

(4-Aryldiazenil)anilinlerin Karışık Skuarat Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Spektroskopik Özellikleri

Fatih EYDURAN*^{ORCID}, Melih ÜNSAL, Gözde BODUR

Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, Türkiye

Geliş / Received: 04/07/2018, Kabul / Accepted: 03/08/2018

Özet

Primer aromatik azo-aminlerin, dietoksiskuarat (DES) ile yer değiştirme tepkimesi sonucu; olası ürünlerden tekli yer değiştirme ürünü olan (bileşik M ve G) karışık skuaramatlar (MSA'lar) sentezlendi. Bileşikler M ve G'nin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler (¹H-NMR, FTIR) ve mikro element analizi kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin çeşitli çözücüler içinde UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları da elde edildi. Bileşik G'nin ¹H-NMR spektrumunda, etil grubu protonlarının sinyallerinde, *syn*/*anti* rotamer oluşumundan kaynaklanan bir bozulma gözlenmektedir. Bileşik M'in kloroform ve DMSO içindeki UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumlarından belirlenen λ_{mak} değerleri, *p*-Aminoazobenzen'in karşılık gelen değerleri ile karşılaştırıldığında, bileşik M'in 2-etoksi-3,4-dion-1-siklobütenil grubunun bu çözücüler içinde sırasıyla 14.5 ve 15 nm'lik hipsokromik kaymaya neden olduğu görülebilir. Spektroskopik veriler, bileşikler M ve G'nin kullanılan çözücüler içinde enamin-diketo formda bulunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Azo, skuarat, spektroskopi, skuaramid

Mixed Skuarate Derivatives of (4-aryldiazenyl) anilines

Abstract

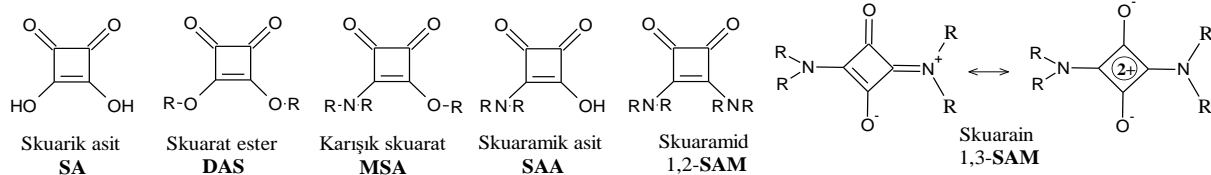
As a result of substitution reactions of primary aromatic azo-amines with diethylsquarate (DES); mixed skuaramates (MSAs), which are the single substitution products from the possible products (compounds M and G), were synthesized. Chemical structures of the compounds M and G were confirmed by spectroscopic methods (¹H-NMR, FTIR) and micro element analysis. In addition, UV-vis absorption spectra of G and M compounds in various solvents were obtained. In the ¹H-NMR spectrum of compound G has been observed a deformation resulting from *syn*/*anti* rotamers formation on signals of ethyl group protons. When the λ_{mak} values determined from UV-vis absorption spectra in the chloroform and DMSO of the compound M are compared with those of *p*-aminoazobenzene, it can be seen that 2-ethoxy-3,4-dione-1-cyclobutenyl group of compound M causes a hipsokromic shift of 14.5 and 15 nm, respectively. Spectroscopic data of the compounds M and G in the solvents used show that they exist in enamine-diketo form.

Keywords: Azo, squarate, spectroscopy, squaramide

1. Giriş

Amid türevi (Şekil 1, skuaramid, SAM), ester (DAS), karışık skuarat (MSA) ve amik asit (SAA) türevlerine göre en önemli ve uygulaması en çok olan skuarat türevidir.

(Storer vd., 2011). SAM'ler, hidrojen bağı verici-alıcı özelliğine sahiptir ve katalizör, moleküler sensör olarak kullanılırlar. Ayrıca, SAM'lerin biyoaktif yapıları da bulunmaktadır (López vd., 2013).



Şekil 1. Skuarat türevlerinin yapıları.

MSA türevleri, SAM'lerin sentezinde ara bileşikler olarak kullanılmakta ve çeşitli biyolojik uygulamalarda yer aldıkları da görülmektedir (Ivanovsky vd., 2007; Kumar vd., 2012). Bazı MSA'lar, SAM'lerin sentezinde kullanmış ve bu SAM'lerin 8'den büyük pH'da hidrolizinin fark edilir olduğu belirlenmiştir (Ximenis vd., 2017). Sentezlenen bir MSA, geleneksel haptelerin yerine yeni etkili bir reaktif bağışıklık güçlendirici (Xu vd., 2005) ve ayrıca bakterilerin çoğalmasını engellemek için bir antikör hidroliz inhibitörü olarak kullanılmıştır (Marin vd., 2007). Demir(III) iyonlarını bağlayabilen N-hidroksi SAM'ler, demir(III) bağlayamayan N-hidroksi MSA'lardan sentezlenmiş ve bunların kemosenör yapımında potansiyel bileşikler olduğu belirtilmiştir (Lim vd., 2003). Tıbbi kimyada oldukça istenen Zn bağlayıcı grup olarak bazı N-hidroksi SAM'ler, N-hidroksi MSA'lardan sentezlenmiştir (Charton vd., 2008).

Dialkylskuarat (DAS)'ların aminler ile olan tepkimeleri aminin yapısına, miktarına ve çözücü niteliğine bağlı olarak SAM'leri (1,2- ve 1,3- izomerleri, Şekil 1), MSA'ları ve benzer şekilde skuarik asit (SA) ise SAM'leri ve skuaramik asit (SAA) türevlerini oluşturabildiği ifade edilmiştir (Neuse ve Green, 1973a; Neuse ve Green, 1973b; Neuse ve Green 1974; Storer vd., 2011). H₂SO₄ katalizörlüğünde 1,2-SAM'lerin 1,3-SAM'lere dönüşebildiği gösterilmiştir (Manecke ve Gauger, 1967). Bir eşdeğer bir birincil veya ikincil alifatik amin'in DAS ile tepkimesinden karşılık gelen MSA elde edilebilir. Bu MSA'nın, eşdeğer miktarda bir başka amin ile tekrar tepkimesi sonucunda simetrik olmayan bir SAM veya hidrolizlenmesi yoluyla bir SAA elde edilebilir (Hutchings vd., 1998; Ivanovsky

vd., 2007). MSA'ların sentez yöntemleri Kısım 2.2'de yer verilmektedir.

Azo boyarmaddeleri, en önemli renklendirici yapılarından biridir. Lif ve polimer renklendirmenin yanı sıra, tıbbi çalışmalar ve lazer disklerle optik bilgi saklanması gibi uygulama alanlarına sahip yapılardır (Palekar vd., 2010). p-Aminoazobenzen gibi serbest amino grubu bulunan azo-amin boyarmaddeleri (Şekil 2) literatürde çok az yer almaktadır ve yeni özellikler elde etmek için sentetik kimya açısından önemli olabilirler. Fonksiyonel boyarmaddeler olarak bilinen bazı 1,3-SAM'ler (skuarainler), SA ve primer aromatik aminlerin n-butanol/benzen (veya toluen)'den oluşan azeotropik karışım içinde suyun tuzaklanmasıyla gerçekleşen tepkimeden elde edilmiştir (Park vd., 2005). p-aminoazobenzen ile karşılık gelen 1,3-SAM'a ait bir patent literatürde mevcuttur (Sprenger, 1971). Buradan hareketle; bu çalışmada, azo-amin boyarmaddeleri ve dietil skuarat (DES) arasındaki yer değiştirme tepkimesi yoluyla literatürde olmayan 1,2-SAM'lerin veya MSA'ların elde edilmesi ve böylece azo-amin boyarmaddelerine yeni özellik kazandırılması amaçlanmaktadır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kimyasallar ve cihazlar

Anilin, dietil skuarat (3,4-dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion, DES), NaNO₂, KOH, KBr, H₂SO₄, HCl, buzlu asetik asit, kloroform, N,N-dimetil formamid (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) SIGMA firmasından, 2-aminobenzotiyazol ALFA-AESAR firmasından ve etanol MERCK firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıkta olup tekrar saflaştırılmadan ilgili sentezlerde kullanıldı. NMR spektrumları için Bruker-Ultrashield 300 MHz, FT-IR spektrumları için

MATTSON 1000, absorpsiyon spektrumları için UNICAM UV2-100 UV/Visible, mikro element analizi için PERKIN ELMER 2400 ve erime noktası tayini için ELECTROTHERMAL cihazları kullanılmıştır. Sentezde kullanılan amino azo boyarmaddeleri literatürde verilen metotlar (Furniss vd., 1989; Zadrozna ve Kaczorovska, 2008) izlenerek sentezlenmiş ve ileri sentezlerde kimyasal yapıları aydınlatılmadan kullanılmıştır.

2.2. MSA'ların sentezi

SAM'ler, yoğunca çalışılan yapılardır ve özellikle asimetrik SAM'lerin sentezlerinde ara bileşik olarak MSA'lar kullanılmaktadır (Hutchings vd., 1998; Mukkanti ve Periasamy, 2005). MSA'lar genellikle bir eşdeğer birincil veya ikincil alifatik amin'in bir DAS ile tepkimesinden elde edilmektedir. Bazı MSA'lar, asimetrik bir ester olan t-bütiletilskuarat'ın t-bütoksi grubuyla çeşitli aminler ile yer değiştirmesi sonucu elde edilmiştir (Charton vd., 2008). Amin ve alkoksi grubu arasındaki yer değiştirme tepkimesi, katılma ve ayrılma basamaklarını içeren iki basamaklı mekanizmaya sahiptir (Cohen ve Cohen, 1965; Storer vd., 2011; Neuse ve Green, 1973b). Buradaki yer değiştirme kolaylığı, aminin alifatik veya aromatik olmasına göre değişmektedir (Storer vd., 2011). MSA sentezinde, kullanılan güçlü nükleofilik alifatik amin ile bir miktar SAM de oluşabilmektedir. Bunu engellemenin bir yolu, aminin nükleofilik gücünün az olduğu çözücülerde amini ortama azar azar ilave ederek tepkimeyi gerçekleştirmektir (Süleymanoğlu vd., 2012). Genelde, alifatik aminlere göre nükleofilik gücü daha düşük olan aromatik aminlerin DAS'lar ile yer değiştirme tepkimesi daha uzun sürmekte ve istenen 1,2-SAM yanında 1,3-SAM'ler de oluşabilmektedir (Storer vd., 2011). Tretilamin (TEA) gibi bir bazın ortama

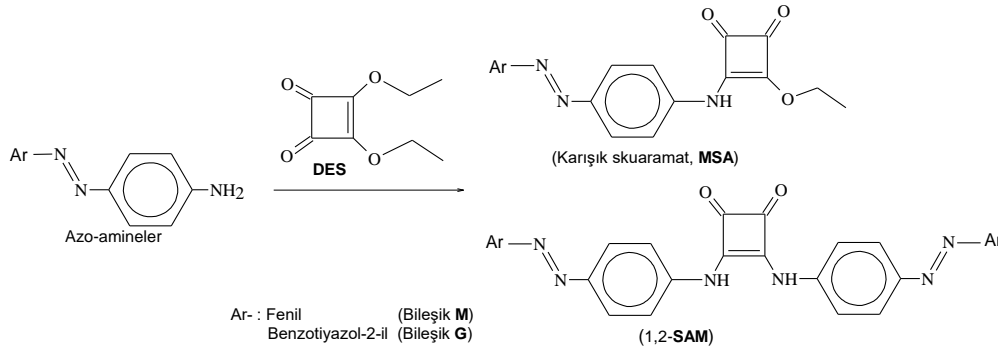
eklenmesinin 1,2-SAM'lerin oluşumunu hızlandırdığı ifade edilmiştir (Mukkanti ve Periasamy, 2005; Charton vd., 2008). Asimetrik SAM'lerin sentezi işleminde bazı MSA'lar için, etanol içerisinde DES ve aromatik aminin çinko triflorometansülfonat katalizörlüğündeki tepkimesinden nispeten iyi bir verim elde edilmiştir (Rostami vd., 2010). Asimetrik SAM'ler için dimetil skuarat (DMS) ile metanol ortamında tek kaplı sentez yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde ortamda oluşan MSA'lar izole edilmeden tepkime ortamına ikinci aminin ilavesiyle çok değişik verimlerde SAM'lerin elde edildiği kaydedilmiştir (Requena vd., 2015).

Bazı DAS'ların 2.2 eşdeğer anilin ile DMF, dioksan, tetrahidro furan (THF), metanol içinde farklı sürelerde ve sıcaklıklardaki tepkimelerinde değişik oranlarda 1,2- ve 1,3-SAM ve yanı sıra değişik oranlarda MSA oluştuğu veya oluşmadığı kaydedilmiştir. DES ile en düşük MSA verimi, dioksan içinde 14 saat ve 98°C'de %37 olarak (1,2-SAM verimi %56), en yüksek MSA verimi, DMF 15 dakika içinde 20-60°C aralığında %95 olarak (1,2-SAM verimi %2.5) ancak 63°C'de 15 saat sürede %11 (1,2-SAM verimi %68) olarak elde edilmiştir (Park vd., 2005; Manecke ve Gauger, 1967; Neuse ve Green 1973b). Aromatik aminlerin, SA ile 1,3-SAM'leri, DAS'lardan özellikle DMS ile 1,2-SAM'leri nispeten iyi verimle oluşturabildiği anlaşılmıştır (Park vd., 2005; Requena vd., 2015).

Serbest amino grubu bulunan azo-aminlerin 1,2-SAM ve MSA türevleri hakkında literatür bilgisi yoktur. Literatürde sadece p-aminazobenzen'in SA ile n-bütanol/benzen karışımında suyun tuzaklanmasıyla 1,3-SAM yapısını %95 verimle oluşturduğu belirtilmiştir (Sprenger, 1971). SAA sentez yöntemine göre (Xie vd., 2004; Sanna vd., 2010) yapılan ön denemelerimizde, azo-

aminlerin su içerisinde SA ile tepkimeye girmedeği görülmüştür. SA, metanol hariç (Cohen ve Cohen, 1966) alkoller ile karşılık gelen DAS'ları oluşturmaktadır (Schmidt, 1980), dolayısıyla 1,2-SAM elde etmek için tepkimede SA yerine bir DAS kullanılmış olur. DAS'ların aromatik bir aminle olan tepkimesinden hangi yer değiştirme ürününün oluşacağı sıcaklık, derişim ve çözücü niteliğine bağlı olarak oldukça farklılık gösterebilmektedir. Yukarıda belirtilen durumlar göz önüne alındığında,

azo-amin'lerden MSA veya 1,2-SAM yapılarını oluşturmak için azo-amin'lerin DAS'lar ile tepkimeye girip girmeyeceğinin belirlenmesi için bir ön çalışma yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu açıdan, azo-amin'lerin DES'deki etoksi gruplarıyla hangi yer değiştirmeyi (Şekil 2) gerçekleştirebildiğini belirleme hususunda, DES ve azo-aminler arasındaki yer değiştirme tepkime yöntemiyle 1,2-SAM'ların veya MSA'ların elde edilmesi planlanmıştır.



Şekil 2. MSA'ların veya 1,2-SAM'lerin sentez tepkimesi.

2.2.1 3-Etoksi-4-(4-fenildiazenil)fenilamino)-siklobüt-3-en-1,2-dion'un sentezi (Bileşik M)

0,02 ml (0,177 mmol) dietil skuarat (3,4-Dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion) ve 0,05 ml (0,354 mmol) TEA karıştırılır. Karışımın üzerine 0,07 g (0,354 mmol) p-aminoazobenzen ilave edilir, 5 dk karıştırılır. Sonra karışıma 20 ml toluen eklenir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğumayla beraber ilk açık sarı çökelek oluşunca karışım hızlıca süzülür ve bu sarı çökelek atılır. Diğer taraftan süzüntü 5-10 dakika bekletilir ve koyu sarı çökelek oluşur. Oluşan katı süzülür, kurutulur ve etanolden saflaştırılır (Ünsal, 2013). e.n= 210°C, verim %20. Hesaplanan %C:67.28, %H:4.71, %N:13.08; Bulunan: %C:66.85, %H:4.62, %N:12.81.

2.2.2 3-(4-(Benzotiyazol-2-ilazo)fenilamino)-4-etoksi-siklobüt-3-en-1,2-dion'un sentezi (Bileşik G)

0,172 gr 4-((1,3-Benzotiyazol-2-il)diazenil)anilin (0,1 mol) ve 0,05 mol 3,4-dietoksi-3-siklobüten-1,2-dion, 40 ml n-bütanol ve 20 ml toluen karışımına ilave edilir. Bu karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan katı süzülür ve atılır, sonrasında süzüntü uçurulur ve etanolden saflaştırılır (Bodur, 2013). e.n: 280-290°C, verim %20. Hesaplanan: % C:60.31, %H:3.73, %N:14.81, %S: 8.47; Bulunan: %C: 59.97, %H:3.58, %N:14.69, %S: 8.29.

3. Bulgular

3.1 FTIR spektrumları

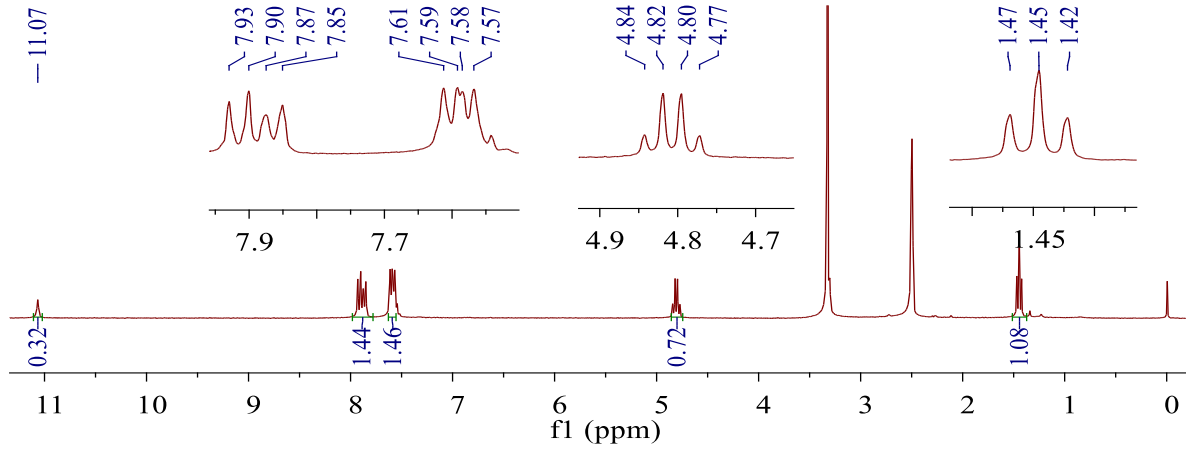
Bileşik M ve G'nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumlarında; Bileşik M için 3412 cm⁻¹'de N-H, 3013 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2970 cm⁻¹

1 'de alifatik C-H, 1794 ve 1707 cm^{-1} 'de C=O, 1616 ve 1576 cm^{-1} 'de C=C ve bileşik G için 3435 cm^{-1} 'de N-H, 3059 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2923 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1793 ve 1706 cm^{-1} 'de C=O, 1600 ve 1540 cm^{-1} 'de C=C titreşimlerine karşılık gelen bandlar mevcuttur.

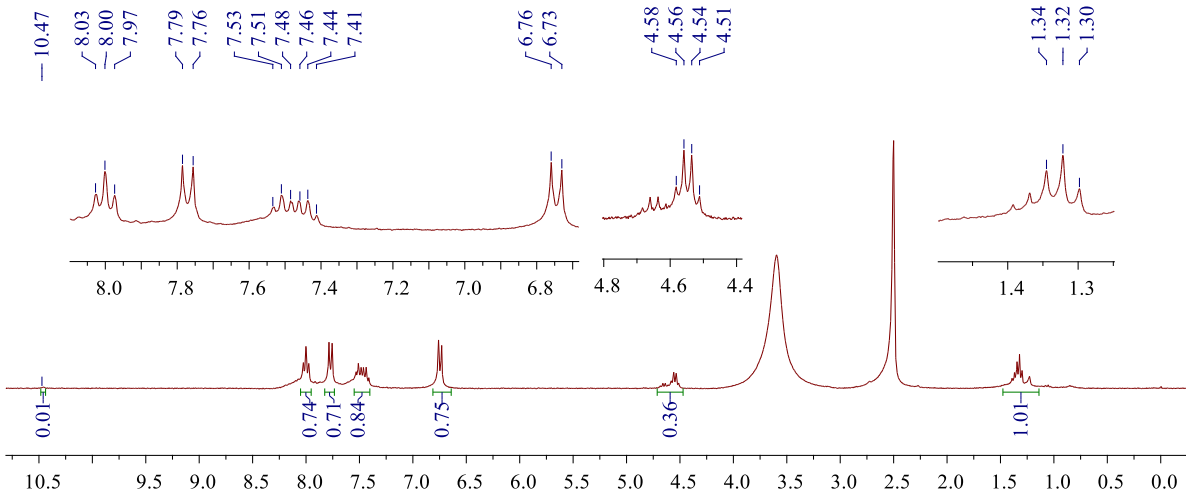
3.2 $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Bileşik M'nin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3) $\delta=1,472-$

1,448-1,425 ppm'de OCH_2CH_3 protonlarına ait üçlü ($J=7$ Hz) ve $\delta=4,845-4,822-4,798-4,775$ ppm'de dördü ($J=7$ Hz), $\delta=7,933-7,903$ ppm'de fenil halkası C_2H ve C_6H protonlarına ait ikili ($J=9$ Hz), $\delta=7,878-7,854$ ppm'de diğer fenil halkası C_2H ve C_6H protonlarına ait ikili ($J=7$ Hz), $\delta=7,61-7,57$ ppm'de her iki halkadaki C_3H , C_4H , C_5H , C_3H ve C_5H protonlarına ait çoklu sinyaller ve $\delta=11,07$ ppm de ise N-H protonuna ait sinyal görülmektedir (Ünsal, 2013).



Şekil 3. Bileşik M'nin DMSO- d_6 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4. Bileşik G'nin DMSO- d_6 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

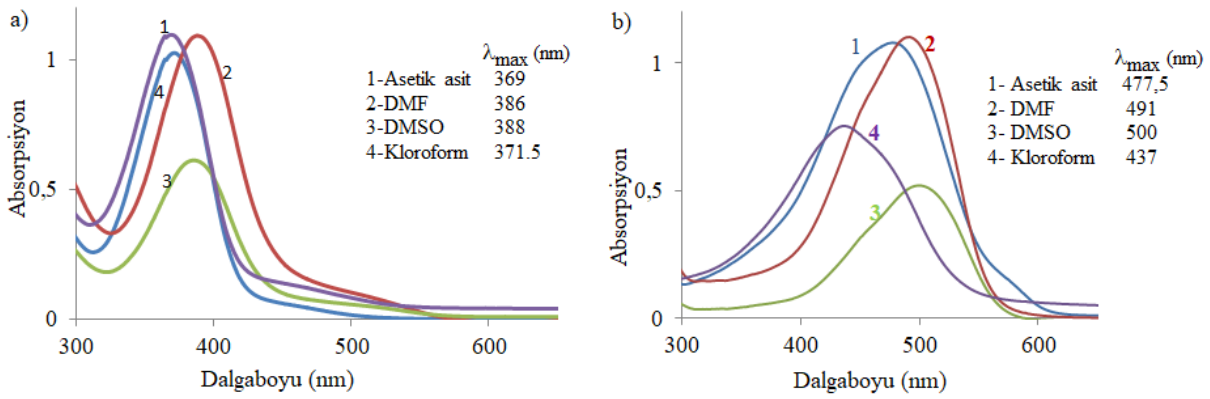
Bileşik G'nin DMSO- d_6 içinde oda sıcaklığında alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4) $\delta=1,345-1,322-1,299$ ppm'de $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ protonlarına ait üçlü ($J=7$ Hz) ve $\delta=$

4,582-4,559-4,536-4,513 ppm'de dördü ($J=7$ Hz), $\delta=8,028-8,001$ ppm'de benzotiyazol halkası C_7H ve 8,000-7,974 ppm'de C_4H protonlarına ait ikili ($J=8$ Hz), $\delta=7,786-$

7,756 ppm'de fenil halkası C_2H ve C_6H protonlarına ait ikili, $\delta=7,53-7,51-7,48$ ppm'de benzotiyazol halkası C_6H protonlarına ait üçlü ve $\delta= 7,45- 7,43- 7,41$ ppm' de C_5H protonlarına ait üçlü ve $\delta=6,77-6,74$ ppm' de fenil halkası C_3H ve C_5H protonlarına ait ikili sinyaller ve $\delta= 10,470$ ppm'de N-H protonuna ait tekli sinyal görülmektedir. C_7H ve C_4H protonlarına ait ikili sinyaller birbiri sınırında bitişik halde üçlü sinyal olarak görülmektedir (Bodur, 2013).

3.3 UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Bileşik M ve G'nin oda sıcaklığında, yaklaşık $10^{-6}-10^{-7}$ M konsantrasyonlarındaki çeşitli çözücüler içinde alınan UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 5. (a) Bileşik M, (b) bileşik G'nin çeşitli çözülerdeki UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları (Ünsal, 2013; Bodur 2013)

4. Sonuç ve Tartışma

Aşağıda bileşik M ve G'nin FTIR ve 1H -NMR spektrumlarından elde edilen bulguları ve bileşiklerin sentezleri iki ana başlık halinde yorumlanmaktadır.

4.1 Spektroskopik

1600-1800 cm^{-1} arasında 1,2-SAM izomerlere ait C=O grubuna ait band gözlenirken, 1,3-SAM izomerlerde böyle bir band gözlenmemektedir (Gauger ve Manecke, 1970). Bileşik M ve G'nin KBr içinde alınan FTIR spektrumlarındaki belirtilen titreşim frekansları (Kesim 3.1) bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların titreşim frekansları ile uyumludur. Spektrumlarda C=O grubu gerilimlerinin olması, bileşik M ve G'nin 1,3-SAM yapısında olmadığını göstermektedir.

Bileşiklerin N-H ve C=O grubu titreşimlerine ait bantların varlığı ise bileşiklerin katı fazda enamin-diketo (Şekil 6) tautomerik formda olduğuna işaret etmektedir. Literatürlerde, MSA'ların muhtemel tautomerik yapılarından enamin-diketo tautomerik formu, bileşik M ve G'nin Şekil 6'da gösterilen formu ile verilmektedir (Süleymanoğlu vd., 2012; Rotger vd., 2004) ve ayrıca imin-enol-keto veya imin-diketo tautomerik yapıda bulunan herhangi bir MSA yapısı da bildirilmemiştir.

Bileşik M ve G'nin DMSO- d_6 içinde alınan 1H -NMR spektrumları (Şekil 3 ve 4), bileşiklerin yapısını açıklamaktadır. Spektrumlarda etoksi grubuna ait üçlü ve dördü sinyaller, bileşik G'de bozulmuş olarak, bileşik M'de ise normal olarak görülmektedir. Bazı MSA yapılarında, N-H

ve O atomu arasında molekül içi hidrojen bağı oluşmasıyla *syn* ve *anti* olmak üzere iki ayrı rotamer ortaya çıkabilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda iki rotamerin N-H ve N-R grubu protonların her biri ayrı iki farklı bölgede sinyaller verdiği ve O-R protonlarının sinyallerinin ise bozulmuş biçimde gözlemlendiği bildirilmektedir (Rotger vd., 2004). Bu *syn/anti* oranının sıcaklığa ve derişime bağı bir denge sabiti ile değişimi söz konusudur. Dönme enerji eşiğinin aşıldığı daha yüksek sıcaklıklarda ise, O-R grubuna ait sinyalleri beklendiği şekilde düzelirken, N-H ve N-R'e ait her bir iki ayrı sinyaller ancak genişlemiş halde tek bir sinyal olarak gözlenebilmiştir (Süleymanoğlu vd., 2012; Rotger vd., 2004). Bileşik G'nin ¹H-NMR spektrumunda etoksi grubunun sinyallerinin bozulmuş olarak gözlenmesi, bileşik G'de O ve N-H arasında hidrojen bağı oluşumuyla N-Ar grubunun *syn* ve *anti* rotamerlerinin yerine O-R grubunun iki rotamer oluşturduğuna (Şekil 4) ve dönme enerji eşiğinin bileşik M'den daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Spektrumlarda 10-11 ppm'de N-H sinyallerinin gözlenmesi de, bileşiklerin DMSO içinde enamin-diketo taotomerik (Şekil 6) yapıda bulunduğunu göstermektedir.

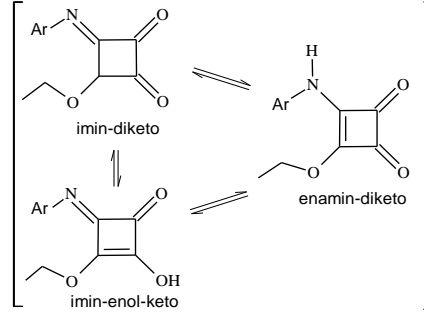
Bileşik M ve G'nin oda sıcaklığında kullanılan tüm çözücülerde alınan UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları (Şekil 5) incelendiğinde, bileşiklerin absorpsiyon bandlarının temelde birbirlerine benzer ancak bileşik G'de hafif omuzlanmış olduğu görülmektedir. Çözücü içinde *syn/anti* rotamerlerin oluşumu, gözlenen bu omuzlanmaya yol açabileceğini düşündürmektedir. Dielektrik sabitlerine göre çözücüler, CHCl₃ (4.81) < Asetik asit (6.17) < CH₃OH (32.66) < DMF (36.71) < DMSO (44.45) şeklinde artış göstermektedir (Reichardt, 1990). Molekülün uyarılmış hali temel halinden daha polar olduğunda, artan

çözücü polaritesi λ_{mak} değerinde batokromik kaymaya neden olur (Zollinger, 1991). Kullanılan çözücülerde polarite artışı sonucunda, Bileşik M ve G'nin λ_{mak} değerlerinde bileşik M için asetik asetik asit haricinde batokromik kaymaya neden olduğu söylenebilir (Şekil 5). Literatürdeki p-aminoazobenzenin kullanılan çözücüler (sikloheksan < dioksan < diklormetan < bütanol < aseton < etanol < DMSO) içerisinde dioksan hariç artan dielektrik sabitine karşı bileşiğin λ_{mak} değerlerinde hafif batokromik kaymalar olduğu görülmektedir (Zakerhamidi vd., 2012). Bileşik M'in kloroformdaki λ_{mak} değerinde, asetik asitteki değerine göre 2.5 nm'lik hipsokromik ve bileşik G için 40.5 nm'lik bir batokromik kayma gözlenmektedir.

Her iki bileşik DMF içinde, DMSO içindeki ile benzer ancak daha az batokromik kayma göstermektedir. Kullanılan çözücüler arasında en büyük $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değeri bileşik M'de 19 nm ve bileşik G'de 63 nm'dir. Kloroform içinde bileşik M ve G'in $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değeri 65.5 nm iken, DMSO içinde $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değeri 112 nm'dir ($\Delta\lambda_{\text{mak}}=56.5$). Bileşik M'in DMSO ve kloroform arasında $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değeri 16.5 nm'lik bir batokromik kaymaya karşılık gelmektedir. Kloroformda bileşik M p-aminoazobenzen ($\lambda_{\text{mak}}=386$ nm) ile kıyaslandığında, amin grubuna bağı 2-etoksi-3,4-dion-1-siklobütenil grubu λ_{mak} değerinde 14.5 nm'lik ve bezer şekilde DMSO'de (p-Aminoazobenzen, $\lambda_{\text{mak}}=403$ nm) (Zakerhamidi vd., 2012) 15 nm'lik hipsokromik kaymaya neden olmuştur. Kimyasal yapıda fenil grubu yerine benzotiyazol-2-il grubunun yer alması, kloroformda 51 nm ve DMSO'de 97 nm'ye karşılık gelen bir batokromik kayma yarattığı söylenebilir. p-Aminoazobenzen'in DMSO ve kloroform içinde $\Delta\lambda_{\text{mak}}$ değeri 17 nm iken fenil yerine benzotiyazol-2-il grubunun geçmesiyle 46 nm olmuştur.

Absorpsiyon bandında bir ya da daha fazla sayıda isosbestik noktanın varlığı, bir dengeye olduğuna dair en önemli kanıttır (Peng vd., 1992; Gordon ve Gregory, 1983). Bileşiklerin kullanılan çözücüler içerisinde tek bir absorpsiyon bandı oluşturması ve

isosbestik noktanın veya birden fazla λ_{mak} 'un gözlenmemesi, bileşiklerin NMR verilerini desteklemekte ve bileşiklerin kararlı ve tek bir tautomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Bileşik M ve G'nin olası tautomerik yapıları.

4.2 Sentez

DAS'ların anilin ile yer değiştirme tepkimelerinde 1,2-SAM ve 1,3-SAM bileşikleri, ara basamakta oluşan bir MSA yapısı üzerinden yürüyen bir mekanizma sonunda elde edilmektedir (Neuse ve Green 1973b). Anilin'in DMS ile DMF içinde 63°C'de tepkimesi 2 saatten 15 saate çıkarıldığında MSA veriminde %51'lik düşüş olduğu, DES ile dioksan içinde 14 saatte MSA için %37'lik ve 1,2-SAM için %56'lık verim elde edildiği kaydedilmiştir (Neuse ve Green 1973). İki eşdeğer azo-amin'nin DES ile çeşitli çözücüler içerisinde etkileştirilmesi sonucunda herhangi bir katı ürün elde edilememiştir. Bileşik M'nin TEA/toluen karışımında, bileşik G'nin ise n-bütanol/toluen karışımında DES ile geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında etkileşmesi sonunda tepkimeye girmemiş azo-amin ortamdan geri alındıktan sonra bir katı ürünleri elde edilebilmiştir. Katı ürünlerin yapısal analizi sonucunda, her iki azo-aminin muhtemel yer değiştirme ürünlerinden sadece tekli yer değiştirme ürünü olan MSA (Şekil 2) yapısını

oluşturduğu belirlenmiştir (Neuse ve Green 1973). Yukarıda verilen literatüre göre DES ve anilin dioksan içinde %37'lik verimle MSA ve %56 verimle 1,2-SAM yapısını oluştururken, çalışmamızda DES ve iki eşdeğer azo-aminler %20 verimle MSA yapısını oluşturmuştur.

DAS'ların anilin ile 1,2-SAM, 1,3-SAM ve MSA'nın her birinin oluşumlarına ait sistematik bir çalışma literatürde mevcuttur (Neuse ve Green 1973b). Tretilamin (TEA) gibi bir bazın ortama eklenmesinin 1,2-SAM'lerin oluşumunu hızlandırdığı bildirilmiş olsa da (Mukkanti ve Periasamy, 2005; Charton vd., 2008), bileşik M'in TEA içinde ve bileşik G'nin TEA kullanmadan butanol/toluen karışımı içinde sentezleri sonucunda, her iki sentezde düşük ve aynı verimle sonuçlanmıştır. Bu yüzden, DAS'ların 1,2-SAM ve MSA oluşturmasına yönelik kimyasal davranışın belirlenmesi için, azo-aminler gibi farklı yapıda aminler ile amin miktarını, çözücü niteliğini ve sıcaklık değişimini ele alan daha geniş bir sistematik çalışmaya ihtiyaç duyulduğu ifade edilebilir.

4.3 Sonuç

Bu çalışmada, azo-amin boyarmaddeleri ve DES arasındaki yer değiştirme tepkimesi yoluyla literatürde olmayan 1,2-SAM'lerin veya MSA'ların elde edilmesi ve böylece azo-amin boyarmaddelerine yeni özellik kazandırılması amaçlanmış ve primer aromatik AAD'lerin, DES ile tekli yer değiştirme ürününe karşılık gelen MSA'ları olan bileşik M ve G sentezlenmiştir. ¹H-NMR ve FTIR spektroskopisi ve mikro element analizi yöntemleri kullanılarak bileşik M ve G'nin kimyasal yapıları doğrulandı. Bileşiklerin CHCl₃, asetik asit, DMF ve DMSO içinde UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları elde edildi. ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, bileşik G için kaydedilen spektrumda yapıdaki etil grubu protonlarına ait sinyallerde, *syn/anti* rotamer oluşumundan kaynaklanan bir bozulma gözlenmiştir. Bileşiklerin UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları değerlendirildiğinde, bileşik M'in kloroform ve DMSO için gözlenen λ_{mak} değerleri p-aminoazobenzen'in karşılık gelen değerlerine göre sırasıyla 14.5 ve 15 nm'lik hipsokromik kaymaya sahip olduğu görülmüştür. Bu hipsokromik kaymalar 2-etoksi-3,4-dion-1-siklobütenil grubunun varlığına bağlanabilir. Spektroskopik veriler, bileşikler M ve G'nin kullanılan çözücüler içinde enamin-diketo formda (Peng vd., 1992; Gordon ve Gregory, 1983) bulunduğunu desteklemektedir.

Bileşik M ve G, kullanılan çözücülerde (bileşik G için kloroform hariç) birbirlerine yakın tek absorpsiyon bandları ve λ_{mak} değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç, tekstil endüstrisinde düzgün renk tonunda boyama için uygun olabileceğini göstermektedir. Ortamda bulunan tautomerik yapılar boyarmaddenin renginde farklılık yaratabilmektedir (Gordon ve Gregory, 1983). Ayrıca, skuarilyum boyarmaddeleri (squarylium, 1,3-SAM yapıları) fonksiyonel

boyalar olarak çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmuş yapılardır (Park, 2005) ve bileşik M ve G gibi yapıların 1,2-SAM veya 1,3-SAM'leri oluşturmalarına bağlı olarak yeni materyaller geliştirilebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi BAP birimi tarafından FEF15009 numaralı proje ile desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

- Bodur G. (2013).“Yeni skuar esteramid maddeleri”, Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 33-50.
- Charton J, Charruault L, Poulain RD and Deprez B. (2008).“Alkylsquarates as Key Intermediates for the Rapid Preparation of Original Drug-Inspired Compounds”, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 11, 294-303.
- Cohen S and Cohen SG. (1966). “Preparation and Reactions of Derivatives of Squaric Acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones”, *Journal of the American Chemical Society.*, 88(7), 1533-1536.
- Furniss BS, Hannoford AJ, Smith PWG and Tatchell AR. (1989).“Vogel's Textbook of practical Organic Chemistry”, Longman scientific&Technical, England, 952.
- Gauger J and Manecke G. (1970).“Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen, I”, *Chem. Ber.* 103, 2696- 2706.

- Gordon, P. F. and Gregory, P. (1986). "Methods of Organic Chemistry in Colour, New York:Springer-Verlag, p.96-100.
- Hutchings MG, Ferguson I, Allen S, Zyss J, Ledoux I. (1998). "Non-linear Optical Properties of Squarate Esters and Amides", *J. Chem. Research (S)*, 244-245.
- Ivanovsky SA, Dorogov MV, Kravchenko DV and Alexandre N. (2007). "Synthesis of the Substituted 3-cyclobutene-1,2-diones", *Synthetic Communications*, 37, 2527-2542.
- Kumar SP, Glòria PMC, Gonçalves LM and Gut J, Rosenthal PJ, Moreira R, Santos MMM. (2012). "Squaric acid: a valuable scaffold for developing antimalarials?", *Med. Chem. Commun.*, 3, 489-493.
- Lim NC, Morton MD, Jenkins HA and Bruckner C. (2003). "Squaric Acid N-Hydroxylamides: Synthesis, Structure, and Properties of Vinylogous Hydroxamic Acid Analogues", *J. Org. Chem.*, 68, 9233-9241.
- López C, Vega M, Sanna E, Rotger C, Costa A. (2013). "Efficient microwave-assisted preparation of squaric acid monoamides in water", *RSC Adv.*, 3, 7249-7253.
- Manecke G. and Gauger J. (1967). "Kondensationsprodukte der quadratsäure mit primären und sekundären aromatischen aminen", *Tetrahedron Letters*, 3509-3515.
- Marin SDL, Xu Y, Meijler MM and Janda KD. (2007). "Antibody catalyzed hydrolysis of a quorum sensing signal found in Gram-negative bacteria", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17 1549-1552.
- Bukkanti A and Periasamy M. (2005). "Methods of synthesis of cyclobutenediones", *Arkivoc* (XI), 48-77.
- Neuse E and Green B. (1973a). "Amidierung von quadratsäure", *Liebigs Ann. Chem.*, 633-635.
- Neuse E and Green B. (1973b). "Amidierung von quadratsäure-estern", *Liebigs Ann. Chem.*, 619-632.
- Neuse EW and Green BR. (1974). "Dianilino derivatives of squaric acid", *Polymer*, 39(26), 3881-3887.
- Park SY, Jun K and Oh SW. (2005). "The Novel Functional Chromophores Based on Squarylium Dyes", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26, 428-432.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K., and Cheng, L. (1992) Dyes and Pigments, , vol.296, p.271.
- Palekar VS, Pingale ND and Shukla SR. (2010). "Synthesis, spectral properties and application of novel disazo disperse dyes derived from polyester waste", *Color. Technol.*, 126, 86-91.
- Requena JVA, Lopez EM and Herrera RP. (2015). "One-pot synthesis of unsymmetrical squaramides", *RSC Adv.*, 5, 33450-33462.
- Reichardt, C. (1990). Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. New York: WILEY, p.408.
- Rostami A, Colin A, Li XY, Chudzinski MG, Lough AJ and Taylor MS. (2010). "N,N'-diarylsquaramides: General, high-yielding synthesis and applications in colorimetric anion sensing", *J. Org. Chem.*, 75, 3983-3992.

- Rotger MC, Piña MN, Frontera A, Martorell J, Comeau AB and Seto CT. (2004). "Squaric Acids: A New Motif for Designing Inhibitors of protein tyrosine phosphatases", *Organic Letters*, 6(1), 83-86.
- Ximenis M, Bustelo E, Algarra AG, Vega M, Rotger C, Basallote MG and Costa A. (2017) "Kinetic Analysis and Mechanism of the Hydrolytic Degradation of Squaramides and Squaramic Acids", *J. Org. Chem.*, 82, 2160–2170.
- Sanna, E. Martinez, Rotger C, Blasco S, González J, España EG, and Costa A. (2010). "Squaramide-Based Reagent for Selective Chromogenic Sensing of Cu(II) through a Zwitterion Radical", *Organic Letters*, 12(17), 3840-3843.
- Schmidt AH. (1980). "Reaktionen von Quadratsäure und Quadratsäure-Derivaten", *Synthesis*, 12, 961-994.
- Sprenger HE. (1971). "Verfahren zur Herstellung von Quadratsäurederivaten einer neuen Klasse", DE Patent No: 000001618211A, Februar 25.
- Storer RI, Aciroa C and Jonesb LH. (2011). "Squaramides: physical properties, synthesis and applications", *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2330–2346.
- Süleymanoğlu N, Ustabaş R, Alpaslan YB, Eyduran F and İskeleli NO. (2012). "Experimental and theoretical investigation of the molecular and electronic structure of 3-ethoxy-4-isopropylaminocyclobut-3-ene-1,2-dione", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 35–41.
- Ünsal M. (2013). "Yeni skuaramid maddeleri", Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 33-46.
- Xu Y, Yamamoto N, Ruiz DI, Kubitz DS and Janda KD. (2005). "Squaric monoamide monoester as a new class of reactive immunization hapten for catalytic antibodies", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15, 4304–4307.
- Zakerhamidi, M. S. , Ghanadzadeh, A. and Moghadam, M. (2012). "Solvent effects on the uv/ visible absorption spectra of some aminoazobenzene dyes. *Chem Sci Trans.*, 1,1-8.
- Zadrozna I and Kaczorowska E. (2008). "Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study", *Struct Chem.*, 19(1), 131–135.
- Zollinger, H. (1991). *Colour Chemistry*, New York: WILEY, , p.32.