

**ÇEŞİTLİ İNDOL TÜREVLERİNDEN YENİ FENİLAZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

Nusret Tuna BİÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2010
ANKARA**

Nusret Tuna BİÇER tarafından hazırlanan “ÇEŞİTLİ İNDOL TÜREVLERİNDEN YENİ FENİL AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Zeynel SEFEROĞLU

.....
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi.

Prof. Dr. Süleyman PATİR

.....
Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Doç Dr. Zeynel SEFEROĞLU

.....
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi.

Tarih: 28/04/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nusret Tuna BİÇER

**ÇEŞİTLİ İNDOL TÜREVLERİNDEN YENİ FENİLAZO
BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

N.Tuna BİÇER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Nisan 2010

ÖZET

Bu çalışmada bazı indol türevleri ile, seyreltik HCl/NaNO₂ içinde diazolanın çeşitli 4-süstitüe anilin türevleri ile kenetlenmesinden fenilazo boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ve kütle spektrumu ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının DMSO'da ve asidik metanol çözeltisinde uzun dalga boyuna doğru kaydığı gözlemlendi. Ayrıca, absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent ve asit-baz etkisi de incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Fenilazo boyarmaddeleri, İndol türevleri, Azo-Hidrazon Tautomerisi, Azo boyar maddelerine çözücü etkisi
Sayfa Adedi : 187
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Zeynel SEFEROĞLU

**THE SYNTHESIS OF NEW PHENYLAZO DYES FROM VARIOUS INDOL
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION
SPECTRA**

(M.Sc. Thesis)

N.Tuna BİÇER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2010

ABSTRACT

In this study, the phenylazo dyes were prepared by coupling various indole derivatives with 4-substitue aniline derivatives diazotized in dilute HCl/NaNO₂. The compounds were characterized by spectrophotometric methods and mass spectroscopy. Visible absorption spectra of the dyes were examined in various solvents and the absorption maxima of dyes were observed to shift to more long wavelength in DMSO and acidic methanolic solution. In addition, the effects of substituent and acid-base on the absorption spectra of the dyes were also examined.

Science Code : 201.1.112

**Key Words : Phenylazo dyes, Indole derivatives, Azo-Hydrazone
Tautomerism, Solvent Effect**

Page Number: 187

Adviser : Doç.Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve içten davranışları ile rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan Sayın Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım ve yüksek lisans tezim süresince yaptığı olumlu katkılarından dolayı sevgili hocam Prof.Dr. Nermin ERTAN'a teşekkür ederim.

Sevgili arkadaşım Araş.Gör. Ergin YALÇIN 'a bana gösterdiği anlayıştan ötürü özellikle teşekkür ederim. Uyumlu ve anlayışlı davranışlarından dolayı ayrıca yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Banu KÖSE, Araş.Gör. Aytül SAYLAM ve Araş.Gör. M. Emin ÇELİK'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım ve yüksek lisans tezim boyunca desteklerini esirgemeyen aileme de teşekkür ederim

Tüm tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, inanılmaz sabır ve hoşgörü gösteren eşim Arzu Zeynep YILDIRIM BİÇER'e sonsuz teşekkür ederim.

.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Renk ve Renklendiriciler.....	3
2.2. Renklendiricilerin Sınıflandırılması.....	4
2.3. Boyarmaddelerin Tarihçesi	6
2.4. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	8
2.4.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	8
2.4.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	9
2.4.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler	12
2.5. Azo Boyarmaddeler.....	13
2.5.1. Azo boyarmaddelerin yapısı.....	14
2.5.2. Azo boyarmaddelerinde geometrik izomerlik.....	14
2.5.3. Azo boyarmaddelerinde gözlenen tautomerleşmeler.....	15
2.6. Dispers Azo Boyarmaddeler.....	17
2.6.1. Karbosiklik dispers azo boyarmaddeler.....	18

	Sayfa
2.7. İndol ve Bazı Önemli Türevleri.....	20
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	24
3.1. Araç ve Gereçler.....	24
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	24
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	24
3.2. Azo Boyarmaddelerin Sentez Yöntemleri.....	24
3.3. Yöntem.....	25
3.3.1. Diazolama tepkimeleri.....	25
3.3.2. Kenetlenme tepkimeleri.....	29
4. DENEL KISIM.....	31
4.1. Azo Bileşiklerin Sentezi.....	31
4.2 Kenetlenme bileşeni çözeltilerinin hazırlanması.....	31
4.3. Sentezlenen Azo Boyarmaddeler	31
4.2.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün sentezi (I-1).....	31
4.2.2. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün sentezi (I-2).....	32
4.2.3. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H- indol 'ün sentezi (I-3).....	32
4.2.4. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol 'ün sentezi (I-4).....	33
4.2.5. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün sentezi (I-5).....	33
4.2.6. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün sentezi (I-6).....	34
4.2.7. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün sentezi (I-7).....	34
4.2.8. 3-(4-fenildiazenil)-2-fenil-1H- indol 'ün sentezi (II-1).....	35
4.2.9. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün sentezi (II-2).....	36

Sayfa

4.2.10. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (II-3)	36
4.2.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (II-4)	37
4.2.12. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentez (II-5)	37
4.2.13. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (II-6)	38
4.2.14. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (II-7)	38
4.2.15.3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-I)	39
4.2.16. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-2).....	39
4.2.17. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-3).....	40
4.2.18. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-4).....	41
4.2.19. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-5).....	41
4.2.20. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi(III-6).....	42
4.2.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (III-7).....	42
4.2.22. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün sentezi (IV-1)	43
4.2.23. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün sentezi (IV-2)	44
4.2.24. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol 'ün sentezi (IV-3)	44
4.2.25. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün sentezi (IV-4)	45
4.2.26. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün sentezi (IV-5)	45

Sayfa

4.2.27. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün sentezi (IV-6).....	46
4.2.28. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün sentezi (IV-7).....	46
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması.....	47
5.1.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün (I-1) yapısının aydınlatılması.....	47
5.1.2. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün (I-2) yapısının aydınlatılması.....	50
5.1.3. 3-(4-metilfenildiazenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol 'ün (I-3) yapısının aydınlatılması.....	53
5.1.4. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol 'ün (I-4) yapısının aydınlatılması.....	56
5.1.5. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün (I-5) yapısının aydınlatılması.....	59
5.1.6. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H- indol'ün (I-6) yapısının aydınlatılması.....	62
5.1.7. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün (I-7) yapısının aydınlatılması.....	65
5.1.8. 3-(4-fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol 'ün (II-1) yapısının aydınlatılması.....	68
5.1.9. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-2) yapısının aydınlatılması.....	71
5.1.10. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-3) yapısının aydınlatılması.....	74
5.1.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-4)yapısının aydınlatılması.....	77

Sayfa

5.1.12. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-5)yapısının aydınlatılması.....	80
5.1.13. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-6) yapısının aydınlatılması.....	83
5.1.14. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (II-7) yapısının aydınlatılması.....	86
5.1.15. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-1) yapısının aydınlatılması	89
5.1.16. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-2) yapısının aydınlatılması	92
5.1.17. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-3) yapısının aydınlatılması	95
5.1.18. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-4) yapısının aydınlatılması	98
5.1.19. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-5) yapısının aydınlatılması	101
5.1.20. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H- indol'ün (III-6) yapısının aydınlatılması	104
5.1.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün (III-7) yapısının aydınlatılması.....	107
5.1.22. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün (IV-1) yapısının aydınlatılması	110
5.1.23. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün (IV-2) yapısının aydınlatılması	113
5.1.24. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol 'ün (IV-3) yapısının aydınlatılması	116
5.1.25. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün (IV-4) yapısının aydınlatılması	120

Sayfa

5.1.26. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün (IV-5) yapısının aydınlatılması.....	122
5.1.27. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün (IV-6) yapısının aydınlatılması	125
5.1.28. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün (IV-7) yapısının aydınlatılması	128
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	131
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi.....	150
KAYNAKLAR	181
ÖZGEÇMİŞ	187

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşik I-1'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	49
Çizelge 5.2. Bileşik I-2'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	52
Çizelge 5.3. Bileşik I-3'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	55
Çizelge 5.4. Bileşik I-4'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	58
Çizelge 5.5. Bileşik I-5'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	61
Çizelge 5.6. Bileşik I-6'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	64
Çizelge 5.7. Bileşik I-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	67
Çizelge 5.8. Bileşik II-1'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	70
Çizelge 5.9. Bileşik II-2'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	73
Çizelge 5.10. Bileşik II-3'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	76
Çizelge 5.11. Bileşik II-4'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	79
Çizelge 5.12. Bileşik II-5'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	82
Çizelge 5.13. Bileşik II-6'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	85
Çizelge 5.14. Bileşik II-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	88

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.15. Bileşik III-1'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	91
Çizelge 5.16. Bileşik III-2'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	94
Çizelge 5.17. Bileşik III-3'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	97
Çizelge 5.18. Bileşik III-4'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	100
Çizelge 5.19. Bileşik III-5'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	105
Çizelge 5.20. Bileşik III-6'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	106
Çizelge 5.21. Bileşik III-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	109
Çizelge 5.22. Bileşik IV-1'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	112
Çizelge 5.23. Bileşik IV-2'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	115
Çizelge 5.24. Bileşik IV-3'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	118
Çizelge 5.25. Bileşik IV-4'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	121
Çizelge 5.26. Bileşik IV-5'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	124
Çizelge 5.27. Bileşik IV-6'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait Değerler.....	127
Çizelge 5.28. Bileşik IV-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçlarına ait değerler.....	130
Çizelge 5.29. Boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları.....	132

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 5.30. Boyarmaddelerin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon dalga boyu değerleri (nm).....	151
---	-----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. 3-(4-fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 5.2. 3-(4-fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	48
Şekil 5.3. 3-(4-fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün kütle spektrumu	48
Şekil 5.4. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H- indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 5.5. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	48
Şekil 5.6. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	48
Şekil 5.7. 3-(4-metilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 5.8. 3-(4-metilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	54
Şekil 5.9. 3-(4-metilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H- indol'ün kütle spektrumu	54
Şekil 5.10. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	56
Şekil 5.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.12. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	57
Şekil 5.13. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 5.14. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.15. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	61

Şekil	Sayfa
Şekil 5.16. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 5.17. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	63
Şekil 5.18. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	63
Şekil 5.19. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 5.20. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	65
Şekil 5.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H indol'ün kütle spektrumu.....	65
Şekil 5.22. 3-(4-fenildiazenil)-1H-2-fenil-1H-indol 'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 5.23. 3-(4-fenildiazenil)-1H-2-fenil-1H-indol 'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	69
Şekil 5.24. 3-(4-fenildiazenil)-1H-2-fenil-1H-indol 'ün kütle spektrumu.....	69
Şekil 5.25. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 5.26. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	72
Şekil 5.27. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	72
Şekil 5.28. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 5.29. 3-(4-metilfenildiazenil)-1H-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 5.30. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.31. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 5.32. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	78
Şekil 5.33. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	78
Şekil 5.34. 3-(4-asetildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 5.35. 3-(4-asetildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	81
Şekil 5.36. 3-(4-asetildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	81
Şekil 5.37. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 5.38. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	84
Şekil 5.39. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	84
Şekil 5.40. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 5.41. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	87
Şekil 5.42. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	87
Şekil 5.43. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	89
Şekil 5.44. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	90
Şekil 5.45. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	90

Şekil	Sayfa
Şekil 5.46. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 5.47. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	93
Şekil 5.48. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	93
Şekil 5.49. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	95
Şekil 5.50. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	96
Şekil 5.51. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	96
Şekil 5.52. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	98
Şekil 5.53. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	99
Şekil 5.54. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	99
Şekil 5.55. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	101
Şekil 5.56. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	102
Şekil 5.57. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	102
Şekil 5.58. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	104
Şekil 5.59. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	105
Şekil 5.60. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	105

Şekil	Sayfa
Şekil 5.61. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H- indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	107
Şekil 5.62. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	108
Şekil 5.63. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	108
Şekil 5.64. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	110
Şekil 5.65. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün DMSO- d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	111
Şekil 5.66. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	111
Şekil 5.67. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	113
Şekil 5.68. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün DMSO- d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	114
Şekil 5.69. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün kütle spektrumu	114
Şekil 5.70. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	116
Şekil 5.71. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	117
Şekil 5.72. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün kütle spektrumu	117
Şekil 5.73. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	119
Şekil 5.74. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	120
Şekil 5.75. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	120

Şekil	Sayfa
Şekil 5.76. 3-(4-asetildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 5.77. 3-(4-asetildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	123
Şekil 5.78. 3-(4-asetildiazenil)-2-metil-1H- indol 'ün kütle spektrumu	123
Şekil 5.79. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H- indol 'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	125
Şekil 5.80. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	126
Şekil 5.81. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H- indol'ün kütle spektrumu.....	126
Şekil 5.82. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	128
Şekil 5.83. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	129
Şekil 5.84. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün kütle spektrumu	129
Şekil 5.85. Bileşik I-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	130
Şekil 5.86. Bileşik I-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.87. Bileşik I-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.88. Bileşik I-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.89. Bileşik I-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.90. Bileşik I-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133

Şekil	Sayfa
Şekil 5.91. Bileşik I-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.92. Bileşik II-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.93. Bileşik II-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.94. Bileşik II-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.95. Bileşik II-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.96. Bileşik II-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.97. Bileşik II-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.98. Bileşik II-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.99. Bileşik III-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.100. Bileşik III-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.101. Bileşik III-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.102. Bileşik III-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.103. Bileşik III-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.104. Bileşik III-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.105. Bileşik III-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133

Şekil	Sayfa
Şekil 5.106. Bileşik IV-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.107. Bileşik IV-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.108. Bileşik IV-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.109. Bileşik IV-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.110. Bileşik IV-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.111. Bileşik IV-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.112. Bileşik IV-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1. Kloroform 2. Asetik asit 3. Metanol 4.DMSO.....	133
Şekil 5.113. Bileşik I-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3. Metanol+HCl.....	151
Şekil 5.114. Bileşik I-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	152
Şekil 5.115. Bileşik I-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	153
Şekil 5.116. Bileşik I-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	154
Şekil 5.117. Bileşik I-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	154
Şekil 5.118. Bileşik I-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	156

Şekil	Sayfa
Şekil 5.119. Bileşik I-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	158
Şekil 5.120. Bileşik II-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	160
Şekil 5.121. Bileşik II-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	162
Şekil 5.122. Bileşik II-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	164
Şekil 5.123. Bileşik II-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	166
Şekil 5.124. Bileşik II-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	168
Şekil 5.125. Bileşik II-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	170
Şekil 5.126. Bileşik II-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	172
Şekil 5.127. Bileşik III-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	174
Şekil 5.128. Bileşik III-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	176
Şekil 5.129. Bileşik III-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	178

Şekil	Sayfa
Şekil 5.130. Bileşik III-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	180
Şekil 5.131. Bileşik III-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	180
Şekil 5.132. Bileşik III-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	181
Şekil 5.133. Bileşik III-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	181
Şekil 5.134. Bileşik IV-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	182
Şekil 5.135. Bileşik IV-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	182
Şekil 5.136. Bileşik IV-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	183
Şekil 5.137. Bileşik IV-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	184
Şekil 5.138. Bileşik IV-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	184
Şekil 5.139. Bileşik IV-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	184
Şekil 5.140. Bileşik IV-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH.....	185

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\lambda_{\max}$	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ϵ	Maksimum absorpsiyon katsayısı
ν	Dalga sayısı
Å	Angstrom
Kısaltmalar	Açıklama
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
g	Gram
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
$\text{S}_{\text{E}}2$	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
MK	Molekül Kütlesi

1.GİRİŞ

İlk sentetik boyarmadde olan Mauvenie'nin 1856 yılında Perkin tarafından bulunmasından sonra, dünyanın boya gereksinimlerini karşılamak üzere boya endüstrisi hızla gelişmiştir. 19. yy. sonları ile 20. yy. başlarında, günümüzde kullanılan birçok kromojen keşfedilmiştir. Boyarmadde endüstrisinin gelişimi aslında doğrudan tekstil sektörünün büyümesi ile bağlantılı olmuştur. 1930-1950 yılları arasında naylon, poliester, poliakrilonitril gibi sentetik elyafların bulunması ile birlikte, bu elyaflara uygulanmak üzere kullanılan boyar maddelerin sentezi de hız kazanmıştır.

1970'li yıllardaki petrol krizi, boyarmadde sentezinde kullanılan ham maddelerin fiyatında önemli bir artışa neden olmuş ve daha ekonomik boyarmaddelerin sentezi gündeme gelmiştir. Bu yıllarda düşük boyama gücüne sahip antrakinon boyarmaddeleri yerine, maliyeti daha düşük ve daha kuvvetli boyama gücü olan azo (hetearilazo) boyarmaddeleri ve benzodifuranon bileşikleri tercih edilmeye başlanmıştır [1,2].

Günümüz elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü poliester elyaf oluşturmaktadır. Poliester elyafların bu kadar çok kullanılması, bunların boyanması ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Poliester elyafların boyanması amacıyla çok sayıda dispers boyarmadde elde edilmiştir. Elde edilen bu dispers boyarmaddeler sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığında iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, mavi ve mor renk aralığında yeni monoazo dispers boyarmaddelerin sentezi üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir [1,2].

Azo boyarmaddeleri dünyanın toplam boyarmadde ihtiyacının % 50'sini karşılayan önemli bir sınıftır. Bu boyarmaddeler iyi boyama gücüne sahip olmaları, elde edilmelerinin kolay oluşu, çok amaçlı kullanılabilmeleri, geniş renk aralığına ve iyi renk haslığına sahip olmaları, başlangıç maddelerinin kolay ulaşılabilir ve maliyetlerinin ucuz olması nedeniyle boyar maddeler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir [2].

Literatürde heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak indol ve türevlerinin kullanıldığı bazı dispers boyarmaddelerin sentezlendiği belirtilmektedir. İndol'ün kendisinin ve 1- 1,2- ve 2- sübstitüe türevlerinin, dispers boyarmadde elde edilmesinde kenetlenme bileşenleri olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır [3-10]. Bink ve Ridd indol'ün çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları ile verdiği kenetlenme sonucu oluşan bileşikler sentezlemiş ve bunların izotop etkilerini incelemişlerdir [11].

Albar ve arkadaşları indol'ün 1,2 ve 3-metil türevleri ile çeşitli parasübstitüe aminlerin diazonyum tuzları ile verdiği kenetlenme sonucu oluşan bileşikler sentezlemiş ve bunların Hammet sübstitüent etkilerini incelemişlerdir [12].

Bunların yanısıra bazı hetarilazoindol boyarmaddelerinin sentezlerine ait patentler de bulunmaktadır. Bu patentlerde bileşiklerin yapılarının aydınlatılması yapılmamıştır ve absorpsiyon spektrumları ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Patentlerde elde edilen hetarilazoindol boyarmaddelerinin bir kısmından katyonik boyarmaddeler elde edilmiştir, daha sonra ise elde edilen bu boyarmaddelerin poliester ve pamuklu kumaşlar üzerindeki boyama özellikleri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen boyarmaddelerden bir kısmı dispers boyarmadde olarak da kullanılmıştır [13-24].

Bu tezin amacı, önemli bir boyarmadde sınıfı olan azo boyarmaddelerinde renk ile yapı arasındaki ilişkiyi irdelemek, boyarmaddelerin rengi üzerine sübstitüent, çözücü ve asit-baz etkisini inceleyerek literatüre katkıda bulunmaktır. Aynı zamanda sentezlenen boyarmaddelerde tautomerik dengenin hangi yöne kaydığını model bileşik kullanarak tespit etmektir. Bunun için, heterosiklik halka içeren bazı indol türevleri kenetlenme bileşeni olarak seçilmiştir. Bu indol türevlerinden tautomerik dengeye sahip olabilecek olan 2-metilindol ve 2-fenilindol ile tautomerleşmenin olmayacağı 1,2-dimetilindol ve 1-metil-2-fenilindol seçilmiştir. İndol türevleri 4-sübstitüe anilin türevlerinin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek dört seri azo dispers boyarmaddeleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilecek yapıda olan bileşiklerin çeşitli çözeltilerindeki tautomerik yapıları UV-vis spektrofotometresi yardımıyla araştırıldı. Renk ve

kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ayrıntılı olarak incelendi.

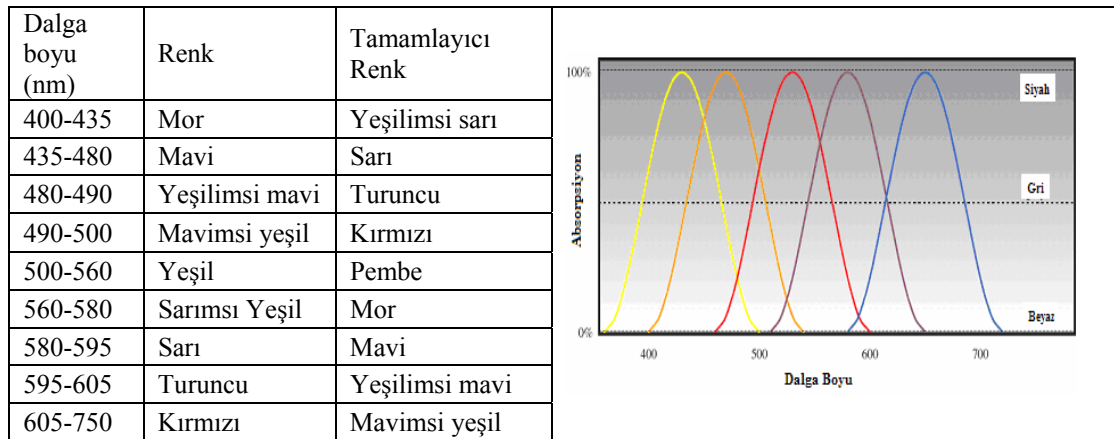
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Renk ve Renklendiriciler

Renk 400-750 nm dalga boyundaki ışığın gözün retina tabakasına ulaşması ile oluşan psikolojik ve fizyolojik bir olgudur. Renklendiriciler genel anlamda, bir substrata uygulandıklarında, substrat üzerine gönderilen ışığın yansımaları ya da geçmesini seçimli olarak değiştiren maddelerdir.

Renkli organik bileşikler incelendiğinde, görünür bölgedeki ışınların enerjisine uygun bir ışığın absorpsiyonu ile elektronları uyarılabilen bileşikler olduğu görülür. Bir madde kendine has dalga boyu aralığında gönderilen ışığı absorpladığında, gözlenen renk, absorplanan dalga boyunun tamamlayıcı rengidir ve ancak elektromanyetik spektrumun gözümüzün duyarlı olduğu 360-780 nm aralığındaki ışınma bölgesine denk geliyorsa görülebilir. Teorik olarak bu alan 380-720 nm aralığı olarak alınır. Tamamlayıcı renk gelen ışının absorpsiyon sonrası geriye kalan (opak ise yansıyan ya da geçirgen ise geçen) dalga boylarına karşılık gelir.

Çizelge 2.1. Görünürbölge spektrumunda renkler



Bir bileşiğin renkli olmasını sağlayan faktörleri üç grupta incelemek mümkündür;

❖ Molekülde yeterli miktarda π bağı olması gereklidir. Yeterli miktarda π bağı yok ise bileşik UV bölgesinde absorpsiyon yapar ve renkli olarak gözükmez.

- ❖ Molekülde konjuge çift bağların varlığı renkliliği sağlayabilir. Delokalizasyon sayesinde elektronun π bağ orbitalinden π^* anti bağ orbitaline geçmesi için gerekli enerji oldukça azalır ve bu da seçimli absorpsiyonun UV bölgesinden GB'ye kaymasını sağlar.
- ❖ Molekülde kromofor ve oksokromofor grupların varlığı renkliliği sağlayan unsurlardır.

Absorplanan ışığın enerjisi, dalga boyu ile ters orantılı olduğundan ($E=hc/\lambda$), absorplanan enerji ne kadar düşükse absorpsiyon dalga boyu o kadar uzun olacaktır. Enerjisi en düşük bağlar π bağlarıdır. Moleküldeki konjuge π bağlarının sayısı arttıkça uyarılma enerjileri de azalır. Dolayısı ile bir bileşiğin renkli olabilmesi için konjuge çift bağlar içermesi gerektiği söylenebilir. Ayrıca bazı bileşikler N, O, S gibi heteroatomlar içerirler. Bu bileşiklerde π - π^* geçişlerinin yanında n- π^* geçişleri de söz konusudur. Bu yüzden bu tip bileşiklerin teorik olarak daha koyu renkler verdiği ileri sürülmüştür.

Renk-yapı ilişkisi ile ilgili ilk genel teori, 1876'da Witt tarafından ileri sürülmüştür. Witt, tüm boyarmaddelerde, sonraları kromofor olarak adlandıracağı -C=O, -N=N-, -N=O, -NO₂ gibi doymamış gruplar barındıran aromatik halkalar bulunduğunu fark etmiştir. Ayrıca -OH, -NH₂ gibi grupların rengin koyulaşmasına katkıda bulunduğunu göstermiş ve bunları oksokromofor gruplar olarak adlandırmıştır [25].

2.2. Renklendiricilerin Sınıflandırılması: Boyarmaddeler ve Pigmentler

Renklendiriciler, genel anlamda boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Ancak bu iki sınıf arasında çok kesin bir ayrım yoktur. Çünkü bazı boyarmaddeler hem pigment hem de boyarmadde özelliği taşırlar. Pigmentler büyük molekül ağırlığına sahip, suda çözünmeyen ve substrata bir katkı maddesi yardımıyla bağlanan bir boyarmadde sınıfı olarak da nitelendirilirler.

Pigmentler organik ve inorganik olmak üzere iki grupta toplanır. Organik pigmentler genellikle inorganik pigmentlere göre daha parlak, saf ve zengin renk skalasına

sahiplerdir. Pigmentler çoğunlukla resim, baskı mürekkepleri ve plastikleri boyamak için kullanılırlar. Bunun yanında kağıt, tekstil materyalleri, cam, silgi, kozmetik ve inşaat materyallerini renklendirmek için de kullanılırlar.

Substrata bir katkı maddesi yardımı ile bağlanan pigmentlerin aksine boyarmaddeler substrata çözeltiler ya da süspansiyonlar halinde uygulanırlar. Çok az boyarmadde substrata uygulanırken yardımcı kimyasallara ihtiyaç duyulur. Boyarmaddelerin uygulandıkları substrata karşı bir ilgisinin (afinite) olması gerekir ve substrata Van der Waals etkileşimleri, iyonik bağ ya da kovalent bağ ile tutunurlar [2, 26].

Çok eski zamanlardan beri mağara duvarlarına çizdikleri resimler ile kendilerini ifade eden insanlar, çevresindeki materyalleri süslemek için doğal boyarmaddelerden faydalanmıştır. Ancak artan teknolojik imkanlar doğrultusunda sentetik boyarmaddeler keşfedilmiş ve doğal boyarmaddelere göre birçok avantaj içerdiği görülmüştür. Bunlar şu şekilde özetlenebilir;

- ❖ Sentetik boyarmaddelerde renk çeşidi oldukça zengindir ve istenilen rengi veren boyarmaddelerin sentezi mümkündür. Oysa doğal boyarmaddeler kısıtlı renk skalasına sahiptir ve yılın her döneminde rengin elde edileceği bitkiye ulaşmak mümkün değildir.
- ❖ Sentetik boyarmaddelerin çoğunun haslık değerleri aynı rengi veren doğal boyarmaddelere göre daha iyidir.
- ❖ Doğal boyarmaddelerin bitkilerden ekstraksiyonu uzun süreli ve oldukça zahmetli bir işlemdir, bitkiden gelen safsızlıklar rengi etkilemektedir.
- ❖ Büyük miktarlarda ve aynı tonda rengin eldesi sentetik boyarmaddeler ile mümkündür.

2.3. Boyarmaddelerin Tarihçesi

İlk sentetik boyarmadde olan pikrik asit, 1771 yılında indigonun nitrik asit ile muamelesi sonucu Woulfe tarafından keşfedilmiştir. 1842’de Laurent bu bileşiğin fenolden başlayarak sentezini gerçekleştirmiş, böylece bileşiğin elde edilişi

kolaylaşmıştır. İpeği boyamak için kullanılan pikrik asit sarımsı yeşil bir renk sağlamış, ancak iyi bir ışık haslığına sahip olmadığı görülmüştür.

İlk gerçek katran boyası 1856'da William Henry Perkin'in elde ettiği mor renkli bir boyarmadde olan Anilin Moru'dur. Bu boyarmaddenin ismi zamanla Mauvenie olarak değiştirilmiştir. Perkin, bu boyarmaddenin iyi haslık değerlerine sahip olduğunu saptamış ve keşfi ile ilgili bir patent almıştır. 1857 yılında ürün piyasaya sürülmüştür. Bu tarihten itibaren dünyanın çeşitli yerlerindeki araştırmacılar anilini başlangıç maddesi olarak kullanarak renkli bileşikler sentezlemeye çalışmışlardır. Bu dönem ticari öneme sahip başka boyarmaddelerin sentezinde bir zemin hazırlamıştır. 1859 yılında bulunan ve trifenilmetan boyarmaddelerinin ilki olan Magenta da bu dönem içinde bulunan boyarmaddelerdendir.

“Mauveine sonrası dönem” olarak adlandırılan dönemdeki en önemli keşif Peter Griess tarafından diazolanmanın bulunmasıdır. Griess 1858 yılında aromatik birincil aminlerin nitroz asit ile reaksiyonu sonucu kararsız bir tuzun oluştuğunu (diazonyum tuzu) ve bu tuzun renkli bileşiklerin sentezinde kullanılabileceğini ileri sürmüştür. 1862 yılında sentezlenen ilk ticari azo boyarmaddesi, Anilin Sarısı olarak adlandırılan 4-aminoazobenzen'dir. Daha sonra boyama özelliği Anilin Sarısı'na göre daha iyi olan Bismarck (Manchester) Kahverengisi olarak adlandırılmış boyarmadde sentezlenmiştir. İlerleyen yıllarda farklı kenetlenme ve diazo bileşenlerinin kullanılması ile çok çeşitli azo boyarmaddeleri sentezlenmiş ve piyasaya sunulmuştur. 1879 yılında ise ilk disazo boyarmaddesi olan Biebrich Kırmızısı sentezlenmiştir.

1865 yılında Kekulé'nin benzenin halkalı yapısı hakkında yaptığı öneri, organik kimyanın gelişmesine önemli bir katkı sağlamıştır. 1868 yılında oldukça önemli doğal boyarmaddelerden Alizarin ve İndigo'nun formülü açıklanmıştır. Bu boyarmaddelerin yapısının keşfi ile birlikte, kimyacılar yapısal olarak benzer boyarmaddelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Sonuçta karbonil boyarmaddeleri alanında gelişmeler olmuş ve tekstil sektöründe azo boyarmaddelerden sonra ikinci önemli boyarmadde sınıfını olan antrakınon boyarmaddeleri sentezlenmeye

başlanmıştır. 1873'te Anthrapurparin ve 1876'da Flavopurpurin gibi boyaların keşfi ile antrakinin boyaları çoğalmıştır. 1880 yılında ilk defa Baeyer tarafından laboratuvar ortamında sentezi yapılan Indigo; 1897'de B.A.S.F. (Badische Anilin und Soda Fabrik) şirketi tarafından piyasaya çıkarılmıştır.

1884'de Böttiger ilk doğrudan (direkt) boyarmadde olan Kongo Kırmızısını bulmuş, bu suretle direkt boyaların eldesi ve kullanımı artmıştır. Bu yıldan sonra direkt boyarmaddelerin haslık değerlerinin artırılması konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır.

1893'de Vidal tarafından Vidal Siyahının bulunmasıyla kükürt boyaların devri açılmıştır. 1889'da Lauch ve Krekeler Diamant Siyahı'nı bulmuştur.

Yirminci yüzyılın ilk yarısında yeni organik pigment ve boyarmadde sınıflarının keşfi sürmüştür. Bunlardan en önemlisi mavi-yeşil aralığında renk veren ftalosiyanın keşfidir. 1928 yılında ftalik anhidritin amonyakla etkileştirilmesi sonucu ftalimit sentezinin hedeflendiği bir tepkimede, karışım içinde mavi renkte bir safsızlık olduğu gözlenmiştir. Safsızlık olarak nitelendirilen madde izole edildiğinde, bunun ftalosiyanın demir kompleksi olduğu ortaya çıkmıştır. Ftalosiyanın mavisi olarak adlandırılan pigmentin yapısı 1936'da Linstead tarafından açıklanmıştır.

Zamanla kullanılan boyarmadde ve pigmentlerin tekstil materyalleri ile olan etkileşimi mercek altına alınmış ve ilgili mekanizmalar araştırılmaya başlanmıştır. Bu dönemde tekstil materyallerine kovalent bağlanmayı sağlayan fonksiyonel grupları barındıran reaktif boyarmaddelerin sentezi önem kazanmıştır. 1954 yılında 1,3,5-triazin grubu içeren reaktif boyarmaddeler sentezlenmeye başlamış ve bu boyarmaddelerin selüloz ile olan iyi etkileşimi dolayısı ile popülerliği artmıştır [27]. Yirminci yüzyılın ikinci yarısında, boyarmadde ve pigmentler tekstil materyallerinin yanında plastik ve derinin boyanmasında da kullanılmıştır .

Günümüzde yeni uygulama alanlarında kullanılacak boyarmaddelerin sentezi önem kazanmakta ve bu boyarmaddelere genel anlamda “fonksiyonel boyarmaddeler”

denmektedir. Fonksiyonel boyarmaddeler baskı sistemlerinde; optik bilgi depolayıcı sistemler, sıvı kristal ekranlar, lazerler, güneş enerjisinin dönüşümünü sağlayan sistemler gibi elektronik uygulamalarda; en önemlisi tıpta teşhis için görüntüleme sistemlerinde ve tedavi için kemoterapide kullanılmaktadır [27].

2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlükleri, kimyasal yapıları ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler [28,29].

2.4.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler iki grupta toplanır.

Suda çözünen boyarmaddeler

i) Suda çözünen anyonik boyarmaddeler; Karboksilli ve sülfonik asitlerin tuzları gibi suda çözünürlüğü sağlayan gruplar içerirler. Farklı bir gruplandırmada asit ve direkt boyarmaddeler olarak adlandırılan boyarmaddeler bu gruba dahildir.

ii) Suda çözünen katyonik boyarmaddeler; Molekül içindeki bazik bir grup ($-NH_2$ gibi) ortamda bulunan bir asitle tuzu halinde bulunur ve tuz yapısı çözünürlüğü sağlar.

iii) Zwitter iyon (çift iyon) karakterindeki boyarmaddeler; Molekül içinde $-NH_2$ ve $-COOH$ gibi hem asidik hem de bazik merkezler bulunur. Bu gruplar iç tuz oluşumuyla çözünürlüğü sağlarlar.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler

i) Substratta çözünen boyarmaddeler; Bu grupta suda süspanse olan boyarmaddeler bulunur. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispers boyarmaddeler bu gruptandır.

ii) *Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler*; Bu tür boyarmaddeler her tür organik çözücü içinde çözünebilen maddeler olduklarından solvent boyarmaddeler olarak da adlandırılırlar ve yüzeye bir sprey yardımı ile uygulanabilirler.

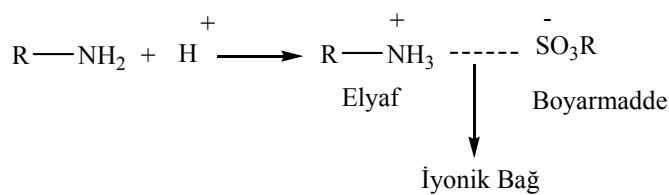
iii) *Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler*; Bu gruptaki boyarmaddeler çeşitli indirgen maddelerle çözünür hale getirilir ve substrata uygulanır. Uygulama sonrasında yükseltgenerek suda çözünmeyen formlara dönüştürülürler. Küpe ve sülfür boyarmaddeleri bu gruba dahildir.

iv) *Polikondenzasyon boyarmaddeleri*; Elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra molekülleri kendisi ve substrattaki moleküllerle kondenzasyona uğrayarak çok daha büyük moleküller meydana getiren boyarmaddelerdir.

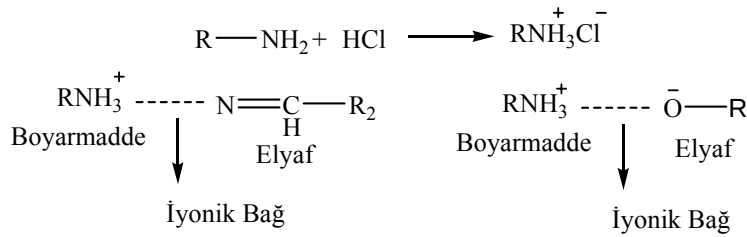
v) *Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler*; Farklı bileşenlerden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddelerdir ve suda çözünmezler. Azoik maddeler ve aza annulen (ftalosiyanın) boyarmaddeleri bu sınıfa dahildirler.

2.4.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

i) *Asit Boyarmaddeleri*; Yapılarında birden fazla sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksilli asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Bu boyarmaddelerin çoğu organik asitlerin tuzları olduğundan ve uygulamalar asit banyolarında yapıldığından, asit boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Asit boyarmaddeleri protein ve polimamit elyaf ile iyonik bağ oluştururlar. Yün, ipek, katyonik modifiye akrilonitril, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar.



ii) *Bazik (Katyonik) boyarmaddeler*; Bu tür boyarmaddelerin yapılarındaki bazik merkezler (N,S içeren gruplar) ortamdaki asit dolayısı ile tuzları şeklinde bulunur. Bu nedenle katyonik boyarmaddeler olarak da adlandırılmaktadırlar. Yapıları dolayısı ile anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Elyaf boyarmadde ilişkisi iyoniktir. Başlıca poliakrilonitril olmak üzere yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Ancak ışık ve yıkama haslıkları oldukça düşüktür.



iii) *Direkt boyarmaddeler*; Mono, bis ve poliazo bileşikleri bu gruba dahildir. Yapılarında sülfö ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını bulundurlar. Bu boyarmaddeler suda çözünabilir ve boyama genellikle nötr ya da hafif bazik ortamda gerçekleşir. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeleri birbirine benzer ancak boyama yöntemleri bakımından farklılık gösterirler. Direkt boyarmaddelerde bir ön işlem (mordanlama) yapılmaksızın boyarmadde çözeltisi yün ya da selüloza uygulanır.

iv) *Dispers boyarmaddeler*; Suda çok az miktarda çözünen ve dolayısı ile süspansiyon halinde bulunan boyarmaddelerdir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde dağılması ve Van der Waals bağları ile elyafa tutunması ile gerçekleştirilir. Dispers boyarmaddeler başta poliester elyaflar olmak üzere akrilik ve poliamit elyafların boyanmasında kullanılırlar. Boyarmadde molekülü büyüdükçe elyafa tutunma kolaylaşır. Çünkü boyarmadde molekülleri boyama sonrası lifler içine hapsolurlar. Ancak moleküllerin büyük olması homojenliğin azalmasına neden olabilir. Molekül küçüldükçe tutunma azalır ancak homojenlik artar.

v) *Mordan boyarmaddeler*; Birçok doğal ve sentetik boyarmadde asidik veya bazik merkezler içerirler. İçerdikleri bu gruplar nedeni ile bitkisel ya da hayvansal lifler ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu yüzden, hem elyafa hem de boyarmaddeye aynı ilgiyi duyan bir madde (mordan) önceden elyafa yerleştirilir. Daha sonra elyaf ile

boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Fe, Al, Sn, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur.

vi) *Reaktif boyarmaddeler*; Elyafın yapısındaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturabilecek reaktif gruplara sahip boyarmaddelerdir. Selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyanmasında kullanılırlar. Reaktif boyarmaddeler genel olarak üç grup bulundurur. Bunlardan ilki rengi sağlayan kromofor grup; diğeri elyafa tutunmayı sağlayan reaktif grup ve sonuncusu çözünürlüğü sağlayan gruplardır. Reaktif dispers boyalarda çözünürlüğü sağlayan gruplara rastlanmaz. Rengi veren kromofor grup genellikle bir azo köprüsüdür. Reaktif grup ise -NH, -SO ve -SO₂ gibi gruplardır. Boyama için kullanılan gruplara göre reaktif grupların etkileştiği fonksiyonlu gruplar değişmektedir. Ortam sulu ise mevcut hidroksit iyonları ile fonksiyonlu grupların etkileşiminin, reaktif grupların elyaftaki fonksiyonlu gruplar ile etkileşiminden düşük olması gerekir. Reaktif boyarmaddeleri % 80'ini azo boyarmaddeler oluşturmaktadır.

vii) *Küpe (Vat) boyarmaddeleri*; Karbonil grubu içeren, suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar küpeleme (indirgenme) işlemi ile suda çözünür hale getirilirler. İndirgenme sonucu boyar maddelerdeki keto grubu enol haline dönüşür ve tıpkı reaktif boyarmaddelerdeki gibi reaktif bir grup kazanılmış olur. Bilindik en eski küpe boyarmaddelerinden birisi indigodur. Daha çok selülozik, az da olsa protein elyafların boyanmasında kullanılır.

viii) *İnkişaf boyarmaddeler*; Elyaf üzerinde oluşturulan azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Önce elyafa ilgisi olan bir madde elyafa emdirilir, sonra ise eklenen bileşenle çözünmeyen bileşikler oluşturulur.

ix) *Metal kompleks boyarmaddeleri*; Heteroatom içeren gruplara sahip azo boyarmaddelerin metal kompleksleri bu sınıfa dahildir.

2.4.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

i) *Azo boyarmaddeleri*; Boyarmaddelerin en büyük kısmını oluşturan azo boyarmaddeler yapılarında $-N=N-$ köprüsü bulundurlar. Bu boyarmaddelerle ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.5’de verilmektedir.

ii) *Nitro-nitroso boyarmaddeleri*; Bu sınıfa dahil olan boyarmaddeler yapılarında nitro, nitroso grupları ile elektronveren gruplar bulundurlar. Genellikle bu iki grup birbirine orto konumdadır. Pikrik asit bilinen en eski nitro boyarmaddesidir.

iii) *Sülfür (kükürt) boyarmaddeleri*, Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür ile reaksiyonları sonucu oluşan makromoleküler yapıdaki bileşiklerdir.

iv) *Polimetin boyarmaddeleri*; Konjuge metin grupların bir köprü oluşturduğu bu boyarmaddelerde, köprünün bir ucunda elektron sağlayıcı bir grup, diğer tarafında ise elektron çekici grup bulunduran aromatik bileşikler vardır. Amaç donör-akseptör sistemleri kurarak delokalizasyonu güçlendirmektir. Renk oluşumunu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sağlar.

v) *Arilmetin boyarmaddeleri*; Bu tip boyarmaddelerin genel formülü $Ar-X=Ar$ şeklindedir. X bir CH grubu ya da N olabilir. CH grubundaki H yerine bir aril grubunun geçmesi ile triarilkarbonyum boyarmaddeleri oluşur.

vi) *Aza Annulen (Ftalosiyanin) boyarmaddelerin*; Konjuge çift bağları içeren boyarmaddelerdir. En bilinen örnekleri ftalosiyaninlerdir.

vii) *Karbonil boyarmaddeleri*; Yapılarında π elektronlarının yanında birden fazla karbonil grubu bulundurlar. Bilinen en eski karbonil boyarmaddeleri indigo ve antrakinondur.

2.5. Azo Boyarmaddeler

Azo boyarmaddeleri dünyanın boya ihtiyacının çok büyük bir kısmını karşılayan önemli bir boyar madde sınıfıdır. Azo boyarmaddeleri ve pigmentlerin oldukça yaygın kullanılmasının dört önemli nedeni bulunmaktadır;

- ❖ Sentezlerinin kolay oluşu ve ucuz başlangıç bileşenlerinden elde edilebilmeleri maliyetlerinin ucuz olmasını sağlar.
- ❖ Molekül üzerinde çeşitli grupların kolay modifiye edilebilmesi farklı azo boyarmaddelerin sentezine imkan sağlar.
- ❖ Molar absorpsiyon katsayılarının yüksek olması oldukça önemli bir avantajdır.
- ❖ Başta ışık ve yıkama haslığı olmak üzere iyi haslık değerlerine sahiplerdir [30].

Azo boyar maddelerinin de bazı eksiklikleri vardır. Her ne kadar bu eksiklikler azo boyar maddeleri cazip hale getiren maliyet faktörünün yanında önemsiz de olsa, araştırmacılar bu eksiklikleri telafi etmek için çalışmalar yapmışlardır.

Farklı diazo ve kenetlenme bileşenleri kullanılarak çok çeşitli azo boyar madde sentezlenmesi mümkündür. Bu çeşitlilik, farklı kumaşlarda kullanılmak üzere, geniş bir renk spektrumunda ve farklı haslık özelliklerine sahip azo boyarmaddelerin sentezlenmesini mümkün kılmıştır [31]. Günümüzde azo boyarmaddeler tüm renk aralığını kapsayan boyama özelliğine sahipken; antrakinon boyarmaddeleri kırmızı, mor, mavi ve turkuaz renkleri elde etmek için kullanılır. Diğer boyarmadde sınıfları ise genellikle sarı-turuncu renk aralığında boyama sağlarlar.

Azo boyar maddeler ile ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişmesine oldukça önemli katkılar sağlamışlardır. Bu yüzden azo boyar maddeleri renk ve yapı arasındaki ilişkiyi kavramak, tautomeri ve asit-baz dengelerinin teorilerinin denemek ve geliştirmek için oldukça çok kullanılır [2].

2.5.1. Azo boyarmaddelerin yapısı

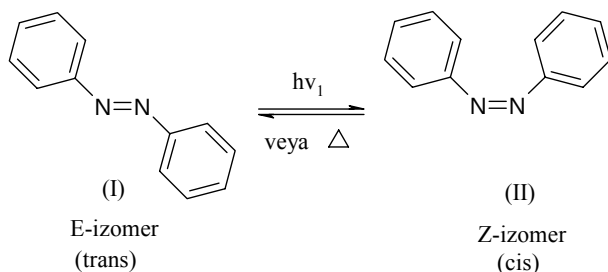
Azo boyarmaddeler bir (monoazo), iki (diasazo ya da bisazo), üç (trisazo), dört (tetrakisazo) ya da daha fazla (poliazo) azo grubu (-N=N-) içeren renklendiricilerdir [1].

Azot atomları, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarına bağlıdır ve karbon-azot atomları arasındaki açı 120° 'dir. Bu karbon atomlarından en az bir tanesi aromatik karbosiklik (genellikle benzen ya da naftalen türevleri gibi) ya da heterosiklik (pirazolon ya da tiyazol türevleri gibi) halkanın üyesi iken; diğeri enolik hale geçebilen bir alifatik bileşik olabilir. En sık rastlanan azo boyarmadde tipi Aril-N=N-R şeklindedir. (R: aril, heteroaril ya da $-CH=C(OH)-$ alkil olabilir.) [31].

Azo boyarmaddelerinde geometrik izomerlik ve tautomeri gibi iki çeşit izomerlik gözlenmektedir.

2.5.2. Azo boyarmaddelerinde geometrik izomerlik

Azo boyarmaddeleri, -N=N- köprüsündeki π bağı dolayısı ile dönme engeline sahiptir ve bu durum geometrik izomerliğin oluşmasına neden olur.



Azo boyarmaddeleri çoğunlukla sterik engelin minimum olduğu, termodinamik olarak daha kararlı olan E-izomeri şeklinde bulunurlar. Ancak boyarmadde UV ışığına maruz bırakıldığında, E-izomerinin Z-izomerine dönüşebildiği gözlenmiştir. Buna fotokromizm denir. Bu etki kullanım alanına göre bir avantaj ya da dezavantaj

oluşturabilir. Bu tür boyarmaddeler güneş gözlükleri ve güneş panellerinde kullanıldıklarında bu bir avantaj iken; tekstil materyallerinde bu etki istenmeyen bir durumdur. Çünkü boyarmaddenin E- ve Z- izomerlerinin renkleri farklıdır. Bu durum daha kararlı boyarmaddelerin sentezi ile önlenabilir.

2.5.3. Azo boyarmaddelerinde gözlenen tautomerleşmeler

Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Bu formların birbirine dönüşmesi olayına tautomeri denir ve genel anlamda değerlik tautomerisi ve proton tautomerisi olarak iki grupta incelenir. Azo boyarmaddelerde görülen tautomeri proton tautomerisidir. Tautomerleşmede her zaman bir σ bağı kopması ve oluşması vardır. Proton molekülden ayrılır ve aynı moleküldeki başka bir atoma bağlanır. Bu proton göçleri genellikle heteroatoma (O, S, N) bağlı hidrojenlerin yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu yerdeğiştirme asit ya da bazla katalizlenir. Amino ve hidroksi grubu içeren boyarmaddelerde amino-imino, keto-enol, azo-hidrazon gibi dengeleri gözlemek mümkündür.

Azo boyarmaddenin hangi tautomerik formda bulunduğunun tespiti oldukça önemlidir. Bir boyarmaddenin tautomerik formlarının renkleri, absorpsiyon maksimumları, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklılık göstermektedir. Örneğin azo-hidrazon tautomerisi gösteren fenilazonaftol türevlerinde, genellikle hidrazon formunun azo formuna göre daha uzun dalga boyu ve boyama gücüne sahip olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden tekstil sektöründe kullanılacak boyarmaddelerin tek ve kararlı bir tautomerik formda bulunması tercih edilmektedir.

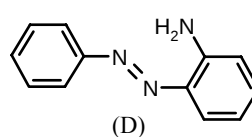
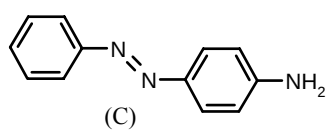
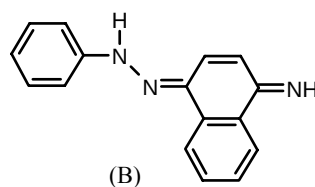
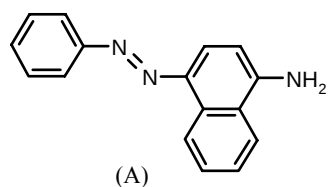
Azo boyarmaddelerde hangi tautomerin baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Tautomerik denge çözücü, sıcaklık, pH, elektronik ve sterik etki, elyafın hidrofilik ya da hirofobik oluşu gibi faktörlerden de etkilenmektedir. Hidroksil grubu içeren boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerleşmesi gözlenir. Fenollerden elde edilen azo bileşiklerinde genellikle azo-enol formu kararlıyken, naftollerden elde edilenlerde keto-hidrazon formunun kararlı olduğu görülmüştür.

Azo boyarmaddelerde çözücünün azo-hidrazon tautomerik dengesi üzerine etkisi incelendiğinde polar çözücülerin genellikle hidrazon formunu baskın hale getirdikleri; düşük polariteye sahip çözücülerin ise azo tautomerini baskın hale getirdikleri görülmüştür. Yapılan çalışmalarda, elektron çeken grupların hidrazon formunu kararlı kıldığı; tam tersine elektron sağlayan grupların ise azo formunu baskın hale getirdiği rapor edilmiştir [32] .

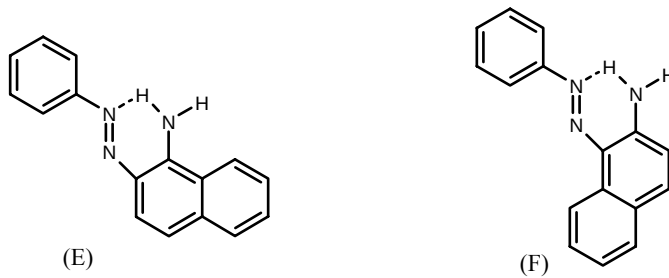
Tautomeri ile ilgili çalışmalarda yapı aydınlatması için Raman, FT-IR, ^{15}N -, ^{13}C - ile ^1H -NMR, UV ve X-ray ışını kırınımı yöntemlerinden faydalanılmaktadır. Ayrıca bu konu ile ilgili saptamaları pekiştirmek için PPP MO ve DFT yaklaşımları ile gerekli hesaplamalar yapılmaktadır.

Aminoazo Boyarmaddelerinde Tautomerleşme: Amino-İmino Tautomerleşmesi

Hidroksi grubu içeren benzerlerinden farklı olarak, 4-fenilazo-1-naftilamin türevlerinde ise azo-amino formunun (A) kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu boyarmaddelerin imino-hidrazon (B) formunda bulunduklarına dair hiçbir kanıt yoktur. Benzer olarak, p-aminoazobenzen (C) ve o-aminoazobenzen (D) de tamamen aminoazo formunda bulunmaktadır. Serbest amino grubu içeren boyar maddeler ile bunların N,N-dialkil ve N-asetilamino türevlerinin absorpsiyon spektrumlarının inceleyen araştırmacılar da bu maddelerin aminoazo formunda olduğunu kanıtlamıştır [2,33].



o-fenilazo-naftilamin boyar maddelerinde ise tautomerik dengenin oluşup oluşmadığı kesin olmamakla birlikte, bu boyarmaddelerin de amino-azo formunda (E, F) bulundukları düşünülmektedir [2].



Amino-azo boyarmaddelerinde, amino formunun termal kararlılığının imino-hidrazon tautomerinden daha düşük olmasına karşın azo tautomerin baskın oluşu açık değildir. Ancak imino grubunun ($C=NH$, Bağ enerjisi= 614.5 kJ/mol) göreceli kararsızlığının bu durumda etkili olduğu düşünülmektedir [2].

2.6. Dispers Azo Boyarmaddeler

Önceden selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler günümüzde dağınık kolloidal formları nedeniyle suda çözünürlüğü düşük olan, hidrofobik elyafları boyamak ya da bu materyaller üzerine baskı yapmak için kullanılan renklendiriciler olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyalar poliester, poliamit ve akrilik elyafları boyamak için de yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [34].

1923 yılında uygulama mekanizmalarının anlaşılması ile birlikte dispers boyarmaddelerin gelişimi başlamıştır. İngiliz bir şirket tarafından SRA boyarmaddeleri ve Dispersol boyarmaddeleri adı altında dünya pazarına sunulan bu boyarmaddeler 1924-1930 yılları arasında oldukça geliştirilerek sayıları arttırılmıştır. 1950'den itibaren, özellikle poliester gibi sentetik kumaşların üretiminin artması ile dispers boyarmaddelerin üretim hızı da artış göstermiştir [31].

Yeni boyama proseslerinin geliştirilmesi, özellikli dispers boyarmaddelerin sentezini elzem kılmıştır. Örneğin kolay süblimleşebilen boyarmaddeler transfer baskı sistemlerinde kullanılmıştır [35].

Endüstriyel olarak kullanılan dispers boyarmaddeler çok sayıda farklı kromofor gruplar içermektedir. Toplamda dispers boyarmaddelerin % 60'ını azo boyarmaddeler, % 25'ini antrakinon boyarmaddeleri, geri kalan kısmını ise kinonaftol, metin, naftalimit, naftakinon ve nitro boyarmaddeleri oluşturmaktadır.

Eğer dispers azo boyarmaddeler sadece benzen veya naftalen gibi aromatik gruplar içeriyorlarsa karbosiklik; heteroatom içeren bir ya da daha fazla halka barındırıyorsa heterosiklik boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.6.1. Karbosiklik dispers azo boyarmaddeleri

Karbosiklik dispers azo boyarmaddeleri çoğunlukla sarı-kırmızı renk aralığında olup, genellikle poliester, naylon, poliakrilonitril ve selüloz asetat lifleri boyamak için kullanılmaktadırlar [36].

Boyanın maliyetini düşürdükleri için dispers azo boyarmaddelerin sentezinde en çok kullanılan karbosiklik aminler anilin türevleridir. Özellikle donör-akseptör grupları içeren karbosiklik bileşiklerden sentezlenmiş azo boyarmaddeler oldukça iyi renk tonlarında boyama sağlamaktadır. Donör grup genellikle hidroksi, amino ya da N,N-disüstitüe amino grubu gibi kuvvetli elektron veren; akseptör grup ise NO₂ ya da disiyanometilen gibi kuvvetli elektron çeken bir süstitüenttir. Azo köprüsüne bağlı halkaların uygun konumlarında güçlü donör ve akseptör süstitüentlerin bulunması π konjuge sistemindeki delokalizasyonu kuvvetlendirmektedir. Bu nedenle λ_{mak} değerinde bir batokromik kayma meydana gelmektedir ki bu kayma ϵ değerlerinde de bir artış olmasına neden olur. Böylece moleküler arası yük transfer karakteri (CT) de bir artış gösterir [31].

Mustroph ve Epperlein (1981) donör-akseptör sistemlerin anlaşılması amacıyla 300 kadar sübstitüe fenilazo boyarmaddesinin absorpsiyon maksimumlarını teorik olarak hesaplamış ve bu hesaplamaları deneysel verilerle karşılaştırmışlardır. Oluşturulan seriler sayesinde karbosiklik türevleri için sübstitüent etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir [37].

Karbosiklik boyarmaddelerde sübstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir [38].

Peters (1993), amin olarak yapılarında nitro, brom, siyano sübstitüentleri bulunduran bileşikler kullanmış, bunlardan hazırlanan diazonyum tuzları ile 3-açilamino-N,N-dialkil anilin türevlerini kenetleyerek çeşitli boyarmaddeler sentezlemiştir. Bu boyarmaddelerin oldukça batokromik, yüksek boyama gücüne sahip ve parlak renkler verdiği görülmüştür. Bu boyarmadde serileri için renk üzerine sübstitüent, sterik etki ve çözücü polaritelerinin etkisi ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Gözlenen hipsokromik etkilerin nedeninin çözücü ve açıl grubuna bağlı sübstitüentlerin değişimiyle farklılık gösterdiği saptanmış ve bu etkinin 2-açilamino grubundaki N-H ile diazenil köprüsündeki azotun hidrojen bağı yapması sonucu gözlemlendiği ileri sürülmüştür [39].

Karbosiklik boyarmaddelerinde kenetleme bileşeni olarak genellikle N,N-dialkil sübstitüe anilin türevleri kullanılmaktadır. Hallas ve arkadaşları (1984), yaptıkları çalışmada oksokromofor grup olarak N,N-dialkil sübstitüe amin yerine pirolidin, piperidin gibi halkalı yapılar kullanmış ve bunları p-sübstitüe anilinden elde edilen diazonyum tuzları ile kenetleyerek boyarmaddeler sentezlemişlerdir. Bu boyarmaddelerin UV spektrumları alınarak elde edilen veriler, N,N-dialkil amin oksokromofor grubu taşıyan türevleriyle karşılaştırılmıştır. Böylece elektron sağlayan grubun halkaya göre konumunun renk üzerine etkili olduğu gösterilmiş ve bulunan sonuçlar PPP MO metoduyla yapılan hesaplamalar ile desteklenmiştir. Ayrıca diazo bileşenindeki sübstitüentlerin renk üzerine etkisi de tartışılmıştır [39].

Kenetlenme bileşeni ve aminlerin benzen türevi bileşiklerden seçildiği boyarmaddelerin yanında naftalen, antrakinon, naftakinon ve indandion gibi bileşiklerin kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı karbosiklik boyarmaddeler de mevcuttur.

Kenetlenme bileşeni olarak seçilen indandionun, anilin türevleri ile kenetlenmesi sonucu sentezlenen boyarmaddeler literatürde yer almaktadır. Bu boyarmaddelerin UV spektrumları ayrıntılı olarak incelenerek boyarmaddelerin tautomerik davranışları irdelenmiş [40,41] ve yapıları X-Ray kırınımı yöntemi ile tayin edilmiştir [42-45] .

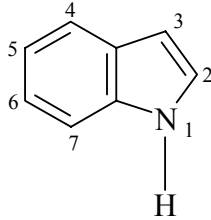
2-hidroksi-1,4-naftakinon (lavson) gösterdiği antikanserojen etki dolayısı ile sentezlenen boyarmaddeler için kenetlenme bileşeni olarak seçilmiş ve bir seri karbosiklik azo boyarmadde sentezlenmiştir [46]. Bu boyarmaddeler Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} gibi metallerle kompleksleştirilmiş, yapıları X-Ray kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerin gösterdiği antikanserojen etki (in vitro, hücre dışı) ve toksisiteleri test edilmiştir [47,48] .

Karbosiklik azo boyarmaddeleri düşük maliyetli ve iyi haslık değerlerine sahiptirler. Tek dezavantajları antrakinon boyarmaddelerine göre daha donuk renkler vermeleridir. Bu dezavantaj, diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanımı ile giderilmiştir [1]. Ayrıca boyarmaddelerde heteroatomların da yapıya dahil olmasıyla elyaf ile boyarmadde arasındaki etkileşimin artmasında hedeflenmektedir.

2.7. İndol ve Bazı Önemli Türevleri

İndol; benzen halkasının, pirol halkasıyla 2 ve 3 konumlarından kaynaşmasıyla oluşan benzopirol için kullanılan isimdir. Pirolün 3 ve 4 pozisyonlarındaki kaynaşma izoindolü verir.

İndol halkasındaki atomların numaralandırılması, pirol halkası içerisinde halka birleşmesi yakınındaki N atomu ile başlar ve aşağıda görüldüğü gibi yapılır.



İndol aromatik bir bileşiktir ve 10 tane π elektronu vardır. Bu elektronlar delokalizedir. Bu elektronların ikisi azot atomundan gelmektedir [49].

İndol kimyasının gelişimi ondokuzuncu yüzyılın ortasında çivit boyası üzerinde yoğun araştırmalar ile başlamıştır. Bu boyarmadde eski zamanlardan beri oldukça değerlidir. 1841'de çivit, nitrik asit ile isatine oksitlendi ve 1866'da isatin dioksindol ve oksindole indirgendi. Daha sonra 1866'da Baeyer oksindol'ün, çinko tozlarıyla ısıtılması sonucu ana hammadde olan indol'ü elde etmiştir ve günümüzde de indol'ün 1869'da kabul edilen formülünü önermiştir. 1878'de 2-nitrofenilasetik asitin oksindol'e indirgenmesi ile indol türevinin ilk sentezi yapıldı.

İndol kimyası; daha yeni boyarmaddelerin indol'ün yerine geçtiği yirminci yüzyılın başlangıcına kadar boya sanayisinde önemli olmaya devam etti. Sonra indol araştırmalarında kısa bir düşüş meydana gelmiştir, fakat 1930'larda birçok alkaloidin, indol halkası içerdiğinin keşfedilmesi, yeniden dikkate değer bir canlanmaya yol açmıştır. Bu periyod süresince önemli indol türevlerinden kabul edilen bir aminoasit olan triptofan bu araştırmaya ilave edilmiştir. Bu maddeleri ve türevlerini hazırlamak için indol sentezi için önemli birçok yöntem geliştirilmiştir.

Son yıllarda indol, tıp kimyasında artan bir öneme sahip olmuştur. Beyin biyokimyasında önemli bir metabolit olan serotonin (5-hidroksi triptamin)'in tespit edilmesi, triptamin türevlerinin yoğun araştırmalarına yol açmıştır. Merkezi sinir

sistemi için kullanılan birkaç muhtemel yatıştırıcılar bu araştırmalar sonucu bulunmuştur [50, 51].

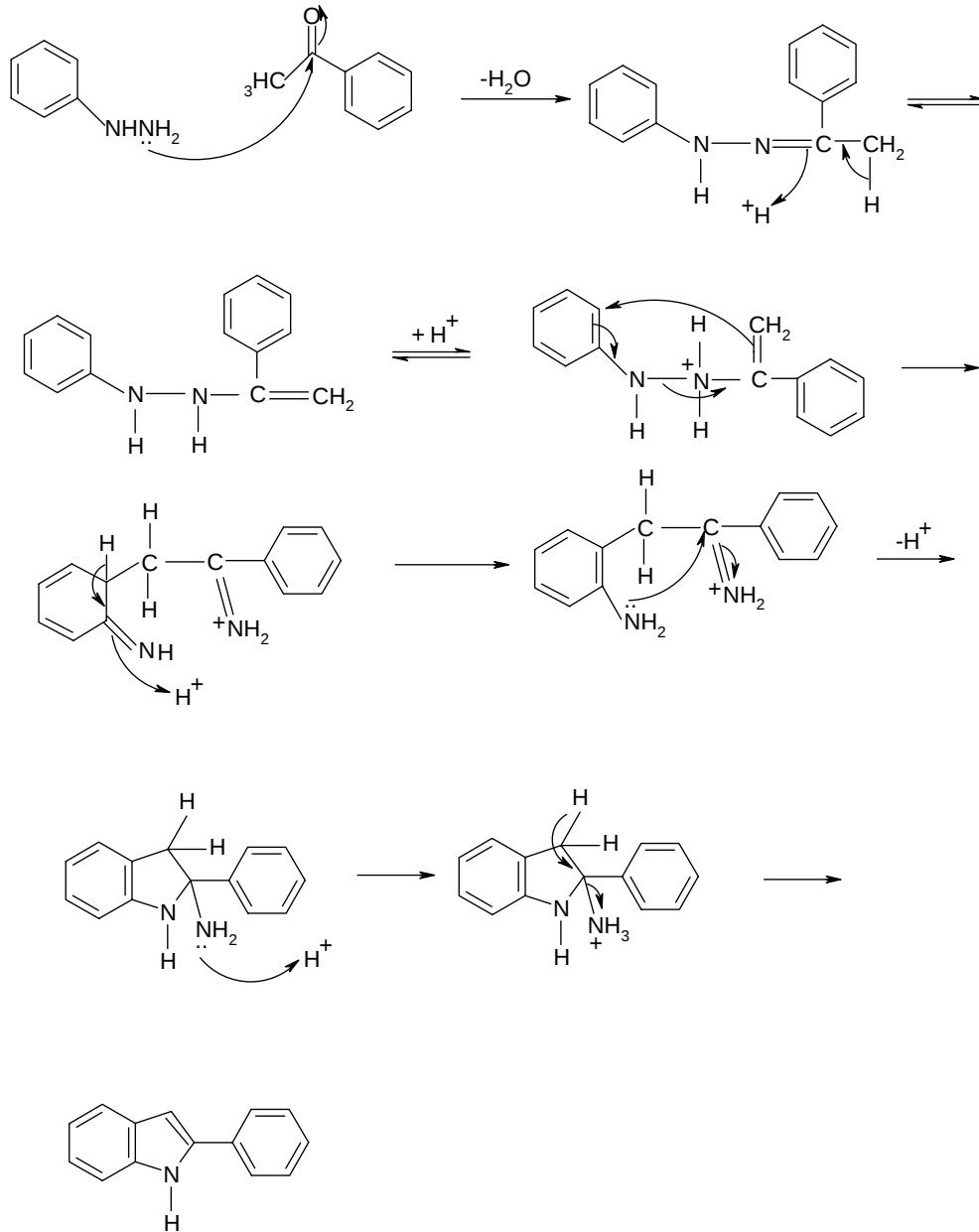
İndol'ün önemli türevlerinden birisi de isatindir. İsatinin karbazon türevleri oldukça etkin antibakteriyel etkiye sahiptir. 1-Metil isatinin tiyosemikarbazon türevinin ümit verici bir antibakteriyel etkisi bulunmaktadır [52, 53].

İndol de pirol gibi mineral asitleriyle reçineleşir, çok zayıf bir bazdır ve benzer şekilde nükleofilik saldırılara karşı dayanıklıdır. Elektrofilik saldırılara karşı ise pirol ile hemen hemen aynı etkinliğe sahiptir ancak, pirolde elektrofilik süstitüsyon başlıca 2-konumundan gerçekleştiği halde, indolde tamamen 3-konumunda gerçekleşir. Bunun nedeni, indolde 3-süstitüsyonuna yol açan ara basamaktaki iyonun, 2- konumundan yerdeğiştirmeye yol açan ara basamaktaki iyondan çok daha kararlı olmasıdır. Elektrofilik yerdeğiştirmede piroldeki C-2 ile indoldeki C-3 hemen hemen aynı etkinliğe sahiptir.

İndol çok ılımlı reaktiflerle C-3'ten halojenlendiği gibi benzoilnitrat ($C_6H_5COONO_2$) ile de aynı karbon atomunda nitrolanır. İndol'ün sülfolandırılması içinde pirolde olduğu gibi sülfolama reaktifi olarak piridinyum-1-sülfonat kullanılmaktadır.

İndoller, aldehid ve ketonlarla da kondenzasyon tepkimesi vermektedirler. Asitle katalizlenen bu tepkimenin yürüyüşü piroldekine benzemektedir. İndol ve türevlerinin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden en önemlisi ve günümüzde de oldukça sık kullanılan Fischer indol sentezidir. Fischer sentezi ilk olarak 1883 yılında bulundu. Bu yöntemde, ilk önce bir aldehid ya da ketonun fenil hidrazinle fenil hidrazonu elde edilir daha sonra bu fenilhidrazonun katalitik miktarda asit ile uygun bir çözücü ortamında (HCl/H_2O , H_2SO_4/C_2H_5OH , CH_3COOH veya $ZnCl_2$) 100-200 °C'ye ısıtılması ile amonyak çıkışı sonucunda indol elde edilmektedir. Ara ürün olan hidrazonun izole edilmesine gerek duyulmadan reaksiyonun ikinci basamağına geçilir. Kullanılan fenil hidrazinde fenil halkasına bağlı bulunan elektron çeken grupların hidrazon oluşumunu yavaşlattığı ve verimi düşürdüğü, elektron verici grupların ise hidrazon oluşumunu hızlandırdığı ve verimi arttırdığı gözlenmiştir [54].

Fischer sentezine göre bir fenilhidrazon'dan bir indol elde edilebilmesi için, fenilhidrazonun bir α -metilen grubu içermesi gerekmektedir. Fischer indol sentezinin mekanizması şu şekildedir ;



3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, p-toluidin, p-anisidin, p-siyanoanilin, p-nitroanilin, p-kloroanilin, p-aminoasetofenon, NaNO₂, DMSO-d₆ Sigma-Aldrich firmasından; susuz etanol, HCl, asetik asit ve metanol Merck firmasından; DMSO, kloroform, H₂SO₄ ise Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir.

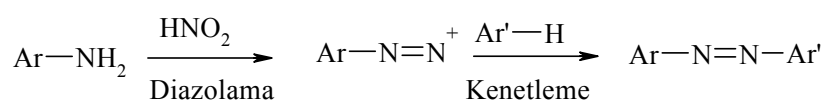
3.1.2. Kullanılan cihazlar

1. ¹H-NMR spektrumları Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.
2. FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
3. Görünür bölge spektrumları Analitica Jena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
4. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçüldü.
5. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Waters LCT Premier XE (TOF MS) ve Apilent 5973 Network Kütle Seçici Dedektör cihazı ile alındı (EI, 70 eV).

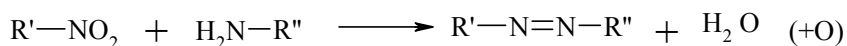
3.2. Azo Boyarmaddelerin Sentez Yöntemleri

Azo gruplarının sentezi aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir;

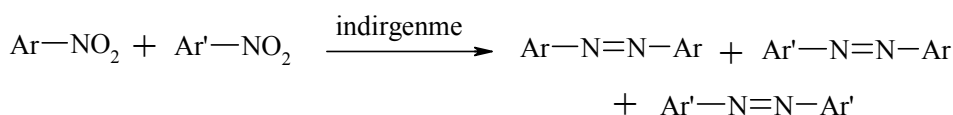
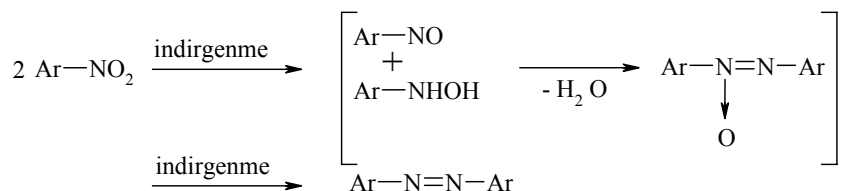
- 1) Diazolama ve kenetleme;



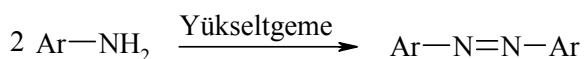
- 2) Nitro bileşiklerinin aminlerle kondenzasyonu;



3) Nitro bileşiklerinin indirgenmesi;



4) Amino gruplarının yükseltgenmesi;

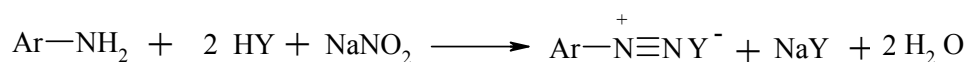


3.3. Yöntem

Tez kapsamında sentezlenen boyarmaddeler diazolama ve kenetleme reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir.

3.3.1 Diazolama reaksiyonu

Diazolama birincil aromatik aminlerin nitritlerle (tercihen sodyum nitrit) genellikle sulu mineral asit çözeltileri içinde ve yaklaşık 0°C'de diazonyum tuzlarına dönüşmesi reaksiyonudur;

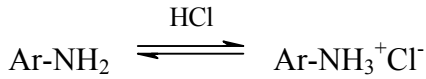


Y: -Cl, -Br, -NO₃, HSO₄,...

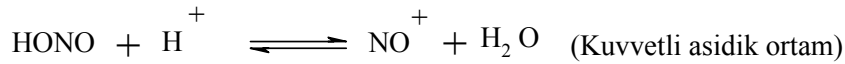
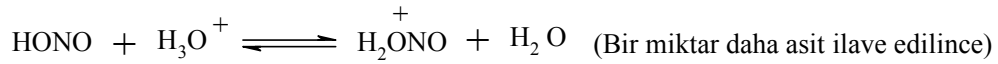
Diazolama işlemi için mineral asit olarak tercihen HCl kullanılır. Çünkü klorür iyonunun katalitik bir etkisi olduğu ve reaksiyon hızını arttırdığı gözlenmiştir.

Diazolama esnasında 1 mol amine karşılık 2 eşdeğer mol asit kullanılmaktadır ve ortamın pH'sı 2'den küçüktür. Bu durumun birkaç sebebi vardır [55];

1. Düşük hidrojen iyonu konsantrasyonunda oluşan diazonyum katyonu serbest baz olan aminle N-kenetleme reaksiyonuna girerek diazodiamino (triazen, Ar-N=N-HN-Ar) bileşiklerini oluştururlar. Asidik koşullar sağlanarak bu durum engellenmiş olur.
2. Suda çözünmeyen aromatik amin (Ar-NH₂) asidik koşullarda tuzuna dönüşür (Ar-NH₃⁺Cl⁻) çözünür hale gelir.
3. Sulu ortamda tepken ve ürünler kısmen ya da tamamen iyonize halde (H⁺Y⁻, Na⁺NO₂⁻, Na⁺X⁻) bulunurken, ortamdaki amin de (Ar-NH₂) aminin ilgili amonyum iyonu ile bir denge halindedir. Bu durum diazolama reaksiyonunun devam etmesine imkan sağlar.



4. Yüksek asit derişimlerinde oluşan nitroz asit, reaksiyonun oluşmasından sorumlu olan nitrozolama reaktifini daha kolay oluşturur.



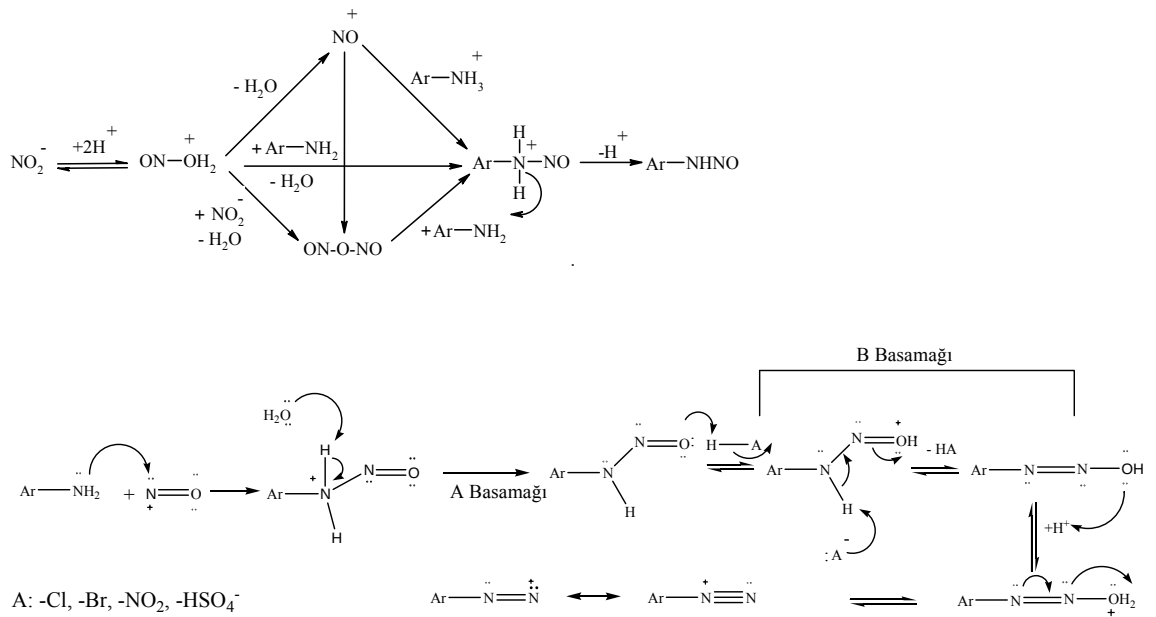
Bir ya da birden fazla kuvvetli elektron çekici grup bulunduran zayıf bazikliğe sahip aminler çok daha asidik koşullarda diazolanırlarlar. 2,4-dinitroanilin gibi aminleri diazalamak için sodyum nitritin sülfürik asit içinde çözünmesi ile hazırlanan nitrozil sülfürik (NO⁺HSO₄⁻) asit kullanılır.

Derişik asit (sülfürik asit gibi) kullanılmasının bir diğer nedeni ise zayıf bazik aminlerin diazonyum tuzlarının seyreltik asitte hidroliz olmaya eğilimli olmasıdır. Sülfürik asit kullanıldığında oluşan diazolama reaktifi %85'den çok derişime sahip

sülfürik asit içinde ve 50 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı olan nitrozil sülfürik ($\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$) asittir.

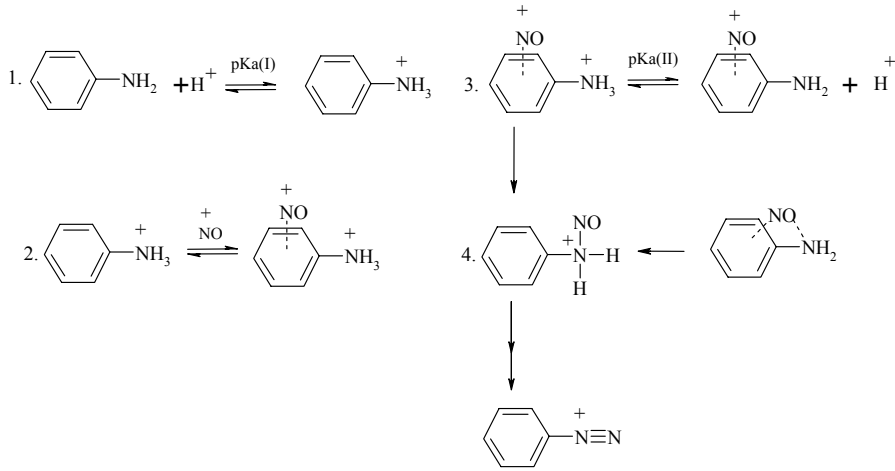
Aromatik aminlerin diazolanma mekanizması Hughes Ingold ve Ridd tarafından önerilmiş, Ridd ve Williams bunları bir derlemede toplamıştır [56-60].

Bir aromatik aminin diazolanma mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Şekil 3.1. Diazolama tepkime mekanizması

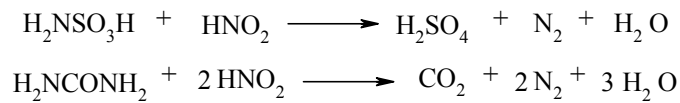
Sonraları Zollinger reaksiyonun nitrozo grubunun benzen ile kompleks oluşturduğu bir ara basamak üzerinden yürüyebileceğini ileri sürmüş ve Ridd'in önerdiği mekanizmayı aşağıdaki gibi düzenlemiştir [55];



$$pK_a(I) < pK_a(II)$$

Şekil 3.2. Diazolama tepkimesinde asitlik

Diazolama, işlemindeki en önemli basamak birincil aromatik amindeki amino grubunun elektrofilik nitrozolanma tepkimesidir. İkincil aminlerde tepkime B basamağında durur. Nitroz asitin (HNO_2) fazlasından kaçınılmalıdır. Çünkü nitrit diazonyum iyonlarını kararsızlaştırır ve kenetlenme bileşeni ya da sekonder ve tersiyer aminlerle reaksiyona girerek nitrozo bileşikleri oluştururlar. Nitritin fazlası potasyum iyodür-nişasta kağıdı ile belirlenebilir ve amidosülfürik asit ya da üre eklenmesiyle yok edilebilir.



Diazolama Yöntemleri

Aminlerin diazolanması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir;

Doğrudan diazolama: Birincil aminler sulu bir hidroklorik ya da sülfürik asit çözeltisi içinde çözülür veya süspanse edilir. Derişik sodyum nitrit çözeltisi bu

karışım üzerine eklenir. Alınan amin başına 2,5 yada 3 eşdeğer mol asit kullanılır. Sıcaklığın 0-5°C'de kalmasına özen gösterilir.

Dolaylı diazolama: Sülfonik ya da karboksilik asit içeren aminler seyreltik asit çözeltilerinde zor çözünürler. Bu yüzden, amin önce suda ya da zayıf bazik bir çözeltilde çözülür. Soğuk asit üzerine hesaplanan miktarda sodyum nitrit ilavesi ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş bu çözeltiye eklenir.

Zayıf bazik aminlerin diazolanması: Zayıf bazik aminler genellikle derişik sülfürik asitte çözülür. Katı sodyum nitritin yine derişik asitle muamelesi sonucu hazırlanan nitrozil sülfürik asit çözeltisi, amin çözeltisine yavaş yavaş eklenir.

Organik çözücüler içinde diazolama: Suda çok az ya da hiç çözünmeyen aminler susuz asetik asit veya uygun organik çözücüler içinde çözülerek, yeterli miktarda su ile seyreltilir. Asit ekleniminden sonra bilinen yöntemlerle sodyum nitrit çözeltisi ile diazolanır. Sodyum nitrit yerine nitrozil sülfürik asit, nitrozil klorür, alkil nitriler kullanılabilir.

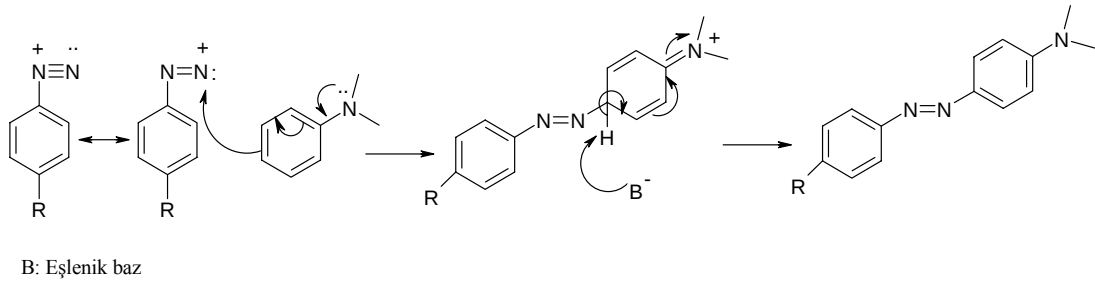
3.3.2. Kenetleme reaksiyonu

Azo boyarmaddelerin kenetlenme basamağında, elektrofil olarak davranan diazonyum bileşiği ile nükleofil olarak davranan kenetlenme bileşeni tepkimeye girer. Kenetlenme tepkimesi klasik bir elektrofilik aromatik yerdeğıştirme tepkimesidir. 1920 yılında Ingold kenetlenme tepkimesinin birkaç istisnanın dışında S_E2 mekanizması üzerinden yürüdüğünü önermiş ve sonrasında Zollinger kinetik ölçümleri baz alarak bu savın doğru olduğunu göstermiştir [61-66].

Elektrofile aromatik bileşik arasında önce bir π kompleksi oluşur, sonra elektrofil bir σ bağı ile kenetlenme bileşeninin elektronca yoğun kısmına bağlanır. Bağlanmanın olduğu sp³ hibritleşmiş karbondaki bulunan H atomu bir baz yardımı ile koparılır. Böylelikle aromatiklik sağlanır. Özellikle alkolik çözeltilerde S_E2 mekanizması yanında iki basamaklı elektron transfer mekanizması da vardır [55]. Kenetlenme

bileşeni olarak genellikle elektron sağlayıcı gruplar bulunduran bileşikler kullanılır. Böylece kenetlenme bileşeninin elektron yoğunluğunun fazla olduğu konumundan elektrofile olan saldırısı kuvvetlendirilmiş olur.

N,N-dimetil anilinin p-süstitütüe bir diazonyum tuzu ile kenetlenme mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Şekil 3.3. N,N-dimetil anilinin kenetlenme mekanizması

4. DENEL KISIM

4.1. Anilin ve türevlerinden Diazonyum Tuzunun Hazırlanması İçin Genel Yöntem

$2,0 \times 10^{-3}$ mol karbosiklik amin 5 mL HCl çözeltisi (hacimce % 40'lık) içinde çözülerek tuz-buz banyosu içinde soğutulur. Başka bir beherde $2,2 \times 10^{-3}$ mol NaNO_2 3 mL su ile çözülür. NaNO_2 çözeltisi 0°C 'de damla damla amin çözeltisi üzerine eklenilir. Karışım 45 dakika soğukta karıştırılır. Bu süre sonunda ortamdaki aşırı HNO_2 'i almak için karışıma üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

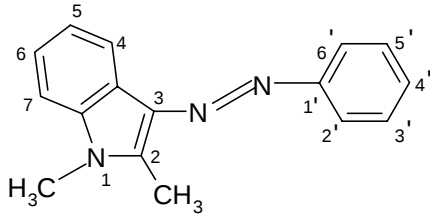
4.2. Kenetlenme Bileşeninin Hazırlanması

$2,0 \times 10^{-3}$ mol kenetlenme bileşeni 7 mL asetik asit-propiyonik asit karışımı (5:2) içinde çözülerek buz banyosunda soğutulur.

4.3. Sentezlenen Azo Boyarmaddeler

4.3.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

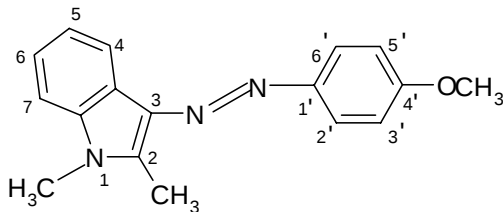
4.1'de sözedildiği gibi anilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 250 g/mol, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3$, %C:76.8 %H:6.4 %N:16.8, e.n:125°C).



Şekil 4.3.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.2. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-metoksianilin’den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6’e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 280 g/mol, $C_{17}H_{18}N_3O$, %C:72.86 %H:6.43 %N:15 %O:5.71, e.n:105°C).

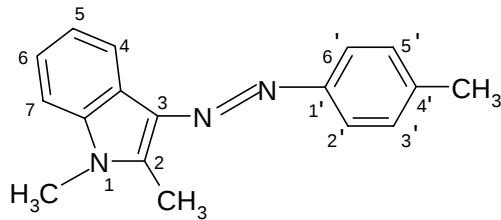


Şekil 4.3.2. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.3. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-metilanilin’den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene

kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 264 g/mol, $C_{17}H_{18}N_3$, %C:77.27 %H:6.82 %N:15.91, e.n:145°C).

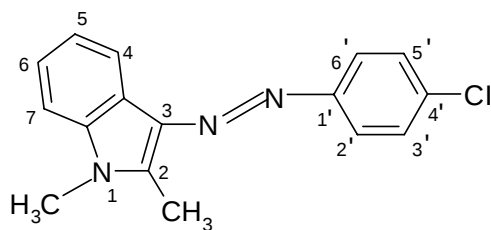


Şekil 4.3.3. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.4. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-kloroanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetil indol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

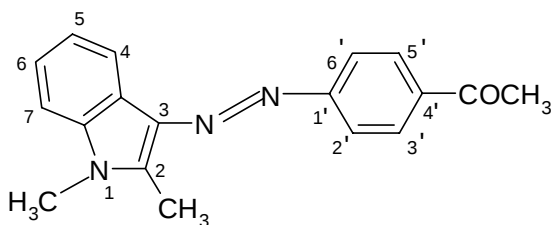
(MK:266 g/mol, $C_{16}H_{15}N_3Cl$, %C:72.18 %H:5.64 %N:15.79 %Cl:6.39, e.n:137°C).



Şekil 4.3.4 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.5. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

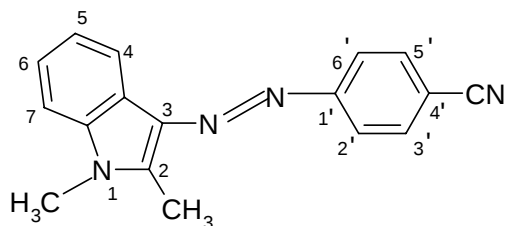
4.1'de sözedildiği gibi 4-aminoasetofenondan hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 300 g/mol, $C_{18}H_{18}N_3O$, %C:74.67 %H:6 %N:14 %O:5.33 e.n:136°C).



Şekil 4.3.5. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.6. 3-(4-siyanoanilindiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

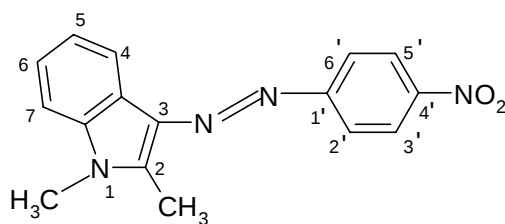
4.1'de sözedildiği gibi 4-siyanoanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetil indol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 275 g/mol, $C_{17}H_{15}N_4$, %C:74.18 %H:5.45 %N:20.37, e.n:152°C).



Şekil 4.3.6. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.3.7. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi 4-nitroanilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetil indol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6‘e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK:295 g/mol, $C_{16}H_{15}N_4O_2$, %C:65.09 %H:5.01 %N:18.98 %O:10.92 e.n:200°C).

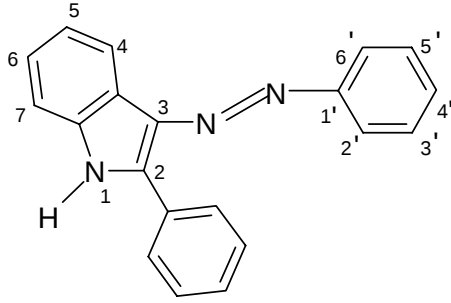


Şekil 4.3.7. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H- indol

4.3.8. 3-(4-fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi anilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-

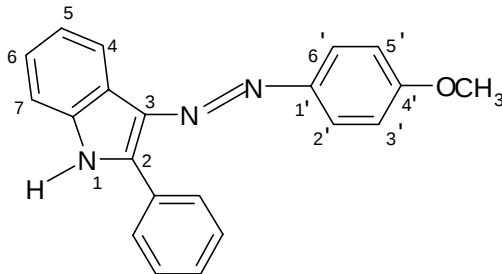
20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6 'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 298 g/mol, $C_{20}H_{16}N_3$, %C: 80.1 %H:5.36 %N:15.35 , e.n:159°C).



Şekil 4.3.8. 3-(4-fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.9. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

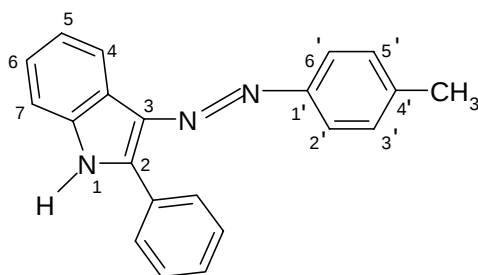
4.1 'de sözedildiği gibi 4-metoksianilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6 'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 328 g/mol, $C_{21}H_{18}N_3O$, %C:76.83 %H:5.49 %N:12.8 %O:4.88, e.n:180°C).



Şekil 4.3.9. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.10. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-metilanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 312 g/mol, $C_{21}H_{18}N_3$, %C:80.77 %H:5.77 %N:13.46, e.n:152°C).

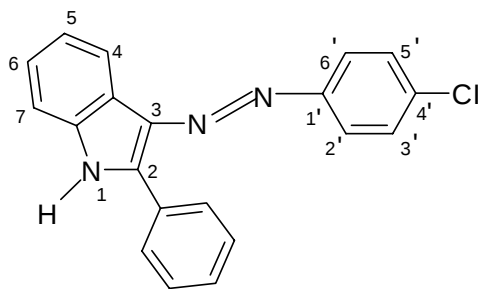


Şekil 4.3.10. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-kloroanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1,2-dimetil indol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

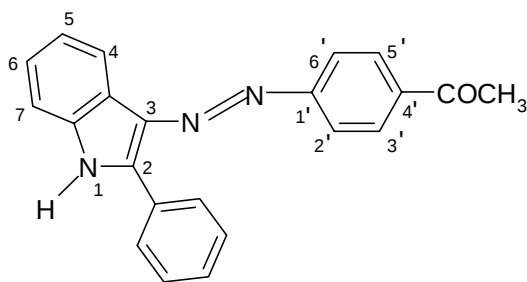
(MK: 332 g/mol, $C_{21}H_{18}N_3Cl$, %C:80.77 %H:5.77 %N:13.46, e.n:153°C).



Şekil 4.3.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.12. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-aminoasetofenon’dan hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6’e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 340 g/mol, $C_{22}H_{18}N_3O$, %C:77.65 %H:5.30 %N:12.35 %O:4.70, e.n:279°C).

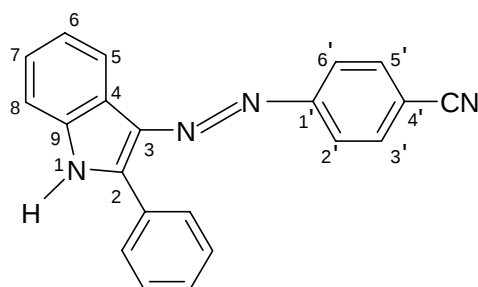


Şekil 4.3.12. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.13. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-siyanoanilin’dan hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave

edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 323 g/mol, $C_{21}H_{15}N_4$, %C:78.02 %H:4.64 %N:17.34, e.n:293°C).

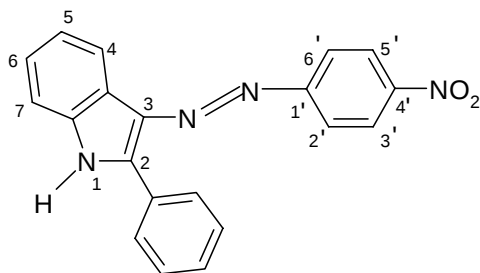


Şekil 4.3.13. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.14. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi anilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

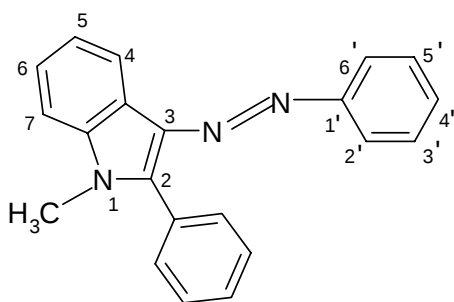
(MK: 343 g/mol, $C_{20}H_{15}N_4O_2$, %C:7 %H:4.73 %N:16.33 %O:9.33, e.n:290°C).



Şelik 4.3.14. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol

4.3.15. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi anilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6‘e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 312 g/mol, $C_{21}H_{18}N_3$, %C:80.77 %H:5.77 %N:13.46, e.n:136°C).

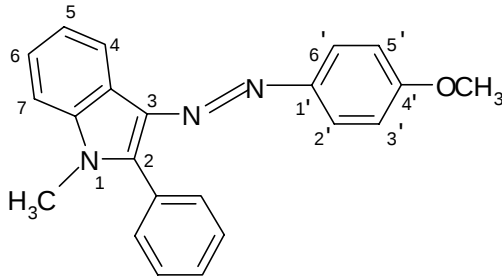


Şekil 4.3.15. 3-(4-fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.16. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi 4-metoksianilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla

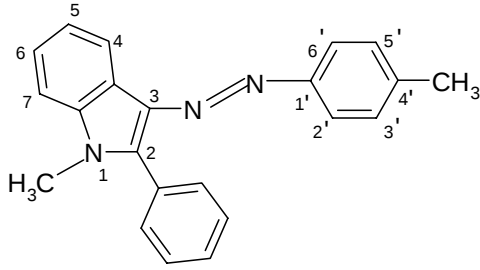
ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 342 g/mol, $C_{22}H_{20}N_3O$, %C:77.19 %H:5.85 %N:12.28 %O:4.68, e.n:165°C).



Şekil 4.3.16. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.6.17. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

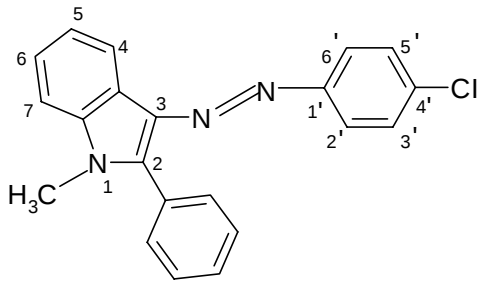
4.1'de sözedildiği gibi 4-metilanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 326 g/mol, $C_{22}H_{20}N_3$, %C:80.98 %H:6.13 %N:12.88, e.n:122°C).



Şekil 4.3.17. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.18. 3-(4-klorodiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-kloroanilin’den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6’e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 345 g/mol, $C_{21}H_{17}N_3Cl$, %C:76.83 %H:5.18 %N:12.81 %Cl:5.18, e.n:169°C).



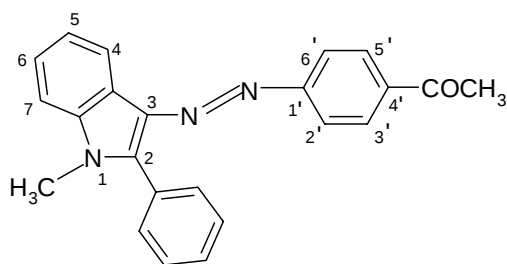
Şekil 4.3.18. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.19. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H indol

4.1’de sözedildiği gibi 4-aminoasetofenon’dan hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla

damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

(MK: 354 g/mol, $C_{23}H_{20}N_3O$, %C:77.97 %H:5.65 %N:11.86 %O:4.52, e.n:227).

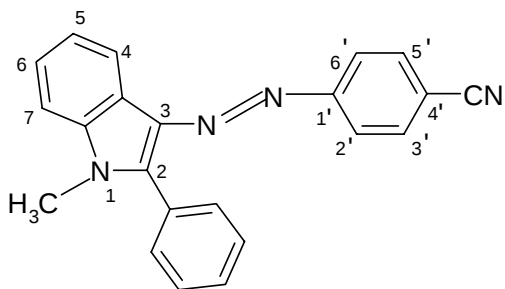


Şekil 4.3.19. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.20. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-siyanoanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

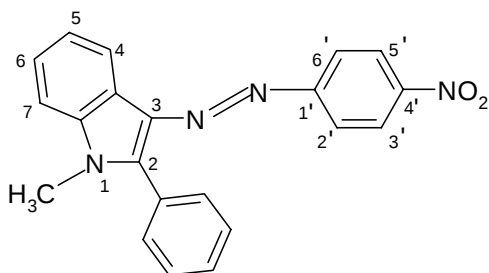
(MK: 337 g/mol, $C_{22}H_{17}N_4$, %C:78.34 %H:5.04 %N:16.62, e.n:257).



Şekil 4.3.20. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi 4-nitroanilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 1-metil-2-fenilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6‘e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 357 g/mol, $C_{21}H_{17}N_4O_2$, %C:70.59 %H:4.76 %N:15.69 %O:8.96, e.n:235°C).

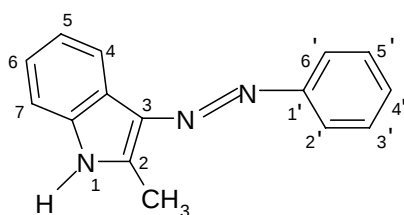


Şekil 4.3.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol

4.3.22. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1‘de sözedildiği gibi anilin‘den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir.

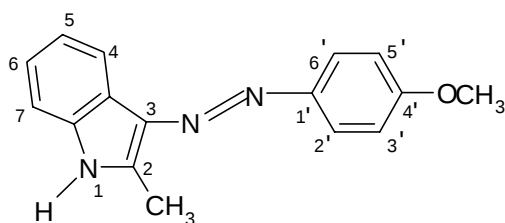
Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 236 g/mol, $C_{15}H_{14}N_3$, %C:76.27 %H:5.93 %N:17.8, e.n:103°C).



Şekil 4.3.22. 3-(4-fenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.23. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-metoksianilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK:266 g/mol, $C_{16}H_{16}N_3O$, %C:72.18 %H:6.015 %N:15.79 %O:6.015, e.n:132°C).

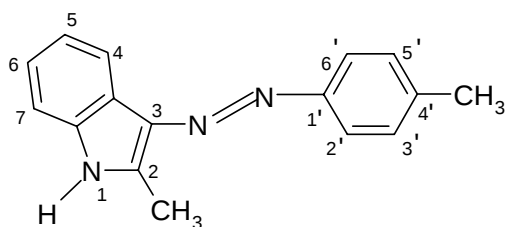


Şekil 4.3.23. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.24. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-metilanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

(MK: 250 g/mol, $C_{16}H_{16}N_3$, %C:76.8 %H:6.4 %N:16.8, e.n:104°C).

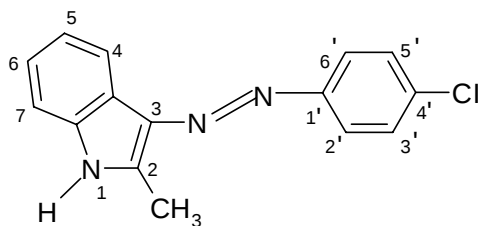


Şekil 4.3.24. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.25. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-kloroanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir.

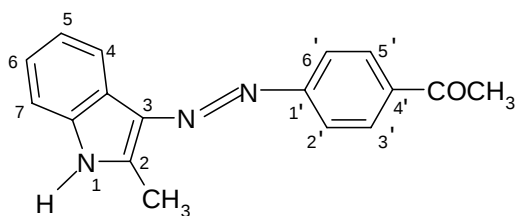
(MK:270 g/mol, $C_{15}H_{13}N_3Cl$, %C:66.67% H:4.815 %N:15.56 %Cl:12.96, e.n:154°C).



Şekil 4.3.25. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.26. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-aminoasetofenon'dan hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 278 g/mol, $C_{17}H_{16}N_3O$, %C:73.39 %H:5.75 %N:15.11 %O:5.75, e.n:246°C).

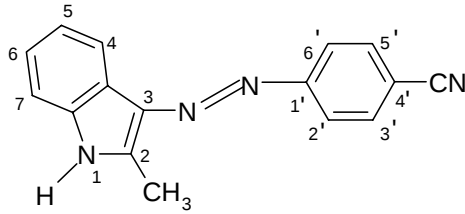


Şekil 4.3.26. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.27. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-siyanoanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene

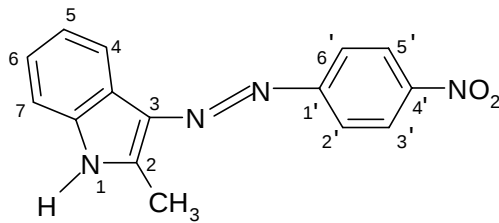
kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 260 g/mol, $C_{16}H_{13}N_4$, %C:77.73 %H:5.27 %N:17, e.n:213°C).



Şekil 4.3.27. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol

4.3.28. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H- indol

4.1'de sözedildiği gibi 4-nitroanilin'den hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi, tuz-buz banyosunda bagetle karıştırarak, 2-metilindol çözeltisine damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım tekrar tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile 45 dakika daha karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar 15-20 dakika daha karıştırılarak seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilip pH 4-6'e çıkarılır. Oluşan katı kısım süzülür, kurutulur, etanol-su karışımında kristallendirilir. (MK: 280 g/mol, $C_{15}H_{13}N_4O_2$, %C:64.05 %H:4.63 %N:19.92 %O:13.38, e.n:216°C).



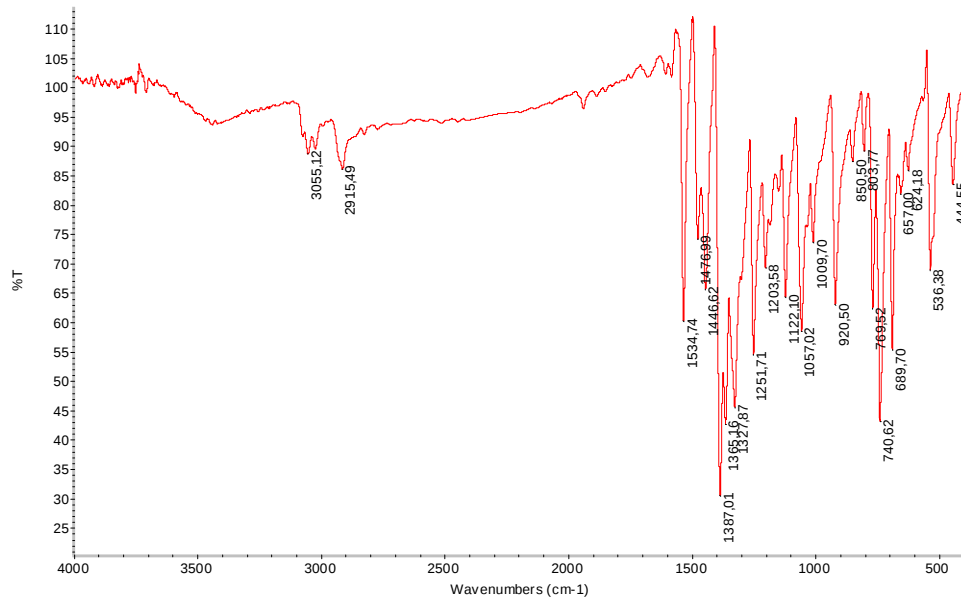
Şekil 4.3.28. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-metil-1H-indol

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

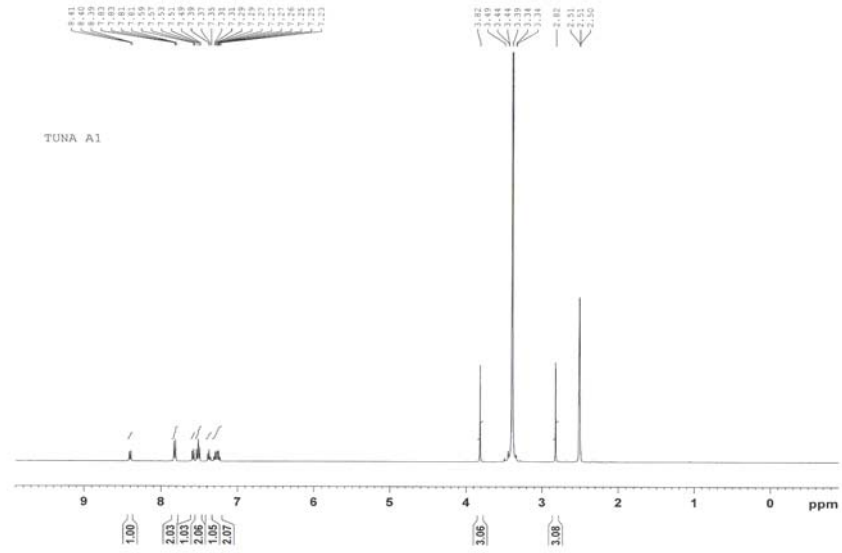
5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

5.1.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-1)

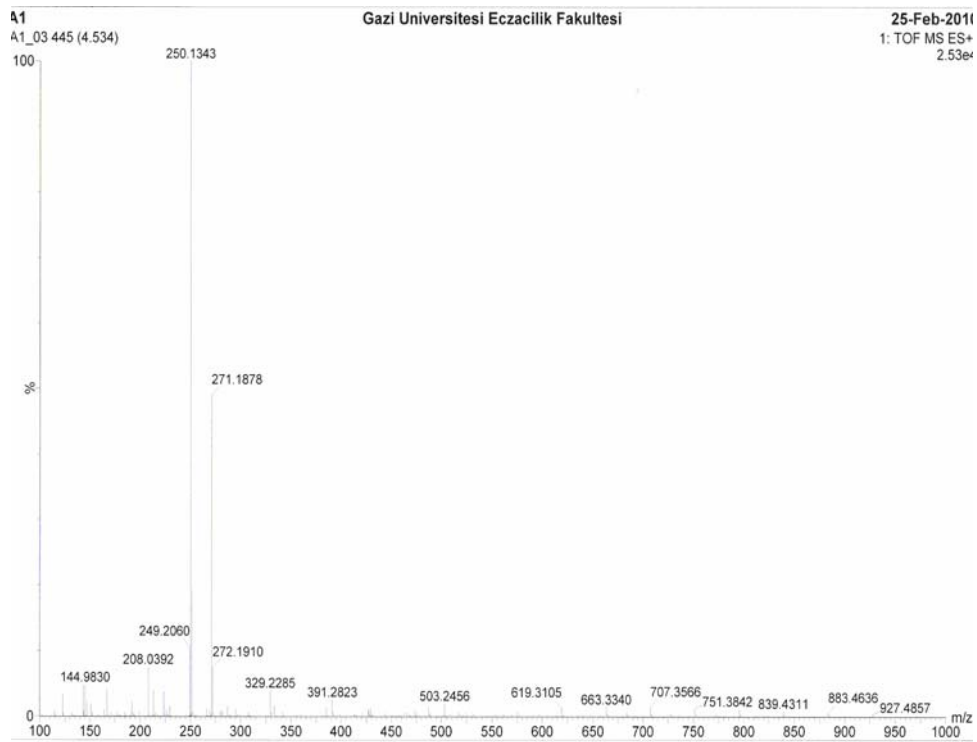
Bileşik I-1'in FT-IR spektrumu Şekil 5.1'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.2'de ve kütle spektrumu Şekil 5.3'de verilmektedir.



Şekil 5.1. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-1)'ün FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-1)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.3. 3-(fenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-1)'ün Kütle spektrumu

Çizelge 5.1. Bileşik I-1'in FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

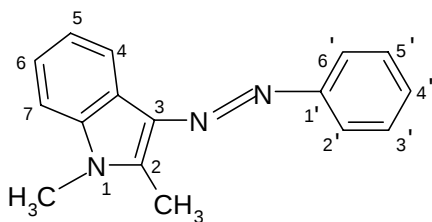
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{C=C}
	3055	2915	1534
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.43, 7.82, 7.58, 7.51, 7.38, 7.26		3.74, 2.82

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3055 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2915 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1534 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.43 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.82 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.58 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.51 ppm'deki 2 protonluk üçlü pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.38 ppm'deki 1 protonluk üçlü pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 4' protonuna, 7.26 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 3.74 ppm'deki 3 protonluk tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.82 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2 konumundaki metil CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

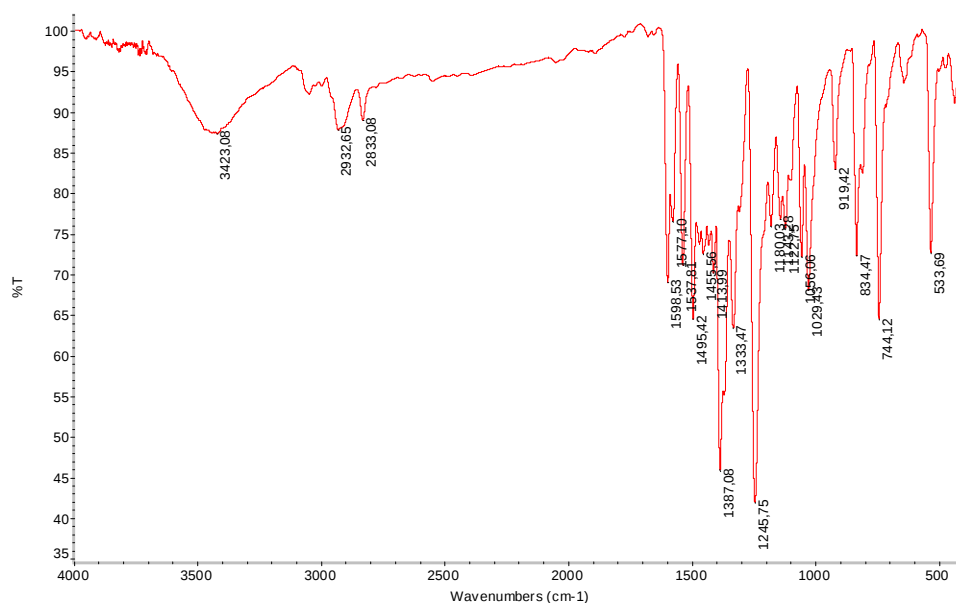
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 250.1343 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 250.1344, Bulunan: 250.1343).

Bu verilere göre Bileşik I-1 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

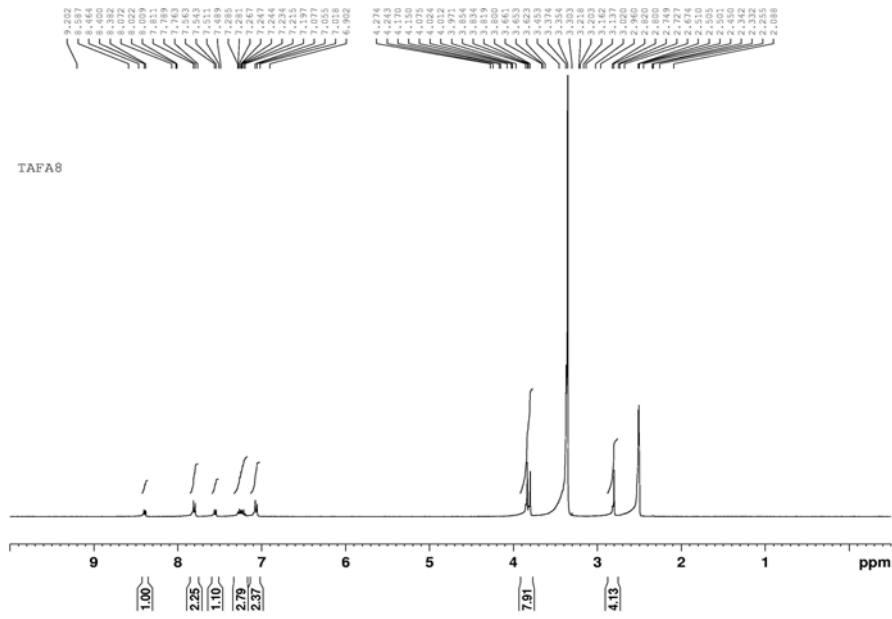


5.1.2. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-2)

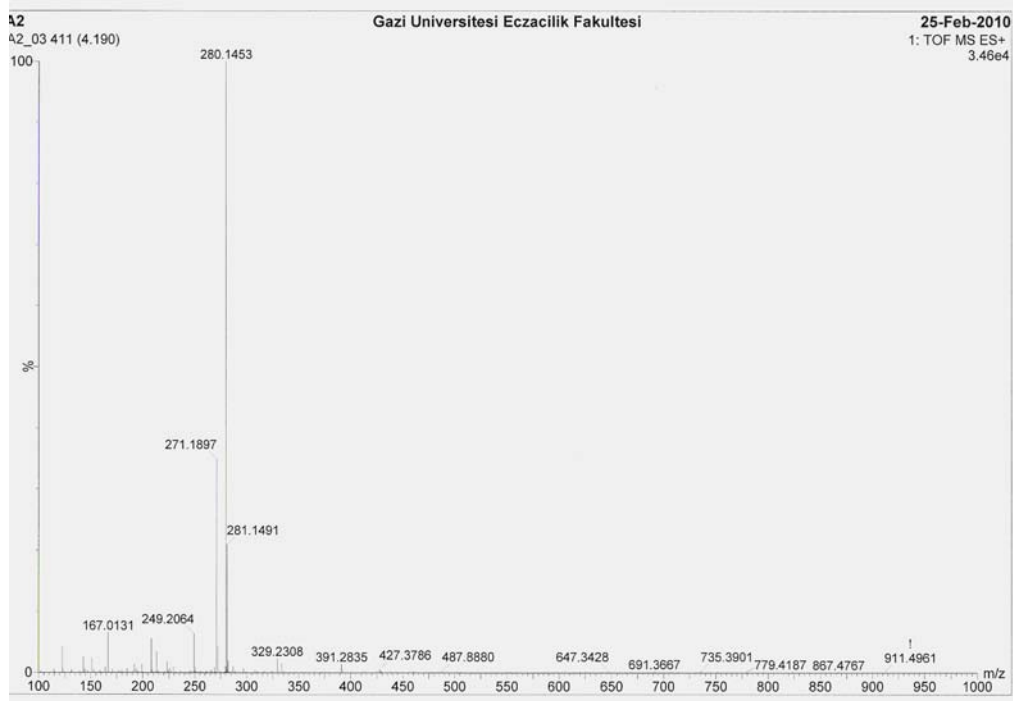
Bileşik I-2'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.4'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.5'de ve kütle spektrumu Şekil 5.6'da verilmektedir.



Şekil 5.4. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-2)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.5. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-2)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.6. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-2)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.2. Bileşik I-2'nin FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

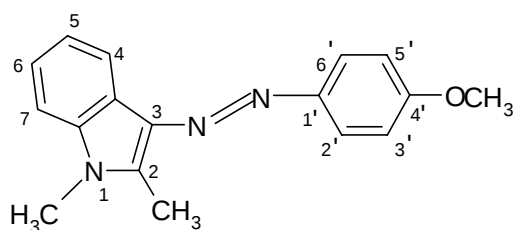
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=C}	V _{C-O}
	3050	2932-2833	1598	1245
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.40,7.80,7.58,7.25,7.08			3.78,3.85,2.80

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3050 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2932-2833 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1598 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1245 cm⁻¹ deki bandlar C-O gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.40 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.80 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.58 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.25 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 7.08 ppm'deki 2 protonluk ikili pik' diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına 3.85 ppm'deki 3 protonluk tekli pik O-CH₃ protonlarına, 3.78 ppm'deki 3 protonluk tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.80 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2 konumundaki metil CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

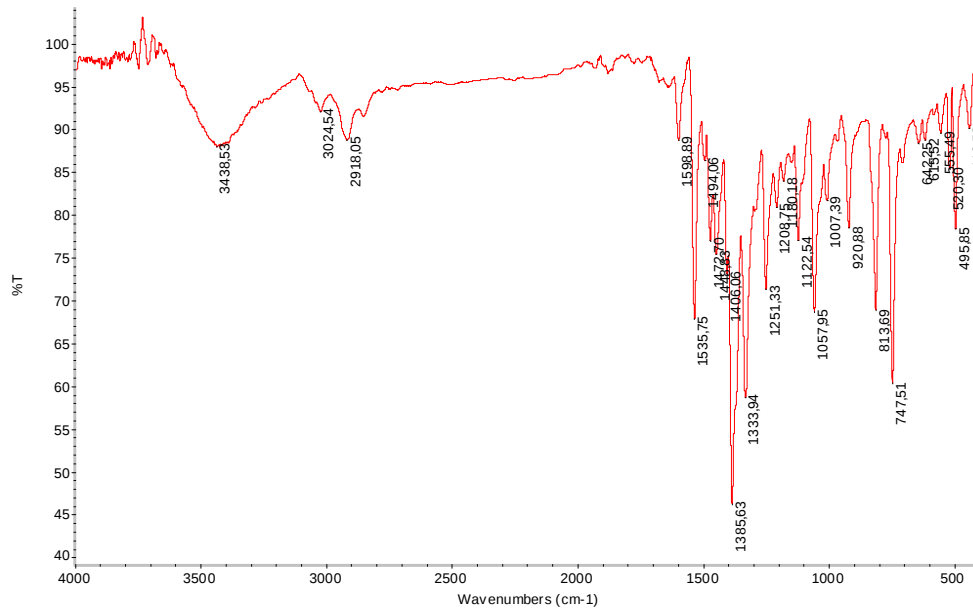
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 280.1453 (m/z) olarak gözlenmektedir.(Hesaplanan: 280.1455, Bulunan: 280.1453)

Bu verilere göre Bileşik I-2 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

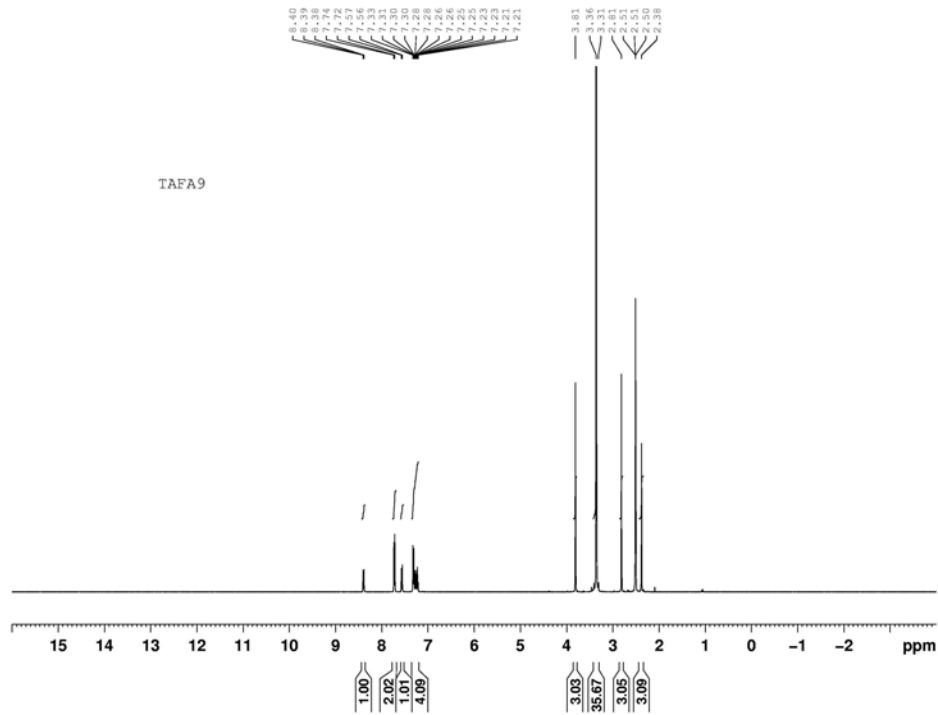


5.1.3. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-3)

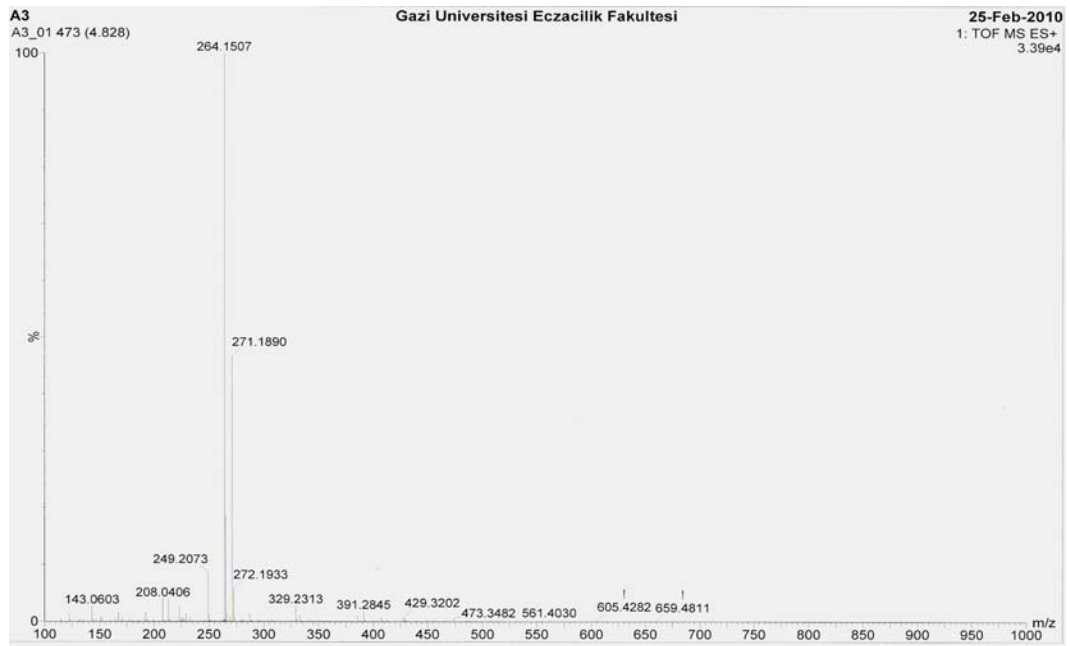
Bileşik I-3'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.7'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.8'de ve kütle spektrumu Şekil 5.9'da verilmektedir.



Şekil 5.7. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol (I-3)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. 3-(4-metilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-2)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.9. 3-(4-metilfenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol (I-3)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.3. Bileşik I-3'ün FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

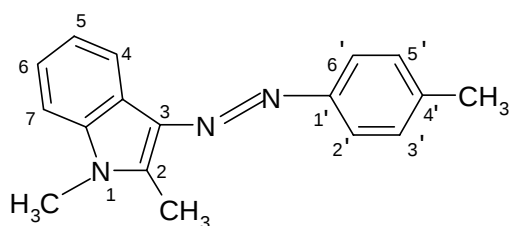
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{C=C}
	3024	2918	1535
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.40,7.72,7.58,7.30		3.80,2.38,2.80

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3024 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2918 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1535 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.40 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.72 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.58 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.30 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ve diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına aittir. 3.80 ppm'deki 3 protonluk tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.80 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına, 2.38 ppm'deki tekli pik diazenil köprüsündeki 4' konumunda bulunan CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

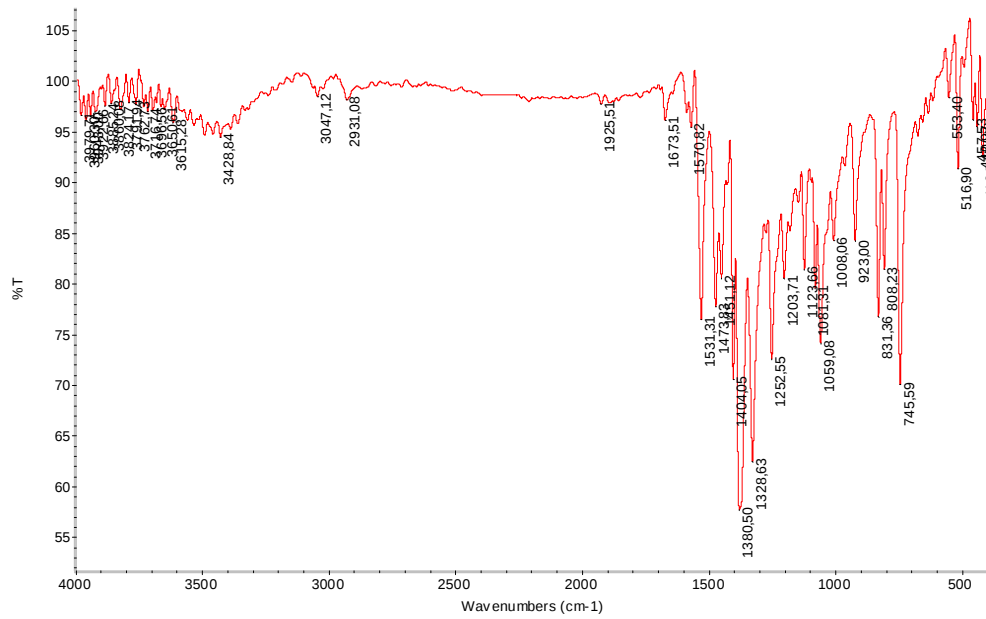
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 264.1507 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 264.1501, Bulunan: 264.1507).

Bu verilere göre Bileşik I-3 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

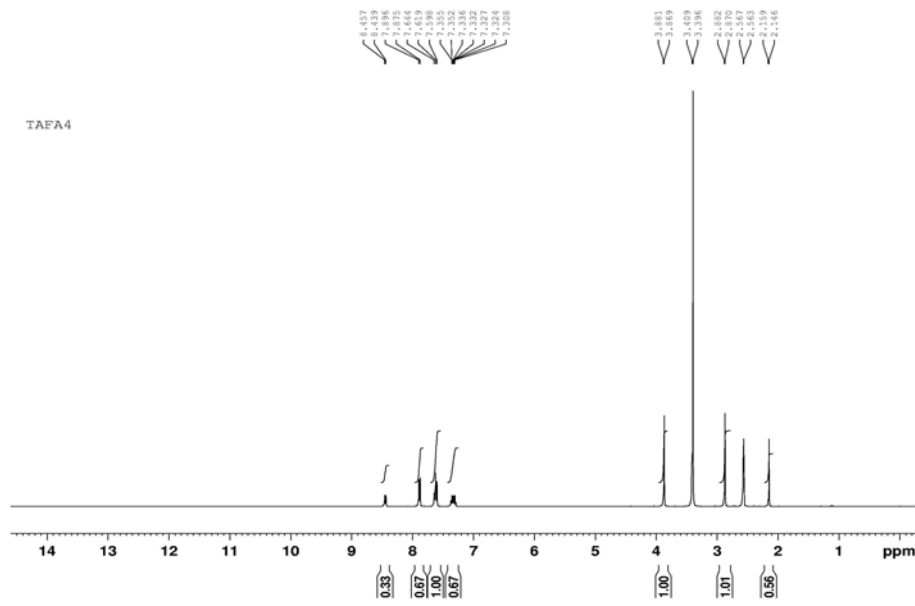


5.1.4. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-4)

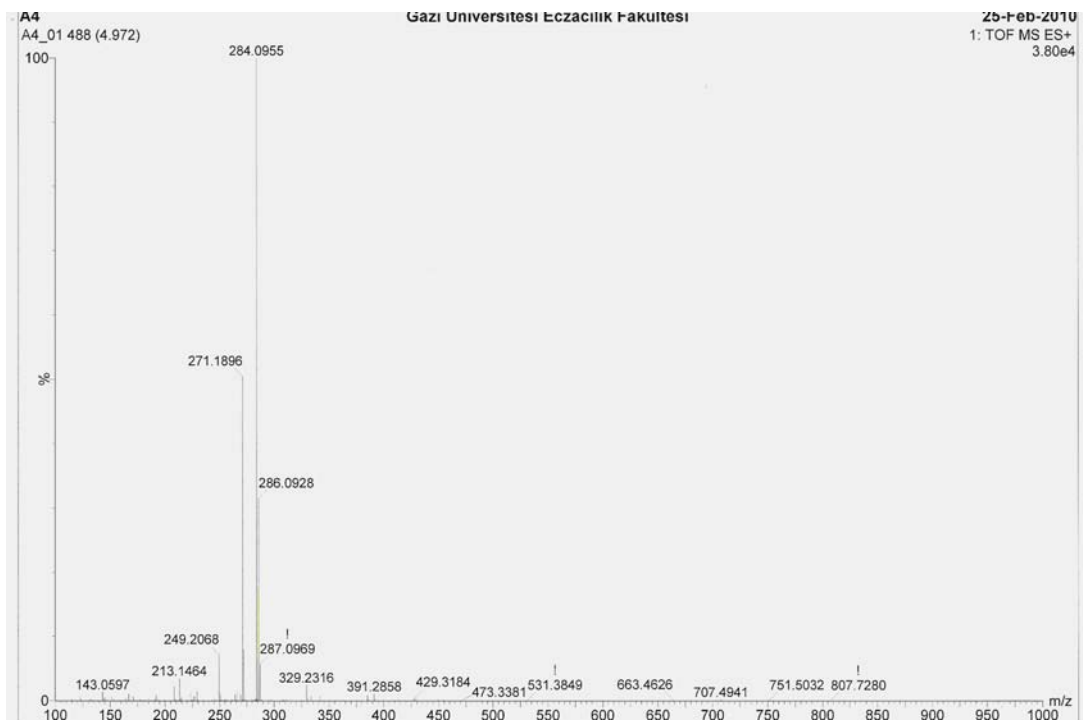
Bileşik I-4'in FT-IR spektrumu Şekil 5.10'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.11'de ve kütle spektrumu Şekil 5.12'de verilmektedir.



Şekil 5.10. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-4)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-4)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Çizelge 5.4. Bileşik I-4'ün FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

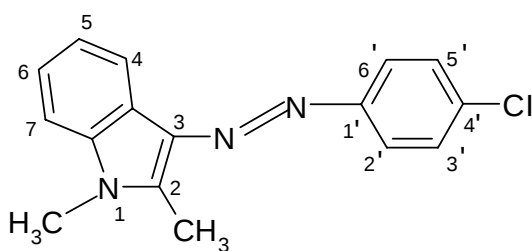
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{C=C}
	3047	2931	1531
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.42, 7.89, 7.60, 7.32		3.85, 2.82

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3047 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2931 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1531 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.42 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.89 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.60 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına ve indol halkasının C-4 protonuna, 7.32 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 3.85 ppm'deki 3 protonluk tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.82 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir

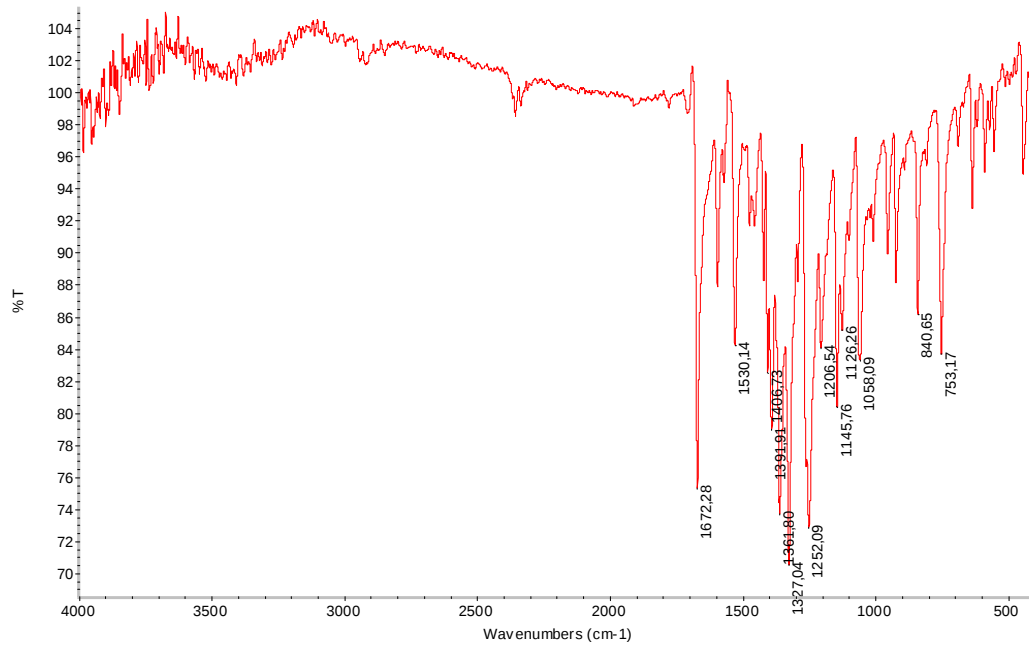
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 284.0955 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 284.0955, Bulunan: 284.0955).

Bu verilere göre Bileşik I-4 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

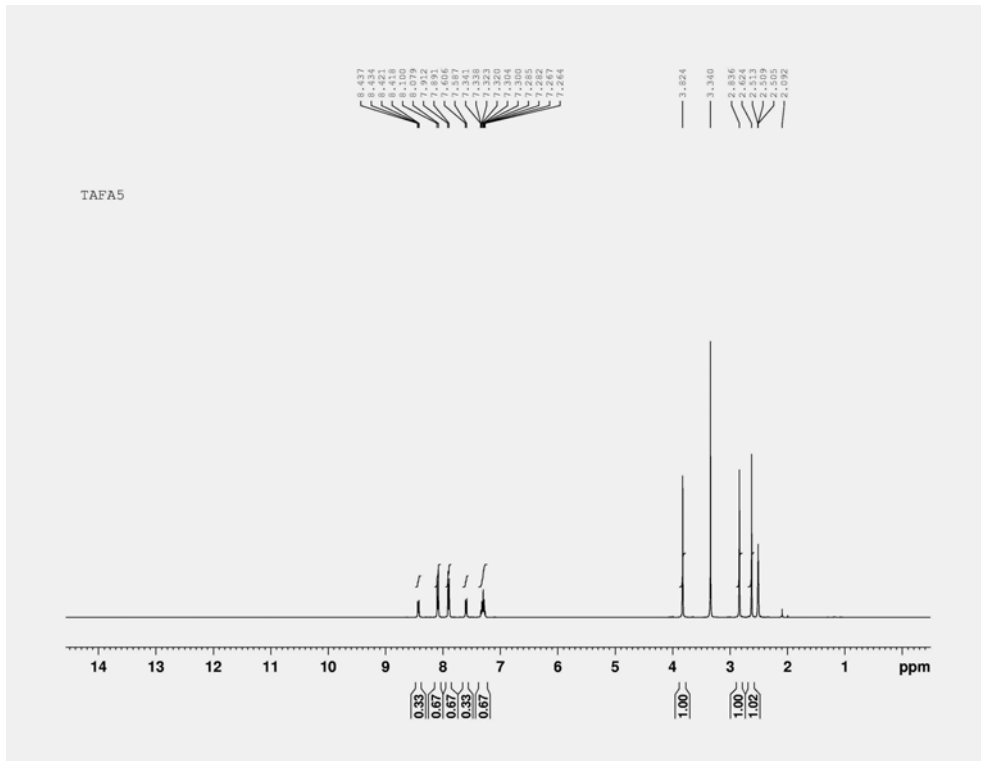


5.1.5. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının incelenmesi (I-5)

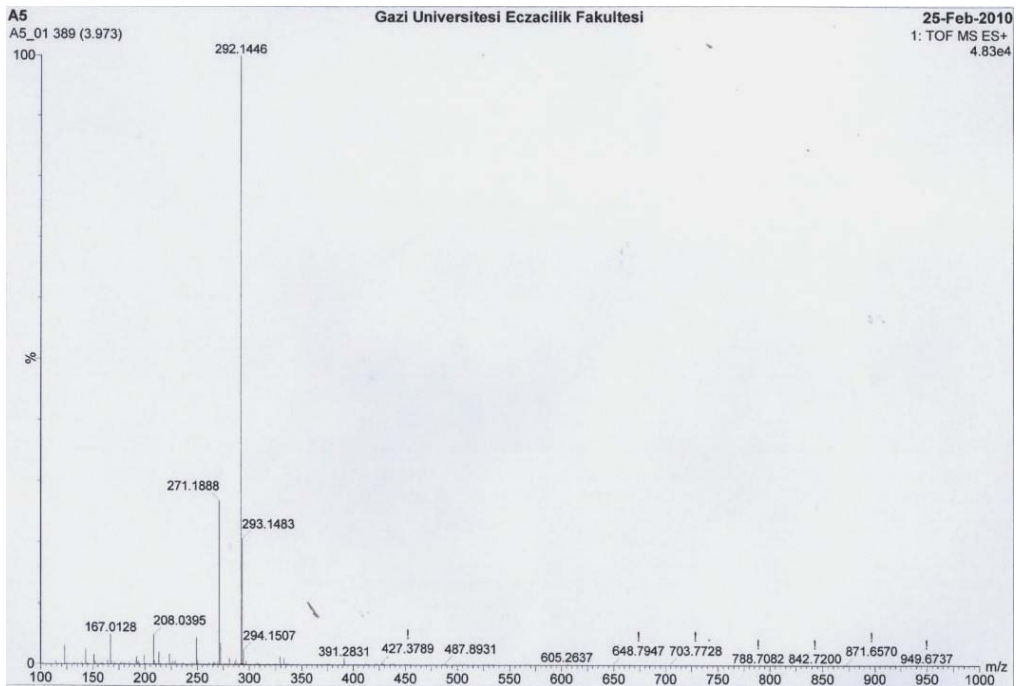
Bileşik I-5'in FT-IR spektrumu Şekil 5.13'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.14'de ve kütle spektrumu Şekil 5.15'de verilmektedir.



Şekil 5.13. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.15. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.5. Bileşik I-5'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

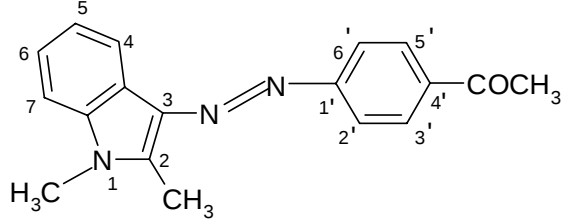
IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3050	2910-2870	1672	1600-1530
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.43, 8.1, 7.90, 7.58, 7.30			3.80, 2.80, 2.61

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3050 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2910\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1672 cm^{-1} deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, $1600\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.43 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 8.1 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.90 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.58 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-5 karbonuna bağlı protona, 7.30 ppm 'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 3.80 ppm 'deki tekli pik indol halkasında azota bağlı N- CH_3 protonlarına, 2.80 ppm 'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH_3 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. 2.61 ppm 'deki 3 protonluk tekli pik diazenil köprüsünün 4' konumundaki asetil işlevsel grubunun CH_3 protonlarına aittir.

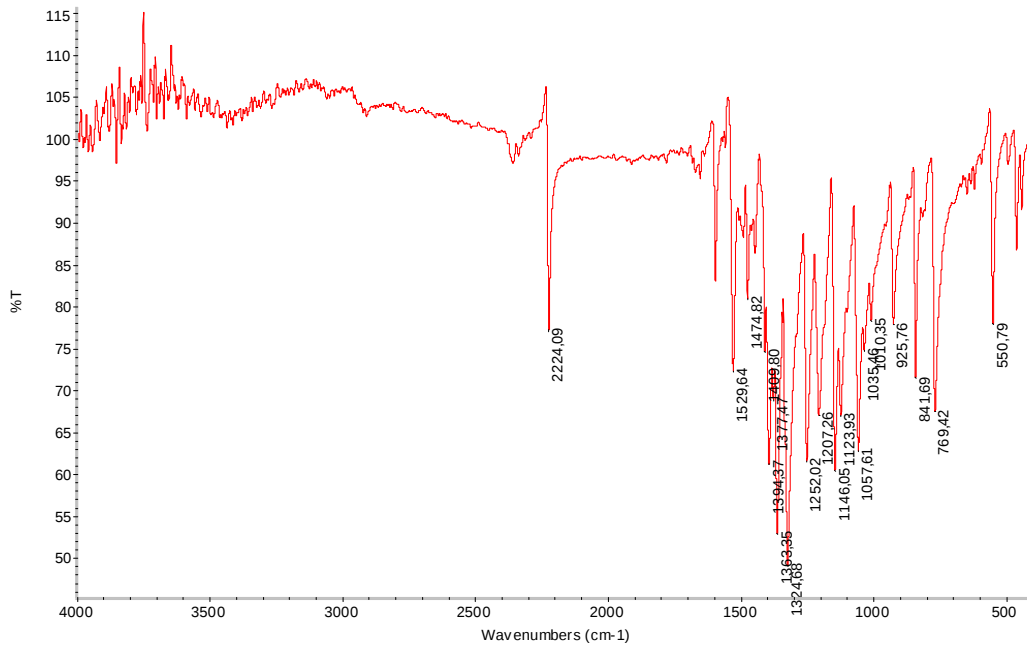
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M^+): 292.1446 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 292.1450 , Bulunan: 292.1446).

Bu verilere göre Bileşik I-5 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

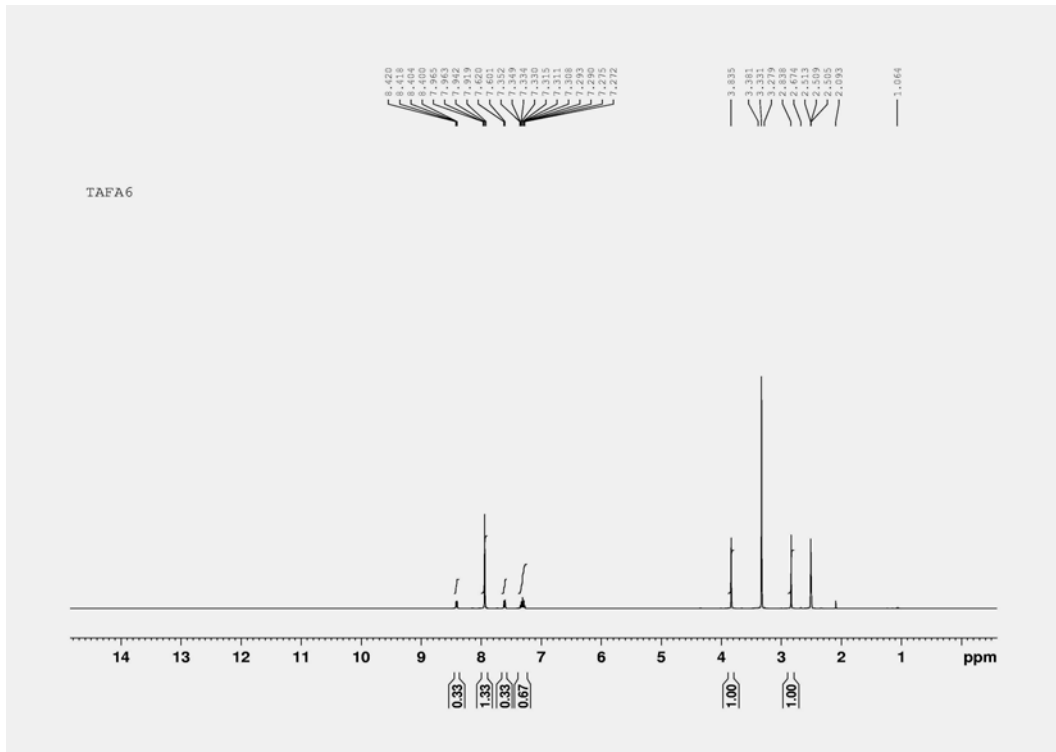


5.1.6. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-6)

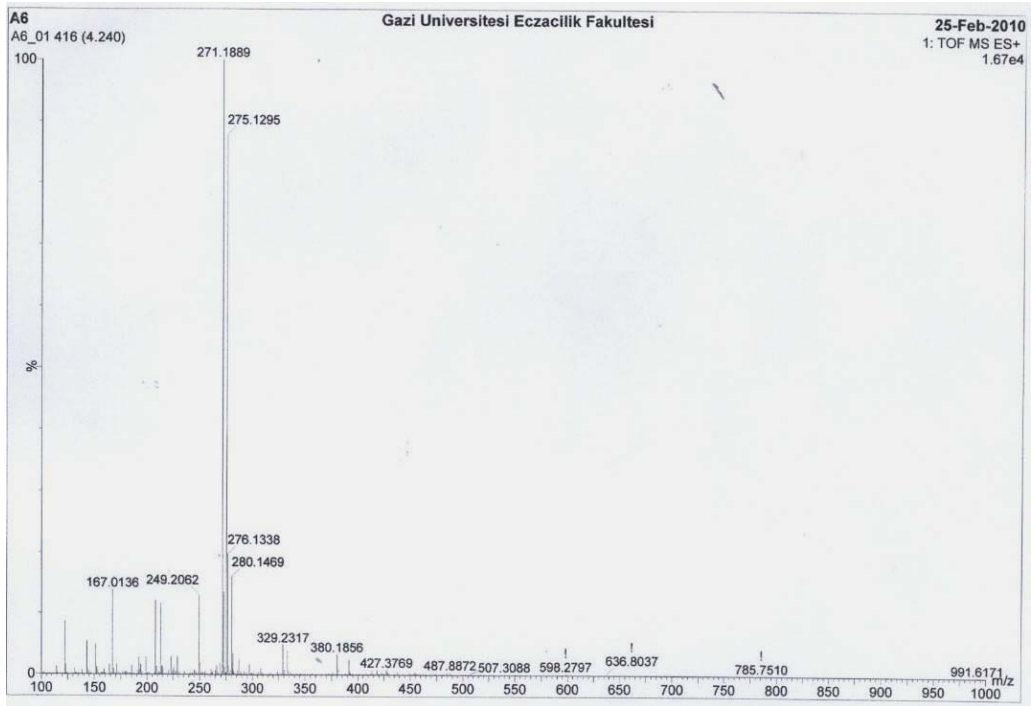
Bileşik I-6'nın FT-IR spektrumu Şekil 5.16'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.17'de ve kütle spektrumu Şekil 5.18'de verilmektedir.



Şekil 5.16. 3-(4-siyanofenilazo)-1,2-dimetil-1H-indol (I-3)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.17. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.18. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-6)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.6. Bileşik I-6'nın FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

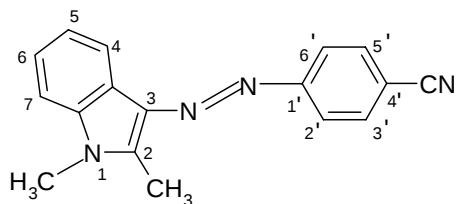
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=C}	V _{C=N}
	3050	2910	1596	2224
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.41, 7.92, 7.58, 7.30			3.81, 2.80

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3050 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2910 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1672 cm⁻¹ deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, 1596 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 2224 cm⁻¹ deki şiddetli band CN gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.41 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.92 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2', 3', 5' ve 6' protonlarına, 7.58 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı protona, 7.30 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 3.81 ppm'deki tekli pik indol halkasında azota bağlı N-CH₃ protonlarına, 2.80 ppm'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

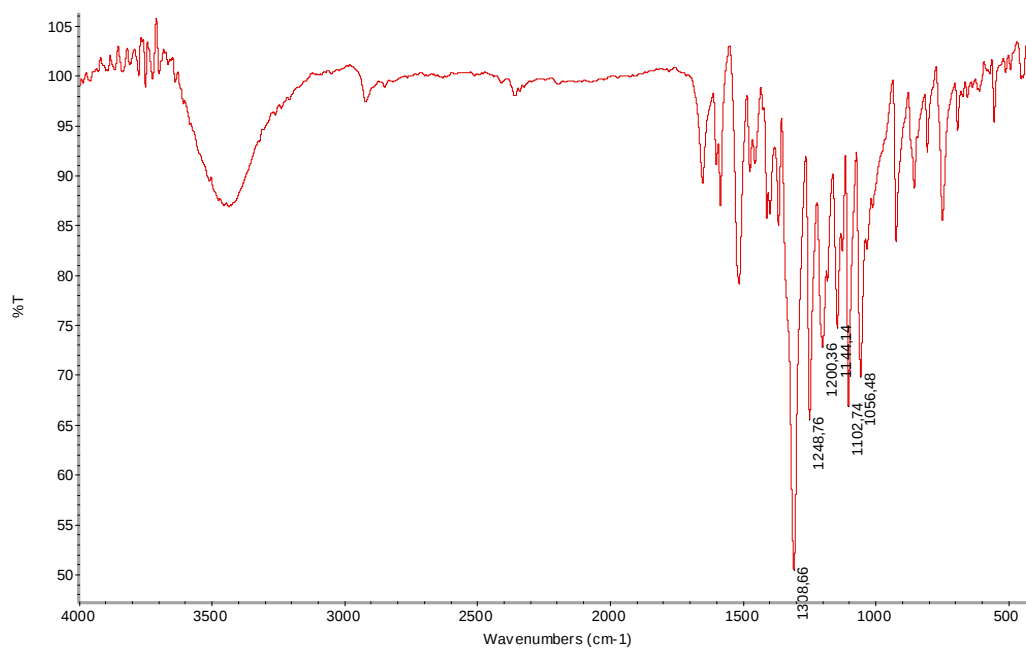
Bileşiğin kütle spektrumunda %90 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 275.1295 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 275.1297, Bulunan: 275.1295).

Bu verilere göre Bileşik I-6 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

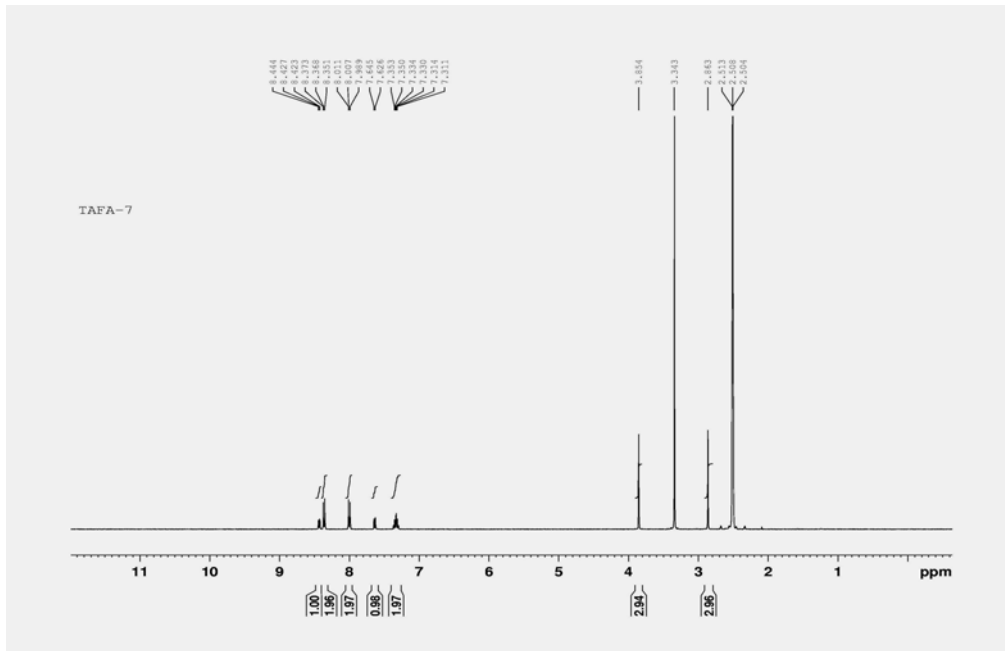


5.1.7. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (I-7)

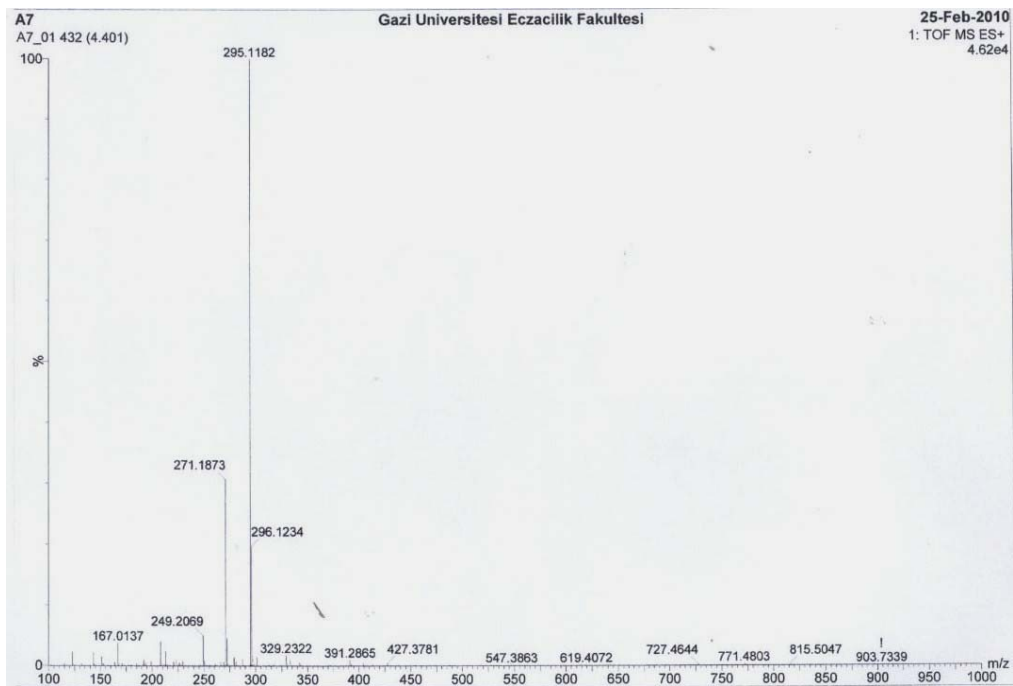
Bileşik I-7'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.19'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.20'de ve kütle spektrumu Şekil 5.21'de verilmektedir.



Şekil 5.19. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.20. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1,2-dimetil-1H-indol (I-7)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.7. Bileşik I-7'nin FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

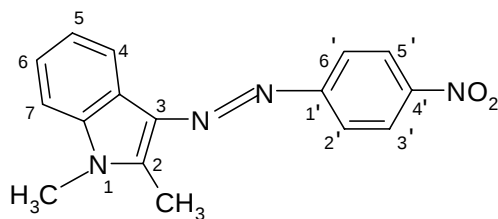
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=C}	V _{Aromatik-NO₂}
	3054	2922	1585	1308
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.48,8.34,8.0,7.61,7.30			3.84,2.83

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3054 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2922 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1585 cm⁻¹ deki şiddetli band C=C gerilme titreşimine, 1308 cm⁻¹ deki bandlar aromatik NO₂ gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.48 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 8.34 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 8.0 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.61 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı protona, 7.30 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 3.84 ppm'deki tekli pik indol halkasında azota bağlı N-CH₃ protonlarına, 2.83 ppm'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

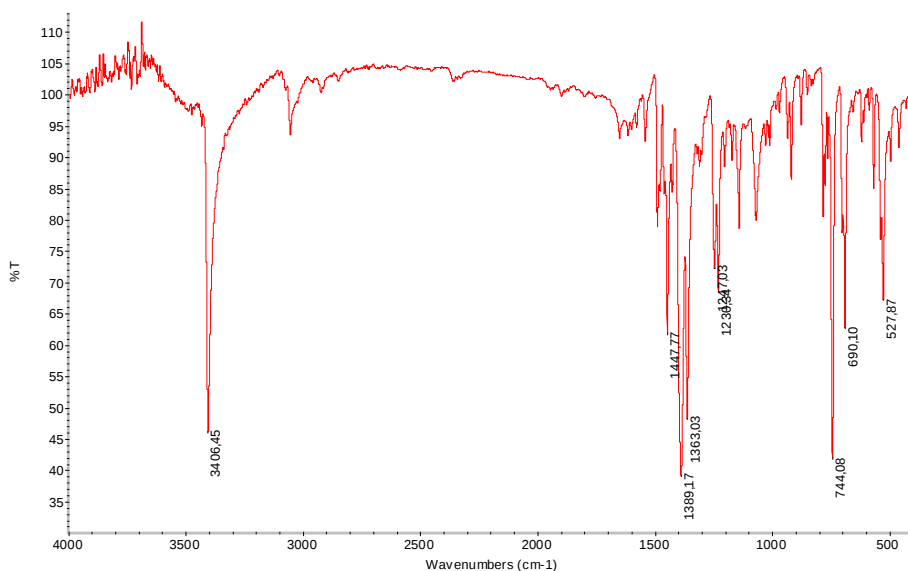
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 295.1182 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 295.1195, Bulunan: 295.1182).

Bu verilere göre Bileşik I-7 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

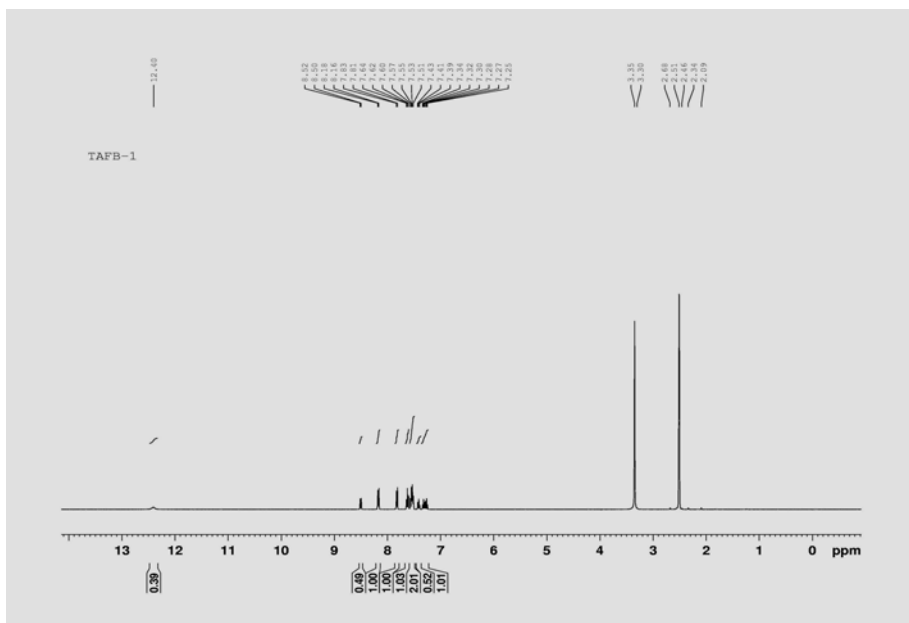


5.1.8. 3-(fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol 'ün yapısının aydınlatılması (II-1)

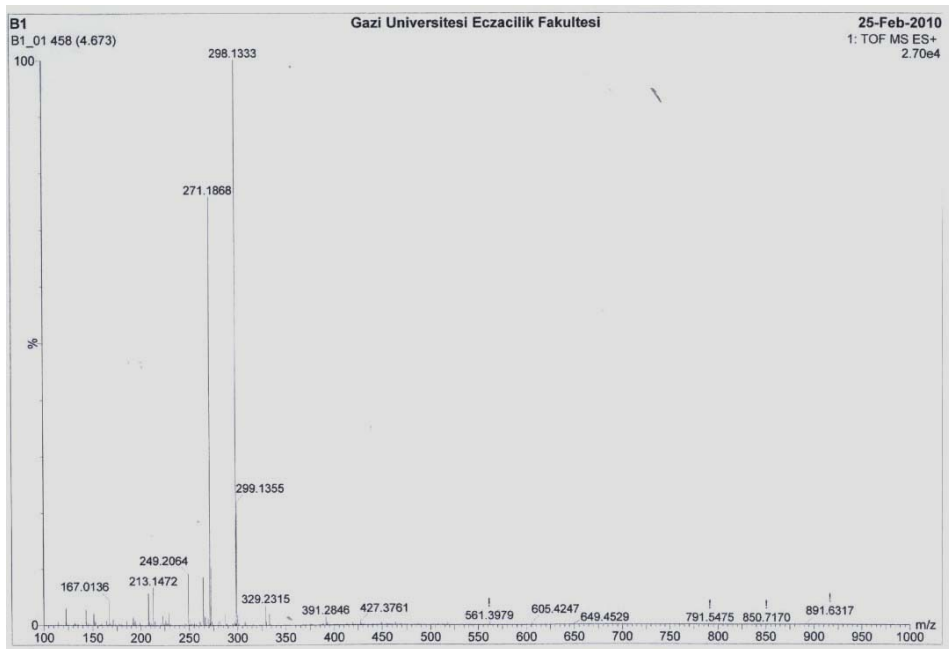
Bileşik II-1'in FT-IR spektrumu Şekil 5.22'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.23'de ve kütle spektrumu Şekil 5.24'de verilmektedir.



Şekil 5.22 3-(fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-1)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.23. 3-(fenildiazenil)-2-fenil indol (II-1)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.24. 3-(fenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-1)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.8. Bileşik II-1'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
	3055	2925	1490	3406
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.50, 8.21, 7.80, 7.60, 7.50, 7.40, 7.25			-

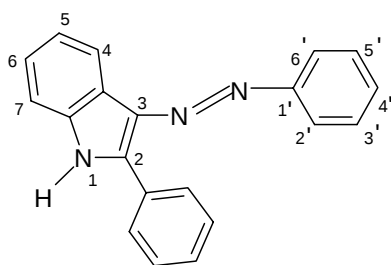
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3406 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine, 3055 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2925 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1490 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.4 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.50 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.21 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.80 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil

halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.60 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına bağlı protonlara, 7.50 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3', 4' ve 5' protonlarına, 7.40 ppm'deki 1 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.25 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

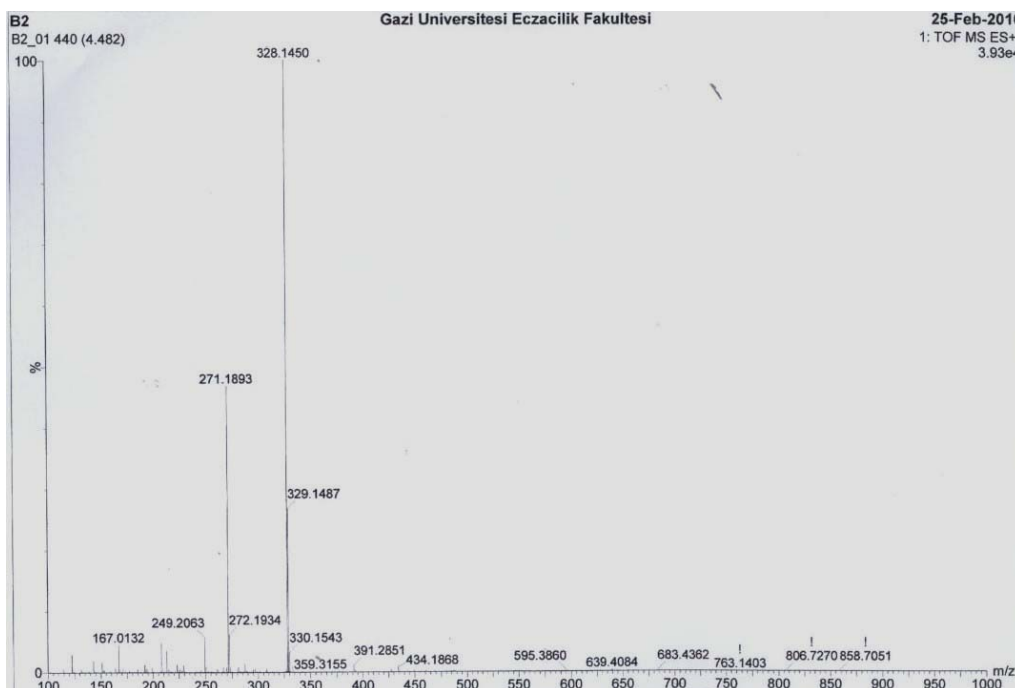
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M^+): 298.1333 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 298.1344, Bulunan: 298.1333).

Bu verilere göre Bileşik II-1 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;



5.1.9. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (II-2)

Bileşik II-2'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.25'de, 1H NMR spektrumu Şekil 5.26'da ve kütle spektrumu Şekil 5.27'de verilmektedir.



Şekil 5.27. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-2)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.9. Bileşik II-2'ün FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
	3191	2920	1599	3406	1232
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.51, 8.20, 7.80, 7.60, 7.58, 7.25, 7.10			-	

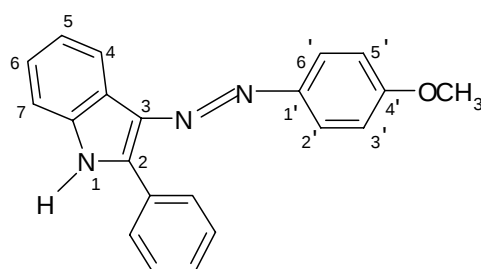
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3406 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine, 3191 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1599 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1232 cm^{-1} C-O gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.4 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.51 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.20 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.80 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil

halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.60 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.58 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına ve indolün C-4 karbonuna, 7.25 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara, 7.10 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

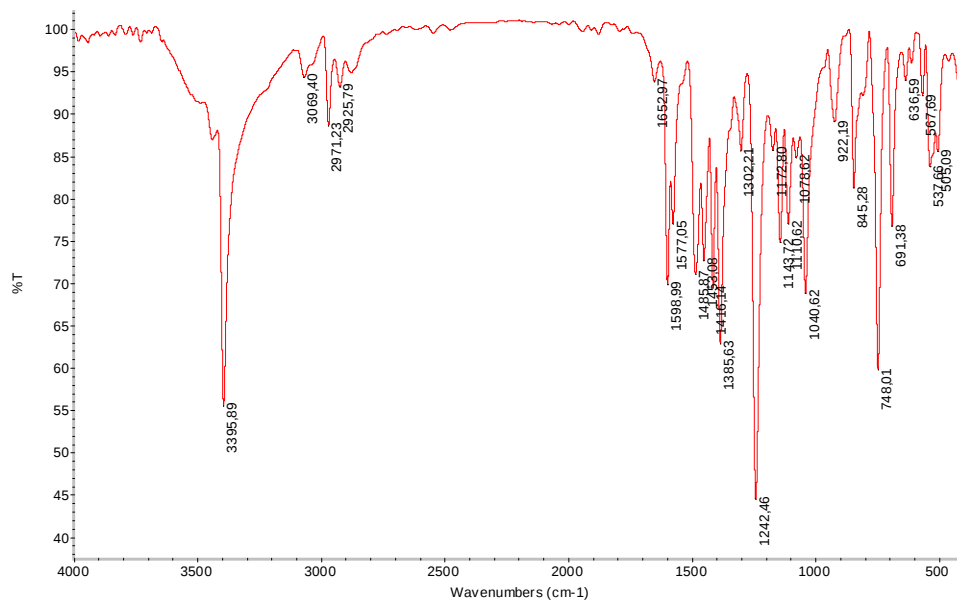
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 328.1450 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 328.1450, Bulunan: 328.1450).

Bu verilere göre Bileşik II-2 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

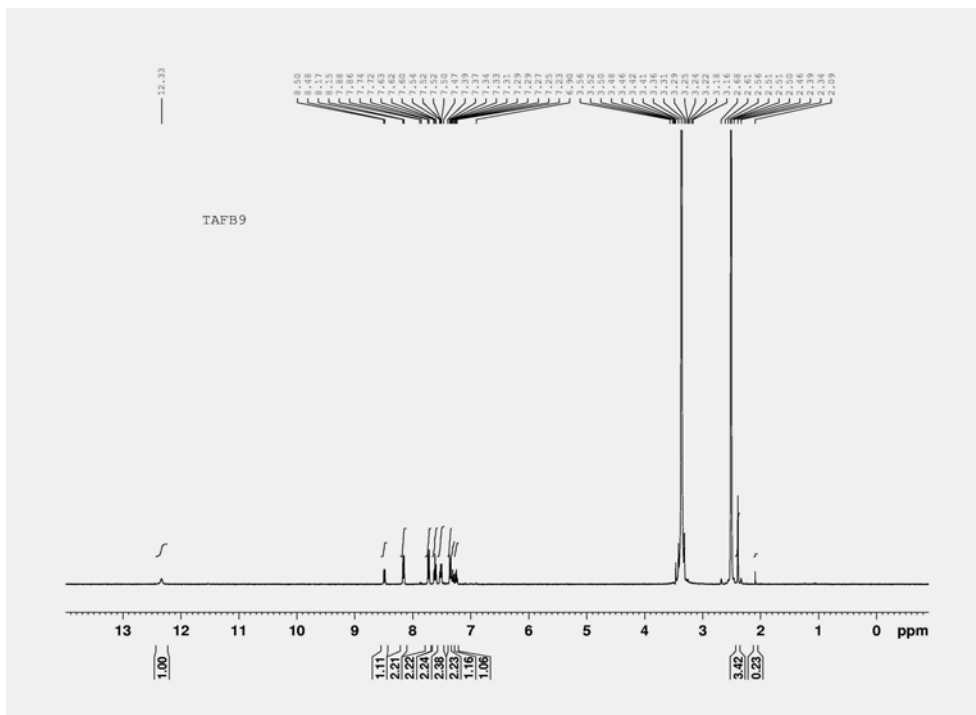


5.1.10. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol 'ün yapısının aydınlatılması (II-3)

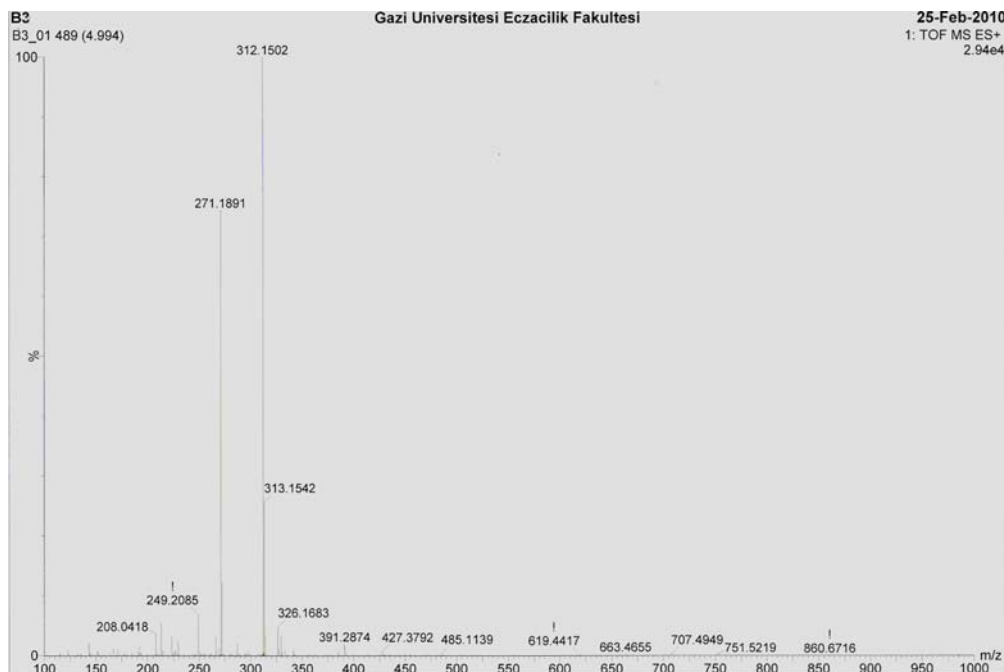
Bileşik II-3'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.28'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.29'da ve kütle spektrumu Şekil 5.30'da verilmektedir.



Şekil 5.28. 3-(4-metildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-3)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.29. 3-(4-metildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-3)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.30. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-3)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.10. Bileşik II-5'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
	3069	2971-2925	1598	3395
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.48, 8.15, 7.75, 7.62, 7.55, 7.35, 7.25			-

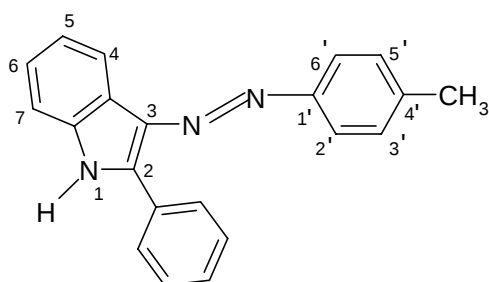
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3395 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine 3069 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2971\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1598 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.35 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.48 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.15 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.75 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.62 ppm 'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2

konumundaki fenil halkasına, 7.55 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına ve indolün C-4 karbonuna, 7.35 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.25 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

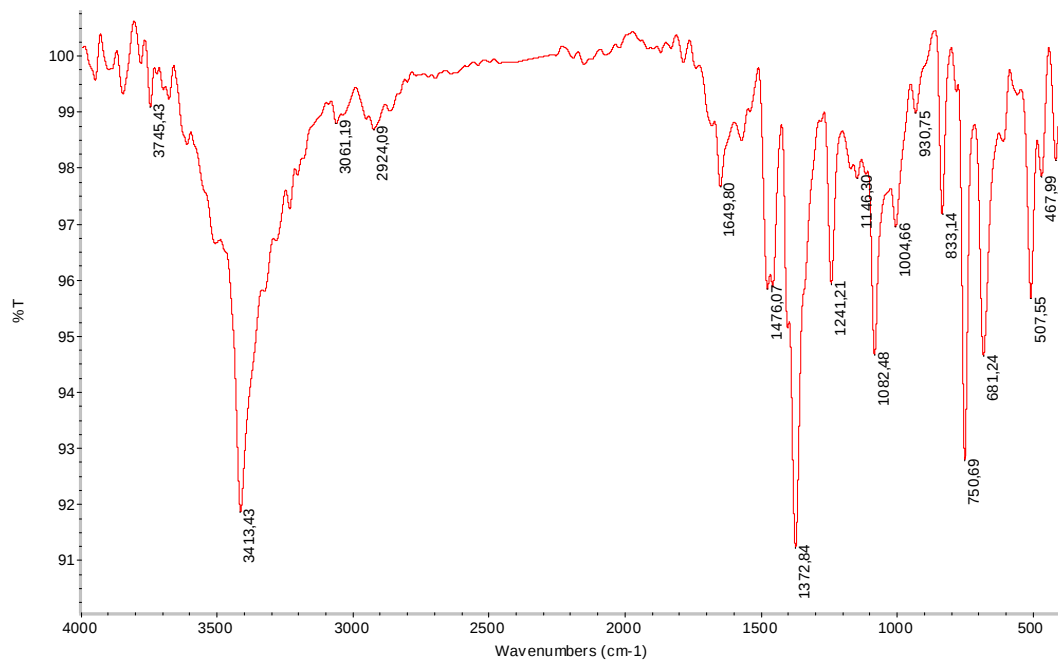
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 312.1502 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 312.1501, Bulunan: 312.1502).

Bu verilere göre Bileşik II-3 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

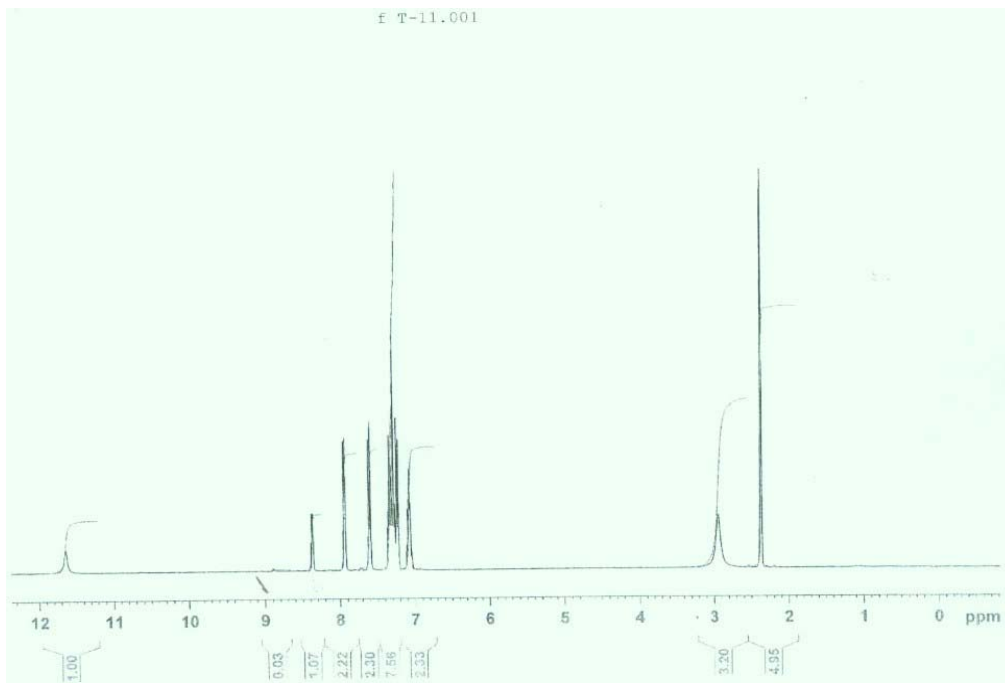


5.1.11. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol yapısının aydınlatılması (II-4)

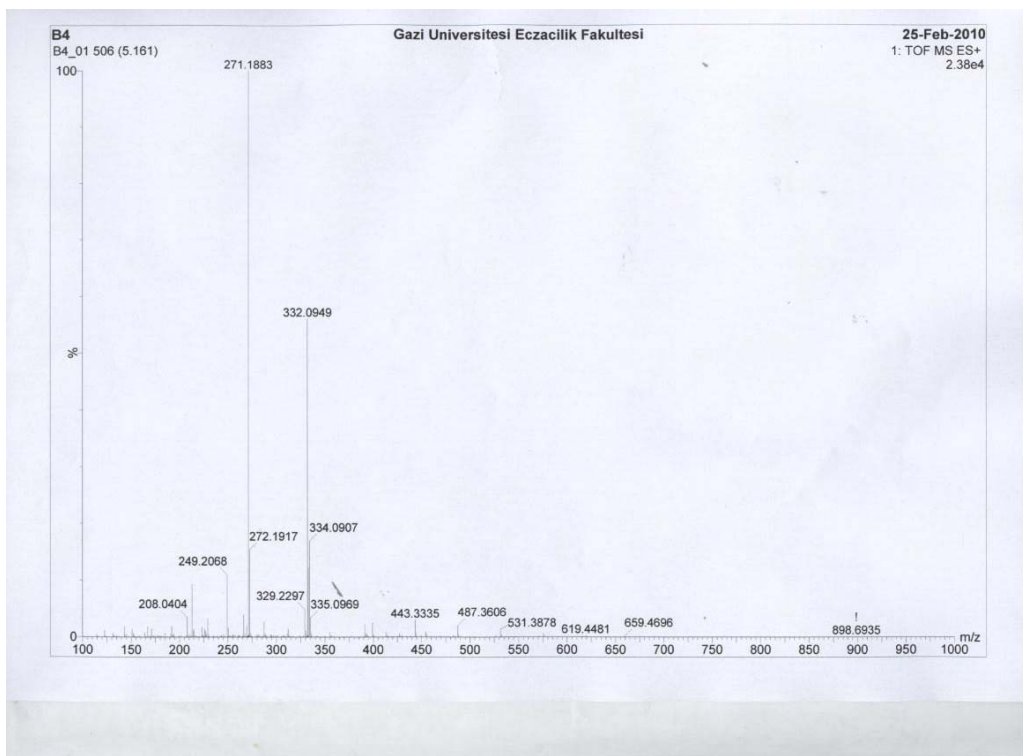
Bileşik II-4'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.31'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.32'de ve kütle spektrumu Şekil 5.33'de verilmektedir.



Şekil 5.31. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-4)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.32. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-4)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.33. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-4)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.11. Bileşik II-4'ün FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
	3061	-	1476	3413
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.40, 7.93, 7.60, 7.40-7.20, 7.08			-

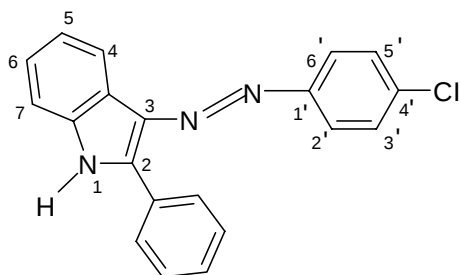
Bileşik II-4'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.31'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.32'de ve kütle spektrumu Şekil 5.33'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3413 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine, 3061 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1476 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 11.65 ppm'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.40 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 7.93 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.60 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.40-7.20 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, indol'ün C-4 karbonuna ve diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.08 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

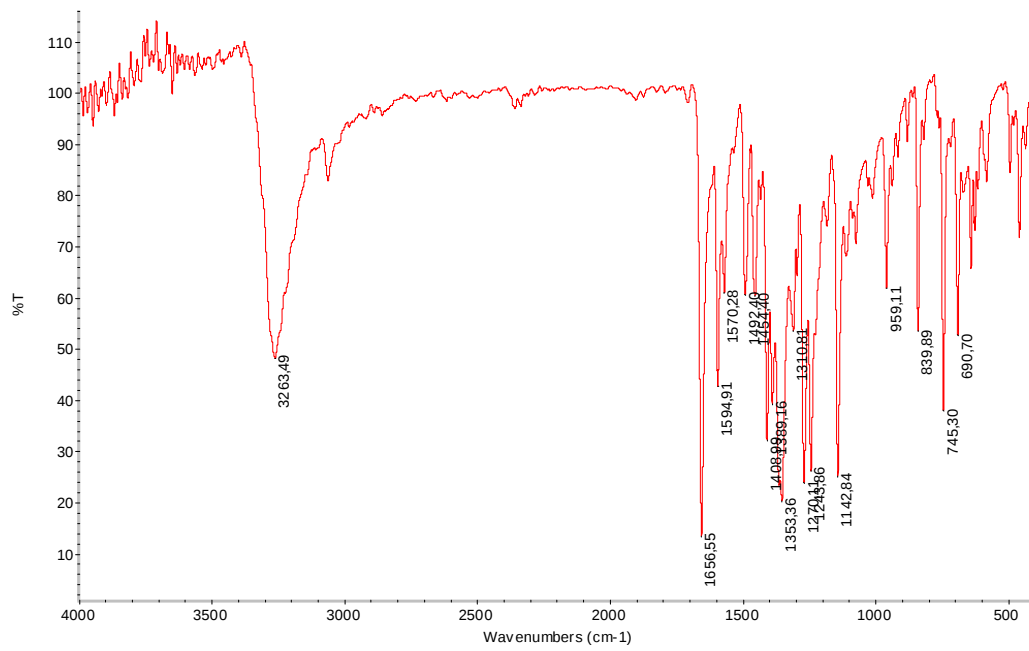
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 332.0949 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 332.0955, Bulunan: 332.0949).

Bu verilere göre Bileşik II-4 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

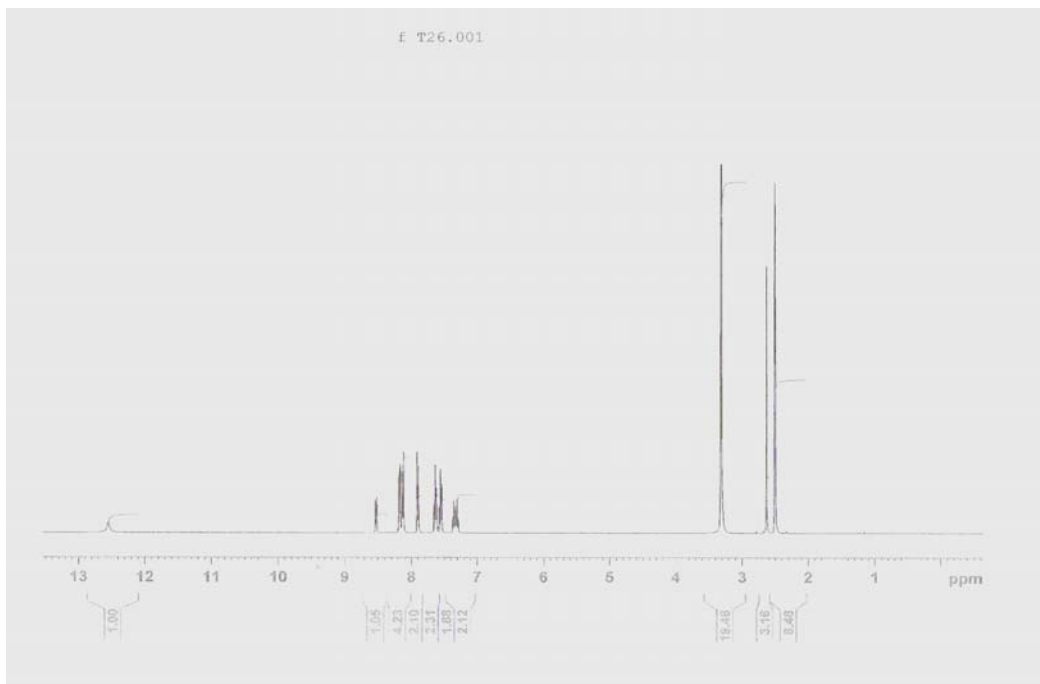


5.1.12. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol 'ün yapısının aydınlatılması (II-5)

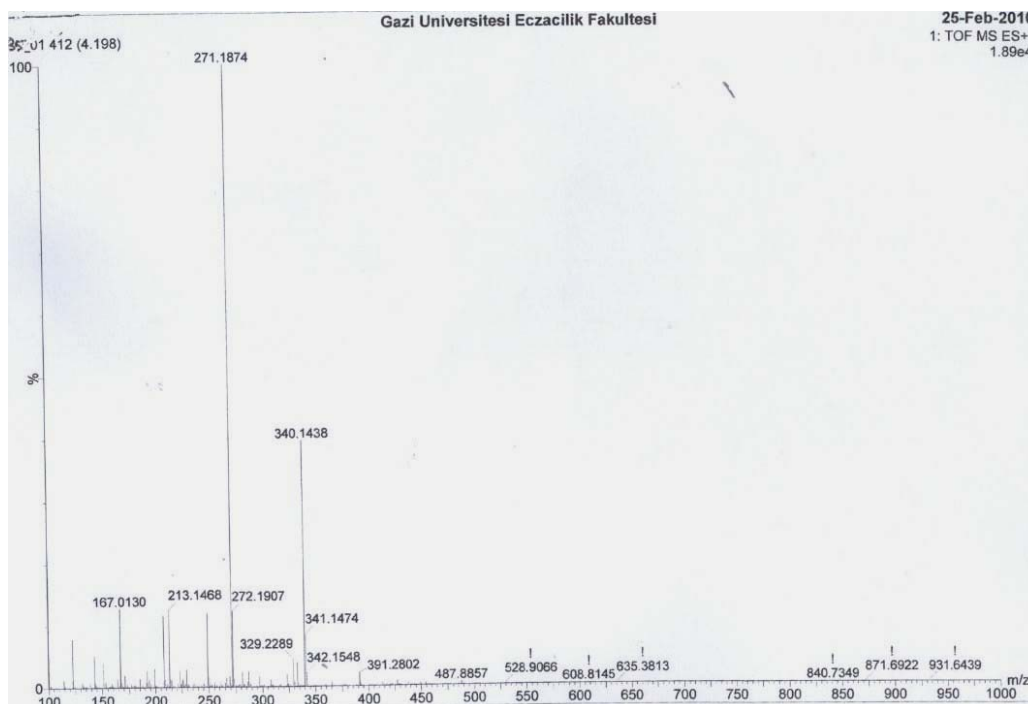
Bileşik II-5'in FT-IR spektrumu Şekil 5.34'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.35'de ve kütle spektrumu Şekil 5.36'da verilmektedir.



Şekil 5.34. 3-(4-asetilfenilyldiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-5)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.35. 3-(4-asetilfenilyldiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.36. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-5)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.12. Bileşik II-5'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
	3063	2928	3263	1594	1656
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.51, 8.21, 8.12, 7.90, 7.64, 7.51, 7.30			-	

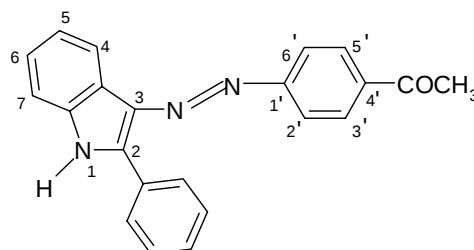
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3263 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine, 3063 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2928 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1656 cm^{-1} deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, 1594 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.52 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.51 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.21 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil

halkasına, 8.12 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.90 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.64 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.51 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına ve indolün C-4 karbonuna, 7.30 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

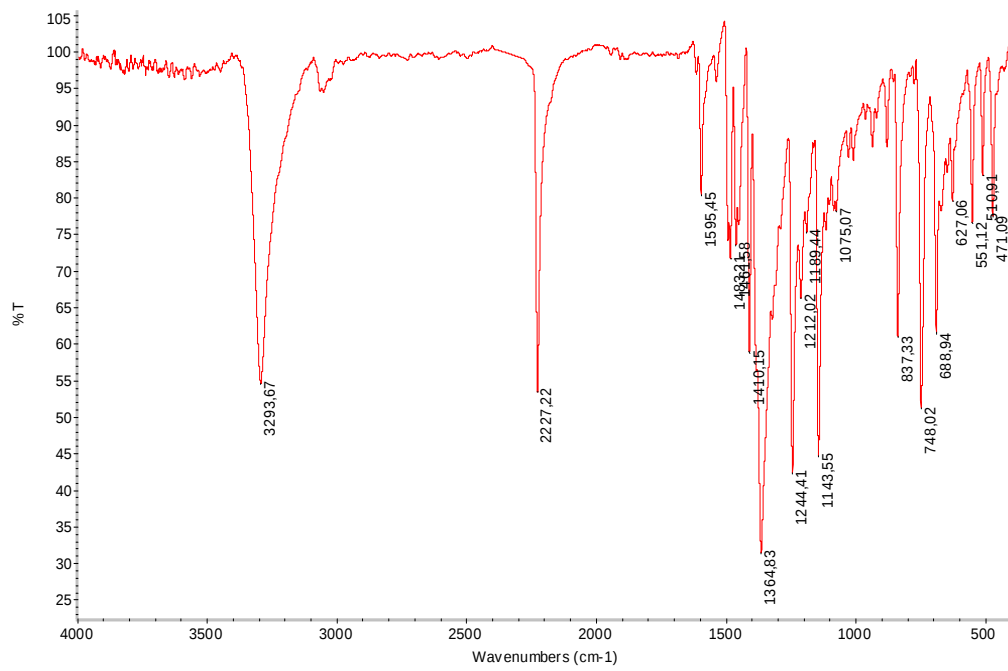
Bileşiğin kütle spektrumunda %40 şiddetle moleküler iyon piki (M^+): 340.1438 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 340.1442, Bulunan: 340.1438).

Bu verilere göre Bileşik II-5 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

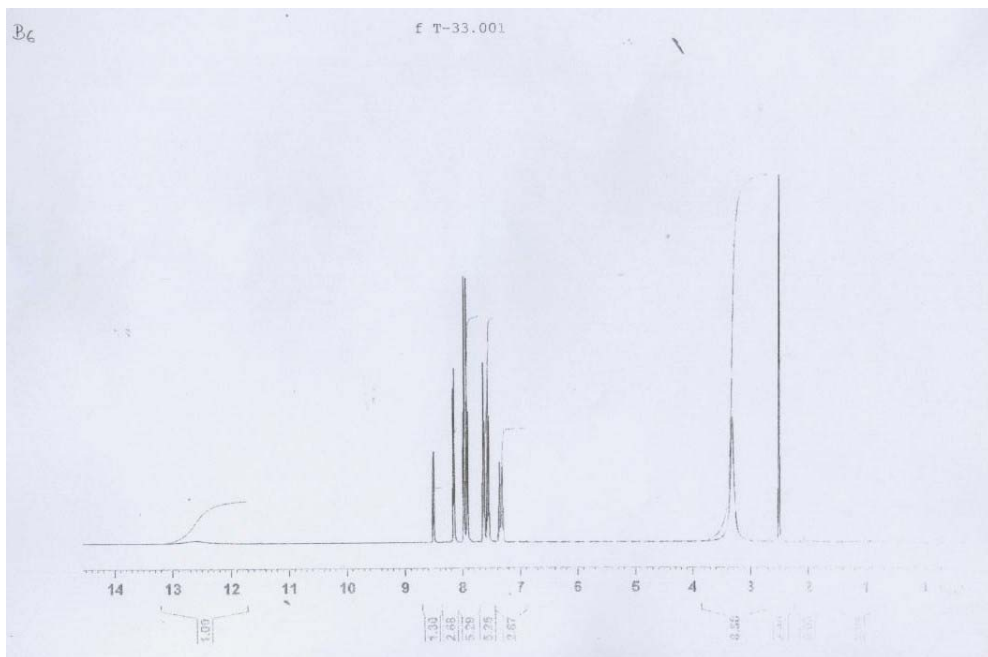


5.1.13. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (II-6)

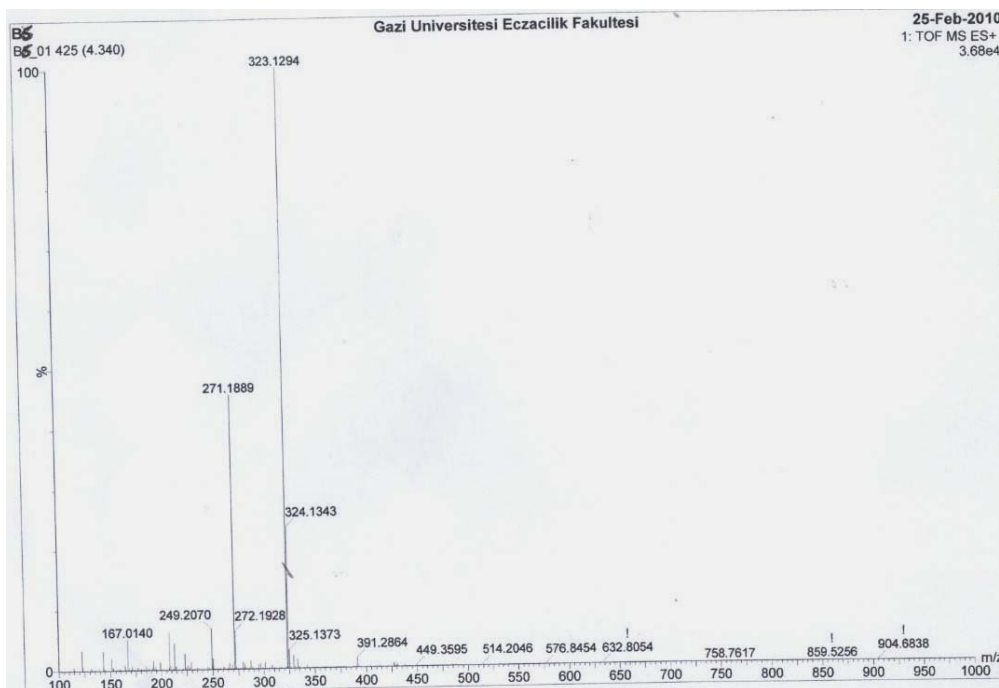
Bileşik II-6'nın FT-IR spektrumu Şekil 5.37'de, 1H NMR spektrumu Şekil 5.38'de ve kütle spektrumu Şekil 5.39'da verilmektedir.



Şekil 5.37. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-6)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.38. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-6)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.39. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-6)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.13. Bileşik II-6'nın FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	ν_{CN}	$\nu_{\text{C=C}}$
	3052	-	3293	2227	1595
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.50, 8.22, 8.02, 7.91, 7.66, 7.57, 7.33			-	

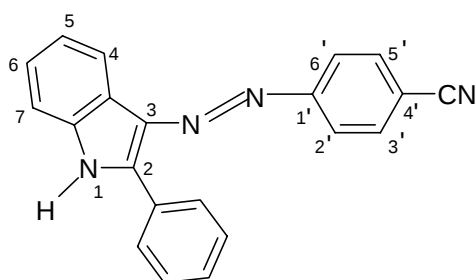
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3293 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine 3052 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2227 cm^{-1} deki şiddetli band CN gerilme titreşimine, 1595 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.60 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.50 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.22 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil halkasına, 8.02 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.91 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil

köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.66 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına, 7.57 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2 konumundaki fenil halkasına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.33 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

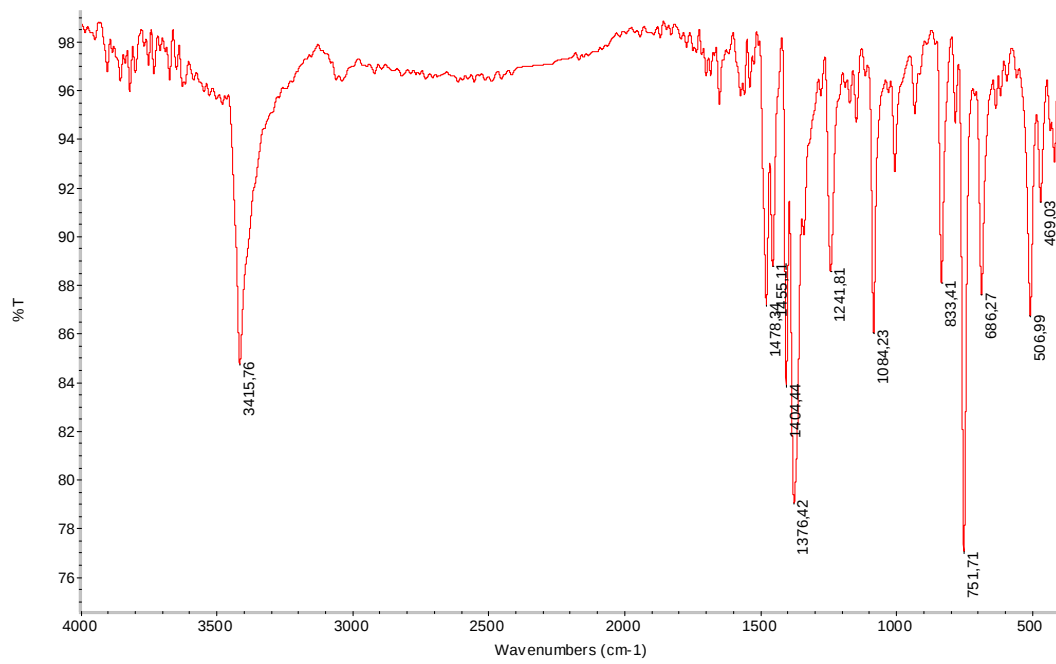
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 323.1294 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 323.1297, Bulunan: 323.1294).

Bu verilere göre Bileşik II-6 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

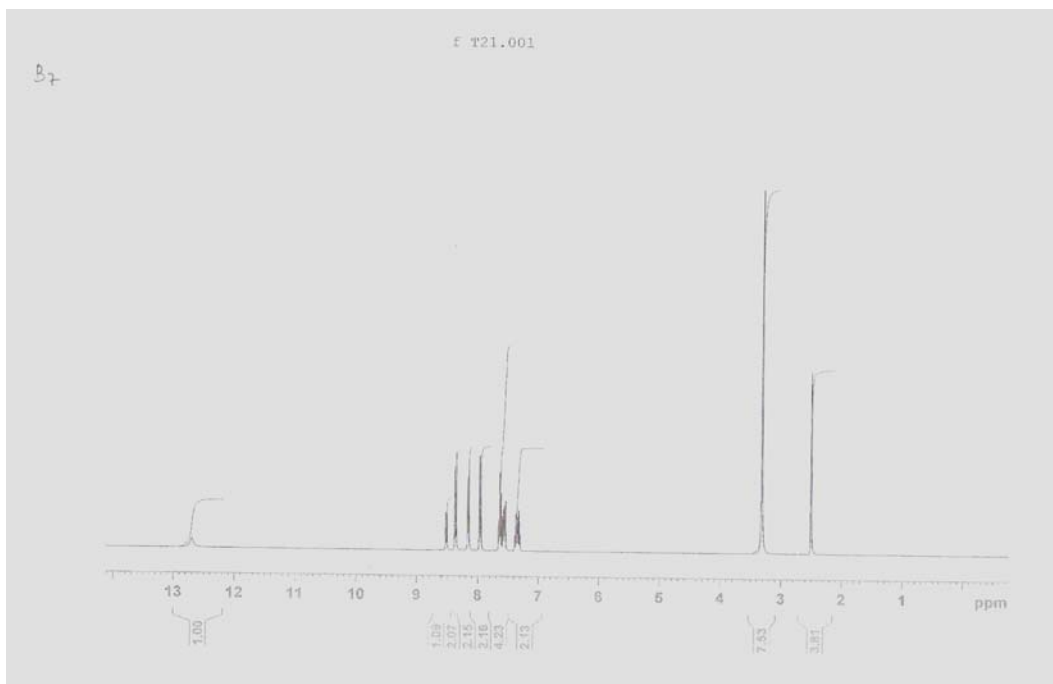


5.1.14. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (II-7)

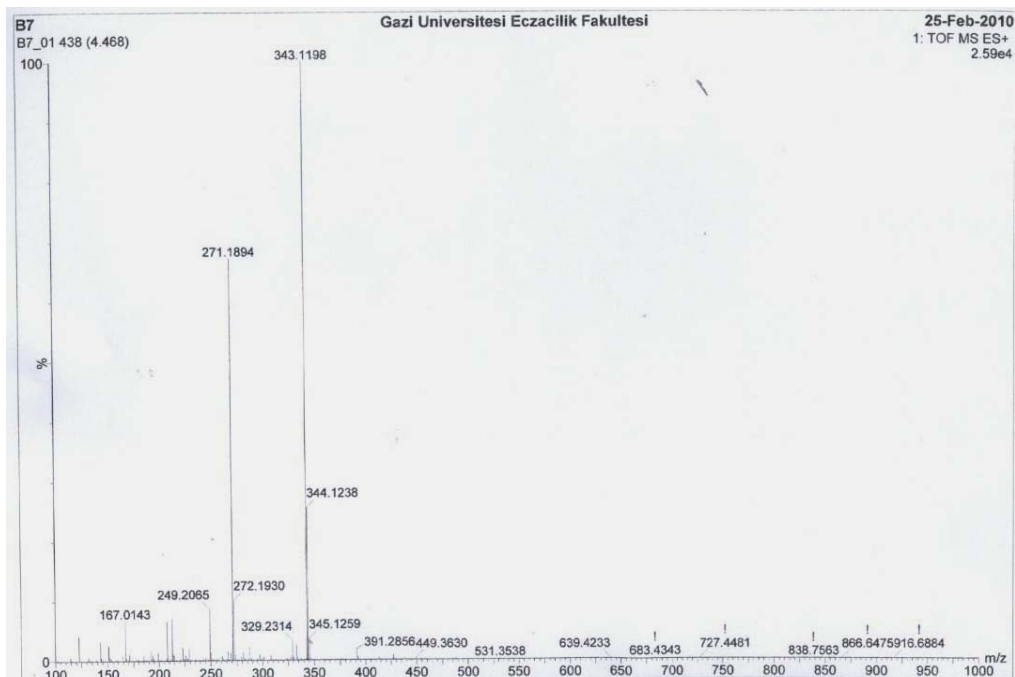
Bileşik II-7'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.40'da, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.41'de ve kütle spektrumu Şekil 5.42'de verilmektedir.



Şekil 5.40. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-7)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.41. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-7)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.42. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-fenil-1H-indol (II-7)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.14. Bileşik II-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{Aromatik-NO}_2}$
	3039	-	3415	1478	1376
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.55, 8.40, 8.18, 7.96, 7.65, 7.61, 7.31			-	

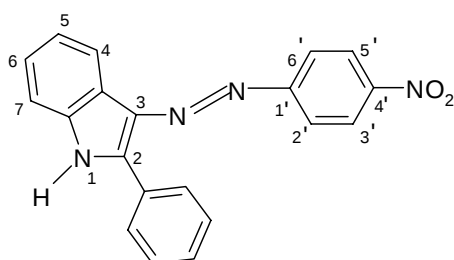
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3415 cm^{-1} deki band aromatik N-H gerilme titreşimlerine, 3039 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $1600\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1376 cm^{-1} deki bandlar aromatik NO_2 gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.70 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.55 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna, 8.40 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 8.18 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil

halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.96 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2've 6' protonlarına, 7.65 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.61 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.31 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

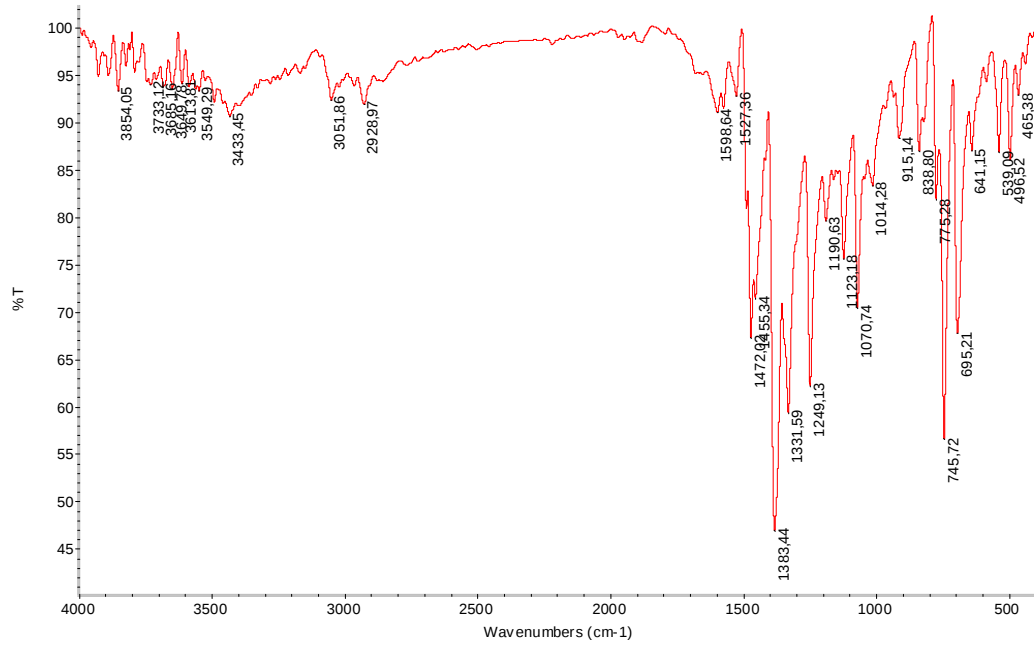
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 343.1198 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 343.1200, Bulunan: 343.1198).

Bu verilere göre Bileşik II-7 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

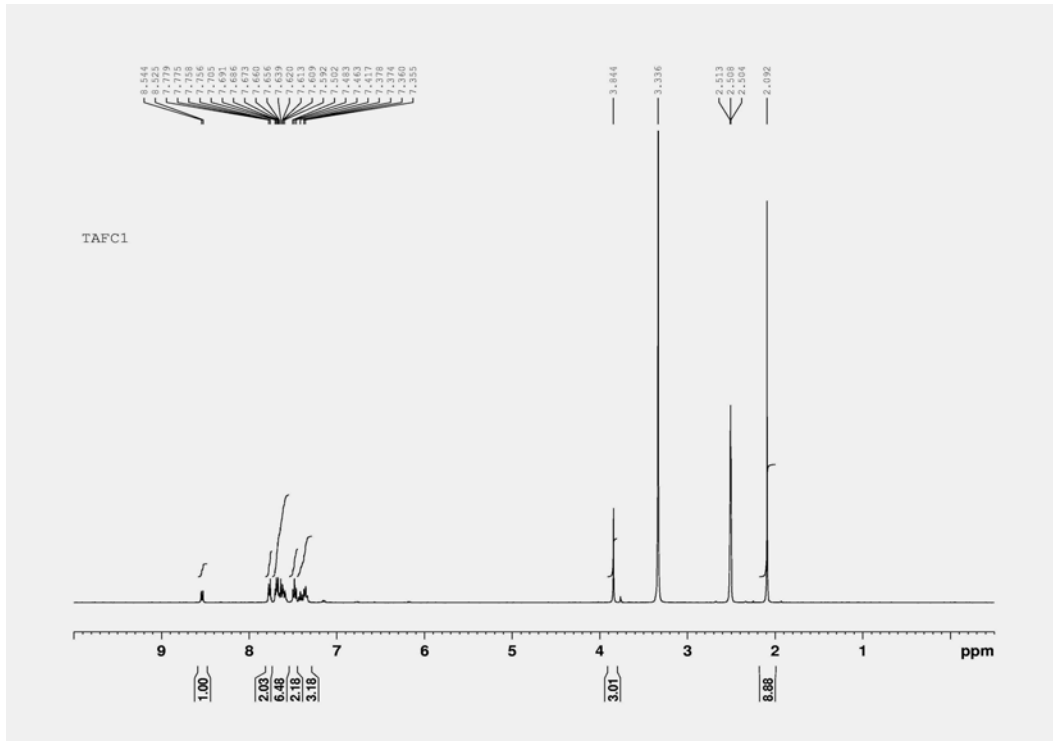


5.1.15. 3-(fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (III-1)

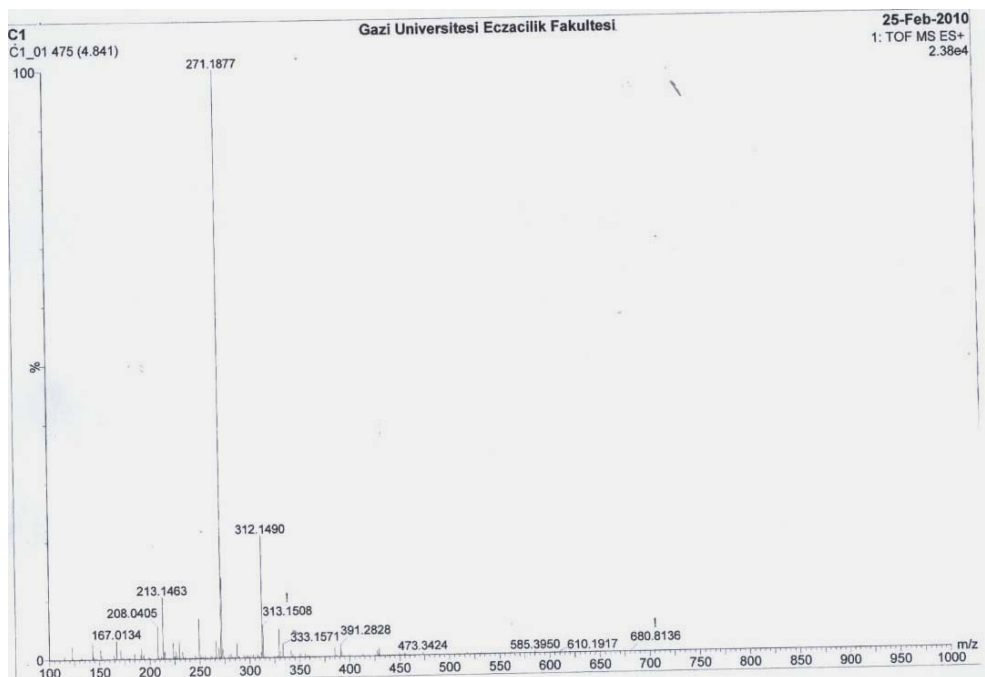
Bileşik III-1'in FT-IR spektrumu Şekil 5.43'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.44'de ve kütle spektrumu Şekil 5.45'de verilmektedir.



Şekil 5.43. 3-(fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-1)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.44. 3-(fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-1)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.45. 3-(fenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-1)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.15. Bileşik III-1'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3052	2928	1472
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.52, 7.75, 7.55-7.68, 7.30-7.50		-

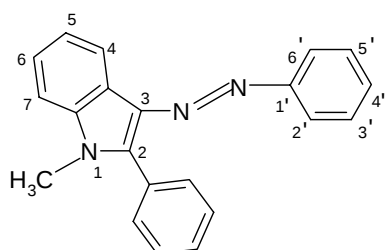
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3052 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2928 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1472 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.52 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 7.75 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, $7.55\text{--}7.68\text{ ppm}$ 'deki 7 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, $7.30\text{--}7.50\text{ ppm}$ 'deki 5 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6

karbonlarına ve diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3',4' ve 5' protonlarına bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

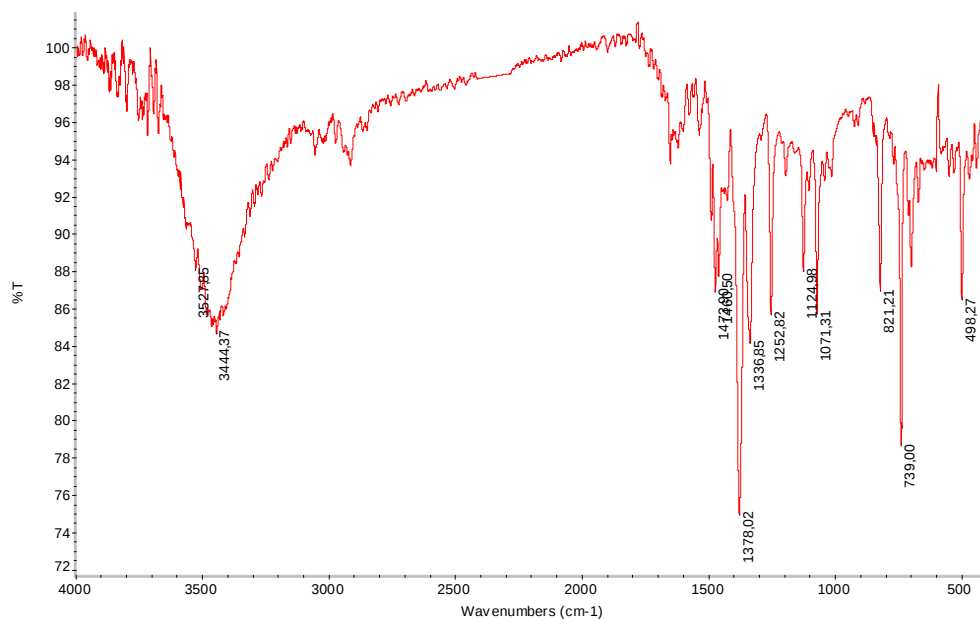
Bileşiğin kütle spektrumunda %20 şiddetle moleküler iyon piki (M^+): 312.1490 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 312.1501, Bulunan: 312.1490).

Bu verilere göre Bileşik III-1 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

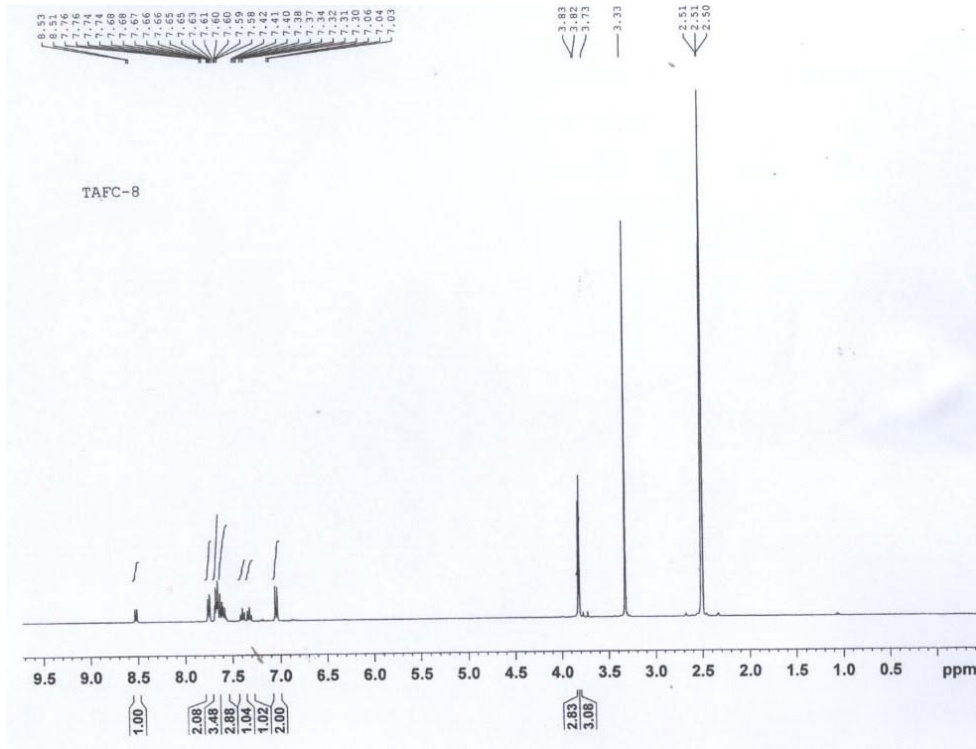


5.1.16. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (III-2)

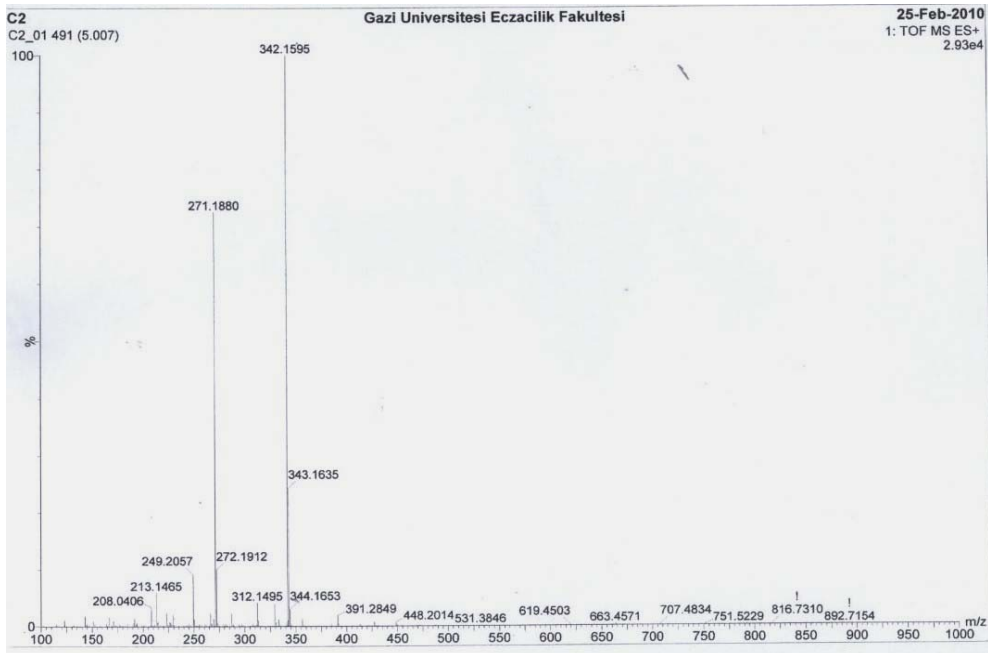
Bileşik III-2'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.46'da, 1H NMR spektrumu Şekil 5.47'de ve kütle spektrumu Şekil 5.48'de verilmektedir.



Şekil 5.46. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-2)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.47. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-2)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.48. 3-(4-metoksifenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-2)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.16. Bileşik III-2'in FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

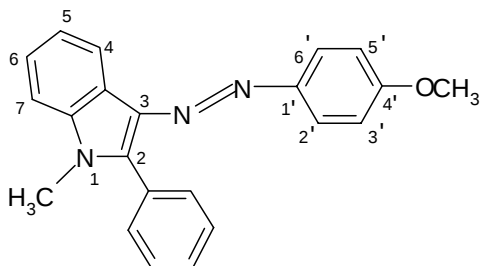
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{C=C}	ν _{C-O}
	3063	2975	1478	1252
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.50, 7.75, 7.70-7.52, 7.40, 7.30, 7.06			3.83

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3063 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2975 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1478 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1252 cm⁻¹ deki şiddetli band C-O gerilme titreşimine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.50 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 7.75 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.70-7.52 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.40 ve 7.30 ppm'deki simetrik iki triplet pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına, 7.06 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 3.83 ppm'deki birbirlerinden ayırt edilemeyen iki tekli pik O-CH₃ ve N-CH₃ protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

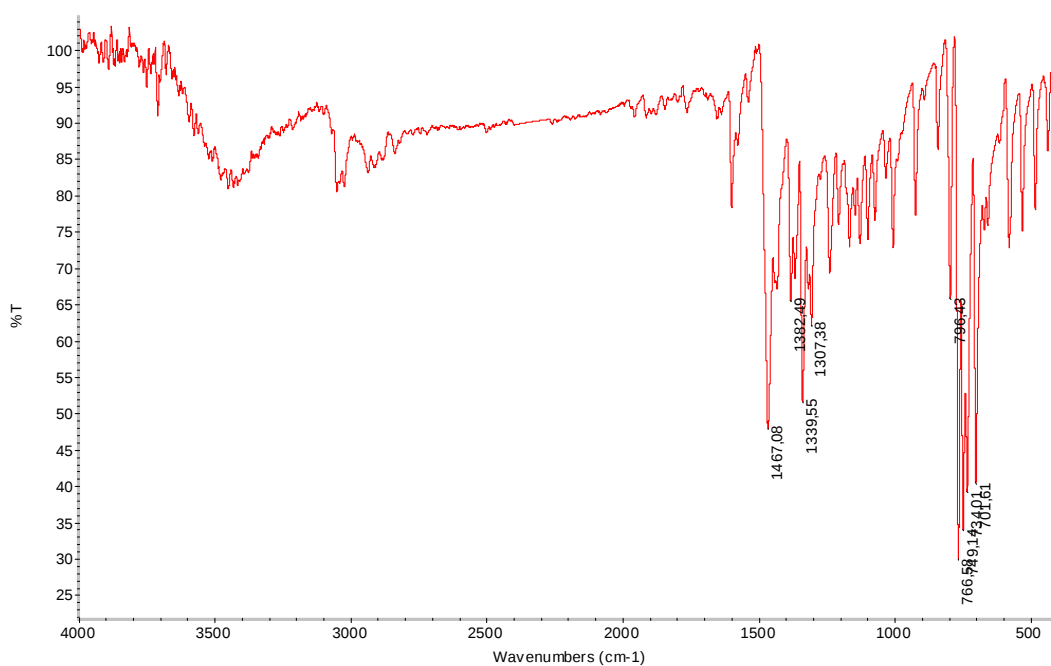
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 342.1595 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 342.1606, Bulunan: 342.1595).

Bu verilere göre Bileşik III-2 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

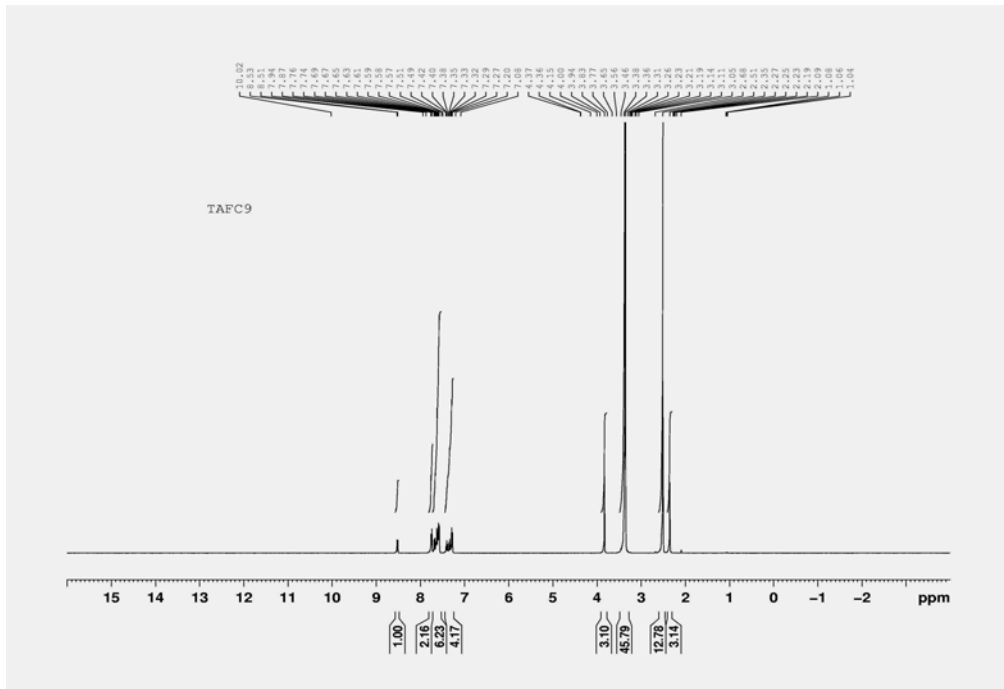


5.1.17. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (III-3)

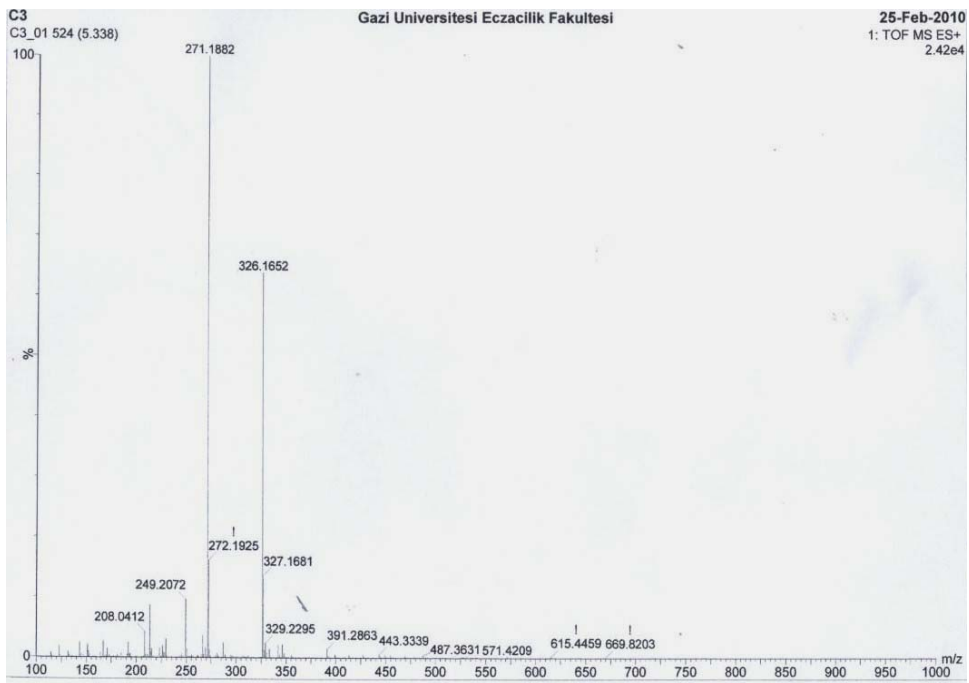
Bileşik III-3'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.49'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.50'de ve kütle spektrumu Şekil 5.51'de verilmektedir.



Şekil 5.49. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-fenil-1H-indol(III-3)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.50. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-3)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.51. 3-(4-metilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-3)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.17. Bileşik III-3'nin FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

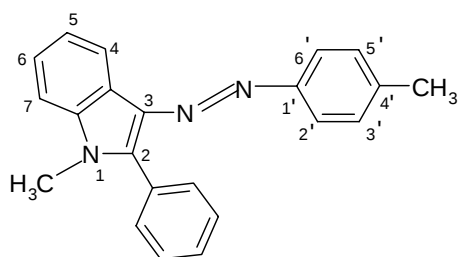
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{C=C}
	3040	2920	1467
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.51, 7.79, 7.72-7.53, 7.40-7.22		3.81, 2.32

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3040 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1467 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.51 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 7.79 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.72-7.53 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.40-7.22 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına ve diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 3.81 ppm'deki tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.32 ppm'deki tekli pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 4' konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

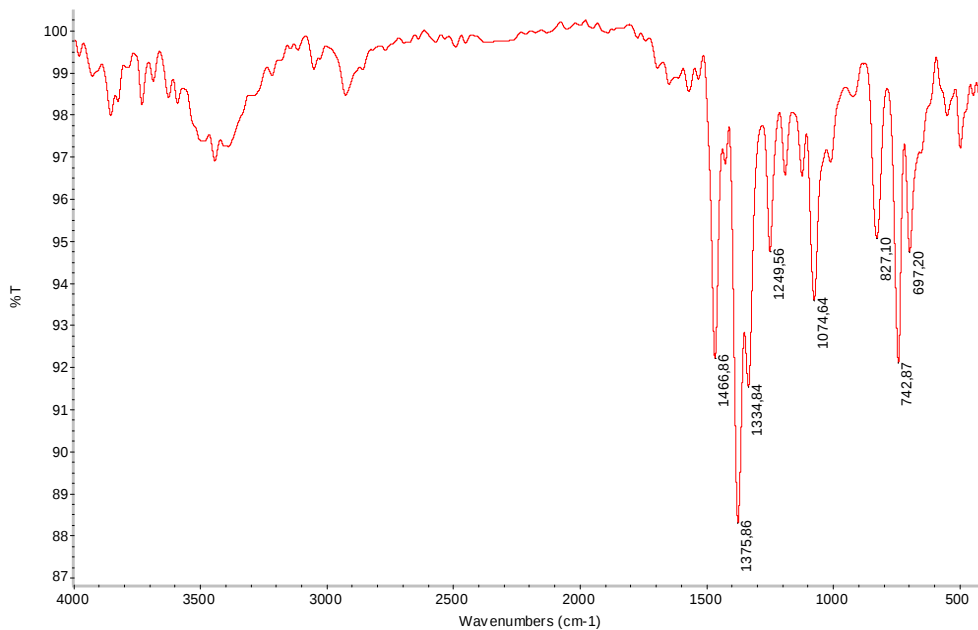
Bileşiğin kütle spektrumunda %65 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 326.1652 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 326.1657, Bulunan: 326.1652).

Bu verilere göre Bileşik III-3 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

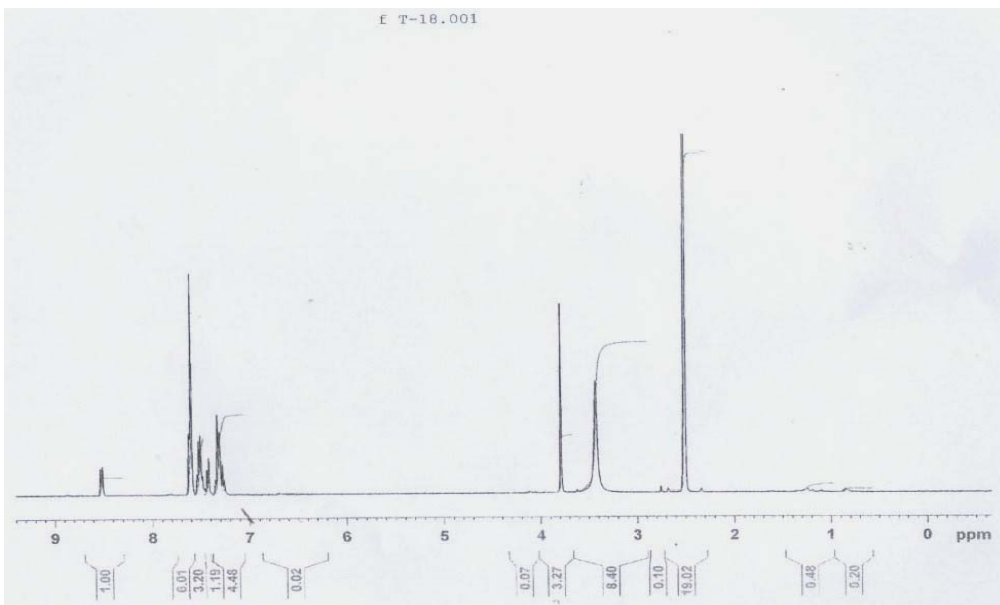


5.1.18. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (III-4)

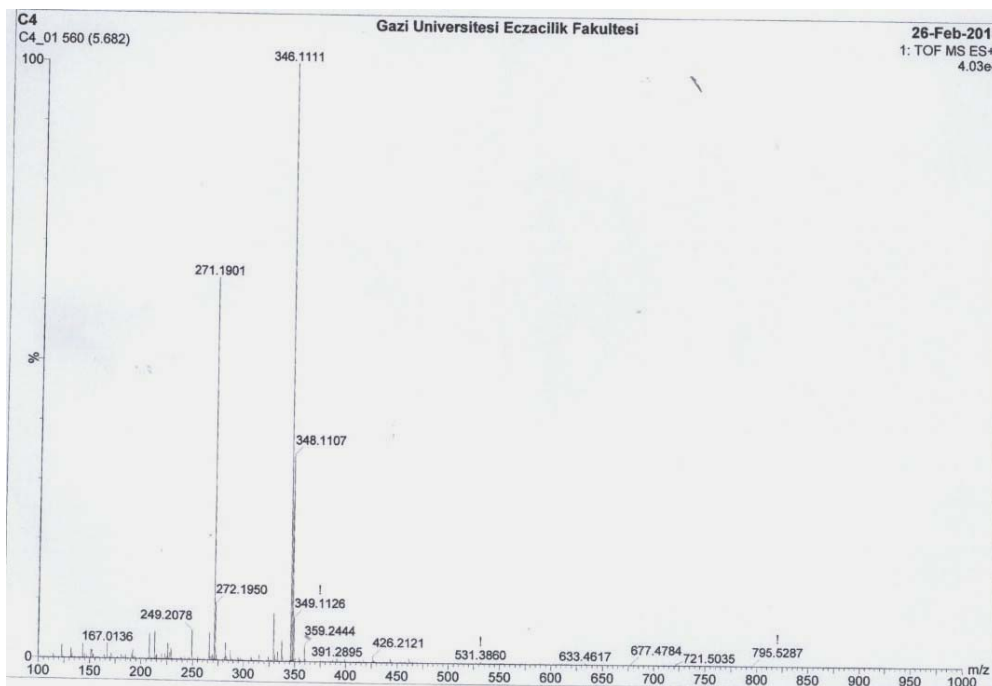
Bileşik III-4'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.52'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.53'de ve kütle spektrumu Şekil 5.54'de verilmektedir.



Şekil 5.52. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil,2-fenil-1H-indol (III-4)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.53. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-4)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.54. 3-(4-klorofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-4)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.18. Bileşik III-4'ün FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3012	2987	1466
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H		Alifatik-H
	8.50, 7.63, 7.50, 7.41, 7.30		3.80

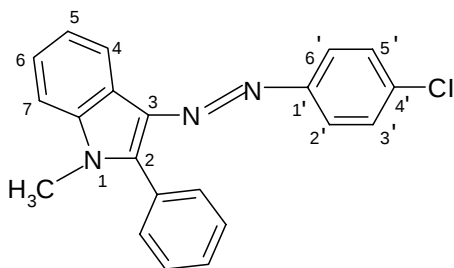
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3012 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2987 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1466 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.50 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 7.63 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına ve indol'ün C-7 karbonuna, 7.50 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.41 ppm'deki 1 protonluk ikili pik

indol'ün C-4'nuna, 7.30 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2've 6' protonlarına ve indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına, 3.80 ppm'deki tekli pik N-CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

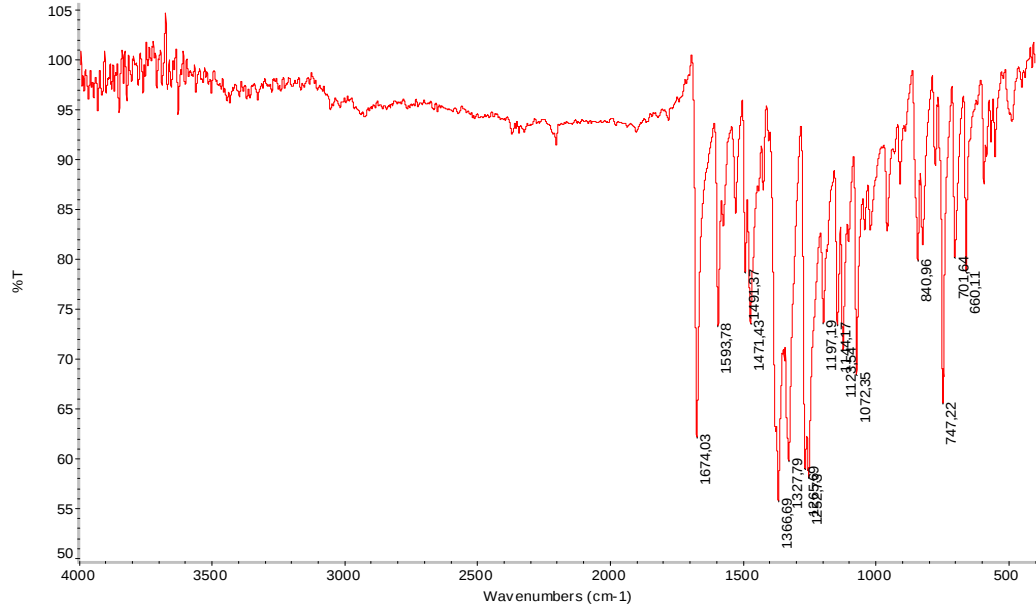
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 346.1111 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 346.1111, Bulunan: 346.1111).

Bu verilere göre Bileşik III-4 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

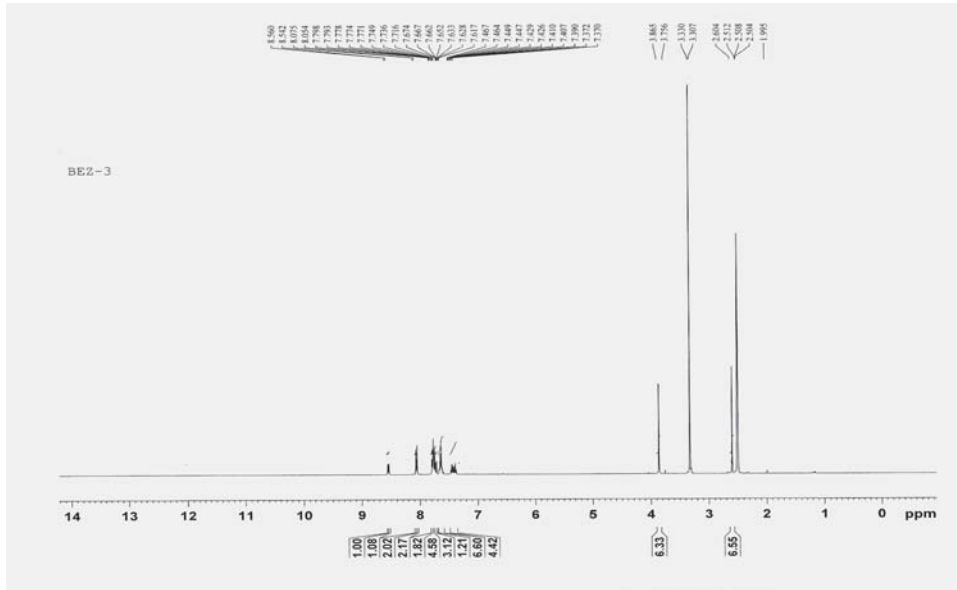


5.1.19. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol 'ün yapısının aydınlatılması (III-5)

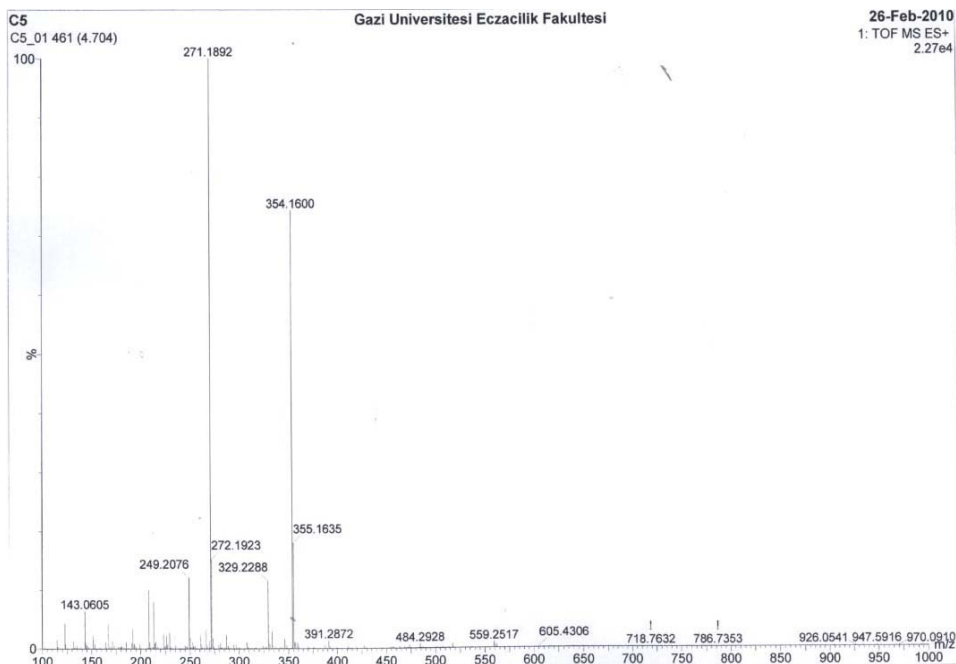
Bileşik III-5'in IR spektrumu Şekil 5.55'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.58'de ve kütle spektrumu Şekil 5.59'da verilmektedir.



Şekil 5.55. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-5)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.56. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.57. 3-(4-asetilfenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-5)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.19. Bileşik III-5'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3028	2924	1674	1593
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.52, 8.08, 7.72-7.80, 7.60, 7.40			3.88, 2.62

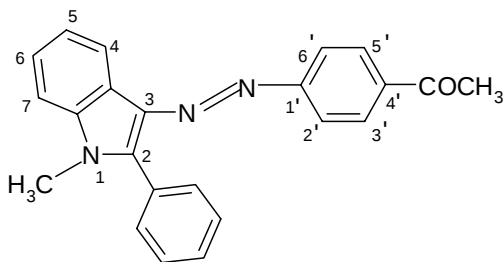
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3028 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2924 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1674 cm^{-1} deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, 1593 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.52 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 8.08 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.72-7.80 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, indol'ün 2-konumundaki

fenil halkasına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.60 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.40 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına, 3.88 ppm'deki tekli pik N-CH₃ protonlarına, 2.62 ppm'deki tekli pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 4' konumundaki asetil işlevsel grubunun CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

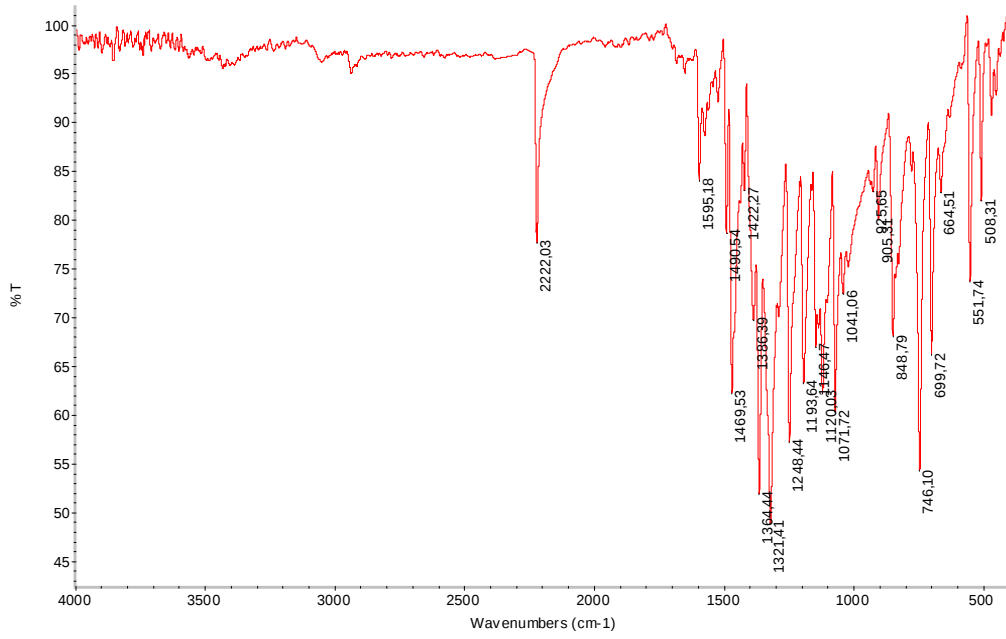
Bileşiğin kütle spektrumunda %75 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 354.1600 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 354.1606, Bulunan: 354.1600).

Bu verilere göre Bileşik III-5 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

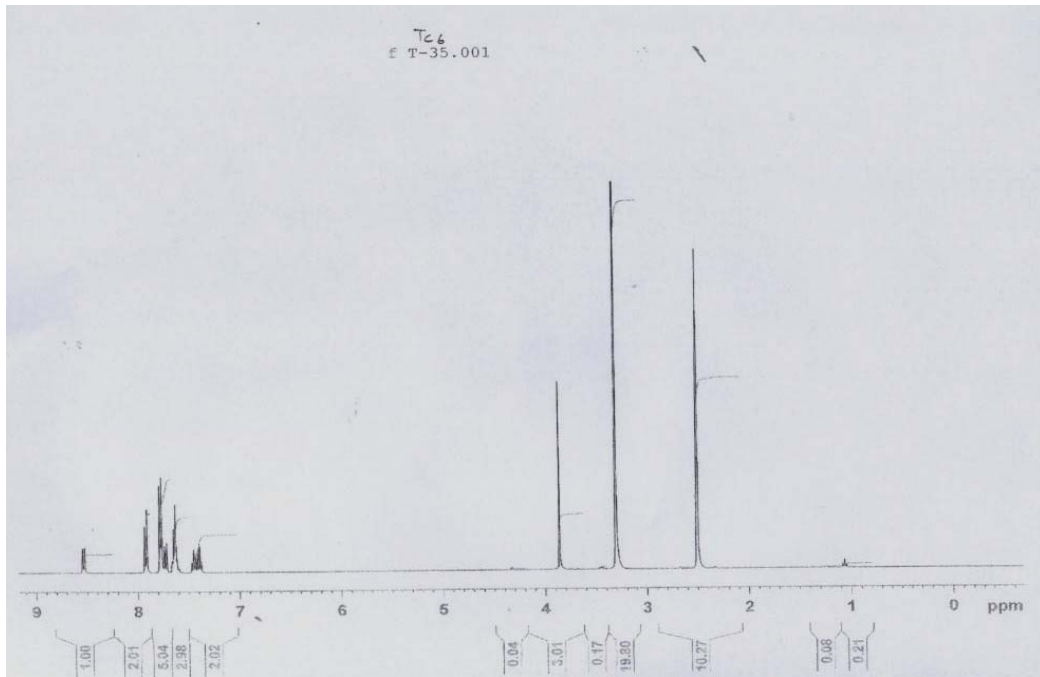


5.1.20. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (III-6)

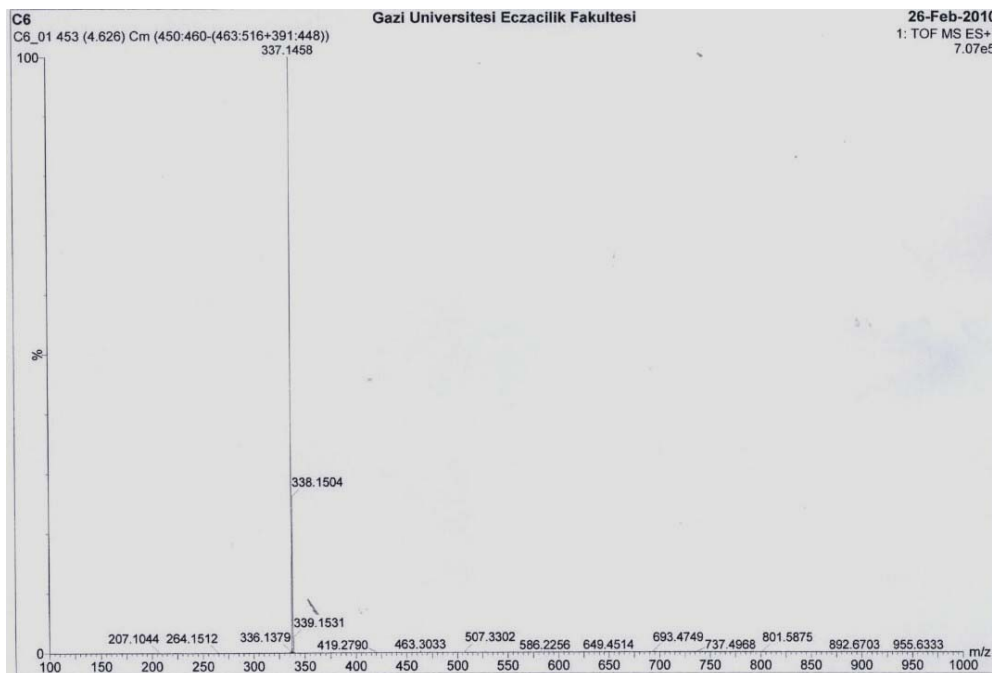
Bileşik III-6'nın IR spektrumu Şekil 5.58'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.59'da ve kütle spektrumu Şekil 5.60'da verilmektedir.



Şekil 5.58. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-6)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.59. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-6)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.60. 3-(4-siyanofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-6)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.20. Bileşik III-6'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	ν_{CN}	$\nu_{\text{C=C}}$
	3022	2938	2222	1469
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.55, 7.91, 7.78, 7.70, 7.61, 7.40			3.85

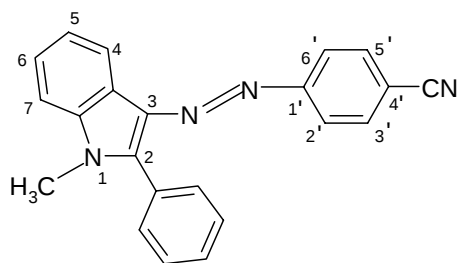
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3022 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2938 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 2222 cm^{-1} deki şiddetli band CN gerilme titreşimine, 1469 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.55 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 7.91 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.78 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2',3',5' ve 6' protonlarına, 7.70 ppm'deki 1

protonluk ikili pik indol'ün C-4 karbonuna, 7.61 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.40 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına, 3.85 ppm'deki tekli pik N-CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

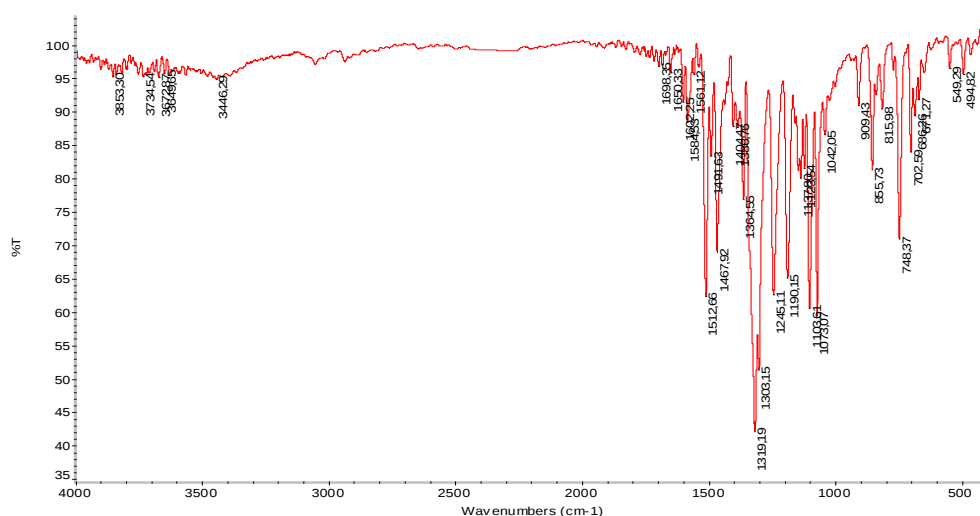
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 337.1458 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 337.1453, Bulunan: 337.1458).

Bu verilere göre Bileşik III-6 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

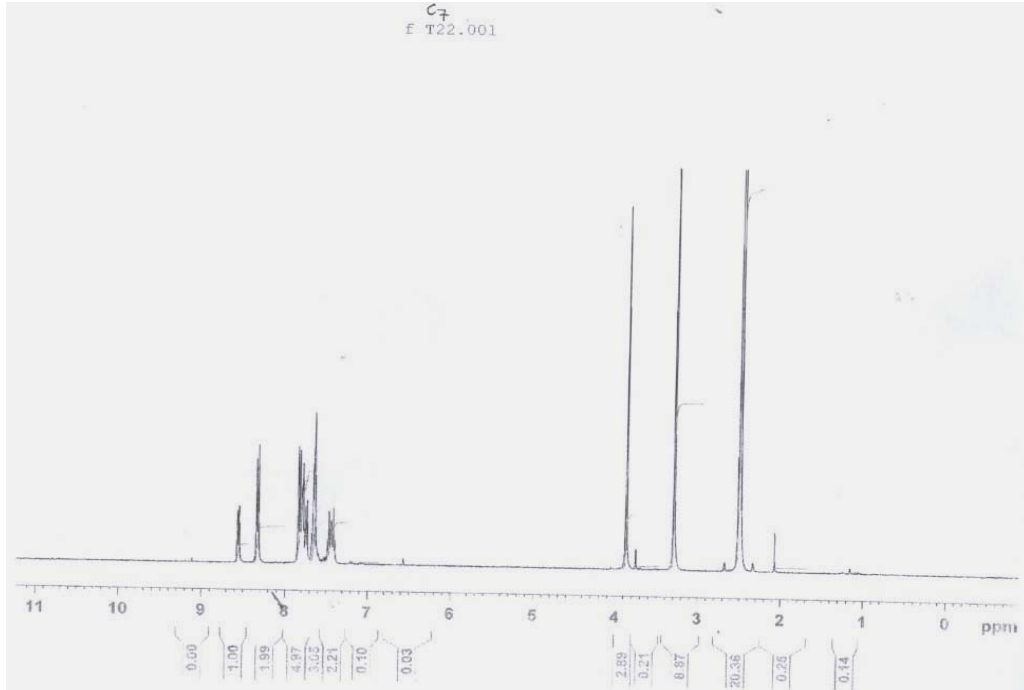


5.1.21. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H- indol'ün yapısının aydınlatılması (III-7)

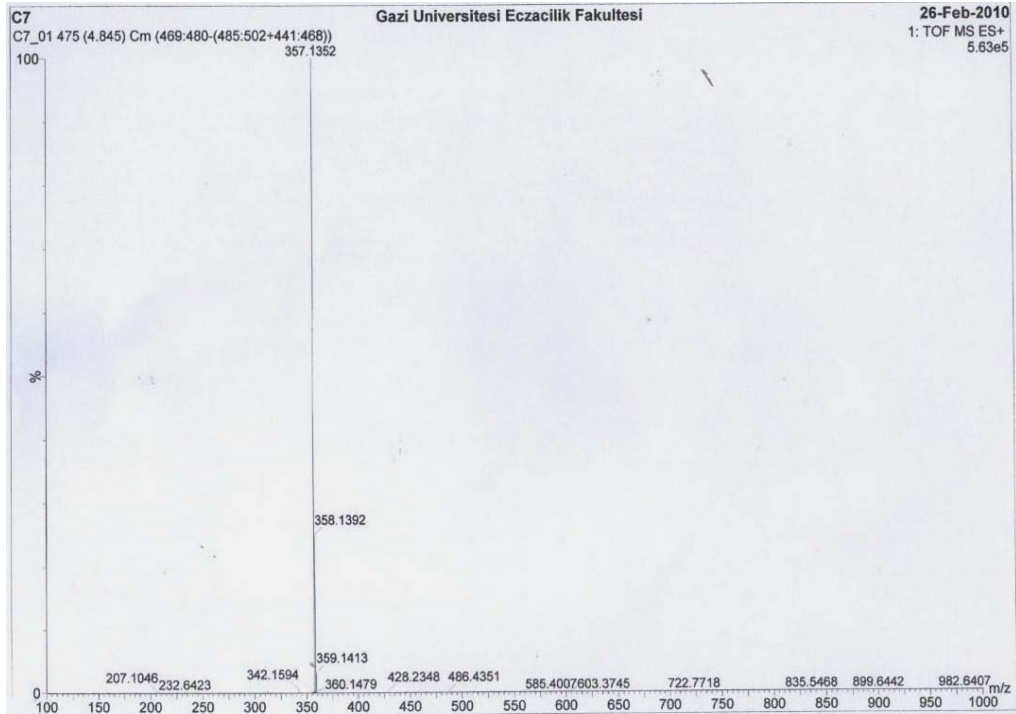
Bileşik III-7'nin IR spektrumu Şekil 5.61'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.62'da ve kütle spektrumu Şekil 5.63'da verilmektedir.



Şekil 5.61. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-7)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.62. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-7)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.63. 3-(4-nitrofenildiazenil)-1-metil-2-fenil-1H-indol (III-7)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.21. Bileşik III-7'nin FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

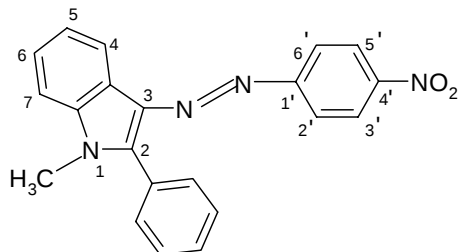
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{C=C}	ν _{Aromatik-NO₂}
	3045	2940	1512	1491,1319
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.55,8.31,7.90-7.73,7.62,7.40			3.90

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3045 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2940 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1512 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1492,1319 cm⁻¹ deki şiddetli bandlar aromatik Ar-NO₂ gerilme titreşimine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.55 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indolün C-7 karbonuna, 8.31 ppm'deki 2 protonluk ikili pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.90-7.73 ppm'deki 5 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2',3',5' ve 6' protonlarına ve indol'ün C-4 karbonuna, 7.62 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına, 7.40 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına, 3.90 ppm'deki tekli pik N-CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

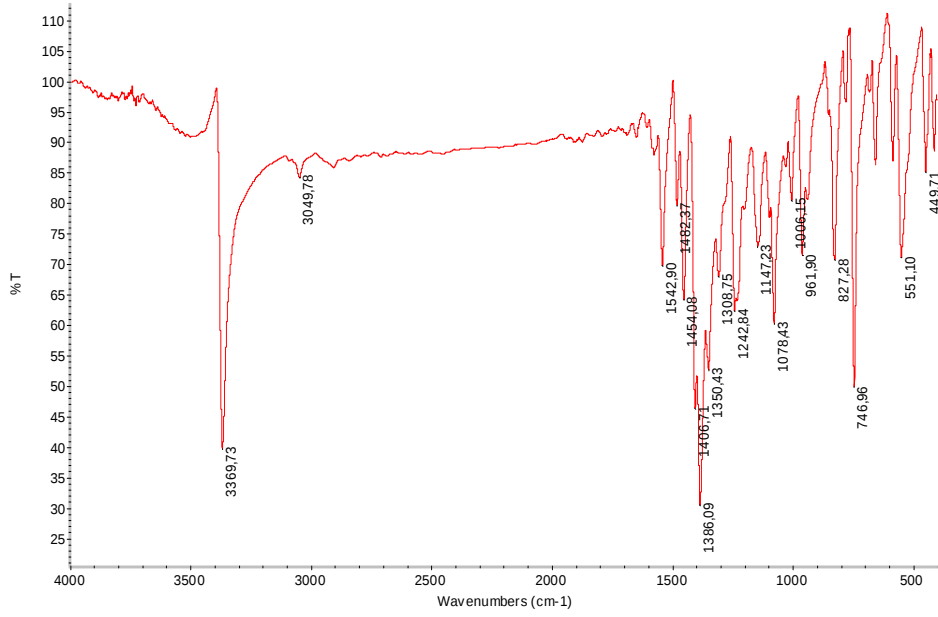
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 357.1352 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan:357.1352, Bulunan: 357.1352).

Bu verilere göre Bileşik III-7 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

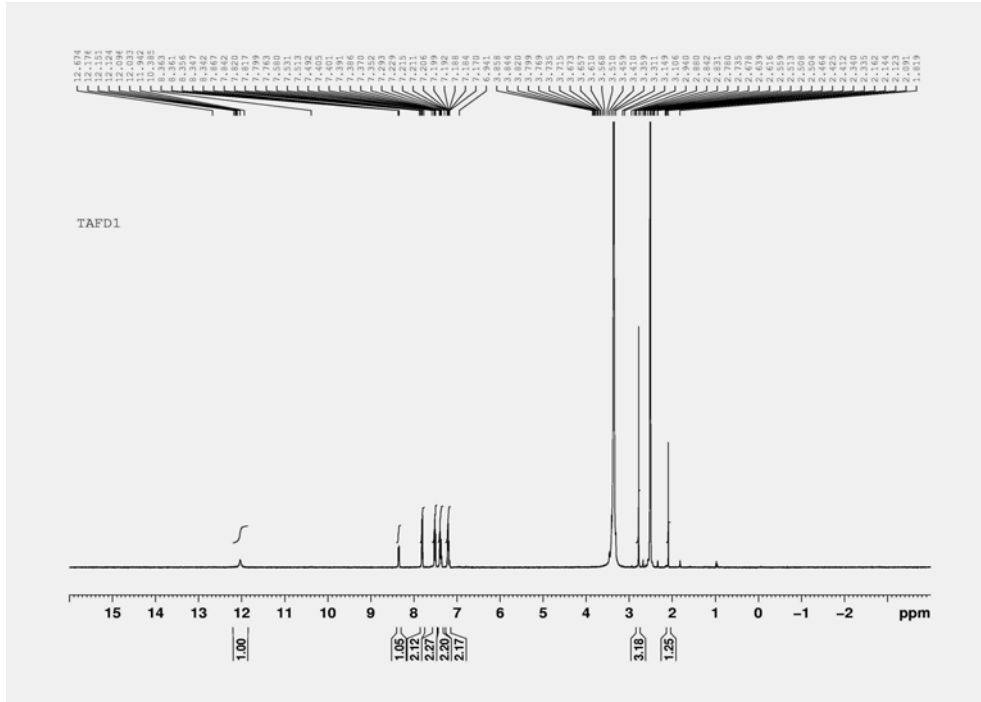


5.1.22. 3-(fenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (IV-1)

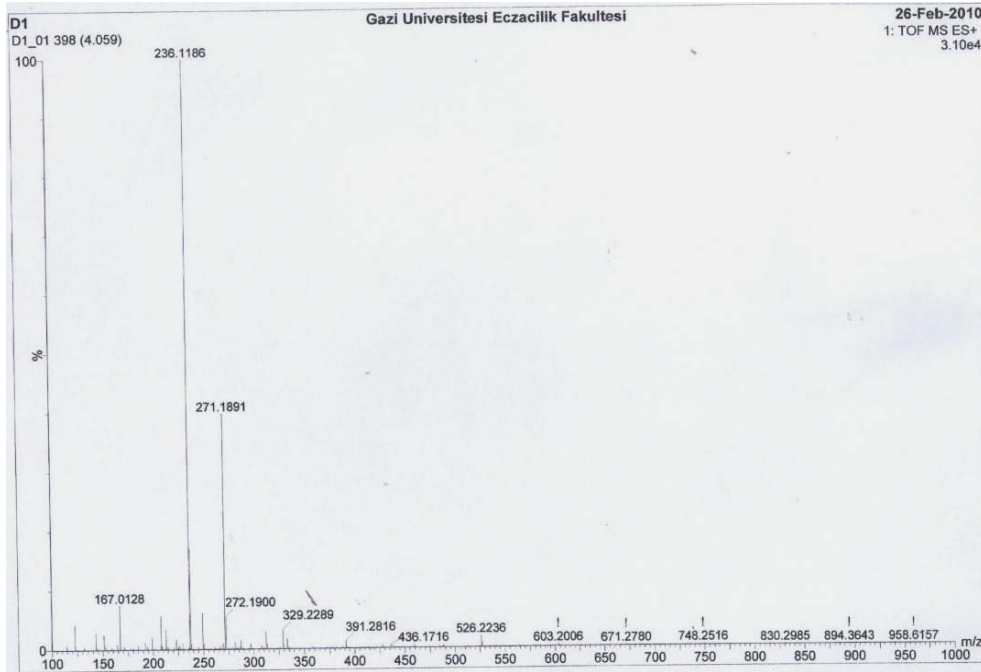
Bileşik IV-1'in IR spektrumu Şekil 5.64'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.65'da ve kütle spektrumu Şekil 5.66'da verilmektedir.



Şekil 5.64. 3-(fenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-1)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.62. 3-(fenyldiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-1)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.63. 3-(fenyldiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-1)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.22. Bileşik IV-1'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

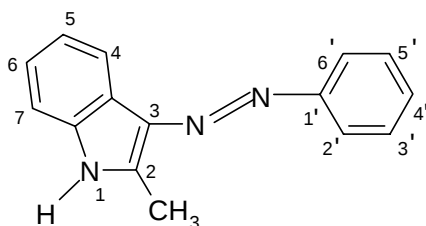
IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3058	2975	3383	1494
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.35, 7.78, 7.53, 7.36			2.72

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3383 cm^{-1} deki N-H gerilme titreşimlerine, 3058 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2975 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1494 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.0 ppm'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.35 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.78 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.53 ppm'deki 2 protonluk üçlü pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.36 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 4' protonuna ve pik indol halkasının C-4 protonuna, 2.72 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2-konumundaki CH_3 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

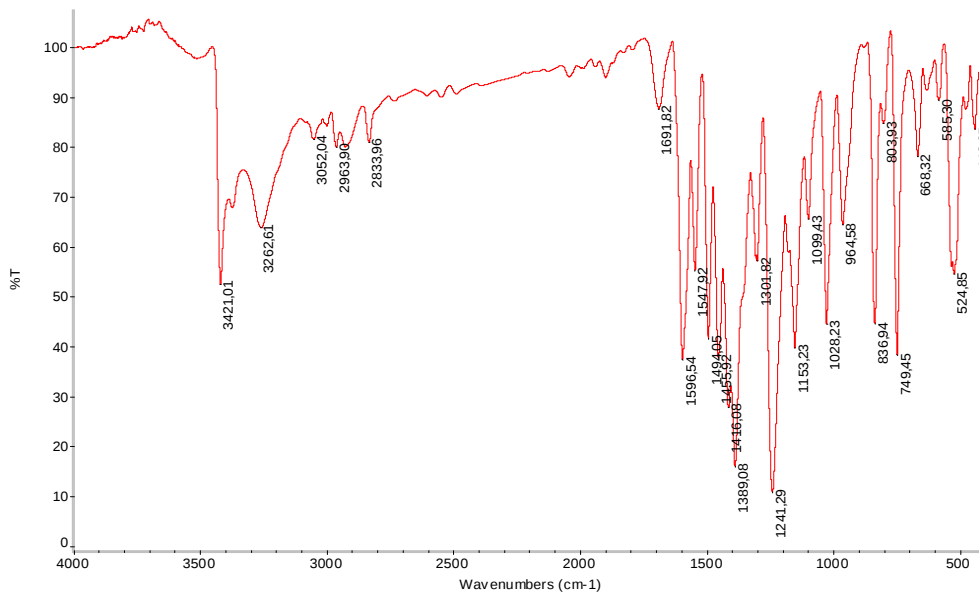
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M^+): 236.1138 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 236.1138, Bulunan: 236.1138).

Bu verilere göre Bileşik IV-1 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

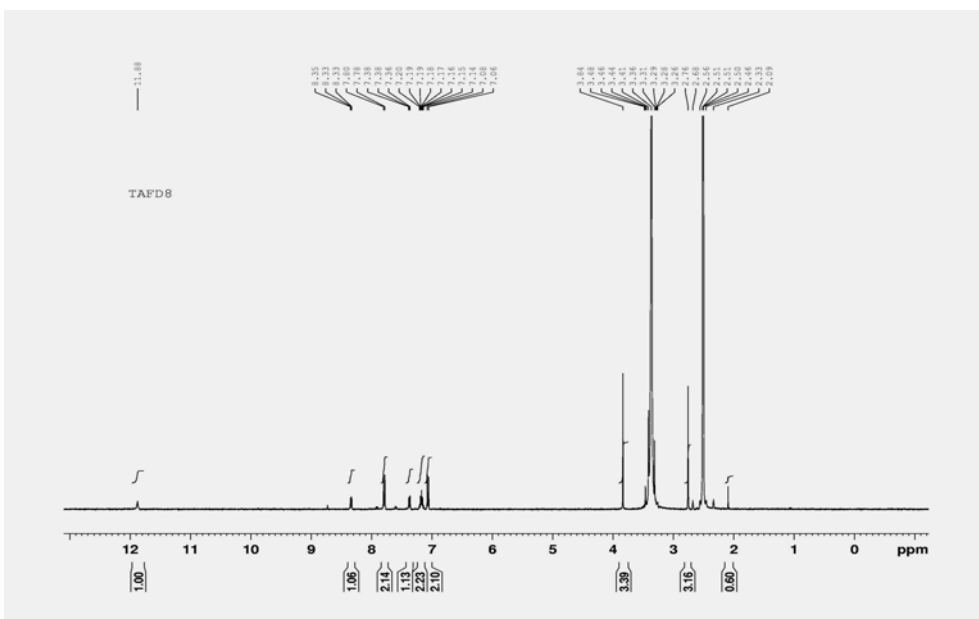


5.1.23. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (IV-2)

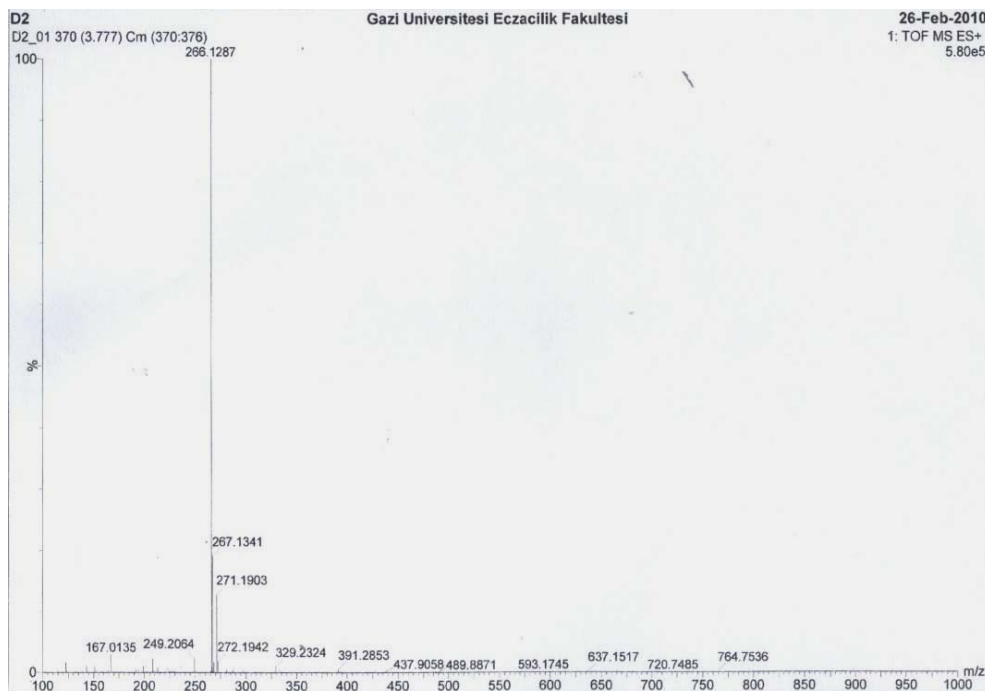
Bileşik IV-2'nin IR spektrumu Şekil 5.67'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.68'da ve kütle spektrumu Şekil 5.69'da verilmektedir.



Şekil 5.67. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-2)'nin KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.68. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-2)'ün DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.69. 3-(4-metoksifenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-2)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.23. Bileşik IV-2'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
	3055	2915	1534	3421
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.35, 7.80, 7.40, 7.19, 7.09			3.85, 2.78

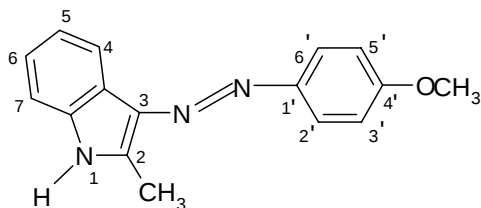
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3421 cm^{-1} deki N-H gerilme titreşimlerine, 3055 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2915 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1534 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 11.90 ppm 'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.35 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protona, 7.80 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.40 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol

halkasının C-4 protonuna, 7.19 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol halkasının C-5 ve C-6 protonlarına, 7.09 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 3.85 ppm'deki 3 protonluk tekli pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasının 4' konumundaki O-CH₃ protonlarına, 2.78 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2-konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

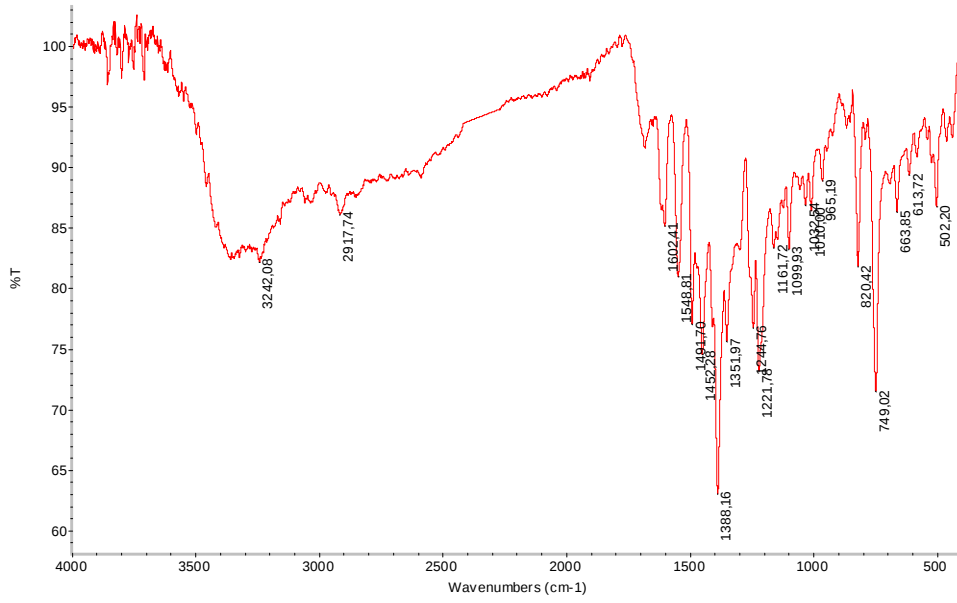
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 266.1287 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 266.1293, Bulunan: 266.1287).

Bu verilere göre Bileşik IV-2 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

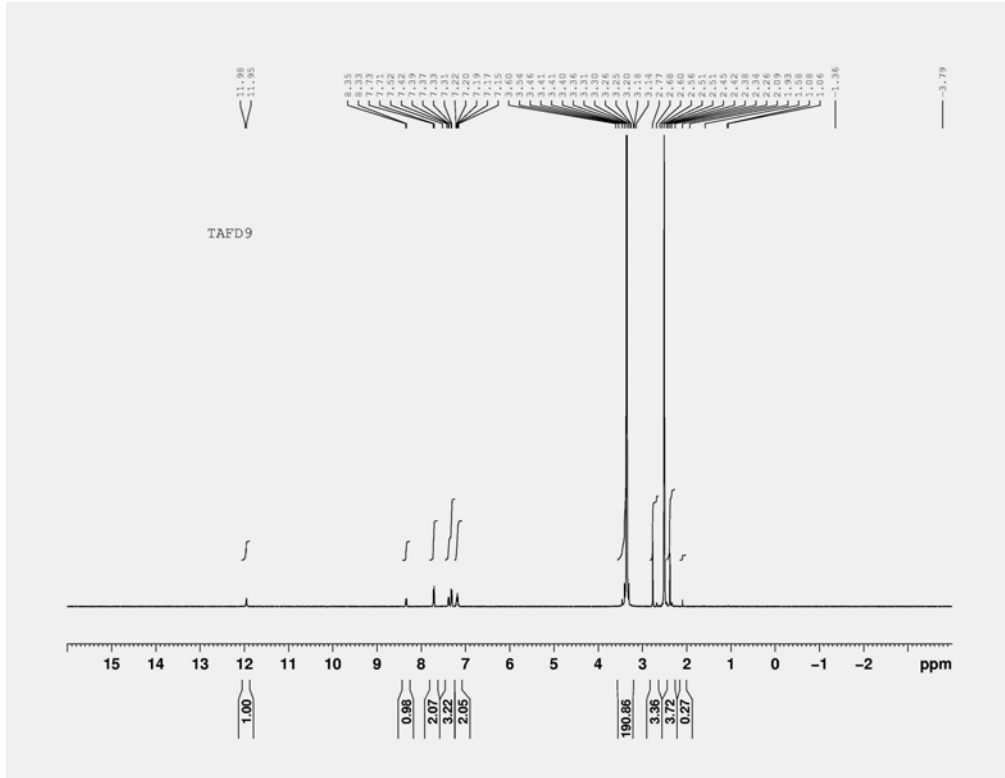


5.1.24. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (IV-3)

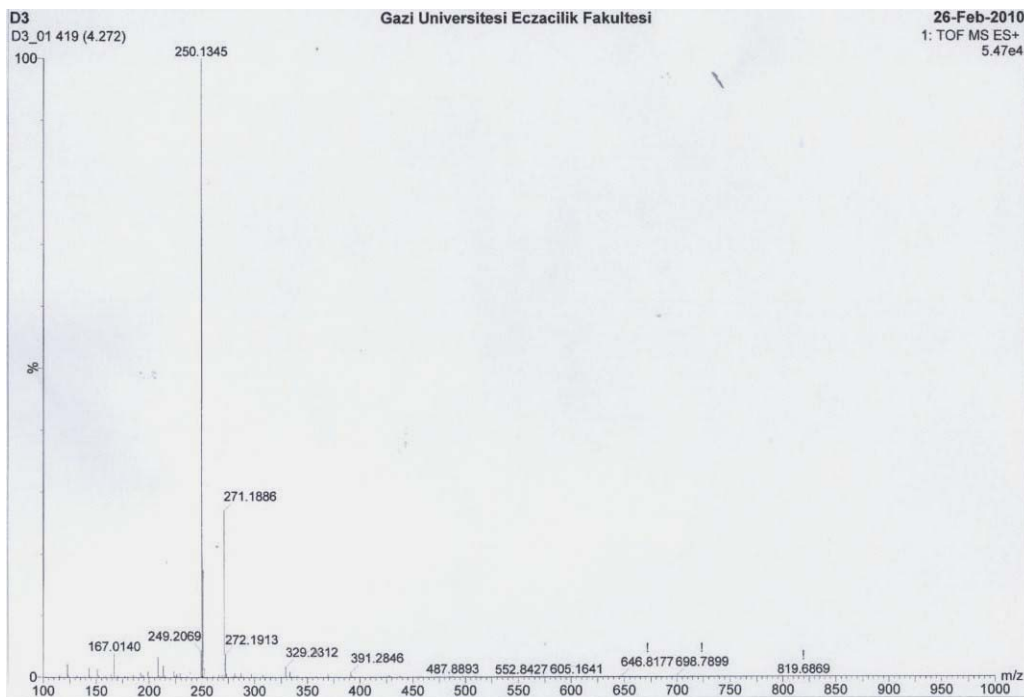
Bileşik IV-3'ün IR spektrumu Şekil 5.70'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.71'da ve kütle spektrumu Şekil 5.72'da verilmektedir.



Şekil 5.70. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-3)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.71. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-3)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.72. 3-(4-metilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-3)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.24. Bileşik IV-3'in FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
	3052	2950	3418-3242	1548	1221
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.38, 7.78, 7.38, 7.32, 7.15			2.33, 2.72	

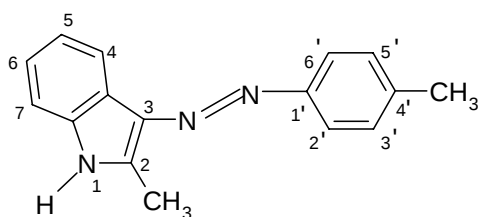
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda $3418\text{-}3242\text{ cm}^{-1}$ deki geniş band N-H gerilme titreşimlerine, 3052 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2915 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1548 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1548 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12.0 ppm'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.38 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna

bağlı protonuna, 7.78 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.38 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.32 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.15 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol halkasının C-5 ve C-6 protonlarına, 2.72 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına, 2.33 ppm'deki 3 protonluk tekli pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasının 4' konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

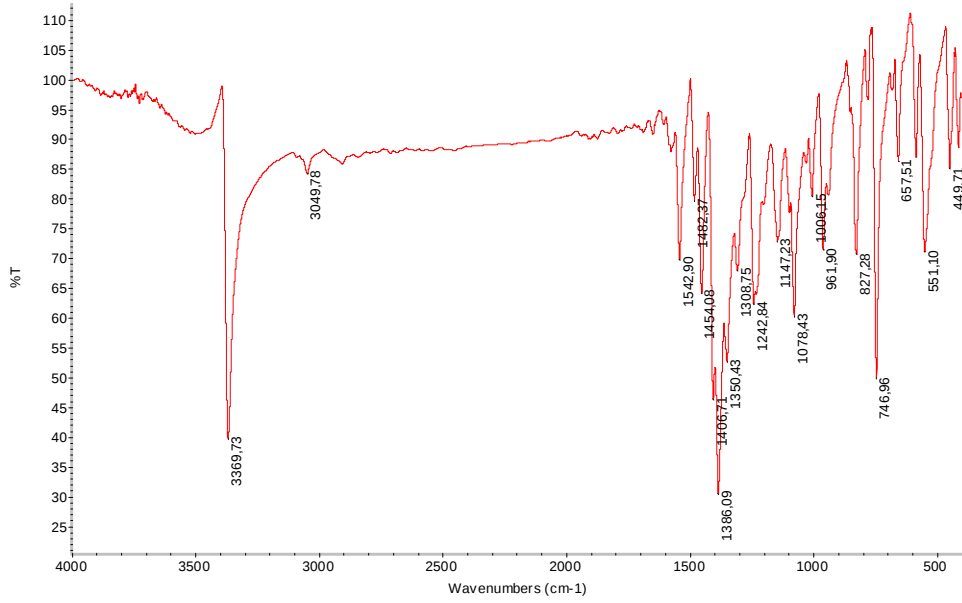
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 250.1345 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 250.1344, Bulunan: 250.1345).

Bu verilere göre Bileşik IV-3 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

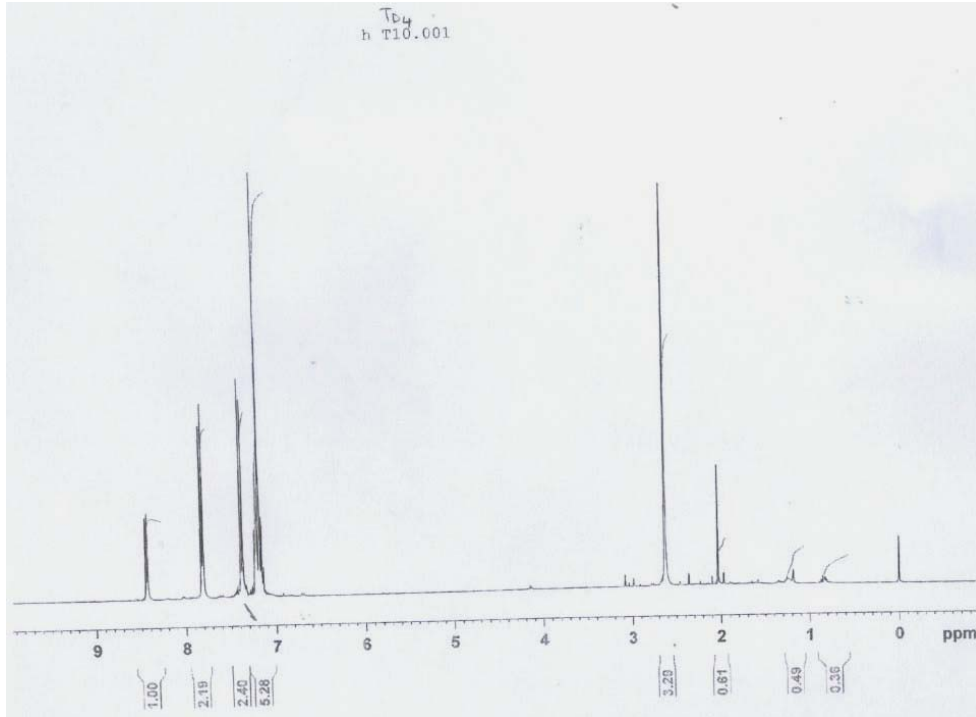


5.1.25. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (IV-4)

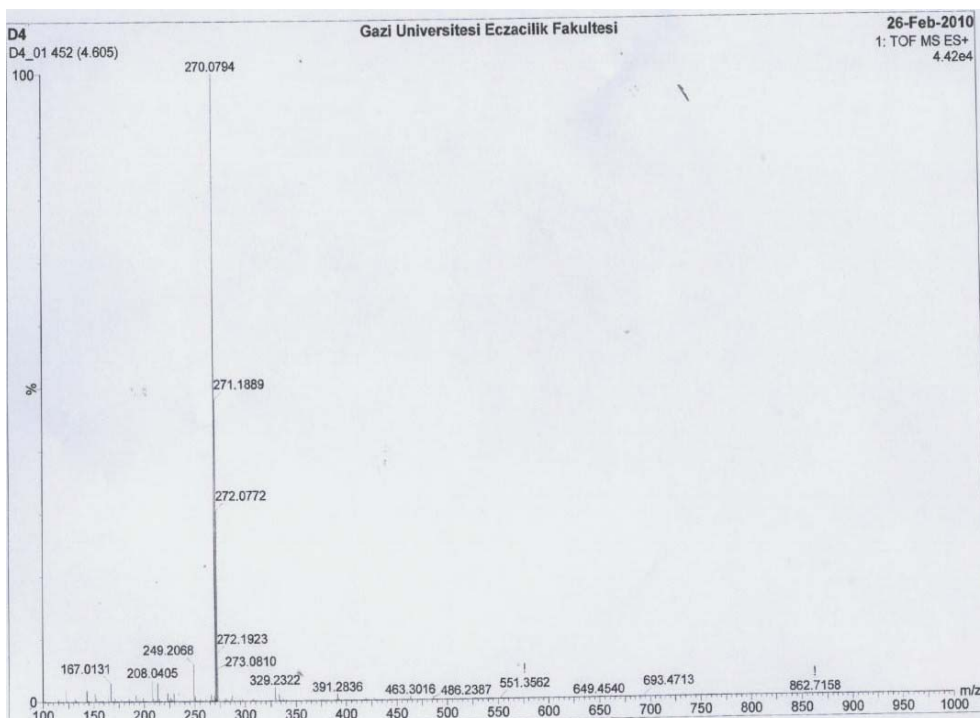
Bileşik IV-4'ün IR spektrumu Şekil 5.73'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.74'da ve kütle spektrumu Şekil 5.75'da verilmektedir.



Şekil 5.73. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-4)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.74. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-4)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.75. 3-(4-klorofenildiazenil)-2-metil-1H- indol (IV-4)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.25. Bileşik IV-4'ün FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
	3049	2920	3369	1454
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H
	8.45, 7.80, 7.35, 7.18			2.60

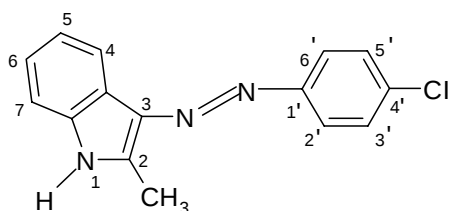
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3369 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3049 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1454 cm^{-1} deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.45 ppm 'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protonuna, 7.80 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.35 ppm 'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6'

protonlarına, 7.18 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik indol halkasının C-4, C-5, C-6 protonlarına, 2.60 ppm'deki tekli pik indol halkasının 2-konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

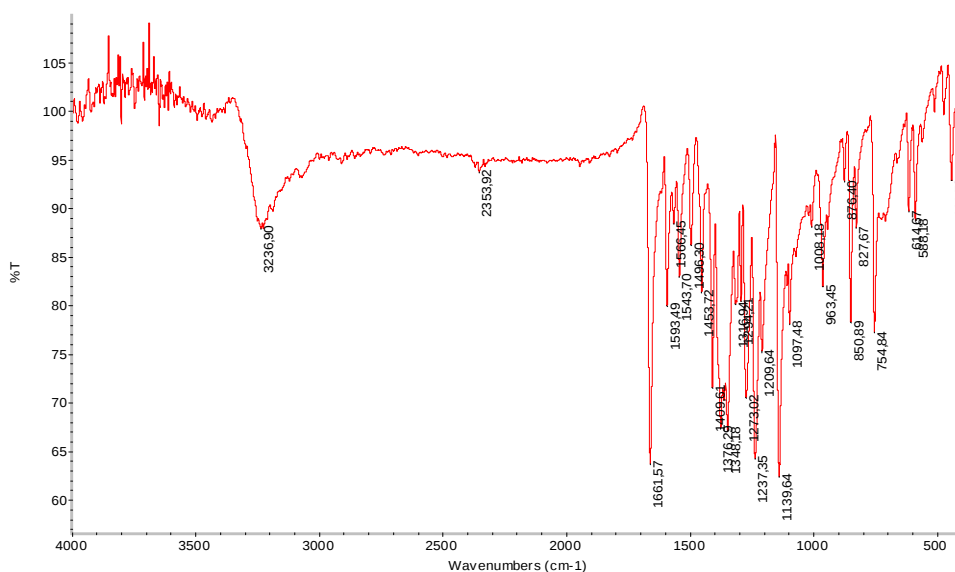
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 270.0794 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 270.0798, Bulunan: 270.0794).

Bu verilere göre Bileşik IV-4 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

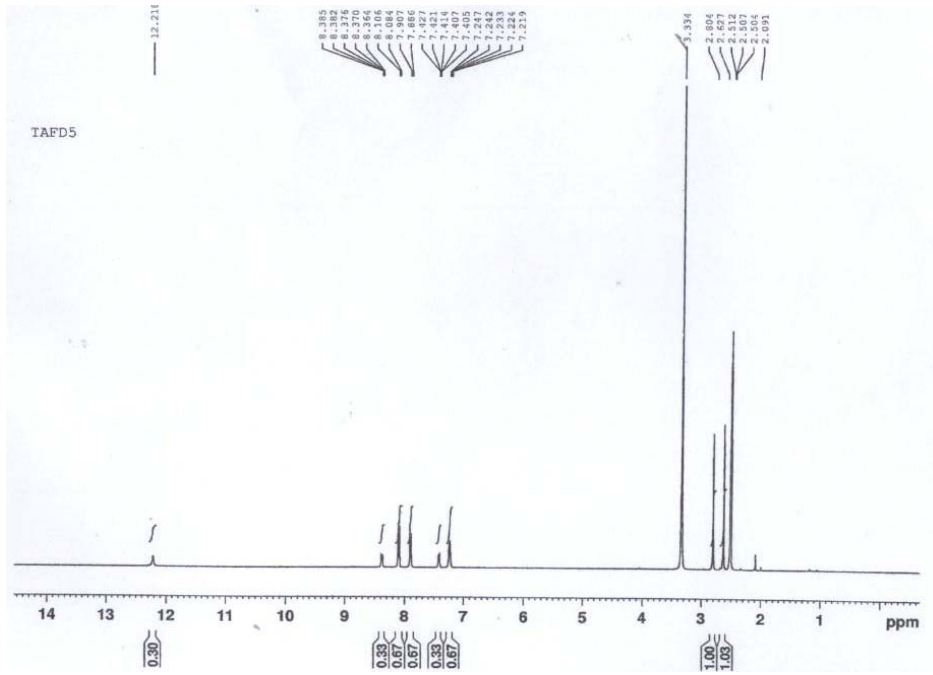


5.1.26. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının aydınlatılması (IV-5)

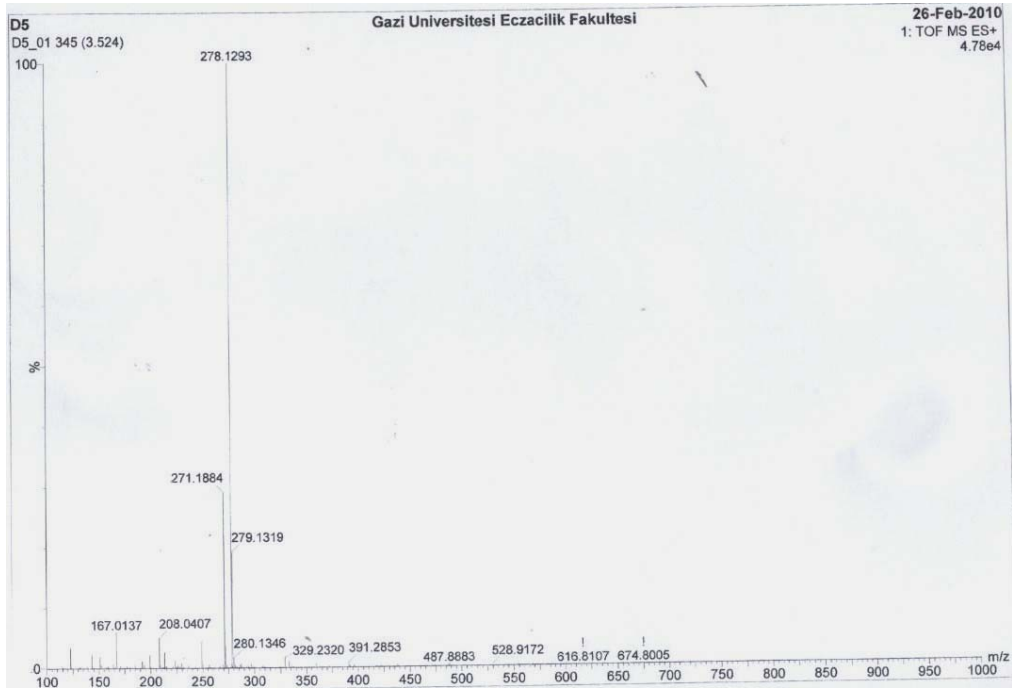
Bileşik IV-5'in IR spektrumu Şekil 5.76'de, ¹H NMR spektrumu Şekil 5.77'da ve kütle spektrumu Şekil 5.78'da verilmektedir.



Şekil 5.76. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-5)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.77. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-5)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.78. 3-(4-asetilfenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-5)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.26. Bileşik IV-5'in FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

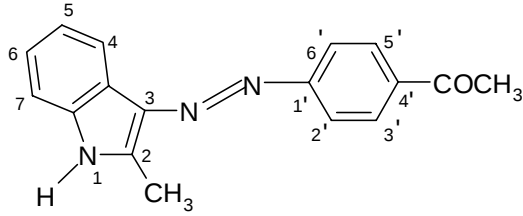
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	V _{Aromatik-H}	V _{Alifatik-H}	V _{N-H}	V _{C=O}	V _{C=C}
	3067	2910	3236	1661	1593
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.39,8.11,7.90,7.41,7.20			2.80,2.68	

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3236 cm⁻¹ deki band N-H gerilme titreşimlerine 3067 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2910 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1661 cm⁻¹ deki band C=O gerilme titreşimlerine, 1593 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 12.20 ppm'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.39 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protonuna, 8.11 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.90 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6' protonlarına, 7.41 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.20 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol halkasının C-5 ve C-6 protonlarına, 2.80 ppm'deki 3 protonluk tekli pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 4' konumuna bağlı asetil işlevsel grubunun CH₃ protonlarına, 2.68 ppm'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2-konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

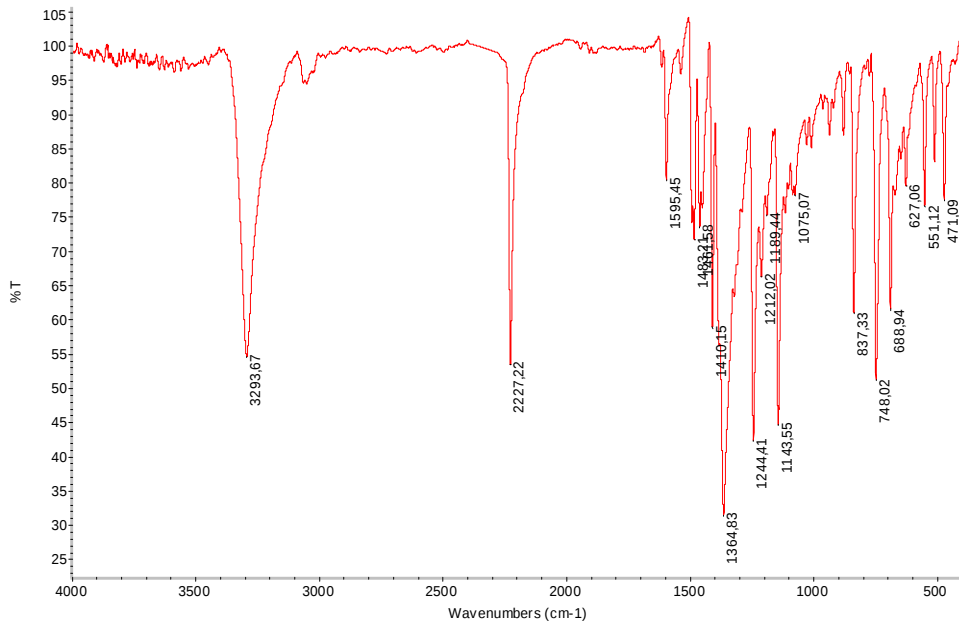
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 278.1293 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 278.1293, Bulunan: 278.1293).

Bu verilere göre Bileşik IV-5 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

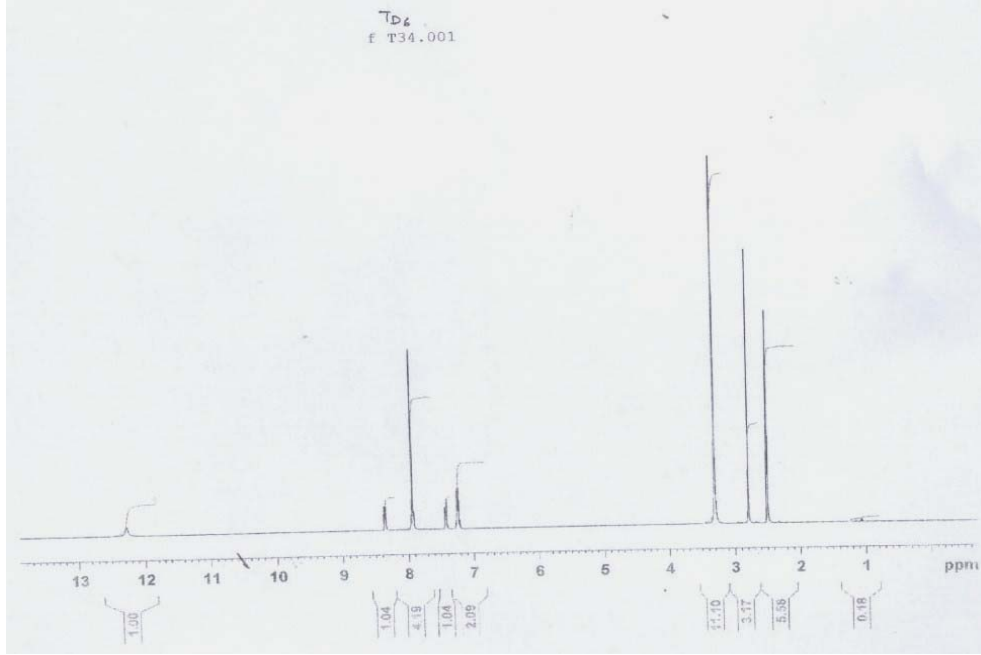


5.1.27. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının incelenmesi (IV-6)

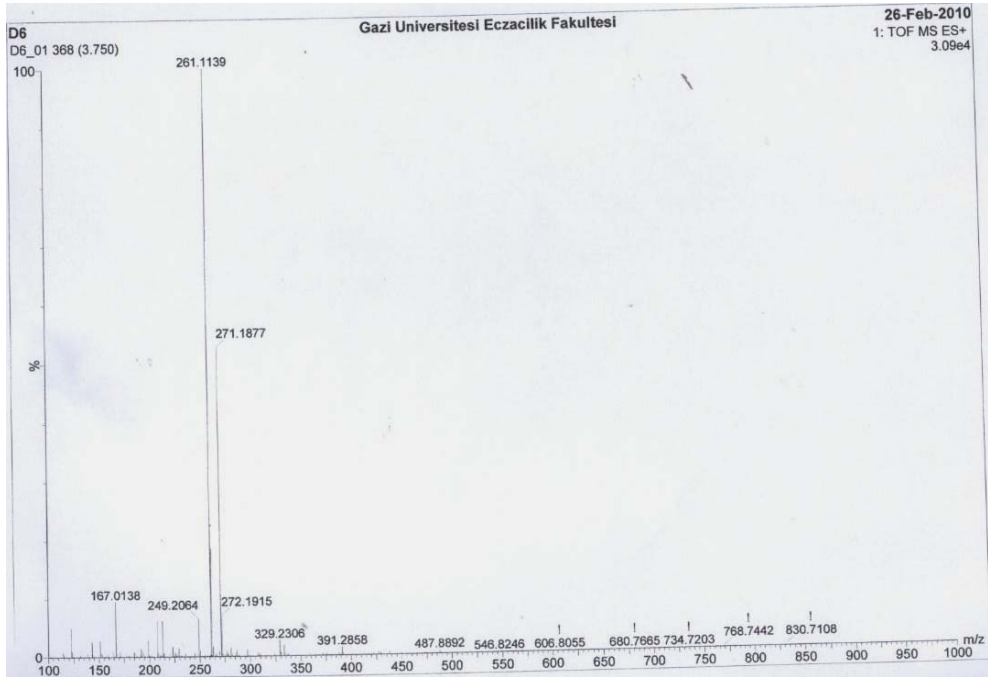
Bileşik IV-6'nın IR spektrumu Şekil 5.79'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.80'da ve kütle spektrumu Şekil 5.81'da verilmektedir.



Şekil 5.79. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-6)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.80. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-6)'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.81. 3-(4-siyanofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-6)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.27. Bileşik IV-6'nın FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları

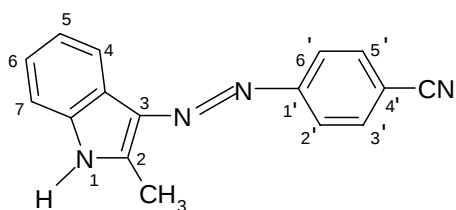
IR (cm ⁻¹) KBr içinde	ν _{Aromatik-H}	ν _{Alifatik-H}	ν _{N-H}	ν _{CN}	ν _{C=C}
	3045	2940	3293	2227	1595
¹ H NMR (δ, ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.38,7.90,7.41,7.20			2.80	

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3293 cm⁻¹ deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3045 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2940 cm⁻¹ deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 2227 cm⁻¹ deki band aromatik halka CN gerilme titreşimlerine, 1595 cm⁻¹ deki bandlar aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 12.30 ppm'deki geniş pik indol'ün N-H protonuna, 8.38 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protonuna, 7.90 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2',3',5' ve 6' protonlarına, 7.41 ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol halkasının C-4 protonuna, 7.20 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik indol halkasının C-5 ve C-6 protonlarına, 2.80 ppm'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2 konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

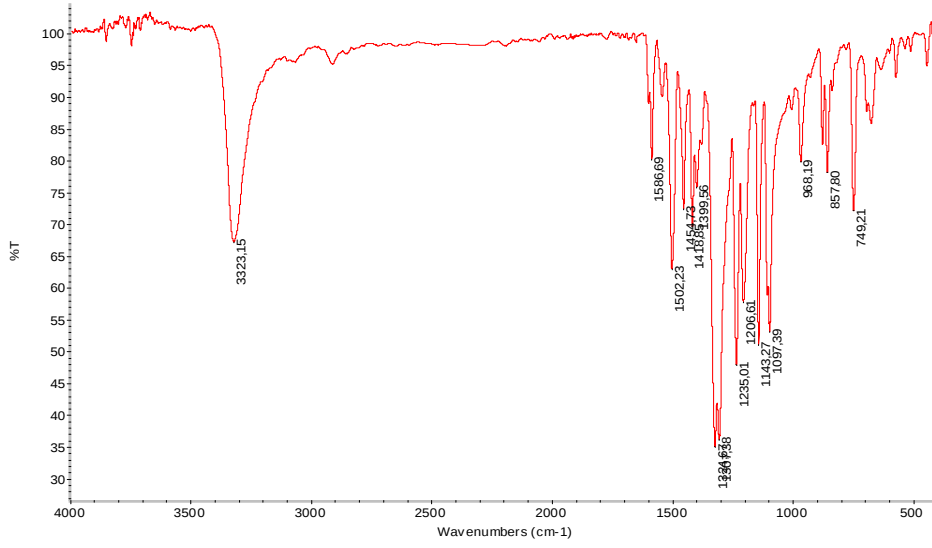
Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 261.1139 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 261.1140, Bulunan: 261.1139).

Bu verilere göre Bileşik IV-6 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;

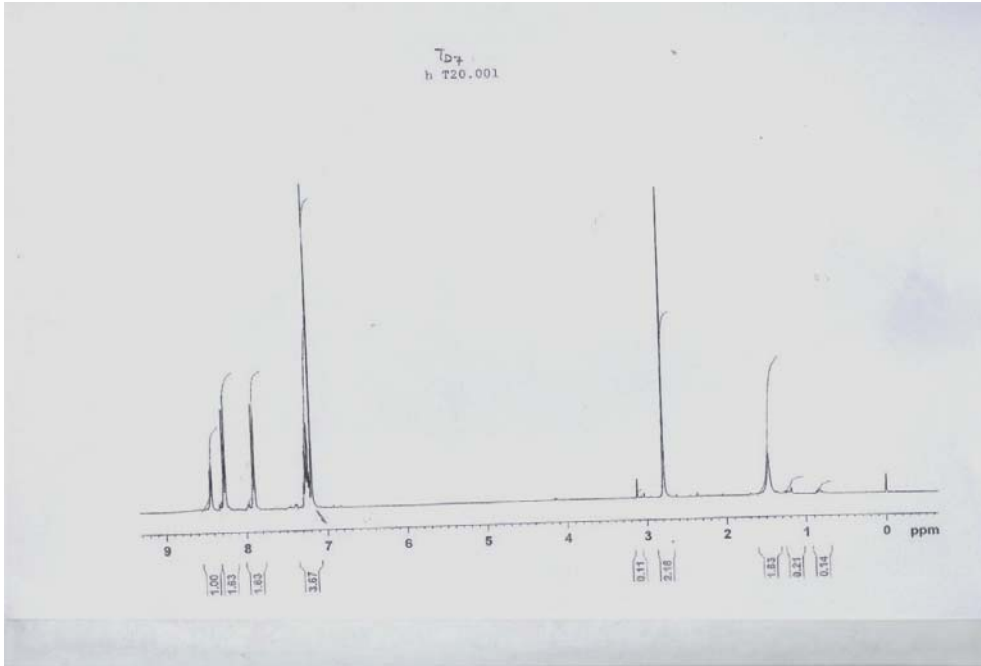


5.1.28. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-metil-1H-indol'ün yapısının incelenmesi (IV-7)

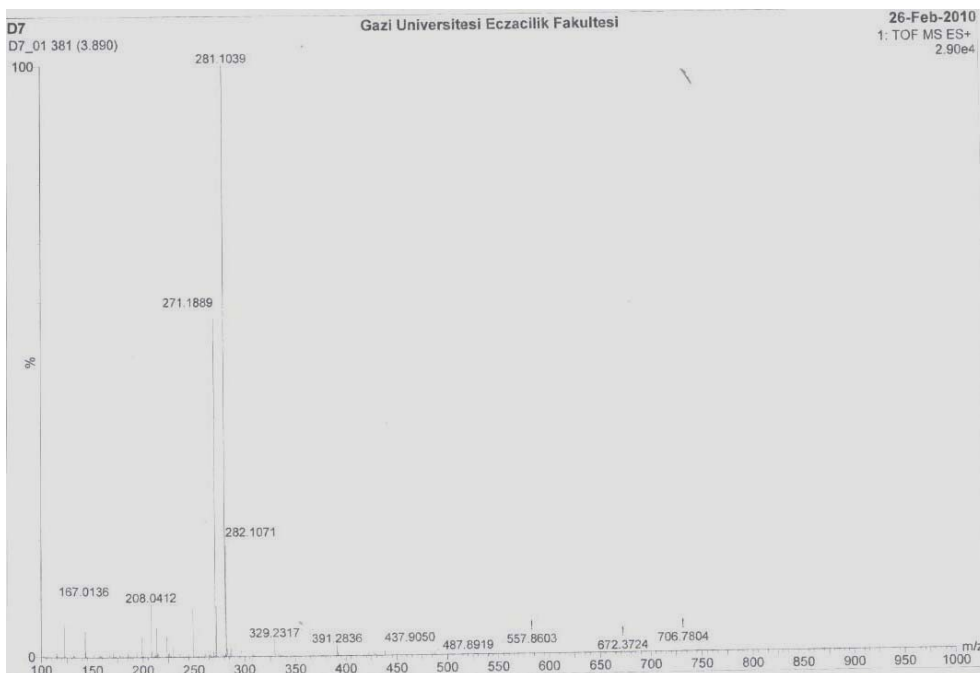
Bileşik IV-7'nin IR spektrumu Şekil 5.82'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 5.83'da ve kütle spektrumu Şekil 5.84'da verilmektedir.



Şekil 5.82. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-7)'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.83. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-7)'ün DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.84. 3-(4-nitrofenildiazenil)-2-metil-1H-indol (IV-7)'ün kütle spektrumu

Çizelge 5.28. Bileşik IV-7'nin FT-IR ve ^1H -NMR sonuçları

IR (cm^{-1}) KBr içinde	$\nu_{\text{Aromatik-H}}$	$\nu_{\text{Alifatik-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{Aromatik-NO}_2}$
	3033	2912	3323	1586	1502,1324
^1H NMR (δ , ppm)	Aromatik-H			Alifatik-H	
	8.42,8.28,7.90,7.28			2.80	

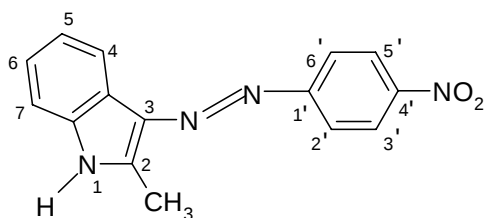
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3323 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine 3033 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2912 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1586 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, $1502, 1324\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli bandlar aromatik Ar-NO₂ gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.42ppm'deki 1 protonluk ikili pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı protonuna, 8.28 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 3' ve 5' protonlarına, 7.90 ppm'deki 2 protonluk ikili pik diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasındaki 2' ve 6'

protonlarına, 7.28 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik indol halkasının C-4,C-5,C-6 protonlarına, 2.80 ppm'deki 3 protonluk tekli pik indol halkasının 2-konumundaki CH₃ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

Bileşiğin kütle spektrumunda %100 şiddetle moleküler iyon piki (M)⁺: 281.1039 (m/z) olarak gözlenmektedir (Hesaplanan: 281.1039, Bulunan: 281.1039).

Bu verilere göre Bileşik IV-7 için aşağıdaki yapısal formül önerilir;



5.2. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

Oluşturulan boyarmadde serilerinde (I, II, III ve IV serileri), diazenil köprüsüne bağlı fenil halkasının 4' konumu ile İndol halkasının 1- ve 2- konumlarında bulunan sübstitüentlerin bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 5.29. Boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm)

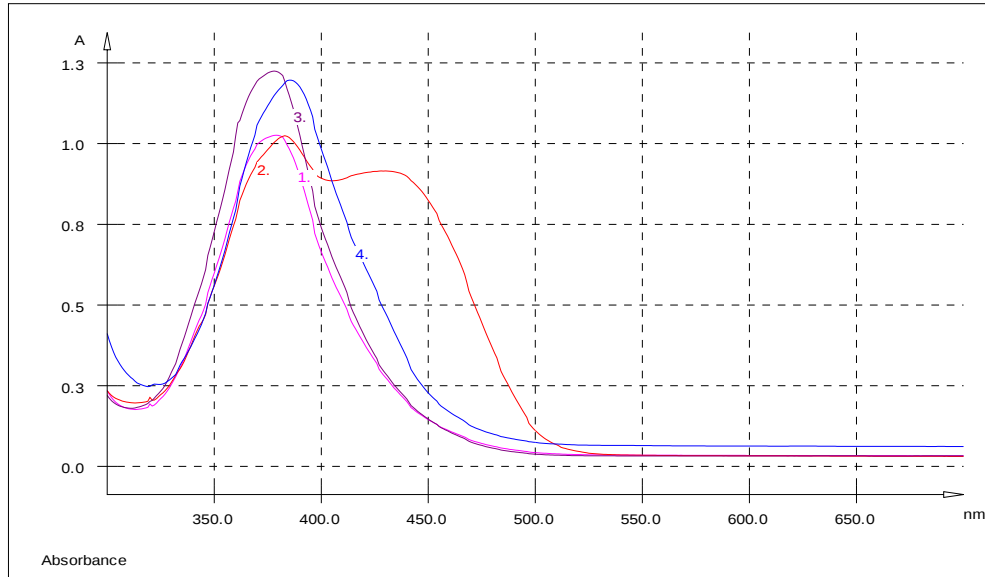
Maddelerin numaraları	DMSO	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
I-1	387	378	385,437	380
I-2	389	382	384,466	384
I-3	387	380	385,448	382
I-4	393	386	387	386
I-5	413	408	414	408
I-6	414	406	407	406
I-7	457	431	433	437
II-1	400	394	393	390
II-2	405	396	396	394
II-3	401	393	393,444	391
II-4	412	400	400	398

Çizelge 5.29.(Devam) Boyarmaddelerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm)

II-5	430,530	422	421	417
II-6	431,522o	421	419	419
II-7	465,600	445	441	442
III-1	392	386	386	387
III-2	397	390	391	393
III-3	401	393	387	392
III-4	402	395	396	395
III-5	417	412	414	413
III-6	422	414	414	415
III-7	454	436	434	441
IV-1	382	374	380,435	370
IV-2	386	379	380,465	380
IV-3	383	378	381,445	375
IV-4	394	384	384	380
IV-5	409	402	409	397
IV-6	413,504o	402	402	400
IV-7	453,590	428	423	424

o: Omuz

Bileşik I-1'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.85'de görülmektedir.

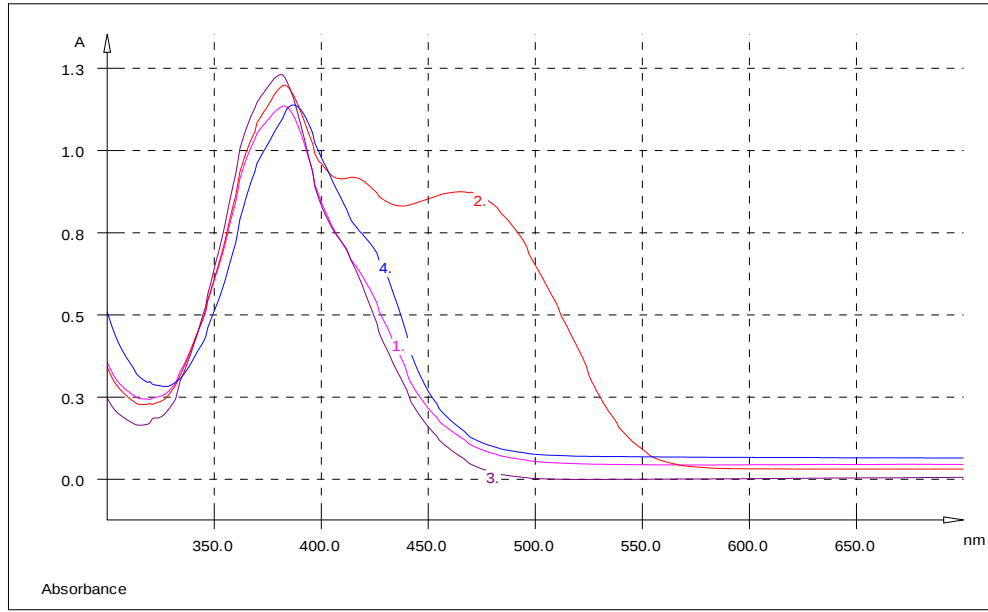


Şekil 5.85. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-1'in asetik asit içindeki spektrumunda maksimumun yanında omuzlanma gözlenirken, Kloroform, Metanol, DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$

değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

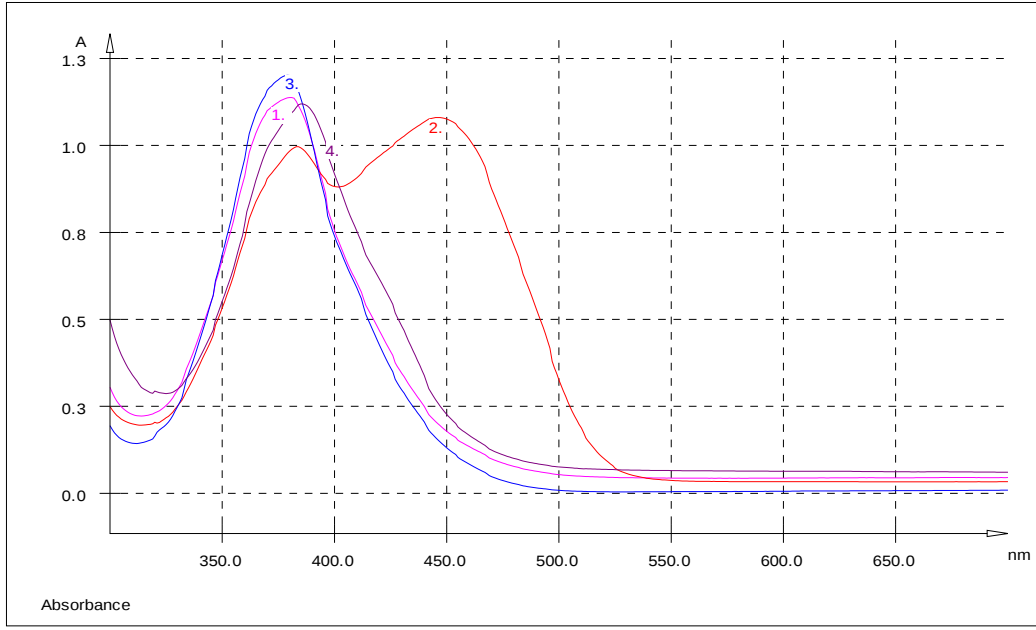
Bileşik I-2'nin DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.86'da görülmektedir.



Şekil 5.86. Bileşik I-2'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-2'in asetik asit içindeki spektrumunda maksimumun yanında omuzlanma gözlenirken, Kloroform, Metanol, DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

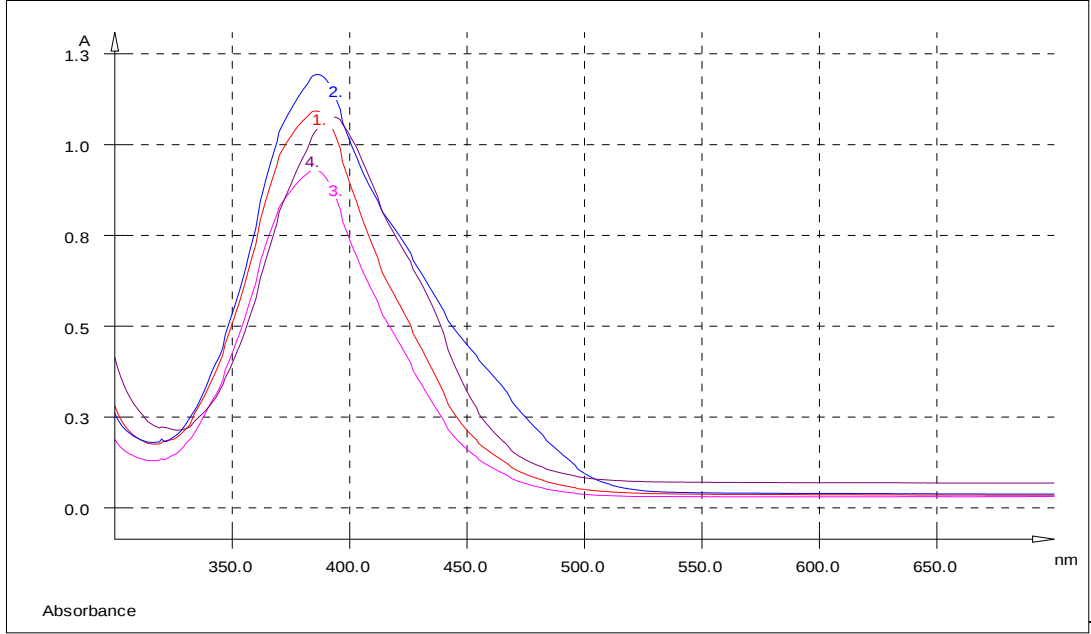
Bileşik I-3'ün DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.87'da görülmektedir.



Şekil 5.87. Bileşik I-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-3'in asetik asit içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Metanol, DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

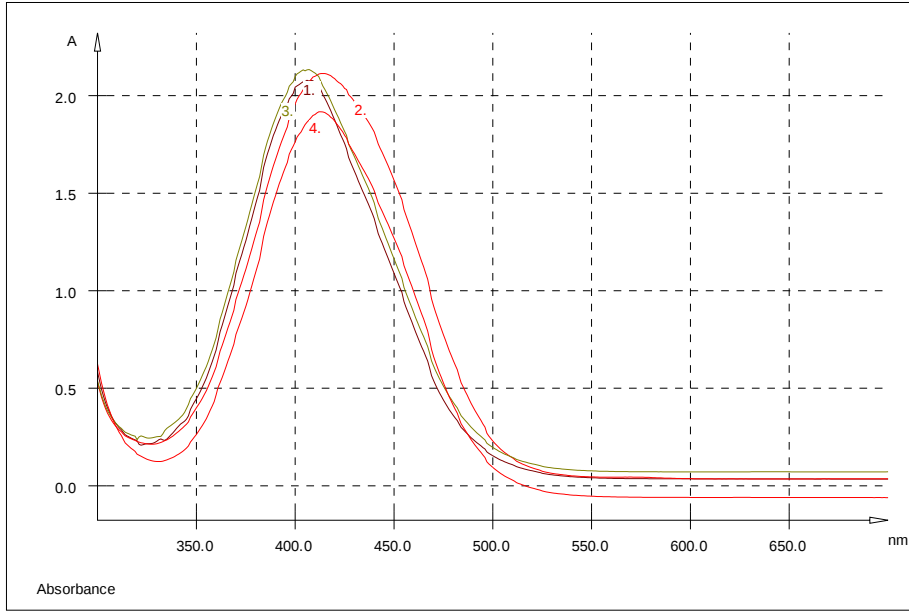
Bileşik I-4'ün DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.88'de görülmektedir.



Şekil 5.88. Bileşik I-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-4'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

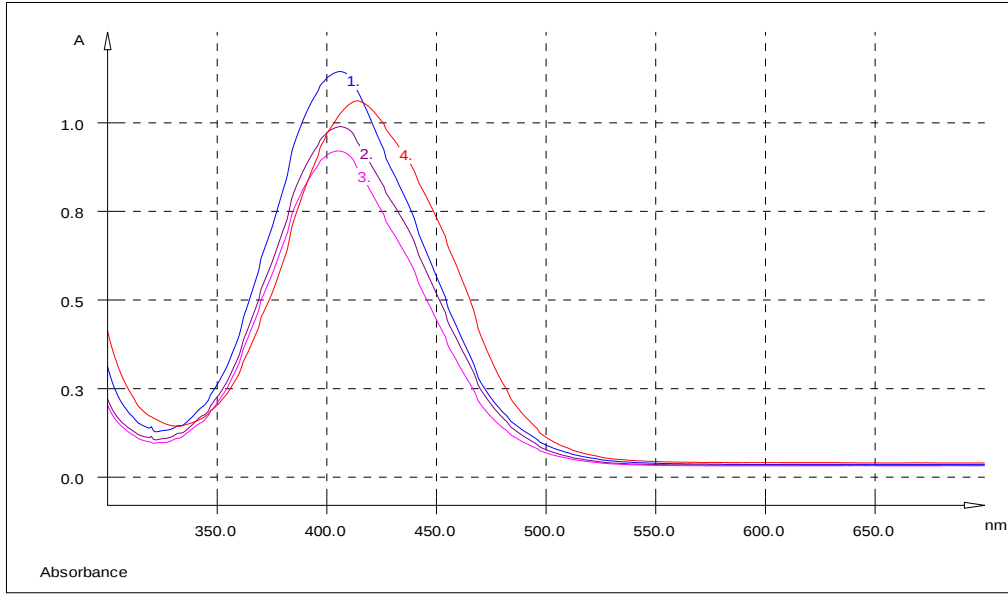
Bileşik I-5'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.89'de görülmektedir.



Şekil 5.89. Bileşik I-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-5'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

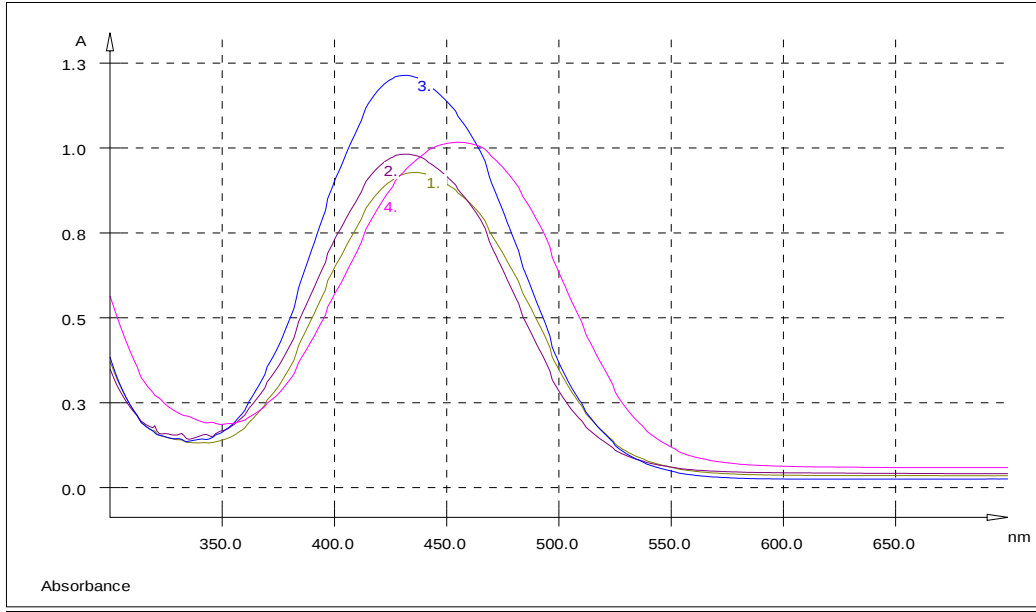
Bileşik I-6'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.90'de görülmektedir.



Şekil 5.90. Bileşik I-6'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-5'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

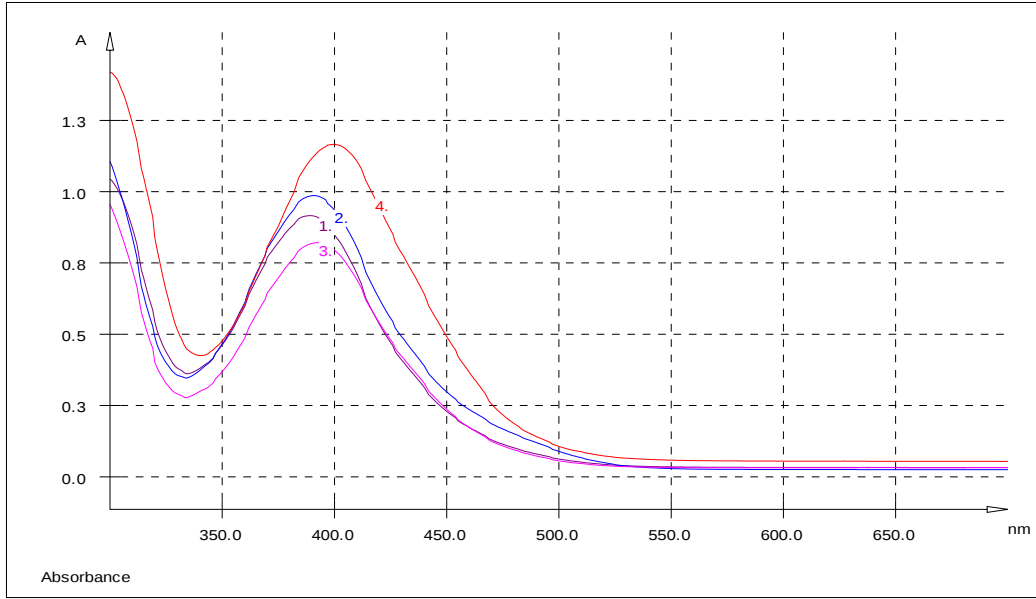
Bileşik I-7'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.91'de görülmektedir.



Şekil 5.91. Bileşik I-7'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik I-4'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) DMSO içindeki $\lambda_{\max}$ değerinin daha batokromik bölgede çıktığı görülmektedir.

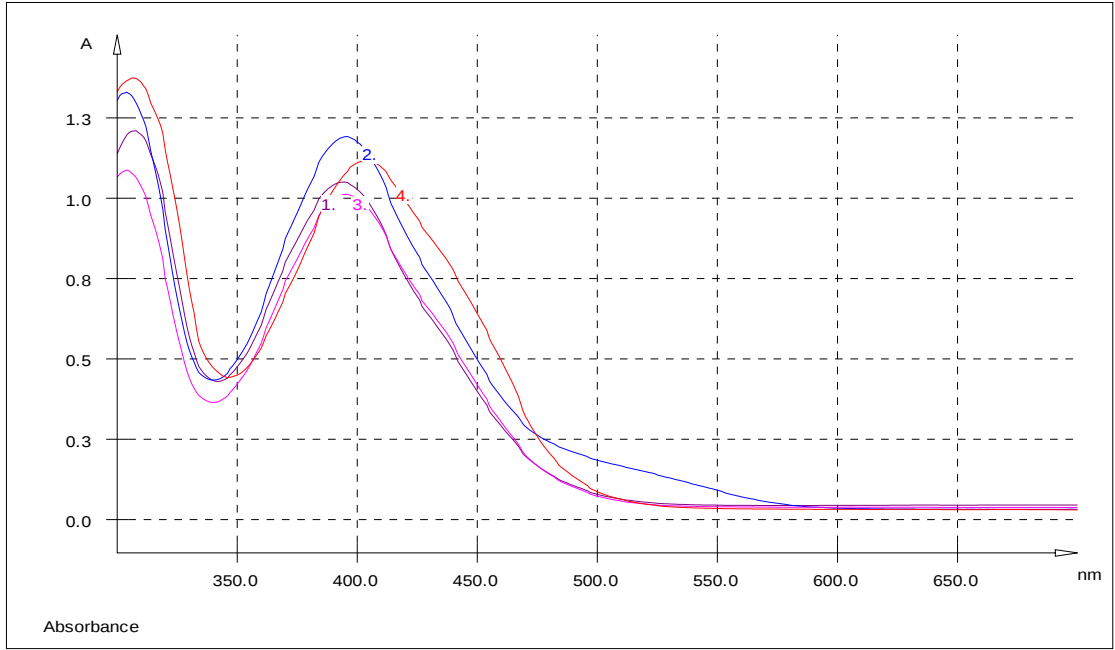
Bileşik II-1'ün DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.92'de görülmektedir.



Şekil 5.92. Bileşik II-1'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-1'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

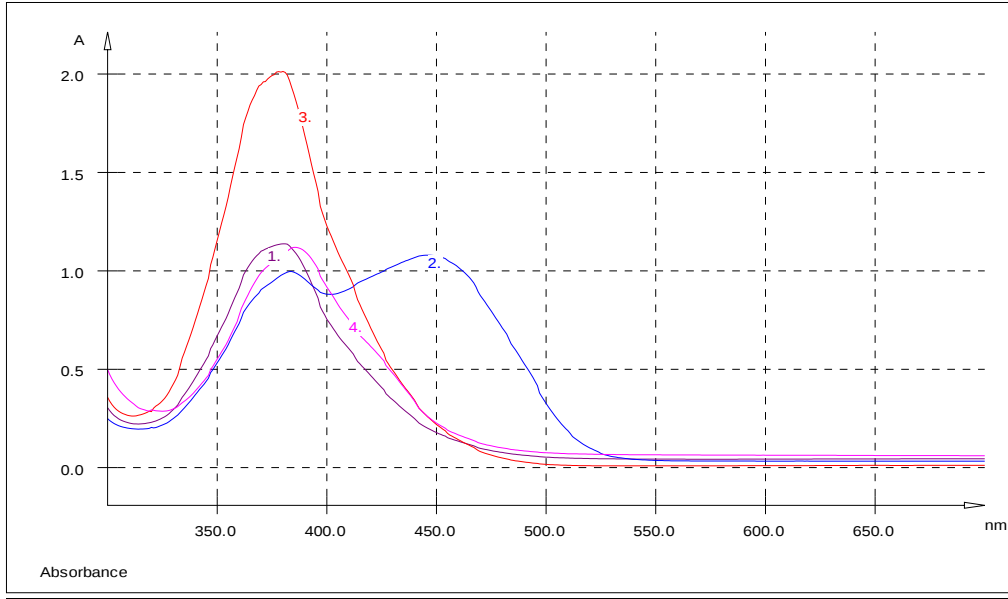
Bileşik II-2'ün DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.93'da görülmektedir.



Şekil 5.93. Bileşik II-2'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-2'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

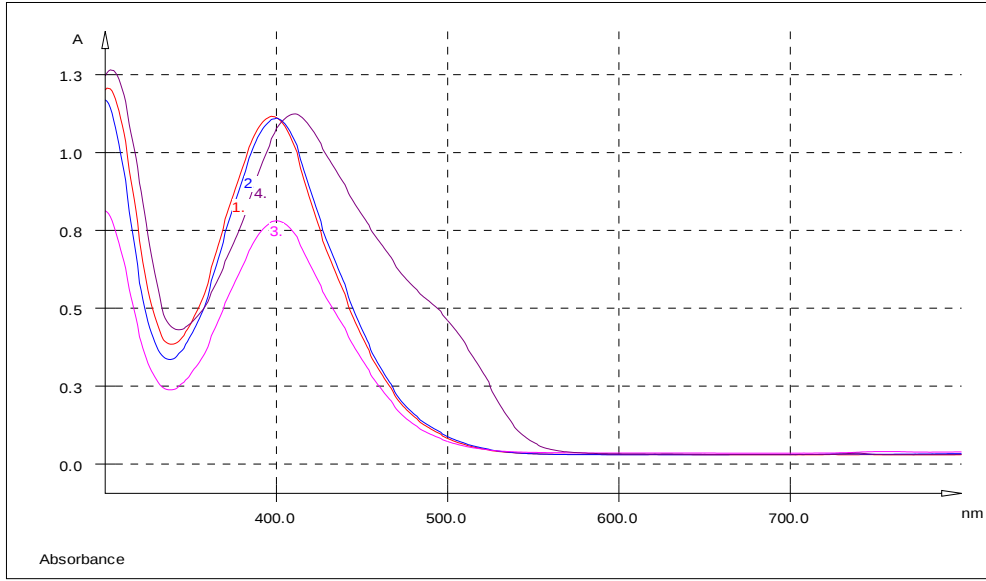
Bileşik II-3'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.94'de görülmektedir.



Şekil 5.94. Bileşik II-3'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-3'in asetik asit içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Metanol, DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

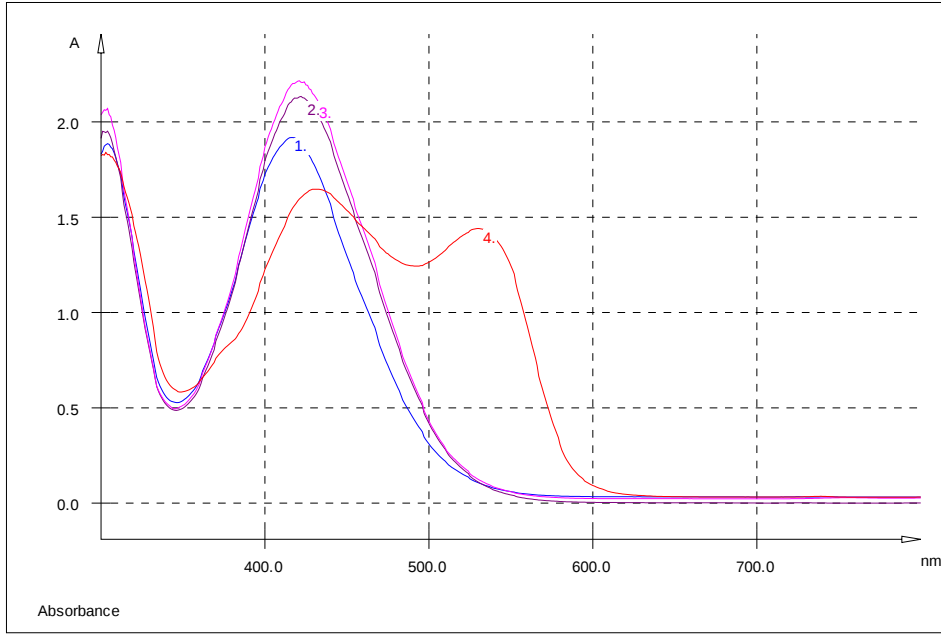
Bileşik II-4'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.95'de görülmektedir.



Şekil 5.95. Bileşik II-4'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-4'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) DMSO içindeki $\lambda_{\max}$ değerinin daha batokromik bölgede çıktığı görülmektedir.

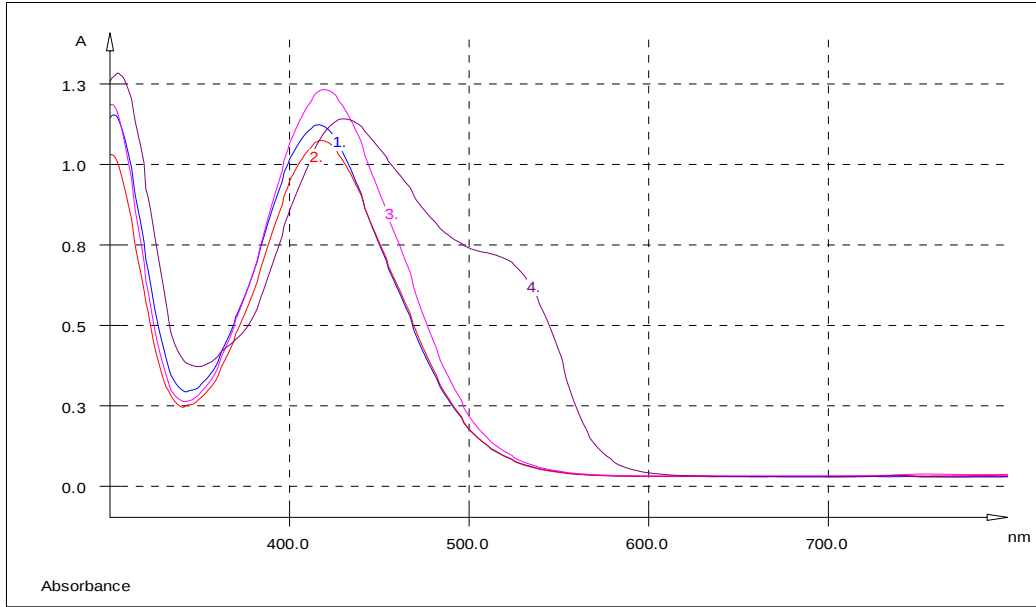
Bileşik II-5'nin DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.96'da görülmektedir.



Şekil 5.96. Bileşik II-5'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-5'in DMSO içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Asetik asit ve Metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

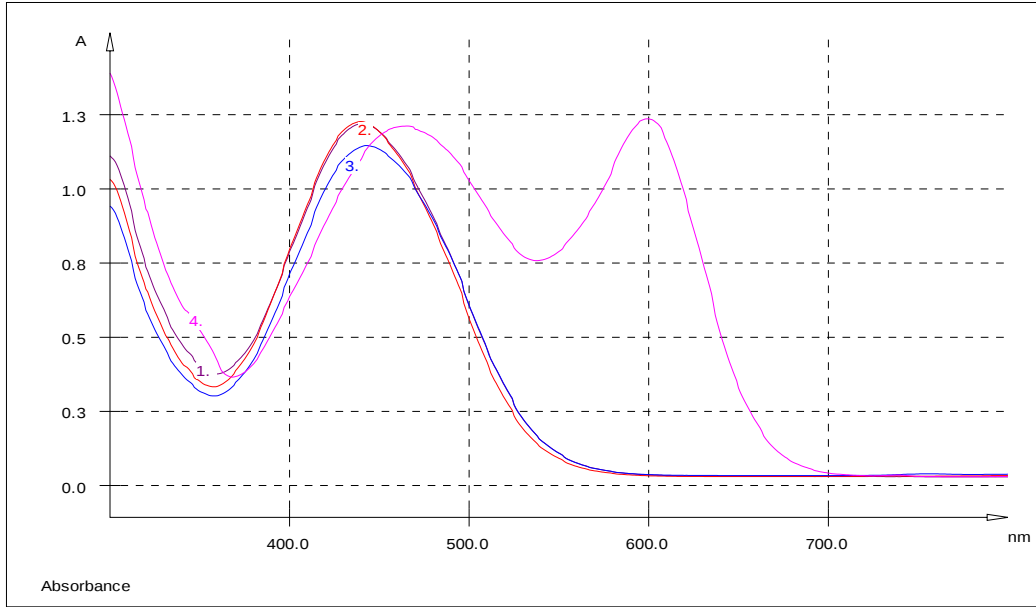
Bileşik II-6'nin DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.97'de görülmektedir.



Şekil 5.97. Bileşik II-6'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-6'in DMSO içindeki spektrumunda maksimumun yanında omuzlanma gözlenirken, Kloroform, Asetik asit ve Metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

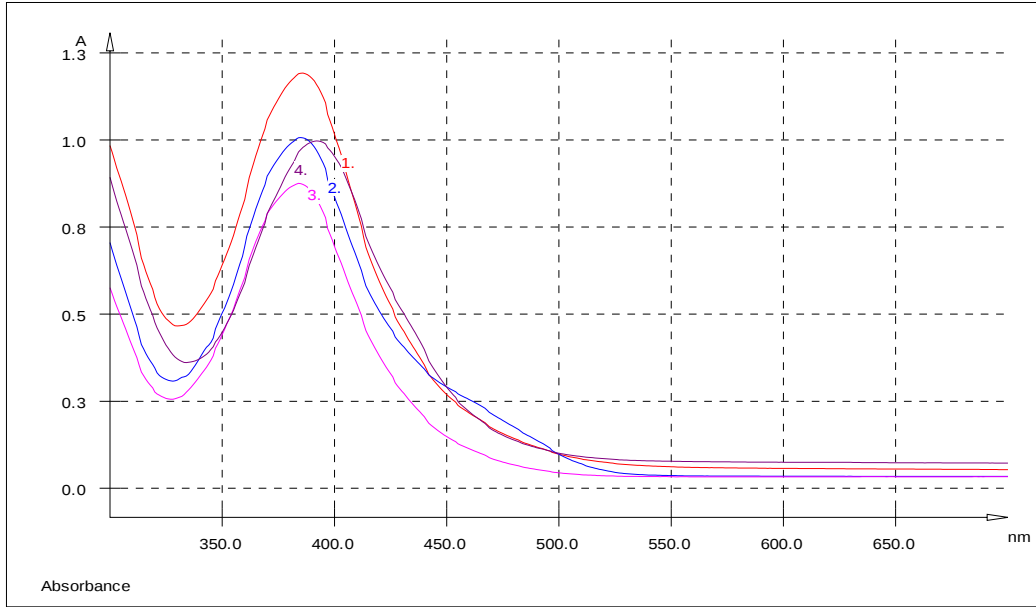
Bileşik II-7'ün DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.98'de görülmektedir.



Şekil 5.98. Bileşik II-7'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik II-7'in DMSO içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Asetik asit ve Metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

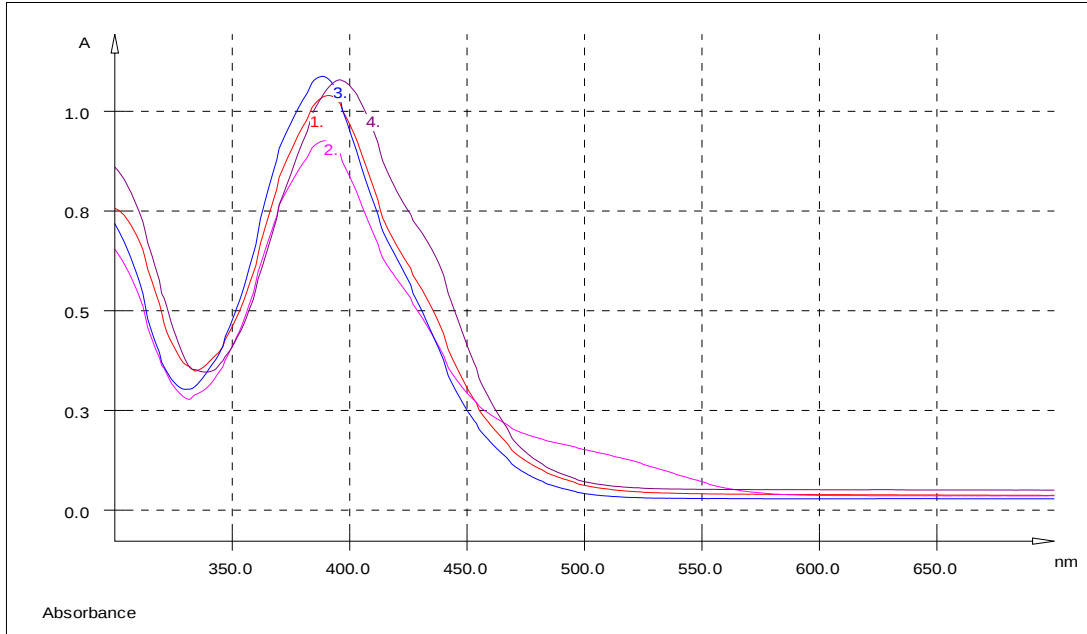
Bileşik III-1'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.99'de görülmektedir.



Şekil 5.99. Bileşik III-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-1'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

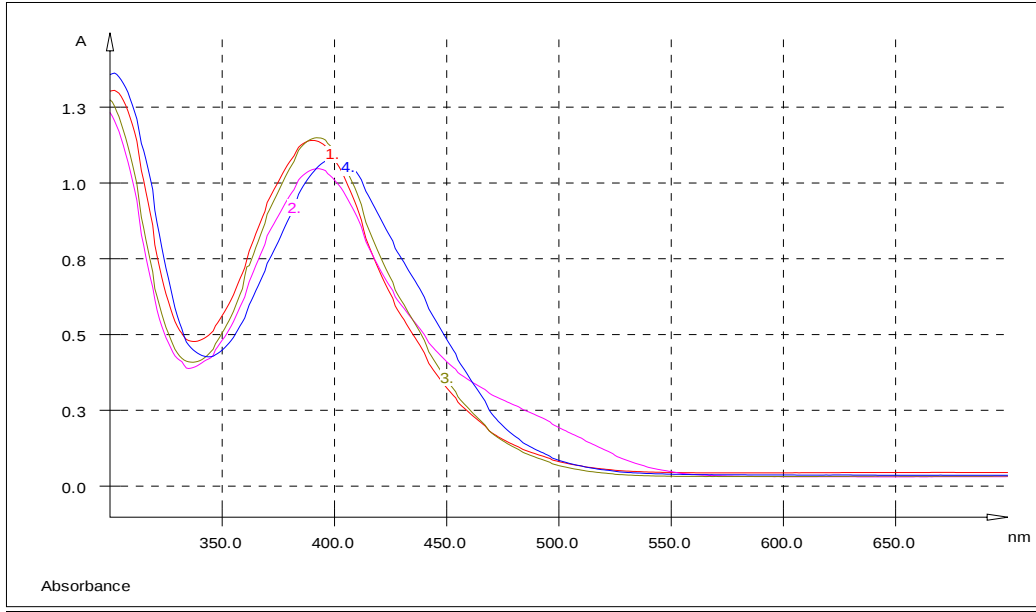
Bileşik III-2'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.100'de görülmektedir.



Şekil 5.100. Bileşik III-2'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-2'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

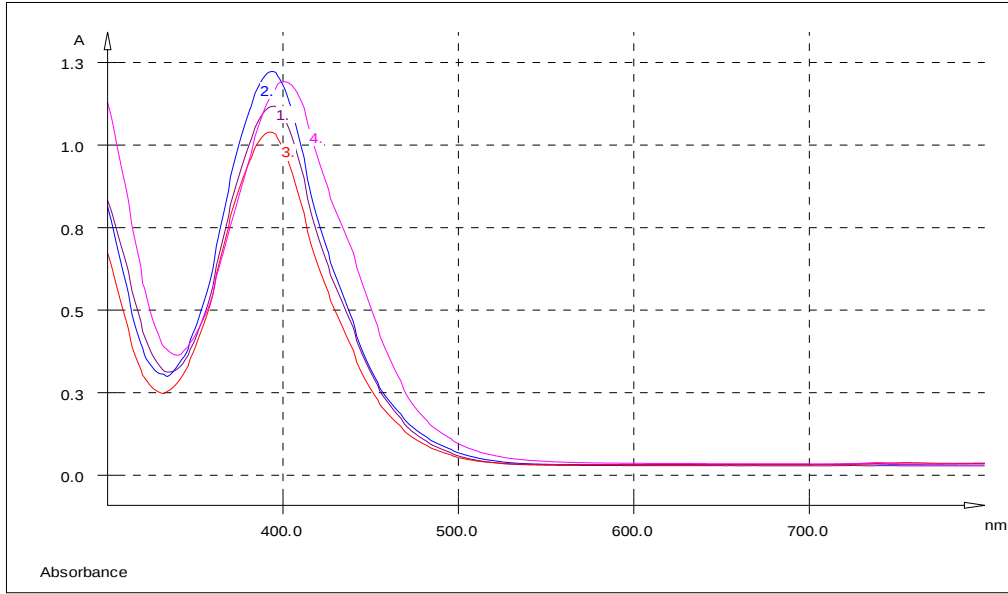
Bileşik III-3'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.101'de görülmektedir



Şekil 5.101. Bileşik III-3'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1.Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-3'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

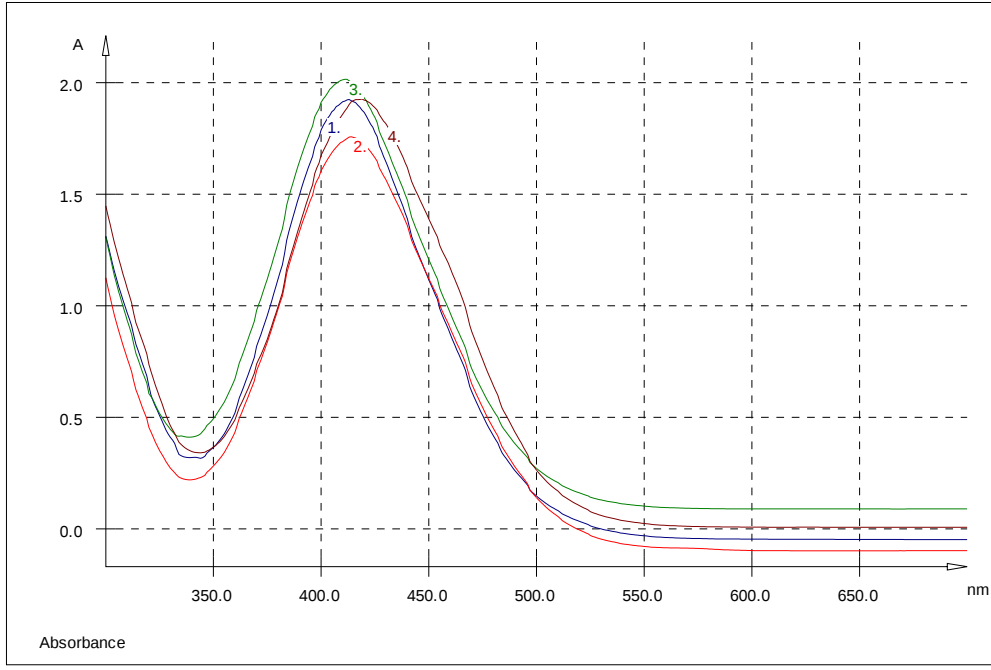
Bileşik III-4'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.102'de görülmektedir.



Şekil 5.102. Bileşik III-4'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-4'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

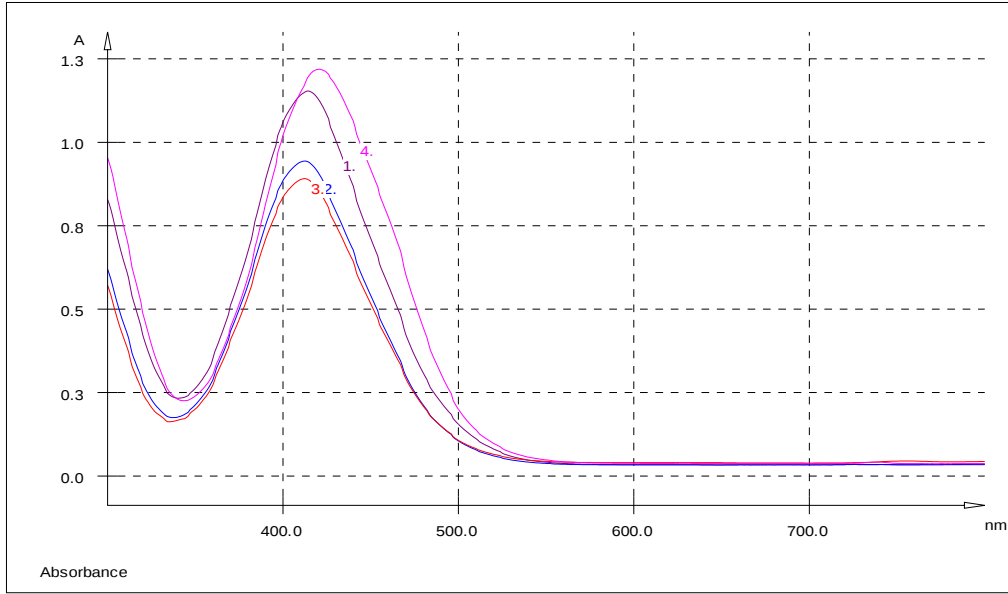
Bileşik III-5'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.103'de görülmektedir.



Şekil 5.103. Bileşik III-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-5'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

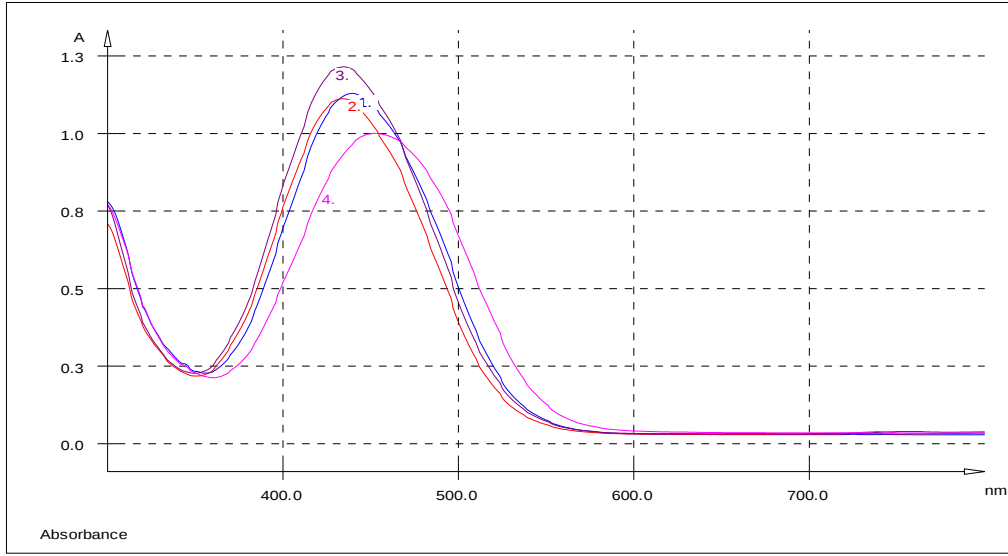
Bileşik III-6'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.104'de görülmektedir.



Şekil 5.104. Bileşik III-6'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1.Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-6'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

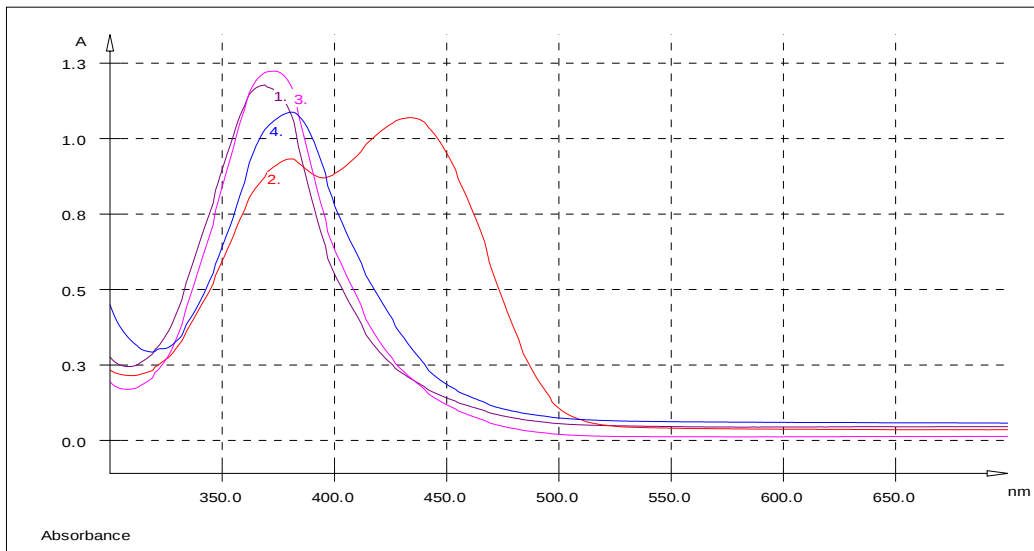
Bileşik III-7'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.105'de görülmektedir.



Şekil 5.105. Bileşik III-7'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik III-7'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) DMSO içindeki $\lambda_{\max}$ değerinin daha batokromik bölgede çıktığı görülmektedir.

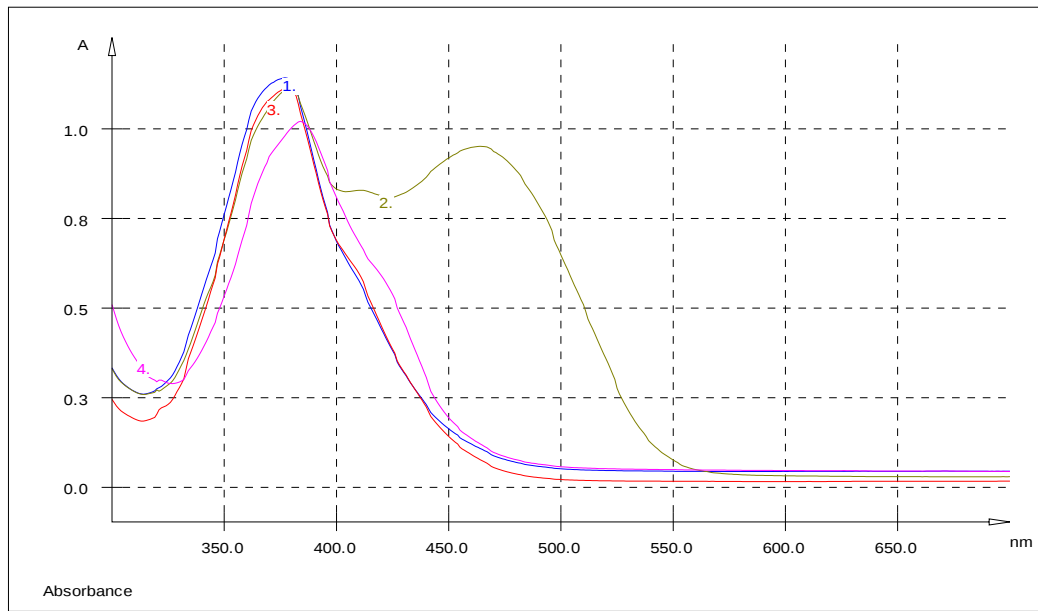
Bileşik IV-1'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.106'de görülmektedir.



Şekil 5.106. Bileşik IV-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-1'in asetik asit içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

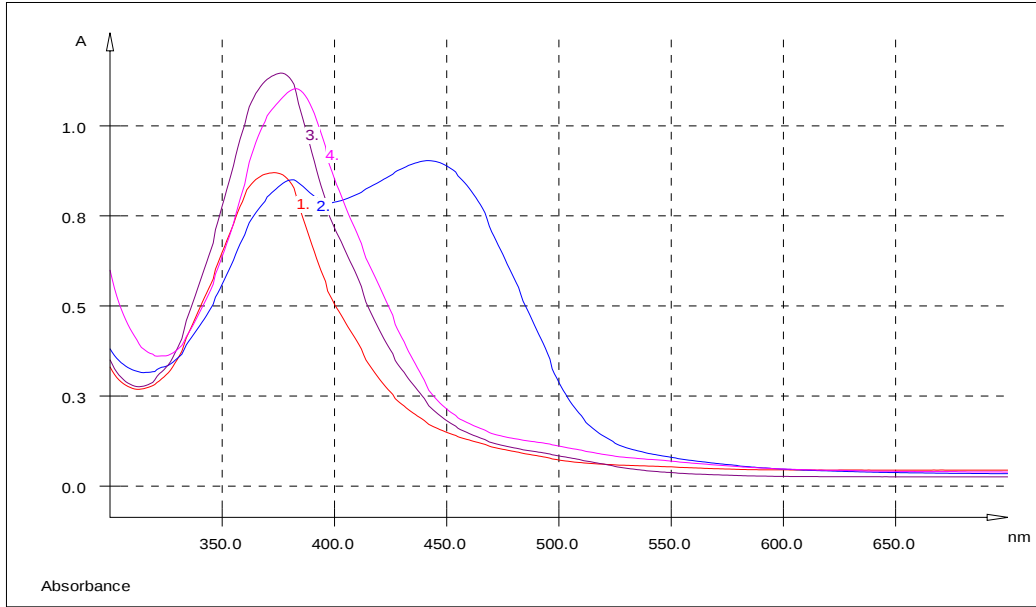
Bileşik IV-2'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.107'de görülmektedir.



Şekil 5.107. Bileşik IV-2'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-2'in asetik asit içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

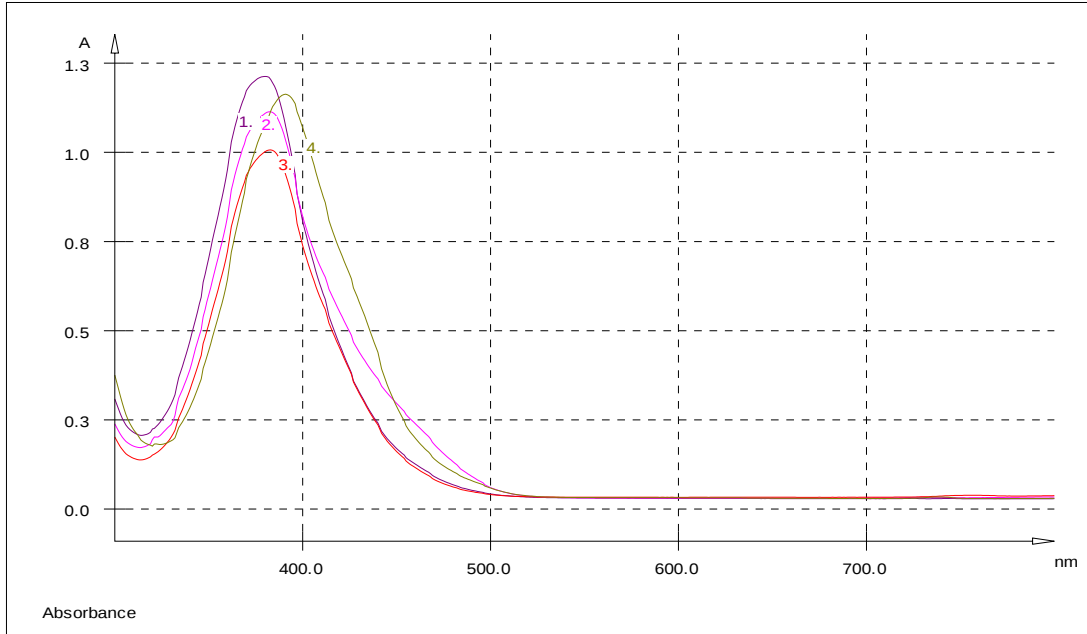
Bileşik IV-3'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.108'de görülmektedir.



Şekil 5.108. Bileşik IV-3'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-3'in asetik asit içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

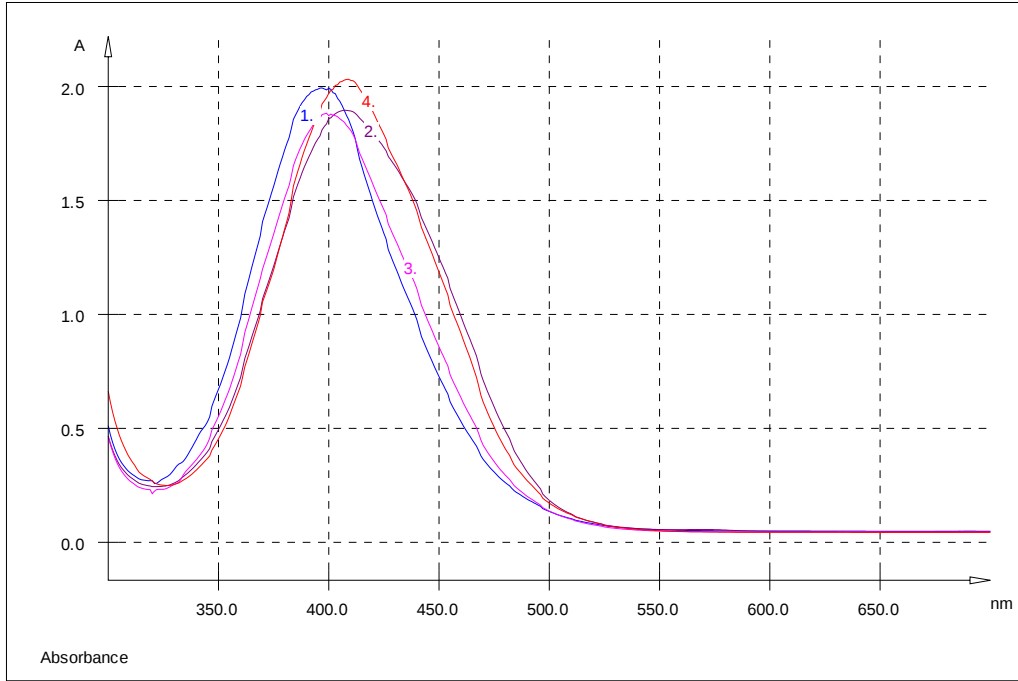
Bileşik IV-4'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.109'de görülmektedir.



Şekil 5.109. Bileşik IV-4'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-4'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

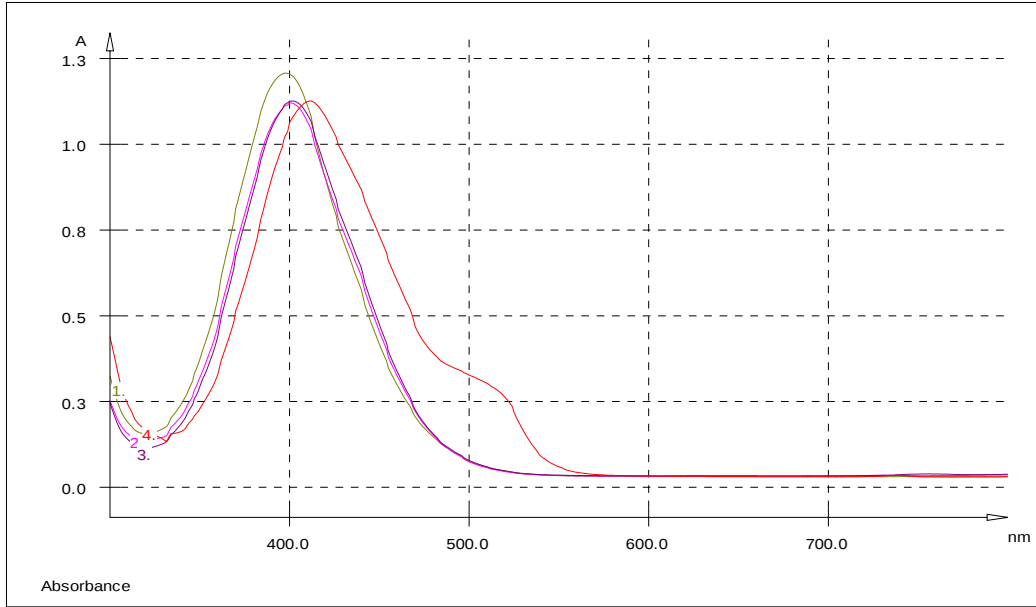
Bileşik IV-5'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.110'de görülmektedir.



Şekil 5.110. Bileşik IV-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1.Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-5'in Kloroform, Asetik asit, Metanol ve DMSO içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

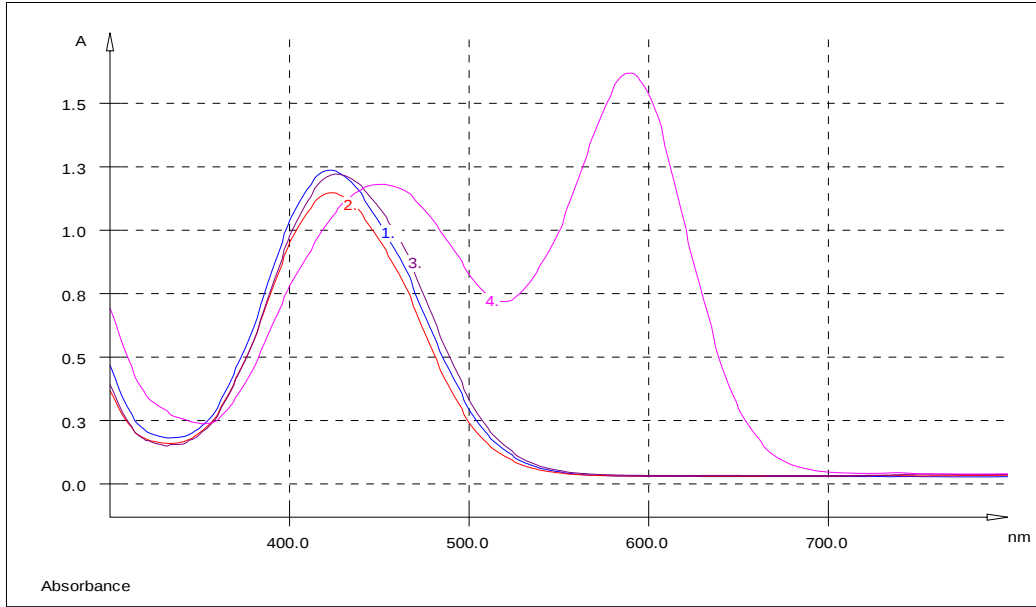
Bileşik IV-6'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.111'de görülmektedir.



Şekil 5.111. Bileşik IV-6'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-6'in DMSO içindeki spektrumunda maksimumun yanında omuzlanma gözlenirken, Kloroform, Asetik asit ve Metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik IV-7'in DMSO, metanol, asetik asit ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.112'de görülmektedir.



Şekil 5.112. Bileşik IV-7'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu
1. Kloroform, 2. Asetik asit, 3. Metanol, 4. DMSO

Bileşik IV-7'in DMSO içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenirken, Kloroform, Asetik asit ve Metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.29) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

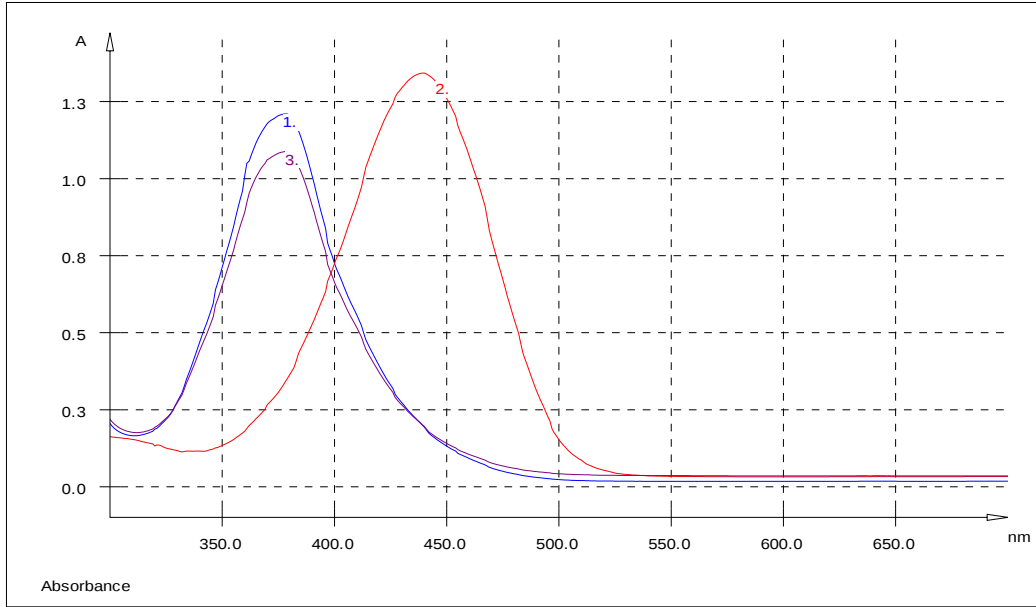
Absorpsiyon maksimumu üzerine çözücü etkisinin daha iyi anlaşılması, bileşiklerin bu çözücüler içinde hangi formda bulunduğunun öngörülmesi ve halokromizm etkisinin incelenmesi için bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan 0,1 M HCl ve KOH eklenerek absorpsiyon spektrumlarının değişimi incelenmiştir (Şekil 5. 108- Şekil 5. 117). Oluşturulan I, II, III ve IV serilerinin metanol içindeki çözeltileri üzerine asit ve baz eklendiğinde aynı eğilimi göstermeleri göz önüne alınarak, Sonuçlar Çizelge 5.29 Çizelge 5.30'de verilmektedir.

Çizelge 5.30. Boyarmaddelerin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon dalga boyu değerleri (nm)

Madde İsimleri	Metanol	Metanol+HCl	Metanol+KOH
I-1	378	441	379
I-2	382	470	382
I-3	380	451	382
I-4	386	442	386
I-5	408	440	406
I-6	406	436	406
I-7	431	440	432
II-1	394	461	393
II-2	396	401 _o ,493	396
II-3	393	400,472	393
II-4	400	410,451 _o	400
II-5	422	445	421
II-6	421	427	422
II-7	445	451	449,552
III-1	386	456	384
III-2	390	493	390
III-3	393	473	395
III-4	395	397,451 _o	394
III-5	412	453	412
III-6	414	432	414
III-7	436	441	435
IV-1	374	439	373
IV-2	379	468	379
IV-3	378	450	378
IV-4	384	443	384
IV-5	402	440	401
IV-6	402	433	404
IV-7	428	440	429,540 _o

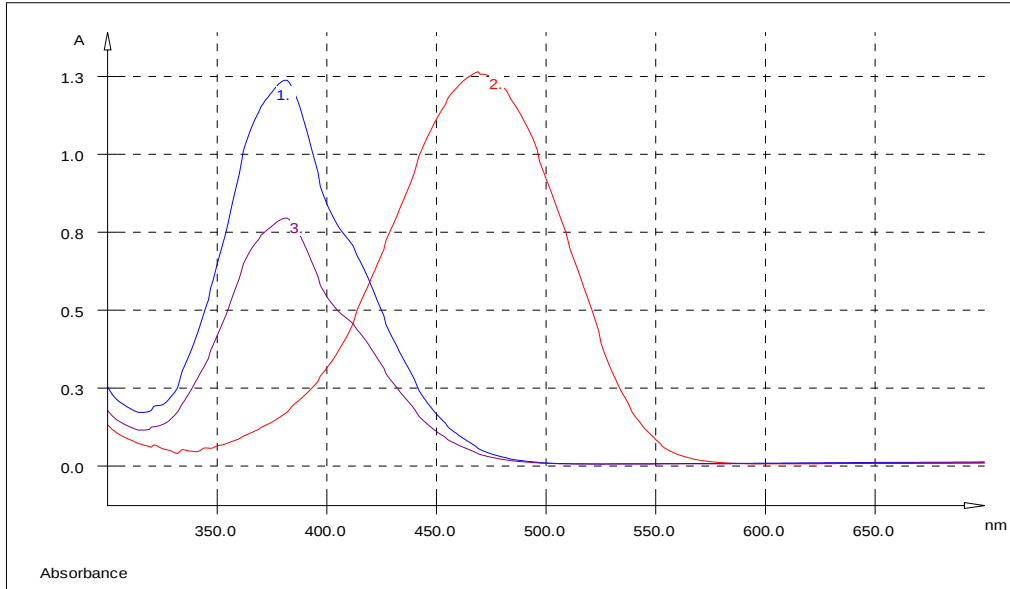
o: Omuz

Bileşik I-1'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.113'de görülmektedir.



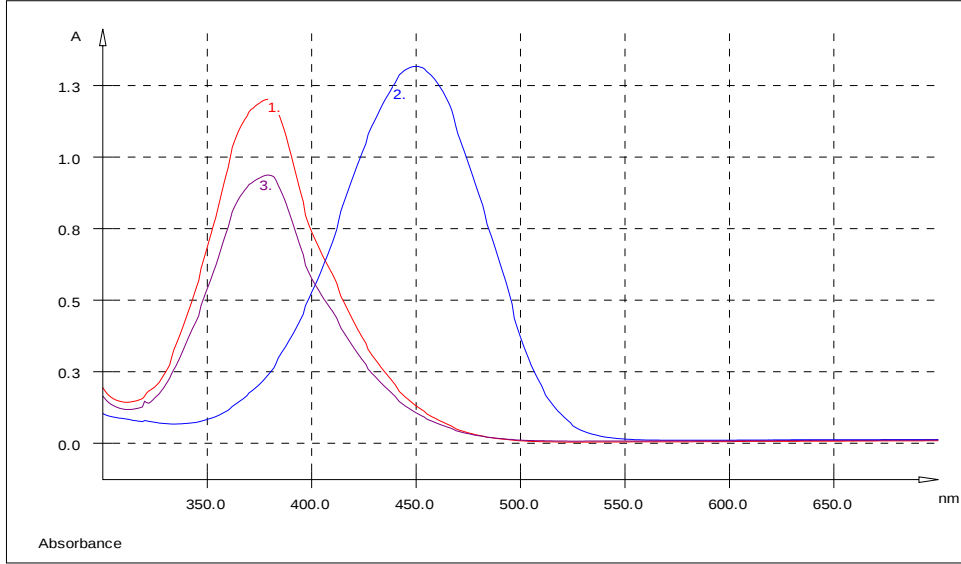
Şekil 5.113. I-1 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-2'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.114'de görülmektedir.



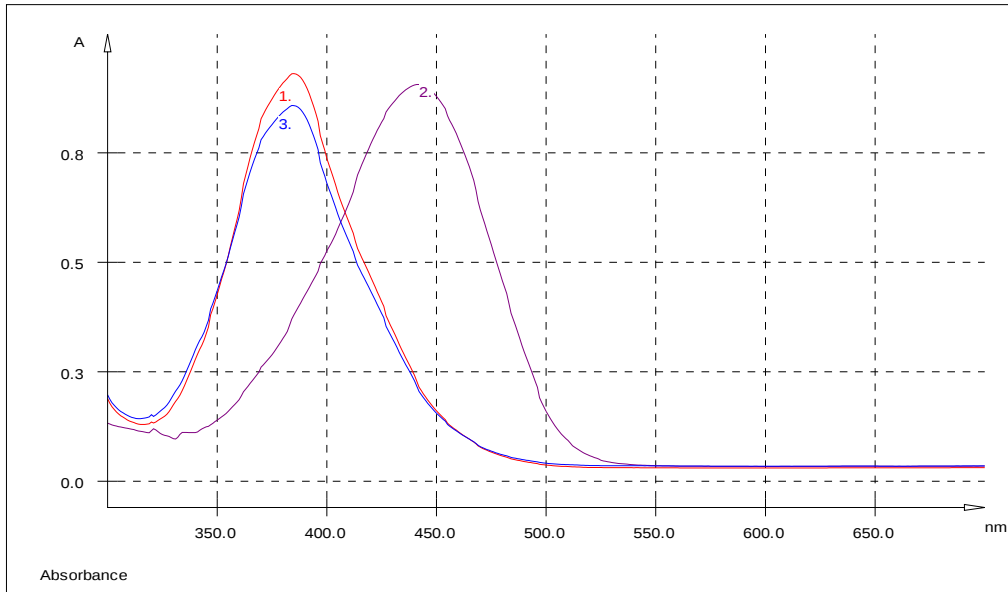
Şekil 5.114. I-2 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-3'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.115'de görülmektedir.



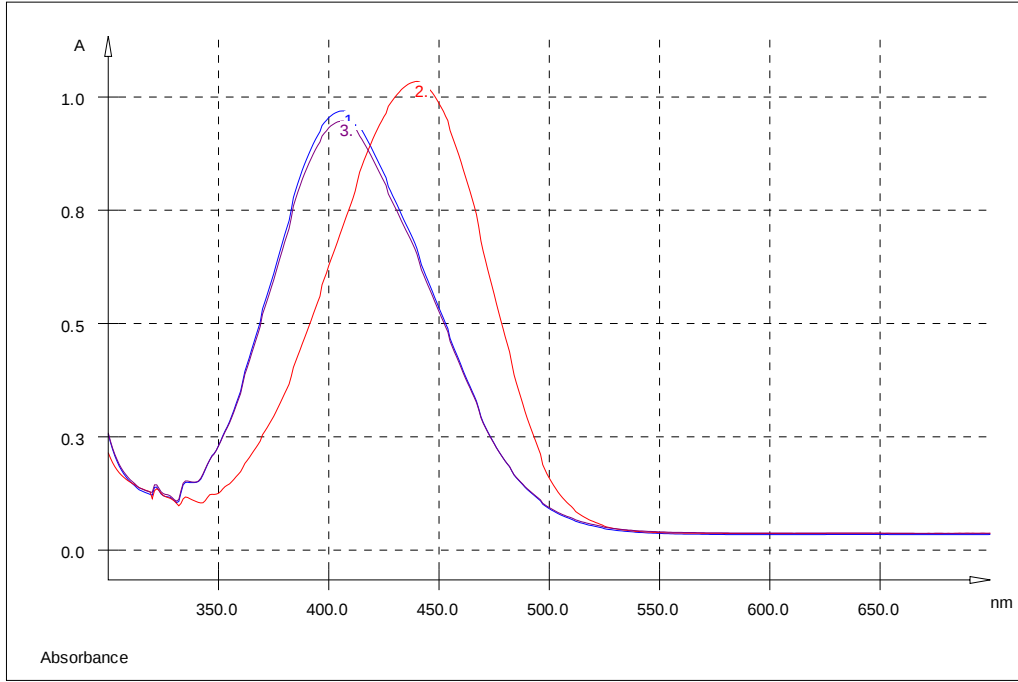
Şekil 5.115. I-3 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-4'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.116'de görülmektedir.



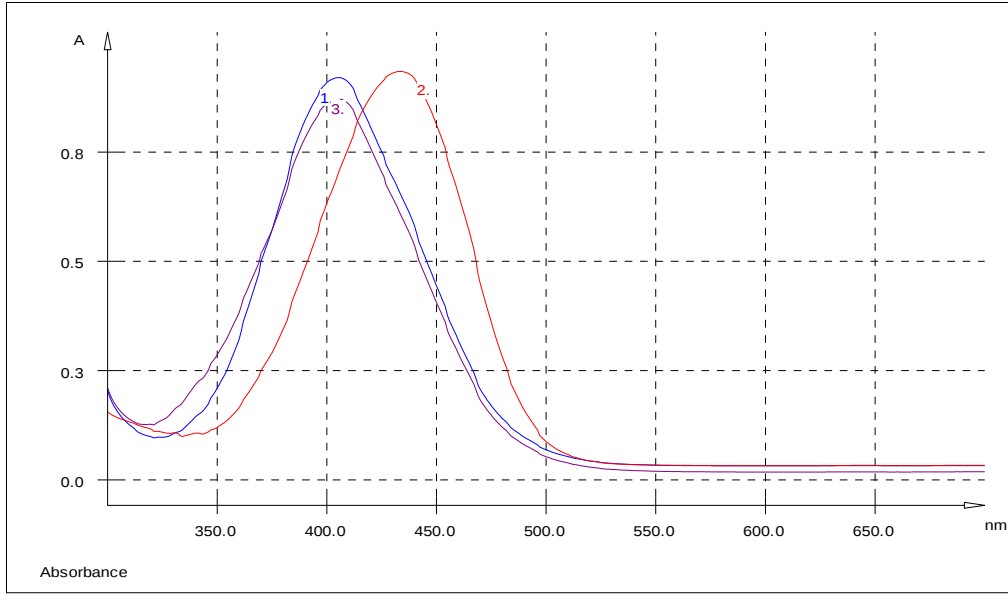
Şekil 5.116. I-4 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-5'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.117'de görülmektedir.



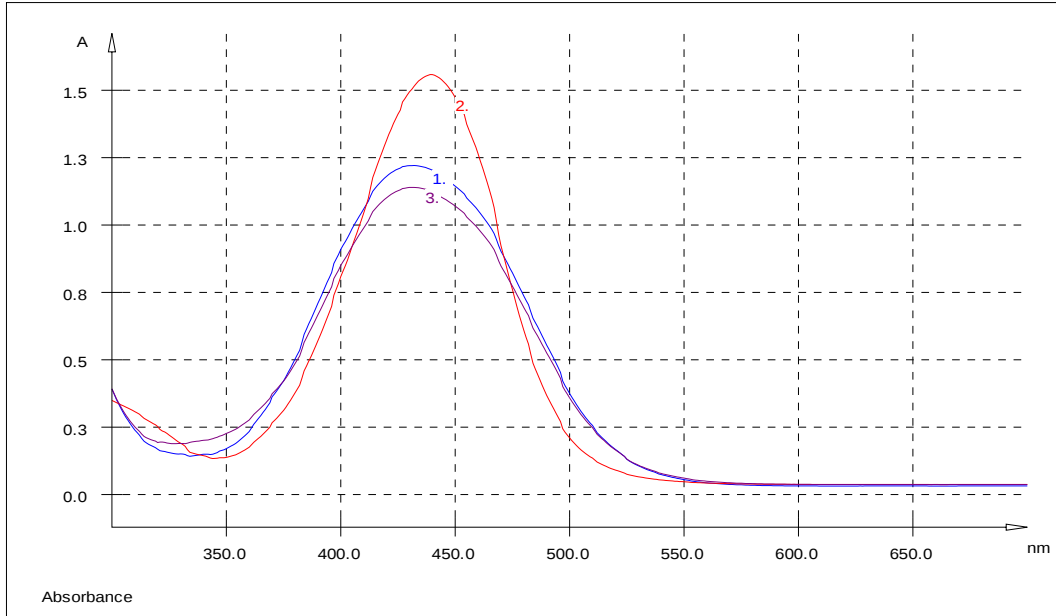
Şekil 5.117. I-5 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-6'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.118'de görülmektedir.



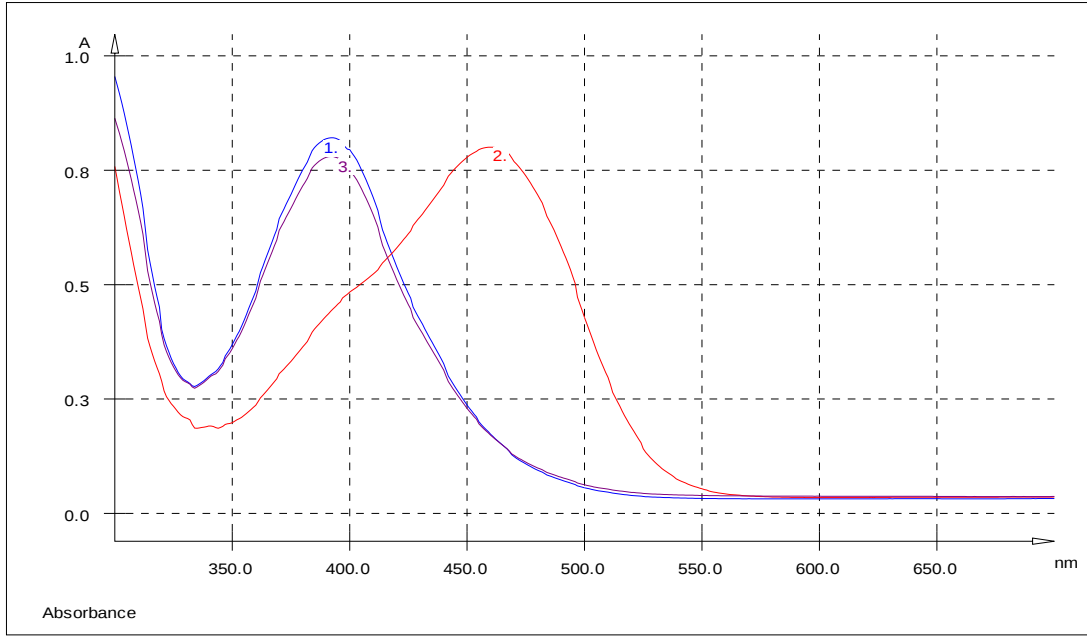
Şekil 5.118. I-6 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik I-7'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.119'de görülmektedir.



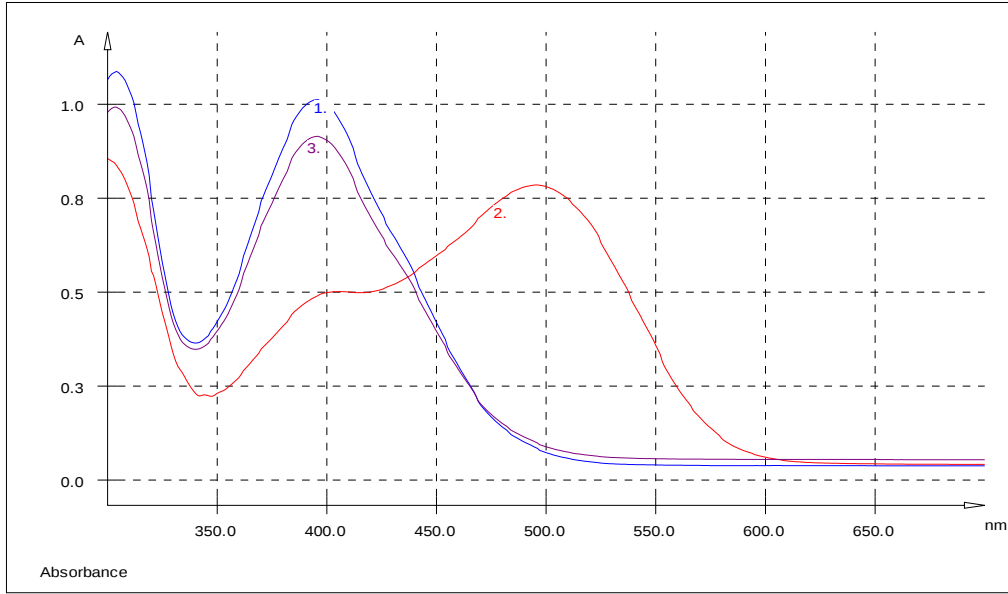
Şekil 5.119 I-7 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-1'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.120'de görülmektedir.



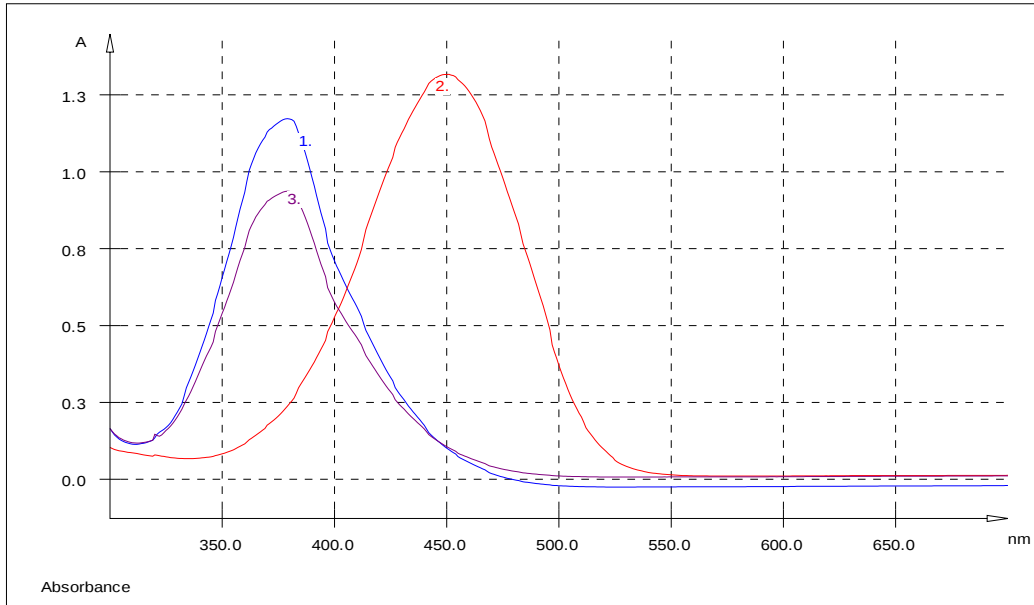
Şekil 5.120. II-1 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-2'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.121'de görülmektedir.



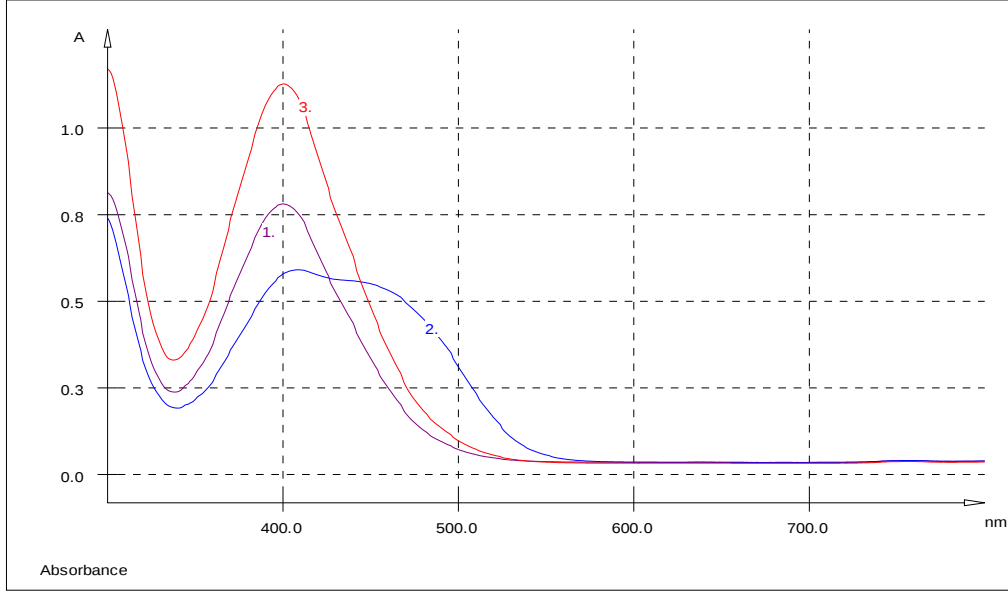
Şekil 5.121. II-2 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-3'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.122'de görülmektedir.



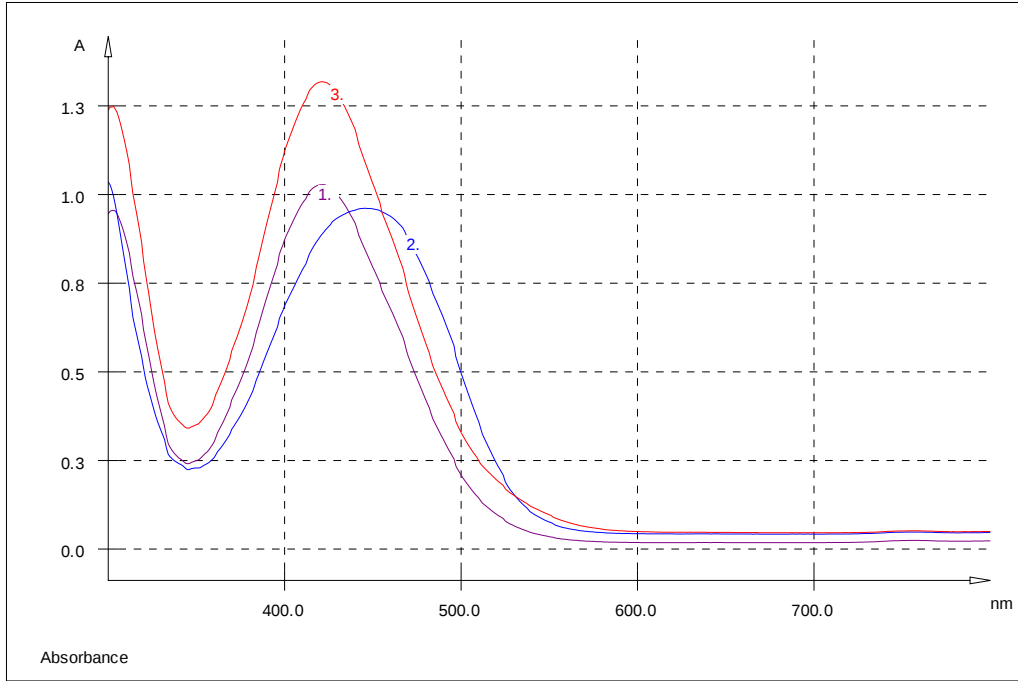
Şekil 5.122. II-3 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-4'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.123'de görülmektedir



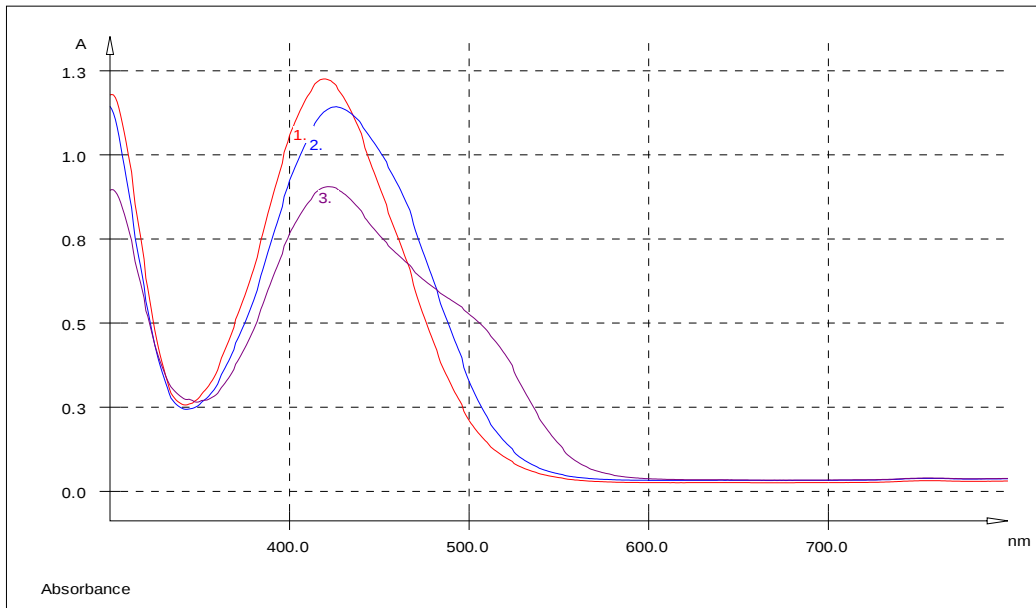
Şekil 5.123. II-4 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-5'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.124'de görülmektedir.



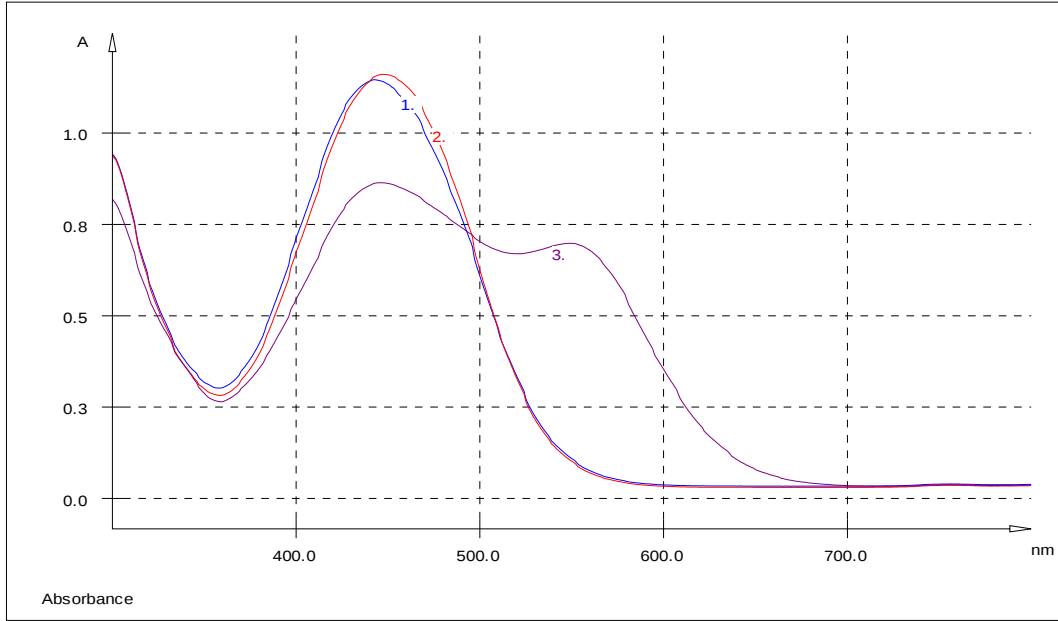
Şekil 5.124. II-5 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-6'nın metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.125'de görülmektedir.



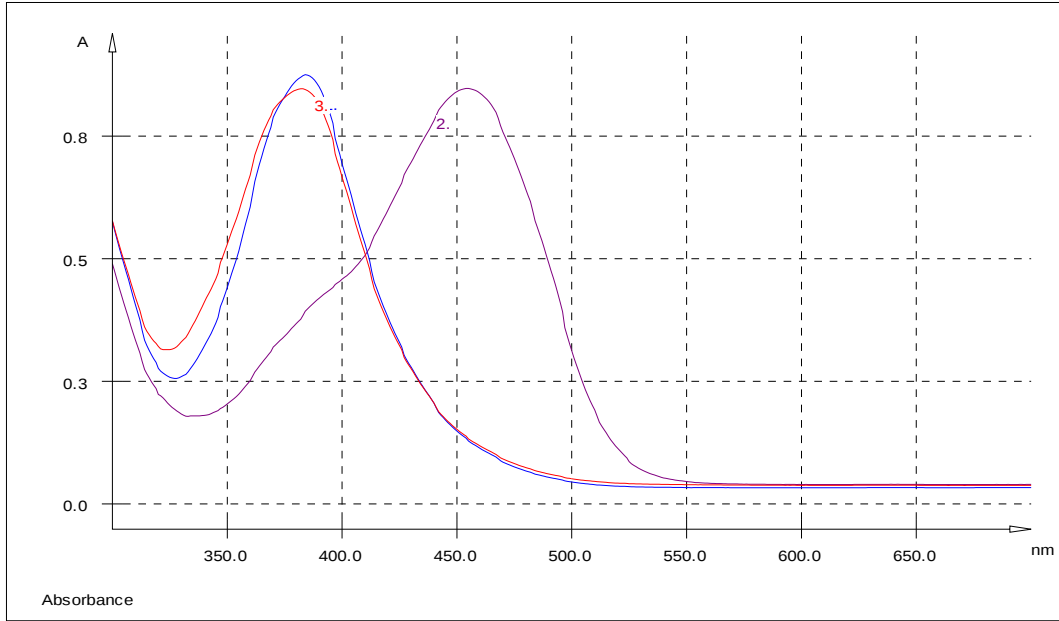
Şekil 5.125. II-6 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik II-7'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.126'de görülmektedir



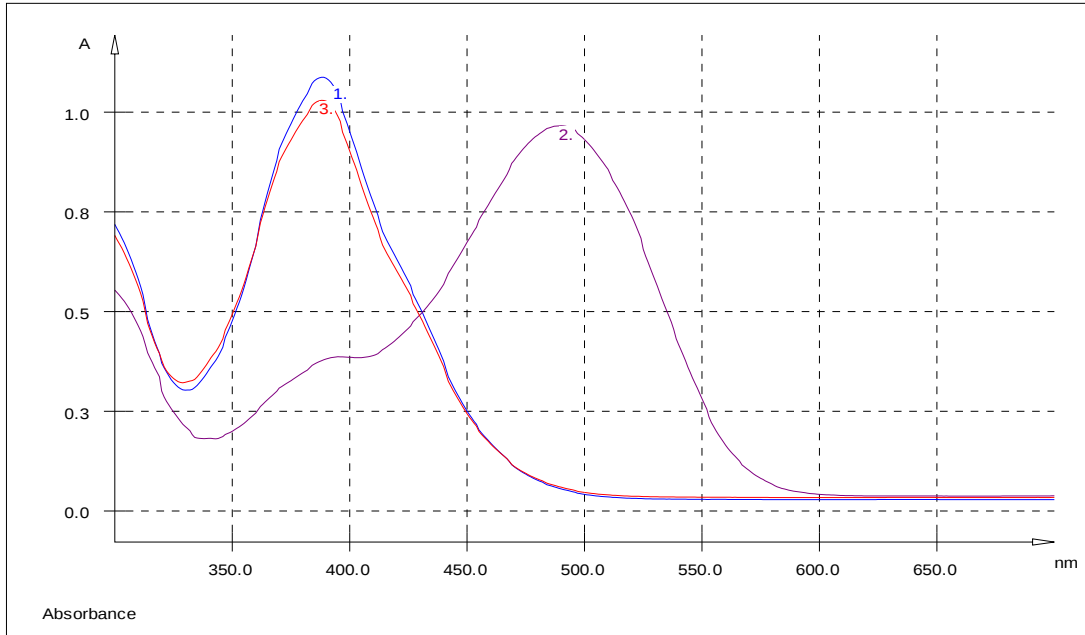
Şekil 5.126. II-7 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-1'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.127'de görülmektedir.



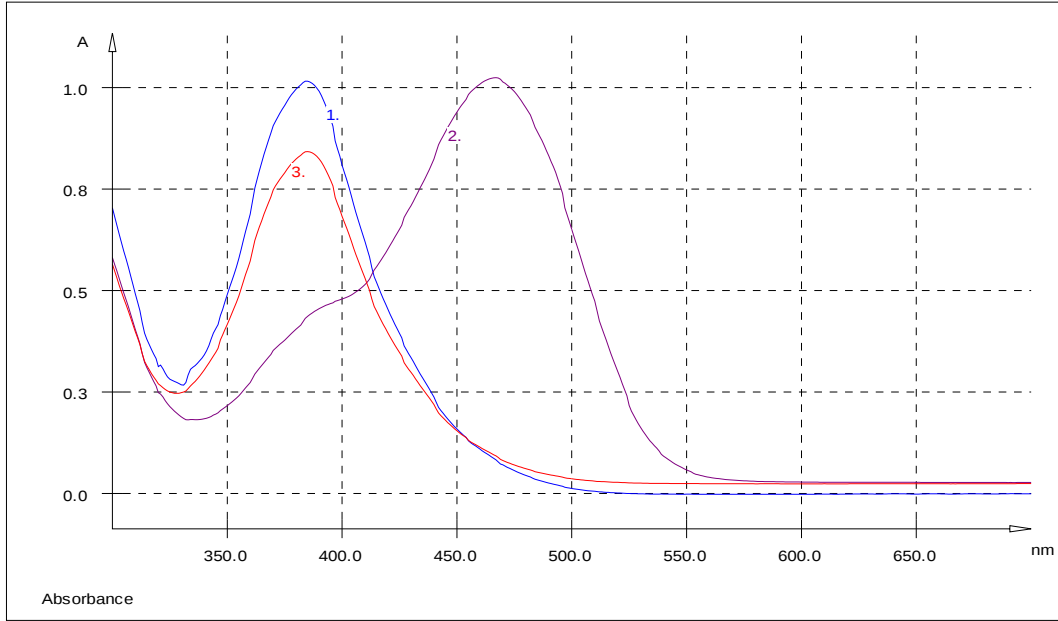
Şekil 5.127. III-1 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-2'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.128'de görülmektedir



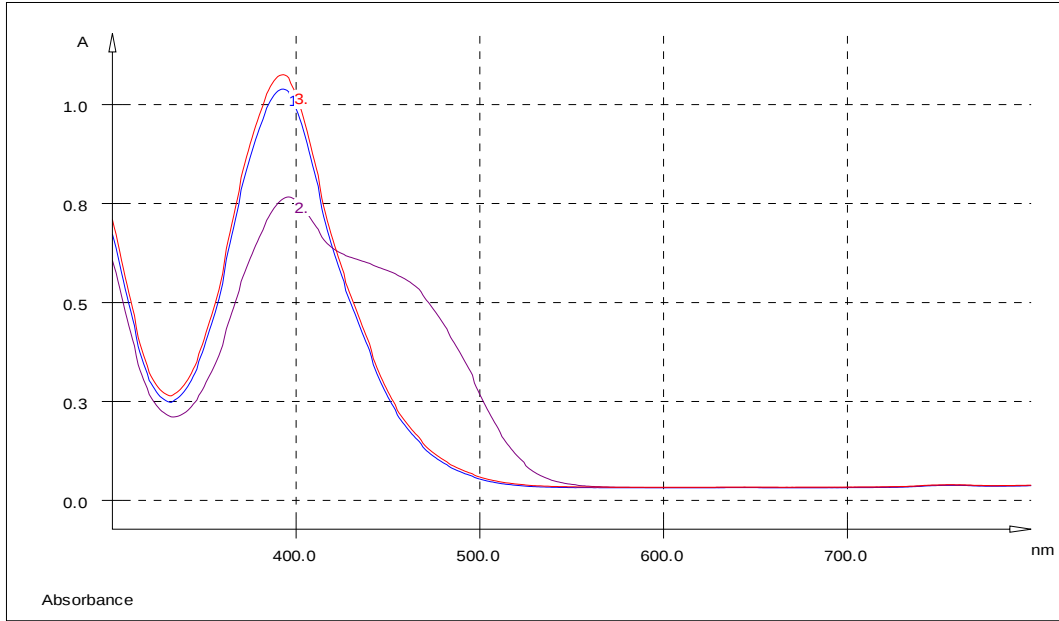
Şekil 5.128. III-2 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-3'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.129'de görülmektedir



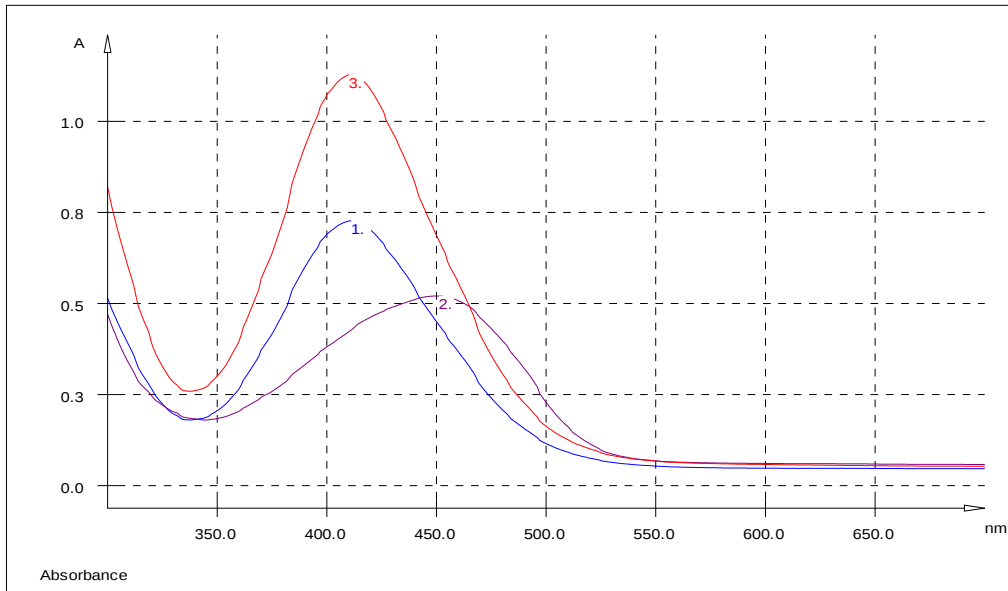
Şekil 5.129. III-3 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-4'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.130'de görülmektedir



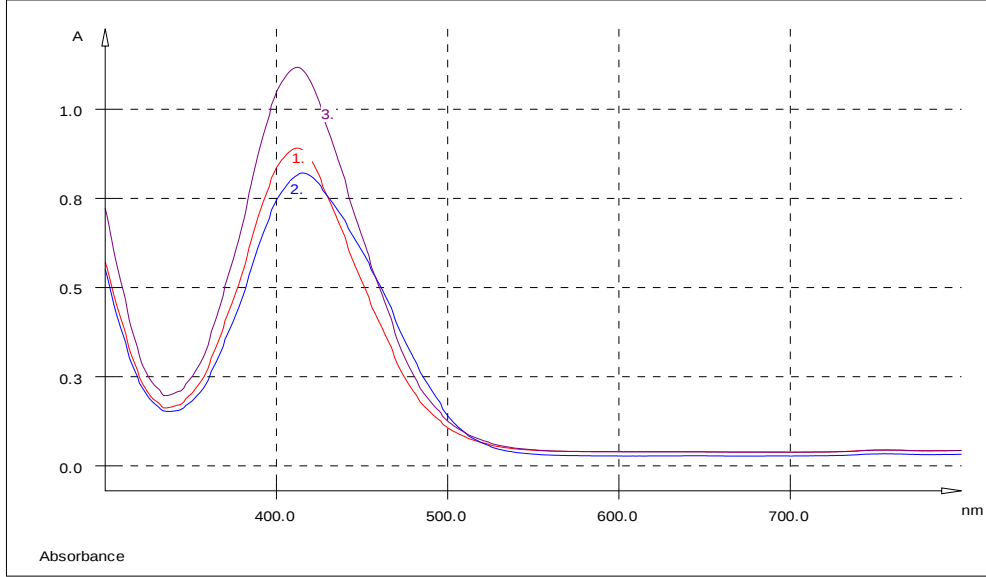
Şekil 5.130. III-4 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-5'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.131'de görülmektedir



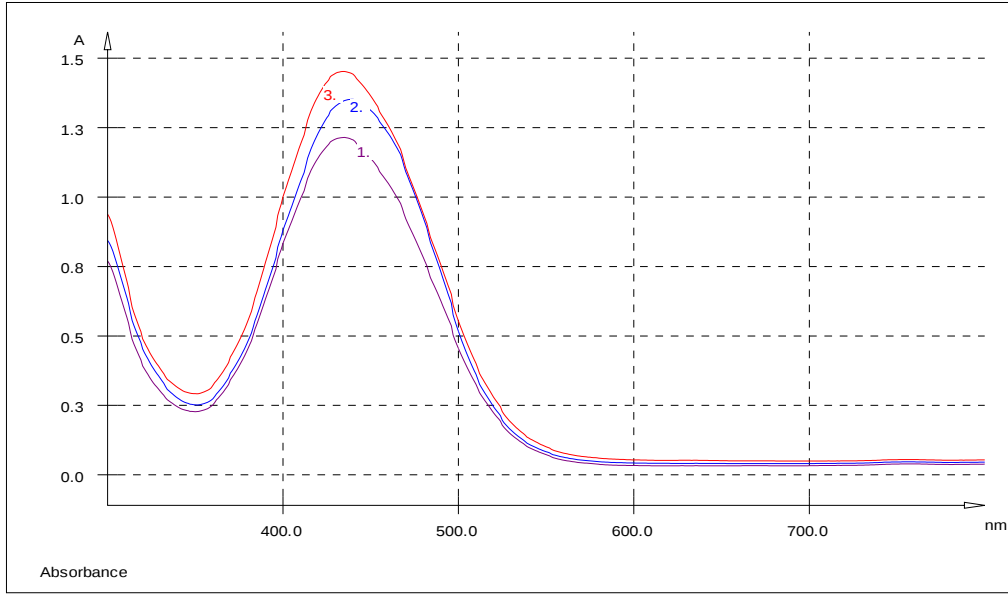
Şekil 5.131. III-5 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-6'ın metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.132'de görülmektedir



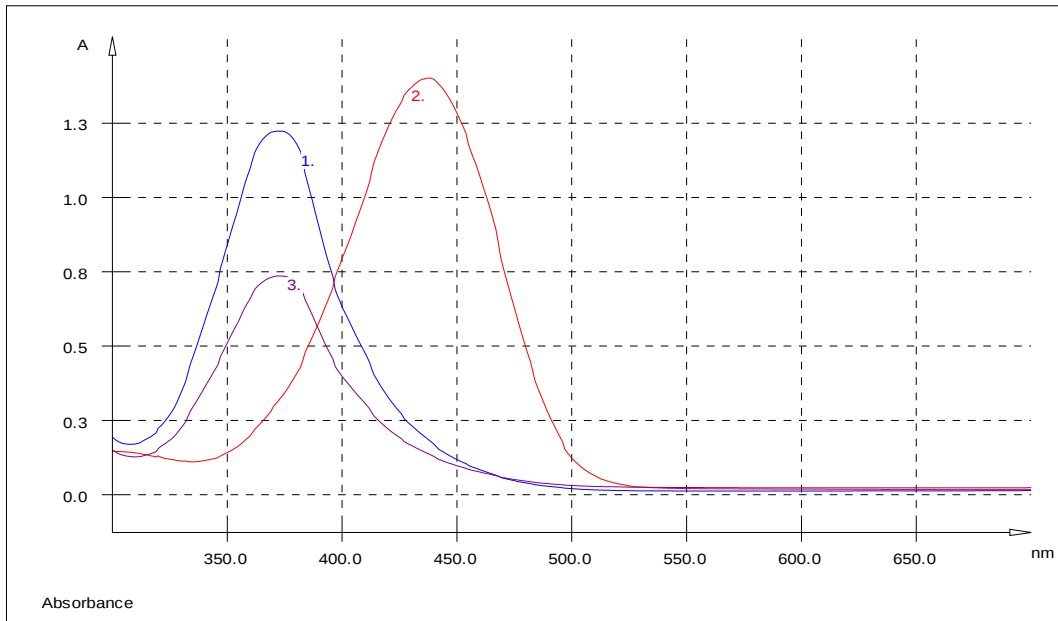
Şekil 5.132. III-6 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik III-7'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.133'de görülmektedir



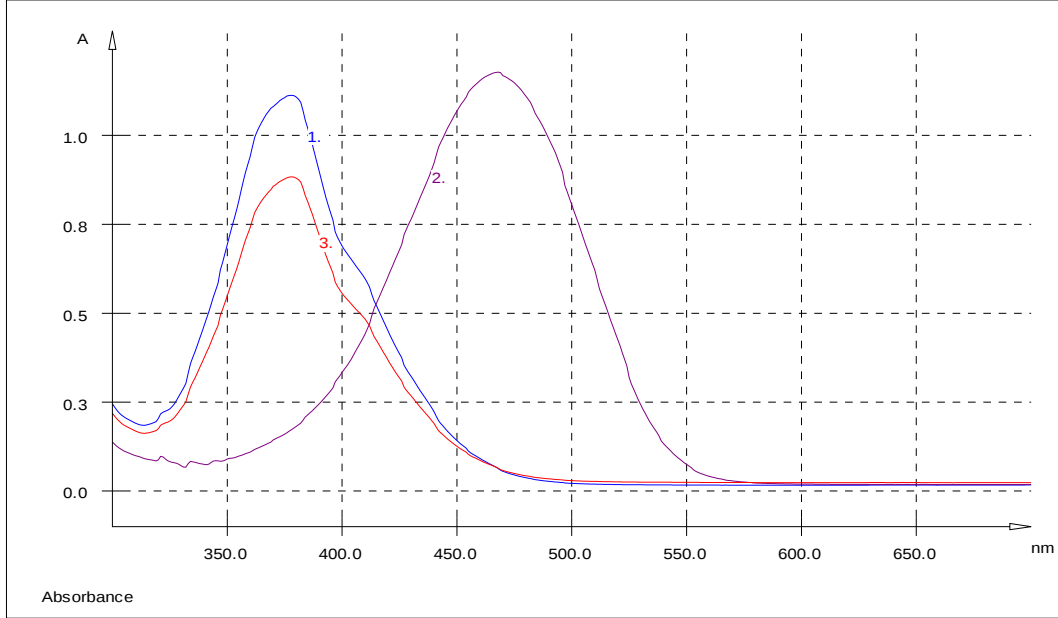
Şekil 5.133. III-7 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-1'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.134'de görülmektedir



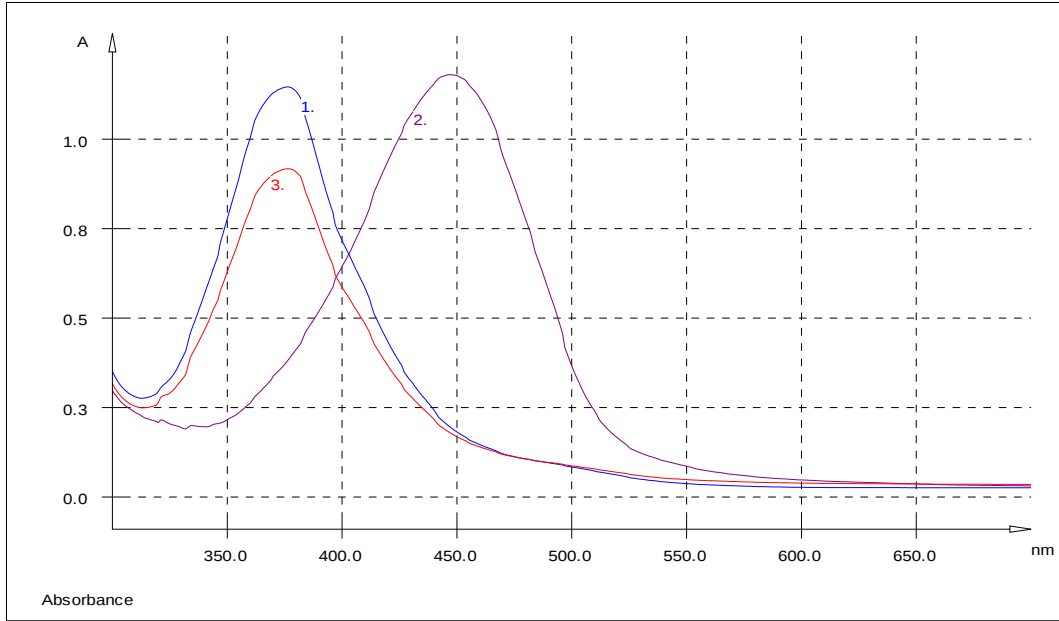
Şekil 5.134. IV-1 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-2'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.135'de görülmektedir



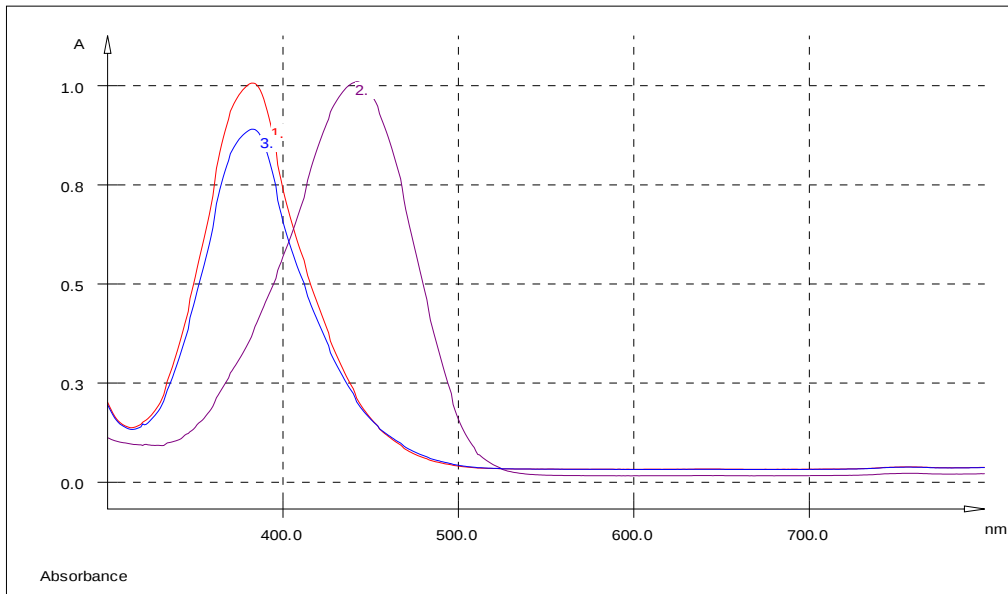
Şekil 5.135. IV-2 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-3'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.136'de görülmektedir



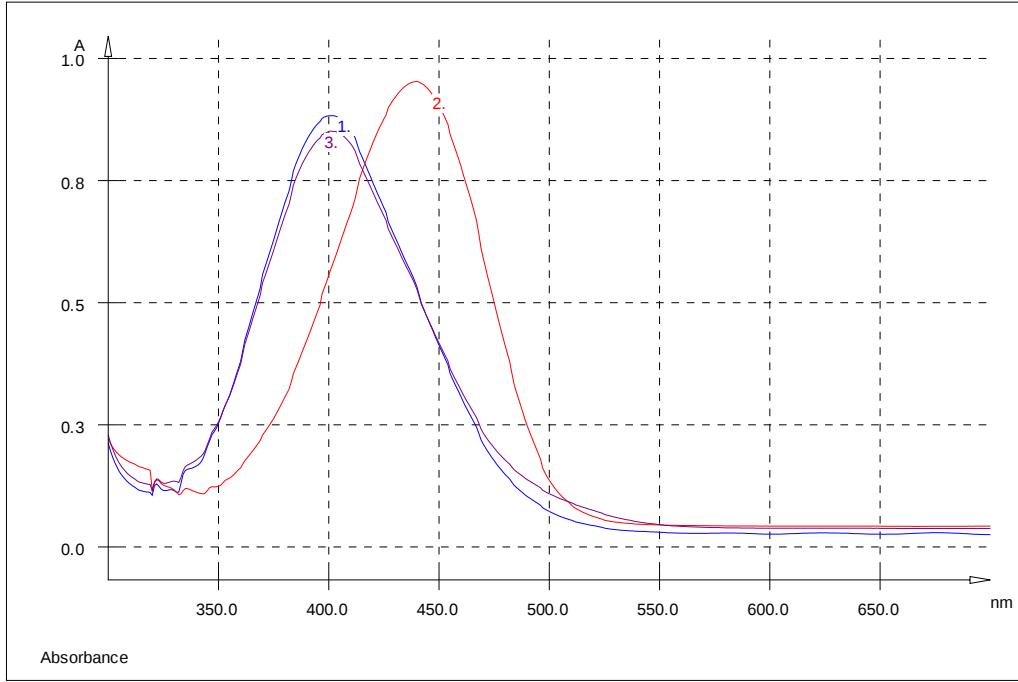
Şekil 5.136. IV-3 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-4'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.137'de görülmektedir



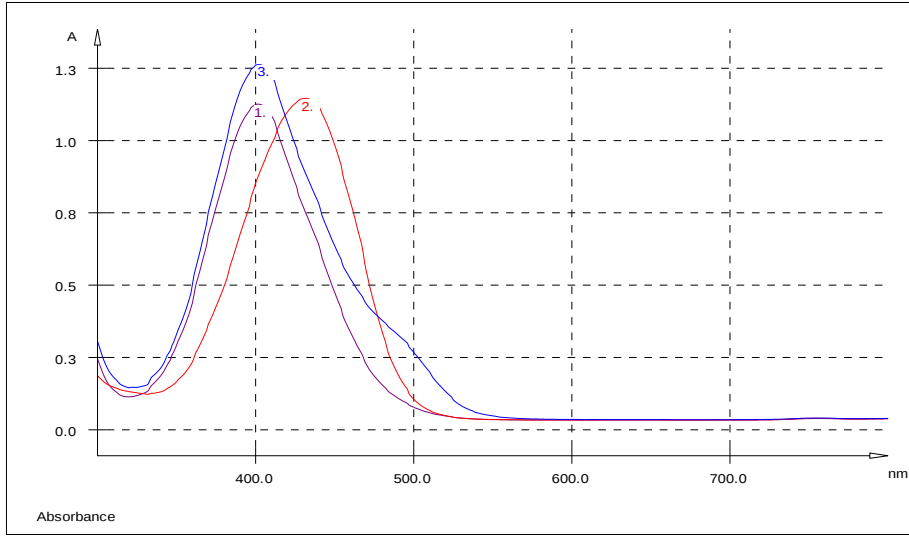
Şekil 5.137. IV-4 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-5'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.138'de görülmektedir



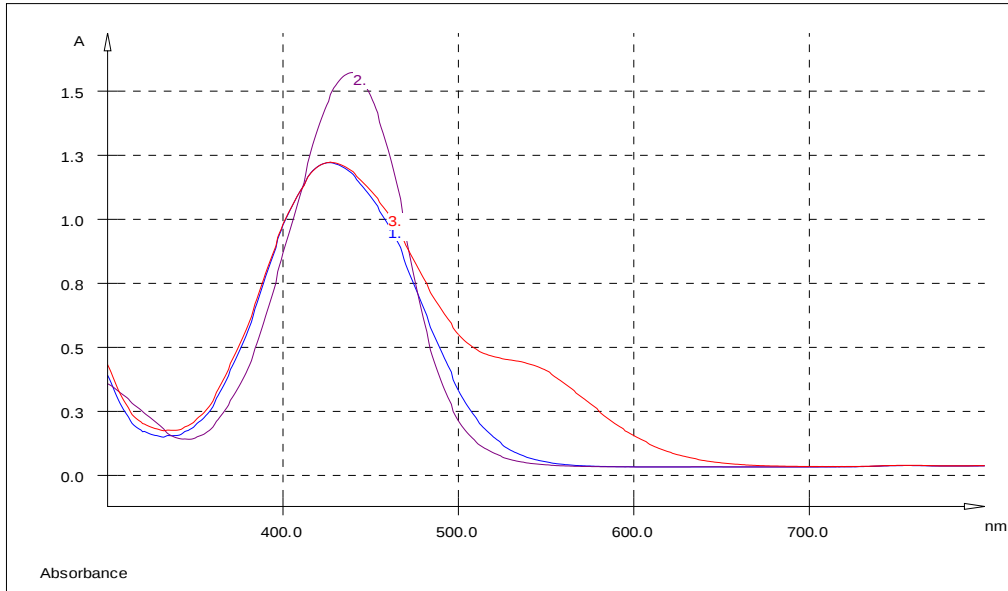
Şekil 5.138. IV-5 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-6'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.139'de görülmektedir



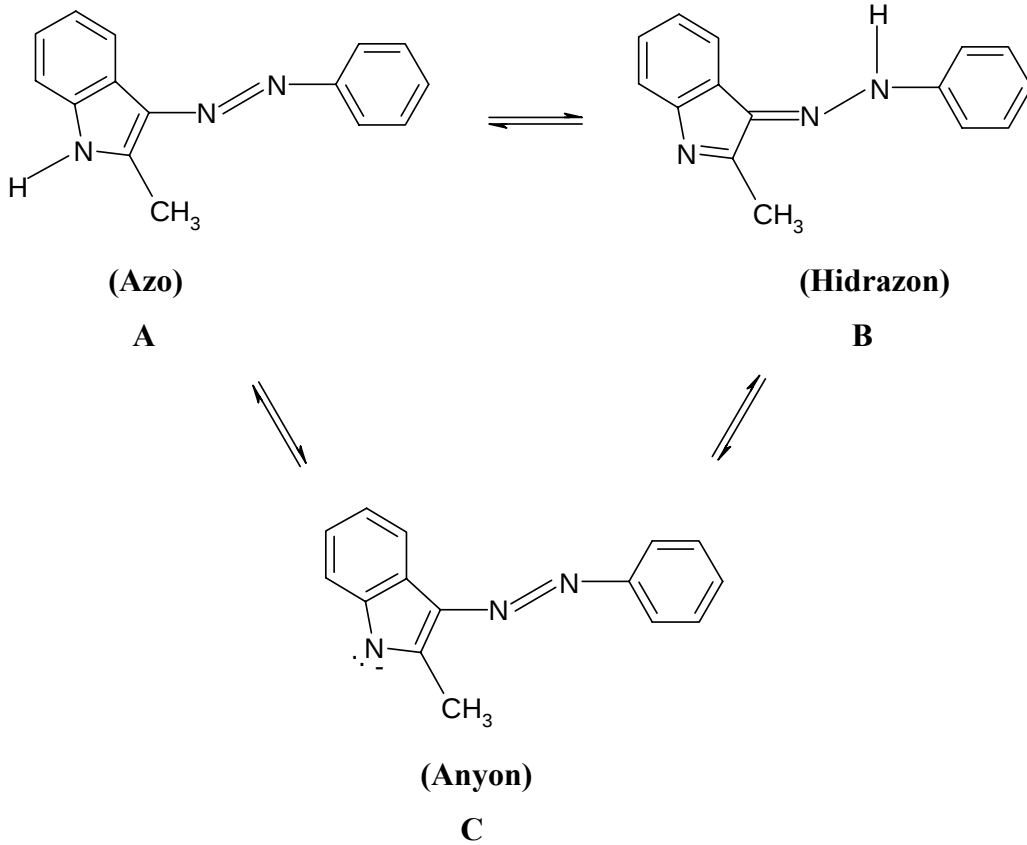
Şekil 5.139. IV-6 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Bileşik IV-7'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.140'de görülmektedir



Şekil 5.140. IV-7 bileşiğinin metanol içinde asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları 1. Metanol, 2. Metanol+HCl, 3. Metanol+KOH

Sentezlenen bileşikler aşağıda görüldüğü gibi iki tautomerik formda (**A** ve **B**) bulunabilirler. Her iki tautomerin deprotonlanması rezonans kararlılığı olan ortak anyon vermektedir (**C**).



Şekil 6.1. A ve B Bileşiklerinin Tautomerleşmesi

2-metilindol ve 2-fenilindol'ün kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı boyarmaddeler iki tautomerik yapıda bulunabilirler. Buna karşılık 1,2-dimetilindol ve 1-metil-2-fenilindol'ün kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı boyarmaddeler tek bir tautomerik yapıda bulunabilirler. 1,2-dimetilindol ve 1-metil-2-fenilindol kenetlenme bileşenlerinin kullanılmasıyla bir seri model bileşik sentezlenmiştir ve sentezlenen bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumları yardımıyla diğer boyarmaddelerin kullanılan çözücülerdeki tautomerik dengelerinin hangi yöne kaydığı hakkında yorum yapılmıştır. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde kuvvetli elektron çekici sübstitüentlerin bağlı olduğu bileşikler dışındaki bileşiklerin absorpsiyon maksimumları çözücü ile çok fazla

değişmemektedir ve genellikle DMSO içindeki absorpsiyon maksimumları daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında bazı bileşiklerin iki absorpsiyon maksimumuna sahip olduğu görülmektedir. İki absorpsiyon maksimumunun bulunması bir ya da birkaç dengenin varlığını gösterebilir. Bu denge, tautomerler arasında ya da anyon ve katyon ile tautomerler arasında olabilir.

Bileşik I-1-3, II-3 ve IV-1-3'ün Asetik asit içersinde iki absorpsiyon maksimumu gözlenmektedir. Uzun dalga boyundaki absorpsiyon maksimumlarının değerleri ile bileşiklerin asidik metanol içersindeki değerleri karşılaştırıldığında değerlerin birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak bu bileşiklerin Asetik asit içinde katyonik formda oldukları düşünülmektedir.

Bileşik II-5-7 ve IV-6,7'nin DMSO içersinde absorpsiyon maksimumlarının yanında daha uzun dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Uzun dalga boyunda gözlenen bu omuzlanmaların bileşiğin ortak anyon formuna karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu bileşiklerde fenil halkasının 4' konumunda bulunan elektron çekici süstitüentler (COCH_3 , CN ve NO_2) kuvvetli proton alıcı özelliğe sahip olan DMSO içersinde indol NH' ı deprotonlanmasını kolaylaştırmıştır.

Çözücülerin dielektrik sabiti ile bileşiklerin absorpsiyon maksimumları düzgün bir korelasyon göstermemektedir. NO_2 gibi kuvvetli elektron çeken süstitüentler fenil halkasının 4' konumuna bağlandığında dielektrik sabiti en yüksek çözücü olan DMSO'da en yüksek değerdedir.

Boyarmaddeleri asidik ve bazik metanol içindeki absorpsiyon maksimum değerleri incelendiğinde, asidik metanol içindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının nötral metanole göre daha batokromik bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar fenil halkasının 4' konumunda elektron çekici süstitüentler bulunduğunda en az değerdedir.

Tautomerleşme gösteren bileşiklerin (II-1-7 ve IV-1-7) bazik metanol içerisindeki absorpsiyon maksimum değerleri incelendiğinde, II-7 ve IV-7 bileşikleri hariç bazdan etkilenmedikleri gözlenmiştir. Bu bileşiklerde fenil halkasının 4' konumunda bulunan NO_2 gibi kuvvetli elektron çeken sübstitüent indol NH'sinin deprotonlanmasını kolaylaştırmaktadır.

Tautomerleşme gösteren bileşikler (II-1-7 ve IV-1-7) ile onların model bileşiklerinin absorpsiyon maksimum değerleri karşılaştırıldığında değerlerin tüm çözücülerde birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Aradaki çok az farkların model bileşiklerdeki azota bağlı CH_3 sübstitüentinden geldiği düşünülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda tautomerleşme gösteren bileşiklerin (II-1-7 ve IV-1-7) tüm çözücülerde azo formda kararlı oldukları görülmektedir (Bileşik I 1-3 (A.Asit içinde), II 5-7 (DMSO,içinde), IV 1-3 (A.Asit içinde) ve IV-7 (DMSO içinde) hariç).

Sentezlenen bileşiklerde fenil halkasının 4' konumundaki ve indolün 1- ve 2-konumlarındaki sübstitüent etkileri incelendiğinde fenil halkasının 4' konumuna elektron çekici sübstitüentler takıldığında tüm çözücüler içerisinde diğer sübstitüentlere göre daha batokromik bölgede absorpsiyon maksimumuna sahiptir. İndol'ün 2-konumuna metil yerine fenil sübstitüentin geçmesi absorpsiyon maksimumunu batokromik bölgeye kaydırmıştır. Bu kaymanın fenil sübstitüentinin zayıf π -verici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İndol'ün azot atomunda CH_3 sübstitüentinin yerine H geçmesi absorpsiyon maksimumlarında kayda değer bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Sentezlenen fenilazoindol boyarmaddelerinin absorpsiyon maksimum değerleri literatürde daha önce sentezlenen [8-10] hetarilazoindol boyarmaddelerinin değerleriyle karşılaştırıldığında;

1.Hetarilazoindol boyarmaddelerinin renkleri fenilazoindol boyarmaddelerinden daha parlaktır.

2. Hetarilazoindol boyarmaddelerinin absorpsiyon maksimum değerleri çözücüye karşı daha duyarlıdır.

3. Hetarilazoindol boyarmaddelerinin absorpsiyon maksimum değerleri Asetik asit içerisinde oldukça batokromik kayma gösterirken (Bazı bileşiklerde DMSO'dan bile daha batokromik çıkmıştır) fenilazoindol boyarmaddeleri çok fazla etkilenmemiştir.

4. Hetarilazoindol boyarmaddelerinin absorpsiyon maksimum değerleri asidik ve bazik metanol çözeltisinden fenilazoindol boyarmaddelerine göre daha fazla etkilenmiştir.

5. Hetarilazoindol boyarmaddeleri kuvvetli proton alıcısı DMSO'da deprotonlanırken fenilazoindol boyarmaddelerinde deprotonlanma yalnızca fenil halkasının 4' konumuna kuvvetli elektron çekici sübstitüentler takıldığında kısmi deprotonlanma gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Hunger, K., "Industrial Dyes", *Wiley-VCH*, Verlag, 1,14,34, (2002).
2. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", *Springer-Verlag*, New York, 95, 108-111, (1983).
3. Jackson A H, Prasitpan N, Shannon P V R, Tinker A C. "Electrophilic Substitution in indoles. Part 15: The Reaction between Methylenedi-indoles and p-Nitrobenzenediazonium Fluoroborate" *J. Chem. Soc. Perkin Trans.I* 2543-2551(1987).
4. Jackson A H, Prasitpan N, Shannon P V R, Tinker A C. "Electrophilic Substitution in indoles. Part 14: Azo-coupling of indoles with p-Nitrobenzenediazonium Fluoroborate" *J. Chem. Soc. Perkin Trans.II* 10:1483-1488(1987).
5. Suvorov N N, Avramenko V G, Dmitrevskaya L I, Smushkevich Y I, Lyto O V., "Determination of the absorption band of the azo group in 3-(phenylazo)indole by isotopic labeling" *Zhurnal Obshchei Khimii* 48(4):936-937 (1978).
6. Kurilo G N, Rostova N I, Grinev A N., "Reaction of Mannich bases with aryldiazonium salts" *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 14(12):2627(1978).
7. Chikvaidze I, Samsoniya S, Narindoshvili T., "Azocoupling reactions of 2-(diphenylmethane-4-yl)indole and 2-(diphenylethane-4-yl)indole" *Bulletin of the Georgian Acedemy of Sciences* 160(2):272 (1999).
8. Saylam, A.: Seferoğlu, Z.; Ertan, N., " Synthesis of new hetorylazoindole dyes from some 2-aminothiazole derivates " *Russian Journal Of Organic Chemistry*, 44(4): 587-594, (2008).
9. Seferoğlu, Z.; Ertan, N., " Synthesis and spectral properties of new hetorylazo indole dyes " *Russian Journal Of Organic Chemistry*, 43(7): 1035- 1041, (2007).
10. Seferoğlu, Z.; Ertan, N., " Hetorylazoindoles 1. Synthesis, caharacterization, and Spectroscopic properties of new hetoryazoindole dyes " *Phosphorus Sulfur and Silican and The Related Elements*, 183(5): 1236-1251, (2008).
11. Binks, J.H., Ridd, J.H., "The Mechanism of the Coupling of Diazonium salts with Heterocyclic Compound", *J.Amer.Chem.Soc.*, 2398-2402(1957).
12. Albar, H.A., Shawali, A.S and Abdaliah, M.A., Substituent effects on azo coupling of indoles, *Can.J.Chem* 2144-2149(1993).

13. Inoue S., Honda H., Abe K., "Basic azo dyes", *Japanese Patent*, Patent No. JP 52008334 B4 (1977).
14. Bermes R., Keilhauer H., „Quaternizing of organic dye bases“, *German Patent*, Patent No. DE 2825296 A1 (1979).
15. Yamada S., Tsunemitsu K., "Basic dye", *Japanese Patent*, Patent No. JP 47045172 B4 (1972).
16. Inoue S., Honda H., Magara Y., Abe K., "Cationic azo dyes for acrylic fibers", Patent No. JP 50013682 A2 1975, *Japanese Patent*, Patent No. JP 57002831 B4 (1982).
17. Kawai H., Tsunemitsu K., Fujii Y., "Basic azo dyes", *Japanese Patent*, Patent No. JP 50019827 A2 1975, Patent No. JP 58028295 B4 (1983).
18. Yamada K., Kenkyusho K. K., "Diazoindole dyes- Esp for dying (co)poly acrilonitrile fibres", *Japanese Patent*, Patent No. JA 7245172-R (1972).
19. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic diazacyanine Dyestuffs", *US Patent*, Patent No. 4104268 (1978).
20. Dorsch H. L., Raue R., "Verfahren zum Farben oder Bedrücken von Textilfasermaterialien mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen", *CH Patentschrift*, Patent No. CH 568441 B5 (1975).
21. Dorsch H. L., Raue R., "Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen", *CH Patentschrift*, Patent No. CH 562853 A5 (1975).
22. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic monoazo dyestuffs", *German Patent*, Patent No. DT 1405313 (1975).
23. Rhyner P., Illy H., "Water-insoluble monoazo dyes", *CH Patentschrift*, Patent No. CH 341248 (1959).
24. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic diazacyanine dyes", *German Patent*, Patent No. DE 2228147 A1 (1973).
25. Witt, O. N., "Zur Kenntniss des Baues und der Bildung farbender Kohlenstoffverbindungen" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 9: 522-529, (1876).
26. Freeman, H. S., Peters, A. T., "Modern colorants : synthesis and structure", *Blackie Academic & Professional*, London, 40-61, 63-71 (1995).
27. Christie, R. M., "Colour Chemistry" *The Royal Society of Chemistry*, RSC Paperbacks, 1-11, (2001).

28. Başer, İ., İnanıcı, Y., “Boyarmadde Kimyası” *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası*, İstanbul, 7-126, (1990).
29. Özcan, Y. “Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği” İstanbul Üniversitesi Yayınları, *Fatih Yayınevi Matbaası*, İstanbul, 115-123, 198-201 (1984).
30. Zollinger, H., “Color Chemistry” *Wiley VCH*, Switzerland, 166-220, (2003).
31. Hamprecht, R., Westerkamp, A., “Dispers Dyes” *Wiley-VCH*, Verlag, Weinheim, 1-4, 135, 139, (2005).
32. Reichardt, C., “Solvent and solvent effect in organic chemistry”, *Wiley-VCH*, 91-98, 302-305, (1998).
33. Lycka, A., Jirman, J., Hansen, P. E., “Two-dimensional ^1H - and ^{13}C -NMR Spectra of some azo dyes containing amino or acetamido groups” *Dyes and Pigments*, 10: 259-268, (1989).
34. Fourness, R. K., “The Disperse Dyes — Their Development and Application” *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 72:11, 513-527, (1956).
35. Moore, N. L., “Heat-transfer printing a review of the literature”, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 90(9): 318-375, (1974).
36. Waring, D. R., Halas, G., “The Chemistry and Application of Dyes”, *Plenum Press*, New York, London, 29, (1990).
37. Mustroph, H., Epperlein, J., “Quantitative Beschreibung der Absorptionsmaxima mehrfach substituierter Azobenzene mit einem Inkrementsystem” *Journal für Prak. Chemie*. 323(5): 755-775, (1981).
38. Syz, M., Zollinger, H. “Die Hammett’sche substituentanten für mund pständige phenylazogruppen”, *Helvetica Chimica Acta*, 48: 383, (1965).
39. Peters, A. T. “Colour-constitution relationships in 2-acylamino-4-*N,N*-diethylaminoazobenzene disperse dyes” *Dyes and Pigments*, 22: 223-238, (1993).
40. Halas, G.; Marsden, R.; Hepworth, J. D.; Mason, D., “The effects of cyclic terminal groups in 4-aminoazobenzene and related azo dyes. I: Electronic absorption spectra of some monoazo dyes derived from *N*-phenylpyrrolidine and *N*-phenylpiperidine” *Journal of Chemical Society ,Perkin Transactions II*, 1:149-153, (1984).
41. Hocaoglu, N.; Uyar, T.; Türker, L., “The syntheses of some novel 2-substituted phenylazo-1,3-indandiones” *Dyes and Pigments*, 12(3): 187-195, (1990).

42. Ertan, N.; Tahsin, U. "The synthesis of some novel 2-methyl-2-substituted-phenylazo-1,3-indandiones" *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*, 40:45-50, (1994).
43. İde, S.; Kendi, E.; Özbey, S.; Ertan, N., "The phenylhydrazone form of 2-phenylazo-1,3-indandione" *Acta Cryst.*, C50:1505-1507, (1994).
44. İde, S.; Kendi, E.; Ertan, N., "Structure of methylphenylhydrazone form of 2-(2-methylphenylazo)-1,3-indandione" *Journal of Chemical Crystallography.*, 24(11): 743-746, (1994).
45. Özbey, S.; Kendi, E.; Hocaoglu, N.; Uyar, T.; Mak., T. C. W.; Cascarano G. L.; "2-Methyl-2-(4-nitrophenylazo)-1,3-indandione" *Acta Cryst.*, C50:629-631, (1994).
46. Fieser, F. L.; Berliner, E.; Bondhus, F. J.; Chang, F. C.; Dauben, W. G.; Ettlinger, M. G.; Fawaz, G.; Fields, M.; Heidelberger, C.; Heymann, H.; Vaughan, W. R.; Wilson, A. G.; Wilson, E.; Wu, M.; Lefler, M. T.; Hamlin, K. M.; Matson, E. J.; Moore, E. E., Moore, M. B.; Zaugg, H. E, "Naphthoquinone Antimalarials. XII. The Hooker Oxidation Reaction" *Journal of American Chemical Society.*, 70 (10): 3203-3205, (1948).
47. Gokhale, N.; Padhye, S.; Newton, C; Pritchard, R., "Hydroxynaphthoquinone Metal Complexes as Antitumor Agents X: Synthesis, Structure, Spectroscopy and *In Vitro* Antitumor Activity of 3-Methyl-Phenylazo Lawsone Derivatives and Their Metal Complexes Against Human Breast Cancer Cell Line MCF-7" *Metal-Based Drugs*, 7(3): 121-128, (2000).
48. Gokhale, N.; Shirisha, K.; Padhye, S.; Croft, S. L.; Kendrickb, H. D.; Mckeec, V., "Metalloantimalarials: Synthesis, X-ray crystal structure of potent antimalarial copper (II) complex of arylazo-4-hydroxy-1,2-naphthoquinone" *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16(2):430-432, (2006).
49. Malcolm Sainsbury., "Heterocyclic chemistry" Tutorial Chem. Texts *The Royal Society of Chemistry* 97-110(2001).
50. İkizler A., "Heterohalkalı Bileşikler" *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi*, Trabzon, 117-156(1984).
51. Houlihan W.J., "Indoles The Chemistry of Heterocyclic Compounds", **Wiley-interscience John Wiley and Sons**, 376-384 (1972).
52. Sridhar K.S., Pandeya N.S., Stables J.P., Ramesh A., "Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives" *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 16:129-132 (2002).

53. Sridhar K.S., Saravanan M., Ramesh A., "Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich of isatin derivatives," *European Journal Medicinal Chemistry* 36:615-625 (2001).
54. Joule J.A. and Mills K., "Heterocyclic chemistry" *Blackwell Science*, 319-371 (2000).
55. Zollinger, H. "Diazo Chemistry I", *VCH*, Weinheim, New York, Tokyo, Basel, Cambridge, 11-14, 51 (1994).
56. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Nitrosation, Diaxotisation, and Deamination. Part I . Principles, Background, and Method for the Kinetic Study of Diaxotisation;" *J. Chem.* 58, (1958).
57. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Part II. Second and Third-order Diaxotisation of Aniline in Dilute Perchloric Acid" *J. Chem.*, 65, (1958).
58. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Part III. Zero-order Diaxotisation of Aromatic Amines in Carboxylic Acid Buffers" *J. Chem.*, 70, (1958).
59. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Part IV. Hydrogen-ion Catalysis in the Diaxotisation of o-Chloroaniline in Dilute Perchloric Acid" *J. Chem.*, 77, (1958).
60. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Part V. Catalysis by Anions of Strong Acids in the Diaxotisation of Aniline and of o- Chloroaniline in Dilute Perchloric Acid" *J. Chem.*, 82, (1958).
61. Zollinger, H. "Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung" *Helvetica Chimica Acta* 38(6): 1597-616 (1955).
62. Zollinger, H., "Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der Azokupplung von Basenkonzentration Und diazo Komponente" *Helvetica Chimica Acta* 38(6)1617-1622, (1955).
63. Zollinger, H., " Über die Natur der Protonabspaltung bei Azokupplungen" *Helvetica Chimica Acta* 38(6): 1623-1631, (1955).
64. Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Ridd, J. H., "Part VI. Comparative Discussion of Mechanisms of N- and O- Nitrosation with special Reference to Diazotisation." *J. Chem.*, 88, (1958).
65. Ridd, J. H. "Nitrosation, Diazotisation, And Deamination" *Quarterly Rev.* 418-441, (1961).

66. Lyn, D., Williams, D. L., "Nitrosation Mechanisms", *Adv. Phys. Org. Chem.*, 19: 381-428, (1983).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİÇER, Nusret Tuna
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.01.1978 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0533 656 24 62
 e-mail : tunabicer@yahoo.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2002
Lise	İçel Anadolu Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

2004-	Mustafa Nevzat İlaç	Tıbbi Mümessil
-------	---------------------	----------------

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinemaya gitmek, seyahat etmek, futbol oynamak