

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2013-YL-008**

**YENİ SKUAR ESTERAMİD MADDELERİ**

**Gözde BODUR**

**Tez Danışmanı**  
**Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN**

**AYDIN**



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Gözde BODUR tarafından hazırlanan “Yeni Skuar Esteramid Maddeleri” başlıklı tez, 11.01.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ.	.....
Üye :	Doç. Dr. Fikret KARCI	PAÜ.	.....
Üye :	Yrd. Doç. Fatih EYDURAN	ADÜ.	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN  
Enstitü Müdürü



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

11/01/2013

Gözde BODUR



# ÖZET

## YENİ SKUAR ESTERAMİD MADDELERİ

Gözde BODUR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

2013, 61 sayfa

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni olarak anilinin kullanıldığı amino azo boyarmaddesi (4-[(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil]anilin) sentezlenip, bu amino azo boyarmadde ve dietil skuarat arasındaki amitleşme tepkimesiyle de yeni azo grubu içeren esteramid (bileşik II) sentezlenmiştir. Ayrıca literatürde verileri eksik olan amitleşme tepkimesiyle N- izopropil amino grubu taşıyan bir esteramid (bileşik I) sentezlenmiştir.

Bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile ( FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR) belirlendi ve bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendi.

**Anahtar sözcükler:** *Azo boyarmadde, dietilskuarat, diazolama, spektroskopi*





**ABSTRACT****NOVEL SQUARE ESTERAMIDE COMPOUNDS**

Gözde BODUR

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih EYDURAN

2013, 61 pages

In this study, it was obtained that an amino azo dyes synthesized using aniline as the coupling component. The new esteramide (compound II) including a azo group was synthesized from reaction of the amidation-like between this amino azo dyes and diethyl squarate. Also, an esteramide (compound I) bearing N- izopropil amino group was synthesized with reaction of the amidation-like which has missing literature.

Chemical structures of the compounds were determined using spectroscopic methods (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR), and the effects of solvent on their absorption spectra were examined.

**Key words:** *Azo dye, diethylsquarate, diazotization, spectroscopy*



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN' a, her türlü bilgi ve desteğini benimle paylaşan ablam Araş. Gör. Gönül BODUR' a ve öğrenim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteği olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	3
2.1. Renklendiricilerin Tanımı .....	3
2.2. Siklobütendionlar .....	4
2.2.1. Skuarik Asit ve Türevleri .....	5
2.2.2. Skuarilyum Bileşikleri .....	7
2.2.3. Skuaramidler.....	7
2.2.3.1. Esteramidler .....	8
2.2.3.2. Diamidler .....	8
2.3. Azo Bileşikleri .....	10
2.3.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri .....	11
2.3.1.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri .....	13
2.3.1.2. Azo-hidrazon tautomerisi .....	13
2.3.1.3. Azo bileşiklerinin kullanım alanları .....	14
2.3.2. Bazı Azo Bileşiklerinin Sentezi .....	14
2.3.2.1. Monoazo boyarmaddeler.....	15
2.3.2.2 Dispers azo boyarları.....	15
2.3.2.3 Heterosiklik diazo bileşenleri.....	17
2.3.2.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri .....	18
2.3.2.5. Amino azo boyarmaddeleri .....	19
3. MATERYALVE YÖNTEM .....	23
3.1. Materyal .....	23

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
3.2. Yöntem .....	23
3.2.1. 1,3 Skuarbisamid Sentez Yöntemleri .....	23
3.2.2. 1,2 Skuarbisamid Sentez Yöntemleri .....	24
3.2.3. Amino Azo Boyarmaddesinin Eldesi İçin Yöntem .....	26
3.2.3.1. Diazolama tepkimeleri.....	26
3.2.3.2. Diazo-Kenetlenme Tepkimeleri .....	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	33
4.1.Sentez .....	33
4.1.1. 3-Etoksi-4-(propan-2-ilamino)siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik I)' un Sentezi .....	33
4.1.2. 3-[4- (benzotiyazol-2-ilazo) -fenilamino] -4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik II)' un Sentezi .....	34
4.1.2.1. 4- [(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil] anilin (Bileşik BAA)' in sentezi... 34	
5. SONUÇ .....	36
5.1. Bileşik I ve II' nin Yapılarının Aydınlatılması .....	36
5.1.1. 3-Etoksi-4- (propan-2-ilamino) siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik I) yapısının Aydınlatılması .....	36
5.1.2. 3- [4- (benzotiyazol-2-ilazo) -fenilamino] -4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik II) Yapısının Aydınlatılması .....	43
5.1.3. 4- [ (E) -1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil] anilin (Bileşik BAA) Yapısının Aydınlatılması .....	45
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları .....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	61

**SİMGELER DİZİNİ**

Ar	Aril
CH <sub>3</sub> COONa	Sodyum asetat
cm <sup>-1</sup>	Dalga sayısı birimi
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
g	Gram
HAc	Asetik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
Hetero	Heteroaromatik
mL	Mililitre
NaNO <sub>2</sub>	Sodyum nitrat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma birimi
R' , R	Süstitüent
S <sub>E</sub> 2	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
TEA	Trietilamin
UV	Ultra Violet
λ <sub>mak</sub>	Maksimum absorpsiyon dalga boyu





## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Siklobütendionun bilinen bazı türevleri .....	5
Şekil 2.2. Skuarik asit molekülü .....	6
Şekil 2.3. Skuarik asit türevleri .....	6
Şekil 2.4. Skuarik asitten diamid reaksiyonu .....	9
Şekil 2.5. Azo grubunun trans-cis konumu .....	12
Şekil 2.6. Azobenzenin rezonans yapıları .....	12
Şekil 2.7. Azo-hidrazon tautomerisi.....	14
Şekil 2.8. C.I. Disperse Orange 25'in yapısı.....	15
Şekil 2.9. Dispersol Fast Scarlet B'nin yapısı.....	16
Şekil 2.10. Eastman HTP Violet 310'un yapısı .....	17
Şekil 2.11. Amino azo boyarmaddelerin genel yapısı.....	19
Şekil 3.1. Bileşik I ve bileşik II reaksiyon mekanizmaları .....	28
Şekil 3.2. Diazolama reaksiyon oluşum mekanizması .....	28
Şekil 3.3. Azo kenetlenme reaksiyonu .....	31
Şekil 3.4. Bazı m-süstitüe anilinlerin kenetlenme konumları .....	32
Şekil 4.1. Bileşik I' in reaksiyon sentezi .....	33
Şekil 4.2. Bileşik II' nin reaksiyon sentezi .....	34
Şekil 4.3. Bileşik BAA'nın sentez tepkimesi .....	35
Şekil 5.1. Bileşik I' in KBr içinde FT-IR spektrumu .....	37
Şekil 5.2. Bileşik I'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	38
Şekil 5.3 Bileşik I CDCl <sub>3</sub> içinde <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	39
Şekil 5.4. Bileşik I' in X-Ray kristalografik analiz sonucu .....	39
Şekil 5.5. Bileşik I' in N1-H1----O1 ile bağlanan bc düzlemine paralel hidrojen bağları (a) ve pik diyagramı (b) .....	42
Şekil 5.6. Bileşik I'in yapısal formülü .....	42
Şekil 5.7. Bileşik II'nin KBr içinde FT-IR spektrumu .....	43
Şekil 5.8. Bileşik II'nin DMSO-d <sub>6</sub> içinde <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	44
Şekil 5.9. Bileşik II'in yapısal formülü. ....	44
Şekil 5.10. Bileşik BAA'nın KBr içinde FT-IR spektrumu .....	45
Şekil 5.11. BAA bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içinde <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	46

Şekil 5.12. Bileşik BAA'nın yapısal formülü .....	46
Şekil 5.13. Bileşik I'in 2 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumları.....	47
Şekil 5.14. Bileşik II'in 4 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumları .....	48

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Bileşik I' in hidrojen bağ geometriler.....	40
Çizelge 5.2. Seçilmiş geometrik yapı parametreleri ( $A^\circ$ , $^\circ$ ).....	41



## 1. GİRİŞ

Dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması, poliester elyaf boyamada kullanılan yeni dispers boyarların sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında azo benzen türevleri poliester elyaf üzerinde iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, mavi ve mor renk aralığında bu bileşikler donuk renkler oluşturmaktadır. Bu nedenle mavi ve mor renk aralığında monoazo dispers boyarmaddelerinin sentezi üzerinde yoğun çalışmalar sürmektedir. Heterosiklik kenetlenme bileşenlerinin kullanılmasıyla özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Bu renk aralığında en önemli bileşikler azopiridon boyarmaddeleridir. Heterosiklik aminlerden elde edilen diazonyum tuzları da diazo bileşeni olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan diazo ve kenetlenme bileşenlerinin her ikisinin de heterosiklik olduğu mono azo dispers boyarmaddelerinin sentezine ilişkin çalışmalar sürmektedir.

Skuaramidler, biyolojik açıdan 3-siklobüten- 1,2-dion yapısının önemli türevleridir ve bunların biyolojik olarak aktif ajanlar olduğu literatürde görülmektedir. Skuaramidler, protein, nükleotid ve sakkarit gibi yapılar arasında bağlayıcı olarak işlev gördüğü belirtilmektedir. Skuaramidler için bağlayıcı (biyokonjugasyon), kristal mühendisliğinde altyapı oluşturması ve ilaç kimyasında da farmakoforum gelişmesi içinde yer almaktadır.

Benzen halkasının o- veya p- konumunda serbest amino grubu taşıyan azo boyarmaddelerinin sentezine ait literatürde sınırlı olması dikkat çekmiş ve bu bileşiklerin yeni azo grubu taşıyan skuaramidler sentezinde çıkış bileşenleri olarak kullanılabilceği düşünüldü.

Önemli azo ve skuaramid gruplarının bir arada bulunduğu sentezlerin azlığı dikkat çekmiş ve bu amaçla her iki grubu içeren yeni azo boyarmaddesi sentezlenmesi hedeflenmiştir. Azobenzen yapısına göre 3-siklobütenil-1,2-dion grubunun amino grubuna bağlanmasının renk üzerinde nasıl bir etki yapacağı merak edilmiştir.

Bu tez çalışması, belirtilen her iki yapının sentezindeki azlık nedeniyle bir ön çalışma teşkil etmektedir.

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni anilinin kullanıldığı amino azo boyarmaddesi (4-[(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazetil]anilin, bileşik BAA) sentezlenip, bu amino azo boyarmadde ve dietil skuarat arasındaki amitleşme tepkimesiyle de yeni azo grubu içeren esteramid (bileşik II) sentezlendi. Ayrıca literatürde spektral verileri ve sentezi olmayan N- izopropil amino grubu taşıyan esteramid bileşik I, bileşik II'in sentezini kıyaslamak amacıyla amitleşme tepkimesiyle sentezlendi. Bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) belirlendi ve bunların görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendi. Ayrıca, Süleymanoğlu vd. (2012), bileşik I için teorik hesaplama ve kristalografik çalışma yaparak bileşiğe ait spektral verileri tez çalışması bitmeden yayınlamışlardır ve tez çalışmasında elde edilen bulgulardan teorik hesaplama hariç tümünü bu çalışmada kıyaslama için sonuçlar kısmında verilmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Renklendiricilerin Tanımı

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı tamamen ya da kısmen soğurma yeteneğine sahip olan maddelerdir.

Organik bileşiklerin hemen hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Önemli olan, absorplanan ışığın frekansının görünür bölge içinde olmasıdır. Bu durum, çok az organik maddede gözlenmektedir. Bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Boyarmaddelerin renkleri, bileşiğin yapısında bulunan konjuge çift bağ sayısı arttıkça daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Yapısında N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerin bağ yapmamış elektronlarının uyarılması sonucu  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin yanında  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri de gözlenmektedir. Bu uyarılmalar da renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özelliktir.

Renklendiriciler, genel anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan, yoğun renkli kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddelerin tersine, çözünmeyen bileşikler olan pigmentler, çok küçük katı tanecikler halinde, başka bir ifade ile katı asıltı (süspansiyon) oluşturarak uygulanırlar. Bunlar daha çok boya imalinde, baskı mürekkeplerinde ve plastiklerde kullanılır. Pigmentlerin organik ya da inorganik birçok örneği vardır; organik pigmentler inorganik pigmentlere göre daha parlak ve dayanıklıdır. Pigmentlerin özellikleri yalnızca kimyasal bileşimlerine göre değil, pigmenti oluşturan parçacıkların büyüklüğü ve biçimi gibi fiziksel etkenlere bağlı olarak da değişir. Organik pigmentlerin en önemli üyeleri arasında yer alan azo pigmentleri kırmızı, turuncu ve sarı renkleri veren azotlu bileşiklerdir. Bazı pigmentler çöktürülmüş boyarmadde pigmentleri adıyla sınıflandırılır. Bu pigmentler kimyasal tepkimeler ile çözünmez hale getirilmiş boyalardır.

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir (Gordon ve Gregory, 1983). Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Kimyasal yapılarına göre;

azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalasiyanin, nitro ve sülfür boyaları olarak sekiz sınıfa ayrılırken, uygulama yöntemlerine göre; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyalar olarak sınıflandırılırlar.

Çalışma konumuzu kapsayan grupları taşıyan ve son yıllarda özellikle elektronik alanda kullanımı geniş olan boyarmaddeler öne çıkmaktadır. Bu boyarmaddeler yapı bakımından siklobütendion yapısı içermektedir. Yapı bakımından önemli olan siklobütendionlar hakkında genel bilgiler Kesim 2.2' de belirtilmiştir.

## 2.2. Siklobütendionlar

Siklobütendion yapısı skuarinler ve skuarilyum boyarmaddeleri olarak adlandırılan boyarmaddelerin yapısında yer alan temel yapıdır.

Siklobütendion türevleri, aynı zamanda NLO (Lineer olmayan optik) materyalleri ve fotoiletken olarak kullanılmıştır (Ashwell vd., 1995).

Siklobütendionlar,  $sp^2$  hibritine sahip karbon atomları sayesinde siklobütendionlara şekilsel benzemesi nedeniyle kararsız siklobütendionların kinonları olarak düşünülmektedir. Periasamy ve Mukkanti (2005), NLO (Lineer olmayan optik) materyalleri ve biyolojik olarak aktif moleküller, heterosiklik bileşikler ve çok fonksiyonlu karbosikliklerin sentezi açısından, bu önemli sınıfın bileşiklerinin sentez metodları bu alanlarda ileri gelişimde yararlı olacağına dikkat çekmektedirler. Siklobütendion yapısına farklı sübstitüentlerin bağlanmasıyla oluşan yapıların değişik etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Siklobütendionların birçok biyolojik ve ilaç uygulamaları keşfedilmiştir. Örneğin, di-bütülskuarat çocuklarda sigiller için bağışıklığın artırılması için uygulanan bir tedavide, kullanımında patojenik etkiye karşı uygulanan tedavi kullanılmıştır, ayrıca bu madde güçlü bir alerjik etkiye sahiptir.

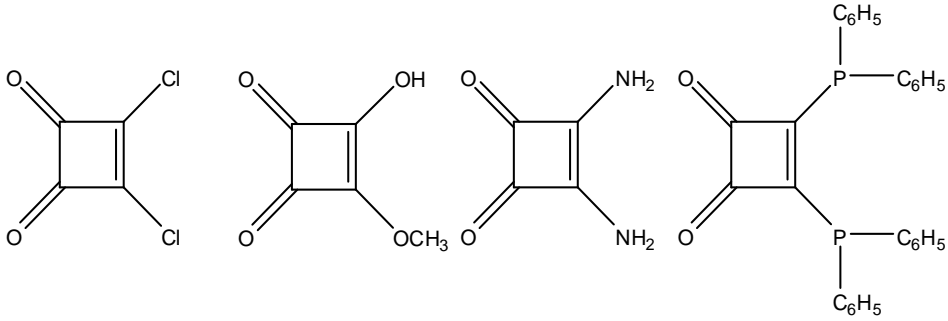
Siklobütendionlar, son zamanlarda ilaç sektöründen başlayarak farklı çoğu alanlardaki birçok özellikleriyle etkilidir, HIV-1 de RNA ya duyarlı gen aktarımı inhibitörleri olarak, nükleik asitleri belirlemek için florans boyarmadde ve ağırlı tedavilerde ağrı kesici olarak ilgi çektiğini ifade etmişlerdir (Süleymanoğlu vd., 2011).



Aşağıda Şekil 2.1’ de temel siklobütendion yapısının değişik sübtitüentli alkoksi, ester, hidroksi, amino sübtitüentli önemli türevleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Skuarik asitin bir türevi olan siklobütendiona ait önemli türevler şunlardır: (Schimit, 1980; Periasamy ve Mukkanti, 2005).

- Halojen
- Alkoksi
- Amino
- Fosfin

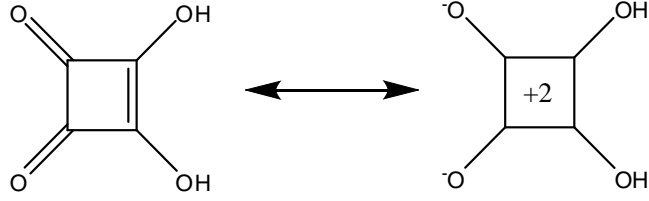


Şekil 2.1. Siklobütendionun bilinen bazı türevleri

### 2.2.1. Skuarik Asit ve Türevleri

Skuarik asit 1959’da keşfedilmiştir (Cohen vd., 1959) ve türevleri ise birçok alanda önemli kullanım alanlarında yer almasına yol açmıştır. Bunlar LCD, boyarmadde, analitik yöntemler ve farmakoloji gibi alanlar olduğu literatürlerde belirtilmektedir.

Skuarik asit, aromatik karakteri önemli olan bir moleküldür. Skuarik asit, karbonil oksijen atomlarının üzerinde bir negatif yük ve 2 tane  $\pi$  elektrona sahip bir rezonans formu vardır (Şekil 2.2) (Onaran vd., 2005).

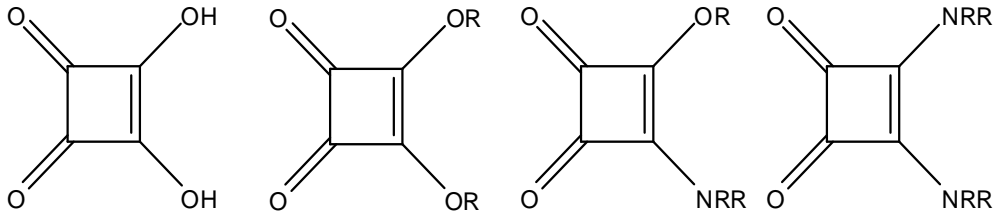


Şekil 2.2. Skuarik asit molekülü

Yeşilel vd. (2008), skuarik asitin aromatikliği ve halkalı yapıda olmasından dolayı çok ilgi çektiğini, asit ve iyon halinin kristal yapılar oluşturmak için yararlı ve önemli olduğunu nakletmektedirler.

Skuarik asitin, aromatik aminler, piroller, fenoller ve azulenik hidrokarbonlar ile kondense bileşikler mevcuttur. Kristal yapıya sahip siklobütendiil boyarları skuarik asit türevlerinden elde edilmiştir (Sprenger ve Ziegenbein, 1966; Triebs ve Jacob, 1965; Sprenger ve Ziegenbein, 1967).

Skuarik asitin çeşitli türevleri içinde son yıllardaki çalışmaların en kayda değer kısmı skuaramid türevlerinin uygulamaları ve bunların gelişmesi etrafında olmuştur (Şekil 2.3) (Storer vd; 2011).



Skuarik asit

Skuarik ester

Esteramid

Skuaramid

Şekil 2.3. Skuarik asit türevleri

### 2.2.2. Skuarilyum Bileşikleri

Skuarilyum boyarmaddeleri (skuarin boyarmaddeleri), genelde 1,3- veya 1,2- (bkz. Kesim 2.2.3.2.) süstitüe skuarik asit türevleri olarak bilinir. Skuarilyum boyarmaddeleri potansiyel uygulamalarının spesifik özelliklerinden dolayı, organik güneş gözeleri, optik kayıt aracı ve kserografik fotoalıcı olmasından dolayı çok fazla ilgi çekmiştir (Nakazumi ve Natsukawa, 1994).

Sun vd. (2012), 1,2-skuardiamid içeren yapıyı yine yapısı skuarin olarak bilinen bir yapı halinde sentezlemişlerdir. Hem 1,2-skuardiamid hem de skuarin yapısının bulunduğu yeni, tek bir yapı mevcuttur.

Reaktif piroller ve fenoller ile skuarik asit reaksiyonu sonucunda, p-kinoid ve betain yapıları koyu renkli konsantre ürünler tanımlanmıştır. Yüksek reaktif piroller ve fenollerle skuarik asit reaksiyonu sonucunda oluşan betain yapıları ürünler, son derece renklidir (Sprenger ve Ziegenbein, 1966). Rezonans ile kararlı olabilen betain yapısından yeni renkli boyalar elde edilebilir.

Koyu renkli olan betainimsi yapıları boyalar yaklaşık 1967'den öncesine kadar çok fazla bilinmiyordu. Treibs ve Jacob (1966), fischer bazlarının skuarik asitle kondenzasyon sonucu betainimsi yapıları sentezlemişlerdir.

Bu boyarmaddelerin absorpsiyon bandlarının yoğunlukları ve konumları beşten sekize kadar karbo(hetero)siklik halkalı trimetin ve siklotrimetin boyarmaddelerinin özellikle tuz formlarıyla ilişkilidir (Triebs ve Jacob, 1965).

### 2.2.3. Skuaramidler

Skuarik esterler, aminlerin skuaramidlere dönüşmesinde kolaylık sağlayan yapılarıdır. Skuarik asit ve türevlerinden skuaramidlerin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur (Thorpe, 1968; Ramalingam vd., 2007).

Skuarik esterler, skuarildiamidler için önemlidir. Skuarildiamidler, biyolojik aktivite olarak önemli yer tutar. Ivanovsky, biyoaktif siklobütedion yapılarının birçoğunun 3,4-diamino türevlerinden oluştuğunu ve tıbbi ilaç kullanım yapılarında bulunduğunun önemini vurgulamıştır (Ivanovsky vd., 2007).

Storer vd. (2011), skuaramidlerin alifatik ve aromatik aminlerden hazırlanması 1, 2- ve 1,3- izomerlerinin sentezlerine yönelik de sentez yöntemleri hakkında bilgiler vermektedirler.

Skuaramidler, konumuna bağlı olarak 1,2- ve 1,3- konumunda amino grubu taşıyan skuarik asit türevleri skuaramidler olarak çeşitli isimlerle adlandırılır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

### **2.2.3.1. Esteramidler**

Esteramidler, asimetric diaminlerin sentezi için çıkış bileşeni olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Yapı bakımından bir eşdeğer aminin dialkil skuarat ile kontrollü olarak tekli yer değiştirmesi sonucu esteramidler oluşur (Maahs, 1965; Cohen, 1966; West ve Eggerding, 1976; Süleymanoğlu vd., 2012).

Thorpe (1968), dialkilamino süstitüentli siklobütendionların C-N bağının yavaş dönmesinden dolayı azota bağlı alkil gruplarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda eşdeğer olmadığı belirtilmiştir.

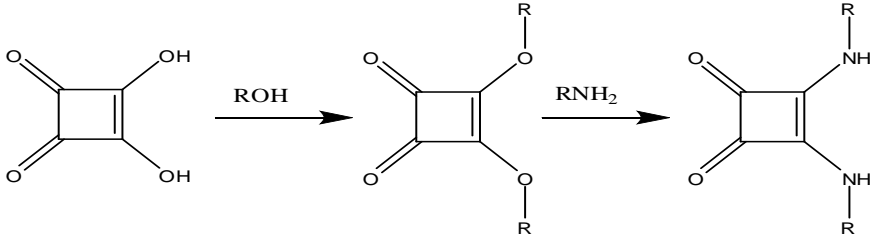
Ferrer vd. (2003), siklobütendion yapısına bağlı enantiomerik olarak saf ligandlar ve hem enantiomerik olarak saf amino alkol hem de kiral element olan bir diamin sentezlemişlerdir ve bu ligantların asetofenonun hidrojenasyon transferinde test etmişlerdir.

### **2.2.3.2. Diamidler**

1,2 ve 1,3 amino grubu içeren skuaramidlerin yapısı simetrik ve asimetric olmasına göre yapıları mümkündür.

#### **a) 1,2 diamidler**

Skuarik asit ile alkollerin tepkimesi, bir asit katalizör varlığında karboksillik asitlerin esterleşmesi gibi kolaylıkla dietilskuaratları oluşturur. Aminlerle diaikilskuaratların nükleofilik yer değiştirmesi sonucu karşılık gelen amidlerini oluşturur. Bu özellikler, organik moleküllerin fonksiyonelleştirmek ve bazı ilaçların biyolojik aktivitesini arttırmak için kullanılabilir (Şekil 2.4) (Sato vd., 2002).



Şekil 2.4. Skuarik asitten diamid reaksiyonu

Skuaramidler skuarik asitin amino türevleri vinilik amidler olarak kabul edilebilir ve bunlar önemli hidrojen bağı yapabilme yeteneği sahiptir (Rotger vd., 2004).

Tomas vd. (1996), skuaramido halkasına dayalı tripodal (üç ayaklı) reseptörlerin yeni serilerini sentezlemişlerdir.

Skuaramidlerin, biyolojik özelliklere sahip 3-siklobüten- 1,2-dion yapıları arasında önemli yapılar olduğu, bunların biyolojik olarak aktif ajanlar olarak davrandığını ve fosfat grubunu taklit edebildiğinden protein, nükleotid ve sakkarit gibi yapılar arasında bağlayıcı olarak işlev görebildiğini nakletmişlerdir (Süleymanoğlu vd., 2012).

Skuaramidler, bisaminoketonların ön maddesi olmasıyla, biyokonjugasyon için bağlayıcı olarak, kristal mühendisliğinde altyapı olarak ve medikal kimyasında da farmakoforum gelişmesi için kullanılır (Rostami vd., 2010).

Ramalingam vd. (2007), tersiyer aril skuamidlerin ligant olarak L-pirolin ile C-N bağı oluşumu, bakır katalizi kullanılarak sentezlendiğini ortaya koymuşlar. Simetrik diaril skuamidler, değişik verimlerle aşırı aril bromür kullanarak bir basamaklı tepkimeyle hazırlanabileceğini ifade etmişlerdir.

Yeşilel vd. (2008), heteroaromatik aminler ile skuarik asitin 50°C'de metanol/su karışımından etkileşmesinden elde edilen tuzların yapılarını spektroskopik olarak karakterize etmişler ve aminlerin skuarat iyonuna N-H...O bağı olduğunu göstermişlerdir.

Malerich vd. (2008), kiral skuaramid katalizörü sentezlemişler ve 1,3-diketo bileşiklerinin 1-fenil-2-nitro etilen ile bu katalizör varlığında yüksek verimde  $\alpha$ -alkillemesini gerçekleştirmişlerdir.

**b) 1,3 diamidler**

Aşırı ikincil aminlerle skuarik asitin tepkimesi sonucunda skuardiamidleri oluşmaz, bunun yerine 1,3 izomer yapısı oluşur. Bu ürün yapısı molekül içi tuzların yeni bir sınıfını oluşturur (Sprenger ve Ziegenbein, 1968).

Skuarbisamidler, lazer flash fotolizi kullanılarak basketenlerin uygulanmasında, biyoester ile molekül algılayıcı grup ve organobileşikler olarak kullanıldığından bahsetmişlerdir (Süleymanoğlu vd., 2011).

**2.3. Azo Bileşikleri**

Azo yapıları hakkında bazı önemli bilgiler aşağıda verilmektedir.

Azo bileşikleri, iki aromatik azo halka grubuyla birbirine bağlanmıştır. Konjugasyonu arttığından dolayı da azo bileşikleri genellikle parlak renkli bileşiklerdir.  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu arttığından, ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelmektedir. Azo bileşikleri, parlak renkli bileşikler oldukları için ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar (Solomons ve Fryhle, 2002).

Geçen otuz yılda, temeli heterosiklik sistemlere dayanan azo boyarmadde kimyası alanında önemli buluşlara işaret edilmiş ve bu tür türevlerin sentez çalışmaları rapor edilmiştir (Annen vd., 1987; Choi ve Hong, 2000).

Heterosiklik temelli azo boyarmaddeleri, boya olarak sadece poliester tekstiller için önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, lazerler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarında da yararlanılması bakımından önemlidir (Stenberg ve Dolphin, 1990; Gregory, 1994).

Azo bileşiklerinden, boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak yararlanılır. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafızaya ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Liu ve Hashimoto, 1990). Bu bileşikler mekanistik ve sentetik olarak organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Little ve Venegas, 1978; Hashim, 1996).

Azo boyarmaddelerinin pamuk, yün ve ipek gibi sentetik lifleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da kullanımları bulunmaktadır. Tıp alanında kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici olarak, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amiloid büyüklükleri saptamakta kullanılır (Bair, 1995).

Azo bileşiklerinin yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğunu durumlarda vardır. Basit azo benzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerinde yapılmış bilimsel denemeleri bulunmaktadır (Hashimoto, 1977).

### 2.3.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Kimyasal yapılarına göre azo boyarmaddeleri geniş yer tutar. Azo boyarmaddeleri, boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddelerinin kolaylıkla elde edilebilmesi, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler olması, tüm renk aralığını kapsamaları, boyama güçlerinin yüksek olması ve haslık özelliklerinin iyi olmasından dolayı önemlidirler.

Bununla beraber azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinin boyarılarıyla karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renkte olma eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler (Gordon ve Gregory, 1983).

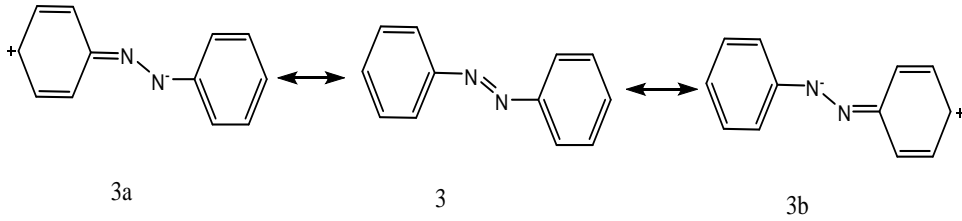
Son zamanlarda yapılan araştırmalar özellikle mavi renk tonu aralığında bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Azo boyarmaddeleri ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır. Azo boyarmaddeleri, yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır. Tüm azo boyarmaddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları  $120^\circ$  dir. Çoğunlukla cis formundan (2) daha kararlı olan trans formunda (1) bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosikliklik

halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran, 1995; Ertan, 2000).



Şekil 2.5. Azo grubunun trans-cis konumu

Temel azo kromojen olan trans-azo benzen hem çözelti fazında hem de katı fazda düzlemseldir, fakat buhar fazında düzlemsel değildir. Bağ uzunluğu ölçümleri karbon-azot bağ uzunluğunun beklenenden çok az kısa olduğunu ve azot-azot bağının da beklenenden çok az uzun olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, 3a ve 3b deki rezonans yapılarının bir miktar katkısı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.6. Azobenzenin rezonans yapıları

Ayrıca, her iki fenil halkası da bir miktar yüklü karakter göstermektedir. Halkanın bir tanesinde elektron veren, diğerinde elektron çeken gruplar bulunduğu ve özellikle bu gruplar azo bağına konjuge ise mevcut rezonans yapılarını artırıcı etkileri olduğu gözlenmiştir. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir.

Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon ve Gregory, 1983).



### 2.3.1.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri boyarmadde olarak kullanımları açısından çok önemlidir. Çünkü konjuge asit ve bazların oluşumu, renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişme, pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır. Ancak, elyaf boyamada kullanılan boyarmaddeler için istenmeyen bir durumdur.

Haselbach, azo kromojende azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin daha batokromik olduğunu göstermiştir (Elnagdı ve Osman, 1973). Azo grubu üzerinde protonlama  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.

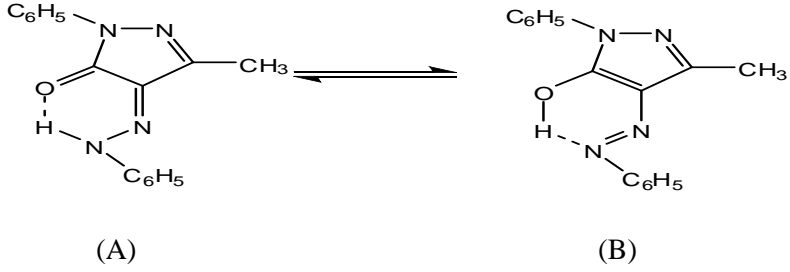
### 2.3.1.2. Azo-hidrazon tautomerisi

Azo-hidrazon tautomerisi gösteren bileşiklerde hangi tautomerin baskın olacağı tautomerlerin göreceli termodinamik kararlılıklarına bağlıdır (Antonov ve Stoyanov, 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi çözücü, sıcaklık, pH, elektronik ve sterik etkilere bağlı olduğu gibi uygulanacak elyafın hidrofobik ve hidrofilik oluşuna göre de değişmektedir. Bu değişme çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen vd., 1984; Nikolov vd; 1981; Wang, 1990; Wang, 1992; Cheng vd., 1986; Cee ve Lycka, 1988; Peng ve Gao, 1990; Peng ve Gao, 1991; Peng ve Gao, 1992).

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon ve piridonlardan elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.

Diazolanan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında (A) bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde keto-hidrazon (A) ve azo-enol (B) formlarının bir denge karışımı halinde bulunduğu bildirilmektedir (Lestina ve Regan, 1969).



Şekil 2.7. Azo-hidrazon tautomerisi

### 2.3.1.3. Azo bileşiklerinin kullanım alanları

Mono ve bihalkalı aromatik o-hidroksi azo grupları bulunduran organik şelatlaştırıcı ligandların bağlanma özelliği ile ilgili çalışmalar biyolojik ortamlarda metal iyonlarının taşınmasını sağlayan bazı metal-enzim etkileşimleri için model teşkil etmektedir. Azo bileşiklerinin DNA, RNA inhibisyonu, protein sentezleri, azot bağlayıcı ve karsinogenezis olarak da birçok biyolojik reaksiyonda kullanıldığı bilinmektedir (Dhar vd., 2005). Ayrıca bazı türleri bakteri ve funguslara karşı biyolojik aktivite göstermektedir.

### 2.3.2. Bazı Azo Bileşiklerinin Sentezi

Azo boyarmaddelerin sentezinde iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Aşağıda belirtildiği gibi bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

- Diazo-Kenetleme reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu olarak sınırlandırılabilir.

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan bazı sentez yöntemleri:

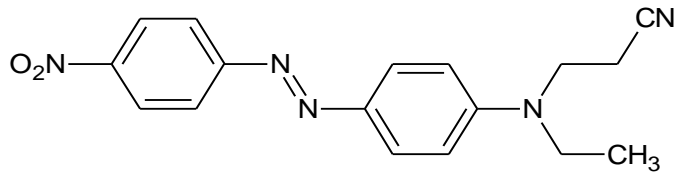
- Korunmuş amino gruplarının açılması

- Amino azo bileşiklerinin açılmesi
- Fenolik hidroksi gruplarının açılmesi veya alkilenmesi
- Metal kompleks oluşturulması sayılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Aşağıda alışma ile ilgili olan bazı önemli azo yapıları hakkında bilgiler verilmiştir.

### 2.3.2.1. Monoazo boyarmaddeler

A→ E şeklinde sembolize edilebilen boyarmaddelerin tümü bu sınıftandır. Örnek olarak disperse orange 25 boyası, 5° C'den daha az sıcaklıkta, sulu HCl ve NaNO<sub>2</sub> kullanılarak 4-nitroanilin'in diazolanması ve N-etil-N-β-siyanoetilanilin ile kenetlenmesiyle oluşmuştur (Christie, 2001).



şekil 2.8. C.I. Disperse Orange 25

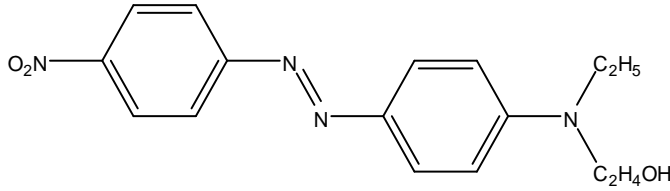
Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksler, çok farklı amaçlarla kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Boyarmadde olarak da kullanılan azo bileşiklerinin metal içeren bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand olarak görev yaptığı bilinmektedir. Metal(II)- azo kompleksleri, siyanin boyalarına göre son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedirler. Bunun nedeni; ışığı karşı daha kararlı olmaları, sbstituent gruba bağlı olarak dalga boyu kontrollerinin daha kolay yapılabilmesi, çok iyi termal kararlılığa sahip olmaları ve birçok organik çözücüdeki çözünürlüklerinin iyi olmasıdır (Huang vd., 2005).

### 2.3.2.2. Dispers azo boyarmaddeler

Dispers azo boyarmaddeler suda çözünürlüğü çok az olan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarları, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz esetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Poliester elyaf boyamada

sadece dispers boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin %70'den fazlasını da monoazo yapısındaki boyarmaddeler oluşturur. Yeni monoazo boyarlar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır (Zollinger, 1991).

Dispers monoazo boyarmaddeler, azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Anilin türevleri kenetlenme bileşenleri olarak oldukça uygundur. Aromatik halkaya bağlı N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilmektedir. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



Şekil 2.9. Dispersol Fast Scarlet B

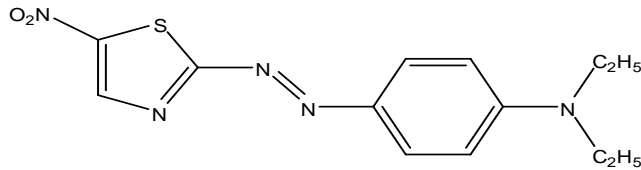
Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983). Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalen türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır.

Dawson (1978a), dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Dawson (1978b), 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimini, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir.

### 2.3.2.3. Heterosiklik diazo bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttlewort (1982) tarafından özetlenmiştir. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur.



Şekil 2.10. Eastman HTP Violet 310

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır. Heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen boyarmaddelerle ilgili çalışmalar hakkında literatür örnekleri aşağıda belirtilmiştir.

Peters ve Gbadosi (1992a), diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile N- $\beta$ -siyanoetil, N- $\beta$ -hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliestere elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renk veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters ve Gbadosi (1992b), 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler. Peters ve Gbadosi (1995), diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir.

Arcoria vd. (1993), 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinin ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler.

Towns (1999), heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir.

Towns (1999), diazo bileşenleri içeren aromatik heterosikliklerden hazırlanan azo dispers boyarın uygulamalarını ve özelliklerini ileri bir sentezle incelemiştir.

Tekstil uygulaması için teknik olarak ilgili çoğu heterilazo boyaları, diazolanabilen bir amino grubu ve bir kükürt atomunun direkt bağlı olduğu heteroatomun 5 üyeli halkaları içeren diazo bileşenlerinden elde edilmiştir. Bu halka aynı zamanda bir ya da iki nitrojen heteroatomuna sahip olabilir ve başka bir aromatik halka ile birleştirilebilir. Bunun farklı yapıları aşağıda belirtilmiştir (Towns, 1999).

. (benzo)tiyazoller

. (benz)izotiyazoller

. tiyadiazoller

. tiyofenler

#### **2.3.2.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri**

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazon, imidazol, barbüterik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982; Dawson, 1983). Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azo piridon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Süstitüe-2-piridon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ilişkin 200 ün üzerinde patent bulunmaktadır.

3-siyano-6-hidroksi-2(<sup>1</sup>H)piridon ve N-alkil türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopiridon boyarmaddeleri de birkaç çalışmada kaydedilmektedir (Peng ve Gao, 1990).

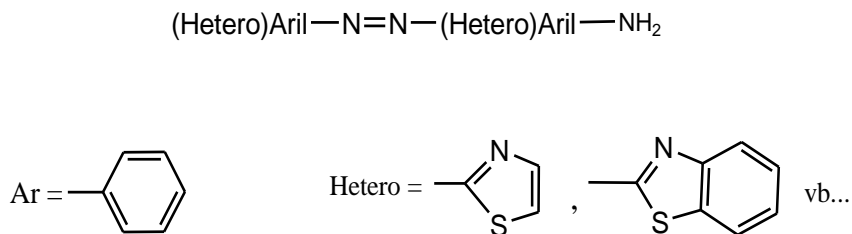
Bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğu kaydedilmiştir (Sabnis ve Kazemi, 1991; Sabnis ve Rangnekar, 1990). Ho ve Wang (1995), çeşitli heterosiklik diazobileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol'den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliester üzerine uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir.

Bello (1995), diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı N-alkilanolin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

Naik ve Desai (1990), amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması, bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedir.

### 2.3.2.5. Amino azo boyarmaddeleri

Amino azo boyarmaddeleri, amino grubunun azo yapısındaki aromatik halkanın benzen veya heteroaromatik olmasına, sayısına bağlı olarak sentezlenebilirler. Yani, elde edilebilir amino azo boyarmadde yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Amino azo boyarmaddelerin genel yapısı

Bir amino grubu içeren aminoazobenzen (Brian vd; 1978) kenetlenme bileşeni dis-, tris- ve tetrakisazo amino boyarmaddelerinin sentezinde ara bileşik olarak

kullanılır. Aromatik halkada süstitüent içeren amino azobenzen türevlerinin literatürde sentezi sınırlıdır ve bunların bazı yapılarının gen mutasyonu ve kanserojen etkilerinden bahsedilmektedir (Hamilton ve Aaltonen, 1975; Sasaki ve Yoshida, 1935; Hartwell, 1941; Kojima vd; 1991; Longstaff, 1983),

Neuse ve Green (1974), anilin türevleri için 1,2 ve 1,3 diamino bileşiklerini sentezlemişlerdir.

Aynı şekilde kenetleme bileşeni anilin olan patentli çalışmada (Gharavi ve Saadeh, 2007) amino azobenzen yapılarının NLO (Lineer olmayan optik) özelliğinden bahsedilmektedir. Diazolanmış heteroaromatik ile aminin kenetlenmesinden elde edilen patentli boyarmaddeleri de mevcuttur (Artz vd., 1972; Zadrozna ve Kaczorovska, 2008). Saadeh vd. (1997), yüksek termal dayanımlı lineer olmayan optikçe aktif poliimitler sentezinde diazolanmış aminoazo boyarmaddesi kullanmışlardır.

Kenetleme bileşeni olarak anilin yerine bir heteroaromatik (amino azobenzen) kullanılarak silisyumlu hibrit polimer geliştirilmiştir (Yen ve Chen, 2009). Karcı vd. (2008), kenetleme bileşeni heterosiklik olan bazı aminoazo boyaların yeni antifungal ilaçların geliştirilmesine yol açacağını bildirmişlerdir. Joshi ve Jauhari (2011), 1,3-diaminobenzenin heteroaromatik diazonyum tuzlarından oluşan diaminoazo dispers boyarmaddelerini heksametilendiazosiyanat ile polimerleştirmesinden renkli poliüre elde edip, sonra bu poliüreyi, naylon ve polyester boyanmasında denemişler ve iyi ışık ve yıkama haslığına sahip olduğunu belirtmektedirler.

Yen ve Wang (2003), kenetlenme bileşeni 4-(hetero)aril-2-aminotiyofenleri diazolanmış aminotiyazol, aminobenzotiyazol türevlerinden aminoheteroarilazo boyarmaddelerini ekonomik ve çevresel sebepler açısından antrakinin boyarmaddeleri ile yerdeğişmesi amacıyla sentez etmişlerdir (Şekil 2.7).

Maiti vd. (2001), amino grubu orto konumunda olan 2-(fenilazo)anilinden paladyum komplekslerini sentezleyip, 2-(fenilazo)anilin ligantının delokalizasyon nedeniyle baskın azoimin karakter gösterdiğini kaydetmişlerdir.

Yu vd. (2006), simetrik olmayan diazolanmış amino azobenzen türevlerini moleküler elektronik aygıt olarak aşılınmış silisyum moleküler levha elde etmişlerdir. Park ve Koh (2009), p,p'-diamino azobenzen ve siklodekstrinden



rotaksan azoboyarmaddesi sentezlemişler ve bu boyarmaddenin film kaplaması içinde (sol-gel) pH'ya duyarlılık sergilediğini belirtmişlerdir.

2-amino-6-(fenilazo)-benzotiyazollerin dialkilaminoanilinlerle kenetlenmesinden oluşan disper boyarmaddeleri sentezleyip, bunların poliester elyaf üzerindeki temel haslık özelliklerini kimyasal yapı açısından incelemişlerdir (Sokolowska ve Sochocka, 2006).

Zadrozna ve Kaczorowska (2008), 2-aminobenzotiyazoller ile anilinin kenetlenmesinden elde edilen 4-(2-heteroaril)diazoaminobenzen maddelerini sentezleyip, bunlardan NLO özellikte olan bisfenol polimeri üzerinde yeni bis azo kromoforunu kolay bir yolla oluşturmuşlardır. Benzer bir yöntem de de (Sokolowska ve Sochocka, 2006) literatürde yapılmıştır.

2-aminotiyazol içeren mono dispers boyaların, kenetlenme bileşeni olarak çeşitli anilin türevleri kullanılarak hazırladılar. Bu boyaların IR, UV ve elementel analizlerini yapmışlar ve boyama performansını, selüloz triasetat ve naylon fiberlerinin değerlendirmişlerdir (Maradiya ve Patel, 2002).

Azo dispers boyaları türevleri, disazo bileşenleri olarak aminotiyazol türevleri diazolama ile N,N-dietilanilin, 2- anilinoetanol ve N-fenil-2,2-iminodietanol kenetlenerek sentezlediler. Bu boyaları UV-Vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi teknikleri yoluyla karakterize etmişler ve yüksek verimde hazırlamışlardır (Yazdanbakhsh vd., 2010).

Tiyazol ve onun türevleri, yıllardır merak uyandırmasıyla dikkat çekmiştir. Çünkü farklı alanlarda çok yönlü uygulamaları vardır. Aynı zamanda tiyazol türevleri, boyaların tüm çeşitlerinin özellikle azo boyaların hazırlanmasında kullanılmış yaygınlıktadır. Azotiyazol gibi 5 üyeli heterosiklik azo boyalar benzoid boyalara kıyasla batokromik absorpsiyonu ve çevre dostu oldukları için büyük öneme sahiptir (Yazdanbakhsh vd; 2010).

Matsui vd. (1998), perfloroalkil sübstitüeli benzotiyazoil bisazo boyalarının, alkil türevleriyle karşılaştırıldığında daha büyük batokromiklik ve daha yüksek erime gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu bisazo boyaların iyi iki ayrı renk gösterdiğini söylemişlerdir. Batokromik benzotiyazol bisazo boyaların çözünürlüğünü benzotiyazolün 6 konumunda bir perfloroalkil grubunun katılmasından geliştirmişlerdir.

Joshi ve Jauhari (2011), basit AAB (4-Arilazo-1,3-benzendiamin) boyalarının boyama özelliklerini poliester ve naylonun polarize boylarıyla karşılaştırmışlardır. Kolay bir reaksiyon olarak kullanılan üretilmiş diazo bileşenlerinin, pembe dispers boylarını sarıya dönüştürmekte kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Kumaşlara boyamada parlak ışık haslığı ve çok iyi yıkama haslığına sahiptir.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2-Aminobenzotiyazol ALFA-AESAR firmasından, anilin, dietilskuarat (3,4-dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion), ALDRICH firmasından temin edildi.  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , buzlu asetik asit, aseton, kloroform, N,N-dimetil formamid, dimetil sülfoksit etanol ve sodyum asetat MERCK firmasından, temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

##### **3.1.2. Kullanılan cihazlar**

- 1)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Bruker-Ultrashield 300 MHz cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spektrometre cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları ELECTROTHERMAL Melting Point cihazında kapiler içinde kaydedildi.

#### **3.2. Yöntem**

1,3-skuarbisamidler iki farklı yöntemle hazırlanabilmektedir. Bu sentez yöntemlerinde çıkış bileşiği olarak skuarik asit veya dietilskuaratlardan yola çıkılmaktadır. Bu yöntemlere ait sentez yolları aşağıda detaylı şekilde verilmiştir.

##### **3.2.1. 1,3 Skuarbisamid Sentez Yöntemleri**

Sprenger ve Ziegenbein (1968), 1,3-skuaril bisaminleri, skuarik asit ve bir ikincil aminin kondenzasyon yoluyla tepkime ortamındaki bütanol/ benzen azeotropik karışımından suyu uzaklaştırarak hazırlamışlardır.

Gauger ve Manecke (1970a,b), skuarik asit ile primer veya ikincil aminin kondenzasyonunu, çözücü olarak DMF içerisinde geri soğutucu altında kaynatma işlemiyle gerçekleştirmişlerdir.

Skuarik asit DMF ya da alkoller içerisinde ısıtıldığında 1,3-diamidleri vermek üzere tepkimeye girer fakat 1,2-diamidler ise dialkilskuaratlardan oluşur. Bu kural reaktivitesi düşük aminler ile yıkılmıştır (Hünig vePütter, 1972).

Neuse ve Green (1974), DMF ve diğer çözücüler içinde skuarik asit ile çeşitli aminlerin etkileşmesi sonucu sadece 1,3 izomerinin değil 1,2 izomerinde oluştuğunu, 1,2 izomerinin 1,3 izomerine oranının ortamın asitliğine ve bu oranında çözücü asitliğinin arttıkça azaldığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca çalışmada kondenzasyon mekanizması hakkında önemli bilgiler yer almaktadır.

Dialkilskuarattan çıkılarak 1,2 skuarbisamid sentez yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Asimetrik 1,2-skuarbisamidler, esteramidlere eşdeğer miktarda ikinci bir mol amin ile kondenzasyonu sonucu elde edilebilir (Maahs ve Hegenberg, 1966). Aşağıda esteramidlerin sentezine ait asimetrik 1,2-skuarbisamidlerin sentez yöntemleri verilmiştir.

### **3.2.2. 1,2 Skuarbisamid Sentez Yöntemleri**

Thorpe (1968), çözücü ortamı kullanmadan dialkilskuarat ile dibenzilamin karışımını 10 dk kaynama sıcaklığına kadar ısıtarak esteramidi sentezlemiştir.

Kinney vd. (1992),  $\alpha$ -aminoasit fonksiyonelliği ile yer değiştirmesi amacıyla asimetrik skuarbisamid sentezini dietilskuarat ile (2-aminoetil)fosfonik asit dialkilesterin etanol içinde etkileştirilmesiyle fosfonoalkil esteramid türevlerini ara bileşik olarak sentezlemişlerdir.

Tomas vd. (1996), dialkilskuarat ile triamin grubu içeren bileşiğin toluen içinde muamele etmesi sonucu trisesteramid yapılarını sentezlemiştir.

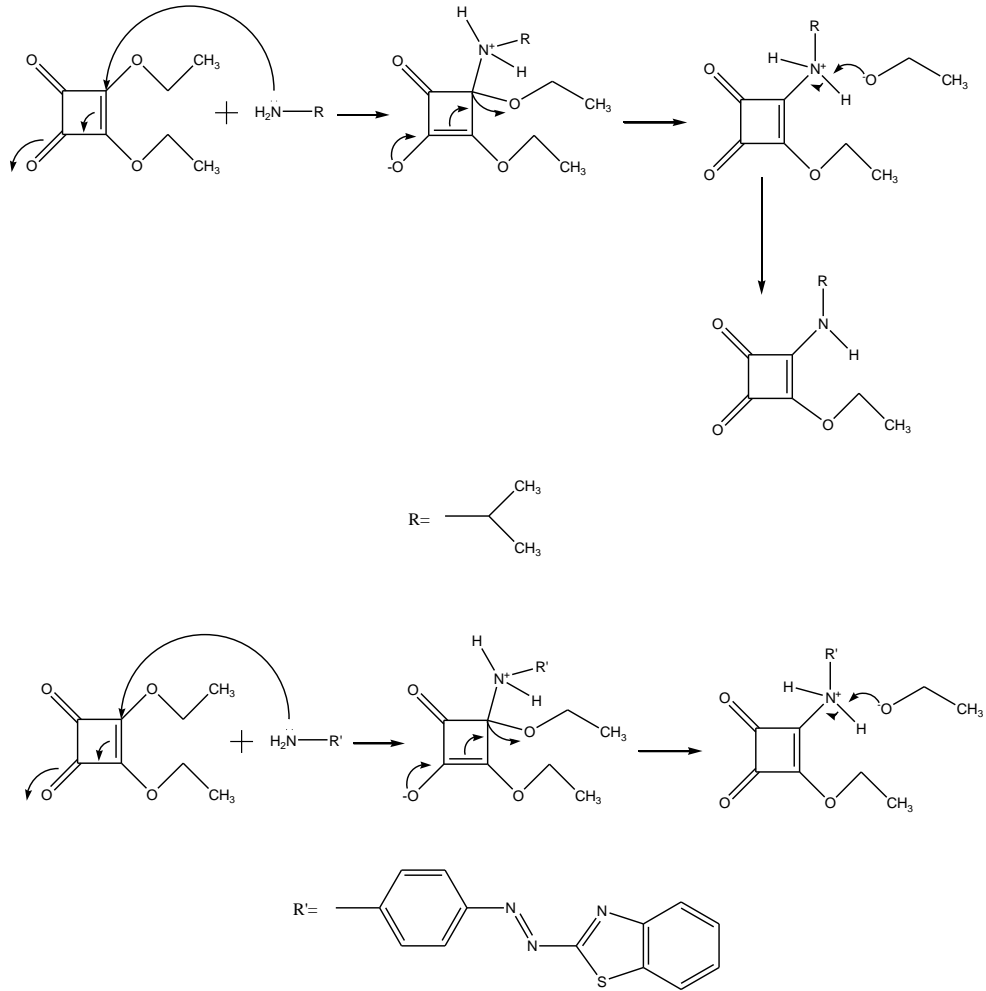
Sato vd. (2002), fosfat grubunu taklit amacıyla bir nükleosid yapılı amini, etanollü diizopropiletilamini dialkilskuarat ile etanol içinde ortamda etkileşmeleri sonucu esteramid türevini bisamid sentezinde ara bileşik olarak sentezlemiştir.

Ivanovsky vd. (2007), dialkilskuarat ile aminoasit etil eterinin etanol içinde (trietilamin) TEA varlığında esteramidleri ve de asimetrik diamidleri sentezlemiştir.

Skuarbisamidlerin için alifatik aminlerle yapılan benzer sentezler ve bunlara ait spektroskopik çalışmalar belirtilen literatürlerde yer almaktadır ve incelendiğinde benzer deneysel şartlar olduğu görülmektedir (Schimit, 1980; Thorpe, 1968; Periasamy ve Mukkanti, 2005).

Taylor vd. (2010), skuarbisamidlerin sentezinde bir başka yöntem diarilaminlerin çeşitli lewis asit varlığında skuarik esterle tepkimesinden ara ürün olarak önce esteramid bir sonra ikinci eşdeğer miktar aminin kullanılmasıyla elde etmişlerdir. Çalışmada çeşitli lewis asitleri denenmiş ve sonuçları patentli çalışma sonuçlarıyla kıyaslamışlardır.

Sun vd. (2012), hem 1,2 hem 1,3 izomerik yapıyı bünyesinde barındıran skuarin boyarmaddesinin sentezinde 1,2 izomerik yapıyı dialkilskuarattan, bütanol ve TEA varlığında gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 3.1. Bileşik I ve bileşik II reaksiyon mekanizmaları

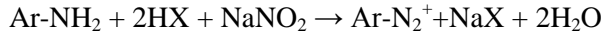
### 3.2.3. Amino Azo Boyarmaddesinin Eldesi İçin Yöntem

Amino grubu içeren bir azo boyarmaddesi azo bileşiklerinin bilinen en yaygın yöntemi diazo-kenetlemeye göre sentez edilebilir. Bu yöntem aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılmıştır.

#### 3.2.3.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinini oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi  $0-5^\circ\text{C}$ ' de bir mineral asit varlığında  $\text{NaNO}_2$  ile diazonyum iyonuna dönüşür.

Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir.

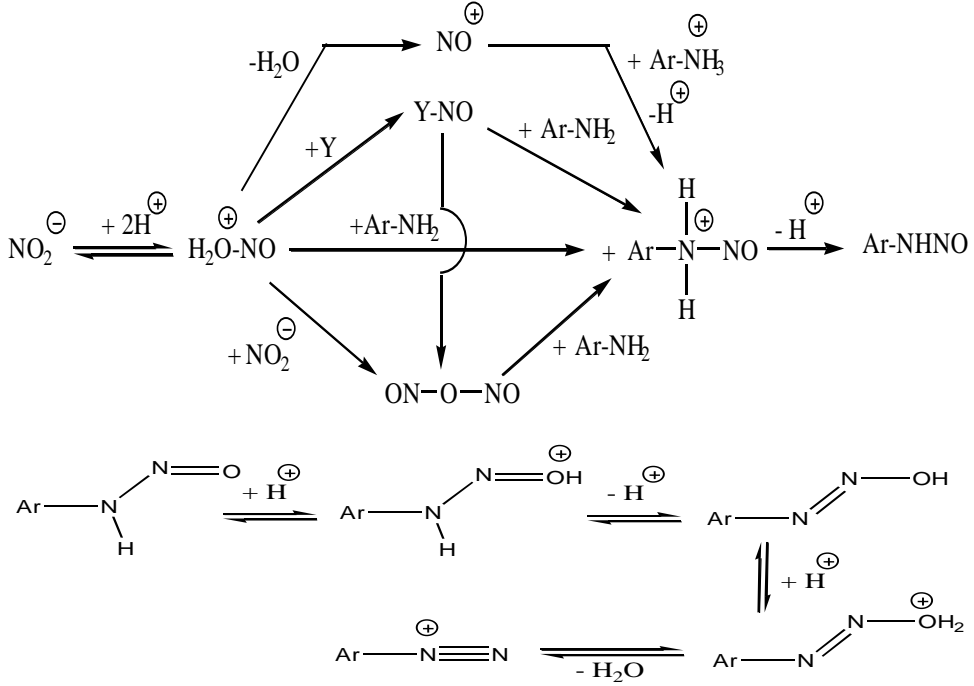


(X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub> gibi)

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Hughes vd. (1958), aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizmasını aydınlatmışlardır.

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitröz aminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz asitten, sadece derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO<sup>+</sup>) oluşur.

Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y<sup>-</sup> gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilbromür ya da nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitröz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Diazolama reaksiyon oluşum mekanizması

Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933).

N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarlara ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır.

Weaver (1982) ile Butler (1975), heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmalarını özetlemiştir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır. N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasına ilişkin mekanistik çalışmalar da birkaç tanedir.

6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu



çözeltilerinin pH sı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Kalatzis, 1967).

2- ve 4-aminopiridinin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitroz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir (Kalatzis, 1974).

Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler vd. (1973), derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrozaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960), 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4 ve 1,3,4-tiyadiazolleri fosforik asit içinde  $\text{NaNO}_2$  ile diazoladığını ve 2-naftol ile kenetlediğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

2-aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün kojuge asidinin  $\text{pK}_a$ 'sı 5,32 dir (Forlani vd., 1980).

2-aminotiyazolün  $^{13}\text{C}$  ve  $^{15}\text{N}$ -NMR spektrumları % 90 lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth ve Podanyi, 1984).

Diener ve Zollinger (1986), 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfirik asit içinde hazırlamışlar ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiğini incelemişlerdir. Tepkimenin sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşiğinin kinetik kontrollü ürün olduğunu, termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-1-naftol-3,6-disülfonik asit ile heteroaromatik amin olduğunu kaydetmektedir.

2-aminotiyazol' ün %65-75  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içindeki diazolanma kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolanmanın bazı tersinmez

bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener vd., 1989).

Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfirik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker, 1935). Buna benzer başka bir çalışma yapılmıştır (Xie vd., 1998; Zadrozna ve Kaczorovska, 2008).

Dann (1949), derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir.

Jauhari ve Joshi (2011), 2-aminobenzotiyazollerini suda pasta şekline getirip asit ve buz karışımını ekleyerek heteroaromatik diazonyum tuzu oluşturmuştur.

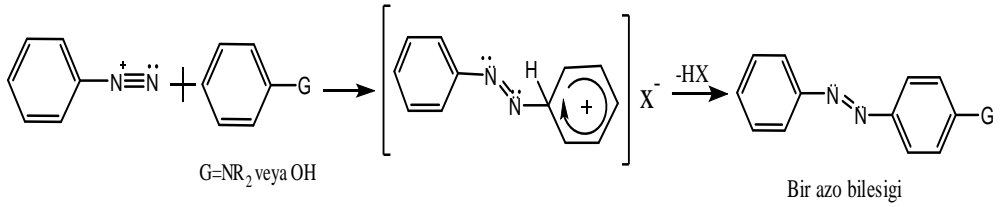
Yen ve Wang (2003), 4-nitroanilin, 5-nitro-2-aminotiyazol ve 6-nitro-2-aminobenzotiyazolü asetik asit, propiyonik asit karışımı (5:1 oranında) 5° C altında 2-4 saat sürede diazolanmışlardır.

Saadeh vd. (1997), 4'-nitroaminoazobenzen boyarmaddesini 0° C'de fosforik asitli ortamda diazolanma yapmıştır. Aynı şekilde anilin türevlerini Yen ve Chen (2009), hidroklorik asit ve sülfirik asit karışımı ile diazolanma yapmıştır. p-Nitroanilini hidroklorik asit ortamında 0-5 °C de diazolanma yapmışlardır (Park ve Koh, 2009).

Ayrıca Maiti vd. (2001), amino grubu orto konumunda olan 2-(fenilazo)anilini o-fenilenediamin, nitrobenzen, sodyum hidroksiti karıştırarak 70°C gerçekleştirmişlerdir.

### **3.2.3.2. Diazo-Kenetlenme Tepkimeleri**

Diazonyum tuzları bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak -OH, NH<sub>2</sub>, NHR vb. gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşiklerle reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

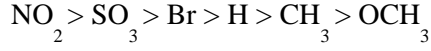


Şekil 3.3. Azo Kenetlenme Reaksiyonu

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH=4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9 dur. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır (Zollinger, 1991).

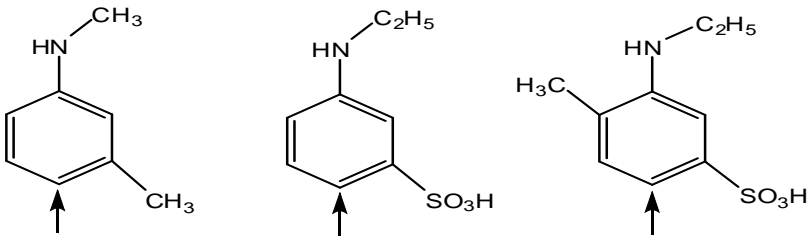
Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. Genel olarak bu yerdeğiştirmeler S<sub>E</sub>2 mekanizmaları olarak adlandırılırlar. İlk basamakta, elektrofili nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ- kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger, 1955).

Elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimesinde diazo bileşeni ne kadar kuvvetli bir elektrofili, kenetlenme bileşeni de ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötrale halde tepkimeye sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrofili özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p-süstitüe diazonyum tuzları için reaktivitenin aşağıda verilen sıraya göre değiştiği bulunmuştur.



1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin değişik gruplara sahip bileşikleri teknikte kenetlenme bileşeni olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu kenetlenme serbest amino grubuna nazaran para konumunda olur. Eğer para konumu doluyorsa kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

Meta konumunda elektron verici özelliklere sahip gruplar, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin para konumunda olmasını sağlar (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Bazı m-süstitüe anilinlerin kenetlenme konumları

Meta konumunda karboksi veya sülfoksi gibi grupları bulunan N,N-dialkilanilin bileşikleri de diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek azo bileşiklerini verirler.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

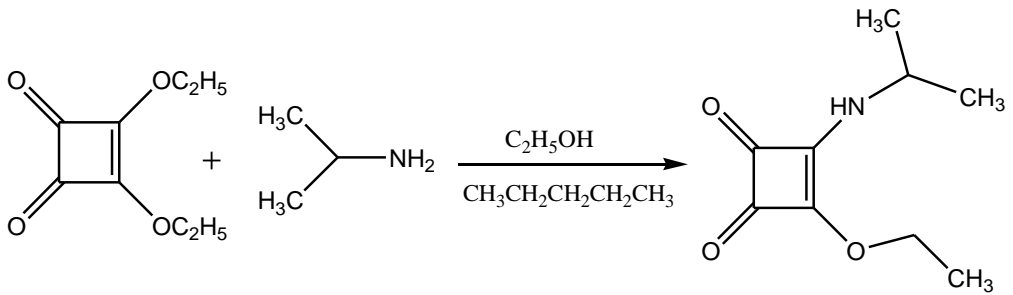
Bu bölümde, deneysel çalışmalardan bileşiklerin sentezi ve saflaştırılma işlemleri verilmektedir.

### 4.1. Sentez

Bileşik I (3-Etoksi-4-(propan-2-ilamino)siklobüt-3-en-1,2-dion), bileşik II (3-[4-(benzotiyazol-2-ilazo)-fenilamino]-4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion) ve bileşik BAA (4-[(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil]anilin)' ya ait sentezler detaylı şekilde aşağıda anlatılmıştır.

#### 4.1.1. 3-Etoksi-4-(propan-2-ilamino)siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik I)' un Sentezi

0,5 mL (3,38 mmol, d = 1,15 g/mL) 3,4- dietoksi-3- siklobüten-1,2-dion, 10 ml etanol içinde çözüldü. 0,29 mL (3,38 mmol, d = 0,688 g/mL) izopropil aminin 10 ml pentandaki çözeltisi bir şırınga yardımıyla etanollü çözeltiliye damla damla ilave edildi. Bu çözelti 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı ve tüm çözücü uçuruldu. Geriye kalan katı madde saf su ile yıkandı, kurutuldu ve tekrar kloroformla yıkandı, kurutuldu. Saf ürün metanolden kristallendirildi, oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: %75, E.N: 111-117°C, (Süleymanoğlu vd., 2012).

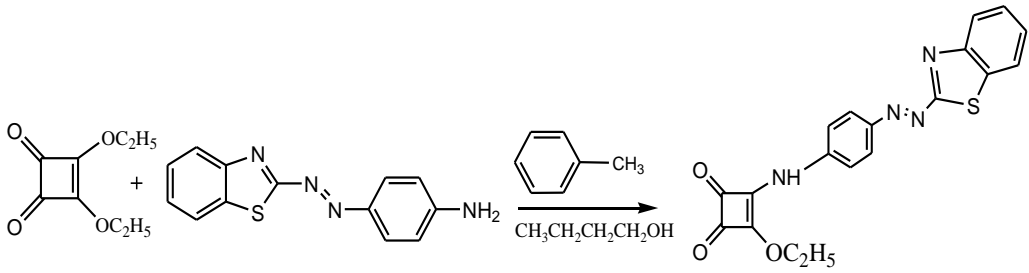


Şekil 4.1. Bileşik I'in sentez tepkimesi

#### 4.1.2. 3-[4-(benzotiyazol-2-ilazo)-fenilamino]-4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik II)' un sentezi

Sentezde kullanılan amino azo boyarmaddesi Kesim 4.1.2.1' deki deney yapılışına göre elde edildi (Şekil 4.3) (Zadrozna ve Kaczorovska, 2008).

0,172 gr amino azo boyarmadde (0,1 mol) (Şekil 4.3 ) ve 0,05 mol 3,4- dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion 40 ml 1-bütanol/ 20 ml toluen içerisinde karıştırıldı ve tepkime süresince karışımın rengi koyu kırmızı olarak gözlemlendi. Bu karışım daha sonra 110<sup>o</sup> C civarında 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülde, süzüntü uçuruldu ve etanolden kristallendirildi. EN: 280-290<sup>o</sup>C (Verim %20)



Şekil 4.2. Bileşik II'in sentez tepkimesi

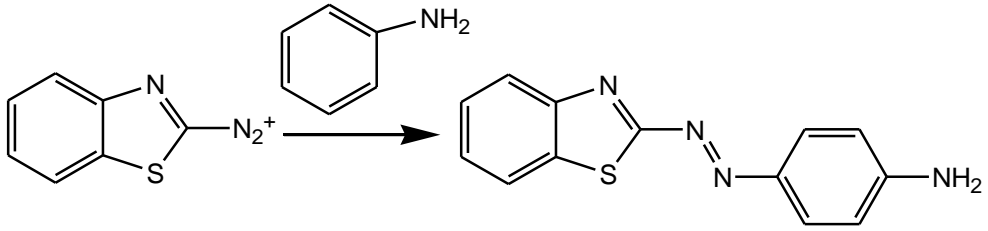
##### 4.1.2.1. 4-[(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil]anilin (Bileşik BAA)' in sentezi

Bileşik BAA literatürde belirtilen yöntemle benzetilerek sentezlenmiştir (Zadrozna ve Kaczorovska, 2008).

1 gr (6 mmol) 2-aminobenzotiyazol, 11 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 18,7 ml buzlu asetik asit karışımında buz banyosu üzerinde yaklaşık yarım saat sürekli karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiliye sürekli karıştırarak, 0,5 gr NaNO<sub>2</sub>' in 3 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ekleme bittikten sonra soğukta 10 dk karıştırılmaya devam edildi. Bu şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı.

Ayrı bir beherde, 0,72 gr ( 0,704 ml) anilin 5 ml %5'lik HCl içinde çözüldü ve 0-5°C'ye soğutuldu. Bu şekilde kenetleme bileşeni hazırlandı.

Buz banyosunda, kenetleme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 15 dk süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu soğuk çözeltinin üzerine karıştırılarak damla damla 4,8 gr sodyum asetatın 12 ml'deki çözeltisi eklendi ve su ilave edilerek çökmesi sağlandı. Oluşan katı süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu, etanolden kristallendirildi (Verim % 20) (Zadrozna ve Kaczorovska, 2008).



Şekil 4.3. Bileşik BAA'nın sentez tepkimesi

## 5- SONUÇ

Bu bölümde, elde edilen esteramid (Bileşik I) yapısının FT-IR,  $^1\text{H}$  - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları ve X-Ray kristalografisi, diazo-kenetlenme yöntemiyle elde edilen amino heteroaromatik azo boyarmaddesi (Bileşik II) yapısının FT-IR,  $^1\text{H}$  -NMR spektrumları sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşik BAA yapısının FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları sonuçları da gösterilmiştir.

Ayrıca bileşiklerin çeşitli çözücüler içinde UV-Vis absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Elde edilen tüm spektroskopik çalışmalar ise Kesim 5.2' de detaylı biçimde açıklanmıştır.

### 5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin sırasıyla yapıları aydınlatılmaktadır.

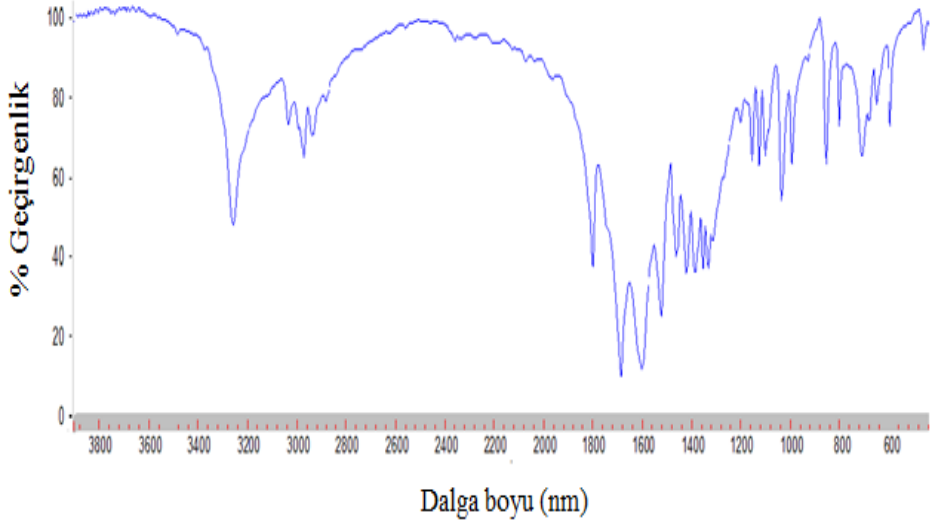
#### 5.1.1. 3- Etoksi-4- (propan-2-ilamino) siklobüt-3- en -1,2- dion (Bileşik I) Yapısının Aydınlatılması

Aşağıda bileşik I' e ait tüm spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

#### Bileşik I'in FT-IR spektrumu

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda;  $3260\text{ cm}^{-1}$ deki band N-H grubu gerilme,  $2973\text{ cm}^{-1}$ deki band alifatik C-H grubu gerilme,  $1802\text{ cm}^{-1}$  ve  $1686\text{-}1606\text{ cm}^{-1}$ deki band C=O grubu gerilme,  $1526\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli band ise C=C grubu gerilmelerinden kaynaklanan bandlara karşılık gelmektedir (Şekil 5.1).

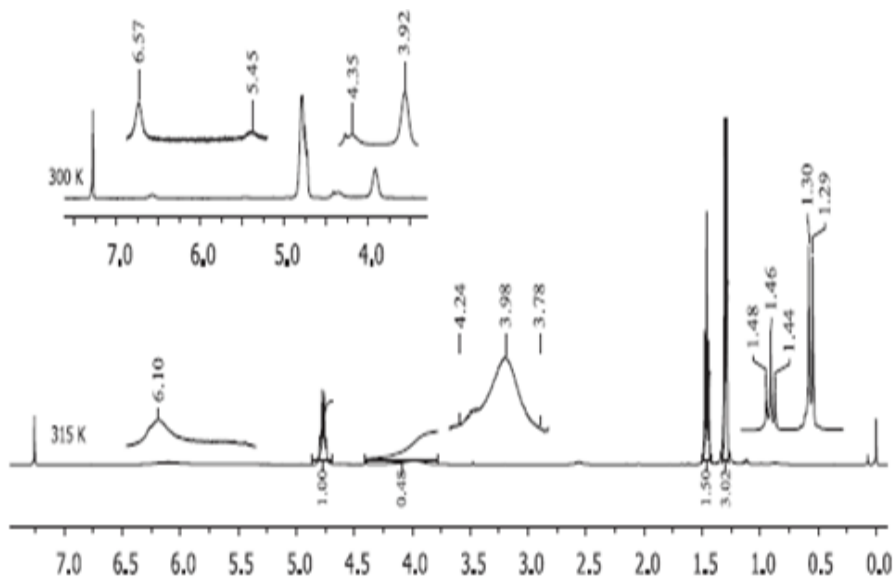




Şekil 5.1. Bileşik I'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

#### Bileşik I'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

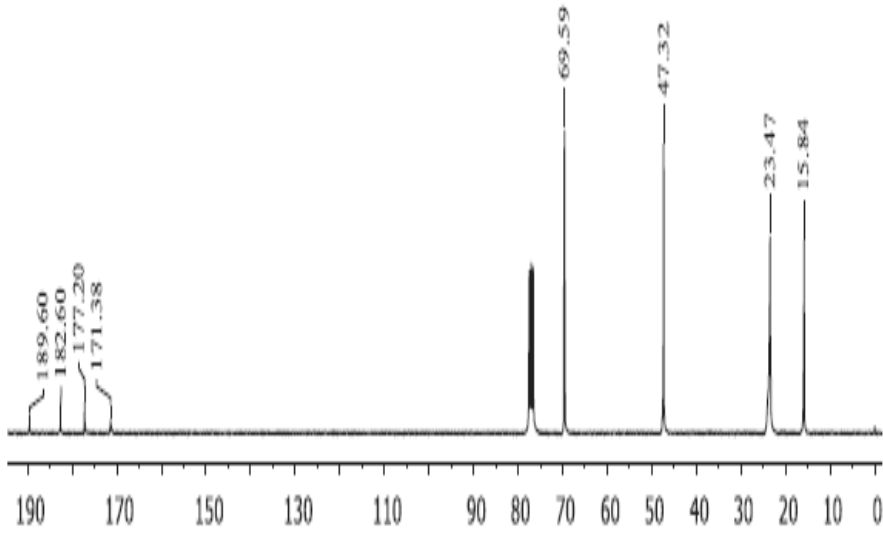
Bileşik I'in  $\text{CDCl}_3$  içinde 315 K'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda;  $\delta = 6,10$  ppm'de N-H grubu protonuna ait bir yayvan tekli,  $\delta = 4,80-4,78-4,76-4,74$  ppm'de etoksi grubundaki oksijene bağlı  $-\text{OCH}_2-$  grubu protonlarına ait dörtlü,  $\delta = 1,48-1,46-1,44$  ppm'de etoksi grubundaki  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$  metil grubuna ait üçlü,  $\delta = 4,24-3,78$  ppm aralığında izopropil grubundaki  $-\text{CH}$  protonuna ait çoklu ve  $\delta = 1,30-1,29$  ppm'de izopropil grubundaki  $-\text{CH}_3$  protonlarına ait ikili sinyaller şeklinde gözlenmiştir. 300 K'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise N-H protonunun sinyali  $\delta = 6,57$  ve  $5,45$  ppm'de gözlenen N-H sinyallerinin 315 K'deki spektrumuna göre sıcaklık arttıkça genişlediği ve  $5,45$  ppm'deki sinyalle de birleşerek  $6,10$  ppm'de gözlemlenmiştir. Benzer şekilde  $\delta = 5,0$  ppm'de  $-\text{OCH}_2-$  grubu protona ait deforme sinyaller, 315 K'de dörtlü sinyaller olarak ortaya çıkmıştır. Bu farklılık, grupların sıcaklık arttıkça dönme hızının değişiminden ileri gelmektedir.



Şekil 5.2. Bileşik I'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

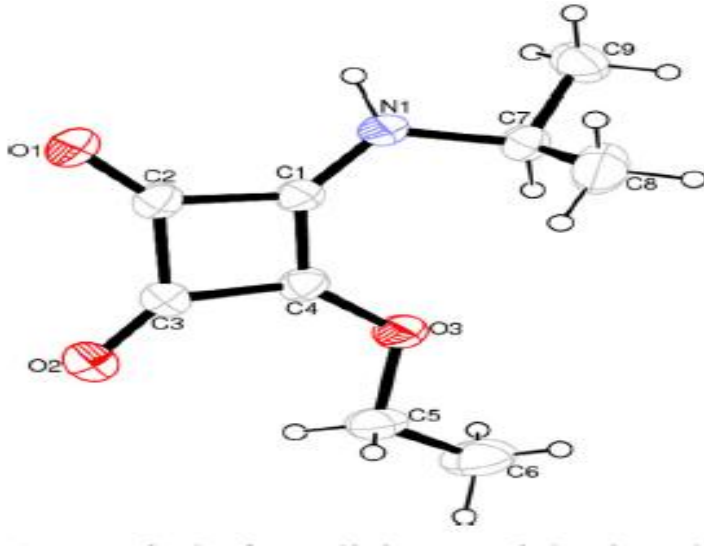
### Bileşik I'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Bileşik I'in 300K'de alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda; C<sub>1</sub>; C<sub>2</sub>; C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> atomlarının sırasıyla 171,38; 182,60; 189,60 ve 177, 20 ppmde sinyaller olarak gözlenmiştir (Şekil 5.3). C<sub>5</sub> atomuna ait sinyal 69,59 ppm, C<sub>6</sub> atomuna ait sinyal 23,47 ppm, C<sub>7</sub> atomuna ait sinyal 47,32 ppm, C<sub>8</sub> ve C<sub>9</sub> atomlarına ait sinyal 15,84 ppm'de görülmüştür (Karbonlar, Şekil 5.4'te gösterilen ortep diyagramındaki numaralandırmaya göre adlandırılmıştır).



Şekil 5.3. Bileşik I  $\text{CDCl}_3$  içinde  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Bileşik I' in (Süleymanoğlu vd., 2012) alınan kristal yapısı Şekil 5.4' te gösterilmiştir.

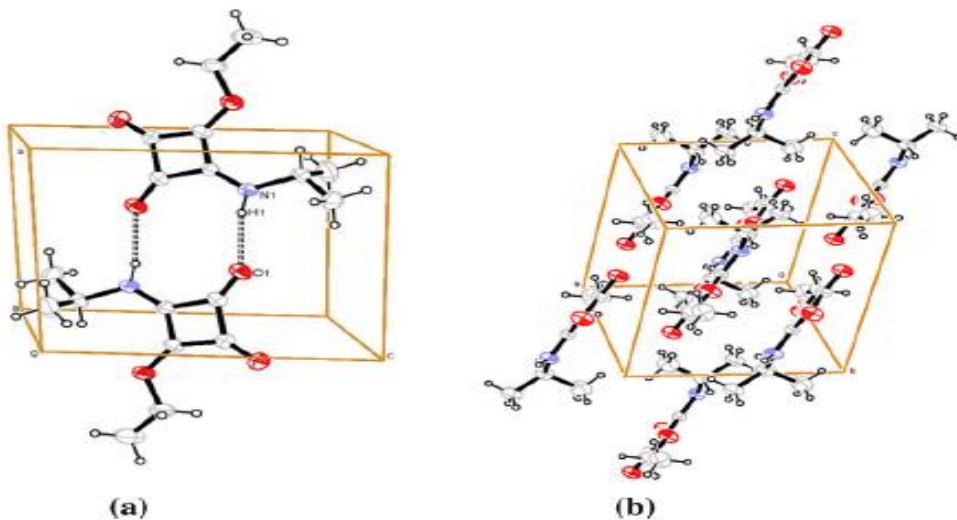


Şekil 5.4. Bileşik I' in X-Ray kristalografik analiz sonucu

Çizelge 5.1. Bileşik I' in hidrojen bağ geometrileri

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1	0.860 (1)	2.113 (1)	2.944 (2)	162(10)

Bileşik I' in kristal yapısında kuvvetli bir (Şekil 5.5 (a)) N1-H1-----O1' ve moleküllerarası C3-H3-----O1 hidrojen bağları (Çizelge 5.1) ve kristal paket (Şekil 5.5 (b)) gösterilmiştir. C-H---O ve N-H---O deki hidrojen bağlarının varlığından dolayı kristal yapının kararlılığından molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağı büyük öneme sahiptir.



Şekil 5.5. Bileşik I' in N1-H1-----O1 ile bağlanan bc düzlemine paralel hidrojen bağları (a) ve pik diyagramı (b).

X-Ray analizi sonuçları doğrultusunda yapının bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 5.2' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre C1-C2 1,477 Å, C1-C4 1,385 Å, C2-C3 1,513 Å ve C3-C4 1,455 Å olarak ölçülmüştür.

Diğer taraftan Süleymanoğlu vd. (2012), bileşik I'in bir izopropil amino grubu yerine etoksi grubu bulunan yapısına ait X-Ray kristalografik verilerine göre kıyaslandığında C3-C4 bağının (halkadaki OC-CO bağı) daha uzun olduğu ve bunun etoksi grubu oksijen atomunun halka delokalizasyonunu belli bir yöne yönlendirmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yani 3-siklobüten-1.2-dion halkasına bağlı elektronegatiflikleri farklı grupların bağlı olması durumunda halkanın kare yapıdan uzaklaşmasına ve iki karbonil grubu arasındaki bağın uzamasına yol açtığı söylenebilir. Kıyaslanan bu bağ değerlerinden, katlı bağ değerlerine yakınlama simetrik grupların bulunmasıyla, konjügasyonun da molekülün halkasına dağılmasına yol açtığı söylenebilir.

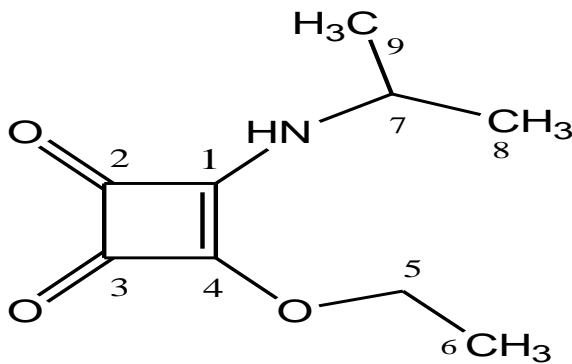
Çizelge 5.2. Seçilmiş geometrik yapı parametreleri (A°, °)

Parametreler	Deneysel
Bağ uzunlukları (A°)	
C6-C5	1.442 (4)
C7-C9	1.499 (3)
C7-C8	1.506 (4)
C4-O3	1.322 (3)
C5-O3	1.459 (3)
C3-O2	1.213 (3)
C1-N1	1.319 (3)
C7-N1	1.473 (3)
C2-O1	1.207 (3)
C1-C2	1.477 (3)
C1-C4	1.385 (3)
C2-C3	1.513 (3)
C3-C4	1.455 (3)

Çizelge 5.2. Seçilmiş geometrik yapı parametreleri (A°, °) (Devamı)

Bağ açıları (°)	
C4-O3-C5	116.7 (2)
C1-N1-C7	123.0 (2)
N1-C1-C2	133.0 (2)
N1-C1-C4	136.3 (2)
C2-C1-C4	90.6 (2)
O1-C2-C1	134.8 (2)
O1-C2-C3	136.7 (2)
C1-C2-C3	88.4 (2)
O2-C3-C2	136.1 (2)
O2-C3-C4	137.3 (2)
C2-C3-C4	86.6 (2)
C1-C4-O3	129.4 (2)
C3-C4-O3	136.2 (2)
C1-C4-C3	94.4 (2)
C9-C7-C8	112.4 (2)
C9-C7-N1	109.8 (2)
C8-C7-N1	109.7 (2)
C6-C5-O3	108.3 (2)

Bu veriler bileşiğin yapısının aşağıdaki şekilde olduğuna işaret etmektedir.



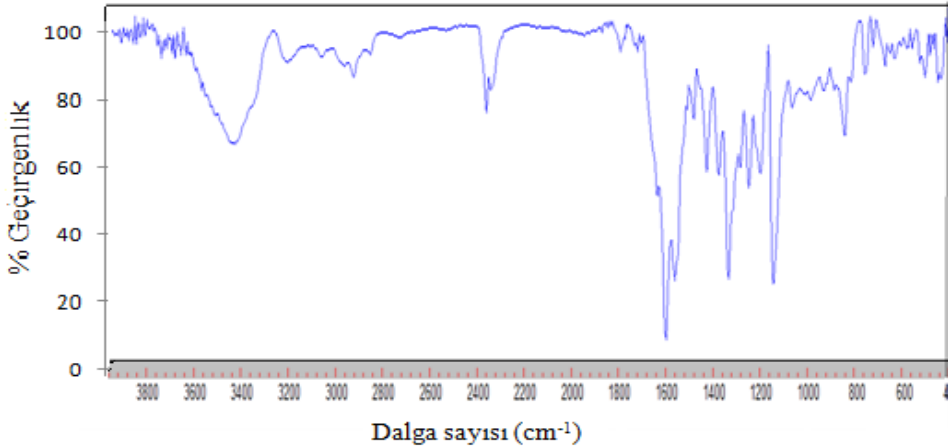
Şekil 5.6. Bileşik I'in yapısal formülü

### 5.1.2. 3-[4-(benzotiyazol-2-ilazo)-fenilamino]-4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion (Bileşik II) Yapısının Aydınlatılması

Aşağıda bileşik II' e ait tüm spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

#### Bileşik II'in FT-IR spektrumu

Bileşik II' nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda; 3435  $\text{cm}^{-1}$ deki geniş band N-H gerilme, 3059  $\text{cm}^{-1}$ deki band aromatik C-H gerilme, 2923 ve 2733  $\text{cm}^{-1}$ deki bandlar alifatik C-H gerilme, 1793 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$ deki şiddetli bandlar C=O grubunun gerilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 1793  $\text{cm}^{-1}$ 'de 1,2-bisamino izomerine ait C=O grubu gerilimi görülür iken, 1,3-bisamino izomerlerinde bu gerilim bandı gözlenmez. Bu yüzden 1793  $\text{cm}^{-1}$ deki şiddetli C=O grubu gerilimi 1,2-bisamid izomer olduğuna kanıttır. 1562  $\text{cm}^{-1}$ deki şiddetli band aromatik halkadaki C=C grubu gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlardır (Şekil 5.7).

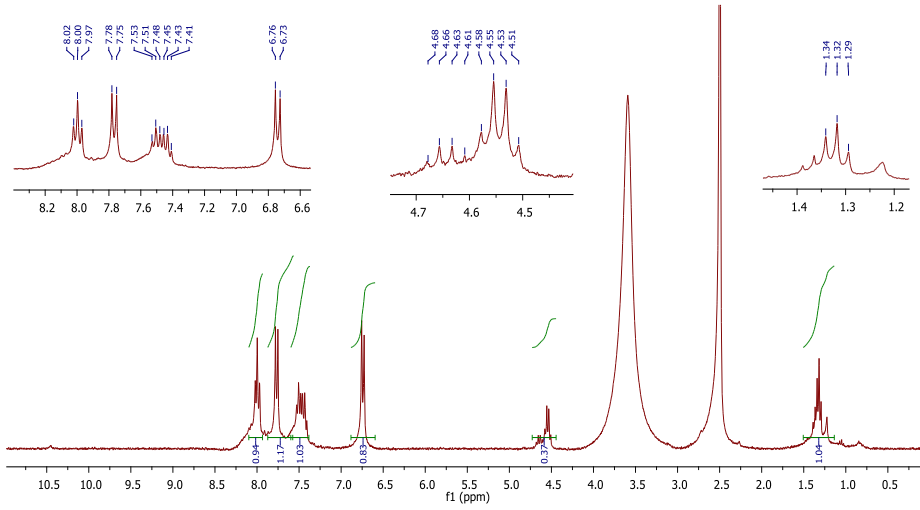


Şekil 5.7. Bileşik II'in KBr içinde FT-IR spektrumu

#### Bileşik II'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

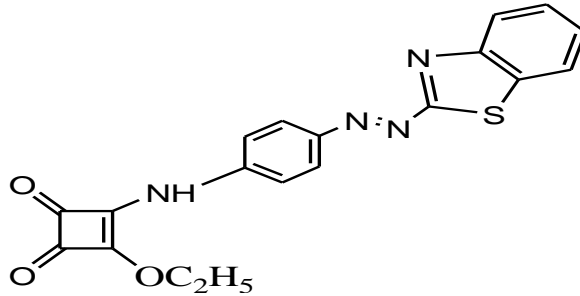
Bileşiğin DMSO- $d_6$  içinde oda sıcaklığında alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 10,5$  ppm'de N-H protonuna ait tekli,  $\delta = 4,51- 4,53- 4,55- 4,58- 4,61- 4,63- 4,66- 4,68$  ppm'de -O-CH<sub>2</sub>- grubu protonlarına ait bozuk dördü,  $\delta = 1,34- 1,32- 1,29$  ppm'de etoksi grubu metil protonlarına ait üçlü,  $\delta = 7,53- 7,51- 7,48$  ppm' de benzotiyazol

benzen halkasındaki C<sub>5</sub> atomuna ait üçlü,  $\delta = 7,45- 7,43- 7,41$  ppm' de benzotiyazol benzen halkasındaki C<sub>6</sub> atomuna ait üçlü,  $\delta = 8,02- 8,00- 7,97$  ppm' de benzotiyazol benzen halkasındaki C<sub>4</sub>- C<sub>7</sub> atomlarına ait bozulmuş ikilinin ikilisi,  $\delta = 7,78- 7,75$  ppm' de anilin benzen halkasındaki C<sub>1</sub> atomuna ait ikili,  $\delta = 6,77- 6,74$  ppm' de anilin benzen halkasındaki C<sub>4</sub> atomuna ait ikili sinyaller şeklinde gözlenmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Bileşik II'in DMSO-d<sub>6</sub> içinde <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Bu verilere göre bileşik II için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



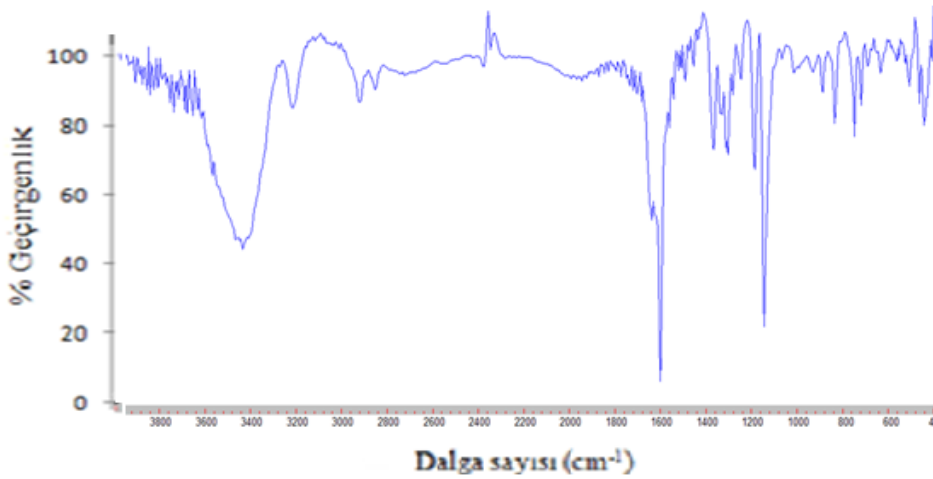
Şekil 5.9. Bileşik II yapısal formülü



### 5.1.3. 4-[(E)-1,3-benzotiyazol-2-ildiazenil]anilin Yapısının Aydınlatılması (Bileşik BAA)

#### Bileşik BAA' nın FT-IR spektrumu

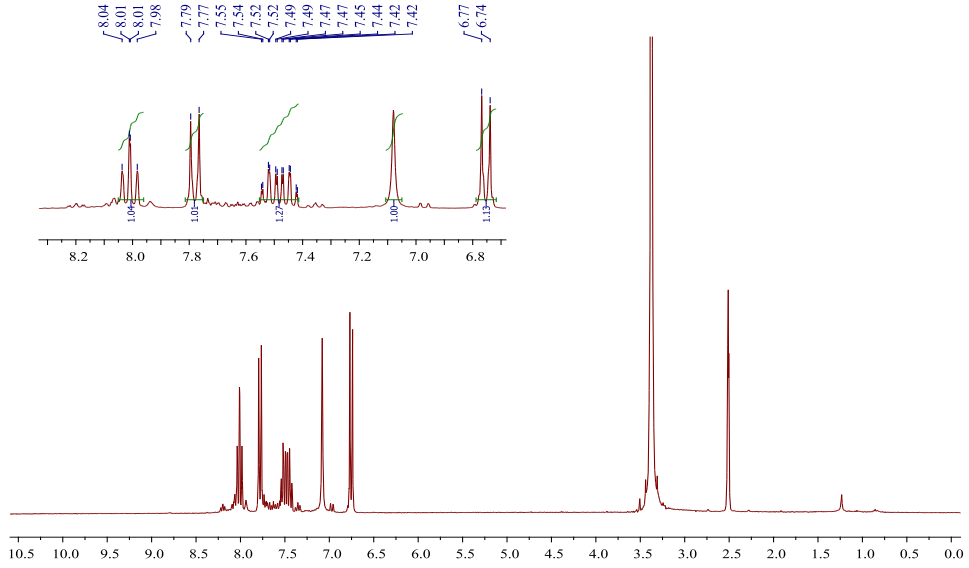
Bileşik BAA' nın KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda; 3440 ve 3480  $\text{cm}^{-1}$ deki bandlar N-H protonlarına ait gerilme, 3240  $\text{cm}^{-1}$  deki band aromatik C-H gerilme, 1640 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  deki şiddetli bandlar C=C grubunun gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 5.10. Bileşik BAA' nın KBr içinde FT-IR spektrumu

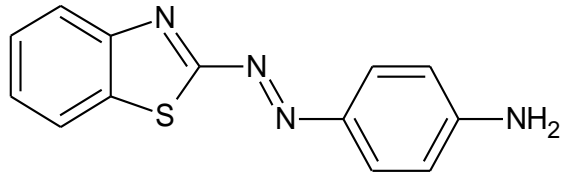
#### Bileşik BAA' nın $^1\text{H}$ - NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO- $\text{d}_6$  içinde oda sıcaklığında alınan  $^1\text{H}$ - NMR spektrumunda  $\delta = 7,1$  ppm'de  $\text{NH}_2$  grubu protonuna ait tekli,  $\delta = 6,74$  ve  $6,77$  ppm'de anilin benzen halkasındaki  $\text{C}_4$  atomuna ait ikili,  $\delta = 7,77$  ve  $7,79$  ppm'de anilin benzen halkasındaki  $\text{C}_1$  atomuna ait ikili,  $\delta = 8,0$  ppm'de benzotiyazol benzen halkasındaki  $\text{C}_4$  atomuna ait  $\delta = 8,04$  ve  $8,01$  ppm'de ikili ve  $\text{C}_7$  atomuna ait  $\delta = 8,01$  ve  $7,98$  ppm'de ikili,  $\delta = 7,5$  ppm'de benzotiyazol benzen halkasındaki  $\text{C}_5$  atomuna ait  $\delta = 7,55$ -  $7,54$ -  $7,52$ -  $7,52$ -  $7,49$ -  $7,49$  ppm'leri üçlünün ikilisi ve  $\text{C}_6$  atomuna ait  $\delta = 7,47$ -  $7,47$ -  $7,45$ -  $7,44$ -  $7,42$ -  $7,42$  ppm'leri üçlünün ikilisi şeklinde pikler gözlenmiştir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. BAA bileşiğinin  $\text{DMSO-d}_6$  içinde  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Bu veri bileşiğin yapısının aşağıdaki şekilde olduğunu göstermektedir.

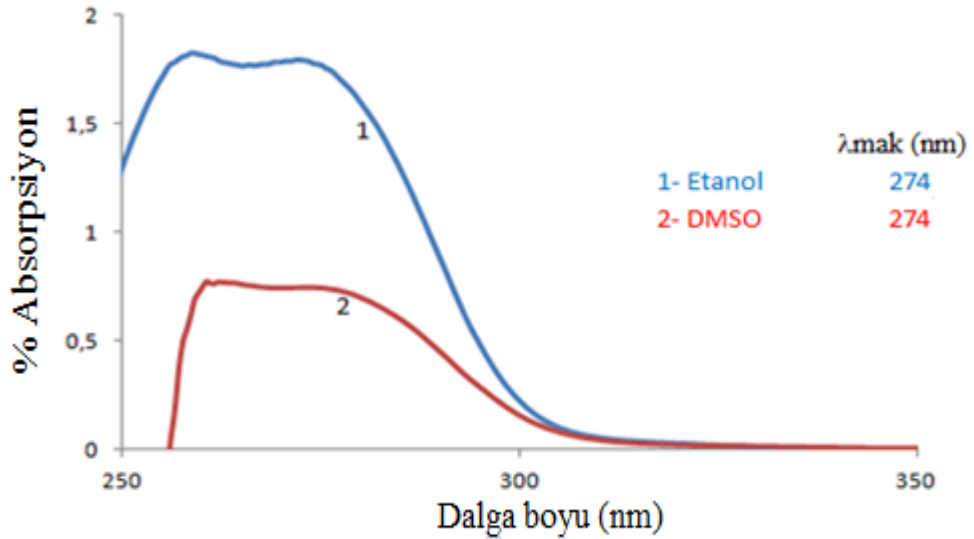


Şekil 5.12 Bileşik BAA'nın yapısal formülü

## 5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları

Bu bölümde, bileşik I' in DMSO ve etanol, bileşik II' in DMF, DMSO, asetik asit ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmektedir. Çözeltilerin derişimleri, maddenin farklı çözücüde çözeltilerinin hazırlanmasından, aynı miktarlar tartılamadığından dolayı çözünürlükten dolayı farklıdır.

Bileşik I' in DMSO ve etanol içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.13' de görülmektedir.

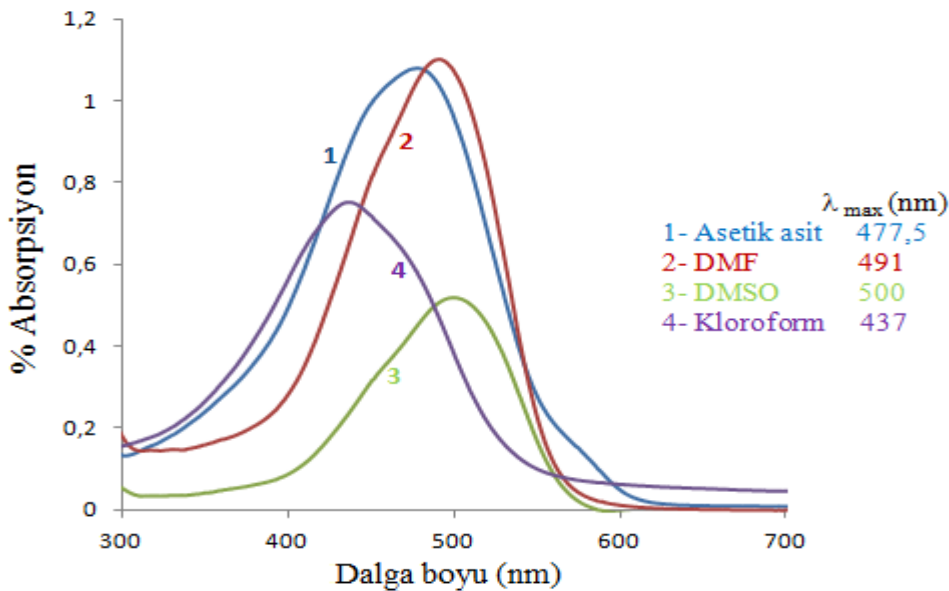


Şekil 5.13. Bileşik I' in 2 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I' in DMSO ve etanol alınan UV- vis absorpsiyon spektrumlarında etanol içinde  $\lambda_{\text{mak}} = 274$  nm ve 259 nm, DMSO içerisinde de  $\lambda_{\text{mak}} = 274$  nm ve 262 nm'dir. Bileşik I' in her iki çözücü içinde aynı  $\lambda_{\text{mak}}$  değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç bir solvatokromik (hipsokromik-batokromik) kaymanın olmadığını gösterir. Bileşik I' in tek maksimumla absorpsiyon bandı oluşturması

tek bir tautomerik formda olduğuna muhtemelen de keto-enamin formunda olduğuna işaret etmektedir.

Bileşik II'in DMF, DMSO, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.14' te görülmektedir.



Şekil 5.14. Bileşik II'in 4 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II'nin DMSO, asetik asit,  $\text{CHCl}_3$  ve DMF çözücülerinde alınan UV-vis spektrumunda genelde tek maksimumlu absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bileşik II'nin kloroform içerisinde  $\lambda_{\max} = 437 \text{ nm}$ ' de en düşük (hipsokromik bölgede) değerine, DMSO içerisinde  $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ ' de en uzun (batokromik bölgede) değerine sahip olduğu görülmüştür. DMSO ve kloroform içinde  $\lambda_{\max}$  değerleri arasındaki fark  $63 \text{ nm}$ 'dir. Bileşiğin DMSO- $d_6$ 'da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu göz önüne alındığında bileşiğin çözücü ortamında birden fazla tautomerik yapısının bulunmadığına, muhtemelen de en-amin taotomerik formunda olduğuna işaret etmektedir. Bundan dolayı, Bileşik II'nin kullanılan

çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması bileşiğin kararlı ve tek bir izomerik yapısında bulunduğu söylenebilir.

Kloroform içerisinde azo benzene ait  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri 386 nm'dir. Bu değer bileşik II'nin  $\lambda_{\text{mak}}$  değeriyle kıyaslandığında, kloroform içerisinde  $\Delta\lambda_{\text{mak}} = 51$  nm'lik batokromik kayma, DMSO içerisinde ise  $\Delta\lambda_{\text{mak}} = 114$  nm'lik batokromik kayma vardır. Azo benzene göre bu kayma yapıdaki 1-siklobüten-il-3,4-dion grubun elektronik etkileşmesinden ve heteroaromatik yapının varlığından kaynaklandığı söylenebilir.

Hedeflenen 3-siklobüten-1,2-dion ve azo yapısı içeren skuaramid bileşiği (bileşik II) sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmış. Elde edilen spektral veriler yeni sentezlenecek türevleri için kullanışlı olması düşünülmektedir.

Uygun yapılar ile yüksek verimli Bileşik II'ye benzer türevlerin oluşturulmasıyla, reaktif grup bulunduran bu tür skuaramidler başta tekstil olmak üzere uygun polimer gibi nükleofilik grup bulunduran malzemelerin renklendirilmesi için kullanılabileceği düşünülmektedir.

Heteroaromatik halkasında azo grubu taşıyan p-aminobenzenlerden (amino azo boyarmaddeleri) skuaramid sentezi için aşağıda belirtilen güçlüklerle karşılaşmıştır.

Bileşik I' in sentezinde kullanılan dietilskuaratın alifatik aminlerle tekli ve ikili amidleşmesi, bileşik I' in sentezinde yapılan denemelere göre kullanılan çözücüye göre tepkime hızının değiştiği ve ayrıca kullanılan alifatik aminin bazlık gücüne bağlı olduğu dikkat çekmiştir.

Değişik heteroaromatik aminler ile denemeler yapılmış ancak 2-aminobenzotiyazol için verimi yüksek olmayan saf ürün elde edilmiştir. Diğer aminlerle ise elde edilen ham ürünün verimi oldukça az ve ürün saf elde edilmemiştir. Heteroaromatik halkasında amino grubu taşıyan azo boyarmaddelerinin sentezine ait patent ve birkaç literatür vardır ve bunlarda da spektral ve verim gibi bilgilerin verilmemesi gibi eksiklikler olduğundan yüksek verim elde etmek için sistematik bir çalışmaya ihtiyaç vardır.

Heteroaromatik halkasında azo grubu taşıyan aminobenzen boyarmaddesi sentezinde diazo-kenetleme tepkimesi yerine 1,4-diaminobenzen kullanılarak

halka kapatması yöntemiyle heteroaromatik kısım oluşturularak değişik amino azobenzen yapıları sentezlenebilir. Ayrıca amino azo yapısı içeren boyarmaddelerde benzen yerine hetero halka üzerinde amino grubu taşıyan aromatik yapılarla değişik yeni esteramid yapıları elde edilebilir.

Bileşik II' in sentezinde heteroaromatik halkasında azo grubu taşıyan aminobenzen boyarmaddesi (Bileşik BAA) dietilskuarat ile düşük bir verimle tekli amidleşme göstermiştir. Bileşik BAA' nın hacimli bir zayıf amin olması, oluşan esteramidin tepkime ortamında ikinci amidleşmesini engellediğini düşündürmektedir.

Tez çalışması sonucunda amaçta belirtilen 3-siklobüten-1,2-dion ve azo yapısı içeren yeni esteramid ya da skuaramid yapısı elde edilmiş ve yapısı spektroskopik olarak aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar bileşik II' ye benzer değişik yapıların sentezinde göz önünde bulundurulmalıdır.

**KAYNAKLAR**

- Annen, O., Egli, R., Henzi, B. 1987. Replacement of dispers antraquinone dyes. **Rev. Prog. Coloration**, 17(1): 72-85.
- Antoni, C., Tomas, S., Ballester, P. 1996. Squaramido-based receptors: Design, synthesis, and application to the recognition of tetraalkylammonium compounds. **J. Org. Chem.**, 61(26): 9394-9401.
- Antoni, C., Rotger, M.C. 2004. Conformational preferences and self-template macrocyclization of squaramide-based foldable modules. **J. Org. Chem.**, 69(7): 2302-2308.
- Antonov, L., Stoyanov, S. 1995. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol. **Dyes and Pigments**, 28(1): 31-39.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D., Fatuzzo, F. 1993. Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-amino thiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-amino thiazole. **Dyes and Pigments**, 21(1): 67-74.
- Artz, K., Ramanathan, V. 1972. Azo Dyestuffs containing abenzthiazolyl group, US3707532.
- Ashwell, G. J., Jefferies, G., Hamilton, D. G., Lynch, D. E., Roberts, M. P. S., Bahra, G. S., Brown, C. R. 1995. Strong second-harmonic generation from centrosymmetric dyes. **Nature** 375(1): 385-388.
- Bair, J.N. 1995. In: Gennaro, A.R, Remington: the science and practice of pharmacy, Chapter 79, pp.1366, Easton, Pennsylvania.
- Başer, I., İnancı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, pp.216, İstanbul.
- Bello, K. A. 1995. Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component. **Dyes and Pigments**, 27(1): 45-54.
- Brian, S.F., Antony, J. H., Peter, W.G.S., Austin, R.T. 1978. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, pp.1514, London.
- Butler, R. N., Lambe, T. M., Tombin, J. C. 1973. Stable heterocyclic primary nitros amin. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. I**, 0:1357-1361.
- Butler, R. N. 1975. The diazotization of heterocyclic primary amines. **Chemical Reviews**, 75(2): 241-257.

- Cee, A., Lycka, H. 1988. Structural-analysis of substituted 3-aryloxy-2-hydroxy-6-pyridones. **Dyes and Pigments**, 9(5): 357-369.
- Cheng, L., Chen., X., Kunyu, G. 1986. An approach to the prediction of absorption bandwidths of dyes using the PPP-MO procedure. **Dyes and Pigments**, 7(5): 373-386.
- Cohen, J., Lacher, R., Park, J. D. 1959. Hydrolysis Reactions Of Halogenated Cyclobutene Ethers : Synthesis Of Diketocyclobutenediol. **J. Am. Chem. Soc.**, 81(13): 3480-3481.
- Cohen, S., Cohen, S. G. 1966. Preparation and reactions of derivatives of squaric acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones. **J. Amer. Chem. Soc.**, 88(7): 1533-1536.
- Christie, R.M. 2001. Colour Chemistry, pp.201, Cambridge, UK.
- Dann, O. 1949. Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester. **Chem. Ber.**, 82(1): 72-76.
- Dawson, J.F. 1978a. Developments in disperse dyes. **Rev. Prog. Coloration**, 9(1): 25-35.
- Dawson, J.F. 1978b. Fifty years of disperse dyes. **Rev. Prog. Coloration**, 14: 90-97.
- Dawson, J. F., 1983. Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. **J. Soc. Dyers Colour**, 99(7): 183-191.
- Dhar, S., Nethaji, M., Chakravarty, A.R. 2005. Effect of charge transfer bands on the photo-induced dna cleavage activity of [1-(2-Thiazolylazo)-2-naphtholato]copper(II) complexes. **J. Inorg. Biochem.**, 99(3): 805-812.
- Diener, H., Zollinger, H. 1986. Mechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions. **Canadian J. Chem.**, 64(6): 1102-1107.
- Diener, H., Güleç. B., Skrabal. 1989. Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium. **Helv. Chim. Acta**, 72(4): 800-805.
- Elnagdi, M. H., Osman, S. 1973. Reactions with the arylhydrazone of some  $\alpha$ -cyano ketones. **J. Prakt. Chemie.**, 315(6): 1009-1016.
- Ertan, N., Eyduran, F. 1995. The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**, 27(4): 313-320.



- Ertan, N. 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**, 44(1): 41-48.
- Ferrer, S. 2003. Chiral derivatives of semidquaric acid as new modular ligands for asymmetric catalysis. **Tetrahedron Asymmetry**, 14(12): 1747-1752.
- Forlani, L., De Maria, P., Fini, A. 1980. Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted 2-aminothiazoles and 5-substituted 2-N,N-dimethylaminothiazole. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, 8:1156-1158.
- Gauger, J., Manecke, G. 1970. Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären aminen I. **Chem. Ber.**, 103(8): 2696-2706.
- Gauger, J., Manecke, G. 1970a. Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären aminen II. **Chem. Ber.**, 103(11): 3553-3562.
- Gharavi, A., Saadeh H., 2007. Novel Substituted-Polyaryl Chromophoric Compounds, US 2007/ 0197699 A1.
- Goerdeler, J., Haubric, H. 1960. Über die kupplungsaktivität einiger heterocyclischer diazoverbindungen. **Chem. Ber.**, 93(2): 397-405.
- Gordon, P. F., Gregory, P. 1983 . Organic Chemistry in Colour, Springer Verlag, pp.322, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gregory, P. 1994. Modern reprographics. **Rev. Prog. Coloration**, 24(1):1-16.
- Hamilton, R. S., Aaltonen, A. L. 1975. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Some aromatic azo compounds, pp.357, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- Hartwell, J. L. 1941. Survey of Compounds Which have been tested for Carcinogenic Activity, pp.1224, US Public Health Service.
- Hashim, A. 1996. B. Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-dienes. Their use in the diels-alder reaction. **Tetrahedron Lett.**, 37(7): 2951-2954.
- Hashimoto, Y. H. 1977. Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzene and 4-nitroazobenzene. **Gann.**, 68(3):373-374.
- Ho, Y. W., Wang, I. J. 1995. Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives. **Dyes and Pigments**, 29(2): 117-129.

- Hodgson, H. H., Walker, J. 1933. The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction. **J. Chem. Soc.**, 0:1620-1621.
- Hodgson, H. H., Walker, J. 1935. The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylenediamine. **J. Chem. Soc.**, 0: 530-531.
- Huang, F., Wu, Y., Gu, D., Gan, F. 2005. Synthesis, spectroscopic and thermal properties of nickel(II) azo complexes with blue-violet light wavelength. **Dyes and Pigments**, 66(1): 77-82.
- Joshi, M., Jauhari, S. 2011. Polyureas: Synthesis, characterization and dyeing application in nylon and polyester. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50(5): 485-489.
- Kalatzis, E. 1967. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -amino-derivatives in dilute acid solution. **J. Chem. Soc., (B)**, 0: 273-277.
- Kalatzis, E., Mastrokalos, C. 1974. Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, 5: 498-502.
- Karcı, F., Şener, N., Yamaç, M., Şener, I., Demircalı, A. 2008. The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. **Dyes and Pigments**. 80(1): 47-52.
- Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S. 1984. Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes. **Dyes and Pigments**, 5(2): 83-108.
- Kinney, W.A. 1992. Bioisosteric replacement of the  $\alpha$ -Amino carboxylic acid functionality in 2-Amino-5-phosphonopntanoic acid yields unique 3,4-diamino-3-cyclobutene-1,2-dione containing NMDA antagonists. **J. Med. Chem.** 35(25): 4720-4726.
- Kojima, M., Degawa, M., Hashimoto, Y., Tada, M. 1991. Different effects of dna adducts induced by carcinogenic and noncarcinogenic azo dyes on in vitro dna synthesis. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 179(2): 817-823.
- Law, K. Y., Bailey, F. 1990. Near IR sensitive unsymmetrical squaraines. **C. Chem. Commun.**, 0: 863-865.

- Law, K. Y., Bailey, F. C. 1992. Squaraine chemistry. Synthesis, characterization, and optical properties of a class of novel unsymmetrical squaraines: [4-(dimethylamino)phenyl](4'-methoxyphenyl)squaraine and its derivatives. **J. Org. Chem.**, 57(12), 3278-3286.
- Lestina, C. J., Regan, T. H. 1969. The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an <sup>15</sup>N-labeled compounds. **J. Org. Chem.**, 34(6): 1685-86.
- Little, R. D., Venegas, G. 1978. A new, mild method for the synthesis of azo compounds. **J.Org. Chem.**, 43(14): 2921-2923.
- Liu, Z. F., Hashimoto, K. 1990. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. **Nature**, 347: 658-660.
- Longstaff, E. 1983. An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to an evaluation of the relative carcinogenic risk to man. **Dyes and Pigments**, 4(4): 243-304.
- Maahs, G. 1965. Herstellung und reaktionen des perchlorcyclobutenons. **Liebigs Ann. Chem.**, 686(1): 55-63.
- Maahs, G., Hegenberg, P. 1966. Syntheses and derivatives of squaric acid. **Angew. Chem. Interna.**, 5(10): 888-893.
- Maiti, N., Pal, S., Chattopadhyay, S. 2001. Reaction of 2-(Phenylazo)aniline with Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>: Formation of a 2-(phenylazo)imino complex of bivalent palladium, department of chemistry and chemical technology. **Inorg. Chem.**, 40(9): 2204-2205.
- Malerich, J.P., Hagihara, K., Rawal, V.H. 2008. Chiral squaramide derivatives are excellent hydrogen bond donor catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, 130: 14416-14417.
- Maradiya, H. R., Patel, V. S. 2002. Dyeing performance of disperse dyes based on 2-aminothiazole for cellulose triacetate and nylon fibers. **Fibers and Polymers**, 3(1): 43-48.
- Matsui, M., Kamino, Y., Hayashi, M. 1998. Fluorine-containing benzothiazolyl bisazo dyes- their application to guest-host liquid crystal displays. **Liquid Crystals**, 25 (2): 235- 240.
- Naik, D. N., Desai, K. R. 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. **Dyes and Pigments**, 14(1): 1-7.

- Nakazumi, H., Natsukawa, K. 1994. Synthesis and structure of new cationic squarylium dyes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 33:1001.
- Neuse, E.W. 1974. Dianilino derivatives of squaric acid. **J.Org. Chem.**, 39(26): 3881-3887.
- Nikolov, P., Fratev, P., Stoyanov, S. 1981. Fluorescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes. **Z. Naturforsch**, 36: 191-196.
- Onaran, M. B., Comeau, A. B., Seto, C. T. 2005. Squaric acid-based peptidic inhibitors of matrix metalloprotease-1. **J. Org. Chem.**, 70(26): 10792-10802.
- Park, J., Koh, J. 2009. The synthesis and spectral properties of an encapsulated aminoazobenzene dye. **Dyes and Pigments**, 82: 347-352.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1990. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes: Part I-NMR spectra of tautomers. **Dyes and Pigments**, 14(2): 89-99.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1991. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part II: Relationship between structure and pH values. **Dyes and Pigments**, 15(4): 263-274.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1992. Structural analysis substituted 3-arylaazo-2-hydroxy-6-pyridones. **Dyes and Pigments**, 18(4): 271-286.
- Periasamy, M., Mukkanti A. 2004. Methods of synthesis of cyclobutenediones. **Arkivoc**, 2005: 48-77.
- Peters, A. T., Gbadamosi, A. 1992a. Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N- $\beta$ -cyano-N- $\beta$ -hydroxyethyl-aniline. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 53(3): 301-308.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E., Xisai, M. 1992b. Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles. **Dyes and Pigments**, 20(1): 41-51.
- Pu, L. S. 1991. A new chiral electron acceptor for nonlinear optical materials. **Chem. Commun.**, 6: 429-431.
- Ramalingam, V., Muthyala, R. S. 2007. Copper-mediated synthesis of tertiary diaryl squaramides. **J. Org. Chem.**, 72(10): 3976-3979.
- Rostami, A., Taylor, M. S., Colin, A. 2010. N, N<sup>1</sup>-Diarylsquaramides: General, high yielding synthesis and applications in colorimetric anion sensing. **J. Org. Chem.**, 75(12): 3983-3992.

- Rotger, C. M., Costa, A., Deya, P. M. 2004. Conformational preferences and self-template macrocyclization of squaramide-based foldable modules. **J. Org. Chem.**, 69(7): 2302-2308.
- Saadeh, H., Gharavi, A., Yu, D., Yu, L. 1997. Polyimides with a diazo chromophore exhibiting high thermal stability and large electrooptic coefficients. **Macromolecules**, 30(18): 5403-5407.
- Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W. 1990. Synthesis of 2-amino-3-cyano-5-carboxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 47(1): 39-46.
- Sabnis, R. W., Kazemi, G., Ranknekar, D. W. 1991. Synthesis and application of 5-arylazothiophene derivatives. **Bull. Chem. Soc. Japan**, 64(12): 3768-3770.
- Sasaki, T., Yoshida, T. 1935. Experimentelle rzeugung des Leberkarzinoma durch Fuetterung mit o-amidoazotoluol. **Virchow Arch. Path. Anat**, 295: 175-200.
- Sato, K., Sekine, M., Seio, K. 2002. Squaryl group as a new mimic of phosphate group in modified oligodeoxynucleotides: Synthesis and properties of new oligodeoxynucleotide analogues containing an internucleotidic squaryldiamide linkage. **J. Am. Chem. Soc.**, 124(43): 12715-12724.
- Schimit, A. H. 1980. Reaction von Quadratsaure-Derivaten. **Synthesis**, 961-994.
- Schwander, H. R. 1982. Heterocyclic azo coupling components. **Dyes and Pigments**, 3(2): 133-160.
- Sergey, A. I., Dorogov, M. V. 2007. Synthesis of the substituted 3-cyclobutene-1,2-diones. **Synthetic Communications**, 37: 2527-2542.
- Sokolowska, J., Podsiadly, R., Sochocka, E. 2006. Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes. Society of Dyers and Colourists. **Color. Technol.**, 122(4): 207-212.
- Sokolowska, J., Podsiadly, R., Sochocka, E. 2007. Synthesis and properties of some disazo disperse dyes derivatives of 2-amino-6-phenylazobenzothiazole and 2-amino-6 (4'-nitro)-phenylazobenzothiazole. **Dyes and Pigments**, 72(2): 223-227.
- Solomons, T. W., Frthle, C. B. 2002. Organik Kimya, pp.1258, Literatür yayıncılık, İstanbul.
- Sprenger, H.E., Ziegenbein, W. 1966. Condensation products of squaric acid and tertiary aromatic amines. **Angew. Chem.**, 5(10): 893-894.

- Sprenger, H.E., Ziegenbein, W. 1967. The cyclobutenediylum cation, a novel chromophore from squaric acid. **Angew. Chem. Internat. Edn.**, 6(6): 553-554.
- Sprenger, H.E., Ziegenbein, W. 1968. Cyclobutendilylium dyes. **Angew. Chem. Internat.**, 7: 530-535.
- Stenberg, E., Dolphin, D. 1990. Medical Applications, Infrared Absorbing Dyes, pp. 212, New York, Plenum, USA.
- Storer, R. I. 2011. Squaramides: physical properties, synthesis and applications. **Chem. Soc. Rev.**, 40(5): 2330–2346.
- Sun, C. G., Fu, N. Y. 2012. A novel squaraine dye with squaramide as a scaffold and the colorimetric detection of amine. **Chinese Chemical Letters**, 23(2): 217–220.
- Süleymanoğlu, N., Eyduran, F. 2011. Experimental (<sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, single-crystal X-ray diffraction) and DFT studies on 3,4-bis(isopropylamino)cyclobut-3-ene-1,2-dione. **Spectrochimica Acta Part A**, 83(1): 472–477.
- Süleymanoğlu, N., Eyduran, F. 2012. Experimental and theoretical investigation of the molecular and electronic structure of 3-ethoxy-4-isopropylaminocyclobut-3-ene-1,2-dione. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 96: 35–41.
- Thorpe, J.E. 1968. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectra of some squaramides, **Chem. Soc. B.**, 0: 435-436.
- Tomas, S., Costa, A., Ballester, P. 1996. Squaramido-Based Receptors: Design, synthesis and application to the recognition of tetraalkylammonium compounds. **J. Org. Chem.**, 61(26): 9394-9401.
- Toth, G., Podanyi, B. 1984. Investigation of N–NO<sub>2</sub> → C–NO<sub>2</sub> rearrangement of 2-nitroaminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, 1: 91-94.
- Towns, A.D. 1999. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. **Dyes and Pigments**, 42(1): 3-28.
- Trieb, Jacob, K. 1965. Cyclotrimethine dyes derived from squaric acid. **Angew. Chem. Internat. Edn.**, 4(8), 693-694.
- Wang, P, Y., Wang, I. J. 1990. Photofading of azo pyridone dyes in solution. **Text. Res. J.**, 60(9): 519-524.

- Wang, P. Y., Wang, I. J. 1992. Photolytic behavior of some azo pyridone disperse dyes on polyester substrates. **Text. Res. J.**, 62(1): 15-20.
- Weaver, M. A., Shuttleworth, L. 1982. Heterocyclic diazo components. **Dyes and Pigments**, 3(2-3): 81-121.
- West, R., Eggerding, D. 1976. Synthesis of the monothiosquarate and 1,2-dithiosquarate ions and their derivatives. **J. Org. Chem.**, 41(24): 3904-3909.
- Yazdanbakhsh, M.R., Mohammadi, A., Abbasnia, M. 2010. Some heterocyclic azo dyes derived from thiazolyl derivatives; synthesis; substituent effects and solvatochromic studies. **Spectrochimica Acta Part A**, 77(5): 1084–1087.
- Yen, M. S., Wang I. J. 2003. Synthesis and absorption spectra of heteroaryl azo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes. **Dyes and Pigments**, 61(3): 243-250.
- Yen, M. S., Chen, C. 2009. The synthesis of vinyltriethoxysilane-modified heteroaryl thiazole dyes and silica hybrid materials. **Dyes and Pigments**, 86(2): 129-132.
- Yeşilel, O. Z., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O. 2008. Supramolecular squarate and hydrogensquarate compounds with 4-amino-1,2,4-triazole, 2-aminothiazole and 2-aminobenzimidazole. **Journal of Molecular Structure**, 874(1-3): 151–158.
- Yu, B., Shiraib, Y., Tour, J. M. 2006. Syntheses of new functionalized azobenzenes for potential molecular electronic devices. **Tetrahedron**, 62: 10303-10310.
- Zadrozna, I., Kaczorowska, E. 2008. Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study. **Struct Chem.**, 19(1):131–135.
- Zollinger, H. 1955. Abhängigkeit des kinetischen Isotopeneffektes der Azokupplung von Basenkonzentration und Diazokomponente. **Helv. Chim. Acta**, 38(4): 1597-1623.
- Zollinger, H. 2003. Color Chemistry, pp.251, Zürich, Switzerland.





## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gözde BODUR

Doğum Yeri ve Tarihi : AYDIN 13/07/1988

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Organik Kimya  
Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal Paintistanbul Boya, Sanayi ve Hammadde Kongresi  
Poster Sunumu

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : gosdeee\_88@hotmail.com

Tarih :