



**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2009-0005**

PİRİMİDİN AZO BOYARMADDELERİ

Fatih YÜZÜKIRMIZI

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN**

AYDIN-2009

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2008-0005**

PİRİMİDİN AZO BOYARMADELERİ

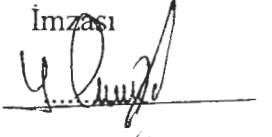
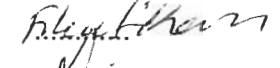

Fatih YÜZÜKIRMIZI

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN**

AYDIN-2009

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

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Fatih YÜZÜKIRMIZI tarafından hazırlanan ‘Pirimidin Azo Boyarmaddeleri’ başlıklı tez, 16.09.2009 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

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

Prof. Dr. Serap AÇIKGÖZ
Enstitü Müdürü

İntihal (Aşırma) Beyan Sayfası

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı: Fatih YÜZÜKIRMIZI

İmza:

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİMİDİN AZO BOYARMADDELERİ

Fatih YÜZÜKIRMIZI

Adnan Menderes Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

Bu çalışmada, 5-hetarilazo boyarmaddelerinin (1-4) sentezinde 4,6-dihidroksi-2-metil-pirimidin kenetlenme bileşeni olarak kullanıldı. Bileşik 1-4 (5-hetarilazo boyarmaddeleri 1-4) diazolanmış 2-amino(benzo)tiyazol(ler) ile 4,6-dihidroksi-2-metillpirimidin kenetlenmesinden elde edildi. Bileşik 1-4'ün kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler (FT-IR, ¹H-NMR, kütle) ve element analiziyle belirlendi ve bileşiklerin (1-4) görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, derişim, sıcaklık ve asit-baz etkisi incelendi.

2009, 55 sayfa

Anahtar kelimeler: Azo, boyarmadde, diazolama, dispers, hetarilazo, pirimidin, spektroskopi

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PYRIMIDINE AZO DYES

Fatih YÜZÜKIRMIZI

Adnan Menderes University

Faculty of Arts and Science

Department of Chemistry

Supervisor: Asst.Prof. Dr. Fatih EYDURAN

In this study, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine used coupling component for hetarylazo dyes. The 5-hetarylazo dyes (**1-4**) of 4,6-dihydroxy-2-methyl-pyrimidine were prepared from coupling of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine with diazotised 2-amino-(benzo)thiazole(s). Chemical structures of dyes **1-4** were determined by FT-IR, ¹H-NMR, Mass spectroscopic methods and elemental analyses, and the effects of solvent, concentration, temperature and acide-base on their absorption spectra were examined.

2009, 55 pages**Keyword:** Azo, dispers, diazotization, dyes, hetaryl, pyrimidines, spectroscopic

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni olarak 4,6-dihidroksi-2-metil-pirimidin ve diazolanın aminotiyazol ve aminobenzotiyazoller kenetlenerek yeni azo bileşikleri sentezlenmeye çalışıldı. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkisi incelenmiştir.

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

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme, teşekkür ederim.

Fatih YÜZÜKIRMIZI

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
I- GİRİŞ	1
II- KURAMSAL TEMELLER.....	2
A-RENKLENDİRİCİLERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI	2
B- AZO BİLEŞİKLERİN BAZI ÖZELLİKLERİ	3
1- Asit-Baz Özellikleri.....	3
2-Azo-Hidrazon Tautomerisi	4
3-Dispers Azo Boyarları.....	6
III- MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
A- MATERYAL	9
1-Kullanılan Kimyasal Maddeler	9
1-Kullanılan Cihazlar	9
B- YÖNTEM	10
1- Diazolama Tepkimeleri	10
2- Kenetleme Tepkimeleri	13
IV- DENEYSEL BÖLÜM	17

A-SENTEZ	17
1- Bileşik 1-4' ün Sentezi	20
a-2-metilpirimidin-4,5,6,(1H)-trion-5-(1-3-tiyazol-2-ilhidrazon)'un sentezi ..	20
2-Bileşik 1-4' ün saflaştırılması	20
V-BULGULAR VE TARTIŞMA	21
A-BİLEŞİK 1-4'ÜN YAPILARININ AYDINLATILMASI	21
1-Bileşik 1-4' ün Element Analiz ve Kütle Değerleri	21
2- Bileşik 1-4' ün FT-IR ve H-NMR Spektrumları	22
a-Bileşik 1' in FT-IR Spektrumu	22
b-Bileşik 1' in ¹H-NMR Spektrumu	23
c-Bileşik 2' nin FT-IR Spektrumu	25
d-Bileşik 2' nin ¹H-NMR Spektrumu	25
e- Bileşik 3'ün FT-IR Spektrumu	26
f - Bileşik 3' ün ¹H-NMR Spektrumu	27
g- Bileşik 4' ün FT-IR Spektrumu	28
ğ- Bileşik 4' ün ¹H-NMR Spektrumu	29
3-Bileşik 1-4' ün Absorpsiyon Spektrumları	31
a-Bileşik-1' in Absorpsiyon Spektrumları	32
b-Bileşik-2' in Absorpsiyon Spektrumları	34
c-Bileşik-3' ün Absorpsiyon Spektrumları	35
d-Bileşik-4' ün Absorpsiyon Spektrumları	37
4-Bileşik 1-4' ün Absorpsiyon Spektrumlarına Asit-Baz Etkisi	42
5-Bileşik 1-4' ün Absorpsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi	48
VI- SONUÇ	49
KAYNAKLAR	50

ÖZGEÇMİŞ 54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HAc	Asetik asit
δ	Delta
~	Yaklaşık değer
λ_{\max}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
Ar	Aril
Bu	Bütil
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TEA	Trietilamin
DMF	Dimetilformamit
e.n.	Erime noktası
IR	Infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
R, R'	Süstitüyent
mL	Mililitre
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
g	Gram
ppm	Kimyasal kayma birimi
nm	Nanometre
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1: Diazonyum tuzu oluşum mekanizması	11
Şekil 3.2: 3-Metil-1-fenil-5-pirazolon türevlerinin enol ve keto formu	14
Şekil 3.3: Kenetlenme tepkime mekanizması örneği	16
Şekil 4.1: Diazolama ve diazo-kenetlenme tepkimesi	18
Şekil 5.1: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion 5-(1,3-tiyazol-2-ilhidrazon)'in (1) KBr içindeki FT-IR spektrumu	23
Şekil 5.2: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion 5-(1,3-tiyazol-2-ilhidrazon)'in (1) DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki ¹ H-NMR spektrumu	24
Şekil 5.3: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'in (2) KBr içindeki FT-IR spektrumu	25
Şekil 5.4: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'in (2) DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 5.5: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(6-nitro-1,3-benzotiyazol-2- ilhidrazon)'un (3) KBr içindeki FT-IR spektrumu	27
Şekil 5.6: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(6-nitro-1,3-benzotiyazol-2- ilhidrazon)'un (3) DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki ¹ H-NMR spektrumu	28
Şekil 5.7: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2- ilhidrazon)'un (4) KBr içindeki FT-IR spektrumu	29
Şekil 5.8: 2-metilpirimidin-4,5,6(1 <i>H</i>)-trion-5-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il] hidrazon)'un (4) DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 5.9: Bileşik 1-4'ün kimyasal yapıları	31
Şekil 5.10: Bileşik 1-4'ün olası üç tautomerik ve ortak iyonik yapıları	32
Şekil 5.11: Bileşik 1'in absorpsiyon spektrumları	34
Şekil 5.12: Bileşik 2'nin absorpsiyon spektrumları	35
Şekil 5.13: Bileşik 3'ün absorpsiyon spektrumları	36
Şekil 5.14: Bileşik 4'ün absorpsiyon spektrumları	37

Şekil 5.15: Bileşik 1-4'ün asetik asit içindeki absorpsiyon spektrumları	39
Şekil 5.16: Bileşik 1-4'ün CHCl ₃ içindeki absorpsiyon spektrumları	40
Şekil 5.17: Bileşik 1-4'ün DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları	40
Şekil 5.18: Bileşik 1-4'ün DMF içindeki absorpsiyon spektrumları	41
Şekil 5.19: Bileşik 1-4'ün CH ₃ OH içindeki absorpsiyon spektrumları	41
Şekil 5.20: Bileşik 1'in CHCl ₃ , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları	43
Şekil 5.21: Bileşik 2'in CHCl ₃ , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları	43
Şekil 5.22: Bileşik 3'nin CHCl ₃ , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları	44
Şekil 5.23: Bileşik 4'nin CHCl ₃ , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları	44
Şekil 5.24: Bileşik 1'nin CH ₃ OH+HCl ve CH ₃ OH+NaOH içindeki absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 5.25: Bileşik 2' in CH ₃ OH+HCl ve CH ₃ OH+NaOH içindeki absorpsiyon spektrumları	46
Şekil 5.26: Bileşik 3'ün CH ₃ OH+HCl ve CH ₃ OH+NaOH içindeki absorpsiyon spektrumu.....	47
Şekil 5.27: Bileşik 4' in CH ₃ OH+HCl ve CH ₃ OH+NaOH içindeki absorpsiyon spektrumu	47

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 5.1. Bileşik 1-4'ün element analiz ve kütle değerleri	21
Çizelge 5.2. Bileşik 1-4'ün çeşitli çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	38
Çizelge 5.3: Bileşik 1-4 'ün asetik asite göre, CHCl ₃ CH ₃ OH, DMF ve DMSO içindeki $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değerleri	38
Çizelge 5.4: Bileşik 1-4 'ün kloroforma göre, CHCl ₃ CH ₃ OH, DMF ve DMSO içindeki $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değerleri	38

I- GİRİŞ

Heterohalkalı kenetlenme bileşenlerinin kullanılmasıyla özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Heterohalkalı diazonyum iyonları da son yıllarda diazo bileşeni olarak kullanılmaktadır.

N-heterohalkalı aminlerin diazolanmasına ilişkin çok sayıda patent literatürü mevcuttur. Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin her ikisinin de heterohalkalı olduğu mono azo dispers boyarmaddelerinin sentezine ilişkin az sayıda çalışmalara rastlanmaktadır.

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni olarak 4,6-dihidroksi-2-metil-pirimidin ve diazolanın aminotiyazol ve aminobenzotiyazoller kenetlenerek yeni azo bileşikleri sentezlenmeye çalışıldı. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit-baz, sıcaklık ve derişim etkisi incelenmiştir.

II- KURAMSAL TEMELLER

A-RENKLENDİRİCİLERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. 1856 da W. H. Perkin tarafından Mauve in keşfiyle sentetik boyar madde endüstrisi başlamıştır.

Renklendiriciler en geniş anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer ve plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt ve saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinden uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına göre, ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakınon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler adı altında sınıflandırılabilirler. Dünya üretiminde en geniş hacmi dispers ve reaktif boyarlar oluşturmaktadır.

Kimyasal yapıya göre sınıflamada en geniş sınıf azo boyarmaddeleridir. Bunun başlıca nedenleri, boyama güçlerinin iyi olması, ucuz, başlangıç maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleridir. Son yıllara kadar, dezavantajları violet-mavi renk aralığında mat renkler vermeleriydi. Heterohalkalı bileşiklerin kullanılmasıyla bu renk aralığında da parlak renkler veren bileşikler sentezlenmeye başlanmıştır.

B- AZO BİLEŞİKLERİN BAZI ÖZELLİKLERİ

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterohalkalı halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir.

1- Asit-baz özellikleri

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri boyarmadde olarak kullanılmalari 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. Konjuge asidin pKa değeri $-2,93$ (%20 Etanol + Su + Sülfürük asit içinde) olarak belirlenmiştir (Haselbach, 1989).

Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanırlar. 4-dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhäusern, 1989). Azo grubu üzerinde protonlanma $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır.

Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksil grubunun asitliği ise hem OH grubunun konumuna hem de azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır. o-hidroksiazo 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.

2- Azo-Hidrazon Tautomerisi

o- ve p-hidroksiazo bileşiklerinde gözlenen önemli bir özellik de azo-hidrazon tautomerisidir. Bileşiklerin hangi tautomerik yapıda olduklarının bilinmesi çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin hem renkleri hem de boyama güçleri ve haslıkları 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).

Azo-hidrazon tautomerisi gösteren bileşiklerde hangi tautomerin baskın olacağı tautomerlerin göreceli termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha karardır ve bu bileşikler başlıca azo yapısında bulunurlar. Fenilazonaftoller ise her iki tautomeri içeren karışımlar halinde bulunmakta, genel olarak keto-hidrazon formunun baskın olduğu kaydedilmektedir (Traven, 1985).

Azo-hidrazon 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, 1984).

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

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

Bazı arilazopirazolon boyarlarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda buldukları, kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov, 1981).

Lycka ve arkadaşları, ^{15}N ve ^{13}C -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilazopirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında olduklarını kaydetmektedirler (Nikolov, 1981, Lycka, 1989).

En önemli enol tipinde kenetlenme bileşenleri 6-hidroksi-2-piridon türevleridir. Bu kenetlenme bileşenleri, diazolan anilin türevleriyle sarı-oranj renk aralığında çok iyi haslık özellikleri gösteren dispers azo boyarmaddeleri vermektedir.

Anilin türevleriyle sentezlenen azopiridonların poliester elyaf üzerinde solma kinetiği üzerine yapılan çalışmalarda bileşikler azo yapısında gösterilmekte ve tautomerik denge gözönüne alınmamaktadır (Wang, 1990, 1991, 1992).

Peng ve arkadaşları azopiridon boyarmaddelerinde azo-hidrazon dengesini inceledikleri çalışmalarında, 1,4-dimetil-6-hidroksi-3-siyano-2(1H)piridon ve 1,4-dimetil-6-hidroksi-3-karbamoil-2(1H)piridonu diazolanan süstitüe anilinlerle ve 5-amino-1,2,4-tiyadiazollerle kenetleyerek 21 azopiridon boyarmaddesi sentezlemişler ve bileşiklerin CDCl_3 ve $\text{DMSO-}d_6$ içindeki ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarını incelemişlerdir. Çözeltilerin içine çok az miktarda piperidin ya da susuz sodyum karbonat eklediklerinde rengin ve spektrumların değiştiğini, diazolanan tiyadiazollerden elde edilen bileşiklerin spektrumlarının baz eklendiğinde süstitüe fenilazopiridonlara göre çok büyük kaymalar gösterdiğini gözlediler. ^1H ve ^{13}C -NMR kayma değerlerinden bileşiklerin CDCl_3 ve $\text{DMSO-}d_6$ içinde hidrazon formunda buldukları, piperidin ya da susuz sodyum karbonat eklendiğinde azo ve hidrazon tautomerlerin ölçülebilir oranda bulunduğu bir denge karışımı oluşturdukları kaydedilmektedir (Peng, 1990).

Aynı araştırmacılar, daha sonra yayınladıkları çalışmada, çeşitli çözücüler içinde bileşiklerin pKa değerlerini hesaplamışlardır. Sübtitüe fenilazopiridonların pKa değerleri 7,9 - 11,3 arasında değişirken tiyadiazollerden elde edilen azopiridonların pKa değerleri 3,4 - 4,8 arasında değişmektedir. ¹H ve ¹³C-NMR kayma değerlerinin ve rengin arilazopiridonların asitlik güçleriyle değiştiğini, dengenin daha önceki çalışmalarında belirttikleri gibi azo-hidrazon arasında olmayıp hidrazon-azo anyon arasında olduğunu kaydetmektedirler. Çözeltilere az miktarda asit katıldığında tamamen hidrazon formunun olduğu, baz eklendiğinde ise azo anyon olduğu belirtilmektedir (Peng, 1991).

Tiyadiazolilazopiridonların çeşitli çözücüler içinde absorpsiyon spektrumlarının incelendiği çalışmada ise, bu bileşiklerin fenilazopiridonlara göre polar çözücüler içinde bile dissosiyeye olarak azo anyon verdikleri, alkoller, DMF, DMSO ve piridin içinde tamamen dissosiyeye oldukları, değişen oranlarda hidrazon ve azo anyon formlarını içerdiği bildirilmektedir. Fenilazopiridonlar ise tüm çözücüler içinde büyük oranda hidrazon formunda bulunmaktadır (Peng, 1992).

3- Dispers Azo Boyarları

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarları olarak bilinen dispers boyarlar, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece dispers boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarlar oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarlar sentezlendike, antrakinin tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinin tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, civa katalizörü kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger, 1990).

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalen türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Dispers mono azo boyarları, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B'dir.

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983).

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

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

Heterohalkalı diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır.

Peters ve Gbadamosi (Peters ve Gbadamosi 1992), diazolan aninotiyazoller ve tiyofenler ile N- β -siyanoetil, N- β -hidroksietilanilin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde oranj mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters ve arkadaşları (Peters ve Tsatsaroni, 1992), diklor-2-aminobenzotiyazollerini diazolarak N-sübstitüe anilinlerle kenetlemişler ve çok iyi haslık özellikleri gösteren dispers boyarları elde etmişlerdir.

Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak 5-pirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazon, imidazol, barbitürik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson, 1983, Schwander, 1982). Ancak, bu patentlerde bileşiklerin tam yapıları ve sentezlerine ilişkin bilgiler açık değildir.

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon türevlerinin kenetlenme bileşenleri olarak kullanılmalarıdır. Azopiridon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Süstitüe-2-piridon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ilişkin 200'ün üzerinde patent bulunmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşeni olarak hidroksi pirimidin türevlerini içeren dispers azo boyarlarının sentezine ait bilimsel çalışma oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalarda elde edilen azo boyarmaddelerinin sentezinde zorluklar olduğu kaydedilmekte, boyama ve haslık özelliklerin ait bilgi yer almamaktadır (Lythgoe, 1944, King, 1947). Hidroksi pirimidinlerin kenetlenme gücü pirimidin halkası üzerinde tek bir hidroksi gibi güçlü elektron veren grubun yeterli olmadığı, kenetlenme için uygun konumda ve sayıda elektron verici grupların olması gerektiği belirtilmektedir (Polonovski, 1948).

III- MATERYAL VE YÖNTEM

A-MATERYAL

1- Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 6-nitro-2-aminobenzotiyazol, 6-metoksi-2-aminobenzotiyazol, NaNO₂, NaOH, H₂SO₄, HCl, asetik asit, DMSO, kloroform, 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidin, trietilamin, sodyum karbonat, sodyum asetat, etanol, metanol Merck ve Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeteri saflıktadır.

2- Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları aşağıdaki cihazlardan alınan spektrumlar ve mikro element analizi ile aydınlatılmıştır.

¹H-NMR (Bruker Avance DPX-400), LC-MS (Agilent 1100 MSD) spektrumları ve element analizi (Leco CHNS 932) TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında alındı.

FT-IR (Varian 800 FT-IR) spektrumları Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında alındı.

Görünür bölge absorpsiyon spektrumları (Shimadzu UV-1601) Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında alındı.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları (Electrothermal 9100) Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında kaydedildi.

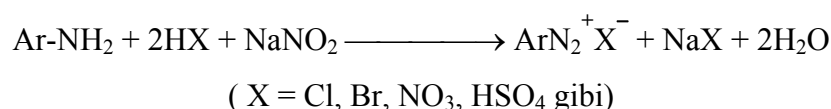
B- YÖNTEM

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazo kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşikleri başka yöntemlerle elde edilir. Azo kenetlenme tepkimesi, diazolan birincil aromatik aminin bir kenetlenme bileşeni ile elektrofilik yer değiştirme tepkimesidir.

Aşağıda, diazolama özellikle de heteroaromatik aminlerin diazolanması ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

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 mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



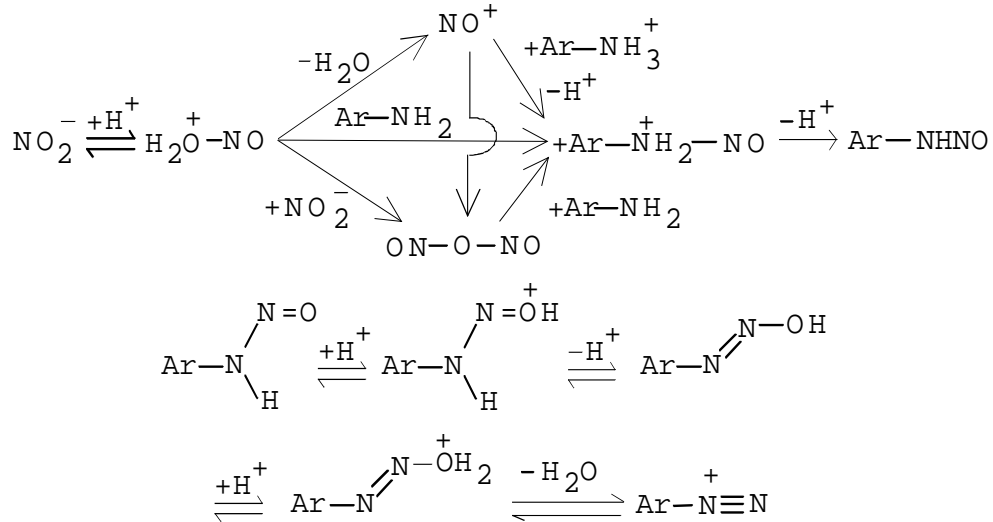
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold, ve Ridd tarafından (Hughes, 1958) aydınlatılmıştır. Son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir (Williams, 1983).

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür (Şekil 3.1).

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak 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 nitrozilklorür ya da nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protone nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur. Zayıf bazik aminlerden 2-, 4- nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltilisine derişik H_2SO_4 içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson, 1933).

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



Şekil 3.1: Diazonyum tuzu oluşum mekanizması.

Weaver, Shuttlaword (Weaver, 1982) ve Butler (Butler, 1975) heterohalkalı diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolanma yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır. N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasına ilişkin mekanistik çalışmalar da bir kaç tanedir.

6 üyeli N-heterohalkalı birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbohalkalı 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-aminopiridin 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, 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 (Butler, 1973).

Goerdeler ve Haubrich, 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 (Goerdeler, 1960).

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

2-aminotiyazolün ^{13}C ve ^{15}N -NMR spektrumları % 90 lık H_2SO_4 içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth, 1984).

Diener ve Zollinger, 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4-, ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfürik 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, 1989).

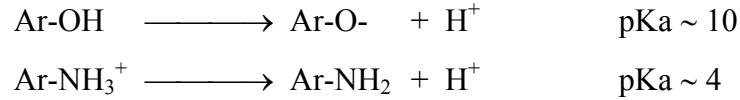
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yöntemi nitrozil sülfürik asit kullanmaktır (Hodgson, 1935).

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

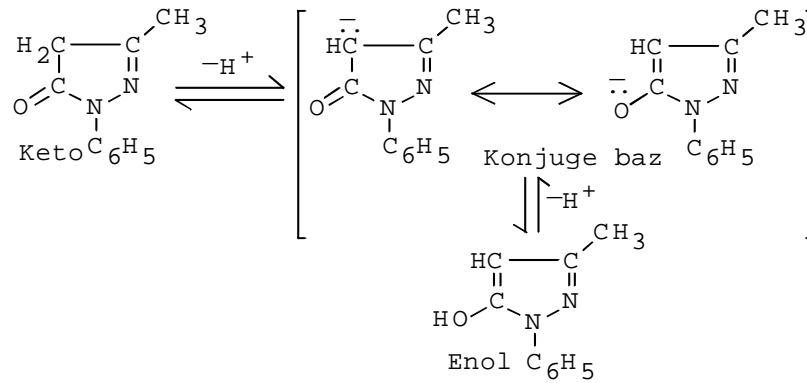
2- Kenetlenme Tepkimeleri

Diazyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği elektrofilik aromatik yerdeğıştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri gözönüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonunundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH sına bağlıdır.



Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-Metil-1-fenil-5-pirazolon türevleri ve 6-hidroksi-2-piridonlar gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır (Şekil 3.2). Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Haselbach, 1989).



Şekil 3.2: 3-Metil-1-fenil-5-pirazolon türevlerinin enol ve keto formu

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeler kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Haselbach, 1989).

Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri piridon türevleridir. Piridon türevlerinin kenetlenme bileşenleri olarak kullanılması boyarmadde endüstrisinin önemli keşiflerinden biri olmuştur.

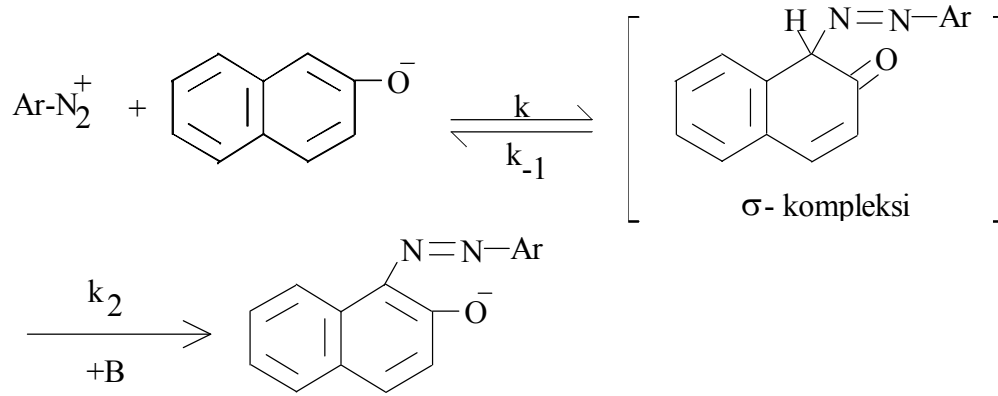
Piridinin 2- ve 6-hidroksi türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilirler. 2-hidroksipiridin katı fazda ve bir çok çözücü içinde piridon formunda bulunmaktadır (Spinner, 279-96, 1971). 2,6-dihidroksipiridinin UV, IR ve ¹H-NMR spektrumlarının incelendiği çalışmada, su DMSO ve etanol içinde hidroksipiridon, dioksan içinde imid formunda bulunduğu, 1-metil türevlerinin ise su, dioksan ve CHCl₃ içinde başlıca imid formunda bulunduğu belirtilmektedir (Spinner, 2557-73 , 1971).

2,6-dihidroksipiridin ve türevlerinin enol formunun kararlı olması enol tipinde kenetlenme bileşenleri olarak kullanılmaları sonucunu getirmiştir. Bu nedenle de bu bileşikler 6-hidroksi-2-piridonlar olarak adlandırılırlar. Piridonlar 3 veya 5 konumundan kenetlenirler.

Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak aminopiridinler, aminopirimidinler, aminotiyazoller, ve hidrokolinler de patent literatüründe yer almaktadır (Dawson, 1983).

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 (Şekil 3.3). Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger, 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 3.3: Kenetlenme tepkime mekanizması örneği.

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto, 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetlenme konumunu etkilemektedir (Freeman, 1986).

Amino pirimidinlerden başka bazı hidrokspirimidinlerin kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı çalışmalarda kenetlenme gücünün pirimidin halkasında elektron salıcı grupların belirli konumda ve sayıda olmasına bağlı olduğu (Polonovski, 1948) kenetlenme ortamında sodyum karbonat ya da bikarbonatın etkili olduğu belirtilmektedir (Lythgoe, 1944). Bazı alkil grubu içeren pirimidinlerin diazonium tuzlarıyla pirimidin halkasında kenetlenmesi yerine alkil grubu üzerinden hidrazon oluşturduğu kaydetmektedirler (Hurst 1985, 1977).

IV- DENEYSEL BÖLÜM

Bu bölümde deneysel çalışmalardan bileşiklerin sentezi ve saflaştırılma işlemleri verilmektedir. Bileşiklere ait görünür bölge ve diğer spektroskopik çalışmalar Bölüm 5’de ayrıntılı verilmiştir.

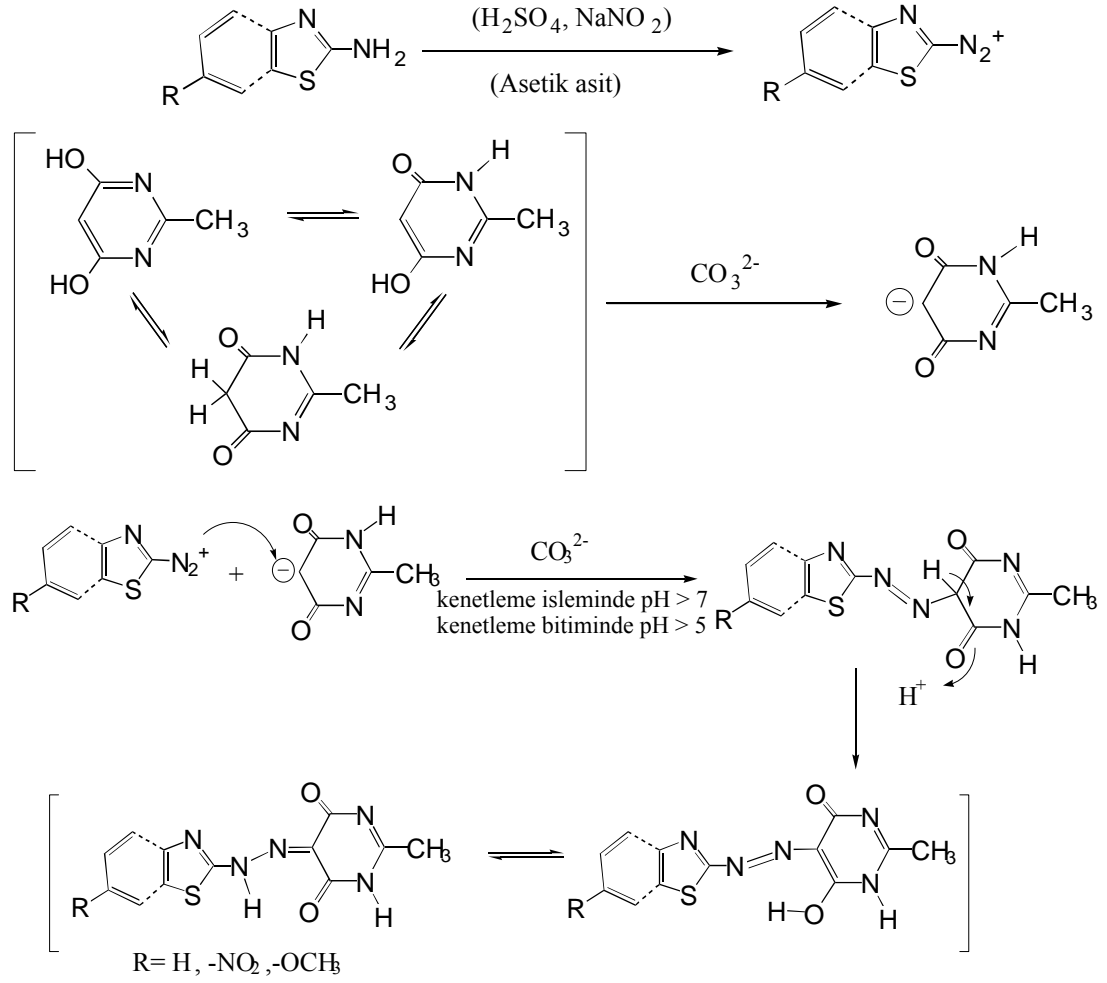
A- SENTEZ

Lythgoe ve arkadaşları pirimidinlerin diazolanmış anilinlerle sodyum karbonat ve bikarbonat varlığında pirimidinlerin 2,4-, 4,6- ya da 2,4,6- konumunda elektronverici grupların bulunması durumlarında diazo kenetlenmesinin mümkün olduğunu sistematik olarak yapılan çalışmada kaydetmektedirler (Lythgoe,1948).

Benzer şekilde diğer bir sistematik çalışmada Hurst tarafından yapılmıştır. Basit yapıdaki pirimidinler halka azotonun deaktivasyonu yüzünden elektronseven yerdeğiştirme tepkimelerini yürütemediğini, kenetlemeyi 2-, 4- ya da 6 konumundaki elektron veici grupların varlığında 5- konumuna başarılı bir atağın olması gerektiğini, pirimidinlerin diazonyum tuzları kenetlenmesi, elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimesinden daha çok elektronseven katılma süreciyle gerçekleşen bir tepkime olduğunu keydetmektedir (Hurst, 1983).

Boyarmadelerin (1-4) elde ediliş tepkimesi Şekil 4.1’de verilmiştir. Kenetlenme bileşeni çözeltili fazında olası üç tautomerik yapıda bulunabilir. (Şekil 5.10) Bunlardan bazik ortamda 5-konumunda eksi yük içeren bir çekirdekseven oluşmaktadır. Bu çekirdekseven iyonuna bir elektronseven olan diazonyum tuzunun atağı sonucunda diazo-kenetlenme tepkimesi gerçekleşmektedir. Oluşan azo boyarı en kararlı tautomerik ya da bunların karışımı halinde oluşabilir.

Bileşiklerin (1-4) spektroskopik verileri katı fazda hidrazo-diketo formunda (Şekil 5.10. C) olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.1: Diazolama ve diazo-kenetlenme tepkimesi.

Hidroksi pirimidinlere yapı benzerliği açısından bakıldığında bazı 4,6-dihidroksipiridin (ya da 6-hidroksi 2-piridon) çok iyi bir kenetlenme bileşeni olarak azo sınıfına ait önemli boyarmaddeler kazandırmıştır (Schwander, 1982).

Bu açıdan pirimidon yapısına benzer iki kenetlenme bileşeni olan 2,4-dimetil-6-hidroksipirimidin ve 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidin sentezlenmesi düşünüldü. Bu kenetlenme bileşenleri hidroksi piridon türevleri gibi diazo-kenetlenme tepkimesine yatkın olmadıkları söylenebilir. Daha önceki çalışmalarda kenetlenme bileşeni olan piridon türevi (Ertan, 1995) ile diazo-kenetlenme işleminin başından sonuna kadar kuvvetli bazlara nötralleşme işlemi yapılabilirken, bu çalışmada kullanılan dihidroksi pirimidin ile nötralleşme işlemi sodyum karbonat ile yapılabilmektedir. Kuvvetli baz kullanıldığında diazo-kenetleme tepkimesi sonunda kenetlenme ürünü, azo boyarmaddesi, elde edilememektedir. Yapılan ilk sentez denemelerinde sodyum hidroksit kullanılmış ve her iki kenetlenme bileşeni olan pirimidin türevlerinden azo boyarmaddesi elde edilememiş, renkleri değişen çözeltiler oluşmuştur (Hurst 1977, 1985). Literatürde sistematik olarak 2-, 4- ve 6- konumunda metil, hidroksi, amino, klor ve tiyometoksi grubu içeren pirimidinlerin nötralleşme işleminde sodyum bikarbonat, bir kaçının ise sodyum karbonat kullanıldığı, hiç kuvvetli bir baz kullanılmadığı görülmektedir (Lythgoe, 1944). Bu çalışmada 5-aminotetrazol aynı koşullarda diazo kenetlenmesi sonucunda beklenen azo bileşiğini oluşturmamıştır.

Diazonyum tuzu hazırlanmasında kullanılan derişik sülfirik asidin nötralleşmesi oldukça şiddetli gaz çıkışına neden olduğundan diazo kenetleme işlemini zorlaştırmaktadır. Diazo kenetlenme gerçekleşirken aynı zamanda güçlü asidin nötralleşme işlemi sırasında açığa çıkan ısının diazonyum tuzunu bozunmaması için hemen giderilmesi verim kaybının en aza indirilmesi için gereklidir.

Kullanılan aminlere göre 2-aminotiyazolün kullanıldığı tepkimenin verimi en yüksek çıkmıştır. En düşük verim ise 2-amino-6-nitrobenzotiyozolde elde edilmiştir. Tepkimelerin verimleri (Çizelge 5.1) aminlerin diazonyum tuzlarının oluşma kolaylığı, yani aminlerin bazlık gücü ile paralellik göstermiştir.

1- Bileşik 1-4'ün Sentezi

Bu kesimde, hetereoaromatik diazo bileşeni içeren dört yeni pirimidin azo boyarmaddelerinin yöntem kısmında belirtilen yolla sentezi ve saflaştırılması verilmektedir. Bileşik 2-4'ün sentezi bileşik 1'in sentezine benzer şekilde yapılmıştır.

a- 2-metilpirimidin-4,5,6(1H)-trion-5-(1,3-tiyazol-2-ilhidrazon)'in (1) sentezi

0,5 gram (5×10^{-3} mol) 2-aminotiyazol, 10 mL buzlu asetik asitte çözülür (Amin çözünmez ise karışım ısıtır ve soğutulur). Karışım soğuk su-buz banyosunda devamlı karıştırılırken içerisine damla damla nitrozil sülfürik asit çözeltisi (0.345g sodyum nitritin 2 mL sülfürik asit içinde 70°C de hazırlanır ve soğutulur) ilave edilir. Bu şekilde renkli diazonyum tuzu çözeltisi hazırlanmış olur.

500 mL'lik bir beherde 0,63 gram (5×10^{-3} mol) 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidin, 20 mL etanol, 80 mL su ve 5,3 g sodyum karbonat karıştırılır ve bir miktar buz katılır. Bu şekilde kenetlenme çözeltisi hazırlanmış olur.

Diazonyum tuzu çözeltisi devamlı karışan kenetlenme çözeltisine damla damla ilave edilir. İlave sırasında gaz çıkış hızı yavaş olmalıdır. Çözeltinin pH'sı kontrol edilir. pH değeri 8 değerinin altına düşmemesi için bir miktar sodyum karbonat ilavesi yapılabilir. Kenetlenme işlemi bitiminde tepkime ortamının asidik olduğu kontrol edilir. Ortam bazik ise asitlendirilir (pH=5 civarına). Tepkime karışım bir saat daha karıştırılır, oluşan ham boyarmadde süzülür, kurutulur ve saflaştırılır.

2. Bileşik 1-4'ün Saflaştırılması

Bileşikler (1-4) sırasıyla önce 50 mL toluen 0,5 mL metanol karışımında, sonra 50 mL kloroform 0,5 mL metanol karışımında geri soğutucu altında kaynatılır, süzülür ve kurutulur.

V- BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, bölüm 4’de belirtilen diazolama ve kenetlenme tepkime yöntemiyle elde edilen bileşiklerin (1-4) yapıları aydınlatılmaktadır. Ayrıca, bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, derişim, sıcaklık ve asit-baz etkisi incelenmektedir.

A- BİLEŞİK 1-4’ÜN YAPILARININ AYDINLATILMASI

Bu kesimde sentezlenen dört yeni azo bileşığının (1-4) kimyasal yapılarını aydınlatmada yararlanılan element analiz sonuçları, FT-IR, ¹H-NMR, kütle ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve yorumları verilmektedir.

1- Bileşik 1-4’ün Element analiz ve kütle değerleri

Çizelge 5.1’de bileşik 1-4 için teorik hesaplanan C, H, N ve S yüzde ve kütle değerleri ile deneysel bulunan değerleri uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bileşiklerin beklenen kimyasal yapılarını desteklemektedir.

Çizelge 5.1. Bileşik 1-4’ün element analiz ve kütle değerleri

Bileşik No	Kapalı formülü	% C	% H	% N	% S	Kütle (M±1)	Erime nok. (°C)	% Verim
1	C ₈ H ₇ N ₅ O ₂ S	hes 0,504	2,97	29,52	13,51	238	257 (b.)	75
		bul.0.620	3.04	28.85	13.95	238		
2	C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₂ S	hes 50,17	3,16	24,38	11,16	286	204 (b.)	60
		bul.48.84	3.55	21.56	11.94	286		
3	C ₁₂ H ₈ N ₆ O ₄ S	hes 43,37	2,43	25,29	9,65	333	>250(b.)	50
		bul43.81	2.44	20.77	9.55	333		
4	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ O ₃ S	hes 49,21	3,49	22,07	10,10	318	218 (b.)	65
		bul.48.17	3.70	19.67	10.74	318		

hes.: hesaplanan; bul.: deneysel bulunan; b.: bozunarak

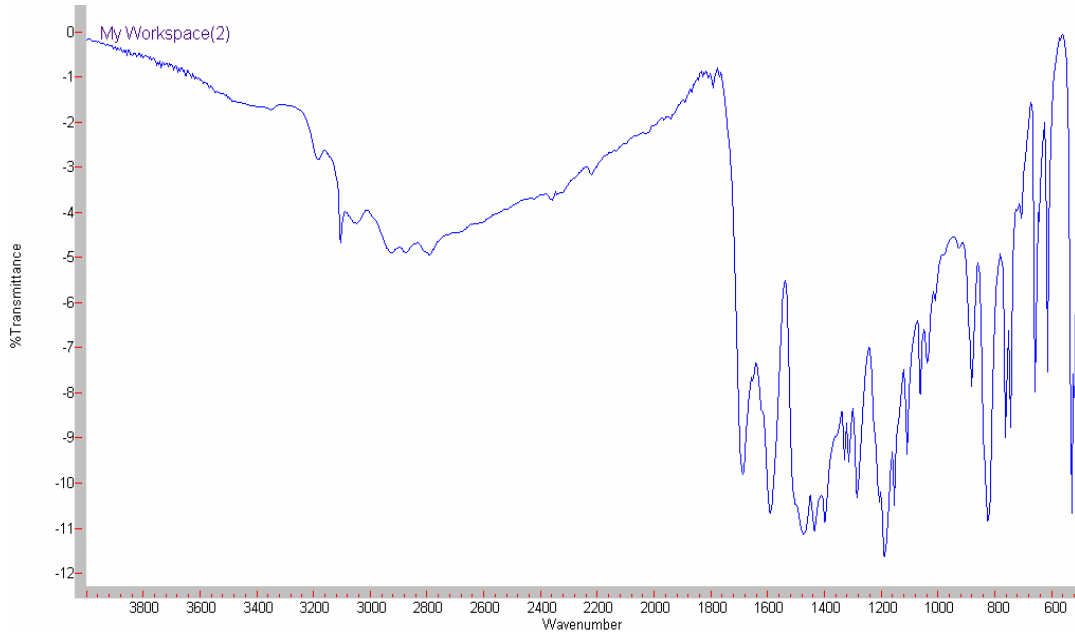
2- Bileşik 1-4'ün FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları

a- Bileşik 1'in FT-IR spektrumu:

Bileşik 1'in KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda yaklaşık 1690 ve 1592 cm⁻¹'deki şiddetli bandlar sırası ile C=O ve C=N gruplarından, 3185 cm⁻¹'deki zayıf şiddetli band ise -N-H grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3107 cm⁻¹'de ise tiyazol halkasındaki aromatik C-H titreşimine ait band görülmektedir (Şekil 5.1).

FT-IR spektrumunda ~1690 cm⁻¹'de C=O grubundan kaynaklanan şiddetli bandın olması bileşik 1'in hidrazo-diketo (Şekil 5.10, C) yapısında olduğuna işaret etmektedir.

Ayrıca, 2-aminotiyazol'ün -NH₂ grubuna ait 3400 ve 3300 cm⁻¹'de var olan iki şiddetli bandların gözlenmemesi diazonyum tuzunun kenetlendiğini göstermektedir. Bu veriler bileşik 1'in katı fazda hidrazo-diketo (Şekil 5.10, C) yapısında olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 5.1: 2-metilpirimidin-4,5,6(1H)-trion 5-(1,3-tiyazol-2-ilhidrazon)'in (**1**) KBr içindeki FT-IR spektrumu.

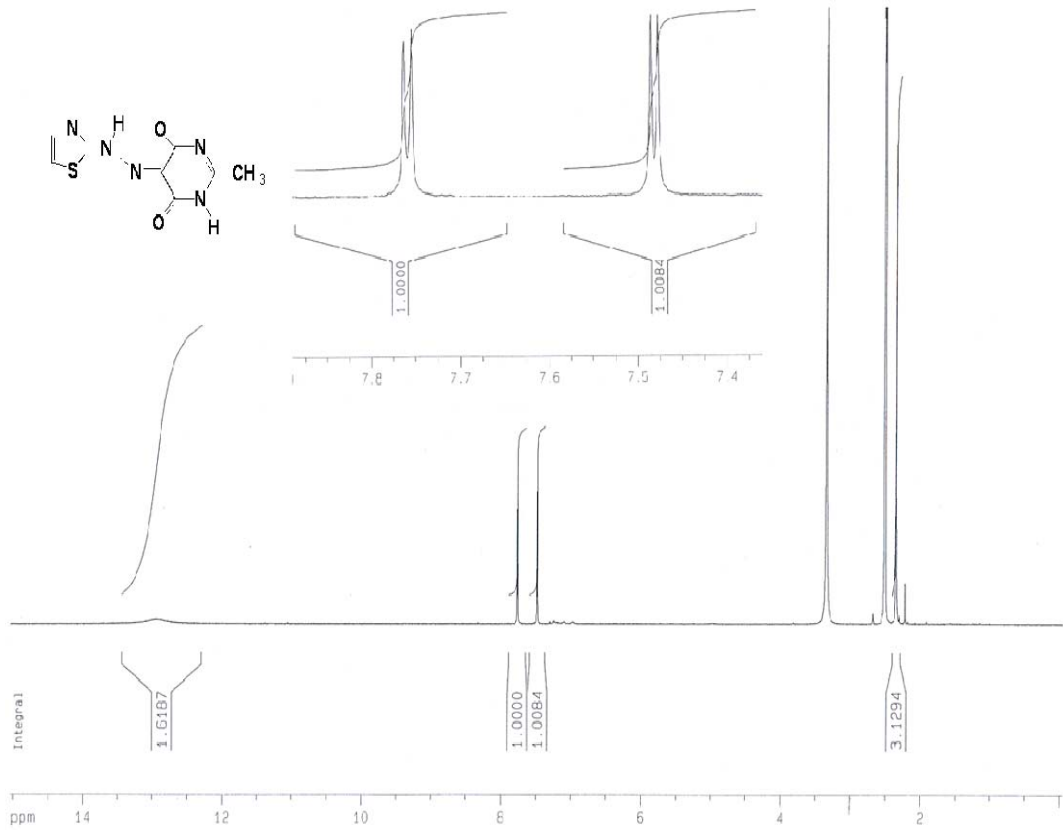
b-Bileşik 1'in ¹H-NMR spektrumu:

Kenetlenme bileşeni 4,6-dihidroksi-2-metil-pirimidin'in DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 4.84 ppm'de tekli sinyal pirimidin C5-H protonuna ait pik görülmektedir. Spektrumda –OH grubuna ait olan piklerin belirgin çıkmaması kenetlenme bileşenin çözücü içinde –OH protonlarının hareketli olmasından çözücü içinde tautomerik yapıların dönüşümünden ya da iyonlaşmadan da kaynaklandığı söylenebilir. Kenetlenme bileşeni C5-H protonuna ait ve diazo bileşeni 2-aminotiyazolün ¹H-NMRspektrumunda –NH₂ grubuna ait 7-8 ppm aralığındaki piklerin bileşik **1**'e ait ¹H-NMR spektrumunda olmaması diazonyum tuzunun kenetlendiğini göstermektedir (Şekil 5.2).

2,4,6- numaralı karbonların 14 izotoplu 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidin'in DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda –CH₃ grubuna ait (3 H) 2,20 ppm'de tekli, –CH= grubuna ait (1 H) 4,94 ppm'de tekli ve –OH gruplarına ait (2 H) 3,33 ppm'de tekli sinyallerin olduğu literatürde kaydedilmektedir (Czeskis, 2004).

Mohareb'in çalışmasında 5-(hetarilazo)-6-metil-2,4-dihidroksipirimidin (hetaril grubuna $-NH_2$ bağlı) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3520-3305\text{ cm}^{-1}$ iki OH ve $-NH_2$ gruplarına ait titreşim, 1H -NMR spektrumunda ise 9,10 (NH) ppm'de ve 10,51 (OH) ppm'deki D_2O ile değişebilen $1H$ 'a karşılık gelen iki farklı pikler gözlemlendiğini kaydedilmektedir. (Mohareb, 2004)

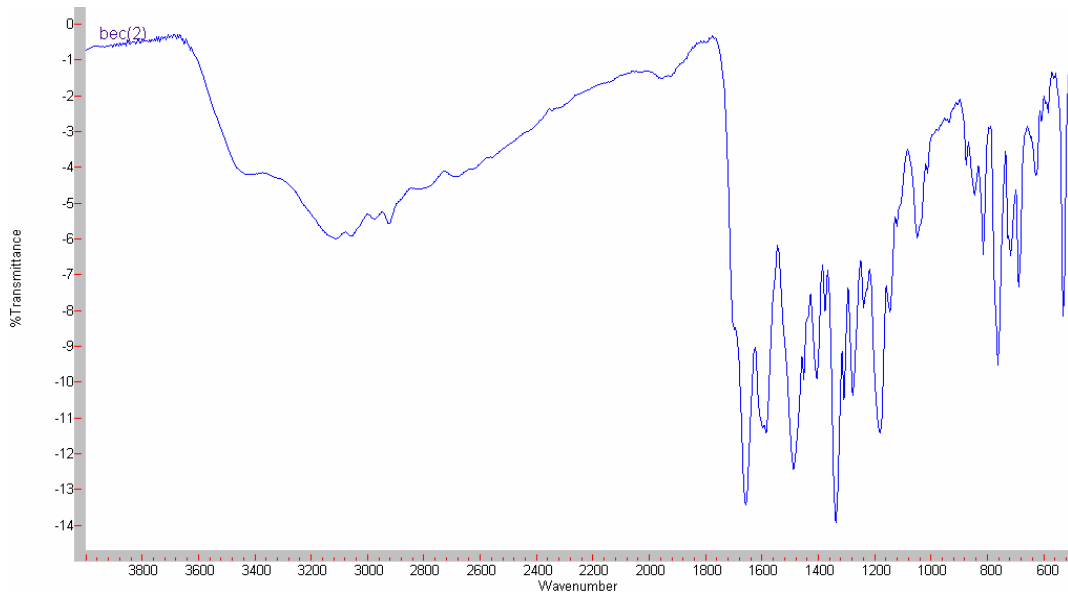
Bileşik 1'in $DMSO-d_6$ içinde alınan 1H -NMR spektrumunda $\delta=7.763$ ve 7.755 ppm'de ikili, $\delta=7.485$ ve 7.477 ppm'de ikili pikler tiyazol halksındaki (C4 ve C5 bağlı protonlar) protonlardan, $\delta=2,349$ ppm'de tekli pik CH_3 protonundan, yaklaşık $\delta=13$ ppm'de yayvan ve D_2O ile kaybolan tekli yayvan pik $-NH$ protonundan kaynaklanabilir. Veriler bileşik 1'nin çözelti fazında hidrazo-diketo formunda (Şekil 5.10, C) olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: 2-metilpirimidin-4,5,6(1H)-trion 5-(1,3-tiyazol-2-ilhidrazon)'in (1) $DMSO-d_6$ içindeki 1H -NMR spektrumu.

c-Bileşik 2'in FT-IR spektrumu:

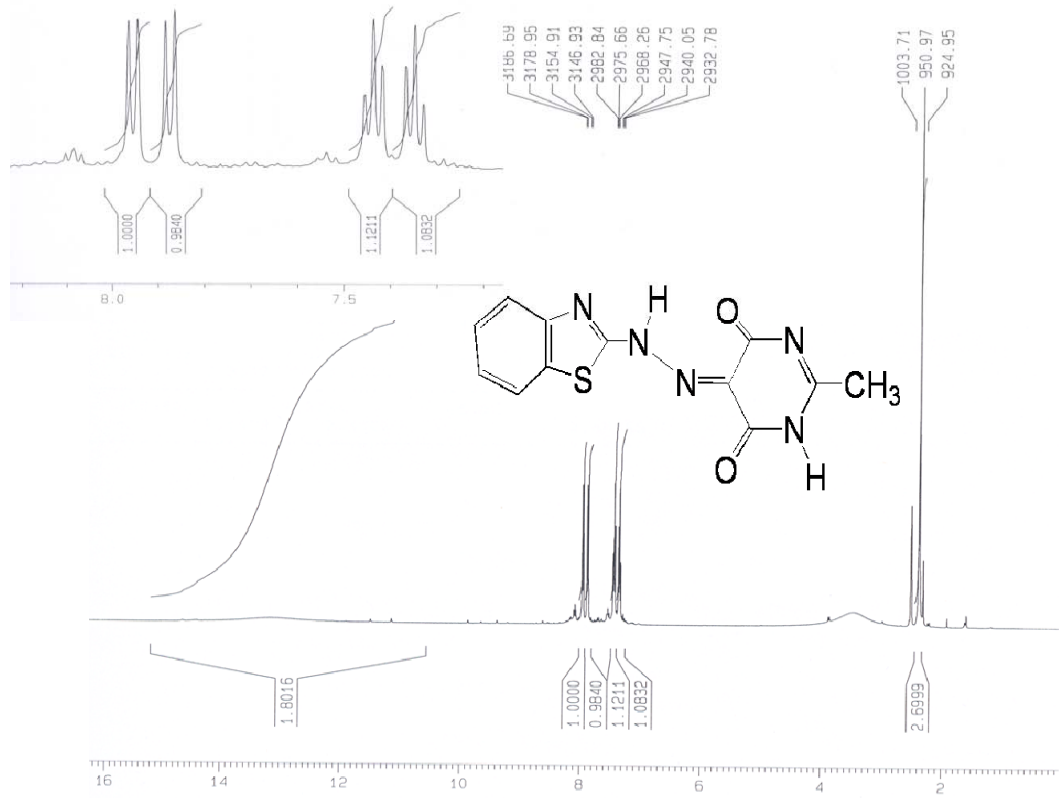
Bileşik 2'nin KBr içinde alınan FT-IR Spektrumunda 1660 ve 1598 cm^{-1} 'deki şiddetli bandlar sırasıyla C=O ve C=N grubu, 3436 cm^{-1} 'deki band N-H grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu veriler bileşik 1'e ait verilerle uyum içindedir. Elde edilen veriler bileşik 2'nin katı fazda hidrazo-diketo (Şekil 5.10, C) formunda bulunduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: 2-metilpirimidin-4,5,6(1*H*)-trion-5-(1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'in (2) KBr içindeki FT-IR spektrumu.

d- Bileşik 2'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu :

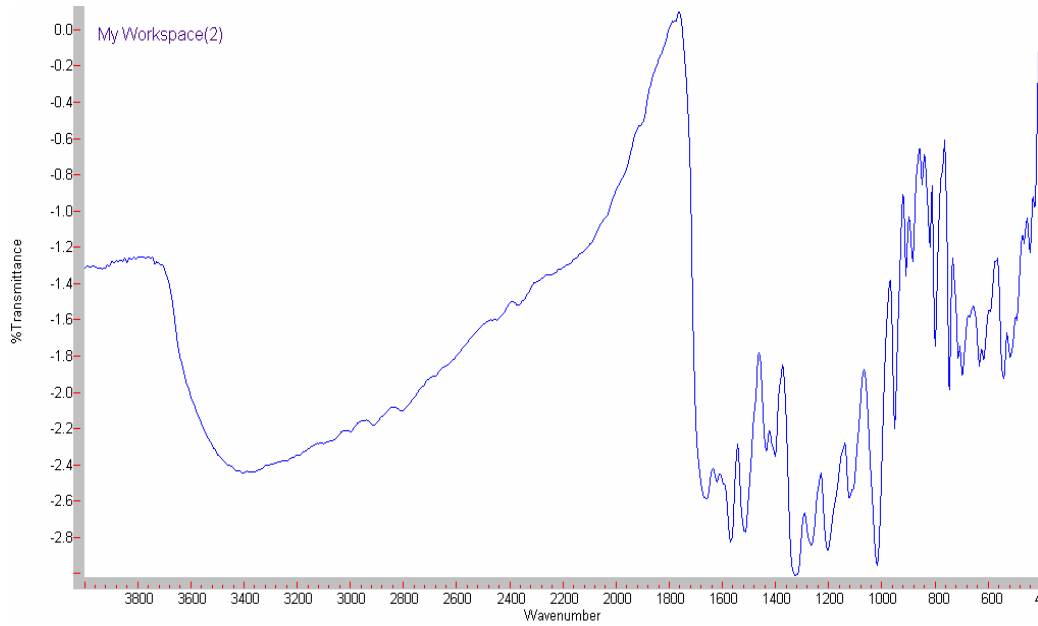
Bileşik 2'nin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=7.96$; 7.94 ppm'de ikili, $\delta=7.88$; 7.86 ppm'de ikili sinyaller sırasıyla benzotiyazol halksındaki C4 ve C7'ye bağlı protonlardan, $\delta=7.45$; 7.44 ; 7.42 ppm'de üçlü ve $\delta=7.37$; 7.35 ; 7.33 ppm'de üçlü sinyaller sırasıyla benzotiyazol halksındaki C5 ve C6'ya bağlı protonlardan, $\delta=2.37$ ppm'de tekli sinyal $-\text{CH}_3$ protonundan ve yaklaşık $\delta=13$ ppm'de yayvan ve D_2O ile kaybolan tekli sinyal NH protonundan kaynaklanmaktadır. Elde edilen veriler bileşik 2'nin çözelti fazında hidrazo-diketo (Şekil 5.10, C) formunda bulunduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: 2-metilpirimidin-4,5,6(1*H*)-trion-5-(1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'in (**2**) DMSO-*d*₆ içindeki ¹H-NMR spektrumu.

e- Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu:

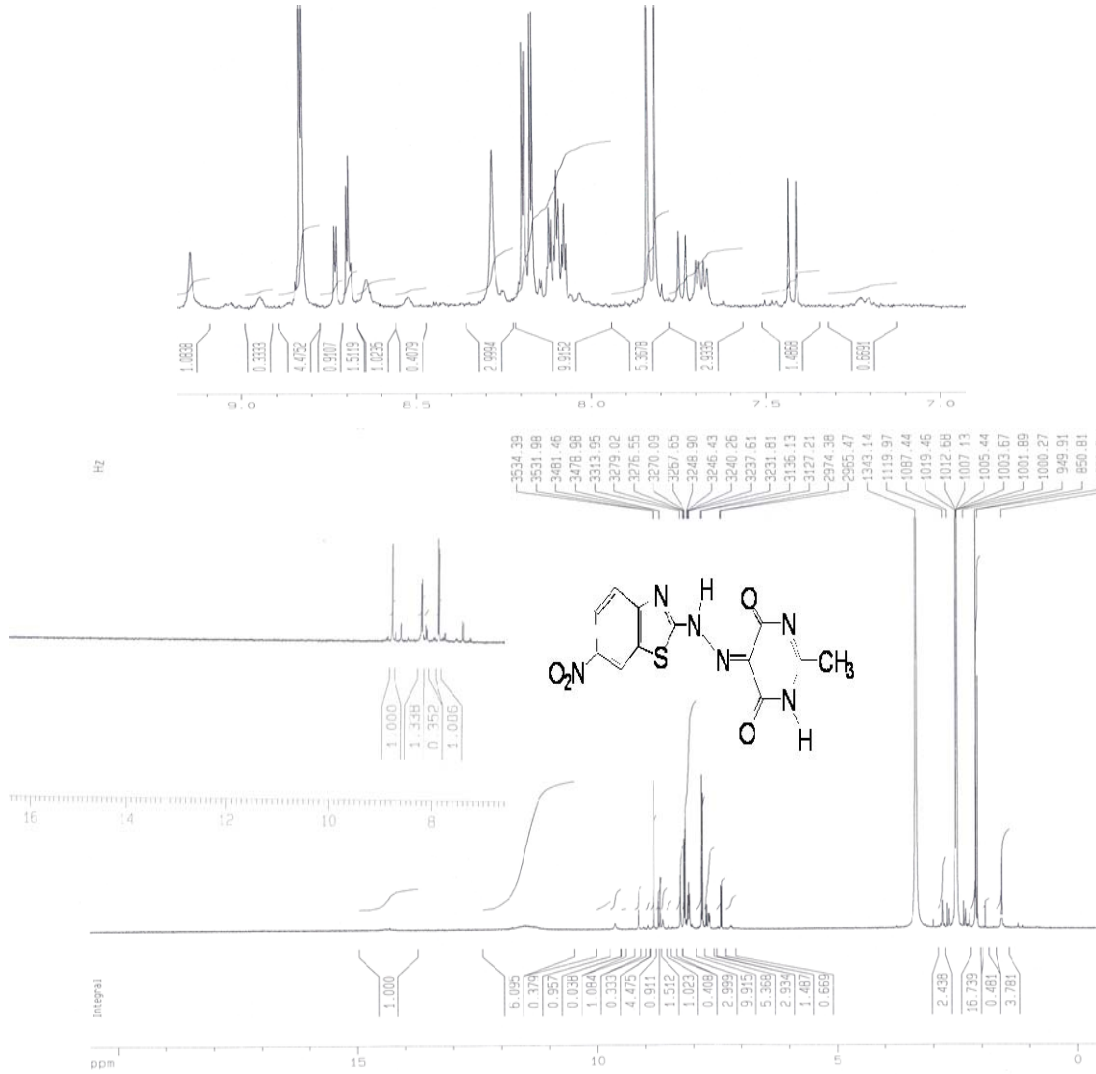
Bileşik **3**'ün KBr içinde alınan FT-IR Spektrumunda 1662 ve 1569 cm⁻¹' deki şiddetli bandlar sırasıyla C=O ve C=N grubu, 3600-3200 cm⁻¹ arasındaki yayvan band molekül içi hidrojen bağlı N-H grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu verilerden bileşik **3**'ün katı fazda hidrazo-diketo (Şekil 5.10, C) formunda bulunduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: 2-metilpirimidin-4,5,6(1*H*)-trion-5-(6-nitro-1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'un (**3**) KBr içindeki FT-IR spektrumu.

f- Bileşik 3'ün ¹H-NMR spektrumu

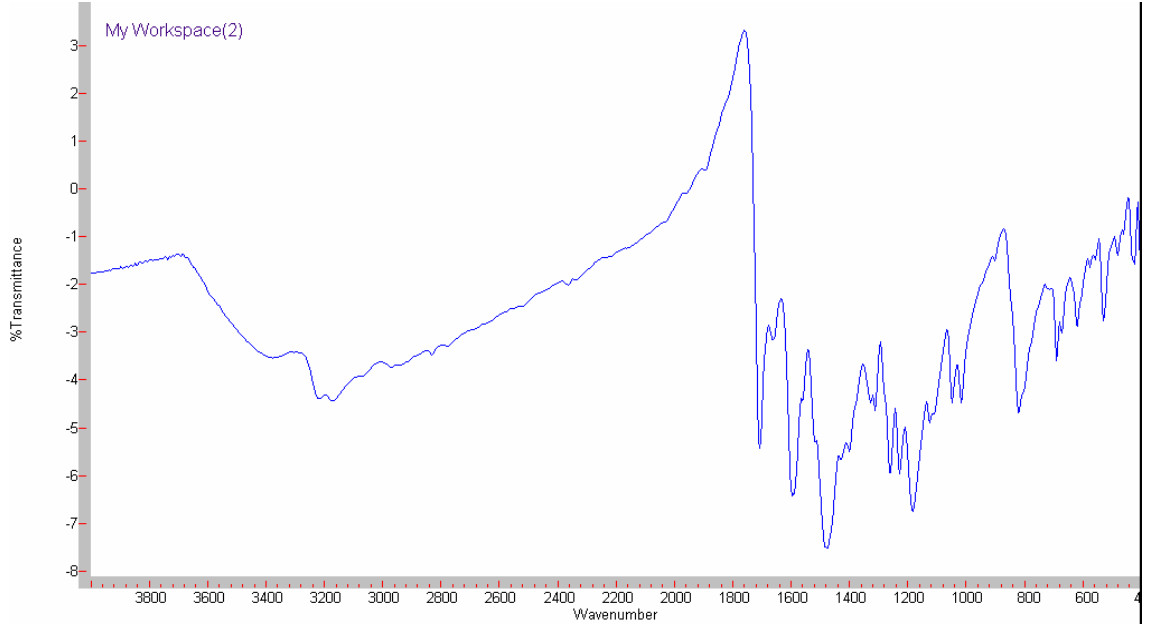
Bileşik 3'ün DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda $\delta=8.83$; 8.82 ikili sinyal benzotiyazol halkasındaki C7'e bağlı protondan, $\delta=8.19$, 8.18; 8.17, 8.16 ppm'de ikili-ikili sinyal benzotiyazol halkasındaki C5'ye bağlı protondan, $\delta=7.84$; 7,82 ppm'de ikili sinyal benzotiyazol halkasındaki C4'e bağlı protondan, $\delta=2.54$ ppm'de tekli sinyal -CH₃ ve D₂O ile kaybolan $\delta=14.45$ ppm'deki tekli sinyal NH, $\delta=11,5$ ppm civarındaki tekli sinyal -OH ya da -NH protonundan kaynaklanmaktadır. Bileşik 3'ün DMSO-*d*₆ içinde şiddeti büyük piklerin yanı sıra şiddeti küçük benzer piklerin mevcut ve bun pikler D₂O ile değişim yapılmış spektrumunda da görülmektedir. Bu piklerin varlığı ortamda iki farklı tautomerik yapının farklı oranda bulunduğunu ya da bileşiğin iyonlaşmış olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.6). Bunun anlaşılması için bileşik 3'ün asit-baz ile etkileşimlerinin incelenmesi gerekir.



Şekil 5.6: 2-metilpirimidin-4,5,6(1*H*)-trion-5-(6-nitro-1,3-benzotiyazol-2-ilhidrazon)'un (3) DMSO-*d*₆ içindeki ¹H-NMR spektrumu.

g- Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu

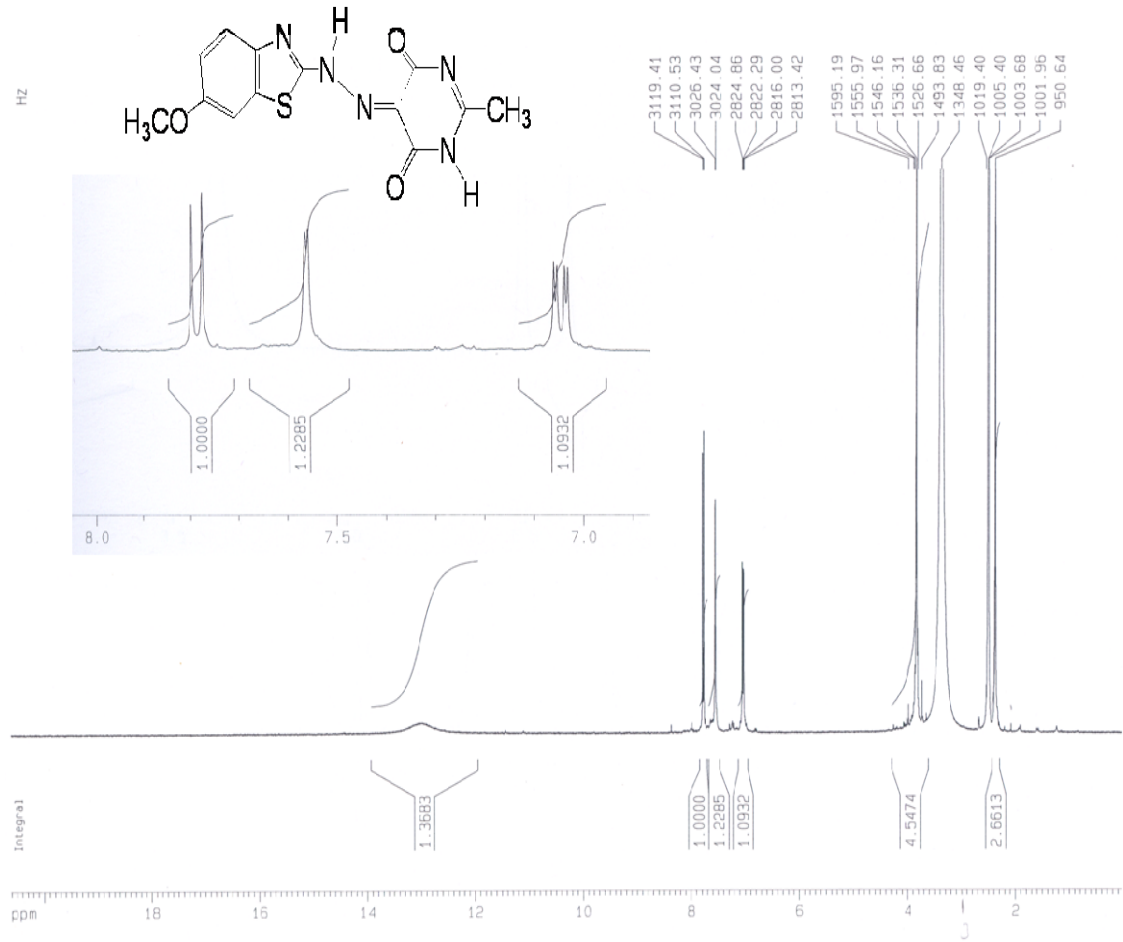
Bileşik 4'ün KBr içinde alınan FT-IR Spektrumunda 1709 ve 1596 cm⁻¹'deki şiddetli bandlar sırasıyla C=O ve C=N grubu, 3380 cm⁻¹'deki band N-H grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu verilerden bileşik 2'nin katı fazda hidrazodiketo (Şekil 5.10, C) formunda bulunduğu işaret etmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: 2-metilpirimidin-4,5,6(1*H*)-trion-5-(6-metoksi-1,3-benzotriazol-2-ilhidrazon)'un (4) KBr içindeki FT-IR spektrumu.

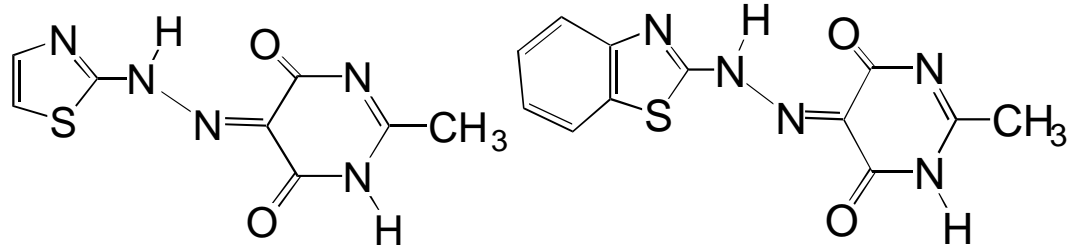
ğ- Bileşik 4'ün ¹H-NMR spektrumu

Bileşik 4'ün DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda $\delta=7.79$; 7.77 ppm'de ikili sinyal benzotriazol halkasındaki C4'e bağlı protondan, $\delta=7.56$; 7.55 ppm'de ikili sinyal benzotriazol halkasındaki C7'ye bağlı protondan, $\delta=7.06$; 7.05 - 7.04 ; 7.03 ppm'de ikli-ikili sinyaller benzotriazol halkasındaki C5'e bağlı protondan, $\delta=3.84$ ppm'de tekli sinyal -OCH₃, $\delta=2.37$ ppm'de tekli sinyal -CH₃ protonundan ve $\delta\sim 13$ ppm'de yayvan ve D₂O ile kaybolan tekli sinyal -NH protonundan kaynaklanmaktadır (Şekil 5.8).



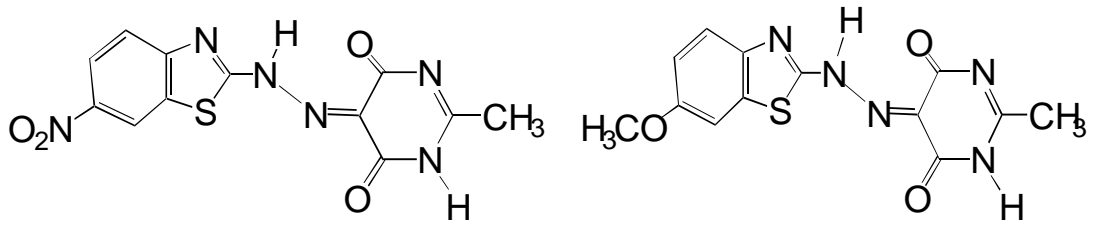
Şekil 5.8: 2-metilpirimidin-4,5,6(1H)-trion-5-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il]hidrazon)'un (4) $\text{DMSO-}d_6$ içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Elde edilen tüm spektral veriler bileşik 1-4'ün Şekil 5.9'da verilen kimyasal yapıya sahip olduğunu desteklemektedir.



Bileşik 1

Bileşik 2



Bileşik 3

Bileşik 4

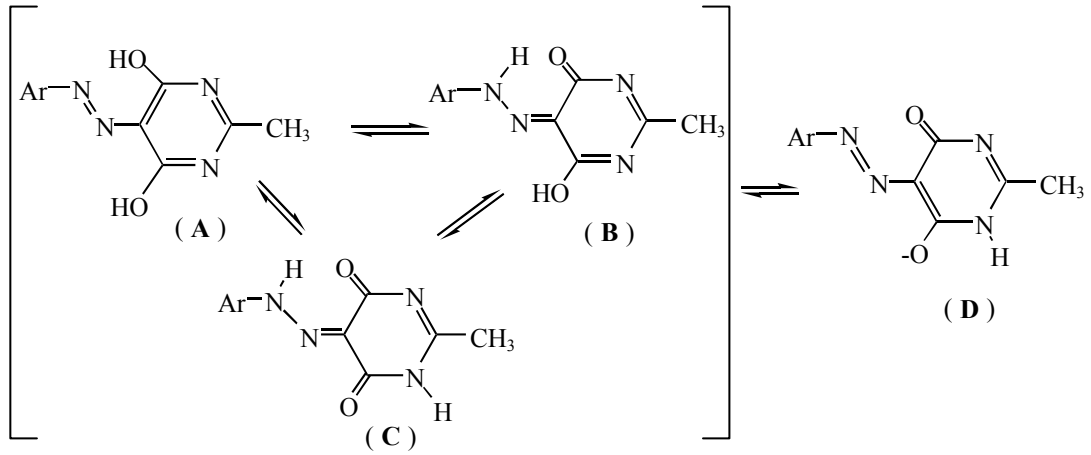
Şekil 5.9: Bileşik 1-4'ün kimyasal yapıları.

3- Bileşik 1-4'ün Absorpsiyon Spektrumları

Bu kısımda, bileşik 1-4'ün görünür bölge absorpsiyon spektrumlarına çözücü, derişim, sıcaklık, asit ve baz etkisi incelenmektedir.

Bileşik 1-4'ün çeşitli çözücüler içinde yaklaşık 10^{-6} - 10^{-8} M çözeltileri hazırlanıp görünür bölge absorpsiyon spektrumları alındı. Elde edilen veriler Çizelge 5.2 'de verilmektedir.

Bileşik **1-4** azo ve hidrazon olmak üzere üç tautomerik yapı ve ortak anyonu formunda ya da bunları bir karışımı halinde bulunabilir (Şekil 5.10). Enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde edilen azo bileşikleri azo-hidrazon tautomerisi gösterdiği bilinmektedir (Schwander, 1982). Bu tautomerik dengenin çözücü ile değiştiği ve iki tautomerin de dengede ölçülebilir oranda bulunduğu bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının iki maksimum vermektedir (Ospenon, 1951). Çözücü etkisiyle maksimum dalga boylarında kayma değeri çok fazla değildir. Elde edilen bileşik **1-4** olası üç tautomerik yapıda (Azo-dihidroksi (A), hidrazo-ketohidroksi (B) ve hidrazo-diketo (C) formları) ve tüm tautomerlerin oluşturduğu ortak iyon (D) halinde bulunabilir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10: Bileşik **1-4**'ün olası üç tautomerik ve ortak iyonik yapıları.

a- Bileşik **1**'in absorpsiyon spektrumları

Bileşik **1**'in asetik asit, CHCl_3 , DMSO ve DMF içinde benzer absorpsiyon spektrumlarında oluşturduğu, metanol içinde uzun dalga boyunda geniş omuzlanma verdiği görülmektedir (Şekil 5.11). Absorpsiyon spektrumlarının simetrik olması bileşik **1**'in tek bir taumtomerik yapısının baskın olduğuna ve tautomerler arası dengenin çözücünden etkilenmediğine işaret etmektedir.

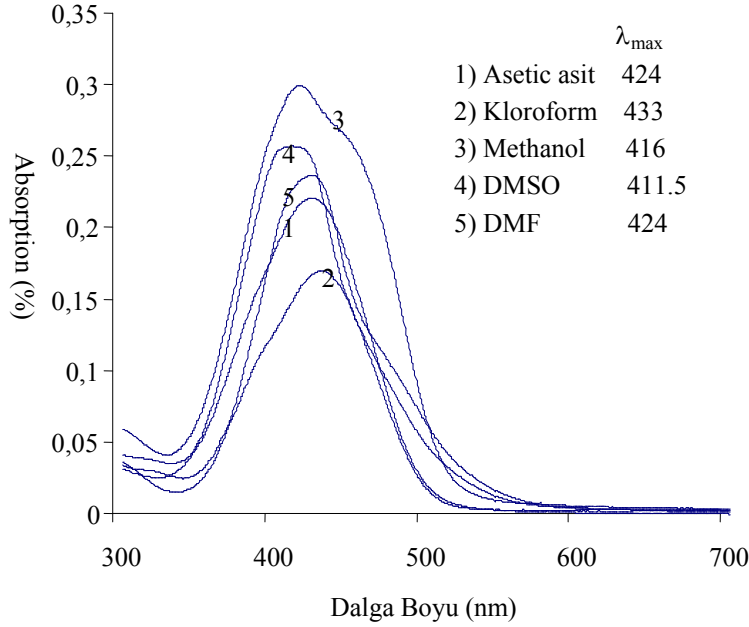
Bileşik 1'in çözücüler içinde λ_{mak} değerleri asetik asite göre, CHCl_3 içinde batokromik, CH_3OH ve DMSO içinde hipsokromik kayma gösterirken, DMF içinde değişim göstermemektedir (Çizelge 5.3). Bileşik 1' in CHCl_3 içinde diğer çözücülere göre λ_{mak} değerleri hipsokromik kayma göstermektedir (Çizelge 5.4). Gözlenen bu değişim çözücü polaritesi ile bir paralellik göstermemektedir.

Azo-hidrazon tautomerleşmesi görülen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında $-\text{NH}$ protonuna ait sinyal 14.15 ppm'de $-\text{OH}$ protonuna ait sinyal daha yüksek alanda gözlenmektedir. (Lycke A. 2000)

Bileşik 1'in DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13 ppm'de gözlenen sinyal, absorpsiyon bandının simetrik olması bileşiğin baskın bi şekilde hidrazon yapısında olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.10 C). Metanol hariç diğer çözücülerde simetrik, tek maksimumlu DMSO içine benzeyen absorpsiyon spektrumları vermesi, bileşik 1'in diğer çözücüler içinde de baskın olarak hidrazon formunda bulunabileceğini desteklemektedir. Çözücüler içindeki λ_{mak} farkı en fazla -17 ile 90 nm arasındadır (Çizelge 5.3, 5.4). Azo ve hidrazon formları arasındaki farkın bu değerden çok daha fazla olması gerekir. Bu değerdeki farklar çözücülerden kaynaklanabilir.

Bileşik 1'in CHCl_3 içindeki λ_{mak} değeri ile metanol içindeki omuzun λ_{mak} değerlerinin birbirine yakın olması, bileşik 1'in CHCl_3 içinde de hidrazon formunda olabileceğini, metanoldeki λ_{mak} değerinin DMSO'dekine yakın olması bileşik 1'in baskın halde hidrazon formunda bulunduğuna işaret etmektedir. Metanol içinde görülen omuzlanmanın dönüm noktası bileşik 1'in asetik asit içindeki λ_{mak} değerine (metanoldeki λ_{mak} değeri ile omuz arasında) yakın olması, DMSO ve DMF λ_{mak} değerinin hipsokromik kaymış olması, çözücü protonu ile bileşik 1'in etkileşimi sonucunda omuz oluştuğu sonucuna varılabilir. Bunun anlaşılması için bileşiğin asit ve baz ile etkileşimi incelenmiştir.

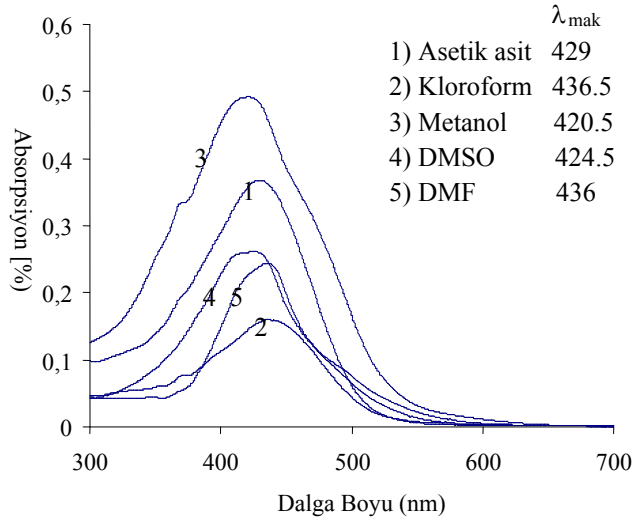
Benzer bir çalışmada tiyazol-barbütirik asitten elde edilen azo boyarı yapılmış ve elde edilen verilerin bizim verilerimiz ile uyum içindedir (Mehmet Emin ÇELİK, Y.L.T).



Şekil 5.11: Bileşik 1'in absorpsiyon spektrumları

b- Bileşik 2'nin absorpsiyon spektrumları

Bileşin 2'nin çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bileşik 1 ile benzerlik göstermektedir. Fakat, metanol içinde omuzlanma görülmektedir. Bileşik 2'nin asetik asit, CHCl_3 , DMSO ve DMF içinde absorpsiyon spektrumlarının benzer olduğu görülmektedir. DMSO ve DMF içinde absorpsiyon bandının hipsokromik bölgesinde hafif omuzlanmaya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.12). Bileşik 2'nin absorpsiyon spektrumlarının oldukça simetrik olması, çözücüler içindeki λ_{max} değerlerinin yakın olması ve bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $-\text{NH}$ protonunun yaklaşık 13 ppm'de gözlenmesi bileşiğin baskın tek bir tautomerik yapıda (hidrazo) bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12: Bileşik 2'nin absorpsiyon spektrumları

Bileşik 2' nin çözücüler içindeki λ_{mak} değerlerindeki kaymalar, bileşik 1 ile paralellik gösterirken, kayma değerleri genellikle daha az olduğu görülmektedir (Çizelge 5.3, 5.4).

c- Bileşik 3'ün absorpsiyon spektrumları

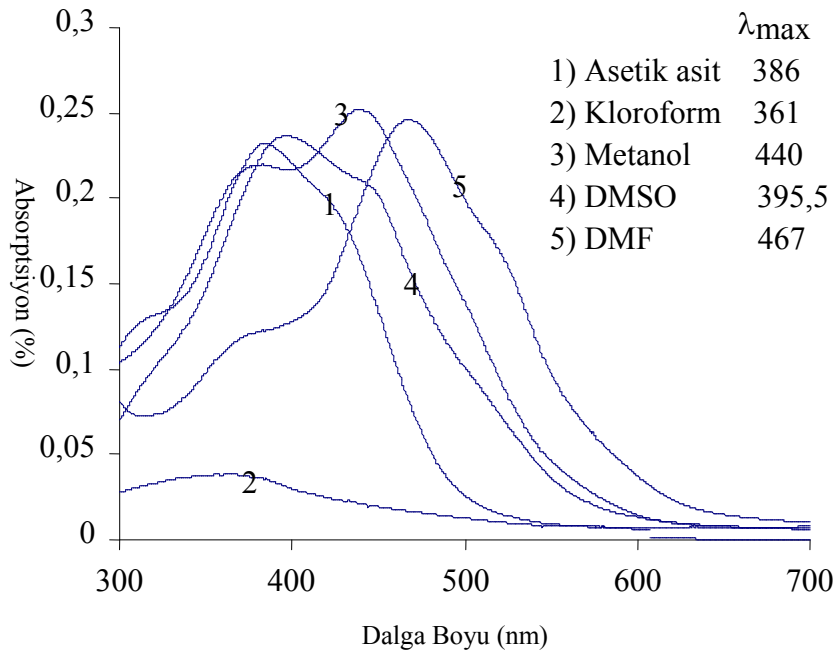
Bileşik 3'ün çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, bileşik 3'ün asetik asit, CHCl_3 ve DMSO içinde hipsokromik bölgede tek maksimumlu ve uzun dalga boyunda omuzlanmaya sahip olduğunu, DMF içinde batokromik bölgede λ_{mak} 'a ve hipsokromik bölgede ufak ikinci bir λ_{mak} 'a sahip olduğu ve metanol içindeki spektrumun DMF içindekine benzediğini ancak, ikinci maksimumun şiddetinin daha fazla ve λ_{mak} değerlerinin de hipsokromik kaydığı görülmektedir.

Bileşik 3'ün DMSO içinde DMF'e göre çok daha az batokromik kayma göstermesi molekülün moleküler çözünmesinden kaynaklandığını düşündürmektedir. Çünkü, bileşik 3'ün asetik asit içindeki spektrumu ile DMSO içindeki spektrumuna benzer olması bileşiğin moleküler çözündüğüne işaret etmektedir.

Bileşik 3'ün DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 14.45 ppm'de ve 11.50 ppm'de iki sinyal gözükmektedir (Şekil 5.6). Bu sinyaller sırasıyla $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$ protonlarına ait sinyallerdir. Bileşik 1 ve 2'nin çözücüler içinde alınan

spektrumlarının oldukça simetrik ve λ_{mak} değerlerindeki hipsokromik bölgede olması, bileşik **1** ve **2**'nin baskın hidrazon formunda olması, bileşik **3**'ün DMSO içindeki absorpsiyon bandında aynı bölgede bileşik **3**'ün hidrazon formunun baskın olduğuna işaret etmektedir. Ancak, DMSO- d_6 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ikinci bir asidik protonun gözülmesi bileşiğin hidrazon formunun yanında azo tautomerik yapısı ile bir arada olduğunu göstermektedir. Bileşik **3**'ün, metanol içinde gözlenen iki maksimumu arasındaki fark 60 nm, DMF'de ise 89 nm'dir. Bileşik **3**'ün DMSO içindeki λ_{mak} ile DMF içinde λ_{mak} arasında 74.5 nm lik fark vardır. 60 ile 89 nm arasındaki fark iyonlaşmadan kaynaklanmaktadır.

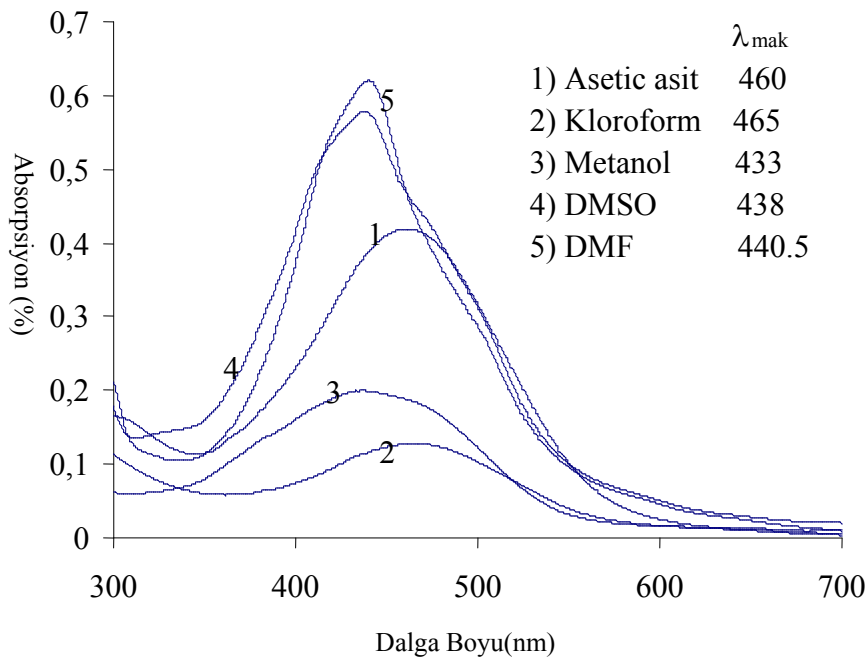
Bileşik **3**, metanol içinde DMF içine benzeyen absorpsiyon spektrumu oluşturduğu için bileşik **3**'ün metanol ve DMSO içinde hidrazo ve ortak iyonu yapısında bulunduğu söylenebilir.



Şekil 5.13: Bileşik 3'nin absorpsiyon spektrumları

d- Bileşik 4'ün absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1-4, asetik asit ile kloroform içinde benzer, bileşik 4'ün çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, DMSO ve DMF içerisinde yaklaşık 430 nm'de λ_{mak} 'lı absorpsiyon spektrumlarına sahipken, asetik asit, CHCl_3 ve CH_3OH içerisinde batokromik bölgede ve yaklaşık 460 nm' de λ_{mak} ' lı benzer absorpsiyon spektrumlarına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: Bileşik 4'ün absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4'ün $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13 ppm'de $-\text{NH}$ protonuna ait sinyalin olması, diğer çözücüler içinde absorpsiyon λ_{mak} değerlerinin birbirine yakın ve absorpsiyon bantlarının simetrik absorpsiyonlara sahip olması bileşik 4'ün baskın tek formda (hidrazon formu) olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 5.2. Bileşik 1-4'ün çeşitli çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik no	Asetik asit	CHCl ₃	CHCl ₃ + TEA	CH ₃ OH	CH ₃ OH + HCl	CH ₃ OH + NaOH	DMSO	DMSO + TEA	DMF	DMF + TEA
1	424	433	418	416 438*	418	417.5	411.5	425.5	424	423
2	429	436.5	428.5	420.5	433.5	426.5	424.5 410*	428.5	436 425*	435.5
3	386 415*	361	447.5	440 380s	376	452.5	395.5 440* 380s	474 510*	469 510* 380s	472
4	460	465	433	433 460*	472	436.5	438 423*	442	440.5 423*	440.5

*: omuz, s: ikinci band.

Çizelge 5.3: Bileşik 1-4'ün asetik asite göre, CHCl₃ CH₃OH, DMF ve DMSO içindeki $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değerleri

Bileşik No	$\Delta\lambda_{\text{CHCl}_3\text{-HAc}}$	$\Delta\lambda_{\text{CH}_3\text{OH-HAc}}$	$\Delta\lambda_{\text{DMF-HAc}}$	$\Delta\lambda_{\text{DMSO-HAc}}$
1	9	-17	0	-12.5
2	7.5	-8.5	7	-4.5
3	-25	54	83	9.5
4	5	-27	-19.5	-22

HAc: Asetik asit

Çizelge 5.4: Bileşik 1-4'ün kloroforma göre, CHCl₃ CH₃OH, DMF ve DMSO içindeki $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değerleri

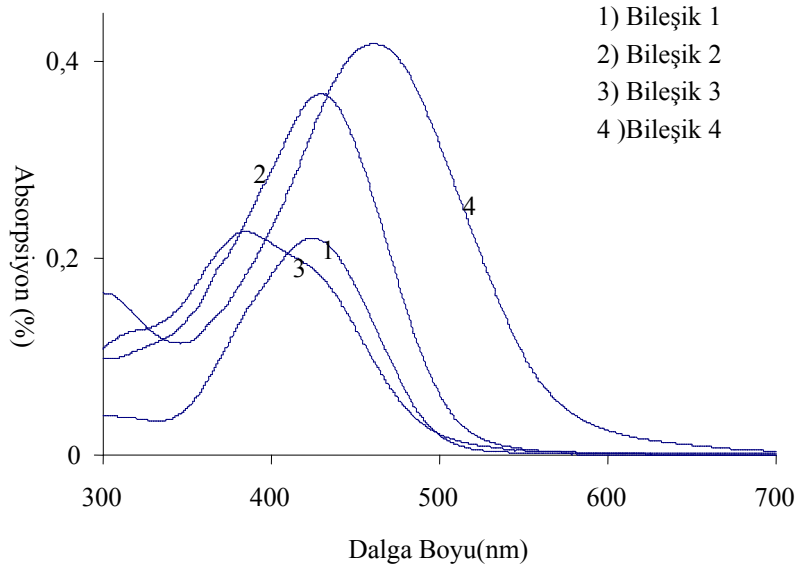
Bileşik No	$\Delta\lambda_{\text{HAc-CHCl}_3}$	$\Delta\lambda_{\text{CH}_3\text{OH-HAc}}$	$\Delta\lambda_{\text{DMF-CHCl}_3}$	$\Delta\lambda_{\text{DMSO-CHCl}_3}$
1	-9	-17	-9	-21.5
2	-7.5	-16	-0.5	-12
3	25	54	106	34.5
4	-5	-32	24.5	-27

HAc: Asetik asit

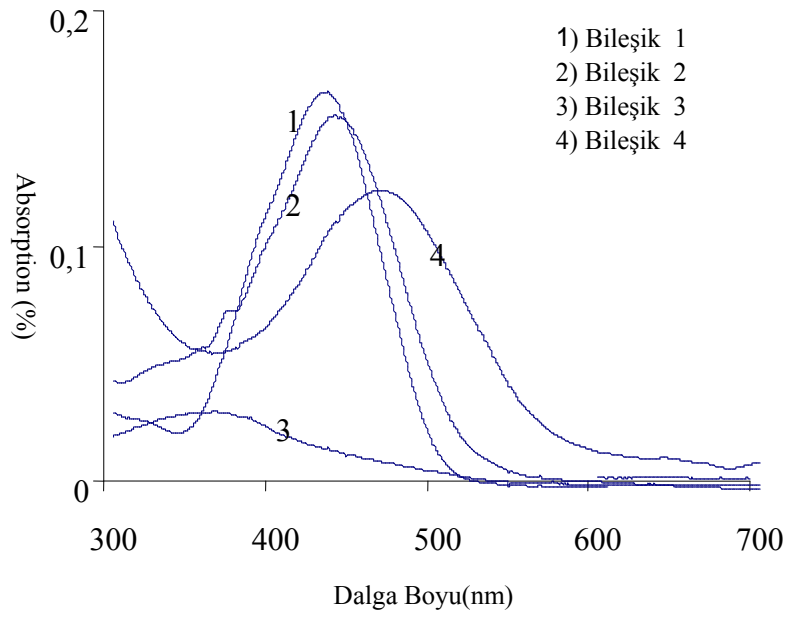
Ayrıca, bileşik 1-4'ün çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları, maddelere göre tekrar çizilmiştir (Şekil 5.15-5.19).

Bileşiklerin λ_{mak} değerlerinde en fazla batokromik kayma CHCl_3 içinde görülmektedir.

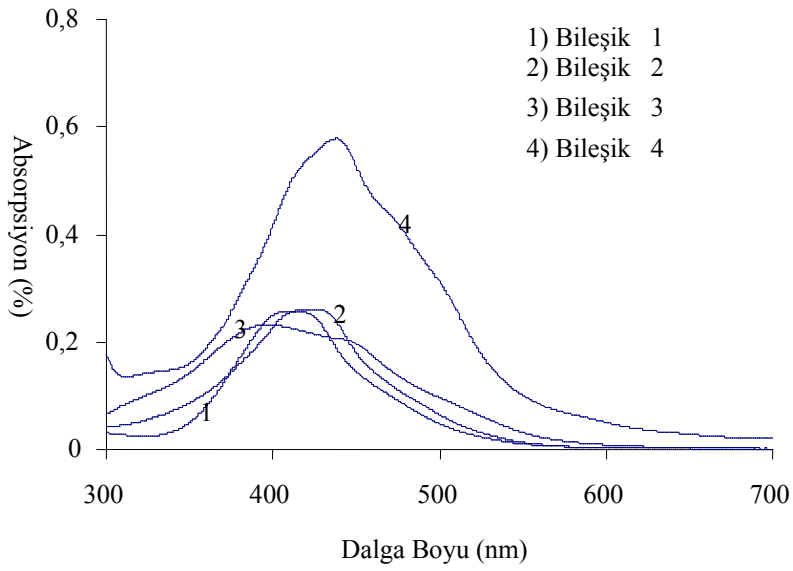
Genellikle çözücü polaritesinin artması ile batokromik kayma artar. Bu bileşiğin birinci uyarılma seviyesinin temel halden daha polar olduğuna, hipsokromik kayma (negatif solvatokromizm) ise birinci uyarılma seviyesinin daha az polar olduğuna işaret eder (Gordon P.F, Gregory P.).



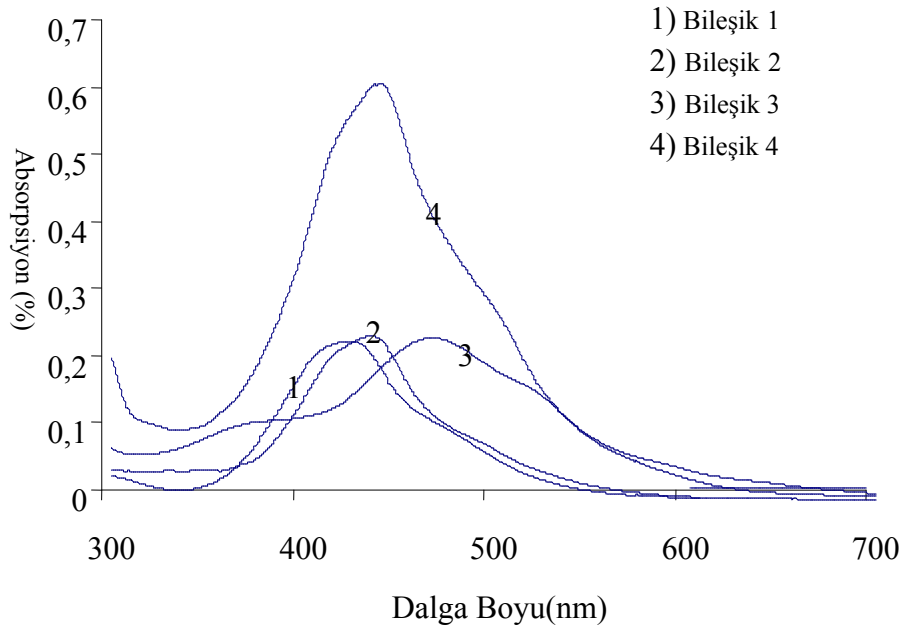
Şekil 5.15: Bileşik 1-4'ün asetik asit içindeki absorpsiyon spektrumları



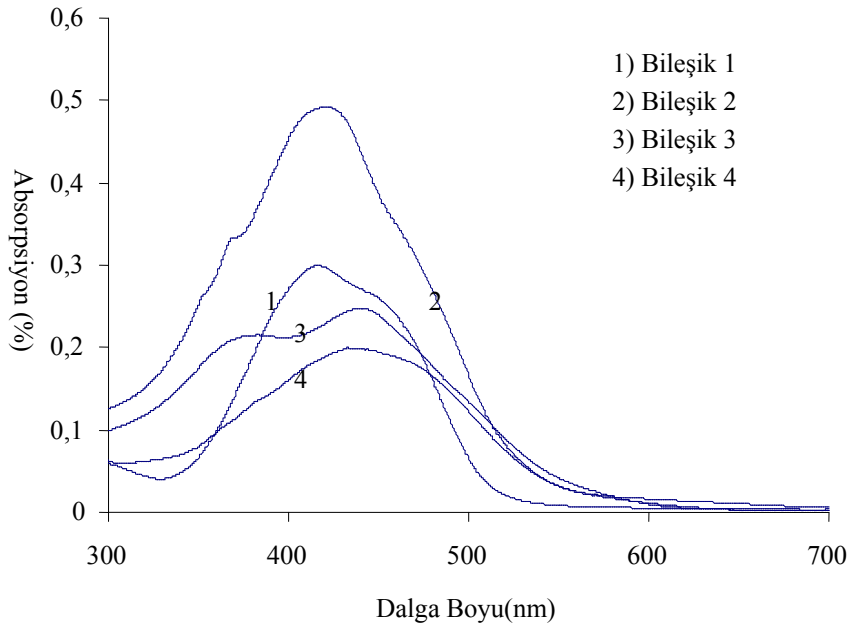
Şekil 5.16: Bileşik 1-4'ün CHCl_3 içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.17: Bileşik 1-4'ün DMSO içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.18: Bileşik 1-4'ün DMF içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.19: Bileşik 1-4'ün CH₃OH içindeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 1-4'ün hazırlanan saf çözücülerdeki çözeltileri %50 seyreltilip yeniden spektrumları alındığında, bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında değişme olmadığı gözlenmiştir. Bileşiklerin yaklaşık 70 °C'de seyreltik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları alınmış ve yine spektrumların değişmediği gözlenmiştir.

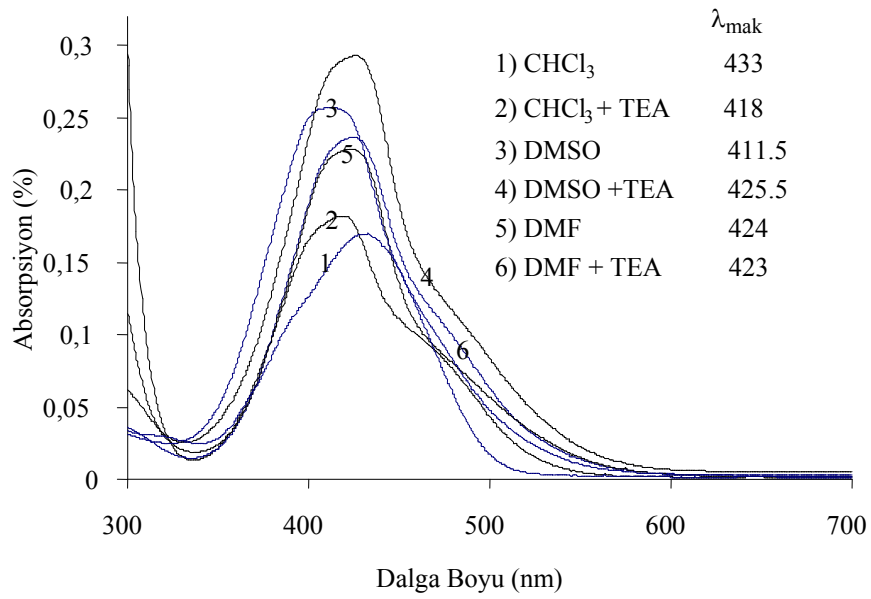
Elde edilen verilere göre bileşiklerin çözücüler içinde λ_{mak} değerlerindeki değişimi, çözücünün dielektrik sabiti ile doğrusal değişmemektedir. Bileşik **1-4** genelde tek λ_{mak} 'lı absorpsiyon spektrumları oluşturduklarından baskın halde hidrazon tautomerik yapıda bulunduğunu, gözlenen omuzlanmaların çözücü ile bileşik arasındaki etkileşimden kaynaklandığını, iki maksimum gözlenen çözücüler içinde ise azo formunda bulunduğunu, bileşik **3**'ün DMF içinde hidrazo ile ortak anyonu arasında bir dengenin bulunduğunu söyleyebiliriz.

4- Bileşik 1-4'ün absorpsiyon spektrumlarına asit-baz etkisi

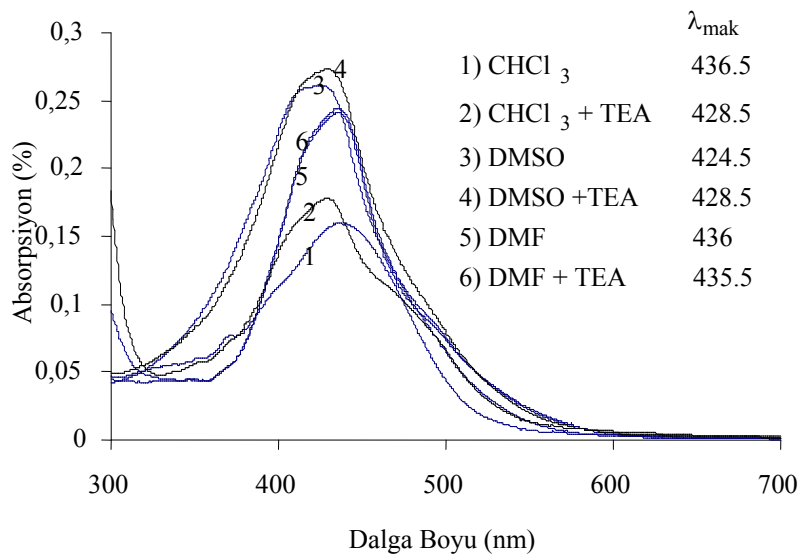
Bileşik **1-4**'ün çözücüler içinde iyonlaşıp iyonlaşmadığını anlamak için bileşiklerin hazırlanan çözeltilerine asit ve baz ilave edilerek absorpsiyon spektrumları alınmıştır.

Bileşik **1-4**'ün CHCl_3 (Bileşik **3**, sıcak kloroformda çözüldüğü kadarıyla), DMSO ve DMF çözeltilerine az miktarda TEA eklendi (Şekil 5.20-23). Kloroform çözeltilerine TEA ilavesi, bileşik **1,2** ve **4**'ün λ_{mak} değerlerinde hipsokromik kaymaya, bileşik **3**'ün λ_{mak} değerinde batokromik kaymaya neden olmaktadır.

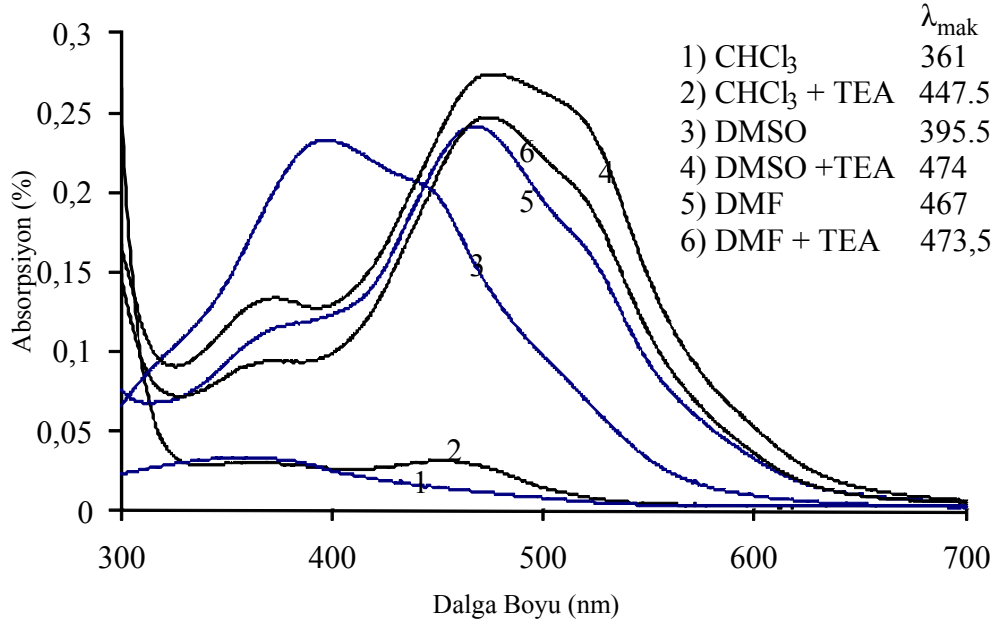
TEA ilavesi, bileşik **1-4**'ün CHCl_3 +TEA spektrumlarının, DMSO+TEA veya DMF+TEA spektrumlarına benzerlik sağlamıştır. TEA ilavesi ile, bileşik **1,2** ve **4**'ün DMF içindeki spektrumlarının DMF+TEA spektrumlarına benzemesi ve bu spektrumlarında bileşiklerin DMSO içindeki spektrumlarından farklı olmaması, bileşik **1,2** ve **4**'ün hidrazo diketo formunu koruduğuna işaret eder. Diğer yandan, bileşik **3**'ün DMSO ve DMF+TEA spektrumlarının farklı olması ve TEA ilavesi, DMSO+TEA ve CHCl_3 +TEA spektrumlarının, DMF+TEA spektrumu ile aynı olmasına yol açması, bileşik **3**'ün iyonlaştığına işaret etmektedir.



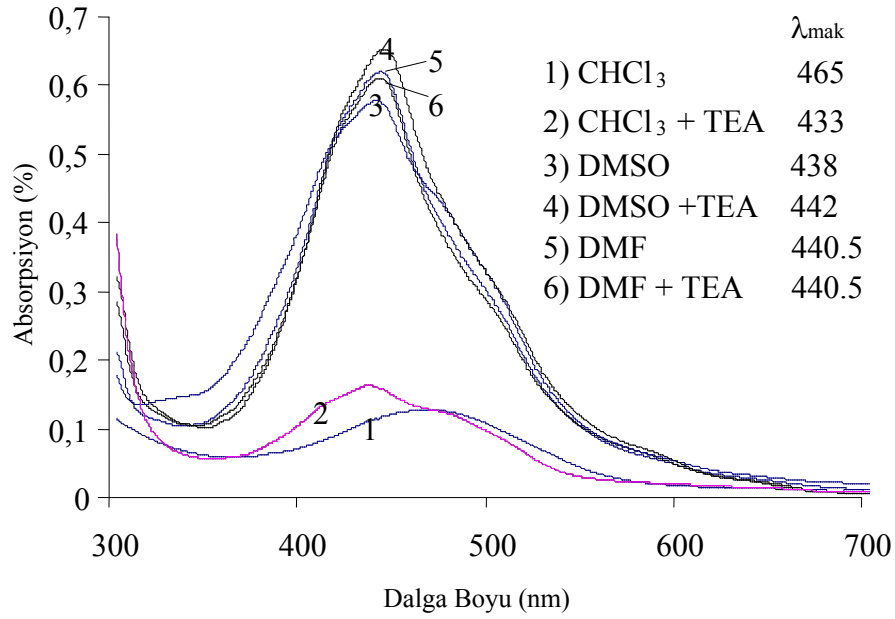
Şekil 5.20: Bileşik 1'in CHCl_3 , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 5.21: Bileşik 2'nin CHCl_3 , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları.



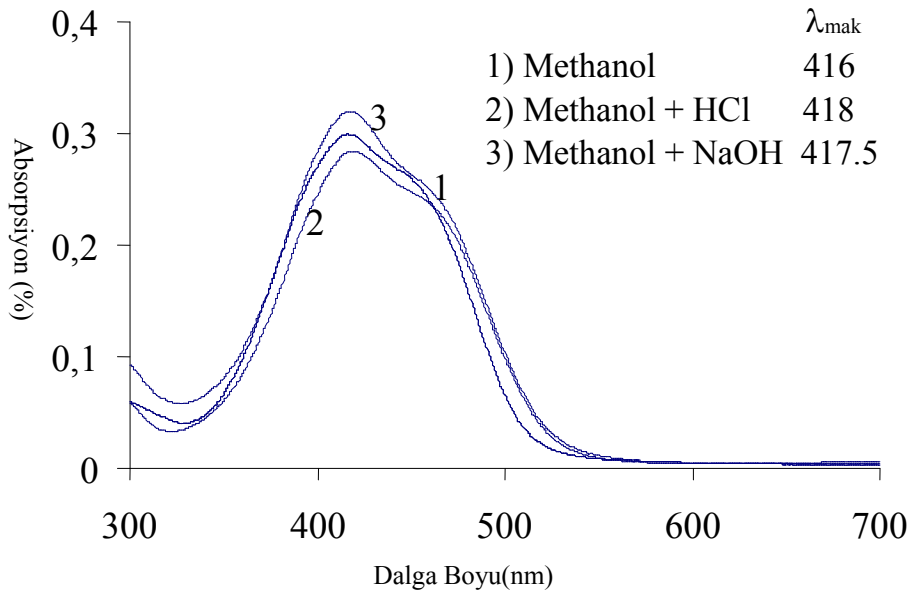
Şekil 5.22: Bileşik 3'nin CHCl_3 , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.23: Bileşik 4'nin CHCl_3 , DMSO ve DMF + TEA içindeki absorpsiyon spektrumları.

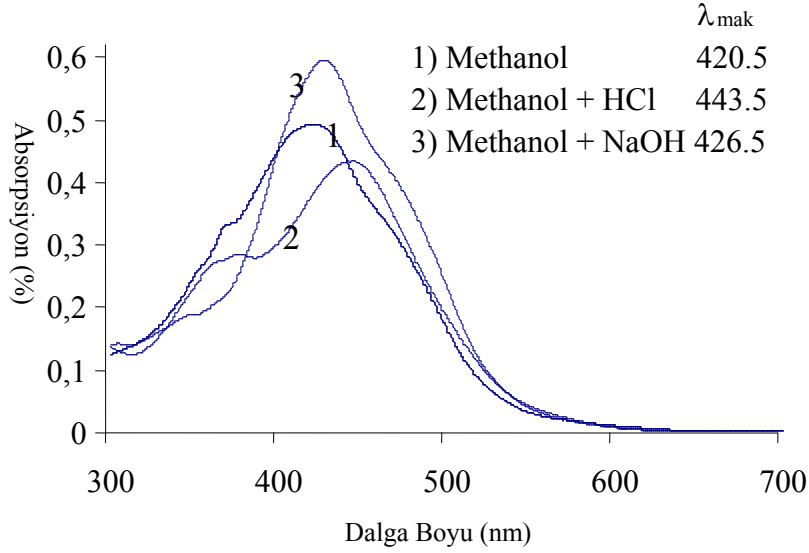
Bileşik 1-4'ün metanoldeki ayrı çözeltilerine sırasıyla HCl ve NaOH ilave edildiğinde; bileşik 1'e NaOH ilavesinde bileşik 1'in absorpsiyon maksimumu değişmezken, batokromik bölgedeki omuzda azalmaya, HCl ilavesinde ise değişime yol açmamıştır (Şekil 5.22-5.25). NaOH ilavesi, bileşik 1'in iyonlaşmasına yol açmıştır ve bileşik 1'in metanol içinde hidrazo-azo tautomerik dengesine etki ettiğini düşündürmektedir. Çünkü, iyonlaşması durumunda daha batokromik bölgede yeni bir absorpsiyon bandının gözlenmesi gerekirdi. Yani, yeni absorpsiyon bandının oluşmaması, HCl ve NaOH ilavesiyle gözlenen omuzlanmadaki değişim, CHCl_3 içine TEA ilavesi, bileşik 1'in absorpsiyon spektrumunu DMF+TEA veya DMSO+TEA spektrumuna benzetmesi ortama ilave edilen bazın hidrazon ile azo formu arasındaki dengeyi etkilediğini işaret etmektedir. Yine de hidrazon formu daha baskın durumdadır. Çünkü, absorpsiyon spektrumları hemen hemen değişmemiştir.

Bileşik 1'in $\text{DMSO-}d_6$ içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilerine göre baskın halde hidrazon formunda, diğer çözücüler içinde kısmen azo formunda bulunduğunu söyleyebiliriz.



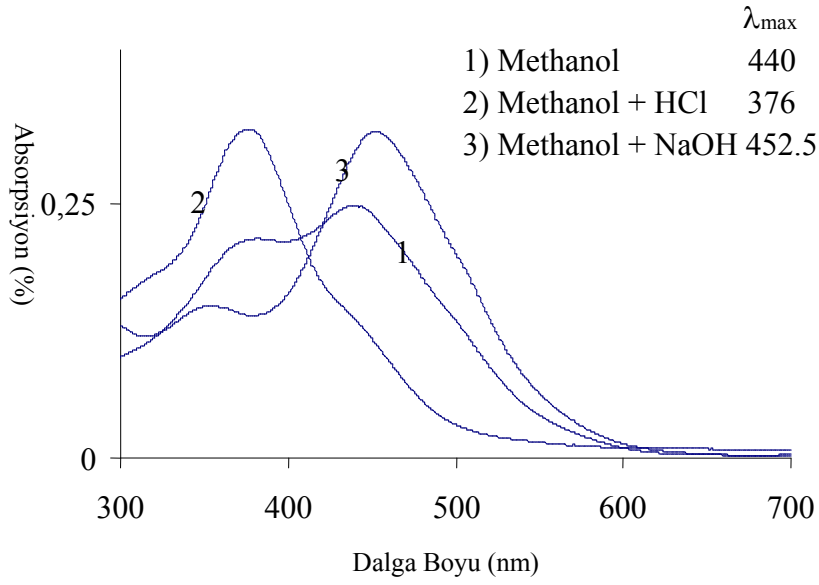
Şekil 5.24: Bileşik 1' in $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}+\text{NaOH}$ içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik **2**, **3** ve **4**'ün metanoldeki çözeltilerine HCl ilave edildiğinde bileşik **2** ve **4**'ün λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya neden olmaktadır(Şekil 5.24-5.27). NaOH ilavesi, bileşik **2** ve **4**'ün λ_{mak} değerleri çok az batokromik kayma gösterirken, batokromik bölgede geniş bir omuzlanmaya neden olmaktadır.

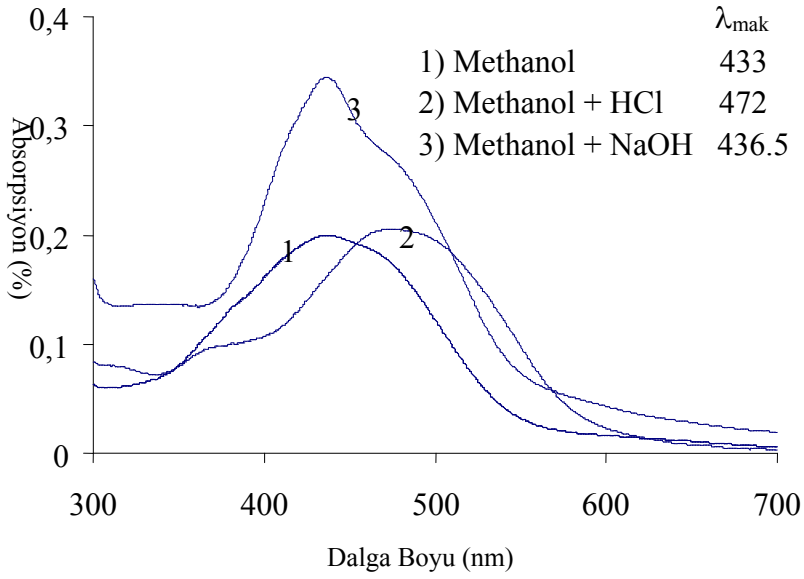


Şekil 5.25: Bileşik **2**' in $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}+\text{NaOH}$ içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik **3**'ün metanoldeki çözeltilerine baz ilavesi metanolde görünen iki maksimumun batokromik bölgedeki maksimumunda artmaya, HCl ilavesi hipsokromik bölgedeki maksimumunda artmaya neden olmaktadır (Şekil 5.26). Bu bileşik **3**'ün iyonlaştığını gösterir.



Şekil 5.26: Bileşik 3'ün $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}+\text{NaOH}$ içindeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.27: Bileşik 4' in $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}+\text{NaOH}$ içindeki absorpsiyon spektrumu

Bileşik 2 ve 4' ün HCl ve NaOH ilavesinde birbirine göre λ_{mak} göstermiş olduğu zıt kaymalar, bileşiklerdeki süstitientlerin elektronik etkisinden kaynakabilir. Nitro grubunun moleküldeki elektronik etkisi, metoksi grubunun etkisine göre çok daha fazla olduğu söylenebilir. Yani $-\text{NO}_2$ grubu, molekülde büyük bir yük ayrımı oluşturabilir.

5- Bileşik 1-4'ün absorpsiyon spektrumlarının değerlendirilmesi

Elde edilen verilere göre bileşik 1-4'ün kullanılan çözücüler içindeki λ_{mak} değerleri çözücünün dielektrik sabiti ile doğrusal değişmemektedir (Çizelge 5.2).

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında genellikle birden fazla maksimum ve izosipektif nokta gözlenmemesi, bileşiklerin tek λ_{mak} 'lu absorpsiyon bandları oluşturması bileşiklerin baskın halde kararlı tek bir tautomerik yapısının baskın olduğunu göstermektedir. Absorpsiyon spektrumlarında gözlenen omuzlanmalar, bileşik ile çözücü arasındaki etkileşimden, diğer tautomerik formlarından ya da iyonlaşmasından kaynaklanabilir. Elde edilen sonuçlar, bileşik 1,2 ve 4'de gözlenen küçük omuzlanmaların çözücü ile tekileşiminden kaynaklandığını göstermektedir. İki maksimum gözlenmesi hidrazo-azo tautomerlerinin ya da hidrazo-ortak anyonunun bir arada bulunmasından kaynaklanabilmektedir. Bileşik 3'ün metanol ve DMSO içinde iyonlaşabildiğini asit-baz etkileşimleri göstermiştir. Bileşik 3, asit ve baza oldukça duyarlıyken, diğer bileşikler asit ve bazdan fazlaca etkilenmediğini absorpsiyon spektrumları göstermektedir.

Bileşik 3'de nitro grubunun güçlü elektron çekmesi bileşiğin asitliğini artırdığı, kloroform içinde en hipsokromik kayma, DMSO ve DMF içinde ise en fazla batokromik kayma göstermesine neden olmaktadır.

VI. SONUÇ

Diazolanmış heteroaromatik aminlerin 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidinin diazo-kenetlenme tepkimesiyle dört yeni azo boyarmaddesi sentez edildi. Bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik, kütle ve mikro element analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. Bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumlarına çözücü, derişim, sıcaklık, asit ve baz etkisi incelendi. Bileşikler katı ve çözücü fazında diketo hidrazo tautomerik yapıda bulunmaktadır, bileşik 3 ise iyonlaşabilmemektedir. Bileşiklerin (1-4) azo boyarmaddelerinin genel özelliklerine uygunluğu ise aşağıda belirtilmiştir.

Yeni boyarmaddelerin (1-4), diazo-kenetlenme yöntemi kullanarak, deneysel kısımda belirtilen yolla sentezi bazı dezavantajlar içermektedir. Bunlardan en önemlisi, kenetlenme ortamında NaOH gibi bir baz kullanıldığında kenetlenmenin olmaması, kenetlenme ortamında asit ilavesinde şiddetli gaz çıkışı gösteren sodyum karbonat kullanılmasıdır. Bu, büyük miktarda boyarmadde üretimi için kontrolü zor bir işlemdir.

Çalışma organik kimyanın temel amacı olan sentez açısından düşünüldüğünde, bazı hidroksi pirimidin türevlerine ait sentezlenmiş çok az azo boyarmadde olmasına rağmen daha önce 2-metil-4,6-dihidroksipirimidin heteroaromatik aminlerden elde edilmiş herhangi bir azo boyarmadde sentezi yapılmadığından bileşik 1-4'ün sentezleri orjinaldir. Azo bileşiklerinin sarı-oranj renk aralığında bilinen bileşiklerinin sayısı oldukça fazladır. Daha batokromik renklere sahip azo boyarmddelerinin sayısı da oldukça azdır. Elde edilen bileşiklerin rengi sarıdan daha batokromik olan kırmızı renk aralığına yakın olmuştur. Sarıdan daha batokromik rengin elde edilmesi de çalışmanın amaçlarından biridir.

Benzen yerine biyolojik açıdan önemi olan pirimidin içeren kenetlenme bileşeni olan 4,6-dihidroksi-2-metilpirimidin'in azo bileşikleri sentez edilmiştir. Elde edilen boyarmaddeler çeşitli çözücüler içinde genelde benzer absorpsiyon spektrumları vermesi tekstil alanında kullanımı için bir avantajdır. Boyama ve diğer haslık özellikleri tekstil endüstrisi için önemli parametrelerdir. Elde edilen bileşiklerin dispers azo boyarmaddeleri olarak kullanılabilirliği tekstil disiplini tarafından araştırılmalı ve ayrıca organik kimya alanı dışında kalan özelliklerinin de ayrıca incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Butler, R. N., 1975. The diazotization of heterocyclic primaryamines. **Chemical Reviews**.75(2), 241-257.
- Butler, R. N., Lambe, T. et al.1973. Stabl heterocyclic primary nitros amin. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. I**, 1357-1361
- Dann, O., 1949. Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen carbonsaure-(2)-athylester. **Chem. Ber.** 82, 72
- Dawson, J. F.1983. **J. Soc. Dyers Colour**, 99, 183 (1983).
- Diener, H. Zollinger, H.1986. Mechanismof azo capuling reaction Part 34. Reaktivty of five-membred ring heteroaromatic diazonium ions. **Canadian J. Chem**; 64, 1102-1107.
- Ertan N. Eyduran F.1995. The synthesis of same hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**.7(27); 313-320
- Forlani, L., De Maria, P., Fini, A. 1980 Electrical effect in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substitued 2-aminothiazoles and 5-substitued 2-N,N-dimethylaminothiazole. **J Chem. Soc., Perkin Trans., II**; 1156-1158
- Freeman, H. S., Williard, C. S., Hsu, W. N. 1986. Purification procedures for syntheticdyes: Part 1-dry column chromatography. **Dyes and Pigments**, 7, 397-405.
- Goerdeler, J. Haubrich, H.1960. Über die Kupplungsaktivitat einiger heterocyclischer diazoverbindungen. **Chem. Ber.**93; 397-405.

Polonovski M, Pesson M, Bull. **Soc. Chim.**, **15(5)**, 688-694 (1948).

Haselbach, E. 1970. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische eigenschaften von azo-verbindungen, Teil XV Über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten. Helv. **Chim. Acta.** **53**; 1526

Hodgson, H. H., Walker, J.1933. The diazotisation of aromatic nitro-amines and the precention of diaryl formation in the sendmeyer reaction. **J. Chem. Soc.** 1620

Hodgson, H. H. Walker, J. 1935. The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylendiamine. **J. Chem. Soc**; 530

Czeskis B. A. J label Compd. Radiopharm., 47, 699-704 (2004).

Hughes, E. D., Ingold, C. K., Ridd, J. H.1958. Nitrosation,diazotisation and deamination. Part I. Principles, background and method for the kinetic study of diazotization. **J. Chem. Soc**; **58**.

Kalatzis, E.1967.Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α - and γ -amino-derivatives in dilute acid solution. **J. Chem. Soc. (B)**; 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**; 498-502.

Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S.1984. Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes.IV. Color and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes. **Dyes and Pigments**, **5**; 83

Kishimoto, S., Kitahara, S., Manabe, O., et al., **Chem. Abstr.****82**; 30630r

Lestina, C. I., Regan, F. H.1969. The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonanse spectroscopy an 15N-labeled compounds., **J. Org.Chem.****34**; 1655

Lycka, A., Murstrop, H.1989. Murstrop,H.1989. 15N- and 13C-NMR study of azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhyrazone in dimethyl sulphoxide and pyridine. **Journal fur Prakt. Chemie**, **331**(1); 11-4.

Lythgoe, B, Todd A. R, Topham A., **J Chem. Soc**, 315-317 (1944).

Mohareb, R. M.Sherif M.S., et.al.,**Heteroatom Chemistry**, **15**(1), 15-20 (2004).

Ospenon, J. N. **Acta Chem. Scand.****5**; 491.

Peng, Q., Li, M., Gao, K., et al.1990. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part I.NMR spectra of toutomers. **Dyes and Pigments**, **14**, 89-99.

Peng, Q., Li, M., Gao, K., et al.1991. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part II. Relationship between structure and pH values. **Dyes and Pigments.****15**; 263-74.

Peng, Q., Li, M., Gao, K., et al.1992. Structural anlysis subtituted 3-arylazo-2-hydroxy-6-pyridones. **Dyes and Pigments**, **18**; 271- 86.

Peters, A. T., Gbadamosi, A.1992. Dispers dyes:4-hetarylazo derivaties from N- β -hydroxyetylaniline. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, **53**; 301-8.

- Peters, A. T., Tsatsaroni, E., Xisai, M.1992. Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dicloro- and 6,7-dicloro-2-aminobenzothiazoles. **Dyes and Pigments**, **20**; 41-51.
- Schwander, H. R.1982. eterpsicyclic azo caulngcompanents.**Dyes and Pigments**, **3**, 133-60
- Song, H. Chen K, He T.2002. Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxysy-4-methyl-5-amino-2-pyridone.**Dyes and Pigments**, **53**; 257-262.
- Spinner, E., Yeoh, G. B.1971. Pyridon-pyridol tautomerism in 2- hydroxypyridines with [5,6]-annelated ring and oxygen at the [6]-position:2,3-dihydro-6-hydroxy-4-methylfuro[2,3-b]pyridine and 3,4-dihydroxy-7-hydroxy-5-methylpyrano [2,3-b] pyridine.**Chem Soc., (B)**, 279-96.
- Spinner, E., Yeoh, G. B.1971. Spectroscopic studies of 2,6-dihydroxypyridine and some of its derivaties. Tautomerism in solution, and very strong hydrogen bonding in solid 2,6- dihydroxypyridine and its N-methylated derivative. *Aust. J. Chem.*, **24**, 2557-73.
- Hurst, D. T., Wong M.L., **J Chem. Soc., Perkin Trans. I**, **18**, 1985-1986 (1977).
- Toth, G., Podanyi, B. Investigation of N-NO₂ → C-NO₂ rearrangement of 2-nitroaminonthiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance. **J Chem. Soc., Perkin Trans., II**; 91.
- Traven, V. F., Tsygankova, A. M.,Stepanov, B. L.1985.**Chem. Abstr.****103**;143344 w.
- 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., 1991. Effects of substituent and aggregation on the photofading of some azo pyridone dyes on polyester substrates. **Text. Res. J.** 61(3); 162-168.

Çelik.M. 2008.1,3-Dimetilbarbitürik asit ile bazı heterosiklik ve karboksilik aminlerden azo boyarmaddelerinin sentezi ve ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi**

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 diazocomponents. **Dyes and Pigments.** 3 ; 81-121.

Williams, D. L. H.,1983.Nitrosation mechanisms. **Adv. Phys. Orgg. Chem.** 19; 381.

Zollinger, H., 1990. Color chemistry : synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. " Colour Chemistry ", 2 nd e., VCH, Weinheim, New York.

Zollinger, H., 1955. Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentraion und diazokomponente. **Helv. Chim. Acta.** 38; 1617-1622.

Gordon P.F,Gregory P. Organik Chemistry in Color. Springer Verlag Berlin Heidelberg. New York

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fatih YÜZÜKIRMIZI

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri – 28/11/1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2001-2006

Yüksek Lisans Öğrenimi:

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal:

c) Katıldığı Projeler:

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

İLETİŞİM

E-posta Adresi: fatihyuzukirmizi@hotmail.com

Tarih: ... /... /2009