

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**3,8-DİAMİNOBENZO[c]SİNNOLİNİN DİAZONYUM BİLEŞİKLERİNİN  
FENOLİK BİLEŞİKLERLE KENETLENME REAKSİYONLARI**

**AHMET FERAT ÜZDÜRMEZ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2006**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 3,8-DİAMİNOBENZO[C]SİNNOLİNİN DİAZONYUM BİLEŞİKLERİNİN FENOLİK BİLEŞİKLERLE KENETLENME REAKSİYONLARI

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Bu çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin, benzidinin nitrolanmasıyla elde edilen 2,2'-dinitrobenzidinin indirgen halkalaşma reaksiyonuyla sentezlenmiştir.

3,8-Bis(5-t-bütil-2-hidroksi-fenilazo)benzo[c]sinnolin, 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4] furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin diazolanması ve tetrazonyum tuzunun 4-t-bütilfenol ve 3-metil-1-fenil-5-pirazolon ile kenetlenmesinden hazırlanmıştır.

Ürünlerin yapıları FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, HPLC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

**2006, 52 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Benzo[c]sinnolin, indirgenme reaksiyonu, diazonyum tuzları, kenetleme, diazo boyarmaddeler.

## ABSTRACT

### COUPLING REACTIONS OF 3,8-DIAMINOBENZO[*c*]CINNOLINE DIAZONIUM COMPOUNDS WITH SOME PHENOLIC SUBSTANCES

Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Science  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

In this work 3,8-diaminobenzo[*c*]cinnoline was synthesized by the reductive cyclisation of 2,2'-dinitrobenzidin prepared from the nitration of benzidin.

3,8-Bis(5-*t*-buthyl-2-hydroxy-phenylazo)benzo[*c*]cinnoline and 1-phenyl-3-methyl-8-[(1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol-4-il)azo]pyrazolo[3',4':5,4]furo[3,2-*h*]benzo[*c*]cinnoline were prepared by diazotization of 3,8-diaminobenzo[*c*]cinnoline followed by coupling of the resultant tetrazonium salts with 4-*t*-buthylphenol and 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone.

The structure of the products were elucidated by usual spectral methods (FTIR, <sup>1</sup>H-NMR HPLC-MS )

**2006, 52 pages**

**Key Words:** Benzo[*c*]cinnoline, reduction, disazonium salts, coupling, disazo dyes.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her safhasında benden yardım ve desteklerini esirgemeyen, ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER'e çalışmalarımın yürütülmesinde desteğini esirgemeyen ve her konuda rehber olan sayın hocam Prof. Dr. Emine KILIÇ'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında spektral analizlerin alınmasında destek sağlayan Prof. Dr. Hakan Göker, Doç. Dr. Tahir DAŞKAPAN, Doç. Dr. Karman POLAT'a teşekkür ederim.

Dneysel çalışmalarım sırasında manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim bana her konuda yardımcı olan hocalarım Dr. Tahir TİLKİ, Dr. İzzet ŞENER, Dr. Erkan ERTÜRK ve Sibel UZUN'a arkadaşlarım Hülya AYTAÇ, Senay AKBULUT ve diğer tüm arkadaşlarıma/hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi , Yüksek Lisans çalışmamda da yalnız bırakmayan Aileme teşekkür ederim.

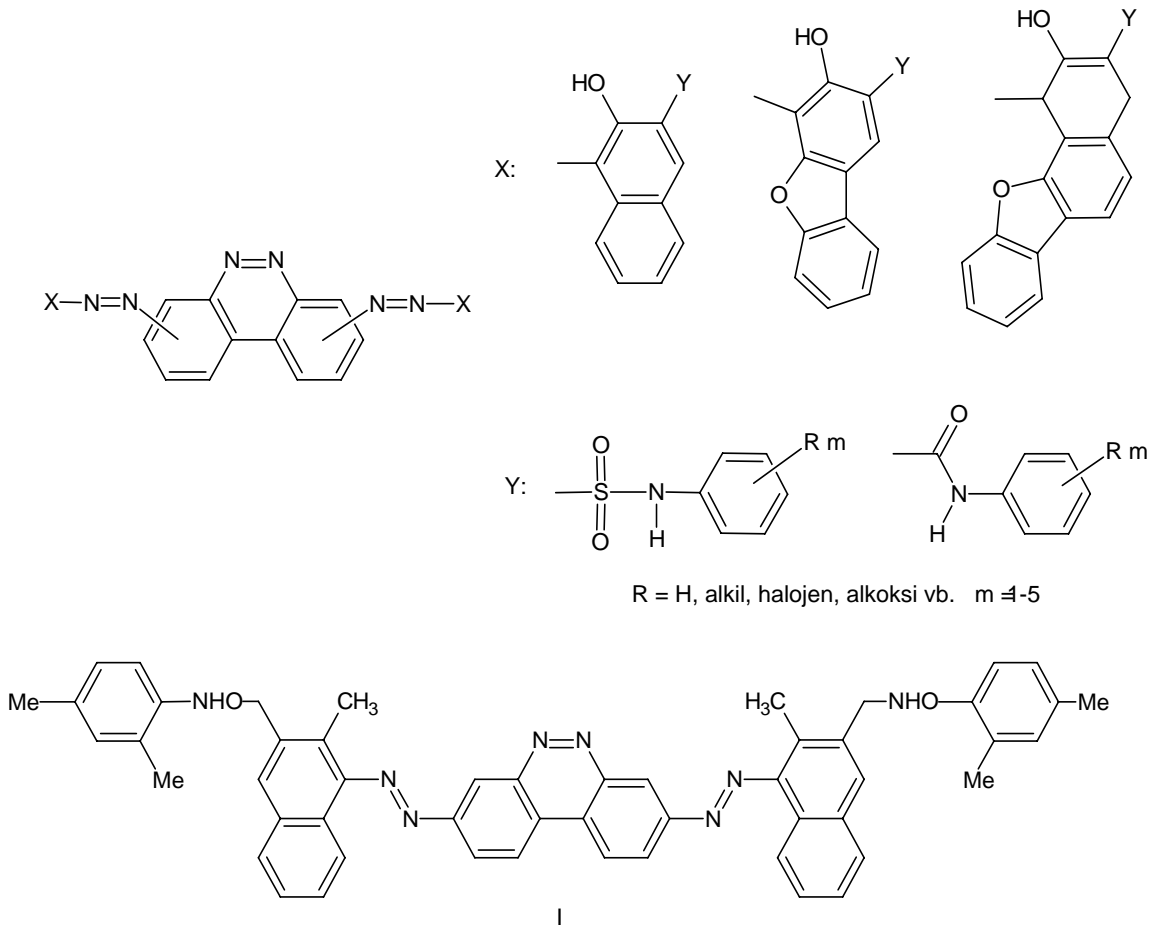
Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Ankara, Şubat / 2006

## 1.GİRİŞ

Bu çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin sentezi yapılarak, kenetlenme reaksiyonuyla elde edilen bileşiklerinin yapıları aydınlatılmıştır.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinler fotoiletken (I) yapımında (Hirose 1986),



fotoğrafçılıkta gümüş boya ağartıcı katalizör olarak (Jan 1980), renkli poliamid elyaf elde edilmesinde (Wolf 1975) ve yüksek termal kararlılığa sahip polimer elde edilmesinde (Etienne 1969) kullanılmıştır.

Benzo[c]sinnolin mutajenik aktiviteye sahiptir (Leary 1983). 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolinin siklik biasetil türevlerinin antiromatizmal etki gösterdiği

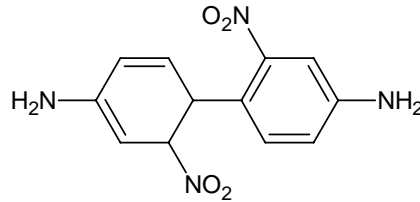
bilinmektedir (Matter 1958, Erlenmeyer 1958). Bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin kansere karşı (Ashby 1980), antimikrobiyal (Minagava 1993), ve herbisit (Enstwistle 1981) aktivite gösterdiği bilinmektedir.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin kullanım alanları literatürde çok fazla olmayıp neredeyse tamamı patentlidir.

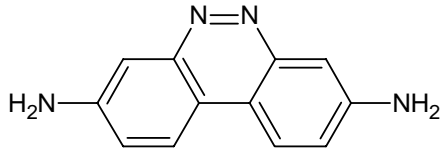
Tekstil endüstrisinde elyaf üretiminin artması, yeni boyarmaddelerin sentezlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Azo boyarmaddeleri iyi haslık özelliklere sahip olması ve üretiminin ucuz olması nedeniyle dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı 3,8-disübstitüe benzo[c]sinnolin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasıdır. Benzidinin nitrolanmasıyla 2,2'-dinitrobenzidin (1) elde edilmiştir (Teauber 1890). Bileşik (1)in indirgenmesiyle 3,8-diaminobenzo[c]sinolin (2) ve 3,8-diaminobenzo[c]sinolin-5-oksit (3) yapılmıştır. Bileşik (2) nin diazonyum tuzunun 4-t-bütilfenol, 3-metil-1-fenilpirazolin-5-on ve 2-naftol ile kenetlenme reaksiyonundan, 3,8-bis(5-t-bütil-2-hidroksifeniloazo)benzo[c]sinnolin (4), 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4]furo[3,2-h] benzo[c]sinnolin(5) ve 3,8-Bis(2-hidroksi-1-naftilazo)benzo[c]sinnolin (6) yapılmıştır.

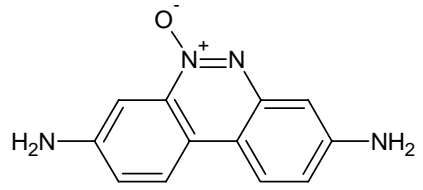
Bileşiklerin yapıları, element analizi, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve kütle spektrumlarından faydalanılarak aydınlatılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin açık formülleri aşağıda verilmiştir.



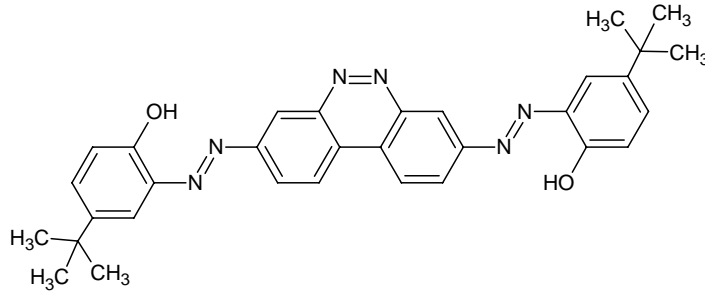
2,2'-Dinitrobenzidin  
Bileşik (1)



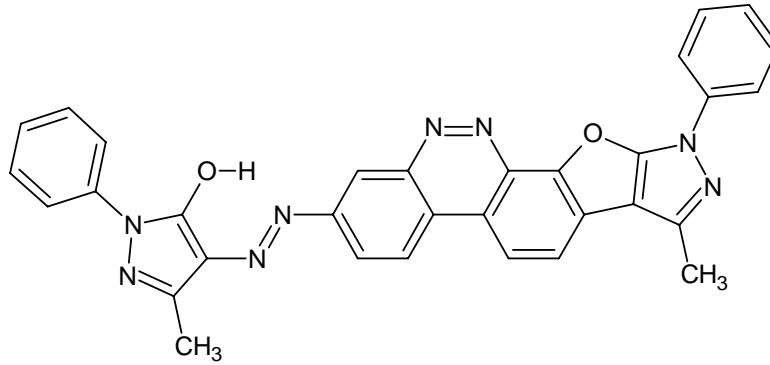
3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin  
Bileşik (2)



3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit  
Bileşik (3)

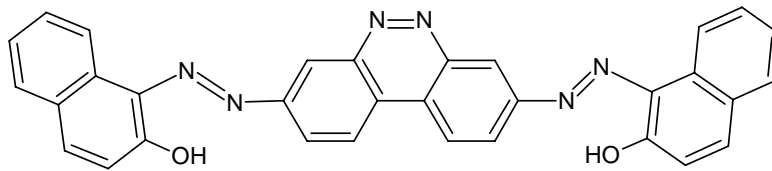


3,8-Bis(5-t-bütil-2-hidroksi-feniloazo)benzo[c]sinnolin  
Bileşik (4)



1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4]  
furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin

Bileşik (5)

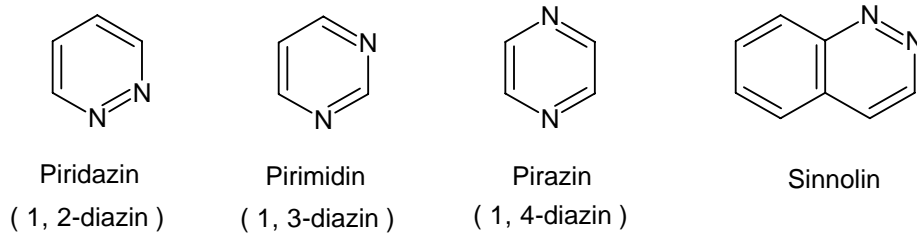


3,8-Bis(2-hidroksi-1-naftilazo)benzo[c]sinnolin  
Bileşik (6)

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Sinnolin Halka Sistemi

Sinnolin (Benzo[c]piridazin), benzen halkasının piridazin halkasına kaynaşmasıyla oluşan hetero halkalı bileşik olan diazin türevidir. Diğer az kullanılan isimleri 1,2-benzodiazin, 1,2-diazanaftalin, 3,4-benzopiridazindir. (Hailder 2004). Sinnolin halkasına bir benzen halkasının kaynaşması sonucu oluşan üç halkalı sinnolin türevleri benzosinnolin olarak adlandırılır (Şekil 2.1).



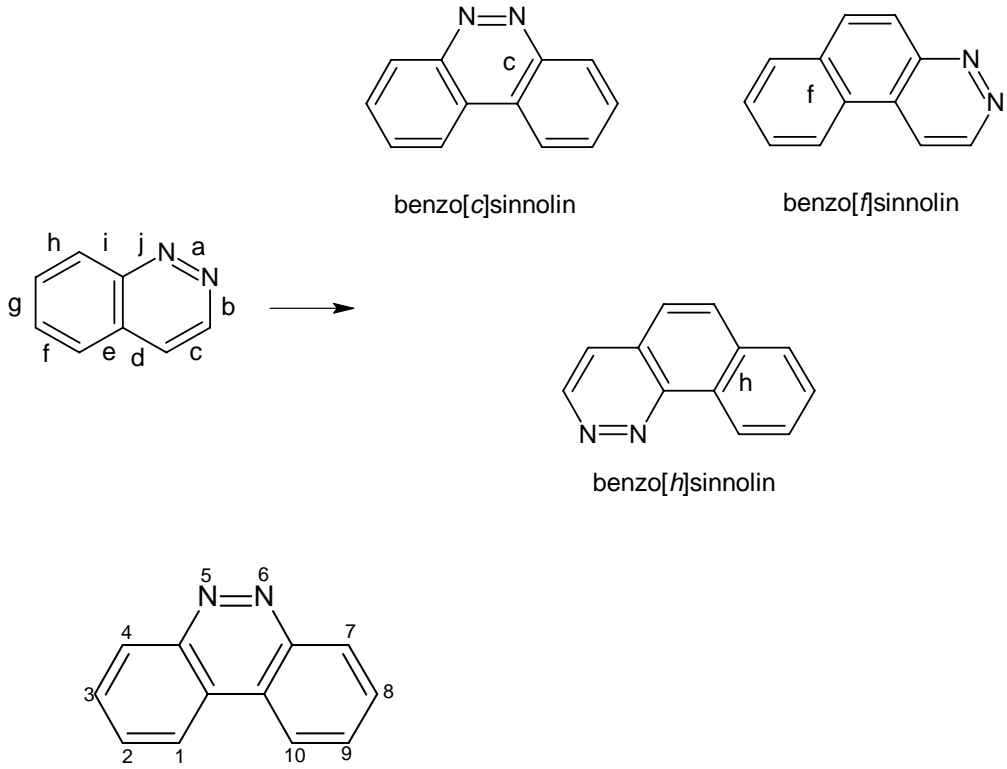
Şekil 2.1 Diazin türevleri ve sinnolin

Sinnolin halka sisteminin adlandırılması aşağıdaki genel kurallara göre yapılır.

1. En çok heteroatomu bulunduran halka temel alınır
2. Kaynaşmış olan halkalar önce ayrı ayrı değerlendirilir. Temel halka bağları harfler verilerek numaralandırılır.
3. Kaynaşma yeri temel halkanın en küçük harf yönünden başlayarak belirlenir.

Kaynaşmış halkaların üzerindeki sübstitüentleri belirlemek için halkanın numaralandırılması aşağıdaki gibi yapılır (Şekil 2.2).





Şekil 2.2 Benzosinnolin türevleri ve benzo[c]sinnolin molekülünün numaralandırılması

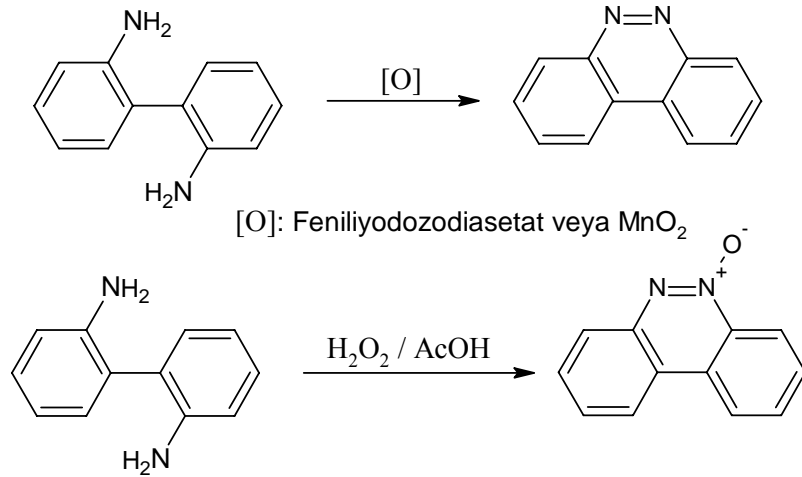
### 2.1.1 Benzo[c]sinnolin sentez yöntemleri

Benzo[c]sinnolin ilk kez Teauber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin metanolde sodyum amalgamı ile indirgenmesinden elde edilmiştir. Daha sonra 2,2'-dihidrazinobifenilin sulu HCl çözeltisinin 150°C ye ısıtılması ya da 2,2'-dihidrazinobifenilin biasetil türevininin 240°C ye ısıtılmasıyla elde edilmiş ve fenazon olarak adlandırılmıştır (Teauber 1891). Bileşik, 1950 yılından sonra benzo[c]sinnolin olarak adlandırılmıştır.

2,2'-Dinitrobifenil ve sübtitüe 2,2'-dinitrobifenilden benzo[c]sinnolinin, benzo[c]sinnolinin-N-oksit ve türevlerinin sentezinde, Na<sub>2</sub>S ( Ullmann 1904, Acros 1956 Braithwait, 1958), Na<sub>2</sub>S/NaOH ( King 1945, Ross vd. 1952 ), Raney-Ni/Hidrazin ( Moore 1958), Raney-Ni/H<sub>2</sub> (Everette 1949, Stetter 1957), Pd/H<sub>2</sub> (Etienne 1964), LiAlH<sub>4</sub> (Budger vd. 1951, Braithwaite vd. 1958), Bi-KOH (Laskar 2000), Pb (Shinobu 2002),

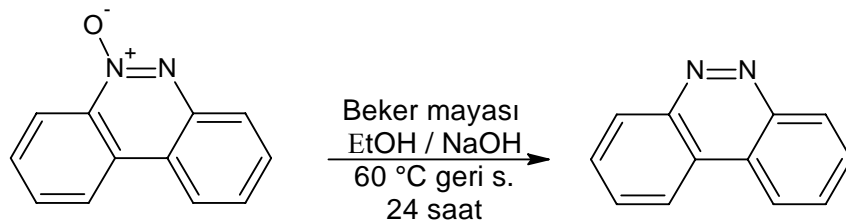
reaktifleri kullanılmıştır. Ayrıca 4,4'-disübstitüe-2,2'-dinitrobifenilin halkalaşması ile ilgili metodlar Buntrock ve Taylor tarafında derlenip yayınlanmıştır (Buntrock 1958). 2-Amino-2'-nitrobifenil, derişik bazlar ( NaOH, NaOMe veya benziltrimetilamonyumhidroksit) ile etkileştirilerek benzo[c]sinnolinin-N-oksit'e dönüştürülmüştür (Muth vd. 1960) ve türevleri hazırlanmıştır (Corbett 1961, Barton 1964)

2,2'-Diaminobifenil sodyum perborat, fenilyodozodiasetat veya MnO<sub>2</sub> ile yükseltgenmesinden benzo[c]sinnolinin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AcOH ile yükseltgenmesinden benzo[c]sinnolinin-N-oksit elde edilmiştir (Şekil 2.3) ( Corbett 1961, Borton 1962, Bahatnagar 1968).



Şekil 2.3 2,2'-Diaminobifenilin yükseltgenmesi ile benzo[c]sinnolin sentezi

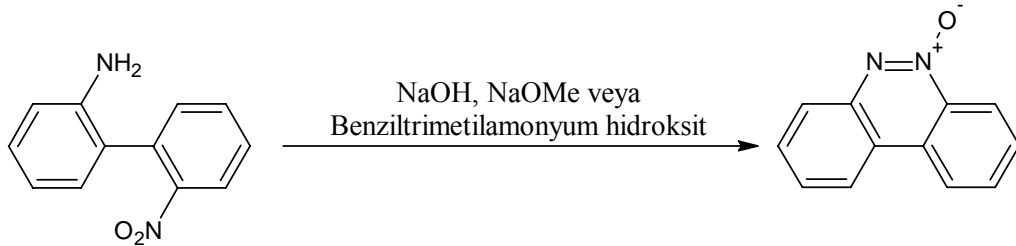
Benzo[c]sinnolinin, Beker mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) ile 60°C'de geri soğutucu altında 24 saat ısıtılmasıyla %90 verimle benzo[c]sinnolinin-5-oksitten elde edilmiştir (Şekil 2.4) (Baik 1997).



Şekil 2.4 Benzo[c]sinnolin-N-oksitin Beker mayası ile benzo[c]sinnoline indirgenmesi

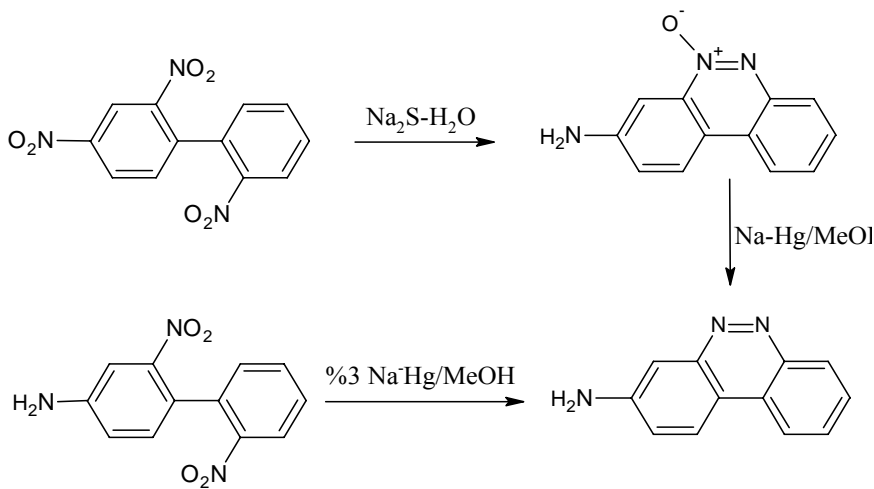
Benzo[c]sinnolinin-N-oksitin buzlu asetik asitte Zn tozu ile indirgenmesinden %75 verimle benzo[c]sinnolin elde edilmiştir (Badger 1951).

2-Amino-2'-nitrobifenil ve türevleri, derişik bazik ortamda (NaOH, NaOMe, benziltrimetilamonyum hidroksit) benzo[c]sinnolin-N-oksit ve türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 2.5) (Muth 1960)

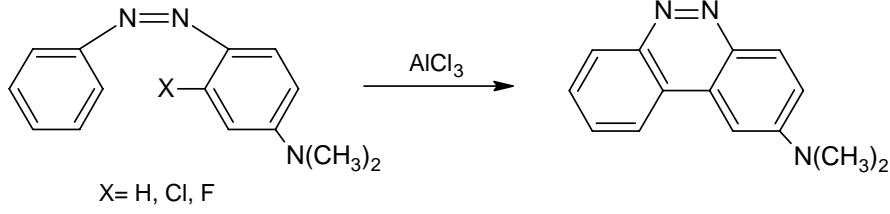


Şekil 2.5 Nitro bileşiklerine amin katılmasıyla benzo[c]sinnolin-N-oksit sentezi

2,2',4-Trinitrobifenilin EtOH ortamında kükürt ve Na<sub>2</sub>S ile reaksiyonundan %24 verimle 3-aminobenzo[c]sinnolin-N-oksit, 3-Aminobenzo[c]sinnolin-N-oksitin %3 Na-Hg/EtOH ile indirgenmesinden %68 verim ile 3-aminobenzo[c]sinnolin elde edilmiştir. 2,2'-dinitro-4-aminobifenilin %3 Na-Hg/MeOH ile indirgenmesinden %3,7 verim ile 3-aminobenzo[c]sinnolin elde edilmiştir (Şekil 2.6). Diğer bir yöntemde 4-dimetilaminobenzo[c]sinnolin, 4-dimetilaminoazobenzenin alüminyum triklorür içerisinde oksidatif halkalaşması ile %30-32 verim ile elde edilmiştir (Şekil 2.7) (Arcos 1956).



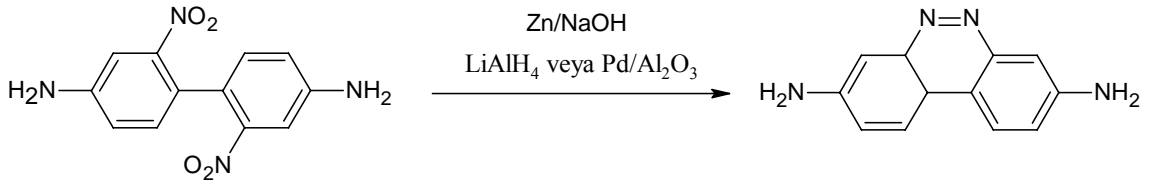
Şekil 2.6 2,2',4-Trinitrobifenil ve 2,2'-dinitro-4-aminobifenilin indirgenmesi



Şekil 2.7 2-Dimetilaminobebenzo[c]sinnolin sentezi

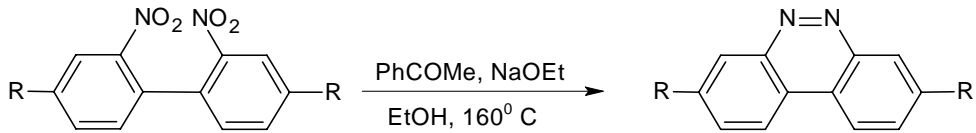
Sübstitüe-2,2'-diaminobifenilin bisdiazonyum tuzu  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$  veya  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile etkileştirilerek, karşılık gelen sübstitüe-benzo[c]sinnolinin elde edilmiştir. Bu metot ile 3-nitrobenzo[c]sinnolin, 4-nitro-2,2'-diaminobifenilden %22 verim ile sentezlenmiştir (Borton 1962).

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin, 2,2'-dinitrobenzidinin,  $\text{Zn}/\text{NaOH}$  (Teauber 1890),  $\text{LiAlH}_4$  (Braithwaite vd. 1958) ve bazık DMF'li ortamda  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Etienne vd. 1969) ile indirgenmesinden elde edilmiştir (Şekil 2.8).



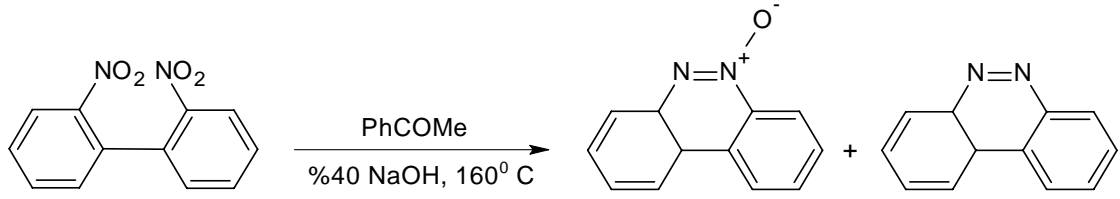
Şekil 2.8 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin Sentez Yöntemleri

4,4'-Disübstitüe-2,2'-dinitrobifenil,  $\text{NaOEt}$  veya  $\text{NaOH}$  içeren ortamda asetofenonla benzo[c]sinnolin ve benzo[c]sinnolin-N-oksite sırası ile %91 ve %90 verimle indirgenmiştir (Şekil 2.9, Şekil 2.10) (Bjorsvik *at al.* 2004).



|                     |     |           |     |
|---------------------|-----|-----------|-----|
| R: -H               | %91 | R: -Cl    | %50 |
| R: -Me              | %96 | R: -COOH  | %9  |
| R: -OMe             | %85 | R: -COOMe | %50 |
| R: -CF <sub>3</sub> | %90 | R: -COMe  | %0  |
| R: -Ph              | %95 |           |     |

Şekil 2.9 4,4'-disübstitüe-2,2'-dinitrobifenilin benzo[c]sinnoline indirgenmesi



Şekil 2.10 2,2'-Dinitrobifenilinin, benzo[c]sinnolin-N-oksitle indirgenmesi

Çizelge 2.1 Benzo[c]sinnolin Sentez Yöntemleri

| Kaynak             | İndirgen | Verim(%)   |
|--------------------|----------|--|
| Wohlfahrt          | 1902     | Elektrokimyasal olarak                                     |
| Slack              | 1947     | Demir  |
| Waterman           | 1949     | Demiroksit   |
| Everette ve Ross   | 1949     | Raney Nikel / H <sub>2</sub>                               |
| Badger             | 1951     | LiAlH <sub>4</sub>   |
| Radell ve Spialter | 1956     | Zn / EtOH, NaOH  |
| Stetter ve Scwarz  | 1957     | Raney Nikel / H <sub>2</sub>                               |
| Moore ve Furst     | 1958     | Raney Nikel / NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>              |
| Etienne ve Izoret  | 1964     | Pd-C / H <sub>2</sub>                                      |
| Smith              | 1987     | NaBH <sub>4</sub> / Pd-C, MeOH, NaOH                       |
| Wilshire           | 1988     | Tiyoüre S,S dioksid ((NH <sub>2</sub> C=SO <sub>2</sub> )) |
| Hou                | 1988     | Sm   |
| Feghouli           | 1989     | NaH, PentONa, CdCl <sub>2</sub>                            |
| Kılıç ve Tüzün     | 1990     | Pd-C / NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , EtOH, NaOH        |
| Yun vd.            | 1992     | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – Zn ( 1: 2 ) eşdeğer    |
| Pizotti            | 1994     | Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>                         |
| Laskar             | 2000     | Bi-KOH (Mikrodalga)  |
| Shinobu            | 2002     | Pb metali  |
| Bjoersvik          | 2004     | Asetofenon / NaOEt   |

Çizelge 2.2 Benzo[c]sinnolin-N-oksit Sentez Yöntemleri

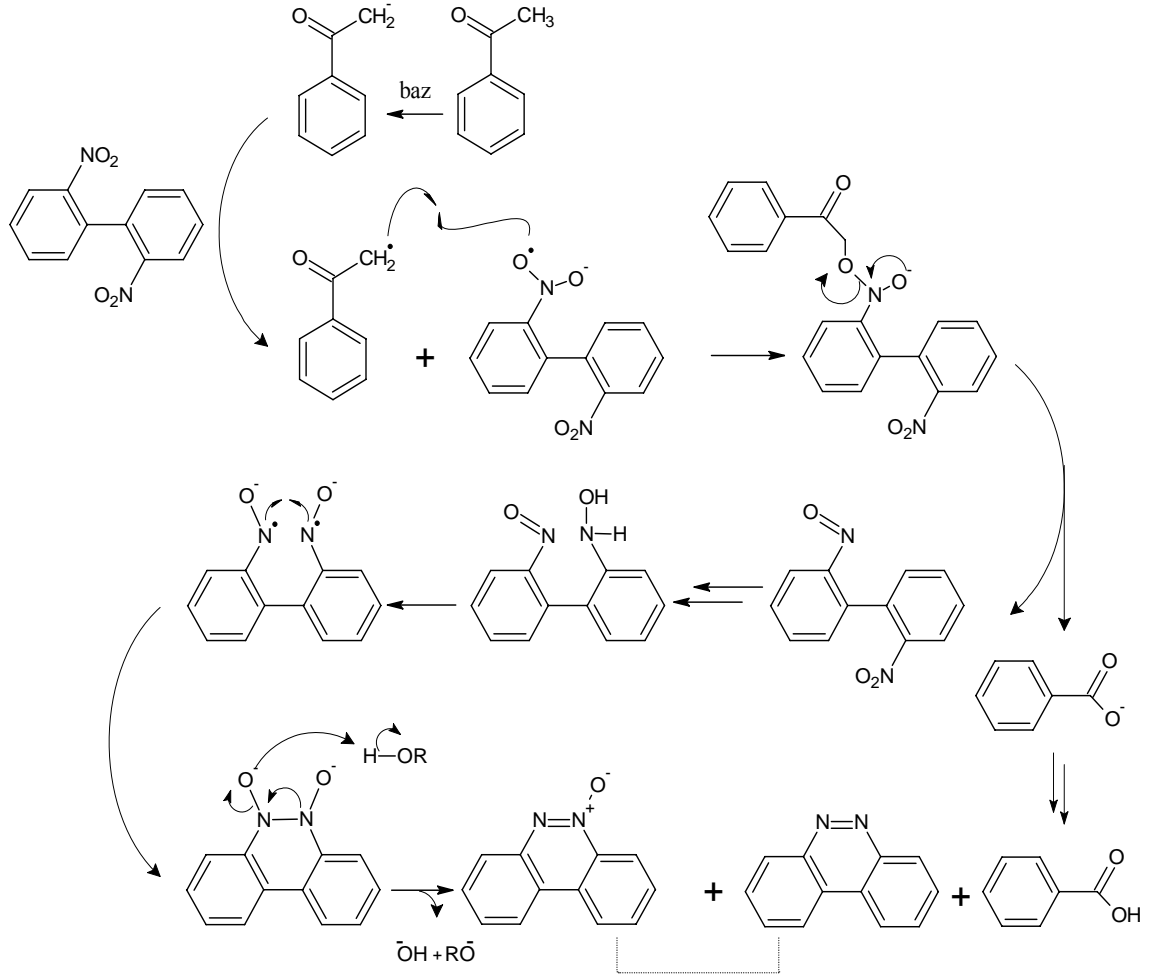
| Kaynak             | İndirgen   | Verim (%) |
|--------------------|--|-----------|
| Ulmann ve Dieterle | 1890 Na <sub>2</sub> S   |           |
| King ve King       | 1947 Na <sub>2</sub> S/NaOH                                    | 95        |
| Everette ve Ross   | 1949 Raney Nikel / H <sub>2</sub>                              |           |
| Ross               | 1952 Na <sub>2</sub> S/NaOH                                    |           |
| Moore ve Furst     | 1958 Raney Nikel / NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>             |           |
| Smith              | 1987 NaBH <sub>4</sub> / Pd-C, NaOH                            | 83,85     |
| Wilshire           | 1988 Tiyöre S,S dioxide ((NH <sub>2</sub> C=SO <sub>2</sub> )) | 75        |
| Hou                | 1988 Sm  | 12        |
| Feghouli           | 1989 NaH, PentONa, ZnCl <sub>2</sub> MgBr <sub>2</sub>         | 82        |
| Kılıç ve Tüzün     | 1990 Pd-C / NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                    | 94        |
| Yun vd.            | 1992 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – Zn ( 1: 2 )           | 76        |
| Paradise           | 1993 KOH / 2-PrOH  | 77        |
| Baruah             | 1996 CdCl <sub>2</sub> -Zn/MeCN                                | 50        |
| Laskar             | 2000 Bi-KOH  | 75        |
| Shinobu            | 2002 Pb metali   | 90        |
| Bjoersvik          | 2004 Asetofenon / NaOH   | 90        |

### 2.1.2 2,2'-Dinitrobifenilin indirgenme mekanizması

Benzo[c]sinnolin sentezi ilk olarak 1896 yılında Taeber tarafından gerçekleştirilmiş, daha sonra benzo[c]sinnolin sentezi için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Yapılan çalışmaların tamamında reaksiyon mekanizması hakkında bilgi verilmemiş, ancak reaksiyonun tek elektron aktarımı (SET) mekanizması üzerinden ilerlediği düşünülmüştür.

Bjorsvik ve arkadaşları, benzo[c]sinnolinin sentezi için yeni bir yöntem geliştirmiş ve mekanizma önermiştir. Öne sürülen mekanizma iki ayrı reaksiyondan oluşmakta, ilk

basamakta 2,2'-dinitrobifenilin, SET mekanizması üzerinden hidroksiamino ve nitrozo guruplarına kısmi indirgenmesini, takip eden ikinci basamakta ise nitrozo radikal anyonu aracılığıyla radikal mekanizması üzerinden  $-N=N-$  bağı oluşumuyla halkalaşmanın meydana gelmesini içermektedir (Şekil 2.11) (Bjarsvik *et al.* 2004).



Şekil 2.11 2,2'-Dinitrobifenilin indirgenme mekanizması

## 2.2 Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir.

1856 da W.H Perkin tarafından anilinmorunun keşfiyle sentetik boyarmadde endüstrisi başlamış ve renk veren milyonlarca madde sentezlenmiştir. Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir.

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilirler. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır.



## 2.3 Azo Boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azoboyarmaddelerin sayısı, diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin sayısının toplamına eşittir. Azoboyarmaddeler yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları,  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlıdır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterohalkalı diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azoboyarmaddeleri; Ar-N=N-R (R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkil) şekilde formüllendirebiliriz.

Teoride azo boyaları gökkuşağındaki tüm renkleri karşılayabilir; ancak ticari olarak kırmızı, sarı ve turuncu renkler diğer renklere göre daha fazla elde edilmektedir. Bu dezavantaj heterohalkalı bileşenlerin kullanılmasıyla, mavi ve mor renkte azo boyaların elde edilmesiyle giderilmiştir.

Azo boyaları, en yakın benzer özellik gösteren antrakinin boyalara göre çok daha iyi parlaklık ve yoğunlukta renk verir.

Doğal boyarmaddelerin hiç birinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Alifatik grup içeren azoboyarmaddelerin renk şiddetleri düşüktür. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, reaksiyonun oda sıcaklığında yapılabilmesi, reaksiyonun suda gerçekleşmesinden dolayı çevresel etkilerin düşük oluşu, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir.

### 2.3.1 Azo Bileşiklerinin bazı özellikleri

Azo boyarmaddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla

içerenlere poliazo boyarmaddesi de denir. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan 1995).

Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır. Bir azo boyarmaddesi

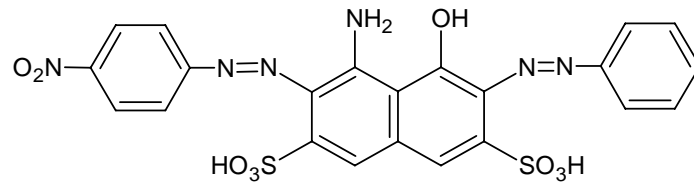
a) formül .

b) sistematik adı.

c) pratik tanımlama yöntemi.

Olmak üzere üç farklı şekilde belirtile bilir. Bunları aşağıdaki örnekle açıklayabiliriz.

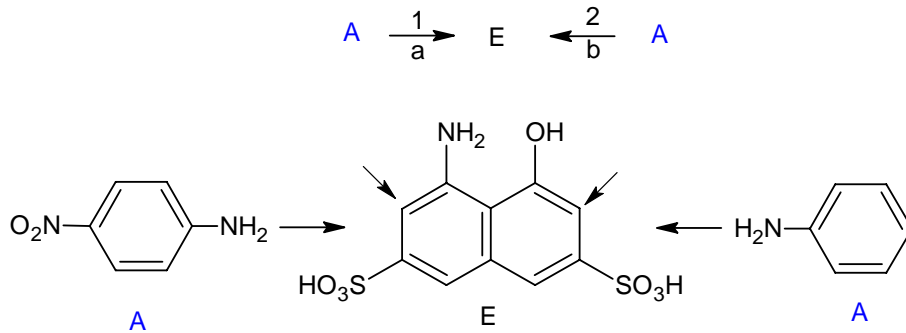
a) Formül:



b) Sistematik adı: 1-Hidroksi,2-fenilazo-7-(4-nitrofenilazo)-8-amino-naftalin-3,6-disülfonikasıit.

c) Pratik tanımlama yöntemi:

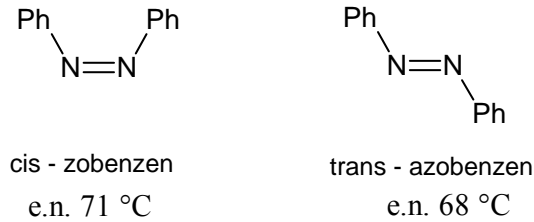
A: diazo bileşeni, E: kenetleme bileşeni olmak üzere aşağıdaki gibi genel formüllendirme yapılır. Bu yöntemde genel sentezin bir şeması verilmektedir. Ok üzerindeki numaralar reaksiyon sırasını, altındaki harfler ise reaksiyon şartlarını gösterir.



Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir ( Syz 1965).

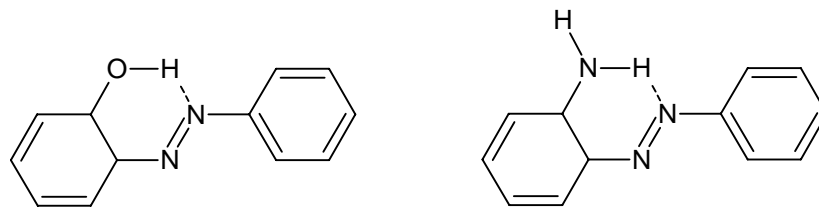
### 2.3.1.1 Azo boyar maddelerinde stereoizomeri

Azot atomları arasındaki çift bağ nedeni ile azo bileşikleri, farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı cis ve trans izomeri gösterirler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Azobenzen molekülünde cis ve trans izomeri

Molekülde –OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu neden ile izole edilememiştir. o-hidroksi veya o-amino azo bileşiklerinde, hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen bağından dolayı trans izomeri cis izomere oranla daha kararlıdır (Şekil 2.13).

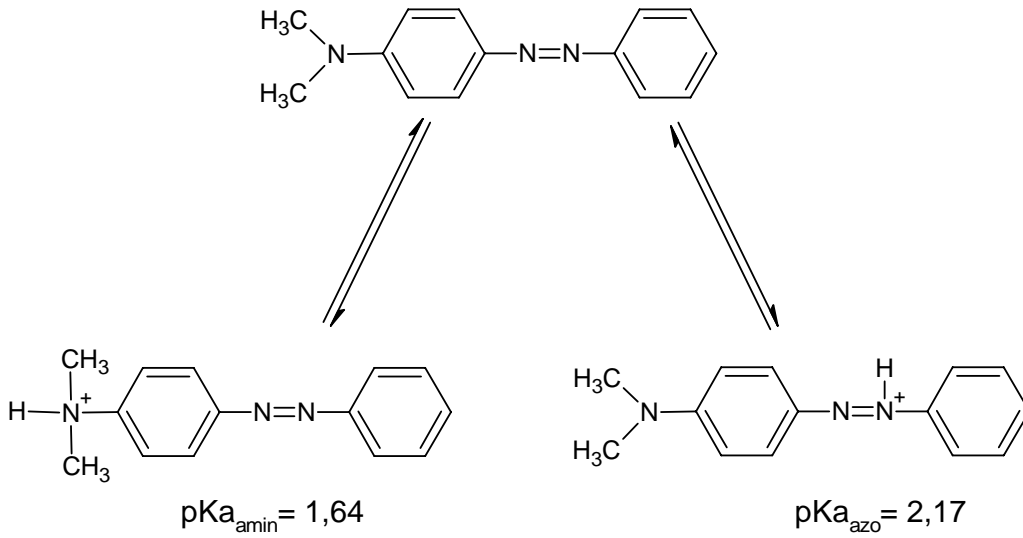


Şekil 2.13 o-Hidroksi ve o-aminoazobenzen bileşiklerinde molekül içi hidrojen bağı

### 2.3.1.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indkatorü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığı ve konjuge asidin pKa değeri – 2,93 (%20 Etanol + su + Sülfirik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach 1970). Aminoazobenzenler hem azo grubunun üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değeri azo azotunun, amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Şekil 2.14) (Zenhausern 1962).

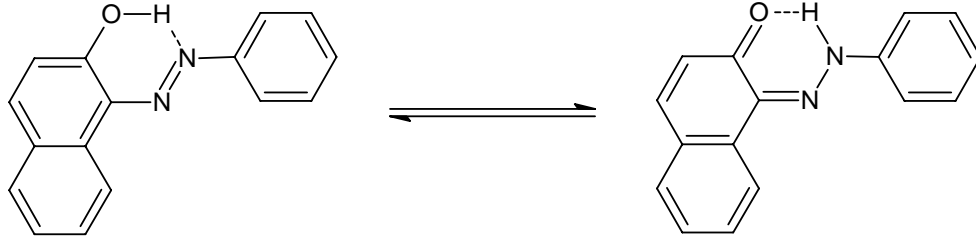


Şekil 2.14 4-Dietilaminoazobenzenin konjuge asit çiti.

Azo grubu üzerinde protonlanma  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır.

Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği –OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

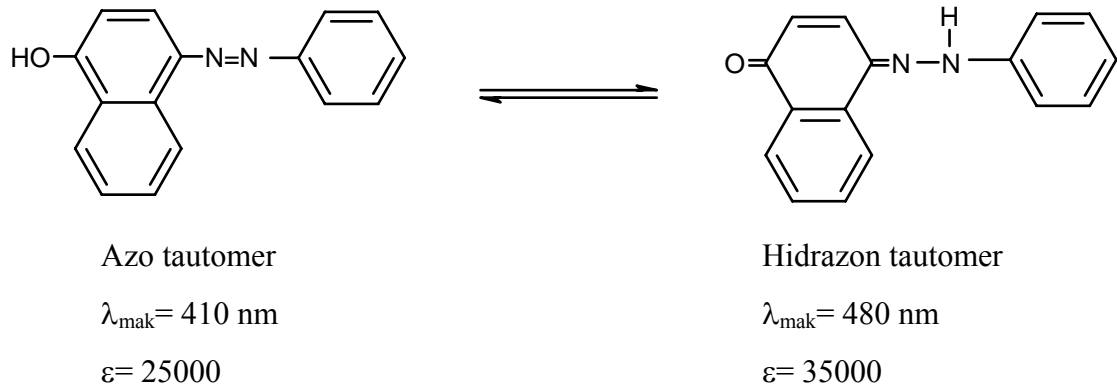
o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerinin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Şekil 2.15) (Zollinger 1991). Bu sebeple o-hidroksiazo bileşikleri p-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması, istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren o-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir.



Şekil 2.15 o-Hidroksiazo bileşiklerinde azo-hidrazon tautomerinin molekül içi hidrojen bağı

### 2.3.1.3 Azo-hidrazon tautomerisi

Asidik özellikten başka o-ve p-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve  $\epsilon_{\text{mak}}$  değerleri aşağıda verilmiştir (Şekil 2.16) (Zollinger 1991).

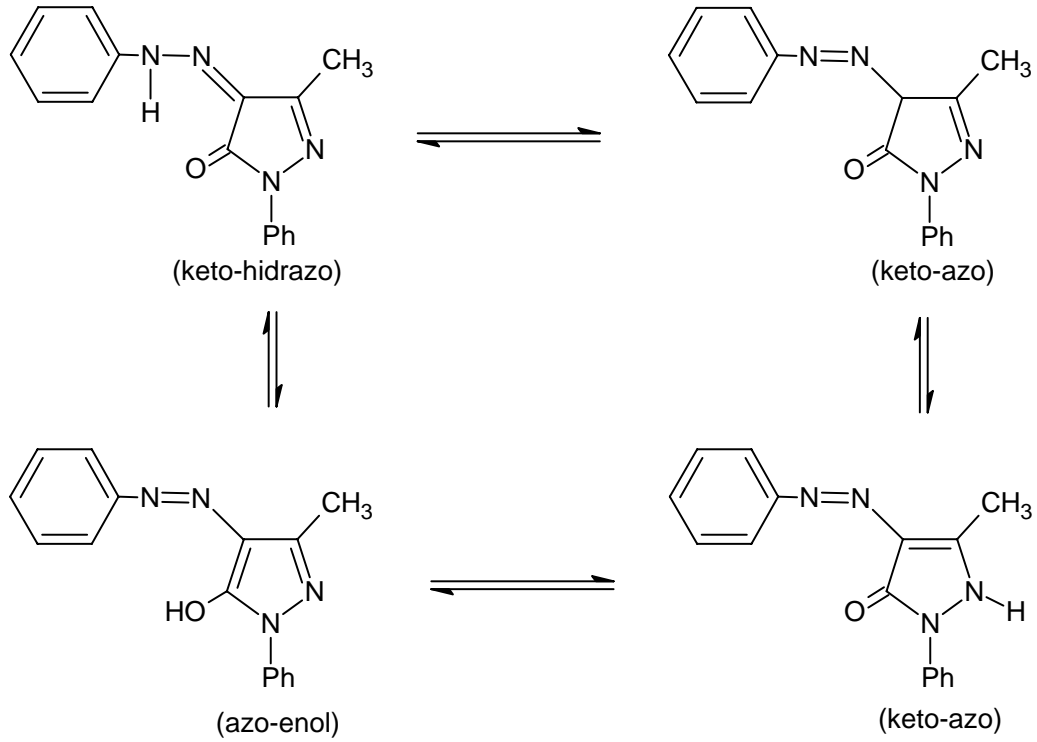


Şekil 2.16 Hidroksiazo Bileşiklerinde Azo-Hidrazon Tautomerisi.

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, kullanılan çözücü, sıcaklık ve pH'ya, elektronik ve sterik etkiye, eiyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen 1984).

Benzendiazonyum tuzunun fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu belirtilmiştir (Şekil 2.17) (Lestina 1969, Yasuda 1966, Abdel 1987).



Şekil 2.17 Fenilmetilpirazolonun anilin ile kenetleme ürününde tautomeri.

Bazı arilpirazon boyalarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda buldukları kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov 1981).

Lycka ve arkadaşları,  $^{15}\text{N}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilpirazonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını belirtmektedirler( Nikolov 1981, Lycka 1989).

### **2.3.1.4 Dispers azo boyarmaddeleri**

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece dispers azo boyaları kullanılmaktadır. Dispers boyarların % 70 den fazlasını da mono azo boyar maddeler oluşturmaktadır. Yeni mono azo boyar maddeleri sentezlendikçe, antrakinin tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinin tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger 1991).

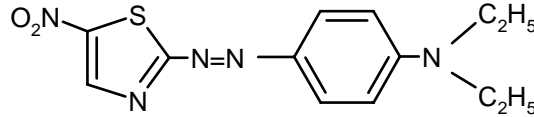
Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

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

Dawson 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir.

### 2.3.1.5 Heterosiklik diazo bileşikleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır (Weaver 1982). Heterokalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman Violet 310 dur.



Eastman Violet 310

Diazolanan aminotiyazoller ve tiyofenler ile N- $\beta$ -siyanoetil ve N- $\beta$ -hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde edilmiştir (Peters 1992). 2-Aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerin benzer olduğu kaydedilmiştir (Peters 1992b). Diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğu belirtilmiştir (Peters 1995).

2-Aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilaniliner ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğu kaydedilmiştir (Arcoria 1993).



Yapılmış bir özet çalışmada heterohalkalı diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerin gelişimi, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriği ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgiler özetlenmiştir (Towns 1999).

### **2.3.1.6 Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri**

Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander 1982, Ho 1995).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme , pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon ve türevlerinin dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe 5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-disübstitüe 5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterohalkalı kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır ( Ertan 2000).

Bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde edilen boyarların, poliester elyaf için boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu belirtmiştir ( Sabnis 1990, 1991).

Çeşitli heterohalkalı diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftolde elde edilen boyarların spektral özellikleri incelenmiş ve poliestere uygulandığında boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydedilmiştir ( Ho 1995).

2-Amino-4-klor-5-formiltiyazolün bazı N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile reaksiyona sokularak elde edilen boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini belirtilmiştir ( Bello 1995).

Amino-4-okso-kinazolinin diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğu belirtmiştir ( Naik 1990).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Araç ve Gereçler

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Benzidin, CHCl<sub>3</sub>, DMSO, AcOH, Aseton Riedel-de Hean firmasından temin edilmiştir. KOH, NaOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DMF, MeOH, KI, p-t-bütilfenol, 2-amino-6-metilprimidin-4-ol, 5-metil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-one, Zn Merck firmasından temin edilmiştir. EtOH yerli firmalardan temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallardan sadece EtOH kullanılmadan önce damıtıldı, diğer kimyasallar yeterli saflıkta olup saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

##### 3.1.2 Kullanılan Cihazlar

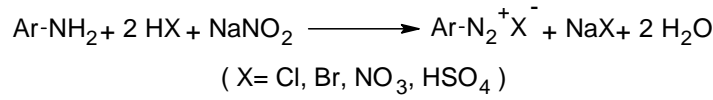
- 1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker- Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazında alındı.
- 2) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları GALLENKAMP Melting Point cihazında kapiler kullanılarak belirlendi.
- 3) Bileşiklerin mikro element analizleri TÜBİTAK analiz laboratuvarında alındı.

#### 3.2 Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanan aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

### 3.2.1 Diazolama tepkimeleri

Azo boyarmaddelerin sentezi iki basamaktan oluşur. Birinci basamağı primer aminin diazolanması oluşturur. Bir primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO<sub>2</sub> ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için mineral asidin 2-2,5 katı kullanılması gerekir. Bu tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengesinin bir sonucudur.



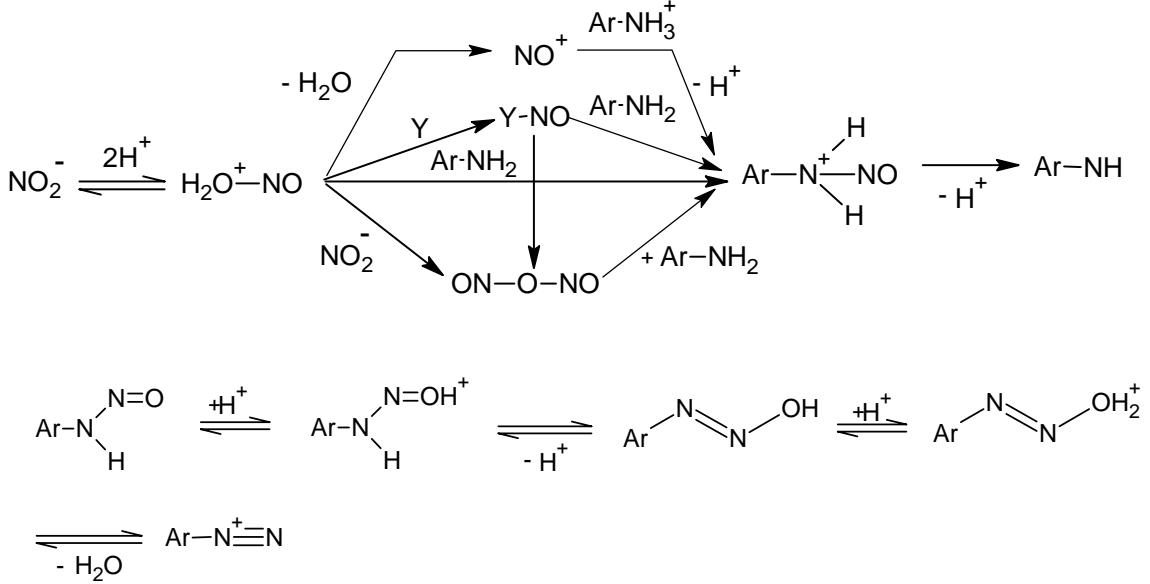
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi daha güçlü asitler kullanılır. Burada diazolama maddesi kolayca oluşan nitrozilsülfürikasittir ( ONHSO<sub>4</sub> ).

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, tarafından aydınlatılmıştır (Hughes 1958). Son çalışmalar da Williams tarafından özetlenmiştir ( Williams 1983) .

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. Sekonder alifatik yada aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Primer aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum tuzuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu ( NO<sup>+</sup>) oluşur. seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y<sup>-</sup> gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. bu katılma ürünü daha sonra amin ile tepkimeye girer. Bu nedenle HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür yada bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile reaksiyona girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda görölmektedir (şekil 3.1).



şekil 3.1 Diazolama reaksiyonunun genel gösterimi.

Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen azo boyalarına karşı ilgi çok fazla artmış olmakla birlikte N-Heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemlerle karşılaşılmaktadır.

Heterohalkalı primer aminlerden 6 üyeli , 3- aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aminler gibi davranmaktadır. Fakat 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitler içinde daha zor diazolanmaktadır (Kalatzis 1967).

2 ve 4-Aminopiridinlerin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir olduğu ve ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmiştir (Kalatzis 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak da halka azotunun protonlanmasıyla primer amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Derişik HCl içinde amino süstitüe 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı primer nitrozaminler elde edilmiştir (Butler 1973). 2-Aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4-ve 1,3,4- tiyadiazollerin fosforik asit içinde  $\text{NaNO}_2$  ile diazolandığı ve 2-naftol ile kenetlendiğinde, verimlerin %40 civarında olduğu belirtilmektedir (Goerdeler 1960).

2-Aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli heterohalkalı aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-Aminotiyazolün konjuge asidinin  $\text{pKa}$ 'sı 5,32 dir. 2-Aminotiyazolün  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{15}\text{N}$ -NMR spektrumları %90 lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Forlani 1980).

Beş üyeli heterohalkalı aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ve tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfirik asit içinde hazırlanmış ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiği incelenmiştir. Tepkime sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşiminin kinetik kontrollü ürün olduğu, termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile heterohalkalı amin olduğu belirtilmiştir (Diener 1986).

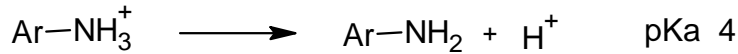
2-Aminotiyazolün  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı belirtilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener 1989).

Heterohalkalı aminlerin diazolanmasının en basit ve etkili yönteminin nitrozil sülfirik asit kullanılması olduğu çok daha önceden belirtilmiştir (Hodgson 1935).

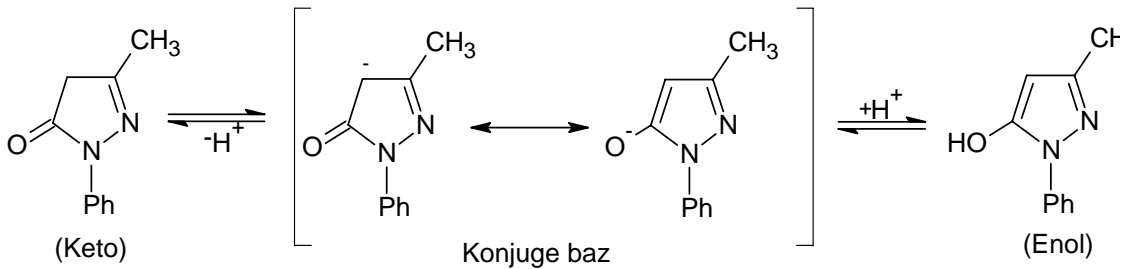
### 3.2.2 Kenetlenme tepkimeleri

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

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



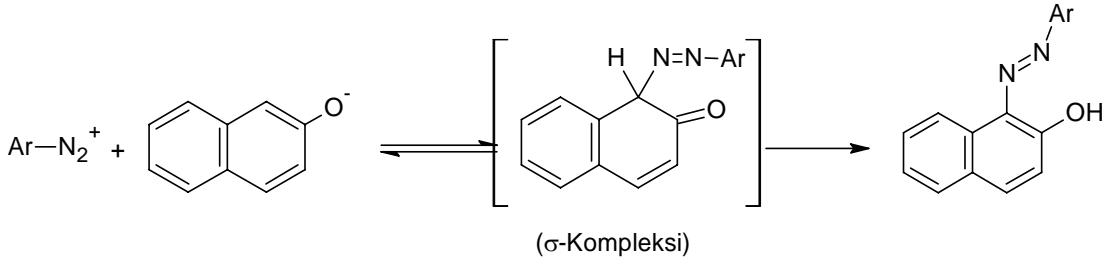
Aromatik aminler ve fenollerden başka asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 3-Metil-1-fenil-pirazolonun enol-keto tautomerisi

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme ve tepkimenin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan da önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu yada aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger 1991).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenlenme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ara ürün olarak bir  $\sigma$ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftol iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Kenetlenme Tepkimesinin Temel Mekanizması.

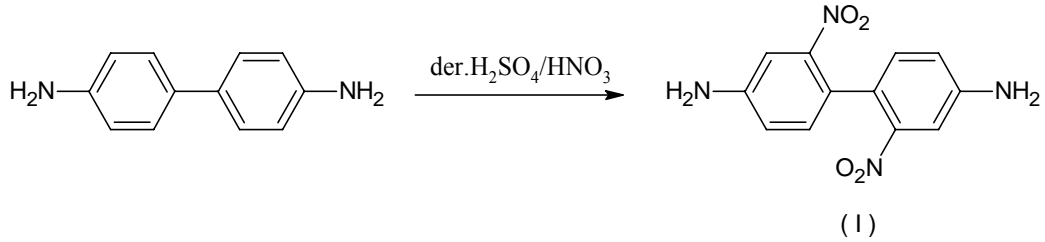
Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli ( $\text{OH}^-$  iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir. Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetlenme konumunu etkilemektedir (Freemann 1986).



## 4. DENEYSEL BÖLÜM

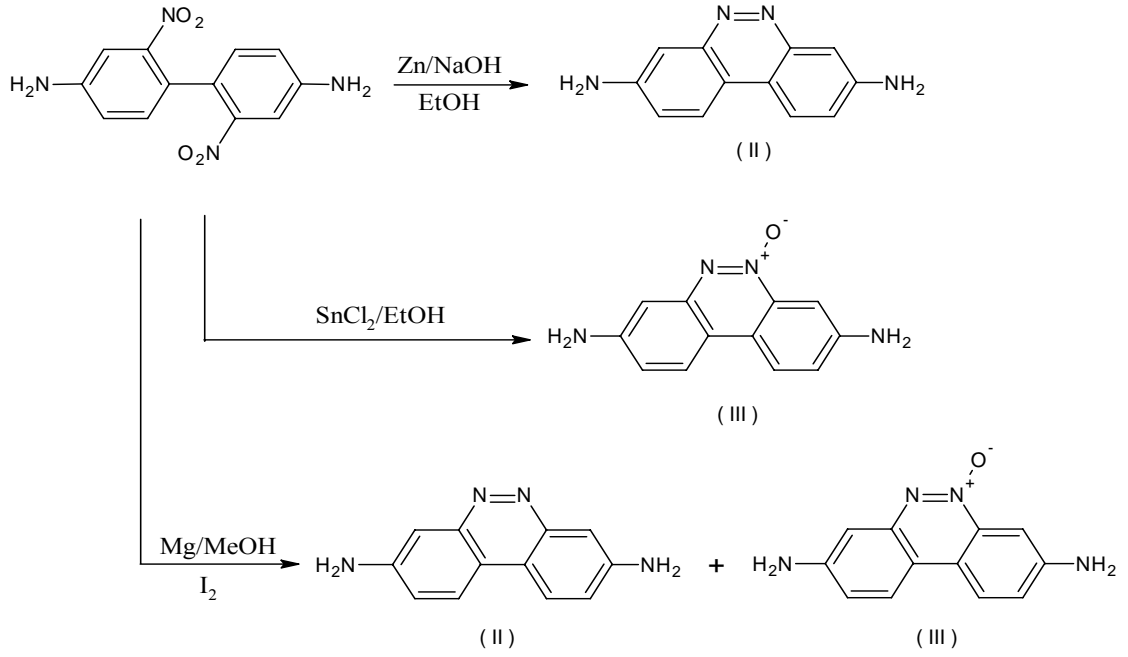
### 4.1 2,2'-Dinitrobenzidin (I) Sentezi

Benzidin 20 g; ( 0.109 mol ) 240 mL %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisine kuvvetlice karıştırılarak yavaş yavaş eklendi. Tam bir çözünme olmayınca karışım 50-60°C ye ısıtıldı ve tekrar 5-10°C'ye soğutuldu (benzidin sülfat tekrar çökmesini engellemek için sıcaklığın 5°C nin altına düşmemesine dikkat edildi). 5-10°C'deki çözeltiye dum. HNO<sub>3</sub> ( 9,4 mL; 1,52 mL/g, 0,218mol) 1 saat içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı buz banyosunda 4-5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üç katı buza döküldü. Ayrılan sarı-kahverengi çökelek süzüldü, süzüntü %10 NaOH çözeltisi ile doyuruldu. Çökelek sey HCl çözeltisinde çözüldü tekrar süzüldü, süzüntü tekrar %10 NaOH çözeltisi ile çöktürüldü. Elde edilen çökelek kurutuldu ve etil alkolden kristallendirildi. e.n. 218 (e.n 214, Taeuber 1891); verim 16,4g %56



### 4.2 2,2'-Dinitrobenzidin'in İndirgenmesi

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin elde etmek için kullanılan yöntemlerde, 2,2'-dinitrobenzidin geri soğutucu altında bazik ortamda EtOH varlığında çinko parçaları ile 3,8-diaminobenzo[c]sinnoline, SnCl<sub>2</sub> ile diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit indirgenmiştir. 2,2'-Dinitrobenzidin'in metanolde magnezyum ile indirgenmesinden 3,8-diaminobenzo[c]sinnoline ve benzo[c]sinnolin-5-oksit karışım elde edildi (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1 2,2'-Dinitrobenzidinin indirgenmesinde kullanılan yöntemler

#### 4.2.1 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin sentezi (II)

2,2'-Dinitrobenzidin (2 g; 7,3 mmol) sıcak etanolde (40 mL) çözüldü. Çözeltiyeye %40'lık NaOH çözeltisi (6,4 g; 0,16 mol) ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtıldı. Kaynayan karışıma çinko granülleri (2 g 29,2 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında karıştırılarak reaksiyon tamamlanmaya kadar (3-4 saat) kaynatıldı. Karışım süzülükten sonra süzütüden alkol vakum altında damıtılarak uzaklaştırıldı. Buz ile seyreltilen karışım HCl ile asitlendirildi. Elde edilen çözelti süzülerek seyreltik NaOH ile nötrleştirildi. Ayrılan ürün sudan kristallendirildi. Verim; 0,79 g (%51 ) En. 268-269°C (Lit. en. 265°C, Taeuber 1891).

Ürünün KBr pellet şeklinde alınan FTIR spektrumunda (Ek 1) görülen 3209 ve 3323 cm<sup>-1</sup> ikili band N-H gerilme titreşimine, 1617cm<sup>-1</sup> deki pik aromatik halka C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimine, 1481 cm<sup>-1</sup> N=N titreşimi, 1394 ve 1197 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C-N gerilme titreşimine aittir.

Ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 2) gözlenen değerler Ek 10'da verilmiştir.

#### 4.2.2 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit sentezi (III)

2,2'-Dinitrobenzidin (1,37 g; 5 mmol) sıcak etil alkolde ( 50mL) çözüldü, geri soğutucu altında kaynayan çözeltiye damlatma hunisi yardımıyla KOH (4 g, 0,071mol) 10ml etilalkoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışıma SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (4,5 g; 0,024 mol) ilave edilip, bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ham ürün süzülüp, DMF-Su(1:1) karışımından kristallendirildi. Verim 0,73 g (%62) En; 288-290°C

Ürünün KBr pellet şeklinde alınan FTIR spektrumunda (Ek 3) 3406-3225 cm<sup>-1</sup>'deki banlar N-H gerilme titreşimine, 1623cm<sup>-1</sup> deki pik aromatik halka C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimine, 1486 cm<sup>-1</sup> deki pik N=N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> titreşimine aittir.

Ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 4) gözlenen değerler Ek 10'da verilmiştir.

#### 4.2.3 2,2'-Dinitrobenzidin Mg / MeOH ile indirgenmesi

2,2'-Dinitrobenzidin (1,37 g; 5 mmol) 30 mL susuz sıcak MeOH'de çözüldü. Çözeltiye Magnezyum rendesi (2,4 g; 0,1mol) ve kristal iyot ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 20 ml su ilave edilip seyreltik HCl ile çözülerek süzüldü. Süzüntü NaHCO<sub>3</sub> ile nötrleştirildi. Mg(OH)<sub>2</sub> ve organik ürünleri içeren karışım ayrılıp kurutulduktan sonra kıyas maddeleri kullanılarak yapılan ince tabaka kromatografisi (THF/EtOAc 1:1) sonucunda organik maddelerin 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-N-oksit olduğu gözlemlenmiştir. Bileşenler ayırma-saflaştırma yöntemleriyle birbirinden ayrılamadı.

### 4.3 Azo Boyarmaddelerinin Sentezi

#### 4.3.1 Kenetlenme bileşeni çözeltilerinin hazırlanması

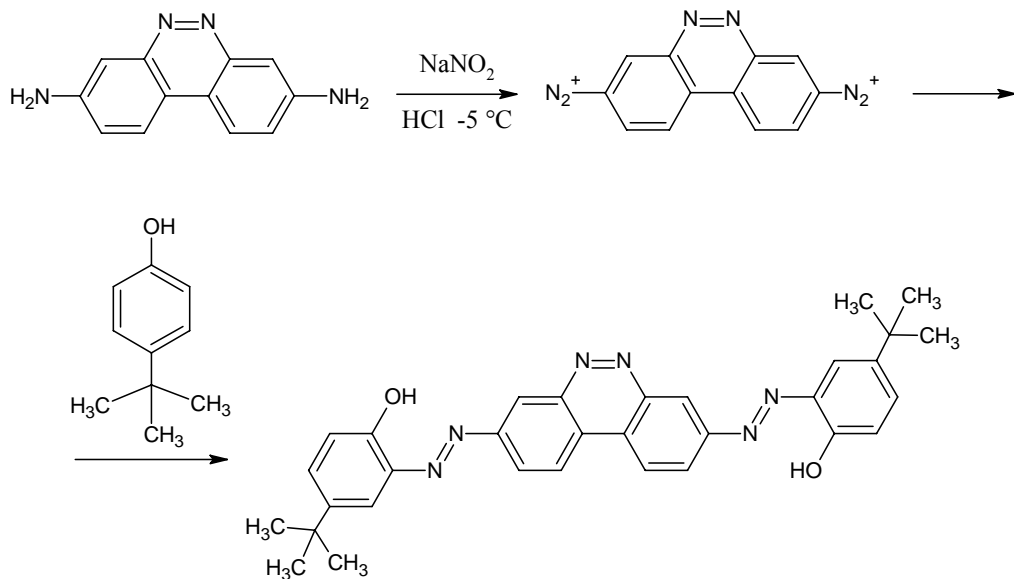
Aromatik hidroksi bileşiği 5 ml %10 KOH çözeltisi içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti kenetlemeye hazır olarak buz banyosunda bekletildi.

### 4.3.2 Diazonyum tuzunun hazırlanması

Bölüm 4.2’de belirtildiği gibi hazırlanan 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin ( 0.1g 0.48 mmol), 10 mL %50 lik HCl içerisinde çözüldü. Karışım tuz-buz banyosunda karıştırılarak soğutuldu. Diğer taraftan NaNO<sub>2</sub> ( 0.068 g; 0.96mmol) 5 ml su da çözümlenerek ve tuz-buz banyosunda soğumaya bırakıldı. Hazırlanan 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin çözeltisine, NaNO<sub>2</sub> çözeltisi karıştırılarak 30 dakika içerisinde ilave edildi. 2 saat daha tuz-buz banyosunda karıştırıldı ve nitroz asitin fazlası üreyle uzaklaştırıldı.

### 4.3.3 3 ,8-Bis(5-t-bütil-2-hidroksifeniloazo)benzo[c]sinnolin

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin (0.14 g; 0.704 mmol) 4.5.2 de belirtildiği gibi hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi üzerine, tuz-buz banyosunda karıştırılarak p-t-bütilfenolün (0.211 g; 1,4 mmol) 5mL %10 KOH içindeki çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra karışım tuz-buz banyosunda 2 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda doygun Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile ortamın pH’ sı 7-8’e ayarlandı. Karışım iki katı hacimde buzlu suya boşaltıldı. Oluşan çökelek süzülerek kurutuldu. Ham ürün DMF-H<sub>2</sub>O (1:1) karışımından kristallendirildi. Verim: %72 (0.24g) En>280°C (bozunma)

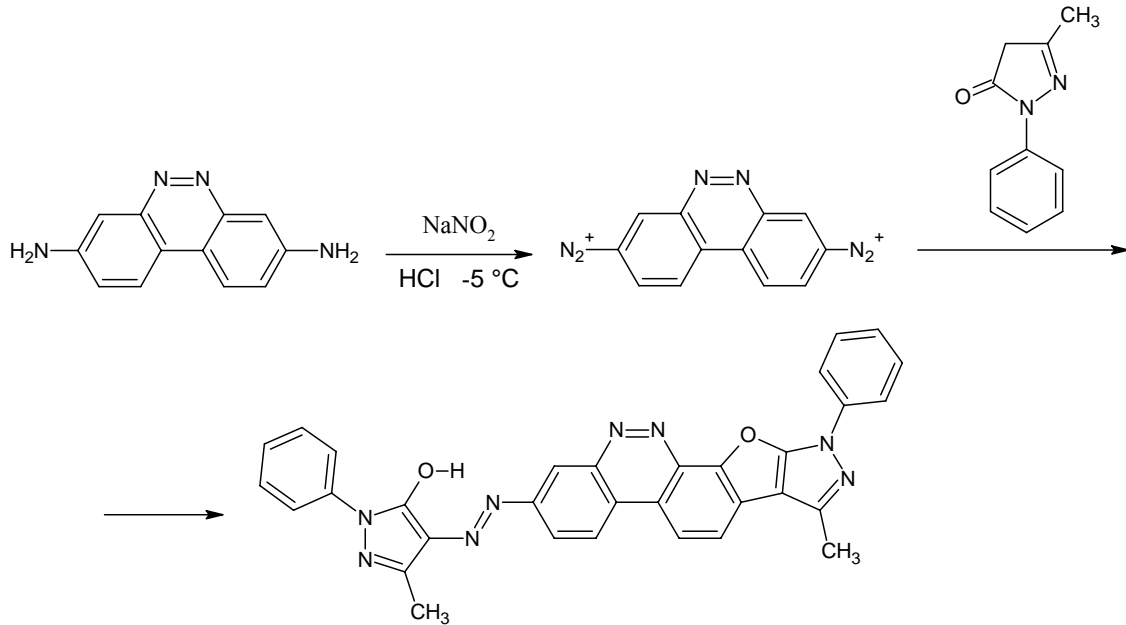


Ürünün KBr pellet şeklinde alınan FTIR spektrumunda (Ek 5) 3202  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant  $-\text{OH}$  gerilmesine, 3063  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H gerilme ve 2955, 2905  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1614  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C=C gerilmesine, 1498  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik N=N gerilme titreşimine aittir.

Ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Ek 6) gözlenen değerler Ek 10'da verilmiştir

#### 4.3.4 1-Fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo [3',4': 5,4]furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin

3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un (0.361 g; 2,08 mmol) bazik ortamdaki çözeltisi üzerine 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin 4.5.2'de belirtildiği gibi hazırlanan 0.218 g (0.1,04 mmol) tetrazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda karıştırılarak 30 dakikada damla damla ilave edildi. Çözeltinin pH' sı eş zamanlı katı sodyum karbonat ilavesiyle 7-8'de korundu. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra karışım tuz-buz banyosunda 2 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda karışım iki katı hacimde buzlu suya boşaltıldı. Oluşan katı kısım süzülerek kurutuldu, ham ürün EtOAc:heptan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: %21 (0,11g) En: 295-297(Bozunma)

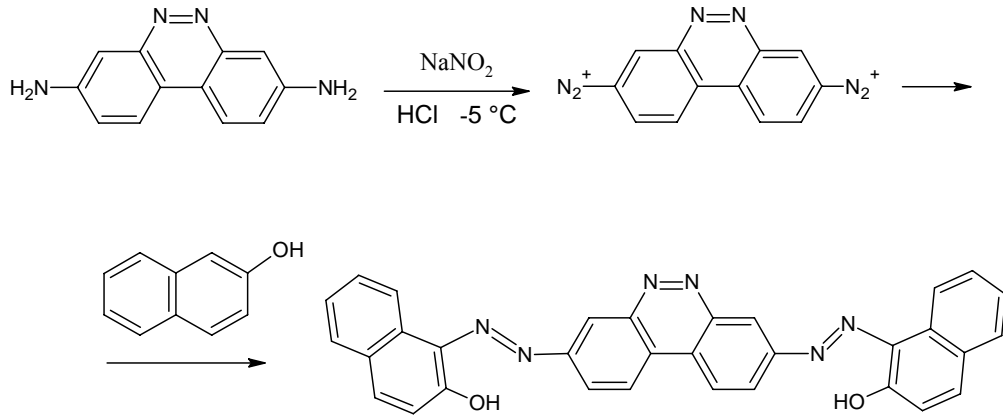


Ürünün KBr pellet şeklinde alınan FTIR spektrumunda (Ek 7) 3412 cm<sup>-1</sup>'deki geniş bant aromatik –NH gerilme titreşimi, 3063 cm<sup>-1</sup>'deki orta şiddetli pik aromatik C-H gerilme titreşimi, 2922 ve 2857 cm<sup>-1</sup>'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimine aittir.

Ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 8) gözlenen değerler Ek 10'da verilmiştir

#### 4.3.5. 3,8-Bis[(2-hidroksi-1-naftil)azo]benzo[c]sinnolin sentezi

0.21 g (1 mmol) 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin ile 4.5.2'de belirtildiği gibi hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisinin üzerine, tuz-buz banyosunda karıştırılarak β-hidroksinaftalin (0.288 g, 2 mmol) KOH içindeki çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra karışım tuz-buz banyosunda 2 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda Doymun Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile ortamın pH'ı 7-8'e ayarlandı, karışım iki katı hacimde buzlu suya boşaltıldı. Oluşan bordo renkli katı süzülerek kurutulmuştur. Ham ürün EtOAc'da kristallendirilip ince tabaka analizi yapıldığında halen iki üründen oluştuğu gözlenmiş ve kolon kromatografisi ile de ürünler birbirinden ayıramamıştır. Bu nedenle spektral analizler yapılmamıştır.



## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Araştırmamızın amacı daha öncede belirtildiği gibi fotoiletken, boyarmadde, poliamit elyaf üretiminde ve fotoğrafçılıkta kullanılabilen 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin sentezi ve aromatik hidroksi bileşikleriyle yaptığı kenetlenme ürünlerinin yapılarının aydınlatılmasıdır.

Yapılan kaynak araştırmasında, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin benzidinin nitrolanması ile elde edilen 2,2'-dinitrobenzidinin indirgenmesi ile sentezlendiği saptanmıştır. Bu yöntemlerde 2,2'-dinitrobenzidinin indirgenmesi için Zn/EtOH (Taeuber 1891), LiAlH<sub>4</sub> (%17) (Braithwaite vd. 1958) ve Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü (%96) (Etienne vd. 1969) indirgen olarak kullanılmıştır.

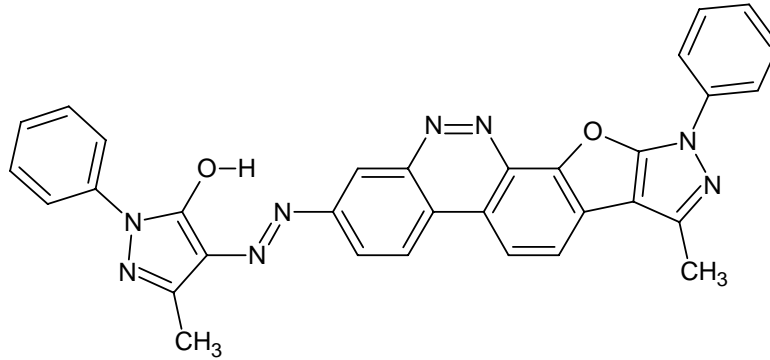
Bu çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin, benzidinin nitrolanması ile elde edilen 2,2'-dinitrobenzidinin bazik ortamda EtOH varlığında çinko ile indirgenmesinden %51 verimle sentezlendi (Taeuber 1891). 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin sentezlemek amacı ile yapılan diğer iki yöntemde indirgen olarak SnCl<sub>2</sub> ve magnezyum kullanıldı. İndirgen olarak SnCl<sub>2</sub> kullanıldığında %62 verimle 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-N-oksit elde edildi. Magnezyum kullanıldığında 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin ve 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-N-oksit karışımı elde edildi ancak bu iki ürün izole edilemedi.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin, tetrazonyum tuzunun 4-t-bütilfenol ile kenetlenme reaksiyonu sonucu 3,8-bis(5-t-bütil-2-hidroksi-feniloazo)benzo[c]sinnolin %72 verimle elde edildi. Ürün yapısı FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılarak aydınlatıldı.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin, tetrazonyum tuzunun, 2-naftol ile kenetlenme reaksiyonu sonucu 3,8-bis(2-droksi-1-naftilazo)benzo[c]sinnolin sentezlendiği düşünülmüştür, ancak ürünün saflaştırılamaması nedeniyle bileşiğin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınamadı.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin tetrazonyum tuzunun, 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on ile kenetlenmesinden beklenen 3,8-bis[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]benzo[c]sinnolinin yerine %21 verim ile bir halkalaşma ürününün (5) oluştuğu saptandı.

Molekül yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektrumuyla (Ek 8) aydınlatılmış, bileşiğin HPLC-MS spektrumunda (Ek 9) beklenen disazo bileşiğine ait M-1 (579,1) piki ve halkalaşma ürününe(5) ait M+1 piki (551,1) görülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR ve HPLC-MS spektrumlarının yeni yapıyı desteklemesi sonucu 2-fenil-4-metil-9-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4]furo[3,2-h]benzo[c]sinnolinin (5) ana ürün olarak oluştuğuna karar verilmiştir.



5

1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4]furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin



## KAYNAKLAR

- Acros, J.C., Acros, M. and Miller, J.A. 1956. Synthesis of Nitro and Amino Derivatives of Benzo[c]sinnoline. *J. Org. Chem.* 21, 651-654.
- Antonov, L. and Stoyanov, S., 1995, "Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol", *Dyes and Pigments*, 5, 83.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D. and Fatuzzo, F. 1993, "Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiazole.", *Dyes and Pigments*, 21, 67-74.
- Badger, G.M., Seidler, J.H. and Thomson, B. 1951. Polynuclear Heterocyclic Systems Part III. The 3,4-Benzacridine-5,10-Dihydro-3,4-Benzacridine Complex. *J. Chem. Soc.* 3207-3211.
- Bahatnagar, I. and George, M.V. 1968. Oxidation with Metal Oxides III Oxidation of Diamines and Hydrazines with Manganese Dioxide. *J. Org. Chem.* 33(6): 2407-2411
- Barton, J.W. and Cockett, M.A. 1962. Benzo[c]sinnolines. The Nitration of Benzo[c]sinnolin and its N-oxide. *J. Chem. Soc.* 2454-2460.
- Barton, J.W. and Thomas, J.F. 1964. Benzo[c]sinnolines. Part II. Synthesis and Reactions of Some Benzo[c]sinnolin Oxide. *J. Chem. Soc.* 1264-1267.
- Bello, K.A., 1995, "Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component.", *Dyes and Pigments*, 27 (1), 45-4.
- Beşer, İ. ve İnancı, Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayını. İstanbul
- Bjorsvik, H.R., Raquel, R.G. and Lucia L., 2004, "Investigations of a Novel Process to the Framework of Benzo[c]cinnoline" *J. Org. Chem.* 69(22), 7720-7727
- Braithwaite, R.S.V., Holt, P.F. and Hughes, A.N. 1958. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part I. Reduction of 2,2'-Dinitrodiaryls and Related Compounds. *J. Chem. Soc.* 4073-4077
- Buntrock, R.E. and Taylor, E.C. 1968. Cyclization Reaction of 2,2'-Disubstituted Biphenyls. *Chem.Rev.* 68: 209-227
- Corbett, J.F. and Holt, P.F. 1961. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part VIII. Cinnolines and their N-Oxides and o,o'-Diaminobiaryls. *J. Chem. Soc.* 3695-3699.
- Corbett, J.F. and Holt, P.F. 1961. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part IX. The Bromination of Benzo[c]cinnoline and The Preparation and Ultraviolet Absorption Spectra of Reference Compounds. *J. Chem. Soc.* 5029-5037.
- Dawson, J.F. 1978. Developments in Disperse Dyes. *Rev. Prog. Coloration.* 9: 25-35
- Dawson, J.F. 1984. Fifty Years of Disperse Dyes (1934-1984). *Rev. Prog. Coloration.* 14; 90-97
- Diener, H. and Güleç, B. 1989, "Diasotiation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium." *Helv. Chim. Acta.*, 72, 800-805.
- Diener, H. and Zollinger, H., 1986, "Mechanism of azo coupling reaction part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions.", *Canadian J. Chem.*, 64, 1102-1107.
-

- Enstwistle, I.D., Gilkerson, T. and Barton, J.W. UK 2059263, 1981
- Ertan, N., 2000, "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effect on their absorption spektra." *Dyes and Pigments*, 44, 41-48.
- Ertan, N. and Eyduran, F., 1995, "The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their obsorption spectra" *Dyes and Pigments*, 27 (4), 313-320
- Etienne, A. and Izoret, C. 1964. Sur Quelques Derives Deiabenzo[c]cinnoline. *Bull. Soc. Chimi. France*, (7-12): 2897-2901.
- Etienne, A., Le Berre, A. and Brun, J.J. 1969. 3,8-Diaminobenzo[c]cinnolin and its Reaction products with isocyanates. *FR. P.* 1576505
- Everett, J.L. and Ross, W.C.J. 1946. Aryl-2-halogenoalkylamines Part II. *J. Chem. Soc.* 1972-1983
- Forlani, L., De Maria, P. and Fini, A., 1980, "Elecctrical effects in substituted thiazoles. PKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-sustituted-2-n,N-dimethylaminothiazole.", *J.Chem.Soc.Perkin Trans II.*, 1156-1158.
- Freemann, H.S., Williard, C.S. and Hsu, W.N., 1986, "Purification procedures for synthetic dyes.", *Dyes and Pigments.*, 7,397.
- Geordeler, J. and Haubric, H., 1960, "Über die kupplingsaktivität einiger heterocyclischer diazoverbindungen.", *Chem. Ber.* 93, 397-405.
- Hailder, N. and Holzer, W., 2004, "Cinnoline", *Science of Synthesis*, 16, 251-313
- Haselbach, E., 1970 "Elektronenstruktur und physilisch- chemische eigenschaften von azo-verbindingen , teil XV über die struktur der protonierten zaobrücke in azobenzolderivaten" *Helv.Chim.Acta*, 53, 1526-1543.
- Hirose, H., Watanabe, K. and Kinoshita, A., "Electrophotographic photoconductor with scharge-generating azo compounds." (Konishiroku Photo Industry Co., Ltd., Japan). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (1986), JP 61259257 A2 19861117
- Ho, Y.W. and Wang, I.J., 1995, "Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2 (1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl) azo-thieno [2,3-b] pyridine derivates.", *Dyes and Pigments*, 29 (2), 117-129.
- Hodgson, H.H. and Walker, J., 1935, "The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylendiamine.", *J.Chem.Soc.*, 530.
- Huges, E.D., Ingold, C.K. and Ridd, J.H. 1958, "Nitrostion, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and nethod for the kinetic study of diazotisation.", *J.Chem.Soc.*, 58.
- Jan, Gerald. "Color photographic images by the silver-dye bleach process." (Ciba-Geigy A.-G., Switz.). *Ger. Offen.* (1980), DE 2939259 19800417
- Kalatzis, E., 1967, "Reacions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of  $\alpha$ -and  $\gamma$  - amino derivates in dilute acid solution.", *J.Chem.Soc.*, B, 273-277.
- Kalatzis, E. and Mastrokalos, C., 1974, "Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine.", *J.Chem.Soc.Perkin Trans II.*, 498-502.
- Kalk, W. and Schuendehuette, K. GD 2404460.1975
- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S., 1984 "Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of aborded 1- phenyazo -2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphtol dyes, *Dyes and Pigments.* 5,83.

- Lestina, C.J. and Regan, T.H., 1969 "The determination of the azohydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-one dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy on a <sup>15</sup>N-labelled compound" *J.Org.Chem.*, 34(6), 1685-1686
- Yashuda, H. and Midorikawa, H., 1966, "The structure of 2-pyrazolin-5-one." *J.Org. Chem.*, 31, 1722-1725.
- Abdel, Megeed, M.F., 1987, "Studies on pyrilpyrazolone system, spectroscopic studies of the tautomeric structure of 4-aryloxy-1-(methyl or phenyl)-3-(3-pyridyl)-2-pyrazolin-5-one" . *Spectroscopic Letters.*, 20 (4), 291-306.
- Nikolov, P., Fratev, P. and Stayonov, S. 1981, "Flourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes." *Z.Naturforsch.*, 36 A, 191-196.
- Lycka, A. and Murstroph, H., 1989, <sup>15</sup>N- and <sup>13</sup>C-NMR study azo hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine." , *J.Pract. Chemie*, 331(1), 11-14.
- Kılıc, E. and Tüzün, C. 1990. Improved Procedures for The Preparation of Benzo[c]cinnoline, its N-Oxide and some bromo Derivatives and Synthesis of Pyrolidino, Piperidino and Morpholinobenzo[c]cinnolines. *Organic Preparations and Procedures Int.* 22(4), 485-493.
- King, F.E. and King, T.J. 1945. New Potential Chemotherapeutic Agents Part II. Derivatives of 2-Aminobenzo[c]cinnoline. *J. Chem. Soc.* 824-825
- Kojima, A., Kawanara, E., Shoji, M., Yoshikawa, M., Teramura, K. and Tehikawa, Y. *JP.* 07219251, 1995
- Laskar, D.D., Prajapati, D. and Sandhu, D.J., 2000. "An Efficient Reagent for the Coupling of Nitroarenes to Azo and Azoxy Compounds.", *J. Chem. Soc. Per. T.* 1 67-69
- Minagawa, N., Kaneko, K., Sakajo, S., Yoshimoto, A. *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 1993, 57(9), 1557
- Moore, R.E. and Furst, A. 1958. Reduction with Hydrazine Hydrate Catalyzed by Raney Nickel III. Effect of the Catalyst on the Reduction of 2,2'-Dinitrobiphenyl. *J. Org. Chem.* 23: 1504-1507
- Muth, C.W., Abraham, N., Linfield, M.L., Wotring, R.B. and Pacofeky, E.A. 1960. Condensation Reaction of a Nitro Group. II. Preparation of Phenanthridine-5-oxides and Benzo[c]cinnoline-N-oxide. *J. Org. Chem.* 25: 736-739
- Naik, D.N. and Desai, K.R., 1990, "Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline.", *Dyes and Pigments.*, 14, 1-7.
- Peters, A.T. and Gbadamosi, A., 1992, "Disperse dyes: 4-hetaryloxy derivatives from N-β-cyano-N-β-hydroxyethyl-aniline.", *J.Chem.Teach. Biotechnol.*, 53, 301-308.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E. and Xisai, M., 1992, "Hetaryloxy disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles.", *Dyes and Pigments*, 20, 41-45.
- Peters, A.T., Yang, S.S. and Chisowa, E., 1995, "Monoazodisperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles.", *Dyes and pigments*, 28(3), 151-164.
- Ross, S.D., Kahan, G.J. and Leach, V.A. 1952. The Chemical, Catalytic and Polarographic Reduction of 2,2'-Dinitrobiphenyl and its Reduction Products. *J. Org. Chem.* 17: 4122-4126
- Sabnis, R.W., Kazem, G. and Rangnekar, D.W., 1991, "Synthesis and application of 5-aryloxythiophene derivatives.", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 64, 3768-3770.

- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W., 1990, "Synthesis of 2-amino-3-cyano-5-carboxy thiophene derivatives and their application on polyester fibers." *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, 47, 39-46.
- Schwander, H.R., 1982, "Heterocyclic azo coupling components.", *Dyes and Pigments*, 3, 133-160
- Suzuki, T., Kojima, A. and Yoshikawa, M. JP. 6337119. 1998
- Syz, M. and Zollinger, H., 1965 "Die Hammett'sche substituentenkonstanten für monosubstituierte phenylazogruppen", *Helv.Chim.Acta*, 48, 383.
- Tauber, E., 1890. Ueber einige neue Diphenylazokörper. *Berichte* (23) 795
- Towns, A.D., 1999, "Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components." *Dyes and Pigments*, 42,3-28.
- Williams, B.S., 1987, "Observation on the Reduction of Aryl Nitro Groups with Palladium-Sodium Borohydride." *J. Heterocyclic Chem.*, 24, 745
- Williams, D.L., 1983, "Nitrosation mechanism.", *Adv. Phys. Org. Chem.*, 19, 381
- Wolf, G.D., Miessen, R. and Nischk, G., GD 24044406, 1975
- Yashuda, H. and Midorikawa, H., 1966, "The structure of 2-pyrazolin-5-one." *J.Org. Chem.*, 31, 1722-1725.
- Zenhausern, A. and Zollinger, H., 1962, "Assoziation bei azoverbindungen II, Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-Dimethylamino-azobenzol-derivaten", *Helv. Chim.Acta*, 45, 1890.
- Zollinger, H., 1955, "Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazokomponente.", *Hel.Chim. Acta.*, 38,1623.
- Zollinger, H., 1991. *Colour Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. VCH, Weinheim, New York.

## İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ÖZET.....   | i    |
| ABSTRACT.....   | ii   |
| TEŞEKKÜR.....   | iii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....  | vi   |
| ŞEKİLLERDİZİNİ.....   | vii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | viii |
| 1.GİRİŞ.....  | 1    |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ.....   | 4    |
| 2.1 Sinnolin Halka Sistemi.....   | 4    |
| 2.1.1 Benzo[c]sinnolin sentez yöntemleri.....   | 5    |
| 2.1.2 2,2'-Dinitrobifenilin indirgenme mekanizması.....   | 10   |
| 2.3 Azo Boyarmaddeler.....  | 13   |
| 2.3.1 Azo Bileşiklerinin bazı özellikleri.....  | 13   |
| 2.3.1.1 Azo boyar maddelerinde stereoizomeri.....   | 15   |
| 2.3.1.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri.....  | 16   |
| 2.3.1.3 Azo-hidrazon tautomerisi.....   | 17   |
| 2.3.1.5 Heterosiklik diazo bileşikleri.....   | 20   |
| 2.3.1.6 Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri.....   | 21   |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....  | 23   |
| 3.1 Araç ve Gereçler.....   | 23   |
| 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....   | 23   |
| 3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....  | 23   |
| 3.2 Sentez Yöntemleri.....  | 23   |
| 3.2.1 Diazolama tepkimeleri.....  | 24   |
| 3.2.2 Kenetlenme tepkimeleri.....   | 27   |
| 4. DENEYSEL BÖLÜM.....  | 29   |
| 4.1 2,2'-Dinitrobenzidin (I) Sentezi.....   | 29   |
| 4.2 2,2'-Dinitrobenzidinin İndirgenmesi.....  | 29   |
| 4.2.2 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit sentezi (III).....  | 31   |
| 4.2.3 2,2'-Dinitrobenzidinin Mg / MeOH ile indirgenmesi.....  | 31   |
| 4.3 Azo Boyarmaddelerinin Sentezi.....  | 31   |
| 4.3.1 Kenetlenme bileşeni çözeltilerinin hazırlanması.....  | 31   |
| 4.3.2 Diazonyum tuzunun hazırlanması.....   | 32   |
| 4.3.3 3 ,8-Bis(5-t-bütil-2-hidroksifeniloazo)benzo[c]sinnolin.....  | 32   |
| 4.3.4 1-Fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo.....<br>[3',4' : 5,4]furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin..... | 33   |
| 4.3.5. 3,8-Bis[(2-hidroksi-1-naftil)azo]benzo[c]sinnolin sentezi.....   | 34   |
| 5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....   | 35   |
| KAYNAKLAR.....  | 37   |
| EKLER.....  | 41   |
| Ek 1.....   | 42   |
| Ek 2.....   | 43   |
| Ek 3.....   | 44   |
| Ek 4.....   | 45   |
| Ek 5.....   | 46   |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| <b>Ek 6</b> .....     | 47 |
| <b>Ek 7</b> .....     | 48 |
| <b>Ek 8</b> .....     | 49 |
| <b>Ek 9</b> .....     | 50 |
| <b>Ek 10</b> .....    | 51 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> ..... | 52 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmaların anlamları aşağıda sunulmuştur.

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| E.n.  | Erime noktası              |
| DMSO  | Dimetilsulfoksit           |
| DMF   | Dimetilformamid            |
| mL    | Mililitre                  |
| g     | Gram                       |
| NMR   | Nükleer Mağnetik Rezonans  |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 2.1 Diazin türevleri ve sinnolin.....   | 4  |
| Şekil 2.2 Benzosinnolin türevleri ve benzo[c]sinnolin molekülünün<br>numaralandırılması.....          | 5  |
| Şekil 2.3 2,2'-Diaminobifenilin yükseltgenmesi ile benzo[c]sinnolin sentezi .....                     | 6  |
| Şekil 2.4 Benzo[c]sinnolin-N-oksitin Becker mayası ile benzo[c]sinnoline.....<br>indirgenmesi.....    | 6  |
| Şekil 2.5 Nitro bileşiklerine amin katılmasıyla benzo[c]sinnolin-N-oksit sentezi .....                | 7  |
| Şekil 2.6 2,2',4-Trinitrobifenil ve 2,2'-dinitro-4-aminobifenilin indirgenmesi.....                   | 7  |
| Şekil 2.7 2-Dimetilaminobebenzo[c]sinnolin sentezi .....  | 8  |
| Şekil 2.8 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin Sentez Yöntemleri .....   | 8  |
| Şekil 2.9. 4,4'-Disübstitüe-2,2'-dinitrobifenilin benzo[c]sinnoline<br>indirgenmesi .....             | 8  |
| Şekil 2.10 2,2'-Dinitrobifenilinin, benzo[c]sinnolin-N-oksite indirgenmesi.....                       | 9  |
| Şekil 2.11 2,2'-Dinitrobifenilin indirgenme mekanizması .....   | 11 |
| Şekil 2.12 Azobenzen molekülünde cis ve trans izomeri .....   | 15 |
| Şekil 2.13 o-Hidroksi ve o-aminoazobenzen bileşiklerinde molekül içi hidrojen.....<br>bağı.....       | 15 |
| Şekil 2.14 4-Dietilaminoazobenzenin konjuge asit çiti. ....   | 16 |
| Şekil 2.15 o-Hidroksiazobifenilinin azo-hidrazon tautomerinin molekül içi.....<br>hidrojen bağı ..... | 17 |
| Şekil 2.16 Hidroksiazobifenilinin Azo-Hidrazon Tautomerisi. ....                                      | 17 |
| Şekil 2.17 Fenilmetilpirazolonun anilin ile kenetleme ürünüde tautomeri.....                          | 18 |
| Şekil 3.1 Diazolama reaksiyonunun genel gösterimi.....  | 25 |
| Şekil 3.2 3-Metil-1-fenil-pirazolonun enol-keto tautomerisi.....                                      | 27 |
| Şekil 3.3 Kenetlenme Tepkimesinin Temel Mekanizması. ....   | 28 |
| Şekil 4.1 2,2'-Dinitrobenzidinin indirgenmesinde kullanılan yöntemler .....                           | 30 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 2.1 Benzo[c]sinnolin Sentez Yöntemleri .....        | 9  |
| Çizelge 2.2 Benzo[c]sinnolin-N-oksit Sentez Yöntemleri..... | 10 |

| Bileşik No. | IR(cm <sup>-1</sup> )               |                                     |                                    |   |  |   |  |                                   |   |                                     |  |  |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|--|---|--|-----------------------------------|---|-------------------------------------|--|--|
|             | VN-H - VO-H                         | VC-H(ar.o.)                         | VC-H(alip.)                        | VC=C                                    | VN=N                                     | VC-O  | VC=O                                   |                                   |   |                                     |  |  |
| 2           | 3209, 3323                          | 3030                                | -                                  | 1617                                    | 1481                                     | -   | -                                      |                                   |   |                                     |  |  |
| 3           | 3406, 3331, 3225                    | -                                   | -                                  | 1623                                    | 1486                                     | -   | -                                      |                                   |   |                                     |  |  |
| 4           | 3202                                | 3006                                | 2955, 2886                         | 1614                                    | 1498                                     | 1230  | -                                      |                                   |   |                                     |  |  |
| 5           | 3421                                | 3063                                | 2927, 2857                         | 1617                                    | 1461                                     | 1255  | 1723                                   |                                   |   |                                     |  |  |
| Bileşik No. | <sup>1</sup> H-NMR(δ, ppm)          |                                     |                                    |   |  |   |  |                                   |   |                                     |  |  |
|             | H <sup>1,10</sup>                   | H <sup>2,9</sup>                    | H <sup>4,7</sup>                   |   |  |   |  |                                   |   |                                     |  |  |
| 2           | 8,3<br>(i,2H)                       | 7,26<br>(ii,2H)                     | 7,46<br>(i,2H)                     |   |  |   |  |                                   |   |                                     |  | N-H<br>5,45<br>(t,4H)  |
| 3           | H <sup>1</sup><br>8,21<br>(i,1H)    | H <sup>2</sup><br>7,24<br>(ii,1H)   | H <sup>3</sup><br>7,5<br>(i,2H)    | H <sup>7</sup><br>6,3<br>(i,1H)         | H <sup>9</sup><br>7,03<br>(ii,1H)        | H <sup>10</sup><br>8,18<br>(i,1H)                 |  |                                   |   |                                     |  | N-H<br>5,71 ve 6,03<br>(t,2:2H)                              |
| 4           | H <sup>1,10</sup><br>8,73<br>(i,2H) | H <sup>2,9</sup><br>8,51<br>(ii,2H) | H <sup>4,7</sup><br>9,19<br>(i,2H) | H <sup>3' ve 9'</sup><br>7,04<br>(i,2H) | H <sup>4 ve 10'</sup><br>7,49<br>(ii,2H) | H <sup>6 ve 12'</sup><br>8,04<br>(i,2H)           |  |                                   |   |                                     |  | -C-H <sub>3</sub><br>1,4<br>(t, 9H)<br>12,6<br>(t,2H)        |
| 5           | H <sup>5</sup><br>9,05<br>(i,1H)    | H <sup>6</sup><br>9,43<br>(i,1H)    | H <sup>7</sup><br>9,15<br>(i,1H)   | H <sup>8</sup><br>8,5<br>(ii,1H)        | H <sup>10</sup><br>8,91<br>(i,1H)        | H <sup>2', 6', 8' ve 12'</sup><br>7,94<br>(i, 4H) | H <sup>3', 5'</sup><br>7,64<br>(ü, 2H) | H <sup>4'</sup><br>7,36<br>(ü,1H) | H <sup>9', 11'</sup><br>7,48<br>(ü, 2H) | H <sup>10'</sup><br>7,25<br>(ü, 1H) |  | -C-H <sub>3</sub><br>1,8 -2,5<br>(t,3:3H)<br>13,5<br>(t, 1H) |

Ek 10. Bileşiklerin FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri

## EKLER

|  |    |
|--|----|
| Ek 1 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin n FTIR spektrumu.....   | 42 |
| Ek 2 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 43 |
| Ek 3 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksitin FTIR spektrumu.....   | 44 |
| Ek 4 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-N-oksitin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 45 |
| Ek 5 3 ,8-Bis(5-tbütil-2-hidroksi-feniloazo)Benzo[c]sinnolinin FTIR<br>spektrumu.....  | 46 |
| Ek 6 3 ,8-Bis(5-tbütil-2-hidroksi-feniloazo)Benzo[c]sinnolinin <sup>1</sup> H-NMR<br>spektrumu.....  | 47 |
| Ek 7 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo<br>[3',4':5,4] furo[3,2-h]benzo[c]sinnolinin FTIR spektrumu.....                | 48 |
| Ek 8 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo<br>[3',4':5,4] furo[3,2-h]benzo[c]sinnolinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ..... | 49 |
| Ek 9 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo<br>[3',4':5,4] furo[3,2-h]benzo[c]sinnolinin HPLC-MS spektrumu.....             | 50 |
| Ek 10 Bileşiklerin FT-IR ve <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri.....   | 51 |

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ

Doğum Yeri : İZMİR / ÖDEMiŞ

Doğum Tarihi : 28. 07. 1979

Medini Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Ödemiş Lisesi, 1996

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 2002

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, 2006

### Çalıştığı Kurum ve Yılı

Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi Nükleer Tıp ABD. 2004-