

**1,3-DİMETİLBARBITÜRİK ASİT'TEN BAZI MEROSİYANİN
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Murat ŞAHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2012
ANKARA**

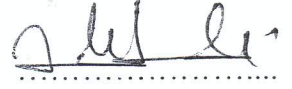
Murat ŞAHAN tarafından hazırlanan "1.3-DİMETİLBARBİTÜRİK ASİT'TEN BAZI MEROSİYANİN BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali DİŞLİ
Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.



Prof. Dr. Nermin ERTAN
Kimya Anabilim Dalı, G.Ü



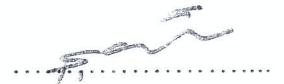
Doç. Dr. Sebla DİNÇER
Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.



Tarih: 30/10/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Murat ŞAHAN

**1,3-DİMETİLBARBITÜRİK ASİT'TEN BAZI MEROSİYANİN
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Murat ŞAHAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2012**

ÖZET

Bu çalışmada, bazı aromatik ve karbosiklik heterosiklik aldehitlerle 1,3-dimetilbarbitürik asidin Knoevenagel kondensasyonu ile bir seri merosiyanin boyarmaddesi sentezlendi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹HNMR ve UV-VIS spektrumları ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstituentlerin ve heterohalkaların etkisi incelendi. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde kaydedildi. Genel olarak, elektron veren sübstitüent içeren karboksiklik aldehitlerden elde edilen boyarmaddeler pozitif solvatokromizm gösterdi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Merosiyanin boyarmaddeleri, solvatokromizm, sübstitüent etkisi, Knoevenagel kondensasyonu, barbitürik asit türevleri
Sayfa Adedi : 39
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**SYNTHESIS OF SOME MEROCYANINE DYES FROM
1,3-DIMETHYLBARBITURIC ACID AND INVESTIGATION OF THEIR
SPECTROSCOPIC PROPERTIES**

(Thesis of M.S.)

Murat ŞAHAN

**GAZI UNIVERSTY
INSTITUTE OF SCIENCE**

OCTOBER 2012

ABSTRACT

In this study, a range of merocyanine dyes has been synthesized by Knoevenagel condensation of 1,3-dimethylbarbituric acid with some aromatic carbocyclic and heterocyclic aldehydes. The structure of compounds was confirmed by FT-IR, ¹H NMR and UV-VIS spectra. The effect of substituent and heterorings on absorption spectra of the dyes were investigated. In addition, absorption spectra of the dyes were recorded in various solvents. In general, the dyes prepared from electron donating substituted carbocyclic aldehydes showed a positive solvatochromism.

Science Code : 201.1.112

**Key Words : Merocyanine dyes, solvatochromism, substituent effect,
Knoevenagel condensation, barbituric acid derivatives.**

Page Number : 39

Adviser : Prof.Dr.Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Danışman Hocam Prof. Dr. Nermin ERTAN' a, kimya bölümü araştırma görevlileri Mehmet Emin ÇELİK'e, Tuğba ÇELİK' e, Aytül SAYLAM' a, Banu KÖSE BABÜR' e, Melek ÖZDEMİR'e, Ergin YALÇIN'a ve laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, sağladığı olanak ve destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan okul müdürüm sayın Cahit ŞAHİN'e sevgili eşim Leyla Ece ŞAHAN'a ve kendilerine örnek olabilmek adına yüksek lisans eğitimimi tamamladığım kızlarım Başak ve Ekin ŞAHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Polimetin boyarmaddeleri	3
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	11
3.1. Araç ve Gereçler	11
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	11
3.1.2. Kullanılan cihazlar	11
3.2. Yöntem.....	11
3.2.1. 5-Benziliden-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un elde edilmesi(I).....	12
3.2.2. 4-[(1,3-dimetil-2,4,6-trioksotetrahidropirimidin-5(2 <i>H</i>)-iliden) metil] benzoik asit'in elde edilmesi(II).....	13
3.2.3. 5 1,3-dimetil-5-(4-metilbenziliden)pirimidine-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion elde edilmesi(III)	13
3.2.4. 5-(4-metoksbenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion elde edilmesi (IV)	13

Sayfa

3.2.5. 5-[4-(dimetilamino)benziliden]-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>) trion elde edilmesi(V)	13
3.2.6. 5-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un elde edilmesi(VI)	14
3.2.7. 1,3-dimetil-5-(tiyofen-2-ilmetiliden)pirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion elde edilmesi(VII).....	14
3.2.8. 5-(furan-2-ilmetiliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un elde edilmesi(VIII)	14
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	15
4.1. Sentezlenen Merosiyanin Boyarmaddelerinin Yapılarının Aydınlatılması	15
4.1.1. 5-benziliden-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)- trion'un yapısının aydınlatılması(I)	15
4.1.2. 4-[(1,3-dimetil-2,4,6-trioksotetrahidropirimidin-5(2 <i>H</i>)- iliden)metil]benzoik asit'in yapısının aydınlatılması(II)	16
4.1.3. 1,3-dimetil-5-(4-metilbenziliden)pirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(III)	18
4.1.4. 5-(4-metoksbenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(IV).....	20
4.1.5. 5-[4-(dimetilamino)benziliden]-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(V)	21
4.1.6. 5-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)-1,3-dimetilpirimidin- 2,4,6-(<i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(VI)	23
4.1.7. 1,3-dimetil-5-(tiyofen-2-ilmetiliden)pirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(VII)	25
4.1.8. 5-(furan-2-ilmetiliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion'un yapısının aydınlatılması(VIII)	27
4.2. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi	29
4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözü cü Etkisi.....	35

Sayfa

KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	39

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Bileşiklerin farklı polarlıktaki çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları ($\lambda_{\max}(\text{nm})$).....	29

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. 1,3-Dimetilbarbitürik asidin elde edilme tepkimesi.....	12
Şekil 3.2. Merosiyaninlerin(I-VIII) elde edilmesi	12
Şekil 4.1. Bileşik I FTIR spektrumu	16
Şekil 4.2. Bileşik I'in DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	16
Şekil 4.3. Bileşik II'nin FTIR spektrumu	17
Şekil 4.4. Bileşik II'nin DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu.....	17
Şekil 4.5. Bileşik III'ün FTIR spektrumu	19
Şekil 4.6. Bileşik III'ün DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu.....	19
Şekil 4.7. Bileşik IV'ün FTIR spektrumu	21
Şekil 4.8. Bileşik IV'ün DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	21
Şekil 4.9. Bileşik V'in FTIR spektrumu	22
Şekil 4.10. Bileşik V'in DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	22
Şekil 4.11. Bileşik VI'nın FTIR spektrumu	24
Şekil 4.12. Bileşik VI'nın DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	25
Şekil 4.13. Bileşik VII'nin FTIR spektrumu.....	26
Şekil 4.14. Bileşik VII'nin DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.15. Bileşik VIII'in FTIR spektrumu	27
Şekil 4.16. Bileşik VIII'in DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	28
Şekil 4.17. Bileşiklerin I-VII DMSO içinde alınan absorpsiyon spektrumları	29
Şekil 4.18. Bileşik I'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları.....	31
Şekil 4.19. Bileşik II'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	31

Şekil	Sayfa
Şekil 4.20. Bileşik III'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	32
Şekil 4.21. Bileşik IV'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	32
Şekil 4.22. Bileşik V'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	33
Şekil 4.23. Bileşik VI'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	33
Şekil 4.24. Bileşik VII'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	34
Şekil 4.25. Bileşik VIII'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	34

1. GİRİŞ

Bilgi teknolojisindeki hızlı gelişmeler yenilikçi materyallerin ve dijital işlemler için yeni yapıların keşfini teşvik etmektedir.

Merosiyaninler yüzyıldan daha fazla zamandan beri araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bu alanda ilk çalışmalar polimetin boyarlarının geniş bir spektral aralıkta gümüş halojenür emülsiyonlarını duyarlı hale getirme yeteneklerinden dolayı fotoğrafçılık alanında olmuştur. 20. yüzyılın ikinci yarısındaki bilimsel gelişmeler özellikle lazerlerin keşfi bu sınıf bileşiklerin uygulama alanlarını artırmıştır. Bilgisayar teknolojisi ve nanoteknolojideki gelişmeler ile son 10 yılda merosiyaninleri içeren boyarmadde kimyasına ilgi artmıştır. Merosiyaninler fonksiyonel boyarmadde sınıfına girmektedir. Uygulama alanları sadece renkleri ile ilişkili olmayıp birçok başka özellikleri nedeniyle oldukça geniştir. Bu sınıf bileşikler bilim ve teknolojinin çok çeşitli alanlarında uygulama alanı bulmuştur.

Merosiyaninlerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrofiziksel özellikleri, belirgin solvatokromik davranışları, uyarılma esnasında dipol momentlerinin belirgin şekilde değişmesi nedeniyle çeşitli fizikokimyasal işlemlere karşı duyarlılıkları uç gruplarda ve polimetin zincirindeki değişmelerle geniş bir aralıkta modifiye edilebilmektedir. Bu özelliklerine bağlı olarak merosiyaninler optoelektronikler, non-lineer optikler, optik bilgi taşıyıcıları, güneş enerjisi depolama ve elektrolüminesans cihazlar için yeni materyallerin elde edilmesinde uygulama alanları bulmuştur. Aynı zamanda floresans problemler, biyolojik ve tıp çalışmalarında işaretleyici olarak, fotodinamik terapide antitümör ajanlar olarak da kullanılmaktadır.

Donör-akseptör polienler gibi merosiyaninler de konjuge sistemlerin elektronik yapıları üzerine kavramların geliştirilmesi amacıyla modern kuantum hesaplamalarını test etmek için mükemmel model bileşiklerdir. Merosiyanin boyarları gelecekteki veri işleme, veri depolama ve iletişim cihazlarının geliştirilmesinde potansiyel aday bileşikler olarak gibi görülmektedir.

Merosiyaninler, bir etilen ya da polietilen zinciri ile birbirine bağlı donör azot ile akseptör oksijen uç grupları taşıyan nötral ve simetrik olmayan polimetin boyarlarıdır. Polien zinciri aracılığıyla donör gruptan akseptör gruba yük transferi renkli olmalarına neden olmaktadır. Renk hem polien zincirinin uzunluğuna hem de donör ve akseptör grupların niteliğine bağlı olarak değişmektedir. Literatürde çeşitli karbosiklik ve heterosiklik uç içeren çok sayıda merosiyanin boyarmaddesinin sentezi bulunmaktadır. Akseptör uç olarak karbonil grubu içeren çeşitli heterosiklik halka sistemleri bulunmasına karşın akseptör grup olarak barbitürik asit içeren bileşiklerle ilgili az sayıda çalışmaya rastlanmıştır ve sistematik bir çalışma yoktur.

Bu çalışmada akseptör grup olarak 1,3-dimetilbarbitürik asit içeren merosiyanin boyarmaddeleri sentezlendi. Bu bileşiklerden I, IV, V, VI no'lu bileşiklerin sentezine ilişkin birkaç yayın bulunmakla birlikte spektral verileri eksiktir. Merosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları üzerine donör grupların etkisini incelemek amacıyla 1,3-dimetilbarbitürik asit bazı karbosiklik ve heterosiklik aldehitler ile kondense edilerek sekiz tane merosiyanin bileşiği elde edildi ve bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi ve donör grupların etkisi incelendi.

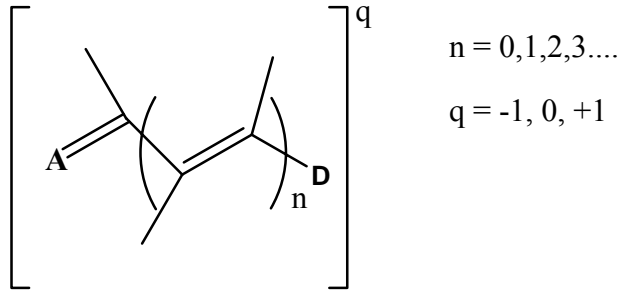
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Elektromanyetik spektrumun 400-700 nm aralığındaki ışığı soğurabilen bileşikler renklendiriciler olarak adlandırılmaktadır. Organik ve inorganik kaynaklı doğal renklendiriciler ilkçağlardan itibaren kullanılmışlardır. İlk sentetik boyarmadde olan Mauve 1856'da Perkin tarafından keşfedilmiştir. Son 150 yıl içinde milyonlarca sentetik boyarmadde elde edilmiştir. Organik renklendiriciler pigmentler ve boyarmaddeler olarak iki ana sınıfa ayrılarak sınıflandırılırlar. Pigmentler uygulandığı ortamda çözünmeyen bileşiklerdir. Boyarmaddeler ise uygulandığı ortamda kısmen ya da tamamen çözünen bileşiklerdir. Boyarmaddeler ya uygulama alanlarına göre ya da kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Uygulama yöntemlerine göre dispers, reaktif, vat, katyonik, anyonik, doğrudan boyarmaddeler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre ise azo, antrakinin, polimetin, ftalosiyenin, indigoid, triarilmetin, nitro ve sülfür boyarları şeklinde sınıflandırılmaktadır [1].

2.1.1. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarları polien zincirinin zıt uçlarında bir elektron donör bir de elektron akseptör grup içeren bileşiklerdir. Literatürde adlandırılmaları, farklı sınıflandırma sistemlerinin kullanımına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Metin gruplarının sayısına göre mono-, tri- ve pentametin şeklinde sınıflandırılabilir. Bu adlandırılmada donör ve akseptör grupları içeren karbosiklik ve heterosiklik halkalardaki metin grupları sayıya dahil edilmezken aza N- atomları(-N=) zincirde metin grupları ile yer değiştirmişse sayıya dahil edilmektedir. Metin grupları bazen monokarbo-(n=0), dikarbo-(n=1) ve trikarbometinler-(n=2) şeklinde de adlandırılmaktadır [1].



Polimetin boyarları donör ve akseptör uç gruplarına bağlı olarak da sınıflandırılırlar. En geniş sınıfı katyonik olanlar oluşturur. Katyonik polimetin boyarlarının önemli grubunda A ve D genellikle azot içerir. Negatif yüklü polimetin boyarları çok azdır, oksonoller örnek olarak verilebilir. Nötral polimetin boyarları farklı donör ve akseptör gruplar içermektedir. Nötrosiyaninler olarak da adlandırılan bu tip boyarmaddelerin en geniş sınıfını merosiyaninler oluşturmaktadır.

Merosiyanin Boyarmaddeleri

Merosiyanin boyarları elektriksel olarak nötral, bir etilen ya da polietilen zincir ile köprülenmiş, elektron donör ve akseptör grup içeren polimetin boyarlarıdır. Bu anlamda merosiyanin terimi donör-akseptör süstitüent içeren polienler olarak tanımlanabilir. Ancak, fonksiyonel uç gruplarından biri komşu karbon atomu ile birleşmiş bir halkanın parçası iken ikinci uç gruba komşu iki metin grubu bir halkanın üyeleridir. Bu tanımı kullanırken genel polienlerin aksine bir merosiyanin kromoforunun kojüğe π sisteminde tek sayıda karbon atomu içerdiği akıldatutulmalıdır. Bu grup bileşiklere boyarmadde özelliği kazandıran da bu yapıdır.

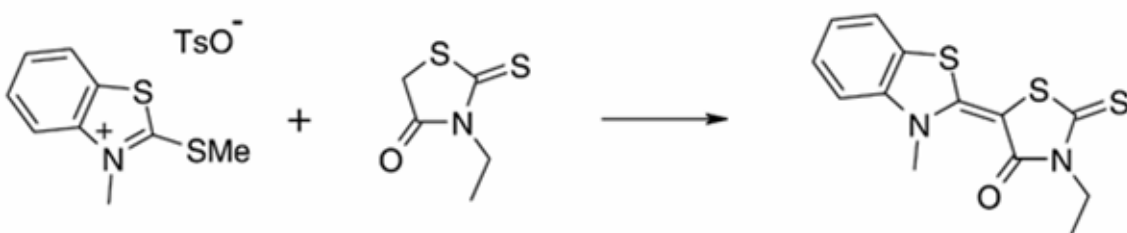
Merosiyaninler sıklıkla aşağıdaki genel yapı ile gösterilirler.



Merokarbosiyaniler($n=1$) bu tip bileşikler arasında en önemli olanlarıdır. Bunlara ilişkin iki önemli özet yayında son 15 yıl içinde merosiyaninlerle ilgili araştırmalar kapsamındaki sentez yöntemleri, yapıları ve özellikleri yer almaktadır [2,3].

Merosiyaninlerin sentez yöntemleri metin gruplarının uzunluğuna bağlı olarak değişmekle birlikte yaklaşımların hepsi siyanin kondensasyonları olarak adlandırılır. Bir heterohalkanın aktif metilen gruba nükleofil olarak, karbonil grubu ya da sentetik eşdeğerlerini içeren polimetin kısmı da elektrofil olarak davranır [4]. Metin gruplarının sayısına göre basit merosiyaninler($n=0$), merokarbosiyaninler($n=1$) ve meropolikarbosiyaninler($n>1$) olarak sınıflandırılabilir. Merosiyanin boyarmaddeleri kimyası klasiktir ve ilk merosiyaninlerinin sentezinde kullanılan yöntemler halen uygulanmaktadır.

En basit yapıli merosiyaninler($n=0$), 2- veya 4-konumunda bir ayrılan grup taşıyan azot içeren heterohalkanın aktif metilen bileşikleriyle tepkimesinden elde edilir. Örneğin 10-15 °C de asetonitril içinde trietilamin varlığında 2-(metilmerkopto)benzotiyazol ile rodanin'in kondenzasyonu ile %87 verimle aşağıdaki merosiyanin boyarı elde edilmiştir [4].

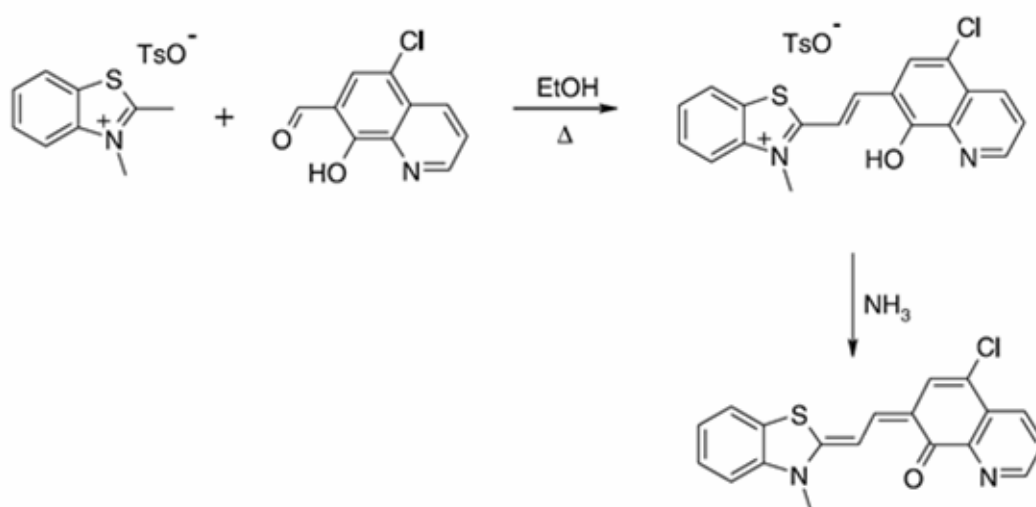


Benzer bir yöntemle pirozolin-5-on sistemi içeren merosiyaninler de sentezlenmiştir[5]. Önemli boyarmaddelerden olan indigo ve pirazol mavisi de $n=0$ olan merosiyaninler sınıfına dahil edilmektedir.

Merokarbosiyaninler($n=1$) ve daha uzun zincirli olan türevlerinin sentez yöntemleri çok daha çeşitlidir. Merokarbosiyaninlerin sentezi için klasik yöntem, heterosiklik enaminler ya da karşılık gelen tuzlarının hidroksibenzaldehitler ya da bunların

heterosiklik benzeşleriyle tepkimesidir. Yakın geçmişte bu yöntem kumarin [6], 8-hidroksikinolin [7,8], ile kromen-4-on ve tiyokromen-4-on [9]. Bileşiklerine uygulanmıştır.

Kuarterner tuzlar kullanıldığında tepkime genellikle trietilamin ya da piperidin gibi bir baz beraberinde yapılmaktadır. Bu oluşan merosiyanin tuzunun sulu NH_3 gibi bir bazla muamele edilmesiyle nötral boyar oluşmaktadır [8].



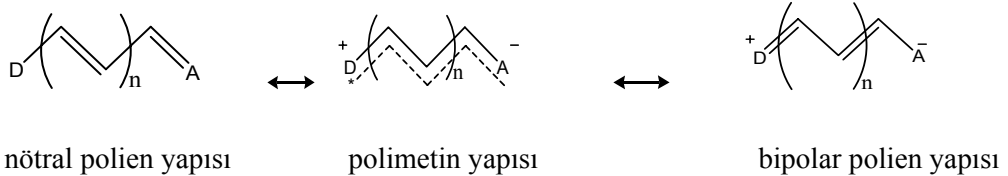
Merosiyanin boyarlarının sentezi için uygun bir yöntem de N-heterohalkaların metil-süstitüe kuarterner tuzlarının anilinometilen türevleriyle tepkimesidir. Bu yöntemle pikolin tuzunun piperidin varlığında etanol içinde heterosiklik ketonlarla kondensasyonu ile bir seri merosiyanin boyarı yüksek verimle elde edilmiştir [10].

Aldehitlerin aktif metilen bileşikleri ile kondensasyonu (Aldol Kondensasyonu) ile de merosiyanin bileşikleri elde edilmiştir. Asiri, bu yöntemle 1-indanon ve 1-disiyanometileninden'ın aromatik aldehitlerle kondensasyonundan iki merosiyanin boyarı sentezlemiştir [11]. Başka bir çalışmada ise disiyanometilensiklopentan ile önce kalkon türevlerini sentezlemiş, bunların aromatik aldehitlerle kondensasyonundan yedi adet merosiyanin bileşiği elde etmiştir [12]. Aynı araştırmacı 4-nitrobenzil siyanür ile aromatik aldehitlerin kondensasyonundan da merosiyanin boyarları sentezlemiş ve bileşiklerin termal kararlılıklarını

incelemiştir[13]. Ni ve arkadaşları, bazı piridon türevleri ile heteroaromatik aldehitlerin kondensasyonundan furil, tiyenil ve indol metin boyarları ile bir azometin türevi sentezlemişler ve bileşiklerin solvatokromik özelliklerini incelemiştirler [14].

Rezende ve arkadaşları N,N-dimetilbarbüterik asit ile N, N-dimetilaminobenzaldehit'in kondensasyonundan bir merosiyanin boyarı elde ettiği çalışmada bileşiğin solvatokromik davranışını incelemiştir [15]. Başka bir çalışmada ise aynı bileşiğin ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin çözücü ile değişimi incelenmiştir [16]. Ayrıca bu bileşiklerin X ışını kırınım yöntemiyle yapıları da belirlenmiştir [17]. Muhit ve arkadaşları çeşitli aromatik ve heteroaromatik aldehitlerin bazı aktif metilen bileşikleriyle Knoevenagel kondensasyonu ürünlerini katalizör kullanmadan oda sıcaklığında yüksek verimle elde ettiklerini rapor etmişlerdir [18].

Merosiyanin boyarlarının elektronik yapılarının kimyasal yapılarına ve çözücüye bağlı olarak değişeceği öngörülebilir. Çünkü bu sistemler metilen köprülerindeki konjuge bağlar aracılığıyla elektron veren gruplar ile elektron çeken gruplar arasında molekül içi yük transferi gösterecek yapıdadır. Bu durumda, bir molekülün düşsel rezonans yapıları ile gerçek elektronik yapısı arasında yük yoğunluğunun kayması da sanal olacaktır. Çünkü klasik rezonans kuramı, molekülü sınır moleküllerinin melezi olarak tanımlar. Daehne merosiyaninlerin elektronik yapısının aşağıda gösterilen üç rezonans sınır formülüyle tanımlanabileceğini öne sürmüştür [19].



Uç grupların yapısına, polien zincirinin uzunluğuna ve çözücüye bağlı olarak merosiyaninler herhangi bir sınır haline yaklaşabilirler ve aynı zamanda bu uç sınır haller arasında da olabilirler. Bu nedenle, dipol momentleri yapının ve çözücünün farklı olması ile değişir.

Uç grupların elektron verme ve elektron çekme özellikleri zayıf olduğunda bir merosiyanin boyarı temel halde nötral polien yapısına yaklaşacak ve konjuge zincirde tekli ve ikili bağlar gerçek özelliklerini gösterecektir. Uç gruplardan birinin ya da ikisinin elektron verme ya da çekme özellikleri artarsa konjüge bağlar aracılığıyla donör gruptan akseptör gruba elektron yoğunluğunun iletilmesinin sonucu olarak yük ayrımı daha belirgin hale gelecektir. Donör ve akseptör grupların kuvvetine bağlı olarak ve uygun polarlıkta çözücü içinde molekülün yapısı polimetin yapısına yaklaşırsa maksimum delokalizasyon gerçekleşir ve bu durum ortam polarlığının merosiyanin boyarının spesifik polarlanabilirliğine bağlı olup olmadığıyla belirlenebilir. Bir merosiyanin molekülünde uç gruplar keyfi olarak seçilebilir, çünkü elektron verme ve elektron çekme özellikleri polimetin haline ulaşıncaya bozulabilir. Nötral polien halinden bipolar yapısına gidildiğinde bu grupların donör-akseptör özellikleri tersine döner. Bu önerilen yapılar klasik rezonans modelidir, çünkü polimetin yapısı diğer iki sınır formülünün eşit katkıda bulunduğu haldedir. İlk elektronik geçiş(polimetin yapısına) en uzun dalga boyuna karşılık gelir, böyle bir geçiş bağ derecesinde en az değişime karşılık gelir, çünkü polimetin yapısında tek ve ikili bağlar eşitlenmiştir. Nötral polien ve bipolar polien yapılarında ise bağ dereceleri farklıdır. Sonuç olarak, polimetinlerin titreşim etkileşimleri polien yapıları ile karşılaştırıldığında daha zayıftır, bu da dar absorpsiyon ve floresans bandlarına ve band şiddetinde artışa karşılık gelir. Merosiyaninlerde polimetin yapısına yaklaşılmasının floresans kuantum verimini artırdığı gözlenmiştir [19].

Boyar molekülü nötral polien ve polimetin arasında ise uyarılma sırasında dipol moment artar, polimetin ile bipolar polien yapısı arasında ise azalır. Bu yüzden bir merosiyanin boyarının elektronik yapısı polien yapısından ne kadar sapsarsa uyarılma sırasında molekülde o ölçüde belirgin bir yük transferi olur.

Boyar maddelerin elektronik yapılarının araştırılması için en çok kullanılan yöntemler absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelenmesidir.

Merosiyaninlerin kimyasal yapısı ile çözücü polarlığının absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi ile ilgili ilk çalışmalar 1950 ile 1960 yılları arasında Brooker ve araştırma grubu tarafından yayınlanmıştır [20]. Ancak, merosiyaninlerin spektral özelliklerine ilişkin çalışmaların çoğu az sayıda(bir,iki) merosiyanin boyarını içermektedir. Sistemik çalışmaların çok az olması seri bileşiklerin sentezinin zorluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca çalışmalarda referans olarak sadece absorpsiyon maksimumları alınmıştır. Oysa band maksimumları farklı titreşim geçişleri ile de değişmektedir. Bu da bandların şeklinin de değişmesine yol açmaktadır. Band şeklindeki böyle değişimler merosiyaninlerde tipiktir. n-heksan, toluen gibi apolar ve çok zayıf polarlığa sahip çözücülerde merosiyaninlerin hepsinde temel halin elektronik yapısının nötral polien ile polimetin aralığına karşılık geldiği, polien zincir uzunluğunun artmasının apolar polien yapısına katkıda bulunduğu gösterilmiştir [21,22].

Donör grup olarak kuvvetli bazik benzimidazol grubu, akseptör grup olarak da barbütirik asit ya da türevlerinin yer aldığı merosiyaninlerde düşük polarlıktaki ortamlarda bile polien yapısına çok yaklaşılmıştır [23,24].

Merosiyaninlerin önemli bir yönü de belirgin solvatokromizm göstermeleridir. Yani absorpsiyon ve floresans bandlarının konumları ve şekillerinin çözücü polarlığı ile değişmesidir. Organik boyarlarda solvatokromizm, moleküllerin çözücü molekülleri ile spesifik ve spesifik olmayan bir şekilde etkileşmelerinden oluşur. Spesifik olmayan etkileşimler ortamın kırılma indeksi, dielektrik geçirgenliği gibi mikroskopik parametrelerine bağlıken spesifik etkileşimleri nükleofilik ve elektrofilik gibi mikroskopik parametreler belirler. Spesifik olmayan etkileşimler çözücünün polarlığı ve polarlanabilirliği ile ilişkilidir. Çözücü polarlığı arttıkça absorpsiyon ve floresans bandlarında batokromik kayma gözleniyorsa bu durum S_1 halinin S_0 halinden daha polar olduğunu gösterir. Spesifik etkileşimler ile elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak hipsokromik ya da batokromik etki gözlenebilir. Polimetin yapısına yakın merosiyaninlerde hem polar hem de apolar çözücülerde hipsokromik kayma gözlenmiştir [25]. Ayrıca solvatokromizmin

yönünün sadece donör ve akseptör grupların değişmesiyle değil polimetin zincirinin uzunluğu ile de değiştiği bulunmuştur [26].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Benzaldehit, p-tolilaldehit, 4-dimetilaminobenzaldehit, p-metoksibenzaldehit, 2-tiyofenkarboksialdehit, 2-furaldehit, piperidin, H₂SO₄, HCl, asetik asit, asetonitril, CDCl₃, DMSO-d₆, DMSO, kloroform, piperidin, metanol Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

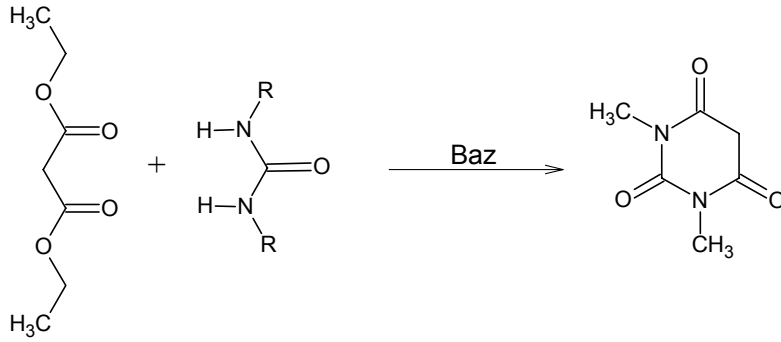
3.1.2. Kullanılan cihazlar

- ¹H-NMR spektrumları Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.
- FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- Görünür bölge spektrumları Analytica jena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
- Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.

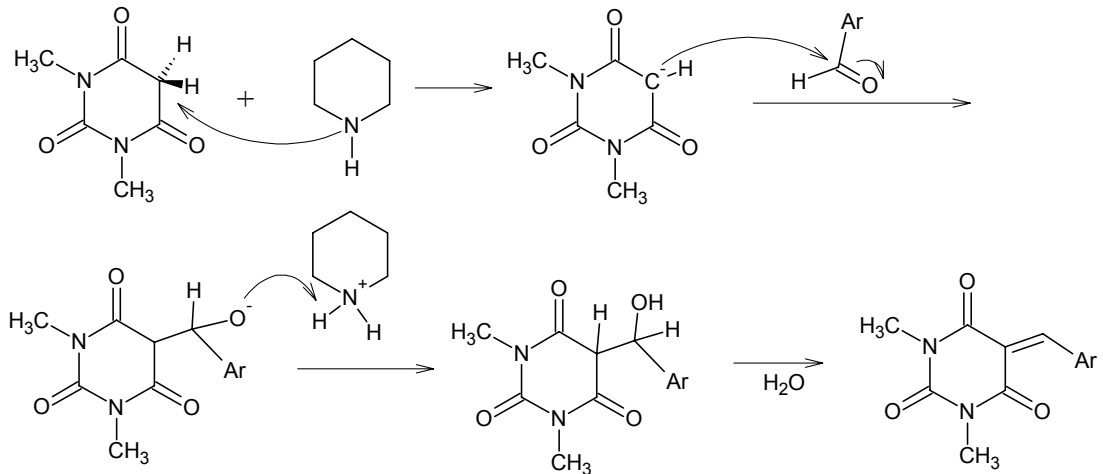
3.2. Yöntem

Çalışmada elde edilen;

4-Süstitüebenziliden-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)trion bileşikleri ile 2-tiyenilmetilen ve 2-furilmetilen-1,3- dimetilpirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)trion bileşikleri N,N-dimetilbarbitürik asit ile süstitü benzaldehitler,2-tiyofenkarbaldehit ve 2-furankarbaldehid'ten baz olarak piperidin varlığında Knoevenagel kondensasyonu ile elde edildi. Tepkime eşitliği aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.1. 1,3-Dimetilbarbitürik asidin elde edilme tepkimesi.



Ar	Bileşik	Ar	Bileşik
Fenil	I	4-Dimetilamiofenil	V
4-karboksifenil	II	4-Hidroksi-3-metoksifenil	VI
4-Metilfenil	III	Tiyofen-2-il	VII
4-Metoksifenil	IV	Furan-2-il	VIII

Şekil 3.2. Merosiyaninlerin(I-VIII) elde edilmesi

3.2.1. 5-Benziliden-1, 3-dimetilpirimidin-2, 4, 6(1H,3H,5H)-trion'un elde edilmesi(I)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürik asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol benzaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken sarı renkli katı etanolden kristallendirilerek saflaştırılır. Verim: % 68, erime noktası: 165 °C.

3.2.2. 4-[(1,3-dimetil-2,4,6-trioksotetrahidropirimidin-5(2*H*)-iliden)metil]benzoik asit'in elde edilmesi(II)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürük asit 25 mL asetik asit içerisinde çözüldükten sonra elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 4-karboksibenzaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken sarı renkli katı asetik asit ile kristallendirilir. Verim: % 72, erime noktası: 309°C.

3.2.3. 5-1,3-dimetil-5-(4-metilbenziliden)pirimidine-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion elde edilmesi(III)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürük asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol p-tolualdehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken ürün sarı renkli katı etanolden kristallendirilir. Verim: % 54, erime noktası 138-140 °C.

3.2.4. 5-(4-metoksbenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion elde edilmesi (IV)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürük asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 4-metoksibenzaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Elde edilen sarı renkli katı etanolden kristallendirilir. Verim: % 85, erime noktası: 148-151°C.

3.2.5. 5-[4-(dimetilamino)benziliden]-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)trion elde edilmesi(V)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürük asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 4-dimetilaminobenzaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken turuncu renkli katı etanolden kristallendirilir.

Verim: % 66, erime noktası 237-240°C.

3.2.6. 5-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion'un elde edilmesi(VI)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürik asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken sarı renkli katı süzülecek etanolden kristallendirilir. Verim: % 64, erime noktası 220-225°C.

3.2.7. 1,3-dimetil-5-(tiyofen-2-ilmetiliden)pirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion elde edilmesi(VII)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürik asit 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edilir. Elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 2-tiyofenkarboksaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Çöken açık kahverengi katı süzülerek etanolden kristallendirilir. Verim % 72, erime noktası 203 °C.

3.2.8. 5-(furan-2-ilmetiliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion'un elde edilmesi(VIII)

2×10^{-3} mol 1,3-dimetil barbitürik asit 25 mL asetik asit içerisinde çözüldükten sonra elde edilen çözelti üzerine 2×10^{-3} mol 2-furaldehit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Çöken sarı renkli katı asetik asit ile kristallendirilir. Verim: % 65, erime noktası 192 °C.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Merosiyanin Boyarmaddelerinin Yapılarının Aydınlatılması

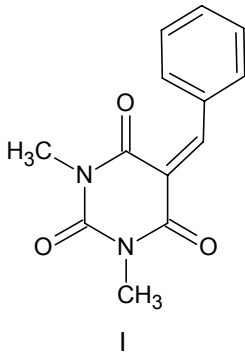
Bölüm 3’de belirtilen yöntemle sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR,¹HNMR ve UV-VIS spektrumları ile aydınlatıldı.

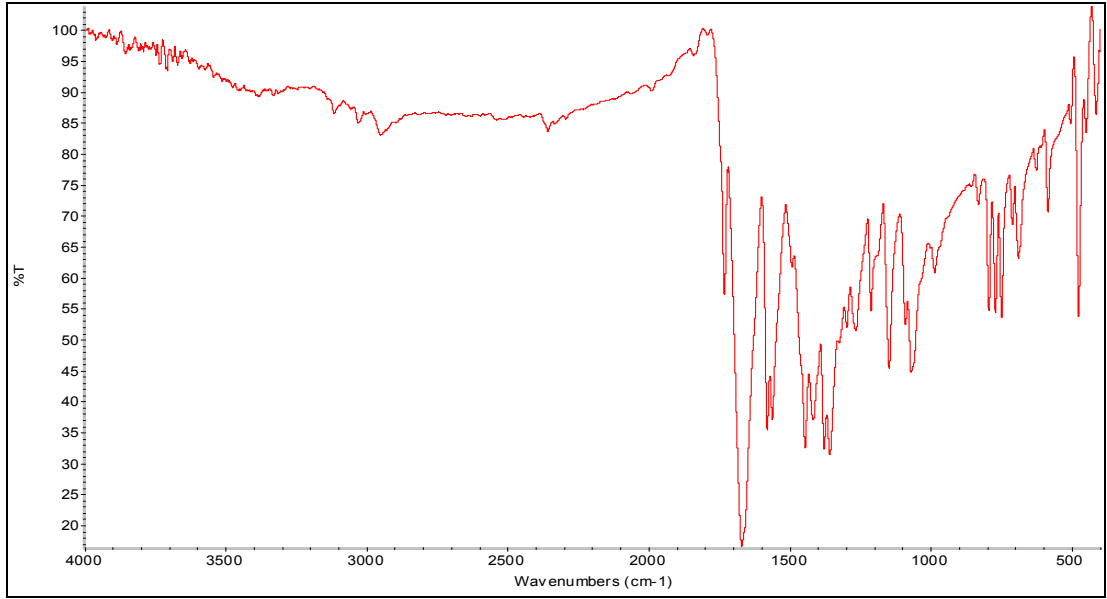
4.1.1. 5-benziliden-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion’un yapısının aydınlatılması(I)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3050 cm⁻¹ deki band C=CH gerilme titreşimlerine, 2950 cm⁻¹ deki band -CH₃ gerilme titreşimine, 1728 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹,1680 cm⁻¹ deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1578 cm⁻¹ ve 1565 cm⁻¹ deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.1).

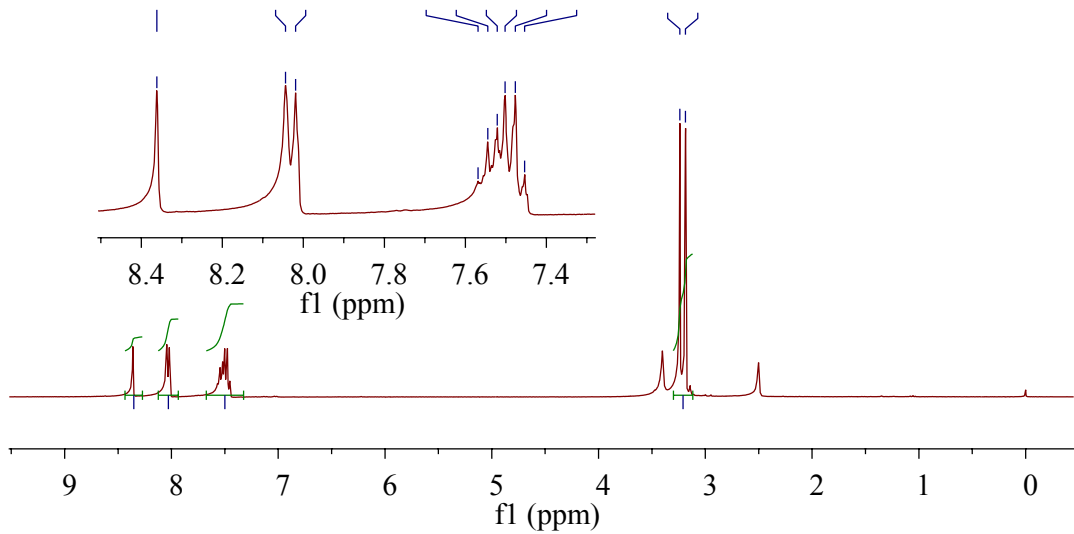
Bileşiğin DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 8,36 ppm de görülen tekli pik(1H) vinilik gruba bağlı protona, 8,04-8,02 ppm de görülen ikili pik(2H) fenil halkasındaki 2 ve 6 konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,57-7,45 ppm de görülen çoklu pik(3H) fenil halkasının 3,4 ve 5 konumlarında bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 3,24 ve 3,19 ppm deki tekli pikler(6H) azota bağlı metil protonlarına aittir(Şekil 4.2).

Bu verilere göre Bileşik I için aşağıdaki yapı önerilir.





Şekil 4.1. Bileşik I FTIR spektrumu



Şekil 4.2. Bileşik I'in DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

4.1.2. 4-[(1,3-dimetil-2,4,6-trioksotetrahidropirimidin-5(2H)-iliden)metil]benzoik asit'in yapısının aydınlatılması(II)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 2900-2500 cm⁻¹ arasındaki geniş band karboksil grubunun –OH gerilme titreşimlerine, 3019 cm⁻¹ deki band C=C-H gerilme titreşimlerine, 2946 cm⁻¹ deki band –CH₃ C-H gerilme titreşimine, 1747 cm⁻¹,

8.36

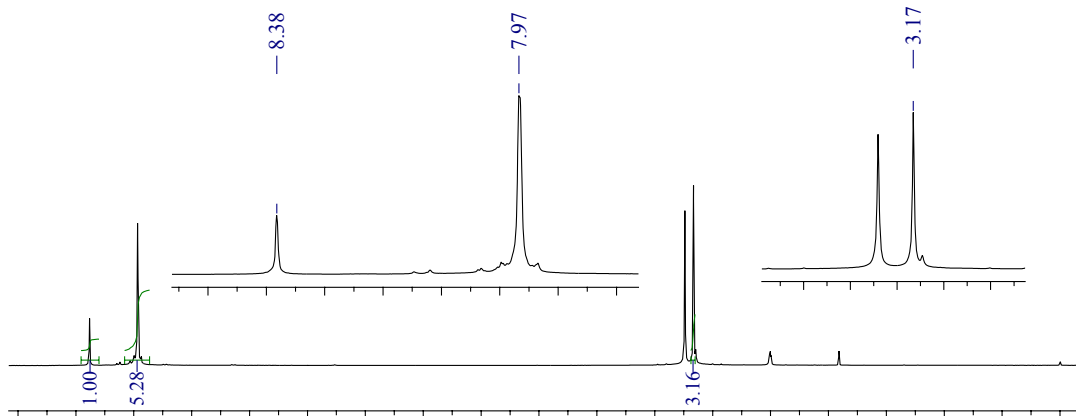
8.04
8.027.57
7.54
7.50

1709 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1559 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1248 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.3).

Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 8,38 ppm de görülen tekli pik(1H) vinilik gruba bağlı protona, 7,97 ppm de görülen çoklu pik(4H) fenil halkasında bulunan karbonlar üzerindeki 4 hidrojene, 3,17 ppm deki tekli pikler(6H) azota bağlı metil hidrojenlerine aittir.(Şekil 4.4)

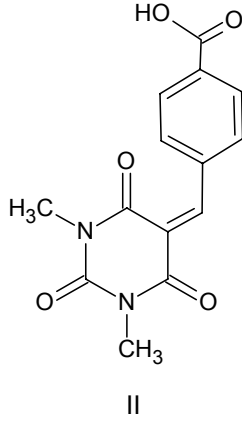


Şekil 4.3. Bileşik II'nin FTIR spektrumu



Şekil 4.4. Bileşik II'nin DMSO- d_6 içindeki ^1H NMR spektrumu

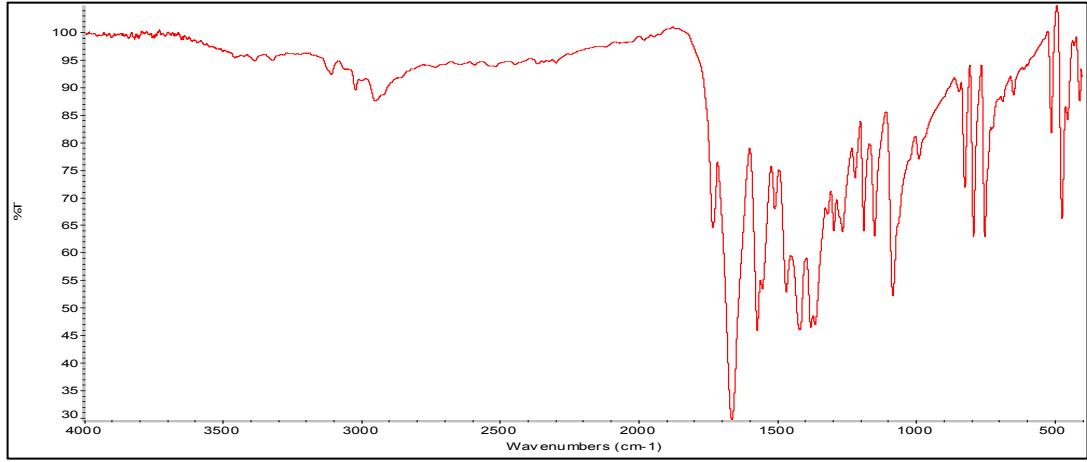
Bu verilere göre Bileşik II için aşağıdaki yapı önerilir.



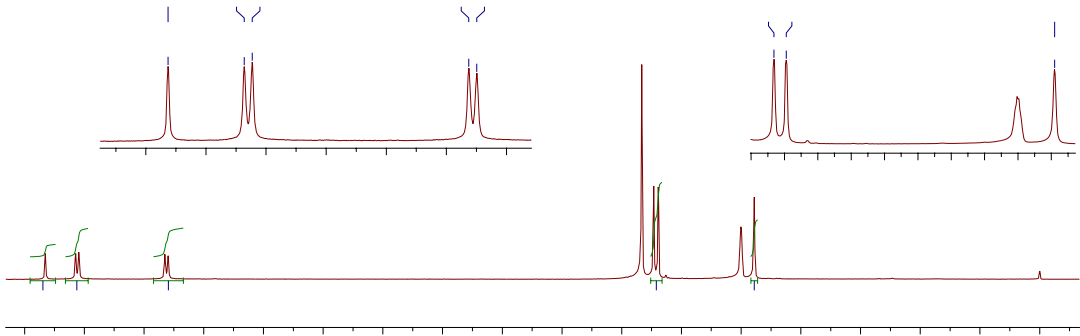
4.1.3. 1,3-dimetil-5-(4-metilbenziliden)pirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(III)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3034 cm^{-1} deki band C=CH gerilme titreşimlerine, 2953 cm^{-1} deki band $-\text{CH}_3$ C-H gerilme titreşimine, 1768 cm^{-1} , 1756 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1587 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.5).

Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde alınan ^1H NMR spektrumunda $8,33\text{ ppm}$ de görülen tekli pik vinilik gruba bağlı protona, $8,07\text{-}8,05\text{ ppm}$ de görülen ikili pik(2H) fenil halkasındaki bulunan 2 ve 6 karbonları üzerindeki 2 hidrojene, $7,33\text{-}7,30\text{ ppm}$ de görülen ikili pik(2H) fenil halkasındaki bulunan 3 ve 5 karbonları üzerindeki 2 hidrojene $3,23\text{-}3,19\text{ ppm}$ deki tekli pikler(6H) azota bağlı metil protonlarına ve $2,39\text{ ppm}$ deki tekli pik(3H) fenil halkasına bağlı metil grubundaki 3 hidrojene aittir(Şekil 4.6).

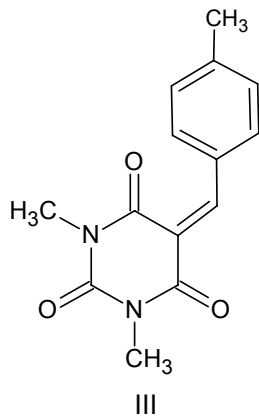


Şekil 4.5. Bileşik III'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.6. Bileşik III'ün DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

Bu verilere göre Bileşik III için aşağıdaki yapı önerilir.



8.33

8.07

8.05

7.33

7.20

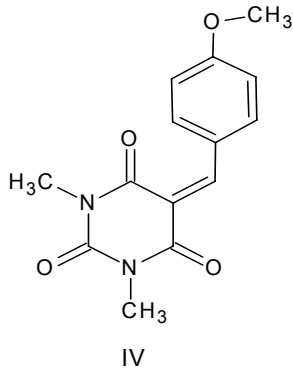
4.1.4. 5-(4-metoksbenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(IV)

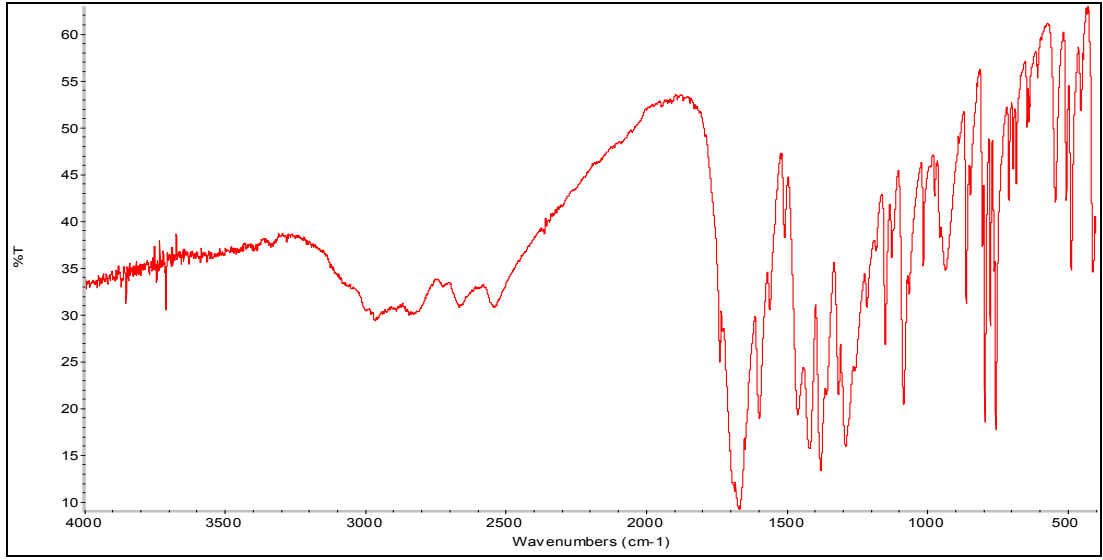
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3067 cm^{-1} deki band C=CH gerilme titreşimlerine, 2963 cm^{-1} deki band $-\text{CH}_3$ C-H gerilme titreşimine, 1752 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1563 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1260 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.7).

Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 8,33 ppm

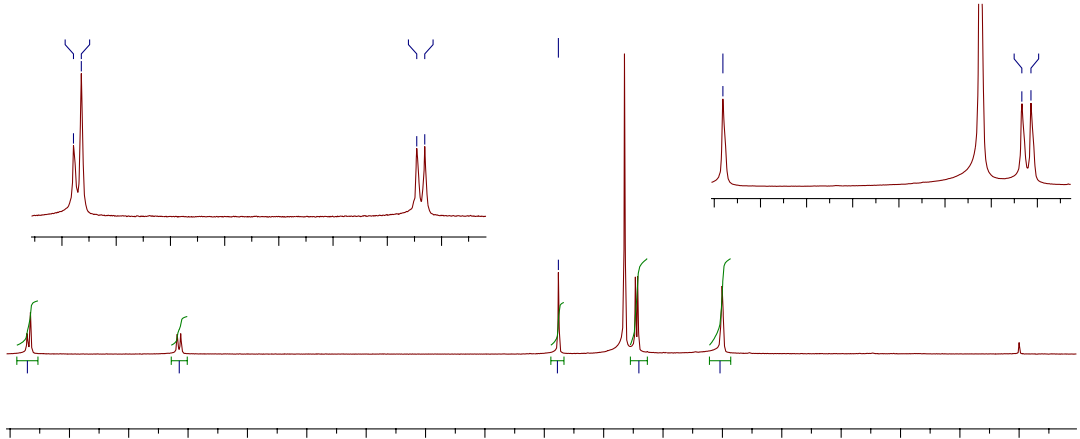
de görülen tekli pik vinilik gruba bağlı protona, 7,09-7,06 ppm de görülen ikili pik(2H) fenil halkasındaki 2 ve 6 numaralı karbonlara bağlı protonlara, 8,36 ppm de gözlenen ikili pik fenil halkasındaki 3 ve 5 numaralı karbonlar üzerindeki iki protona, 3,88 ppm de gözlenen tekli pik(3H) metoksi grubuna ait 3 hidrojene, 3,23-3,21 ppm deki tekli pikler(6H) azota bağlı metil protonlarına aittir(Şekil 4.8).

Bu verilere göre Bileşik IV için aşağıdaki yapı önerilir.





Şekil 4.7. Bileşik IV'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.8. Bileşik IV'ün DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

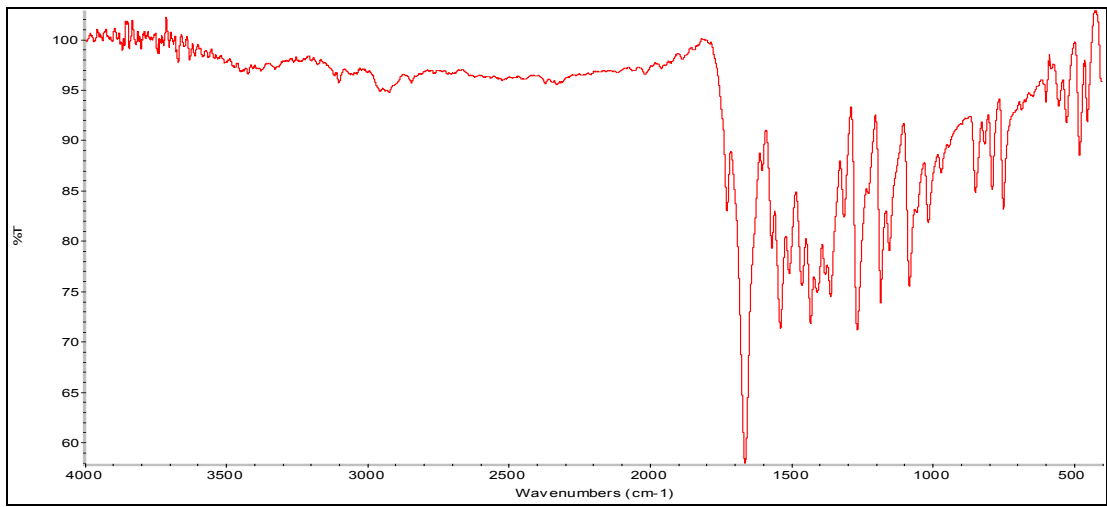
4.1.5. 5-[4-(dimetilamino)benziliden]-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(V)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3109 cm⁻¹ deki band C=CH gerilme titreşimlerine, 2968 cm⁻¹ deki band -CH₃ C-H gerilme titreşimine, 1768 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹, 1683 cm⁻¹ deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1580 cm⁻¹ deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.9).

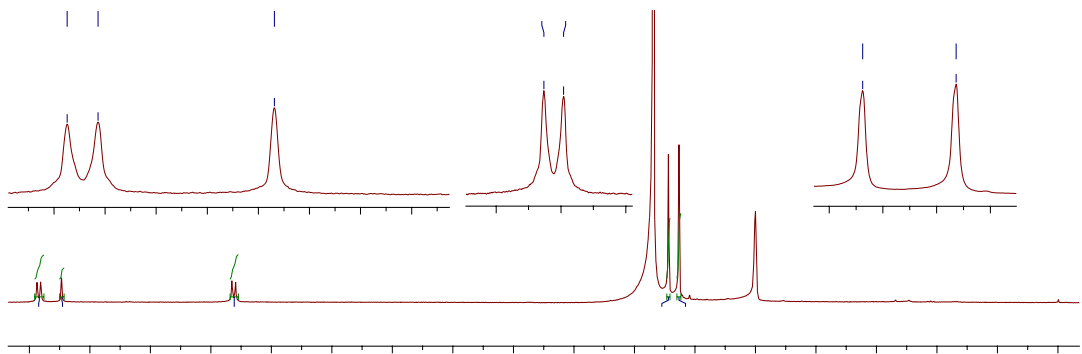
8.36
8.33

7.09
7.06

Bileşğin DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 8,23 ppm de görülen tekli pik vinilik gruba bağlı protona, 6,83-6,80 ppm de görülen ikili pik(2H) fenil halkasındaki bulunan 3 ve 5 numaralı karbonlara bağlı 2 hidrojene, 8,44-8,41 ppm de görülen ikili pik(2H) fenil halkasında bulunan 2 ve 6 numaralı karbonlara bağlı 2 hidrojene, 3,22 ppm de görülen tekli pik pirimidin halkasındaki azota bağlı metil protonlarına 3,13 ppm deki tekli pik(6H) fenil halkasına bağlı dimetilamino grubundaki 6 hidrojene aittir(Şekil 4.10).

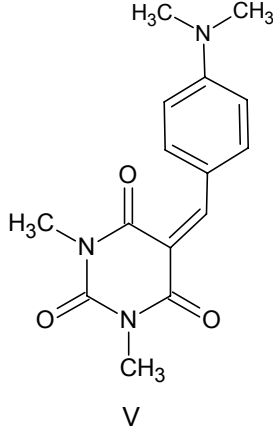


Şekil 4.9. Bileşik V'in FTIR spektrumu

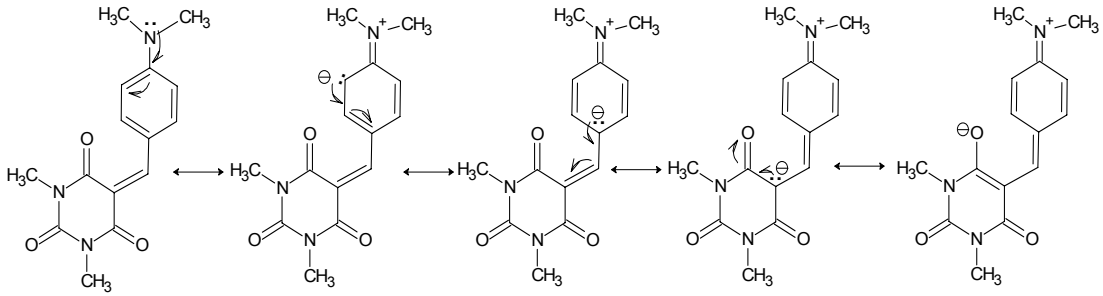


Şekil 4.10. Bileşik V'in DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

Bu verilere göre Bileşik V için aşağıdaki yapı önerilir.



Bu verilere göre Bileşik V için aşağıdaki rezonans yapı önerilir.



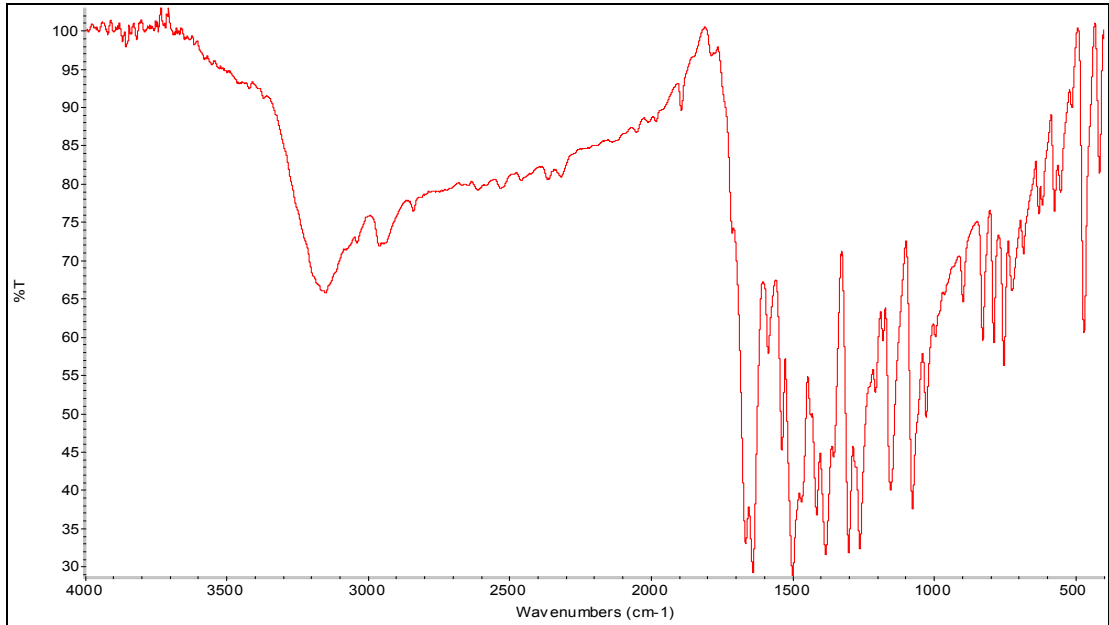
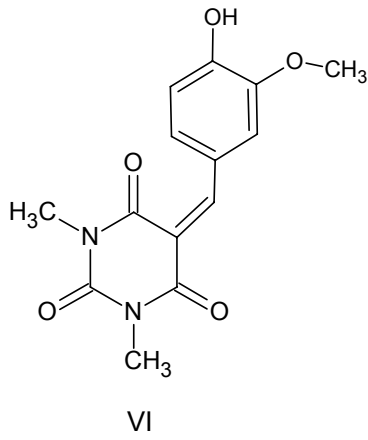
4.1.6. 5-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(*H,3H,5H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(VI)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda $3000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ deki geniş band -OH gerilme titreşimine, 3109 cm^{-1} deki band -C=CH gerilme titreşimlerine, 2953 cm^{-1} deki band alifatik -CH_3 C-H gerilme titreşimlerine, 1756 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1580 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1271 cm^{-1} deki bandlar C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 4.11).

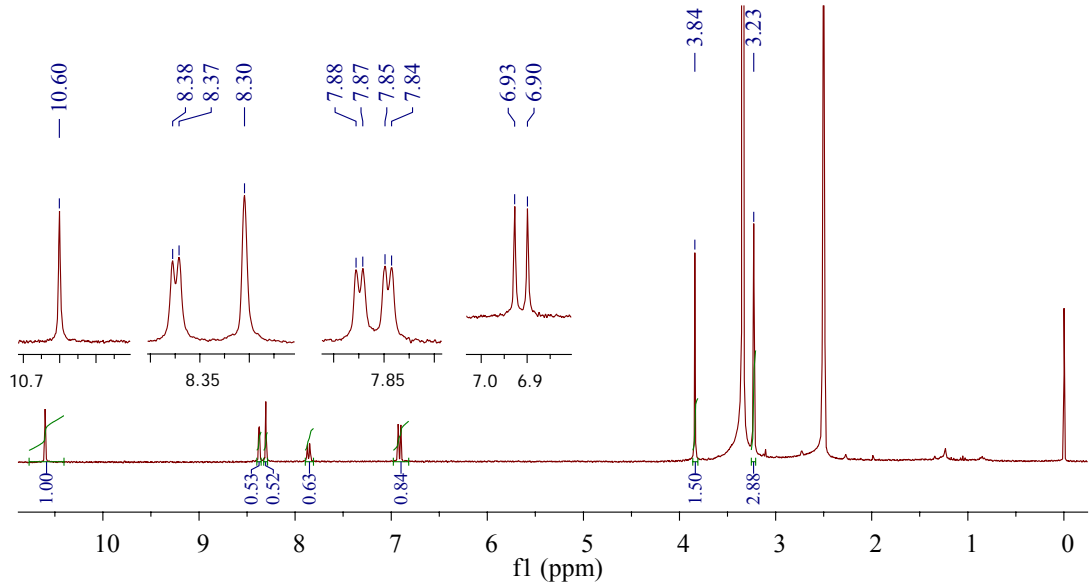
Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 10,6 ppm de görülen tekli pik -OH protonuna, 8,3 ppm de görülen tekli pik(1H) vinilik gruba

bağlı protona, 8,38-8,37 ppm de görülen tekli pik(1H) fenil halkasındaki 2 numaralı karbona bağlı protona, 7,88-7,84 ppm de gözlenen ikili pik(1H) fenil halkasındaki 6 numaralı karbona bağlı protona, 6,93-6,90 ppm de görülen ikili pik(1H) fenil halkasında bulunan 5 numaralı karbona bağlı hidrojene, 3,84 ppm de görülen tekli pik metoksi grubuna bağlı metil protonlarına, 3,23 ppm deki tekli pik(6H) azota bağlı metil protonlarına aittir(Şekil 4.12).

Bu verilere göre Bileşik VI için aşağıdaki yapı önerilir.



Şekil 4.11. Bileşik VI'nın FTIR spektrumu

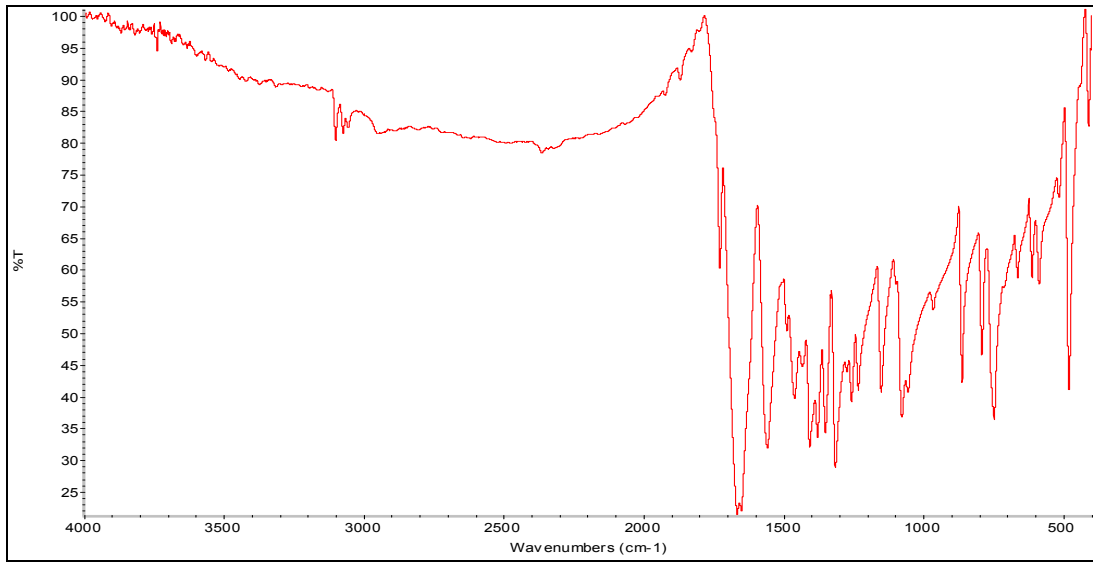


Şekil 4.12. Bileşik VI'nın DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

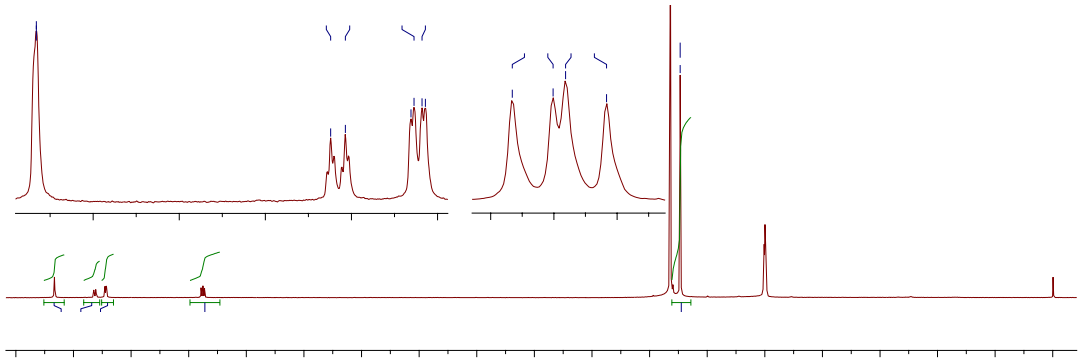
4.1.7. 1,3-dimetil-5-(tiyofen-2-ilmetiliden)pirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(VII)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3095 cm⁻¹ deki band –C=CH gerilme titreşimlerine, 2953 cm⁻¹ deki band –CH₃ C-H gerilme titreşimine, 1742 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹, 1687 cm⁻¹ deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1578 cm⁻¹ ve 1565 cm⁻¹ deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.13).

Bileşiğin DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H NMR spektrumunda 8,67 ppm de görülen tekli pik vinilik gruba bağlı protona, 8,32-8,31 ppm de görülen ikili pik tiyofen halkasının 5 konumundaki hidrojene, 8,23-8,22 ppm de görülen ikili pik tiyofen halkasının 3 konumundaki hidrojene, 7,39, 7,38, 7,38, 7,36 ppm de gözlenen ikilinin ikilisi pik (1H) tiyofen halkasındaki 4 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene, 3,23 ppm deki tekli pik(6H) pirimidin halkasındaki azota bağlı protonlara aittir(Şekil 4.14).

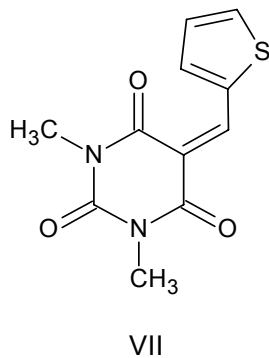


Şekil 4.13. Bileşik VII'nin FTIR spektrumu



Şekil 4.14. Bileşik VII'nin DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

Bu verilere göre Bileşik VII için aşağıdaki yapı önerilir.



8.67

8.32

8.31

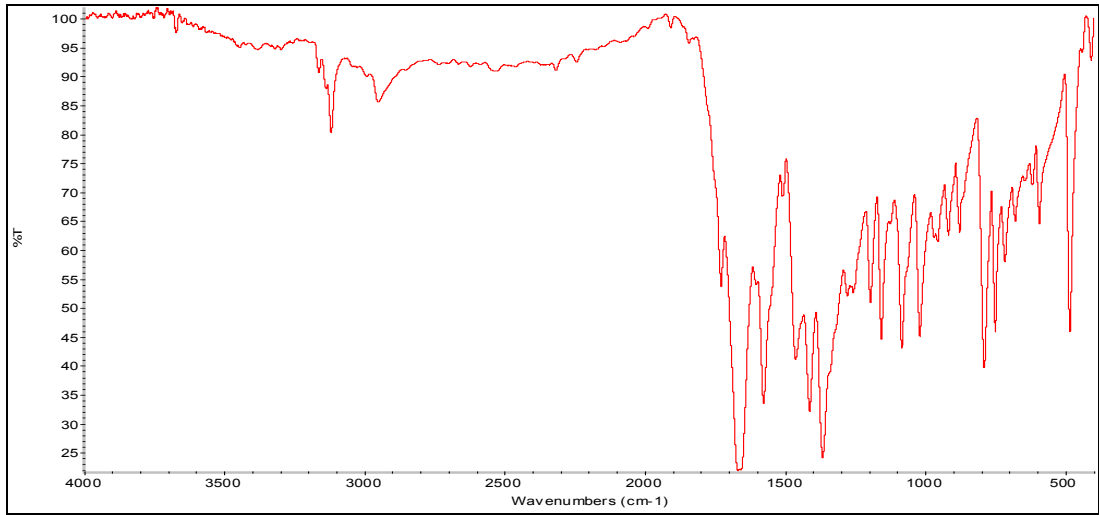
8.23

8.22

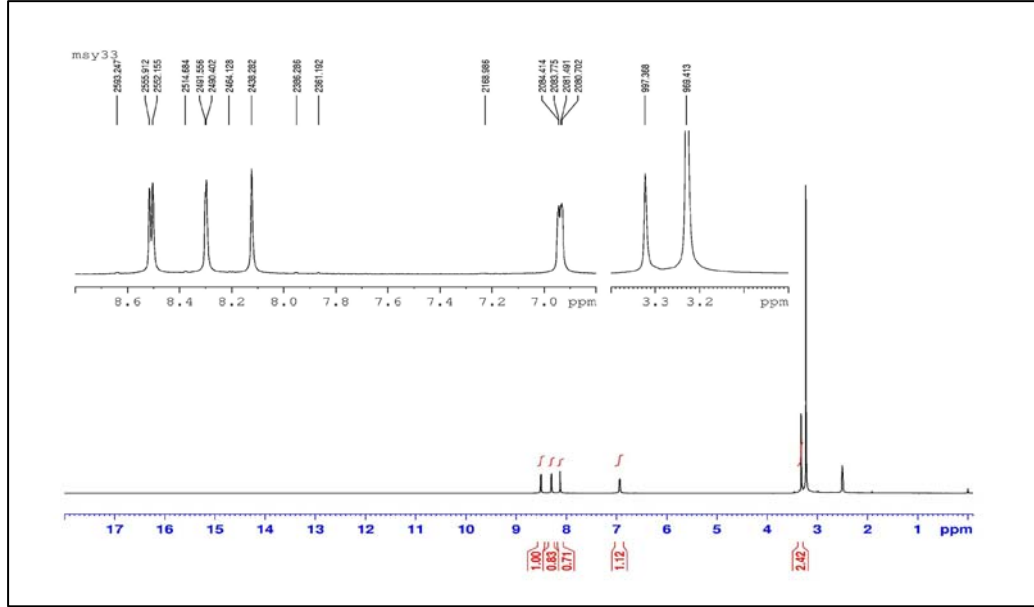
4.1.8. 5-(furan-2-ilmetiliden)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion'un yapısının aydınlatılması(VIII)

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3088 cm^{-1} deki band $-\text{C}=\text{CH}$ gerilme titreşimlerine, 2988 cm^{-1} deki band $-\text{CH}_3$ C-H gerilme titreşimine, 1756 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} ,1693 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1585 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir(Şekil 4.15).

Bileşiğin DMSO- d_6 çözücüsü içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 8,3 ppm de görülen tekli pik(1H) vinilik gruba bağlı protona, 8,5 ppm de görülen ikili pik(1H) furan halkasında 5 konumundaki karbon üzerindeki hidrojene, 8,1 ppm de görülen ikili pik(1H) furan halkasında 3 konumundaki karbon üzerindeki hidrojene, 6,9 ppm de ikilinin ikilisi olarak gözlenen pik(1H) furan halkasında 4 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene, 3,2 ppm deki tekli pik(3H) 3 hidrojene aittir(Şekil 4.16).

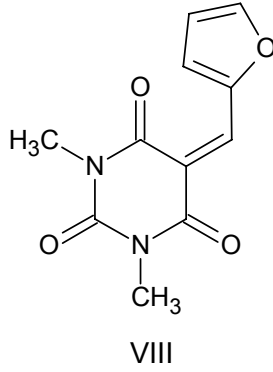


Şekil 4.15. Bileşik VIII'in FTIR spektrumu



Şekil 4.16. Bileşik VIII'in DMSO-d₆ içindeki ¹H NMR spektrumu

Bu verilere göre Bileşik VIII için aşağıdaki yapı önerilir.



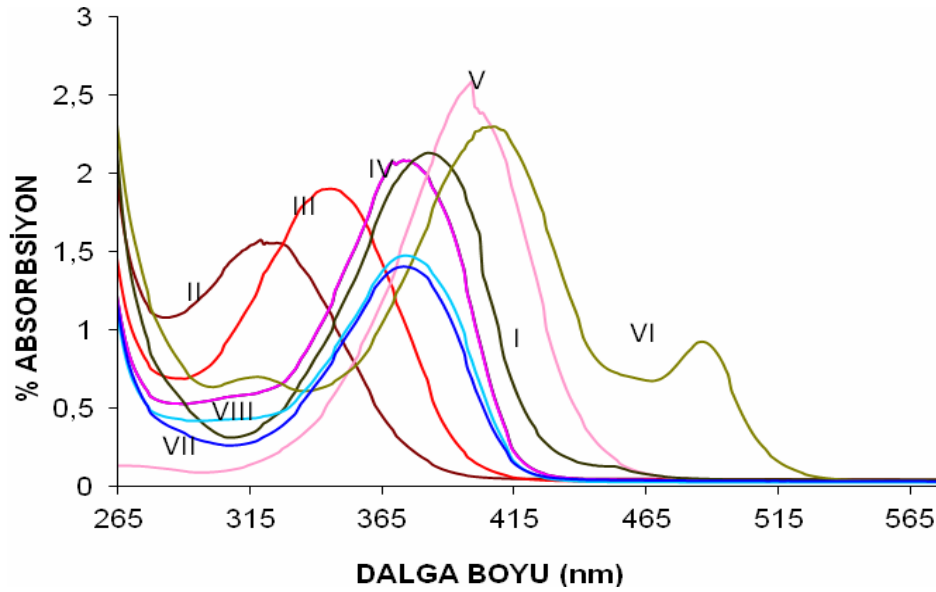
Yapıları FT-IR ve ¹H NMR spektrumları ile belirlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine fenil halkasındaki süstitüentlerin, heterohalkaların etkisi ve bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendi.

4.2. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bileşiklerin farklı polarlıktaki çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları Çizelge 4.1. de, DMSO içinde alınan absorpsiyon spektrumları ise Şekil 4.17.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin farklı polarlıktaki çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları (λ_{\max} (nm))

BİLEŞİK NO	ALDEHİT	λ_{\max} (nm)			
		KLOROFORM	ASETİK ASİT	ETİL-ALKOL	DMSO
BİLEŞİK-I	BENZALDEHİT	336	338	379	378
BİLEŞİK-II	4-KARBOKSİBENZALDEHİT	331 $\Delta\lambda = -5$ nm	327	327	326
BİLEŞİK-III	P-TOLUALDEHİT	356 $\Delta\lambda = +20$ nm	357	397	350
BİLEŞİK-IV	4-METOKSİBENZALDEHİT	385 $\Delta\lambda = +49$ nm	389	377	382
BİLEŞİK-V	4-DİMETİLAMİNOBENZALDEHİT	469 $\Delta\lambda = +133$ nm	343	345,472	469
BİLEŞİK-VI	4-HİDROKSİ-3-METOKSİBENZALDEHİT	313,405 $\Delta\lambda = 69$ nm	313	314,418	320,410,492
BİLEŞİK-VII	2-TİYOFENKARBOKSİBENZALDEHİT	382 $\Delta\lambda = 44$ nm	384	381	381
BİLEŞİK-VIII	FURALDEHİT	380 $\Delta\lambda = 42$ nm	382	379	378

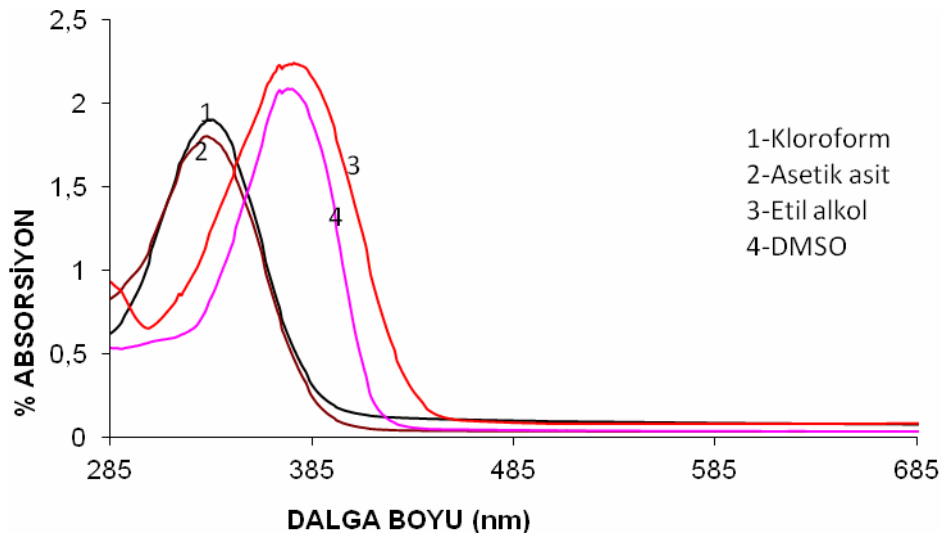


Şekil 4.17. Bileşiklerin I-VII DMSO içinde alınan absorpsiyon spektrumları

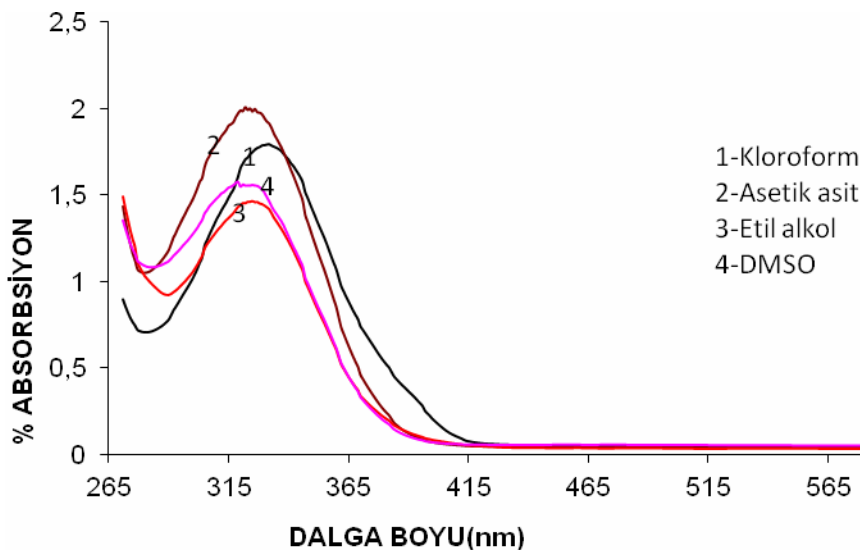
Bileşiklerin kloroform içindeki absorpsiyon maksimumları 331-469 nm arasında değişmektedir. Sadece Bileşik V ile Bileşik VI'nın görünür bölgede absorpsiyonu bulunmaktadır. p-Konumunda karboksi grubu bulunan Bileşik II en kısa dalga boyunda, kuvvetli elektron veren dimetilamino grubu taşıyan Bileşik V ise en uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Bileşik V'in DMSO içindeki absorpsiyonu literatürde 468 nm, diklormetan içinde ise 462 nm olarak kaydedilmiştir(15). Bileşik II'nin fenil halkasında 4-konumundaki karboksi grubu zayıf elektron çeken grup olduğu için hipsokromik kayma göstermesi beklenen bir durumdur. Çünkü bileşiğin donör akseptör yapısı bozulmakta dolayısıyla uyarılma sırasında yük transferi zorlaşmaktadır. Bileşik I'de fenil halkasının 4-konumuna elektron veren süstitüentler bağlandığı zaman absorpsiyon maksimumu batokromik kaymaktadır. Elektron veren grubun elektron verme gücü arttıkça batokromik kayma da artmaktadır. 4-Metil süstitüe bileşik(Bileşik III) de kloroform içinde 20 nm, 4-metoksi. süstitüe bileşik(Bileşik IV) de 49 nm; 4-dimetilamino- süstitüe bileşik(Bileşik V'de) fark 133 nm; 4-hidroksi-3-metoksi süstitüe bileşik(Bileşik V'de) fark 69 nm olarak gözlemlendi(Çizelge 4.1.). Fenil halkasının 4-konumuna elektron çeken karboksi grubu bağlandığında ise(Bileşik II) 5 nm hipsokromik kayma gözlenmektedir. Bu sonuçlar süstitüent etkileri ile uyumludur. Boyar molekülünün akseptör kısmı barbitürik asit kısmı olup, fenil halkası donör kısmını oluşturmaktadır. Donör halkada elektron veren süstitüentlerin varlığı boyarların donör akseptör özelliklerini arttırmaktadır. İncelenen diğer çözücüler içinde de aynı eğilim gözlenmektedir. Asetik asit içinde V bileşiğinde beklenen bataokromik kayma gözlenmemektedir. Bunun nedeni bazik dimetilamino grubunun asetik asit içinde protonlanarak elektron çeken süstitüente dönüşmesidir. Fenil halkasının yerine 2-tiyenil ve 2-furil halkaları bağlandığında ise süstitüe olmayan fenil halkasına göre bataokromik kayma gözlenmektedir. 2-tiyenil halkası 46 nm, 2-furil halkası ise 44 nm bataokromik kaymaya neden olmaktadır. Bu değer yaklaşık 4-metoksi-süstitüe fenil bileşiğinin bataokromik etkisi kadardır.

Bu sonuç, sentezlenen donör- akseptör konjuge sistemine donör grup olarak fenil halkası yerine heterohalkaların bağlanmasının absorpsiyon maksimumlarını daha fazla bataokromik kaydırabileceğini göstermektedir. Ayrıca heterohalkalara uygun

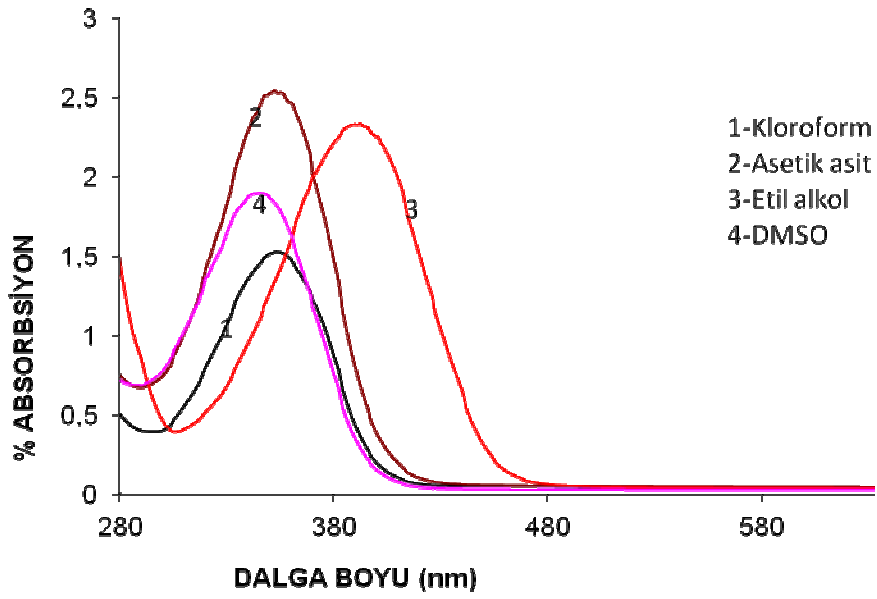
elektron veren grupların süstitüe edilmesiyle bu etkinin artırılabilceği de öngörülebilir. Diğer taraftan bu bileşiklerin absorpsiyon maksimumları çözücü polarlığı ile fazla değişmemektedir. Örneğin, 2-tiyenil-süstitüe bileşiğin(Bileşik VII) kloroform içindeki absorpsiyon maksimumu 382 nm iken, etanolde 382 nm, DMSO içindeki değer ise 378 nm olarak ölçülmüştür.Bu sonuç, bu bileşiklerin polimetin yapısına daha yakın olduğunu göstermektedir.



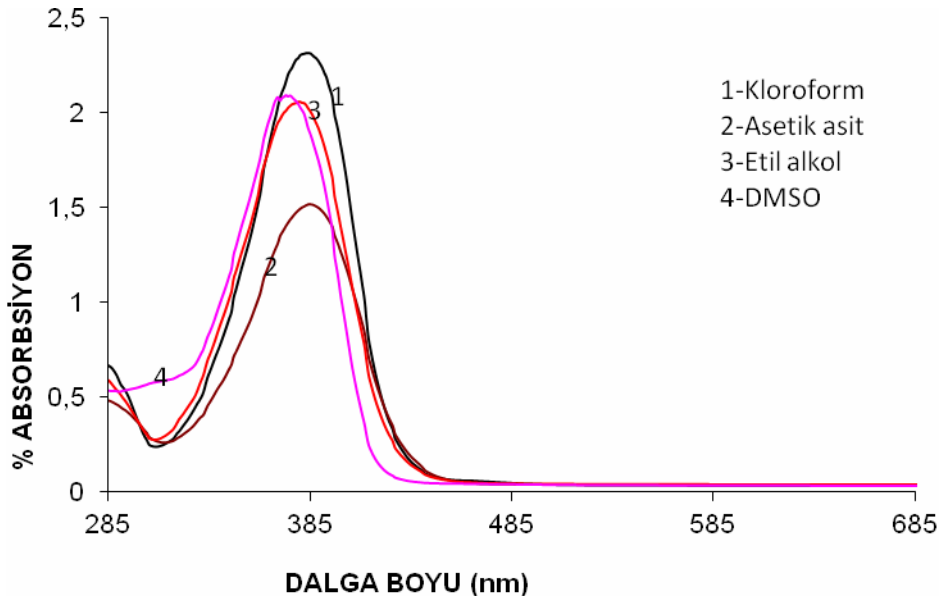
Şekil 4.18. Bileşik I'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



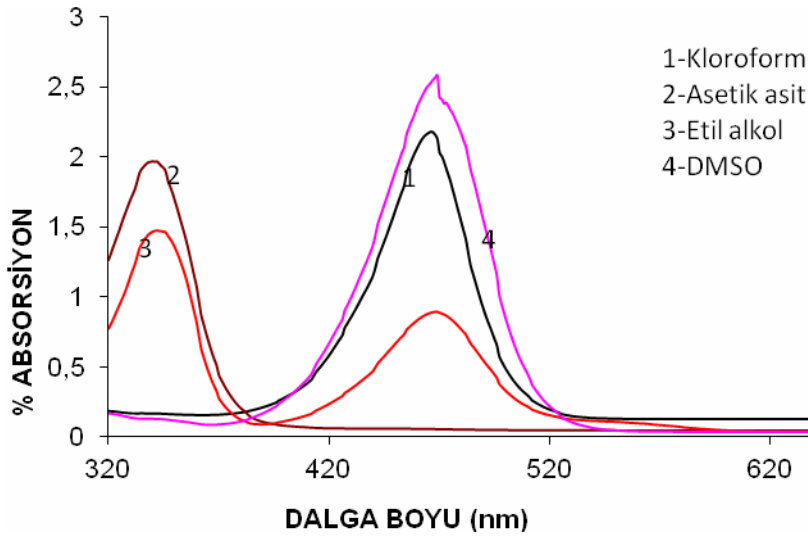
Şekil 4.19. Bileşik II'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



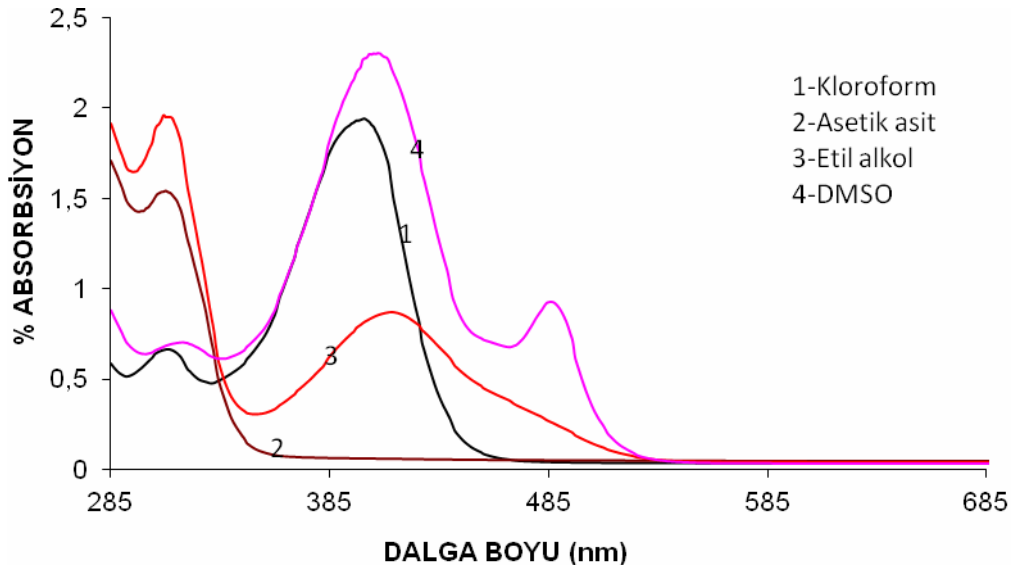
Şekil 4.20. Bileşik III'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



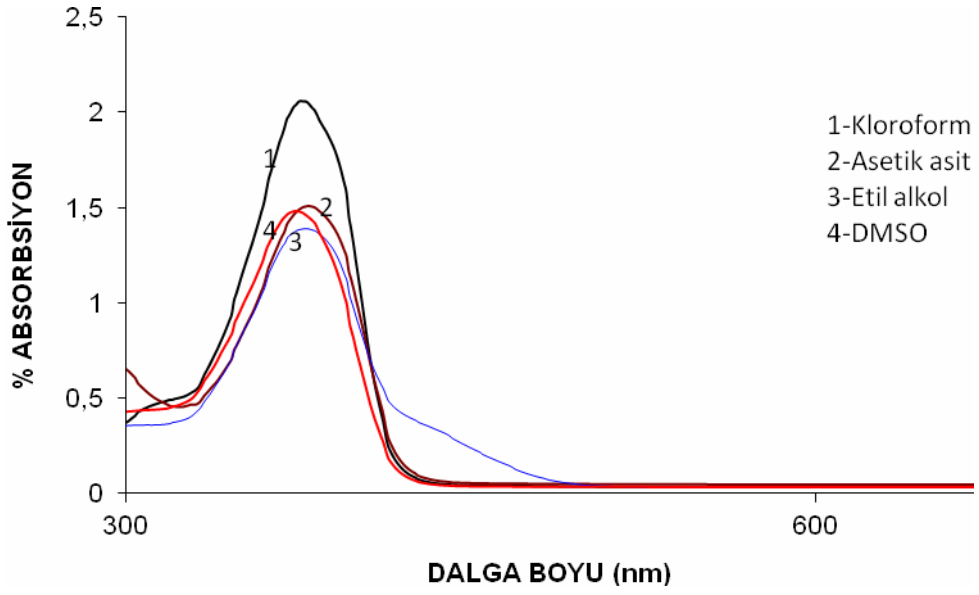
Şekil 4.21. Bileşik IV'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



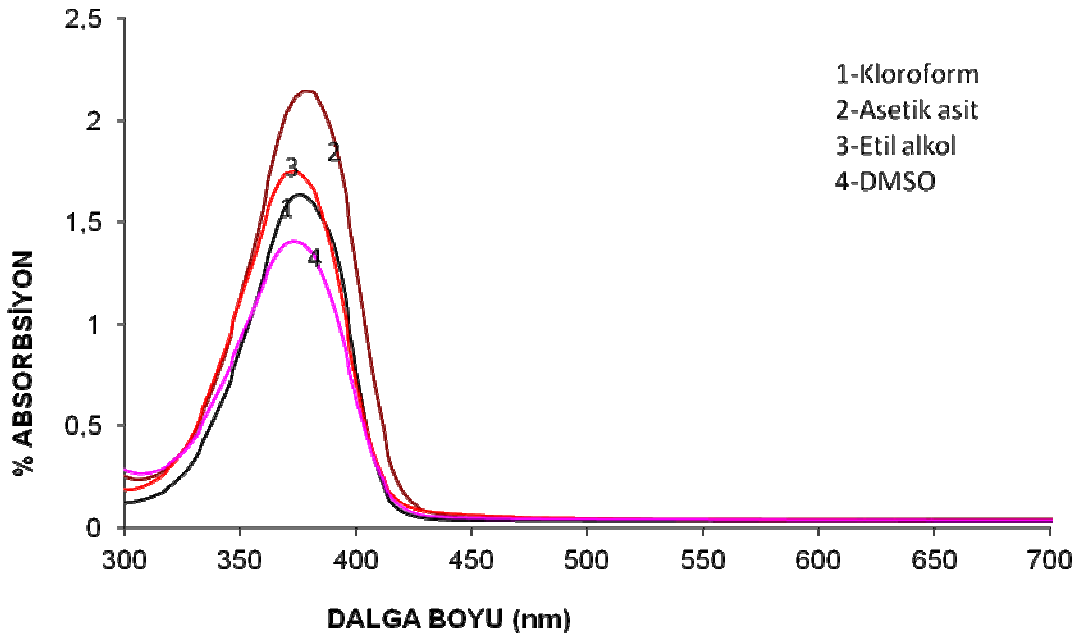
Şekil 4.22. Bileşik V'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 23. Bileşik VI'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.24. Bileşik VII'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.25. Bileşik VIII'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları

4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

Elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisini incelemek için bileşiklerin absorpsiyon spektrumları farklı çözücüler içinde alındı. Bu amaçla farklı polarlıkta aprotik ve protik olmak üzere dört çözücü seçildi. Bileşiklerin bu çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Bileşik I'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.18.'de görülmektedir. Bileşik I'in absorpsiyon maksimumu kloroform içindekine göre asetik içinde 2 nm, etil alkolde 43 nm ve DMSO içinde 42 nm batokromik olarak kaymaktadır. Bileşik II'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.19.'da verilmektedir. Bu bileşiğin absorpsiyon maksimumu çözücü polarlığı arttıkça hipsokromik kaymakta yani negatif solvatokromizm gözlenmektedir.

Bileşik III'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.20.'de, Bileşik IV'ün spektrumları Şekil 4.21.'de, Bileşik V'in spektrumları ise Şekil 4.22.'de verilmektedir.

Bu bileşiklerin absorpsiyon maksimumları, Bileşik V'in asetik asit içindeki maksimu dışında çözücü polarlığı arttıkça batokromik kaymakta ve Bileşik I ile benzer eğilim göstermektedir. Bileşik III, Bileşik V ve Bileşik VI'in etanol içindeki absorpsiyon maksimumları DMSO içindekilere göre daha batokromik olarak gözlenmektedir. Bu durum protik bir çözücü olan etanolün H-bağı etkileşimi ile bileşiklerin uyarılmış hallerini daha kararlı hale getirmesiyle açıklanabilir. Aynı zamanda etanol içinde spesifik çözücü etkileşiminin baskın olduğunu ve bu bileşiklerin polimetin yapısına daha yakın olduğunu gösterir. Asetik asit Bileşik V ile asit baz tepkimesi vererek kation oluşturmaktadır. Bileşik VI'nın kloroform içindeki spektrumlarında 313 nm ve 405 nm'de iki maksimum gözlenirken asetik asit içinde 405 nm'deki absorpsiyon maksimumu kaybolmaktadır. Bu sonuç asetik asit içinde yük transferinin olmadığını göstermektedir. Bu durum, protik bir çözücü olan asetik asitin karbonil gruplarını H – bağı oluşumu ile solvatize ederek temel halin enerjisini düşürmesiyle

açıklanabilir. Diğer çözücüler içinde ise kloroform içindekine benzer davranmaktadır.

Bileşik III'ün absorpsiyon maksimumu etil alkol içinde 41 nm batokromik kayarken DMSO içinde 6 nm hipsokromik kaymaktadır. Bileşik IV 'ün absorpsiyon maksimumu ise hem etilalkolde hem de DMSO içinde hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Bu sonuçlar, spesifik çözücü etkileşimlerine bağlı olarak bileşiklerin polien ya da polimetin yapıları arasında değiştiğini düşündürmektedir.

Heterosiklik süstitüe bileşiklerde ise(Bileşik VII ve Bileşik VIII) çözücü polarlığının artması absorpsiyon maksimumlarını fazla etkilememektedir(Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.). Gözlenen 2 nm'lik farklar çok az olup cihazın hata sınırları içindedir. Bu bileşiklerin absorpsiyon maksimumları çözücüye duyarlı değildir. Bu sonuç, heterohalkaların kromoforun temel hali ile uyarılmış halinin polarlıklarının ortam polarlığıyla değişmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, sentezlenen merosiyanin boyarlarında fenil halkasında 4-konumunda elektron veren süstitüentlerin varlığı pozitif solvatokromizme, elektron çeken grupların varlığı ise negatif solvatokromizme neden olmaktadır. Kromoforun donör kısmı heterohalka olduğunda ise solvatokromizm gözlenmemektedir.

KAYNAKLAR

1. Zolinger, H., "Heinrich zolinger third edition", Switzerland color chemistry, **Wiley-VHC**, (2003).
2. Panigrahi, M., Dash S., Patel S., Mishra B.K., "Synthesis of cyanines", **Tetrahedron**, 68: 781-805 (2012).
3. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., "Merocyanine dyes: synthesis, stcuofwie, properties and aplications", **Russian Chemical Reviews**, 78(2): 141-164 (2009).
4. Pudhom K., Kasai K., Terauchi H., Inome H., **Bioorg Med Chem**, 14: 8550 (2006).
5. Park S.Y., oh S.W., **Bull.Korean Chem Soc.** 24: 569 (2003).
6. Traven V.F., Miroshnikou VS., Chibisova T.A., Barachevsky V.A, Venidiktova O.V., Strokach Y.U.P., **Rus Chem Bull**, Int Ed 54: 2417 (2005).
7. Kovtun Y.U.P., Prostota Y.A.D., Shan dura M.P., Poronik Y.E.M., Tolmachev A.I., **Dyes Pigm**, 60: 215 (2004).
8. Kovtun Y.U.P., Prostata Y.A.O., Tolmachev A.I., **Dyes Pigm** 58: 83 (2003).
9. Yađi S., Maeda K., Nakazumi H., **J. Mater. Chem**, 9: 2991 (1999).
10. Kay A.J., Woolhouse A.D., Gainsford G.J., Haskel T.G., Barnes T.H., Mckinnie I.T., Wyss C.P., **J. Mater. Chem**, 11: 996 (2001).
11. Asiri, A.M., **Dyes and Pigments**, 42: 209 (1999)
12. Asiri A.M., "synthesis and absorption spectral properties of Bis-methine Dyes Exemplified by 2,5-Bis-arylidene-1-dicyanomethylene-cyclopentanes", **Bull.Korean Chem Soc.**, 24,(4): 426 (2003).
13. Asiri, A.M., "synthesis and characterisation of metine dyes derived from condensation of 4-nitrophenylacetonit-rile with aromatic aldehydes", **pigment 8.Resin Technology** 33(6): 370-374 (2004).
14. Ni A., Chen K., Tian H., "Synthesis of heteroaryl pyridone methine dyes" **Dyes and pigments**, 50: 13-19 (2001).
15. Rezende M.C., Campodonico P., Abuin E., Kossnyi J., "Merocyanine-type dyes from barbituric acid derivatives" **Spectrochimica Acta Part,A** 57: 1183-1190 (2001).

16. Rezende M.C., Flores P., Guerrero J., Villarroel L., "An NMR study of merocyanine-type dyes derived from barbituric acid" **Spectrochimica Acta Part, A**60: 1637-1640(2004).
17. Rezende M.C., Dominquez M., Wardell J.L., Skakle J.M.S., Low J.N., Glidewell C., "Supramolecular structures of five 5-(8-arylmethylene)-1,3-dimethylimidazole-2,4,6-(1H,3H,5H)-triones: isolated molecules, hydrogen-bonded chains and chains of fused hydrogen bonded rings" **Acta Cryst., C** 61: 0306-0311(2005).
18. Deb M.L., Bhuyan P.J., "Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature", **Tetrahedron Letters**, 46: 6453-6456(2005).
19. Bach G., Daehne S., "in Rodd's chemistry of carbon compounds" **Ed. M. Sainsbury**, Amsterdam, Elsevier, vol. IVB ch.15: 383(1997).
20. **Journal of American Chem. Soc.** 73: 5332(1951).
21. Kulinich A.V. "Synthesis and spectral properties of cyanine dyes-Derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium." **J. Photochem. Photobiol, A**198: 119(2008).
22. Kulinich A.V., "Elektronic Structure and solvatochromism of merocyanines NMR spectroscopic point of view" **Spectrochim. Acta**, part A68: 6(2007).
23. Photodynamics of polyene-poly methine transformation and spectral fluorescent properties of merocyanine dyes. **J. Phys. Chem. A**111: 13629(2007).
24. Structure and fluorescence properties of indole cyanine and merocyanine dyes with partially locked polymethine chain.
25. **Solvent kitap**.....
26. Kulinich A.V., Nadezhda A., Derevyanko, Alexander A., Ishchenko., "Elektronic Structure and solvatochromism of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid" **Journal Photochem. Photobiol A: Chemistry**, 188: 207-217(2007).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞAHAN, Murat
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.09.1971 Sorgun
Medeni hali : Evli
Telefon : 0(530) 460 29 13
Faks : 0(312) 375 58 84
e-mail : muratsahan06@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	1994
Lise	50.Yıl Lisesi	1987

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1994-95	Kentaş Boya Fabrikası	Kimyager
1995-1996	Düzen Laboratuvarı	Kimyager
1998-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

İzcilik, Bilgisayar teknolojileri, Doğa yürüyüşü