

**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2014-YL-078**

**3-(ARİLHİDRAZONO)METİLKİNOKSALİN-2-ON**  
**BOYARMADELERİ**

**Nuray YILMAZ**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN**

**AYDIN**



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Nuray YILMAZ tarafından hazırlanan “3-(arilhidrazonometil) kinoksalin-2-on boyarmaddeleri” başlıklı tez, 28.11.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ.	.....
Üye :	Prof. Dr. Fikret KARCI	PAÜ.	.....
Üye :	Yrd. Doç. Fatih EYDURAN	ADÜ.	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY

Enstitü Müdürü



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

02/09/2014

Nuray YILMAZ



## ÖZET

### 3-(ARİLHİDRAZONOMETİL) KİNOKSALİN-2-ON BOYARMADELERİ

Nuray YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN

2014, 61 sayfa

3-Metilkinoksalin-2-on yeni azo boyarmaddelerinin sentezinde kenetlenme bileşeni olarak kullanıldı. Bu kenetlenme bileşeni, o-Fenilendiamin ile Etilpürüvatın kondensasyon tepkimesiyle elde edildi. Yeni 3- (Arihidrazono) metilkinoksalin - 2-on azo boyarmaddeleri; kenetlenme bileşeni 3-Metilkinoksalinin - 2 - on ve çeşitli diazolanmış aromatik aminler arasındaki diazo kenetlenme tepkimesiyle sentez edildi.

Elde edilen yeni azo boayrmaddelerinin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR) belirlendi ve çeşitli çözeltilerde görünür bölge absorpsiyon spektrumları absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendi.

**Anahtar sözcükler:** Azo boyarmadde, 3-Metilkinoksalin-2-on, diazolama, spektroskopi





**ABSTRACT****3-(ARILHIDRAZONAMETHYL)QUINOXALINE-2-ONE DYES**

Nuray YILMAZ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih EYDURAN

2014, 61 pages

In the synthesis of novel azo dyes was used 3-Methylquinoxaline-2-one as a coupling agent. This coupling agent was obtained by using condensation reaction between o-phenylenediamine and ethypyruvate. Novel 3-(Arylhydrazono) metilquinoxaline-2-one dyes was obtained by using diazo-coupling reaction between various aromatic amines and coupling agent 3-Methylquinoxaline-2-one.

Chemical structure of novel azo dyes were characterized by using spectroscopic technique (FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ ) and the solvent effect on their UV-Visible absorption spectra in various solutions were examined.

**Key words:** Azo dye, diethylsquarate, 3-methylquinoxaline-2-on diazotization, spectroscopy



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN' a ve öğrenim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteği olan aileme içtenlikle teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	2
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	2
2.2. Azo Bileşikleri .....	3
2.2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri .....	4
2.2.1.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri .....	6
2.2.1.2. Azo-hidrazon tautomerisi .....	7
2.2.1.3. Azo bileşiklerinin kullanım alanları .....	8
2.2.2. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri.....	8
2.2.2.1. Monoazo boyarmaddeleri.....	9
2.2.2.2. Dispers azo boyarmaddeleri .....	9
2.2.2.3. Heterosiklik diazo bileşenleri.....	10
2.2.2.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri .....	12
2.3. Kinoksalin Bileşikleri.....	13

2.3.1. Kinoksalin Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri .....	14
2.3.2. 3-Alkilkinoksalinler.....	16
2.3.2.1. 3-Metilkinoksalin-2-on.....	16
2.3.2.2. 3-Metilkinoksalin-2-on'un hidrazon türevleri .....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	19
3.2. Yöntem .....	19
3.2.1. 3-Metilkinoksalin-2-on Sentez Yöntemleri .....	19
3.2.2. Azo Boyarmaddelerinin Eldesi İçin Yöntem.....	20
3.2.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	20
3.2.2.2. Diazo-kenetlenme tepkimeleri.....	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	27
4.1. Sentez .....	27
4.1.1. 3-Metilkinoksalin-2-on Sentezi (1) .....	27
4.1.2. 3-(Fenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (2)'in Sentezi .....	27
4.1.3. 3-( <u>4</u> -Nitrofenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (3)'ün Sentezi .....	28
4.1.4. 3-( <u>4</u> -Metoksifenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (4)'ün Sentezi .....	29
4.1.5. 3-( <u>6</u> -Metoksi-2-benzotiyazolilhidrazano) metil-2-okso-1,2- dihidrokinoksalin (5)'in Sentezi .....	30
5. SONUÇ.....	31

5.1. Bileşik 2-5'in Yapılarının Aydınlatılması.....	31
5.1.1. Bileşik 2'nin Yapısının Aydınlatılması.....	31
5.1.2. Bileşik 3'ün Yapısının Aydınlatılması.....	35
5.1.3. Bileşik 4'ün Yapısının Aydınlatılması.....	38
5.1.4. Bileşik 5'ün Yapısının Aydınlatılması.....	41
5.2. Bileşik 2-5'in UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları .....	44
KAYNAKLAR .....	49
ÖZGEÇMİŞ .....	61





**SİMGELER DİZİNİ**

Ar	Aril
CH <sub>3</sub> COONa	Sodyum asetat
cm <sup>-1</sup>	Dalga sayısı birimi
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
g	Gram
HAc	Asetik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
Hetero	Heteroaromatik
mL	Mililitre
NaNO <sub>2</sub>	Sodyum nitrat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma birimi
R' , R	Süstitüent
S <sub>E</sub> 2	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
TEA	Trietilamin
UV	Ultra Violet
□ <sub>mak</sub>	Maksimum absorpsiyon dalga boyu



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Azo grubunun trans-cis konumu.....	5
Şekil 2.2. Azobenzenin rezonans yapıları.....	5
Şekil 2.3. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değerleri.....	6
Şekil 2.4. o-Hidroksiazobenzin bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin Hidrojen bağı yapıları.....	7
Şekil 2.5. Azo-hidrazon tautomerisi.....	8
Şekil 2.6. C.I. Disperse Orange 25' in yapısı.....	9
Şekil 2.7. Dispersol Fast Scarlet B' nin yapısı.....	10
Şekil 2.8. Eastman HTP Violet 310' un yapısı.....	11
Şekil 2.9. Yöntem a'ya göre kinoksalin eldesi.....	14
Şekil 2.10. Yöntem b'ye göre kinoksalin eldesi.....	15
Şekil 2.11. Yöntem c'ye göre kinoksalin eldesi.....	15
Şekil 2.12. Yöntem d'ye göre kinoksalin eldesi.....	16
Şekil 2.13. 3-Alkil kinoksalin eldesi.....	16
Şekil 2.14. 3-Metil kinoksalin-2-on'un tautomerik dengesi.....	17
Şekil 2.15. Kinoksalin-2-on'un olası kararlı hidrazon-imin ve diazenil-enamin türevlerinin tautomerik yapıları.....	18
Şekil 3.1. Diazolanma tepkimesi ve diazonyum oluşum mekanizması .....	21
Şekil 3.2. Azo kenetlenme reaksiyonu.....	24
Şekil 3.3. Bazı m-süstitüe anilinlerin kenetlenme konumları.....	25

Şekil 3.4. 3-Metilkinoksalin-2-on ve hidrazonlarının sentez tepkimesi .....	26
Şekil 4.1. Bileşik 3-(Fenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (2)'nin sentezi.....	28
Şekil 4.2. Bileşik 3-( $\overline{4}$ -Nitrofenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (3)'ün sentezi .....	29
Şekil 4.3. Bileşik 3-( $\overline{4}$ -Metoksifenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (4)'ün sentezi.....	29
Şekil 4.4. Bileşik 3-( $\overline{6}$ -metoksi-2-benzotiyazolilhidrazano) metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (5)'in sentezi .....	30
Şekil 5.1. Bileşik 2'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu .....	32
Şekil 5.2. Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	32
Şekil 5.3. Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	33
Şekil 5.4. Bileşik 2'nin olası tautomerik kimyasal yapıları.....	33
Şekil 5.5. Bileşik 3'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu .....	35
Şekil 5.6. Bileşik 3'ün DMSO- $d_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	36
Şekil 5.7. Bileşik 3'ün DMSO- $d_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	36
Şekil 5.8. Bileşik 3'ün olası tautomerik kimyasal yapıları.....	37
Şekil 5.9. Bileşik 4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu .....	38
Şekil 5.10. Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.11. Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.12. Bileşik 4'ün olası tautomerik kimyasal yapıları.....	40
Şekil 5.13. Bileşik 5'in KBr içindeki FT-IR spektrumu .....	41

Şekil 5.14. Bileşik <b>5</b> 'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.15. Bileşik <b>5</b> 'in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.16. Bileşik <b>5</b> 'in olası tautomerik kimyasal yapıları.....	42
Şekil 5.17. Bileşik <b>2</b> 'nin çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	45
Şekil 5.18. Bileşik <b>3</b> 'ün çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	45
Şekil 5.19. Bileşik <b>4</b> 'ün çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	46
Şekil 5.20. Bileşik <b>5</b> 'in çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	46
Şekil 5.21. Bileşik <b>2-5</b> 'in pH'a bağlı bulunabilecekleri yapıları.....	47



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Bileşik <b>2</b> 'nin $^1\text{H}$ -ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri....	34
Çizelge 5.2. Bileşik <b>3</b> 'ün $^1\text{H}$ -ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki sinyal değerleri.....	37
Çizelge 5.3. Bileşik <b>4</b> 'ün $^1\text{H}$ -ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri....	40
Çizelge 5.4. Bileşik <b>5</b> 'in $^1\text{H}$ -ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri.....	43





## 1. GİRİŞ

Dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması, poliester elyaf boyamada kullanılan yeni dispers boyarların sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında azobenzen türevleri poliester elyaf üzerinde iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, mavi ve mor renk aralığında bu bileşikler donuk renkler oluşturmaktadır. Bu nedenle mavi ve mor renk aralığında monoazo dispers boyarmaddelerinin sentezi üzerinde yoğun çalışmalar sürmektedir. Heterosiklik kenetlenme bileşenlerinin kullanılmasıyla özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Bu renk aralığında en önemli bileşikler azopiridon boyarmaddeleridir. Heterosiklik aminlerden elde edilen diazonyum tuzları da diazo bileşeni olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan diazo ve kenetlenme bileşenlerinin her ikisinin de heterosiklik olduğu mono azo dispers boyarmaddelerinin sentezine ilişkin çalışmalar sürmektedir.

Diğer yandan dispers boyarmaddeleri elektronik alanında önemli gelişmelerde rol aldığı literatürlerde belirtilmektedir. Bu kullanım alanlarıyla dispers boyarmaddeler ticari önem kazanmışlardır.

Ajani (2009, 2010) biyolojik aktif materyalleri sentezlemek amacıyla, kinoksalin içeren yapıları kolayca sentezlendiklerini ve bazı türevlerin önemli hastalıklarda raporlandığını kaydetmiştir. Tezde, önemli biyolojik aktiviteye sahip kinoksalin yapılarından azo boyarmadde türevlerinin sentezlemesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 3-Metil-kinoksalin-2-on'un diazonyum tuzları gibi elektrofillerle tepkime vermesi ve biyolojik aktiviteye sahip olmasından tez çalışmasında kenetlenme bileşeni olarak seçilmiştir. 3-Metilkinoksalin-2on o-fenilendiamin ve etilpürivatın kondensasyon tepkimesiyle hazırlanıp, diazolanmış aminler arasındaki diazo kenetlenme tepkimesiyle azo boyar maddeleri sentezlendi ve bunların kimyasal yapısı spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, ) aydınlatılarak, görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkisi incelendi.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

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

Organik bileşiklerin hemen hemen hepsi elektronik olarak uyarılabilirler. Önemli olan, absorplanan ışığın frekansının görünür bölge içinde olmasıdır. Bu durum, çok az organik maddede gözlenmektedir. Bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerekmektedir. Boyarmaddelerin renkleri, bileşiğin yapısında bulunan konjuge çift bağ sayısı arttıkça daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Yapısında N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerin bağ yapmamış elektronlarının uyarılması sonucu  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin yanında  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri de gözlenmektedir. Bu uyarılmalar da renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özelliktir.

Renklendiriciler, genel anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Pigmentler, görünür bölgede ışığı soğurabilen ve çeşitli malzemelere renk vermekte kullanılan, yoğun renkli kimyasal bileşiklerdir. Boyarmaddelerin tersine, çözünmeyen bileşikler olan pigmentler, çok küçük katı tanecikler halinde, başka bir ifade ile katı asıltı (süspansiyon) oluşturarak uygulanırlar. Bunlar daha çok boya imalinde, baskı mürekkeplerinde ve plastiklerde kullanılır. Pigmentlerin organik ya da inorganik birçok örneği vardır; organik pigmentler inorganik pigmentlere göre daha parlak ve dayanıklıdır. Pigmentlerin özellikleri yalnızca kimyasal bileşimlerine göre değil, pigmenti oluşturan parçacıkların büyüklüğü ve biçimi gibi fiziksel etkenlere bağlı olarak da değişir. Organik pigmentlerin en önemli üyeleri arasında yer alan azo pigmentleri kırmızı, turuncu ve sarı renkler veren azotlu bileşiklerdir. Bazı pigmentler çöktürülmüş boyarmadde pigmentleri adıyla sınıflandırılır. Bu pigmentler kimyasal tepkimeler ile çözünmez hale getirilmiş boyalardır.

Boyarmaddeler, uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilir, substratla fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir (Gordon ve Gregory, 1983). Boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Kimyasal yapılarına göre;

azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalasiyanin, nitro ve sülfür boyları olarak sekiz sınıfa ayrılırken, uygulama yöntemlerine göre; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyalar olarak sınıflandırılırlar.

## 2.2. Azo Bileşikleri

Aşağıda Azo yapıları hakkında bazı bilgiler verilmektedir.

Azo bileşikleri, azo grubu en az biri aromatik olmak üzere halka gruplarıyla birbirine bağlanmıştır. Konjugasyon arttığından dolayı da azo bileşikleri genellikle parlak renkli bileşiklerdir. □ elektronlarının delokalizasyonu arttığından, ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelmektedir. Azo bileşikleri, parlak renkli bileşikler oldukları için ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar (Solomons ve Fryhle, 2002).

Geçen otuz yılda, temeli heterosiklik sistemlere dayanan azo boyarmadde kimyası alanında önemli buluşlara işaret edilmiş ve bu tür türevlerin sentez çalışmaları rapor edilmiştir (Annen vd, 1987). Azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

Moleküllerindeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddeleri Monoazo, Disazo, Trisazo ve Tetrakisazo Boyarmaddeleri olarak sınıflandırılırlar.

Uygulama alanına göre ise taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak Anyonik, Katyonik, Azoik (inkisaf), Dispersiyon, Pigment, Hidrofob çözücülerde çözünen ve Yağlarda çözünen Azo boyarmaddeleri olarak sınıflandırılırlar

Heterosiklik temelli azo boyarmaddeleri, renklendirici olarak sadece poliester tekstiller için önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, lazerler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarında da yararlanılması bakımından önemlidir (Stenberg ve Dolphin, 1990; Gregory, 1994).

Azo bileşiklerinden, boyarmadde olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak yararlanılır (Peng ve Yang, 1998). Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafızaya ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Liu ve Hashimoto, 1990).

Bu bileşikler mekanistik ve sentetik olarak organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Little ve Venegas, 1978; Hashim, 1996).

Azo boyarmaddelerinin pamuk, yün ve ipek gibi sentetik lifleri boyama yeteneğinin yanı sıra tıp alanında da kullanımları bulunmaktadır. Tıp alanında kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici olarak, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amiloid büyüklükleri saptamakta kullanılır (Bair, 1995).

Azo bileşiklerinin yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğunu durumlarda vardır. Basit azo benzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerinde yapılmış bilimsel denemeleri bulunmaktadır (Hashimoto, 1977).

### **2.2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri**

Kimyasal yapılarına göre azo boyarmaddeleri geniş yer tutar. Azo boyarmaddeleri, boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddelerinin kolaylıkla elde edilebilmesi, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler olması, tüm renk aralığını kapsamaları, boyama güçlerinin yüksek olması ve haslık özelliklerinin iyi olmasından dolayı önemlidirler.

Bununla beraber azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinin boyarlarıyla karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renkte olma eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler (Gordon ve Gregory, 1983).

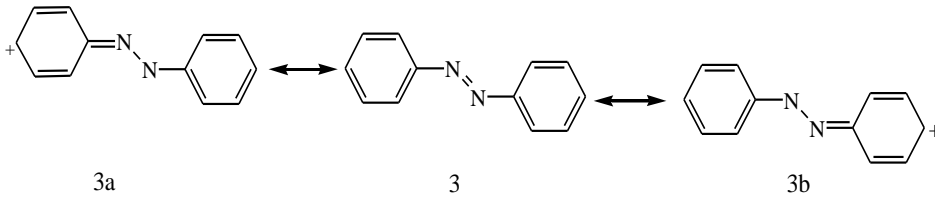
Son zamanlarda yapılan araştırmalar özellikle mavi renk tonu aralığında bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Azo boyarmaddeleri ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır. Azo boyarmaddeleri, yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır. Tüm azo boyarmaddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ( $-N=N-$ ) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları  $120^\circ$  dir. Çoğunlukla cis formundan (2) daha kararlı olan trans formunda (1) bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca

benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran, 1995; Ertan, 2000).



Şekil 2.1. Azo grubunun trans-cis konumu

Temel azo kromojen olan trans-azo benzen hem çözelti fazında hem de katı fazda düzlemseldir, fakat buhar fazında düzlemsel değildir. Bağ uzunluğu ölçümleri karbon-azot bağ uzunluğunun beklenenden çok az kısa olduğunu ve azot-azot bağının da beklenenden çok az uzun olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, 3a ve 3b deki rezonans yapılarının bir miktar katkısı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.2. Azobenzenin rezonans yapıları

Ayrıca, her iki fenil halkası da bir miktar yüklü karakter göstermektedir. Halkanın bir tanesinde elektron veren, diğerinde elektron çeken gruplar bulunduğu ve özellikle bu gruplar azo bağına konjuge ise mevcut rezonans yapılarını artırıcı etkileri olduğu gözlenmiştir. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir.

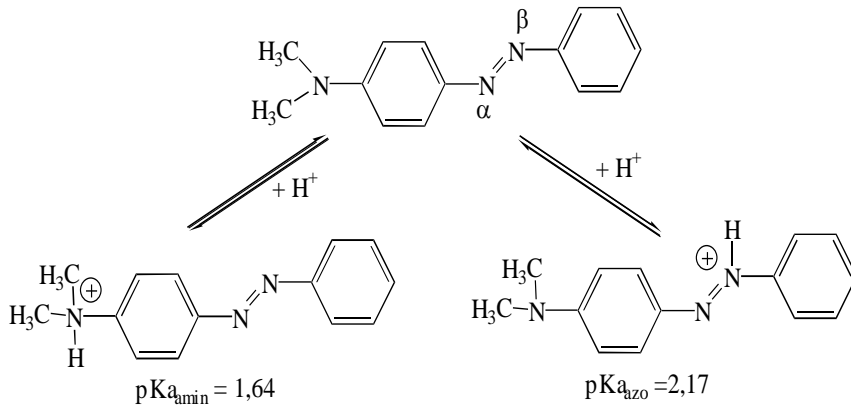
Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon ve Gregory, 1983).

### 2.2.1.1. Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri boyarmadde olarak kullanımları açısından çok önemlidir. Çünkü konjuge asit ve bazların oluşumu, renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişme, pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır. Ancak, elyaf boyamada kullanılan boyarmaddeler için istenmeyen bir durumdur (Elnagdi ve Osman, 1973).

Haselbach, azo kromojende azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin daha batokromik olduğunu göstermiştir. Konjuge asidin pKa değeri -2,93 (%20 Etanol + Su + Sülfürik asit içerisinde) olarak belirlenmiştir (Haseibach, 1970).

Aminoazobenzenler hem azo grubunun  $\beta$  azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanırlar. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern ve Zollinger, 1962).

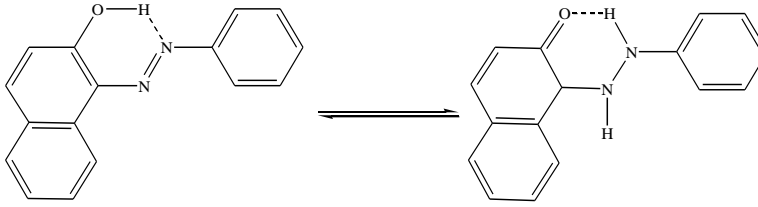


Şekil 2.3. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değerleri

Azo grubu üzerinde protonlama  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.

Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksil grubunun asitliği ise hem -OH grubunun konumuna hem de azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin kuvvetli molekülüçi Hidrojen bağı yaptıkları gösterilmiştir (Zollinger, 1991).



Şekil 2.4. o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin Hidrojen bağı yapıları

Böyle bileşikler p- izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksil grubunun iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine neden olacağı için ticari olarak kullanılan boyalar o-hidroksi boyarlardır.

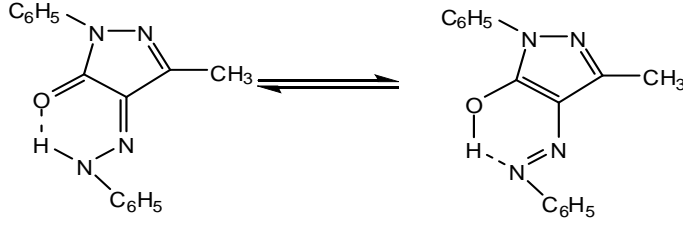
### 2.2.1.2. Azo-hidrazon tautomerisi

Azo-hidrazon tautomerisi gösteren bileşiklerde hangi tautomerin baskın olacağı tautomerlerin göreceli termodinamik kararlılıklarına bağlıdır (Antonov ve Stoyanov, 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi çözücü, sıcaklık, pH, elektronik ve sterik etkilere bağlı olduğu gibi uygulanacak elyafın hidrofobik ve hidrofilik oluşuna göre de değişmektedir. Bu değişme çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen ve Moss, 1984; Nikolov ve Fratev, 1981; Wang, 1990, 1992; Cheng ve Chen, 1986; Cee ve Lycka, 1988; Peng ve Gao, 1990,1991,1992).

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazon ve piridonlardan elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir.

Diazolan anilinin fenilmetilpirazon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında (A) bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde keto-hidrazon (A) ve azo-enol (B) formlarının bir denge karışımı halinde bulunduğu bildirilmektedir (Lestina ve Regan, 1969).



Şekil 2.5. Azo-hidrazon tautomerisi

### 2.2.1.3. Azo bileşiklerinin kullanım alanları

Mono ve bihalkalı aromatik o-hidroksi azo grupları bulunduran organik şelatlaştırıcı ligandların bağlanma özelliği ile ilgili çalışmalar biyolojik ortamlarda metal iyonlarının taşınmasını sağlayan bazı metal-enzim etkileşimleri için model teşkil etmektedir. Azo bileşiklerinin DNA, RNA inhibisyonu, protein sentezleri, azot bağlayıcı ve karsinogenezis olarak da birçok biyolojik reaksiyonda kullanıldığı bilinmektedir (Dhar ve Nethaji, 2005).

Ayrıca bazı türleri bakteri ve funguslara karşı biyolojik aktivite göstermektedir

### 2.2.2. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Azo boyarmaddelerin sentezinde iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Aşağıda belirtildiği gibi bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

- Diazo-Kenetleme reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu olarak sınıflandırılır.

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan bazı sentez yöntemleri:

- Korunmuş amino gruplarının açılması

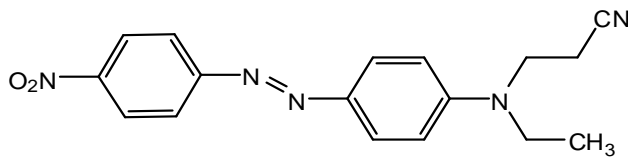


- Amino azo bileşiklerinin açillenmesi
- Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi veya alkillenmesi
- Metal kompleks oluşturulması sayılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Aşağıda çalışma ile ilgili olan bazı önemli azo yapıları hakkında bilgiler verilmiştir.

### 2.2.2.1. Monoazo boyarmaddeleri

A  $\longrightarrow$  E şeklinde sembolize edilebilen boyarmaddelerin tümü bu sınıftandır. Örnek olarak disperse orange 25 boyası, 5° C'den daha az sıcaklıkta, sulu HCl ve NaNO<sub>2</sub> kullanılarak 4-nitroanilin'in diazolanması ve N-etil-N-β-siyanoetilamin ile kenetlenmesiyle oluşmuştur (Chritie, 2001).



Şekil 2.6. C.I. Disperse Orange 25'in yapısı

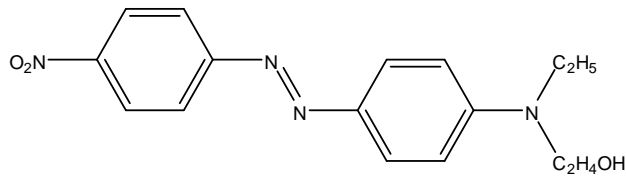
Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksler, çok farklı amaçlarla kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Boyarmadde olarak da kullanılan azo bileşiklerinin metal içeren bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand olarak görev yaptığı bilinmektedir. Metal(II)- azo kompleksleri, siyanin boyalarına göre son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedirler. Bunun nedeni; ışığa karşı daha kararlı olmaları, süstitüent gruba bağlı olarak dalga boyu kontrollerinin daha kolay yapılabilmesi, çok iyi termal kararlılığa sahip olmaları ve birçok organik çözücüdeki çözünürlüklerinin iyi olmasıdır (Huang ve Gan, 2005).

### 2.2.2.2. Dispers azo boyarmaddeleri

Dispers azo boyarmaddeler suda çözünürlüğü çok az olan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarları, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz esetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Poliester elyaf boyamada sadece dispers boyarlar kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin %70'den fazlasını da monoazo yapısındaki boyarmaddeler oluşturur. Yeni monoazo

boyarlar sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır (Zollinger, 1991).

Dispers monoazo boyarmaddeler, azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Anilin türevleri kenetlenme bileşenleri olarak oldukça uygundur. Aromatik halkaya bağlı N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilmektedir. N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B dir.



Şekil 2.7. Dispersol Fast Scarlet B'nin yapısı

Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan süstitüentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983). Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzene türevleridir. Fenilazonaftalen türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

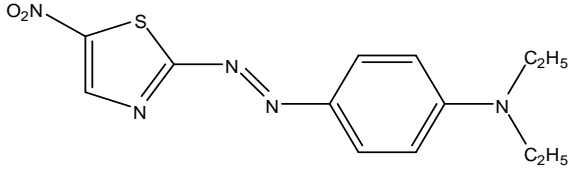
Son yıllarda, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır.

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

### 2.2.2.3. Heterosiklik diazo bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum

tuzlarından elde edilen dispers boyarlar bir çok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttlewort tarafından özetlenmiştir (Weaver ve Shuttlewort, 1982). Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur.



Şekil 2.8. Eastman HTP Violet 310'un yapısı

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar çok azdır. Heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen boyarmaddelerle ilgili çalışmalar hakkında literatür örnekleri aşağıda belirtilmiştir.

Peters ve Gbadamosi (1992a), diazolanın aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renk veren dispers boyarlar elde etmişlerdir. Peters ve Gbadamosi (1992b), 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler. Peters ve Gbadamosi (1995), diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir.

Arcoria ve Giorgi (1993), 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler.

Towns (1999), yapmış olduğu özet çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir.

Towns (1999), diazo bileşenleri içeren aromatik heterosikliklerden hazırlanan azo dispers boyarın uygulamalarını ve özelliklerini oldukça geniş ele almıştır.

Tekstil uygulaması için teknik olarak ilgili çoğu heterilazo boyaları, diazolanabilen bir amino grubu ve bir kükürt atomunun direkt bağlı olduğu heteroatomun 5 üyeli halkaları içeren diazo bileşenlerinden elde edilmiştir. Bu halka aynı zamanda bir ya da iki azot heteroatomuna sahip olabilir ve başka bir aromatik halka ile birleştirilebilir. Bunun farklı yapıları (benzo)tiyazoller, (benzo)izotiyazoller, tiyadiazoller ve tiyofenler oldukları belirtilmiştir (Towns, 1999).

#### **2.2.2.4. Heterosiklik kenetlenme bileşenleri**

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbitürik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982; Dawson, 1983). Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, piridon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopiridon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Süstitüe-2-piridon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ilişkin 200 ün üzerinde patent bulunmaktadır. 3-siyano-6-hidroksi-2(<sup>1</sup>H)piridon ve N-alkil türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopiridon boyarmaddeleri de birkaç çalışmada kaydedilmektedir (Peng ve Gao, 1990). Sabnis ve arkadaşları, bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir (Sabnis ve Kazemi, 1991; Sabnis ve Rangnekar, 1990). Ho ve Wang (1995), çeşitli heterosiklik diazobileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol'den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliestere uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir.

Bello (1995), diazolanın 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı N-alkilinin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiği kaydetmektedir. Naik ve Desai (1990), amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması, bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedir.

### 2.3. Kinoksalin Bileşikleri

1,4-Benzodiazine veya Benzopirazin olarak da adlandırılan kinoksalinler, bir benzen ve bir prazin halkasının bağlanmasından oluşan azot içeren heterosiklik halkalı bileşiklerdir. Kinoksalinler, zayıf baz özelliği gösterir ve asitlerle tuz oluşturur. Su ve organik çözücülerde çözünebilen bir bileşiktir. Ftalazin, Kinozalin ve Sinolin (sırasıyla 1,2, 1,3 ve 2,3 diaza) kinoksalin izomerleridir (Gupta, 1998).

Bazı türevleri doğada bulunur; örneğin kelebeklerin kanatlarındaki renkli maddeler kinoksalin türevleridir.

Amin vd'leri kinoksalinlerin sentezine ve kimyasına son on yıldır oldukça dikkat çekildiğini, bazılarının çeşitli biyolojik aktivite gösterdiği, tarım alanında kullanıldığı, boyarmadde olmalarının yanı sıra kimyasal kontrollü anahtar ve organik yarı iletken olma özelliklerinden dolayı elektronik alanda da kullanımlarının olduğunu, ve ayrıca kimyasal sentezlerde çıkış bileşikleri olarak kullanıldıklarını kaydetmiştir (Amin, 2012).

Singh vd'leri. (2011), kinoksalin yapısının potansiyelini araştırma adlı çalışmasında, kinoksalin ve türevlerinin biyolojik ve farmasetik uygulamalarda önemli azot içeren heterohalkalı bileşikler olduğunu, bunların içinde en önemli bir sınıfı süstitüe kinoksalinler olduğunu ifade eden bir özet çalışma yayınlamışlardır.

Deepika vd'lerinin (2011), kinoksalin türevlerinin biyolojik aktiviteleri adlı özet çalışmasında, klinik olarak etkileri olan çeşitli başlıklar altında kinoksalin türevlerinin yapıları hakkında bilgiler vermişlerdir.

Fryšová vd'lerinin (2003), 1,2-Dihidro-kinoksalin-2-on'ların kimyası adlı çalışmasında 1,2-Dihidro-kinoksalin-2-on'ların ve bunların 3-süstitüe türevlerinin kinoksalin'lerin önemli bilinen türevleri olduğunu, sentezlerine ait dokuz yöntemi ve 3-süstitüe türevlerinin de kimyasal davranışlarını özetlemişlerdir.

Kinoksalinlerin çeşitli biyolojik aktivitelerine (El-Gendy, 1995; Monge, 1995; ; El-Hawash, 1999; Sanna, 1999; Carta, 2001; Rangisetty, 2001; Nasr, 2002; Badran, 2003; Ries, 2003; Jaso, 2003; Refaat, 2004; Obafemi, 2005; Staszewska, 2005; Tandon, 2006; Hassan, 2006; Ganapaty, 2007; Guillon, 2007; Esther, 2009) ve kimyasal özelliklerine (Dailey, 2001; Crossley, 2002; Kazunobu, 2002;

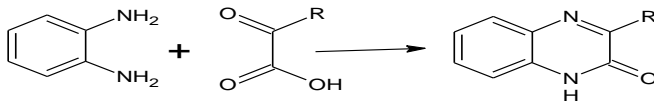
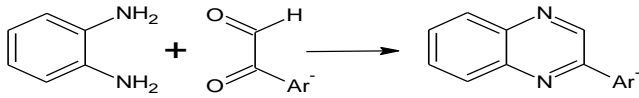
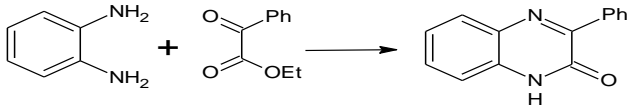
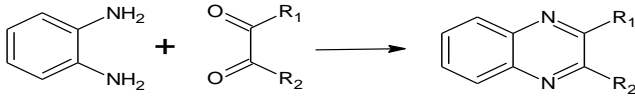
Sessler, 2002; Thomas, 2005; Jaung, 2006; Kumar,2008) ait çalışmalara literatürden ulaşmak mümkündür.

Önemli kinoksalin türevlerinden özellikle tez konumuzu ilgilendiren 3-Alkil kinoksalinlerden 3-metil kinoksalin-2-on türevlerine ait bilgilere yer verilmiştir.

### 2.3.1. Kinoksalin Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

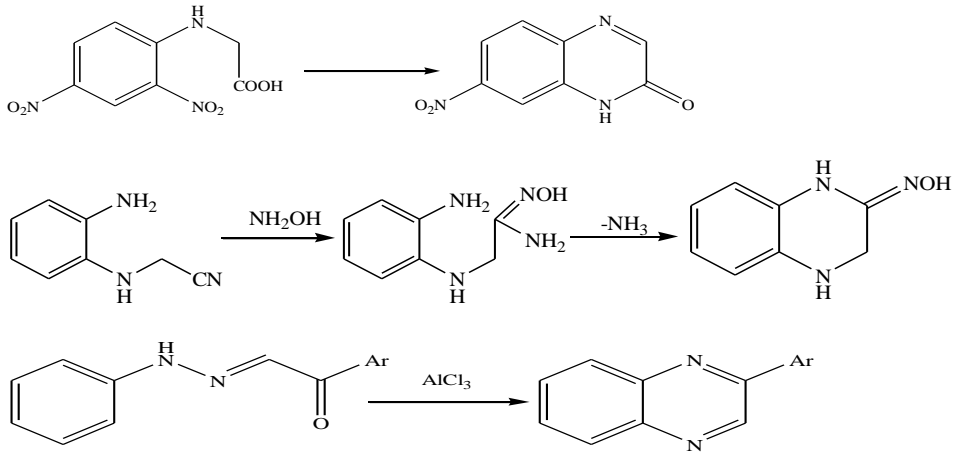
Kinoksalin bileşikleri aşağıda verilen sentez yöntemlerine göre sentezlenmektedir (Mohan, 1990).

a) Aromatik diaminler ve alfa dikarbonil bileşikleriyle: Kinoksalin bileşiği klasik bu yöntemde aromatik o-diamin'in bir  $\alpha$ -dikarbonil,  $\alpha$ -haloester ya da  $\alpha$ -karbonil ester veya asidinin kondenzasyonu ile sentezleri.



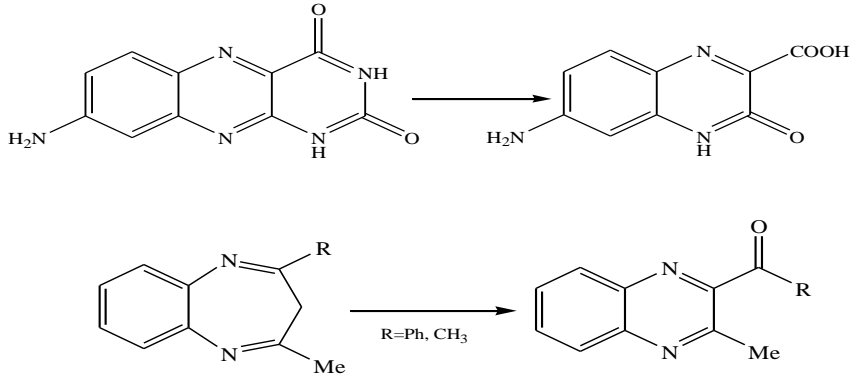
Şekil 2.9. Yöntem a'ya göre kinoksalin eldesi

b) N-yarı dallı aromatik orto-diaminlerin molekül içi halkalaşmasıyla.



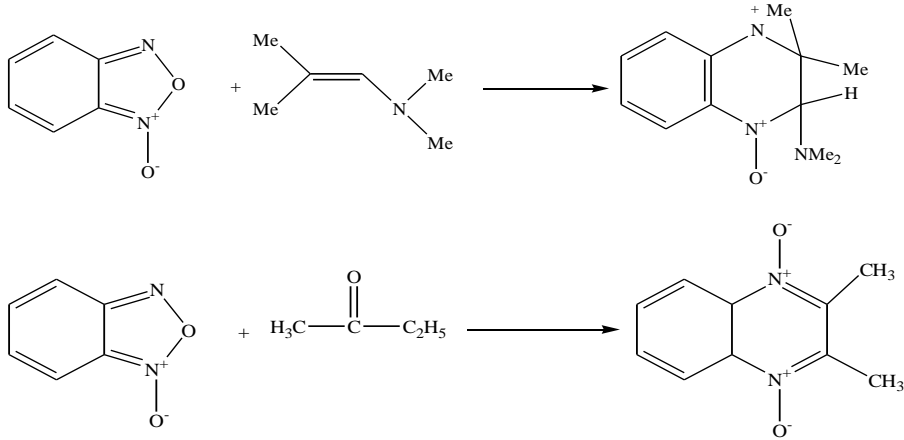
Şekil 2.10. Yöntem b'ye göre kinoksalinlerin eldesi

c) Halka dönüşümüyle (Ring transformations)



Şekil 2.11. Yöntem c'ye göre kinoksalinlerin eldesi

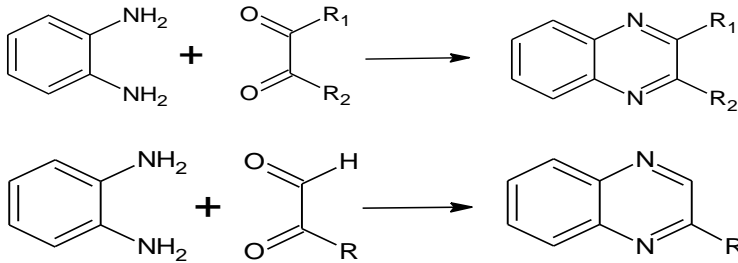
d) N-oksit türevler halkalaşmasıyla



Şekil 2.12. Yöntem d'ye göre kinoksalinlerin eldesi

### 2.3.2. 3-Alkilkinoksalinler

3-Alkilkinoksalinler genel olarak benzen türevlerinin uygun bileşiklerle halkalaşmasından elde edilirler.



Şekil 2.13. 3-Alkilkinoksalinlerin eldesi

#### 2.3.2.1. 3-Metilkinoksalin-2-on

3-Metilkinoksalin-2-on o-fenilendiaminin, pirüvik asit ya da esteri arasında bilinen kondenzasyon tepkime yöntemiyle kolay bir biçimde sentezlenebilmektedir ve bir birine benzer sentezleri literatürde mevcuttur (Phillips, 1928; Yvon, 1951; Krishnan, 2001; Lawrence, 2001; Sabbavarapu, 2010; Mondieig, 2010; Singh, 2010; Li, 2010; Benzeid vd. 2012; Amin, 2012; Kumar, 2012; Gupta, 2013).



### 3-Metil Kinoksalin-2-on'un özellikleri

3-Alkil-kinoksalin-2-on'lar, yüksek erime noktasına sahip kristal bileşiklerdir. Hafif, suda ve organik çözücüler de çok az çözünür, ancak bazik çözücülerde çözünürler. 2-hidroksi-kinoksalin'e ait iki tautomerik formu olasıdır ve ancak pek çok kimyasal özellikleri 1,2-dihidro-2-okso-tautomerik formuna (II) işaret etmektedir ve ayrıca bunu IR ve NMR spektrumlarının desteklediği kaydedilmektedir (Fryšová, 2003).

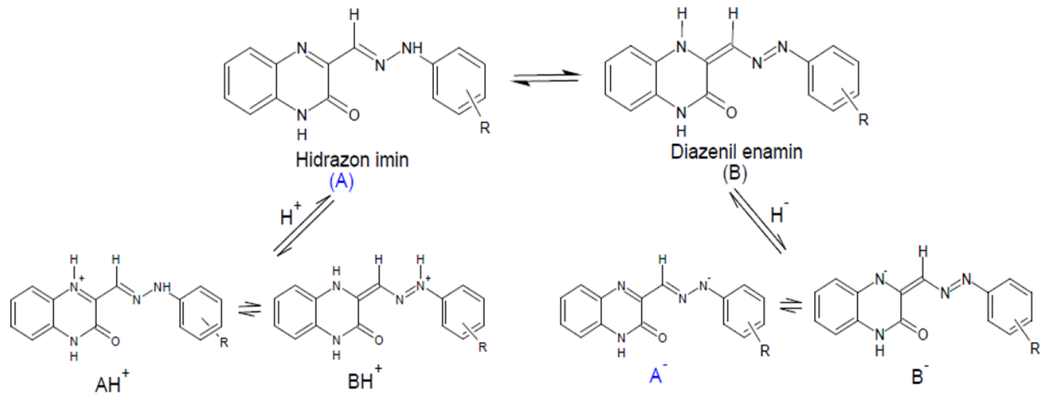


Şekil 2.14. 3-Metil kinoksalin-2-on tautomerik dengesi

#### 2.3.2.2. 3-Metilkinoksalin-2-on'un hidrazon türevleri

3-Metilkinoksalin-2-on diazonyum tuzlarıyla kenetlenme sonucu hidrazon türevlerini vermektedir (Kurasawa, 1996). 3-Metilkinoksalin-2-on'un Hidrazon-imin (Şekil 2.15, A) ve Diazenil-enamin (Şekil 2.15, B) olmak üzere iki kararlı tautomerik formda bulunabilir.

Kuwatani vd.'lerin, NMR çalışmalarından tüm çalışılan bileşiklerin baskın olarak Hidrazon-imin formunda olduklarını kaydetmiştir (Gault, 1932; Kuwatani, 1997).



Şekil 2.15. Kinoksalin-2-on'un olası kararlı Hidrazon-imin ve Diazenil-enamin türevlerinin tautomerik yapıları.

Literatürde 3-Metilkinoksalin'den bazı anilin türevlerinden elde edilmiş azo boyarmaddelerinin ilaç amaçlı sentezlendiği ve hidrzon-imin ve diazenil-enamin tautomerik yapıya süstitüent etkisi incelendiği görülmektedir (Kurasawa and Yamazaki, 1986; Kurasawa and Muramatsu, 1986a, 1986b, 1986c; Kurasawa, 1989,1994a,1994b,1995; Wiedermannová 1999).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Etil pürivat, 2-amino-6-metoksibenzothiazol, 2-amin ALFA-AESAR firmasından, anilin, para-nitro anilin ve para metoksi anilin ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO<sub>2</sub>, KBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, buzlu asetik asit, aseton, kloroform, N,N-dimetil formamid, dimetil sülfoksit etanol ve sodyum asetat MERCK firmasından, temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

##### **3.1.2. Kullanılan Cihazlar**

- 1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker-Ultrashield 300 MHz cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2-100 UV/Visible spectrometer cihazı ile alındı.
- 4) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları ELECTROTHERMAL Melting Point cihazında kapiler içinde kaydedildi.

#### **3.2. Yöntem**

##### **3.2.1. 3-Metilkinoksalin-2-on Sentez Yöntemleri**

En çok bilinen 1,2-dihidro-kinoksalin ve 3-alkil türevlerinin sentezi kolayca Hinsberg tepkimesiyle elde edilirler. Birçok 3-alkil türevi bu yolla sentezlenmektedir.

Literatürde 3-Metilkinoksalin-2-on'a ait on adet senteze rastlanmıştır. Bunlar o-fenilendiamin ile yapılan sentezler dört grupta toplanmaktadır;

Etil pürivat ile su (Sabbavarapu, 2010), HCl (Krishnan, 2001; Mondieig., 2010; Benzeid vd. 2012) n-bütanol (Singh, 2010; Gupta,2013) ve ya etanol (Li, 2010) içinde çözülmüş o-fenilendiamin'in kondenzasyonu,

Sodyum pürivat ile sulu HCl (Phillips, 1928) içinde çözülmüş o-fenilendiamin'in kondenzasyonu ile,

Etil okzalasetat ile etanol (Yvon, 1951) içinde çözülmüş o-fenilendiamin'in kondenzasyonu ile,

Pürivik asit ile sulu HCl (Amin, 2012; Kumar, 2012) ve etanol içinde (Lawrence, 2001) çözülmüş o-fenilendiamin ile kondenzasyonu ile, şeklinde özetlenebilir.

### **3.2.2. Azo Boyarmaddelerinin Eldesi İçin Yöntem**

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolan aromatik aminlerin kenetlenme (diazo-kenetlenme) tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilmektedir. Amino grubu içeren bir azo boyarmaddesi azo bileşiklerinin iki aşamalı olarak bilinen en yaygın diazo-kenetlenme yöntemine göre sentez edilebilir. Bu yöntem aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılmıştır.

#### **3.2.2.1. Diazolama tepkimeleri**

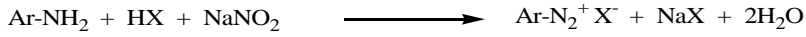
Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5°C de bir mineral asit varlığında  $\text{NaNO}_2$  ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir (Şekil 3.1).

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd (1958) tarafından aydınlatılmıştır. Son çalışmalarda Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir.

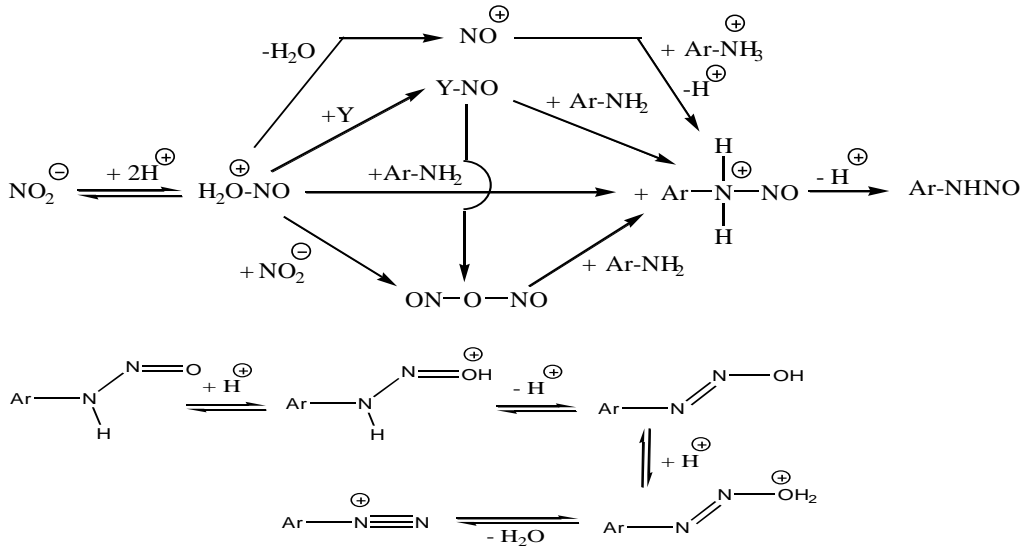
Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitröz aminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitröz asitten, sadece derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi çok kuvvetli asidik ortamda diazonyum iyonu ( $\text{NO}^+$ ) oluşur.

Seyreltik asit koşullarında ortamdaki  $\text{Y}^-$  gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile

tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilchlorür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitroz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



(X=Cl , Br , NO<sub>3</sub> , HSO<sub>4</sub> gibi )



Şekil 3.1. Diazolanma tepkimesi ve diazonyum oluşum mekanizması.

Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltilisine derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolandığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933).

N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarlara ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır.

Butler (1975) ile Weaver ve Shuttword (1982) heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemişlerdir. Ancak, burada diazolama yöntemleri ve verime

ilişkin bilgiler yer almamaktadır. N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasına ilişkin mekanistik çalışmalar da birkaç tanedir.

6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin pH sı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Kalatzis, 1967).

2- ve 4-aminopiridinin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitröz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir (Kalatzis, 1974).

Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler vd. (1973), derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrözaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960), 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4 ve 1,3,4-tiyadiazolleri fosforik asit içinde  $\text{NaNO}_2$  ile diazoladığını ve 2-naftol ile kenetlediğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

2-aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün kojuge asidinin  $\text{pK}_a$ 'sı 5,32 dir (Forlani ve Fini, 1980).

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 (Toth ve Podanyi, 1984).

Diener ve Zollinger (1986), 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4-, ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfürik asit içinde hazırlamışlar ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiğini incelemişlerdir. Tepkimenin sulu mineral asitler içinde

tersinir ve azo bileşiminin kinetik kontrollü ürün olduğunu, termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-1-naftol-3,6-disülfonik asit ile heteroaromatik amin olduğunu kaydetmektedir.

2-aminotiyazol ün %65-75 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki diazolanma kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener ve Güleç, 1989).

Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfirik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker, 1935). Zadrozna ve Kaczorowska (2008) buna benzer bir çalışma yapmışlardır.

Dann (1949) ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir.

Jauhari ve Joshi (2011), 2-aminobenzotiyazollerini suda pasta şekline getirip asit ve buz karışımını ekleyerek heteroaromatik diazonyum tuzu oluşturmuştur.

Yen ve Wang, (2003), 4-nitroanilin, 5-nitro-2-aminotiyazol ve 6-nitro-2-aminobenzotiyazolü asetik asit, propiyonik asit karışımı (5:1 oranında) 5° C altında 2-4 saat sürede diazolanmışlardır

Saadeh vd. (1997), 4'-nitroaminoazobenzen boyarmaddesini 0° de fosforik asitli ortamda diazolama yapmıştır. Aynı şekilde anilin türevlerini Yen ve Chen (2009), hidroklorik asit ve sülfirik asit karışımı ile diazolama yapmıştır. p-Nitroanilini hidroklorik asit ortamında 0-5 °C de diazolama yapmışlardır ( Park ve Koh, 2009).

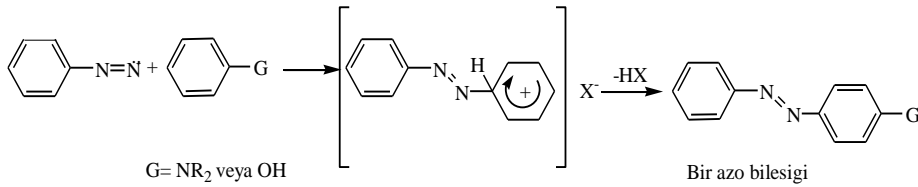
Ayrıca Maiti vd. (2001), amino grubu orto konumunda olan 2-(fenilazo)anilini o-fenilenediamin, nitrobenzen, sodyum hidroksiti karıştırarak 70°C gerçekleştirmişlerdir.

Yukarıdaki kenetlenme yöntemlerinden farklı olarak; benzendiazonyum tuzu ile anilinin kenetlenmesiyle oluşturulan diazoaminobenzen ve eşdeğer miktar hazırlanan anilinyum hidroklorür ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen diazonyum

tuzunun çevrilmesini içeren yöntemine göre de p-aminoazobenzen elde edilmektedir (Şekil 4.4) ( Brian vd, 1978).

### 3.2.2.2. Diazo-kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak  $-OH$ ,  $NH_2$ ,  $NHR$  vb. gibi elektron donör sübstitüentler taşıyan aromatik bileşiklerle reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.



Şekil 3.2. Azo kenetlenme reaksiyonu

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme reaksiyonları, hem diazo hemde kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH=4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9 dur. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır (Zollinger, 1991).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. Genel olarak bu yerdeğiştirmeler S<sub>E</sub>2 mekanizmaları olarak adlandırılırlar. İlk basamakta, elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve 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).

Elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu olarak diazonyum bileşiği ne kadar kuvvetli bir elektrofil ve kenetlenme komponenti de ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminler nötral şekillerde reaksiyona

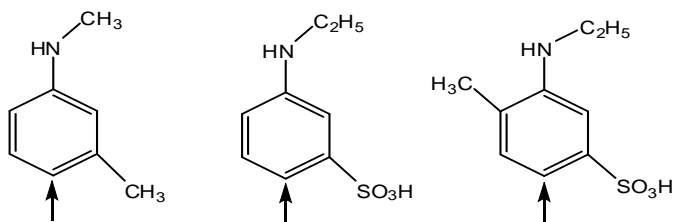


sokulabildikleri halde, protonlanmış halleri bu tip bir kenetlenmeye giremez. Kenetlenme hızı ve diazonyum bileşiklerinin elektrofil özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmektedir. Ayrıca p-süstitüe diazonyum bileşikleri için reaktivitenin  $\text{NO}_2 > \text{SO}_3 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$  sırasına göre değiştiği bulunmuştur.

Bir hidrojen iyonunun ayrılması, reaksiyon hızını tayin eden faktör üzerine etki ettiği için protonun bir baz vasıtasıyla uzaklaştırılması azo bileşiğinin oluşumunu gerektiren kenetlenmeyi hızlandırır. Kenetlenme mevkiinde bulunan elektron yoğunluğunu artırıcı süstitüe aminobenzen bileşikleri, kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Ayrıca meta konumunda elektron salıcı özelliklere sahip bir süstitüentin bulunması ise kenetlenmeyi güçleştiren ve yavaşlatan çeşitli orto süstitüentlerin etkisini azaltarak kenetlenme reaksiyonlarının verimini artırır.

1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin değişik gruplara sahip bileşikleri teknikte kenetlenme bileşeni olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu kenetlenme serbest amino grubuna nazaran para konumunda olur. Eğer para konumu doluyorsa bu takdirde kenetlenme serbest amino grubuna göre orto konumunda meydana gelir.

Meta konumunda elektron verici özelliklere sahip süstitüentler, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin para konumunda olmasını sağlar (Şekil 3.3).



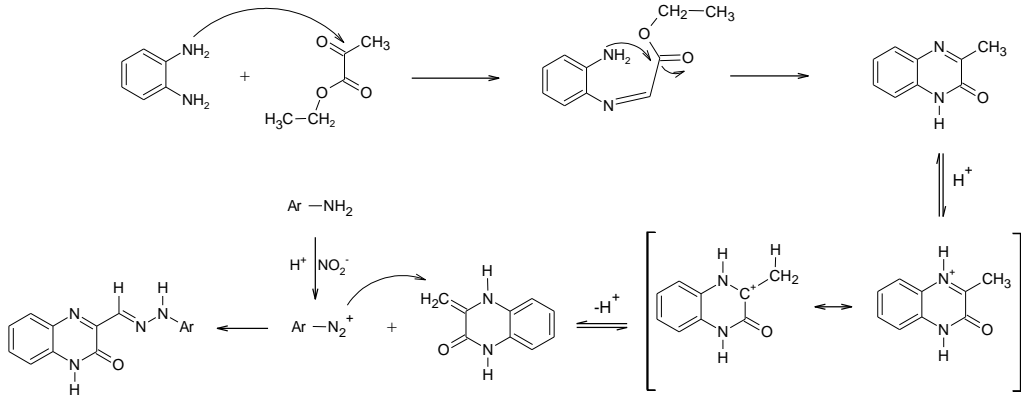
Şekil 3.3. Bazı m-süstitüe anilinlerin kenetlenme konumları

Meta konumunda bulunan karboksi veya sülfoksi gibi grupları ihtiva eden N,N-dialkylanilin bileşikleri de diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek azo bileşiklerini verirler.

Tez çalışmasında azo boyar maddelerin sentezi için 3-Metilkinoksalin-2-on kenetlenme bileşeni olarak seçilmiş ve diazonyum tuzlarıyla tepkimesinden 3-metil

kinoksalin -2-on'un hidrazon türevleri hazırlanmıştır. Benzer hidrazon türevlerine ait sentezler ve spektral özellikler hakkında yapılmış çalışmalar mevcuttur (Kurasawa and Yamazaki, 1986; Kurasawa and Muramatsu, 1986a, 1986b, 1986c; Kurasawa, 1989,1994a,1994b,1995).

3-Metilkinoksalin-2-on'un sentezine ve diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesine ait bir sentez tepkimesi Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. 3-Metilkinoksalin-2-on ve hidrazonlarının sentez tepkimesi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, bileşiklerin sentezi, saflaştırılma işlemleri ve spektral verileri verilmektedir. Yapılan sentezler belirtilen literatürde verilen yöntem ve deneysel koşullara göre gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. Sentez

#### 4.1.1. 3-Metilkinoksalin-2-on Sentezi (1)

0,025 mol o-fenilendiamin 50°C suda çözüldü ve üzerine 0,025mol (d=1,06g/ml) etil pürivat damla damla ilave edildi. 15 dakika karıştırıldı ve karışım süzüldü. Elde edilen ham ürün etanolde kristallendirildi ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: %87, e.n: 249-250°C (Sabbavarapu, 2010).

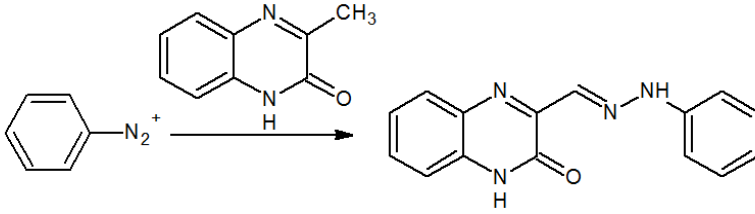
#### 4.1.2. 3-(Fenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (2)'in Sentezi

Bileşik 2 literatürde belirtilen yöntemle benzetilerek sentezlenmiştir (Kurusawa vd., 1996; Wiedermannova vd., 1999).

0.186 gr (2 mmol) anilin, 1.5 ml %37 lik HCl ve 4 ml su karışımı buz banyosu üzerinde yaklaşık yarım saat sürekli karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiliye sürekli karıştırarak, 0.138 gr NaNO<sub>2</sub>' in 4 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ekleme bittikten sonra soğukta 10 dk karıştırılmaya devam edildi. Bu şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı.

Ayrı bir beherde, 0.32 gr ( 2mmol ) 3-metil-kinoksalin-2-on 15 ml asetik asit ve 4 ml su içinde çözüldü ve 0-5°C'ye soğutuldu. Bu şekilde kenetleme bileşeni hazırlandı.

Buz banyosunda, kenetleme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 15 dk süreyle karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra tepkime karışımı 1 saat su banyosu üzerinde ısıtıldı. Soğuyan çözeltinin üzerine karıştırılarak damla damla 1 gr sodyum asetatın 5 ml'deki çözeltisi eklendi ve ardından su ilave edilerek çökmesi sağlandı. Oluşan katı süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu, DMF/etanolden kristallendirildi (Verim % 45) (Wiedermannova vd., 1999; Kurusawa vd., 1996).



Şekil.4.1. Bileşik 2'nin sentez tepkimesi

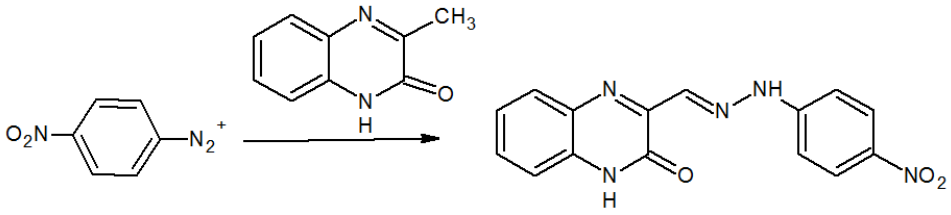
#### 4.1.3. 3-(4-Nitrofenilhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (3)'ün Sentezi

Bileşik 3 literatürde belirtilen yöntemle benzetilerek sentezlenmiştir (Kurusawa vd., 1996; Wiedermannova vd., 1999).

0.28 gr (2 mmol) para nitro anilin, 1.5 ml %37 lik HCl ve 4 ml su karışımı buz banyosu üzerinde yaklaşık yarım saat sürekli karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye sürekli karıştırarak, 0.138 gr  $NaNO_2$ ' in 4 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ekleme bittikten sonra soğukta 10 dk karıştırılmaya devam edildi. Bu şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı.

Ayrı bir beherde, 0.32 gr (2mmol) 3-metil-kinoksalin-2-on 15 ml asetik asit ve 4 ml su içinde çözüldü ve  $0-5^\circ C$ 'ye soğutuldu. Bu şekilde kenetleme bileşeni hazırlandı.

Buz banyosunda, kenetleme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 15 dk süreyle karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra tepkime karışımı 1 saat su banyosu üzerinde ısıtıldı. Soğuyan çözeltinin üzerine karıştırılarak damla damla 1 gr sodyum asetatın 5 ml'deki çözeltisi eklendi ve su ilave edilerek çökmesi sağlandı. Oluşan katı süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu, DMF/etanolden kristallendirildi (Verim % 60).



Şekil 4.2. Bileşik 3'ün sentez tepkimesi

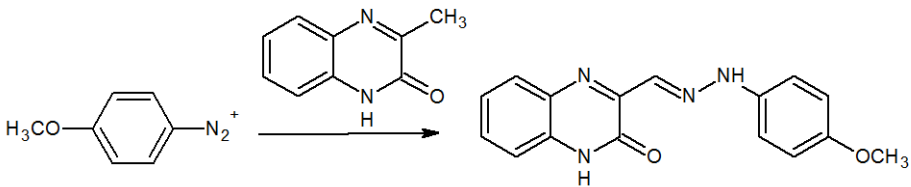
#### 4.1.4. 3-(4-Metoksifenillhidrazano)metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (4)'ün Sentezi

Bileşik 4 literatürde belirtilen yöntemle benzetilerek sentezlenmiştir (Kurusawa vd., 1996; Wiedermannova vd., 1999).

0.25 gr (2 mmol) para metoksi anilin, 1.5 ml %37 lik HCl ve 4 ml su karışımı buz banyosu üzerinde yaklaşık yarım saat sürekli karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye sürekli karıştırarak, 0.138 gr NaNO<sub>2</sub>' in 4 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ekleme bittikten sonra soğukta 10 dk karıştırılmaya devam edildi. Bu şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı.

Ayrı bir beherde, 0.32 gr (2mmol) 3-metil-kinoksalin-2-on 15 ml asetik asit ve 4 ml su içinde çözüldü ve 0-5°C'ye soğutuldu. Bu şekilde kenetleme bileşeni hazırlandı.

Buz banyosunda, kenetleme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 15 dk süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu soğuk çözeltinin üzerine karıştırılarak damla damla 1 gr sodyum asetatın 5 ml'deki çözeltisi eklendi ve su ilave edilerek çökmesi sağlandı. Oluşan katı süzüldü, su ile yıkandı, kurutuldu, etanolden kristallendirildi (Verim % 40).



Şekil 4.3. Bileşik 4'ün sentez tepkimesi

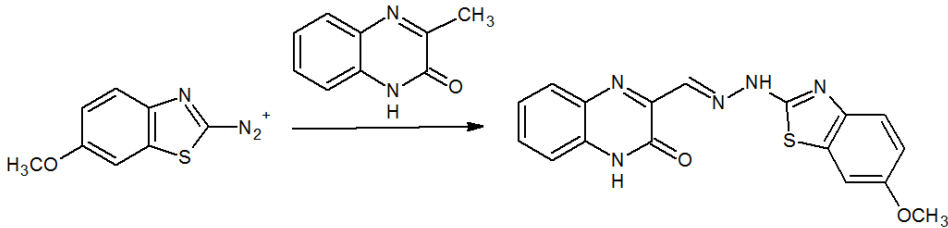
#### 4.1.5. 3- (6 -Metoksi-2-benzotiyazolilhidrazano) metil-2-okso-1,2-dihidrokinoksalin (5)'in Sentezi

Bileşik 5 literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir (Kurusawa vd., 1996; Wiedermannova vd., 1999)

0.360 gr (2 mmol) 2-amino-6-metoksibenzotiyazol, 1.5 ml %37 lik HCl ve 4 ml su karışımı buz banyosu üzerinde yaklaşık yarım saat sürekli karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiliye sürekli karıştırarak, 0.138 gr NaNO<sub>2</sub>' in 4 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ekleme bittikten sonra soğukta 10 dk karıştırılmaya devam edildi. Bu şekilde diazonyum tuzu çözeltisi hazırlandı.

Ayrı bir beherde, 0.32 gr ( 2mmol ) 3-metil-kinoksalin-2-on 15 ml asetik asit ve 4 ml su içinde çözüldü ve 0-5°C'ye soğutuldu. Bu şekilde kenetleme bileşeni hazırlandı.

Buz banyosunda, kenetleme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 15 dk süreyle karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra tepkime karışımı 1 saat su banyosu üzerinde ısıtıldı. Soğuyan çözeltinin üzerine karıştırılarak damla damla 1 gr sodyum asetatın 5 ml'deki çözeltisi eklendi ve su ilave edilerek çökmesi sağlandı. Oluşan katı süzülde, su ile yıkandı, kurutuldu, DMF/etanolden kristallendirildi (Verim % 35).



Şekil 4.4. Bileşik 5'in sentez tepkimesi

## 5. SONUÇ

Bu bölümde, elde edilen 3-Metilkinoksalin-2-on'un literatürde sentezi olduğundan (Phillips, 1928; Yvon, 1951; Krishnan, 2001; Lawrence, 2001; Sabbavarapu, 2010; Mondieig, 2010; Singh, 2010; Li, 2010; Benzeid vd. 2012; Amin, 2012; Kumar, 2012; Gupta, 2013) yapısı aydınlatılmayıp, bileşik **2-5**'in sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanıldı. Bileşik **2-5**'in kimyasal yapıları FT-IR ve  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

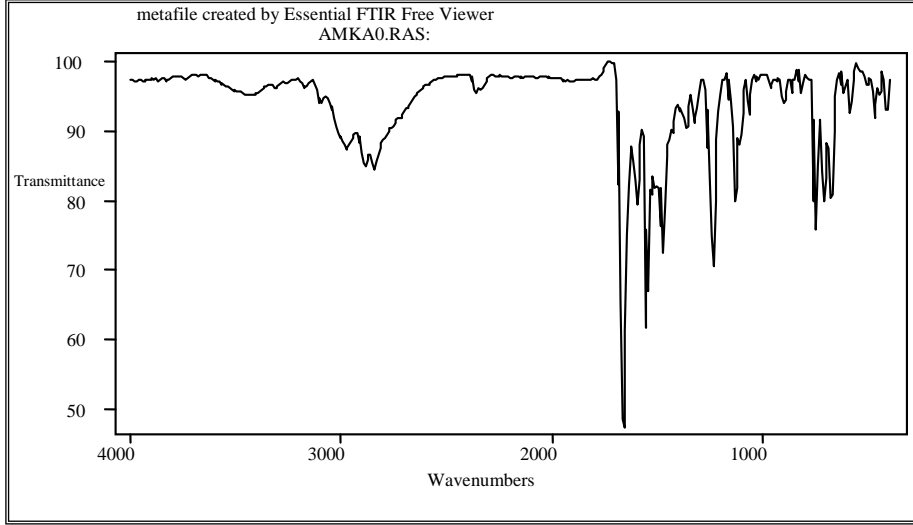
Ayrıca bileşik **2-5**'in çeşitli çözücüler içinde UV-Vis absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Elde edilen tüm spektroskopik çalışmalar ise Kesim 5.2'de açıklanmıştır.

### 5.1. Bileşik 2-5'in Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde sentezlenen 2-5 bileşiklerin sırasıyla yapıları aydınlatılmaktadır.

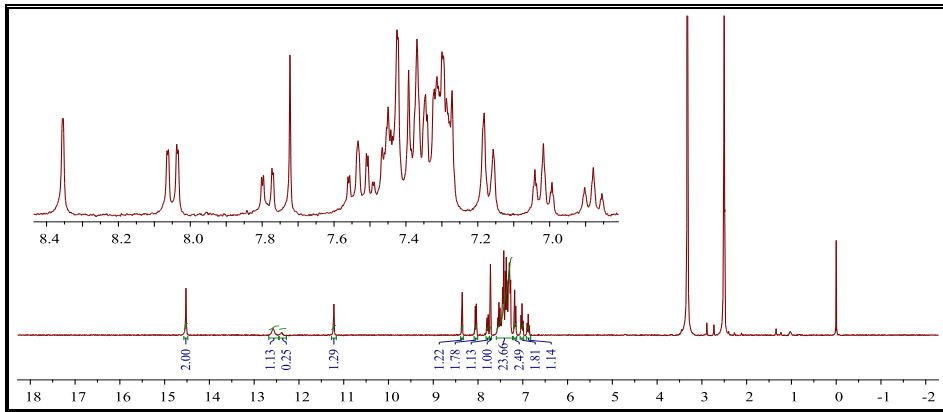
#### 5.1.1. Bileşik 2'nin Yapısının Aydınlatılması

Bileşik **2**'nin KBr ile alınan FTIR spektrumunda (Şekil 5.1)  $3420\text{ cm}^{-1}$  deki band (N-H) gerilme,  $3100\text{ cm}^{-1}$  deki band aromatik (C-H) gerilme,  $2800\text{ cm}^{-1}$  deki band alifatik C-H gerilme,  $1675\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli band (C=O) karbonil grubunun gerilme ve  $1560\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  deki band (C=C) grubunun gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu değerler, bileşiğin katı fazda hidrazon yapısında bulunduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.1. Bileşik 2'nin KBr ile alınan FT-IR spektrum.

Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.2); bileşiğe ait kararlı olası tautomerik yapıların (Hidrazo-imin A, Diazenil-enamin B) ortamda bulunduğunu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumda dört adet N-H sinyalinin mevcut olmasından söylemek mümkündür. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi protonlardan kaynaklanabileceği aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.1).

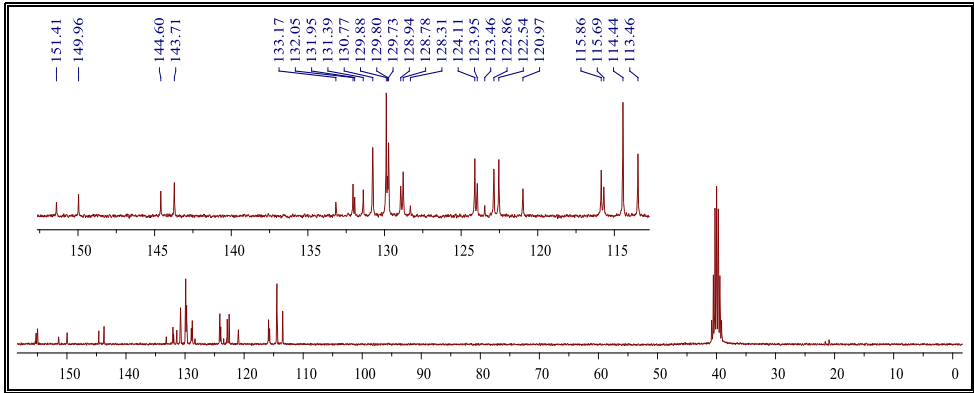


Şekil 5.2. Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  (Şekil 5.3) spektrumu incelendiğinde; çözeltide tautomerik yapıların bulunduğunu beklenen sinyal sayılarının fazla olmasından söylenebilir. Spektrumda gözlenen sinyallerin

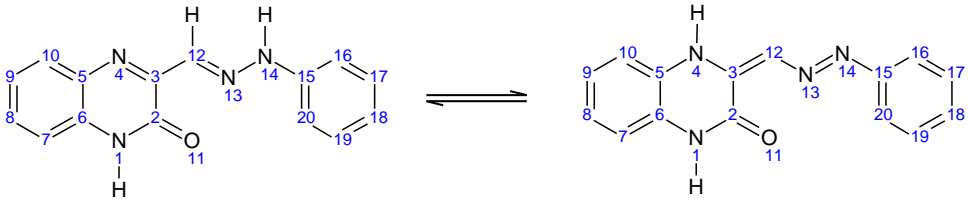


bileşikteki hangi karbon atomlarından kaynaklanabileceği ve bileşiğe ait kimyasal yapı aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.1).



Şekil 5.3. Bileşik **2**'nin DMSO- $d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Bileşik **2**'nin FTIR spektrumundan OH grubuna ait gerilme bandının gözlenmemesinden bileşik **2** katı fazda hidrazon-imin yapısında,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından ise DMSO içinde her iki tautomerik (Şekil 5.4) yapının da bulunduğu söylemek mümkündür. Elde edilen spektrumlara göre Bileşik **2**'nin ait olası kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Hidrazon-imin tautomer (A)

Diazenil-enamin tautomer (B)

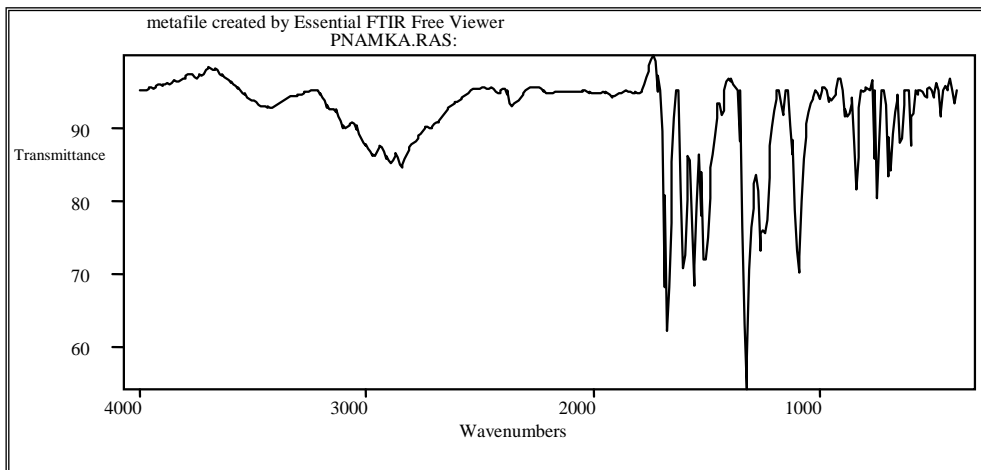
Şekil 5.4. Bileşik **2**'nin olası tautomerik kimyasal yapıları

Çizelge 5.1. Bileşik 2'nin <sup>1</sup>H-ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri

<u>Hidrazon-imin tautomer (A)</u>		<u>Diazenil-enamin tautomer (B)</u>	
<sup>1</sup> H-NMR (ppm)			
N <sub>14</sub> -H	: 14,53, tekli	N <sub>14</sub> -H	: -
N <sub>1</sub> -H	: 12,58, yayvan tekli	N <sub>1</sub> -H	: 12,39, yayvan tekli
N <sub>4</sub> -H	: -	N <sub>4</sub> -H	: 11,22 , tekli
C <sub>12</sub> -H	: 7,723, tekli	C <sub>12</sub> -H	: 8,356, tekli
C <sub>10</sub> -H	: 8,065-8,061 (çiftli) 8,038-8,034 (çiftli) ( <i>J</i> = 8,1 Hz)	C <sub>10</sub> -H	: 7,800-7,773 (çiftli) 7,796-7,769 (çiftli) ( <i>J</i> = 8,1 Hz)
C <sub>18</sub> -H	: 7,040-7,015-6,990 üçlü, ( <i>J</i> = 7,5 Hz)	C <sub>18</sub> -H	: 6,904-6,879-6,854, üçlü ( <i>J</i> = 7,5 Hz)
		C <sub>16,20</sub> -H	: 7,18-7,16, ikili ( <i>J</i> = 6 Hz)
C <sub>7,8,9,16,20,17,19</sub> -H : 7,561-7,271, çoklu			
<sup>13</sup> C-NMR (ppm)			
C <sub>2</sub>	: 154,976	C <sub>2</sub>	: 155,228
C <sub>3</sub>	: 144,598	C <sub>3</sub>	: 149,964
C <sub>5</sub>	: 129,884	C <sub>5</sub>	: 128,939
C <sub>6</sub>	: 129,799	C <sub>6</sub>	: 131,389
C <sub>7</sub>	: 123,948	C <sub>7</sub>	: 123,457
C <sub>8</sub>	: 129,734	C <sub>8</sub>	: 128,779
C <sub>9</sub>	: 132,054	C <sub>9</sub>	: 131,946
C <sub>10</sub>	: 143,665	C <sub>10</sub>	: 133,173
C <sub>12</sub>	: 151,409	C <sub>12</sub>	: 130,765
C <sub>15</sub>	: 120,966	C <sub>15</sub>	: 115,688
C <sub>16,20</sub>	: 122,538	C <sub>16,20</sub>	: 115,857
C <sub>17,19</sub>	: 124,106	C <sub>17,19</sub>	: 122,859
C <sub>18</sub>	: 114,438	C <sub>18</sub>	: 113,460

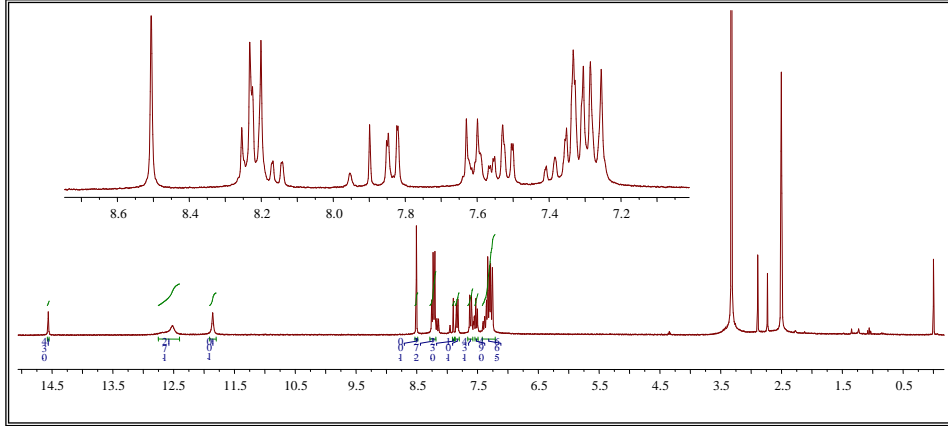
### 5.1.2. Bileşik 3'ün Yapısının Aydınlatılması

Bileşik 3'ün KBr ile alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.5)  $3427\text{ cm}^{-1}$  deki band (N-H) gerilme,  $3092\text{ cm}^{-1}$  deki band aromatik (C-H) gerilme,  $2848\text{ cm}^{-1}$  deki band alifatik (C-H) gerilme,  $1672\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli band (C=O) karbonil grubunun gerilme,  $1551\text{ cm}^{-1}$  deki band (C=C) gerilme ve  $1508\text{ cm}^{-1}$  deki band  $\text{NO}_2$  grubunun gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



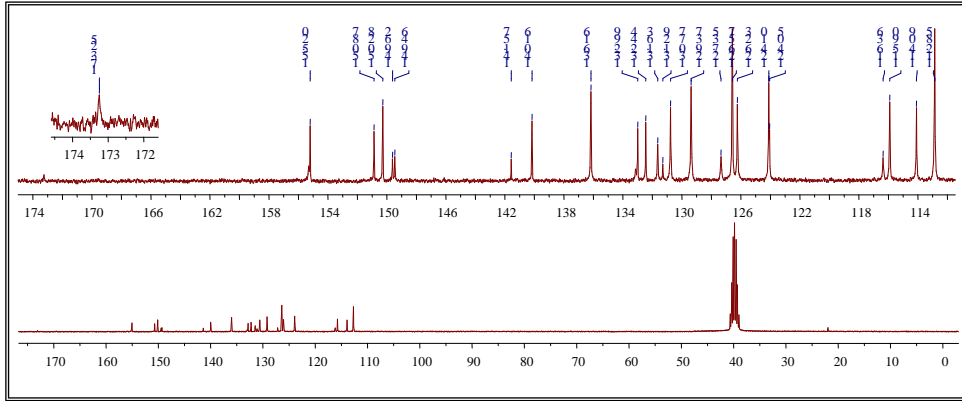
Şekil 5.5. Bileşik 3'ün KBr ile alınan FT-IR spektrumu

Bileşik 3'ün  $\text{DMSO}-d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.6); bileşiğe ait kararlı olası iki tautomer yapısının (Hidrazo-imin **A** ve Diazenilenamin **B**) ortamda bulunduğu, spektrumda dört adet N-H sinyalinin mevcut olmasından söylemek mümkündür. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi protonlardan kaynaklanabileceği aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.2).



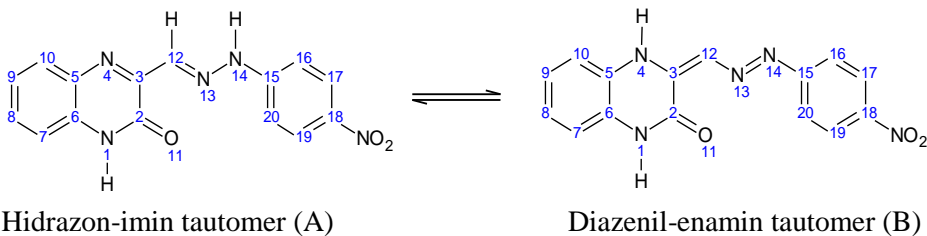
Şekil 5.6. Bileşik **3**'ün DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Bileşik **3**'ün DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR (Şekil 5.7) spektrumu incelendiğinde; çözeltide tautomerik yapıların bulunduğunu beklenen sinyal sayılarının fazla olmasından söylenebilir. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi karbon atomlarından kaynaklanabileceği ve bileşiğe ait kimyasal yapı aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.2).



Şekil 5.7. Bileşik **3**'ün DMSO- $d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$  -NMR spektrumu

Bileşik **3**'ün  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve FTIR spektrumları göz önüne alındığında bileşik **3** katı fazda hidrazon yapısında, DMSO içinde ise her iki tautomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 5.8).



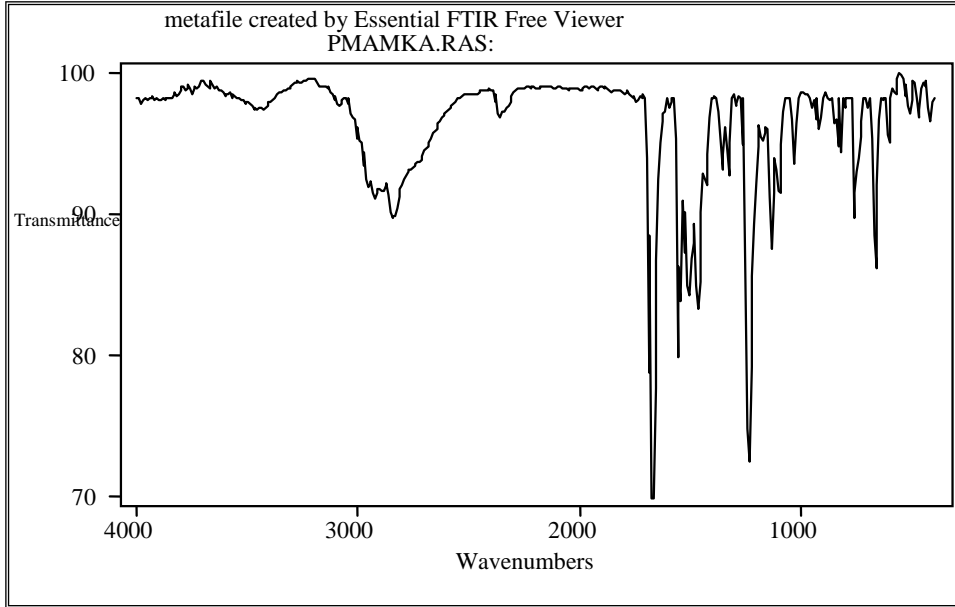
Şekil 5.8. Bileşik 3'ün olası tautomerik kimyasal yapıları

Çizelge 5.2. Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$ -ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki sinyal değerleri

<u>Hidrazon-imin tautomer (A)</u>	<u>Diazenil-enamin tautomer (B)</u>
$^1\text{H}$ -NMR (ppm)	
$\text{N}_{14}\text{-H}$ : 14,561, tekli	$\text{N}_{14}\text{-H}$ : -
	$\text{N}_1\text{-H}$ : 12,520
$\text{N}_4\text{-H}$ : -	$\text{N}_4\text{-H}$ : 11,857
$\text{C}_{12}\text{-H}$ : 8,506, tekli	$\text{C}_{12}\text{-H}$ : 7,899 ppm, tekli
$\text{C}_{10}\text{-H}$ : 8,171-8,168, (çiftli, $J=0,9\text{Hz}$ )	$\text{C}_{10}\text{-H}$ : 7,852-7,847, çiftli ( $J=1,5\text{Hz}$ )
8,144-8,141 (çiftli, $J=0,9\text{Hz}$ )	7,823-7,820, çiftli ( $J=0,9\text{Hz}$ )
çiftli ( $J = 8,1 \text{ Hz}$ )	çiftli ( $J = 8,1 \text{ Hz}$ )
$\text{C}_{17,19}\text{-H}$ :8,232-8,201, ikili ( $J = 9,3 \text{ Hz}$ )	$\text{C}_{17,19}\text{-H}$ :8,254-8,224, ikili ( $J = 9 \text{ Hz}$ )
$\text{C}_7\text{-H}$ :7,630-7,599, ikili ( $J = 9,3 \text{ Hz}$ )	$\text{C}_7\text{-H}$ :7,624-7,591, ikili ( $J = 9,9 \text{ Hz}$ )
$\text{C}_{6,9}\text{-H}$ :7,411-7,305, çoklu	$\text{C}_{6,9}\text{-H}$ :7,568-7,563, çoklu
$\text{C}_{16,20}\text{-H}$ :7,630-7,599, ikili ( $J = 9,3 \text{ Hz}$ )	$\text{C}_{16,20}\text{-H}$ :7,285-7,255, ikili ( $J = 9 \text{ Hz}$ )
$\text{C}_{12}$ :164.47	
$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm)	
$\text{C}_2$ : 155,027	$\text{C}_2$ : 173,026
$\text{C}_3$ : 141,287	$\text{C}_3$ : 149,341
$\text{C}_5$ : 130,487	$\text{C}_5$ : 131,357
$\text{C}_6$ : 131,014	$\text{C}_6$ : 132,868
$\text{C}_7$ : 115,625	$\text{C}_7$ : 116,078
$\text{C}_8$ : 129,094	$\text{C}_8$ : 125,956
$\text{C}_9$ : 127,067	$\text{C}_9$ : 123,827
$\text{C}_{10}$ : 132,717	$\text{C}_{10}$ : 149,341
$\text{C}_{12}$ : 154,924	$\text{C}_{12}$ : 135,883
$\text{C}_{15}$ : 132,165	$\text{C}_{15}$ : 139,884
$\text{C}_{16,20}$ : 112,574	$\text{C}_{16,20}$ : 113,812
$\text{C}_{17,19}$ : 149,341	$\text{C}_{17,19}$ : 150,001
$\text{C}_{18}$ : 126,296	$\text{C}_{18}$ : 123,772

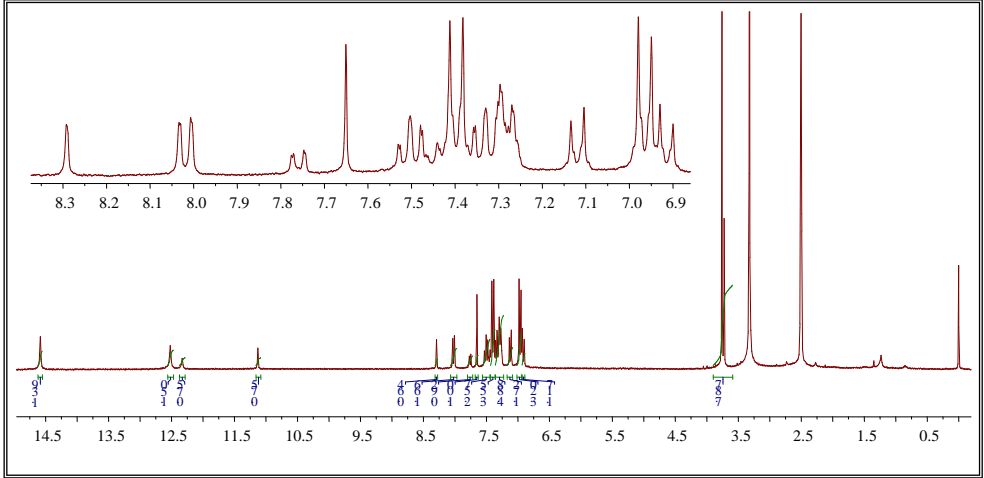
### 5.1.3. Bileşik 4'ün Yapısının Aydınlatılması

Bileşik 4'ün KBr ile alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.9)  $3425\text{ cm}^{-1}$  deki band (N-H) gerilme,  $3050\text{ cm}^{-1}$  deki band aromatik (C-H) gerilme,  $2900\text{ cm}^{-1}$  deki band alifatik (C-H) gerilme,  $1670\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli band (C=O) karbonil grubunun gerilme,  $1540\text{ cm}^{-1}$  deki band (C=C) gerilme  $1250\text{ cm}^{-1}$  deki band metoksi grubunun gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



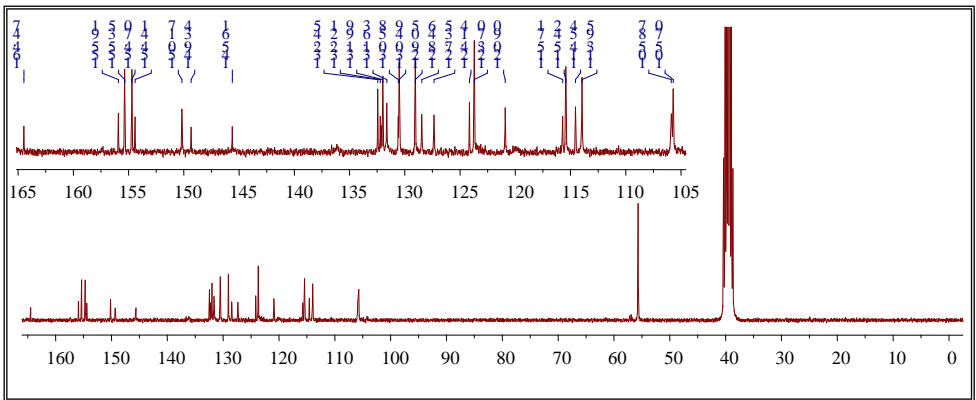
Şekil 5.9. Bileşik 4'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşik 4'ün  $\text{DMSO-}d_6$  içinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.10); bileşiğe ait kararlı olası iki tautomer yapısının (Hidrazo-imin **A** ve Diazenil-enamin **B**) ortamda bulunduğu, spektrumda dört adet N-H sinyalinin mevcut olmasından söylemek mümkündür. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi protonlardan kaynaklanabileceği aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.3).



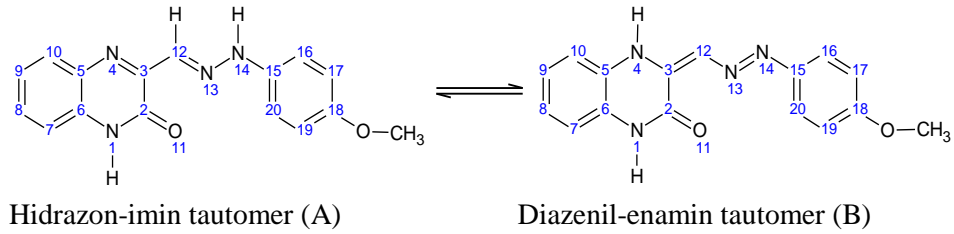
Şekil 5.10. Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR (Şekil 5.11) spektrumu incelendiğinde; çözeltide tautomerik yapıların bulunduğunu beklenen sinyal sayılarının fazla olmasından söylenebilir. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi karbon atomlarından kaynaklanabileceği ve bileşiğe ait kimyasal yapı aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.3).



Şekil 5.11. Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Bileşik 4'ün  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve FTIR spektrumları göz önüne alındığında bileşik 4 katı fazla hidrazon yapısında, DMSO içinde ise her iki tautomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12. Bileşik 4'ün olası tautomerik kimyasal yapıları

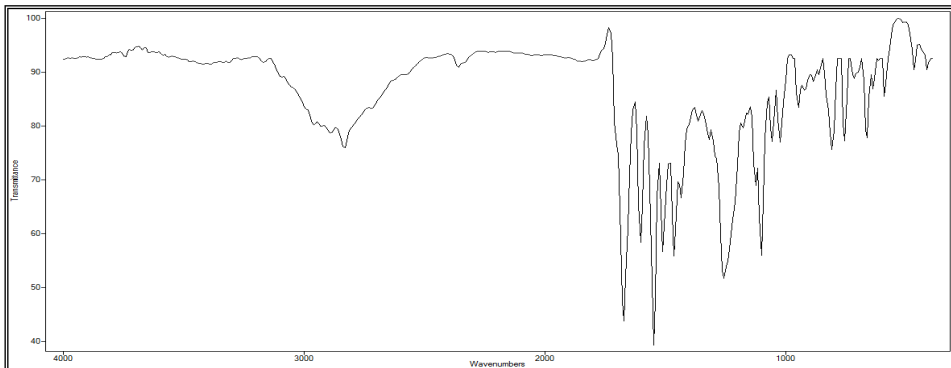
Çizelge 5.3. Bileşik 4'ün NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri

Hidrazon-imin tautomer (A)	Diazenil-enamin tautomer (B)
<sup>1</sup> H-NMR (ppm)	
N <sub>14</sub> -H : 14,582, tekli	N <sub>14</sub> -H : -
N <sub>1</sub> -H : 12,519, tekli	N <sub>1</sub> -H : 12,330, tekli
N <sub>4</sub> -H : -	N <sub>4</sub> -H : 11,129, tekli
C <sub>12</sub> -H : 7,650, tekli	C <sub>12</sub> -H : 8,292, tekli
C <sub>10</sub> -H : 8,034-8,030, çiftli ( <i>J</i> =1,2 Hz) 8,007-8,004, çiftli ( <i>J</i> =1,2 Hz)	C <sub>10</sub> -H : 7,775-7,771, çiftli ( <i>J</i> =1,2 Hz) 7,747-7,743, çiftli ( <i>J</i> =1,2 Hz)
C <sub>17,19</sub> -H:7,412-7,382, ikili ( <i>J</i> = 9 Hz)	C <sub>17,19</sub> -H:7,134-7,104, ikili ( <i>J</i> = 9 Hz)
C <sub>16,20</sub> -H:6,979-6,949, ikili ( <i>J</i> = 9 Hz)	C <sub>16,20</sub> -H:6,930-6,900, ikili ( <i>J</i> = 9 Hz)
C <sub>9</sub> -H: 7,530-7,526, ikili ( <i>J</i> = 1,2 Hz); 7,505-7,501, ikili ( <i>J</i> = 1,5 Hz); 7,479-7,475 ikili ( <i>J</i> = 1,5 Hz)	
C <sub>6,8</sub> -H : 7,357-7,258 ppm, çoklu	
<sup>13</sup> C-NMR (ppm)	
C <sub>2</sub> : 154,549	C <sub>2</sub> : 154,752
C <sub>3</sub> : 150,980	C <sub>3</sub> : 153,912
C <sub>5,6</sub> : 131,287	C <sub>5,6</sub> : 132,805
C <sub>7</sub> : 128,981	C <sub>7</sub> : 128,810
C <sub>8</sub> : 128,295	C <sub>8</sub> : 128,054
C <sub>9</sub> : 131,026	C <sub>9</sub> : 131,379
C <sub>10</sub> : 136,969	C <sub>10</sub> : 149,324
C <sub>12</sub> : 137,911	C <sub>12</sub> : 155,258
C <sub>15</sub> : 120,289	C <sub>15</sub> : 123,436
C <sub>16,20</sub> : 129,886	C <sub>16,20</sub> : 123,584
C <sub>17,19</sub> : 114,784	C <sub>17,19</sub> : 114,150
C <sub>18</sub> : 115,320	C <sub>18</sub> : 115,160



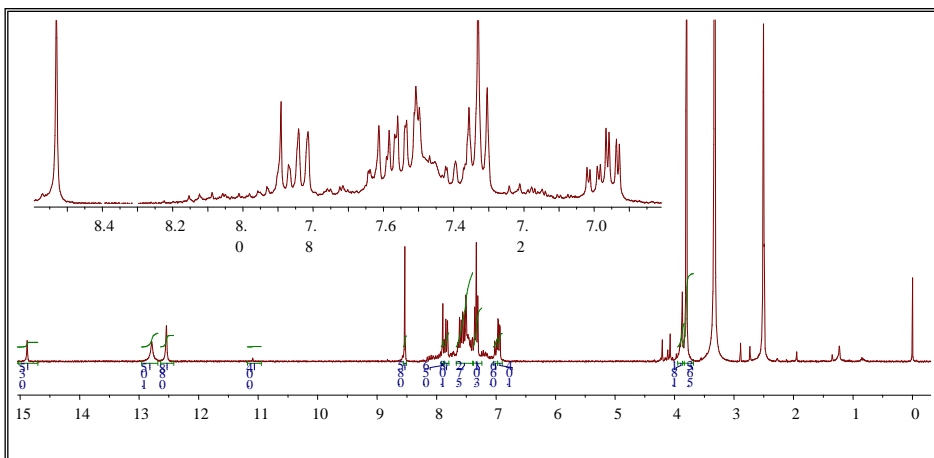
### 5.1.4. Bileşik 5'in Yapısının Aydınlatılması

Bileşik **5**'in KBr ile alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.13) 3260 cm<sup>-1</sup>'deki band (N-H) grubu gerilme, 3040 cm<sup>-1</sup>'deki band aromatik (C-H) gerilme, 2970 cm<sup>-1</sup>'deki band alifatik (C-H) grubu gerilme, 2820 cm<sup>-1</sup>'deki band metoksi (C-H) gerilme, 1670 cm<sup>-1</sup>'deki band (C=O) grubu gerilme, 1525 cm<sup>-1</sup>'deki şiddetli band ise (C=C) grubu gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.



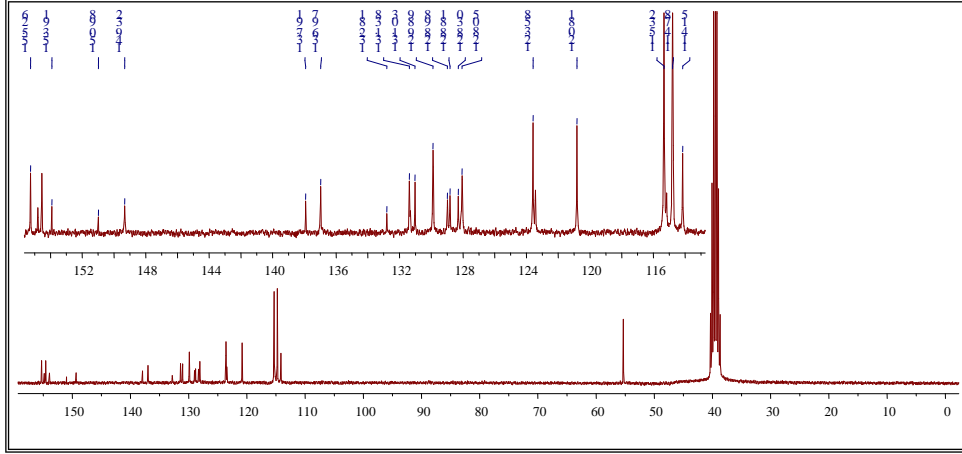
Şekil 5.13. Bileşik **5**'in KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşik **5**'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.14); bileşiğe ait kararlı olası iki tautomer yapısının (Hidrazo-imin **A** ve Diazenil-enamin **B** ortamda bulunduğu, spektrumda dört adet N-H sinyalinin mevcut olmasından söylemek mümkündür. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi protonlardan kaynaklanabileceği aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.4).



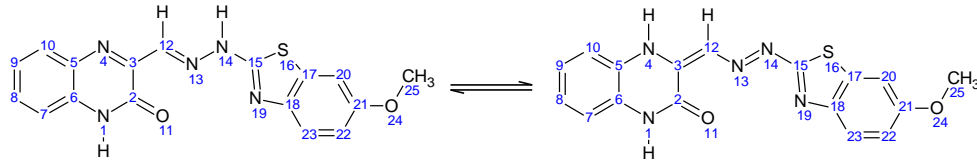
Şekil 5.14. Bileşik **5**'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Bileşik **5**'in DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR (Şekil 5.15) spektrumu incelendiğinde; çözeltide tautomerik yapıların bulunduğunu beklenen sinyal sayılarının fazla olmasından söylenebilir. Spektrumda gözlenen sinyallerin bileşikteki hangi karbon atomlarından kaynaklanabileceği ve bileşiğe ait kimyasal yapı aşağıda verilmektedir (Çizelge 5.4).



Şekil 5.15. Bileşik **5**'in DMSO- $d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Bileşik **5**'in  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve FTIR spektrumları göz önüne alındığında bileşik **5** katı fazda hidrazon yapısında, DMSO içinde ise her iki tautomerik yapıda bulunduğunu göstermektedir.



Hidrazon-imin tautomer (A)

Diazenil-enamin tautomer (B)

Şekil 5.16. Bileşik **5**'in olası tautomerik kimyasal yapıları

Çizelge 5.4. Bileşik 5'in <sup>1</sup>H-ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarındaki sinyal değerleri

<u>Hidrazon-imin tautomer (A)</u>		<u>Diazenil-enamin tautomer (B)</u>	
<sup>1</sup> H-NMR (ppm)			
N <sub>14</sub> -H	:14,883 ppm, tekli	N <sub>14</sub> -H	:-
N <sub>1</sub> -H	:12,786 ppm	N <sub>1</sub> -H	:12,542 ppm
N <sub>4</sub> -H	:-	N <sub>4</sub> -H	:11,089
C <sub>12</sub> -H	:7,892 ppm, tekli	C <sub>12</sub> -H	:8,531 ppm, tekli
C <sub>10</sub> -H	:7,841-7,814 ppm, çiftli ( $J=8,1$ Hz)	C <sub>10</sub> -H	:7,775-7,771 ppm, çiftli ( $J=1,2$ Hz)
C <sub>22</sub> -H	:6,966-6,957 ppm, ikili ( $J = 2,7$ Hz) 6,937-6,928 ppm, ikili ( $J = 2,7$ Hz)	C <sub>22</sub> -H	:7,021-7,012 ppm, ikili ( $J = 2,7$ Hz) 6,991-6,982 ppm, ikili ( $J = 2,7$ Hz)
C <sub>7,8,9,20,23</sub> -H	: 7,642-7,305 ppm, çoklu		
C <sub>25</sub> -H	:3,792 ppm, tekli	C <sub>25</sub> -H	:3,866 ppm, tekli
<sup>13</sup> C-NMR (ppm)			
C <sub>2</sub> :	155,346		
C <sub>3</sub>	: 154,407	C <sub>3</sub>	: 145,609
C <sub>5</sub> :	131,626		
C <sub>6</sub> :	132,213		
C <sub>7</sub> :	123,705		
C <sub>8</sub>	: 130,580	C <sub>8</sub>	: 128,458
C <sub>9</sub>	: 129,047	C <sub>9</sub>	: 127,354
C <sub>10</sub>	: 131,987	C <sub>10</sub>	: 130,580
C <sub>12</sub>	: 132,447	C <sub>12</sub>	: 155,346
C <sub>15</sub>	: 164,467	C <sub>15</sub>	: 145,609
C <sub>17</sub>	: 124,143	C <sub>17</sub>	: 120,0904
C <sub>18</sub>	: 154,407	C <sub>18</sub>	: 132,111
C <sub>20</sub>	: 105,697	C <sub>20</sub>	: 105,862
C <sub>21</sub> :	154,698		
C <sub>22</sub>	: 113,954	C <sub>22</sub>	: 114,542
C <sub>23</sub>	: 115,417	C <sub>23</sub>	: 115,709

Kenetlenme bileşeni 3-metilkinoksalin-2on'un 3-(*Hetroaryl*hidrazono)metil türevlerini diazolanmış 2-aminotiyazol ve 2-aminobenzotiyallerle kenetlenmesi sonucu elde edilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Asetik asit içinde yapılan kenetleme işleminde, kenetlenme karışımından azo boyarmaddelerinin çökmesi 1 saat sonunda sodyum esetat ile çöktürme işlemi yapılmış ve boyarmaddelerin çökmediği gözlenmiştir. Dizo-kenetleme tepkimeleri

piridin ortamları denenmiş ve kenetlenmenin gerçekleştirildiği çözeltilerin koyu kırmızı-kahve renklendiği, katı azo boyar maddelerin oluşmadığı gözlenmiştir.

Daha sonraki asetik asit ortamında kenetleme denemesinde kenetlenme çözeltileri 24 saat kadar karıştırılıp sodyum asetat ilavesiyle çökmesi sağlanmış. Ayrıca literatürde (Kurasawa and Yamazaki, 1986; Kurasawa and Muramatsu, 1986a, 1986b, 1986c; Kurasawa, 1989,1994a,1994b,1995) bahsedildiği gibi asetik asit ortamında kenetlenme çözeltisinin 1 saat su banyosunda ısıtılması sonucu boyar maddelerin çökmesinin sağlandığı denemeler de yapılmıştır. Bu sentez işlemleri sonucunda katı azo boyarmaddeleri oluşturulabilmiştir.

Tez çalışmasında literatürde sentezi olan çıkış bileşiği **1**, bunun 3-(*aril*hizrazono)metil türevleri olan Bileşik **2**, **4**, literatürde sentezi olmayan **3** ve 3-(*heteroaril*hizrazono)metil türevi **5** sentez edilmiştir. Elde edilen ham azo boyar maddeleri DMF/etanol karışımından kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Benzer yöntemle, diazolanmış 2-amio-benzotiyazol ve 2-amio-6-nitrobezotiyazol ile bileşik **1**'den elde edilen azo boyarmaddelerin sentezleri gerçekleştiği <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki C<sub>12</sub>-H ve N-H sinyallerinden anlaşılmakta, fakat diğer tüm sinyaller multiyet şeklinde olduğu için spektrumları net olarak yorumlanamadığından dolayı teze eklenmemiştir.

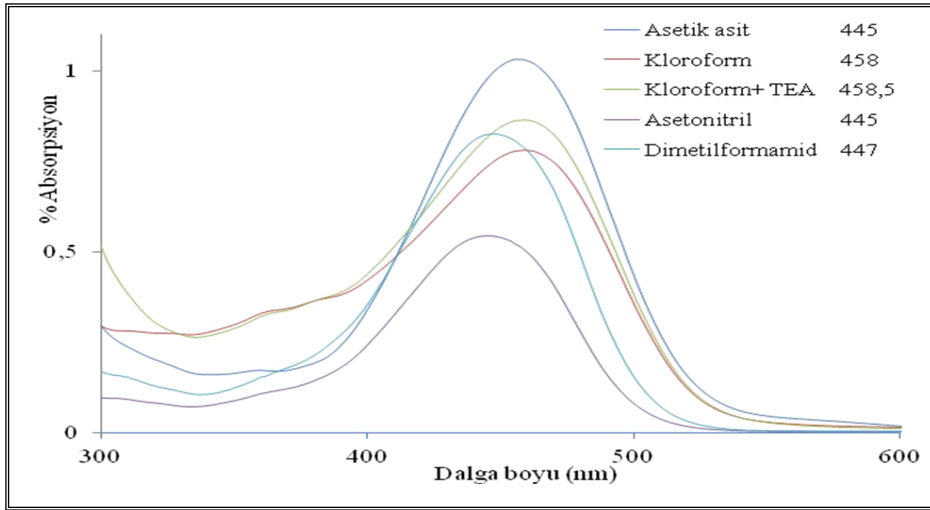
Souç olarak, Kenetlenme Bileşeni **1**'in heterohalkalı yapıli aminler ile diazo keetleme yöntemine göre azo boyarmaddeleri anilinlerle olan gibi sentezlenebilmektedir ancak yapı aydınlatılmasında ek olarak daha ayrıntılı sonuçlar verebilen NMR tekniklerinin kullanılması gerekmektedir.

## 5.2. Bileşik 2-5'in UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrumları

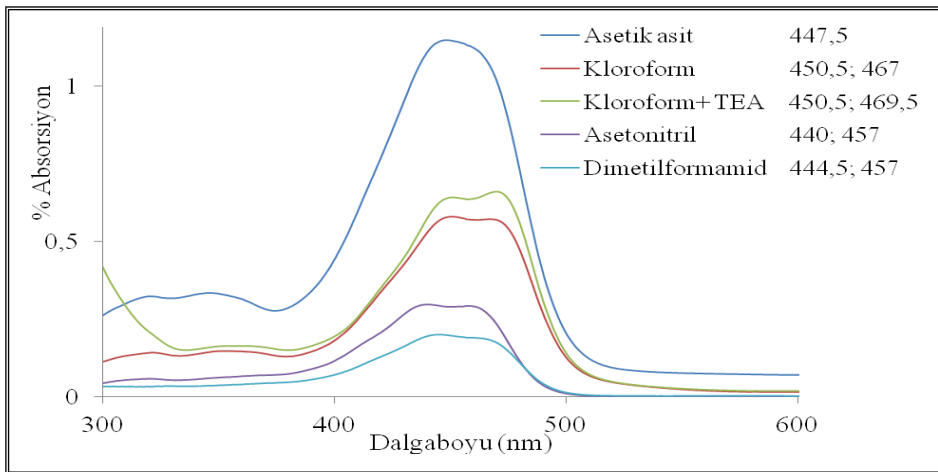
Bileşik **2-5**'in sırasıyla asetik asit, klorofom, asetonitril ve N,N-dimetil formamid içerisinde yaklaşık 10<sup>-5</sup> -10<sup>-6</sup> M derişimde çözeltileri hazırlanmış ve bileşiklerin bu hazırlanan çözeltilerde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları (Şekil 5.17-20) alınmıştır. Bileşiklerin asetik asit çözeltilerinde spektrumları alındığından, bazik ortamda davranışını belirlemek amacıyla bileşiklerin kloroform içinde hazırlanan çözeltilerine iki damla trietil amin (TEA) ilave edilerek tekrar absorpsiyon spektrumları alındı.

Bileşik **2-5**'in absorpsiyon spektrumu incelendiğinde Bileşik **3** hariç kullanılan çözücülerde genellikle tek maksimumlu absorpsiyon bandına sahip olduğu ve

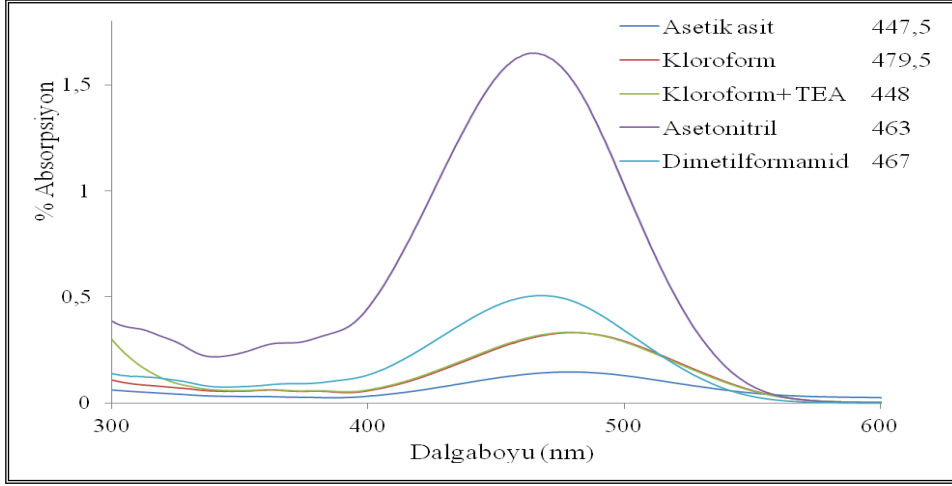
çözücü değişimine göre absorpsiyon maksimumunun yaklaşık 2 nm'lik bir değişim göstermektedir. Trietil amin ilavesiyle absorpsiyon bandında değişim olmazken, asetik asit ortamındaki absorpsiyon bandıyla aynı olduğu görülmektedir.



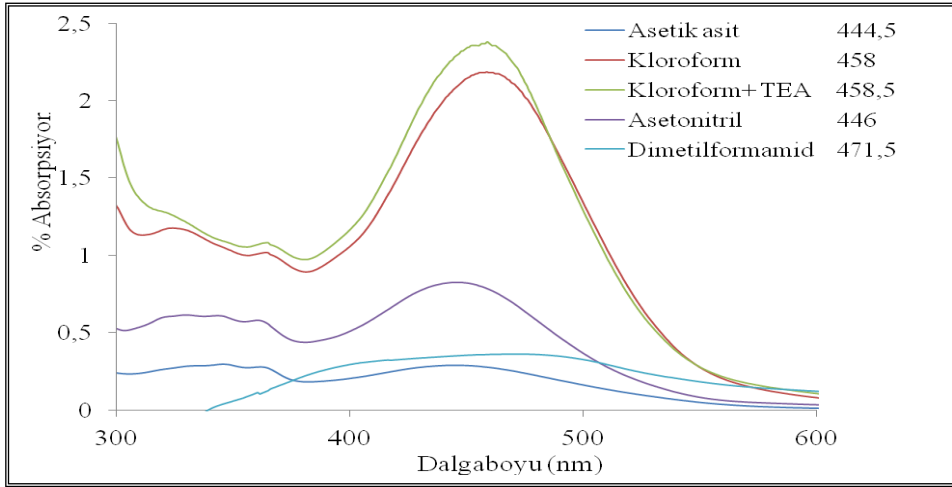
Şekil 5.17. Bileşik 2'nin çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.18. Bileşik 3'ün çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları



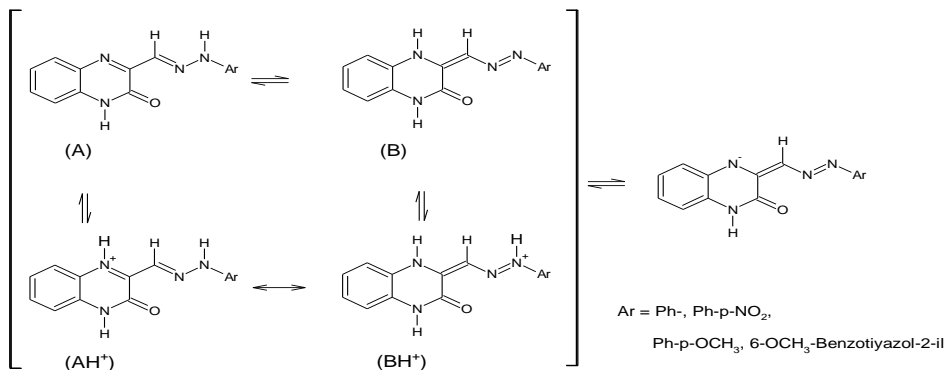
Şekil 5.19. Bileşik 4'ün çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.20. Bileşik 5'in çözücüler içinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Bileşik 2-5 çözelti ortamlarında olası kararlı iki tautomerik yapısı ve bunların asidik veya bazik ortamda bulunabilecekleri iyonik türleri Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Sentez çalışmalarında Bileşik 2-5'in sodyum asetat yardımıyla çöktürülebilmeleri, sulu kenetlenme ortamında pH'ya bağlı olarak suda çözünür iyonik yapıda olmalarından kaynaklanabilir.

Trietil amin ilavesiyle bileşiklerin absorpsiyon bandlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bileşik **2-5**'in genelde asetik asit içindeki absorpsiyon spektrumları diğer çözücüler içindekilere bezirliği dikkat çekicidir. TEA ilavesinde değişim olmaması, bileşiklerin (**2-5**) çok seyreltik çözeltilerinde zayıf asit-baz ilavesinden çok fazla etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 5.21. Bileşik **2-5**'in pH'a bağlı bulunabilecekleri yapıları

Kurusava vd.'leri (1986; 1986a, 1986b, 1986c; 1989,1994a,1994b,1995) kenetlenme bileşeni **1**'in diazolanmış çeşitli p-süstitüeanilinlerle hazırlamış olduğu azo boyarmaddelerinin DMSO içinde tautomerik (hidrazo-imin tautomer **A** (**hidrazo** yapıda) ve diazenil-enamin **B** (**azo** yapıda) tautomer) dengenin olduğunu, p-konumunda elektron çekici grupların ise diazenil-enamin (**B**) tautomerin daha baskın hale getirdiğini ve tautomerik dengede entropi teriminin tautomerler arasındaki serbest enerji farkında baskın olduğunu, ayrıca bazı azo boyarmaddelerin değişen oranlarda trifloroasetik asit/DMSO içinde iki tautomer oranlarını belirlemişler ve m- veya p- konumunda bağlı grupların fenil halkasına bağlı N atomunun (=N-N-) elektron yoğunlunu belirlediğini kaydetmişlerdir.

Para- konumda elektron çekici nitro grubu bulunan Bileşik **3**'ün kullanılan çözücülerde biri daha kısa dalga boyunda olan iki absorpsiyonlu band ( $\lambda_{max}$ =15-19 nm) vermesi ve isospektik bir noktanın diazenil-enami **B** tautomerinin oranının diğer bileşiklerden fazla olmasından kaynaklandığını desteklemektedir. Bu oransal fazlalık Bileşik **3**'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda C<sub>12</sub>-H sinyallerinden de gözlemlenmektedir. Diğer taraftan, Bileşik **2** ve **4**'(benzer şekilde 6-metoksibenzotiyazol türevi bileşik **5**) de tek maksimum gözlenmesi hidrazo-imin **B** tautomerik yapısının daha baskın olduğuna işaret etmektedir.





## KAYNAKLAR

- Ajani, O. O., Obafemi, C. A., Nwinyi, O. C., İkpól, C. O., Ogunniran, K. O. 2009. Microwave-assisted synthesis and antibacterial activity of some pyrazol-1-ylquinoxalin- 2(1H)-one derivatives. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 45: 1370-1378.
- Ajani, O. O., Obafemi, C. A., Nwinyi, O. C., Akinpelu, D. A. 2010. Microwave assisted synthesis and antimicrobial activity of 2-quinoxalinone-3-hydrazone derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 18: 214-221.
- Amin, M. A., Youssef, M. M. 2012. Use of modern technique for synthesis of quinoxaline derivatives as potential anti-virus compounds. **Der Pharma Chemica**, 4: 1323-1329.
- Annen, O., Egli, R., Henzi, B. 1987. Replacement of dispers antraquinone dyes. **Review of Progress in Coloration**, 17: 72-85.
- Antonov, L., Stoyanov, S. 1995. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol. **Dyes and Pigments**, 28: 31-39.
- Arcoria, M. R., Giorgi, D., Fatuzzo, F. 1993. Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-amino thiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-amino thiazole. **Dyes and Pigments**, 21: 67-74.
- Artz, K., Ramanathan, V. 1972. Azo Dyestuffs containing abenzthiazolyl group, US3707532.
- Ashutosh, K. P., Jeyakandan, M., Ashok, K. M., Selvam, G. 2011. Exploring potential of quinoxaline moiety. **International Journal of PharmTech Research**, 3: 387-397.
- Ashwell, G. J., Jefferies, G., Hamilton, D. G., Lynch, D. E., Roberts, M. P. S., Bahra, G. S., Brown, C. R. 1995. Strong second- harmonic generation from centrosymmetric dyes. **Nature**, 375: 385-388.
- Bair, J.N. 1995. In: Gennaro, A.R, Remington: the science and practice of pharmacy, Chapter 79, pp.1366, Easton, Pennsylvania.

- Başer, I., İnanıcı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, pp.216, İstanbul.
- Bello, K. A. 1995. Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component. **Dyes and Pigments**, 27: 45-54.
- Benzeid, H., Mothes, E., Essassi, E. M., Faller, P., Pratviel, G. 2012. A thienoquinoxaline and a styryl-quinoxaline as new fluorescent probes for amyloid- $\beta$  fibrils. **Comptes Rendus Chimie**, 15: 79-85.
- Brian, S.F., Antony, J. H., Peter, W.G.S., Austin, R.T. 1978. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, pp.1514, London.
- Butler, R. N., Lambe, T. M., Tombin, J. C. 1973. Stable heterocyclic primary nitros amin. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, 0: 1357-1361.
- Butler, R. N. 1975. The diazotization of heterocyclic primary amines. **Chemical Reviews**, 75: 241-257.
- Cee, A., Lycka, H. 1988. Structural-analysis of substituted 3-arylaazo-2-hydroxy-6-pyridones. **Dyes and Pigments**, 9: 357-369.
- Cheng, L., Chen., X., Kunyu, G. 1986. An approach to the prediction of absorption bandwidths of dyes using the PPP-MO procedure. **Dyes and Pigments**, 7: 373-386.
- Christie, R.M. 2001. Colour Chemistry, pp.201, Cambridge, UK.
- Dann, O. 1949. Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester. **Chemische-Berichte**, 82: 72-76.
- Dawson, J.F. 1978a. Developments in disperse dyes. **Review of Progress in Coloration**, 9: 25-35.
- Dawson, J.F. 1978b. Fifty years of disperse dyes. **Review of Progress in Coloration**, 14: 90-97.

- Dawson, J. F., 1983. Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, 99: 183-191.
- Deepika, Y., Nath, P. S., Sachin, K., Shewta, S. 2011. Biological activity of quinoxaline derivatives. **International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research**, 1: 33-46.
- Dhar, S., Nethaji, M., Chakravarty, A.R. 2005. Effect of charge transfer bands on the photo-induced dna cleavage activity of [1-(2-Thiazolylazo)-2-naphtholato]copper(II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 99: 805-812.
- Diener, H., Zollinger, H. 1986. Mechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions. **Canadian Journal of Chemistry**, 64: 1102-1107.
- Diener, H., Güleç. B., Skrabal. 1989. Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium. **Helvetica Chimica Acta**, 72: 800-805.
- Elnagdi, M. H., Osman, S. 1973. Reactions with the arylhydrazone of some  $\alpha$ -cyano ketones. **Journal für Praktische Chemie**, 315: 1009-1016.
- Ertan, N., Eyduran, F. 1995. The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**, 27: 313-320.
- Ertan, N. 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**, 44: 41-48.
- Forlani, L., De Maria, P., Fini, A. 1980. Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted 2-aminothiazoles and 5-substituted 2-N,N-dimethylaminothiazole. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, 8: 1156-1158.
- Gharavi, A., Saadeh H., 2007. Novel Substituted-Polyaryl Chromophoric Compounds, US 2007/ 0197699 A1.

- Goerdeler, J., Haubric, H. 1960. Über die kupplungsaktivität einiger heterocyclischer diazoverbindungen. **Chemische Berichte**, 93: 397-405.
- Gordon, P. F., Gregory, P. 1983 . Organic Chemistry in Colour, Springer Verlag, pp. 322, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gregory, P. 1994. Modern reprographics. **Review of Progress in Coloration**, 24: 1-16.
- Gupta, R. R., Kumar, M. and Gupta, V. 1998. Heterocyclic Chemistry, Springer-Verlag, pp. 13, Berlin, Germany.
- Fryšová, I., Slouka, J., Guckı, T. 2003 Chemistry of 1,2-dihydro-quinoxaline-2-ones. **Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium**, 42: 71–100.
- Hamilton, R. S., Aaltonen, A. L. 1975. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Some aromatic azo compounds, pp.357, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France
- Hartwell, J. L. 1941. Survey of Compounds Which have been tested for Carcinogenic Activity, pp.1224, US Public Health Service.
- Haselbach, E., 1970, Elektronenstruktur und physikalisch-chemische eigenschaften von azo-verbindungen, Teil XV Über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten, **Helvetica Chimica Acta**, 53: 1526-1543.
- Hashim, A. 1996. B. Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-dienes. Their use in the diels-alder reaction. **Tetrahedron Letters**, 37: 2951-2954.
- Hashimoto, Y. H. 1977. Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzene and 4-nitroazobenzene. **Gann**, 68: 373-374.
- Ho, Y. W., 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 derivatives. **Dyes and Pigments**, 29: 117-129.

- Hodgson, H. H., Walker, J. 1933. The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction. **Journal of the Chemical Society**, 0:1620-1621.
- Hodgson, H. H., Walker, J. 1935. The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylenediamine. **Journal of the Chemical Society**, 0: 530-531.
- Huang, F., Wu, Y., Gu, D., Gan, F. 2005. Synthesis, spectroscopic and thermal properties of nickel(II) azo complexes with blue-violet light wavelength. **Dyes and Pigments**, 66: 77-82.
- Joshi, M., Jauhari, S. 2011. Polyureas: Synthesis, characterization and dyeing application in nylon and polyester. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50: 485–489.
- Kalatzis, E. 1967. Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amino-derivatives in dilute acid solution. **Journal of the Chemical Society (B)**, 0: 273-277.
- Kalatzis, E., Mastrokalos, C. 1974. Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, 5: 498-502.
- Karcı, F., Şener, N., Yamaç, M., Şener, I., Demircalı, A. 2008. The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. **Dyes and Pigments**, 80: 47-52.
- Kelemen, J., Moss, S., Glitsch, S. 1984. Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes. **Dyes and Pigments**, 5: 83-108.
- Krishnan V. S. H., Chowdary K. S. , Dubey P. K., Vijay S. 2001. Studies on the synthesis of 2-phenylsulphonyl-3-styrylquinoxalines. **Indian Journal of Chemistry**, 40B; 565–573.

- Kumar, S., Kumar, N., Drabu, S. And Minhaj, MD. 2013. Synthesis of 2-(3-methyl-2-oxoquinoxalin-1(2H)-yl) acetamide-based azetidinone derivatives as potent antibacterial and antifungal agents. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 125: 129-139.
- Kurasawa, Y., Yamazaki, K., Tajima, S., Okamoto, Y. and Takada, A. 1986. A convenient synthesis of 3-formyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxaline chlorophenylhydrazones: Novel tautomeric equilibria between hydrazone imine and diazenyl enamine forms with long-range pSSrototropy. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 23: 957-958.
- Kurasawa, Y., Muramatsu, M., Yamazaki, K., Tajima, S., Okamoto, Y. and Takada, A. 1986a. A convenient synthesis and antifungal activity of 1-aryl-1H- and 1-aryl-3-heteroaryl-1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxalines. A convenient synthesis and antifungal activity. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 23: 1379-1382
- Kurasawa, Y., Muramatsu, M., Yamazaki, K., Tajima, S., Okamoto, Y. and Takada, A. 1986b. Tautomeric behavior of 3-( $\alpha$ -arylhydrazono)methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxalines between hydrazone imine and diazenyl enamine forms. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 23: 1245-1248.
- Kurasawa, Y., Muramatsu, M., Okamoto, Y. and Takada, A. 1986c. Synthesis of novel 3-( $\alpha$ -arylhydrazono-1,3,4-oxadiazol-2-ylmethyl)-2-oxo-1,2-dihydroquinoxalines and their characteristic tautomerism between the hydrazone imine and diazenyl enamine forms. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 23: 637-639.
- Kurasawa, Y., Kim, H.S. and Takada, A. 1989. A selective synthesis of 1-aryl-3-quinoxaliny-1,2,4-triazole and furo[2,3-b]quinoxaline. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 26: 1129-1133.
- Kurasawa, Y., Hosaka, T., Ikeda, K., Matsumoto, Y., Ishikura, A., Takada, A., Kim, H. S. and Okamoto, Y. 1994a. Substituent effects on the tautomer ratios between the hydrazone imine and diazenyl enamine forms in side-chained quinoxaline. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 31: 527-533.

- Kurasawa, Y., Hosaka, T., Takada, A., Kim, H.S. and Okamoto, Y. 1994b. Substituent effects on the tautomer ratios between the hydra-zone imine and diazenyl enamine forms in 3-(arylhya-zono)methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxalines. Correlation of the hammett constants  $\sigma_p$  with the tautomeric equilibrium constants K. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 31: 1661-1665..
- Kurasawa, Y., Hosaka, T., Takada, A., Kimi H. S. and Okamoto, Y. 1995. Substituent and solvent effects on the tautomer ratios between the hydrazone imine and diazenyl enamine forms in p- and m-substituted 3-(arylhya-zono)methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxalines. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 32: 445-450.
- Kuwatani, Y., Iyoda, M., Seki, T., Iwanami, Y. 1997. Heterocycles structurally influenced by a side chain. X. Effect of temperature and side chain on the imine-enamine tautomerism in the quinoxalinone and pyridopyrazinone systems. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 34: 773-780.
- Lawrence, D. S., Copper, J. E., Smith, C. D. 2001. structure-activity studies of substituted quinoxalines as multiple-drug-resistance antagonists. **Journal of Medicinal Chemistry**, 44: 594-601.
- Lestina, C. J., Regan, T. H. 1969. The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an  $^{15}\text{N}$ -labeled compounds. **Journal of Organic Chemistry**, 34: 1685-86.
- Li, Y., Li, X., Zhang, J., Xu, W., Zhu, H. 2010. Novel matrix metalloproteinase inhibitors derived form quinoxaline scaffold. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 18: 1516-1525.
- Little, R. D., Venegas, G. 1978. A new, mild method for the synthesis of azo compounds. **Journal of Organic Chemistry**, 43: 2921-2923.
- Liu, Z. F., Hashimoto, K. 1990. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. **Nature**, 347: 658-660.

- Longstaff, E. 1983. An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to an evaluation of the relative carcinogenic risk to man. **Dyes and Pigments**, 4: 243-304.
- Maiti, N., Pal, S., Chattopadhyay, S. 2001. Reaction of 2-(Phenylazo)aniline with  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ : Formation of a 2-(phenylazo)imino complex of bivalent palladium, department of chemistry and chemical technology. **Inorganic Chemistry Communications**, 40: 2204-2205.
- Maradiya, H. R., Patel, V. S. 2002. Dyeing performance of disperse dyes based on 2-aminothiazole for cellulose triacetate and nylon fibers. **Fibers and Polymers**, 3: 43-48.
- Matsui, M., Kamino, Y., Hayashi, M. 1998. Fluorine-containing benzothiazolyl bisazo dyes- their application to guest-host liquid crystal displays. **Liquid Crystals**, 25: 235- 240.
- Mohan, K. 1990. Synthesis and reactions of quinoxalines. Cochin University of science and technology. pp.206, Kochi
- Mondieig, D., Negrier, P., Massip, S., Leger, J. M., Jarmoumi, C., Lakhrissi, B. 2011. Crystal structures of 3-methyl-2(1H)-quinoxalinone and three substituted derivatives. **Journal of Physical Chemistry**, 24: 1193-1200.
- Naik, D. N., Desai, K. R. 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. **Dyes and Pigments**, 14: 1-7.
- Neuse, E.W. 1974. Dianilino derivatives of squaric acid. **Journal of Organic Chemistry**, 39: 3881-3887.
- Nikolov, P., Fratev, P., Stoyanov, S. 1981. Fluorescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes. **Zeitschrift für Naturforschung**, 36: 191-196.
- Park, J., Koh, J. 2009. The synthesis and spectral properties of an encapsulated aminoazobenzene dye. **Dyes and Pigments**, 82: 347-352.



- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1990. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes: Part I-NMR spectra of tautomers. **Dyes and Pigments**, 14: 89-99.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1991. Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part II: Relationship between structure and pH values. **Dyes and Pigments**, 15: 263-274.
- Peng, Q., Li, M., Gao, K. 1992. Structural analysis substituted 3-aryazo-2-hydroxy-6-pyridones. **Dyes and Pigments**, 18: 271-286.
- Peters, A. T., Gbadamosi, A. 1992a. Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N- $\beta$ -cyano-N- $\beta$ -hydroxyethylaniiline. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 53: 301-308.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E., Xisai, M. 1992b. Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles. **Dyes and Pigments**, 20: 41-51.
- Phillips, M.A. 1928. The formation of 2-substituted benziminazoles. **Journal of the Chemical Society**, 2393-2399.
- Pu, L. S. 1991. A new chiral electron acceptor for nonlinear optical materials. **Chemical Communications**, 6: 429-431.
- Saadeh, H., Gharavi, A., Yu, D., Yu, L. 1997. Polyimides with a diazo chromophore exhibiting high thermal stability and large electrooptic coefficients. **Macromolecules**, 30: 5403-5407.
- Sabbavarapu, N. M., Bandaru, M., Yadavalli, V. D. N. 2010. Revisiting the hinsberg reaction: facile and expeditious synthesis of 3-substituted quinoxalin-2(1H)-ones under catalyst-free conditions in water. **Helvetica Chimica Acta**, 93: 1216-1220.
- Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W. 1990. Synthesis of 2-amino-3-cyano-5-carbetoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 47: 39-46.

- Sabnis, R. W., Kazemi, G., Ranknekar, D. W. 1991. Synthesis and application of 5-arylazothiophene derivatives. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 64: 3768-3770.
- Sasaki, T., Yoshida, T. 1935. Experimentelle rzeugung des leberkarzinoma durch fuetterung mit o-amidoazotoluol. **Virchows Arch A Pathol Anat Histopathol**, 295: 175-200.
- Schwander, H. R. 1982. Heterocyclic azo coupling components. **Dyes and Pigments**, 3: 133-160.
- Singh, D. P., Deivedi, S. K., Hashim, S. R., Singhal, R. G. 2010. Synthesis and antimicrobial activity of some new quinoxaline derivatives. **Pharmaceuticals**, 3: 2416-2425.
- Singh, D. P., Deivedi, S. K., Hashim, S. R., Singhal, R. G. 2011. Anti inflammatory activity of some new thio-ether derivatives of quinoxaline. **Pharmacologyonline**, 1: 1023-1030.
- Sokolowska, J., Podsiadly, R., Sochocka, E. 2006. Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes. Society of Dyers and Colourists. **Coloration Technology**, 122: 207-212.
- Sokolowska, J., Podsiadly, R., Sochocka, E. 2007. Synthesis and properties of some disazo disperse dyes derivatives of 2-amino-6-phenylazobenzothiazole and 2-amino-6-(4'-nitro)-phenylazobenzothiazole. **Dyes and Pigments**, 72: 223-227.
- Solomons, T. W., Frthle, C. B. 2002. Organik Kimya, pp.1258, Literatür yayıncılık, İstanbul.
- Stenberg, E., Dolphin, D. 1990. Medical Applications, Infrared Absorping Dyes, pp. 212, NewYork, Plenum, USA.
- Toth, G., Podanyi, B. 1984. Investigation of N-NO<sub>2</sub> → C-NO<sub>2</sub> rearrangement of 2-nitroaminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, 1: 91-94.

- Towns, A.D. 1999. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. **Dyes and Pigments**, 42: 3-28.
- Wang, P, Y., Wang, I. J. 1990. Photofading of azo pyridone dyes in solution. **Textile Research Journal**, 60: 519-524.
- Wang, P, Y., Wang, I. J. 1992. Photolytic behavior of some azo pyridone disperse dyes on polyester substrates. **Textile Research Journal**, 62: 15-20.
- Weaver, M. A., Shuttleworth, L. 1982. Heterocyclic diazo components. **Dyes and Pigments**, 3: 81-121.
- Wiedermannová, I., Magdoňová, J., Slouka, J. 1999. Oxo derivatives of quinoxaline 1 synthesis of some arylhydrazones of 2-oxo-1,2-dihydro-quinoxaline-3-carbaldehyde. **Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium** 38: 83-90..
- Yazdanbakhsh, M.R., Mohammadi, A., Abbasnia, M. 2010. Some heterocyclic azo dyes derived from thiazolyl derivatives; synthesis; substituent effects and solvatochromic studies. **Spectrochimica Acta Part A**, 77: 1084–1087.
- Yen, M. S., Wang I. J. 2003. Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes. **Dyes and Pigments**, 61: 243-250.
- Yen, M. S., Chen, C. 2009. The synthesis of vinyltriethoxysilane-modified heteroaryl thiazole dyes and silica hybrid materials. **Dyes and Pigments**, 86: 129-132.
- Yu, B., Shiraib, Y., Tour, J. M. 2006. Syntheses of new functionalized azobenzenes for potential molecular electronic devices. **Tetrahedron**, 62: 10303-10310.
- Zadrozna, I., Kaczorowska, E. 2008. Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study. **Structural Chemistry**, 19: 131–135.

Zollinger, H. 1955. Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazokomponente. **Helvetica Chimica Acta**, 38: 1597-1623.

Zollinger, H. 2003. Color Chemistry, pp.251, Zürich, Switzerland.

## **ÖZGEÇMİŞ**

### **KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Nuray YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : BİLECİK/Pazaryeri-23702/1986

### **EĞİTİM DURUMU**

Lise Öğrenimi : Aydın Lisesi-2003

Lisans Öğrenimi : Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü-2008

Tezsiz Yüksek L. Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi Eğitim Fakültesi-2010

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Organik Kimya  
Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### **ÇALIŞTIĞI KURUMLAR**

Aydın Birey Dershanesi 2008-2010

Aydın Özel Kayabaşı Dershanesi 2010-2014

Aydın Özel Değişim Dershanesi 2014-

### **İLETİŞİM**

E-posta Adresi : nuurayyy06@hotmail.com

Tarih :05.08.2014