

**BAZI HETEROSİKLIK AZO BOYARMADDELERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Jale ERTEM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2007
ANKARA**

Jale ERTEM tarafından hazırlanan HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Nermin ERTAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, oybirliği ile jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof.Dr.Nermin ERTAN

Üye : Prof.Dr. Atilla ÖKTEMER

Üye : Prof.Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof.Dr. Süleyman PATİR

Tarih : 09.05.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

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.

Jale ERTEM

BAZI HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Jale ERTEM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2007

ÖZET

Bu çalışmada 6-amino-1,3-dimetil urasil ile, nitrozil sülfürik asit içinde diazolanana çeşitli heterosiklik aminlerin kenetlenmesinden hetarilazo boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizi ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi. Ayrıca, absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent ve asit-baz etkisi de incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmaddeleri, 6-amino-1,3-dimetil urasil,
Azo-Hidrazon Tautomerisi, Çözücü etkisi,
Süstitüent etkisi

Sayfa Adedi : 66

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**SYNTHESIS OF SOME HETEROCYCLIC AZO DYES AND INVESTIGATION
OF THEIR PROPERTIES**

(M.Sc. Thesis)

Jale ERTEM

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2007

ABSTRACT

In this study, heteraylazo dyes have been prepared by diazotization of various heterocyclic amines in nitrosylsulphuric acid and coupling with 6-amino-1,3-dimethyluracil. The structure of compounds have been evaluated by spectrophotometric methods and elemental analysis. The UV-vis absorption spectra of the dyes were investigated in various solvents. In addition the substituent and solvent acid-base effects on the absorption spectra of the dyes were examined.

Science Code: 201.1.112

**Key Words : Azo dyes, 6-amino-1,3-dimethyluracil, Azo-Hydrazone
Tautomerism, Solvent effect, substituent effect**

Page Number: 66

Adviser : Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve laboratuvar çalıőmaları için kaynaklar sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nermin ERTAN'a, içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU 'na ve laboratuvar çalışma arkadaşlarım Arő. Gör. Aytül SAYLAM ve Arő. Gör. Mehmet Emin ÇELİK'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi olarak en büyük desteği sağlayan saygıdeğer aileme en içten teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.2. Tautomerleşme	4
2.2.1. Hidroksiazo boyarmaddelerinde Azo-Hidrazon tautomerleşmesi	4
2.2.2. Heterilazourasillerde Azo-Hidrazon tautomerleşmesi.....	7
2.3. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	7
2.4. Dispers Azo Boyarmaddeler	9
2.4.1. Heterohalkalı diazo bileşikleri.....	10
2.4.2. Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri	11
2.5. 6-amino-1,3-dimetilurasil.....	11
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	15
3.1. Araç ve Gereçler	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	15

Sayfa

3.1.2. Kullanılan cihazlar	15
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	16
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri.....	18
4. DENEL KISIM	19
4.1. Heterosiklik Aminlerden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem	19
4.2. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması.....	19
4.3. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler	19
4.3.1. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (I)	19
4.3.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (II)	20
4.3.3. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (III)	20
4.3.4. 5-(4-etil-tiyazolilazo asetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (IV)	21
4.3.5. 5-(1,3,4-tiyadiazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (V).....	21
4.3.6. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (VI).....	21
4.3.7. 5-(5-metil-3-isoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (VII).....	22
4.3.8. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (VIII)	22
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması	23
5.1.1. 5-(2-tiyazolilazo)- 6-amino-1,3-dimetil-urasil'in (I) yapısının aydınlatılması	23

Sayfa

5.1.2. 5-(5-metil-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (II)	25
5.1.3. 5-(5-nitro-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (III)	28
5.1.4. 5-(4-etil- tiyazolilazo asetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (IV).....	30
5.1.5. 5-(1,3,4-tiyadiazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (V).....	32
5.1.6. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması(VI)	35
5.1.7. 5-(5-metil-isoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması(VII)	37
5.1.8. 5- piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması(VIII)	40
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	44
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi.....	53
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)	24
Şekil 5.2. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H-NMR spektrumu	24
Şekil 5.3. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)	26
Şekil 5.4. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	27
Şekil 5.5. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetil urasil'in IR spektrumu (KBr içinde).....	29
Şekil 5.6. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	29
Şekil 5.7. 5-(4-etil- tiyazolilazo asetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)"	31
Şekil 5.8. 5-(4-etil- tiyazolilazo asetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	32
Şekil 5.9. 5-(1,3,4-tiyadiazol)-6-amino-1,3-dimetil urasil'in IR spektrumu (KBr içinde)	34
Şekil 5.10. 5-(1,3,4-tiyadiazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 5.11. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde).....	36
Şekil 5.12. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	38
Şekil 5.13. 5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu	39
Şekil 5.14. 5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	39

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)	41
Şekil 5.16. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ¹ H NMR spektrumu	42
Şekil 5.17. Bileşik I'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	44
Şekil 5.18. Bileşik II'nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 5.19. Bileşik III'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	46
Şekil 5.20. Bileşik IV'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	47
Şekil 5.21. Bileşik V'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	48
Şekil 5.22. Bileşik VI'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	49
Şekil 5.23. Bileşik VII'nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	50
Şekil 5.24. Bileşik VIII'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları	51
Şekil 5.25. Bileşik I'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	53
Şekil 5.26. Bileşik II'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	54
Şekil 5.27. Bileşik III'ün metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	55
Şekil 5.28. Bileşik IV'ün metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	56
Şekil 5.29. Bileşik V'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi.....	57
Şekil 5.30. Bileşik VI'nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	58
Şekil 5.31. Bileşik VII'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	59
Şekil 5.32. Bileşik VIII'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	60

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşik I'in element analizi sonuçları.....	23
Çizelge 5.2. Bileşik II'nin element analizi sonuçları.....	26
Çizelge 5.3. Bileşik III'ün element analizi sonuçları.....	28
Çizelge 5.4. Bileşik IV'ün element analizi sonuçları	31
Çizelge 5.5. Bileşik V'in element analizi sonuçları	33
Çizelge 5.6. Bileşik VI'nın element analizi sonuçları	36
Çizelge 5.7. Bileşik VII'nin element analizi sonuçları	38
Çizelge 5.8. Bileşik VIII'in element analizi sonuçları	41
Çizelge 5.9. Bileşiklerin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerleri	43
Çizelge 5.10. Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)	51
Çizelge 5.11. Bileşiklerin metanol içine asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
λ_{\max}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ϵ	Maksimum absorpsiyon katsayısı
Kısaltmalar	Açıklama
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
g	Gram
cm⁻¹	Dalga sayısı birimi
ml	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MK	Molekül Kütlesi

1. GİRİŞ

Dispers boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu suda çözünmezler, bunlar 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 antrakinin monoazo boyarların oranında %25 den %15 e azalma gözlemlenmiştir. Dispers monoazo boyarmaddelerinin, antrakinin 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 dispers boyarmaddeler bulunmaktadır [1].

Son otuz yıl içerisinde diazo veya kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik aromatik bileşikler azo boyarmaddelerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Diazo veya kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik grupların bulunduğu çok sayıda patent bulunmaktadır. 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. 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. Bununla birlikte 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 [2-8].

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 6-amino-1,3-dimetilurasil kenetlenme bileşeni olarak seçildi. Çeşitli heterosiklik aminlerin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek bir seri azo bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Aminoazo-iminohidrazo tautomerleşmesi gösterebilecek yapıda olan bileşiklerin katı fazda ve çözelti fazında tautomerik yapıları araştırıldı. Renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ayrıntılı olarak incelendi. Heterosiklik halkaların ve bu halkalardaki sübstitüentlerin renk üzerine etkisi karşılaştırıldı. Ayrıca, çözücü etkisi incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Organik boyarmaddelerin yapıları incelendiğinde görünür bölgedeki ışık alanına uygun düşen enerji ile elektronik olarak uyarıldıkları gözlenir. Bütün organik bileşikler elektronik olarak uyarılabilir, ancak yalnızca çok azının absorpladığı ışığın frekansı görünür bölgeye denk gelmektedir. Çok sayıdaki araştırmalar bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerektiğini göstermiştir. Diğer taraftan bileşiklerdeki konjuge çift bağ sayısı arttıkça boyarmaddelerin renkleri daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Ayrıca konjuge çift bağın yanı sıra N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerde çiftleşmemiş elektronların da uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ek olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu uyarılmalar renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özelliklerdir. Bunun yanında bileşikteki elektron delokalizasyonu yapının düzlemselleğine paralel bir şekilde artmaktadır. Dolayısıyla elektronların uyarılması sonucu orbitaller arasındaki geçişi ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ gibi) kolaylaştırır ve bu durum renk oluşumunu olumlu şekilde etkiler.

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir sınıfı olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise tekstil materyalleri, deri kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Çoğu sınıf pigmentler özel bir ortamda hemen hemen hiç çözünmeyebilir, ama başka bir ortamda bir dereceye kadar çözünebilir. Pigmentlerin kısmi çözünlülüğü uygulama ortamına ve işlem koşullarına, özellikle işlem ısısına bağlıdır. Pigmentlerin ya

da pigment sistemlerinin boyama gücü, göç, yeniden kristallendirme, ısı kararlılığı, ışık haslığı ve hava haslığı gibi önemli uygulama özellikleri, uygulandığı aracıda düşük bir sıcaklıkta çözünen pigmentin miktarı ile belirlenir. Pigmentlerin aksine boyarmaddelerin kullandıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir.

Boyarmaddeler uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre ; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise ; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır.

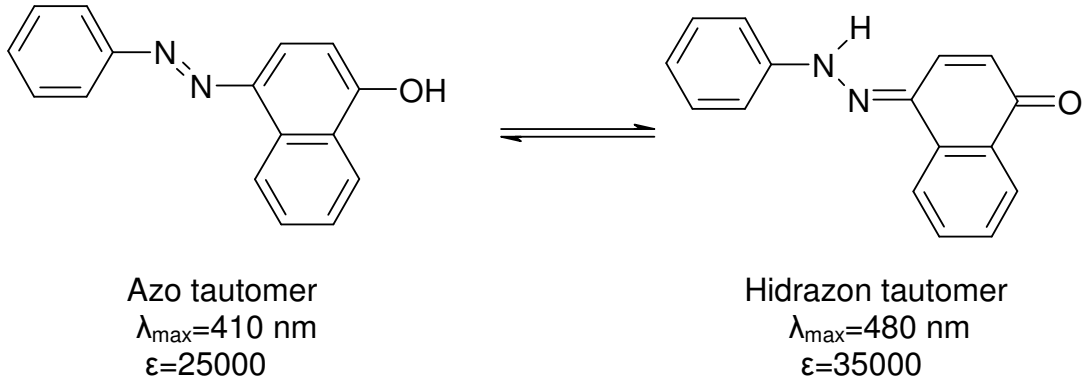
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellik göstermeleri nedeniyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi. Ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenlerin kullanımıyla giderilmiştir. Bölüm 2.3'de azo boyarmaddeleri hakkında daha geniş bilgiler verilmiştir.

2.2. Tautomerleşme

2.2.1. Hidroksiazo boyarmaddelerinde Azo-Hidrazon tautomerleşmesi

o- ve p-hidroksiazo bileşiklerinin asidik özelliklerinden başka önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerleşmesi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri

farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ_{\max} değerleri aşağıda verilmiştir.



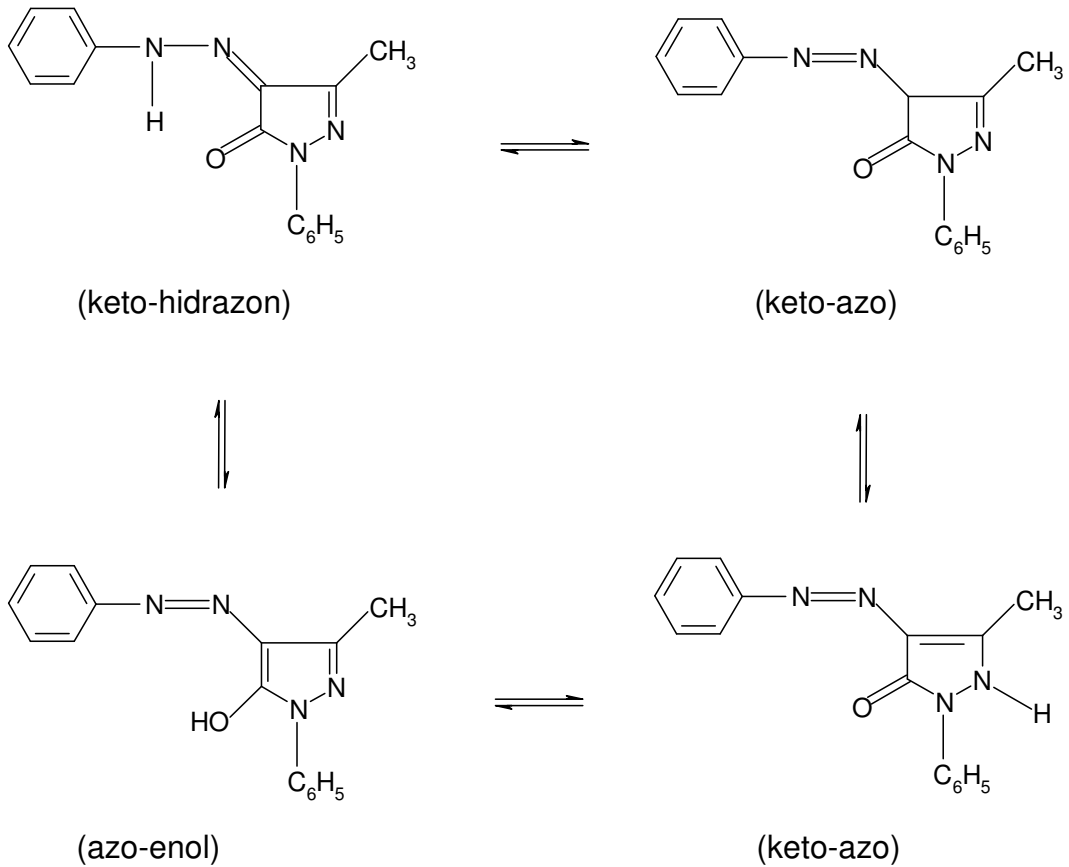
Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir.

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

Boyarmadde ve çözücü arasındaki moleküller arası hidrojen bağları kadar molekül içi 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 azo formuna göre daha kararlı kılmasıyla açıklanmıştır [9].

Azo-hidrazon dengesine ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Son yıllardaki tauomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışını kristalografisi teknikleri de kullanılmaktadır. Diğer taraftan tautomerik denge çalışmalarında son yıllarda yoğun bir şekilde PPP MO ve DFT yaklaşımları kullanılarak teorik çalışmalar da yapılmaktadır. Teorik çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin deneysel sonuçlar sonucunda elde edilenlerle uyuyup uyuşmadığı da tartışılmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, piridon, kinolin, kumarinve naftakinon türevlerinden elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerleşmesi göstermektedir. Diazolan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu bilinmektedir [10-11].



2.2.2. Hetarylazourasillerde Azo-Hidrazon tautomerleşmesi

Urasil'in veya türevlerinin bir kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerleşmesi görülmektedir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin bir türevinin katı fazda azo formunda bulunduğu X-ışını tekniği kullanılarak belirlenmiştir [12]. Ayrıca, bileşiklerin KBr içinde alınan IR spektrumunda NH₂ bandının gözlenmesi katı fazda bileşiklerin amino azo formunda bulunduğunu göstermektedir. Diğer taraftan farklı çözücüler içinde elektron çekici sübstitüentin tiyazol halkasına girmesi ile birlikte dengenin de değiştiği görülmüştür. Sonuçlar 5. Bölümde verilmektedir.

2.3. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır ve dünyadaki boyarmadde üretiminin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir;

- Boyama güçleri yüksektir (azo boyarmaddeleri boyarmaddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinon boyarmaddelerinin boyama gücünün yaklaşık iki katıdır).
- Bu boyarmaddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler.
- Tüm renk aralığını kapsarlar.

Özellikle ilk iki özellik azo boyarmaddelerini bir çok boyarmadde sınıfından özellikle antrakinon boyarmaddelerinden üstün kılmaktadır. Diğer taraftan azo boyarmaddelerinin uygun araürünlerden elde edilebilme kolaylıkları onların her kullanımda tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır [9].

Bununla birlikte azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinin tipi boyarmaddeler ile karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renk verme eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler. Özellikle mavi renk tonu alanında son zamanlarda yapılan araştırmalar bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Diğer taraftan azo boyarmaddeleriyle ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır.

Azo boyarmaddeleri yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır.

Tüm azo boyarmaddeleri azo gruplarına bağlı en az bir, fakat daha sıklıkla iki tane aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° 'dir. Çoğunlukla cis formundan daha kararlı trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [3,9,13].

Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir [3,13]. Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır.

2.4. Dispers Azo Boyarmaddeler

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Pigmentler boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyon çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde iyonik olmayan fakat su ile hidrojen bağı yapabilen -OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Dispers boyarmaddeler asetat lifleri için geliştirilmiş olup günümüzde poliester elyafların hemen hemen tamamının boyanması için kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin % 70'den fazlasını monoazo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarmaddeleri sentezlendikçe, antrakinin tipi dispers boyarmaddelerin oranı hızla azalmaktadır. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyarmaddeleri antrakinin boyarmaddelerinin yerini almıştır. Antrakinin tipi dispers boyarmaddelerin boyama güçlerinin düşük oluşu, üretiminde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [1].

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarmaddelerin çoğu azobenzen türevleridir. Dispers monoazo boyarmaddeleri, 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 oldukça uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur [1]. Bununla birlikte fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

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

Dawson 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında dispers boyarmaddelerin gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyafa uygulama teknikleri, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarmaddelerin ticari kullanımları özetlenmektedir [14].

2.4.1. Heterohalkalı diazo bileşikleri

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 kullanılabilir. [14].

Diazolanan aminotiyazoller ve tiyofenler ile N- β -siyanoetil, N- β -hidroksietilanilin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde edilmiştir [15]. 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğu kaydedilmiştir [16]. Diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin de benzer özellikte olduğu belirtilmiştir [17].

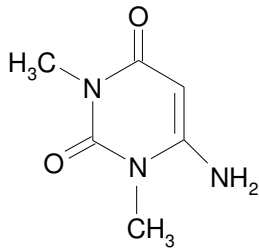
Bir özet çalışmada ise heterohalkalı diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerin gelişimi, diazo bileşenleri genel yapılarına göre sınıflandırılarak yapılan çalışmaların içeriği ve boyarmaddelerin çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgiler özetlenmiştir [18].

2.4.2. Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri

Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır [19, 20].

Son yıllarda dispers boyarmaddelerle ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazon ve piridon türevlerinin dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarmaddelerin yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe pirazolon ve piridon türevlerinden sentezlenen heterosiklik ve karbosiklik azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-disübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterohalkalı kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır [3]. Diğer taraftan son yıllarda bazı tiyofen ve tiyazol türevlerinin kenetlenme bileşeni ve heterosiklik amin olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [21].

2.5. 6-amino-1,3-dimetilurasil



6-amino-1,3-dimetilurasil enamin tipi bir kenetlenme bileşenidir ve bir elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesini 5 konumundan vermektedir. 6-amino-1,3-dimetilurasil, urasilin önemli bir türevidir ve içerdiği pirimidin halkasından dolayı biyolojik aktifliğe, -NH₂ den dolayıda çeşitli metallere kompleks yapabilme yeteneğine sahiptir. 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasil'in çeşitli

türevleri sentezlenmiş ve bunların bazı özellikleri incelenmiştir fakat hetarilazo urasiller henüz sentezlenmemiştir.

Sanchez ve arkadaşları, 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasilin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Ag(I) iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin termal davranışlarını IR, Termogravmetrik ve değişik kalorimetrik yöntemlerle incelemiştir.

Pirimidin halkası içeren eden bileşiklerin canlı hücrelerde ve birçok biyolojik sistemlerde (çeşitli nükleik asitler ve vitaminlerde) önemli rol oynadığını ve arilazo grubu içeren pirimidin moleküllerinin antineoplastik etkiye sahip olduğunu söylemişlerdir [22].

Kıvekas ve ark, 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilurasilin Au(I)klorür ile komplekslerini hazırlamışlar ve X-ray ile yapılarını aydınlatmışlardır. Azot içeren ligantların Pt(II) komplekslerinin kanser önleyici aktiviteye sahip olduğunu Au(III) komplekslerinin de kanser önleyici etkiye sahip olduğunu fakat bunların aktivitesinin Pt(II) ye nazaran daha az olduğunu bildirmişlerdir. Hücre içinde Au(III) kompleksleri ile DNA nın bağlı olduğunu UV spektroskopisi, mikrodensitometri ve viskozimetri ile belirlemişlerdir. Au(III)'ün güçlü bir yükseltgen olduğunu bu yüzden hücre dışındaki muhtemelen serbest tiol gruplar, tarafından kolaylıkla indirgendini söylemişlerdir [23].

Varela ve ark, Bis(6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazonyumurasil dibromoaurat monobromür monohidrat yapısını X-ray ile aydınlatmışlardır. Varela ve arkadaşları, ile Kıvekas ve arkadaşları, 5-arilazopirimidinler ve bazı altın komplekslerinin potansiyel antitümör aktiviteye sahip olduğunu 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasil ve Au(I)klorürün (kısa yazımı $[DZH_2 (AuCl_2)] * 1.5H_2O$) hücre içindeki tümör hücrelerinin büyümesini engellemekte olduğunu ve bu komplekslerin hücre dışında aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. DZH yapılarının protonlanmasıyla ki bu protonlanma azo grubundeki azot atomu üzerinden gerçekleşir ve 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazonyumurasil yapısı

oluşturduğunu bu 5-amilazonyumurasil tuzlarının da He/La hücrelerinin büyümesini engellediğini test etmişlerdir [23, 24].

Kıvekas ve ark, 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasilin IR spektrumlarına da uygun olarak azo grubunun azot atomuyla karbonil grubunun oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı yaptığını görmüşlerdir. Kristal yapısına bağlı olarak fenil ve urasil halkasının aynı düzlemde bulunduğunu belirtmişlerdir [23].

Arriortua ve ark, $\text{trans-[Rh}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ (HL; 6-amino-1,3-dimetil-5-azourasil ve X; Br, Cl) yapısını hazırlamışlar ve iki izomerik kompleksini spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Son yıllarda arilazo- ve karboksifenilazopirimidin türevleri araştırılmıştır. Bu tür bileşiklerinin potansiyel biyolojik aktivite gösterdiği ve çok çekirdekli metal komplekslerinin farklı magnetik davranışlar sergilediğini rapor etmişlerdir [25].

Spektroskopik çalışmalar sonucunda amino \leftrightarrow keto formunun çözelti ve katı halde daha baskın olduğunu belirlemişlerdir.

Nötral $[\text{RhCl}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün kristal yapısı verilmiştir ve oluşan kristal ağı içerisinde üç tane su molekülünün hapis olduğu gösterilmiştir. Verilen üç boyutlu yapıya bakıldığında hidrojen bağlarının varlığı görülmüştür.

Düzlemsel yapıya bakıldığında amino ve azo grupları arasında hidrojen bağları gözlenmektedir. ^1H NMR spektrumunda 9,9 ppm de gözlenen sinyal, moleküllerarası hidrojen bağının varlığını ispatlamakta olup ve diğer proton ise 9,4 ppm de gözlenmiştir.

Ferguson ve arkadaşları 6-amino-1,3-dimetilurasil molekülünün yapısını X-ray kristallografisi yöntemiyle aydınlatmış ve bu çalışmada urasilin 6 konumundaki amino grubunun hidrojenleri ile diğer iki urasil molekülünün

C=O grubu ile H bağları yaptığı ve katı halde iki boyutlu H bağı ağırları ile birbirlerine bağlandığını belirlemişlerdir [26].

5-fenilazourasil türevleri ve bunların kompleksleri antitümör aktiviteye sahiptirler. 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasilin tetraklorobakır(II) kompleksleri yapılmış ve komplekslerin urasilin karbonil grubu ile hidrazon H'i arasında moleküliçi hidrojen bağı bulunduğu ayrıca ve N-H ile anyonun Cl'ü arasında H bağı olduğu gözlenmiştir [27].

Bowden ve ark, 6-amino-1,3-dimetilurasil ve türevlerin moleküliçi halka katılması tepkimesiyle bazı purin ve pirazolo[3,4-d]pirimidin türevlerini sentezlemişlerdir [28]

6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazourasil ile aşırı miktarda dimetilformamid dimetilasetal içinde 5 saat kadar geri soğutucu altında muamele edildiğinde 1,3-dimetil-6-aminometilenamino-5-fenilurasil bileşiğini elde etmişlerdir. Benzer yolla 6-amino-1,3-dimetil-5-m-tolilazourasil ile dimetilformamid dimetilasetalin kondenzasyonundan 5-m-tolilazo analogunu elde etmişlerdir [23].

Sundberg ve ark, $[LH_3]_4[CuBr_3] [CuBr_4].H_2O.3CH_3OH$ yapısının Cu(II)/Cu(I) karışımında komplekslerini hazırlamışlar ve bunların kristal yapısı, elektronik ve ESR spektrumlarını rapor etmişlerdir ($LH_2 = 6\text{-amino-1,3-dimetil-5-}((2\text{-karboksifenil)azo)urasil)$) [29].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

6-amino-1,3-dimetilurasil, 2-aminotiyazol, 2-amino-5-metiltiyazol, 2-amino-5-nitrotiyazol, etil-2-amino-4-tiyazol-asetat, 2-aminotriazol, 2-aminotiyadiazol, 3-aminopiridin ve 2-aminoisoksazol NaNO_2 , H_2SO_4 , asetik asit, propiyonik asit, asetonitril, CDCl_3 , DMSO-d_6 , DMSO , kloroform, metanol Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır ve ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

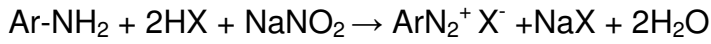
- a) ^1H NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.
- b) FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- c) Görünür bölge spektrumları Analytikjena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
- d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.
- e) Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları LECO CHNS 932 cihazında yapıldı.

3.2. Yöntem

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

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

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



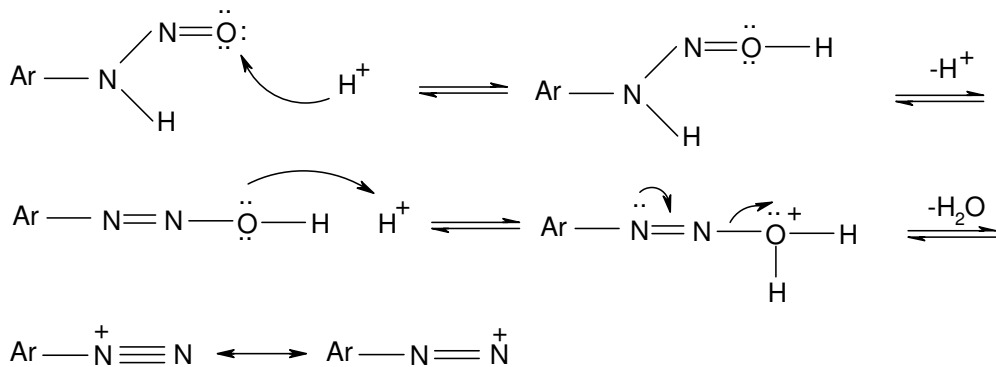
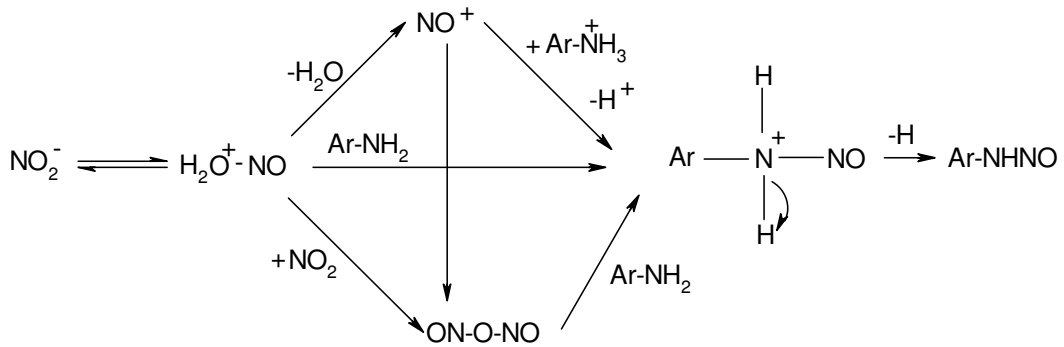
(X = Cl, Br, NO_3 , HSO_4 gibi)

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H_2SO_4 gibi daha derişik asitler kullanılmaktadır. Buradaki diazolama maddesi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ karışımı ile oluşan nitrozilsülfirikasittir (HSO_4NO).

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından aydınlatılmıştır [30]. Son çalışmalarda Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [31].

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

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilklorür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotriksiti (nitroz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



3.2.1. 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, -NH₂, -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 enüstriyel üretim açısından 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, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır [32].

Kenetlenme tepkimelerinin mekanizması nitrolama, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleriyle aynıdır. S_E2 mekanizması olarak adlandırılan bu yer değiştirmelerin ilk basamağında elektrofili, 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 [1].

4. DENEL KISIM

4.1. 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 asetik asit-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 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de buz banyosunda karıştırılır.

2 saat tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 almak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

4.2. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması

0,002 mol 0,346 g 6-amino-1,3-dimetilurasil tartılır ve 15 ml NaHCO_3 çözeltisinde çözünür.

4.3. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

4.3.1. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (I)

2-aminotiyazolden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil 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 (Koyu sarı, MK=266 g/mol, e.n.=282°C (bozunma)).

4.3.2. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (II)

2-amino-5-metiltiyazolden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ 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 (Açık turuncu, MK=280 g/mol, e.n.=284°C (bozunma)).

4.3.3. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (III)

2-amino-5-nitrotiyazolden Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ 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 (Kırmızı, MK=311 g/mol, e.n.=269°C (bozunma)).

4.3.4. 5-(4-etiltiyazolilazoasetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (IV)

2-amino-4-etiltiyazolasetat Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil 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 (Açık sarı, MK=352 g/mol, e.n.=269°C(bozunma)).

4.3.5. 5-(1,3,4-tiyadiazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (V)

2-amino-1,3,4-tiyadiazol Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil 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 (Açık sarı, MK=267 g/mol, e.n.= 285 °C).

4.3.6. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (VI)

2-amino-1,3,5-triazol Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil 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 (MK=250 g/mol, e.n.=290°C).

4.3.7. 5-(5-metil-3-isoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in sentezi (VII)

3-amino-5-metil-isoksazol Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.3'te anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ 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 (Çok açık parlak sarı, MK=264 g/mol, e.n.=290°C).

4.3.8. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetil-urasil'in sentezi (VIII)

2-amino-pridin Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi diazonyum tuzu hazırlanır. 6-amino-1,3-dimetilurasil de Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi hazırlanır ve tuz-buz banyosunda soğutulur. Soğutulan 6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilir. Diazonyum tuzunun tamamı eklendikten sonra 2 saat karıştırılır. Daha sonra Na₂CO₃ 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 (Parlak sarı, MK=260g/mol, e.n.=294°C).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

5.1.1. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (I)

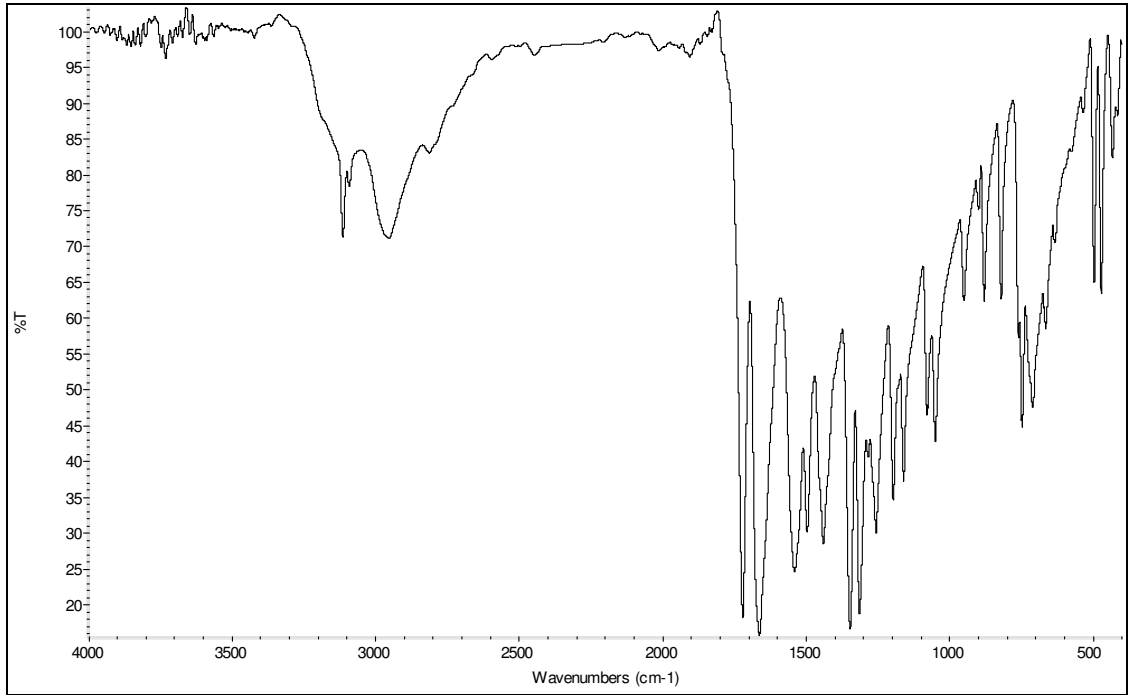
Bileşik I'nin IR spektrumu Şekil 5.1'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.2'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3115 cm^{-1} deki ikiye yarılmış band NH_2 gerilme titreşimlerine, 3050 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2955 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1721 cm^{-1} , 1663 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.1).

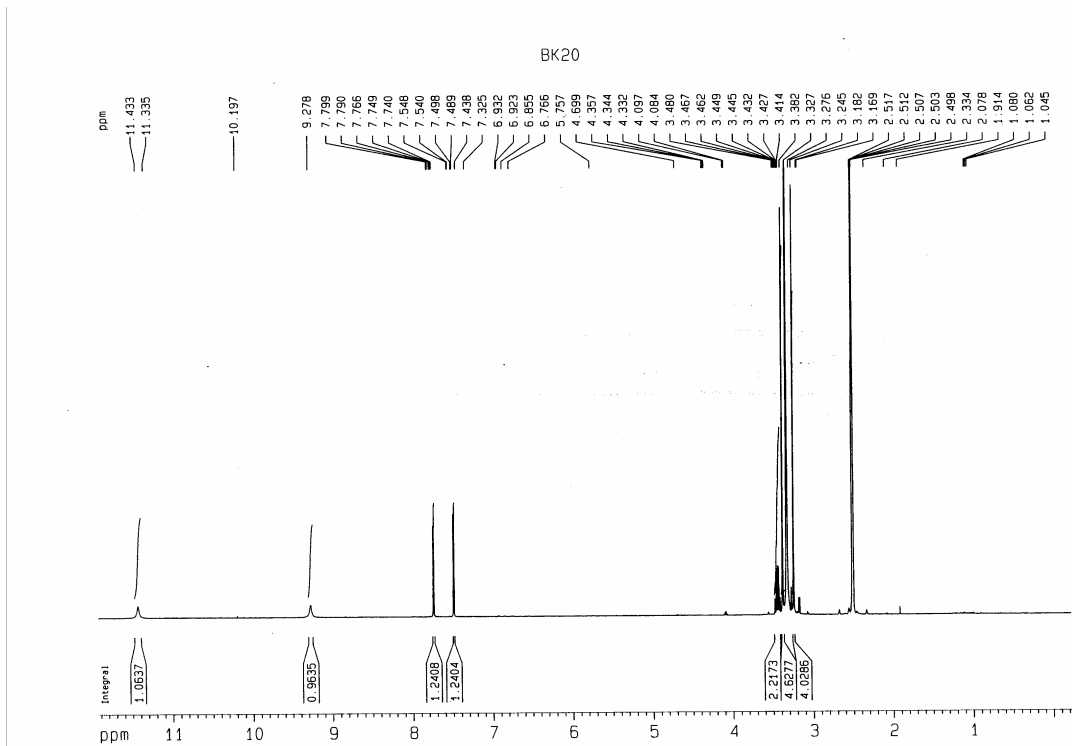
Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda $11,6\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $9,3\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $7,8\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 4' protona, $7,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının 5' konumundaki protona, $3,4\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetilurasil halkasının 4 konumundaki CH_3 protonlarına, $3,2\text{ ppm}$ de 4 protonluk tekli pik 1 konumundaki CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.2).

Çizelge 5.1. Bileşik I'nin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	40,70	3,76	31,56	12,04
Bulunan	40,55	3,60	30,90	11,76

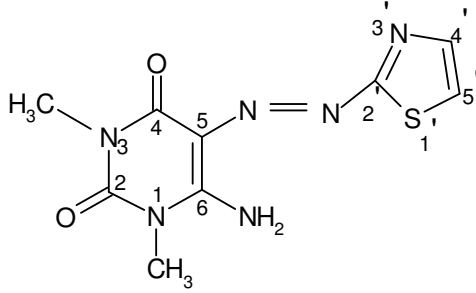


Şekil 5.1. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.2. 5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-I için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.2. 5-(5-metil-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (II)

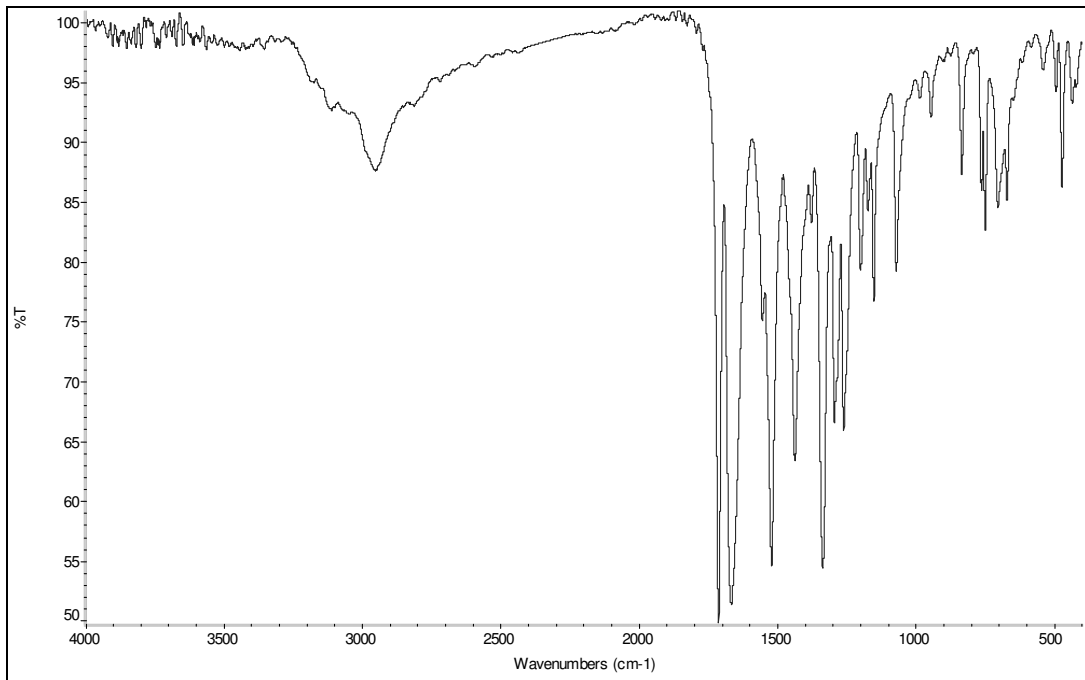
Bileşik 2'nin IR spektrumu Şekil 5.3'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.4'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3040 cm^{-1} zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2954 cm^{-1} zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine ve 1713 cm^{-1} , 1667 cm^{-1} şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.3).

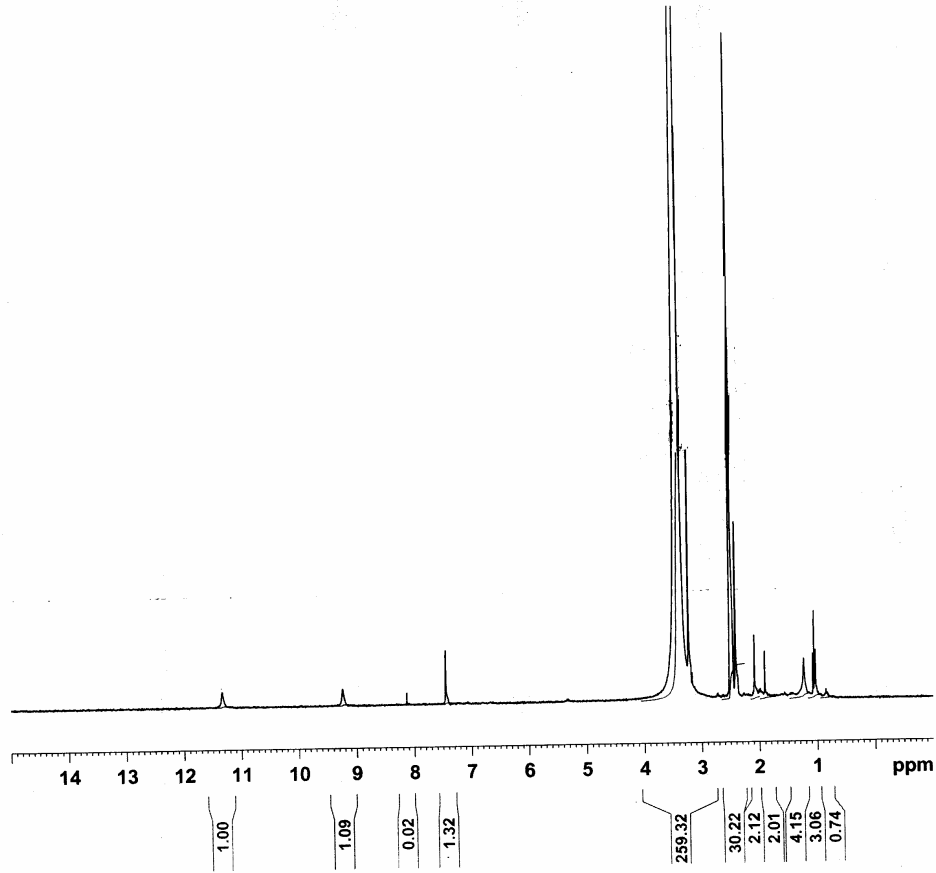
Bileşiğin DMSO-d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $11,4\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $9,1\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna $7,4\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 4' konumundaki protona, $3,2\text{ ppm}$ deki 3 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetilurasil halkasının 1 konumundaki CH_3 protonuna, $2,4\text{ ppm}$ deki 3 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' konumuna bağlı CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.4).

Çizelge 5.2. Bileşik II'nin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	42,85	4,28	30,00	11,43
Bulunan	42,86	4,44	29,54	11,18

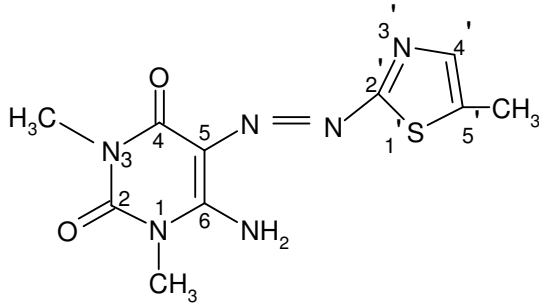


Şekil 5.3. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)- 6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.4. 5-(5-metil-2-tiyazolilazo)- 6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-II için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.3. 5-(5-nitro-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (III)

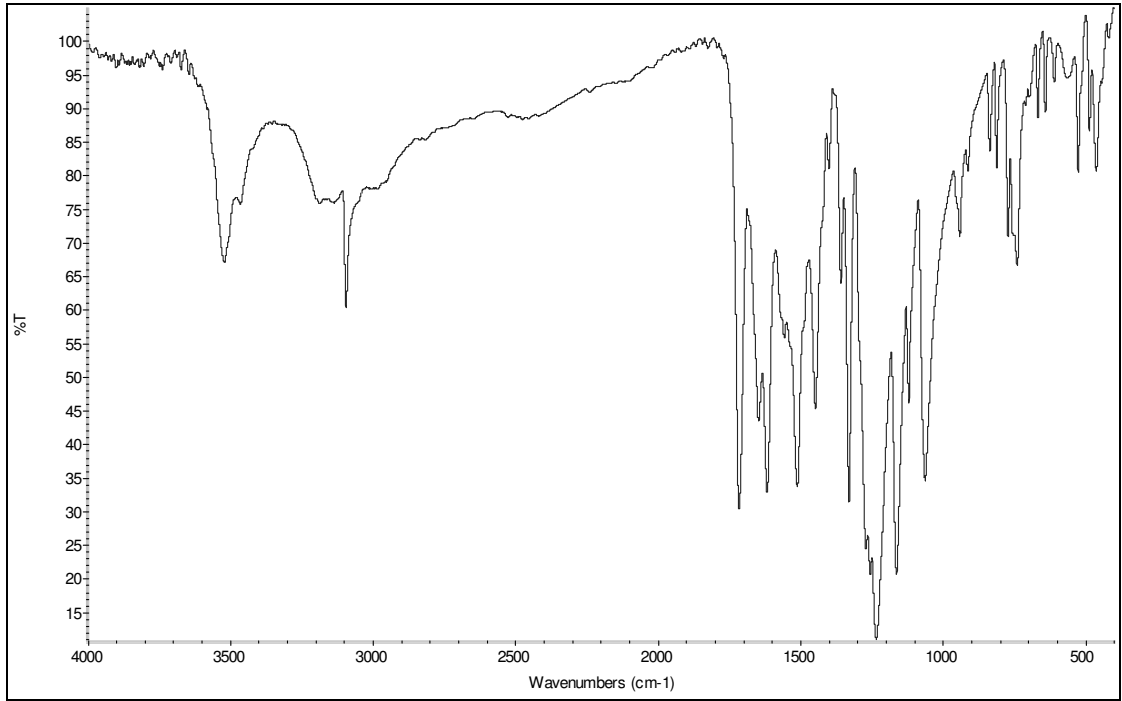
Bileşik III'ün IR spektrumu Şekil 5.5'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.6'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3522 cm^{-1} deki ikiye yarılmış bandlar NH_2 gerilme titreşimlerine, 3095 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2900 cm^{-1} zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine, ve 1716 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} deki band C=O gerilme titreşimlerine, 1235 cm^{-1} deki band C-N gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.5).

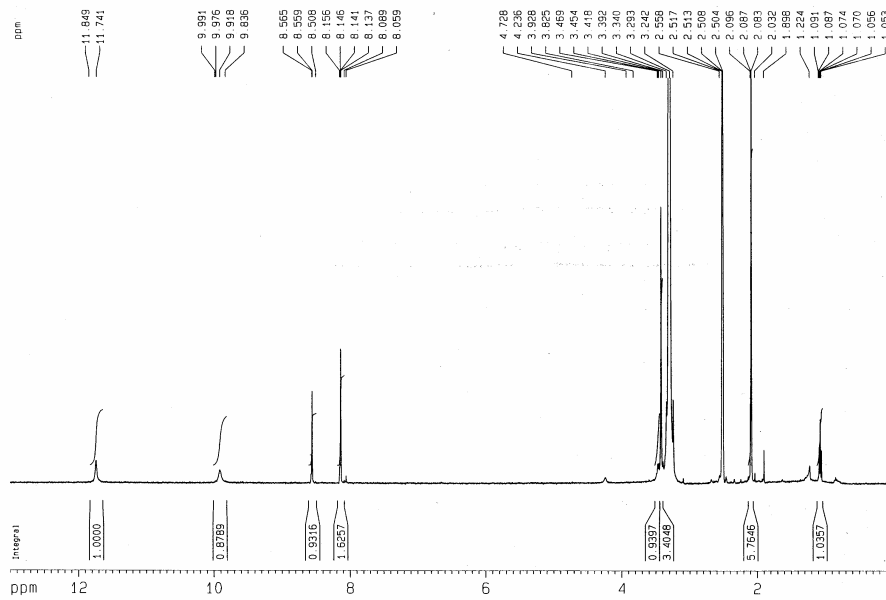
Bileşiğin DMSO-d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $11,7\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $9,8\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $8,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 4' konumundaki protona, $3,24\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetilurasil halkasının 3 konumundaki CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.6).

Çizelge 5.3. Bileşik III'ün element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	34,73	2,90	31,50	10,30
Bulunan	32,58	2,78	28,78	9,46

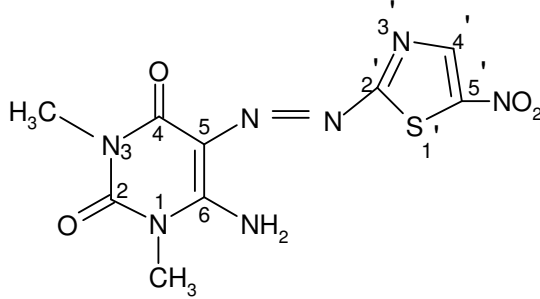


Şekil 5.5. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.6. 5-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-III için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.4. 5-(4-etiltiyazolilazoasetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (IV)

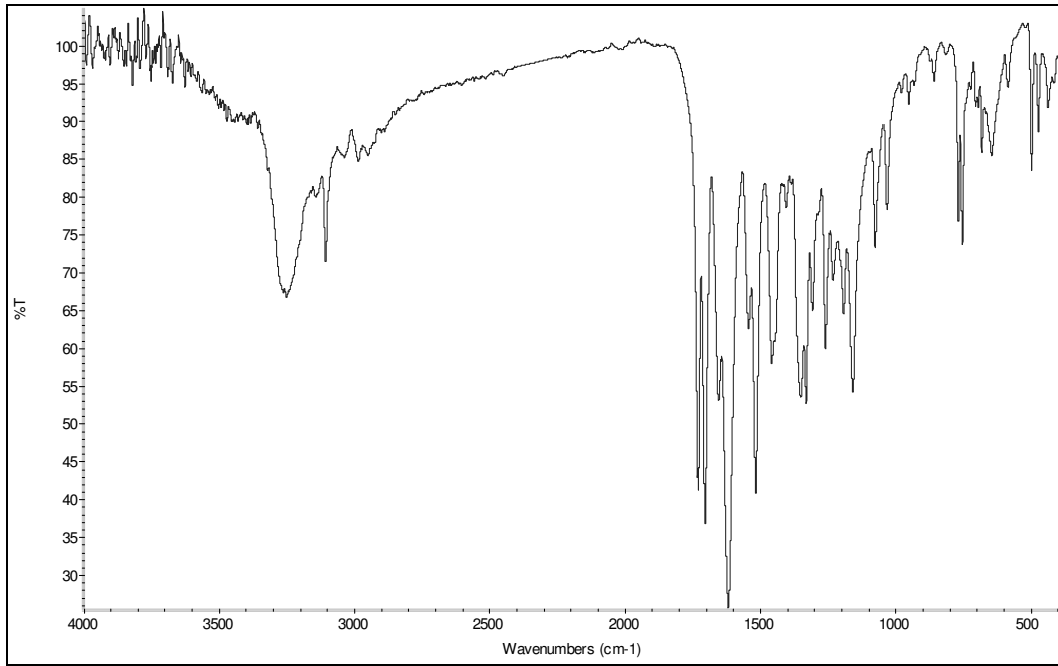
Bileşik IV'ün IR spektrumu Şekil 5.7'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.8'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.4'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3252 cm^{-1} deki band NH_2 ait gerilme titreşimlerine, 3108 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2980 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} zayıf bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, ve 1704 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} bandlar urasil yapısındaki, 1730 cm^{-1} deki 7' atomdaki C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1158 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.7).

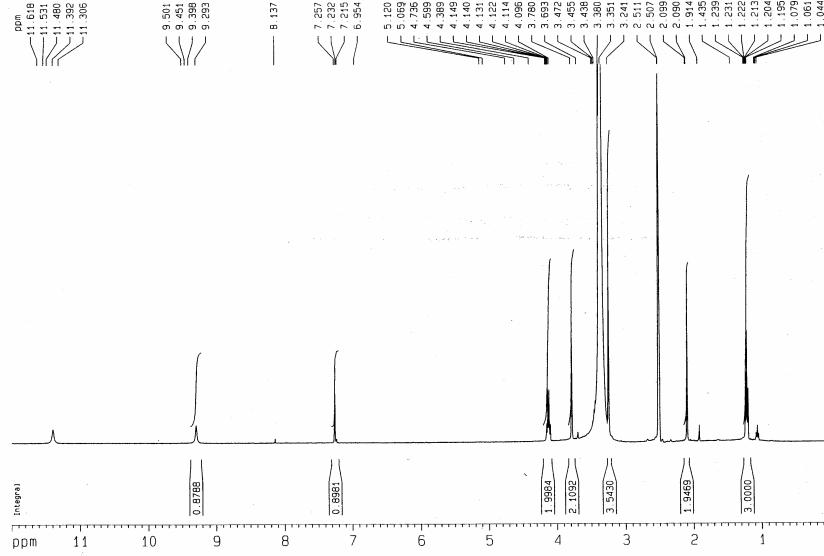
Bileşiğin DMSO-d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,4 deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, 9,4 ppm de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, 7,2 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının 5' konumundaki protona, 4,1 ppm de 2 protonluk dörtlü pik 9' konumundaki protonlara, 3,7 ppm de 2 protonluk tekli pik 6' konumundaki protonlara 3,2 ppm de 3 protonluk tekli iki pik 6-amino-1,3-dimetilurasil halkasının 1 konumundaki CH_3 protonlara, 1,15 ppm de 3 protonluk üçlü pik 10' konumundaki protona aittir (Şekil 5.8).

Çizelge 5.4. Bileşik IV'ün element analizi sonuçları.

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	44,32	3,98	23,86	9,09
Bulunan	43,80	4,41	23,52	8,89

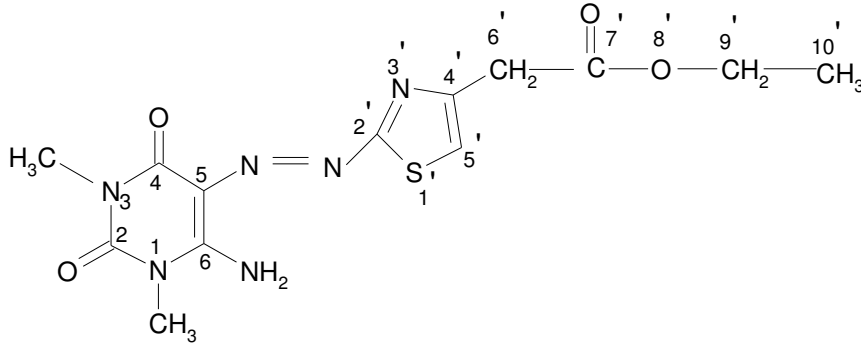


Şekil 5.7. 5-(4-etiltiazolilazoasetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.8. 5-(4-etiltiyazolilazoasetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-IV için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.5. 5-(1,3,4-tiyadiazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (V)

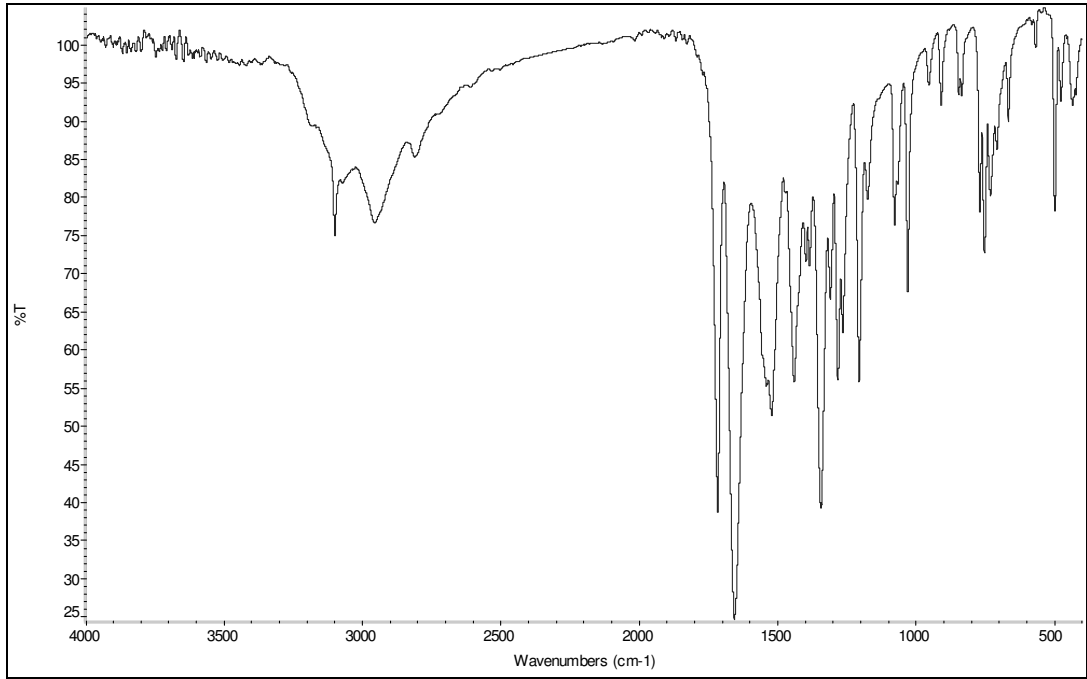
Bileşik V'in IR spektrumu Şekil 5.9'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.10'da, element analizi sonuçları Çizelge 5.5'de verilmektedir.

Bileşğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3100 cm^{-1} deki band NH_2 gerilme titreşimlerine, 2957 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2800 cm^{-1} zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine, ve 1716 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.9).

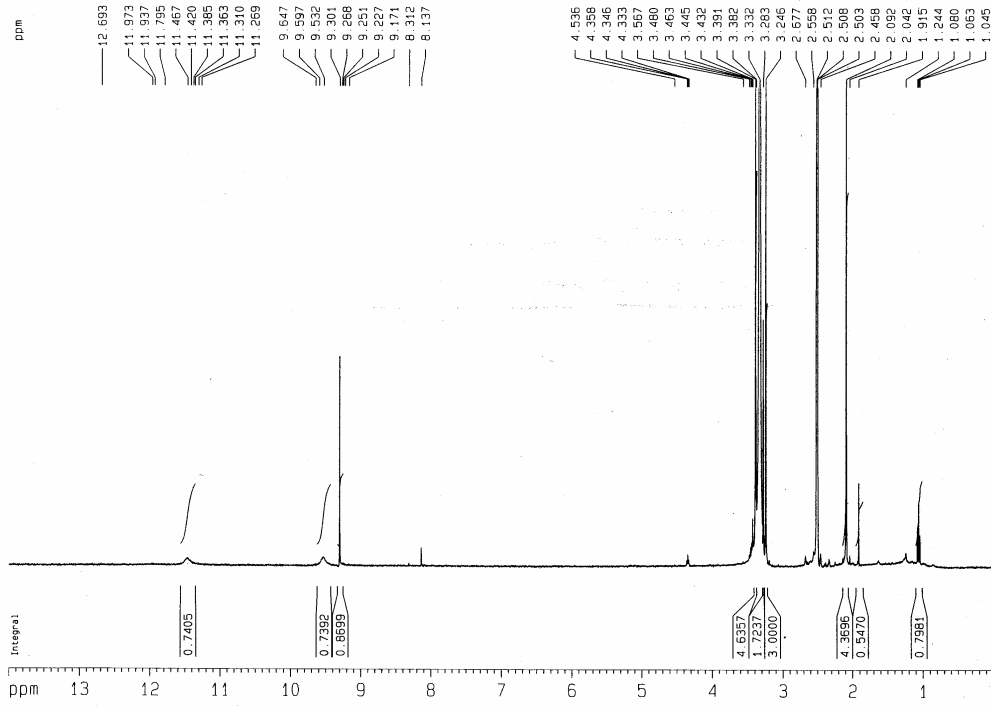
Bileşğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $11,4\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $9,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $9,2\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyadiazol halkasının 5' konumundaki protonu, $3,2\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetilurasil yapısının 1 konumundaki CH_3 protonlarına ve $3,4\text{ ppm}$ de 4 protonluk tekli pikler 3 konumundaki protonlara aittir (Şekil 5.10).

Çizelge 5.5. Bileşik V'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	35,95	3,37	36,70	12
Bulunan	35,49	2,73	34,95	11,48

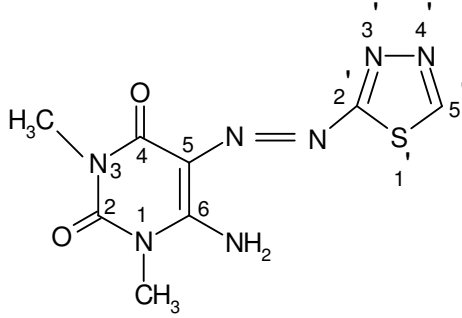


Şekil 5.9. 5-(1,3,4-tiyadiazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.10. 5-(1,3,4-tiyadiazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-V için aşağıdaki yapı önerilir.



5.1.6. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (VI)

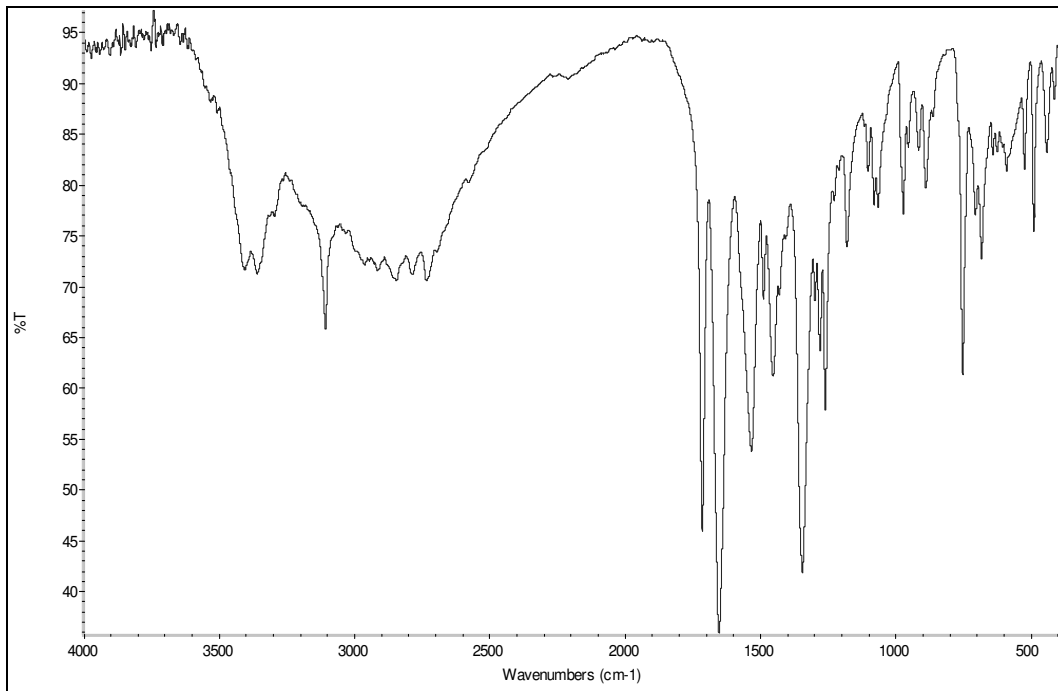
Bileşik VI'nın IR spektrumu Şekil 5.11'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.12'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.6'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3359 cm^{-1} deki ikiye yarılmış bandlar NH_2 gerilme titreşimlerine, 3109 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2848 cm^{-1} ve 2732 cm^{-1} zayıf bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1715 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.11).

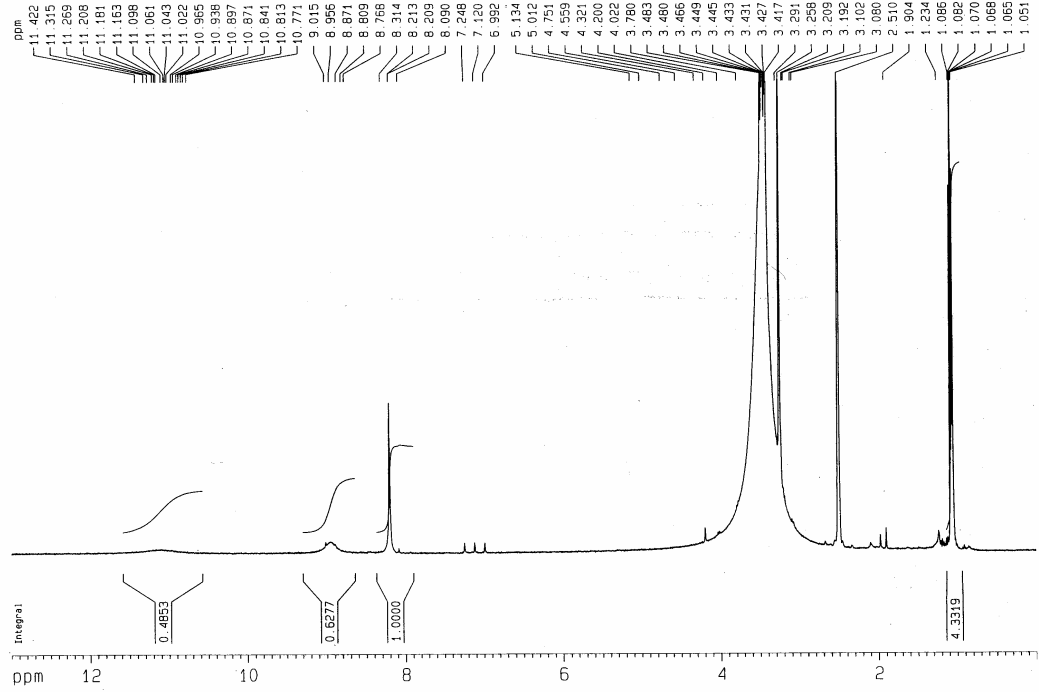
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda, $11,3\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $8,9\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $8,2\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik 5' konumundaki protona, $3,30\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik 6-amino-1,3-dimetilurasil yapısının 1 konumundaki CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.12).

Çizelge 5.6. Bileşik VI' nın element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	38,40	4	44,8
Bulunan	35,90	3,72	40,31

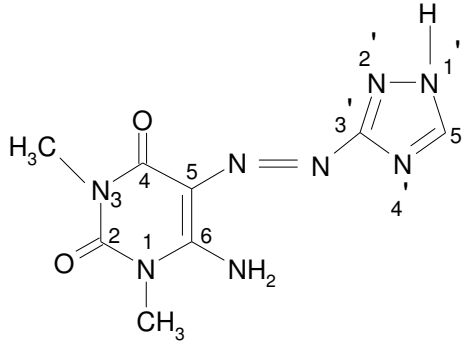


Şekil 5.11. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.12. 5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-VI için aşağıdaki yapı önerilir



5.1.7. 5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (VII)

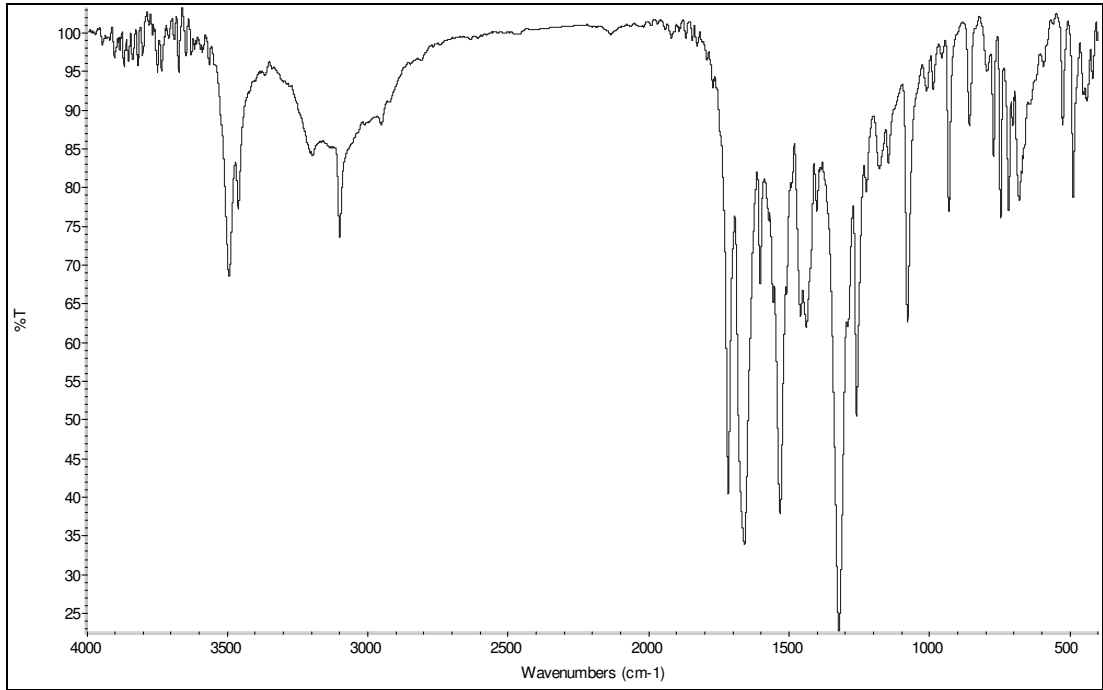
Bileşik VII'nin IR spektrumu Şekil 5.13'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.14'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Bileşğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3494 cm^{-1} ve 3461 cm^{-1} deki ikiye yarılmış bandlar NH_2 gerilme titreşimlerine, 3100 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2900 cm^{-1} deki zayıf bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1717 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1322 cm^{-1} deki bandlar C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.13).

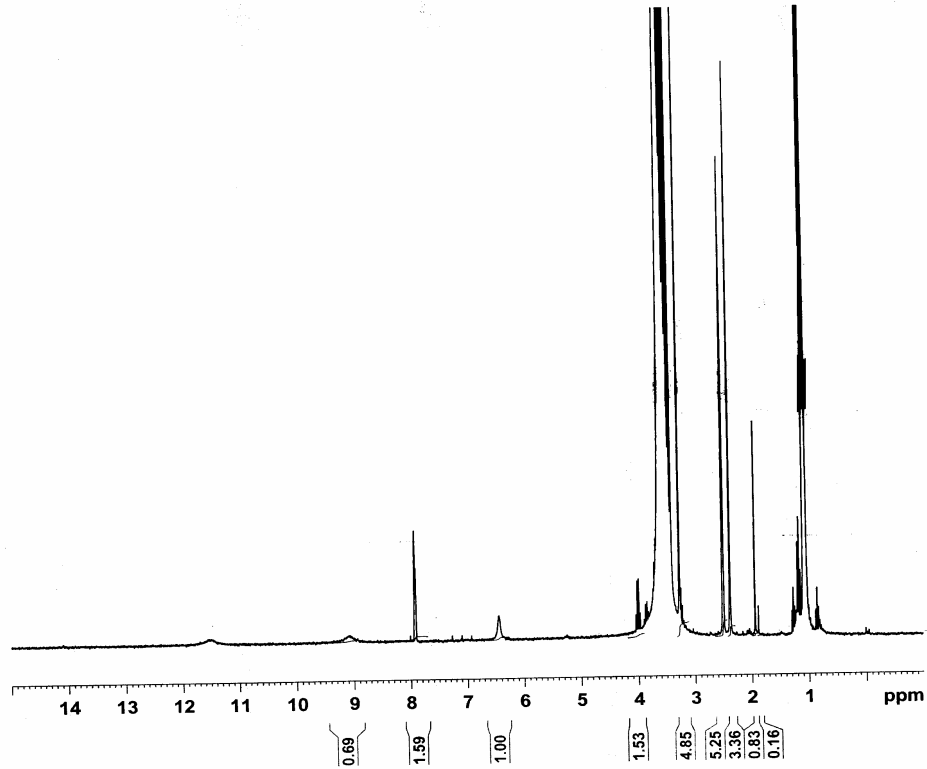
Bileşğin DMSO-d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $11,2\text{ ppm}$ deki bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $9,0\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $6,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik 4' konumundaki protona, $3,2\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli 6-amino-1,3-dimetilurasil yapısının 1 konumundaki CH_3 protonlarına, $2,4\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik 5' konumuna bağlı CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.14).

Çizelge 5.7. Bileşik VII 'nin element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	45,45	4,58	31,80
Bulunan	43,49	4,20	30,03

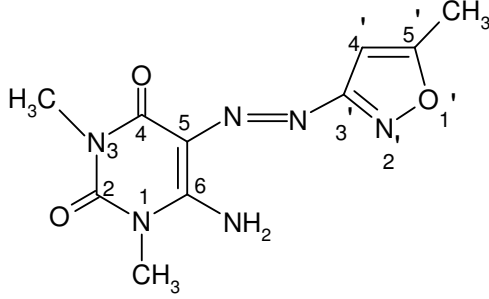


Şekil 5.13. 5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu



Şekil 5.14. 5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-VII için aşağıdaki yapı önerilir



5.1.8. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in yapısının aydınlatılması (VIII)

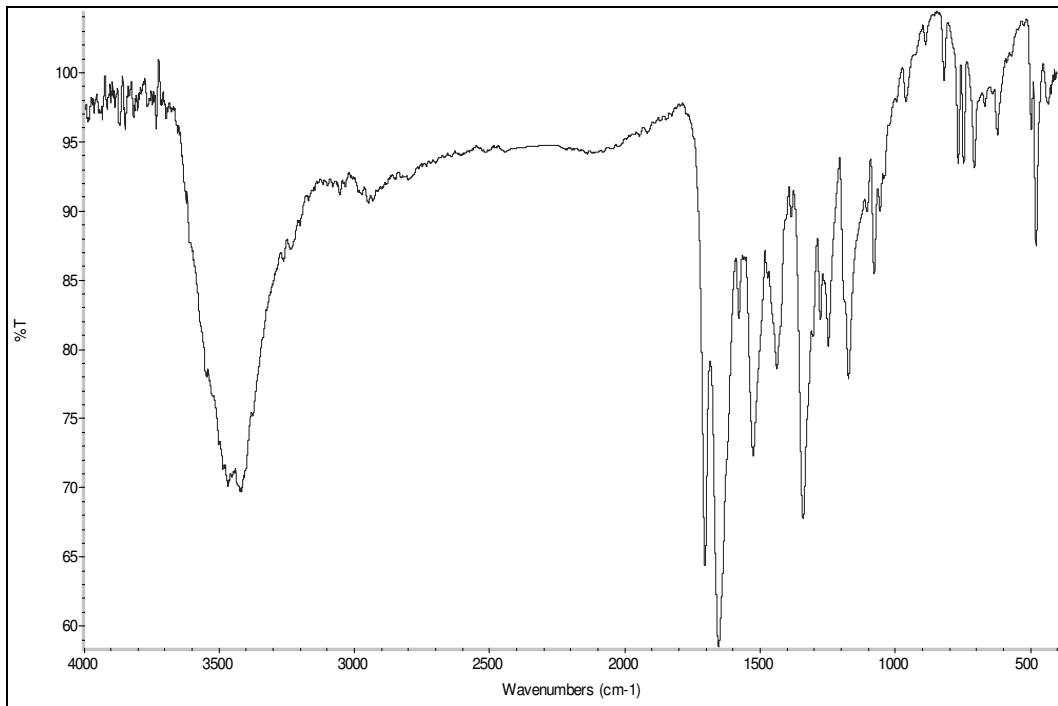
Bileşik VIII'in IR spektrumu Şekil 5.15'de, NMR spektrumu Şekil 5.16'de, element analizi sonuçları Çizelge 5.8'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3420 cm^{-1} deki ikiye yarılmış band NH_2 gerilme titreşimlerine, 3000 cm^{-1} deki üzerindeki zayıf bandlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2948 cm^{-1} deki zayıf bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1704 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O gerilme titreşimlerine, 1400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1340 cm^{-1} deki band C-N gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.15).

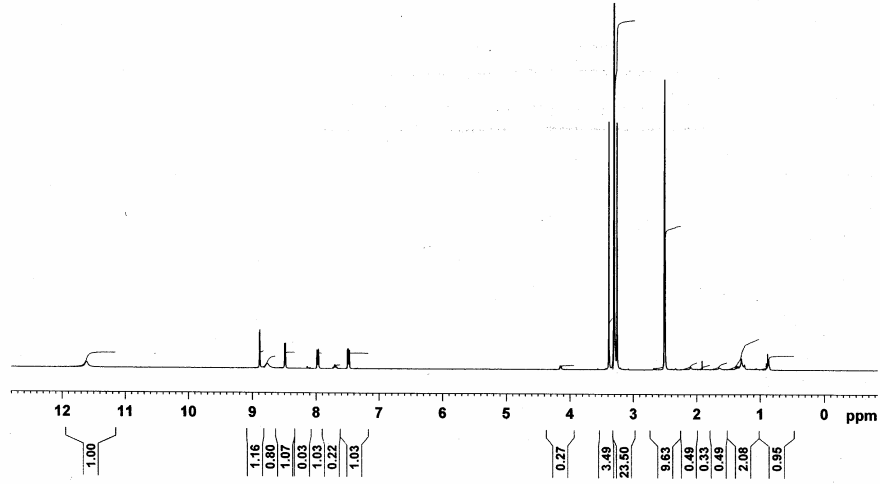
Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $11,6\text{ ppm}$ de bir protonluk tekli pik keto-hidrazon formundaki N-H yada azo-enol formundaki O-H protonuna, $8,8\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik imin yapısındaki N-H protonuna, $8,9\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik $8,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik $7,9\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik $7,5\text{ ppm}$ de 1 protonluk dördü pik piridin halkasında $2'$, $6'$, $4'$ ve $5'$ konumundaki protonlara, $3,4\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli 6-amino-1,3-dimetilurasil yapısının 1 konumundaki CH_3 $3,2\text{ ppm}$ deki 3 protonluk tekli 3 konumundaki CH_3 protonlarına aittir (Şekil 5.16).

Çizelge 5.8. Bileşik VIII'in element analizi sonuçları

	%C	%H	%N
Hesaplanan	50,77	4,62	32,30
Bulunan	48,63	3,90	30,53

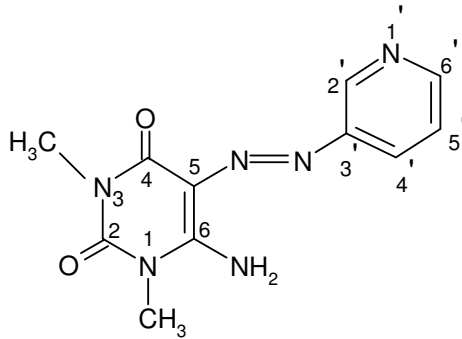


Şekil 5.15. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in IR spektrumu (KBr içinde)



Şekil 5.16. 5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil'in ^1H NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik-VIII için aşağıdaki yapı önerilir.



Çizelge 5.9. Bileşiklerin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerleri

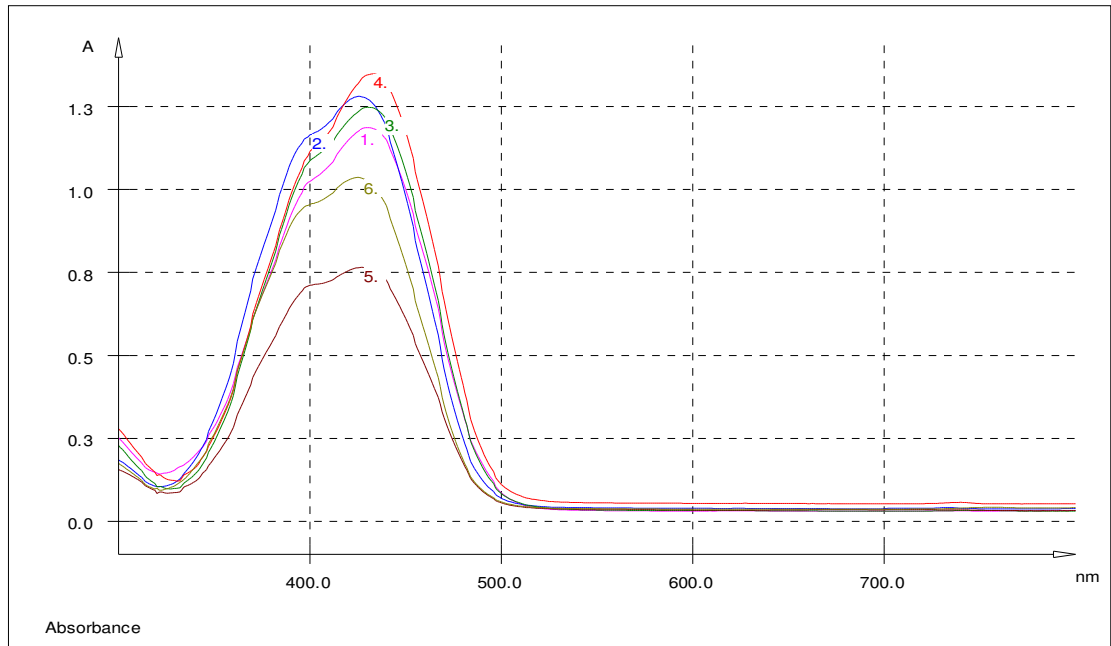
Bileşik no	IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H NMR (δ, ppm)			
	ν _{N-H}	ν _{Aro-H}	ν _{Al-H}	ν _{C=O}	Aromatik-H	Alifatik-H	N-H	Çözücü
I	3115	3050	2955	1721,1663	7,8(1H,ç),7,5(1H,ç)	3,4(3H,t),3,24(3H,t)	11,6(1H,g), 9,3(1H,g),	c
II	-	3040	2900	1713,1667	7,45(1H,t)	3,23(3H,t),2,42(3H,t)	11,4(1H,g), 9,2(1H,g),	c,a
III	3522	3095	2900	1716,1618	8,14(1H,t)	3,24(3H,t), 2,08(3H,t)	11,7(1H,g), 9,8(1H,g),	c,a
IV	3252	3100	2850	1704,1619	7,23(1H,t)	4,11(2H,d),3,88(2H,t),3,35(3H,t), 2,03(3H,t),1,15(3H,t)	11,4(1H,g), 9,2(1H,g),	c
V	3100	2957	2900	1716,1656	9,26(1H,t)	3,24(3H,t),2,1(3H,t)	11,4(1H,g), 9,5(1H,g),	c
VI	3359	3109	2848,2732	1715,1660	8,21(1H,t)	3,42(3H,t), 3,30(3H,t)	11,04(1H,g), 8,95(1H,g),2,51(1H,t)	c
VII	3461	3100	2900	1717,1660	7,89(1H,t)	3,28(3H,t),2,39(3H,t),1,95(3H,t)	11,22(1H,g),9,04(1H,g),	c
VIII	3400	3000	2948	1704,1652	8,9(1H,i),8,5(1H,i), 7,95(1H,i),7,5(1H,i)	3,4(3H,t),3,25(3H,t),	11,6(1H,g),8,78(1H,g)	c

X= -N, t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; d:dörtlü ç:çoklu; g:geniş; a: CDCl₃ ;
c:DMSO-d₆

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmektedir.

Bileşik I'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.17'de görülmektedir.

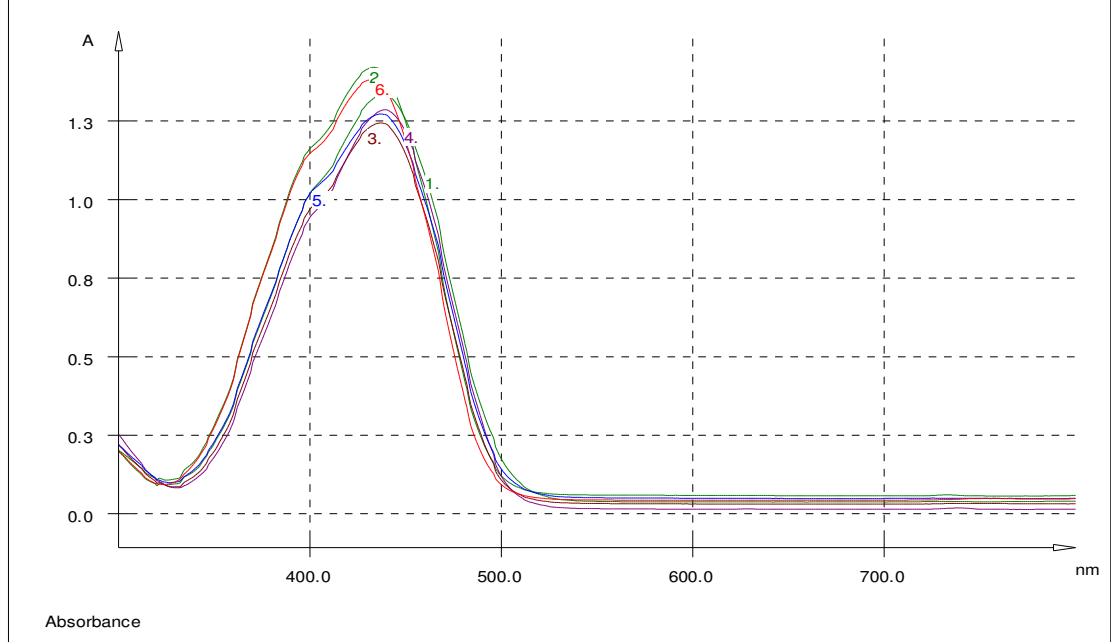


Şekil 5.17. Bileşik I'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(2-tiyazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik I'in Şekil 5.17'deki spektrumları incelendiğinde (Çizelge 5.9) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Tüm çözücülerde kısa dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir.

Bileşik II'nin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.18'de görülmektedir.

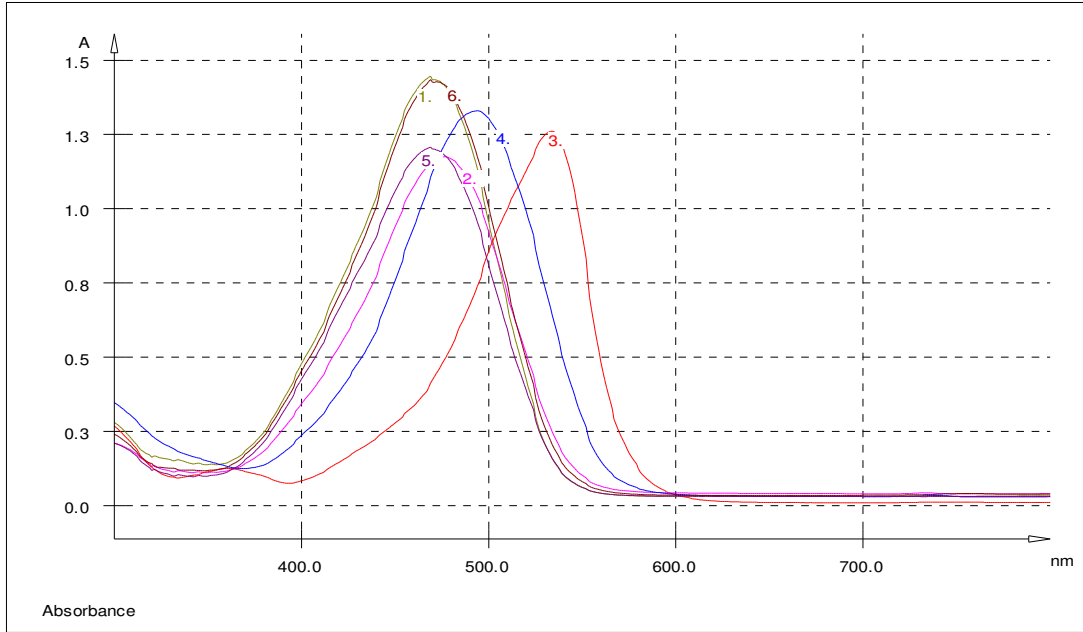


Şekil 5.18. Bileşik II'nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(5-metil-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik II'nin Şekil 5.18'deki spektrumları incelendiğinde (Çizelge 5.9) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Tüm çözücülerde kısa dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir.

Bileşik III'ün DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.19'da görülmektedir.

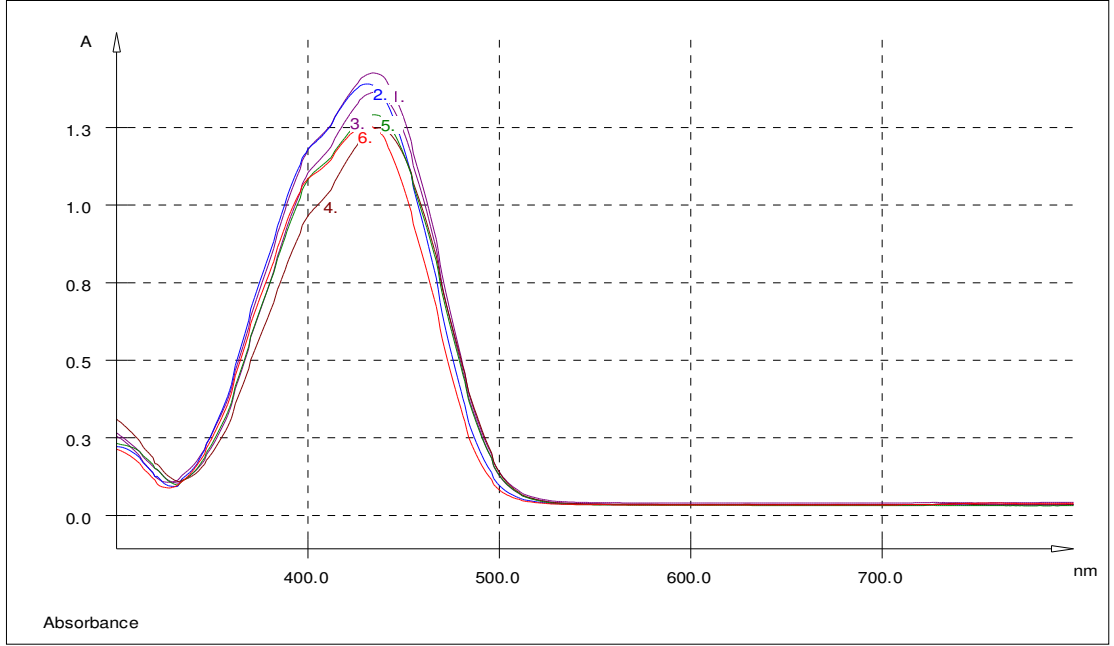


Şekil 5.19. Bileşik III'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(5-nitro-2-tiyazollilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik III için Şekil 5.19 incelendiğinde bütün çözücüler içinde tek formda bulunduğu (tek λ_{max} değerine sahip olduğu) gözlenmektedir. Burada DMF içindeki λ_{max} değeri diğer çözücülerdekine nazaran çok daha uzun dalga boyuna kayma göstermiştir.

Bileşik IV'ün DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.20'de görülmektedir.

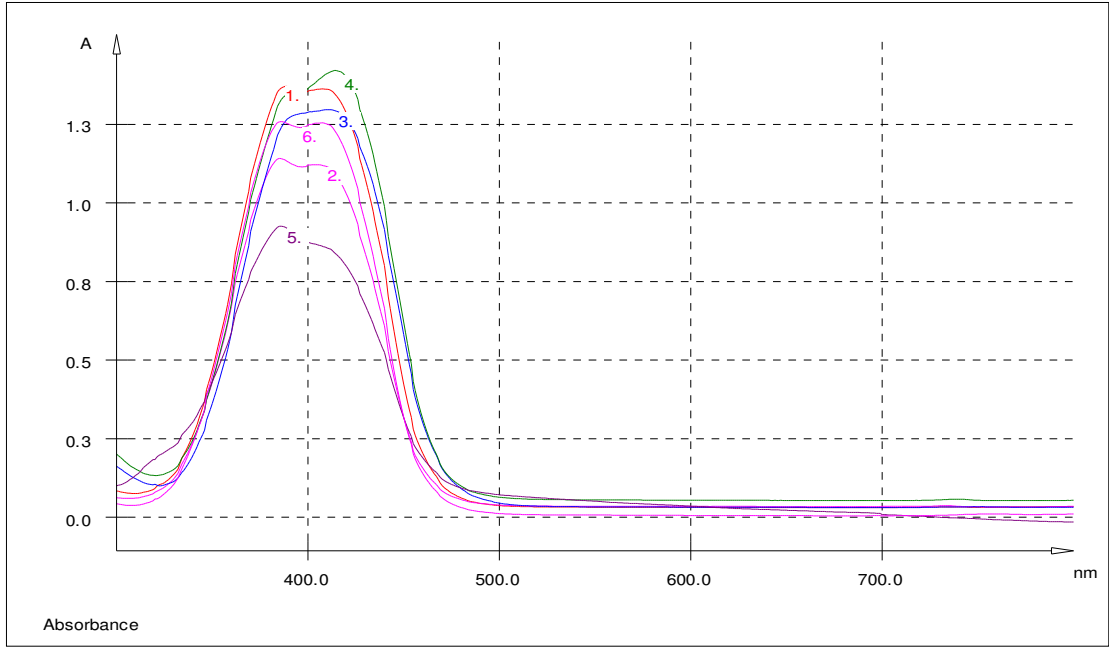


Şekil 5.20. Bileşik IV'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(4-etiltiazolilazoasetat)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik IV için Şekil 5.20 incelendiğinde bütün çözücüler içindeki spektrumlarının maksimumları yanında omuzlanma gözlenmektedir. Çizelge 5.9'a bakıldığında çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik V'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.21'de görülmektedir.

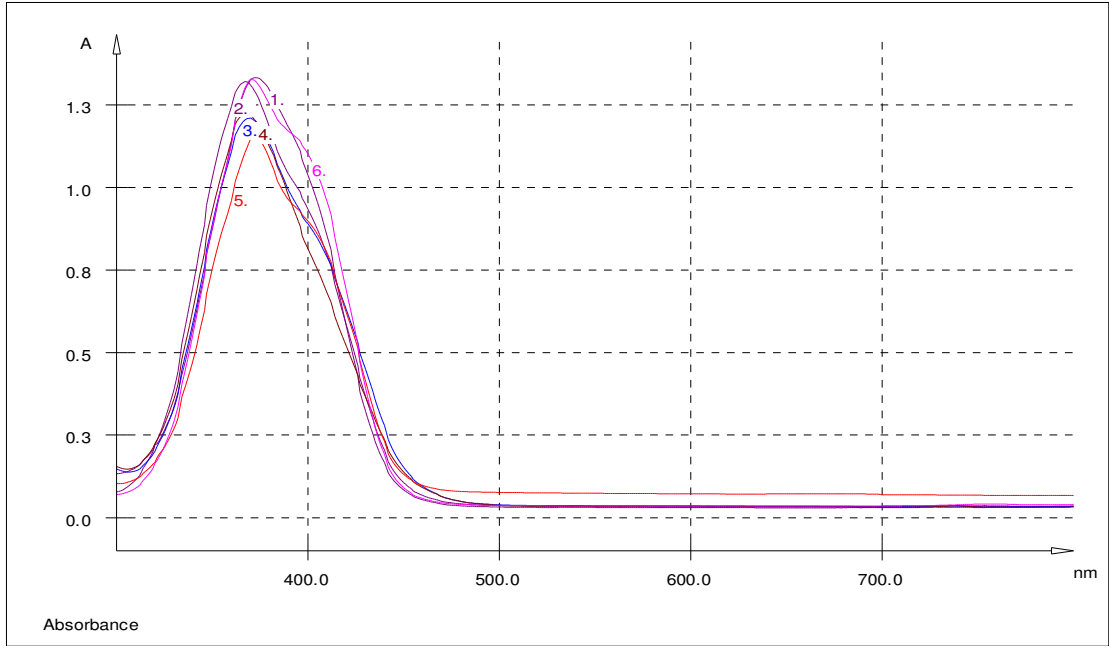


Şekil 5.21. Bileşik V'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(1,3,4-tiyadiazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik V için Şekil 5.21 incelendiğinde kloroform içindeki spektrumunda maksimumunun yanında omuzlanma gözlenirken, diğer bütün çözücülerde iki maksimum gözlenmektedir. Çizelge 5.9'a bakıldığında çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik VI'nın DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.22'de görülmektedir.

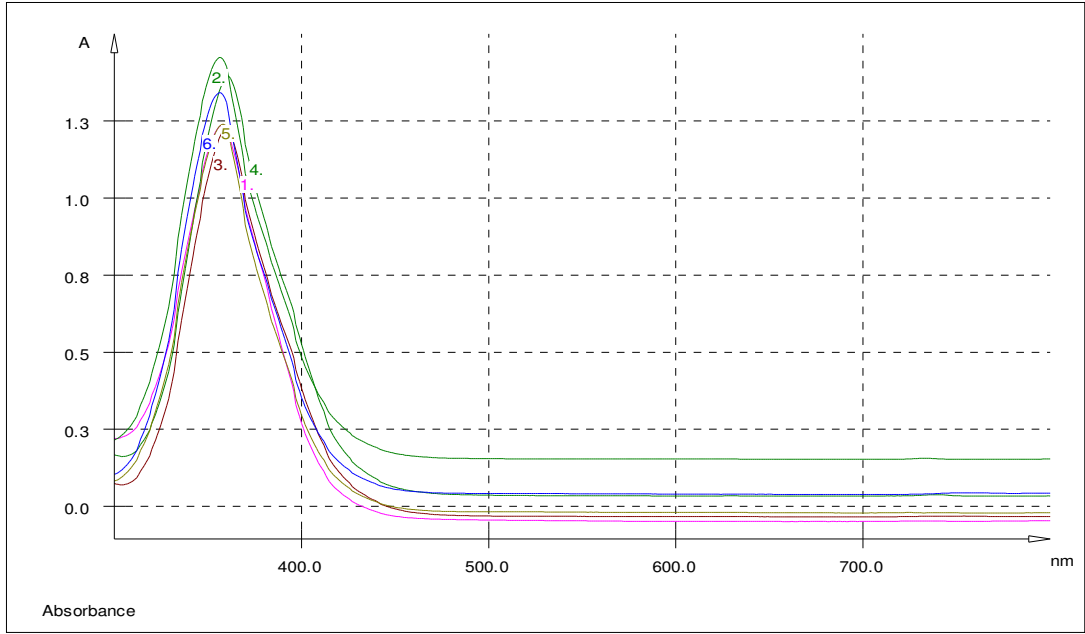


Şekil 5.22. Bileşik VI'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(1,3,5-triazolilazo)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik VI için Şekil 5.22 incelendiğinde kloroform, metanol ve DMF içindeki spektrumunda maksimumunun yanında omuzlanma gözlenirken, diğer çözücülerde tek maksimum gözlenmektedir. Çizelge 5.9'a bakıldığında çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği, dolayısıyla çözücünden etkilenmediği görülmektedir.

Bileşik VII'nin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.23'de görülmektedir

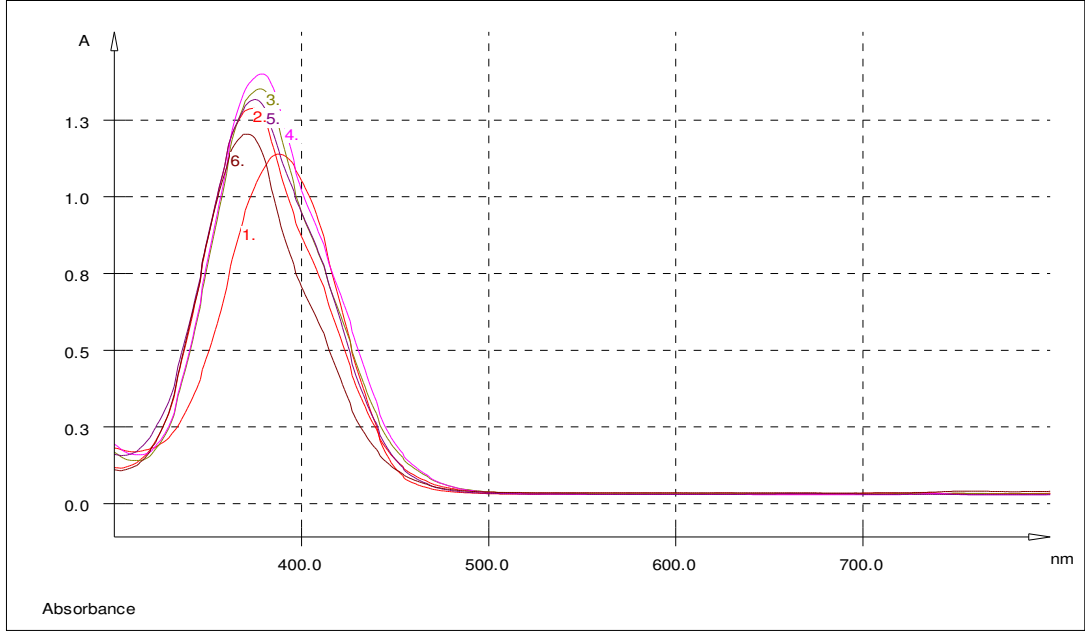


Şekil 5.23. Bileşik VII'nin farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-(5-metil-izoksazol)-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik VII için Şekil 5.23 incelendiğinde bütün çözücüler içinde tek formda bulunduğu (tek λ_{max} değerine sahip olduğu) gözlenmektedir. Çizelge 5.9'a bakıldığında çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği, çözücünden etkilenmediği görülmektedir.

Bileşik VIII'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.24'de görülmektedir.



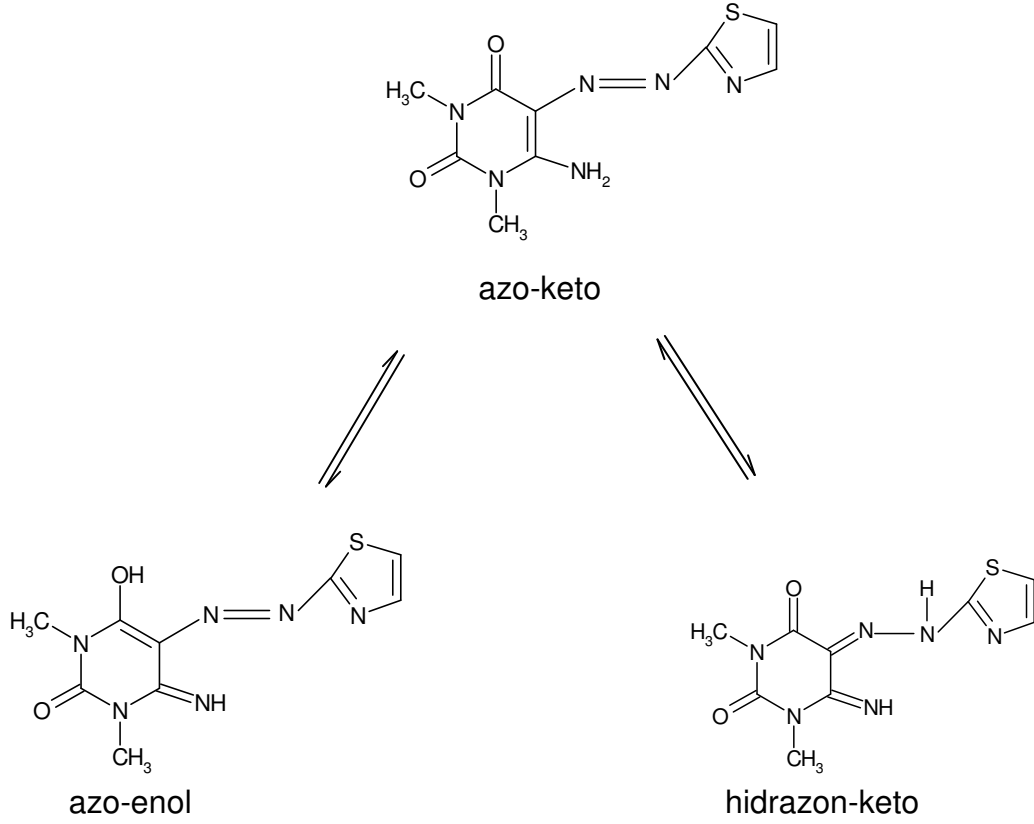
Şekil 5.24. Bileşik VIII'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

5-piridinilazo-6-amino-1,3-dimetilurasil üzerine çözücü etkisi

Bileşik VIII için Şekil 5.24 incelendiğinde bütün çözücüler içinde tek formda bulunduğu (tek λ_{max} değerine sahip olduğu) gözlenmektedir.

Çizelge 5.10. Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)

Bileşik no	Heterosiklik Halka	Kloroform	Asetik asit	Metanol	Asetonitril	DMF	DMSO
I	Tiyazol	398, 426	398, 433	398, 427	397, 424	402, 433	403, 435
II	5-metiltiyazol	400(o), 437	443	399(o), 494	401(o), 434	405(o), 440	445
III	5-nitrotiyazol	471	469	472	477	536	496
IV	4-etil- tiyazol	405(o), 434	405(o), 434	403(o), 430	405(o), 430	405(o), 436	405(o), 439
V	1,3,4- tiyadiazol	387, 413(o)	389, 413	383	386, 408	392, 413	391, 415
VI	1,3,5-triazol	373, 401(o)	374	372, 396(o)	368	370,407(o)	369
VII	5-metil- isoksazol	358	358	359	359	361	360
VIII	piridin	375	388	371	374	378	379

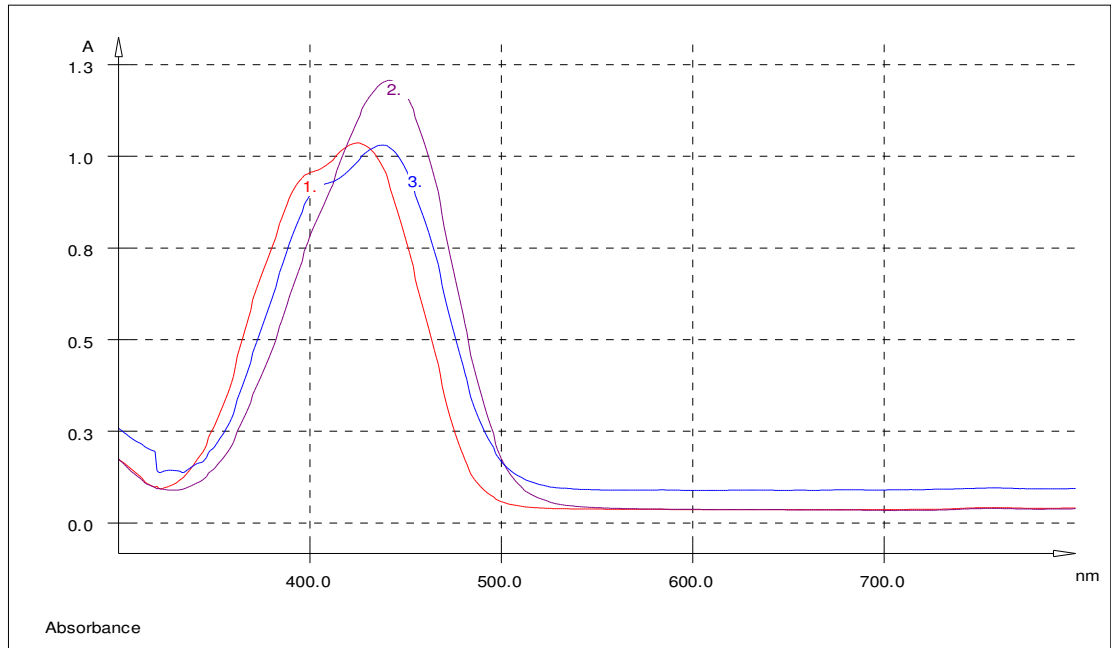


Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde kuvvetli elektron çekici sübstitüentlerin bağlı olduğu bileşik (Bileşik III) dışındaki bileşiklerin absorpsiyon maksimumları çözücü ile çok fazla değişmemektedir. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında bazı bileşiklerin absorpsiyon maksimumları yanında omuzlanmalara da sahip olduğu görülmektedir.

Bileşiklerin DMSO ve DMSO+CDCl₃ içinde alınan ¹H NMR spektrumlarında azota bağlı iki ayrı protona ait sinyallerin gözlenmesi bileşiklerin bu çözücü ortamlarında hidrazon-keto ya da azo-enol tautomerik yapılarından birinde bulunduğunu desteklemektedir.

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

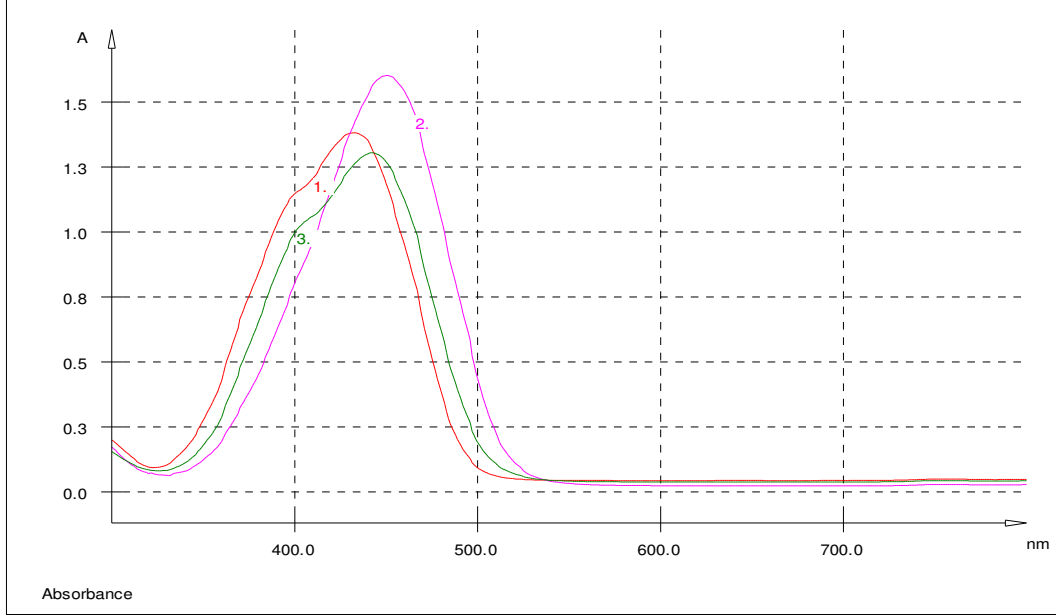
Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan KOH ve HCl (0,1 M KOH veya 0,1 M HCl) ilave edildiğinde alınan spektrumları verilmektedir (Çizelge 5.10).



Şekil 5.25. Bileşik I'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

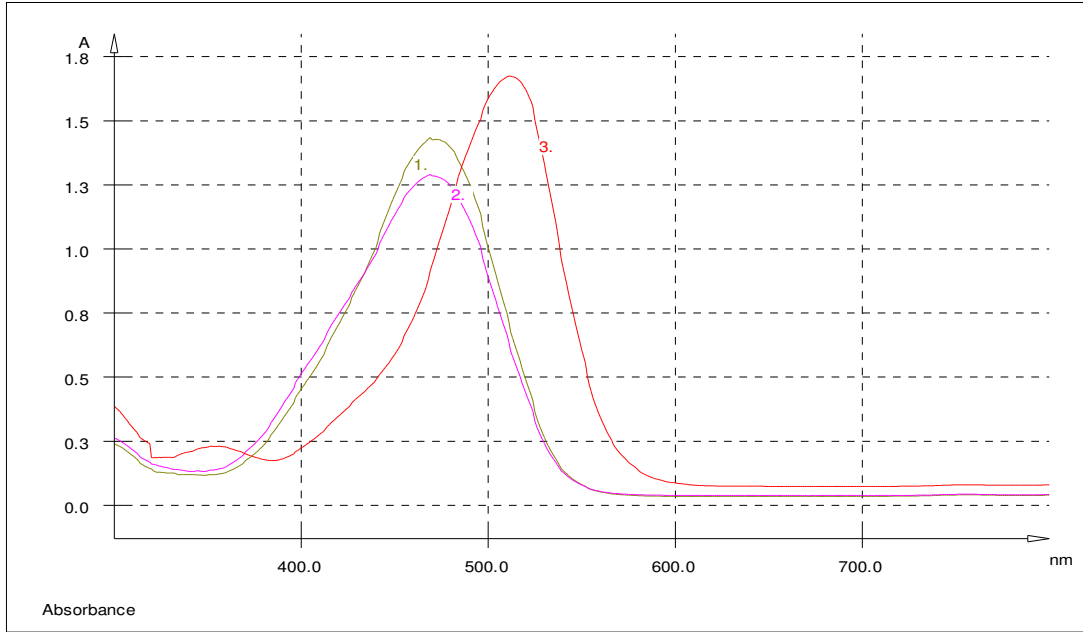
Bileşik I'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.25'de görülmektedir. Bileşik I'in metanol ve metanol çözeltisi içerisinde 0,1 M KOH ilave edildiği çözeltilerde iki tane absorpsiyon maksimumu gözlenmektedir. Bileşik I'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır. Asidik ortamda spektrumda tek maksimum

gözlenmekte olup bu absorpsiyon $-NH_2$ grubunun protonlanmasından oluşan katyona ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.26. Bileşik II'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

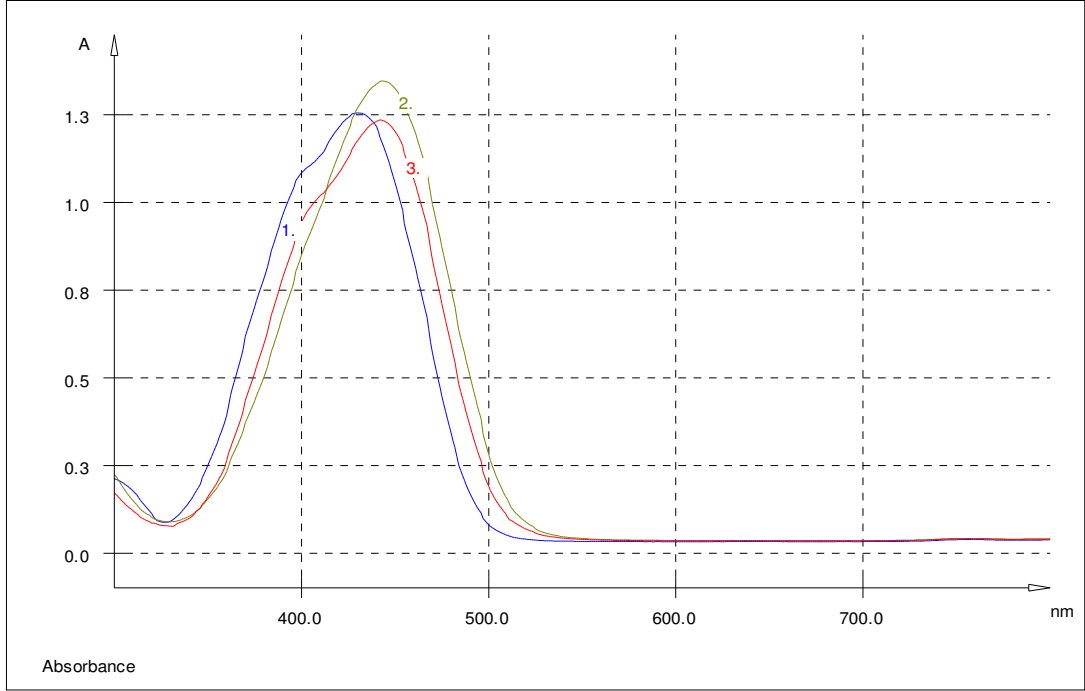
Bileşik II'nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.26'da görülmektedir. Bileşik II'nin metanol ve metanol çözeltisi içerisinde 0,1 M KOH ilave edildiği çözeltilerde spektrum maksimumunun yanında omuzlanma gözlenmektedir. Bileşik II'nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



Şekil 5.27. Bileşik III'ün metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

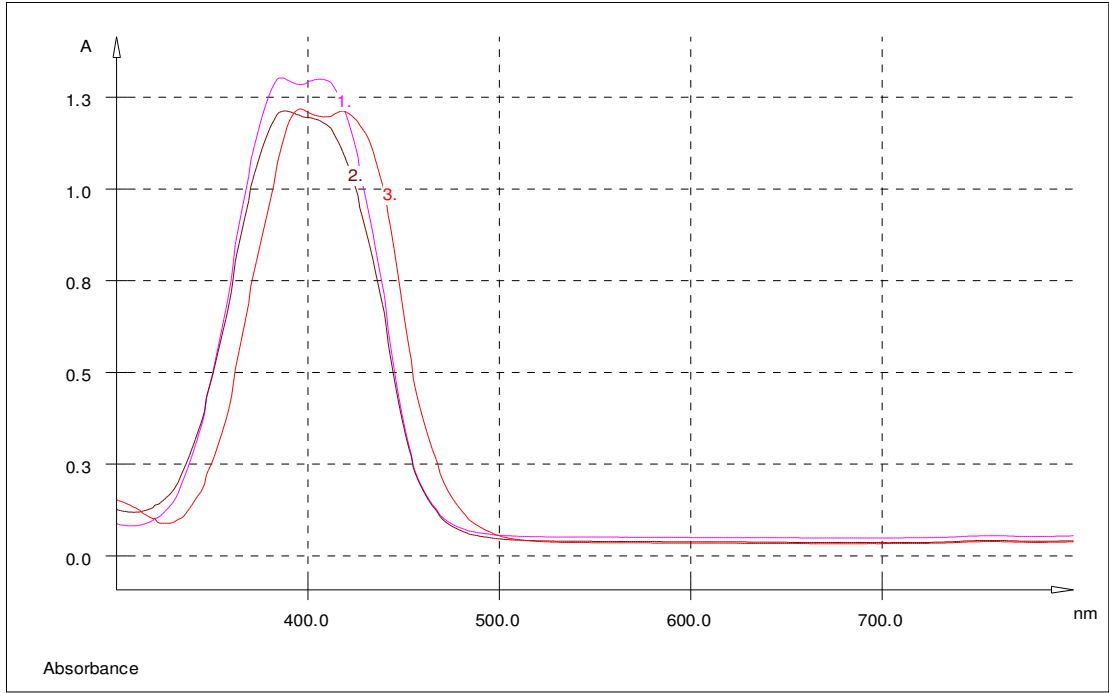
Bileşik III'ün metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.27'de görülmektedir. Bileşik III'ün metanol çözeltisi ve içerisine 0,1 M HCl ilave edildiği çözeltilerde λ_{max} değerleri aynıdır. Fakat metanol çözeltisi üzerine 0,1 M KOH ilave edildiği durumda 41 nm'lik batokromik kayma gözlenmektedir.

Bu değer, bileşiğin DMF içindeki absorpsiyon değerine (536nm) yakındır. Metanol ve Metanol+HCl içinde absorpsiyon maksimumlarının değişmemesi, bileşiğin asidik ortamda protonlanarak katyona dönüşmediğini göstermektedir. Bu da tiyazol halkasındaki $-NO_2$ grubunun kuvvetli elektron çeken özelliğine bağlanabilir. Bazı ortamlarda gözlenen batokromik kayma ise bileşiğin tautomerik formunun değiştiğini ya da mezomerik anyona dönüştüğünü bundan dolayı da DMF içinde de bileşiğin aynı durumda olabileceğini düşündürmektedir.



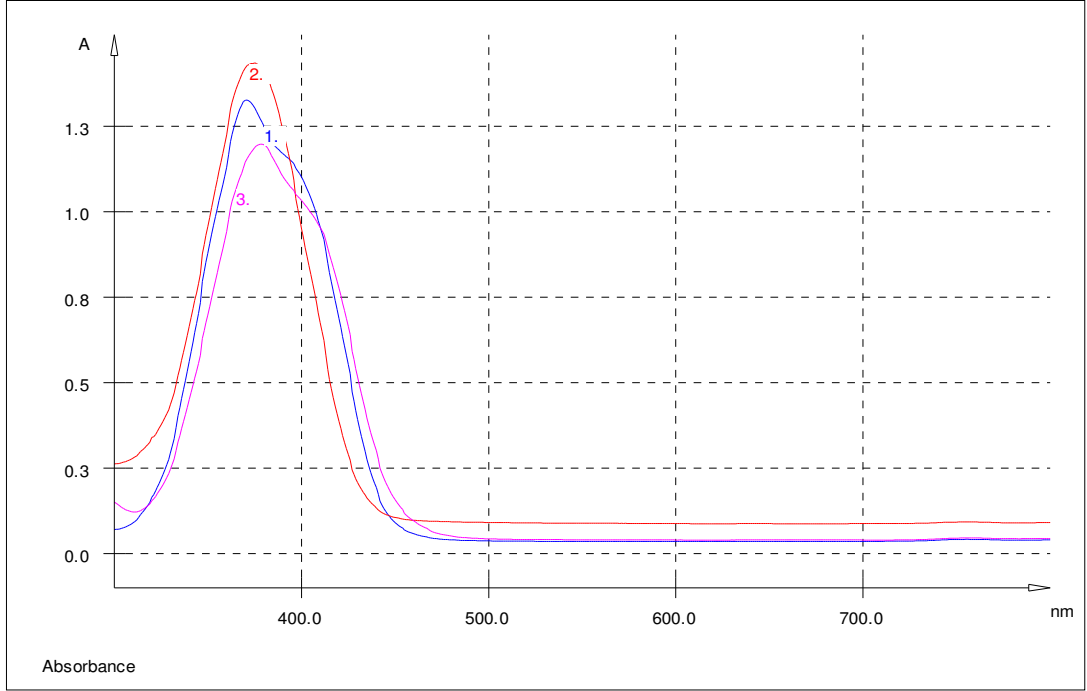
Şekil 5.28. Bileşik IV'ün metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik IV'ün metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.28'de görülmektedir. Bileşik IV'ün metanol çözeltisi ve içerisine 0,1 M KOH ilave edildiği çözeltide spektrum maksimumunun yanında omuzlanma görülmektedir. Bileşik IV'ün metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir.



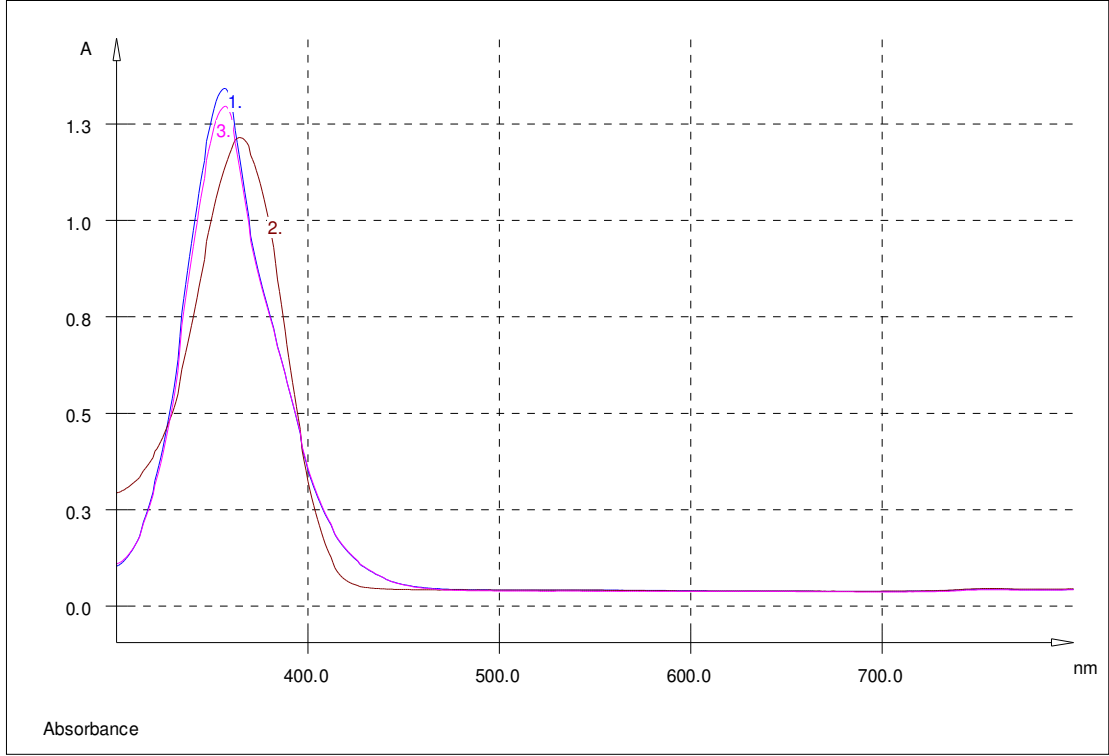
Şekil 5.29. Bileşik V'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik V'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.29'da görülmektedir. Bileşik V'in metanol çözeltisi ve içerisine 0,1 M HCl ilave edildiği çözeltilerde λ_{max} değerleri hemen hemen aynıdır. Metanol çözeltisi içerisine 0,1 M KOH ilave edildiği çözeltilerde çok az (10 nm) batokromik kayma gözlenmektedir



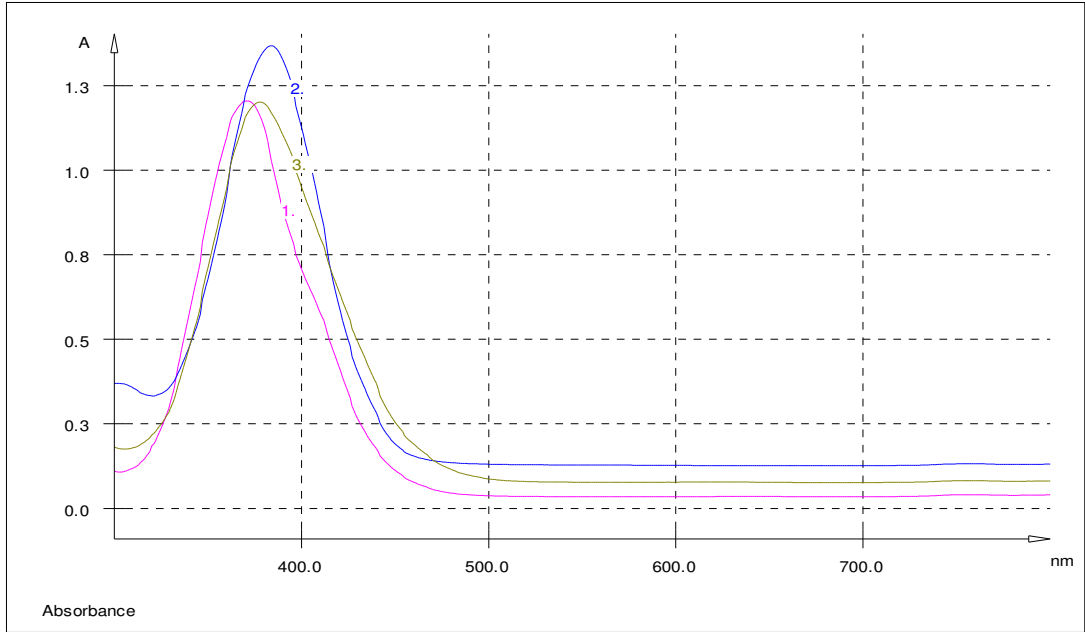
Şekil 5.30. Bileşik VI'nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik VI'nın metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.30'da görülmektedir. Bileşik VI'nın metanol çözeltisi ve içersine 0,1 M KOH ilave edildiği çözeltilerde spektrum maksimumunun yanında omuzlanma gözlenmektedir.



Şekil 5.31 . Bileşik VII'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik VII'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.31'de görülmektedir. Bileşik VII'nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir



Şekil 5.32. Bileşik VIII'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik VIII'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.32'de görülmektedir. Bileşik VIII'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir.

Çizelge 5.11. Bileşiklerin metanol içine asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)

Bileşik no	Heterosiklik Halka	Metanol	Metanol + HCl	Metanol +KOH
I	Tiyazol	398, 427	443	407, 440
II	5-metiltiyazol	399(o), 494	451	406(o), 443
III	5-nitrotiyazol	472	417	513
IV	4-etil- tiyazol	403(o), 430	443	411(o), 442
V	1,3,4-tiyadiazol	383	386, 411	398, 421
VI	1,3,5-triazol	372, 396(o)	376	378, 408(o)
VII	5-metil-isoksazol	355	364	357
VIII	piridin	371	384	378

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkisi değerlendirildiğinde, Nitrotiyazol türevi dışındaki bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının asit ve baza karşı duyarlı olmadığı gözlenmektedir. Bileşiklerin metanol çözeltileri üzerlerine asit veya bazın eklenmesi absorpsiyon spektrumlarının çok az batokromik bölgeye kaydırıştır. Bu ortamın dielektirik sabitinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bileşik III ün metanol çözeltisi üzerine baz eklendiğinde büyük miktarda batokromik kayma gözlenmiştir. Bu kayma tiyazol halkasının 5-konumunda $-NO_2$ gibi kuvvetli elektron çeken süstitüentin girmesi sonucu rezonans kararlılığı olan bir anyonun oluşmasına bağlanabilir.

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Süstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bileşiklerde tiyazol halkasına 5-konumunda zayıf elektron veren $-CH_3$ grubunun bağlanması, tüm çözücülerde çok az batokromik kaymaya neden olurken, tiyazol halkasının 5-konumunda kuvvetli elektron çeken $-NO_2$ grubunun bağlanması çok fazla batokromik kaymaya neden olmuştur.

Kuvvetli elektron çeken $-\text{NO}_2$ grubunun doğrudan tiyazol halkasına bağlı olduğu bileşikde (Bileşik III) batokromik kayma gözlenmiştir. Ayrıca diazo bileşeni olarak tiyazol, piridin, izoksazol, tiyadiazol ve triazol halkalarının absorpsiyon maksimumları üzerine etkisi karşılaştırıldığını, en batokromik etki tiyazol halkası durumunda gözlenmiştir.

Valenz bağ teorisine göre kükürt atomunun heterosiklik halkalarda bulunması rezonans kararlılık enerjisini azaltır. Bunun sonucunda uyasılmış hali ile temel hal arasındaki enerji farkı (ΔE) azalmış olur. Böylece λ_{max} batokromik kayma gösterir. Kükürt içeren aminlerden (tiyofen, tiyazol v.b.) elde edilen boyarmaddeler daha koyu ve parlak renkler vermektedir. Bundan dolayı da bu tür aminlerden elde edilen boyarmaddelerin sentezi hız kazanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Zollinger, H., "Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **Wiley-VCH**, Zurich 183-220 (2003).
2. Ertan N, Eyduran F., "The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**; 27:313 (1995).
3. Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 44: 41-48 (2000).
4. 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**; 55:99-108 (2002).
5. Karcı F, Ertan N., "Visible absorption spectra of some novel heteroarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone", **Coloration Technology** ;121:153-157 (2005).
6. Karcı F, 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**; 64:243-249 (2002).
7. Seferoğlu Z., "Bazı indol türevlerinden heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 1-12 (2006).
8. Saylam A., "8-hidroksikinolinin diazolanın çeşitli karbosiklik ve heterosiklik aminlerle tepkimesinden azo bileşiklerinin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi" ,Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 1-9 (2006).
9. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", **Springer Verlag**, Berlin, Heidelberg, New York, 95-162 (1983).
10. Lestina, C.J., Regan, T.H., "The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled compound", **J.Org.Chem.**, 34(6):1685-1686 (1969).
11. Şener İ, Karcı F, Ertan N, Kılıç E., "Synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from 2,4-quinolinediol", **Dyes and Pigments**; 70:143-148 (2006).

12. Seferoğlu Z, Hökelek T, Şahin E and Ertan N., "6-Amino-1,3-dimethyl-5-(4-methylthiazol-2-yl-diazenyl)uracil", **Acta Crystallographica Section E**, E63:o571-o573 (2007).
13. Yen M. S., Wang I. J. "A facile syntheses and absorption characteristics of bisheterocyclic aromatic systems Part II: syntheses of 4-(p-substituted)phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives", **Dyes and Pigments** 63:1-9 (2004).
14. Dawson, J.F., "Developments in dispers dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 9:25-35 (1978).
15. Peters, A.T., Gbadamosi, A., "Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano-N-β-hydroxyethylanilin **J.Chem. Teach. Biotechnology.**, 53:301-308 (1992).
16. Peters, A.T, Tsatsaroni, E. and Xsia, M , "Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles", **Dyes and Pigments**, 20: 41-45 (1992).
17. Peters, A.T, Yang, S.S. and Chisowa, E , "Monoazodisperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles", **Dyes and Pigments**, 28:151-164 (1995).
18. Towns A D. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo componenets **Dyes and Pigments** 42:3-28 (1999).
19. Schawender, H.R., "Heterocyclic azo coupling components", **Dyes and Pigments**, 3: 133-160 (1982).
20. Ho, Y.W., Wang, I.J., "Heterocyclic monoazo derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl) azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives" **Dyes and Pigments**, 29: 117-129 (1995).
21. Yen M. S, Wang I. J. "Synthesis and absorption spectraof hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes", **Dyes and Pigments** 61:243-250 (2004).
22. Ruiz-Sancieez, J., Colacio-Rodriguez E., Salas-Peregrin, J.M., Romero-Molina M.A., "Thermal Decompositionof 6-Amino-1,3-Dimethyl-S-phenylazouracil complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Ag(I)", **Journal of A Nautical and Applied Pyrolysis**, 9:159-170 (1986).
23. Kivekas, R., Colacio, E., Ruiz, J., Lopez-Gonzalez, J., D., Leon, P., "Chlorogold(I) and Gold(II1) Complexes of 6-Amino-1,3-dimethyl-5-arylazouracil Derivatives: IR Spectroscopy, Growth Inhibition of HeLa

- Cells and X-ray Crystal Structure of 6-Amino-1,3-dimethyl-5-phenylazoniumuracil Dichloroaurate(I) Sesquihydrate”, ***Inorganica Chimica Acta***, 159:103-110 (1989).
- 24..Suarez-Varela, J., Legros J. P., Galy, J., “Arylazoniumuracil Dibromoaurates(I): X-ray Crystal Structure of Bis(6-amino-1,3dimethyl-5-phenylazoniumuracil) Dibromoaurate Monobromide Monohydrate, $(DZH_2)_2(AuBr_2)Br \cdot H_2O$, and Growth Inhibition of HeLa Cells”, ***Inorganica Chimica Acta***, 161:199-206 (1989).
25. Arriortua M.I., Pizarro J.L., Ruiz J., Moreno J.M., Colacio E. “Orthometalation of 6-amino-1,3-dimethyl-5-phenylazouracil: crystal structure and spectroscopic properties of *trans*- $[Rh^{III}Cl_2(L)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ ”, ***Inorganica Chimica Acta***, 231:103-107 (1995).
26. Ferguson, G., Gallagher, J.,F.; Low, J. N.; Howie, R. A.; Hueso-Urena, F.; Moreno Carretero, M. N. “Intermolecular N-H...O=C hydrogen-bonding in the crystal structure of 6-amino-1,3-dimethyluracil”, ***Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications***, C49(12):2162-2164 (1993).
27. Noren, B, Oskarsson, A, Svensson, C., Soto, L., Ruiz, J.,; Colacio, E.,”Crystal structure and spectral properties of bis(6-amino-1,3-dimethyl-5-phenylazoniumuracil) tetrachlorocuprate(II)”, ***Acta Chemica Scandinavica***, 43(4):368-372 (1989).
28. Fumio; Y., Masatsugu, H., Tomohisa, N.,”Novel synthetic route to heterocycles via intramolecular cycloaddition of azalogs of hexatriene. New syntheses of purines and pyrazolo[3,4-d]pyrimidines”,***Journal of the American Chemical Society***, 96(17):5607-5608 (1974).
29. Sundberg, M. R., Kivekas, R., Ruiz, J., Moreno, J. M., Colacio, E., “Crystal structure and spectroscopic properties of a novel mixed-valence compound containing tetrabromocuprate(II) and tribromocuprate(I) anions”, ***Inorganic Chemistry***, 31(6):1062-1066 (1992).
30. Huges E.D., Ingold C.K., Ridd J.H., "Nitrosation, diazotisation and deamination Part I. Principle, background and metod for the kinetic study of diazotisation", ***J.Chem. Soc.***, 1620 (1933).
31. Williams, D.L. "Nitrosation mechanism", ***Adv. Phys. Org. Chem.***, 19:381 (1983).
32. Zollinger H. "Abhangigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokuplung von basenkonzentraion und diazo komponente", ***Helv. Chim. Acta***, 38:1597-1617 (1955).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :ERTEM, Jale
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.04.1978 Kırşehir
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (386) 213 26 93
Faks :
e-mail : ertemjale@hotmail.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi-İleri Teknolojiler	2007
Lisans	Erciyes Üniversitesi- Kimya Bölümü	2001

Yabancı Dil

İngilizce