i>o,o'</i> -Dihidroksiazol Boyarmaddelerinin Spektroskopik Özellikleri.....	14
2.5.1. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazol boyarmaddelerinin kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopisi	14
2.5.2. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazol boyarmaddelerinin morötesi ve görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi	17
2.5.3. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazol boyarmaddelerinin çekirdek manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	23
2.5.4. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazol boyarmaddelerinin MS spektrometrisi.....	27
2.6. Gallik Asit ve <i>o,o'</i> -Dihidroksiazol Boyarmaddelerinin Haslık Özellikleri	30
2.7. Gallik Asit ve <i>o,o'</i> -Dihidroksiazol Boyarmaddelerinin Biyolojik Özellikleri.....	32
3. MATERYAL VE METOT	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	38
3.1.2. Kullanılan cihazlar	39
3.2. Metotlar.....	40
3.2.1. 2-Hidroksianilinin diazolanması	40
3.2.2. 2-Hidroksi-5-metilanilinin diazolanması	41
3.2.3. 2-Hidroksi-5-kloranilinin diazolanması.....	41
3.2.4. 2-Hidroksi-4-nitroanilinin diazolanması.....	42
3.2.5. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksifenildiazenil)benzoik asit	43
3.2.6. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit.....	43
3.2.7. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit	44
3.2.8. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit	45
3.3. Renklendirme Uygulamaları	46
3.3.1. Yün kumaşın renklendirilmesi	46
3.3.2. Poliamit kumaşın renklendirilmesi	46
3.4. Haslık Uygulamaları	47
3.4.1. Yıkama haslığı uygulamaları	47
3.4.1.1. Sabun ile yıkamaya karşı renk haslığı (ISO 105 C10-A) uygulaması	47
3.4.1.2. Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-A1S) uygulaması.....	48
3.4.1.3. Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-B2S) uygulaması	48
3.4.1.4. Sabun ve soda ile yıkamaya karşı renk haslığı (ISO 105 C10-C) uygulaması	49
3.4.2. Işık haslığı uygulaması.....	49
3.4.3. Sürtme haslığı uygulamaları	50
3.4.3.1. Kuru sürtme haslığı uygulaması	51

3.4.3.2. Yaş sürtme haslığı uygulaması	51
3.5. Antioksidan Aktivite Metotları	51
3.5.1. Toplam antioksidan aktivite tayini.....	51
3.5.2. İndirgeme gücü kapasite tayini	52
3.5.3. Serbest radikal giderme aktivite tayini.....	52
3.5.4. ABTS ^{•+} giderme aktivite tayini.....	52
3.5.5. Metal Şelat tayini.....	53
3.6. Antimikrobiyal Aktivite Testleri.....	53
3.6.1. Bakteri çoğaltma metodu	53
3.6.2. Disk difüzyon metodu.....	54
3.6.3. Minimum inhibisyon konsantrasyon metodu.....	54
4. BULGULAR VE TARTIRMA	55
4.1. Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrum Bulguları ve Değerlendirilmesi	55
4.2. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	60
4.3. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR) Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	68
4.3.1. ¹ H-NMR çalışmaları.....	68
4.3.2. ¹³ C-NMR çalışmaları.....	73
4.4. Kütle Spektrometrisi Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmeleri	77
4.5. Poliamit ve Yn Kumaşların Renklendirme Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	81
4.6. Poliamit ve Yn Kumaşların Yıkama Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi	82
4.7. Poliamit ve Yn Kumaşların Işık Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi	89
4.8. Poliamit ve Yn Kumaşların Sürtme Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi	91
4.9. İstatistiksel Analiz.....	93
4.10. Antioksidan Aktivite Bulguları ve Değerlendirilmesi	93
4.10.1. Toplam antioksidan aktivite tayini.....	93
4.10.2. İndirgeme gücü kapasite tayini	94
4.10.3. Serbest radikal giderme aktivite tayini.....	94
4.10.4. ABTS ^{•+} giderme aktivite tayini.....	94
4.10.5. Metal Şelat tayini.....	94
4.11. Antimikrobiyal Aktivite Test Bulguları ve Değerlendirilmesi	99
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	:Santigrat derece
ν	:Frekans
λ	:Dalga boyu
ABTS ^{•+}	:2,2'-Azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) radikali
BHA	:Bütillenmiş hidroksianisol
IC ₅₀	:Yarı maksimum inhibitör konsantrasyonu
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	:Dimetilsülfoksit
DMSO- <i>d</i> ₆	:Dötero dimetilsülfoksit
DPPH [•]	:1,1-Difenil-2-pikril-hidrazil radikali
EDTA	:Etilen diamin tetraasetik asit
EN	:Erime noktası
FT-IR	:Fourier dönüşümlü kızılötesi
GA	:Gallik asit
g	:Gram
ISO	:Uluslararası standartlar organizasyonu
İTK	:İnce tabaka kromatografisi
MHA	:Muller hinton agar
MHB	:Mueller hinton broth
MİK	:Minimum inhibisyon konsantrasyonu
mL	:Mililitre
nm	:Nanometre
NMR	:Nükleer manyetik rezonans
SPSS	:Sosyal bilimler istatistik paketi
TBHQ	:tert-Bütihidrokinon
TCA	:Triklorasetik asit
UV-VIS	:Ultraviyole görünür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Azo boyarmaddelerin genel yapısı	1
Şekil 1.2. Azo boyarmadde örnekleri.....	2
Şekil 1.3. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örnekleri	2
Şekil 1.4. C.I. Mordant Black11 (Eriochrome Black T) boyarmaddesi.....	3
Şekil 1.5. Asit alizarin violet boyarmaddesi	3
Şekil 1.6. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmaddeleri ve metal kompleks örnekleri	4
Şekil 1.7. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örneği.....	4
Şekil 1.8. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmaddeleri ve metal kompleks örneği	5
Şekil 1.9. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örneği.....	5
Şekil 1.10. Gallik asit (3,4,5-trihidroksibenzoik asit)	6
Şekil 1.11. Formazan yapısı içeren gallik asit türevi	6
Şekil 1.12. İndol içeren gallik asit türevi	7
Şekil 1.13. Gallik asit içeren azo boyarmadde örnekleri	7
Şekil 1.14. Gallik asit içeren azo boyarmadde örnekleri	8
Şekil 1.15. Gallik asit içeren azo boyarmadde örneği.....	8
Şekil 1.16. Sülfasetamid ve gallik asit içeren azo boyarmadde örneği	9
Şekil 2.1. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmaddelerin eldesi	10
Şekil 2.2. <i>o</i> -Hidroksianilin türevlerinin diazolanması	11
Şekil 2.3. Diazonyum tuzunun kenetlenme bileşiği ile tepkimesi	11
Şekil 2.4. Diazonyum tuzu oluşum mekanizması	12
Şekil 2.5. Diazonyum tuzunun kenetlenme mekanizması	12
Şekil 2.6. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmaddelerde tautomerik denge örneği	13
Şekil 2.7. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örnekleri	15
Şekil 2.8. Gallik asidin deneysel ve hesaplamalı FT-IR spektrumu	16
Şekil 2.9. Gallik asidin hesaplamalı iyonik ve nötr FT-IR spektrumları	17
Şekil 2.10. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örneği.....	17
Şekil 2.11. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde bileşik örneği	19
Şekil 2.12. Gallik asidin farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu	20
Şekil 2.13. Gallik asidin farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu	21
Şekil 2.14. Gallik asidin çözücü içerisindeki oluşan olası yapıları	21
Şekil 2.15. Gallik asit içeren azo boyarmadde bileşiği ve farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu.....	22
Şekil 2.16. Gallik asit içeren <i>o,o'</i> -dihidroksiazoo boyarmaddenin çözücü içerisindeki olası yapıları	22
Şekil 2.17. Gallik asit içeren azo boyarmadde bileşik örnekleri.....	23
Şekil 2.18. Gallik asidin ¹ H-NMR spektrumu	24
Şekil 2.19. Gallik asidin ¹³ C-NMR spektrumu	25
Şekil 2.20. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örnekleri	26
Şekil 2.21. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde ve metal kompleks örnekleri	26
Şekil 2.22. Azo bileşiğin moleküler parçalanması.....	27
Şekil 2.23. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri	28
Şekil 2.24. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri	28
Şekil 2.25. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri	29
Şekil 2.26. Gallik asidin kütle spektrometrisi	29
Şekil 2.27. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmaddesi ve kütle spektrometri örneği	30
Şekil 2.28. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örnekleri	31
Şekil 2.29. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde ve metal kompleks örnekleri	32
Şekil 2.30. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örneği (CI Direct Red 83).....	32
Şekil 2.31. Prontosil ve <i>p</i> -aminobenzen sülfonamid bileşikleri.....	33
Şekil 2.32. Azo bileşiğinin indirgenmesi sonucu oluşabilecek aminler.....	33
Şekil 2.33. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo boyarmadde örneği.....	36

Şekil 2.34. Gallik asit içeren azo boyarmaddeler ve metal kompleksleri	36
Şekil 2.35. Kumarin halkası içeren azo bileşiği.....	37
Şekil 2.36. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazo boyarmadde örnekleri	37
Şekil 3.1. Elde edilen diazonyum tuzları ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazo boyarmaddeleri.....	40
Şekil 3.2. 2-Hidroksianilin diazolanması.....	41
Şekil 3.3. 2-Hidroksi-5-metilanilin diazolanması	41
Şekil 3.4. 2-Hidroksi-5-kloroanilin diazolanması.....	42
Şekil 3.5. 2-Hidroksi-4-nitroanilin diazolanması.....	42
Şekil 3.6. 2-Hidroksibenzendiazonyum klorürün kenetlenme tepkimesi	43
Şekil 3.7. 2-Hidroksi-5-metilbenzendiazonyum klorürün kenetlenme tepkimesi.....	44
Şekil 3.8. 2-Hidroksi-5-klorobenzendiazonyum klorürün kenetlenme tepkimesi	45
Şekil 3.9. 2-Hidroksi-4-nitrobenzendiazoyum klorürün kenetlenme tepkimesi	46
Şekil 3.10. Renk değişikliklerinin belirlendiği gri skala (ISO 105 A02).....	49
Şekil 3.11. Işık haslığı için karton plaka görseli	50
Şekil 4.1. Gallik asidin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.2. IV(a) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.3. IV(b) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.4. IV(c) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.5. IV(d) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.6. Kullanılan poliamit kumaşın FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.7. Kullanılan yün kumaşın FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.8. IV(a) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	64
Şekil 4.9. IV(a) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	65
Şekil 4.10. IV(b) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	65
Şekil 4.11. IV(b) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	66
Şekil 4.12. IV(c) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	66
Şekil 4.13. IV(c) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	67
Şekil 4.14. IV(d) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	67
Şekil 4.15. IV(d) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu.....	68
Şekil 4.16. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazo bileşiklerinin çözücü ortamında mümkün durumları	69
Şekil 4.17. IV(a) boyarmaddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.18. IV(b) boyarmaddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.19. IV(c) boyarmaddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.20. IV(d) boyarmaddesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.21. IV(a) boyarmaddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.22. IV(b) boyarmaddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.23. IV(c) boyarmaddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.24. IV(d) boyarmaddesinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.25. IV(a) boyarmaddesinin MS spektrometrisi.....	79
Şekil 4.26. IV(b) boyarmaddesinin MS spektrometrisi	79
Şekil 4.27. IV(b) boyarmaddesinin MS spektrometrisi	79
Şekil 4.28. IV(c) boyarmaddesinin MS spektrometrisi.....	80
Şekil 4.29. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi	80
Şekil 4.30. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi	81
Şekil 4.31. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi	81
Şekil 4.32. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazo boyarmaddeleri uygulanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri	82

Şekil 4.33. Deterjanlı suda 40 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri	84
Şekil 4.34. Sabunlu suda 40 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri	85
Şekil 4.35. Deterjan-NaBO ₃ 'lü suda 50 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri	87
Şekil 4.36. Sabun-Na ₂ CO ₃ 'lü suda 60 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri	88
Şekil 4.37. Karton plaka üzerine sıralanan boyarmaddeler ile renklendirilmiş kumaşlar ve mavi standart yün kumaşlar	90
Şekil 4.38. Sürtme haslığı sonucu elde edilen lekeleme görüntüleri	92

TABLolar DİZİNİ

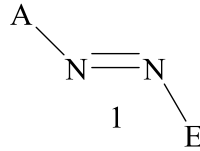
Tablo 2.1. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoz hidrazon tautomerleri ve dalga boyları	18
Tablo 4.1. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazoz boyarmaddelerinin bazı FT-IR değerleri	56
Tablo 4.2. Elde edilen bileşiklerin etanol içerisinde farklı pH noktalarındaki UV-VIS değerleri.....	63
Tablo 4.3. Elde edilen bileşiklerin DMSO içerisinde farklı pH noktalarındaki UV-VIS değerleri.....	64
Tablo 4.4. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazoz boyarmadde bileşiklerinin ¹ H-NMR değerleri.....	71
Tablo 4.5. Gallik asit ve <i>o,o'</i> -dihidroksiazoz boyarmadde bileşiklerinin ¹³ C-NMR değerleri.....	75
Tablo 4.6. Deterjanlı suda 40 °C'de 30 dk ve sabunlu suda 40 °C'de 30 dk yıkanan yün kumaşların yıkama haslığı analizi	85
Tablo 4.7. Deterjanlı suda 40 °C'de 30 dk ve sabunlu suda 40 °C'de 30 dk yıkanan poliamit kumaşların yıkama haslığı analizi	86
Tablo 4.8. Deterjan-NaBO ₃ 'lı suda 50 °C'de 30 dk ve sabun-Na ₂ CO ₃ 'lı suda 60 °C'de 30 dk yıkanan yün kumaşların yıkama haslığı analizi.....	89
Tablo 4.9. Deterjan-NaBO ₃ 'lı suda 50 °C'de 30 dk ve sabun-Na ₂ CO ₃ 'lı suda 60°C'de 30 dk yıkanan poliamit kumaşların yıkama haslığı analizi	89
Tablo 4.10. Işıık haslığı değerlendirme sonuçları.....	91
Tablo 4.11. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoz boyarmaddeler ile renklendirilmiş yün kumaşların sürtme haslığı uygulaması sonucu oluşan renk değişikliği ve pamuk, poliamit, yün kumaşlardaki lekeleme dereceleri	92
Tablo 4.12. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoz boyarmaddeler ile renklendirilmiş poliamit kumaşların sürtme haslığı uygulaması sonucu oluşan renk değişikliği ve pamuk, poliamit, yün kumaşlardaki lekeleme dereceleri	93
Tablo 4.13. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoz boyarmaddelerin antioksidan aktivite sonuçları.....	95
Tablo 4.14. <i>o,o'</i> -Dihidroksiazoz boyarmaddelerin antimikrobiyal aktivite sonuçları	100

1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeler sentetik olarak elde edilen boyarmaddelerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılan boyarmaddelerin %70'i azo boyarmaddelerden meydana gelmektedir (Lucas vd., 2007). Azo boyarmaddelerin dünyada üretiminin yaklaşık 1 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Vijaykumar vd., 2007).

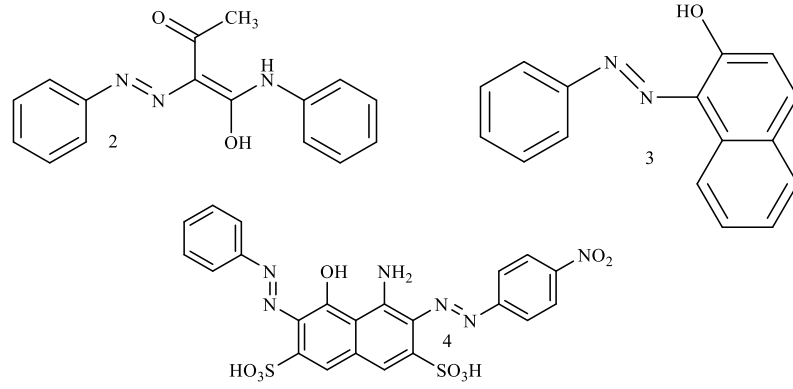
Azo boyarmaddelerin yapısında en az bir diazen grubu (-N=N-) bulunur. Fakat iki, üç, çok nadir olarak dört azo grubu da bulunabilmektedir. Azo grubuna bağlı olarak en az bir aromatik yapı bulunur; ancak genellikle her ikisi de aromatik olan bileşikler mevcuttur. Azo boyarmaddelerin yapısında bulunan azot atomları sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve bağlı olan gruplar ile aralarında 120° derece bağ açısı bulunmaktadır (Gregory, 1990).

Şekil 1.1'deki monoazo boyarmadde (1) yapısı incelendiğinde A olarak belirtilen yapı elektron çeken gruplar içerirken, E olarak belirtilen yapı ise hidroksi ve amino grupları gibi elektron veren gruplar içerir. Bu boyarmadde bileşikleri sadece aromatik yapılar içeriyorsa karbosiklik veya homosiklik azo boyarmaddeler olarak ifade edilirken bir yada daha fazla heterosiklik yapı içeriyorsa heterosiklik boyarmaddeler olarak ifade edilmektedir (Gregory, 1990).



Şekil 1.1. Azo boyarmaddelerin genel yapısı

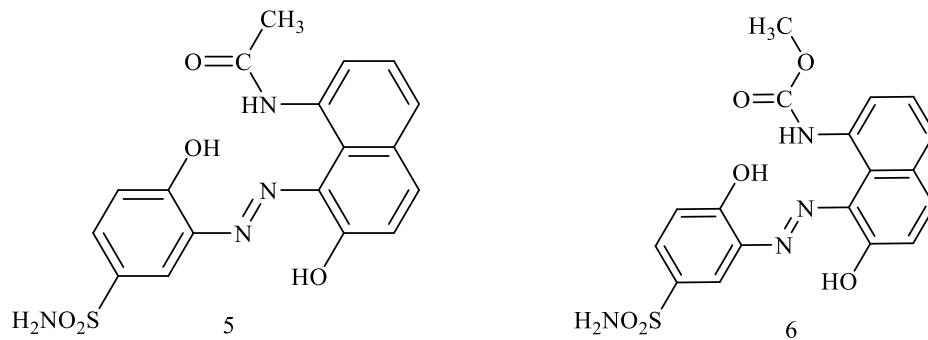
Ticari olarak kullanılan önemli azo boyarmaddelerin çoğu tek azo grubu bulunduran monoazo boyarmaddeler içerisindedir. Çok az sayıda trisazo ve tetrakisazo boyarmaddeleri bulunur (Gregory, 1990). Şekil 1.2'de monoazo (2, 3) ve diazo (4) boyarmaddelere örnekler verilmiştir.



Şekil 1.2. Azo boyarmadde örnekleri

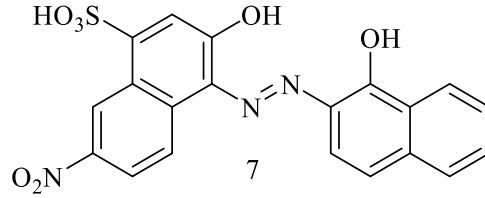
Boyarmadde endüstrisinin zaman içerisinde gelişme göstermesiyle çeşitli boyarmaddeler elde edilmiş ve farklı alanlarda kullanılmıştır (Kocaokutgen, 2017). Bunlar içerisinde *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri ve bu boyarmaddelerin metal kompleksleri de vardır (Başer ve İnanıcı, 1990). *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmaddeleri ve bu boyarmaddeler kullanılarak oluşturulan krom/kobalt gibi metallerle elde edilen kompleksleri elektrofotografi alanında kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu boyarmaddeler poliamit ve protein liflerin renklendirilmesinde kullanılarak yıkama ve ışık haslıkları üzerine olumlu sonuçlar göstermektedir (Hsieh, 1990; Wang vd., 1991).

Beffa tarafından yapılan çalışmada *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri (**5**, **6**) ve metal kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 1.3). Bunların doğal ve sentetik poliamit maddelerin renklendirilmesinde ve baskı uygulamaları için uygun olduğu bildirilmiştir (Beffa, 1984).



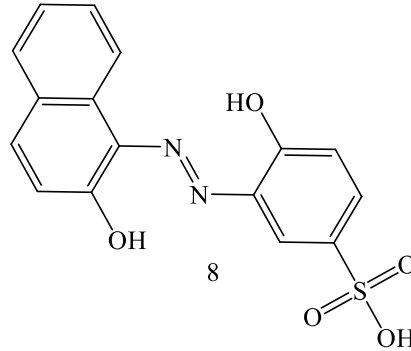
Şekil 1.3. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örnekleri

Şekil 1.4’de verilen C.I. Mordant Black 11 boyarmaddesi (7) vanadyum, demir, kobalt, nikel, bakır ve paladyum gibi metal tuzları ile tepkimeye girerek kompleksler oluşturabilmektedir. Bu özelliği sayesinde kompleksometrik titrasyonlarda indikatör olarak kullanılmaktadır (Hunger, 2003).



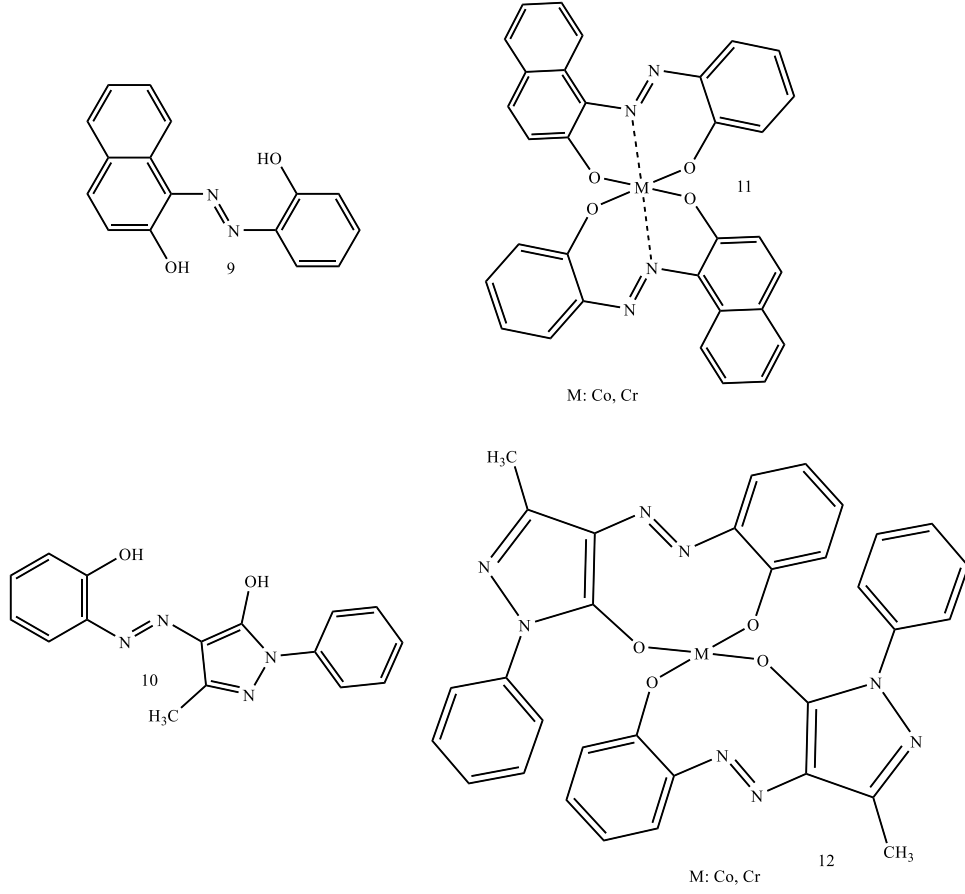
Şekil 1.4. C.I. Mordant Black11 (Eriochrome Black T) boyarmaddesi

Tekstil atık sularındaki renk giderimi için elektrolitik işlem uygulamaları mevcuttur. Kupferle ve arkadaşları Şekil 1.5’de verilen *o,o'*-dihidroksiazoboyarmadde türevi olan asit alizarin violet boyarmaddesi (8) kullanılarak renk giderimi üzerine kimyasal çalışma yapılmıştır (Kupferle vd., 2004).



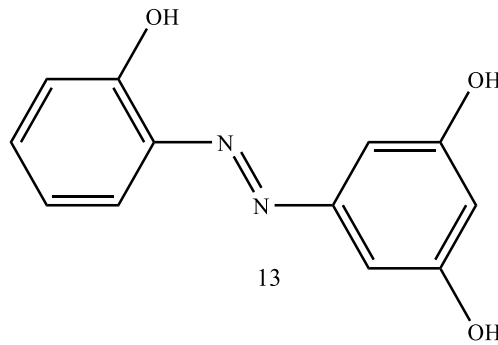
Şekil 1.5. Asit alizarin violet boyarmaddesi

Seok ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın bir kısmında 2-aminofenol, 2-hidroksinaftol ve pirazol bileşikleri kullanılarak *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeleri (9, 10) ve bu boyarmaddelerin Co/Cr metal tuzları ile kompleksleri (11, 12) oluşturulmuştur. Elde edilen bileşikler Şekil 1.6’da görülmektedir (Seok vd., 2010).



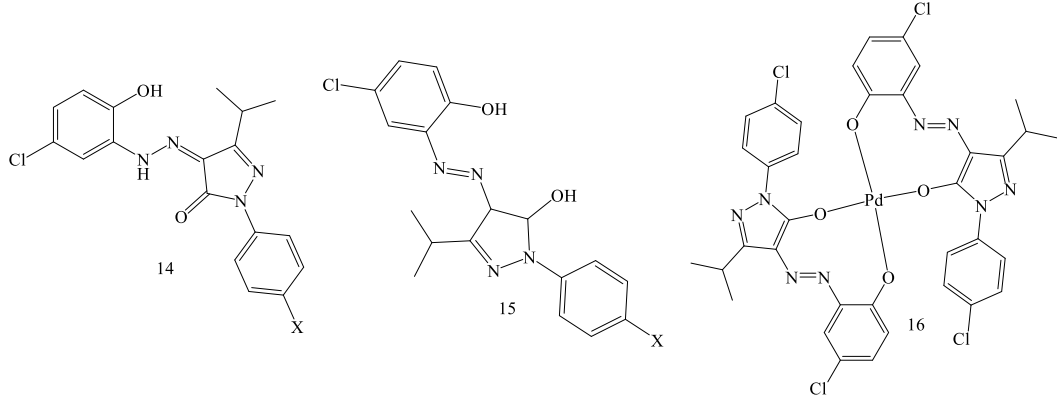
Şekil 1.6. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmaddeleri ve metal kompleks örnekleri

Bagherzade ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada polietilen glikol ile fonksiyonlanmış dietilaminin varlığında çeşitli azo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler içerisinde *o,o'*-dihidroksiazo boyarmadde türevleri de (**13**) mevcuttur (Şekil 1.7). Çalışmada boyarmadde bileşiklerinin çözücü ve pH etkileri sonucu oluşan değişiklikler UV-VIS spektrumları incelenerek araştırılmıştır (Bagherzade vd., 2014).



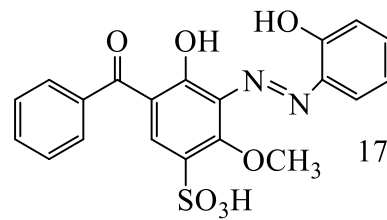
Şekil 1.7. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örneği

2013 yılında Bağdatlı ve arkadaşları yaptıkları çalışmada heterosiklik halka içeren çeşitli azo boyarmaddeleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.8). Sentezlenen azo boyarmaddeleri içerisinde *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri (**14**, **15**) ve bu boyarmaddelerin Cu ve Pd metalleri ile oluşturulan kompleksleri de (**16**) vardır (Bağdatlı vd., 2013).



Şekil 1.8. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmaddeleri ve metal kompleks örneği

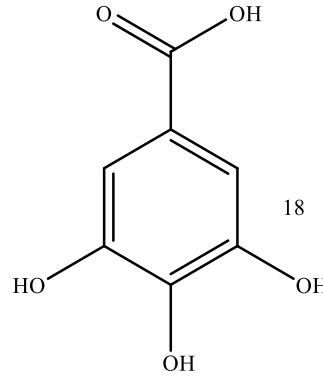
Patel ve Dixit 2014 yılında yaptıkları çalışmada çeşitli azo boyarmaddeler elde etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yün ve ipek kumaşlar üzerinde renklendirme uygulamaları yapılmıştır. Renklendirilmiş kumaşlar çok iyi ışık, yıkama, ter, süblimasyon ve sürtme haslığı göstermiştir. Bu elde edilen bileşikler arasında Şekil 1.9'de verilen *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi (**17**) de bulunmaktadır (Patel ve Dixit, 2014).



Şekil 1.9. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örneği

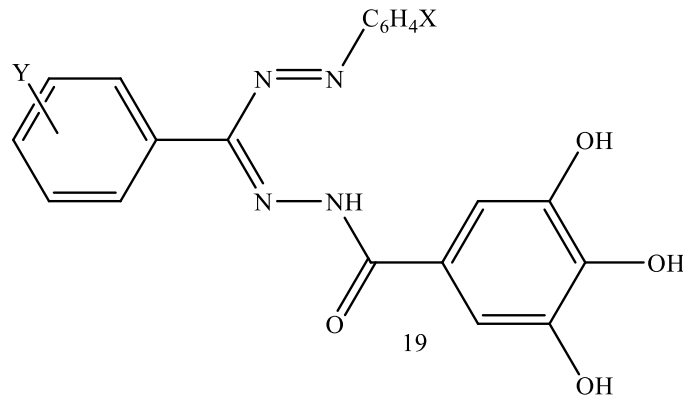
Gallik asit (3,4,5-trihidroksibenzoik asit) (**18**) (Şekil 1.10) ve türevi bileşikler bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca sentetik olarak elde edilen gallik asit türevleri de mevcuttur. Gallik asit gibi fenolik bileşikler mürekkep, boya ve renk geliştirici malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Gallik asit ve türevleri yükseltgenmeyi engelleyici bileşikler arasındadır. Gallik asit farklı doğal kaynaklardan elde edilebilmektedir ve nerodejeneratif (ilerleyici dejenerasyona veya

sinir hücrelerinin yok olmasına sebep olan tedavi olmayan ve hastayı güçten düşmesine neden olan durumlardır) hastalıkların tedavisinde potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Nayeem vd., 2016). Ayrıca kaynaklardan elde edilen veriler ışığında kalp hastalıkları, diyabet gibi hastalıkların tedavisinde etki göstermektedir. Tıbbi alanda kullanılabilen bitkilerin bileşenleri içerisinde gallik asit gibi önemli bazı bileşenler mevcuttur. Bu bileşenler alkaloidler, glikozitler, tanenler, flavonoidler ve fenolik bileşiklerdir (Hill, 1952).



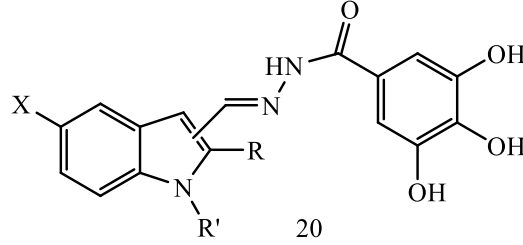
Şekil 1.10. Gallik asit (3,4,5-trihidroksibenzoik asit)

Kaynaklar incelendiğinde, gallik asidin (19) türevlendirilmesiyle çeşitli bileşikler elde edilmiştir. Örneğin; Şekil 1.11’de verilen gallik asitten formazan yapılı bileşik (19) elde edilmiş ve bu bileşiğin analjezik (ağrı kesici), antiinflamatuvar (iltihabi önleyen), antikonvülsan (istek dışı kasılmaları önleme) ve antimikrobiyal aktiviteleri rapor edilmiştir (Kumara vd., 2014).



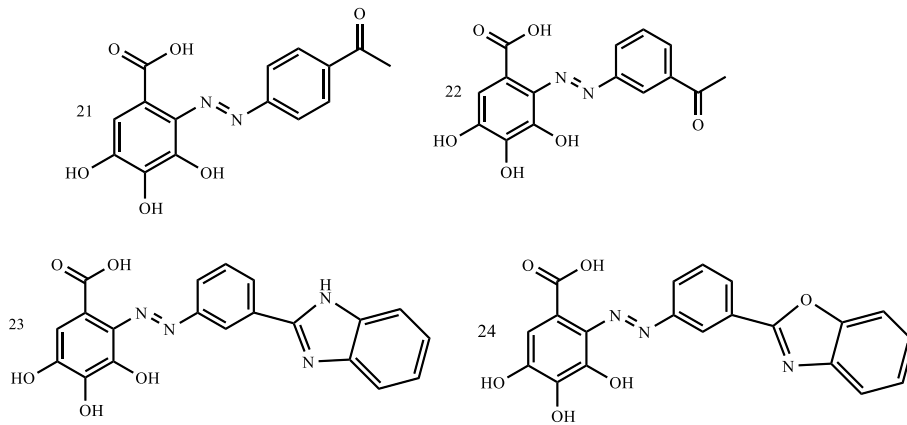
Şekil 1.11. Formazan yapısı içeren gallik asit türevi

Khaledin ve arkadaşları tarafından Şekil 1.12’de verilen indol içeren gallik hidrazon serisi (**20**) elde edilerek HCT-116 (insan kolon kanseri hücre hattı), MCF-7 (östrojen bağımlı insan meme kanseri hücre hattı) hücre hatlarında sitotoksit aktiviteleri ve antioksidan aktiviteleri değerlendirilmiştir (Khaledi vd., 2011).



Şekil 1.12. İndol içeren gallik asit türevi

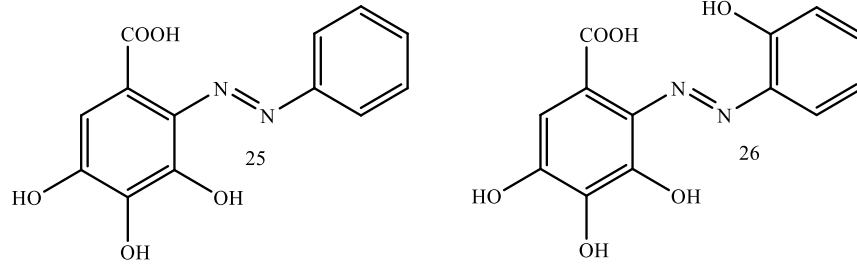
Abdelgawad ve arkadaşları 2021 yılında yayınladıkları çalışmada gallik asit içeren bir seri azo boyarmaddesi (**21**, **22**, **23**, **24**) elde etmişlerdir (Şekil 1.13). Elde edilen bileşiklerin biyolojik özelliklerini incelemişler ve epidermal büyüme faktörü reseptörüne (EGFR) ve siklooksijenaz-2’ye (COX-2) karşı inhibitör aktivitesi gösterdiklerini gözlenmiştir. Sentezlenen (**24**) bileşiğinin en yüksek sitotoksit aktivite gösteren bileşikler arasında olduğunu ifade etmişlerdir (Abdelgawad vd., 2021).



Şekil 1.13. Gallik asit içeren azo boyarmadde örnekleri

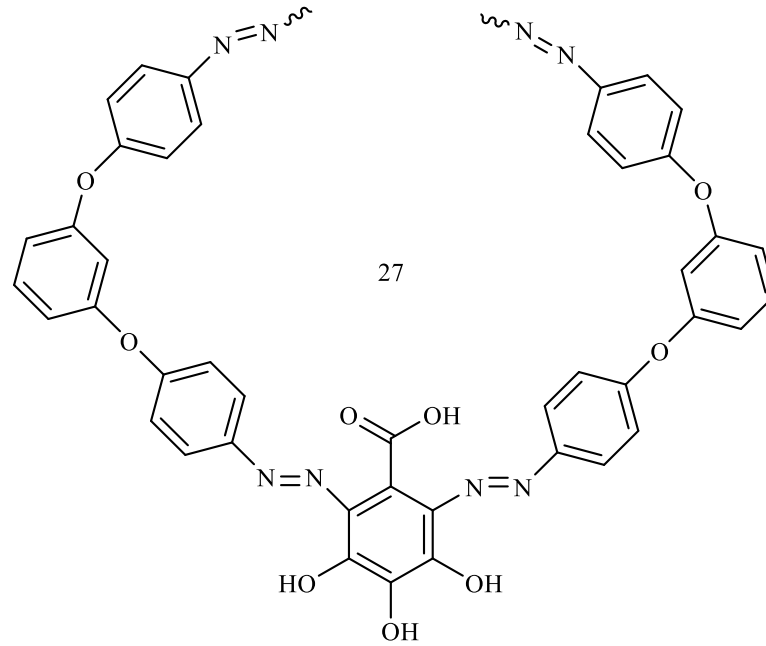
2012 yılında yayınlanan çalışmada gallik asit içeren azo boyarmaddeleri ve kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram-negatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) ve mantarlara (*Candida albicans*) karşı biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Şekil 1.14’de verilen azo boyarmaddeleri (**25**, **26**) *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa*

karşı etki gösterdiği, *Escherichia coli* ve *Candida albicans* karşı etkisiz kaldığı belirlenmiştir (Masoud vd., 2012).



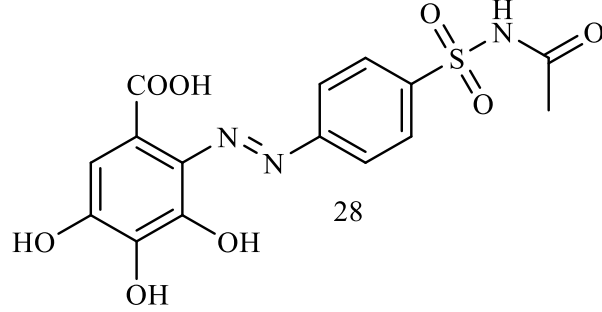
Şekil 1.14. Gallik asit içeren azo boyarmadde örnekleri

Yapılan çalışmada gallik asit kullanılarak gözenekli organik polimer (**27**) elde edilmiştir (Şekil 1.15). Bunun için bitki kaynaklı bir polifenol olan gallik asit kullanılmıştır (Xie vd., 2018).



Şekil 1.15. Gallik asit içeren azo boyarmadde örneği

Şekil 1.16'deki çalışmada gallik asit ve sülfasetamid grubu içeren azo boyarmadde (**28**) elde edilerek toprakta nadir bulunan uranyum (VI), samaryum (III) ve seryum (III) metal iyonlarının belirlenmesi için kullanılmıştır (Elgendy vd., 2020).



Şekil 1.16. Sülfasetamid ve gallik asit içeren azo boyarmadde örneği

Çalışmada, bitkilerde de bulunan gallik asit kullanılarak kaynaklarda bulunmayan yeni *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri elde etmek, yapılarını spektroskopik olarak değerlendirmek, çeşitli kumaşlar üzerinde renklendirme, haslık özelliklerini incelemek, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerini belirlemek, sonuçların standartlar ve kaynaklar ile tartışılması hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

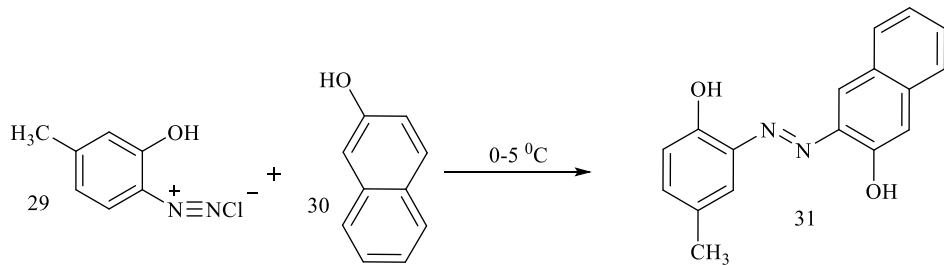
2.1. *o,o'*-Dihidroksiazoo Boyarmaddelerinin Eldesi

Azo boyarmaddelerin elde edilmesi için birçok yöntem vardır. Bunlar; alkali ortamda nitroaromatik türevlerin indirgenmesi, nitrozo bileşiklerinin $AlLiH_4$ ile indirgenmesi, primer aminlerin potasyum permanganat veya kurşun tetraasetat ile yükseltgenmesi, hidrazin ve kinonların kondansasyonu, birincil aminlerin nitrozo türevleri ile kondansasyonu ile elde edilebilmektedir (Zhao vd., 2011; Leriche vd., 2010).

Azo boyarmaddelerin büyük çoğunluğu, birincil aminlerin diazolanması sonucu oluşan diazonyum tuzunun bir kenetlenme bileşiği ile tepkimesiyle elde edilir (Gürses vd., 2016). Bu yöntem *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddelerinin eldesi için genellikle kullanılan yöntemlerden birisidir.

2.2. *o*-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi

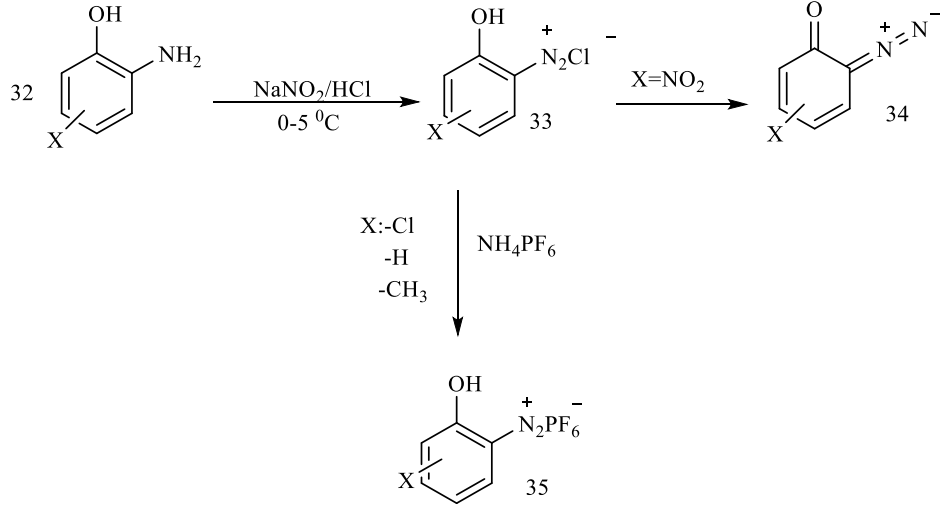
o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin eldesi (31) için en çok kullanılan yöntemlerden birisi aromatik diazonyum tuzunun (29) kenetlenme bileşiği (30) ile uygun ortam koşullarında tepkimesini içermektedir (Şekil 2.1). Bu yöntemi uygulamanın iki yolu bulunmaktadır. Birincisi *o*-hidroksianilin türevleri asidik ortamda diazolanır ve bazik bileşikler yardımıyla ($NaHCO_3$, H_2CO_3 vb.) tamponlanır, sonrasında kenetlenme bileşiği (30) ile aynı ortam içerisinde tepkimesi sonucu *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddesi (31) meydana gelmektedir (Hsieh vd., 1990; Law vd., 1993; Kocaokutgen vd., 1998).



Şekil 2.1. *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin eldesi

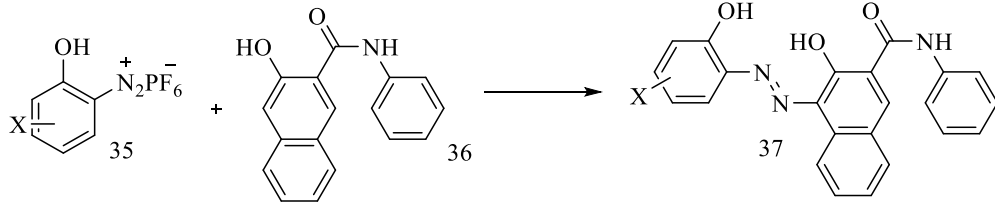
İkinci yöntemde, diazonyum tuzu (34, 35) katı olarak elde edilir (Şekil 2.2) ve organik çözücü içerisinde sodyum asetat gibi uygun bir baz kullanılarak tepkime ortamı tamponlanarak pH ayarlaması yapılır ve ardından kenetlenme bileşiği ile tepkimesinden meydana gelir (Şekil 2.2). Diazonyum tuzlarının katı olarak elde

edilmesi amonyum hekzaflorofosfat veya tetrafloroborik asit kullanılarak sağlanır ya da fenolün yapısında nitro gibi grupların bulunması durumunda oluşan diazonyum tuzu (**34**) katı olarak çökebilmektedir (Law ve Tarnawskyj, 1993; Özkınalı, 2002).



Şekil 2.2. *o*-Hidroksianilin türevlerinin diazolanması

Katı olarak elde edilen diazonyum tuzları (**35**) organik çözücü içerisinde çözülerek tamponlanır ve kenetlenme bileşiği (**36**) ile tepkimesi sonucu *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi (**37**) elde edilir (Şekil 2.3).

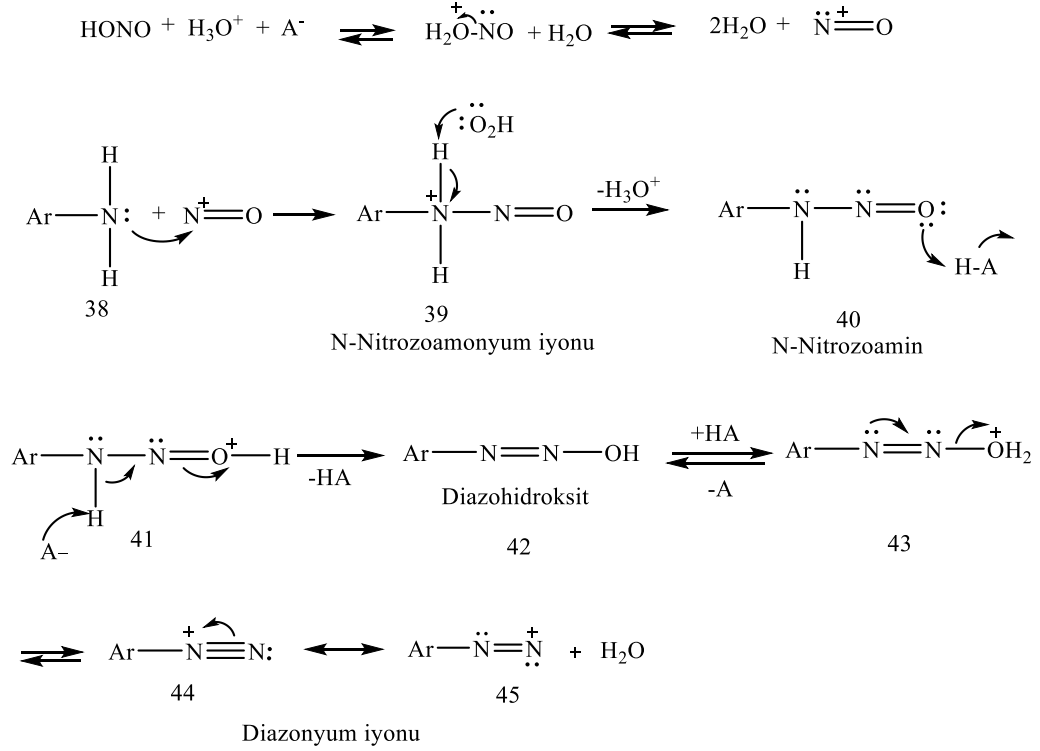


Şekil 2.3. Diazonyum tuzunun kenetlenme bileşiği ile tepkimesi

2.3. Diazonyum Tuzlarının Oluşum ve Kenetlenme Mekanizması

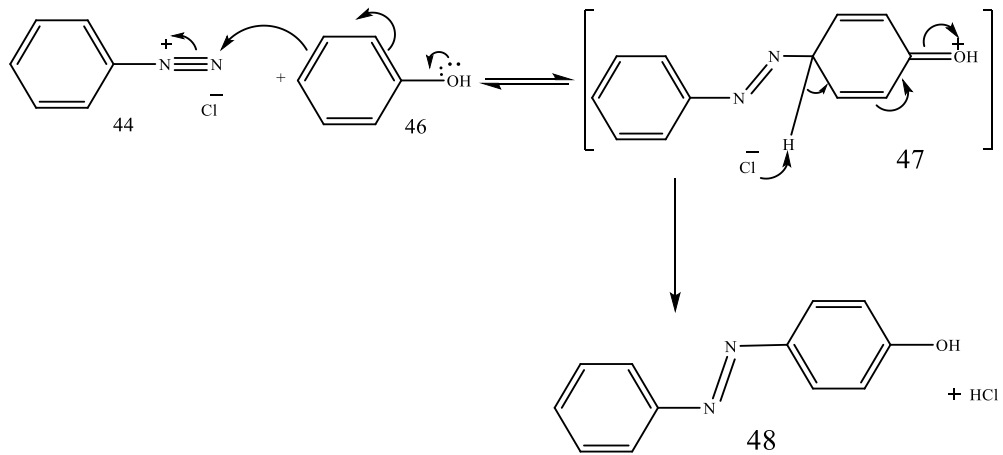
Azo boyarmadde eldesi iki basamakta gerçekleştirilmektedir. İlk basamakta aromatik amin bileşiği (**38**) inorganik bir asidin bulunduğu ortamda sodyum nitrit çözeltisi ile 0-5 °C sıcaklık aralığında etkileştirilerek diazonyum tuzu (**44**) elde edilmektedir. İkinci basamakta ise, birinci basamakta elde edilen diazonyum tuzu kenetlenme bileşiği ile uygun pH şartlarında tepkimesi sonucu boyarmaddenin eldesi gerçekleşmiş olur (Zollinger, 1961; Saunders ve Allen, 1985). Tepkimenin hızı diazonyum tuzuna ve kenetlenme bileşiğinin yapısına bağlı gruplara göre değişmektedir. Diazonyum tuzunun pozitif yükünün ve kenetlenme bileşiğinin

negatif yükünün artmasına katkı sağlayacak etkenler tepkimenin kolay gerçekleşmesini sağlar (Başer ve İnancı, 1990). Birinci basamakta belirtilen diazonyum tuzunun eldesinin mekanizması Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Diazonyum tuzu oluşum mekanizması

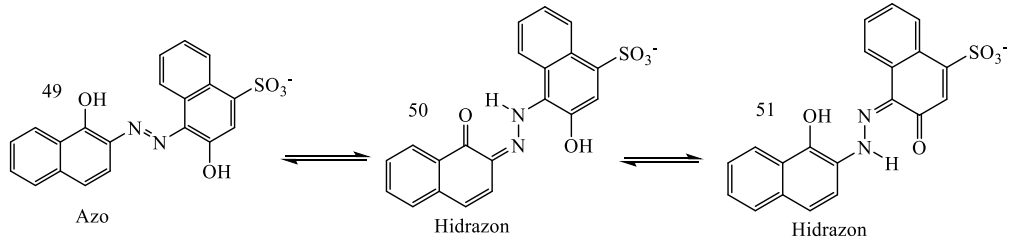
İkinci basamakta elektrofil karakterli diazonyum tuzu (**44**) nükleofil karakterli kenetlenme bileşiği (**46**) ile azo boyarmaddesi (**48**) oluşturulur (Şekil 2.5) (Solomons ve Fryhle, 2000, Shuhaibar ve Pasch, 1991, Mcmurry, 1992).



Şekil 2.5. Diazonyum tuzunun kenetlenme mekanizması

2.4. *o,o'*-Dihidroksiazoo Boyarmaddelerinde Tautomerik Denge

Organik bileşiklerin keto ve enol yapılarının kimyasal dengede bulunması birbirlerinin tautomer yapıları şeklinde ifade edilmektedir. Tautomerizm, bileşiğin iki veya daha fazla oluşabilen yapıları arasında hidrojen atomu değişimi olarak bilinir. Meydana gelen yapıların elektron yoğunluğunda tekrardan bir düzenleme meydana geldiği için spektral ve fotofiziksel davranışlarında değişikliklere yol açmaktadır (Antonov, 2013). Tautomer yapılarının dönüşümü sıcaklık, çözücü, pH, bağlı gruplar, hidrojen bağı gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Şekil 2.6'de *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddesinin tautomer yapılarına örnek (49, 50, 51) verilmiştir.



Şekil 2.6. *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddelerde tautomerik denge örneği

Sıcaklık etkisi, çözücü moleküllerin kinetik enerjisini artırarak çözücü ile boyarmadde arasındaki hidrojen bağının bozulmasına neden olmaktadır. Bu etki sonucu keto-enol yapılarında değişiklik meydana gelmektedir. Molekül içi kuvvetlerin artması ile keto yapısı oluşmaktadır (Rauf vd., 2015).

Çözücü etkisi, tautomerik değişimlerin meydana gelmesinde çözücü önemli bir etkidir. Polar çözücü boyarmadde ile arasında moleküller arası bağ oluşumunu destekleyerek keto yapısı oluşmasını sağlarken, enol yapısı polar olmaya çözücülerde baskın olarak oluşmaktadır (Rauf vd., 2015).

pH'nin etkisi, boyarmaddenin bulunduğu ortamın asidik ya da bazik olması tautomerik yapılar arasında dönüşümlere etki etmektedir. Bazik ortam koşullarında hidrojen bağı ile ilişkili kararsız hidrojen atomlarının yapıdan uzaklaşmasıyla enolat yapıları meydana gelirken ortamın nötr olmasıyla keto yapısı oluşmaktadır (Rauf vd., 2015).

Bağlı grupların etkisi, boyarmaddelerin yapılarında bulunan grupların indüktif veya rezonans etkisi azo boyarmaddesinin elektron yoğunluğunda değişime neden

olmaktadır. Bu tautomerik yapıların dönüşümünü sağlamaktadır. Elektron yoğunluğunda artış sağlayacak bir grubun olması durumunda enol yapısının oluşmasını sağlarken, elektron çeken grubun bulunması elektron yoğunluğunda azalmaya neden olarak keto yapısının oluşmasını destekleyecektir (Rauf vd., 2015).

Hidrojen bağının etkisi, boyarmaddenin hidrazon yapısında bulunması durumunda hidrojen atomunun molekül içi hidrojen bağı oluşturması ile keto yapısını kararlı kılmaktadır. Bunun yanında iki molekül arasında hidrojen bağı oluşumu ile enol yapısını kararlı kılar. Molekül içi hidrojen bağını pH, çözücü polaritesi, sıcaklık, bağlı gruplar ve azo boyarmaddenin derişimine bağı olarak bağı yok olmasına neden olabilmektedir (Rauf vd., 2015).

2.5. Gallik Asit ve *o,o'*-Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin Spektroskopik Özellikleri

2.5.1. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopisi

Kızıl ötesi spektroskopisi, organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan önemli tekniklerden birisidir. Bileşiğin yapısında bulunan işlevsel gruplar farklı dalga boylarında ışığı soğurmasıyla birlikte yapıda bulunan grupların tespiti sağlanır. Infrared (IR) spektrumu incelendiğinde -N=N- grubunun soğurmasının değışken olması ve genellikle aromatik halkaya ait olan grupların titreşimleri ile çakışma göstermesi nedeniyle IR spektrumu göz önüne alınarak yapıdaki işlevsel grupların belirlenmesi zorlaşmasına rağmen yine de faydalı bilgiler sunmaktadır (Monahan ve Flannery 1972, Law vd., 1993; Silvestein vd., 1996). Asimetrik yapılarda $1570-1630\text{ cm}^{-1}$ ve $1370-1440\text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsayan bölgelerde -N=N- grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Ar-N= grubuna ait gerilme titreşimleri 1150 cm^{-1} 'de görülebilmektedir (Silvestein vd., 1996; Özkınalı, 2002, Erdik, 1993).

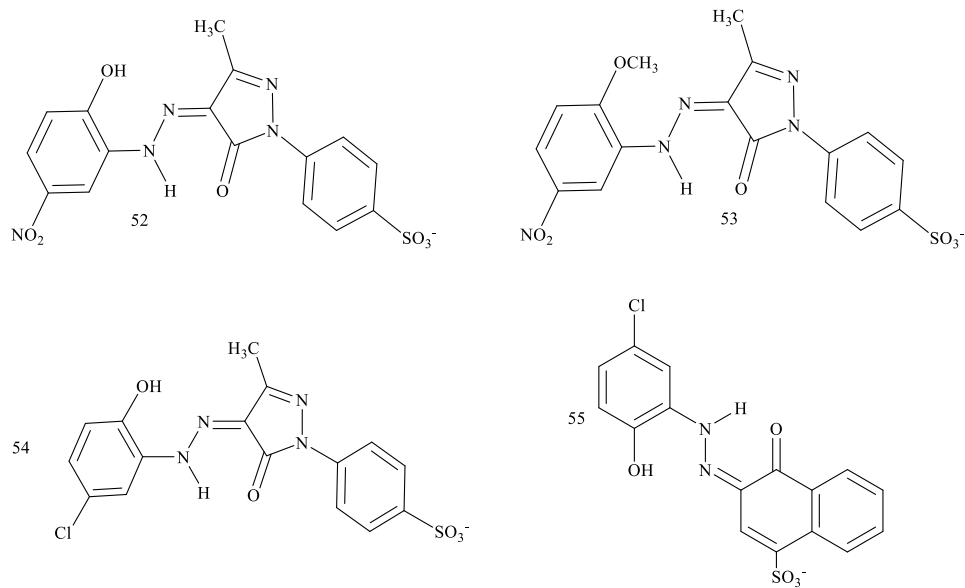
Kaynaklar incelendiğinde aromatik diazonyum tuzlarına ait $-N^+\equiv N$ grubunun titreşimleri $2150-2250\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kuvvetli soğurma verdiği, halkaya bağı elektron sağlayıcı grupların bulunması durumunda yüksek frekansa gözlenmiştir (Law ve Tarnawskyj, 1993, Silvestein vd., 1996, Özkınalı, 2002).

Azo boyarmaddelerdeki titreşimler; hidrojen bağı içermeyen fenolik yapıya ait -OH grubunun titreşimleri $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin olarak, hidrojen bağı

oluşturan -OH gerilme titreşimleri $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir pik olarak, *o*-hidroksiazon ve *o,o'*-dihidroksiazon-hidrazon tautomerlerini içeren yapılarda yaklaşık $3700-2300\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil grubu titreşimleri ise çevresinde bulunan gruplara bağlı olarak $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik vermektedir. -NO_2 grubuna ait titreşimler $1570-1450\text{ cm}^{-1}$ ve $1370-1300\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında keskin bir şekilde iki soğurma piki görülmektedir (Erdik, 1993, Saad vd., 1996, Silvestein vd., 1996; Özkınalı, 2002; Gür, 2004.). Fenol bileşiklerine ait O-H bükülmeleri $1390-1330\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, C-O titreşimleri $1260-1180\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede görülür. Ar-F titreşimleri $1250-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında, Ar-Cl titreşimleri $1120-1020\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve Ar-Br titreşimleri $860-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir (Erdik, 1993; Silvestein vd., 1996).

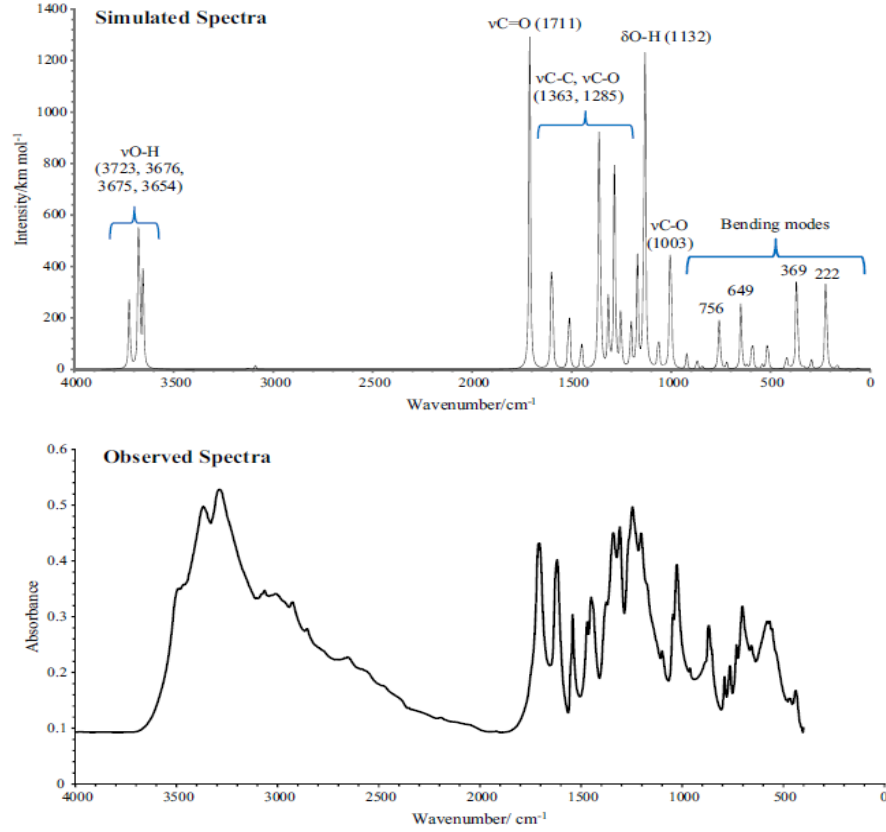
Aromatik yapıdaki C-H soğurmaları $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında *o*-hidroksiazon yapısının geniş hidroksil grupların titreşimleri içerisinde kalmaktadır (Erdik, 1993). Aromatik yapıya ait C=C gerilme titreşimleri $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir (Erdik, 1993; Silvestein vd., 1996).

Kaynaklar incelendiğinde *o,o'*-dihidroksiazon boyarmaddelerinin (52, 53, 54, 55) FT-IR spektrumlarında katı ve derişik çözeltilerinin hidrazon yapısında olduğu görülmüştür (Şekil 2.7). Boyarmaddelerin FT-IR spektrumlarında 1655 cm^{-1} de C=O titreşimi, 1500 cm^{-1} 'de C=N titreşimi görülmüştür. 1420 cm^{-1} civarı görülmesi beklenen -N=N- titreşimi görülmemiştir (Dakiky ve Nemcova, 1999).



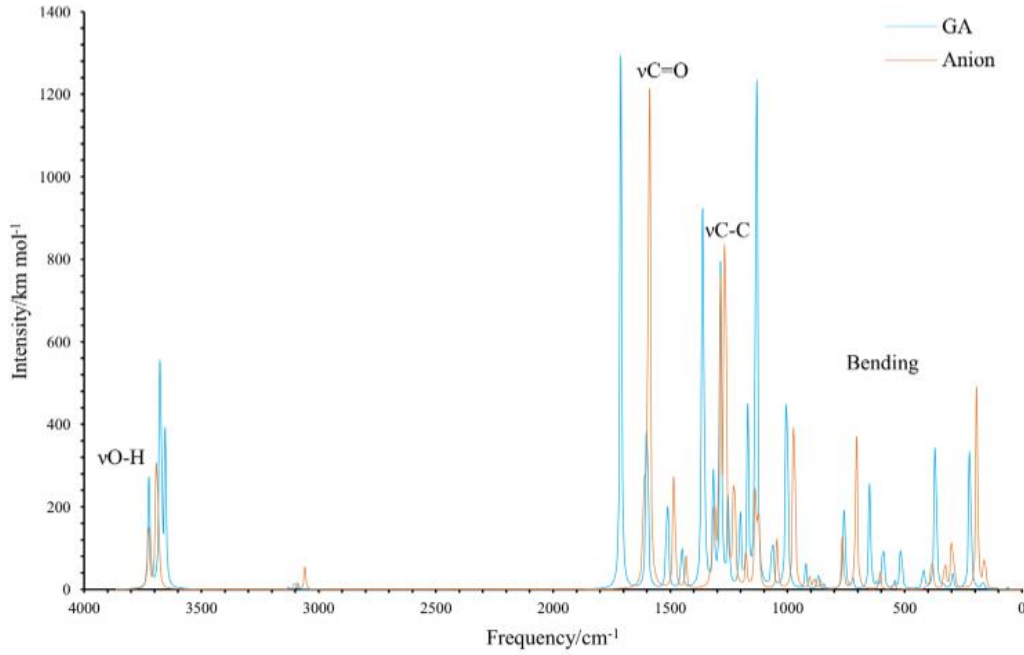
Şekil 2.7. *o,o'*-Dihidroksiazon boyarmadde örnekleri

Gallik asidin FT-IR spektrumu incelendiğinde; deneysel ve hesaplamalı veriler karşılaştırılmıştır ve benzer değerler elde edilmiştir (Şekil 2.8). Bileşiğin KBr içerisinde alınan FT-IR spektrumu verilerinde en şiddetli tepe noktaları, C=O gerilmesinin 1711 cm^{-1} 'de ve O-H düzlem içi bükülmesinin 1132 cm^{-1} 'de geldiği bildirilmiştir (Badhani ve Kakkar, 2017).



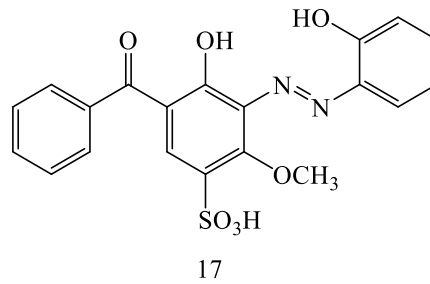
Şekil 2.8. Gallik asidin deneysel ve hesaplamalı FT-IR spektrumu

Aynı çalışmada gallik asidin ve gallik asitten hidrojen atomunun uzaklaştırılması sonucu oluşan anyonik yapının hesaplamalı FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 2.9). Spektrumlarda görülen değişiklik, karboksil grubuna ait OH gerilmesi 3654 cm^{-1} ve düzlem içi bükülmeye karşılık gelen 1132 cm^{-1} piklerin kaybolmasıdır. İkinci değişiklik ise, düzlem dışı bükülme bölgesindeki karboksil grubuna ait OH 'ye karşılık gelen tepe noktalarının kaybolmasıdır. Kısmi bir çift bağ meydana gelmesi nedeniyle C=O gerilme frekansı azalır. Moleküldeki hidrojen atomunun ayrılmasıyla yük dengesi yeniden düzenlenmektedir. Bundan dolayı bir titreşim sırasında hem bağın gücü hem de dipol momenti değişir ve pikin yerinde ve şiddetinde değişme meydana gelir (Badhani ve Kakkar, 2017).



Şekil 2.9. Gallik asidin hesaplamalı iyonik ve nötr FT-IR spektrumları

2014 yılında yapılan bir çalışmada çeşitli azo bileşikleri elde edilmiştir. Bu elde edilen bileşikler arasında Şekil 2.10'de verilen *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi (**17**) de bulunmaktadır. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3633 (–OH), 3080 (=CH, aromatik), 1652 (C=O, diaril), 1532 (N=N), 1473 (C=C, aromatik), 1338 (C–N), 1104 (C–O), 1032, 653 (sülfonik asit için), 782, 741, 583, 485 (çeşitli gruplar bağlı benzen için) değerleri belirtilmiştir (Patel ve Dixit 2014).



Şekil 2.10. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örneği

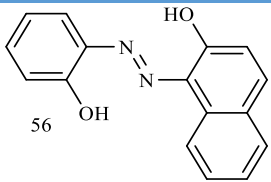
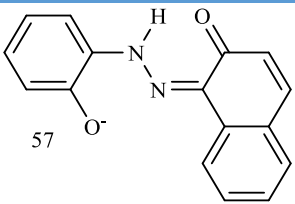
2.5.2. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin morötesi ve görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan diğer önemli bir teknik UV-VIS spektroskopisi yöntemidir. UV-VIS spektroskopisi *orto* ve *para* konumlarında hidroksil grubu bulunduran azo boyarmaddelerde görülebilen azo-

hidrazon tautomeri bu teknik ile belirlenebilmektedir (Hsieh, 1990). Azo-hidrazon tautomerik yapıları farklı soğurma bandları vermektedir. Hidrazon tautomerinde azo tautomerine göre yüksek dalga boyunda soğurma bandı görülmektedir (Hsieh, 1990; Lycka vd., 1998; Kocaokutgen ve Gümrükçüoğlu, 1995). Bu bileşikler ortamda dimerik şekilde, azo-hidrazon denge halinde veya tautomerlerden birisi baskın şekilde de olabilir (Hsieh, 1990, Erdik, 1993; Gür, 2004). *o*-Hidroksiazoz ve *o,o'*-dihidroksiazoz bileşikleri 400-500 nm dalga boylarında azo tautomer yapısına ait soğurma oluştururken, 500-700 nm arasında hidrazon tautomer yapısına ait soğurma görülür (Hsieh, 1990; Lycka vd., 1998; Özkınalı, 2002).

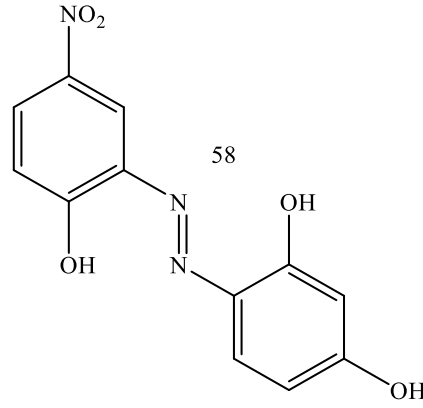
Kaynaklarda bulunan bir çalışmada 1-(2-hidroksifenilazo)-2-naftol'ün sulu metanol içerisinde hazırlanan çözeltisinde nötral ve bazik ortam koşullarında azo-hidrazon tautomer dönüşümleri üzerine çalışma yapılmıştır. Tablo 2.1'de görüldüğü gibi elde edilen sonuçlarda 400-500 nm arasında azo tautomerine (**56**) ait soğurmalar görülürken, 500-700 nm arasında hidrazon tautomerine (**57**) ait olan soğurma bandları görülmektedir (Hsieh vd., 1990). Bu azo-hidrazon tautomer dengenin oluşmasında oksijen ve azot atomu arasındaki molekül içi hidrojen göçü önemlidir (Nakamoto, 1978).

Tablo 2.1. *o,o'*-Dihidroksiazoz hidrazon tautomerleri ve dalga boyları

Bileşik Adı	Yapısı	Dalga boyu	Bileşik Adı	Yapısı	Dalga Boyu
Azo		390	Hidrazon		508
		422			510
		446			527
					575

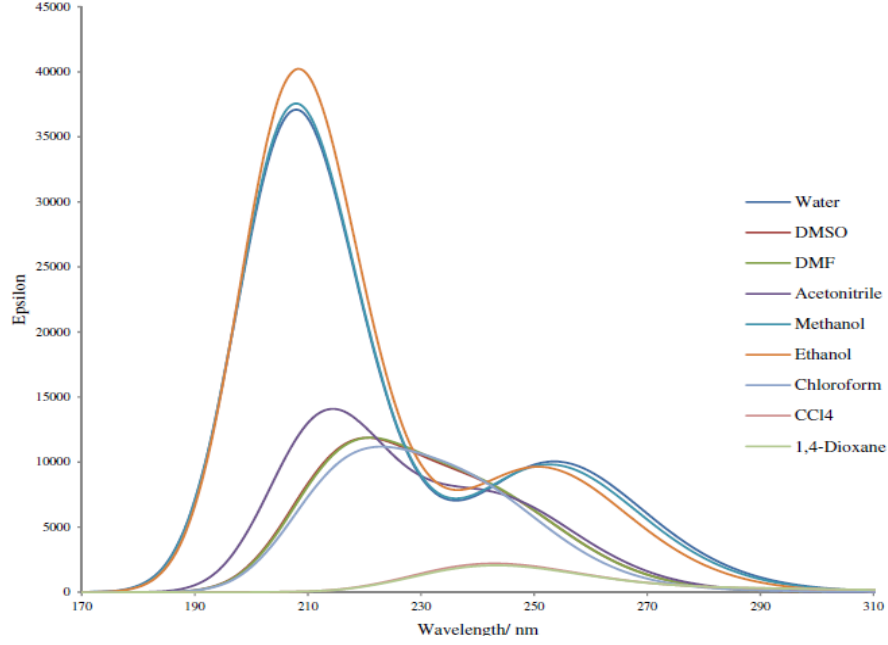
Dakkıy ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları çalışmada Şekil 2.11'de verilen *o,o'*-dihidroksiazoz boyarmaddesini (**58**) elde ederek dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüleri içerisinde 10^{-4} - 10^{-5} mol/L derişimlerde tautomerik davranışlarını ve toplanabilirlik (agregasyon) durumlarını araştırmışlardır. 1×10^{-5} mol/L derişimde 404 nm dalga boyunda monoazo yapısı belirlenmiş ve şiddetli elektronik soğurma bandı verdiğini gözlenerek rapor edilmiştir. Bu soğurmanın zamanla batokromik etki gösterdiği bildirilmiştir. 6×10^{-5} mol/L derişim üzerinde ölçüm alındığında 420 ve 520 nm dalga boylarında iki soğurma

göstermiştir. Birinci soğurma boyarmaddenin dimerik yapıda olduğunu ikinci soğurma hidrazon monomerik yapıda olduğunu göstermiştir. Zamanla 6×10^{-5} derişimde bütün çözücüler de elektromanyetik soğurma spektrumları 520 nm'den 420 nm'ye değişim meydana gelmektedir. Farklı yapılar arası dengenin (azo-hidrazon) oluşması yaklaşık 450 saatte gerçekleşmektedir. Daha sonra çift soğurma görünümü yaklaşık 100 saat sabit kalmaktadır. Bu zamandan sonra bu çift soğurma bir hipokromik etki yansıtır. $6,4 \times 10^{-5}$ mol/L derişimde DMF içerisinde oluşan soğurmalar DMSO içerisinde de aynı davranışlar gösterdi. Fakat yukarıda belirtilen bandlar üzerinde yaklaşık 470 ve 550 nm soğurma sırasıyla dimer ve hidrazon monomer yapıları görülmüştür. Toplanabilirlik davranışlarının sıcaklık, pH, çözücü, derişim ve zamana bağlı olarak değiştii bulunmuştur (Dakiky vd., 1999).



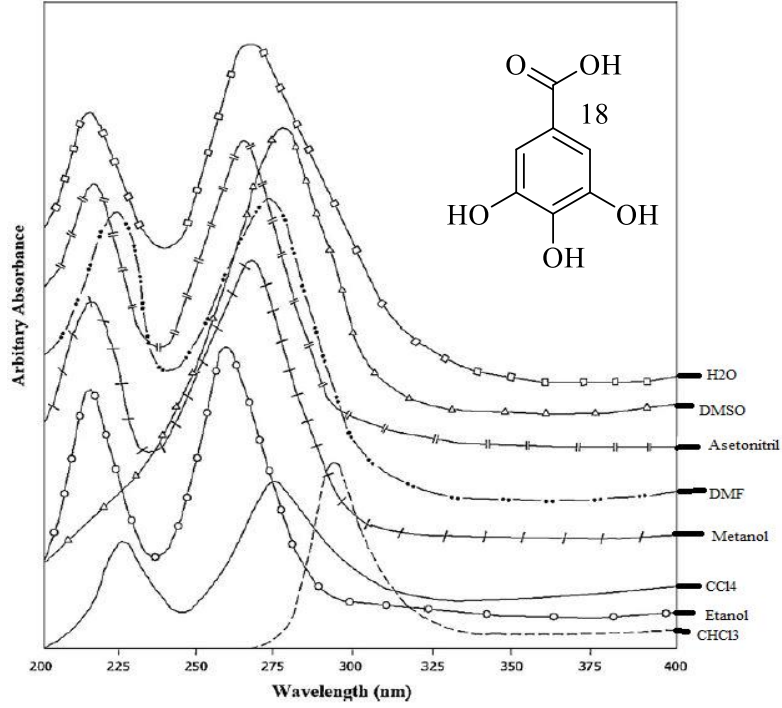
Şekil 2.11. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde bileşik örneği

Gallik asidin UV-VIS spektrumu üzerine yapılan farklı çözücüler (Su, DMSO, DMF, asetonitril, metanol, etanol, kloroform, CCl_4 , 1,4-dioksan) içerisinde alınan spektrumlar Şekil 2.12'de görülmektedir. Su, metanol, etanol gibi polar protik çözücüler içerisinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleriyle uyumlu yüksek soğurma bantları oluşmaktadır. DMSO, DMF, asetonitril gibi polar aprotik çözücülerdeki soğurmalar yarının altına düşmektedir ve polar olmayan CCl_4 , 1,4-dioksan çözücülerde meydana gelen soğurma şiddeti büyük ölçüde azalmaktadır. Polar olmayan çözücülerde $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ tipi geçişlerinden dolayı daha düşük soğurma şiddeti ile sonuçlanmıştır (Badhani ve Kakkar 2017).



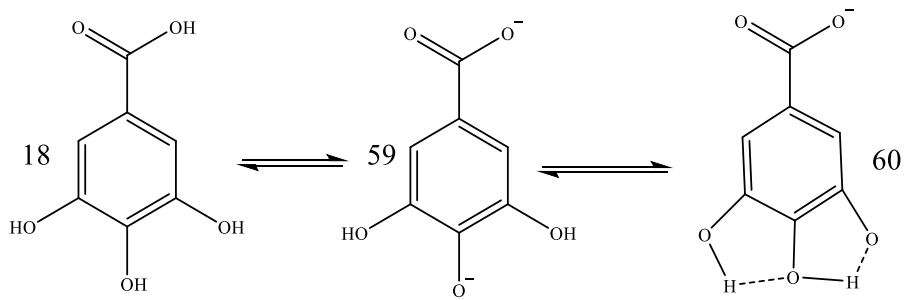
Şekil 2.12. Gallik asidin farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu

Masoud ve arkadaşlarının 2012 yılında yayınladığı çalışmada, gallik asit ve azo türevlerinin farklı polaritedeki çeşitli çözücüler içerisindeki elektronik soğurma spektrumları incelenmiştir (Masoud vd., 2012). Gallik asit (**18**) spektrumu (Şekil 2.13) incelendiğinde kullanılan çoğu çözücü içerisinde iki soğurma görülmektedir. Yüksek enerjili soğurmalar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı 216-228 nm arasında ve diğer meynada gelen soğurmalar ise $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayı 259-296 nm arasında gözlenmiştir. DMSO içerisinde 277 nm’de ve kloroformda içerisinde 296 nm’de yalnızca bir soğurma gözlenmiştir (Masoud vd., 2012; Jancovicova vd., 2007).



Şekil 2.13. Gallik asidin farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu

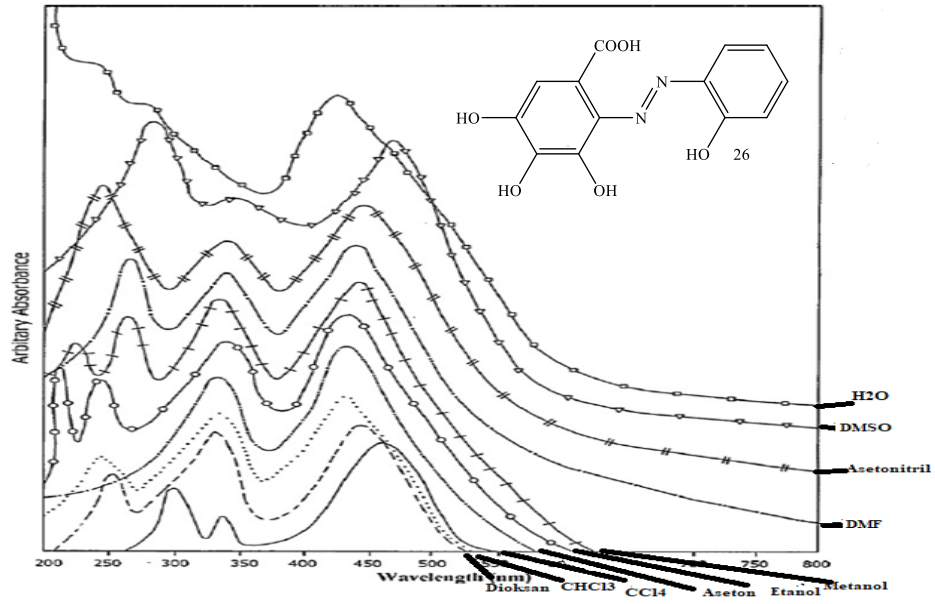
Gallik asidin (**18**) içerisinde bulunduğu çözücünün polaritesini artırılması ile $n-\pi^*$ geçişinin maviye kayma etkisi gözlenebilmektedir. Bu olay bazı kromofor grupların oluşmasına neden olan hidroksil grupları aracılığıyla çözünen ve çözücü arasında oluşabilen hidrojen bağından dolayı gerçekleşir. Sistem stabilize edilerek enerjisi düşürülür ve bu yüzden maviye kayma gerçekleşir. Gallik asitte meydana gelen olası değişiklikler Şekil 2.14’de verilmiştir (Masoud vd., 2012).



Şekil 2.14. Gallik asidin çözücü içerisindeki oluşan olası yapıları

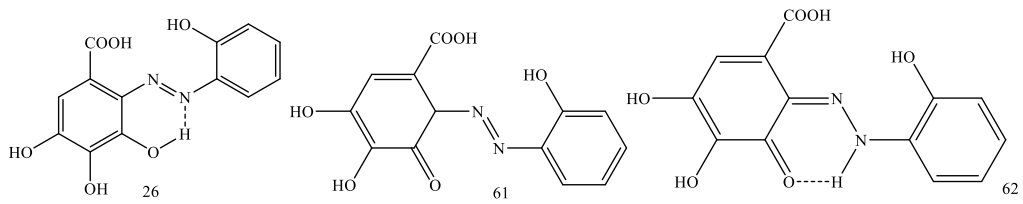
Şekil 2.15’de verilen azo boyarmaddesinin (**26**) aseton içerisinde iki soğurma görülürken, H₂O, DMSO, asetonitril, DMF, kloroform, dioksan, CCl₄ içerisinde üç soğurma, metanol ve etanol içerisinde dört soğurma bandı görülmüştür. Farklı tipte $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayı 232-256 nm ve 272-300 nm arasında

soğurmalar, $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayı 336-364 nm ve 426-475 nm arasındaki soğurmalar görülmüştür (Masoud vd., 2012).



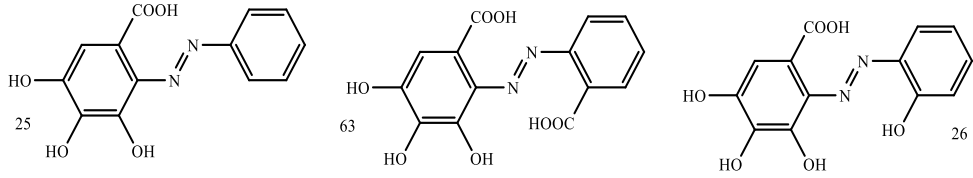
Şekil 2.15. Gallik asit içeren azo boyarmadde bileşiği ve farklı çözücüler içerisindeki UV-VIS spektrumu

Kırmızıya kayma etkisi polar olmayan (dioksan) çözücüden polar çözücüye (DMSO) ilerlerken meydana gelir. Bu soğurmanın kayması çözücünün madde ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Kırmızıya kayma aynı zamanda bileşiğin hidrojen verme yeteneği ile açıklanır. Molekülde meydana gelen değişiklik Şekil 2.16'de belirtilmiştir (Masoud vd., 2012).



Şekil 2.16. Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddenin çözücü içerisindeki olası yapıları

Masoud ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada gallik içeren azo boyarmadde türevleri (**25**, **26**, **63**) (Şekil 2.17) ve bunların demir (III) kompleksleri elde edilip karakterize edilmiştir. Komplekslerin stereokimyası ve bağlanma şekli, elementel analiz, UV-VIS ve IR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Komplekslerin termal davranışları incelenmiştir. Gallik asidin demir (III) kompleksleri 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 (M:L) oranlarda oluştuğu bildirilmiştir (Masoud vd., 2014)



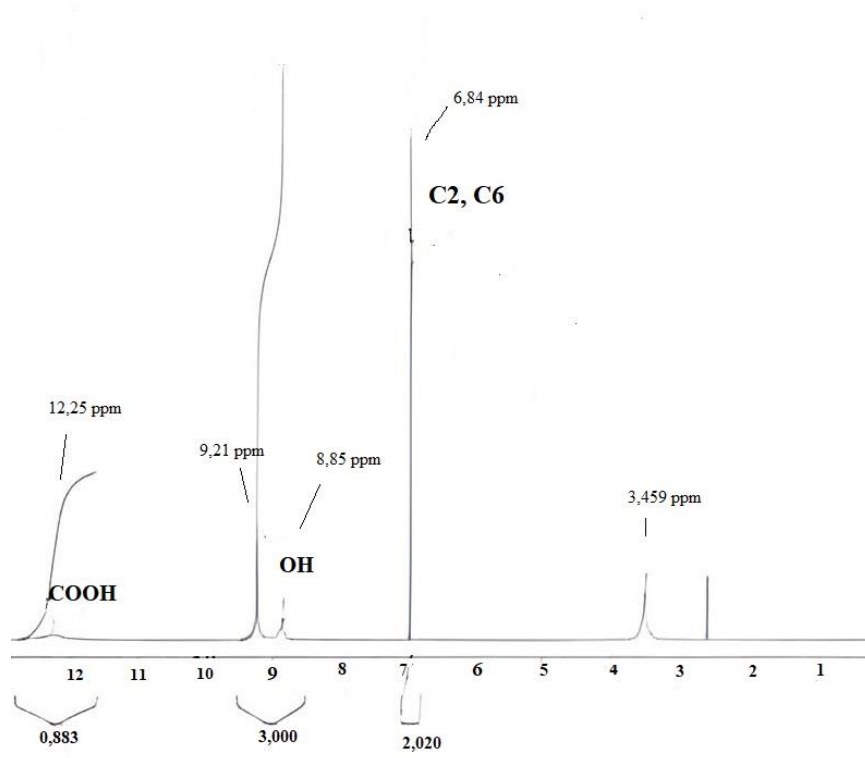
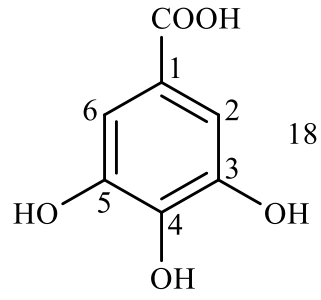
Şekil 2.17. Gallik asit içeren azo boyarmadde bileşik örnekleri

2.5.3. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksi azo boyarmaddelerinin çekirdek manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

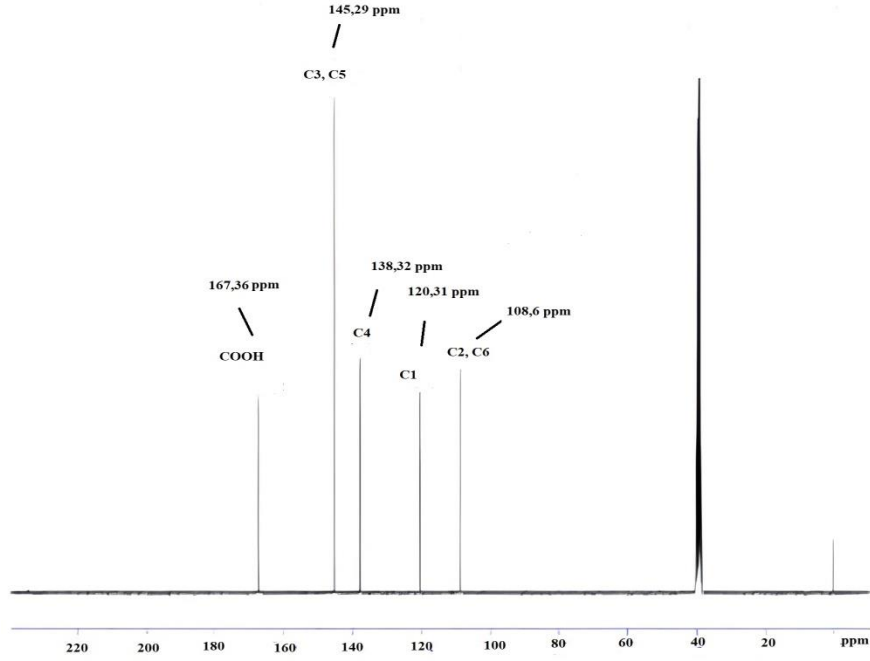
Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi tekniği azo boyarmaddelerin yapılarını aydınlatılmasında önemli bilgiler vermektedir. ^1H -NMR tekniği ile boyarmaddenin yapısındaki hidrojen atomlarının sayıları ve türleri hakkında bilgi edinilebilir.

Örneğin; *o*-hidroksi azo bileşikleri molekül içi hidrojen bağı yaptıkları için -OH grubunun hidrojen atomuna ait pik 10-14 ppm arasında bir bölgede gelmektedir. Yapılan bir çalışmada boyarmaddenin yapısında bulunan işlevsel grupların etkisine bağlı olarak -OH grubuna ait hidrojen piki 12,30-15,00 ppm bölgesinde belirlenmiştir. Bu pikler D_2O ile etkileşmesi sonucu yayvanlaşmakta veya kaybolmaktadır (Oliverly vd., 1989; Erdik, 1993; Kocaokutgen, 1995). Azot atomuyla molekül içi hidrojen bağı yapan naftol yapısı içeren boyarmaddenin -OH grubundaki H atomu -N=N- grubu üzerinden göç ederek -NH grubuna dönüşebilmektedir ve bu H atomunun piki NMR spektrumunda 16,5 ppm noktasına kadar kayabilmektedir (Shuhaibar ve Pasch, 1991).

2009 yılında yapılan bir çalışmada ekstraksiyon sonucu *Embelia Basaal*'dan elde edilen gallik asidin (**18**) DMSO içerisinde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları (Şekil 2.18 ve Şekil 2.19) alınarak kaynaklar ile uyum içerisinde olduğu bildirilmiştir. ^1H -NMR spektrum verileri (300 MHz, DMSO- d_6): 12,25 (1H, bs, COOH), 9,21 (2H, s, 2xOH), 8,85 (1H, s, OH), 6,94 (2H, C-2, C-6) şeklindedir. ^{13}C -NMR verileri ise (75 MHz, DMSO- d_6) 167,36 (COOH), 145,29 (C-3, C-5), 138,32 (C-4), 120,31 (C-1), 108,6 (C-2-C-6) şeklindedir (Ganesan vd., 2009).



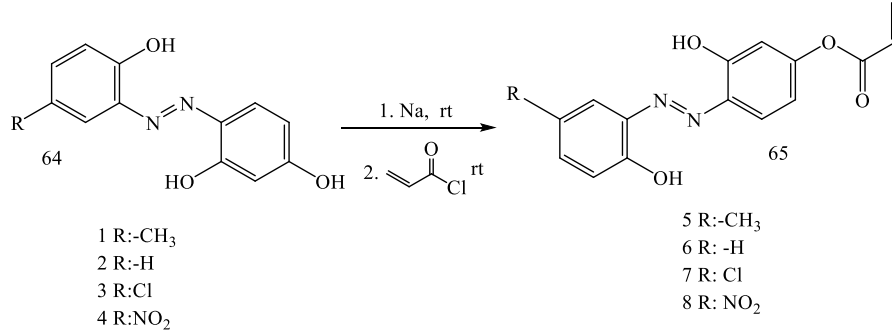
Şekil 2.18. Gallik asidin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 2.19. Gallik asidin ^{13}C -NMR spektrumu

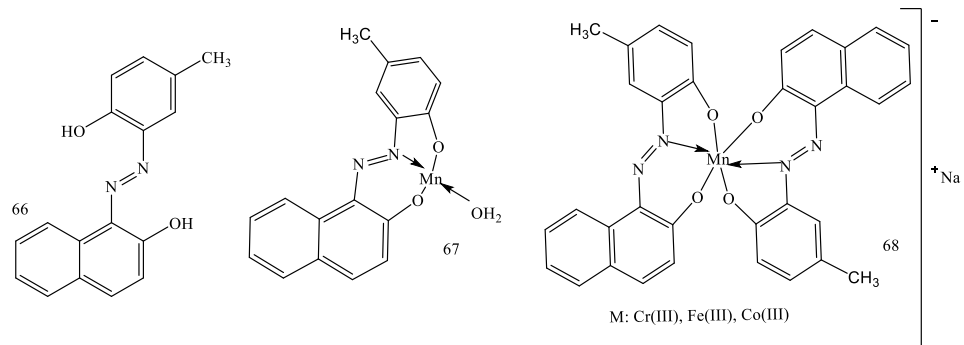
2017 yılında Özkınalı ve arkadaşları tarafından *o,o'*-dihidroksiazobenzon bileşiği ve bu bileşiğin akriloil türevleri rapor edilmiştir. İnert atmosfer altında elde edilen akriloil türevi azo boyarmaddeleri (**64**, **65**) Şekil 2.20'de görülmektedir. Bu çalışmada, elde edilen bileşiklerin tautomer yapıları incelenmiştir. Hem IR hem de NMR spektrumlarından elde edilen verilerde azo tautomerlerinin DMSO içerisinde, katı yapıda, EtOH veya CHCl_3 içinde pH 2'de baskın olduğunu, hidrazon tautomerlerinin dimetilformamit (DMF) içinde pH 12'de baskın olduğunu bildirmişlerdir (Özkınalı vd., 2017). ^1H -NMR spektrumlarında üç adet hidroksil gruplarına ait hidrojen piklerin 12,81-12,65 ppm, 12,36-11,08 ppm, ve 10,90-10,47 ppm aralıklarında tekli olarak gözlenmiş, esterlenmiş ürünlerdeki iki hidroksil grubunun hidrojen atomları 11,95-11,08 ppm arasında belirlenmiştir. Ester yapısı içeren bileşiklerin 12,81-12,65 ppm aralığındaki tepe noktasının kaybolduğu bildirilmiştir. 8,70-6,07 ppm arasındaki pikler, aromatik ve vinil protonların sinyallerine ait olduğu belirtilenmiştir. ^{13}C -NMR spektrumları 164 ppm noktasında 1-4 bileşiklerinin (**64**) DMSO içerisinde azo-hidrazon dengesi beklenilmesine rağmen hidrazon tautomeri için karbonil gruplarına rastlanmadığı bildirilmiştir. Vinil

türevlerinin aromatik karbon atomlarının 162,3-102,9 ppm bölgesine yakın pikler görülmektedir. Bileşik 1 ve 5'in 21 ppm'de metil gruplarına ait karbon pikleri görüldüğü ve verilerin kaynaklar ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir (Özkınalı vd., 2017).



Şekil 2.20. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örnekleri

Kocaokutgen ve Erdem tarafından *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi olan 1-(2-hidroksi-4-metilfenilazo)-2-naftol elde edilerek bu bileşiğin krom, kobalt ve demir ile 2:1 oranında metal kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.21). Mangan metali kullanıldığında 1:1 oranında metal ligant tepkimesi meydana geldiğini bildirdiler. IR, UV-VIS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikler ve elementel analiz ile yapıları aydınlatılmıştır. Bileşik (**66**) OH grupları 14,60 ve 12,20 ppm'de iki adet tekli pik verdiği, aromatik =C-H piklerinin 6,97-7,85 ppm aralığında çoklu olarak rezonansa girerken, metil piki 2,38 ppm'de keskin ve tekli pik olarak görüldüğü ve elde edilen değerlerin yayınlanan çalışmalar ile uyumlu olduğu bildirilmiştir. ¹³C-NMR pikleri değerlendirildiğinde 109,47–153,49 ppm aralığında aromatik karbon pikleri ve metil grubuna ait karbon piki tekli olarak 20,36 ppm'de geldiği bildirilmiştir. Komplekslerin ise paramanyetik özelliğinden dolayı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR'ları elde edilememiştir (Kocaokutgen ve Erdem, 2004).

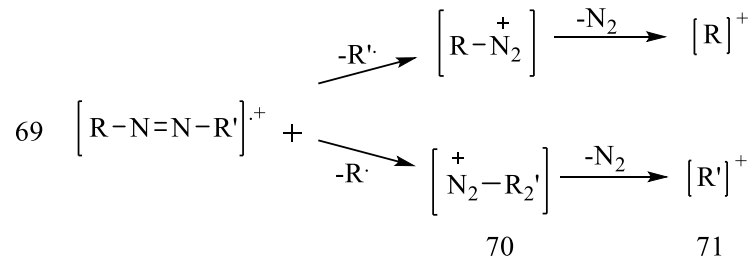


Şekil 2.21. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde ve metal kompleks örnekleri

2.5.4. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin MS spektrometrisi

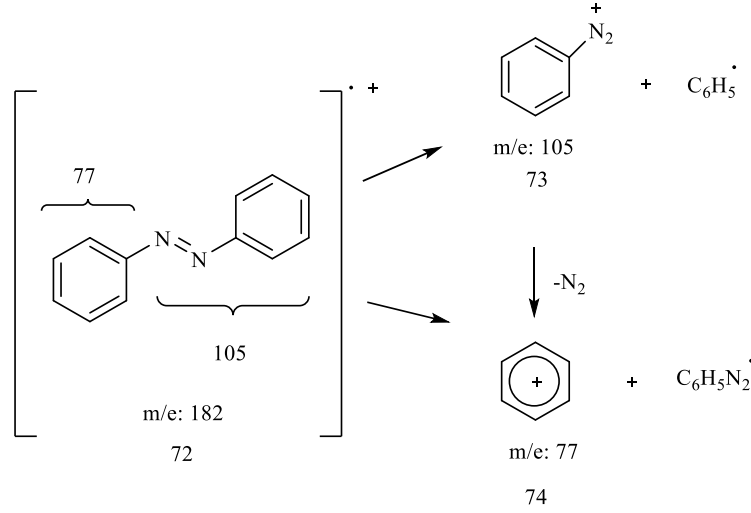
Kütle spektrometrisi molekülün kütlesi ve yapısı hakkında bilgi veren önemli tekniklerden birisidir. Bu yöntemde atom veya moleküllerin gaz fazında iyonları oluşmaktadır. Yüklü iyonlar, kütle/yük oranına göre belirlenerek molekülün parçalanma ürünleri ve moleküler iyon kütlesi belirlenebilmektedir.

Azo bileşikleri genelde iki parçalanma iyonunu (**70**, **71**) vermektedir (Şekil 2.22) (Prasil ve Frost, 1968).



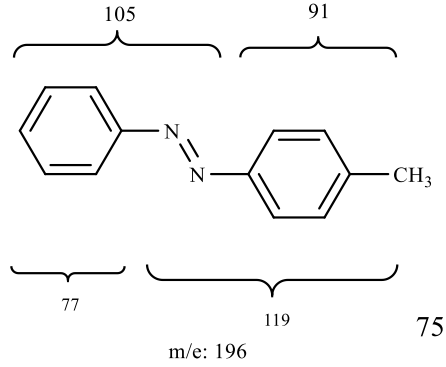
Şekil 2.22. Azo bileşiğin moleküler parçalanması

Aşağıdaki azobenzen (**72**) bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde elektron bombardımanı sonucu oluşabilecek parçalanma kütleleri verilmiştir (Şekil 2.23). Azobenzen ve aromatik azobenzen bileşiklerinin baskın moleküler pikler gösterdiği görülmektedir. Yapı incelendiğinde C-N bağının iki iyonla ayrıldığı ve ayrılmalar basit parçalanmalar arasında önemlidir ve bu simetrik azo parçalanmaları temel parçalanmalardır (Bowie vd., 1967).



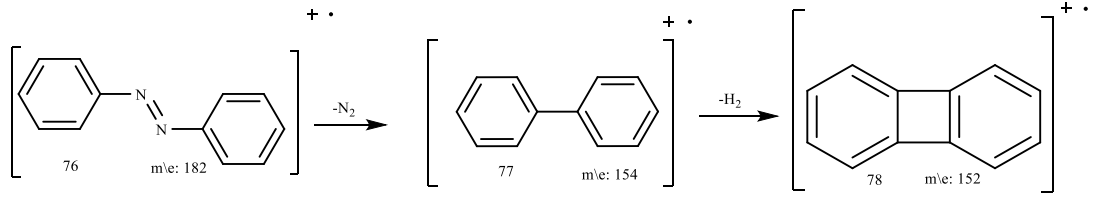
Şekil 2.23. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri

Monoazobenzen türevleri (**75**) benzer şekilde davranmasına rağmen fenil halkasına bağlı bir grup içerdiğinden dolayı iki farklı iyon meydana gelebilmektedir (Şekil 2.24). Aşağıdaki *p*-metilazobenzen yapısı örnek verilebilir (Bowie vd., 1967).



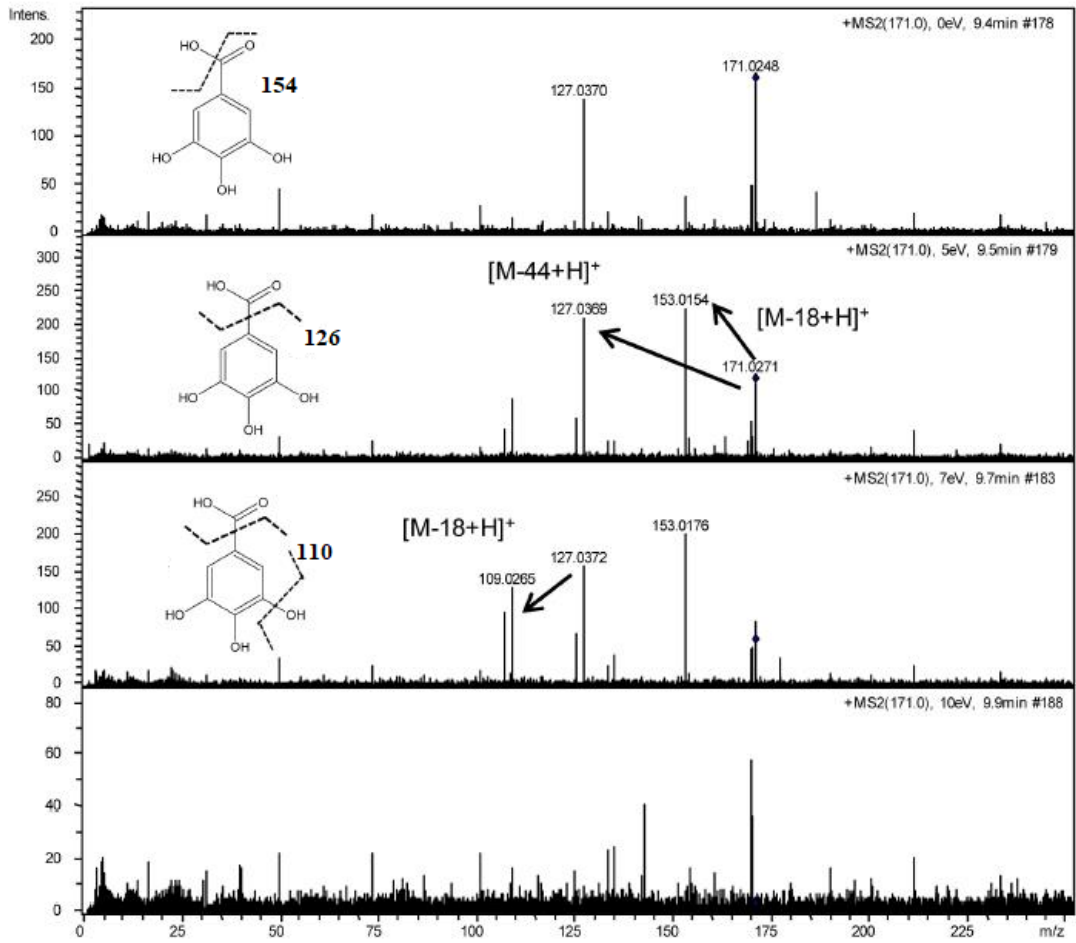
Şekil 2.24. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri

Azobenzen (**76**) kütle spektrometrisinde oluşacak parçalanma pikleri incelendiğinde, parçalanma iyonlarının yeniden düzenlenme meydana geldiği bulunmuştur. Azobenzen için oluşabilecek olası parçalanma kütleleri aşağıda özetlenmektedir (Şekil 2.25). Bileşiğin yapısından nötr bir azot molekülün ayrılması bifenil radikal iyonu olan (**77**) yapısı meydana gelmekte bu yapıdan iki hidrojenin ayrılmasıyla (**78**) yapısı oluşmaktadır (Bowie vd., 1967; Eland ve Danby, 1965).



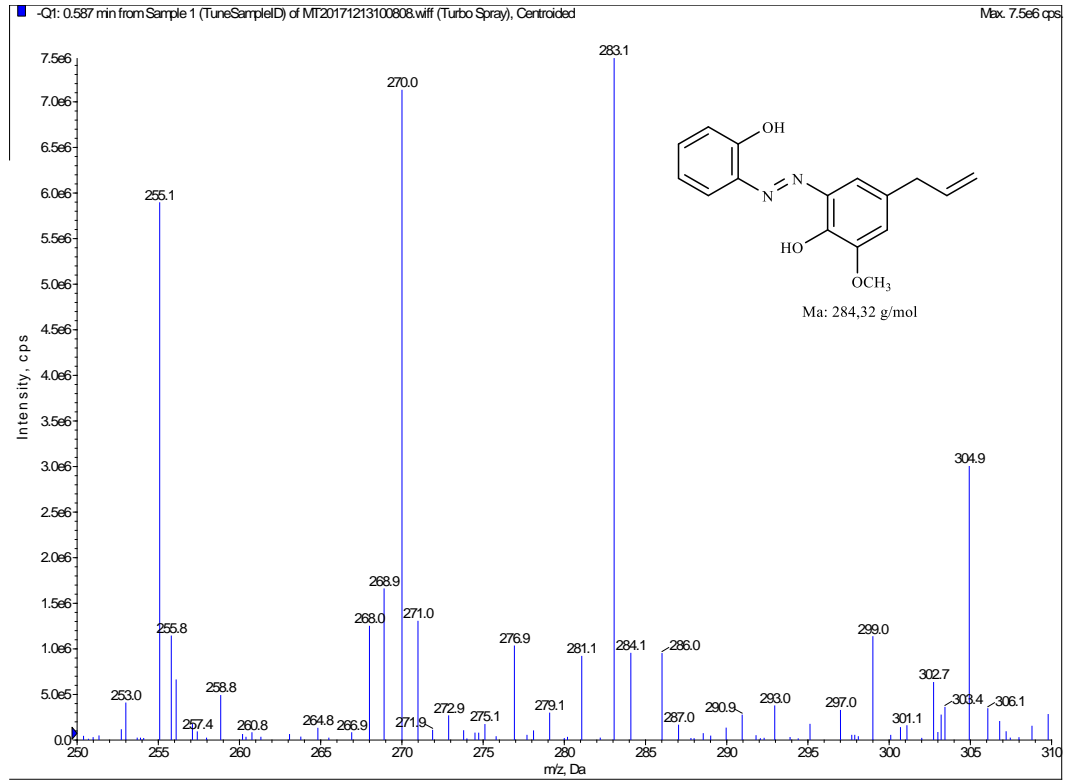
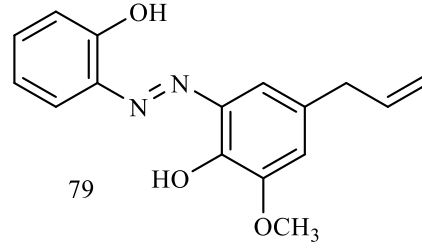
Şekil 2.25. Azo grubu içeren bileşiğin muhtemel parçalanma kütleleri

Gallik asidin farklı enerji değerlerinde alınan kütle spektrometrisi incelendiğinde birbirlerinden farklılık göstermekle birlikte spektrumlarda birden fazla parçalanma sinyalleri olduğu görülmektedir (Şekil 2.26). Yapılan çalışmada 0, 5, 7, 10 ev enerji değerleri kullanılarak MS/MS spektrometrisi alınmıştır. Spektrometride enerji artıka moleküler iyon pikinde azalma ve bazı parçalanma piklerinde artma görülmektedir. Çalışmada elde edilen bazı parçalanma piklerinin olası yapıları aşağıda belirtilmiştir (Moura vd., 2011).



Şekil 2.26. Gallik asidin kütle spektrometrisi

2018 yapılan bir çalışmada öjnel bileşiği kullanılması sonucu elde edilen *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesinin (**79**) kütle spektrometrisi verilmiştir. Spektrumda molekül ağırlığından küçük ve büyük pikler görülmektedir (Şekil 2.27). Büyük piklerin parçalanma sonucu elde edilen iyon piklerinin moleküle bağlanmasından kaynaklı olabileceği veya parçalanma piklerinin birbirleriyle birleşmesi sonucu elde edilebileceği ifade edilmiştir (Musayeva, 2018).



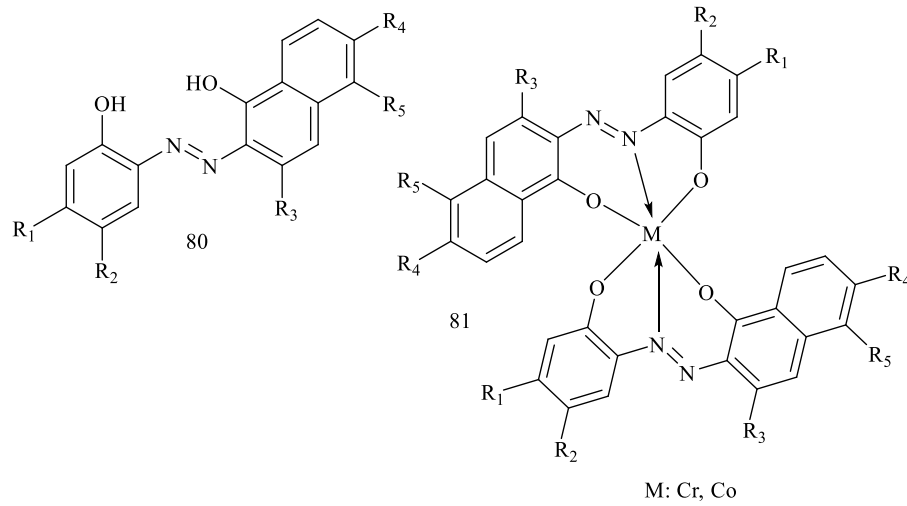
Şekil 2.27. *o,o'*-Dihidroksiazoboyarmaddesi ve kütle spektrometri örneği

2.6. Gallik Asit ve *o,o'*-Dihidroksiazoboyarmaddelerinin Haslık Özellikleri

Tekstil numunesinin haslığı kullanım veya üretim sırasında karşılaştığı etkenlere karşı dayanma gücü olarak bilinir (Duran, 2001). Bir boyarmaddenin haslığı, su, ışık, ter gibi etkenlere maruz kaldığında değişmektedir ayrıca uygulandığı

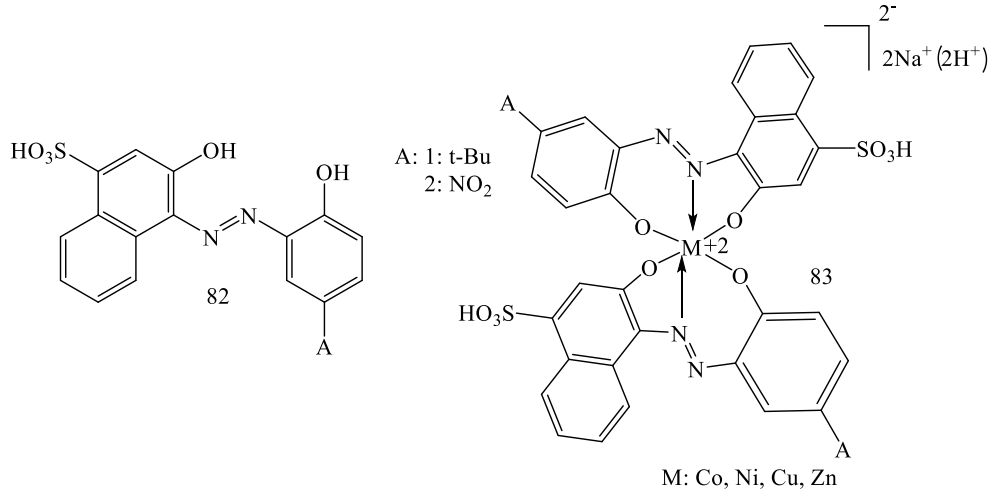
yüzeyle etkileşmesi sonucu farklı direnç göstererek haslık özelliği değişebilmektedir (Özcan, 1984). Haslıklar, genel olarak fabrikasyon işlemlerinden ve kullanım sırasında karşılaşılan etkenlere bağlı olarak ikiye ayrılır. Kullanım haslıkları; yıkama, su, deniz suyu, klor, sürtme, ışık, ter, kuru temizleme vb. haslıkları içerirken, fabrikasyon haslıkları ise kaynatma, alkali, asit, peroksit, kükürt, organik çözücü, formaldehit gibi haslıklar bulunmaktadır (Özcan, 1984; Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Ahn ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi (**80**) ile krom ve kobalt sülfat tuzlarının uygun oranlarda tepkimesi ile metal kompleksleri (**81**) elde edilmiştir (Şekil 2.28). Bu bileşiklerin naylon üzerindeki renklendirme ve haslık özellikleri incelenmiş ve toksit etkileri rapor edilmiştir (Ahn vd., 2009).



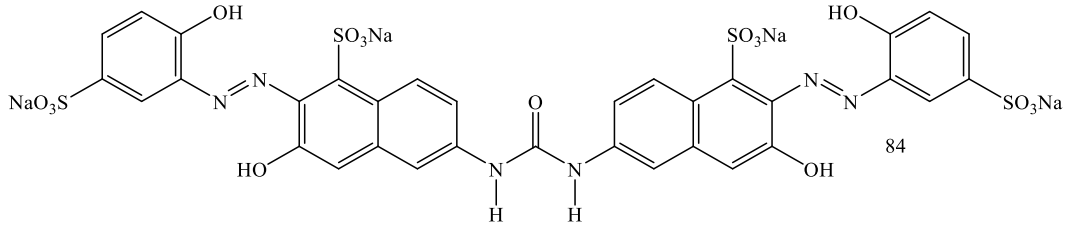
Şekil 2.28. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örnekleri

Kabay ve arkadaşları tarafından 2007 yılında *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi (**82**) ve bunun azo-metal (II) (Cu, Co, Ni, Zn) komplekslerinin (**83**) eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.29) ve bu elde edilen bileşikler yün kumaşlar üzerine uygulanarak yıkama ve ışık haslıkları ölçülmüştür (Kabay vd., 2007).



Şekil 2.29. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde ve metal kompleks örnekleri

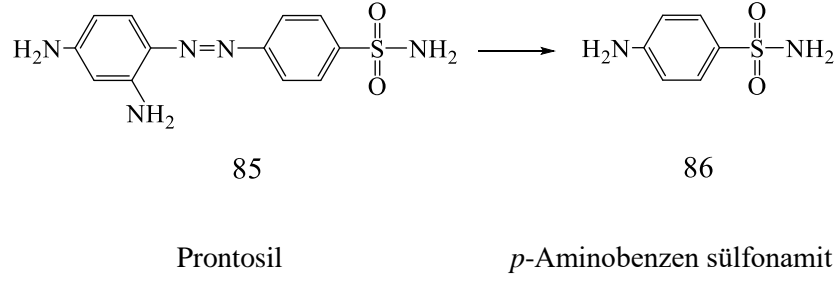
o,o'-Dihidroksiazo grubu içeren simetrik bir boyarmadde bileşiği (Şekil 2.30) olan CI Direct 83 (**84**) pamuklu kumaşların renklendirilmesinde kullanılmış ve düşük maliyeti nedeniyle avantajlı bir renklendirici olduğu bildirilmiştir (Yen ve Chen, 1999).



Şekil 2.30. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örneği (CI Direct Red 83)

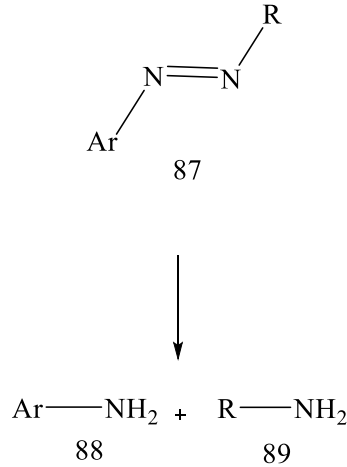
2.7. Gallik Asit ve *o,o'*-Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin Biyolojik Özellikleri

Kemoterapötik ilaçları üzerine araştırmaları olan Paul Ehrlich'in antimikrobiyal bileşikler olarak düşünülen boyarmaddeler üzerine çalışmaya yoğunlaşmasıyla 1932 yılında antimikrobiyal özellik gösteren prontosil (**85**) keşfedilmiştir. Prontosil, 1935 yılında Dogmagk tarafından fareler üzerinde denenmiş ve klinik olarak kullanılan ilk boyarmadde bileşiği olmuştur. 1936 yılında prontosil bileşiğinin yapı-etki özelliği üzerine çalışmalar yapılarak bu bileşiğin vücut içerisinde indirgenerek aktif bileşik olan sülfonamite (*p*-aminobenzen sülfonamit) (**86**) dönüştüğü bulunmuştur (Şekil 2.31) (Solomons ve Fryhle, 2000; Feit, 1975; Orağlı, 2001).



Şekil 2.31. Prontosil ve *p*-aminobenzen sulfonamidit bileşikleri

Yeni antibiyotiklerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulması ile öncü ilaç (ilacın farmakolojik olarak inaktif türevidir ve vücut içerisinde kimyasal bir dönüşümle farmakolojik bir bileşik haline dönüşmektedir) olarak azo bileşiklere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu bileşikler (**87**) reduktaz enzimleri aracılığıyla indirgenerek terapötik açıdan önemli aromatik aminlere (**88**, **89**) dönüşmektedir (Şekil 2.32) (Kennedy vd., 2011).



Şekil 2.32. Azo bileşiğinin indirgenmesi sonucu oluşabilecek aminler

Azo bağının enzimler aracılığıyla *in vivo* ortamda indirgenmesini sağlayan enzimler; memeli karaciğer organizmalarında, sindirim sistemi bakterilerinde, *Staphylococcus aureus* gibi deri bakterilerinde bulunur. Azo bağının indirgenmesi sonucu amin bileşikleri oluşabilmektedir (Rinde ve Troll, 1975; Martin ve kennelly, 1981).

Antimikrobik maddeler, mikroorganizmaların büyümesini inhibe eden veya bakterilerin ölümüne neden olan bileşiklerdir. Azo bileşikleri tıbbi önemi olan antimikrobiyaller olarak tanımlanmaktadır. Mevcut antibiyotiklere karşı mikroorganizmaların zaman içerisinde direnç kazanması patojenik enfeksiyonların

tedavisinde zorlaştırarak ciddi bir tıbbi sorun oluşturmaktadır (Sahoo vd., 2015). Fungal ve bakteriyel enfeksiyonlar önemli bir sorundur ve ölüm oranlarının önemli nedenlerinden birisidir.

Escherichia coli (ATCC 25922), *Enterobacteriaceae* familyası içerisinde yer almaktadır. Bu familya içerisindeki türler tifo, basilli dizanteri, idrar yolu enfeksiyonları, yara enfeksiyonları vb. sebep olarak insan sağlığına etki edebilmektedir. *E.coli*, *Enterobacteriaceae* familyası içinde en çok idrar yolu enfeksiyonuna ve diyareye neden olan bakteridir (Tünger, 2005).

Pseudomonas aeruginosa (ATCC 15442), *Pseudomonas*'lar yeşilimsi mavi bir pigmente sahiptirler (Murray ve Holt, 2001). Yanık enfeksiyonu, HIV ve Kistik fibrosis gibi immun sistemi baskılanmış hastalarda ciddi enfeksiyonlara neden olabilirler (Smith ve Iglewski, 2003).

Klebsiella pneumoniae (ATCC 10031), genellikle üriner sistem enfeksiyonları oluşmasına neden olur, ayrıca pnömoni, septisemi, menenjit ve abselerin oluşmasına neden olan fırsatçı cinsler bulunmaktadır (Bilgehan 1992, Erdem 1999). *Klebsiella pneumoniae*, bulunduğumuz çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. *K.pneumoniae* insanların bağırsaklarında, üriner sistem ve solunum sisteminde belirtisiz bir şekilde yerleşim gösterebildiği gibi, ölüm ile sonuçlanabilecek enfeksiyonlar meydana getirebilir (Erdem, 1999).

Enterococcus faecalis (ATCC 29212), gastrointestinal kanal üyelerindedir. Keto asitler, gliserol, karbonhidrat, laktat, sitrat aljinin içeren grupların parçalanmasına neden olmaktadır (Gilmore, 2002; Tendolkar vd., 2003). Gıdalar üzerinde oluşan bazı mikroorganizmalar, proteinleri hidrolize ederek tat ve koku bileşenleri üzerinde olumsuz etkiye neden olabilirler.

Bacillus cereus (CCM 99), proteolitik özelliği olan mikroorganizma olup bu özelliği ile proteinleri parçalayarak gıda maddelerinin bozulmasına neden olmakta ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Aksu, 1994). Gıda zehirlenmesinden kaynaklı ishal gibi sağlık sorunları oluşabilmektedir. Ayrıca bağışıklık sisteminin zayıflığından kaynaklı menenjit, endokardit, endoftalmitis, konjonktivit ve akut gastroenterit gibi vakalarda görülmektedir (Brooks vd., 2013).

Staphylococcus aureus (ATCC 25213), en fazla burun ve boğaz boşluğunda, insan ve hayvan dışkılarında, yara ve sivilcelerde bulunur. Hastane ortamında, gıda

işletmelerinde ve bu yerlerde çalışan personellerde yaygın olarak bulunmaktadır (Hacıbektaşoğlu vd., 1993).

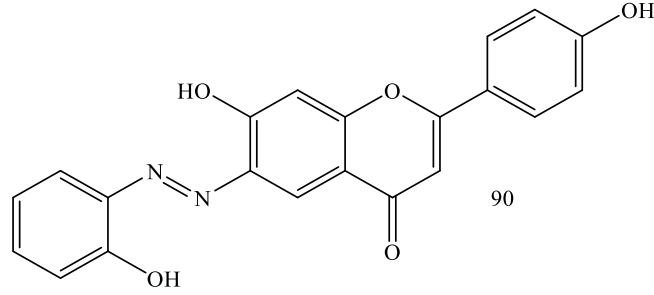
Gallik asit ve türevi bileşikler bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır (Pourrat vd., 1987). Ayrıca sentetik olarak elde edilebilen gallik asit bileşiğide mevcuttur (Pinto vd., 2001). Bu gibi fenolik bileşikler mürekkep, boya ve renk geliştirici malzemeler için kaynak olarak kullanılabilir. Gallik asit bir antibakteriyel ilaç olan Trimetoprim'in eldesinde de kullanılır. Aynı zamanda serbest radikalleri yakalama gücüne sahip olduğundan dolayı yiyecek ve içeceklerin içerisinde koruyucu olarak kullanılmaktadır (Pourrat vd., 1987).

Gallik asit; hidrolitik enzim, tanaz ve antioksidan fenolik bileşik olarak gıda ve farmasötik gibi alanların biyoteknolojik aşamalarında kullanılmaktadır. Bu sebeple de 2013 yılında yapılan bir çalışmada batık ortamlarda yetişen *Aspergillus tamaris* tarafında gallik asit ve tanaz üretimi üzerine çalışma yapılmıştır ve yüksek gallik asit birikimi bulunmuştur (Costa vd., 2013).

Stres koşulları altındaki proteinler amiloid plakların oluşumuna sebep olabilmektedir bu da Tip II diyabet, alzheimer, parkinson gibi nörodejeneratif hastalıklara neden olmaktadır. Doğal ürünler kullanılarak amiloid fibril oluşumunun inhibisyonu bu hastalıkların ilerlemesini önleyebilmektedir. Gallik asit bileşiğinin amiloid fibril inhibisyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır (Jayamani ve Shanmugam, 2014).

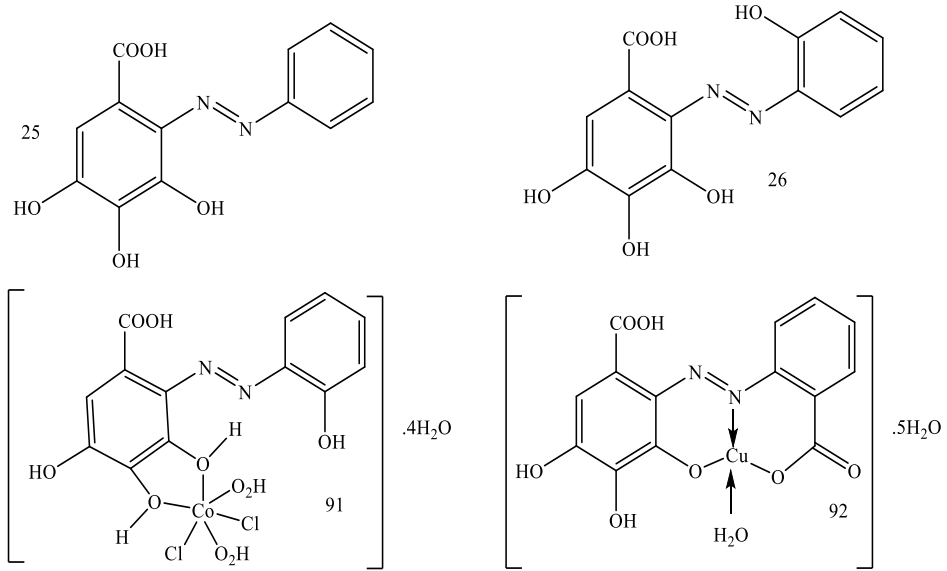
Sharma ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada 7-hidroksil-2-aril-6-arildiazetil-4-H-kromen-4-on türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.33). Elde edilen bileşiklerin Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. Aynı zamanda antioksidan potansiyelleri değerlendirilmiştir. *o,o'*-Dihidroksiazolo bileşiğinin (90) ampisilin, siprofloksasin antibiyotikleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır (Sharma vd., 2014). *Staphylococcus aureus* MTCC 3160, *Bacillus cereus* MTCC 430, *Arthobacter globiformis* MTCC 4299, *Vibrio cholerae* MTCC 3904 mikroorganizmalarına karşı etki gösterirken *Escherichia coli* MTCC 1610, *Shigella dysenteriae* Niced mikroorganizmalarına karşı etkisiz kalmıştır. DPPH metodu kullanılarak antioksidan özelliği değerlendirilmiş ve sentezlenen tüm bileşiklerin 1,76-27,74 arasında IC₅₀ (µM) değerine sahip olduğu

bildirilmiştir. *o,o'*-Dihidroksiazoo (**90**) boyarmaddesinin antioksidan özelliği en yüksek olarak belirtilmiştir (Sharma vd., 2014).



Şekil 2.33. *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmadde örneği

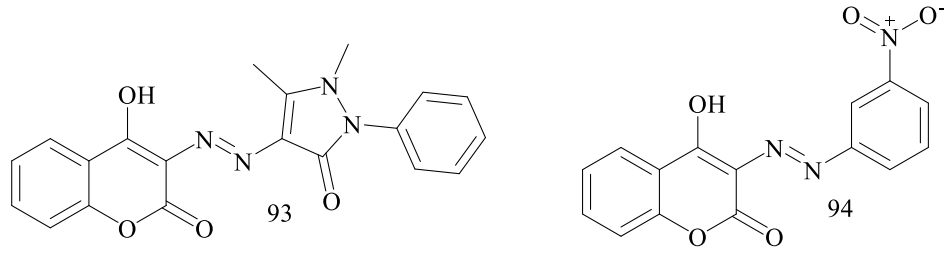
Masoud ve arkadaşının 2012 yılında yaptıkları çalışmada gallik asit azo ve gallik asit azo kompleksleri hazırlanarak karakterize edilmiştir. Bazı ligantlar ve onların metal kompleksleri Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) ve mantara (*Candida albicans*) karşı test edilmiştir. Şekil 2.34'de verilen (**24**), (**25**), (**91**) ve (**92**) numaralı bileşikler *Pseudomonas aeruginosa* Gram-negatif bakterisine karşı etki gösterirken *Candida albicans* mantarına karşı etki göstermemiştir (Masoud vd., 2012).



Şekil 2.34. Gallik asit içeren azo boyarmaddeler ve metal kompleksleri

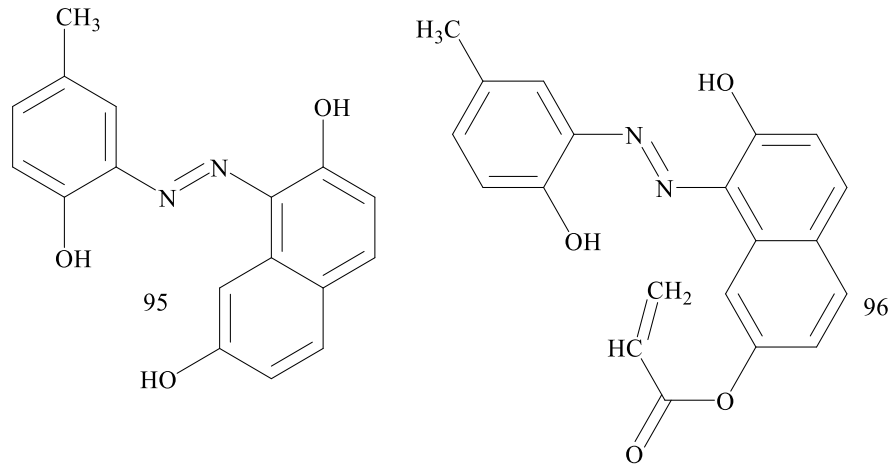
Sahoo ve arkadaşının 2015 yılında yaptıkları çalışmada 4-hidroksikumarin bileşiğinin bağlanması ile çeşitli azo bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.35). Bu yeni elde edilen azo temelli bileşiklerin DPPH'a göre serbest radikal yakalama aktiviteleri değerlendirilmiştir. Pirazolon içeren bileşiğin (**93**) ve 3-nitrofenil yapısı içeren

bileşğin (94) diğer elde edilenlere göre güçlü antioksidan özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Sahoo ve kumar, 2015).



Şekil 2.35. Kumarin halkası içeren azo bileşiği

Avcı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada *o,o'*-hidroksiazo boyarmaddeleri (95, 96) ve bu boyarmaddelerin Cr kompleksleri (Şekil 2.36) elde edilerek *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans*'a karşı antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 2.36'de verilen boyarmadde (95)'in tüm mikroorganizmalara karşı etkili olduğu, (96) boyarmaddesi ve boyarmaddelerden (95, 96) elde edilen komplekslerin *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*'ye karşı daha etkili olduğu bulunmuştur (Avcı vd., 2012).



Şekil 2.36. *o,o'*-Dihidroksiazo boyarmadde örnekleri

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada, 2-hidroksianilin (2-aminofenol) (Merck, %99), 2-hidroksi-5-metilanilin (2-amino-4-metilfenol) (Merck, %98), 2-hidroksi-5-kloranilin (2-amino-4-klorofenol) (Merck, %98), 2-hidroksi-4-nitroanilin (2-amino-5-nitrofenol) (Sigma Aldrich, %90), potasyum dihidrojen fosfat (Sigma Aldrich, >%98), disodyum hidrojen fosfat (Sigma Aldrich), sodyum nitrit (Merck, %99), sodyum bikarbonat (Sigma Aldrich), glasiyel asetik asit (Merck, %100), metanol (Sigma Aldrich, %99,8), etanol (Sigma Aldrich, %99,8), dimetil sülfoksit-*d*₆ (Sigma Aldrich, %99,97), derişik hidroklorik asit (Carlo Erba, %37), sodyum karbonat (Sigma Aldrich, %98), sodyum hidroksit (Merk, %99), sodyum perborat (labshop41), potasyum persülfat (Merck), bütillenmiş hidroksianisol, tert-büttilhidrokinon, α -tokoferol, gallik asit (Merk) ve etilen diamin tetra asetik asit (Sigma Aldrich ve Merck), Mueller Hinton Agar (Himedia), Mueller Hinton Broth (Himedia), amoksisilin (Sigma Aldrich), tetrasiklin (Sigma Aldrich) kimyasalları kullanıldı.

Saflık kontrolü ince tabaka kromatografisi ve destek maddesi olarak 0,25 mm kalınlığında 60 HF₂₅₄ kullanıldı.

Boyarmaddelerin yıkama haslıkları için ev tipi deterjan (<% 5 sabun, fosfonat, % 5-15 anyonik aktif madde ve noniyonik aktif madde, benzisotiazolinon enzim, optik beyazlatıcı) ve beyaz sabun kullanıldı. Ayrıca sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve sodyum perborat (NaBO₃) ilaveli karışımlar da yıkama haslığı uygulamalarında kullanıldı.

Antioksidan ve antimikrobiyal çalışmaları için örnekler ve standartlar metanol içerisinde hazırlandı.

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin UV-VIS çalışmaları etanol ve DMSO çözücüleri kullanılarak yapıldı.

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin MS spektrometrisi için örnekler metanol içerisinde çözülerek hazırlandı.

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin NMR spektrumları için örnekler DMSO-*d*₆ içerisinde çözülerek hazırlandı.

Poliamit ve yün kumaşların renklendirilmesi için çözücü olarak saf su kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

o,o'-Dihidroksiazon boyarmaddelerinin eldesi sırasında pH kontrolleri için Amasya Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific-Orion Star A211 cihazı kullanıldı.

o,o'-Dihidroksiazon boyarmaddelerinin FT-IR spektrumları Amasya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer, Frontier FT-IR cihazı kullanılarak elde edildi.

o,o'-Dihidroksiazon boyarmaddelerinin UV-VIS spektrumları için Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific-Evolution 201 markalı spektrofotometre cihazı kullanıldı.

o,o'-Dihidroksiazon boyarmaddelerinin antioksidan aktiviteleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan BIOTEK (epoch2) mikrolaka okuyucu cihazında ölçüldü.

o,o'-Dihidroksiazon boyarmaddelerinin NMR spektrumları (^1H , ^{13}C) Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında ve Tokat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Bruker Biospin Avance III 400 MHz cihazları kullanılarak elde edildi.

Boyarmaddelerin MS spektrometrisi Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan AB SCIEX markalı Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometrisi ve Dumlupınar Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Agilent 6530 QTOF LC/MS markalı QTOF cihazında alındı.

Reklendirme uygulamaları ve deney tepkimeleri heidolph hei standard manyetik karıştırıcı kullanılarak yapıldı.

Renklendirilmiş kumaşların kuru ve yaş sürtme haslıkları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan SDL marka cihazda standart yöntemlere göre yapıldı.

Yıkama haslığı çalışmalarında, renklendirilmiş kumaşa refakat eden renklendirilmemiş ham pamuk, ham yün ve ham poliamit kumaşlar kullanıldı.

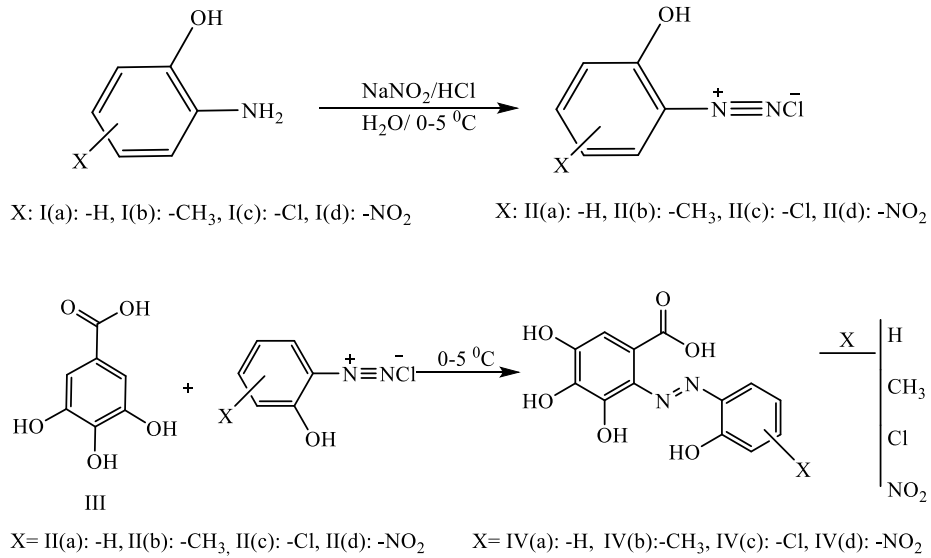
Işık haslık çalışmalarının değerlendirilmesi için 8'li mavi yün standart kumaşlar kullanıldı.

Yıkama haslığında oluşan renk değişikliği (gri skala A02) ve renk akmalarının (gri skala A03) değerlendirilmesi için 5'li gri skalalar kullanıldı.

Sürtme haslığında oluşan renk değişikliği (gri skala A02) ve lekeleme derecelerinin (gri skala A03) değerlendirilmesi için 5'li gri skalalar kullanıldı.

3.2. Metotlar

Çalışmada *o*-hidroksianilin türevleri kullanılarak diazonyum tuzu eldesi ve ardından gallik asit ile kenetlenmesi gerçekleştirilmiştir. Genel tepkime reaksiyonu Şekil 3.1'de özetlenmiştir.



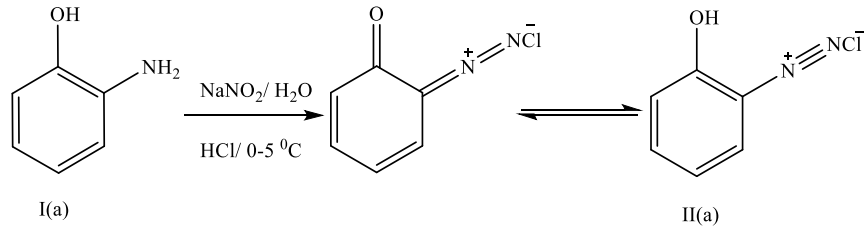
Şekil 3.1. Elde edilen diazonyum tuzları ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeleri

3.2.1. 2-Hidroksianilinin diazolanması

[2-Hidroksibenzendiazyum klorür] eldesi (IIa)

2-Hidroksianilin (2-aminofenol) (0,546 g; 5×10^{-3} mol), 20 mL saf su ve derişik hidroklorik asit (15×10^{-3} mol) karışımında çözülerek 0-5 °C'ye kadar soğutuldu. Bir beher içinde NaNO₂ (0,3450 g; 5×10^{-3} mol) 3 mL saf suda çözülerek 0-5 °C'ye kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksianilin çözeltisine 0-5 °C'de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon 30 dk 0-5 °C'de karıştırdıktan sonra tepkime İTK (ince tabaka kromatografisi) ve doygun sodyum iyodür çözeltisi ile kontrol edildi (Hsieh vd., 1990; Law vd., 1993; Kocaokutgen vd., 1998). 1 mL etil asetat/0,5 mL

hekzan karışımı ile ince tabaka kromatografisinde yürütülerek diazonyum tuzunun R_f değeri 0,33 olarak belirlendi. Reaksiyon Şekil 3.2’de özetlenmiştir.

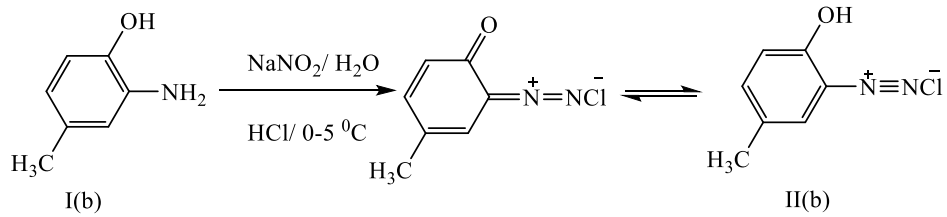


Şekil 3.2. 2-Hidroksianilinlin diazolanması

3.2.2. 2-Hidroksi-5-metilanilinlin diazolanması

[2-Hidroksi-5-metilbenzendiazyonyum klorür] eldesi (IIb)

2-Hidroksi-5-metilanilin (2-amino-4-metilfenol) ($0,6158 \text{ g}; 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 20 mL saf su ve derişik hidroklorik asit ($15 \times 10^{-3} \text{ mol}$) karışımında çözülerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Bir beher içinde NaNO_2 ($0,3450 \text{ g}; 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 3 mL saf suda çözülerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksi-5-metilanilin çözeltisine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon 30 dk karıştırdıktan sonra tepkime ITK (ince tabaka kromatografisi) ve doymun sodyum iyodür çözeltisi ile kontrol edildi (Hsieh vd., 1990; Law vd., 1993; Kocaokutgen vd., 1998). 1 mL etil asetat/0,5 mL hekzan karışımı ile ince tabaka kromatografisinde yürütülerek diazonyum tuzunun R_f değeri 0,43 olarak belirlendi. Reaksiyon Şekil 3.3’de özetlenmiştir.



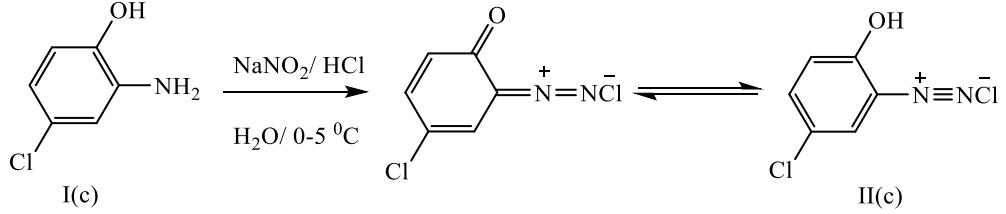
Şekil 3.3. 2-Hidroksi-5-metilanilinlin diazolanması

3.2.3. 2-Hidroksi-5-kloranilinlin dizolanması

[2-Hidroksi-5-klorobenzendiazyonyum klorür] eldesi (IIc)

2-Hidroksi-5-kloranilin (2-amino-4-klorofenol) ($0,7179 \text{ g}; 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 20 mL saf su ve derişik hidroklorik asit ($15 \times 10^{-3} \text{ mol}$) karışımında çözülerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Bir beher içinde NaNO_2 ($0,3450 \text{ g}; 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 3 mL saf suda çözülerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksi-5-kloranilin çözeltisine

damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon 30 dk karıştırdıktan sonra tepkime İTK (ince tabaka kromatografisi) ve doymun sodyum iyodür çözeltisi ile kontrol edildi (Hsieh vd., 1990; Law vd., 1993; Kocaokutgen vd., 1998). 1 mL etil asetat/0,5 mL hekzan karışımı ile ince tabaka kromatografisinde yürütülerek diazonyum tuzunun R_f değeri 0,63 olarak belirlendi. Reaksiyon Şekil 3.4’de özetlenmiştir.

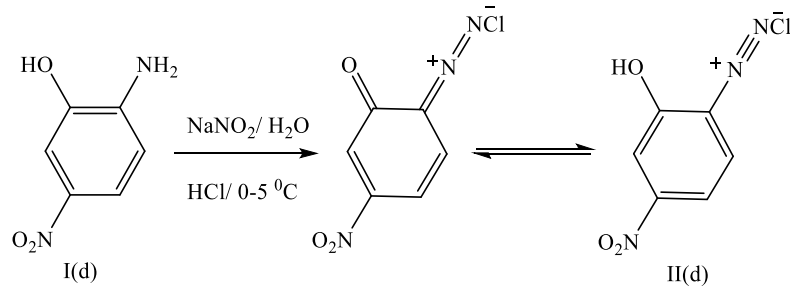


Şekil 3.4. 2-Hidroksi-5-kloroanilin diazolanması

3.2.4. 2-Hidroksi-4-nitroanilin diazolanması

[2-Hidroksi-4-nitrobenzendiazyonyum klorür] eldesi (II(d))

2-Hidroksi-4-nitroanilin (2-amino-5-nitrofenol) ($0,4629 \text{ g}$; $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 20 mL saf su ve derişik hidroklorik asit ($9 \times 10^{-3} \text{ mol}$) karışımında çözümlenerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Bir beher içinde NaNO_2 ($0,2070 \text{ g}$; $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 3 mL saf suda çözümlenerek $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksi-4-nitroanilin çözeltisine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon 30 dk karıştırdıktan sonra tepkime İTK (ince tabaka kromatografisi) ve doymun sodyum iyodür çözeltisi ile kontrol edildi (Hsieh vd., 1990; Law vd., 1993; Kocaokutgen vd., 1998). 1 mL etil asetat/0,5 mL hekzan karışımı ile ince tabaka kromatografisinde yürütülerek diazonyum tuzunun R_f değeri 0,33 olarak belirlendi. Reaksiyon Şekil 3.5’de özetlenmiştir.



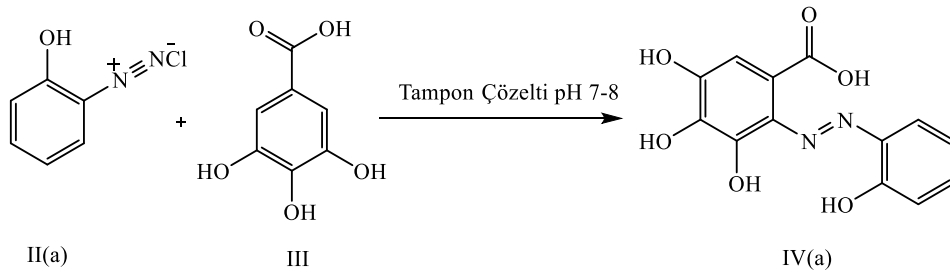
Şekil 3.5. 2-Hidroksi-4-nitroanilin diazolanması

3.2.5. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksifenildiazenil)benzoik asit

2,3,4,2'-Tetrahidroksiazobenzen-6-karboksilik asit IV(a)

2-(2-Hidroksifenildiazenil)-3,4,5-trihidroksibenzoik asit eldesi IV(a)

2-Hidroksianilinin diazolandıktan II(a) hemen sonra kuvvetli asidik olan ortamın pH'ı 6-7 olana kadar azar azar sodyum bikarbonat katı olarak ilave edildi. Bir başka beher içerisinde $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tuzları kullanılarak pH'ı 7-8 arasında hazırlanan tampon çözelti içerisinde 5×10^{-3} mol gallik asit (III) ilave edilerek sıcaklık $0-5^\circ\text{C}$ arasına getirildi. Ortamın pH'ı pH metre ile kontrol edildi. Soğuyan çözelti üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek buz banyosu üzerinde karıştırıldı. Kenetlenme işlemi sırasında ortamın pH'ı 7-8 arasında kalması için pH metre ile kontrol altında tutuldu. Tepkimenin İTK ile kontrol edilmesi sonucu 6-8 saat sonunda tamamlandığı görüldü. Tamamlanan tepkime ortamına soğuk HCl asit ilavesi ile ortamın pH'ı 1-2 arasına ayarlandı. Asidik ortamda ürün pamukçuk şeklinde çökmeye başladı. Çöken ürün süzülerek bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün 50°C 'de etüvde kurutuldu. Ham ürün verimi %62 olarak hesaplandı. Ham ürün glacial asetik asit su içerisinde kristallendirildi. 1 mL etil asetat/30 μL metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesinin IV(a) R_f değeri 0,88 olarak belirlendi. Kenetlenme reaksiyonu Şekil 3.6'da özetlenmiştir.



Şekil 3.6. 2-Hidroksibenzendiazyum klorürün kenetlenme tepkimesi

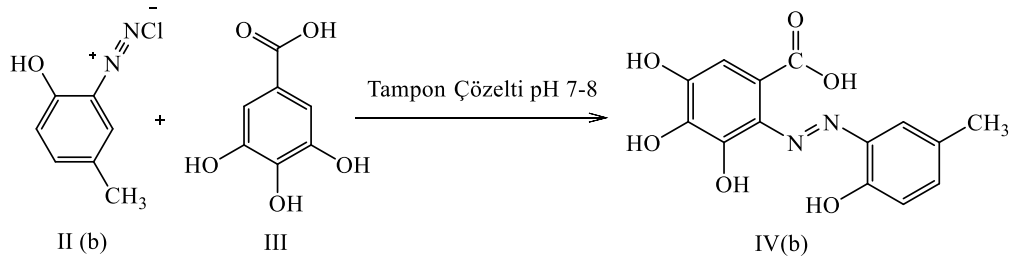
3.2.6. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit

2,3,4,2'-Tetrahidroksi-5'-metilazobenzen-6-karboksilik asit IV(b)

2-(2-Hidroksi-5-metilfenildiazenil)-3,4,5-trihidroksibenzoik asit eldesi IV(b)

2-Hidroksi-5-metilanolin diazolandıktan II(b) hemen sonra kuvvetli asidik olan ortamın pH'ı 6-7 olana kadar azar azar sodyum bikarbonat katı olarak ilave edildi.

Bir başka beher içerisinde $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tuzları kullanılarak pH'ı 7-8 arasında hazırlanan tampon çözelti içerisinde 5×10^{-3} mol gallik asit (III) ilave edilerek sıcaklığı $0-5^\circ\text{C}$ arasına getirildi. Ortamın pH'ı pH metre ile kontrol edildi. Soğuyan çözelti üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek buz banyosu üzerinde karıştırıldı. Kenetlenme işlemi sırasında ortamın pH'ı 7-8 arasında kalması için pH metre ile kontrol altında tutuldu. Tepkimenin İTK ile kontrol edilmesi sonucu 6-8 saat sonunda tamamlandığı görüldü. Tamamlanan tepkime ortamına soğuk HCl asit ilavesi ile ortamın pH'ı 1-2 arasına ayarlandı. Asidik ortamda ürün pamukçuk şeklinde çökmeye başladı. Çöken ürün süzülerek bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün 50°C 'de etüvde kurutuldu. Ham ürün verimi % 30,9 olarak hesaplandı. Ham ürün glacial asetik asit su içerisinde kristallendirildi. 1 mL etil asetat/30 μL metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesinin IV(b) R_f değeri 0,88 olarak belirlendi. Kenetlenme reaksiyonu Şekil 3.7'da özetlenmiştir.



Şekil 3.7. 2-Hidroksi-5-metilbenzendiazonyum klorürün kenetlenme tepkimesi

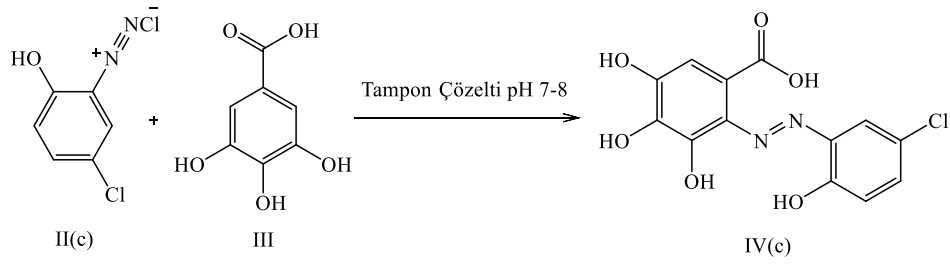
3.2.7. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit

2,3,4,2'-Tetrahidroksi-5'-klorazobenzen-6-karboksilik asit IV(c)

2-(2-Hidroksi-5-klorofenildiazenil)-3,4,5-trihidroksibenzoik asit eldesi IV(c)

2-Hidroksi-5-kloranilin diazolandıktan II(c) hemen sonra pH'ı 6-7 olana kadar azar azar sodyum bikarbonat katı olarak ilave edildi. Bir başka beher içerisinde $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tuzları kullanılarak pH'ı 7-8 arasında hazırlanan tampon çözelti içerisinde 5×10^{-3} mol gallik asit (III) ilave edilerek sıcaklığı $0-5^\circ\text{C}$ arasına getirildi. Ortamın pH'ı pH metre ile kontrol edildi. Soğuyan çözelti üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek buz banyosu üzerinde karıştırıldı. Kenetlenme işlemi sırasında ortamın pH'ı 7-8 arasında kalması için pH metre ile kontrol altında tutuldu. Tepkimenin İTK ile kontrol edilmesi sonucu 6-8 saat sonunda tamamlandığı görüldü.

Tamamlanan tepkime ortamına soğuk HCl asit ilavesi ile pH'ı 1-2 arasına ayarlandı. Asidik ortamda ürün pamukçuk şeklinde çökmeye başladı. Çöken ürün süzülerek bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün 50 °C'de etüvde kurutuldu. Ham ürün verimi % 39,7 olarak hesaplandı. Ham ürün glacial asetik asit su içerisinde kristallendirildi. 1 mL etil asetat/30 µL metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesinin IV(c) R_f değeri 0,88 olarak belirlendi. Kenetlenme reaksiyonu Şekil 3.8'da özetlenmiştir.



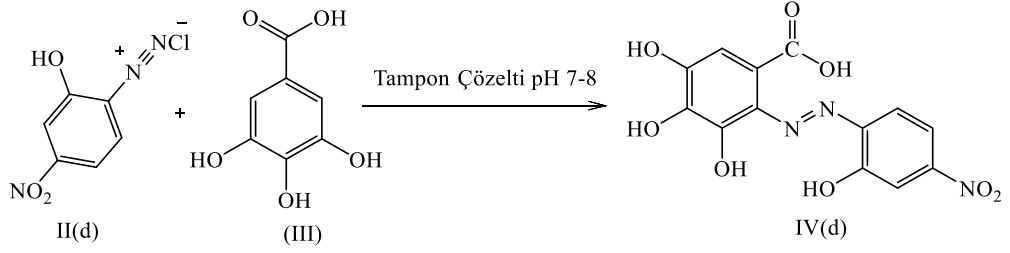
Şekil 3.8. 2-Hidroksi-5-klorobenzendiazonyum klorürün kenetlenme tepkimesi

3.2.8. 3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit

2,3,4,2'-Tetrahidroksi-4'-nitroazobenzen-6-karboksilik asit IV(d)

2-(2-Hidroksi-4-nitrofenildiazenil)-3,4,5-trihidroksibenzoik asit eldesi IV(d)

2-Hidroksi-4-nitroanilin diazolandıktan II(d) hemen sonra pH'ı 6-7 olana kadar azar azar sodyum bikarbonat katı olarak ilave edildi. Bir başka beher içerisinde KH₂PO₄/Na₂HPO₄ tuzları kullanılarak pH'ı 7-8 arasında hazırlanan tampon çözelti içerisine 3x10⁻³ mol gallik asit (III) ilave edilerek sıcaklığı 0-5 °C arasına getirildi. Ortamın pH'ı pH metre kontrol edildi. Soğuyan çözelti üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek buz banyosu üzerinde karıştırıldı. Kenetlenme işlemi sırasında ortamın pH'ı 7-8 arasında kalması için pH metre ile kontrol altında tutuldu. Tepkime İTK ile kontrol edilmesi sonucu 6-8 saat sonunda tamamlandığı görüldü. Tamamlanan tepkime ortamına soğuk HCl asit ilavesi ile ortamın pH'ı 1-2 arasına ayarlandı. Asidik ortamda ürün pamukçuk şeklinde çökmeye başladı. Çöken ürün süzülerek bol saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün 50 °C'de etüvde kurutuldu. Ham ürün verimi % 84,2 olarak hesaplandı. Ham ürün glacial asetik asit su içerisinde kristallendirildi. 1 mL etil asetat/30 µL metanol karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddesinin IV(d) R_f değeri 0,9 olarak belirlendi. Kenetlenme reaksiyonu Şekil 3.9'da özetlenmiştir.



Şekil 3.9. 2-Hidroksi-4-nitrobenzendiazoyum klorürün kenetlenme tepkimesi

3.3. Renklendirme Uygulamaları

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksi azo boyarmaddeleri kullanılarak poliamit, yün kumaşların renklendirilmesi yapılmıştır.

Renklendirme çalışmalarında çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

Uygulanan renklendirme işleminde yün ve poliamit kumaşlar bir arada renklendirilmiştir ve flotte oranı 1:19,2 olan %1,2'lik boyarmadde çözeltisi kullanılmıştır.

Renklendirme uygulaması için 10x4 ebatlarındaki yün ve poliamit kumaşlar kullanılmıştır. Kullanılan 10x4 ebatlarındaki yün kumaş parçalarının ağırlığı 0,9 g, 10x4 ebatlarındaki poliamit kumaş parçalarının ağırlığı 0,4 g olarak belirlenmiştir.

Renklendirme çalışmaları 60 °C'de 60 dk karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Yün kumaşın renklendirilmesi

Renklendirme işlemi için standartlara uygun olarak 10x4 cm ebatlarında yün kumaşlar hazırlandı. Flotte oranı 1:19,2 olan %1,2'lik boyarmadde çözeltisinde toplam ağırlığı 1,3 g olan (yün ve poliamit) kumaşların renklendirilmesi gerçekleştirildi. Boyarmaddeler (0,0156 g) 60 °C'deki 25 mL saf su içerisine ilave edilerek renklendirme çözeltisi hazırlandı. Daha sonra üzerine ebatları ayarlanmış olan yün ve poliamit kumaşlar atılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 60 dk'da renklendirme işlemi tamamlandı. Renklendirme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Daha sonra renklendirilmiş kumaşlar bol su ile durularak oda koşullarında kurutuldu.

3.3.2. Poliamit kumaşın renklendirilmesi

Renklendirme işlemi için standartlara uygun olarak 10x4 cm ebatlarında poliamit kumaşlar hazırlandı. Flotte oranı 1:19,2 olan %1,2'lik boyarmadde

çözeltisinde toplam ağırlığı 1,3 g olan (yün ve poliamit) kumaşların renklendirilmesi gerçekleştirildi. Boyarmaddeler (0,0156 g) 60 °C'deki 25 mL saf su içerisine ilave edilerek renklendirme çözeltisi hazırlandı. Daha sonra üzerine ebatları ayarlanmış olan yün ve poliamit kumaşlar atılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 60 dk'da renklendirme işlemi tamamlandı. Renklendirme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Daha sonra renklendirilmiş kumaşlar bol su ile durulanarak oda koşullarında kurutuldu.

3.4. Haslık Uygulamaları

Çalışmada renklendirilmiş poliamit ve yün kumaşların yıkama haslık uygulamaları ISO 105 C10-A, ISO 105 C06-A1S, ISO 105 C06-B2S, ISO 105 C10-C yöntemlerine göre yapılmıştır. Sürtme haslıkları ISO 105:X12 yöntemine göre yapılmıştır. Sürtme haslık uygulamaları kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde uygulanmıştır. Yıkama ve sürtme haslıklarındaki renk değişiklikleri, renk akmaları, solma değereceleri gri skalalara (gri skala A02 ve A03) göre belirlenmiştir.

Güneş haslık uygulamaları, renklendirilmiş kumaşların ve standart mavi kumaşların güneş ışığı altında bekletilmesi sonucu standart mavi yün kumaşlarda oluşan renk değişikliği ile renklendirilmiş kumaşlarda oluşan renk değişikliği karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır.

3.4.1. Yıkama haslığı uygulamaları

Yıkama haslığı için ISO 105 C10-A, ISO 105 C06-A1S, ISO 105 C06-B2S, ISO 105 C10-C göre dört farklı yıkama yöntemi uygulaması yapılmıştır. Renklendirilmiş kumaşlara ham poliamit, ham yün ve ham pamuk kumaşlar refakat bezi olarak dikilerek yıkama işlemi sırasında renk akmaları ölçüldü. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği ve refakat bezlerdeki renk akmaları gri skalalara göre belirlenmiştir.

3.4.1.1. Sabun ile yıkamaya karşı renk haslığı (ISO 105 C10-A) uygulaması

Uygulama için beyaz sabun kullanılarak sabun çözeltisi hazırlandı. Sabun çözeltisi: 5 gr beyaz sabun 1 L saf su içerisinde çözülerek hazırlandı. Çözeltinin pH'ı 10,05 olarak ölçüldü. Yıkama işlemi için hazırlanmış karışımın 15 mL'si kullanıldı. Test koşullarına göre renklendirilmiş kumaşlardan yıkama haslığı için 4x2 cm'lik ölçülerde kesilerek bir yüzeyine 4x2 cm'lik beyaz renklendirilmemiş ham pamuk

kumaş diğer yüzeyine 2x2 ve 2x2 cm boyutlarında renklendirilmemiş ham poliamit ve ham yün kumaşlar dikilerek hazırlandı. Yıkama işlemi su banyosunda 40 °C'de 30 dk boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra saf su ile durulama yapıldı. Yıkanan ve durulanan kumaşlar oda koşullarında kurutuldu. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği gri skalaya göre (Şekil 3.10) ve renklendirilmemiş refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlardaki renk akması gri skalaya göre belirlenmiştir.

3.4.1.2. Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-A1S) uygulaması

Uygulama için deterjan çözeltisi hazırlandı. Deterjan çözeltisi: 4 gr deterjan 1 L su içerisinde çözülerek hazırlandı. Çözeltinin pH'ı 7,52 olarak ölçüldü. Yıkama işlemi için hazırlanmış karışımın 30 mL'si kullanıldı. Yıkama haslığı için renklendirilmiş kumaşlardan 4x2 cm'lik ölçülerde kesilerek bir yüzeyine 4x2 cm'lik beyaz renklendirilmemiş ham pamuk kumaş, diğer yüzeyine 2x2 ve 2x2 cm boyutlarında renklendirilmemiş ham poliamit ve ham yün kumaşlar dikilerek hazırlandı. Yıkama işlemi su banyosunda 40 °C'de 30 dk boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra saf su ile durulama yapıldı. Yıkanan ve durulanan kumaşlar oda koşullarında kurutuldu. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği gri skalaya göre (Şekil 3.10) ve renklendirilmemiş refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlardaki renk akması gri skalaya göre belirlenmiştir.

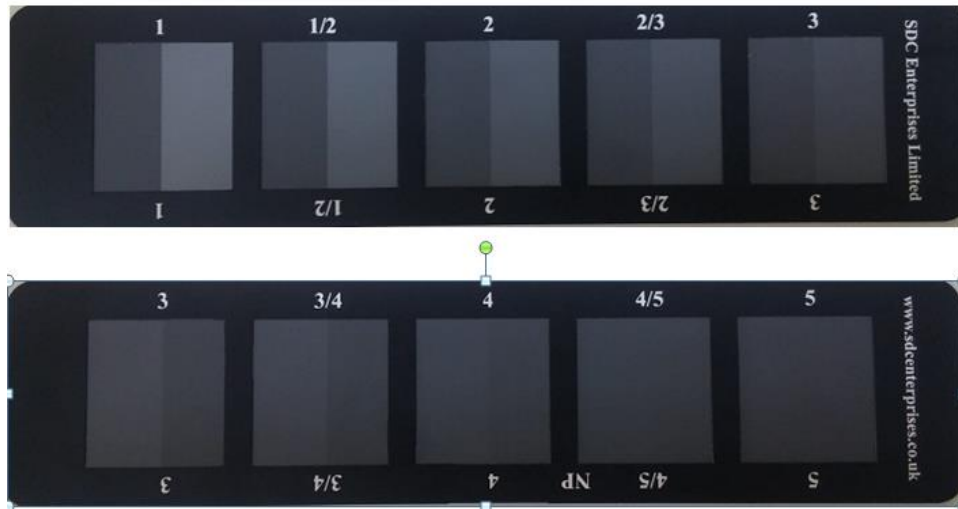
3.4.1.3. Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-B2S) uygulaması

Uygulama için deterjan-sodyum perborat çözeltisi hazırlandı. Deterjan-NaBO₃ çözeltisi; 4 gr deterjan-1 gr NaBO₃ 1 L su içerisinde çözülerek hazırlandı. Çözeltinin pH'ı 9,85 olarak ölçüldü. Yıkama işlemi için hazırlanmış karışımın 30 mL'si kullanıldı. Yıkama haslığı için renklendirilmiş kumaşlardan 4x2 cm'lik ölçülerde kesilerek bir yüzeyine 4x2 cm'lik beyaz renklendirilmemiş ham pamuk kumaş diğer yüzeyine 2x2 ve 2x2 cm boyutlarında renklendirilmemiş ham poliamit ve ham yün kumaşlar dikilerek hazırlandı. Yıkama işlemi deterjan-NaBO₃ çözeltisi ile su banyosunda 50 °C'de 30 dk boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra saf su ile durulama yapıldı. Yıkanan ve durulanan kumaşlar oda koşullarında kurutuldu. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği gri

skalaya göre (Şekil 3.10) ve renklendirilmemiş refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlardaki renk akması gri skalaya göre belirlenmiştir.

3.4.1.4. Sabun ve soda ile yıkamaya karşı renk haslığı (ISO 105 C10-C) uygulaması

Uygulama için beyaz sabun- Na_2CO_3 çözeltisi hazırlandı. Deterjan- Na_2CO_3 çözeltisi; 5 gr beyaz sabun-2 gr Na_2CO_3 1 litre saf su içerisinde çözülerek hazırlandı. Çözeltisin pH'ı 10,91 olarak ölçüldü. Yıkama işlemi için hazırlanmış karışımın 15 mL'si kullanıldı. Yıkama haslığı için renklendirilmiş kumaşlardan 4x2 cm'lik ölçülerde kesilerek bir yüzeyine 4x2 cm'lik beyaz renklendirilmemiş ham pamuk kumaş diğer yüzeyine 2x2 ve 2x2 cm boyutlarında renklendirilmemiş ham poliamit ve ham yün kumaşlar dikilerek hazırlandı. Yıkama işlemi sabun- Na_2CO_3 çözeltisi ile su banyosunda 60 °C 30 dk boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra saf su ile duruluma yapıldı. Yıkanan ve durulanan kumaşlar oda koşullarında kurutuldu. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği gri skalaya göre (Şekil 3.10) ve renklendirilmemiş refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlardaki renk akması gri skalaya göre belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Renk değişikliklerinin belirlendiği gri skala (ISO 105 A02)

3.4.2. Işık haslığı uygulaması

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddeler ile renklendirilmiş poliamit, yün kumaşlardan ve 1-8 değerlerine sahip standart mavi yün kumaşlardan 1x10 cm ebatında parçalar kesilerek karton bir plaka (Şekil 3.11) üzerine yerleştirildi. Işık haslığı tayini için standart mavi yün kumaşlar (1'den 8'e kadar

çeşitli mavi boyarmaddeler kullanılarak renklendirilmiş ve numara yükseldikçe haslık özelliği artan renkli yün kumaş şeritlerdir) kullanıldı. Hazırlanan karton plakadaki test örneği, testin yapıldığı yerin enlem derecesine eşit bir açı yapacak şekilde, güneye bakan pencereye yerleştirildi. Plakayı yağmurdan koruyabilmek için önüne 5 cm mesafede cam levha konuldu. Hazırlanan karton plakanın orta kısmı (2.bölge) kağıt şeritle kapatılarak hiç güneş almayacak şekilde korunarak sol (1.bölge) ve sağ (3. ve 4. bölge) kısımları açık şekilde güneş ışığına maruz bırakıldı. Aradan 11 saat geçtikten sonra 3 numaralı standart mavi kumaşın yeterince renk değişimine uğradığı ve 4 numaralı standart mavi kumaşın renginin çok az değişmeye başladığı gözlemlendi ve açıkta kalan 3.bölge de kağıt şeritle kapatıldı. 4.bölgede kalan kumaş parçaları 10 saat daha güneş ışığına maruz bırakılması sonucu 4. mavi standart kumaşın renk değişmesi çok az gerçekleşti. Toplamda 21 saat güneş altında bekletilerek ışık haslıkları mavi standart yün kumaşlar ile karşılaştırılarak belirlendi.

1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge
8.Mavi yün standart			
7.Mavi yün standart			
6.Mavi yün standart			
5.Mavi yün standart			
4.Mavi yün standart			
3.Mavi yün standart			
2.Mavi yün standart			
1.Mavi yün standart			
Bileşik IV(a) yün			
Bileşik IV(b) yün			
Bileşik IV(c) yün			
Bileşik IV(d) yün			
Bileşik IV(a) poliamit			
Bileşik IV(b) poliamit			
Bileşik IV(c) poliamit			
Bileşik IV(d) poliamit			

Şekil 3.11. Işık haslığı için karton plaka görseli

3.4.3. Sürtme haslığı uygulamaları

Sürtme haslığı, 10x4 cm ebatlarında renklendirilen kumaşlara, ISO 105:X12 yöntemine göre kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde yapıldı. Renklendirilmiş kumaşlardaki renk değişikliği ve sürtme sonucu ham yün, ham poliamit ve ham pamuk kumaşlardaki lekelemeler belirlendi.

3.4.3.1. Kuru sürtme haslığı uygulaması

10x4 cm ebadında renklendirilmiş kumaşlar SDL marka cihaza yerleştirildi ve 4x4 cm ebatındaki ham ve kuru pamuk, yün ve poliamit kumaşlar cihaz vasıtasıyla 10 defa sürtme işlemi gerçekleştirildi. Ham pamuk, ham yün ve ham poliamit kumaşlardaki lekeleme derecesi ve renkli kumaşlardaki renk değişimi gri skala ile belirlendi.

3.4.3.2. Yaş sürtme haslığı uygulaması

Yaş sürtme haslığı uygulaması, kuru sürtme haslığı analizinde uygulanan yöntem ile yapılmıştır. Kuru sürtme haslığından farklı olarak renklendirilmemiş ham kumaşlar sürtünme işleminden önce ıslatılmıştır ve sonra renkli kumaşlara SDL cihazı ile sürtünme işlemi gerçekleştirilerek ham pamuk, ham yün ve ham poliamit kumaşlardaki lekeleme derecesi ve renkli kumaşlardaki renk değişimi gri skala ile belirlendi.

3.5. Antioksidan Aktivite Metotları

Çalışmada antioksidan miktarının ölçümü için toplam antioksidan aktivite tayini, indirgeme gücü kapasite tayini, serbest radikal giderme aktivite tayini, ABTS⁺ giderme aktivite tayini, metal şelat tayini yöntemleri kullanılmıştır.

Antioksidan çalışma için hazırlanan *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddeler IV(a-d) ile BHA, TBHQ, α -tokoferol, gallik asit ve EDTA standartları, 1024, 512, 256, 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5 $\mu\text{g/mL}$ derişimlerde hazırlanarak çalışmada kullanılmıştır.

3.5.1. Toplam antioksidan aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazoy boyarmaddelerin antioksidan aktivitesi amonyum molibdenyum metodu kullanılarak belirlendi (Mohamed vd., 2007; Prieto vd., 1999). *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddeler ve standartlar (BHA, TBHQ, α -tokoferol ve gallik asit) metanol içerisinde çözünerek hazırlandı. *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddelerin veya standartların hazırlandığı çözeltilerden 300 μL farklı derişimlerdeki alınarak, 2,7 mL reaktif çözeltilisi (0,6 M H_2SO_4 + 28 mM Sodyum fosfat + 4 mM Amonyum molibdat) ile homojen olacak şekilde karıştırıldı. Karışım 95 °C'de 90 dk sallantılı su banyosunda bekletildi. Daha sonra *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddeler oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 200 μL alınarak 96 kuyucuklu

plakaya aktarıldı. Her bir karışımın soğurma değerleri 695 nm’de ölçülerek sonuçlar $A_{0,5}$ ($\mu\text{g/mL}$) olarak belirlendi.

3.5.2. İndirgeme gücü kapasite tayini

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin indirgeme gücü Oyaizu metodu kullanılarak belirlendi (Huang vd., 2005; Oyaizu, 1986). *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler ve standartlar (BHA, TBHQ, α - tokoferol ve gallik asit) metanol içerisinde çözünerek hazırlandı. 96 kuyucuklu plaka içerisinde 20 μL farklı derişimlerdeki *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddeler veya standartlar (BHA, TBHQ, α - tokoferol ve gallik asit) ilave edilerek 50 μL 0,2 M fosfat tamponu (pH 6,6), 50 μL %1 K_3FeCN_6 çözeltileri ile homojen bir şekilde karıştırıldı. Karışım 50 $^\circ\text{C}$ 'de 20 dk bekletildi. Karışım 50 μL %10 TCA (triklorasetik asit), 10 μL ddH₂O ve 50 μL % 0,1 FeCl_3 çözeltileri ile homojen olacak şekilde karıştırıldı. Her bir karışımın soğurma değerleri 700 nm’de ölçülerek sonuçlar $A_{0,5}$ ($\mu\text{g/mL}$) olarak belirlendi.

3.5.3. Serbest radikal giderme aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin serbest radikal giderme aktivitesi DPPH' (1,1-difenil-2-pikril-hidrazil) metodu kullanılarak belirlendi (Blois, 1958). *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler ve standartlar (BHA, TBHQ, α - tokoferol ve gallik asit) metanol içerisinde çözünerek hazırlandı. 96 kuyucuklu plakada içerisinde 150 μL farklı derişimlerdeki *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddeler veya standartlar (BHA, TBHQ, α - tokoferol ve gallik asit), 50 μL 0,1 mM DPPH homojen olacak şekilde karıştırıldı. Örnekler oda sıcaklığında, karanlıkta 30 dk bekletildi. Her bir karışımın soğurma değerleri 517 nm’de ölçülerek sonuçlar IC_{50} ($\mu\text{g/mL}$) değerleri hesaplanarak belirlendi

3.5.4. ABTS^{•+} giderme aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin ABTS^{•+} radikal giderme aktivitesi ABTS- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)-potasyum persülfat) metodu kullanılarak belirlendi (Dechayont vd., 2017; Re vd., 1999). *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler ve standartlar metanol içerisinde çözünerek hazırlandı. 7 mM ABTS ve 2,45 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2:1) karıştırıldı ve 12-16 saat oda sıcaklığında, karanlıkta bekletildi. Karışımın soğurma değeri $0,700\pm 0,020$ olacak şekilde etanolle seyreltildi. 96 kuyucuklu plakada 20 μL farklı derişimlerdeki *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddeler veya standartlar (BHA, TBHQ, α - tokoferol ve gallik asit), 180 μL

ABTS⁺⁺ çözeltisi homojen olacak şekilde karıştırıldı. Her bir karışımın soğurma değeri 6 dk sonra 734 nm’de ölçülerek sonuçlar IC₅₀ (µg/mL) değerleri hesaplanarak belirlendi.

3.5.5. Metal şelat tayini

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin metal şelat aktivitesi ferrozinin metodu kullanılarak belirlendi (Dinis vd., 1994). *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler ve standartlar metanol içerisinde çözünerek hazırlandı. 96 kuyucuklu plaka içerisinde 12,5 µL farklı derişimlerdeki *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler veya standartlar (ETDA), 3,125 µL 2 mM FeCl₂.4H₂O, 21,875 µL ddH₂O, 212,5 µL etanol ve 12,5 µL 5 mM ferrozinin çözeltileri homojen olacak şekilde karıştırıldı. Örnekler oda sıcaklığında 10 dk bekletildi. Her bir karışımın soğurma değeri 562 nm’de ölçülerek sonuçlar IC₅₀ (µg/mL) değerleri hesaplanarak belirlendi.

3.6. Antimikrobiyal Aktivite Testleri

Antimikrobiyal aktivite testlerinde Gram-negatif bakteriler olarak *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031) ve Gram-pozitif bakteriler olarak ise *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Bacillus cereus* (CCM 99), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25213) kullanıldı. Antimikrobiyal aktivite için hazırlanan *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddeler IV(a-d) 1024, 512, 256, 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5 µg/mL derişimlerde hazırlanarak çalışmada kullanılmıştır.

3.6.1. Bakteri çoğaltma metodu

Steril petri kaplarına 25 mL MHA (Muller Hinton Agar) çözeltisi döküldü ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 20 µL bakteri suşu damla şeklinde petri kabının kenarına damlatıldı ve steril pamuk uçlu çubuk yardımıyla tek hamlede zik zak yaparak ortama yayılması sağlandı. Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler MHA ortamında 37 °C’de inkibatörde bekletilerek çoğaltıldı. Daha sonra çoğaltılan bakteriler serum fizyolojik kullanılarak bakterilerin 0,5 McFarland değerinde homojen çözeltisi hazırlanarak disk difüzyon ve minimum inhibisyon konsantrasyon yöntemlerinde kullanıldı.

3.6.2. Disk difüzyon metodu

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddelerin antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon metodu ile belirlendi (Reller vd., 2009). 5 mL steril serum fizyolojik (%0,85 NaCl) çözeltilisine bir miktar bakteri eklendi ve McFarland 0,5 değerine ayarlandı. Steril petrilere 25 mL MHA (Muller Hinton Agar) ilave edildi. McFarland 0,5 değeri ayarlanan bakteri çözeltilisi agar üzerine sürüldü. 1024 µg/mL derişimlerdeki örneklerin metanol ekstraktları 50 µL olarak disklerle emdirildi ve diskler agar üzerine yerleştirildi. 37 °C'de 16-18 saat inkübasyona bırakıldı. İnhibisyon bölgesi mm olarak verildi. Pozitif kontrol olarak amoksisilin ve tetrasiklin antibiyotikleri kullanıldı.

3.6.3. Minimum inhibisyon konsantrasyon metodu

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddelerinin metanol içerisinde hazırlanan çözeltilerinin antibakteriyel aktivitesi minimum inhibisyon konsantrasyon metodu ile belirlendi (Andrews, 2001). Katyonlu MHB hazırlamak için 100 mL MHB üzerine 400 µL MgCl₂ (2 mg/mL) ve 1 mL CaCl₂ (2 mg/mL) ilave edildi. Steril 96-kuyucuklu plakadaki her bir kuyuya 100 µL katyonlu MHB (Mueller Hinton II Broth) ilave edildi. 100 µL örnek (1024 µg/mL) veya antibiyotikler (amoxicillin (2048 µg/mL) ve tetracycline (1024 µg/mL)) ilk kuyuya eklendi, karıştırıldı ve 12. kuyuya kadar seri seyreltme yapıldı. Son olarak 12. kuyudan alınan 100 µL çözeltili atıldı. McFarland 0,5 değeri ayarlanan bakteri çözeltilisinden 1 mL alınarak 9 mL katyonlu MHB ile karıştırıldı ve bu çözeltiliden 5 µL bütün kuyulara eklendi. +4 °C buzdolabında 2 saat bekletildi ve sonra 37 °C'de 16-18 saat inkübasyona bırakıldı. Minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) µg/mL olarak verildi.

4. BULGULAR VE TARTIRMA

4.1. Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrum Bulguları ve Değerlendirilmesi

o,o'-Dihidroksiazoboyarmaddelerinin IV(a-d) FT-IR spektrumları (Şekil 4.2-4.5) incelendiğinde, çalışmada kullanılan 2-hidroksianilin türevlerinden oluşturulan diazonyum tuzunun 2250-2150 cm⁻¹ arasında -N⁺≡N grubuna ait olan gerilme titreşimleri kenetlenme işleminden sonra beklenildiği gibi kaynaklara uygun olarak IR spektrumlarında görülmemektedir (Monahan ve Flannery, 1972; Law vd., 1993). Bu durum *o,o'*-dihidroksiazoboyarmadde bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir.

Elde edilen bileşiklerin karakteristik -OH soğurmaları, aromatik =C-H soğurmaları, alifatik metil -CH₃'leri, -COOH grupları ile birlikte 3700-2500 cm⁻¹ arasında genişleyen soğurma içerisinde kalmıştır. Bu sebeple hidroksil gruplarının gerilme titreşimleri çok zayıf görülmektedir. Soğurmanın genişleme durumu kaynaklara uygundur. Bu geniş pikin meydana gelmesi hidroksil grupları ve NH grupları arasında molekül içi güçlü hidrojen bağı meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Hsieh vd., 1990; Wang ve Hsu, 1991; Özkınalı, 2002). Azo-hidrazon dengesinin meydana gelmesi UV-VIS spektrumlarında görülmektedir ve yaklaşık olarak 350-400 civarında görülen soğurma azo yapısını, 450-500 arası görülen soğurma ise hidrazon yapısını desteklemektedir. ¹H-NMR spektrumunda ise 13,85-15,39 ppm civarındaki zayıf görülen sinyaller muhtemelen hidrazon yapısının -NH sinyallerine aittir. Molekül içi hidrojen bağı yapan OH gruplarına ait hidrojen atomu pikleri muhtemelen 8,16-12,17 ppm aralığında görülen küçük sinyaller olarak düşünülmektedir. Bu değerlerin kaynaklarla uyumlu olduğu görülmektedir (Olivery vd., 1989; Erdik, E., 1993; Kocaokutgen, 1995)

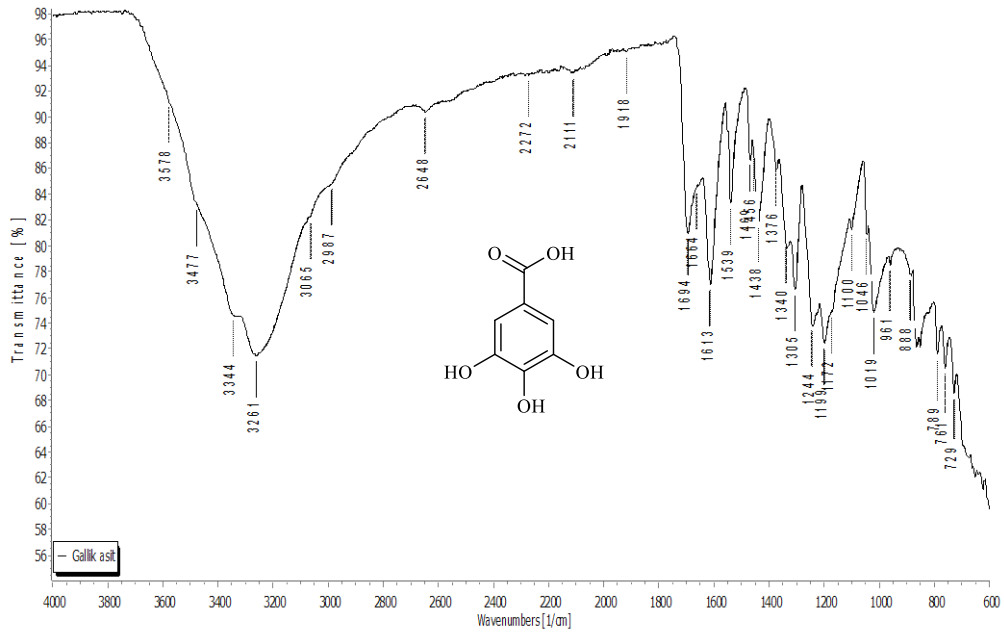
Yapıda bulunan aromatik =C-H titreşimleri 3099-3023 cm⁻¹ aralığında, IV(b) bileşiğindeki CH₃ grubunun C-H titreşimleri 2922, 2868 cm⁻¹'de, karbonil gruplarının C=O titreşimleri 1705-1689 cm⁻¹ aralığında, aromatik C=C pikleri 1605-1495 cm⁻¹ aralığında, 1522 ve 1341 cm⁻¹'de -NO₂ grubuna ait titreşimler, 4c bileşiğine ait =C-Cl titreşimleri 1089 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. 2012 yılında Masaud ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada IV(a) bileşiği elde edilmiştir ve bizim sentzediğimiz IV(a) bileşiği ile FT-IR spektrumundaki OH titreşimi 3333

cm^{-1} , C=O titreşimi 1689 cm^{-1} , C=C titreşimi 1602 cm^{-1} verileri ile uyum içerisindedir (Masoud vd. 2012) .

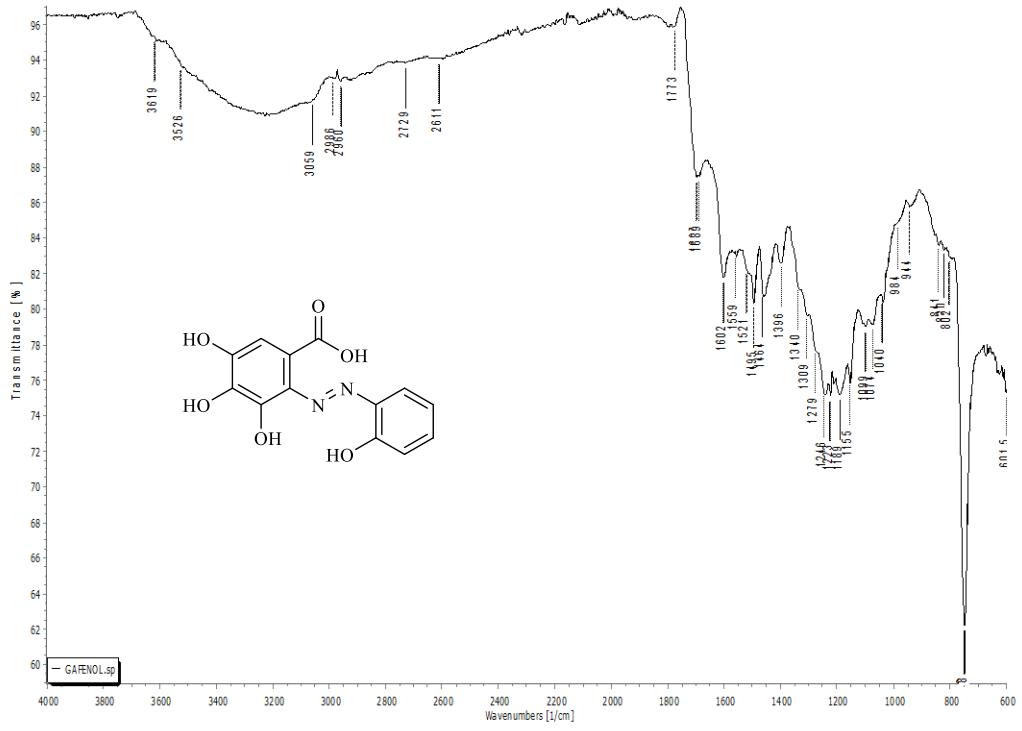
Azo bileşiklerinin infrared spektrumlarında gözlenmesi gereken -N=N- soğurmaları aromatik grupların soğurmalarıyla çakışmakta bu nedenle de azo grubuna ait olan soğurmaların görülmesini zorlaştırmaktadır (Monahan ve Flannery, 1972; Law ve Tarnawskyj, 1993). Elde edilen *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinde karakteristik olan -N=N- ve -C=N= gruplarına ait soğurma pikleri oldukça değişken olup ve fenil halkası titreşimleri tarafından gizlenmektedir. Gallik asidin FT-IR spektrumu (Şekil 4.1) ile sentezlenen ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerin FT-IR spektrumları (Şekil 4.2-4.5) karşılaştırıldığında farklılıklar görülmekle birlikte karbonil titreşimlerinin uyum içerisinde olması zayıf da olsa hidroksil piklerinin benzerlik göstermesi *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin yapılarını desteklemektedir. Tablo 4.1'de sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumlarındaki bazı değerler verilmiştir.

Tablo 4.1. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddelerinin bazı FT-IR değerleri

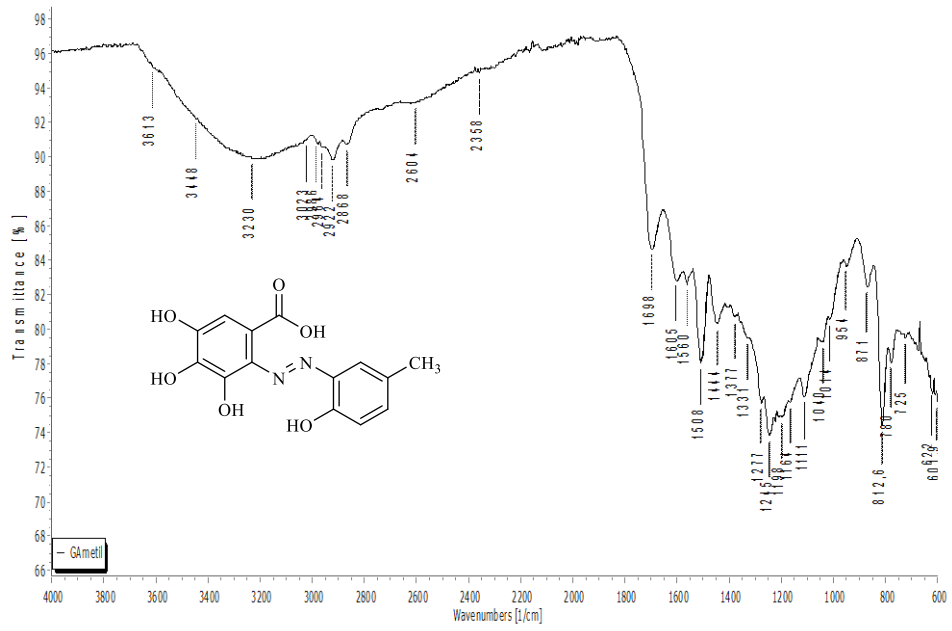
Bileşik	-COOH	-OH	=C-H	-CH	C=O	NO ₂	=C-Cl
Gallik asit	3578-2648	3344, 3261	3065	-	1694	-	-
IV(a)	3619-2729	3333	3059	-	1689	-	-
IV(b)	3613-2604	3230	3023	2922, 2868	1698	-	-
IV(c)	3635-2558	3255	3073	-	1690	-	1089
IV(d)	3628-2500	3250	3099	-	1705	1522,1341	-



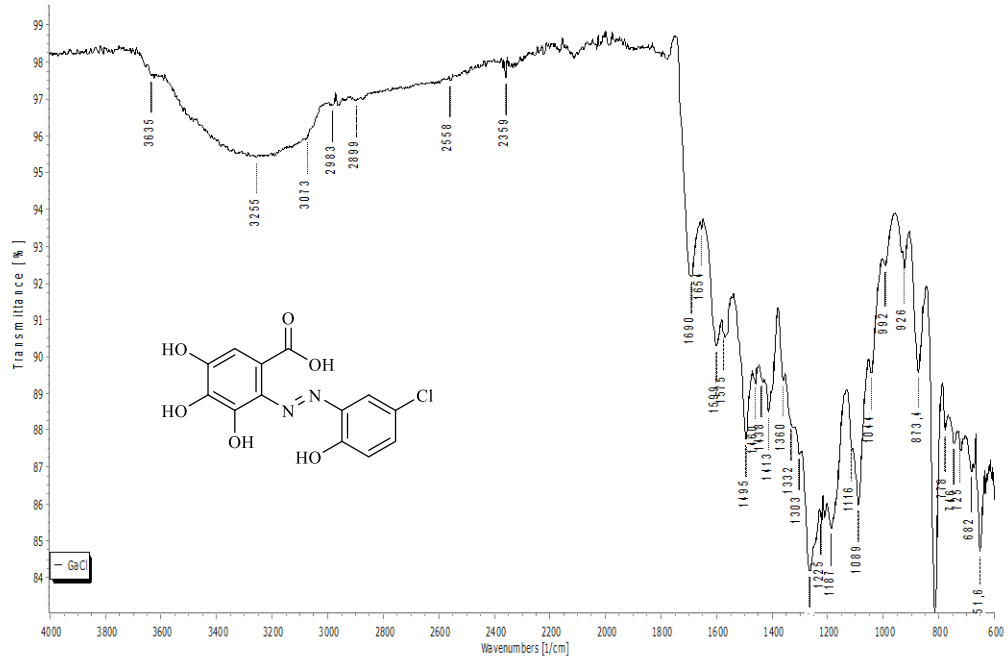
Şekil 4.1. Gallik asidin FT-IR spektrumu



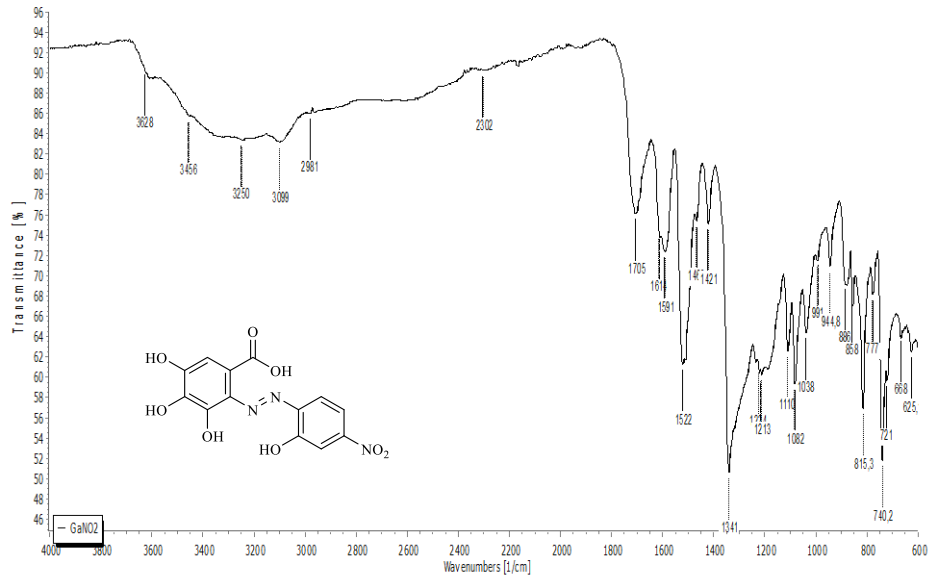
Şekil 4.2. IV(a) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. IV(b) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.4. IV(c) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu

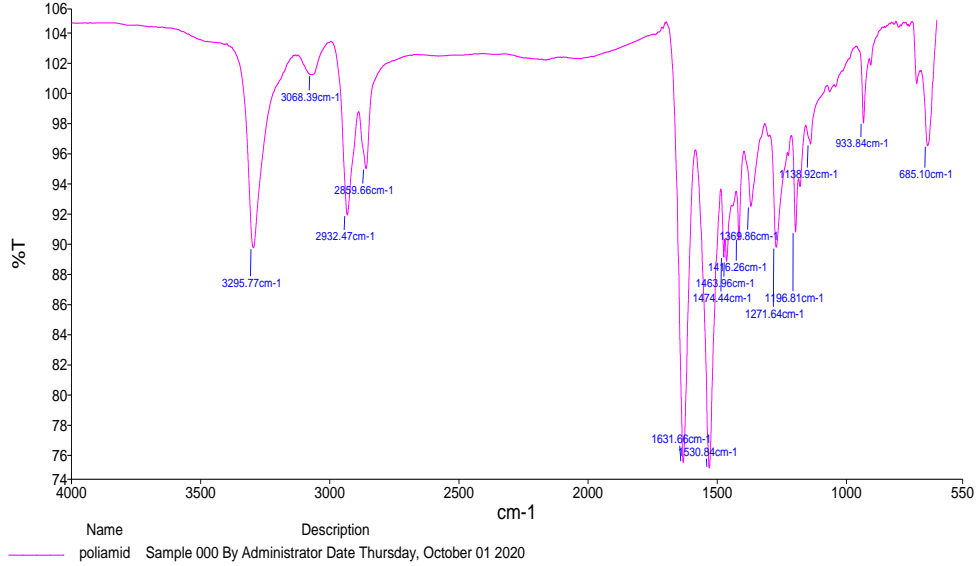


Şekil 4.5. IV(d) boyarmaddesinin FT-IR spektrumu

Renklendirme çalışmalarında kullanılan poliamit kumaşın FT-IR spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde kaynaklarda belirtildiği gibi uygun spektruma sahip olduğu doğrulanmıştır. PA 6,6 lifler; heksametilen diamin ($H_2N-(CH_2)_6-NH_2$) ile adipik asidin ($HOOC-(CH_2)_4-COOH$) polikondenzasyonu sonucu oluşmaktadır (Bernstein, 2005). Kullanılan poliamit kumaşın FT-IR Spektrumu incelendiğinde 3295 cm^{-1} N-H gerilmesidir ve bağın yeri kaynaklara uygundur (Bahtiyari, 2009). $2932, 2859\text{ cm}^{-1}$ soğurmaları C-H bağlarını, 1631 cm^{-1} soğurması amit-I bandı olarak isimlendirilen karbonil bandını ($C=O$), 1530 cm^{-1} soğurması amit-II bandı

olan N-H titreşimini göstermektedir. Ayrıca 1271 cm^{-1} soğurması (N-H eğilmesi/C-N gerilmesi) amit-III bandını göstermektedir. Elde edilen veriler kaynaklar ile uyumludur (Shim, 2003).

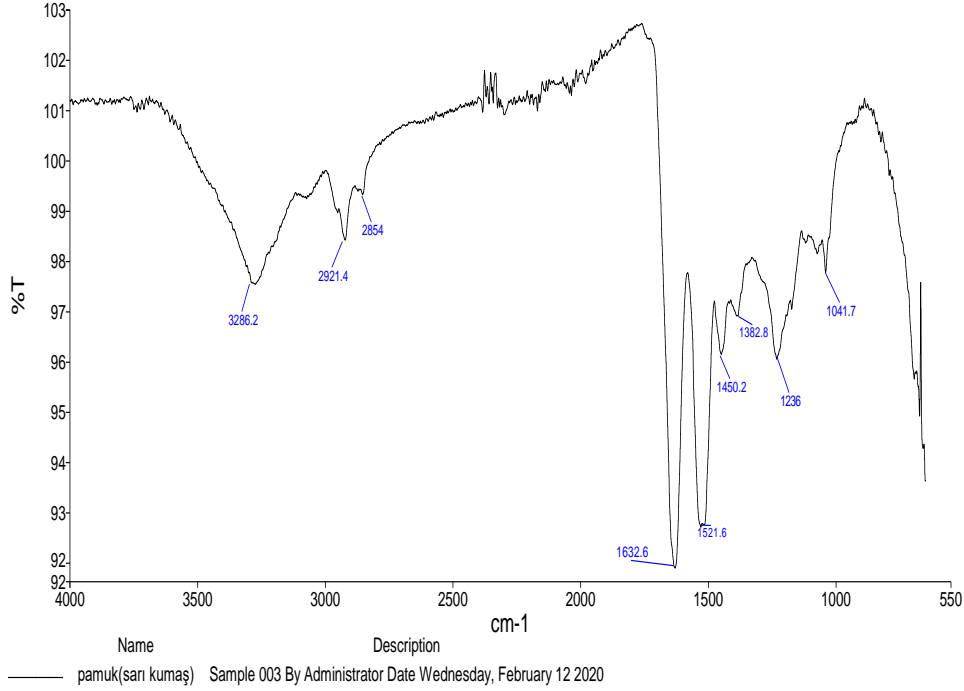
Aynı zamanda kullanılan kumaşa yanma testi uygulanarak, kumaşın yanık naylon kokusuna sahip olduğu ve naylon gibi uzayarak yandığı görülmüştür.



Şekil 4.6. Kullanılan poliamit kumaşın FT-IR spektrumu

Renklendirme çalışmalarında kullanılan yün kumaşın FT-IR spektrumu alınmıştır ve kaynaklarda belirtildiği gibi uygun gerilmelere sahip olduğu görülmektedir. Yün kumaşın FT-IR spektrumu Şekil 4.7’ de verilmiştir.

Yün liflerin spektrumu incelendiğinde 3286 cm^{-1} soğurması N-H ve O-H bağlarını vermektedir ve değerler kaynaklar ile uyumludur (Bernardino vd., 2015). 2921 cm^{-1} soğurması CH_3 grubunun C-H pikini, 1632 cm^{-1} soğurması (C=O) amid I pikini, 1521 cm^{-1} soğurması (N-H) amid II pikini, 1236 cm^{-1} soğurması amid III pikini, $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki soğurmalar keratinin kükürt içeren kimyasal gruplarını ifade etmektedir ve kaynaklar ile uyumludur (Wang, 2012). 1041 ve 1200 cm^{-1} soğurmaların sisteik asit gruplarını göstermektedir (Xu vd., 2003). Ayrıca hayvansal liflerdeki C-S titreşimlerini 665 cm^{-1} civarı soğurmalar verir (Demir vd., 2010). Verilen değerler kaynaklar ile uyum içerisindedir. Aynı zamanda yün olarak kullandığımız kumaşa yanma testi uygulanmış ve kıl kokusuna sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. Kullanılan yün kumaşın FT-IR spektrumu

4.2. Mor Ötesi ve Görünür Bölge (UV-VIS) Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmesi

Elde edilen bileşiklerin etanol ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüleri kullanılarak, NaOH ve HCl yardımıyla pH 1-14 aralığında hazırlanan çözeltiler içinde UV-VIS spektrumları alınmıştır. Bileşiklerin bulunduğu çözeltilerin derişimlerinin y ekseninde görülen soğurma şiddetinin 2,5 değerinin altında olması sağlanarak ölçümler alınmıştır (Şekil 4.8-4.15).

Gallik asit kullanılarak elde edilen *o,o'*-dihidroksiazolo bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir. Düşük pH noktalarında bileşikler azo-hidrazon dengesi halinde bulunduğu görülürken, yüksek pH noktalarında hidrazon tautomeri baskın olarak görülmektedir.

IV(a) bileşiğinin etanol içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 1,3, 3,3, 5,9, 8,3, 13,4) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 342 nm ve 447 nm noktalarında görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının bir arada olduğunu göstermektedir. pH'ın 13,4 olduğu ortamda 342 nm noktasındaki bandın kaybolduğu ve 495 nm noktasında soğurma olduğu görülmektedir. IV(a) bileşiğinin DMSO içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 2,4, 4, 6,5, 9,6, 10,8) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 346 nm ve 445 nm noktalarında azo-hidrazon

denge yapıları görülmektedir. pH'ın 10,8 olduğu ortamda yaklaşık 499 nm noktasında soğurma verdiği görülmektedir. Fakat 346 nm civarı görülen soğurmalar tam olarak değişmediğinden dolayı dönüşüm için pH'ı biraz daha yükseltilmesi gerektiğini düşünebiliriz. Aynı zamanda ölçümler sırasında yüksek bazik ortamlarda çözeltinin renginde değişme olduğu görülmüştür. Bu durumda, hidrazon yapısına dönüşümün olduğunu desteklemektedir. Bileşiğin UV-VIS spektrumunda elde edilen azo-hidrazon soğurma bandları kaynaklar ile uyumludur (Masoud vd., 2012; Dakiky vd., 1999; Hsieh vd.,1990).

IV(b) bileşiğinin etanol içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 1,1, 4,5, 8,8, 12,7, 13,7) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 338 nm ve 422 nm civarı noktalarda görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının bir arada olduğunu göstermektedir. pH'ın 12,7 olduğu ortamda 339 nm ve 422 nm soğurmaların, pH'ın 13,7 olduğu ortamda yaklaşık 577 nm'de meydana soğurmaya dönüşmesi bileşiğin hidrazon yapısına dönüştüğü göstermektedir. IV(b) bileşiğinin DMSO içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 2,6, 3,6, 8,6, 10,2, 14,4) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 344 nm ve 422 nm civarı görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının varlığını gösterirken, pH'ın 14,4 olduğu ortamda spektrumlarında fazla değişme olmadığı sadece 344 nm civarı soğurmanın 355 nm civarına kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda ölçümler sırasında yüksek bazik ortamlarda çözeltinin renginde değişme olduğu görülmüştür. Bu durumda, hidrazon yapısına dönüşümün olduğunu desteklemektedir. Bileşiğin azo-hidrazon soğurma bandları kaynaklar ile uyumludur (Masoud vd., 2012; Dakiky vd., 1999; Hsieh vd.,1990).

IV(c) bileşiğinin etanol içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 1,1, 4,5, 8,8, 12,7, 13,7) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 293 nm ve 448 nm civarı noktalarda görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının bir arada olduğunu göstermektedir. pH'ın 12,7 olduğu ortamda 341 nm ve 447 nm soğurmalarını görülmektedir ve pH 13,7'de olduğu ortamda 312 nm ve 491 nm soğurmaları ile azo-hidrazon yapılarının bir arada olduğunu göstermektedir. IV(c) bileşiğinin DMSO içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 2,6, 3,6, 8,6, 10,2, 14,4) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 363 nm ve 447 nm civarı görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının varlığını gösterirken, pH'ın 10,2 olduğu ortamda spektrumlarında 447 nm ve 569 nm soğurmaları hidrazon yapısına dönüşümün meydana geldiğini göstermektedir. Aynı zamanda ölçümler sırasında yüksek bazik

ortamlarda çözeltinin renginde değişme olduğu görülmüştür. Bu durumda, hidrazon yapısına dönüşümün olduğunu desteklemektedir. Bileşiğin azo-hidrazon soğurma bandları kaynaklar ile uyumludur (Masoud vd., 2012; Dakiky vd., 1999; Hsieh vd.,1990).

IV(d) bileşiğinin etanol içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 1,1, 4,5, 8,8, 12,7, 13,7) alınan UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 367 nm ve 458 nm civarı noktalarda görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının bir arada olduğunu göstermektedir. pH'ın 13,7'de olduğu ortamda 465 nm'ye kayma görülmektedir ve bu soğurma hidrazon yapısına dönüşümün olduğunu göstermektedir. IV(d) bileşiğinin DMSO içerisinde asidik ve bazik ortamlarda (pH: 2,5, 3,6, 8,6, 10,2, 14,4) alınan spektrumu incelendiğinde yaklaşık 377 nm ve 463 nm civarı görülen soğurmalar azo-hidrazon yapılarının varlığını gösterirken pH'ın 14,4 olduğu ortamda 399 nm soğurması hidrazon yapısına dönüşüm meydana geldiğini göstermektedir. Aynı zamanda ölçümler sırasında yüksek bazik ortamlarda çözeltinin renginde değişme olduğu görülmüştür Bu durumda, hidrazon yapısına dönüşümün olduğunu desteklemektedir. Bileşiğin azo-hidrazon soğurma bandları kaynaklar ile uyumludur (Masoud vd., 2012; Dakiky vd., 1999; Hsieh vd.,1990).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksifenildiazenil)benzoik asit IV(a)

UV-Vis (Etanol) λ_{max}/nm : pH:1,3=212, 263, 344, 447, pH:3,3=212, 263, 342, 447, pH:5,9=213, 264, 340, 447, pH:8,3= 212, 262, 346, 447, pH:13,4=210, 263, 495. UV-Vis (DMSO) λ_{max}/nm : pH:2,4= 258, 267, 342, 448, pH:4=257, 271, 346, 445, pH:6,5= 257, 265, 361, 447, pH:9,6= 257, 260, 338, 451, pH:10,8= 257, 260, 343, 499'de tepe noktaları görülmüştür. Etanol içerisinde pH:13,4'de, DMSO içerisinde pH:10,8 değerinde spektrumda değişim görülmüştür.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit IV(b)

UV-Vis (Etanol) λ_{max}/nm : pH:1,1= 209, 253, 339, 426, pH:4,5= 209, 253, 338, 422, pH:8,8=210, 251, 341, 421, pH:12,7= 211, 268, 339 422, pH:13,7= 223, 301, 577. UV-Vis (DMSO): λ_{max}/nm : pH:2,6= 262, 344, 423, pH:3,6=262, 344, 422, pH:8,6= 263, 344, 424, pH:10,2= 262, 344, 425, pH:14,4= 263, 355, 432'de tepe noktaları görülmüştür. Etanol içerisinde pH:13,7'de, DMSO içerisinde pH: 14,4 değerinde spektrumda değişim görülmüştür.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit IV(c)

UV-Vis (Etanol) λ_{max}/nm : pH:1,1= 216, 293, 446, pH:4,5= 218, 293, 448, pH:8,8=219, 298, 446, pH:12,7= 212, 341, 447, pH:13,7= 225, 312, 491. UV-Vis (DMSO) λ_{max}/nm : pH: 2,6= 263, 368, 449, pH:3,6=263, 363, 447, pH:8,6= 262, 346, 446, pH:10,2= 263, 346, 447, 569, pH:14,4= 263, 365, 505, 581'de tepe noktaları görülmüştür. Etanol içerisinde pH:13,7'de, DMSO içerisinde pH:14,4 değerinde spektrumda değişim görülmüştür.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit IV(d)

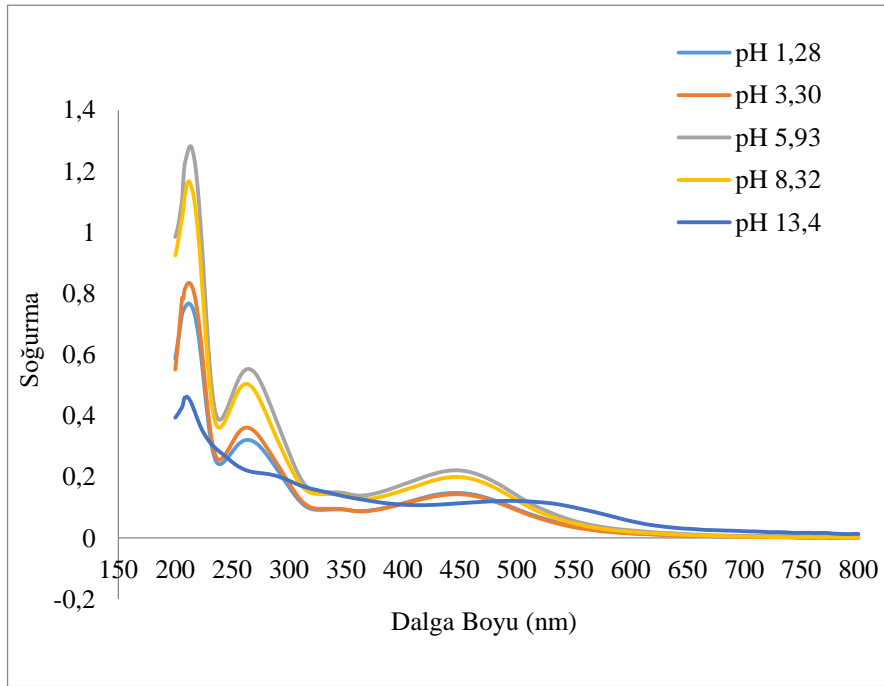
UV-Vis (Etanol) λ_{max}/nm : pH:1,1= 238, 287, 367, 460, pH:4,5=238, 287, 367, 458, pH:8,8=238, 287, 368, 459, pH:12,7= 237, 287, 367, 460, pH:13,7= 226, 259, 465. UV-Vis (DMSO) λ/nm : pH:2,5= 263, 290, 378, 462. pH:3,6= 261, 290, 377, 463, pH:8,6= 262, 290, 377, pH:10,2= 262, 285, 380, pH:14,4= 260, 273, 349, 399'de tepe noktaları görülmüştür. Etanol içerisinde pH:13,7'de, DMSO içerisinde pH:10,1 ve pH:14,4 değerinde spektrumda değişim görülmüştür.

Tablo 4.2. Elde edilen bileşiklerin etanol içerisinde farklı pH noktalarındaki UV-VIS değerleri

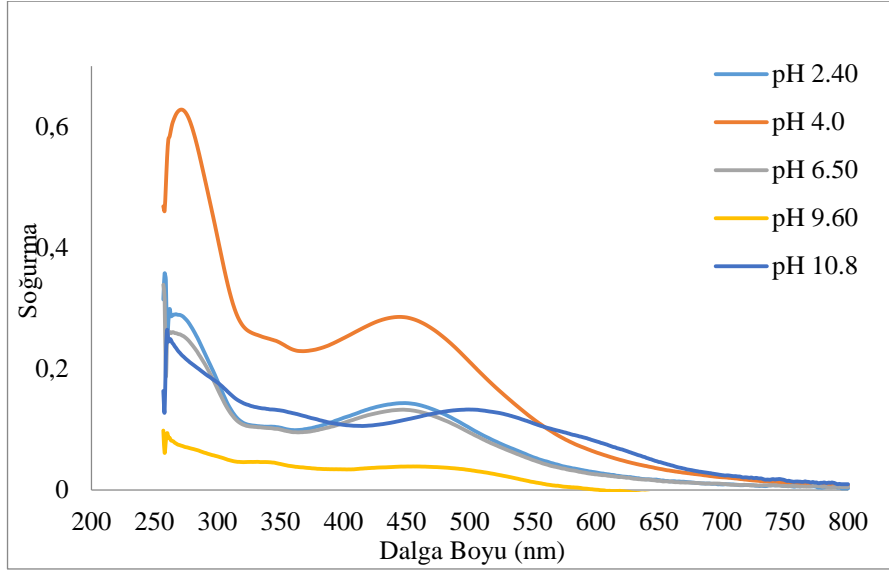
Bileşikler	Dalga Boyu (λ_{max}) (EtOH) ve pH aralığı				
IV(a)	pH: 1,3	pH: 3,3	pH: 5,9	pH: 8,3	pH:13,4
	212	212	213	212	220
	263	263	264	262	263
	344	342	340	346	495
	447	447	447	447	
IV(b)	pH: 1,1	pH: 4,5	pH: 8,8	pH: 12,7	pH: 13,7
	209	209	210	211	223
	253	253	251	268	301
	339	338	341	339	577
	426	422	421	422	
IV(c)	pH: 1,1	pH: 4,5	pH: 8,8	pH: 12,7	pH: 13,7
	216	218	219	212	225
	293	293	298	341	312
	446	448	446	447	491
IV(d)	pH: 1,1	pH: 4,5	pH: 8,8	pH: 12,7	pH: 13,7
	238	238	238	237	226
	287	287	287	287	259
	367	367	368	367	465
	460	458	459	460	

Tablo 4.3. Elde edilen bileşiklerin DMSO içerisinde farklı pH noktalarındaki UV-VIS değerleri

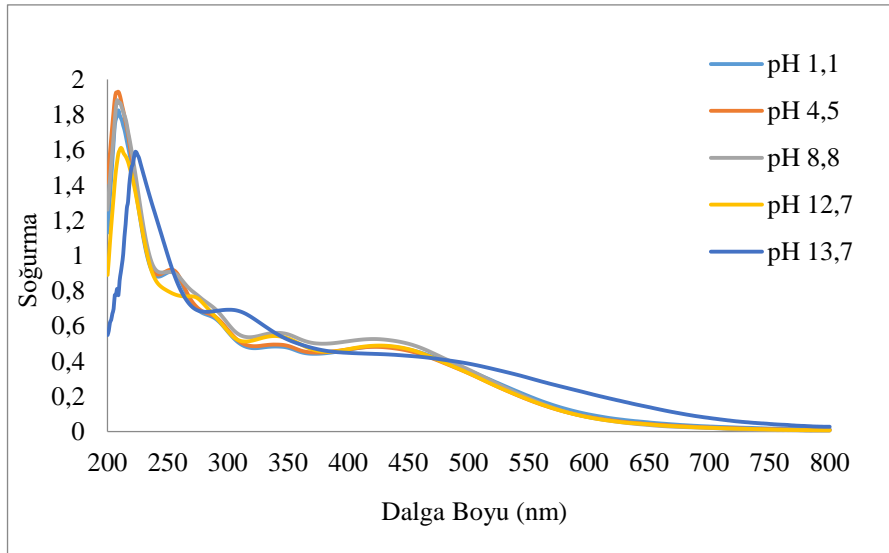
Bileşikler	Dalga Boyu (λ max) (DMSO) ve pH aralığı				
IV(a)	pH: 2,4	pH: 4	pH: 6,5	pH: 9,6	pH: 10,8
	258	257	257	257	257
	267	271	265	260	260
	342	346	361	338	343
IV(b)	pH: 2,6	pH: 3,6	pH: 8,6	pH: 10,2	pH: 14,4
	262	262	263	262	263
	344	344	344	344	355
	423	422	424	425	432
IV(c)	pH: 2,6	pH: 3,6	pH: 8,6	pH: 10,2	pH: 14,4
	263	268	262	263	263
	368	363	346	346	365
	449	447	446	447	505
IV(d)	pH: 2,5	pH: 3,6	pH: 8,6	pH: 10,2	pH: 14,4
	263	261	262	262	260
	290	290	290	285	273
	378	377	377	380	349
			569	581	
				399	



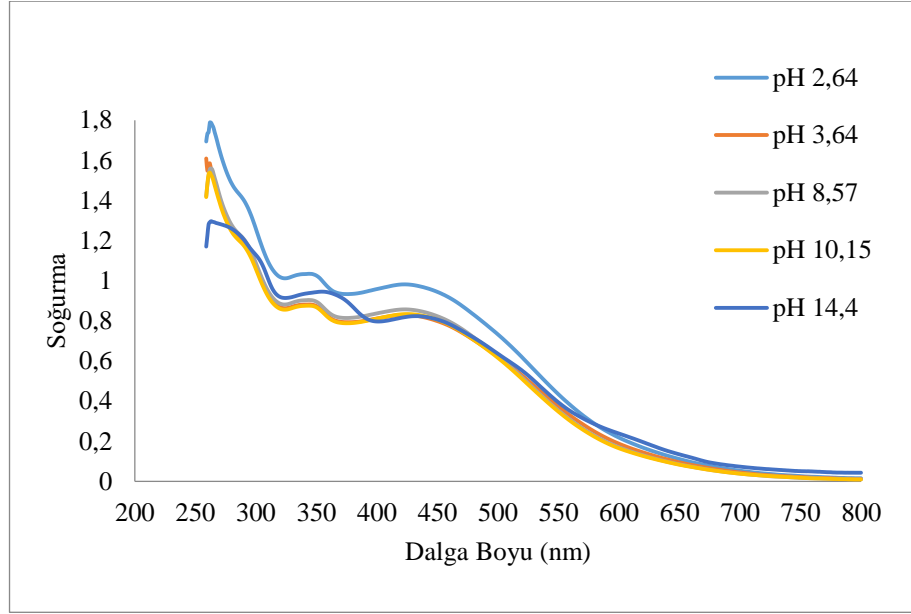
Şekil 4.8. IV(a) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



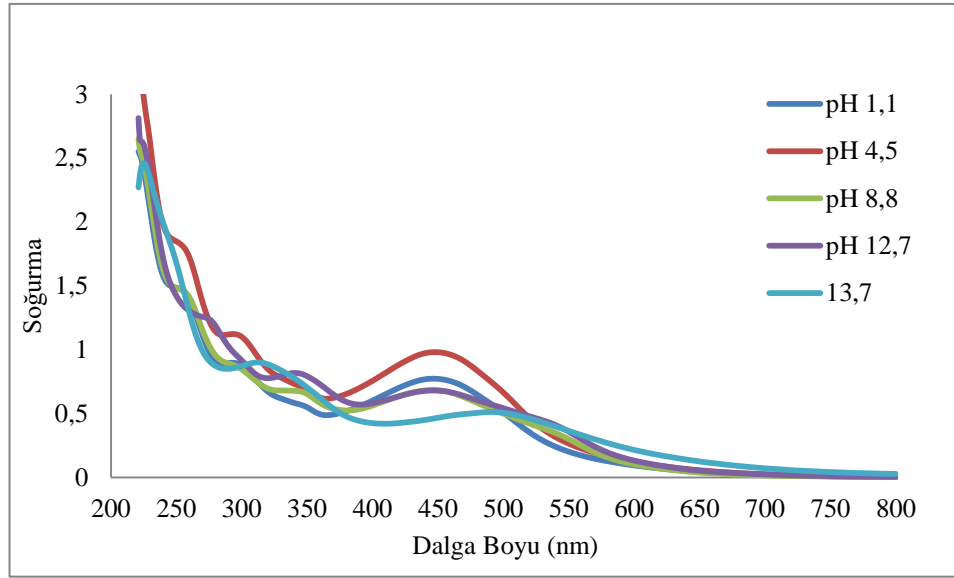
Şekil 4.9. IV(a) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



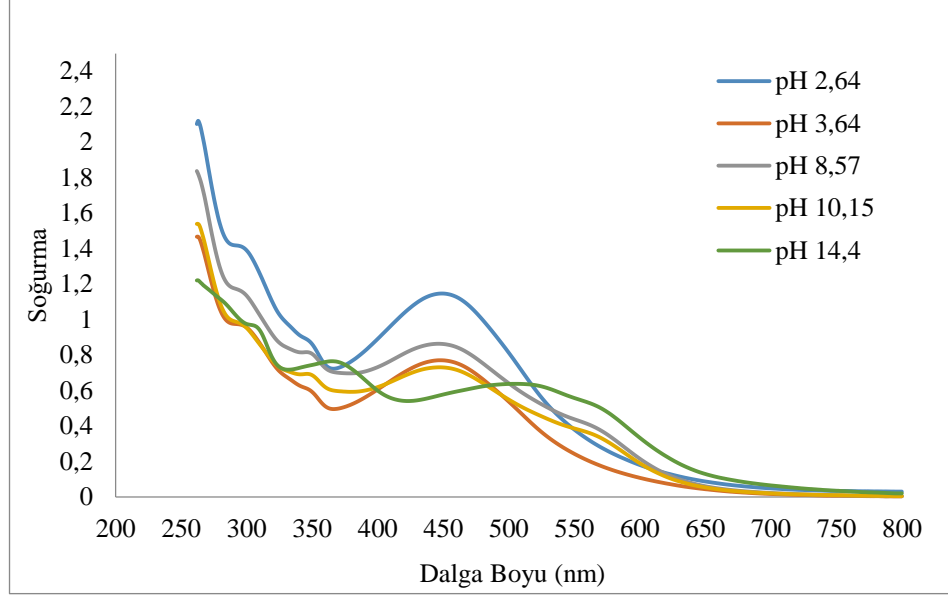
Şekil 4.10. IV(b) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



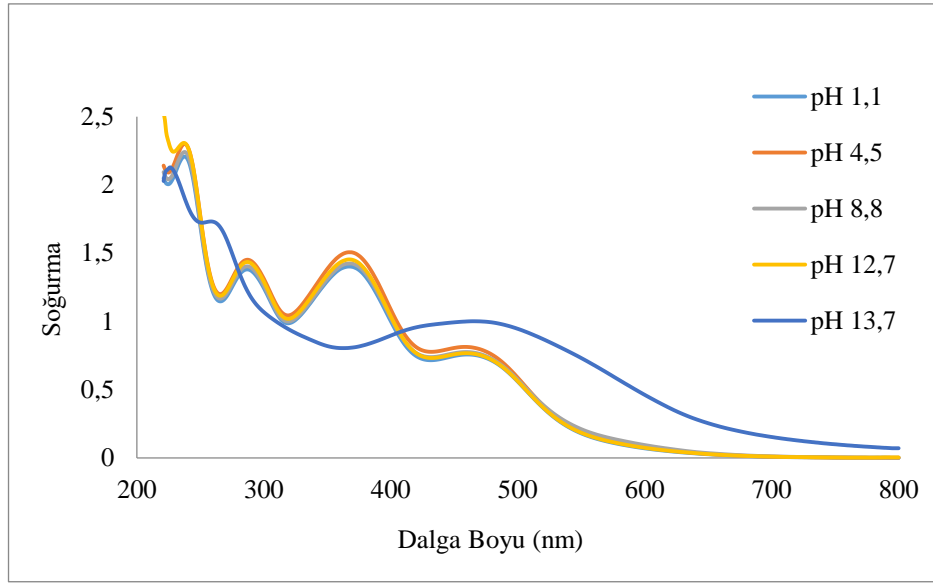
Şekil 4.11. IV(b) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



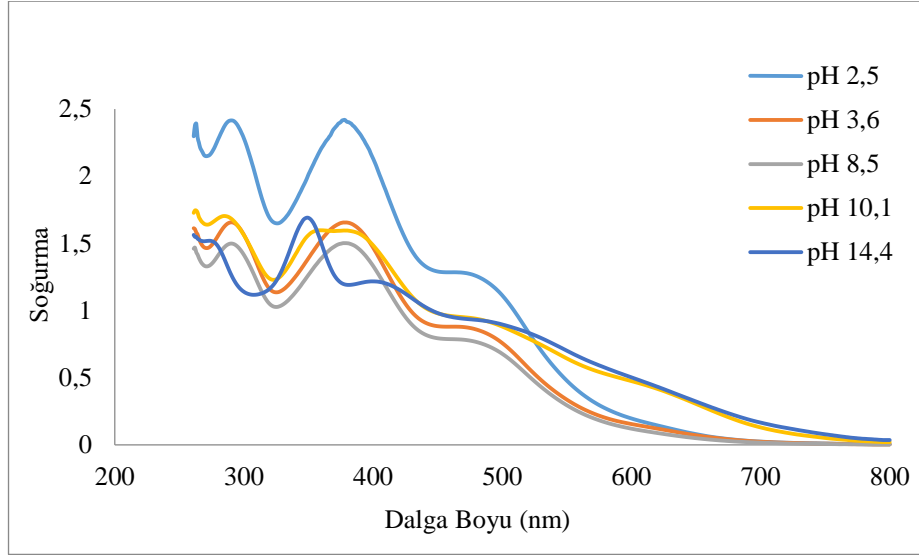
Şekil 4.12. IV(c) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



Şekil 4.13. IV(c) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



Şekil 4.14. IV(d) boyarmaddesinin etanol içerisinde pH 1-14 aralığında UV-VIS spektrumu



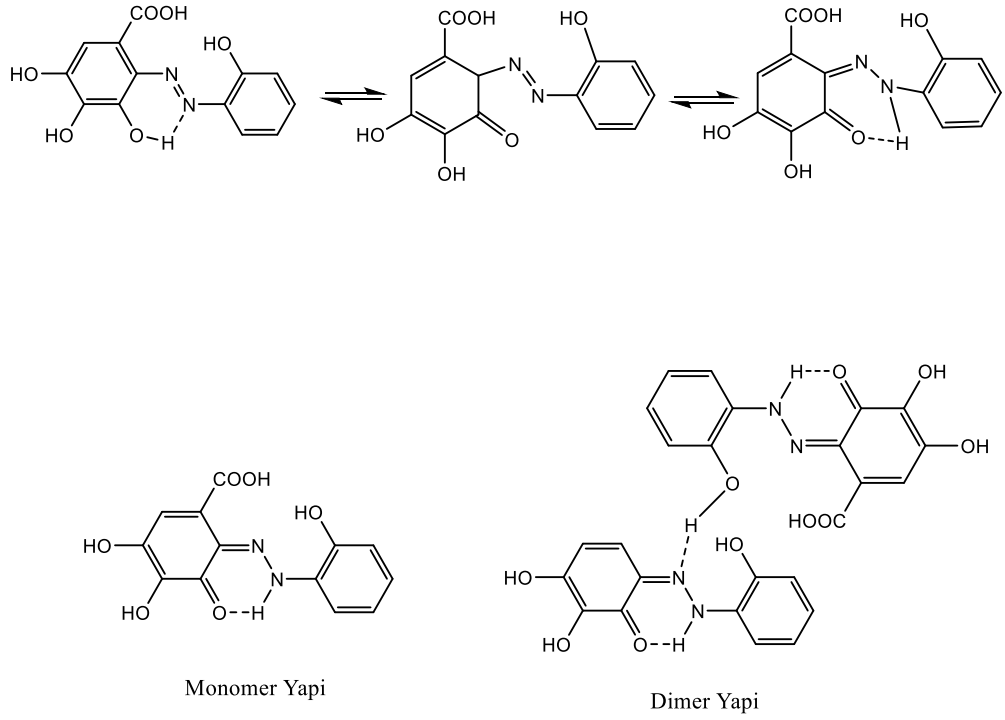
Şekil 4.15. IV(d) boyarmaddesinin DMSO içerisinde pH 1-14 arandığında UV-VIS spektrumu

4.3. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR) Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmesi

4.3.1. ¹H-NMR çalışmaları

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazon boyarmaddelerinin IV(a-d) ¹H-NMR spektrumları derişik ve uzun süreli taramalar sonucu elde edilmiştir. Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazon bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları aromatik bölgede iç içe girmiş pikler ile birlikte daha düşük alandaki soğurmalar beklenenden çok daha fazla pik içermektedir. Bu durum özellikle azo-hidrazon yapıları ile monomer ve dimer yapılarının birlikte bulunabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. *o,o'*-dihidroksiazon boyarmadde çözeltilerinin derişimi değıştğinde etkileşimlerin değışebileceğı ve farklı soğurmalar elde edilebileceğı kaynaklarda belirtilmiştir (Hsieh, 1990; Dakiky ve Nemcova, 2000). Benzer şekilde ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde karbon piklerinin çok fazla olması azo-hidrazon, monomer, dimer yapıların birlikte bulunabileceğini göstermektedir.

Elde edilen *o,o'*-dihidroksiazon boyarmadde bileşiklerinin birbirleriyle denge halinde olan ve molekül içi hidrojen bağı içeren muhtemel yapılarına örnek olarak Şekil 4.16'deki boyarmaddeler verilebilir (Masoud vd., 2012).

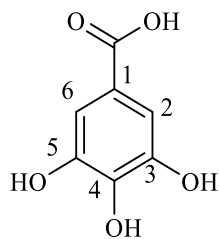


Şekil 4.16. *o,o'*-Dihidroksiazolo bileşiklerinin çözücü ortamında mümkün durumları

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazolo boyarmaddelerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMSO- d_6 çerisinde alınmıştır (Şekil 4.17-4.20). Çözücü olarak kullanılan DMSO- d_6 'un metil gruplarına ait hidrojen pikleri 2,49 ppm'de ve çözücüde bulunan su pikleri ise yaklaşık olarak 3,5 ppm'de gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yaklaşık 13,85-15,39 ppm aralığında, muhtemelen COOH ve hidrazon yapısına dönüşüm sonucu oluşan $-\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ ile kuvvetli hidrojen bağı yapan bazı gruplara ait hidrojen pikleri zayıf şekilde görülmektedir. Diğer hidroksil gruplarına ait hidrojen atom sinyalleri, hidrojen atomunun kimyasal çevrelerine bağlı olarak 8,16-12,17 ppm arasında görülmektedir. IV(a), IV(b) ve IV(d) bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 6,93, 7,51 ve 7,41 ppm'de görülen keskin tekli pikler, kaynaklar ile uyum içerindedir (Şekil 4.17, 4.18, 4.20) ve gallik asidin COOH grubuna göre *orto* hidrojen atomuna ait sinyallerdir (García vd., 2019). IV(b) bileşiğinin metil grubuna ait olan hidrojen pikleri 1,26 ppm'de görülmektedir. Bileşiklerin aromatik halkadaki hidrojen atomları 6,19-8,10 ppm aralığında çoklu olarak görülmektedir.

3,4,5-Trihidroksibenzoik asit (III) bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ değerleri

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 6,94 (2H, Ar-H), 8,85 (1H, s, OH), 9,21 (2H, s, 2xOH), 12,25 (1H, bs, COOH) (Ganesan vd., 2009).



III

3,4,5-Trihidroksi-2-(2 hidroksifenildiazenil)benzoik asit IV(a)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 6,50-8,10 (m, Ar-H), 6,93 (s, 1H, Ar-H), 9,03 (s, 1H, OH), 9,26 (s, 1H, OH), 9,79 (s, 1H, OH), 10,48 (s, 1H, OH), 14,02-15,16 (s, 1H, COOH, -C=N-NH) (Şekil 4.17).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit IV(b)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 1,26 (-CH₃), 6,19-7,62 (m, Ar-H), 7,51 (s, 1H, Ar-H), 8,16 (s, 1H, OH), 9,19 (s, 1H, OH), 10,32 (s, 1H, OH), 12,17 (s, 1H, OH), 14,39-14,86-(s, 1H, COOH,-C=N-NH) (Şekil 4.18).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit IV(c)

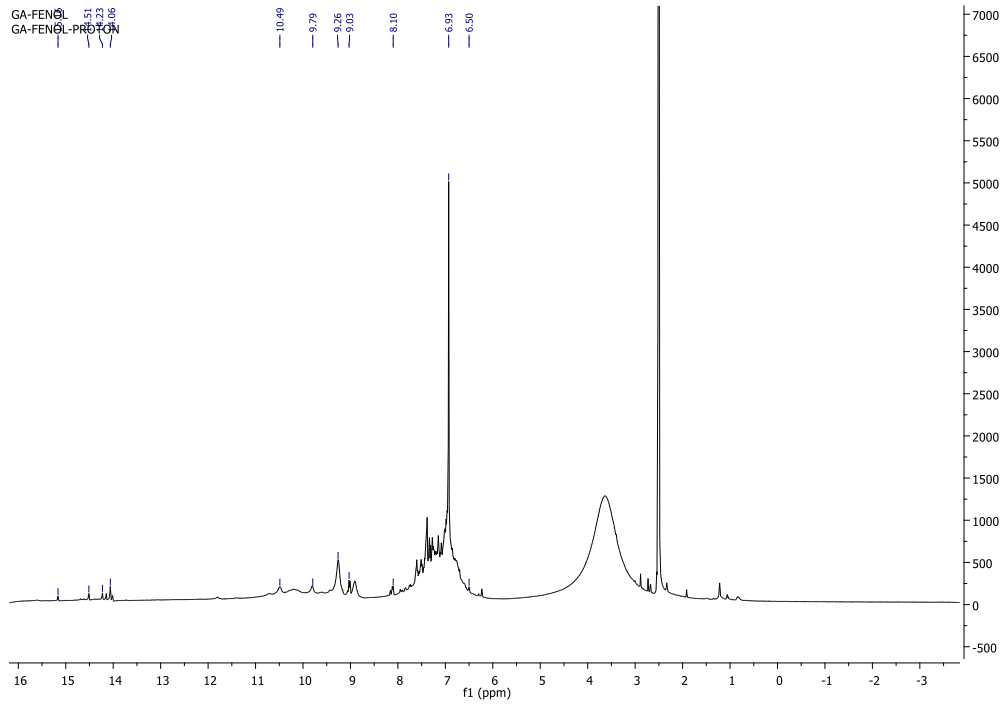
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 6,60-7,55 (m, Ar-H), 7,36 (s, 1H, Ar-H), 9,04 (s, 1H, OH), 10,01 (s, 1H, OH), 10,61 (s, 1H, OH) , 11,65 (s, 1H, OH), 14,63-15,39 (s, 1H, COOH, -C=N-NH) (Şekil 4.19).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit IV(d)

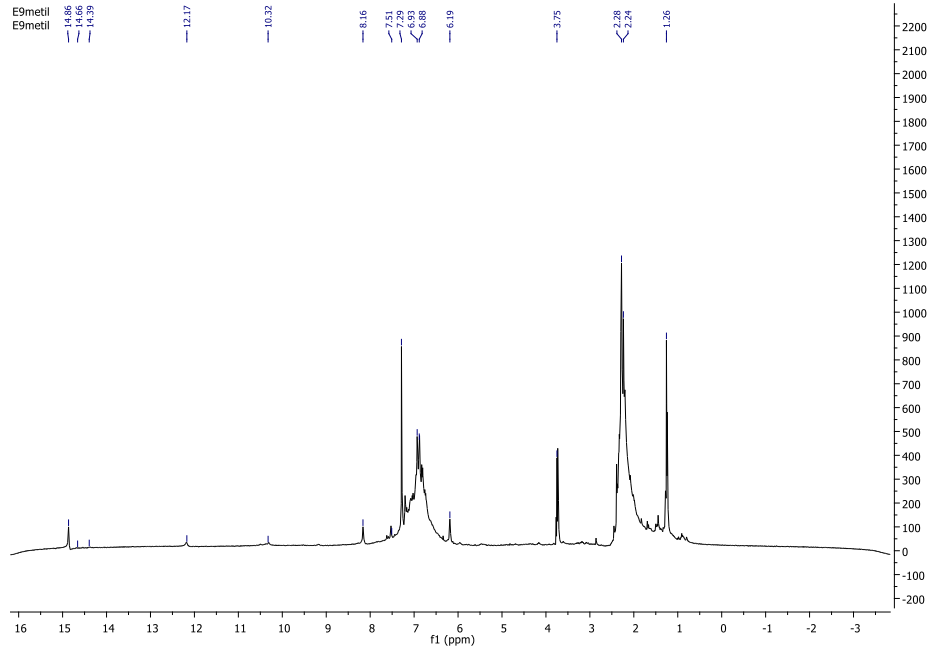
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 6,63-7,67 (m, Ar-H), 7,41 (s, 1H, Ar-H), 8,17 (s, 1H, OH), 9,23 (s, 1H, OH), 10,27 (s, 1H, OH), 10,79 (s, 1H, OH), 13,85 (s, 1H, COOH), 13,85-15,3 (s, 1H, -C=N-NH) (Şekil 4.20).

Tablo 4.4. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazoboyarmadde bileşiklerinin ¹H-NMR değerleri

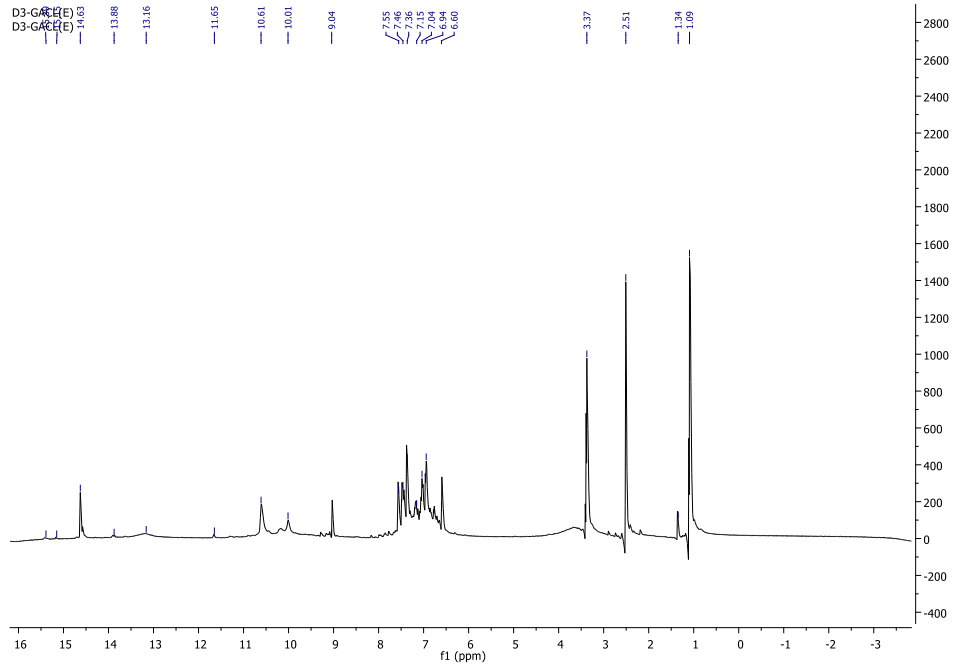
Bileşikler	-COOH, --C=N-NH	-OH	-OH	-OH	-OH	Ar-H	Ar-H	CH ₃
Gallik asit (III)	12,25	-	9,21 (3)	9,21 (5)	8,85 (4)	6,94 (2, 6)	-	-
IV(a)	15,16, 14,51, 14,06	10,49	9,79	9,26	9,03	6,93	6,50- 8,10	-
IV(b)	14,86, 14,66, 14,39	12,17	10,32	9,19	8,16	7,51	6,19- 7,62	1,26
IV(c)	15,39, 15,15, 14,63	11,65	10,61	10,01	9,04	7,36	6,60- 7,55	-
IV(d)	15,3, 13,85	10,79	10,27	9,23	8,17	7,41	6,63- 7,67	-



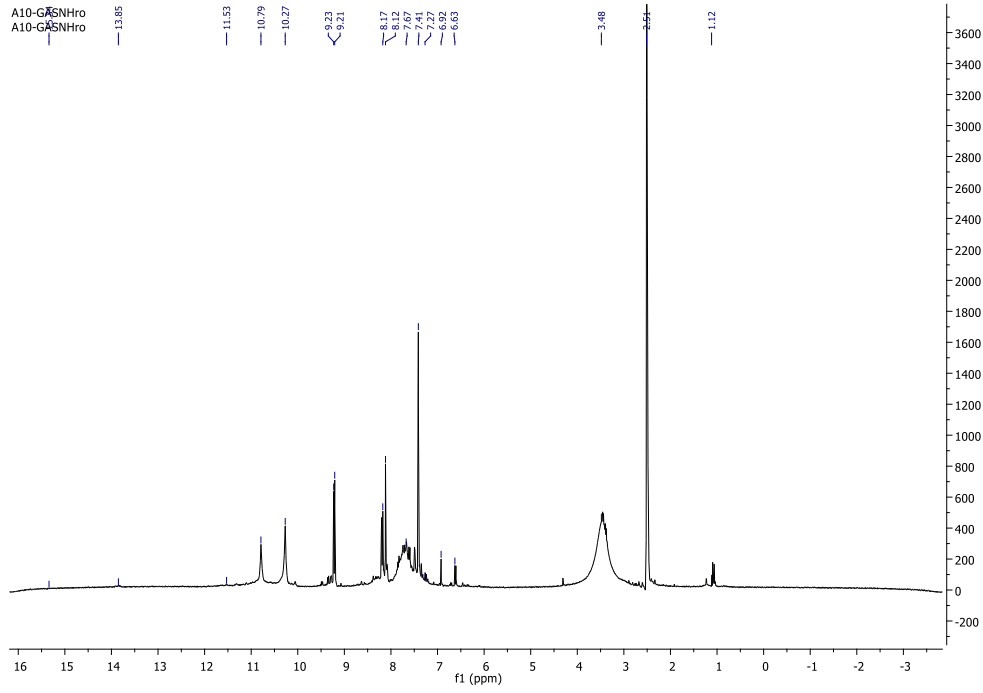
Şekil 4.17. IV(a) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.18. IV(b) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.19. IV(c) boyarmaddesinin ¹H-NMR spektrumu



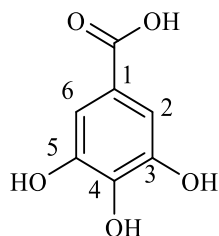
Şekil 4.20. IV(d) boyarmaddesinin ^1H -NMR spektrumu

4.3.2. ^{13}C -NMR çalışmaları

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksi azo boyarmaddelerinin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 çerisinde alınmıştır ve spektrumlar derişik ve uzun süreli taramalar sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.21-4.24). ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde özellikle 4c ve 4d bileşiklerinde 109,17-160,69 ppm aralığında çok sayıda pik görülmektedir. Bu durum azo-hidrazon, monomer ve dimerik yapılarının bir arada bulunmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Ayrıca IV(a-d) bileşiklerinin UV-VIS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 350-450 nm'lerde görölen soğurmalar bu bileşiklerin azo-hidrazon dengesi halinde bulunduğunu göstermektedir. Aynı zamanda pik fazlalığının hazırlanan derişime bağılı olarak bileşiklerin dimerik yapıda olabileceğı ve NMR spektrumlarının elde edilmesi süresine bağılı olarak bileşikteki etkileşimlerin değışiminden kaynaklı pik fazlalığı oluştugu düşünölmektedir. ^1H -NMR Spektrumunda da düşük alan bölgesi olan 13,85-15,39 ppm noktalarına yakın gelen hidrojen atomu sinyalleri hidrazon yapısının imin rezonansına karşılık gelmektedir (Dakiky ve Nemcova 2019, Özkınalı, 2002). Elde edilen bileşiklerdeki karboksilik asit gruplarının kimyasal kayma değerleri 167,75-168,07 aralığındadır. IV(b) bileşiği için metil gruplarına ait karbon sinyali 20,60 ppm'de görölmektedir.

3,4,5-Trihidroksibenzoik asit bileşiğinin (III) ^{13}C -NMR değerleri

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 167,36, 145,29, 138,32, 120,31, 108,6 ppm (Ganesan vd., 2009).



III

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksifenildiazenil)benzoik asit IV(a) bileşiğinin ^{13}C -NMR değerleri (Şekil 4.21)

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 168,05, 160,69, 149,59, 146,02, 144,27, 140,74, 138,41, 131,66, 129,90, 128,45, 120,85, 116,75, 109,38 ppm.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit IV(b) bileşiğinin ^{13}C -NMR değerleri (Şekil 4.22)

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 167,75, 160,68, 155,13, 146,01, 144,16, 138,72, 132,87, 130,20, 128,75, 127,54, 120,88, 115,55, 109,17, 20,60 ppm.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit IV(c) bileşiğinin ^{13}C -NMR değerleri (Şekil 4.23).

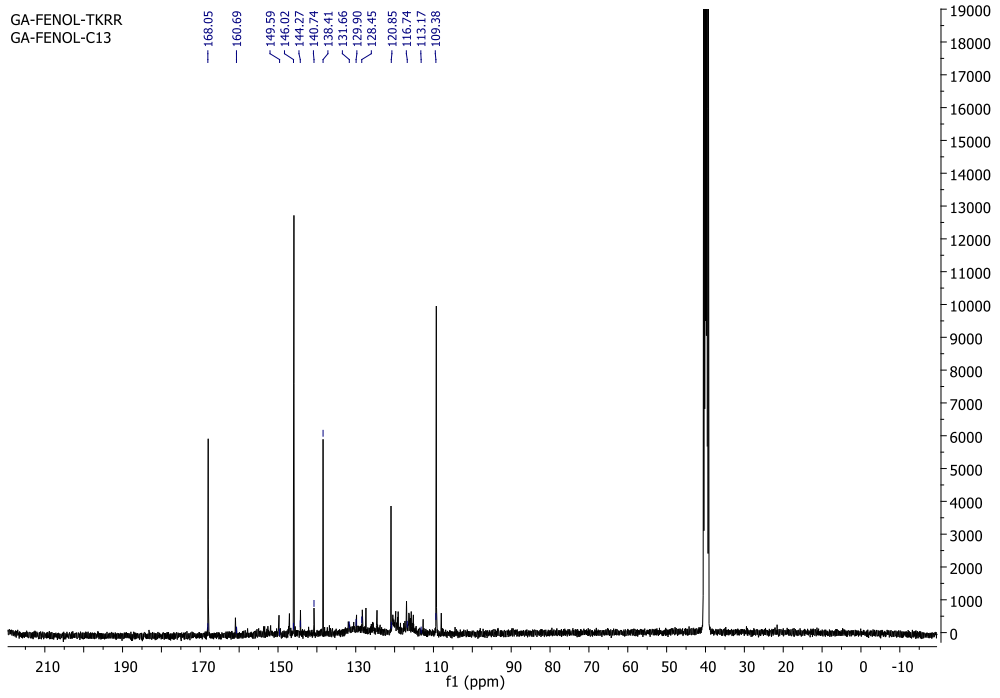
^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 167,87, 160,48, 148,66, 147,54, 144,45, 140,78, 132,26, 129,70, 128,34, 120,44, 117,60, 114,80, 112,52 ppm.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit IV(d) bileşiğinin ^{13}C -NMR değerleri (Şekil 4.24).

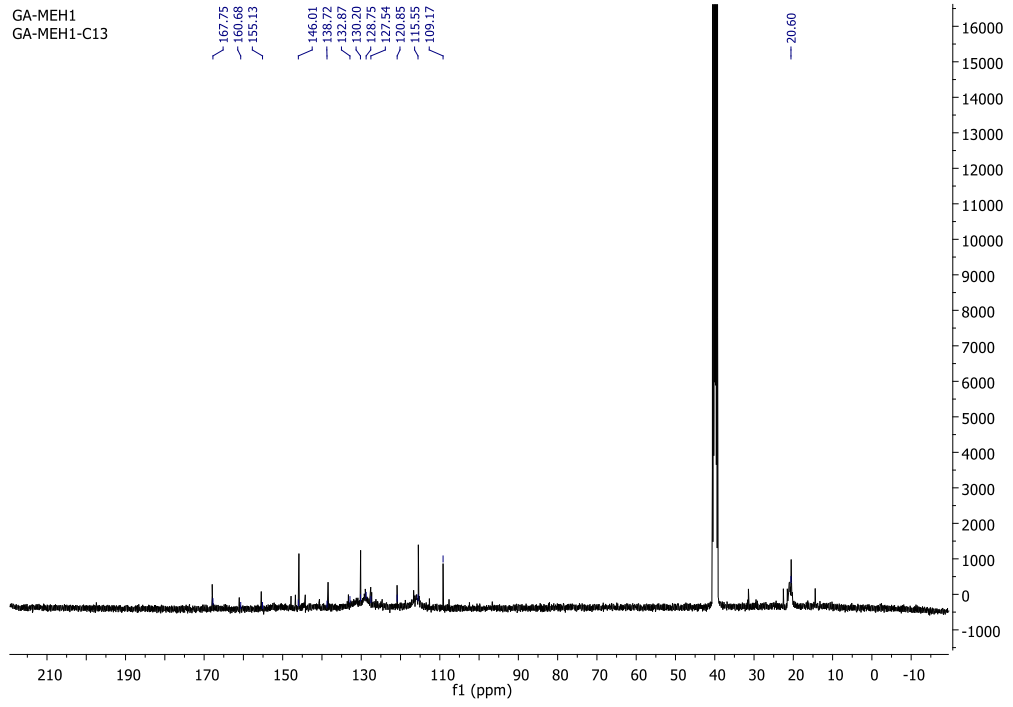
^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 168,07, 160,15, 148,99, 145,48, 141,09, 140,48, 138,41, 131,97, 130,19, 127,85, 119,14, 114,72, 109,38 ppm.

Tablo 4.5. Gallik asit ve *o,o'*-dihidroksiazo boyarmadde bileşiklerinin ^{13}C -NMR değerleri

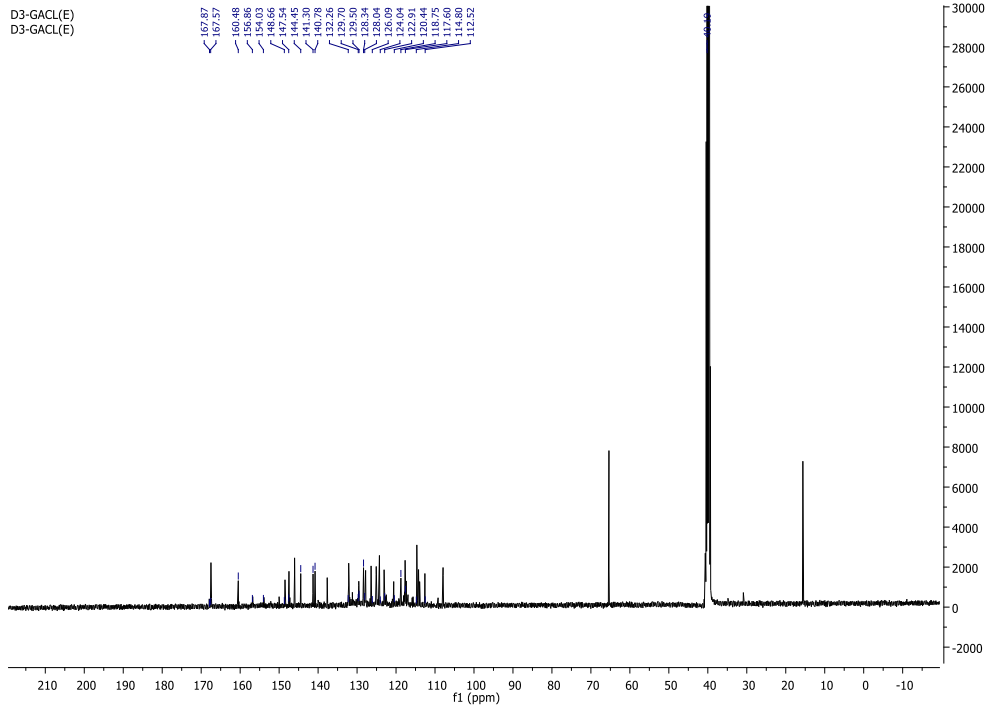
Bileşikler	COOH	Ar-C	CH ₃
Gallik asit (III)	167,36	145,29-108,6	-
IV(a)	168,05	160,69-109,38	-
IV(b)	167,75	160,68-109,17	20,60
IV(c)	167,87	160,48-114,80	-
IV(d)	168,07	160,15-109,38	-



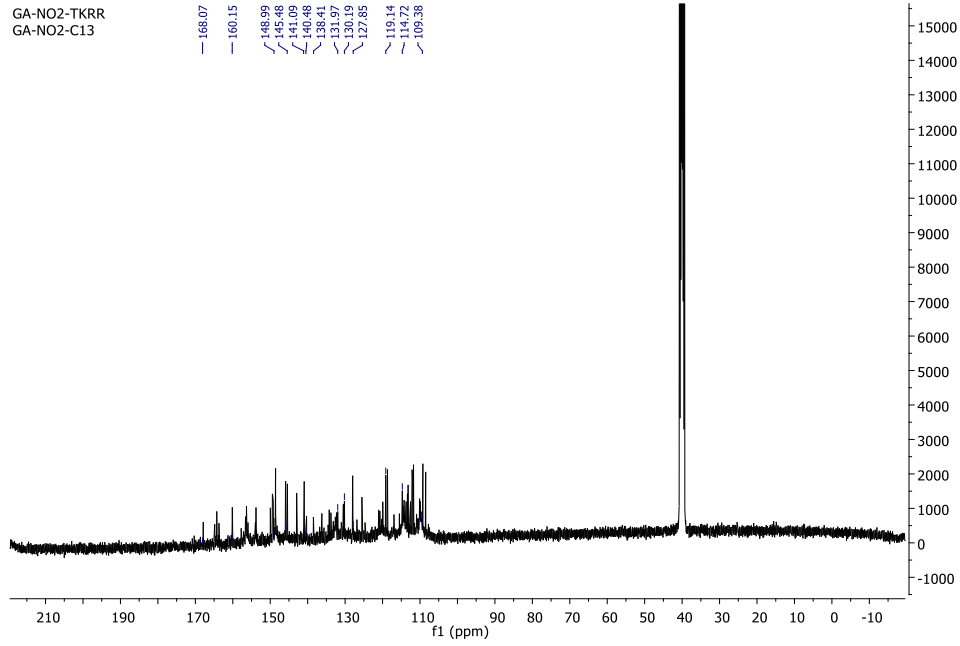
Şekil 4.21. IV(a) boyarmaddesinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.22. IV(b) boyarmaddesinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.23. IV(c) boyarmaddesinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.24. IV(d) boyarmaddesinin ¹³C-NMR spektrumu

4.4. Kütle Spektrometrisi Çalışma Bulguları ve Değerlendirilmeleri

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddelerinin kütle spektrometrileri incelendiğinde moleküler iyon piki, bazı parçalanma pikleri ve parçalanma sonucu oluşan yapıların ortamda etkileşmeleri sonucu yüksek kütleli pikler görülmüştür. UV-VIS ve NMR spektrumlarından da görüldüğü gibi bileşikler buldukları ortamda azo-hidrazon yapılarının karışımı halinde bulunabilmektedirler. Ayrıca cihazın uyguladığı iyonlaşma enerjisinin değişmesi ile farklı piklerin oluşabileceği kaynaklarda da görülmektedir (Moura vd., 2011). Bu durumların çalışmada elde edilen IV(a-d) bileşiklerinin MS spektrometrilerinde çok sayıda farklı pikin çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir.

3,4,5-Trihidroksi-2-(2 hidroksifenildiazenil)benzoik asit IV(a)

MS spektrometrisinde molekül ağırlığı 290,05 g/mol olan bileşiğin pozitif iyonlaşma ortamındaki spektrometrisi değerlendirildiğinde, moleküle bağlı bulunan hidroksil grupları, karboksilik asit grubu ve azo grubunun nükleofilik özelliklerinden kaynaklı olarak *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmadde bileşiğine farklı grupların bağlandığı düşünülmekte bu nedenle de molekül ağırlığından yüksek sinyaller görülmektedir. Bileşiğin moleküler iyon piki hesaplanan $[M+H]^+$: 291,06, bulunan $[M+H]^+$: 291,1 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.25).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-metilfenildiazenil)benzoik asit IV(b)

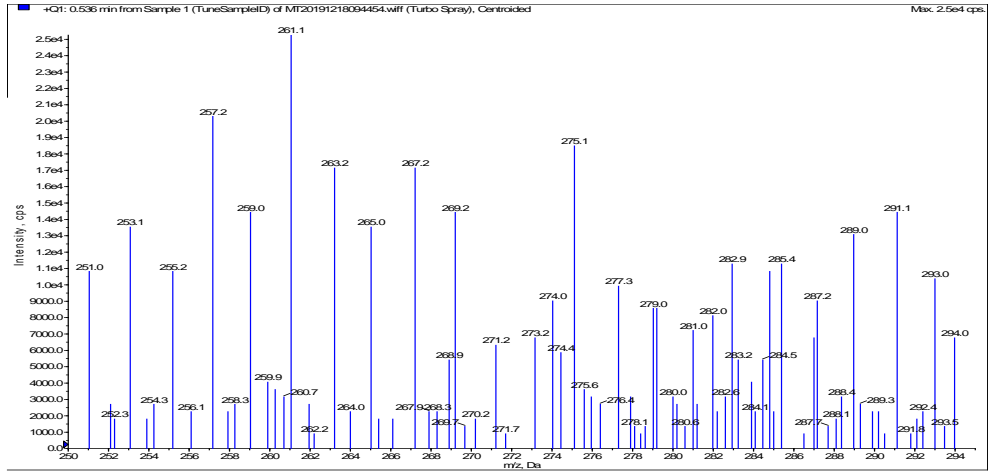
MS spektrometrisinde molekül ağırlığı 304,07 g/mol olan bileşiğin pozitif iyonlaşma ortamındaki spektrometrisi değerlendirildiğinde, moleküle bağlı buluna hidroksil grupları, karboksilik asit grubu ve azo gurubunun nükleofilik özelliklerinden kaynaklı olarak *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmadde bileşiğine farklı grupların bağlandığı düşünülmekte bu nedenle de molekül ağırlığından yüksek sinyaller görülmektedir. Bileşiğin moleküler iyon piki hesaplanan $[M+H]^+$: 305,27, bulunan $[M+H]^+$: 305,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.26). Ayrıca farklı bir MS cihazıyla alınan spektrometrisi incelendiğinde $[M+2H]^+$: 305,1552 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.27).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-5-klorofenildiazenil)benzoik asit IV(c)

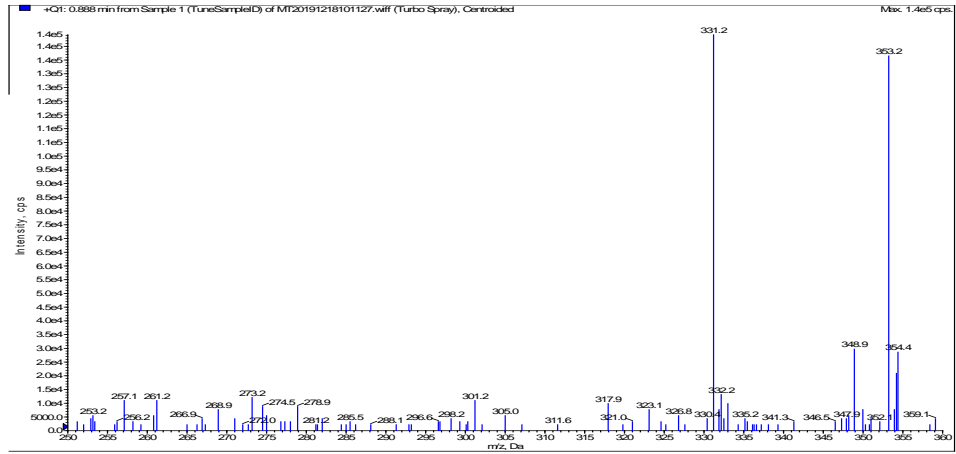
MS spektrometrisinde molekül ağırlığı 324,01 g/mol olan bileşiğin pozitif iyonlaşma ortamındaki spektrometrisi değerlendirildiğinde, moleküle bağlı buluna hidroksil grupları, karboksilik asit grubu ve azo gurubunun nükleofilik özelliklerinden kaynaklı olarak *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmadde bileşiğine farklı grupların bağlandığı düşünülmekte bu nedenle de molekül ağırlığından yüksek sinyaller görülmektedir. Bileşiğin moleküler iyon piki hesaplanan $[M+H]^+$: 325,01, bulunan $[M+H]^+$: 325,1 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28).

3,4,5-Trihidroksi-2-(2-hidroksi-4-nitrofenildiazenil)benzoik asit IV(d)

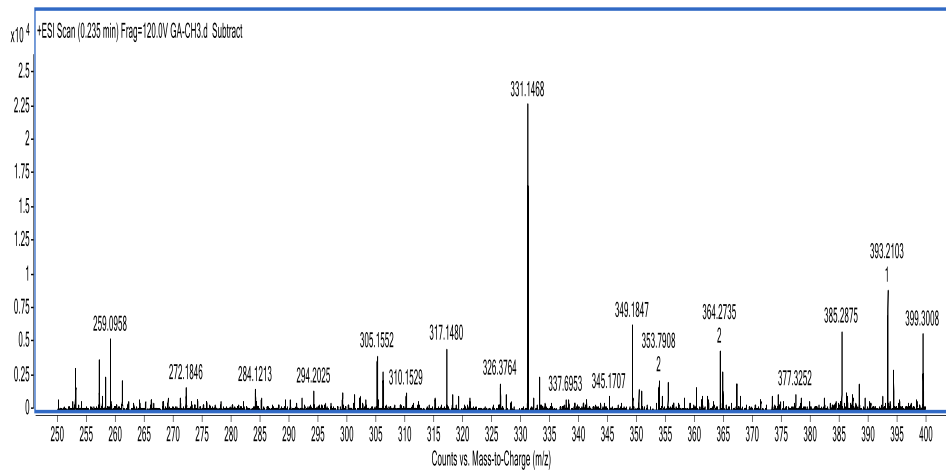
MS spektrometrisinde molekül ağırlığı 335,04 g/mol olan bileşiğin pozitif iyonlaşma ortamındaki spektrometrisi değerlendirildiğinde, moleküle bağlı buluna hidroksil grupları, karboksilik asit grubu ve azo gurubunun nükleofilik özelliklerinden kaynaklı olarak *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmadde bileşiğine farklı grupların bağlandığı düşünülmekte bu nedenle de molekül ağırlığından yüksek sinyaller görülmektedir. Bileşiğin moleküler iyon piki hesaplanan $[M+2H]^+$: 337,24, bulunan $[M+2H]^+$: 337,0 olarak belirlenmiştir. (Şekil 4.29, 4.30). Ayrıca farklı bir MS cihazıyla alınan spektrometrisi incelendiğinde $[M+2H]^+$: 337,3348 moleküler iyon piki belirlenmiştir (Şekil 4.31).



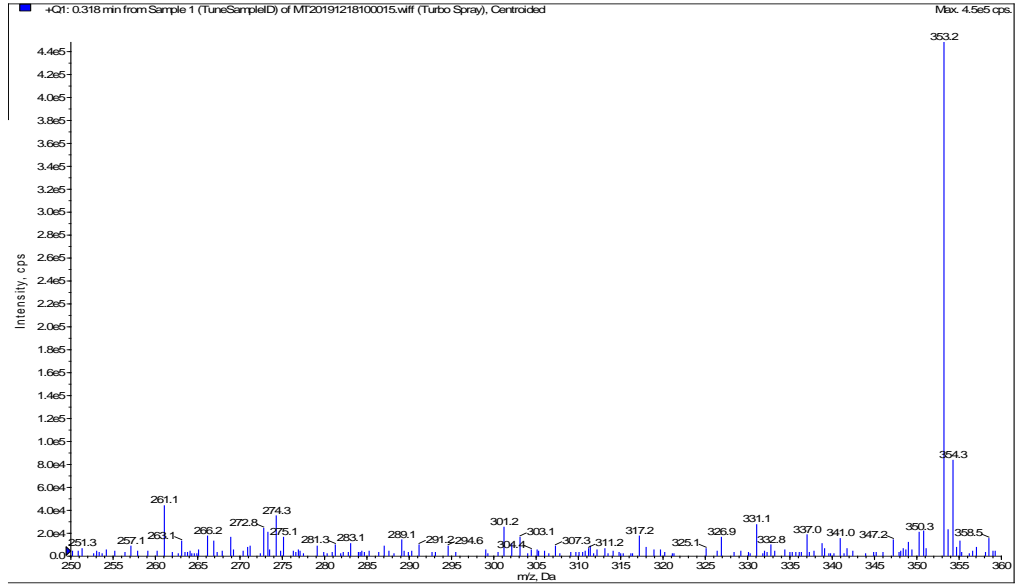
Şekil 4.25. IV(a) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



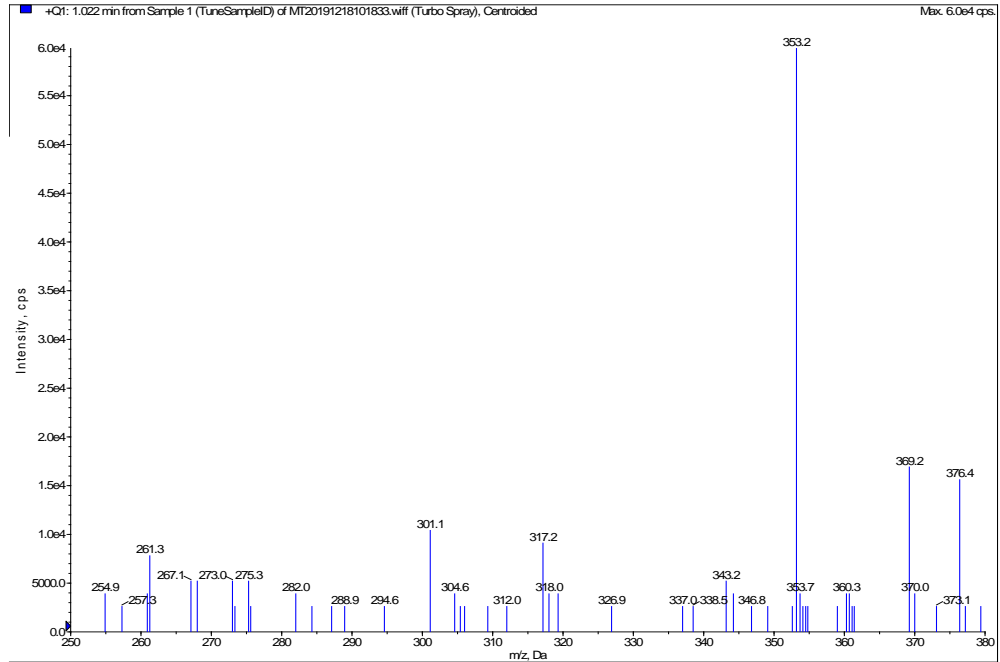
Şekil 4.26. IV(b) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



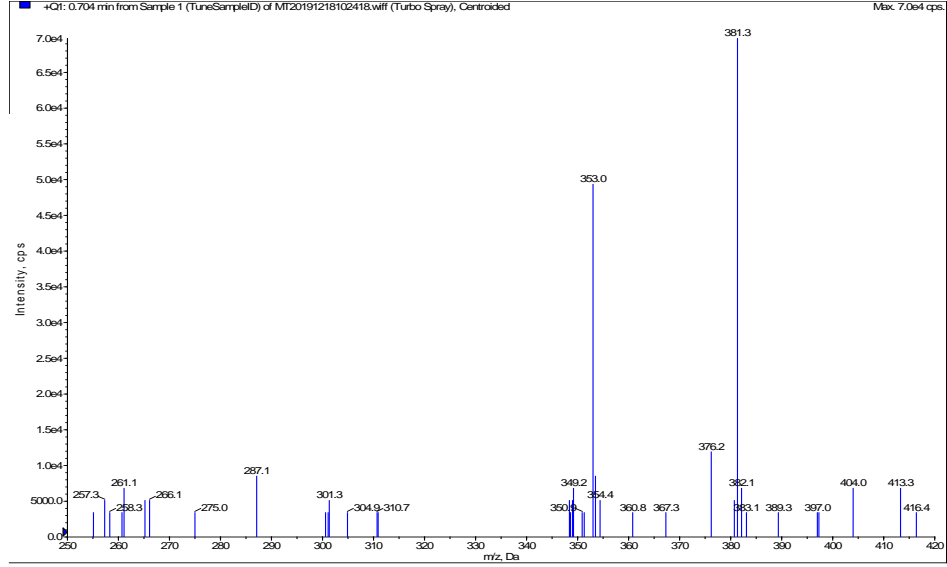
Şekil 4.27. IV(b) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



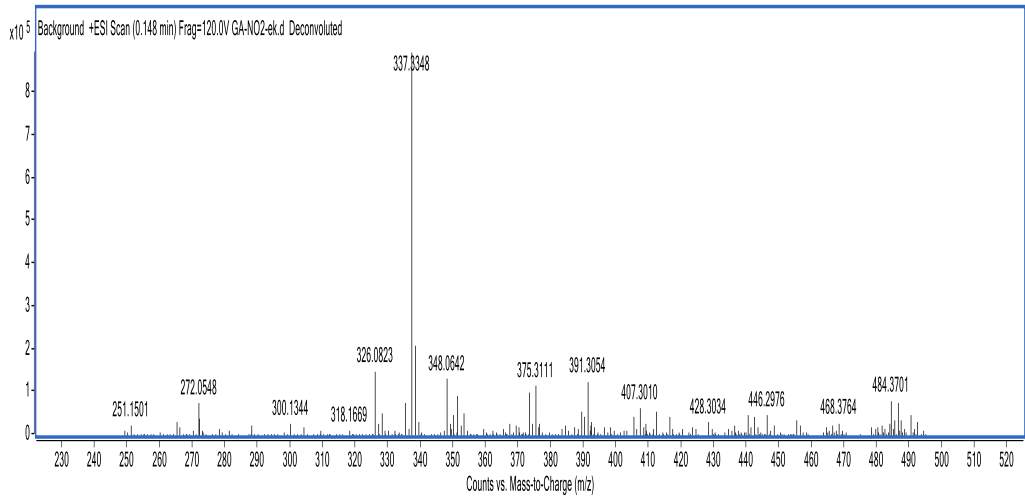
Şekil 4.28. IV(c) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



Şekil 4.29. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



Şekil 4.30. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi



Şekil 4.31. IV(d) boyarmaddesinin MS spektrometrisi

4.5. Poliamit ve Yün Kumaşların Renklendirme Bulguları ve Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoboyarmadde bileşikleriyle renklendirilen poliamit ve yün kumaşlar aşağıda verilmiştir. Yün kumaşların IV(a-d) boyarmaddeleri ile renklendirmesi sonucu kahverenginin tonları elde edilirken, poliamit kumaşlara IV(a) boyarmaddesinin uygulanması sonucu elde edilen rengin kırmızının tonu olarak, IV(b), IV(c), IV(d) boyarmaddelerin uygulanması sonucu kahverenginin tonları şeklinde görünmüştür. Renklendirilmiş yün ve poliamit kumaşların görüntüleri Şekil 4.32'de verilmiştir.

YÜN KUMAŞIN RENKLERİ			
IV(a) Bileşiği	IV(b) Bileşiği	IV(c) Bileşiği	IV(d) Bileşiği
POLİAMİT KUMAŞIN RENKLERİ			
IV(a) Bileşiği	IV(b) Bileşiği	IV(c) Bileşiği	IV(d) Bileşiği

Şekil 4.32. *o,o'*-Dihidroksiazlo boyarmaddeleri uygulanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri

Renklendirme işlemleri sırasında pamuk, poliester, poliamit, yün kumaşlar üzerinde denemeler yapılmıştır. Denemeler sonucunda renklendirme işleminin poliamit ve yün kumaşlarda daha etkili olduğu görülmüştür.

Renklendirme çalışmalarında organik çözücüler ve su kullanılarak denemeler yapılmıştır. Sentezlenen boyarmaddelerin su içerisinde çözünürlüğü az olmasına rağmen karıştırma işlemi ile poliamit ve yün kumaşları renklendirilmesi sağlanmıştır. Çevreye zararı olmayan su içerisinde renklendirme işlemi yapılmıştır.

Uygulanan renklendirme işleminde yün ve poliamit kumaşların bir arada renklendirilmesinde flotte oranı 1:19,2 olan %9,6, %4,8, %2,4, %1,2, %0,6 renklendirme çözeltilerinde denemeler yapılmış ve en uygunu %1,2 olarak belirlenmiştir.

Deneme işlemleri sırasında su içerisindeki boyarmadde yüzdeleri %0,0312, %0,0625, %0,125, %25, %0,5 kullanılarak denemeler yapılmış ve en uygununun %0,0625 olarak belirlenmiştir.

Renklendirme çalışmaları 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C de denenmiştir ve optimum sıcaklık değeri 60 °C olarak belirlenmiştir.

4.6. Poliamit ve Yün Kumaşların Yıkama Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi

Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-A1S) uygulaması ve sabun ile yıkamaya karşı renk haslığı (ISO 105 C10-A) uygulaması yapılmıştır.

Yıkama sonucu kumaşlarda meydana gelen renk değişiklikleri ve renklendirilmiş kumaşlara refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlarda meydana gelen renk akmaları gri skalaya göre belirlenerek elde edilen değerler Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Yıkanan kumaşların görüntüleri Şekil 4.33 ve 4.34’de görülmektedir.

Yün kumaşların deterjanlı suda 40 °C’de 30 dk süre yıkanması sonucu elde edilen haslık değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş yün kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 4/5-5 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 4/5-5 arasında, ham poliamit kumaştaki renk akması 4-4/5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 4-5 arasında değerler belirlenmiştir.









Yün kumaşların sabunlu su ile 40 °C’de 30 dk yıkanması sonucu elde edilen haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.6’da verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş yün kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 4-5 arasında değerler belirlenmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4/5-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 5 olarak değerlendirilmiştir.

Poliamit kumaşların deterjanlı suda 40 °C’de 30 dk yıkama sonucu elde edilen haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.7’de verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş poliamit kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 5 olarak değerlendirilmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4/5-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 5 olarak belirlenmiştir.

Poliamit kumaşlar sabunlu suda 40 °C’de 30 dk yıkama sonucu elde edilen haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.7’de verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş poliamit kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 4/5-5 arasında değerler belirlenmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 5 olarak, ham yün kumaştaki renk akması 5 olarak belirlenmiştir.

Deterjan 40 °C								
	Pamuk	Poliamit	Yün	Yün+BM	Pamuk	Poliamit	Yün	Poliamit+BM
IV(a)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(b)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(c)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(d)								
Yıkanmamış Yıkanmış								

Şekil 4.33. Deterjanlı suda 40 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri

Sabun 40 °C								
	Pamuk	Poliamid	Yün	Yün+BM	Pamuk	Poliamid	Yün	Poliamid+BM
IV(a)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(b)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(c)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(d)								
Yıkanmamış Yıkanmış								

Şekil 4.34. Sabunlu suda 40 °C’de 30 dk yıkanan yün ve poliamid kumaşların görüntüleri

Tablo 4.6. Deterjanlı suda 40 °C’de 30 dk ve sabunlu suda 40 °C’de 30 dk yıkanan yün kumaşların yıkama haslığı analizi

YÜN KUMAŞLARIN YIKAMA HASLIĞI ANALİZİ								
Bileşikler	Deterjanlı Suda 40 °C’de 30 dk				Sabunlu Suda 40 °C’de 30 dk			
	Renk değişikliği	Renk Akması			Renk değişikliği	Renk Akması		
		Pamuk	Poliamid	Yün		Pamuk	Poliamid	Yün
IV(a)	4/5	4/5	4	4/5	4/5	5	4/5	5
IV(b)	5	4/5	4	4/5	4	5	5	5
IV(c)	5	5	4/5	5	5	5	5	5
IV(d)	5	4/5	4/5	4	5	5	5	5

Tablo 4.7. Deterjanlı suda 40 °C’de 30 dk ve sabunlu suda 40 °C’de 30 dk yıkanan poliamit kumaşların yıkama haslığı analizi

POLİAMİT KUMAŞLARIN YIKAMA HASLIĞI ANALİZİ								
Bileşikler	Deterjanlı Suda 40 °C’de 30 dk				Sabunlu Suda 40 °C’de 30 dk			
	Renk değişikliği	Renk Akması			Renk değişikliği	Renk Akması		
		Pamuk	Poliamit	Yün		Pamuk	Poliamit	Yün
IV(a)	5	5	4/5	5	4/5	5	5	5
IV(b)	5	5	5	5	4/5	5	5	5
IV(c)	5	5	5	5	5	5	5	5
IV(d)	5	5	5	5	5	5	5	5

Evsel ve ticari yıkama haslığı (ISO 105 C06-B2S) uygulaması ve Sabun-soda karşı renk haslığı (ISO 105 C10-C) uygulaması yapılmıştır.

Yıkama sonucu kumaşlarda meydana gelen renk değişiklikleri ve renklendirilmiş kumaşlara refakat eden ham pamuk, ham poliamit ve ham yün kumaşlarda meydana gelen renk akması gri skalaya göre belirlenerek değerleri Tabloda 4.8 ve Tablo 4.9’de verilmiştir. Yıkanan kumaşların görüntüleri Şekil 4.35, ve 4.36’de görülmektedir.

Yün kumaşların deterjan-NaBO₃ suda 50 °C’de 30 dk yıkama haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.8’de verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş yün kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 4-5 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 4/5-5 arasında değişen değerler belirlenmiştir.

Yün kumaşların sabun-Na₂CO₃’lu suda 60°C’de 30 dk yıkama haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.8’de verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş yün kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 3/4-4/5 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 4/5 olarak belirlenmiştir.









Poliamit kumaşların deterjan-NaBO₃’lu suda 50 °C’de 30 dk yıkama haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.9’da verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş poliamit kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 5 olarak belirlenmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki

renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4/5-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 5 olarak belirlenmiştir.

Poliamit kumaşların sabun- Na_2CO_3 'lı suda $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk yıkama haslık değerleri belirlenerek Tablo 4.9'de verilmiştir. Boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş poliamit kumaşların yıkama sonucu renk değişikliği gri skalaya göre 4-4/5 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Yıkanan renkli kumaşa refakat eden ham pamuk kumaştaki renk akması 5 olarak, ham poliamit kumaştaki renk akması 4-5 arasında, ham yün kumaştaki renk akması 4-5 arasında belirlenmiştir.

Deterjan+ NaBO_3								
	Pamuk	Poliamit	Yün	Yün+BM	Pamuk	Poliamit	Yün	Poliamit+BM
IV(a)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(b)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(c)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(d)								
Yıkanmamış Yıkanmış								

Şekil 4.35. Deterjan- NaBO_3 'lı suda $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk yıkanan yün ve poliamit kumaşların görüntüleri

Sabun-Na ₂ CO ₃								
	Pamuk	Poliamid	Yün	Yün+BM	Pamuk	Poliamid	Yün	Poliamid+ BM
IV(a)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(b)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(c)								
Yıkanmamış Yıkanmış								
IV(d)								
Yıkanmamış Yıkanmış								

Şekil 4.36. Sabun-Na₂CO₃'lı suda 60 °C'de 30 dk yıkanan yün ve poliamid kumaşların görüntüleri

Tablo 4.8. Deterjan-NaBO₃'lü suda 50 °C'de 30 dk ve sabun-Na₂CO₃'lü suda 60 °C'de 30 dk yıkanan yün kumaşların yıkama haslığı analizi

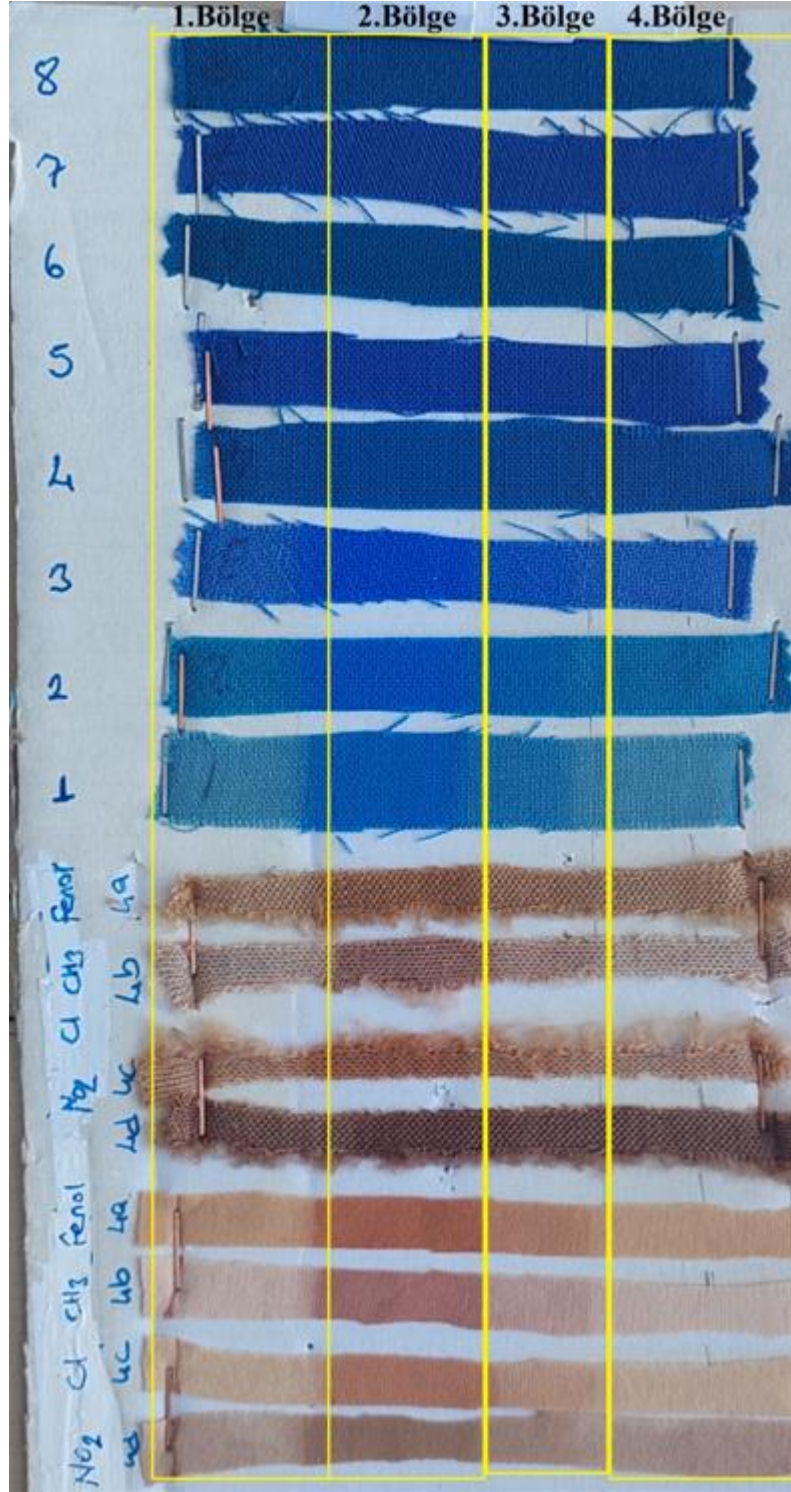
YÜN KUMAŞLARIN YIKAMA HASLIĞI ANALİZİ								
Materyal	Deterjan-NaBO ₃ 'lü Suda 50 °C'de 30 dk				Sabun-Na ₂ CO ₃ 'lü Suda 60 °C'de 30 dk			
	Renk değişikliği	Renk Akması			Renk değişikliği	Renk Akması		
		Pamuk	Poliamit	Yün		Pamuk	Poliamit	Yün
IV(a)	4/5	5	4	4/5	4	5	4	4/5
IV(b)	4	5	4/5	5	3/4	5	4/5	4/5
IV(c)	4/5	5	5	5	4/5	5	5	4/5
IV(d)	5	5	5	5	4	5	5	4/5

Tablo 4.9. Deterjan-NaBO₃'lü suda 50 °C'de 30 dk ve sabun-Na₂CO₃'lü suda 60°C'de 30 dk yıkanan poliamit kumaşların yıkama haslığı analizi

POLİAMİT KUMAŞLARIN YIKAMA HASLIĞI ANALİZİ								
Bileşikler	Deterjan-NaBO ₃ 'lü Suda 50 °C'de 30 dk				Sabun-Na ₂ CO ₃ 'lü Suda 60°C'de 30 dk			
	Renk değişikliği	Renk Akması			Renk değişikliği	Renk Akması		
		Pamuk	Poliamit	Yün		Pamuk	Poliamit	Yün
IV(a)	5	5	4/5	5	4/5	5	4	4
IV(b)	5	5	5	5	4	5	4/5	5
IV(c)	5	5	5	5	4/5	5	5	4/5
IV(d)	5	5	5	5	4/5	5	5	4/5

4.7. Poliamit ve Yün Kumaşların Işık Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazo boyarmadde bileşikleri ile renklendirilmiş poliamit, yün kumaşlar ve mavi standart yün kumaşlar Şekil 4.37'de karton bir tabaka üzerinde görölmektedir. 11 saat güneş ışığı altında bekletilmesi sonucu 2.bölge (ana renk) ve 3.bölgede oluşan solma dereceleri, mavi yün standart kumaşlarda oluşan solma dereceleri karşılaştırıldığında görölen eşleşmeler Tabloda 4.10'da verilmiştir. 2.bölge (Ana renk) ve 11+10 saat güneş ışığı altında bekletilmesi sonucu 4.bölgede elde edilen solma dereceleri, mavi yün standart kumaşlarda oluşan solma dereceleri karşılaştırıldığında elde edilen eşleşmeler aşağıda Tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.37. Karton plaka üzerine sıralanan boyarmaddeler ile renklendirilmiş kumaşlar ve mavi standart yün kumaşlar

Poliamid kumaşların 11 saat sonunda oluşan solma dereceleri 2-3 arası mavi standart kumaşlar ile eşleşirken, güneşte bekletilme devam ettiğinde 21 saat sonunda oluşan solma dereceleri 1 numaralı mavi standart kumaşla eşleşmiştir. Yün kumaşların 11 saat sonunda oluşan solma dereceleri 2-4/5 arasındaki mavi standart

kumaşlar ile eşleşirken, güneşte bekletilme devam ettiğinde 21 saat sonunda oluşan solma dereceleri artarak 1-3/4 arasında değişen mavi standart kumaşlarla eşleşme görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Işık haslığı değerlendirme sonuçları

<i>o,o'</i> -dihidroksiazoboyarmadde bileşikleri	Işık Haslığı Değerleri Solma Dereceleri			
	Poliamit		Yün	
	11 Saat	11+10 Saat	11 Saat	11+10 Saat
IV(a)	3	1	3	3
IV(b)	2	1	2	1
IV(c)	2	1	4	3
IV(d)	3	1	4/5	3/4

4.8. Poliamit ve Yün Kumaşların Sürtme Haslığı Bulguları ve Değerlendirilmesi

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoboyarmaddeler ile renklendirilen kumaşların sürtme haslıkları SDL markalı cihazda elde edilmiştir. Renklendirilmiş yün kumaşlara kuru ham pamuk, kuru ham poliamit, kuru ham yün ve ıslak ham pamuk, ıslak ham poliamit, ıslak ham yün kumaşların sürtünmesi sonucu elde edilen lekeleme görüntüleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Renklendirilmiş poliamit kumaşlara kuru ham pamuk, kuru ham poliamit, kuru ham yün ve ıslak ham pamuk, ıslak ham poliamit, ıslak ham yün kumaşların sürtünmesi sonucu elde edilen lekeleme görüntüleri Şekil 4.38'de verilmiştir.

Tablo 4.11'de renklendirilmiş yün kumaşlara kuru ham kumaşların sürtünmesi sonucu renk değişikliği 5 olarak değerlendirilmiştir. Renkli yün kumaşın kuru pamuk kumaşı lekeleme derecesi 3/4-4/5 arasında, kuru poliamit kumaşı lekeleme derecesi 3/4-4/5 arasında, kuru yün kumaşı lekeleme derecesi 3/4-4 arasında belirlenmiştir. Renkli yün kumaşlara ıslak ham pamuk kumaşı lekeleme derecesi 3/4-4/5 arasında, ıslak ham poliamit kumaşı lekeleme derecesi 3-4/5 arasında, ıslak ham yün kumaşı lekeleme derecesi 3/4-4/5 arasında bulunmuştur.

Tablo 4.12'de renklendirilmiş poliamit kumaşlara kuru ham kumaşların sürtünmesi sonucu renk değişikliği 5 olarak değerlendirilmiştir. Renkli poliamit kumaşın kuru ham pamuk kumaşı lekeleme derecesi 4/5-5 arasında, kuru ham

poliamit kumaşı lekeleme derecesi 4/5 olarak, kuru ham yün kumaşı lekeleme derecesi 4 olarak belirlenmiştir. Renkli poliamit kumaşın ıslak ham pamuk kumaşı lekeleme derecesi 4-4/5 arasında, ıslak ham poliamit kumaşı lekeleme derecesi 4-4/5 arasında, ıslak yün ham kumaşı lekeleme derecesi 4/5 olarak belirlenmiştir.

RENKLENDİRİLMİŞ YÜN KUMAŞLARIN SÜRTME HASLIĞI								
	IV(a)		IV(b)		IV(c)		IV(d)	
	Islak	Kuru	Islak	Kuru	Islak	Kuru	Islak	Kuru
Yün								
Pamuk								
Poliamit								

RENKLENDİRİLMİŞ POLİAMİT KUMAŞLARIN SÜRTME HASLIĞI								
	IV(a)		IV(b)		IV(c)		IV(d)	
	Islak	Kuru	Islak	Kuru	Islak	Kuru	Islak	Kuru
Yün								
Pamuk								
Poliamit								

Şekil 4.38. Sürtme haslığı sonucu elde edilen lekeleme görüntüleri

Tablo 4.11. *o,o'*-Dihidroksiazoboyarmaddeler ile renklendirilmiş yün kumaşların sürtme haslığı uygulaması sonucu oluşan renk değişikliği ve pamuk, poliamit, yün kumaşlardaki lekeleme dereceleri

YÜN KUMAŞLARIN SÜRTME HASLIĞI ANALİZİ								
Bileşikler	Renk Değişikliği	Kuru Sürtme Haslığında Lekeleme Derecesi			Renk Değişikliği	Islak Sürtme Haslığında Lekeleme Derecesi		
		Pamuk	Poliamit	Yün		Pamuk	Poliamit	Yün
IV(a)	5	3/4	3/4	4	5	3/4	3	4
IV(b)	5	4	4	4	5	3/4	3	3/4
IV(c)	5	4	4/5	3/4	5	4/5	4/5	4
IV(d)	5	4/5	4/5	4	5	4/5	4	4/5

Tablo 4.12. *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddeler ile renklendirilmiş poliamit kumaşların sürtme haslığı uygulaması sonucu oluşan renk değişikliği ve pamuk, poliamit, yün kumaşlardaki lekeleme dereceleri

POLİAMİT KUMAŞLARIN SÜRTME HASLIĞI ANALİZİ								
Bileşikler	Renk Değişikliği	Kuru Sürtme Haslığında Lekeleme Derecesi			Renk Değişikliği	Islak Sürtme Haslığında Lekeleme Derecesi		
		Pamuk	Poliamit	Yün		Pamuk	Poliamit	Yün
IV(a)	5	4/5	4/5	4	5	4	4/5	4/5
IV(b)	5	4/5	4/5	4	5	4	4/5	4/5
IV(c)	5	5	4/5	4	5	4/5	4/5	4/5
IV(d)	5	5	4/5	4	5	4/5	4	4/5

4.9. İstatistiksel Analiz

In vitro biyolojik aktivite çalışmalarından elde edilen üç tekrarlı analizlerin sonuçlarına ait her bir parametre için \pm standart sapma değerleriyle ifade edildi. Tüm veriler IBM Statistical Package for Social Studies (SPSS) 20.0 programında analiz edildi. Analiz ortalamaları arasındaki ikiden çok bağımsız grup ortalamaları ve veriler normal dağılımlı varyanslar homojen olduğundan ANOVA kullanıldı. Elde edilen verilerin doğrultusunda çoklu karşılaştırmalar için Tukey HSD^{a,b} kullanıldı. Değerler istatistiksel olarak anlamlılık derecesi aktivite analiz sonucu grubuyla karşılaştırılarak $p < 0,05$ değerleriyle anlamlılık derecesi ifade edildi ve istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi.

4.10. Antioksidan Aktivite Bulguları ve Değerlendirilmesi

SPSS 20,0 programı kullanılarak yapılan Tukey HSD^{a,b} testinin istatistik analiz sonuçlarına göre, örneklerin ve standart maddelerin toplam antioksidan aktivite ($A_{0,5}$) ortalama değerleri a ile g arasında harflendirilmiştir. “a” en düşük ortalamayı, “h” ise en yüksek ortalamayı belirtmektedir ($p < 0,05$).

4.10.1. Toplam antioksidan aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazoo boyarmaddeler kendi aralarında karşılaştırıldığında IV(b) daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Standartlarla karşılaştırıldığında ise düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin ve standartların toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir. Elde edilen verilen ışığında bileşiklerin antioksidan kapasiteleri gallik asit (III) > α -Tokoferol > BHA > TBHA > IV(b) > IV(c) > IV(a) > IV(d) şeklinde sıralanmaktadır.

4.10.2. İndirgeme gücü kapasite tayini

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddeler kendi aralarında karşılaştırıldığında IV(c) daha yüksek indirgeme gücüne sahip olduğu bulunmuştur. Standartlarla karşılaştırıldığında ise α -tokoferolden daha yüksek, TBHQ'dan daha düşük indirgeme gücüne sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin ve standartların toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen verilerin ışığında bileşiklerin antioksidan kapasiteleri gallik asit (III) > TBHQ > IV(c) > IV(a) > BHA > IV(b) > IV(d) > α -Tokoferol şeklinde sıralanmaktadır.

4.10.3. Serbest radikal giderme aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddeler kendi aralarında karşılaştırıldığında IV(a) daha yüksek serbest radikal giderme aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur. Standartlarla karşılaştırıldığında ise TBHQ'dan daha düşük gallik asitten daha yüksek diğer standartlarla neredeyse aynı serbest radikal giderme aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin ve standartların toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen verilerin ışığında bileşiklerin antioksidan kapasiteleri TBHQ > IV(a) > IV(d) > α -Tokoferol > BHA > IV(c) > IV(b) > gallik asit (III) şeklinde sıralanmaktadır.

4.10.4. ABTS^{•+} giderme aktivite tayini

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddeler kendi aralarında karşılaştırıldığında IV(b) daha yüksek ABTS^{•+} giderme aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur. Standartlarla karşılaştırıldığında ise örnekler daha düşük ABTS^{•+} giderme aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin ve standartların toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen verilerin ışığında bileşiklerin antioksidan kapasiteleri gallik asit (III) > TBHQ > BHA > IV(b) > IV(c) > IV(a) > α -tokoferol > IV(d) şeklinde sıralanmaktadır.

4.10.5. Metal şelat tayini

o,o'-Dihidroksiazolo boyarmaddeler kendi aralarında karşılaştırıldığında IV(b) örneği daha yüksek metal şelat aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur. Standartla karşılaştırıldığında ise örneklerin daha yüksek metal şelat aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin ve standartların toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir. Elde edilen verilen ışığında bileşiklerin antioksidan kapasiteleri IV(b) > IV(d) > IV(a) > EDTA > IV(c) şeklinde sıralanmaktadır.

Tablo 4.13. *o,o'*-Dihidroksiazoo boyarmaddelerin antioksidan aktivite sonuçları

<i>o,o'</i> -Dihidroksiazoo/ standartlar	Antioksidan aktivite sonuçları			IC ₅₀ (µg/mL) ABTS'+ giderme	Metal Şelat
	A _{0.5} (µg/mL) Total antioksidan	İndirgeme gücü	Serbest radikal giderme		
IV(a)	179,09±0,51 ^f	188,34±0,44 ^d	2,17±0,04 ^{ab}	18,89±0,27 ^d	38,35±0,72 ^c
IV(b)	129,43±0,51 ^e	213,71±0,86 ^f	4,86±0,75 ^c	15,91±0,21 ^c	11,62±0,64 ^a
IV(c)	178,99±0,49 ^f	97,63±2,24 ^c	3,57±0,38 ^{bc}	16,89±0,01 ^c	57,09±0,75 ^e
IV(d)	203,14±0,30 ^g	301,40±1,83 ^g	2,22±0,09 ^{ab}	26,21±0,63 ^f	23,05±0,05 ^b
BHA	71,72±0,78 ^c	199,94±0,15 ^e	3,33±0,60 ^b	9,95±0,93 ^b	K
TBHQ	81,88±2,62 ^d	89,33±0,60 ^b	1,41±0,20 ^a	9,00±0,04 ^b	K
α-Tokoferol	57,02±0,22 ^b	429,73±0,66 ^h	2,99±0,15 ^b	24,03±0,80 ^e	K
Gallik asit (III)	48,85±0,08 ^a	14,80±0,16 ^a	27,11±0,00 ^d	5,00±0,04 ^a	K
EDTA	K	K	K	K	50.64±0.18 ^d

K: kullanılmadı

Antioksidan aktiviteler, sıcaklık, pH, çözücü vb. reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklılık gösterebilmesi nedeniyle antioksidan aktivitelerin belirlenmesinde farklı metotların kullanılmasının gerekli olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Frankel vd., 1994, Koleva vd., 2002).

Bu çalışmada gallik asit kullanılarak elde edilen *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmaddelerinin (IV(a-d)) spektrumları incelenerek bileşiklerin azo-hidrazon, monomer, dimer yapılar şeklinde olabileceğini değerlendirdik. Kaynaklarda ise *o,o'*-dihidroksiazoo boyarmadde bileşiklerinin farklı derişimlerde, sıcaklıklarda azo-hidrazon, monomer, dimer halde bulunabileceği belirtilmiştir (Dakiky vd., 1999).

Kaynaklar incelendiğinde gallik asit içeren azo boyarmaddelerinin antioksidan özellikleri üzerine çalışmalar çok fazla olmaması, bu çalışmanın önemini arttırmakta fakat sonuçların değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Elde edilen bileşiklerin antioksidan özellikleri kendi içlerinde, standartlarla ve kaynaklardaki bazı azo boyarmadde bileşikleriyle değerlendirilebilir.

Çalışmada elde ettiğimiz bileşiklerin (IV(a-d)) total antioksidan, indirgeme gücü, serbest radikal giderme aktivitesi, ABTS radikali giderme aktivitesi, metal iyonlarını şelatlama aktivitesi belirlenmiştir.

Total antioksidan sonuçları değerlendirildiğinde, A_{0.5}(µg/mL) değerinin yüksek olduğu derişimlerde bileşiklerin aktiviteleri daha düşük olmaktadır. Çalışmada

kullanılan standartların IC₅₀ değerleri, gallik asit: 48,85±0,08 µg/mL, α-tokoferol: 57,02±0,22 µg/mL, BHA: 71,72±0,78 µg/mL, TBHQ: 81,88±2,62 µg/mL olarak artmakta ve total antioksidan aktiviteleri verilen sıra ile azalmaktadır. Elde edilen bileşikler standartlardan daha düşük aktiviteye sahip olup, kendi içlerinde değerlendirildiğinde ise en yüksek aktivitesi olan boyarmadde A_{0,5}: 129,43±0,51 µg/mL değeri ile -CH₃ grubu bağlı olan IV(b) bileşiğinde elde edilmiştir. En düşük aktivite ise A_{0,5} değeri 203,14±0,30 µg/mL olan -NO₂ grubu bağlı IV(d) bileşiğinde görülmektedir. IV(b) bileşiğinde halkaya elektron sağlayan -CH₃ grubu bulunurken, IV(d) bileşiğinde halkadan elektron çeken -NO₂ grubu bulunmaktadır. Elektron yoğunluğundaki farklılık total antioksidan aktivitelerinin farklı çıkmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen boyarmaddelerin (IV(a-d)) daha düşük aktiviteye sahip olması bileşiklerin derişim ve ortam şartlarına bağlı olarak ve azo-hidrazon, monomer, dimer etkileşimlerinden kaynaklı olabilir. Kaynaklar incelendiğinde; Yakan ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada elde ettikleri bileşiklerin total antioksidan aktivitelerini belirlerken aynı metodu kullanarak, BHA ve TBHQ'un absorbandsının 0,5 olduğu etkin konsantrasyon (EC₅₀) değerlerini sırası ile 41,9±0,2 µg/mL ve 36,2±1,9 µg/mL olarak bildirmişlerdir (Yakan vd., 2020). Bu çalışmada ise BHA'nın A_{0,5} değerleri 71,72±0,78 µg/mL ve TBHQ'nın A_{0,5} değerleri 81,88 µg/mL olarak bulunmuştur. Değerlerde oluşan farklılığın bileşikleri çözmek için kullanılan çözücünün farklı olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Burada farklı ortam koşullarında bileşiklerin aktivitelerinin değişebileceği görülmektedir.

İndirgeme gücü aktiviteleri değerlendirildiğinde, bileşiklerin Fe⁺³'ü Fe⁺²'ye dönüştürülmesine dayanan bir yöntemdir. Bileşiğin indirgeme gücü elektron transferi yapabilmesiyle ölçülmektedir. İndirgeme gücü aktivitesinde kullanılan standartlar kendi içerisinde değerlendirildiğinde A_{0,5} değerlerini yarıya düşüren etkin derişimler sıralandığında, gallik asit: 14,80±0,16 µg/mL, TBHQ: 89,33±0,60 µg/mL, BHA: 199,94±0,15 µg/mL, α-Tokoferol: 429,73±0,66 µg/mL şeklinde artmakta ve aktiviteleri ise azalmaktadır. Boyarmadde bileşiklerinin (IV(a-d)) indirgeme gücü aktiviteleri gallik asit standardından küçük, α-tokoferol standardından daha yüksek olarak bulunmuştur. IV(a-d) bileşikleri kendi içlerinde değerlendirildiğinde indirgeme gücü aktiviteleri -Cl grubu bağlı olan IV(c)'de en yüksek iken, -NO₂ grubu bulunduran IV(d)'de en düşük aktivite görülmüştür. Bu iki bileşiğin spektroskopik

verilerinden de görüldüğü gibi pik yoğunluklarının olduğu ve ürünlerin farklı dengeler halinde bulunduğu belirlenmiştir. Yapı aktivite ilişkisi ile aktivitenin farklılık gösterebileceği düşünülmektedir.

Serbest radikaller giderme aktiviteleri değerlendirildiğinde; Serbest radikaller DNA, protein, lipidler gibi biyomoleküllere ve hücrelere zarar verebilmektedir (Scherer ve Godoy 2009). Uygulamada kararlı bir radikal olan DPPH'a bir hidrojen verici antioksidan madde tarafından radikal olmayan DPPH-H dönüşmesiyle sonuçlanmaktadır. Çalışmada kullanılan standartların serbest radikal giderme aktiviteleri değerlendirildiğinde IC₅₀ değerleri; TBHQ: 1,41±0,20 µg/mL, α-tokoferol: 2,99±0,15 µg/mL, BHA: 3,33±0,60 µg/mL ve gallik asit: 27,11±00 µg/mL şeklinde verilen sırada artmakta ve aktiviteleri azalmaktadır. Diğer taraftan elde edilen IV(a-d) boyarmaddelerin IC₅₀ değerleri 2,17±0,04-4,86±0,75 µg/mL aralığında değişmektedir ve gallik asit standardından daha yüksek aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin antioksidan değerleri yakın ve kullanılan TBHQ, α-tokoferol, BHA standartlarına da yakındır. Bileşiklerin aktiviteleri, buldukları ortamda hidrojen verme yeteneklerine ve konformasyona bağlı olarak farklılık gösterdikleri düşünülmektedir. Kaynaklarda bulunan çalışmalar incelendiğinde, Yakan ve arkadaşları tarafından aynı metot kullanılarak BHA ve TBHQ standartlarının IC₅₀ değerleri sırasıyla 38,3±3,9 µg/mL ve 28,2±3,3 µg/mL olarak bildirilmiştir. Bu çalışma ile farklı değerler elde edilmesi kullanılan çözücünün farklı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kaynaklarda bulunan Wu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada gallik asit türevi bileşiklerin (gallik hidrazonlar) DPPH giderme aktiviteleri incelenmiş ve gallik asit standardının EC₅₀ değeri 51,50±8,39 µg/mL olarak bulunmuştur (Wu vd., 2021). Bu çalışmada elde edilen IV(a-d) bileşiklerinin ve gallik asidin IC₅₀ değerleri daha etkili olduğu görülmektedir. 2015 yılında yapılan çalışmada, benzen 1-3 diol bileşiği ve aril/hetero aril amin bileşikleri kullanılarak *o*-hidroksiazol boyarmadde bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin serbest radikal giderme aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada *o*-hidroksiazol grubu ve *p*-karboksilik asit grubu bulunduran bileşiğin [4-((2,4-dihidroksifenil) diazenil) benzoik asit] IC₅₀ değeri 40±0,59 µg/mL olarak bulunmuştur (Paidesetty vd., 2015). Bu çalışmada ise *o*-hidroksiazol, *o*-karboksilik asit yapılarını içeren IV(a-d) bileşiklerinin serbet radikal giderme aktiviteleri 2,17±0,04-4,86±0,75 µg/mL arasında değişen IC₅₀ değerleri ile daha etkili olduğu görülmektedir. 2021

yılında yapılan çalışmada 2-hidroksi-5-((E)-fenildiazenil)benzaldehit oksim ve 2-hidroksi-5-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)benzaldehit oksim bileşikleri elde edilerek SC₅₀ (Serbest radikallerin %50 sini temizleyen derişim) değerleri sırasıyla 330,76±11,8 µM ve 74,15±1,4 µM olarak ve kullanılan BHA standardının ise 147±5,3 µM olarak bulunmuştur (Serbest vd., 2021). Bu çalışmadaki IV(a-d) bileşiklerinin ve BHA standardının IC₅₀ değerlerinin daha düşük olması yöntemin daha etkili olduğunu göstermektedir.

ABTS^{•+} giderme aktivitesi, DPPH radikali giderme aktivitesi gibi saf maddelerin ekstraktların antioksidan aktivitelerini belirlerken kullanılan yöntemdir (Scherer ve Godoy, 2009). Bu çalışmada kullanılan standartların ABTS giderme aktivitelerinin IC₅₀ değerleri; gallik asit: 5,00±0,04 µg/mL, TBHQ: 9,00±0,04 µg/mL, BHA: 9,95±0,93 µg/mL, α-tokoferol: 24,03±0,80 µg/mL olarak artmakta ve aktiviteleri azalmaktadır. IV(a-d) bileşiklerinin ABTS giderme aktiviteleri için bulunan IC₅₀ değerleri 15,91±0,21 µg/mL-26,21±0,63 µg/mL aralığında bulunarak gallik asitten daha düşük ABTS^{•+} giderme aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Elde edilen bileşiklerin (IV (a-d)) serbest radikal giderme aktiviteleri ise gallik asitten yüksek olduğu görülmüştür. ABTS^{•+} ve DPPH radikallerine karşı aktivitelerinin farklı olmasının nedeni uygulanan ortam şartlarının farklılığı ve radikallerin farklı kararlılığa sahip olmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir. Kaynaklar incelendiğinde, Wu ve arkadaşları gallik asit-hidrazon bileşiklerinin sentezini yaparak DPPH ve ABTS radikalleri giderme aktivitelerini değerlendirmek için gallik asit ve troloks standartlarını kullanmışlardır. Gallik asit standardının ABTS giderme aktivitesinin EC₅₀ değeri 60,15±9,37 µg/mL olarak, gallik asit-hidrazon bileşiklerinin ABTS giderme aktivitelerinin EC₅₀ değerleri ise 12,49±3,02-56,40±8,81 µg/mL arasında olduğu bildirilmiştir ve bileşiklerin aktiviteleri kullanılan gallik asit standardından yüksek olduğu bulunmuştur (Wu vd., 2021). Bizim çalışmamızda elde ettiğimiz IV(a-d) bileşiklerinin IC₅₀ değerleri 18,89±0,27-26,21±15,91 µg/mL olarak elde edilerek bulunan sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

Metal şelat aktivitesi değerlendirildiğinde, yaşamamız için temel elementlerden birisi olan demir oksidatif tepkimelerin oluşmasına neden olabilmektedir. Ayrıca fenton reaksiyonları ile serbest radikal oluşmasını sağlayabilmektedir. Bu nedenle fenton reaksiyonlarındaki Fe⁺² bağlayarak etkisiz hale getirilir ve fenton

reaksiyonları sonucu oluşan radikaller engellenmiş olur (Arora vd., 1998). Metal şelatlama aktivitesi ile ortamda bulunan Fe^{+2} iyonlarını inhibisyonu gerçekleşmektedir (Mathew ve Abraham 2006). Bu çalışmada güçlü bir şelat olan EDTA standardı ile karşılaştırma yapılmıştır ve EDTA'nın IC_{50} değeri $50,64 \pm 0,18 \mu\text{g/mL}$ olarak, sentezlenen IV(a-d) bileşiklerin IC_{50} değerleri $11,62 \pm 0,64$ - $57,09 \pm 0,75 \mu\text{g/mL}$ aralığında değişen değerler elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerden sadece IV(c) bileşiğinin standarttan ve diğer bileşiklerden düşük şelatlama aktivitesinin olduğu bulunmuştur. Bu durum yapıda bulunan -Cl atomunun güçlü elektronegatif bir atom olmasından dolayı -N=N- atomları boyunca yapıdaki elektron düzeninin değişmesine neden olarak kompleks oluşumunu azalttığını düşünebiliriz. Diğer taraftan IV(b) bileşiğinin yapısında bulunan -CH₃ grubundan dolayı halkaya elektron verme özelliğine sahip olması kompleks oluşumunu artırdığını ve IC_{50} değerinin $11,62 \pm 0,64 \mu\text{g/mL}$ ile en yüksek metal şelat aktiviteye sahip bileşik olarak bulunmuştur. Yakan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bu çalışma ile aynı metot kullanılarak $100 \mu\text{g/mL}$ derişimde EDTA standardının şelatlama aktivitesi $\%60,0 \pm 0,1$ olarak ve kullanılan benzamid bileşiklerinden daha yüksek aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Yakan vd., 2020). Farklı bir çalışmada ise aynı metot kullanılarak BHA ve TBHQ'nun metal şelat aktiviteleri $100 \mu\text{M}$ derişimde sırasıyla $\%16,24 \pm 3,26$ ve $\%19,65 \pm 41,65$ olarak bildirilmiştir (Özen vd., 2021).

4.11. Antimikrobiyal Aktivite Test Bulguları ve Değerlendirilmesi

Disk difüzyon metodunda amoksisilin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında örneklerin *K. pneumoniae* ve *S. aureus* bakterilerine karşı yüksek antimikrobiyal aktivitesinin olduğu belirlenmiştir. Tetrasiklin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında ise örneklerin bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesinin olmadığı bulunmuştur.

Minimum inhibisyon konsantrasyonu metodunda amoksisilin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında örneklerin *B. cereus* bakterisi hariç diğer bakterilere karşı yüksek antimikrobiyal aktivitesinin olduğu bulunmuştur. Tetrasiklin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında ise örneklerin bakterilere karşı düşük antimikrobiyal aktivitesinin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.14 de verilmiştir.

Tablo 4.14. *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddelerin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Antibakteriyel Özellikler	Bileşikler/ Antibiyotikler/ kontrol	Gram-negatif bakteri			Gram-pozitif bakteri		
		<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 15442)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 10031)	<i>Enterococcus faecalis</i> (ATCC 29212)	<i>Bacillus cereus</i> (CCM 99)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25213)
inhibisyon zon mm	IV(a)	AB	AB	7,4±0.0	AB	10,0±0,0	8,0±0,0
	IV(b)	AB	AB	7,4±0.0	AB	10,0±0,0	8,0±0,0
	IV(c)	AB	AB	8,4±0.0	AB	11,0±0,0	AB
	IV(d)	AB	AB	AB	AB	11,0±0,0	8,0±0,0
	Amoksisilin	25,0±0,0	24,0±0,0	AB	AB	35,0±0,0	AB
	Tetrasiklin	37,0±0,0	32,0±0,0	29,0±0,0	30,0±0,0	42,0±0,0	31,0±0,0
	Kontrol	6,0±0,0	6,0±0,0	6,0±0,0	6,0±0,0	6,0±0,0	6,0±0,0
Minimum İnhibitör Konsantrasyonu (MIC), µg/mL	IV(a)	64	64	64	64	8	64
	IV(b)	64	64	64	64	8	64
	IV(c)	64	64	64	64	4	64
	IV(d)	64	64	128	128	32	128
	Amoksisilin	512	>1024	>1024	>1024	1<	>1024
	Tetrasiklin	8	8	8	4	1	8

Kontrol: Disk çapı, AB: Aktivite bulunamadı.

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddelerin antimikrobiyal etkileri disk difüzyon ve MİK yöntemleri kullanılarak amoksisilin ve tetrasiklin antibiyotikleriyle karşılaştırılmıştır. Tetrasiklin antibiyotiği her iki yöntemde de amoksisiline göre, kullanılan bakterilerde daha etkili olduğu görülmüştür. *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddeleri amoksisilin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında *K. pneumoniae*, *S. aureus* bakterilerine karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterirken, *B. cereus* bakterisine karşı düşük etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bileşikler *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *E. faecalis*'e karşı antimikrobiyal etki göstermemişlerdir. Boyarmaddelerden -Cl ve -NO₂ grupları bulunduran IV(c) ve IV(d) bileşikleri ise sırasıyla *S. Aureus* ve *K. Pneumoniae* karşı etkisiz kaldıkları belirlenmiştir. Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddeleri tetrasiklin antibiyotiği ile karşılaştığında mikroorganizmalara karşı etkisiz kaldıkları fakat *K. Pneumoniae*, *B. Cereus* ve *S. Aureus* karşı çok düşük etki göstermiştir. *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddelerin IV(a-d) disk difüzyon yöntemine göre kendi içlerinde değerlendirildiğinde *E.coli*, *P.aeruginosa* ve *E. Faecalis* 'e karşı etkisiz kaldıkları, *B. cereus* 'a karşı zayıf etki gösterdikleri görülmektedir.

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddelerinin MİK yöntemine göre amoksisilin antibiyotiği ile karşılaştırıldığında test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri yüksek iken *B. cereus* bakterisine karşı daha düşük aktivasyon gösterdiği bulunmuştur. Nitro grubuna sahip IV(d) bileşiğinde sırasıyla H, CH₃ ve Cl gruplarını içeren IV(a), IV(b), IV(c) bileşiklerine göre *K. pneumoniae*,

E. faecalis, *B. cereus* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitelerinin azaldığı görülmüştür. Bileşiklerin *E. Coli* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı aktivitelerinde değişiklik görülmemiştir. *o,o'*-Dihidroksiazol boyarmaddeler tetrasiklin antibiyotigi ile karşılaştırıldığında düşük aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. *o,o'*-dihidroksiazol boyarmaddeler MİK yöntemine göre kendi içerisinde değerlendirildiğinde -NO₂ grubu bağlı olan IV(d) bileşiğinde *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*, *B. Cereus*, *S. aureus* karşı aktivitesinin daha düşük bulunmuştur. Bileşiklerin IV(a-d) Gram-pozitif bakteri olan *B. Cereus* karşı daha etkili olduğu ve daha düşük MİK değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bileşiklerinin *E. Coli* ve *P. aeruginosa*'a karşı aktivitelerinin aynı olduğu görülmektedir.

Kaynaklar incelendiğinde gallik asit kullanılarak elde edilen azo boyarmadde bileşikleri üzerine çok az çalışma olması çalışmanın önemini artırırken çalışmanın değerlendirmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle çalışmada elde edilen bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini gallik asit ve bazı boyarmaddeler ile değerlendirme yapabiliriz.

2015 yılında yapılan bir çalışmada fenolik bileşiklerin mikroorganizmalara etkileri disk difüzyon ve MİK yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Disk difüzyon metodunda gallik asit metanol içerisinde çözülerek hazırlanmıştır ve *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* karşı inhibisyon bölgesinin çapı 8-10 mm olarak elde edilirken *Bacillus subtilis* karşı bir değer elde edilememiştir. Ayrıca gallik asidin minimum inhibisyon çalışmasında *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* karşı sırasıyla <20 ppm ve <60 ppm derişimlerde etkili olduğu bulunmuştur. *Bacillus subtilis* karşı bir değer elde edilememiştir (Tyagi vd., 2015). Bu çalışmada ise elde edilen boyarmaddelerin IV (a-d) MİK değerleri *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* karşı 64 µg/mL derişimde etki ettiği bulunmuştur. Fakat *Bacillus subtilis* ile aynı cinste olan *Bacillus cereus* mikroorganizmasına ise 4-32 µg/mL arasında değişen MİK değerleri bulunmuştur. Borges ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise ferrulik asit ve gallik asit bileşiklerinin patojenik bakterilere karşı etkileri araştırılmıştır. Test edilen mikroorganizmalara (*P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. Aureus*, *L. Monocytogenes*) karşı gallik asidin MİK değerleri sırasıyla 500 µg/mL, 1500 µg/mL, 1750 µg/mL ve 2000 µg/mL olarak bulunmuştur (Borges vd., 2013). Elde edilen IV(a-d) boyarmaddelerin MİK değerleri tüm bileşiklerin *P. aeruginosa*

karşı 64 µg/mL, *E. Coli* karşı 64 µg/mL olarak, IV(a-c) bileşiklerin *S. Aureus* karşı 64 µg/mL, IV(d)'in *S. Aureus* karşı 128 µg/mL olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın Borges ve arkadaşlarının çalışmasından daha etkili olduğu görülmektedir.

Avcı ve arkadaşları tarafından daha önce sentezlenen ve 2,7-naftodiol ve akrilol grubu bulunduran *o,o'*-dihidroksiazolo boyarmaddelerinin ve bunların krom kompleksleri disk difüzyon yöntemine göre antimikrobiyal etkileri araştırılmış ve 2,7- naftodiol bileşikler genel olarak *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans* karşı etkili olduğu bulunmuştur. Fakat akrilol grubuna sahip olan bileşik konsantrasyona bağlı olarak *P. Aeruginosa* ve *E. Coli* mikroorganizmasına karşı etkili olduğu bulunmuştur (Avcı vd., 2012). Bu çalışmada ise IV(a-d) bileşikleri *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* karşı etki göstermediği, *Staphylococcus aureus* karşı etkili olduğu bulunmuştur.

Kaynaklarda bulunan bir çalışmada resorsiol içeren azo boyarmaddeler bulunmaktadır. Çalışmada, 2-((2,4-dihidroksifenil)diazenil)benzoik asit bileşiğinin *o*-hidroksi yapısı ve azo grubuna göre *orto*-karboksilik asit grubu bulundurması nedeniyle sonuçları incelendiğinde, bileşiğin *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhi* mikroorganizmalar üzerine farklı derişimlerde etkileri incelenmiştir. 1 mg/mL derişiminde mikroorganizmalara karşı etkisi değerlendirilmiş ve *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhi* mikroorganizmaların hepsine karşı inhibisyon bölgesi çapı 12 mm olarak bildirilmiştir (Bhagat, 2002). Bu çalışmada elde edilen IV(a-d) boyarmaddeleri ise *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı aktivite göstermediği ve *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı IV(c) bileşiği etki göstermediği, IV(a), IV(b), IV(d) bileşiklerinin inhibisyon bölgesi çapı 8 mm olarak bulunmuştur. Bhagat'ın çalışmasında daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada 4 adet yeni gallik asit türevi *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddesi elde edildi. *o,o'*-Dihidroksiazoy boyarmaddelerin eldesi için optimum pH aralığı belirlenmiştir. Uygun pH aralığının 7-8 olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddelerinin UV-VIS, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları ve MS spektrometrisi değerlendirildi. Spektroskopik verileri değerlendirildiğinde bileşiklerin çözelti ortamında azo-hidrazon yapıları şeklinde olduğu değerlendirilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin antioksidan özellikleri beş farklı antioksidan metot uygulanarak belirlendi ve Gram-negatif, Gram-pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri üzerine olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Yıkama haslığı uygulamaları deterjan, sabun, deterjan-NaBO₃, sabun-Na₂CO₃ yıkama çözeltileri kullanılarak 4 farklı metot uygulanarak yapılmıştır ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Gallik asit içeren *o,o'*-dihidroksiazoy boyarmaddelerin renklendirme, yıkama, sürtme ve ışık haslık özellikleri incelenmiştir ve renklendirme uygulamaları saf su içerisinde yapılmıştır.

Elde edilen boyarmaddelerin yün ve poliamit lifler üzerinde renklendirme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmaya ilave olarak ipek, pamuk gibi liflerin renklendirilmesi için uygulamalar yapılabilir.

Bileşiklerin antimikrobiyal etkileri incelenmiştir. Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere etkili olduğu standartlar ile karşılaştırılarak tespit edildi. Çalışmaya ek olarak renklendirilmiş yün ve poliamit liflerin antimikrobiyal etkileri bakılabilir.

Elde edilen boyarmaddeler, tekstil alanında renklendirici olarak kullanılabileceği için deri hücreleri üzerinde sitotoksik etkileri incelenebilir.

Bileşiklerin metal ile kompleks çalışmaları yapılabilir.

Mordonlama uygulamaları ile lifler üzerinde renklendirme çalışmaları yapılabilir

Ayrıca bileşiklerin ileri teknolojiye kullanım alanları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdelgawad, M. A., Musa, A., Almalki, A. H., Alzarea, S. I., Mostafa, E. M., Hegazy, M. M., Mostafa-Hedeab, G., Ghoneim, M. M., Parambi, D. G.T., Bakr, R. B., Al-Muaikel, N.S., Alanazi, A. S., Alharbi, M., Ahmad, W., Bukhari, S. N.A., & Al-Sanea, M. M. (2021). Novel phenolic compounds as potential dual EGFR and COX-2 inhibitors: design, semisynthesis, in vitro biological evaluation and in silico insights. *Drug Design, Development and Therapy*, 15, 2325-2337.
- Ahn S. B., Kim, J. P., & Shim W. S. (2009). Synthesis and application of *o,o'*-dihydroxyazo dyes and their metal complexes. *Fibers and Polymers*, 10(5), 643-649.
- Aksu, H. (1994). Ülkemizde tüketime sunulan çeşitli hazır gıdalarda *Bacillus cereus*'un varlığı ve önemi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Andrews, J. M. (2001). Determination of minimum inhibitory concentrations. *Journal of antimicrobial Chemotherapy*, 48(1), 5-16.
- Antonov, L. (2013). Tautomerism: methods and theories, Wiley- VCH.
- Arora, A., Nair, M. G. & Strasburg, G. M. (1998). Structure activity relationships for antioxidant activities of a series of flavonoids in a liposomal system. *Free Radical Biology and Medicine* 24(9), 1355-1363.
- Avcı, G. A., Özkınalı, S., Özlük, A., Avcı, E., & Kocaokutgen, H. (2012). Antimicrobial activities, absorption characteristics and tautomeric structures of *o,o'*-hydroxyazo dyes containing an acryloyloxy group and their chromium complexes. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 40(2), 119-126.
- Badhani, B., & Kakkar, R. (2017). DFT study of structural and electronic properties of gallic acid and its anions in gas phase and in aqueous solution. *Structural Chemistry*, 28,1789-1802.
- Bagherzade, G., Hosseinabadi, R., & Esmaeilpour, H. (2014). Syntheses, characterization and spectroscopic properties of azo dyes using diethylamine functionalized polyethylene glycol as a mild, efficient and reusable catalyst. *Journal of Applicable Chemistry*, 3(3), 1208-1217.
- Bağdatlı, E., Gunkara, O. T., & Ocal, N. (2013). Synthesis and characterization of new copper (II) and palladium(II) complexes with azo-, bisazo-5-pyrazolones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 740(15), 33-40.
- Bahtiyari, M. İ. (2009). Effect of applying cationic agent to the polyamide fabrics on their color efficiencies when dyed. *Industria Textila*, 60(4), 197-202.
- Başer, İ., & İnancı, Y. (1990). Boyarmadde kimyası. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 216s.
- Beffa, F. (1984). 1:2 Chromium and cobalt complex dyes, United States of Patent, A, 427, 585.
- Bernardino, N. D., Faria, D. L. A., & Negron, A. C. V. (2015). Applications of raman spectroscopy in archaeometry: an investigation of pre-columbian peruvian textiles. *Journal of Archeological science*, 4, 23-31.
- Bernstein, R., Derzon, D. K., & Gillen, K. T. (2005). Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal oxidative degradation and its interaction with hydrolyses. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), 480-488.
- Bhagat, S. D. (2022). Synthesis, spectral characterization and antimicrobial study of some newly synthesized resorcinol incorporated azo dyes. *European journal of pharmaceutical and medical research*, 9(9), 457-464.

- Bilgehan, H. (1992). *Enterobacteriaceae*. klinik mikrobiyolojik tanı. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 425-51, İzmir
- Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181(4617), 1199-1200.
- Borges, A., Ferreira C., Saavedra, M. J., & Simoes M. (2013). Antibacterial activity and mode of action of ferulic and gallic acids against pathogenic bacteria. *Microbial Drug Resistance* 19(4), 256-65.
- Bowie, J. H., Lewis, G., E., & Cooks, R. G. (1967). *Journal of Chemical Society*.
- Brooks, G., Carroll, K. C., Butel, J. & Morse, S. (2013). Jawetz Melnick and Adelberg's medical microbiology. McGraw-Hill Publishing, Blacklick, 864.
- Costa, A. M., Souza, C. G. M., Bracht, A., Kadowaki, M. K., Souza, A. C. d. S.d., Oliveira, R. F. & Peralta, R. M. (2013). Production of tannase and gallic acid by *Aspergillus tamaritii* in submerged and solid state cultures. *African Journal of Biochemistry Research*, 7(10), 197-202.
- Dakiky, M., Kanan, K., & Khamis, M. (1999). Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes II. Interaction of 2-hidroksi-4- nitrofenilazo resorsinol in DMSO and DMF. *Dyes and Pigments*, 41(3), 199-209.
- Dakiky, M., & Nemcova, I. (1999). Aggregaion of *o,o'*-dihydroxyazo dyes I: concentration, temperature and solvent effect. *Dyes and Pigments*, 40(2-3) 141-150.
- Dakiky, M., & Nemcova, I. (2000). Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes III. effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electroic spectra of 2-hyroxy-5-nitrophenylazo-4[3-methyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolone]. *Dyes and Pigments*, 44(3), 181-193.
- Dechayont, B., Ruamdee, P., Poonnaimuang, S., Mokmued, K., & Chunthorng-Orn, J. (2017). Antioxidant and antimicrobial activities of pogostemon cablin (blanco) benth. *Journal of Botany*, 2017(2), 1-6.
- Demir, A., Arık, B., Ozdogan, E., & Seventekin, N. (2010). The comparison of the effect of enzyme, peroxide, plasma and chitosan processes on wool fabrics and evaluation for antimicrobial activity. *Fibers and Polymers*, 11(7), 989-995.
- Dinis, T. C., Madeira, V. M., & Almeida, L. M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers. *Archives of biochemistry and biophysics*, 315(1), 161-169.
- Duran, K. (2001). Tekstilde renk ölçümü ve reçete çıkarma. Ege Üniversitesi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını,17, İzmir.
- Eland, J. H. D., & Danby, C. J. (1965). Mass spectra of diphenyl and dibenzo-compounds. *Journal of Chemical Society*, 5935-5943.
- Elgendy, K., El-didamony, A., & El-wahaab, B. A. (2020). Analytical applications using spectrophotometric technique for the determination of uranium (VI), samarium (III) and cerium (III) by new organic reagent. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(6), 1317-1327.
- Erdem, B. (1999). "Enterobacteriaceae" Prof. Dr. Şemsettin Ustacelebi, Temel ve klinik mikrobiyoloji, Güneş Kitabevi, 471-515.
- Erdik, E. (1993). Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531s.
- Feit, P. W. (1975). Structure–activity relationships of sulphamoyl diuretics. *Postgraduate Medical Journal*, 51(6), 9-15.

- Frankel, E. N., Huang, S. W., Kanner, J. & German, J. B. (2004). Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils versus emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(5), 1054-1059.
- Ganesan, B., Arsic, B., Kadirvel, M., Barber, J., Sundaram, S., & Rao, M. V. (2009). Chemical constituents of *Embelia basaal* (ROEM. & SCHULT.) DC. *Journal of Pharmacy Research*, 2(10), 1575-1578.
- Gilmore, M. S. (2002). *The enterococci: pathogenesis, molecular biology, and antibiotic resistance*. ASM Press, Washington.
- Gregory, P. (1990). Classification of dyes by chemical structure. In: Waring, D.R., Hallas, G. (eds) *The chemistry and application of dyes: Topics in Applied Chemistry*. Springer, Boston, MA, 17-47.
- Gür, M. (2004). Akriloiil grubu içeren bazı azo bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Günes, K., & Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments, in: *Dyes and Pigments*, 31-45.
- Hacıbektaşoğlu, A., Eyigün, C. P., & Özsoy, M. F. (1993). Gıda elleyicilerinde burun ve boğaz portörlüğü. *Mikrobiyol Bül*, 27, 62-70.
- Hernández-García, E., García, A., Avalos-Alanís, F. G., Rivas-Galindo, V. M., Delgadillo-Puga, C., & Camacho-Corona, M. D. R. (2019). Nuclear magnetic resonance spectroscopy data of isolated compounds from *acacia farnesiana* (L) wild fruit and two esterified derivatives. *Data Brief*, 22, 255-268.
- Hill, A. F. (1952). *Economic botany. A textbook of useful plants and plant products*, (2nd edn.) McGraw-Hill Book Company Inc, NY.560pp.
- Hsieh, B. R. (1990). Synthesis of azo spiro black TRH and its derivatives. *Dyes and Pigments*, 14(4), 287-305.
- Hsieh, B. R., Desilets, D., Kazmaier, P. M. (1990). Azo-hydrazone tautomerism of an *o,o'*-dihydroxy azo dye—a spectroscopic study. *Dyes and Pigments*, 14(3), 165-189.
- Huang, D., Ou, B., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 1841-1856.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes, Chemistry, Properties Applications* WILEY-VCH.
- Jancovicova, V., Ceppan, M., Havlinova, B., Rehakova, M., & Jakubikova, Z. (2007). Interactions in iron gall inks. *Chemical Papers*, 61(5), 391-397.
- Jayamani, J., & Shanmugam, G. (2014). Gallic acid, one of the components in many plant tissues, is a potential inhibitor for insulin amyloid fibril formation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 85, 352-358.
- Kabay, N., Erdem, E., Kılıçarslan, R., & Sarı, E.Y. (2007). Synthesis and characterization of some *o,o'*-dihydroxy azo dyes and their metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 32(8), 1068-1072.
- Kennedy, D. A., Vembu, N., Fronczek, F. R., & Devocelle, M. (2011). Synthesis of mutual azo prodrugs of anti-inflammatory agents and peptides facilitated by α -aminoisobutyric acid. *Journal of Organic Chemistry*, 76(23), 9641-9647.
- Khaledi, H., Alhadi, A. A., Yehye, W.A., Ali, H. M., Abdulla, M. A., & Hassandarvish, P. (2011). Antioxidant, cytotoxic activities, and structure–activity relationship of gallic acid-based indole derivatives. *Archiv der Pharmazie-Chemistry in Life Sciences*, 344(11), 703–709.

- Kocaokutgen, H. (1995). Sterik etkili grup içeren bazı azo boyarmaddelerinin sentezi ve boyama özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kocaokutgen, H. (2017). Boyarmadde kimyası, Samsun.
- Kocaokutgen, H., & Erdem, E. (2004). Synthesis and spectral characterization of metal complexes of 1-(2-hydroxy-4-methylphenylazo)-2-naphthol. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry*, 34(10), 1843-1853.
- Kocaokutgen, H., & Gümrükçüoğlu, İ. (1995). Synthesis and characterization of some novel azo dyes containing tert-butyl groups. *Turkish Journal of Chemistry*, 19(3), 9219-223.
- Kocaokutgen, H., & Gümrükçüoğlu, İ. E. (1996). An investigation of ^{13}C -NMR spectra of some intramolecular hydrogen bonded and non-bonded azo dyes. *Spectroscopy Letters*, 29(1), 185-192.
- Kocaokutgen, H., Erdem, E., & Gümrükçüoğlu, İ., E. (1998). Synthesis of HMFAN and its chromium and cobalt complexes and their application on nylon 6 and Wool. *Journal of The Society of Dyers and Colourists*, 114 (3), 93-95.
- Koleva, I. I., Van Beek, T. A., Linssen, J. P. H., Groot, A., & Evstatieva, L. N. (2002). Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. *Phytochemical Analysis* 13(1), 8-17.
- Kumara P. S. A., Subrahmanyam E. V. S., & Shabaraya A. R., (2014). Design and biological screening of some novel formazan derivatives from schiff bases of gallic acid. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 3(2), 2741-2752.
- Kupferle, M. J., Galal, A., & Bishop, P. L. (2004). Electrolytic treatment of azo dyes containing *o,o'*-dihydroxyazo complexation sites. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(4), 223-229.
- Law, K. Y., Tarnawskyj, I. W., & Lubberts P. T. (1993). Azo pigments and their intermediates. effect of substitution on the diazotization and coupling reactions of *o*-hydroxyanilines. *Dyes and Pigments*, 23(4), 243-254.
- Leriche, G., Budin, G., Brino, L., & Wagner, A. (2010). Optimization of the azobenzene scaffold for reductive cleavage by dithionite; development of an azobenzene cleavable linker for proteomic applications. *European Journal of Organic Chemistry*, 2010(23), 4360-4364.
- Lucas M. S., Dias, A. A., Sampaio, A., Amaral, C., & Peres, J. A. (2007). Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, 41(5), 1103-1109.
- Lycka, A., Jirman, J., & Necas, M. (1998). High-field ^1H -NMR Spectra of some azo dyes derived from 1- and 2-naphthols, *Dyes and Pigments*, 15(1), 23-29.
- Martin, C. N., & Kennelly, J. C. (1981). Rat liver microsomal azoreductase activity on four azo dyes derived from benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine or 3,3'-dimethoxybenzidine. *Carcinogenesis*, 2(4), 307-12.
- Masoud, M. S., Hagagg, S. S., Ali, A. E., & Nasr, N. M. (2012). Solvatochromic behavior of the electronic absorption spectra of gallic acid and some of its azo derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94, 256-264.
- Masoud, M. S., Hagagg, 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(25), 17-25.
- 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(24), 505-511.

- Mathew, S. & Abraham, T. E. (2006). Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models. *Food Chemistry*, 94(4), 520-528.
- McMurry, J. (1992). *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company. Pacific Grove, California.
- Mohamed, R., Pineda, M., & Aguilar, M. (2007). Antioxidant capacity of extracts from wild and crop plants of the Mediterranean region. *Journal of Food Science*, 72(1), S059-S063.
- Monahan, A. R., & Flannery, J. B. (1972). Hydrogen bonding in crystalline arylazonaphthols. *Chemical Physics Letters*, 17(4), 510-513.
- Moura, A. C.S., Vilegas W., & Santos L. C. (2011). Identification of some chemical constituents of *Indigofera hirsuta* Linn. (fabaceae) by HPLC-ESI-MS (TOF) and evaluation of the antiradical activity. *Química Nova*, 34(7), 1136-1140.
- Murray, R. G. E., Holt, J. G. (2001). *Bergey's manual of systematic bacteriology*, 2nd ed., vol. 5, Springer-Verlag, New York.
- Musayeva, N. (2018). Timol ve öjenol içeren yeni bazı *o*-hidroksiazol ve *o,o'*-dihidroksiazol boyarmaddelerinin eldeşi, spektroskopik, renklenme ve haslık özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Nakamoto, K. (1978). *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Third Edition, John Wiley & Sons, Toronto, 448p.
- Nayeem, N., Smb, A., Salem, H. & Ahel-Alfay, S. (2016). Gallic acid: a promising lead molecule for drug development. *Journal of Applied Pharmacy*, 8(2), 213.
- Olivero, A. C., Wilson, R. B., Paul, I. C., Curtin, D. Y. (1989). ¹³C-NMR and X-Ray structure determination of 1-(arylozo)-2-naphthols. Intramolecular proton transfer between nitrogen and oxygen atoms in the solid state. *Journal of the American Chemical Society*, 111(15), 5525-5532.
- Orağlı, K. M. (2001). *Klinik Oftamoloji*, Nobel Tıp Kitap Evi, İstanbul.
- Oyaizu, M. (1986). Studies on products of browning reaction. *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, 44(6), 307-315.
- Özcan, Y. (1984). *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınlar, 3176, İstanbul.
- Özen, T., Bal, A., Topcu, S., Taş, M. (2021). Synthesis, characterization and antioxidant activities of some novel oxime derivatives. *Pharmacy & Pharmacology International Journal*, 9(5), 176-192.
- Özkınalı, S. (2002). Akrioloil grubu içeren bazı *o,o'*-dihidroksiazol bileşikleri ve komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve boyama özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 137, Samsun.
- Özkınalı, S., Çavuş, M. S., Ceylan, A., & Gür, M. (2017). Structural, absorption, and molecular properties of *o,o'*-dihydroxyazo resorcinol dyes bearing an acryloyloxy group. *Journal of Molecular Structure*, 1149(5), 206-215.
- Paidesetty, S. K., Rout, S. K., & Sahoo, J. (2015). Antimicrobial and antioxidant activities of some newly synthesized benzene-1, 3-diol congeners and their characterization. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 7(7), 427-433.
- Patel, H. M., & Dixit, B. C. (2014). Synthesis, characterization and dyeing assessment of novel acid azo dyes and mordant acid azo dyes based on 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid on wool and silk fabrics. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 507-512.
- Pinto, G. A. S., Leite, S. G. F., Terzi, S. Z., & Couri, S. (2001). Selection of tannase producing *Aspergillus niger* strains. *Brazilian Journal of Microbiology*, 32(1), 24-26.

- Pourrat, H., Regeat, F., Morvan, P., & Pourrat, A. (1987). Production of gallic acid from *Rhus coriaria* L. *Biotechnology Letters*, 9(10), 731-734.
- Prasil, Z. & Frost W. (1968). *Journal of the American Chemical Society*, 90, 3344.
- Prieto, P., Pineda, M., & Aguilar, M. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Analytical biochemistry*, 269(2), 337-341.
- Rauf, M. A., Hisaindee, S., & Saleh, N. (2015). Spectroscopic studies of keto-enol tautomeric equilibrium of azo dyes. *RSC Advances*, 5(23), 18097-18110.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
- Reller, L. B., Weinstein, M., Jorgensen, J. H., & Ferraro, M. J. (2009). Antimicrobial susceptibility testing: a review of general principles and contemporary practices. *Clinical infectious diseases*, 49(11), 1749-1755.
- Rinde, E., & Troll, W. (1975). Metabolic reduction of benzidine azo dyes to benzidine in the Rhesus monkey. *Journal of the National Cancer Institute*, 55(1), 181-2.
- Saad, F. E., Hamed, A. E., & El-Faham, A. (1996). Spectral characterization of some phenylazodihydroxy naphthalene derivatives. *Spectroscopy Letters*, 29(5), 1047-1065.
- Sahoo, J., Mekap, S. K., & Kumar, P. S. (2015). Synthesis, spectral characterization of some new 3-heteroaryl azo 4-hydroxy coumarin derivatives and their antimicrobial evaluation. *Journal of Taibah University for Science*, 9(2), 187-195.
- Sahoo, J., & Kumar, P. S. (2015). Biological evaluation and spectral characterization of 4-hydroxy coumarin analogues. *Journal of Taibah University Medical Sciences*, 10(3), 306-319.
- Saunders, K. F., & Allen, R. L. M. (1985). Aromatic diazo compounds, Third Edition, Edward Arnold Pty. Ltd., London, 899 p.
- Scherer R., & Godoy H. T. (2009). Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. *Food Chemistry*, 112(3), 654-658.
- Seok, C.-H., Jaung, J.-Y., & Park, J. (2010). Synthesis of new metal complex derivatives based on azo, naphthol and pyrazole moieties for color filter pigments. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 529(1), 80-87.
- Serbest, K., Dural, B., Ayvaz, M. Ç., Zengin, A., & Emirik M. (2021). Iron(III) complexes derived from azo-containing salicylaldehyde ligands: synthesis, structures and biological evaluations. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(3), 1184-1201.
- Sharma, P. K., Bandyopadhyay, P., Sharma, P., & Kumar, A. (2014). Antibacterial and free radical scavenging potential of synthesized 7-hydroxy-2-aryl-6-aryldiazenyl-4H-chromen-4-ones. *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3569-3584.
- Shim, S. (2003). Analytical techniques for differentiating huacaya and suri alpaca fibers. MSci. thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio.
- Shuhaibar, K. F., & Pasch, H. (1991). The synthesis and characterization of polymerizable azo-naphthols for use in polymeric materials. *Dyes and Pigments*, 15(1), 57-67.
- Silvestein, R. M., & Webster, F. X. (1996). Spectrometric identification of organic compounds, Sixth Edition, John Wiley & Sons, New York, 482p.
- Smith, R. S., & Iglewski, B. H. (2003). *Pseudomonas aeruginosa* quorum sensing as a potential antimicrobial target. *Journal of Clinical Investigation*, 112(10), 1460-1465.
- Solomons, J. W. & Fryhle, C. B. (2000). *Organic chemistry*, John Willey & Sons, 977-980.

- Tendolkar, P. M., Baghdayan, A. S., & Shankar, N. (2003). Pathogenic enterococci: new developments in the 21st century. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 60(12), 2622-2636.
- Tünger, A. (2005). Asya mikrobiyoloji: bakteriyoloji-viroloji-mikoloji-parazitoloji-immunoloji, Asya Tıp Kitabevi, İzmir, 649s.
- Tyagi, B., Dubey, A., Verma A. K., Tiwar, S. (2015). Antibacterial activity of phenolics compounds against pathogenic bacteria. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 35(1), 16-18.
- Vijaykumar, M. H., Vaishampayan, P. A.; Shouche, Y. S, Karesoudar, T. B. (2007). Decolourization of naphthalene-containing sulfonated azo dyes by *Kerstersia* sp. strain VKY1. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(2), 204-211.
- Wang, I. J., Hsu, Y. J., & Tian, J. H. (1991). Synthesis and properties of some pyridone chromium complex azo dyes. *Dyes and Pigments*, 16(2), 83-91.
- Wang, X., Shen, X., Xu, W. (2012). Effect of hydrogen peroxide treatment on the properties of wool fabric. *Applied Surface Science*, 258(24), 10012-10016.
- Wu, Z., Chen, P., & Liu, Y-Q. (2021). Synthesis, antioxidant activity and structure-activity relationship of gallic hydrazones analogues. *Research Square*.
- Xie, C., Song, J., Wu, H., Hu, Y., Liu, H., Yang, Y., Zhang, Z., Chen, B., & Han, B. (2018). Naturally occurring gallic acid derived multifunctional porous polymers for highly efficient CO₂ conversion and I₂ capture. *Green Chemistry*, 20, 4655-4661.
- Xu, W., Cui, W., Li, W., & Guo, W. (2003). Development and characterizations of super-fine wool powder. *Powder Technology*, 140(1-2), 136-140.
- Yakan, H., Cakmak, S., Kutuk, H., Yenigun, S., & Ozen, T. (2020). Synthesis, characterization, antioxidant, and antibacterial activities of new 2,3-dimethoxy and 3-acetoxy-2-methyl benzamides. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 2767-2787.
- Yakartepe, Z. & Yakartepe, M. (1995). Tekstil terbiye teknolojisi, Cilt 1,2,4, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Ltd. Şti, İstanbul.
- Yen, P. H. & Chen, K. M. (1999). Preparation and properties of novel low-foaming dyeing auxiliaries. part 2: Preparation and dyeing properties of anionic derivatives of polyoxyethylenated stearylamine. *Journal of the society of dyers and colourists*, 115(3), 88-91.
- Zhao, R., Tan, C., Xie, Y., Gao, C., Liu, H., & Jiang, Y. (2011). One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. *Tetrahedron Letters*, 52(29), 3805-3809.
- Zollinger, H. (1961). Azo and diazo chemistry. *Interscience Publishers*, New York London.

ÖZ GEÇMİŞ

Ersin DEMİR, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2011 tarihinde mezun oldu. 2011 yılında Dpü Organik Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. 2017 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Organik Kimya Ana Bilim Dalı'na yatay geçiş ile kaydını yaptırdı. İyi derece İngilizceye sahiptir.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0002-9743-8804.

Yayınlar:

Kaya, M., Demir, E., Bekçi, H. (2013). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel xanthene sulfonamide and carboxamide derivatives. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 28(5), 885-893.

Yıldız, Y., Esirden, İ., Erken, E., Demir, E., Kaya, M., Şen, F. (2016). Microwave (Mw)-assisted Synthesis of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles via [3+2] Cycloaddition Catalyzed by Mw-Pd/Co Nanoparticles Decorated on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *ChemistrySelect*, 1(8), 1695-1701.