

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-009

YENİ SKUARAMİD MADDELERİ

Melih ÜNSAL

Tez Danışmanı:
Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Melih ÜNSAL tarafından hazırlanan Yeni Skuaramid 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 KurulununSayılı kararıylatarihinde 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.

...../...../20...

Melih ÜNSAL

ÖZET
YENİ SKUARAMİD MADDELERİ

Melih ÜNSAL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

2013, 59 sayfa

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni anilinin kullanıldığı primer amino azo boyarmaddesi (p-aminoazobenzen) sentezlenip, bu amino azo boyarmadde ve dietil skuarat arasındaki amitleşme tepkimesiyle de yeni azo grubu içeren esteramid (bileşik 2) sentezlenmiştir. Ayrıca literatürde spektral verileri eksik olan amitleşme tepkimesiyle N-izopropil grubu taşıyan skuaramid (bileşik 1) sentezlenmiştir. Bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) belirlenmiş ve bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: azo boyarmadde, dietil skuarat, diazolama, spektroskopi

ABSTRACT
NOVEL SQUARAMID COMPOUNDS

Melih ÜNSAL

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih EYDURAN

2013, 59 pages

In this study, it was obtained that an amino azo dyes (p-aminoazobenzen) synthesized using aniline as the coupling component. The new esteramide (compound 2) including a azo group was synthesized from reaction of the amidation-like between this amino azo dyes and diethyl squarate. Also, an esteramide (compound 1) 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, ¹H-NMR, ¹³C- NMR) and the effects of solvent on their absorption spectra were examined.

Keyword: azo dye, diethyl squarate, diazotization, spectroscopy

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN' a, her türlü bilgi ve desteğini benden esirgemeyen arkadaşlarım Yusuf GÖKCEN, İrfan Kutlu ÜZÜM, Bekir KÜÇÜKŞAHAL' a ve öğrenim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteği olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Melih ÜNSAL

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. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri.....	14
2.3.2.1. Monoazo boyarmaddeler.....	15
2.3.2.2. Dispers azo boyarları.....	16

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. MATERYAL ve 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.....	27
3.2.3.2. Diazo-Kenetlenme Tepkimeleri	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	33
4.1. Bileşik 1'in (3,4-bis (isopropilamino) siklobüt-3-en-1,2-dion) Sentezi	33
4.2. Bileşik 2'nin (3-etoksi-4- ({4- [(Z)-fenildiazenil] fenil} amino) siklobüt-3-en-1,2dion) Sentezi.....	33
4.2.1. p-Aminoazobenzen sentezi.....	34
5. SONUÇLAR	36
5.1. Bileşik 1 ve 2' nin Yapılarının Aydınlatılması	36
5.1.1. Bileşik 1 (3, 4-bis (isopropilamino) siklobüt-3-en-1, 2- dion) yapısının Aydınlatılması	36
5.1.2. Bileşik 2 (3-etoksi-4-({4-[(Z)-fenildiazenil] fenil} amino) siklobüt-3-en-1,2-dion) Yapısının Aydınlatılması	42
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGELER DİZİNİ

Ar	Aril
λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TEA	Trietilamin
DMF	Dimetilformamit
MeOH	Metanol
e.n	Erime noktası
IR	Infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Ultra Violet
mL	Mililitre
Hetero	Heteroaromatik
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
g	Gram
ppm	Kimyasal kayma birimi
nm	Nanometre
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

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 1 ve bileşik 2 skuaramidlerin reaksiyon mekanizmaları.....	26
Şekil 3.2. Diazolama reaksiyon oluşum mekanizması	28
Şekil 3.3. Azo kenetlenme reaksiyonu.....	31
Şekil 3.4. Bazı m-sübstitüe anilinlerin kenetlenme konumları	32
Şekil 4.1. Bileşik 1'in reaksiyon sentezi.....	33
Şekil 4.2. Bileşik 2'nin reaksiyon sentezi.....	34
Şekil 4.3. Diazoaminobenzenin sentezi.....	34
Şekil 4.4. p-aminoazobenzenin diazoaminobenzenden sentezi.....	35
Şekil 5.1. Bileşik 1'in KBr içinde FT-IR spektrumu	36
Şekil 5.2. Bileşik 1'in DMSO-d ₆ içinde ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 5.3. Bileşik 1'in DMSO-d ₆ içinde ¹³ C-NMR spektrumu	38
Şekil 5.4. Bileşik 1'in 2 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu.....	39
Şekil 5.5. Bileşik 1'in X-Ray kristalografik analiz sonucu	39
Şekil 5.6. Bileşik 1'in N1-H1----O1 ile bağlanan bc düzlemine paralel hidrojen bağları (a) ve pik diyagramı (b).	40

Şekil 5.7. Bileşik 2'nin KBr içinde FT-IR spektrumu	42
Şekil 5.8. Bileşik 2'nin DMSO-d ₆ içinde ¹ H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.9. Bileşik 2'nin DMSO-d ₆ içinde ¹³ C-NMR spektrumu.	44
Şekil 5.10. Bileşik 2'nin karbon atom numaraları	44
Şekil 5.11. Bileşik 2'nin 4 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Bileşik 1'in Hidrojen bağ geometrileri	40
Çizelge 5.2. Seçilmiş moleküler yapı parametreleri.....	41

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 skuaramidlerin sentezide çıkış bileşenleri olarak kullanılabileceği düşünüldü.

Önemli azo ve skuaramid yapılarının 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 aşağıda belirtilen amaç için bir ön çalışma teşkil etmektedir.

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni anilinin kullanıldığı primer amino azo boyarmaddesi (p-aminoazobenzen) sentezlenip, bu amino azo boyarmadde ve dietil skuarat arasındaki amitleşme tepkimesiyle de yeni azo grubu içeren esteramid bileşik 2 sentezlenmiştir. Ayrıca literatürde spektral verileri eksik olan amitleşme tepkimesiyle N-izopropil grubu taşıyan skuaramid bileşik 1 bileşik 2'nin setezini kıyaslamak amacıyla sentezlenmiştir. Bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) belirlenmiş ve bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

Ayrıca, Süleymanoğlu ve arkadaşları Bileşik 1 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 (Süleymanoğlu vd., 2011).

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 çözünebilir, 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 boyaoları olarak sekiz sınıfa ayrılırken, uygulama yöntemlerine göre; anyonik, kationik, 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 siklobütendionlere şekilsel benzemesi nedeniyle kararsız siklobütendionlerin kinonları olarak düşünülmektedir. Periasamy ve Mukkanti (2005), NLO 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 süstitüentlerin bağlanmasıyla oluşan yapıların değişik etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Siklobütendionların birçok biyolojik ve ilaç uygulamaları keşfedilmiştir. Örneğin, di-bütilskuarat çocuklarda siğiller için bağışıklığın artırılması için uygulanan bir tedavide, kullanımında patojenik etkiye karşı uygulanan tedavi kullanılmıştır ve bu madde güçlü bir alerjik etkiye sahiptir.

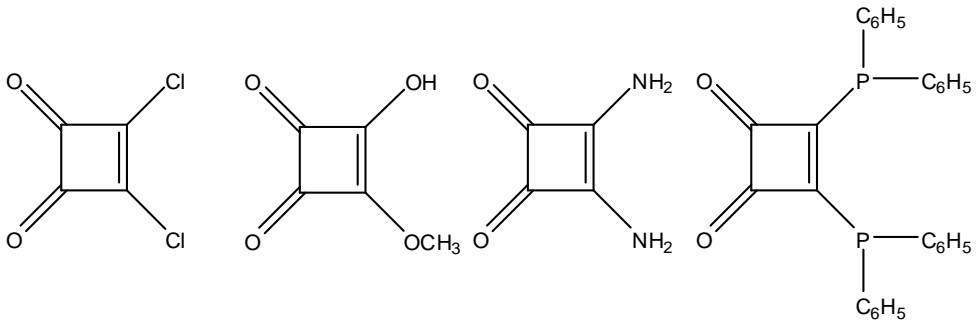
Siklobütendionlar, son zamanlarda ilaç sektöründen başlayarak farklı çoğu alanlardaki birçok özellikleriyle etkilidir, HIV-1 de RNA ya duyarlı gen aktarımı inhibitörleri olarak, nükleik asitleri belirlemek için florans boyarmadde ve ağrılı tedavilerde ağrı kesici olarak ilgi çektiğini ifade etmişlerdir.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

Aşağıdaki 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:

(Periasamy ve Mukkanti, 2005; Schimit, 1980).

- Halojen
- Alkoksi
- Amino
- Fosfin

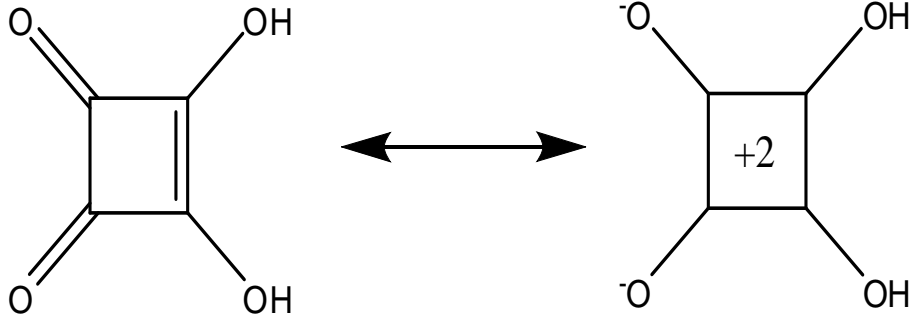


Şekil 2.1. Siklobütendionun bilinen bazı türevleri

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 π elektrona sahip bir rezonans formu vardır (Şekil 2.2.) (Onaran vd., 2005).

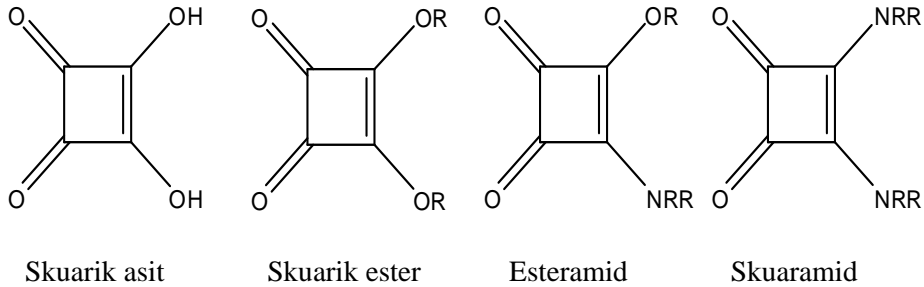


Şekil 2.2. Skuarik asit molekülü

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 bahsetmişlerdir.

Skuarik asitin, aromatik aminler, piroller, fenoller ve azulenik hidrokarbonlar ile kondense bileşikleri 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).



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

Koyu renkli olan betainimsi yapılı boyalar yaklaşık 1967'den öncesine kadar çok fazla bilinmiyordu. Treibs vd. (1966), fischer bazlarının skuarik asitle kondenzasyon sonucu betainimsi yapılar 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 yapılardır. Skuarik asit ve türevlerinden skuaramidlerin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur (Ramalingam vd., 2007; Thorpe, 1968).

Skuarik esterler, skuarildiamidler için önemlidir. Skuarildiamidler, biyolojik aktivite olarak önemli yer tutar. Ivanovsky, biyoaktif siklobütedion yapılarının bir çoğunun 3,4- diamino türevlerinden oluştuğunu ve tıbbi ilaç kullanım yapılarında bulunduğu 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 aşağıdaki kesimlerde 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 ¹H-NMR spektrumunda eşdeğer olmadığı belirtilmiştir.

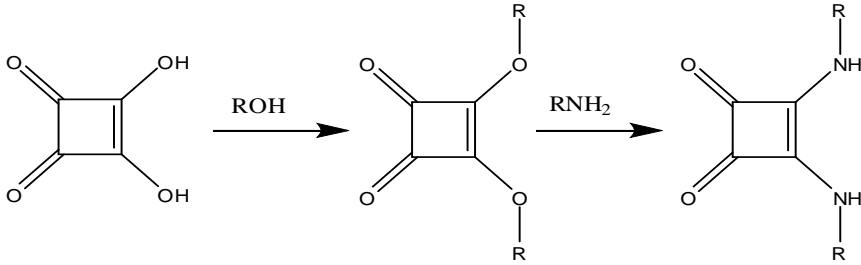
Ferrer vd, (2003), siklobütendion yapısına bağlı enantiyomerik olarak saf ligantlar ve hem enantiyomerik saf amino alkol hem de kiral element olan bir diamin sentezlemişler ve bu ligantların asetofenonun hidrojenasyon transferinde test etmişlerdir.

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 skuarik asit esterlerinin 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 yeteneğine sahiptir (Rotger vd., 2004).

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

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 etmektedirler.

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 sentezlemiştir ve 1,3-diketo bileşiklerinin 1-fenil-2-nitro-etilen ile bu katalizör varlığında yüksek verimde α,β 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 bisketenlerin uygulanmasında, biyoester ile molekül algılayıcı grup ve organobileşikler olarak kullanıldığından bahsetmektedirler. (Süleymanoğlu vd; 2011).

2.3. Azo Bileşikleri

Azo yapıları hakkında bazı bilgiler verilmektedir.

Azo bileşikleri, iki aromatik azo halka grubuyla birbirine bağlanmıştır. Konjugasyonu arttığından dolayı da azo bileşikleri genellikle parlak renkli bileşiklerdir. π 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 (Hasshimoto, 1977).

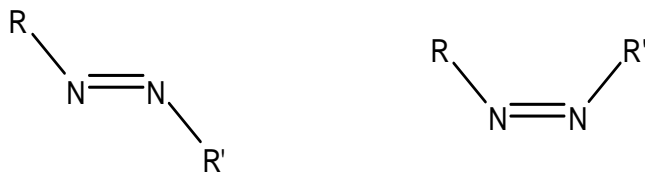
2.3.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

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 kapsaması, boyama güçlerinin yüksek olması ve haslık özelliklerinin iyi olmasından dolayı önemlidirler.

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

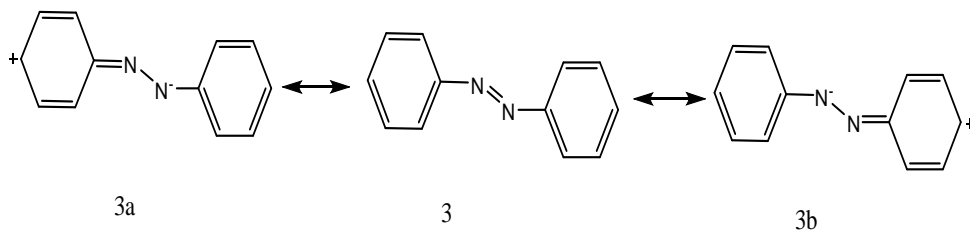
Son zamanlarda yapılan araştırmalar özellikle mavi renk tonu aralığında bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Azo boyarmaddeleri ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük 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° 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 heterosiklik

halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağı 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.

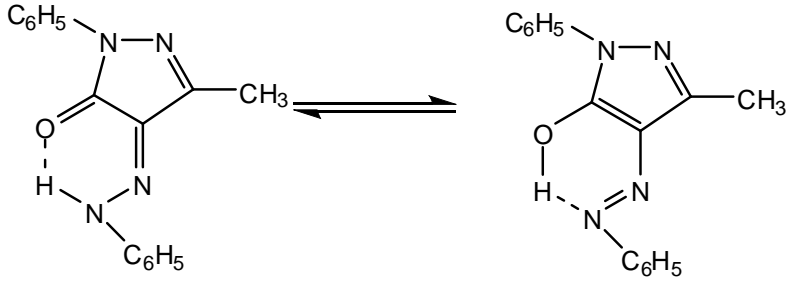
2.3.1.2. Azo-hidrazon tautomerisi

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 pirazon ve piridonlardan elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.

Diazolan anilinin fenilmetilpirazon 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. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

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 sınıflandırılır.

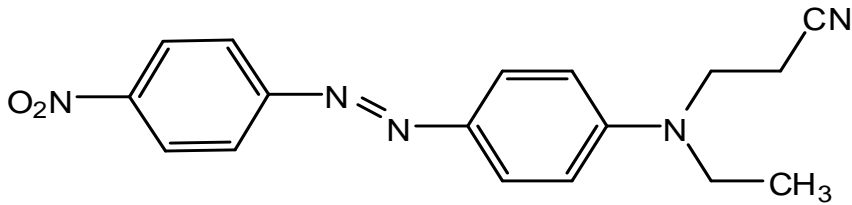
Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan bazı sentez yöntemleri:

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

Aşağıda çalışma 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 NaNO₂ kullanılarak 4-nitroanilin diazolanması ve N-etil-N-etilsiyanoetilamin ile kenetlenmesiyle oluşmuştur (Chritie, 2001).



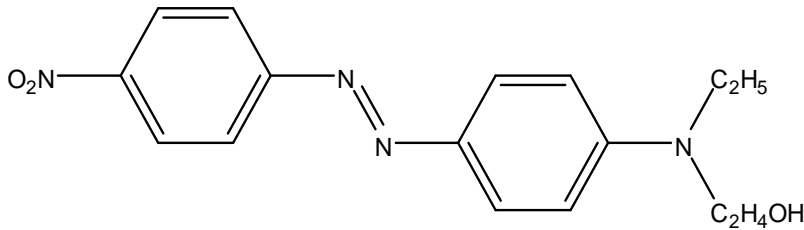
Şekil 2.8. C.I. Disperse Orange 25'in yapısı

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; ışığa karşı daha kararlı olmaları, süstitüent 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 boyarları

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, 2003).

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



Şekil 2.9. Dispersol Fast Scarlet B'nin yapısı

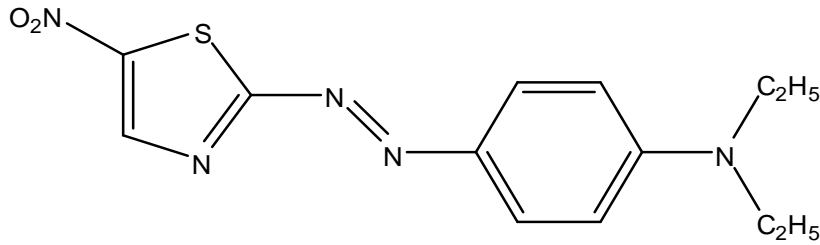
Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan süstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983). Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzene türevleridir. Fenilazonaftalen türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

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 bir çok patente 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'un yapısı

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 Gbadamosi (1992a), diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters ve Gbadamosi (1992b), 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler. Peters ve Gbadamosi (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-alkilanilinler 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

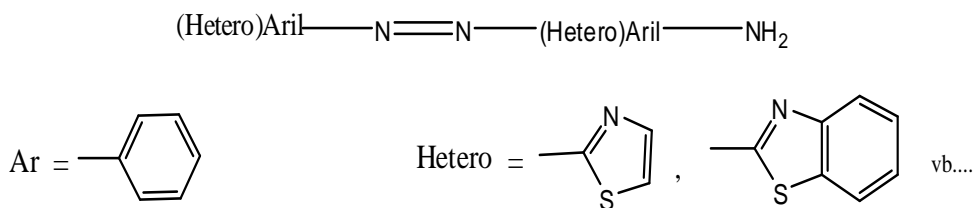
Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazon, imidazol, barbitürik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982; Dawson, 1983). Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopiridon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Süstitü-2-piridon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ilişkin 200 ün üzerinde patent bulunmaktadır. 3-siyano-6-hidroksi-2 (¹H) 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'ün bazı N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiği kaydetmektedir. Naik ve Desai (1990), amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması , bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viiskon, 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 boyar yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.11.).



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 (Hamilton ve Aaltonen , 1975; Sasaki ve Yoshida, 1935; Hartwell, 1941; Kojima vd., 1991; Longstaff, 1983) etkilerinden bahsedilmektedir.

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 hekzametilendiizosiyanat 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 sebebler açısından antrakinin boyarmaddeleri ile yerdeğişmesi amacıyla sentez etmişlerdir (Şekil 2.13).

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)-bezotiyazollerin dialkilaminoanilinlerle kenetlenmesinden oluşan disper boyarmaddeleri sentezleyip, bunların poliester elyaf üzerindeki temel haslık özelliklerini kimyasal yapı açısından incelemiştir (Sokolowska , 2006).

Zadrozna ve Kaczorowska (2007), 2-aminobenzothiazoler ile anilinin kenetlenmesinden elde edilen 4-(2-hetereoaril)diazoaminobenzen maddelerini sentezleyip, bunlardan NLO özellikte olan bisfenol polimeri üzerinde yeni bis azo kromoforunu kolay bir yolla oluşturmuşlardır. Benzer bir yöntem de de (Sokolowska, 2007) 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 and ¹H-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 süstitüeli 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 boyalarıyla karşılaştırmışlardır. Kolay bir reaksiyon olarak kullanılan üretilmiş diazo bileşenlerinin, pembe dispers boyalarını sarıya dönüştürmekte kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Kumaşlara boyamada parlak ışık haslığı ve çok iyi yıkama haslığına sahiptir.

3. METARYAL ve YÖNTEM

3.1. Metaryal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin, Dietil skuarat (3,4-dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion), NaNO_2 , KOH, KBr, H_2SO_4 , HCl, buzlu asetik asit, aseton, ve kloroform, N,N-dimetil formamid ve dimetil sülfoksit SIGMA firmasından temin edildi ve saflaştırmadan kullanıldı. Etanol ve metanol MERCK firmasından temin edildi.

Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) ^1H -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 spectrometer 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 skuar 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 bisamidleri, 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 (Pütter ve Hünig, 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.

Dietilskuarattan 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 dietilskurat ile dibenzilamin karışımını 10 dk kaynama sıcaklığına kadar ısıtarak esteramidi sentezlemiştir.

Kinney vd. (1992), α - aminoasit fonksiyonelliği ile yer değiştirmesi amacıyla asimetrik skuarbisamid sentezini dietilskurat ile (2-aminoetil) fosfonik asit dietilesterin 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.

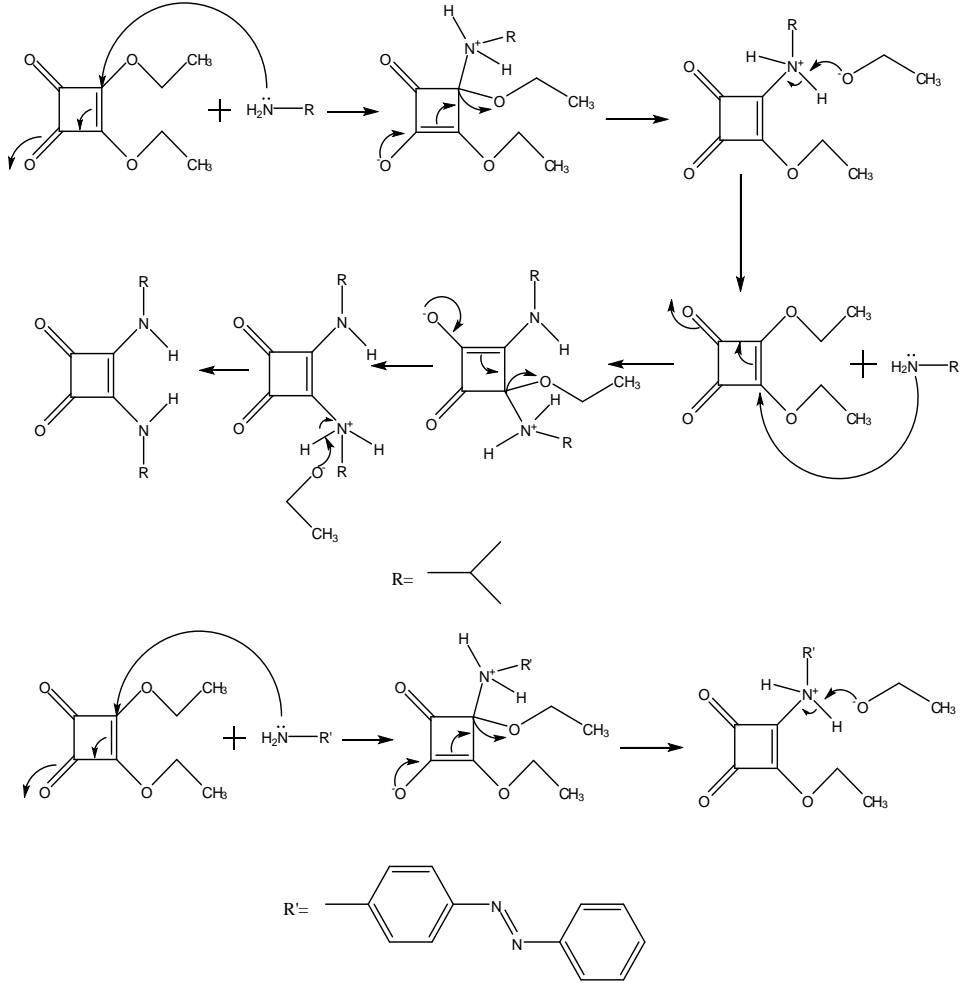
Sato vd. (2002), fosfat grubunu taklit amacıyla bir nükleosid yapılı amini, etanollü diizopropiletilamini dietilskurat ile etanol içinde ortamda etkileşmeleri sonucu esteramid türevini bisamid sentezinde ara bileşik olarak sentezlemişlerdir.

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

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

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.



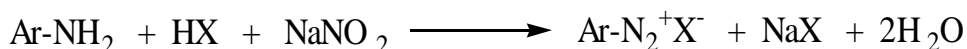
Şekil 3.1. Bileşik 1 ve bileşik 2 skuaramidlerin reaksiyon mekanizmaları

3.2.3. Amino Azo Boyarmaddesinin Eldesi İçin Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolan aromatik aminlerin kenetlenmesi (diazo-kenetlenme) tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilmektedir. 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 ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5°C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir.

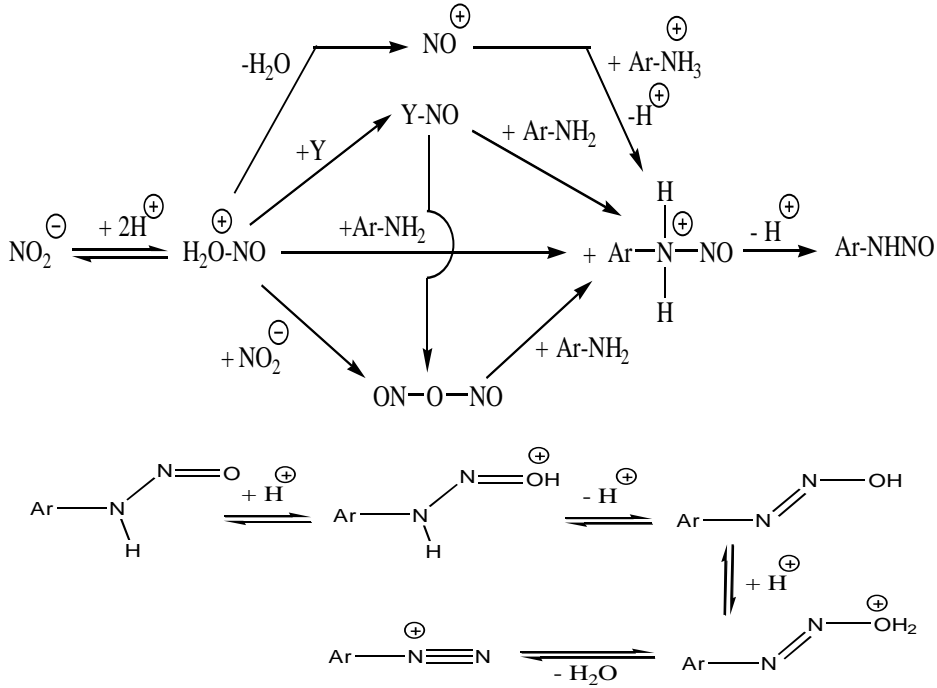


(X = Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

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 nitroz aminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur.

Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilklorür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitroz 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 H_2SO_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 özetlemişlerdir. 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 nitröz 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 nitrözaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960), 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4 ve 1,3,4-tiyadiazolleri fosforik asit içinde 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 kojuje asidinin pK_a 'sı 5,32 dir (Forlani vd; 1980).

2-aminotiyazolün ^{13}C ve ^{15}N -NMR spektrumları % 90 lık H_2SO_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 H₂SO₄ 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 (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.

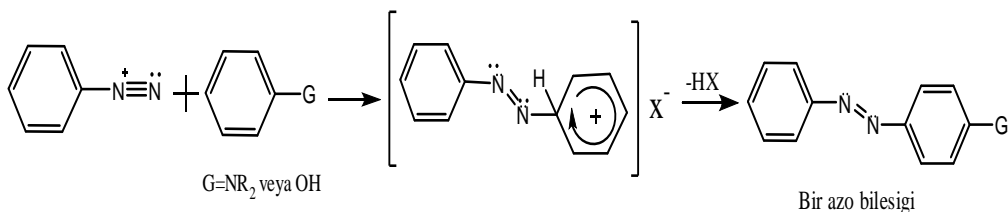
Saadeh vd. (1997), 4'-nitroaminoazobenzen boyarmaddesini 0° de fosforik asitli ortamda diazolama yapmıştır. Aynı şekilde anilin türevlerini Yen ve Chen (2009), hidroklorik asit ve sülfirik asit karışımı ile diazolama yapmıştır. p-Nitroanilini hidroklorik asit ortamında 0–5 °C de diazolama yapmışlardır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

Yukarıdaki kenetlenme yöntemlerinden farklı olarak; benzendiazonyum tuzu ile anilinin kenetlenmesiyle oluşturulan diazoaminobenzen ve eşdeğer miktar hazırlanan anilinyum hidroklorür ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen diazonyum tuzunun çevrilmesini içeren yöntemine göre de p-aminoazobenzen elde edilmektedir (Şekil 4.4) (Brian vd., 1978).

3.2.3.2. Diazo-Kenetlenme Tepkimeleri

Diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak $-\text{OH}$, NH_2 , NHR vb. gibi elektron donör sübstitüentler taşıyan aromatik bileşiklerle reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.



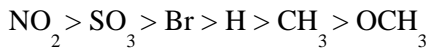
Şekil 3.3. Azo kenetlenme reaksiyonu

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme reaksiyonları, hem diazo hemde 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_E2 mekanizmaları olarak adlandırılırlar. İlk basamakta, elektrofil 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 substitüsyon reaksiyonu olarak diazonyum bileşiği ne kadar kuvvetli bir elektrofil ve kenetlenme komponenti de ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötral şekillerde reaksiyona

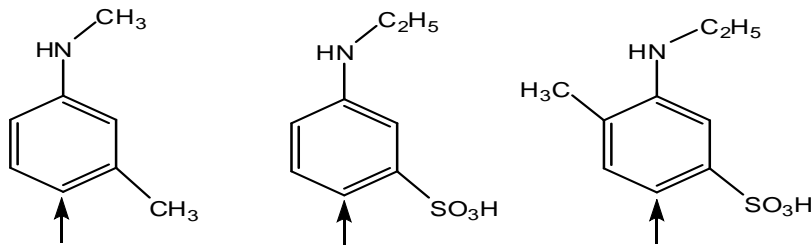
sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrofil özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p-süstitüe diazonyum bileşikleri için reaktivitenin şu sıraya göre değiştiği bulunmuştur.



Bir hidrojen iyonunun ayrılması, reaksiyon hızını tayin eden faktör üzerine etki ettiği için protonun bir baz vasıtasıyla uzaklaştırılması azo bileşiğinin oluşumunu gerektiren kenetlenmeyi hızlandırır. Kenetlenme mevkiinde bulunan elektron yoğunluğunu artırıcı süstitüe aminobenzen bileşikleri, kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Ayrıca meta konumunda elektron salıcı özelliklere sahip bir süstitüentin bulunması ise kenetlenmeyi güçleştiren ve yavaşlatan çeşitli orto süstitüentlerin etkisini azaltarak kenetlenme reaksiyonlarının verimini artırır.

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 bu takdirde kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

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



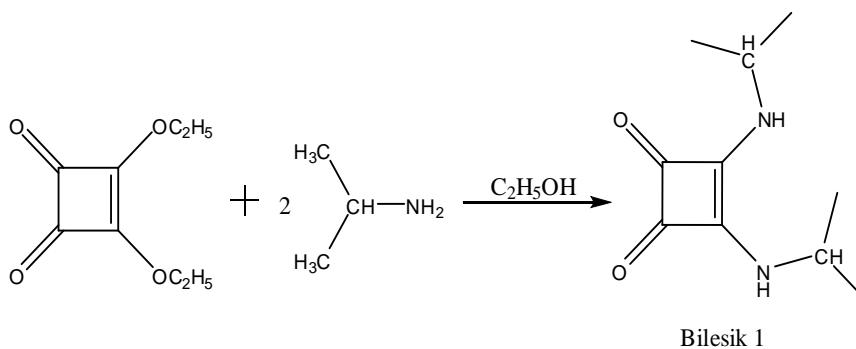
Şekil 3.4. Bazı m-süstitüe anilinlerin kenetlenme konumları

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

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Bileşik 1'in (3,4-bis(isopropilamino) siklobüt-3-en-1,2-dion) Sentezi

1,47 ml (0,01 mol, d=1,15g/ml) 3,4-Dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion , 50 ml etanol içinde çözüldü ve 1,72 ml (0,02 mol , d= 0,688 g/mL) izopropilamin çözeltiye eklenir, beyaz katı oluşur. Karışım 4 saat daha karıştırılır. Sonra beyaz katı süzülür, oda sıcaklığında kurutulur. Elde edilen ürün etanolden saflaştırılır, e.n = 277-279 ° verim = %85.

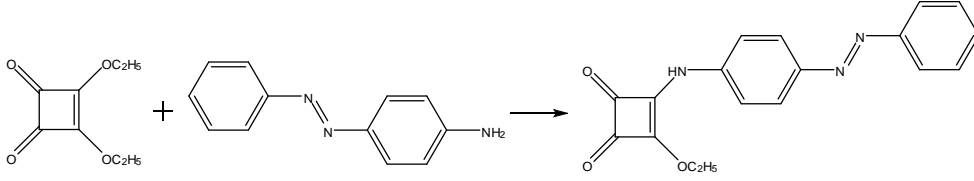


Şekil 4.1. Bileşik 1'in reaksiyon sentezi

4.2. Bileşik 2'nin (3-etoksi-4-({4-[(Z)-fenildiazenil] fenil} amino) siklobüt-3-en-1,2-dion) Sentezi

Sentezde kullanılan p-aminoazobenzen 3.2.3.1 de belirtilen deneysel yöntem ve literatüre göre sentezlenmiştir (Şekil 4.4) (Brian vd; 1978).

0,02 ml (0,177 mmol) dietil skuarat (3,4-Dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion) ve 0,05 ml (0,354 mmol) TEA karıştırılır. Karışımın üzerine 0,07 g (0,354 mmol) p-aminoazobenzen ilave edilir, 5 dk karıştırılır. Sonra 20 ml toluen eklenir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. İlk açık sarı çökelek oluşunca hızlıca süzülür ve bu sarı çökelti atılır. Diğer taraftan süzüntü ise 5-10 dk. bekletilir ve koyu sarı çökelek oluşur. Oluşan katı süzülür, kurutulur ve etanolden saflaştırılır, e.n = 210°, verim = %20.



Bileşik 2

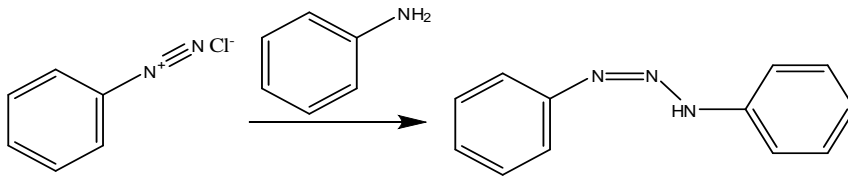
Şekil 4.2. Bileşik 2'nin reaksiyon sentezi

4.2.1. p-Aminoazobenzen sentezi

p-Aminoazobenzen aşağıda literatürde belirtilen yolla iki aşamada sentez edilmiştir.

1.aşama: Diazoaminobenzen'in sentezi

14 g (13,7ml, 0,15mol) anilin ve (24 g, 20,34ml) der. HCl 250 ml beher içinde 75 ml saf su ile karıştırılır ve sonra içersine 50 g buz parçaları eklenir. 12 ml su içinde 5.2 g (0,075mol) NaNO₂ çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan NaNO₂ çözeltisi, yavaş yavaş anilin çözeltisine eklenir ve 15 dk. karıştırmaya devam edilir. 40 ml su içindeki 21,0 g sodyum asetat çözeltisi, 5 dk karıştırıldıktan sonra kenetlenme ortamına eklenir. sarı diazoaminobenzen çökeleği hızlı bir şekilde oluşmaya başlar ve sıcaklık 20° geçmeyecek şekilde 45 dk. karıştırılır (gerekirse buz eklenir). Sarı diazoaminobenzen kristalleri hızlı bir şekilde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurutulur. Petrol eterinden kristallendirilir, e.n = 97° , verim = %87.

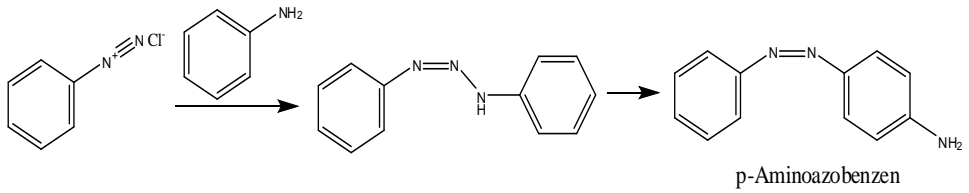


Diazoaminobenzen

Şekil 4.3. Diazoaminobenzenin sentezi

2. aşama: Diazoaminobenzenden p-Aminoazobenzen'in sentezi

15 g (0,145 mol) Anilin içine 5 g (0,025 mol) diazoaminobenzeni 100 ml beher içinde 2,5 ml der. HCl eklenerek karıştırılır. Karışım 40-45° 'de su banyosunda ısıtılarak 1 saat karıştırılır. Karıştırmaya 30 dk. boyunca devam edilir. Sonra karışıma 15 ml asetik asit eklenir ve 15 dk daha karıştırılır. Kiremit kırmızısı p-aminoazobenzen çökeleği oluşur ve süzülür. Çok az su ile yıkanır, kurutulur ve CCl₄'den kristallendirilir, e.n=120° , verim=% 70.



Şekil 4.4. p-aminoazobenzenin diazoaminobenzenden sentezi

5. SONUÇLAR

Bu bölümde, elde edilen bileşiklerin yapıları aydınlatılmaktadır. Bileşiklerin yapıları IR, ^1H -, ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemler ile, bileşik 1 için ayrıca X-Ray kristalografik yöntem kullanılarak kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içerisinde alındı yapılan tüm incelemeler aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

5.1. Bileşik 1 ve 2 Yapılarının Aydınlatılması

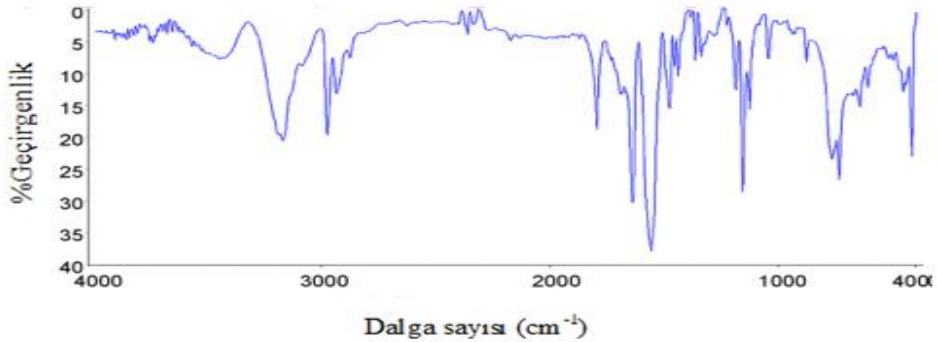
Bu kesimde sentezlenen squaramidlerin aydınlatılması detaylı biçimde ele alınmıştır.

5.1.1. Bileşik 1 (3,4-bis(isopropilamino)siklobüt-3-en-1,2-dion) Yapısının Aydınlatılması

Aşağıda bileşik 1'e ait tüm spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır (Süleymanoğlu vd., 2012).

Bileşik 1'in FT-IR spektrumu

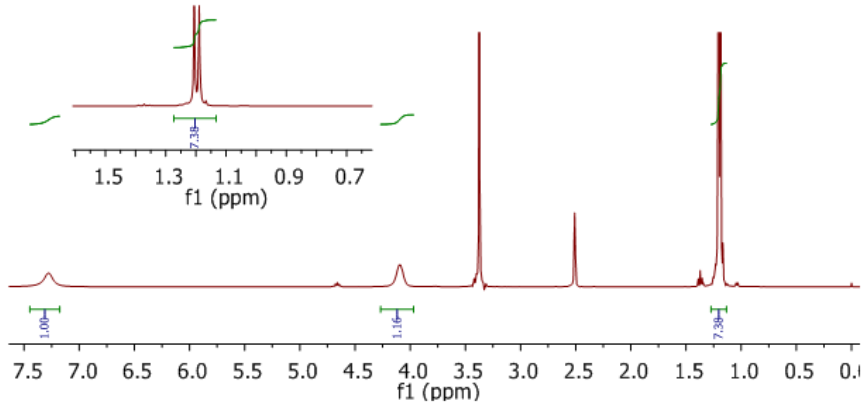
Bileşik 1'in KBr içinde alınan FT-IR Spektrumunda 3168 cm^{-1} deki band (N-H) gerilme, 2974 cm^{-1} deki band alifatik (C-H) gerilme, 1794 cm^{-1} deki şiddetli band (C=O) karbonil grubunun gerilme ve 1639 cm^{-1} deki band ise (C=C) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1. Bileşik 1'in KBr içinde FT-IR spektrumu

Bileşik 1'in ¹H-NMR spektrumu

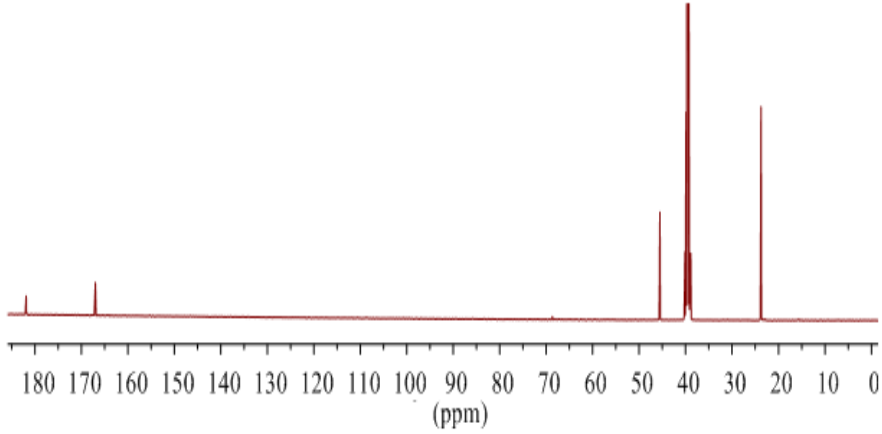
Bileşik 1'in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarına ait piklerin görünüp etil grubuna ait sinyallerin görülmemesi yerdeğişmeyle izopropil grubunun bağlandığına işaret etmektedir. δ= 1,21-1,19 ppm de C_{4-4'} ve C_{5-5'} atomlarına bağlı protonlara ait ikili, δ= 4,20-4,00 ppm de C₃-C_{3'} atomlarına bağlı protonlarına bağlı çoklu, ait δ= 7,28 ppm de ise -N-H protona ait sinyaller şeklinde görülmektedir.



Şekil 5.2. Bileşik 1'in DMSO-d₆ içinde ¹H-NMR spektrumu

Bileşik 1'in ¹³C-NMR spektrumu

Bileşik 1'in DMSO-d₆ içinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda 181,91 ppm de C₁-C_{1'} atomlarına, 167,02 ppm de C₂-C_{2'} atomlarına, 45,53 ppm de C₃-C_{3'} atomlarına, 23,77 ppm de ise C₄-C_{4'} ve C₅-C_{5'} atomlarına ait sinyaller şeklinde görülmektedir.

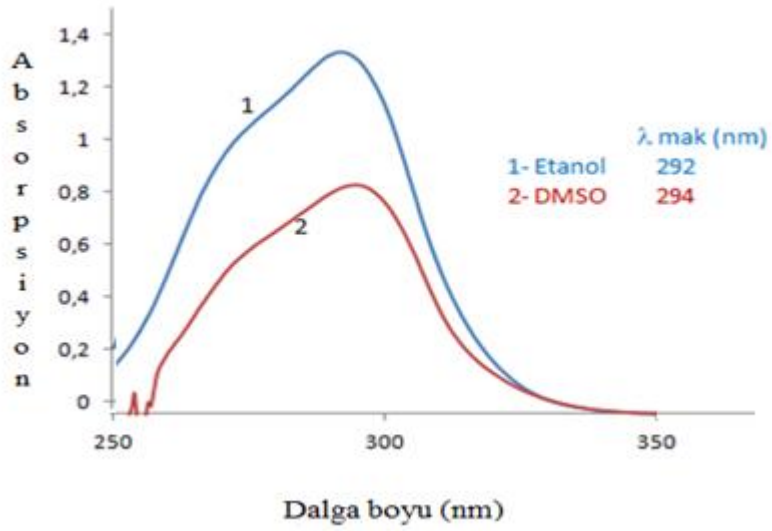


Şekil 5.3. Bileşik 1'in DMSO-d₆ içinde ¹³C-NMR spektrumu

Elde edilen spektrumlara göre sentezlenen bileşiğin kimyasal yapısının (şekil 5.5.) deki gibi olduğuna işaret etmektedir.

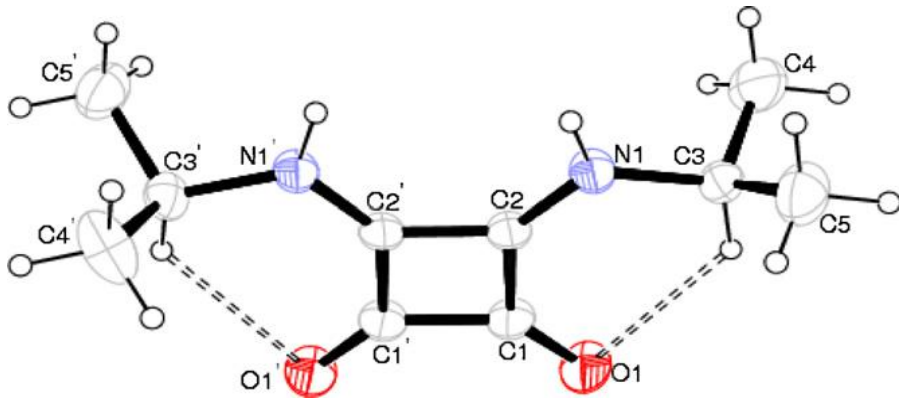
Bileşik 1'in UV-Vis absorpsiyon spektrumu

Bileşik 1'in oda sıcaklığında Etenol ve DMSO'daki çözeltilerinden alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumu incelendiğinde her iki çözücüde absorbans özelliklerinin benzer olduğu görülmektedir. Bu durum maddenin, ¹H ve ¹³C- NMR spektrumları da göz önüne alındığında bileşiğin tek bir tautomerik yapısının muhtemelen enamin tautomerik yapıda olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.4. Bileşik 1'nin 2 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik 1'in X-Ray kristalografisi

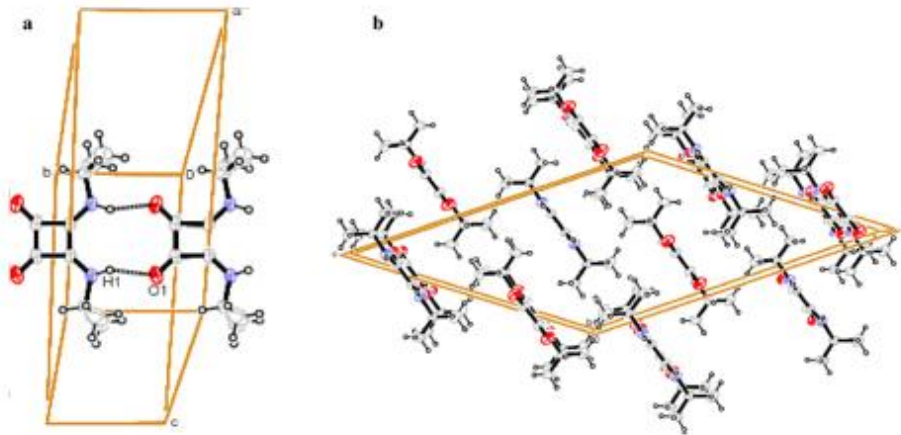


Şekil 5.5. Bileşik 1'in X-Ray kristalografik analiz sonucu

Çizelge 5.1. Bileşik 1'in Hidrojen bağ geometrileri

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C3-H3...O1	0.980 (2)	2.577 (2)	3.321 (3)	132.72 (11)
N1-H1...O1'	0.860 (1)	2.056 (1)	2.857 (2)	154.49(10)

Bileşik 1'in kristal yapısında kuvvetli bir ($i: x, y + 1$) (Şekil 5.6. (a)) N1-H1-----O1' ve molekül içi C3-H3-----O1 hidrojen bağları (Tablo 5.1) ve kristal paket (Şekil 5.6. (b)) gösterilmiştir. C-H---O ve N-H---O hidrojen bağlarının varlığından dolayı kristal yapının kararlılığı bakımından moleküler içi ve moleküler arası hidrojen bağı büyük öneme sahiptir.



Şekil 5.6. Bileşik 1'in N1-H1-----O1 ile bağlanan bc düzlemine paralel hidrojen bağları (a) ve pik diyagramı (b).

X-Ray analizi sonuçları doğrultusunda yapının bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları tablo 5.2 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre C1-C1' 1,477 Å°, C2-C2' 1,424 Å° ve C1-C2 1,463 Å° olarak ölçülmüştür. bu bağ değerlerinin katlı bağ değerine yakın olması moleküldeki halkada bir konjigasyon olduğuna işaret ettiği söylenebilir. Diğer taraftan Süleymanoğlu vd. (2011), Bileşik 1'in bir izopropil amino grubu yerine etoksi grubu bulunan yapının X-Ray kristalografik

verilerine göre kıyaslandığında C1-C1' bağının (halkadaki OC-CO bağı) daha uzun olduğu ve bunun etoksi grubu oksijen atomunun halka delokalizasyonunu belli bir yöne yönlendirmesinden kaynaklanmaktadır. 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.

Çizelge 5.2. Seçilmiş moleküler yapı parametreleri

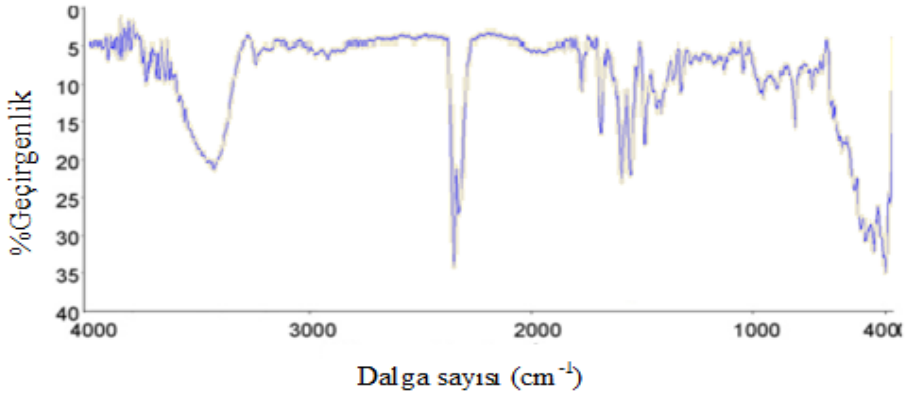
Parametreler	Deneyssel
Bağ Uzunlukları (Å)	
C1-C2	1.463(2)
C2-N1	1.315(2)
C3-N1	1.465(2)
C3-C4	1.498(3)
C3-C5	1.516(3)
C1-O1	1.228(2)
C2-C2'	1.424(4)
C1-C1'	1.477(4)
Bağ Açıları (°)	
C2-N1-C3	123.09(15)
N1-C2-C2'	134.24(10)
N1-C2-C1	134.72(17)
C2'-C2-C1	91.03(11)
N1-C3-C4	109.44(17)
N1-C3-C5	109.33(17)
C4-C3-C5	111.80(2)
O1-C1-C2	135.50(19)
O1-C1-C1'	135.53(11)
C2-C1-C1'	88.97(11)

5.1.2. Bileşik 2 (3-etoksi-4-({4-[(Z)-fenildiazenil]fenil}amino)siklobüt-3-en-1,2-dion) Yapısının Aydınlatılması

Aşağıda bileşik 2'e ait tüm spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu

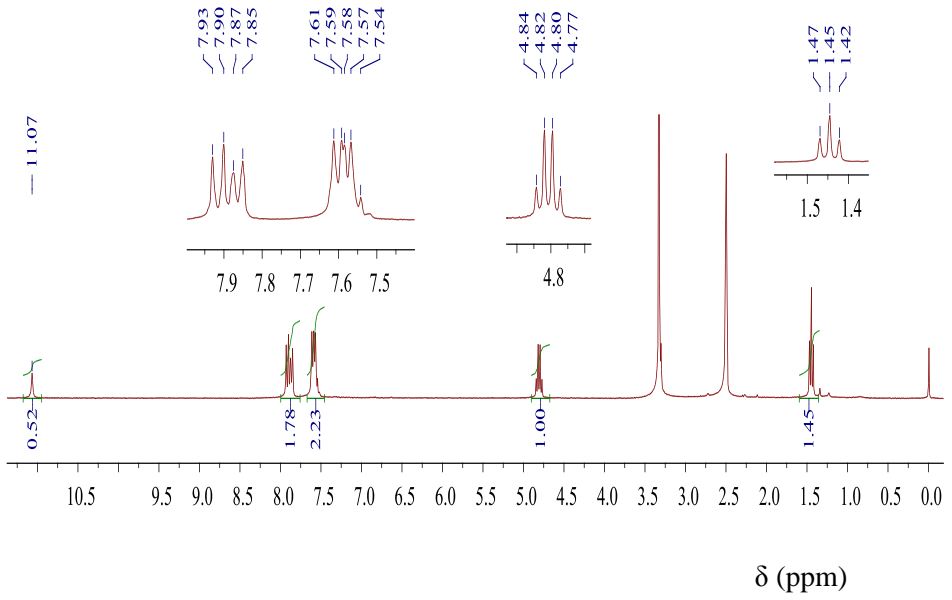
Bileşik 2'nin KBr içinde alınan FT-IR Spektrumunda 3400 cm^{-1} deki band (N-H) gerilme, 3200 cm^{-1} deki band aromatik (C-H) gerilme, $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli band (C=O) karbonil grubunun gerilme, $1640\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ deki band (C=C) grubunun gerilme, 1540 cm^{-1} deki band ise (C-C) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.7. Bileşik 2'nin KBr içinde FT-IR spektrumu

Bileşik 2'nin ¹H-NMR spektrumu

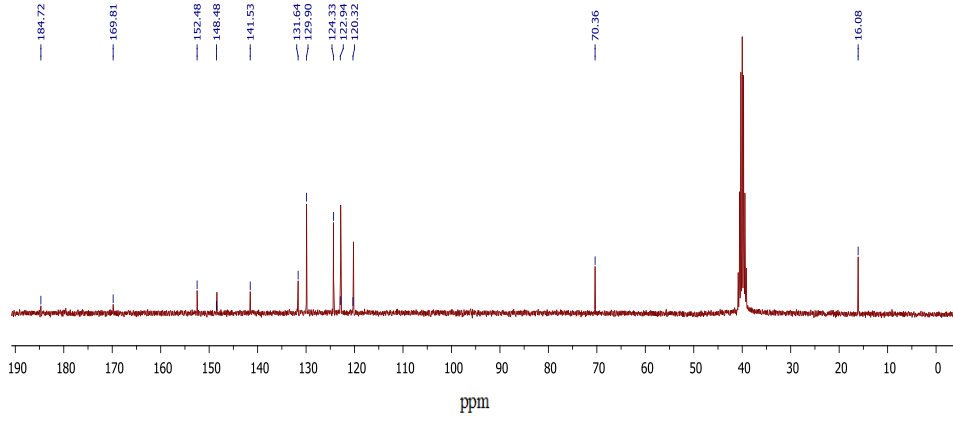
Bileşik 2'nin DMSO- d_6 içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda $\delta=1,47\text{-}1,45\text{-}1,42$ ppm de $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubundaki $-\text{CH}_3$ protonlarına ait üçlü, $\delta=4,84\text{-}4,82\text{-}4,80\text{-}4,77$ ppm de $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubundaki $-\text{CH}_2-$ protonlarına ait dördlü, $\delta=7,61\text{-}7,54$ ppm de fenil halkarındaki C_8 , $\text{C}_{9,9'}$ ve $\text{C}_{12,12'}$ (Şekil 5.10.) atomlarına bağlı protonlara ait çoklu, $\delta=7,93\text{-}7,90$ ppm de $\text{C}_{11,11'}$ atomuna bağlı protona ait ikili, $\delta=7,87\text{-}7,85$ ppm de $\text{C}_{10,10'}$ atomuna bağlı protona ait ikili ve $\delta=11,0$ ppm de ise $-\text{N-H}$ protona ait sinyaller şeklinde görülmektedir.



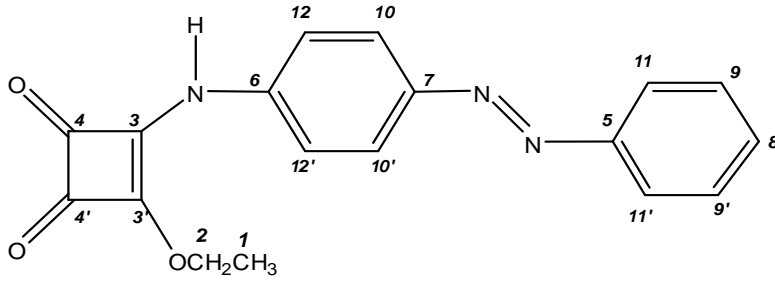
Şekil 5.8. Bileşik 2'nin DMSO-d_6 içinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bileşik 2'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Bileşik 2'in DMSO-d_6 içinde alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 16,08 ppm de C_1 atomuna, 70,36 ppm de C_2 atomuna, 169,81 ppm de sinyal $\text{C}_{3-3'}$ atomuna, 184,72 ppm de $\text{C}_{4-4'}$ atomlarına, 152,48 ppm de C_5 atomuna, 148,48 ppm de C_6 atomuna, 141,53 ppm de C_7 atomuna, 131,64 ppm de C_8 atomuna, 129,90 ppm de $\text{C}_{9-9'}$ atomlarına, 124,33 ppm de $\text{C}_{10-10'}$ atomlarına, 122,94 ppm de $\text{C}_{11-11'}$ atomlarına, 120,32 ppm de $\text{C}_{12-12'}$ atomlarına ait sinyaller şeklinde görülmektedir.



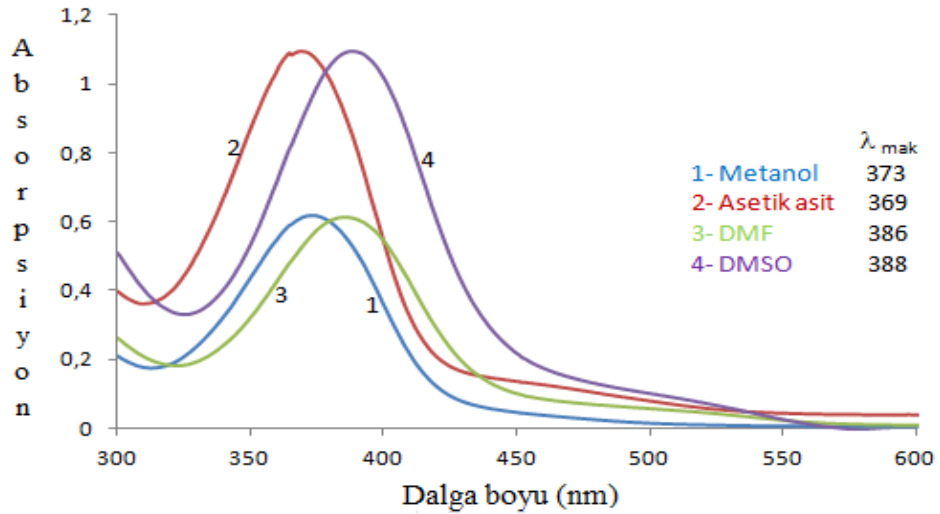
Şekil 5.9. Bileşik 2'nin DMSO-d₆ içinde ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.10. Bileşik 2'nin karbon atom numaraları

Bileşik 2'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu

Bileşik 2'nin DMSO, Asetik asit, metanol ve DMF çözeltileri hazırlanılarak oda sıcaklığında UV-vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, en düşük λ_{mak} asetik asit içerisinde, en uzun λ_{mak} DMSO içerisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 5.11. Bileşik 2'nin 4 farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu

Bileşiğin kullanılan çözücüler içerisinde λ_{mak} değerleri çözücü polaritesine göre λ_{mak} değerleri arttığı söylenebilse, artışın lineer olmadığı görülmektedir. Bileşik 2'nin kullanılan çözücüler içerisinde tek bir λ_{mak} veya tek bir absorpsiyon bandı oluşturması, bileşiğin DMSO içerisinde alınan NMR spektrumu göz önüne alındığında, bileşiğin kararlı tek bir izomerik yapıda muhtemelen azo tautomerik yapıda bulunduğuna olduğuna işaret etmektedir.

Amino azo benzen (kloroform içinde $\lambda_{\text{mak}}=386$ nm) temel kromojen olarak göz önüne alındığında, 2-etoksi-1-siklobütenil-1,2-dion grubunun DMSO ($\lambda_{\text{mak}}=388$ nm) 'e göre $\Delta\lambda_{\text{mak}}=2$ nm'lik batokromik, asetik asite ($\lambda_{\text{mak}}=369$ nm) 'e göre $\Delta\lambda_{\text{mak}}=23$ nm'lik batokromik kaymaya neden olduğu söylenebilir.

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

Uygun yapılar ile yüksek verimli Bileşik 2'ye benzer türevlerin oluşturulmasıyla, reaktif grup blunduran bu tür skuaramidler başta tekstil olmak üzere uygun polimerlerin renklendirilmesi için kullanılabileceği düşünülmektedir.

Skuaramidlerin sentezinde kullanılan dietil skuaratın alifatik aminlerle ikili amidleşmesinde kullanılan aminin sterik engelli olması hariç herhangi bir olumsuzluk yoktur. Ancak tekli amidleşmede çeşitli olumsuzluklar mevcuttur. Bileşik 1'in sentezinde yapılan denemede bileşik 1'in yanısıra karşılığı gelen monoesteramidinin kristallendirme sonucunda az miktarda oluştuğu belirlenmiştir.

p-aminobenzenden azo grubu taşıyan skuaramid sentezi için aşağıda belirtilen güçlüklerle karşılaşmıştır.

p-aminoazobenzenden ve bunun değişik türevlerinin sentezine ait denemeler derişik sülfirik asit ortamında denemeler yapılmış tek basamakta azo boyarmaddesi elde edilememiştir. N-alkil anilinlerden elde edilen p-aminoazobenzen türevlerine ait patentler dışında önemli bir literatür yoktur ve kenetlenme bileşeni anilinden sentez edilebilecek azo boyarmaddeleri 1,4-diaminobenzen kullanılarak da sentez edilebilir. Bu ve anilinin kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezine ait detaylı bir sistematik çalışmaya ihtiyaç vardır. Ayrıca aminoazo yapısı içeren boyarmaddeler de benzen yerine hetero halka üzerinde amino grup taşıyan aromatik yapılarlada değişik yeni skuaramid yapıları elde edilebilir. Ayrıca kenetlenme bileşeni olarak anilin yerine, önce benzil aminle birincil yerdeğiştirme yapılarak yeni bir kenetlenme bileşeni oluşturup, sonra herhangi bir diazonyum tuzunu kenetlenmesiyle de yeni azo grubu taşıyan esteramidler elde edilebilir.

Bileşik 2'nin sentezinde p-aminobenzen dietil skuarat ile düşük verimli tekli amidleşme göstermiştir ve verimi artırmak için sistematik çalışmaya ihtiyaç vardır. p-aminobenzenin hacimli bir zayıf amin olması, oluşan ester amidin tepkime ortamında ikinci amidleşmesini engellediğini düşünülmektedir. Literatürde belirtildiği gibi sentezde TEA kullanılmış ancak Bileşik 2'nin sentez veriminde artışa neden olmadığı gözlemlenmiştir.

Tez çalışması sonucunda amaçta belirtilen 3-siklobüten-1,2-dion ve azo yapısı içeren yeni skuaramid yada esteramid yapısı elde edilmiş ve yapısı spektroskopik olarak aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bileşik 2'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-naphtol. **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-arylazo-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): 373-378.
- Cohen, J., Lacher, R, Park, JD., 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: 1102-1107.
- Diener, H., Güleç, B., Skrabal., 1989. Diazotisation Mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium. **Helv. Chim. Acta**, 72: 800-805.
- Elnagdi, M. H., Osman S. 1973. Reactions with the arylhydrazone of some α -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 semidiquaric acid as new modular ligands for asymmetric catalysis. **Tetrahedron asymmetry**, 14: 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**, 1156-1158.
- Fu, N. 2012. A novel squaraine dye with squaramide as a scaffold and the colorimetric detection of amine. **Chinese Chemical Letters**, 23: 217-220.
- Gauger, J., Manecke, G. 1970a. Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären aminen I. **Chem. Ber.**, 103: 2696-2706.
- Gauger, J., Manecke G. 1970 Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären aminen II. **Chem. Ber.**, 103: 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: 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: 2951-2954.
- Hashimoto, Y. H. 1977. Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzene and 4-nitroazobenzene. **Gann.**, 68 (3):373-4.
- 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.**, 57(9): 1515-1762.
- Hodgson, H. H., Walker, J. 1935. The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylenediamine. **J. Chem. Soc.**, 57 (3): 387-530.
- 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: 77-82.
- Joshi, M., Jauhari S. 2011. Polyureas: Synthesis, Characterization and Dyeing Application in Nylon and Polyester. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50: 485-489.

- Kalatzis, E. 1967. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α - and -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.
- Karçı, 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 -Amino Carboxylic Acid functionality in 2-Amino-5-phosphonopntanoic acid yields unique 3,4-Diamino-3-cyclobutene-1,2-dioCneontaining 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 ^{15}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_2PdCl_4 : Formation of a 2-(Phenylazo) imino Complex of Bivalent Palladium, Department of Chemistry and Chemical Technology, Vidyasagar University, Midnapore-721102, West Bengal, India. **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: 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-aryloxy-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-hetaryloxy derivatives from N- β -cyano-N- β -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, N¹-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: 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: 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: 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, Literatür Yayıncılık, pp.1258, 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 cyclobutenedilylium 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.192-212, NewYork, Plenum, USA.
- Storer, R. I. 2011. Squaramides: physical properties, synthesis and applications. **Chem. Soc. Rev.**, 40: 2330–2346.
- Süleymanoğlu, N., Eyduran, F. 2011. Experimental (¹³C NMR, ¹H NMR, FT-IR, single-crystal X-ray diffraction) and DFT studies on 3,4-bis(isoproylamino)cyclobut-3-ene-1,2-dione. **Spectrochimica Acta Part A**, 83: 472– 477.

- Süleymanoğlu, N., Eydurán, 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. ^1H 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 $\text{N-NO}_2 \longrightarrow \text{C-NO}_2$ 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. 2004. Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes. **Dyes and Pigments**, 61 (3): 243-250.
- Yen, M. S., Chen C. 2010. 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 basenkonzentraion und diazokomponente. **Helv. Chim. Acta**, 38 (6): 1597-1623.
- Zollinger, H. 2003. Color Chemistry, pp.251, Zürich, Switzerland.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melih ÜNSAL

Doğum Yeri ve Tarihi : 15.05.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İnönü Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2005-2009

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi , FEF., Kimya Bölümü;2009-2012

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal

Poster Sunumu

Paintistanbul Boya, Sanayi ve Hammadde Kongresi

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : melihunsal20@hotmail.com

Tarih :.../.../.....