

**BAZI İNDOL TÜREVLERİNDEN HETEROSİKLİK AZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Zeynel SEFEROĞLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2006
ANKARA**

**BAZI İNDOL TÜREVLERİNDEN HETEROSİKLİK AZO
BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Zeynel SEFEROĞLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2006
ANKARA**

Zeynel SEFEROĞLU tarafından hazırlanan BAZI İNDOL TÜREVLERİNDEN HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Nermin ERTAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, oybirliği ile jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof.Dr. Atilla ÖKTEMER

Üye : Prof.Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof.Dr.Nermin ERTAN

Üye : Prof.Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof.Dr. Süleyman PATIR

Tarih : 30/11/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Zeynel SEFEROĞLU

BAZI İNDOL TÜREVLERİNDEN HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynel SEFEROĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2006**

ÖZET

Bu çalışmada bazı indol türevleri ile, nitrozil sülfürik asit içinde diazolanın çeşitli heterosiklik aminlerin kenetlenmesinden hetarilazo boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve kütle spektrumu ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının DMSO, DMF ve Asetik asit’de uzun dalga boyuna doğru kaydığı gözlemlendi. Ayrıca, absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent ve asit-baz etkisi de incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Azo boyarmaddeleri, İndol türevleri, Azo-Hidrazon Tautomerisi, Çözücü etkisi
Sayfa Adedi : 248
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**THE SYNTHESIS OF NEW HETARYLAZO DYES FROM SOME INDOL
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

Zeynel SEFEROĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2006**

ABSTRACT

In this study, the hetarylazo dyes were prepared by coupling some indole derivatives with various heterocyclic amines diazotized in nitrozy sulphuric acid. The compounds have been 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, DMF and acetic acid. 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 : Azo dyestuffs, Indole derivatives, Azo-Hydrazone
Tautomerism, Solvent effect**

Page Number : 248

Adviser : Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve içten davranışlarıyla rahat ve huzurlu çalışma ortamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Nermin ERTAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Uyumlu ve anlayışlı davranışlarından dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen inanılmaz sabır ve hoşgörü gösteren eşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması	5
2.2. Tautomerleşme	6
2.2.1. Hidroksiazo boyarlarında Azo-Hidrazo tautomerleşmesi	6
2.2.2. Hetarilazoindollerde Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi	9
2.3. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	9
2.4. Dispers Azo Boyarları	11
2.4.1. Heterohalkalı diazo bileşikleri.....	12
2.4.2. Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri	13
2.5. İndol ve Bazı Önemli Türevleri	13
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	18
3.1. Araç ve Gereçler	18
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar	18

	Sayfa
3.2. Yöntem.....	19
3.2.1. Diazolama tepkimeleri.....	19
3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri.....	21
4. DENEL KISIM	22
4.1. Azo Bileşiklerin Sentezi.....	22
4.1.1. Kenetlenme bileşeni çözeltilerinin hazırlanması.....	22
4.1.2. Heterosiklik aminlerden diazonyum tuzunun hazırlanması için genel yöntem	22
4.2. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler	22
4.2.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-1).....	22
4.2.2. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-2).....	23
4.2.3. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-3).....	23
4.2.4. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-4).....	24
4.2.5. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-5).....	24
4.2.6. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-6).....	25
4.2.7. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-7).....	25
4.2.8. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-8)	26
4.2.9. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-9)	27
4.2.10. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-10)	27
4.2.11. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-11)	28
4.2.12. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-12)	28

Sayfa

4.2.13. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-13).....	29
4.2.14. 3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-14).....	29
4.2.15. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-15).....	30
4.2.16. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-16).....	30
4.2.17. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-1).....	31
4.2.18. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-2).....	31
4.2.19. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-3).....	32
4.2.20. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-4).....	32
4.2.21. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-5).....	33
4.2.22. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-6).....	33
4.2.23. 2-fenil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-7).....	34
4.2.24. 2-fenil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-8).....	35
4.2.25. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-9).....	35
4.2.26. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-10).....	36
4.2.27. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-11).....	36
4.2.28. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-12).....	37

Sayfa

4.2.29. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-13)	37
4.2.30. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-14)	38
4.2.31. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-15).....	38
4.2.32. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-16)	39
4.2.33. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-17)	39
4.2.34. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-18).....	40
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	41
5.1.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-1) yapısının aydınlatılması	41
5.1.2. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-2) yapısının aydınlatılması	44
5.1.3. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-3) yapısının aydınlatılması	47
5.1.4. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-4) yapısının aydınlatılması	51
5.1.5. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-5) yapısının aydınlatılması	57
5.1.6. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-6) yapısının aydınlatılması	60
5.1.7. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-7) yapısının aydınlatılması	64

Sayfa

5.1.8. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-8) yapısının aydınlatılması	68
5.1.9. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-9) yapısının aydınlatılması	71
5.1.10. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-10) yapısının aydınlatılması	74
5.1.11. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-11) yapısının aydınlatılması	77
5.1.12. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-12) yapısının aydınlatılması	80
5.1.13. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-13)yapısının aydınlatılması.....	82
5.1.14. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-14)yapısının aydınlatılması.....	86
5.1.15. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-15) yapısının aydınlatılması.....	89
5.1.16. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-16) yapısının aydınlatılması.....	92
5.1.17. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-1) yapısının aydınlatılması	95
5.1.18. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-2) yapısının aydınlatılması	97
5.1.19. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-3) yapısının aydınlatılması	101
5.1.20. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-4) yapısının aydınlatılması	105
5.1.21. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) yapısının aydınlatılması.....	108
5.1.22. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-6) yapısının aydınlatılması.....	112

Sayfa

5.1.23. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-7) yapısının aydınlatılması.....	115
5.1.24. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-8)yapısının aydınlatılması.....	120
5.1.25. 2-metil- 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-9) yapısının aydınlatılması.....	124
5.1.26. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-10) yapısının aydınlatılması.....	128
5.1.27. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-11) yapısının aydınlatılması.....	131
5.1.28. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-12) yapısının aydınlatılması.....	134
5.1.29. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-13) yapısının aydınlatılması.....	137
5.1.30. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-14) yapısının aydınlatılması.....	140
5.1.31. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-15) yapısının aydınlatılması.....	144
5.1.32. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-16) yapısının aydınlatılması.....	147
5.1.33. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-17) yapısının aydınlatılması.....	150
5.1.34. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-18) yapısının aydınlatılması.....	153
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	165
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi	203
5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi.....	240

Sayfa

KAYNAKLAR	242
ÖZGEÇMİŞ	247

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. I-1-16 bileşiklerinin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarına ait değerler	161
Çizelge 5.2. II-1-18 bileşiklerinin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarına ait değerler	163
Çizelge 5.3. Bileşiklerin (I 1-16) farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)	199
Çizelge 5.4. Bileşiklerin (II 1-18) farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)	199
Çizelge 5.5. Bileşiklerin (I 1-16) metanol içerisinde asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)	238
Çizelge 5.6. Bileşiklerin (II 1-18) metanol içerisinde asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)	238

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	42
Şekil 5.2. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ karışımı içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	43
Şekil 5.3. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	43
Şekil 5.4. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	45
Şekil 5.5. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	46
Şekil 5.6. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu.....	46
Şekil 5.7. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	48
Şekil 5.8. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	49
Şekil 5.9. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	49
Şekil 5.10. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	50
Şekil 5.11. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	52
Şekil 5.12. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ karışımı içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 5.13. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu.....	54
Şekil 5.14. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-4) kristal yapısı	56
Şekil 5.15. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol (I-4) kristal yapısındaki düzenlenimi.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 5.16. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	58
Şekil 5.17. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ karışımı içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	59
Şekil 5.18. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	59
Şekil 5.19. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	61
Şekil 5.20. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	62
Şekil 5.21. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu.....	63
Şekil 5.22. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	65
Şekil 5.23. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ karışımı içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	66
Şekil 5.24. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	66
Şekil 5.25. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-7) kristal yapısı	67
Şekil 5.26. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.27. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	70
Şekil 5.28. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	70
Şekil 5.29. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	72
Şekil 5.30. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ karışımı içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 5.31. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	73

Şekil	Sayfa
Şekil 5.32. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	75
Şekil 5.33. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	75
Şekil 5.34. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	76
Şekil 5.35. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	78
Şekil 5.36. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	78
Şekil 5.37. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	79
Şekil 5.38. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	81
Şekil 5.39. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	81
Şekil 5.40. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	82
Şekil 5.41. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	84
Şekil 5.42. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	84
Şekil 5.43. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	85
Şekil 5.44. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	87
Şekil 5.45. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	87
Şekil 5.46. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu.....	88
Şekil 5.47. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	90

Şekil	Sayfa
Şekil 5.48. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	90
Şekil 5.49. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	91
Şekil 5.50. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	93
Şekil 5.51. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	93
Şekil 5.52. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	94
Şekil 5.53. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	96
Şekil 5.54. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	96
Şekil 5.55. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	97
Şekil 5.56. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	99
Şekil 5.57. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	99
Şekil 5.58. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	100
Şekil 5.59. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	102
Şekil 5.60. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	103
Şekil 5.61. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	103
Şekil 5.62. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu.....	104
Şekil 5.63. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	106

Şekil	Sayfa
Şekil 5.64. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm).....	106
Şekil 5.65. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	107
Şekil 5.66. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	109
Şekil 5.67. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)	109
Şekil 5.68. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	110
Şekil 5.69. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) %35 olasılıkla ortep çizimi	111
Şekil 5.70. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) molekülünün b eksenı boyunca birim hücredeki paketlenmesi	111
Şekil 5.71. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) molekülünde molekül ile etanol arasındaki hidrojen bağlarının görünümü	112
Şekil 5.72. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	113
Şekil 5.73. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)	114
Şekil 5.74. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	114
Şekil 5.75. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	117
Şekil 5.76. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)	117
Şekil 5.77. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)	118

Şekil	Sayfa
Şekil 5.78. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	119
Şekil 5.79. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	121
Şekil 5.80. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	122
Şekil 5.81. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	123
Şekil 5.82. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	125
Şekil 5.83. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	126
Şekil 5.84. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	127
Şekil 5.85. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	129
Şekil 5.86. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	129
Şekil 5.87. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	130
Şekil 5.88. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	132
Şekil 5.89. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	132
Şekil 5.90. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	133
Şekil 5.91. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	135
Şekil 5.92. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	135

Şekil	Sayfa
Şekil 5.93. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	136
Şekil 5.94. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	138
Şekil 5.95. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	138
Şekil 5.96. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	139
Şekil 5.97. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	141
Şekil 5.98. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ /CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	142
Şekil 5.99. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	142
Şekil 5.100. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	143
Şekil 5.101. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	145
Şekil 5.102. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	145
Şekil 5.103. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	146
Şekil 5.104. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	148
Şekil 5.105. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	148
Şekil 5.106. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu	149
Şekil 5.107. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	151

Şekil	Sayfa
Şekil 5.108. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	151
Şekil 5.109. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu	152
Şekil 5.110. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu	154
Şekil 5.111. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	154
Şekil 5.112. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu	155
Şekil 5.113. Bileşiklerin (I 1-16) molekül yapıları	156
Şekil 5.114. Bileşiklerin (II 1-18) molekül yapıları	159
Şekil 5.115. Bileşik I-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	165
Şekil 5.116. Bileşik I-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	166
Şekil 5.117. Bileşik I-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	167
Şekil 5.118. Bileşik I-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	168
Şekil 5.119. Bileşik I-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	169
Şekil 5.120. Bileşik I-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	170

Şekil	Sayfa
Şekil 5.121. Bileşik I-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	171
Şekil 5.122. Bileşik I-8'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	172
Şekil 5.123. Bileşik I-9'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	173
Şekil 5.124. Bileşik I-10'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	174
Şekil 5.125. Bileşik I-11'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	175
Şekil 5.126. Bileşik I-12'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	176
Şekil 5.127. Bileşik I-13'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	177
Şekil 5.128. Bileşik I-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	178
Şekil 5.129. Bileşik I-15'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	179
Şekil 5.130. Bileşik I-16'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	180
Şekil 5.131. Bileşik II-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	181

Şekil	Sayfa
Şekil 5.132. Bileşik II-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	182
Şekil 5.133. Bileşik II-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	183
Şekil 5.134. Bileşik II-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	184
Şekil 5.135. Bileşik II-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	185
Şekil 5.136. Bileşik II-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	186
Şekil 5.137. Bileşik II-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	187
Şekil 5.138. Bileşik II-8'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	188
Şekil 5.139. Bileşik II-9'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	189
Şekil 5.140. Bileşik II-10'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	190
Şekil 5.141. Bileşik II-11'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	191
Şekil 5.142. Bileşik II-12'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	192

Şekil	Sayfa
Şekil 5.143. Bileşik II-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	193
Şekil 5.144. Bileşik II-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	194
Şekil 5.145. Bileşik II-15'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	195
Şekil 5.146. Bileşik II-17'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	196
Şekil 5.147. Bileşik II-18'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	197
Şekil 5.148. Bileşik II-18'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları 1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol	198
Şekil 5.149. Bileşik I-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	204
Şekil 5.150. Bileşik I-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	205
Şekil 5.151. Bileşik I-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	206
Şekil 5.152. Bileşik I-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	207
Şekil 5.153. Bileşik I-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	208

Şekil	Sayfa
Şekil 5.154. Bileşik I-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	209
Şekil 5.155. Bileşik I-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	210
Şekil 5.156. Bileşik I-8'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	211
Şekil 5.157. Bileşik I-9'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	212
Şekil 5.158. Bileşik I-10'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	213
Şekil 5.159. Bileşik I-11'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	214
Şekil 5.160. Bileşik I-12'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	215
Şekil 5.161. Bileşik I-13'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	216
Şekil 5.162. Bileşik I-14'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	217
Şekil 5.163. Bileşik I-15'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	218
Şekil 5.164. Bileşik I-16'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	219

Şekil	Sayfa
Şekil 5.165. Bileşik II-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	220
Şekil 5.166. Bileşik II-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	221
Şekil 5.167. Bileşik II-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	222
Şekil 5.168. Bileşik II-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	223
Şekil 5.169. Bileşik II-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	224
Şekil 5.170. Bileşik II-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	225
Şekil 5.171. Bileşik II-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	226
Şekil 5.172. Bileşik II-8'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	227
Şekil 5.173. Bileşik II-9'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	228
Şekil 5.174. Bileşik II-10'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl	229
Şekil 5.175. Bileşik II-11'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	230

Şekil	Sayfa
Şekil 5.176. Bileşik II-12'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	231
Şekil 5.177. Bileşik II-13'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	232
Şekil 5.178. Bileşik II-14'ün metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	233
Şekil 5.179. Bileşik II-15'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	234
Şekil 5.180. Bileşik II-16'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	235
Şekil 5.181. Bileşik II-17'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	236
Şekil 5.182. Bileşik II-18'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH	237

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
DMF	N,N-Dimetilformamit
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

Günümüz elyaf endüstrisinin büyük bir bölümünü poliestere elyaf oluşturmaktadır. Poliestere elyafların bu kadar çok kullanılması, bunların boyanması ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Poliestere 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].

Heterosiklik kenetlenme bileşiklerinin kullanılmasıyla özellikle, sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama ve ağarma gibi haslık özellikleri olan dispers boyarmaddeler elde edilmiştir. Diğer taraftan heterosiklik aminlerden elde edilen diazonyum tuzlarının da diazo bileşeni olarak kullanılmasıyla hem kenetlenme bileşeni hem de diazo bileşeni heterosiklik olan yeni monoazo dispers boyarmaddelerin sentezi gündeme gelmiştir. Literatürde bu tip azo bileşiklerinin sentezine ilişkin az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Son yıllarda diazo ya da kenetlenme bileşeni aromatik heterosiklik bileşik olan boyarmaddelerin kullanımı önem kazanmıştır. Heterosiklik aminlerle sentezlenen bu azo boyarmaddeler karbosiklik kökenli olanlarına göre daha yüksek boyama gücüne sahip olmakta, daha parlak ve batokromik renkler vermekte, özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri göstermektedir [3-9].

Bu tip dispers boyarmaddeler için geniş bir patent literatürü vardır. Dawson 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında, dispers boyarmaddelerin gelişimini bu boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir [10]. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimini ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarmaddelerin ticari kullanımlarını ve gelecekteki önemini özetlemektedir [11].

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyalar birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttleworth tarafından özetlenmiştir [12].

Halas ve Choi kenetlenme bileşeni olarak kullandıkları 2-aminotiyofen ve 2-aminotiyazol türevlerinin çeşitli karbosiklik aminlerle kenetlenmesi sonucu oluşan çeşitli monoazo dispers boyarmaddelerin batokromik renkler verdiklerini belirtmişlerdir. Aynı zamanda 2-aminotiyofen türevlerini amin olarak kullanıp bir seri hetarilazo dispers boyarmadde sentezlemiş ve bunların poliestere kumaş üzerindeki boyama hasılları incelenmiştir [13].

Bununla birlikte bazı 2-aminotiyazol türevlerinin çeşitli karbosiklik kenetlenme bileşenleri ile kenetlenmesi sonucu bir seri azo boyarmadde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu azo boyarmaddelerinin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde elektron çeken süstitüentlerin tiyazol halkasına bağlanmasıyla daha batokromik renkler elde edildiği gözlenmiştir [14].

Yen ve Wang ise 2-aminotiyofen ve 2-aminotiyazol türevlerini çalışmalarında kenetlenme bileşeni ve amin olarak kullanıp bir seri bis-hetaril monoazo dispers boyarmaddesi sentezlemişlerdir. Elde edilen bu boyar maddelerin mavi-kırmızı renk aralıklarında oldukça batokromik renklere sahip olduklarını belirtmişlerdir [15-18].

Literatürde heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak indol ve türevlerinin kullanıldığı bazı dispers boyarmaddelerin sentezlendiği belirtilmektedir. Ancak yapılan bu çalışmalar çoğunlukla karbosiklik diazo bileşeni içeren çalışmalardır. İndol'ün kendisinin ve türevlerinin, dispers boyarmadde elde edilmesinde kenetlenme bileşenleri olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır [19-23]. Bink ve Ridd indol'ün çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları ile verdiği kenetlenme sonucu oluşan bileşikler sentezlemiş ve bunların izotop etkilerini incelemişlerdir [24].

Albar ve arkadaşları indol'ün 1,2 ve 3-metil türevleri ile çeşitli parasüstitüe aminlerin diazonyum tuzları ile verdiği kenetlenme sonucu oluşan bileşikleri sentezlemiş ve bunların Hammet süstitüent etkilerini incelemişlerdir [25].

Bunların yanısıra bazı hetarilazoindol boyarmaddelerinin sentezlerine ait patentler 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 [26-37].

Bu çalışmanın amacı, renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunmak ve süstitüentler ile heterohalkaların azo boyarmaddelerinin rengi üzerine etkisini araştırmaktır. 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 2-aminotiyazol ve 2-aminobenzotiyazol türevlerinin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek iki seri bishetaril azo dispers boyarmaddeleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Azo-hidrazon tautomerleşmesi gösterebilecek yapıda olan bileşiklerin katı fazda ve çözelti fazında tautomerik yapıları X-ışını kristalografisi ve UV-vis spektrofotometresi yardımıyla araştırıldı. Renk ve kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ayrıntılı olarak incelendi. Heterosiklik halkaların ve bu halkalardaki süstitüentlerin renk üzerine etkisi tartışıldı. Ayrıca, dielektrik sabiti birbirinden farklı bir seri

Çözücü kullanılarak çözücünün renk üzerine etkisi incelendi. Bileşiklerin asidik ve bazik çözeltilerdeki davranışları da incelendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Renklendiricilerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Organik boyarmaddelerin yapıları incelendiğinde görünür bölgedeki ışık alanına uygun düşen enerji ile elektronik olarak uyarıldıkları gözlenir. Bütün organik bileşikler elektronik olarak uyarılabilir, ancak yalnızca çok azının absorpladığı ışığın frekansı görünür bölgeye denk gelmektedir. Çok sayıdaki araştırmalar bir bileşiğin renkli olması için konjuge çift bağ içermesi gerektiğini göstermiştir. Diğer taraftan bileşiklerdeki konjuge çift bağ sayısı arttıkça boyarmaddelerin renkleri daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Ayrıca konjuge çift bağın yanı sıra N, S gibi heteroatom içeren organik bileşiklerde çiftleşmemiş elektronların da uyarılması sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ek olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu uyarılmalar renk oluşumuna katkıda bulunan en önemli özelliklerdir. Bunun yanında bileşikteki elektron delokalizasyonu yapının düzlemselleğine paralel bir şekilde artmaktadır. Dolayısıyla elektronların uyarılması sonucu orbitaller arasındaki geçiş ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ gibi) kolaylaşır ve bu durum renk oluşumunu olumlu şekilde etkiler.

Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir sınıfı olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise tekstil materyalleri, deri kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içinde uygulanır. Çoğu sınıf pigmentler özel bir ortamda hemen hemen hiç çözünmeyebilir, ama başka bir ortamda bir dereceye kadar çözünebilir. Pigmentlerin kısmi çözünürlüğü uygulama ortamına ve işlem koşullarına, özellikle işlem ısısına bağlıdır. Pigmentlerin ya

da pigment sistemlerinin boyama gücü, göç, yeniden kristallendirme, ısı kararlılığı, ışık haslığı ve hava haslığı gibi önemli uygulama özellikleri, uygulandığı araçta düşük bir sıcaklıkta çözünen pigmentin miktarı ile belirlenir. Pigmentlerin aksine boyarmaddelerin kullandıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gerekmektedir.

Boyarmaddeler uygun ortamlarda az ya da çok çözünebilen, substratla çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilen renklendiricilerdir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre ; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise ; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır.

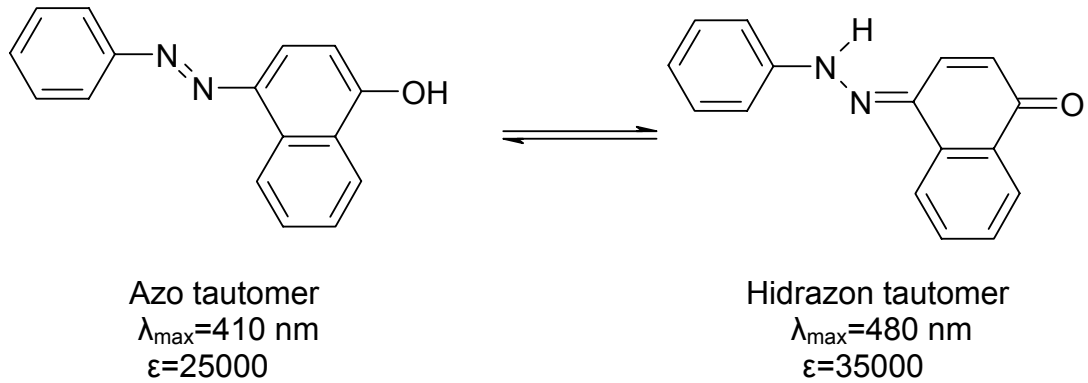
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellik göstermeleri nedeniyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi. Ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir. Bölüm 2.3'de azo boyarmaddeleri hakkında daha geniş bilgiler verilmiştir.

2.2. Tautomerleşme

2.2.1. Hidroksiazo boyarmaddelerinde Azo-Hidrazo tautomerleşmesi

o- ve p-hidroksiazo bileşiklerinin asidik özellikten başka önemli bir özelliği de azo-hidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle

hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve $\epsilon_{\max}$ değerleri aşağıda verilmiştir.



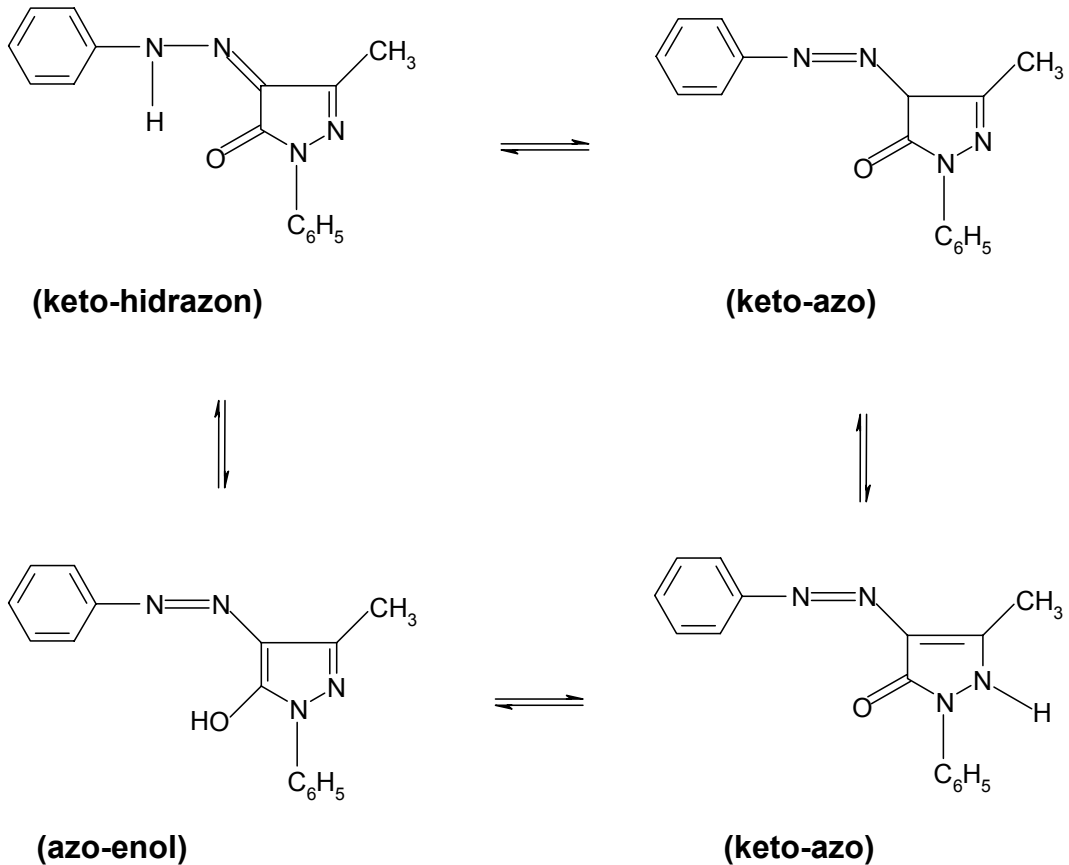
Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir.

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir.

Boyarmadde ve çözücü arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları kadar molekül içi hidrojen bağları da önemlidir. 2-fenilazo-1-naftol ve 1-fenilazo-2-naftol bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve sübstitüent etkisinin incelendiği bir çalışmada, hidrazon formunun azo formuna göre daha kararlı olduğu ifade edilerek hidrazon formunda oluşan moleküliçi hidrojen bağının hidrazon formunu azo formuna göre daha kararlı kılmasıyla açıklanmıştır [3].

Azo-hidrazon dengesine ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Son yıllardaki tauomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışını kristallografisi teknikleri de kullanılmaktadır. Diğer taraftan tautomerik denge çalışmalarında son yıllarda yoğun bir şekilde PPP MO ve DFT yaklaşımları kullanılarak teorik çalışmalar da yapılmaktadır. Teorik çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin deneysel sonuçlar sonucunda elde edilenlerle uyuşup uyuşmadığı da tartışılmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, piridon, kinolin, coumarin ve naftakinon'dan elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir. Diazolanan anilinin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu bilinmektedir [38-44].



2.2.2. Hetarilazoindollerde Azo-Hidrazon Tautomerleşmesi

İndol'ün veya türevinin bir kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddelerinde azo-hidrazon tautomerisi görülmektedir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Elde ettiğimiz boyarmaddelerin katı fazda azo formda daha kararlı olduğunu X-ışını tekniğini kullanılarak belirlendi. Ayrıca, çeşitli çözücüler kullanıldığında süstitüentin değişimi ile birlikte dengenin de değiştiği görülmüştür. Sonuçlar, hetarilazo indol boyarmaddelerinin katı fazda azo tautomerinin daha kararlı olduğunu göstermiştir. Sonuçlar 5. Bölümde verilmektedir.

2.3. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır ve dünyadaki boyar madde üretiminin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir;

- Boyama güçleri yüksektir (azo boyarmaddeleri boyar maddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinon boyarmaddelerinin boyama gücünün yaklaşık iki katıdır).
- Bu boyarmaddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler.
- Tüm renk aralığını kapsarlar.

Özellikle ilk iki özellik azo boyarmaddelerini bir çok boyar madde sınıfından özellikle antrakinon boyarmaddelerinden üstün kılmaktadır. Diğer taraftan azoboyar maddelerin uygun ara ürünlerden elde edilebilme kolaylıkları onların her kullanımda tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır [3].

Bununla birlikte azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinin tipi boyarmaddeler ile karşılaştırıldığında azo boyarmaddeleri daha donuk renk verme eğilimindedirler ve bazı boyarmaddeler gibi üstün bir ışık haslığı gösteremezler. Özellikle mavi renk tonu alanında son zamanlarda yapılan araştırmalar bu iki eksikliğin giderilebileceğini öne sürmektedir. Bu eksiklikler azo boyarmaddelerinin sahip olduğu fiyat avantajı yanında önemsiz olmaktadır. Diğer taraftan azo boyar maddeleriyle ilgili çalışmalar teorik organik kimyanın gelişimine de büyük katkı sağlamıştır.

Azo boyarmaddeleri yapı ve renk teorilerinin test edilmesi, tautomerleşme, indikatör etkisi ve asit-baz dengesinin geliştirilmesinde oldukça çok kullanılmıştır.

Tüm azo boyarmaddeleri azo gruplarına bağlı en az bir, fakat daha sıklıkla iki tane aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla cis formundan daha kararlı trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikler de sentezlenmiştir [3,5,45].

Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir [5,16]. Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır.

2.4.Dispers Azo Boyarmaddeler

1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyon çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde iyonik olmayan fakat su ile hidrojen bağı yapabilen -OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Ayrıca son yıllarda bu sınıf boyarmaddelerin sudaki çözünürlüklerini artırmak için -SO₃H grupları ve bu grupların türevlerini içeren dispers boyarmaddeler de sentezlenmiştir. Dispers boyarmaddeler asetat lifleri için geliştirilmiş olup günümüzde poliester elyafların hemen hemen tamamının boyanması için kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin % 70'den fazlasını monoazo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Yeni monoazo boyarmaddeleri sentezlendikçe, antrakınon tipi dispers boyarmaddelerin oranı hızla azalmaktadır. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyarmaddeleri antrakınon boyarmaddelerinin yerini almıştır. Antrakınon tipi dispers boyarmaddelerin boyama güçlerinin düşük oluşu, üretiminde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır [1].

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarmaddelerin çoğu azobenzen türevleridir. Dispers monoazo boyarmaddeleri, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli sübstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri olarak anilin türevleri oldukça uygundur. N-alkil gruplarında uygun sübstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Haslık özelliklerinin N-alkil gruplarında bulunan sübstitüentlerle önemli ölçüde

değiştii bulunmuştur [1]. Bununla birlikte fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

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

Dawson 1978 yılında yapmış olduğı özet yayında dispers boyarmaddelerin gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984 de yapmış olduğı diğeri bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyafa uygulama teknikleri, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları özetlenmektedir [10,11].

2.4.1. Heterohalkalı diazo bileşikleri

Heterohalkalı diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler birçok patentte tanımlanmıştır. Heterohalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarmaddelerin sentezinde kullanılabilmektedir.

Diazolanan aminotiyazoller ve tiyofenler ile N- β -siyanoetil, N- β -hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliestir elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde edilmiştir [46]. 2-Aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğı kaydedilmiştir [47]. Diğeri bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin de benzer özellikte olduğı belirtilmiştir [48].

Bir özet çalışmada ise heterohalkalı diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerin gelişimi, diazo bileşenleri genel yapılarına göre sınıflandırılarak yapılan çalışmaların içeriği ve boyarmaddelerin çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgiler özetlenmiştir [7].

2.4.2. Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri

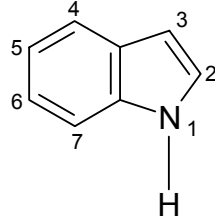
Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır [49, 50].

Son yıllarda dispers boyarmaddelerle ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon ve piridon türevlerinin dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarmaddelerin yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe pirazolon ve piridon türevlerinden sentezlenen heterosiklik ve karbosiklik azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-disübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterohalkalı kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır [5]. Diğer taraftan son yıllarda bazı tiyofen ve tiyazol türevlerinin kenetlenme bileşeni ve heterosiklik amin olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [15].

2.5. 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 [51].

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 indirgendir. 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 [52, 53].

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 [54, 55].

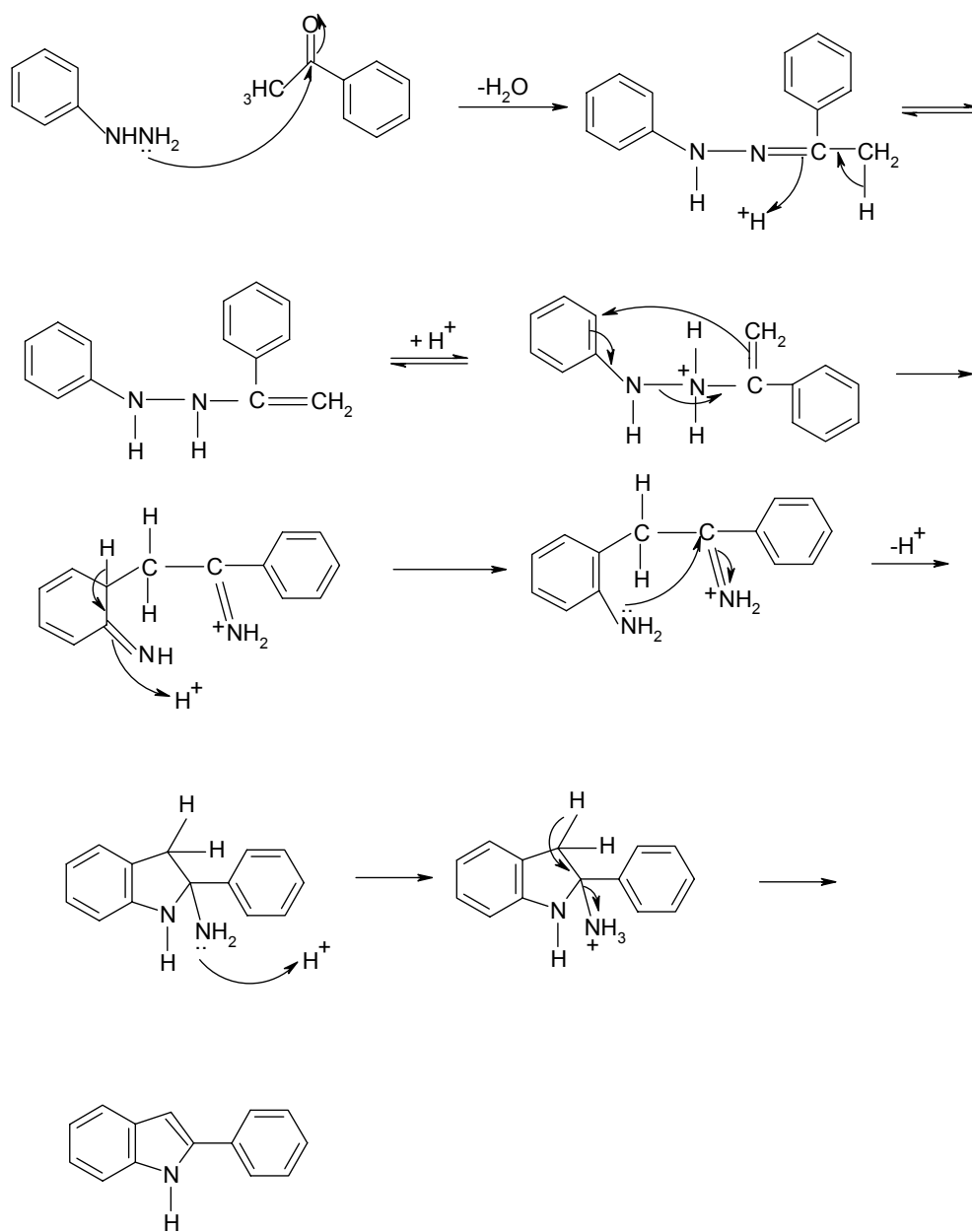
İndol de pirol gibi mineral asitleriyle reçineleşir, çok zayıf bir bazdır ve benzer şekilde nükleofilik saldırılara karşı dayanıklıdır. Elektrofilik saldırılara karşı ise pirol ile hemen hemen aynı etkinliğe sahiptir ancak, pirolde elektrofilik sübstitüsyon başlıca 2-konumundan gerçekleştiği halde, indolde tamamen 3-konumunda gerçekleşir. Bunun nedeni, indolde 3-sübstitüsyonuna 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 kullanılanı 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 [56].

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

2-metilindol, 2-fenilindol, 1,2-dimetilindol, 1-metil-2-fenilindol, 2-aminotiyazol, 2-amino-5-metiltiyazol, 2-amino-5-nitrotiyazol, 2-amino-5-(4-nitrofenilsülfonil) tiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol, 2-amino-6-klorbenzotiyazol, 2-amino-6-nitrobenzo tiyazol, NaNO_2 , H_2SO_4 , asetik asit, propiyonik asit, asetonitril, CDCl_3 , DMSO-d_6 , DMSO, kloroform, metanol Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır ve ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

a) ^1H NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 MHz spektrofotometresi ile alındı.

b) FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.

c) Görünür bölge spektrumları Analytikjena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.

d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.

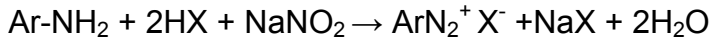
e) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Agilent 5973 Network Kütle Seçici dedektör cihazında alındı (EI, 70 eV) ve LC/MS analizleri, Agilent 1100 MSD (EI, 100 veya 150 eV) cihazında yapılmıştır.

3.2. Yöntem

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem azo kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşikleri başka yöntemlerle elde edilir. Azo kenetlenme tepkimesi, diazolan birincil aromatik aminin bir kenetlenme bileşeni ile elektrofilik yer değiştirme tepkimesidir.

3.2.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin diazolanması, azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağının ilkinin oluşturur. Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO_2 ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gerekmektedir. Bu, tepkime mekanizmasındaki çeşitli asit-baz dengeleri için gereklidir.



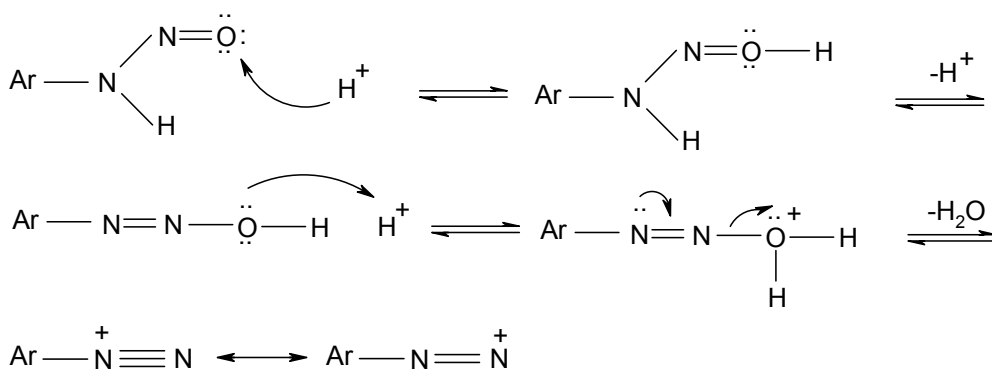
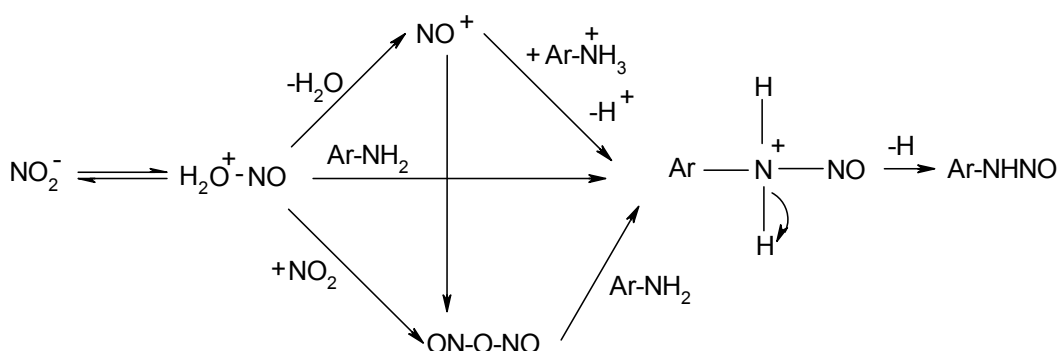
(X = Cl, Br, NO_3 , HSO_4 gibi)

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H_2SO_4 gibi daha derişik asitler kullanılmaktadır. Buradaki diazolama maddesi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ karışımı ile oluşan nitrozilsülfirikasittir (HSO_4NO).

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, Ingold ve Ridd tarafından [57] aydınlatılmıştır. Son çalışmalar da Ridd ve Williams tarafından özetlenmektedir [58].

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilklörür yada nitrozilbromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazotriksiti (nitroz asit anhidrit) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir.



3.2.2. Kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

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

Diazo ve kenetlenme bileşenlerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden dolayı enüstriyel üretim açısından önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır [59].

Kenetlenme tepkimelerinin mekanizması nitrolama, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleriyle aynıdır. S_E2 mekanizması olarak adlandırılan bu yerdeğiştirmelerin ilk basamağında elektrofili, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün oluşur. Daha sonra baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma ilk olarak Zollinger tarafından doğrulanmıştır [1].

4. DENEL KISIM

4.1. Azo Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. Kenetlenme bileşeni çözeltilerinin hazırlanması

Kenetlenme bileşeninin $2,0 \times 10^{-3}$ mol'ü asetik asit ve propiyonik asit karışımının 8-12 ml'lik (3:1) çözeltisi içinde çözüldü, oluşan çözelti tuz/buz banyosu içinde soğutuldu.

4.1.2. Heterosiklik aminlerden diazonyum tuzunun hazırlanması için genel yöntem

$2,2 \times 10^{-3}$ mol NaNO_2 3 ml derişik H_2SO_4 içerisine soğukta yavaş yavaş eklenir ve 50°C 'de çözülerek berrak nitrozil sülfürik asit elde edilir. $2,0 \times 10^{-3}$ mol heterosiklik amin buzlu asetik asit ve propiyonik asit karışımında çözülür. Hazırlanan amin çözeltisi tuz/buz banyosunda soğutulur ve üzerine soğuk nitrozil sülfürik asit çözeltisi damla damla eklenir. Ekleme bittikten sonra 2 saat süreyle $-5-0^\circ\text{C}$ 'de buz banyosunda karıştırılır. 2 saat tamamlanınca ortamdaki fazla HNO_2 'yi uzaklaştırmak için ortama üre eklenir ve 15 dakika daha karıştırılır.

4.2. Heterosiklik Aminlerle Sentezlenen Boyarmaddeler

4.2.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-1)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminotiyazol (0,20 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir (Nitrozil sülfürik asit çözeltisi 0,15 gram sodyum nitritin 3 ml derişik sülfürik asit içinde 50°C 'de çözülmesi ile hazırlanır). Hazırlanan karışım $-5-0^\circ\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama

tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli katı süzülür, kurutulur.
(MK=242 g/mol, e.n.=212-213 $^{\circ}\text{C}$, verim=%81, 0,39 g).

4.2.2. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-2)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminotiyazol (0,20 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0°C 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli kristaller süzülür, kurutulur.
(MK=256 g/mol, e.n.=168-170 $^{\circ}\text{C}$, verim=%86, 0,44 g).

4.2.3. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-3)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminotiyazol (0,20 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında çözülür ve sonra tuz-buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2

saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0°C 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=304 g/mol, e.n.= 280°C bozunma, verim=%69, 0,42 g).

4.2.4. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-4)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminotiyazol (0,20 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=318 g/mol, e.n.= $196-199^{\circ}\text{C}$, verim=%77, 0,44 g).

4.2.5. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-5)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-metiltiyazol (0,23 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil

sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=256 g/mol, e.n.=243 °C bozunma, verim=%80, 0,41 g).

4.2.6. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-6)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-metiltiyazol (0,23 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli iğne kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=270 g/mol, e.n.=200-202 °C, verim=%90, 0,49 g).

4.2.7. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-7)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-metiltiyazol (0,23 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5

$^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=318 g/mol, e.n.= 285°C bozunma, verim=%65, 0,41 g).

4.2.8. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-8)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-metiltiyazol (0,23 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0°C 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=332 g/mol, e.n.= $222-224^{\circ}\text{C}$, verim=%84, 0,55 g).

4.2.9. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-9)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-nitrotiyazol (0,29 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu mavi renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=287 g/mol, e.n.=194 °C bozunma, verim=%59, 0,34 g).

4.2.10. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-10)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-nitrotiyazol (0,29 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan bordo renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=301 g/mol, e.n.=234 °C bozunma, verim=%67, 0,40 g).

4.2.11. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-11)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-nitrotiyazol (0,29 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5°C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan bordo renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=349 g/mol, e.n.=234 °C bozunma, verim=%66, 0,46 g).

4.2.12. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (I-12)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-nitrotiyazol (0,29 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu mavi renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=363 g/mol, e.n.=236 °C bozunma, verim=%65, 0,47 g).

4.2.13. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-13)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-(4-nitrofenilsülfoniltiyazol (0,57 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur. (MK=427 g/mol, e.n.=235-236 °C, verim=%82, 0,70 g).

4.2.14. 3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (I-14)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5-(4-nitrofenilsülfoniltiyazol (0,57 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindolün (2 x 10⁻³ mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve

etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı-turuncu renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=441 g/mol, e.n.=237-239 °C, verim=%79, 0,69 g).

4.2.15. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (I-15)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-(4-nitrofenilsülfoniltiyazol (0,57 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu mavi renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=489 g/mol, e.n.=290 °C, verim=%78, 0,76 g).

4.2.16. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1metilindol'ün sentezi (I-16)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5-(4-nitrofenilsülfoniltiyazol (0,57 g) 6 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen

karişım -5-0 °C'de 3 saat kariştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karişım 0-5 °C'de 1 saat daha kariştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürölür ve süzölür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu mavi renkli katı süzölür, kurutulur. (MK=503 g/mol, e.n.=184 °C, verim=%79, 0,79 g).

4.2.17. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-1)

2,0 x 10⁻³ mol 2-aminobenzotiyazol (0,30 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karişımında sıcakta çözüölür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karişım -5-0 °C'de 2 saat kariştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karişım 2-metilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karişım -5-0 °C'de 2 saat kariştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karişım 0-5 °C'de 1 saat daha kariştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürölür ve süzölür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kahverengi renkli katı süzölür, kurutulur. (MK=292 g/mol, e.n.=168-170 °C, verim=%51, 0,29 g).

4.2.18. 3-(2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-2)

2,0 x 10⁻³ mol 2-aminobenzotiyazol (0,30 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karişımında sıcakta çözüölür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karişım -5-0 °C'de 2 saat kariştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karişım 1,2-dimetilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi

geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=306 g/mol, e.n.=209-211°C, verim=%79, 0,48 g).

4.2.19. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-3)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminobenzotiyazol (0,30 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=354 g/mol, e.n.=233-235 °C, verim=%69, 0,49 g).

4.2.20. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-4)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-aminobenzotiyazol (0,30 g) 4 ml asetik asit 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml,

3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kahverengi renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=368 g/mol, e.n.=244-245 °C, verim=%77, 0,57 g).

4.2.21. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-5)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=322 g/mol, e.n.=266-267°C, verim=%88, 0,57 g).

4.2.22. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-6)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil

sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=336 g/mol, e.n.=259-260 °C, verim=%80, 0,54 g).

4.2.23. 2-fenil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi

(II-7)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu kahverengi renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=384 g/mol, e.n.=240 °C bozunma, verim=%76, 0,77 g).

4.2.24. 2-fenil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-8)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=398 g/mol, e.n.=230-232 °C, verim=%69, 0,55 g).

4.2.25. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-9)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-metilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,26 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su

ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=320 g/mol, e.n.=287 °C bozunma, verim=%68, 0,43 g).

4.2.26. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-10)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=334 g/mol, e.n.=253-254 °C , verim=%78, 0,52 g).

4.2.27. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-11)

2,0 x 10⁻³ mol 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2 x 10⁻³ mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi

geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan bordo renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=382 g/mol, e.n.= 169 °C bozunma, verim=%71, 0,54 g).

4.2.28. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-12)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-5,6-dimetilbenzotiyazol (0,36 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindolün (2×10^{-3} mol, 0,414 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=396 g/mol, e.n.=270-271°C, verim=%77, 0,61 g).

4.2.29. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-13)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-klorbenzotiyazol (0,37 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz-buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu

karışım 1,2-dimetilindolün (2×10^{-3} mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan turuncu renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=340,5 g/mol, e.n.=248-249 $^{\circ}\text{C}$, verim=%80, 0,54 g).

4.2.30. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-14)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-klorbenzotiyazol (0,37 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım $-5-0^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=388,5 g/mol, e.n.=178-180 $^{\circ}\text{C}$, verim=%69, 0,53 g).

4.2.31. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi (II-15)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (0,37 g) 4 ml asetik asit ve 2 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5°C 'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil

sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindolün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (12 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 2 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan yeşil-sarı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=402,5 g/mol, e.n.=127-129 °C, verim=%77, 0,62 g).

4.2.32. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün sentezi (II-16)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-nitrobenzotiyazol (0,39 g) 8 ml asetik asit 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1,2-dimetilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,29 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=351 g/mol, e.n.=255 °C bozunma, verim=%66, 0,46 g).

4.2.33. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün sentezi (II-17)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-nitrobenzotiyazol (0,39 g) 8 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5

°C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,39 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan koyu kırmızı renkli katı süzülür, kurutulur.

(MK=399 g/mol, e.n.=253 °C bozunma, verim=%61, 0,49 g).

4.2.34. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün sentezi

(II-18)

$2,0 \times 10^{-3}$ mol 2-amino-6-nitrobenzotiyazol (0,39 g) 8 ml asetik asit ve 4 ml propiyonik asit karışımında sıcakta çözülür ve sonra tuz/buz banyosunda -5 °C'ye soğutulur. Bu çözeltinin üzerine buz banyosunda soğutulmuş nitrozil sülfürik asit çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla eklenir. Hazırlanan karışım -5-0 °C'de 2,5 saat karıştırılır. Diazolama tamamlandıktan sonra bu karışım 1-metil-2-fenilindol'ün (2×10^{-3} mol, 0,41 g) asetik asit/propiyonik asitteki (8 ml, 3:1) çözeltisine eklenir. Ekleme esnasında sıcaklığın 0 °C'yi geçmemesine özen gösterilir. Elde edilen karışım -5-0 °C'de 3 saat karıştırılır sonra doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 4-6'ya ayarlanır. Karışım 0-5 °C'de 1 saat daha karıştırılır. Su eklenerek ham ürün çöktürülür ve süzülür. Soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutulur ve etanol'den kristallendirilir. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülür, kurutulur.

(MK=413 g/mol, e.n.=145 °C bozunma, verim=%67, 0,55 g).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen kenetlenme bileşeni ile Bölüm 4'te belirtilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heteroaromatik azo boyar maddelerinin yapıları FT-IR, ^1H -NMR ve kütle spektrumları sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit- baz ve sübstitüent etkileri incelenmiştir.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan FT-IR, ^1H -NMR ve kütle spektrumları ve bu spektrumlara ait verileri özetleyen çizelgeler verilmektedir.

Çizelge 5.1 FT-IR ve ^1H -NMR spektrum verilerinin sonuçlarını göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı kuramsal olarak azo-hidrazon tautomerisi gösterebilirler. Ancak bu bileşikler IUPAC'a göre azo bileşikleri olarak adlandırıldıklarından önerilen yapısal formüller azo formunu göstermektedir.

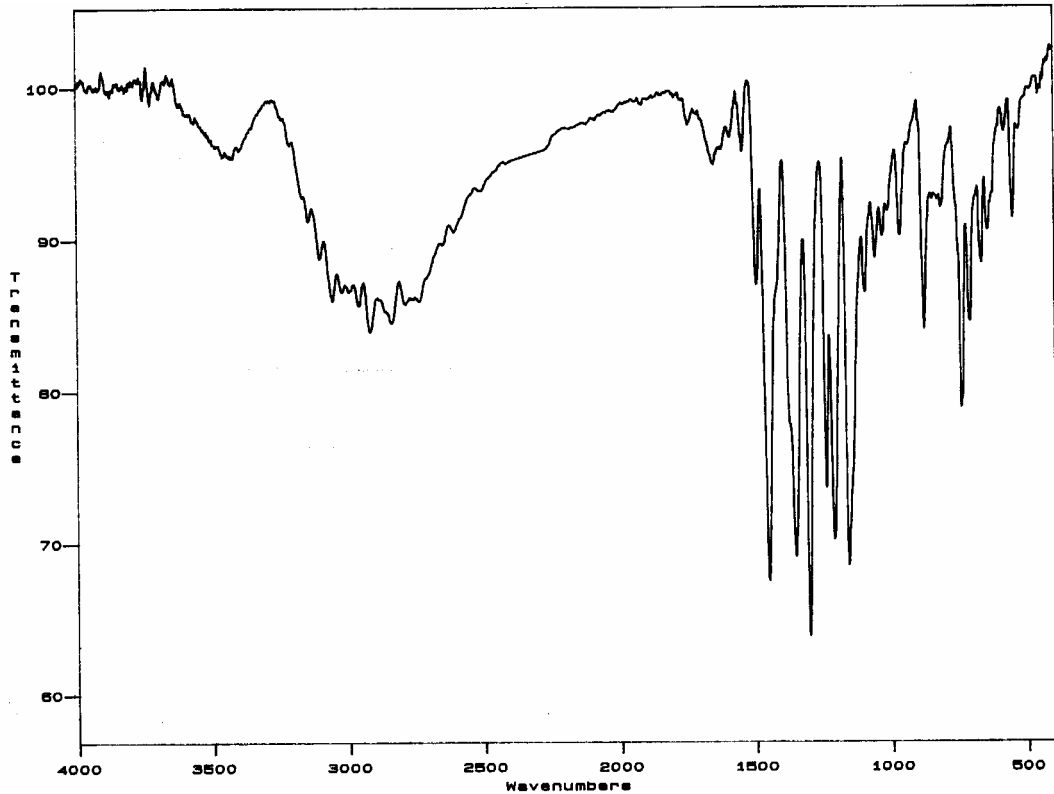
5.1.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-1) yapısının aydınlatılması

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

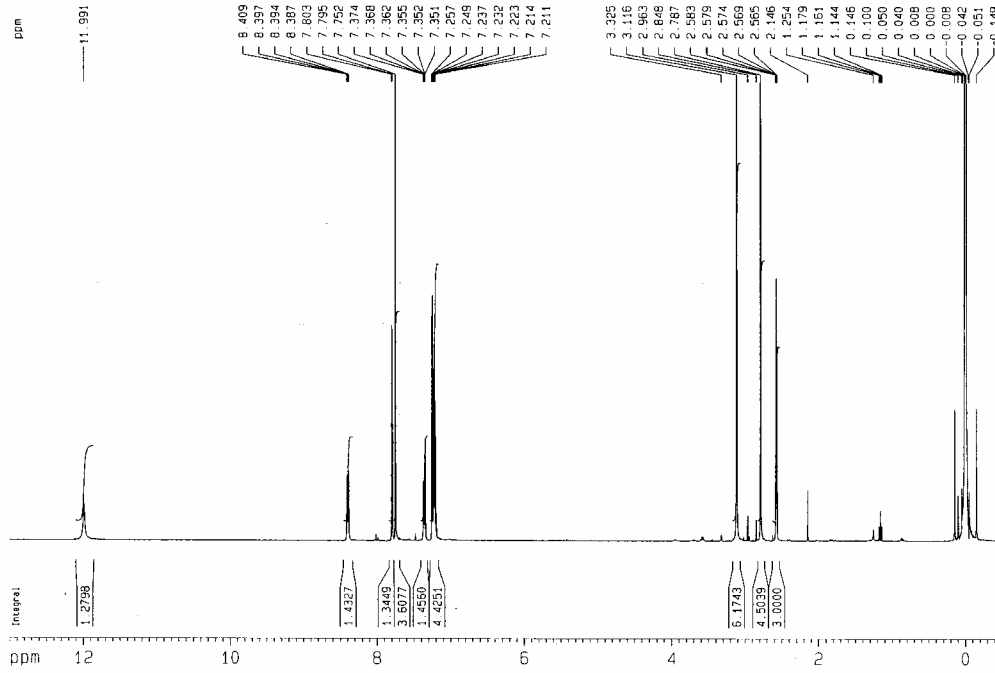
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3442 cm^{-1} deki geniş band N-H gerilme titreşimlerine, 3070 ve 3056 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2956 , 2928 cm^{-1} deki bantlar alifatik gerilme titreşimlerine, 1496 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.1).

Bileşiğin DMSO- d_6 / $CDCl_3$ karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12,01 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,39 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,81 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,37 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,27 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,23-7,19 ppm arasında 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,79 ppm de 3 protonluk tekli pik indol'ün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.2).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 242,0 ve önemli parçalanma pikleri 130,0 ve 158,0 görülmektedir (Şekil 5.3).

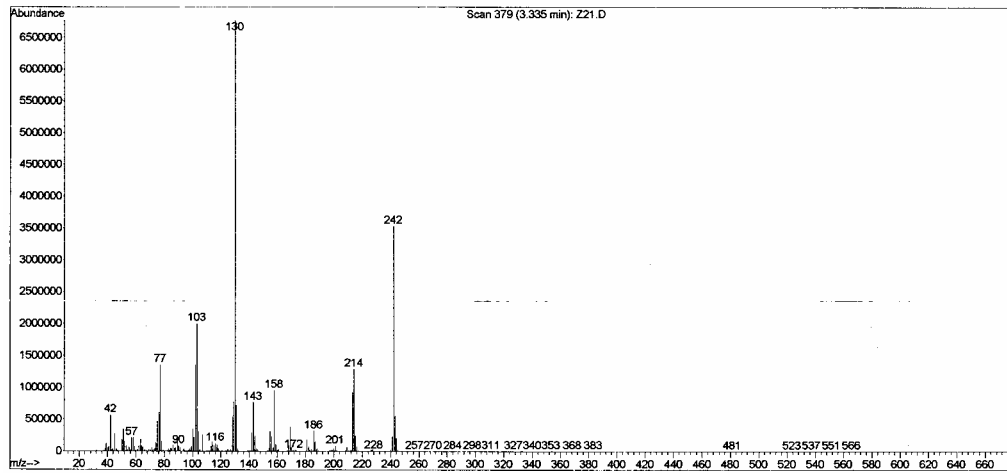


Şekil 5.1. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



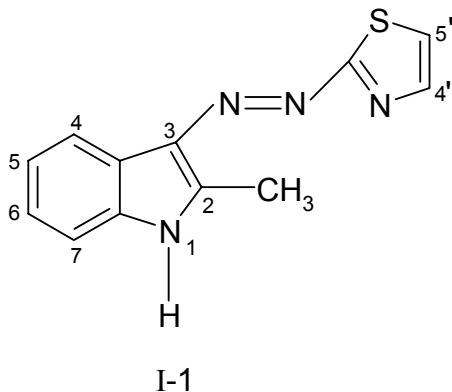
Şekil 5.2. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ /CDCl₃ karışımı içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EBRU\Z21.D
 Operator :
 Acquired : 17 May 2005 3:28 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.3. 2-metil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



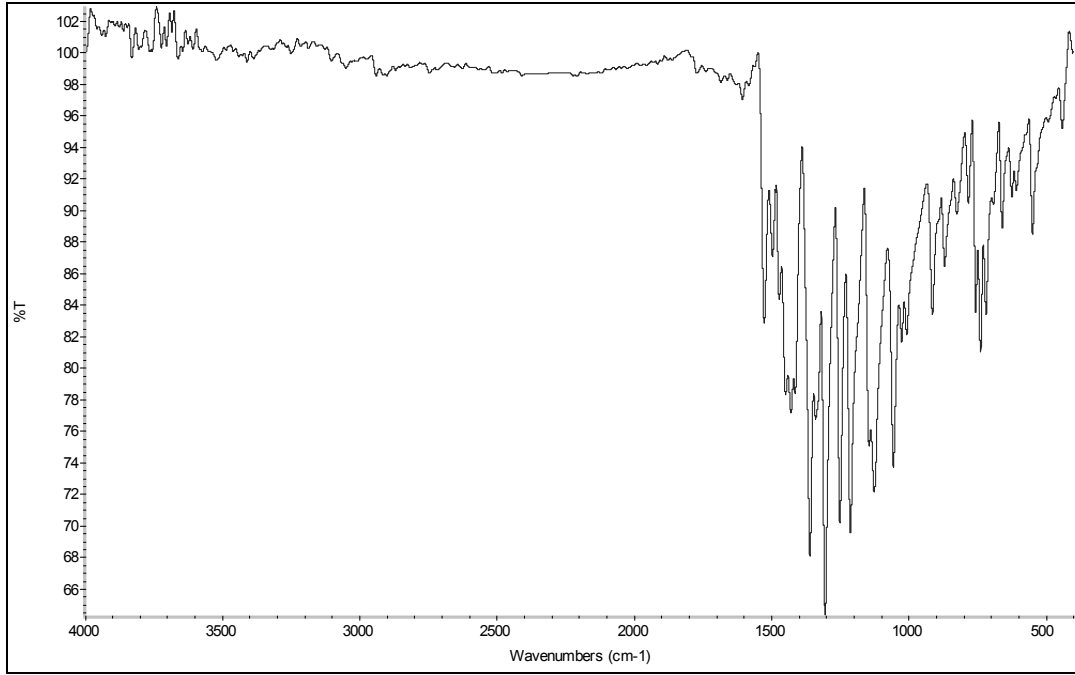
5.1.2. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-2) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-2'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.4'de, NMR spektrumu Şekil 5.5'de, kütle spektrumu Şekil 5.6'te verilmektedir.

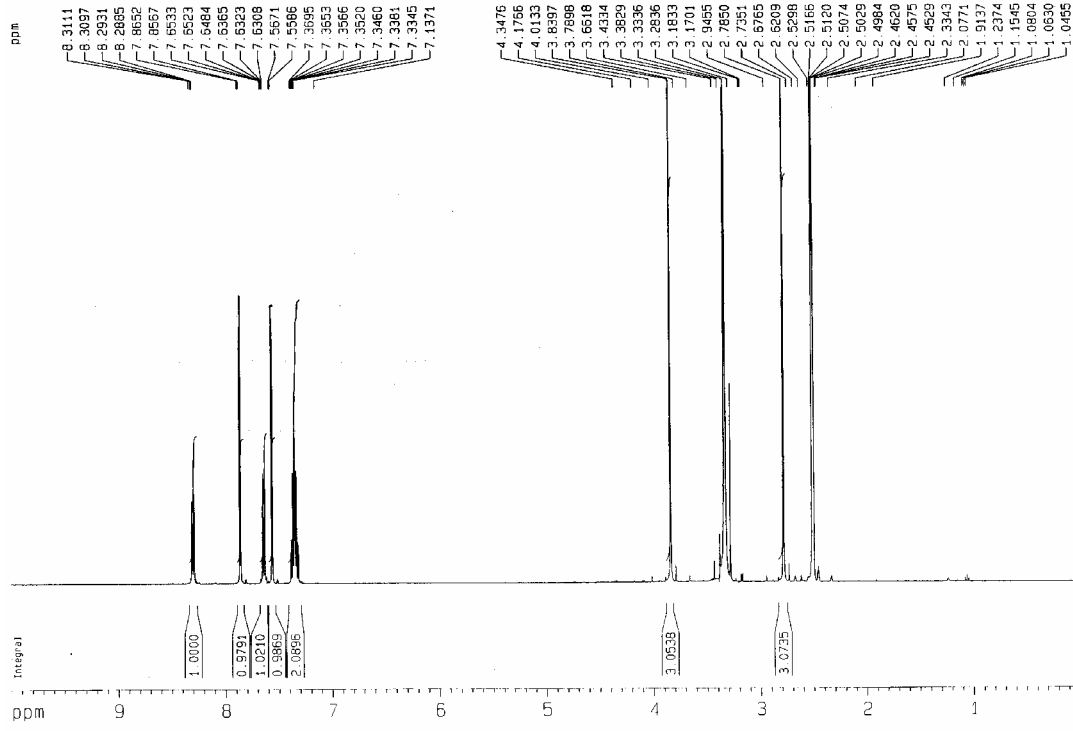
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3051 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2941 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1527 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.4).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,31 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,87 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,63 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,56 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,31-7,39 ppm arasında 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,83 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil protonlarına, 2,79 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.5).

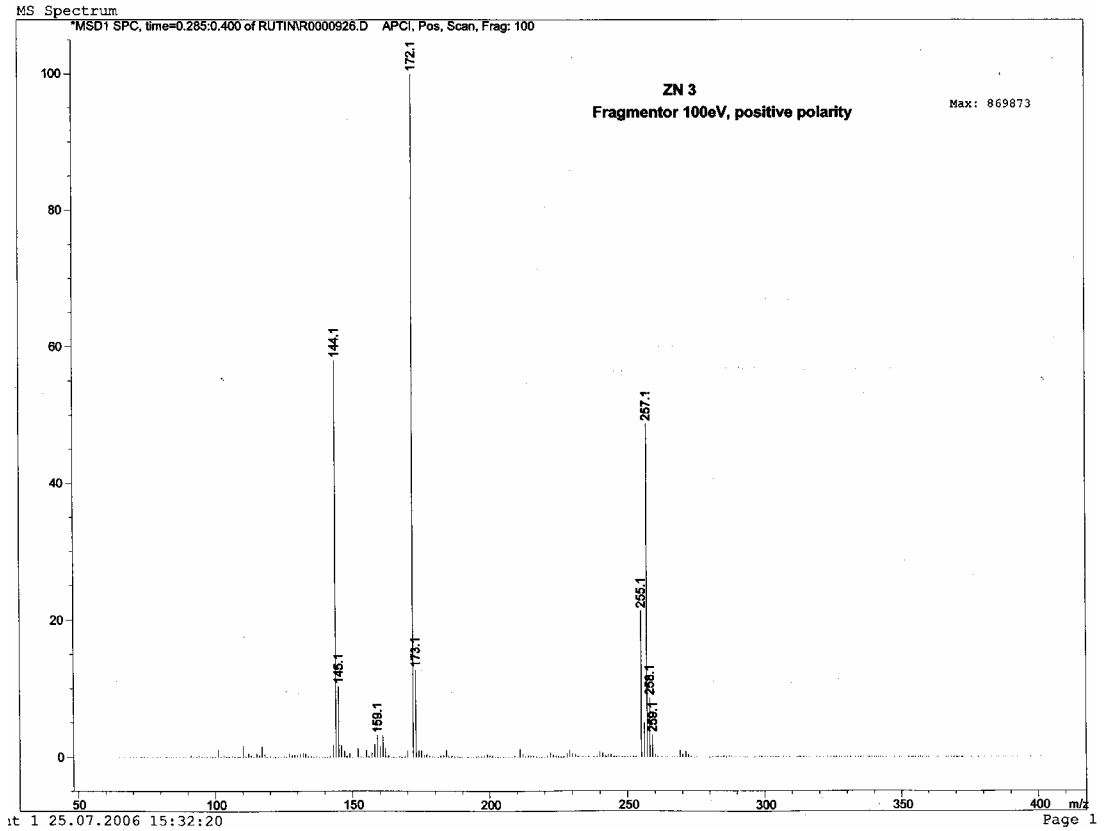
Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+$ (m/z) 257,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.4. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

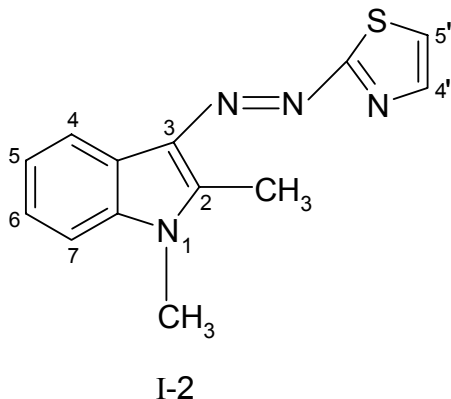


Şekil 5.5. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.6. 3-(2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.3. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-3) yapısının aydınlatılması

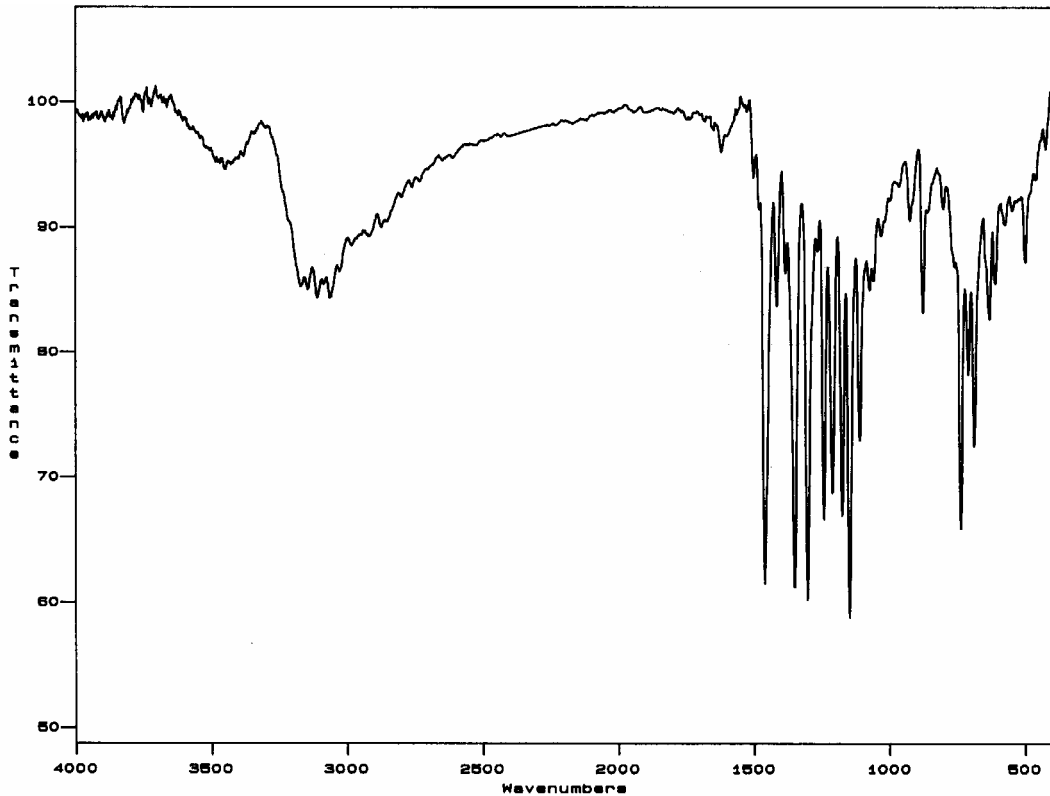
Bileşik I-3'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.7'de, NMR spektrumları Şekil 5.8 ve 5.9'da, kütle spektrumu Şekil 5.10'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3454 cm^{-1} deki geniş band N-H gerilme titreşimine, 3114 ve 3056 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1464 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.7).

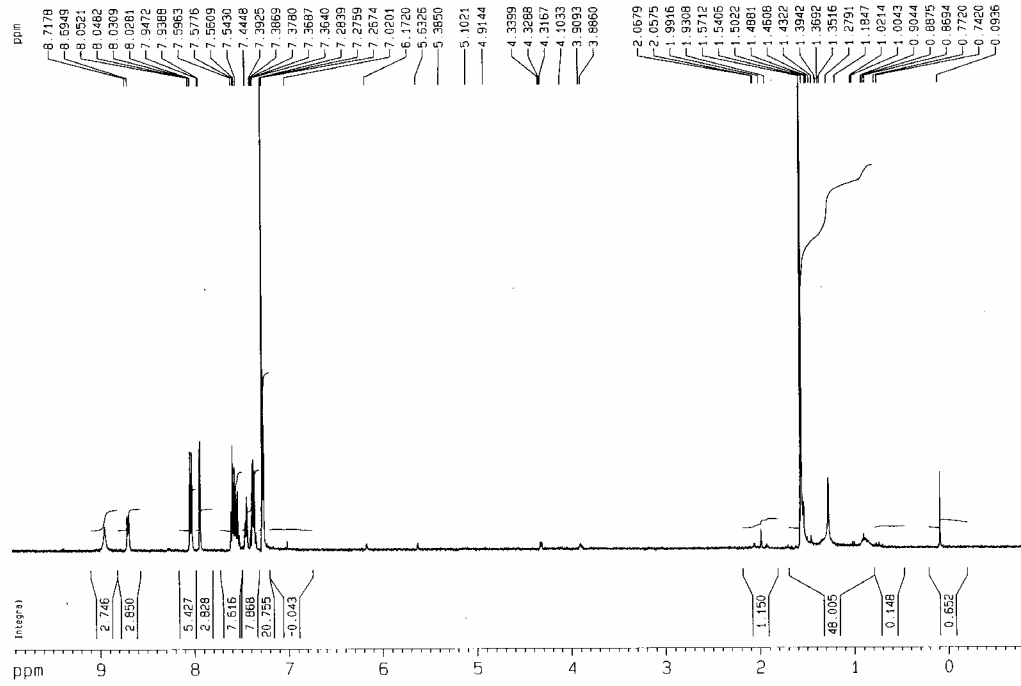
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8,95\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,69\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,07\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,93\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,62-7,52\text{ ppm}$ de 4 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna ve fenil halkasına bağlı hidrojenlere ait, $7,48-7,33\text{ ppm}$ de 3 protonluk çoklu pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ve fenil halkasındaki hidrojenlere aittir (Şekil 5.8).

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 12,83 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,39 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,13 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,93 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,64-7,53 ppm de 4 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ve fenil halkasına bağlı hidrojenlere ait, 7,41-7,33 ppm de 3 protonluk çoklu pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ve fenil halkasındaki hidrojenlere aittir (Şekil 5.9).

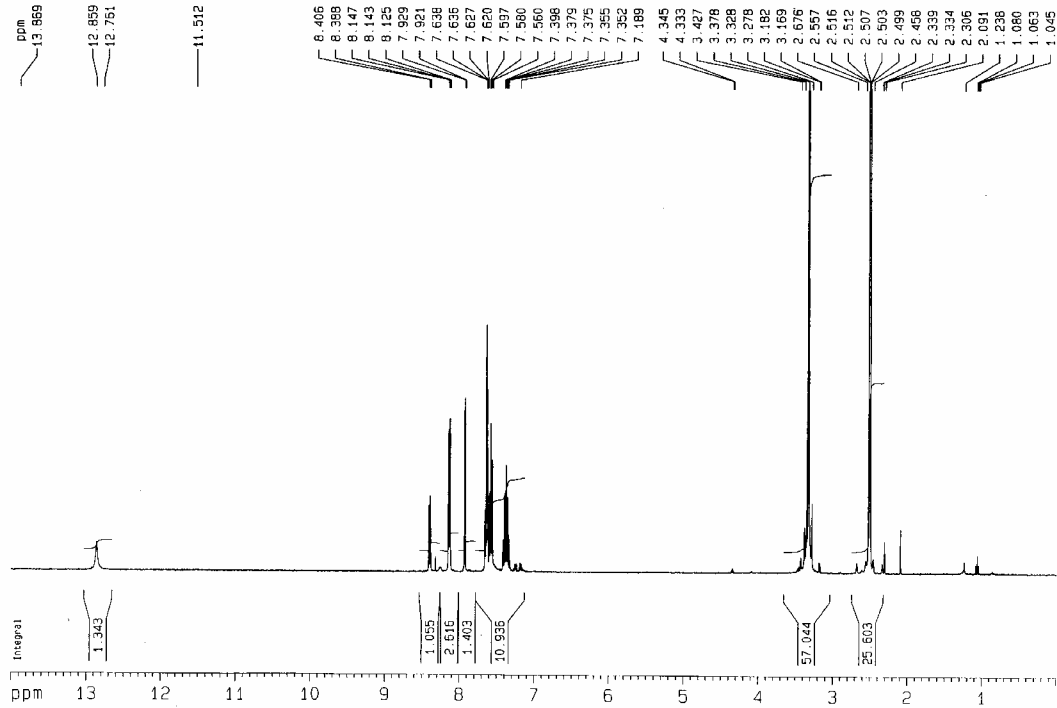
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki M⁺(m/z) 304,0 ve önemli parçalanma pikleri 192,0 ve 222,0 görülmektedir (Şekil 5.10).



Şekil 5.7. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

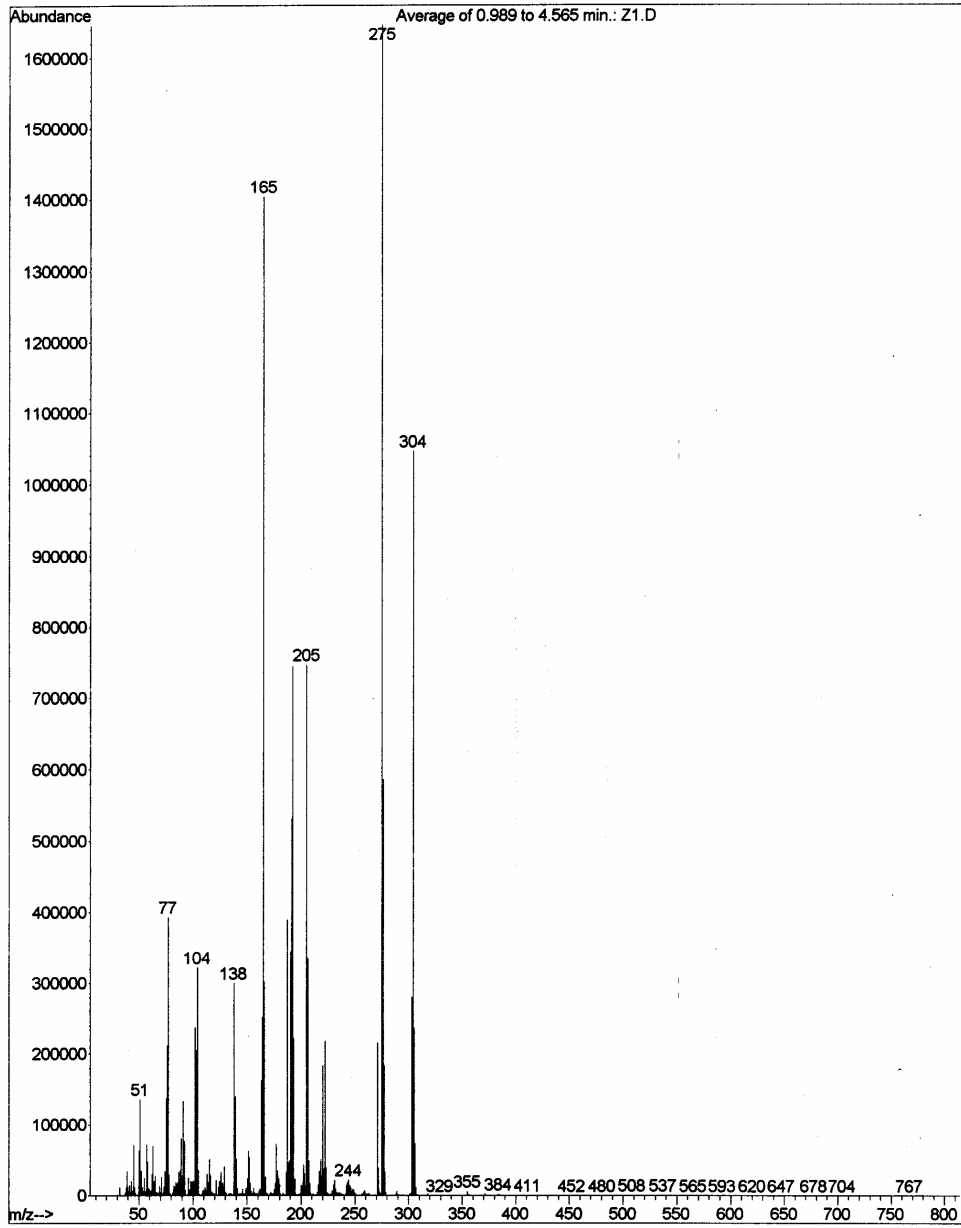


Şekil 5.8. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



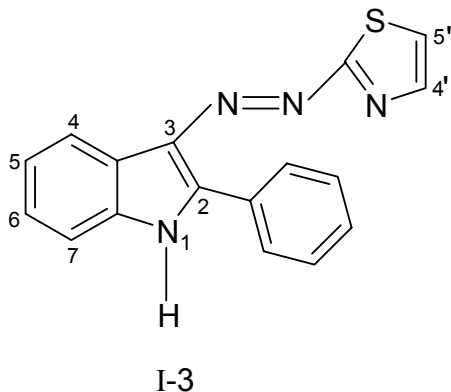
Şekil 5.9. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\MUTLU\Z1.D
Operator :
Acquired : 23 Aug 2004 10:26 using AcqMethod DIP
Instrument : Direct Pr
Sample Name :
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 5.10. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



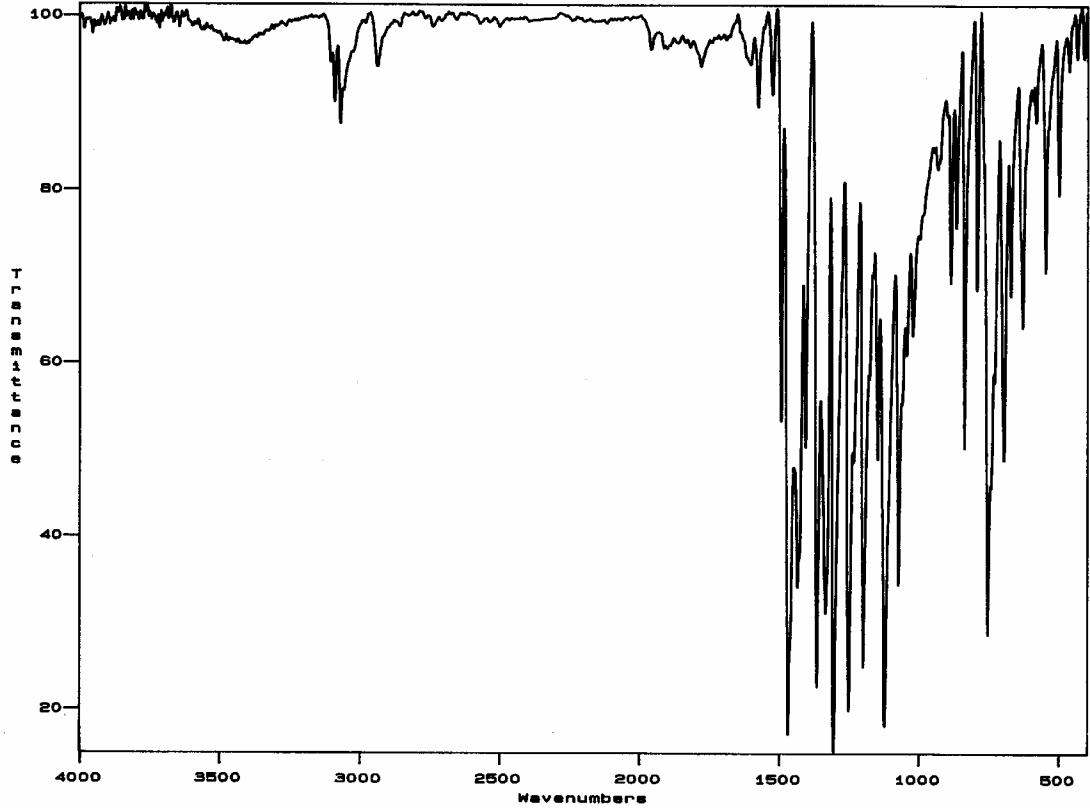
5.1.4. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-4) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-4'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.11'de, NMR spektrumu Şekil 5.12'de, kütle spektrumu Şekil 5.13'de görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.14 ve 5.15'de bileşiğin X-ışını kristalografi analizi sonuçları da verilmektedir.

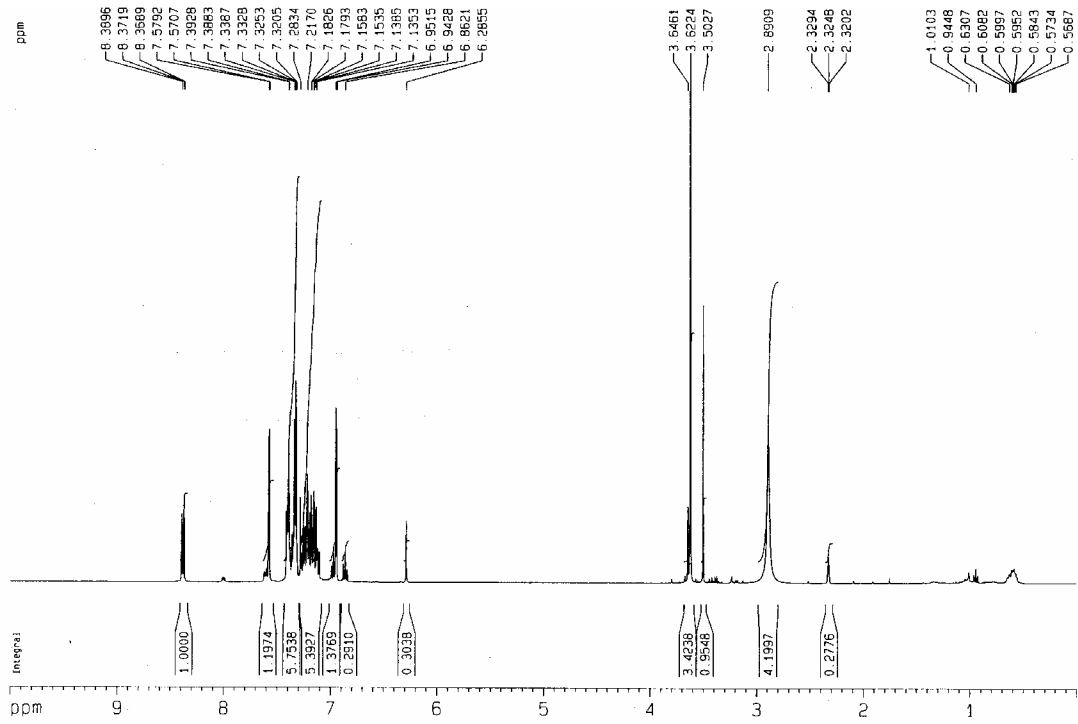
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3070 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2935 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1464 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.11).

Bileşiğin DMSO- d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,34 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,58 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,50-7,10 ppm de 8 protonluk çoklu pik indol'ün C-4, C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ve fenil halkasına bağlı hidrojenlere ait, 6,92 ppm de 1 protonluk ikili pik tiyazol halkasının C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 3,68 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.12).

Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 318,0 ve önemli parçalanma pikleri 206,0, 234 ve 303,0 görülmektedir (Şekil 5.13).

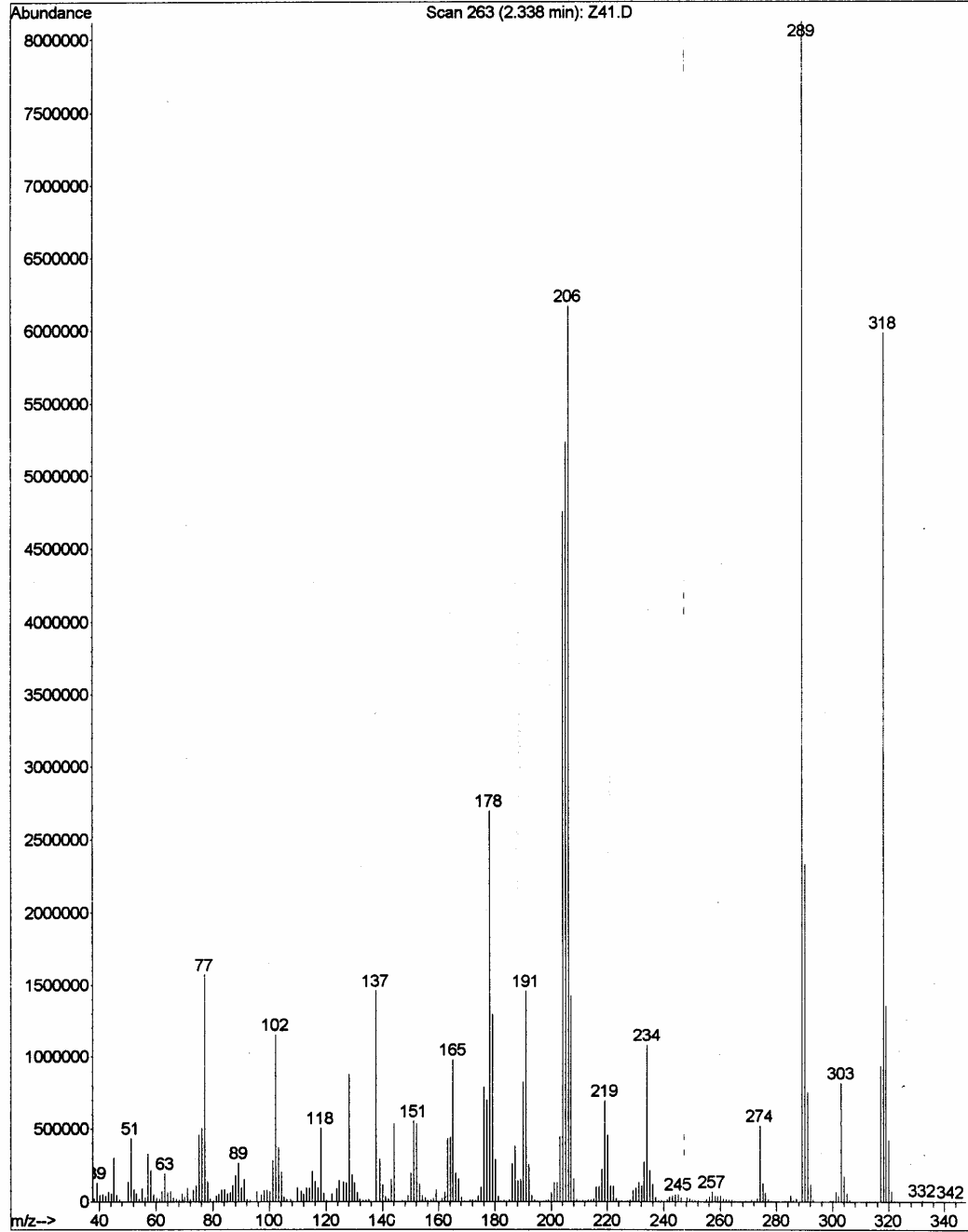


Şekil 5.11. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



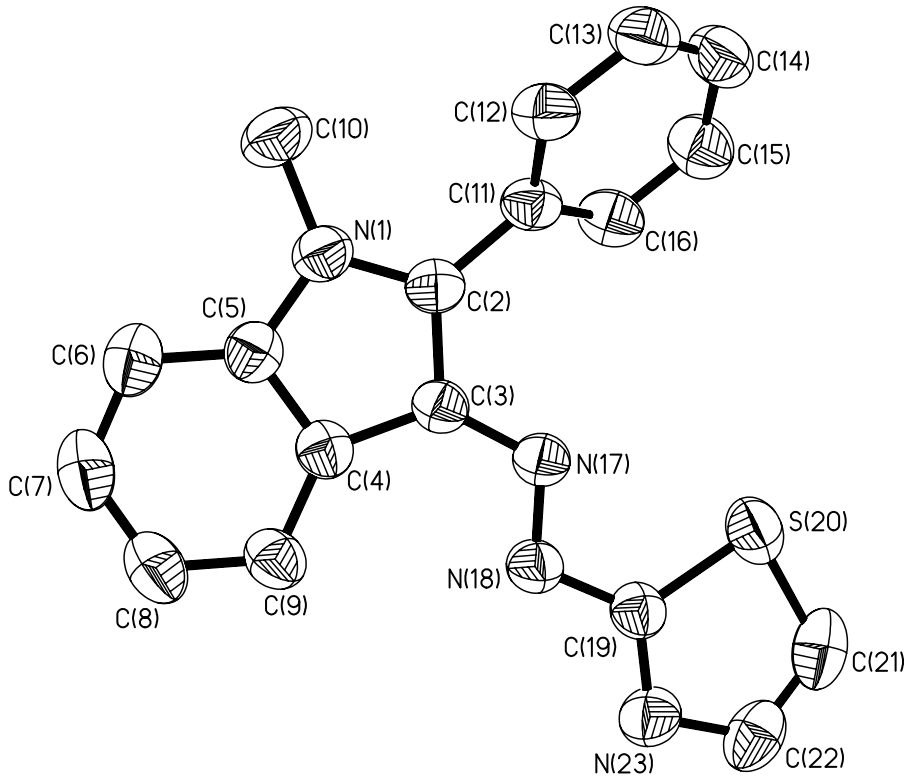
Şekil 5.12. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO- d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Operator :
Acquired : 14 Feb 2005 00:25 using AcqMethod DIP
Instrument : Direct Pr
Sample Name: Z41
Misc Info : METHOD FIRAT
Vial Number: 1

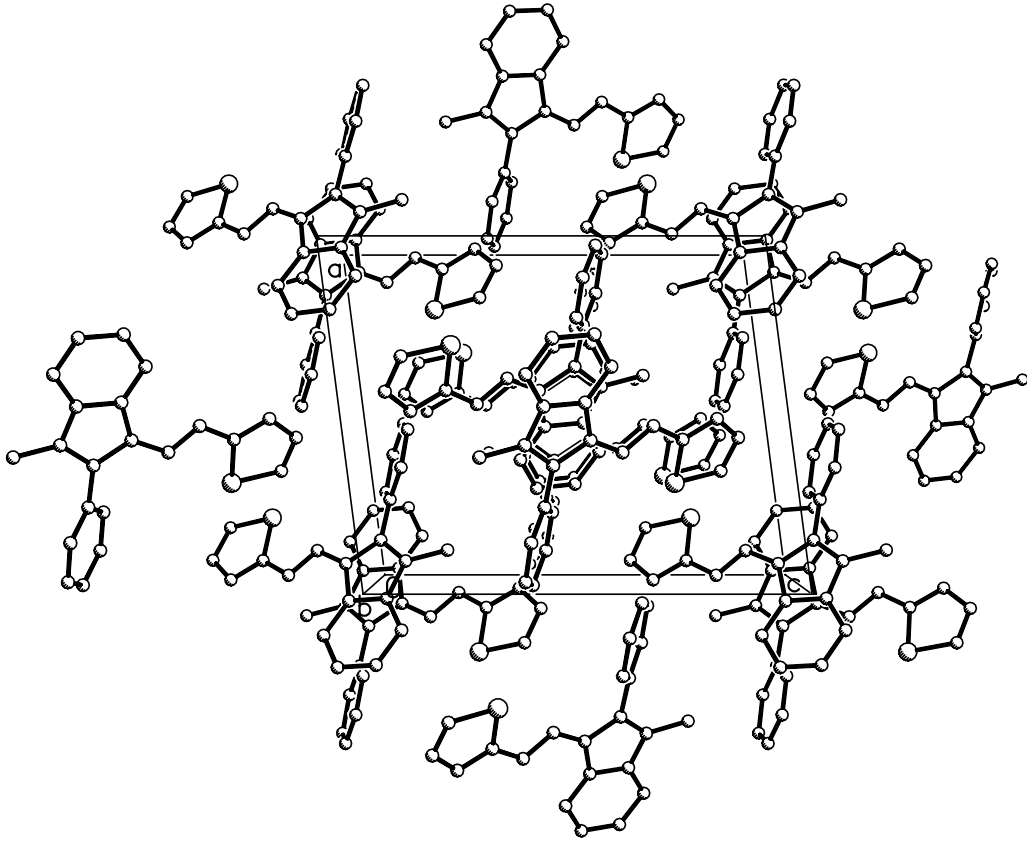


Şekil 5.13. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bileşik I-4 etanolden kristallendirildiğinde düzgün kristaller elde edilmiştir. Bileşiğinin kristal yapısı Institute of Materials Chemistry Vienna University of Technology bölümünde X-ışını Laboratuvarı'nda, Dr. Guido Kickelbick tarafından aydınlatılmıştır (Şekil 5.14).

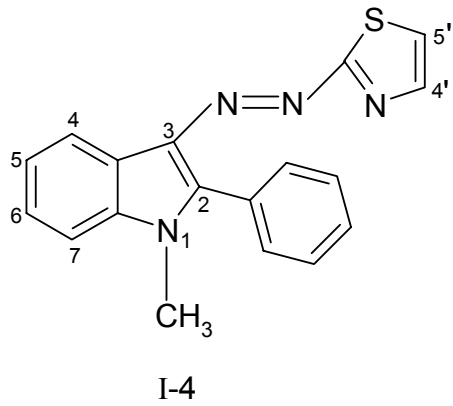


Şekil 5.14. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-4) kristal yapısı



Şekil 5.15. 2-fenil-3-(2-tiyazolilazo)-1-metilindol (I-4) kristal yapısındaki düzenlenimi

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



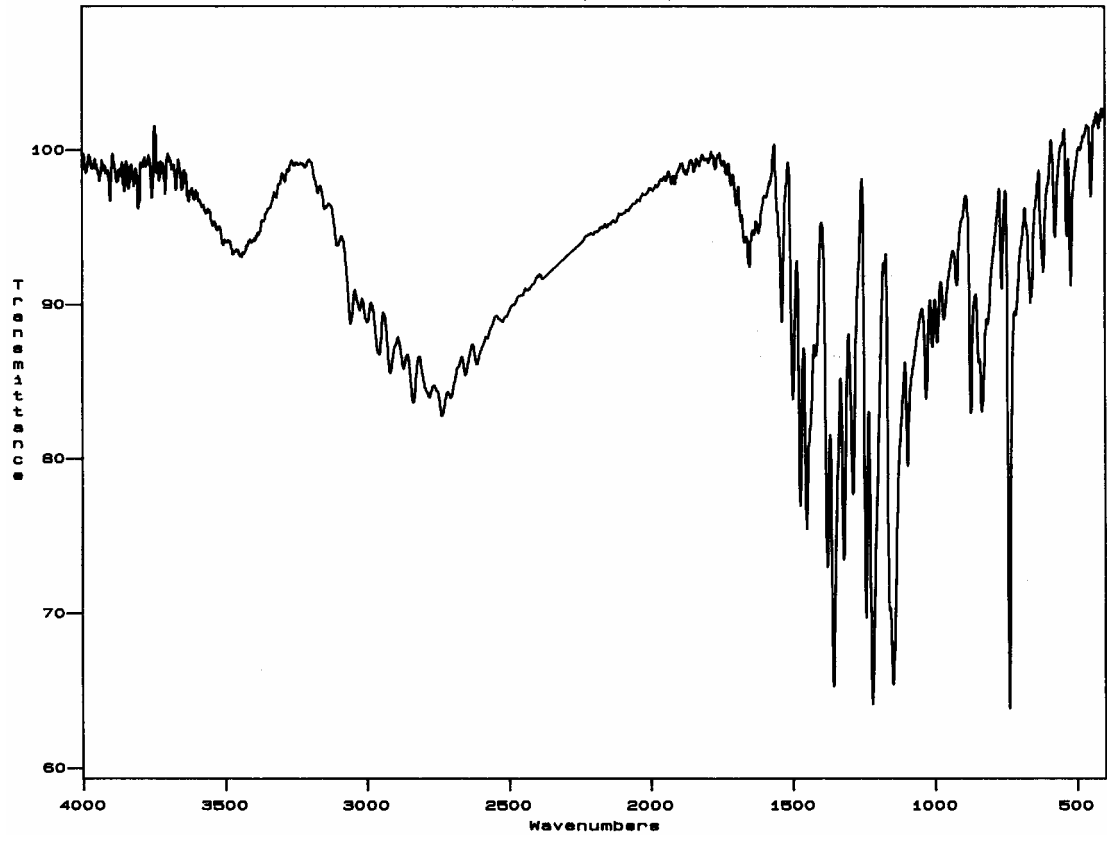
5.1.5. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-5) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-5'in FT-IR spektrumu Şekil 5.16'de, NMR spektrumu Şekil 5.17'de, kütle spektrumu Şekil 5.18'de verilmektedir.

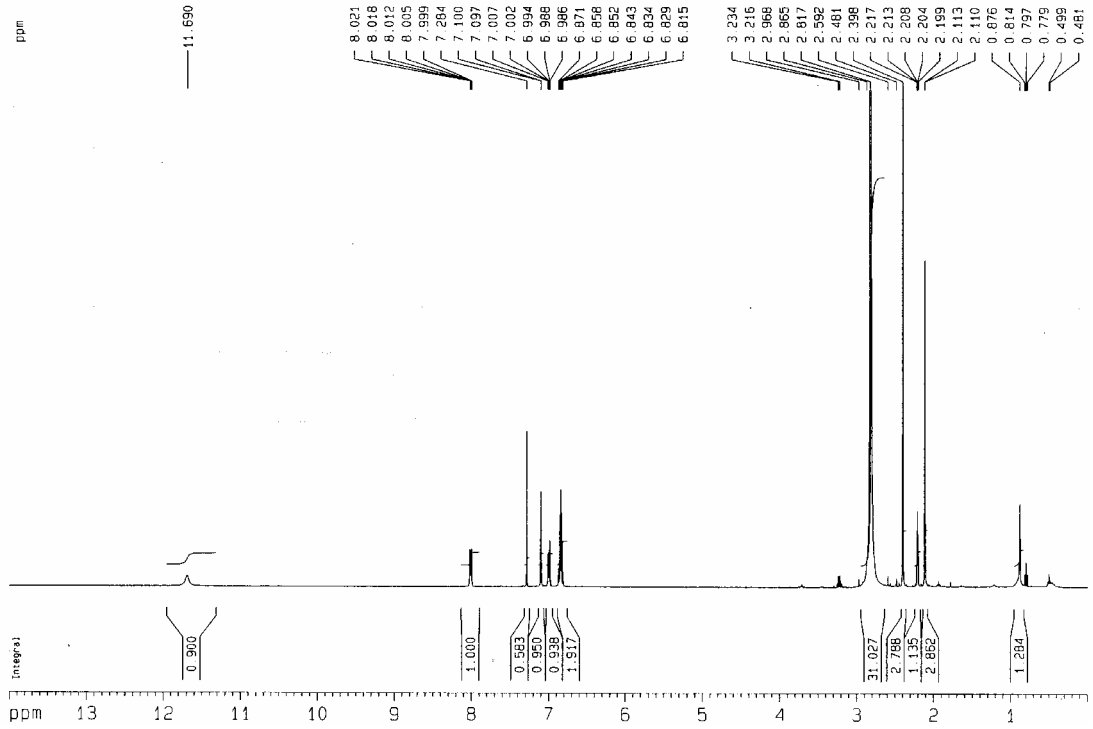
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3442 cm^{-1} deki geniş ve zayıf band N-H gerilme titreşimlerine, $3050, 3034\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2954, 2928\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1541 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.16).

Bileşiğin DMSO- d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 11,64 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 7,93 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,16 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,91 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,77 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,44 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine ait, 2,04 ppm de 3 protonluk tekli pik pik tiyazol halkasındaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.17).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 256,0 ve önemli parçalanma pikleri 130,0 ve 158,0 görülmektedir (Şekil 5.18).

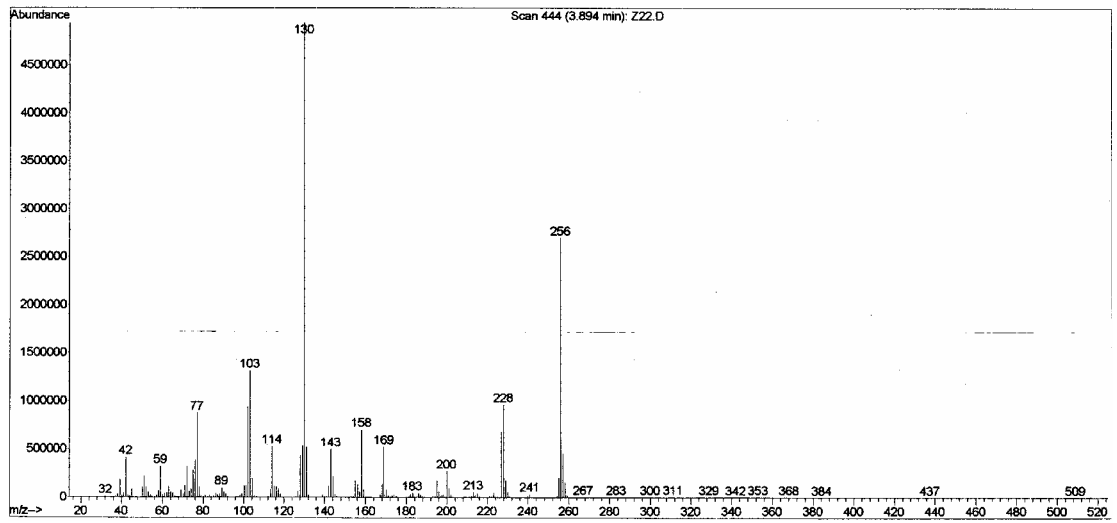


Şekil 5.16. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



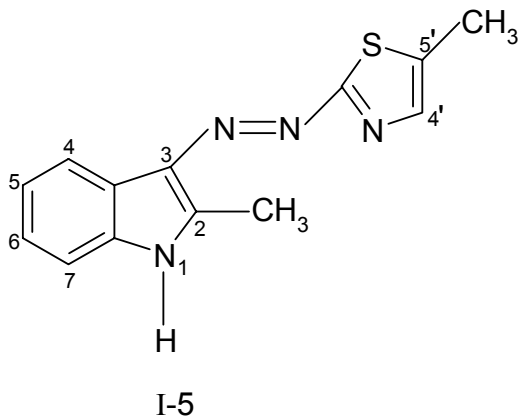
Şekil 5.17. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ /CDCl₃ karışımı içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EBRU\Z22.D
 Operator :
 Acquired : 16 May 2005 21:12 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.18. 2-metil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



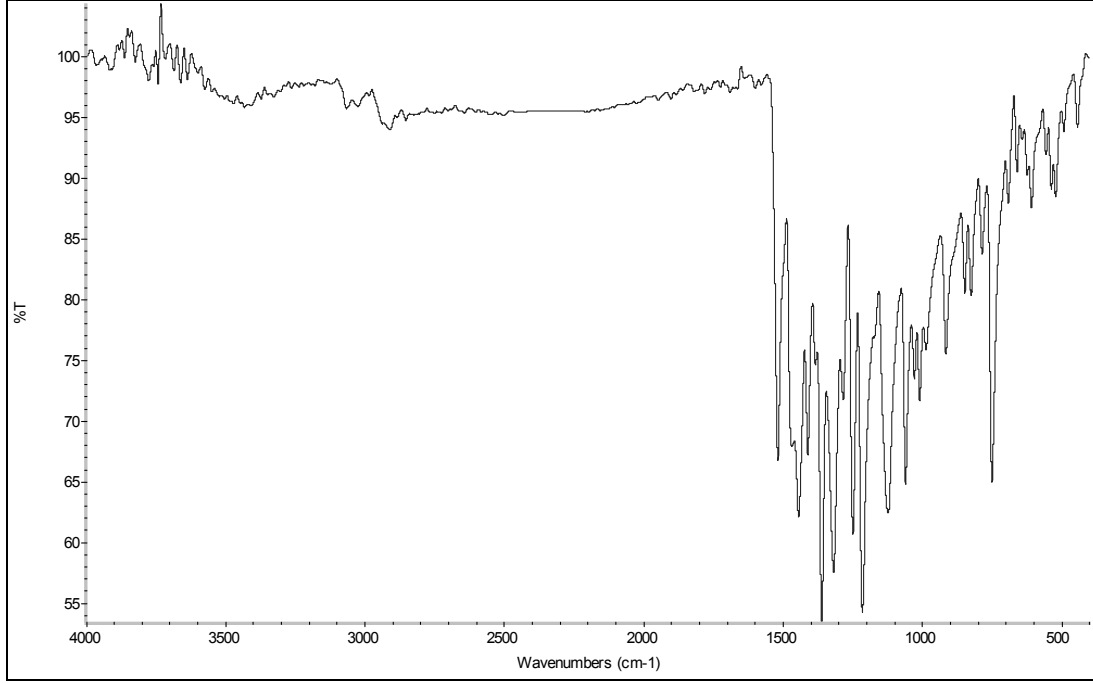
5.1.6. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-6) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-6'in FT-IR spektrumu Şekil 5.19'de, NMR spektrumu Şekil 5.20'de, kütle spektrumu Şekil 5.21'de verilmektedir.

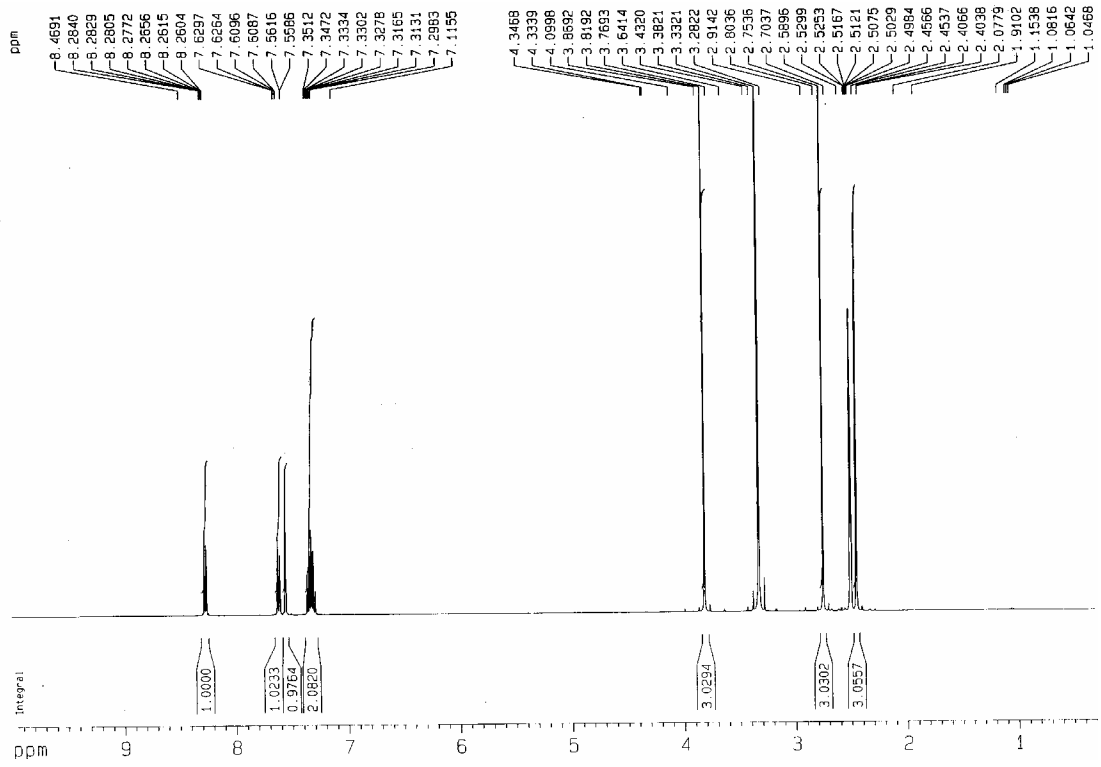
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3067 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2910 cm^{-1} deki band alifatik gerilme titreşimlerine, 1519 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.19).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $8,28\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,62\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,57\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,38$ - $7,27\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $3,81\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil protonlarına, $2,79\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine ait, $2,42\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik tiyazol halkasındaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.20).

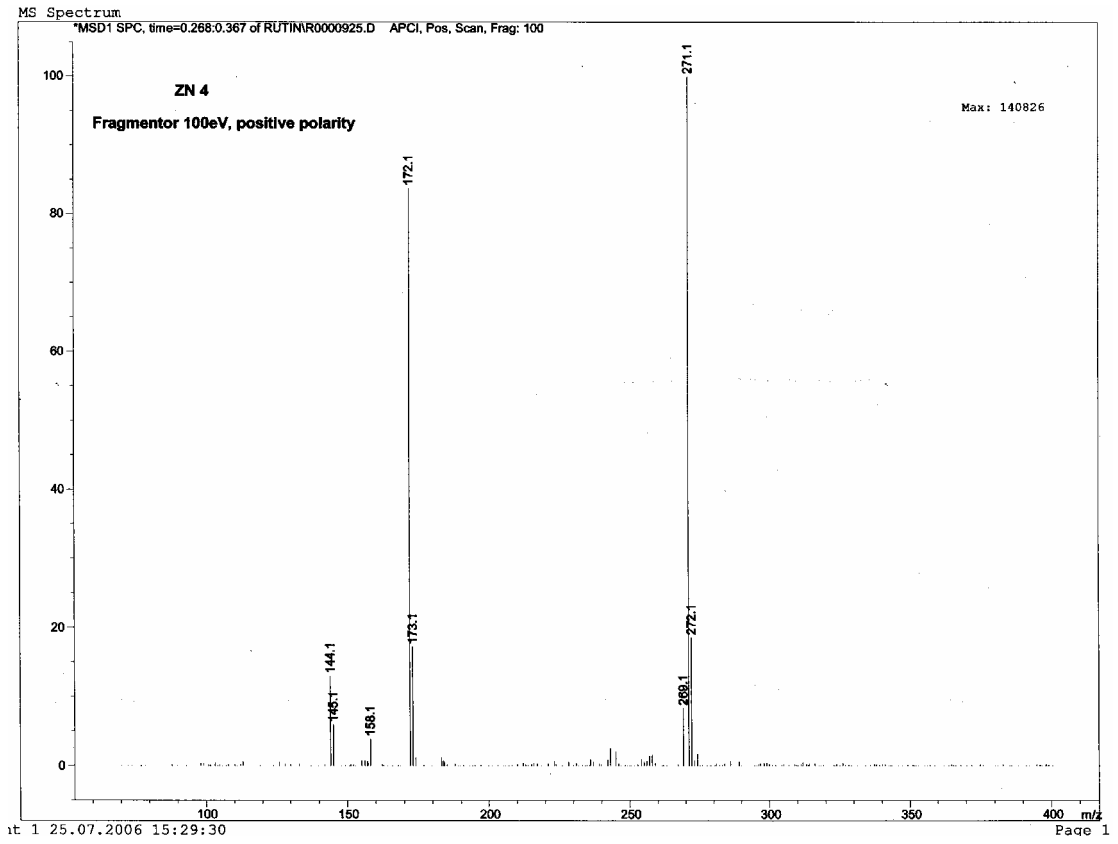
Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 271,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.21).



Şekil 5.19. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

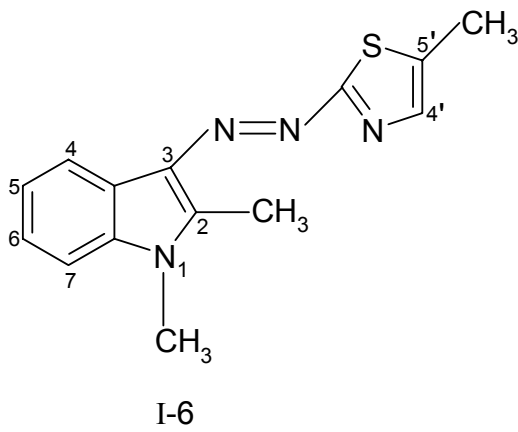


Şekil 5.20. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.21. 3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



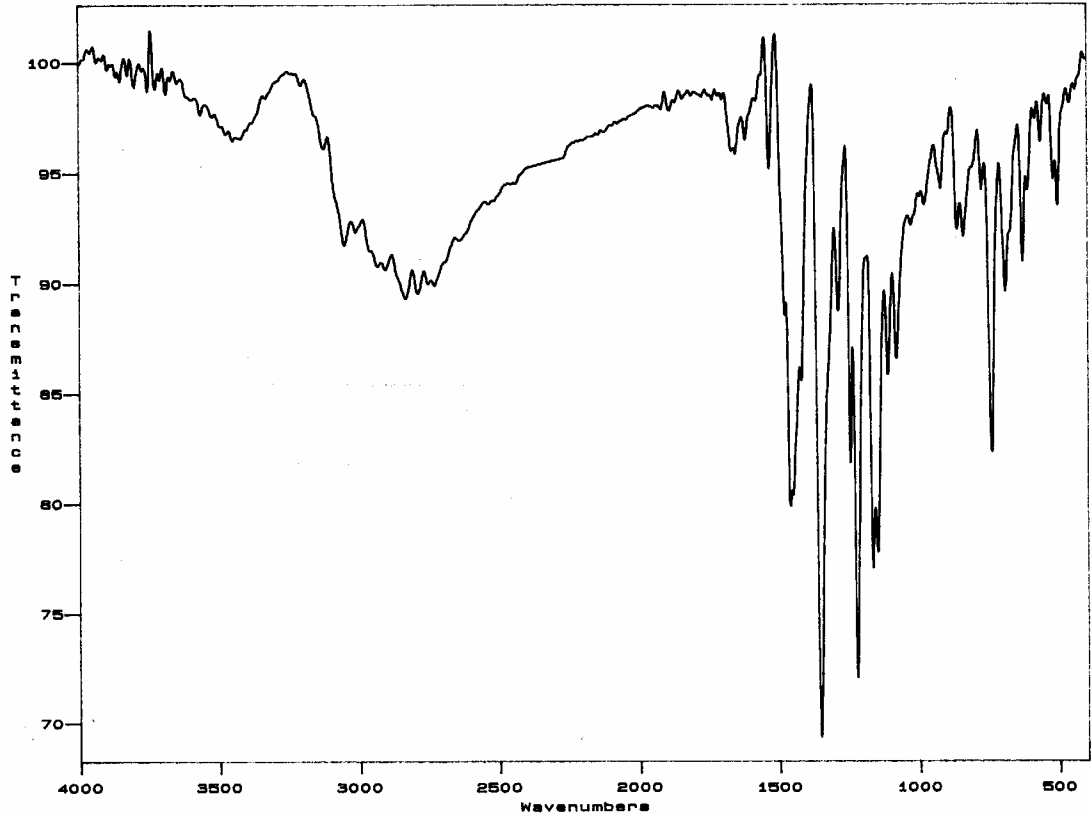
5.1.7. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-7) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-7'in FT-IR spektrumu Şekil 5.22'de, NMR spektrumu Şekil 5.23'te, kütle spektrumu Şekil 5.24'te verilmektedir.

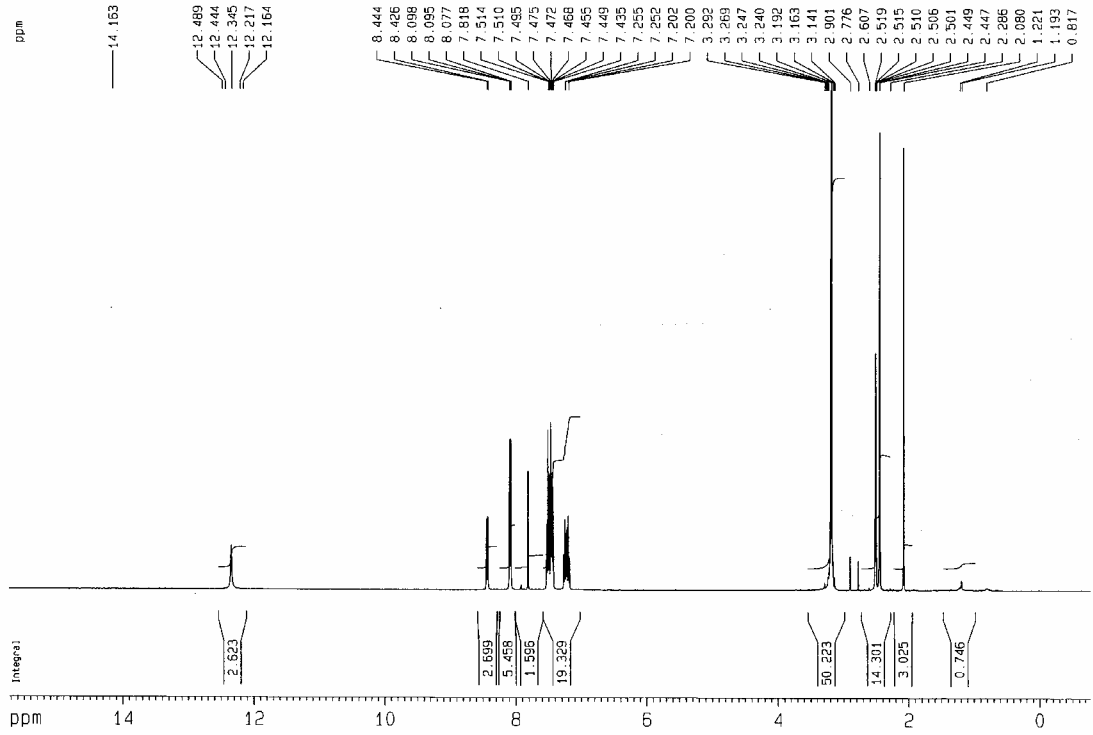
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3448 cm^{-1} deki geniş ve zayıf band N-H gerilme titreşimlerine, 3070 , 3052 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2954 , 2903 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1464 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.22).

Bileşiğin DMSO- d_6 / $CDCl_3$ karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $12,31\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,42\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,08\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 ve tiyazol halkasının C-4 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,53$ - $7,42\text{ ppm}$ de 5 protonluk çoklu pik fenil halkasındaki karbonlara bağlı hidrojenlere ait, $7,28$ - $7,17\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $2,48\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik tiyazol halkasındaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.23).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ $318,0$ ve önemli parçalanma pikleri $192,0$ ve $220,0$ görülmektedir (Şekil 5.24).

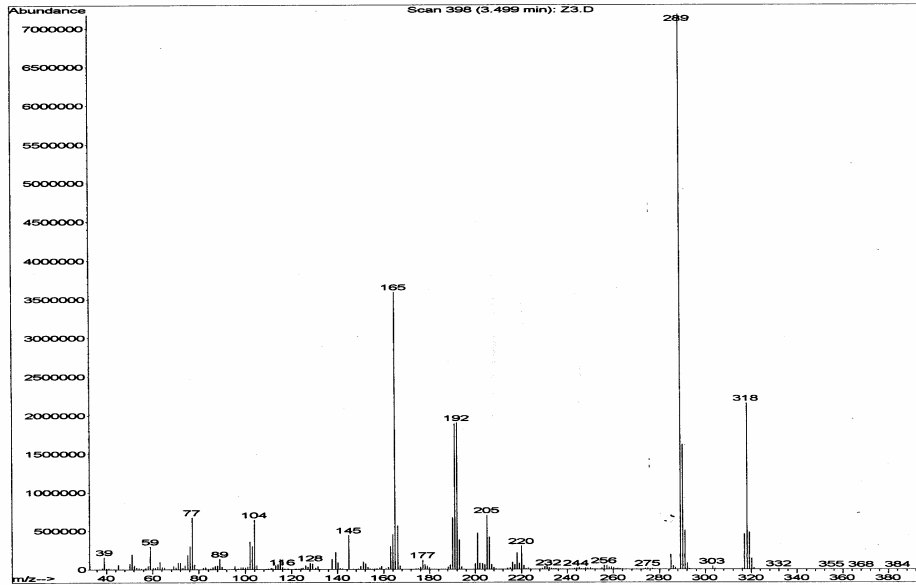


Şekil 5.22. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



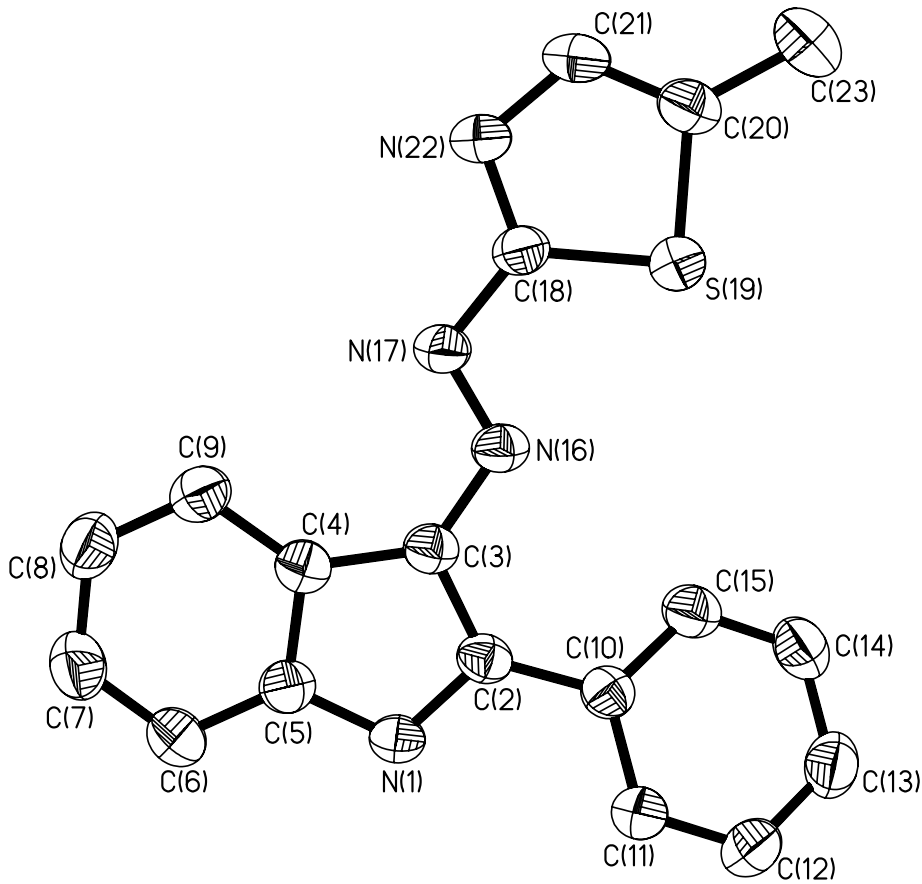
Şekil 5.23. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ /CDCl₃ karışımı içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\MUTLU\Z3.D
 Operator :
 Acquired : 23 Aug 2004 11:23 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.24. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

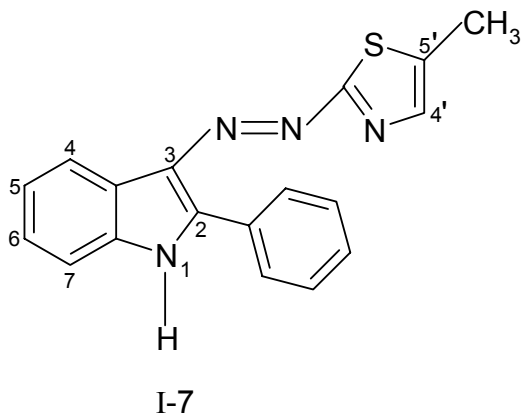
Bileşik I-7 etanolden kristallendirildiğinde düzgün kristaller elde edilmiştir. Bileşiğinin kristal yapısı Institute of Materials Chemistry Vienna University of Technology bölümünde X-ışını Laboratuvarı'nda, Dr. Guido Kickelbick tarafından aydınlatılmıştır (Şekil 5.25).



Şekil 5.25. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-7) kristal yapısı

Burada N(16) ile N(17) arasındaki uzunluk 1,28 Å. Teoride N=N çift bağının uzunluğu 1,24 Å. Kristal verileri bileşiğin iki azot arasında çift bağ içerdiğini göstermektedir. Ayrıca, molekül'ün N(1)'e bağlı olan hidrojeni ile N(22) arasında 2,08 Å değerinde moleküllerarası hidrojen bağı ile dimerik halde bulunduğu belirlenmiştir. Bu da bileşiğin katı fazda azo formunda olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



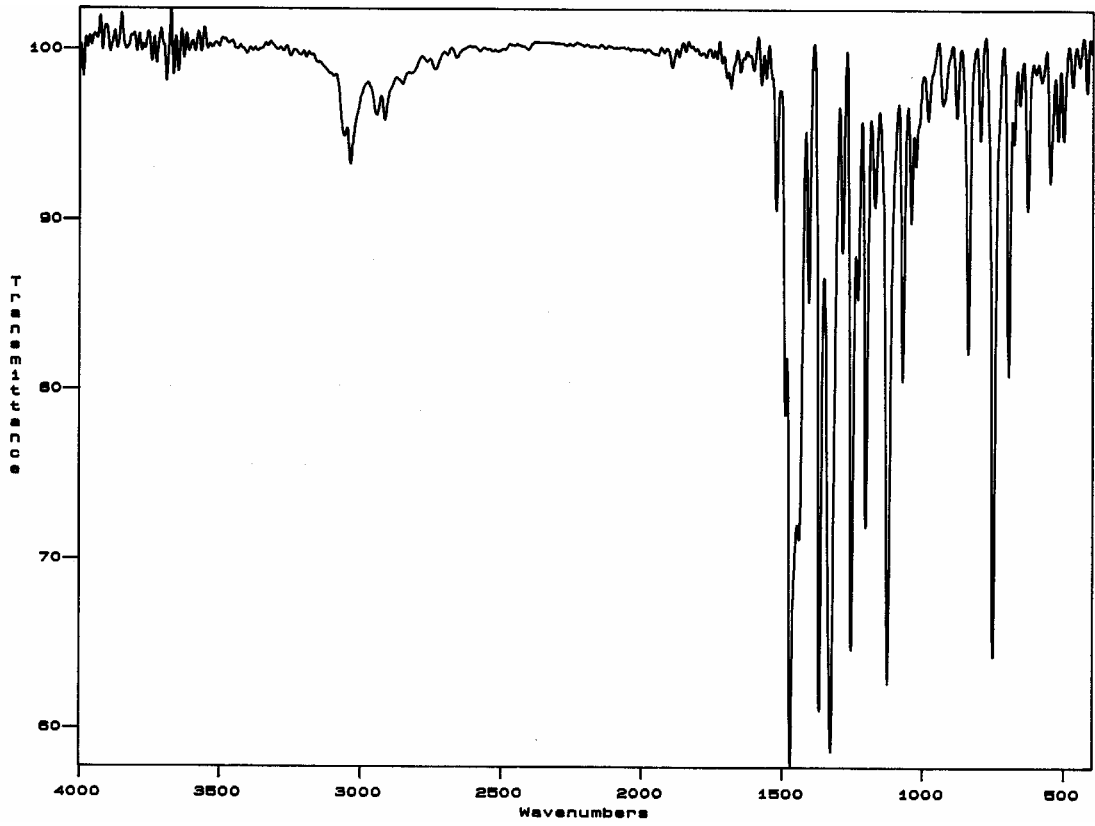
5.1.8. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-8) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-8'in FT-IR spektrumu Şekil 5.26'de, NMR spektrumu Şekil 5.27'de, kütle spektrumu Şekil 5.28'da verilmektedir.

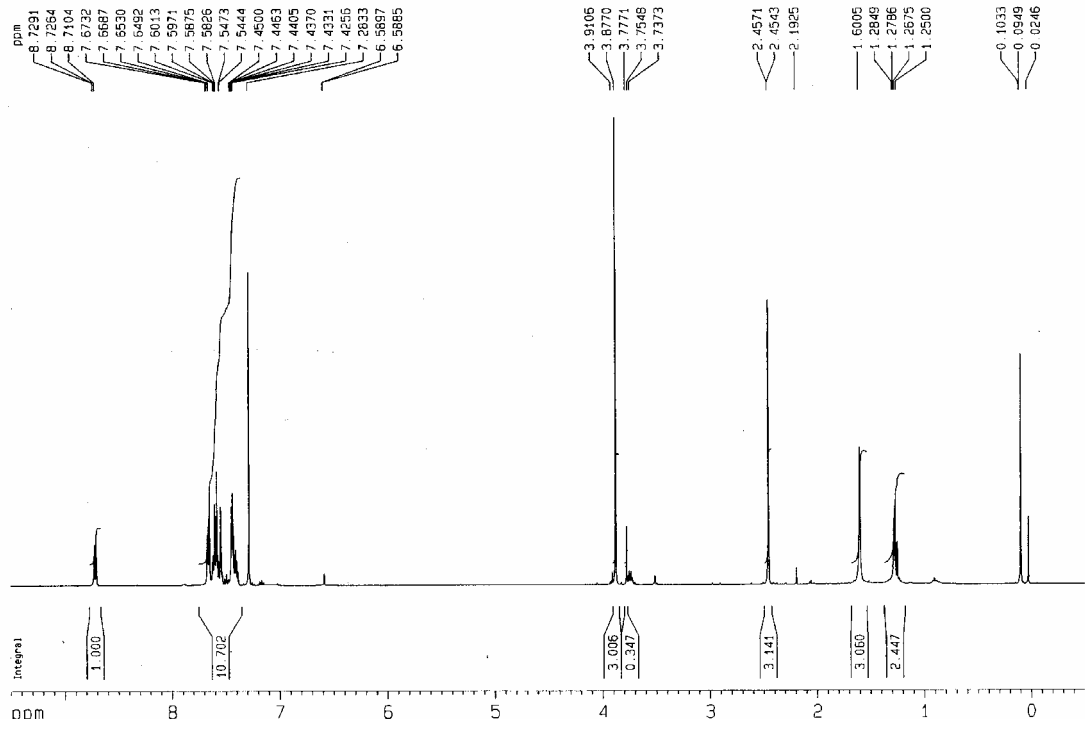
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3044 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2940, 2920\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1464 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.26).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8,72\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,70\text{-}7,40\text{ ppm}$ arasında 9 protonluk çoklu pik indol'ün C-4, C-5, C-6, tiyazol halkasının C-4 ve fenil halkasının karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $3,88\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine, $2,44\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik tiyazol halkasındaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.27).

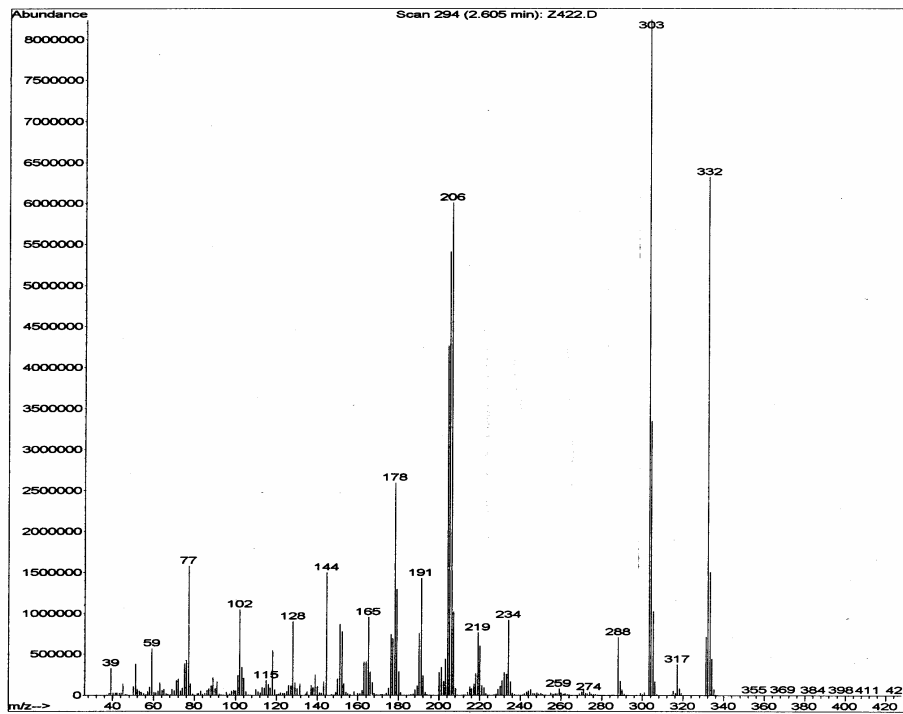
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $\text{M}^+(\text{m/z})$ $332,0$ ve önemli parçalanma pikleri $206,0$ ve $234,0$ görülmektedir (Şekil 5.28).



Şekil 5.26. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

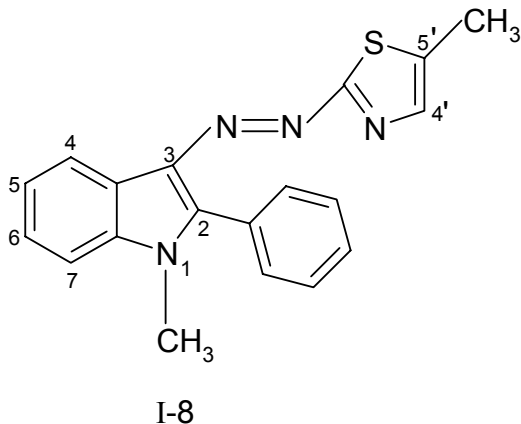


Şekil 5.27. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.28. 2-fenil-3-(5-metil-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



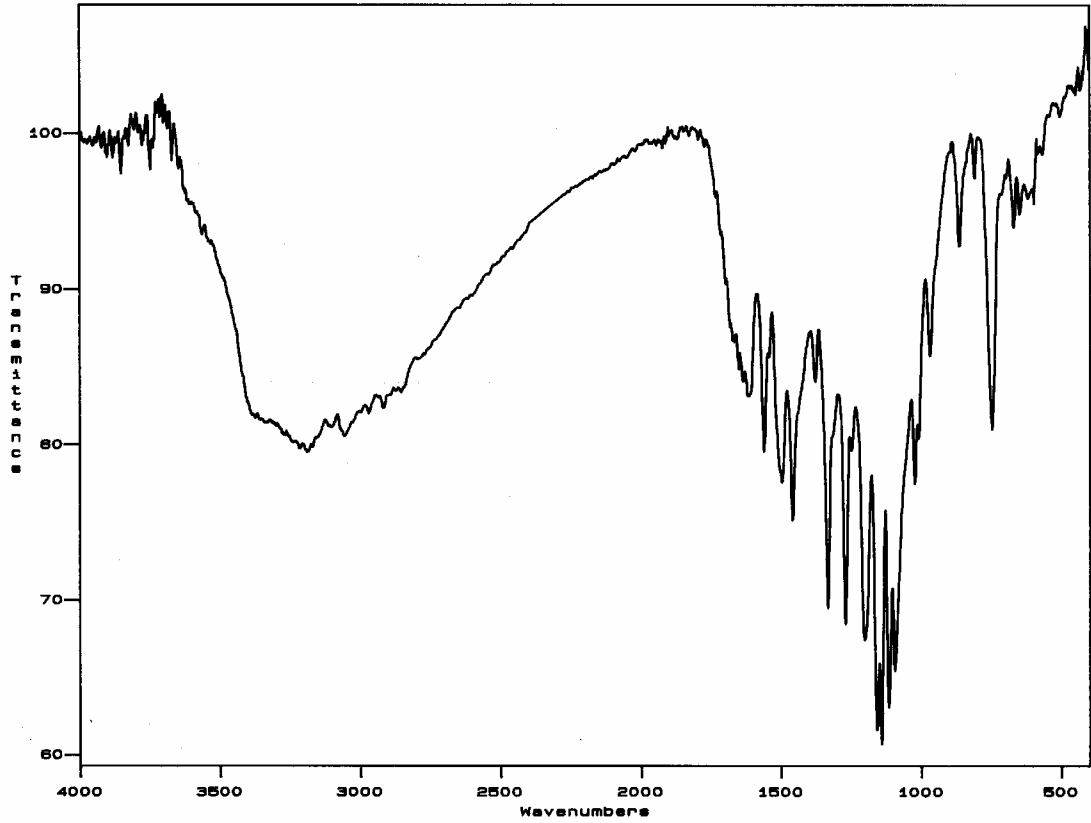
5.1.9. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-9) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-9'in FT-IR spektrumu Şekil 5.29'de, NMR spektrumu Şekil 5.30'de, kütle spektrumu Şekil 5.31'da verilmektedir.

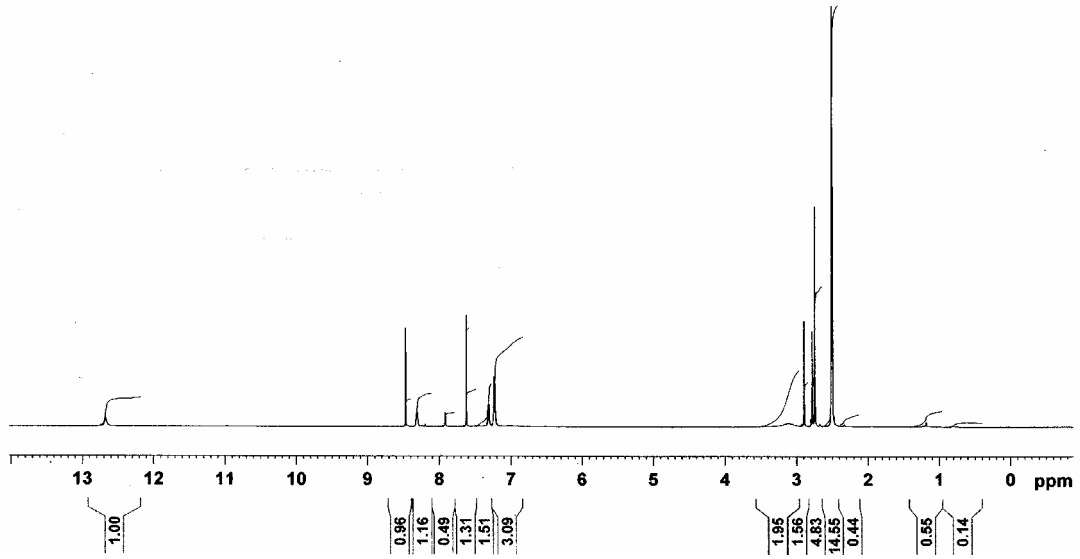
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda $3409-3278\text{ cm}^{-1}$ deki geniş ve kuvvetli band N-H gerilme titreşimlerine, $3072, 3056\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2972, 2921\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1562 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.29).

Bileşiğin $\text{DMSO-d}_6 / \text{CDCl}_3$ karışımı içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $12,67\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,48\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4 karbonlarına bağlı hidrojene ait, $8,31\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,32\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,25\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $2,71\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.30).

Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 287,0 ve önemli parçalanma pikleri 130,0 ve 158,0 görülmektedir (Şekil 5.31).

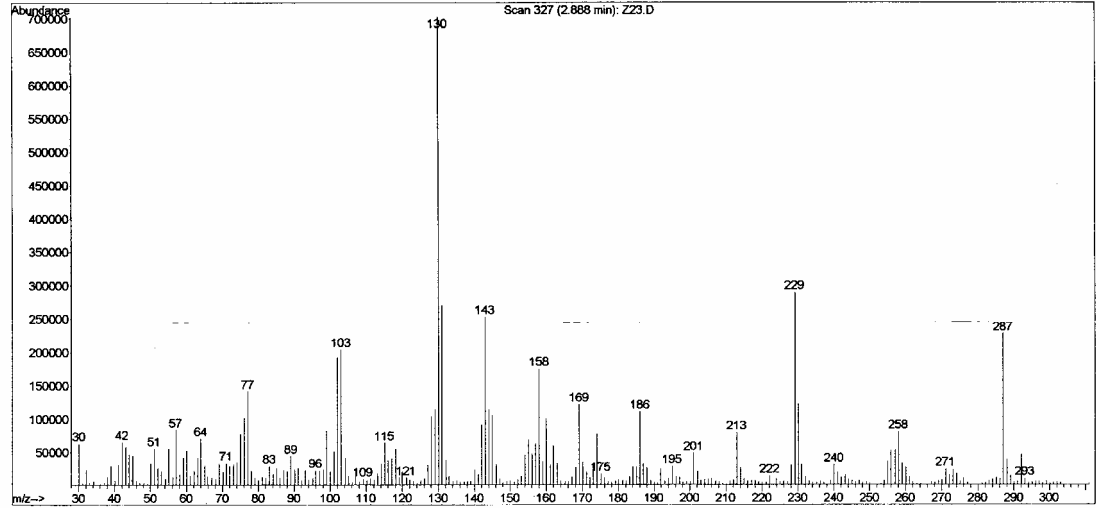


Şekil 5.29. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



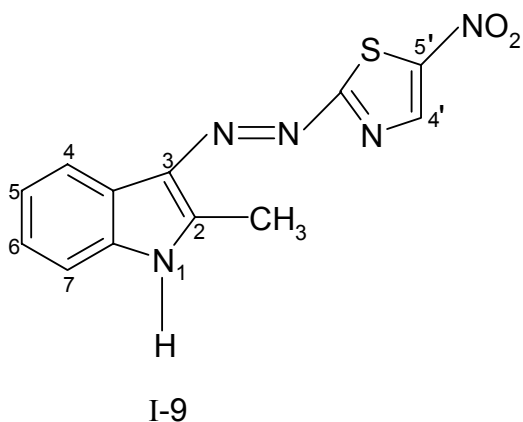
Şekil 5.30. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ /CDCl₃ karışımı içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\NEZIRE\SnapShot\Z23.D
 Operator :
 Acquired : 14 Feb 2005 4:56 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name: Z23
 Misc Info : METHOD ZEYNEL 403
 Vial Number: 1



Şekil 5.31. 2-metil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



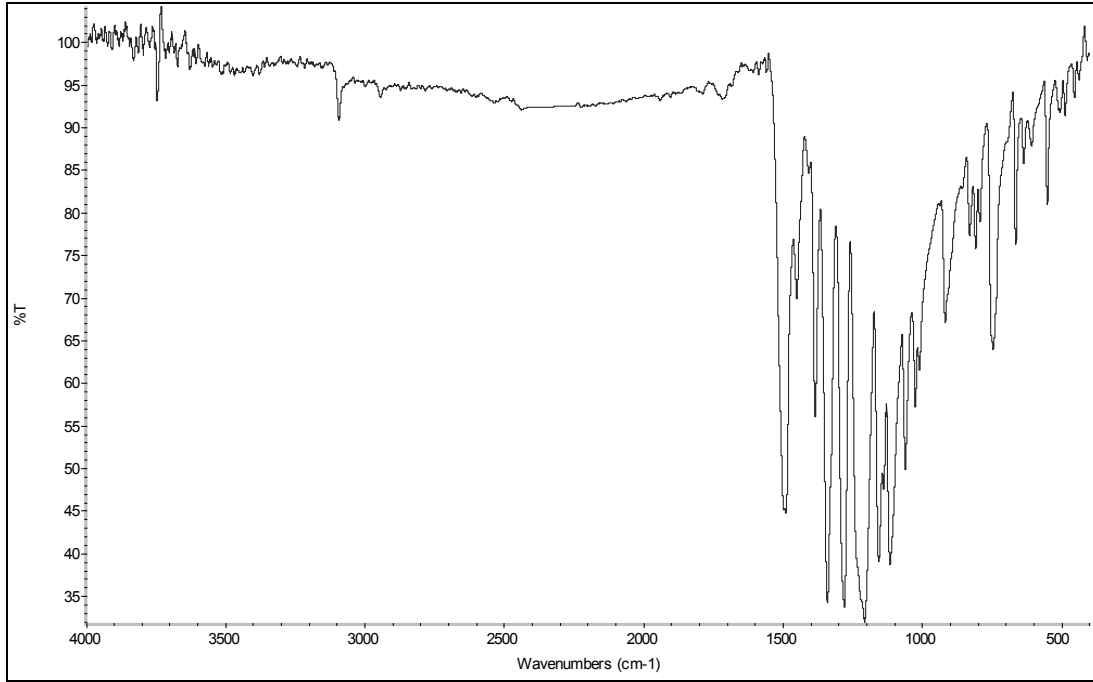
5.1.10. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-10) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-10'in FT-IR spektrumu Şekil 5.32'de, NMR spektrumu Şekil 5.33'de, kütle spektrumu Şekil 5.34'de verilmektedir.

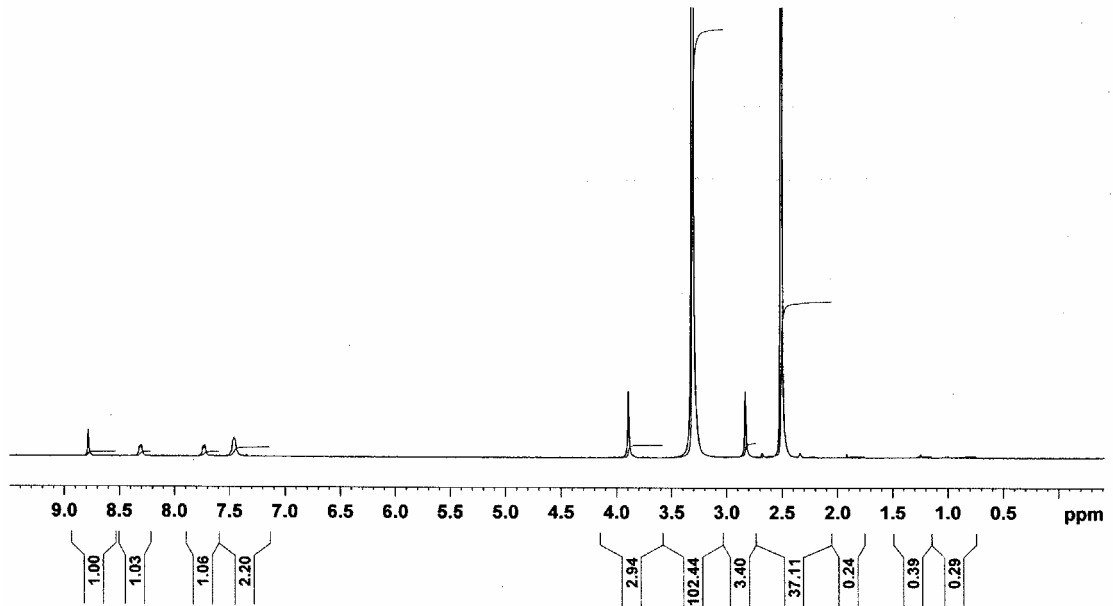
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3093 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2944 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1490 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.32).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,78 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4 karbonlarına bağlı hidrojene ait, 8,27 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,50 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,44 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,88 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil protonlarına, 2,79 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.33).

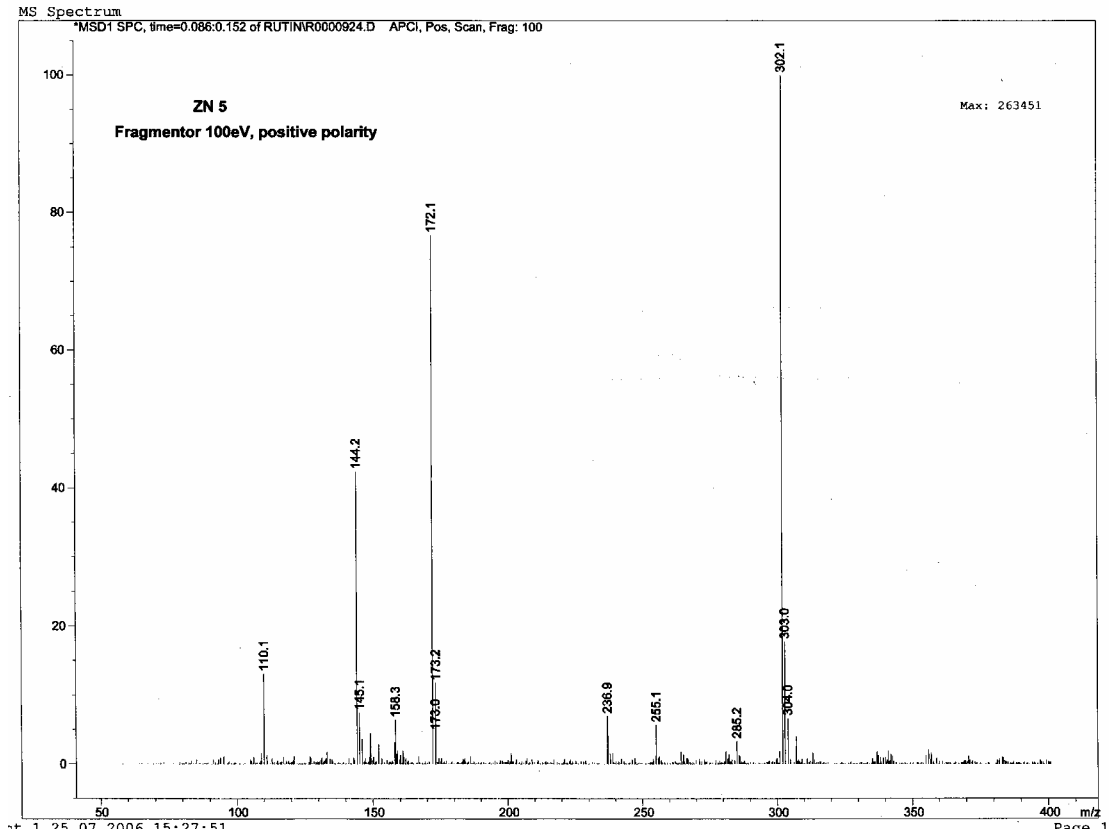
Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 302,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,2 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.34).



Şekil 5.32. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

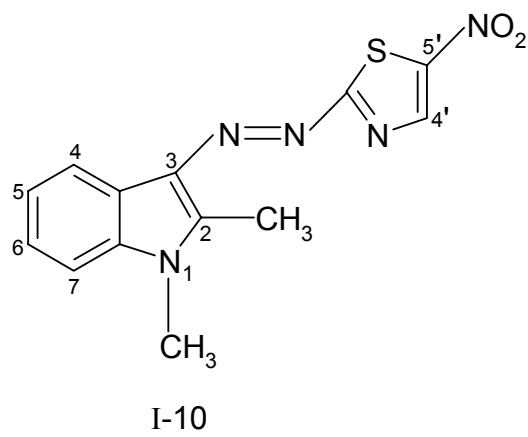


Şekil 5.33. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.34. 3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



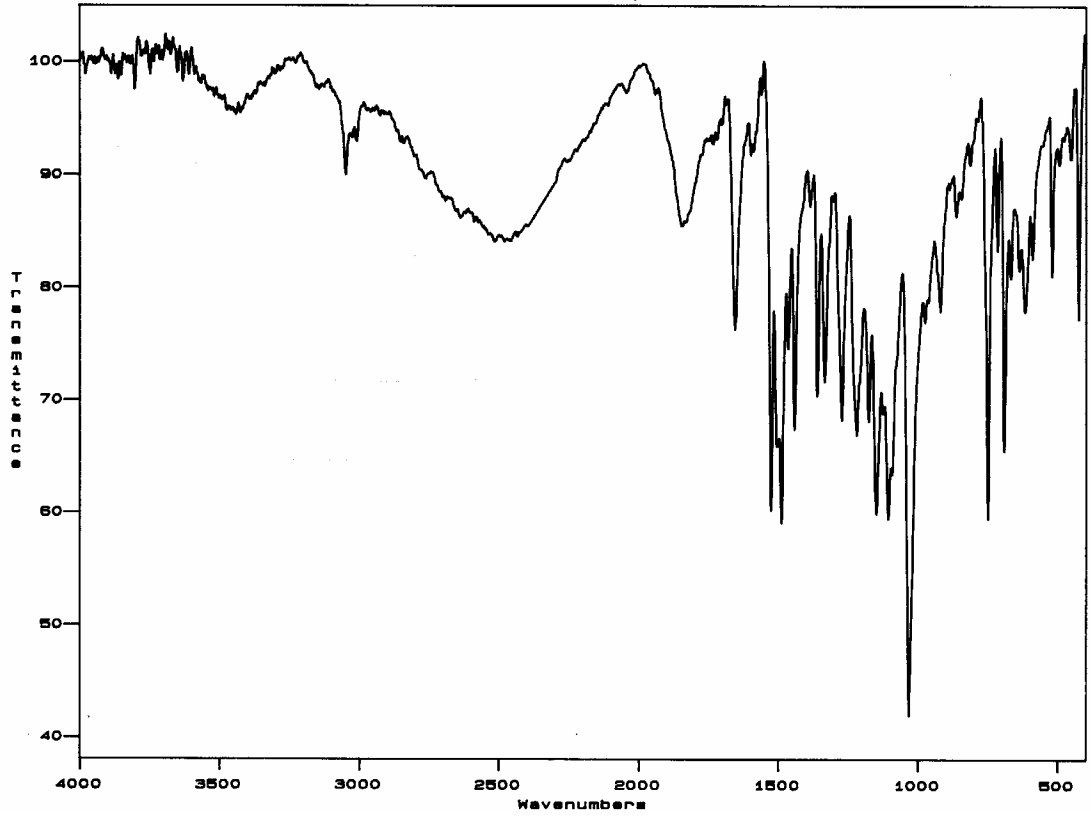
5.1.11. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-11) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-11'in FT-IR spektrumu Şekil 5.35'de, NMR spektrumu Şekil 5.36'de, kütle spektrumu Şekil 5.37'de verilmektedir.

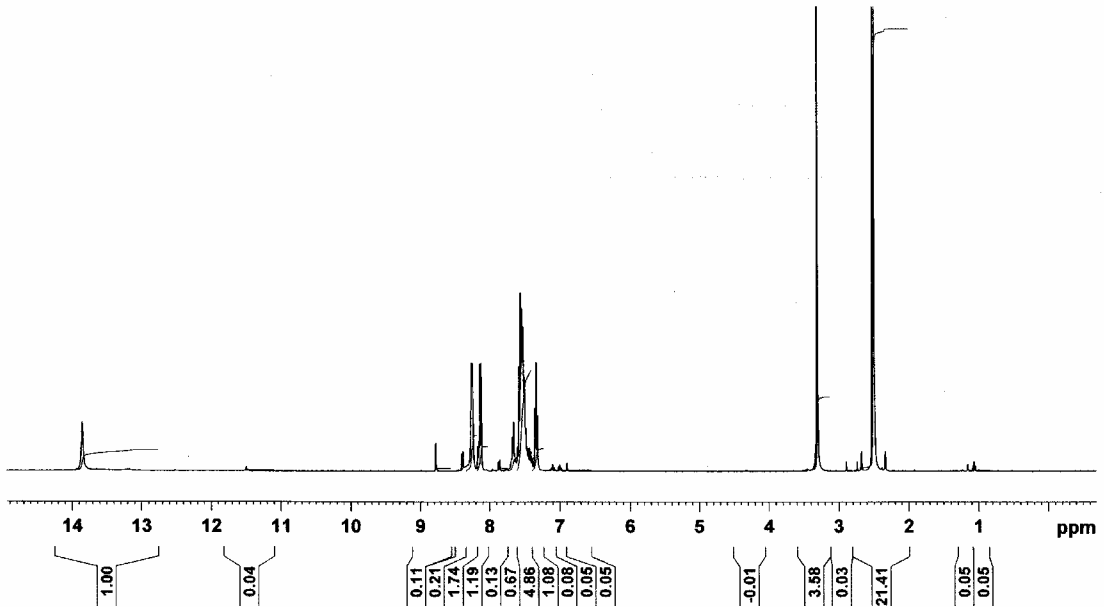
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3442 cm^{-1} deki geniş ve zayıf band N-H gerilme titreşimlerine, 3056 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1529 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.35).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $13,82\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,31\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik tiyazol halkasının C-4 karbonlarına bağlı hidrojene ve indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,12\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,66\text{--}7,33\text{ ppm}$ de 7 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki karbonlara bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.36).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ $349,0$ ve önemli parçalanma pikleri $192,0$ ve $222,0$ görülmektedir (Şekil 5.37).

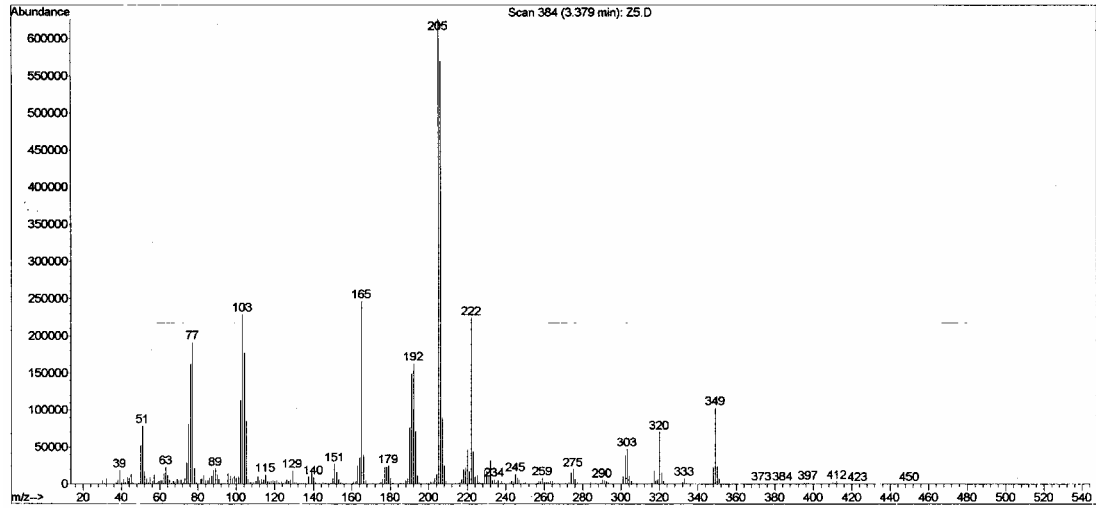


Şekil 5.35. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



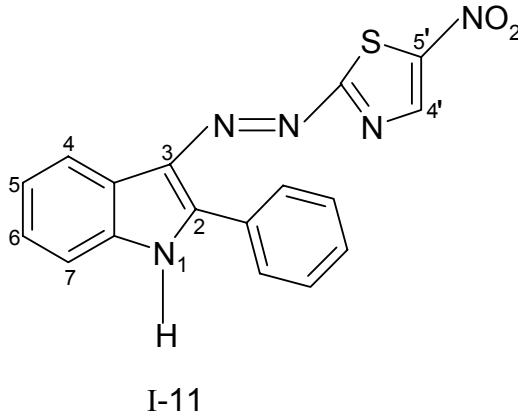
Şekil 5.36. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EBRU\Z5.D
 Operator :
 Acquired : 26 Apr 2005 00:33 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.37. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



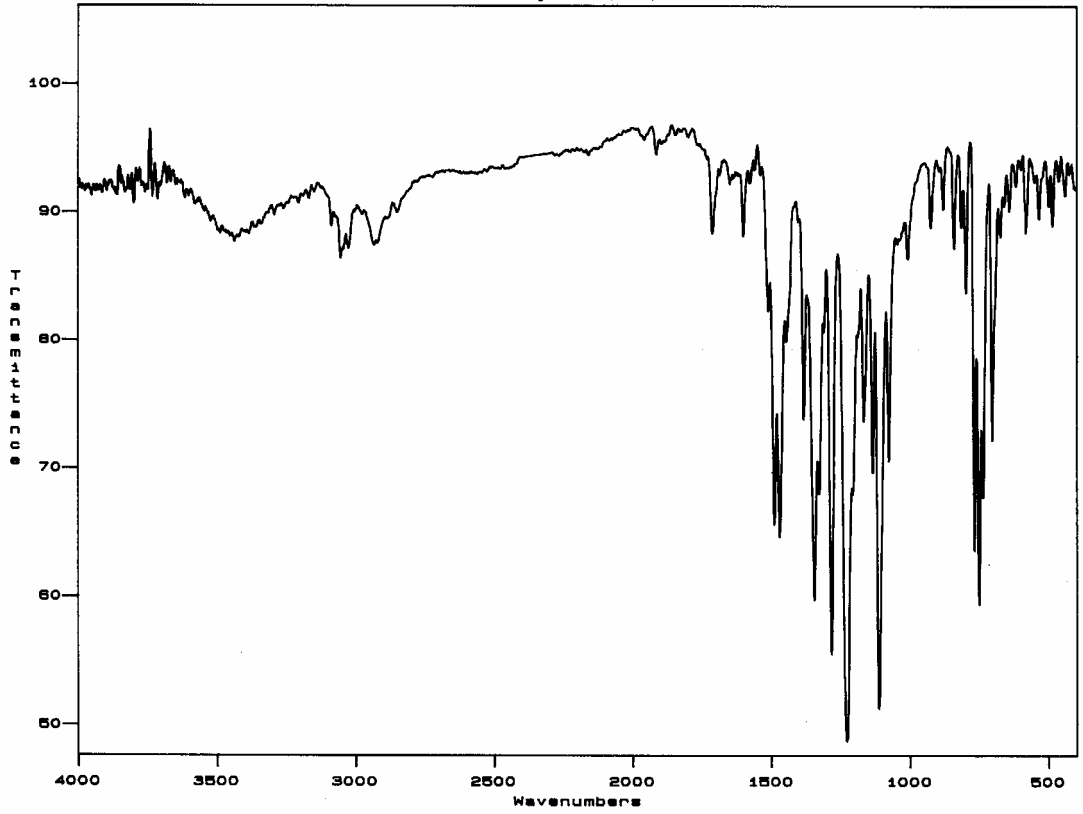
5.1.12. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-12) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-12'in FT-IR spektrumu Şekil 5.38'de, NMR spektrumu Şekil 5.39'de, kütle spektrumu Şekil 5.40'da verilmektedir.

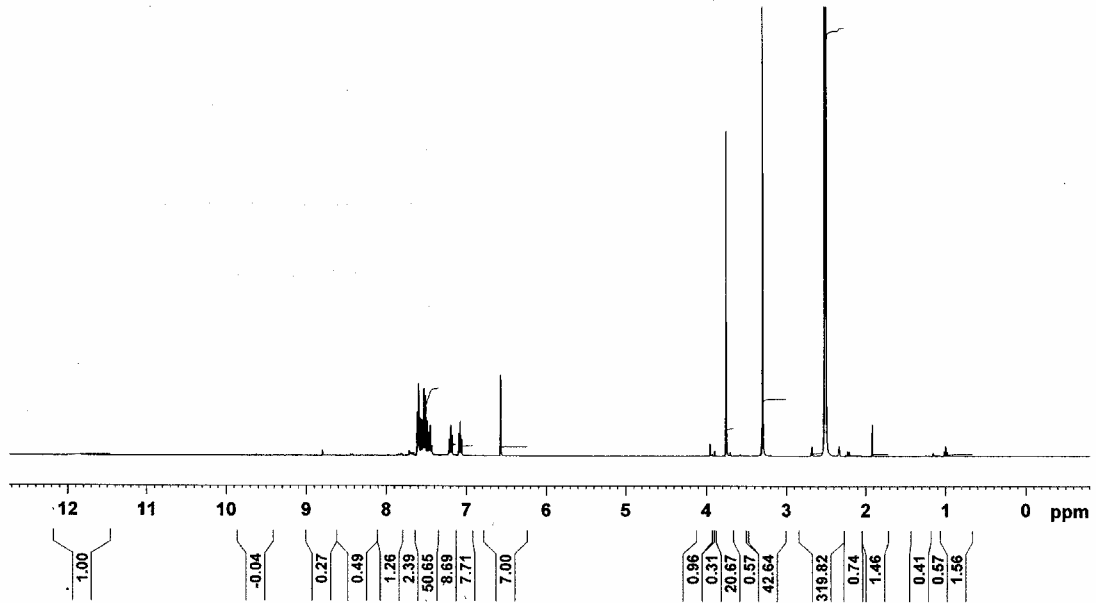
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3056 , 3031 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2935 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1496 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.38).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $7,62$ - $7,41$ ppm arasında 7 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 ve C-4 karbonlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki karbonlara bağlı hidrojenlere ait, $7,28$ ve $7,08$ ppm 2 protonluk çoklu pikler indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $6,67$ ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4 karbonlarına bağlı hidrojene ait, $3,78$ ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.39).

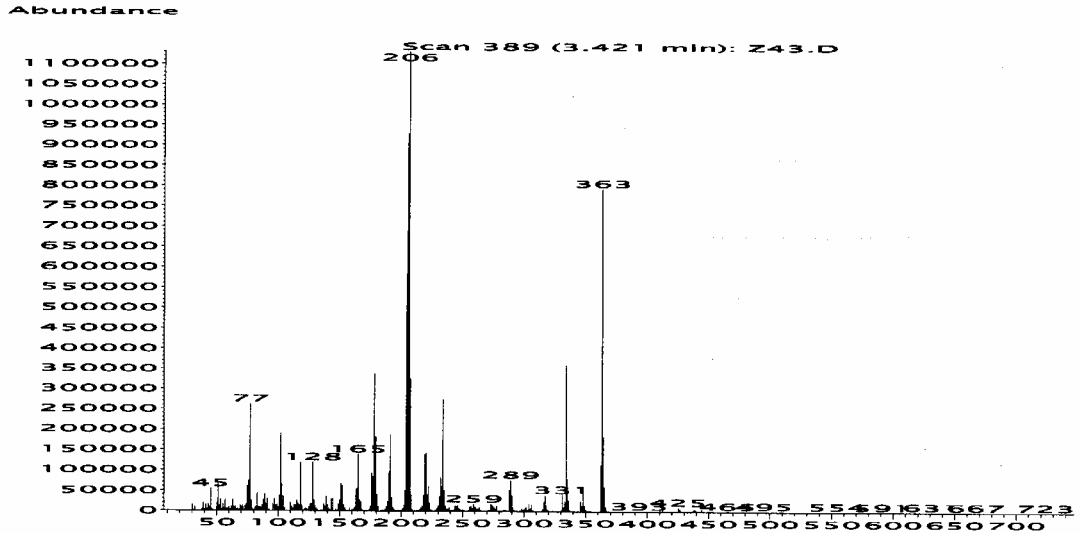
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ $363,0$ ve önemli parçalanma pikleri $206,0$ ve $234,0$ görülmektedir (Şekil 5.40).



Şekil 5.38. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

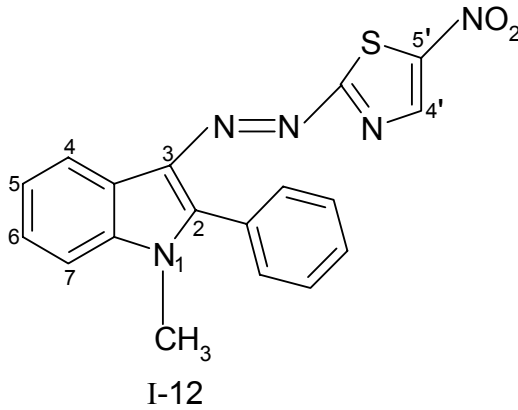


Şekil 5.39. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.40. 2-fenil-3-(5-nitro-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.13. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-13) yapısının aydınlatılması

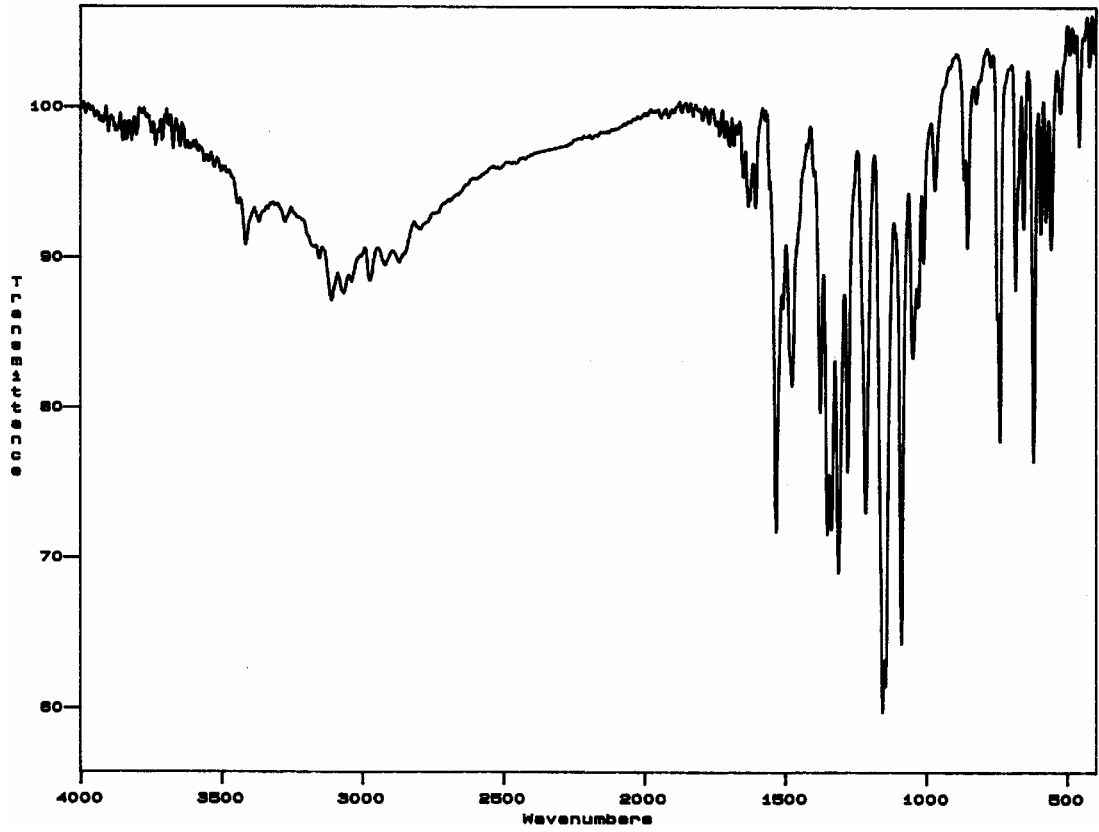
Bileşik I-13'in FT-IR spektrumu Şekil 5.41'de, NMR spektrumu Şekil 5.42'de, kütle spektrumu Şekil 5.43'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3416 cm^{-1} deki geniş ve zayıf band N-H gerilme titreşimlerine, 3070 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2973, 2870\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine,

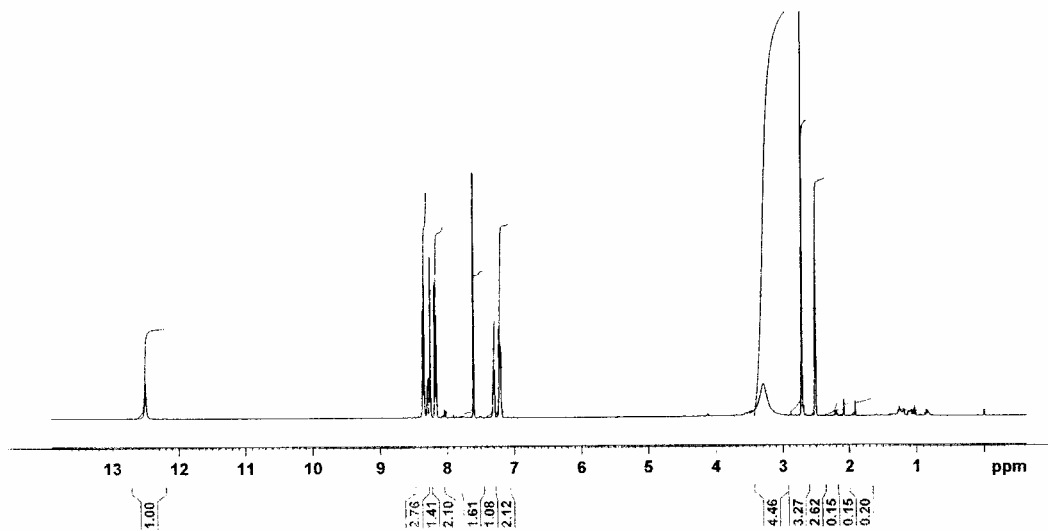
1535 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1310,1157 cm^{-1} deki bantlar SO_2 gerilme titreşimlerine aittir, 1093 cm^{-1} deki band S=O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.41).

Bileşiğin DMSO-d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 12,51 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,36 ppm de 2 protonluk ikili pik C-b karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 8,28 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,23 ppm de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4' karbonlarına bağlı hidrojene ait, 8,17 ppm de 2 protonluk ikili pik C-a karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,31 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,21 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,71 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.42).

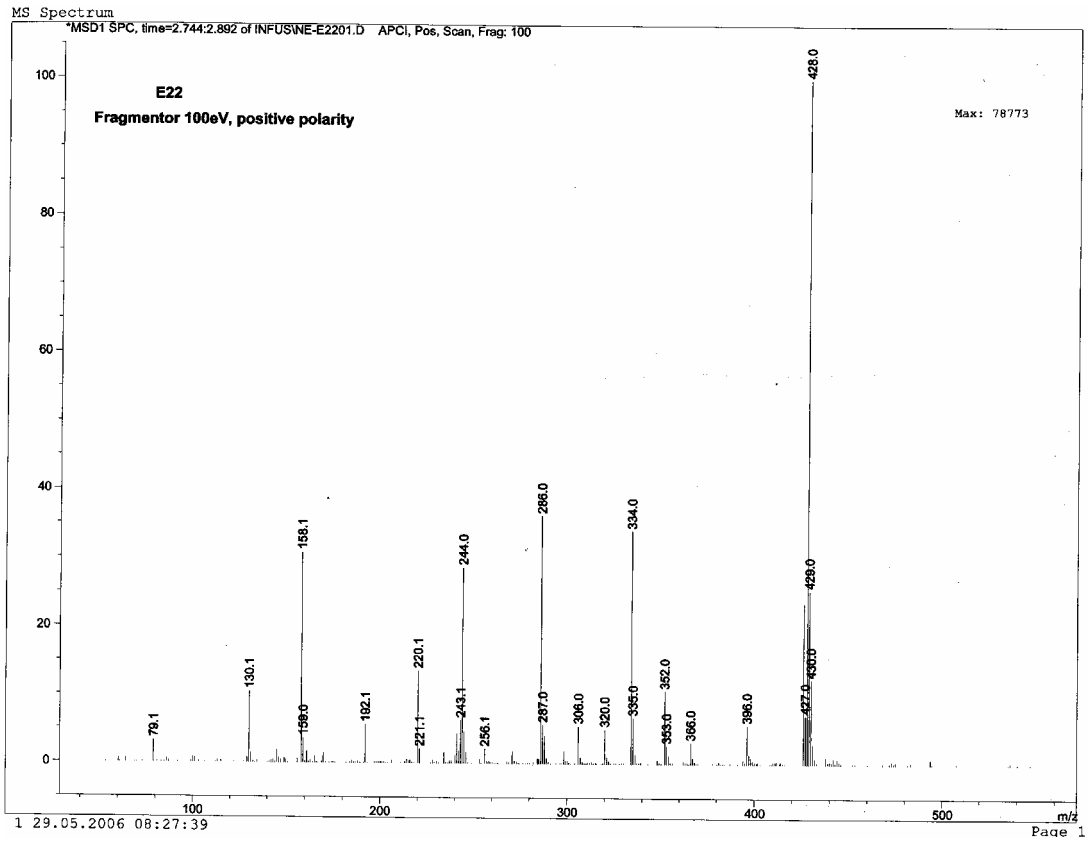
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(\text{M}+1)^+(\text{m/z})$ 428,0 ve önemli parçalanma pikleri 130,1 ve 158,1 görülmektedir (Şekil 5.43).



Şekil 5.41. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

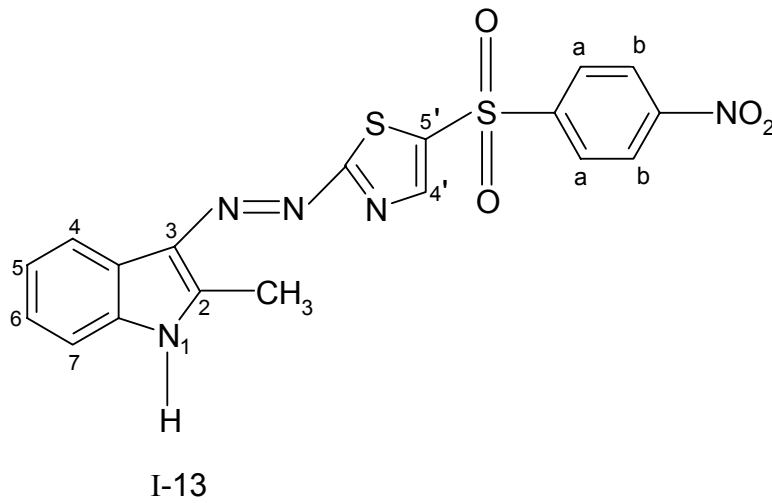


Şekil 5.42. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.43. 2-metil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



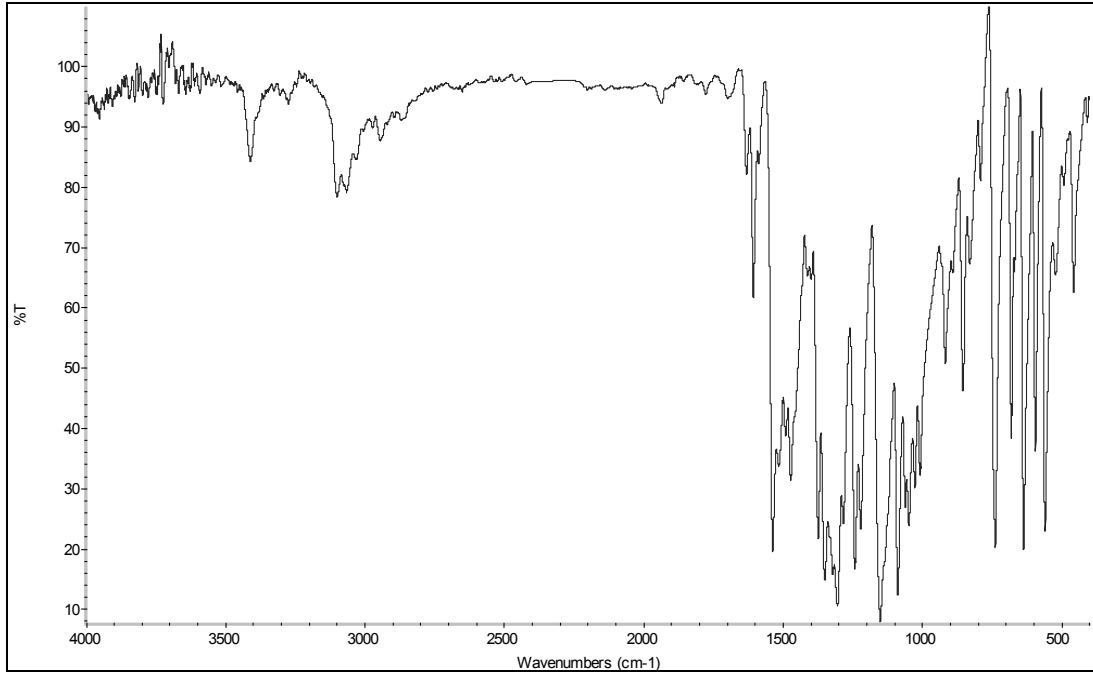
5.1.14. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (I-14) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-14'in FT-IR spektrumu Şekil 5.44'de, NMR spektrumu Şekil 5.45'de, kütle spektrumu Şekil 5.46'da verilmektedir.

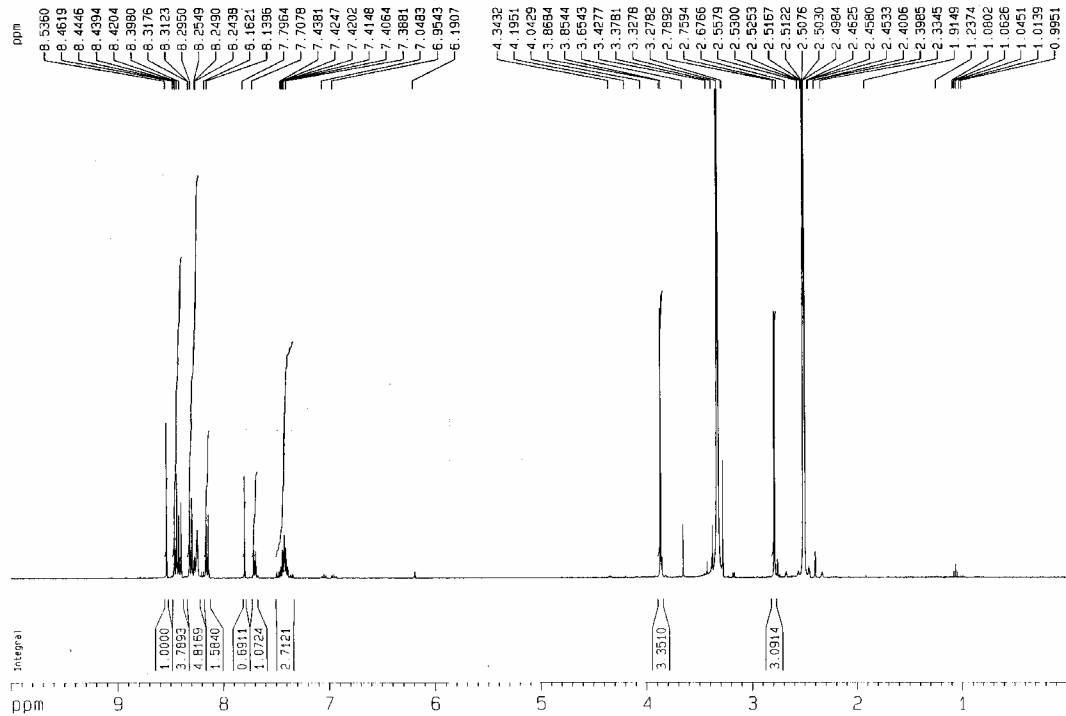
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3101 , 3060 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2947 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1537 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, $1306, 1152\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar SO_2 gerilme titreşimlerine ait, 1088 cm^{-1} deki band S=O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.44).

Bileşiğin DMSO-d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8,58\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik tiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,43\text{ ppm}$ de 3 protonluk çoklu pik C-b karbonlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,31\text{ ppm}$ de 2 protonluk ikili pik C-a karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,69\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,41\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $3,87\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indol azotuna bağlı metil protonlarına ait, $2,79\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.45).

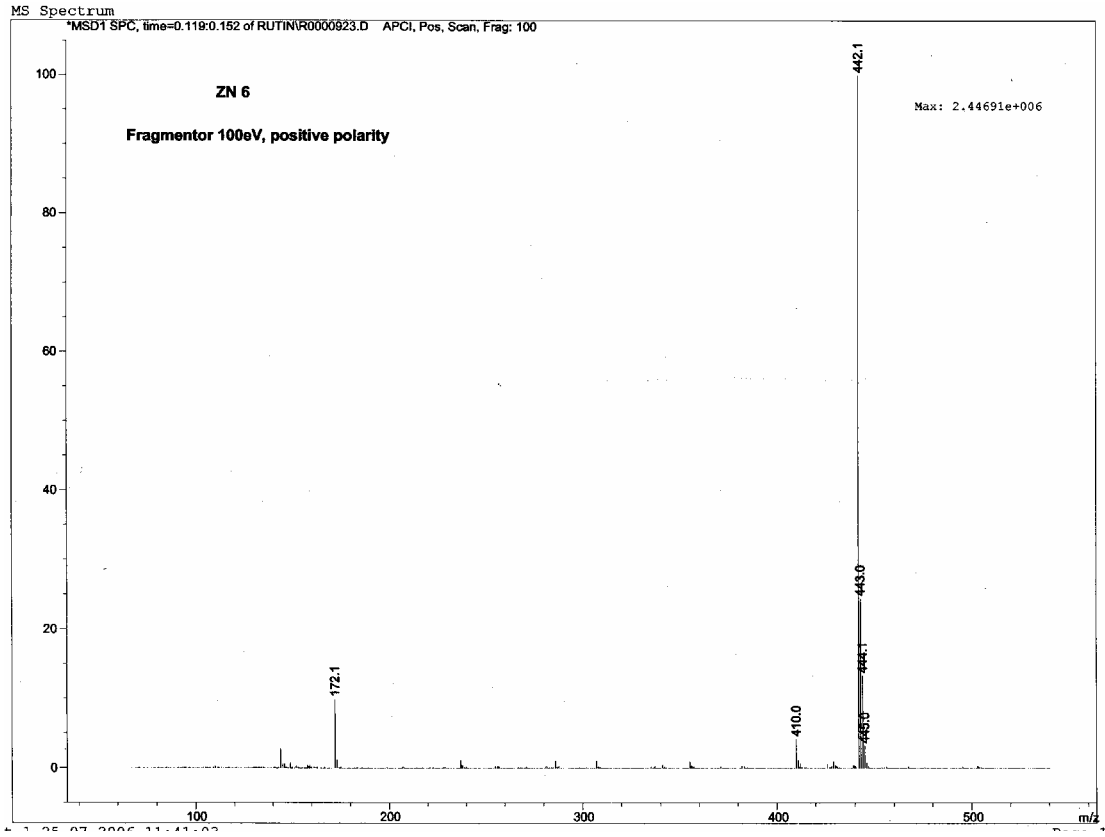
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(\text{M}+1)^+(m/z)$ $442,1$ ve önemli parçalanma piki $172,1$ görülmektedir (Şekil 5.46).



Şekil 5.44. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

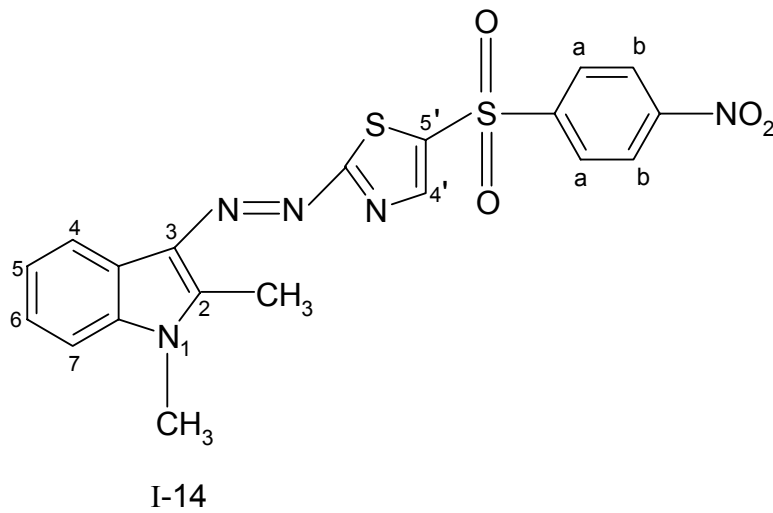


Şekil 5.45. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.46. 3-(5-(4-nitrofenilsulfonil)-2-tiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



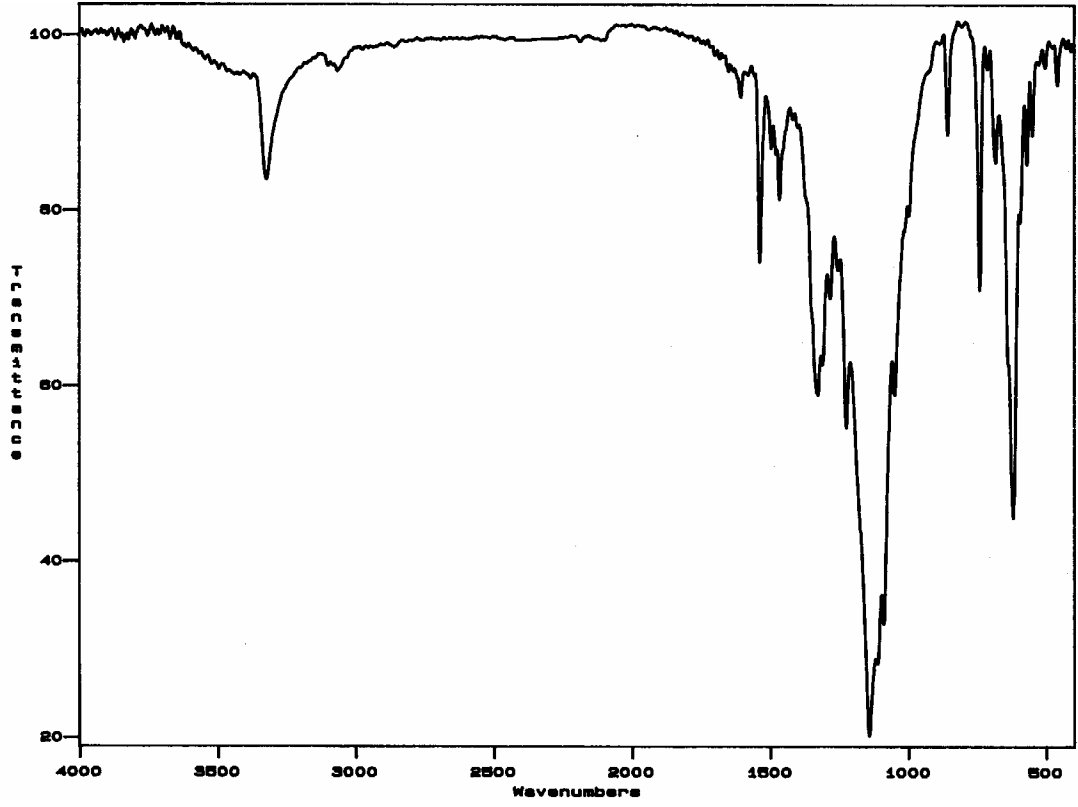
5.1.15. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün (I-15) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-15'in FT-IR spektrumu Şekil 5.47'de, NMR spektrumu Şekil 5.48'de, kütle spektrumu Şekil 5.49'da verilmektedir.

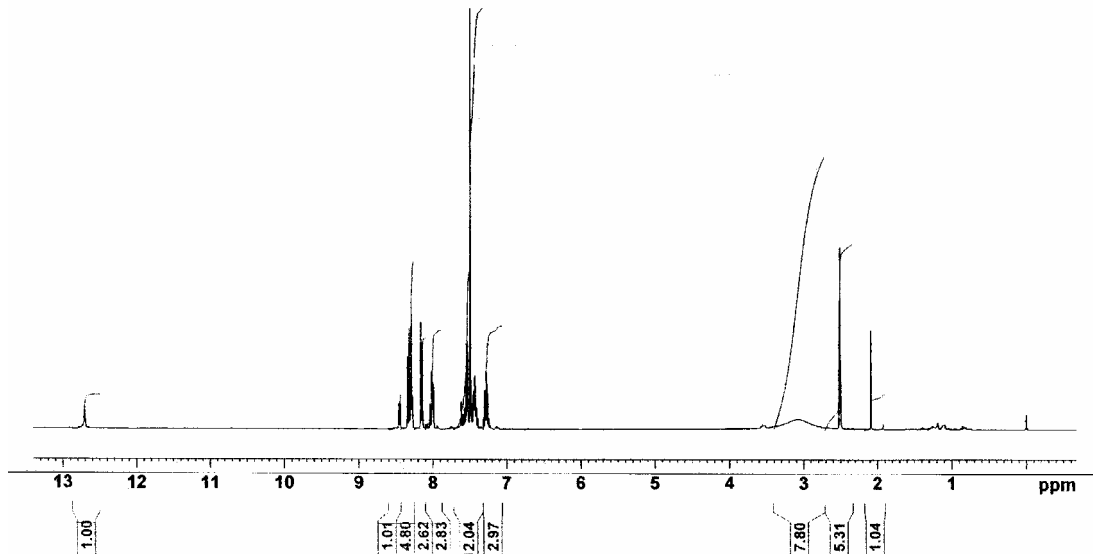
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3326 cm^{-1} deki keskin ve zayıf band N-H gerilme titreşimlerine, 3070 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1541 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, $1329,1143\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar SO_2 gerilme titreşimlerine ait, 1047 cm^{-1} deki band S=O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.47).

Bileşiğin DMSO-d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 12,71 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,47 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,36 ppm de 4 protonluk çoklu pik C-b karbonlarına bağlı hidrojenlere, indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ve tiyazol halkasının C-4' karbonlarına bağlı hidrojene ait, 8,16 ppm de 2 protonluk ikili pik C-a karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 8,01 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,52-7,42 ppm de 3 protonluk çoklu pik ve 7,28 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasına bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.48).

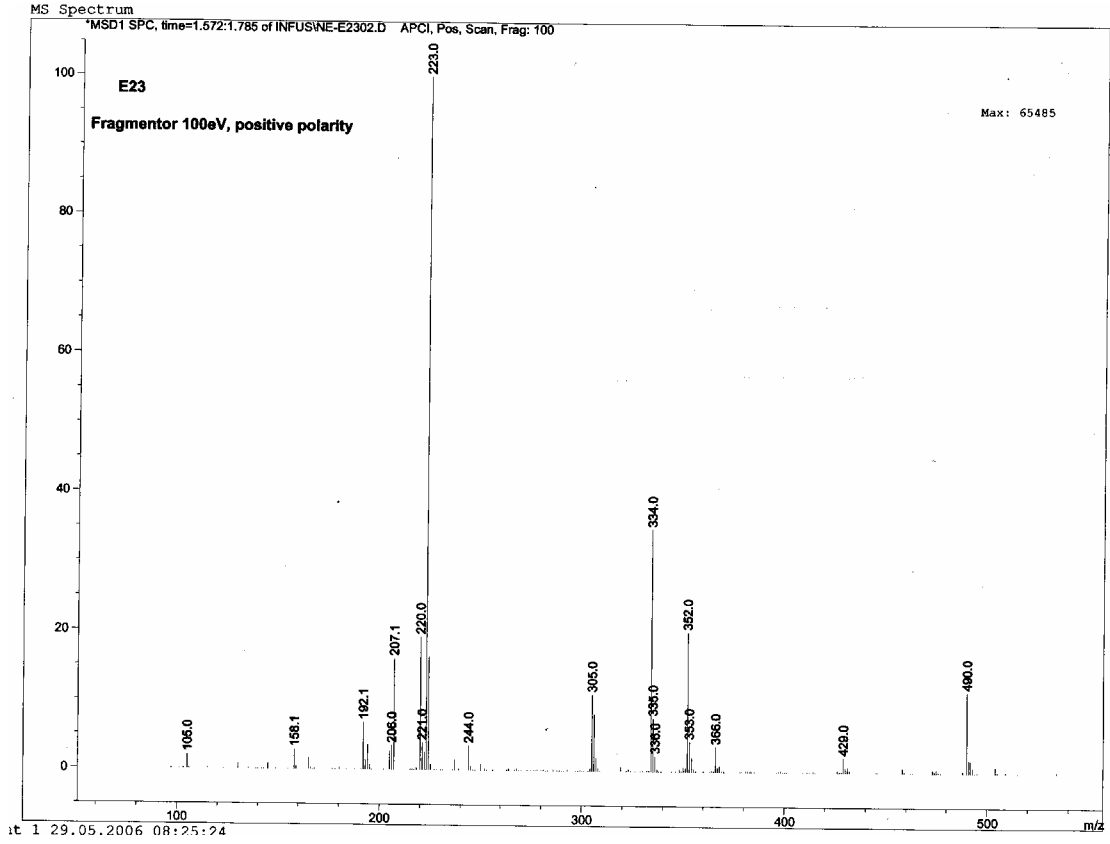
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(\text{M}+1)^+(m/z)$ 490,0 ve önemli parçalanma pikleri 192,1 ve 223,0 görülmektedir (Şekil 5.49).



Şekil 5.47. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

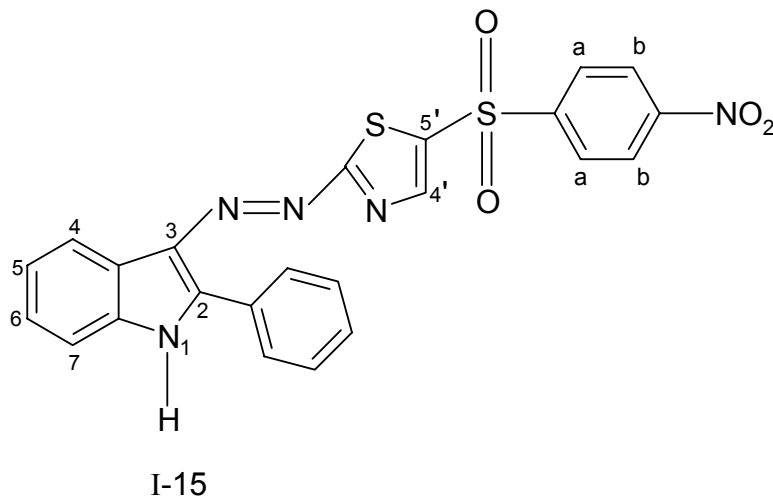


Şekil 5.48. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.49. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsulfonyl)-2-tiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



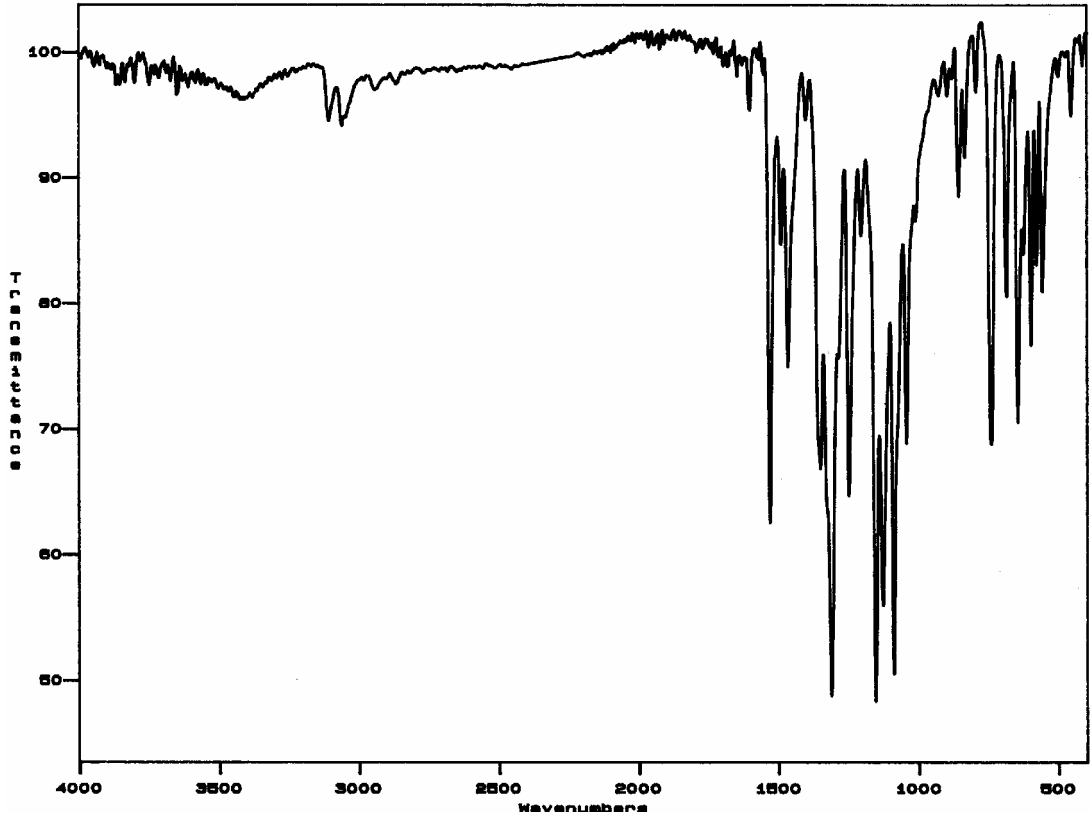
5.1.16. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün (I-16) yapısının aydınlatılması

Bileşik I-16'in FT-IR spektrumu Şekil 5.50'de, NMR spektrumu Şekil 5.51'de, kütle spektrumu Şekil 5.52'da verilmektedir.

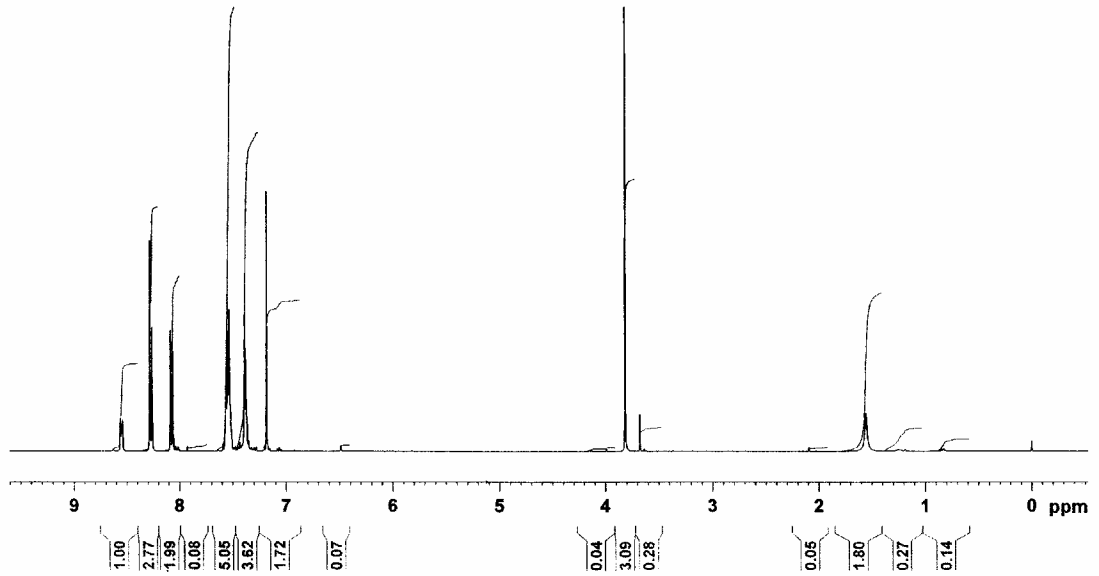
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2940, 2870\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1535 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, $1317, 1157\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar SO_2 gerilme titreşimlerine ait, 1092 cm^{-1} deki band S=O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.50).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,58 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,29 ppm de 3 protonluk çoklu pik C-b karbonlarına bağlı hidrojenlere ve tiyazol halkasının C-4' karbonlarına bağlı hidrojene ait, 8,09 ppm de 2 protonluk ikili pik C-a karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,61-7,51 ppm de 5 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasına bağlı hidrojenlere ait, 7,35 ppm de 3 protonluk çoklu pik indol'ün C-4, C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,79 ppm de 3 protonluk tekli pik indol azotuna bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.51).

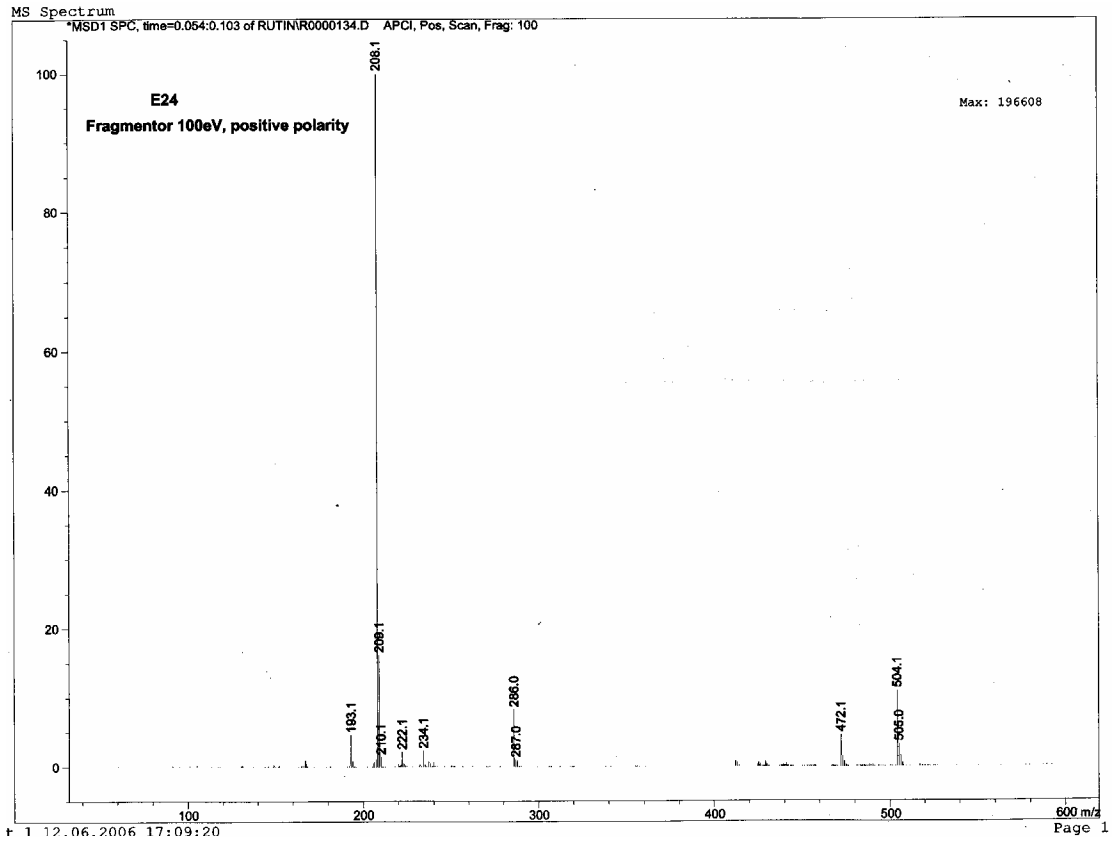
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(\text{M}+1)^+(m/z)$ 504,1 ve önemli parçalanma pikleri 208,1 ve 222,1 görülmektedir (Şekil 5.52).



Şekil 5.50. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

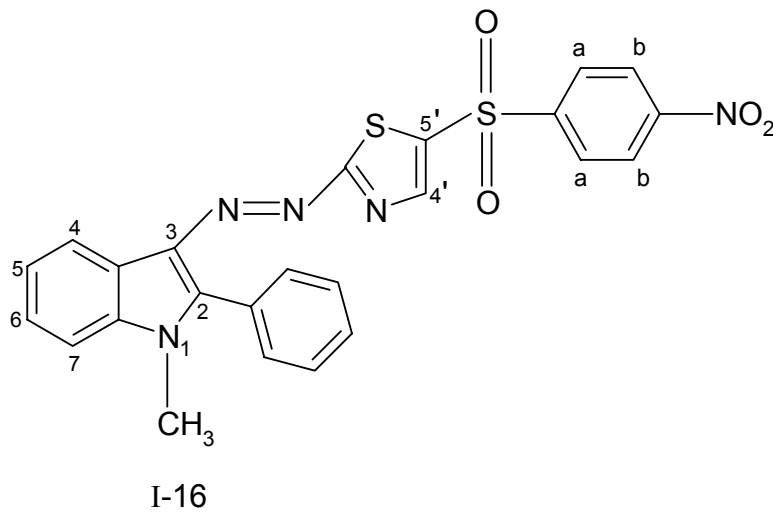


Şekil 5.51. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.52. 2-fenil-3-(5-(4-nitrofenilsülfonil)-2-tiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



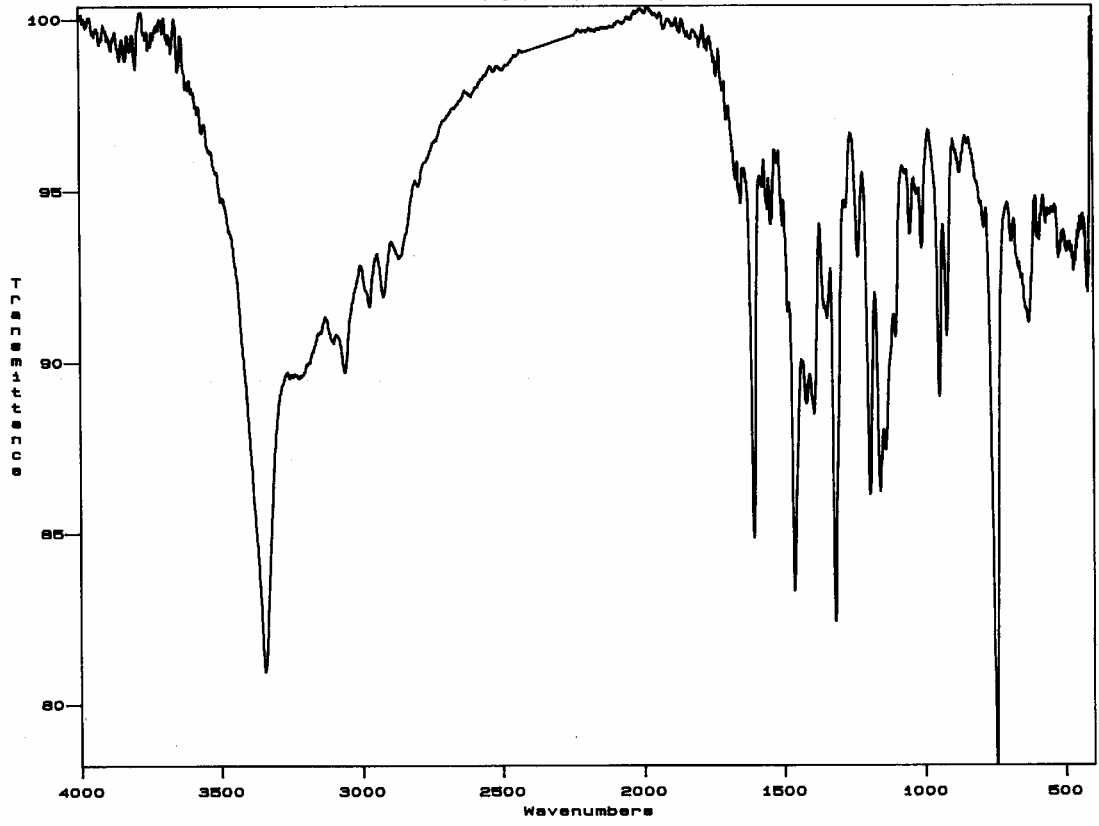
5.1.17. 2-metil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-1) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-1'in FT-IR spektrumu Şekil 5.53'de, NMR spektrumu Şekil 5.54'de, kütle spektrumu Şekil 5.55'da verilmektedir.

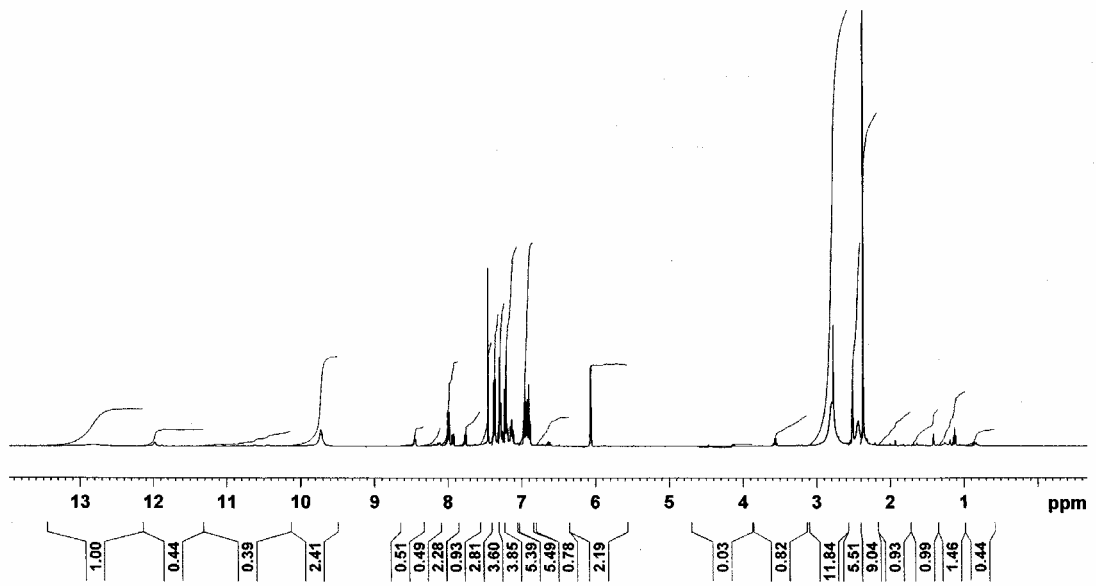
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3345 cm^{-1} deki keskin ve kuvvetli band N-H gerilme titreşimlerine, 3059 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2969 , 2920 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1605 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.53).

Bileşiğin DMSO- d_6 / CDCl_3 karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 9,71 ppm de geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 7,98 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,37 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,30-7,15 ppm de 4 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4', C-5', C-6' ve C-7' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 6,82 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,36 ppm de 3 protonluk tekli pik indol'ün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.54).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 292,0 ve önemli parçalanma pikleri 130,0, 158,0 ve 277,0 görülmektedir (Şekil 5.55).

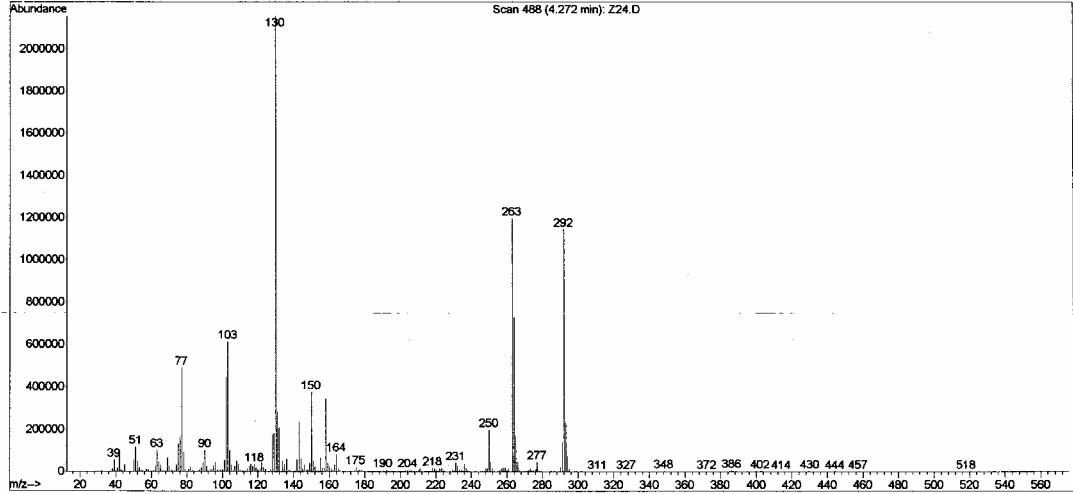


Şekil 5.53. 2-metil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



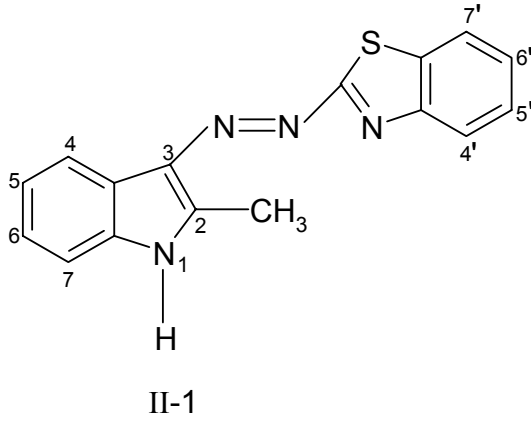
Şekil 5.54. 2-metil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆/CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\EBRU\Z24.D
 Operator :
 Acquired : 12 May 2005 5:25 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.55. 2-metil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



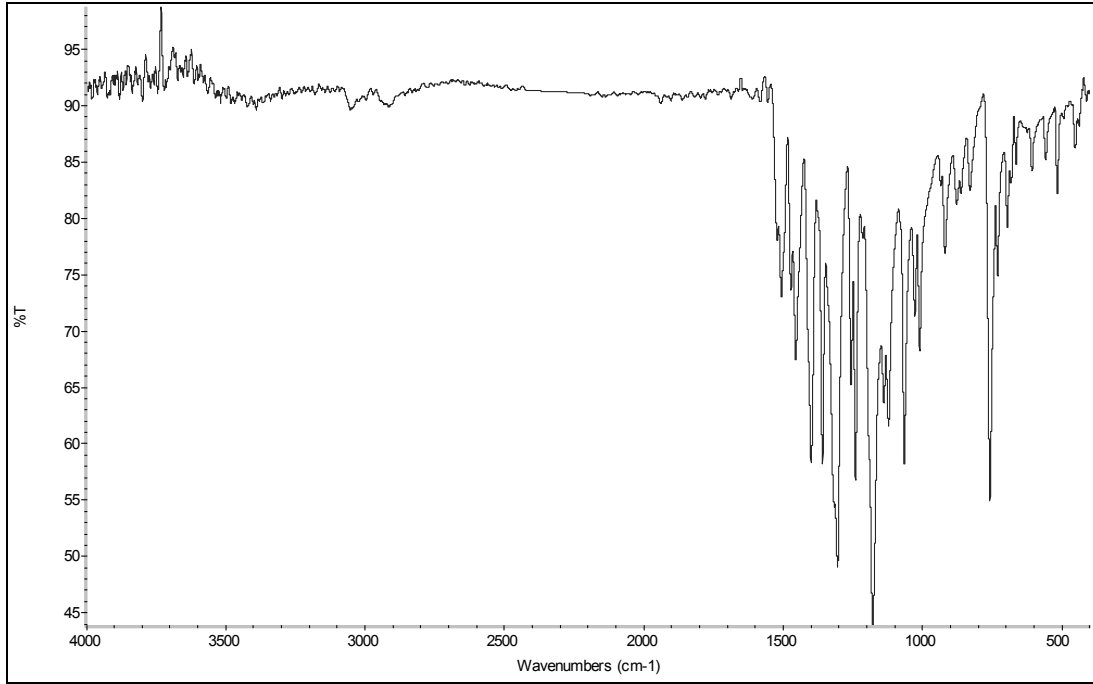
5.1.18. 3-(2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-2) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-2'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.56'de, NMR spektrumu Şekil 5.57'de, kütle spektrumu Şekil 5.58'da verilmektedir.

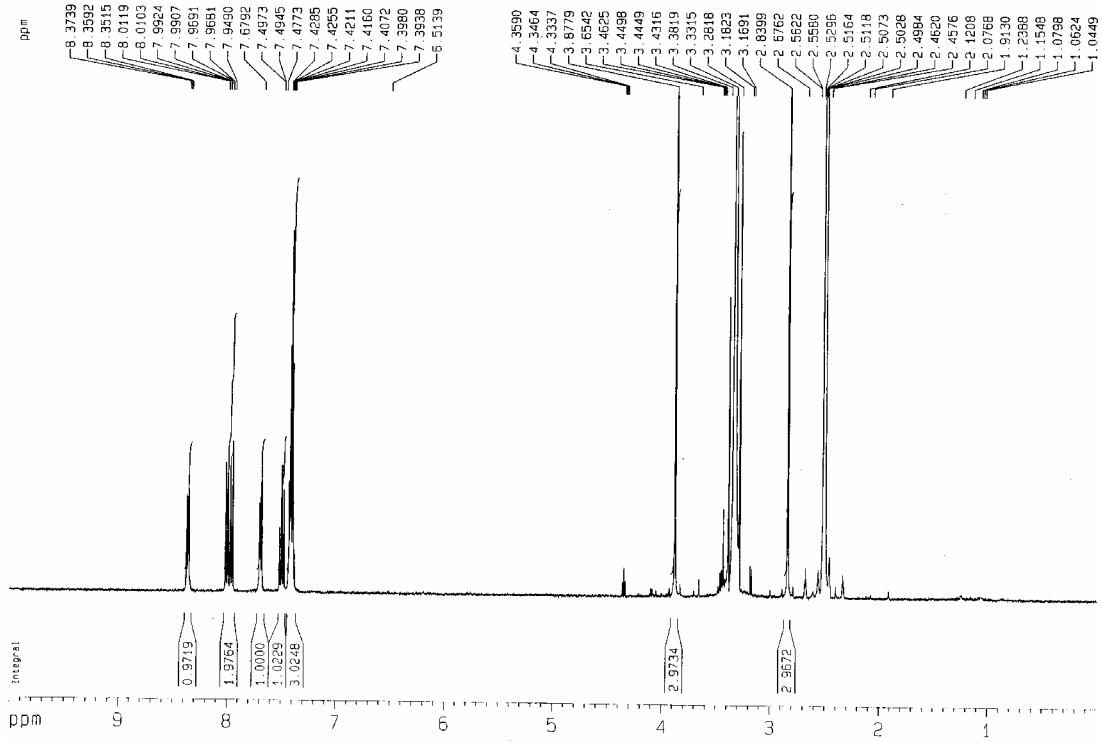
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2917 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1506 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.56).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,38 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,98 ppm de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' ve C-6' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,68 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,49 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojenlere ait, 7,42 ppm de 3 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojenlere ve indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,89 ppm de 3 protonluk tekli pik indol azotuna bağlı metil hidrojenlerine, 2,82 ppm de 3 protonluk tekli pik indol'ün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.57).

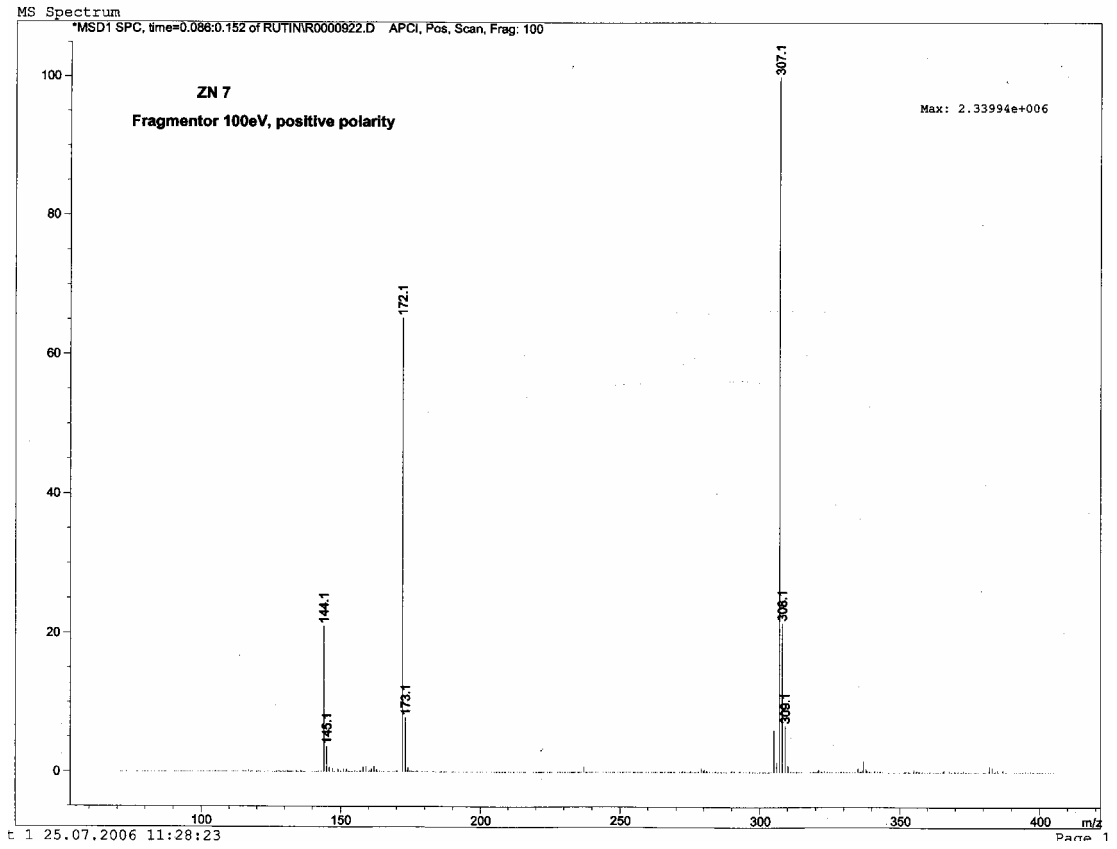
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 307,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.58).



Şekil 5.56. 3-(2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

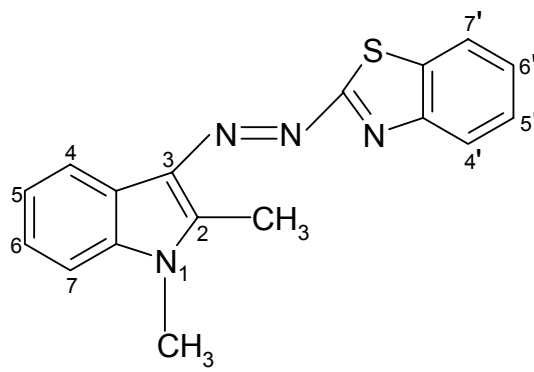


Şekil 5.57. 3-(2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.58. 3-(2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-2

5.1.19. 2-fenil-3-(2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-3) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-3'ün FT-IR spektrumu Şekil 5.59'de, NMR spektrumu Şekil 5.60 ve 5.61'de, kütle spektrumu Şekil 5.62'de verilmektedir.

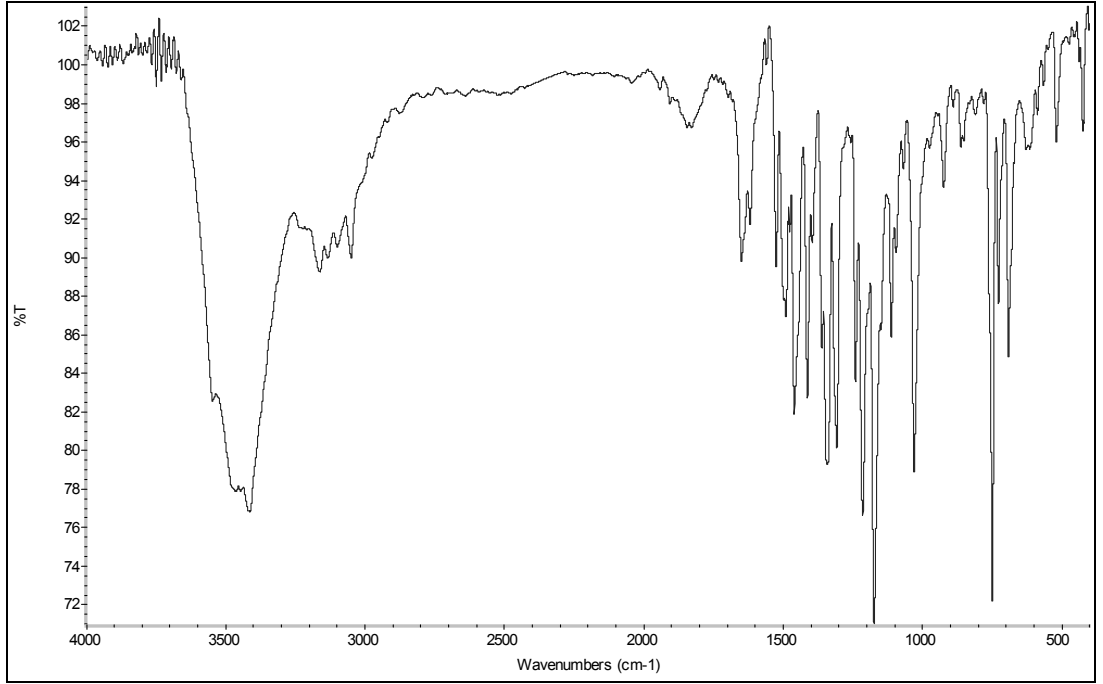
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3414 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3161 , 3063 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1460 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.59).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $13,83\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $13,04\text{ ppm}$ de 1,5 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojenin DMSO'nun üzerindeki oksijenin üzerine kayması ile oluşur, $8,48\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,28\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' ve C-5' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $8,19\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' ve C-6' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $8,12\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,01\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,70$ - $7,32\text{ ppm}$ de 20 protonluk çoklu pik aromatik hidrojenlere aittir (Şekil 5.60).

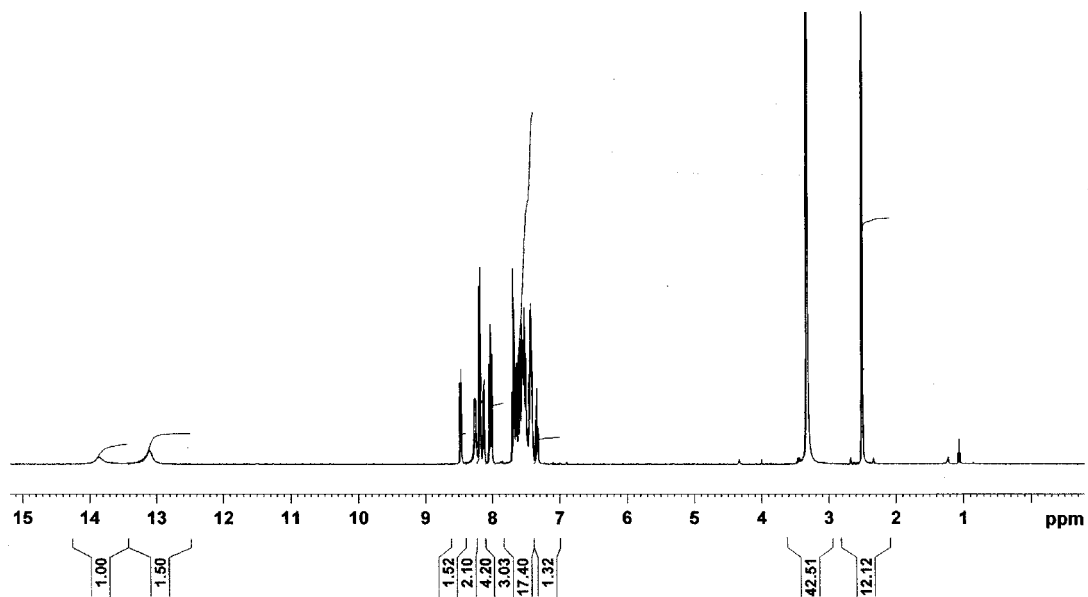
Bileşiğin DMSO- d_6 /CDCl₃ karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $12,51\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,64\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,30\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $8,20\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' ve C-5' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $8,0\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,86\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-6' karbonuna bağlı hidrojene

ait, 7,63-7,28 ppm de 7 protonluk çoklu pik aromatik hidrojenlere aittir (Şekil 5.61)

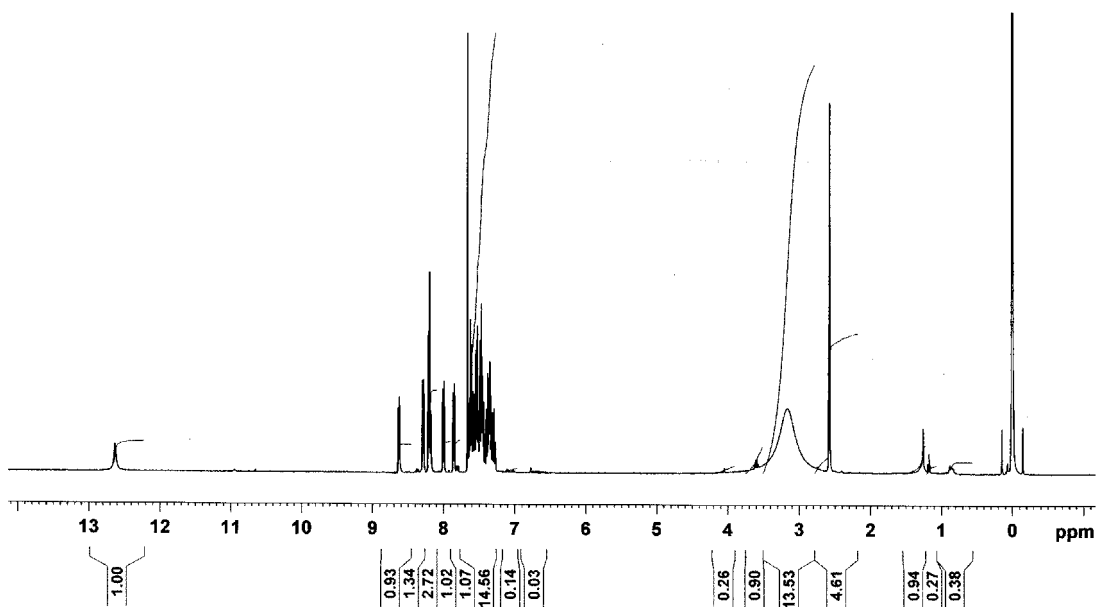
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki M^+ (m/z) 354,0 ve önemli parçalanma pikleri 193,0 ve 222,0 görülmektedir (Şekil 5.62).



Şekil 5.59. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

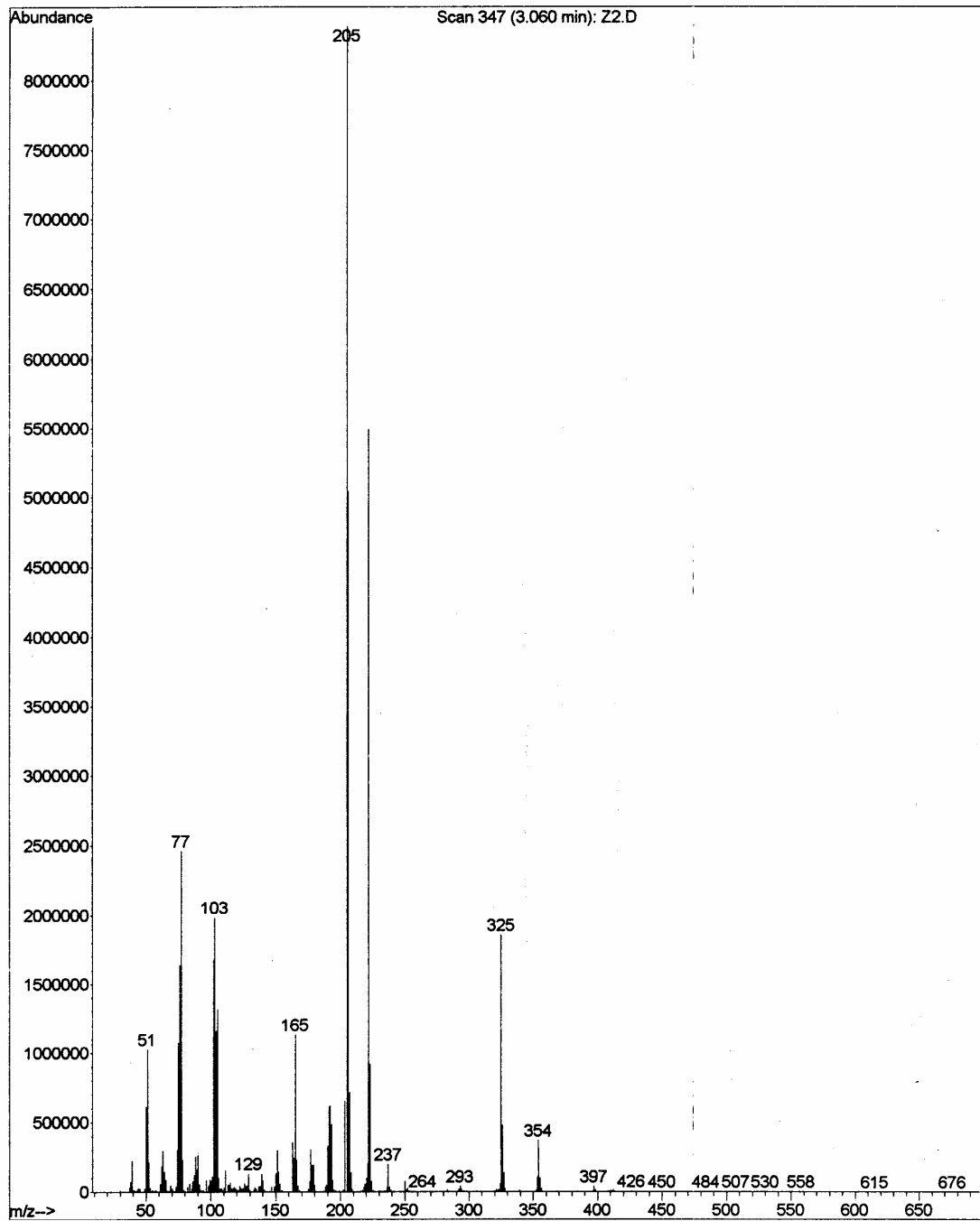


Şekil 5.60. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



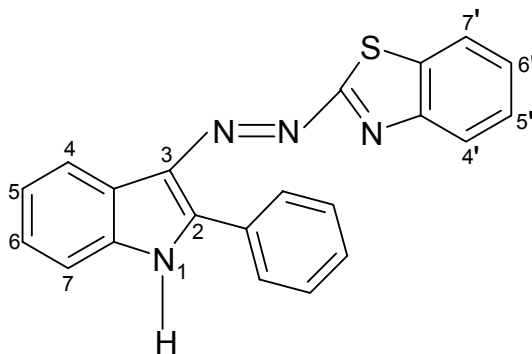
Şekil 5.61. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆/CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\NEZIRE\Z2.D
Operator :
Acquired : 14 Feb 2005 1:24 using AcqMethod DIP
Instrument : Direct Pr
Sample Name: Z2
Misc Info : METHOD FIRAT
Vial Number: 1



Şekil 5.62. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-3

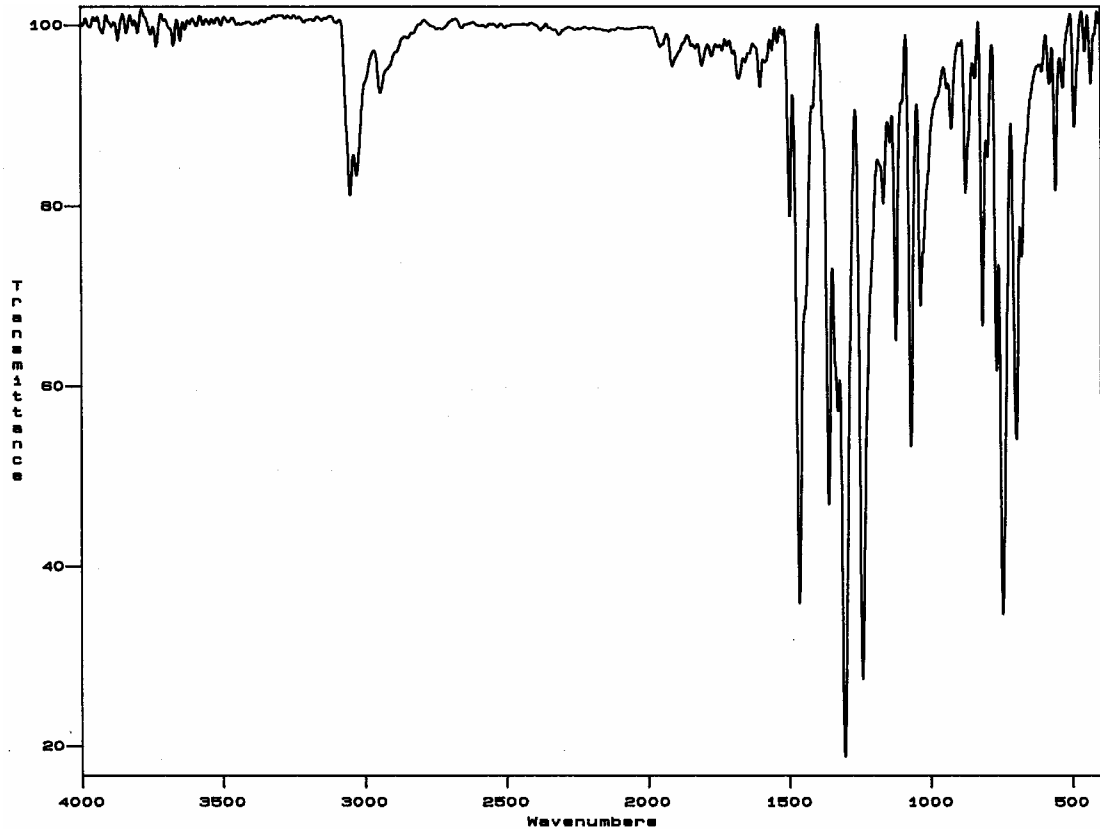
5.1.20. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün (II-4) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-4'in FT-IR spektrumu Şekil 5.63'de, NMR spektrumu Şekil 5.64'de, kütle spektrumu Şekil 5.65'de verilmektedir.

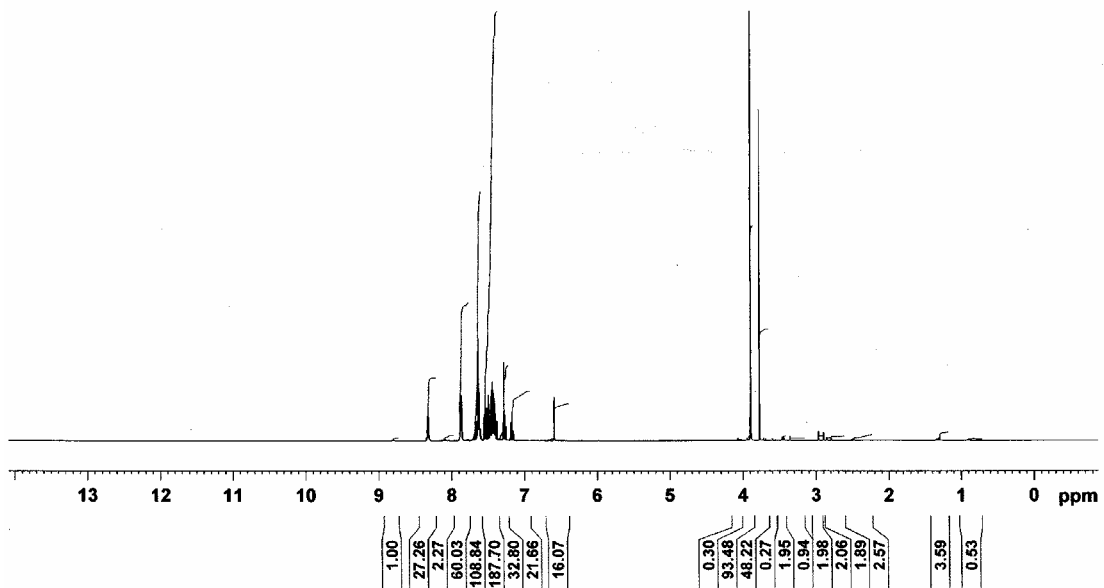
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3056 , 3031 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2940 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1471 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.63).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $8,34\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,88\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,65\text{ ppm}$ de 3 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ve benzotriazol halkasının C-5' ve C-6' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $7,55$ - $7,40\text{ ppm}$ de 5 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil halkasına bağlı hidrojenlere ait, $7,28\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotriazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,18\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotriazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, $3,89\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indol azotuna bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.64).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 368,0 ve önemli parçalanma pikleri 193,0 ve 220,0 görülmektedir (Şekil 5.65).

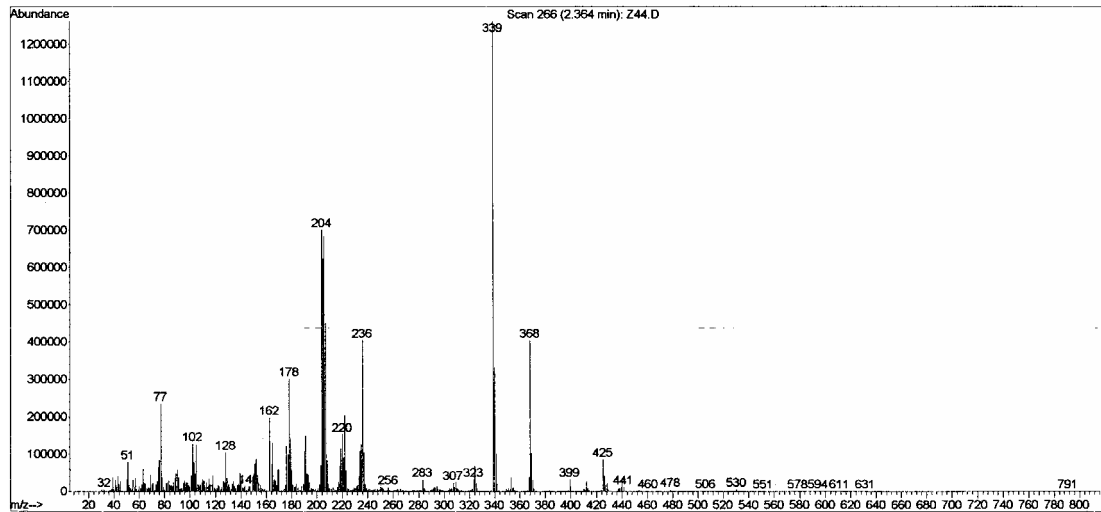


Şekil 5.63. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



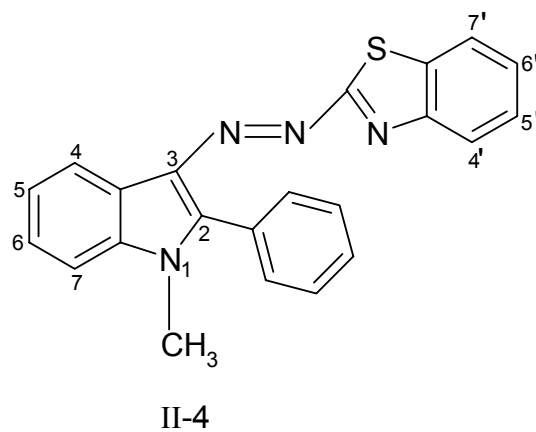
Şekil 5.64. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün $CDCl_3$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\NEZIRE\Snapshot\Z44.D
 Operator :
 Acquired : 14 Feb 2005 2:48 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name: Z44
 Misc Info : METHOD FIRAT
 Vial Number: 1



Şekil 5.65. 2-fenil-3-(2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



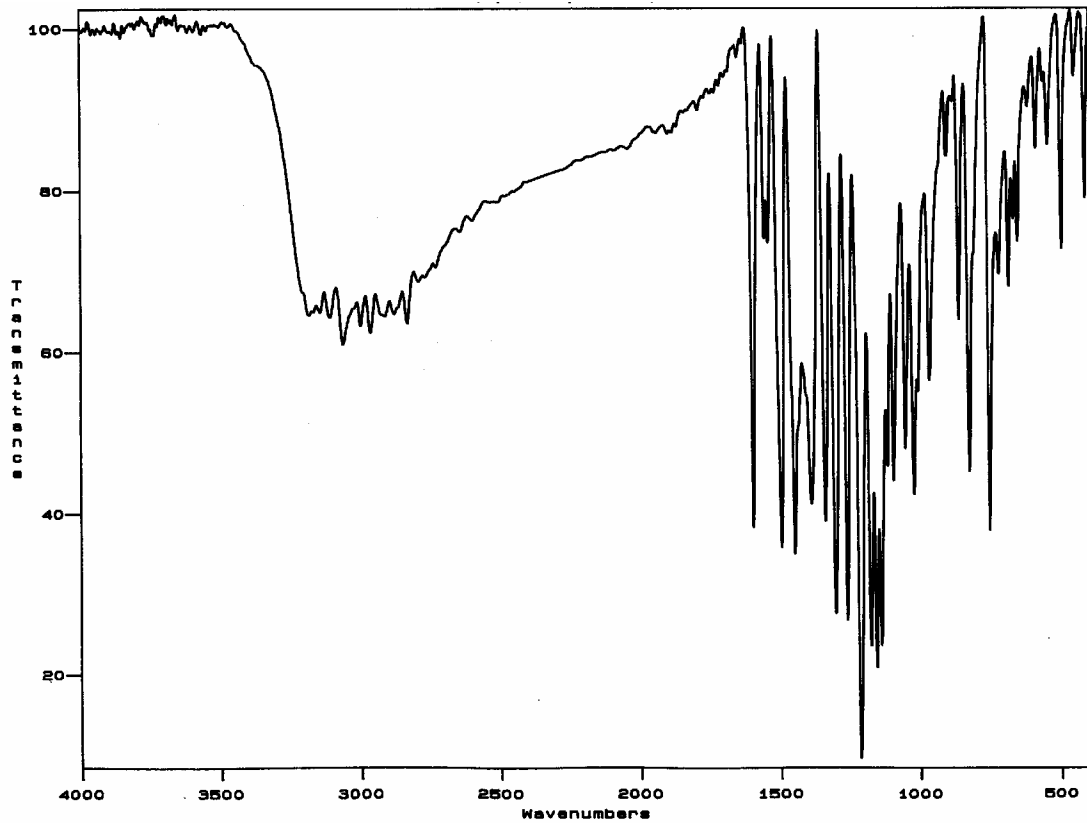
5.1.21. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-5'in FT-IR spektrumu Şekil 5.66'de, NMR spektrumu Şekil 5.67'de, kütle spektrumu Şekil 5.68'de ve X-ışını bilgileri Şekil 5.69, 5.70 ve 5.71'de verilmektedir.

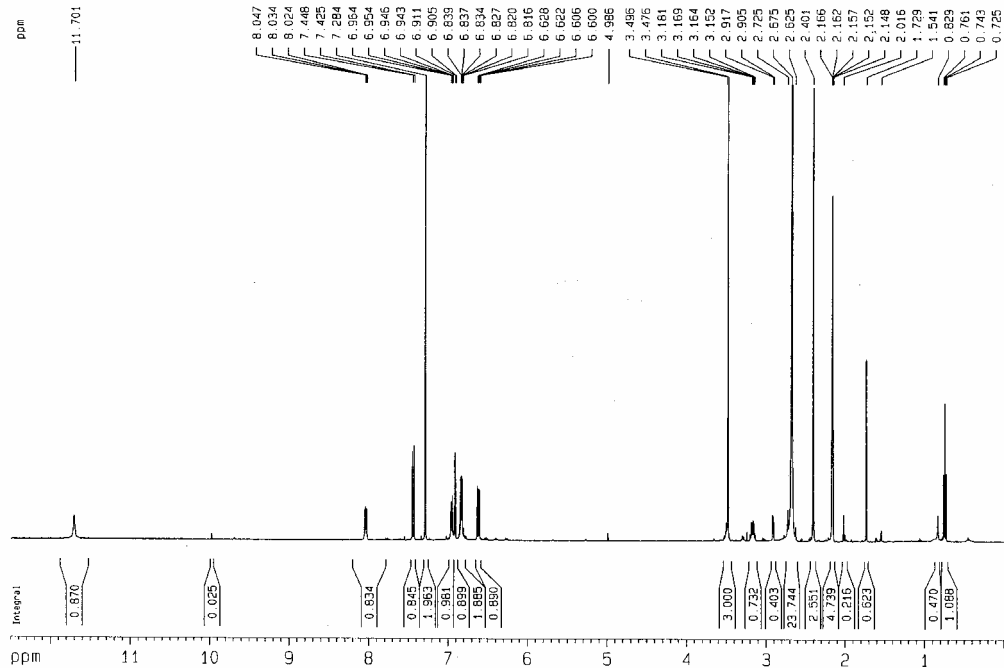
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3197 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3070 , 3005 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2966 , 2921 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1599 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1234 cm^{-1} deki şiddetli band C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.66).

Bileşiğin DMSO- d_6 /CDCl₃ karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $11,69\text{ ppm}$ de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,04\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,46\text{ ppm}$ de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, $6,96\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $6,90\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, $6,82\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, $6,61\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, $3,48\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki oksijene bağlı metil hidrojenlerine ait, $2,41\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.67).

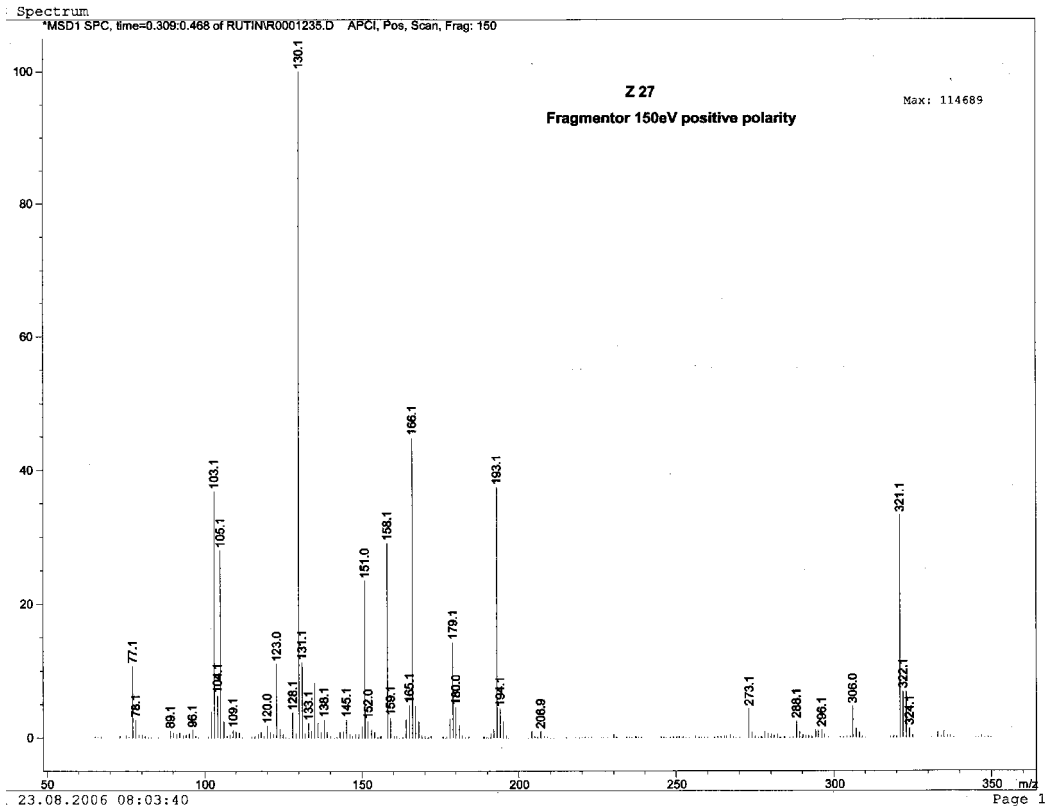
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M-1)^+(m/z)$ $321,1$ ve önemli parçalanma pikleri $130,1$ ve $158,1$ görülmektedir (Şekil 5.68).



Şekil 5.66. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

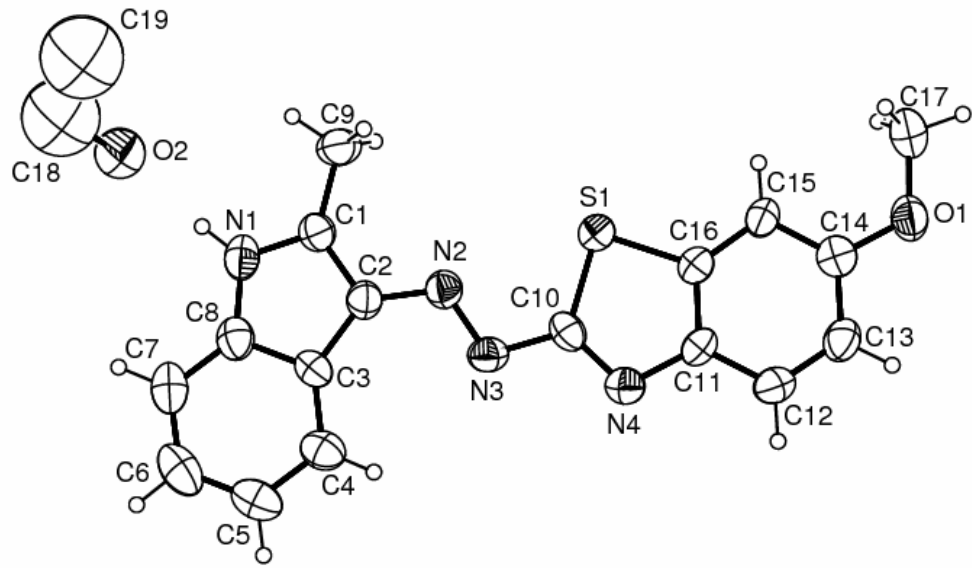


Şekil 5.67. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆/CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

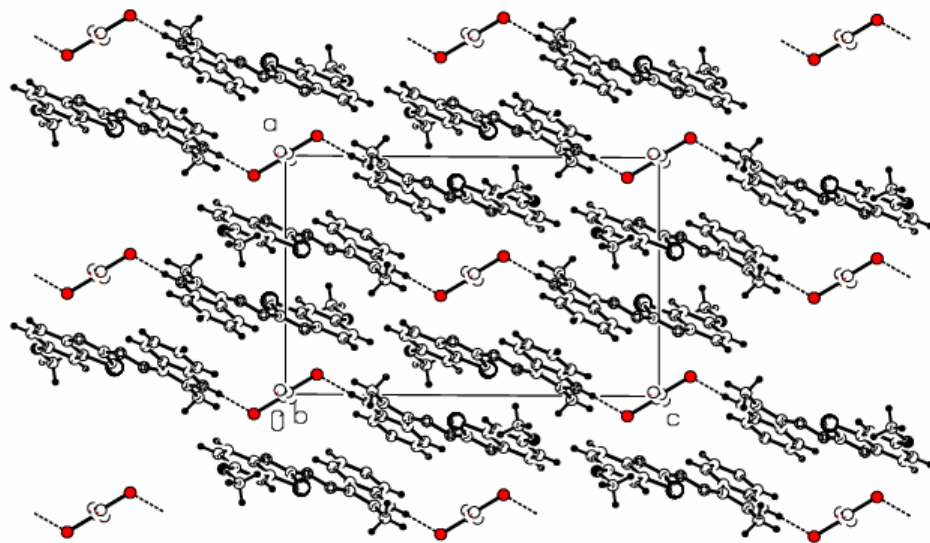


Şekil 5.68. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

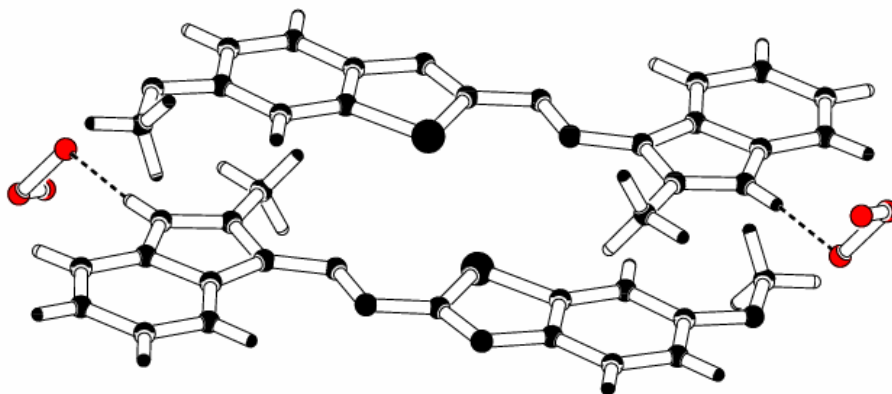
Bileşik II-5 etanolden kristallendirildiğinde düzgün kristaller elde edilmiştir. Bileşiğinin kristal yapısı Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, X-ışını Laboratuvarı'nda, Dr. F. Betül Kaynak tarafından aydınlatılmıştır. II-5 molekülünün Ortep diyagramı ve birim hücredeki paketlenmesi sırasıyla, Şekil 5.69 ve 5.70'de verilmiştir.



Şekil 5.69. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) %35 olasılıkla ortep çizimi

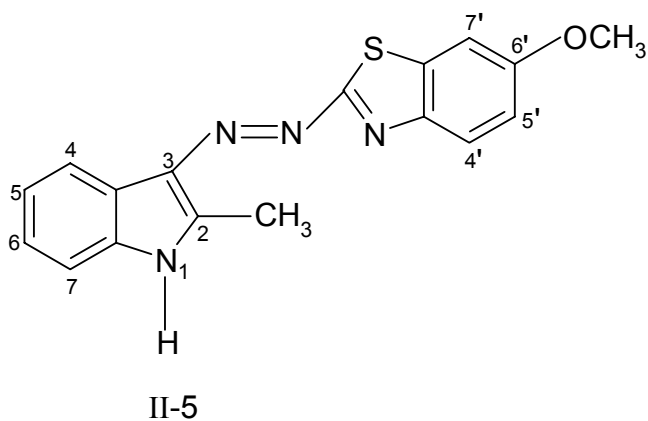


Şekil 5.70. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) molekülünün b eksenı boyunca birim hücredeki paketlenmesi



Şekil 5.71. 2-metil-3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün (II-5) molekülünde molekül ile etanol arasındaki hidrojen bağlarının görünümü

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.22. 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-6) yapısının aydınlatılması

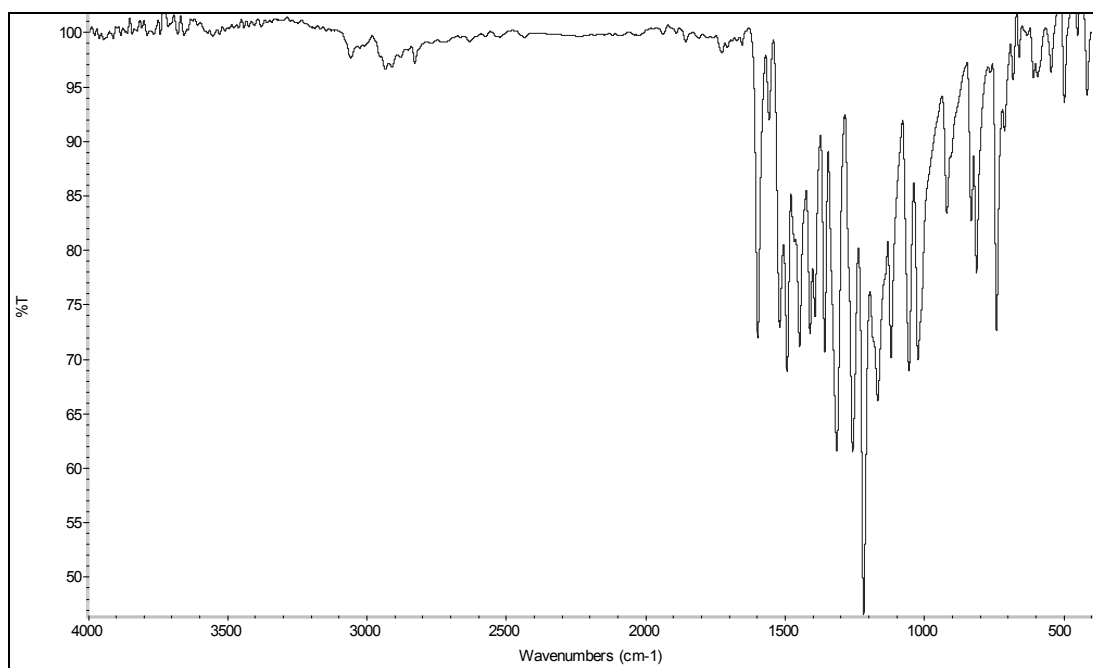
Bileşik II-6'in FT-IR spektrumu Şekil 5.72'de, NMR spektrumu Şekil 5.73'de, kütle spektrumu Şekil 5.74'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3059 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2935 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme

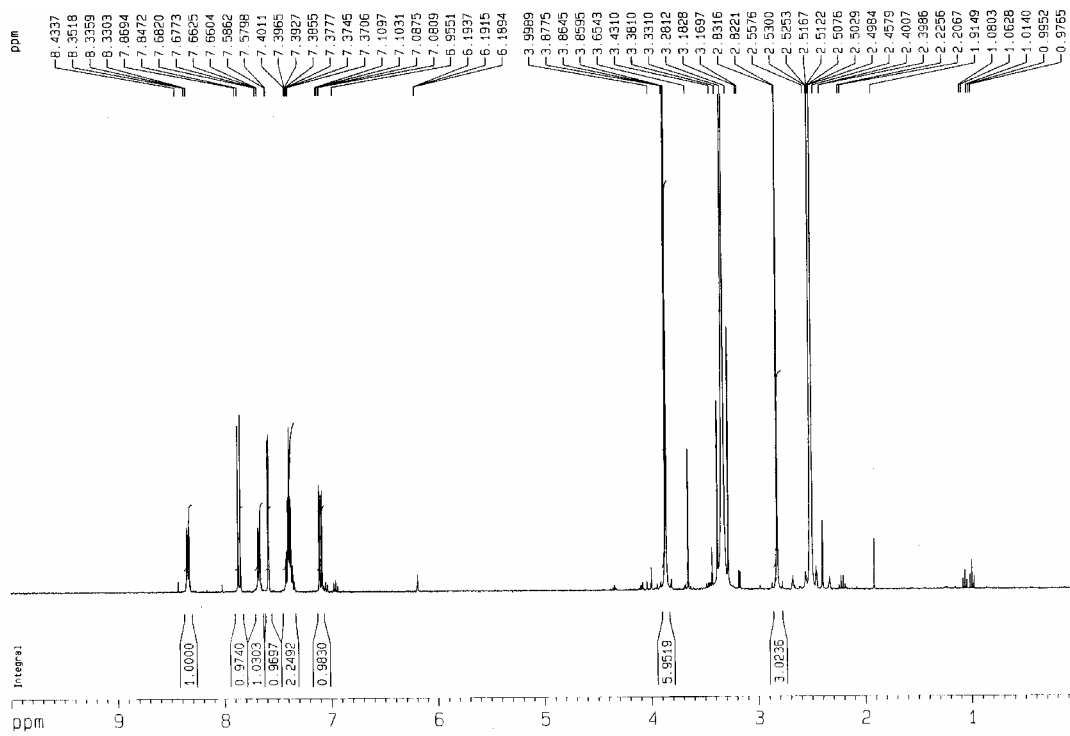
titreşimlerine, 1598 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1218 cm^{-1} deki şiddetli band C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.72).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,36 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,87 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,66 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,58 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,38 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,09 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 3,87 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki oksijene bağlı metil hidrojenlerine ait, 2,80 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.73).

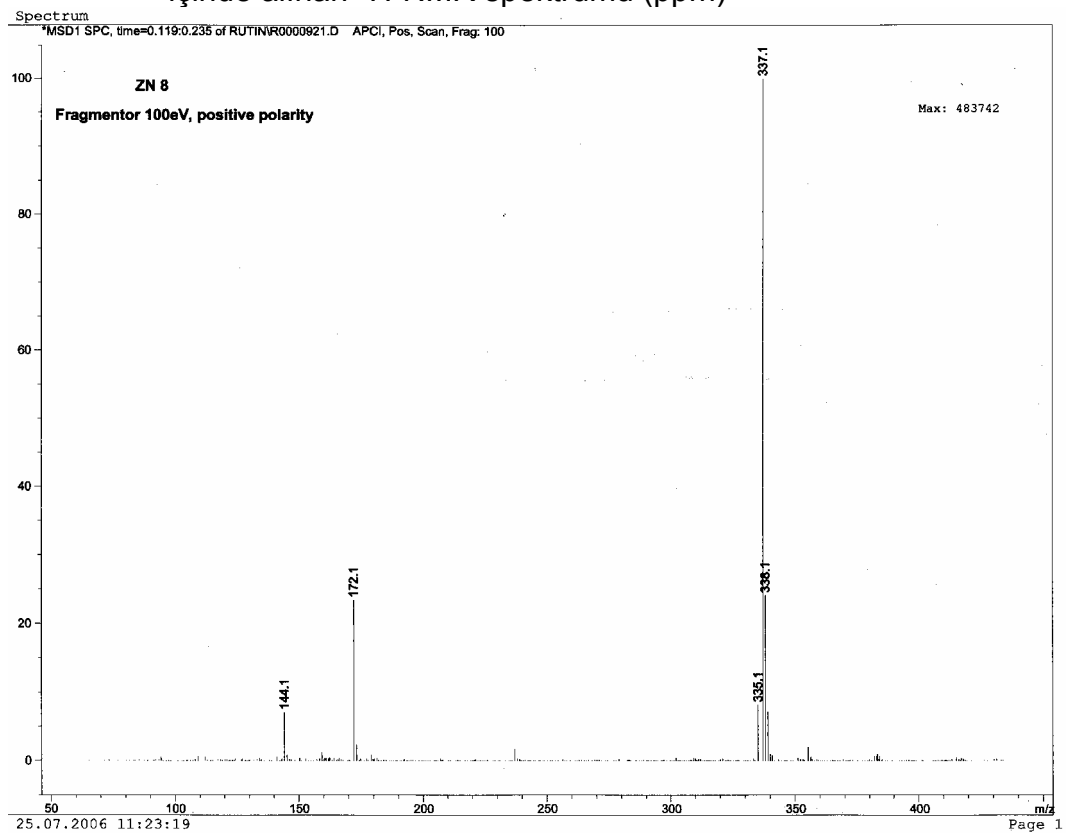
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 337,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.74).



Şekil 5.72. 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

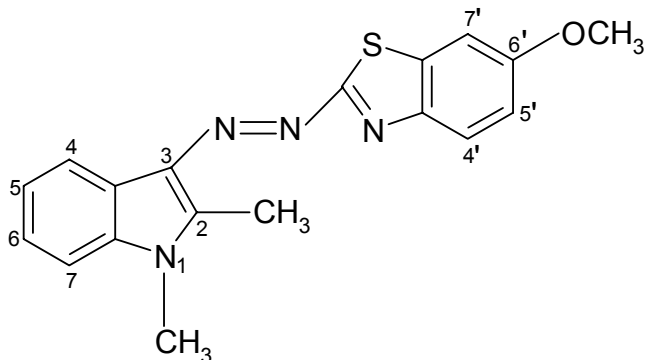


Şekil 5.73. 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.74. 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-6

5.1.23. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-7) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-7'nin FT-IR spektrumu Şekil 5.75'de, NMR spektrumu Şekil 5.76 ve 5.77'de, kütle spektrumu Şekil 5.78'de verilmektedir.

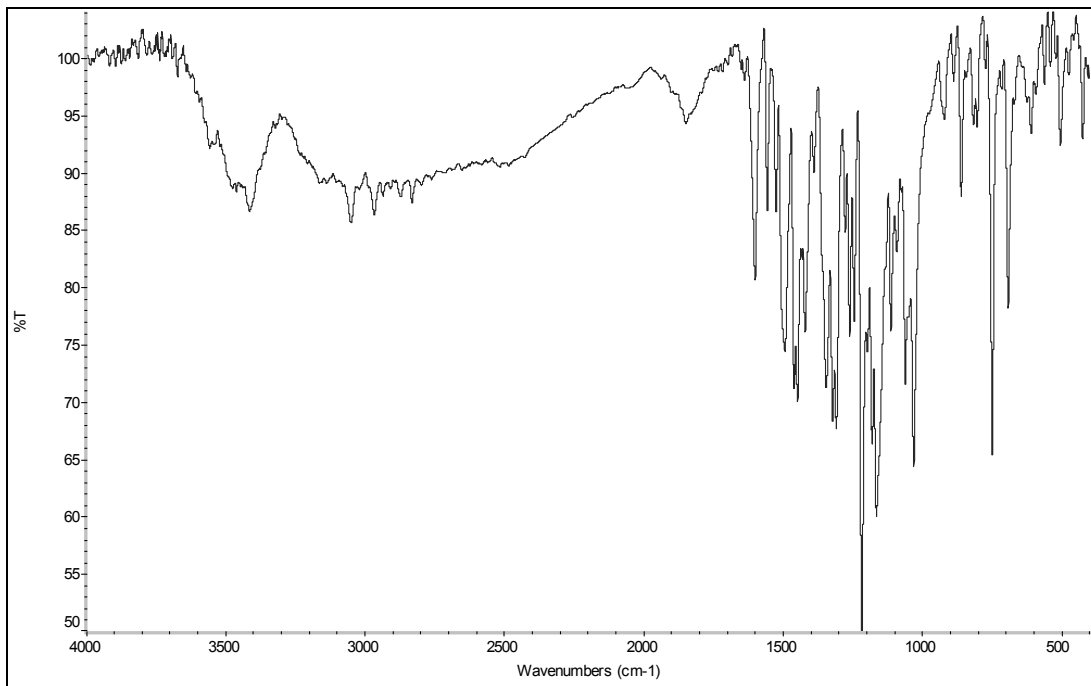
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3414 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3049 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2967 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1600 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1218 cm^{-1} deki şiddetli band C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.75).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 9,21 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,72 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,18 ppm de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' ve C-7' karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 8,02 ppm de 1 protonluk çoklu indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,79-7,28 ppm de 8 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ve indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki hidrojenlere ait,

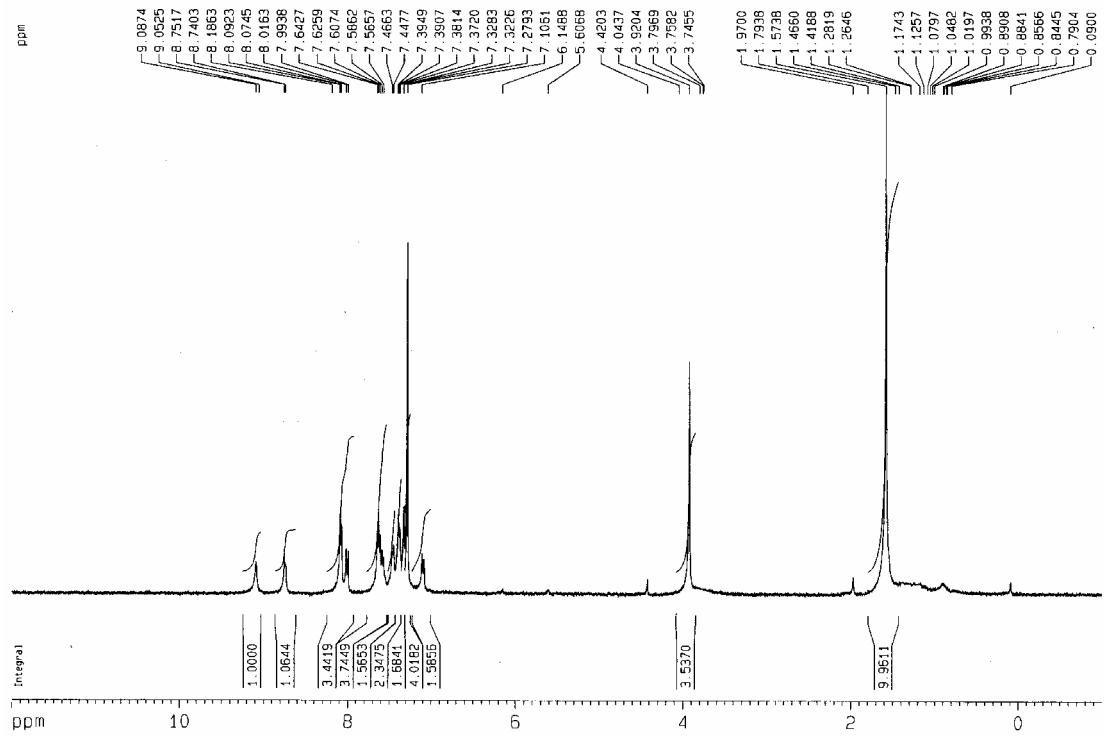
7,04 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 3,88 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki oksijene bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.76).

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 13,22 ppm de geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,44 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,26 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,19 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,90 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,79-7,28 ppm de 6 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ve indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki hidrojenlere ait, 7,04 ppm de 1 protonluk çoklu benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 3,86 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki oksijene bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.77).

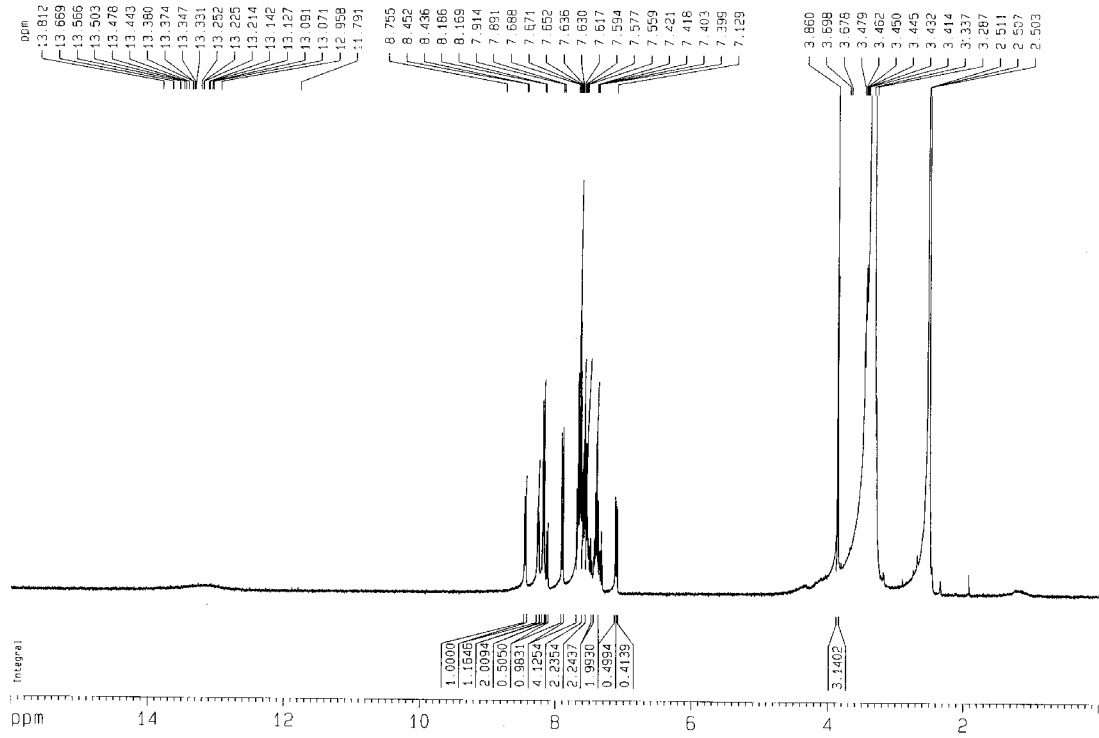
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki M⁺(m/z) 384,0 ve önemli parçalanma pikleri 193,0 ve 220,0 görülmektedir (Şekil 5.78).



Şekil 5.75. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

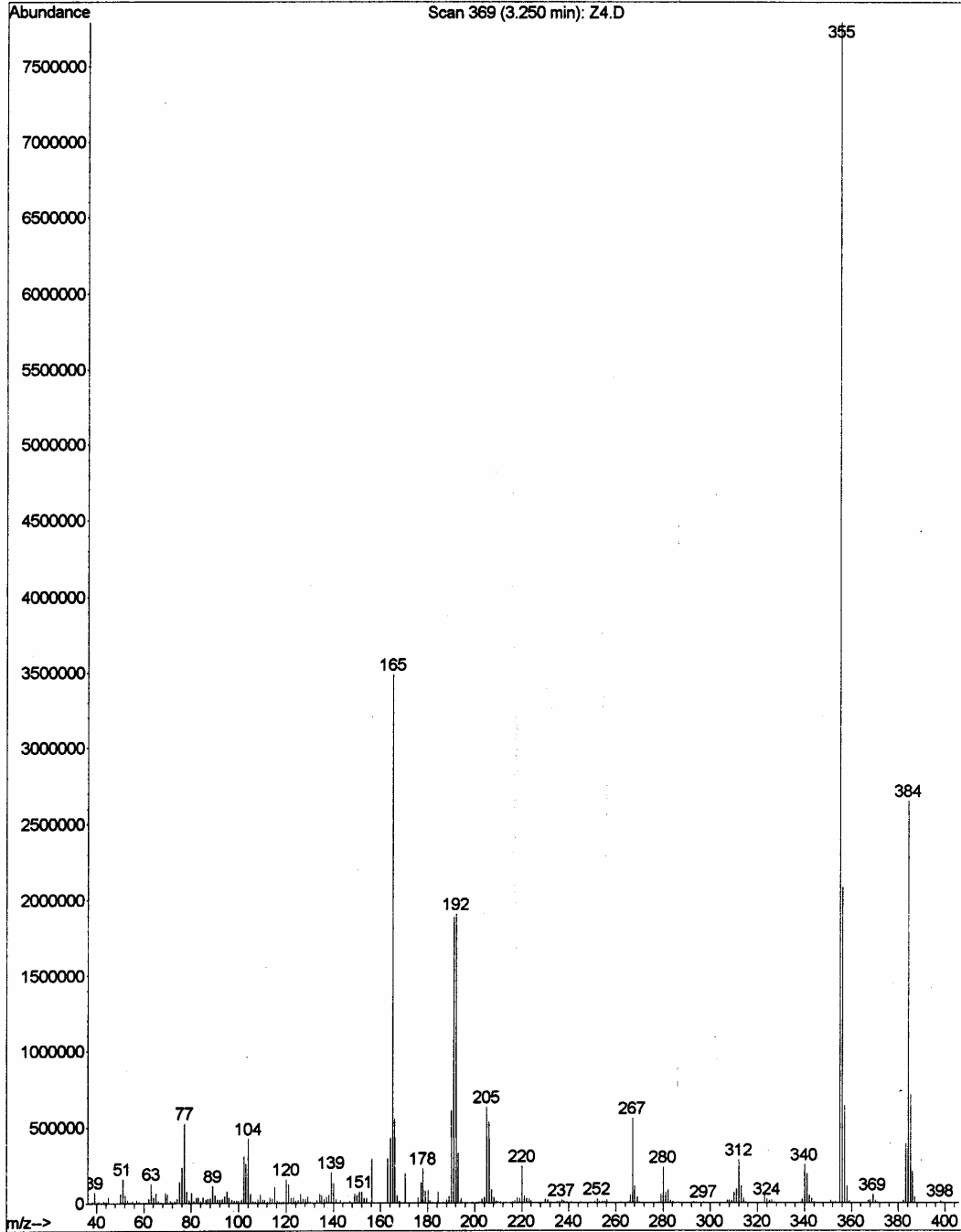


Şekil 5.76. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



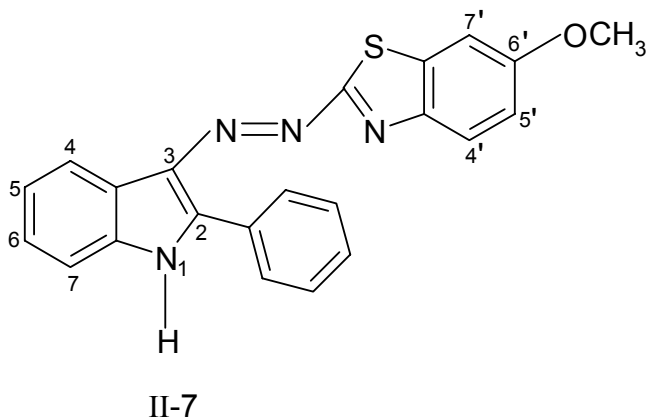
Şekil 5.77. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)

Operator :
Acquired : 23 Aug 2004 9:34 using AcqMethod DIP
Instrument : Direct Pr
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 5.78. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.24. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-8) yapısının aydınlatılması

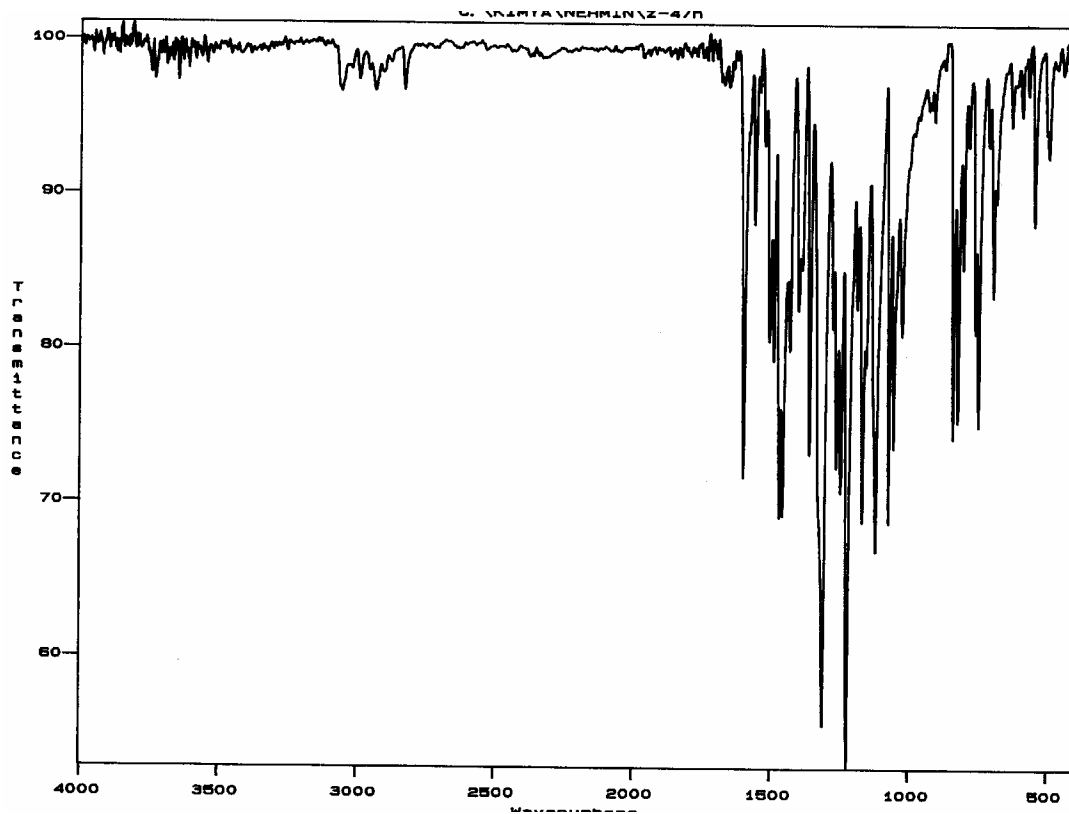
Bileşik II-8'in FT-IR spektrumu Şekil 5.79'de, NMR spektrumu Şekil 5.80'de, kütle spektrumu Şekil 5.81'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3056 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2993, 2940\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1599 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine, 1227 cm^{-1} deki şiddetli band C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.79).

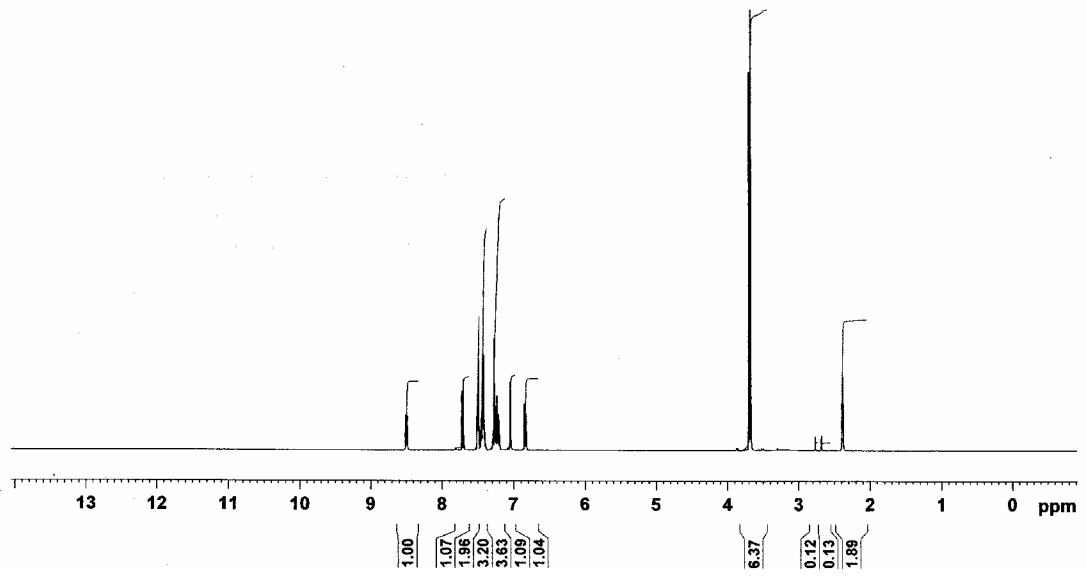
Bileşiğin DMSO- d_6 /CDCl₃ karışımı içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,50 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,71 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,51 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,43 ppm de 3 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ve indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki hidrojenlere ait, 7,24 ppm 3 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumuna bağlı fenil halkasındaki hidrojenlere ait, 7,05

ppm 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,84 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 3,70 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine ait, 3,67 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasındaki oksijene bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.80).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+(m/z)$ 398,0 ve önemli parçalanma pikleri 206,0 ve 221,0 görülmektedir (Şekil 5.81).

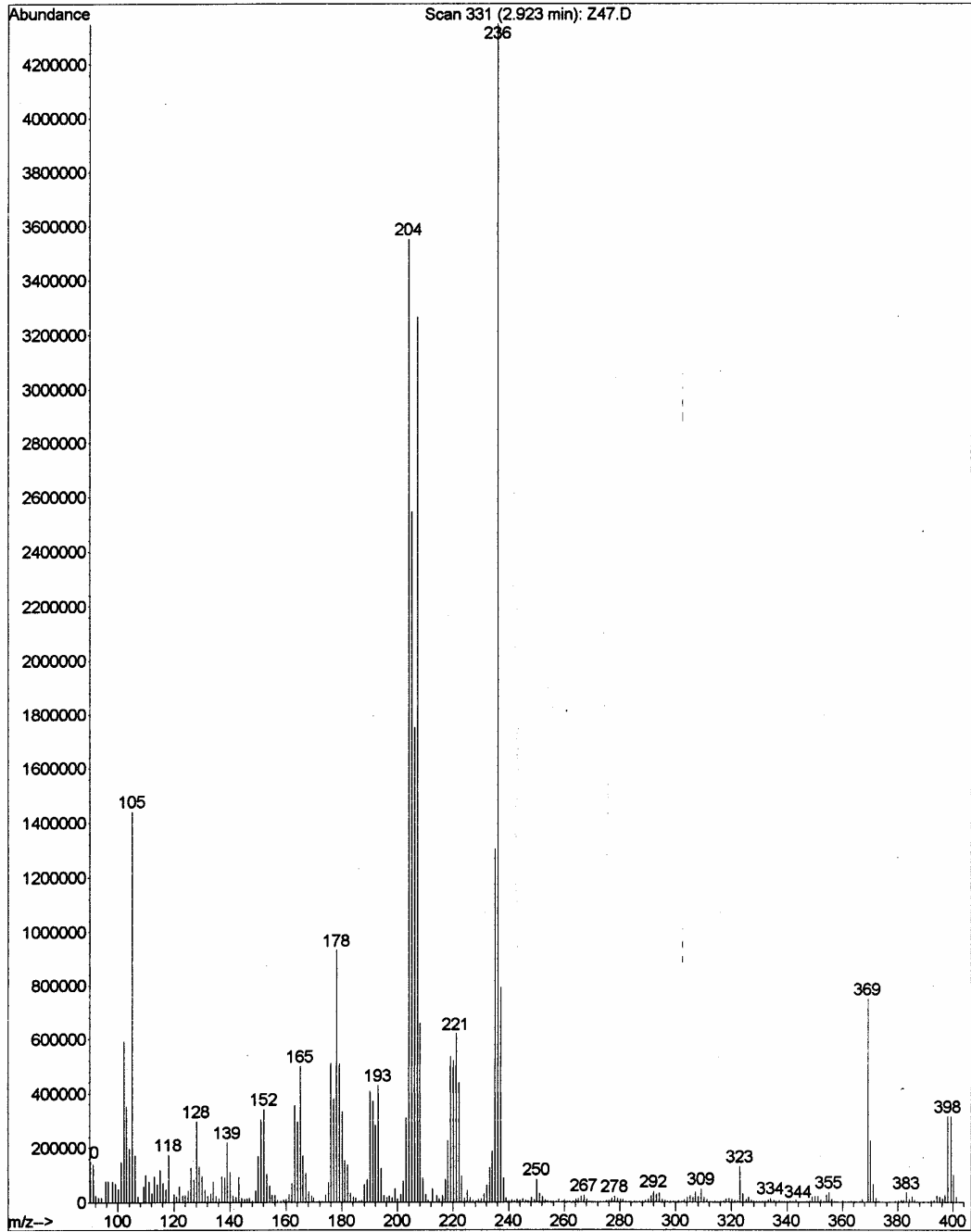


Şekil 5.79. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



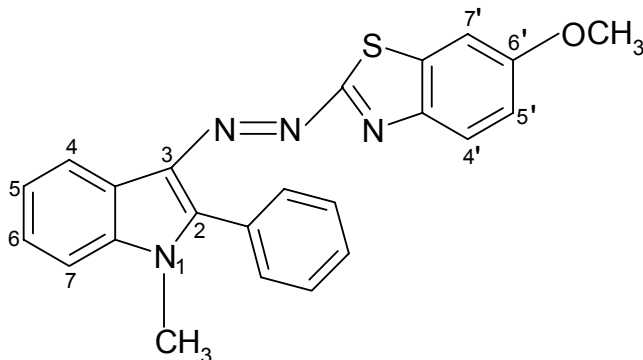
Şekil 5.80. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO- d_6/CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\NEZIRE\SnapShot\Z47.D
Operator :
Acquired : 13 Feb 2005 22:53 using AcqMethod DIP
Instrument : Direct Pr
Sample Name: Z47
Misc Info : METHOD FIRAT
Vial Number: 1



Şekil 5.81. 2-fenil- 3-(6-metoksi-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-8

5.1.25. 2-metil- 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-9) yapısının aydınlatılması

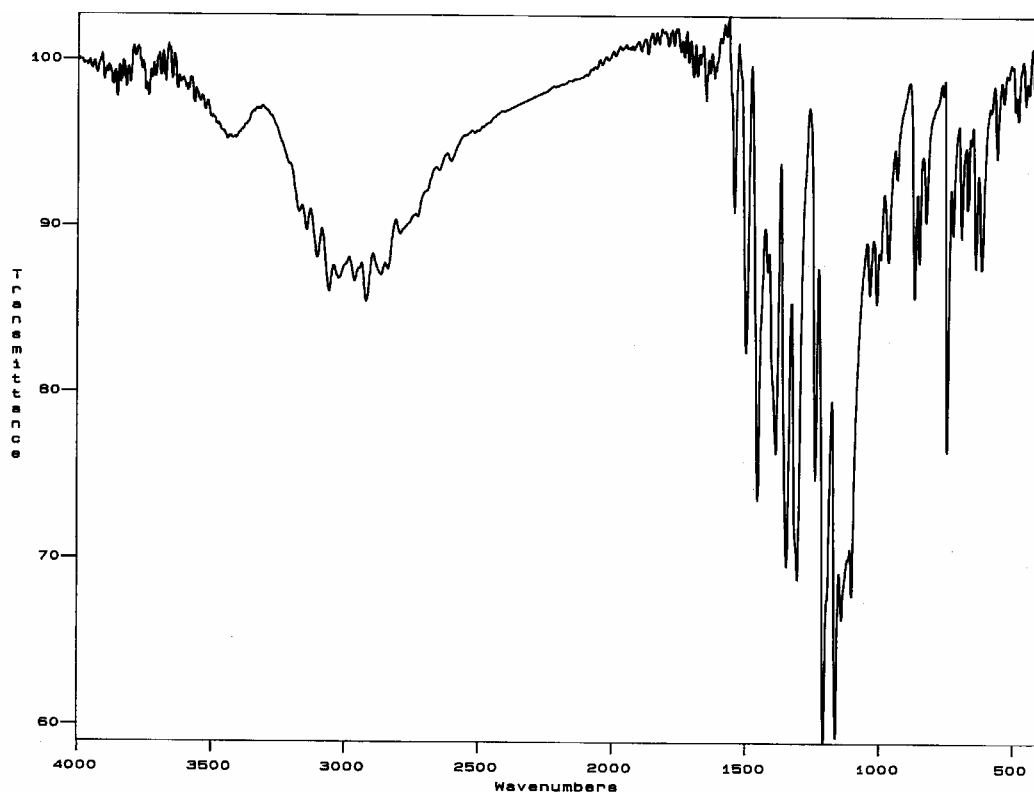
Bileşik II-9'in FT-IR spektrumu Şekil 5.82'de, NMR spektrumu Şekil 5.83'de, kütle spektrumu Şekil 5.84'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3427 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3063 , 3024 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2966 , 2928 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1496 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.82).

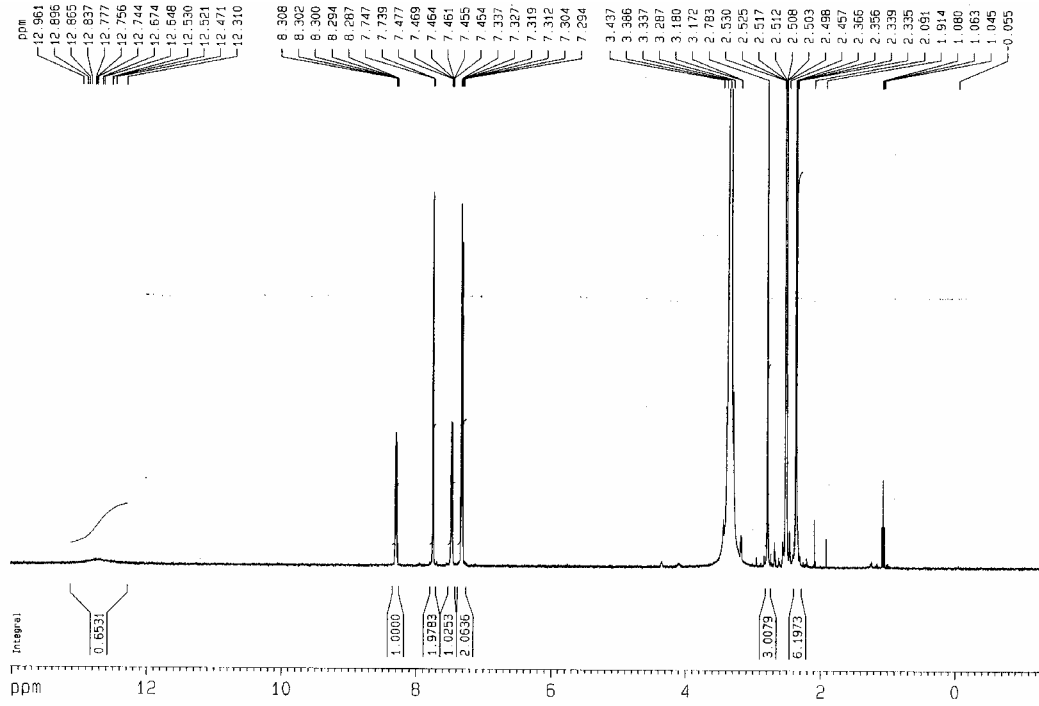
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $12,70\text{ ppm}$ de geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, $8,31\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,77\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,74\text{ ppm}$ de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,48\text{ ppm}$ de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, $7,31\text{ ppm}$ de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, $2,78\text{ ppm}$ de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki

metil hidrojenlerine ait, 2,37 ve 2,35 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasına bağlı metillere bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.83).

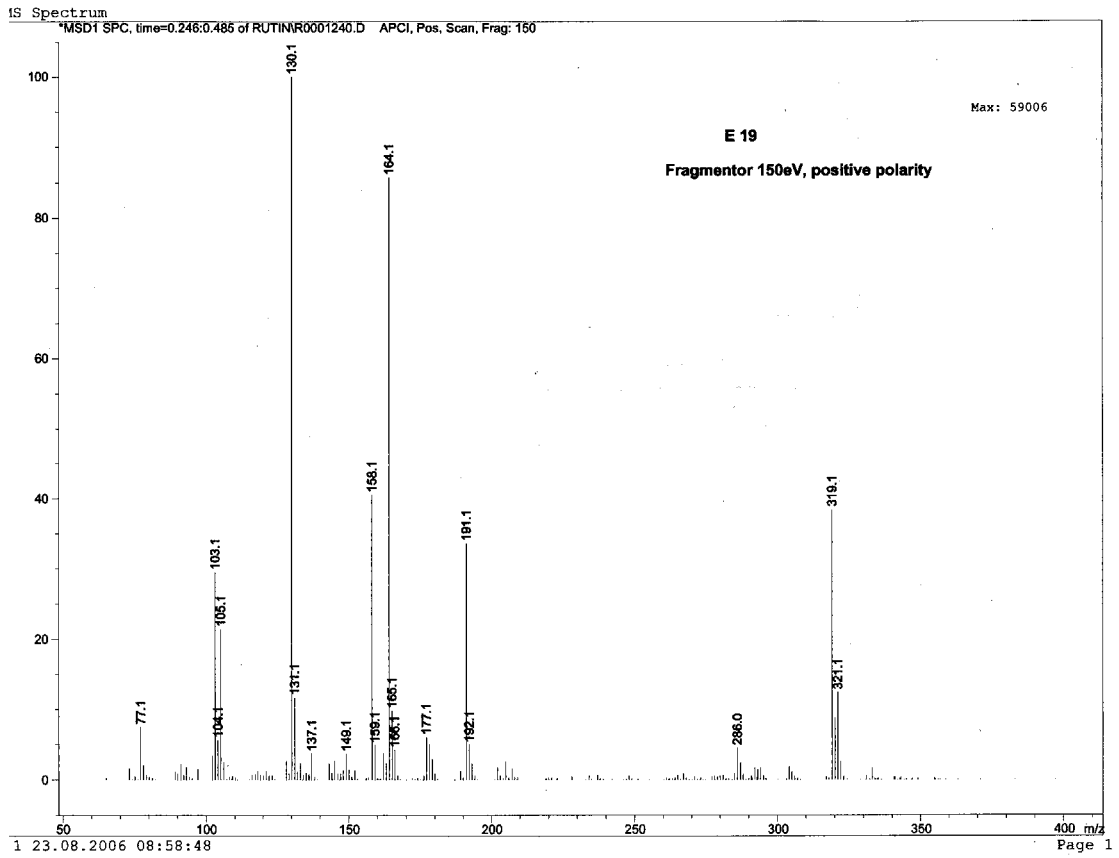
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+$ (m/z) 321,1 ve önemli parçalanma pikleri 130,1 ve 158,1 görülmektedir (Şekil 5.84).



Şekil 5.82. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

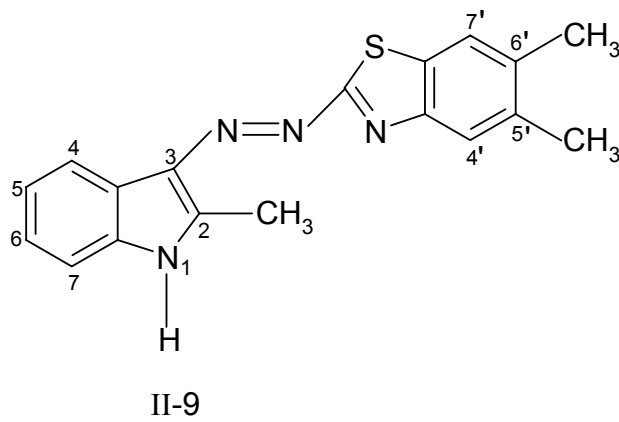


Şekil 5.83. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.84. 2-metil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



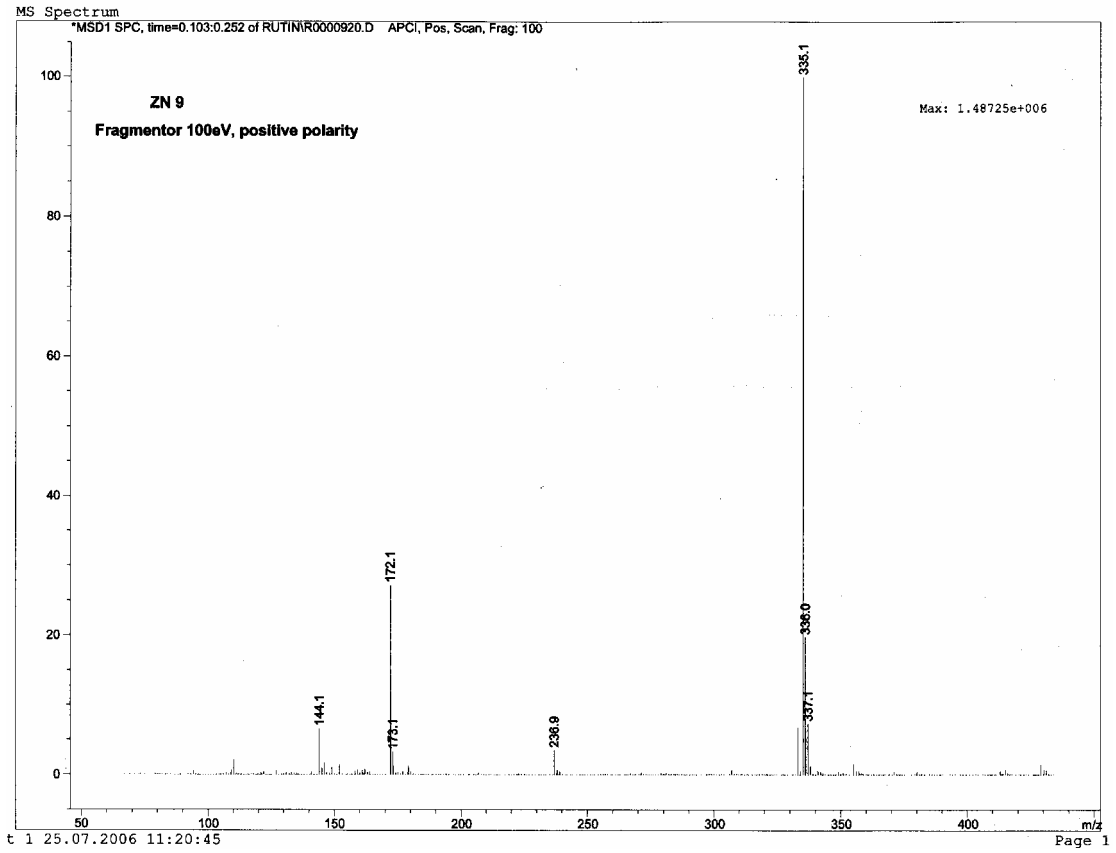
5.1.26. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-10) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-10'in FT-IR spektrumu Şekil 5.85'de, NMR spektrumu Şekil 5.86'de, kütle spektrumu Şekil 5.87'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3011 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2917 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1523 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.85).

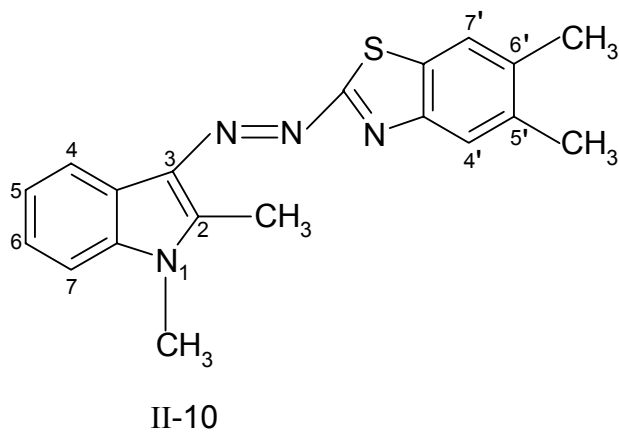
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,36 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,76 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,74 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,68 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,38 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,88 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine ait, 2,83 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine ait, 2,33 ve 2,31 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasına bağlı metillere bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.86).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+$ (m/z) 335,1 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.87).



Şekil 5.87. 3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



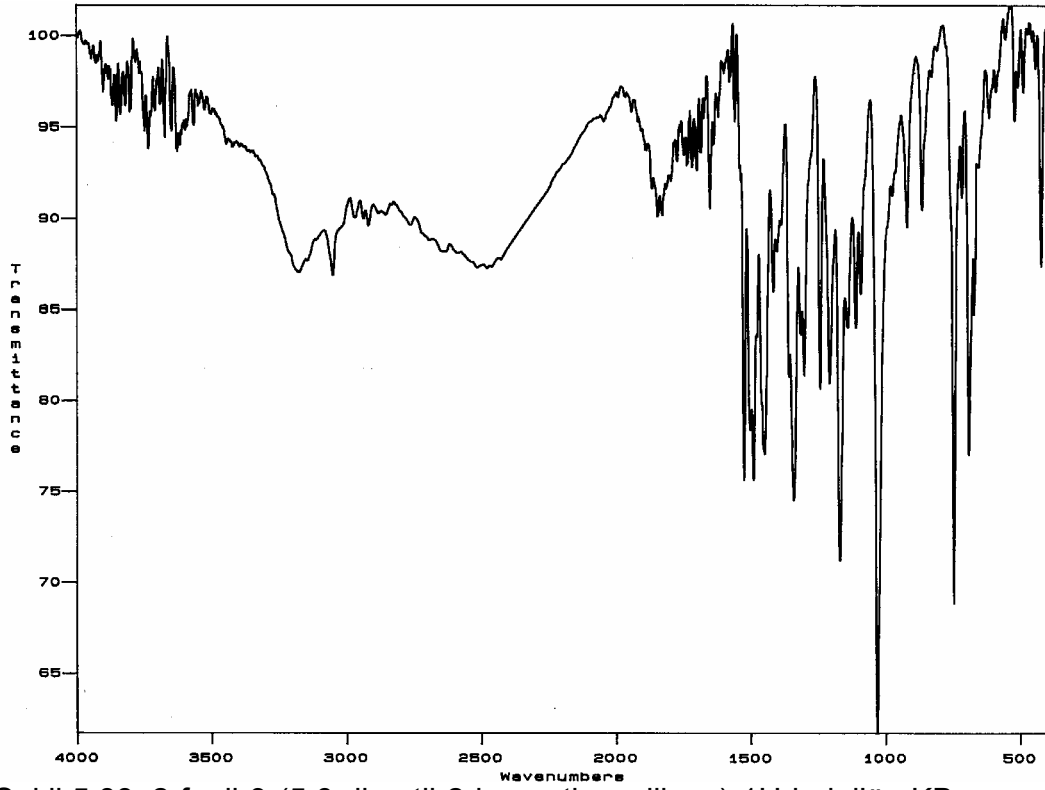
5.1.27. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-11) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-11'in FT-IR spektrumu Şekil 5.88'de, NMR spektrumu Şekil 5.89'de, kütle spektrumu Şekil 5.90'de verilmektedir.

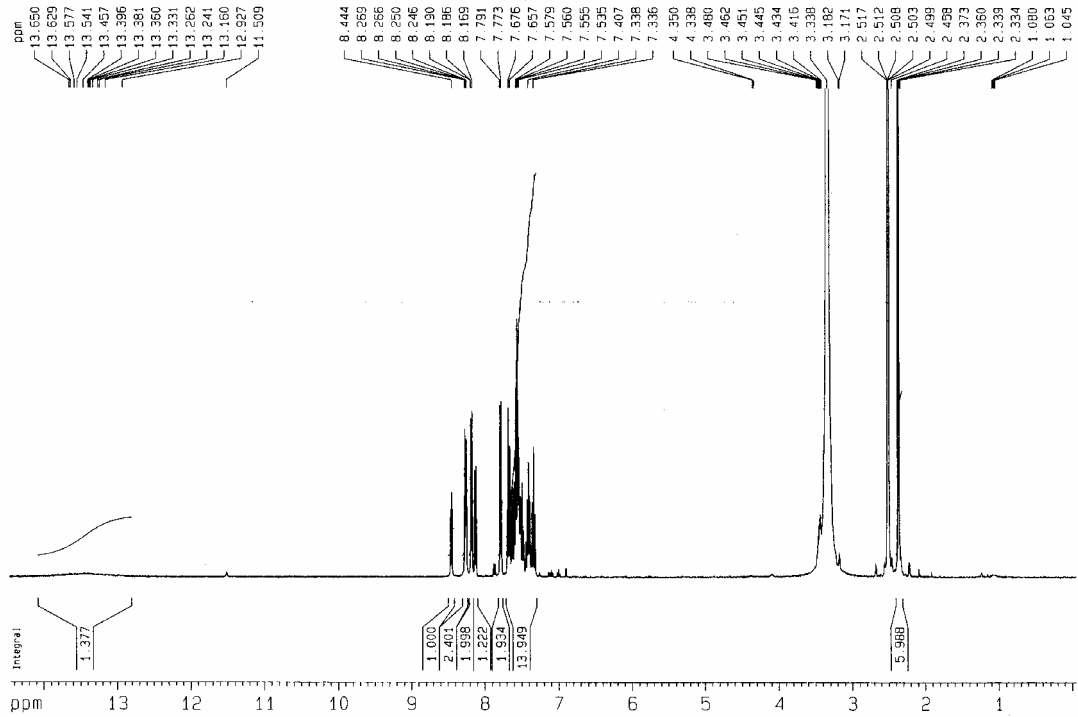
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda $3426-3215\text{ cm}^{-1}$ deki geniş band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3011 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2917 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1523 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.88).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 13,44 ppm de geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 8,48 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,27 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 8,17 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,79 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,76 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,68-7,32 ppm 5 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,34 ve 2,31 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasına bağlı metillere bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.89).

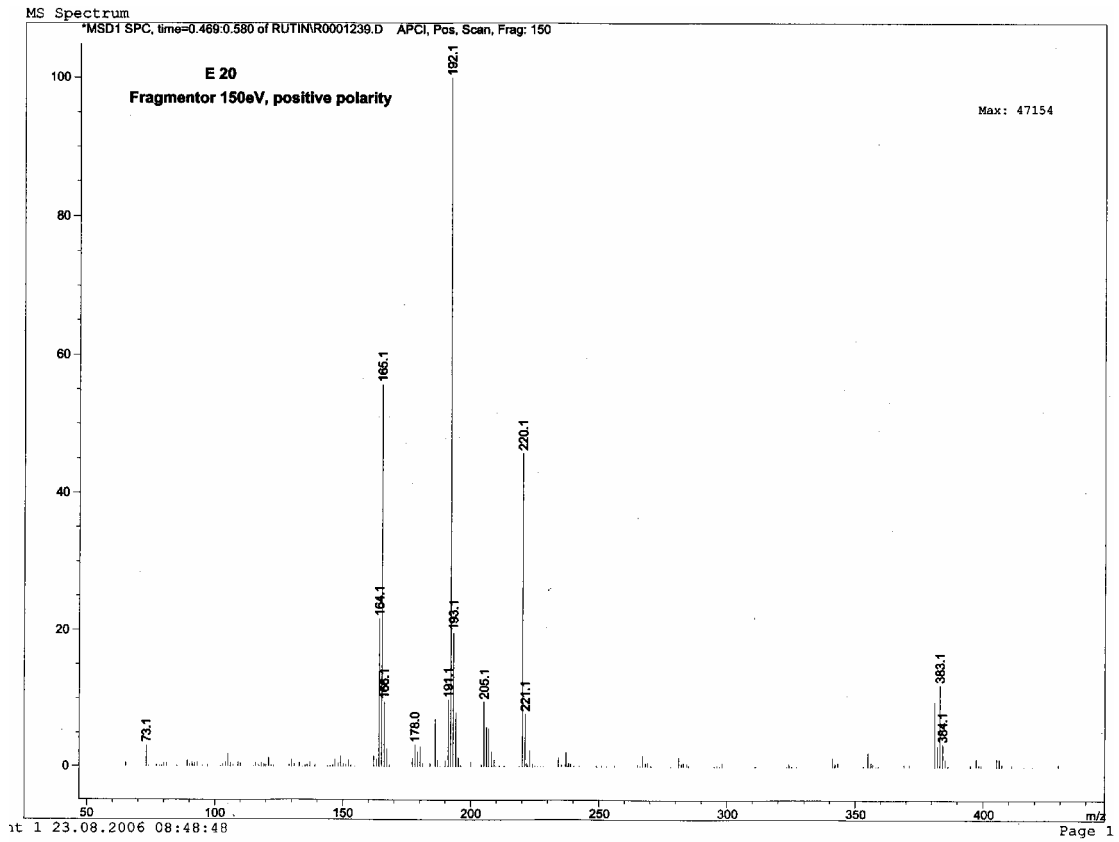
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 383,1 ve önemli parçalanma pikleri 192,1 ve 220,1 görülmektedir (Şekil 5.90).



Şekil 5.88. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotriyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

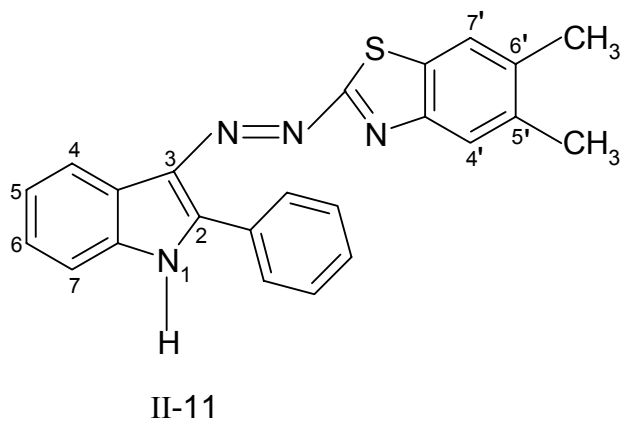


Şekil 5.89. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotriyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.90. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



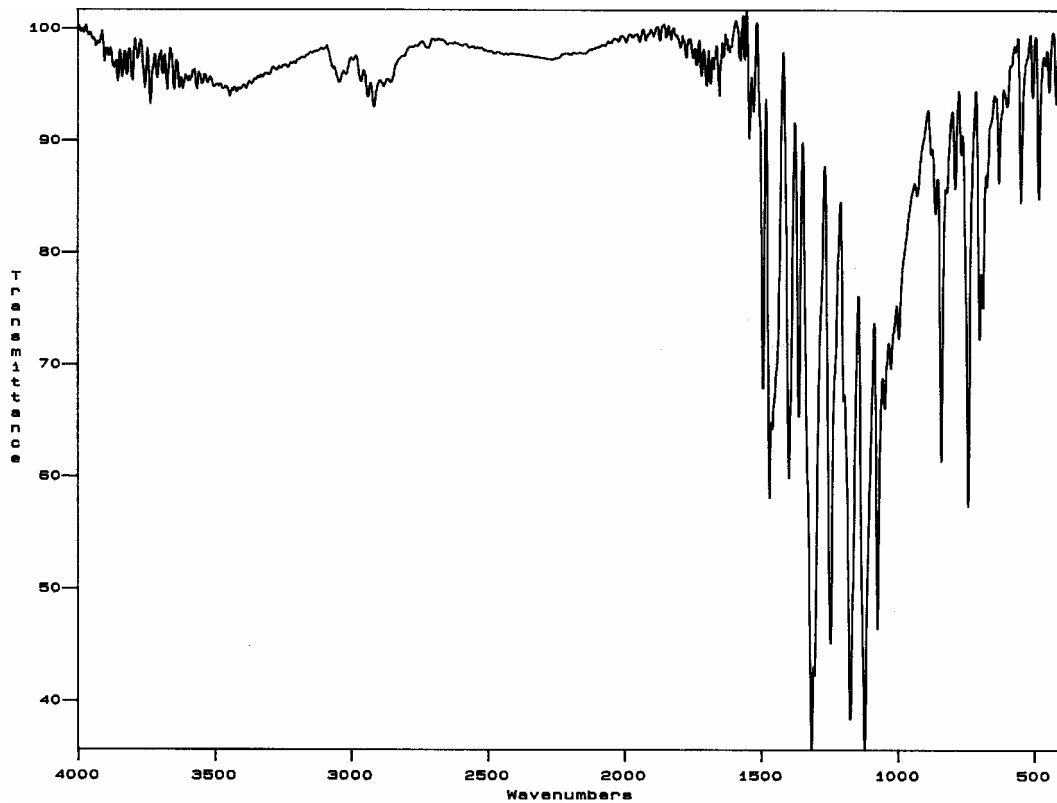
5.1.28. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-12) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-12'in FT-IR spektrumu Şekil 5.91'de, NMR spektrumu Şekil 5.92'de, kütle spektrumu Şekil 5.93'de verilmektedir.

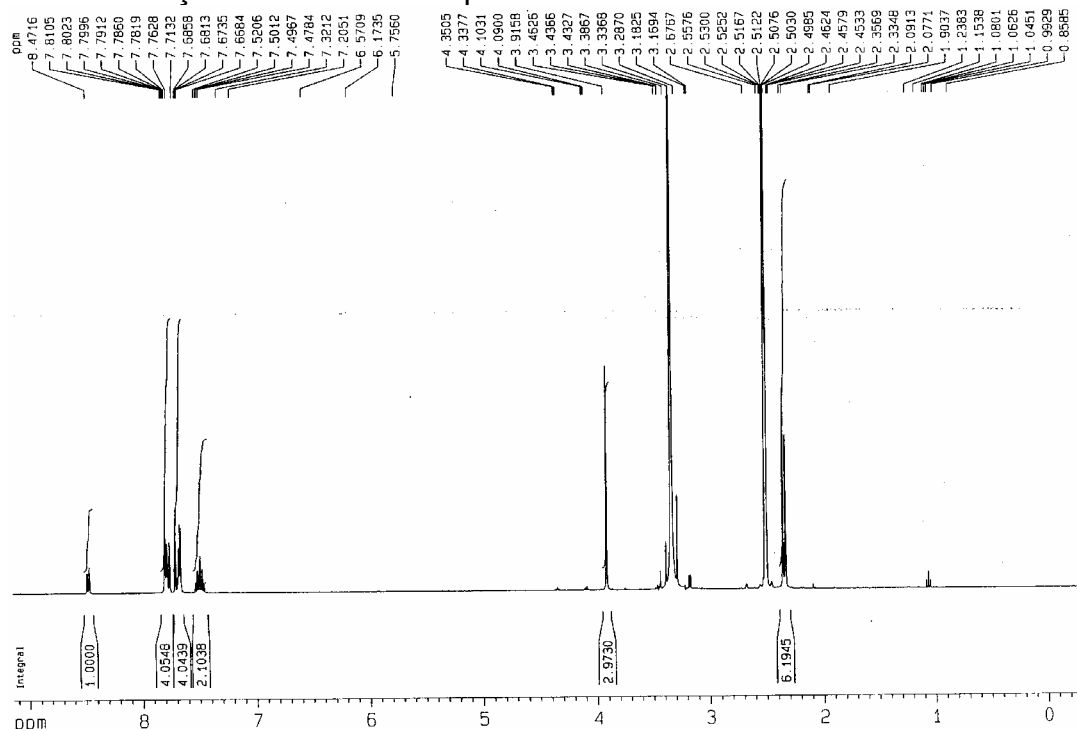
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3050, 3018 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2966, 2915 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1496 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.91).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,48 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,79 ppm de 4 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ve benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,66 ppm de 4 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere, benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait ve indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,50 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,91 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine ait, 2,32 ve 2,30 ppm de 3 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasına bağlı metillere bağlı hidrojenlere aittir (Şekil 5.92).

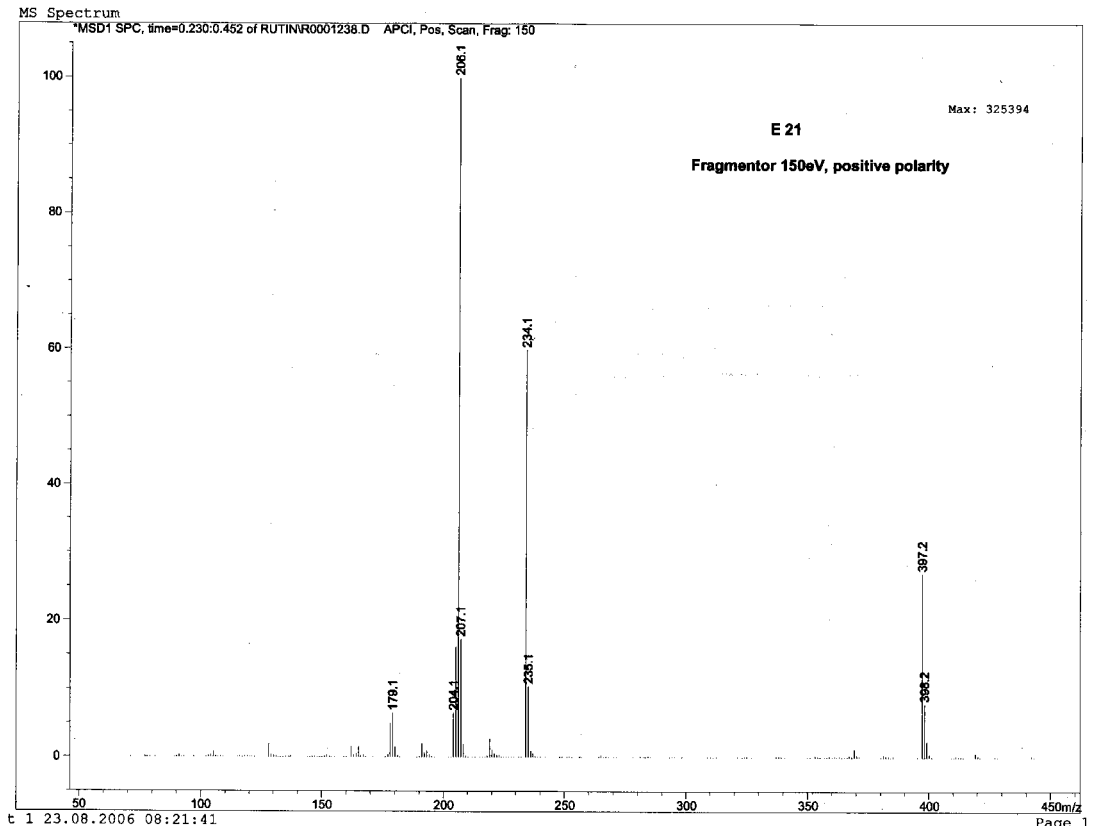
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(\text{M}+1)^+(\text{m/z})$ 397,2 ve önemli parçalanma pikleri 206,1 ve 234,1 görülmektedir (Şekil 5.93).



Şekil 5.91. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

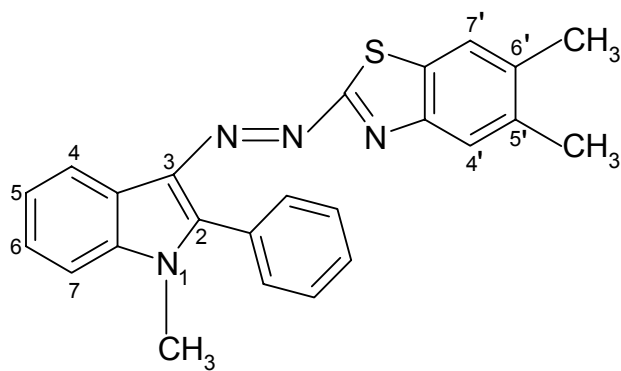


Şekil 5.92. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.93. 2-fenil-3-(5,6-dimetil-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-12

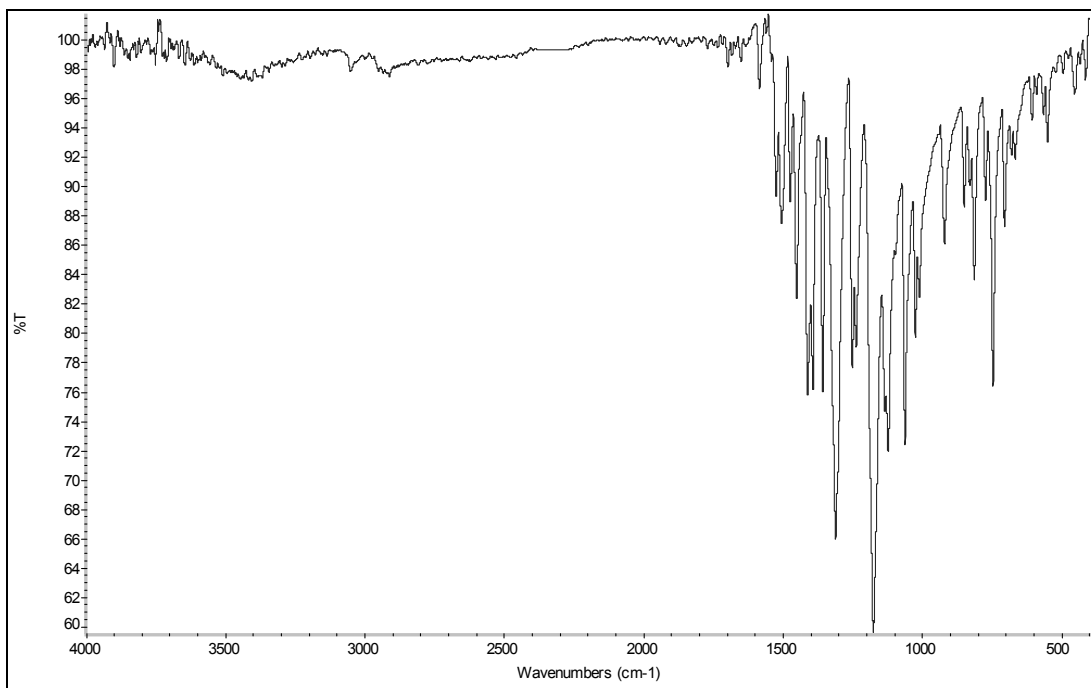
5.1.29. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-13) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-13'in FT-IR spektrumu Şekil 5.94'de, NMR spektrumu Şekil 5.95'de, kütle spektrumu Şekil 5.96'de verilmektedir.

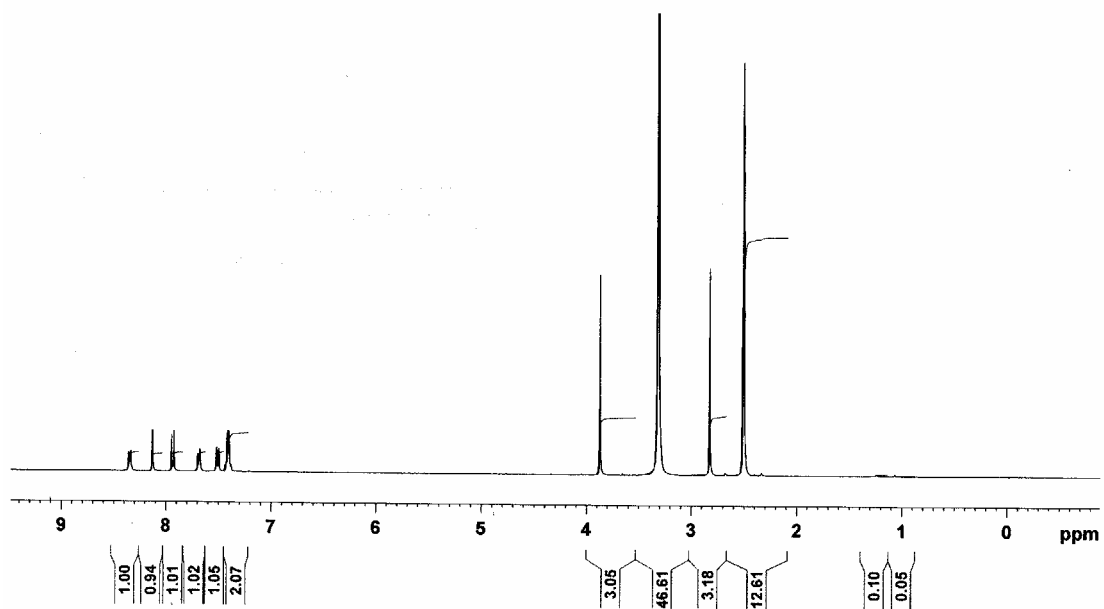
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2913 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1534 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.94).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,34 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,14 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,93 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,68 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,51 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,41 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,88 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine, 2,83 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.95).

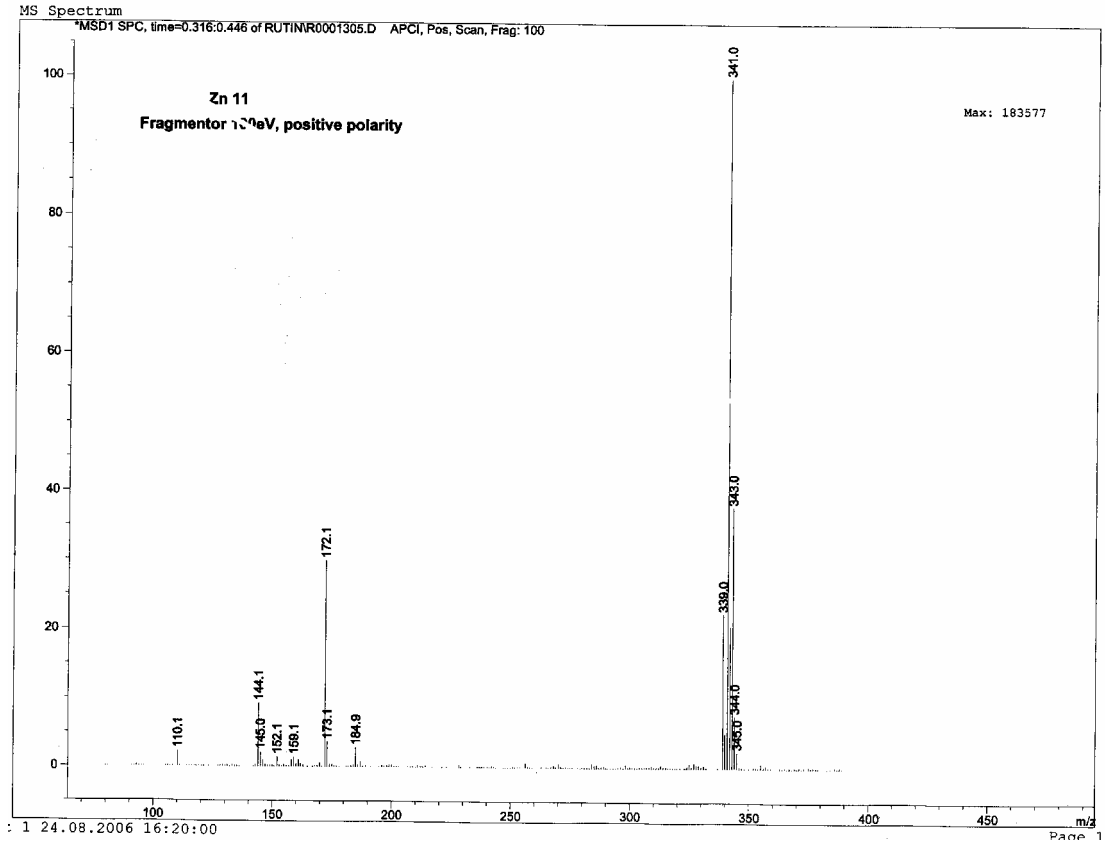
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 341,0 ve önemli parçalanma pikleri 144,1 ve 172,1 görülmektedir (Şekil 5.96).



Şekil 5.94. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

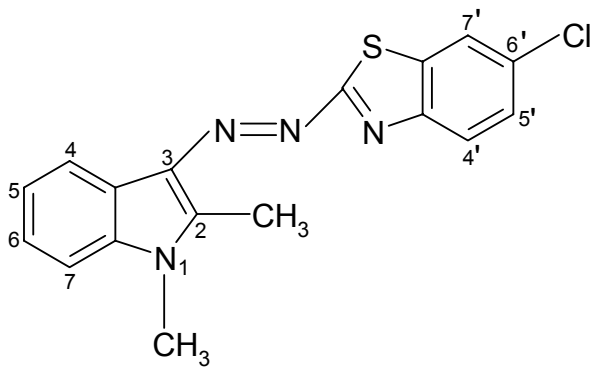


Şekil 5.95. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.96. 3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-14

5.1.30. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-14) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-14'in FT-IR spektrumu Şekil 5.97'de, NMR spektrumu Şekil 5.98 ve 5.99'da, kütle spektrumu Şekil 5.100'de verilmektedir.

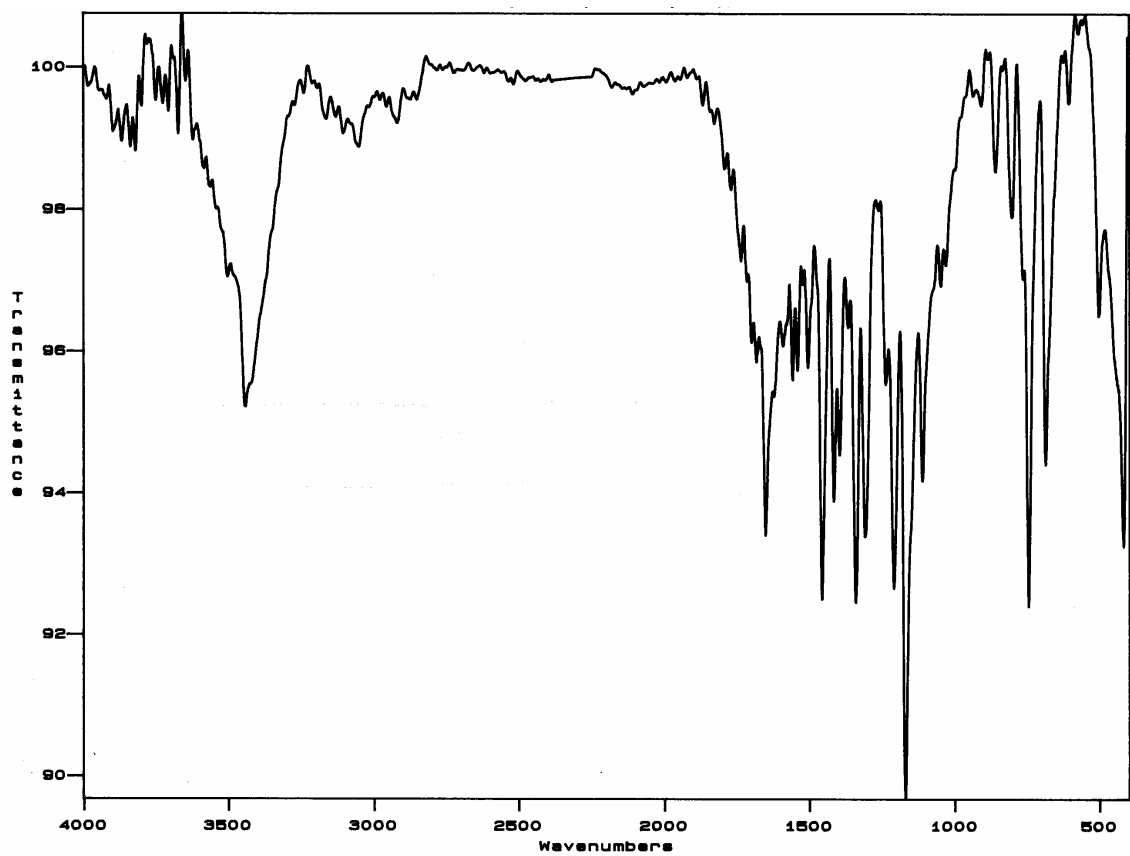
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3442 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3051 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1650 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.97).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 11,50 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 7,86 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,57-7,41 ppm de 7 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 ve C-7 karbonlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,10 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,0 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,90 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene aittir (Şekil 5.98).

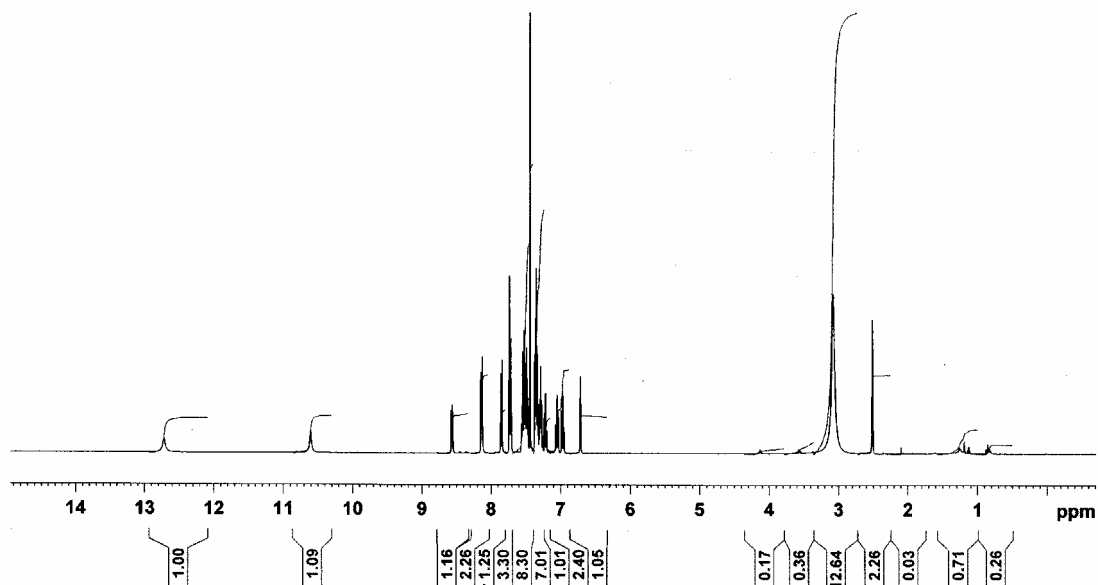
Bileşiğin DMSO- d_6 /CDCl₃ içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 12,50 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 10,60 ppm de 1 protonluk geniş pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojenin DMSO'nun üzerindeki oksijenin üzerine kayması ile oluşur, 8,58 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,14 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,86 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,73 ppm de 3 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait 7,24-7,51 ppm de 14 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil

karbonlarına bağılı hidrojenlere ve benzotiyazol halkasındaki hidrojenlere ait, 7,07 ppm de 2 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağılı hidrojene ait, 6,97 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağılı hidrojene ait (Şekil 5.99).

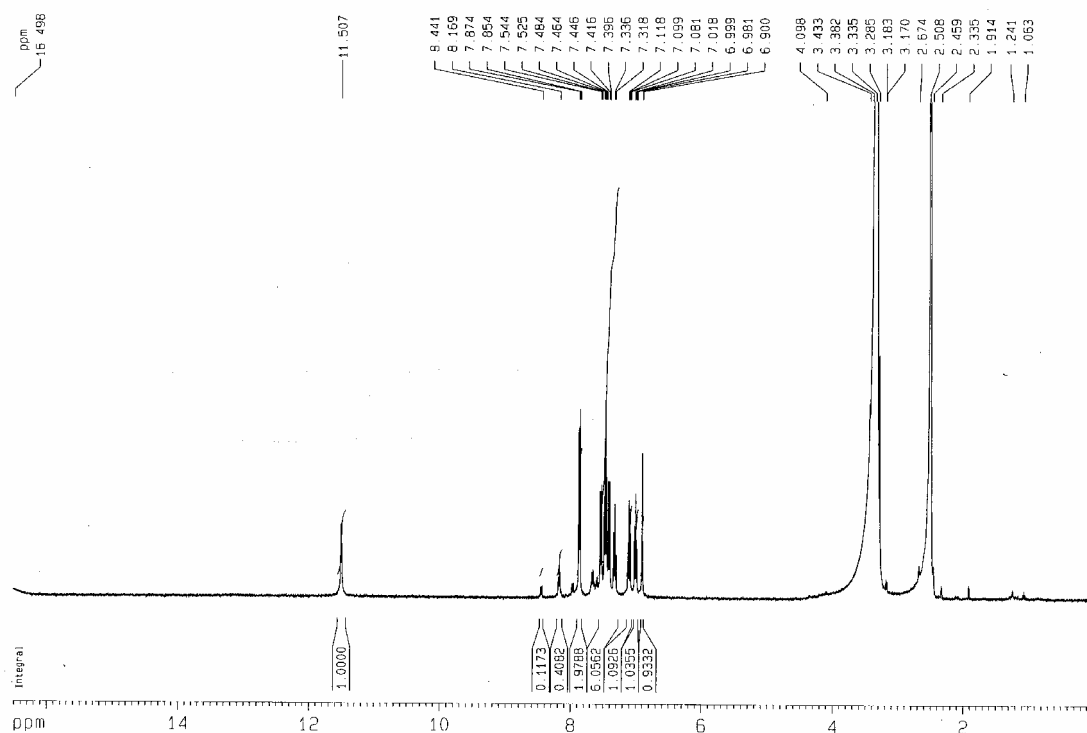
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 389,0 ve önemli parçalanma pikleri 194,2 ve 220,0 görülmektedir (Şekil 5.100).



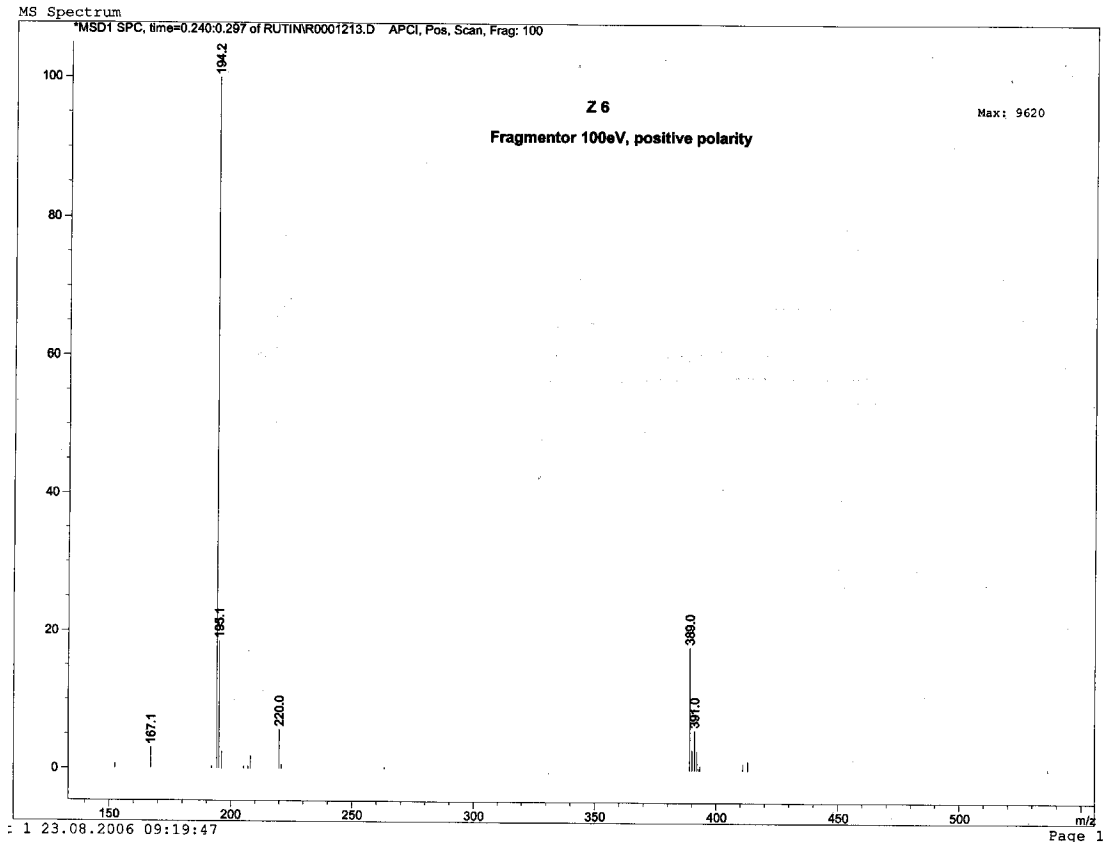
Şekil 5.97. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



Şekil 5.98. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆/CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

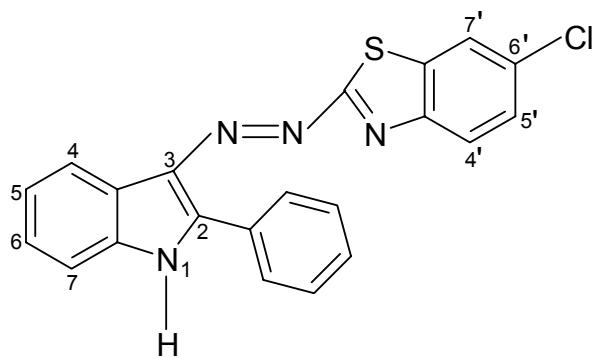


Şekil 5.99. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.100. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-14

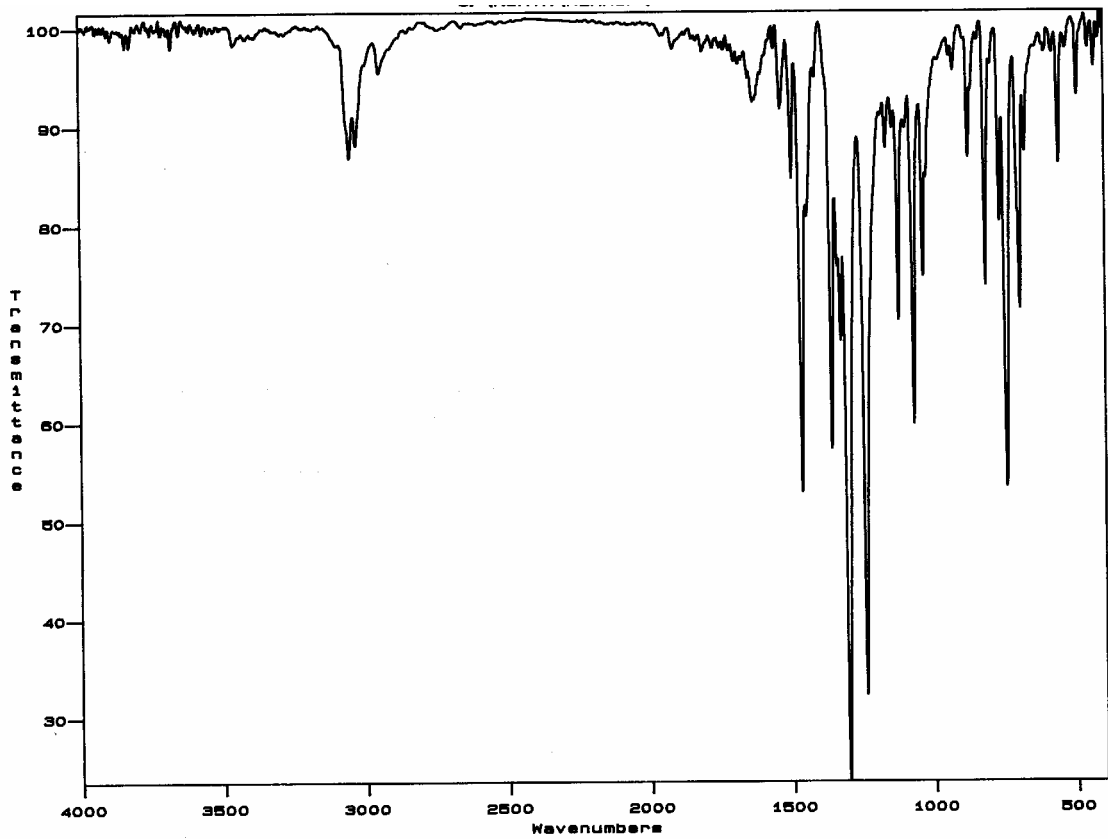
5.1.31. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-15) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-15'in FT-IR spektrumu Şekil 5.101'de, NMR spektrumu Şekil 5.102'de, kütle spektrumu Şekil 5.103'de verilmektedir.

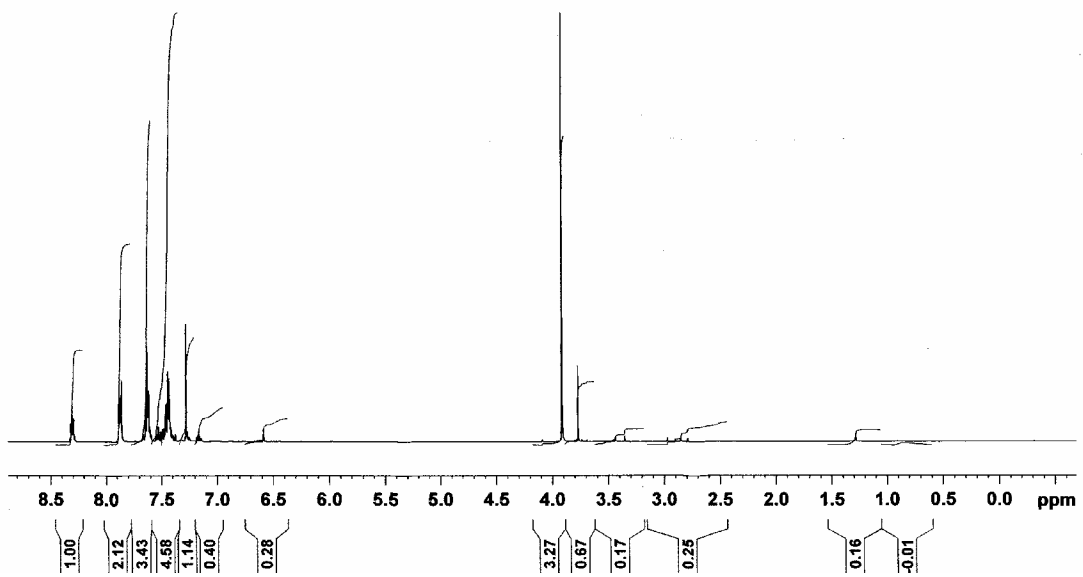
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3050, 3031 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2947 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1471 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.101).

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8,31 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,87 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,63 ppm de 4 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4', C-5' ve C-7' karbonunlarına bağlı hidrojenlere ve indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,50-7,40 ppm de 5 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,91 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.102).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $\text{M}^+(\text{m/z})$ 402,0 ve önemli parçalanma pikleri 206,0, 220,0 ve 387,0 görülmektedir (Şekil 5.103).

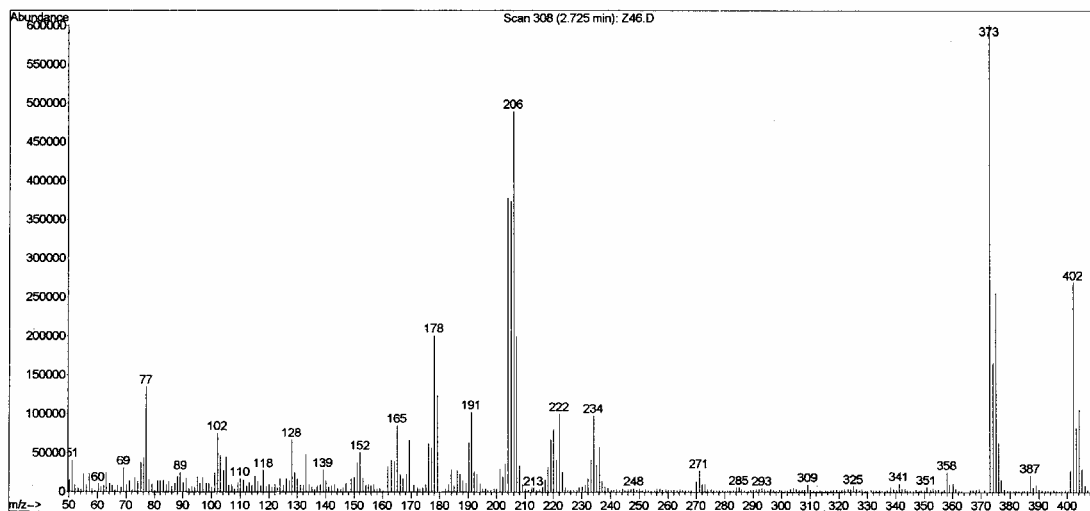


Şekil 5.101. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



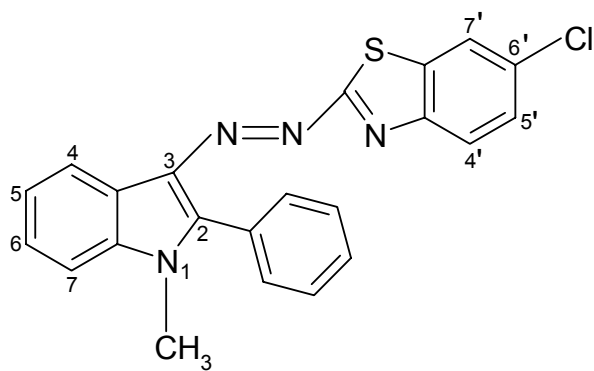
Şekil 5.102. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\NEZIRE\Snapshot\Z46.D
 Operator :
 Acquired : 14 Feb 2005 2:00 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name: Z46
 Misc Info : METHOD FIRAT
 Vial Number: 1



Şekil 5.103. 2-fenil-3-(6-klor-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



II-15

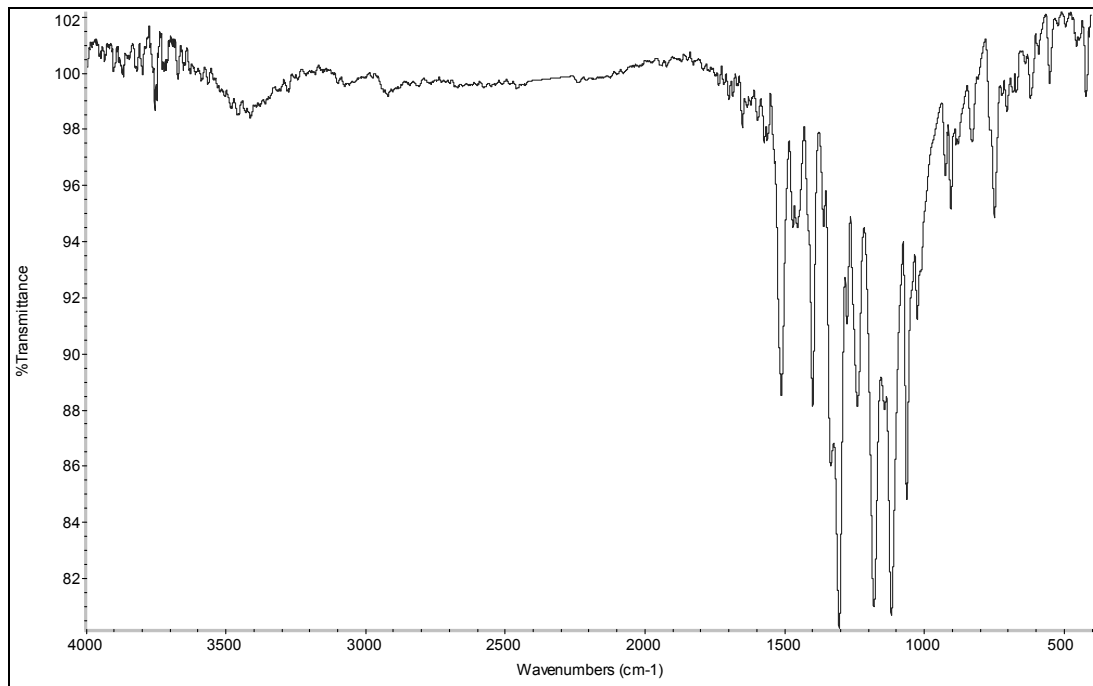
5.1.32. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün (II-16) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-16'in FT-IR spektrumu Şekil 5.104'de, NMR spektrumu Şekil 5.105'de, kütle spektrumu Şekil 5.106'de verilmektedir.

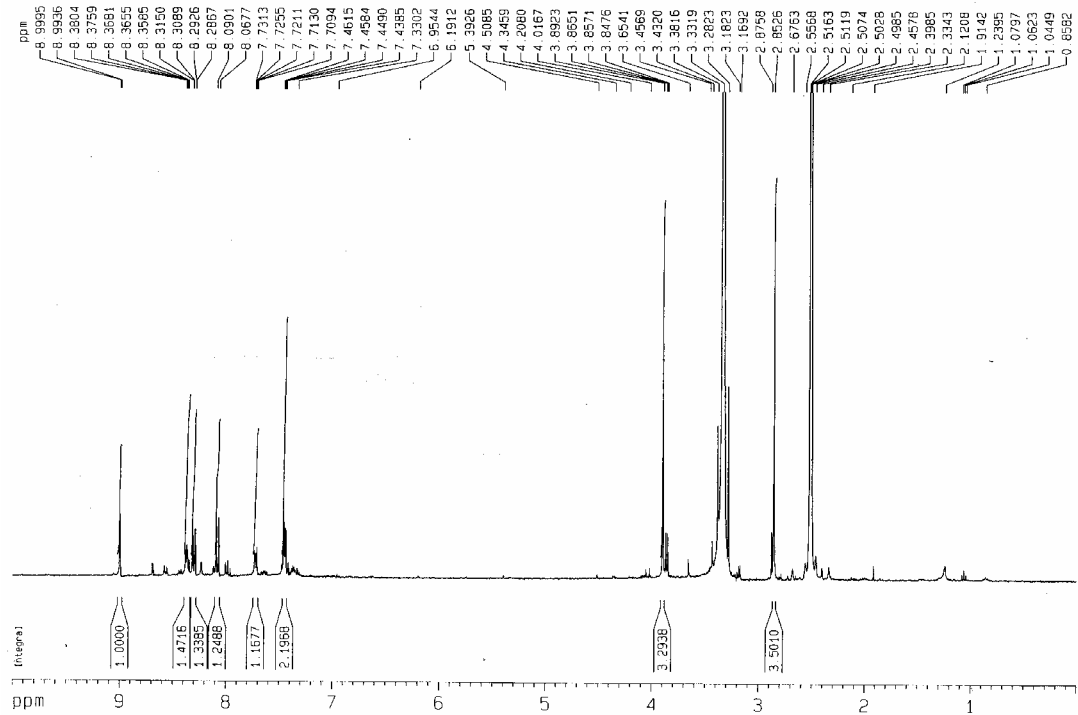
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3059 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2919 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1511 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.104).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 9,0 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,38 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,30 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,08 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,71 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,94 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,90 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine ait, 2,83 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün iki konumundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.105).

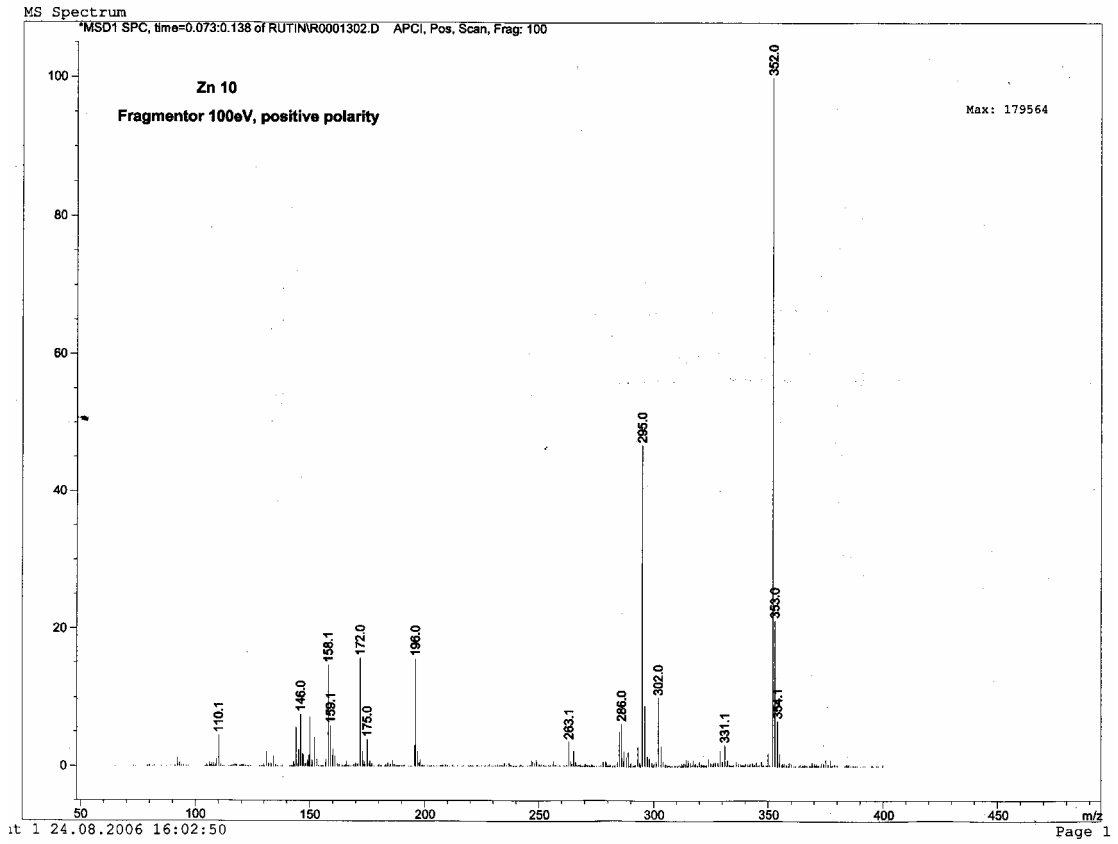
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 352,0 ve önemli parçalanma pikleri 146,0 ve 172,0 görülmektedir (Şekil 5.106).



Şekil 5.104. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

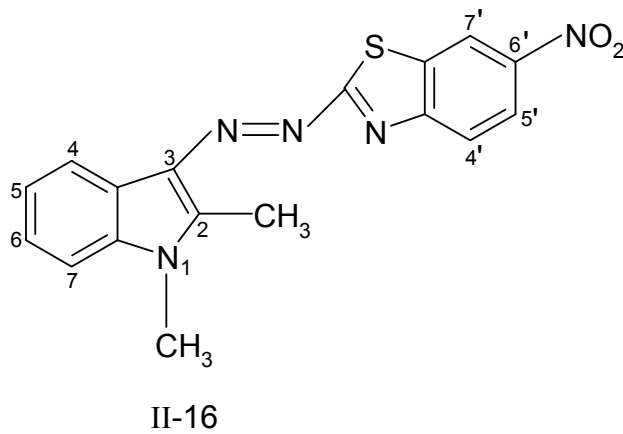


Şekil 5.105. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



Şekil 5.106. 3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1,2-dimetilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



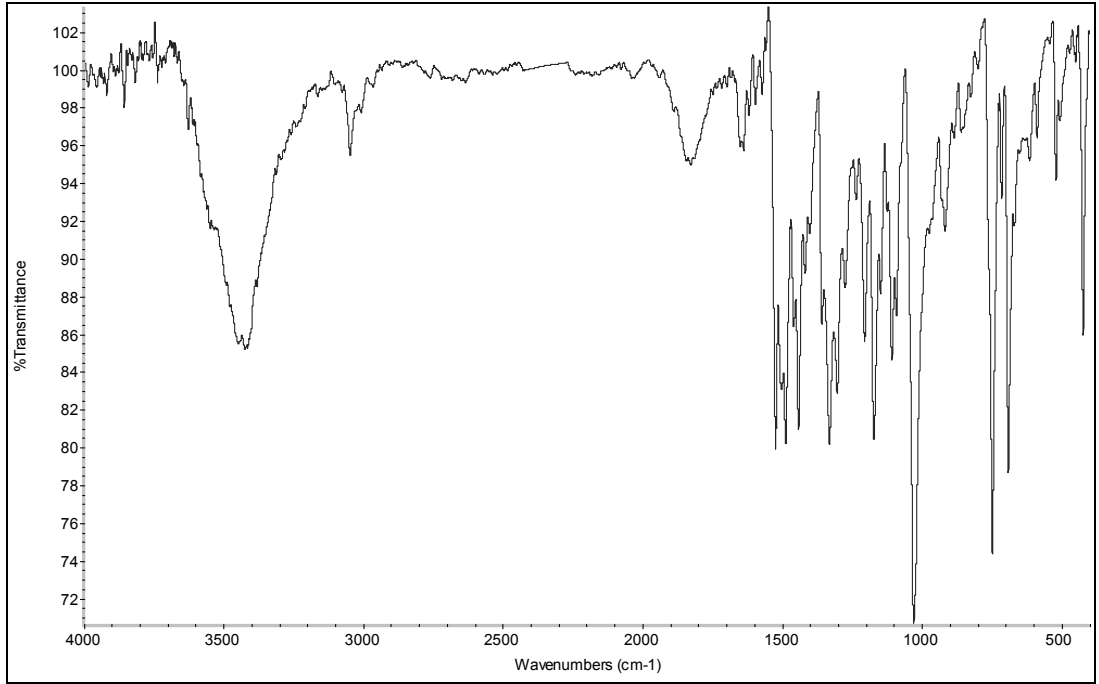
5.1.33. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1H-indol'ün (II-17) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-17'in FT-IR spektrumu Şekil 5.107'de, NMR spektrumu Şekil 5.108'de, kütle spektrumu Şekil 5.109'de verilmektedir.

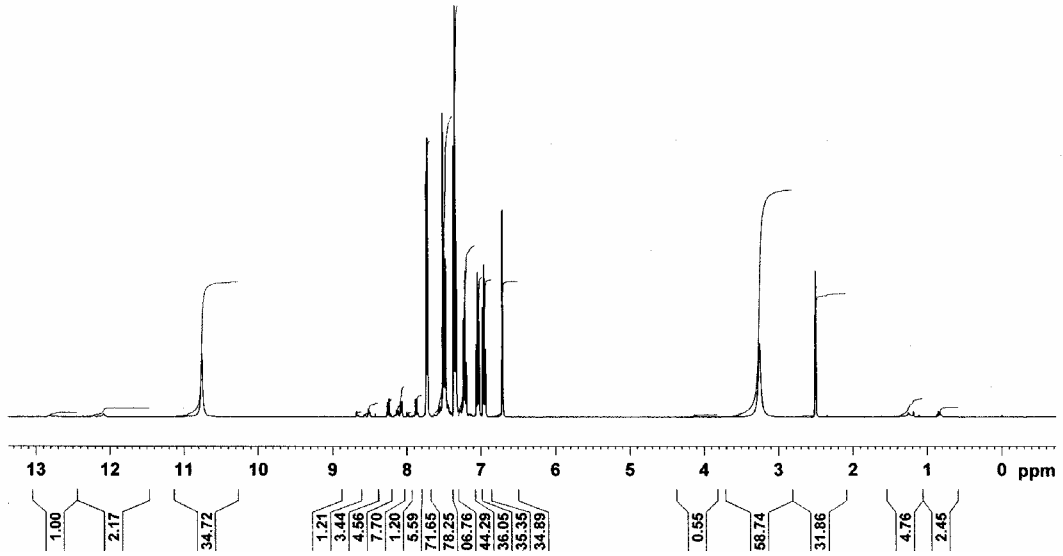
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3424 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3047 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1524 cm^{-1} deki şiddetli band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.107).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda spektrumunda 10,73 ppm de geniş pik indol halkasındaki azota bağlı protona ait, 7,73 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,48 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 ve C-7 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,35 ppm de 5 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,08 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,97 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ait, 6,73 ppm de 1 protonluk ikili pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene aittir (Şekil 5.108).

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki görülmemektedir ($\text{M}-177$)⁺, ($\text{M}-194$)⁺, ($\text{M}-204$)⁺ pikleri görülmektedir (Şekil 5.109).

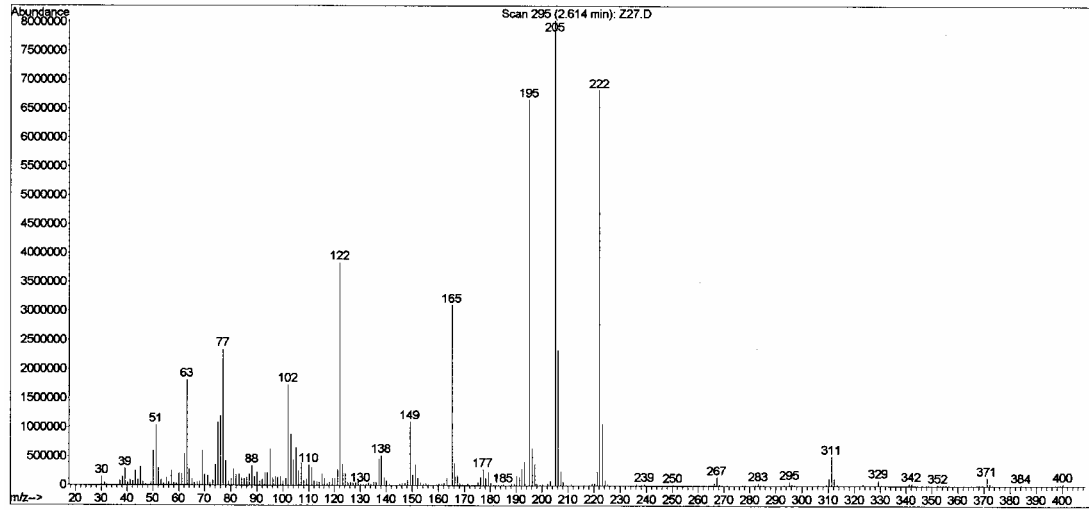


Şekil 5.107. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu



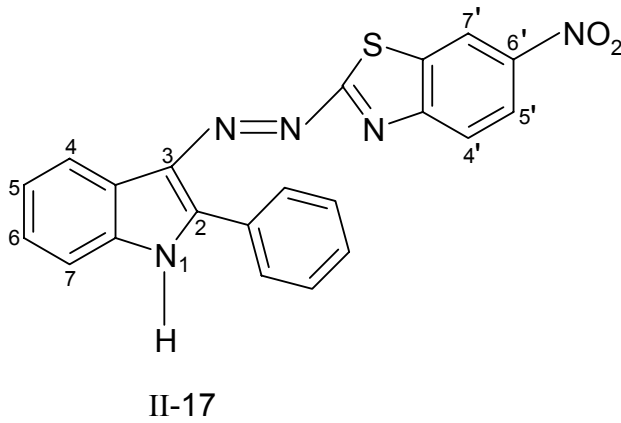
Şekil 5.108. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)

File : C:\MSDCHEM\2\DATA\SELIN\Z27.D
 Operator :
 Acquired : 11 Sep 2006 13:38 using AcqMethod DIP
 Instrument : Direct Pr
 Sample Name :
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Şekil 5.109. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotriazolilazo)-1H-indol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



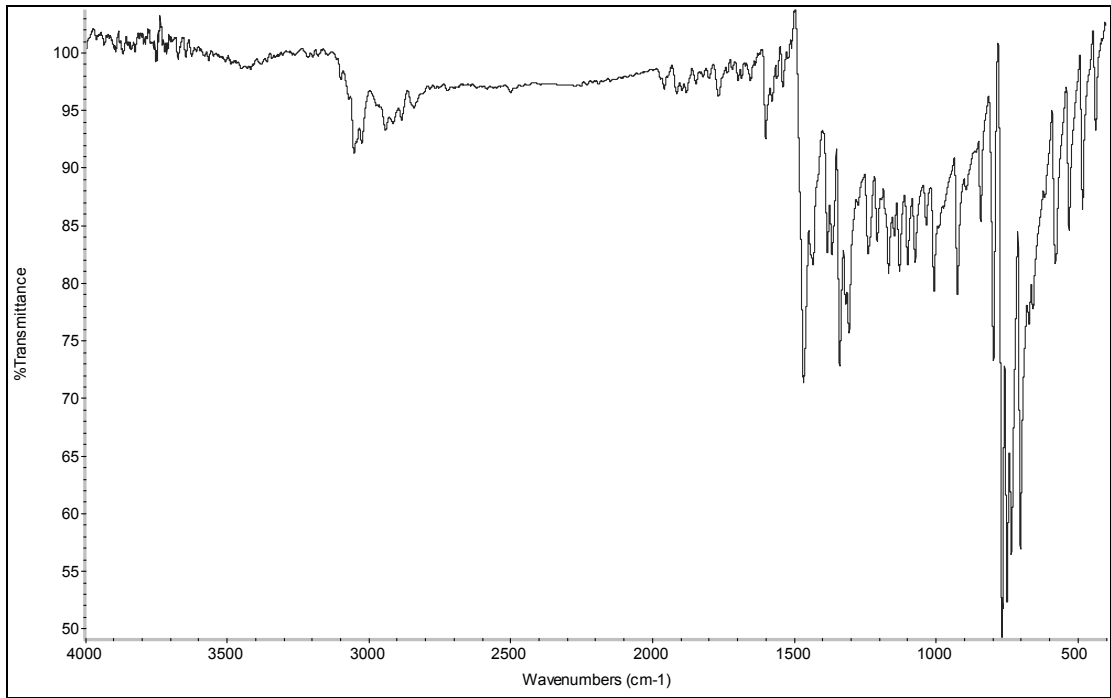
5.1.34. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün (II-18) yapısının aydınlatılması

Bileşik II-18'in FT-IR spektrumu Şekil 5.110'de, NMR spektrumu Şekil 5.111'de, kütle spektrumu Şekil 5.112'de verilmektedir.

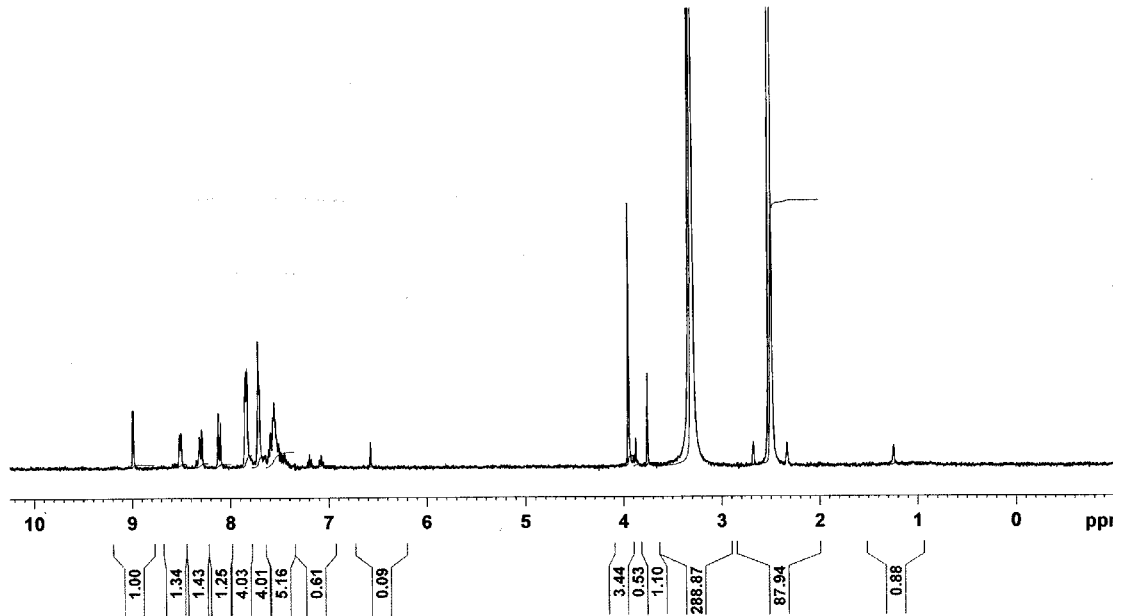
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3052 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2942 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1466 cm^{-1} deki band aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.110).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 9,0 ppm de 1 protonluk tekli pik benzotiyazol halkasının C-7' karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,38 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,30 ppm de 1 protonluk çoklu pik indol'ün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,10 ppm de 1 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-4' karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,82 ppm de 2 protonluk çoklu pik indol'ün C-5 ve C-6 karbonunlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,70 ppm de 3 protonluk çoklu pik benzotiyazol halkasının C-5' karbonuna bağlı hidrojene ve indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,53 ppm de 3 protonluk çoklu pik indol'ün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 3,95 ppm de 3 protonluk tekli pik indol halkasındaki azota bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.111).

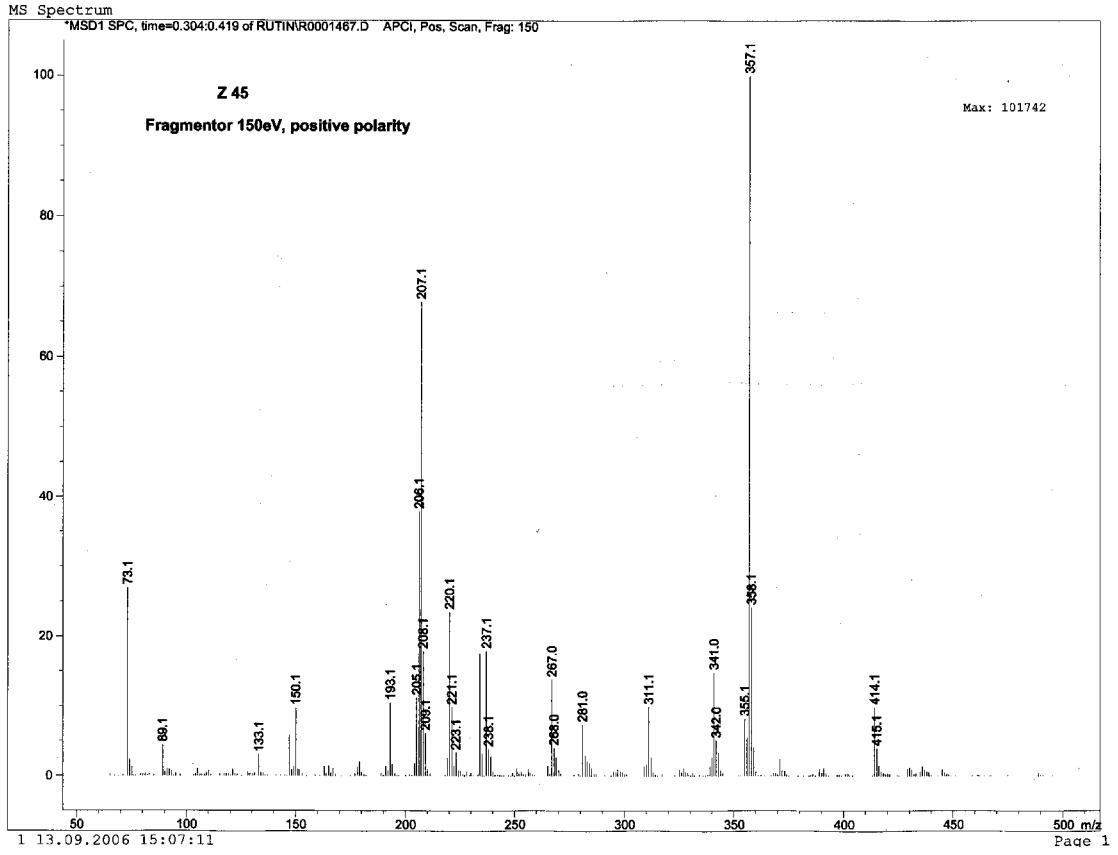
Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki $(M+1)^+(m/z)$ 414,1 ve önemli parçalanma pikleri 206,1 ve 221,1 görülmektedir (Şekil 5.112).



Şekil 5.110. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün KBr içinde alınan FT-IR spektrumu

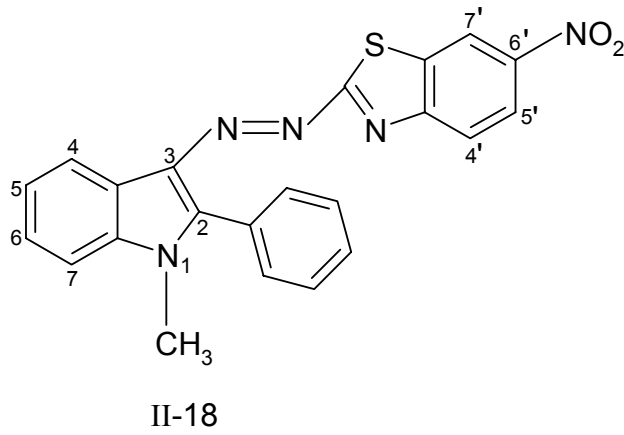


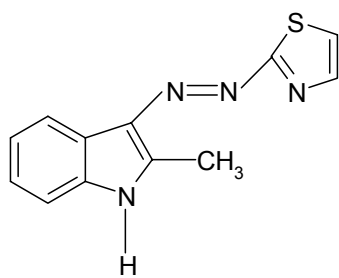
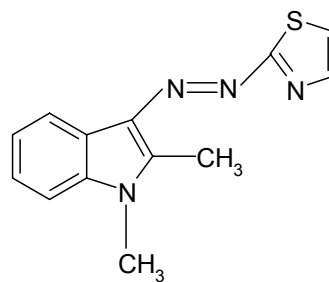
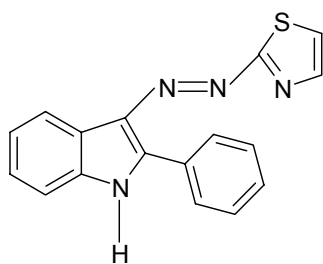
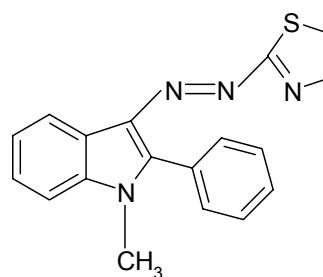
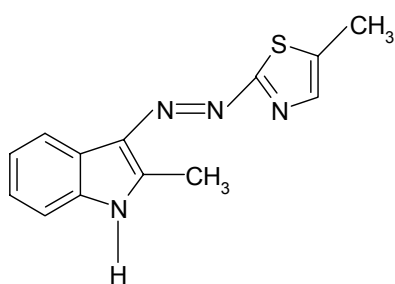
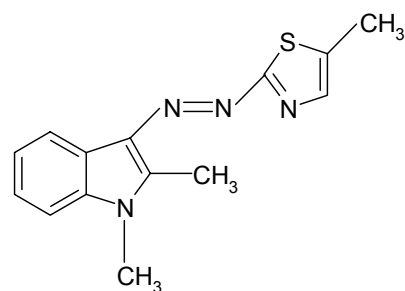
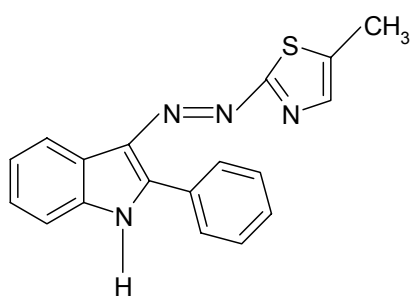
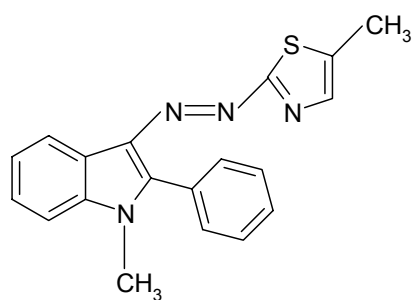
Şekil 5.111. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotriazolilazo)-1-metilindol'ün DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu (ppm)



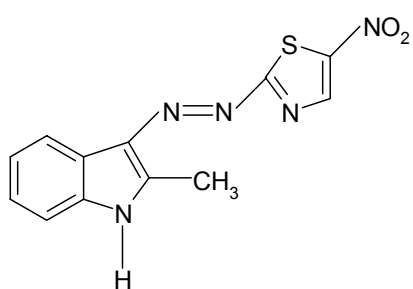
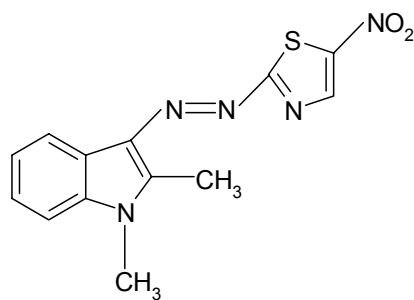
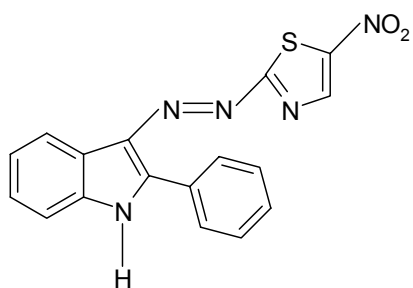
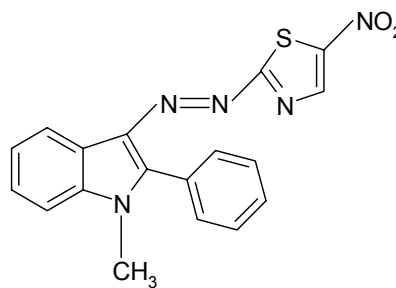
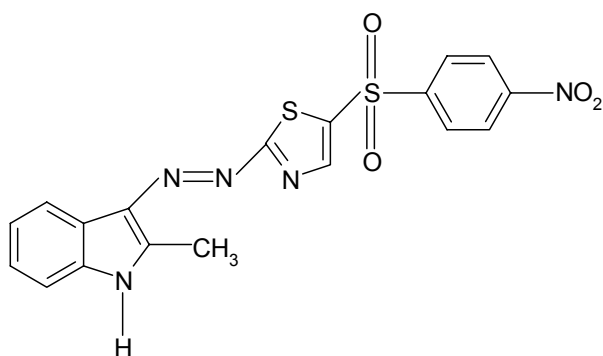
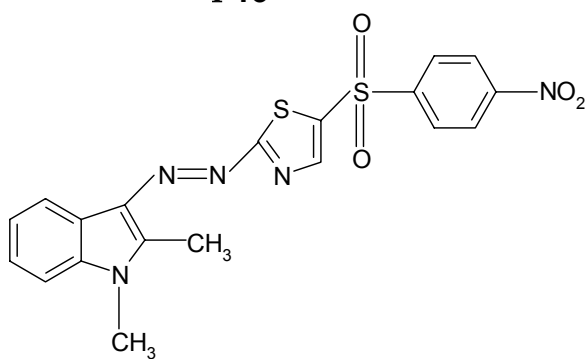
Şekil 5.112. 2-fenil-3-(6-nitro-2-benzotiyazolilazo)-1-metilindol'ün kütle spektrumu

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.

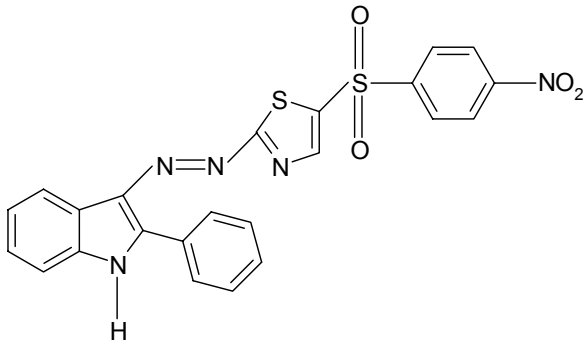
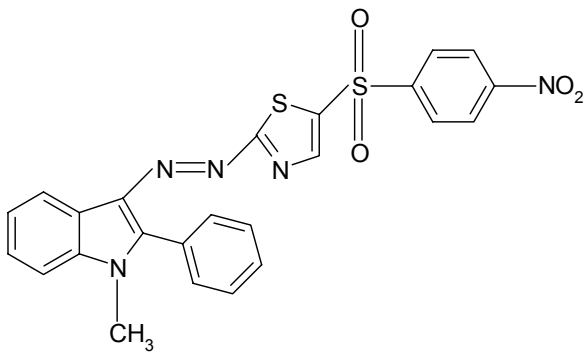


**I-1****I-2****I-3****I-4****I-5****I-6****I-7****I-8**

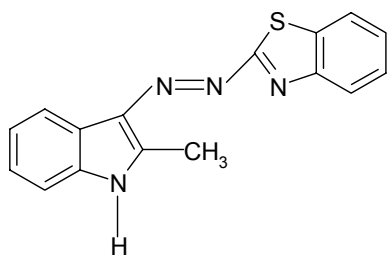
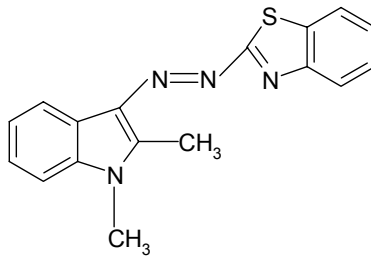
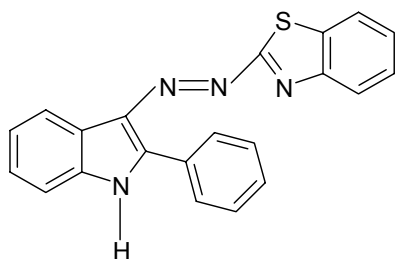
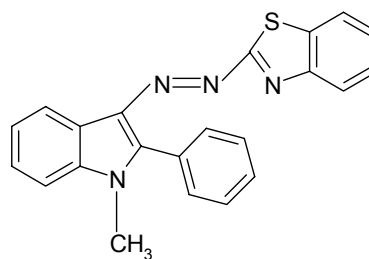
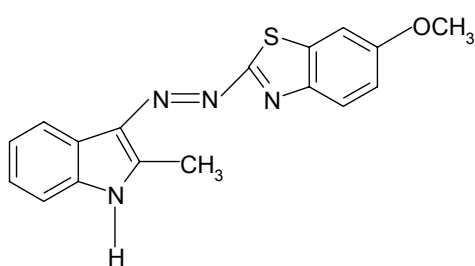
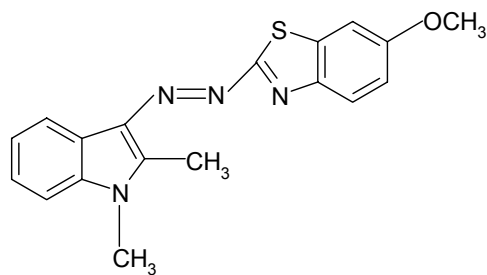
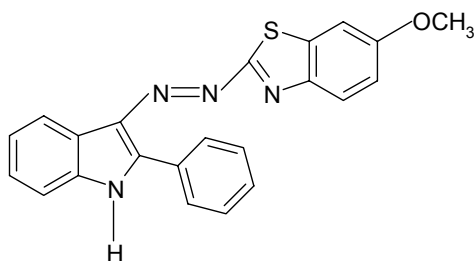
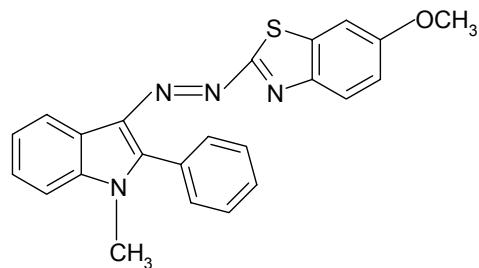
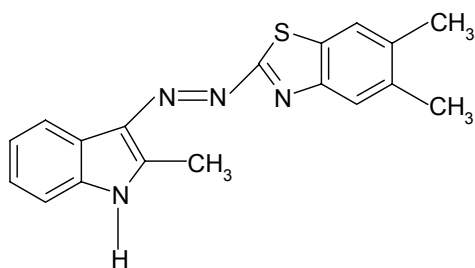
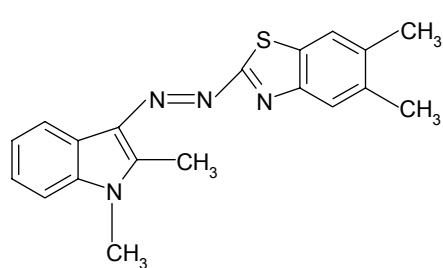
Şekil 5.113. Bileşiklerin (I 1-16) molekül yapıları

**I-9****I-10****I-11****I-12****I-13****I-14**

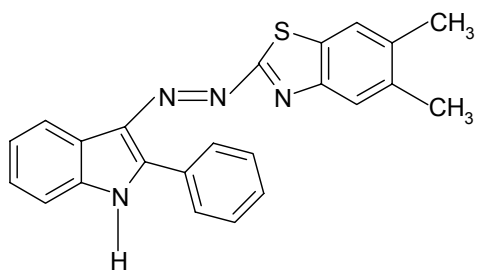
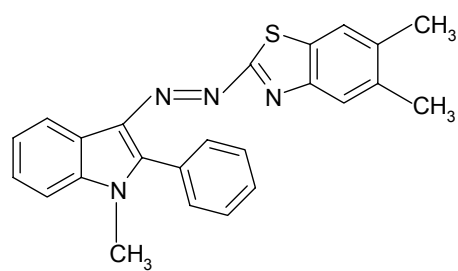
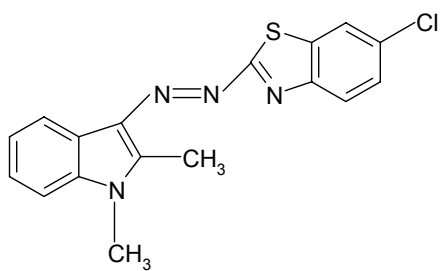
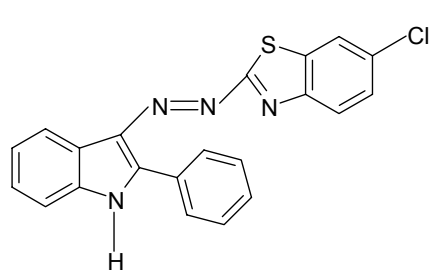
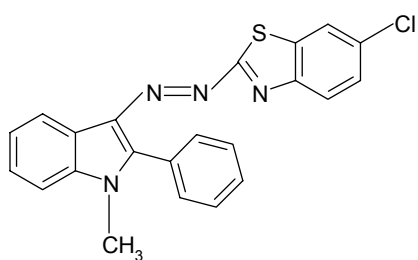
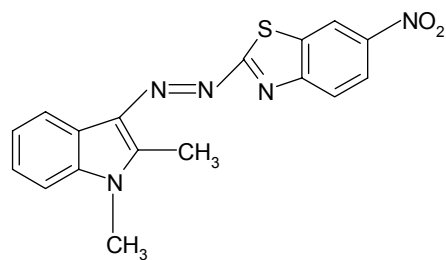
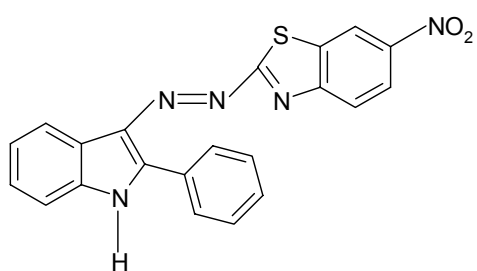
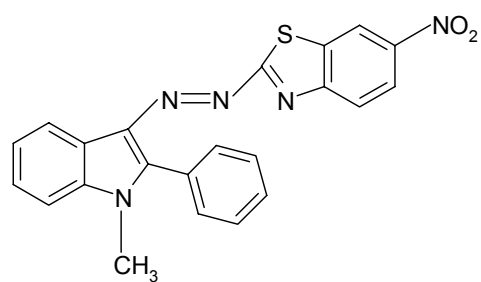
Şekil 5.113.(Devam) Bileşiklerin (I 1-16) molekül yapıları

**I-15****I-16**

Şekil 5.113.(Devam) Bileşiklerin (I 1-16) molekül yapıları

**II-1****II-2****II-3****II-4****II-5****II-6****II-7****II-8****II-9****II-10**

Şekil 5.114. Bileşiklerin (II 1-18) molekül yapıları

**II-11****II-12****II-13****II-14****II-15****II-16****II-17****II-18**

Şekil 5.114.(Devam) Bileşiklerin (II 1-18) molekül yapıları

Çizelge 5.1. I-1-16 bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Bileşik no	IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H NMR (δ, ppm)			
	ν _{N-H}	ν _{Aro-H}	ν _{Al-H}	ν _{C=C(aro.)}	Aromatik-H	Alifatik-H	X-H	Çözücü
I-1	3442	3070,3056	2956,2928	1496	8,39(1H,ç),7,81(1H,i),7,37(1H,i),7,27(1H,i),7,23-7,19(2H,ç)	2,79(3H,t)	12,01(indol,g)	a,c
I-2	-	3051	2941	1527	8,31(1H,ç),7,87(1H,i),7,63(1H,ç),7,56(1H,i),7,39-7,31(2H,ç)	3,83(3H,t),2,79(3H,t)	-	c
I-3	3454	3114,3056	-	1464	8,69(1H,ç),8,07(1H,ç),7,93(1H,i),7,62-7,52(4H,i),7,48-7,33(4H,ç)	-	8,95(indol,g)	a
					8,39(1H,ç),8,13(2H,ç),7,93(1H,i),7,64-7,53(4H,ç),7,41-7,33(3H,ç)		12,83(indol,g)	c
I-4	-	3070	2935	1464	8,34(1H,ç),7,58(1H,i),7,50-7,10(8H,ç),6,92(1H,i)	3,68(3H,t)	-	a,c
I-5	3442	3050,3034	2954,2928	1541	7,93(1H,ç),7,16(1H,t),6,91(1H,ç),6,77(2H,ç)	2,44(3H,t),2,04(3H,t)	11,64(indol,g)	a,c
I-6	-	3067	2910	1519	8,28(1H,ç),7,62(1H,ç),7,57(1H,t),7,38-7,27(2H,ç)	3,81(3H,t),2,79(3H,t),2,42(3H,t)	-	c
I-7	3448	3070,3052	2954,2903	1464	8,42(1H,ç),8,08(2H,ç),7,53-7,42(5H,ç),7,28-7,17(2H,ç)	2,48(3H,t)	12,31(indol,g)	a,c
I-8	-	3044	2940,292	1464	8,72(1H,ç),7,70-7,40(9H,ç)	3,88(3H,t),2,44(3H,t)	-	a,c
I-9	3409-3278	3072,3056	2972,2921	1562	8,48(1H,t),8,31(1H,ç),7,32(1H,ç),7,25(2H,ç)	2,71(3H,t)	12,67(indol,g)	a,c
I-10	-	3093	2944	1490	8,78(1H,t),8,27(1H,ç),7,50(1H,ç),7,44(2H,ç)	3,88(3H,s),2,79(3H,s)	-	c

X= -N, t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; ç:çoklu; g:geniş; a: CDCl₃ ; c:DMSO-d₆

Çizelge 5.1. (Devam) I-1-16 bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Bileşik no	IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H NMR (δ, ppm)			
	ν _{N-H}	ν _{Aro-H}	ν _{Al-H}	ν _{C=C(aero.)}	Aromatik-H	Alifatik-H	X-H	Çözücü
I-11	3442	3056	-	1529	8,31(2H,ç),8,12(1H,ç),7,66-7,33(7H,ç)	-	13,82(indol,g)	c
I-12	-	3056,3031	2935	1496	7,62-7,41(7H,ç),7,28(1H,ç),7,08(1H,ç),6,67(1H,t)	3,78(3H,t)	-	c
I-13	3416	3070	2973,2870	1535	8,36(2H,i),8,28(1H,ç),8,23(1H,t),8,17(2H,i),7,31(1H,ç),7,21(2H,ç)	2,71(3H,t)	12,51(indol,g)	a,c
I-14	-	3101,3060	2947	1537	8,58(1H,t),8,43(3H,ç),8,31(2H,i),7,41(2H,ç),7,69(1H,ç)	3,87(3H,t),2,79(3H,t)	-	c
I-15	3326	3070	-	1541	8,47(1H,ç),8,36(4H,ç),8,16(2H,i),8,01(2H,ç) 7,52-7,42(3H,ç),7,28(2H,ç)	-	12,71(indol,g)	a,c
I-16	-	3063	2940,2870	1535	8,58(1H,ç),8,29(3H,ç),8,09(2H,i),7,61-7,51(5H,ç), 7,35(3H,ç)	3,79(3H,t)	-	a,c

X= -N, t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; ç:çoklu; g:geniş; a: CDCl₃ ; c:DMSO-d₆

Çizelge 5.2. II-1-18 bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Bileşik no	IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H NMR (δ, ppm)			
	ν _{N-H}	ν _{Aro-H}	ν _{Al-H}	ν _{C=C(aero.)}	Aromatik-H	Alifatik-H	X-H	Çözücü
II-1	3345	3059	2969,2920	1605	7,98(1H,ç),7,37(1H,ç),7,30-7,15(4H,ç), 6,82(2H,ç)	2,36(3H,t)	9,71(indol,g)	a,c
II-2	-	3063	2917	1506	8,38(1H,ç),7,98(2H,ç),7,68(1H,ç),7,49(1H,ç), 7,42(3H,ç)	3,98(3H,t),2,82(3H,t)		c
II-3	3414	3161,3063	-	1460	8,48(1H,ç),8,28(2H,ç),8,19(2H,ç),8,12(1H,ç), 8,01(2H,ç),7,70-7,32(22H,ç)	-	13,04(indol,g) 13,83(indol,g)	c
					8,64(1H,ç),8,30(1H,ç),8,20(2H,ç),8,0(1H,ç), 7,86(1H,ç),7,63-7,28(7H,ç)		12,51(indol,g)	a,c
II-4	-	3056,3031	2940	1471	8,34(1H,ç),7,88(2H,ç),7,65(3H,ç), 7,55-7,40(5H,ç),7,28(1H,ç),7,18(1H,ç)	3,89(3H,t)	-	a
II-5	3197	3070,3005	2966,2921	1599	8,04(1H,ç),7,46(1H,i),6,96(1H,ç),6,90(1H,ç), 6,82(2H,ç),6,61(1H,ç)	3,48(3H,t),2,41(3H,t)	11,69(indol,g)	a,c
II-6	-	3059	2935	1598	8,36(1H,ç),7,87(1H,i),7,66(1H,ç),7,58(1H,ç), 7,38(2H,ç),7,09(1H,ç)	3,89(3H,t,NCH ₃), 3,87(3H,t),2,80(3H,t)	-	c
II-7	3414	3049	2967	1600	8,72(1H,ç),8,18(2H,ç),8,02(1H,ç), 7,79-7,28(8H,ç),7,04(1H,ç)	3,88(3H,t)	9,21(indol,g)	a
					8,44(1H,ç),8,26(1H,ç),8,19(2H,ç),7,90(1H,ç), 7,79-7,28(8H,ç),7,04(1H,ç)	3,86(3H,t)	13,22(indol,g)	c
II-8	-	3056	2993,2940	1599	8,50(1H,ç),7,71(1H,i),7,51(2H,ç),7,43(3H,ç), 7,24(3H,ç),7,05(1H,ç),6,84(1H,ç)	3,70(3H,t,NCH ₃), 3,67(3H,t)	-	c
II-9	3427	3063,3024	2966,2928	1496	8,31(1H,ç),7,77(1H,t),7,74(1H,t),7,48(1H,ç), 7,31(2H,ç)	2,78(3H,t),2,37(3H,t), 2,35(3H,t)	12,70(indol,g)	c

X= -N, t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; ç:çoklu; g:geniş; a: CDCl₃ ; c:DMSO-d₆

Çizelge 5.2. (Devam)II-1-18 bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

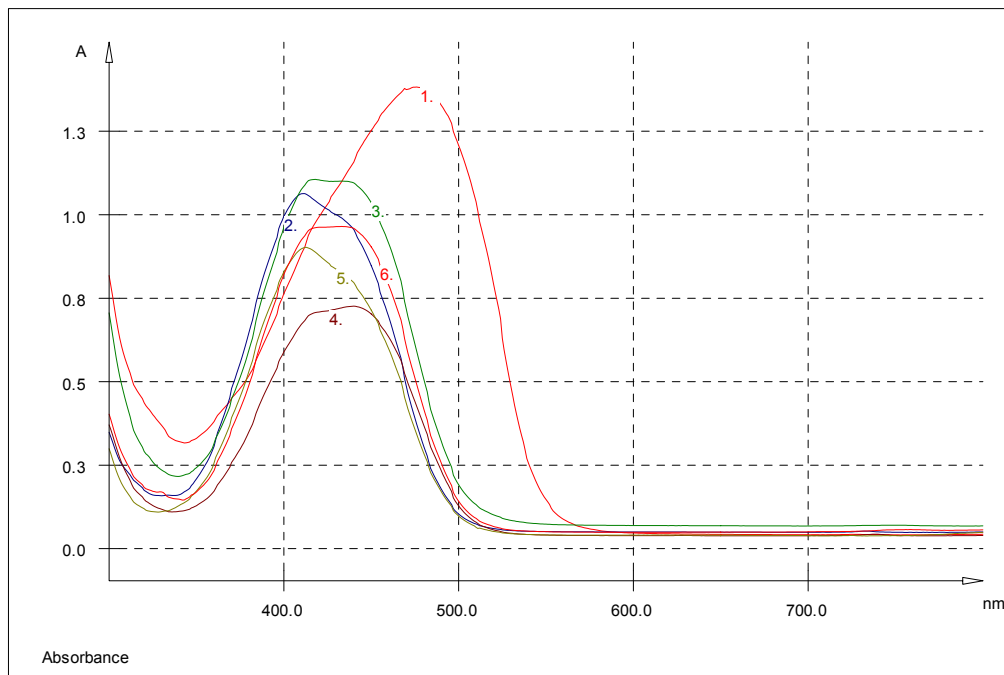
Bileşik no	IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)				¹ H NMR (δ, ppm)			
	ν _{N-H}	ν _{Aro-H}	ν _{Al-H}	ν _{C=C(aro.)}	Aromatik-H	Alifatik-H	X-H	Çözücü
II-10	-	3011	2917	1523	8,36(1H,ç),7,76(1H,t),7,74(1H,t),7,68(1H,ç),7,38(2H,ç)	3,88(3H,t),2,83(3H,t),2,33(3H,t),2,31(3H,t)	-	c
II-11	3426-3215	3011	2917	1523	8,48(1H,ç),8,27(2H,ç),8,17(1H,ç),7,79(1H,t),7,76(1H,t),7,68-7,32(5H,ç)	2,34(3H,t),2,31(3H,t)	13,44(indol,g)	c
II-12	-	3056,3018	2966,2915	1496	8,48(1H,ç),7,79(4H,ç),7,66(4H,ç),7,50(2H,ç)	3,91(3H,t),2,32(3H,t),2,30(3H,t)	-	c
II-13	-	3063	2913	1534	8,34(1H,ç),8,14(1H,ç),7,93(1H,i),7,68(1H,ç),7,51(1H,ç),7,41(2H,ç)	3,88(3H,t),2,83(3H,t)	-	c
II-14	3442	3051	2920	1487	8,58(1H,ç),8,14(2H,ç),7,86(1H,i),7,73(3H,ç),7,51-7,24(14H,ç),7,07(2H,ç), 6,97(1H,i)	-	12,50(indol,g) 10,60(indol,g)	a,c
					7,86(2H,ç), 7,57-7,41(7H,ç),7,10(1H,ç),7,0(1H,ç),6,90(1H,i)		11,50(indole,g)	c
II-15	-	3050,3031	2947	1471	8,31(1H,ç),7,87(2H,ç),7,63(4H,ç),7,50-7,40 (5H,ç)	3,91(3H,t)	-	c
II-16	-	3059	2919	1511	9,0(1H,t),8,38(1H,ç),8,30(1H,ç),8,08(1H,ç),7,71(1H,ç),6,94(2H,ç)	3,90(3H,t),2,83(3H,t)	-	c
II-17	3424	3059	-	1524	7,73(2H,ç),7,48(2H,ç),7,35(5H,ç),7,08(1H,ç),6,97(1H,ç),6,73(1H,i)	-	10,73(indole,g)	c
II-18	-	3052	2942	1466	9,0(1H,t),8,38(1H,ç),8,30(1H,ç),8,10(1H,ç),7,82(2H,ç),7,70(3H,ç),7,53(3H,ç)	3,95(3H,t)	-	c

X= -N, t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; ç:çoklu; g:geniş; a: CDCl₃ ; c:DMSO-d₆

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, bileşiklerin DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içerisindeki değişimi incelenmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’ de özetlenmektedir. Çözelti derişimleri çözünürlükten dolayı farklıdır.

Bileşik I-1’in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.115’de görülmektedir.

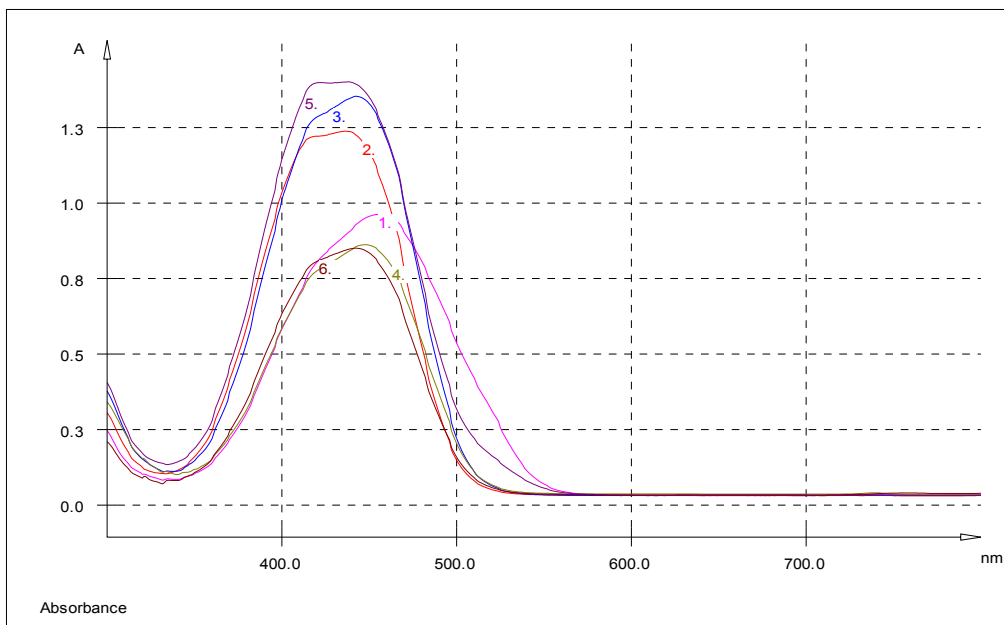


Şekil 5.115. Bileşik I-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-1'in DMF, DMSO, asetonitril, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenirken, asetik asit içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği

görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

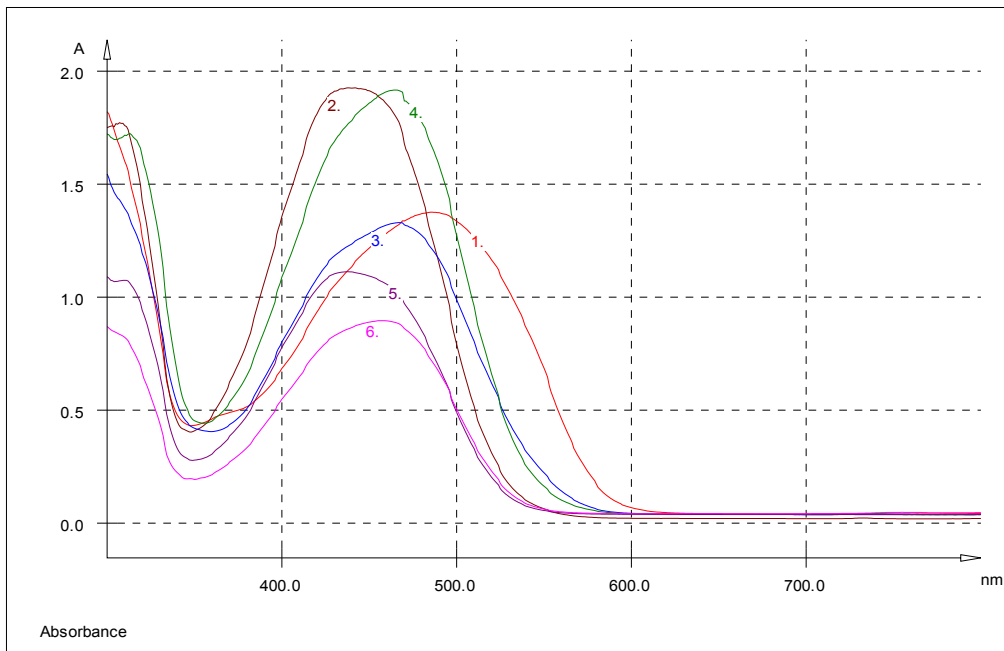
Bileşik I-2'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.116' da görülmektedir.



Şekil 5.116. Bileşik I-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-2'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

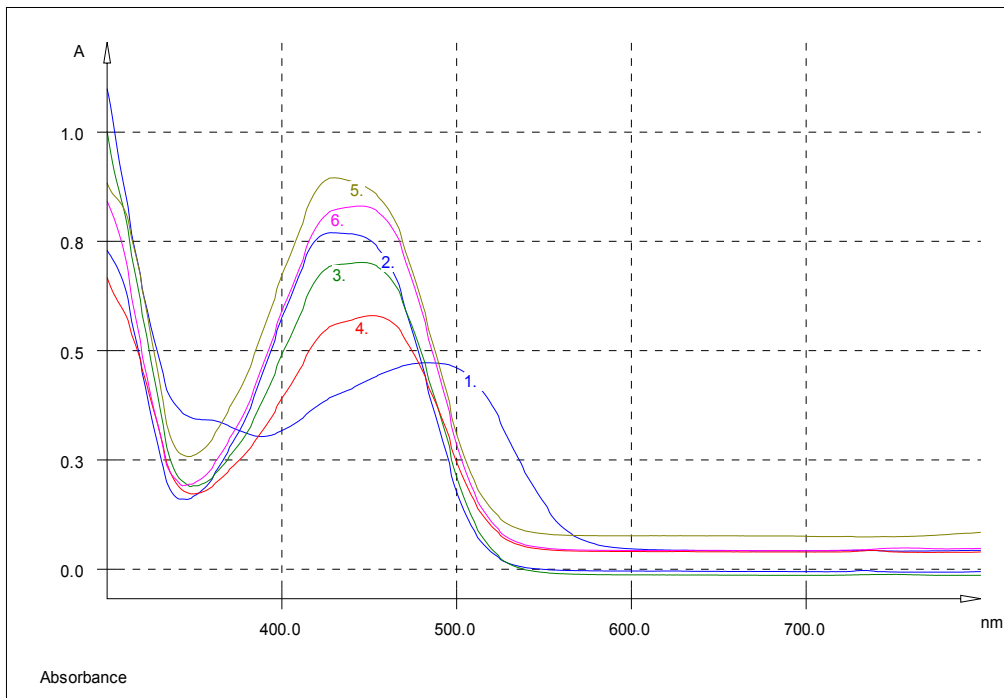
Bileşik I-3'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.117' de görülmektedir.



Şekil 5.117. Bileşik I-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-3'in DMF, DMSO ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenirken, asetonitril, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

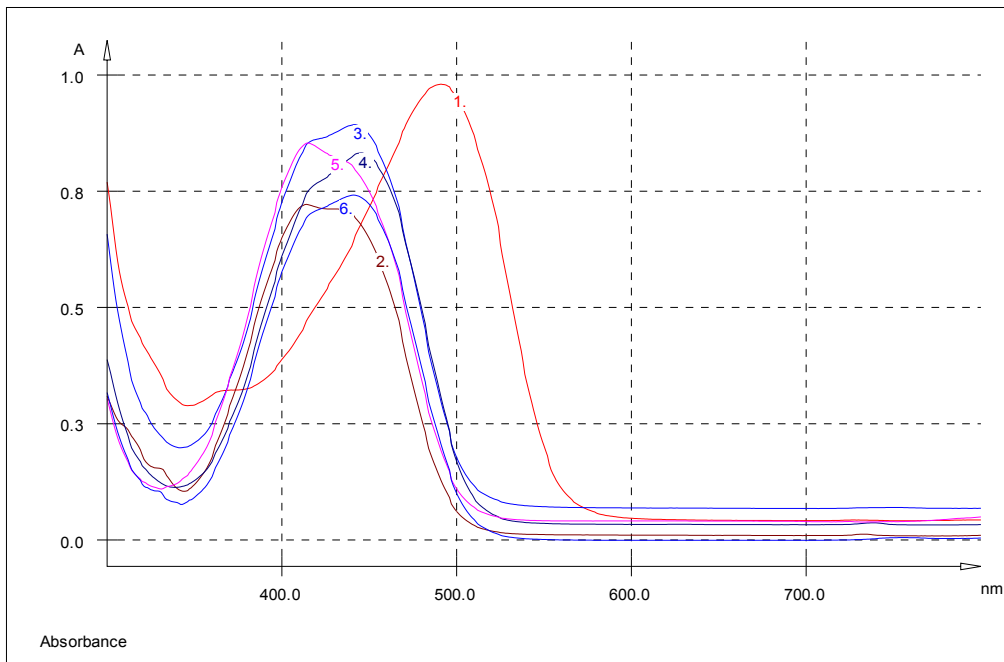
Bileşik I-4'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.118' de görülmektedir.



Şekil 5.118. Bileşik I-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-4'in DMF, DMSO, asetonitril ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenirken, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

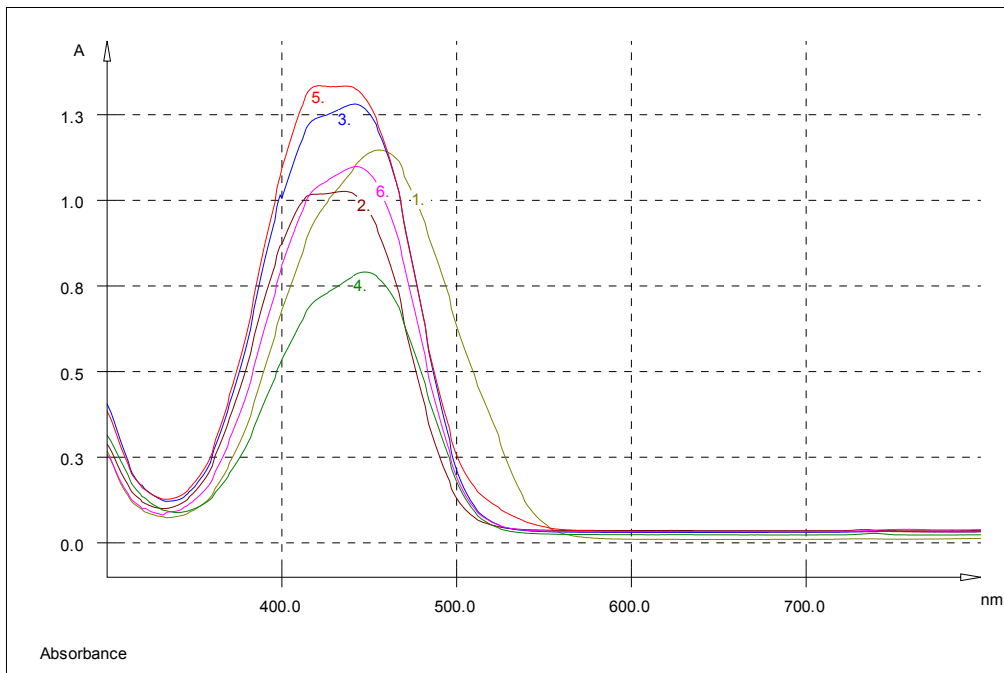
Bileşik I-5'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.119' de görülmektedir.



Şekil 5.119. Bileşik I-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-5'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenirken, asetik asit içinde uzun dalga boyunda tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile değiştiği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

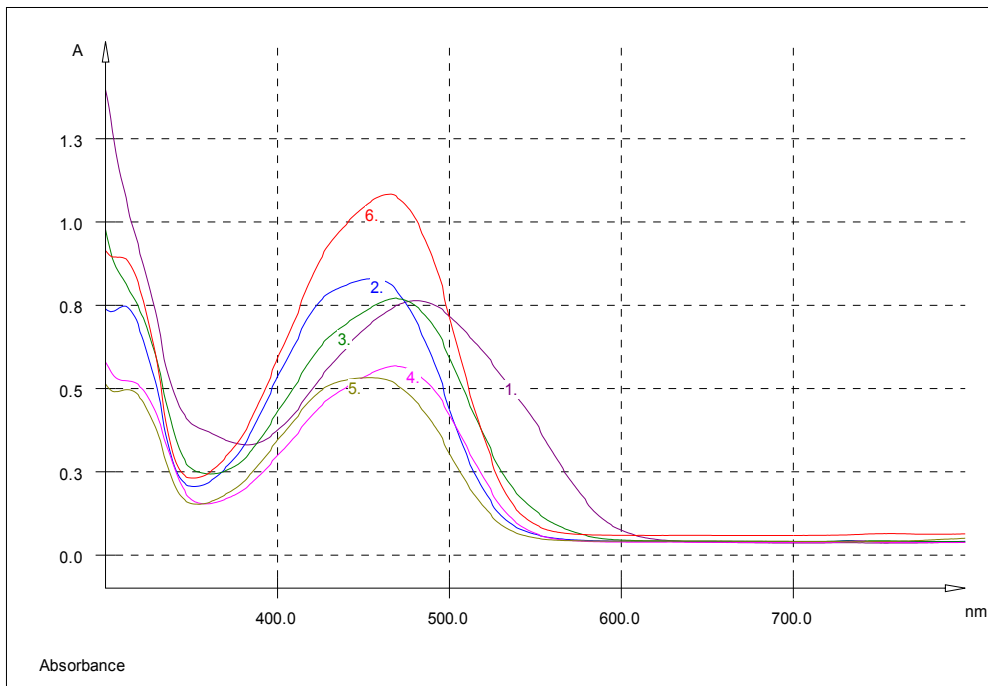
Bileşik I-6'in DMF, DMSO, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.120' de görülmektedir.



Şekil 5.120. Bileşik I-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-6'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

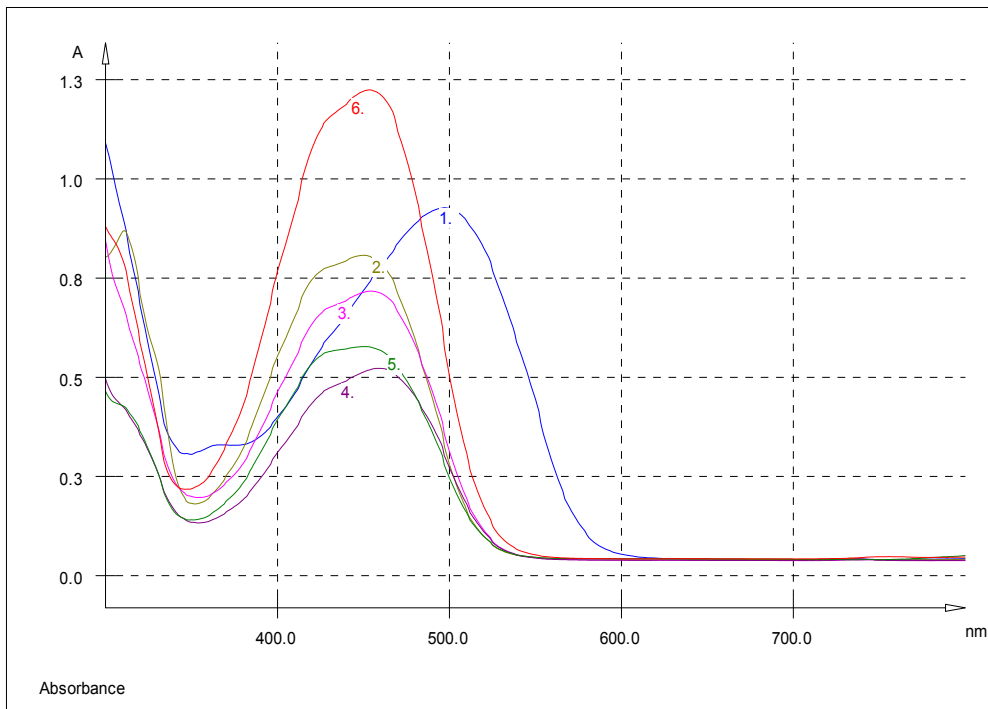
Bileşik I-7'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.121'de görülmektedir.



Şekil 5.121. Bileşik I-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-7'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

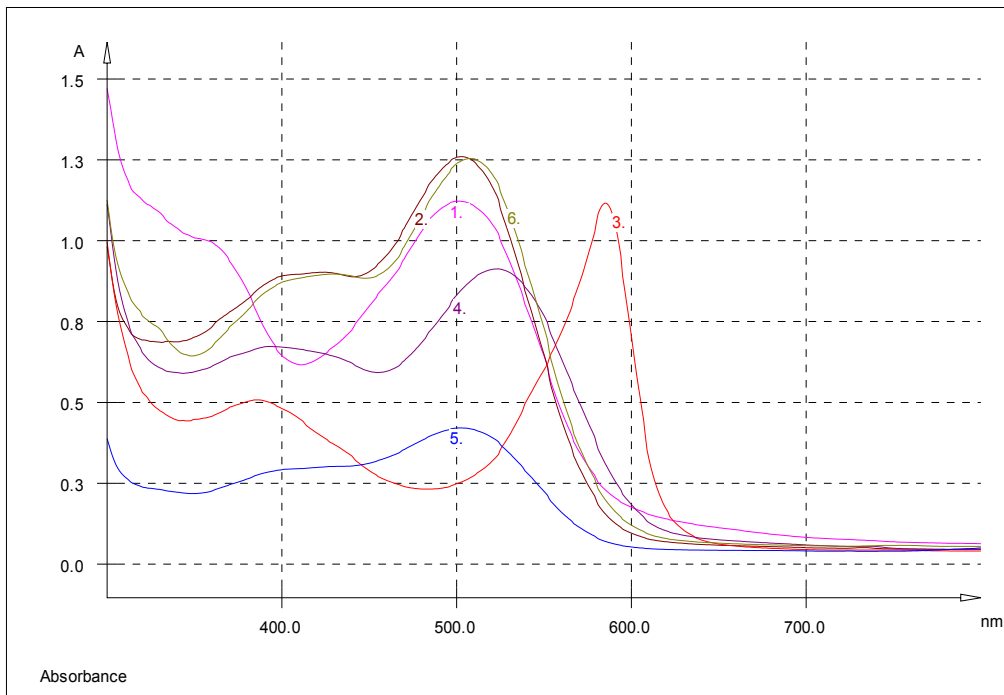
Bileşik I-8'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.122'de görülmektedir.



Şekil 5.122. Bileşik I-8'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-8'in DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içindeki spektrumlarında maksimumların yanında omuzlanmalar gözlenirken, asetik asit ve metanol içinde tek maksimum gözlenmiştir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir. Asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

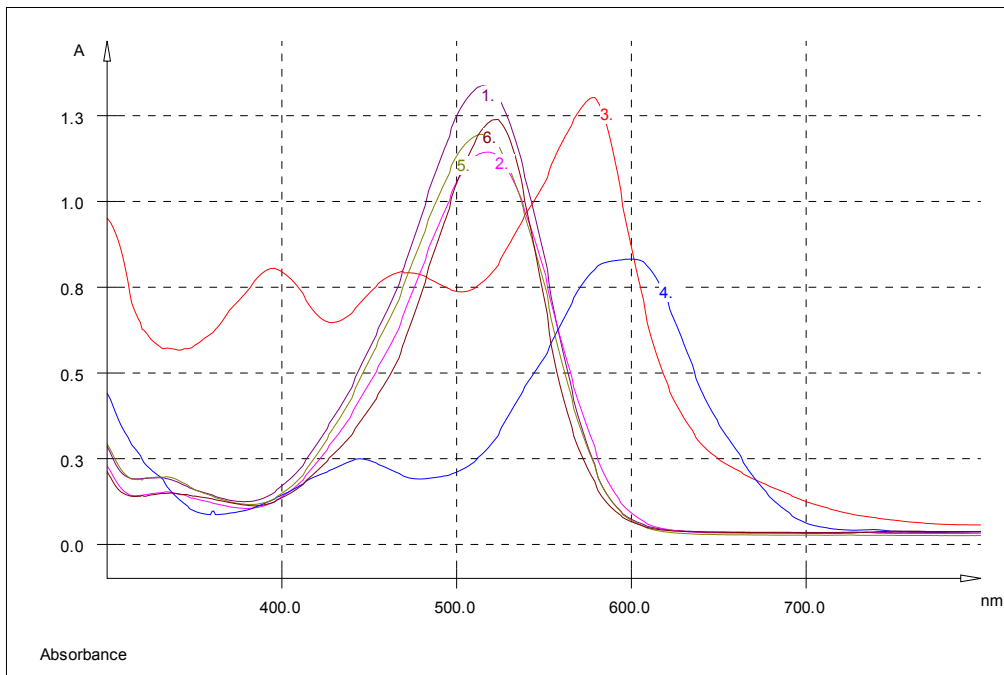
Bileşik I-9'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.123'de görülmektedir.



Şekil 5.123. Bileşik I-9'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-9'in DMSO, DMF, asetonitril ve metanol içinde iki maksimum gözlenirken, kloroform içindeki spektrumunda tek maksimum ve kısa dalga boyuna doğru omuzlanma gözlenmektedir. Asetik asit içinde ise tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmekle birlikte DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramıştır.

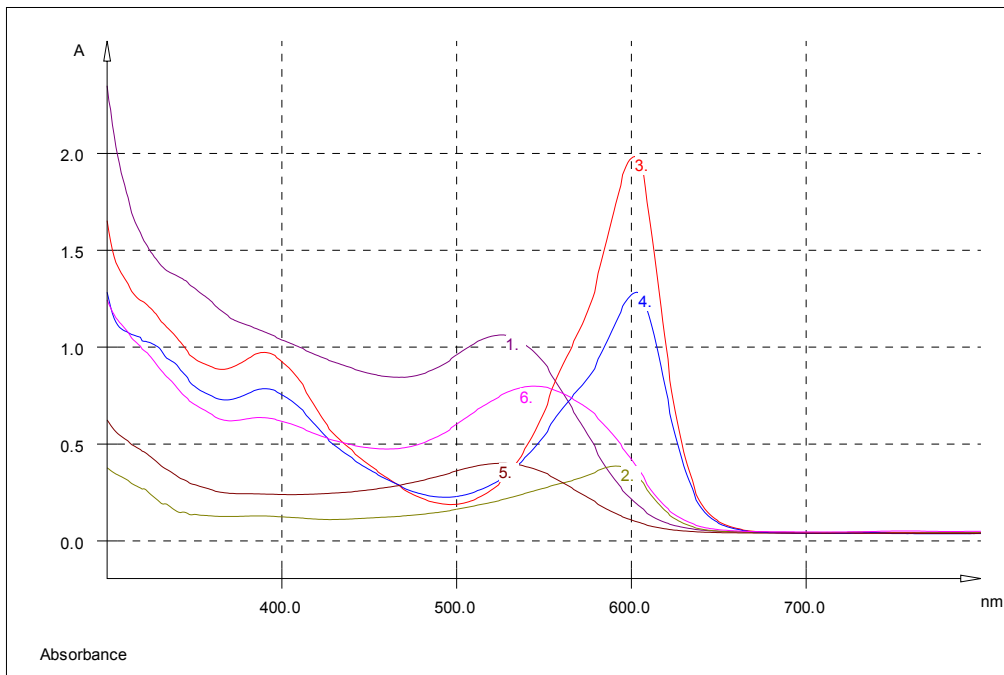
Bileşik I-10'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.124'de görülmektedir.



Şekil 5.124. Bileşik I-10'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-10'in asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO içinde iki maksimum gözlenirken DMF içinde üç maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

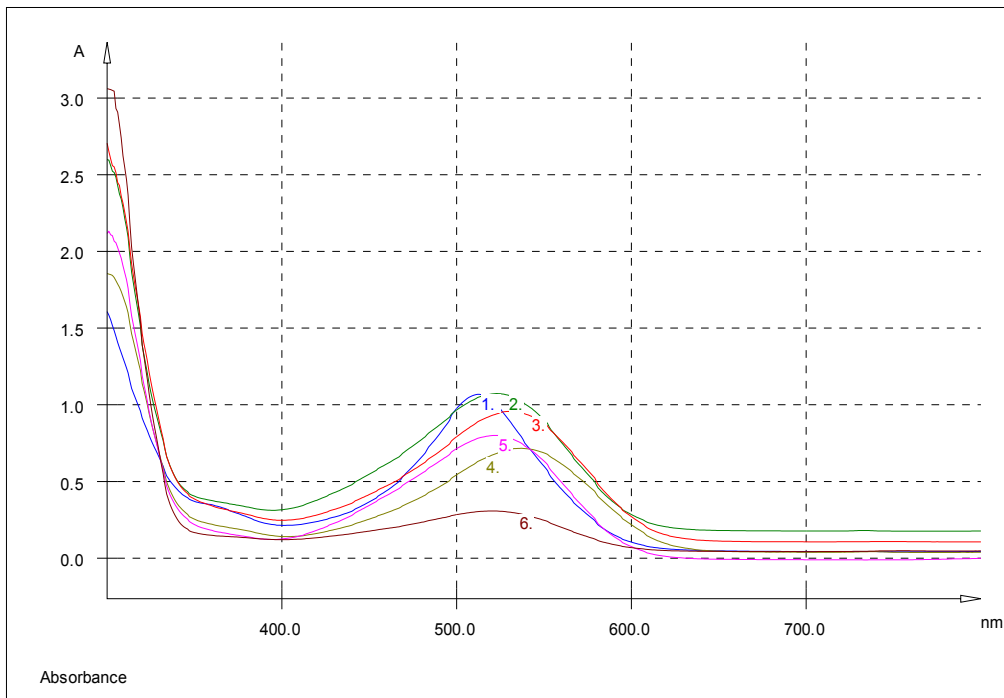
Bileşik I-11'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.125'de görülmektedir.



Şekil 5.125. Bileşik I-11'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-11'in asetonitril, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO, DMF ve metanol içinde iki maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO, DMF ve asetonitril içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

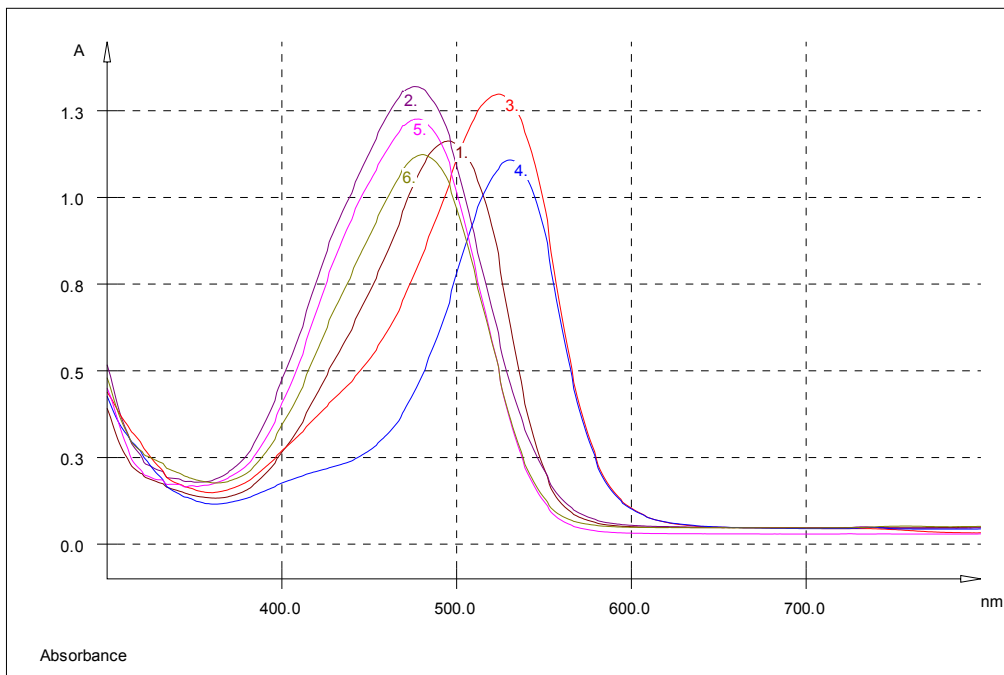
Bileşik I-12'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.126'de görülmektedir.



Şekil 5.126. Bileşik I-12'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-12'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir.

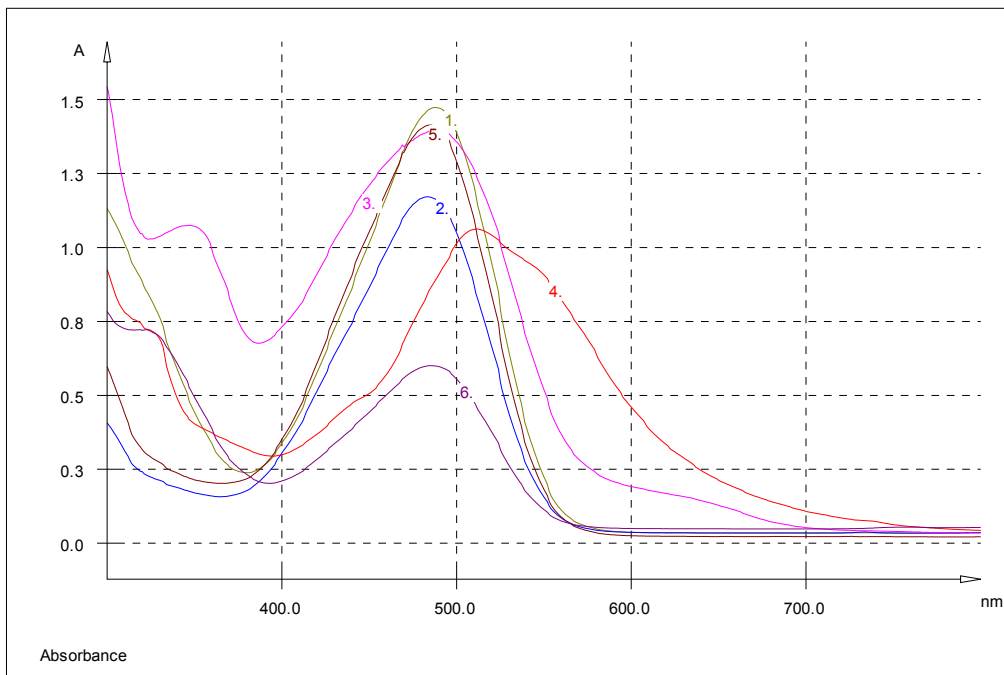
Bileşik I-13'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.127'de görülmektedir.



Şekil 5.127. Bileşik I-13'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-13'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO, DMF ve asetik asit içindeki λ_{max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

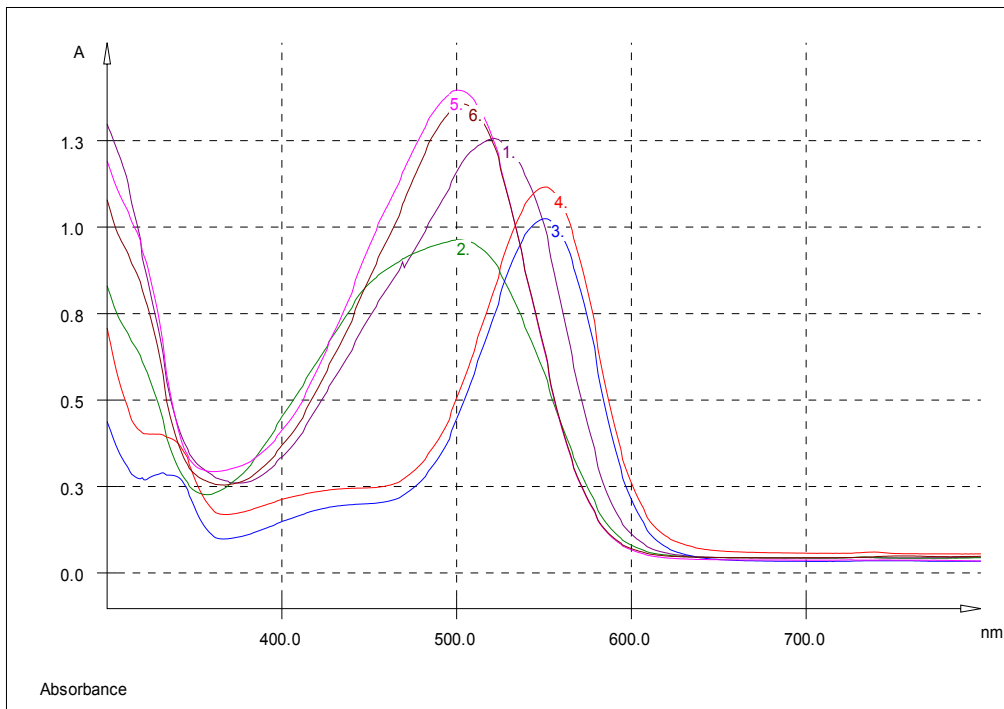
Bileşik I-14'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.128'de görülmektedir.



Şekil 5.128. Bileşik I-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-14'in DMF, asetonitril, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO içindeki spektrumda tek maksimum ile uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

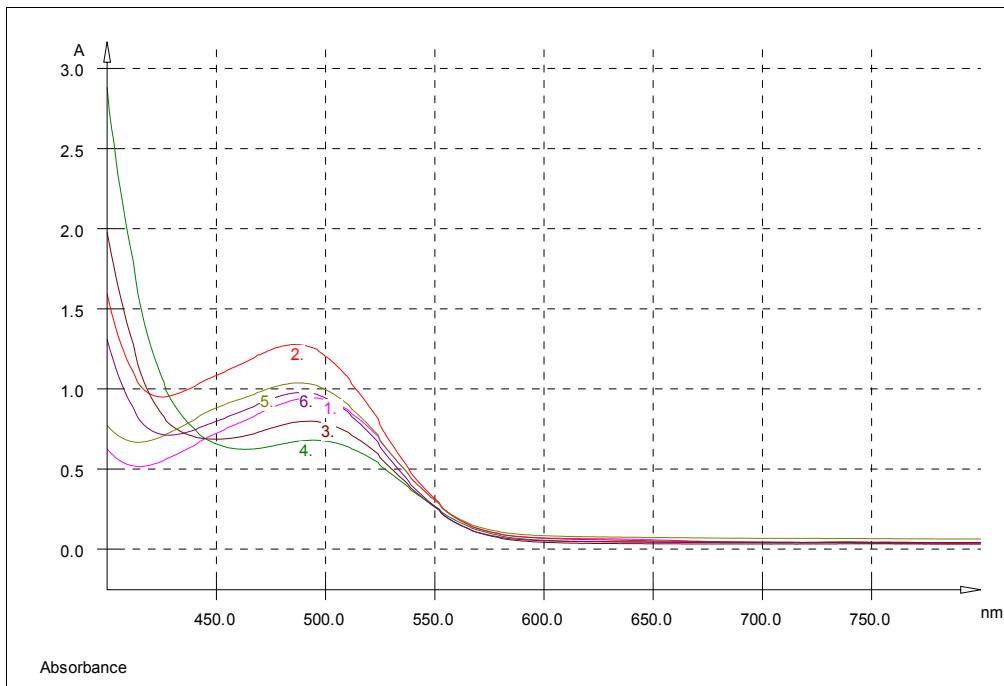
Bileşik I-15'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.129'de görülmektedir.



Şekil 5.129. Bileşik I-15'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-15'in DMSO, DMF, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril içindeki spektrumda tek maksimum ile kısa dalga boyuna doğru bir omuzlanma görülmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO ve DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

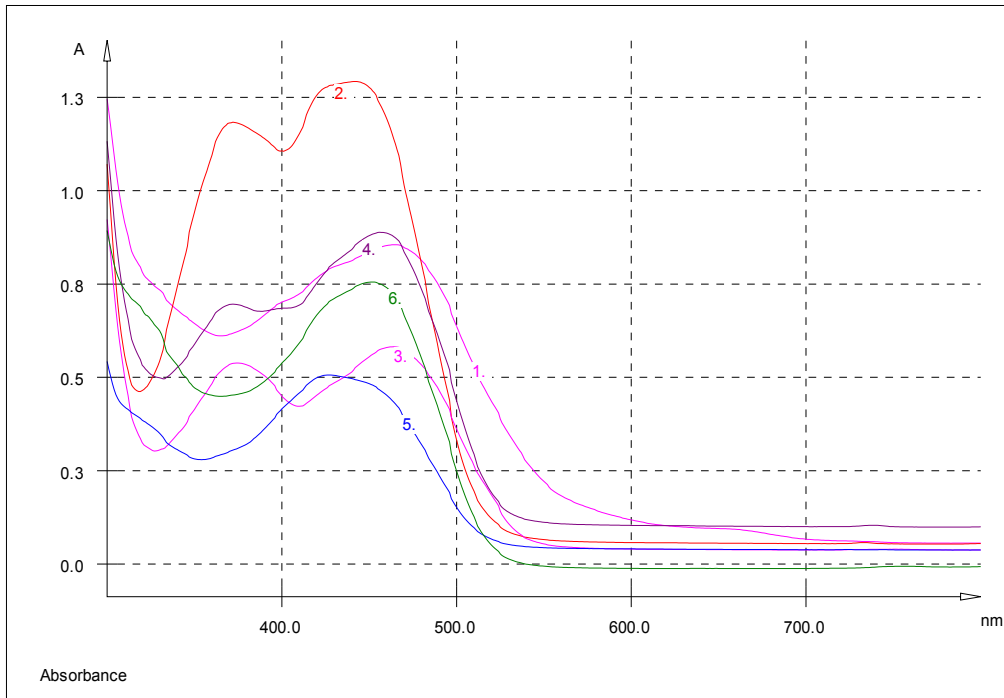
Bileşik I-16'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.130'de görülmektedir.



Şekil 5.130. Bileşik I-16'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik I-16'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.3) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

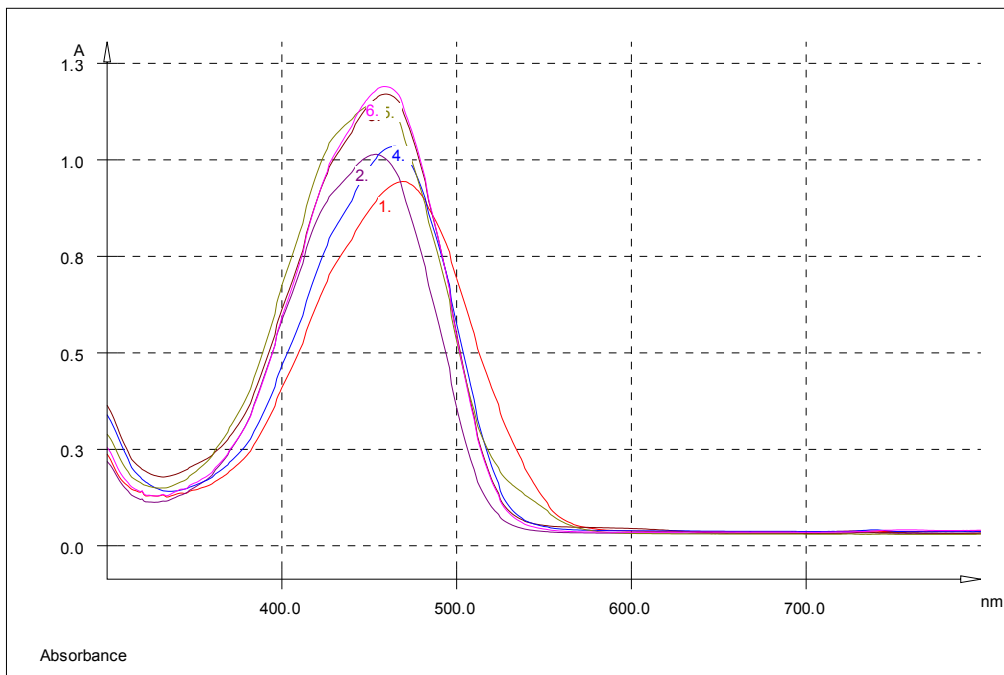
Bileşik II-1'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.131'de görülmektedir.



Şekil 5.131. Bileşik II-1'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-1'in asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMF içerisindeki spektrumunda iki maksimum gözlenmektedir. DMSO ve asetonitril içindeki spektrumlarında iki maksimumun yanısıra omuzlanmalar görülmeye karşın, kloroformda maksimumun yanında kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği daha polar çözücülerde absorpsiyon maksimumunun daha batokromiğe kaydığı görülmektedir.

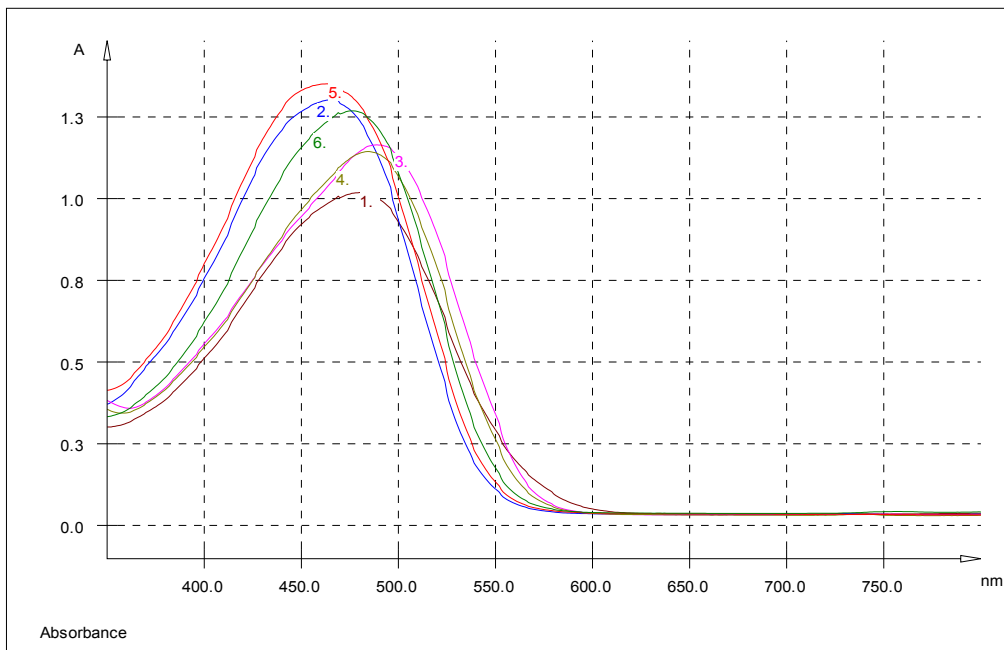
Bileşik II-2'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.132'de görülmektedir.



Şekil 5.132. Bileşik II-2'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-2'in asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken DMSO, DMF, asetonitril ve kloroform içinde maksimumun yanında omuzlanma görülmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir.

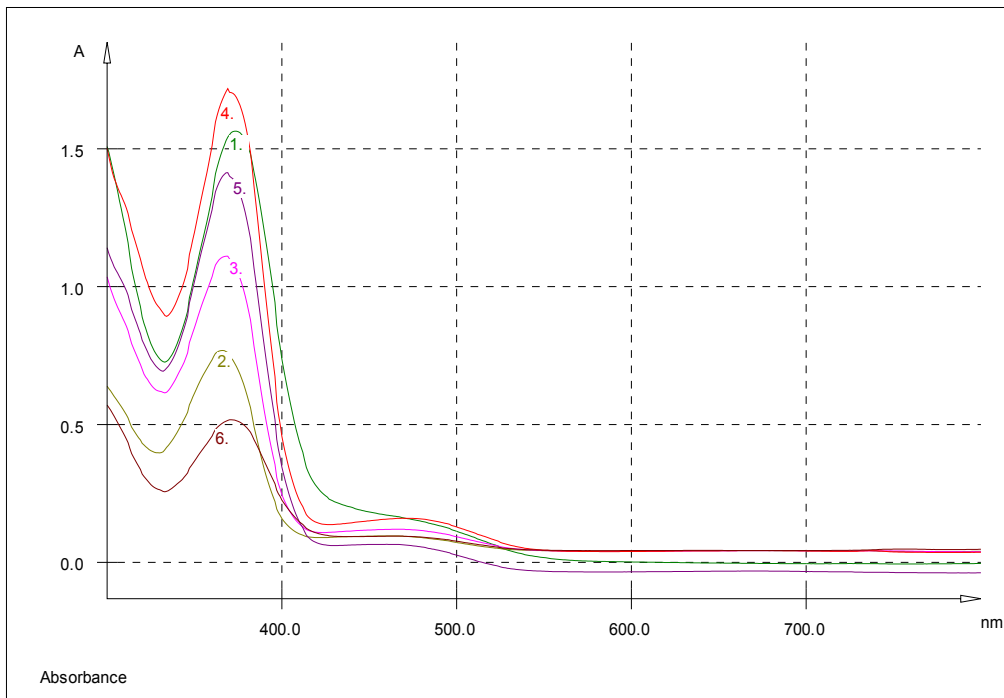
Bileşik II-3'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.133'de görülmektedir.



Şekil 5.133. Bileşik II-3'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-3'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO, DMF ve asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

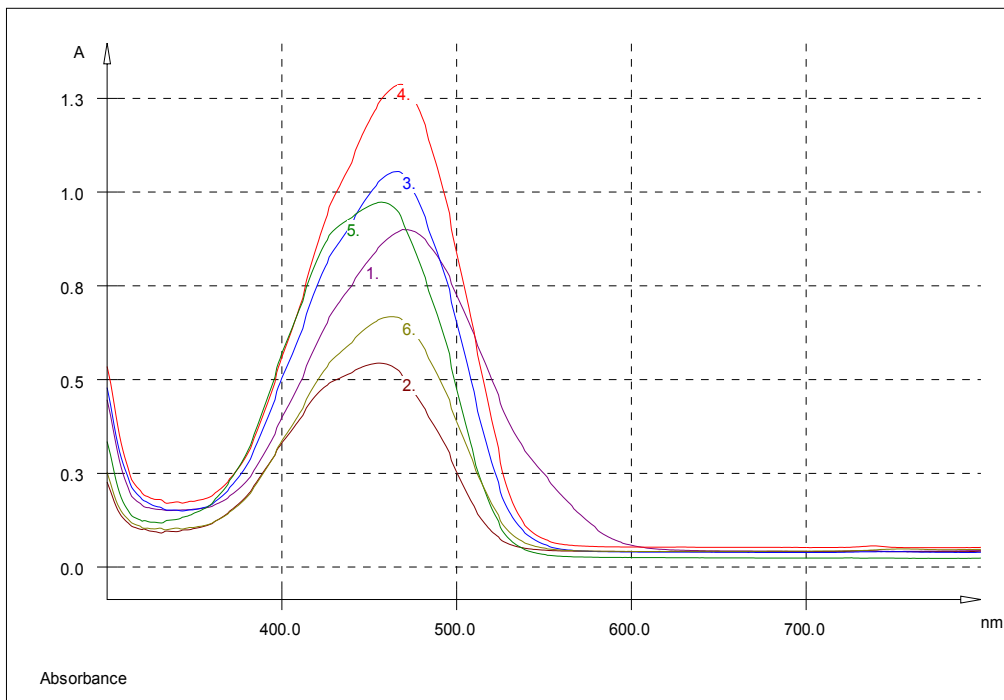
Bileşik II-4'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.134'de görülmektedir.



Şekil 5.134. Bileşik II-4'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-4'in DMSO, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında kısa dalga boyunda bir maksimum ve uzun dalga boyunda ise bir omuzlanma gözlenmektedir. Asetik asit içindeki spektrumda ise tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

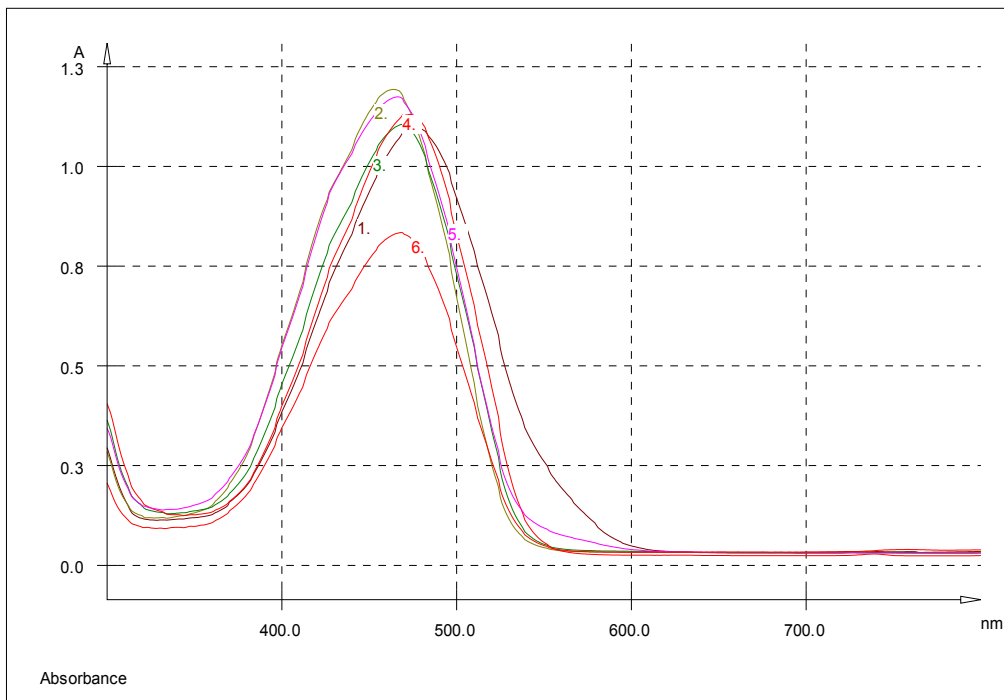
Bileşik II-5'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.135'de görülmektedir.



Şekil 5.135. Bileşik II-5'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-5'in DMSO, DMF ve asetik asit içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, asetonitril, metanol ve kloroform içinde maksimumun yanında omuzlanma görülmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir.

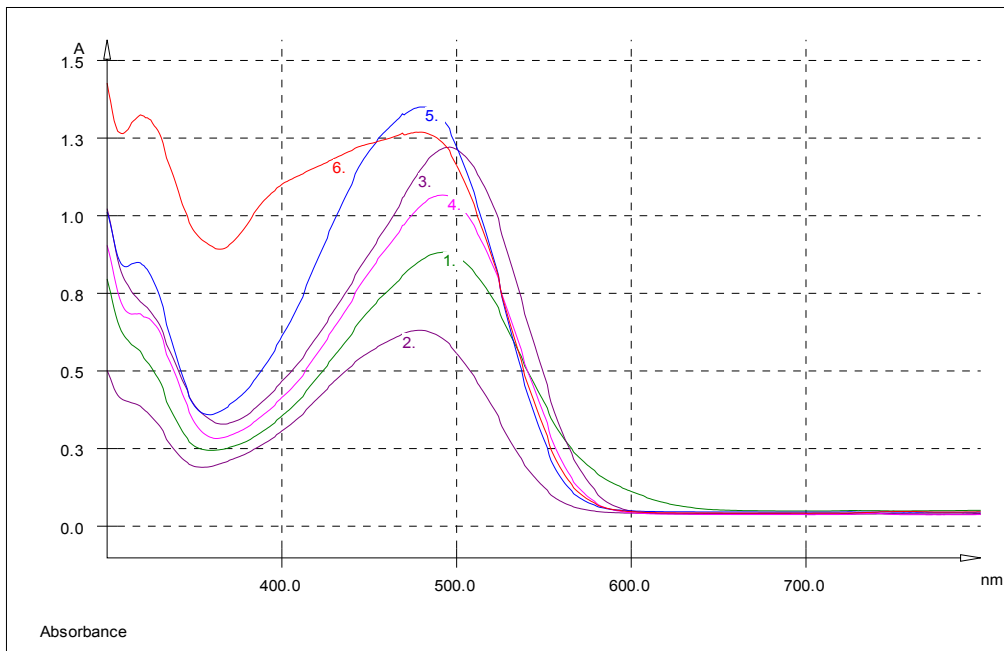
Bileşik II-6'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.136'da görülmektedir.



Şekil 5.136. Bileşik II-6'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-6'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

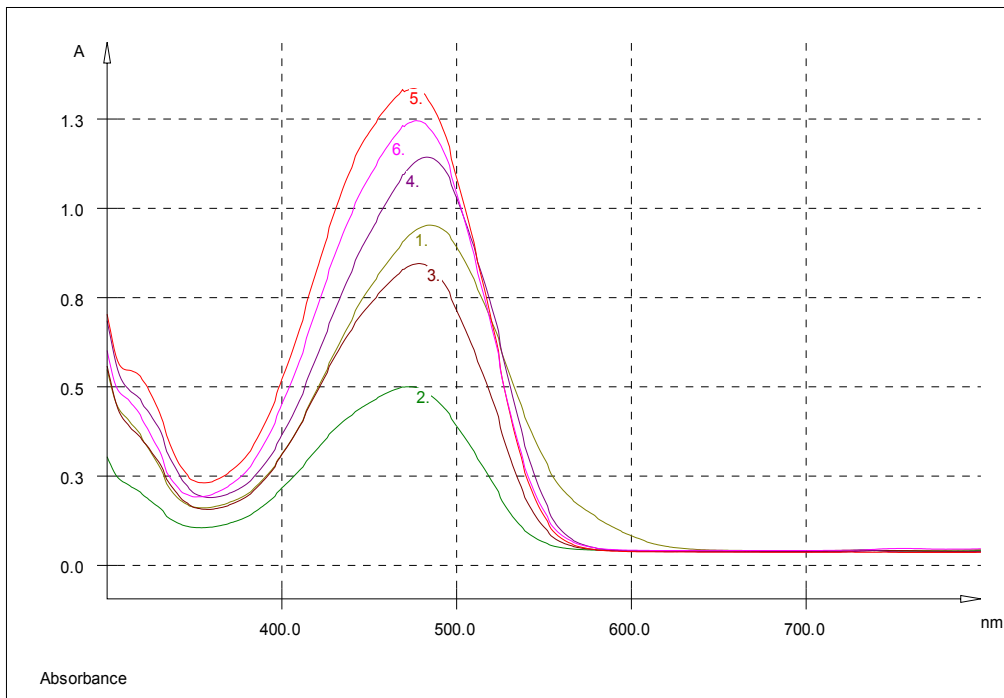
Bileşik II-7'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.137'de görülmektedir.



Şekil 5.137. Bileşik II-7'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-7'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir fakat metanol içindeki spektrumda kısa dalga boyuna doğru bir genişleme görülmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

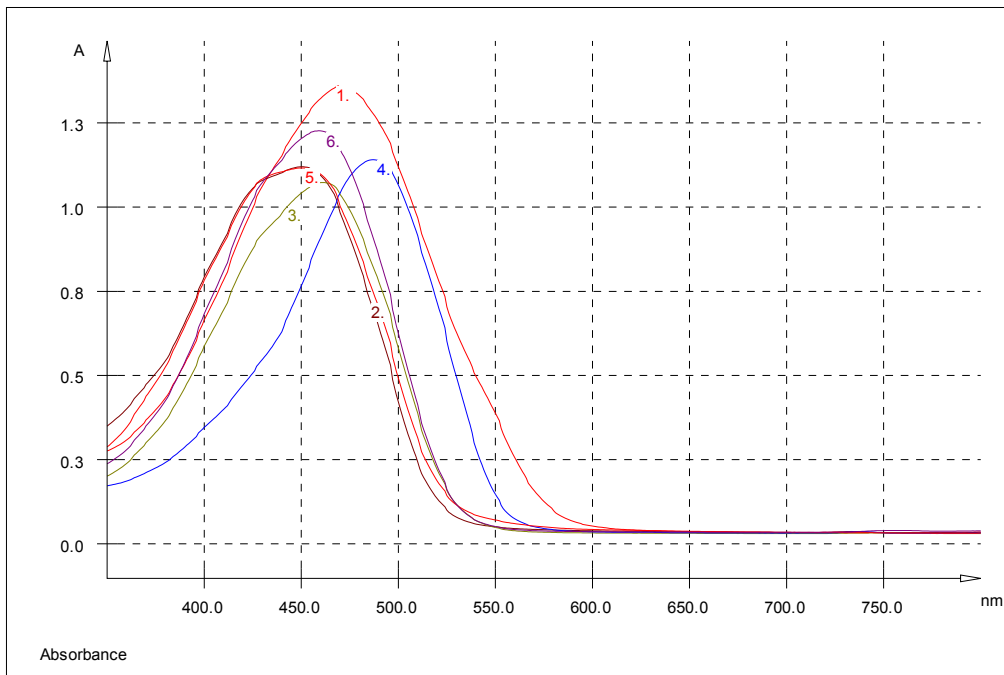
Bileşik II-8'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.138'de görülmektedir.



Şekil 5.138. Bileşik II-8'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-8'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

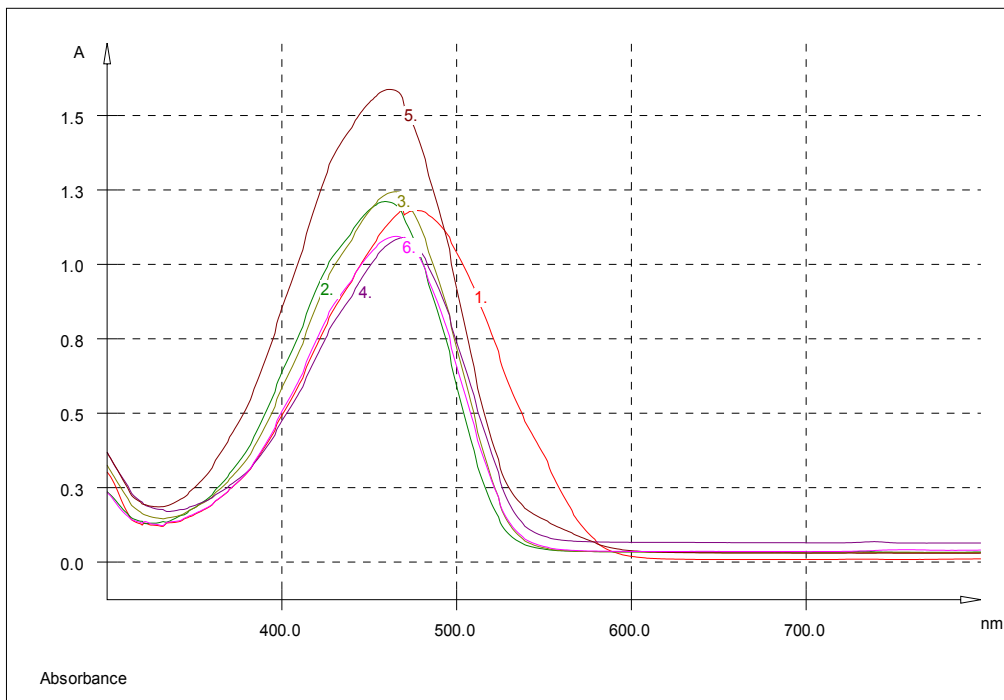
Bileşik II-9'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.139'da görülmektedir.



Şekil 5.139. Bileşik II-9'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-9'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, kloroform içindeki spektrumunda maksimumun yanında omuzlanma görülmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO içindeki λ_{max} değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

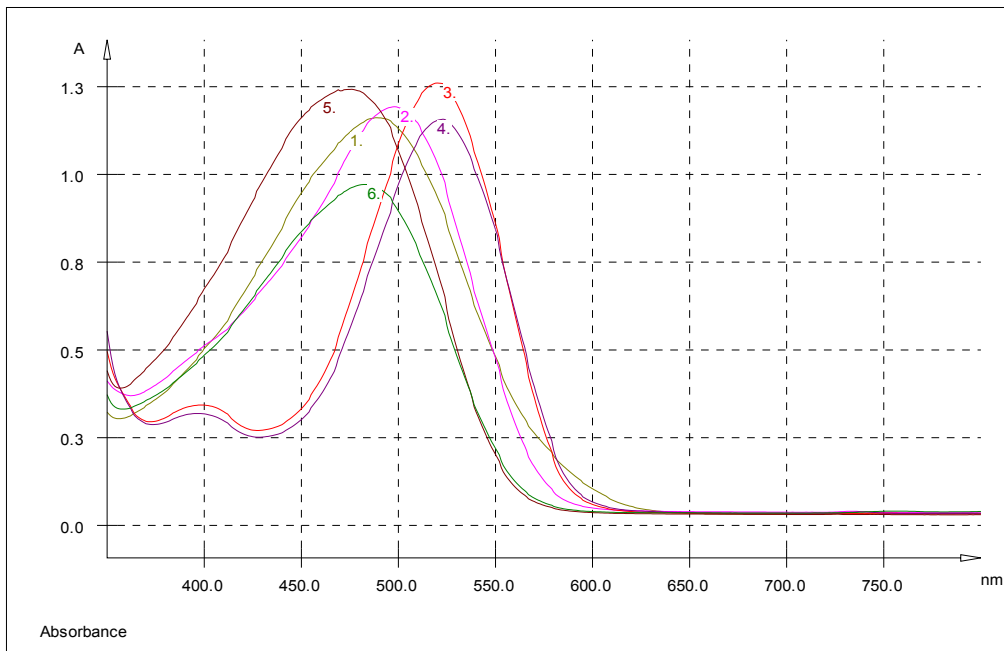
Bileşik II-10'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.140'da görülmektedir.



Şekil 5.140. Bileşik II-10'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-10'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

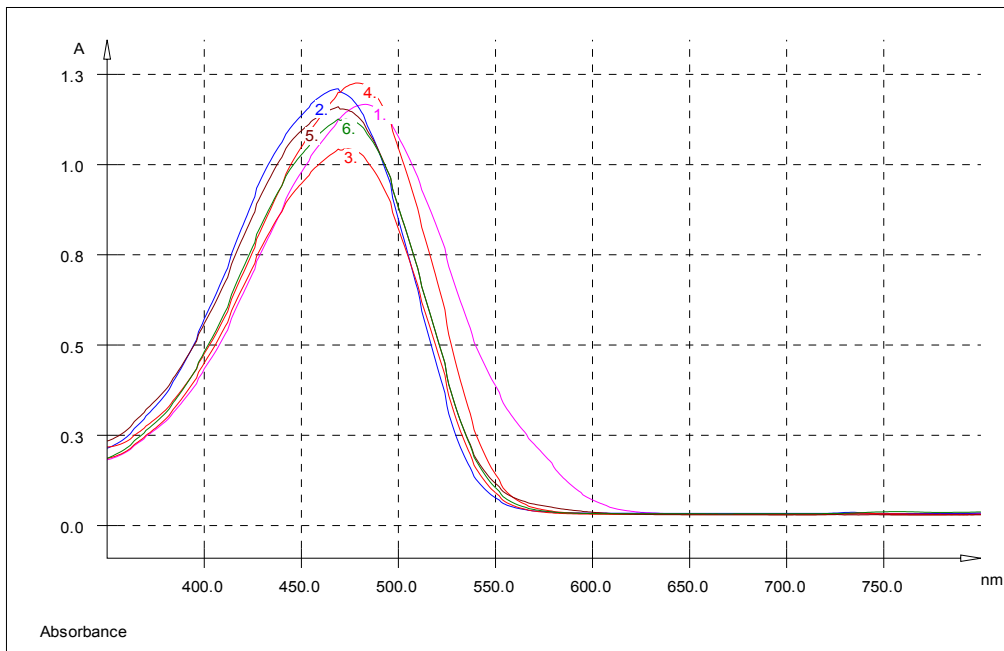
Bileşik II-11'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.141'de görülmektedir.



Şekil 5.141. Bileşik II-11'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-11'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO ve DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

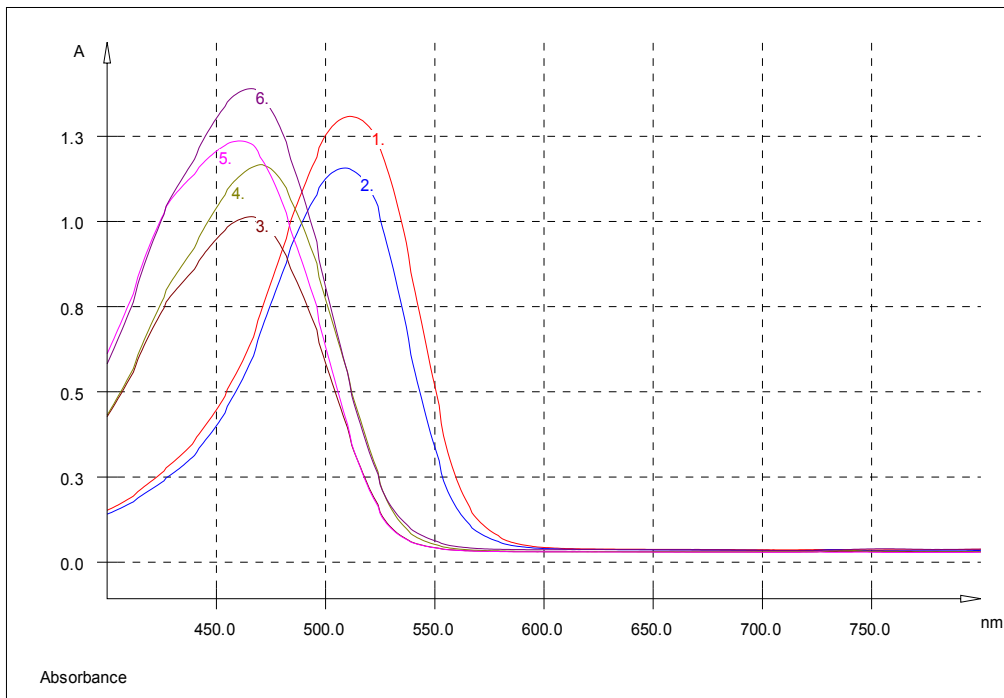
Bileşik II-12'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.142'de görülmektedir.



Şekil 5.142. Bileşik II-12'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-12'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. λ_{max} değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

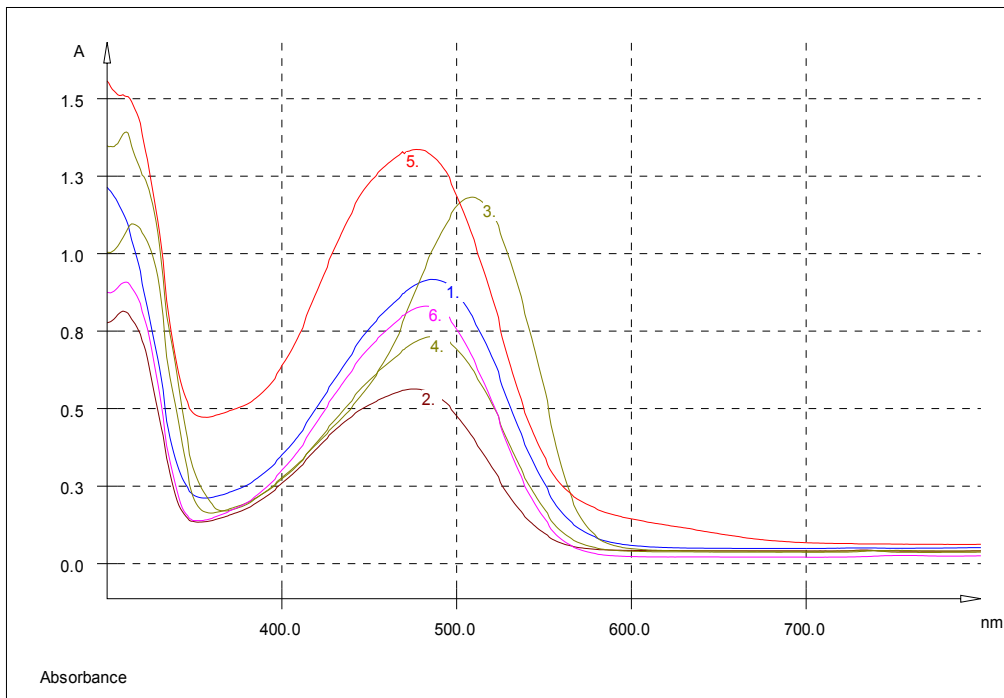
Bileşik II-13'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.143'de görülmektedir.



Şekil 5.143. Bileşik II-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-13'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında kısa dalga boyunda maksimum uzun dalga boyunda ise omuzlanma gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. Asetonitril ve asetik asit içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

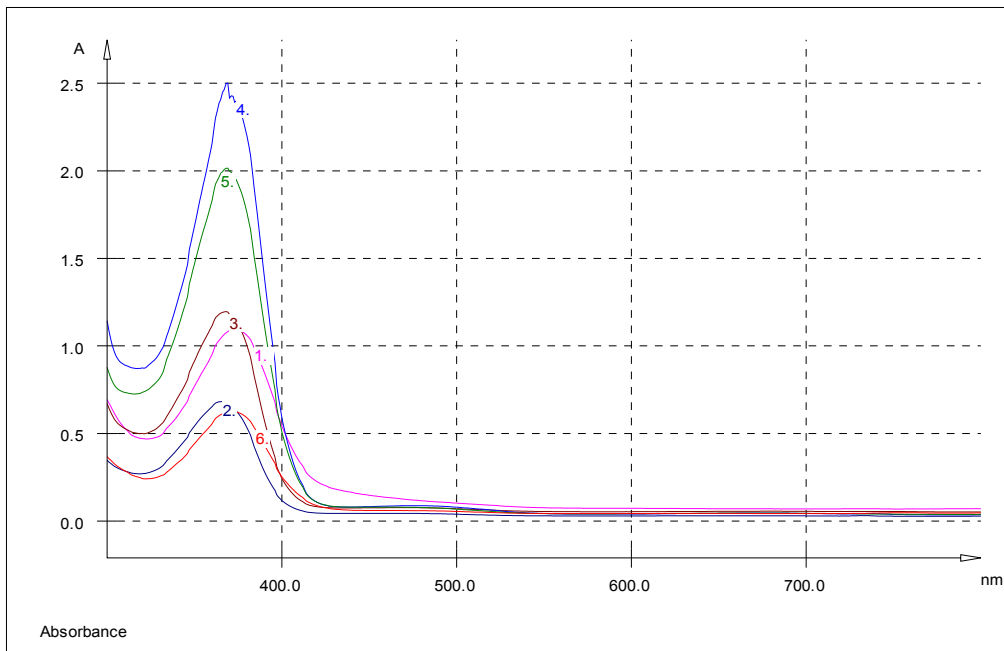
Bileşik II-14'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.144'de görülmektedir.



Şekil 5.144. Bileşik II-14'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-14'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.4) çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının fazla değişmediği görülmektedir. DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değeri batokromik kaymaya uğramaktadır.

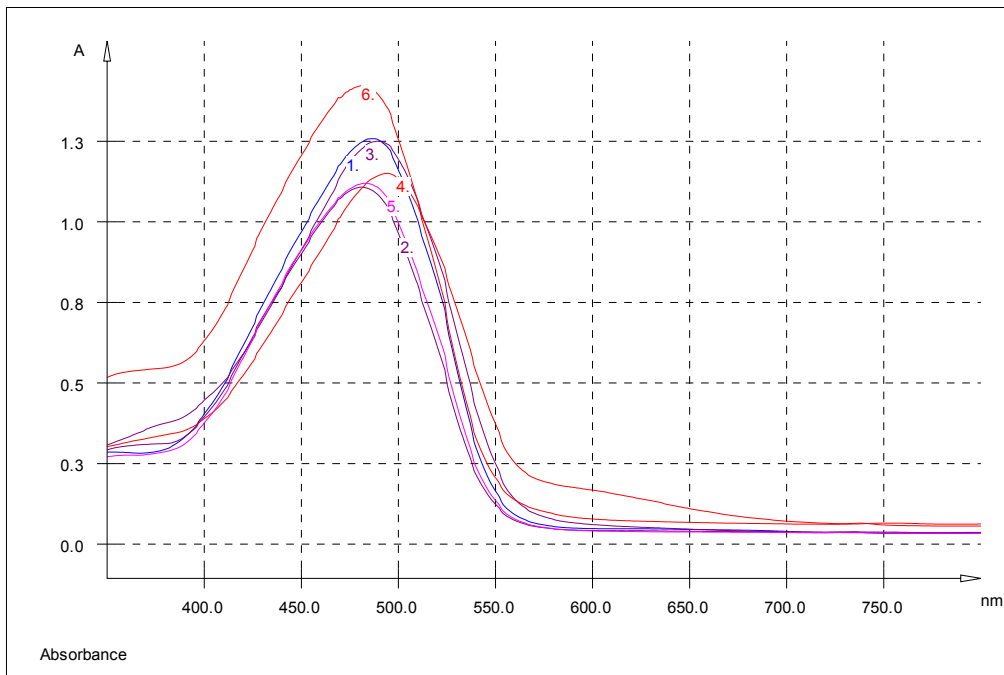
Bileşik II-15'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.145'de görülmektedir.



Şekil 5.145. Bileşik II-15'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-15'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, metanol içerisinde iki maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

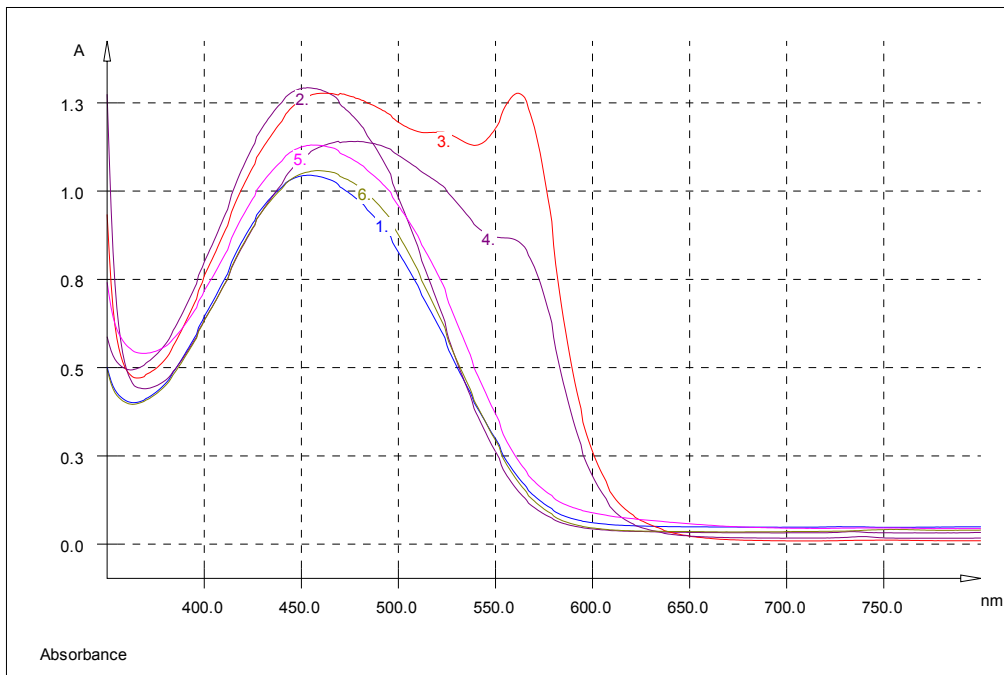
Bileşik II-16'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.146'da görülmektedir.



Şekil 5.146. Bileşik II-16'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-16'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

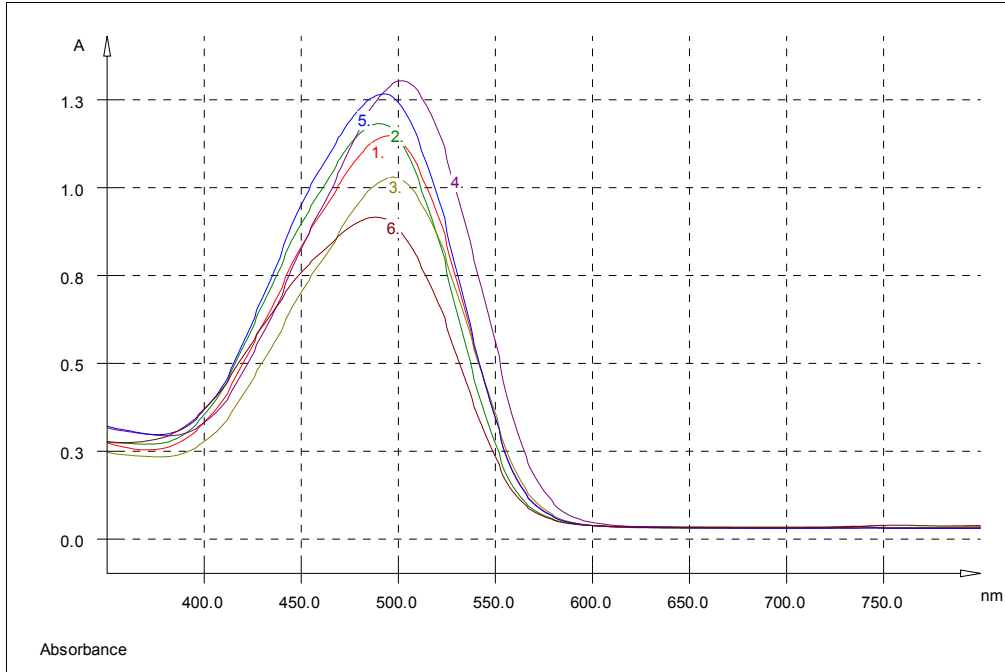
Bileşik II-17'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.147'de görülmektedir.



Şekil 5.147. Bileşik II-17'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-17'in asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO içindeki spektrumunda kısa dalga boyunda maksimum uzun dalga boyunda ise omuzlanma gözlenmektedir. DMF içindeki spektrumunda iki maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değiştiği görülmektedir. DMSO ve DMF içindeki $\lambda_{\max}$ değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik II-18'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.148'de görülmektedir.



Şekil 5.148. Bileşik II-18'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları
1.Asetik asit 2.Asetonitril 3.DMF 4.DMSO 5.Kloroform 6.Metanol

Bileşik II-18'in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. $\lambda_{\max}$ değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının değişmediği görülmektedir.

Çizelge 5.3. Bileşiklerin (I 1-16) farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)

Bileşik no	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
I-1	441,421o	438,418o	411,435o	419,439o	477	415,437o
I-2	449,418o	443,418o	438,419o	444,419o	455,421o	438,419o
I-3	465,432o	467,432o	442	459	488	437,465o
I-4	452,429o	449,428o	431,449o	444	487	431,454o
I-5	448,417o	443,416o	414,438o	444,418o	491	416,437o
I-6	448,417o	444,417o	438,420o	443,417o	456,420o	443,420o
I-7	469	471	453	464	483	452
I-8	460,428o	456,432o	450,429o	453	501	451,429o
I-9	525,399	586,388	504,425	509,420	502	504,424o
I-10	598,445	576,468,397	517	522	515	514
I-11	605,391	603,392	593,387	539,387	527	526
I-12	538	532	525	522	514	524
I-13	531	523	478	480	494	479
I-14	512	491	485	484	488	485
I-15	550	551	503,450o	504	521	504
I-16	502	500	492	474	491	481

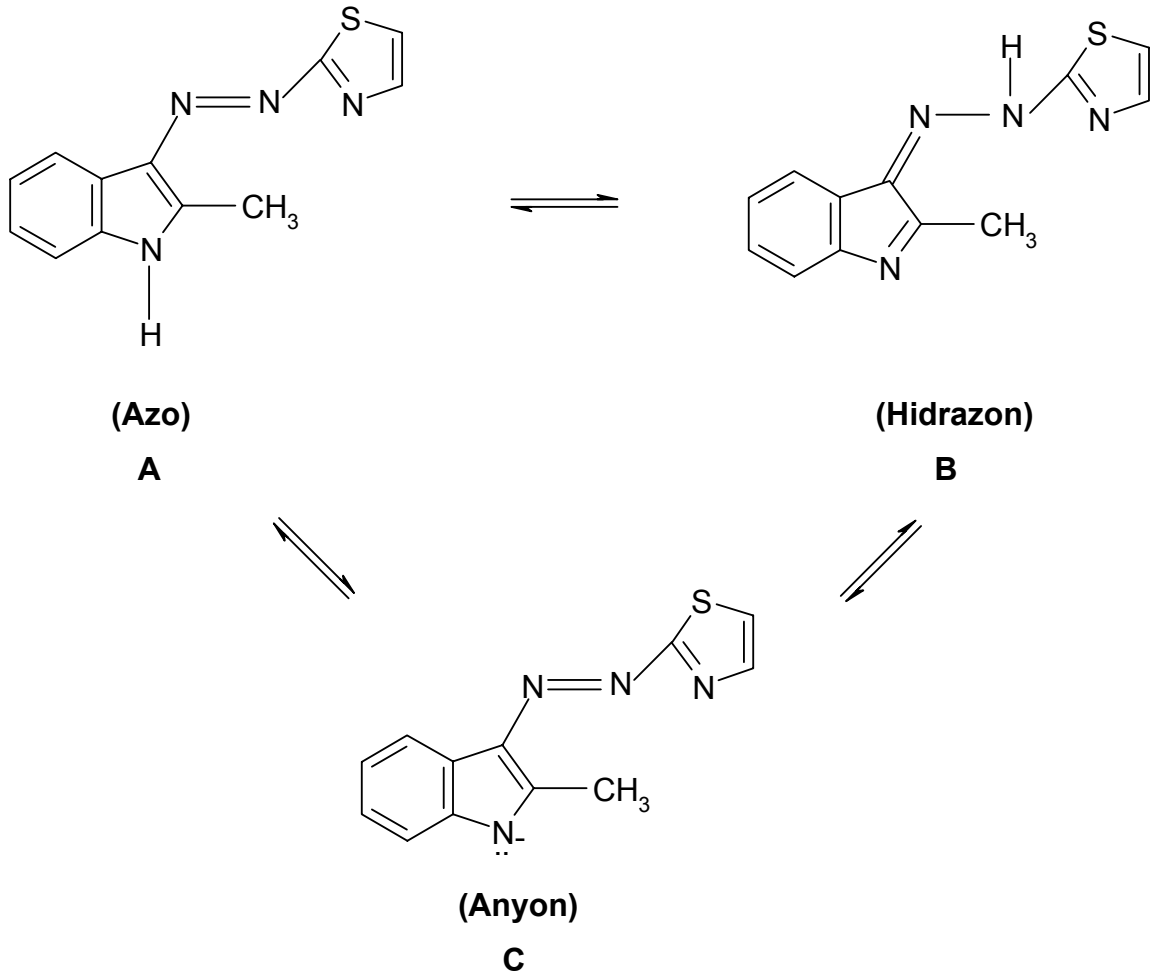
o,omuz

Çizelge 5.4. Bileşiklerin (II 1-18) farklı çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon değerleri (nm)

Bileşik no	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
II-1	458,428o,372	465,372	443,428o,372	452	465	428,452o
II-2	465,429o	460,432o	453,430o	460	471	454,431o
II-3	485	489	467	477	479	464
II-4	476,368	466,369	461,365	469,372	481,374	471,369
II-5	467	466	455,430o	464,431o	472	459,432o
II-6	473	469	463	467	476	465
II-7	492	496	478	480,403o	493	482
II-8	485	478	474	477	485	475
II-9	487	462	451	460	473	452,428o
II-10	468	463	460	465	477	461
II-11	524	521	498	483	490	477
II-12	479	475	468	474	483	470
II-13	471	466	510	466	513	461
II-14	487	509	477	484	487	478
II-15	368	367	365	477,372	374	369
II-16	494	490	482	481	487	485
II-17	476,557o	561,463	455	460	454	459
II-18	502	498	490	489	495	493

o,omuz

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



Buna karşılık 1,2-dimetilindol ve 1-metil-2-fenilindol'ün kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı boyarmaddeler tek bir tautomerik yapıda bulunabilirler. Bu iki kenetlenme bileşeninin 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 (I **9-16**)

absorpsiyon maksimumları çözücü ile çok fazla değişmemektedir ve genellikle asetik asit içindeki absorpsiyon maksimumları daha batokromik bölgeye kaymaktadır. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında bazı bileşiklerin izospestik noktalara sahip olduğu görülmektedir. İzospestik noktaların bulunması bir ya da birkaç dengeyi gösterir. Bu denge, tautomerler arasında ya da anyon ve katyon ile tautomerler arasında olabilir.

Çözücü etkisi düşünüldüğünde I.seri (I **1-8**) bileşiklerin asetik asitte alınan spektrumları incelendiğinde diğer çözücülere göre daha batokromik kaydığı gözlenmektedir. Bu batokromik kaymanın tiyazol halkasındaki azot üzerinden protonlanma sonucunda bileşiğin katyonik forma geçmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Aynı etki I.seri'nin diğer bileşiklerinde gözlenmemektedir. Özellikle tiyazol halkasına elektron çeken sübstitüentler girdiğinde asetik asitteki absorpsiyon maksimumları DMSO ve DMF gibi dielektrik sabiti asetik asitten daha yüksek olan çözücülerdeki absorpsiyon maksimumlarından daha kısa dalga boyundadır. Tiyazol halkasına elektron çeken sübstitüentler girdiğinde tiyazol halkasındaki azotun nükleofilik gücü azaldığından azot üzerinden protonlanma I. serinin diğer bileşikleriyle karşılaştırıldığında daha zor olmaktadır.

Buna karşılık I-**13** ve I-**15** bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, çözücülerin dielektrik sabiti arttıkça bileşiklerin tautomerik formlarının değiştiği ve iki tautomerin (**azo-hidrazon**) bir izospestik noktadan geçtiği görülmektedir. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde I-**7**, I **12-14** ve I-**16** bileşiklerinin kullanılan tüm çözücülerde tek bir maksimuma sahip oldukları görülmektedir. Diğer I.seri bileşiklerde iki absorpsiyon maksimumu ya da absorpsiyon maksimumları ile birlikte yanında omuzlanmalar görülmektedir. Bu omuzlanmaların farklı türden geçişlere ait olduğu düşünülmektedir. I.seri bileşiklerin spektrumları incelendiğinde, tiyazol halkasının 5-konumuna kuvvetli elektron çeken sübstitüentlerin girdiği türevler (I-**9-16**) dışındaki bileşiklerin kullanılan tüm çözücülerdeki

absorpsiyon maksimumları model bileşiklerle karşılaştırıldığında bu bileşiklerin azo formunda bulunduğu görülmektedir. Sentezlenen bileşikler içinde tautomeri gösterebilecek yapıda olanların çözelti ve katı fazda hangi tautomerik yapıda kararlı olduğunu belirlemek oldukça önemlidir. Çünkü bir boyarmaddenin azo tautomeri ile hidrazon tautomeri farklı boyama gücüne, farklı renklere ve farklı optik özelliklere sahiptir. Bu çalışmada görünür bölge spektroskopisi yardımıyla model bileşik kullanılması ile absorpsiyon maksimumlarının karşılaştırılması sonucunda tautomerleşme gösterebilecek olan bileşiklerin hangi tautomerik yapıda olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bileşik I **1-8** kullanılan tüm çözücülerde azo formunda daha kararlıdır, fakat tiyazol halkasına kuvvetli elektron çeken sübstitüentler girdiğinde tautomerleşme dengesi değişmektedir. Bu sonuçlarla birlikte tautomerik dengenin hangi yöne kaydığını belirlemek için ^1H NMR spektroskopisinden de yararlanıldı. Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR spektrumları farklı çözücüler içinde alınarak azo-hidrazon dengesinin hangi yöne kaydığı belirlenmeye çalışıldı. Bileşik I-**3**'ün ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içinde alındığında, indol halkasındaki hidrojen 8,95 ppm de, DMSO-d_6 içinde alındığında ise 12,83 ppm de gözlemlendi (**Çizelge 5.1**). 3,88 ppm değerindeki bu kaymanın çözücüden mi yoksa tautomerik dengeden mi kaynaklandığını belirlemek için tautomerik denge göstermeyen 2-fenilindol bileşiğinin ^1H NMR spektrumunu DMSO-d_6 içinde alındığında, indol halkasındaki hidrojen 11,43 ppm değerinde gözlemlendi. 2-metil indol'ün CDCl_3 içinde alınan spektrumunda ise bu değer 7,48 ppm'dir [60]. İki değer arasındaki kimyasal kayma farkı 3,95 ppm değerindedir. Bu bileşiklerde tautomerik denge gözlenmeyeceğinden bu kadar büyük bir kayma değerinin kullanılan çözücülerin polarlık farklarından ve DMSO-d_6 'nın hidrojen bağı yapabilecek bir çözücü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

II.seri bileşiklerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde II-**1**, II-**2**, II-**4**, II-**5**, II-**7**, II-**15** ve II-**17** dışındakiler kullanılan tüm çözücüler içinde tek bir absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Absorpsiyon maksimumu

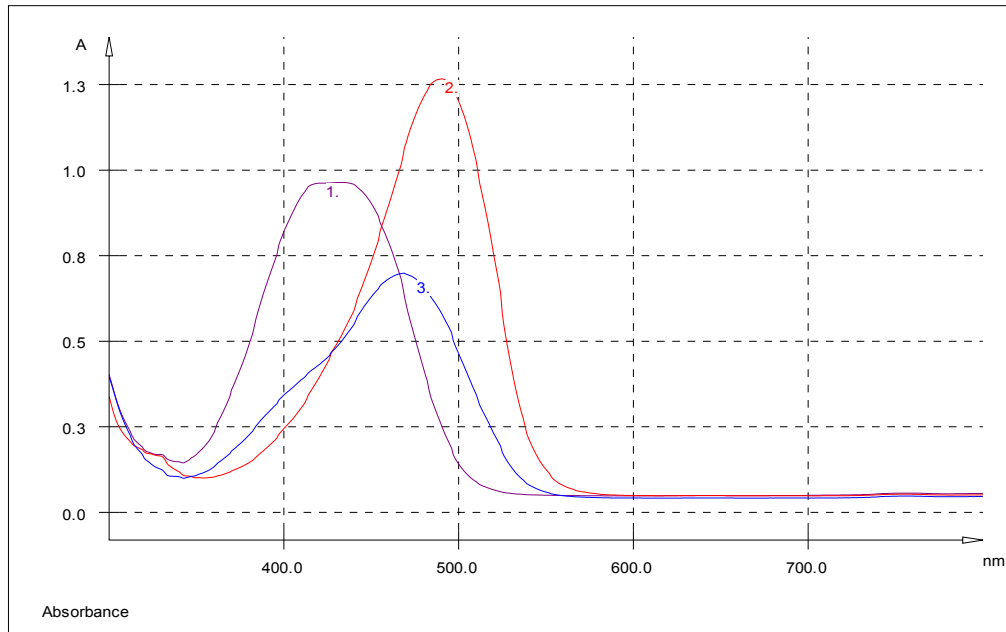
değerlerine bakıldığında genellikle tüm çözücülerde bileşiklerin azo yapısında olduğu görülmektedir. Bununla birlikte **II-11** bileşiğinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları bir izospestik noktadan geçmektedir. Asetonitrildeki absorpsiyon maksimumu bu izospestik noktaya denk gelmektedir. Burada bir azo-hidrazon tautomerik dengesinden söz edilebilir. **II-17** bileşiğinin DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumunda uzun dalga boyuna doğru omuzlanma, DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumunda ise iki absorpsiyon maksimumu görülmektedir. Buradaki tautomerik denge tautomerler ile anyon arasında olabilir. Bu sonuçlarla birlikte tautomerik dengenin hangi yöne kaydığını belirlemek için ^1H NMR spektroskopisinden de faydalandık. Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarını farklı çözücüler içerisinde azo-hidrazon dengesinin hangi yöne kaydığını belirledik. Bileşik **II-7**'ün ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içinde alındığında indol halkasındaki hidrojenin 9,21 ppm'de gözlenirken, aynı bileşiğin DMSO-d_6 içindeki spektrumunda 13,22 ppm'de gözlenmektedir (**Çizelge 5.2**). 4,01 ppm gibi büyük bir kayma değerinin kullanılan çözücülerin polarlık farklarından ve DMSO-d_6 'nın hidrojen bağı yapabilecek bir çözücü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bileşik **II-3** ve **II-14**'ün ^1H NMR spektrumları DMSO-d_6 ve $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ karışımı içinde alınmıştır (**Çizelge 5.2**). Bileşik **II-3** ve **II-14**'ün $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$ karışımı içinde alınan ^1H NMR spektrumlarında görülen geniş bandların N-H indol protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu tür tautomerik dengelerin daha iyi anlaşılması için bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının asit-baz ile değişimi de incelendi.

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan KOH ve HCl (0,1 M KOH veya 0,1 M HCl) ilave edildiğinde alınan

spektrumları verilmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8’de özetlenmektedir.

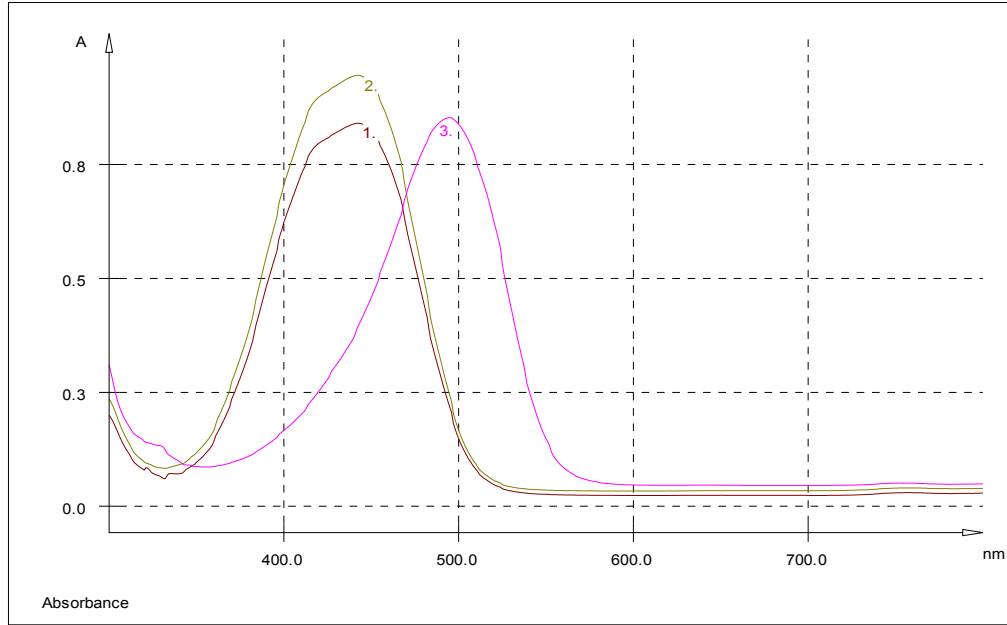
Bileşik I-1’in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.149’da görülmektedir. Bileşik I-1’in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



Şekil 5.149. Bileşik I-1’in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

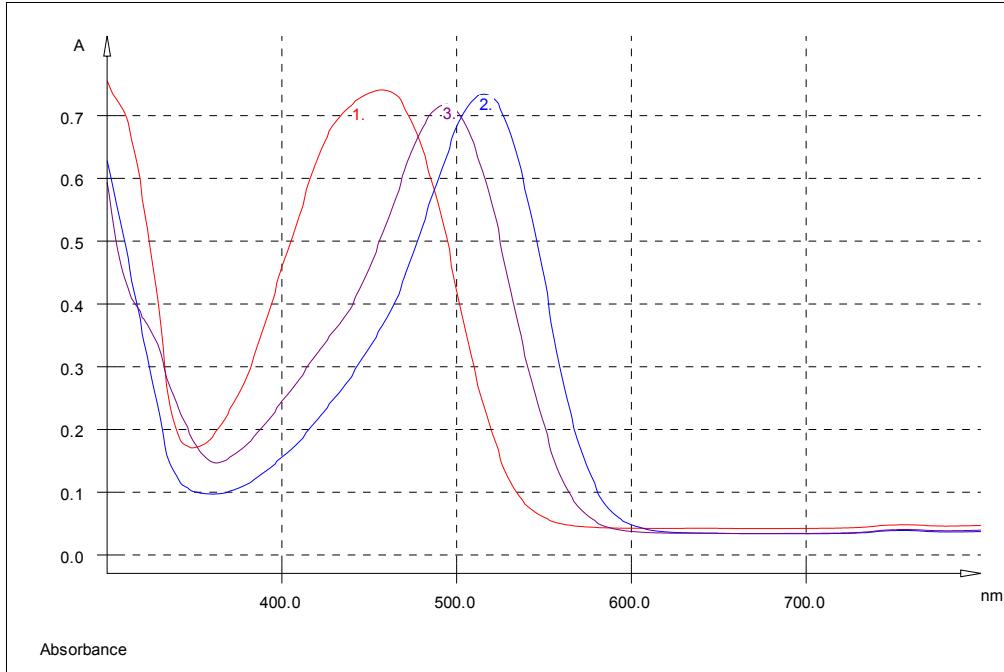
Bileşik I-2’in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.150’de görülmektedir. Bileşik I-2’in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre

batokromik kayma göstermektedir buna karşın KOH çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



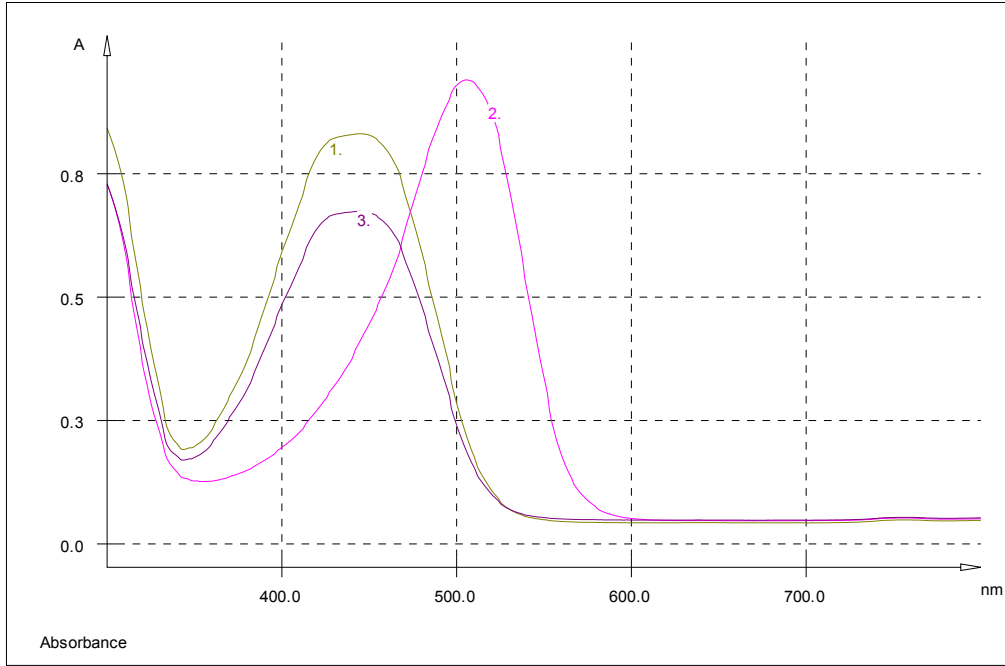
Şekil 5.150. Bileşik I-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

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 5.151'de görülmektedir. Bileşik I-3'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



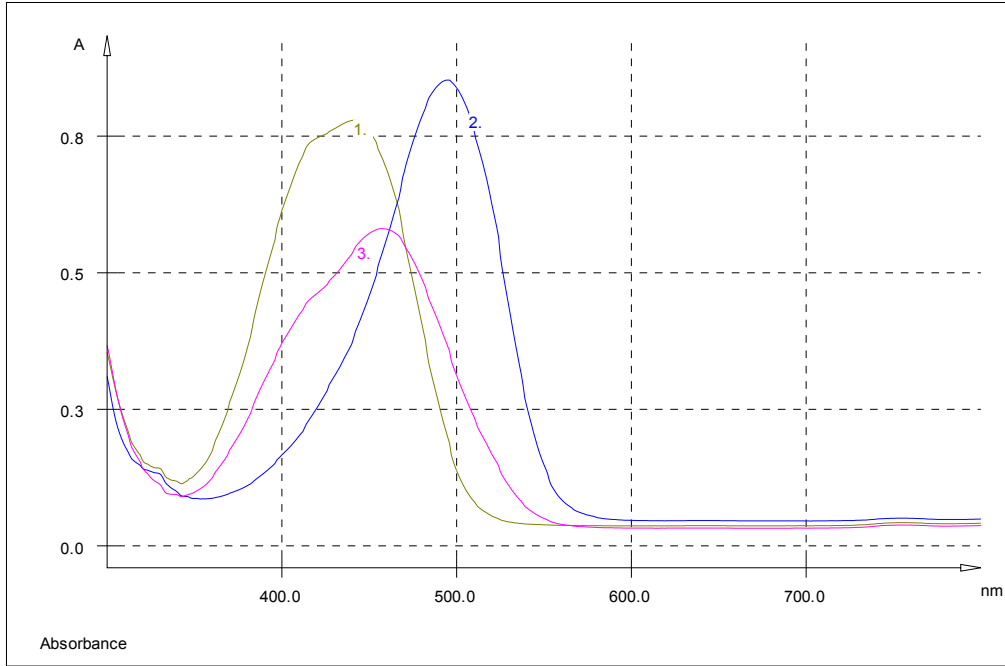
Şekil 5.151. Bileşik I-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

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 5.152'de görülmektedir. Bileşik I-4'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir buna karşın KOH çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



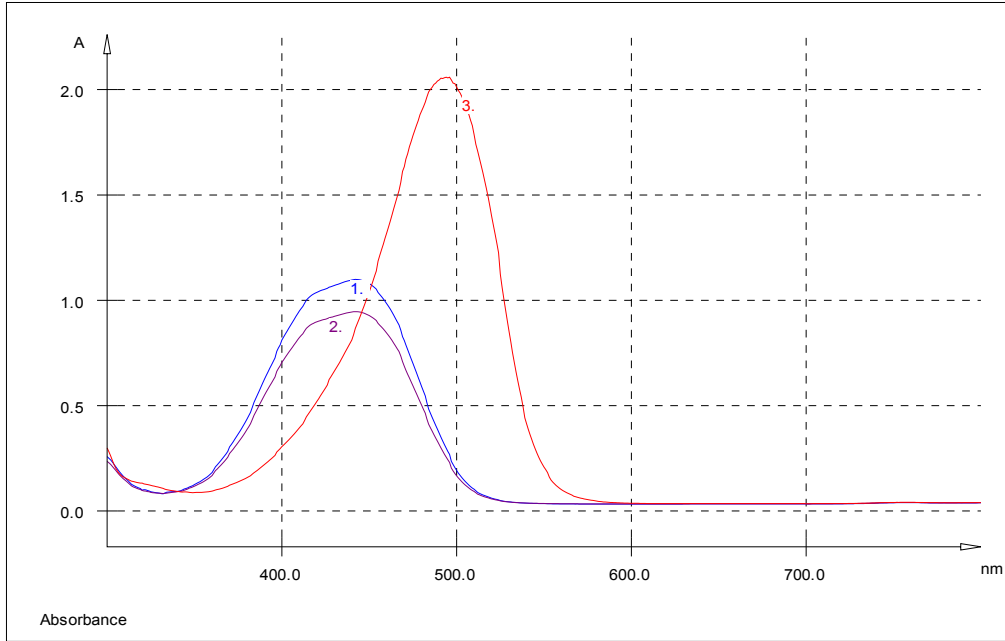
Şekil 5.152. Bileşik I-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.153'de görülmektedir. Bileşik I-5'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



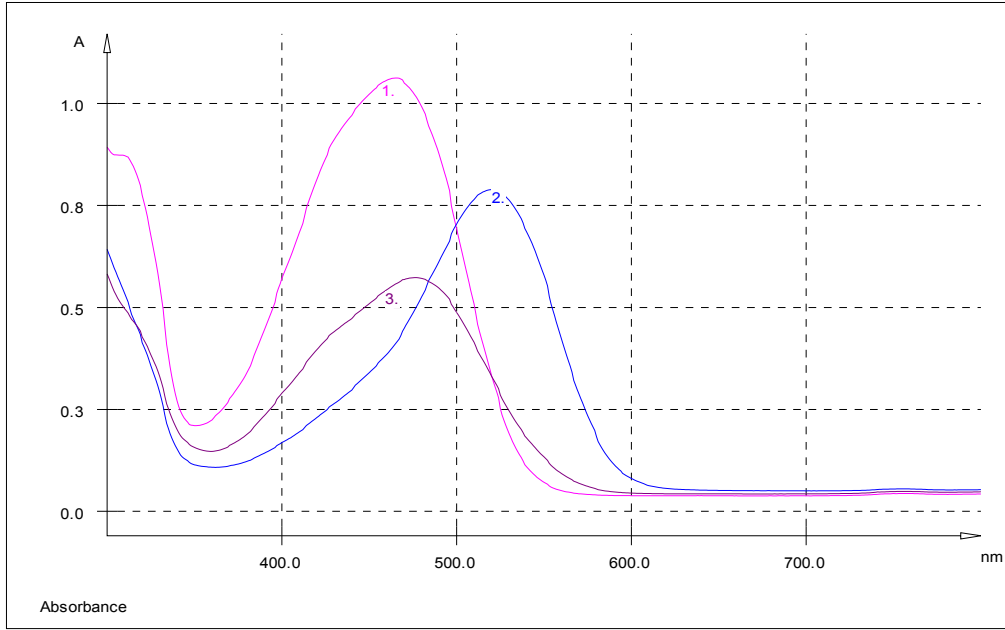
Şekil 5.153. Bileşik I-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.154'de görülmektedir. Bileşik I-6'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir buna karşın KOH çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



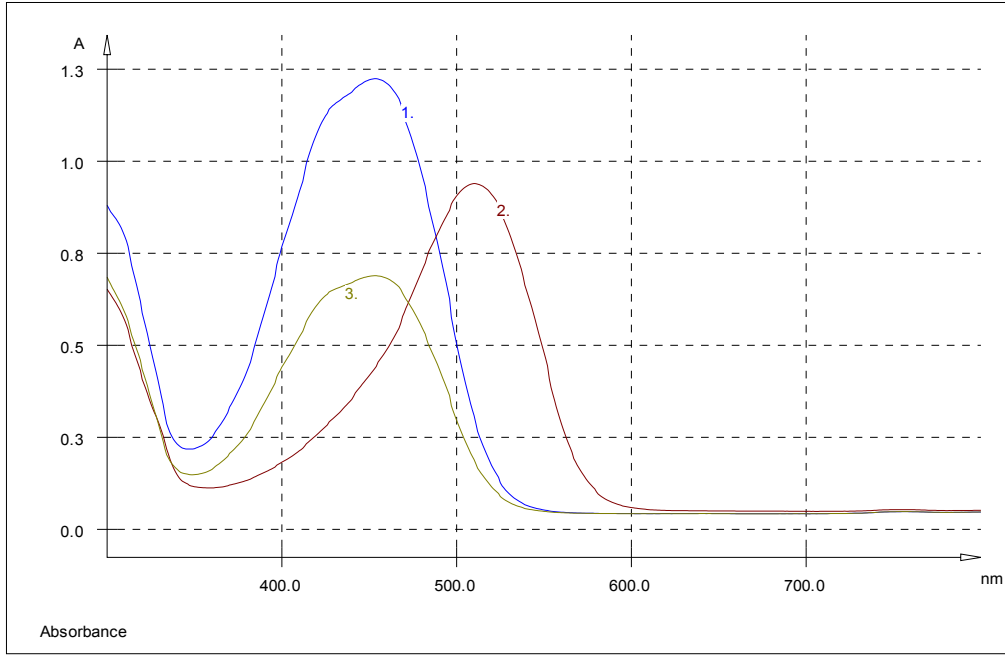
Şekil 5.154. Bileşik I-6'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

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 5.155'de görülmektedir. Bileşik I-7'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



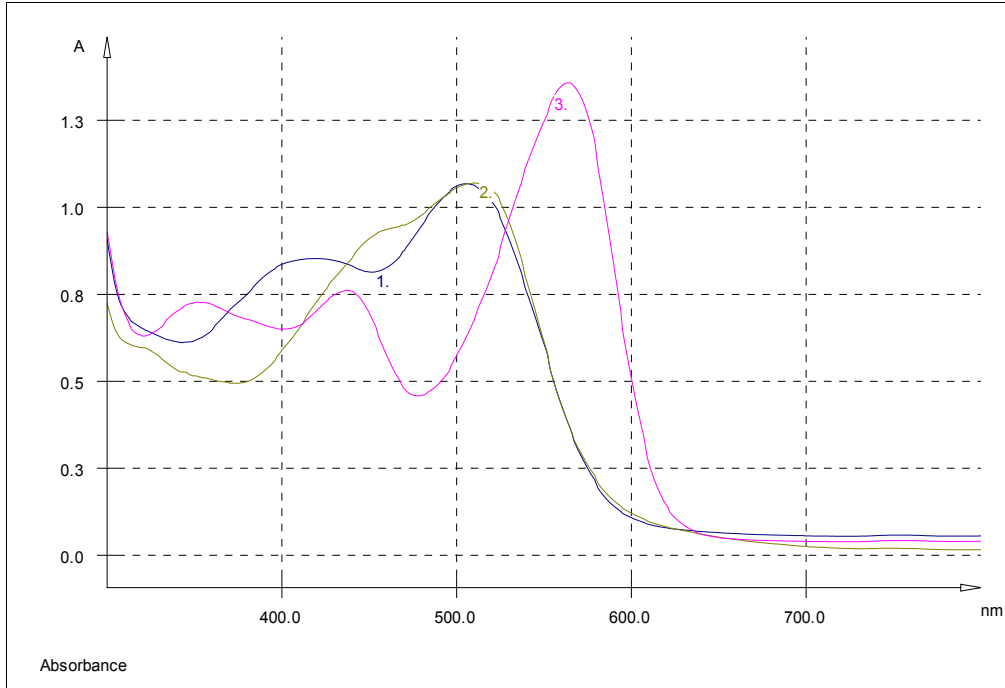
Şekil 5.155. Bileşik I-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-8'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.156'da görülmektedir. Bileşik I-8'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir buna karşın KOH çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir.



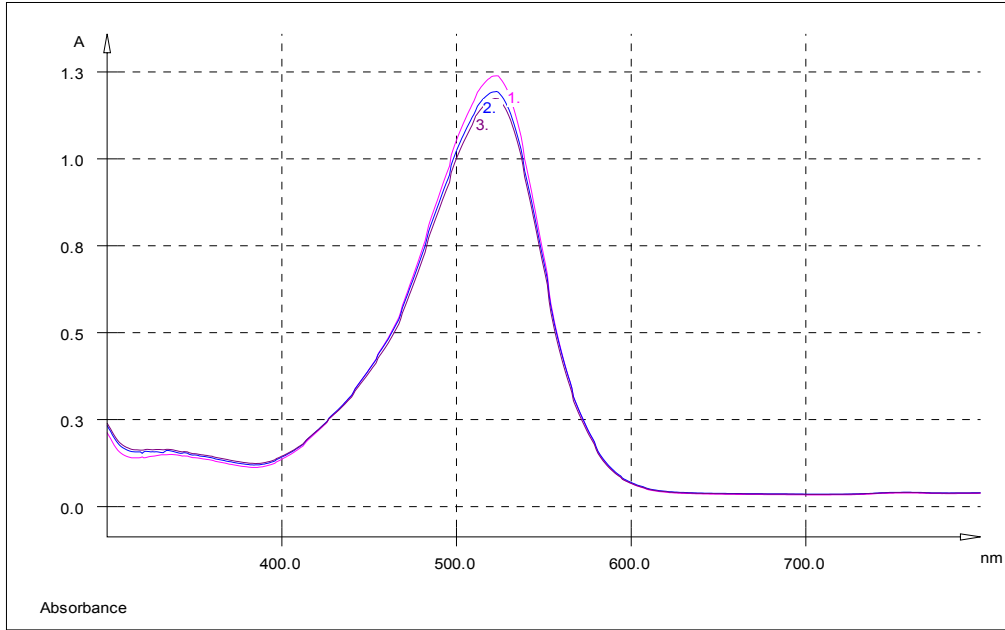
Şekil 5.156. Bileşik I-8'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-9'in metanol içinde ve bu çözeltinin içerisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.157'de görülmektedir. Bileşik I-9'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilavesinde absorpsiyon maksimumunda bir değişiklik gözlenmemektedir fakat metanol içindeki kısa dalga boyunda gözlenen omuzlanma kaybolmuş bunun yerine omuzlanmadan daha kısa dalga boyunda bir absorpsiyon maksimumu gözlenmiştir.



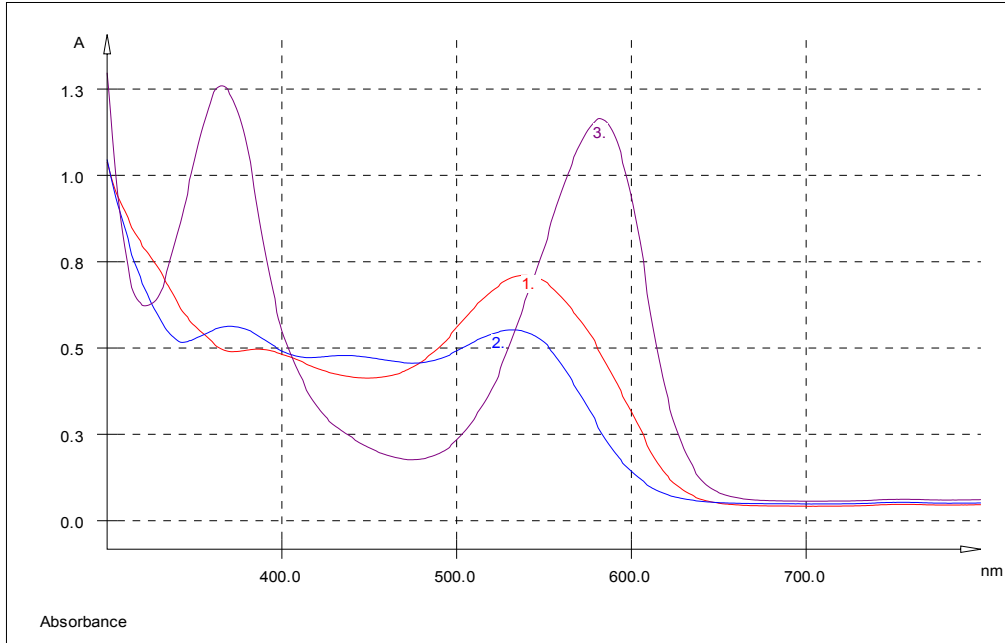
Şekil 5.157. Bileşik I-9'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-10'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.158'de görülmektedir. Bileşik I-10'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.



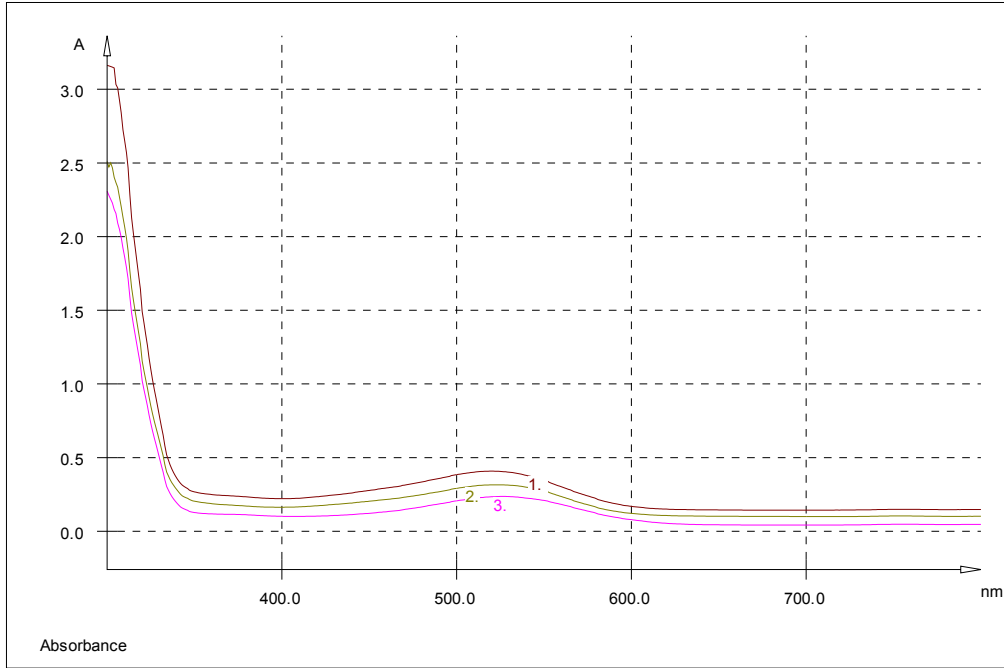
Şekil 5.158. Bileşik I-10'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

Bileşik I-11'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.159'da görülmektedir. Bileşik I-11'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde batokromik kayma ile birlikte iki maksimum gözlenmiştir. Bileşik I-11'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.



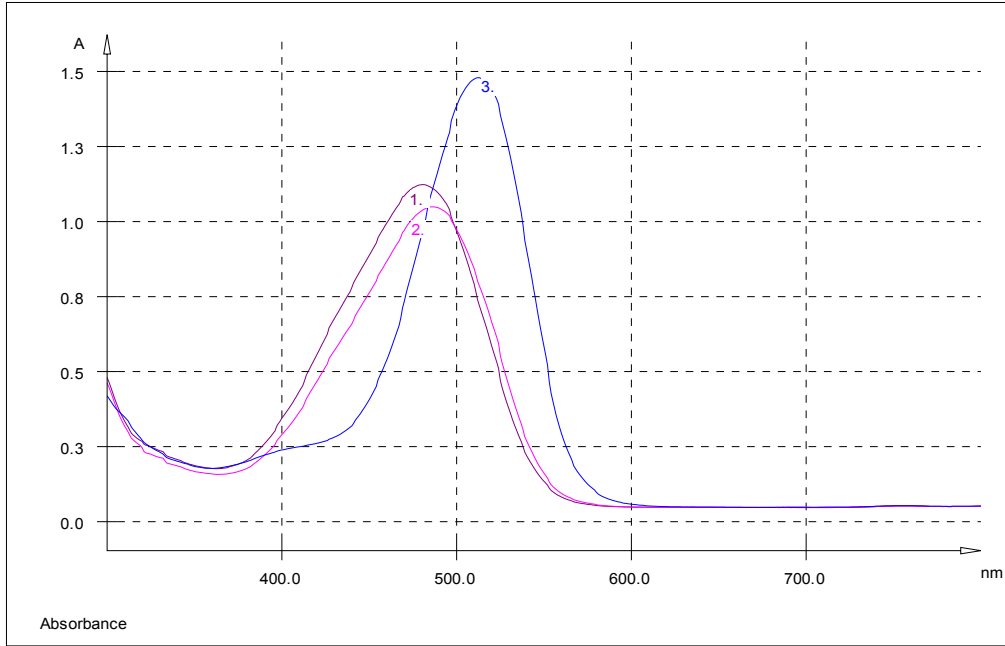
Şekil 5.159. Bileşik I-11'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-12'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.160'da görülmektedir. Bileşik I-12'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.



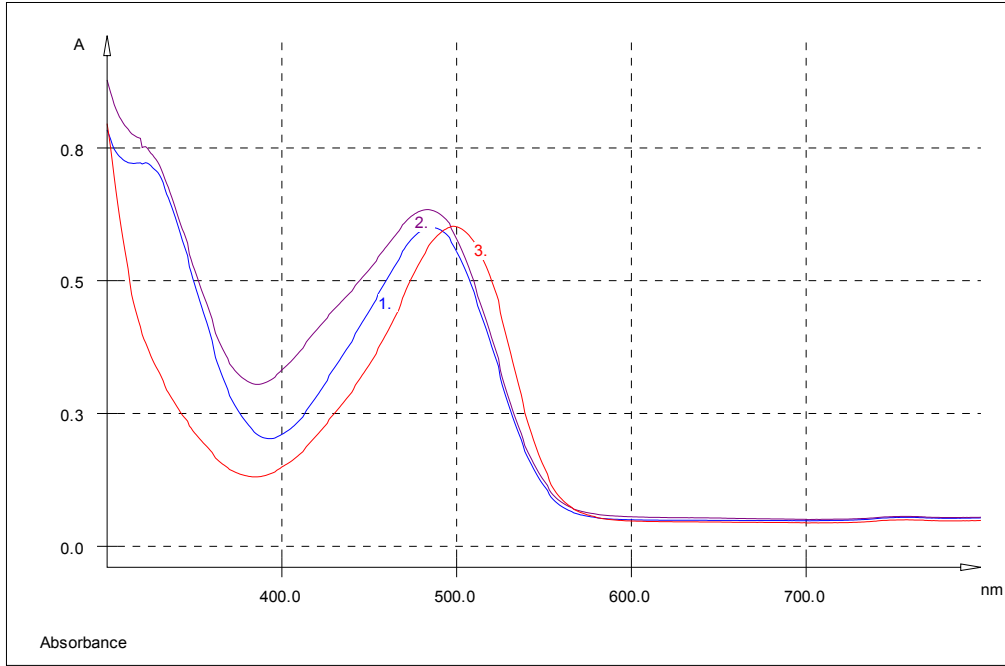
Şekil 5.160. Bileşik I-12'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-13'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.161'de görülmektedir. Bileşik I-13'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde batokromik kayma gözlenmiştir. Bileşik I-13'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise az miktarda batokromik kayma gözlenmiştir.



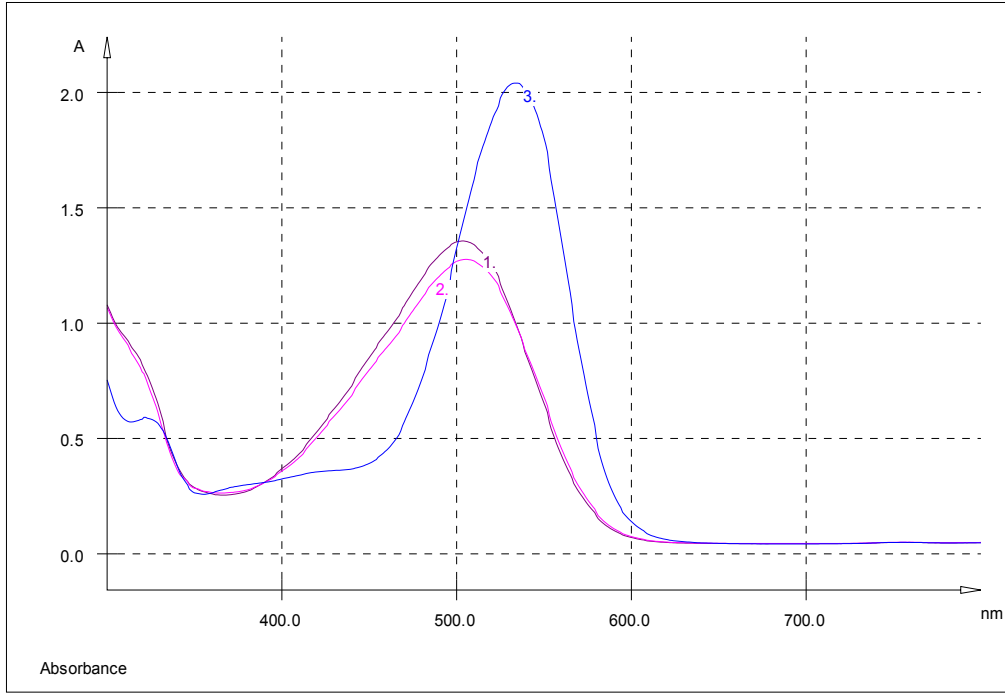
Şekil 5.161. Bileşik I-13'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-14'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.162'de görülmektedir. Bileşik I-14'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise az miktarda batokromik kayma gözlenmiştir.



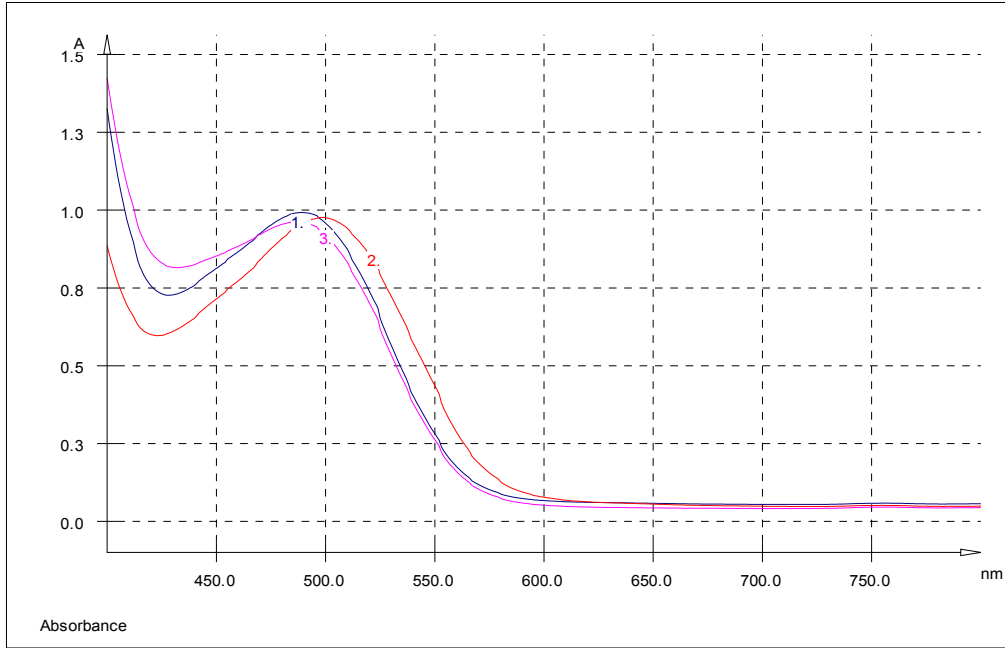
Şekil 5.162. Bileşik I-14'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

Bileşik I-15'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.163'de görülmektedir. Bileşik I-15'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl ilave edildiğinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken 0,1 M KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise az miktarda batokromik kayma gözlenmiştir.



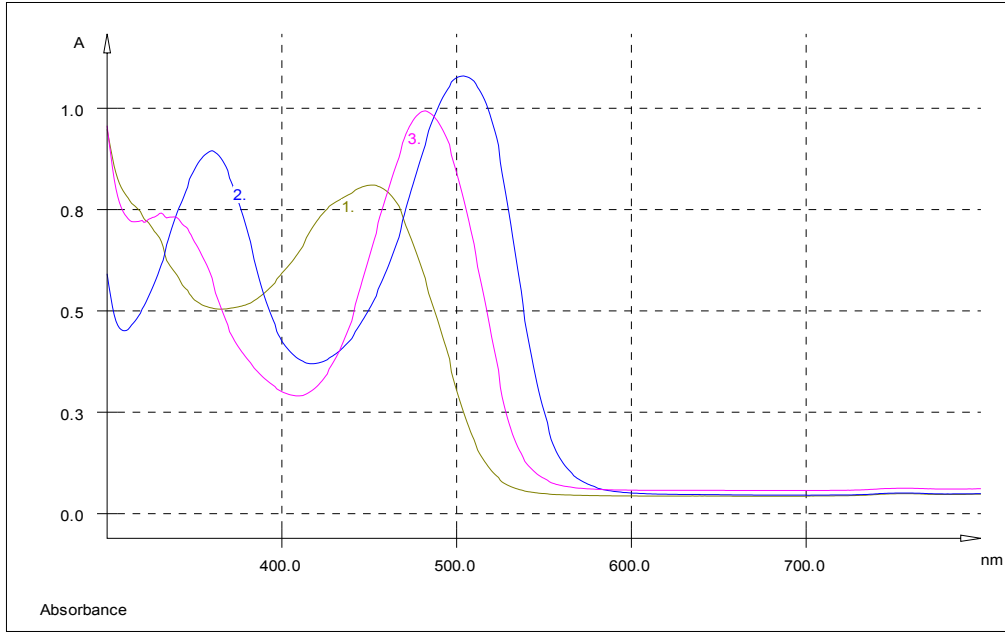
Şekil 5.163. Bileşik I-15'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik I-16'nın metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.164'de görülmektedir. Bileşik I-16'nın metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise az miktarda batokromik kayma gözlenmiştir.



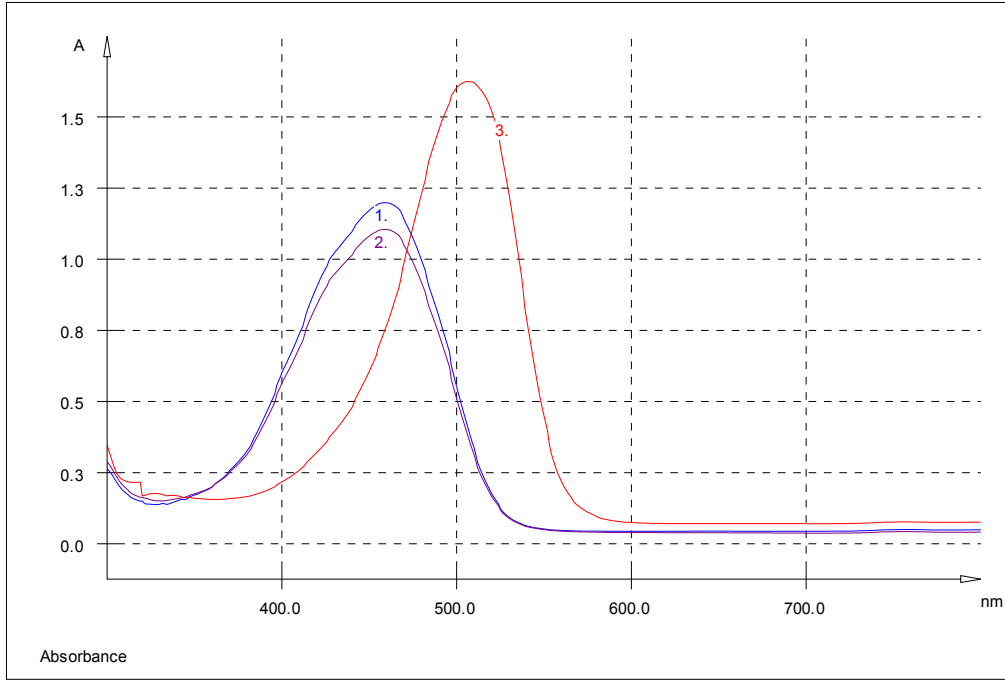
Şekil 5.164. Bileşik I-16'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.165'de görülmektedir. Bileşik II-1'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumu batokromik kaymıştır. Bileşik II-1'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma ile birlikte iki maksimum gözlenmiştir.



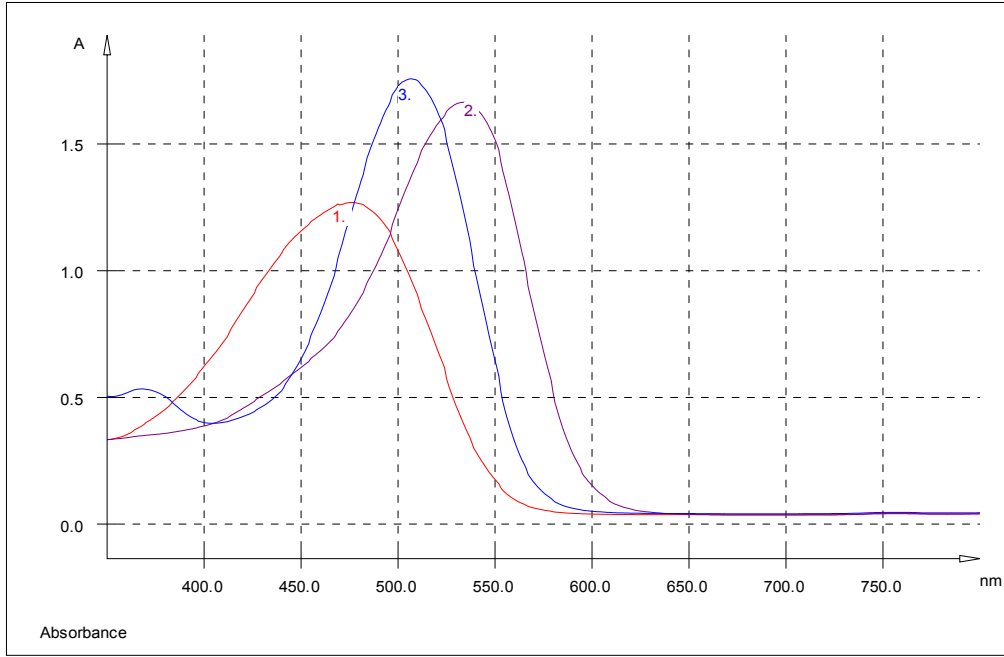
Şekil 5.165. Bileşik II-1'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.166'da görülmektedir. Bileşik II-2'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-2'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



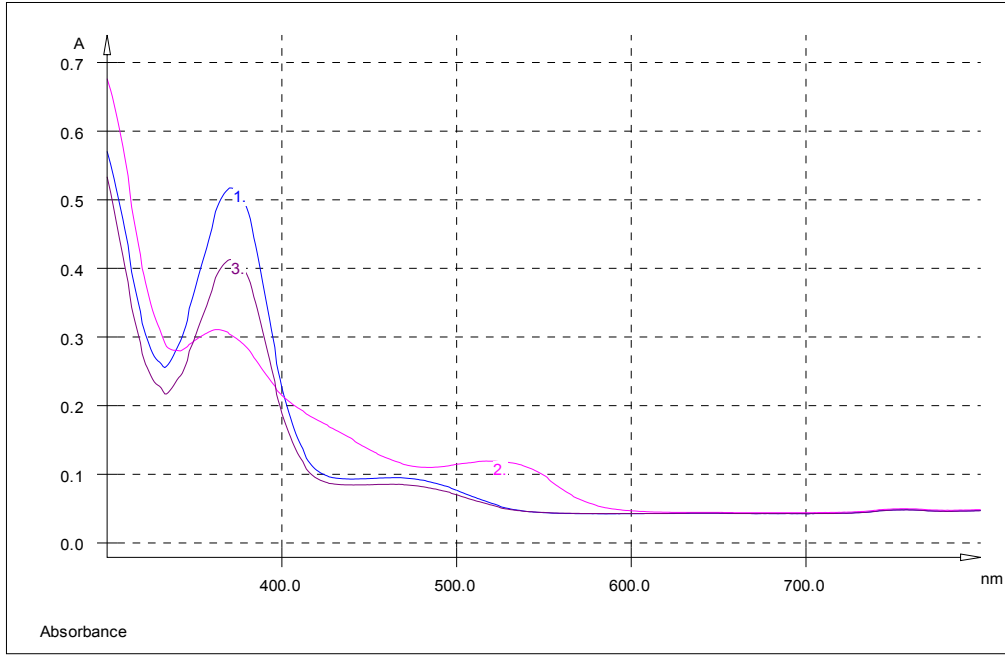
Şekil 5.166. Bileşik II-2'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

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 5.167'de görülmektedir. Bileşik II-3'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



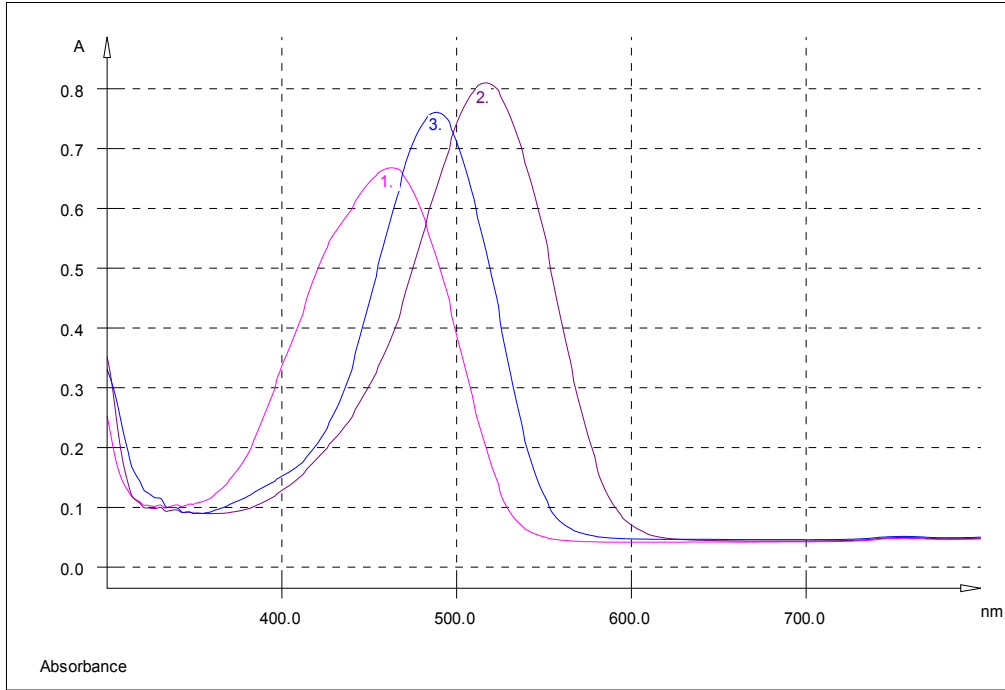
Şekil 5.167. Bileşik II-3'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.168'de görülmektedir. Bileşik II-4'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-4'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma ile birlikte iki maksimum görülmüştür.



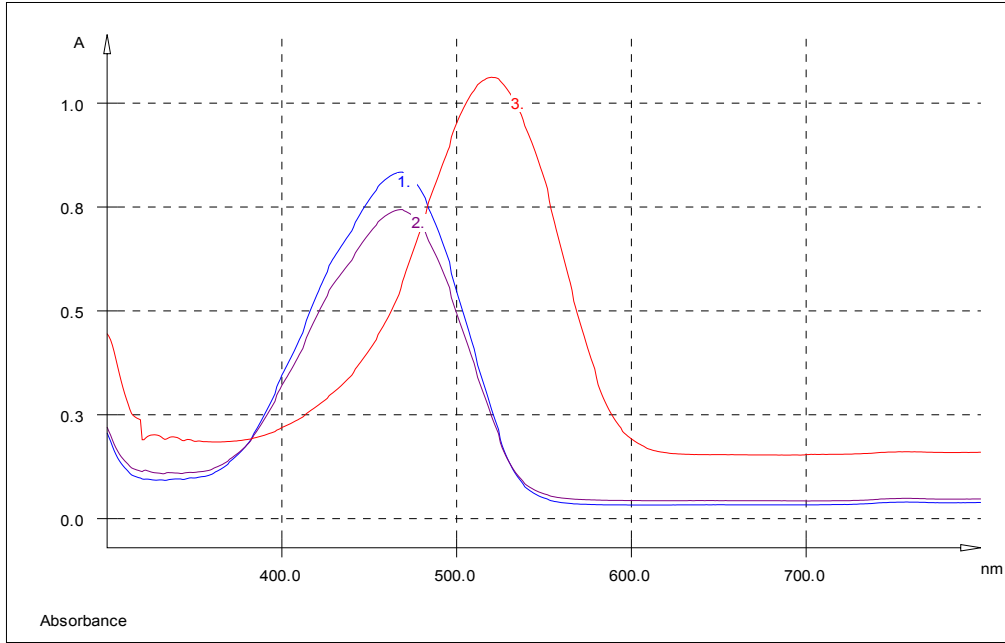
Şekil 5.168. Bileşik II-4'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

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 5.169'da görülmektedir. Bileşik II-5'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



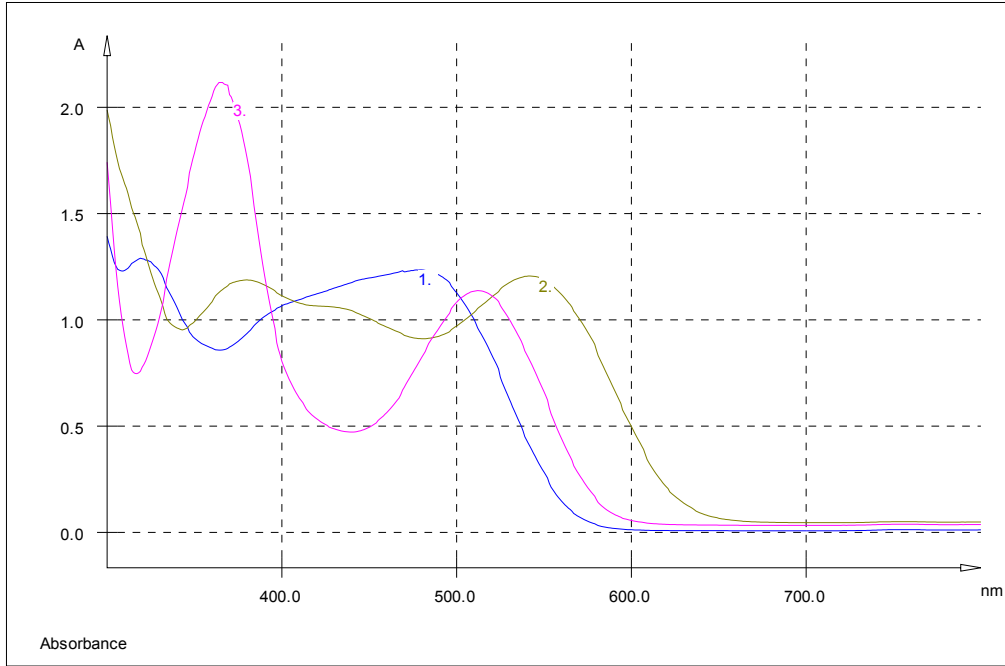
Şekil 5.169. Bileşik II-5'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-6'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.170'de görülmektedir. Bileşik II-6'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-6'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



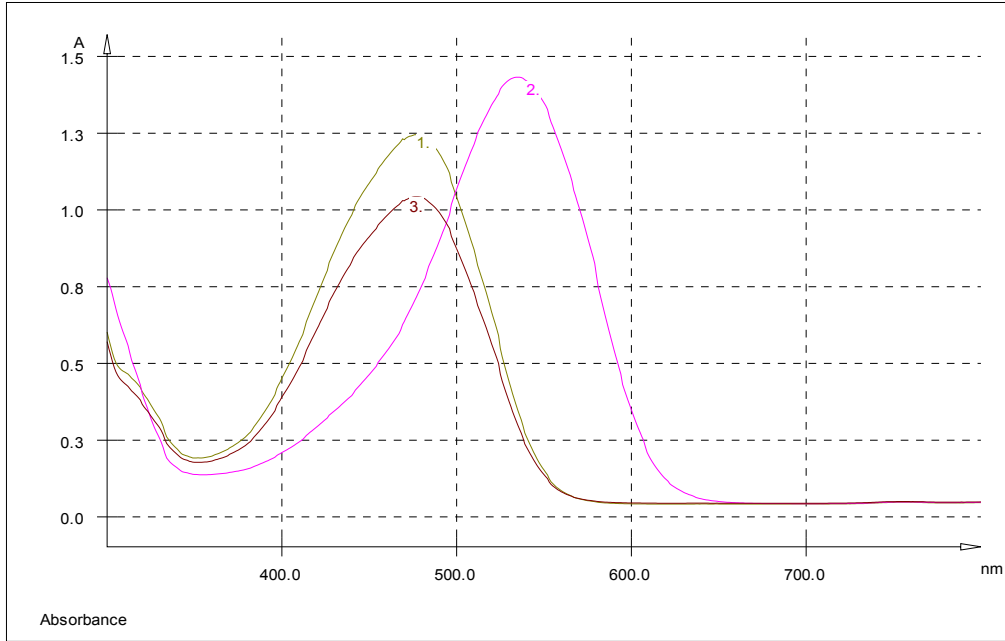
Şekil 5.170. Bileşik II-6'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

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 5.171'de görülmektedir. Bileşik II-7'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma ile birlikte iki maksimum göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



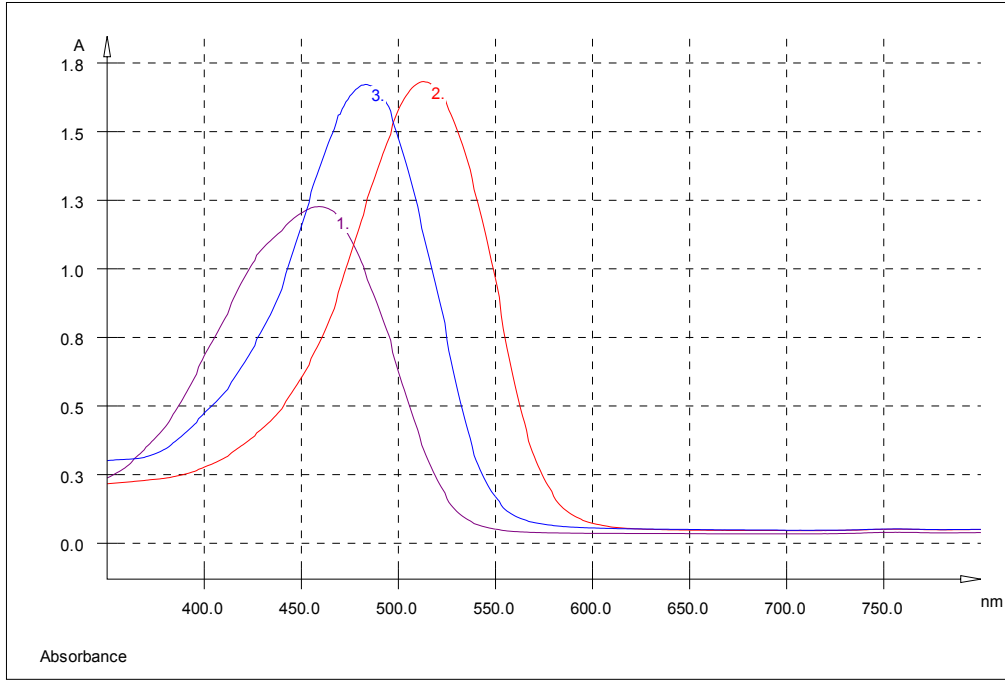
Şekil 5.171. Bileşik II-7'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-8'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.172'de görülmektedir. Bileşik II-8'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-8'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



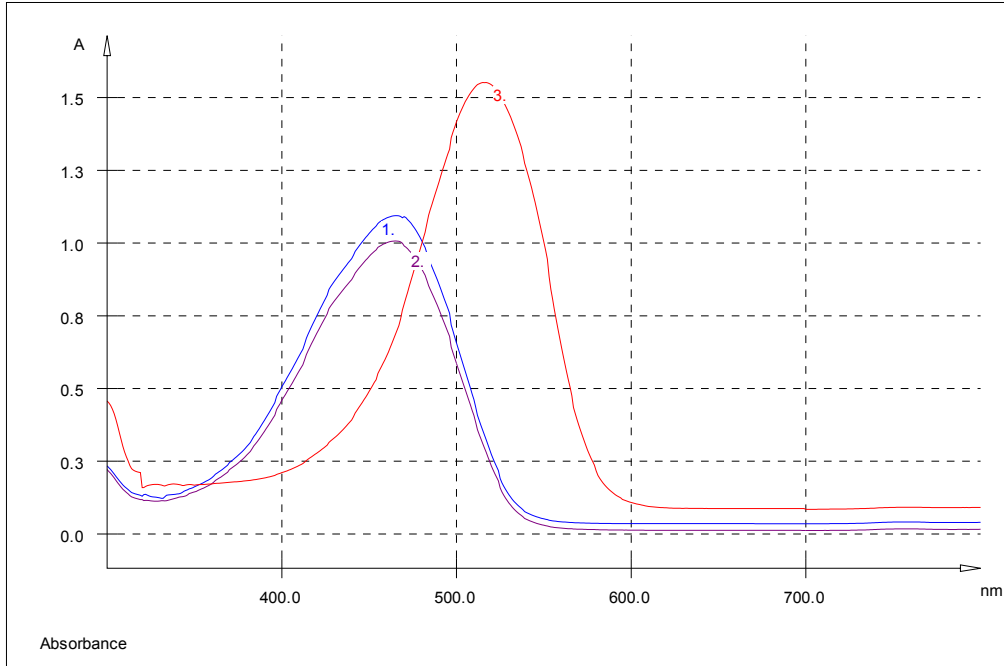
Şekil 5.172. Bileşik II-8'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-9'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.173'de görülmektedir. Bileşik II-9'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma ile birlikte iki maksimum göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



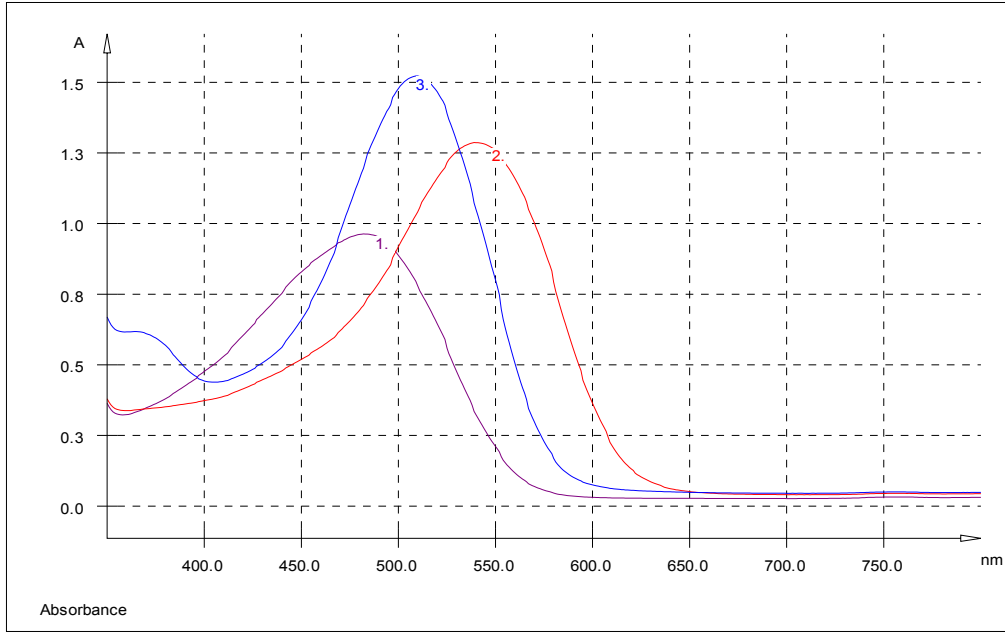
Şekil 5.173. Bileşik II-9'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-10'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.174'de görülmektedir. Bileşik II-10'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-10'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



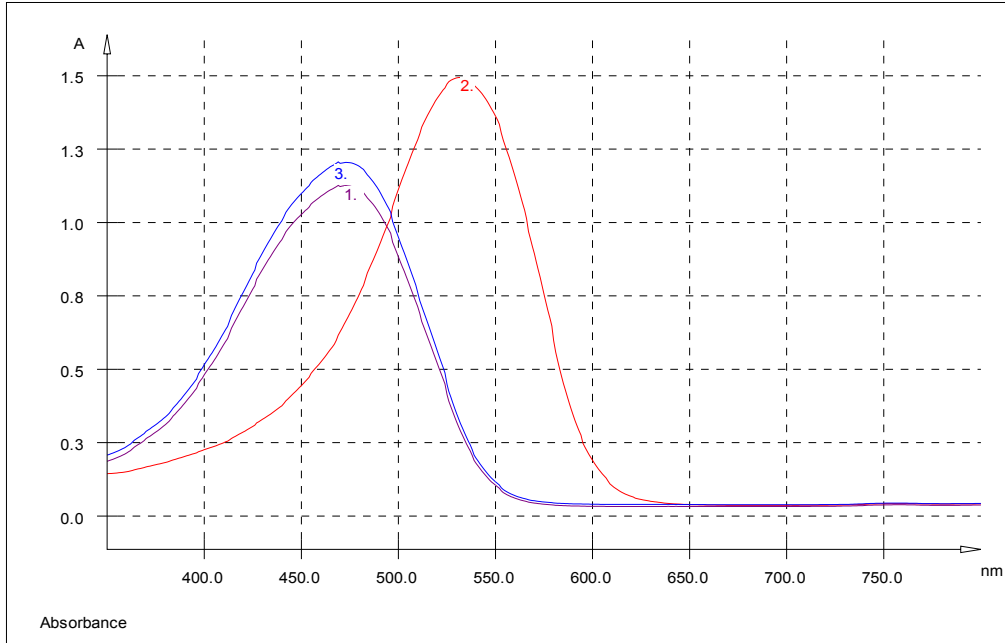
Şekil 5.174. Bileşik II-10'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+KOH 3.Metanol+HCl

Bileşik II-11'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.175'de görülmektedir. Bileşik II-11'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma ile birlikte iki maksimum göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



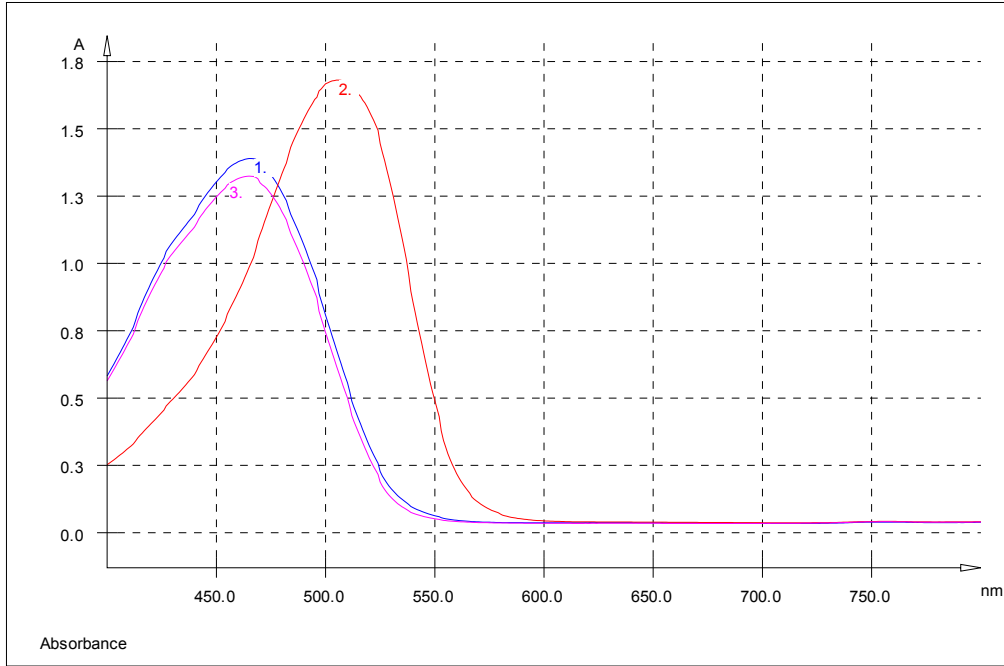
Şekil 5.175. Bileşik II-11'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-12'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.176'da görülmektedir. Bileşik II-12'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-12'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



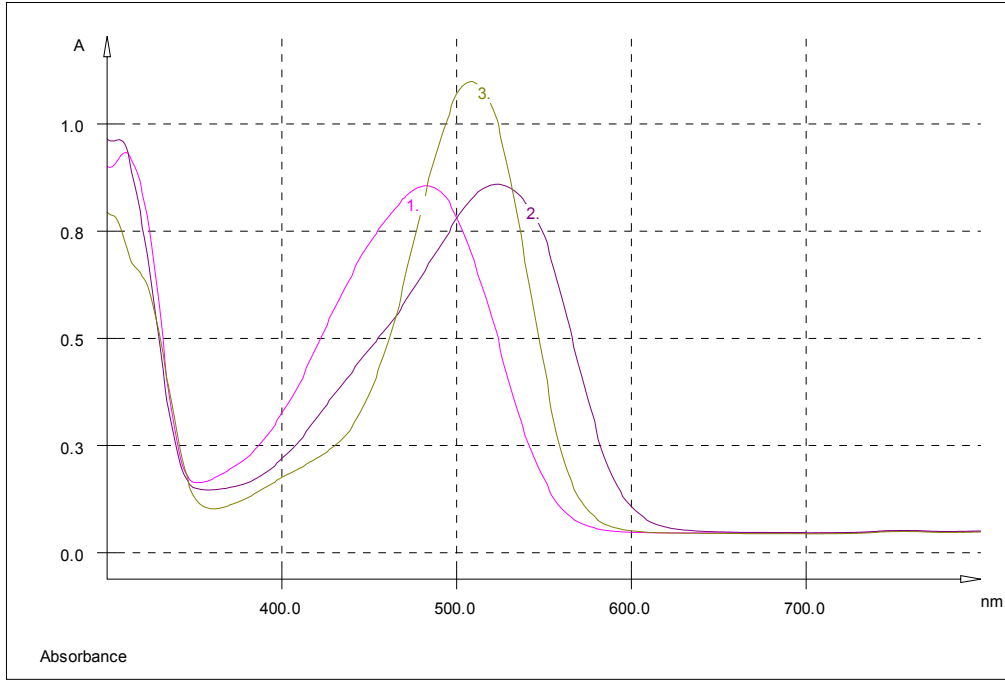
Şekil 5.176. Bileşik II-12'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-13'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.177'de görülmektedir. Bileşik II-13'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-13'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



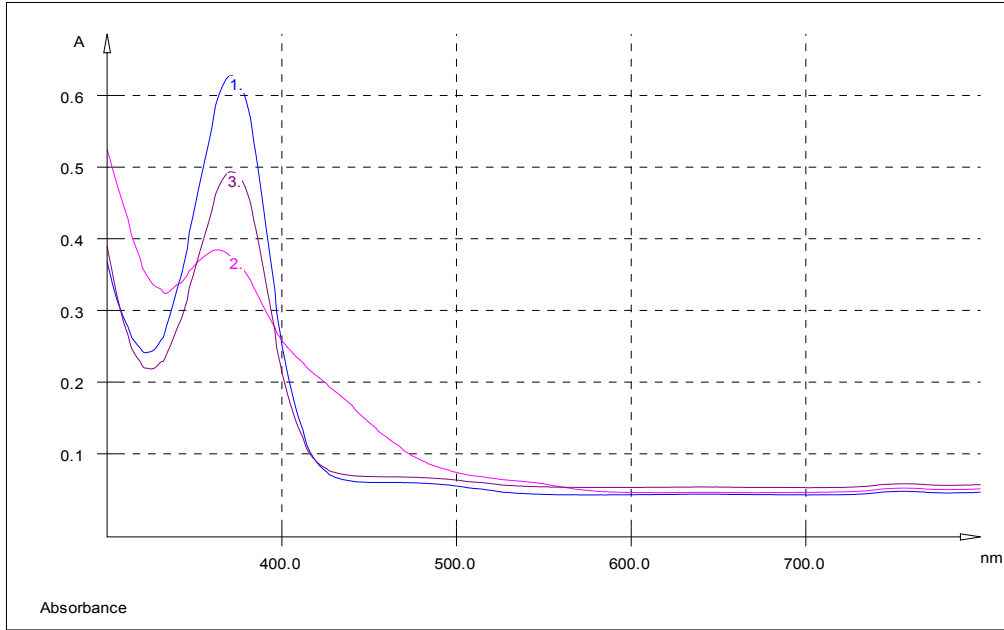
Şekil 5.177. Bileşik II-13'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-14'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.178'de görülmektedir. Bileşik II-14'in metanol içindeki çözeltisine çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantları, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre batokromik kayma ile birlikte iki maksimum göstermektedir. HCl çözeltisi ilave edildiğinde oluşan batokromik kayma miktarı, KOH çözeltisi ilavesindeki batokromik kayma miktarından daha fazladır.



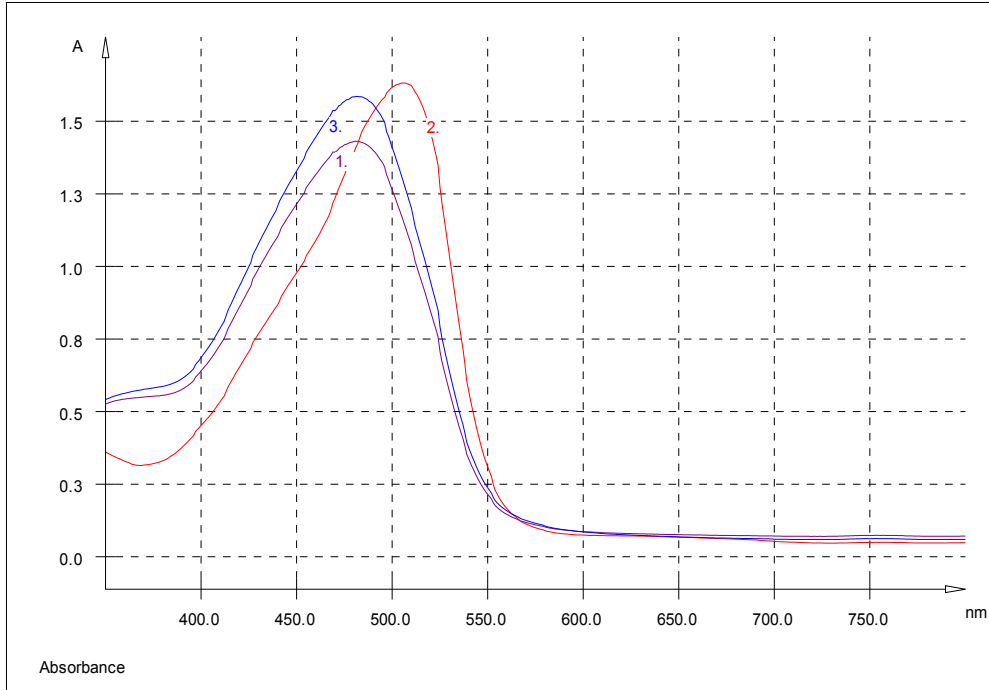
Şekil 5.178. Bileşik II-14'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-15'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.179'da görülmektedir. Bileşik II-15'in metanol içindeki çözeltisine çözeltisine 0,1 M KOH ve 0.1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bantlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.



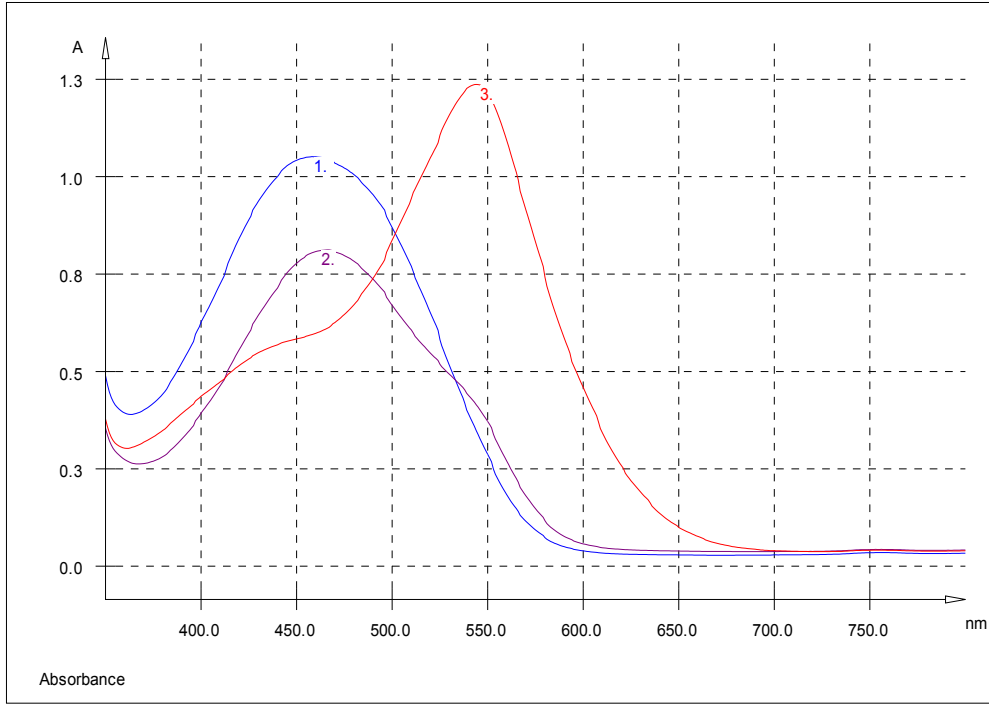
Şekil 5.179. Bileşik II-15'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-16'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.180'de görülmektedir. Bileşik II-16'in metanol içindeki çözeltisine çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-16'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise batokromik kayma görülmüştür.



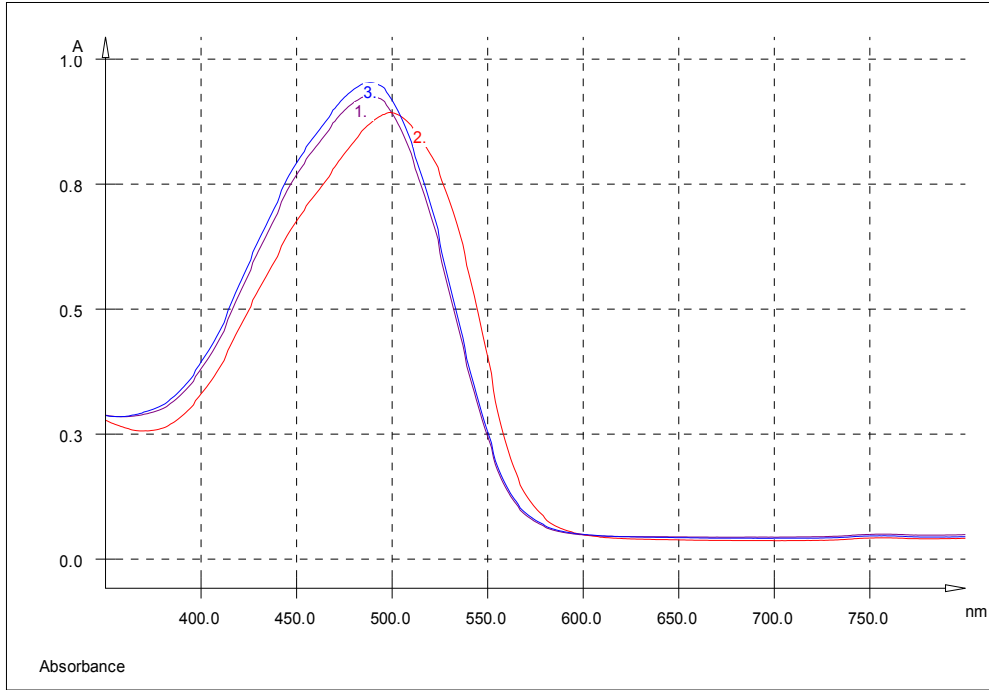
Şekil 5.180. Bileşik II-16'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-17'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.181'de görülmektedir. Bileşik II-17'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-17'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon maksimumunun batokromik kayması ile birlikte kısa dalga boyunda bir omuzlanma görülmüştür.



Şekil 5.181. Bileşik II-17'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Bileşik II-18'in metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 5.182'de görülmektedir. Bileşik II-18'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bileşik II-18'in metanol içindeki çözeltisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edildiğinde ise absorpsiyon maksimumu çok az batokromik kayma göstermiştir.



Şekil 5.182. Bileşik II-18'in metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi 1.Metanol 2.Metanol+HCl 3.Metanol+KOH

Çizelge 5.5. Bileşiklerin (I 1-16) metanol içine asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)

Bileşik no	Metanol	Metanol+KOH	Metanol+HCl
I-1	419,439o	467	492
I-2	444,419o	436	487
I-3	459	496	517
I-4	444	444	506
I-5	444,418o	459,417o	496
I-6	443,417o	441,417o	495
I-7	464	477	521
I-8	453	454	512
I-9	509,420o	565,438,357	510,459o
I-10	522	521	523
I-11	539,387	583,367	535,440,372
I-12	522	527	530
I-13	480	513	489
I-14	484	484	498
I-15	504	533	505
I-16	474	475	500

o,omuz

Çizelge 5.6. Bileşiklerin (II 1-18) metanol içine asit-baz eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerlerindeki değişim (nm)

Bileşik no	Metanol	Metanol+KOH	Metanol+HCl
II-1	452	482	504,360
II-2	460	459	507
II-3	477	507	533
II-4	469,372	463,370	527,363
II-5	464,431o	488	517
II-6	467	467	519
II-7	480,403o	514,365	543, 379,434o,
II-8	477	477	536
II-9	460	483	513
II-10	465	464	517
II-11	483	509	541
II-12	474	475	531
II-13	466	465	507
II-14	484	507	525
II-15	477,372	478,374	365
II-16	481	483	506
II-17	460	544,438o	467
II-18	489	488	499

o,omuz

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkisi değerlendirildiğinde, genel olarak bileşiklerin büyük bir kısmının absorpsiyon spektrumlarının asit ve baza karşı duyarlı olduğu gözlenmektedir. Model bileşikler azo-hidrazon tautomerleşmesi göstermediğinden dolayı absorpsiyon spektrumları baza karşı duyarlı değildirler, buna karşılık aside karşı çok duyarlı oldukları görülmüştür.

I.seri bileşiklerde metanol içindeki çözeltiler üzerine asit eklendiğinde bileşik **I-10**, **I-11** ve **I-15** dışındaki tüm bileşiklerde batokromik kayma gözlenmiştir. Asidik ortamda bileşiklerin tiyazol halkasındaki azot üzerinden protonlanarak katyonik forma dönüştüğü düşünülmektedir. Bu kayma tiyazol halkasının 5-konumunda kuvvetli elektron çeken sübstitüentler bulunan bileşiklerin çok az etkilendiğini göstermektedir. Ancak bileşik **I-9** ve **I-11**'in dışındaki tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. Bileşik **I-9** ve **I-11**'in absorpsiyon spektrumunda gözlenen maksimumlar ve omuzlanma bir denge varlığını göstermektedir. Bu denge, tautomerler ile katyonik form arasında olabilir. Bileşiklerin metanol içerisindeki çözeltileri üzerine baz eklendiğinde model bileşikler dışındaki tüm bileşiklerde batokromik kayma gözlenmiştir. Bazik ortamda indol azotundaki hidrojenin iyonlaşarak rezonans kararlılığı olan bir anyon oluşturduğu düşünülmektedir. Bu kayma tiyazol halkasının 5-konumunda kuvvetli elektron çeken sübstitüentler içeren bileşiklerde çoktur. Bileşik **I-5**'in bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumunda iki maksimum gözlenirken, **I-9**'un absorpsiyon spektrumunda ise üç maksimum gözlenmektedir. Bu bir denge varlığını göstermektedir. Bu denge tautomerler ile anyon arasında olabilir.

II.seri bileşiklerin metanoldeki çözeltilerine asit eklendiğinde bileşik **II-15** dışındaki tüm bileşiklerde batokromik kayma gözlenmiştir. Diğer taraftan bileşik **II-1**, **II-4** ve **II-7**'nin dışındaki tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında tek maksimum gözlenmiştir. Bileşik **II-1**, **II-4** ve **II-7**'nin absorpsiyon spektrumundaki gözlenen iki maksimum veya omuzlanma bir

dengenin varlığını göstermektedir. Bu denge tautomerler ile katyonik form arasında olabilir. Bileşiklerin metanol içerisindeki çözeltileri üzerine baz eklendiğinde model bileşiklerden elde edilen bileşiklerin dışındaki tüm bileşiklerde batokromik kayma gözlenmiştir. Bileşik **II-17**'nin bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumunda maksimumla birlikte kısa dalga boyunda omuzlanma, **II-7**'nin absorpsiyon spektrumunda ise iki maksimum gözlenmektedir. Bu bir dengenin varlığını göstermektedir. Bu denge tautomerler ile anyonik form arasında olabilir.

5.4. Bileşiklerin Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

I.seri bileşiklerde tiyazol halkasına 5-konumunda zayıf elektron veren $-CH_3$ grubunun bağlanması, tüm çözücülerde çok az batokromik kaymaya neden olurken, tiyazol halkasının 5-konumunda kuvvetli elektron çeken $-NO_2$ grubunun bağlanması çok fazla batokromik kaymaya neden olmuştur. Kuvvetli elektron çeken $-NO_2$ grubunun doğrudan tiyazol halkasına bağlandığı bileşiklerle (**I-9-12**), fenil sülfonil grubu ve fenil halkasında nitro grubu içeren bileşiklerin (**I-13-16**) spektrumları kıyaslandığında **I-9-12** bileşiklerinde daha batokromik kayma gözlenmiştir.

II.seri bileşiklerde benzotiyazol halkası içeren bileşiklerin absorpsiyon maksimumları tüm çözücülerde tiyazol halkası içerenlere (**I.seri**) göre daha batokromik bölgeye kaymıştır. Benzotiyazol halkasının 6- veya 5,6-konumuna elektron veren sübstitüentlerin bağlanması batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzotiyazol halkasına 6-konumunda elektron veren $-OCH_3$ grubunun bağlanması, tüm çözücülerde batokromik kaymaya neden olmaktadır. Benzotiyazol halkasına zayıf elektron çeken $-Cl$ grubunun bulunması **II-15** dışında renkte koyulaşmaya ve batokromik kaymaya neden olmaktadır. **II-15** bileşiği tüm çözücülerde diğer Cl taşıyan bileşiklere göre daha kısa dalga boyunda absorpsiyon yapmakta, metanolde ise iki

maksimum gözlenmektedir. Kısa dalga boyundaki maksimumun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu düşünülmektedir. Benzotiyazol halkasına kuvvetli elektron çeken $-\text{NO}_2$ grubunun katılması renkte koyulaşmaya ve batokromik kaymaya neden olmaktadır.

I.seri ve II.seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları karşılaştırıldığında 2-aminobenzotiyazol'den (**II.seri**) elde edilen bileşiklerin absorpsiyon maksimumları daha uzun dalga boyundadır. Buna karşılık I.seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları elektron çeken sübstitüentlerden daha çok etkilenmektedir. Bu sonuç, tiyazol halkasındaki elektronik etkilerin daha kuvvetli olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, I.seri ve II.seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları karşılaştırıldığında indol'ün 2-konumuna metil sübstitüentinin yerine fenil geçtiğinde renkte koyulaşma görülmektedir. 2-fenil indol'den elde edilen boyarmaddeler 2-metil indol'den elde edilenlere göre tüm çözücülerde daha batokromik bölgede absorpsiyon maksimumuna sahiptir ve asit-baz etkisi incelendiğinde, 2-fenil indol'den elde edilen boyarmaddeler asit-baza karşı daha duyarlıdır.

KAYNAKLAR

1. Zollinger, H., "Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **Wiley-VCH**, Zurich (2003).
2. Hunger, K., "Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications", **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.** Weinheim, KGaA; 20-351, (2003).
3. Gordon, P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", **Springer Verlag**, Berlin, Heidelberg, New York, 95-162 (1983).
4. Ertan N, Eydurun F., "The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra" **Dyes and Pigments**;27:313 (1995).
5. Ertan, N., "Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra", **Dyes and Pigments**, 44: 41-48(2000).
6. Hallas G, Choi J H., "Synthesis and Properties of novel aziridiny azo dyes derived from 2-aminothiophenes Part 2: Application of some disperse dyes to polyester fibres ", **Dyes and Pigments** 40:119-129(1999).
7. Towns A D. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components **Dyes and Pigments** 42:3-28(1999).
8. Hallas G. **J Soc Dyers Col** 95:285-294 (1979).
9. Griffiths **J. Rev Prog Coloration** 11:37-57 (1981).
10. Dawson, J.F., "Developments in disperse dyes", **Rev. Prog. Coloration**, 9:25-35 (1978).
11. Dawson, J.F., "Fifty years of disperse dyes", **Rev.Prog. Coloration**, 14:90-97(1978).
12. Weaver, J.F., Shuttleworth, L., 1982, Diazotization of primary aromatic amines, **Dyes and Pigments**, 3:81(1982).
13. Hallas G, Choi J H. "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles", **Dyes and Pigments** 42:249-265(1999).
14. Dickey JB, Towne EB, Bloom MS, Moore WH, Hill HM, Heynemann H, Hedberg DG, Sievers DC, Otis MV. " Azo Dyes from Substituted 2-Aminothiazole " **J. Org. Chem.** 24:187-196(1958).

15. Yen M. S, Wang I. J. "Synthesis and absorption spectra of heterarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes", **Dyes and Pigments** 61:243-250(2004)..
16. Yen M. S., Wang I. J. "A facile syntheses and absorption characteristics of bisheterocyclic aromatic systems Part II: syntheses of 4-(p-substituted)phenyl-2-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiazole derivatives", **Dyes and Pigments** 63:1-9(2004).
17. Yen M. S., Wang I. J. "A facile syntheses and absorption characteristics of bisheterocyclic aromatic systems Part I: syntheses of poly substituted-5-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives" **Dyes and Pigments** 62:173-180(2004).
18. Yen M. S., Wang I. J. "Synthesis and solvent characteristics of bisheteraryl monoazo dyes derived from polysubstituted-2-aminothiophene derivatives" **Dyes and Pigments** 67:183-188(2005).
19. Jackson A H, Prasitpan N, Shannon P V R, Tinker A C. "Electrophilic Substitution in indoles. Part 15: The Reaction between Methylenedioles and p-Nitrobenzenediazonium Fluoroborate" **J. Chem. Soc. Perkin Trans.I** 2543-2551(1987).
20. 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).
21. 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)(Özet).
22. Kurilo G N, Rostova N I, Grinev A N., "Reaction of Mannich bases with aryldiazonium salts" **Zhurnal Organicheskoi Khimii** 14(12):2627(1978) (Özet).
23. Chikvaidze I, Samsoniya S, Narindoshvili T., "Azocoupling reactions of 2-(diphenylmethane-4-yl)indole and 2-(diphenylethane-4-yl)indole" **Bulletin of the Georgian Academy of Sciences** 160(2):272 (1999)(Özet).
24. Binks, J.H., Ridd, J.H., "The Mechanism of the Coupling of Diazonium salts with Heterocyclic Compound", **J.Amer.Chem.Soc.**, 2398-2402(1957).

25. Albar, H.A., Shawali, A.S and Abdaliah, M.A., Substituent effects on azo coupling of indoles, **Can.J.Chem** 2144-2149(1993).
26. Inoue S., Honda H., Abe K., "Basic azo dyes", **Japanese Patent**, Patent No. JP 52008334 B4 (1977) (Özet).
27. Bermes R., Keilhauer H., „Quaternizing of organic dye bases“, **German Patent**, Patent No. DE 2825296 A1 (1979) (Özet).
28. Yamada S., Tsunemitsu K., "Basic dye", **Japanese Patent**, Patent No. JP 47045172 B4 (1972) (Özet).
29. 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) (Özet).
30. Kawai H., Tsunemitsu K., Fujii Y., "Basic azo dyes", **Japanese Patent**, Patent No. JP 50019827 A2 1975, Patent No. JP 58028295 B4 (1983) (Özet).
31. Yamada K., Kenkyusho K. K., "Diazoindole dyes- Esp for dying (co)poly acrilonitrile fibres", **Japanese Patent**, Patent No. JA 7245172-R (1972).
32. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic diazacyanine Dyestuffs", **US Patent**, Patent No. 4104268 (1978).
33. Dorsch H. L., Raue R., "Verfahren zum Färben oder Bedrücken von Textilfasermaterialien mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen", **CH Patentschrift**, Patent No. CH 568441 B5 (1975).
34. Dorsch H. L., Raue R., "Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen", **CH Patentschrift**, Patent No. CH 562853 A5 (1975).
35. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic monoazo dyestuffs", **German Patent**, Patent No. DT 1405313 (1975).
36. Rhyner P., Illy H., "Water-insoluble monoazo dyes", **CH Patentschrift**, Patent No. CH 341248 (1959) (Özet).
37. Dorsch H. L., Raue R., "Cationic diazacyanine dyes", **German Patent**, Patent No. DE 2228147 A1 (1973) (Özet).
38. Lestina, C.J., Regan, T.H., The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled compound, **J.Org.Chem.**, 34(6):1685-1686(1969).

39. Abdel-Megeed, M.F., Studies on pyriylpyrazolone system, spectroscopic studies of tautomeric structure of 4-arylaazo-1-(methyl or phenyl)-3-(3-pyridyl)-2-pyrazolin-5-one, **Spect. Letters**, 20(4):291-306(1987).
40. Yasuda, H., Midorikawa, H., The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes, **J.Org.Chem.**, 31:1722-1725(1966).
41. Karcı F, Ertan N., "Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component " **Dyes and Pigments**;55:99-108 (2002).
42. Karcı F, Ertan N., "Visible absorption spectra of some novel heteroarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone" **Coloration Technology** ;121:153-157 (2005).
43. Karcı F, Ertan N., "Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one(4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra" **Dyes and Pigments**;64:243-249 (2002).
44. Şener İ, Karcı F, Ertan N, Kılıç E., "Synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from 2,4-quinolinediol" **Dyes and Pigments**;70:143-148 (2006).
45. Cheon, K., Park, Y. S., Kazmeier, P. M., Buncel, E., "Studies of azo-hydrazone tautomerism and model compounds", **Dyes and Pigments**, 53:3-14 (2002).
46. Peters, A.T., Gbadamosi, A., "Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano-N-β-hydroxyethylanilin **J.Chem. Teach. Biotechnology**, 53:301-308 (1992).
47. Peters, A.T, Tsatsaroni, E. and Xia, M , "Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles", **Dyes and Pigments**, 20: 41-45 (1992).
48. Peters, A.T, Yang, S.S. and Chisowa, E , "Monoazodisperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles", **Dyes and Pigments**, 28:151-164 (1995).
49. Schawender, H.R., "Heterocyclic azo coupling components" **Dyes and Pigments**, 3: 133-160 (1982).
50. Ho, Y.W., Wang, I.J., "Heterocyclic monoazo derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl) azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives" **Dyes and Pigments**, 29: 117-129 (1995).

51. Malcolm Sainsbury., "Heterocyclic chemistry" Tutorial Chem. Texts **The Royal Society of Chemistry** 97-110(2001).
52. İkizler A., "Heterohalkalı Bileşikler" **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi**, Trabzon, 117-156(1984).
53. Houlihan W.J., "Indoles" The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Wiley-interscience **John Wiley and Sons**, (1972).
54. 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)
55. 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).
56. Joule J.A. and Mills K., "Heterocyclic chemistry" **Blackwell Science**, 319-371(2000).
57. Huges E.D., Ingold C.K., Ridd J.H., "Nitrosation, diazotisation and deamination Part I. Principle, background and metod for the kinetic study of diazotisation", **J.Chem. Soc.**, 1620 (1933).
58. Williams, D.L. "Nitrosation mechanism", **Adv. Phys. Org. Chem.**,19:381(1983).
59. Zollinger H. "Abhängigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokuplung von basenkonzentraion und diazo komponente" **Helv. Chim.Acta**,38:1597-1623,1617,1623 (1955).
60. Pouchert C.J., Jackqlynn B., "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H , FT NMR Spectra" Edition I Volume 3, 121A-160A (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SEFEROĞLU, Zeynel
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11 Haziran 1974 İstanbul
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 232 35 88
 Faks : 0 (312) 232 32 26
 e-mail : znseferoglu@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2006
Yüksek lisans	Hacettepe Üniversitesi /Kimya Bölümü	2001
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği Bölümü	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
1999-2005	Hacettepe Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

1. T. HÖKELEK, S. PATIR and Z. SEFEROĞLU, "Crystal Structure of 1-Benzoyloxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole" Analytical Sciences, 16, 2000, 1367-1368
2. T. HÖKELEK, Z. SEFEROĞLU and N. ERTAN, "2-Amino-4(4-methoxy phenyl)-1,3-thiazole" Acta Cryst., E62, 2006, o1609-o1611

3. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN and F. NURALIN, "2-Amino-5(p-nitrophenylsulfonyl)-1,3-thiazole" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o2634-o2636
4. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN and N. ERTAN, "3-(4-Chlorophenyldiazenyl)-1-methyl-2-phenyl-1H-indole" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o2108-o2110
5. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN and N. ERTAN, "N-{4-[(2-Phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl]phenyl}acetamide" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o3192-o3494
6. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN and N. ERTAN, "Ethyl[2-(2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl]-1,3-thiazol-4-yl]acetate" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o3835-o3837
7. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN, A. SAYLAM and N. ERTAN, "5-(4-Ethoxyphenyldiazenyl)-8-hydroxyquinoline" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o4130-o4131
8. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN, A. SAYLAM and N. ERTAN, "Ethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl]-thiazol-4-yl]acetate" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o5488-o5489
9. Z. SEFEROĞLU, T. HÖKELEK, E. ŞAHİN, M. E. ÇELİK and N. ERTAN, "1,3-Dimethyl-5-(thiazol-2-yl)diazenyl]pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione" *Acta Cryst.*, E62, 2006, o5855-o5857
10. Z. SEFEROĞLU and N. ERTAN, "Studies of synthesis and spectral properties of novel hetarylazo indole dyes", *Russ. J. Org. Chem*, 2007 (Baskıda)
11. A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU and N. ERTAN, "Synthesis of novel hetarylazo indole dyes from some 2-aminothiazole derivatives", *Russ. J. Org. Chem*, 2007 (Baskıda)
12. A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU and N. ERTAN, "Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines", *Dyes and Pigments*, 2006 (Baskıda)
13. Z. SEFEROĞLU and N. ERTAN, "Synthesis of some novel bis hetarylazo disperse dyes and investigation of their absorption spectra", *Heteroatom Chemistry*, 2007 (Baskıda)

Hobiler

Futbol, Yüzme.