

HETEROARİL FORMAZANLAR*

Mustafa KEPEZ

E.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET:

Yapılarında azo-hidrazo grupları taşıyan heteroaril formazanlar; boyarmadde olarak, indikatör olarak ve analitik reaktifler olarak gittikçe önem kazanan bileşiklerdir. Artan önemleri dolayısıyla, bu bileşiklerle ilgili araştırmalarda çoğalmaktadır. Kimyası son yıllarda gelişmekte olan heteroarilformazanlarla ilgili araştırmalar, bu makalede sistematik bir şekilde sunulmaktadır.

HETEROARYL - FORMAZAN

ZUSAMMENFASSUNG:

Heteroaryl-Formazane sind solche Verbindungen, die die Azo-hydrazo Gruppe im Molekül enthalten, gewinnen weitgehend als Farbstoffe, Indikatoren und analytische Reagenzien an Bedeutung. Wegen der zunehmenden Bedeutung werden die Arbeiten über diese Verbindungen immer intensiver. Die Chemie der Heteroaryl-Formazane, die erst in der neueren Zeit entwickelt wurde, wollen wir in diesem Artikel systematisch vorstellen.

1- GİRİŞ

Türkçe ve yabancı dillerde yazılmış organik kimya kitaplarının birçoğunda, formazanlar hakkında hiçbir bilgi yer almaz. Bazılarında ise, sadece bir yapı formülü ile kısaca bahsedilmektedir. Halbuki formazanlar boyarmaddeler olarak, kandaki redoks işlemlerinin araştırmalarında indikatörler olarak, analitik reaktifler olarak önemli kullanılmaya başlanılan bileşiklerdir. Bazı formazanların koyu renkli kompleks bileşikleri, Ciba ve Geigy firmalarınınca tabii ipek için boyarmadde olarak patente bağlanmıştır [1,2]. Gittikçe artan önemleri dolayısıyla, son 30 yılda, özellikle Rus ve Japon bilim adamları tarafından bu bileşikler ile ilgili olarak çok sayıda çalışmalar yapılmış ve yayınlanmıştır. Türkiye'de ise, bu alandaki çalışmalarını, konunun öncülerinden de olan Sayın Prof.Dr.Muvaffak Seyhan başlatmıştır [3,4,5,6].

İlk formazan bileşiği 1875 de Fries tarafından fenil diazoniyumnitrat ile

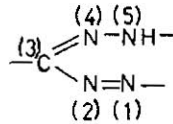
* Bu makaleyi, hazırlamakta olduğum sırada vefatını öğrendiğim doktora yöneticim ve hocam Prof.Dr. Muvaffak Seyhan'ın eziz hatırasına ithaf ediyorum.

nitrometanın sodyum türeviden yapılmışsa da kendisi bu bileşiğin fenilazo-nitrometan olduğunu sanmıştır [8]. Yapıları ilk önce 1892 de Von Pechmann ve Bamberger tarafından incelenmiştir [9,10]. Formazanların bu şekilde çok eskiden beri bilinmesine karşılık, heteroarilformazanların ilk örnekleri Ludolfy [11] ve M.Seyhan [12] tarafından hazırlanmış, heteroaril formazanlar ile ilgili ilk sistematik çalışmalar W.Ried ve arkadaşlarıncı yapılmıştır [13].

Bu makalede heteroaril formazanların yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentez metodları, çeşitli metal ionlarıyla oluşturdukları kompleks bileşikleri tarafımızdan yapılmış çalışmalar ve diğer bazı çalışmalardan derlenerek sunulmuştur [1-36].

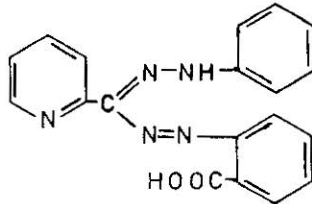
2- HETEROARİL FORMAZANLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Formazanlar azo-hidrazo grubu taşıyan bileşiklerdir. Temel formül:



şeklindedir

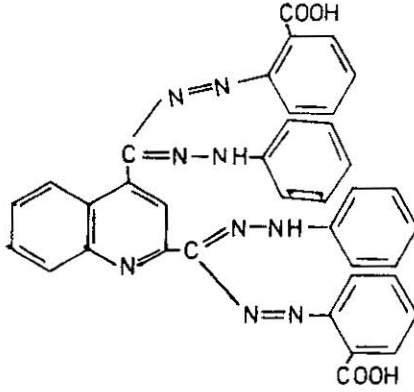
Formazanlarla sübstitüentlerin yerleri, ya N, N', C sembolleri ile, ya da yukarıdaki temel formülün beş atomuna verilen numaralarla belirtilir. Yapıya giren sübstitüentlerden biri veya hepsi aril grubları ise aril formazanlar, hiç olmazsa bir sübstitüent heteroaril grup ise heteroaril formazanlar sözkonusudur.



N- (2- karboksifenil), N' - Fenil, C - pirdil (2) formazan,
veya
1- (2- karboksifenil), 3- pirdil (2), 5- fenil formazan,

bir heteroaril formazan bileşiğidir. Temel formül yapısında 1,3 ve 5 numaralı yerlere bir heteroaril grubun girmiş olması, formazan bileşiğinin heteroaril sınıfına sokulması için yeterlidir. 1,3,5 numaralı yerlere iki veya üç heteroaril grubun girmesinden oluşan bileşikler de heteroaril formazanların üyeleridir. Adlandırılmalarında bağlı gruplar, bağlandıkları atomun isim veya numarası arkasında belirtilecektir. Ancak, bu tür bileşiklere alt grup başlığı olarak diheteroaril formazanlar, triheteroaril formazanlar denilebilirse de literatürde hepsinden heteroaril formazanlar (veya kısaca heteril formazanlar) olarak bahsedilmektedir.

Ayrıca heterosiklik dialdehidlerden başlayarak yapılan formazanların yapısında yukarıda verilen temel formül yapısından iki adet bulunur. Bu takdirde, bu bileşikler diğerlerinden ayırt edecek bir isimlendirme kullanılmalıdır. Örnek olarak, yapmış olduğumuz bir bileşiğin formülünü verelim [7].



Bu bileşiğin adlandırılması; 2,4-bis - [1-fenil-5-(2-karboksi fenil) formazil (3)]kinolin şeklindedir. Bu örnek, 3-heteroaril diformazan yapısındadır. Ancak her bir formazan yapısında 1 ve 5 numaralı azot atomlarına da heteroaril grup sokulabilir. Böylece formül yapısında, formazan temel formüllerindeki sekiz adet azot atomuna ek olarak, beş adet heteroaril grubun heteroatomları da elektron verici merkezler olarak yer alırlar. Böylece oluşturulan bileşik-

ler büyük molekülü olacaklardır. Bütün bu bileşikler de, yine heteroaril formazanlar başlığı altında, heteroaril diformazanlar şeklindeki bir alt başlık altında toplanabilir.

Heteroaril formazanlarda şu tautomeri sınır formülleri yazılabilir:

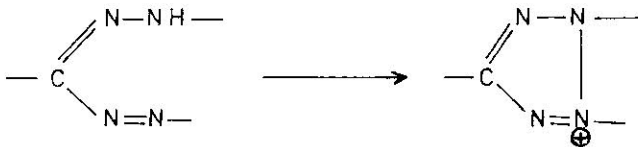


1941 de L.Kunter ve C.B. Robert, tautomer olarak nitelendirilen değişik heteroaril formazan çiftlerinin birbirleriyle özdeş olduklarını bulmuşlardır [14]. Bu duruma göre, formazan temel formülündeki hidrojen atomu, aşağıda gösterildiği şekilde bir hidrojen köprüsünü oluşturur.



Bu mesomer yapı, R.Kuhn ve D. Jerchel tarafından alınan absorpsiyon spektrumlarının ve Debye - Scherer X-ışını diyagramlarının karşılaştırılması ile kesinlik kazanmıştır [15].

Formazanların oksidasyonundan halka kapanması ile beşli halkalı bir yapı oluşur ki, bu tetrazolium tuzlarıdır.



Heteroaril formazanlar genellikle katı bileşiklerdir. Renkleri portakal, kırmızı ve koyu erguvan arasında değişir. 3- numaralı karbon atomunda alifatik grup taşıyan heteroaril formazanlar, daha açık renklidirler.

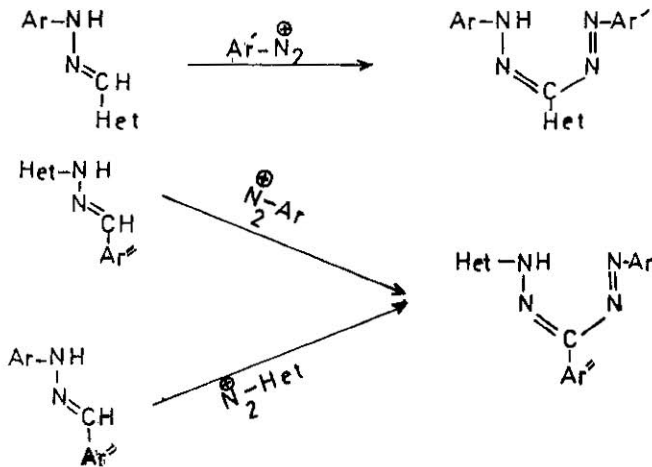
Heteroaril formazanlar hem zayıf asid, hem de zayıf baz özelliği gösterirler. Genel olarak ağır metallerle koyu renkli ve güç çözünen kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler, serbest heteroaril formazanlara oranla, asidlere karşı daha dayanıklıdır. Sulu çözeltileri koyu renklidirler ve solmayan yün boyarmaddesi olarak kullanılırlar.

3- HETEROARİL FORMAZANLARIN SENTEZLERİ

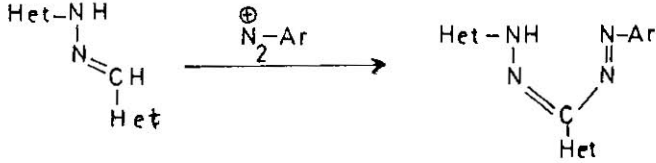
a- Diazonyum tuzlarının hidrazonlar ile kenetlenmesi [15].

Formazanlar ve heteroaril formazanların sentezi için en yaygın kullanılan methodur. Bu metoda Ried metodu da denir. Aril ve heteroaril diazonyum tuzları ile çeşitli hidrazonların bazik ortamda kenetlenmesinden formazanlar ve heteroaril formazanlar ele geçer. Böylece çeşitli heteroaril formazanların sentezi mümkündür.

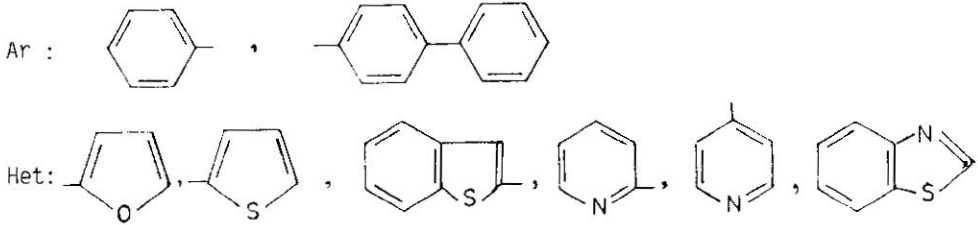
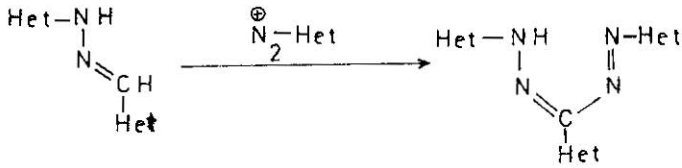
Bir hetero halkalı:



İki hetero halkalı:

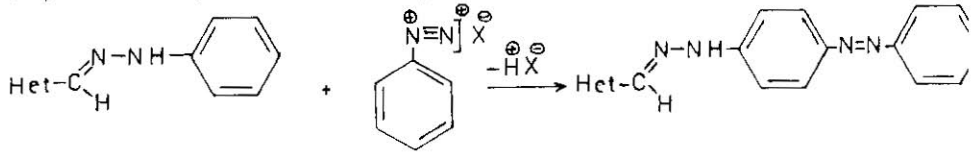


Üç hetero halkalı:

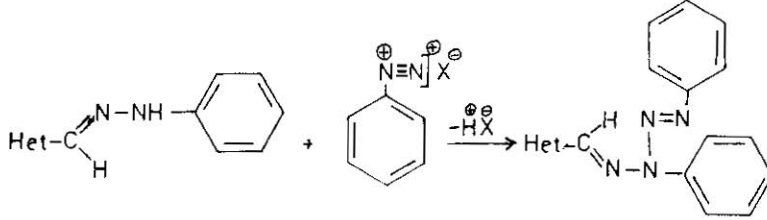


Ancak bu reaksiyonların yürüyüşü, ortamın pH şartlarına göre, üç değişik yönde meydana gelir [17].

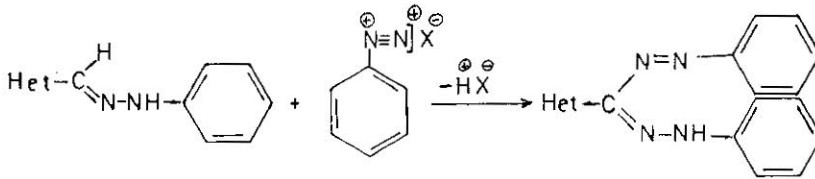
1- pH < 3 ise, kenetlenme aril çekirdeğinde olur.



2- pH, 3-8 arasında ise, oluşan dayanıksız; açık sarı renkli ara ürün, genellikle bir tetrazen olarak formüllendirilmiştir [18].

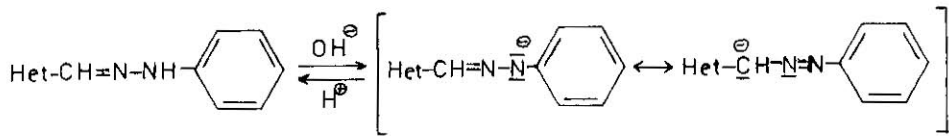


3- pH > 8 ise, doğrudan doğruya heteroaril formazan oluşur.



Ortamı kalevlendirmek için, genellikle sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, piridin, sodyum asetat gibi maddeler kullanılmaktadır.

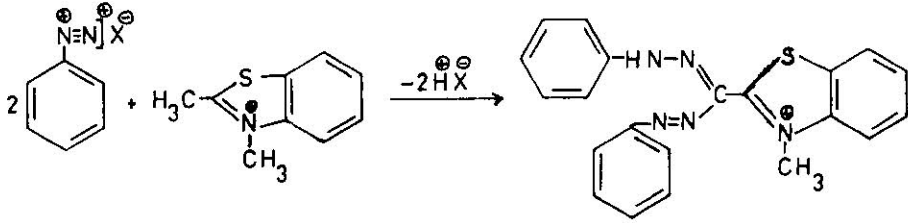
Ortamın pH'sının formazan teşekkülüne etkisi, pH > 8 ortamında çok daha nükleofil olan ve bundan dolayı daha çabuk kenetlenen heteroarilhidrazon anyonunun oluşması şeklinde açıklanmıştır [19].



b- Diazonyum tuzlarının, heteroaril bileşiklerindeki metil grupları ile kenetlenmesi:

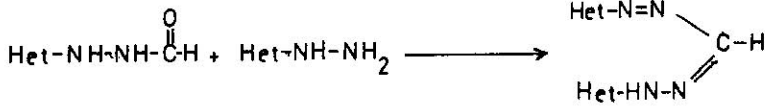
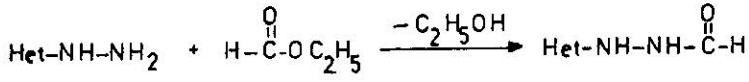
Kuanterner halka azotu bulunan heteroaril sistemlerindeki metil gruplarının reaksiyon ilgisi yüksektir. İki mol diazonyum tuzu ile reaksiyona girerek

formazanları oluştururlar [20].



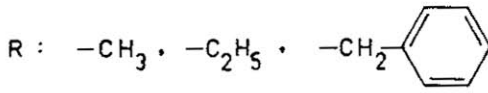
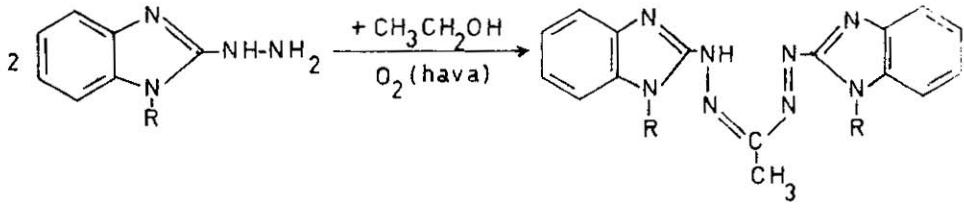
c- Yükseltgen azo kenetlenmesi (Hünig metodu [21]):

1,5-diheteroaril formazanların sentezleri, bu metodu mümkün olabilmektedir.



d- Heteroaril hidrazinlerin otooksidasyonu (Bednyagina - Postovski Metodu [22]):

1-alkil-2-hidrazinobenzimidazollerin alkoldeki çözeltilerinin havada koyuviolle olduğu ve bekletilmekle yeşil ve parlaklığı olan kristaller halinde bilinmeyen bir boyanın meydana geldiği bulunmuş, kullanılan benzimidazol türevinde alkil grubu yerinde çeşitli alkoller (metil, etil, benzil, fenil) alınıp değişik primer alkollerle çalışılmış ve alkolün boyarmadde yapısına girdiği, bu boyarmaddenin de 1,5 -di- (1-alkilbenzimidazol-2-il) 3-alkil formazan olduğu bulunmuştur [22].

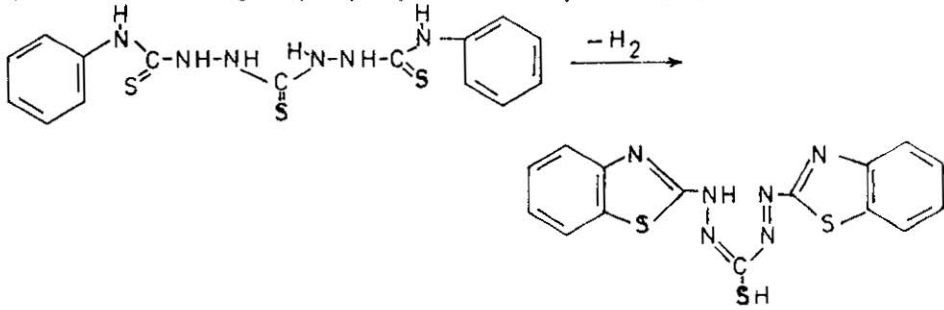


e- Başka metodlar:

3- pozisyonunda heteroaril grup bulunduran formazanlar, hazırlanan formazana sonradan heteroaril grubun katılmasıyla elde edilebilir. Böylece,

3-kloro -1,5-difenil formazandan, 3-piperidinil, 3-morfolinil formazanlar sentez edilmiştir [23].

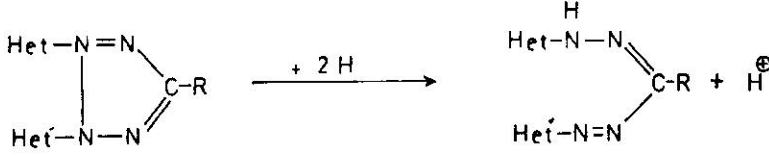
Pel'kıs ve arkadaşları, 1,5-dibenzotiazolil-3-merkapt formazanları, halka kapanması ve dehidrogenasyon yoluyla elde etmişlerdir [24].



Ele geçen bu tip 1,5-diheteroaril formazanlar analitik kimyada ağır metallerin teşhisinde kullanılırlar.

Renksiz tetrazolyum tuzlarından, renkli formazanların oluşumu, biyolojik

redüksiyon olaylarında çok önemli bir belirteç olarak kullanılır. Tetrazolium tuzlarının formazanlara redüksiyonu alkollü suğ puatası. sülfürler ve merkaptanlarla oluşturulur [15].



Bu olay, canlı hücrelerde biyolojik olarak pH > 4 ortamında oluşur.

4- HETEROARİL FORMAZANLARIN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Metaller ile kompleks oluşturma, formazanların en karakteristik özelliğidir. Heteroaril formazanlar taktirinde, bu eğilim daha da artar. Zira, yapıya giren hetero atomlarının da metal ile etkileşimleri sözkonusu olabilir. Heteroaril formazanların metaller ile etkileşimi, moleküler kompleksleri veya şelat kompleksleri oluştururlar.

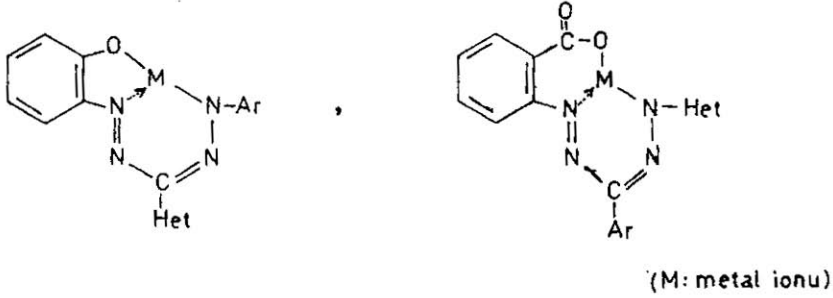
$\text{MCl}_n \cdot m\text{L}$ ($n = 2$ veya 4 , $m = 1$ veya 2 , $L =$ formazan) moleküler kompleksleri, soğukta metal klorürleri ile 1- veya 5-heteroaril formazanlar arasında sentez edilmiştir [25]. 3-hetaril formazanların kobalt-2-klorür ile molekül kompleksleri, sıcak etanolden izole edilmiştir [26].

Şelat kompleksleri, biyolojik açıdan önemlidirler. Şelat Komplekslerinin sentezi için tuzun seçimi, kompleks oluşturuocu metale bağlıdır. Cu^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} için klorürleri, Ni^{2+} için nitratları, iyi sonuç vermektedir. Ancak sentez şartlarına bağlı olarak komplekslerin her iki tipini de elde etmek mümkündür. Örneğin, ZnCl_2 'ün sadece molekül kompleksler değil, sulu aseton ve sulu alkollü pH > 7 şartlarında şelat komplekslerini de oluşturduğu bulunmuştur [27].

Şelat komplekslerinin yapı formülleri, heteroaril formazanın formül yapılarına ve kompleks yapısına giren metalin koordinasyon sayısına göre, değişik şekiller

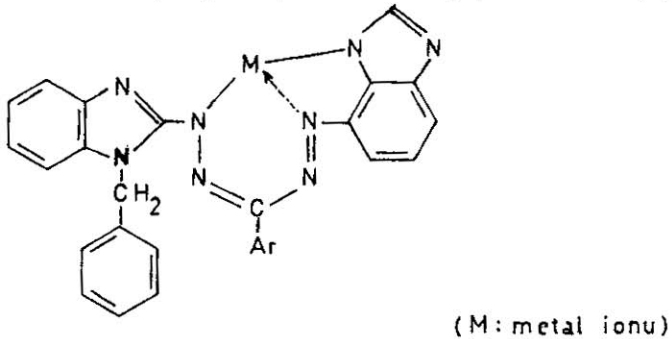
gösterirler. Gruplandırma, esas itibarıyla metal/heteroaril formazan oranına göre, yapılabilir. Bu oranın 1:1 ve 1:2 olduğu örnekler çoğunlukla olmakla beraber [3, 4, 5, 6] , 1:3 olduğu örneklere [28, 29, 30] , 1:4 olduğu örneklere [31, 32] , 2:3 olduğu örneklere [33, 34] de rastlanmaktadır.

Yapısında o-hidroksi veya o-karboksi grupları bulunduran heteroaril formazanların karakteristik özellikleri, metal/heteroaril formazan oranı 1:1 olanları yanında 1:2 olanlarını da vermeleridir[35, 36] . Bunlar için yapı formülleri;



şekillerinde verilmiştir.

Koordinasyon bileşikleri oluşturmada heteroaril formazanların aril formazanlara olan üstünlükleri, heteroaril formazanlarda bulunan hetero atomlarının kompleks oluşumuna katılabilmeleridir, demiştik. Böylece oluşan kompleks bileşikleri, daha sağlam ve dayanıklı bileşiklerdir. Boyarmadde olarak kullanılma alanları daha geniş bileşiklerdir. Bu yapıda bir bileşiğe örnek [36];



5- SONUÇ

Yapılmış olan bazı çalışmaların sonuçlarına göre, özetlemeye çalıştığımız heteroaril formazanlar kimyası, gittikçe gelişme eğilimindedir. Özellikle heteroaril formazanların birkaç elektron verici merkeze sahip olmaları dolayısıyla, metal kompleksleri büyük moleküllü bileşikler olup, çözünürlükleri çok azdır. Bu özellikler heteroaril diformazanlarda daha da arttığından, bu bileşiklerin analitik reaktifler olarak gelişmeleri muhtemeldir.

KAYNAKLAR

- 1- Ciba Ltd.Swiss.,P. 246,475 (1947) [Chem.Abs.43, 5198 (1949)]
- 2- I.R. Geigy A.G., Belg. P. 650, 328 (1965) [Chem.Abs. 63, 13454 (1965)]
- 3- M.Seyhan, Chem. Ber.86, 888 (1953)
M.Seyhan, Chem. Ber.87, 396 (1954)
M.Seyhan; Chem. Ber.87, 1124 (1954)
M.Seyhan, Chem. Ber.88, 212 (1955)
M.Seyhan, Monatsh- 86, 545 (1955)
M.Seyhan ve W.C. Fernelius, Chem.Ber. 89, 2212 (1956)
M.Seyhan ve W.C. Fernelius, Chem.Ber. 89, 2482 (1956)
M.Seyhan, Monatsh. 87, 234 (1956)
M.Seyhan ve W.C.Fernelius, Chem. Ber. 90, 218 (1957)
- 4- M.Seyhan ve N.Sargın, Chem.Ber. 99, 2072 (1966)
- 5- M.Seyhan ve B.Ocaklıoğlu, Monatsh. 101, 829-33 (1970)
- 6- M.Seyhan ve Ş.Kaban, Monatsh. 107, 1185-88 (1976)
- 7- M.Kepez, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Fak. (1980)
- 8- P.Friese, Chem. Ber. 8, 1708 (1875)
- 9- H.von Pechmann, Chem.Ber. 25, 3175 (1892)
- 10- E.Bamberger, Chem. Ber. 25, 155 (1894)
- 11- E.Ludolfy, Chem. Ber. 84, 385 (1951)
- 12- M.Seyhan, Rev.Fac. Sciences de İ.Üniv. d' İst. A, 17, 182 (1952)
M.Seyhan, Rev.Fac. Sciences de İ.Üniv. d' İst. A, 17, 299 (1952)
- 13- W.Ried ve H.Hillenbrand, Ann. Chem. 581, 49 (1953)
W.Ried ve M.Wilk, Annalen, 581, 49 (1953)
- 14- L.Hunter ve C.B.Roberts, J.Chem.Soc. 820-22 (1941)
- 15- R.Kuhn ve D. Jerchel, Chem Ber. 74, 941, 949 (1941)
- 16- W.Ried, Angew.Chem. 64, 391 (1952)
- 17- H.Hauptmann ve A.C. De Mello Perisse, Chem.Ber. 89, 1081 (1956)
- 18- M.Busch ve H. Pfeiffer, Chem.Ber. 59, 1162 (1926)

- 19- S. Hunig ve D. Boes, Ann. Chem. 579, 28 (1953)
- 20- H.Wahl ve M.T. Le Bris, Bull. Soc. Chem. 587 (1954)
- 21- S. Hünig, Angew. Chem. 74, 818 (1962)
- 22- N.P. Bernyagina, G.N. Tyurenkova ve Yu. A. Rybakova, Zhur. Obschch. Khim. 34, 1288 (1964)
- 23- M.D. Lozinskii ve P.S. Pel'kis, Zhur. Obschch. Khim. 33, 113 (1963)
- 24- R.G. Dubenko, I.M. Bozavora ve P.S. Pel'kis, Khim.Geterotsikl. Soed. 598 (1970)
- 25- V.T.Panyushkin, A.D. Garnovskii, D.A. Osipor, N.P. Bednyagina ve R.I. Nikitina, Zhur. Obschch. Khim. 38, 1181 (1968)
- 26- M.Seyhan, Chem. Ber. 88, 646 (1955)
- 27- R.I. Ogloblina, N.P. Bednyagina ve A.D. Garnovskii, Zhur.Obschch.Khim. 40, 367 (1970)
- 28- E.Rimbach, Chem.Ber. 37, 486 (1904)
- 29- R.Weinland ve K.Hager, Anorg. Chem. 160, 201 (1927)
- 30- E.Bullwinkel ve P.Noppe, J.Am.Chem.Soc. 80, 2955 (1958)
- 31- R.Zingaro, J.Am.Chem.Soc. 78, 3568 (1956)
- 32- R.Clusa, G.Adamo ve N.Gallo, Gaz.Chem.ital. 85, 1501 (1955)
- 33- C.Heither ve M.Bobtelsky, Bull.Chim.France, 3, 356 (1954)
- 34- H.Matsuyama, T.Hava ve K.Koyama, Nippon Kagaky, 79, 958 (1958)
- 35- N.P.Bednyagina, G.M. Petrova ve K.V. Aglitskaya, Zhur.Obschch.Khim. 38, 529 (1968)
- 36- G.M.Petrova ve N.P.Bednyagina, Zhur.Obschch Khim. 39, 887 (1969)