

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2017-YL-001

SİKLOBÜTENDİON İÇEREN YENİ AZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Mine AYDOĞAN

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Mine AYDOĞAN tarafından hazırlanan “Siklobütendion İçeren Yeni Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı tez, 28.12.2016 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

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

Doç. Dr. Ahmet Can BARDAKÇI

Enstitü Müdürü

T.C.
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.

.../...../2017

Mine AYDOĞAN

ÖZET

SİKLOBÜTENDİON İÇEREN YENİ AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Mine AYDOĞAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

2017, 41 sayfa

Diazolanmış aminotiyazoller ile anilinin diazo kenetlenme yöntemiyle azo amin bileşikleri sentez edilmiştir. Elde edilen bu azo aminler metanol içerisinde kaynatılmış skuarik asit ile etkileştirilmesinden skuarik asitler (3-hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2 dion ve 3-hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil- fenilamino))-3-siklobüten-1,2 dion) hazırlanmıştır. Bileşiklerin ^1H , ^{13}C -NMR ve FT-IR spektroskopik teknikler kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin çeşitli ortamlarda UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları alınarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo Boyarmadde, Diazolama, Skuarik Asit, Skuaramik Asit

ABSTRACT**SYNTHESIS AND DETERMINATION OF SPECTROSCOPIC
PROPERTIES OF NOVEL AZO DYES INCLUDING
CYCLOBUTHENEDIONE**

Mine AYDOĞAN

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih EYDURAN
2017, 41 pages

Azo amine compounds have been synthesized by using diazo coupling of aniline with diazotized aminothiazoles. The obtained azo amines were reacted with boiling squaric acid in methanol to give squaramic acids (3-hydroxy-4-(4-(2-benzothiazolylamino)phenylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione and (3-hydroxy-4-(6-methoxy-2-benzothiazolylazoyl-phenylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione). Chemical structure of the compounds obtained were determined by using ^1H , ^{13}C -NMR and FT-IR spectroscopic techniques. The UV-Visible absorption spectra of compounds in various solution were determined and examined.

Key Words: Azo Dyestuff, Diazotization, Squaric Acid, Squaramic Acid

ÖNSÖZ

Tez konusunu öneren ve çalışmaları yapabilmem için büyük bir özveri ile bütün imkânlarını seferber eden, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan, desteği ile bana güç ve moral veren, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm tez danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan, benden maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme, teşekkür ederim.

Mine AYDOĞAN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Boyarmaddeler	2
2.1.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	2
2.1.2. Azo Boyarmaddeler	2
2.2. Azo Amin Yapıları	4
2.3. Skuarik Asit ve Türevleri	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal	8
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	8
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	8
3.2. Yöntem.....	8
3.2.1. Azo Amin Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri	8
3.2.1.1. Diazolama tepkimeleri	9
3.2.1.2. Kenetlenme tepkimeleri	13
3.2.2. Azo Amin Yapıları Sentez Yöntemleri	15
3.2.3. Skuaramik Asitlerin Sentez Yöntemleri.....	18
4. BULGULAR	20

4.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-1,3-benzotiyazol'ün Sentezi.....	20
4.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün Sentezi	20
4.3. Skuaramik Asitlerin Sentezi	21
4.3.1. 3-hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion (Bileşik I)' un sentezi	21
4.3.2. 3-Hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3- siklobüten-1,2-dion (Bileşik II)' un sentezi	21
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	22
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	22
5.1.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün Yapısının Aydınlatılması	22
5.1.1.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün FT-IR spektrumu	22
5.1.1.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	22
5.1.2. 3-hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion Yapısının Aydınlatılması (Bileşik I)	24
5.1.2.1. Bileşik I'in FT-IR spektrumu	24
5.1.2.2. Bileşik I'in ¹ H-NMR spektrumu	24
5.1.3. 3-Hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3- siklobüten-1,2-dion Yapısının Aydınlatılması (Bileşik II).....	26
5.1.3.1. Bileşik II'in FT-IR spektrumu	26
5.1.3.2. Bileşik II'in ¹ H-NMR spektrumu	27
5.1.3.3. Bileşik II'in ¹³ C-NMR spektrumu	28
5.1.3.4. Bileşik II'in D ₂ O değişim ¹ H- NMR spektrumu.....	29
5.1.5. Bileşik I ve II'nin UV-görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları.....	30
5.1.5.1. Bileşik I'in UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu	30
5.1.5.2. Bileşik II'in UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	32
KAYNAKLAR.....	35

ÖZGEÇMİŞ 41

SİMGELER DİZİNİ

Ar	: Aril
λ_{mak}	: Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
MTN	: Metanol
ACN	: Asetonitril
HAc	: Asetik Asit
e.n.	: Erime noktası
IR	: Infrared spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV	: Ultra Violet
ml	: Mililitre
cm^{-1}	: Dalga sayısı birimi
g	: Gram
ppm	: Kimyasal kayma birimi
nm	: Nanometre
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NLO	: Lineer olmayan optik
Bileşik I	:3-hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2dion
Bileşik II.	:3-hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2dion
t-BuOK	:Potasyum ter-bütoksil
THF	:Tetrahidrofur
TFA	:Trifloroasetik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Skuarik asit delokalizasyonu.....	6
Şekil 2.2. Skuarik asidin bazı önemli türevleri	7
Şekil 3.1. Diazonyum tuzu oluşum tepkimesi.....	9
Şekil 3.2. Diazonyum tuzunun oluşum mekanizması	10
Şekil 3.3. Çevrilme tepkimesi ile p-aminoazobenzen'in sentez tepkimesi	11
Şekil 3.4. Nitro ve amino grubu arasındaki kenetlenme tepkimesi.....	11
Şekil 3.5. Diazonyum tuzunun anilinler ile diazo kenetlenme tepkimesi	12
Şekil 3.6. Diazo kenetlenme yöntemiyle azo amin bileşiğinin sentez tepkimesi ...	12
Şekil 3.7. Diazolama sonrası halka kapanması ile azo amin bileşiğinin sentez tepkimesi.....	13
Şekil.3.8. p-aminoazobenzenin halka kapanması ile azo amin elde edilmesi	13
Şekil 3.9. Bazı kenetlenme bileşenlerinin yapısı.....	13
Şekil 3.10. Aromatik elektrofilik yer değiştirme tepkime mekanizması.....	14
Şekil 3.11. Enol tipi kenetlenme bileşenlerinin yapısı	14
Şekil 3.12. Enol tipi diazo kenetlenme tepkime mekanizması.....	15
Şekil 3.13. o-fenilendiaminin ile nitrobenzenden fenil azo anilin eldesi	15
Şekil 3.14. Nitrozil sülfürik asit yöntemiyle diazo kenetlenme tepkimesi.....	15
Şekil 3.15. Aril azo anilinlerin elde edilme tepkimesi	16
Şekil 3.16. Anilinlerden sodyum anilin metan sülfonat ile azo amin sentez tepkimesi.....	16
Şekil 3.17. Anilinlerden 1-naftil amin ile kenetlenme tepkimesi.....	16
Şekil 3.18. Heterosiklik diazolanmış aminlerden azo amin sentez tepkimesi.....	17
Şekil 3.19. p-nitroanilin'in sodyum(anilinometan)sülfonat ile kenetlenme tepkimesi	17
Şekil 3.20. Karboksilli asitlerin birincil aminler ile amitleşme mekanizması.....	18
Şekil 3.21. Diazo dialkil skuarat'ın amitleşme tepkimesi	18

Şekil 5.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün FT-IR spektrumu	22
Şekil 5.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün ¹ H-NMR spektrumu	23
Şekil 5.3. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün kimyasal yapısı	23
Şekil 5.4. Bileşik I 'in FT-IR spektrumu	24
Şekil 5.5. Bileşik I 'in ¹ H-NMR spektrumu	25
Şekil 5.6. Bileşik I 'in kimyasal yapısı	25
Şekil 5.7. Bileşik II 'in FT-IR spektrumu	26
Şekil 5.8. Bileşik II 'nin ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 5.9. Bileşik II 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	28
Şekil 5.10. Bileşik II 'in D ₂ O değişim ¹ H- NMR spektrumu	29
Şekil 5.11. Bileşik II 'nin kimyasal yapısı	29
Şekil 5.12. Bileşik I 'in beş farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumları	31
Şekil 5.13. Bileşik I 'in MTN+KOH ve MTN+HCl içindeki absorpsiyon	32
Şekil 5.14. Bileşik II 'nin beş farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu	32
Şekil 5.15. Bileşik II 'nin MTN+HCl ve MTN+KOH içindeki absorpsiyon spektrumu	33
Şekil 5.16. Bileşik I-II'nin amoyum-azonyum tautomer ve ortak iyon yapıları....	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Boyarmaddelerin belirli çözücülerdeki λ_{mak} değerleri	34
---	----

1. GİRİŞ

Azo bileşikleri, boyarmaddeler, pigmentler ve gelişmiş materyal alanlarında önemlidir (Waring ve Hallas, 1990).

Birçok yeni ürünler çoklu fonksiyonlara sahip olarak tasarlanmaktadır. Bu sayede materyallerin mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol ve dizayn edilebilir (Yen ve Kuo, 2012). Dispers azo boyarmaddeleri tekstil alanını ilgilendiren önemli patentler alınmış yapılardır.

Heterosiklik diazo bileşenli boyarmaddeler yüksek boyama gücü ve mükemmel parlaklık sayesinde son yıllarda dikkati çekmektedir (Sokolowska vd., 2007).

Aromatik azo bileşikleri organik boyarmaddeler, indikatörler, radikal reaksiyon başlatıcıları, terepatik ve ilaç salınım ajanları, nonlinear optik (NLO), optik saklama ortamı, kemosensörler, fotokimyasal şalterler ve elektronik aygıtlar gibi bir çok alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zhao vd., 2011).

Skuarik asidin önemli türevlerinden olan skuaramidler biyolojik açıdan aktif ajanlar olarak davranış gösterdikleri literatürlerde yer almaktadır. Skuaramik asitlerin (skuarik asidin mono amidi) literatürde sınırlı sayıda sentezine rastlanmıştır.

Çalışmada yalın azo benzen yapısının çoklu fonksiyonel grup taşıyan bir yapı haline getirilmesi bu yapının birçok alanda kullanımının artmasına neden olabilir.

Bu amaçla yapısında heteroaromatik yapı içeren amino fonksiyonel grubu bulunan (azo amin yapısı) dispers boyarmaddenin skuarik asit ile tepkimesi sonucu azo benzen yapısına reaktif asit kısmı eklenmesi düşünülmüş ve skuaramik asit yapıları sentez edilmeye çalışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Boyarmaddeler

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı tamamen ya da kısmen soğurma yeteneğine sahip olan maddeler renklendiriciler olarak adlandırılmaktadır. Renklendiriciler, genel anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan kimyasal bileşiklerdir (Zollinger, 1991).

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substrat ile fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar, uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler. Boyarmadde, kumaşla iyonik, kovalent ya da moleküller arası etkileşimlerle tutunur (Gordon ve Gregory, 1983).

Dünyada ve ülkemizde boyarmaddelerin kullanım alanları artmaktadır. Tekstil sanayisinden sonra boyarmaddeler; plastik, deri, sentetik lif üretim, kağıt, kozmetik, ilaç, gıda, inşaat, cam, porselen ve otomotiv sanayi gibi birçok alanda kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova vd., 1998).

2.1.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; kimyasal yapılarına göre; azo, nitro, polimetin, arilmetin, karbonil, kükürt boyarmaddeleri, çözünlüklerine göre; anyonik, katyonik, zwitter iyon, substratta çözünen, organik çözücüde çözünen, geçici çözünlüğü olan, polikondensasyon, elyaf içinde oluşturulan ve pigment boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre ise asidik, bazik, direkt, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.1.2. Azo Boyarmaddeler

Primer aromatik aminlerin diazolama çalışmaları sonucunda Griess, 1860'lı yıllarda ilk azo boyarmaddesini bulmuştur. Yapısında bir veya birkaç azo grubu (-N=N-) olan bileşiklerdir. Azo boyarmaddeler en yaygın kullanılanlardır. Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubu sayısına bağlı olarak mono-azo, di-azo, tri-azo ve poli-azo boyarmaddeler olarak isimlendirilmektedirler.

Anyonik yapıdaki asit boyarmaddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Katyonik (bazik), reaktif, pigment, inkişaf ve lak boyarmaddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Oksitlenebilen amino azo boyarmaddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir (Kurbanova vd., 1998; Seventekin, 1998).

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

Azo boyarmaddelerin bazik veya asidik özellik göstermeleri yapısında bulunan amino- ya da oksi- grubundan dolayıdır. Azo boyarmaddelerin yapısında sülfogrubu bulunduğunda asidik özellik yükselmektedir ve Na- tuzları (çözünen azo boyalar), Ba ve Ca- tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar. Yapısında sülfogrubu olmayan azo boyarmaddeler suda çözünmezler. Bu tip boyar maddelerin yer aldığı grup pigment boyarmaddelerdir.

Azo boyarmaddeler grubunda bütün renkli boyarmaddeler yer almaktadır. Azo boyarmaddelerin kimyasal yapısı ile renk arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Molekülündeki azo grupların sayısı arttığında renk şiddeti artmaktadır. Molekülde renk şiddeti benzen türevleri yerine naftalin türevleri kullanıldığında ve molekülünde -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, -CH₃ halojenler gibi grupların sayısı arttığında, rengin şiddetinin arttığı belirtilmektedir. Sülfogrubu veya karboksilgrupların molekülde olmasının renge hiçbir etki göstermediği belirtilmektedir (Kurbanova vd., 1998; Seventekin, 1998).

Azo boyarmaddelerin yapısındaki azo grupları, bağımsız aromatik halkalara bağlanmış durumdadır. Aromatik bileşiklerin yapısında bulunan azo gruplarının absorpsiyon spektrumlarında, absorpsiyon bantlarının düşük dalga boylarında olduğu, azo grubunun güçlü bir kromofor olduğu, aromatik sistemlere bağlandıkları zaman absorpsiyon bantlarının görülebilir dalga boylarına kaydığı belirtilmiştir (Labudzinska vd., 1993).

Amino azobenzenler hem amino grubundan hem de azo grubunun β azotu üzerinden protonlanırlar. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir.

Azo grubu üzerinde protonlanma $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır (Zenhäusern ve Zollinger, 1962).

Hidroksiazoo bileşiklerinde hidroksil grubunun asitliği ise hem azo-hidrazon tautomeri dengesine hem de hidroksil grubunun konumuna bağlıdır. o-hidroksiazoo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin kuvvetli molekül içi H-bağı yaptıkları gösterilmiştir. Böyle bileşikler p- izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksil grubunun iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine neden olacağı için ticari olarak kullanılan boyarlar o-hidroksi boyarlardır.

Ayrıca o- ve p-hidroksiazoo bileşiklerinde gözlenen önemli bir özellik de azo-hidrazon tautomerisidir. Bileşiklerin hangi tautomerik yapıda olduklarının bilinmesi çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin hem boyama güçleri ve haslıkları hem de renkleri farklıdır. Genel olarak, hidrazon formu, azo formundan daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo tautomerin λ_{mak} değeri 410 nm, ϵ_{mak} değeri 25000, hidrazon tautomerin λ_{mak} değeri 480 nm, ϵ_{mak} değeri 35000 dir (Zollinger, 1990).

Sentetik elyafların boyanmasında azo boyarmaddelerinden amino grubu içeren yapılar hakkında oldukça sınırlı bilimsel çalışmaya rastlanmaktadır ve bu yapılardan da öncelikle alkilenmiş yapılar üzerinde oldukça durulduğu dikkat çekmektedir.

2.2. Azo Amin Yapıları

Sentetik elyaf materyallerin boyanmasında organik çözücüler içerisinde çözünen tekstil boyarmaddesi olarak birçok azo amin ve alkilenmiş azo amin yapılarını patentlediği dikkat çekmektedir (Wolfrum vd. 1970; Gottschlich vd. 1974).

Naik ve Desai (1990), çalışmasında heterohalkalı halka sistemlerine dayalı bazı boyarmaddelerin yüksek boyama gücüne ve mükemmel haslık özelliklerine sahip olduğunu ve birçok azo boyarmaddelerinde amino hetero halkalardan sentezlendiğini belirtmişlerdir.

Diazolanmış heteroaromatik aminlerin anilin ile bilinen diazo kenetlenme tepkimesiyle elde ettikleri azo amin yapılarını elektro-optik, nonlinear optik ve

termal özelliklerini incelemişlerdir (Leng vd., 2001; Zadrožna ve Kaczorowska, 2008).

Nitrobenzen, o-Fenilendiaminin ve sodyum hidroksitin eşit miktarda karışımın ısıtılmasıyla 2-(fenilazo) anilini (H₂L) elde etmiş ve bu azo amin yapısını benzen-su karışımı içinde Pd(II) kompleksi sentezi için ligant olarak kullanmışlardır (Maiti vd., 2001).

Hem çevresel hem de ekonomik açıdan antrakinin boyarmaddelerine teknik olarak eşdeğer olan, heterosiklik diazo bileşenli anilin türevlerine göre de daha iyi bir boyama ve daha parlaklık sergileyen azo boyarmaddeleri sentezlenebildiğini söylemişlerdir (Yen ve Wang, 2004).

Matsui vd. (1996), tarafından bir dizi dis- ve trisazo boyarmaddenin sentezinde konuk-konukçu sıvı kristal ekranlar için azo amin yapıları sentezlemişlerdir.

Poliesterler için yüksek boyama gücü, mükemmel parlaklık ve daha ekonomik olmaları nedeniyle heterosiklik diazo bileşenlerine sahip azo amin ve bunların alkil türevlerini olan boyarmaddelere dikkat çekmektedirler (Sokolowska vd., 2007).

Aril azo anilinlerin K₂PtCl₄ ile sıcak dimetilsülfoksit içerisinde Pt(II) kompleksini elde etmişlerdir. Aynı şekilde Na₂PdCl₄ ile Pd(II) kompleksini sentezlemişlerdir (Pratihari vd., 2007).

Zadrožna ve Kaczorowska (2008), NLO aktif yeni kromoforların sentezini tasarlarlarken, uygun π -konjuge sistemli yapılardan heterosiklik, aromatik ve dört azo bağı bulunan azo amin yapılarını tercih etmişlerdir.

Sodyum (anilino metan) sülfonat ve p-nitroanilin ile diazolanmıştır. Elde edilen bileşiği indirgeyerek hidroliz etmişler. Elde ettikleri 4,4-(Diazen-1,2-diil)dibenzenamini N,N-dimetil-1-naftilamin ile diazo kenetleme yöntemiyle rotaksan azo boyarmaddelerini elde etmişlerdir (Park ve Koh, 2009).

Hamon vd. (2009), özet çalışmasında, azo benzen türevlerinin, akıllı polimerler, sıvı kristaller, moleküler anahtarlar olarak kullanan ışığa cevap veren işlevsel cihazlar olarak kullanıldığını, bunların fotoizomerizasyonunu, karbohidrat türevlerinin sentezleri üzerine uygulamaları ve son gelişmeleri kapsamaktadır.

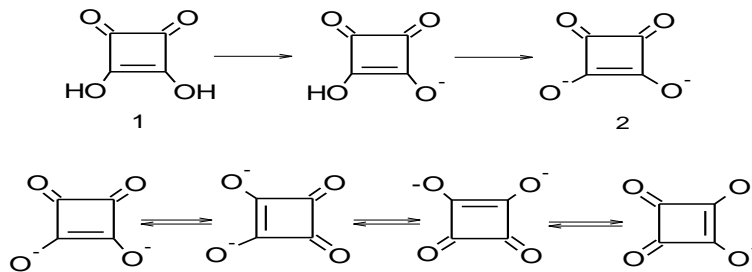
El-Shafei vd., (2009), canlı ve canlı dışı anti tümör değerlendirilmesi Ehrlich Asit Karsinoması (EAC) hücrelerine karşı azo amin yapısında olan heterosiklik içeren, önemli derecede güçlü sitotoksik etkiye sahip olan yeni pirazol analogları olduğunu bulmuşlardır.

Azo amin yapısını organik-inorganik hibrit malzeme sentezinde çok fonksiyonlu polimerik bir malzeme için çıkış bileşiği olarak kullanmıştır. Ayrıca tiyazol heterosiklik bileşiklerinin farklı substitüentlere sahip olan 4-konumunda analog türevlerinin benzenoid bileşiklerden türetilmiş analog boyarmaddeler ile kıyaslandığında diazo bileşenleri batokromik kayma eğiliminde olduğunu söylemişlerdir (Yen ve Chen, 2010; Yen ve Kuo, 2012).

Zhao vd. (2011), simetrik ve asimetric aromatik azo bileşiklerinin tek bir aşamada sentezlenmesi için genel ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir. Aromatik azo bileşikleri; organik boyarmaddeler, indikatörler, radikal reaksiyon başlatıcıları, terepatik ve ilaç salınım ajanları, nonlinear optik (NLO), optik saklama ortamı, kemosensörler, fotokimyasal şalterler ve elektronik aygıtlar gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanıldığını söylemişlerdir.

2.3. Skuarik Asit ve Türevleri

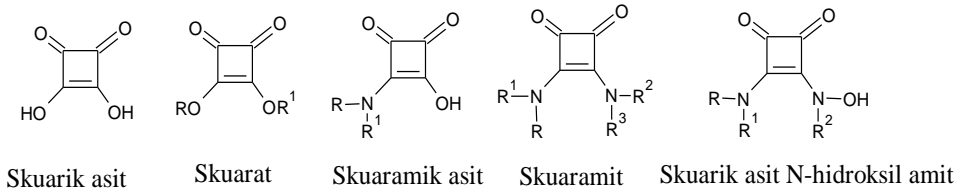
Cohen vd. (1959) tarafından ilk olarak, "dördül asit" ya da "kuadratik asit" olarak bilinen Diketo siklobütendiol; dikloro tetrafloro siklobüten hidroliz yoluyla elde edilmiştir. Dianyonun asitliği alışık olunmadığı kadar yüksek çift asitlik ile karakterize edilmiştir. Cohen ve Cohen (1966), rezonans stabilize skuarat dianyona bu asitliği atfetmişlerdir. Aromatik karakterinin önemli bir molekül olduğunu söylemişlerdir (Storer vd. 2011).



Şekil 2.1. Skuarik asit delokalizasyonu

Bu dianyonun stabil, dört üyeli halka yapısı ihtiva eden, yüksek delokalizasyon enerjisi, iki ve üç değerlikli metal katyonlarla kompleksler verdiğini söylemişler (Cohen ve Cohen, 1966) (Şekil 2.1).

Skuarik asidin çeşitli türevleri olmasına rağmen, türevleri arasında skuaramit türevleri ve bunların uygulamaları etrafında gelişme gösterdiği literatürlerden görülmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Skuarik asidin bazı önemli türevleri

Xie vd., (2004), çalışmasında skuarik asit türevlerinin PTPaz (protein tirozin fosfataz) inhibitörlerinin gelişimi için etkili bir farmakofor olduğunu göstermişlerdir.

Skuaramik yapıları hakkında son derece sınırlı bilimsel çalışmaya rastlanmaktadır ve uygulamalara yönelik literatürden elde edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Skuaramik asitlerin karboksilik asit ve karboksilli asit taklitleri (bioisoster) önemli farmakoforik gruplardır. Bir amin fonksiyonel grubunu, asit fonksiyonel gruba çevirmek için uygun yapının skuaramik asit kısmı olacağını belirtmektedir (Charton vd., 2008).

Sanna vd., (2010) sentezledikleri skuaramik asit yapısını Cu^{+2} 'nin kemodosimetrik bir araç olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin, skuarik asit, NaNO_2 , KOH , H_2SO_4 , HCl , kloroform, asetonitril, asetik asit, metanol, N,N-dimetil formamid ve dimetil sülfoksit SIGMA firmasından temin edildi ve saflaştırmadan kullanıldı. Metanol MERCK firmasından temin edildi.

Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) ^1H -NMR spektrumları VARIAN VNMRJ 400 MHz cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları PERKİN ELMER Spectrum Two IR spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spektrofotometresi ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları STVART Melting Point SMP30 cihazında kapiler içinde kaydedildi.

3.2. Yöntem

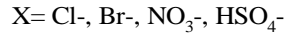
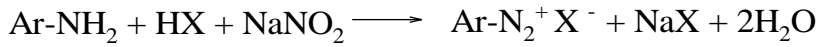
3.2.1. Azo Amin Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Azo bileşikleri diazolanmış aromatik aminin bir kenetlenme bileşeni ile diazo-kenetlenme tepkimesiyle sentezi uzun yıllardır bilinmektedir. Amino grubu içeren azo boyarmaddeleri genelde amino grubu taşıyan kenetlenme bileşeni kullanarak ya da sonradan amino grubuna dönüştürülen kenetlenme bileşeni kullanılarak sentez edilebilir.

Aşağıda diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ait yöntemler verilmiştir.

3.2.1.1. Diazolama tepkimeleri

Azo boyarmaddelerinin sentezinde ilk basamağı bir aromatik ya da bir heteroaromatik birincil aminin diazolanması oluşturur. Diazolama aminin sulu asidik çözeltisine NaNO_2 çözeltisinin eklenmesini içeren direkt metot kullanılarak diazolanır Bu tepkime için en az 2,5 eşdeğer miktarda mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir. Diazolama ajanı olarak NaNO_2 , $-\text{HCl}$ yerine nitrozil sülfürik asit gibi değişik ajanlar ve yöntemler kullanılabilir (Zollinger, 1991) (Şekil 3.1). Sulu asit içinde zor çözünen aminler ise indirekt metot ile diazolanabilir (Christie, 2001).

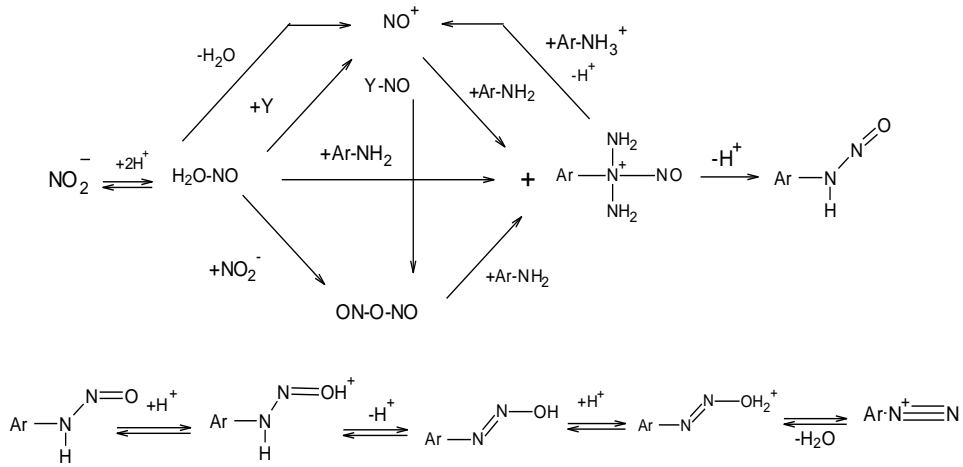


Şekil 3.1. Diazonyum tuzu oluşum tepkimesi

Diazolama tepkimesinde aminin nitrozolanması temel basamaktır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitroz aminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Ortamın asitliğine bağlı olarak nitrozolama türü değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 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 ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilbromür ya da nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton 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.

Sık olarak sentezlenen diazonyum tuzları arendiazonyum klorürler, tetraflorborat, hidrosülfatlar ve dihidrofosfatlardır. Bununla birlikte nitrik asitin kuvvetli oksitleyici yeteneğinden dolayı arendiazonyum nitrat sentezi çalışılmıştır. Nitrik asit ile aromatik aminlerin oksidasyonunu önlemek amacıyla, Backman tarafından diazonyum nitratları elde etmek için CHCl_3 içinde N_2O_4 fenol izosiyanatlar ile muamele edilmiş. Diazonyum nitrat hazırlanması için, alkil nitritler kullanılarak başarılı bir yöntem rapor etmiştir (Kagima vd. 1997). PEG-300'ün etkin bir NO_2 absorbent madde olduğunu ve PEG- NO_2 susuz koşullarda, yüksek saflıkta ve mükemmel verimle aromatik aminleri kuru diazonyum nitrata dönüştürmek için yeni bir oksitleyici olduğunu ileri sürmüşlerdir (Zhang vd., 2002).



Şekil 3.2. Diazonyum tuzunun oluşum mekanizması

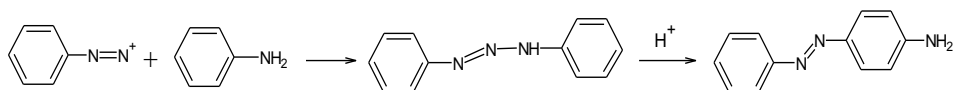
Azo amin yapılarının sentez yöntemi amino grubunun fenil ve heteroaril grubuna bağlı olmasına göre öncelikle ikiye ayrılabilir.

Eğer amino grubu doğrudan fenil halkasına bağlı ise kenetlenme bileşeni olarak anilin ve türevleri kullanılır. Ayrıca bu amin bir halkalaşma tepkimesiyle heteroaril halkaya bağlı olan yapıya dönüştürülebilir. Diazo bileşeni ya karbosiklik ya da heterosiklik olabilir.

Eğer amino grubu doğrudan bir hetero halkaya bağlı ise bu amin yapısı doğrudan sentezlenir sonra bir diazo kenetleme tepkimesiyle ya da diazo-kenetlenmeden sonra bir halkalaşma tepkimesiyle elde edilebilir. Diazo bileşeni yine karbosiklik veya heterosiklik olabilir.

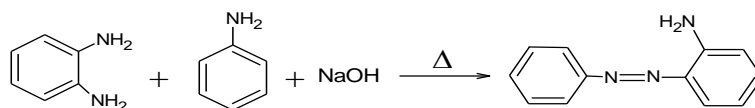
1) Fenil Halkasına bağlı azo amin yapılarının sentez yöntemleri

p-aminoazobenzen, diğer azo aminlerden farklı olarak, öncelikle anilin diazolanmış anilin ile azot atomu üzerine kenetlenmesinin ardından asidik ortamda bir çevrilme sonucu oluşturulur (Zollinger, 1991) (Şekil 3.3). Diğer azo amin bileşikleri bilinen diazo-kenetleme yöntemiyle ya da azo bileşiklerinin diğer sentez yöntemleriyle elde edilebilir.



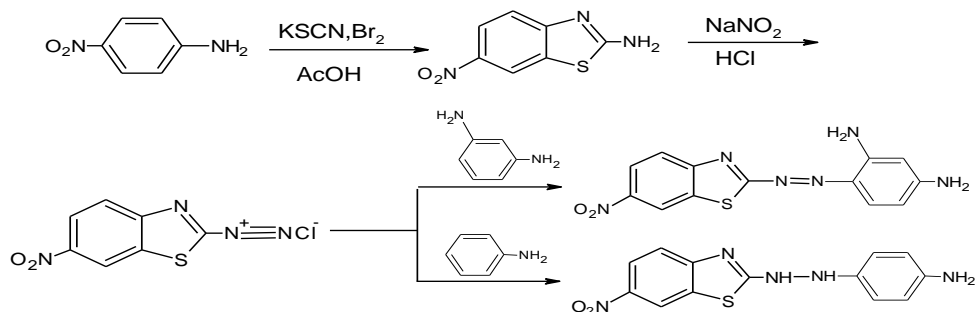
Şekil 3.3. Çevrilme tepkimesi ile p-aminoazobenzen'in sentez tepkimesi

Bir azo amin yapısının nitro grubu ve amino grubu arasında Mills tepkimesine benzer kenetlenme tepkimesiyle 2-fenil azo anilin yapısını elde etmişlerdir (Maiti vd., 2001) (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Nitro ve amino grubu arasındaki kenetlenme tepkimesi

Diazolanmış heteroaromatik aminlerin anilin ile bilinen diazo kenetlenme tepkimesiyle elde ettikleri azo amin yapılarını elektro-optik, nonlinear optik ve termal özelliklerini incelemişlerdir (Leng vd. 2001; Zadrozna ve Kaczorowska, 2008) (Şekil 3.5).

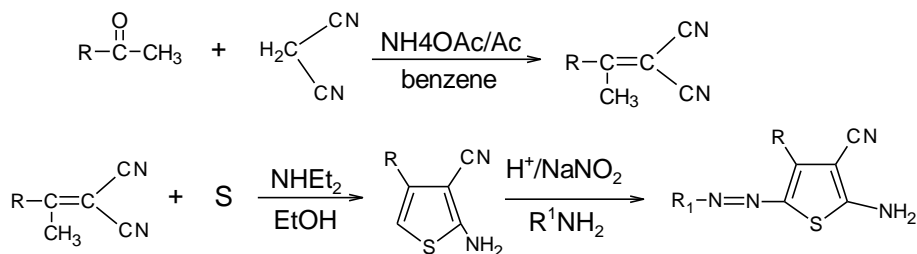


Şekil 3.5. Diazonyum tuzunun anilinler ile diazo kenetlenme tepkimesi

2) Heterohalkaya bağlı azo amin yapılarının sentez yöntemleri

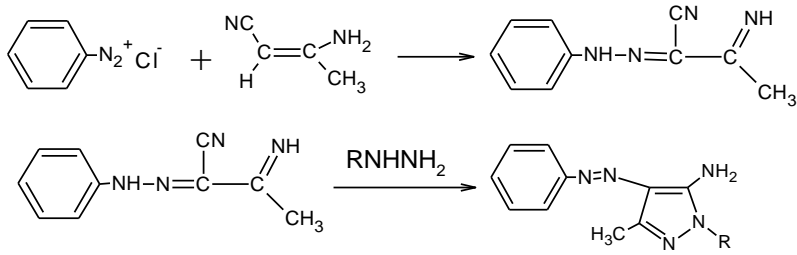
Heterohalka içeren azo amin yapılarının sentezi, ya halka kapanması ya da doğrudan diazo kenetlenme yöntemlerini içermektedir.

Yen ve Wang (2004), öncelikle azeotropik karışım ortamında Dean-Stark tuzağı kullanarak benzen içerisinde malononitrilin keton ile kondensasyonu sonucu tiyofen halkasına bağlı amini sentezleyip, bilinen diazo-kenetlenme yöntemiyle bu aminden 4-aril-5-heteroarilazo-3-siyano-2-aminotiyofenleri sentezlemişlerdir (Şekil 3.6).



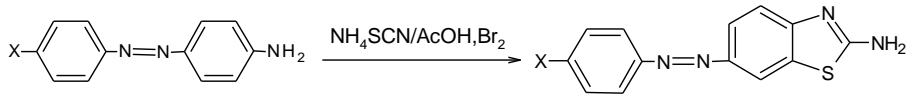
Şekil 3.6. Diazo kenetlenme yöntemiyle azo amin bileşiğinin sentez tepkimesi

Karcı, (2005); Karcı vd. (2009), Arilhidrazono-ketimiminobütironitriller, ve El-Shafei vd. (2009), aril hidrazono-malonitrilleri nitrillerin hidrazinlerle ısıtılarak halka kapanmasıyla çeşitli amino pirazol halkaları içeren azo amin yapılarını sentezlemişlerdir. Elde edilen azo amin yapılarını, diazolayıp kenetlenme bileşenleriyle çeşitli bisazo yapılarını sentezlenmişlerdir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Diazolama sonrası halka kapanması ile azo amin bileşiğinin sentez tepkimesi

Sokolowska vd. (2007), asetik asit ortamında brom ilave edilerek amonyum tiyosiyanat ile p-amino azobenzenin halka kapanması tepkimesi ile sentezledikleri azo amin yapılarını diazo kenetleme tepkime yöntemiyle bisazo bileşiklerinin sentezi için çıkış bileşiği olarak kullanmışlardır (Şekil 3.8).

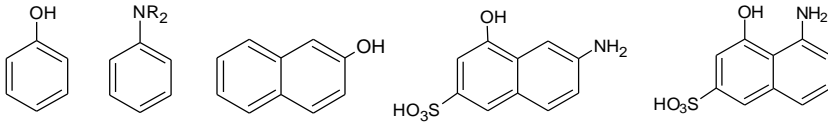


Şekil.3.8. p-aminoazobenzenin halka kapanması ile azo amin elde edilmesi

Yen ve Chen, (2010); Yen ve Kuo, (2012), Bu çalışmada, hidroklorik asit ve sodyum nitrit varlığında diazo-kenetleme tepkimesiyle hetero aril tiyazolleri sentezlemişlerdir.

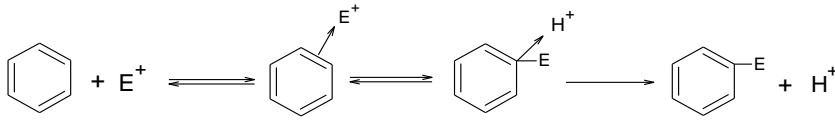
3.2.1.2. Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum tuzlarının bir azo boyarmaddesini oluşturmasında kullanılan kenetlenme bileşenlerinin, şekil 3.9 da verilen karbosiklik veya heterosiklik aromatik ve şekil 3.11 de verilen enol tipi yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 3.9. Bazı kenetlenme bileşenlerinin yapısı

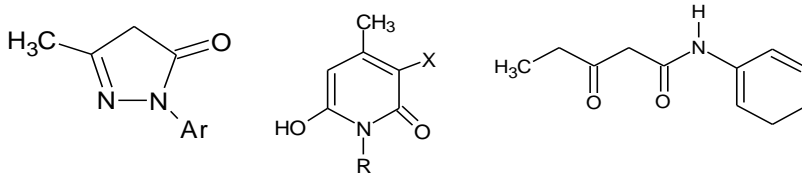
Karbosiklik yapılı kenetlenme bileşenleri aromatik halka içerdiğinden dolayı diazolanmış aminler ile aromatik elektron seven yer değiştirme tepkimesi sonucu azo boyarmaddeleri oluşturur. Bu kenetlenme bileşenleri yapısında $-OH$, $-NH_2$ gibi elektron verici gruplar taşımalarına bağlı olarak da sınıflandırılabilir (Christie, 2001) (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Aromatik elektrofilik yer değiştirme tepkime mekanizması

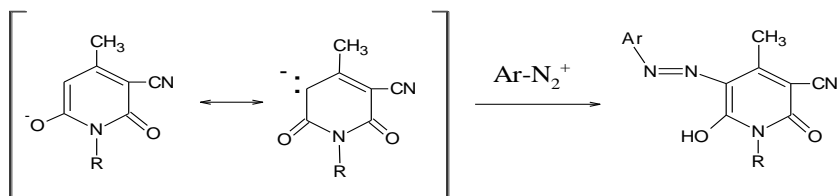
Schwander, (1981) çalışmasında heterohalkalı kenetlenme bileşenlerini enol tipi, çeşitli amino grup taşıyanlar, mavi dispers boyarmaddeler için (dialkil aminobenzen, N-alkilhidrokinoninler ve bazı aminotiyazoller) ve katyonik boyarmaddeler için (N-alkilindolin, imidazoller) olmak üzere dört ayrı sınıfa ayırmıştır.

Enol tipi kenetlenme bileşenleri, asidik aktif metilen hidrojeni taşıyan ya da enolat oluşturabilen yapılar içerdiğinden dolayı oluşan enolat diazolanmış aminler ile bazik ortamda doğrudan kenetlenme tepkimesi sonucu azo boyarmaddeleri oluşturur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Enol tipi kenetlenme bileşenlerinin yapısı

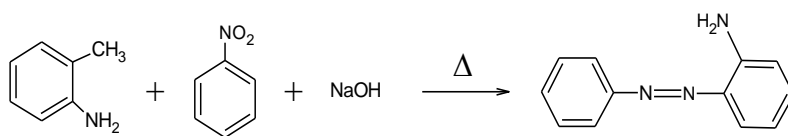
Pirazolonlar Knorr tarafından 1986 yılında keşfedilmiştir, iminopirazolonlar pirazolonların imino analogları olarak düşünülebilir ve piridon da enol tipi bileşikler içinde büyük önem taşır (Schwander 1981).



Şekil 3.12. Enol tipi diazo kenetlenme tepkime mekanizması

3.2.2. Azo Amin Yapıları Sentez Yöntemleri

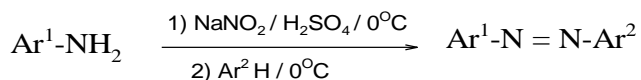
Maiti vd. (2001), o-fenilendiaminin, nitrobenzen ve sodyum hidroksitin eşit miktarda karışımın ısıtılmasıyla 2-(fenilazo) anilini elde etmiş ve bu azo amin yapısını benzen-su karışımı içinde Pd^{II} kompleksi sentezi için ligant olarak kullanmışlardır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. o-fenilendiaminin ile nitrobenzenden fenil azo anilin eldesi

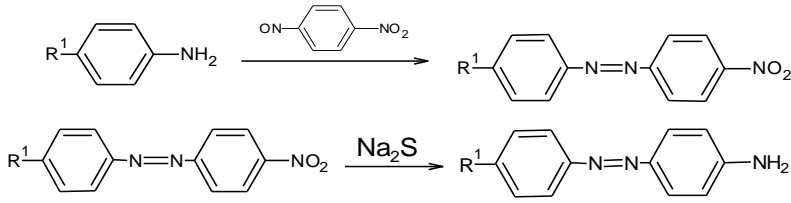
Pratihari vd. (2007), aril azo anilinlerin K₂PtCl₄ ve Na₂PdCl₄ ile sıcak DMSO içerisinde Pt(II) ve Pd(II) kompleksini elde etmişlerdir.

Wang vd. (2003), çoğunluğu N,N-dietilamino grubu içeren azo amin yapılarını bilinen nitrozil sülfürik asit yöntemi kullanarak elde etmişlerdir (Şekil 3.14).



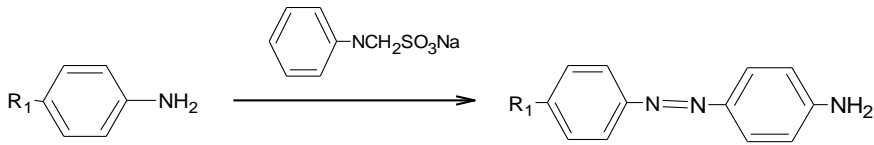
Şekil 3.14. Nitrozil sülfürik asit yöntemiyle diazo kenetlenme tepkimesi

Matsui vd. (1996), Anilinlerin nitrozonitrobenzen ile tepkimesinden nitroazo benzenleri ve ardından bu nitro grubunun sodyum sülfür ile indirgenmesinden de aril azo anilinleri elde etmişlerdir (Şekil 3.15).



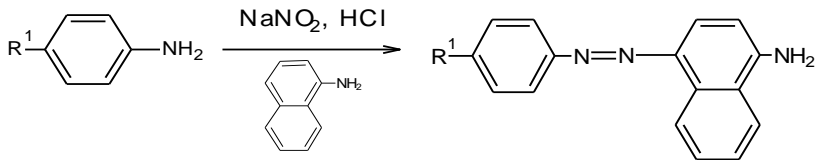
Şekil 3.15. Aril azo anilinlerin elde edilme tepkimesi

Anilinlerin diazo kenetleme reaksiyonunun alkali koşullar altında sodyum anilin metan sülfonat ile tepkimesinden aril azo anilinleri elde etmişlerdir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Anilinlerden sodyum anilin metan sülfonat ile azo amin sentez tepkimesi

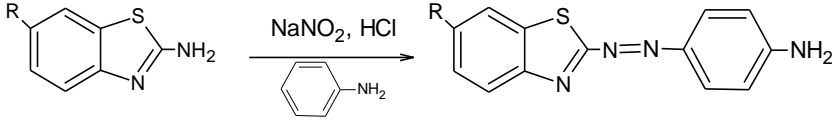
Anilinlerin 1-naftil amin ile tepkimesinden aril azo naftil aminleri elde etmişlerdir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Anilinlerden 1-naftil amin ile kenetlenme tepkimesi

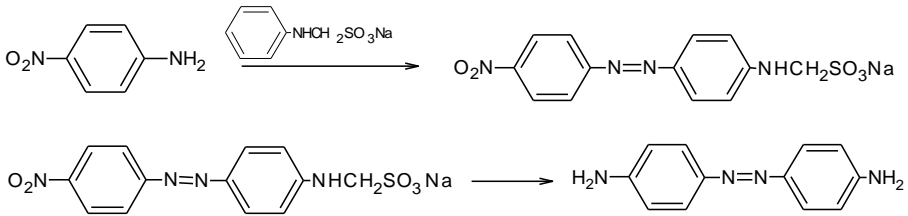
Antonov vd. (2006), Bu yazıda, DMSO / su çözücü karışımları içinde protonasyon altında 4-N-N-dimetilamino-4-aminoazobenzen renk değişimlerini incelemişlerdir. Spektral değişikliklerde amonyum-azonyum tautomerik dengeyi ilk kez ortaya koymuşlardır.

Benzotiyazollerin anilin ile bilinen diazo kenetlenme reaksiyonuyla diazolanmış heterosiklik aminleri elde etmişlerdir (Zadrozna ve Kaczorowska, 2008; Leng, 2001) (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Heterosiklik diazolanmış aminlerden azo amin sentez tepkimesi

Park ve Koh (2009), p-nitroanilin ve sodyum(anilinometan)sülfonat ile diazolanmış, elde edilen bileşiği indirgeyerek hidroliz etmişler ve sonrasında α -siklodekstrin varlığında diazolanmış N,N-dimetil-1-naftilamin kenetlenmesinden rotaksan azo boyarmaddelerini sentezlemişlerdir (Şekil 3.19).



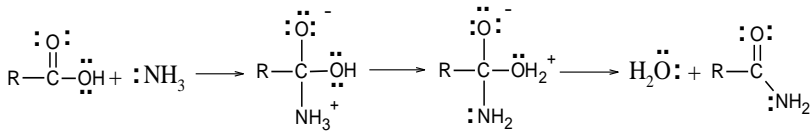
Şekil 3.19. p-nitroanilin sodyum(anilinometan)sülfonat ile kenetlenme tepkimesi

Hamon vd. (2009), özet çalışmada azo benzenlerin sentez yöntemlerini aromatik birincil aminlerin oksidasyon tepkimeleri, nitro grubu taşıyan aromatik bileşiklerin indirgenme tepkimeleri, nitrozolu birincil amin bileşiklerin kenetlenmeleri, diazonyum tuzları üzerinden diazo-kenetlenme, hidrazo türevlerinin oksidasyonu, azoksibenzen türevlerinin indirgenmeleri ve diğer metotlar olmak üzere yedi başlıkta toplamışlar. Diazonyum tuzları üzerinden diazo kenetlenme yönteminin de amino grubu taşıyan azobenzen sentezinden bahsetmedikleri dikkat çekmektedir.

Zhao vd. (2011), aromatik ve azo aromatik bileşiklerin sentezlerini yapmışlardır. Azot atmosferi altında dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, dimetilformamit gibi çözeltileri kullanarak ve potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit varlığında azo bileşiklerini sentezlemişlerdir. Azo aromatik bileşiklerin sentezinde aynı şekilde nitro aromatik bileşikler kullanarak yapmışlardır. Aromatik azo bileşikleri için sentez mekanizması vermişlerdir. Diğer azo sentezlerine bilinen yöntemler dışında bir yöntem geliştirmişlerdir.

3.2.3. Skuaramik Asitlerin Sentez Yöntemleri

Skuaramik asitler diazo-kenetleme ve amitleşme tepkime yöntemleriyle iki aşamada sentezlenmektedir. Amitleşme tepkimeleri karboksilliasitlerin, esterlerin, açıl klorürlerin, asit anhidritlerin aminlerle ve nitrillerin kontrollü hidroliziyle amitler elde edilir (Şekil 3.20).

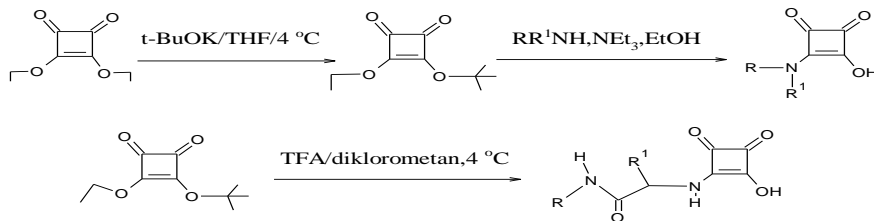


Şekil 3.20. Karboksilli asitlerin birincil aminler ile amitleşme mekanizması

Tekli amitleşme yöntemi skuarik asidin aminlerle bilinen amitleşme tepkimesidir. Skuarik asit esterleri kullanılacak amin ile aminin bazlık gücüne ve çözücü polaritesine bağlı olarak tekli ya da ikili amitleşme tepkimesi vermesi sentez açısından zorluk oluşturmaktadır. Literatüre göre, kullanılan aminin bazlık gücü yüksek ise tekli amitleşme tepkimesi yapılırken aminin nükleofilik gücünün düşük olduğu çözücü ortamı tercih edilmesi uygun olduğu söylenebilir.

Aromatik yapı içeren skuaramik asitler skuarik asit ve uygun bir aromatik aminin su içerisinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla kolaylıkla sentez edilebilmektedir (Chen, 1998; Xie vd., 2004).

Charton vd. (2008), tekli amitleşme tepkimesinin kontrollü olmasını dissimetrik di ester kullanarak gidermiştir. Bunu ter-bütoksil grubu ile aminin seçimli olarak yer değiştirmesiyle sağlamıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Diazo dialkil skuarat'ın amitleşme tepkimesi

Aromatik aminlerden bazlık gücü yüksek özelliğe sahip alifatik aminler ile skuarik asit yerine skuarik asidin esterleri kullanılarak skuaramik asit esteri ve bunların bazik hidrolizi ile sentezlenmektedir (Ivanovsky ve Dorogov, 2007; Sanna vd., 2010; Butera vd., 2000; Tsanev ve Kolev, 2008; Malerich vd., 2008; Wei, 2011).

López vd., (2013), sulu ortamda benzer şekilde bir sentez yönteminde mikrodalga ile ısıtarak bir yöntem geliştirmiştir.

Cohen ve Cohen (1966), çalışmasında skuarik asitin etil alkol ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu 3,4-dietoksi-3-siklobuten-1,2-dion elde ederken, metanol ile 4-metoksi-3-hidroksi-3-siklobuten-1,2-dion elde etmiştir.

Charton vd. (2008), 'un dissimetrik yapı çalışması göz önüne alındığında kullanılan aminin seçimli olarak tekli yer değiştirme verebileceği düşündürmüştür. Bu düşünceden hareketle; tez çalışmasında sentezlenen azo amin yapılarının skuarik asitle tekli amitleşme sonucu bazik bir azo boyarmaddesinden asidik bir azo boyarmadde yapısına dönüştürülebileceği düşünülmüştür. Düşünülen bu yöntem Charton vd'nin yöntemine göre daha basit, kısa ve daha az maliyetli skuaramik sentezi olabileceği söylenebilir.

Tez çalışmasında skuarik asitin önce metanolde geri soğutucu altında tepkime ortamında skuarik asitin mono esteri olan mono metoksi skuarik asit oluşturulup sentezlenen azo amin yapılarıyla amitleşme tepkimesiyle skuaramik asitler sentezlenmeye çalışılmıştır.

4. BULGULAR

2-(4-Aminofenilazoil)-1,3-benzotiyazol ve 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol, literatürde verdiği diazolama yöntemine göre diazolayıp anilinle asit ortamında diazo kenetlenme tepkimesiyle sentezlenmiştir (Sokolowska vd., 2007).

4.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-1,3-benzotiyazol'ün Sentezi

2-Aminobenzotiyazol (1g, 3.93×10^{-3} mol), 30g o-fosforik asit (% 85) içinde çözüldü. -15°C 'ye soğutuldu. Üzerine azar azar (0,48g, 6.95×10^{-3} mol) katı sodyum nitrit (NaNO_2) eklendi ve buz banyosunda karıştırılarak diazonyum tuzu elde edildi.

Ayrı bir beherde (0.72g, 7.73×10^{-3} mol) anilin 5 ml derişik HCl içinde çözüldü. Çözelti $0-5^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutularak kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı.

Kenetlenme bileşeni çözeltisi üzerine diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek buz banyosunda 15 dakika karıştırılmaya devam edildi. Üzerine 4.8g sodyum asetatın 12 ml deki sulu çözeltisi ilave edildi. Süzme işleminden sonra elde edilen ham katı kurumaya bırakıldı. Boyarmadde etanolden kristallendirildi. e.n. = 243°C

4.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün Sentezi

6-metoksi-2-amino benzotiyazol (1g, 3.51×10^{-3} mol), 30 g o-fosforik asit (%85) içinde çözüldü. -15°C ' ye soğutuldu. Üzerine azar azar (0,48g, 6.95×10^{-3} mol) katı sodyum nitrit (NaNO_2) eklendi ve buz banyosunda karıştırılarak diazonyum tuzu elde edildi.

Ayrı bir beherde (0.72 g, 7.73×10^{-3} mol) anilin 5 ml derişik HCl içinde çözüldü. $0-5^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutularak kenetlenme bileşeni çözeltisi hazırlandı.

Kenetleme bileşeni çözeltisi üzerine diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek buz banyosunda 15 dakika karıştırılmaya devam edildi. Üzerine 4.8 g sodyum asetatın 12 ml deki sulu çözeltisi eklendi. Süzme işlemi sonunda elde edilen ham katı kurumaya bırakıldı. Kurutulan boyarmadde etanolden kristallendirildi. e.n. = 230°C

4.3. Skuaramik Asitlerin Sentezi

Skuaramik asitler skuarik asitin metanol içinde mono metoksi skuarik asit ortamda oluşturulup sonrasında sentezlenen azo aminler ile amitleşme tepkimesi sonucunda oluşturulmuştur (Cohen ve Cohen, 1966).

4.3.1. 3-hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion (Bileşik I)' un sentezi

Skuarik asit (0.18g, 1.5×10^{-3} mol), 20 ml metanol içerisinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Daha sonra üzerine 2-(4-Aminofenilazoil)-1,3-benzotiyazol (0.198g, $0,78 \times 10^{-3}$ mol) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Elde edilen ham boyarmadde süzüldü ve kurutuldu. Boyarmadde kloroformdan kristallendirildi. e.n. $> 375^{\circ}\text{C}$

4.3.2. 3-Hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion (Bileşik II)' un sentezi

Skuarik asit (0.18g, 1.5×10^{-3} mol), 20 ml metanol içerisinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Daha sonra üzerine 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol (0.440g, $1,6 \times 10^{-3}$ mol) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Oluşan ham boyarmadde süzüldü ve kurutuldu. Boyarmadde kloroformdan kristallendirildi. e.n. $> 375^{\circ}\text{C}$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde, elde edilen bileşiklerin yapıları aydınlatılmaktadır. Bileşiklerin yapıları IR, ^1H -, ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde alındı. Tüm incelemeler aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

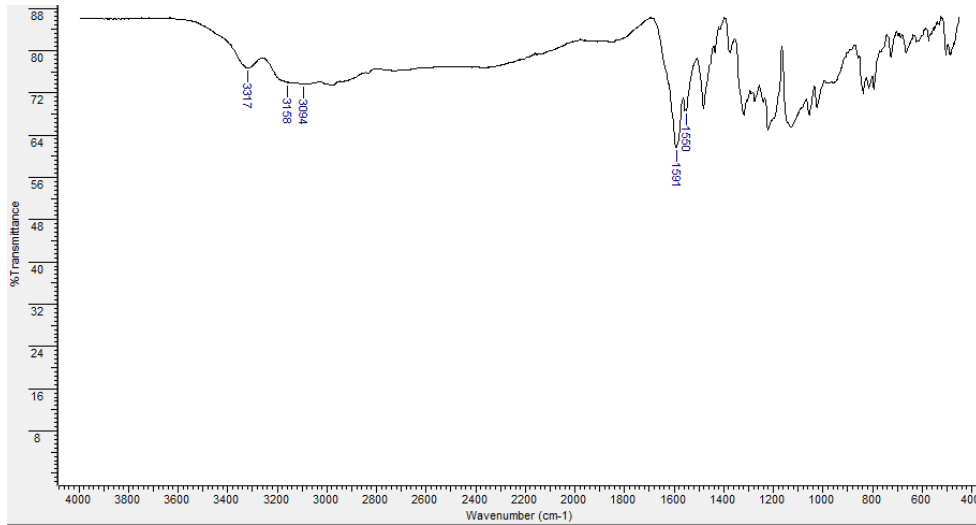
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin sırasıyla yapıları aydınlatılmaktadır

5.1.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün Yapısının Aydınlatılması

Aşağıda bileşiğe ait spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

5.1.1.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün FT-IR spektrumu

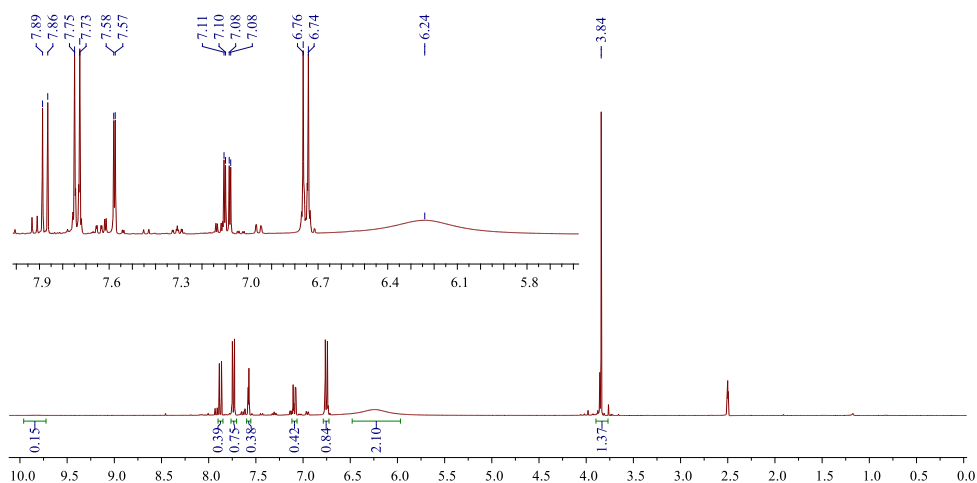


Şekil 5.1. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün FT-IR spektrumu

Bileşiğin alınan FT-IR spektrumunda; 3317 cm-1 ve 3158 cm-1 deki bandlar amino grubu N-H gerilimine, 3094 cm-1 deki band aromatik C-H gerilimine, 1591 cm-1 deki band C=N grubu gerilme ve 1550 cm-1 deki band C=C grubu gerilmesinden kaynaklanan bandlara karşılık gelmektedir (Şekil 5.1).

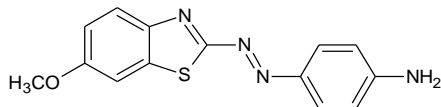
5.1.1.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Bileşik **I**'in $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta=7,89-7,86$ ppm deki ikili $\text{C}_9\text{-H}$ protonuna, $\delta=7,75-7,73$ ppm deki ikili fenil halkasındaki C_{13} , $\text{C}_{17}\text{-H}$ protonuna, $\delta=7,58-7,57$, ppm deki ikili benzotiyazol halkasındaki $\text{C}_6\text{-H}$ protonuna, $\delta=7,11-7,10$ ppm deki ve $\delta=7,086-7,083$ ppm deki ikli-ikili şekilde gelen benzotiyazol halkasındaki $\text{C}_8\text{-H}$ protonuna, $\delta=6,74-6,76$ ppm deki ikli fenil halkasındaki C_{14} , $\text{C}_{16}\text{-H}$ protonuna ve $\delta=6,24$ ppm deki yayvan sinyal -NH_2 ve $\delta=3,87$ ppm deki -OCH_3 grubuna ait protonların sinyalleri gözlenmektedir.



Şekil 5.2. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Elde edilen spektroskopik verilere göre bileşik **I**'e ait yapısal formülü şekil 5.3'te gösterildiği yapı ile uyum içindedir.



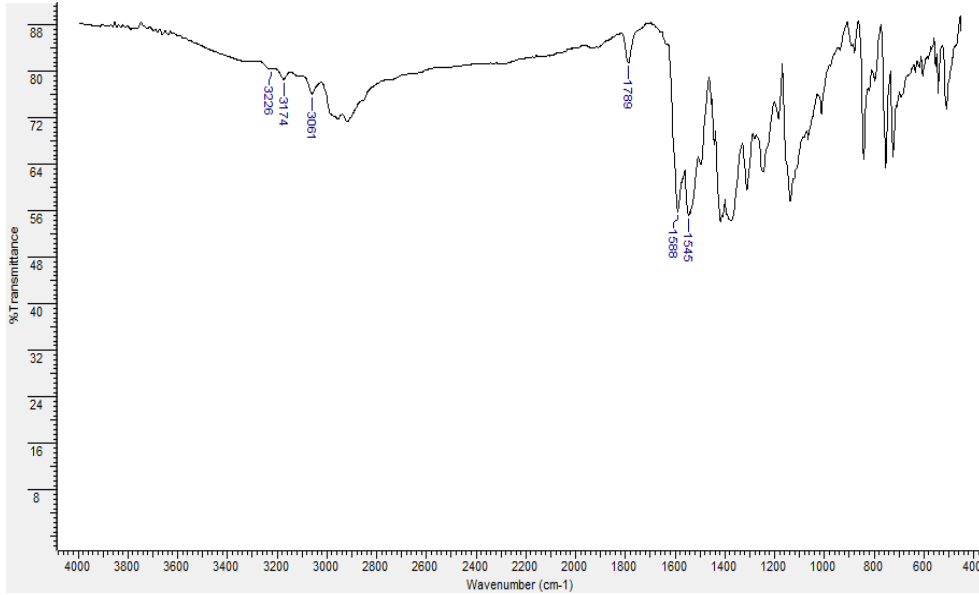
Şekil 5.3. 2-(4-Aminofenilazoil)-6-metoksi-1,3-benzotiyazol'ün kimyasal yapısı

5.1.2. 3-Hidroksi-4-(4-(2-benzotiyazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion Yapısının Aydınlatılması (Bileşik I)

Aşağıda Bileşik I'e ait spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

5.1.2.1. Bileşik I'in FT-IR spektrumu

Bileşiğin alınan FT-IR spektrumunda; 3226 cm^{-1} deki band O-H grubu gerilme, 3174 cm^{-1} 'deki band N-H grubu gerilme, 3061 cm^{-1} deki aromatik C-H grubu gerilme, 1789 cm^{-1} 'deki band C=O grubu gerilme ve 1588 cm^{-1} 'deki C=N ve 1545 cm^{-1} 'deki C=C gruplarına ait gerilmelerinden kaynaklanan bandlara karşılık gelmektedir (Şekil 5.4).

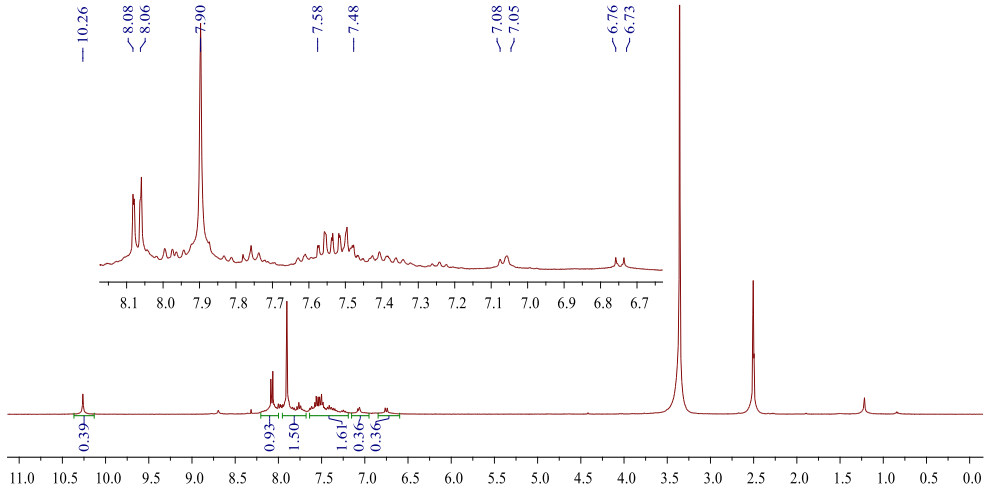


Şekil 5.4. Bileşik I'in FT-IR spektrumu

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

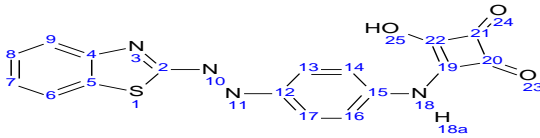
Bileşik I'in $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $\delta=10,26$ ppm deki tekli N-H protonunu ait sinyal, $\delta=8,69$ ppm de tekli O-H protonuna ait sinyal, $\delta=8,08-8,06$ ppm deki ikili benzotiyazol halkasındaki C_6 ve C_9 -H protonlarına, $\delta=7,90$ ppm' deki tekli fenil halkasındaki C_{13} , C_{14} , C_{16} , C_{17} , -H

protonlarına, $\delta=7,58-7,48$ ppm aralığındaki çoklu benzotiyazol halkasındaki C₇ ve C₈ –H protonlarına ait sinyaller gözlenmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Bileşik I'in ¹H-NMR spektrumu

Elde edilen spektroskopik verilere göre bileşik I'e ait yapısal formülü şekil 5.6'te gösterildiği yapı ile uyum içindedir.



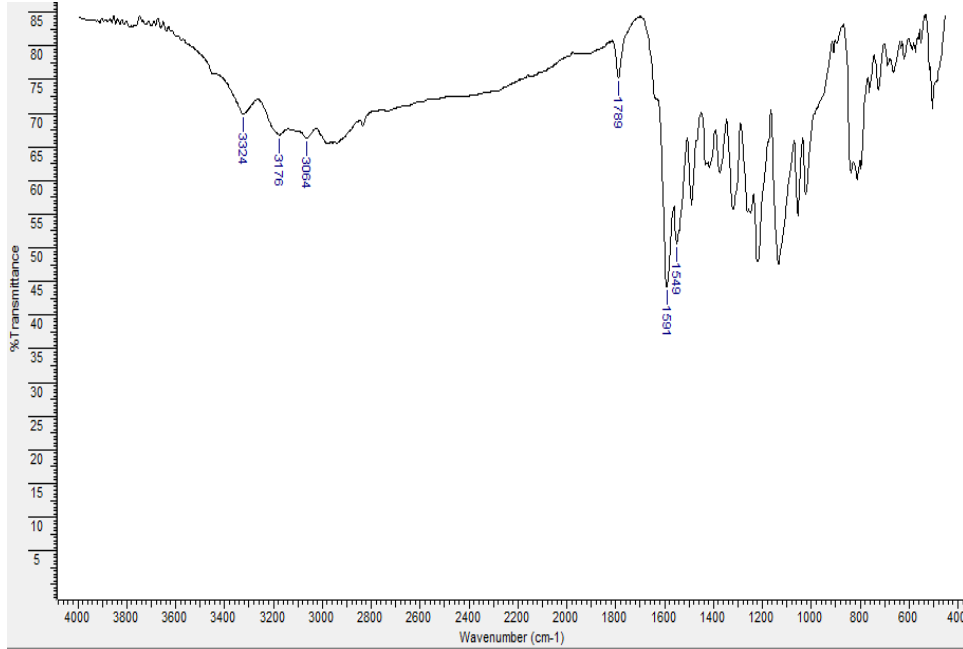
Şekil 5.6. Bileşik I'in kimyasal yapısı

5.1.3. 3-Hidroksi-4-(4-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazoil-fenilamino))-3-siklobüten-1,2-dion Yapısının Aydınlatılması (Bileşik II)

Aşağıda Bileşik II'e ait spektroskopik veriler detaylı biçimde açıklanmaktadır.

5.1.3.1. Bileşik II'in FT-IR spektrumu

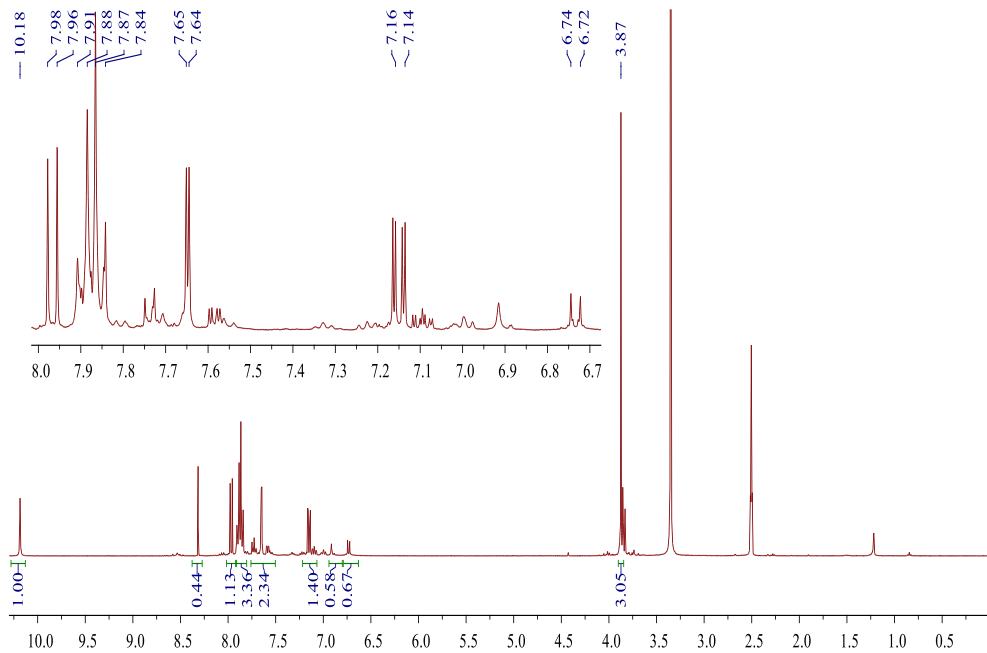
Bileşiğin alınan FT-IR spektrumunda; 3324cm^{-1} deki band O-H grubu gerilme, 3176cm^{-1} deki band N-H grubu gerilme, 3064cm^{-1} deki band aromatik C-H grubu gerilme, 1789cm^{-1} deki band C=O grubu gerilme, 1591cm^{-1} deki şiddetli band ise C=N grubu ve 1549cm^{-1} deki C=C grubu gerilmelerinden kaynaklanan bandlara karşılık gelmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Bileşik II'in FT-IR spektrumu

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

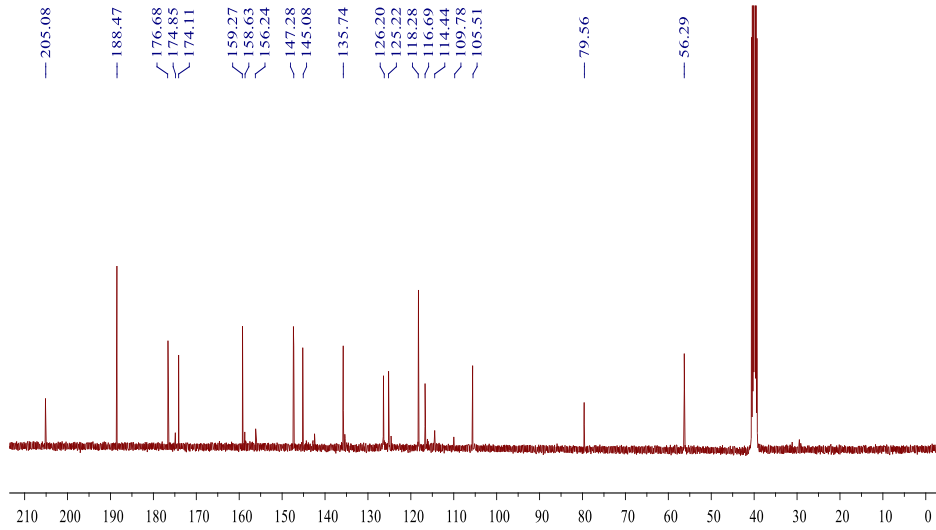
Bileşik II'nin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $\delta=10,18$ ppm de tekli N-H protonunu ait sinyal, $\delta=8,31$ ppm de tekli O-H protonuna ait sinyal, $\delta=7,987-7,965$ ppm deki ikili C₉ –H protonuna ait sinyal $\delta=7,91-7,84$ ppm aralığında çoklu olarak fenil halkasındaki C₁₃, C₁₄, C₁₆, C₁₇, -H protonlarına ait sinyaller, $\delta=7,65-7,64$ ppm deki ikli benzotiyazol halkasındaki C₆ –H protonuna ait sinyal, $\delta=7,16-7,14$ ppm deki ikilinin ikilisi şeklinde gelen benzotiyazol halkasındaki C₈ –H protonuna ait, ve $\delta=3,87$ ppm deki –OCH₃ grubuna ait protonların sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Bileşik II'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.3.3. Bileşik II'in ^{13}C -NMR spektrumu

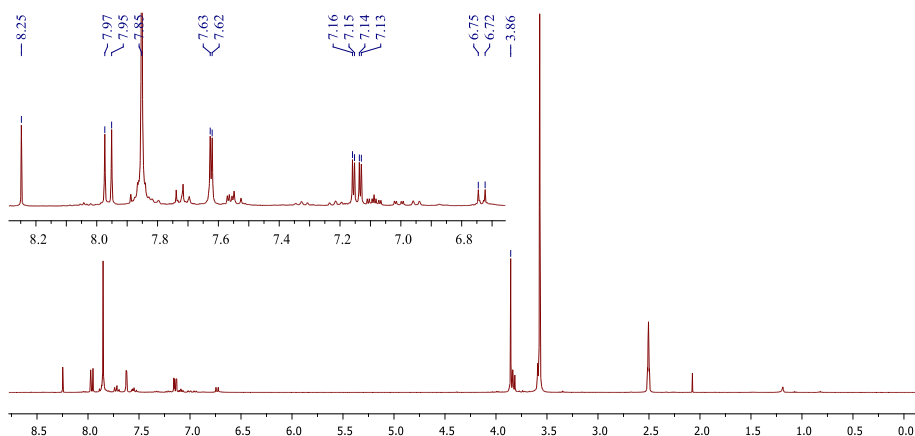
Bileşik II'nin DMSO- d_6 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda 174,85 ppm, 188,47 ppm, 205,08 ppm, 176,68 ppm de C₂₀-C₂₃ sırasıyla skuarik asitteki karbon atomlarına ait sinyaller, 159,27 ppm deki benzotiyazol halkasındaki C₉, 147,28 ppm deki C₆, 145,08 ppm deki C₈, 135,74 ppm deki anilin C_{13,14,16,17}, 126,20 ppm deki C₁₂, 125,22 ppm deki C₇, 118,28 ppm deki C₂, 116,69 ppm deki C₄, 105,51 ppm deki C₅, 79,56 ppm deki C₁₅, 56,29 ppm deki metoksi C₁₈, karbon atomlarına ait sinyaller şeklinde görülmektedir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Bileşik II'nin ^{13}C -NMR spektrumu

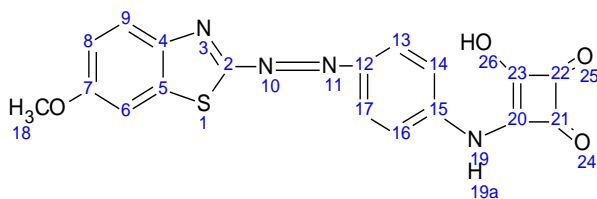
5.1.3.4. Bileşik II'in D₂O değişim ¹H- NMR spektrumu

Bileşik II'nin DMSO-*d*₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumundaki δ=10.18 tekli sinyal D₂O ile çalkalama sonucunda gözlenen N-H sinyalinin kaybolduğu, δ=8,31 ppm deki O-H protonuna ait sinyal δ=8,25 ppm de şiddetinde azalma şeklinde gözlemlenmektedir. δ =7,97-7,95 ppm deki ikili C₉ –H protonuna ait sinyal, δ=7,85 ppm deki ikili fenil halkasındaki C₁₃, C₁₄, C₁₆, C₁₇, -H protonlarına ait sinyaller, δ=7,63-7,62 ppm deki ikili benzotiyazol halkasındaki C₆ –H protonuna ait sinyal, δ=7,16-7,13 ppm deki ikili-ikili şekilde gelen benzotiyazol halkasındaki C₈ –H protonuna ait sinyal, ve δ=3,87 ppm deki –OCH₃ grubuna ait protonların sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. Bileşik II'in D₂O değişim ¹H- NMR spektrumu

Elde edilen spektroskopik verilere göre bileşik II'e ait yapısal formülü şekil 5.11'te gösterildiği yapı ile uyum içindedir.



Şekil 5.11. Bileşik II'nin kimyasal yapısı

Ortamda oluşturulan 3-hidroksi-4-metoksi-3-siklobüten-1,2-dion ile skuaramik asit oluşturulmaya çalıştığımız skuarik asit tekli amitleşme tepkimesi yönteminde aşağıda belirtilen husus göz önünde bulundurulmalıdır.

3-Hidroksi-4-metoksi-3-siklobüten-1,2-dion'un hidroksi ve metoksi grubuyla seçimli yer değiştirmedeği sonucuna; p-aminoazobenzen ile yapılan denemeye ait spektral verilere göre bir karışım elde edildiğinden kullanılan aminin güçlü baz olması durumunda varılabilir. Bazlık gücü düşük olan aminlerin metoksi grubuyla seçimli olarak yer değiştirmesini, Bileşik I ve II'nin p-aminoazobenzene göre daha zayıf baz olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Skuarik asit ile tekli amitleşme tepkimelerinde bilimsel çalışma son derece azdır. Bu açıdan tekli amitleşme konusunun daha kapsamlı sistematik bir çalışmayla aydınlatılmaya ihtiyaç vardır.

5.1.5. Bileşik I ve II'nin UV-görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları

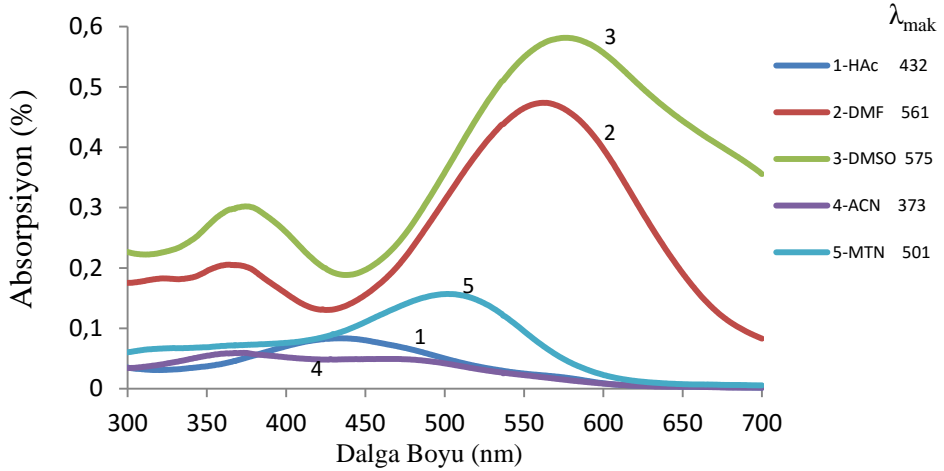
Bileşik I ve II'nin asetik asit, metanol, asetonitril, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit içerisinde oda sıcaklığında UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları alındı. Ayrıca ayrı metanoldeki çözeltilerine sırasıyla hidroklorik asit ve potasyum hidroksit ilave edilerek alınan spektrumlar incelenerek asit ve baz ortamlarında absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelendi. Elde edilen bulgular ve bunlara ait yorumlar aşağıda verilmektedir.

5.1.5.1. Bileşik I'in UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Bileşik I'in çeşitli çözücüler içerisinde bileşiğe ait absorpsiyon bandları incelendiğinde çözücü polaritesi arttıkça λ_{mak} değerlerinde artış gözlenirse de, polariteye bağlı anlamlı bir lineer değişim olmadığı gözlenmektedir. Bileşik I' in asetik asit, asetonitril ve metanoldeki absorpsiyon bandları metanolde batokromik, dimetil sülfoksit ve dimetilformamit içinde daha batokromik kayma göstermektedir (Şekil 5.11). Metanol içindeki batokromik kaymanın bileşiğin nispeten biraz daha iyonlaşma göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

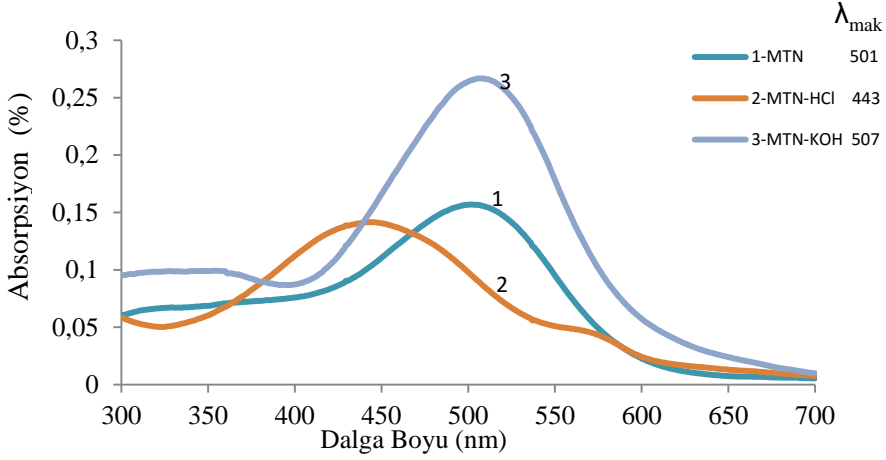
Bileşik I ($\lambda_{\text{mak}}=501$, metanol)'in benzenoid türevi olan p-aminoazobenzenin literatürdeki değerine ($\lambda_{\text{mak}}=382$, %50 etanol-su) Stoyanov vd., (1996)'a göre daha batokromik kaydığı söylenebilir.

Amino içeren tiyazol ve benzotiyazoller, karşılık gelen benzoid bileşiklerine kıyasla belirgin batokromik kayma gösterdiğini bildirmişlerdir (Yen ve Wang, 2004; Yen ve Kuo, 2012).



Şekil 5.12. Bileşik I'in beş farklı çözücündeki absorpsiyon spektrumları

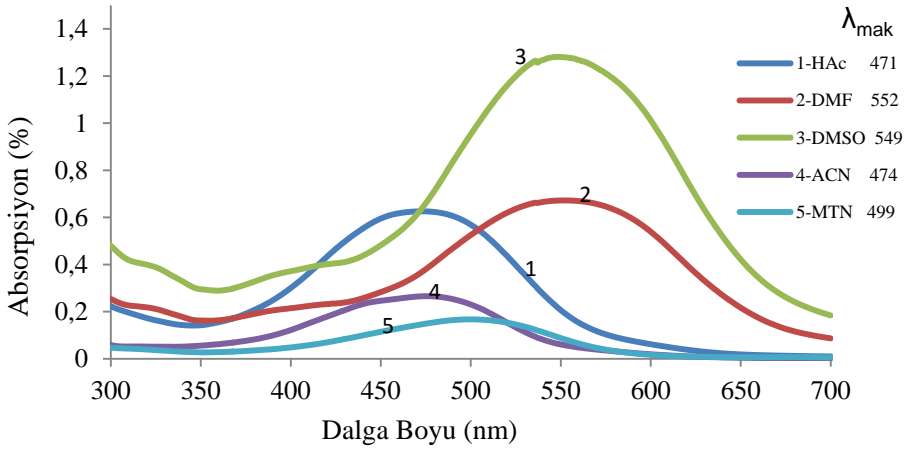
Bileşik I' in metanol de ayrı çözeltilerine hidroklorik asit ($\lambda_{\text{mak}}=443, 571$ nm omuzlanma) ve potasyum hidroksit ilave edildiğinde absorpsiyon bandının hidroklorik asit ilavesinde hipsokromik kayma göstererek asetik asit içindekine benzediği gözlenmektedir. Potasyum hidroksit ilavesinde ise absorpsiyon bandının çok az değişerek dimetil sülfoksit ve dimetilformamit içindekine benzediği gözlenmektedir. Asit ilavesiyle de gözlenen omuzlanma iyonik hale ait (eşlenik bazı) absorpsiyondan kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.13). Elde edilen bu sonuçlar metanol içerisinde Bileşik I' in kısmen iyonlaştığını işaret etmektedir.



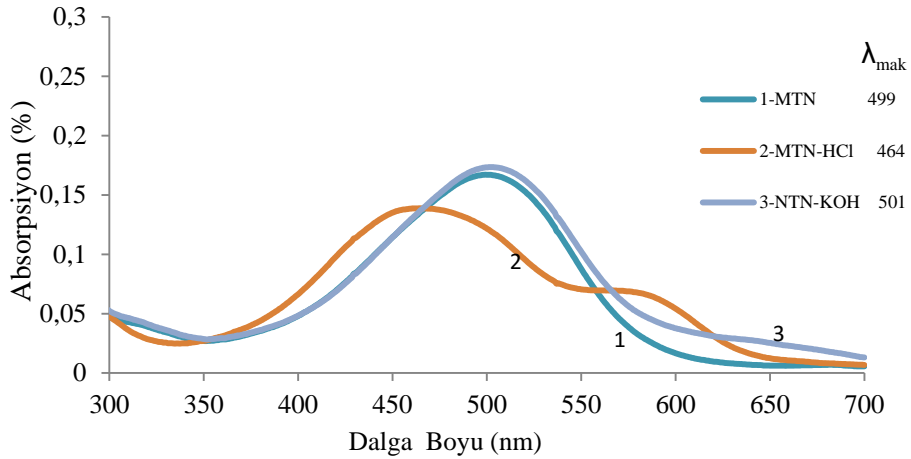
Şekil 5.13. Bileşik I'in MTN+KOH ve MTN+HCl içindeki absorpsiyon spektrumları

5.1.5.2. Bileşik II'in UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Bileşik II'nin beş farklı çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon bandları incelendiğinde bileşik I'e benzer olduğu görülmektedir. Bileşik I'e göre λ_{mak} değerlerinin daha batokromik kayma göstermesi konjuge konumda metoksi grubunun etkisinden kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.14, Çizelge. 1)



Şekil 5.14. Bileşik II'nin beş farklı çözücüdeki absorpsiyon spektrumu

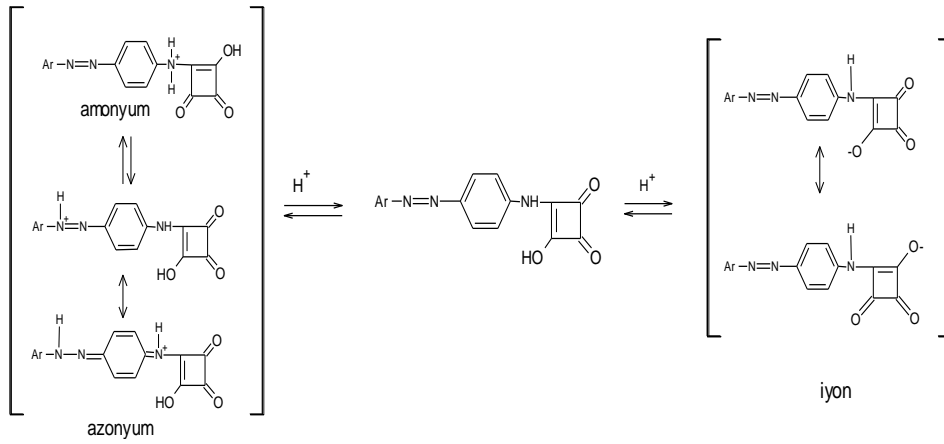


Şekil 5.15. Bileşik **II**'nin MTN+HCl ve MTN+KOH içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik **II**'nin MTN+HCl ($\lambda_{\text{mak}}=464$) içinde alınan spektrumu, bileşik **I**'e benzer değişim ve metanoldekine göre de hipsokromik kayma gösterirken, potasyum hidroksit ilavesiyle değişim olmadığı gözlenmektedir (Şekil 5.15).

Bileşiklerin farklı çözücü ortamlarında alınan absorpsiyon spektrumlarında λ_{mak} değerlerinde önemli ölçüde kaymalar ($\Delta\lambda=43$ nm) olduğu dikkat çekmektedir. Renk değişikliğine neden olan bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarındaki bu kaymalar, tautomerik yapılardan kaynaklanabilir. Bileşik **I-II** için olası tautomerik yapıların mevcut olduğu bilinmektedir ve bunlardan Azonyum tautomerik yapının Amonyum tautomere göre daha hipsokromik bölgede absorpsiyona sahip olduğu birçok literatürde belirtilmektedir (Antonov ve Petrov, 2002; Stoyanova vd., 1996; Styanov vd., 1996; Halas ve Jalil, 1996) (Şekil 5.16.).

Bileşik **I-II** protonlanabilir merkezlere sahiptir. Süleymanoğlu vd. (2012)'nin 4-(N-izopropilamin)-3-etoksi-3-siklobüten-1,2-dion için yaptıkları teorik hesaplamada azot atomu oldukça pozitif olduğunu bildirmişlerdir. Bileşik **I-II** için bu durum değerlendirildiğinde bileşiklerde amonyum tautomerin oluşması ancak çok kuvvetli asit ortamlarında mümkün olacağı, azonyum tautomerin ise daha kolay oluşacağı düşünülebilir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. Bileşik I-II'nin amonyum-azonyum tautomer ve ortak iyon yapıları

Bileşik **I-II**, literatürdeki azo-amin yapılarından farklı olarak, yapısında asidik grup içermektedir. Bu tautomerik yapı ile rezonans kararlı konjuge baz arasında bir denge daha içerdiği, Bileşik **I-II**'nin metanoldeki MTH+HCl absorpsiyon bandının değişim gösterirken, MTH+KOH absorpsiyon bandının değişim göstermemesi iyonlaşmaya işaret etmektedir.

Çizelge 5.1. Boyarmaddelerin belirli çözücülerdeki λ_{mak} değerleri

	HAc	MTN	AC N	DMF	DMSO	MTN-HCL	MTN-KOH
Bileşik I	432	501	373 475 ^b	561 363 ^b	575 374 ^b	443 571 ^a	507
Bileşik II	471	499	474	552	549	464 572 ^a	501

^a: omuz; ^b: ikinci bant

KAYNAKLAR

- Antonov, L. Petrov, V. 2002. Quantitative analysis of undefined mixtures fishing net algorithm. **Anal Bioanal Chem**, 374 :1312–1317.
- Antonov, L. Kamada, K. Nedeltcheva, D. Ohta, K. Kamounah, F. S. 2006. Gradual change of one- and two-photon absorption properties in solution Protonation of 4-N,N dimethylamino-4-aminoazobenzene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 181:274–282.
- Butera, J. A. Antane, M. M. Antane, S. A. Argentieri, T. M. Freeden, C. Graceffa, R. F. Hirth, B.H. Jenkins, D. Lennox, J. R. Matelan, E. Norton, N. W. Quagliato, D. Sheldon, J. H. Spinelli, W. Warga, D. Wojdan, A. Woods, M. 2000. Design and SAR of Novel Potassium Channel Openers Targeted for Urge Urinary Incontinence. 1. N-Cyanoguanidine Bioisosteres Possessing in Vivo Bladder Selectivity. **J. Med. Chem.**, 43: 1187-1202.
- Charton, J. Charruault, L. Dèprez-Poulain, R. Dèprez, B. 2008. Alkylsquarates as key intermediates for the rapid preparation of original drug-inspired compounds. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, 11(4):294-303.
- Christie, R. 2001. Azo dyes and pigments. Colour chemistry. (Franks, F.) **Royal society of chemistry**, pp.51-59. Cambridge
- Cohen, S. Cohen, G. 1966. Preparation and Reactions of Derivatives of Squaric Acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones. **Journal of the American Chemical Society**, 88:7,1533-2536.
- Cohen, S. Lacher, J. R. Park, J. D. 1959. Hydrolysis reactions of halogenated cyclobutene ethers: Synthesis of diketocyclobutenediol. **J. Am. Chem. Soc.**, 81(13):3480-3481.
- El-Shafei, A. Fadda, A. A. Khalil, A. M. Ameen, T. A. E. Badria, F. A. 2009. Synthesis, antitumor evaluation, molecular modeling and quantitative structure–activity relationship (QSAR) of some novel arylazopyrazolodiazine and triazine analogs. **Bioorganic-Medicinal Chemistry**, 17: 5096–5105.

- Gordon, P. F, Gregory, P. 1983. *Organic Chemistry in Colour*, Springer Verlag, pp.322, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gottschlich, A. Leverenz, K. 1978. Phenylazo Orthocyano Phenylazo or Orthocyano Phenylazo Phenylazo Containing Dyestuffs. *Almanya* 4,105,655.
- Hallas, G. Jalil, M. 1996. The Effects of Cyclic Terminal Groups in 4-Aminoazobenzene and Related Azo Dyes. Part 6. Electronic Absorption Spectra of some Monoazo Dyes Derived from N-Phenylisindoline. **Dyes and pigments**, 32(3):129-133.
- Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, F. Len, C. 2009. Azobenzenes-synthesis and carbohydrate applications. **Tetrahedron**, 65:10105–10123 .
- Ivanovsky, S. A. Dorogov, M. V. 2007. Synthesis of the Substituted 3-Cyclobutene-1,2-diones. **Synthetic Communications**, 37: 2527–2542.
- Kagima, N. Tsurushima, M. 1997. **Chem abstr.** Jpn Kokai Tokkyo Koho, Japan 09, 176, 104 [97,176,104], 127, 121571m.
- Karçı, F. Şener, N. Yamaç, M. Şener, I. Demirçalı, A. 2009. The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. **Dyes and Pigments**, 80: 47–52.
- Karçı, F. 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. **Coloration Technology**, 121:275-280.
- Kurbanova, R. Mirzaoğlu, R. Ahmedova, G. Şeker, R. Özcan, E. 1998. *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*. Konya, 1. Baskı.
- Labudzinska, A. Gakla, S. Gorczynska, K. 1993. Studies of The Carbazole Azo Dyes By Means of UV/VIS Spectroscopy. **J. of Molecular Structure**, 294:247-250.
- Leng, W. N. Zhou, Y. M. Xu, Q. H. Liu, J. Z. 2001. Synthesis of nonlinear optical polyimides containing benzothiazole moiety and their electro-optical and thermal properties. **Polymer**, 42: 9253-9259.

- López, C. Vega, M. Sanna, E. Rotger, C. Costa, A. 2013. Efficient microwave-assisted preparation of squaric acid monoamides in water. **Royal Society of Chemistry**, 3: 7249-7253.
- Maiti, N. Pal, S. Chattopadhyay, S. 2001. Reaction of 2-(Phenylazo)aniline with Na₂PdCl₄:Formation of a 2-(Phenylazo)imino Complex of Bivalent Palladium, **Inorg. Chem**, 40: 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.
- Matsui, M. Nakagawa, Y. H. Joglekar, B. Shibata, K. Muramatsu, H. Abe, Y. Kaneko, M. 1996. Synthesis of perfluoroalkylated azo dyes and their application to guest-host liquid crystal display. **Liquid Crystals**, 21(5):669-682.
- Matsui, M. Tanka, N. Nakaya, K. Funabiki, K. Shibata, K. muramatsu, H. Abe, Y. Kaneko, M. 1997. Synthesis of fluorine-containing disazo dyes extended with ester linkages and their application to guest - host liquid crystal displays. **Liquid Crystals**, 23(2): 217-225.
- Naik, D. N. Desai, K. R. 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. **Dyes and Pigments**, 14 (1):1-7.
- Park, J. Koh, J.2009. The synthesis and spectral properties of an encapsulated aminoazobenzene dye. **Dyes and Pigments**, 82: 347–352.
- Pratihari, J. L. Shee, B. Pattanayak, P. Patra, D. Bhattacharyya, A. Puranik, V. G. Hung, C. H. Chattopadhyay, S. 2007. Synthesis, Structure, and Reactivity of Diazoketiminato Complexes of Platinum(II) and Palladium(II):Cytotoxic Properties of a Platinum Complex. **Eur. J. Inorg. Chem**, 4272–4281.
- Sanna, E. Martinez, L. Royger, C. Blasco, S. González, J. García-España, E. Costa, A. 2010. Squaramide-Based Reagent for Selective Chromogenic Sensing of Cu(II) through a Zwitterion Radical. **Organic Letters**, 12(17): 3840-3843.
- Schwander, H. 1981. Heterocyclic azo coupling components. **Dyes and pigments**, 3: 133-160.

- Seventekin, N. 1998. Boyarmadde Kimyasına Giriş. Bornova, 1.Baskı.
- 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**, 72:223-227.
- Storer, R. I. Aciro, C. Jones, L. H. 2011. Squaramides: physical properties, synthesis and applications. **Chem. Soc. Rev**, 40: 2330–2346.
- Stoyanov, S. Antonov, L. Stoyanova, T. Petrova, V. 1996. Ammonium-Azonium Tautomerism in some N,N-Dialkylaminodyes-II. Compounds Containing more than Two Protonation Sites. **Dyes and pigments**, 32(3):171-185.
- Stoyanova, T. Stoyanov, S. Antonov, L. Petrova, V. 1996. Ammonium-Azonium Tautomerism in Some N,N-Dialkylaminoazo Dyes. Part 1: General Considerations. **Dyes and pigments**, 31(1):1- 12.
- Süleymanoğlu, N. Ustabaş, R. Alpaslan, Y. Eydurun, F. İskeleli, N. 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 Biomelecular Spectroscopy**, 96: 35-41.
- Tsanev, Ts. D. Kolev, Ts. M. 2008. Specroscopic Elucidation of hydrogensquarate and ester amide of squaric acid of 2-cloro-3amino-pyridine. **Bulgarian Chemical Communications**, 40(4): 483–490.
- Wang, M. Funabiki, K. Matsui, M. 2003. Synthesis and properties of bis(hetaryl) azo dyes. **Dyes and Pigments**, 57: 77–86.
- Waring DR, Hallas G. 1990.The chemistry and application of dyes. New York: Plenum.
- Wei, A. J. C. 2011. Squaramides: Investigation of Their Hydrogen Bonding Abilities and Anion Interactions. Graduate Department of Chemistry University of Toronto, 77, Kanada.

- Wolfrum, G. Neeffly, R. Kruckenberg, W. 1973. Continuous Dyeing of Polyester Fibres With Azo Dyestuffs Soluble in Water-immiscible Halogenated Hydrocarbons. *Almanya* 3,775,049.
- Xie, J. Comeau, A. B. Seto, C. T. 2004. Squaric Acids: A New Motif for Designing Inhibitors of Protein Tyrosine Phosphatases. ***Organic Letters***, 6(1): 83-86.
- Yen, M. S. Chen, C. W. 2010. The synthesis of vinyltriethoxysilane-modified heteroaryl thiazole dyes and silica hybrid materials. ***Dyes and Pigments***, 86: 129-132.
- Yen, M. S. Kuo, M. C. 2012. Sol-gel synthesis of organic-inorganic hybrid materials comprising boehmite, silica, and thiazole dye. ***Dyes and Pigments***, 94: 349-354.
- Yen, M. S. Wang, I. J. 2004. Synthesis and absorption spectra of heteroarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes. ***Dyes and Pigments***, 61: 243-250.
- Zadrożna, I. Kaczorowska, E. 2008. Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study. ***Struct Chem***, 19: 131-135.
- Zenhäusern, A. Zollinger, H. 1962. *Helv. Chim. Acta*, 45, 1890.
- Zhang, Q. Zhang, S. Liu, X. Zhang, J. Xu, L. Wang, Y. 2002. A new method for the synthesis of dry diazonium nitrates in nonaqueous condition. ***Indian Journal of Chemistry***, 41: 1531-1534.
- Zhao, R. Tan, C. Xie, Y. Gao, C. Liu, H. Jiang, Y. 2011. One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. ***Tetrahedron***, 52: 3805-3809.
- Zollinger, H. 1991. Azo dyes and pigments. Dr. Christina Dyllick-Brenzinger, VCH, pp. 110-127, Weinheim, New York.
- Zollinger, H., 1990. Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. "Colour Chemistry" 2nd ed., VCH, Weinheim, New York.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mine AYDOĞAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Eceabat / 13.06.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Makaleler
 - SCI
 - Diğer
- b) Bildiriler
 - Uluslararası
 - Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : mineaydogan89@hotmail.com
Tarih :