

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Magda Relić i Mario Herceg

**Sinteza, karakterizacija i ispitivanje bojadisarskih
svojstava novih azo benzotiazolnih spojeva kao
disperznih bojila**

Zagreb, lipanj 2022.

Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Laboratoriju za organsku kemiju Zavoda za primijenjenu kemiju pod mentorstvom prof. dr.sc. Livia Racanéa i Zavodu za tekstilno–kemijsku tehnologiju i ekologiju uz nadzor prof. dr.sc. Ane Sutlović, te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

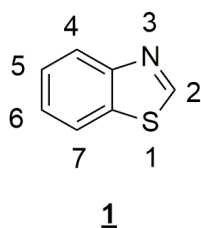
SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Hipoteza, opći i specifični ciljevi rada	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Podjela bojila	3
2.1.1. Podjela bojila prema kemijskoj strukturi -----	3
2.1.2. Podjela bojila prema primjenskim (bojadisarskim) svojstvima -----	6
2.2. Azo bojila	9
2.2.1. Izomerija azo-bojila -----	10
2.3. Sinteza azo bojila i pigmenta	14
2.3.1. Diazotacija -----	14
2.3.2. Diazo-kopulacija -----	16
2.4. Bojila s benzotiazolnom jezgrom u molekuli	19
2.4.1. Azo bojila s benzotiazolnom jezgrom -----	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Opće napomene	28
3.2. Sinteza i spektroskopska karakterizacija 6-aminobenzotiazola (3)	29
3.2.1. Priprava 6-nitrobenzotiazola (2) -----	29
3.2.2. Priprava 6-aminobenzotiazola (3) -----	32
3.3. Sinteza i spektroskopska karakterizacija novih azo benzotiazolnih derivata (7-9 i 11-13)	35
3.3.1. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil) benzotiazola (7) -----	35
3.3.2. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)-2-metilbenzotiazola (8) -----	39
3.3.3. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)- 2-klorbenzotiazol (9) -----	43
3.3.4. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil) benzotiazola (11) -----	47
3.3.5. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)-2-metilbenzotiazola (12) -----	51

3.3.6. Priprava 6-((4- <i>N,N</i> -dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (13)	55
3.4. Primjena novih azo bojila na tekstilnim supstratima	59
3.4.1. Bojadisanje poliesterskog i poliamidnog vlakna	59
3.4.2. Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje i svjetlo	59
4. REZULTATI I RASPRAVA	61
4.1. Sinteza i spektroskopska karakterizacija bojila	61
4.2. Ispitivanje bojadisarskih svojstava	67
5. ZAKLJUČAK	72
6. ZAHVALE	73
7. LITERATURA	74
8. SAŽETAK	77
9. SUMMARY	78
10. ŽIVOTOPISI	79

1. UVOD

Aromatski i heteroaromatski azo spojevi predstavljaju najbrojniju i najrazličitiju skupinu sintetskih bojila s primjenom ne samo kao bojila za tekstil, već i u mnogim drugim područjima industrije: za bojenje različitih supstrata, biološko-medicinska istraživanja, u području nelinearne optike te skladištenja optičkih podataka [1]. Benzotiazol (**1**) je jedan osnovni biciklički heteroaromatski sustav koji sadrži tiazolni prsten kondenziran na benzensku jezgru (slika 1), a značajan broj njegovih derivata nalazimo u komercijalnoj upotrebi.



Slika 1. Struktura benzotiazola (**1**)

Spojevi iz reda benzotiazola pokazuju široki spektar biološkog djelovanja i predmet su stalnog znanstvenog interesa posebno jer pokazuju izrazita antitumorska [2] i antimikrobna svojstva [3]. Nadalje, koriste se kao komponente u tradicionalnim tekstilnim bojilima i optičkim bjelilima [4], a u novije vrijeme derivati s benzotiazolnim kromoforom se, zbog svojih nelinearnih optičkih svojstava, mogu koristiti u naprednim tehnologijama povezanim s elektro optičkim procesima i tehnologijama pohrane podataka [5]. Derivati 2-aminotiazola i 2-aminobenzotiazola imaju dugu povijest uporabe kao heterocikličke diazo komponente za dobivanje disperznih bojila [6]. Obzirom da je priroda benzotiazolnih kromofora već dobro utemeljena, nije neočekivano da su upravo ti spojevi proteklih godina bili okosnica mnogih inovacija u sintezi i primjeni.

1.1. Hipoteza, opći i specifični ciljevi rada

Aromatske diazo komponente, u sintezi azo bojila, sve češće se zamjenjuju heteroaromatskim diazo komponentama jer priređena heterociklička azo bojila

pokazuju bolja bojadisarska svojstva kao što su ton boje i svjetlina, te bolju postojanost na svjetlo u usporedbi s odgovarajućim karbocikličkim azo bojilima. Dakle mala promjena u strukturi bojila kao što je zamjena tradicionalnih anilinskih diazo komponenti s 6-aminobenzotiazolnom komponentom te uvođenje supstituenata u položaj C-2 benzotiazolne jezgre moglo bi dovesti do novih azo bojila s boljim primjenskim svojstvima.

Cilj ovog rada bila je sinteza male biblioteke 6-azo-supstituiranih benzotiazolnih molekula, potpuna karakterizacija dobivenih novih benzotiazolnih azo bojila, te preliminarna ispitivanja njihovih osnovnih bojadisarskih svojstava kao disperznih bojila za poliesterski i poliamidni tekstilni materijal.

2. OPĆI DIO

2.1. Podjela bojila

Bojila se dijele u dvije glavne skupine, prema kemijskoj strukturi i prema primjenskim svojstvima. Sva bojila koja imaju komercijalnu primjenu navedena su u bazi podataka "Colour Index" koja je krenula s radom 1924. godine od strane "The Society of Dyes and Colourists" u Engleskoj. Baza podataka stalno se nadopunjava novim bojilima. Bojila koja se navode u novim publikacijama sastoje se od generičkog imena, tona i broja sukladno redosljedu kojim je započela njihova primjena, a također se nalaze i informacije vezane za njihovu postojanost obojenja, primjena na materijal, navedeni su proizvođači bojila te njihova trgovačka imena [4].

Bojila i pigmenti moraju zadovoljavati postavljene zahtjeve, a to su: ton, intenzitet, postojanost i briljantnost obojenja. Za postojanosti obojenja najvažniji faktori su otpornost bojila ili pigmenata na djelovanje topline, atmosferilija, svjetlosti ili kemijskih agensa poput kiselina i lužina, a za bojila koja se primjenjuju na tekstilnim materijalima najvažniji faktor je postojanost na pranje. Nadalje, u tekstilnoj primjeni važnu ulogu imaju bojila s jakim molekulskim afinitetom za vlakna na kojima se primjenjuje. Glavni uvjet koji pigmenti moraju zadovoljiti su postojanost na djelovanje otapala, stoga je za njih podjela prema primjenskim svojstvima manje važna [7].

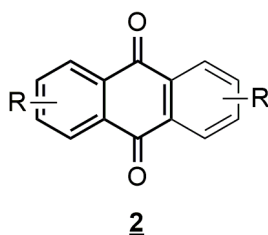
2.1.1. Podjela bojila prema kemijskoj strukturi

Azo bojila i pigmenti u svojoj strukturi sadrže tipičnu azo-skupinu ($-N=N-$) koja je direktno vezana na sp^2 -hibridizirani C-atom. Prefiksi mono-, bis-, tris- i drugi dodaju se imenu bojila koja sadrže dvije ili više azo-skupina u svojoj strukturi. Azo-skupine vežu se na aromatske i heteroaromatske prstene, te u prirodi ih isključivo nalazimo kao azoksi-spojeve ($-N=N(O)-$) [1, 8].

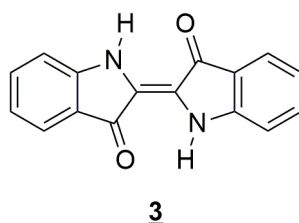
Tablica 1. Opće formule azo bojila

Prefiks	Opća formula
monoazo	Ar – N = N – Ar
diazo	Ar – N = N – Ar – N = N – Ar
triazoz	Ar – N = N – Ar – N = N – Ar – N = N – Ar
poliazoz	Ar - (-N = N-) _{>4}

Karbonilna bojila i pigmenti su derivati antrakinona **2** (slika 2), te u svojoj strukturi sadrže minimalno dvije konjugirane karbonilne skupine koje se vežu na sp^2 -hibridizirani C-atom. Sintetski supstituirani antrakinoni važni su kao anionska, kationska i disperzna bojila i pigmenti, a najpoznatije i najstarije karbonilno bojilo je indigo **3** (slika 3) [1, 8].

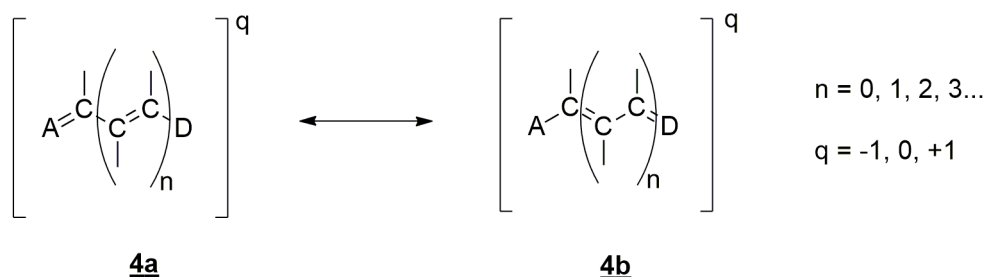


Slika. 2. Opća formula derivata antrakinona (**2**)



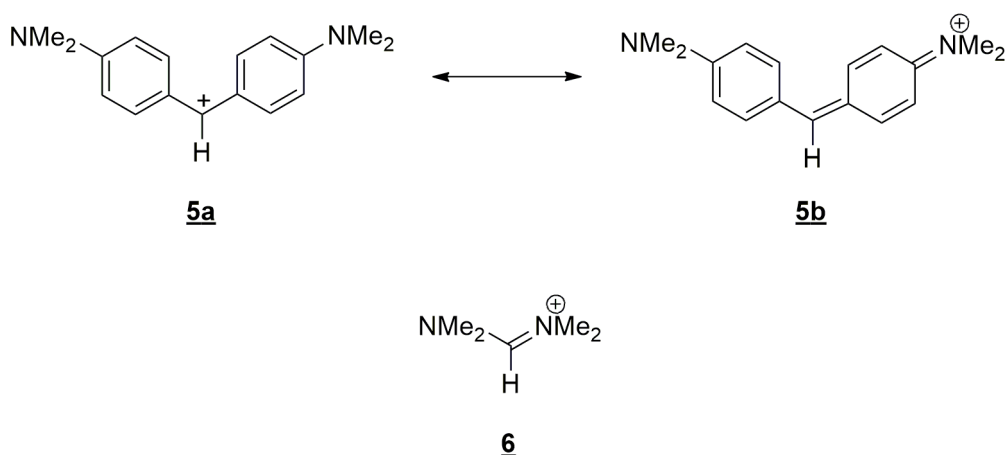
Slika. 3. Strukturna formula indiga (**3**)

Polienska i polimetinska bojila i pigmenti u svojoj strukturi sadrže lanac metinskih skupina (-CH=), povezanih kao niz konjugiranih dvostrukih veza s *cis-/trans*-konfiguracijom (slika 4). U pogledu strukture, smatraju se najjednostavnijim bojilima [1, 8].



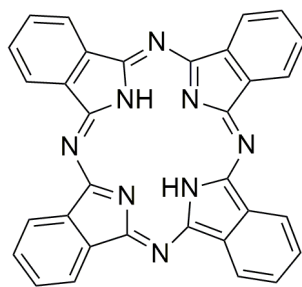
Slika 4. Rezonancija polimetskih bojila (**4a** i **4b**)

Di- i trimetinska bojila i pigmenti i njihovi azo analozi u svojoj rezonantnoj strukturi (**5b**) imaju difenilni analog *N,N,N',N'*-tetrametilamidinijum iona (**6**), te je on osnova strukture (azo)polimetskih bojila. Najjednostavniji primjer takvih bojila je diarilmetinsko bojilo (*Michler-ov* hidrol) [1, 8].



Slika 5. Rezonantne strukture dimetinskih bojila (**5a** i **5b**)

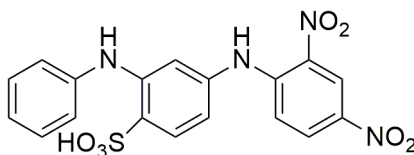
Ftalocijaninska bojila i pigmenti su tetraazo analozi tetrabenzoporfirina (**7**) (slika 6). Prepoznatljivost ftalocijaninskih bojila i pigmenta zasniva se na njihovim briljantnim tirkiznim obojenjima, odličnoj postojanosti na svjetlo i raznim mogućnostima primjene [1, 8].



7

Slika. 6. Ftalocijaninsko bojilo Monastral Fast Blue G (C.I. *Pigment Blue 15:2*) (**7**)

Nitro i nitrozo bojila i pigmenti sadrže karakterističnu NO₂ skupinu u *ortho*-položaju u odnosu na elektron-donorski supstituent najčešće amino skupina. Iako je njihov apsorpcijski molarni koeficijent nizak, zbog svoje jednostavnosti pripreve i visoke postojanosti na svjetlo imaju široku primjenu kao bojila (slika 7) [1, 8].



8

Slika. 7. Struktura bojila Amido Yellow E (C.I. *Acid Orange 3*) (**8**)

2.1.2. Podjela bojila prema primjenskim (bojadisarskim) svojstvima

Svojstva primjene bojila zasniva se na topljivosti i afinitetu bojila prema tekstilnom supstratu, a prema tome, mogu se podijeliti u tri skupine [8]:

1. Bojila topljiva u vodi
2. Bojila netopljiva u vodi
3. Bojila koja se sintetiziraju na vlaknu

Bojila topljiva u vodi disociraju dajući obojeni anion ili kation, a to ovisi o kemijskoj strukturi bojila. U ovu skupinu ubrajaju se:

- Bazna (kationska) bojila – soli organskih baza, najčešće hidrokloridi. Ime su dobila prema kromogenu koji je kation. Najčešće se koriste za bojadisanje poliakrilonitrilnih vlakana
- Direktna (supstantivna) bojila – natrijeve soli sulfonskih kiselina. Naziv su dobila po tome što imaju direktni afinitet prema celuloznim vlaknima, a karakterizira ih velika molekula i molekulska masa. Koriste se za bojadisanje celuloznih vlakana, a ponekad i za bojadisanje vune.
- Kisela (anionska) bojila – natrijeve soli sulfonskih kiselina, a rjeđe karboksilnih. Koriste se za bojadisanje proteinskih vlakana, te nemaju afinitet prema celuloznim vlaknima.
- Kromna (kiselo-močilska) bojila – primjenjuju se za proteinska vlakna koja su prethodno obrađena (močena) s metalnim solima (najčešće kromnim). Njihovom primjenom na vlaknima se stvara slabo topljivi kompleks metala i bojila.
- Metalkompleksna bojila – slična su kromnim bojilima, te se koriste za bojadisanje proteinskih i poliamidnih vlakana.
- Reaktivna bojila – jake kovalentne veze stvaraju se između celuloznih, proteinskih i poliamidnih vlakana zbog visokog afiniteta prema njima, te nastalom obojenju daje visoku postojanost na mokre dorade.
- Leukoesteri (indigo soli) – služe za bojadisanje celuloznih i proteinskih vlakana, te su to najstarije soli estera sumporne kiseline i leuko-oblika redukcijskih bojila.

U bojila netopljiva u vodi mogu se svrstati:

- Disperzna bojila – primjenjuju se za bojadisanje hidrofobnih vlakana te se upotrebljavaju iz vodenih disperzija zbog slabe topljivosti u vodi.
- Pigmentna bojila – nanose se na tekstilni supstrat mehaničkim putem ili fiksiranjem pomoću vezivnih sredstava jer nemaju afinitet prema supstratu.
- Redukcijska bojila – redukcijom se bojilo prevodi u topljivi oblik najčešće natrijevu sol leuko-oblik s natrijevim ditinitom kao redukcijskim sredstvom uz dodatak natrijeve lužine kako bi se mogao nanijeti na tekstilni supstrat.
- Sumporna bojila – kompleksni organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže tipičnu disulfidnu vezu (-S-S-).

Bojila koja se sintetiziraju na vlaknu dijele se na:

- Azoik bojila (naftoli) – najčešće se koriste za bojadisanje celuloze, a na vlaknu se sintetiziraju iz dvije komponente:
 - Topljive kopolacijske komponente (naftolata)
 - Diazotirane baze (diazonijeve soli)
- Oksidacijska bojila – služe za bojadisanje celuloznih vlakana, a na vlaknu se sintetiziraju oksidacijskom jednostavnih organskih spojeva.

2.2. Azo bojila

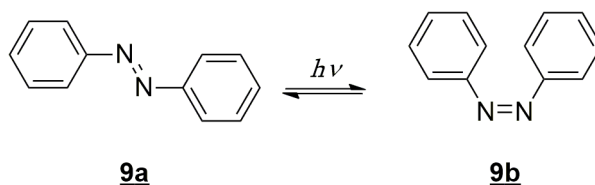
Azo bojila i pigmenti čine najvažniji dio komercijalnih organskih bojila te se primjenjuju u količinama od 60-70 % od svih bojila u tradicionalnoj tekstilnoj primjeni. Kao što je već spomenuto, glavna karakteristika strukture azo bojila je azo (-N=N-) veza koja je vezana na dva sp^2 -hibridizirana C-atoma. Azo-skupinom najčešće se povezuju dva aromatska ili heteroaromska prstena, dok većina komercijalno važnih bojila sadrži jednu azo-skupinu. Stoga ih se naziva monoazo bojilima odnosno pigmentima, ali također mogu sadržavati dvije (diaz) ili tri (triaz) skupine. Prema IUPAC-ovoj nomenklaturi preporuča se korištenje naziva diazo, triazo, itd., dok su se u ranijoj literaturi koristili nazivi disazo, trisazo itd. [1].

Azo bojila imaju vrlo širok raspon tonova, a najznačajniju komercijalnu uporabu imaju ona bojila koja daju žuto, narančasto i crveno obojenje (apsorpcija pri kraćim valnim duljinama) nego bojila koja daju plavo i zeleno obojenje. Uspoređujući s drugim bojilima, primjerice antrakinonima, azo bojila daju intenzivna i briljantna obojenja, a karakteriziraju ih dobra tehnička svojstva kao što su postojanost na svjetlo, toplinu, vodu i otapala. Međutim, u usporedbi s karbonilnim ili ftalocijaninskim bojilima imaju slabiju postojanost na svjetlo [7].

Razlog uporabe azo bojila u komercijalne svrhe je njihova ekonomska opravdanost koja leži u samom postupku njihovog dobivanja. Azo bojila sintetiziraju se u dva stupnja, reakcijama diazotacije i diazo-kopulacije, te dolazi do spajanja dviju organskih komponenata: diazo komponente i kopulacijske komponente. Ovaj proces u industriji omogućuje direktno dobivanje željenog spoja uz korištenje višenamjenskih kemijskih postrojenja, te je rezultat toga visoka produktivnost sa minimalnim energetske zahtjevima (reakcije na sobnim temperaturama). Organski spojevi potrebni za sintezu su lako dostupni, primjerice aromatski amini i fenoli. Kao otapalo koristi se voda što je prihvatljivije s ekonomskog aspekta i aspekta zaštite okoliša. Za budućnost se predviđa da će azo bojila dobiti sve više na značaju, dok će druga bojila, poput antrakinonskih bojila, biti sve manje ekonomski isplativa [7].

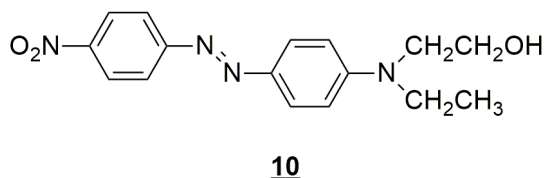
2.2.1. Izomerija azo-bojila

Karakteristična izomerija kod azo spojeva je *cis/trans-* (*E/Z*)-izomerija i azo-hidrazo tautomerija [7]. *Cis/trans-* (*E/Z*)-izomerija dešava se kod nekih azo spojeva zbog ograničene rotacije oko (-N=N-) dvostruke veze. Najjednostavniji primjer za tumačenje je izomerija azobenzena što je prikazano na slici 8 [7].



Slika 8. Fotoinducirana *cis/trans-* izomerija azobenzena (**9a** i **9b**)

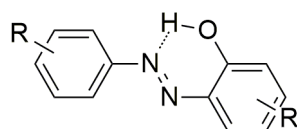
Prikazani spoj ima maksimum apsorpcije na 320 nm i pretežito je *trans-* ili (*E*)-izomer (**9a**). Do prijelaza (*E*)-izomera u *cis-* ili (*Z*)-izomer (**9b**) dolazi prilikom osvjetljavanja UV svjetlom. (*Z*)-izomer može se izdvojiti kao čisti spoj, ali stajanjem u mraku dolazi do spontanog prijelaza u (*E*)-izomer koji je termodinamički stabilniji zbog smanjenih steričkih smetnji. Primjer disperznog bojila koje je sklono fotokromizmu, odnosno kod kojeg dolazi do promjene obojenja uslijed *cis/trans-* izomerije je C.I. *Disperse Red 1* bojilo (**10**) (slika 9) [7].



Slika 9. Struktura disperznog azo bojila C.I. *Disperse Red 1* (**10**)

Inicijator prijelaza jednog izomera u drugi je svjetlo, pri čemu dva geometrijska izomera azo bojila imaju vidljivo različita obojenja, te su se takva bojila kasnije zamijenila stabilnijim oblicima s ciljem sprječavanja fotokromizma. U novijim istraživanjima možemo vidjeti ponovni interes za bojilima kod kojih se reverzibilan fotokromizam može kontrolirano primijeniti, primjerice u optici, računalnoj i automobilske industriji [7].

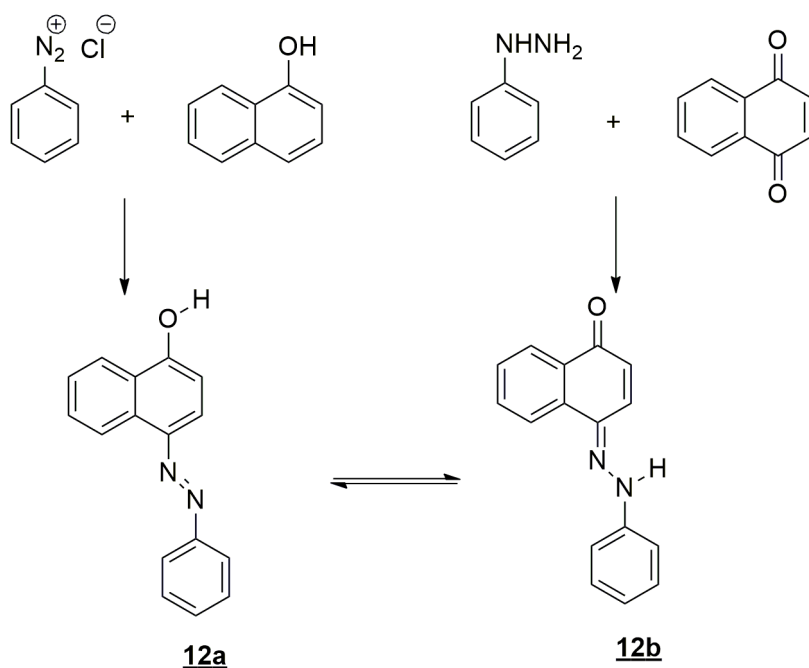
Azo-hidrazo tautomerija javlja se kod azo bojila koja sadrže hidroksilnu skupinu koja je smještena u *ortho*- položaju u odnosu na azo-skupinu. Na slici 10 vidljivo je kako dolazi do stvaranja intramolekulske vodikove veze -OH skupine sa -N=N- skupinom, što stabilizira (*E*)-izomer i sprječava njegovu konverziju u (*Z*)-oblik.



11

Slika 10. Intramolekulska vodikova veza u o-hidroksiazo spojevima (**11**)

Međutim, ako je hidroksi skupina u konjugaciji s azo-skupinom dolazi do pojave azo-hidrazo tautomerije koju je Zincke 1884. godine prvi put dokazao (slika 11) [7].

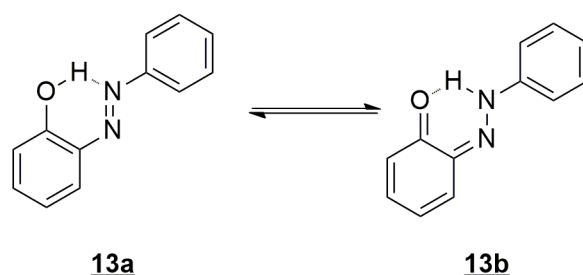


Slika 11. Prvi dokaz postojanja tautometrije u hidroksiazo bojilima (**12a** i **12b**)

On je proveo reakcije sa benzendiazonijevim kloridom i 1-naftolom, te fenilhidrazinom i nafto-1,4-kinonom kao reaktantima. Očekivalo se nastajanje različitih produkata reakcije ovisno o upotrijebljenim reaktantima, međutim krajnji produkt obje reakcije bila

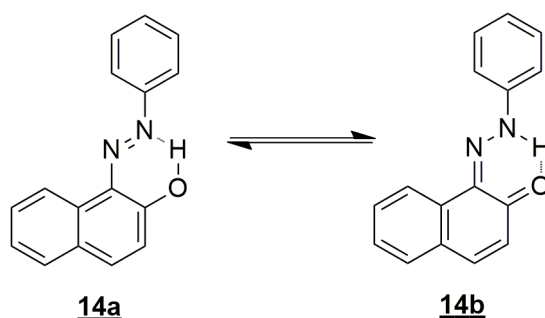
je ista tautomerna smjesa spojeva **12a** i **12b**. Danas se omjeri tautomernih formi mogu analizirati raznim spektroskopskim tehnikama kao što su UV-Vis, IR i ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR, a potpuno kvantitativno određivanje pojedinih formi je kristalografija X-zraka [7].

Hidrazo izomeri pokazuju batokromni pomak u odnosu na odgovarajuću azo formu kada govorimo o boji, te imaju veće molarne apsorpcijske koeficijente. Tautomeri se u otopini javljaju u brznoj ravnotežnoj izmjeni pojedinih oblika, a najčešće jedan od tautomera prevladava što ovisi o njihovoj relativnoj termodinamičkoj stabilnosti. U slučaju 2-fenilazofenola, azo-izomer **13a** je dominantan u odnosu na hidrazo izomer **13b** (slika 12) [7].



Slika 12. Azo-hidrazo tautomerija kod 1-fenilazo-2-fenola (**13a** i **13b**)

U slučaju hidroksiazonaftalena (slika 13), smanjenje energije rezonancijske stabilizacije u hidrazo-obliku (**12b**), javlja se uslijed gubitka aromatičnosti jednog naftalenskog prstena.



Slika 13. Azo-hidrazo tautomerija kod 1-fenilazo-2-naftola (**14a** i **14b**)

Dva tautomera slične su stabilnosti jer je smanjenje energije manje nego kod benzenskih prstena. U hidrazo-obliku javljaju se isključivo azo bojila dobivena kopulacijom iz heterocikličkih spojeva kao što su azopirazoloni i azopiridoni i

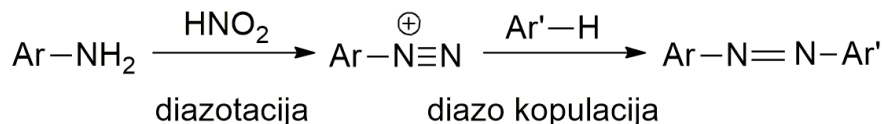
kopulacijskih komponenti derivata β -keto-kiselina kao što su azoacetoacetanilidi. Kristalografskom strukturnom analizom pomoću X-zraka, takva bojila pokazala su prisustvo isključivo hidrazo-oblika u čvrstom stanju [7].

Jaka intramolekulska vodikova veza postoji u o-hidroksiazoo spojevima u hidroksi-azo i keto-hidrazo obliku kao što je prikazano na slikama 10, 12 i 13. Objašnjenje za prevladavajuće prisustvo hidrazo izomera je postojanje mnogo jače intramolekulske vodikove veze nego što je to slučaj kod azo-oblika. Kod 1-fenilazo-2-naftola se na taj način može objasniti prevladavajuća struktura, gdje je hidrazo-oblik **14b** dominantan, dok 4-fenilazo-1-naftol (slika 11) nema mogućnosti stvaranja intramolekulskih vodikovih veza, te tautomeri **12a** i **12b** nemaju dominantnog oblika jer su podjednako stabilni [7].

Intramolekulsku vodikovu vezu često susrećemo u velikom broju bojila i pigmenata različitih kemijskih svojstava, te je ona zaslužna za stabiliziranje i poboljšavanje mnogih tehničkih svojstava. Jedno od takvih svojstava je i postojanost na svjetlo. Zbog stvaranja vodikove veze smanjuje se gustoća elektrona na azoskupini, te se time smanjuje osjetljivost prema fotokemijskoj oksidaciji. Također, vodikova veza smanjuje kiselost hidroksilne skupine, što povećava postojanost bojila na alkalnu obradu [7].

2.3. Sinteza azo bojila i pigmenata

Azo bojila i pigmenata sintetiziraju se dvostupnjevitom reakcijom, reakcijama diazotacije i diazo-kopulacije, te je prikazana na slici 14.

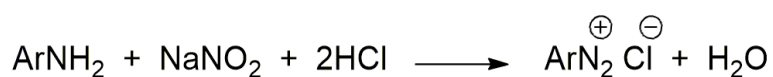


Slika 14. Opća metoda sinteze azo-bojila

U prvom stupnju, odnosno diazotaciji, dolazi do reakcije aromatskog amina sa nitritnom kiselinom, te se reakcija odvija u kiselom pri niskim temperaturama kako bi došlo do stvaranja diazonijeve soli. U drugom stupnju, odnosno diazo-kopulaciji, dolazi do reakcije relativno nestabilne diazonijeve soli sa kopulacijskom komponentom, elektron-donorom supstituiranim aromatom, koji može biti fenol, aromatski amin ili derivat β -keto-kiseline. Kao konačni produkt nastaje odgovarajuće azo bojilo ili pigment [7, 9].

2.3.1. Diazotacija

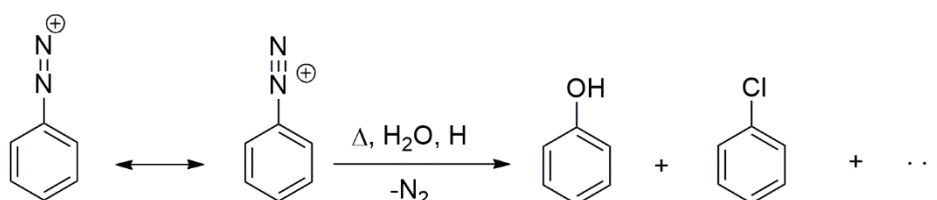
Diazotacija je prvi stupanj sinteze azo bojila i pigmenata, a uključuje reakciju primarnog aromatskog ili heteroaromatskog amina (ArNH_2) sa nitritnom kiselinom (HNO_2) i stvaranje diazonijeve soli ($\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$). Nitritna kiselina je nestabilan reagens te je potrebno provesti reakciju natrijijevog nitrita (NaNO_2) s jakim kiselinom (sumporna (H_2SO_4) ili klorovodična kiselina (HCl)) (slika 15). Uz strogo kontrolirane uvjete, reakcija diazotacije se odvija bez teškoća uz gotovo kvantitativno iskorištenje. Voda se koristi kao reakcijski medij za diazotaciju, što je od velike industrijske važnosti zbog ekonomskih i ekoloških razloga.



Slika 15. Opća reakcija sinteza diazonijeve soli

Reakcija se najčešće provodi uz mali suvišak nitritne kiseline, a razlog tome je što kiseli uvjeti pogoduju stvaranju nitrozonijevih iona koji su odgovorni za daljnji tijek reakcije. Također, kiseli uvjeti sprječavaju stvaranje triazina, produkta koji može nastati kao rezultat *N*-kopulirajuće reakcije između diazonijevih soli i aromatskih amina. U kiselim uvjetima netopljivi slobodni ArNH_2 prelazi u vodotopljivi protonirani oblik ($\text{ArNH}_3^+\text{Cl}^-$). Međutim, previše kiseli uvjeti se izbjegavaju kako ne bi došlo do pomaka ravnoteže u stranu protoniranog amina, te da se omogući stvaranje optimalne koncentracije slobodnog amina na kojem se odvija reakcija diazotacije. Stoga, za diazotaciju određenog aromatskog amina postoji optimalna razina kiselosti koja će ovisiti o bazičnosti amina koji sudjeluje u reakciji. U slučaju derivata anilina, elektron-akceptorske skupine (npr. nitro-skupina) smanjuju bazičnost amino-skupine [7, 9].

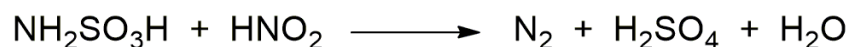
Reakcija diazotacije zbog svoje egzotermnosti i nestabilnosti diazonijevih soli zahtjeva kontrolu temperature reakcijskog medija, a temperatura iznosi od 0–5 °C uz obavezno hlađenje. Diazonijev ion, iako je stabiliziran rezonancijom, pri višim temperaturama izlaskom dušika se raspada, a pritom nastaju nusprodukti fenol, klorbenzen i dr. (slika 16). Pri niskim temperaturama također dolazi do sprječavanja raspada HNO_2 i nastajanja nepoželjnog nitro-oksida [7, 9].



Slika 16. Termički raspad diazonijevih soli

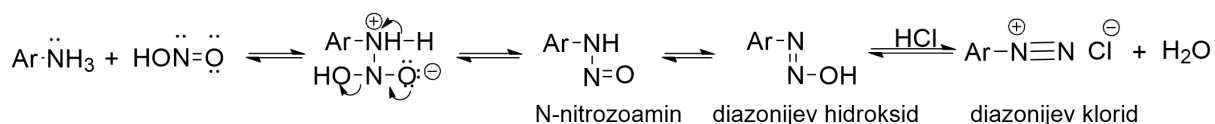
Najčešće korištena metoda diazotacije amina uključuje dodavanje otopine NaNO_2 kiseloj vodenoj otopini amina. Aromatski amini koji u svojoj strukturi sadrže sulfo-skupine (pr. 4-aminobenzen-1-sulfonska kiselina) se koriste za sintezu vodotopljivih azo bojila, kao i kod metalnih soli azo pigmenata. Pošto su ovi amini teško topljivi u razrijeđenim kiselinama, za njihovu diazotaciju upotrebljava se indirektna metoda, tj. metoda gdje se smjesa otopi u razrijeđenoj alkaliji, a zatim se vodenoj otopini natrijeve soli sulfonske kiseline dodaje NaNO_2 . Tako priređena otopina se, uz miješanje, dodaje razrijeđenoj kiselini [7, 9].

Prije završetka reakcije, dodatkom male količine aminosulfonske kiseline ili uree uklanja se suvišak HNO_2 prije diazo-kopulacije kako bi se spriječilo nastajanje dodatnih produkata zbog C-nitroziranja kopulirajućih komponenata (slika 17) [7, 9].



Slika 17. Reakcija uklanjanja suviška HNO_2 s aminosulfonskom kiselinom

Mehanizam diazotacije uključuje niz stupnjeva gdje vezanjem HNO_2 na dušik aromatskog amina dolazi do prijenosa protona, a zatim do odcjepljivanja vode pri čemu nastaje diazonijev ion (slika 18) [7].

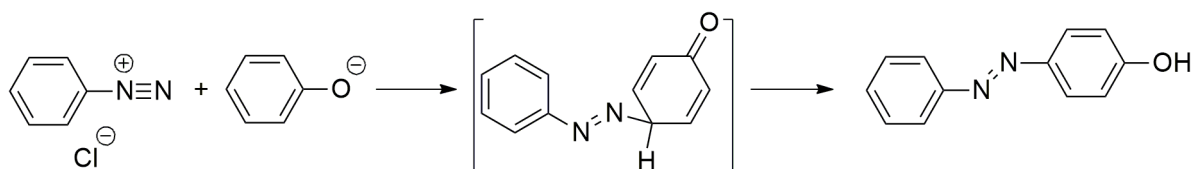


Slika 18. Shematski prikaz niza stupnjeva mehanizma diazotacije

Brzina reakcije ovisi o reakciji nitroziranja slobodnog amina. Diazotaciju u koncentriranim kiselinama reakciju nitroziranja vrši nitrozonijski ion NO^+ [7, 9].

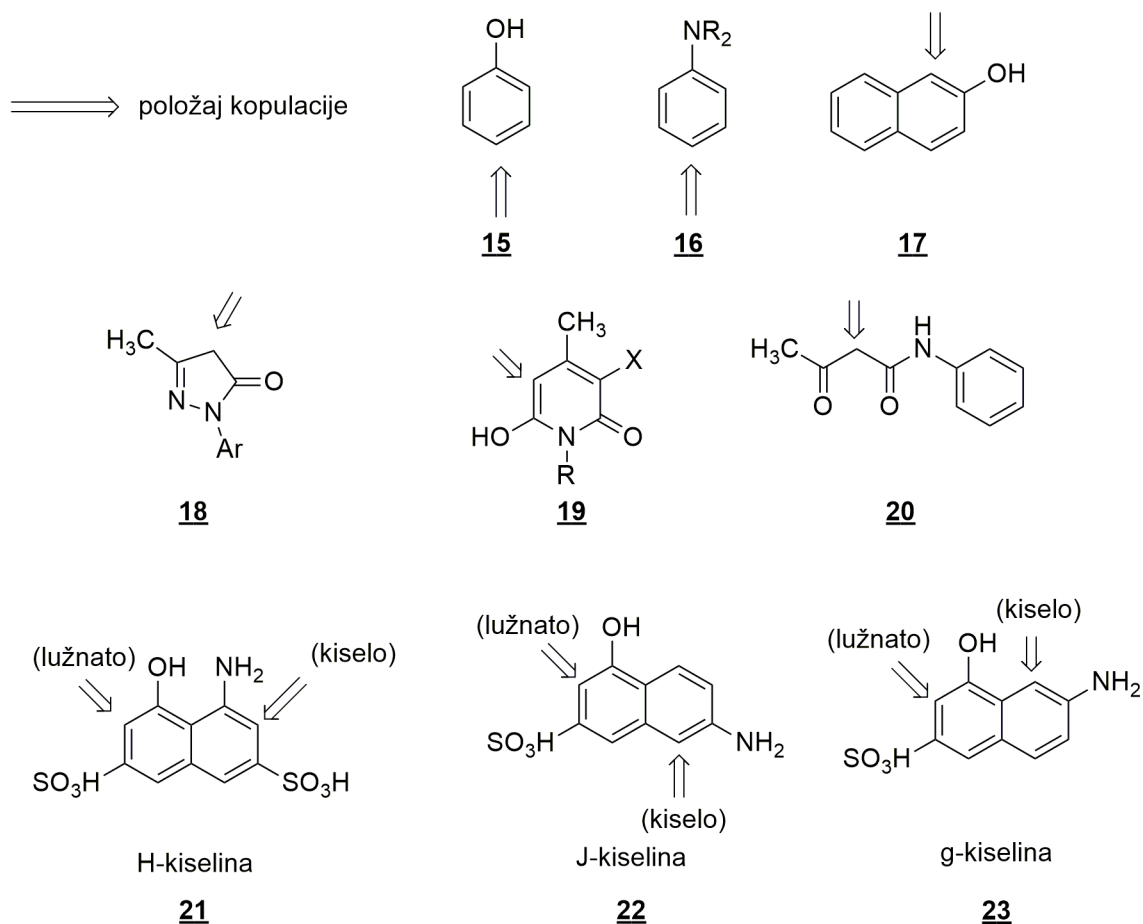
2.3.2. Diazo-kopulacija

Diazo-kopulacija je reakcija elektrofilne aromatske supstitucije koja teče preko karakterističnog elektrofila, diazonijevog kationa ArN_2^+ . Diazonijev kation je slab elektrofil, što znači da će reagirati samo sa onim aromatskim spojevima koji imaju jake aktivirajuće elektron-donorske skupine poput hidroksi i amino skupine, a primjer reakcije diazo-kopulacije benzendiazonijevog klorida i fenola koji teče po tom mehanizmu prikazan je na slici 19. Kopulirajuća komponenta može biti i derivat β -keto kiseline pri čemu se reakcija kopulacije odvija na metilenskoj skupini [7, 9].



Slika 19. Shematski prikaz mehanizma diazo-kopulacije benzendiazonijevog klorida i fenola

Optimiranjem eksperimentalnih uvjeta odvijanja reakcije sprječava se stvaranje neželjenih nusprodukata pri čemu se dobivaju azo bojila i pigmenti zadovoljavajuće čistoće sa visokim stupnjem iskorištenja. Reakcije se provode na sniženim temperaturama zbog mogućeg raspada diazonijevih soli, a najbitniji eksperimentalni faktor kojeg treba kontrolirati u diazo-kopulaciji je pH. Optimalan raspon pH vrijednosti ovisi o kopulirajućoj komponenti koja sudjeluje u reakciji. Primjerice, fenoli se kopuliraju u alkalnim uvjetima zbog ubrzanja reakcije jer dolazi do prevođenja fenola (ArOH) u fenolat anion (Ar-O⁻). Fenolat anion je jači elektron-donor od -OH skupine te aktivira reakciju, a ujedno je i topljiviji od fenola. Alkalni uvjeti nisu poželjni zbog veće mogućnosti raspada diazonijevih soli i prijelaza diazonijevog kationa (ArN₂⁺) u diazotat anion (Ar-N=N-O⁻) koji je manje reaktivan od diazonijevog kationa u diazo-kopulaciji. Za idealne uvjete reakcije kopulacije amina uzima se ona pH vrijednost pri kojoj amin prelazi u svoj vodotopljivi protonirani oblik (ArNH₃⁺) uz ravnotežnu koncentraciju slobodnog amina (ArNH₂) koji je reaktivniji prema diazo-kopulaciji. Idealni uvjeti pH vrijednosti prilikom reakcije kopulacije aromatskih amina nalaze se u slabo kiselom ili neutralnom području. Na slici 20 prikazan je niz struktura kopulirajućih komponenti najčešće korištenih u sintezi azo bojila i naznačeni su položaji u kojima dolazi do diazo-kopulacije uvjetovani elektronskim i steričkim efektima karakterističnim za elektrofilnu aromatsku supstituciju [7, 9].



Slika 20. Shematski prikaz najčešće korištenih kopulirajućih komponenti i položaja kopulacije (**15-23**)

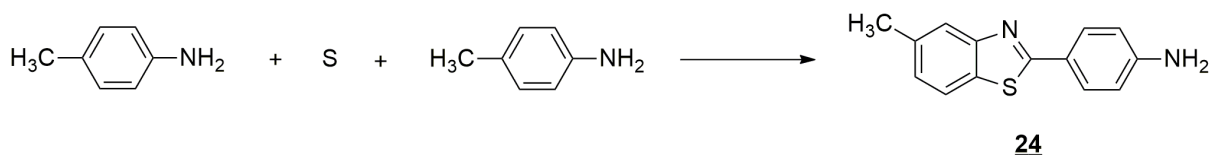
Kopulirajuće komponente su derivati benzena poput fenola (**15**) i supstituiranog anilina (**16**), derivati naftalena (**17**), heterociklički spojevi poput pirazolona (**18**) i piridona (**19**) te acetoacetanilid (**20**). Mnoge kopulirajuće komponente sudjeluju samo u jednoj reakciji i pritom stvaraju monoazo bojilo. Međutim, postoje i kopulirajuće komponente poput derivata naftalena (**21-23**) koji sadrže hidroksi i amino-skupine na različitim prstenovima. Takvi spojevi imaju mogućnost reagiranja dva puta sa diazonijevim solima pri čemu stvaraju diazo bojila. Kod ovakvih spojeva, pH vrijednost određuje položaj u kojem će doći do azo-kopulacije:

- Alkalni uvjeti – hidroksi-skupina prelazi u fenolat anion (-O⁻) koji ima jače elektron-donorsko svojstvo od amino skupine
- Slabo-kiseli uvjeti – hidroksi-skupina dolazi u neioniziranom obliku sa slabijim elektron-donorskim svojstvima od amino-skupine

Zbog kemijskih karakteristika naftalena (supstuent svojim elektronskim efektima utječe na prsten na koji se veže) u slabo alkalnim uvjetima reakcija diazo-kopulacije se odvija na prstenu koji sadrži OH-skupinu, a u slabo kiselim uvjetima na prstenu s amino-skupinom. Odabirom položaja kopulacije moguće je prirediti nesimetrična diazo bojila kontroliranjem uvjeta reakcije (**22** i **23**) [7, 9].

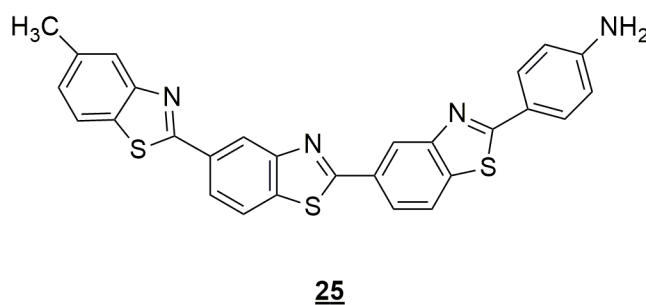
2.4. Bojila s benzotiazolnom jezgrom u molekuli

Komercijalna benzotiazolna bojila sadrže karakterističan tiazolni prsten kondenziran na benzensku jezgru i kao kromoforni dio molekula mogu biti supstituirani preko položaja 2- i 6- s drugim aromatskim i heteroaromatskim sustavima. Sirovine potrebne za njihovu sintezu dobivaju se zagrijavanjem *p*-toluidina sa sumporom (slika 21) [10].



Slika 21. Shematski prikaz sinteze 5-metil-2-(4-aminofenil)benzotiazola (**24**)

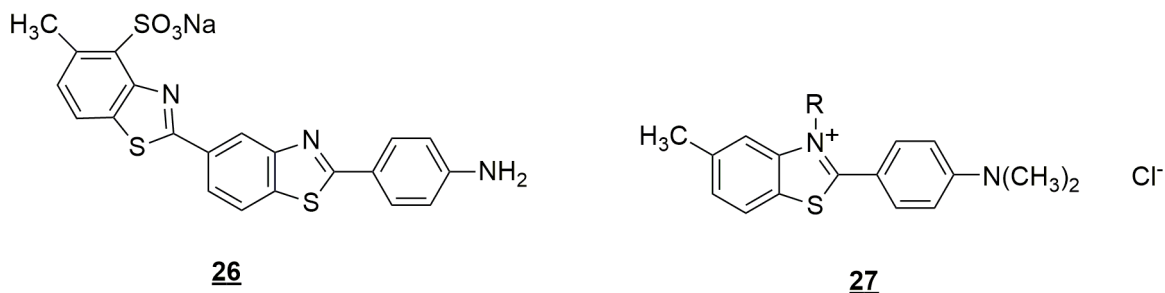
Daljnijm djelovanjem sumpora pri višim temperaturama dolazi do daljnje kondenzacije prstena koji u svojoj strukturi imaju više benzotiazolnih prstenova, a takvi produkti komercijalno se nazivaju „Primulinske baze“ (slika 22) [1].



Slika 22. Kemijska struktura „Primulinske baze“ (**25**)

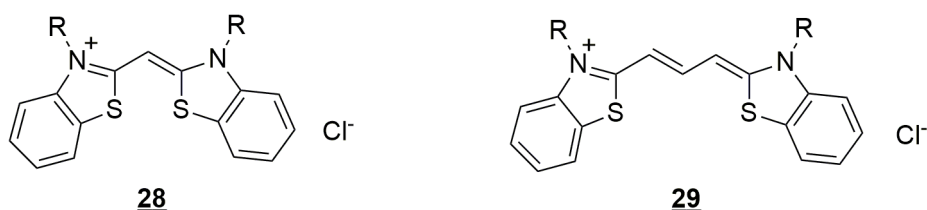
Dodatkom sredstva za sulfoniranje na „Primulinske baze“ nastaju direktna bojila kojima se bojadiše pamuk, a mogu se diazotirati i kopulirati na vlaknu s aminima i fenolima u azo bojila. Takva bojila daju žuta, narančasta, crvena i smeđa obojenja, a prisutnost

tiazolnog prstena povećava supstantivnost samog bojila pa je on pogodan za ugradnju u molekule različitih bojila poput azo, metinskih, antrakinonskih i sumpornih. Najvažnija komercijalna benzotiazolna bojila su Primulin Yellow (C.I. *Direct Yellow 59*) (**26**) i Acranol Yellow T (C.I. *Basic Yellow 1*) (**27**) i koriste se za bojadisanje pamuka i svile (slika 23) [1].



Slika 23. Prikaz kemijske strukture bojila Primulin Yellow (C.I. *Direct Yellow 59*) (**26**) i Acranol Yellow T (C.I. *Basic Yellow 1*) (**27**)

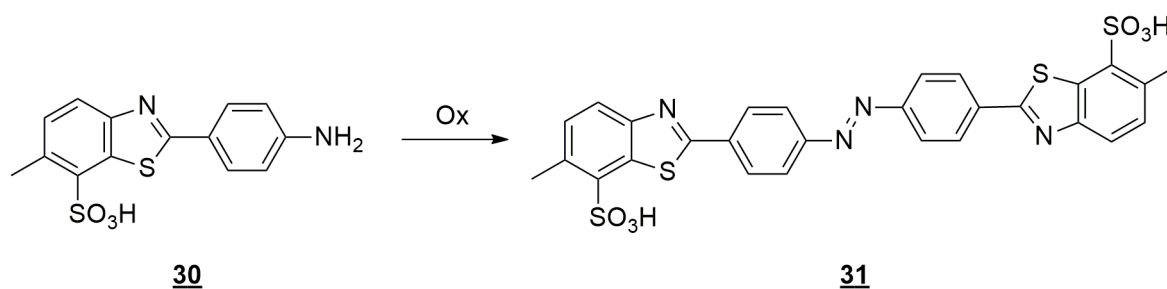
Komercijalno su značajna i prva sintetizirana polimetinska bojila s benzotiazolskom jezgrom, a to su Tiazol Yellow (C.I. *Direct Yellow 9*) (**28**) i Tiazol Purple (**29**) (slika 24) [1].



Slika 24. Prikaz kemijske strukture bojila Tiazol Yellow (C.I. *Direct Yellow 9*) (**28**) i Tiazol Purple (**29**)

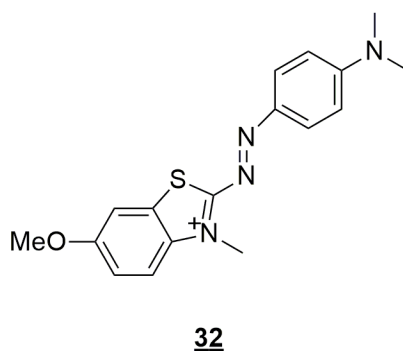
2.4.1. Azo bojila s benzotiazolnom jezgrom

Najstarije azo bojilo s benzotiazolnom jezgrom naziva se Chloramin Yellow FF (C.I. *Direct Yellow 28*) (**31**), a sinteza uključuje oksidativno kopuliranje iz derivata benzotiazola i dehidrotoluidin sulfonske kiseline (**30**) uz prisustvo natrijevog hipoklorita (slika 25) [1].



Slika 25. Shematski prikaz sinteze azo bojila Chloramin Yellow FF (C.I. Direct Yellow 28) (31)

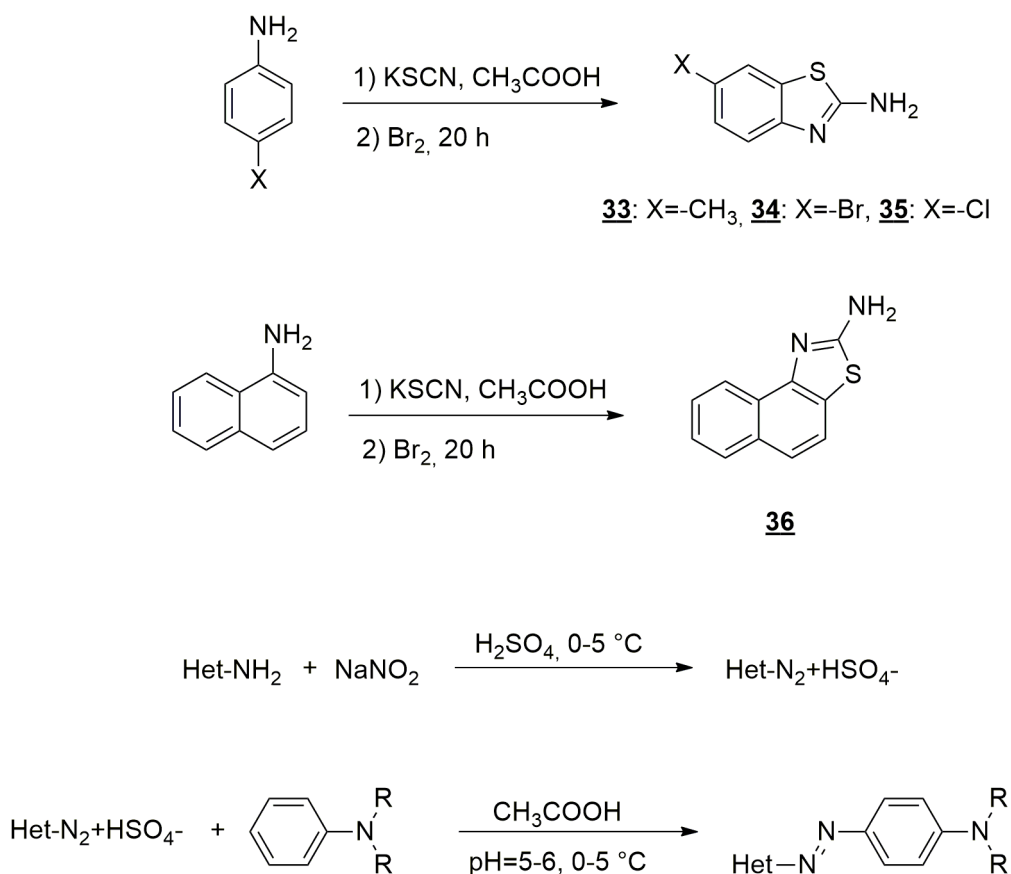
Kationska bojila spadaju u važniju skupinu azo bojila s benzotiazolnom jezgrom, a karakteristična su po tome što je dušik benzotiazolnog prstena kvaterniziran. Spoj 32 (C.I. Basic Blue 53) predstavlja tipičan primjer te skupine (slika 26) [1].



Slika 26. Prikaz kemijske strukture kationskog bojila Basic Blue 53 (32)

Pored komercijalnih bojila, postoji trajni znanstveni interes istraživanja sinteze i svojstava novi benzotiazolnih bojila.

U radu objavljenom 2013. godine autori E. Muradi Rufchahi i suradnici [11] prikazali su sintezu i spektroskopske karakteristike novih 2-supstituiranih azo benzotiazolnih derivata kao disperznih bojila čija je sinteza prikazana na slici 27.

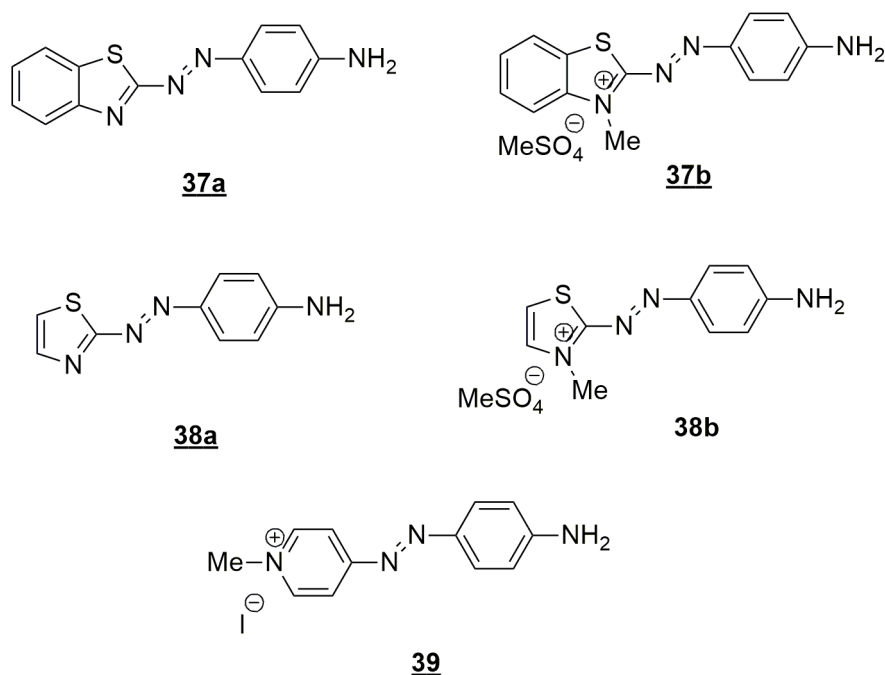


Slika 27. Strukturni prikaz sinteze azo bojila (**33-36**)

Polazeći iz derivata 2-amino supstituiranih benzotiazola (**33-35**) koje su priredili reakcijom ciklizacije iz odgovarajućih amina s KSCN/Br₂ u octenoj kiselini dobili su odgovarajuće amino derivate kao diazotirajuće komponente. U drugom koraku primjenom nitrozil sulfatne kiseline proveli su diazotaciju i zatim kopulirali na *N,N*-dietilanilinu i *N*-fenil-2,2'-iminodietanolu i dobili heteroarilazo aminska bojila. Takva bojila karakterizirali su nizom spektroskopskih metoda: UV-Vis, FTIR, ¹H NMR. Posebnu su pažnju posvetili solvatokromizmu dobivenih azo spojeva, te su proveli ispitivanja UV-Vis apsorpcijskih spektara u različitim čistim i miješanim organskim otapalima, te pri različitim pH. Ono što su uspjeli pokazati je kako kiselina i lužina daju promjene u maksimumima apsorpcije bojila vidljivog dijela spektra.

J. Garcia-Amorós i suradnici [12] u radu objavljenom 2019. godine istraživali su azo bojila donorsko-akceptorskog tipa koja u svojoj strukturi kao elektronodvlačeći dio uključuju heterocikle tiazola ili benzotiazola, a kao akceptori elektron-donirajuće amino

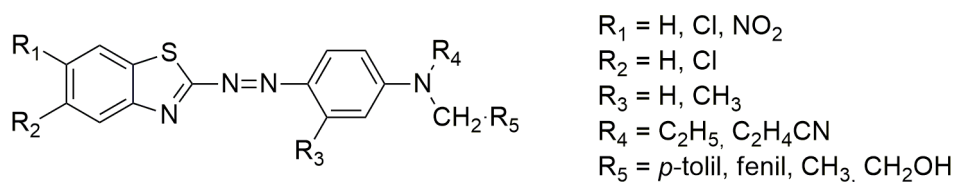
skupine unutar samog heteroaromatskog skeleta na spektroskopske karakteristike (slika 28).



Slika 28. Prikaz kemijske strukture azo bojila na bazi benzotiazola (**37a** i **37b**), tiazola (**38a** i **38b**) i piridina (**39**)

Pokazalo se da spojevi imaju vrijeme relaksacije za kinetiku toplinske izomerizacije *cis*-/*trans*- unutar milisekunde (ms) i mikrosekunde (μ s) pri sobnoj temperaturi. Dok se svjetlosna izomerizacija *trans*-/*cis*- pokazala unutar vremenskog perioda od subnanosekunde isto pri sobnoj temperaturi.

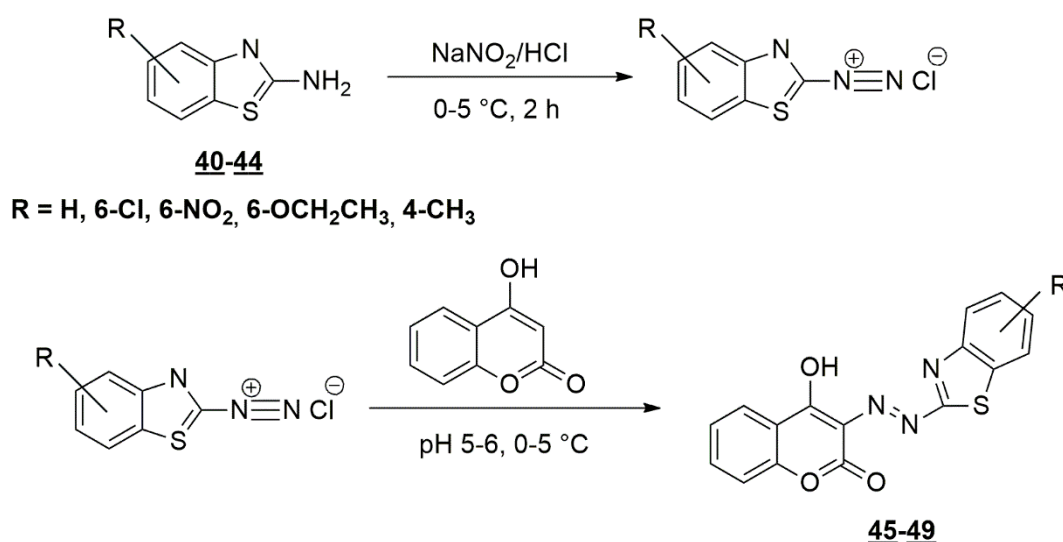
U nedavno objavljenom radu znanstvenika J. Yua i suradnika [13] sintetizirana su azo-benzotiazolna disperzna bojila (slika 29) koja se mogu primijeniti za bojadisanje i alkalnu obradu poliester, te za bojadisanje i peroksidno bijeljenje mješavina pamuk/poliester u jednoj kupelji.



Slika 29. Strukturni prikaz azo disperznih bojila

Primjenom spektroskopskih tehnika (1H NMR, UV-Vis, MS) karakterizirali su sintetizirana bojila, a učinkovitost na alkalnu obradu i peroksidno bijeljenje ispitali su mjerenjem intenziteta obojenja poliesterske tkanine bojadisane sintetiziranim bojilima u uvjetima visoke temperature i visokog tlaka. Oni su uspjeli također pokazati da povećanjem elektron-akceptorskog svojstva supstituenata u diazo komponenti i elektron-donorskog svojstava u kopulirajućoj komponenti dolazi do značajnog batokromnog pomaka maksimuma apsorpcije valne duljine.

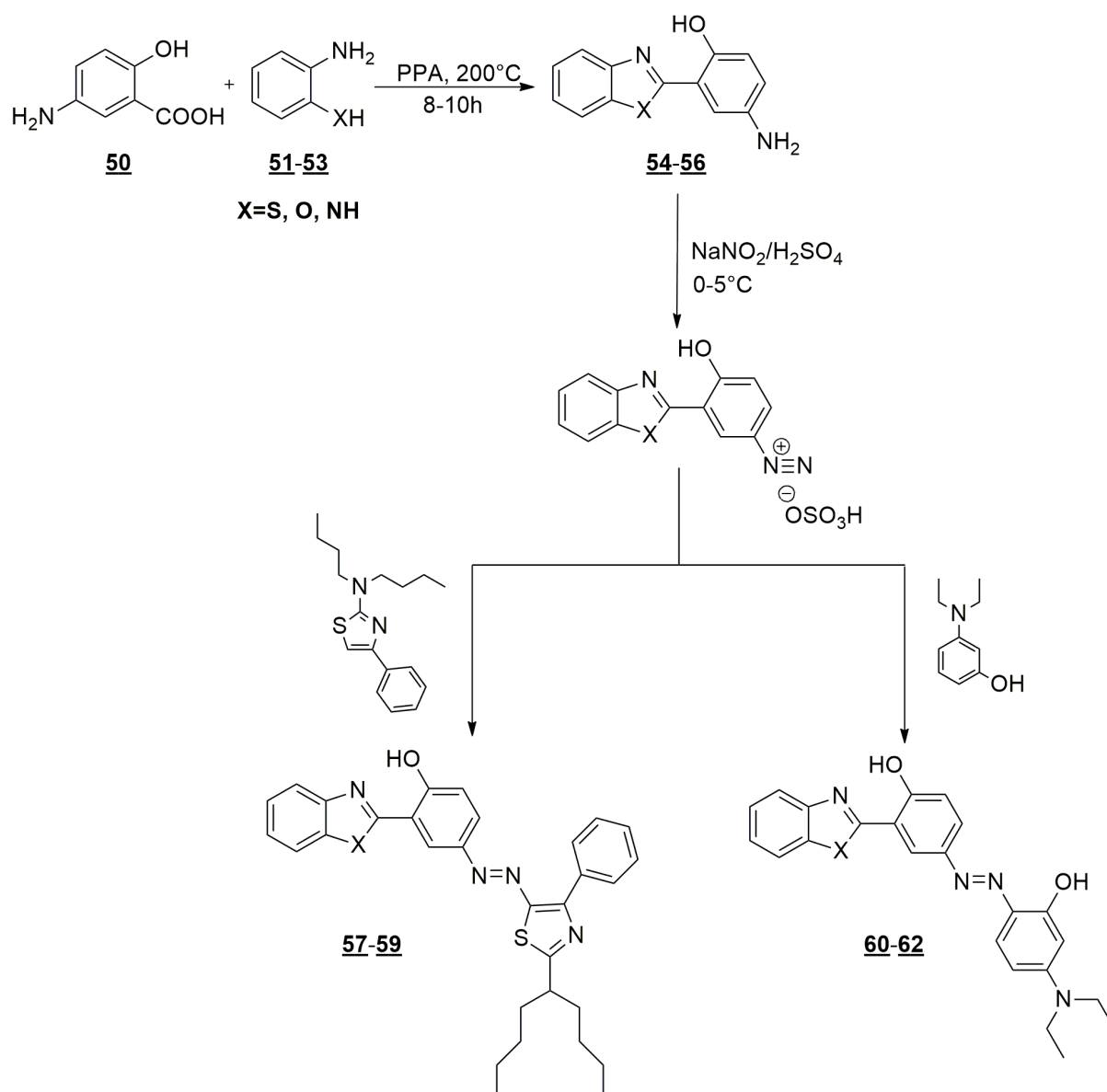
U nedavnim istraživanjima znanstvenika B. Manjunathe i suradnika [14] priređeno je nekoliko hibridnih molekula azo bojila s uključenom kumarinskom i benzotiazolnom strukturom. (slika 30).



Slika 30. Strukturni prikaz puteva sinteze azo bojila (**40-49**)

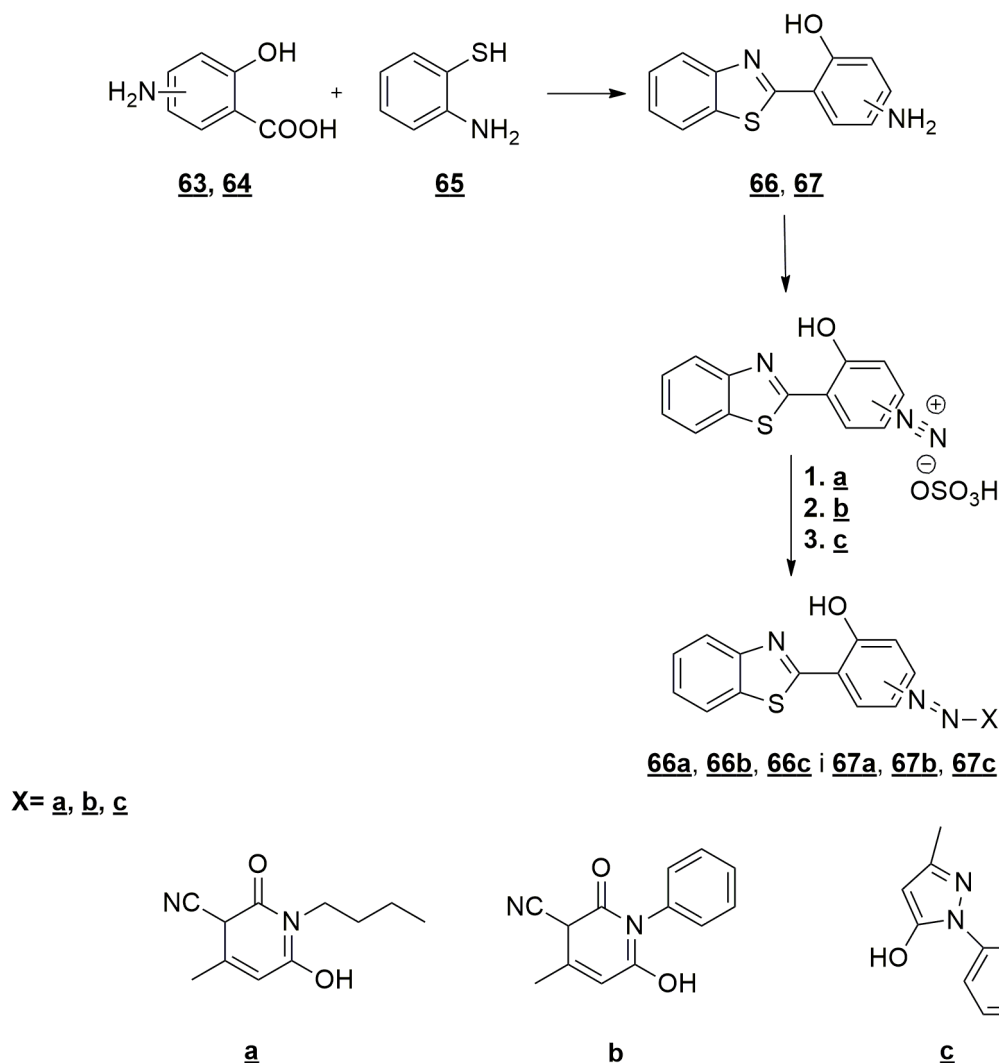
Struktura takvih novih azo bojila nedvojbeno je dokazana upotrebom spektroskopskih tehnika (IR, NMR i HRMS), a molekulama su snimljeni apsorpcijski i emisijski spektri u otapalima različite polarosti. Računalnom studijom autori su istraživali različite parametre u svrhu boljeg uvida u molekularna svojstva. Dodatno, sintetiziranim bojilima ispitana su *in vitro* antimikrobna svojstva protiv *Mycobacterium tuberculosis* (H37 RV soj), a rezultati pokazuju odlično inhibirajuće djelovanje (MIC = 1.6 µg/mL) za sve spojeve (**45-49**) neovisno o supstituentima čija je aktivnost usporediva sa standardnim lijekovima protiv tuberkuloze.

N. Sekar i suradnici [15] sintetizirali su nova 2-fenilbenzazolska azo bojila koja uključuju benzimidazolnu, benzoksazolnu i benzotiazolnu jezgru. Diazotacijom 2-supstituiranih *m*-aminofenolnih derivata te kopulacijom na dva supstituirana amina priredili su i spektroskopski karakterizirali šest novih heterocikličkih azo bojila kao što je prikazano na slici 31. Bojilima su ispitana *in vitro* antimikrobna svojstva na *S. aureus* i *E. Coli* metodom resazurin mikrotitarskog testa (REMA). Sva heterociklička azo bojila pokazala su dobro do umjereno ili visoko antibakterijsko djelovanje na ispitanim mikroorganizmima.



Slika 31. Shema sinteze novih heterocikličkih azo bojila (**57-62**)

Ista grupa autora je u radu novijeg datuma [16] sintetizirala šest izomernih hibridnih disperznih azo bojila s benzotiazolnim te piridonskim i pirazolonskim dijelom molekule (slika 32), te provela bojadisanje na poliesterskoj tkanini. Bojadisanim uzorcima ispitali su postojanosti na pranje i svjetlo, toplinsku stabilnost, te su odredili ultraljubičasti zaštitni faktor (UPF).



Slika 32. Shema sinteze novih heterocikličkih azo bojila (**66a**, **66b**, **66c** i **67a**, **67b**, **67c**)

Rezultati ispitivanja postojanosti na pranje i svjetlo za sve spojeve iskazani su preko sive skale i kreću se između 4-5 (vrlo dobro do izvrsno). Toplinsku stabilnost ispitali su sublimacijom, a ocjene pri 210 °C kreću se između "vrlo dobro do izvrsno". Analizom ultraljubičastog faktora na četiri obojene tkanine dobili su rezultat blokiranja UV zračenja od 96-97 %. Nadalje, antimikrobna svojstva bojila ispitali su metodom difuzije na agaru za *S. aureus* kao gram-pozitivnu i *K. pneumoniae* kao gram-negativnu

bakteriju koja je pokazala najbolja inhibirajuća svojstva spoja **67b** na *S. aureus*. Antimikrobna svojstva bojadisanih tkanina provedena su upotrebom dvije različite metode (metoda AATCC 100 i AATCC 147) te su utvrdili najbolju učinkovitost inhibiranja bojadisane tkanine istim bojilom **67b**, pri čemu su metodom AATCC 100 dobili maksimalnu inhibiciju od 98% na istoj gram-pozitivnoj bakteriji.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

Tališta spojeva su određena u kapilari pomoću Büchi 535 aparata.

UV-Vis spektri snimljeni su pomoću instrumenta Perkin-Elmer Lambda 25 u kiveti debljine 1 cm.

UPLC-MS analize provedene su pomoću instrumenta Agilent Technologies 1290 Infinity II spojenog sa masenim detektorom 6120 Qudropole LC/MS.

^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su pomoću instrumenta Bruker Avance AV-600 u deuteriranom dimetilsulfoksidu ($\text{DMSO-}d_6$) uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Kemijski pomaci navedeni su u dijelovima prema milijun (ppm, engl. *parts per million*) relativno prema TMS-u, a multiplicitet je naveden kao: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet, m = multiplet. Konstante sprega (J) izražene su u hercima (Hz).

Korištene su komercijalno dostupne kemikalije i otapala za sintezu odgovarajuće čistoće, dok je priprava 6-amino-2-metilbenzotiazola (**4**) [17] i 6-amino-2-klorobenzotiazola (**5**) [18] prethodno provedena u Laboratoriju za organsku kemiju, Zavoda za primijenjenu kemiju TTF-a prema opisanim sintezama.

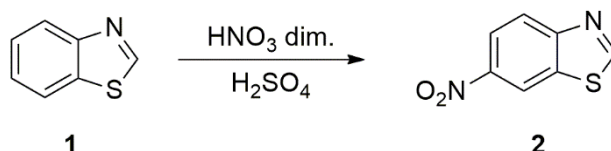
Bojadisanje tekstilnih uzoraka i ispitivanje postojanosti obojenja na pranje provedeno je pomoću aparata za oplemenjivanje i bojadisanje Polycolor, Mathis.

Mjerenje spektralnih vrijednosti obojadisanih i opranih uzoraka provedeno je pomoću spektrofotometra Datacolor 850.

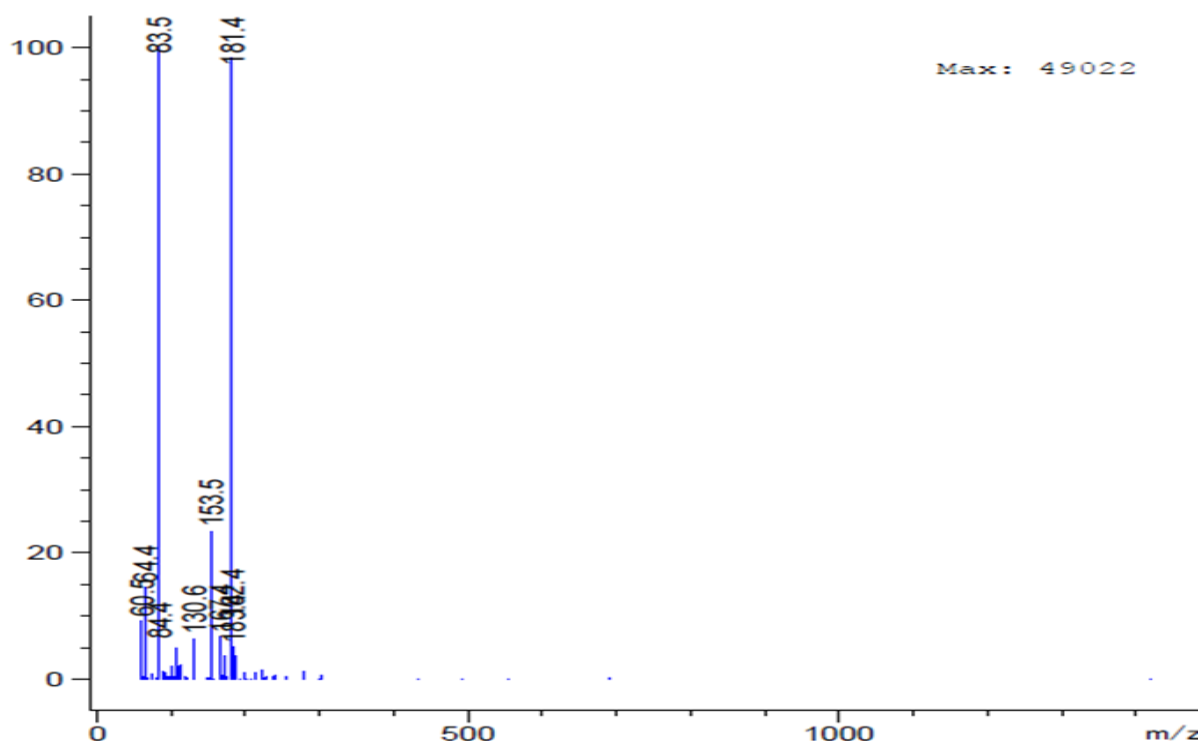
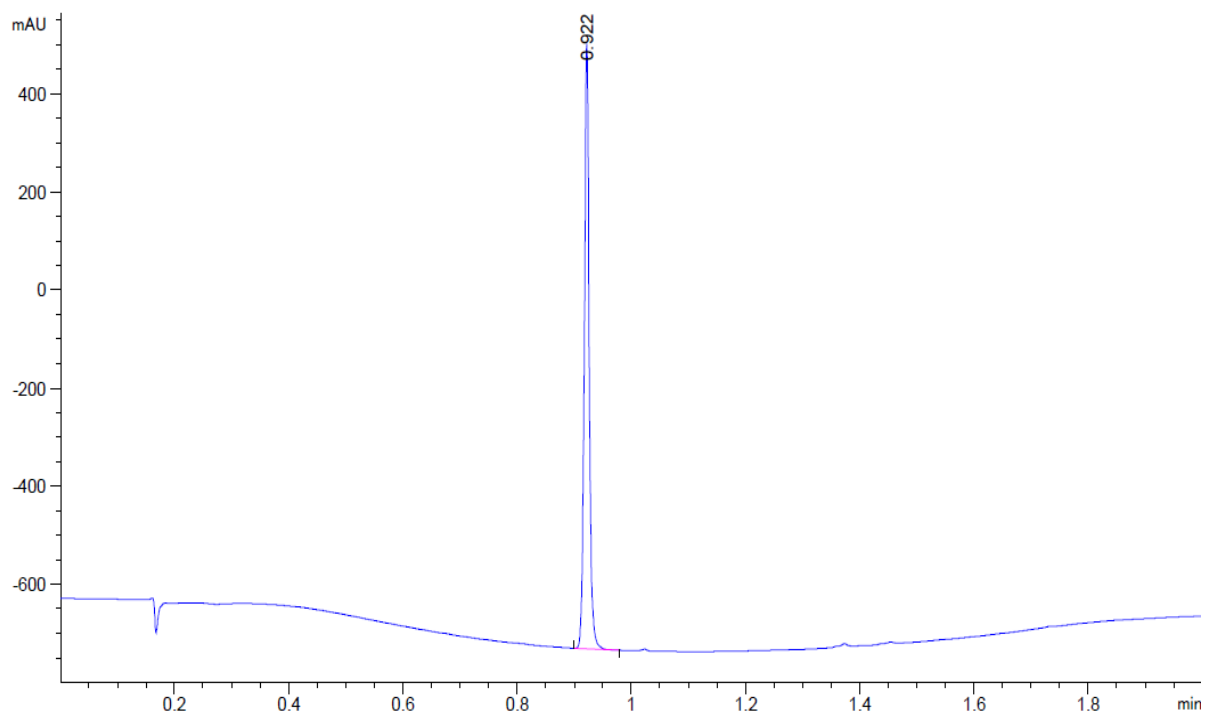
Postojanost na svjetlo obojadisanih uzoraka određeno je pomoću instrumenta SDL Atlas Xenotest 440.

3.2. Sinteza i spektroskopska karakterizacija 6-aminobenzotiazola (3)

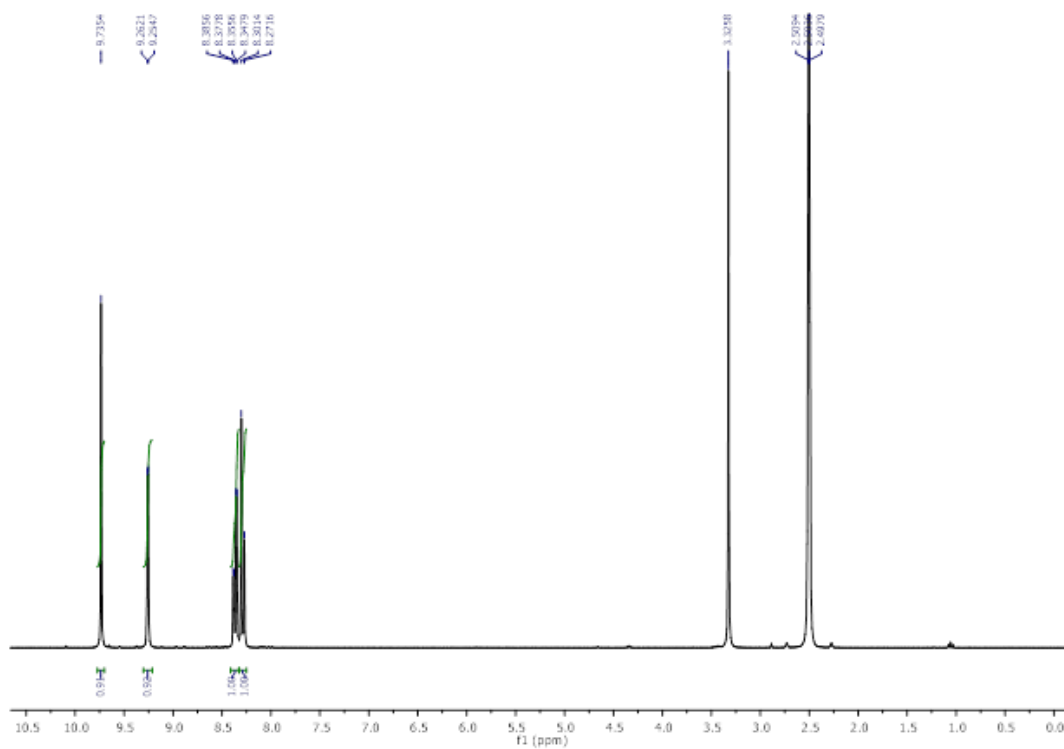
3.2.1. Priprava 6-nitrobenzotiazola (2)



U Erlenmeyerovoj tikivici od 250 ml ohladi se na 5 °C 50 ml koncentrirane H₂SO₄. Ohlađenoj kiselini, uz održavanje temperature ispod 20 °C, dokapava se 26 ml (0.229 mol) benzotiazola (1) uz miješanje na magnetskoj miješalici. U homogenu smjesu se potom dokapava 25 ml dimeće HNO₃ ($\rho=1.5 \text{ g/cm}^3$) uz održavanje temperature između 25-27 °C. Kada je sva smjesa za nitriranje dodana, tikvica se izroni iz ledene kupelji te se miješanje nastavlja na sobnoj temperaturi naredna 2 dana. Izlivanjem na led (500 g) i neutralizacijom smjese koncentriranom otopinom amonijaka (170 ml) taloži sirovi produkt u obliku narančaste krutine. Istaloženi kristali se odfiltriraju, višekratno isperu s vodom i suše na sobnoj temperaturi. Prekristalizacijom iz etanola (900 ml) uz naknadno ispiranje s 50 ml etanola, dobiveno je 14,71 g (36 %) svijetlo smeđeg kristaliničnog produkta, $t_f = 175\text{-}177 \text{ }^\circ\text{C}$. (lit. [19] $t_f = 176\text{-}177 \text{ }^\circ\text{C}$). UPLC (254 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 181.4 (M+H⁺). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) (δ ppm): 9.74 (s, 1H, Ar-H), 9.26 (d, 1H, $J = 2.2 \text{ Hz}$, Ar-H), 8.37 (dd, 1H, $J = 9.0 \text{ Hz}$, $J = 2.3 \text{ Hz}$, Ar-H), 8.29 (d, 1H $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H).

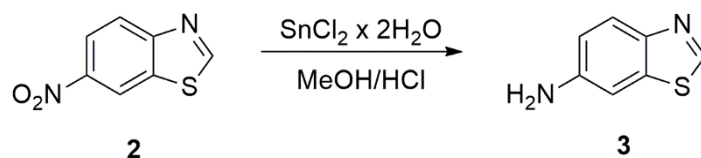


Slika 33. UPLC kromatograf i MS spektar 6-nitrobenzotiazola (2)

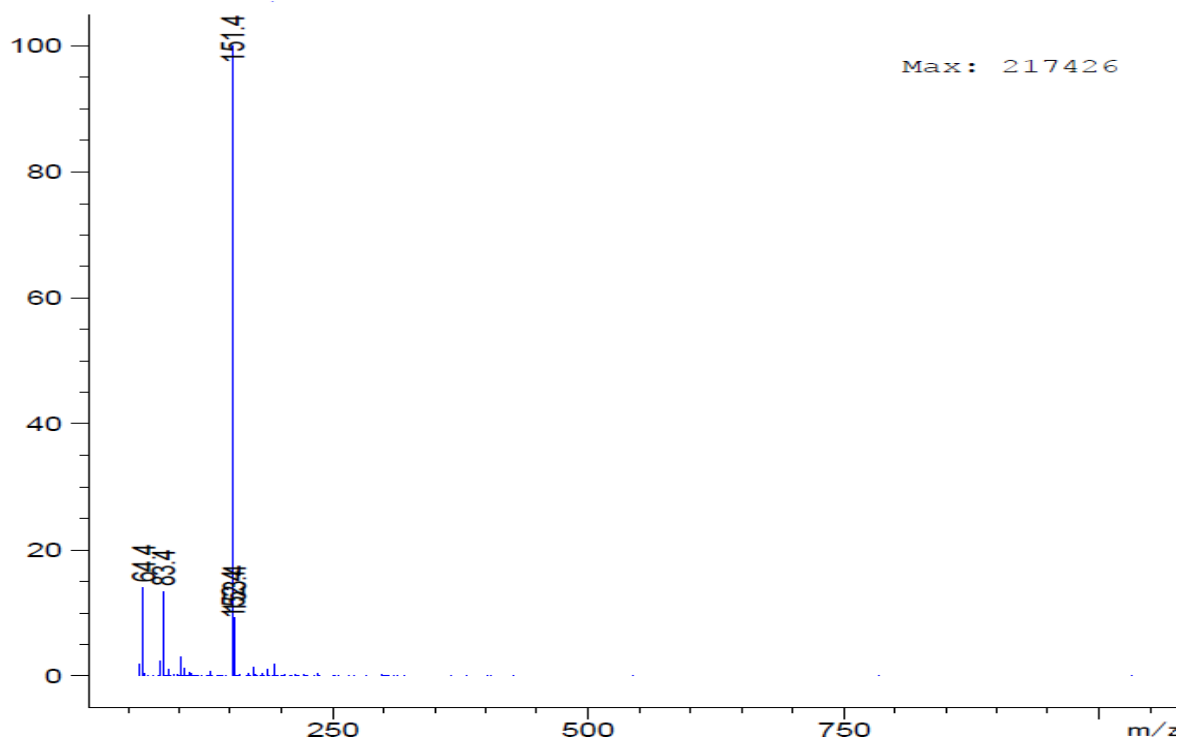
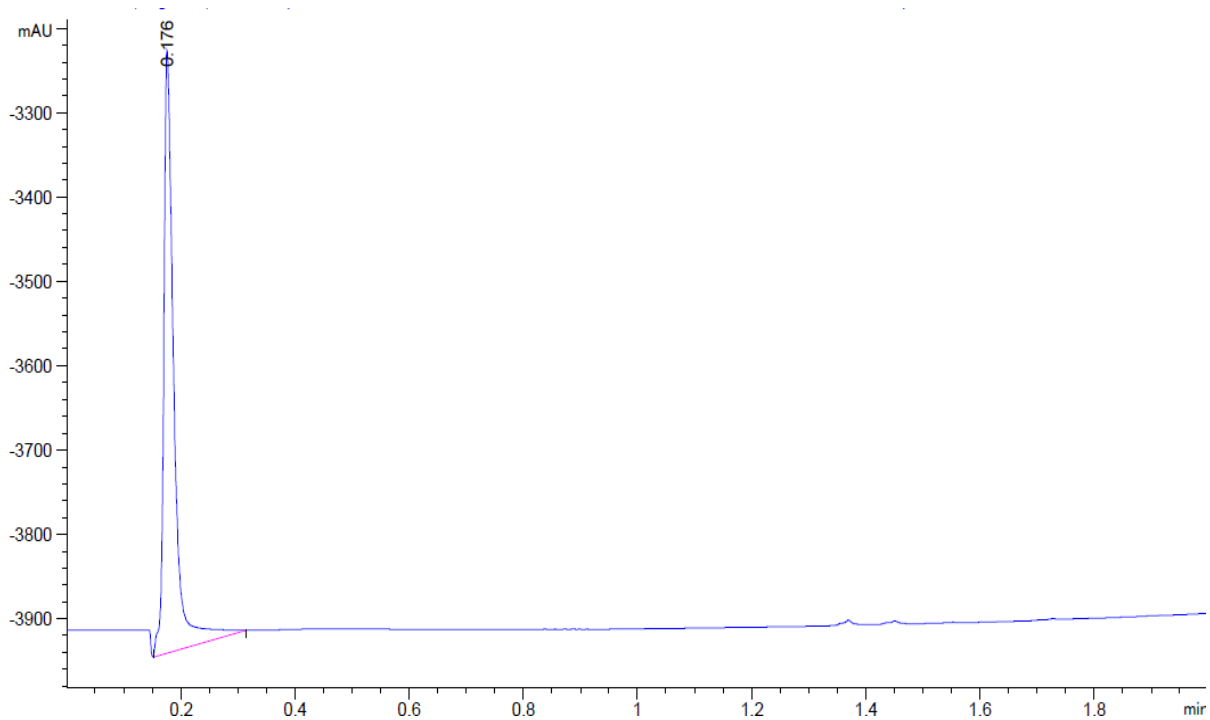


Slika 34. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-nitrobenzotiazola (**2**)

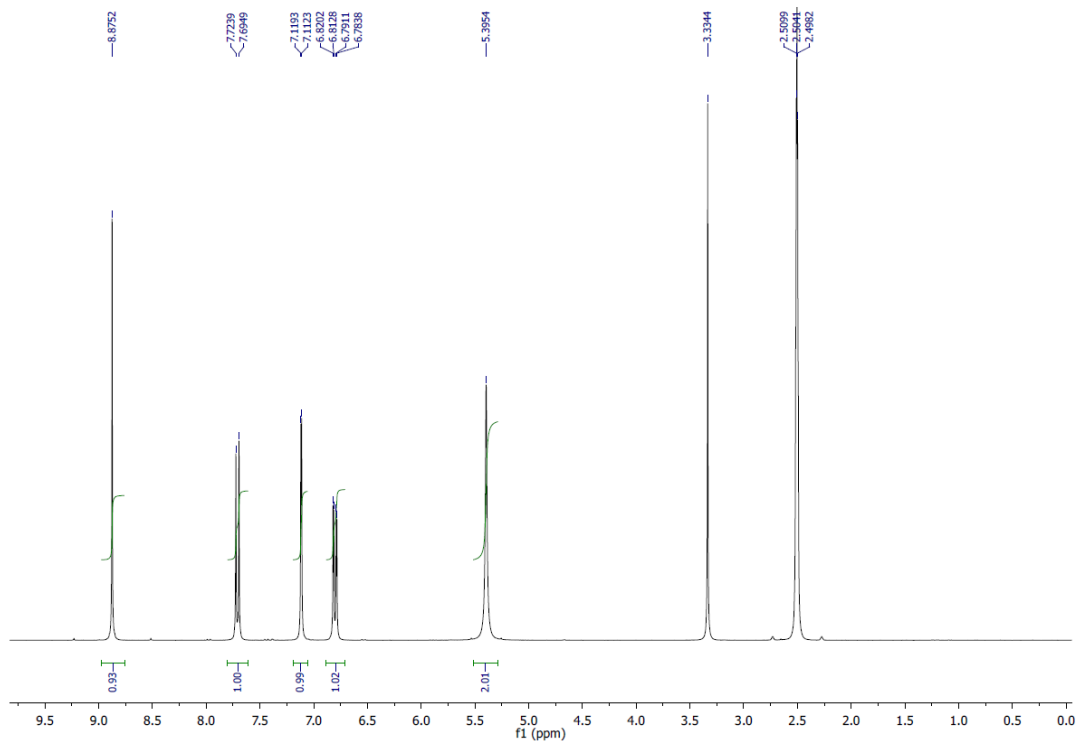
3.2.2. Priprava 6-aminobenzotiazola (3)



U okrugloj tikvici od 250 mL s 12 g (0,066 mol) 6-nitrobenzotiazola (**2**) ulije se otopina od 60 g (0,134 mol, 4 eq) SnCl₂ x 2H₂O otopljenog u 120 ml metanola i 120 ml koncentrirane HCl. Reakcija se miješa na temperaturi refluksa 15 minuta, ohladi i izlije na smjesu led-voda (600 ml), te potom zaluži s 30 % NaOH (300 ml). Otopina se ekstrahira tri puta s eterom (ukupno 600 ml), suši iznad bezvodnog MgSO₄ i koncentrira na oko 50 ml. Dodatkom petrol-etera oko 100 ml taloži produkt. Hlađenjem u hladnjaku preko noći i filtriranjem dobiveno je 8,37g (85%) čistog bezbojnog produkta $t_r = 84-85$ °C. (lit. [20] $t_r = 84-85$ °C). UPLC (254 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 151.4 (M+H⁺). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) (δ ppm): 8.88 (s, 1H, Ar-*H*), 7.71 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, Ar-*H*), 7.12 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, Ar-*H*), 6.80 (dd, 1H $J = 8.7$ Hz, $J = 2.2$ Hz, Ar-*H*), 5.40 (s, 2H, -NH₂).



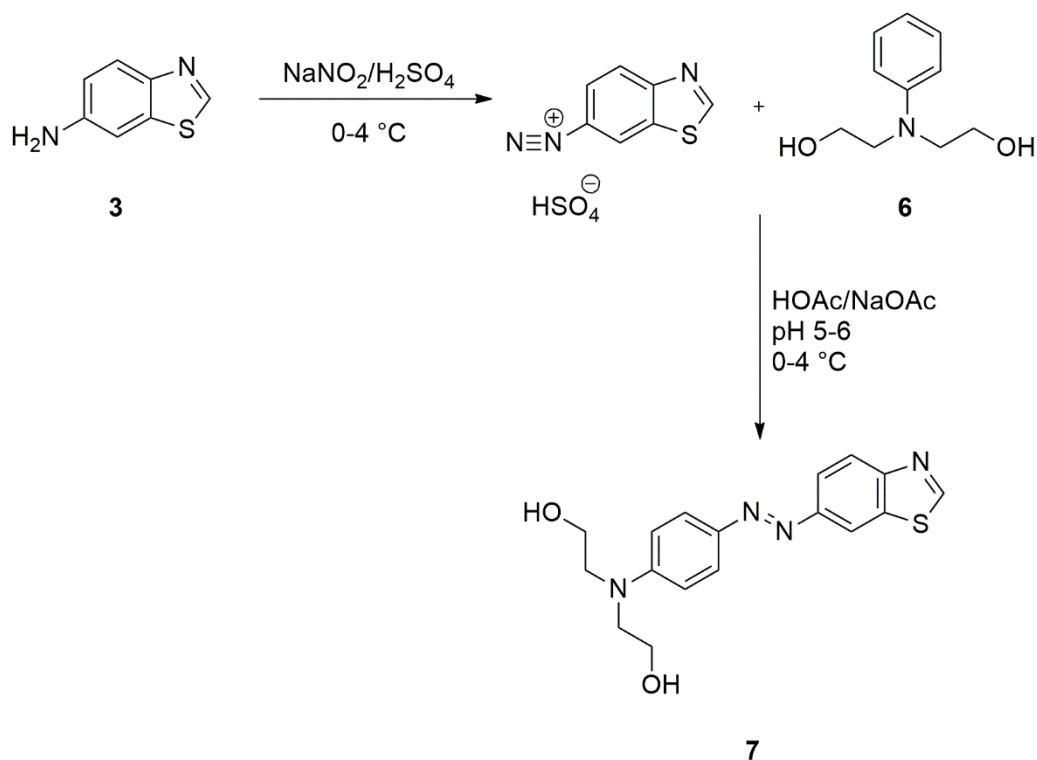
Slika 35. UPLC kromatograf i MS spektar 6-aminobenzotiazola (3)



Slika 36. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) spektar 6-aminobenzotiazol (**3**)

3.3. Sinteza i spektroskopska karakterizacija novih azo benzotiazolnih derivata (7-9 i 11-13)

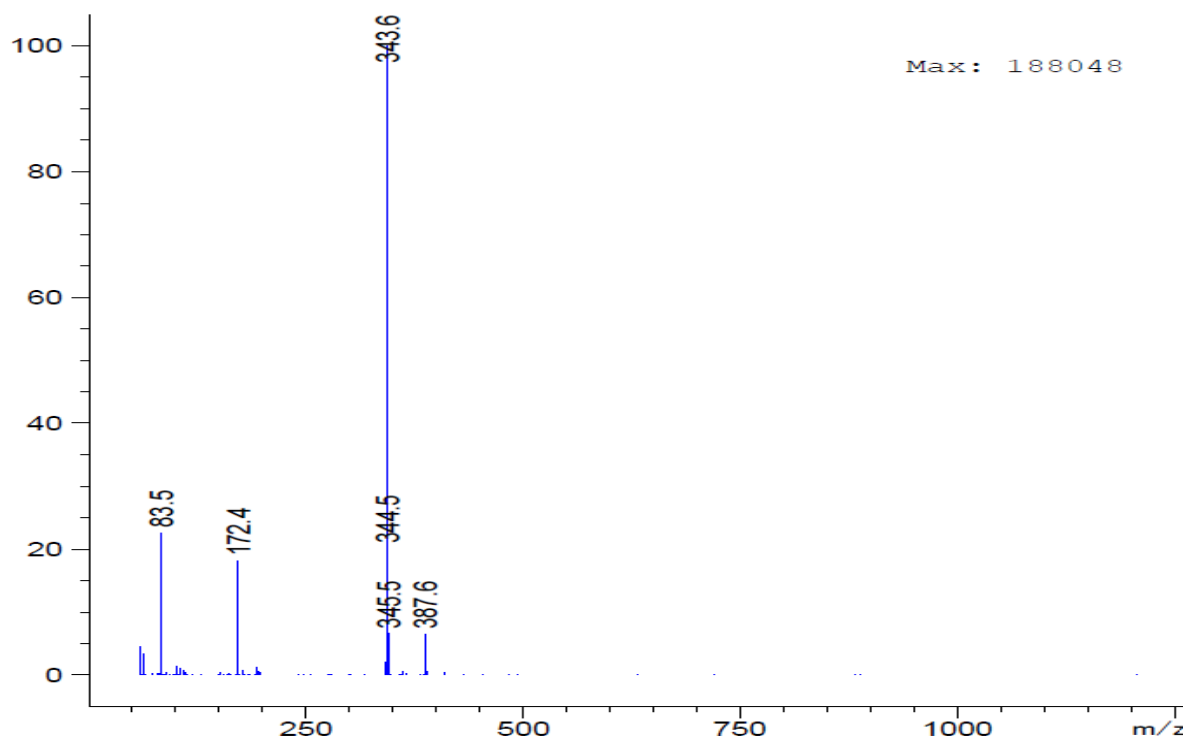
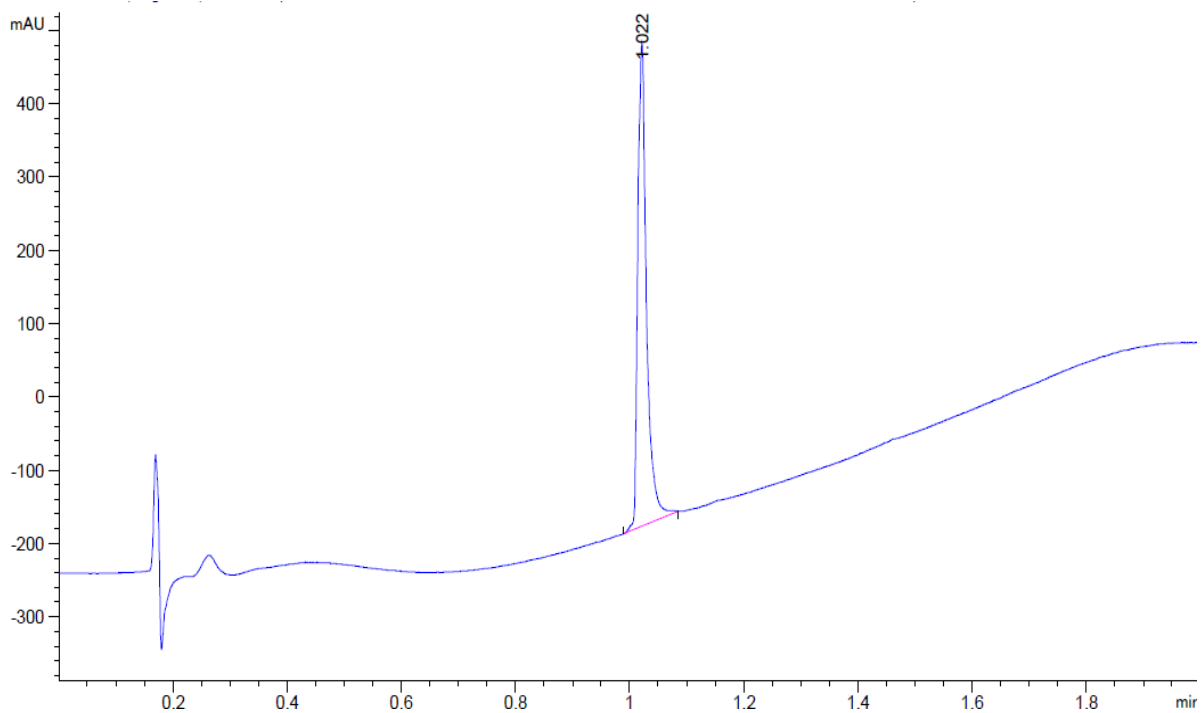
3.3.1. Priprava 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil) benzotiazola (7)



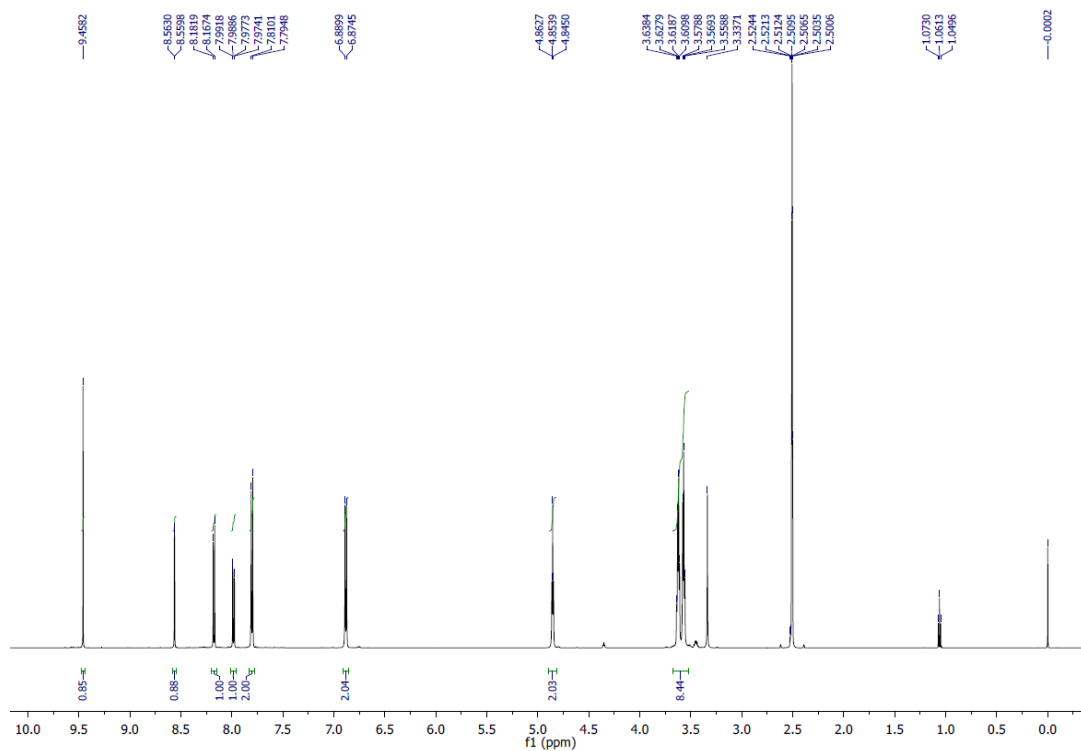
U Erlenmeyer tikvici od 25 ml suspendira se 0,75 g (5 mmol) 6-aminobenzotiazola (**3**) u 8 ml H₂O, te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 0,70 ml H₂SO₄ i ohladi na 0-4 °C. Postepeno se u obrocima dodaje 0,35 g (5 mmol) NaNO₂ otopljenog u 3 ml H₂O uz održavanje temperature reakcije na 0-4 °C. Kada je sva otopina NaNO₂ dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 100 ml otopi se 0,91 g (5 mmol) 4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)anilina (**6**) u 1 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine te se potom razrijedi s 3 ml H₂O. Otopina se ohladi na 0-4 °C te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 30 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na 0-4 °C. Nakon

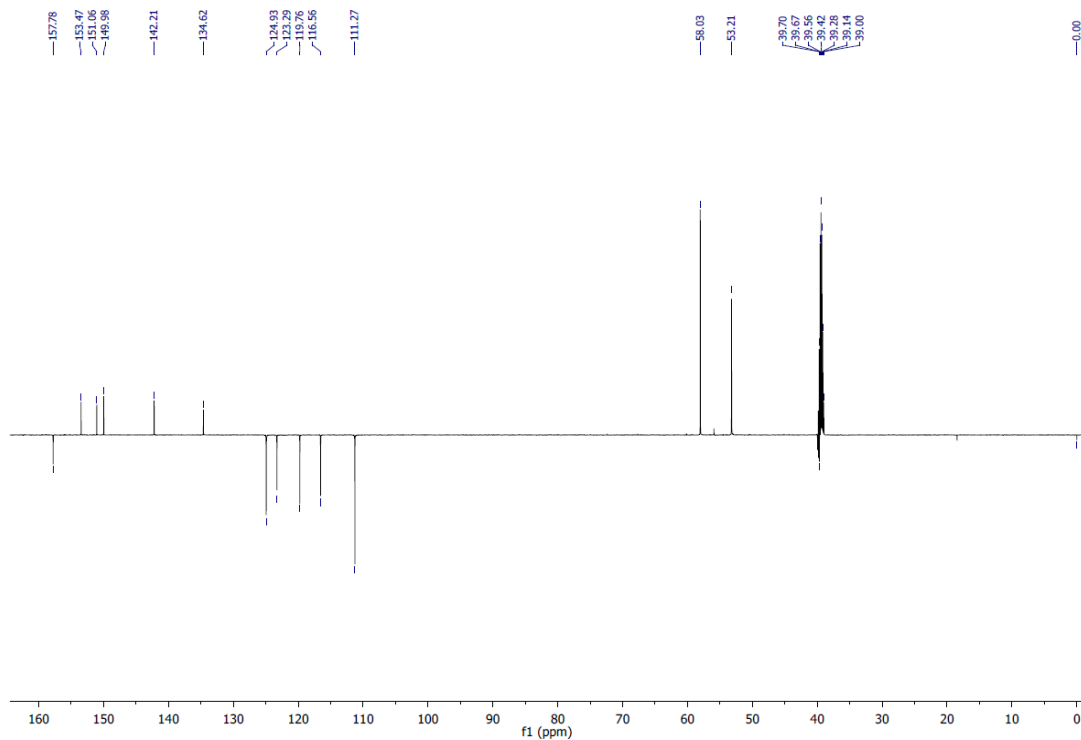
što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, reakcijska smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira preko sinter lijevka, ispere tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Dobiveno je 1,648 g (96 %) zlatno smeđeg produkta. $t_r = 149-153^\circ\text{C}$. UPLC (230 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 343.6 ($M+H^+$). UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$, $\epsilon = 29600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) = 9.46 (s, 1H, Ar-H), 8.56 (d, 1H, $J = 1.9 \text{ Hz}$, Ar-H), 8.17 (d, 1H, $J = 8.7 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.98 (dd, 1H, $J = 8.7 \text{ Hz}$, $J = 2.0 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.80 (d, 2H, $J = 9.2 \text{ Hz}$, Ar-H), 6.88 (d, 2H, $J = 9.2 \text{ Hz}$, Ar-H), 4.85 (t, 2H, $J = 5.3 \text{ Hz}$, -OH), 3.68 – 3.52 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) = 157.8 (d), 153.5 (s), 151.1 (s), 150.0 (s), 142.2 (s), 134.6 (s), 124.9 (d, 2C), 123.3 (d), 119.8 (d), 116.6 (d), 111.3 (d, 2C), 58.0 (t, 2C), 53.2 (t, 2C). Kristalizacijom iz etanola dobiveni su kristali pogodni za određivanje molekulske strukture primjenom X-zraka.



Slika 37. UPLC kromatograf i MS spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)benzotiazol (**7**)

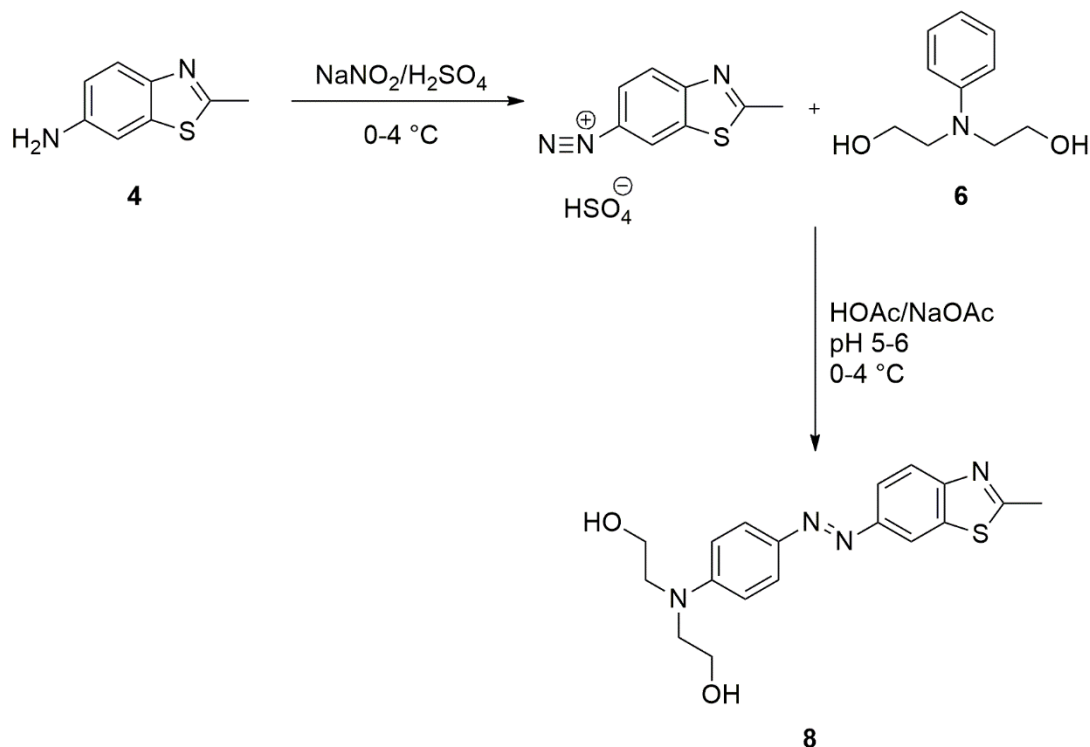


Slika 38. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)benzotiazol (**7**)



Slika 39. ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)benzotiazol (**7**)

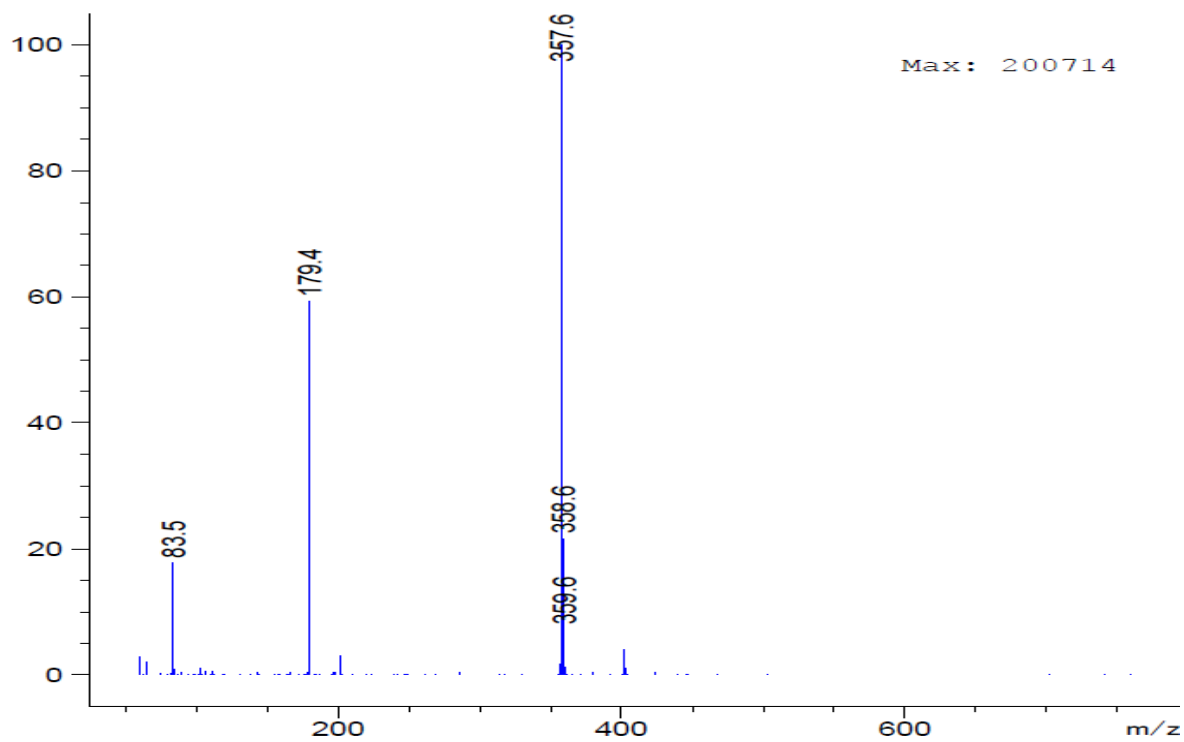
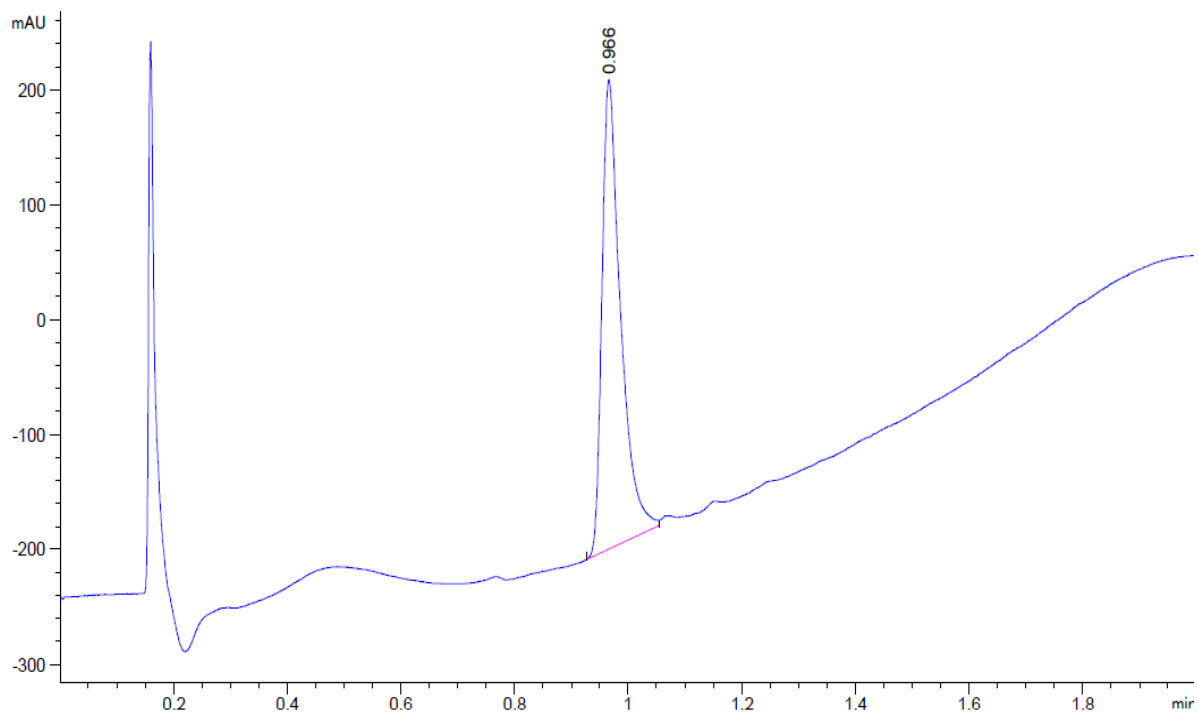
3.3.2. Priprava 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazola (8)



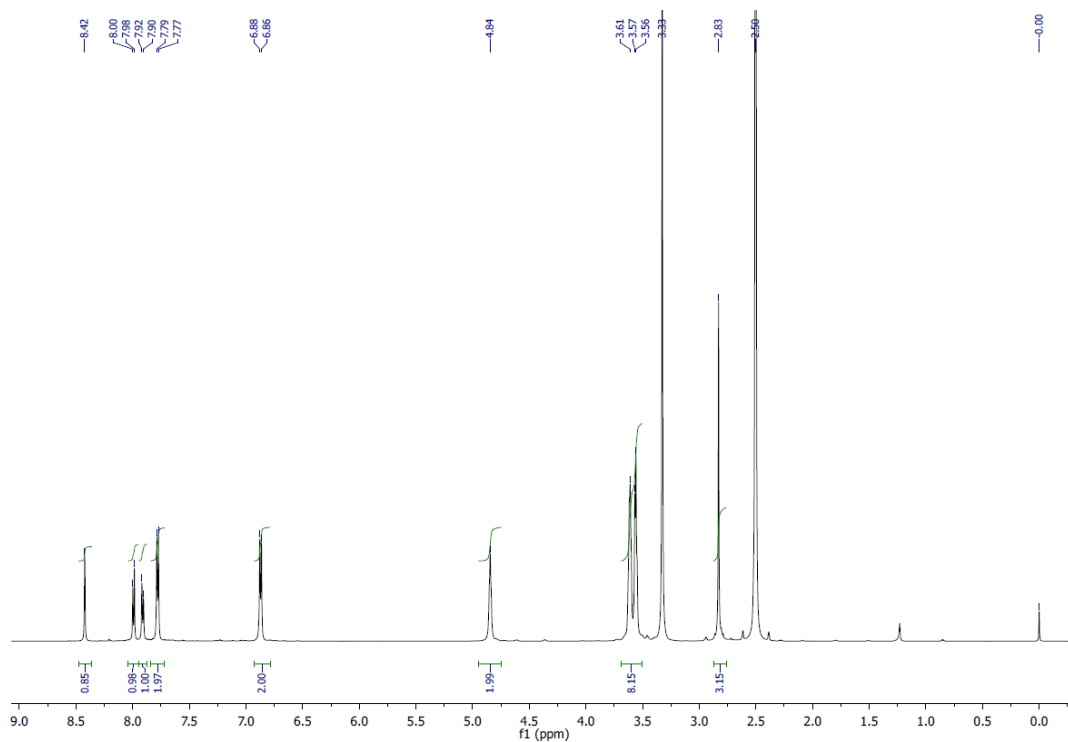
U Erlenmeyer tikvici od 25 ml suspendira se 0,82 g (5 mmol) 6-amino-2-metilbenzotiazol (4) u 8 ml H_2O te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 0,70 ml H_2SO_4 i ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Postepeno se u obrocima dodaje 0,35 g (5 mmol) NaNO_2 otopljenog u 3 ml H_2O uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Kada je sva otopina NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 100 ml otopi se 0,91 g (5 mmol) 4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)anilina (6) u 1,0 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine koja se potom razrijedi s 3 ml H_2O . Otopina se ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$ te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 30 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, reakcijska smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira preko sinter

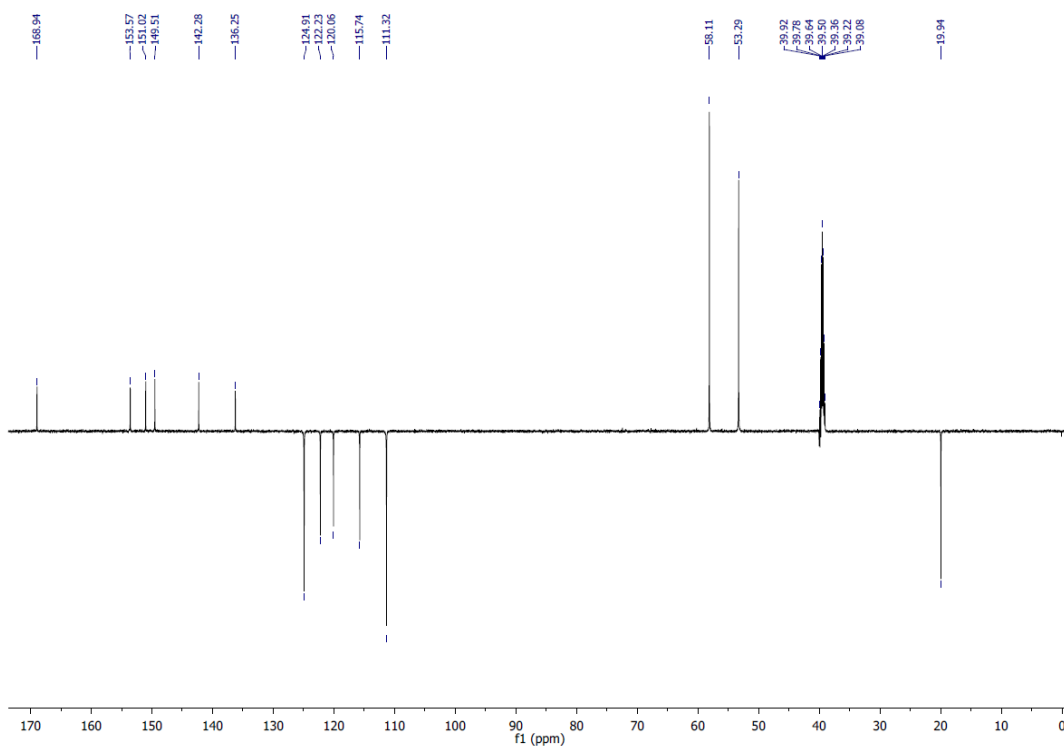
lijevka, ispere tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Dobiveno je 1,618 g (91 %) zlatno smeđeg produkta. UPLC (230 nm): 97.2 area %, MS (ESI) m/z : 357.6 (M+H⁺). Prekristalizacijom iz etanola dobiveno je 0,923 g (73 %) zlatno smeđeg kristaliničnog produkta, a dobiveni su kristali pogodni za određivanje molekulske strukture primjenom X-zraka, $t_f = 187-192$ °C. UPLC (230 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 357.6 (M+H⁺). UV-Vis: $\lambda_{\max} = 424$ nm, $\epsilon = 36500$ M⁻¹cm⁻¹. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 8.42 (s, 1H, Ar-*H*), 7.99 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, Ar-*H*), 7.91 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, Ar-*H*), 7.78 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, Ar-*H*), 6.87 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz, Ar-*H*), 4.84 (s, 2H, -OH), 3.69 – 3.50 (m, 8H, -CH₂-), 2.83 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 168.9 (s), 153.6 (s), 151.0 (s), 149.5 (s), 142.3 (s), 136.3 (s), 124.9 (d, 2C), 122.2 (d), 120.1 (d), 115.7 (d), 111.3 (d, 2C), 58.1 (t, 2C), 53.3 (t, 2C), 19.9 (q).



Slika 40. UPLC kromatograf i MS spektrar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazetil)-2-metilbenzotiazol (**8**)

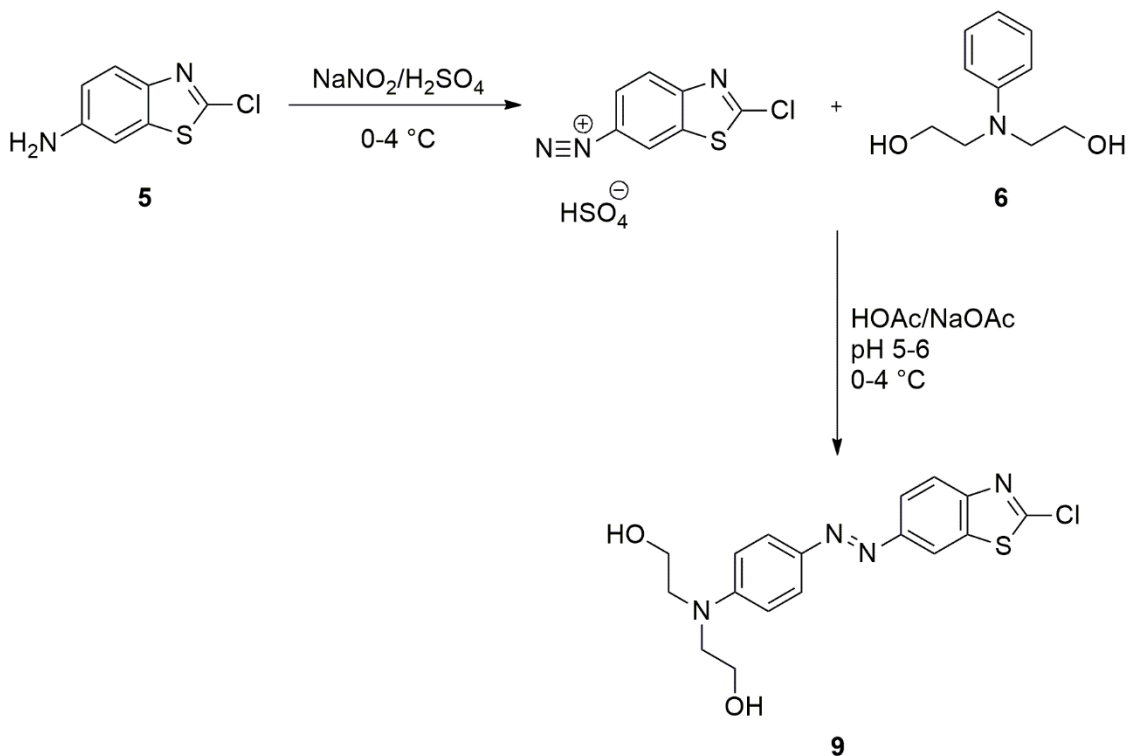


Slika 41. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazetil)-2-metilbenzotiazol (**8**)



Slika 42. ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazetil)-2-metilbenzotiazol (**8**)

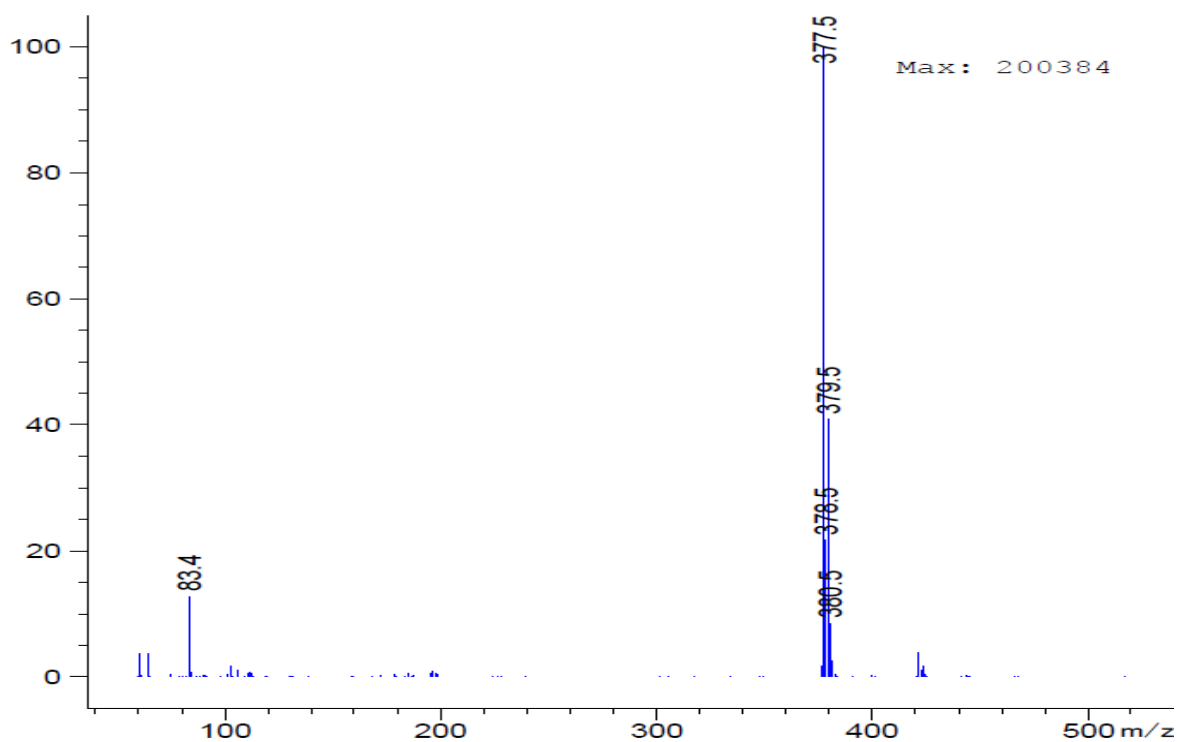
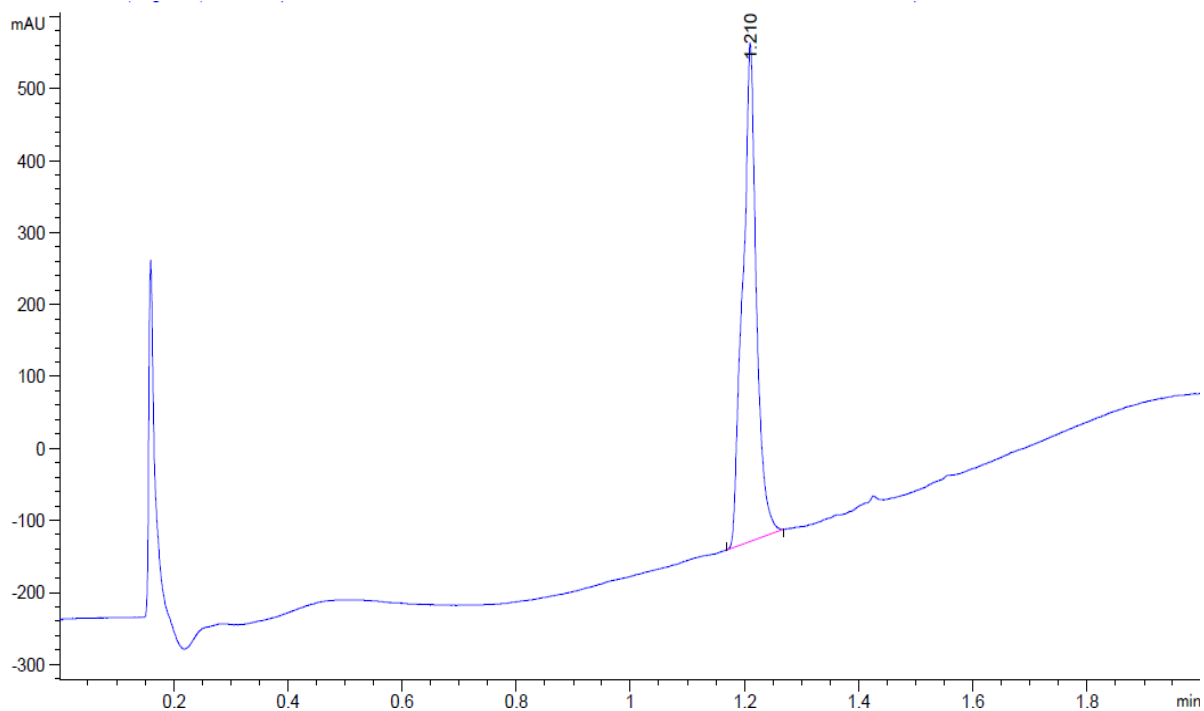
3.3.3. Priprava 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)- 2-klorbenzotiazol (9)



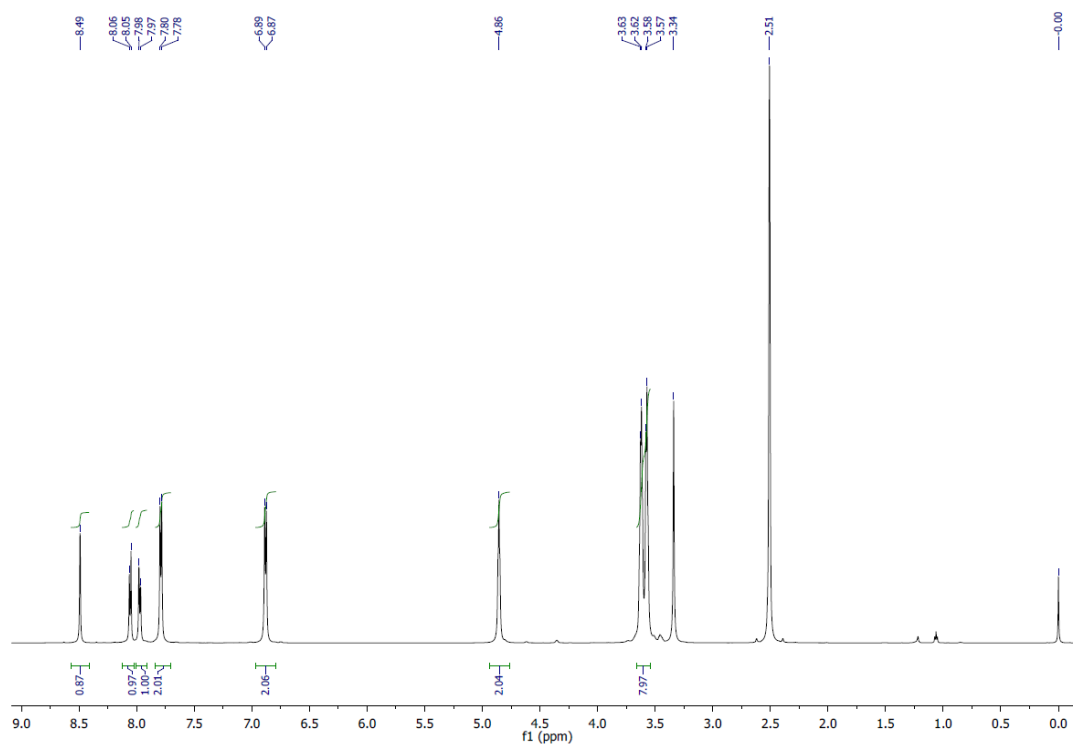
U Erlenmeyer tikvici od 25 ml suspendira se 0,46 g (2,5 mmol) 6-amino-2-klorbenzotiazola (5) u 4 ml H₂O te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 0,35 ml H₂SO₄ i ohladi na 0-4 °C. Postepeno se u obrocima dodaje 0,175 g (2,5 mmol) NaNO₂ otopljenog u 1,5 ml H₂O uz održavanje temperature reakcije na 0-4 °C. Kada je sva otopina NaNO₂ dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 100 ml otopi se 0,455 g (2,5 mmol) 4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)anilin (6) u 0,5 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine te se potom razrijedi s 1,5 ml H₂O. Otopina se ohladi na 0-4 °C te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 19 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na 0-4 °C. Nakon što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, reakcijska smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira

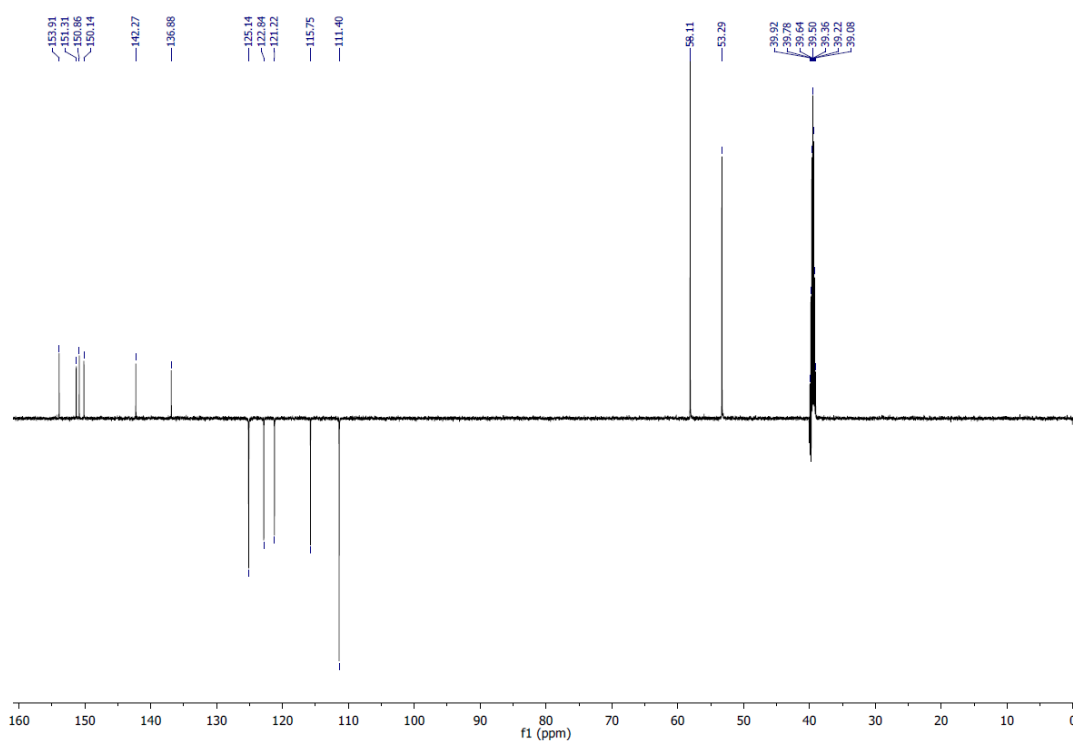
preko sinter lijevka, ispere tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Prekristalizacijom iz etanola dobiveno je 0,742 g (79 %) crvenog kristaliničnog produkta, a dobiveni su kristali pogodni za određivanje molekulske strukture primjenom X-zraka, $t_f = 162-166$ °C. UPLC (230 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 377.5 (M+H⁺). UV-Vis: $\lambda_{max} = 433$ nm, $\epsilon = 41300$ M⁻¹cm⁻¹. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 8.49 (s, 1H, Ar-*H*), 8.06 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, Ar-*H*), 7.97 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, Ar-*H*), 7.79 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar-*H*), 6.88 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar-*H*), 4.86 (s, 2H, OH), 3.65-3.55 (m, 8H, -CH₂-). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 153.9 (s), 151.3 (s), 150.9 (s), 150.1 (s), 142.3 (s), 136.9 (s), 125.1 (d, 2C), 122.8 (d), 121.2 (d), 115.8 (d), 111.4 (d, 2C), 58.1 (t, 2C), 53.3 (t, 2C).



Slika 43. UPLC kromatograf i MS spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)- 2-klorbenzotiazol (**9**)

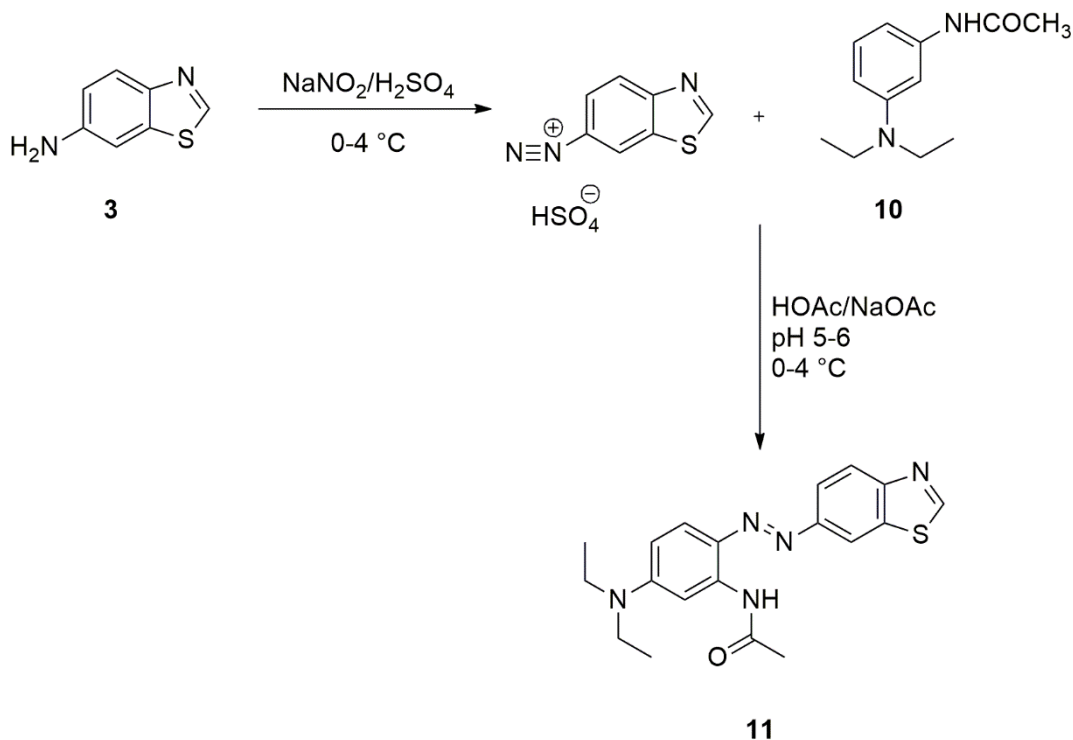


Slika 44. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (**9**)



Slika 45. ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-d₆) spektar 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (**9**)

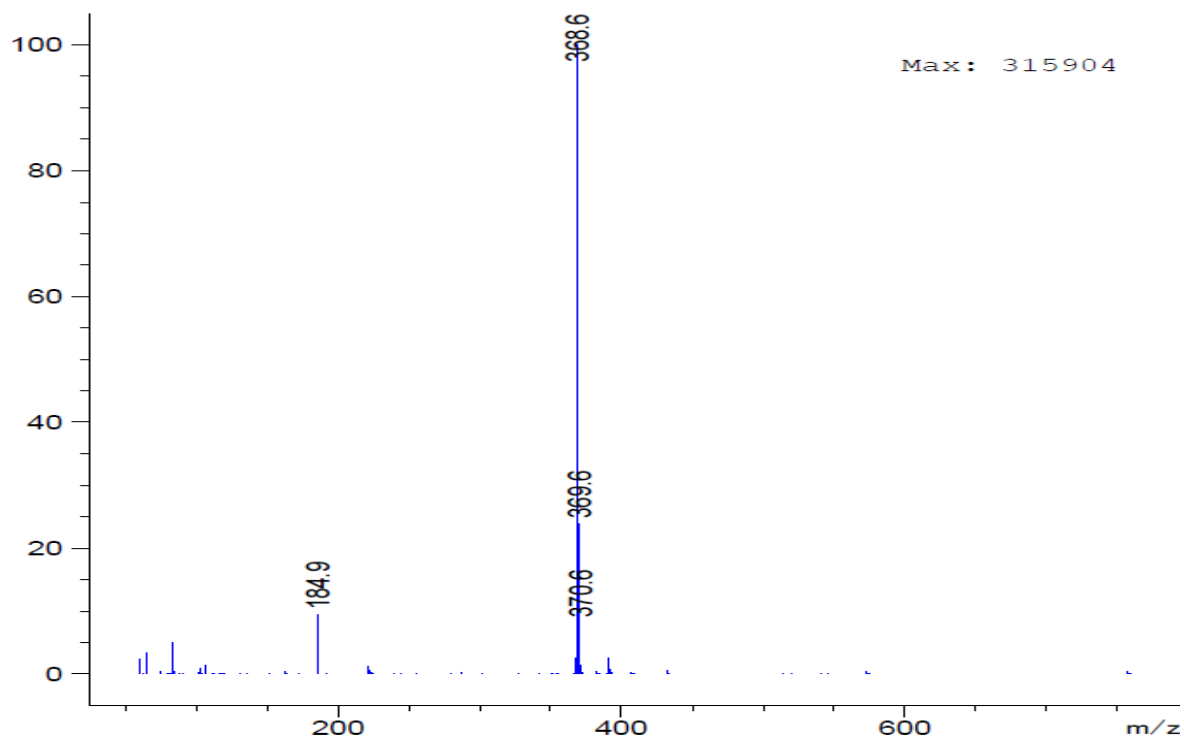
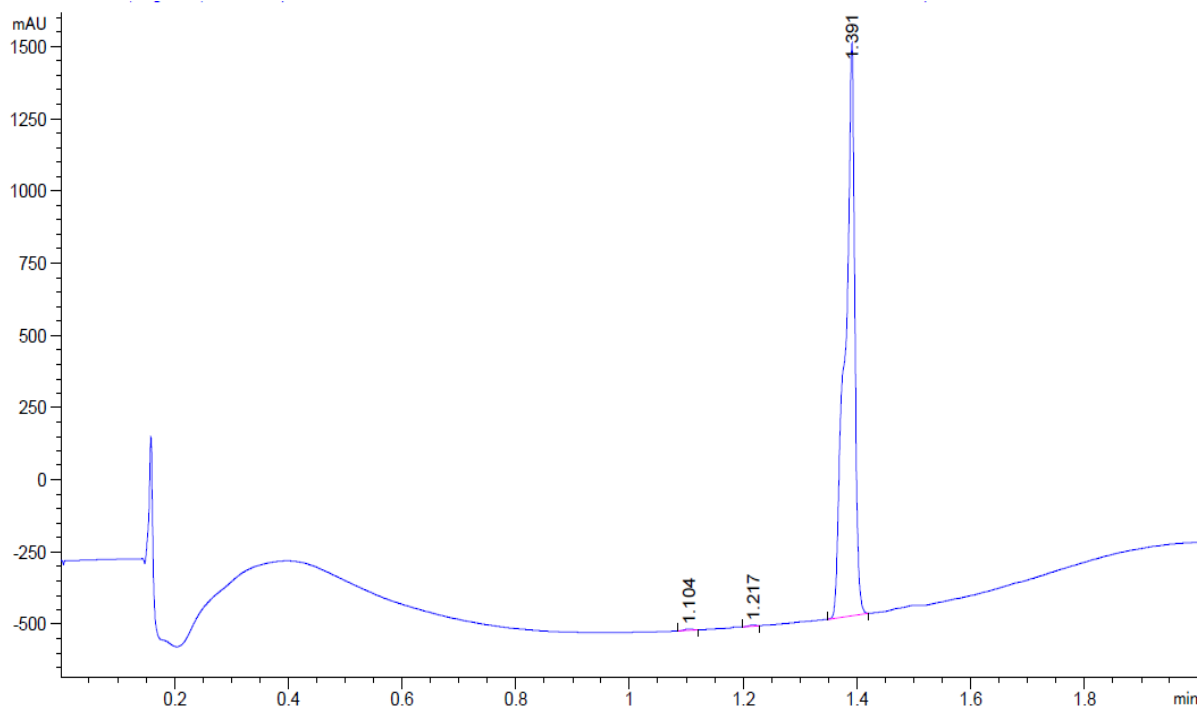
3.3.4. Priprava 6-((4-N,N-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)benzotiazola (11)



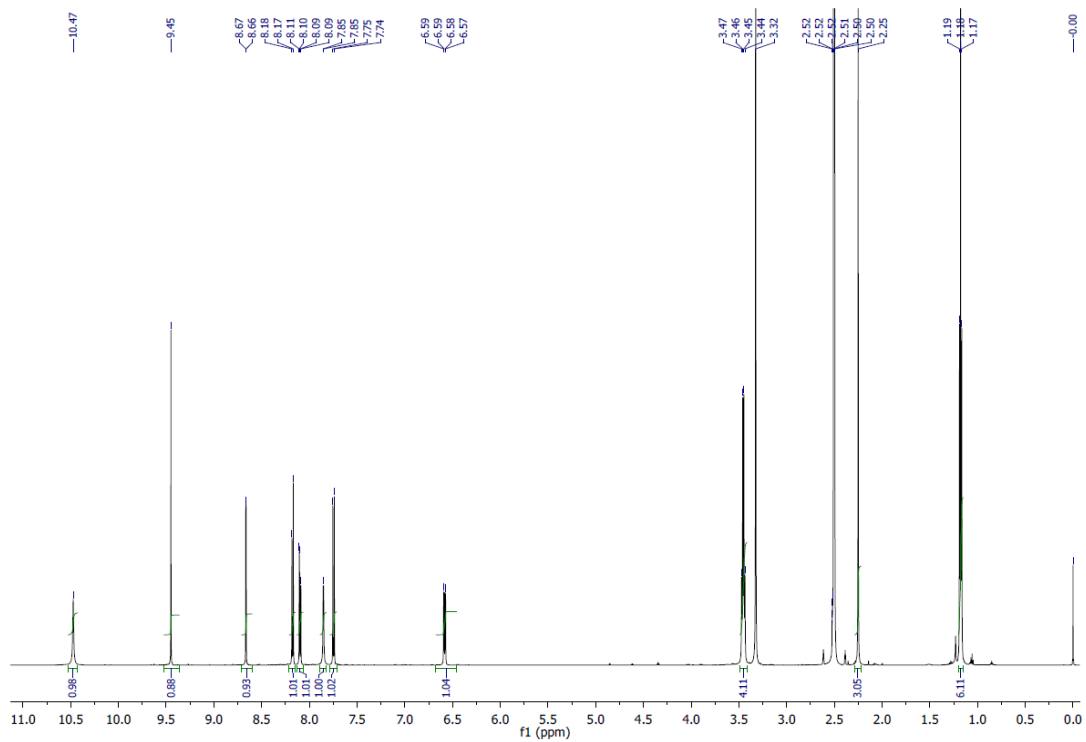
U Erlenmeyer tikvici od 50 ml suspendira se 1,50 g (10 mmol) 6-aminobenzotiazola (**3**) u 16 ml H_2O te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 1,40 ml H_2SO_4 i ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Postepeno se u obrocima dodaje 0,70 g (10 mmol) NaNO_2 otopljenog u 6 ml H_2O uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Kada je sva otopina NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 250 ml otopi se 2,06 g (10 mmol) 3-(N,N-dietilamino)acetanilida (**10**) u 2 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine te se potom razrijedi s 6 ml H_2O . Otopina se ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$ te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 60 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, reakcijska smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira preko sinter

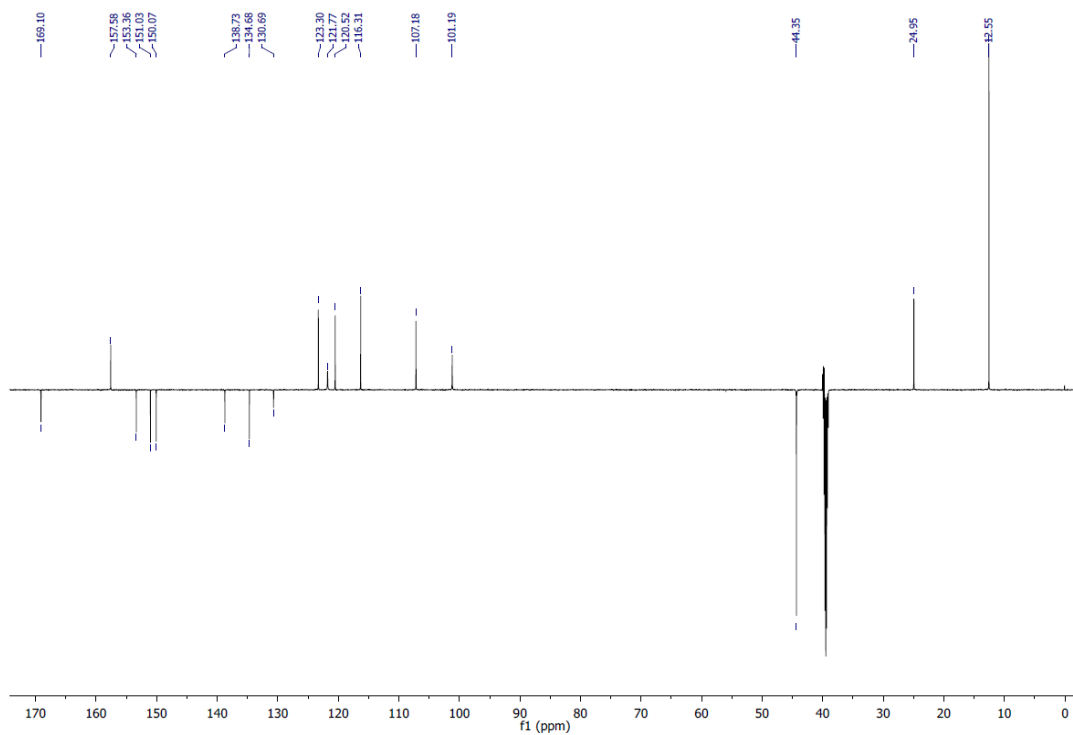
lijevka, ispere tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Prekristalizacijom iz smjese otapala etanol/voda dobiveno je 3,103 g (85 %) crveno smeđeg produkta. $t_r = 114-119$ °C. UPLC (230 nm): 99.7 area %, MS (ESI) m/z : 368.6 (M+H⁺). UV-Vis: $\lambda_{max} = 473$ nm, $\epsilon = 49800$ M⁻¹cm⁻¹. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 10.47 (s, 1H, -NHCO), 9.45 (s, 1H, Ar-H), 8.66 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, Ar-H), 8.18 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, Ar-H), 8.10 (dd, 1H, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.9$ Hz, Ar-H), 7.85 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, Ar-H), 7.75 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, Ar-H), 6.58 (dd, 1H, $J = 9.3$ Hz, $J = 2.8$ Hz, Ar-H), 3.45 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, -CH₂-), 2.25 (s, 3H, -COCH₃), 1.18 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 169.1 (s), 157.6 (d), 153.4 (s), 151.0 (s), 150.1 (s), 138.7 (s), 134.7 (s), 130.7 (s), 123.3 (d), 121.8 (d), 120.5 (d), 116.3 (d), 107.2 (d), 101.2 (d), 44.4 (t, 2C), 25.0 (q), 12.6 (q, 2C).



Slika 46. UPLC kromatograf i MS spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)benzotiazol (**11**)

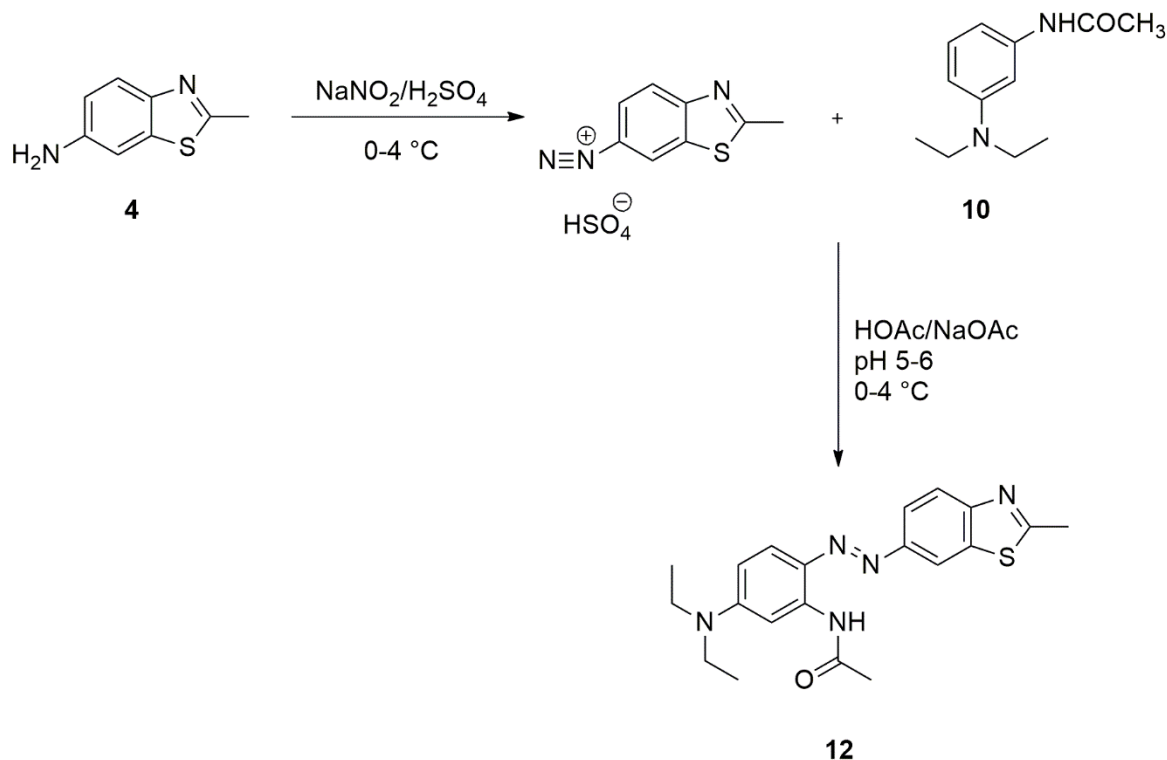


Slika 47. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazetil)benzotiazol (**11**)



Slika 48. ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazetil)benzotiazol (**11**)

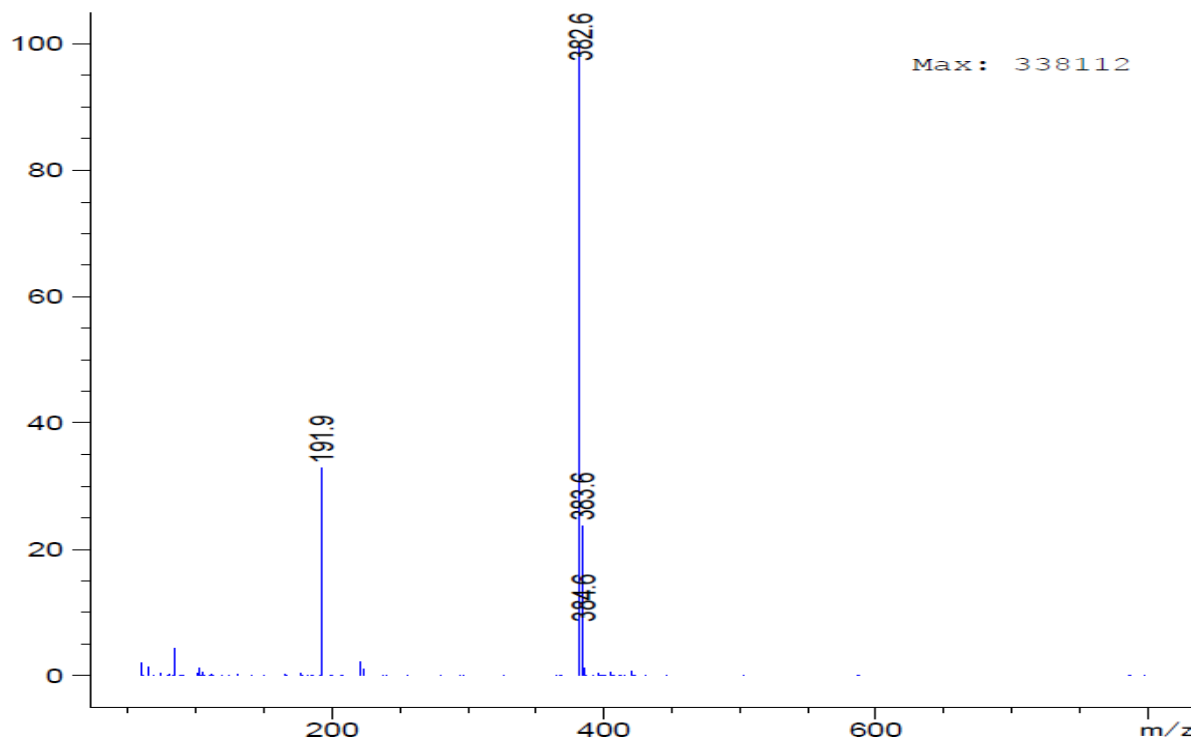
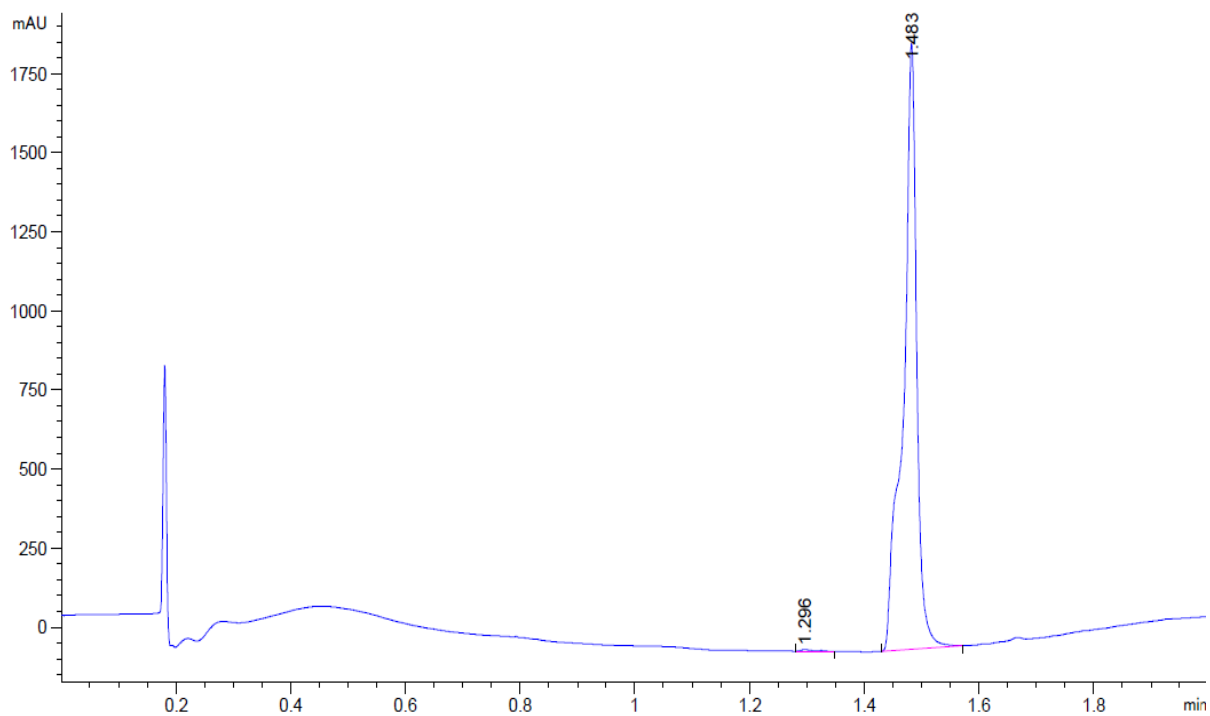
3.3.5. Priprava 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazola (12)



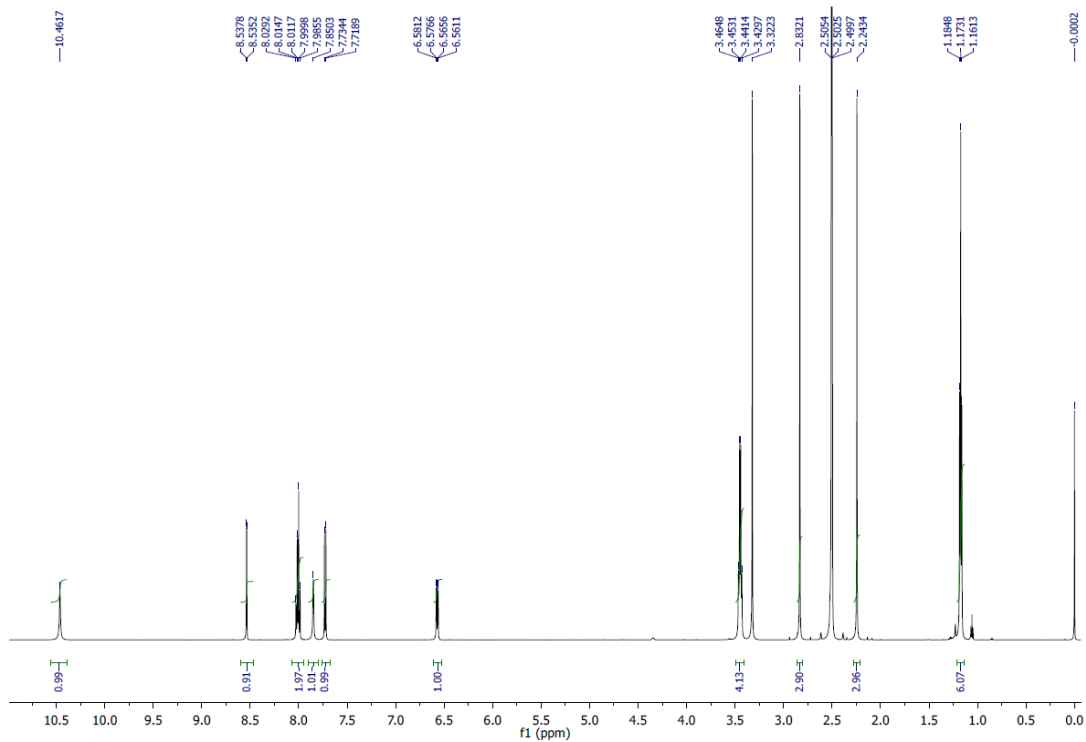
U Erlenmeyer tikvici od 25 ml suspendira se 0,821 g (5 mmol) 6-amino-2-metilbenzotiazola (6) u 8 ml H_2O te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 0,7 ml H_2SO_4 i ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Postepeno se u obrocima dodaje 0,35 g (5 mmol) NaNO_2 otopljenog u 3 ml H_2O uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Kada je sva NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 100 ml otopi se 1,032 g (5 mmol) 3-(*N,N*-dietilamino)acetanilid (10) u 1 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine te se potom razrijedi s 3 ml H_2O . Otopina se ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$ te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 35 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira preko sinter lijevka, ispere

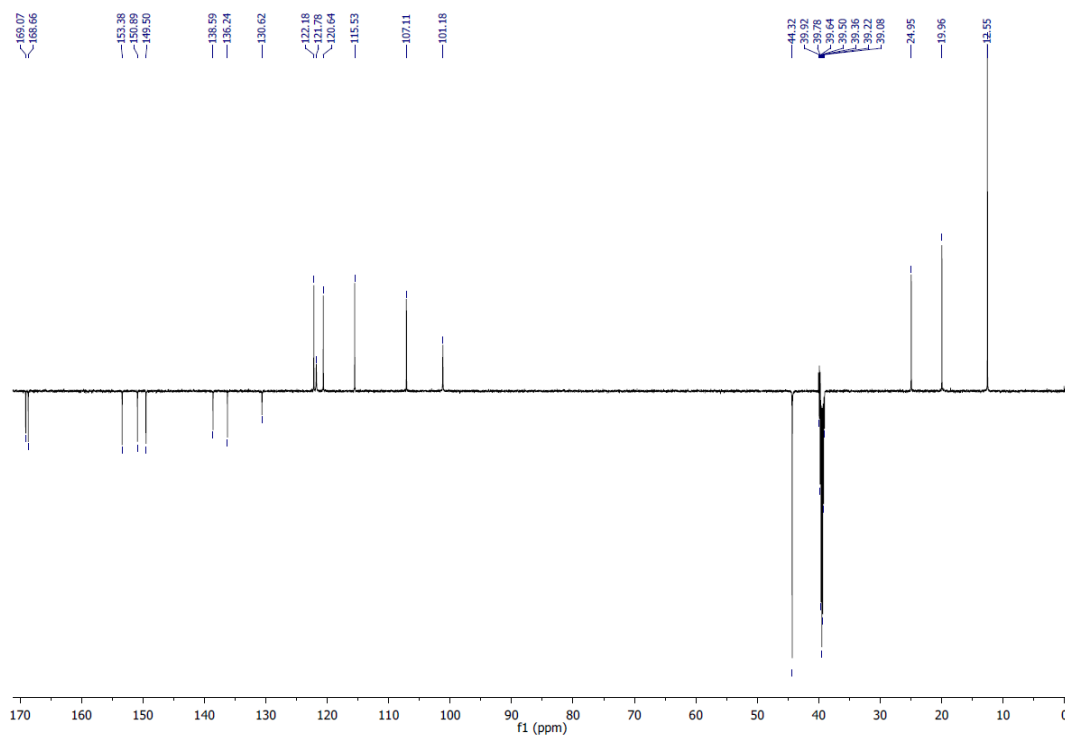
tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Prekristalizacijom iz smjese otapala etanol/voda dobiveno je 1,524 g (80 %) crveno smeđeg produkta $t_m=117-120$ °C. UPLC (230 nm): 99.7 area %, MS (ESI) m/z : 382.6 (M+H⁺). UV-Vis: $\lambda_{max} = 471$ nm, $\epsilon = 45900$ M⁻¹cm⁻¹. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 10.46 (s, 1H, -NHCO), 8.54 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, Ar-H), 8.07 – 7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, Ar-H), 6.57 (dd, 1H, $J = 9.3$ Hz, $J = 2.7$ Hz, Ar-H), 3.45 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, -CH₂-), 2.83 (s, 3H, -CH₃), 2.24 (s, 3H, -COCH₃), 1.17 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, -CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) = 169.1 (s), 168.7 (s), 153.4 (s), 150.9 (s), 149.5 (s), 138.6 (s), 136.2 (s), 130.6 (s), 122.2 (d), 121.8 (d), 120.6 (d), 115.5 (d), 107.1 (d), 101.2 (d), 44.3 (t, 2C), 25.0 (q), 20.0 (q), 12.6 (q, 2C).



Slika 49. UPLC kromatograf i MS spektrar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)-2-metilbenzotiazol (**12**)

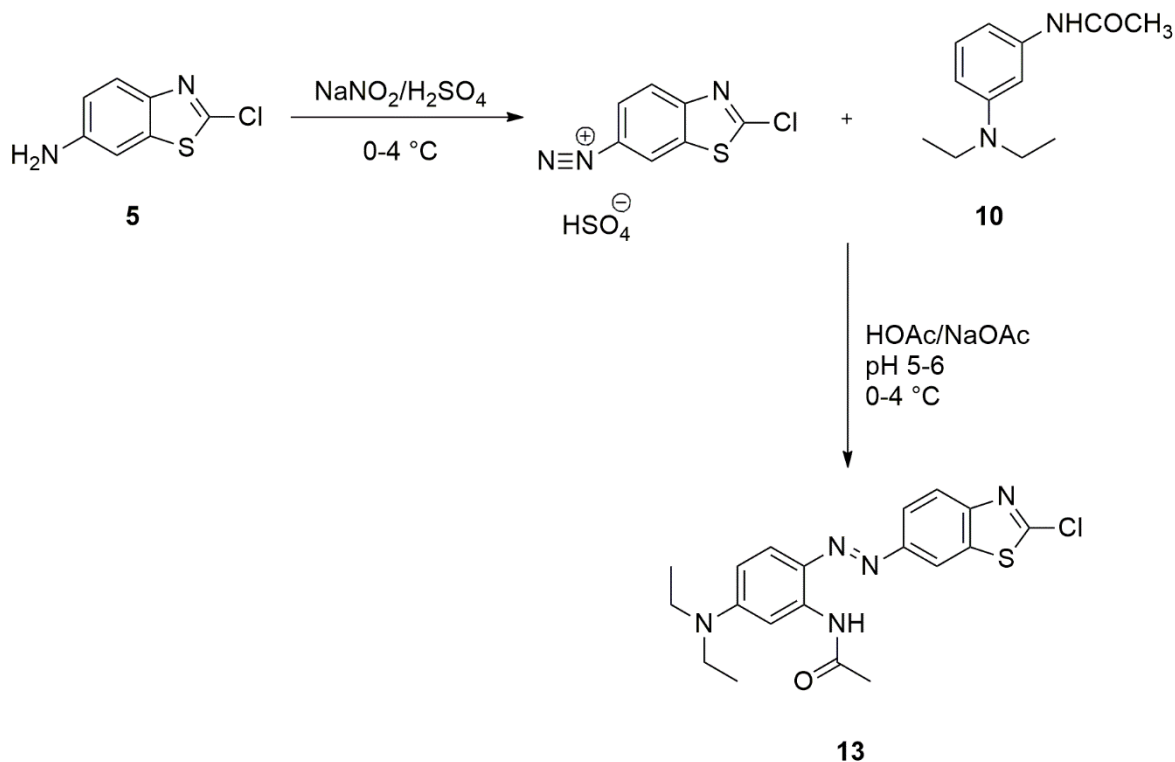


Slika 50. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazol (**12**)



Slika 51. ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazol (**12**)

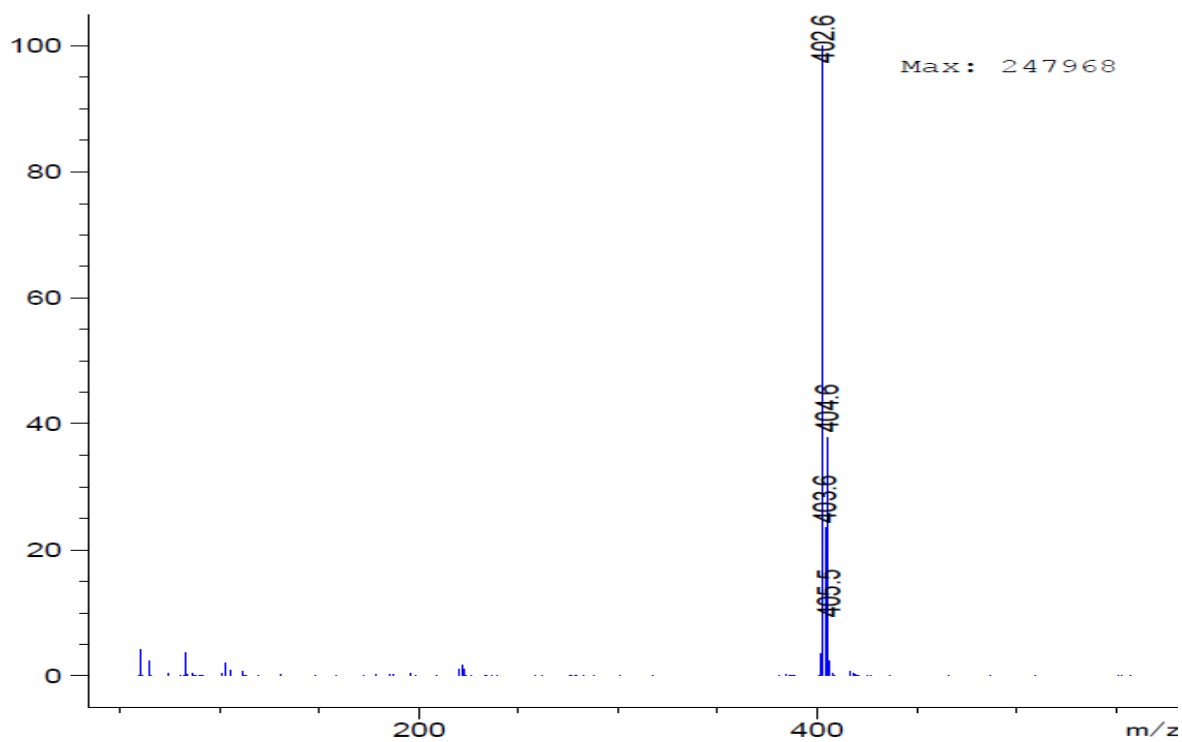
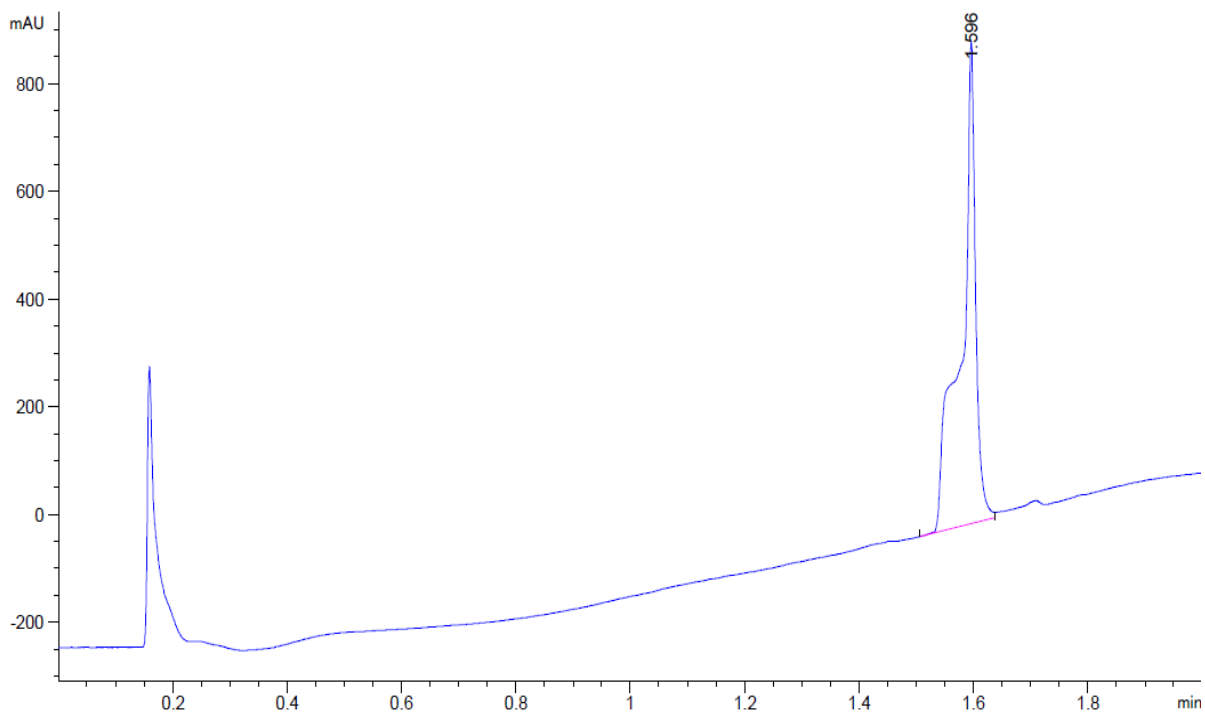
3.3.6. Priprava 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (13)



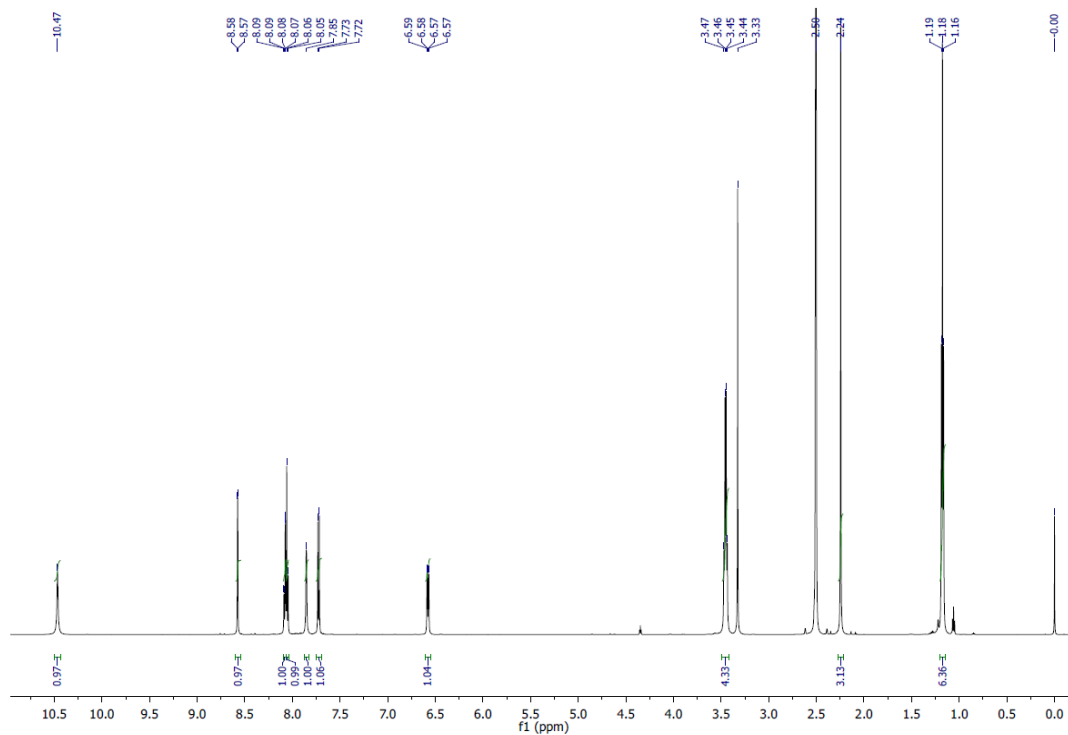
U Erlenmeyer tikvici od 25 ml suspendira se 0,46 g (2,5 mmol) 6-amino-2-klorbenzotiazola (**5**) u 4 ml H_2O te se uz miješanje na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji doda 0,35 ml H_2SO_4 i ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Postepeno se u obrocima dodaje 0,175 g (2,5 mmol) NaNO_2 otopljenog u 1,5 ml H_2O uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Kada je sva otopina NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetskoj miješalici i ledenoj kupelji još 20 minuta.

U Erlenmeyer tikvici od 100 ml otopi se 0,516 g (2,5 mmol) 3-(*N,N*-dietilamino)acetanilid (**10**) u 0,50 ml octene kiseline uz zagrijavanje do dobivanja bistre otopine te se potom razrijedi s 1,5 ml H_2O . Otopina se ohladi na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$ te joj se uz intenzivno miješanje u obrocima dodaju prethodno priređene otopine diazonijeve soli i 17 ml pufera HOAc/NaOAc (0,5 M, pH 5-6) uz održavanje temperature reakcije na $0-4\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što su otopine diazonijeve soli i pufera dodane, smjesa se ostavi miješati u ledenoj kupelji narednih 2 sata. Po završetku reakcije reakcijskoj smjesi je s 1M otopinom NaOH podešen pH na oko 7-8. Dobiveni produkt se filtrira preko sinter

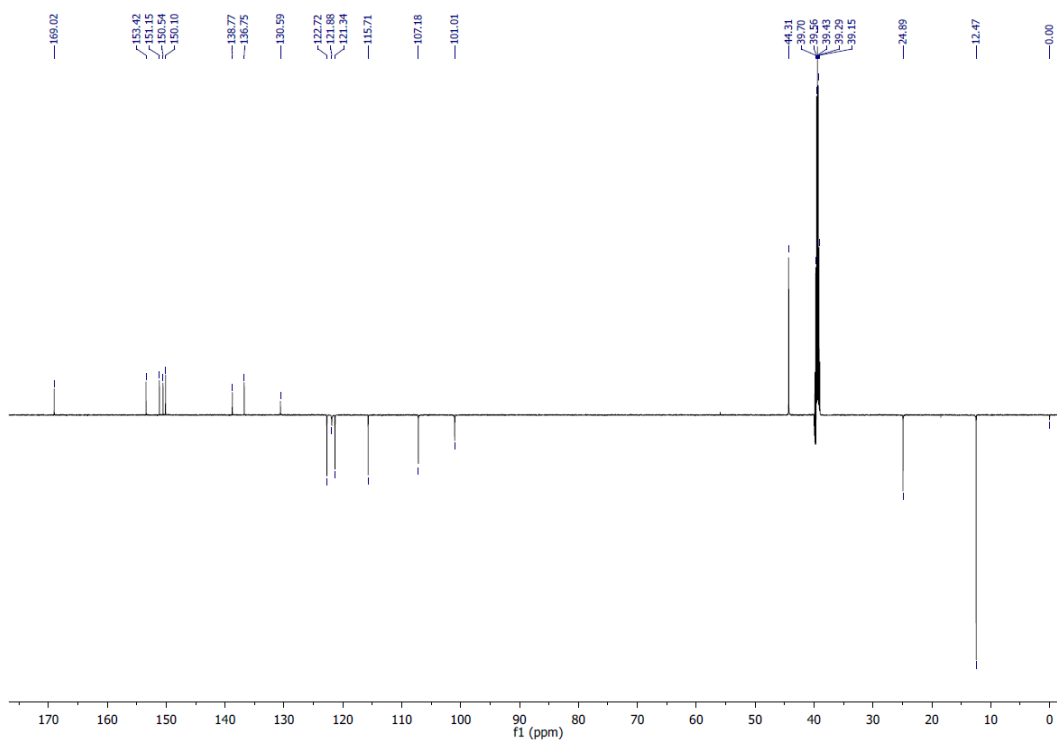
lijevka, ispere tri puta hladnom vodom i suši na zraku. Prekristalizacijom iz etanola dobiveno je 0,760 g (76 %) crvenog produkta. $t_m = 152-157\text{ }^\circ\text{C}$. UPLC (230 nm): 100 area %, MS (ESI) m/z : 402.6 ($M+H^+$). UV-Vis: $\lambda_{\max} = 478\text{ nm}$, $\epsilon = 55300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) = 10.47 (s, 1H, $-\text{NHCO}$), 8.58 (d, 1H, $J = 1.3\text{ Hz}$, Ar- H), 8.08 (dd, 1H, $J = 8.7\text{ Hz}$, $J = 1.7\text{ Hz}$, Ar- H), 8.05 (d, 1H, $J = 8.7\text{ Hz}$, Ar- H), 7.85 (s, 1H, Ar- H), 7.73 (d, 1H, $J = 9.3\text{ Hz}$, Ar- H), 6.58 (dd, 1H, $J = 9.3\text{ Hz}$, $J = 2.6\text{ Hz}$, Ar- H), 3.45 (q, 4H, $J = 7.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.24 (s, 3H, COCH_3), 1.18 (t, 6H, $J = 7.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) = 169.0 (s), 153.4 (s), 151.2 (s), 150.5 (s), 150.1 (s), 138.8 (s), 136.8 (s), 130.6 (s), 122.7 (d), 121.9 (d), 121.3 (d), 115.7 (d), 107.2 (d), 101.0 (d), 44.3 (t, 2C), 24.9 (q), 12.5 (q, 2C).



Slika 52. UPLC kromatograf i MS spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)-2-klorbenzotiazola (**13**)



Slika 53. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (**13**)

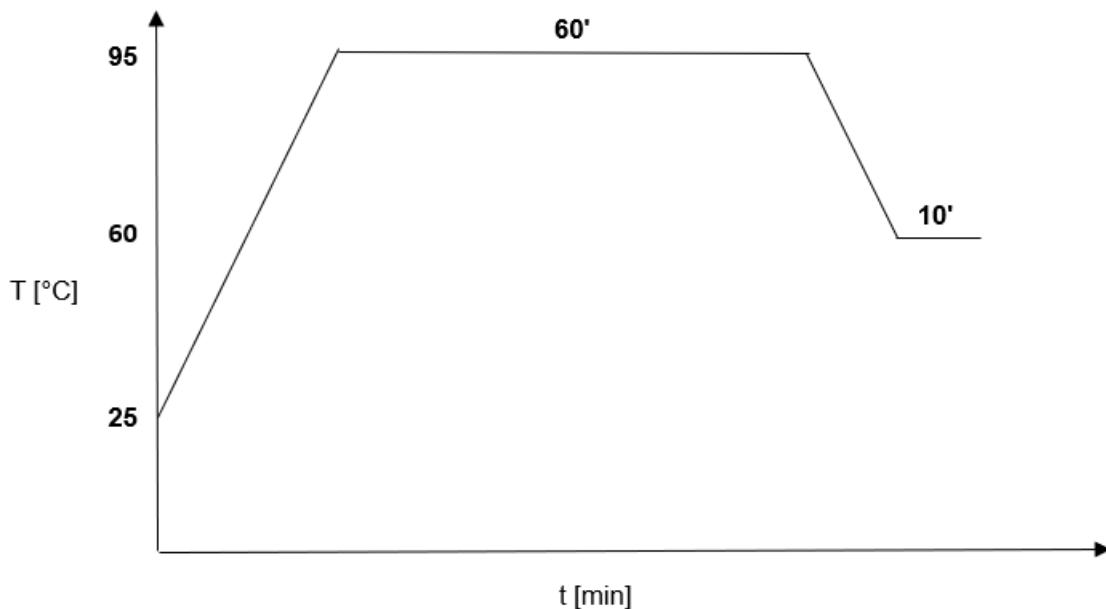


Slika 54. ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektar 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (**13**)

3.4. Primjena novih azo bojila na tekstilnim supstratima

3.4.1. Bojadisanje poliesterskog i poliamidnog vlakna

Bojadisanje poliesterskih i poliamidnih vlakana provedeno je u uređaju Polycolor, Mathis uz omjer kupelji (OK) 1:100 prema masi tekstilnih materijala. Masa poliesterskog i poliamidnog materijala iznosila je 0,4 g, a koncentracija bojila 0,25% (prema masi materijala). Vrijeme potrebno za bojadisanje uzoraka je 60 minuta na 95 °C (slika 55). Budući da spojevi nisu topljivi u vodi, bojila su otopljena prvo u malo metanola te zatim fino dispergirana u vodi. Završetkom procesa bojadisanja uzorci su temeljito isprani vrućom, te hladnom vodom i sušeni na zraku.



Slika 55. Shematski prikaz tehnološkog procesa bojadisanja

3.4.2. Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje i svjetlo

Nakon procesa bojadisanja uzorci su oprani u uređaju Polycolor, Mathis procesom standardnog pranja (*HR EN ISO 105-C06:2010*) u otopini od 0,5 g/l ECE-Color deterdženta, 30 minuta na 40 °C. Oprani uzorci isprani su hladnom vodom i sušeni na zraku. Obojadisani uzorci podvrgnuti su ispitivanju postojanosti na svjetlo pomoću instrumenta SDL Atlas Xenotest 440 (*ISO 105-B02+A1:2013*). Rezultati postojanosti

na pranje i svjetlo dani su ukupnom razlikom u boji (ΔE) koja se izračunava prema jednadžbi:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta h^\circ)^2}$$

Gdje je:

- ΔL^* – razlika u vrijednosti svjetline obojadenih tekstilnih materijala nakon i prije pranja
- ΔC^* – razlika u vrijednosti kromatičnosti obojadenih tekstilnih materijala nakon i prije pranja
- Δh° – razlika u vrijednosti tona uzorka obojadenih tekstilnih materijala i prije pranja

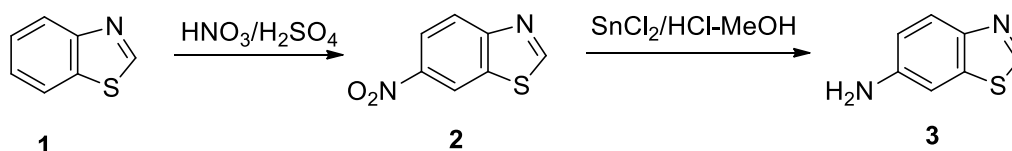
4. REZULTATI I RASPRAVA

Prvi cilj ovog rada bila je sinteza male biblioteke 6-azo-supstituiranih benzotiazolnih molekula, potpuna karakterizacija dobivenih novih benzotiazolnih azo bojila primjenom UV-Vis, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije te UPLC-MS spektrometrije.

Drugi cilj bio je provesti preliminarna ispitivanja osnovnih bojadisarskih svojstava dobivenih šest spojeva kao disperznih bojila za poliesterski (PES) i poliamidni (PA) tekstilni materijal.

4.1. Sinteza i spektroskopska karakterizacija bojila

Kao strategija sinteze ciljanih bojila odabrana je klasična metoda priprave azo spojeva temeljena na reakciji diazotacije aromatskih (heteroaromatskih) amina i kopulacije na supstituirane aniline. Prethodno je u okviru ovog laboratorija razvijena metoda sinteze 6-azobenzotiazolnih derivata [21, 22] polazeći iz 6-aminobenzotiazola kao diazotirajuće komponente, te je kao prvi sintetski zadatak trebalo prirediti 6-aminobenzotiazol prema reakcijskoj shemi prikazanoj na slici 56.

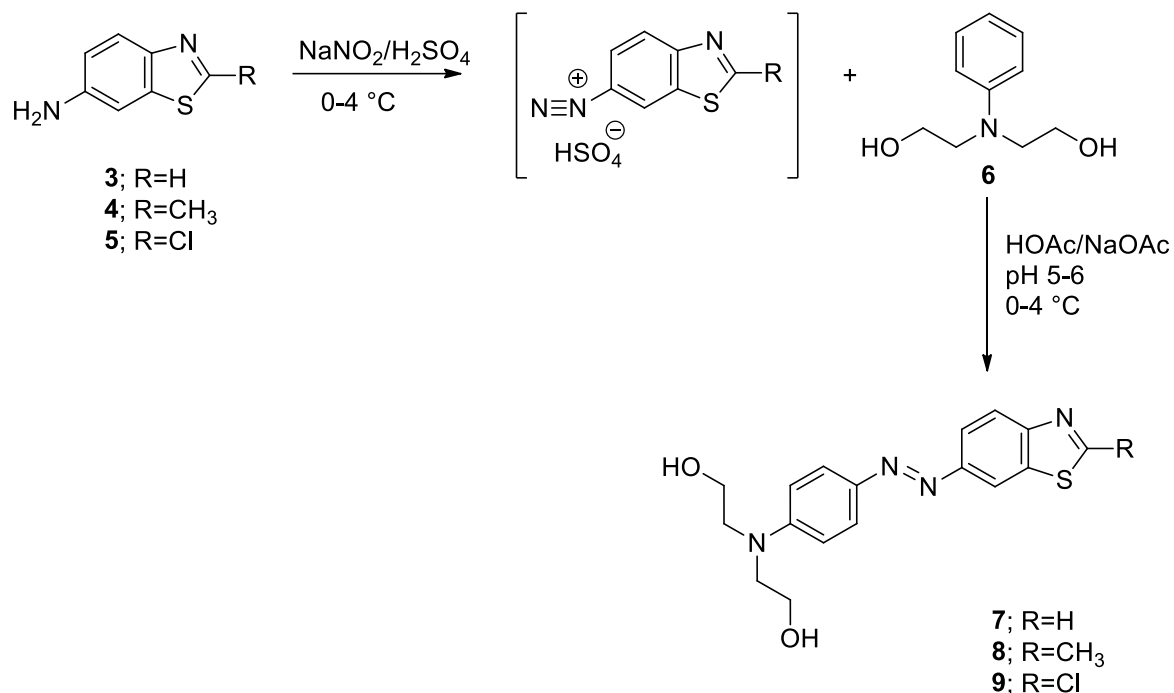


Slika 56. Shema sinteze 6-amino-2-benzotiazola (3)

Polazeći od komercijalno dostupnog benzotiazola (1), reakcijom nitiranja s dimećom dušičnom kiselinom, priređen je 6-nitrobenzotiazol (2) u iskorištenju od 36 %. Sljedeći reakcijski stupanj u nizu bila je priprava amino derivata 3 redukcijom s $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ u smjesi metanola i klorovodične kiseline. Iskorištenje na produktu primjenom ove metode bilo je vrlo dobrih 85 %. Struktura i čistoća opisanih spojeva potvrđena je primjenom UPLC-MS spektrometrije, ^1H NMR spektroskopije, te usporedbom temperature taljenja s literaturnim vrijednostima.

U okviru ovog rada htio se istražiti i utjecaj auksokromnih supstituenata na bojadisarske karakteristike 6-azobenzotiazolnih bojila uvedenih u položaj C-2

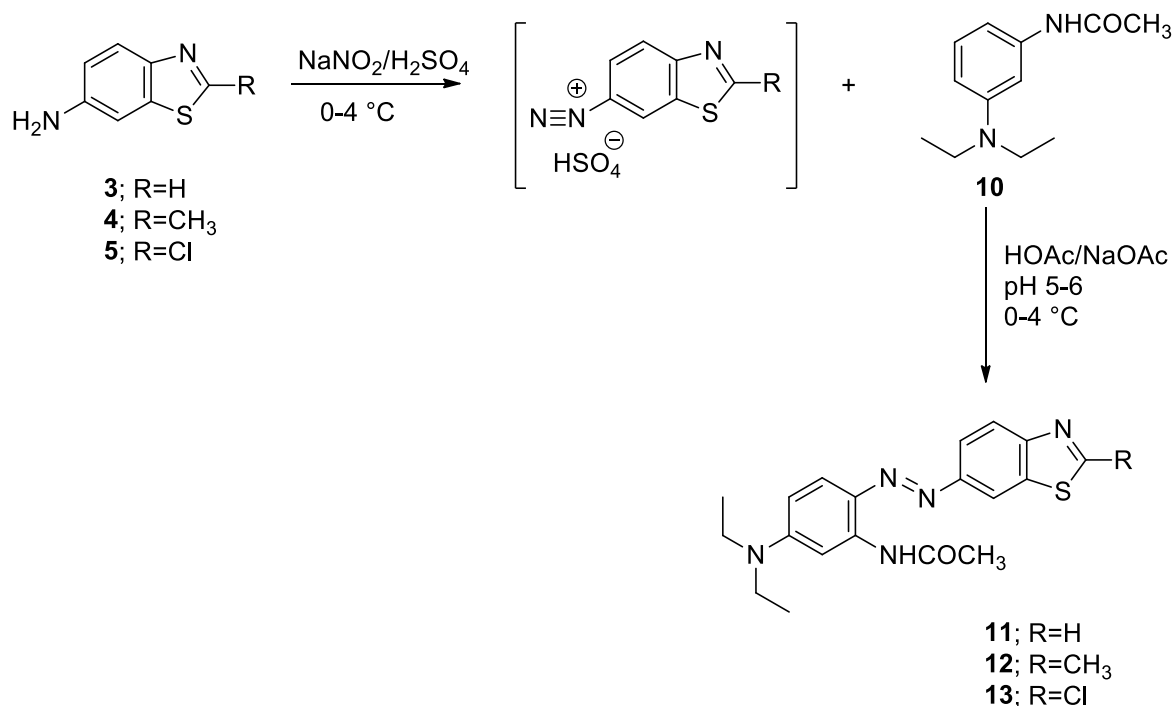
benzotiazolne jezgre, te su za tu svrhu odabrani 6-amino-2-metilbenzotiazol (**4**) i 6-amino-2-klorobenzotiazol (**5**) koji su prethodno priređeni prema opisanim sintezama [23]. Stoga su kao diazotirajuće komponente korištena tri 6-aminobenzotiazolna derivata (**3-5**), a kopulacije su provedene na 4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)anilinu (**6**) i 3-(*N,N*-dietilamino)acetanilidu (**10**) kao što je prikazano na slikama 57 i 58.



Slika 57. Reakcijska shema pripreve azo bojila (**7-9**)

Diazotacijom otopina odgovarajućih 6-aminosupstituiranih benzotiazola **3-5** u sulfatno kiselom mediju s otopinom natrijevog nitrita na temperaturi od 5-8 °C dobivena je diazonijeva sol koja nije izolirana, već je odmah korištena u reakciji kopulacije sa *N,N*-disupstituiranim anilinom **6** (slika 57). Reakcije kopulacije provedene su pri pH 5-6, a pH vrijednost otopina podešavana je postepenim dodatkom 1M otopine acetatnog pufera usporedno s dodavanjem otopina odgovarajućih diazonijevih soli. Reakcije su provođene na temperaturi od 4-5 °C, a sirovi produkti su izolirani nakon neutralizacije vodenom otopinom NaOH pri čemu su 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)benzotiazol (**7**) i 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazol (**8**) izolirani u odličnim iskorištenjima od 96 % i 91 % uz čistoću produkta višoj od 97 % određenoj na temelju UPLC kromatografa (slika 37 i slika 40).

Čisti 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazol (**9**) dobiven je nakon prekrizalizacije iz etanola u vrlo dobrom iskorištenju od 79 %.



Slika 58. Reakcijska shema priprave azo bojila (**11-13**)

Reakcijom kopulacije odgovarajućih otopina diazonijevih soli **3-4** sa supstituiranim acetanilidom **10** provedena je prema istoj eksperimentalnoj proceduri primijenjenoj za dobivanje azo bojila **7-9**, pri čemu su nakon prekrizalizacije dobiveni ciljani 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)benzotiazol (**11**), 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazola (**12**), 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazola (**13**) u vrlo dobrim iskorištenjima od 85 % za bojilo **11**, 80 % za bojilo **12** i 76 % za bojilo **13**. Čistoća produkata potvrđena je iz UPLC kromatografa i bila je veća od 99 % (slike 46, 49 i 52).

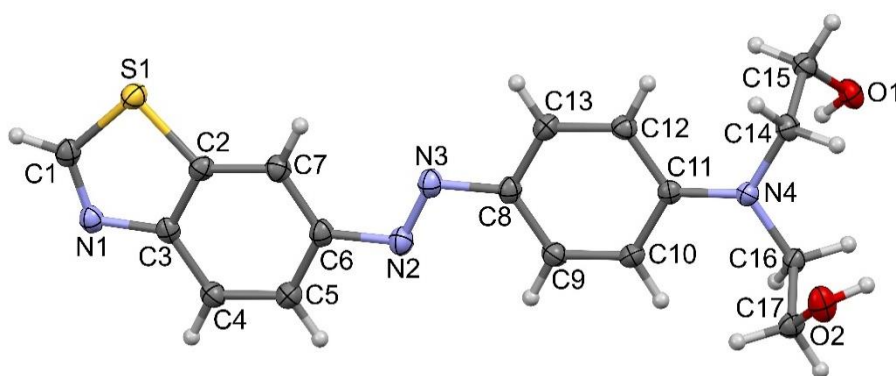
Pošto dobivena azo bojila (**7-9**) i (**11-13**) nisu poznata u literaturi bilo ih je potrebno potpuno spektroskopski karakterizirati, korištenjem komplementarnih spektroskopskih metoda UV-Vis, ¹H i ¹³C NMR, te spektrometrijom masa. Na ¹H NMR spektrima bojila **7** (slika 38), **8** (slika 41) i **9** (slika 44) snimljenim u DMSO-*d*₆ može se jasno uočiti područje spektra kod kojih se nalaze odgovarajući kemijski pomaci aromatskih protona u području od 6,5 – 8,5 ppm, te signal protona hidroksidne skupine na 4,8 ppm. Kemijski pomaci protona u *N,N*-dietilnim skupinama s odgovarajućim

vrijednostima integrala nalaze se na oko 3,6 ppm što je u skladu s literaturnim vrijednostima [24]. Na snimljenim ^1H NMR spektrima bojila **11** (slika 47), **12** (slika 50) i **13** (slika 53) snimljenim u $\text{DMSO-}d_6$ može se pored karakterističnih signala za aromatske protone jasno uočiti i odgovarajući signali protona acetilne skupine i to na 10,5 ppm za proton na dušiku, te na oko 2,2 ppm za protone metilne skupine. Također se nedvojbeno mogu dodijeliti i odgovarajući signali protona *N,N*-dietilnih skupina na 3.45 ppm za CH_2 skupine i na 1.18 ppm za CH_3 skupine.

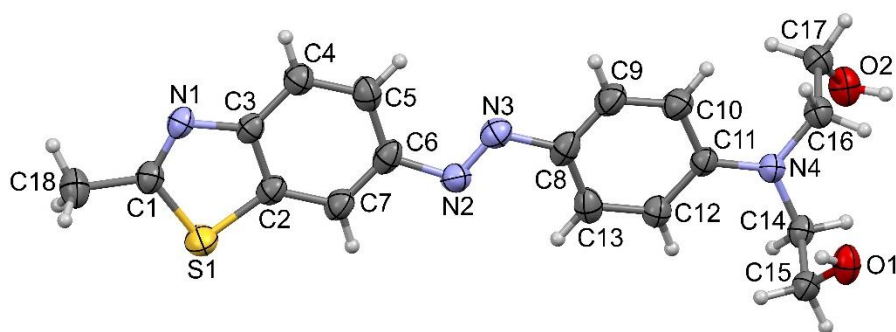
Iz ^{13}C NMR spektara bojila **7-9**, (slike 39, 42, 45) te bojila **11-13** (slike 48, 51, 54) snimljenih u $\text{DMSO-}d_6$ vidljiv je odgovarajući broj signala s različitim kemijskim pomacima koji odgovaraju broju magnetski neekvivalentnih ugljikovih atoma prisutnih u strukturama novopriređenih azo bojila.

Dodatni podatak koji potvrđuje strukture naših azo bojila dobiven je primjenom masene spektrometrije, pri čemu su dobivene vrijednosti omjera masa/naboj (m/z) u svim slučajevima odgovarale računskim vrijednostima za snimljena bojila (**7-9** i **11-13**). (slike 37, 40, 43, 46, 49 i 52)

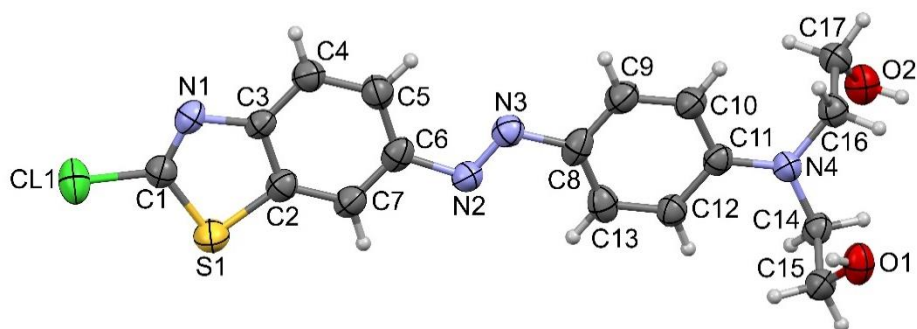
Prekristalizacijom azo bojila **7-9** iz etanola dobiveni su kristali pogodni za određivanje molekulske strukture primjenom difrakcije X-zraka na jediničnom kristalu, a na slikama 59, 60 i 61 prikazana je struktura bojila s oznakama atoma. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka uz razinu vjerojatnosti 40 % (**7**) i 30 % (**8** i **9**).



Slika 59: Molekulske struktura spoja **7**



Slika 60: Molekulske struktura spoja **8**

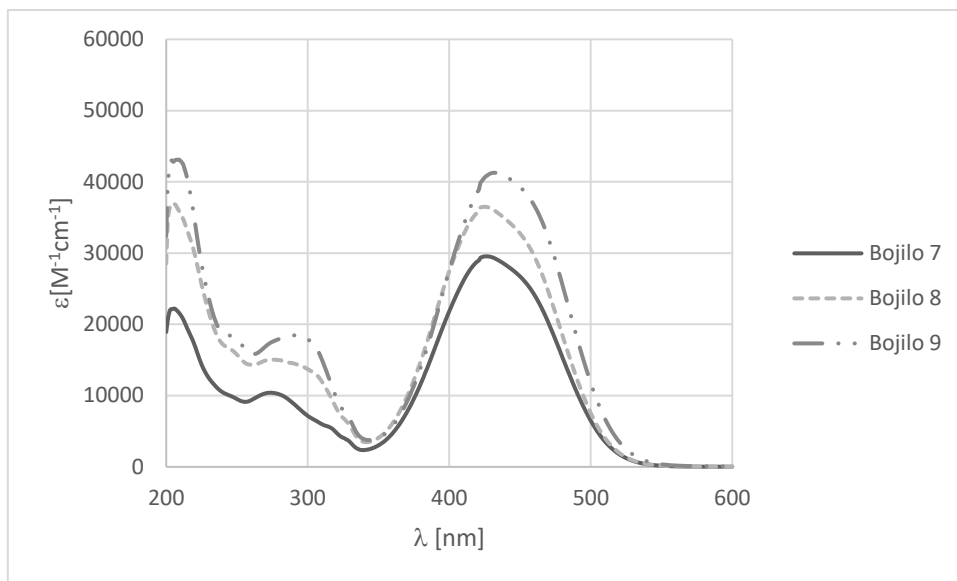


Slika 61: Molekulske struktura spoja **9**

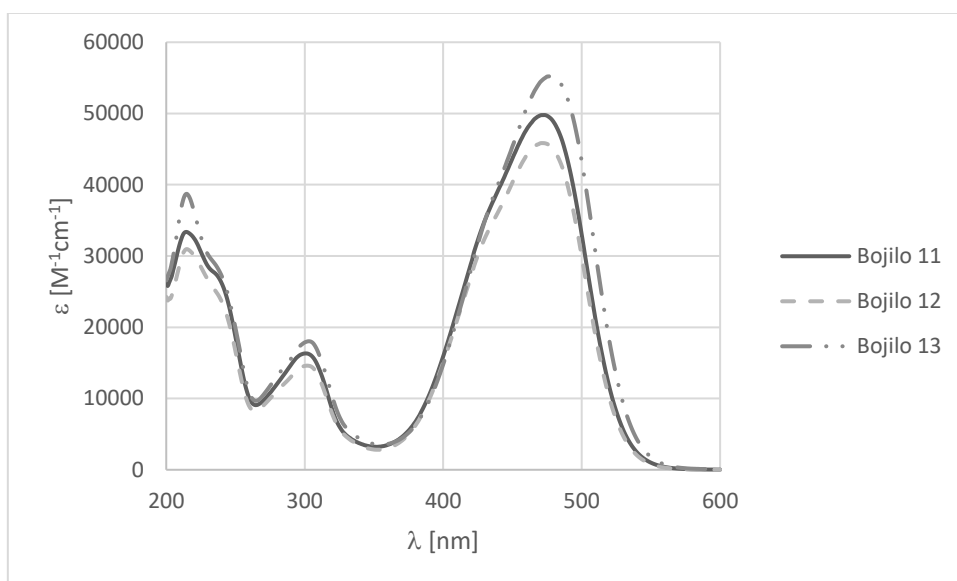
Snimanjem UV-Vis apsorpcijskih spektra u metanolu azo bojilima **7-9** (slika 62) i **11-13** (slika 63) dobiveni su spektri čije su karakteristične vrijednosti apsorbancije korištene za izračun molarnog apsorpcijskog koeficijenta ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) danog u tablici 2 sa pripadajućim vrijednostima valne duljine maksimuma apsorpcije u vidljivom dijelu spektra.

Tablica 2. Karakteristične vrijednosti maksimuma apsorpcije u vidljivom dijelu spektra. Za bojila **7-9** i **11-13**

Bojilo	λ_{max} [nm]	ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]	Bojilo	λ_{max} [nm]	ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]
7	426	29600	11	473	49800
8	424	36500	12	471	45900
9	433	41300	13	478	55300



Slika 62. UV-Vis apsorpcijski spektar bojila 7-9



Slika 63. UV-Vis apsorpcijski spektar bojila 11-13

Dobivene vrijednosti molarnih apsorpcijskih koeficijenata za dobivena bojila iznose od 29600 do 55300 $M^{-1}cm^{-1}$, što zadovoljava osnovni uvjet primjene spojeva kao potencijalnih bojila jer su im vrijednosti ϵ veće od 25000 $M^{-1}cm^{-1}$. Stoga su provedena preliminarna istraživanja bojadiserskih svojstava na tekstilnom materijalu.

4.2. Ispitivanje bojadisarskih svojstava

Dobivena azo bojila 7-9 i 11-13 nisu topljiva u vodi te se mogu svrstati prema strukturi u skupinu azo disperznih bojila pogodnih za bojadisanje hidrofobnih vlakana. Stoga se postupak bojadisanja proveo na poliesterskom (PES) i poliamidnom (PA) tekstilnom materijalu u koncentraciji bojila od 0,25 % na masu materijala u kupelji za bojadisanje. Dobivena obojenja na PES i PA tekstilnim materijalima su žutog do narančastog tona. Nakon procesa bojadisanja provedeno je ispitivanje postojanosti obojenja na pranje prema normi *HR EN ISO 105-C06:2010*, te su u tablici 3 i 4 prikazani obojadisani i obojadisani oprani uzorci.

Tablica 3. Fotografije obojadisanih i obojadisanih opranih uzoraka PES i PA materijala bojilima 7-9

	PES	PES OPRANI	PA	PA OPRANI
Bojilo 7				
Bojilo 8				
Bojilo 9				

Tablica 4. Fotografije obojadisanih i obojadisanih opranih uzoraka PES i PA materijala bojilima 11-13

	PES	PES OPRANI	PA	PA OPRANI
Bojilo 11				
Bojilo 12				
Bojilo 13				

Mjerenje spektralnih vrijednosti obojadisanih i obojadisanih opranih uzoraka provedeno je pomoću spektrofotometra Datacolor 850, pri čemu su dane vrijednosti pomoću CIE $L^*a^*b^*$, gdje L^* predstavlja svjetlinu, a^*/b^* koordinate boje, C^* kromatičnost, h^* ton boje, te ΔE ukupnu razliku u boji. Karakteristične vrijednosti kolorimetrijskih parametara dane su u tablicama 5-10.

Tablica 5. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 7

Bojilo 7		L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	91,25	2,33	16,21	16,38	81,83	/
	Oprani	88,82	2,17	16,12	16,26	82,34	2,50
PA	Bojadisani	78,14	17,23	78,79	80,65	77,66	/
	Oprani	79,42	14,22	70,27	71,69	78,56	9.13

Tablica 6. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 8

Bojilo 8		L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	91,84	0,04	18,95	18,97	87,58	/
	Oprani	98,26	0,98	15,00	15,04	86,26	6,36
PA	Bojadisani	77,89	18,55	80,77	82,88	77,06	/
	Oprani	79,09	15,97	77,41	79,05	78,34	4,40

Tablica 7. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 9

Bojilo 9		L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	89,28	2,28	31,28	31,36	85,84	/
	Oprani	89,78	1,59	27,89	27,93	86,74	3,50
PA	Bojadisani	75,18	26,33	86,53	90,45	73,08	/
	Oprani	74,72	25,96	86,18	90,00	73,24	0,69

Tablica 8. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 11

Bojilo 11		L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	76,46	28,31	46,48	54,42	58,66	/
	Oprani	77,39	22,89	42,48	48,25	61,68	4,64
PA	Bojadisani	71,55	35,99	72,98	81,37	63,75	/
	Oprani	72,07	34,57	70,46	78,49	63,87	2,94

Tablica 9. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 12

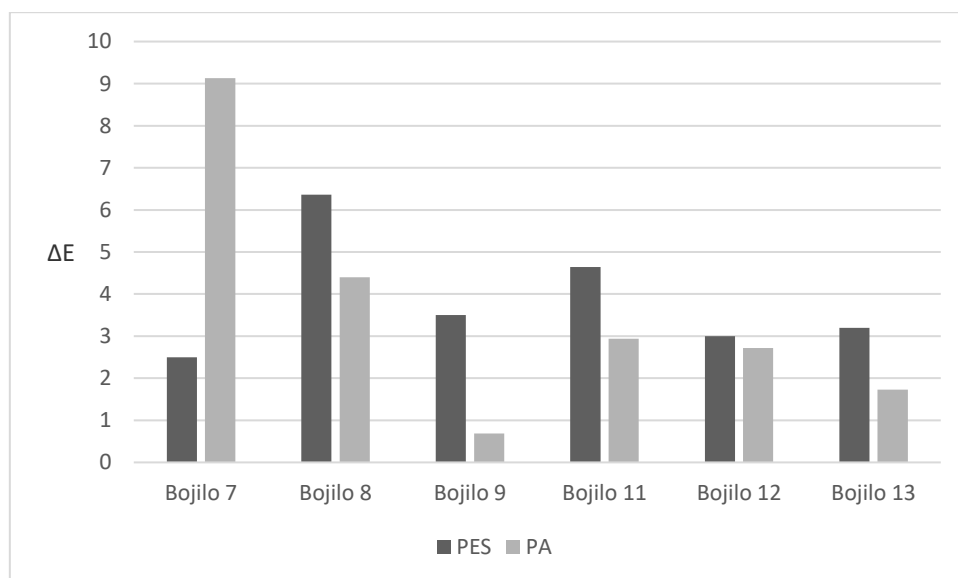
Bojilo 12		L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	78,72	25,56	46,05	52,66	60,97	/
	Oprani	78,69	20,67	42,87	47,59	64,25	3,00
PA	Bojadisani	72,94	29,72	66,04	72,42	65,77	/
	Oprani	73,74	30,37	68,55	74,98	66,11	2,72

Tablica 10. Kolorimetrijski parametri bojadisanih uzoraka bojilom 13

Bojilo 13		L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
PES	Bojadisani	76,12	31,92	42,55	53,19	53,12	/
	Oprani	74,17	29,79	41,33	50,89	54,30	3,20
PA	Bojadisani	70,27	42,10	65,01	77,46	57,07	/
	Oprani	68,15	36,87	58,96	69,54	57,98	1,73

Kolorimetrijski parametri koordinate boje a*/b* potvrđuju da se tonovi obojenja kreću u području žutog do crvenog tona. Na temelju vrijednosti kromatičnosti C* (tablice 5-10) uočava se veće iscrpljenje bojila na PA tekstilnom materijalu u odnosu na PES uzorak i ti rezultati su u skladu s vrijednostima svjetline koja je manja kod PA tekstilnog materijala. Iz tablica možemo uočiti pravilnost da se nakon pranja kromatičnost smanjuje, a ton boje povećava u malim vrijednostima kod svih uzoraka. Na temelju dobivenih vrijednosti ΔE prikazanih grafički na slici 64 vidimo općenito da je postojanost na pranje dobra i da ovisi o strukturama molekula. Možemo uočiti kod PA uzoraka da postoje velike razlike postojanosti obojenja, te se za niz bojila 7-9 uočava

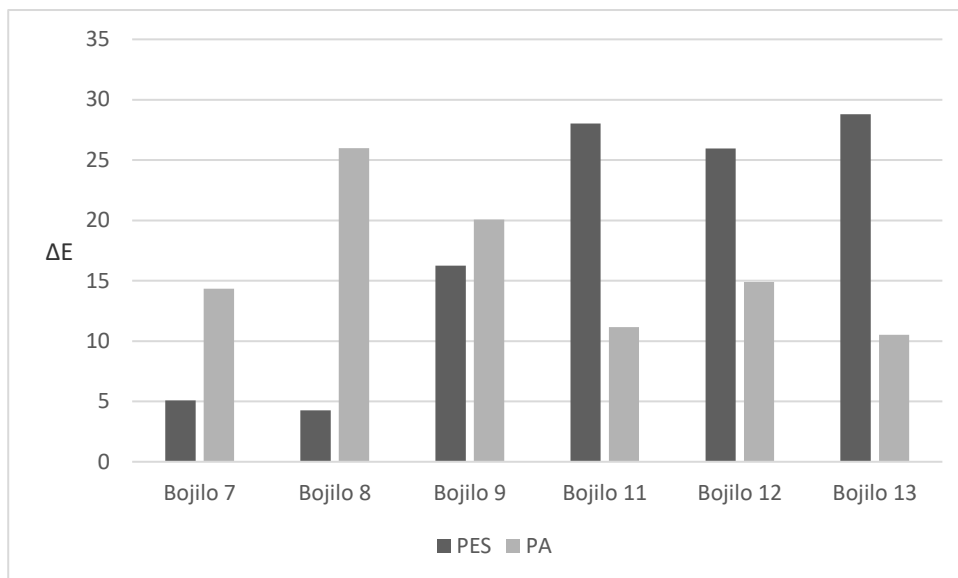
ovisnost postojanosti o supstituentima u položaju C-2 benzotiazola. Isti trend nije uočen kod niza bojila **11-13**, te se takve razlike ne mogu povezati sa strukturom bojila. Pokazalo se da PA materijal obojaden s 2-klor supstituiranim 6-azo benzotiazolom **9** ima odličnu postojanost na pranje ($\Delta E = 0,69$).



Slika 64. Grafički prikaz ukupne razlike u boji bojadisanih PES i PA tekstilnih materijala nakon pranja

Obojadeni uzorci podvrgnuti su također i ispitivanju postojanosti na svjetlo pomoću instrumenta SDL Atlas Xenotest 440 (*ISO 105-B02+A1:2013*). Ispitivanje na otpornost na svjetlo provedeno je izlaganjem obojadisanih uzoraka Xenon lampi 75 sati, te su zatim uzorcima određene ΔE vrijednosti koje su grafički prikazane na slici 65.

Na temelju dobivenih vrijednosti ΔE vidljivo je da je postojanost na svjetlo lošija od postojanosti na pranje i da je ovisna o strukturi bojila i vlakana. Nadalje, kod PES uzoraka obojadisanih bojilom **7** i **8** osrednja je promjena obojenja u odnosu na ostala bojila, te da je za niz azo bojila **7-9** lošija postojanost na svjetlo za PA u odnosu na niz bojila **11-13**. Isti niz bojila pokazao je najslabiju postojanost na svjetlo PES uzoraka kod kojih nema velike promjene koja ne ovisi o strukturi bojila.



Slika 65. Grafički prikaz ukupne razlike u boji bojadisanih PES i PA tekstilnih materijala nakon metode osunčavanja (Xenotest)

5. ZAKLJUČAK

- Višestupnjevatom sintezom polazeći iz benzotiazola priređen je 6-aminobenzotiazol (**3**). Uz njega 6-amino-2-metilbenzotiazol (**4**) i 6-amino-2-klorobenzotiazol (**5**) su poslužili kao diazotirajuće komponente za reakcije kopulacije na komercijalno dostupnim 4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)anilinu (**6**) i 3-(*N,N*-dietilamino)acetanilidu (**10**).
- Pronađena je učinkovita sinteza ciljanih azo bojila optimiranjem reakcijskih uvjeta, te su priređeni dosad neopisani spojevi u visokim iskorištenjima kako slijedi:
 - 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)benzotiazol (**7**) 96 %,
 - 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)-2-metilbenzotiazol (**8**) 91 %,
 - 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)-2-klorobenzotiazol (**9**) 79 %,
 - 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)benzotiazol (**11**) 85 %,
 - 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)-2-metilbenzotiazol (**12**) 80%,
 - 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil) diazenil)-2-klorobenzotiazol (**13**) 76%
- Struktura do sada neopisanim spojevima **7-9** i **11-13** dokazana je primjenom ¹H i ¹³C NMR spektroskopije i masene spektrometrije, a snimanjem kvantitativnih UV-Vis spektara određen je molarni apsorpcijski koeficijent.
- Dobivenim kristalima azo bojila **7-9** određena je molekulska struktura primjenom difrakcije X-zraka na jediničnom kristalu.
- Dobivena bojila nisu topljiva u vodi, imaju visoki molarni apsorpcijski koeficijent, te se mogu primijeniti kao disperzna bojila za hidrofobna vlakna.
- Provedeno bojadisanje na PES i PA tekstilnim materijalima pokazalo je obojenja žutog do narančastog tona.
- Svih šest ispitivanih bojila imaju dobra primjenska svojstva za bojadisanje PA tekstilnih materijala, dok su se za PES mtekstilni materijal dobrima pokazala bojila **11-13**
- Sva ispitana bojila imaju bolju postojanost na pranje dok je postojanost na svjetlost lošija.

6. ZAHVALE

Zahvaljujemo našem mentoru prof.dr.sc. Liviu Racanéu na pruženoj prilici za učenjem, prenesenom znanju, savjetima, strpljenju, povjerenju, te iskustvu koje je značajno doprinijelo našem profesionalnom razvoju.

Zahvaljujemo i prof.dr.sc. Ani Sutlović na povjerenju, susretljivosti i stručnoj pomoći kod ispitivanja bojadisarskih svojstava.

Velika hvala prof.dr.sc. Mariu Cetini na izdvojenom vremenu kako bi nam odredio molekulske strukture bojila, te hvala stručnim suradnicama Veroniki Lovreškov i Tei Kaurin na odvojenom vremenu kako bi nam pružile potrebnu pomoć.

Također, zahvaljujemo našim obiteljima i bližnjima na podršci tijekom izrade ovog rada.

7. LITERATURA

- [1] Zollinger, H.: Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3 ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Irfan, A.; Batool, F.; Zahra Naqvi, S.A.; Islam, A.; Osman, S.M.; Nocentini, A.; Alissa, S.A.; Supuran, C.T.: Benzothiazole derivatives as anticancer agents, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **35** (2020): 265-279. doi: 10.1080/14756366.2019.1698036.
- [3] Cascioferro, S.; Parrino, B.; Carbone, D.; Schillaci, D.; Giovannetti, E.; Cirrincione, G.; et al: Thiazoles, Their Benzofused Systems, and Thiazolidinone Derivatives: Versatile and Promising Tools to Combat Antibiotic Resistance, *Journal of Medicinal Chemistry*, **63** (2020): 7923–7956. doi: 10.1021/acs.jmedchem.9b01245
- [4] Hunger K.: Industrial Dyes, VCH, Meinhem 2003.
- [5] Ghanavatkar, C.W.; Mishra, V.R.; Sekar, N.: Review of NLOphoric azo dyes – Developments in hyperpolarizabilities in last two decades, *Dyes and Pigments* **191** (2021): 109367. doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109367
- [6] Towns, A.D: Developments in Azo Disperse Dyes Derived from Heterocyclic Diazo Components, *Dyes and Pigments*, **42** (1999): 3–28. doi: 10.1016/S0143-7208(99)00005-4.
- [7] Christie R.M.: Color Chemistry, Royal Society of Chemistry, USA, 2001.
- [8] Parac-Osterman, Đ., Karaman, B.: Osnove teorije bojenja tekstila, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2013.
- [9] Tralić-Kulenović, V.; Karaman, B.; Fišer-Jakić, L.: Uvod u organsku kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2004.
- [10] Schaffer, A., Chemie der farbstoffe und deren anwendung, T. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1963.

- [11] Moradi Rufchahi, E.O.; Yousefi, H.; Mohammadinia, M: Synthesis and spectral properties of some azo disperse dyes containing a benzothiazole moiety, *Journal of Molecular Liquids*, **188** (2013), 173-177. doi: 10.1016/j.molliq.2013.08.021
- [12] Garcia-Amorós, J.; Maerz, B.; Reig, M.; Cuadrado, A.; Blancafort, L.; Samoylova, E.; Velasco, D.: Picosecond Switchable Azo Dyes, *Chemistry - A European Journal*, **25** (2019): 7726-7732. doi: 10.1002/chem.201900796
- [13] Yu, J.; Tang, J.; Wang, X.; Du, J.; Xu, C.; Zhang, S.: Synthesis of benzothiazole-azo disperse dyes for high resistance to alkaline treatments and peroxide bleaching. *Pigment & Resin Technology*, **51** (2021): 186-193. doi: 10.1108/prt-10-2020-0113
- [14] Manjunatha, B.; Bodke, Y.; Nagaraja, O.; Lohith, T.N.; Nagaraju, G.; Sridhar, M.A.: Coumarin-Benzothiazole Based Azo Dyes: Synthesis, Characterization, Computational, Photophysical and Biological Studies, *Journal of Molecular Structure*, **1246** (2021): 131-170. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131170
- [15] Mishra, V.; Ghanavatkar, C.; Mali, S.; Qureshi, S.; Chaudhari, H.; Sekar, N.: Design, synthesis, antimicrobial activity and computational studies of novel azo linked substituted benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole derivatives, *Computational Biology and Chemistry*, **78** (2019): 330-337. doi: 10.1016/j.compbiolchem.2019.01.003
- [16] Ghanavatkar, C.; Mishra, V.; Sekar, N.: Benzothiazole-pyridone and benzothiazole-pyrazole clubbed emissive azo dyes and dyeing application on polyester fabric: UPF, biological, photophysical and fastness properties with correlative computational assessments, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **230** (2020): 118064. doi: 10.1016/j.saa.2020.118064
- [17] Santos, P.F.; Reis, L.V.; Duarte, I.; Serrano, J.P.; Almeida, P.; Oliveira, A.S.; Vieira Ferreira, L.F.: Synthesis and photochemical evaluation of iodinated squarylium cyanine dyes, *Helvetica Chimica Acta*, **88** (2005): 1135-1143. doi: 10.1002/hlca.200590084

- [18] Katz, L.: Antituberculous compounds. II. 2-Benzalhydrazinobenzothiazoles, *Journal of the American Chemical Society*. **73** (1951): 4007-4010.
- [19] Ward, E.R.; Poesche, W.H.: A Quantitative Study of the Nitration of Benzothiazole, *Journal of the Chemical Society*, (1961): 2825-2828. doi: 10.1039/jr9610002825.
- [20] Boggust, W.A.; Cocker, W.: Experiments in the Chemistry of Benzthiazole, *Journal of the Chemical Society*, (1949): 355-362. doi: 10.1039/jr9490000355.
- [21] Pavlović, G.; Racané, L.; Čičak, H.; Tralić-Kulenović, V.: The synthesis and structural study of two benzothiazolyl azo dyes. X-ray crystallographic and computational study of azo-hydrazone tautomerism, *Dyes and Pigments*, **83** (2009): 354-362. doi:10.1016/j.dyepig.2009.06.002
- [22] Racané, L., Mihalić, Z., Cerić, H.; Popović, J.; Tralić-Kulenović, V.: Synthesis, structure and tautomerism of two benzothiazolyl azo derivatives of 2-naphthol: A crystallographic, NMR and computational study, *Dyes and pigments*, **96** (2013): 672-678. doi:10.1016/j.dyepig.2012.10.009
- [23] Krmpotić, V.: Sinteza i bojadisarska svojstva novih izomernih benzotiazolnih anionskih azo bojila, 2016., diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet
- [24] Palleros, D.: Experimental organic chemistry, Wiley & Sons, New York, 2000, 719-7741.

8. SAŽETAK

Magda Relić, Mario Herceg

Sinteza, karakterizacija i ispitivanje bojadisarskih svojstava novih azo benzotiazolnih spojeva kao disperznih bojila

Aromatski i heteroaromatski azo spojevi predstavljaju najbrojniju i najrazličitiju skupinu sintetskih bojila s primjenom ne samo kao bojila za tekstil, već i u mnogim drugim područjima industrije: za bojenje različitih supstrata, biološko-medicinska istraživanja, u području nelinearne optike, te skladištenja optičkih podataka. Aromatske diazo komponente, u sintezi azo bojila, sve češće se zamjenjuju heteroaromatskim diazo komponentama jer priređena heterociklička azo bojila pokazuju bolja bojadisarska svojstva kao što su ton boje i svjetlina, te bolju postojanost na svjetlo u usporedbi s odgovarajućim karbocikličkim azo bojilima. U okviru ovog rada razvijena je učinkovita metoda sinteze male biblioteke 6-azo-supstituiranih benzotiazolnih molekula reakcijama diazotacije tri 6-amino supstituiranih derivata benzotiazola te kopulacijom odgovarajućih diazonijevih soli na dva *N,N*-disupstituirana anilinska derivata. Na taj način su priređeni dosad neopisani: 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil) diazenil)benzotiazol (**7**), 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazol (**8**), 6-((4-*N,N*-bis(2-hidroksietil)aminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazol (**9**), 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)benzotiazol (**11**), 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-metilbenzotiazol (**12**), 6-((4-*N,N*-dietilamino-2-acetilaminofenil)diazenil)-2-klorbenzotiazol (**13**), u visokim iskorištenjima od 76–96 %. Sva dobivena azo bojila karakterizirana su primjenom UV-Vis, ¹H i ¹³C NMR spektroskopije i masene spektrometrije, a spojevima **7-9** molekulska struktura određena je primjenom X-zraka. Dobivena bojila nisu topljiva u vodi, imaju visoki molarni apsorpcijski koeficijent, te su ispitana kao disperzna bojila za PES i PA tekstilni materijal. Svih šest ispitivanih bojila imaju dobra primjenska svojstva za bojadisanje PA tekstilnih materijala, dok su se za PES tekstilni materijal dobrima pokazala bojila **11-13**. Sva ispitana bojila imaju bolju postojanost na pranje dok je postojanost na svjetlost lošija.

Ključne riječi: azo-benzotiazol, disperzna bojila, sinteza, bojadisanje, postojanost obojenja

9. SUMMARY

Magda Relić, Mario Herceg

Synthesis, characterization and investigation of dyeing properties of new azo benzothiazole compounds as disperse dyes

Aromatic and heteroaromatic azo compounds represent the most numerous and diverse group of synthetic dyes, used not only as textile dyes, but also in many other different industry fields: for dyeing various substrates, biological-medical research, in the field of nonlinear optics and optical data storage. Aromatic diazo components, in the synthesis of azo dyes, are increasingly being replaced by heteroaromatic diazo components because the prepared heterocyclic azo dyes show better dyeing properties such as color tone and brightness, and better light fastness compared to the corresponding carbocyclic azo dyes. In this work, an efficient method for the synthesis of a small library of 6-azo-substituted benzothiazole molecules by diazotization reactions of three 6-amino-substituted benzothiazole derivatives and by copulation of the corresponding diazonium salts to two *N,N*-disubstituted aniline derivatives was developed. In this way, the following new compounds have been prepared: 6-((4-*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)aminophenyl)diazenyl)benzothiazole (**7**), 6-((4-*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)aminophenyl)diazenyl)-2-methylbenzothiazole (**8**), 6-((4-*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)aminophenyl)diazenyl)-2-chlorobenzothiazole (**9**), 6-(4-*N,N*-diethylamino-2-acetylaminophenyl)diazenyl)benzothiazole (**11**), 6-((4-*N,N*-diethylamino-2-acetylaminophenyl)diazenyl)-2-methylbenzothiazole (**12**), 6-(4-*N,N*-diethylamino-2-acetylaminophenyl)diazenyl)-2-chlorobenzothiazole (**13**), in high yields of 76–96%. All azo dyes obtained were characterized by UV-Vis ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry, and the molecular structure of compounds **7-9** was determined using X-rays. The obtained dyes are not soluble in water, have a high molar absorption coefficient, and have been tested as disperse dyes for PES and PA textile material. All six tested dyes have good application properties for dyeing PA textile materials, while dyes **11-13** proved to be good for PES textile material. All tested dyes have better resistance to washing, while resistance to light is worse.

Keywords: azo-benzothiazole, disperse dyes, synthesis, dyeing, color fastness

10. ŽIVOTOPISI

Magda Relić rođena je 6. lipnja 1998. godine u Zagrebu. Osnovnoškolsko obrazovanje stekla je pohađajući OŠ Samobor, a srednjoškolsko obrazovanje pohađajući opću gimnaziju A. G. Matoša u Samoboru. Preddiplomski studij Tekstilna tehnologija i inženjerstvo upisala je 2017. godine na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, te se opredijelila na smjer Tekstilna kemija, materijali i ekologija. Preddiplomski studij završila je 2020. godine obranom završnog rada pod mentorstvom prof. dr. sc. Livia Racanéa na temu "Sinteza novih 2,5-supstituiranih furana kao potencijalnih bojila". Godine 2020. upisala je prvu godinu diplomskog studija. Tijekom studiranja radila je kao demonstrator u okviru vježbi na kolegijima Bojadenje tekstila, Metrika boja, Organska kemija I i Kemija bojila, te uz redovne studentske obaveze obavljala razne studentske poslove. Također, volontirala je u organiziranju Međunarodnog dana boja 2019., te realizaciji Europske noći istraživača.

Mario Herceg rođen je 21. rujna 1993. godine u Zagrebu. Osnovnoškolsko obrazovanje stekao je pohađajući OŠ Trnsko, a srednjoškolsko obrazovanje pohađajući Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga. 2017. godine upisuje studij Tekstilna tehnologija i inženjerstvo na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, te se opredjeljuje za smjer Tekstilna kemija, materijali i ekologija. Preddiplomski studij završava 2020. godine obranom završnog rada na temu „Metode direktnog ariliranja tiofena upotrebom metalnih katalizatora“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Livia Racanéa. Po završetku preddiplomskog studija upisuje diplomski studij Tekstilna tehnologija i inženjerstvo na istoimenom Fakultetu. Tijekom studija sudjeluje na raznim volonterskim projektima na fakultetu (Međunarodni dan boja i Europska noć istraživača), obavlja ulogu demonstratora na kolegijima Organska kemija I i Kemija bojila. 2022. godine upisuje i obavlja izborni kolegij Stručna praksa u tekstilnoj tvrtki Labtex d.o.o. Od osobnih vještina može istaknuti rad na računalu i komunikativnost stečenu obavljanjem raznih studentskih poslova. Uz školovanje aktivno igra odbojku.