

Nove diazo boje na bazi barbiturne kiseline: sinteza i solvatochromizam

Sintetisane su heterociklične diazo boje opšteg naziva 5-((4-arildiazonil-1-fenil-3-metil-1H-pirazol-5-il)diazonil)-6-hidroksipirimidin-2,4(1H, 3H)-dion i ispitan uticaj rastvarača na njihove apsorpcione spektre (solvatochromizam). Sinteza svake boje izvršena je u tri koraka: azo kuplovanje arildiazonijum soli sa 3-aminokrotononitrilom, formiranje pirazolskog prstena sa fenilhidrazinom i azo kuplovanje sa barbiturnom kiselinom. Sintetisane boje razlikovale su se po jednom supstituentu: metil (3a), nitro (3b) i hlor (3c). Solvatochromizam sintetisanih boja ispitan je u dvanaest aprotičnih i pet protičnih organskih rastvarača upotrebom UV/Vis spektrofotometrije. Ispitan je uticaj kiselosti sredine na spektar boje 3b. Na osnovu dobijenih apsorpcionih spektara upoređen je uticaj različitih rastvarača i supstituenata na solvatohromne karakteristike ispitivanih boja i izračunati regresioni koeficijenti Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine. Izražen solvatochromizam zapažen je kod boje 3b, za razliku od jedinjenja 3a i 3c. Na osnovu regresionih koeficijenata solvatohromnih jednačina po LSER modelu dobijene su detaljnije informacije o interakcijama između molekula boja i rastvarača. Pokazano je da na spektar boje 3a dominantan uticaj ima kiselost rastvarača, kao i bipolarnost/polarizabilnost. U slučaju boje 3b vrednost koeficijenta koji određuje polarizabilnost rastvarača ima višestruko veću vrednost nego kod ostalih boja, što potvrđuje njen jak solvatochromizam. Baznost rastvarača može imati uticaj na spektar jedinjenja 3b, dok sva tri parametra utiču na spektar boje 3c sličnim intenzitetom.

Uvod

Azo boje predstavljaju organska jedinjenja koja sadrže azo grupu ($-N=N-$) i dobijaju se reakcijom diazonijum soli najčešće sa aromatičnim aminima i fenolima. Najveću primenu imaju u industriji boja, tekstila, hrane i lekova, a u hemiji i biologiji se uglavnom koriste kao indikatori. U takvim molekulima azo grupa predstavlja hromoforu, odnosno deo molekula koji apsorbuje vidljivu svetlost. Funkcionalne grupe sa slobodnim elektronskim parovima (na primer $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$, kao i heteroatomi) koje su vezane za hromoforu predstavljaju auksohrome koje mogu da utiču na sposobnost hromofore da apsorbuje svetlost, tj. na intenzitet i talasnu dužinu apsorbovane svetlosti.

Značajan uticaj na apsorpciju svetlosti ima i medijum u kojem se boja nalazi. U zavisnosti od interakcija boje sa rastvaračem, dolazi do promena u apsorpciji vidljive svetlosti. Ova pojava se naziva solvatochromizam (engl. solvation – interakcija između rastvarača i rastvorene supstance, chromism – najčešće povratna promena boje supstance). Uticaj rastvarača na apsorpcioni spektar rastvorenog jedinjenja najpre zavisi od hromofore rastvorka i prirode elektronskih prelaza, od kojih su u slučaju solvatochromizma najznačajniji $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, i apsorpcija putem razmene naelektrisanja. Izrazit solvatochromizam ispoljavaju samo oni π -elektronski sistemi kod kojih se raspodela naelektrisanja i dipolni moment u osnovnom stanju značajno razlikuju od onih u ekscitovanom stanju. Predznak solvatochromizma zavisi od razlike dipolnih momenata molekula u osnovnom i ekscitovanom stanju.

Igor Topalović (2000), Užice, Dimitrija Tucovića 44, učenik 3. razreda Užičke gimnazije

MENTORI:

Jelena Stanić, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Katarina Postolović, student Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Kragujevcu

Ukoliko je dipolni moment ekscitovanog oblika veći od dipolnog momenta molekula u osnovnom stanju, onda dolazi do batohromnog pomeranja apsorpcionog spektra, i reč je o pozitivnom solvatohromizmu. Suprotno, ako je dipolni moment hromofore u osnovnom stanju veći od dipolnog momenta u ekscitovanom, tada dolazi do hipsohromnog pomeranja, i solvatohromizam je negativan (Reichardt i Welton 2011). Molekuli koji ispoljavaju solvatohromne karakteristike nalaze primenu u mnogim istraživanjima, kao što su hemijska i biološka testiranja na makrosistemima tipa membrane, u kojima polarnost igra značajnu ulogu (Marini *et al.* 2010).

Za proučavanje solvatohromnih karakteristika molekula predlagani su različiti matematički modeli. Najprihvaćeniji i najkorišćeniji je Kamlet-Taftov model solvatohromnih jednačina koji se bazira na linearnoj korelaciji solvatacionih energija (LSER) i dat je izrazom:

$$\tilde{\nu}_{\max} = \tilde{\nu}_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (1)$$

gde je: $\tilde{\nu}_{\max}$ talasni broj apsorpcionog maksimuma u datom rastvaraču (cm^{-1}), $\tilde{\nu}_0$ talasni broj apsorpcionog maksimuma u cikloheksanu kao referentnom rastvaraču (cm^{-1}), α mera kiselosti rastvarača, β mera baznosti rastvarača, π^* mera sposobnosti rastvarača da stabilizuje naelektrisanje ili dipol na osnovu svog dielektričnog efekta, dok su a , b i s regresioni koeficijenti (cm^{-1}). Vrednosti empirijskih parametara α , β i π^* rezultat su usrednjavanja višestrukih normalizovanih efekata rastvarača na mnoštvo svojstava koji su od njih zavisni. Kao referentni rastvarač dogovorom je odabran cikloheksan, dok parametri ostalih rastvarača uglavnom čine skalu od nula do jedan. Primenom višestruke linearne korelacije i regresione analize Kamlet-Taftovih solvatohromnih jednačina dobijaju se vrednosti regresionih koeficijenata a , b i s , na osnovu kojih se može zaključiti koje interakcije sa rastvaračem su dominantne, i do kakvih pomeranja dolazi u spektru. Negativne vrednosti regresionih koeficijenata ukazuju na batohromno pomeranje spektra, odnosno pomeranje ka većim talasnim dužinama, dok pozitivne vrednosti govore o hipsohromnom pomeranju, tj. pomeranju ka manjim talasnim dužinama (Reichardt i Welton 2011).

Cilj ovog rada bio je sinteza 5-((4-arildiazenil-1-fenil-3-metil-1*H*-pirazol-5-il)diazenil) derivata barbiturne kiseline i ispitivanje uticaja rastvarača, supstituenata i kiselosti sredine na njihove apsorpcione karakteristike. Ispitivani supstituenti bili su nitro grupa (primer grupe sa slobodnim i delokalizovanim elektronima, tj. hromofore), hlor (grupa sa slobodnim elektronima, odnosno auksohroma) i metil grupa (grupa bez slobodnih elektrona). U cilju dobijanja detaljnijih informacija o interakcijama između molekula boja i rastvarača, istraživanje je obuhvatalo i matematičku obradu podataka pomoću LSER modela po Kamletu i Taftu.

Materijal i metode

Sinteza

Prilikom sinteze boja korišćene su sledeće hemikalije p. a. čistoće: *p*-toluidin (Acros), *p*-nitroanilin (Ciba), *p*-hloranilin (Fluka), natrijum-nitrit (Kemika), 3-aminokrotononitril (Acros), fenilhidrazin-hidrohlorid (Merck), anhidrovani fenilhidrazin (Kemika), barbiturna kiselina (Merck-Alkaloid), piridin (Lachner), koncentrovana hlorovodonična kiselina (Fisher), koncentrovana sirćetna kiselina (Fisher), natrijum-acetat (Merck), natrijum-hidroksid (Laphoma), kalijum-hidroksid (Zdravlje Leskovac), etanol (Zorka Pharma), *N,N*-dimetilformamid (Fisher). Procedure su preuzete iz literature (Karci 2005; Karci i Karci 2008) i modifikovane u zavisnosti od strukture jedinjenja. Brojevi od 1 do 3 označavaju određeni korak u sintezi, dok slova a, b i c predstavljaju različite supstituente. Stoga su konačni proizvodi označeni sa 3a, 3b i 3c.

1. Sinteza 3-imino-2-(2-(4-metilfenil)hidraziniliden)butanonitrila (1a). U koncentrovano HCl (30 mL) dodat je *p*-toluidin (3.21 g, 0.03 mol) i dobijena suspenzija je ohlađena na 0°C u ledenom kupatilu i mešana. Zatim je pripremljen rastvor natrijum-nitrita (2.07 g, 0.03 mol, 1 eq) u vodi (9 mL) i, nakon hlađenja do 0–5°C, polako ukapavan u suspenziju *p*-toluidina u HCl. Nakon dodavanja NaNO₂ dobijeni rastvor je mešan tokom 1 časa na 0°C. Pripremljen je rastvor 3-aminokrotononitrila (2.46 g, 0.03 mol, 1 eq) u 50% etanolu (30 mL) i natrijum-acetatu (6 g), ohlađen na 0°C i mešan. U ovaj rastvor je pažljivo ukapavan rastvor formi-

rane diazonijum soli. Vrednost pH reakcione smeše podešena je na 5–6 pomoću ohlađenog rastvora NaOH. Mešanje je nastavljeno tokom 4 časa na 0–5°C. Nakon toga, dodato je oko 100 mL hladne destilovane vode, istaloženi proizvod je proceden na vakuumu, ispran sa još malo vode, osušen i rekristalizovan iz etanola. Dobijen je žut praškasti proizvod u prinosu od 34%.

2. Sinteza 3-imino-2-(2-(4-nitrofenil)hidraziniliden)butanonitrila (1b). Primenjena je ista procedura kao i za sintezu jedinjenja 1a, s tim što je na početku odmeren *p*-nitroanilin (4.14 g, 0.03 mol). Nakon rekristalizacije reakcione smeše dobijen je smeđ praškasti proizvod (prinos 44%).

3. Sinteza 2-(2-(4-hlorfenil)hidraziniliden)-3-iminobutanonitrila (1c). Primenjena je procedura za sintezu 1a i 1b, osim što je polazno jedinjenje bio *p*-hloranilin (3.83 g, 0.03 mol). Nakon prečišćavanja dobijen je žutozelen praškasti proizvod u prinosu od 50%.

4. Sinteza 1-fenil-3-metil-4-((4-metilfenil)diazenil)-1*H*-pirazol-5-amina (2a). Fenilhidrazin-hidrohlorid (1.48 g, 0.0102 mol, 1 eq) je dodat u rastvor jedinjenja 1a (2.0489 g, 0.0102 mol) i piridina (0.6 mL) u apsolutnom etanolu (35 mL). Reakciona smeša je mešana i refluktovana na uljanom kupatilu tokom 4 časa i nakon toga je ohlađena na sobnu temperaturu. Istaloženi proizvod je odvojen dodatkom oko 50 mL destilovane vode, proceden na vakuumu, osušen i rekristalizovan iz etanola. Dobijeni su narandžasti kristali u prinosu od 60%.

5. Sinteza 1-fenil-3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol-5-amina (2b). Anhidrovani fenilhidrazin (1.31 mL, 0.0133 mol, 1 eq) dodat je u rastvor jedinjenja 1b (3.0751 g, 0.0133 mol) i piridina (0.7 mL) u apsolutnom etanolu (40 mL). Dobijeni rastvor je refluktovan 4 časa i mešan, nakon čega je ohlađen na sobnu temperaturu. Dodato je oko 50 mL vode, proizvod je proceden na vakuumu, osušen i rekristalizovan iz etanola. Dobijen je crvenkastosmeđ praškasti proizvod (prinos 20%).

6. Sinteza 1-fenil-4-((4-hlorfenil)diazenil)-3-metil-1*H*-pirazol-5-amina (2c). Primenjena je ista procedura kao za sintezu jedinjenja 2b, s tim što su se razlikovale količine supstanci: anhidrovani fenilhidrazin (1.48 mL, 0.015 mol, 1 eq), jedinjenje 1c (3.3084 g, 0.015 mol), piridin

(0.8 mL), etanol (45 mL). Nakon rekristalizacije dobijen je žut proizvod u prinosu od 31%.

7. Sinteza 5-((1-fenil-3-metil-4-((4-metilfenil)diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)diazenil)-6-hidroksipirimidin-2,4(1*H*,3*H*)-diona (3a). U smešu koncentrovanih HCl i AcOH (13 mL, 1 : 1 v/v) dodato je jedinjenje 2a (1.7918 g, 6.15 mmol) i dobijena suspenzija je mešana na 0°C. U nju je zatim ukapavan ohlađeni (0–5°C) rastvor NaNO₂ (0.43 g, 6.15 mmol, 1 eq) u vodi (3 mL). Nastali rastvor je mešan tokom 1 časa na 0°C. Pripremljena je barbiturna kiselina (0.79 g, 6.15 mmol, 1 eq) u vodi (6 mL) i kalijum-hidroksidu (0.35 g, 6.15 mmol, 1 eq) i rastvor je ohlađen na 0°C. Rastvor nastale diazonijum soli je pažljivo ukapavan u rastvor barbiturne kiseline koji je mešan u ledenom kupatilu. Vrednost pH smeše je podešena na 5–6 pomoću ohlađenog rastvora KOH, nakon čega je mešanje nastavljeno tokom 4 h na 0–5°C. Dodato je oko 30 mL hladne destilovane vode i proizvod je proceden na vakuumu, ispran, osušen i rekristalizovan iz DMF-a i vode. Dobijeno je 257.1 mg narandžastog praškastog proizvoda (prinos 10%).

7. Sinteza 5-((1-fenil-3-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)-1*H*-pirazol-5-il)diazenil)-6-hidroksipirimidin-2,4(1*H*,3*H*)-diona (3b). Primenjena je ista procedura kao za sintezu jedinjenja 3a, s tim što su se razlikovale količine odmerenih supstanci: 2b (0.8523 g, 2.64 mmol), HCl/AcOH (6 mL, 1:1 v/v), NaNO₂ (0.19 g, 2.64 mmol, 1 eq), barbiturna kiselina (0.34 g, 2.64 mmol, 1 eq), KOH (0.15 g, 2.64 mmol, 1 eq). Nakon što je reakciona smeša prečišćena dobijeno je 592.3 mg smeđeg praškastog proizvoda u prinosu od 49%.

8. Sinteza 5-((1-fenil-4-((4-hlorfenil)diazenil)-3-metil-1*H*-pirazol-5-il)diazenil)-6-hidroksipirimidin-2,4(1*H*,3*H*)-diona (3c). Korišćena je ista procedura kao i za sintezu 3a i 3b s razlikom u količinama supstanci: 2c (1.4494 g, 4.65 mmol), HCl/AcOH (10 mL, 1:1 v/v), NaNO₂ (0.32 g, 4.65 mmol, 1 eq), barbiturna kiselina (0.60 g, 4.65 mmol, 1 eq), KOH (0.26 g, 4.65 mmol, 1 eq). Nakon rekristalizacije dobijeno je 407.9 mg narandžastog praškastog proizvoda (prinos 20%).

Ispitivanje solvatohromizma

Kako bi se ispitale solvatohromne karakteristike sintetisanih boja, pripremljeni su njihovi rastvori u 17 različitih organskih rastvarača.

Korišćeno je 12 aprotičnih (toluen, metilen hlorid, hloroform, dietil etar, tetrahidrofuran – THF, 1,4-dioksan, aceton, etil-acetat, acetonitril, *N,N*-dimetilformamid – DMF, piridin, dimetil sulfoksid – DMSO), odnosno pet protičnih rastvarača (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, sirćetna kiselina). Takođe su pripremljena i dva rastvora boje 3b u metanolu, od kojih je jedan sadržao 0.1 mol/dm³ HCl, a drugi 0.1 mol/dm³ NaOH. Početni rastvori bili su koncentracije 5·10⁻⁴ mol/dm³, a potom su razblaživani 50 puta i snimani su UV/Vis spektri. Spektri su snimani pomoću UV/Vis spektrofotometra Thermo Scientific Evolution 60S u opsegu 200–800 nm sa rezolucijom od 2 nm u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm.

Primena LSER modela. Radi izračunavanja vrednosti regresionih koeficijenata Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine, primenjene su metode višestruke linearne korelacije i regresije. Vrednosti empirijskih parametara rastvarača preuzete su iz literature (Reichardt i Welton 2011). Značajnost dobijenih rezultata utvrđena je na osnovu F i G statističkih testova. Za sva izračunavanja korišćen je Microsoft Excel 2013.

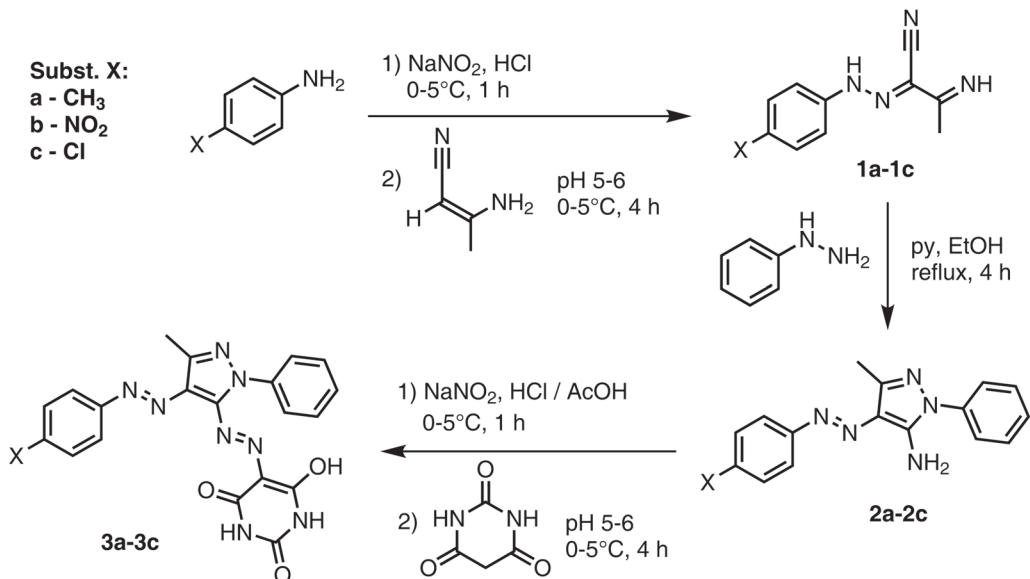
Rezultati i diskusija

Sinteza diazo boja 3a–3c

Shema po kojoj su boje sintetisane prikazana je na slici 1. U prvom koraku nastaje diazonijum so *p*-supstituisanog anilina, koja dalje podleže azo kuplovanju sa 3-aminokrotononitrilom, pri čemu se dobija jedinjenje 1. Potom dolazi do ciklizacije jedinjenja 1 fenilhidrazinom u prisustvu piridina i nastaje jedinjenje 2. U poslednjem koraku sinteze, jedinjenje 2 se diazotuje i reaguje sa baznim rastvorom barbiturine kiseline mehanizmom azo kuplovanja, nakon čega nastaje konačni proizvod 3.

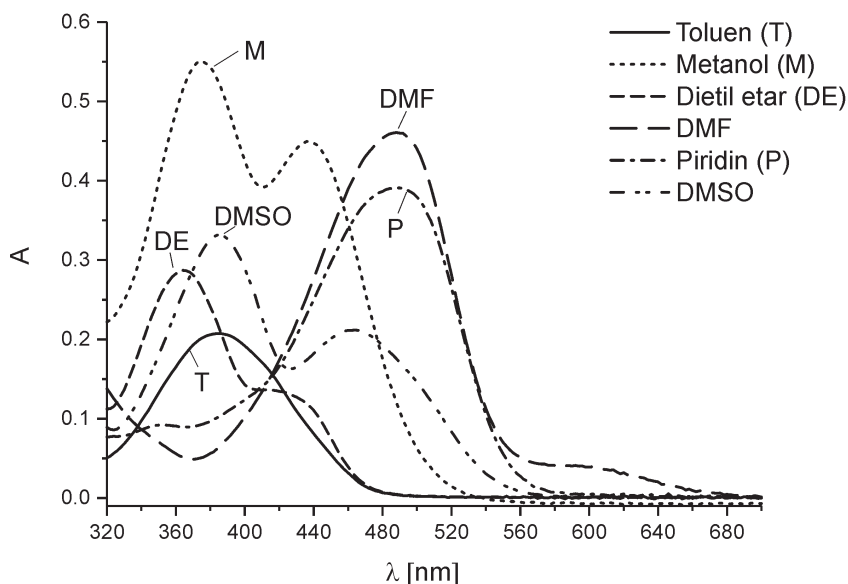
Solvatohromizam

Uticaj rastvarača i supstituenata. Uticaj rastvarača na UV/Vis spektar sintetisane boje 3b vrlo je izražen; apsorpcioni spektri ove boje prikazani su na slici 2. U većini rastvarača prvi apsorpcioni maksimum se nalazi u opsegu od 370 nm do 374 nm. Veće pomeranje ka crvenoj oblasti spektra prisutno je u DMSO u odnosu na metanol ($\Delta\lambda_{\max,1} = +11$ nm, $\Delta\lambda_{\max,2} = +28$ nm) i



Slika 1. Shema sinteze 5-((4-arildiazenil-1-fenil-3-metil-1*H*-pirazol-5-il)diazenil) derivata barbiturine kiseline

Figure 1. Synthetic scheme of 5-((4-aryldiazenyl-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5-yl)diazenyl) barbituric acid derivatives



Slika 2. UV/Vis spektri boje 3b u nekoliko rastvarača ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Figure 2. UV/Visible spectra of dye 3b in several solvents ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

toluenu ($\Delta\lambda_{\text{max},1} = +12 \text{ nm}$), dok je hipsokromno pomeranje zapaženo kod dietil etra ($\Delta\lambda_{\text{max},1} = -10 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{max},2} = -22 \text{ nm}$) i etil-acetata ($\Delta\lambda_{\text{max},1} = -10 \text{ nm}$) u odnosu na metanol. Kod dva rastvarača spektar jedinjenja ima dosta drugačiji oblik: apsorpcioni maksimum za DMF

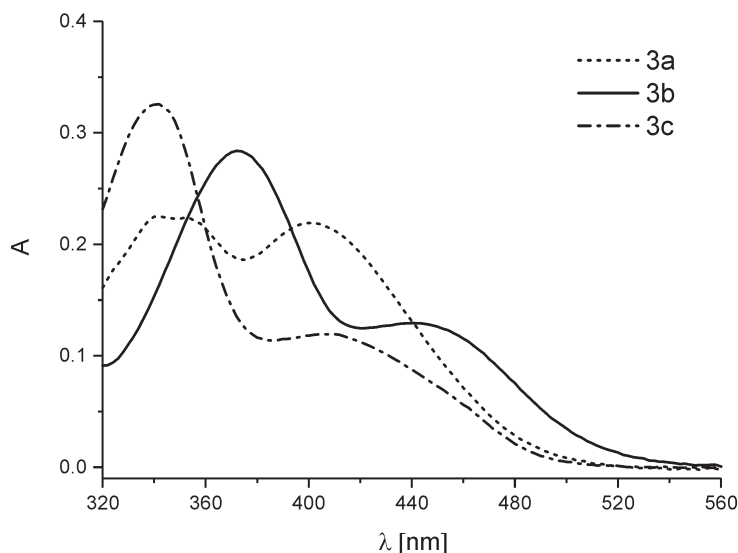
nalazi se na 488 nm, a za piridin na 490 nm. U tabeli 1 date su vrednosti prvih apsorpcionih maksimuma za sve tri boje.

Kod boje 3a ne dolazi do izraženijih pomeranja u spektru. Blago hipsokromno pomeranje se može primetiti u slučaju sirćetne kiseline, dok

Tabela 1. Prvi apsorpcioni maksimumi (nm) boja 3a, 3b i 3c u različitim rastvaračima

Boja	Rastvarač							
	Toluen	DCM	CHCl ₃	MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOH	Et ₂ O
3a	353	352	350	346	347	346	346	348
3b	386	370	380	374	372	372	372	364
3c	348	346	346	340	342	342	342	344

	Rastvarač								
	THF	Dioksan	Aceton	AcOH	EtOAc	ACN	DMF	Py	DMSO
3a	352	350	350	342	349	350	360	350	354
3b	372	372	372	372	364	370	–	–	385
3c	346	346	344	341	344	342	346	349	346



Slika 3. UV/Vis spektri boja 3a–3c u etanolu ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Figure 3. UV/Visible spectra of dyes 3a–3c in ethanol ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

je batohromno pomeranje prisutno kod DMF, a u manjoj meri i kod DMSO. Najveća razlika između apsorpcionih maksimuma iznosi 18 nm. Ni u slučaju boje 3c pomeranja nisu izražena. Do slabog hipsohromnog pomeranja spektra dolazi u sirćetnoj kiselini, acetonitrilu i alkoholima, dok se batohromno pomeranje od nekoliko nanometara javlja u slučaju kada se kao rastvarač koristi piridin. Maksimalna razlika apsorpcionih maksimuma iznosila je svega 9 nm.

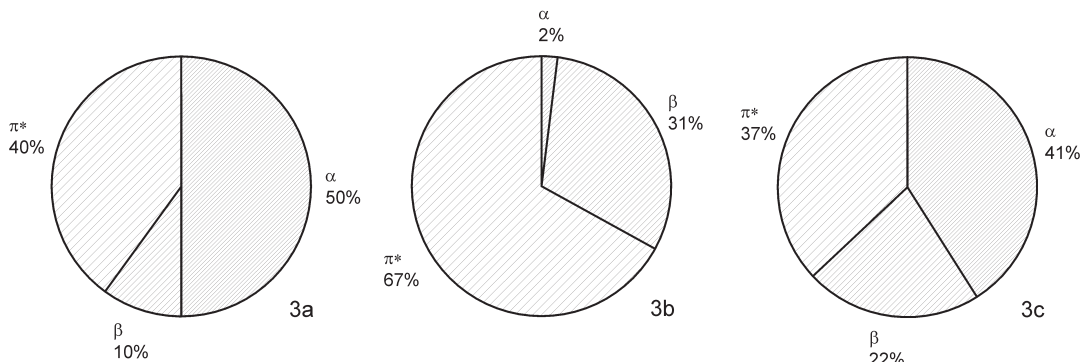
Na slici 3 se vidi da je kod 3b prisutno batohromno pomeranje u odnosu na spektre druge dve boje. Ovakvi rezultati se mogu objasniti time što nitro grupa jako utiče na dipolni moment i elektronske prelaze celokupnog molekula, što nije slučaj sa metil grupom i hlorom. Nitro grupa predstavlja jaku elektron-akceptorsku grupu, za razliku od metil grupe koja je slab elektron-donor, i hlora koji predstavlja slab elektron-akceptor. U tabeli 2 su navedeni regresioni koeficijenti solvatohromnih jednačina po LSER

modelu za prvi apsorpcioni maksimum ispitivanih jedinjenja i vrednosti F-testa za izvršenu regresionu analizu. Analizirana je korelacija između sledećih parametara: talasni broj apsorpcionog maksimuma u određenom rastvaraču (zavisna promenljiva), kiselost α , baznost β i bipolarnost/polarizabilnost π^* rastvarača (nezavisne promenljive). Regresioni koeficijenti označeni su sa a , b i s , respektivno, a rezultati su dati na pragu značajnosti od 1%. Nakon regresije, za sve tačke su određene rezidualne vrednosti i , na osnovu G-testa, odbačene su one tačke za koje je procenjeno da značajno odstupaju.

Na osnovu regresionih koeficijenata a , b i s dolazi se do zaključka da je solvatohromizam boja 3a–3c složen proces na koji utiče više od jednog parametra. U slučaju boje 3a, nešto značajniji parametar je kiselost rastvarača čijim povećanjem dolazi do hipsohromnog pomeranja spektra, dok se povećanjem polarizabilnosti može očekivati batohromno pomeranje. Kod

Tabela 2. Rezultati višestruke linearne regresije Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine

Boja	$\tilde{\nu}_0$ (10^3 cm^{-1})	a (10^3 cm^{-1})	b (10^3 cm^{-1})	s (10^3 cm^{-1})	F
3a	28.68 ± 0.14	0.5 ± 0.1	0.11 ± 0.15	-0.41 ± 0.19	15.68
3b	28.30 ± 0.19	0.04 ± 0.12	-0.8 ± 0.3	-1.7 ± 0.3	19.33
3c	29.0 ± 0.1	0.39 ± 0.07	0.21 ± 0.11	-0.36 ± 0.14	21.36



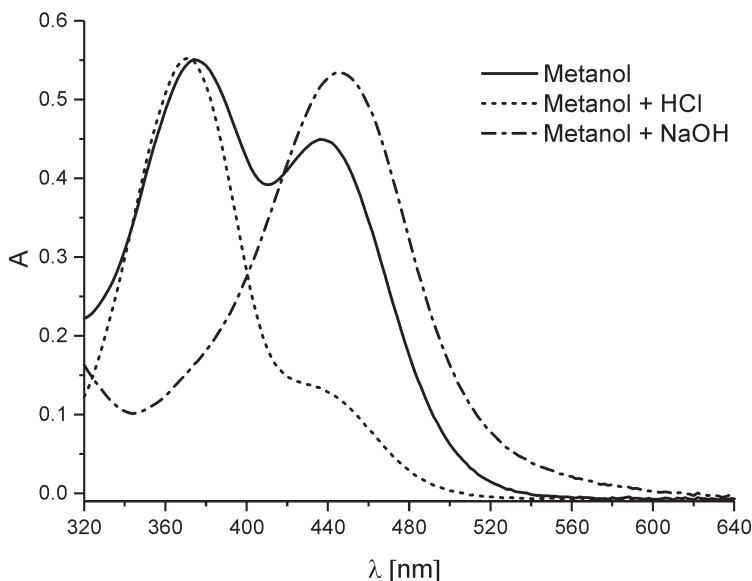
Slika 4. Procentni doprinosi solvatohromnih parametara α , β i π^*

Figure 4. Percentage contribution of the solvatochromic parameters α , β i π^*

boje 3b dominira koeficijent bipolarnosti/polarizabilnosti rastvarača s , i njegova vrednost je znatno veća u odnosu na vrednosti kod druge dve boje, što objašnjava jak solvatohromizam koji ispoljava. Povećanje polarizabilnosti i baznosti rastvarača dovodi do batohromnog pomeranja spektra, dok kiselost nema uticaj. U slučaju jedinjenja 3c sva tri parametra utiču na poziciju apsorpcionog maksimuma sličnim intenzitetom: povećanjem polarizabilnosti rastvarača trebalo bi da dolazi do batohromnog pomeranja, dok se

povećanjem kiselosti ili baznosti može očekivati hipsohromno pomeranje. Iz ovakvih zapažanja sledi da različiti supstituenti mogu značajno uticati na apsorpciona svojstva hromofore za koju su vezani.

Slika 4 prikazuje procentne doprinose empirijskih parametara rastvarača koji u suštini predstavljaju procentne udele apsolutnih vrednosti regresionih koeficijenata. Može se pretpostaviti da najjači solvatohromizam ispoljava boja 3b zbog dominantnosti jednog parametra. S



Slika 5. UV/Vis spektri boje 3b u metanolu, metanolu sa HCl i metanolu sa NaOH ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

Figure 5. UV/Visible spectra of dye 3b in methanol, methanol with HCl and methanol with NaOH ($c \approx 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

druge strane, kod boje 3c bi se, imajući u vidu i predznake regresionih koeficijenata, očekivao najslabiji solvatohromizam zbog sličnih doprinosa pojedinačnih parametara, što se poklapa sa eksperimentalnim rezultatima.

Utica j kiselosti sredine. Još jedan od parametara koji može uticati na promenu apsorpcionog spektra jeste dodatak kiseline ili baze u rastvor analita, tj. promena pH vrednosti. Na slici 5 prikazani su spektri boje 3b u metanolu, metanolu sa HCl i metanolu sa NaOH koncentracija $2 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³. Pokazalo se da je boja 3b osetljiva na promenu pH vrednosti medijuma u kojem se nalazi. U slučaju dodatka kiseline, drugi apsorpcioni maksimum gubi na intenzitetu, na osnovu čega se pretpostavlja da je na nižim pH vrednostima dominantniji jedan oblik boje 3b. Pored toga, prisutno je i vrlo slabo hipsohromno pomeranje spektra, za samo nekoliko nanometara. Kod rastvora u koji je dodata baza prvi maksimum uopšte ne postoji, što bi značilo da je prisutan samo drugi oblik jedinjenja 3b, dok je pomeranje spektra blago bathohromno. Takođe, posmatranjem samih rastvora jasno su se mogle razlikovati njihove boje: rastvor u metanolu bio je narandžast, u metanolu sa HCl žut, a u metanolu sa NaOH tamnocrven.

Zaključak

Sintetisana su tri 5-((4-arildiazenil-1-fenil-3-metil-1*H*-pirazol-5-il)diazenil) derivata barbiturne kiseline sa različitim supstituentima i ispitane su im solvatohromne karakteristike. Pokazano je da boja 3b (koja kao varirani supstituent ima nitro grupu) poseduje izražen i pozitivan solvatohromizam u više organskih rastvarača: najintenzivnije bathohromno pomeranje primećeno je u slučaju piridina, dimetil sulfoksida i *N, N*-dimetilformamida, dok je hipsohromno pomeranje prisutno kod dietil etra. U slučaju jedinjenja 3a i 3c, čiji su varirani supstituenti metil grupa i hlor, solvatohromizam je slabo prisutan. Rezultati su u skladu sa strukturnama boja, s obzirom na to da jak solvato-

hromizam ispoljava boja sa nitro supstituentom koji značajno utiče na sistem π -elektrona celog molekula. Regresioni koeficijenti Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine za ispitivana jedinjenja dobijeni su metodom višestruke linearne korelacije i regresije. Na osnovu izračunatih vrednosti zaključeno je da na UV/Vis spektar boje 3a najveći uticaj ima kiselost, a zatim i bipolarnost/polarizabilnost rastvarača. U slučaju jedinjenja 3b polarizabilnost rastvarača ima daleko veći uticaj nego kod 3a i 3c. Pored bipolarnosti/polarizabilnosti, i baznost rastvarača ima uticaj na spektar 3b. Kod boje 3c sva tri parametra mogu uticati na njen spektar. Do promena u apsorpcionom spektru boje 3b dolazi i promenom pH vrednosti sredine.

Predlog za dalje istraživanje bio bi detaljnije ispitivanje uticaja pH vrednosti na ravnoteže između različitih oblika boje 3b i utvrđivanje tačnih struktura tih oblika radi njene potencijalne primene kao indikatora. Takođe bi se mogla ispitivati mogućnost kompleksiranja sintetisanih boja sa metalima pod pretpostavkom da bi različiti supstituenti mogli da utiču na konstante stabilnosti kompleksa. Kompleksi sa visokom konstantom stabilnosti i karakterističnim UV/Vis spektrima bi se mogli koristiti za spektrofotometrijsko određivanje metala u smeši ili pojedinačno.

Literatura

- Karci F. 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. *Coloration Technology*, **121** (5): 275.
- Karci F., Karci F. 2008. The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid. *Dyes and Pigments*, **77** (2): 451.
- Marini A., Munoz-Losa A., Biancardi A., Mennucci B. 2010. What is solvatochromism? *Journal of Physical Chemistry B*, **114** (51): 17128.
- Reichardt C., Welton T. 2011. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Wiley

New Barbituric Acid Disazo Dyes: Synthesis and Solvatochromism

In this paper three new 5-((4-aryldiazenyl-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5-yl)diazenyl) barbituric acid derivatives were synthesised and their solvatochromic properties were examined. The synthesis of each dye was performed in three steps: azo coupling of aryldiazonium salt with 3-aminocrotonitrile, forming of pyrazole ring with phenylhydrazine and azo coupling with barbituric acid, as shown in Figure 1. The synthesised compounds differed by one substituent: 3a (methyl), 3b (nitro) and 3c (chloro).

The solvatochromism of these dyes was examined in twelve aprotic and five protic solvents using UV/Visible spectrophotometry. The effect of medium acidity on the absorption spectrum of compound 3b was investigated as well.

Based on the obtained absorption spectra, the effects of various solvents and different substituents were compared and regression coefficients of Kamlet-Taft solvatochromic equations were calculated using multiple linear correlation and regression analysis. It was found that compound 3b has intensive solvatochromism, unlike dyes 3a and 3c, in which case solvents did not have significant influence on the absorption spectra. These observations, which are shown in Figures 2 and 3, and Table 1 as well, are in accordance with the dyes' structures.

Further, regression coefficients of solvatochromic equations based on linear solvation energies relationships (LSER) model provided detailed information on interactions between dyes and solvents. These results are presented in Table 2 and Figure 4. It was proved that solvent acidity has a major effect on the absorption spectrum of dye 3a as well as solvent dipolarity/polarisability. In case of compound 3b, the regression coefficient of solvent polarity had a significantly

Table 1. First absorption maxima (nm) of dyes 3a, 3b and 3c in different solvents

Dye	Solvent							
	Toluene	DCM	CHCl ₃	MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOH	Et ₂ O
3a	353	352	350	346	347	346	346	348
3b	386	370	380	374	372	372	372	364
3c	348	346	346	340	342	342	342	344

Dye	Solvent								
	THF	Dioxane	Acetone	AcOH	EtOAc	ACN	DMF	Py	DMSO
3a	352	350	350	342	349	350	360	350	354
3b	372	372	372	372	364	370	–	–	385
3c	346	346	344	341	344	342	346	349	346

Table 2. Results of Kamlet-Taft's solvatochromic equation multiple linear regression

Dye	$\tilde{\nu}_0$ (10 ³ cm ⁻¹)	a (10 ³ cm ⁻¹)	b (10 ³ cm ⁻¹)	s (10 ³ cm ⁻¹)	F
3a	28.68 ± 0.14	0.5 ± 0.1	0.11 ± 0.15	-0.41 ± 0.19	15.68
3b	28.30 ± 0.19	0.04 ± 0.12	-0.8 ± 0.3	-1.7 ± 0.3	19.33
3c	29.0 ± 0.1	0.39 ± 0.07	0.21 ± 0.11	-0.36 ± 0.14	21.36

higher value than other parameters, which explains its strong solvatochromism. Solvent basicity also affects shifts of 3b's spectrum. Each of the three solvent parameters can have an influence on spectrum shifts of dye 3c to a similar extent, according to the regression values. It was also revealed that dye 3b is quite sensitive to the addition of acid and base to its methanolic solution (Figure 5) and the conclusion was reached that the change of pH influences the equilibrium among various forms of compound 3b. 