

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4,4'- AZOPİRİDİN-1,1'- DİOKSİTİN APROTİK ORGANİK
ÇÖZÜCÜLERDE ÇÖZÜNEBİLİR TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

**BETÜL ERKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ
Danışman: Prof. Dr. ÖMER ZAİM
EDİRNE-2010**

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4,4'-AZOPİRİDİN- 1,1'-DİOKSİTİN APROTİK ORGANİK ÇÖZÜCÜLERDE
ÇÖZÜNEBİLİR TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

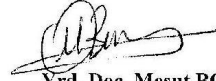
BETÜL ERKUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

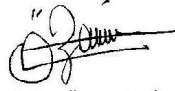
Bu tez 24 / 08 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Hasan ÖZYILDIRIM



Yrd. Doç. Mesut BOZ



Prof. Dr. Ömer ZAIM

Danışman

ÖZET

Azobenzen türevi bileşikler, fotoaktif ve elektrokimyasal aktif olduklarından günümüzde oldukça ilgi görmektedirler. 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit (APO) iki aromatik halkanın arasında -N=N- çift bağı bulundurmasıyla azobenzen yapısına benzerlik göstermektedir. Çözünürlük problemi olan APO'ya çözünürlük kazandırabilecek gruplar bağlayarak aprotik organik çözücülerde çözünürlük kazandırmak amaçlanmıştır. Bu çalışmada, bazı APO türevi bileşikler sentezlenerek çeşitli aprotik organik çözücülerde çözünürlükleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

SUMMARY

Azobenzene based molecules are of current interest, since they are photoactive and electrochemically active. 4,4'-azopyridine 1,1'-dioxide (APO) is quite similar to azobenzene, due to the presence of N=N double bond between two aromatic rings. APO have the problem of solubility. To solve this problem we planed to connect some nonpolar groups to APO to increase solubility. In this study some derivatives of APO were synthesized and were their solubility was examined in some aprotic organic solvents. The structure of these compounds were determined by spectroscopic methods such as FT-IR and NMR.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR	3
2.1. Piridinler	3
2.1.1. Piridinin Reaksiyonları	4
2.1.1.1. Chichibabin Reaksiyonu	4
2.1.1.2. Piridinin Alkilasyon ve Arilasyonu	4
2.1.1.3. Piridinin Hidroksilasyonu	5
2.1.1.4. Piridinin Halojenasyonu	5
2.1.1.5. Piridinin Nitrolanması	6

2.1.1.6. Piridinin Sülfolanması	6
2.1.1.7. Piridinin Yükseltgenmesi	6
2.2. Piridin N-oksitler	7
2.2.1. Piridin N-oksitlerin eldesi	7
2.2.1.1. H_2O_2 / AcOH ile;	8
2.2.1.2. MCPBA ile;	8
2.2.1.3. H_2O_2 / MTO ile;	9
2.2.1.4. Dimetildioksiran ile;	9
2.2.2. Piridin-N-oksitlerin reaksiyonları	10
2.2.2.1. Piridin-N-oksitlerin İndirgenmesi	10
2.2.2.2. Piridin-N-oksitlerin nitrolanması	10
2.2.2.3. Piridin-N-oksitlerin Alkenilasyon ve Arilasyonu	11
2.3. 4-Nitro piridin N-oksit	12
2.3.1. 4-Nitropiridin N-oksit'den APO Sentezi	12
2.3.1.1. $NaBH_4$ ile;	13
2.3.1.2. $NaNO_2$, NaOH ile;	13
2.3.1.3. H_2S , NH_4OH ile;	14
2.3.1.4. $TiCl_4$ ve $SnCl_2$ ile;	14
2.4. Çözünürlük ve Çözücüler	15

3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER	17
3.1. Kullanılan Kimyasallar	17
3.2. Kullanılan Alet ve Gereçler	19
3.3. Kullanılan Yöntemler	20
4.DENEYLER VE SONUÇLAR	21
4.1. 4,4'-Azo-piridin 1,1'-dioksit sentezi	21
4.2. 2,6-lutidin 1-oksit sentezi	22
4.3. 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksit sentezi	22
4.4. 4,4'azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksit Sentezi	23
4.5. 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksit Sentezi	24
4.6. 4,4'-azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksit Sentezi	25
4.7. 2-(klorometil)piridin Sentezi	25
4.8. 2-(klorometil)piridin 1-oksit Sentezi	26
4.9. 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit Sentezi	27
4.10. 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi	28
4.11. 4,4'azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi	29
4.12. 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi	30
4.13. 4,4'azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi	31
4.14. Sentezlenen Kenetleme Ürünlerinin Çözünürlüklerinin İncelenmesi	32

5. SONUÇ VE TARTIŞMA	33
6. EK A	37
KAYNAKLAR	64
TEŞEKKÜR	67
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit'in ışıık absorpsiyonu ile konfigürasyonel geçişi	1
Şekil 2.1 Piridinin molekül yapısı	3
Şekil 2.2 Chichibabin reaksiyonu	4
Şekil 2.3 Piridinin alkilasyon reaksiyonu	4
Şekil 2.4 Piridinin hidroksilasyon reaksiyonu	5
Şekil 2.5 Piridinin halojenasyon reaksiyonu	5
Şekil 2.6 Piridinin nitrolama reaksiyonu	6
Şekil 2.7 Piridinin sülfolama reaksiyonu	6
Şekil 2.8 Piridinin yükseltgenme reaksiyonu	7
Şekil 2.9 Piridin N-oksit'in molekül yapısı	7
Şekil 2.10 Piridinin H ₂ O ₂ / AcOH ile yükseltgenme reaksiyonu	8
Şekil 2.11 Piridinin MCPBA ile yükseltgenmesi	8
Şekil 2.12 Piridinin H ₂ O ₂ / MTO ile yükseltgenmesi	9
Şekil 2.13 Piridinin dimetildioksiran ile yükseltgenme reaksiyonu	9
Şekil 2.14 Piridin-N-oksitin indirgenme reaksiyonu	10
Şekil 2.15 Piridin N-oksitin nitrolama reaksiyonu	10
Şekil 2.16 Piridin N-oksitin alkenilasyon reaksiyonu	11
Şekil 2.17 Piridin N-oksitin Arilasyonu	11
Şekil 2.18 4-nitropiridin N-oksit'in molekül yapısı	12
Şekil 2.19: 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezinde kullanılan yöntemler	12
Şekil 2.20: 4-Nitropiridin N-oksitin NaBH ₄ ile reaksiyonu	13

Şekil 2.21: 4-Nitropiridin N-oksitin NaNO_2 , NaOH ile reaksiyonu	13
Şekil 2.22: 4-Nitropiridin N-oksitin H_2S , NH_4OH ile reaksiyonu	14
Şekil 2.23: 4-Nitropiridin N-oksitin TiCl_4 ve SnCl_2 ile reaksiyonu	15
Şekil 4.1 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezi	21
Şekil 4.2 2,6-lutidin 1-oksit sentezi	22
Şekil 4.3 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksit sentezi	22
Şekil 4.4 4,4'-Azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksit Sentezi	23
Şekil 4.5 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksit Sentezi	24
Şekil 4.6 4,4'-Azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksit Sentezi	25
Şekil 4.7 2-(klorometil)piridin Sentezi	25
Şekil 4.8 2-(klorometil)piridin N-oksit Sentezi	26
Şekil 4.9 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit Sentezi	27
Şekil 4.10 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi	28
Şekil 4.11 4,4'-Azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi	29
Şekil 4.12 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi	30
Şekil 4.13 4,4'-Azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi	31
Şekil4.1.1 4-nitro piridin 1-oksitin NMR spektrumu	36
Şekil 4.1.2 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	37
Şekil 4.1.3 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.2.1 2,6-lutidinin NMR spektrumu	39
Şekil 4.2.2 2,6-lutidin N-oksitin NMR spektrumu	40
Şekil 4.3.1 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksitin NMR spektrumu	41

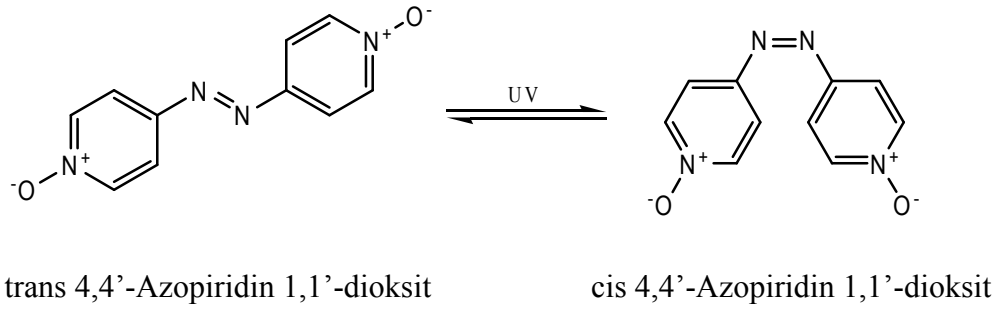
Şekil 4.3.2 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksitin FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.4.1 4,4'-azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	43
Şekil 4.4.2 4,4'-azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.5.1 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksitin NMR spektrumu	45
Şekil 4.6.1 4,4'-azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	46
Şekil 4.6.2 4,4'-azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.7.1 2-(hidroksimetil)piridin NMR spektrumu	48
Şekil 4.7.2 2-(klorometil)piridin'in NMR spektrumu	49
Şekil 4.7.3 2-(klorometil)piridin NMR spektrumu	50
Şekil 4.8.1 2-(klorometil)piridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	51
Şekil 4.8.2 2-(klorometil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu	52
Şekil 4.9.1 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu	53
Şekil 4.9.2 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.10.1 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu	55
Şekil 4.10.2 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.11.1 4,4'-azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	57
Şekil 4.11.2 4,4'-azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-oksitin FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.12.1 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu	59
Şekil 4.12.2 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.13.1 4,4'-azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu	61
Şekil 4.13.2 4,4'-azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

AcOH	Asetik asit
APO	4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit
DEAP	N,N'-dietoksi-4,4'-azobis(piridinyum) hekzaflorofosfat
d	dublet
dd	Double dublet
DMD	Dimetildioksiran
m	Multiplet
MCPBA	Meta-klorperbenzoik asit
MHz	Mega hertz
MTO	Metiltrioksorenyum
s	Singlet

1.GİRİŞ

Azobenzen türevi bileşikler, fotoaktif ve elektrokimyasal aktif olduklarından günümüzde oldukça ilgi görmektedirler. 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit (APO) iki aromatik halkanın arasında -N=N- çift bağı bulundurmasıyla azobenzen yapısına benzerlik göstermektedir. Işık absorpsiyonu ile iki konfigürasyonel durum (trans – cis) arasında geçişlerin olması bir diğer dikkat çekici özelliğidir (Muniz-Miranda, 2004). Bütün azo bileşikleri cis veya trans izomerden birini tercih eder ancak trans şekli daha karardır. (Şekil 1.1)



Şekil 1.1 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit'in ışık absorpsiyonu ile konfigürasyonel geçişi

APO, kimyanın birçok dalında kendine uygulama alanı bulmuş bir bileşiktir. Örneğin; ligand olarak geçiş metalleri ile koordinasyon sayısı farklı, sağlam kompleksler oluşturmasıyla inorganik ve koordinasyon kimyası açısından önem kazanmıştır. Polimer kimyasında ise tuz formu fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir. (Yağcı, 1992; Durmaz, 2007).

Polimerizasyonda, spesifik uygulamaların geliştirilmesiyle, fotobaşlatıcılar önem kazanmıştır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan bir tür de piridinyum tuzlarıdır. Daha önceki çalışmalarda N-alkoksi piridinyum tuzu, katyonik, serbest radikal ve zwitteriyonik polimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır (Yağcı, 1992; Durmaz, 2007). Buna dayanarak, bir başka çalışmada, APO'nun dietoksi türevi olan N,N'-dietoksi-4,4'-

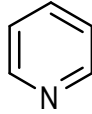
azobis(piridinyum) hekzaflorofosfat'ın (DEAP) fotokimyasal polimerizasyonda hem radikal hem de katyonik başlatıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Durmaz, 2008).

Bu çalışma, daha önce sentezlenip, polimerizasyon reaksiyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılan DEAP tuzunun, aprotik organik çözücülerde çözünürlük problemini çözmek üzere tasarlanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, aprotik organik çözücülerde çözünebilen APO türevlerinin sentezlenmesidir. Bu bağlamda, APO'yu oluşturan piridin halkalarına çözünürlüğü arttıracak gruplar bağlanarak bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi düşünülmüş ve bunu sağlamak için uzun zincirli alkil grupları, alkoksi, alkiltiyo veya dialkil amino gruplarının kullanılması planlanmıştır. Bu amaçla, bazı APO türevi bileşikler sentezlenerek çeşitli aprotik organik çözücülerde çözünürlükleri nitel olarak incelenmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1 Piridinler

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi hetero atomlardan biri veya birkaçı halkadaki karbon (C) atomu ile yer değiştirmiş olarak bulunur. En önemli heterosiklik bileşiklerden biri de piridinlerdir. Bir benzen halkasındaki bir karbonla azot atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekül piridin ismiyle adlandırılmıştır.



Şekil 2.1 Piridin molekül yapısı

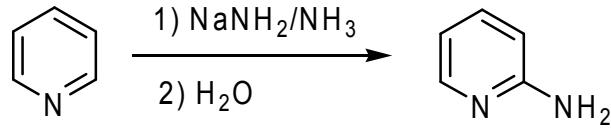
Piridin, reaktif, bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve inorganik bileşikler için çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yeni bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi ya da ara ürün olarak kullanılması bakımından da önemlidir. Biyolojik aktivite gösterdiklerinden piridin ve türevleri yirminci yüzyıldan bu yana ticari olarak önem kazanmıştır.

Çeşitli reaksiyonlarla, piridin halkası üzerine substitue gruplar bağlanarak türevlendirilebilmekte ve bu sayede sayısız yeni bileşiklerin oluşumuna imkan sağlanabilmektedir. Aşağıda piridin reaksiyonlarına örnekler verilmiştir.

2.1.1 Piridinin Reaksiyonları

2.1.1.1 Chichibabin Reaksiyonu

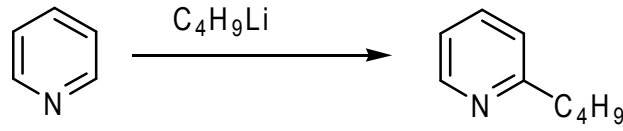
Piridinin sodyumamit ile ısıtılması sonucu 2-amino piridin oluşur. Bu reaksiyon Chichibabin reaksiyonu olarak bilinir. (Chichibabin, 1914)



Şekil 2.2 Chichibabin reaksiyonu

2.1.1.2 Piridinin Alkilasyon ve Arilasyonu

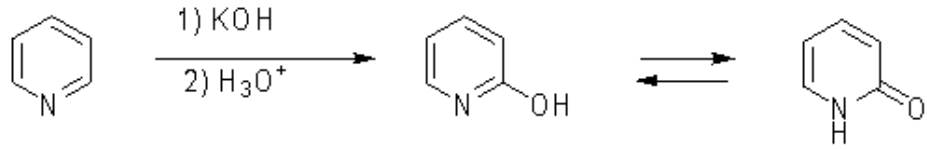
Piridinin organometalik bileşiklerle reaksiyonu sonucu 2-alkil veya 2-aril türevleri elde edilir (Myerly, 1966).



Şekil 2.3 Piridinin alkilasyon reaksiyonu

2.1.1.3 Piridinin Hidroksilasyonu

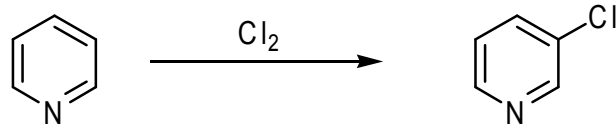
Piridinin potasyum hidroksit ile reaksiyonu sonucu 2-hidroksi piridin oluşur. 2-hidroksi piridin ile piridon arasında keto-enol tautomerik dengesi söz konusudur (Tschitschibabin, 1923).



Şekil 2.4 Piridinin hidroksilasyon reaksiyonu

2.1.1.4 Piridinin Halojenasyonu

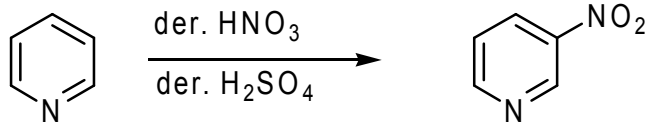
Piridinin, gaz fazında klor gazı ile reaksiyonu sonucu halka klorlanır (Wibaut; Nicolai, 1939)



Şekil 2.5 Piridinin halojenasyon reaksiyonu

2.1.1.5 Piridinin Nitrolanması

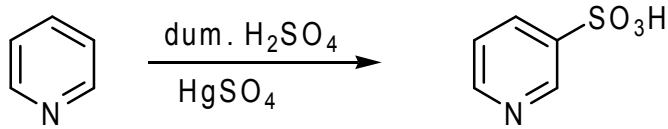
Piridin, derişik nitrik asit ve derişik sülfürik asit ile ısıtıldığında 3 nolu karbona nitro grubu bağlanır (Friedl, 1912).



Şekil 2.6 Piridinin nitrolama reaksiyonu

2.1.1.6 Piridinin Sülfolanması

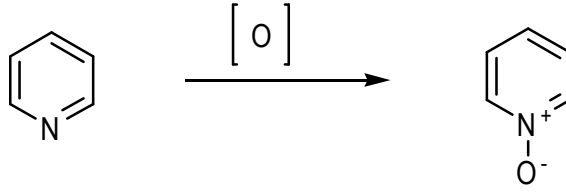
Piridin Dumalı sülfürik asit ile civa sülfat katalizörlüğünde sülfolanabilmektedir (Mc. Elvain; Goese, 1943)



Şekil 2.7 Piridinin sülfolama reaksiyonu

2.1.1.7 Piridinin Yükseltgenmesi

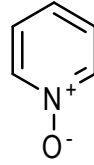
Piridin ve türevleri, perasit veya peroksitlerle kolaylıkla yükseltgenebilmektedir. (Youssif, 2001)



Şekil 2.8 Piridinin yükseltgenme reaksiyonu

2.2 Piridin N-oksitler

Son yıllarda çeşitli uygulamalarda yerini almış piridin-N-oksitler biyolojik öneme sahip, sentetik ara ürün olarak kullanışlı, metal komplekslerle koordinasyon bileşikleri oluşturabilen bir bileşiktir.



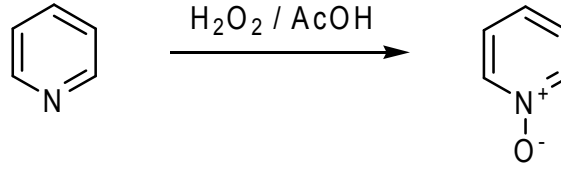
Şekil 2.9 Piridin N-oksit'in molekül yapısı

2.2.1 Piridin N-oksitlerin eldesi

Piridin-N-oksit eldesinde birçok yöntem geliştirilmiştir. En çok kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1.1 H_2O_2 / AcOH ile;

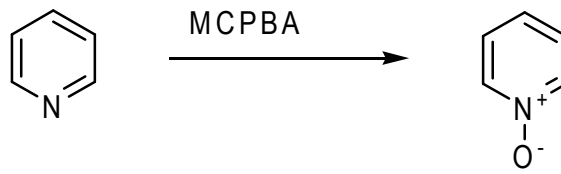
Piridin, hidrojen peroksit ve asetik asitle inert ortamda muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü vermektedir. (Mosher, 1963)



Şekil 2.10 Piridin H_2O_2 / AcOH ile yükseltgenme reaksiyonu

2.2.1.2 MCPBA ile;

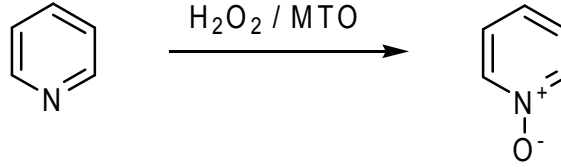
m-Klor perbenzoikasit (MCPBA) güçlü elektrofilik oksitleyici ajandır. Piridin ve türevleri MCPBA ile oda sıcaklığında iyi bir verimle yükseltgenir. (Craig, 1970)



Şekil 2.11 Piridin MCPBA ile yükseltgenmesi

2.2.1.3 H₂O₂ / MTO ile;

Metiltrioksorenyum (MTO) katalizörlüğünde hidrojen peroksitle %80 ve üzeri yükseltgenme ürünleri elde edilmektedir. (Coperet, 1998)



Şekil 2.12 Piridin H₂O₂ / MTO ile yükseltgenmesi

2.2.1.4 Dimetildioksiran ile;

Dimetildioksiran (DMD) ile piridin ve türevleri kantitatif verimle yükseltgenebilmektedir. (Winkeljohn, 2004)

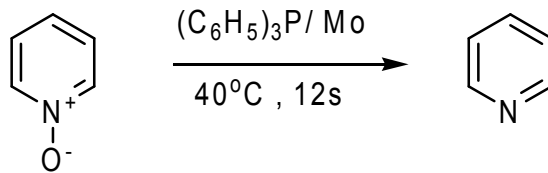


Şekil 2.13 Piridin dimetildioksiran ile yükseltgenme reaksiyonu

2.2.2 Piridin-N-oksitlerin reaksiyonları

2.2.2.1 Piridin-N-oksitlerin İndirgenmesi

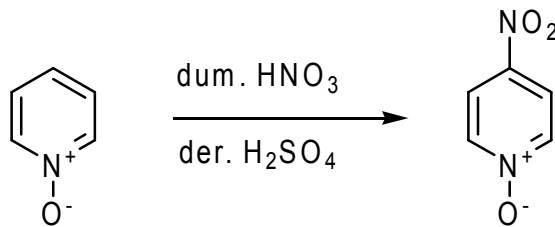
Piridin N-oksitin benzen içinde trifenilfosfin / mobildenyum ile reaksiyonu sonucu indirgenme ürünü %100 verimle elde edilir. (Xiyan, 1982)



Şekil 2.14 Piridin-N-oksitin indirgenme reaksiyonu

2.2.2.2 Piridin N-oksitlerin nitrolanması

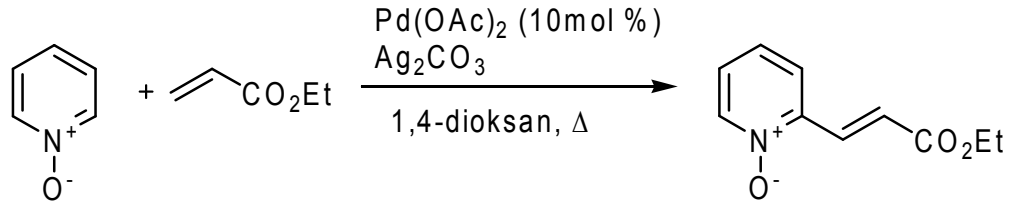
Piridin N-oksitler dumanlı nitrik asit ve derişik sülfürik asit ile muamele edildiklerinde kolaylıkla nitrolanabilmektedir. (Panke, 2003)



Şekil 2.15 Piridin N-oksitin nitrolama reaksiyonu

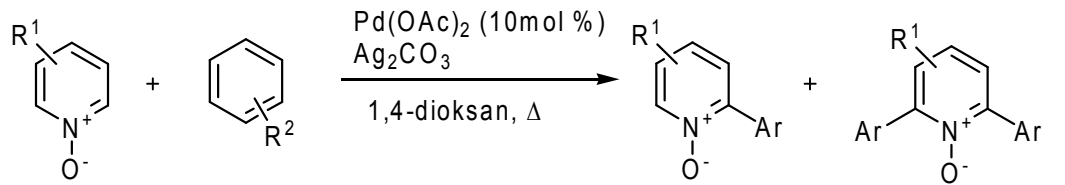
2.2.2.3 Piridin N-oksitlerin Alkenilasyon ve Arilasyonu

Piridin N-oksit, Pd katalizörlüğünde etilakrilat ile reaksiyona girdiğinde alkenil grubu halkaya bağlanır. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için yükseltgen olarak Ag_2CO_3 , çözücü olarak da 1,4-dioksan seçildiğinde verim %96'lara çıkar. Bu reaksiyon şartlarında çeşitli alkenil grupları bağlanarak piridin N-oksit türevleri sentezlenebilmektedir. (Seung, 2008)



Şekil 2.16 Piridin N-oksitin alkenilasyon reaksiyonu

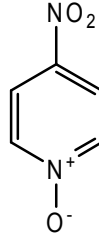
Alkenilasyonda uygulanan şartlar arilasyon için de uygulandığında piridin N-oksit halkasına aril grubu bağlanarak çok çeşitli türevler hazırlanabilmektedir. Verim alkenilasyondaki kadar olmasada %50 civarında tatmin edici verimler elde edilmektedir.



Şekil 2.17 Piridin N-oksitin Arilasyonu

2.3 4-nitropiridin-N-oksit

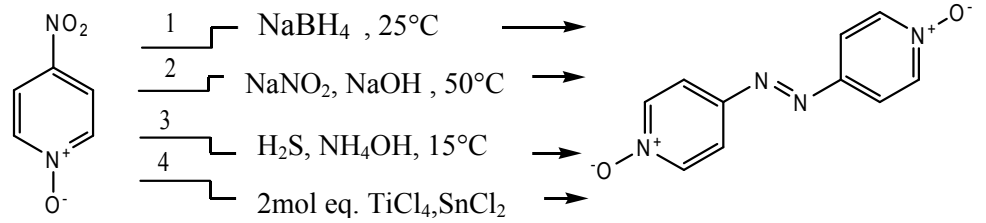
Piridin N-oksitlerin nitrolanması ile elde edilen 4-nitropiridin N-oksit yapmış olduğumuz tez çalışmasına konu olan APO'nun sentezinde kilit basamaktır. Piridin halkası nitrolandığında meta konumunu tercih eden nitro grubu aynı reaksiyon ile piridin N-oksitte ise para konumunu tercih etmektedir.



Şekil 2.18 4-nitropiridin N-oksit'in molekül yapısı

2.3.1 4-nitropiridin N-oksit'den APO Sentez Yöntemleri

Çeşitli reaksiyonlarla 4-nitropiridin N-oksit indirgenerek 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezlenebilmektedir.

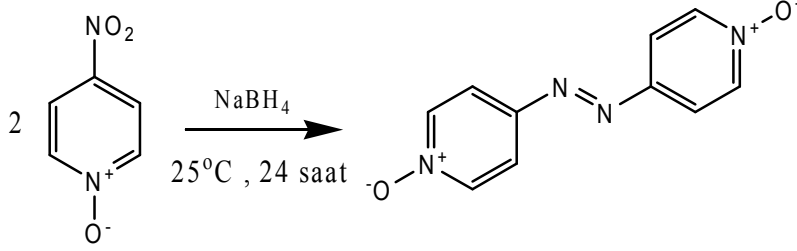


Şekil 2.19: 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezinde kullanılan yöntemler

2.3.1.1 NaBH₄ ile;

Oda sıcaklığında, 4-nitropiridin N-oksit NaBH₄ ile kolaylıkla indirgenmektedir.

(Muniz-Miranda, 2005).

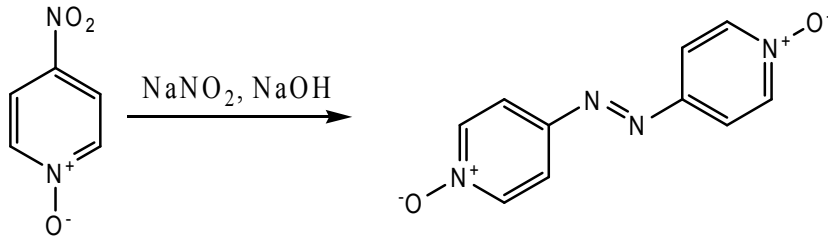


Şekil 2.20: 4-Nitropiridin N-oksitin NaBH₄ ile reaksiyonu

2.3.1.2 NaNO₂, NaOH ile;

Ochiai tarafından açıklanan yöntemle göre 4-nitropiridin N-oksitin, %10'luk sodyum hidroksitin sulu çözeltisi ve sodyum nitrit ile reaksiyonu sonucu APO oluşmaktadır.

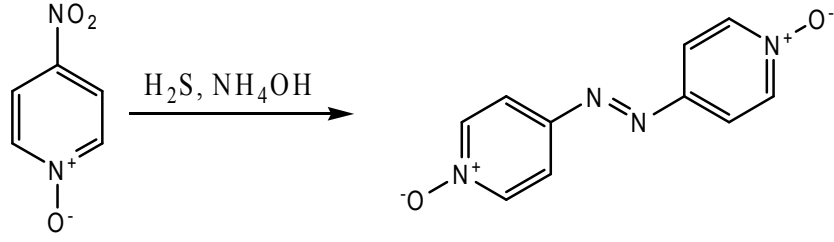
(Ochiai, 1947)



Şekil 2.21: 4-Nitropiridin N-oksitin NaNO₂, NaOH ile reaksiyonu

2.3.1.3 H₂S, NH₄OH ile;

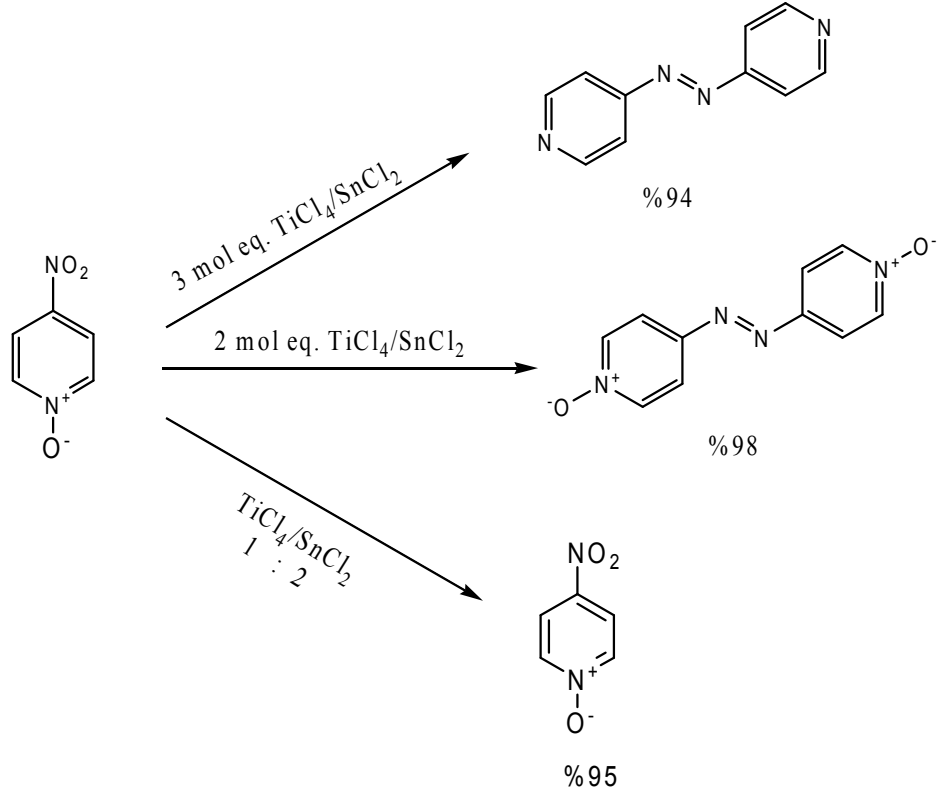
4-nitropiridin N-oksit, %25'lik amonyum hidroksitin sulu çözeltisi ve etanolde doyurulmuş hidrojen sülfür ile reaksiyona sokulduğunda indirgenir (Kato, 1956).



Şekil 2.22: 4-Nitropiridin N-oksitin H₂S, NH₄OH ile reaksiyonu

2.3.1.4 TiCl₄ ve SnCl₂ ile;

Bu yöntemle, reaksiyona sokulan TiCl₄ ve SnCl₂ oranlarına bağlı olarak farklı indirgenme ürünleri elde edilebilmektedir (Malinowski, 1988; Kaczmarek, 1988; Kaczmarek, 1990).



Şekil 2.23: 4-Nitropiridin N-oksitin TiCl_4 ve SnCl_2 ile reaksiyonu

2.4 Çözünürlük ve Çözücüler

Belli bir miktar çözünenin, belirli şartlar altında, spesifik bir çözücü içinde çözünmesi çözünürlük olarak tanımlanır. Çözeltiyi oluşturan bileşenlerden miktarı az olana "çözünen", fazla olanına ise "çözücü" denir.

Çözünme olayı, çözücü ve çözünenin homojen olarak karışması ile gerçekleşir. Bir madde diğeri içinde çözüldüğünde, çözünenin tanecikleri çözücü içerisinde homojen olarak dağıtılır ve çözünen tanecikleri, çözücü molekülleri arasında yer alır. Çözeltiler için genel olarak şu kural söylenebilir. Benzer benzeri çözer; yani polar çözücüler polar

çözünenleri, apolar çözücüler ise apolar çözünenleri çözer. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir. Polar bileşiklerde moleküller arası çekim kuvveti oldukça fazladır. Molekülün negatif yüklü kısmı öteki molekülün pozitif yüklü kısmı tarafından çekilir. Böylece bütün moleküller arasında bir ağ yapısı kurulur. Apolar bir molekül polar bir moleküldeki bu ağ yapısını bozarak çözemez. Çözücünün ve çözünenin cinsine göre; Basınç, sıcaklık, ortak iyon derişimi çözünürlüğü etkileyen faktörlerdir.

Çözücüler, proton değıştirebildiklerinde **protik**, değıştiremediklerinde ise **aprotik** olarak sınıflandırılırlar. Protik çözücüler, su, metanol, asetik asit gibi reaktif protonu olan çözücüler; aprotik çözücüler ise etilasetat, hegzan, kloroform gibi reaktif protonu olmayan çözücülerdir. Protik çözücülerde çözünenle çözücü arasında H bağları etkinen, aprotik çözücülerde dipol-dipol, van der waals gibi diğerk etkileşimler etkindir.

3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasallar

4-nitropiridin 1-oksit(Aldrich)

2,6-lutidin(Aldrich)

2,6-dikloropiridin-1-oksit(Aldrich)

2-hidroksimetilpiridin(Aldrich)

Propilen oksit (Aldrich)

Tiyoniklorür (Aldrich)

Fenol (Merck)

3,5 dimetil fenol (Aldrich)

Asetiklorür (Merck)

m-Klor perbenzoik asit (Aldrich)

%30'luk Hidrojen peroksit (Merck)

Asetik asit (Merck)

Dumanlı nitrik asit (Merck)

Derişik sülfürik asit (Merck)

Sodyum bor hidrür (Aldrich)

Etanol (Merck)

Metanol (Merck)

Piridin (Merck)

Aseton (Teknik)

Dietileter (Merck)

Kloroform (Teknik)

Diklorometan (Teknik)

Sodyum Hidroksit (Teknik)

Sodyum Bikarbonat (Teknik)

Sodyum hidrür (Merck)

Hekzan (Teknik)

Etil Asetat (Teknik)

Tetrahidrofuran (Merck)

Toluen (Teknik)

Magnezyum Sülfat (Merck)

Silikajel 60 (Aldrich)

% 35'lik Hidroklorik asit (Merck)

Moleküler sieve (Merck)

Sodyum sülfat (Teknik)

3.2. Kullanılan Alet ve Gereçler

Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası

Buchi Labrotechnik AG, R-114a29 B-480 Rotevaporatör

Chittern Scientific magnetik karıştırıcılı ısıtıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademe karıştırıcı hız ayarı

Desaga Sarstedt-Gruppe Min UVIS 254/366 nm UV lambası

Elektro-mag, 300°C termostatlı ısıtıcı

Elektrothermal marka ceketli ısıtıcı, 450°C termostatlı ısıtıcı

Gec Avery dört haneli terazi

Nüve EV= (Vakum etüvü, 250°C, -760mmHg vakummetre)

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi

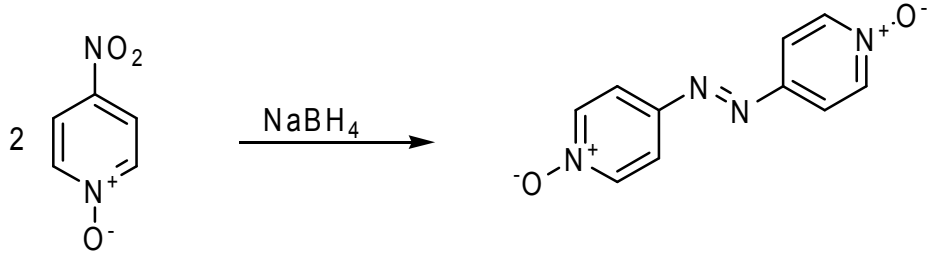
Varian 300 MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi

3.3 Kullanılan Yöntemler

Burada yapılan çalışmalar, yukarıda anlatılan ve literatüre geçmiş olan çalışmalardan örnek alınarak ya da esinlenerek tasarlanmıştır. Piridin ve türevlerinden yola çıkarak H_2O_2 / AcOH ya da MCPBA ile yükseltgeyerek N-oksit bileşiği elde edilmiş; nitrolamak için de $dum.HNO_3/der.H_2SO_4$ ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kenetleme reaksiyonu için ise $NaBH_4$ indirgeyici olarak kullanılmıştır. Saflaştırma işlemi için ise kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleri uygulanmıştır. IR ve NMR ile yapı aydınlatılması yapılmıştır.

4.DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezi



Şekil 4.1 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit sentezi

7 g (50 mmol) 4-nitropiridin N-oksitin 100 ml su ile hazırlanmış çözeltisine 1,88 g (50 mmol) sodyum borhidrürün azar azar ilave edilmesiyle birlikte iğne şeklinde kırmızı kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığında 1gün boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan kristaller 24 saatin sonunda vakumda süzüldü ve etanolden kristallendirildi.

Ürün verimi 2,54 g (% 47)

E.n : 261 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3056, 2378, 1597, 1472, 1264, 1155, 1047, 873

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.3 (d, 2H), 7.8 (d, 2H)

4.2 2,6-lutidin 1-oksit sentezi



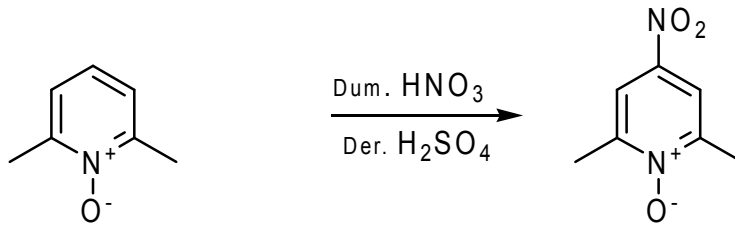
Şekil 4.2 2,6-lutidin 1-oksit sentezi

8.58 g (80 mmol) 2,6-lutidin 50 ml kloroform içindeki çözeltisi üzerine 15.86 g (92 mmol) m-klorperbenzoik asitin 50 ml kloroform içindeki çözeltisi ilave edildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü, reaksiyon çözeltisinden indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan kısım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, etilasetat / metanol v/v 1:1).

Ürün verimi 8,78 g (% 89)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 2,52 (s, 6H), 7,15 (m, 3H)

4.3 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksit sentezi



Şekil 4.3 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksit sentezi

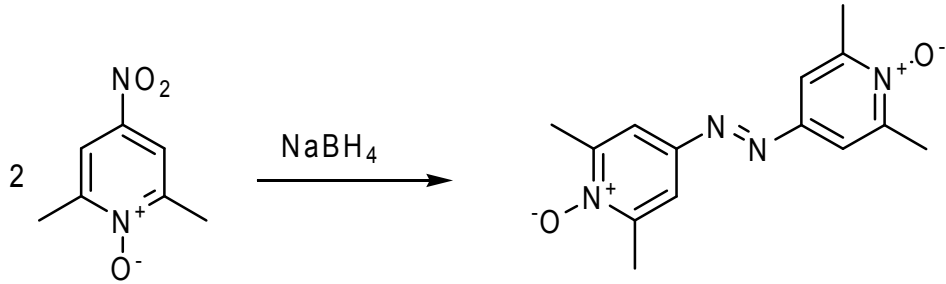
8.78 g (82 mmol) 2,6-lutidin 1-oksit bir balona alındı ve buz banyosu içindeyken kontrollü bir şekilde 6 ml dumanlı nitrik asit ve 10 ml derişik sülfürik asit karışımı eklendi. Şiddetli gaz çıkışı ve sıçramalar olabileceğinden asit karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bittikten sonra yağ banyosuna alınarak 8 saat boyunca geri yıkama yapıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı buza dökülerek bir gece bekletildi. Sulu karışımında oluşan sarı kristaller süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Filtrat doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile bazikleştirildi, kloroform ile ekstrakte edildi ve organik faz doygun tuz çözeltisi ile çalkalandı. Organik faz ile daha önce süzülen sarı kristaller birleştirilerek magnezyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı.

Ürün verimi 6.15 g (% 70)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3078, 1645, 1586, 1352, 1294, 1140, 1060, 899

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 2,64 (s, 6H), 8,08 (s, 2H)

4.4 4,4'-Azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksit Sentezi



Şekil 4.4 4,4'-Azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksit Sentezi

6,15 g (36.58 mmol) 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksit 1:1 oranında etanol su karışımında çözüldü 4,10 g (108 mmol) NaBH_4 azar azar ilave edilmesiyle birlikte iğne şeklinde turuncu kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon çözeltisi oda

sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan kristaller 24 saatin sonunda vakumda süzöldü ve etanolden kristallendirildi.

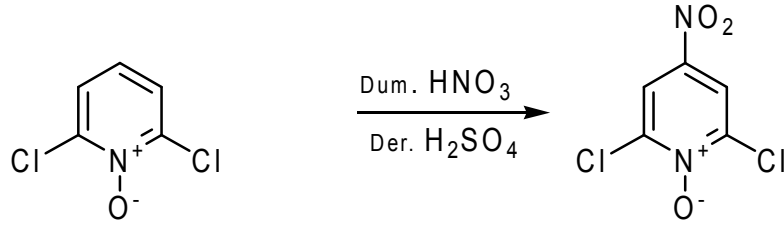
Ürün verimi 5,63 g (% 91)

E.n. : 247 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3072, 1616, 1562, 1459, 1373, 1296, 1262, 1136, 1030

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.7 (s, 2H), 2.6 (s, 6H)

4.5 4-nitro-2,6-dikloropiridin N-oksit Sentezi



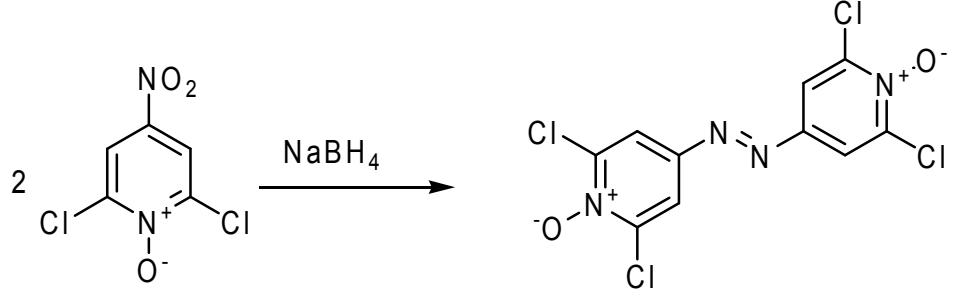
Şekil 4.5 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksit Sentezi

1.30 g (7.93 mmol) 4-nitro-2,6-kloropiridin 1-oksit bir balona alındı ve buz banyosu içindeyken kontrollü bir şekilde 1 ml dumanlı nitrikasit ve 1.5 ml derişik sülfürik asit karışımı eklendi. Şiddetli gaz çıkışı ve sıçramalar olabileceğinden asit karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bittikten sonra yağ banyosuna alınarak 8 saat boyunca geri yıkama yapıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı buza dökölerek bir gece bekletildi. Sulu karışımında oluşan sarı kristaller süzölerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Filtrat doygün sodyum bikarbonat çözeltisi ile bazikleştirildi; kloroform ile ekstrakte edildi ve organik faz doygün tuz çözelti ile çalkalandı. Organik faz ile daha önce süzölen sarı kristaller birleştirilerek magneziumsülfat ile kurutuldu. Çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı.

Ürün verimi 0.95 g (%57)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.9 (s, 2H)

4.6 4,4'-Azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksit Sentezi



Şekil 4.6 4,4'-Azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksit Sentezi

0,95 g (4,56 mmol) 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksit 1:1 oranında etanol su karışımında çözüldü 0.6 g (15.78 mmol) sodyum borhidrürün azar azar ilave edilmesiyle birlikte iğne şeklinde kırmızı kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan kristaller bu sürenin sonunda vakumda süzüldü ve etanolden kristallendirildi.

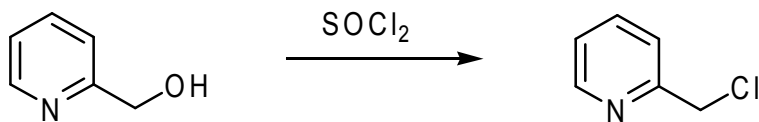
Ürün verimi 0,76 g (% 94)

E.n : 144 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2944, 1755, 1564, 1545, 1357, 1240, 1145, 1072

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.73 (s, 2H)

4.7 2-(klorometil)piridin Sentezi



Şekil 4.7 2-(klorometil)piridin Sentezi

80 ml kuru kloroform içinde 11.31 g (103.64 mmol) 2-hidroksimetil piridin çözüldü ve sıcaklık 5 °C'a getirildi. 21,32 g (179.21 mmol) tıyonilklorür kontrollü bir şekilde reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon sıcaklığının 10 °C'ın üstüne çıkmamasına dikkat edildi. Ekleme işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı 1 gece boyunca karıştırıldı. Doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile pH 8 yapıldıktan sonra kloroform ile (6 x 30 ml) ekstrakte edildi. Organik faz (3 x 20 ml) su ile yıkandıktan sonra magnezyum sülfat ile kurutuldu. İndirgenmiş basınç altında çözücü uzaklaştırıldı.

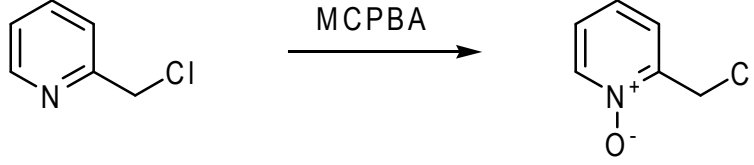
Ürün verimi 12.88 g (% 97)

E.n. :126 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3052, 2375, 2350, 1667, 1550, 1460, 1225

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.6 (d, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.22 (t, 1H), 4.62 (s, 2H)

4.8 2-(klorometil)piridin N-oksit Sentezi



Şekil 4.8 2-(klorometil)piridin N-oksit Sentezi

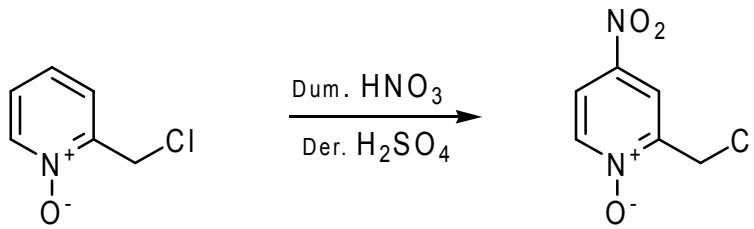
5.28 g (41.36 mmol) 2-(klorometil)piridin 30 ml kloroform içindeki çözeltisine 8.05 g (46.66 mmol) m-klorperbenzoik asitin 30 ml kloroform içindeki çözeltisi ilave edildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü, indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan kısım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, dietileter/metanol v/v 5:1).

Ürün verimi 4.07 g (% 68)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3077, 2365, 2325, 1720, 1640, 1500, 1450, 1312, 1208, 1175, 1080, 1051

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.25 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.27 (t, 1H), 7.26 (t, 1H) 4.81 (s, 2H)

4.9 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit Sentezi



Şekil 4.9 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit Sentezi

4.01 g (27.89 mmol) 2-klorometil piridin 1-oksit bir balona alındı ve buz banyosu içinde kontrollü bir şekilde 3 ml dumanlı nitrik asit ve 5 ml derişik sülfürik asit karışımı eklendi. Şiddetli gaz çıkışı ve sıçramalar olabileceğinden asit karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme bittikten sonra yağ banyosunu alınarak 8 saat boyunca geri yıkama yapıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı buza dökülerek bir gece bekletildi. Sulu karışımında oluşan sarı kristaller süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Filtrat doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile bazikleştirildi, kloroform (6 x 30 ml) ile ekstrakte edildi ve organik faz doygun tuz çözeltisi ile çalkalandı. Organik faz ile daha önce süzülen sarı kristaller birleştirilerek magnezyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan sarı kristaller etil asetatın kristallendirildi.

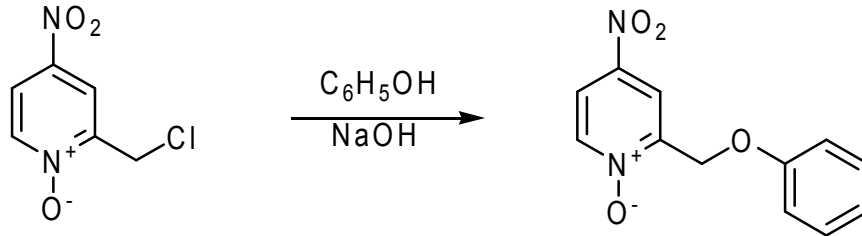
Ürün verimi 2,42 g (% 45)

E.n: 104 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3107, 2542, 2291, 1751, 1617, 1562, 1487, 1447, 1330, 1253, 1189, 1137, 886

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.45 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.12 (dd, 1H), 4.81 (s, 2H)

4.10 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi



Şekil 4.10 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi

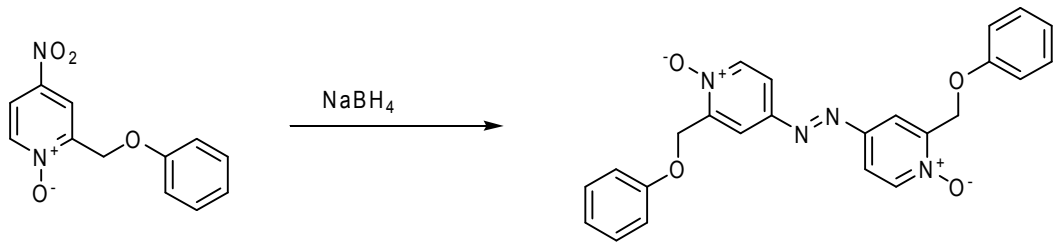
0.69 g (7.35 mmol) fenol 10 ml tolüen içinde çözüldükten sonra 0.78 g sodyum hidroksit eklendi 30 dk karıştırıldıktan sonra üzerine 10 ml tolüen içinde 1.01 g (5.32 mmol) 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit ilave edildi. 16 saat boyunca geri yıkama yapıldıktan sonra reaksiyon çözeltisi su ile yıkandı. Tolüen fazı ayrıldı. Su fazı diklorometan (3 x 20 ml) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek magnezyum sülfat ile kurutuldu. İndirgenmiş basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Kalan sarı katı 1:1 oranında etilasetat hegzan karışımından kristallendirildi.

Ürün verimi 1,26 g (% 96)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2887, 2832, 1575, 1263, 1253, 1137

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.52 (d, 1H), 8.34 (d, 1H), 8.11 (dd, 1H), 7.39 (m, 3H), 7.35 (d, 2H), 5.23 (s, 2H)

4.11 4,4'-Azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi



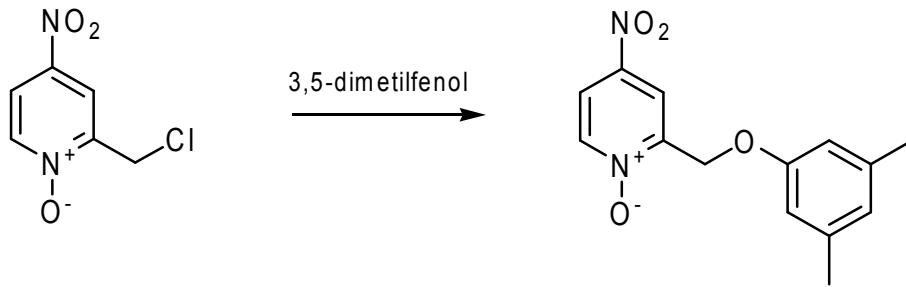
Şekil 4.11 4,4'-Azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi

0.13 g (0.54 mmol) 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksit 10 ml tetrahidrofuran içinde çözüldü. 0.06 g (1.63 mmol) sodyum borhidrür ilave edildi. 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp su ile yıkandı. Yapılan kristallendirme ve kolon kromatografisi saflaştırma yöntemleri sonucunda safsızlıklara tamamen giderilemedi. başarısızlıkla sonuçlandı.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2917, 2834, 1889, 1572, 1561, 1502, 1365, 1253, 1057

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.37 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.15 (d, 2H), 5.34 (s, 2H)

4.12 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi



Şekil 4.12 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksit Sentezi

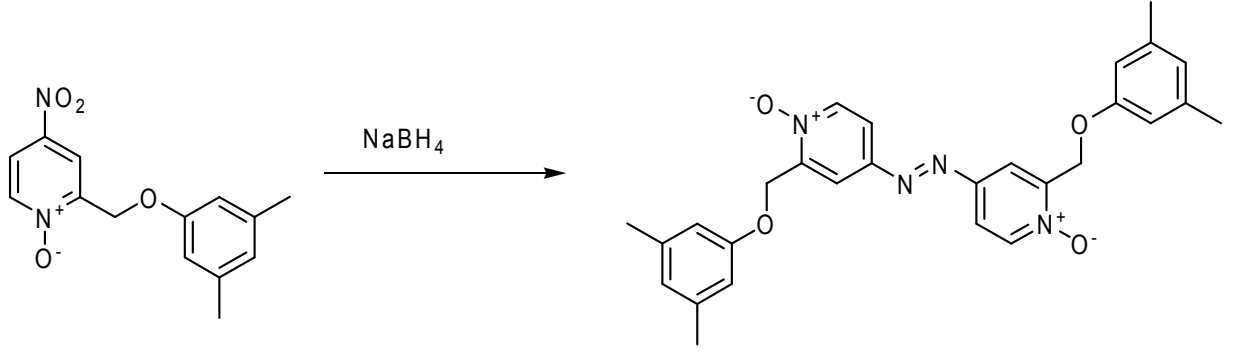
0.74 g (6.04 mmol) fenol 10 ml tolueen içinde çözüldükten sonra 0.70 g sodyum hidroksit eklendi. 30 dk karıştırıldıktan sonra üzerine 10 ml tolueen içinde 0.99 g (5.26 mmol) 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksit ilave edildi. 16 saat boyunca geri yıkama yapıldıktan sonra reaksiyon çözeltisi su ile yıkandı. Tolueen fazı ayrıldı. Su fazı diklorometan (3 x 20 ml) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek magnezyum sülfat ile kurutuldu. İndirgenmiş basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Kalan sarı katı 1:1 oranında etilasetat hegzan karışımından kristallendirildi.

Ürün verimi 0,15 g (% 10)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2881, 2823, 1617, 1531, 1356, 1279, 1257, 1205, 1057

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.45 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.11 (dd, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.65 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 2,35 (s, 6H)

4.13 4,4'-Azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi



Şekil 4.13 4,4'-Azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksit Sentezi

0.15 g (0.56 mmol) 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksit 10 ml tetrahidrofuran içinde çözüldü. 0.06 g (1.63 mmol) sodyum borhidrür ilave edildi. 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzöldü su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silika jel, etilasetat- etanol v/v 12:1)

Ürün verimi 0.25g (% 18)

E.n : 206 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3357, 2857, 2802, 1638, 1472, 1324, 1292, 1251, 1094, 1068

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.35 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 7.37 (dd, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.74 (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 2.31 (s, 6H)

4.14 Sentezlenen Kenetleme Ürünlerinin Çözünürlüklerinin İncelenmesi

Her bir kenetleme ürünü çeşitli polaritedeki çözücülerde çözünürlüklerini incelemek üzere 0,001 g tartılıp 10 ml çözücü eklenerek oda sıcaklığında ve o çözücünün kaynama sıcaklıklarındaki çözünürlüklerine bakıldı. Aşağıdaki tabloda bu sonuçlar gösterilmiştir. (Tablo 4.1)

Tablo 4.1: Sentezlenen kenetleme ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

	Etilasetat Kn: 71.1°C 25°C 71.1°C	Kloroform Kn: 61.2°C 25°C 61.2°C	Hegzan Kn: 69°C 25°C 69°C	1,2propilenoksit Kn: 34°C 25°C 34°C
4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksit	± ±	+ +	- -	± ±
4,4'-Azo-(2,6-dikloropiridin) 1,1'-dioksit	+ +	± ±	- ±	+ +
4,4'-Azo-(2,6-lutidin) 1,1'-dioksit	± +	+ +	± ±	± ±
4,4'-Azo-(2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin) 1,1'-dioksit	± ±	+ +	± ±	± ±

+: çözünür -: çözünmez ± : az çözünür

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı; 4,4'-azopiridin 1,1'-dioksinin aprotik organik çözücülerde çözünabilir türevlerinin sentezlenmesidir. Bu sayede daha kullanışlı, pratik anlamda da önem taşıyan hem radikalik hem de katyonik olarak polimerleşmeyi gerçekleştirecek bir fotobaşlatıcı elde edilmesi planlanmıştır. Bu bağlamda, piridin halkası üzerine çözünmeyi arttırıcı uzun zincirli alkil grupları, alkoksi, alkiltiyo veya dialkil amino gibi grupların bağlanmasıyla çözünürlüğü arttırılmış APO türevleri elde edilmesi amaçlandı. Bunun için de izlenebilecek 4 yol belirlendi;

- 1) Piridin türevlendirilir, N-oksit yapıldıktan sonra nitrolanarak kenetlenme ürünü elde edilebilir.
- 2) Piridin, N-oksit yapıldıktan sonra türevlendirilir devamında nitrolanır ve kenetlenir.
- 3) Piridin, N-oksit yapılırdan nitrolandıktan sonra türevlendirilir ve kenetlenir.
- 4) Piridin, N-oksit yapılırdan nitrolanır, kenetlenir ve çeşitli reaksiyonlarla türevlendirilebilir.

Bu çalışmada;

Piridinden yola çıkılarak sentezlenen APO molekülünün yapısı NMR ve FT-IR ile aydınlatılmıştır (Şekil 4.1.2 ve Şekil 4.1.3). NMR spekturumu incelendiğinde simetrik yapıya sahip bu molekülde bulunan 8 H atomu NMR spektrumunda 4 H olarak çıkar. Bu H atomlarından oksijen atomuna yakın olan iki protonun kimyasal kayması daha fazladır ve 8.3' de dublet pik verir. Azo grubuna yakın olan H atomları ise 7.8' de dublet pik verir. FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise 3056 cm^{-1} aromatik piridin halkasındaki C-H bağının, 1579 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{N}$ - bağının pikleri gözlenmiştir. 1264 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} ' deki pikler ise N-oksit bağının pikleridir.

Piridinin 2 ve 6 konumlarında metil bağlı türevi olan 2,6-lutidinden yola çıkılarak MCPBA ile N-oksit yapılmış sonrasında $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ile nitrolanmış

ve son olarak da NaBH_4 ile sorunsuzca kenetlenmiştir. NMR ve FT-IR ile her reaksiyon ürününün yapısı desteklenmiştir (Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2). NMR spekturumu incelendiğinde simetrik yapıya sahip bu molekülde bulunan 16 H atomu NMR spektrumunda 8 H olarak çıkar. Bu H atomlarından piridin halkası üzerindeki metil gruplarındaki protonların kimyasal kayması düşüktür ve 2,6' da singlet pik verir. Azo grubuna yakın olan H atomları ise 7.7' de singlet pik verir. FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise 3072 cm^{-1} aromatik piridin halkasındaki C-H bağının, 1562 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} 'de $-\text{N}=\text{N}-$ bağının pikleri gözlenmiştir. 1262 cm^{-1} ve 1136 cm^{-1} ' deki pikler ise N-oksit bağının pikleridir.

Piridin N-oksit'in 2 ve 6 konumlarında klor bağlı türevi olan 2,6-dikloro piridin N-oksit'den yola çıkılmış, $\text{dum.HNO}_3/\text{der.H}_2\text{SO}_4$ ile nitrolanmış ve son olarak da NaBH_4 ile sorunsuzca kenetlenmiştir. NMR ve FT-IR ile her reaksiyon ürününün yapısı desteklenmiştir (Şekil 4.6.1 ve Şekil 4.6.2). NMR spekturumu incelendiğinde simetrik yapıya sahip bu molekülde bulunan 4 H atomu NMR spektrumunda 2 H olarak çıkar. Bu H 7.73' da singlet pik verir. FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise 2944 cm^{-1} aromatik piridin halkasındaki C-H bağının, 1564 cm^{-1} , 1545 cm^{-1} 'de $-\text{N}=\text{N}-$ bağının pikleri gözlenmiştir. 1240 cm^{-1} ve 1145 cm^{-1} ' deki pikler ise N-oksit bağının pikleridir.

Piridin 2 konumunda hidroksimetil bağlı türevi olan 2-hidroksimetil piridinden yola çıkılarak SOCl_2 ile metil grubu klorlanmış sonrasında MCPBA ile N-oksit yapılmış sonrasında $\text{dum.HNO}_3/\text{der.H}_2\text{SO}_4$ ile nitrolanmıştır. Nitrolandıktan sonra fenol ve 3,5-dimetilfenol bağlanarak iki farklı 4-nitropiridin N-oksit türevi sentezlenmiştir. NaBH_4 ile de çok yüksek olmayan verimlerle kenetlenme ürünleri elde edilmiştir. NMR ve FT-IR ile her reaksiyon ürününün yapısı desteklenmiştir (Şekil 4.11.1 ve Şekil 4.11.2, Şekil 4.12.1 ve Şekil 4.12.2).

4,4'Azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin spekturumlarını incelediğimizde simetrik yapıya sahip bu molekülde bulunan 20 H atomu NMR spektrumunda 10 H olarak çıkar. Bu H atomlarından oksijen atomuna yakın olan halka üzerinde 6 konumunda bulunan bir protonun kimyasal kayması en fazladır ve 8.37' de dublet pik verir. Halka üzerinde 3 konumundaki bir H atomu ise 7.72' de dublet pik verir. Halka

üzerinde 5 konumundaki bir H atomu ise 3 ve 6 konumlarındaki H atomlarından dolayı 7.51'de double dublet verir. 2 konumundaki $-\text{CH}_2\text{-O}'$ ya bağlı fenil halkasında ise oksijene yakın olan iki H atomu 7.15' de dublet çıkarken diğer 3 H atomu ise 7.38'de multipler pik verir. 2 konumundaki $-\text{CH}_2$ ise 5.34'de singlet pik verir. FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise 2917 cm^{-1} aromatik piridin halkasındaki C-H bağının, 1572 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} 'de $-\text{N}=\text{N}-$ bağının pikleri gözlenmiştir. 1253 cm^{-1} ve 1057 cm^{-1} 'deki pikler ise N-oksit bağının pikleridir.

4,4'-Azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin spekturumlarını incelediğimizde simetrik yapıya sahip bu molekülde bulunan 24 H atomu NMR spektrumunda 12 H olarak çıkar. Bu H atomlarından oksijen atomuna yakın olan halka üzerinde 6 konumunda bulunan bir protonun kimyasal kayması en fazladır ve 8.35' de dublet pik verir. Halka üzerinde 3 konumundaki bir H atomu ise 8.23' de dublet pik verir. Halka üzerinde 5 konumundaki bir H atomu ise 3 ve 6 konumlarındaki H atomlarından dolayı 7.37'de double dublet verir. 2 konumundaki $-\text{CH}_2'$ ye bağlı O atomuna bağlı fenil halkası ise oksijene yakın olan iki H atomu 6.64' da singlet pik verirken diğer 1 H atomu ise 7.26'da singlet pik verir. Fenil halkasında 3,5 konumlarındaki $-\text{CH}_3'$ ler 2.31' de singlet olarak gözlenir. 2 konumundaki $-\text{CH}_2$ ise 5.34'de singlet pik verir. FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise 3357 cm^{-1} de aromatik fenil halkasındaki C-H bağı, 2857 cm^{-1} aromatik piridin halkasındaki C-H bağının, 1638 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} 'de $-\text{N}=\text{N}-$ bağının pikleri gözlenmiştir. 1292 cm^{-1} ve 1094 cm^{-1} 'deki pikler ise N-oksit bağının pikleridir.

Burada başlangıç maddesi olan 2-hidroksimetil ilk önce MCPBA ile N-oksit yapılmış ancak nitrolanamamıştır bu yüzden klorlandıktan sonra reaksiyon aşamaları gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen APO türevi bileşiklerin, etil asetat, kloroform, hegzan ve 1,2-propilenoksit gibi farklı polaritelere sahip çözücülerde oda sıcaklığında ve çözücülerin kaynama sıcaklıklarında çözünürlükleri nitel olarak incelenmiştir.

APO, etil asetat ve 1,2-propilenoksitte oda sıcaklığında ve ısı verildiğinde kısmen, kloroformda tamamen çözünürken hegzanda hiç çözünmemiştir.

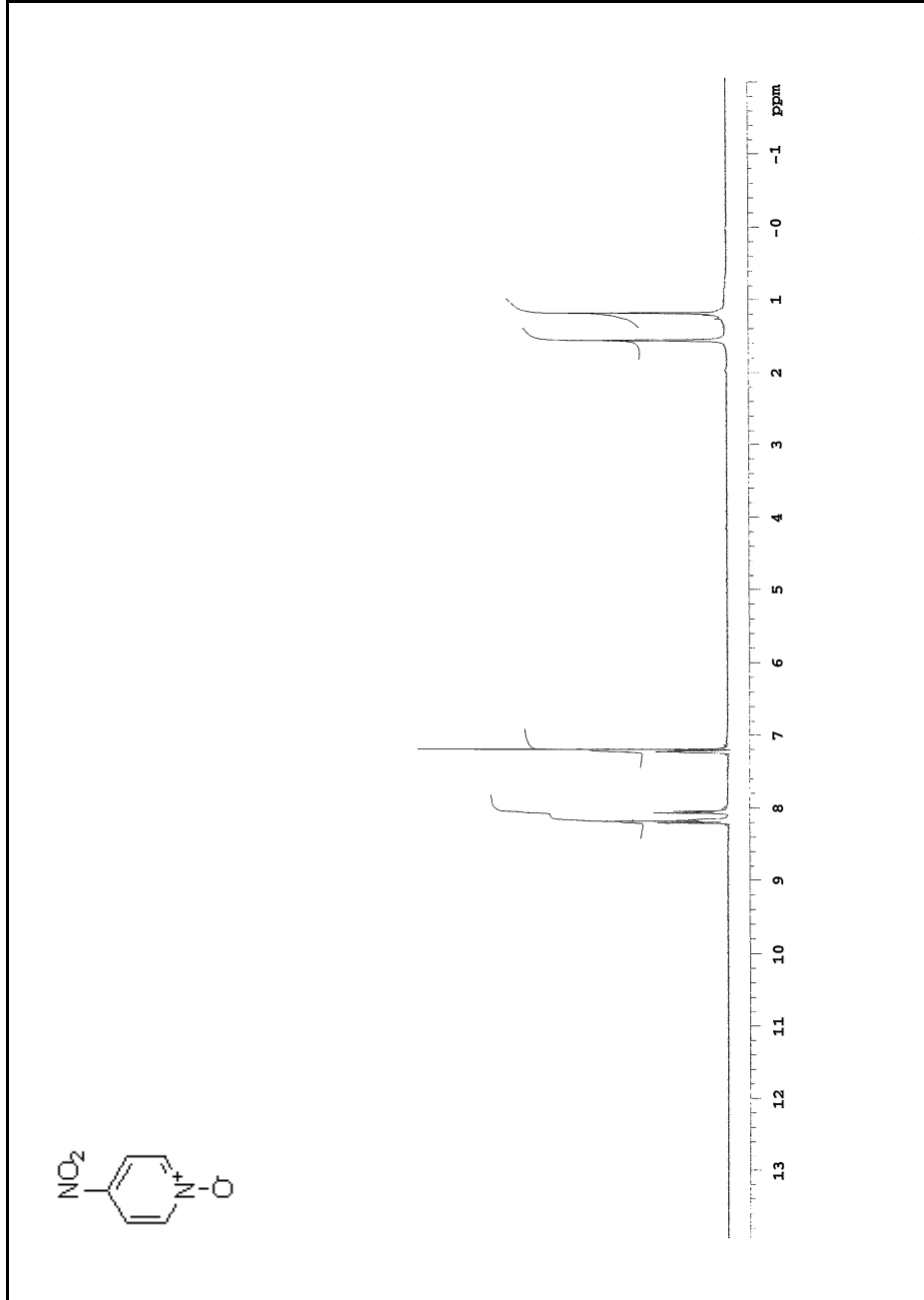
4,4'-Azo-(2,6-dikloropiridin) 1,1'-dioksit, etil asetatta ve 1,2-propilenoksitte tamamen çözünürken, kloroformda oda sıcaklığında ve ısı verildiğinde kısmen, hegzanda oda sıcaklığında hiç çözünmemiş sıcaklıkla kısmen çözündürülmüştür.

4,4'-Azo-(2,6-lutidin) 1,1'-dioksit, hegzan ve 1,2-propilenoksitte oda sıcaklığında ve ısı verildiğinde kısmen, etil asetatta oda sıcaklığında kısmen ısı verildiğinde ise tamamen çözünmüştür. Kloroformda ise tamamen çözünmüştür.

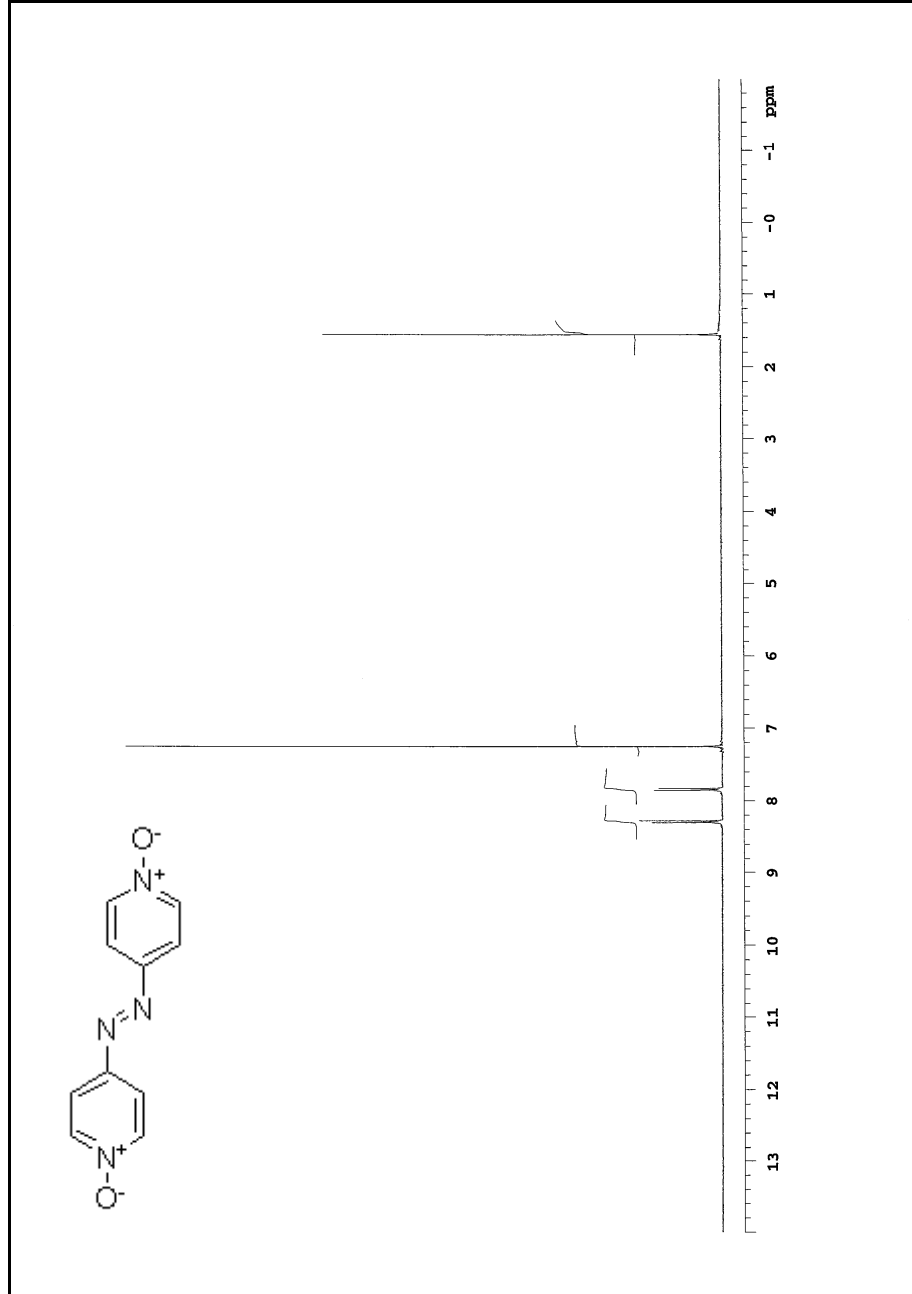
4,4'-Azo-(2-(3,5-dimetilfenoksimetil) piridin) 1,1'-dioksit, etilasetat, hegzan ve 1,2-propilenoksitte oda sıcaklığında ve ısı verildiğinde kısmen, Kloroformda ise tamamen çözünmüştür.

Bütün bu sentez aşamalarından ve çözünürlük incelemelerinden sonra tuz formuna dönüştürülerek polimerleşmede fotobaşlatıcı olarak test edilmek üzere hazır hale gelmiştir.

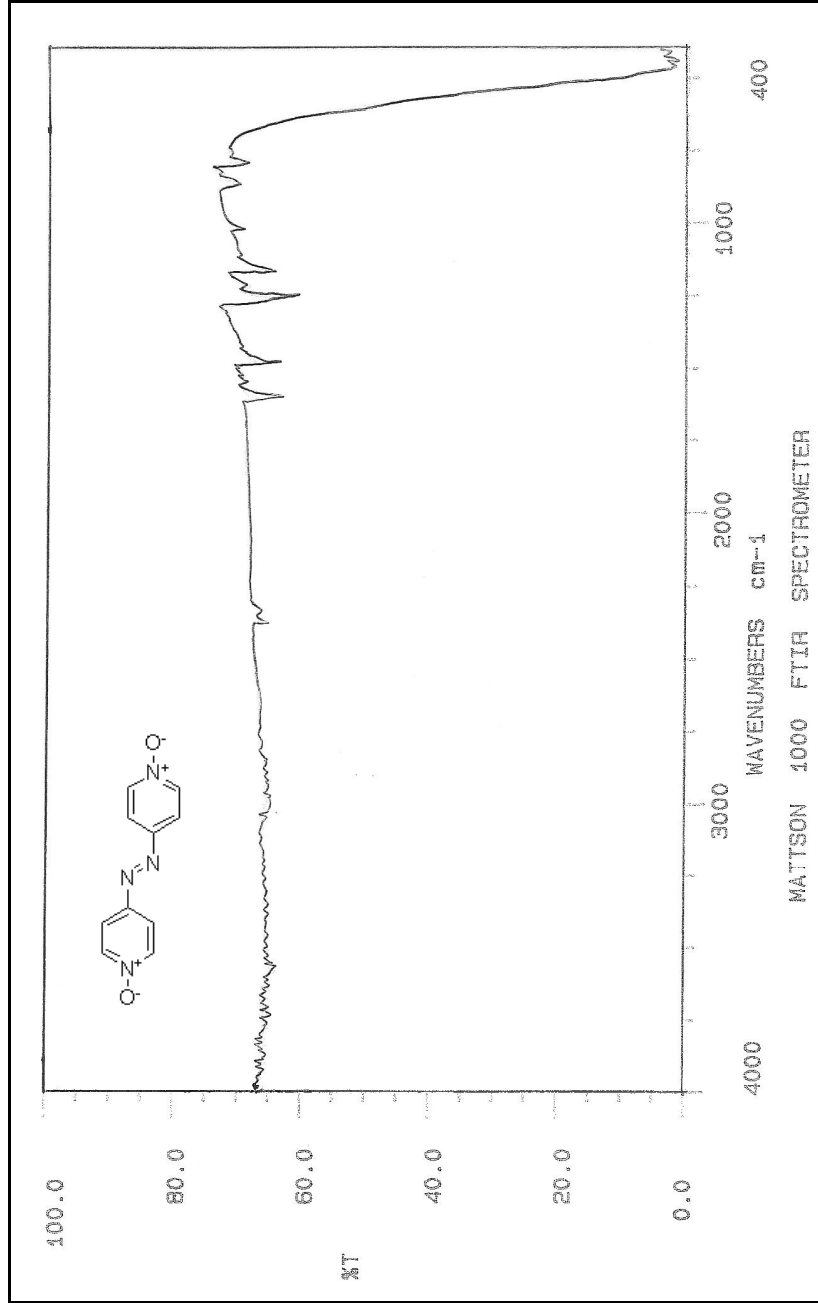
6 EK A



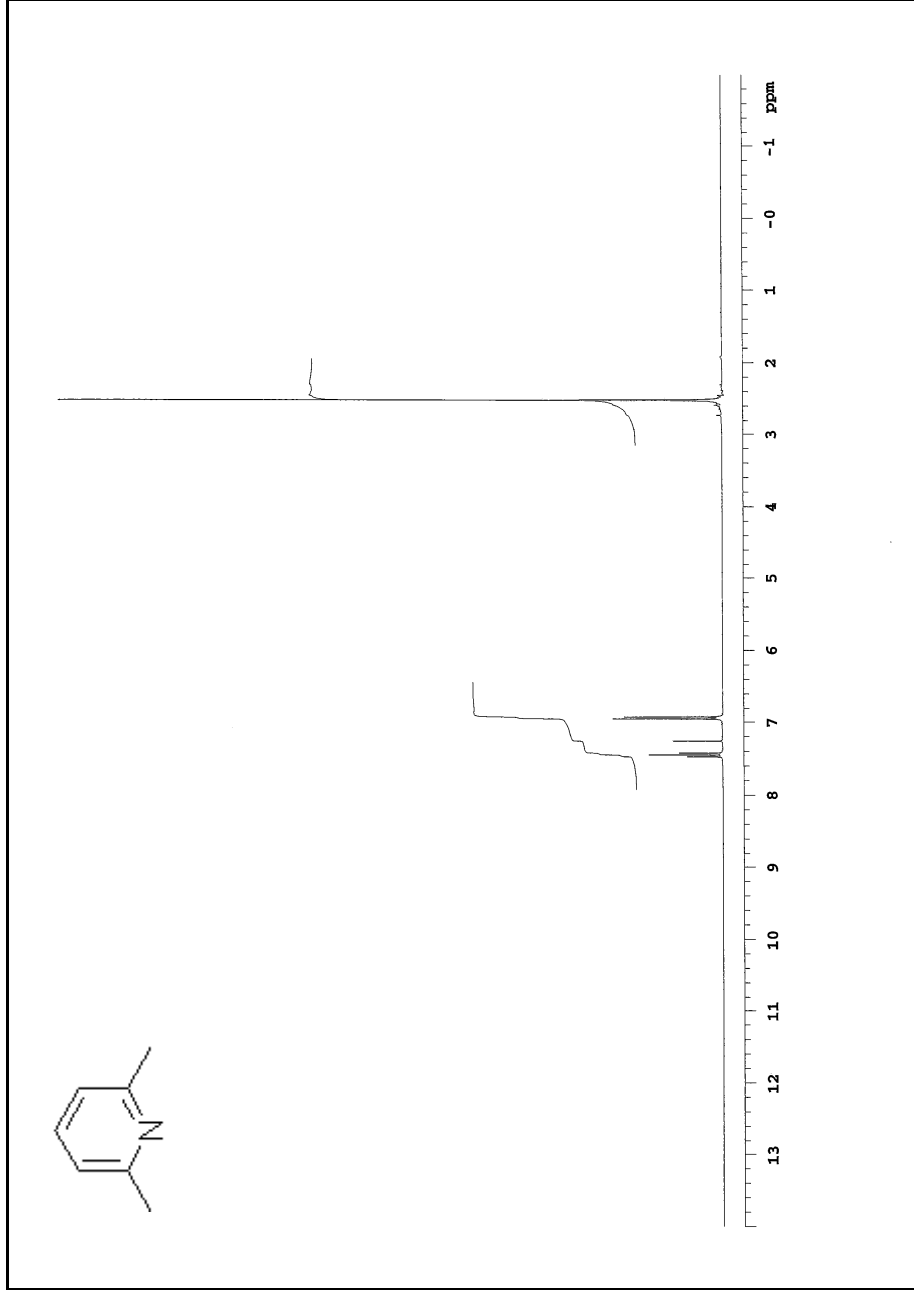
Şekil4.1.1 4-nitro piridin 1-oksitin NMR spektrumu



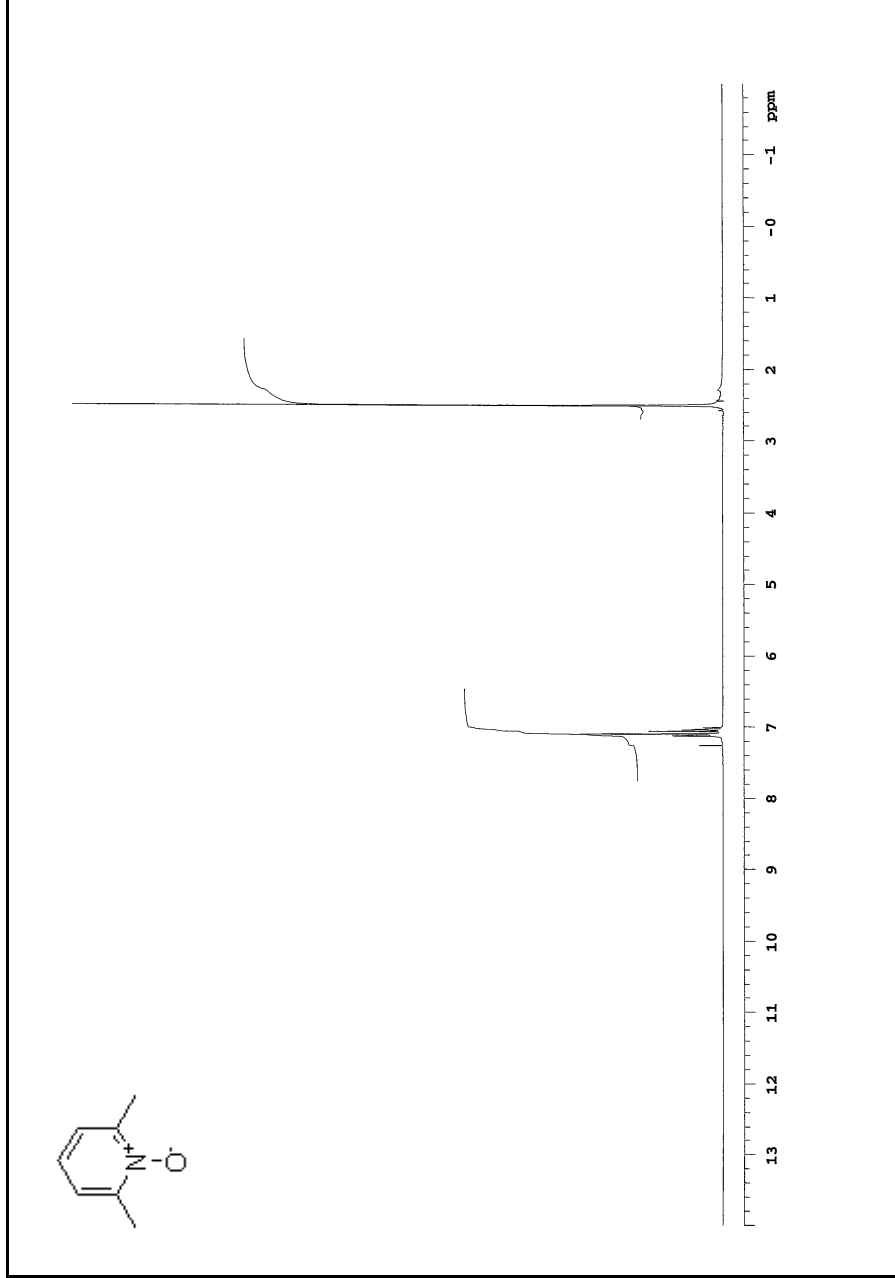
Şekil 4.1.1.2 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu



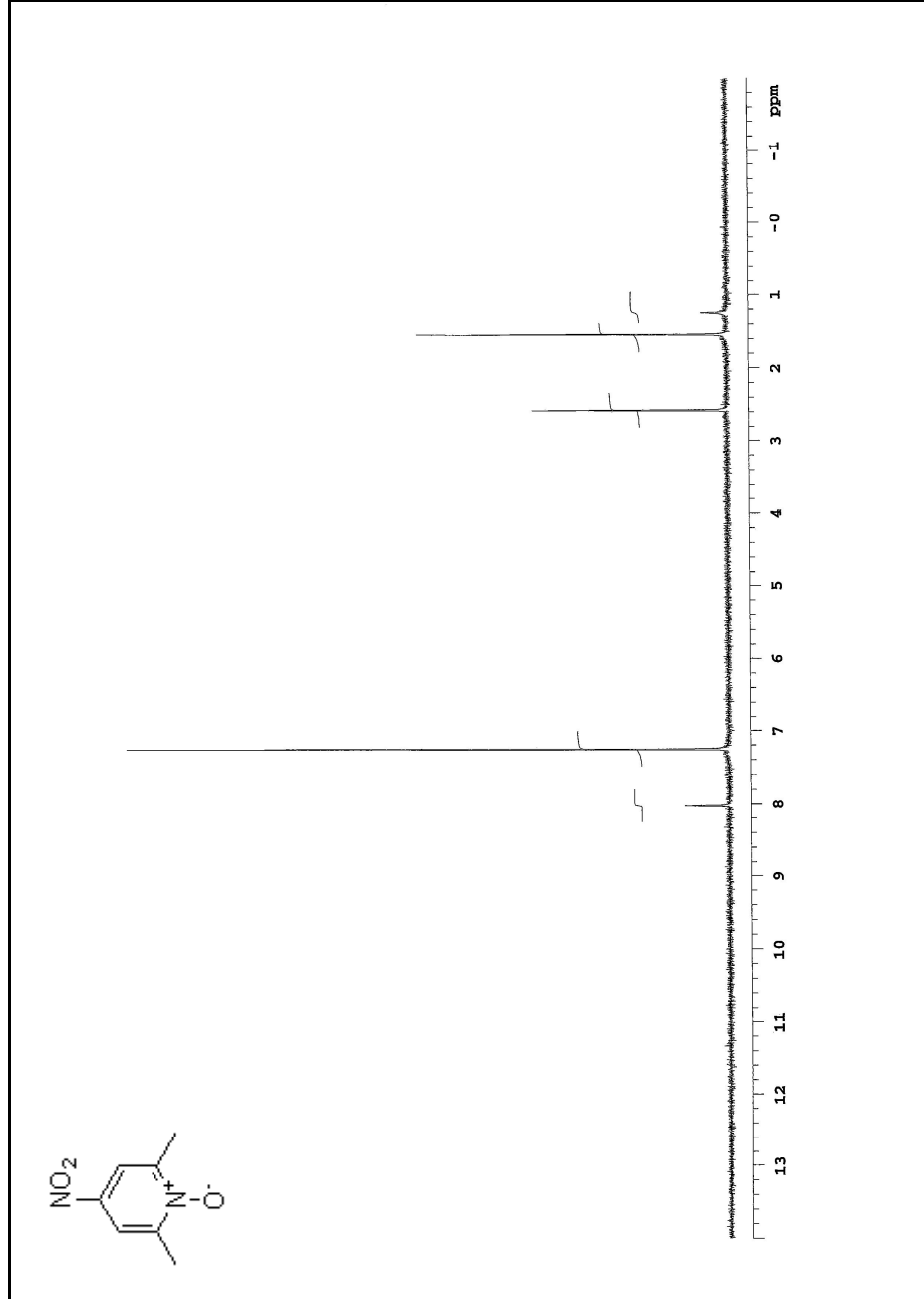
Şekil 4.1.3 4,4'-Azopiridin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu



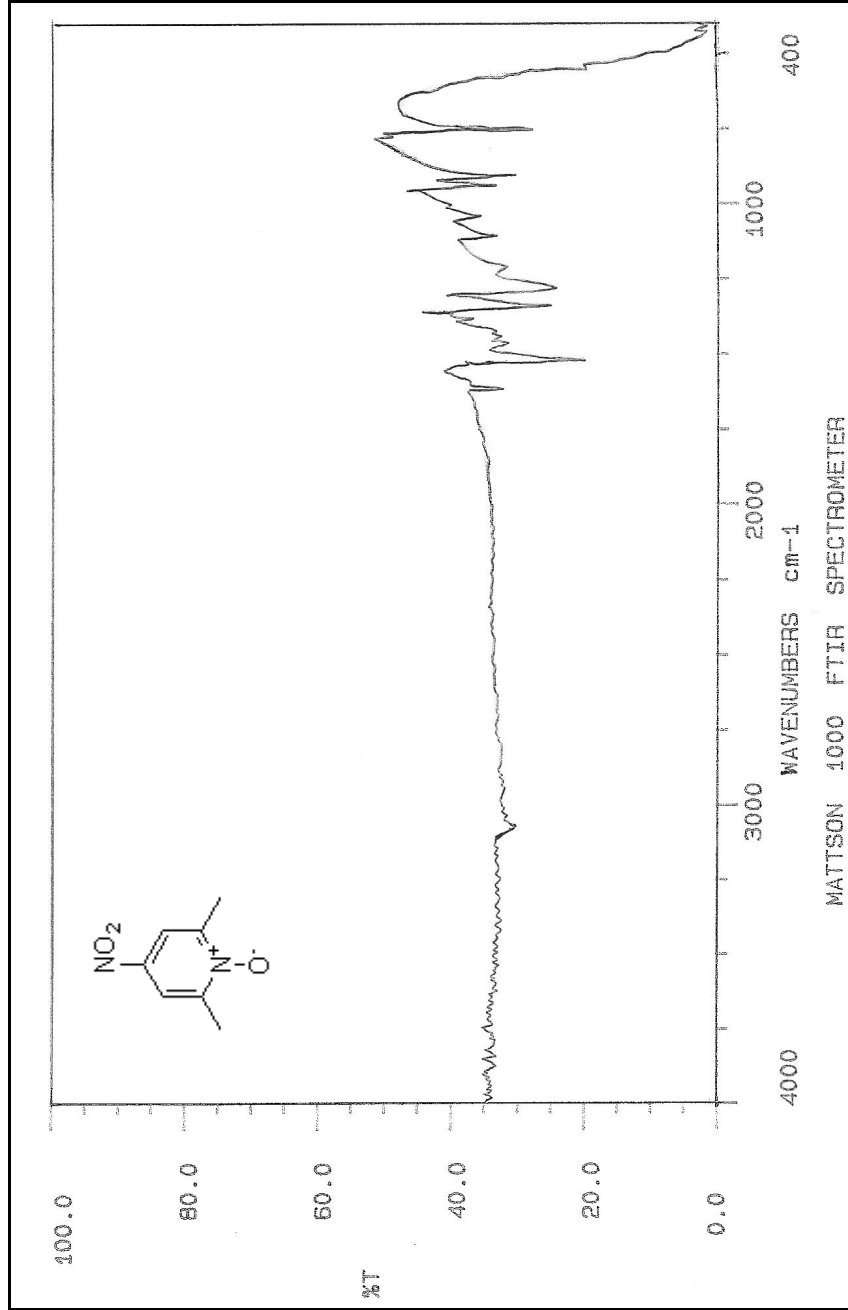
Şekil 4.2.1 2,6-lutidin NMR spektrumu



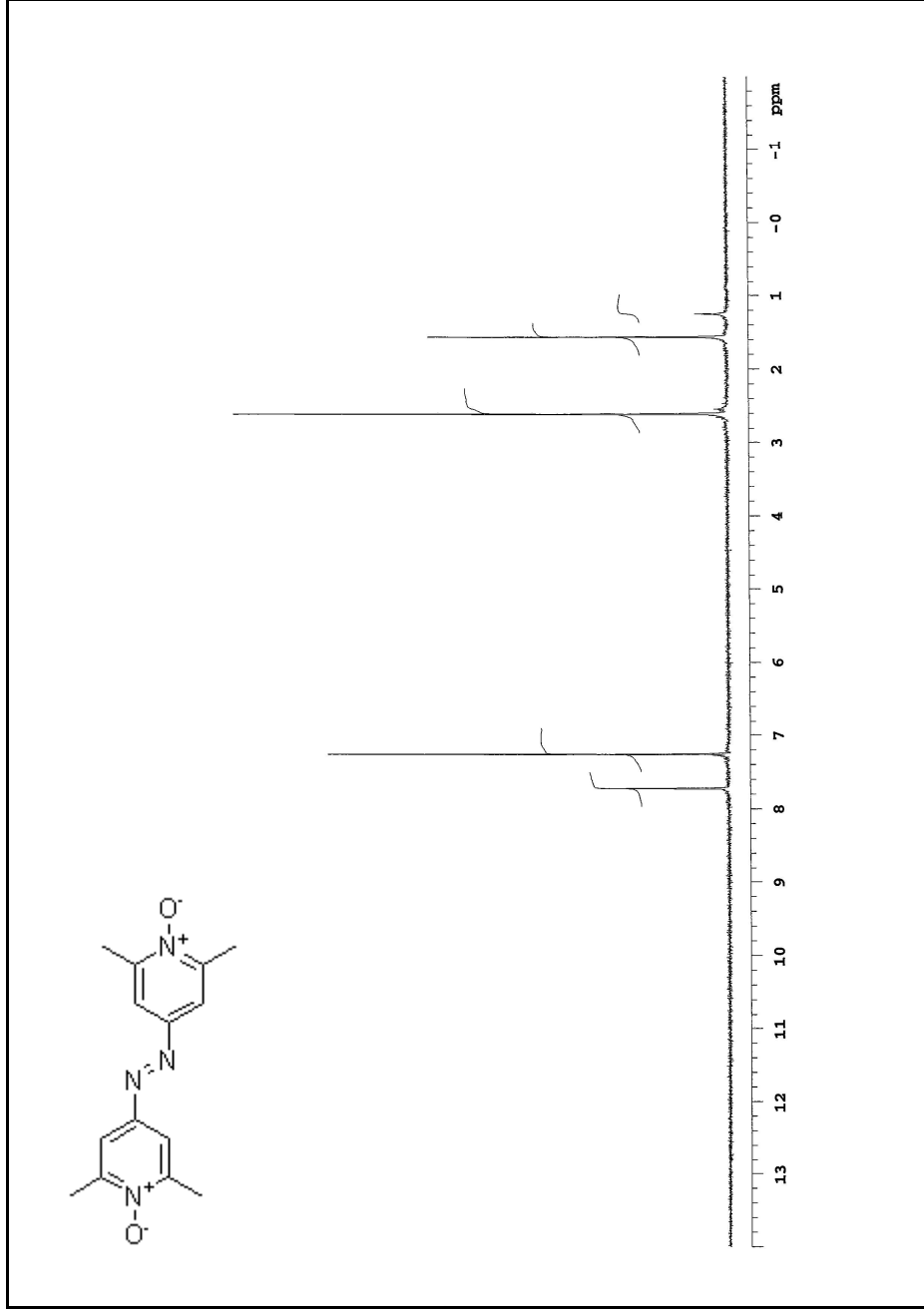
Şekil 4.2.2 2,6-lutidin N-oksitin NMR spektrumu



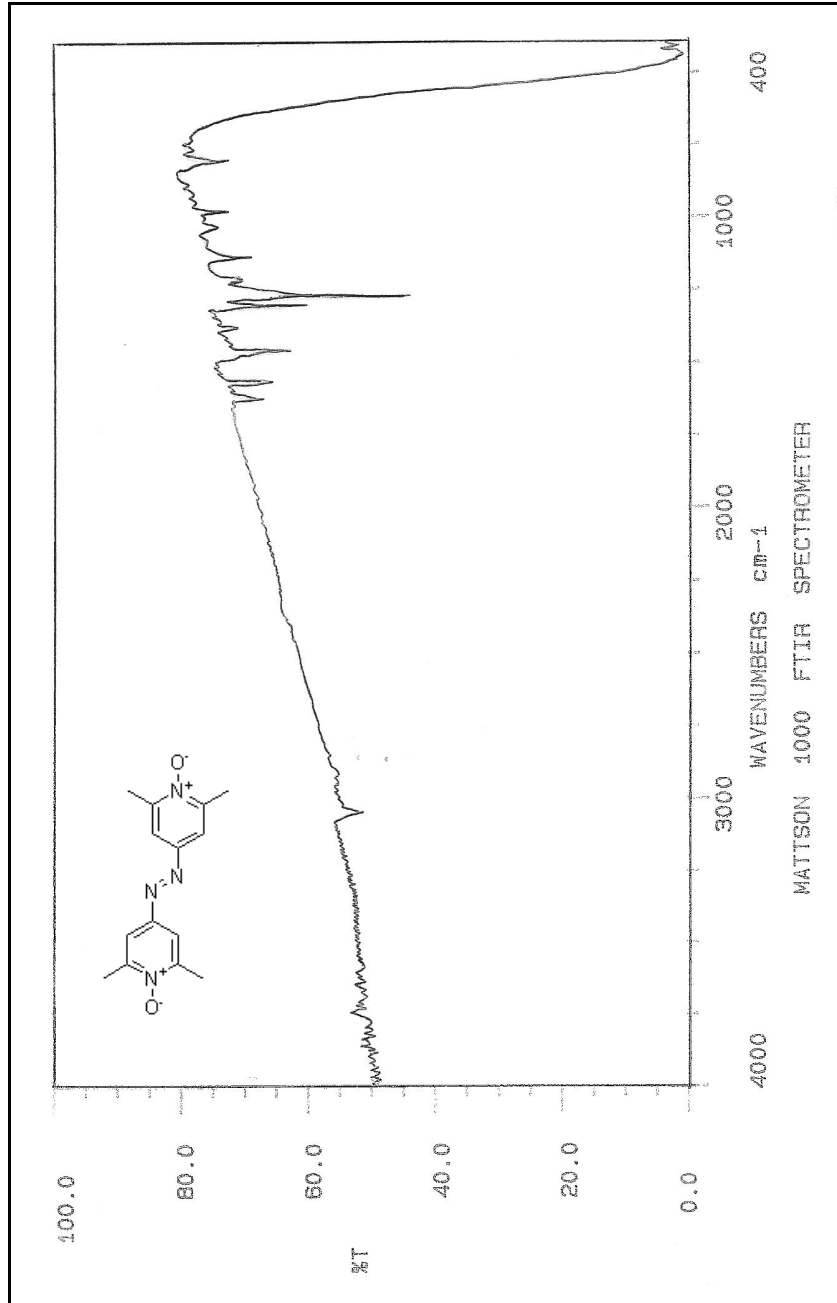
Şekil 4.3.1 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksitin NMR spektrumu



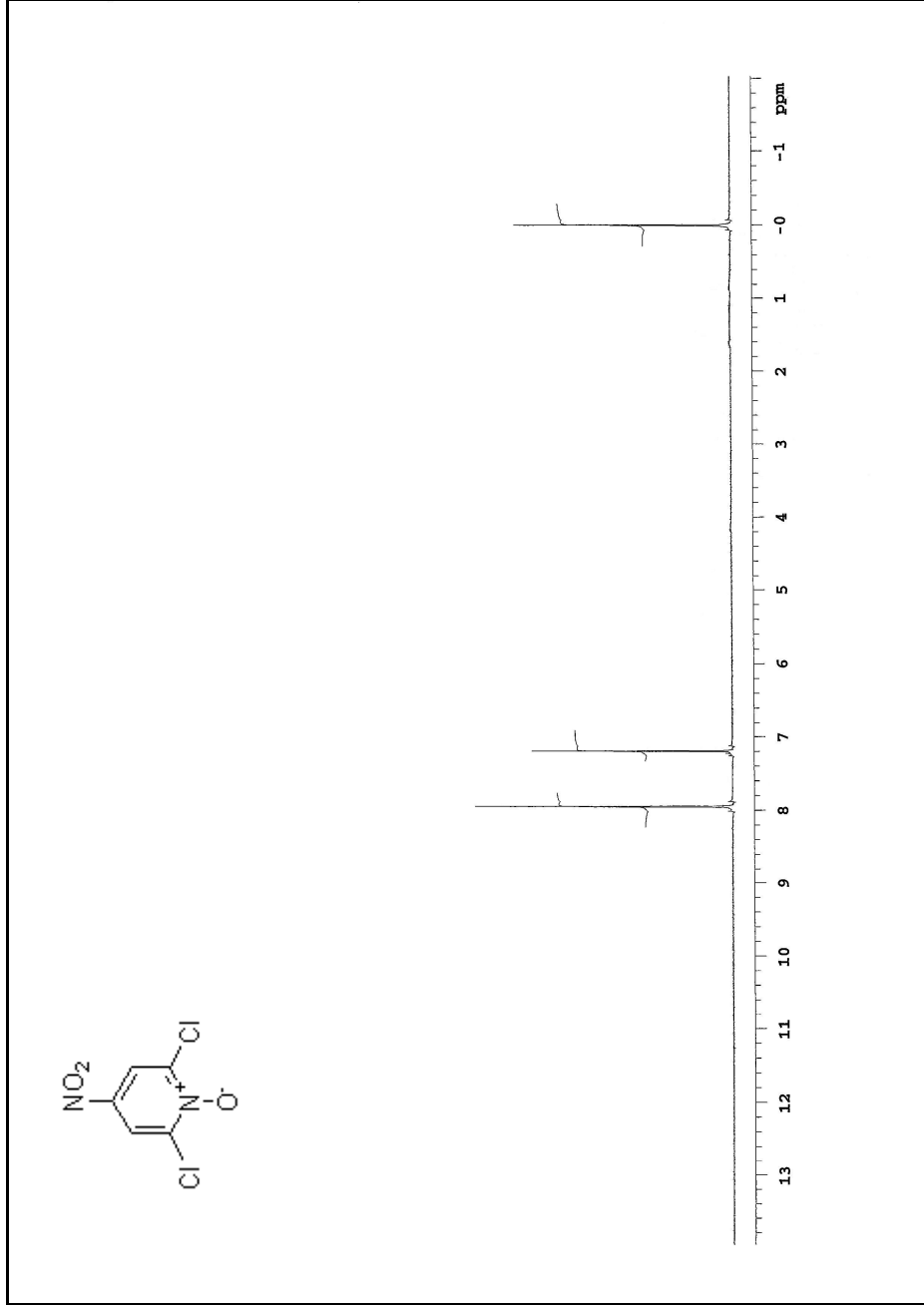
Şekil 4.3.2 4-nitro-2,6-lutidin 1-oksinin FT-IR spektrumu



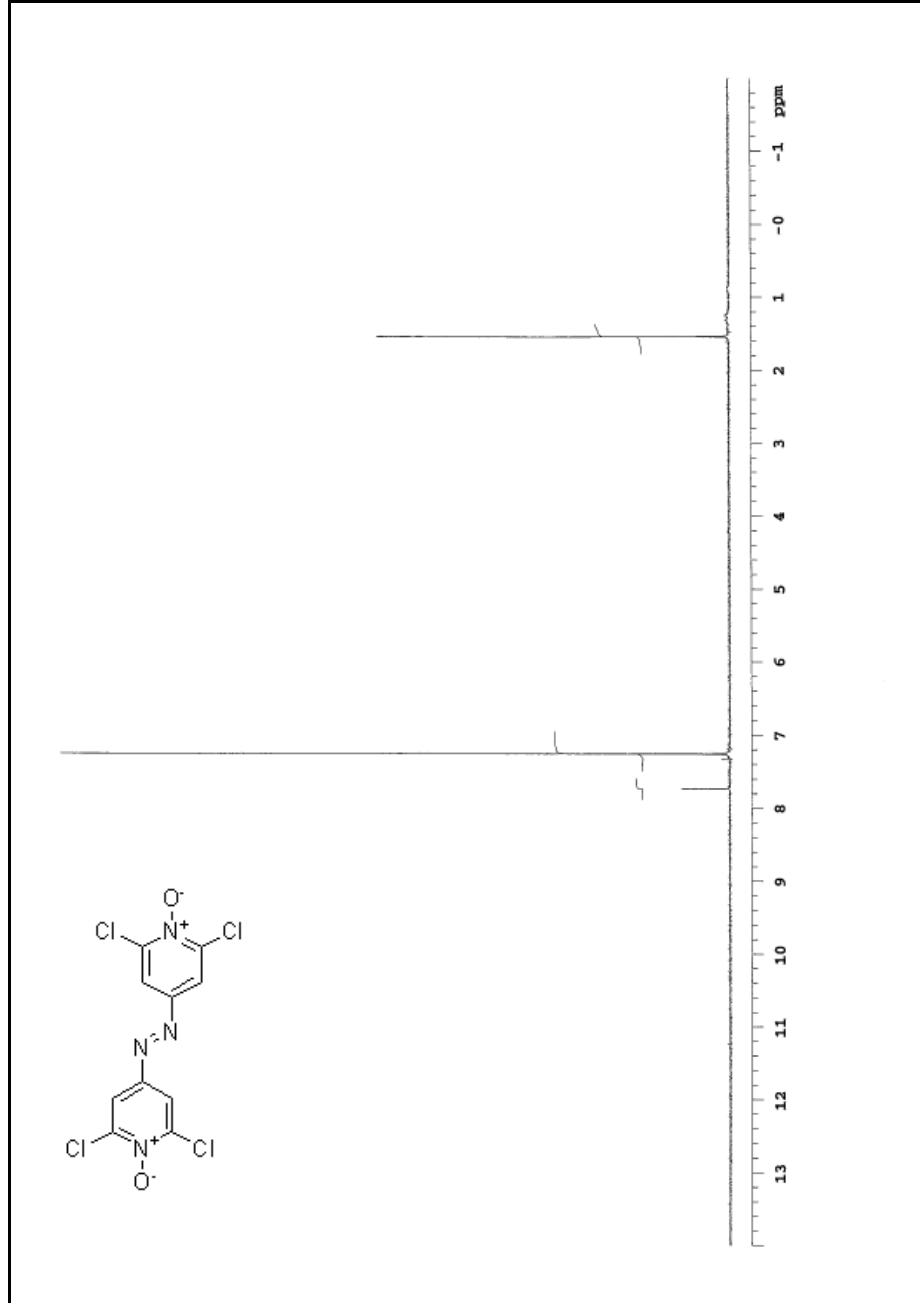
Şekil 4.4.1 4,4'-azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu



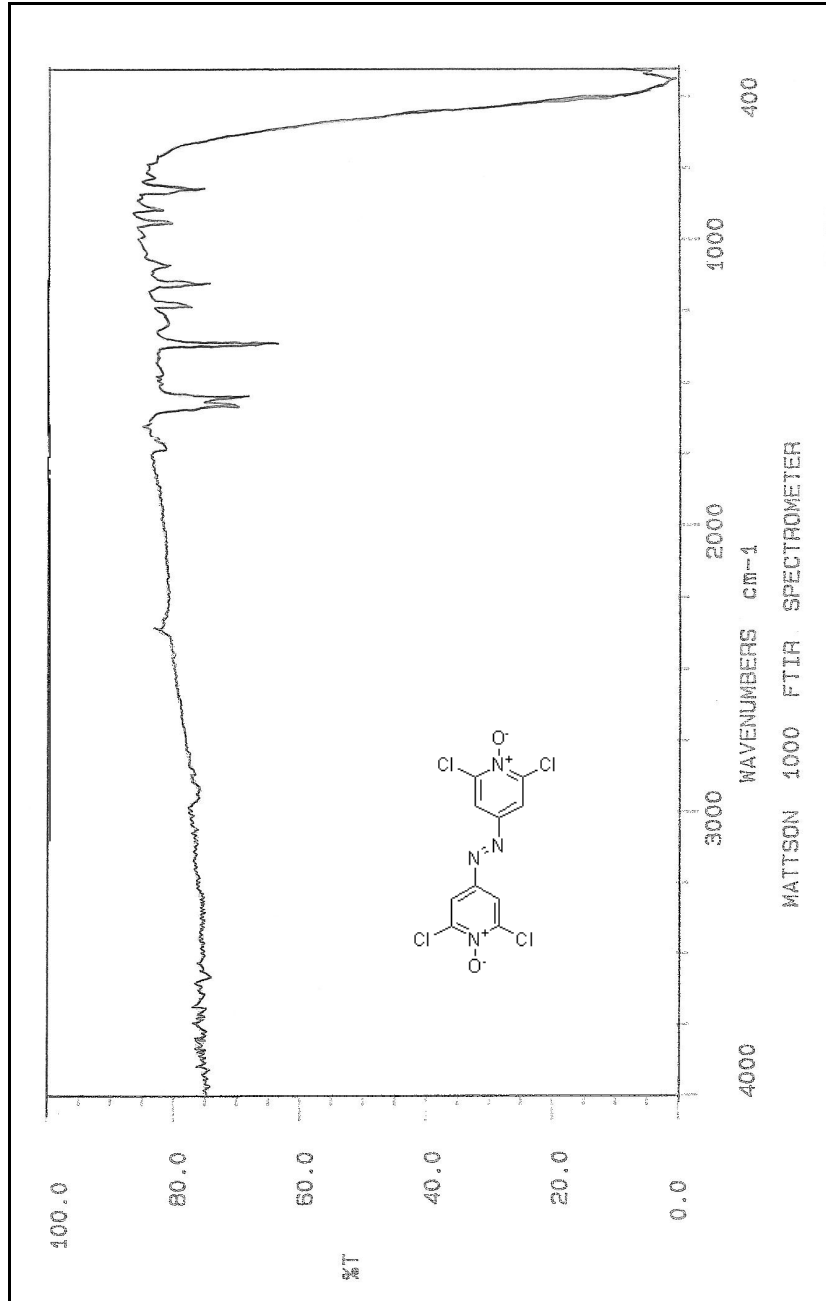
Şekil 4.4.2 4,4'-azo-2,6-lutidin 1,1'-dioksitin FT-IR spektrumu



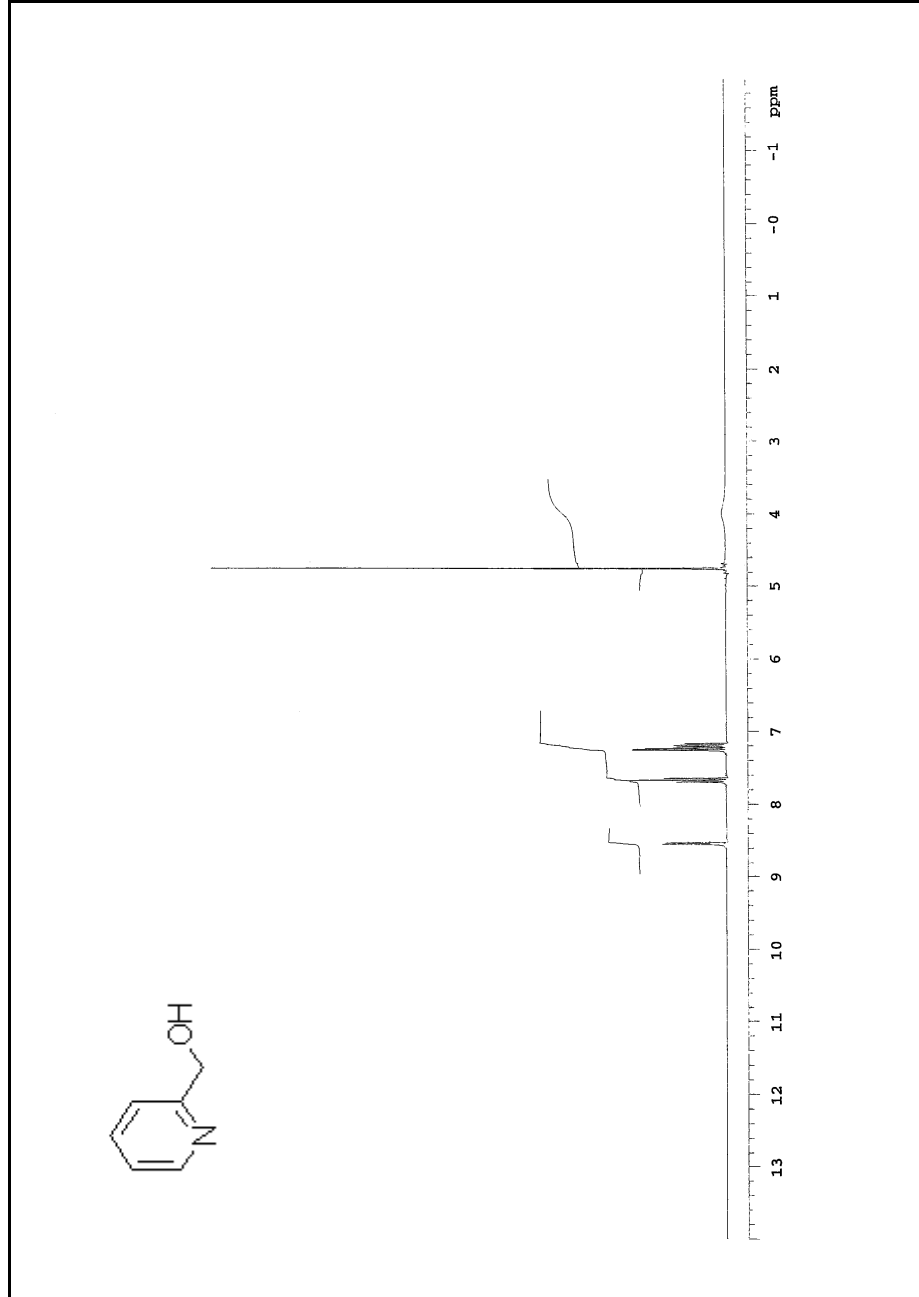
Şekil 4.5.1 4-nitro-2,6-dikloropiridin 1-oksinin NMR spektrumu



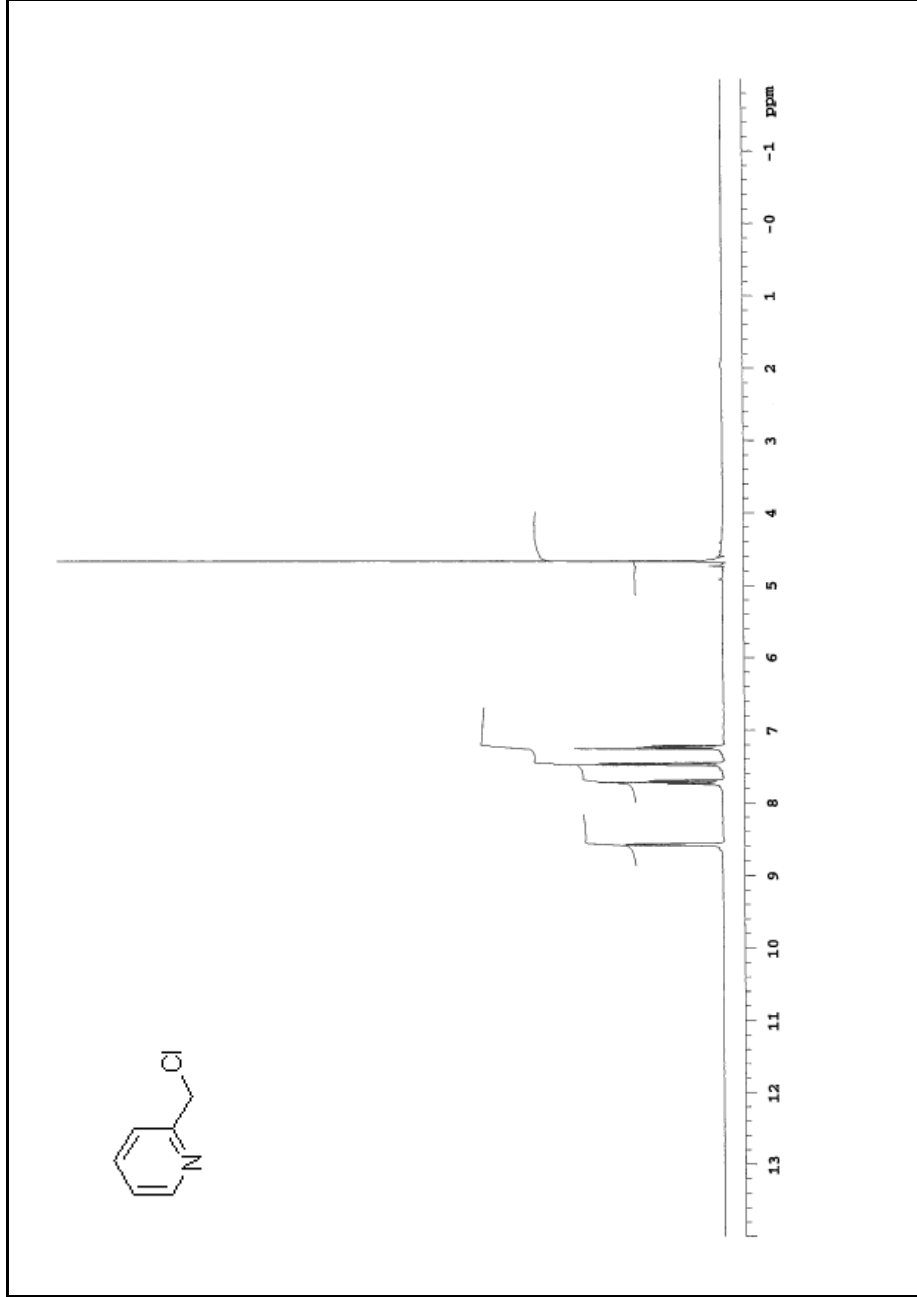
Şekil 4.6.1 4,4'-azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksinin NMR spektrumu



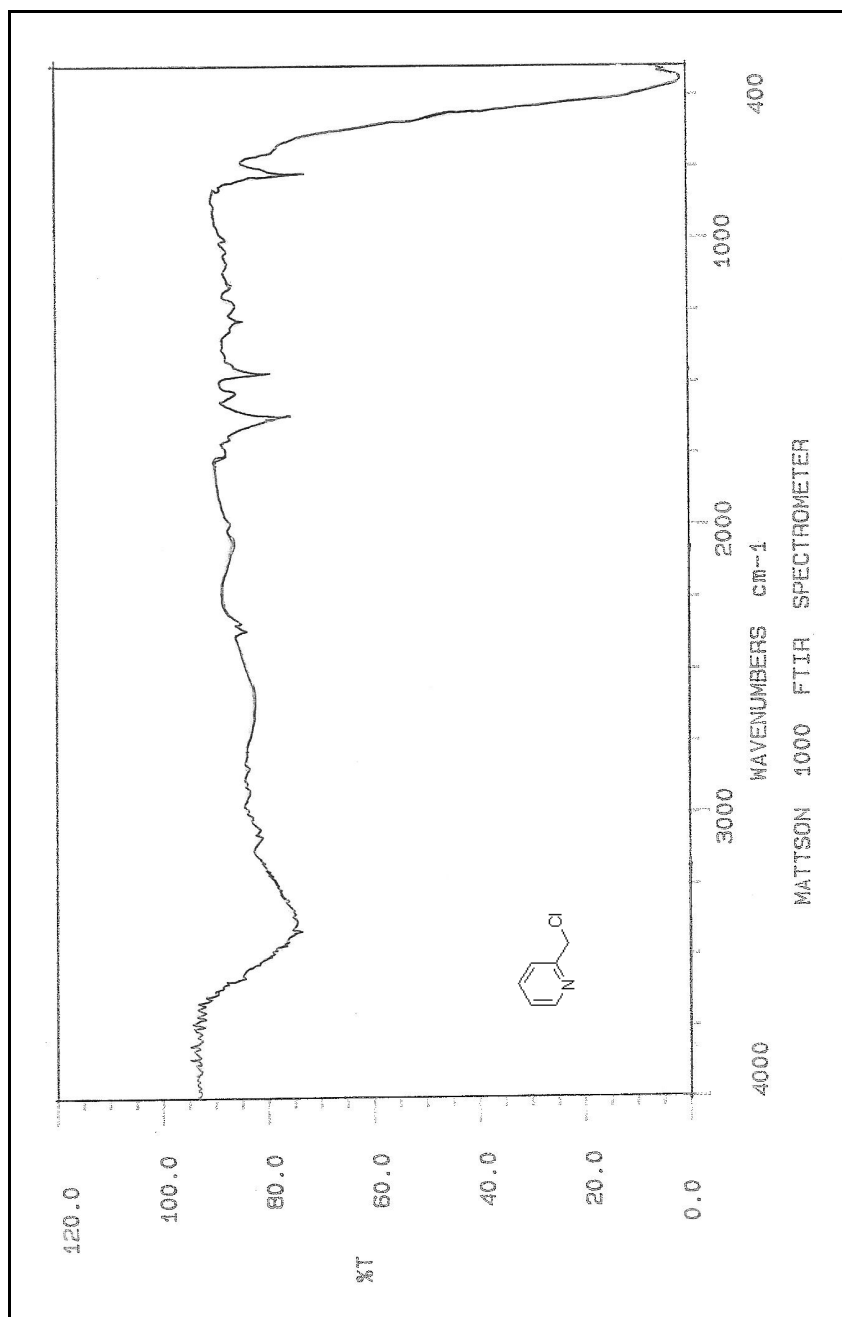
Şekil 4.6.2 4,4'-azo-2,6-dikloropiridin 1,1'-dioksinin FT-IR spektrumu



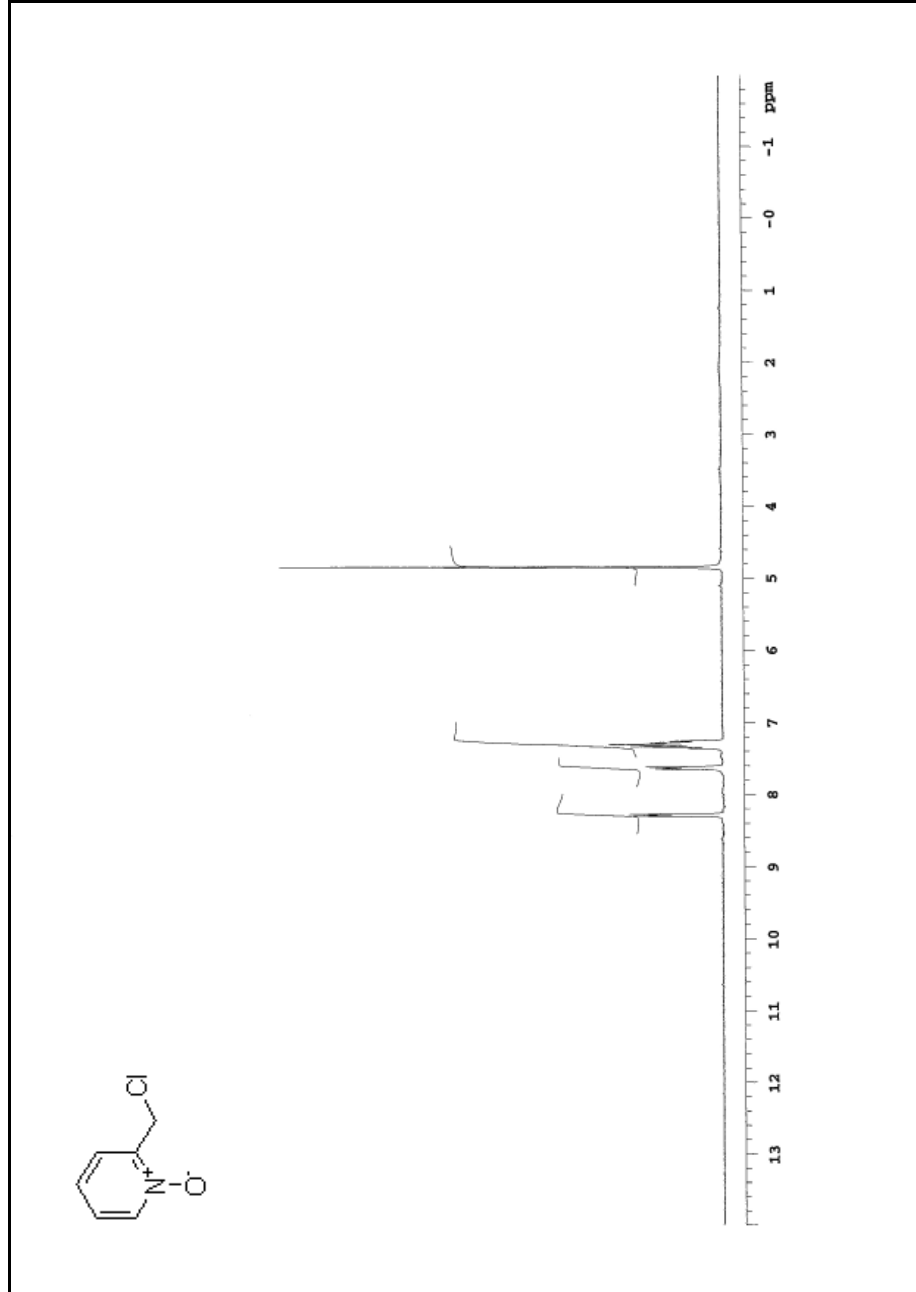
Şekil 4.7.1 2-(hidroksimetil)piridin NMR spektrumu



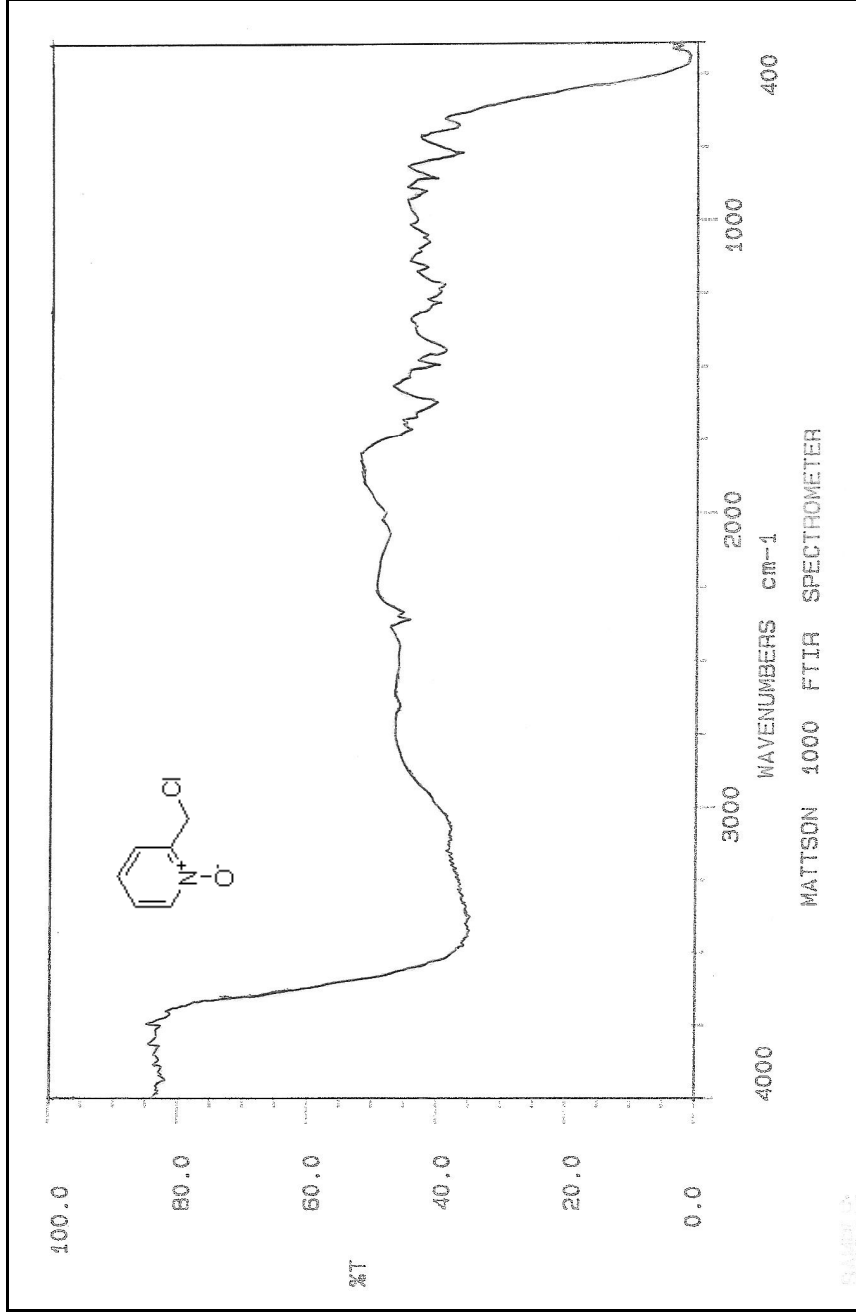
Şekil 4.7.2 2-(klorometil)piridin'in NMR spektrumu



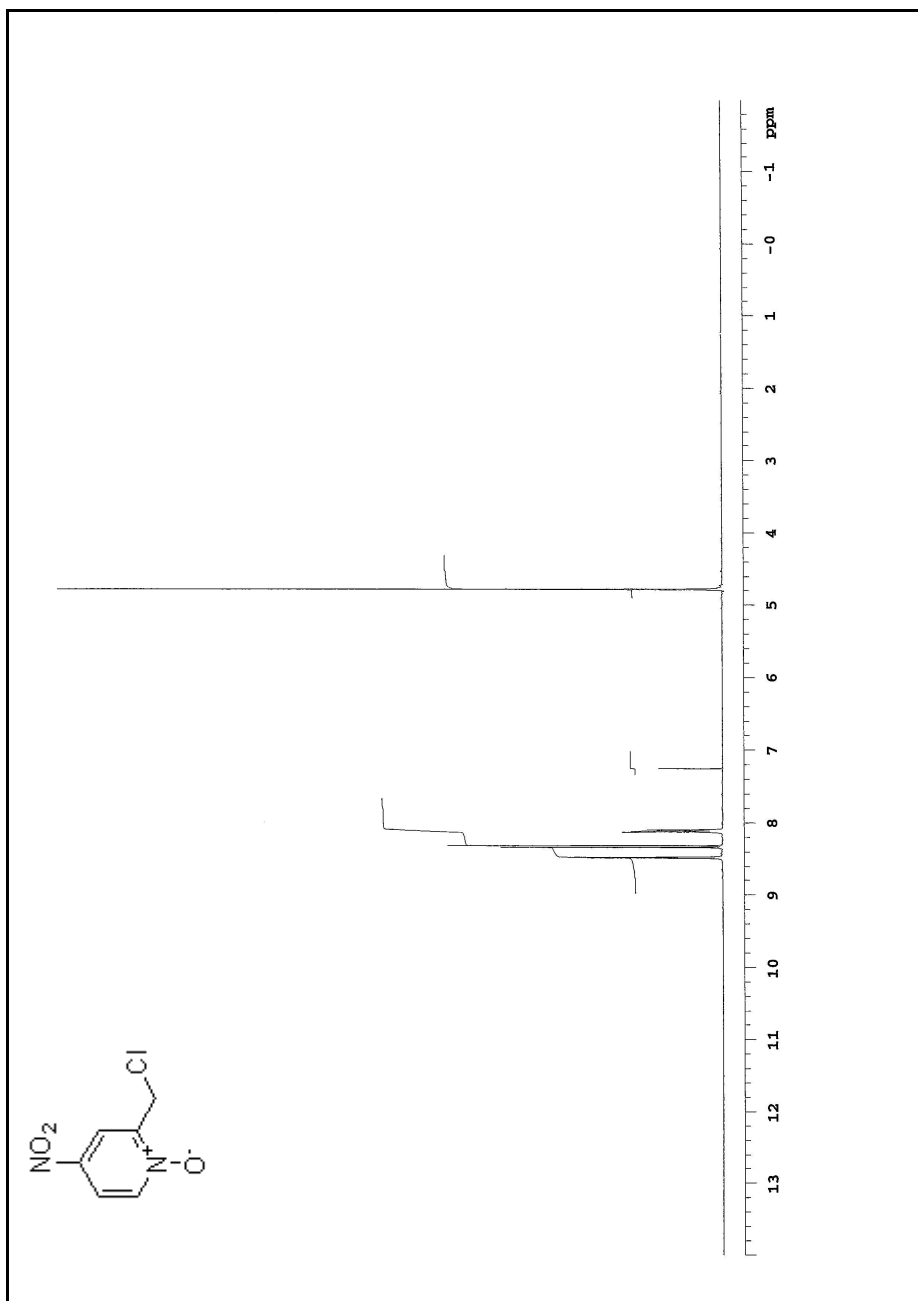
Şekil 4.7.3 2-(klorometil)piridin NMR spektrumu



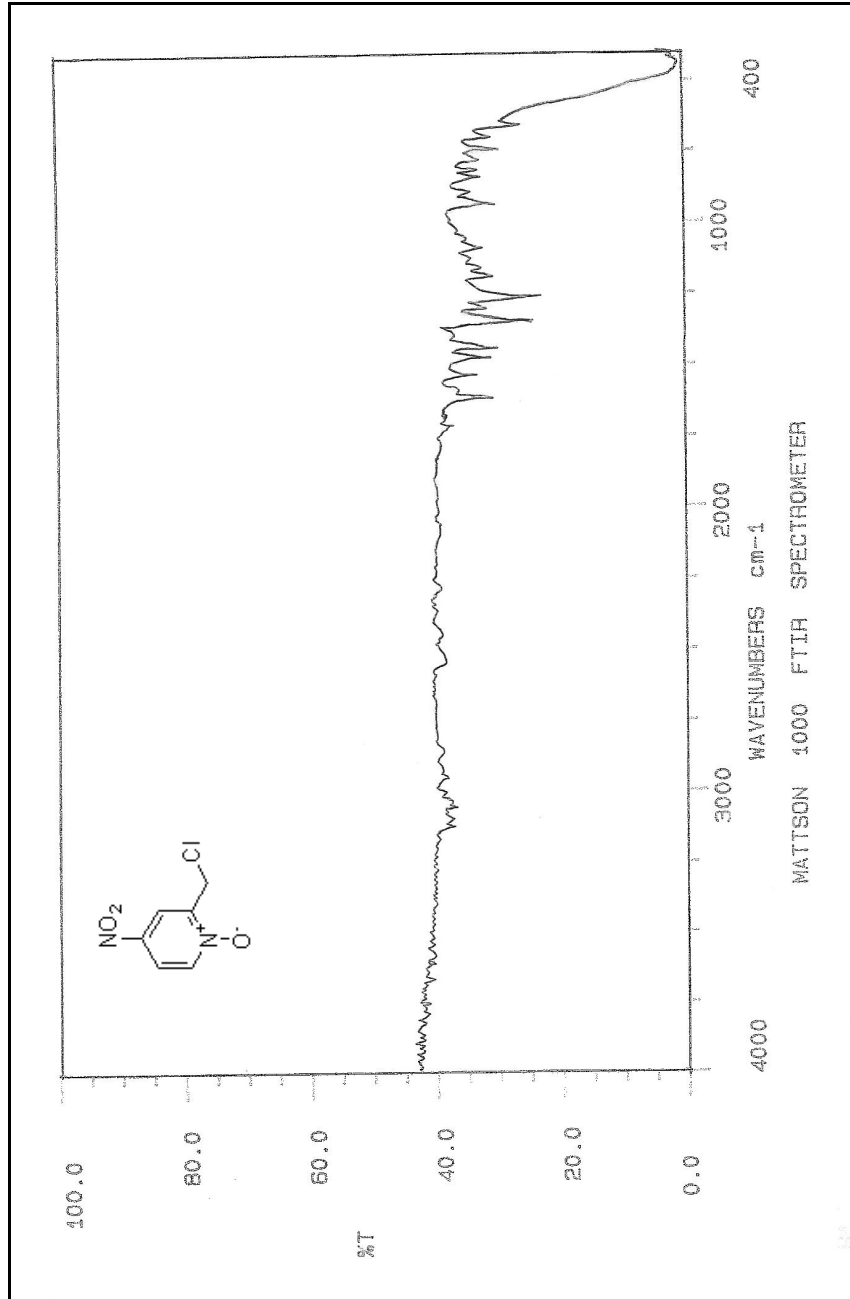
Şekil 4.8.1 2-(klorometil)piridin 1,1'-dioksidin NMR spektrumu



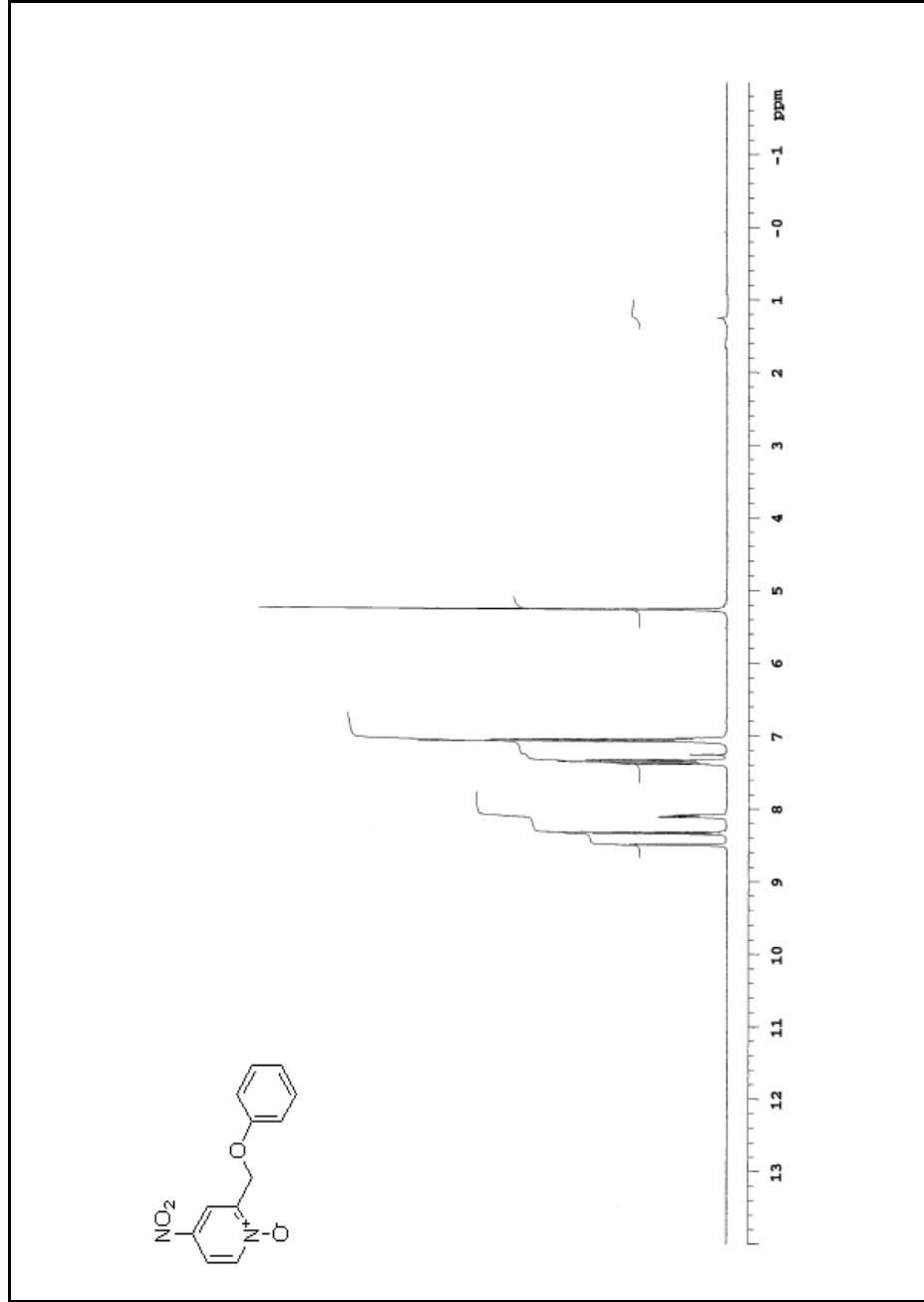
Şekil 4.8.2 2-(klorometil)piridin 1-oksin NMR spektrumu



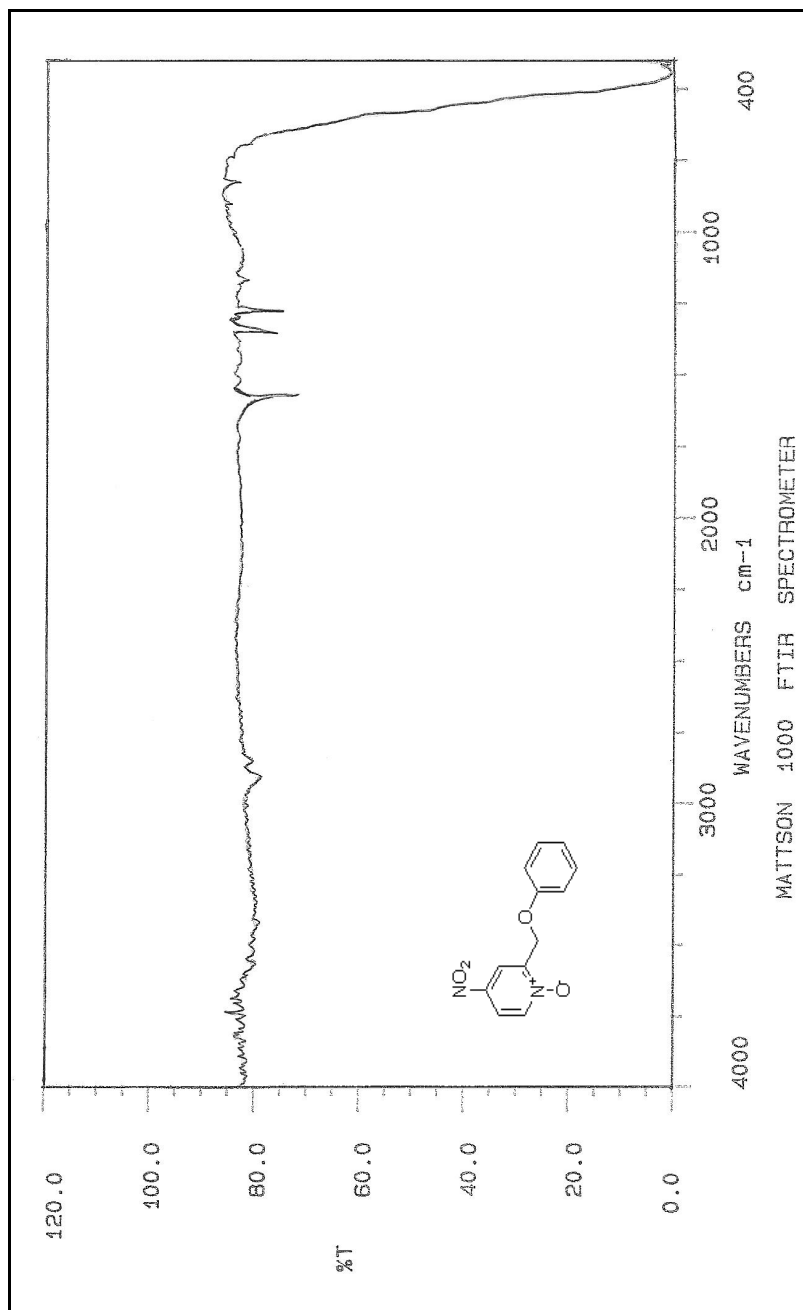
Şekil 4.9.1 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksin NMR spektrumu



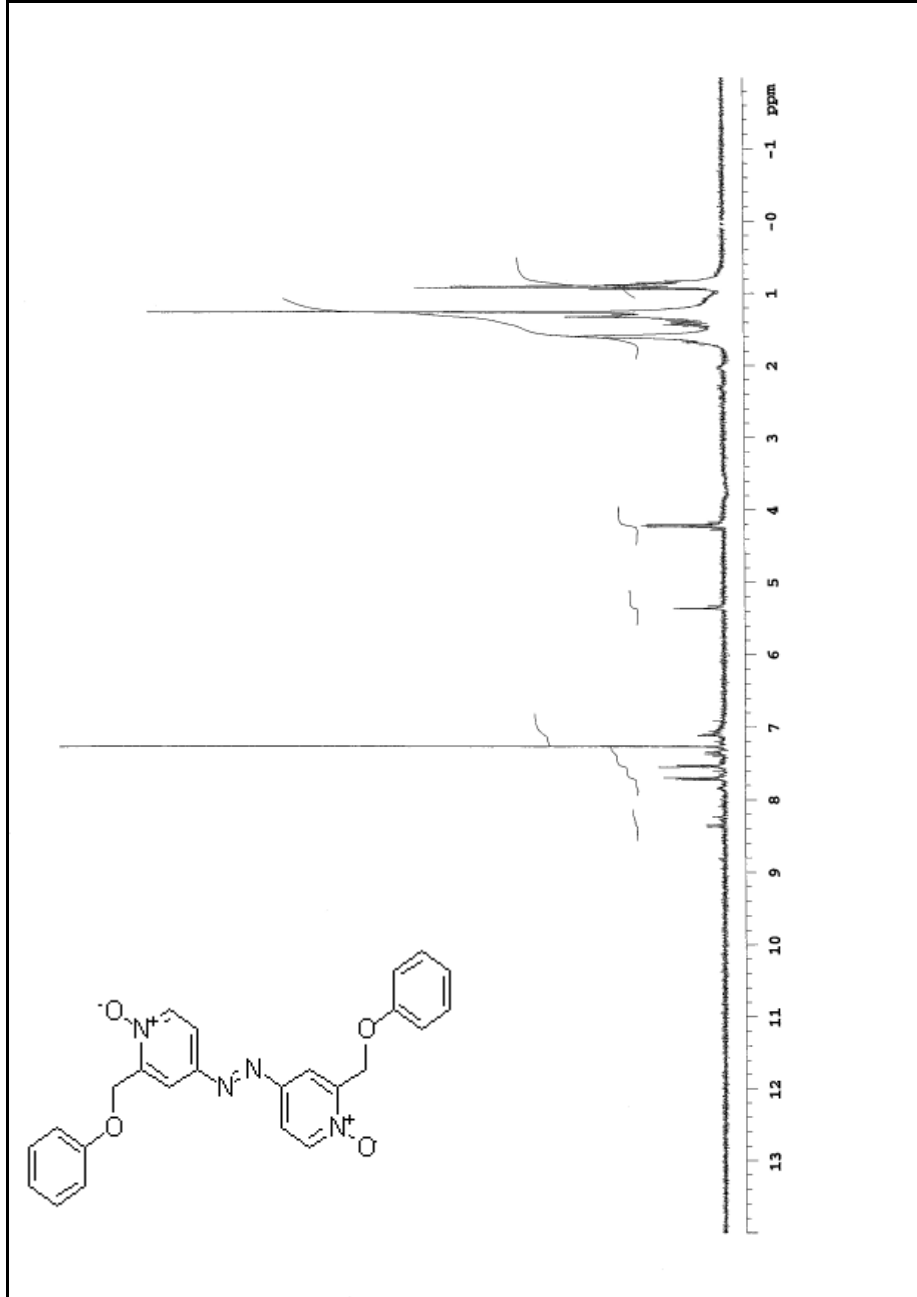
Şekil 4.9.2 4-nitro-2-(klorometil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu



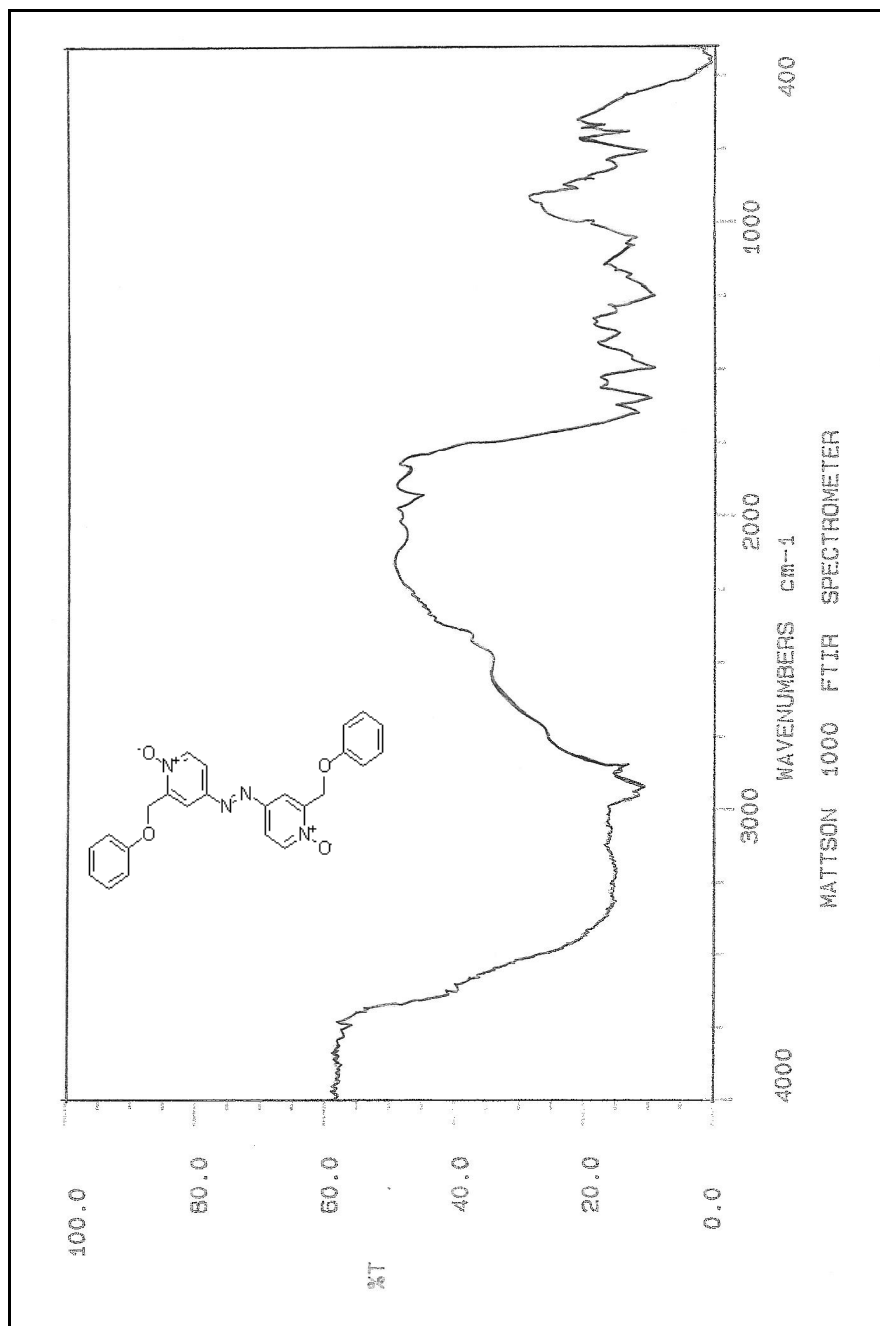
Şekil 4.10.1 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu



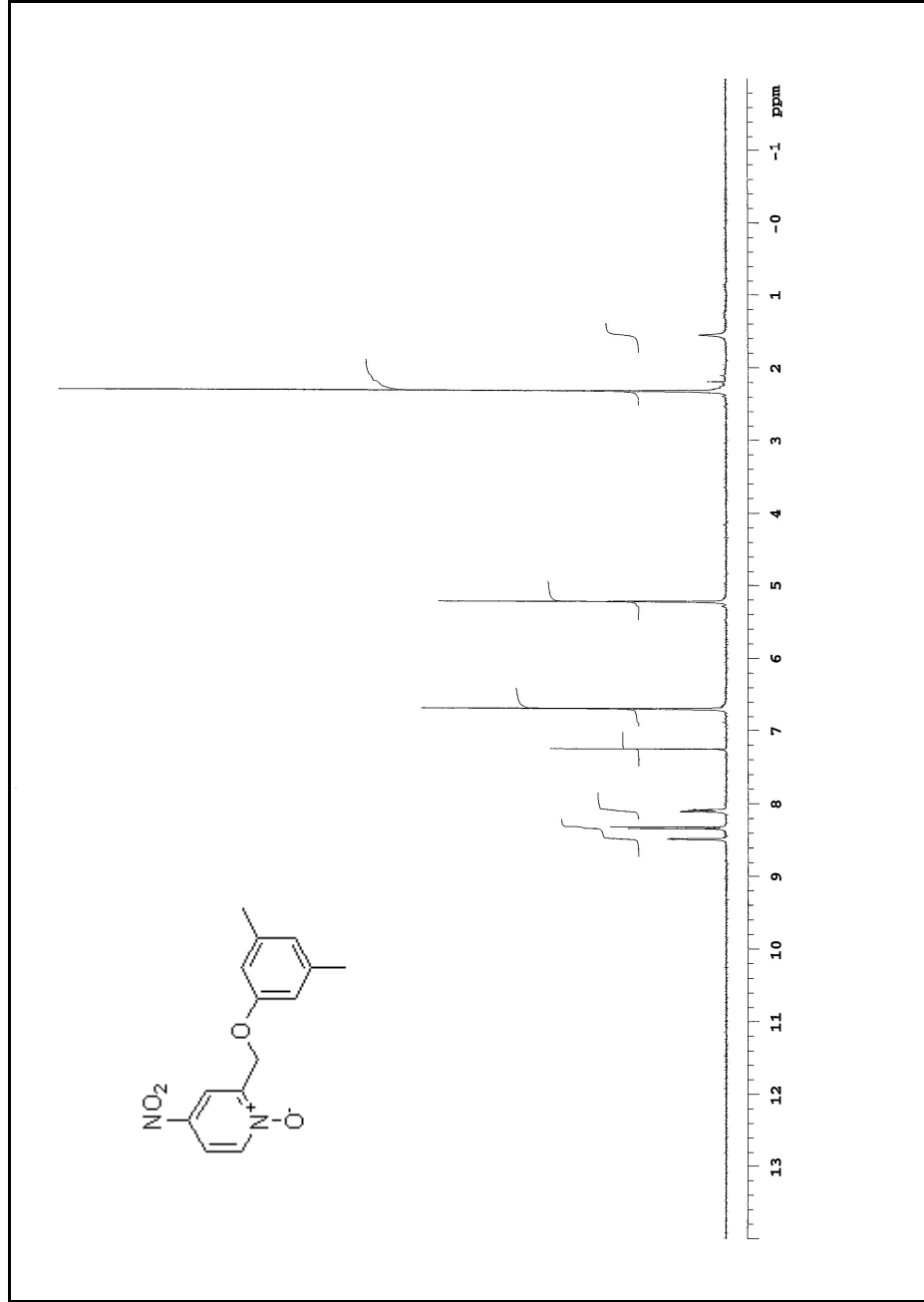
Şekil 4.10.2 2-(fenoksimetil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu



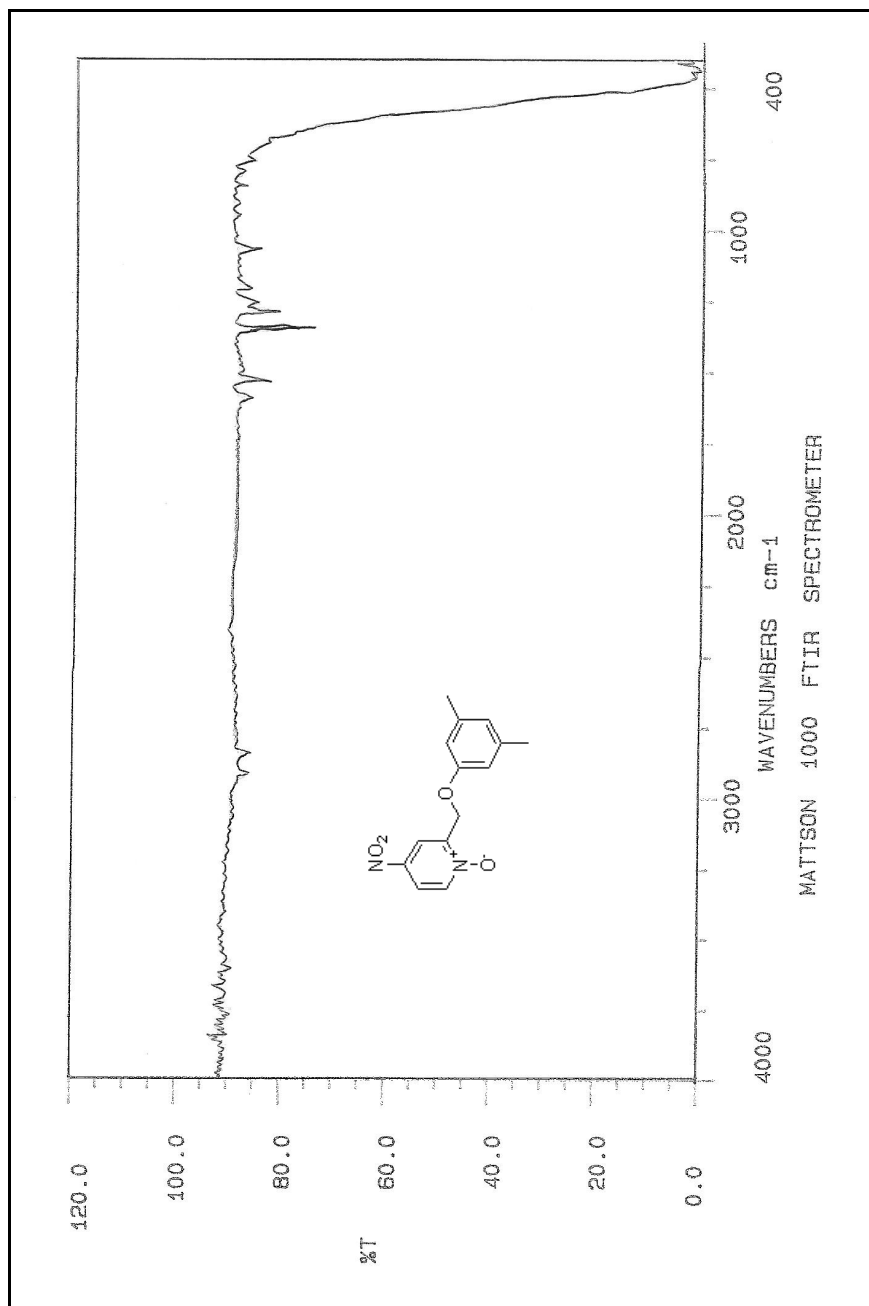
Şekil 4.11.1 4,4'-azo-2,2'-(fenoksimetil)piridin 1,1'-dioksitin NMR spektrumu



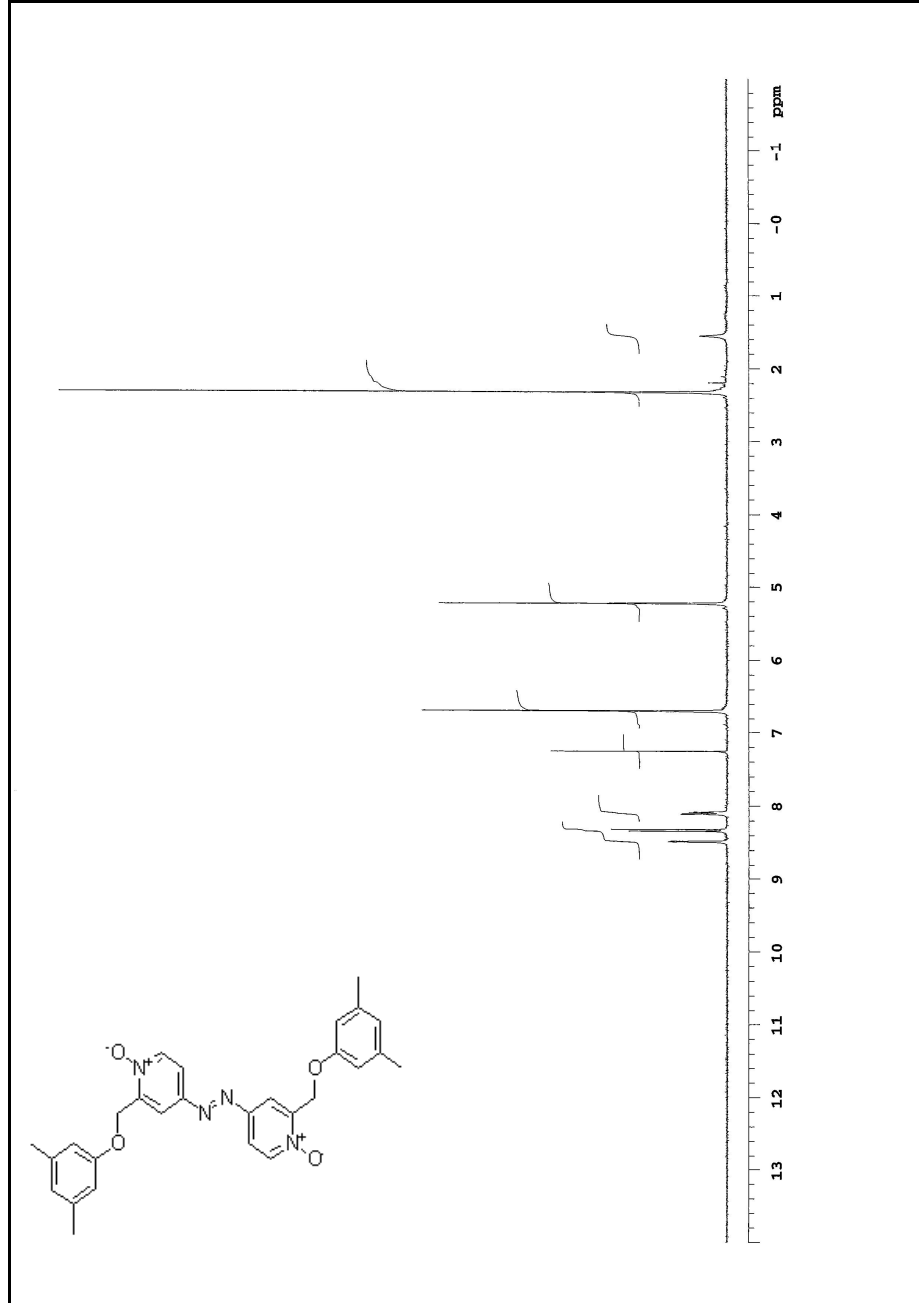
Şekil 4.11.2 4,4'-azo-2-(fenoksimetil)piridin 1,1'-oksitin FT-IR spektrumu



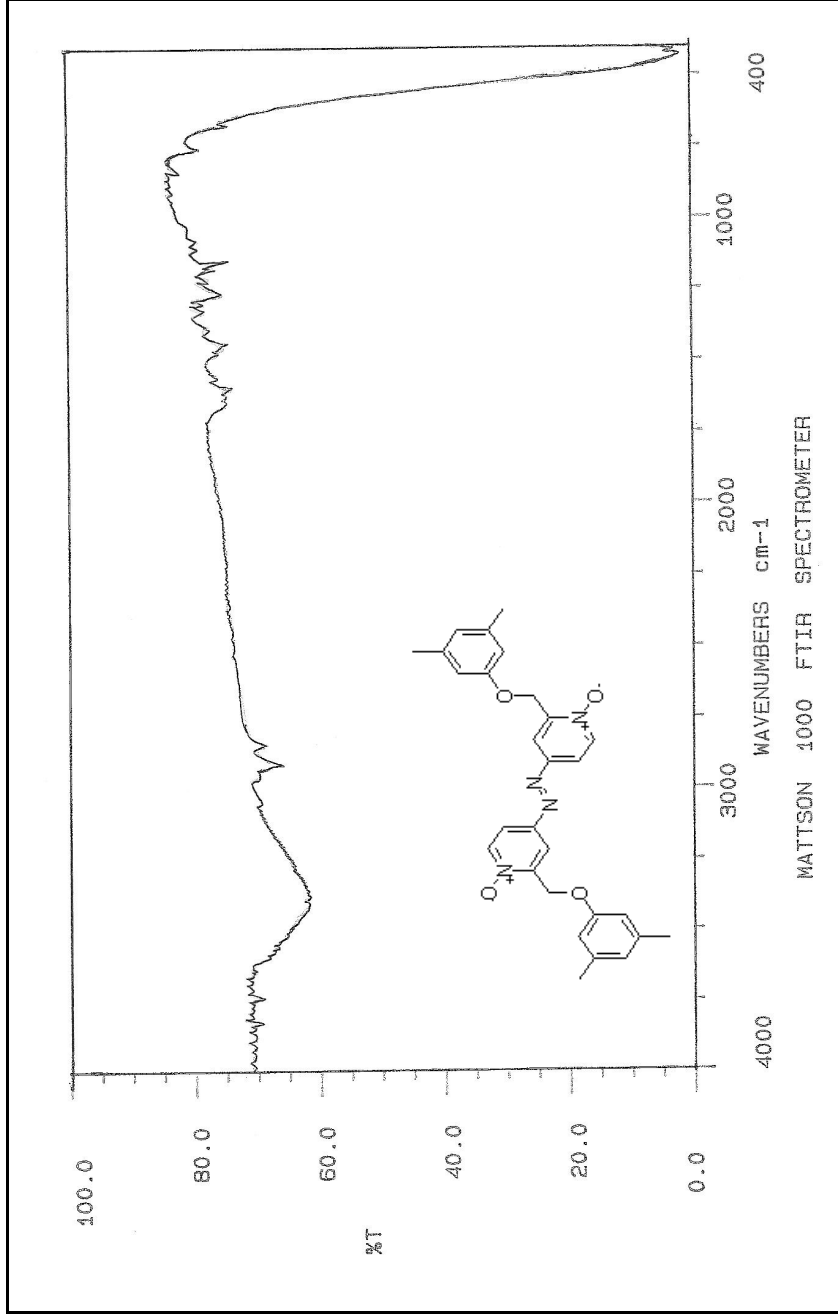
Şekil 4.12.1 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksitin NMR spektrumu



Sekil 4.12.2 2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1-oksitin FT-IR spektrumu



Şekil 4.13.1 4,4'-azo-2-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksin NMR spektrumu



Şekil 4.13.2 4,4'-azo-2,2'-(3,5-dimetilfenoksimetil)piridin 1,1'-dioksinin FT-IR spektrumu

KAYNAKLAR

Chichibabin and Zeide, **1914**, J Russ Phys -Chem Soc , 46, 1216

Cislak F. E. **1955**, Ind. Eng. Chem., 47 (4), pp 800–802

Copéret Christophe, Adolfsson Hans, Khuong Tinh-Alfredo V., Yudin Andrei K., and Sharpless K. Barry, **1998**, J. Org. Chem. 63 (5), pp 1740–1741.

Craig, JC; Purushotharnan, KK, **1970**, J. Org. Chem. 35, 1721.

Durmaz YY, Yilmaz G, Yagci Y. **2007**, Polymers with side chain N-alkoxy pyridinium ions as precursors for photoinduced grafting and modification processes. Macromolecular Chemistry and Physics, 208(16):1737-1743.

Durmaz YY, Zaim O, Yagci Y. **2008** Diethoxy-azobis(pyridinium) salt as photoinitiator for cationic polymerization: Towards wavelength tunability by cis-trans isomerization. Macromolecular Rapid Communications, 29(11):892-896.

Friedl, **1921** Chemische Berichte, vol. 45, p. 429

Kaczmarek, L.; Malinowski, M.; Balicki, R. **1988**, Bull. Soc .Chem. Belg. 97, 787

Kaczmarek, L.; Balicki, R.; Malinowski, **1990**, M. J. Prakt. Chem. 332, 423.

Kato T. and Hamaguchi F. **1956**, Synthesis of Methylpyridine Derivatives. IX. Reduction of 4-Nitro-2,6-lutidine 1-Oxide and 4-Nitro-3-picoline 1-Oxide, *Pharmaceutical bulletin* 4(3), 174-177

Malinowski M., Kaczmarek L., **1988**, Titanium(O) reagents. III. A convenient Preparation of 4-Pyridinamine Derivatives, *Journal für Praktische Chemie* Volume 330, Issue 1, pages 154–158

Mc Elvain; Goese, **1943**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 65, p. 2233, 2235

Myerly R. C., Weinberg K. G. **1966**, The Catalytic Methylation of Pyridine and Its Derivatives in the Vapor Phase *J. Org. Chem.*, 31 (6), pp 2008–2009

Mosher Harry S., Leslie Turner, and Allan Carismith, **1963**, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, p.828; Vol. 33, p.79 (1953).

M. Muniz-Miranda, B.Pergolese, G. Sbrana and A. Bigotto, **2005**, Vibrational spectra and molecular structure of 4,4'-azobis(pyridine N-oxide), *J.Mol. Struct.*, 744-747, 339

Ochiai E.and Okamoto T., **1947**, *J. Pharm. Soc. Japan*, 67

Panke, Gerhard; Schwalbe, Thomas; Stirner, Wolfgang; Taghavi-Moghadam, Shahriyar; Wille, Gregor, **2003**, *Synthesis*, (18), pp. 2827-2830

Seung Hwan Cho, Seung Jun Hwang, and Sukbok Chang, **2008**, *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 130, No. 29

Shaker Youssif, **2001**, Recent trends in the chemistry of pyridine N-oxide, www.arkat-usa.org/get-file/19897

Tschitschibabin, **1923**, Chemische Berichte, vol. 56, p. 1880, 1884

Wibaut; Nicolai, **1939**, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, vol. 58, p. 709, 721

Winkeljohn W. Rucks, Vasquez Pedro C., Streckowski Lucjan and Baumstar Alfons L. , **2004** Tetrahedron Letters Volume 45, Issue 45, Pages 8295-8297

Xiyan Lu; Junhui Sun; Xiaochun Tao, **1982**, Synthesis, 3 p. 185 – 186

Yagci Y, Kornowski A, Schnabel W. **1992**, N-Alkoxy-Pyridinium and N-Alkoxy-Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Photopolymerizations. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 30(9):1987-1991.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada, engin bilgi ve tecrübeleri ile tüm çalışmalarına büyük bir özveri ile ışık tutan, sayın hocam Prof.Dr. Ömer ZAIM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mesleki deneyimleriyle büyük bir samimiyetle bana yardımcı olan sayın hocalarım Yard. Doç. Hakan KOLANCILAR, Yard. Doç. H. R. Ferhat KARABULUT, Yard. Doç. Mesut BOZ, Yard. Doç. Özlem DEMİRKIRAN ve Araş. Gör. Hafize ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme, özellikle tezime son noktayı koyana kadar başımda bekleyen babama teşekkür ederim.

Her anımda yanımda olan canım arkadaşlarıma teşekkürler.

Edirne'ye geldiğimden bu yana tanıdığım herkese ve yaşanmış herşeye teşekkürler.

ÖZGEÇMİŞ

1984 Yılında Çorum'un Sungurlu ilçesinde doğdum. Kadripaşa ilköğretim okulunda ilk okul, Atatürk ilköğretim okulunda ise orta okulu okuduktan sonra Edirne lisesini kazanarak lise öğrenimimi bu okulda tamamladım.

2002 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimime başladım. 2007 yılında mezun olup aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandım.