T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

1,3,4-TİYADİAZOL BİLEŞİKLERİNDEN ELDE EDİLEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ALI BASIM SHIHAB SHIHAB

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. NESRİN ŞENER

HAZİRAN - 2021
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Ali Basim Shihab Shihab tarafından hazırlanan "**1,3,4-TİYADİAZOL BİLEŞİKLERİNDEN ELDE EDİLEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **03.06.2021** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. NESRİN ŞENER Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI Hitit Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Ali Basim Shihab Shihab

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,3,4-TİYADİAZOL BİLEŞİKLERİNDEN ELDE EDİLEN YENİ AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ALI BASIM SHIHAB SHIHAB

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:DOÇ. DR. NESRİN ŞENER

2-Amino-1,3,4-tiyadiazol ve 5-merkapto-2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinden yola çıkılarak diazolama yöntemiyle, kenetleme bileşenleri olarak 3-amino-5-metil pirazolon, 3-amino-1-fenil-5-metil pirazolon ve barbütirik asit kullanmak suretiyle beş yeni azo boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin ^{1}H-NMR, FT-IR spektroskopik yöntemleri yapı tayini yapılmıştır. Ayrıca sentez bileşiklerin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları da alınmış ve sonuçlar incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER:1,3,4-tiyadiazol, azo boyarmadde, absorpsiyon.

Haziran 2021, 49 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND ABSORPTION PROPERTIES OF NEW AZO DYES DERIVED FROM 1,3,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS

ALI BASIM SHIHAB SHIHAB

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. NESRİN ŞENER

Five new azo dyes were synthesized based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole and 5-mercapto-2-amino-1,3,4-thiadiazole compounds, using as coupling components 3-amino-5-methyl pyrazolone, 3-amino-1-phenyl-5-methyl pyrazolone and barbutyric acid by diazotization method. The structure determination of the obtained compounds was made by ^{1}H-NMR, FT-IR spectroscopic methods. Also synthesized compounds UV-Vis. absorption spectra were also taken and the results were examined.

KEYWORDS:1,3,4-thiadiazole, azo dyes, absorption.

June 2021, 49 Page

TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç. Dr. Nesrin ŞENER' e, tez çalışmalarıma destek verdiği, bilgi birikimi ve tecrübesiyle araştırmacı kimliğime destek olduğu için çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları sırasında Sayın Merve Zurnacı' ya ve kıymetli arkadaşım Hassan Jaballah Abdullah Mohammed' e de her zaman yanımda oldukları ve desteklerini esirgemedikleri için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca değerli hocalarıma ve son olarak tüm maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren sevgili aileme de çok teşekkür ederim.

ALI BASIM SHIHAB SHIHAB

Kastamonu, 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xi**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tiyadiazoller 1
1.1.1 1,3,4-Tiyadiazolün Reaktivitesi 2
1.2 Azo Boyarmaddeler 4
1.2.1 Diazolama 7
1.2.2 Kenetlenme Reaksiyonu 8
1.3 Heterosiklik Bileşenlerden Elde Edilen Diazo Boyarmaddelerin Sentezi 9
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ **11**
2.1 Sentetik Tiyadiazoller 11
2.1.1 Kondensasyon Reaksiyonundan Tiyadiazol Sentezi 11
2.1.2 Hidrazonun Tiyosiyanat Türevleri İle Kondensasyonundan Elde Edilen Sentezi 11
2.1.3 CS_2 İle Tiyosemikarbazidin Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi ... 12
2.1.4 Tiyosemikarbazid Türevlerinin Halka Kapanmasından Sentezi 13
2.1.5 Fosforik Asit İle Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi 13
2.1.6 Tiyosemikarbazidin Anhidritlerle Kondensasyonundan Sentezi 14
2.1.7 $POCl_3$ İle Tiyosemikarbazidin Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi 15
2.2 Kromofor Boyarmadde Türevi Sentezi 15
2.3 Pirazol Türevlerinden Elde Edilen Bazı Heterosiklik Boyarmaddelerin Sentezi 16
2.4 Yün Boyama İçin Bazı Asit Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Araştırılması 17
2.5 Farmasötik ve Nutrasötiklerin Boyarmaddelerle Renklendirilmesi 18
3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**
3.1 Kullanılan Malzemeler 20
3.1.1 Bileşik I Sentezi 20
3.1.2 Bileşik II Sentezi 21
3.1.3 Bileşik III Sentezi 22
3.1.4 Bileşik IV Sentezi 23
3.1.5 Bileşik V Sentezi 24
3.2 Absorpsiyon Çalışması 25
3.2.1 Elde Edilen Bileşiklerin Farklı Çözücüler İçindeki Absorbsiyon Değişimi 25

3.2.2 Elde Edilen Bileşiklerin Asit–Baz İlavesiyle Absorpsiyonlarının Değişimi ... 28
4. SONUÇLAR ... 32
4.1 FT-IR Spektrumlarının Sonuçları ... 32
4.2 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Sonuçları ... 32
4.3 Elde Edilen Bileşiklerin Farklı Çözücüler İçindeki Absorpsiyon Sonuçları ... 33
5. TARTIŞMA ... 34
5.1 IR Sonuçlarının Yorumlanması ... 34
5.2 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Yorumlanması ... 34
5.3 Absorpsiyon Sonuçlarının Yorumlanması ... 35
6. SONUÇ ... 36
KAYNAKLAR ... 37
EKLER ... 40
EK A BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI ... 41
EK B BİLEŞİKLERİN ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI ... 44
ÖZGEÇMİŞ ... 49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1-1 Tiyadiazol bileşiklerine ait dört farklı izomer 1
Şekil 1-2 Karbona bağlı hidrojene nükleofilik saldırı sonucu spirohalkalı 1,3,4-tiyadiazollerin oluşumu 2
Şekil 1-3 Karbonda elektrofilik saldırı sonucu oluşan brom sübstitüeli 1,3,4-tiyadiazol türevi 3
Şekil 1-4 2,5-dimetil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin NaH varlığında asetillenme reaksiyonu 3
Şekil 1-5 Karbonda nükleofilik saldırı sonucu oluşan ester türevi 1,3,4-tiyadiazol 3
Şekil 1-6 Tiyadiazol bileğinin termal ve fotokimyasal reaksiyonlarına bir örnek 4
Şekil 1-7 Azo boyarmaddelerin genel yapısı 5
Şekil 1-8 2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadizaolden çıkarak elde edilen çeşitli azo boyarmaddeler 6
Şekil 1-9 2-(6/-hidroksi Schiff bazı 5/-aril azo-1/il)-5-fenil-1,3,4-tiyadiazollerin sentezi 7
Şekil 1-10. Aromatik aminin diazolama mekanizması 8
Şekil 1-11 Kenetleme reaksiyonu 8
Şekil 1-12 Heterosiklik kenetleme bileşenlerinden türetilen disazo boyarmaddelerin sentezine bir örnek 10
Şekil 1-13 2.1.1 Kondensasyon reaksiyonundan tiyadiazol sentezi 11
Şekil 1-14 Hidrazonun tiyosiyanat türevleri ile kondensasyonundan elde edilen sentezi 12
Şekil 1-15 CS_2 ile tiyosemikarbazidin halkalaşmasından elde edilen sentezi 12
Şekil 1-16 Tiyosemikarbazid türevlerinin halka kapanmasından sentezi 13
Şekil 1-17 Fosforik asit ile Halkalaşmasından Sentezi 14
Şekil 1-18 Tiyosemikarbazidin anhidritlerle kondensasyonundan sentezi 14
Şekil 1-19 $POCl_3$ ile Tiyosemikarbazidin halkalaşmasından sentezi 15
Şekil 1-20 Kromofor Boyarmadde Türevi Sentezi 16
Şekil 1-21 Pirazol türevlerinden elde edilen bazı heterosiklik boyarmaddelerin sentezi 17
Şekil 1-22 Yün boyama için sentezlenen bazı asit azo boyarmaddeleri 18
Şekil 1-23 Farmasötik ve nutrasötiklerin boyalarla renklendirilmesinde kullanılan boyarmaddeler 19
Şekil 1-24 Sentezlenen bileşiklerin deney düzeneği 21
Şekil 1-25 Bileşik I sentez yöntemi 21
Şekil 1-26 Bileşik II sentez yöntemi 22
Şekil 1-27 Bileşik III sentez yöntemi 23
Şekil 1-28 Bileşik IV sentez yöntemi 23
Şekil 1-29 Bileşik V sentez yöntemi 24
Şekil 1-30 Sentezlenen maddelerin katı halleri 25
Şekil 1-31 Bileşik I'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği 26
Şekil 1-32 Bileşik II'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği 26
Şekil 1-33 Bileşik III'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği 27

Şekil 1-34 Bileşik IV'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği 27
Şekil 1-35 Bileşik V'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği 28
Şekil 1-36 Bileşik I'in asit-baz ilavesiyle değişim grafiği 29
Şekil 1-37 Bileşik II'nin asit-baz ilavesiyle değişim grafiği..... 29
Şekil 1-38 Bileşik III'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği 30
Şekil 1-39 Bileşik IV'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği 30
Şekil 1-40 Bileşik IV'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği 31

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4-1 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR değeri 32
Tablo 4-2 Sentezlenen bileşiklere ilişkin ^{1}H-NMR (δ, ppm, dmso-d_6) değerleri 32
Tablo 4-3 Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boyları 33
Tablo 4-4 Sentezlenen bileşiklerin asit-baz ilavesiyle maksimum dalga boylarının değişimi 33

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CS_2 : Karbondisülfür
AcOH ve CH_3COOH : Fosfor Pentasülfür
NaH : Sodyum hidrür
H_2S : Hidrojen Sülfür
CH_3CN : Metil siyanür
$NaNO_2$: Sodyum nitrit
H_2SO_4 : Sülfirik asit
-OMe : Metoksi grubu
$-NO_2$: Nitro grubu
PhMe : Fenil metil
$SOCl_2$: Tiyonilklorür
$POCl_3$: Fosforoksiklorür
H_3PO_4 : Fosforik asit
t-bu : tersiyer bütil
$NaHCO_3$: Sodyum bikarbonat
EtCOOH : Propanoik asit
Na_2CO_3 : Sodyum karbonat
HCl : Hidroklorik asit
Et_3N : Trietil amin
cm^{-1} : Dalga sayısı birimi
DMSO : Dimetil sülfoksit
FT-IR : Fourier Transform Infrared
g : Gram
^{1}H-NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
m : Multiplet
s : Singlet
d : Dublet
q : Kuartet
ppm : Kimyasal kayma birimi
δ : Kimyasal kayma birimi

1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler, kükürt, oksijen veya nitrojen ile birlikte en az bir karbon atomu içeren halkalı organik bileşiklerdir. Heterosiklik kimya ise, heterosiklik bileşiklerin sentezi ve özellikleriyle ilgilenen bir kimya dalıdır (Filippa vd., 2014). Heterosiklik bileşikler, çok sayıda biyolojik moleküle (Steenkamp vd., 2003) ara ürünler olması bakımından önemli olup, genelde beş ve altı üyeli halka içerirler (Shinde vd., 2015). Heterosiklik bileşiklerin sentezi, genellikle potansiyel biyolojik ve endüstriyel uygulamalar sebebiyledir (French, 2005; Harrington vd., 1997; Rossi vd., 2013). Ayrıca bu bileşikler, antibakteriyel (Joule ve Mills, 2008), antiviral (Hagar vd., 2020) ve antiinflamatuar ajanlar (Cordell, 2008) gibi çok çeşitli farmakolojik özelliğe de sahip olmakla birlikte, biyokimyasal tekniklerde de (McNaught, 1997) önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle kükürt ve azot içeren heterosiklik bileşikler, organik sentezin geliştirilmesi amacıyla araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Gür vd., 2020).

1.1 Tiyadiazoller

Tiyadiazol, kükürt ve azot atomu içeren beş üyeli bir halka sistemidir. Tiyadiazol varlığı, hem "hidrojen bağlama alanı" hem de "elektron verici sistemi" ile işlev görür. Dört izomerik formda bulunurlar: 1,2,5-tiyadiazol, 1,2,4-tiyadiazol, 1,3,4-tiyadiazol, ve 1,2,3-tiyadiazol.



Şekil 1-1 Tiyadiazol bileşiklerine ait dört farklı izomer

Son zamanlarda yapılan bir literatür araştırmalar, 1,3,4-tiyadiazol halkasının geçmişte tıbbi özellik çalışan kimyagerler tarafından biyolojik aktivitelerini keşfetmek için yaygın olarak kullanıldığını ortaya çıkarmıştır. 1,3,4-Tiyadiazol kimyasının gelişimi, on dokuzuncu yüzyılın sonlarında fenilhidrazinlerin ve

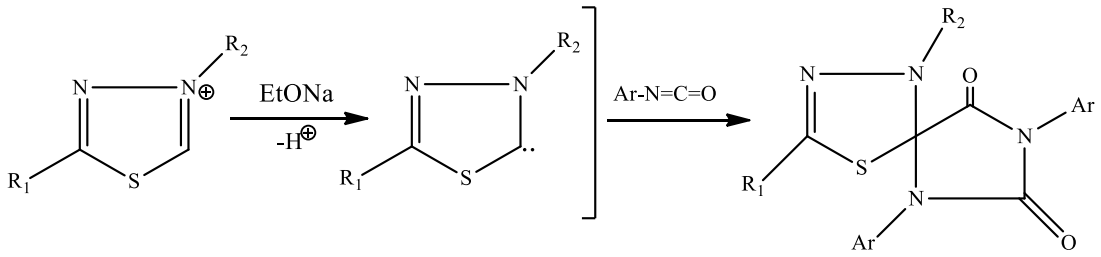
hidrazinin keşfiyle ilişkilidir. İlk 1,3,4-tiyadiazol bileşiği 1882'de Fischer tarafından yapılmış, ancak halka sisteminin gerçek yapısı 1890'da Freund ve Kuh tarafından gösterilmiştir. Referans çalışmalarına bakıldığında, 1,3,4-tiyadiazol izomerisinin, diğer tüm izomerlerin toplamından daha fazla çalışmaya konu olduğu görülmüştür. Bu halka sistemi, farmasötikler (Hu vd., 2014), oksidasyon inhibitörleri (Solmaz, 2010) ve metal kompleks (Barboiu vd., 1970) yapıcı ajanlar gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmışlardır .

1.1.1 1,3,4-Tiyadiazolün Reaktivitesi

1,3,4-Tiyadiazol, aşağıdaki kimyasal reaksiyon türlerine maruz kalır.

Karbona Bağlı Hidrojene Nükleofilik Saldırı

Çeşitli sübstitüe olamamış alkilleyici ajanlarla 5-sübstitüe tiyadiazollerin reaksiyonu, 3-alkil-1,3,4-tiyadiazolyum tuzlarını vermiştir. Bu tuzlar, spirohalkalı bileşikler vermek üzere aromatik izosiyanatlarla karbenler üretmek için etoksit ile protondan arındırılmıştır (Atiya, 2020).

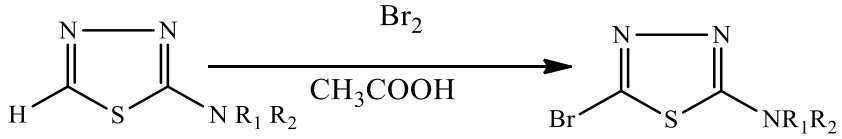


Şekil 1-2 Karbona bağlı hidrojene nükleofilik saldırı sonucu spirohalkalı 1,3,4-tiyadiazollerin oluşumu

Karbonda Elektrofilik Saldırı

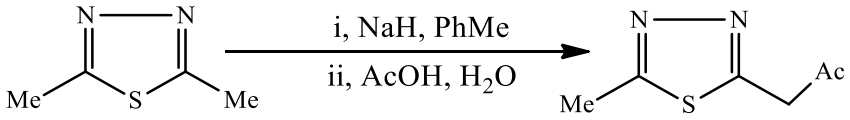
1,3,4-Tiyadiazol halkasındaki karbon atomları, nitrolama, sülfolama, asetilleme ve halojenasyon reaksiyonları gibi düşük elektron yoğunluğu ile karakterize edilmiş ve halojenasyon reaksiyonları normal olarak gerçekleşmemiş, bu reaksiyon; ara *N*-açiltiyadiazolyum tuzlarının yeniden düzenlenmesi ile meydana gelebilmiştir. Klorlu veya bromlu 2-halo-5-sübstitüe tiyadiazoller, radikal halojenasyonla elde

edilebilmiştir. Elde edilen brom bağlı tiyadiazol türevi bileşik, asetik asit içinde bromlanmamış tiyadiazol türevinin bromla reaksiyonundan hazırlanabilmiştir. 2,5-Dimetil-1,3,4-tiyadiazol, ayrıca tiyadiazol eldesi için sodyum hidrür varlığında asetik asit ile etkileştirildiğinde asetillenmiştir (Atiya, 2020).



Şekil 1-3 Karbonda elektrofilik saldırı sonucu oluşan brom sübstitüeli 1,3,4-tiyadiazol türevi

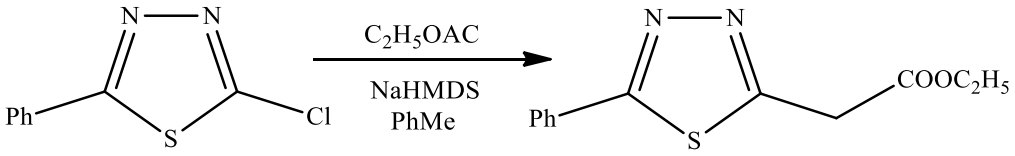
2,5-dimetil-1,3,4-Tiyadiazol, sodyum hidrür varlığında asetik asit ile muamele edildiğinde tiyadiazol vermek için asetillenmiştir (Atiya, 2020).



Şekil 1-4 2,5-dimetil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin NaH varlığında asetillenme reaksiyonu

Karbonda Nükleofilik Saldırı

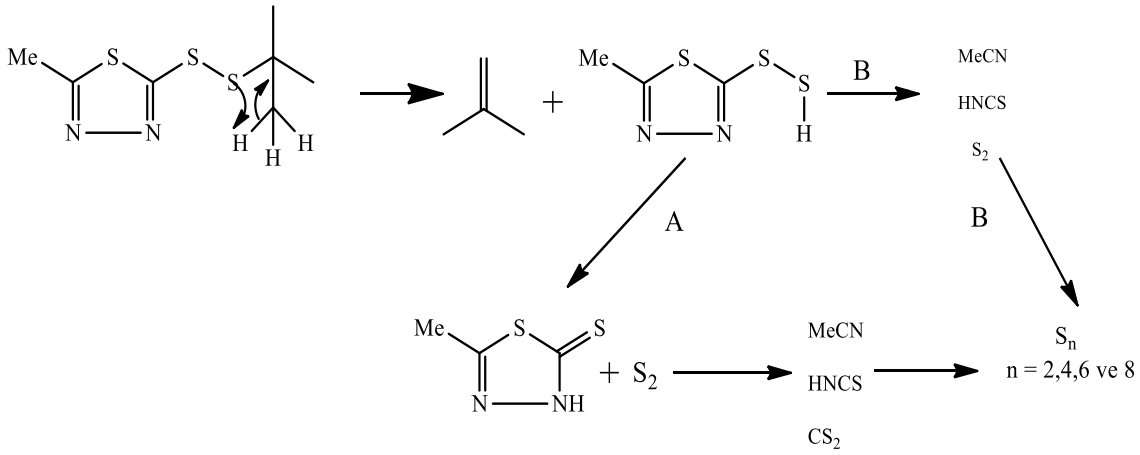
1,3,4-Tiyadiazollerin karbon atomlarında nükleofilik reaksiyonlar, halkanın elektron eksikliğinden dolayı kolaylıkla meydana gelmiştir. Halojen bağlı tiyadiazoller bu nedenle yüksek reaktivitede olur ve çok çeşitli nükleofillerle reaksiyona girmişlerdir. Malonat gibi karbon bazlı nükleofiller, 2-sübstitüe edilmiş tiyadiazollerin sentezinde kullanılmıştır. 2-Klorotiyadiazol, sodyum heksametildisilazan (NaHMDS) varlığında ester ile muamele edildiğinde, 5-fenil-1,3,4-tiyadiazol-2-il asetik ester elde edilmiştir (Atiya, 2020).



Şekil 1-5 Karbonda nükleofilik saldırı sonucu oluşan ester türevi 1,3,4-tiyadiazol

Termal ve Fotokimyasal Reaksiyonlar

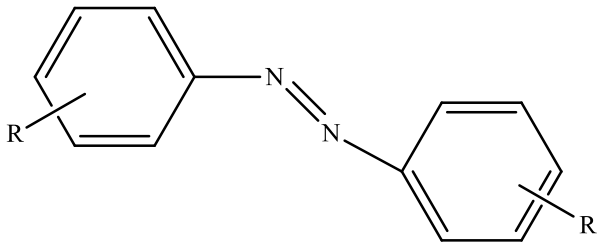
1,3,4-Tiyadiazoller genellikle spektrometrede gözlemlenen parçalanma gibi fotokimyasal parçalanmaya uğrarlar. 2-(Tert-butillityum)-5-metil-1,3,4-tiyadiazolün 900 °C'deki yüksek vakumlu pirolizi, 2-metilpropen, HNCS, tiyadiazol, CS_2, CH_3CN ve sülfür türlerini vermiştir. 2-Metilpropenin varlığı, β-hidrojen eliminasyonundan kaynaklanıyor olabilir diye düşülmüştür. Bu reaksiyon, iki ana yoldan (A ve B) parçalanan sülfonile neden olmuştur. A yolunda reaksiyon bimoleküler fragmantasyon S_2'yi ve dolayısıyla 5000 °C'nin üzerinde bozunan CH_3CN, HNCS, CS_2 ve kükürde ayrışan tiyadiazolü vermiştir. B yolunda ise, HNCS ve CH_3CN vermek üzere S_2'nin disülfanilden doğrudan eliminasyonuna yol açmıştır (Atiya, 2020).



Şekil 1-6 Tiyadiazol bileğinin termal ve fotokimyasal reaksiyonlarına bir örnek

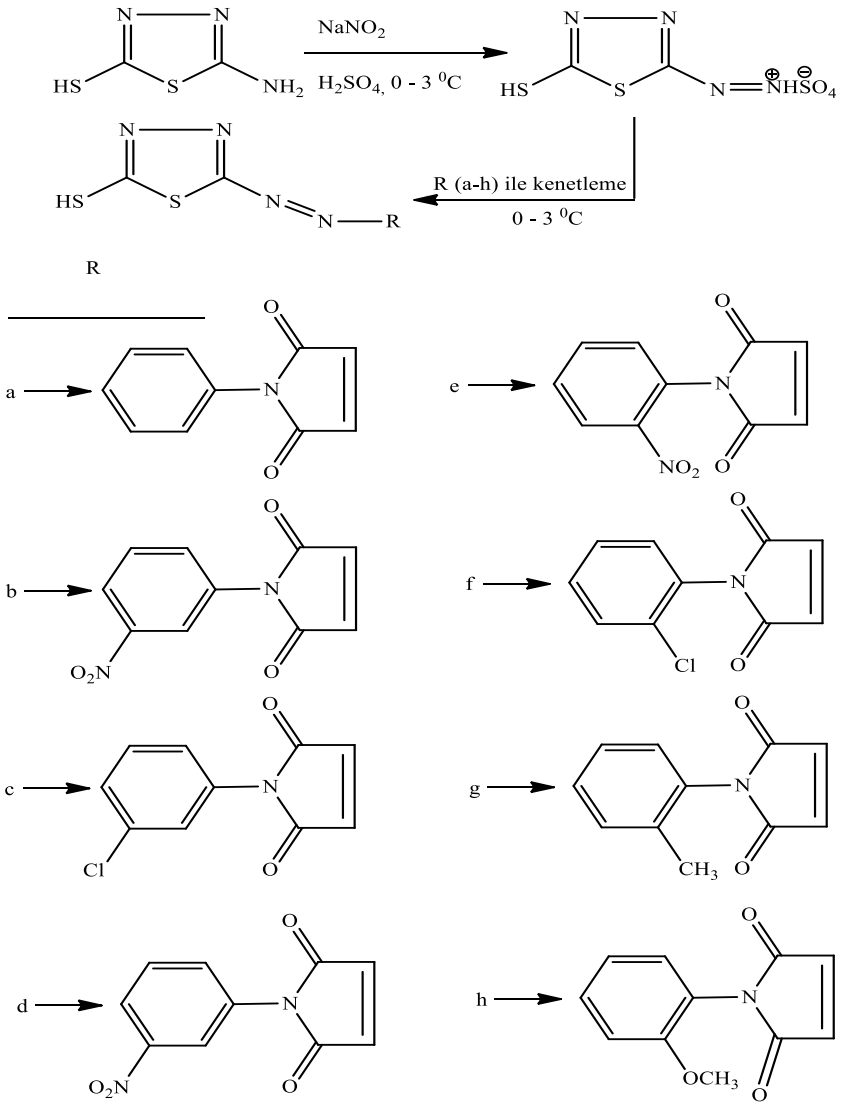
1.2 Azo Boyarmaddeler

Azo boyarmaddelerin, organik renklendiricilerin önemli bir sınıfıdır, en az bir konjuge kromofor azo grubundan (-N=N-) oluşur ve bu kromoforik sistem, iki veya daha fazla aromatik veya heterosiklik halka ile ilişkilidir. Organik boyarmadde renk özellikleri, hem kromofor grubunun varlığına hem de molekülün katı haldeki kristalografik düzenlemesine bağlıdır. Boyarmadde moleküllerinde birden fazla azo grubu mevcut olabilir ve bu nedenle boya molekülünde bir, iki, üç, dört veya daha fazla azo grubu bulunup bulunmamasına göre monoazo, diazo, triazo ve benzeri olarak sınıflandırılır.



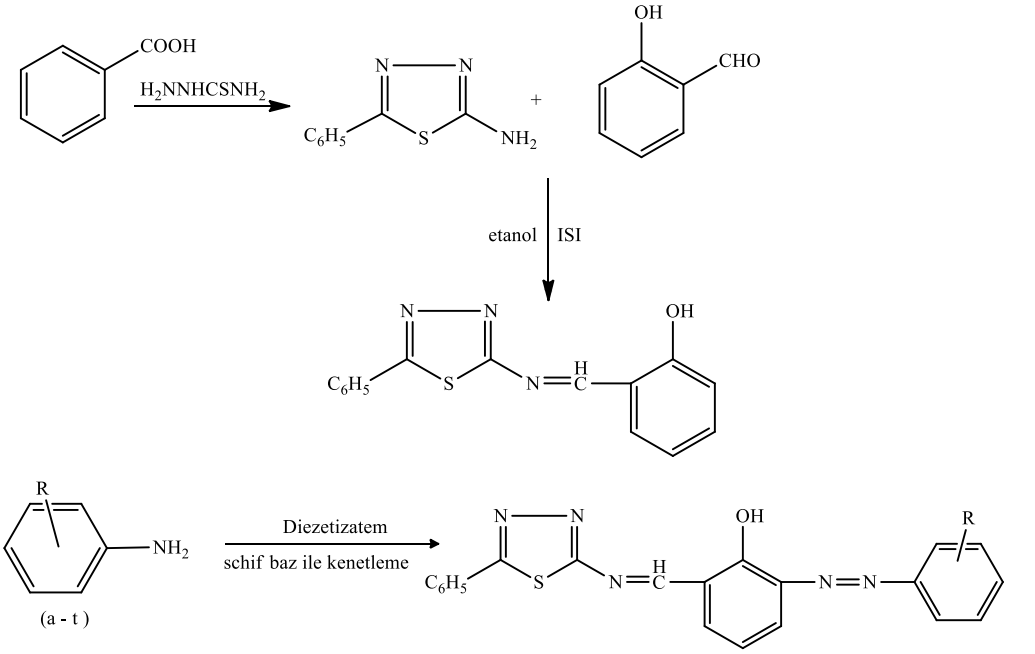
Şekil 1-7 Azo boyarmaddelerin genel yapısı

Son on yıldır patent literatüründe tekstile ilgi alanı ticari araştırma faaliyetine doğru kayarken, tekstil dışındaki kullanım alanı da büyümektedir. Heterosiklik bileşikler, dispers boyarmadde kimyası veya tekstil dışında; doğrusal olmayan optik sistemlerde, fotodinamik terapilerde ve lazerlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Towns, 1999). Renk özellikleri, kararlılığı ve çeşitli metal iyonlarına karşı seçiciliği nedeniyle analitik ve inorganik kimyada sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca azo benzen türevleri, farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden dolayı yazıcılarda, gıdalarda renklendirici maddeler olarak ve elektrooptik cihazlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin, yapılan bir çalışmada; çeşitli sübstitüe edilmiş *N*-arilmaleimid türevleri kullanarak 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadizaolden çıkarak çeşitli azo boyarmaddeler hazırlanmış ve bunların dispers boyarmadde olarak naylon kumaş üzerine uygulanmasını incelenmiştir (Maradiya ve Patel, 2002).



Şekil 1-8 2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadizaolden çıkarak elde edilen çeşitli azo boyarmaddeler

1998 yılında yapılan bir çalışmada; Schiff bazı sistemine dayalı 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol ve salisilaldehitten türetilmiş yirmi azo boyarmadde hazırlanmış ve polyester lifler üzerindeki boyama performansları alınmıştır (Desai ve Desai, 1998).



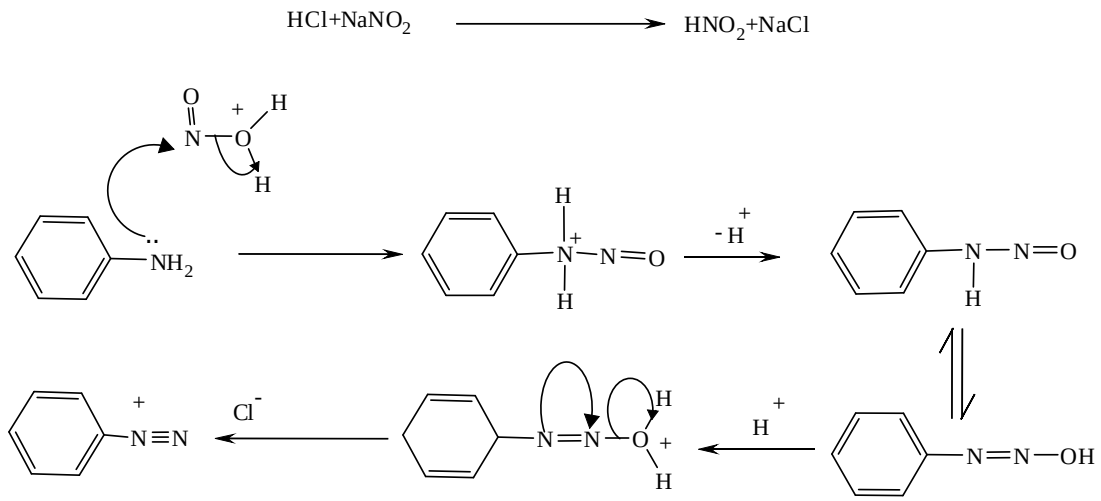
Bilesikler (a-t) için R=

a H	f 3-metoksi	k 4-kloro	p 2-siyano-4-nitro
b 4-nitro	g 2-metoksi	I 3-kloro	q 2-siyano-4-nitro-6-bromo
c 3-nitro	h 4-metil	m 2-nitro-4-kloro	r 2,6-dibromo-4-metil
d 2-nitro	i 3-metil	n 2-kloro-4-nitro	s 2,6-dibromo-4-nitro
e 4-metoksi	j 2-metil	o 2,4-dinitro-6-bromo	t 2,6-dikloro-4-nitro

Şekil 1-9 2-(6/-hidroksi Schiff bazı 5/-aril azo-1/il)-5-fenil-1,3,4-tiyadiazollerin sentezi

1.2.1 Diazolama

Azo boyaları, aromatik veya heterosiklik aminlerin diazonyum tuzlarından nükleofilik bağlanmayla üretilir (**Şekil 1-10**). Diazolama reaksiyonu, birincil aromatik aminin 0-5 °C'de nitröz asitle (HNO_2) etkileştirilmesiyle gerçekleştirilir. Nitröz asit, genellikle hidroklorik asit gibi sulu bir mineral asidin sodyum nitrit ($NaNO_2$) ile birleştirilmesinden oluşur. Nitröz asit, bir *N*-nitroso ara ürünü elde etmek için aromatik aminlerle reaksiyona girer ve daha sonra bir diazo hidroksite tautomerleşir. Diazonyum iyonu, hidroksil grubunun protonlanması ve suyun ortadan kaldırılmasıyla oluşur.

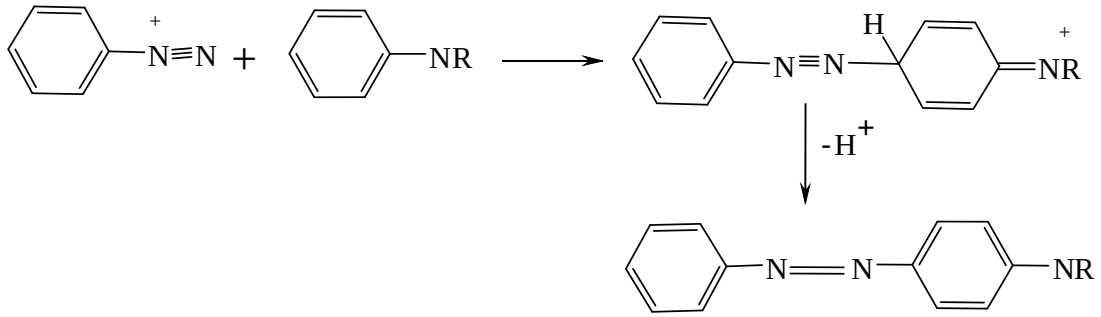


Şekil 1-10. Aromatik aminin diazolama mekanizması

Elektron çekici grup içeren zayıf bazik aminler için nitrosil sülfürik asit ($NaNO_2$ + HSO_4) kullanılır ve diazo grubunun ayrışmasını azaltmak için sıcaklık -5 ^oC'ye düşürülür.

1.2.2 Kenetlenme Reaksiyonu

Diazonyum iyonu nispeten zayıf bir elektrofildir ve bu nedenle yalnızca güçlü elektron salgılayan gruplar içeren aromatik sistemlerle reaksiyona girer. Bu nedenle, kenetleme bileşenleri genellikle fenoller veya aromatik aminlerdir (**Şekil 1-11**). pH, azolama reaksiyonlarında en önemli faktörlerden biridir ve esas olarak kullanılan kenetleme bileşenine bağlıdır. Asidik koşullarda, aminlerle kenetleme, amino grubunu deaktive etmeden diazonyum tuzu için kararlılık sağlar.



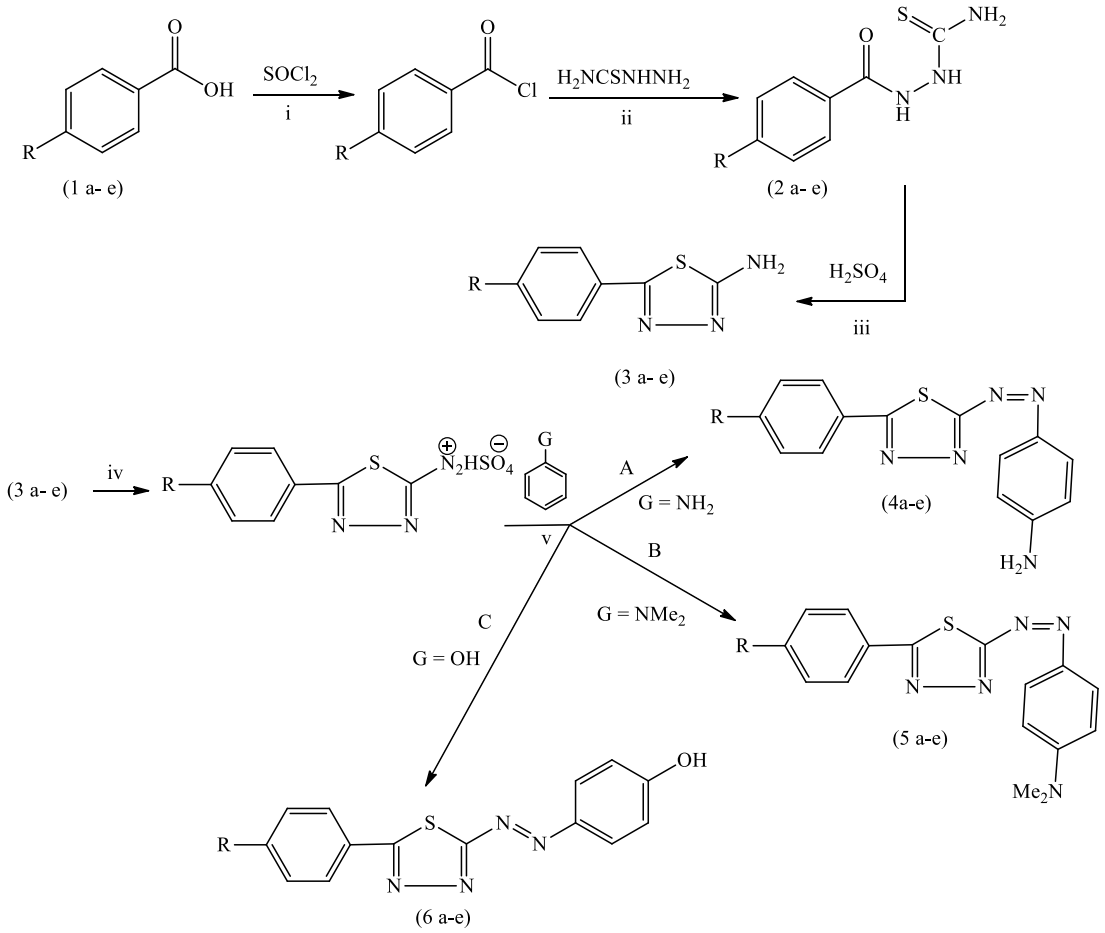
Şekil 1-11 Kenetleme reaksiyonu

1.3 Heterosiklik Bileşenlerden Elde Edilen Diazo Boyarmaddelerin Sentezi

Nitrillerin büyük ölçüde heterosiklik bileşikler için ara ürünler olarak kullanıldığı bilinmektedir. Nitrillerin hidrazin hidrat ile reaksiyonu, aminopirazol bileşiklerini verir. Pirazol türevleri, biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri nedeniyle önemli ara maddelerdir.

Bazı azotiyadiazol türevleri ayrıca boyarmaddelerde, biyolojik ve farmakolojik çalışmalarda ve komplekslerde uygulama alanı bulur. Heterosiklik kenetleme bileşenlerinden elde edilen azo dispers boyarmaddeler, anilin bazlı bileşenlerden türetilenlere göre daha iyi renk mukavemeti ve daha parlak boyama sağlar. Örneğin, Hallas ve arkadaşları, 2-aminotiyofen türevlerinden ve bunların amino-ikameli tiyazollerden (örn. benzotiyazol) türetilen azo boyarmaddelerin polyester lifleri üzerine sentezini ve uygulamasını bildirmişlerdir. Mükemmel sonuçlar bulmuşlar, ek olarak; çok elektronegatif olan diazo bileşikleri ve benzoid bileşikleri karşılaştırıldığında, belirgin bir batokromik kayma gözlemlemişlerdir (Hallas ve Choi, 1999).

Monoazo boyarmaddelerin sentez ve boyama özellikleriyle ilgili birçok patent ve belge olmasına rağmen, disazo boyalar hakkında çok az araştırma vardır. Örneğin, heterosiklik kenetleme bileşenlerinden türetilen disazo boyalarının sentezi rapor edilmiştir. Bu boyaların görünür absorpsiyon spektrumları çeşitli solventlerde tartışılmıştır. Son olarak, oluşan diazo boyalarının sentez yöntemi **Şekil 1-15**'te gösterilmiştir (Kudelko vd., 2020).



G = NH_2	R	Verim [%]	G	R	Verim [%]	G	R	Verim [%]
4a	H	51	5a	H	69	6a	H	82
4b	MeO	53	5b	MeO	59	6b	Meo	91
4c	NO_2	70	5c	NO_2	60	6c	NO_2	80
4d	Br	68	5d	Br	60	6d	Br	75
4e	t.Bu	81	5e	t.Bu	56	6e	t.Bu	80

(i) toluene, reflux, 5-15 h; (ii) toluene, $NaHCO_3$, H_2O, r.t., 24h; (iii) conc. H_2SO_4, 24h and aqueous NH_3; (iv) $NaNO_2$, conc. H_2SO_4, AcOH, EtCOOH, 0-5^{0}C; (v) H_2O, 0-5 ^{0}C and then Na_2CO_3

Şekil 1-12 Heterosiklik kenetleme bileşenlerinden türetilen disazo boyarmaddelerin sentezine bir örnek

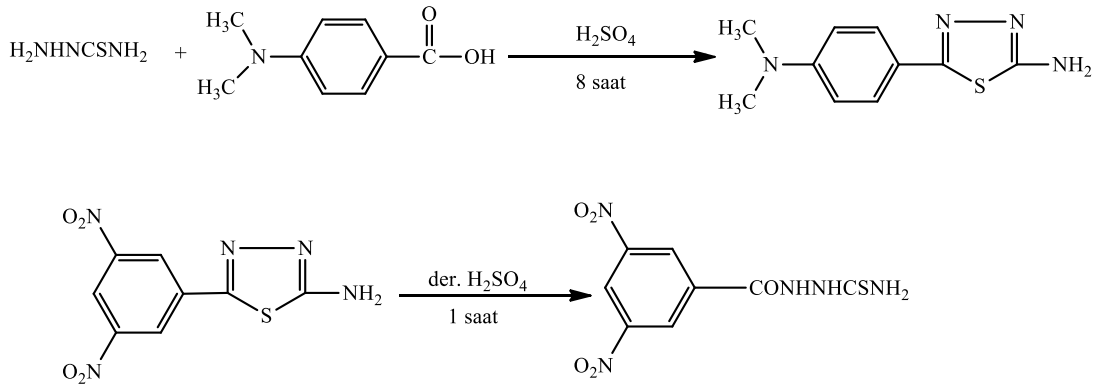
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Sentetik Tiyadiazoller

Tiyadiazoller, H_2SO_4, $POCI_3$, CS_2, polifosforik asit ve HCI gibi katalizörler kullanılarak termal yöntem veya mikrodalga gibi yöntemlerle tiyosemikarbazid veya hidrazinden sentezlenebilir.

2.1.1 Kondensasyon Reaksiyonundan Tiyadiazol Sentezi

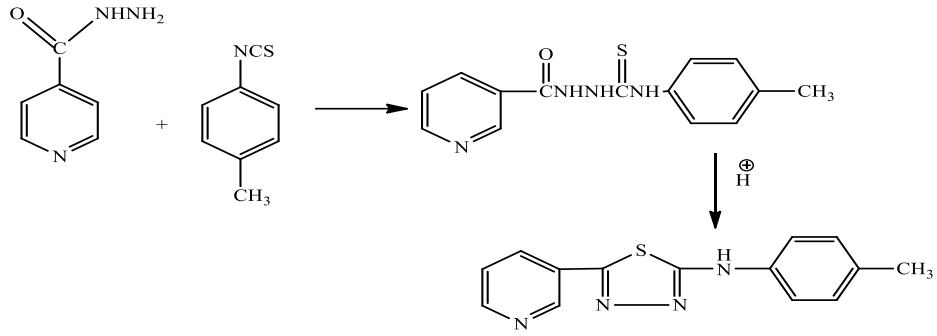
Tiyosemikarbazidin sülfürik asit varlığında karbonil grupları ile (karboksilik asit, ester, aldehit) kondensasyonundan, kondensasyon reaksiyonundan sonra, tiyadiazol türevlerini vermek üzere asitli ortamda karboksil grubu ile halkaşarak tiyadiazolleri verirler.



Şekil 1-13 2.1.1Kondensasyon reaksiyonundan tiyadiazol sentezi

2.1.2 Hidrazonun Tiyosiyanat Türevleri İle Kondensasyonundan Elde Edilen Sentezi

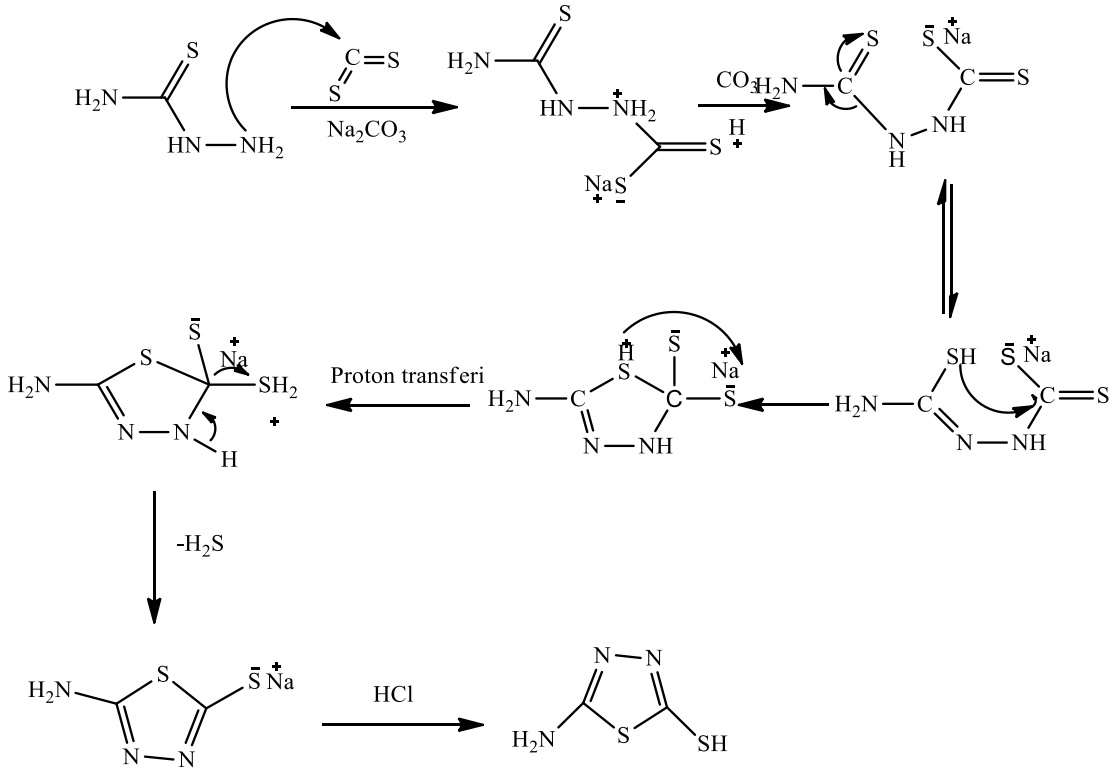
Hidrazo türevlerinin tiyadiazol bileşikleri elde etmek için asidik ortamda tiyosiyanat bileşikleri ile kondensasyonu, halka kapanması için uygun koşullar hazırlar (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-14 Hidrazonun tiyosiyanat türevleri ile kondensasyonundan elde edilen sentezi

2.1.3 CS_2 İle Tiyosemikarbazidin Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi

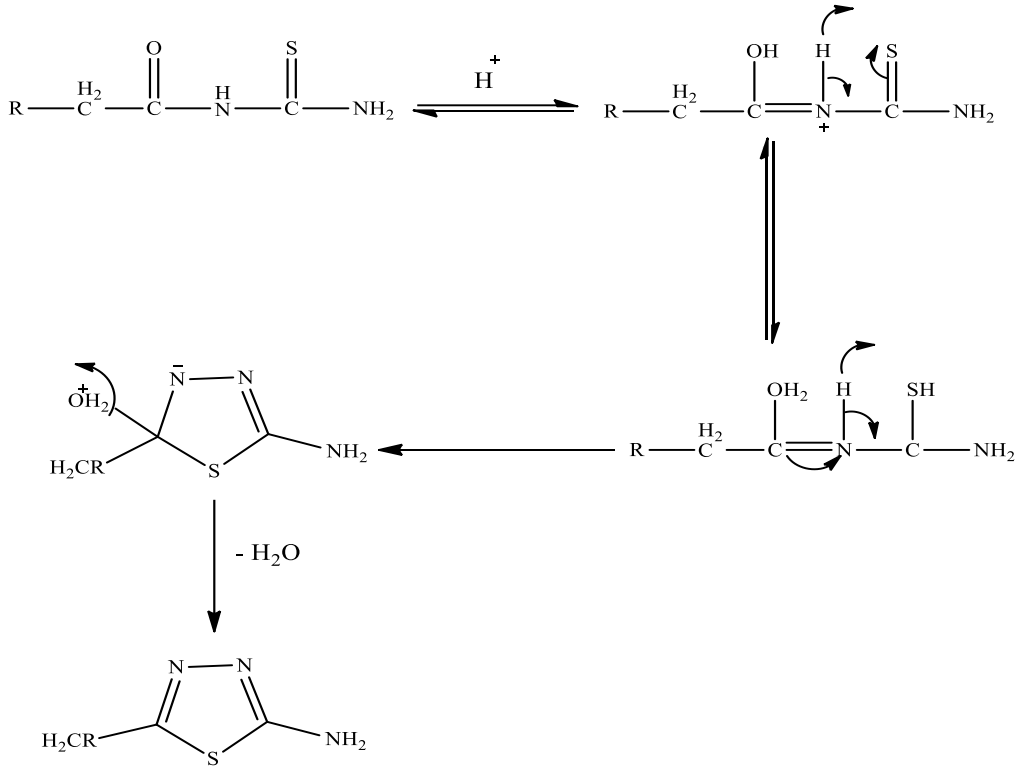
Sodyum karbonat varlığında karbon disülfür ile halka kapatma adımında CS_2 ile reaksiyona sokularak özel koşullarda halkalaşma reaksiyonu gerçekleşir (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-15 CS_2 ile tiyosemikarbazidin halkalaşmasından elde edilen sentezi

2.1.4 Tiyosemikarbazid Türevlerinin Halka Kapanmasından Sentezi

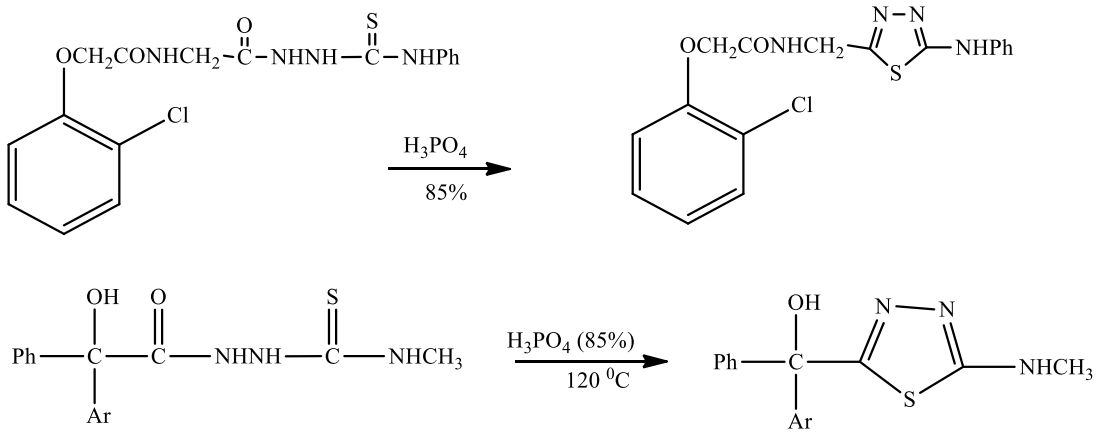
Tiyosemikarbazid türevleri, tiyosemikarbazidin halkalaşmasını da içeren tiyadiazol elde yollarının hazırlanması için önemli birincil bileşiklerdir (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-16 Tiyosemikarbazid türevlerinin halka kapanmasından sentezi

2.1.5 Fosforik Asit İle Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi

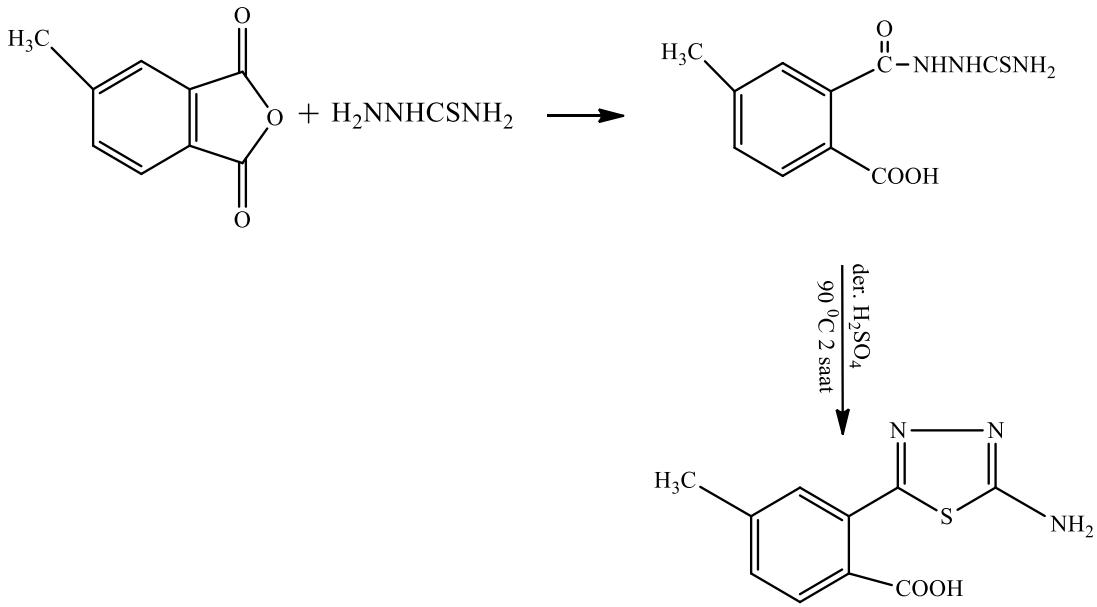
Fosforik asit, tiyosemikarbazid türevlerinden tiyadiazol türevlerini elde etmek için halka kapanması sırasında asidik ortam sağlamak için kullanılmıştır (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-17 Fosforik asit ile Halkalaşmasından Sentezi

2.1.6 Tiyosemikarbazidin Anhidritlerle Kondensasyonundan Sentezi

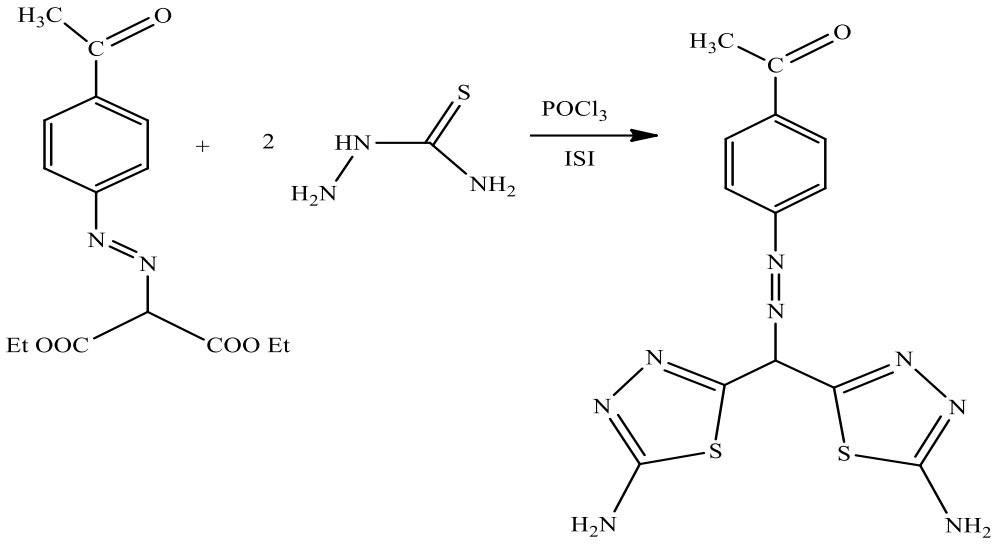
Buzlu asetik asit varlığında ftalik asit anhidridin tiyosemikarbazid ile etkileşmesinden 5-(2-karboksi fenil)-2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiği elde edilmiştir (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-18 Tiyosemikarbazidin anhidritlerle kondensasyonundan sentezi

2.1.7 $POCl_3$ İle Tiyosemikarbazidin Halkalaşmasından Elde Edilen Sentezi

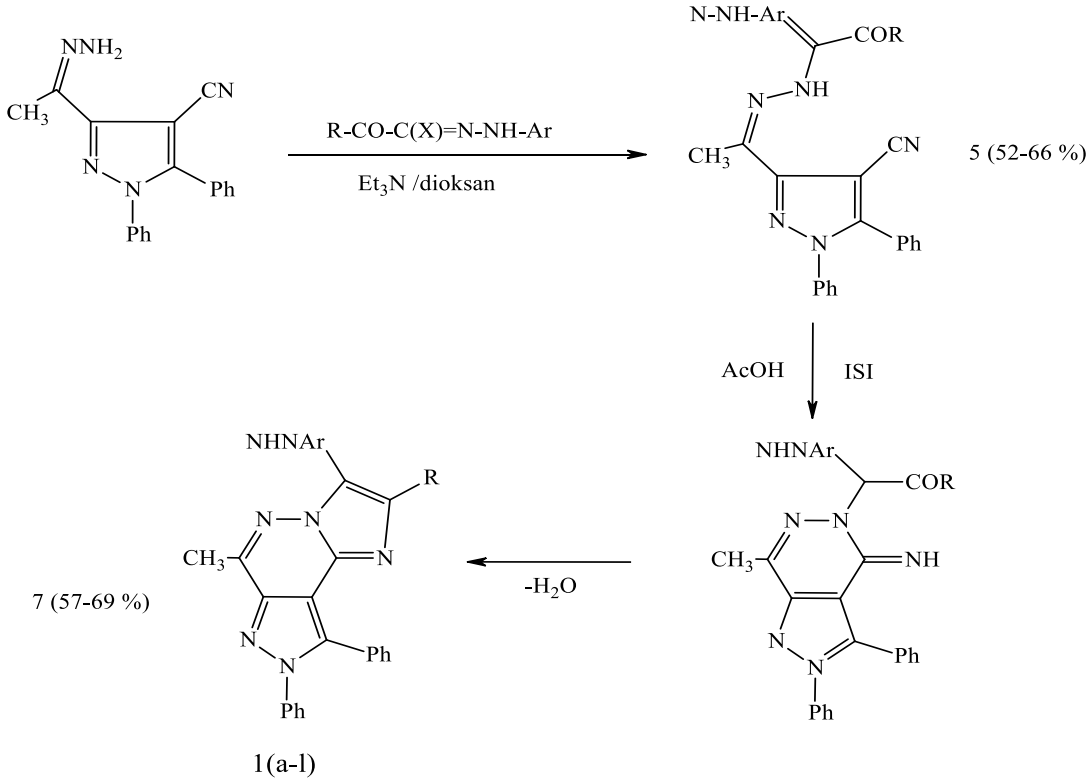
Tiyosemikarbazidin karboksilik asit ile $POCl_3$ varlığında iki saat su banyosunda karıştırılmasıyla yapılan reaksiyonundan 5-sübstitüe-2-amino-1,3,4-tiyadiazol elde etmek de mümkündür. Ayrıca esterin $POCl_3$ varlığında tiyosemikarbazid ile halkalaşması yoluyla da oluşur (Aljamali vd., 2019).



Şekil 1-19 $POCl_3$ ile Tiyosemikarbazidin halkalaşmasından sentezi

2.2 Kromofor Boyarmadde Türevi Sentezi

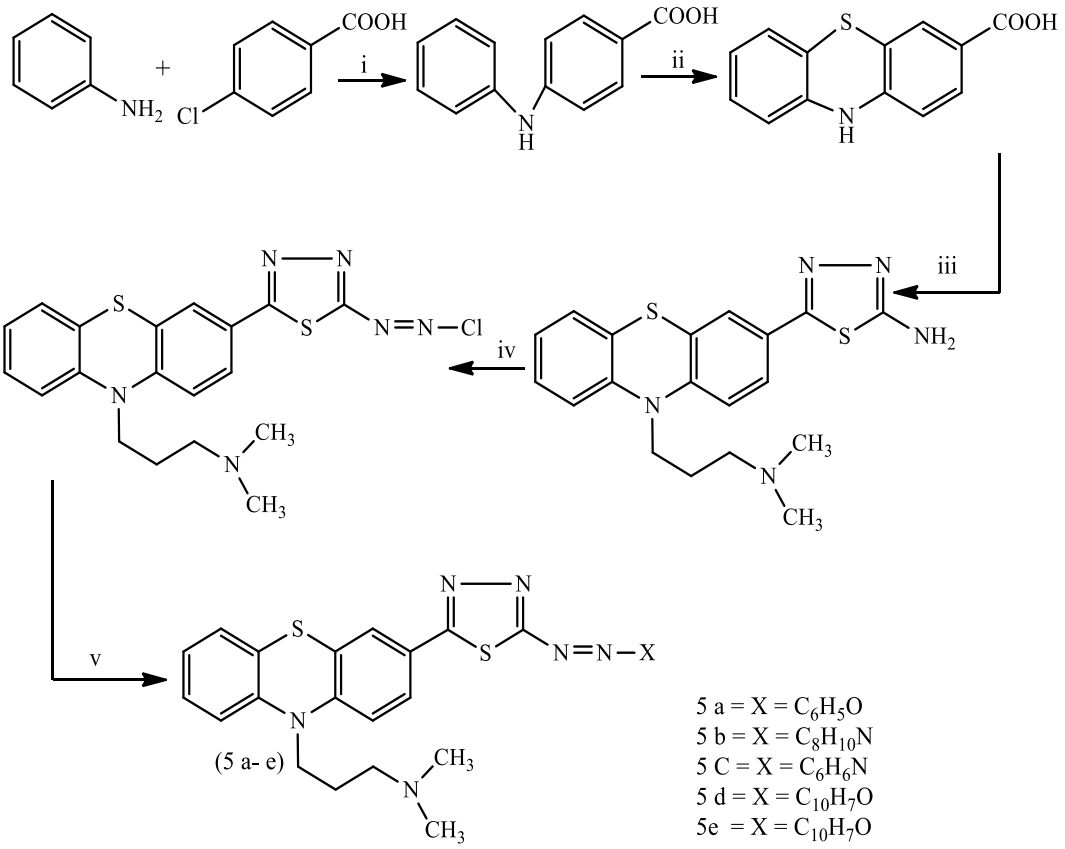
3-arilazo-8H-imidazo[1,2-b]pirazolo[4,3-d]piridazinler için; 3-asetil-4-siyano-1,5-difenilpirazolhidrazonun hidrazonoil halojenürlerle reaksiyonuna dayanan basit bir sentetik yöntem tarif edilmiştir. Bu tür boyaların yapıları, spektroskopik ve X-ışını kristalografik analizlerle teyit edilmiştir ve bu tür bileşiklerin oluşum mekanizması da tartışılmıştır (Farghaly ve Shawali, 2010).



Şekil 1-20 Kromofor Boyarmadde Türevi Sentezi

2.3 Pirazol Türevlerinden Elde Edilen Bazı Heterosiklik Boyarmaddelerin Sentezi

4-(5-(10(3-(*N*,*N*-dimetilamino)propil)-10H-fenotiyazin-3il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin, derişik HCl içinde sodyum nitritle diazolamanın ardından 4-(5-(10-(3-*N*,*N*-dimetilamino)propil)-10H-fenotiyazin-3il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşiği ve farklı aldehitlerle kenetleme reaksiyonuna sokularak sentezlenir. Elementel analiz ve spektral verilerle karakterize edilmiş boyarmaddeler, farklı lif türlerine (yün, polyester ve yün/polyester karışımı) uygulanarak, haslık özellikleri değerlendirilmiştir (Gopi vd., 2017).

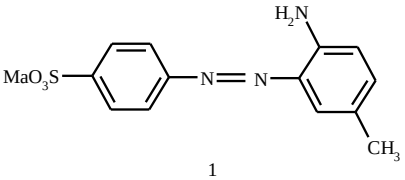


Reaktifler ve kosullar: (i) potasyum karbonat, bakir tel, DMF, 4 saat (ii) kükürt, iyot, 3 saat ISI (iii) Tiyosemikarbazit, fosfor oksiklorür, 3 kloro-*N,N*-dimetil propanamin, sodyum hidrid, DMF, 7 saat, ISI (iv&v) Sodyum nitrit, der. HCl, kenetleme, 0-5 ^{0}C (vi) Aromatik aldehid, buzlu asetik asit, 6 saat, ISI

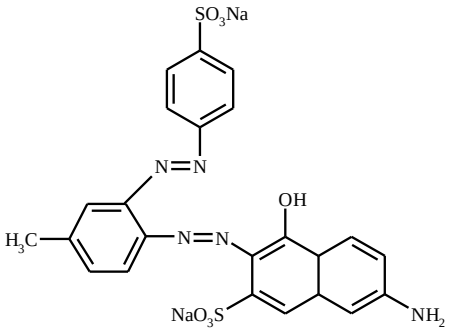
Şekil 1-21 Pirazol türevlerinden elde edilen bazı heterosiklik boyarmaddelerin sentezi

2.4 Yün Boyama İçin Bazı Asit Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Araştırılması

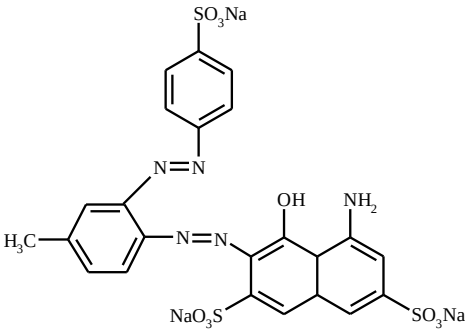
Bir çalışmada, yün boyası olarak kullanılabilen bir mono ve iki bisazo boyarmaddenin sentezin açıklanmıştır. Sarı, turuncu ve kırmızı renkli boyarmaddeler, mono-azobenzen tipi bir monoazo bileşeninin diazolanması ve I-asit ve H-asit ile kenetlenmesi ile elde edilmiştir. Monoazo bileşenleri, sülfonik asidin diazolanması ile sentezlenmiş ve ardından *p*-toluidin ile kenetlenmiştir. Tüm boyarmaddeler daha sonra kromatografi, FT-IR ve UV-Vis spektrometresi ile analiz edilmiştir. Tüm boyaların boyama performansı yün kumaşlar üzerinde değerlendirilmiş ve haslık özellikleri incelenmiştir (Pérez-Ibarbia vd., 2016).



1



2

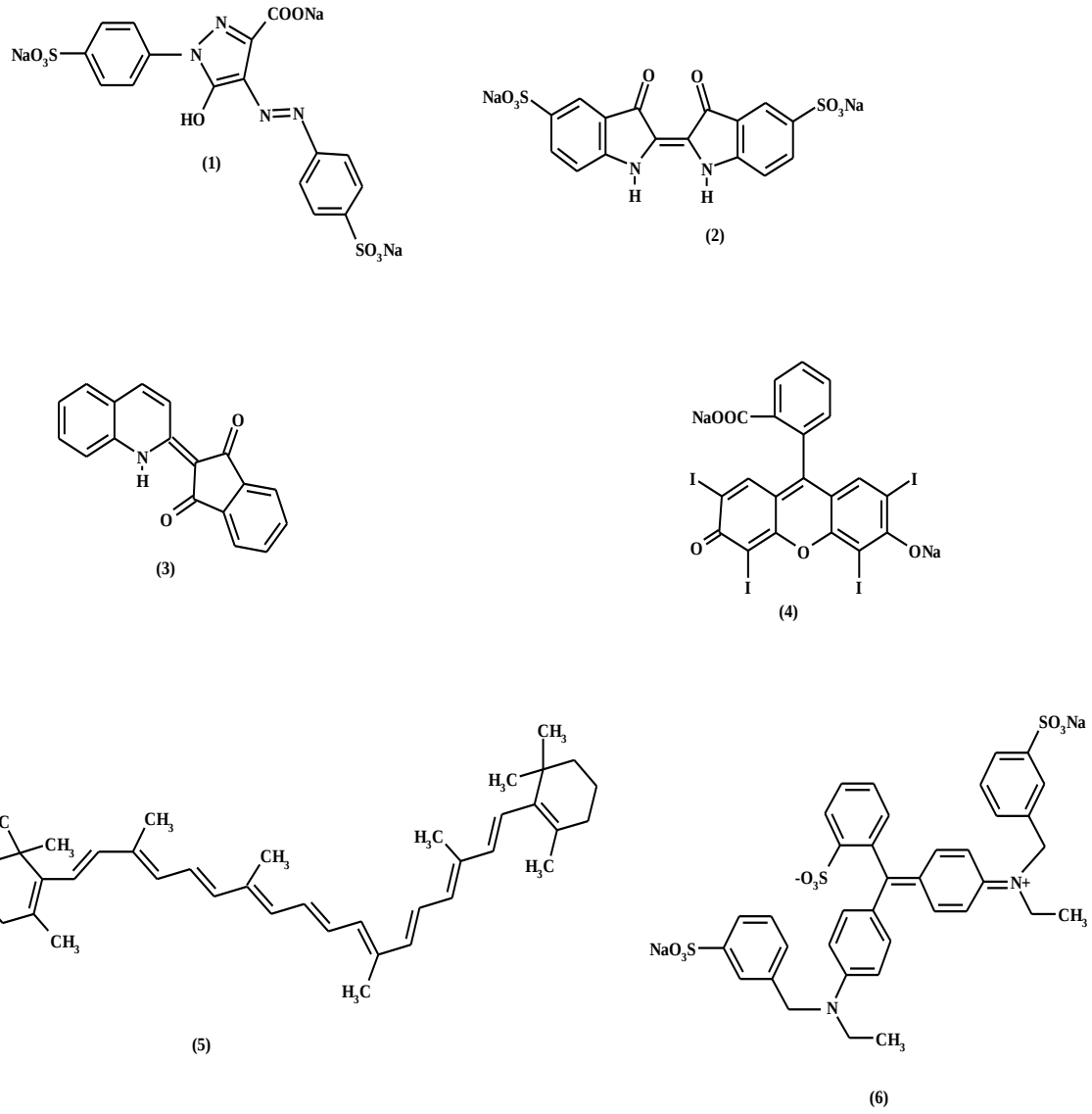


3

Şekil 1-22 Yün boyama için sentezlenen bazı asit azo boyarmaddeleri

2.5 Farmasötik ve Nutrasötiklerin Boyarmaddelerle Renklendirilmesi

Yapılan bir derleme, dünya çapında yönetmeliklerle, EFSA görüşlerine dayanan toksikolojik veriler hakkında derin bir farkındalığa sahip olup, hangi formülasyon için hangi boyanın uygun olduğuna, yönetmelik ve güvenlik standartlarına uygunluğundan emin olmasına olanak tanıyan bir boya paletinin mevcut olmasını sağlamıştır. Ek olarak bu derleme, bu amaç için boyaların güvenliği ile ilgili gelecekteki yönleri ve yeni ufuklar açılmasını sağlamıştır. Bu nedenle, kovalent bağlı gıda boyalarına sahip polimerlerin, bahsedilen problemlerle bağlantılı olarak gelişmiş özellikler gösterdiği özetlenmiştir (Pérez-Ibarbia vd., 2016).



Şekil 1-23 Farmasötik ve nutrasötiklerin boyarmaddelerle renklendirilmesinde kullanılan boyarmaddeler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar maddeler ve çözücüler (spektroskopik saflıkta) Sigma-Aldrich (ABD) ve Merck Company (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca bu ürünler herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın doğrudan kullanılmıştır. 2-Amino-1,3,4-tiyadiazol, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol, 3-metil-5-pirazolon, 1-fenil-3-metil-5-pirazolon, barbutirik asit, sodyum nitrit, sodyum hidroksit bileşikleri ve hidroklorik asit, asetik asit, piridin, DMSO çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır.

Elde edilen bileşiklerin erime noktası tayini için, Elektrotermal SMP30 cihazı kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Bruker Alpha FTIR cihazında kaydedilmiştir. ^{1}H-NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz NMR Spektrometre cihazından alınmıştır. Ayrıca, bileşiklerin element analizi sonuçları Eurovector EA3000-Single cihazından elde edilmiştir.

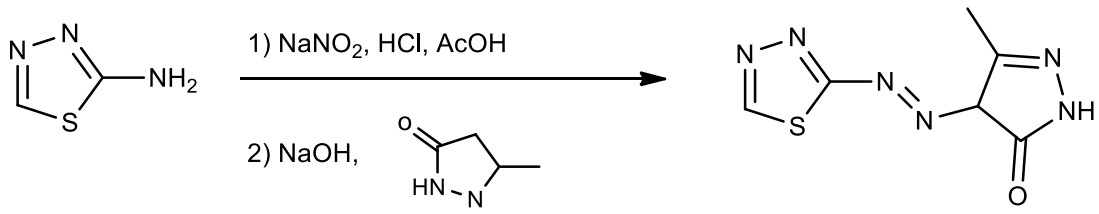
3.1.1 Bileşik I Sentezi

0,5 g (0,004 mol) 2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiği 100 mL ‘lik behere alındı. Üzerine 6 mL asetik asit ve 3 mL HCl ilave edilerek karışım buz banyosuna alındı ve karıştırıldı. Soğutulan karışımın üzerine $NaNO_2$’in asgari suda hazırlanan çözeltisi damla damla eklendi. İki saatin sonunda diazonyum tuzu hazırlanmış oldu. 0.49 g (0.004 mol) 3-Metil-5-pirazolon bileşiğinin 0,1 g NaOH’in sulu çözeltisinde çözünmüş karışımı yine damla damla ve buz banyosu içerisinde diazonyum çözeltisine ilave edilerek, iki saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suyla çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan çökelek DMSO-Su karışımından (10:1) kristallendirildi. Sentezlenen bileşiklerin deney düzeneği **Şekil 1-24**’de mevcuttur. Sonuç olarak elde edilen açık sarı renkte bileşik %68 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiş oldu. Erime noktası: 239 ^{o}C>boz, FT-IR (cm^{-1}) ν_{maks}: 3266,78 (-NH gerime titreşimi), 1432,93 (-NH eğilme titreşimi), 3074,32 ve 3014,36 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 2925,25 (alifatik C-H gerilme titreşimi), 1661,56 (C=O gerilme

titreşimi), 1561,80 (C=N gerilme titreşimi), 1502,02 (N=N gerilme titreşimi), 1352,41 (N=N eğilme titreşimi), 716,44 (C-S-C gerilme titreşimi). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) (ppm): 2,28 (s, 3H pirazol halkasındaki –CH_3), 5,38 (s, 1H pirazol halkasındaki –CH), 9,29 (g, 1H tiyadiazol halkasındaki –CH ve s, 1H pirazol halkasındaki –NH).



Şekil 1-24 Sentezlenen bileşiklerin deney düzeneği



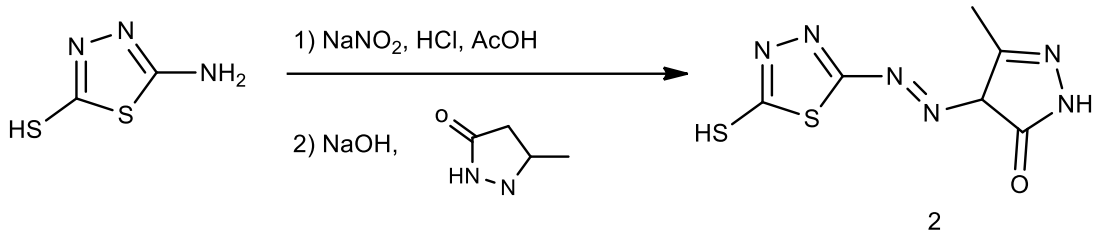
1

Şekil 1-25 Bileşik I sentez yöntemi

3.1.2 Bileşik II Sentezi

0.5 g (0.0037 mol) 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiği 100 mL ‘lik behere alındı. Üzerine 6 mL asetik asit ve 3 mL HCl ilave edilerek karışım buz banyosuna alındı ve karıştırıldı. Soğutulan karışımın üzerine 0.38 g $NaNO_2$’in asgari suda hazırlanan çözeltisi damla damla eklendi. İki saatin sonunda diazonyum tuzu hazırlanmış oldu. 0.37 g (0.0037 mol) 3-Metil-5-pirazolon bileşiği başka bir beherde, 0.1 g NaOH’in sulu çözeltisinde çözündü ve damla damla ve buz banyosu içerisinde diazonyum çözeltisine ilave edilerek, iki saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suyla çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan çökelek DMSO-Su karışımından (10:1)

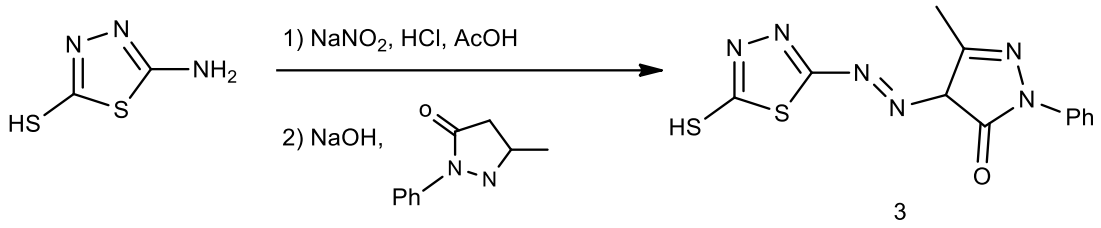
kristallendirildi. Sonuç olarak elde edilen koyu sarı renkte bileşik % 63 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiş oldu. Erime noktası: 109 ºC>boz, FT-IR (cm^{-1}) ν_{maks}: 3150,58 (-NH gerime titreşimi), 1448,39 (-NH eğilme titreşimi), 3066,60 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 2983,44 (alifatik C-H gerilme titreşimi), 1691,90 (C=O gerilme titreşimi), 1620,96 (C=C gerilme titreşimi), 1389,95 (N=N eğilme titreşimi), 700,82 (C-S-C gerilme titreşimi). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) (ppm): 2,28 (s, 3H –CH_3), 6,33 (s, 1H pirazol –CH), 7,87 (g, 1H pirazol -NH), 13,09 (g, 1H, S-H).



Şekil 1-26 Bileşik II sentez yöntemi

3.1.3 Bileşik III Sentezi

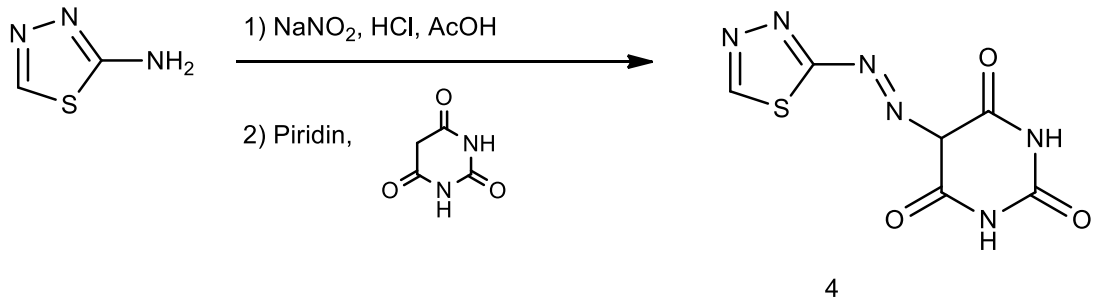
0,5 g (0.0038 mol) 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiği 100 mL ‘lik behere alındı. Üzerine 6 mL asetik asit ve 3 mL HCl ilave edilerek karışım buz banyosuna alındı ve karıştırıldı. Soğutulan karışımın üzerine 0,38 g $NaNO_2$’in asgari suda hazırlanan çözeltisi damla damla eklendi. İki saatin sonunda diazonyum tuzu hazırlanmış oldu. 0,65 g (0,0038 mol) 1-Fenil-3-metil-5-pirazolon bileşiğinin 0,1 g NaOH’in sulu çözeltisinde çözünmüş karışımı yine damla damla ve buz banyosu içerisinde diazonyum çözeltisine ilave edilerek, iki saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suyla çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan çökelek DMSO-Su karışımından (10:1) kristallendirildi. Sonuç olarak elde edilen koyu turuncu renkte bileşik %68 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiş oldu. Erime noktası:100 ºC >boz, FT-IR (cm^{-1}) ν_{maks}: 3246,97 (-NH gerime titreşimi), 1443,17 (-NH eğilme titreşimi), 3053,83 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 2994,59 (alifatik C-H gerilme titreşimi), 1702,58 (C=O gerilme titreşimi), 1494,53 (N=N gerilme titreşimi), 1391,76 (N=N eğilme titreşimi), 698,07 (C-S-C gerilme titreşimi). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) (ppm): 2,27 (s, 3H –CH_3), 7,49 (t, 1H fenil protonu), 7,69 (t, 1H fenil protonu), 7,91 (t, 1H fenil protonu), 13,06 (g, 1H –SH).



Şekil 1-27 Bileşik III sentez yöntemi

3.1.4 Bileşik IV Sentezi

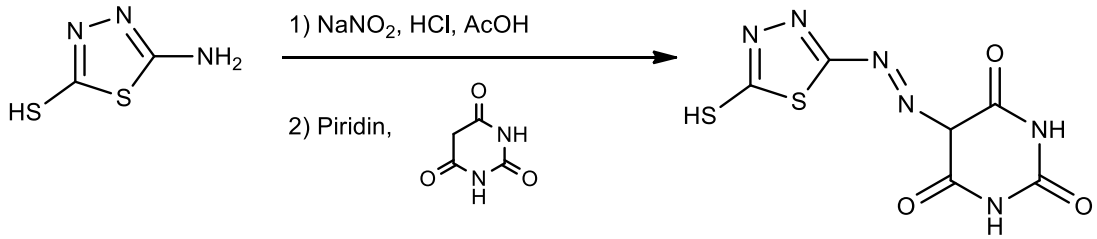
0,5 g (0,004 mol) 2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiği 100 mL 'lik behere alındı. Üzerine 6 mL asetik asit ve 3 mL HCl ilave edilerek karışım buz banyosuna alındı ve karıştırıldı. Soğutulan karışımın üzerine $NaNO_2$'in asgari suda hazırlanan çözeltisi damla damla eklendi. İki saatin sonunda diazonyum tuzu hazırlanmış oldu. 0,63 g (0,004 mol) barbütirik asit bileşiğinin 10 mL piridin içindeki çözünmüş karışımı yine damla damla ve buz banyosu içerisinde diazonyum çözeltisine ilave edilerek, iki saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suyla çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan çökelek DMSO-Su karışımından (10:1) kristallendirildi. Sonuç olarak elde edilen sarı renkte bileşik % 71 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiş oldu. Erime noktası: 235^{o}C>boz, FT-IR (cm^{-1}) ν_{maks}: 3199,49 (-NH gerime titreşimi), 1437,97 (-NH eğilme titreşimi), 3098,30 ve 3065,69 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 2734,89 (alifatik C-H gerilme titreşimi), 1712,57 ve 1672,33 (C=O gerilme titreşimleri), 1584,84 (C=N gerilme titreşimi), 1503,21 (N=N gerilme titreşimi), 1399,50 (N=N eğilme titreşimi), 689,43 (C-S-C gerilme titreşimi). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) (ppm): 9,27 (s, 1H barbutirik asit halkasındaki aromatik –CH), 11,56 (s, 1H tiyadiazol -CH), 11,88 (s, 2H barbütirik-NH).



Şekil 1-28 Bileşik IV sentez yöntemi

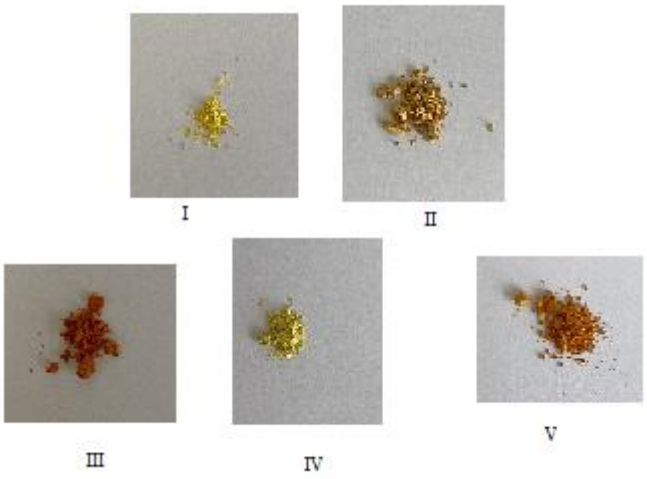
3.1.5 Bileşik V Sentezi

0,5 g (0,0038 mol) 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiği 100 mL 'lik behere alındı. Üzerine 6 mL asetik asit ve 3 mL HCl ilave edilerek karışım buz banyosuna alındı ve karıştırıldı. Soğutulan karışımın üzerine $NaNO_2$'in asgari suda hazırlanan çözeltisi damla damla eklendi. İki saatin sonunda diazonyum tuzu hazırlanmış oldu. 0,49 g (0,0038 mol) barbütirik asit bileşiğinin 10 mL piridin içindeki çözünmüş karışımı yine damla damla ve buz banyosu içerisinde diazonyum çözeltisine ilave edilerek, iki saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suyla çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulan çökelek DMSO-Su karışımından (10:1) kristallendirildi. Sonuç olarak elde edilen açık turuncu renkte bileşik % 71 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiş oldu. Erime noktası: 104 ^oC>boz, FT-IR (cm^{-1}) ν_{maks}: 3298,92 ve 3168,33 (-NH gerime titreşimi), 3066,94 (aromatik C-H gerilme titreşimi), 1703,81 (C=O gerilme titreşimi), 1590,35 (C=N gerilme titreşimi), 1492,12 (N=N gerilme titreşimi), 1355,17 (N=N eğilme titreşimi), 699,16 (C-S-C gerilme titreşimi). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) (ppm): 9,27 (s, 1H barbutirik asit halkasındaki aromatik -CH), 11,58 (s, 2H barbütirik -NH), 11,86 (g, 1H -SH).



Şekil 1-29 Bileşik V sentez yöntemi

Elde edilen bileşiklerin katı hallerine ilişkin fotoğraf **Şekil 1-30**'da mevcuttur.



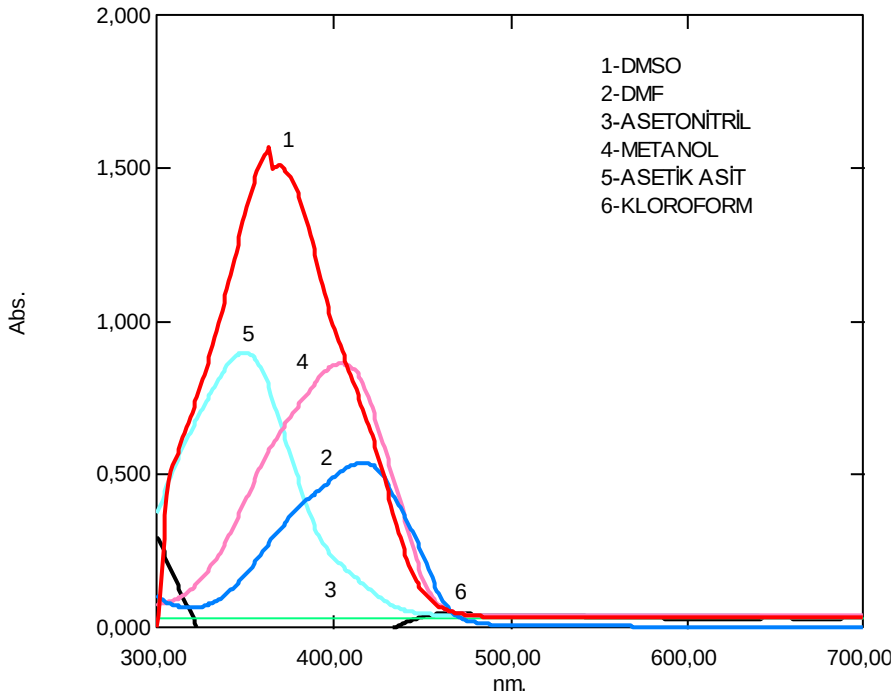
Şekil 1-30 Sentezlenen maddelerin katı halleri

3.2 Absorpsiyon Çalışması

3.2.1 Elde Edilen Bileşiklerin Farklı Çözücüler İçindeki Absorbsiyon Değişimi

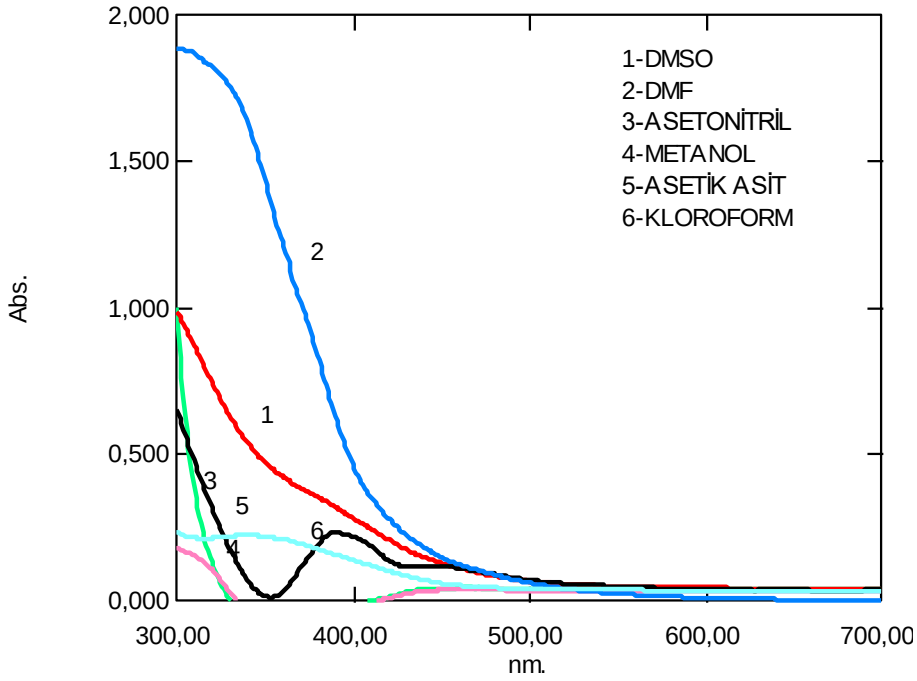
Tez çalışmasının bu bölümünde, elde edilen bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve naksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmiştir. Bileşiklerin her çözücü içindeki maksimum dalga boyları bu çözücülerde bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasından dolayı farklıdır.

Bileşik I'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-31**'de görülmektedir.



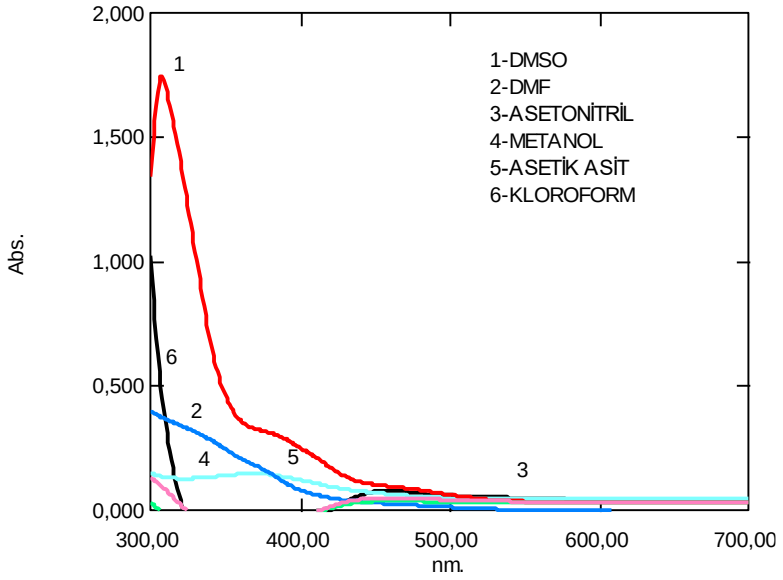
Şekil 1-31 Bileşik I'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği

Bileşik II'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-32**'de görülmektedir.



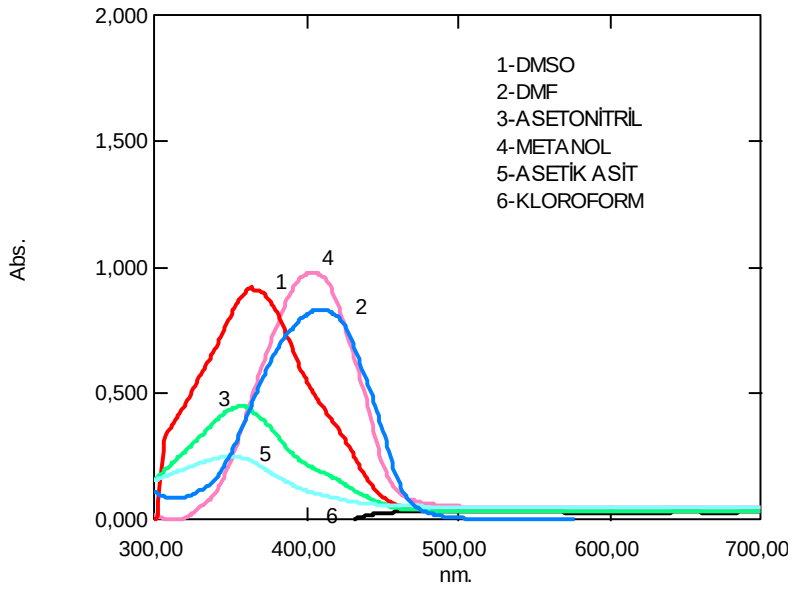
Şekil 1-32 Bileşik II'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği

Bileşik III'ün DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-33**'de görülmektedir.



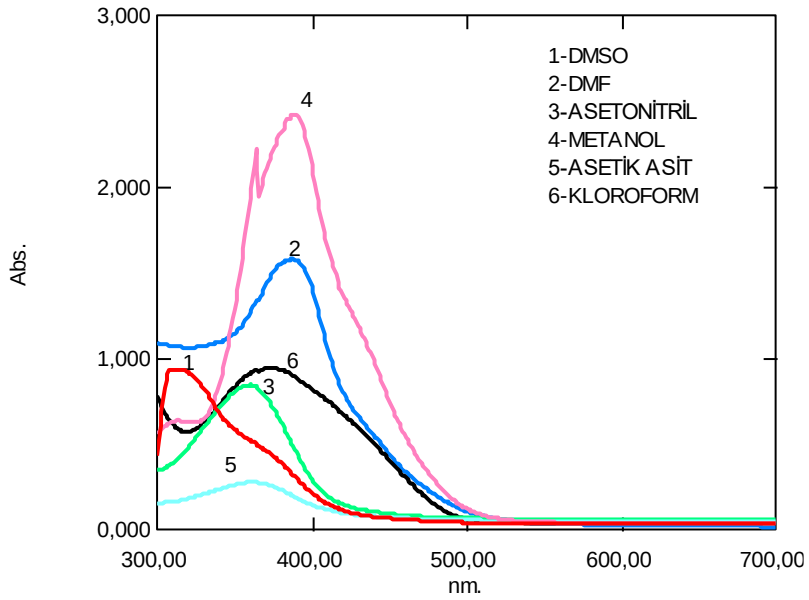
Şekil 1-33 Bileşik III'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği

Bileşik IV'ün DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-34**'de görülmektedir.



Şekil 1-34 Bileşik IV'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği

Bileşik V'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-35**'de görülmektedir.

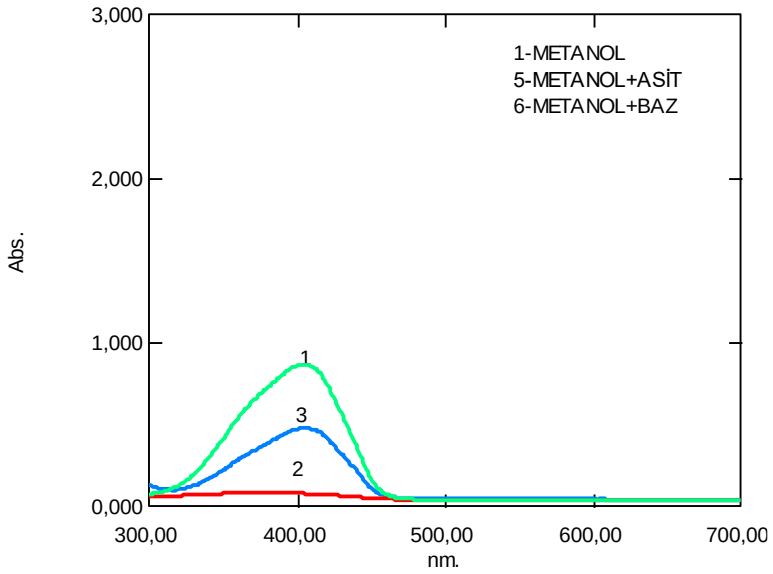


Şekil 1-35 Bileşik V'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon grafiği

3.2.2 Elde Edilen Bileşiklerin Asit–Baz İlavesiyle Absorpsiyonlarının Değişimi

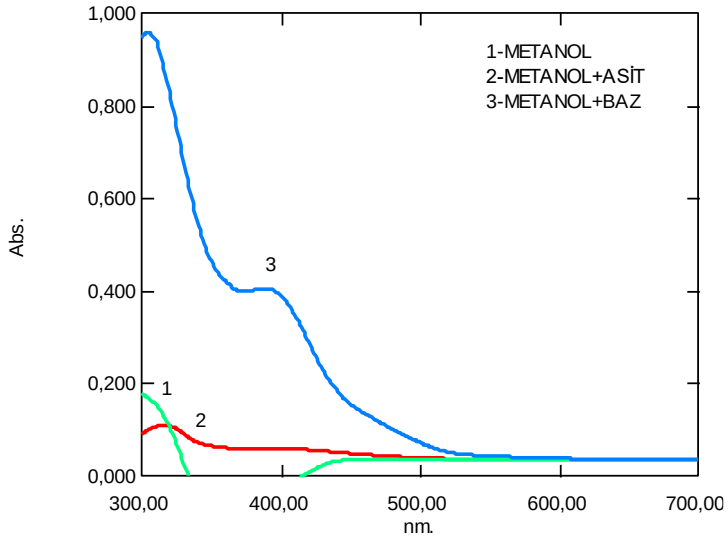
Elde edilen bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boyları incelendiğinde bu çözücüler içindeki farklı maksimum aabsorpsiyon noktaları verdiği görülmüştür. Bu nedenle sentez bileşiklerinin metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Böylece çözeltiye asit ve baz ilavesiyle değişim grafikleri de incelendi.

Bileşik I'in metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-36**'da görülmektedir.



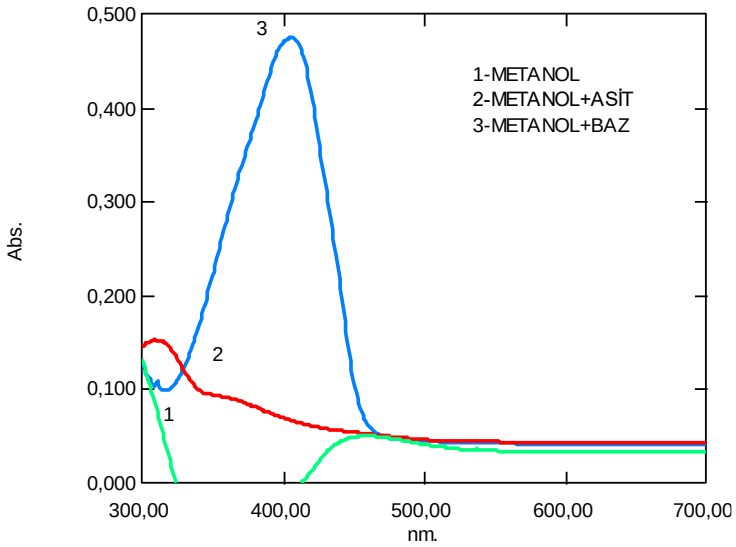
Şekil 1-36 Bileşik I'in asit-baz ilavesiyle değişim grafiği

Bileşik II'in metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-37**'de görülmektedir.



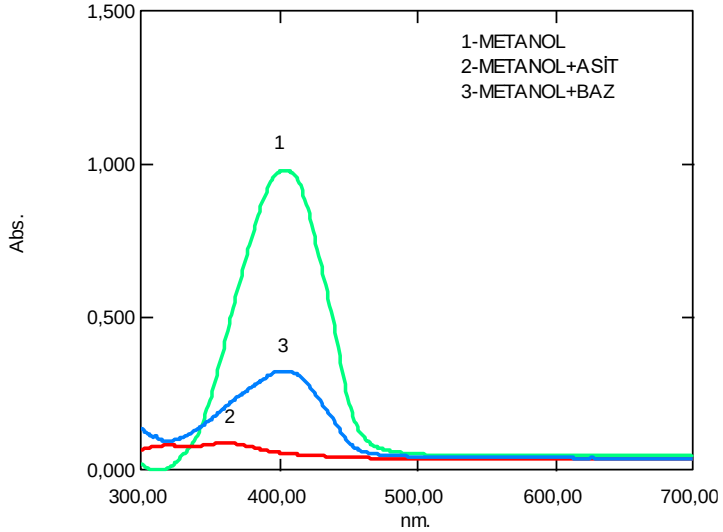
Şekil 1-37 Bileşik II'nin asit-baz ilavesiyle değişim grafiği

Bileşik III'ün metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-38**'de görülmektedir.



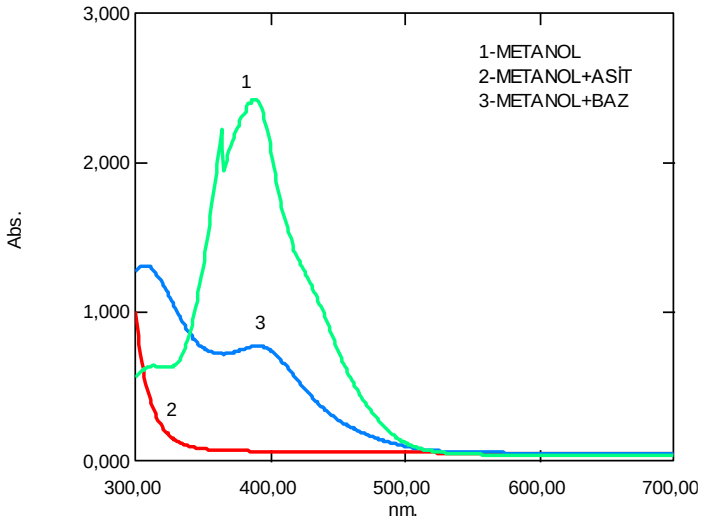
Şekil 1-38 Bileşik III'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği

Bileşik IV'ün metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-39**'da görülmektedir.



Şekil 1-39 Bileşik IV'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği

Bileşik V'in metanol içindeki çözeltisine HCl ve KOH 'in sulu çözeltisi ilave edildi. Alınınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları **Şekil 1-40**'da görülmektedir.



Şekil 1-40 Bileşik IV'ün asit-baz ilavesiyle değişim grafiği

4. SONUÇLAR

4.1 FT-IR Spektrumlarının Sonuçları

Elde edilen bileşiklere ait FT-IR spektrum sonuçları **Tablo 4-1**'de özetlenmiştir.

Tablo 4-1 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR değeri

Bileşik Adı	FT-IR (cm^{-1})						
	ν_{NH}	$\nu_{Aromatik-H}$	$\nu_{Alifatik-H}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{N=N}$	ν_{C-S-C}
I	3266,78 1432,93	3074,32 3014,36	2925,25	1661,56	1561,80	1502,02 1352,41	716,44
II	3150,58 1448,39	3066,60	2983,44	1691,90	-	- 1389,95	700,82
III	3246,97 1443,17	3053,83	2994,59	1702,58	-	1494,53 1391,76	698,07
IV	3199,49 1437,97	3098,30	2734,89	1712,57 1672,33	1584,84	1503,21 1399,50	689,43
V	3298,92 3168,33	3066,94	-	1703,81	1590,35 1495,21	1492,12 1355,17	699,16

4.2 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Sonuçları

Elde edilen bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrum sonuçları **Tablo 4-2**'de özetlenmiştir.

Tablo 4-2 Sentezlenen bileşiklere ilişkin ^{1}H-NMR (δ, ppm, dmso-d_6) değerleri

Bileşik Adı	^{1}H-NMR (δ, ppm, DMSO-d_6)		
	Alifatik - H	**Aromatik - H**	**X-H**
I	2,28 (s, 3H pirazol halkasındaki $-CH_3$)	5,38 (s, 1H pirazol –CH) 9,29 (s, 1H tiyadiazol –CH)	9,29 (g, 1H pirazol halkasındaki -NH)
II	2,28 (s, 3H pirazol halkasındaki $-CH_3$)	6,33 (s, 1H pirazol –CH)	7,87 (g, 1H pirazol -NH) 13,09 (g, 1H, -SH)
III	2,27 (s, 3H pirazol halkasındaki $-CH_3$)	7,49 (t, 1H fenil halkasındaki -CH) 7,69 (t, 2H fenil halkasındaki -CH) 7,91 (d, 1H fenil halkasındaki –CH)	13,06 (s, 1H –SH)
IV	-	6,60 (s, 1H barbutirik asit halkasındaki aromatik -CH) 8,52 (s, 1H tiyadiazol halkasındaki aromatik -CH)	11,50 (s, 2H barbütirik -NH)
V	-	9,27 (s, 1H barbutirik asit halkasındaki aromatik -CH)	11,58 (s, 2H barbütirik -NH) 11,86 (g, 1H -SH)

4.3 Elde Edilen Bileşiklerin Farklı Çözücüler İçindeki Absorpsiyon Sonuçları

Elde edilen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon sonuçları **Tablo 4-3**'de özetlenmiştir.

Tablo 4-3 Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boyları

Bileşik Adı	λ(nm)					
	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
I	364	417	301	400	350	453
II	290	304	440	448	338	388
III	308	309	451	441	377	453
IV	366, 417	411	354	401	350	438
V	308	387	359	387	358	372

Elde edilen bileşiklerin asit-baz ilavesiyle maksimum dalga boylarının sonuçları **Tablo 4-4**'de özetlenmiştir.

Tablo 4-4 Sentezlenen bileşiklerin asit-baz ilavesiyle maksimum dalga boylarının değişimi

Bileşik Adı	λ(nm)		
	Metanol	Metanol + Asit	Metanol + Baz
I	400	375	404
II	448	311	304, 403
III	441	309	395
IV	401	362	410
V	387	346	393

5. TARTIŞMA

5.1 IR Sonuçlarının Yorumlanması

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum analizi sonuçları, Alpha FT-IR Spektrometre Bruker cihazında 4000-400 cm^{-1} aralığında çalışılmıştır. **Tablo 4-1'** de spektrum analizi sonuçları listelenmiştir. Bileşiklerin yapısında bulunan -NH grubuna ait gerilme titreşimleri bantları 3266,78 ve 3150,58 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. -NH eğilme titreşimlerine ait bantlar, tüm bileşikler için, 1448,39 ve 1432,93 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Yapılardaki aromatik –CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlar, 3074,32 ile 3014,36 cm^{-1} aralığında gözlemlenmekle birlikte, yapılardaki alifatik -CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlar 2994,59 ile 2734,89 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. FT-IR spektrum sonuçları incelendiğinde, 1712,57 ile 1661,56 cm^{-1} arasında kaydedilen keskin bantların C=O bağ gerilme titreşimlerinden kaynaklandığını düşünülmüştür. 1590,35 ve 1661,80 cm^{-1} aralığında görülen bantların C=N gerilme titreşimlerine ait olduğu anlaşılmaktadır. N=N bağlarının gerilme titreşimleri 1502,02 ile 1492,12 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, aynı grubun eğilme titreşimleri ise 1399,50 ve 1352,41 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Bileşiklerin tamamında bulunan 1,3,4-tiyadiazol halkasındaki C-S-C bağlarınn gerilme titreşimleri ise 716,44 ve 689,43 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

5.2 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Yorumlanması

Sentezlenen bileşiklerin ve DMSO-d_6' da hazırlanan çözeltilerinin ^{1}H-NMR spektrum analizi için Bruker Spektrometre 400-Mhz cihazı (Almanya) kullanılmıştır. Analiz sonuçları **Tablo 4-2**'de de görülebileceği gibi, molekül yapılarındaki alifatik $–CH_3$ protonlarına ait pikler 2,27 ile 2,28 ppm arasında gözlenmiştir. Moleküllerdeki tiyadiazol halkası, pirazol halkası ve barbütirik asit halkasındaki aromatik –CH protonları 5,38 ile 11,56 ppm arasında gözlenmiştir. Barbütirik asit halkasındaki -NH protonları 11,50-11,88 ppm aralığında kaydedilmiştir. Son olarak, bileşik II, III ve IV'deki -SH protonları da sırasıyla 11,71; 13,06 ve 11,86 ppm değerlerinde elde edilmiştir.

5.3 Absorpsiyon Sonuçlarının Yorumlanması

Tablo 4-3'de de görüldüğü gibi, sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki çözeltilerinin 300-700 nm aralığında ölçülen UV-Vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere bakıldığında, Bileşik 4'ün DMSO içindeki çözeltisi hariç tek dalga boyunda absorpsiyon verdiği anlaşılmaktadır. Bileşiklerin dielektrik sabiti farklı çözülerde farklı absorpiyonlar verdiği görülmektedir. Ancak dielektrik sabitlerine bağlı olarak orantılı bir azalma ya da artma gözlenmemiştir.

Tablo 4-4'de de görüldüğü üzere, sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içinde farklı absorpsiyon vermesinden dolayı yapıların metanol içindeki çözeltisine asit ve baz ilavesiyle absorpsiyonlarının değişim grafikleri de incelenmiştir. Bütün sentez bileşiklerinde asit ilavesiyle maksimum dalga boyları azalırken (hipsokromik kayma), baz ilavesiyle maksimum dalga boylarının arttığı (batokromik kayma) gözlenmiştir.

6. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında 5 farklı yeni 1,3,4-tiyadiazol türevi boyarmadde sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin FT-IR, ^{1}H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapı tayini gerçekleştirilmiş ve bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Sentez bileşiklerinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumları incelenmiş, sonuçlar yorumlanmıştır. Görünür bölgede absorpsiyon yapması özelliğinden dolayı bileşiklerin indikatör olarak kullanılma özelliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen bileşiklerin heterosiklik azo boyarmadde olması sebebiyle de tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılabileceği öngörülebilmektedir.

KAYNAKLAR

Aljamali, N. M., Kadhim, A. J., Mohammed, J. H., Ghafil, R. A. A., JK, A., & AAG, R. (2019). Review on Preparation and Applications of Formazan Compounds. International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics, 5(2), 23-33p.Atiya, R. N. (2020). Preparations, Reactions and Biological Activities of 1, 3, 4-Thiadiazole Derivatives: Reviewing Study. Journal of Kufa for Chemical Science Vol, 2(6).

Barboiu, M., Cimpoesu, M., Guran, C., & Supuran, C. T. (1970). 1, 3, 4-Thiadiazole derivatives. part 91. synthesis and biological activity of metal complexes of 5-(2-aminoethyl)-2-amino-1, 3, 4-thiadiazole. Metal-based drugs, 3.

Cordell, G. A. (2008). The alkaloids: chemistry and biology. Academic Press.

Desai, T. R., & Desai, K. R. (1998). Synthesis of azo disperse dyes with 2-amino-5-phenyl-1, 3, 4-thiadiazole moiety for dyeing polyester fibre.

Farghaly, T. A., & Shawali, A. S. (2010). Synthesis and single-crystal X-ray diffraction analysis of new heterocyclic coloured materials. 3-Arylazo-8H-imidazo [1, 2-b] pyrazolo [4, 3-d] pyridazines. Tetrahedron, 66(14), 2700-2704.

Filippa, M. A., & Gasull, E. I. (2014). Experimental determination of naproxen solubility in organic solvents and aqueous binary mixtures: interactions and thermodynamic parameters relating to the solvation process. Journal of Molecular Liquids, 198, 78-83.Bernstein, M. (2002). 10 tips on writing the living Web. A list apart: For people who make websites, *149*. Retrieved May 2, 2006.

French, L. (2005). Dysmenorrhea. American family physician, 71(2).

Gopi, C., Sastry, V. G., & Dhanaraju, M. D. (2017). Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray crystallography, structural activity relationship and antimicrobial activity of some novel 4-(5-(10-(3-N, N-dimethylamino) propyl)-10H-phenothiazine-3-yl)-1, 3, 4-thiadiazole-2-yl) Azo dye/Schiff base derivatives. Future Journal of Pharmaceutical Sciences, 3(2), 79-89.

Gür, M., Yerlikaya, S., Şener, N., Özkınalı, S., Baloglu, M. C., Gökçe, H., ... & Şener, İ. (2020). Antiproliferative-antimicrobial properties and structural analysis of newly synthesized Schiff bases derived from some 1, 3, 4-thiadiazole compounds. Journal of Molecular Structure, 1219, 128570.

Hagar, M., Ahmed, H. A., Aljohani, G., & Alhaddad, O. A. (2020). Investigation of some antiviral N-heterocycles as COVID 19 drug: Molecular docking and DFT calculations. International Journal of Molecular Sciences, 21(11), 3922.

Hallas, G., & Choi, J. H. (1999). Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2-aminothiophenes—part 2: application of some disperse dyes to polyester fibres. Dyes and Pigments, 40(2-3), 119-129.

Harrington, P. J., & Lodewijk, E. (1997). Twenty years of naproxen technology. Organic Process Research & Development, 1(1), 72-76.

Hu, Y., Li, C. Y., Wang, X. M., Yang, Y. H., & Zhu, H. L. (2014). 1, 3, 4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry. Chemical reviews, 114(10), 5572-5610.

Joule, J. A., & Mills, K. (2008). Heterocyclic chemistry. John Wiley & Sons.

Kudelko, A., Olesiejuk, M., Luczynski, M., Swiatkowski, M., Sieranski, T., & Kruszynski, R. (2020). 1, 3, 4-Thiadiazole-Containing Azo Dyes: Synthesis, Spectroscopic Properties and Molecular Structure. Molecules, 25(12), 2822.

Maradiya, H. R., & Patel, V. S. (2002). Thiophene based monoazo disperse dyes for polyester fabric. Journal of the Serbian Chemical Society, 67(1), 17-26.

McNaught, A. D. (1997). Compendium of chemical terminology (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.

Pérez-Ibarbia, L., Majdanski, T., Schubert, S., Windhab, N., & Schubert, U. S. (2016). Safety and regulatory review of dyes commonly used as excipients in pharmaceutical and nutraceutical applications. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 93, 264-273.

Rossi, S. (2013). Adelaide: The Australian Medicines Handbook Unit Trust. Antimycotic imidazoles. part, 4.

Shinde, S. D., & Yadav, G. D. (2015). Insight into microwave assisted immobilized Candida antarctica lipase B catalyzed kinetic resolution of RS-(±)-ketorolac. Process Biochemistry, 50(2), 230-236.

Solmaz, R. (2010). Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. Corrosion Science, 52(10), 3321-3330.

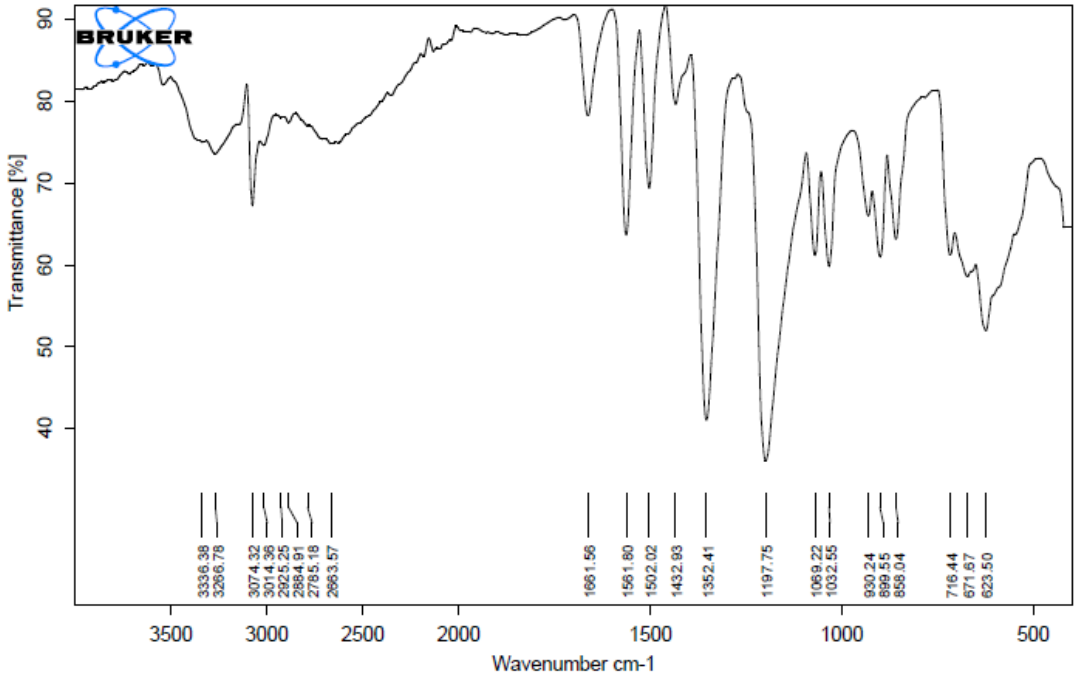
Steenkamp, L., & Brady, D. (2003). Screening of commercial enzymes for the enantioselective hydrolysis of R, S-naproxen ester. Enzyme and microbial technology, 32(3-4), 472-477.

Towns, A. D. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. Dyes and Pigments, 42(1), 3-28.

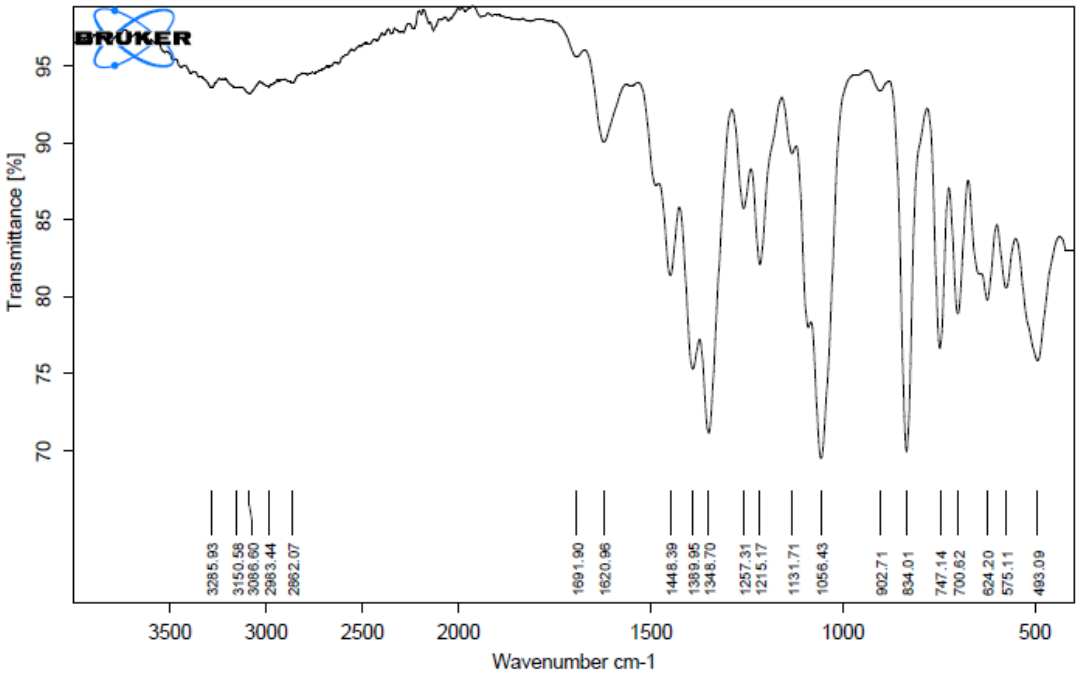
EKLER

EK A BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

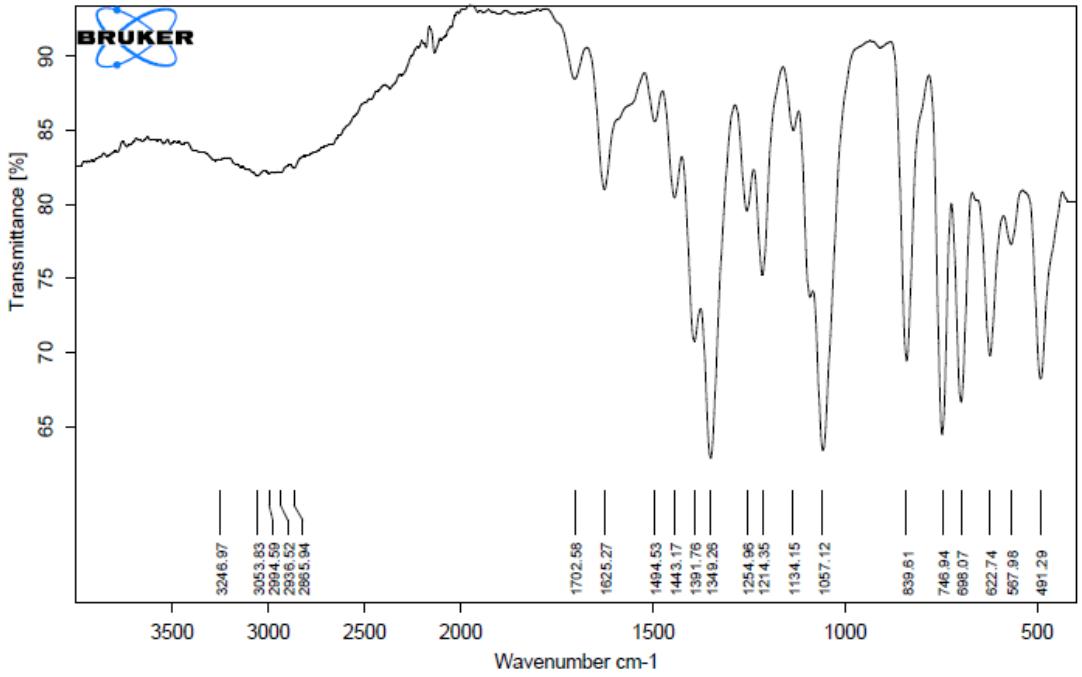
BİLEŞİK I



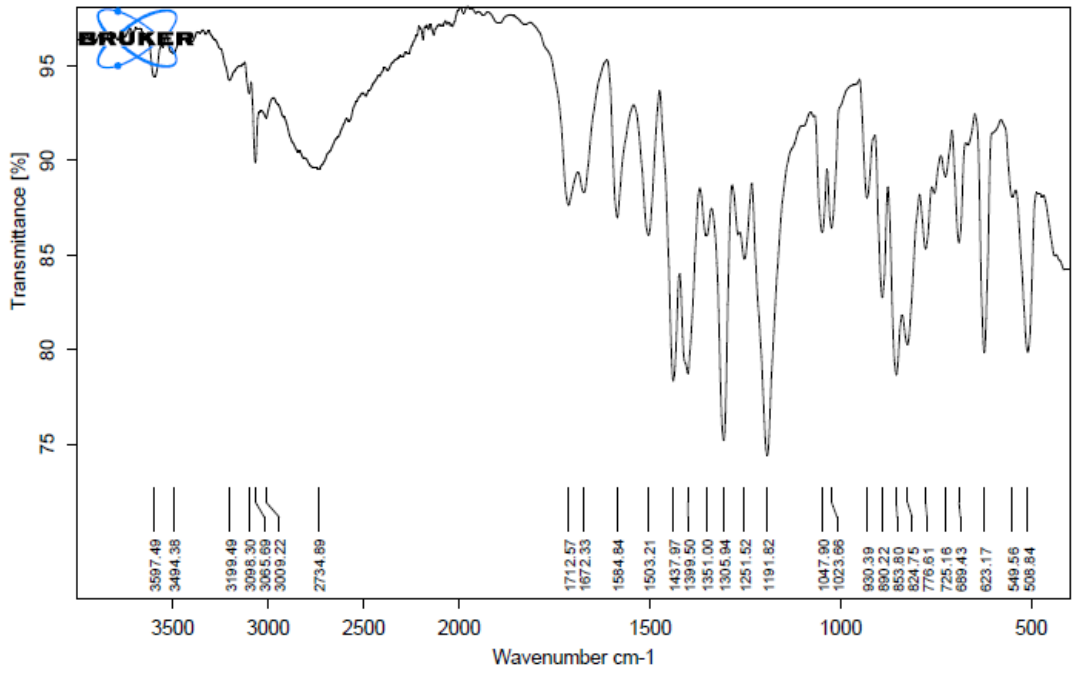
BİLEŞİK II



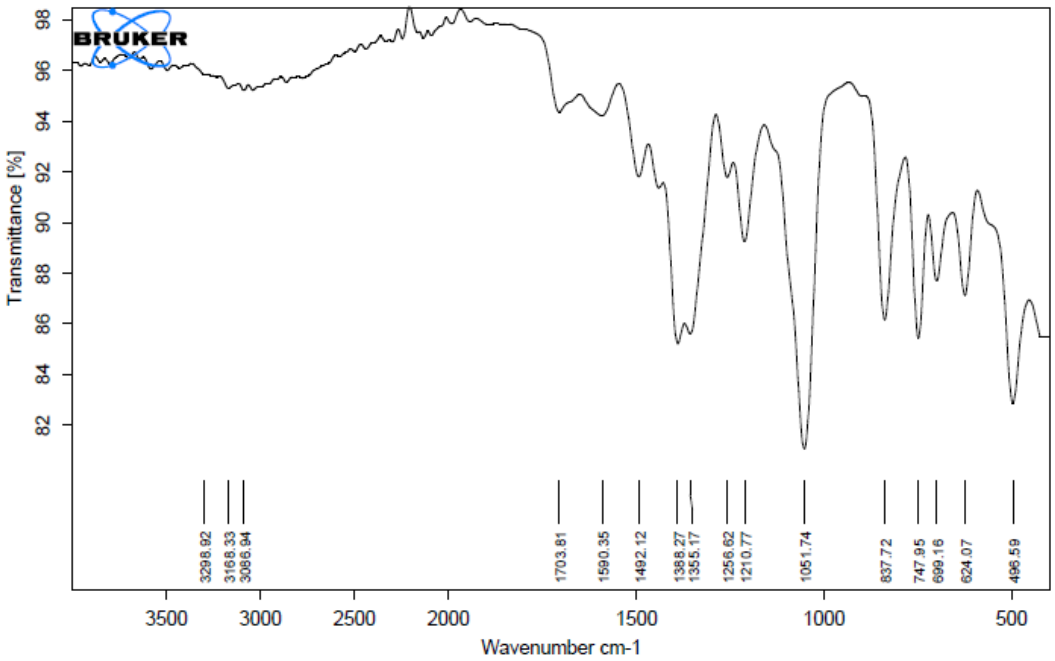
BİLEŞİK III



BİLEŞİK IV

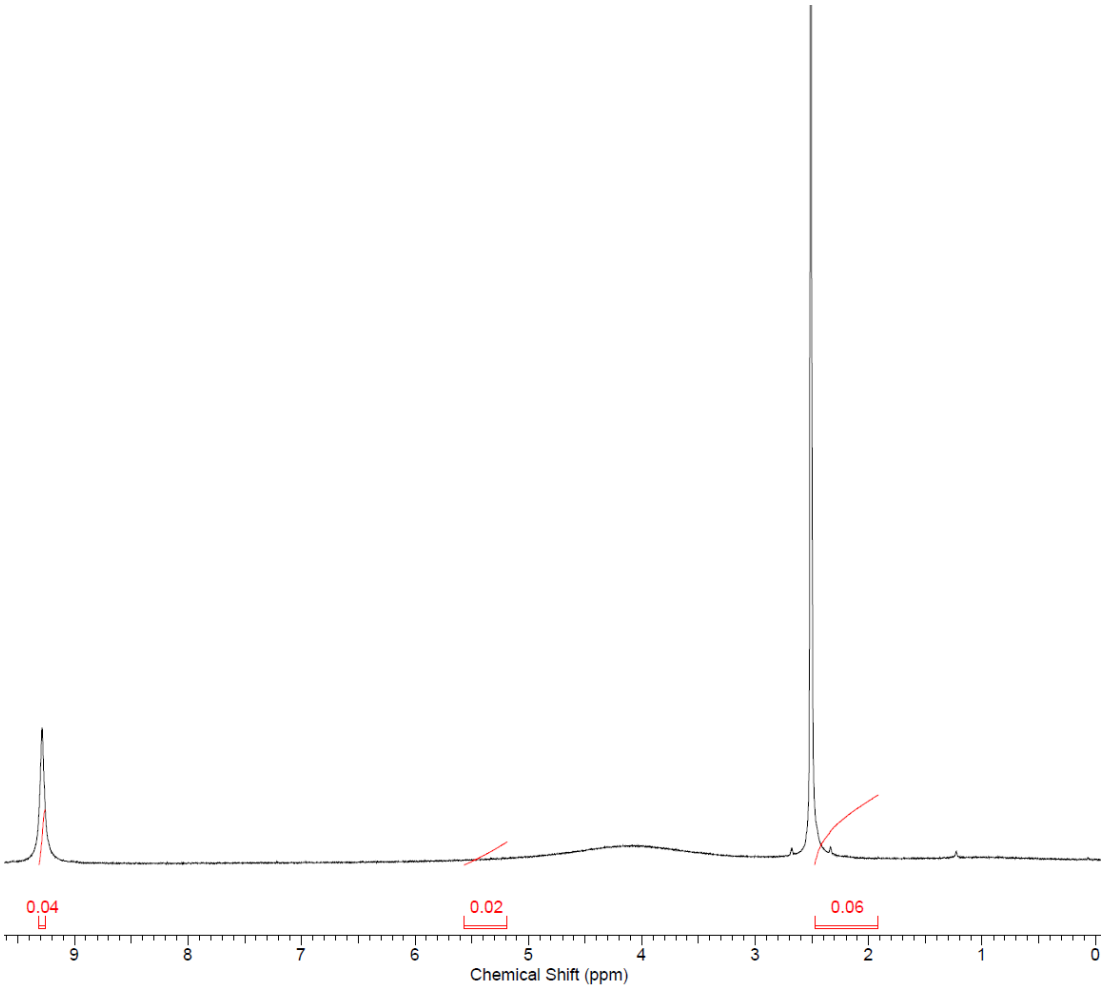


BİLEŞİK V

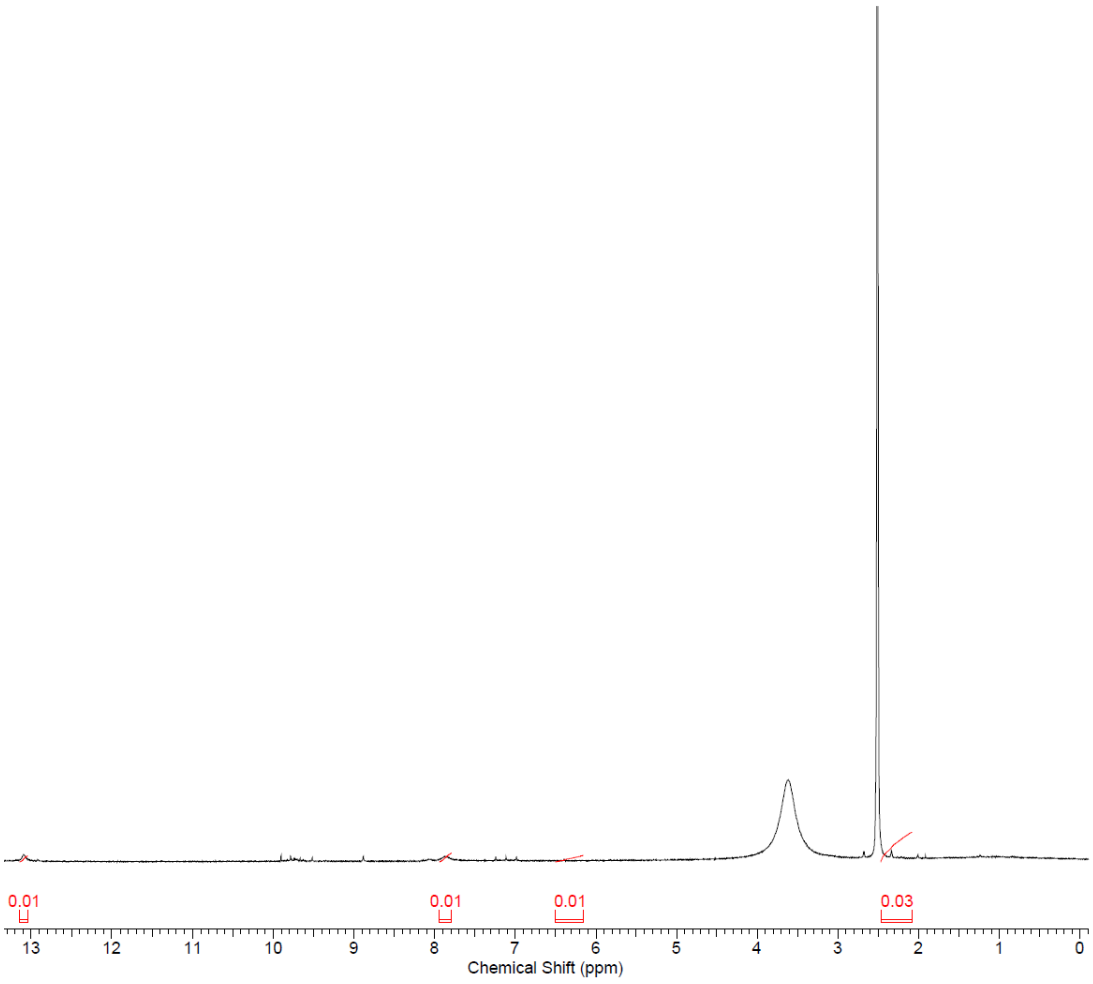

BRUKER
Transmittance [%]
98
96
94
92
90
88
86
84
82
3298.92
3168.33
3086.94
1703.81
1590.35
1492.12
1388.27
1355.17
1256.62
1210.77
1051.74
837.72
747.95
699.16
624.07
496.59
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1

EK B BİLEŞİKLERİN ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI

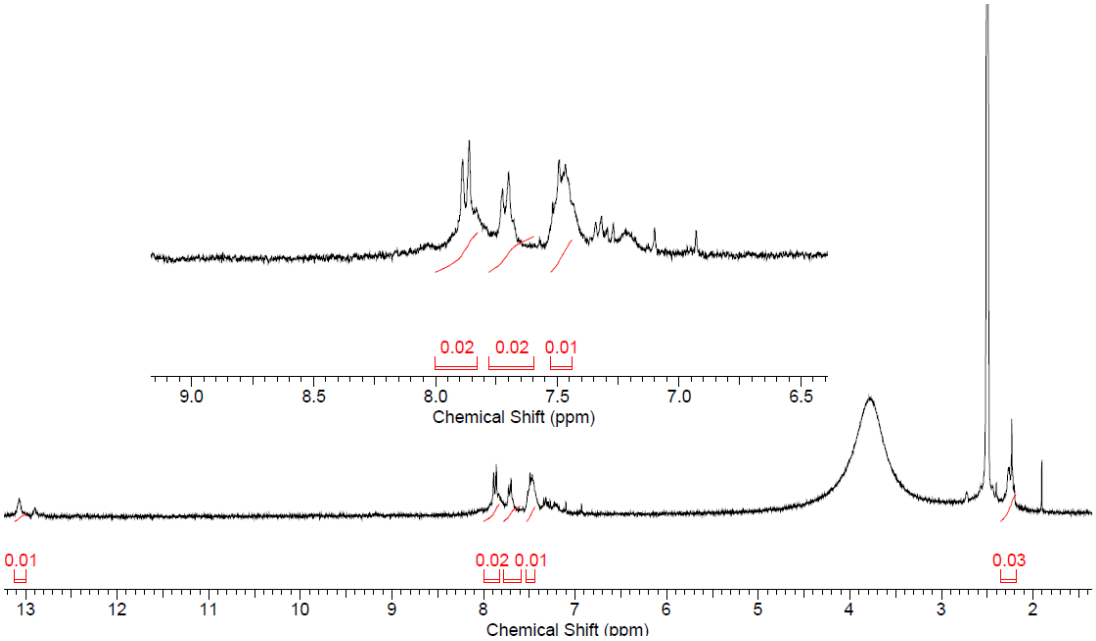
BİLEŞİK I



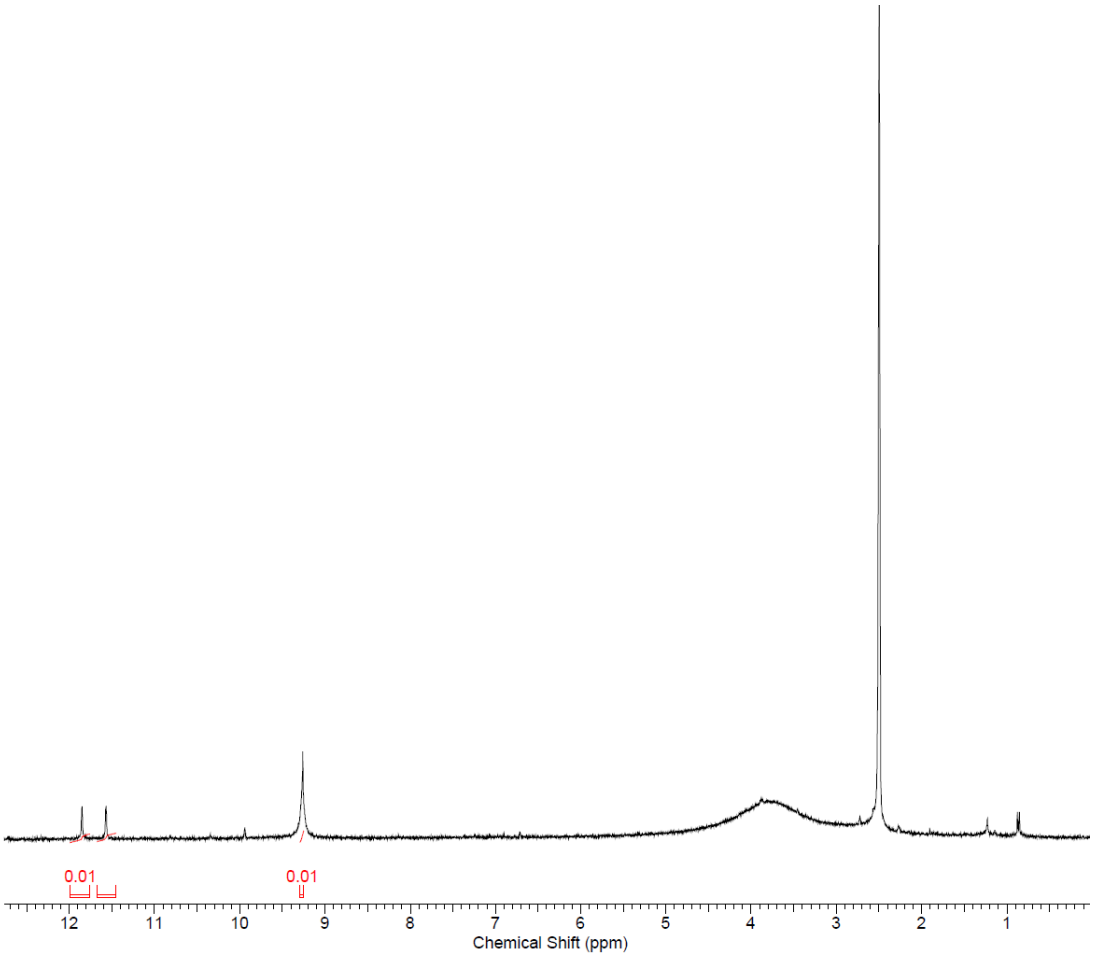
BİLEŞİK II



BİLEŞİK III


0.02
0.02
0.01
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
Chemical Shift (ppm)
0.01
0.02
0.01
0.03
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
Chemical Shift (ppm)

BİLEŞİK IV



BİLEŞİK V

