1,3-DİMETİLBARBİTÜRİK ASİT İLE BAZI HETEROSİKLİK VE KARBOSİKLİK AMİNLERDEN AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Emin ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2007
ANKARA

Mehmet Emin ÇELİK tarafından hazırlanan 1,3-DİMETİLBARBİTÜRİK ASİT İLE BAZI HETEROSİKLİK VE KARBOSİKLİK AMİNLERDEN AZO 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. Atilla ÖKTEMER …….
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Nermin ERTAN …….
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tahsin UYAR …….
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 01/10/2007

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN …….
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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet Emin ÇELİK

1,3-DİMETİLBARBİTÜRİK ASİT İLE BAZI HETEROSİKLİK VE KARBOSİKLİK AMİNLERDEN AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet Emin ÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2007

ÖZET

Bu çalışmada diazolanan çeşitli karboksiklik ve heterosiklik aminlerin 1,3-dimetilbarbütirik asit ile kenetlenmesinden iki seri azo dispers boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, UV, MS spektrometresi ve element analizleriyle aydınlatıldı. Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi ve çözeltide azo-hidrazon tautomerleşme dengesi tartışıldı. Boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent ve çözücü etkisi ayrıntılı olarak incelendi.

Bilim Kodu : **201.1.112**
Anahtar Kelimeler : **Azo boyarmaddeleri, 1,3-dimetilbarbütirik asit, Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi, Çözücü etkisi, Sübstitüent etkisi**
Sayfa Adedi :**101**
Tez Yöneticisi : **Prof. Dr. Nermin ERTAN**

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF AZO COMPOUNDS PREPARED FROM 1,3-DIMETHYLBARBITURIC ACİD WITH VARIOUS DIAZOTIZED CARBOCYCLIC AND HETEROCYCLIC AMINES

(M.Sc. Thesis)

Mehmet Emin ÇELİK

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
October 2007

ABSTRACT

In this study, two series of azo disperse dyes have been prepared by subsequent diazotization of various carbocyclic and heterocyclic amines and coupling with 1,3-dimethylbarbituric acid. The structures of the compounds were evaluated by FT-IR, ^{1}H-NMR, UV, MS spectra and elemental analysis. Absorption spectra of the dyes were examined in various solvents and azo-hydrazone tautomeric equilibria in solution were discussed. The substituent and solvent effects on the absorption spectra of the dyes were examined in detail.

Science Code : 201.1.112
Key Words : Azo dyes, 1,3-dimethylbarbituric acid, Azo-Hydrazone Tautomerism, Substituent effect, Solvent effect
Page Number : 101
Adviser : Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Nermin ERTAN'a,

Kıymetli tecrübelerinden faydalandığım ve deneylerim sırasında bana yol gösteren hocam Yrd. Doç. Dr. Zeynel Seferoğlu'na,

Çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen laboratuar arkadaşlarım Aytül SAYLAM, Banu KÖSE, Ergin YALÇIN ve Jale ERTEM'e,

Arkadaşlarım Hatice Tuğba GÜMÜŞDERE ve Silver GÜNEŞ'e,

Ve de aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 4

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması 4

2.2. Azo Boyarmaddeleri 7

2.2.1. Azo boyarmaddelerin temel yapısı 6

2.3. Dispers Azo Boyarmaddeler 6

2.3.1. Hidroksiazo boyarlarında Azo-Hidrazo tautomerleşmesi 6

2.4. Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi 10

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM 16

3.1. Araç ve Gereçler 16

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 16

3.1.2. Kullanılan cihazlar 16

3.2. Yöntem 17

3.2.1. Diazolama tepkimeleri 17

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri 18

Sayfa

4. DENEL KISIM 19

4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem 19

4.2. Heterosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem 19

4.3. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması 19

4.4. Karbosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler.....20

4.5. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler 22

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 26

5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması 26

5.1.1. 5-fenilazo-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 26

5.1.2. 5-(4-tolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 28

5.1.3. 5-(4-metoksifenilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 30

5.1.4. 5-(4-klorfenilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 32

5.1.5. 5-(4-nitrofenilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 34

5.1.6. 5-(2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 36

5.1.7. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 40

5.1.8. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 42

5.1.9. 5-(4-fenil-2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 44

Sayfa

5.1.10. 5-(4-(4-klorfenil)-2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 46

5.1.11. 5-(4-nitrofenilsülfonil-2-tiyazolilazo)asetat-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 48

5.1.12. 5-(4-etiltiyazolilazo)asetat-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 50

5.1.13. 5-(2-benzotiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 52

5.1.14. 5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 54

5.1.15. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit yapısının aydınlatılması 56

5.2. Bileşiklerin Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi 58

5.2.1. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi.....58

5.2.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi 71

5.3. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüentlerin Etkisi.....96

5.3.1. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi.....96

5.3.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi.....97

KAYNAKLAR 99

ÖZGEÇMİŞ.....103

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....6

Çizelge 5.1. I-a bileşiğinin element analizi sonuçları.....27

Çizelge 5.2. I-b bileşiğinin element analizi sonuçları.....29

Çizelge 5.3. I-c bileşiğinin element analizi sonuçları.....31

Çizelge 5.4. I-d bileşiğinin element analizi sonuçları.....33

Çizelge 5.5. I-e bileşiğinin element analizi sonuçları.....35

Çizelge 5.6. II-a bileşiğinin element analizi sonuçları.....37

Çizelge 5.7. II-b bileşiğinin element analizi sonuçları.....41

Çizelge 5.8. II-c bileşiğinin element analizi sonuçları.....43

Çizelge 5.9. II-d bileşiğinin element analizi sonuçları.....45

Çizelge 5.10. II-e bileşiğinin element analizi sonuçları.....47

Çizelge 5.11. II-f bileşiğinin element analizi sonuçları.....49

Çizelge 5.12. II-g bileşiğinin element analizi sonuçları.....51

Çizelge 5.13. II-h bileşiğinin element analizi sonuçları.....53

Çizelge 5.14. II-i bileşiğinin element analizi sonuçları.....55

Çizelge 5.15. II-j bileşiğinin element analizi sonuçları.....57

Çizelge 5.16. 5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorbsiyon dalga boyları (nm).....60

Çizelge 5.17.5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki piperidin ilave edilmiş absorbsiyon dalga boyları (nm).....65

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 5.18. 5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin metanol içinde asidik ve bazik ortamlaradaki absorbsiyon dalgaboyları (nm).....65

Çizelge 5.19. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları(nm).....73

Çizelge 5.20. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki piperidin ilave edilmiş absorbsiyon dalga boyları (nm).....83

Çizelge 5.21. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin metanol içinde asidik ve bazik ortamlaradaki absorbsiyon dalga boyları (nm).....84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Azo-hidrazon tautomerleşmesi.....10

Şekil 5.1. I-a bileşiğinin FTIR spektrumu.....27

Şekil 5.2. I-a bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....28

Şekil 5.3. I-b bişeğinin FTIR spektrumu.....29

Şekil 5.4. I-b bişeğinin DMSO-d_6 çözücüsü içinde ^{1}H NMR spektrumu.....30

Şekil 5.5. I-c bişeğinin FTIR spektrumu.....31

Şekil 5.6. I-c bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....32

Şekil 5.7. I-d bileşiğinin FTIR spektrumu.....33

Şekil 5.8. I-d bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....34

Şekil 5.9. I-e bileşiğinin FTIR spektrumu.....35

Şekil 5.10. I-e bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....36

Şekil 5.11. II-a bileşiğinin FTIR spektrumu.....38

Şekil 5.12. II-a bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içinde ^{1}H NMR spektrumu....38

Şekil 5.13. II-a bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....39

Şekil 5.14. II-a bileşiğinin kütle spektrumu.....39

Şekil 5.15. II-a bileşiğinin ORTEB diyagramı.....40

Şekil 5.16. II-b bileşiğinin FTIR spektrumu.....42

Şekil 5.17. II-b bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....42

Şekil 5.18. II-c bileşiğinin FTIR spektrumu.....44

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.19. II-c bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....44

Şekil 5.20. II-d bileşiğinin FTIR spektrumu.....46

Şekil 5.21. II-d bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....46

Şekil 5.22. II-e bileşiğinin FTIR spektrumu.....48

Şekil 5.23. II-e bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....48

Şekil 5.24. II-f bileşiğinin FTIR spektrumu.....50

Şekil 5.25. II-f bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....50

Şekil 5.26. II-g bileşiğinin FTIR spektrumu.....52

Şekil 5.27. II-g bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....52

Şekil 5.28. II-h bileşiğinin FTIR spektrumu.....54

Şekil 5.29. II-h bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....54

Şekil 5.30. II-i bileşiğinin FTIR spektrumu.....56

Şekil 5.31. II-i bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....56

Şekil 5.32. II-j bileşiğinin FTIR spektrumu.....58

Şekil 5.33. II-j bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu.....58

Şekil 5.34. I-a bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....61

Şekil 5.35. I-b bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....62

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.36. I-c bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....63

Şekil 5.37. I-d bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....64

Şekil 5.38. I-e bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....65

Şekil 5.39. I-a bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....66

Şekil 5.40. I-a bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....67

Şekil 5.41. I-b bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....68

Şekil 5.42. I-b bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....68

Şekil 5.43. I-c bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....69

Şekil 5.44. I-c bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları..... 69

Şekil 5.45. I-d bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....70

Şekil 5.46. I-d bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....70

Şekil 5.47. I-e bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....71

Şekil 5.48. I-e bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....71

Şekil 5.49. II-a bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....74

Şekil 5.50. II-b bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....75

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.51. II-c bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....76

Şekil 5.52. II-d bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....77

Şekil 5.53. II-e bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....78

Şekil 5.54. II-f bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....79

Şekil 5.55. II-g bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....80

Şekil 5.56. II-h bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....81

Şekil 5.57. II-i bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....82

Şekil 5.58. II-j bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları.....83

Şekil 5.59. II-a bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....84

Şekil 5.60. II-a bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....85

Şekil 5.61. II-b bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....86

Şekil 5.62. II-b bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....86

Şekil 5.63. II-c bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....87

Şekil 5.64. II-c bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....87

Şekil 5.65. II-d bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....88

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.66. II-d bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....88

Şekil 5.67. II-e bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....89

Şekil 5.68. II-e bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....89

Şekil 5.69. II-f bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....90

Şekil 5.70. II-f bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....91

Şekil 5.71. II-g bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....92

Şekil 5.72. II-g bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....92

Şekil 5.73. II-h bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....93

Şekil 5.74. II-h bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....93

Şekil 5.75. II-i bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....94

Şekil 5.76. II-i bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....94

Şekil 5.77. II-j bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 95

Şekil 5.78. II-j bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları.....96

1.GİRİŞ

Renklendiriciler görünür bölgedeki ışığı (400-700nm) absorblama yeteneklerine bağlı olarak tanımlanırlar. Tarih öncesi zamanlardan beri insanlar doğal organik ve inorganik renklendiricileri kullanmaktadırlar. İlk sentetik boyarmadde olan Mauve 1856 yılında W.H. Perkin tarafından keşfedilmiştir. Son 130 yılda milyonlarca sentetik boyarmadde üretimi gerçekleştirilmiştir.

Renklendiriciler, temelde organik ve inorganik yapıdaki renklendiriciler olmak üzere iki büyük gruba ayrılır. Her bir grup kendi içerisinde ayrıca doğal ve sentetik boyarmaddeler olmak üzere tekrar sınıflandırılabilir. Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak da sınıflandırılabilir. Bu ayrım kesin olmayıp bazı boyarmaddeler pigment sınıfına da dahil edilebilir. Pigmentler uygulandıkları ortamda çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Boyarmaddeler ise kısmen veya tamamıyla çözündüğü sıvı içerisinde çeşitli substratlara (tekstil materyalleri, deri, kağıt ve saç gibi) uygulanırlar.

Dispers boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu suda çözünmezler. Sulu çözeltide suspansiyon halinde selüloz asetat elyaflarına uygulanırlar. 1970 yılından itibaren polyester elyafların dispers azo boyarmaddeleriyle boyanabilmesi nedeniyle renklendiriciler içinde çok hızlı bir gelişme göstermişlerdir. Dispers boyarmaddelerin % 70 den fazlasını monoazo boyarmaddeleri oluşturmaktadır ve ticari olarak çok yaygın kullanılmaktadırlar. 1970-1990 yılları arasında, dispers monoazo boyarmaddelerin oranında %50 den %70'e artış gözlenmesine karşılık antrakinon monoazo boyarların oranında %25 den %15 e azalma gözlenmiştir. Dispers monoazo boyarmaddelerinin, antrakinon boyarmaddelerine oranla bu kadar baskın olmasında en önemli neden, ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları ve parlak renkler vermeleridir. Bugün çok sayıda mor ve mavi azo dispers boyarmaddeler bulunmaktadır [Hunger K., 2003].

Son otuz yıl içerisinde diazo veya kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik aromatik bileşikler azo boyarmaddelerinìn elde edilmesinde kullanılmıştır. Diazo veya kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik grupların bulunduğu çok sayıda patent bulunmaktadır. Bu boyarmaddelerin anilin türevleri içeren diazo bileşenlerine göre boyama güçleri daha yüksektir ve daha parlak renkler vermektedir. Örneğin amino grubu bağlı olan tiyazol, tiyofen ve izotiyazol bileşikleri çok daha güçlü elektron çekici özellikleri nedeniyle karşılık gelen anilin türevlerine oranla daha batokromik bir etki göstermektedir [Karcı F.,2005]. Heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeleri, sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralığında parlak ve kuvvetli renk tonları vermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı ticari önem taşıyan ürünlerde bu renk aralığına karşılık gelen azobenzen dispers boyarmaddelerinin yerlerini almışlardır. Ayrıca selüloz asetata tutunma yeteneklerinden dolayı heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers azo boyarmaddelerin önemi artmıştır. Aminotiyofen ve aminotiyazol türevleri diazo bileşikleri olarak oldukça önemlidir. Heterosiklik bileşikler, mavi dispers boyarlar için kenetlenme bileşeni olarak nadiren kullanılmasına karşın, 2-aminotiyazol ve 2-aminotiyofen türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılması sonucu elde edilen dispers azo boyarmaddelerin parlak tonlara ve yüksek renk kuvvetine sahip olduğu belirlenmiştir [Towns A.D. 1999].

Heterosiklik halkalar içeren azo bileşiklerinin bir kısmı kanser tedavisinde kullanılmakta ve çoğunun önemli biyolojik etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir [Daskalova L.I.,2006]. Aspirin, asetaminofen ve kafein ile barbiturat bileşiklerini içeren ağrı kesiciler migren tedavisinde kullanılmaktadır [Silberstein S.D.,2001]. Barbitürik asitin biyolojik aktifliklerinden dolayı bu kullanımlarına ilaveten nonliner optik sistemlerde (NLO) de kullanılmaktadır [Feng J.D., 2006].

Bu çalışmanın amacı, renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunmak ve sübstitüentler ile heterohalkaların azo

boyarmaddelerinin rengi üzerine etkisini araştırmaktır. Bunun için, heterosiklik halka içeren 1,3-dimetilbarbitürik asit kenetlenme bileşeni olarak seçildi. Çeşitli heterosiklik ve karbosiklik aminlerin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek bir seri azo bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Azo-hidrazo tautomerleşmesi gösterebilecek yapıda olan bileşiklerin katı fazda ve çözelti fazında tautomerik yapıları araştırıldı. Renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla bileşiklerin absorbsiyon spektrumları ayrıntılı olarak incelendi. Heterosiklik ve karbosiklik bileşiklerin ve bu bileşiklere bağlı olan grupların renk üzerine etkisi karşılaştırıldı. Ayrıca, çözücü etkisi ile asidik ve bazik ortamdaki spektroskopik özellikleri incelendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına veya uygulama metotlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Boyarmaddelerin uygulanan substratlara, uygulama metotlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ayrıca boyarmaddeler elektrofotografi (fotokopi ve lazer yazıcılarda) gibi yüksek teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu tür teknolojilerde azo boyarmaddeler daha fazla kullanılmakla beraber ftalosiyanin, antrakinon, ksanten ve trifenilmetan boyarmaddeleri de kullanılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

Reaktif Boyarmaddeler: Bu türden boyarmaddeler elyafa (özellikle pamuğa) kovalent bağ ile bağlanır. Yün ve naylon için daha az kullanılmaktadır. İlk defa 1956 yılında ICI tarafından ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır ve bu tip boyarmaddelerin boyama metotu çok basittir ve yüksek yıkama haslığına sahiptirler. Reaktif boyarmaddeler çok dar absorbsiyon bandları gösterirler ve parlak renkler vermektedirler. Reaktif boyarmaddeler kimyasal olarak azo (metallize azo içerir), trifenodioksazin, ftalosiyanin, formazon ve antrakinon boyarmaddeleri olarak sınıflandırılır.

Dispers Boyarmaddeler: Dispers boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu suda çözünmezler, bunlar sulu çözeltide suspansiyon halinde polyester üzerine uygulanmaktadır. Naylon, selülöz, selülöz asetat ve akrilik elyaflar üzerine ise daha az uygulanırlar.

Direkt Boyarmaddeler: Bunlar suda çözünebilen ve sulu çözeltide selülözik elyaflara uygulanabilen boyarmaddelerdir. Pamuk, selülöz, kağıt ve sınırlı olarak da naylon boyamada kullanılmaktadır.

Vat Boyarmaddeler: Vat boyarmaddeler suda çözünmezler ancak bunlar alkali banyosunda indirgendikten sonra çözülebilir löko tuzları haline getirilir ve selülözik elyaflara uygulanabilir. Antrakinon ve indigoid boyarmaddeler bu sınıftandır.

Sülfür Boyarmaddeler: Sodyum sülfit gibi bir indirgeme ajanı beraberinde alkali banyosunda indirgendikten sonra pamuğa uygulanabilir. Bu tür boyarmaddeler ekonomik bakımdan uygun olup yıkama haslıkları çok iyidir.

Katyonik (Bazik) Boyarmaddeler: Suda çözünebilir katyonik boyarmaddeler, kağıt, poliakrilonitril, naylon ve polyesterleri boyamak için kullanılmaktadır.

Asidik Boyarmaddeler: Suda çözünebilen anyonik grupları olan boyarmaddeler olup naylon, yün, ipek ve modifiye edilmiş akrilleri boyamada kullanılır. Bu tür boyarmaddeler azda olsa kağıt, deri, yiyecek ve kozmetik ürünlerinde kullanılır.

Solvent Boyarmaddeler: Çözülebilir polar grupları içermeyen (sülfonik asit, karbosiklik asit veya kuarterner amonyum grubu gibi) suda çözünmeyen ve diğer çözücülerde çözünebilen boyarmaddelerdir. Bunlar plastik, yağ veya balmumu gibi yapıları boyamada kullanılır. Azo ve antrakinon ile nadir olarak da ftalosiyanin ve triarilmetan boyarmaddeleri bu gruba ait yapılar olarak sayılabilir [Hunger K., 2003].

Çizelge 2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması [Hunger K., 2003]

Sınıf	Substrat	Uygulama metodu	Kimyasal yapısı
Asit	Naylon, yün, ipek, mürekkep ve deri	Genellikle nötral veya asidik boya banyosunda	Azo, antrakinon, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro ve nitrozo
Azoik bileşenler	Pamuk, suni ipek, selülöz asetat ve polyester	Elyafa önce kenetlenme bileşeni emdirilir ve ardından karalı haldeki diazonyum çözeltisi emdirilir	Azo
Bazik	Kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Asit banyosunda uygulanır	Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, oksazin ve antrakinon
Direkt	Pamuk, suni ipek, kağıt, deri ve naylon	Nötral veya zayıf alkali ortamda uygulanır	Azo, ftalosiyanin, stilben ve oksazin
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Sulu ortamda yüksek sıcaklıkta veya yüksek basınç düşük sıcaklıkta uygulanabilir	Azo, antrakinon, stiril ve nitro
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Alkali ortamda ısıtılmayla reaktif merkez ile fonksiyonel grup birbiriyle bağlanır	Azo, antrakinon, ftalosiyanin, formazon, oksazin
Solvent	Plastikler, cilalar, mürekkep, yağlar	Bir organik çözücüde çözülerek uygulanırlar.	Azo, trifenilmetan, antrakinon ve ftalosiyanin
Sülfür	Pamuk ve suni ipek		Azo, trifenilmetan, antrakinon, ftalosiyanin
Vat	Pamuk,suni ipek ve yün	Suda çözünmeyen boyarmadde, sodyumhidrojen sülfit ile indirgenir ve elyafa emdirilip tekrar yükseltgenir	Antrakinon ve indigoid

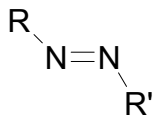
2.2. Azo Boyarmaddeleri

Azo boyarmaddeleri boyarmaddelerin en önemli sınıflarından birisidir, dünyadaki toplam boyarmadde üretiminin % 50'den daha fazla kısmını oluşturmaktadır. Bunun başlıca sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

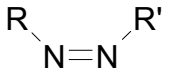
- Boyama güçlerinin yüksek olması (azo boyarmaddelerin boyama gücü antrakinon boyarmaddelerinin iki katı kadardır),
- Kolaylıkla sentezlenebilmeleri,
- Ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebilmeleri,
- Çok geniş bir renk aralığına sahip olmaları ve haslık özelliklerinin iyi olmasıdır.

2.2.1. Azo boyarmaddelerin temel yapısı

Azo boyarmaddeleri en az bir tane, çoğunlukla iki tane olmak üzere aromatik yapı ve azo grubu içermektedir. *cis*- formuna göre *trans*- formunda daha kararlıdır. Her bir azot atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır bağlandığı karbon-azot-azot bağı arasında 120° lik açı bulunmaktadır.



(1)



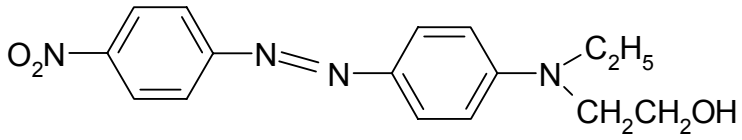
(2)

2.3. Dispers Azo Boyarmadeler

Dispers boyarmaddeler neredeyse tamamıyla suda çözünmezler, bunlar selülöz asetat da dâhil olmak üzere bütün sentetik elyaflara sulu suspansiyonlar halinde uygulanırlar. Azobenzen türevi dispers boyarmaddeler çoğunlukla sarı, turuncu ve kırmızı renklidir. Dispers boyarların %70 den fazlasını da monoazo boyarları oluşturmaktadır. Yeni

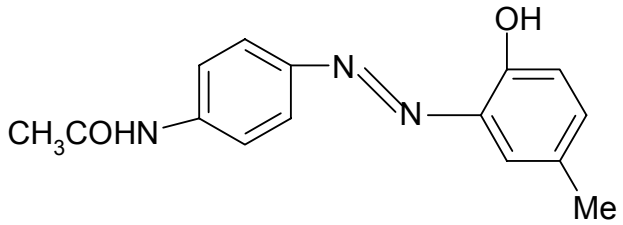
monoazo boyarları sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır.

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



Dispersol Fast Scarlet B

Karbosiklik boyarmaddeler benzen ve naftalen türevlerine dayanmaktadır ve bunlar sarı, kırmızı, mavi ve yeşil renkler vermekte olup çoğunlukla polyester, selülöz, naylon, poliakrilonitril ile deri gibi substratları boyamada kullanılır [Zoliger H.,2003]. Bu tip boyarmaddelere örnek olarak Dispers Yellow verilebilir[US.5852179,1998].



Disperse Yellow

Heterosiklik azo boyarmaddelerinde kenetlenme ve diazo bileşeni olarak heterosiklik bileşikler kullanılabilmektedir.

Heterosiklik azo boyarmaddeleri, haslık özellikleri ve parlaklığının çok iyi olması nedeniyle son yıllarda boyarmadde kimyasında önemli bir yere sahip olmuştur ve antrakinon boyarmaddelerine nazaran daha çok kullanılmaktadır. Son yirmi yıl içinde heterosiklik azo boyarmadde üretiminde % 50-70 oranında bir artış görülmesine karşılık aynı süreç içerisinde antrakinon boyarmaddelerde %15-20 arasında bir azalma görülmüştür[Hamprecht R., 2005].

Ticari öneme sahip olan heterosiklik azo boyarmaddeleri kenetlenme bileşenlerinde heteroatom olarak azot içermektedir. Bunlara; indoller, pirazolonlar, piridonlar, barbitürik asit ve imidazoller örnek gösterilebilir.

Heterohalkalı diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır. Heterohalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilmektedir [Karcı F.,2005, Towns A.D., 1999].

Yen M.S., polisubstitüe–2-aminotiyofen ile 2-piridon ve 5-pirazolon türevleri kenetleyerek bir seri bis-hetaril monoazo boyarmaddesi sentezlemiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin solvatokromik özelliklerini incelemiş ve çözücü polarlığı azaldıkça absorpsiyon maksimumlarında hipsokromik kayma gözlemiştir. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücülerin dielektrik sabiti ile düzenli bir değişim gösterdiğini (DMF>CH_3OH>CH_3COCH_3>$CHCl_3$) bildirmiştir [Yen M.S., 2004].

Hallas G., nitrosübstitüe 2- ve 3-aminotiyofen bileşiklerinden bir seri tiyenilazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Bu boyarmaddelerin menekşe renginden yeşile değişen bir renk skalasına sahip olduğu görülmüştür. Boyarmadde sentezlerinde kulanılan 2-aminotiyofen bileşikleri ya aktifleştirilmiş klorotiyofen bileşiklerinin aminolanması ya da bu bileşiklerin

Gewald reaksiyonuna göre sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen tiyenil–3-azo boyarmaddeleri 3-amino–2-metil-oksokarboniltiyofen bileşiklerinden elde edilmiştir [Hallas G., 1997].

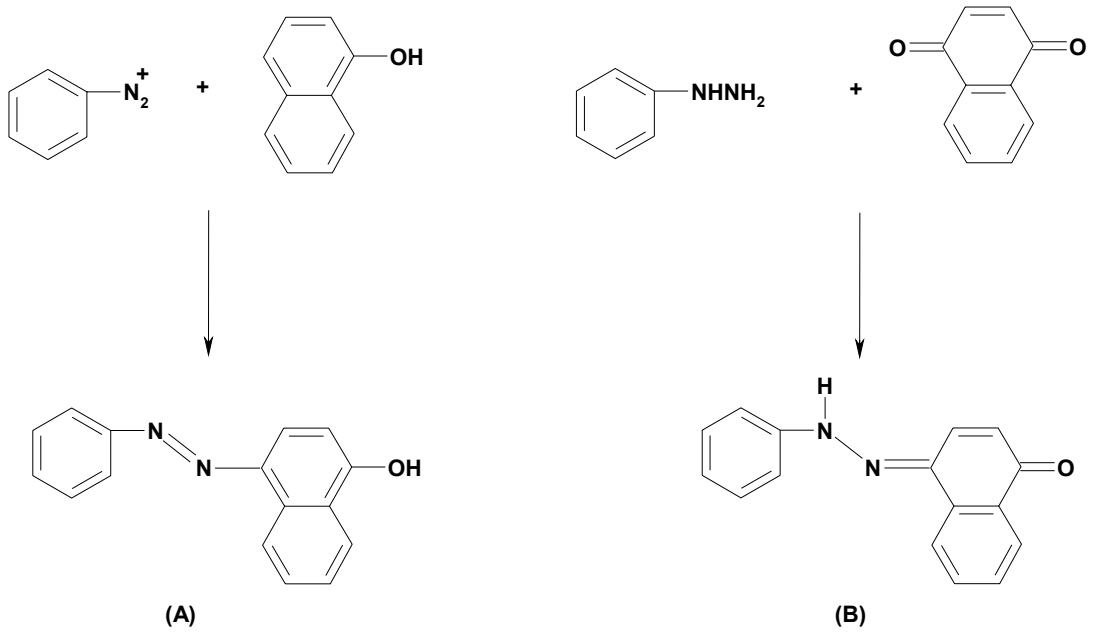
Hallas G., kırmızıdan mora bir seri tiyenil-2-azo dispers boyarmaddelerin çözeltideki renk özelliklerini incelediği çalışmasında tiyenil-2-azo boyarmaddelerinin 3- ve 5- konumlarına bağlı olan grupların elektron çekme özelliğinin artmasıyla pozitif solvatokromik kayma gözlemiştir. Absorpsiyon maksimumundaki kaymaları nicel PPP-MO hesaplamaları ile makul doğrulukta tahmin etmiştir [Hallas G., 1997].

Maradiya H.R., 5-asetil-2-amino-4-metiltiyazol ile N-alkilanilin türevlerini kenetleyerek bazı yeni heterosiklik azo boyarmaddeleri sentezlemiş ve bunların naylon ve poliester elyafı boyama performansını değerlendirilmiştir. Boyarmaddelere elektron veren gruplar bağlandığında (örneğin azo grubuna göre orto- konumuna metil grubu bağlandığında) batokromik kayma gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerle boyanmış olan elyafın çok iyi ışık haslığına, yıkama haslığına ve sürtünme haslığına sahip olduğunu görmüştür [Maradiya H.R., 2001].

2.4. Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi

Hidroksi azo boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerleşmesi gözlenir. Ayrıca enol tipindeki kenetlenme bileşiklerinden elde edilen boyarmaddeler de azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterirler.

Zincke ve Bindewald 1884 ‘te yapmış olduğu çalışmada benzendiazonyum klorür ile 1-naftol’ü kenetlemiş ve fenilhidrazinin 1,4-naftakinonla kondenzasyonu sonucu elde edilen ürünlerin aynı olduğunu görmüşlerdir. Söz edilen tepkimelerde Şekil 2.1’de A ve B ile gösterilen azo ve hidrazo bileşiklerinin oluşması beklenirken bu iki ürün arasında bir dengenin varlığını ve bu dengenin de azo-hidrazon dengesi olduğunu ileri sürmüşlerdir.



Şekil 2.1. Azo-hidrazon tautomerleşmesi (A) azo, (B) hidrazon

Azo – hidrazon tautomerlerin sadece renkleri farklı değil aynı zamanda boyama şiddetleri(bu yüzden ekonomik değerleri de) ve ışık haslığı gibi özellikleri de farklıdır. Genellikle, hidrazon formu azo formuna göre daha batokromiktir ve daha yüksek boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo–1-naftol sistemi için azo tautomer (A) sarı renkte (λ~ 410 nm, ε ~25,000) olmasına karşın, hidrazon tautomer (B) turuncu renktedir(λ~ 480 nm, ε ~35,000). Bu nedenle ticari hidroksiazo boyarmaddelerinde daha çok hidrazon formu tercih edilmektedir.

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir [Gordon P.F. 1983].

Tautomerleşme dengesi üzerine çözücülerin etkisi oldukça önemlidir. Genellikle polar çözücüler hidrazon formunu baskın kılarken polarlığı düşük olan çözücüler azo formunu baskın hale getirmektedir. Ayrıca çözücüye

duyarlı boyarmaddeler için, üç boyutlu yapıya sahip olan çözücüler (formamid ve asetik asit gibi) hidrazon formunu baskın kılarken iki boyutlu yapıya sahip olan çözücüler (piridin ve alkoller gibi) azo formunu baskın hale getirmektedir [Reichardt C. 1998].

Tautomerleşme üzerine sübstitüentlerin etkisi de önemlidir. NO_2 gibi elektron çekici gruplar hidrazon yapısını daha kararlı hale getirirken, özellikle metoksi gibi elektron verici gruplar azo yapısını kararlı hale getirmektedir [Reichardt C. 1998].

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkilere, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Elyafa bağlı olan değişim genellikle çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir.

Boyarmadde ve çözücü arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları kadar moleküliçi hidrojen bağları da önemlidir. 2-fenilazo-1-naftol ve 1-fenilazo-2-naftol bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve sübstitüent etkisinin incelendiği bir çalışmada, hidrazon formunun azo formuna göre daha kararlı olduğu ifade edilerek hidrazon formunda oluşan moleküliçi hidrojen bağının hidrazon formunu daha kararlı kılmasıyla açıklanmıştır [Gordon P.F.,1983]

Azo-hidrazon dengesine ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Son yıllardaki tauomerleşme dengesi üzerine yapılan çalışmalarda Raman, IR, ^{1}H, ^{15}N ve ^{13}C-NMR ve X-ışını kristallografisi teknikleri de kullanılmaktadır. Diğer taraftan tautomerleşme dengesi ile ilgili olarak son yıllarda yoğun bir şekilde PPP MO ve DFT yaklaşımları kullanılarak teorik çalışmalar da yapılmaktadır. Teorik çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyuşup uyuşmadığı da tartışılmaktadır.

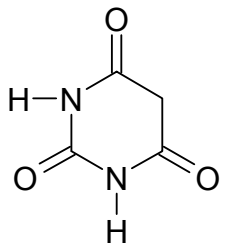
Ertan N, 3-metil–1-fenil-2-pirazolin-5-on bileşiğini çeşitli heterosiklik aminlerin diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek bir seri hetarilazopirazolon boyarmaddelerini sentezlediği çalışmasında bileşiklerin azo-hidrazon tautomerleşmesi üzerine çözücü, sübstitüent etkilerini incelemiştir. Ayrıca bileşiklerin pKa değerlerini de spektroskopik yöntemle belirlemiş ve metanol, DMSO ve DMF gibi çözücülerde boyarmaddelerin kolayca iyonlaştığını kaydetmiştir [Ertan N., 1999].

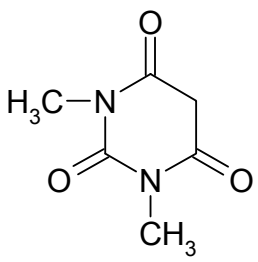
Yine Ertan N. ve çalışma grubu çeşitli heterosiklik kenetlenme bileşenleriyle heteroaromatik diazonyum tuzlarından elde ettikleri bishetarilazo bileşiklerinin azo-hidrazon tautomerleşme dengesini inceledikleri çalışmalarında hetarilazopiridonlarda[Ertan N.,1995], hetarilazokinolonlar [Saylam A.,2006] ve hetarilazokumarinlerde [Karcı F.,2005] de DMSO ve DMF içinde bileşiklerin kısmen iyonlaştığını rapor etmişlerdir. Ayrıca, bu bileşiklerden bazılarının X-ışını kırınım yöntemiyle yapılarını aydınlatarak katı fazda hidrazon yapısında bulunduklarını belirlemişlerdir [Seferoğlu Z.,2006, Temel A.,1996].

Seferoğlu Z. ve arkadaşları, çeşitli indol türevlerinden elde ettikleri hetarilazoindol bileşiklerinin ise kararlı formunun azo yapısı olduğunu hem spektroskopik [Seferoğlu Z.,2007] hem de X-ışını kırınım yöntemi[Seferoğlu Z.,2006] ile belirlemişlerdir.

Gaz fazında NMR ile tautomerleşme üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen veriler teorik hesaplamalarla ve termodinamik parametrelerle kıyaslanabilir. Çünkü, kuramsal hesaplamaların çoğu gaz fazı için yapılmaktadır. [Claramunt R.M. 2006].

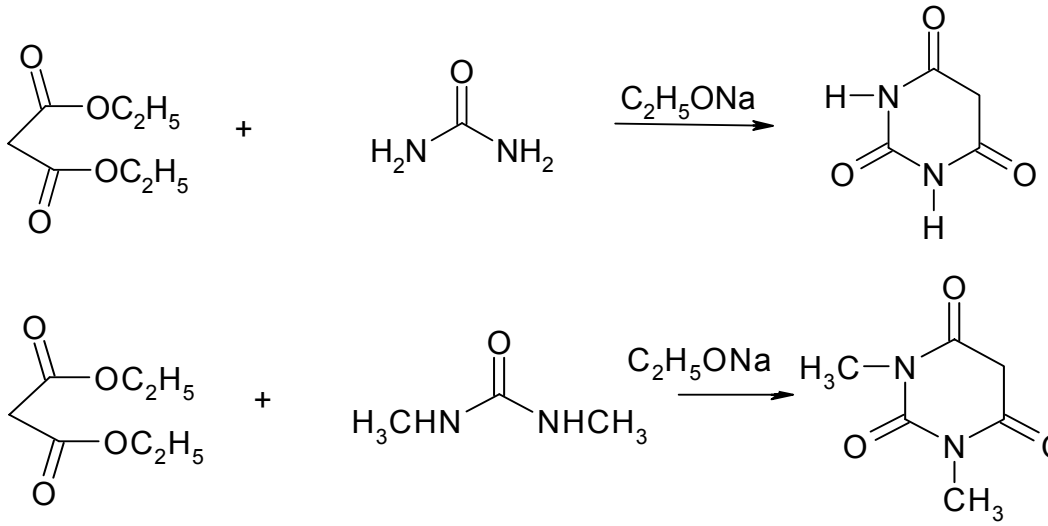
Bu çalışmada kenetlenme bileşeni olarak 1,3-dimetilbarbitürik asit seçilmiştir.Barbitürik asit ilk olarak 1864 yılında Alman bilim adamı Adolf von Baeyer tarafından doğal kaynaklardan elde ettiği malonik asit ile üreden sentezlenmiştir [Silberstein S.D.,2001].





Barbitürik Asit 1,3-dimetilbarbitürik asit

Bugün ise barbitürik asit ve 1,3-dimetilbarbitürik asit, dietil malonat veya alkil türevlerinin bir baz beraberinde üre ile kondenzasyonundan yüksek verimle elde edilmektedir. Dietil malonat, üre ile sodyum etoksit beraberinde barbitürik asit vermektedir [Thompson, M. J. 1959].



5-konumunda alkil ya da aril grupları içeren barbitürik asit türevlerinin sakinleştirici etkisi bulunmaktadır ve bu özellikleri dolayısıyla uyku ilacı ve ağrı kesici olarak kullanılmaktadır. Barbitürik asit, tuzları ve diğer türevleri saç boyası, optik kaydedici materyaller için boyarmadde, biyokimyasal uygulamalar için floresans bileşikleri, baskı sistemleri için ışığa duyarlı materyaller ve hücre içi akrilik asit polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılırlar [Silberstein S.D.,2001, Daskalova L.I.,2006].

Barbitürik asit türevleri tıbbi uygulamalarda çok geniş kullanım alanlarına sahiptir, bunlar sakinleştirici ve anestezik ilaçlar olarak kullanılırlar [Masoud M.S., 2002]. Bu maddeler antikanserojen, anti osteoporosis ajanlar, nonliner

optik materyaller (NLO) olarak kullanılmaktadır [Daskalova L.I.,2006, Feng J.D. 2006].

Barbitürik asit ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddeleri azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilirler. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin bir türevinin katı fazda hidrazon formunda bulunduğu X-ışını tekniği kullanılarak belirlenmiştir[Seferoğlu Z.,2006]. Ayrıca, bileşiklerin DMSO da alınan NMR spektrumlarında (nitro gruplarını içerenler dışında) yaklaşık olarak δ:14 ppm de görülen pik N-H'a aittir ve bu yapının hidrazon formunda bulunduğunu ispatlamaktadır. Diğer taraftan farklı çözücüler içinde elektron çekici sübstitüentin tiyazol halkasına girmesi ile birlikte dengenin de değiştiği görülmüştür.

Masoud ve ark. bazı 5-(arilazo)barbitürik asit türevleri ile Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin yapısını incelemişlerdir [Masoud M.S., 1990].

Masoud ve ark. bir seri 5-(4-sübstitüe fenilazo)barbitürik asit bileşiklerini sentezleyip spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir [Masoud M.S., 1991].

Karcı F., 5-amino-4-arilazo-1H-pirazol türevleri ile barbitürik asiti kenetleyerek bir seri heterosiklik disazo barbitürik asit boyarmaddesi sentezlemiş ve bu bileşiklerin spektroskopik özelliklerini incelemiştir [Karcı F.,2007].

Gup ve ark. 8-aminokinolin ile barbitürik asiti ve 1,3-dimetilbarbitürik asiti kenetleyerek 5-(kinoli-8-azo)pirimidin-2,4,6-trion ve 5-(kinoli-8-azo)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-trion bileşiklerini sentezlemişler ayrıca bu bileşiklerin spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir [Gup R.,2007].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, p-toluidin, p-kloranilin, p-metoksianilin, p-nitroanilin, 2-aminotiyazol, 2-amino-5-metiltiyazol, 2-amino-5-nitrotiyazol, 4-etiltiyazolilasetat, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol, 2-amino-4-feniltiyazol 2-amino-4-(4-klorofenil)tiyazol, 1,3-dimetilbarbitürikasit, $NaNO_2$, KOH, H_2SO_4, HCl, asetik asit, asetonitril, $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO, kloroform, piperidin, metanol Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

a) ^{1}H-NMR spektrumları Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.

b) FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.

c) Görünür bölge spektrumları Analiticaljena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.

d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.

e) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Apilent 5973 Network Kütle Seçici dedektör cihazında alındı (EI, 70 eV).

3.2. Yöntem

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

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkini oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 ^{o}C de bir mineral asit varlığında $NaNO_2$ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir.

$$Ar\text{-}NH_2 + 2HX + NaNO_2 \rightarrow ArN_2^{+} + NaX + 2H_2O$$

(X = Cl, Br, NO_3, HSO_4 gibi)

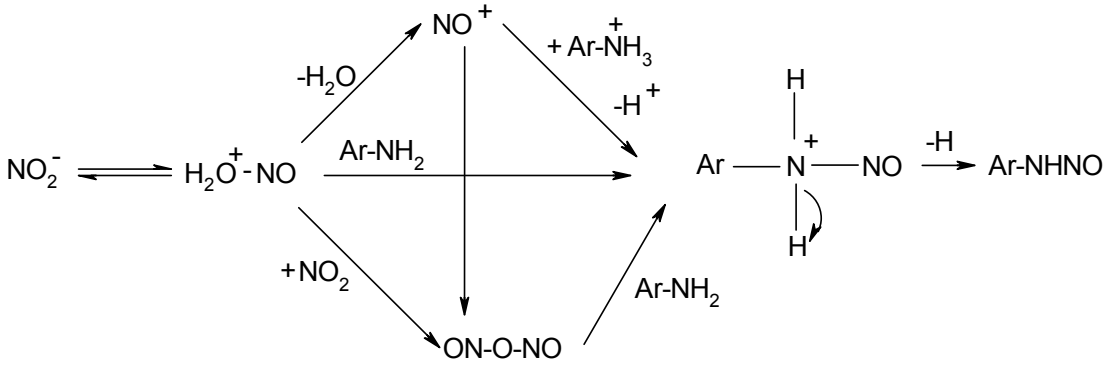
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

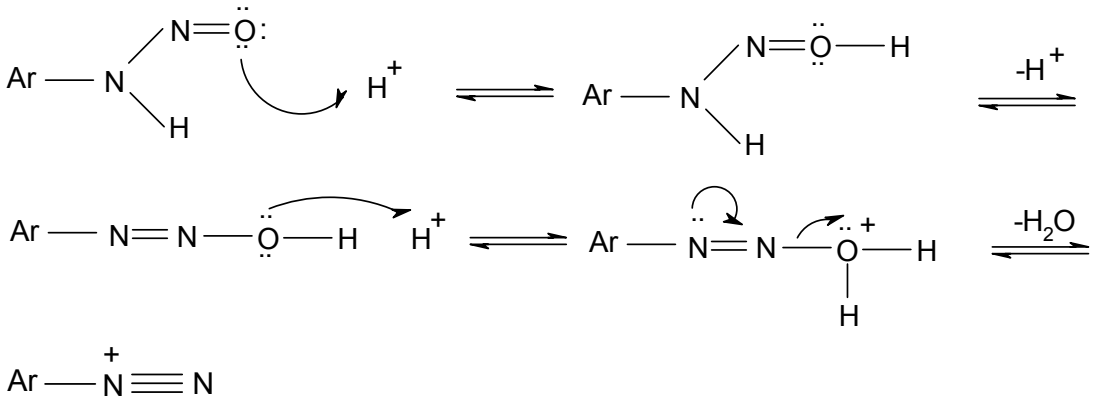
Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından aydınlatılmıştır. Son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir.

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

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz asitten, adece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^{+})oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^{-} gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin

(nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilklorür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitröz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitröz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.





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

3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece OH, NH_2, NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

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

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden dolayı teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9 arası, fenoller için ise 9 civarındadır [Yen, M. S.,2004].

Kenetlenme tepkimelerinin mekanizması nitrolama, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleriyle aynıdır. S_E2 mekanizması olarak adlandırılan bu yerdeğiştirmelerin ilk basamağında elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün oluşur. Daha sonra baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma ilk olarak Zollinger tarafından doğrulanmıştır [Zollinger, H.,2003].

4. DENEL KISIM

4.1. Karbosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

0,002 mol $NaNO_2$ 10 ml suda çözülür. 4 ml su üzerine 1,5 ml HCl eklenir ve çözelti karbosiklik aminin üzerine eklenerek amin çözülür. Amin çözeltisinin üzerine $NaNO_2$ çözeltisi 0 ^oC de damla damla eklenir ve 30 dakika karıştırılır. 30 dakika tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 almak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

4.2. Heterosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

0,002 mol $NaNO_2$ 3 ml derişik H_2SO_4 içerisine soğukta yavaş yavaş eklenir ve soğukta çözülerek berrak nitrozil sülfürik asit elde edilir. 0,002 mol heterosiklik amin tartılır ve buzlu asetikasit-propiyonik asit karışımında çözülür. Hazırlanan asit çözeltisi tuz-buz banyosuna yerleştirilir ve soğutulur. Soğuduktan sonra üzerine soğuk nitrozil sülfürik asit çözeltisi damla damla eklenir. Ekleme bittikten sonra 2 saat süreyle 0 ^oC de buz banyosunda karıştırılır.

4.3. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması

0,002 mol 0,312 g 1,3-dimetil barbitürik asit tartılır ve 0,002 mol 0,112 g KOH çözeltisinde çözülür.

4.4. Karbosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

5-fenilazo-1,3-dimetilbarbütirik asit sentezi (I-a)

Anilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbütirik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbütirik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (e.n.=256°C, verim=%78).

5-(4-tolilazo)- 1,3-dimetilbarbütirik asit sentezi (I-b)

4-toluidinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (e.n.=240°C, verim=%80).

5-(4-metoksifenilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (I-c)

4-metoksianilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum

tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=243^oC, verim=%82).

5-(4-klorfenilazo)-1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (I-d)

4-kloranilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=258^oC, verim=%70).

5-(4-nitrofenilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (I-e)

4-siyanoanilinden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 45 dakika karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=256^oC, verim=%75).

4.5. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

5-(2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-a)

2-aminotiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=222^oC, verim=%84).

5-(5-metil-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-b)

2-amino-5-metiltiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=238^oC, verim=%85).

5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-c)

2-amino-5-nitrotiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir.

Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=240^oC, verim=%70).

5-(4-fenil-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-d)

2-amino-4-feniltiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=283^oC, verim=%75).

.

5-(4-(4-klorfenil)-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-e)

2-amino-4-(4-klorfenil)tiyazolden Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=250^oC, verim=%70).

.

5-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-f)

2-amino-5-(4-nitrofenilsülfonil)tiyazol den Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=253°C, verim=%75).

5-(4-etiltiyazolilazoasetat)-1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-g)

4-etiltiyazolilasetat'dan Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (e.n.=246°C, verim=%70).

5-(2-benzotiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-h)

2-aminobenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır,

daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=275°C, verim=%74).

5-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-i)

2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir(e.n.=236°C, verim=%78).

5-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbitürik asit sentezi (II-j)

2-amino-6-metoksibenzotiyazol Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır.1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 1,3-dimetilbarbitürik asit çözeltisi üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na_2CO_3 eklenerek pH 5-6 ya ayarlanır. pH ayarlandıktan sonra yarım saat karıştırılır, daha sonra üzerine su eklenir ve 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan çökelti süzülür, saf su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (e.n.=250°C, verim=%63).

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

5.1.1. 5-fenilazo-1,3-dimetilbarbütirik asit'in yapısının aydınlatılması (I-a)

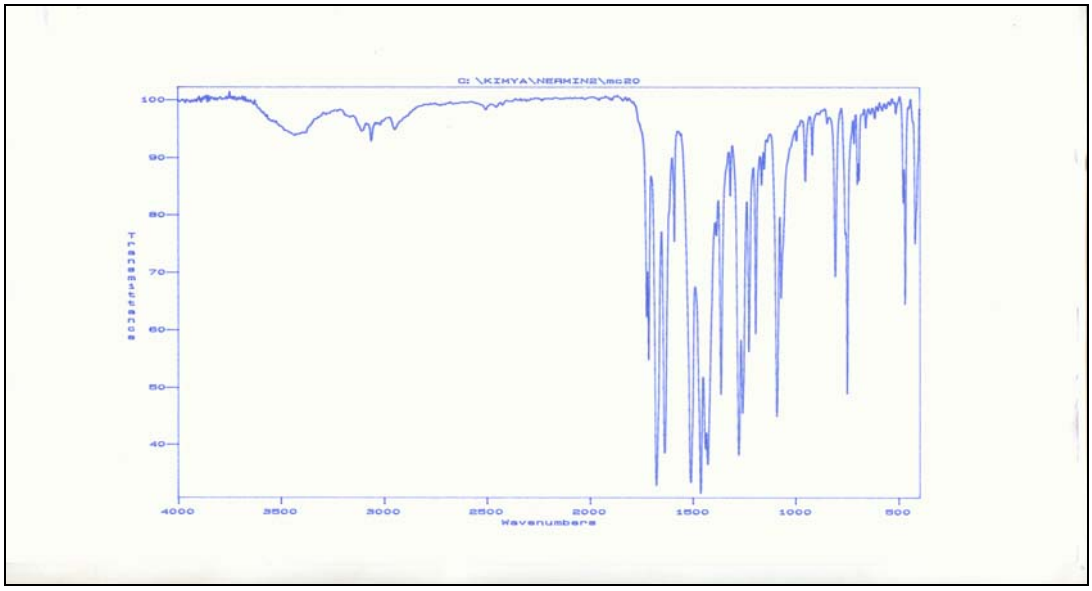
I-a bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.1'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.2'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3064 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2947 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1725 cm^{-1}, 1715 cm^{-1} 1677 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1511 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.1).

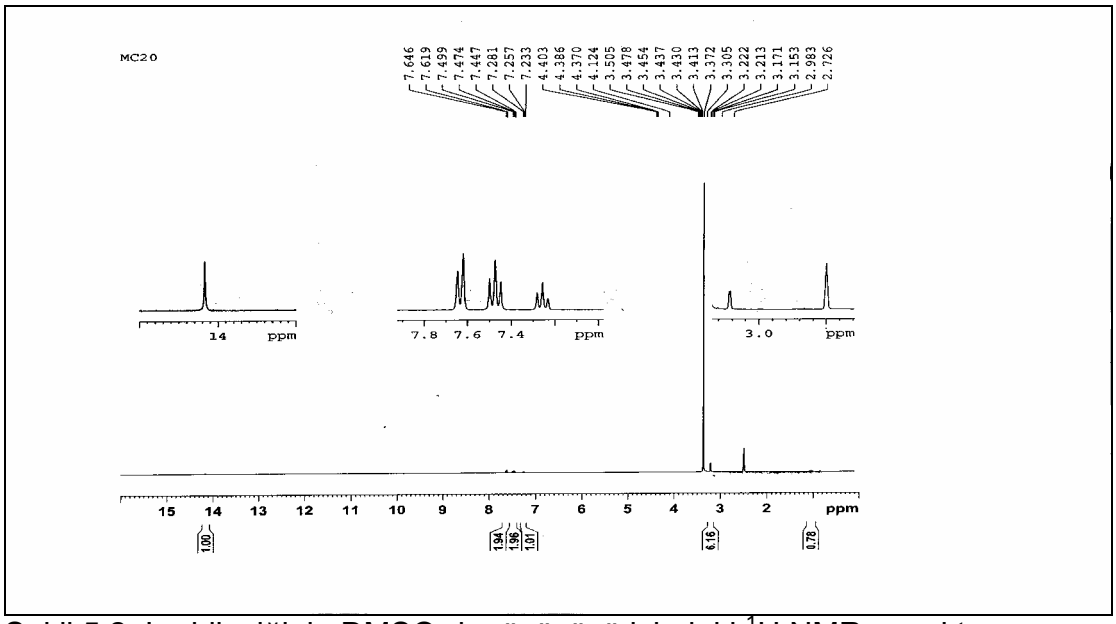
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,2 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,6 ppm de görülen ikili pik fenil halkasındaki 2' ve 6' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,4 ppm de görülen üçlü pik 3' ve 5' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,3 ppm deki üçlü pik 4' karbonundaki protona, 3,5 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.2).

Çizelge 5.1. I-a bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	55,38	4,65	21,53
Bulunan	55,150	4,145	21,17

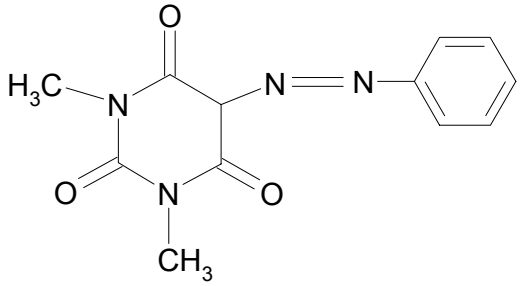


Şekil 5.1. I-a bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.2. I-a bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-a için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.2. 5-(4-tolilazo)- 1,3-dimetilbarbütirik asit'in yapısının aydınlatılması (I-b)

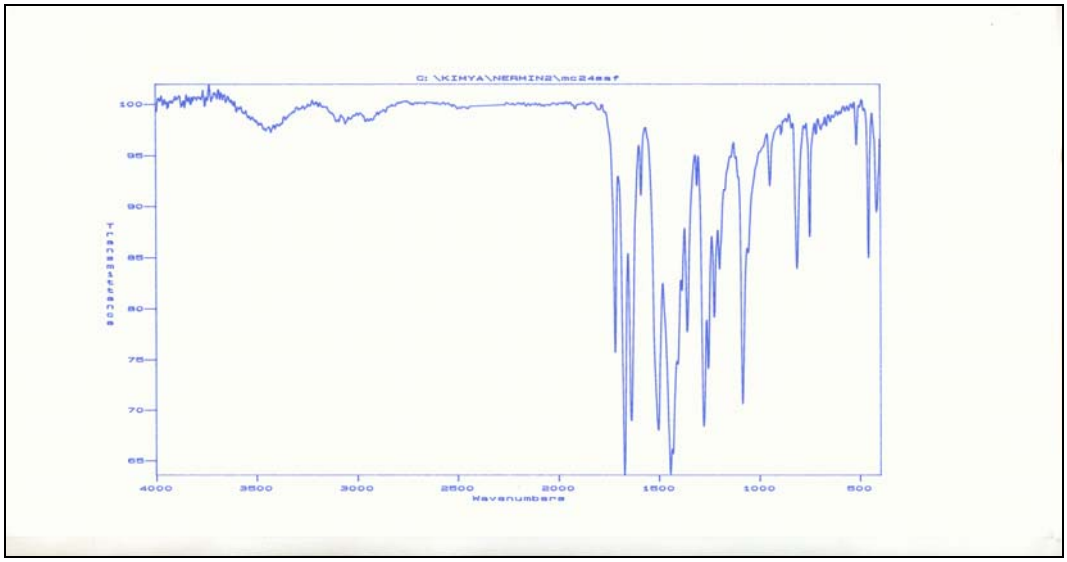
I-b bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.3'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.4'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3058 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2965 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1717 cm^{-1}, 1670 cm^{-1} 1637 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1503 cm^{-1} ve 1443 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.3).

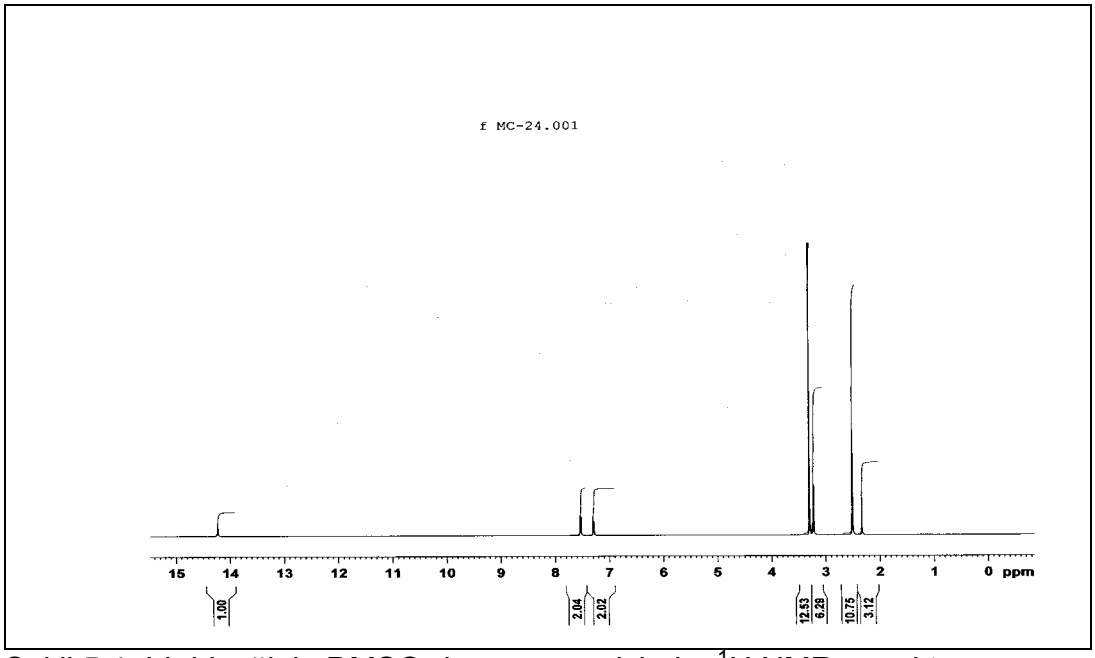
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,2 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,6 ppm de görülen ikili pik fenil halkasındaki 2' ve 6' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,4 ppm de görülen üçlü pik 3' ve 5' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 3,3 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene ve 2,5 ppm de görülen tekli pik fenil halkasının 4' pozisyonundaki karbon üzerindeki hidrojene aittir (Şekil 5.4).

Çizelge 5.2. I-b bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	56,93	5,14	20,43
Bulunan	56,27	4,809	19,91

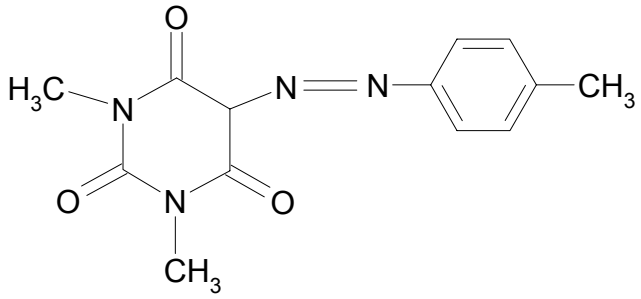


Şekil 5.3. I-b bişeğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.4. I-b bişeğinin DMSO-d_6 çözücüsü içinde ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-b için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.3. 5-(4-metoksifenilazo)-1,3-dimetilbarbütirik asit'in yapısının aydınlatılması (I-c)

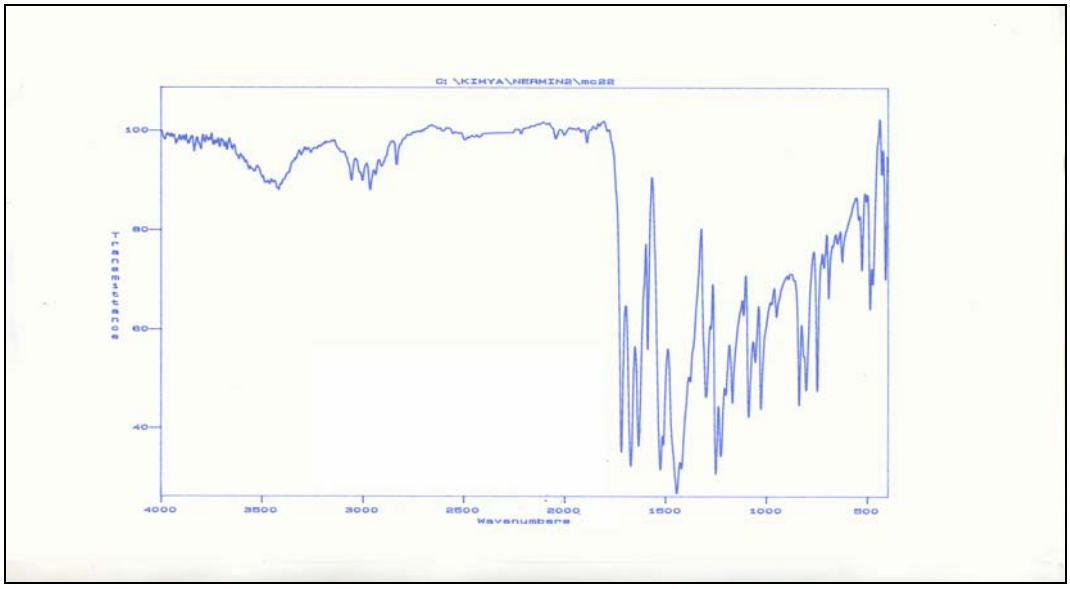
I-c bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.5'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.6'da ve element analizi sonuçları Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3058 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2965 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1718 cm^{-1}, 1671 cm^{-1} 1633 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1525 cm^{-1} ve 1444 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1250 cm^{-1} C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.5).

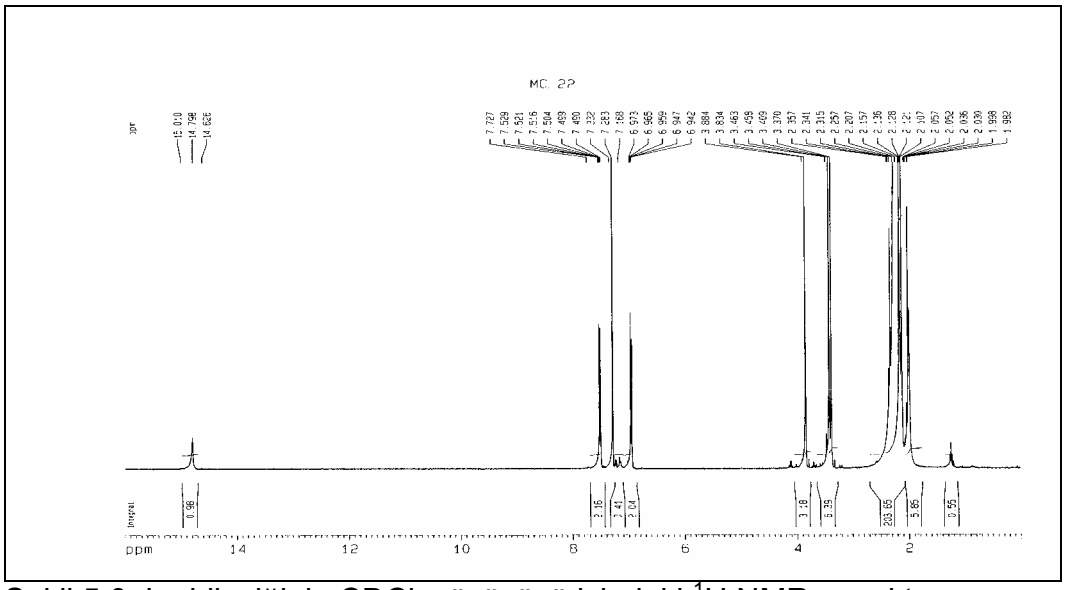
Bileşiğin $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,8 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,5 ppm de görülen ikili pik fenil halkasındaki 2' ve 6' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 6,9 ppm de görülen ikili pik 3' ve 5' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 3,8 ppm deki tekli pik metoksi grubunun hidrojenlerine, 3,4 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.6).

Çizelge 5.3. I-c bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	53,79	4,86	19,30
Bulunan	53,22	5,313	19,06

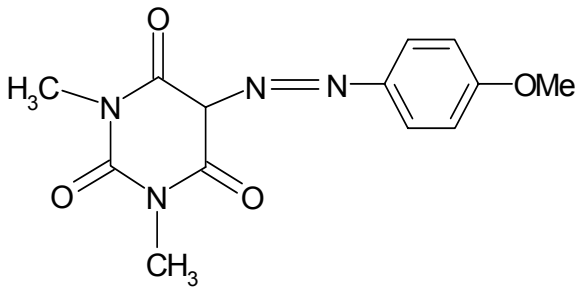


Şekil 5.5. I-c bişeğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.6. I-c bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-c için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.4. 5-((4-klorfenil)azo)-1,3-dimetilbarbütirik asit'in yapısının aydınlatılması (I-d)

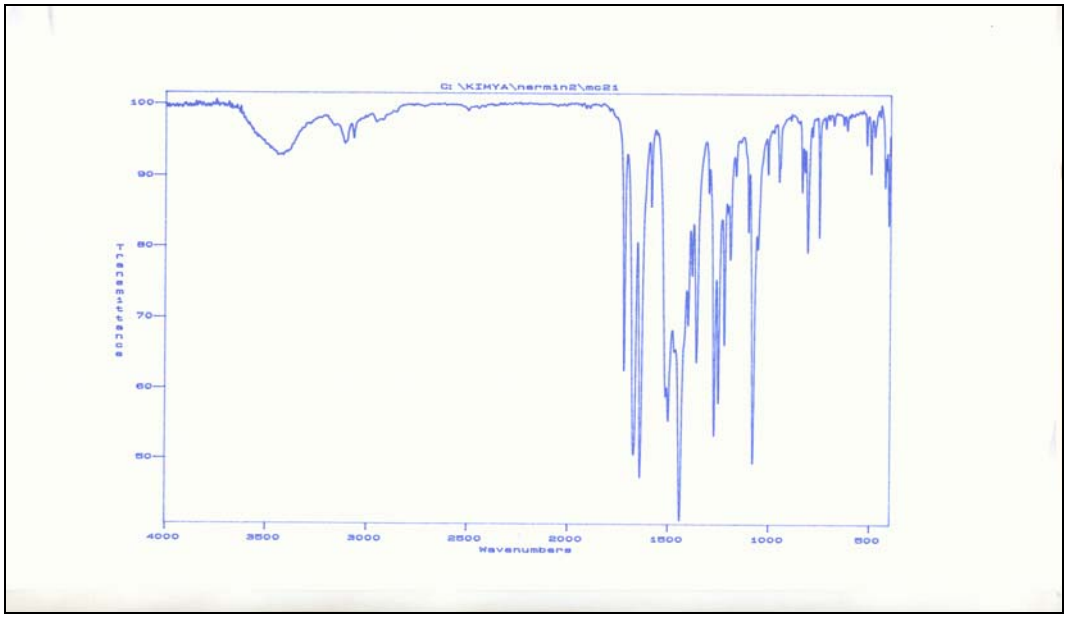
I-d bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.7'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.8'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.4'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3110 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2965 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1720 cm^{-1}, 1672 cm^{-1} 1640 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1501 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.7).

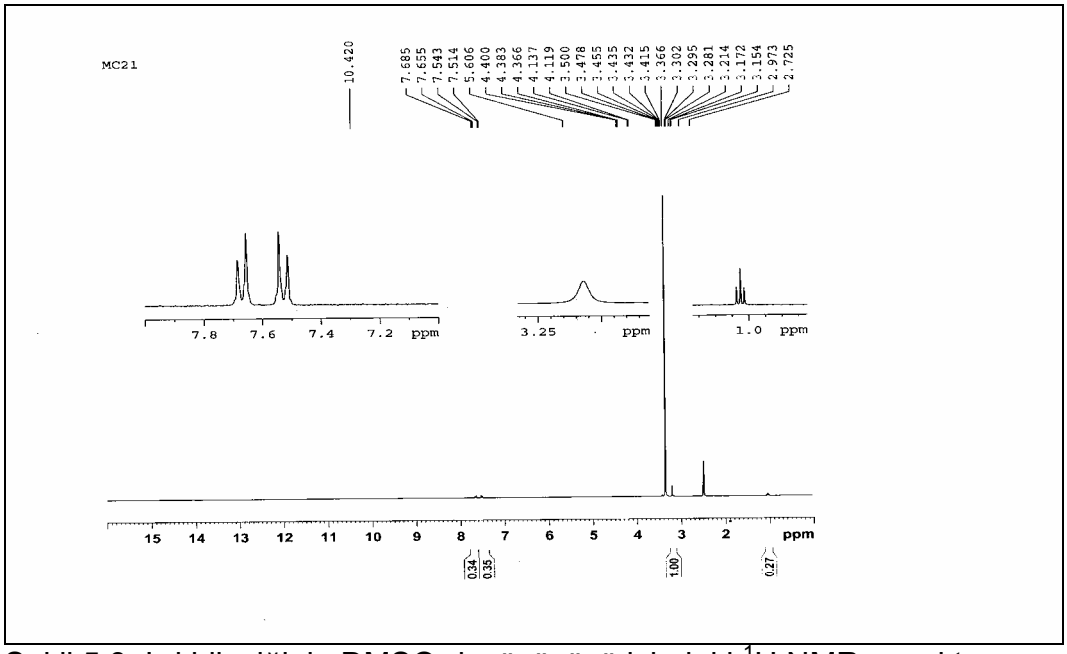
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, 7,7 ppm de görülen ikili pik fenil halkasındaki 2' ve 6' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,5 ppm de görülen üçlü pik 3' ve 5' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 3,3 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.8).

Çizelge 5.4. I-d bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	48,91	3,76	19,01
Bulunan	48,50	3,043	18,63

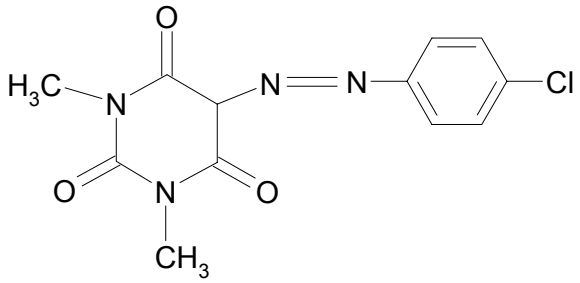


Şekil 5.7. I-d bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.8. I-d bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-d için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.5. 5-(4-(4-nitrofenil)azo)-1,3-dimetilbarbütirik asit'in yapısının aydınlatılması (I-e)

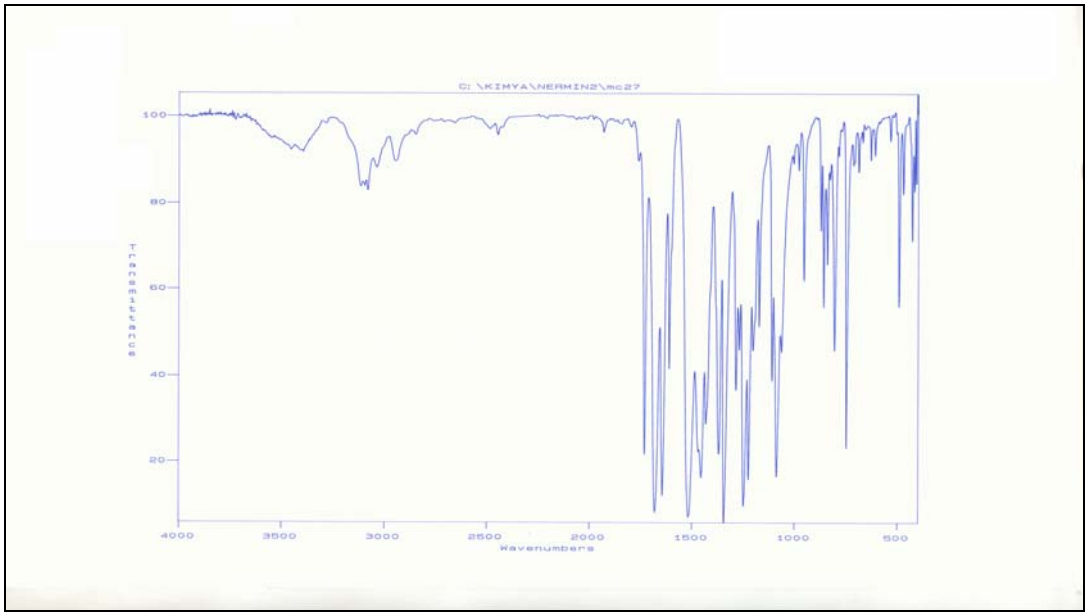
I-e bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.9'da, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.10'da ve element analizi sonuçları Çizelge 5.5'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3082 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2948 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1729 cm^{-1}, 1679 cm^{-1} 1642 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1517 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.9).

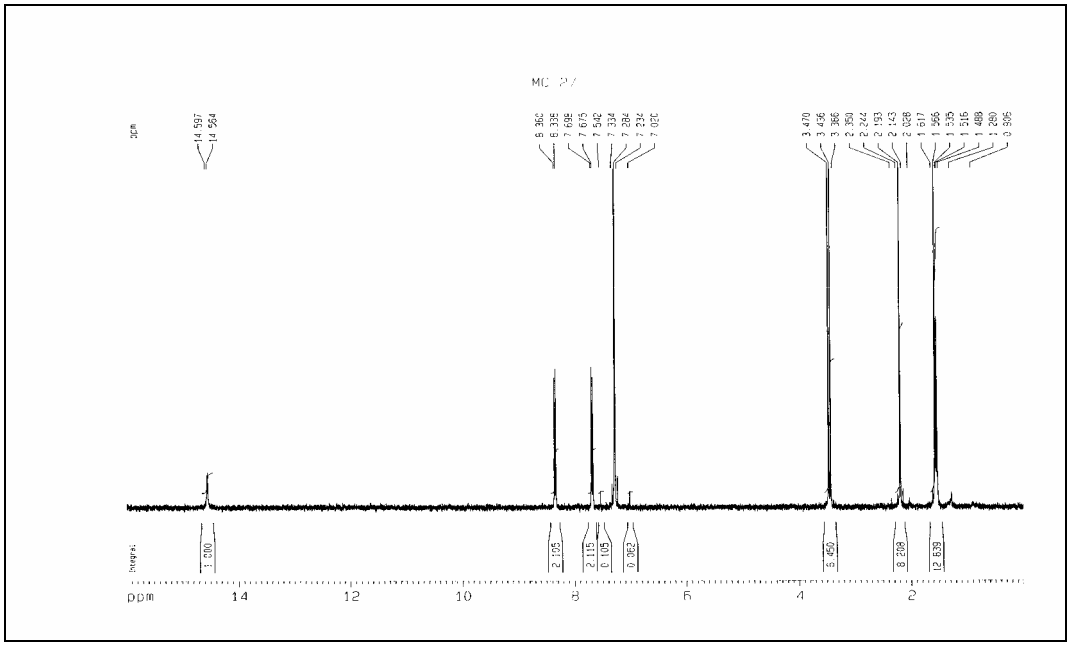
Bileşiğin $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 8,3 ppm de görülen ikili pik fenil halkasındaki 2' ve 6' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 7,7 ppm de görülen ikili pik 3' ve 5' konumunda bulunan karbonlar üzerindeki hidrojenlere, 3,4 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.10).

Çizelge 5.5. I-e bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	47,22	3,63	22,94
Bulunan	47,44	3,634	23,28

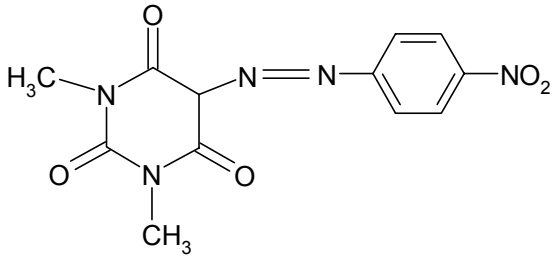


Şekil 5.9. I-e bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.10. I-e bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik I-e için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.6. 5-(2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-a)

II-a bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.11'de, DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.12'de, $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.13'de, kütle spektrumu Şekil 5.14'de, ORTEB diyagramı Şekil 5.15'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3108 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2955 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1731 cm^{-1},1681 cm^{-1} 1654 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1},1600 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.11).

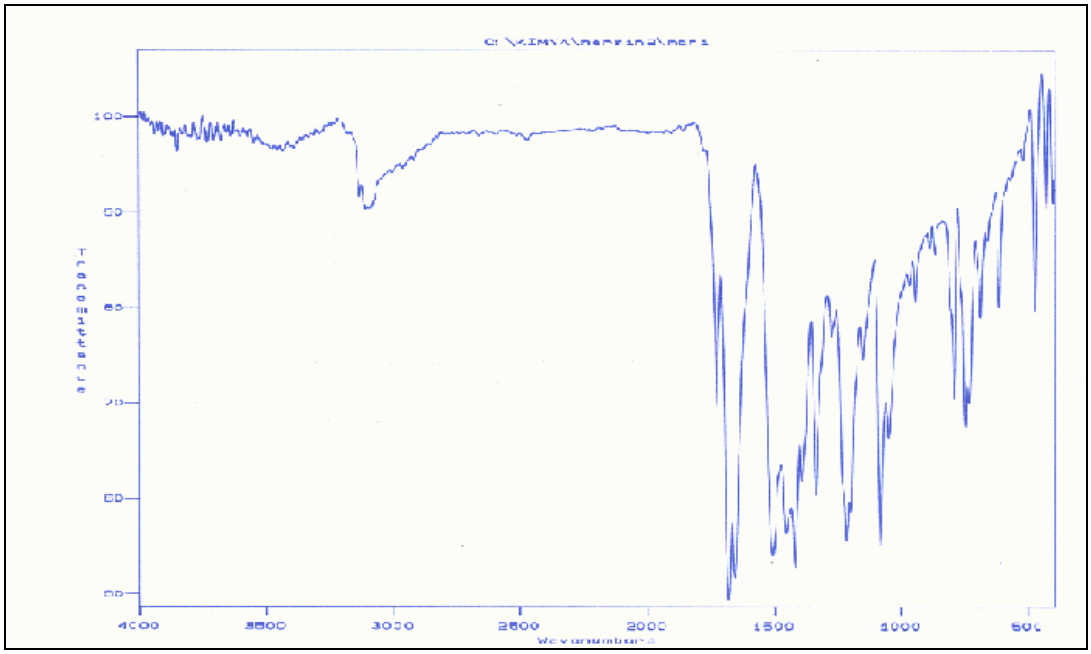
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,67 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 7,33 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 4' konumundaki protona, 3,4 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.12).

Bileşiğin $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,6 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 7,2 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 4' konumundaki protona, 3,4 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.13).

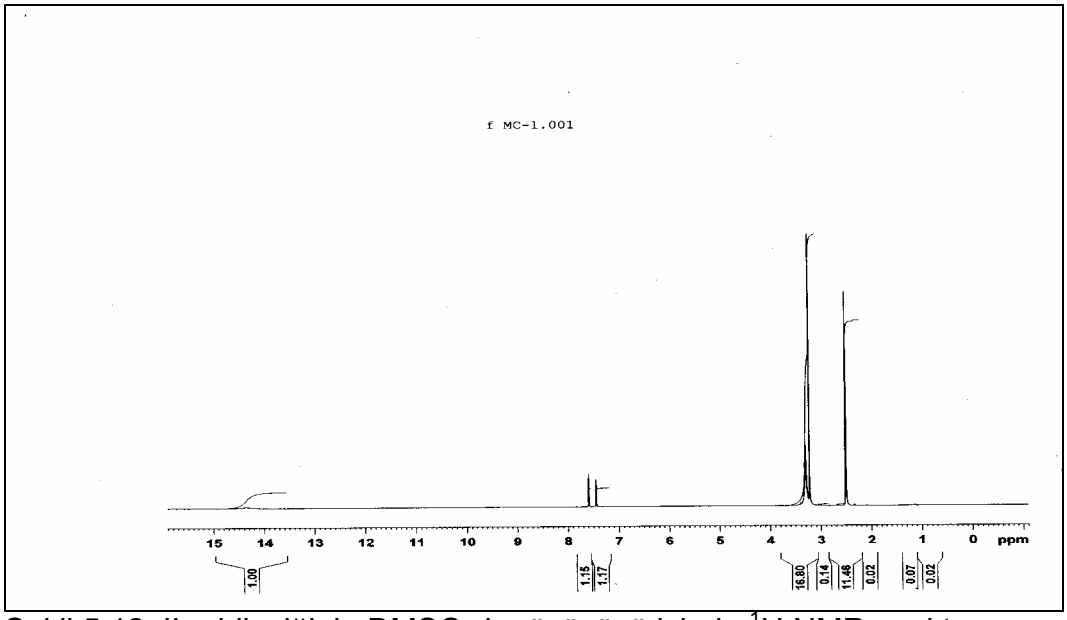
Bileşiğin kütle spektrumu Şekil 5.14'de verilmektedir. Burada; m/e 267 te M^+ moleküler iyon piki gözlenmektedir ve diğer önemli pikler; m/z=239, m/z= 183, m/z=85 dir.

Çizelge 5.6. II-a bileşiğinin element analizi sonuçları

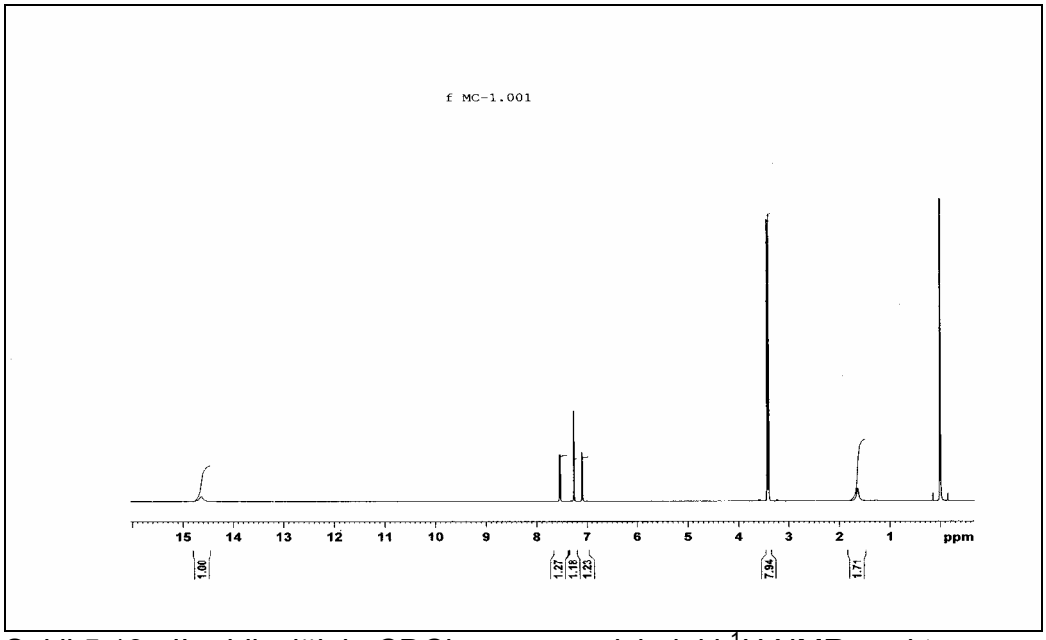
	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	40,45	3,39	26,20	12,00
Bulunan	39,23	2,59	24,61	11,72



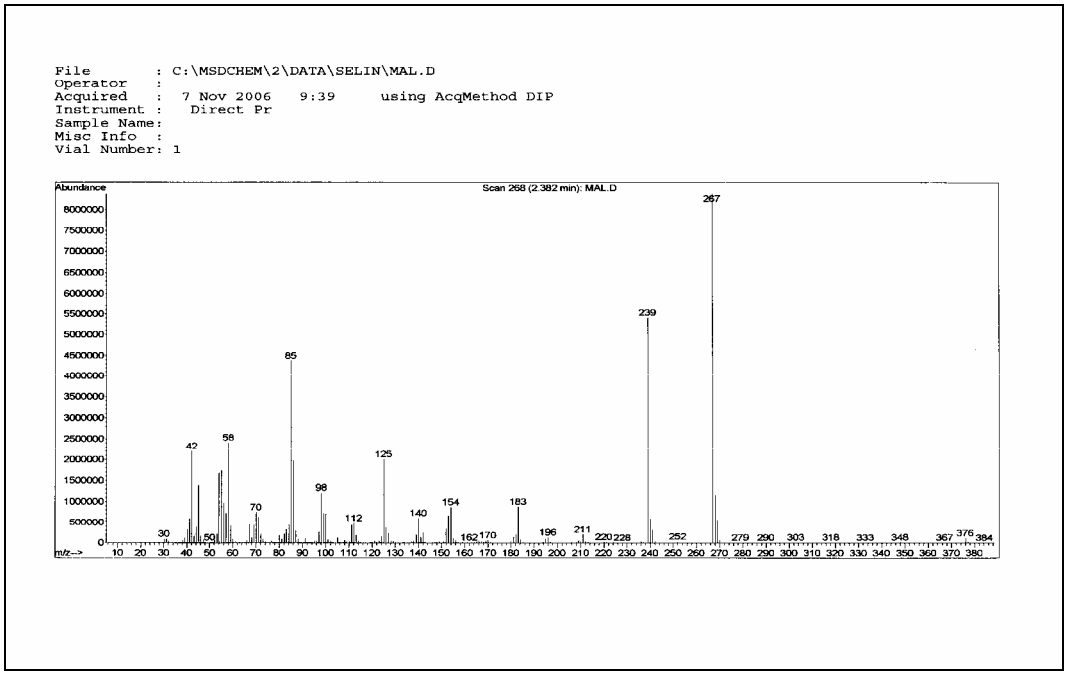
Şekil 5.11. II-a bileşiğinin FTIR spektrumu



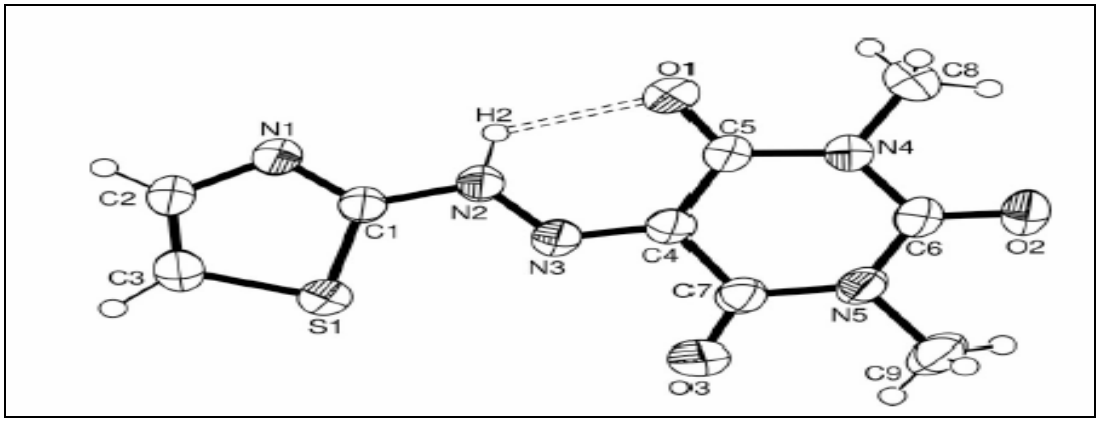
Şekil 5.12. II-a bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içinde ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.13. II-a bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.14. II-a bileşiğinin kütle spektrumu

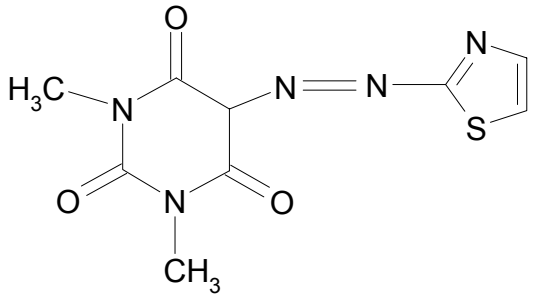


Şekil 5.15. II-a bileşiğinin ORTEB diyagramı

Bileşiğin X ışını kırınım yöntemiyle belirlenen yapısını gösteren ORTEB diyagramı Şekil 5.15'de görülmektedir. Bu verilere göre bileşik II-a katı fazda hidrazon formunda bulunmakta ve hidrazon yapısındaki azota bağlı hidrojen ile karbonil grubu arasında molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenmektedir. Bu sonuç, bileşiğin KBr içinde alınanda spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi ile de uyuşmaktadır. 1731 cm^{-1} de gözlenen karbonil bandının şiddetinin düşük olması kuvvetli hidrojen bağının varlığı ile açıklanabilir.

Bileşiğin DMSO ve $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumlarında gözlenen piklerin kimyasal kaymalarının aynı olması bu çözücülerde bileşiğin kararlı tek formda bulunduğunu ve çözücüden etkilenmediğini göstermektedir.

Bu verilerle bileşik II-a için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.7. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-b)

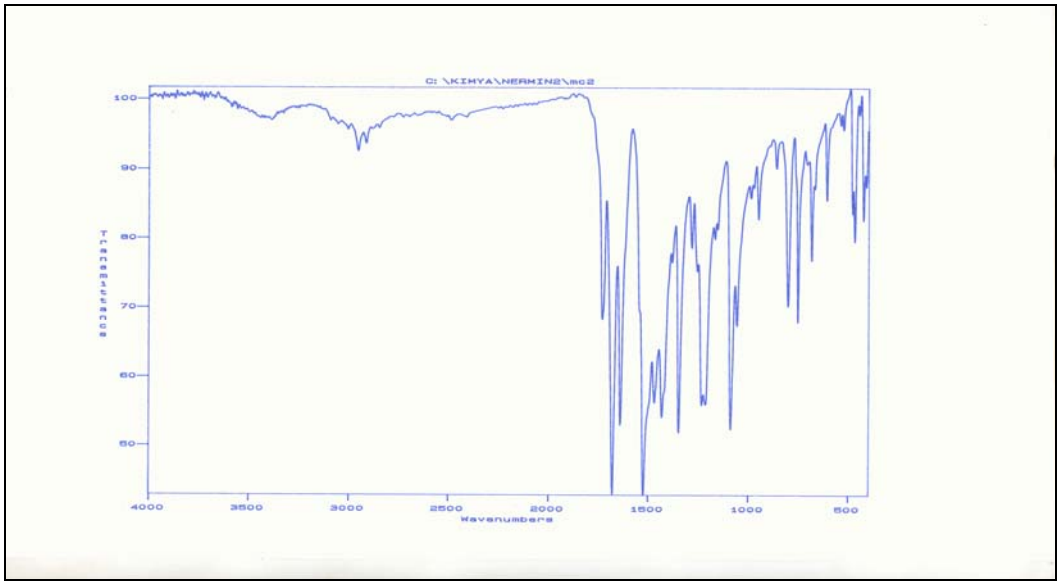
II-b bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.16'da, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.17'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3108 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2955 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1731 cm^{-1},1681 cm^{-1} 1654 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1},1600 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.16).

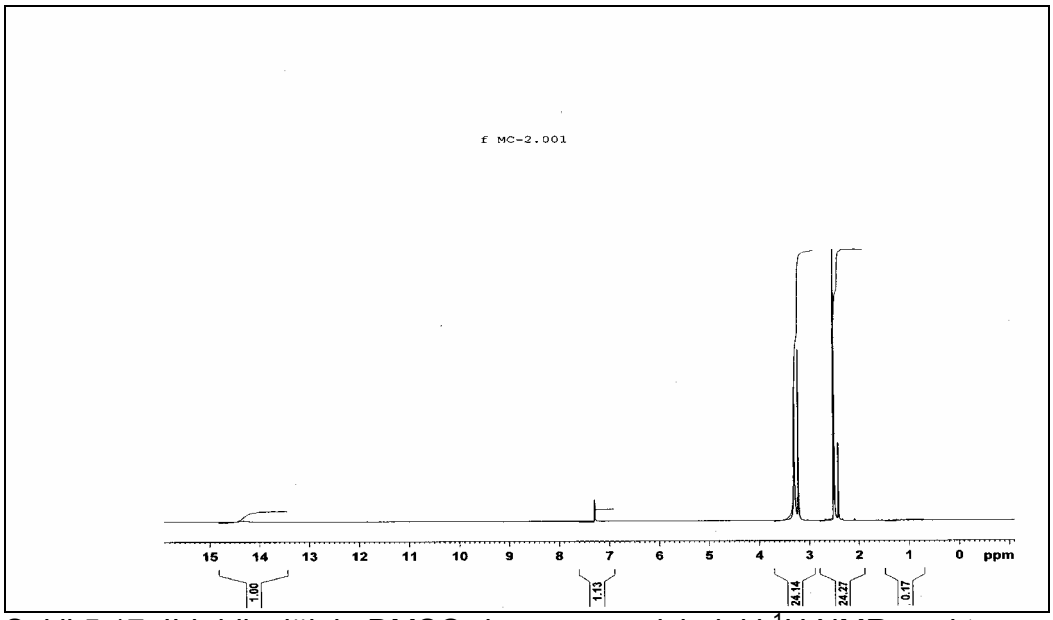
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,3 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 3,3 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına, 2,4 ppm de tiyazol halkasının 4' pozisyonuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.17).

Çizelge 5.7. II-b bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	42,70	3,94	24,90	11,40
Bulunan	42,30	3,521	24,02	11,02

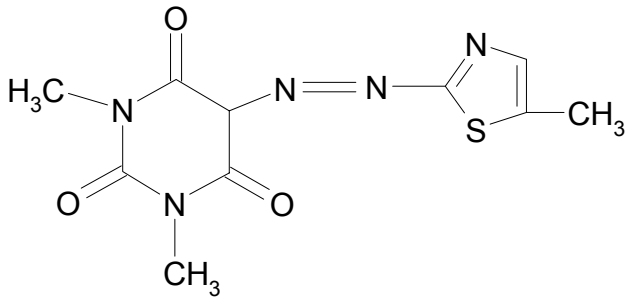


Şekil 5.16. II-b bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.17. II-b bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-b için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.8. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-c)

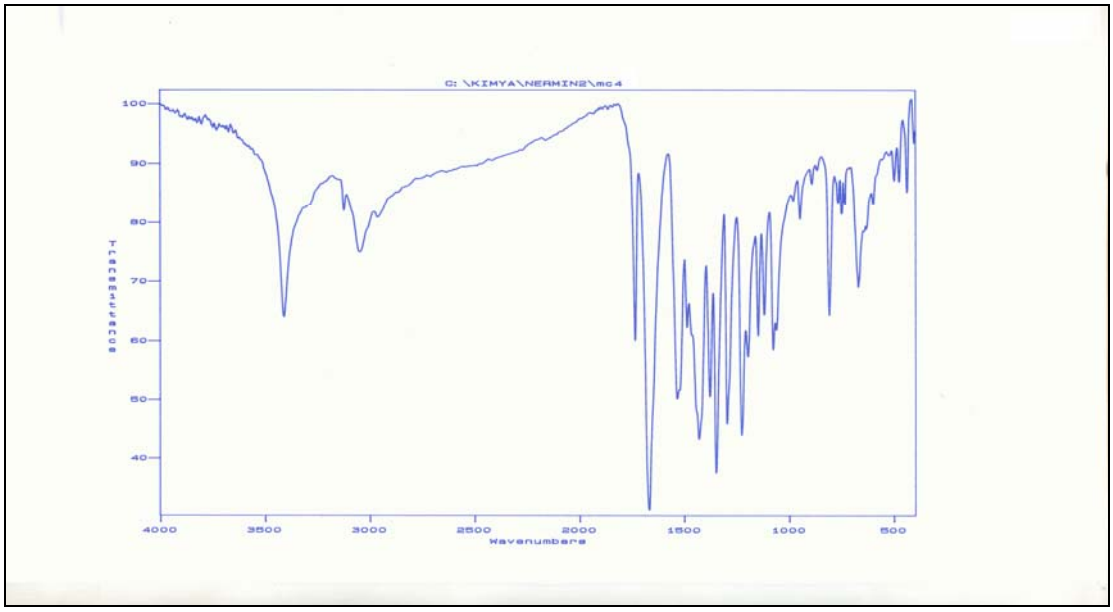
II-c bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.18'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.19'de element analizi sonuçları Çizelge 5.8'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3108 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2955 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1731 cm^{-1},1681 cm^{-1} 1654 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1},1600 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.18).

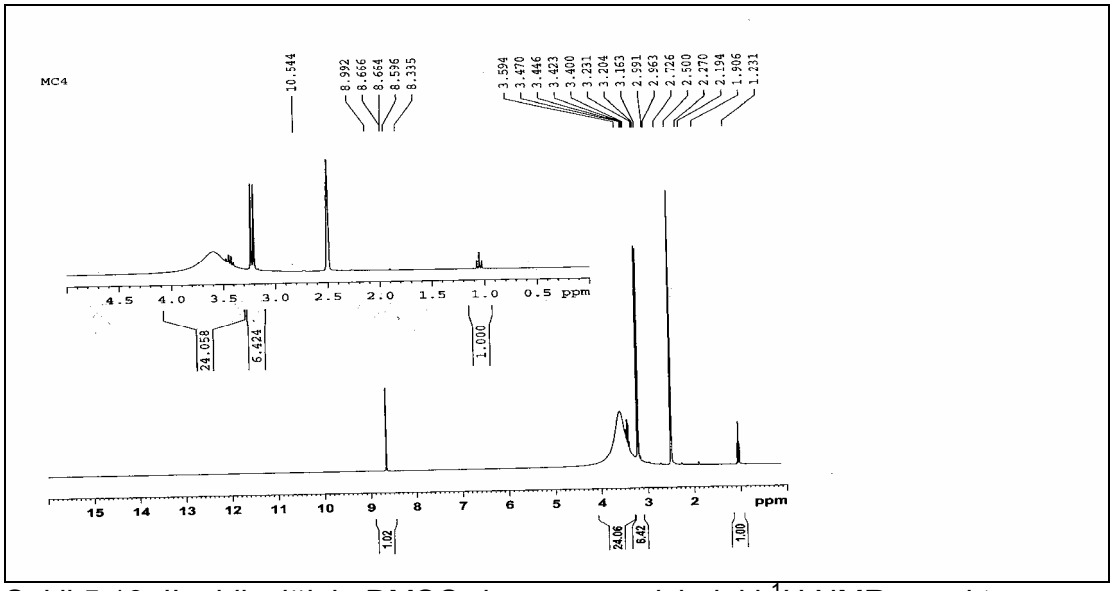
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 8,6 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 3,4 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aiitir (Şekil 5.19).

Çizelge 5.8. II-c bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	34,62	2,58	26,91	10,27
Bulunan	32,70	2,744	24,57	9,432

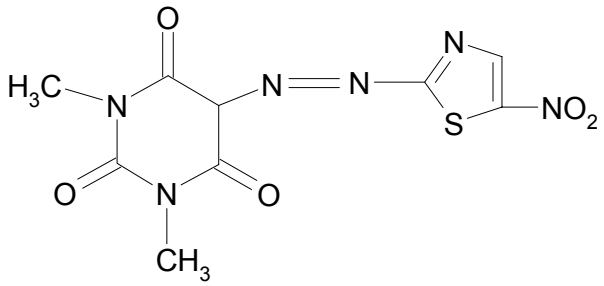


Şekil 5.18. II-c bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.19. II-c bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-c için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.9. 5-(4-fenil-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-d)

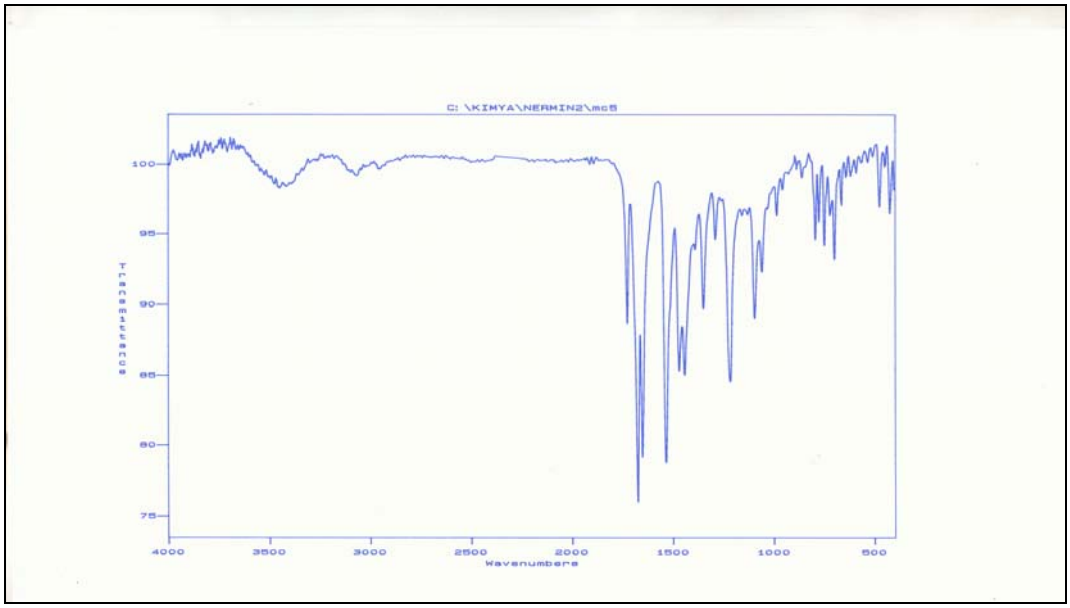
II-d bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.20'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.21'de element analizi sonuçları Çizelge 5.9'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3065 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1726 cm^{-1}, 1674 cm^{-1} 1651 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1468 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.20).

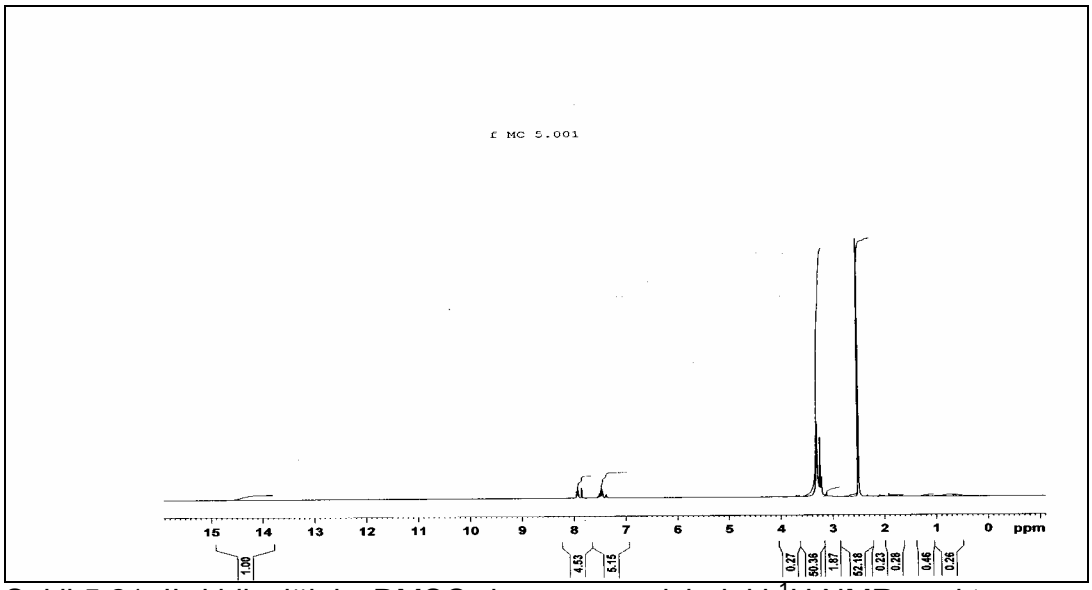
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,8 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 7,3-7,6 arasındaki pikler fenil halkasındaki 5 protona, 3,3 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.21).

Çizelge 5.9. II-d bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,47	3,82	20,40	9,34
Bulunan	43,63	2,913	15,71	8,550

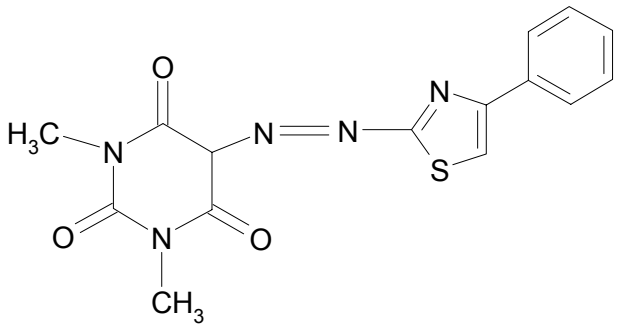


Şekil 5.20. II-d bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.21. II-d bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-d için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.10. 5-(4-fenilklor-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-e)

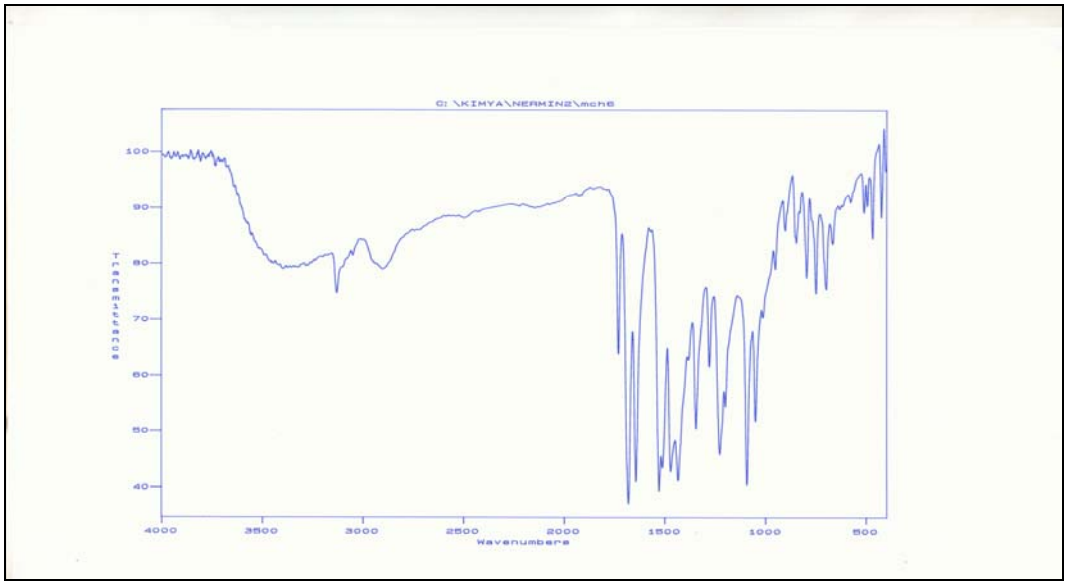
II-e bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.22'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.23'de element analizi sonuçları Çizelge 5.10'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3128 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1730 cm^{-1}, 1680 cm^{-1} 1642 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1560 cm^{-1} -1400 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.22).

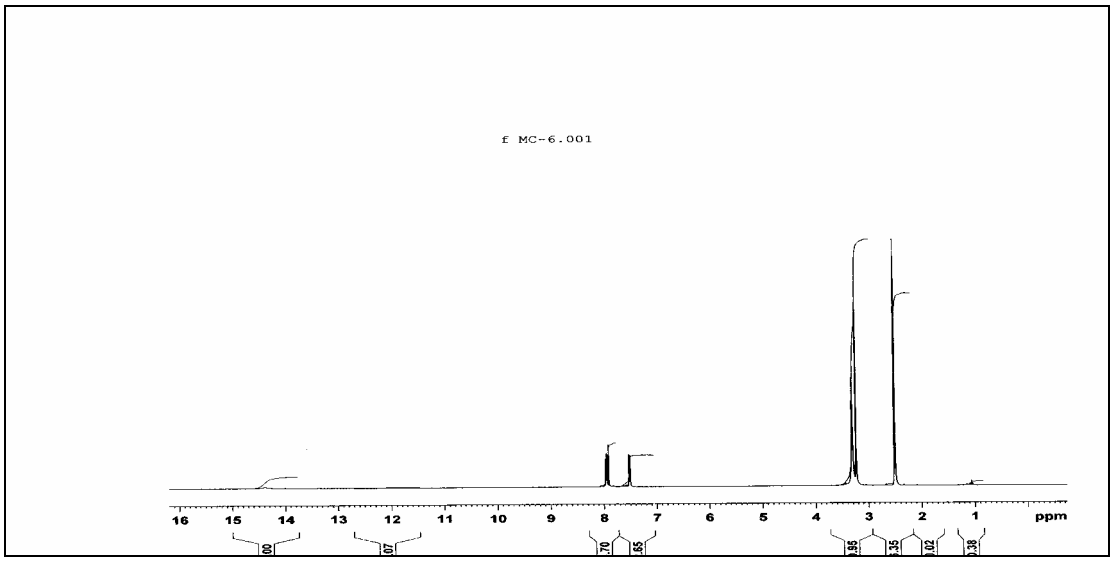
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,7 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' protonuna, 7,5-7,9 arasındaki pikler fenil halkasındaki 4 protona, 3,3 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.23).

Çizelge 5.10. II-e bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	47,69	3,20	18,54	8,49
Bulunan	47,18	2,332	17,64	7,962

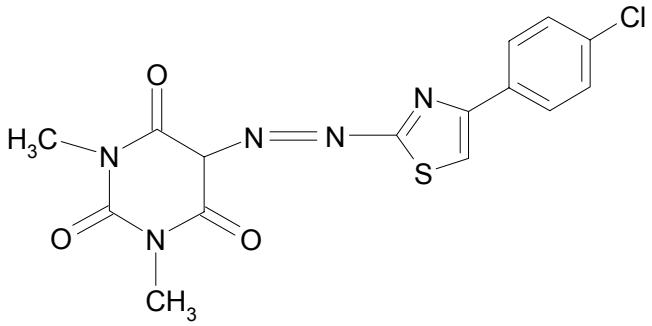


Şekil 5.22. II-e bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.23. II-e bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-e için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.11. 5-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-f)

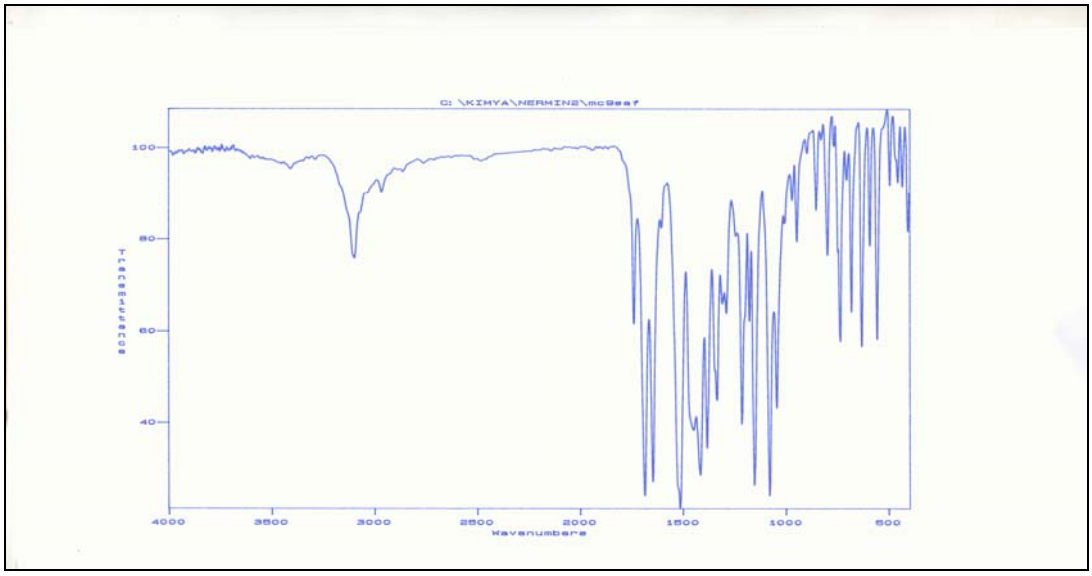
II-f bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.24'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.25'de element analizi sonuçları Çizelge 5.11'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3098 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1741 cm^{-1}, 1688 cm^{-1} 1649 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1515 cm^{-1} -1417 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.24).

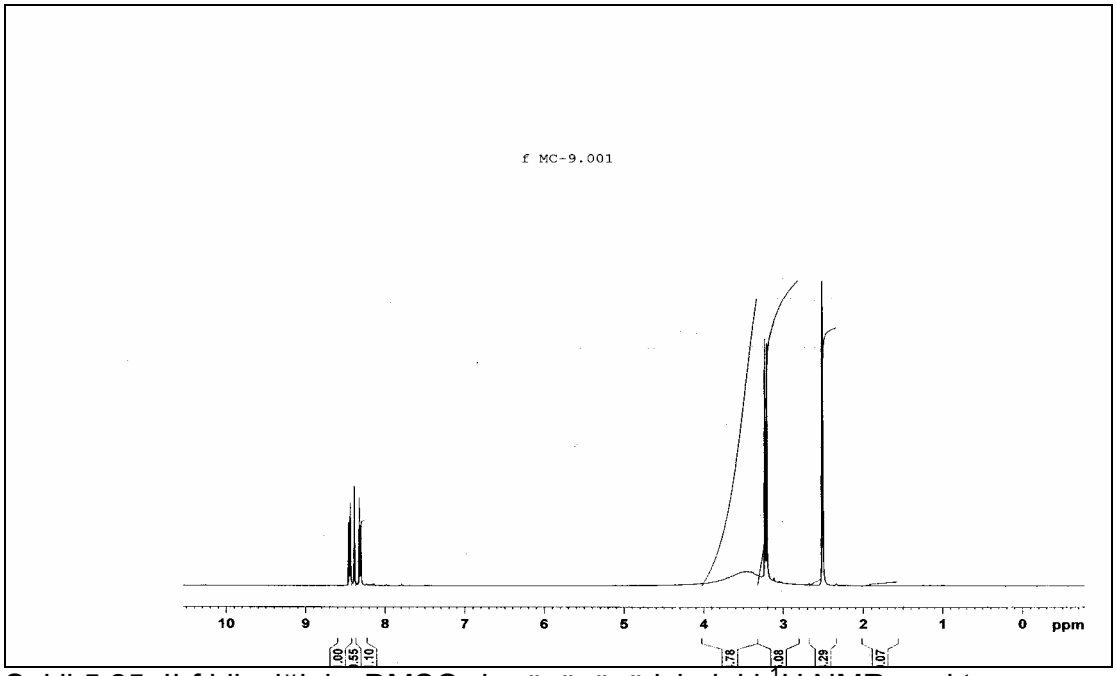
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, 8,5 ppm deki 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasındaki 4' pozisyonundaki karbondaki hidrojene, 8,3 ppm de 1 protonluk ikili pik 5' protonuna, 8,4 ppm deki üçlü pik 7' karbonundaki hidrojene, 3,2 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.25).

Çizelge 5.11. II-f bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	39,82	2,67	18,58	14,17
Bulunan	39,86	1,696	17,94	13,38

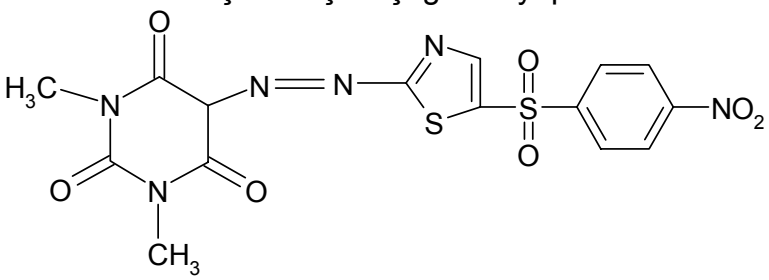


Şekil 5.24. II-f bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.25. II-f bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-f için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.12. 5-(4-etiltiyazolilasetatazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-g)

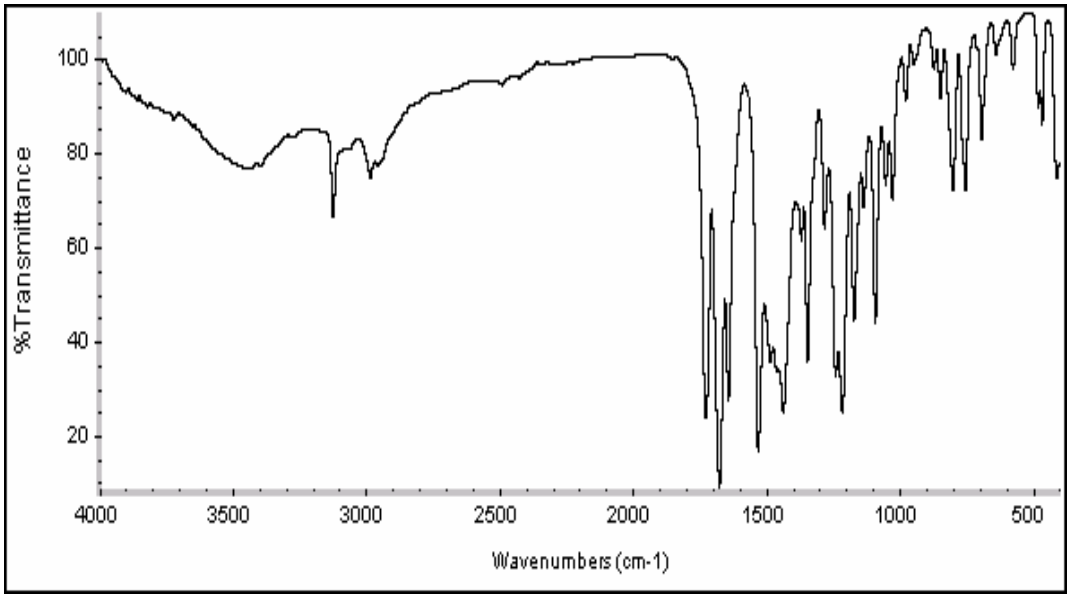
Bileşik II-g bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.26'da, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.27'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.12'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3098 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1741 cm^{-1}, 1688 cm^{-1} 1649 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1515 cm^{-1} -1417 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine, 1250 cm^{-1} deki band ise C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.26).

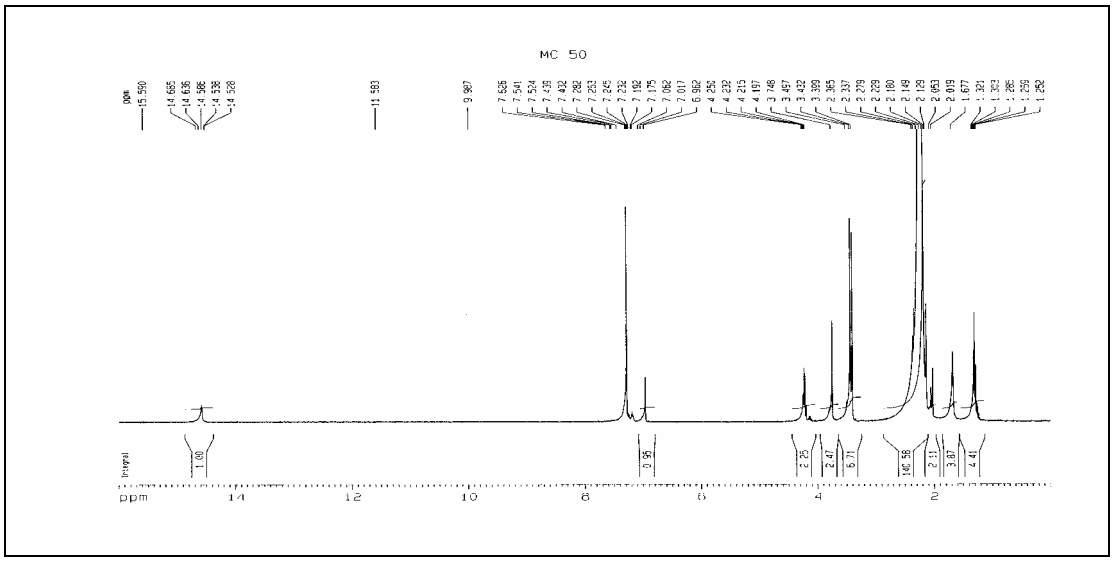
Bileşiğin $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda, 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,0 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 4' protona, 4,2 ppm 2 protonluk dörtlü pik tiyazol halkasını 5' pozisyonuna bağlı olan etil grubundaki CH_2 protonlarına, 3,8 ppm de görülen 3 protonluk üçlü pik ise CH_3 protonlarına, 3,4 ppm de 6 protonluk tekli pik 1,3-dimetilbarbitürik asit halkasının 1 ve 3 konumundaki N atomuna bağlı olan CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.27).

Çizelge 5.12. II-g bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	44,19	4,28	19,82	9.07
Bulunan	44,44	4,689	20,19	9,011

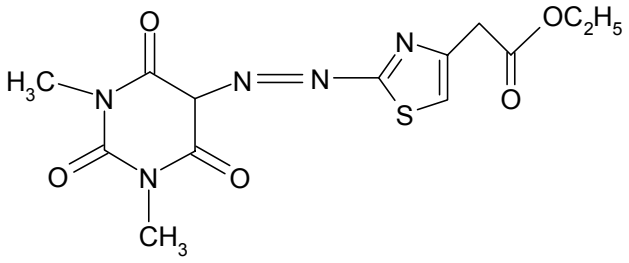


Şekil 5.26. II-g bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.27. II-g bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsü içindeki ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-g için aşağıdaki yapı önerilir.



,

5.1.13. 5-(2-benzotiyazolazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-h)

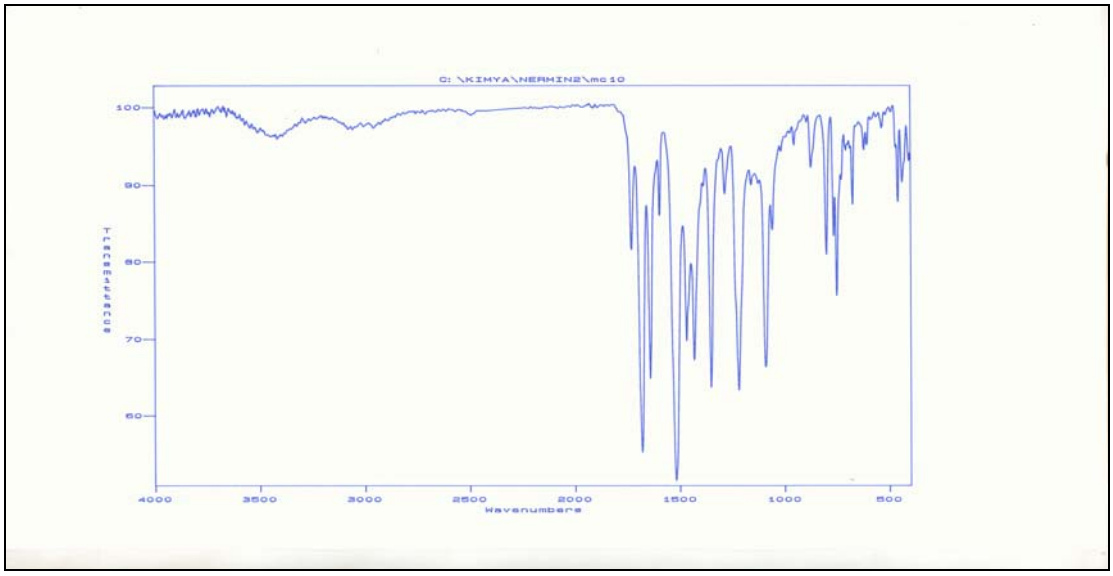
II-h bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.28'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.29'da ve element analizi sonuçları Çizelge 5.13'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3055 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2960 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1730 cm^{-1}, 1679 cm^{-1} 1640 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1500 cm^{-1} -1400 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.28).

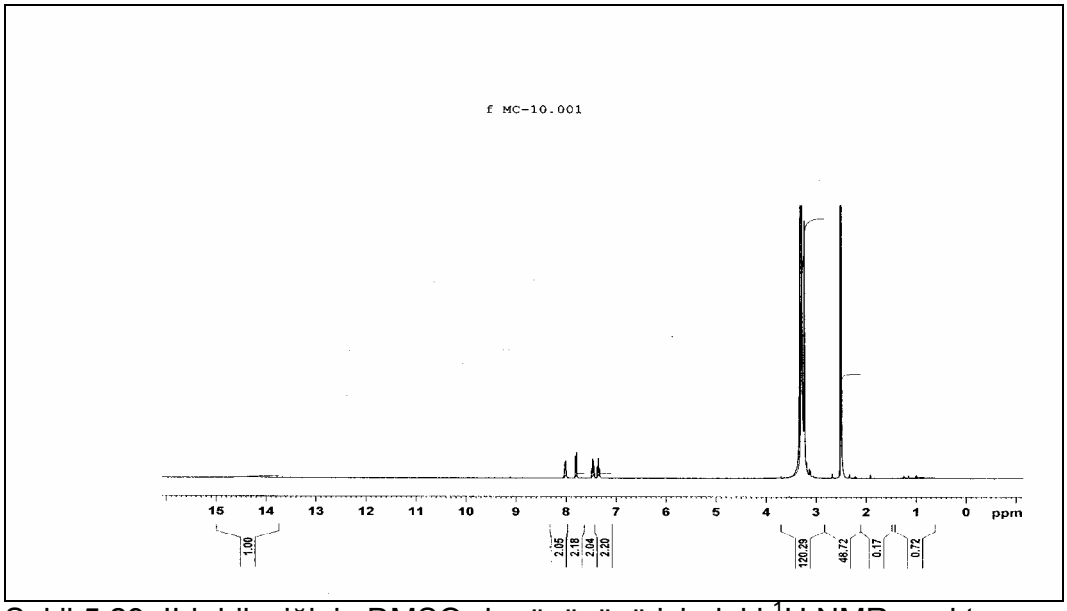
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,2 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 8 ppm de görülen ikili pik benzotiyazol halkasındaki 4' konumunda bulunan karbon üzerindeki protona, 7,8 ppm deki ikili pik 7' karbonundaki hidrojene, 7,34 ppm de görülen üçlü pik 5' karbonundaki protona ve 7,45 ppm deki üçlü pik 6' karbondaki hidrojene, 3,5 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.29).

Çizelge 5.13. II-h bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	49,21	3,49	22,07	10,10
Bulunan	44,90	2,279	19,50	10,22

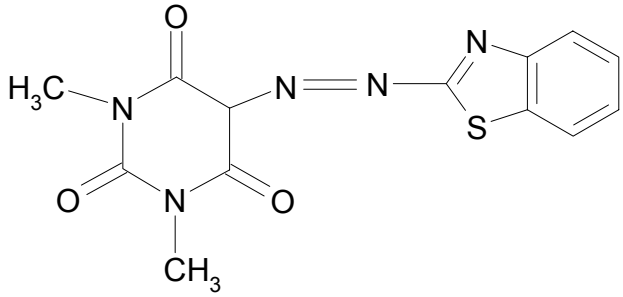


Şekil 5.28. II-h bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.29. II-h bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-h için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.14. 5-(5,6-metil-2-benzotiyazolazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-i)

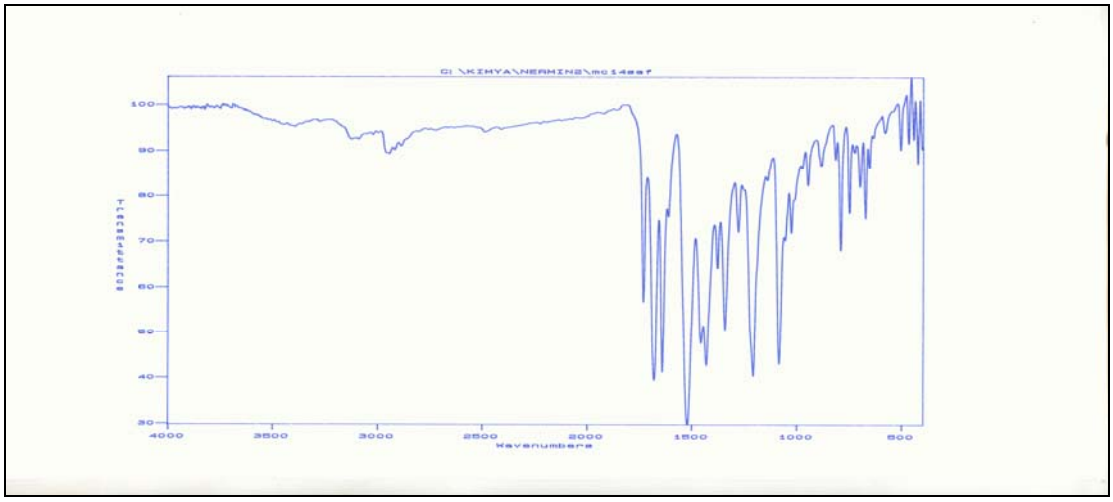
II-i bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.30'da, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.31'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.14'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3130 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2946 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1732 cm^{-1}, 1681 cm^{-1} 1642 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1522 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.30).

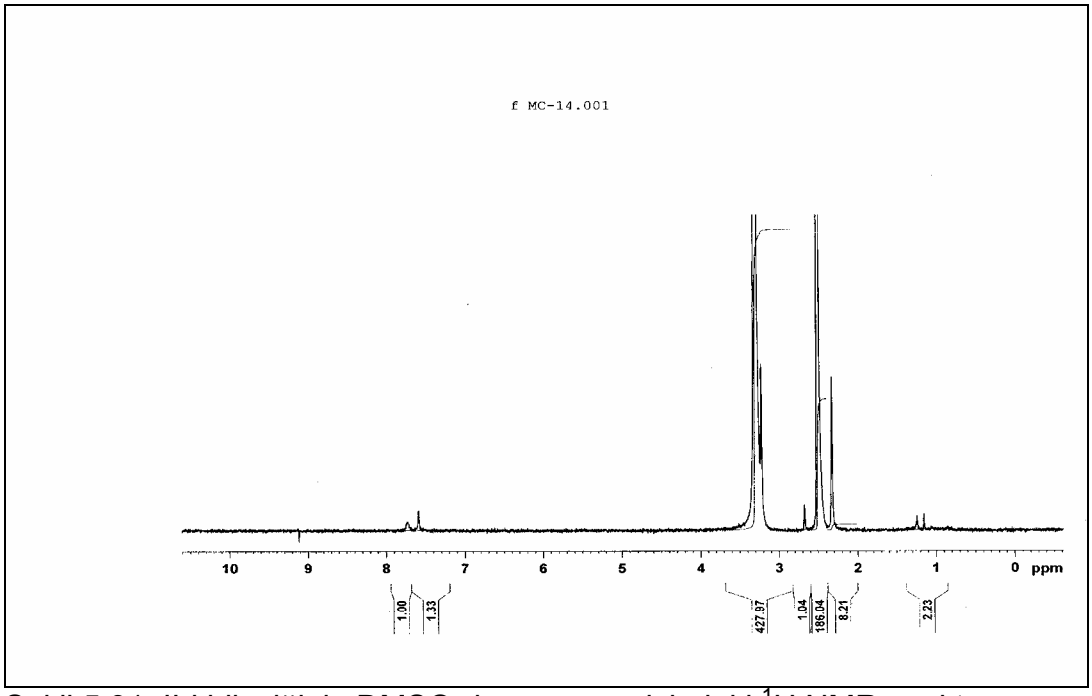
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 7,8 ppm de görülen tekli pik benzotiyazol halkasındaki 7' konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene, 7,6 ppm de görülen tekli pik 4' karbonundaki protona, 3,3 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene, 2,3 ppm deki tekli pik benzotiyazol halkasının 5 ve 6 konumuna bağlı olan metil gruplarındaki hidrojenlere aittir (Şekil 5.31).

Çizelge 5.14. II-i bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52,16	4,38	20,28	9,28
Bulunan	51,67	3,605	19,72	8,901

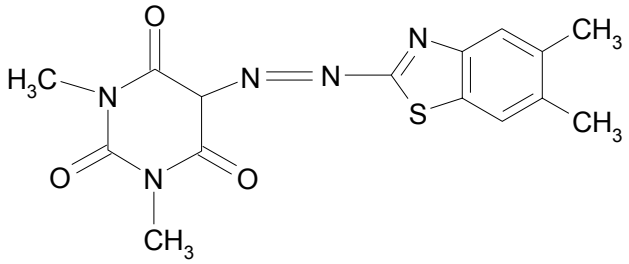


Şekil 5.30. II-i bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.31. II-i bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik II-i için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.15. 5-(6-metoksi-2-benzotiyazolazo)- 1,3-dimetilbarbitürik asit'in yapısının aydınlatılması (II-j)

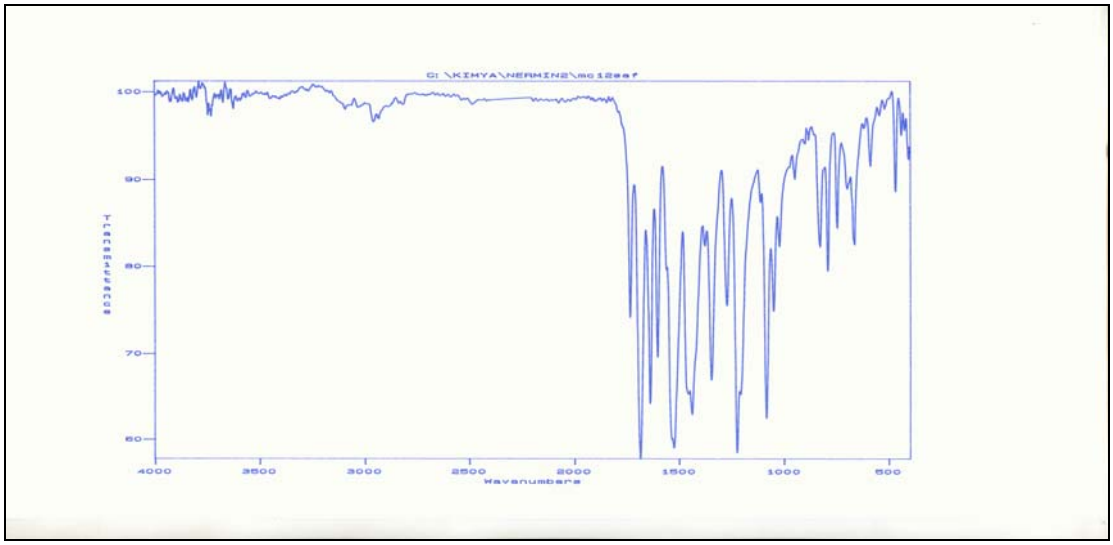
Bileşik II-j bileşiğinin IR spektrumu Şekil 5.32'de, ^{1}H NMR spektrumu Şekil 5.33'de ve element analizi sonuçları Çizelge 5.15'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3102 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2959 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1734 cm^{-1}, 1684 cm^{-1} 1638 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1525 cm^{-1} ve 1439 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine, 1225 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.32).

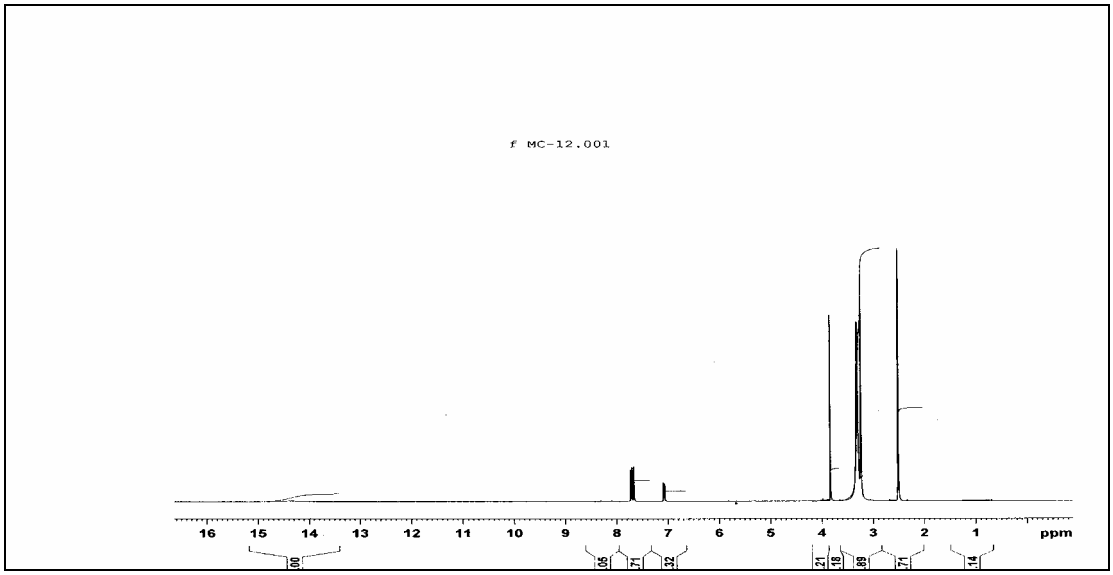
Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,5 ppm de görülen tekli pik keto-hidrazon tautomerdeki azota bağlı protona, 7,8 ppm de görülen ikili pik benzotiyazol halkasındaki 7' pozisyonunda bulunan karbon üzerindeki hidrojenlere, 7,7 ppm de görülen tekli pik benzotiyazol halkasının 5' karbonundaki protona ve 7,1 ppm deki ikili pik 4' karbondaki hidrojene, 3,8 ppm deki tekli pik benzotiyazol halkasının 6' konumuna bağlı olan metoksi grubundaki hidrojenlere, 3,3 ppm deki tekli pik 1,3-dimetilbarbütirik asitteki 6 hidrojene aittir (Şekil 5.33).

Çizelge 5.15. II-j bileşiğinin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	48,41	3,77	20,16	9,23
Bulunan	47,60	2,765	19,61	8,962

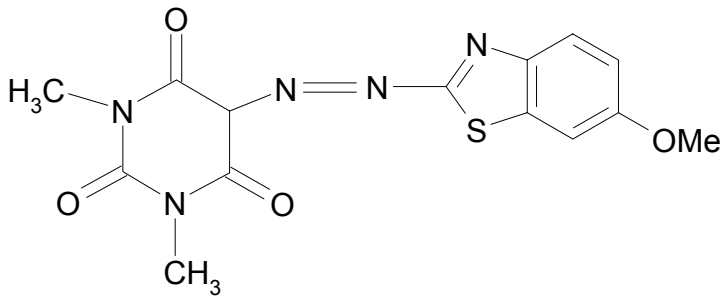


Şekil 5.32. II-j bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.33. II-j bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü içindeki ^{1}H NMR spektrumu

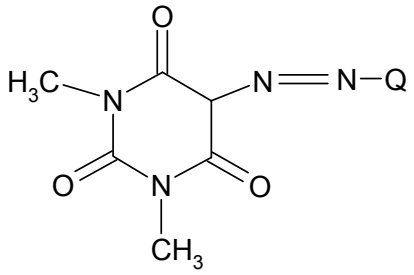
Bu verilerle bileşik II-j için aşağıdaki yapı önerilir.



5.2. Bileşiklerin Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

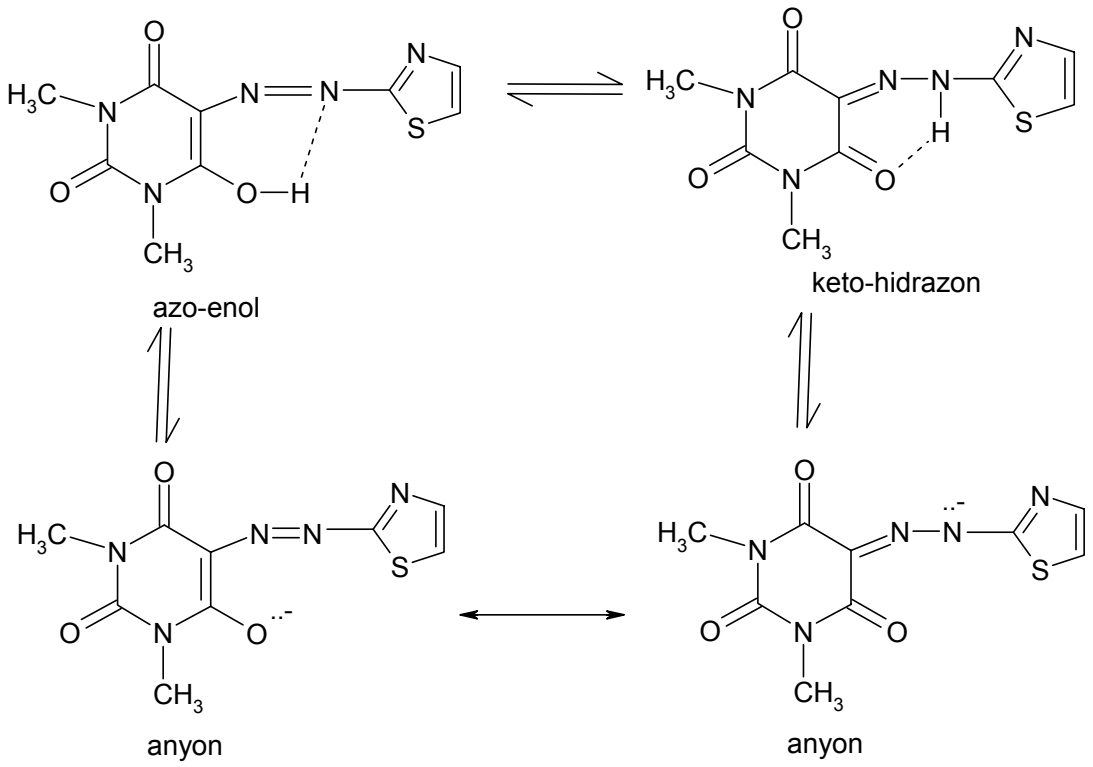
5.2.1. Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

Sentezlenen 5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin yapıları aşağıda verilmektedir.



I-a Q = Fenil
I-b Q = 4-tolil
I-c Q = 4-metoksifenil
I-d Q = 4-klorofenil
I-e Q = 4-nitrofenil

Bu bölümde, bileşiklerin DMSO, DMF, metanol, asetonitril, asetik asit ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5.11 – Şekil 5.15'de ve bu çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları değişimi Çizelge 5.11'de verilmektedir. Bu bileşikler azo ve hidrazon olmak üzere iki tautomerik yapıda bulunabilirler. Örnek olarak, 5-(2-tiyazolilazo)-1,3-dimetilbarbitürik asidin azo, hidrazon yapıları ve bu tautomerlerin iyonlaşmasından oluşacak anyonun yapısı aşağıda verilmektedir.

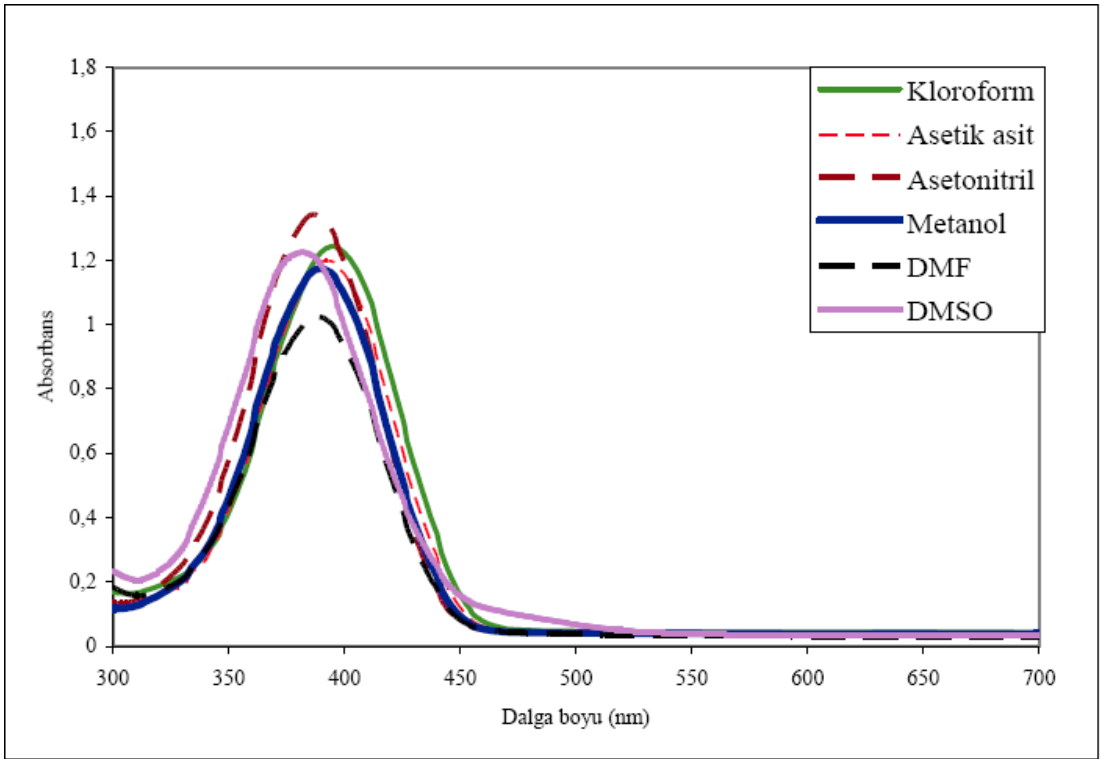


Çizelge 5.16. 5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorbsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik no	Sübstitüent	Kloroform	Asetik asit	Asetonitril	Metanol	DMF	DMSO
I-a	H	398	395	388	391	391	389
I-b	CH_3	407	403	396	403	400	393
I-c	OCH_3	424	421	413	412	415	417
I-d	Cl	401	397	392	395	391	383-470(o)
I-e	NO_2	401	399	398	400	405-480(o)	454-495(o)

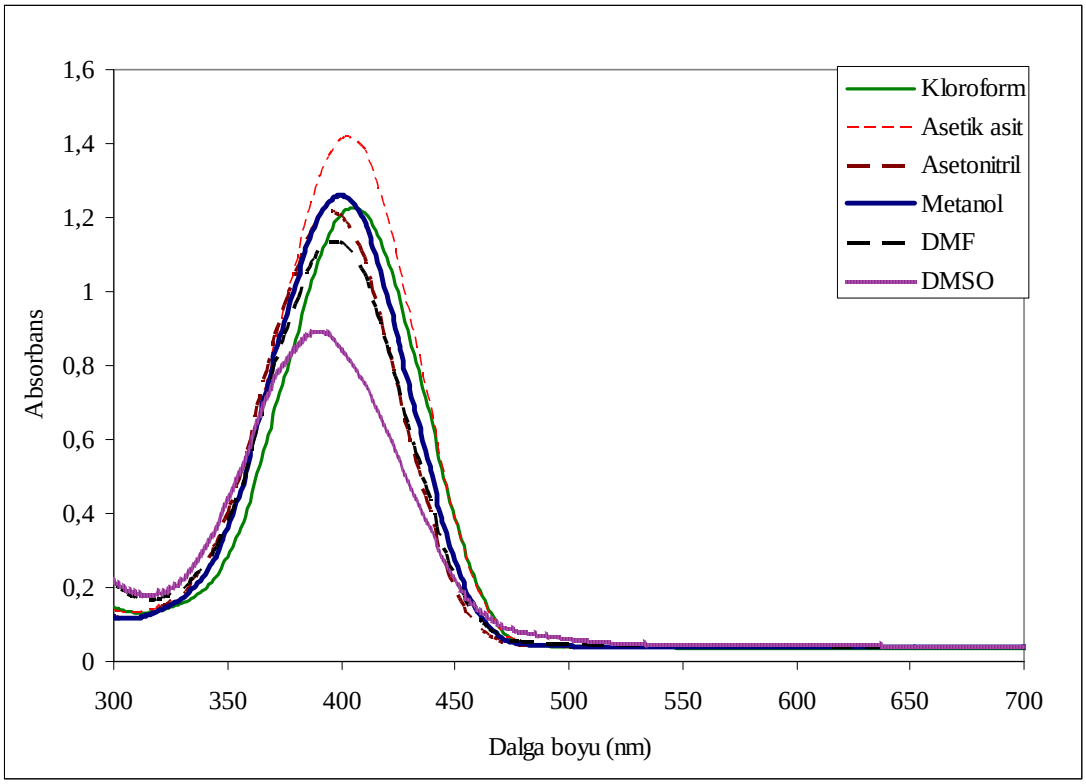
Şekil 5.34 Bileşik I-a'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Absorpsiyon maksimumları çözücü ile çok az değişmektedir. Bu durum, tautomerleşmenin olmadığı bileşiklerde beklenen çözücü etkisi ile paralellik göstermektedir. Ayrıca absorpsiyon bandları oldukça simetriktir. Bu sonuçlar, Bileşik I-a'nın tek tautomerik yapıda bulunduğunu ve tautomerik dengenin çözücüden etkilenmediğini göstermektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi katı fazda bileşiğin hidrazon formunda bulunduğunu göstermektedir. Diğer taraftan azo-hidrazon

tautomerleşmesi görülen bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumlarında hidrazon NH sinyalinin OH sinyaline göre daha düşük alanda ve yaklaşık 14-15 ppm de gözlendiği bilinmektedir [Lycka A., 2000]. Buna göre bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 14,2 ppm de gözlenen pikin hidrazon formundaki NH sinyalinden ileri geldiği bileşiğin DMSO içinde de hidrazon formunda bulunduğu düşünülmektedir. Absorpsiyon maksimumlarının diğer çözücüler içinde de DMSO içindekine çok yakın olması bileşiğin bu çözücüler içinde de hidrazon formunda bulunduğunu göstermektedir. Çünkü azo ve hidrazon formlarının absorpsiyon maksimumları arasındaki fark çok daha fazla olmalıdır. Buradaki farklar ise çok az olup çözücüden kaynaklanmaktadır.



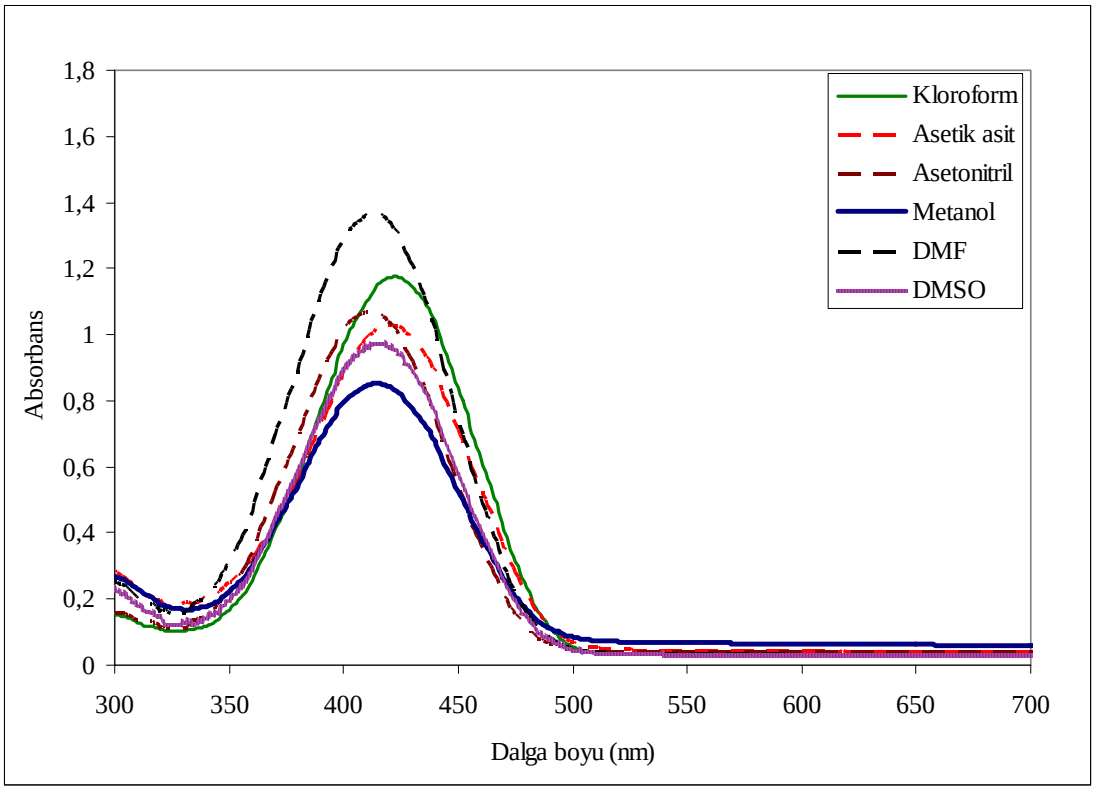
Şekil 5.34. I-a bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.35 Bileşik I-b'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile çok az değiştiği gözlenmektedir.



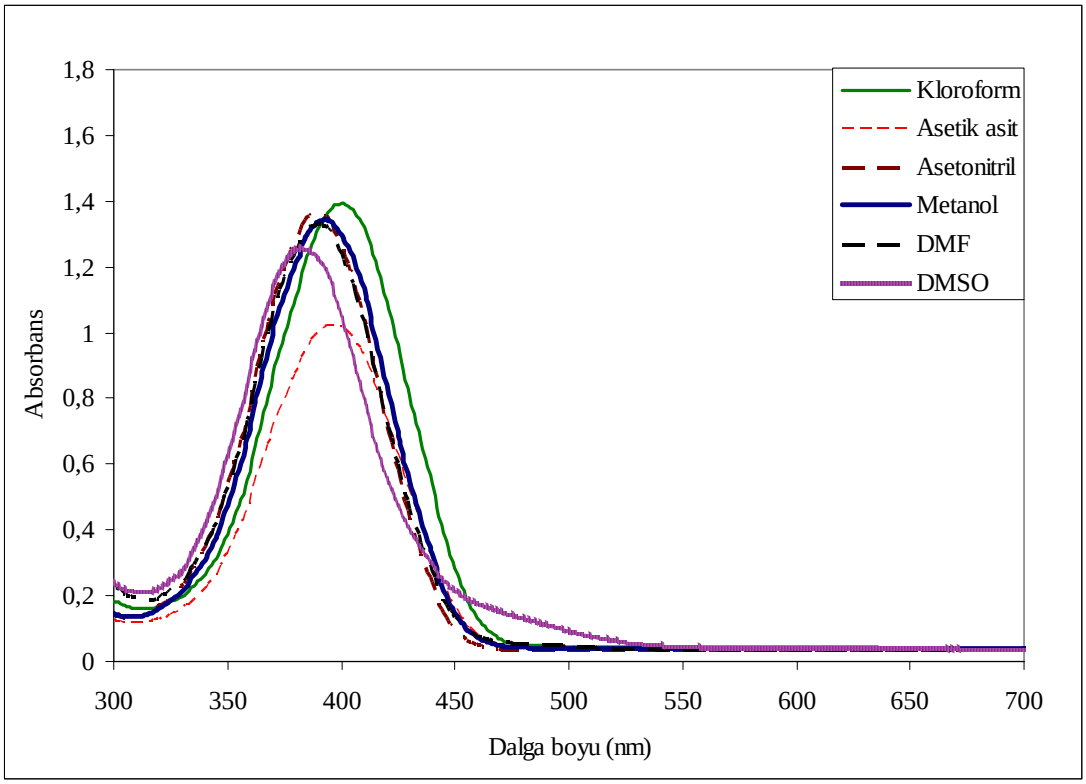
Şekil 5.35. I-b bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.36 Bileşik I-c'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Absorpsiyon maksimumlarının I-a ve I-b bileşiklerindeki gibi çözücü ile çok az değiştiği gözlenmektedir. Aynı şekilde çözücü polarlığı arttıkça absorpsiyon maksimumlarının hipsokromik kaydığı görülmektedir. Ayrıca I-c bileşiği tüm çözücüler içinde I-a ve I-b bileşiğine göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır.



Şekil 5.36. I-c bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

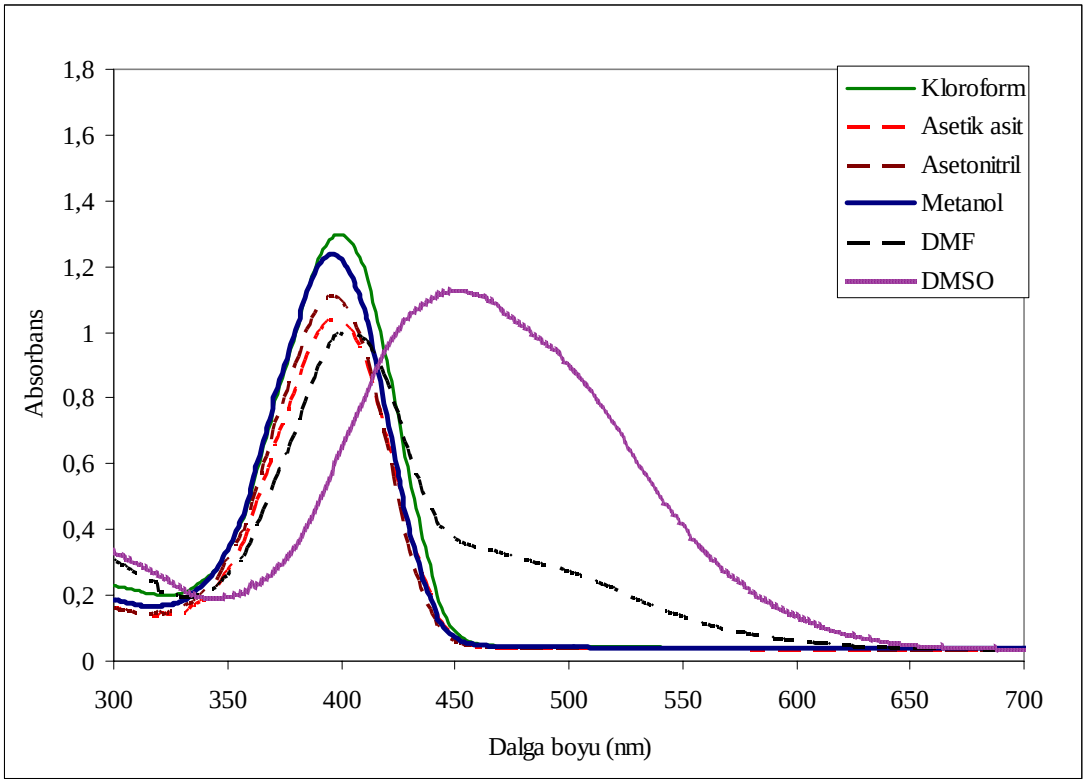
Şekil 5.37 Bileşik I-d'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Bileşiğin kloroform, asetik asit, asetonitril, metanol ve DMF içindeki absorpsiyon spektrumlarının çok benzer olduğu, DMSO içinde ise uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanmanın ortaya çıkarak bandın simetrisinin bozulduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar, Bileşik I-d'nin DMSO çözeltisi dışında tek tautomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir. DMSO çözeltisinde ise uzun dalga boyunda düşük şiddette bir omuzlanma gözlenmesinde bu çözücü içinde farklı bir formda bulunduğu sonucuna varılmaktadır. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi ve $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 14,2 ppm'de gözlenen NH sinyali bileşiğin katı fazda ve DMSO dışındaki çözücüler içinde hidrazon formunda bulunduğunu, DMSO içinde ise baskın olarak hidrazon formunda bulunduğu sonucunu düşündürmektedir.



Şekil 5.37. I-d bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.38 Bileşik I-e'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Bileşik I-e kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içinde kısa dalga boyunda tek maksimum vermekte, DMF içinde kısa dalga boyundaki absopsiyon maksimumu yanında daha uzun dalga boyunda düşük şiddette bir omuzlanma gözlenmektedir. DMSO içinde ise absorpsiyon maksimumu uzun dalga boyuna doğru kaymakta ve absorpsiyon bandının simetrisi bozularak genişlemektedir. Bileşiğin IR spektrumunda üç karbonil bandının gözlenmesi ve $CDCl_3$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda 14,5 ppm'de gözlenen NH sinyali bileşiğin katı fazda ve kloroform içinde hidrazon formunda bulunduğunu göstermektedir. Bu durumda, kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içinde hidrazon formunda, DMF içinde hidrazon formu baskın olmakla birlikte bir başka formun da bulunduğu, DMSO içerisinde ise ağırlıklı olarak diğer formun ya da anyonun bulunduğu sonucuna varılabilir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için bu çözücülere baz etkisinin de incelenmesi gereklidir. Bu amaçla, bileşiklerin kloroform, DMF ve DMSO

çözeltilerine piperidin, metanol çözeltilerine ise KOH eklenerek spektrumları alındı.



Şekil 5.38. I-e bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

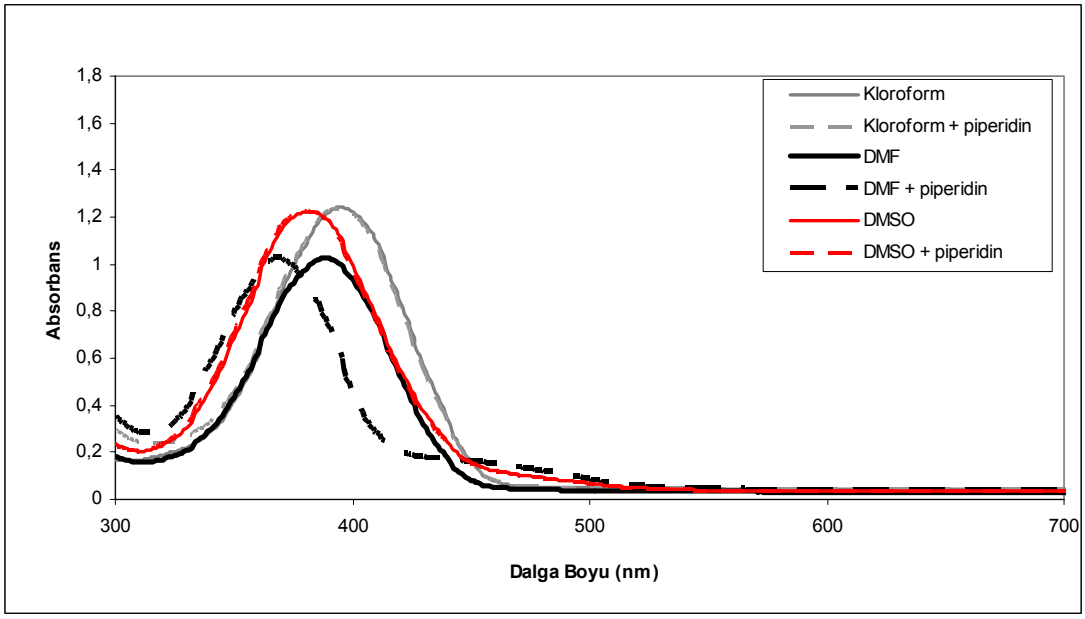
Çizelge 5.17.5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki piperidin ilave edilmiş absorbsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik	Kloroform	Kloroform + pip.	DMF	DMF + pip.	DMSO	DMSO + pip.
I-a	398	394	391	371- 471(o)	389	382
I-b	407	406	400	392	393	371-463(o)
I-c	424	424	415	370-456(o)	417	370-456(o)
I-d	401	424	391	370-470(o)	383-470(o)	370-470(o)
I-e	401	400	405-480(o)	456-492(o)	454-495(o)	456-492(o)

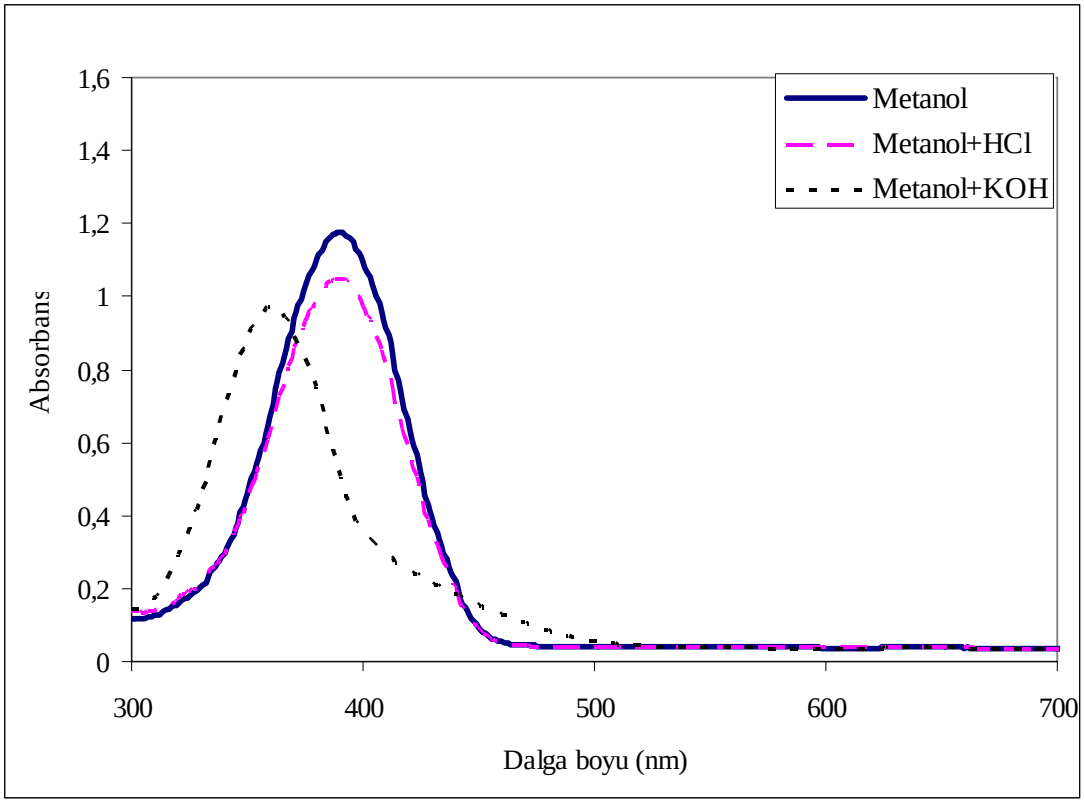
Çizelge 5.18. 5-sübstitüefenilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin metanol içinde asidik ve bazik ortamlaradaki absorbsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik	Metanol	Metanol + HCl	Metanol + KOH
I-a	391	392	361-430(o)
I-b	403	407	363-425(o)
I-c	412	416	367-427(o)
I-d	395	395	367-427(o)
I-e	400	398	398

Bileşik I-a nın kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde absorpsiyon maksimumları kısa dalga boyuna doğru kaymaktadır (Şekil 5.39). Ancak, bu kayma değerleri küçük olup ortam polarlığına bağlı bir kaymadır ve DMF, DMSO gibi daha bazik çözücüler içindeki kaymalara paraleldir. DMF çözeltisine piperidin eklendiğinde uzun dalga boyuna doğru düşük şiddette bir omuzlanma gözlenmektedir. Aynı durum, metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ortaya çıkmaktadır. Metanol çözeltisine HCl eklendiğinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir(Şekil 5.40).

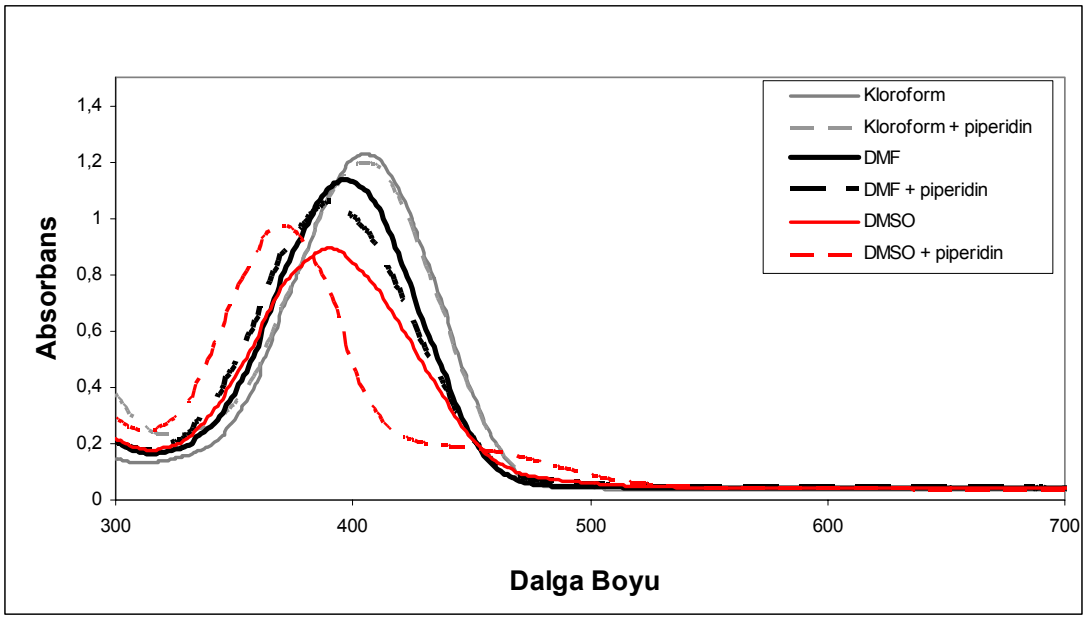


Şekil 5.39. I-a bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

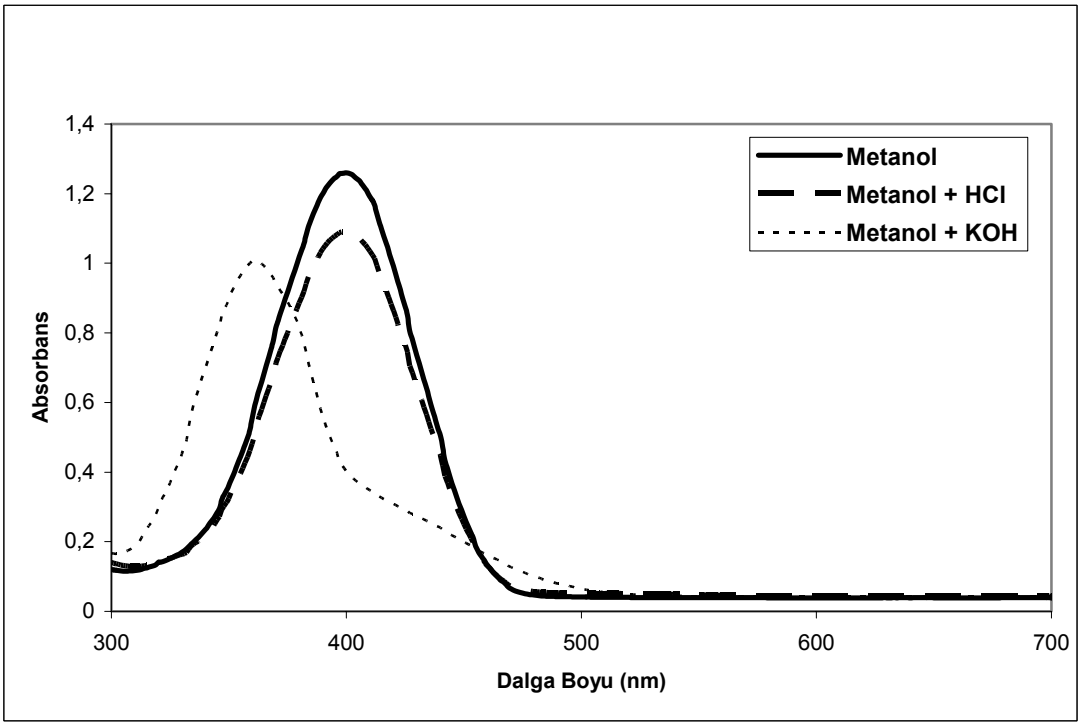


Şekil 5.40. I-a bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-b nin DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde absorpsiyon maksimumları kısa dalga boyuna doğru kaymaktadır(Şekil 5.41). Kloroform çözeltisine piperidin eklendiğinde ise herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. DMSO çözeltisine piperidin eklendiğinde uzun dalga boyuna doğru düşük şiddette bir omuzlanma gözlenmektedir. Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ise absorpsiyon maksimumu 40 nm kadar kısa dalga boyuna kaymakta ve uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanma ortaya çıkmaktadır. Bu durum I-a bileşiğine çok benzemektedir (Şekil 5.42).



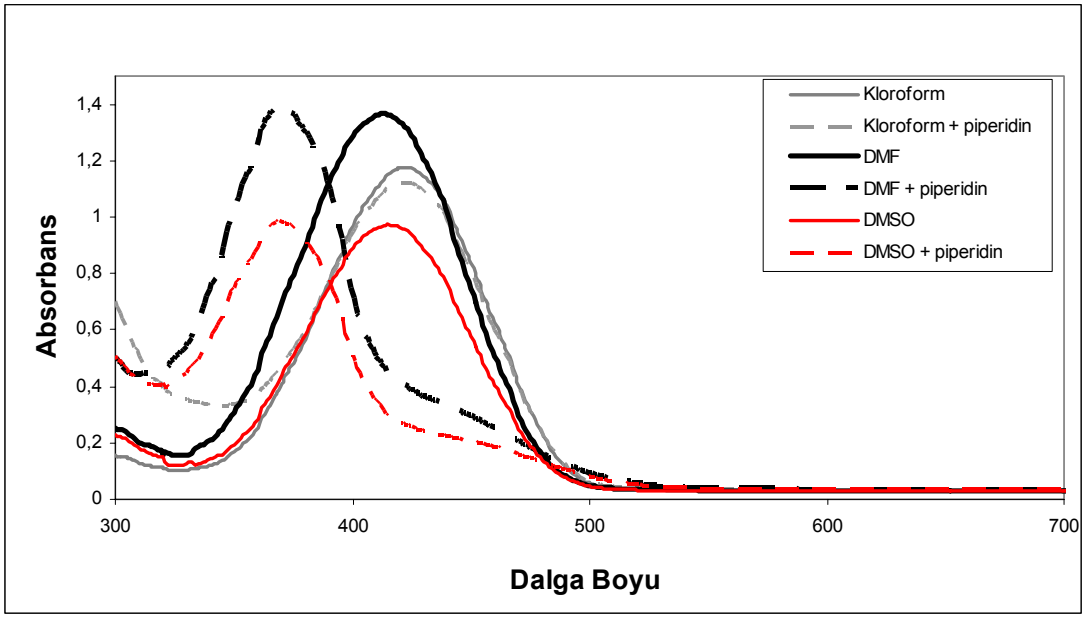
Şekil 5.41. I-b bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları



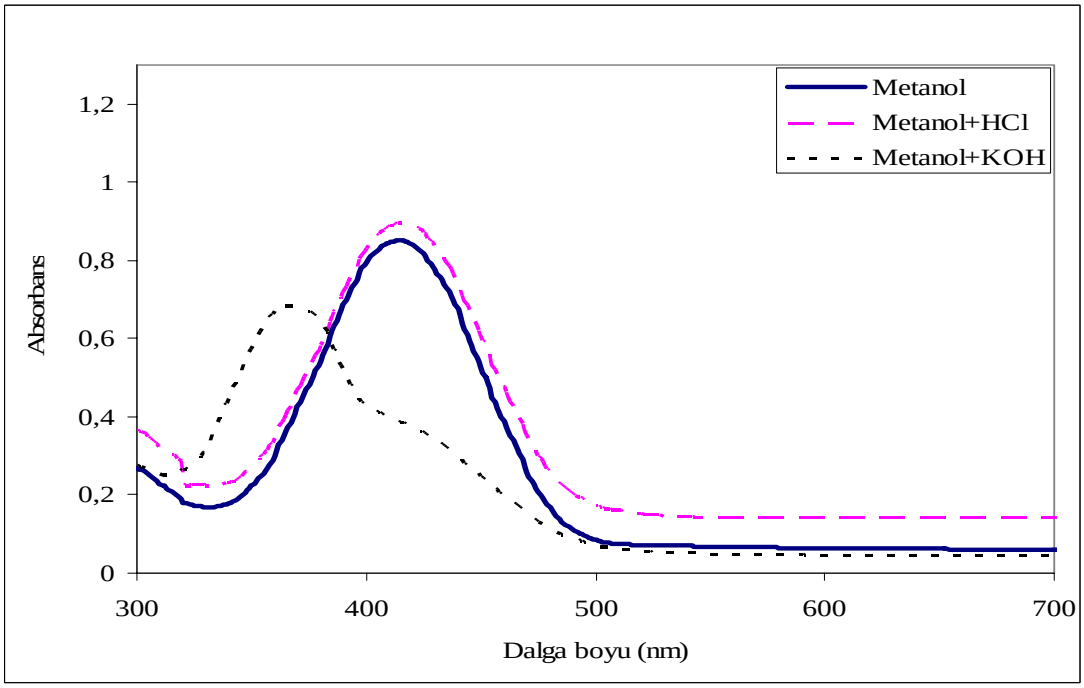
Şekil 5.42. I-b bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-c nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde absorpsiyon maksimumları kısa dalga boyuna doğru kaymaktadır (Şekil

5.43). Bu durum I-b bileşiğine çok benzemektedir. Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ise absorpsiyon maksimumu 45 nm kadar kısa dalga boyuna kaymakta ve uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanma ortaya çıkmaktadır. Bu durum I-b bileşiğine çok benzemektedir (Şekil 5.44).

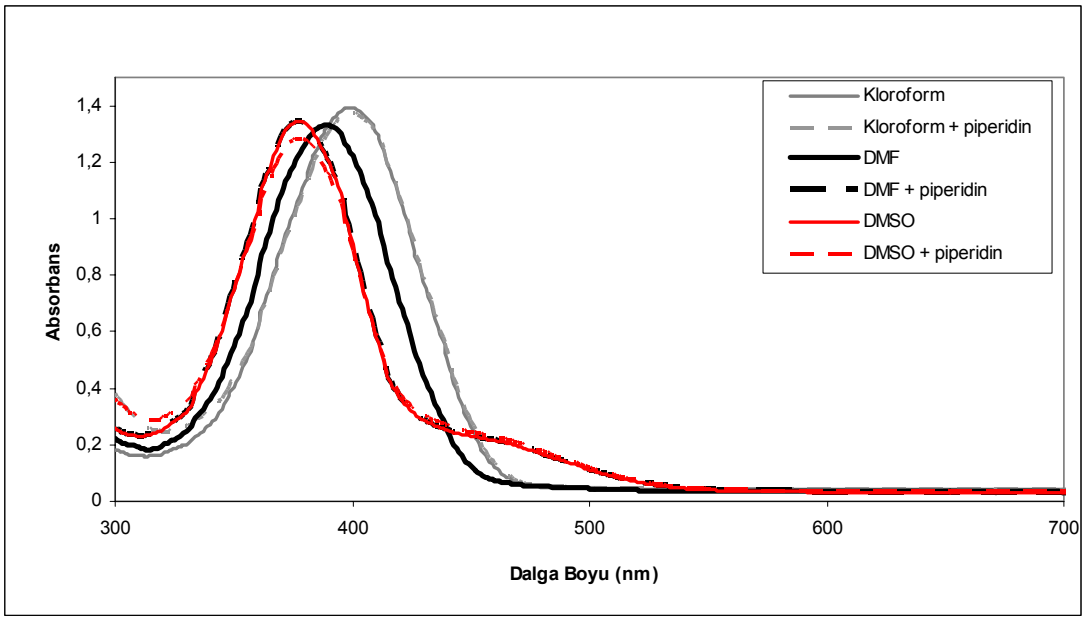


Şekil 5.43. I-c bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

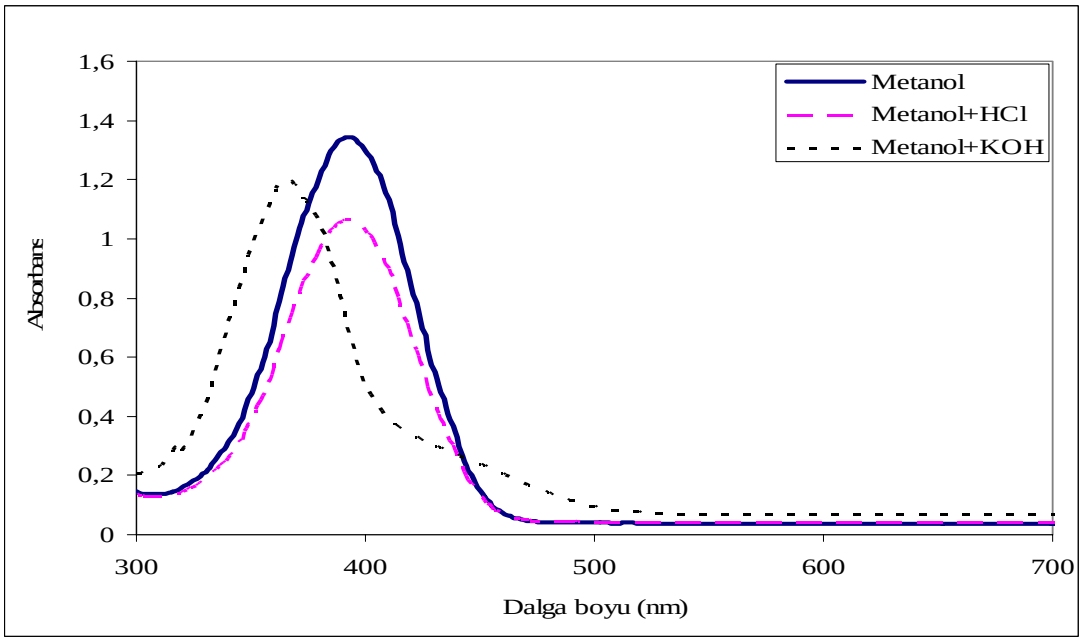


Şekil 5.44. I-c bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-d nin DMF çözeltisine piperidin eklendiğinde uzun dalga boyuna düşük şiddette bir omuzlanma gözlenmektedir (Şekil 5.45). Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ise I-b bileşiğine benzer bir durum ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.46).

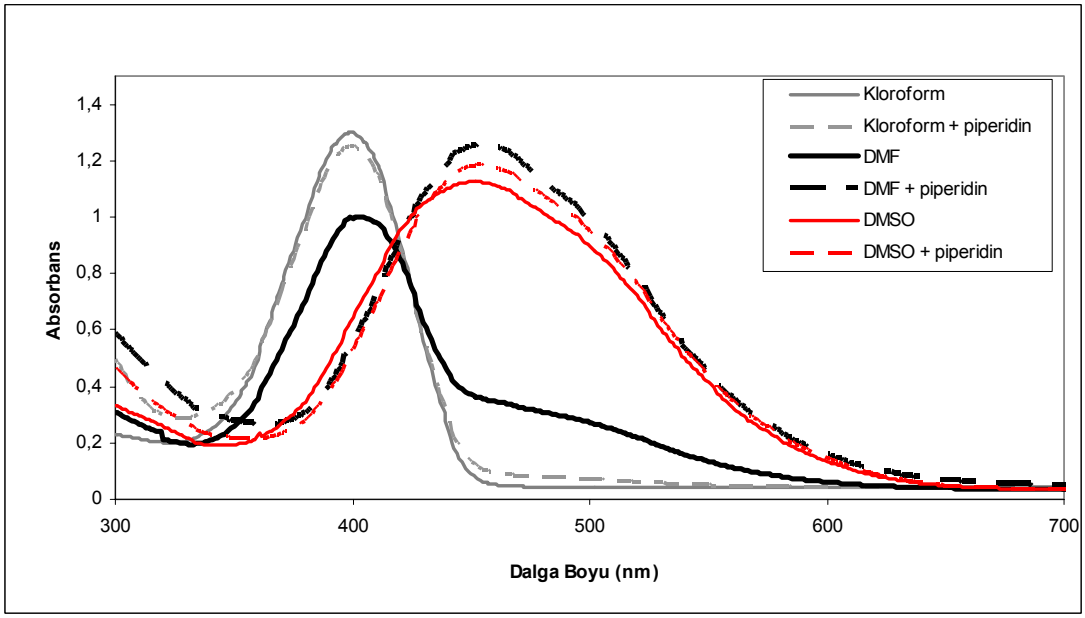


Şekil 5.45. I-d bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

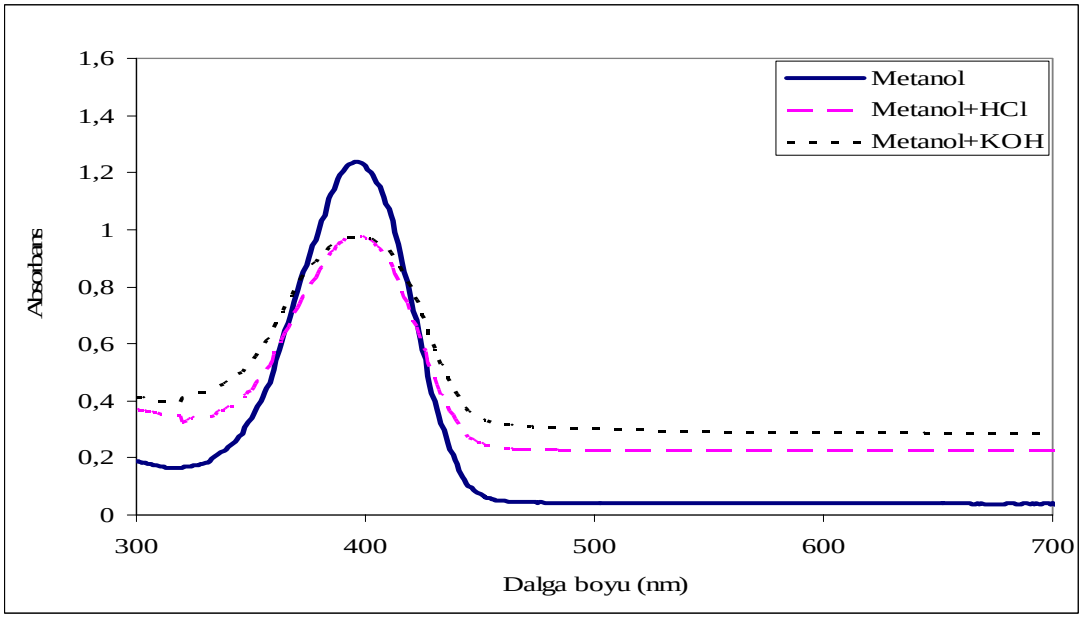


Şekil 5.46. I-d bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik I-e nin DMF çözeltisine piperidin eklendiğinde kısa dalga boyundaki absorpsiyon maksimumumu ve uzun dalga boyundaki omuzlanmada biraz batokromik kayma gözlenmektedir (Şekil 5.47). Bileşiğin metanol çözeltisine KOH ve HCl eklendiğinde bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 5.48).



Şekil 5.47. I-e bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

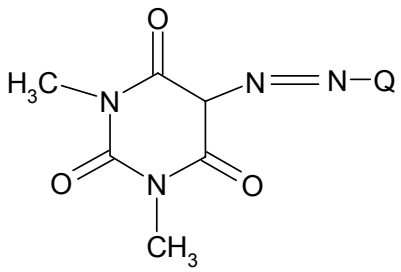


Şekil 5.48. I-e bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Çizelge 5.16 incelendiğinde 5-sübstitüefenilazo-1,3dimetilbarbitürik asit bileşiklerinin nötral çözücüler içinde, I-e bileşiğinin DMF ve DMSO çözücüleri dışında, absorpsiyon maksimumlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Nitro grubu içeren I-e bileşiğinde DMF ve DMSO çözücüleri içinde absorpsiyon maksimumları yanında uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. 5-sübstitüefenilazo-1,3dimetilbarbitürik asit bileşiklerinin $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 içinde ^1H NMR spektrumlarından NH sinyali gözlenmiştir, NH sinyalinin gözlenmesi bu bileşiklerin hidrazon formunda olduğunu göstermektedir. Bu durumda, Çizelge 5.16 incelendiğinde bileşiklerin bütün çözücüler içinde aynı formda olduğu ve bu formunda hidrazon formu olduğu düşünülmektedir. I-e bileşiğinin metanol çözücüsü içine KOH eklendiğinde değişimin olmaması bu bileşiğin bazik ortamda iyonlaşmadığını göstermektedir. Bu durumda, I-e bileşiğinin DMF ve DMSO çözücüleri içinde görülen omuzlanmaların azo formundan ileri geldiği düşünülmektedir.

5.2.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

Sentezlenen 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin yapıları aşağıda verilmektedir.



II-a Q = Tiyazol
II-b Q = 5-metiltiyazol
II-c Q = 5-nitrotiyazol
II-d Q = 4-feniltiyazol
II-e Q = 4-(4-klorofenil)tiyazol
II-f Q = 4-(4-nitrofenilsülfonil)tiyazol
II-g Q = 4-etiltiyazolilasetat
II-h Q = Benzotiyazol
II-i Q = 5,6-dimetilbenzotiyazol
II-j Q = 6-metoksibenzotiyazol

Bu bölümde, bileşiklerin DMSO, DMF, metanol, asetonitril, asetik asit ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve

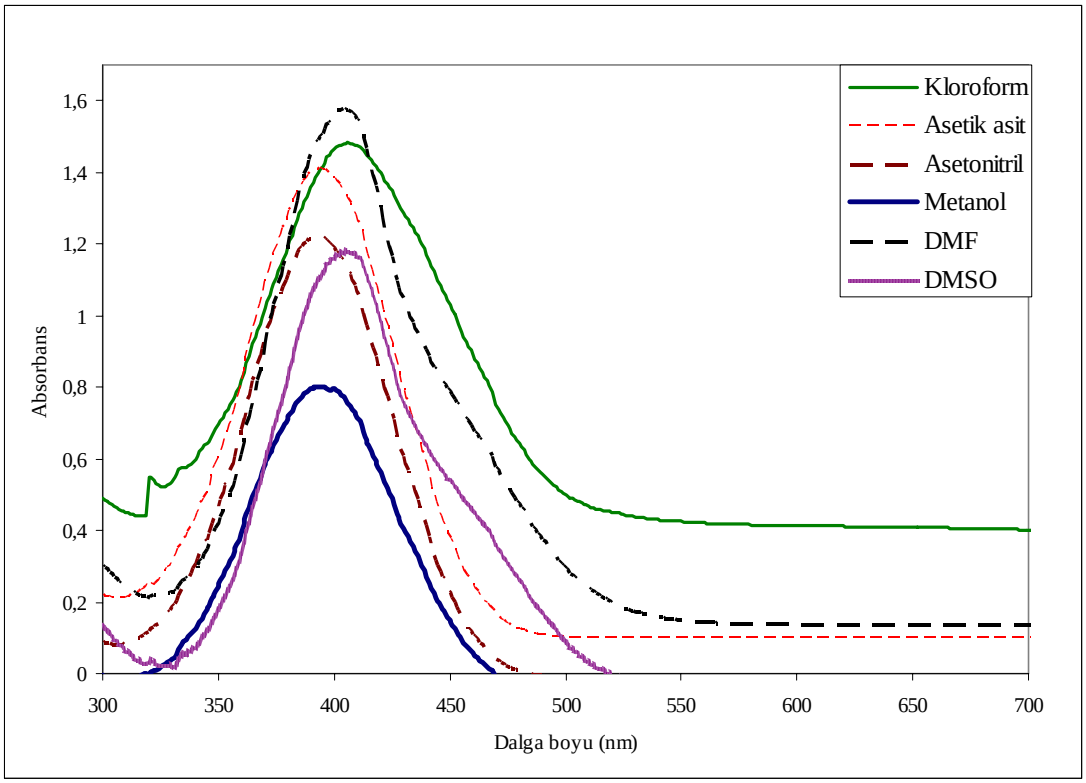
maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmiştir. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin çeşitli çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının maksimum dalgaboyları Çizelge 5.19'da verilmektedir.

Çizelge 5.19. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik no	Heterosiklik Halka	Kloroform	Asetik asit	Asetonitril	Metanol	DMF	DMSO
II-a	Tiyazol	406	394	393	400	404-447(o)	406-447(o)
II-b	5-metiltiyazol	446	404	406	405	410-460(o)	422-465(o)
II-c	5-nitrotiyazol	416-500	405	408	405	495(o)-543	496(o)-545
II-d	4-feniltiyazol	432	420	414	412	420-461(o)	420
II-e	4-(4-klorofenil) tiyazol	430	420	411	412	419-462(o)	420
II-f	4-(4-nitrofenilsülfonil)tiyazol	396	390	387	388	445-488	445-488
II-g	Etiltiyzolilaset at	409	401	402	402	409-462(o)	410-466(o)
II-h	Benzotiyazol	410	400	395	393	416-458(o)	415-456(o)
II-i	5,6-dimetil benzotiyazol	427	414	411	411	418-463(o)	419-463(o)
II-j	6-metoksi benzotiyazol	440	426	420	422	421-462	425

Şekil 5.49'da Bileşik II-a'nın çeşitli çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Şekil 5.49 ve Çizelge 5.19 incelendiğinde Bileşik II-a'nın absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile fazla değişmediği ve incelenen tüm çözücüler içinde tek maksimum gösterdiği görülmektedir. Azo-hidrazon tautomerleşmesi gösteren bileşiklerde her iki tautomerin çözeltideki göreceli oranlarının önemli olduğu bileşiklerde absorpsiyon spektrumlarının iki maksimum gösterdiği bilinmektedir. Buna göre Bileşik II-a'nın tüm çözücülerde tek tautomerik yapıda bulunduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan azo-hidrazon dengesi genellikle çözücüden etkilenmektedir. Bu denge çözücüye çok duyarlı olduğunda spektrumlarda bir izosbestik noktanın gözlenmemesi bileşiğin tek tautomerik yapıda bulunduğunu ve bu yapının kararlı olduğunu, çözücüye duyarlı olmadığını göstermektedir. Ayrıca bileşiğin $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumlarında

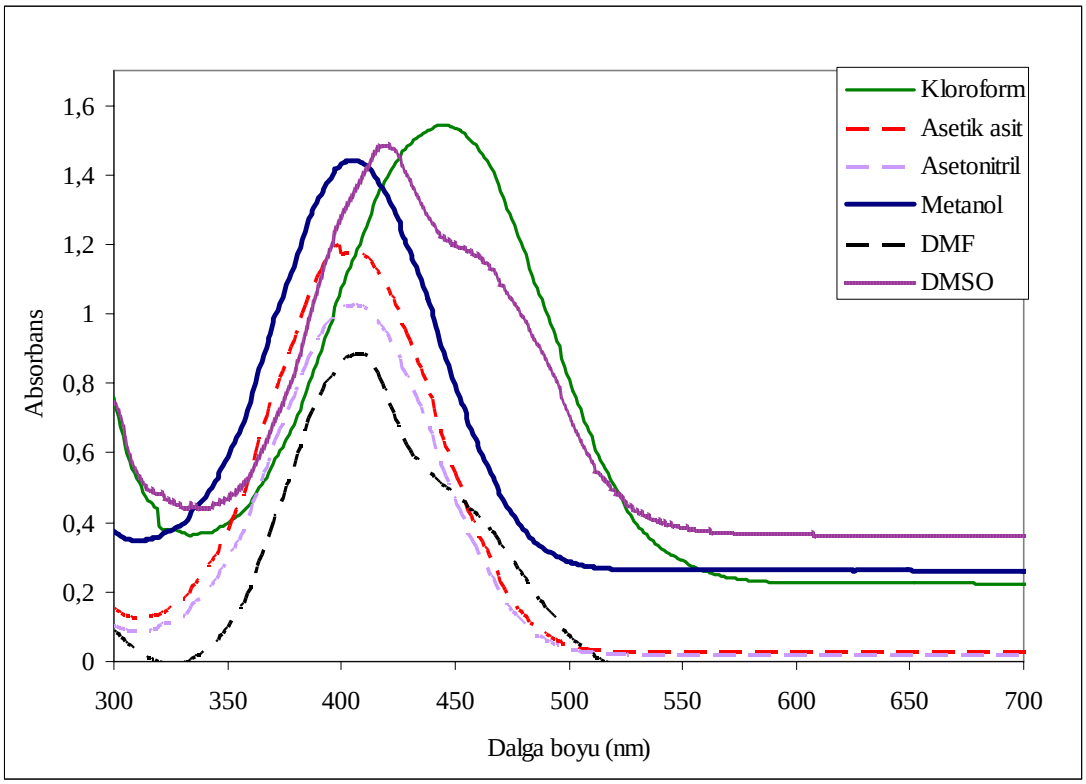
tautomerik protonun aynı kimyasal kayma değerine sahip olması bileşiğin her iki çözücü içindede aynı formda bulunduğunu gösterir. Hidrazon NH sinyalinin azo-enol yapısındaki –OH sinyalinden daha düşük alanda yaklaşık 14-15 ppm de rezonansa geldiği bilindiğinden Bileşik II-a nın çözeltide de hidrazon yapısında bulunduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.49. II-a bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.50'de Bileşik II-b'nın çeşitli çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Bileşik II-b nin asetik asit, asetonitril ve metanol içindeki absorpsiyon maksimumlarının birbirine yakın olduğu, kloroform içinde ise çok daha uzun dalga boyunda maksimum verdiği gözlenmektedir. DMF ve DMSO içerisinde ise absorpsiyon maksimumu yanında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Omuzların dalga boyları bileşiğin kloroform içindeki absorpsiyon maksimumuna yakındır (Çizelge 5.19). Omuzlanmaların konumu çözeltide başka bir formunda varlığını düşündürmektedir. Kloroform içindeki absorpsiyon maksimumu asetik asite

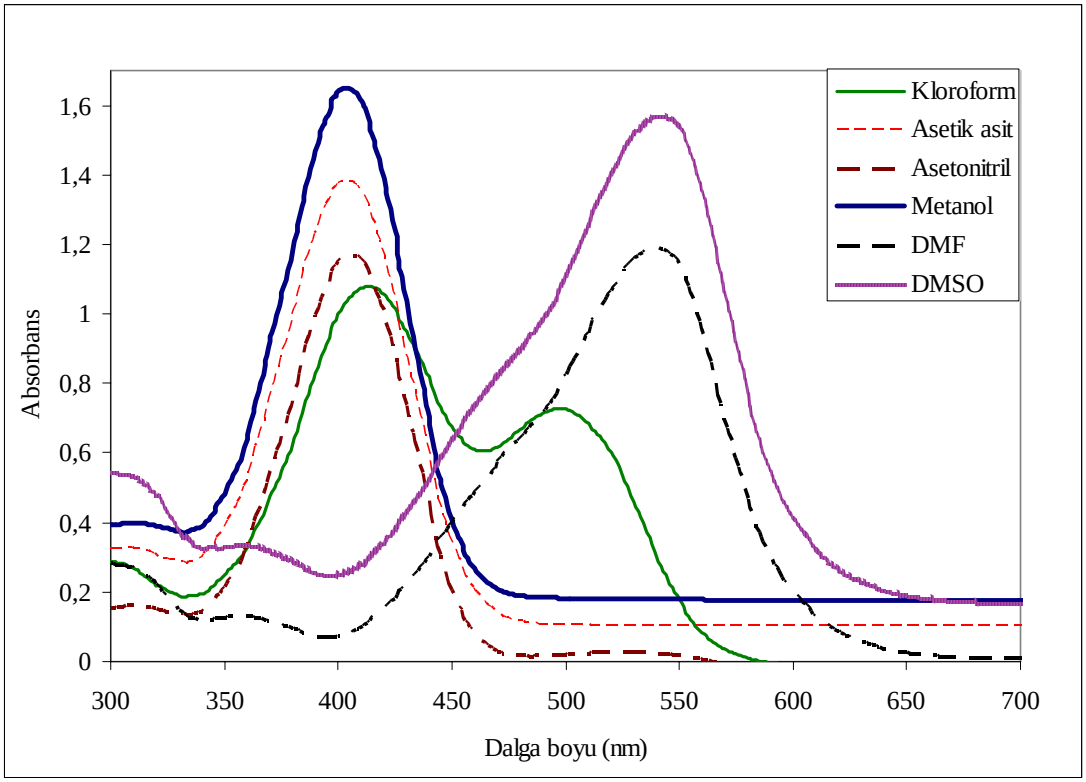
göre 42 nm daha uzun dalga boyunda gözlenmesi bileşiğin bu çözücüde başka bir formda (azo) bulunduğunu gösterir. Çünkü çözücü polarlığının etkisinin bu kadar büyük olmadığı bilinmektedir.



Şekil 5.50. II-b bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

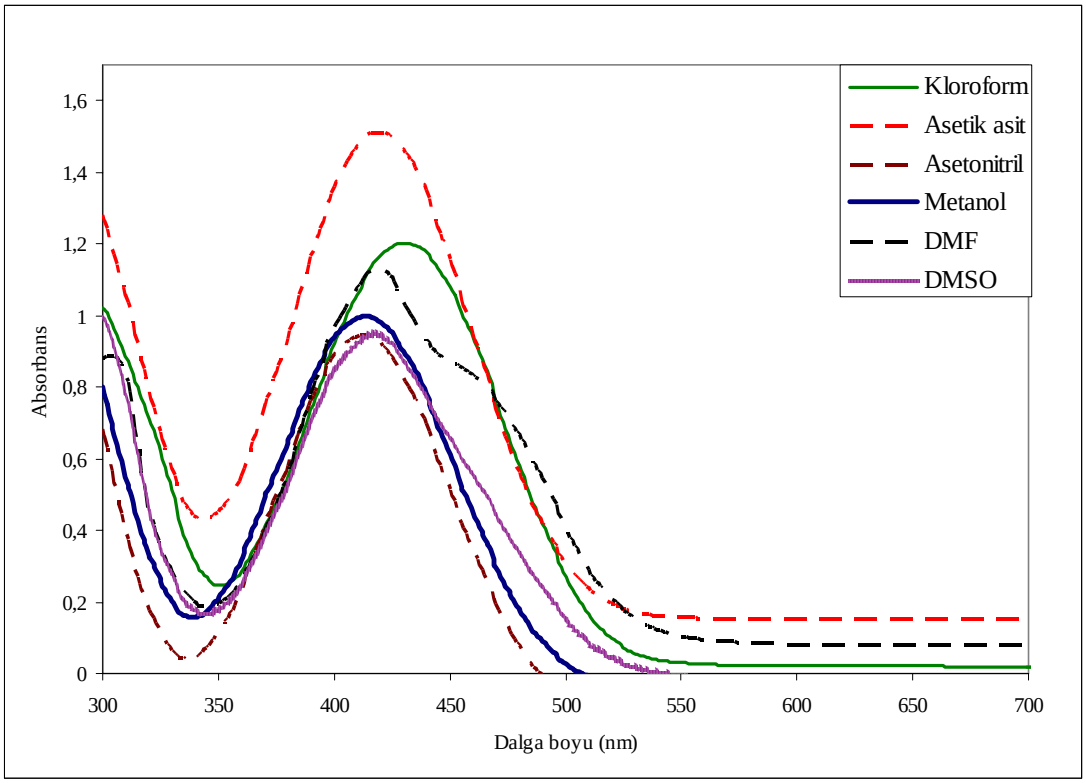
Bileşik II-c'nin farklı çözücüler içindeki absorbsiyon spektrumları Şekil 5.51'de görülmektedir. Bileşik II-c'nin kloroform içinde 416 ve 500 nm olmak üzere iki maksimum verdiği, asetik asit, asetonitril ve metanolde kısa dalga boyunda tek maksimum verdiği, DMF ve DMSO içinde ise kısa dalga boyuna doğru omuzlanmalarla birlikte uzun dalga boyunda maksimumlar verdiği gözlenmektedir. Şekil 5.51 incelendiğinde 450 nm civarında bir izosbestik noktanın varlığı açıkça görülmektedir. Bu durum, bileşiğin asetik asit, asetonitril ve metanolde farklı bir formda DMSO ve DMF'de ağırlıklı olarak farklı bir formda, kloroformda ise her iki formda da göreceli olarak belirli bir miktarda bulunduğunu göstermektedir. Asetik asit, asetonitril ve metanoldeki absorpsiyon maksimumları II-a bileşiğininkine çok benzer olduğu için bu

çözücüler içinde bileşiğin hidrazon formunda bulunduğu sonucuna varılabilir. DMF ve DMSO içinde uzun dalga boyunda gözlenen maksimumlar ise azo tautomerden yada her iki tautomerin iyonlaşmasından oluşan anyondan ileri gelebilir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için bu çözücülere baz etkisinin de incelenmesi gereklidir.



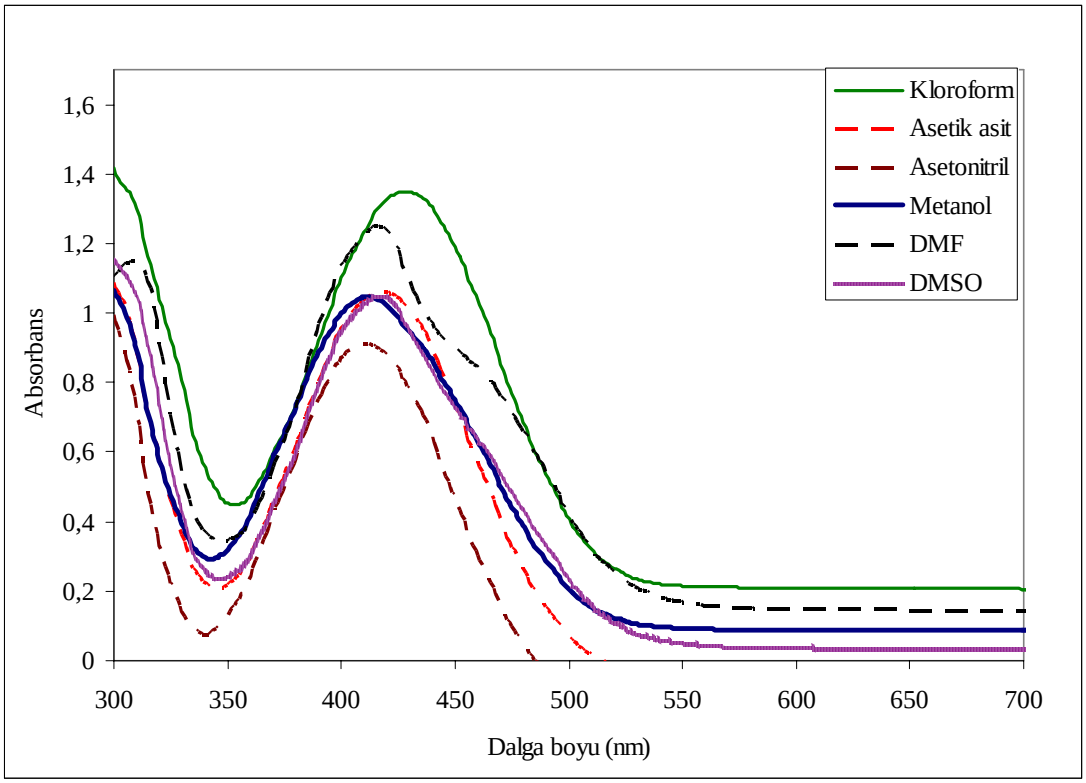
Şekil 5.51. II-c bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-d'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.52'da görülmektedir. Bileşiğin DMF dışında bütün çözücülerde tek absorbsiyon maksimumu verdiği gözlenmektedir. DMF içinde ise uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin DMF içinde başka bir formunda varlığını göstermektedir. Absorbsiyon maksimumlarının değerleri II-a bileşiğininkine yakın olduğundan Bileşik II-d nin de DMF dışındaki çözücülerde hidrazon formunda DMF içinde ise baskın olarak hidrazon formunda bulunduğu sonucunu düşündürmektedir.



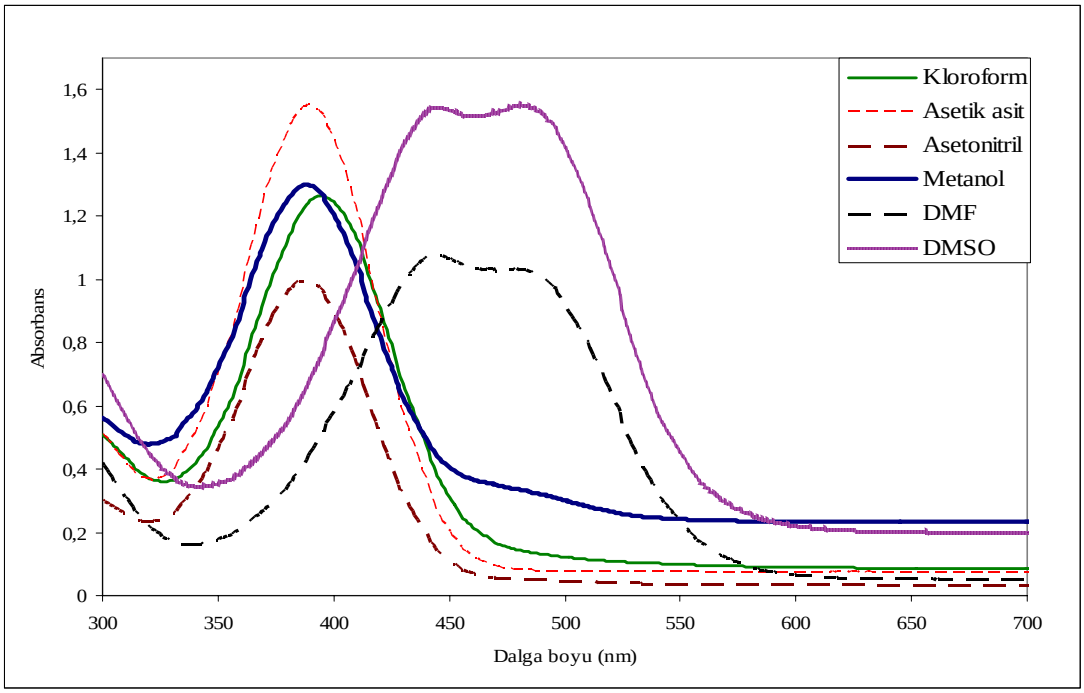
Şekil 5.52. II-d bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-e'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.53'de görülmektedir. Bileşik II-d ile Bileşik II-e yapısal olarak çok benzerdir. Spektrumları incelendiğinde de tüm çözücülerde absorpsiyon maksimumlarının aynı yada çok yakın olduğu gözlenmektedir. Fenil halkasında 4 konumundaki klor sübstitüentinin bileşiğin absorpsiyon özelliklerini hemen hemen hiç etkilemediği görülmektedir.



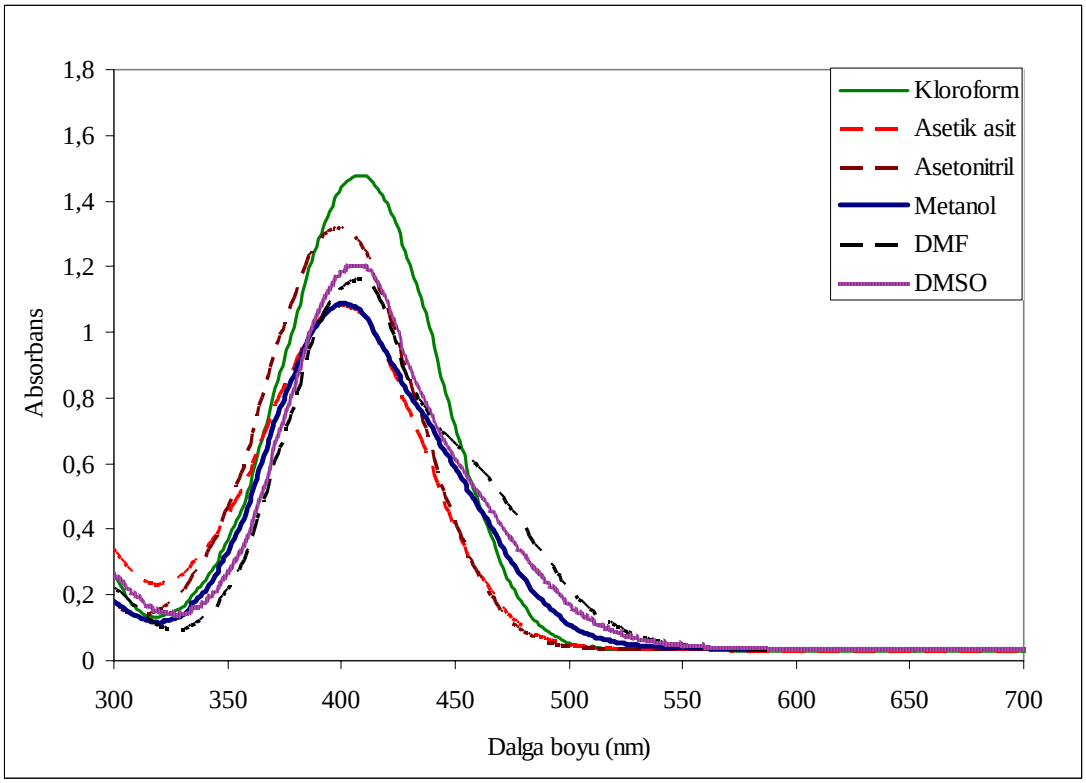
Şekil 5.53. II-e bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-f'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.54'de görülmektedir. Şekil 5.54 incelendiğinde Bileşik II-f kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içinde kısa dalga boyunda tek maksimum verirken DMF ve DMSO de ise iki maksimum vermektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda diğer bileşiklerde yaklaşık olarak 14,5 ppm de görülen NH piki gözlenmemiştir. Bu durum Bileşik II-f'nin DMSO içinde kısmen iyonlaştığını düşündürmektedir. Buna göre DMF ve DMSO de görülen iki absorpsiyon maksimumundan birisi anyona ait olmalıdır. Diğer maksimum ise bileşiğin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içindeki absorpsiyon değerlerinden daha uzun dalga boyunda olduğu için azo tautomere ait olduğunu düşündürmektedir. DMSO ve DMF dışındaki çözücülerde ise bileşiğin hidrazon yapısında bulunduğu sonucuna varılmıştır. DMF ve DMSO içinde iyonlaşmanın olup olmadığının anlaşılması için bu çözeltilere piperidin eklenerek spektrumları yeniden alınmıştır. Karşılaştırmak için kloroform içine de piperidin eklenmiştir.



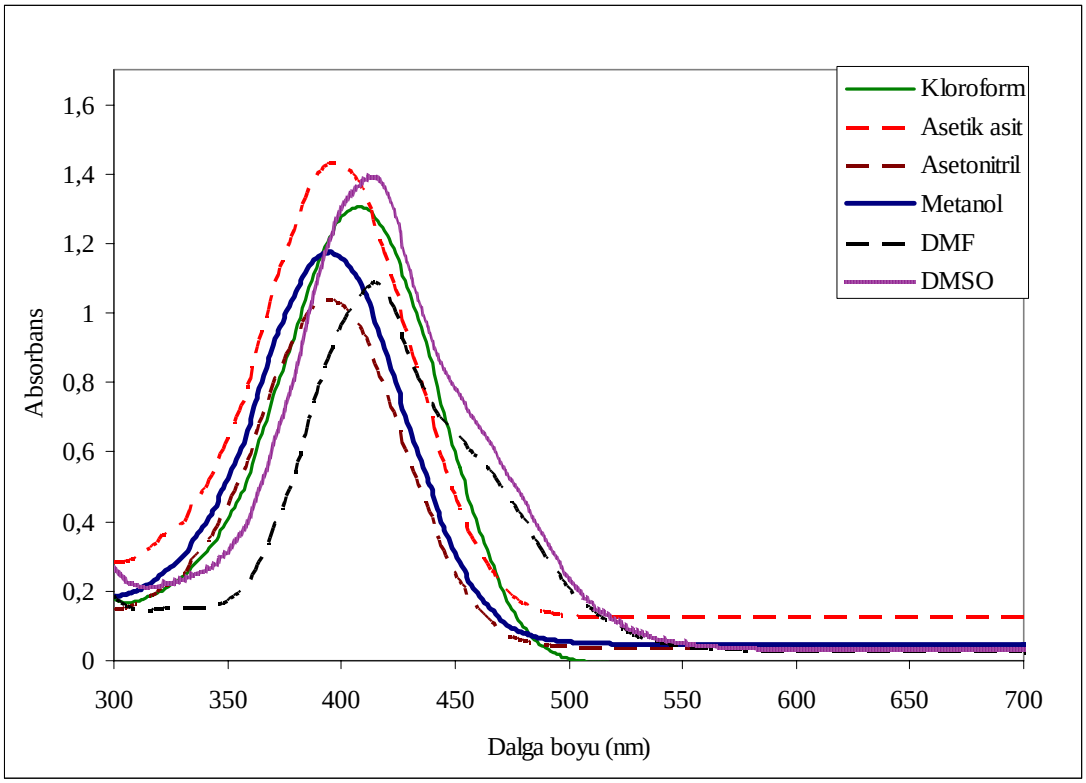
Şekil 5.54. II-f bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-g'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.55'de görülmektedir. Bileşik II-g nin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol çözeltilerinde tek maksimum gözlenmekte olup absorpsiyon maksimumları Bileşik II-a ya çok yakındır. DMF ve DMSO de ise absorpsiyon maksimumlarının yanı sıra uzun dalga boyuna doğru zayıf omuzlanmalar görülmektedir. Bu sonuçlar bileşiğin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanolde tamamen hidrazon formunda DMF ve DMSO içinde ise çok büyük oranda hidrazon yapısında bulunduğunu göstermektedir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için bu çözücülere baz etkisinin de incelenmesi gereklidir.



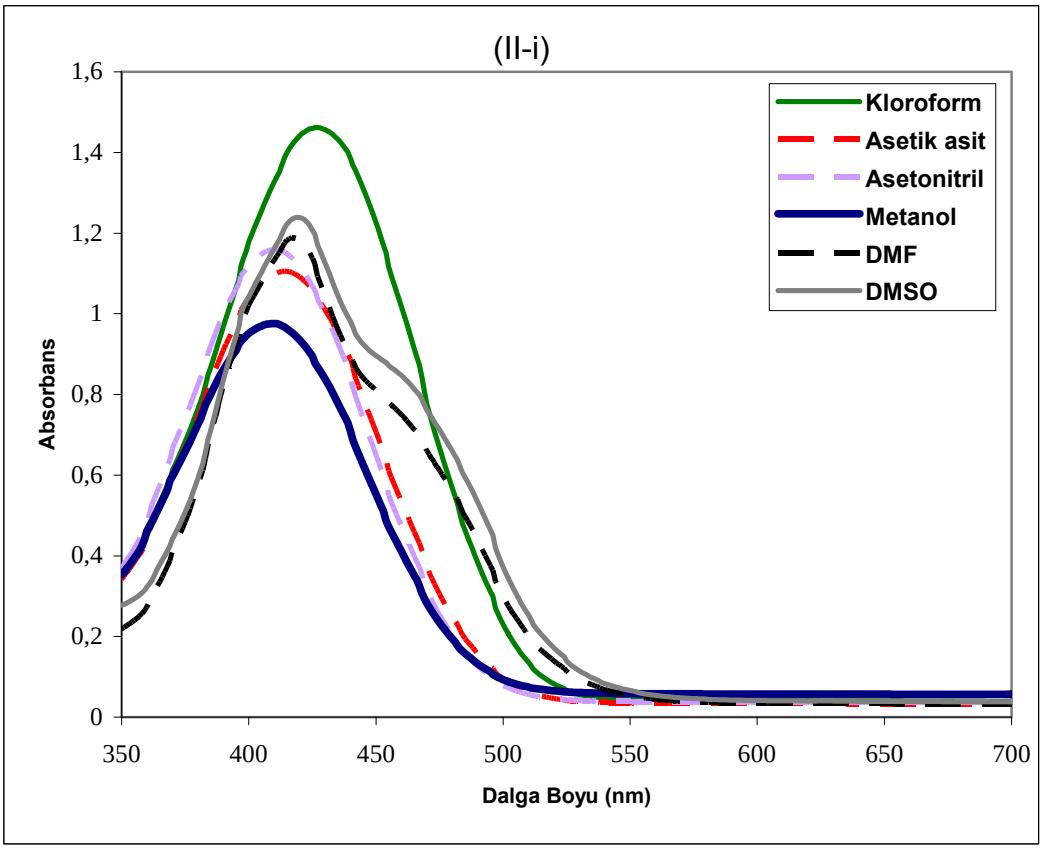
Şekil 5.55. II-g bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-h'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.56'da görülmektedir. Bileşik II-g nin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içerisinde tek absorpsiyon maksimumu gözlenirken DMF ve DMSO içerisinde uzun dalga boyuna doğru omuzlanmalar görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda yaklaşık olarak 14,5 ppm de NH piki gözlenmiş ve bu durumda boyarmaddenin DMSO içinde büyük oranda hidrazon formunda bulunduğu sonucuna varılmıştır.



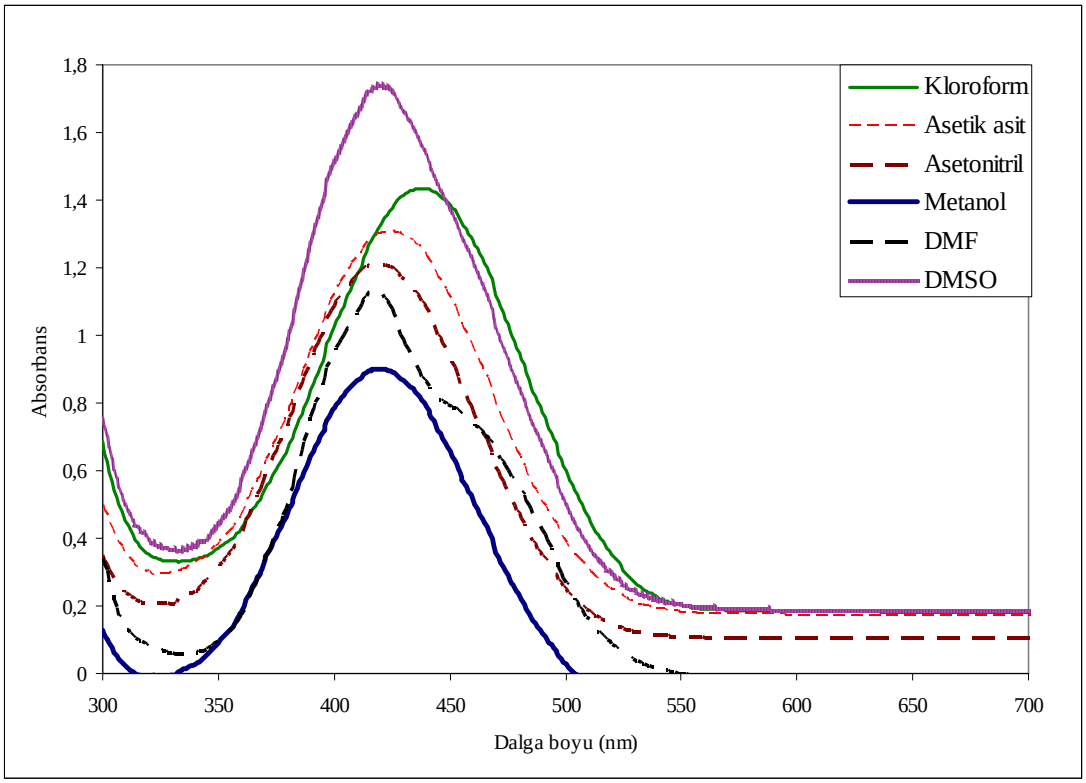
Şekil 5.56. II-h bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-i'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.57'de görülmektedir. Şekil 5.57 incelendiğinde kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içerisinde bileşiğin tek maksimum verdiği DMF ve DMSO de ise absorpsiyon maksimumu yanında omuzlanmalar görülmektedir. Bu durumda Bileşik II-i kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içerisinde hidrazon formunda bulunduğu, DMF ve DMSO de ise büyük oranda hidrazon formunda az miktarda da anyon formunda bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.57. II-i bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-j'nin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları Şekil 5.58'de görülmektedir. Bileşik II-j nin kloroform, asetik asit, asetonitril, metanol ve DMSO içerisinde tek absorpsiyon maksimumu gözlenirken DMF içerisinde iki absorpsiyon maksimumu görülmektedir. Kloroform içindeki absorpsiyon maksimumu 440 nm de gözlenmekte olup diğer çözücüler içindeki maksimumlara göre daha batokromiktir. Bu durum, bileşiğin kloroform içinde diğer çözücüler içindekinden farklı bir tautomerik yapıda bulunduğunu düşündürüyorsa da çözücü etkisinden de ileri gelebilir. Çünkü, diğer bileşiklerde de genellikle kloroform içindeki absorpsiyon maksimumları daha uzun dalga boyunda gözlenmiştir.



Şekil 5.58. II-j bileşiğinin farklı çözücüler içinde alınan absorpsiyon spektrumları

5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'in kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin, metanol çözeltisine KOH eklenerek spektrumları alındı.

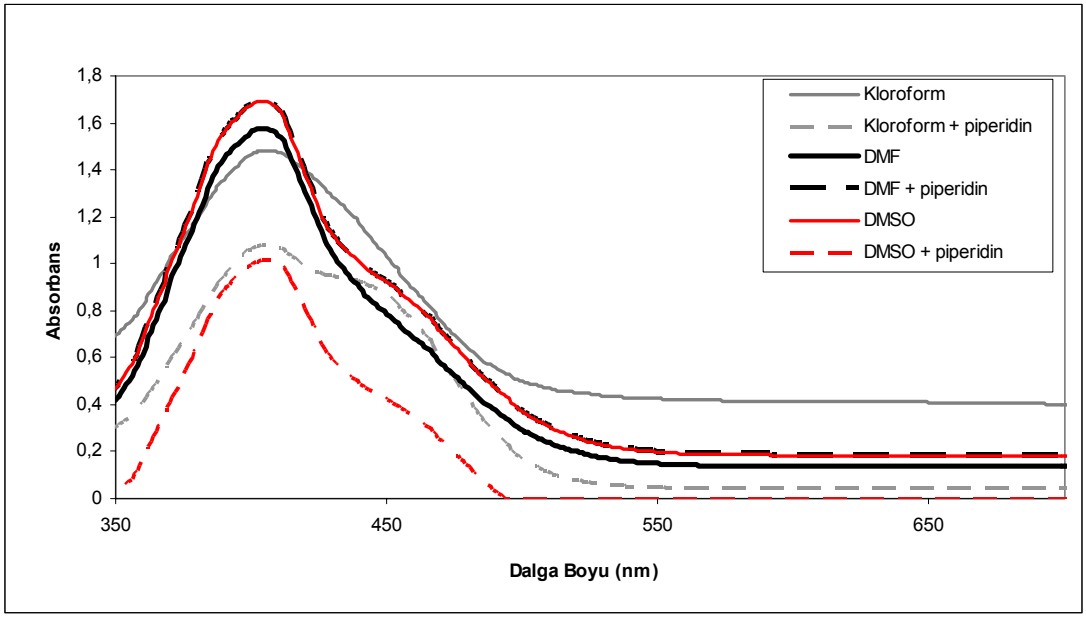
Çizelge 5.20. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin farklı çözücüler içindeki piperidin ilave edilmiş absorbsiyon dalgaboyları (nm)

Bileşik	Kloroform	Kloroform + pip.	DMF	DMF + pip.	DMSO	DMSO + pip.
II-a	406	408-447	404-447(o)	405-453(o)	406-447(o)	408-453(o)
II-b	446	420-457	410-460(o)	411-454(o)	422-465(o)	421-460(o)
II-c	416-500	498	495(o)-543	482(o)-544	496(o)-545	486(o)-544
II-d	432	417-449	420-461(o)	421-462(o)	420	418-459(o)
II-e	430	418-451(o)	419-462(o)	418-462(o)	420	421-461(o)
II-f	396	431(o)-469	445-488	445-490	445-488	444-484
II-g	409	412-449	409-462(o)	411-456(o)	410-466(o)	411-456(o)
II-h	410	419-451	416-458(o)	418-460(o)	415-456(o)	417-458(o)
II-i	427	423-452	418-463(o)	420-463(o)	419-463(o)	420-463(o)
II-j	440	450	421-462(o)	421-462	425	419-458(o)

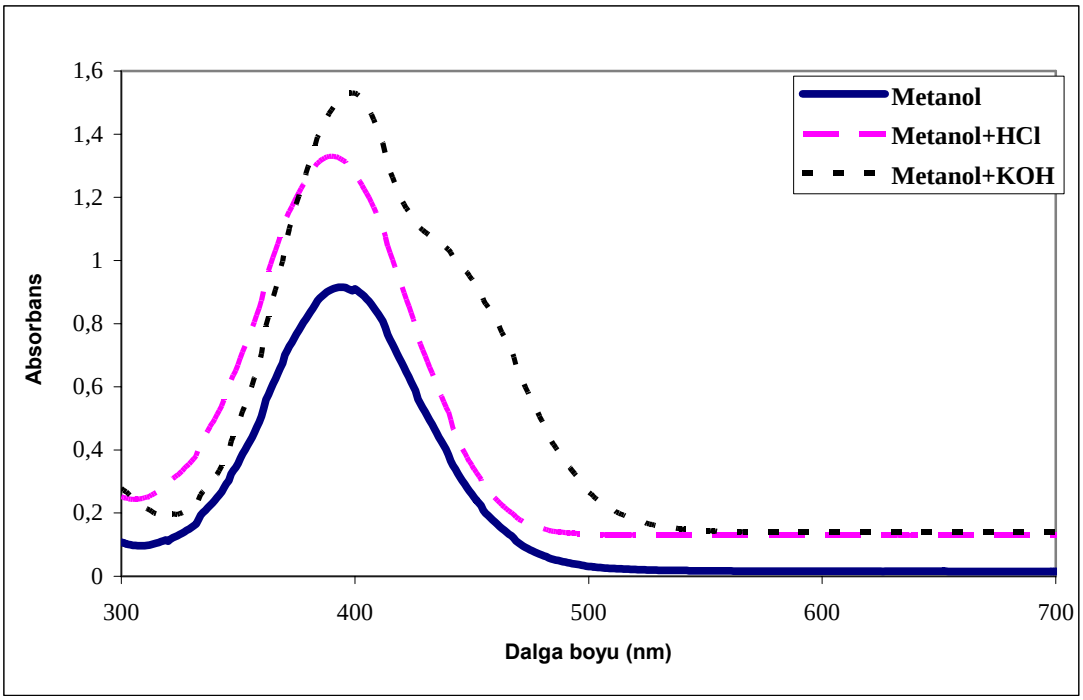
Çizelge 5.21. 5-sübstitüehetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit'lerin metanol içinde asidik ve bazik ortamlaradaki absorbsiyon dalga boyları (nm)

Bileşik	METANOL	METANOL + HCl	METANOL + KOH
II-a	400	393	400-443(o)
II-b	404	403	404-447
II-c	405	405	505
II-d	414	416	412-452(o)
II-e	412	412	412-451(o)
II-f	391	390	434-465
II-g	393	398	405-446(o)
II-h	398	398	411-452(o)
II-i	411	411	413-456(o)
II-j	422	422	417-453

Bileşik II-a nın kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde önemli bir değişiklik olmazken, kloroformda uzun dalga boyunda ikinci bir absorpsiyon maksimumu daha gözlenmektedir ve bunun farklı bir formdan ileri geldiği düşünülmektedir (Şekil 5.59). Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ise absorpsiyon maksimumunun yanında daha uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir (Şekil 5.60).

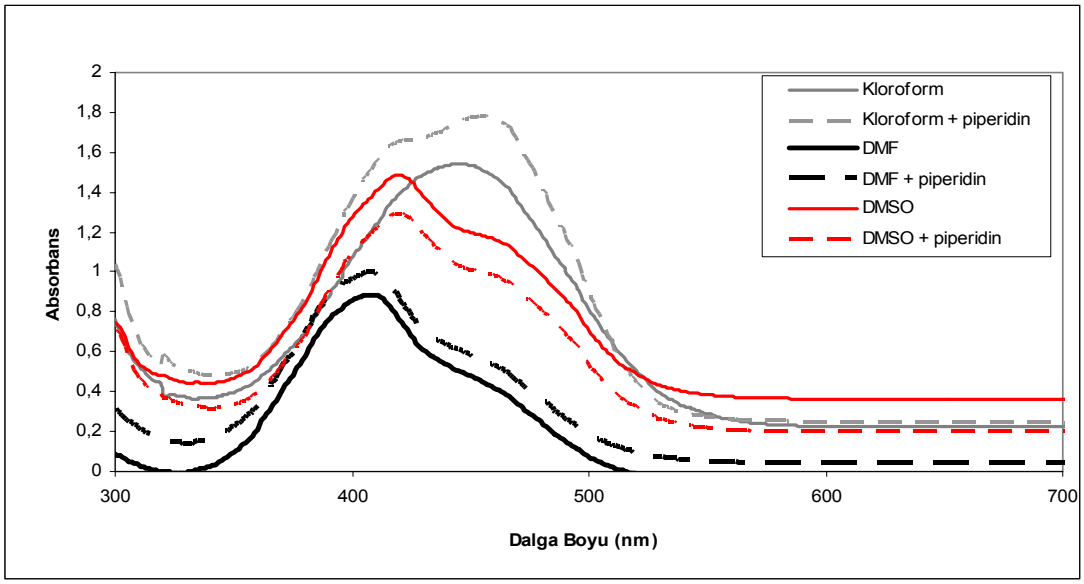


Şekil 5.59. II-a bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

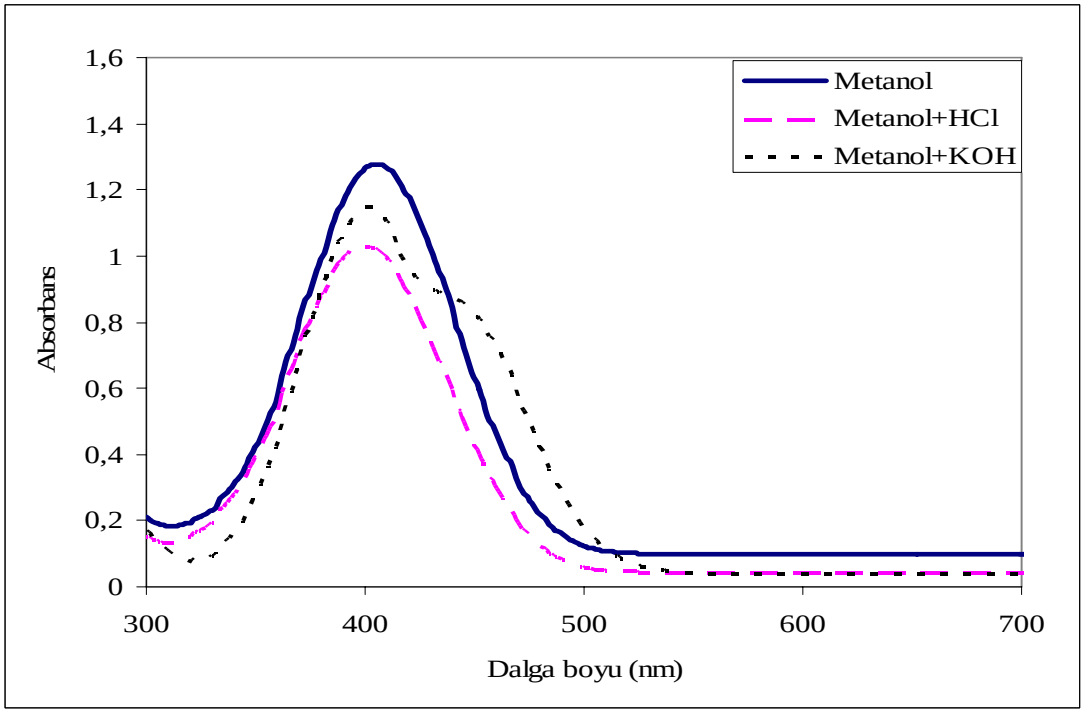


Şekil 5.60. II-a bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-b nin kloroform çözeltisine piperidin eklendiğinde kısa dalga boyunda ikinci bir absorpsiyon maksimumu daha gözlenmektedir, absorpsiyonun farklı bir formdan ileri geldiği düşünülmektedir, bununla birlikte daha uzun dalga boyundaki absorpsiyon maksimumunda da 11 nm lik batokromik kayma gözlenmektedir. DMSO ve DMF çözeltilerine piperidin eklendiğinde ise önemli bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 5.61). Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde ise kloroform içindeki durumun aksine uzun dalga boyunda ikinci bir absorbsiyon maksimumu gözlenmektedir (Şekil 5.62).



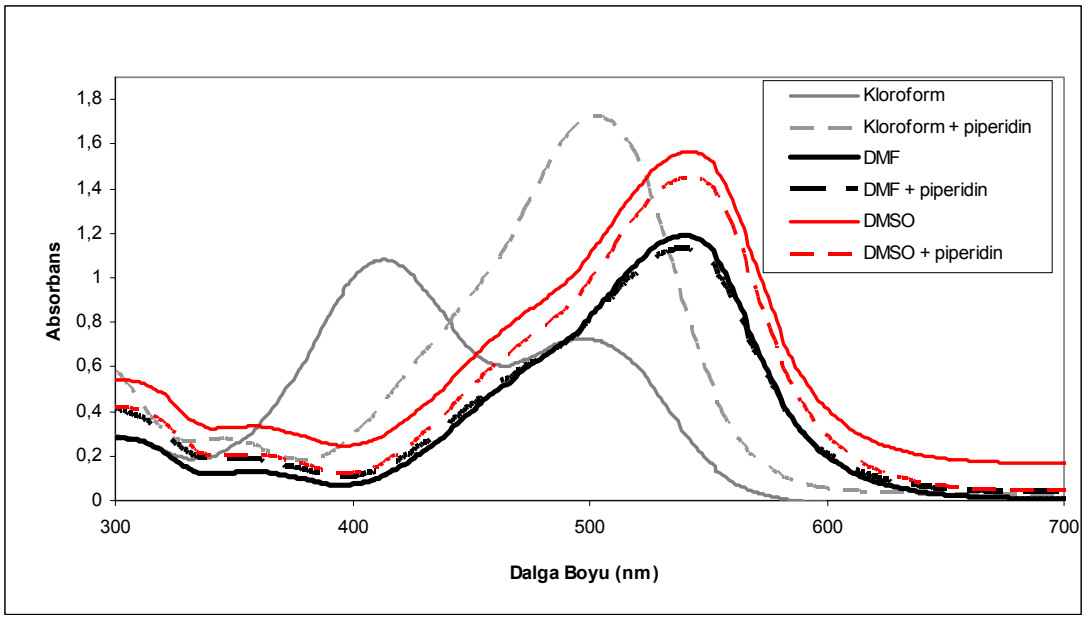
Şekil 5.61. II-b bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları



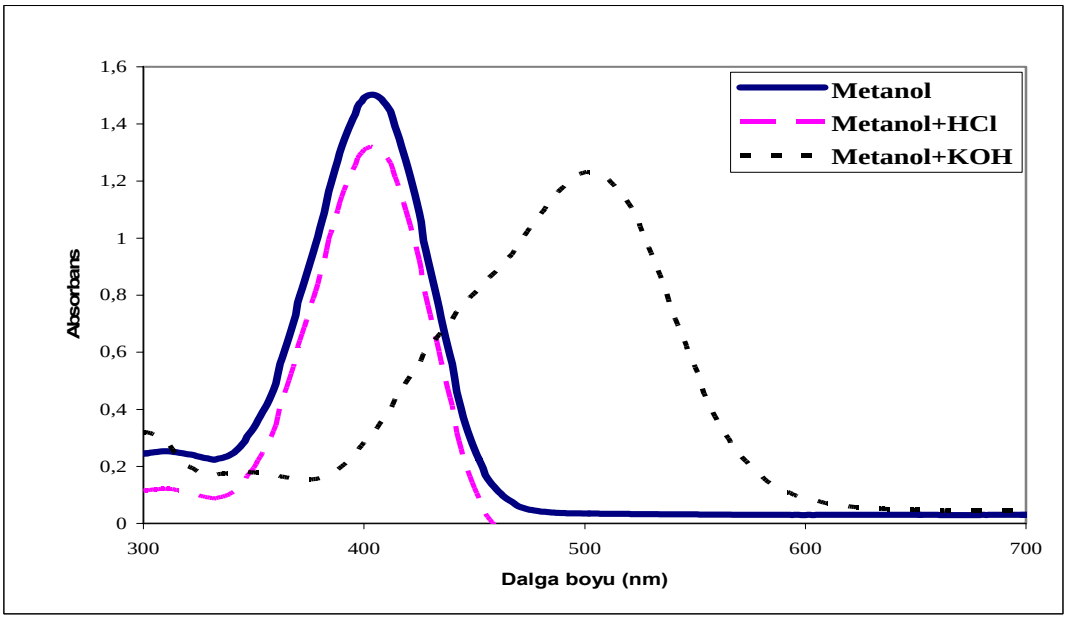
Şekil 5.62. II-b bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-c nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde, kloroformda kısa dalga boyundaki absorbsiyon maksimumu kaybolmuştur. DMSO ve DMF de ise kısa dalga boyundaki omuzlanmalar hipsokromik

bölgeye kaymaktadır, uzun dalga boyundaki absorbsiyon maksimumlarında ise önemli bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 5.63). Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde absorbsiyon maksimumu 100 nm uzun dalga boyuna kaymaktadır uzun dalga boyundaki bu absorbsiyon maksimumunun farklı bir form olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.64).

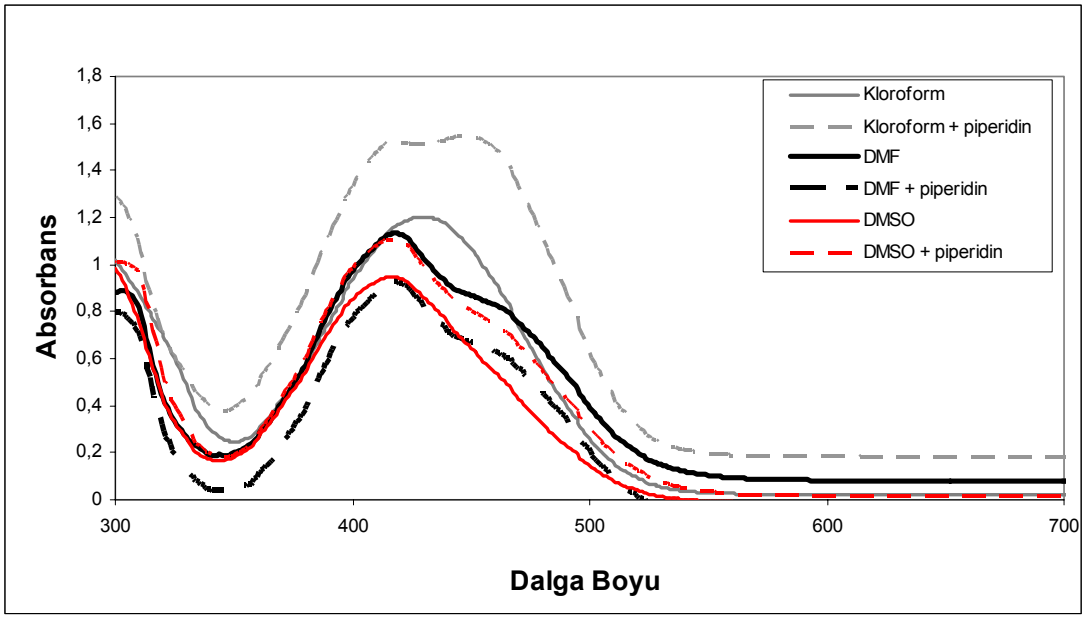


Şekil 5.63. II-c bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

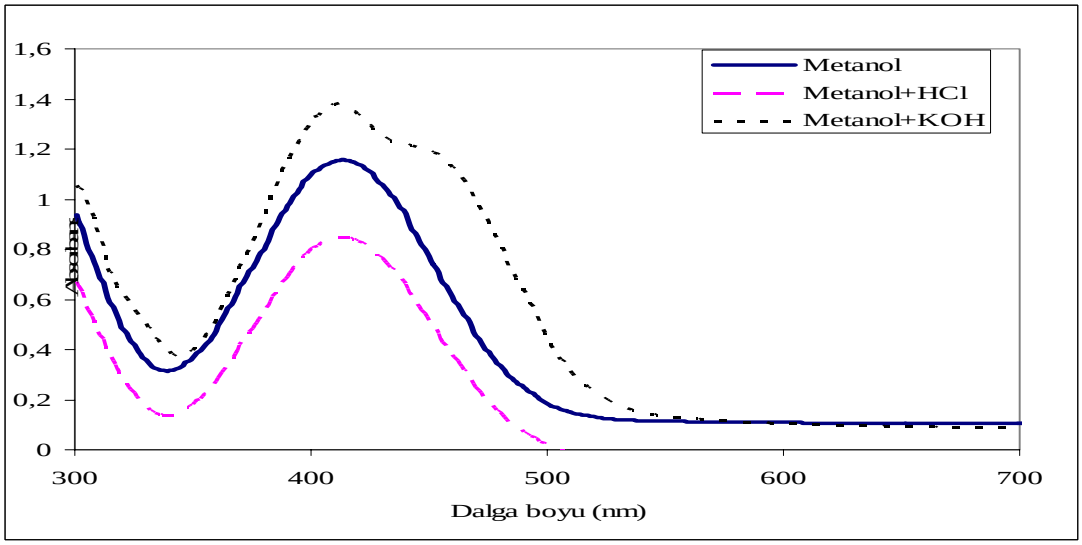


Şekil 5.64. II-c bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-d nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklendiğinde, kloroformda uzun dalga boyunda ikinci bir absorbsiyon maksimumu gözlenmektedir. DMF de önemli bir değişiklik olmazken, DMSO çözeltisine piperidin eklenmesi ile uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir (Şekil 5.65). Metanol çözeltisine KOH eklendiğinde II-a bileşiğine benzer bir durum ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.66).

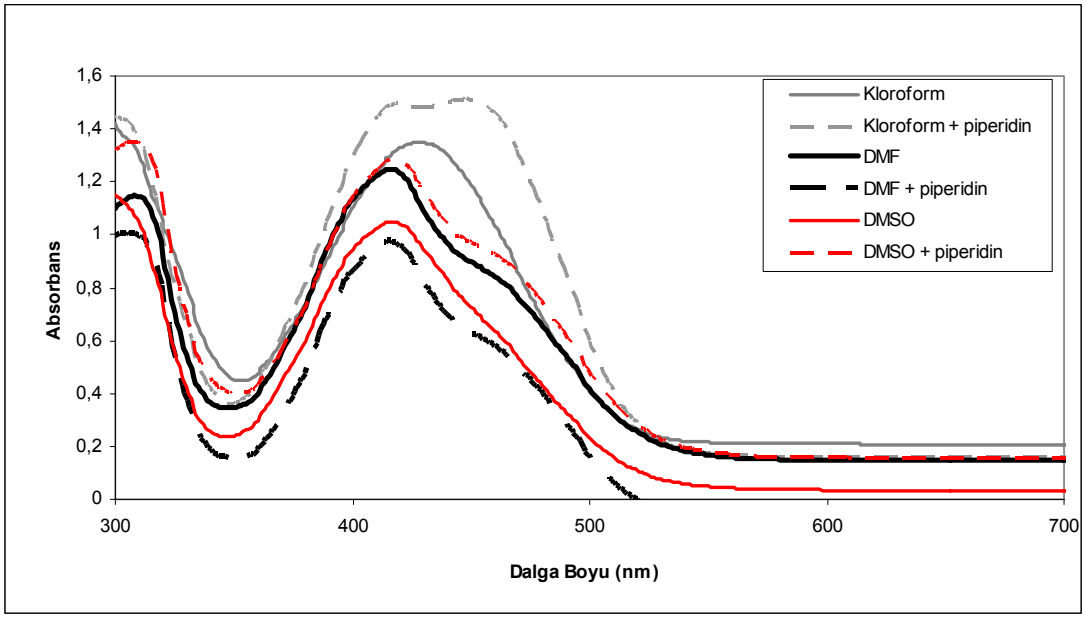


Şekil 5.65. II-d bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

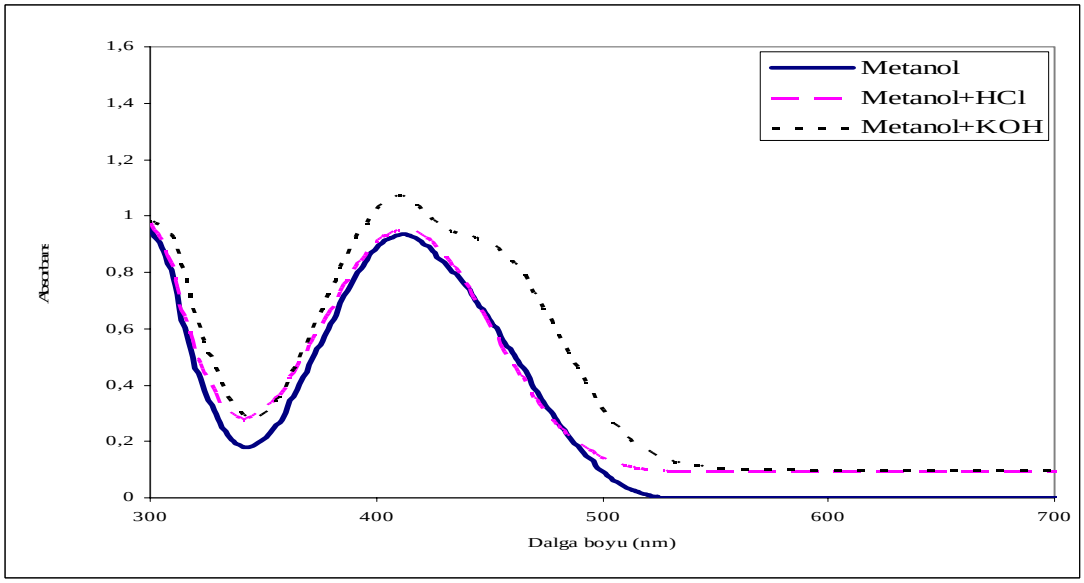


Şekil 5.66. II-d bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-d ile Bileşik II-e yapısal olarak çok benzerdir. Spektrumları incelendiğinde de tüm çözücülerde absorpsiyon maksimumlarının aynı yada çok yakın olduğu gözlenmektedir (Şekil 5.67 ve Şekil 5.68).

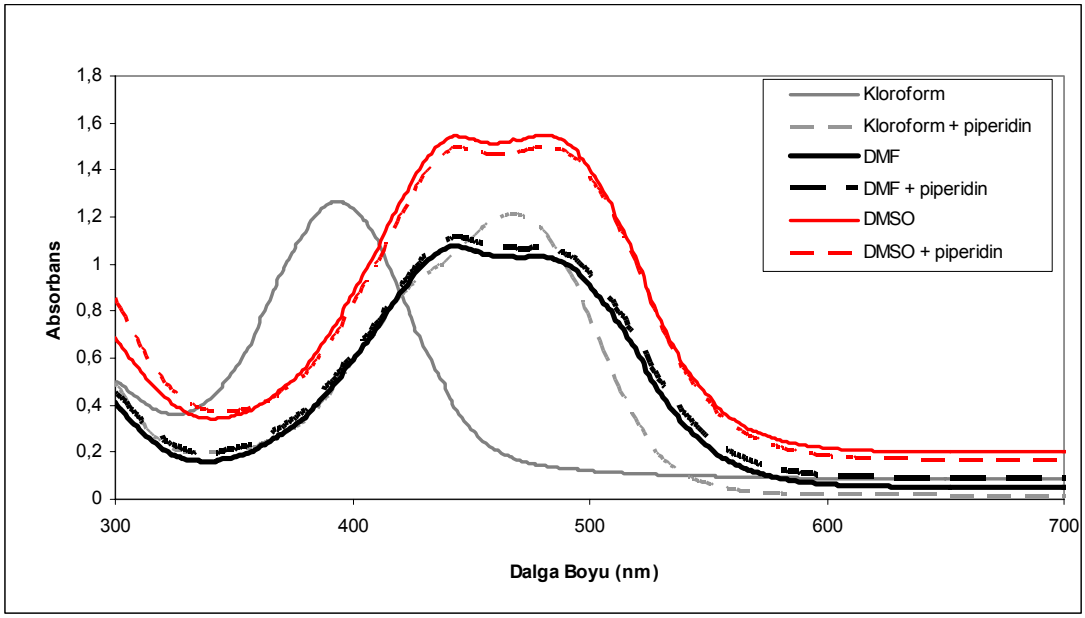


Şekil 5.67. II-e bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

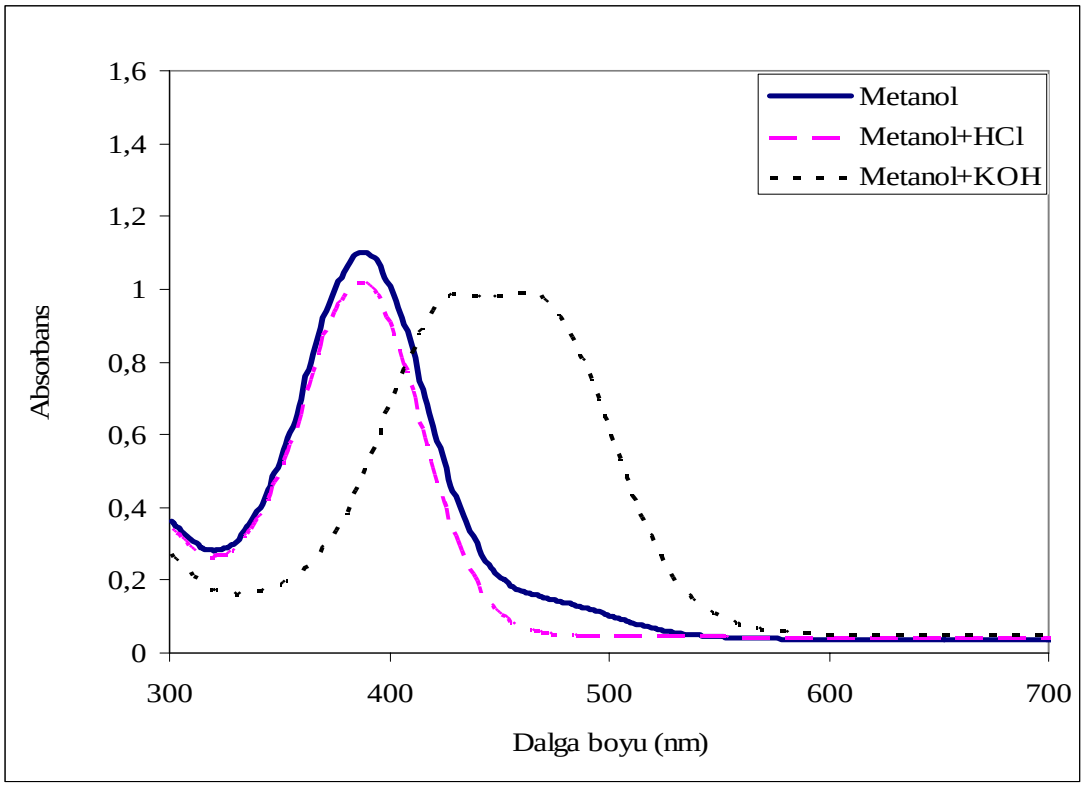


Şekil 5.68. II-e bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-f DMF ve DMSO içerisinde iyonlaşmanın olup olmadığının anlaşılması için bu çözeltilere piperidin eklenerek spektrumlar yeniden alınmıştır. Karşılaştırmak için ise kloroform çözeltisine de piperidin eklenmiştir (Şekil 5.69). DMF, DMSO ve kloroform çözeltilerine piperidin eklenmiş bazik çözeltilerin spektrumlarını göstermektedir. Bileşiğin kloroform çözeltisine piperidin eklendiğinde oluşan spektrumun DMF ve DMSO çözeltileri içindekilere benzer olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, bileşiğin bazik ortamda kısmen iyonlaştığını desteklemektedir. Aynı durum, metanol çözeltisine KOH eklendiğinde de gözlenmektedir, metanol üzerine KOH ilavesi ile ikinci bir absorpsiyon maksimumu daha görülmekte ve bu absorpsiyon maksimumunun anyon formundan ileri geldiği düşünülmektedir (Şekil 5.70).

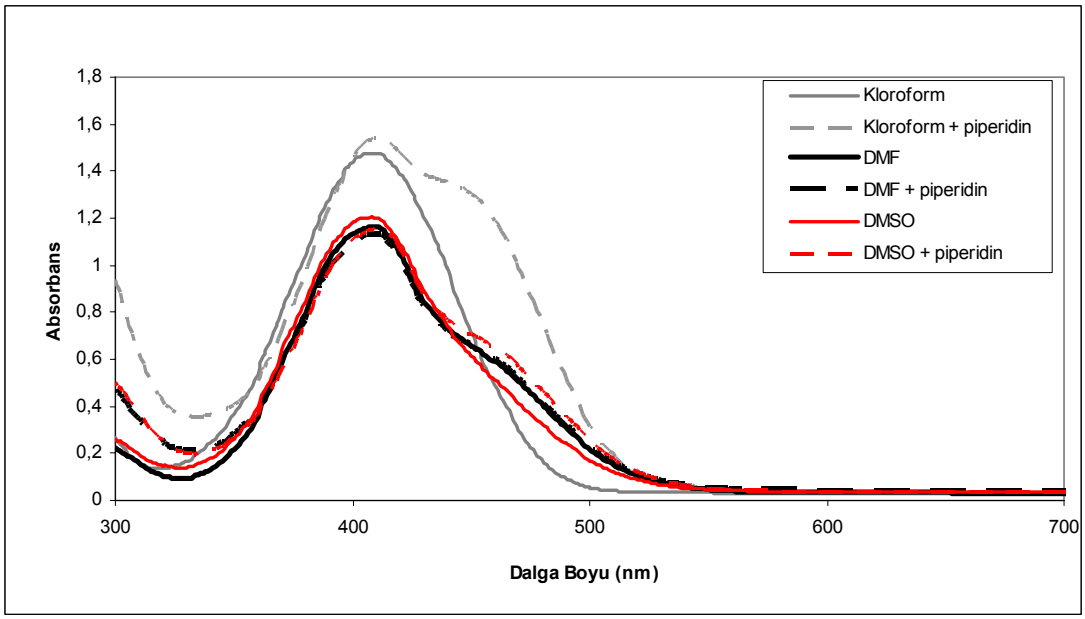


Şekil 5.69. II-f bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

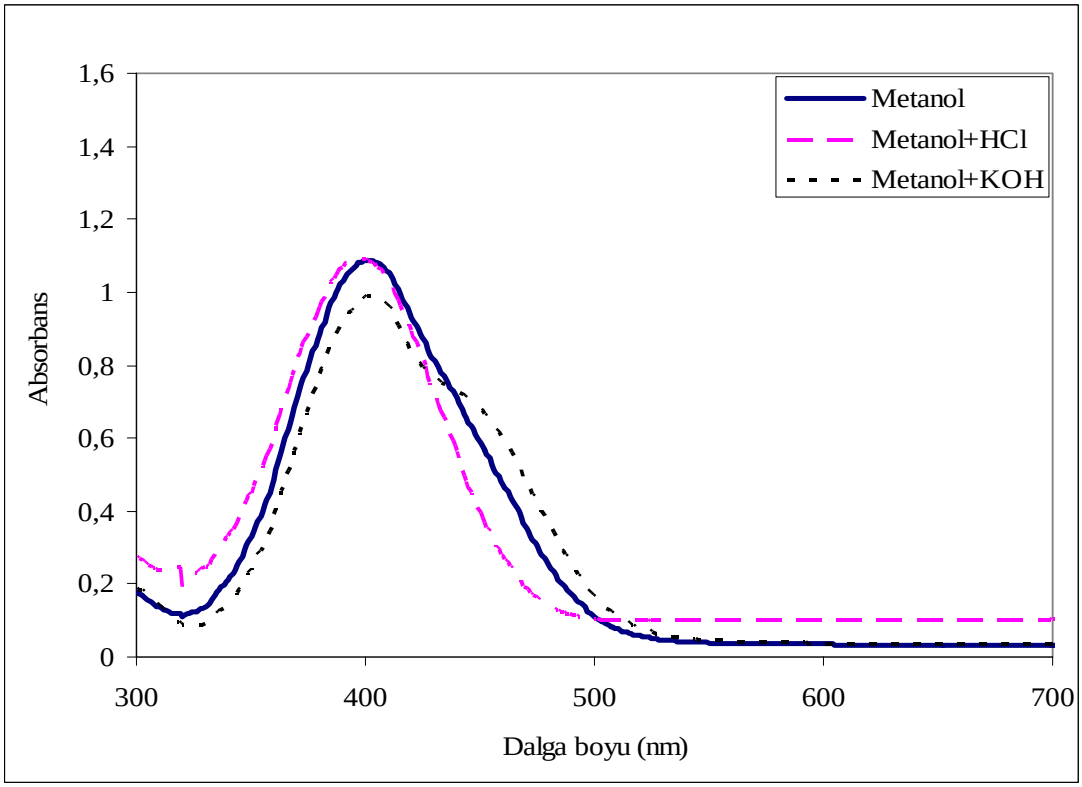


Şekil 5.70. II-f bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-g nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklenerek alınan spektrumları (Şekil 5.71) incelendiğinde DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklenmesiyle önemli bir değişikliğin olmadığı, kloroform çözeltisine piperidin eklendiğinde ise absorpsiyon maksimumunun yanında daha uzun dalga boyuna doğru omuzlanmanın olduğu gözlenmiştir. Metanol çözeltisi üzerine KOH eklendiğinde II-a bileşiğine benzer bir durum ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.72).

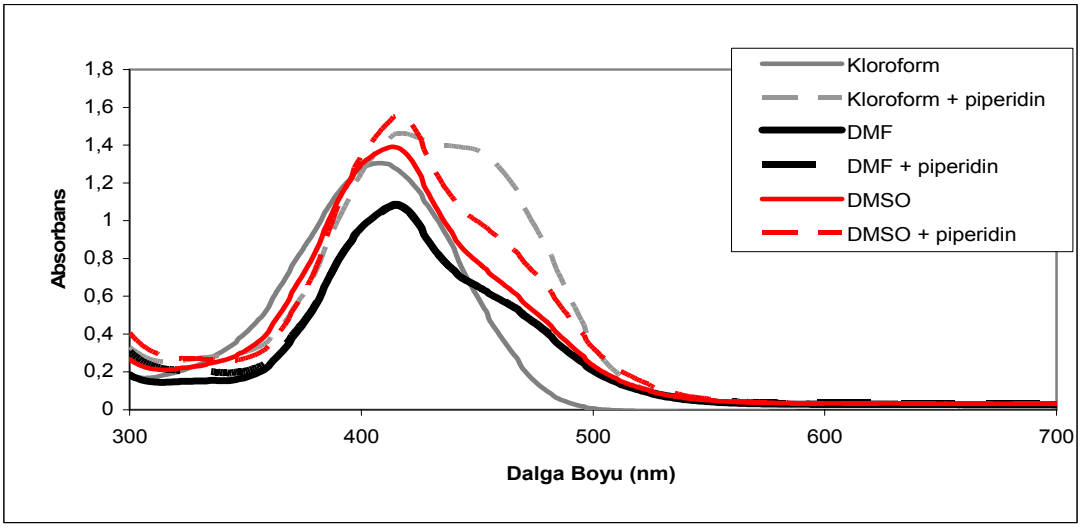


Şekil 5.71. II-g bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

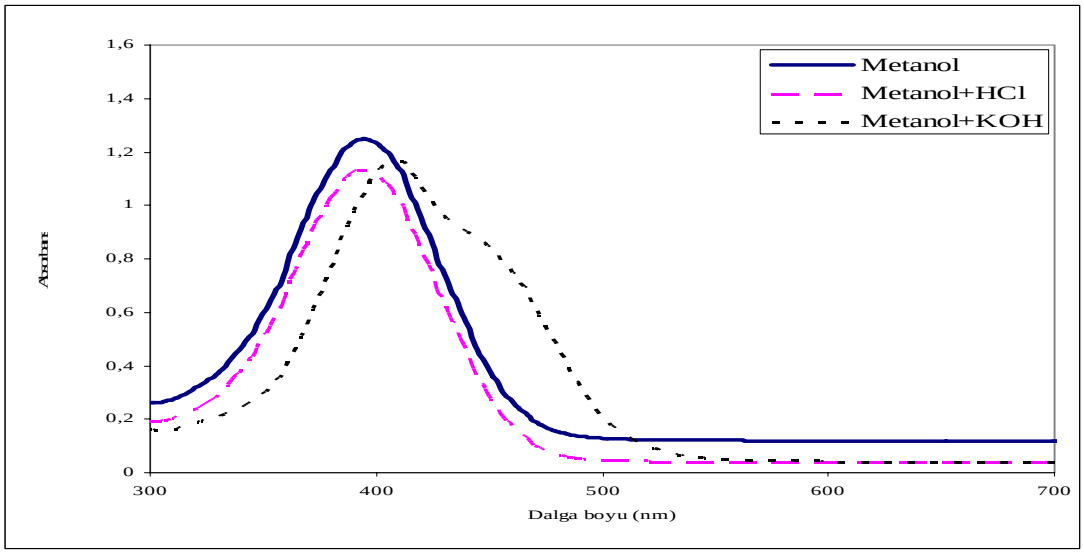


Şekil 5.72. II-g bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-h'ın kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklenerek alınan spektrumları Şekil 5.73 de gösterilmektedir. Kloroform üzerine piperidin ilave edilmesi sonucu uzun dalga boyunda ikinci bir absorpsiyon maksimumu daha görülmekte ve bu absorpsiyon maksimumunun anyon formundan ileri geldiği düşünülmektedir. DMF ve DMSO üzerine piperidin eklendiğinde ise önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine KOH eklendiğinde uzun dalga boyunda omuzlanma görülmekte ve bu omuzlanmanın anyon formundan ileri geldiği düşünülmektedir (Şekil 5.74).

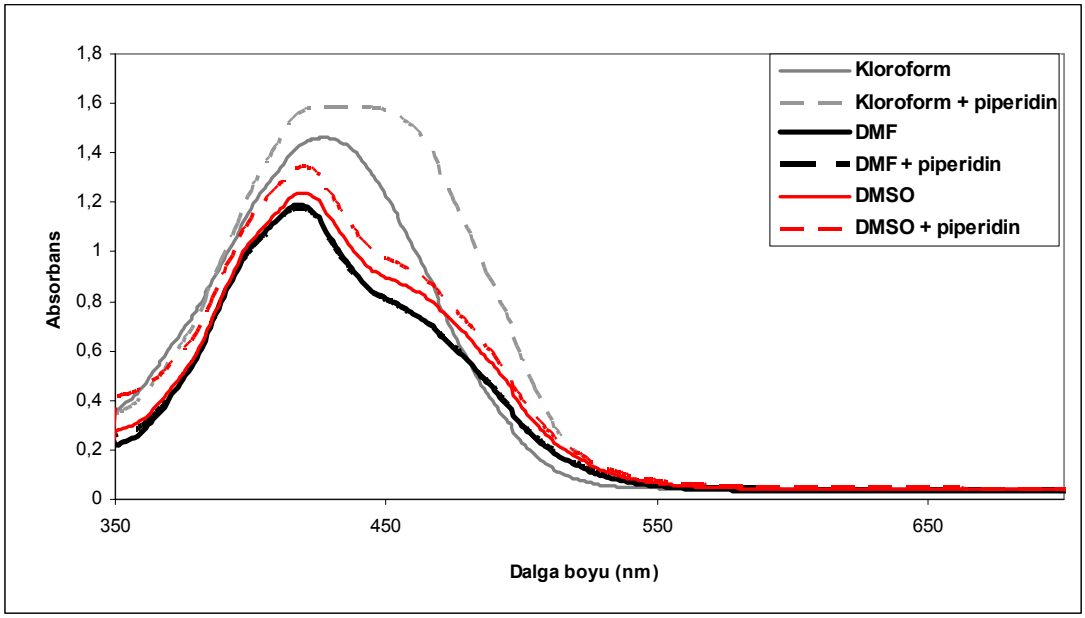


Şekil 5.73. II-h bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

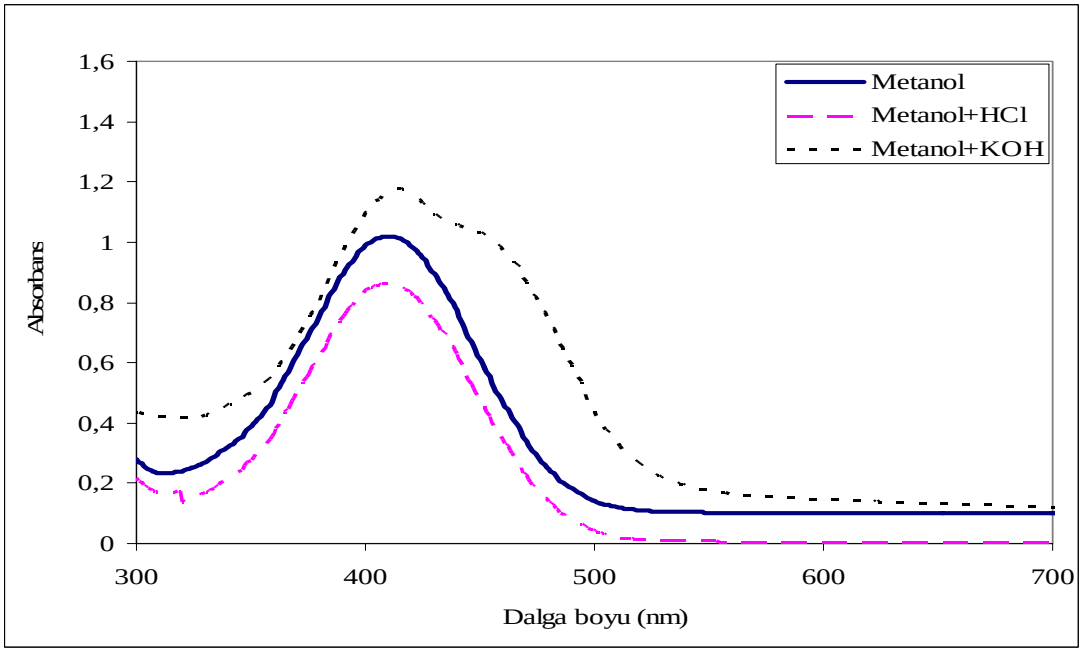


Şekil 5.74. II-h bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-i'nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin, metanol çözeltisine KOH eklenerek alınan spektrumları II-h bileşiğine benzerlik göstermektedir (Şekil 5.75 ve Şekil 5.76).

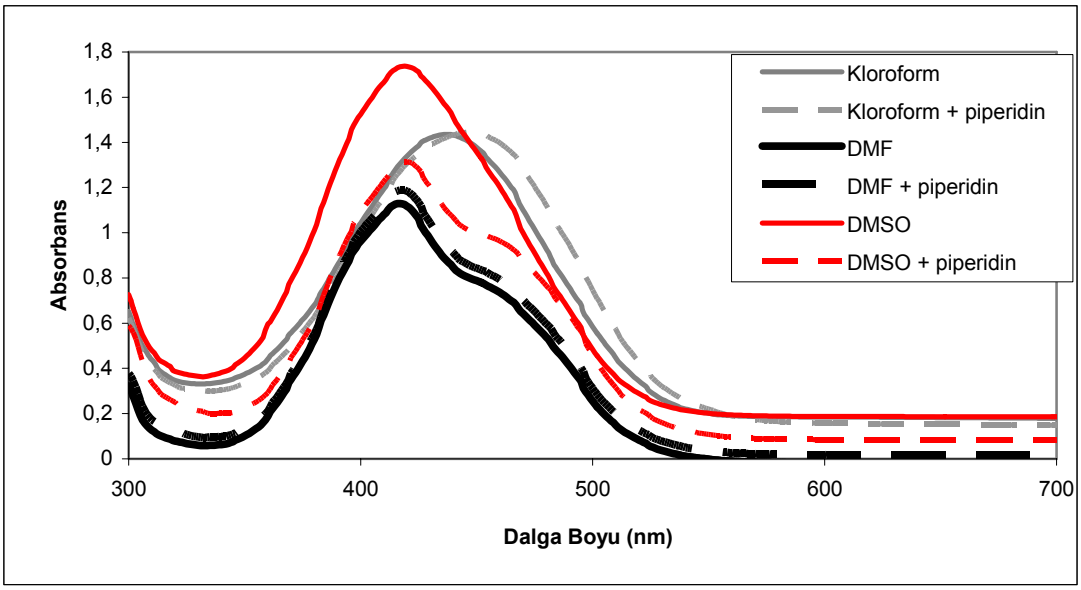


Şekil 5.75. II-i bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

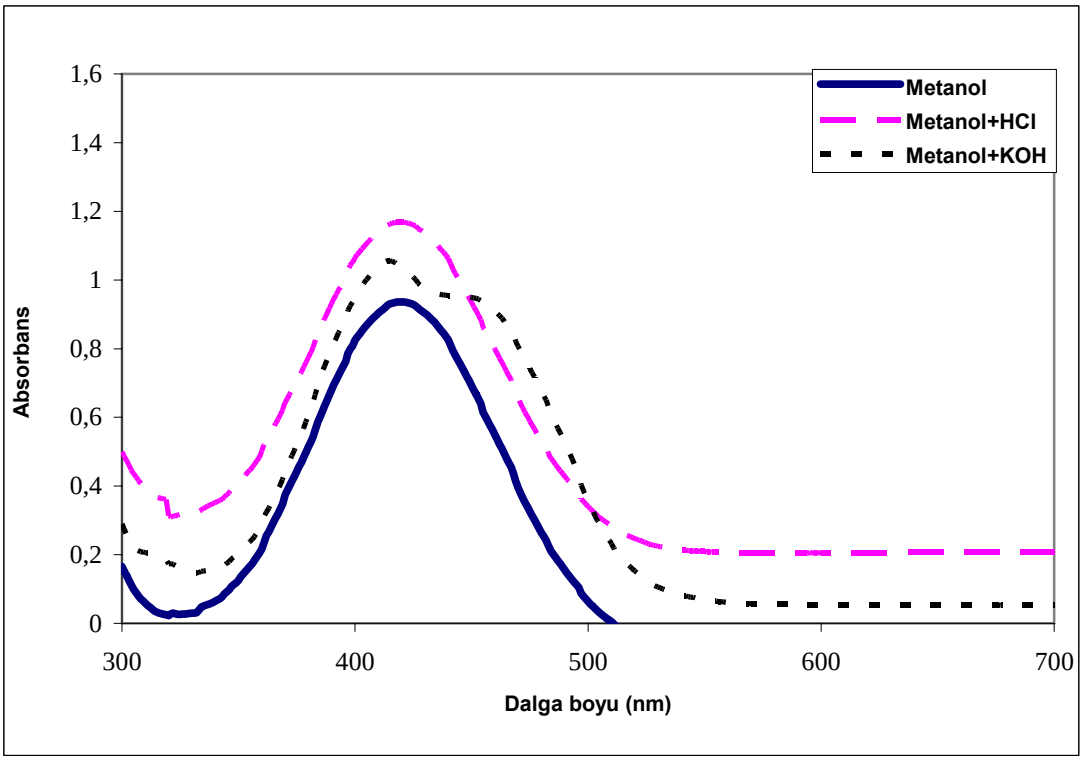


Şekil 5.76. II-i bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Bileşik II-j'nin kloroform, DMF ve DMSO çözeltilerine piperidin eklenerek alınan spektrumları Şekil 5.77 de gösterilmektedir. DMF üzerine piperidin eklendiğinde spektrumda önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. DMSO üzerine piperidin ilave edildiğinde ise absorpsiyon maksimumu yanında daha uzun dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Kloroform üzerine piperidin eklendiğinde absorpsiyon maksimumu 10 nm kadar uzun dalga boyuna kayarak band genişlemektedir. Bileşiğin metanol içindeki çözeltisine HCl eklendiğinde absorpsiyon maksimumu değişmezken KOH eklendiğinde iki maksimum ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, KOH'in bileşiğin bir kısmını iyonlaştırarak anyon oluşturduğunu göstermektedir(Şekil 5.78). Kloroforma piperidin eklendiğinde böyle bir sonuç gözlenmemesi, kloroform içinde piperidinin bazlığının bileşiği iyonlaştırmaya yetmediği şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.77. II-j bileşiğinin bazı nötral ve bazik çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.78. II-j bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları

Çizelge 5.19 incelendiğinde 5-hetarilazo-1,3-dimetilbarbitürik asit bileşiklerinin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol çözücüleri içinde aynı formda bulunmasına rağmen kloroformda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon maksimumuna sahip olduğu gözlenmiştir. DMF ve DMSO içinde ise absorpsiyon maksimumları yanında daha uzun dalga boyuna doğru omuzlanmalar olduğu görülmektedir. DMF ve DMSO çözücüleri içine piperidin eklendiğinde önemli bir değişikliğin olmamasından dolayı uzun dalga boyunda gözlenen omuzlanmaların anyon formundan ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca metanol çözeltisi içine KOH eklenmesi ile absorpsiyon maksimumu yanında omuzlanma veya maksimumların gözlenmesi ve bu uzun dalga boyundaki absorpsiyon maksimumu değerlerinin DMF ve DMSO daki absorpsiyon maksimumu değerlerine yakın olması, DMF ve DMSO çözeltileri içinde boyarmaddelerin anyon formunda bulunduğunu ispatlamaktadır.

5.3. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüentlerin Etkisi

5.3.1.Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin yapısal formülleri Bölüm 5.2.1'de verilmektedir.

Karbosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.16'de verilmektedir.

Çizelge 5.16 incelendiğinde, bileşiklerin $CHCl_3$ içinde hem elektron çeken grupların hem de elektron veren grupların absorpsiyon maksimumlarını batokromik kaydırdığı görülmektedir. Ancak elektron veren grupların kaydırma etkisi daha çoktur. Örneğin, NO_2 grubu 3 nm batokromik kaymaya neden olurken p-OCH_3 grubu 26 nm batokromik kaydırmaktadır.

Gordon P.F., NO_2 gibi elektron çeken grupların renk üzerine çok az etki yaptığını çünkü azo boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubun kendisinin de elektron çekici bir grup olduğunu bu nedenle elektron çekici grupların çok da fazla avantaj sağlamadığını belirtmiştir [Gordon P.F., 1983].

Aynı etki, diğer çözücüler içinde de gözlenmektedir. Sübstitüentin elektron verme gücü arttıkça batokromik kaymanın da arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.16 incelendiğinde I-a – I-c bileşikleri DMSO çözücüsü içerisinde tek absorpsiyon maksimumuna sahiptir diğer taraftan I-d ve I-e bileşikleri için absorpsiyon maksimumlarının yanında daha uzun dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Elektron veren grup içeren bileşiklerde bu omuzlanmaların gözlenmemesi, fenil halkasında elektron veren grupların

hidrazon formunu karalı kılması, elektron çeken grupların ise dengeyi biraz azo tautomere kaydırması şeklinde açıklanabilir.

5.3.2. Heterosiklik aminlerden elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüentlerin etkisi

Heterosiklik aminlerle sentezlenen boyarmaddeler Bölüm 5.2.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.19'de görüldüğü gibi kloroform içinde tiyazol halkasında zayıf elektron veren $-CH_3$ grubunun bağlanması absorpsiyon maksimumunu 40 nm kadar batokromik kaydırmaktadır. Diğer çözücüler içinde de aynı etki gözlenmektedir. Ancak en fazla batokromik etki kloroform içindedir. 4-nitrofenilsülfonil grubu dışındaki elektron çeken gruplarda tüm çözücüler içinde batokromik kaymaya neden olmaktadır. Tiyazol halkasının 4-konumuna 4-nitrofenilsülfonil grubunun bağlanması tüm çözücülerde hipsokromik kaymaya neden olmaktadır. Bu durum, 4-nitrofenilsülfonil grubunun bileşiğin uyarılmış halini karasızlaştırması ile açıklanabilir.

DMF ve DMSO içinde ise hem elektron veren grup hem de elektron çeken grup içeren bileşiklerin spektrumlarında iki maksimum ya da omuzlanmaların gözlenmesi bu çözücüler içinde tautomerleşme dengesinin etkilendiğini ve azo tautomerin de karalı hale geldiğini göstermektedir. Bu durum, DMF ve DMSO çözücülerinin etkisinin tüm bileşiklerde sübstitüent etkisinden baskın olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Nitro grubu ise kloroform içinde de azo tautomeri de kararlı kılmakta, bu sonuç da klorofrom içinde nitro grubunun sübstitüent etkisinin çözücü etkisinden baskın olduğunu göstermektedir.

Benzotiyazol serisinde ise benzotiyazol halkasındaki sübstitüentin elektron çekme gücü arttıkça tüm çözücülerde batokromik etki de artmaktadır. En fazla etkiyi $-OCH_3$ grubu yapmaktadır. DMF ve DMSO içinde ise tiyazol serisindeki benzer durum gözlenmektedir.

Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerde hem karbosiklik seride hem de heterosiklik seride elektron veren gruplar daha batokromik etki yapmaktadır. Bu durum, uyarılma sırasında diazo bileşeninden kenetlenme bileşenine doğru elektron aktarılması olduğu ve elektron veren grupların bu elektron aktarılmasını kolaylaştırarak batokromik kaymaya neden olması şeklinde açıklanabilir. DMF ve DMSO gibi çözücüler ise hem azo hem hidrazon tautomeri kararlı hale getirmekte ve bu kararlılaştırma etkisi sübstitüent etkisinden daha baskın olmaktadır.

KAYNAKLAR

Antonin Lycka "15N, 13C and 1H NMR spectra and azo-hydrazone tautomerism of some phenylazo compounds derived from 1,3- and 1,5-dihydroxynaphthalene" ***Dyes and Pigments,*** 47:45-51(2001)

Claramunt R.M., López C., Santa María M.D., Sanz D. ve Elguero J., "The use of NMR spectroscopy to study tautomerism", ***Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,*** 49(3-4): 169-206 (2006).

Daskalova L.I., Binev I., "Computational study of energies and structures of 2,4,6-pyrimidinetrione and its anions", ***İnternational Journal of Quantum Chemistry,*** 106:1338-1345(2006).

Ertan N., Eyduran F., "The Synthesıs Of Some Hetarylazopyrıdone Dyes And Solvent Effects On Theır Absorptıon-Spectra" ,***Dyes and Pigments,*** 27 (4): 313-320 (1995).

Ertan N., "Synthesis Of Some Hetarylazopyrazolone Dyes And Solvent Effects On Their Absorption Spectra",***Dyes and Pigments***, 44 (1): 41-48 (1999).

Feng J.D., "Theoretical Studies on Electronic Spectra and Second-order Nonlinear Optical Properties of Barbituric Acid Derivatives Substituted with Schiff Base" ***Chinese Journal of Chemistry,*** 24:119-123(2006).

Gordon P.F., Gregory P., "Organic Chemistry in Colour", ***Springer-Verlag***, New York,121-158(1983).

Gup R., Giziroglu E., Kırkan B., "Synthesis And Spectroscopic Properties Of New Azo-Dyes And Azo-Metal Complexes Derived From Barbituric Acid And Aminoquinoline", ***Dyes and Pigments,*** 73: 40-46 (2007).

Hallas, G., "The Chemistry and Application of Dyes", ***Plenum Pres,*** New York,18-47 (1994).

Hallas, G., Towns A.D.,"Dyes derived from aminothiophenes-Part 2. Spectroscopic properties of some disperse dyes derived from 2-aminothiophenes", ***Dyes and Pigments,*** 33(3):205-213(1997).

Hallas, G., Choi, J., "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", ***Dyes and Pigments***, 42(3): 249-265 (1999).

Hamprecht R.,"Disperse Dyes", ***Wiley-VCH,*** Verlag, 1-12(2005).

Hunger K., "Industrial Dyes", ***Wiley-VCH,*** Verlag, 1-6 (2003).

Karcı F. ve Ertan N., “Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra” ***Dyes and Pigments***, 64(3):243-249,(2005).

Karcı F., Karcı Fati., “The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid”, ***Dyes and Pigments***, 1-6 (2007).

Karcı F., Ertan N., “Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3′,5′-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component”, ***Dyes and Pigments***, 64:243-249 (2007).

Masoud M.S. Mohamed G. B., Abdul-Razek Y. H.,Khalil A. E., and Khairy F. N.” Studıes on some thıazolylazo Compounds and theır cobalt, Nıckel, and copper complexes” ***Spectroscopy Letters,*** 35(3): 377–413 (2002).

Masoud M.S., Khalil A. E., “Spectral properties of azo compounds 5-(4-substituedphenylazo)barbituric acids”, ***Polish Journal of Chemistry,*** 65:933-943 (1991).

Masoud M.S., Khalil A. E.,”Ligating properties of some arylazobarbituric acids”, ***SYNT, REACT. INORG.MET-ORG. CHEM.,*** 20(6):793-807 (1990).

Patent, Preparation of disperse azo dyestuffs in the presence of alkoxylated acetylenic diols, ***US.5852179***,(1998).

Reichardt C., “Solvent and solvent effect in organic chemistry”, ***Wiley-VCH,***(1998).

Saylam A., Seferoğlu Z., Ertan N., “Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines” ***Dyes and Pigments,***1-7(2006)

Seferoğlu Z., Hökelek T., Şahin E. ve Ertan N., “N-(4-(2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl)phenyl)-acetamide” ***Acta Cry. Sec. E,*** E62:3492-3494 (2006).

Seferoğlu Z., Hökelek T., Şahin E., Çelik M.E., Ertan N., “1,3-Dimethyl-5-(thiazol-2-yldiazenyl)pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione”, ***Acta Cryst.***, E62: o5855-o5857(2006).

Seferoğlu Z., Ertan N., “Synthesis and spectral properties of new hetarylazo indole dyes”, ***Russian Journal of Organic Chemistry,*** 43(7):1035-1041 (2007).

Stephen D. Silberstein, Butalbital in the treatment of headache: History,pharmacology, and efficacy", ***Headache,*** 41:953-967 (2001).

Temel A.,Özbey S., Ertan N., "Crystal structure of 1-butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-(2-thiazolylazo)-2-(1H)-pridone", ***Dyes and Pigments,***32(4):237-244 (1996).

Thetford D., Chorlton A.P. "Synthesis and properties of some polycyclic barbiturate pigments" ***Dyes and Pigments,*** 59:185-191(2003).

Thompson, M. J., "Preparation of 1,3-dimethylbarbituric acid and formation of 5-(ethoxycarbonylacetyl)-1,3-dimethylbarbituric acid", ***Journal of the Chemical Society,*** 1628-9 (1959).

Towns A.D., "Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components", ***Dyes and Pigments,*** 42:3-28 (1999)

Zollinger, H., "Color Chemistry", ***Wiley-VCH***, Switzerland, 183-220 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :ÇELİK Mehmet Emin

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 07.08.1983 Muğla

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (555) 579 95 42

e-mail : mecelik@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi-Kimya Bölümü	
Lisans	Kafkas Üniversitesi- Kimya Bölümü	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Hobiler

Kitap okumak, saz çalmak, müzik dinlemek

Yabancı Dil

İngilizce