

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI İNDOL TÜREVİ BOYARMADELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ABSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ULUTÜRK

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA-2011**

TEZ ONAYI

Mehmet ULUTÜRK tarafından hazırlanan “Bazı İndol Türevi Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:
Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER (İmza)
Ankara Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Raşit ÇALIŞKAN (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ (İmza)
Süleyman Demirel Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Mustafa KUŞCU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. İndol ve İndol Kimyası.....	4
2.2. İndollerin Spektroskopik Özellikleri.....	7
2.3. İndollerin Sentez Yöntemleri	8
2.3.1. Fischer İndol Sentezi.....	8
2.3.2. Buchwald Modifikasyonu ile İndol Sentezi.....	9
2.3.3. Japp-Klinemann Reaksiyonu ile İndol Sentezi	10
2.3.4. Reissert İndol Sentezi.....	10
2.3.5. Dobbs Modifikasyonu ile İndol Sentezi.....	11
2.3.6. Gassman İndol Sentezi.....	11
2.3.7. Larock İndol Sentezi	12
2.3.8. Smith İndol Sentezi	12
2.3.9. Wittig İndol Sentezi	13
2.4. Mitsunobu Reaksiyonu	13
2.5. Boyarmaddelerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	14
2.6. Tautomerleşme.....	15
2.6.1. Hidroksiazoboyarmaddelerinde Azo-Hidrazon tautomerleşmesi	15
2.7. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	17
2.8. Dispers Azo Boyarmaddeler	19
2.8.1 Heterosiklik diazo bileşenleri.....	20
2.8.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Araç ve Gereçler	24

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	24
3.1.2. Kullanılan cihazlar	24
3.2. 2-Süstitue İndol Türevlerinin Sentezi; Fischer İndol Sentezi	25
3.2.1. 2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol (1a) bileşiğinin sentezi.....	25
3.2.2. 2-(4-klorofenil)-1 <i>H</i> -indol (1b) bileşiğinin sentezi	25
3.3. 2,3-Disüstitue İndol Türevlerinin Sentezi	26
3.3.1. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2a) bileşiğinin sentezi	26
3.3.2. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2b) bileşiğinin sentezi	27
3.3.3. (3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol) (2c) bileşiğinin sentezi	27
3.3.4. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2d) bileşiğinin sentezi	28
3.3.5. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2e) bileşiğinin sentezi	29
3.3.6. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2f) bileşiğinin sentezi	29
3.4. N-Süstitue İndol Türevlerinin Sentezi; Mitsunobu Alkilasyonu	30
3.4.1. (1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol) (3a) bileşiğinin sentezi	30
3.4.2. (1-izopropil-2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (3b) bileşiğinin sentezi	31
3.4.3. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-1-izopropil-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol (3c) bileşiğinin sentezi	32
3.4.4. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol (3d) bileşiğinin sentezi	32
3.4.5. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol (3e) bileşiğinin sentezi	33
3.4.6. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-klorofenil)-1-izopropil-1 <i>H</i> -indol (3f) bileşiğinin sentezi	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	35

4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	35
4.1.1. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2a) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	35
4.1.2. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2b) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	38
4.1.3. (3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol) (2c) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	40
4.1.4. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2d) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	43
4.1.5. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2e) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	45
4.1.6. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (2f) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	48
4.1.7. (1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol) (3a) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	50
4.1.8. (1-izopropil-2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol) (3b) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	53
4.1.9. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-1-izopropil-2-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -indol (3c) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	55
4.1.10. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol (3d) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	58
4.1.11. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1 <i>H</i> -indol (3e) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	60
4.1.12. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-klorofenil)-1-izopropil-1 <i>H</i> -indol (3f) bileşiğinin yapısının aydınlatılması	63
4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi	68
4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi	79
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	88
6. KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	96

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI İNDOL TÜREVİ BOYARMADDELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet ULUTÜRK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ

Bu çalışmada, diazolanın çeşitli aromatik aminlerin, 2-(4-metilfenil)-1*H*-indol ve 2-(4-klorofenil)-1*H*-indol bileşikleriyle kenetlenmesi sonucu oluşan, 2,3-disübstitüe indol türevi boyarmaddeler sentezlendi. Sentezlenen boyarmaddeler Mitsunobu reaksiyonu ile N-pozisyonundan izopropil alkol ile alkilenerek N-sübstitüe indol türevleri elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrometresi ve element analizi ile aydınlatıldı. Boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine asit-baz etkisi ayrıntılı olarak araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Azo boyarmaddeleri, İndol türevleri, Mitsunobu alkilasyonu, Çözücü etkisi

2010, 97 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS OF DYES OF SOME INDOLE DERIVATIVES, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ABSORPTION PROPERTIES

Mehmet ULUTÜRK

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Chemistry Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tahir TILKİ

In this study, formed by coupling of diazotized various aromatic amines with 2-(4-methylphenyl)-1*H*-indole and 2-(4-chlorophenyl)-1*H*-indole compounds, 2,3-disubstituted indole dyes were synthesized. With the synthesized dyes alkylated with isopropyl alcohol from N-position by Mitsunobu reaction, N-substituted indole derivatives were synthesized. The compounds synthesized were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, mass spectrometry and elemental analysis. Visible absorption spectra of dyes were investigated in various solvents. Acid-base effect on the compounds' absorption maximums were examined in detail.

Key Words: Azo dyestuffs, Indole derivatives, Mitsunobu alkylation, Solvent effect
2010, 97 pages

TEŐEKKÖR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan, bana rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ'ye teőekkürlerimi sunarım.

İten davranışlarıyla ve engin bilgileriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa YAVUZ'a ve Dr. Erkan ERTÖRK'e, laboratuvar çalışmalarımnda benden desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Çiğdem KARABACAK ve Arş. Gör. Mehmet ÇABUK'a da içtenlikle teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mehmet ULUTÖRK
ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Benzen, pirol, naftalin ve indol bileşiklerinin moleküler yapıları	4
Şekil 2.2. İndol molekülünün başlıca rezonans yapıları	5
Şekil 2.3. İndolün (CDCl ₃) ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrum değerleri	8
Şekil 2.4. Fischer halkalaşması	8
Şekil 2.5. Fischer indolizasyonunun mekanizması (Yadav et al., 2004)	9
Şekil 2.6. Buchwald modifikasyonu ile indol sentezi	9
Şekil 2.7. Japp-Klinemann reaksiyonu ile indol sentezi	10
Şekil 2.8. Reissert indol sentezinin mekanizması	10
Şekil 2.9. Dobbs modifikasyonu ile indol sentezi	11
Şekil 2.10. Gassman indol sentezinin mekanizması	11
Şekil 2.11. Larock indol sentezinin mekanizması	12
Şekil 2.12. Smith indol sentezinin mekanizması	12
Şekil 2.13. Wittig indol sentezinin mekanizması	13
Şekil 2.14. Mitsunobu reaksiyonu	14
Şekil 4.1. Bileşik 2a' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.2. Bileşik 2a' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	37
Şekil 4.3. Bileşik 2a' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z)	37
Şekil 4.4. Bileşik 2b' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.5. Bileşik 2b' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	39
Şekil 4.6. Bileşik 2b' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z)	40
Şekil 4.7. Bileşik 2c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.8. Bileşik 2c' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	42
Şekil 4.9. Bileşik 2c' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z)	42
Şekil 4.10. Bileşik 2d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.11. Bileşik 2d' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	44
Şekil 4.12. Bileşik 2d' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z)	45
Şekil 4.13. Bileşik 2e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.14. Bileşik 2e' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm)	47
Şekil 4.15. Bileşik 2e' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z)	47
Şekil 4.16. Bileşik 2f' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu	48

Şekil 4.17. Bileşik 2f' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	49
Şekil 4.18. Bileşik 2f' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	50
Şekil 4.19. Bileşik 3a' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.20. Bileşik 3a' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	52
Şekil 4.21. Bileşik 3a' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	52
Şekil 4.22. Bileşik 3b' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.23. Bileşik 3b' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	54
Şekil 4.24. Bileşik 3b' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	55
Şekil 4.25. Bileşik 3c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.26. Bileşik 3c' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	57
Şekil 4.27. Bileşik 3c' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	57
Şekil 4.28. Bileşik 3d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.29. Bileşik 3d' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	59
Şekil 4.30. Bileşik 3d' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	60
Şekil 4.31. Bileşik 3e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4.32. Bileşik 3e' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	62
Şekil 4.33. Bileşik 3e' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	62
Şekil 4.34. Bileşik 3f' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 4.35. Bileşik 3f' nin CDCl ₃ içindeki ¹ H-NMR spektrumu (ppm).....	64
Şekil 4.36. Bileşik 3f' nin kütle spektrumu ([M+H] ⁺)(m/z).....	65
Şekil 4.37. Bileşik 2a' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	68
Şekil 4.38. Bileşik 2b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	69
Şekil 4.39. Bileşik 2c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	69
Şekil 4.40. Bileşik 2d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	70
Şekil 4.41. Bileşik 2e' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	71
Şekil 4.42. Bileşik 2f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	72
Şekil 4.43. Bileşik 3a' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	72
Şekil 4.44. Bileşik 3b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	73
Şekil 4.45. Bileşik 3c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	74
Şekil 4.46. Bileşik 3d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 4.47. Bileşik 3e' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	76
Şekil 4.48. Bileşik 3f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	77

Şekil 4.49. Bileşik 2a' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	79
Şekil 4.50. Bileşik 2b' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	80
Şekil 4.51. Bileşik 2c' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	80
Şekil 4.52. Bileşik 2d' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	81
Şekil 4.53. Bileşik 2e' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	82
Şekil 4.54. Bileşik 2f' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	82
Şekil 4.55. Bileşik 3a' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	83
Şekil 4.56. Bileşik 3b' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	84
Şekil 4.57. Bileşik 3c' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	84
Şekil 4.58. Bileşik 3d' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	85
Şekil 4.59. Bileşik 3e' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	86
Şekil 4.60. Bileşik 3f' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler.....	66
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları ve erime noktaları ...	67
Çizelge 4.3. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerlerinin değişimi (nm)	78
Çizelge 4.4. Bileşiklerin metanol içerisine asit-baz ilavesiyle maksimum absorpsiyon değerlerinin değişimi (nm).....	87

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PPA	Polifosforik asit
DIAD	Diizopropilazodikarboksilat
THF	Tetrahidrofur
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
g	Gram
cm ⁻¹	Dalga sayısı birimi
ppm	Kimyasal kayma
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
TLC	Thin Layer Chromatography
Rf	Retention factor
Λ_{\max}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ν	Dalga sayısı
ϵ	Maksimum absorpsiyon katsayısı

1. GİRİŞ

Boyarmaddeler, gerek boyama ve süslemede, gerekse teknolojiadaki yeni kullanım alanları ile insan hayatında ve kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir. Boyarmaddelerin ilk olarak süslemede, çanak-çömlek yapımında ve fresk yapımında kullanıldığı sanılır.

Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde denilir. Boyama, çözeltideki bir boyarmaddenin tekstil malzemesine göçmesi sonucu gerçekleşir. İnsanlar doğal elyaf olan yün gibi tekstil malzemelerini tarihin ilk çağlarından bu yana boyamaktadırlar. Kullanılan doğal boyarmaddeler bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilmektedir.

Günümüzde sentetik boyarmaddeler yaygın olarak kullanılmakla beraber doğal boyarmaddeler halı, kilim ve yazma gibi el sanatlarında ve kilden çömleklerin boyanmasında hala uygulama alanı bulmaktadır. Bu alanda kullanılan doğal boyarmaddelerin tekstil maddelerini boyama talebini karşılaması mümkün değildir. Doğal boyaların hazırlanmalarının zor olması, çok fazla miktarlarda bitki veya canlıya ihtiyaç duyulması ve zayıf renkler vermeleri sentetik boyarmaddelerin üretim sürecini hızlandırmıştır. Azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinden başka birçok dalda daha kullanılmaktadır. Renk özelliği, kararlılığı ve değişik metal iyonlarına karşı seçiciliği gibi özelliklerinden dolayı analitik ve anorganik kimyada sıkça kullanılmaktadır. Yine azo benzen türevleri mürekkep püskürtmeli yazıcılarda, yiyeceklerde renk ajanları olarak, elektrooptik cihazlarda, farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden dolayı tıpta ve biyolojide sıkça kullanılmaktadır. Boyarmaddelere olan ilgi, bunların materyalleri boyama özellikleri yanında, özellikle yüksek teknolojiye kullanım alanı bulmaları ile daha da artmıştır (Matsuoka, 1990). Yakın kızılötesi boyarmaddelerinin kimyası ve uygulamaları, yeni boya kimyasının en ilginç ve önemli alanları arasında yer almaktadır. Bu boyarmaddeler, galyum-arsenik yarı iletken lazerlerde kullanılmaktadır ve bu lazerler opto-elektronik sistemlerin gelişmesini sağlamıştır. Başlıca kullanım alanları optik lazer kayıt sistemleri, lazer yazıcı sistemler, ısısal yazıcı göstergeler ve infrared fotoğrafçılığıdır.

Heterosiklik bileşikler kimyada oldukça önemli bir yer tutarlar. Birçok organik boyarmaddenin yapısında heterosiklik bileşenler bulunmaktadır. Heterosiklik aminlerle sentezlenen azo boyarları 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. Bu nedenle karbosiklik amin türevlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Bu haslıklarından dolayı, heterosiklik aminlerden sentezlenen dispers boyarmaddeler poliester ve poliamid elyafın boyanması için kullanılmaktadır (Townes, 1999). Heterosiklik diazo bileşiklerinden sentezlenen azo boyarmaddeleri, sentetik elyaf üzerinde kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar olan renk aralığında parlak ve şiddetli renk tonları vermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tip boyarmaddeler için geniş bir patent literatürü vardır (Ertan ve Eydurun 1995; Karcı ve Ertan, 2005).

Literatürde heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak indol ve türevlerinin kullanıldığı bazı boyarmaddelerin sentezlendiği belirtilmektedir (Jackson et al., 1987; Kurilo et al., 1978). Ancak yapılan bu çalışmalar çoğunlukla karbosiklik diazo bileşeni içeren çalışmalardır. Bink ve Ridd, indol'ün çeşitli anilin türevlerinin diazonyum tuzları ile verdiği kenetlenme sonucu oluşan bileşikleri sentezlemiş ve bunların izotop etkilerini incelemişlerdir ve spektrumlardaki tanımlanmamış pikleri izotop bağlamaları ile yorumlamışlardır (Binks and Ridd, 1957).

İndol; benzen halkasının, pirol halkasıyla 2 ve 3 konumlarından kaynaşmasıyla oluşan aromatik bir bileşiktir. Baeyer, 1866'da oksindol'ün çinko tozlarıyla ısıtılması sonucu ana hammadde olan indol'ü elde etmiştir ve indol'ün günümüzde de kabul edilen formülünü önermiştir. İndol ve türevlerinin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden en önemlisi ve günümüzde de oldukça sık kullanılanı Fischer indol sentezidir. Fischer indol sentezi ilk olarak 1883 yılında bulunmuştur (Monge et al., 1985).

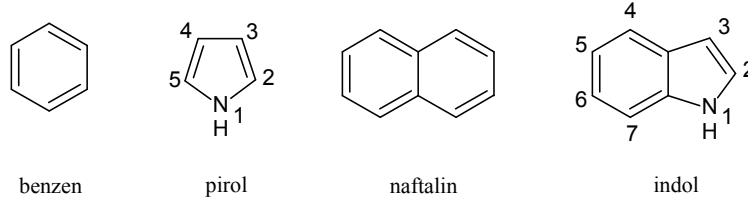
Bu çalışmanın amacı; literatüre yeni bileşikler kazandırmak ve bu bileşiklerin renk ile kimyasal yapısı arasındaki ilişkinin anlaşılmasına katkıda bulunmak ve

heterohalkaların azo boyarmaddelerinin rengi üzerine etkisini araştırmaktır. Heterosiklik yapıların boyarmadde endüstrisine getirdiği avantajlar göz önüne alındığında sentezlediğimiz bu boyarmaddelerin literatüre ve boyarmadde endüstrisine katkıda bulunacağı düşünölmektedir. Bunun için, heterosiklik halka içeren bazı indol türevleri kenetlenme bileşeni olarak seçilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü ve asit-baz etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. İndol ve İndol Kimyası

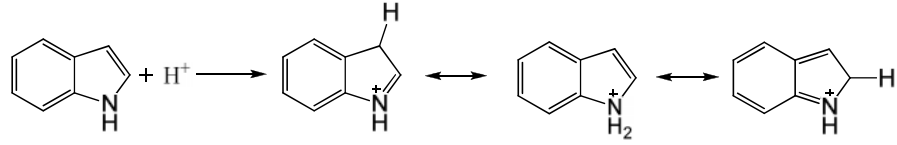
Benzen ve pirol halkalarını yapısında bulunduran indol bileşiği benzopirol olarak da adlandırılmaktadır. Yapısındaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlarının halkadaki π -elektronlarına dâhil olmasıyla naftalin gibi 10 π -elektronuna sahip bileşiktir. Bu elektronlar delokalizedir. Bu elektronların ikisi azot atomundan gelmektedir (Sainsbury, 2001). İndol, azot üzerinde serbest iki elektron taşımaya rağmen amin ve anilinden daha az bazik özellik göstermektedir. İndoller nükleofilik katımlara dayanıklı olmasına rağmen, elektrofilik reaksiyonlara meyillidirler.



Şekil 2.1. Benzen, pirol, naftalin ve indol bileşiklerinin moleküler yapıları

İlk olarak Baeyer tarafından uygulanan adlandırmada pirol halkasında heteroatomun bulunduğu atomdan 1. numara verilerek yukarıda görüldüğü gibi saat yönünün tersine numaralandırılır veya heterohalkanın benzen halkasına komşu olmayan iki atomu α, β şeklinde de adlandırılabilir (Jiang and Gu, 2000; Houlihan, 1972).

Her ne kadar benzen ve pirol halkalarının birleşmesiyle oluşsa da, indol her ikisinden de farklı aromatik karakter göstermektedir. İndol, azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftini π elektron sistemine verdiği için dolaylı olarak, çok zayıf bir bazdır. İndoller çok derişik asitlerle proton bağlayabilmektedir. Hidrojen en çok 3-pozisyonuna bağlanmaktadır. NH_2^+ olasılığı daha azdır. 3-konumundaki hidrojen en asidik hidrojen olup, daha sonra 1- ve 2- pozisyonundaki hidrojenler gelmektedir (Joule and Smith, 1979).



Şekil 2.2. İndol molekülünün başlıca rezonans yapıları

İndoller, aldehid ve ketonlarla da kondenzasyon tepkimesi vermektelerdir. 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 bulunmuştur. 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/H₂O, H₂SO₄/C₂H₅OH, CH₃COOH veya ZnCl₂) 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 (Joule and Mills, 2000).

İndol türevlerinin reaktivitesi ve sentezlenmesi yüzyılı aşkın bir süredir incelenmektedir. O günlerden bu günlere kadar indol ve indole ilişkin konular üzerinde binlerce bilimsel makale yayınlanmıştır. İndol türevleri üzerinde böylesine yoğun araştırmalar yapılmasının başlıca nedeni, birçok indol türevinin geniş bir biyolojik aktiviteye sahip olmasıdır (Joshi and Chand, 1982). Örneğin, Triptofan bir çok proteinin yapısında bulunan çok önemli bir amino asittir. İndol-3-asetik asit bitki büyümesinde ve gelişmesinde rol oynayan bir hormondur (Schnider and Wrigthman, 1978). Serotonin (3-(2-aminoetil)5-5hidroksiindol) ise merkezi sinir sistemi içerisinde ruh hali, uyku, cinsellik ve iştahın düzenlenmesinde etkinlik gösteren çok önemli bir sinirsel ileticidir (nörotransmitterdir) (The Free Encyclopedia, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Serotonin>). Brassinin, bitkiler tarafından mikroorganizmalara karşı koruyucu olarak üretilen bir indol türevidir ve kanser önleyici etkiye sahip olduğu, yapılan araştırmalar ile gösterilmiştir (Mehta et al.,

1995; Pedras et al. 2004). 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 (Sridhar et al., 2001; 2002).

İndol ve türevlerinin farmasötik kimyada oldukça yaygın bir kullanım alanı vardır. İndol halkası içeren bileşiklerin farklı aktivitelere ve özellikle de anti-kanser aktiviteye sahip oldukları önceden bilinmekte ve farklı mekanizmalarla açıklanan anti-kanser aktivitelerinin bazı tümörler açısından, tirozin kinaz enziminin inhibisyonuyla ortaya çıktığı belirtilmektedir (Sun et al., 2000). Yapılan değerlendirmelerde, bir seri 2-tiyoindolin ve indolin-2-on türevi bileşiğin oldukça yüksek antioksidan etki gösterdiği ve aynı zamanda protein kinaz inhibitörü olarak son derece önemli moleküller olduğu belirtilmektedir (Olgen vd., 2005).

Aboul-Enein ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, protein kinaz inhibitörü olarak sentezlenen indolin türevlerinin süperoksit dismutaza benzer şekilde $O_2^{\cdot-}$ oluşumunu önlediği, HO^{\cdot} ve peroksit radikalinin başlattığı yağ asidi oksidasyonunu azalttığı bulunmuştur. Bu bulgular, sentezlenen indolin türevlerinin, hücrel protein kinazların redoks stimülasyonuna karşı kullanılabilmesine ilişkin düşünceleri de güçlendirmektedir (Aboul-Enein et al., 2005).

İndol halkasının antioksidan aktivitesine yönelik olarak yürütülen bir başka çalışmada, asetilaminoetil yan zincirinin, indol halkasına ikinci konumdan transpozisyonu ile elde edilen ve melatonin türevi olan, 5-Metoksi-2-(N asetilaminoetil) indol yapısındaki bileşiğin, in vivo olarak yapılan çalışmalarda, melatoninle karşılaştırılabilir ve hatta daha yüksek oranda antioksidan ve sitoprotektif özellik gösterdiği bulunmuştur. Anılan çalışmada, yapı-etki ilişkileri incelenerek, sitoprotektif etki gösteren bir seri antioksidan indol türevi sentezlenmiştir (Spadoni et al., 2006). İndol halkasının antioksidan ve özellikle süperoksit radikali süpürücü etkisine yönelik olarak yürütülen bir diğer çalışmada ise, bir seri 2-fenilindol türevi bileşik sentezlenmiş ve türevlerin lipid peroksidasyonu inhibisyonu, süperoksit radikali süpürücü etkileri ve DPPH (2,2-Difenil-1-

pikrilhidrazil) serbest radikali süpürücü etkileri; melatonin, BHT (bütilhidroksitoluen) ve α - tokoferol ile karşılaştırılarak tayin edilmiştir (Suzen vd., 2006).

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 elektrolifilik süstitüsyon başlıca 2-konumundan gerçekleştiği halde, indolde tamamen 3-konumunda gerçekleşir. Bunun nedeni, indolde 3-süstitüsyonuna yol açan ara basamaktaki iyonun, 2-konumundan yer değiştirmeye yol açan ara basamaktaki iyondan çok daha kararlı olmasıdır. Elektrofilik yerdeğiştirmede piroldeki C-2 ile indoldeki C-3 hemen hemen aynı etkinliğe sahiptir.

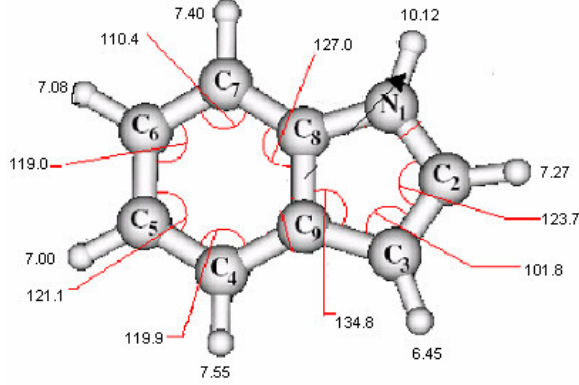
İndol kimyası; daha yeni boyarmaddelerin indol'ün yerine geçtiği yirminci yüzyılın başlangıcına kadar boya sanayisinde önemli olmaya devam etti. Sonra indol araştırmalarında kısa bir düşüş meydana gelmiştir, fakat 1930'larda birçok alkaloidin, indol halkası içerdiğinin keşfedilmesi, yeniden dikkate değer 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.

2.2. İndollerin Spektroskopik Özellikleri

İndollerin yapısının aydınlatılmasında ^1H NMR spektrumu önemli yer almaktadır. Azota bağlı olan H-1' in kimyasal kayma değeri (aseton d_6) δ 10.12, H-2 nin kimyasal kayma değeri δ 7.27, H-3 δ 6.45, H-4 δ 7.55, H-5 δ 7.00, H-6 δ 7.08, H-7 δ 7.40'da gözlenmektedir. H-4 ve H-7 protonları iki halkadaki π elektronlarının perdelenmelerinin fazla olması nedeniyle daha düşük alanda görülmektedir.

^{13}C NMR ve ^1H NMR ölçümleri, organik bileşiklerin yapı tayininde birbirlerini en iyi şekilde tamamlayan yöntemlerdir. CDCl_3 çözültisinde C-2 δ 123.7, C-3 δ 101.8, C-4 δ 119.9, C-5 δ 121.1, C-6 δ 119.0, C-7 δ 110.4, C-8 δ 134.8, C-9 δ 134.9'da

kimyasal kaymaları görülmektedir (Lindel, 1998; Bohren and Clothiaux, 2006; Graham, 1976).

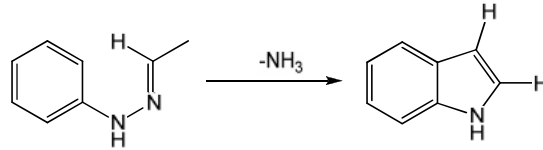


Şekil 2.3. İndolün (CDCl_3) ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum değerleri

2.3. İndollerin Sentez Yöntemleri

2.3.1. Fischer İndol Sentezi

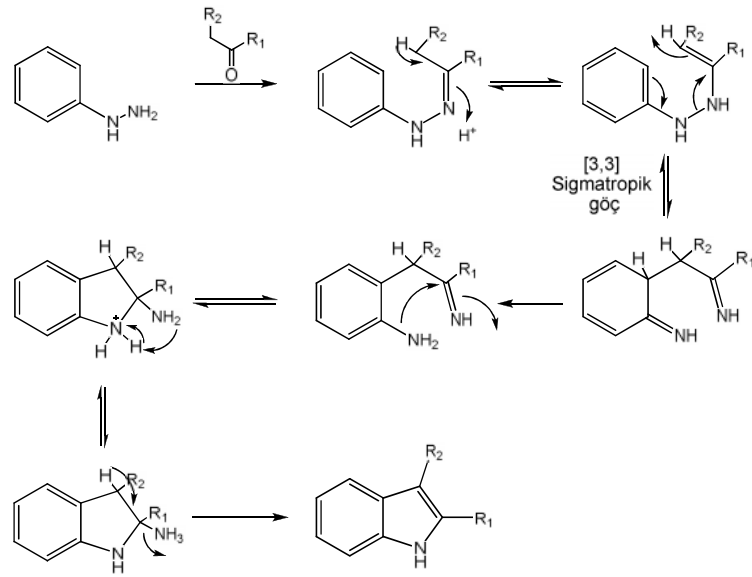
Fischer indol sentezi bilinen en eski ve en çok kullanılan indol elde etme yöntemidir. Bu yöntem genel olarak, arilhidrazonların bir asit katalizörlüğünde ısıtılması ile yapıdan amonyak ayrılmasını içeren bir halkalaşma reaksiyonudur (Joule and Mills, 2000; Gilchrist, 1997).



Şekil 2.4. Fischer halkalaşması

İndol türevlerini elde etmek için Fischer sentezi, sade ve uygun bir yöntemdir. Reaksiyon 1883’de Herman Emel Fischer tarafından bulunmuştur. Bu yöntemde fenilhidrazonlar asitli ortamda $100\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar veya nötr ortamda $180\text{ }^\circ\text{C}$ kadar

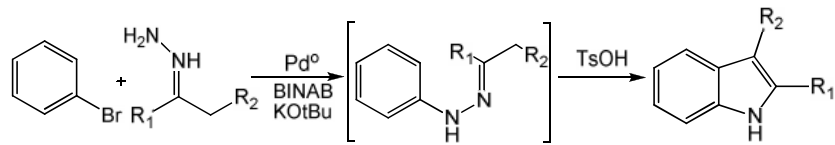
ısıtılır. Asit katalizörün seçimi çok önemlidir. Bu reaksiyon için HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi Bronsted asitleri veya ZnCl₂, AlCl₃, BF₃ gibi Lewis asitleri iyi katalizörlerdir. Fenilhidrazinin bir aldehit ya da ketonla reaksiyonu sonucu Fenilhidrazon oluşur. Daha sonra fenilhidrazon enamin izomerine (enehidrazin) dönüşür. Protonlanma aşamasından sonra fenil halkasının aromatik nükleofilik atağı ile halkalı bir geri düzenleme ([3,3]-sigmatropikal) ile aminaasetal meydana gelir. Asit katalizörlüğü altında NH₃ ayrılarak Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi indol oluşmaktadır (Fischer and Jourden, 1883; Smith and March, 2001).



Şekil 2.5. Fischer indolizasyonunun mekanizması (Yadav et al., 2004)

2.3.2. Buchwald Modifikasyonu ile İndol Sentezi

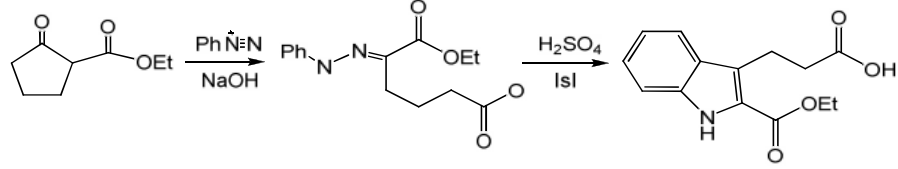
Bu reaksiyon mekanizması Fischer indol sentezine benzemektedir, ancak başlangıç maddesi olarak arilbromürler kullanılmaktadır (Buchwald et al., 1998).



Şekil 2.6. Buchwald modifikasyonu ile indol sentezi

2.3.3. Japp-Klinemann Reaksiyonu ile İndol Sentezi

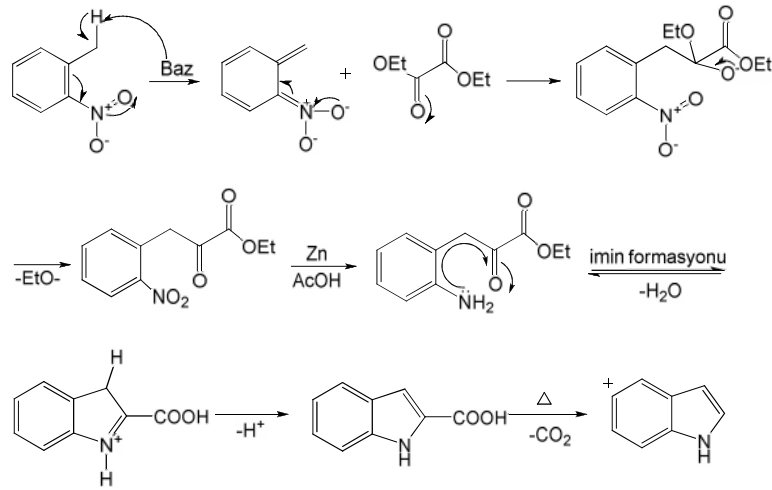
Japp-Klinemann metodunda, β - ketoester arildiazonyum tuzlarına katılır ve daha sonra asidik ortamda ısıtılarak 2,3-disübstitüentli indoller sentezlenmektedir. (Japp and Klingemann, 1887; 1888).



Şekil 2.7. Japp-Klinemann reaksiyonu ile indol sentezi

2.3.4. Reissert İndol Sentezi

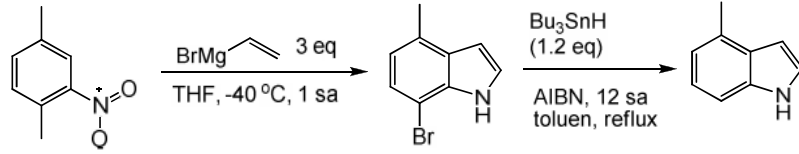
o-nitrotoluen bileşiğinin metil grubunun hidrojenleri, bazik ortamda bir reaksiyonla oksalik asit dietil esteriyile kondensasyon vermektedir; oluşan o- nitroketo-asid'in nitro grubu amine indirgendiğinde yan zincirdeki keto- grubuna katılarak kondenzasyon oluşmaktadır ve indol-2-karboksilik asit meydana gelmektedir. Isıtıldığında karbondioksit çıkararak indol veya türevi oluşmaktadır (Muddy et al., 2005; Gainor and Weinreb, 1982).



Şekil 2.8. Reissert indol sentezinin mekanizması

2.3.5. Dobbs Modifikasyonu ile İndol Sentezi

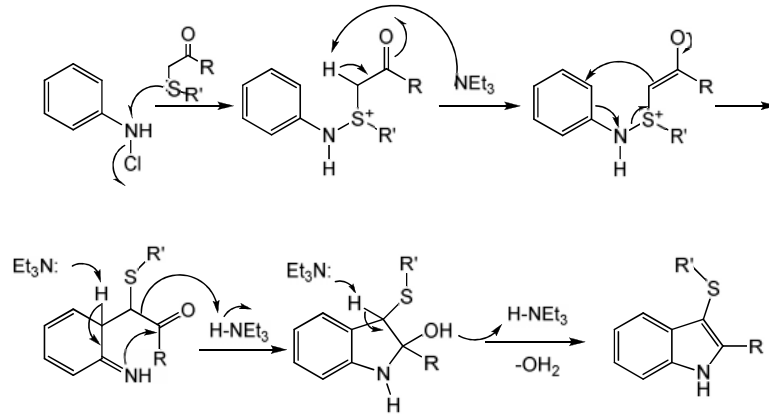
Dobbs, o-bromürleri kullanarak Bartoli indol sentezini daha da geliştirmiştir. Tribütilhidrit ve AIBN kullanılarak bromür ortadan kalmaktadır ve aşağıda görüldüğü gibi 4-metil indol elde edilmektedir (Dobbs, 2001).



Şekil 2.9. Dobbs modifikasyonu ile indol sentezi

2.3.6. Gassman İndol Sentezi

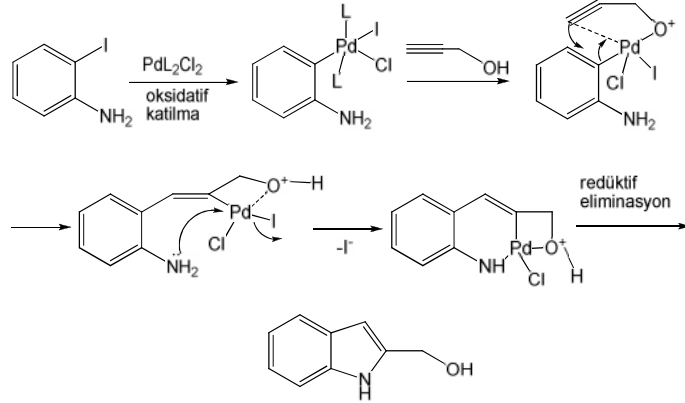
Gassman sentezi, kloroanilinden substitüentli indollerini sentezlemek için kullanılan bir seri reaksiyondan oluşmaktadır. 3-pozisyonundaki tiyoalkil grubu ise genellikle Raney nikeli kullanılarak indirgenmektedir (Muddy et al., 2005).



Şekil 2.10. Gassman indol sentezinin mekanizması

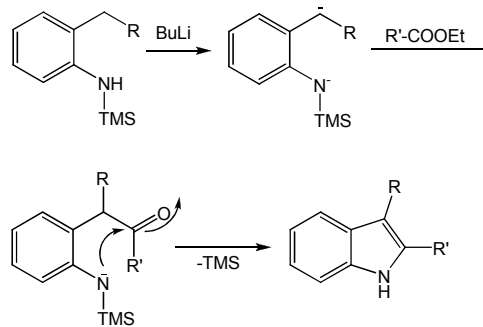
2.3.7. Larock İndol Sentezi

Bu yöntemde o-iyodüranilin başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. İlk basamakta oksidatif katılma, son basamakta ise indirgen eliminasyon gerçekleşmektedir (Muddy et al., 2005). Larock yöntemi ile indol sentezinin mekanizması Şekil 2.11’ de görülmektedir.



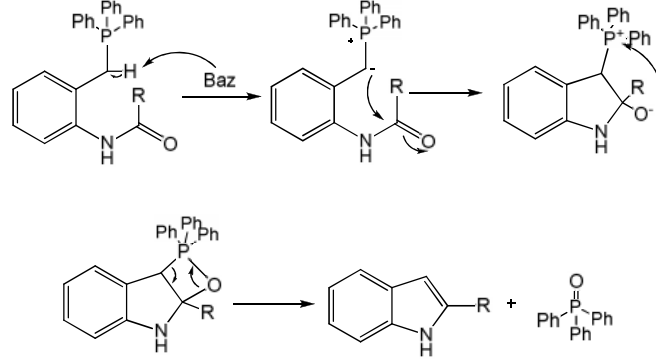
2.3.8. Smith İndol Sentezi

Smith indol sentez yöntemi ile 1,2-dialkilindol türevleri sentezlemek mümkündür. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.12’ de verilmiştir (Muddy et al., 2005).



2.3.9. Wittig İndol Sentezi

Bazik ortamda Wittig reaktifini kullanarak indolün pirol halkasının kapanması sağlamıştır (Muddy et al., 2005). Reaksiyon mekanizması Şekil 2.13' de verilmiştir.

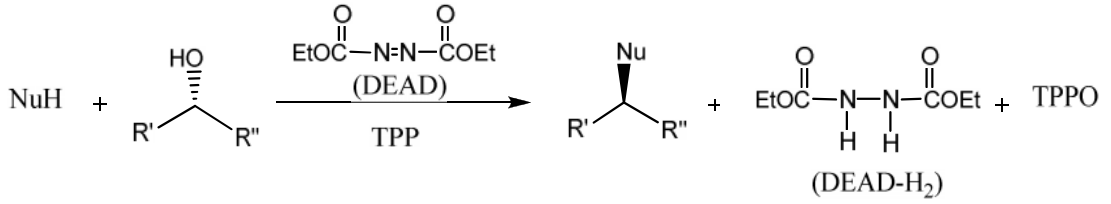


Şekil 2.13. Wittig indol sentezinin mekanizması

2.4. Mitsunobu Reaksiyonu

Mitsunobu tepkimesi ilk olarak 1967 yılında Japon kimyager Mitsunobu tarafından karboksilik asit esterleri yapmak için alternatif bir metod olarak bulunmuş, daha sonra sekonder alkollerin, bu protokol ile konfigürasyon çevrilmesi ile yer değiştirme tepkimesi verdiği farkedilmiş ve alkollerin başka fonksiyonel gruplara çevrilmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Sterik olarak fazla kalabalık olmayan alkollerde oldukça yüksek verimle çalisan bir tepkimedir.

Dietilazodikarboksilat (DEAD) ve trifenil fosfin (PPh₃) yardımcı reaktifler olarak kullanılır. Burada DEAD ve PPh₃'ün kullanılma amacı, alkolü iyi bir ayrılan grup haline dönüştürmektir. Azit, ftalimit, sülfonamit gibi nükleofillerin kullanılması ile aminlerin, tiyoalkoksitlerin, siyanür bileşiklerinin elde edilmesi mümkündür (http://en.wikipedia.org/wiki/Mitsunobu_reaction).



Şekil 2.14. Mitsunobu reaksiyonu

2.5. Boyarmaddelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, tekstil materyalleri yanında kağıt, plastik, deri, saç, kozmetik, gıda gibi maddeleri renklendirme işleminde kullanılan organik bileşiklerdir.

Herhangi bir tekstil materyali renklendirildiğinde, boyarmadde ile kimyasal olarak etkileşip; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle renksizleştirilemez. Boyalar ise, özellikle anorganik pigmentlerin kuruyan yağlar veya uçucu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmakta olup, bu karışımların bir yüzeye sürülmesi durumunda kuruyan yağların kuruması veya uçucu çözücülerin buharlaşıp uçmasıyla, yüzey oldukça kalın bir tabaka ile kaplanıp boya ile kimyasal olarak etkileşmez. İşte bu temel özellikleriyle boyarmaddeler boyalardan ayrılmaktadır. 1856'da W.H.Perkin tarafından Mauve'in keşfiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamıştır ve renk veren birkaç milyon adet bileşik sentezlenmiştir. Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir. Doğal boyarmaddelerin boyarmadde ihtiyacını karşılayamaması, sentetik boyarmaddelerin kullanılacağı alana uygun özelliklerde üretilebilmesi ve daha ekonomik olması nedeniyle sentetik boyarmadde üretimi her geçen gün daha da artmaktadır.

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve kükürt boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddeler gruplarıdır.

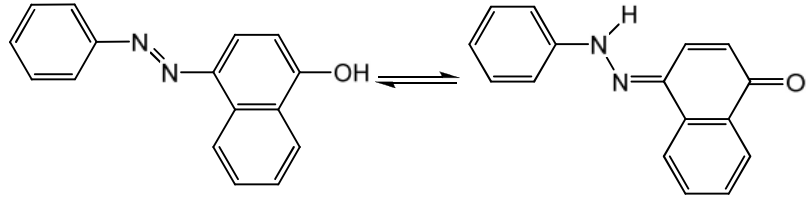
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

2.6. Tautomerleşme

Molekül içinde σ bağı göçü ile birbirine dönüşebilen özel yapı izomerlerine tautomer denir. Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri birbirine çok yakın olan ve atomların yer değiştirmeleri ile birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Proton tautomerisinde, bir proton ayrılır ve yine aynı molekülün başka bir atomuna bağlanır. Bu olayın tautomeri adını alabilmesi için oksijen veya azota bağlı protonların tautomerisi gibi kolay ve hızlı olması gerekir. Keto-enol, imin-enamin, nitrozo-oksim ve azo-hidrazo çok bilinen tautomerilerdir (Uyar, 1981).

2.6.1. Hidroksiazo boyarmaddelerinde Azo-Hidrazon 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 azohidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve ϵ_{\max} değerleri aşağıda verilmiştir.



Azo tautomer
 $\lambda_{\max}=410$ nm
 $\epsilon_{\max}=25000$

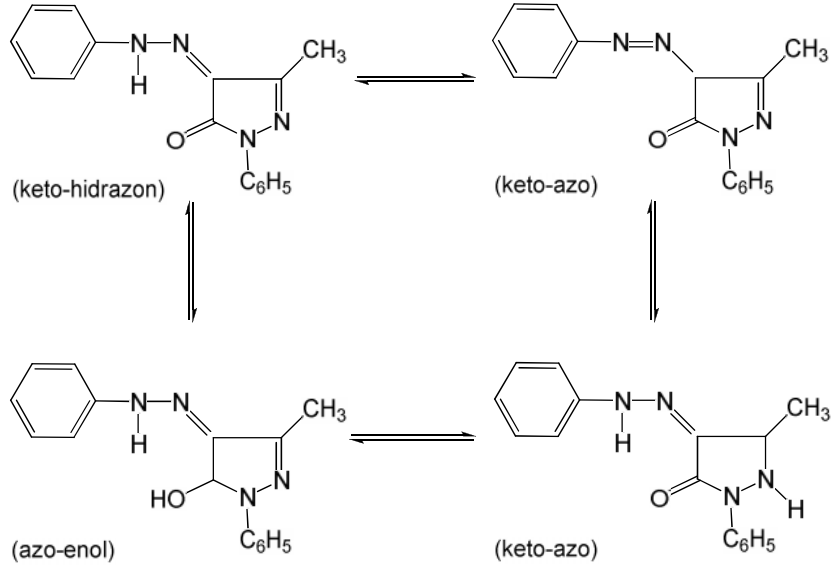
Hidrazon tautomer
 $\lambda_{\max}=480$ nm
 $\epsilon_{\max}=35000$

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılığına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde her iki tautomerin de bulunduğu, ancak ketohidrazon 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 süstitüent etkisinin incelendiği bir çalışmada, hidrazon formunun azo formuna göre daha kararlı olduğu ifade edilerek hidrazon formunda oluşan molekülüçi hidrojen bağının hidrazon formunu azo formuna göre daha kararlı kılmasıyla açıklanmıştır (Gordon and Gregory, 1983).

Azo-hidrazon dengesine ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Son yıllardaki tautomerik 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 uyuyup uyuşmadığı da tartışılmaktadır.

Enol tipinde kenetlenme bileşenleri olan pirazolon, piridon, kinolin, kumarin ve naftakinon'dan elde edilen azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir. Diazolan 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 (Lestina and Regan, 1969; Yasuda and Midorikawa, 1966; Karcı ve Ertan, 2002a, b; 2005).



2.7. 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 birçok boyarmadde 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 (Gordon and Gregory, 1983).

Bununla birlikte azo boyarmaddelerinin de bazı eksikleri bulunmaktadır. Asıl rakipleri olan antrakinon 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 boyarmaddeleriyle 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 naftalin halkalarına bağlıdır. Ancak azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir (Gordon and Gregory, 1983; Ertan, 2000; Cheon et al., 2002).

Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir. Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki

sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır (Gordon and Gregory, 1983).

2.8. 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, antrakinin tipi dispers boyarmaddelerin oranı hızla azalmaktadır. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyarmaddeleri antrakinin boyarmaddelerinin yerini almıştır. Antrakinin tipi dispers boyarmaddelerin boyama güçlerinin düşük oluşu, üretiminde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger, 2003).

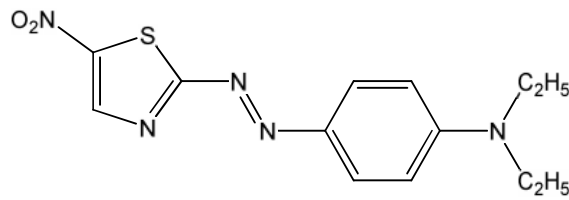
Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarmaddelerin çoğu azobenzen türevleridir. Dispers monoazo boyarmaddeleri, temel kromojen olan azobenzende her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Kenetlenme bileşenleri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

bulunan süstituentlerle önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Zollinger, 2003). Bununla birlikte fenilazonaftalin türevlerinin çözünlüğü, 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 olduğu özet yayında dispers boyarmaddelerin gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer 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 (Dawson, 1978a, b).

2.8.1 Heterosiklik diazo bileşenleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino- 5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Weaver and Shuttlewort, 1982).



Eastman HTP Violet 310

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

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

Arcoria vd. (1993), 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler. Towns (1999), yılında yapmış olduğu özet çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir.

2.8.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbitirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson, 1983; Schwander, 1982).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan, 2000; Ayyangar et al., 1986).

Elnagdi vd. (1978), 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Yine 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri Giri ve Mishra (1984), tarafından mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır. Sabnis ve Rangnekar (1990), bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarları poliester elyaf üzerine uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir.

Ho ve Wang (1995), çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2 naftol' den elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliesterde uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir. Bello (1995), diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı N-alkilnilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

Naik ve Desai (1990), amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler.

Literatürde kenetleme bileşeni olarak indolün kullanıldığı çok fazla çalışma bulunmamakla beraber 2-metil indol, 1,2-dimetil indol, 2-fenil indol ve 1-metil-2-fenil indolün kenetleme bileşeni olarak kullanıldığı bir çalışmada indol türevleri ile nitrozil sülfürik asit içinde diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un çeşitli heterosiklik aminlerin kenetlenmesinden hetarilazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelenmiş ve ayrıca absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent ve asit-baz etkisi de incelenmiştir (Seferoğlu and Ertan, 2007; Seferoğlu vd., 2008).

Seferoğlu ve arkadaşları başka bir çalışmada tautomerik yapıya sahip tek kristal yapıda iki farklı indol boyası sentezlemiş ve X-Ray analiziyle yapılarını aydınlatmıştır (Tokay vd., 2008; Seferoğlu vd., 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Fenil hidrazin, 4-metilasetofenon, 4-klorasetofenon, PPA (polifosforik asit), 4-metil anilin, 4-nitroanilin, 4-kloranilin, trifenilfosfin, DIAD (diizopropilazodikarboksilat), 2-propanol, sodyum nitrit (NaNO₂), ACROS ve ALDRICH firmasından, HCl, THF, etanol, hekzan, kloroform, DMF, DMSO, metanol, asetik asit ve asetonitril MERCK 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 500 MHz spektrofotometresi ile alındı.

b) FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile alındı.

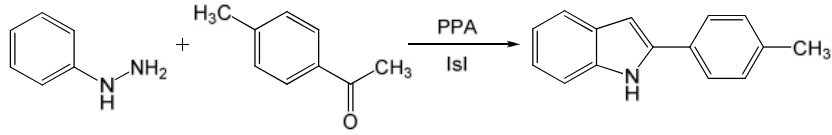
c) Görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-1700 Pharmaspec spektrofotometresi ile alındı.

d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Büchi Melting Point B-540 erime noktası cihazında ölçüldü.

e) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Agilent 5973 Network Kütle Seçici dedektör cihazında alındı (EI, 70 eV).

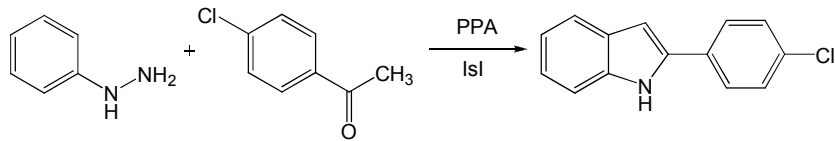
3.2. 2-Süstitue İndol Türevlerinin Sentezi; Fischer İndol Sentezi

3.2.1. 2-(4-metilfenil)-1*H*-indol (1a) bileşiğinin sentezi



5,95 gram (55 mmol, 1,00 ekv.) fenilhidrazin üzerine 7,33 gram (55 mmol, 1,00 ekv.) 4-metilasetofenon ilave edilip manyetik olarak karıştırılırken üzerine 20 gram PPA (polifosforik asit) yavaşça eklendi ve sıcaklık 100 °C' ye yükseltildi. Karışım 15 dakika karıştırılarak 2-(4-metilfenil)-1*H*-indol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu, etanol-su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %72 (8,51 g). **En:** 209-211 °C.

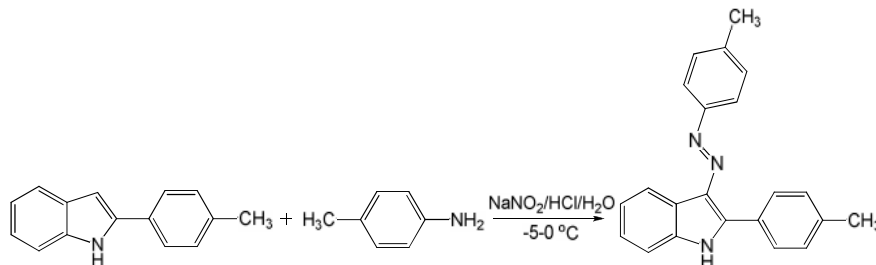
3.2.2. 2-(4-klorofenil)-1*H*-indol (1b) bileşiğinin sentezi



5,95 gram (55 mmol, 1,00 ekv.) fenilhidrazin üzerine 8,45 gram (55 mmol, 1,00 ekv.) 4-klorasetofenon ilave edilip manyetik olarak karıştırılırken üzerine 20 gram PPA yavaşça eklendi ve sıcaklık 100 °C' ye yükseltildi. Karışım 15 dakika karıştırılarak 2-(4-klorofenil)-1*H*-indol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu, etanol-su karışımından kristallendirildi. **Verim:** %74 (9,29 g). **En:** 192-194 °C.

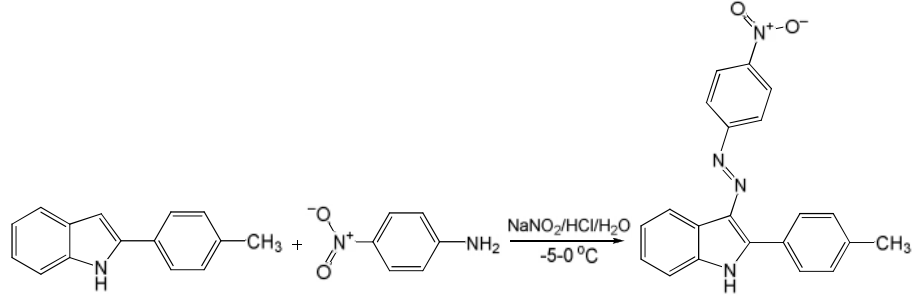
3.3. 2,3-Disübstitue İndol Türevlerinin Sentezi

3.3.1. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1*H*-indol) (2a) bileşğinin sentezi



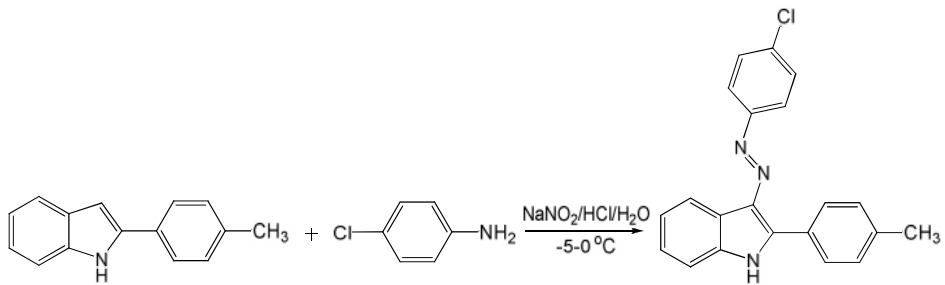
3,3 mL su ve 3,75 mL HCl karışımı tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken üzerine 1,50 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) 4-metilanolin ilave edildi. Karışıma 0,98 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) NaNO₂' in 5,7 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Diazolama işleminden sonra 2,90 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) 2-(4-metilfenil)-1*H*-indol (**1a**) bileşğii yaklaşık 100 mL etanolde çözüldü ve diazonyum tuzu üzerine -5-0 °C' de damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra karışımdan etanol döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı ve üzerine soğuk su ilave edilerek bir gece boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Oluşan süspansiyondan turuncu renkli ürün süzöldü ve kurutuldu. **Verim:** %92 (4,19 g). **En:** 148-149 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3412-3308 cm⁻¹; (Aromatik C-H): 3011 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2918-2846 cm⁻¹; (Aromatik C=C): 1456 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,39 (m, 6H), 7,04 (m, 1H), 7,14 (m, 1H), 7,20 (d, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,33 (m, 1H), 7,39 (m, 1H) 7,85 (d, 2H), 8,00 (d, 2H), 8,54 (g, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 326,17. **Element Analizi:** C₂₂H₁₉N₃ (325,41); hesaplanan C: %81,20 H: %5,89 N: %12,91; bulunan C: %79,40 H: %6,49 N: %14,11.

3.3.2. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol) (2b) bileşiğinin sentezi



1,93 gram (14 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.3.1.' de belirtilen yöntemle göre (2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %84 (4,21 g). **En:** 196-199 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3352 cm^{-1} ; (Aromatik C-H): 3035 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2918-2851 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1319 cm^{-1} . **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ = 2,45 (s, 3H), 7,12 (m, 1H), 7,35 (d, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,56 (m, 1H), 7,92 (m, 1H), 7,96 (d, 2H) 8,24 (m, 1H), 8,33 (d, 2H), 8,62 (g, 1H). **MS (ESI+):** ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z): 357,13. **Element Analizi:** $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (356,38); hesaplanan C: %70,77 H: %4,53 N: %15,72; bulunan C: %70,23 H: %3,78 N: %16,13.

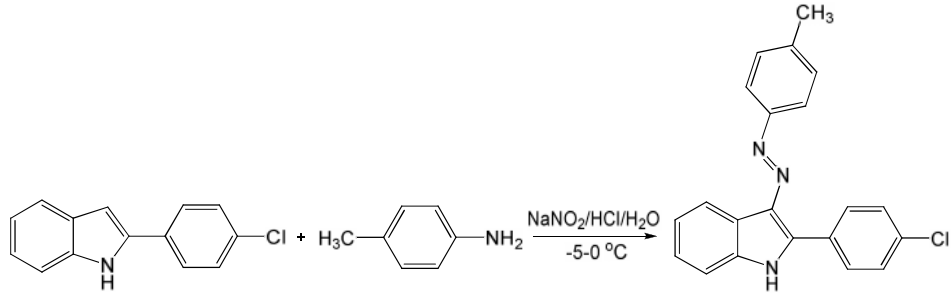
3.3.3. (3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1*H*-indol) (2c) bileşiğinin sentezi



1,79 gram (14 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.3.1.' de belirtilen yöntemle göre (3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1*H*-indol) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %88 (4,25 g). **En:** 162-164 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3407 cm^{-1} ; (Aromatik C-H): 3034 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2932-2857 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1368 cm^{-1} . **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ = 2,38 (s, 3H), 7,11 (m, 1H), 7,18 (m,

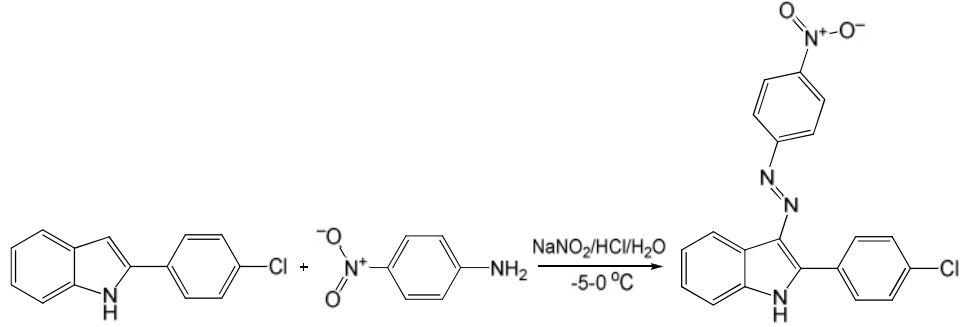
1H), 7,23 (d, 2H), 7,38 (m, 1H), 7,41 (d, 2H), 7,56 (m, 1H) 7,85 (d, 2H), 7,95 (d, 2H), 8,55 (g, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 346,11. **Element Analizi:** C₂₁H₁₆ClN₃ (345,82); hesaplanan C: %72,93 H: %4,66 N: %12,15; bulunan C: %72,21 H: %4,57 N: %10,97.

3.3.4. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1H-indol) (2d) bileşiğinin sentezi



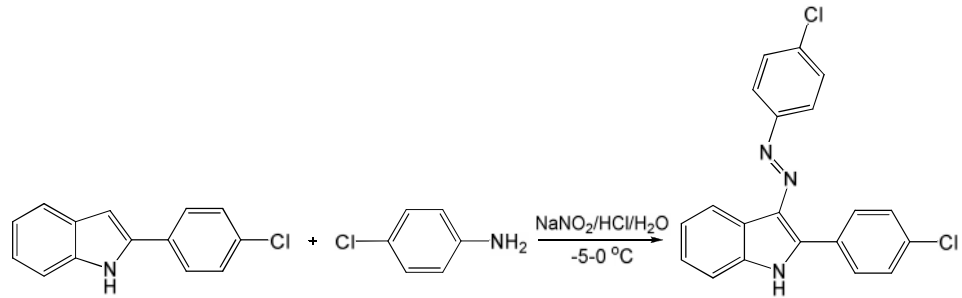
3,3 mL su ve 3,75 mL HCl karışımı tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken üzerine 1,50 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) 4-metilanilin ilave edildi. Karışıma 0,98 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) NaNO₂' in 5,7 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Diazolama işleminden sonra 3,19 gram (14 mmol, 1,00 ekv.) 2-(4-klorofenil)-1H-indol (**1b**) bileşiği yaklaşık 100 mL etanolde çözüldü ve diazonyum tuzu üzerine -5-0 °C' de damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra karışımdan etanol döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı ve üzerine soğuk su ilave edilerek bir gece boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Oluşan süspansiyondan kahverengi ürün süzüldü ve kurutuldu. **Verim:** %98 (4,79 g). **En:** 184-186 °C. **IR** (KBr): ν_{\max} = (-NH): 3398 cm⁻¹; (Aromatik C-H): 3046 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2927-2858 cm⁻¹; (Aromatik C=C): 1486 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,44 (s, 3H), 7,14 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 7,30 (m, 3H), 7,40 (m, 3H), 7,83 (d, 2H), 8,04 (d, 2H), 8,54 (g, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 346,11. **Element Analizi:** C₂₁H₁₆ClN₃ (345,82); hesaplanan C: %72,93 H: %4,66 N: %12,15; bulunan C: %70,43 H: %4,37 N: %11,86.

3.3.5. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol) (2e) bileşiğinin sentezi



1,93 gram (14 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.3.4.' de belirtilen yöntemle göre (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %91 (4,78 g). **En:** 276-278 °C. **IR (KBr):** ν_{\max} = (-NH): 3376 cm^{-1} ; (Aromatik C-H): 3105 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2872 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1332 cm^{-1} . **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7,06 (m, 1H), 7,14 (m, 1H), 7,38 (d, 2H), 7,46 (m, 3H), 7,55 (d, 2H), 7,89 (m, 1H), 7,95 (d, 2H), 8,36 (g 1H). **MS (ESI+):** ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z): 377,06. **Element Analizi:** $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (376,80); hesaplanan C: %63,75 H: %3,48 N: %14,87; bulunan C: %64,51 H: %4,02 N: %14,42.

3.3.6. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1*H*-indol) (2f) bileşiğinin sentezi

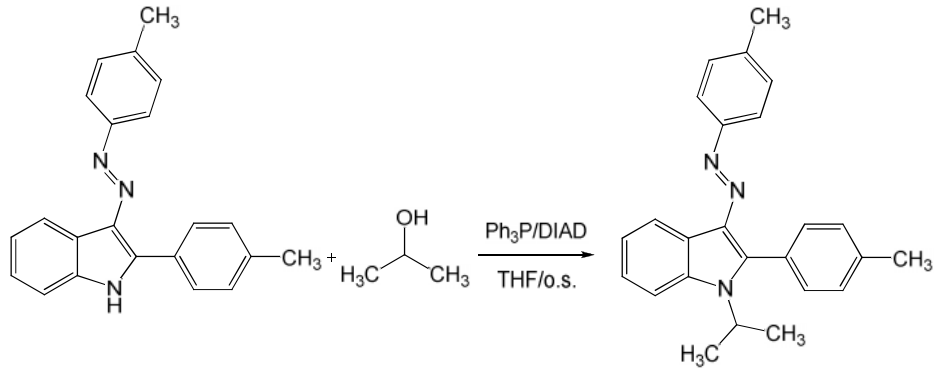


1,79 gram (14 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 3.3.4.' de belirtilen yöntemle göre (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1*H*-indol) bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %91 (4,65 g). **En:** 177-178 °C. **IR (KBr):** ν_{\max} = (-NH): 3406 cm^{-1} ; (Aromatik C-H): 3071 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2927-2833 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1489 cm^{-1} . **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7,32 (d, 2H), 7,40 (m, 1H), 7,45 (d,

2H), 7,51 (m, 3H), 7,80 (m, 2H), 7,91 (d, 2H) 8,60 (g, 1H). **MS (ESI+):** ($[M+H]^+$)(m/z): 366,04. **Element Analizi:** $C_{20}H_{13}Cl_2N_3$ (366,24); hesaplanan C: %65,59 H: %3,58 N: %11,47; bulunan C: %64,72 H: %3,92 N: %10,98.

3.4. N-Sübstitüe İndol Türevlerinin Sentezi; Mitsunobu Alkilasyonu

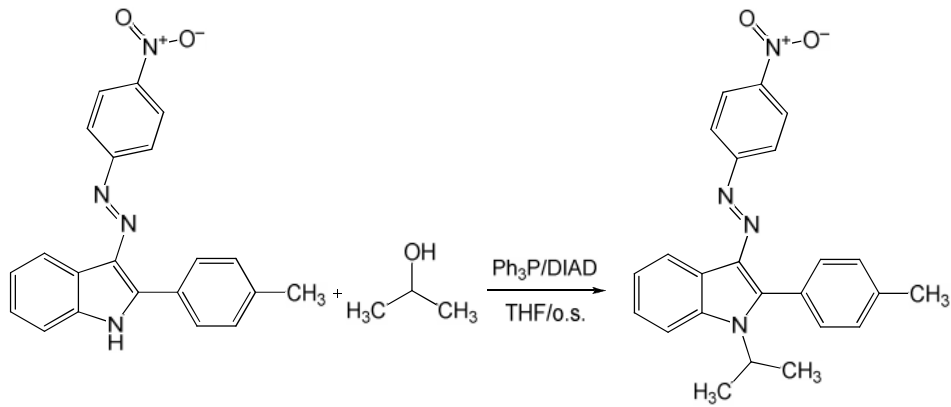
3.4.1. (1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1H-indol) (3a) bileşiğinin sentezi



100 mL' lik iki boyunlu dibi yuvarlak balonda 0,5 gram (1,54 mmol, 1,00 ekv.) (2-(4-metilfenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1H-indol) (**2a**) bileşiği 10 mL THF içerisinde çözüldü ve azot atmosferi altında oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılırken üzerine 0,8 gram (3,08 mmol, 2,00 ekv.) trifenil fosfin (Ph_3P) ve 460 μ L (7,70 mmol, 5,00 ekv.) 2-propanol ilave edildi. Oluşan karışıma 900 μ l (4,62 mmol, 3,00 ekv.) DIAD (diizopropil azodikarboksilat) damla damla ilave edildi ve 1 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra reaksiyon karışımı sodyum karbonatla çözeltisiyle doyuruldu, etil asetatla ekstrakte edildi ve sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Karışımdan çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Reaksiyon sırasında ve sonunda yapılan TLC sonuçlarına göre karışımda, ürün ve bir miktar başlangıç maddesinin karışım halinde olduğu gözlemlendi. Silika jel dolgulu kolon kromatografisiyle hekzan/ $CHCl_3$ (1:1) karışımıyla elue edilerek saflaştırılan N-izopropil sübstitüe indol bileşiği (**3a**) turuncu renkli bir katı olarak elde edildi. **Verim:** %43 (240 mg). **En:** 130-131 °C. **Rf=** 0.82 (silika jel; Hekzan/ $CHCl_3$, 1:1). **IR (KBr):** ν_{max} = (Aromatik C-

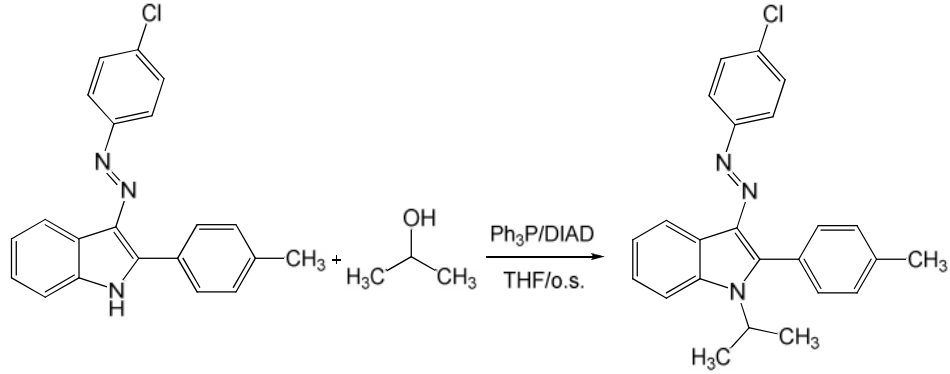
H): 3024 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2973-2919 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1453 cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,67 (d, 6H), 2,41 (m, 6H), 4,82 (m, 1H), 7,20 (d, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,48 (d, 2H), 7,64 (m, 3H), 8,25 (m, 1H). **MS (ESI+)**: $([\text{M}+\text{H}]^+)(\text{m/z})$: 368,20. **Element Analizi**: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (367,5); hesaplanan C: %81,71 H: %6,86 N: %11,43; bulunan C: %80,06 H: %6,76 N: %10,46.

3.4.2. (1-izopropil-2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol) (3b) bileşiğinin sentezi



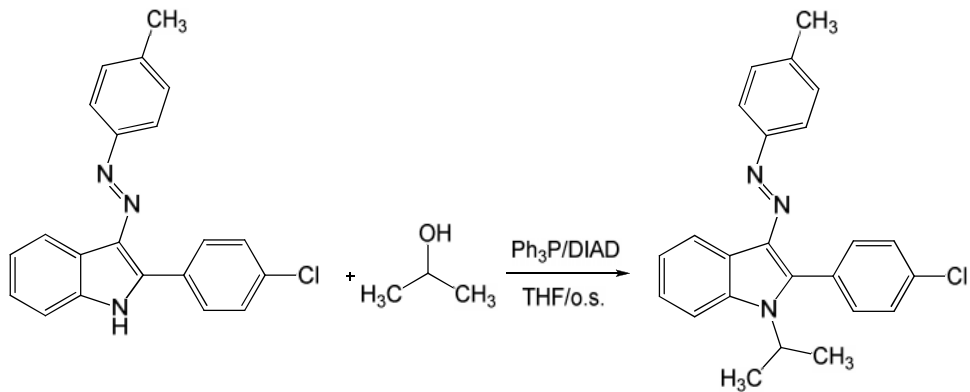
0,5 gram (1,40 mmol) 2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol (**2c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1.' de belirtilen yöntemle göre N-izopropil süstitue indol bileşiği (**3b**) sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim**: %38 (210 mg). **En**: 127-128 $^{\circ}\text{C}$. **Rf**= 0.59 (silika jel; Hekzan/ CHCl_3 , 1:1). **IR** (KBr): ν_{max} = (Aromatik C-H): 2981 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2935 cm^{-1} ; (Aromatik C=C): 1365 cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ = 1,70 (d, 6H), 2,51 (s, 3H), 4,86 (m, 1H), 7,39 (m, 4H), 7,47 (d, 2H), 7,68 (m, 1H), 7,79 (d, 2H), 8,26 (d, 2H), 8,69 (m, 1H). **MS (ESI+)**: $([\text{M}+\text{H}]^+)(\text{m/z})$: 399,17. **Element Analizi**: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ (398,5); hesaplanan C: %72,34 H: %5,57 N: %14,06; bulunan C: %71,42 H: %5,83 N: %14,36.

3.4.3. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-1-izopropil-2-(4-metilfenil)-1H-indol (3c) bileşğinin sentezi



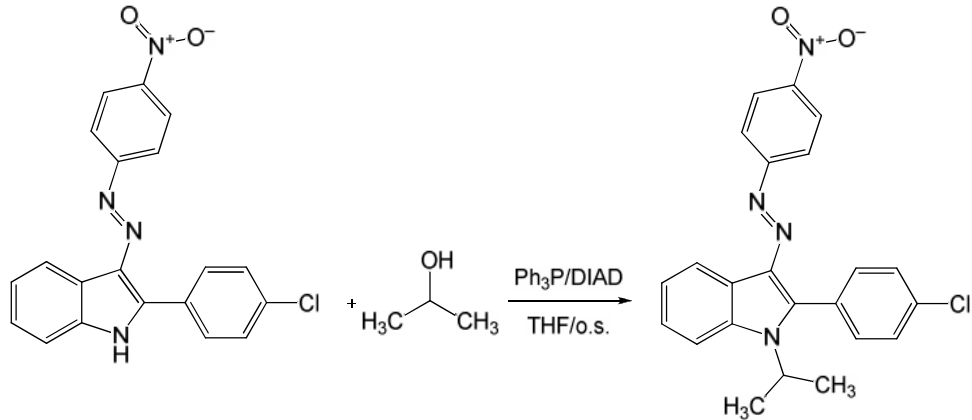
0,5 gram (1,45 mmol) 3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1H-indol (**2c**) bileşğini kullanarak bölüm 3.4.1.' de belirtilen yöntemle göre N-izopropil süstitue indol bileşğini (**3c**) sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %39 (220 mg). **En:** 137-140 °C. **Rf=** 0.84 (silika jel; Hekzan/CHCl₃, 1:1). **IR** (KBr): ν_{\max} = (Aromatik C-H): 3044 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2973-2934 cm⁻¹; (Aromatik C=C): 1378 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,68 (d, 6H), 2,49 (s, 3H), 4,83 (m, 1H), 7,33 (m, 6H), 7,47 (d, 2H), 7,66 (m, 3H), 8,68 (m, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 388,14. **Element Analizi:** C₂₄H₂₂ClN₃ (387,90); hesaplanan C: %74,31 H: %5,72 N: %10,83; bulunan C: %75,06 H: %5,82 N: %10,40.

3.4.4. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1H-indol (3d) bileşğinin sentezi



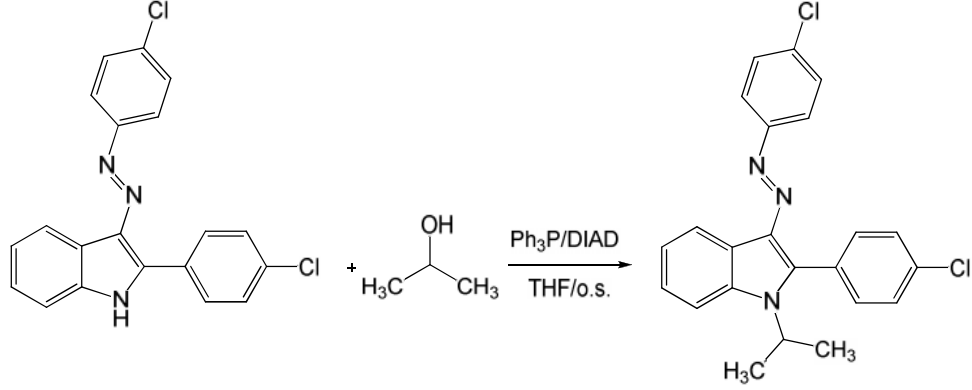
0,5 gram (1,45 mmol) (2-(4-klorofenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1*H*-indol) (**2d**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1.' de belirtilen yöntemle göre N-izopropil süstitue indol bileşiği (**3d**) sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %51 (280 mg). **En:** 174-176 °C. **Rf**= 0.79 (silika jel; Hekzan/CHCl₃, 1:1). **IR** (KBr): ν_{\max} = (Aromatik C-H): 3046 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2972-2935 cm⁻¹; (Aromatik C=C): 1355 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,68 (d, 6H), 2,38 (s, 3H), 4,76 (m, 1H), 7,21 (d, 2H), 7,32 (m, 2H), 7,52 (m, 3H), 7,64 (m, 4H), 8,69 (m, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 388,14. **Element Analizi:** C₂₄H₂₂ClN₃ (387,90); hesaplanan C: %74,31 H: %5,72 N: %10,83; bulunan C: %74,15 H: %5,75 N: %10,03.

3.4.5. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol (**3e**) bileşiğinin sentezi



0,5 gram (1,33 mmol) (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1*H*-indol) (**2e**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1.' de belirtilen yöntemle göre N-izopropil süstitue indol bileşiği (**3e**) sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %63 (350 mg). **En:** 140-141 °C. **Rf**= 0.57 (silika jel; Hekzan/CHCl₃, 1:1). **IR** (KBr): ν_{\max} = (Aromatik C-H): 3055 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2970-2934 cm⁻¹; (Aromatik C=C): 1381 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,71 (d, 6H), 4,81 (m, 1H), 7,39 (m, 2H), 7,52 (d, 2H), 7,57 (d, 2H), 7,68 (m, 1H), 7,78 (d, 2H), 8,28 (d, 2H), 8,68 (m, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 419,11. **Element Analizi:** C₂₃H₁₉ClN₄O₂ (418,88); hesaplanan C: %65,95 H: %4,57 N: %13,38; bulunan C: %65,77 H: %4,69 N: %13,93.

3.4.6. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-klorofenil)-1-izopropil-1H-indol (3f) bileşğinin sentezi



0,5 gram (1,37 mmol) (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1H-indol) (**2f**) bileşğii kullanarak bölüm 3.4.1.' de belirtilen yöntemle göre N-izopropil sübtitue indol bileşğii (**3f**) sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %55 (310 mg). **En:** 176-178 °C. **Rf**= 0.91 (silika jel; Hekzan/CHCl₃, 1:1). **IR** (KBr): ν_{\max} = (Aromatik C-H): 3053 cm⁻¹, (Alifatik C-H): 2970-2934 cm⁻¹, (Aromatik C=C): 1374 cm⁻¹. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,69 (d, 6H), 4,76 (m, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,52 (m, 4H), 7,65 (m, 3H), 8,66 (m, 1H). **MS (ESI+):** ([M+H]⁺)(m/z): 408,09. **Element Analizi:** C₂₃H₁₉Cl₂N₃ (408,32); hesaplanan C: %67,65 H: %6,69 N: %10,29; bulunan C: %67,42 H: %6,82 N: %10,11.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, deneysel bölümde sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

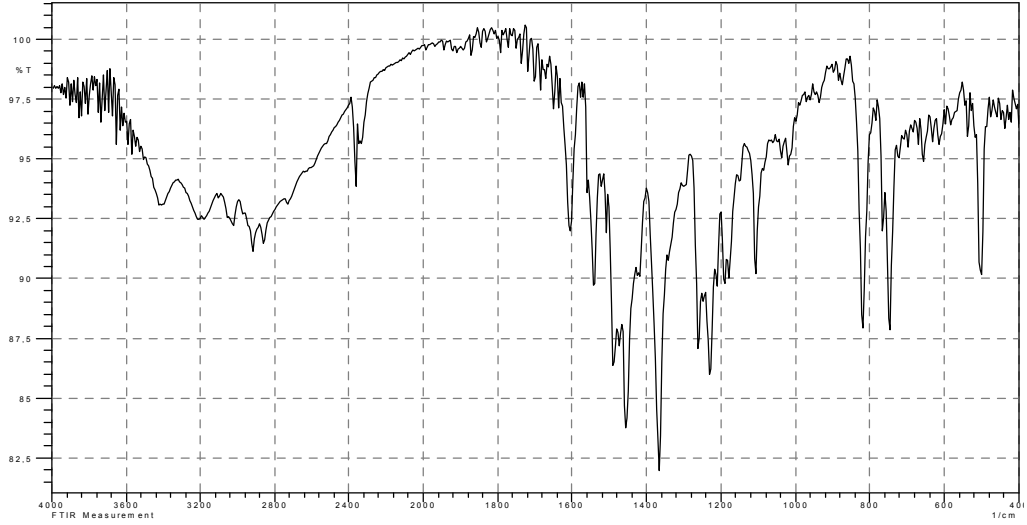
4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ile spektrum verilerini özetleyen çizelgeler verilmektedir.

4.1.1. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1*H*-indol) (2a) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik **2a**'nın FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de, NMR spektrumu Şekil 4.2' de, kütle spektrumu Şekil 4.3' de verilmektedir.

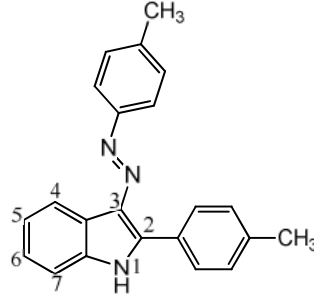
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3412-3308 cm⁻¹ deki geniş band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3011 cm⁻¹ deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2918-2846 cm⁻¹ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1456 cm⁻¹ deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bileşik 2a' nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,54 ppm de 1 protonluk pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojene ait, 7,39 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,33 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,14 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-6 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,04 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,00-7,20 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,85-7,27 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,39 ppm de 6 protonluk çoklu pik indolün 2 ve 3 konumundaki fenil gruplarına bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.2).

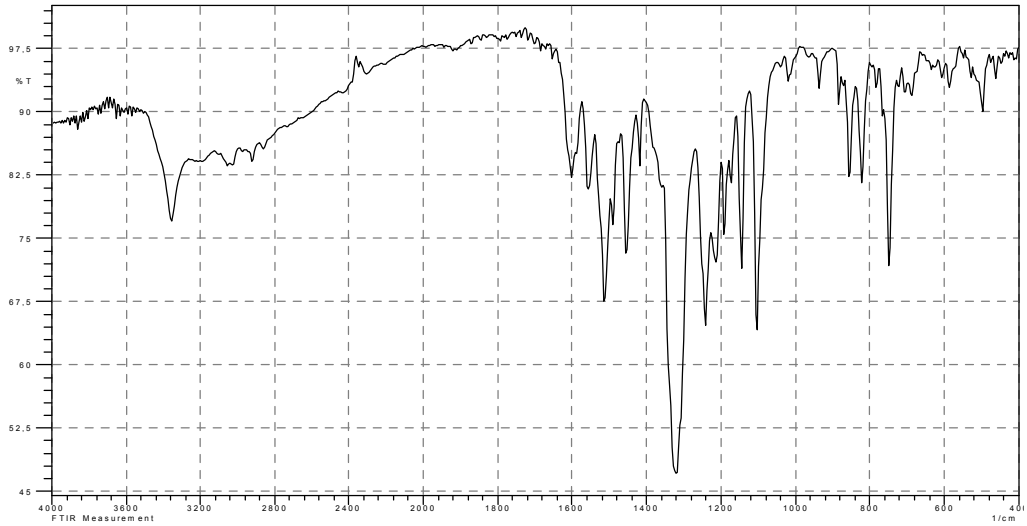
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.2. (2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol) (2b) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

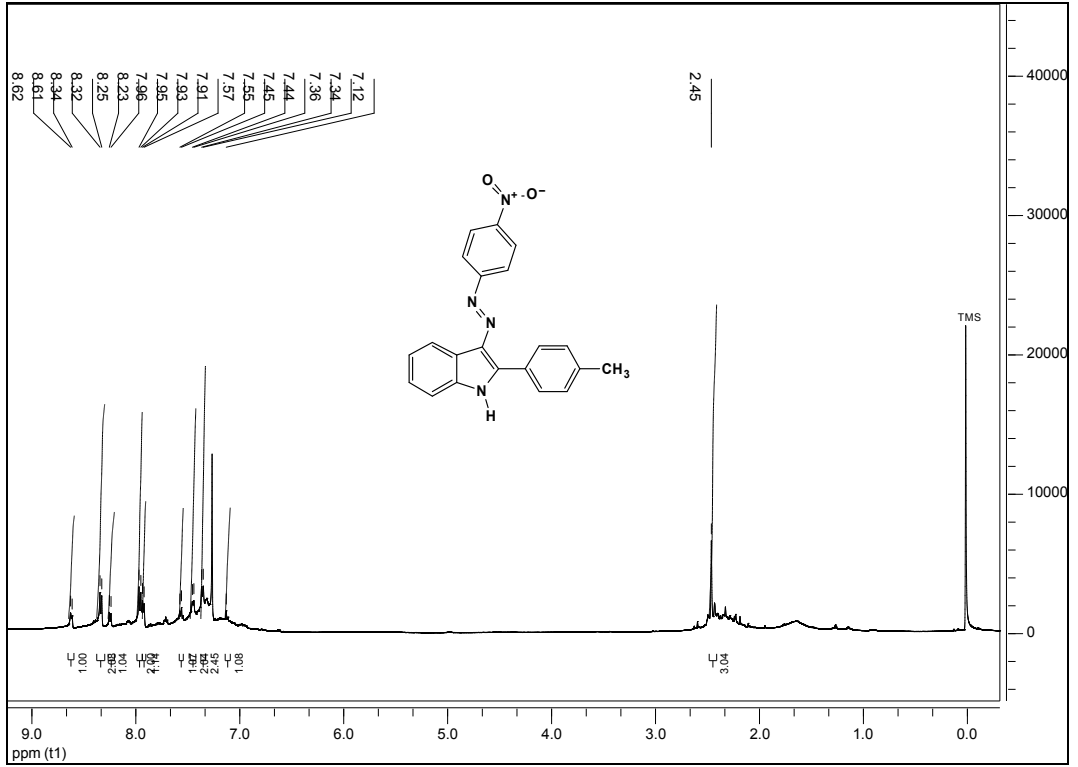
Bileşik **2b**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.4' de, NMR spektrumu Şekil 4.5' de, kütle spektrumu Şekil 4.6' da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3352 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3035 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2918\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1319 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.4).



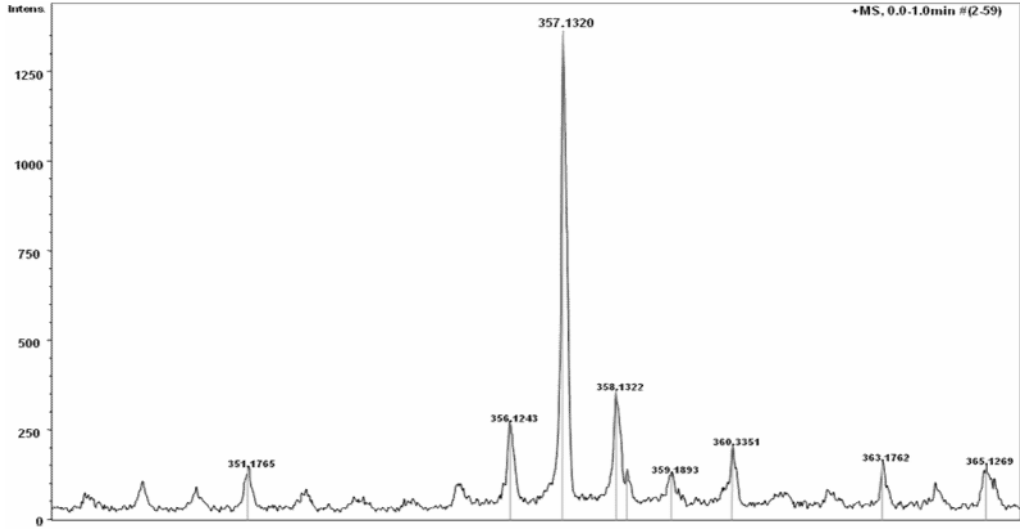
Şekil 4.4. Bileşik 2b' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,62 ppm de 1 protonluk pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojene ait, 8,24 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,92 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,56 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-6 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,12 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,33-7,35 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,96-7,45 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,45 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün 2 konumundaki fenil grubuna bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.5).



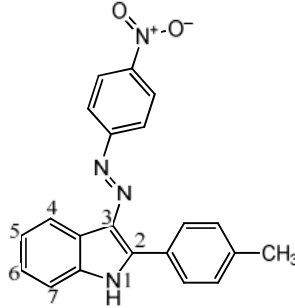
Şekil 4.5. Bileşik 2b' nin CDCl_3 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ppm)

Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z) 357,13 olarak görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Bileşik 2b' nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

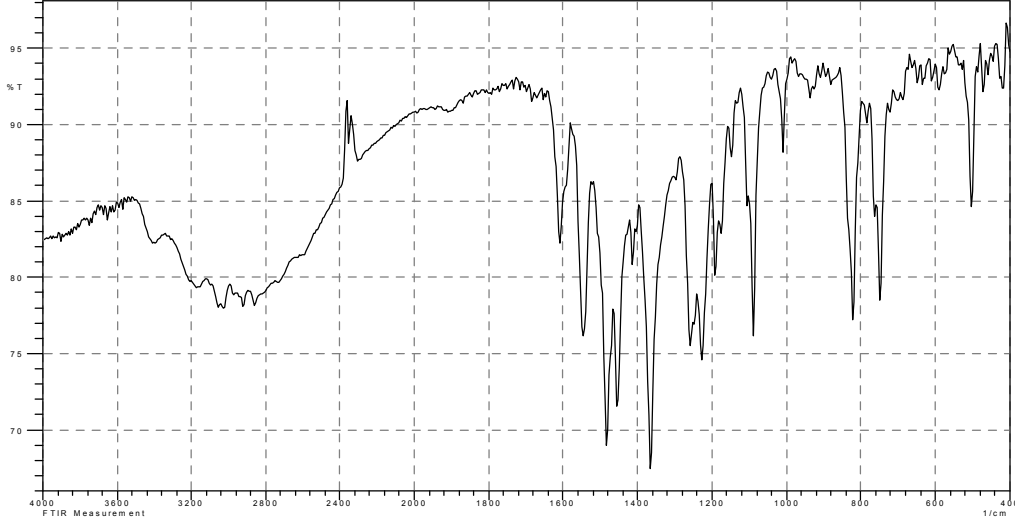
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.3. (3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1H-indol) (2c) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

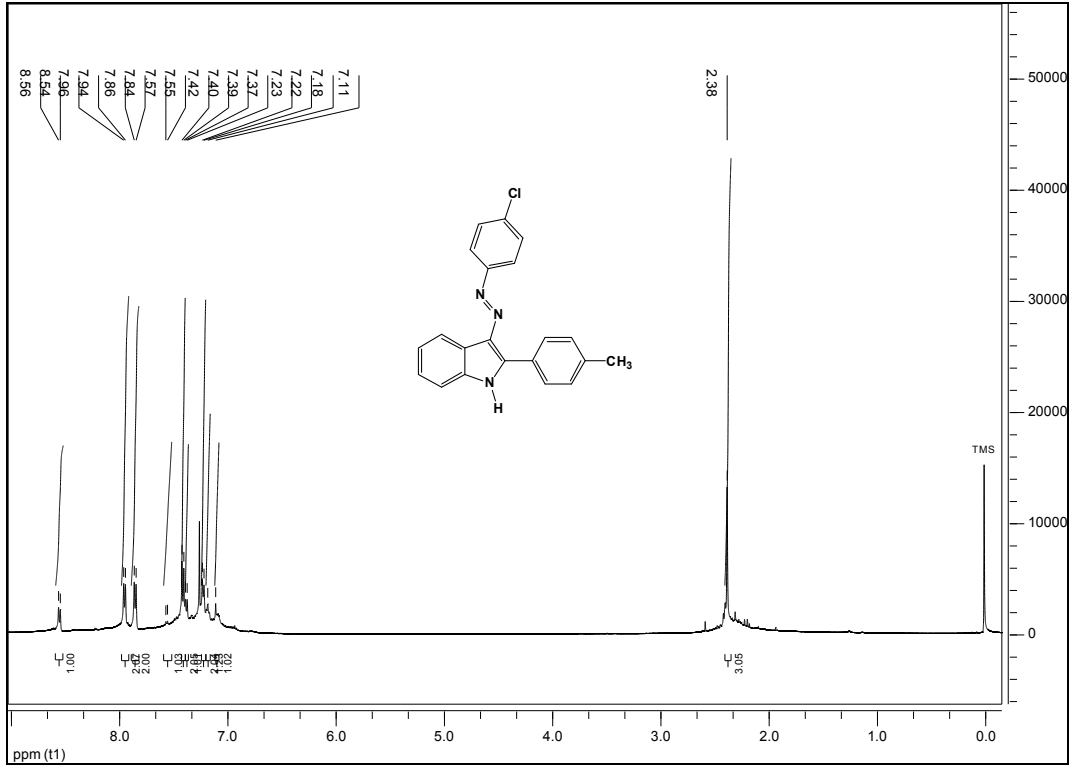
Bileşik 2c' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.7' de, NMR spektrumu Şekil 4.8' de, kütle spektrumu Şekil 4.9' da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3407 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3034 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2932\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1368 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.7).



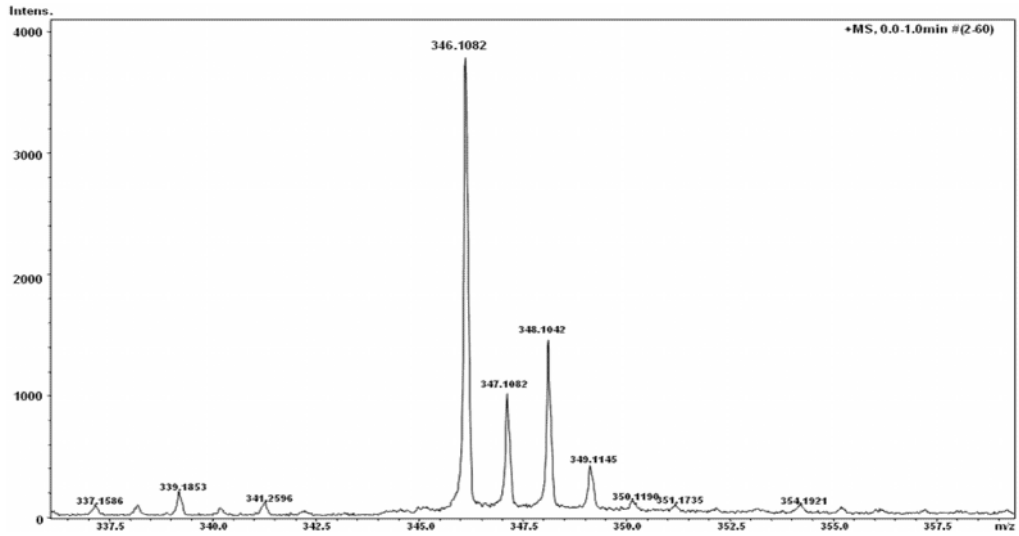
Şekil 4.7. Bileşik 2c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,55 ppm de 1 protonluk pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojene ait, 7,56 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,38 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,18 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-6 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,11 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,95-7,41 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,85-7,23 ppm de 2 protonluk ikili pikler indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,38 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün 2-konumundaki fenil grubuna bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.8).



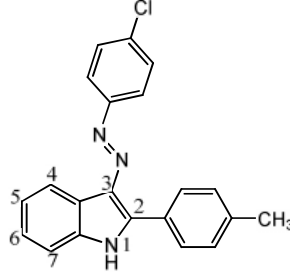
Şekil 4.8. Bileşik 2c' nin CDCl_3 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ppm)

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z) 346,11 olarak görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Bileşik 2c' nin kütle spektrumu ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z)

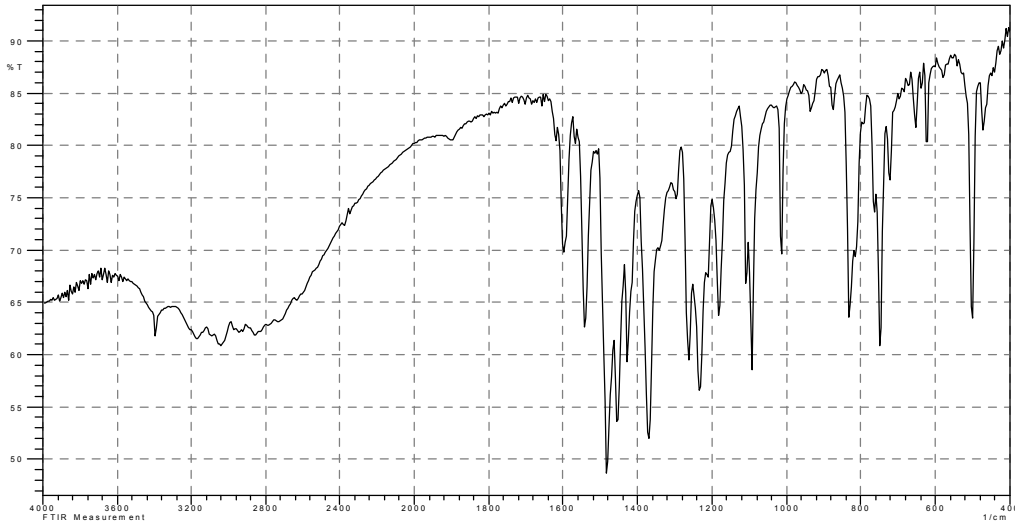
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.4. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1H-indol) (2d) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

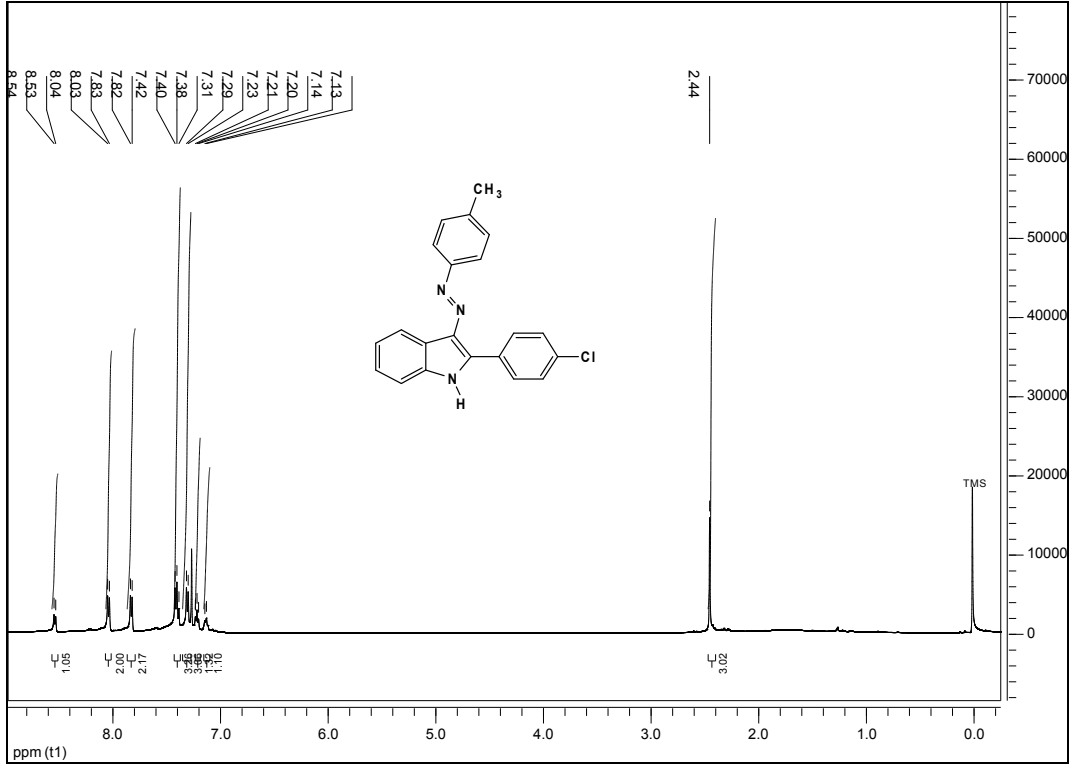
Bileşik **2d**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.10' da, NMR spektrumu Şekil 4.11' de, kütle spektrumu Şekil 4.12' de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3398 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3046 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2927\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1486 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.10).



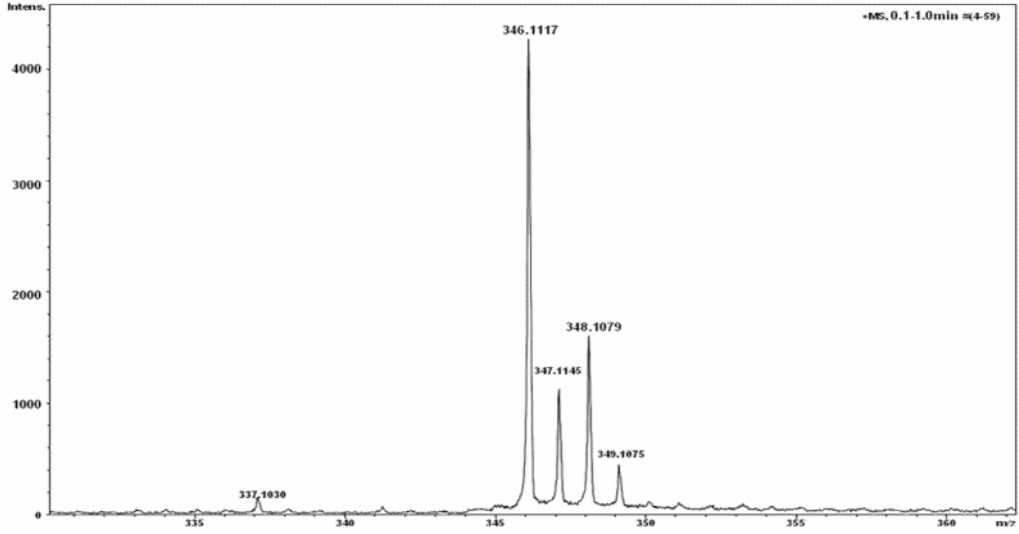
Şekil 4.10. Bileşik 2d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,54 ppm de 1 protonluk pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojene ait, 7,40 ppm de 3 protonluk çoklu pik indolün C-4 karbonuna ve indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,30 ppm de 3 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna ve indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,21 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-6 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,14 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 8,04 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,83 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 2,44 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün 3-konumundaki fenil grubuna bağlı metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.11).



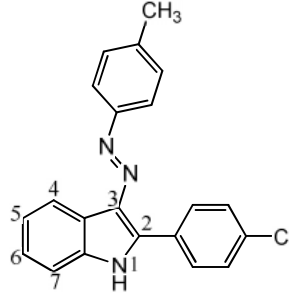
Şekil 4.11. Bileşik 2d' nin CDCl_3 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ppm)

Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z) 346,11 olarak görülmektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Bileşik 2d' nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

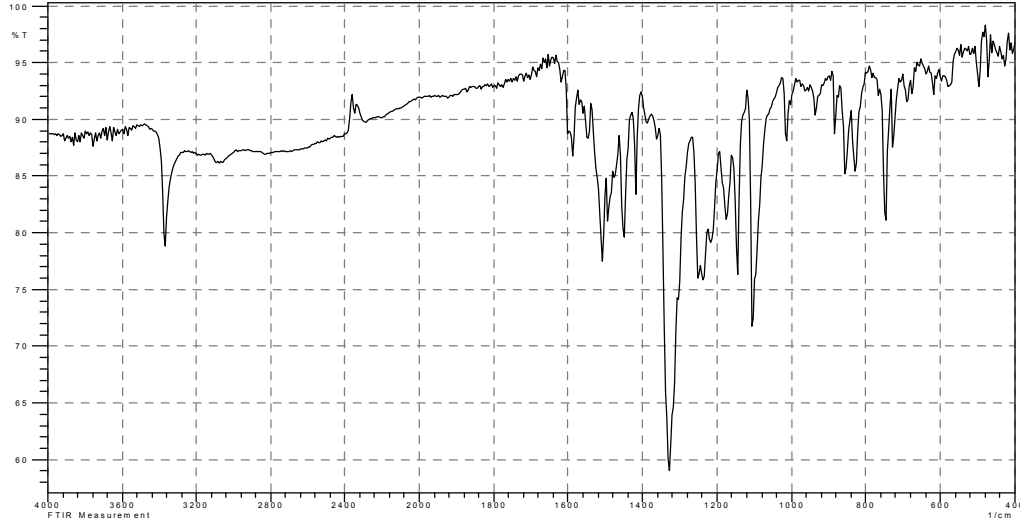
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.5. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol) (2e) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik 2e' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.13' de, NMR spektrumu Şekil 4.14' de, kütle spektrumu Şekil 4.15' de verilmektedir.

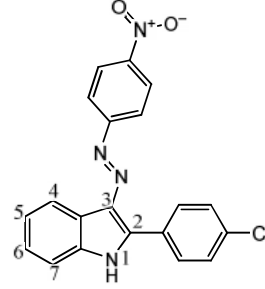
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3376 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3105 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2872 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1332 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Bileşik 2e' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,36 ppm de 1 protonluk pik indol halkasındaki azota bağlı hidrojene ait, 7,89 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,46 ppm de 3 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna ve indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,14 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-6 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,06 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-5 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,95 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,55 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,38 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlerine aittir (Şekil 4.14).

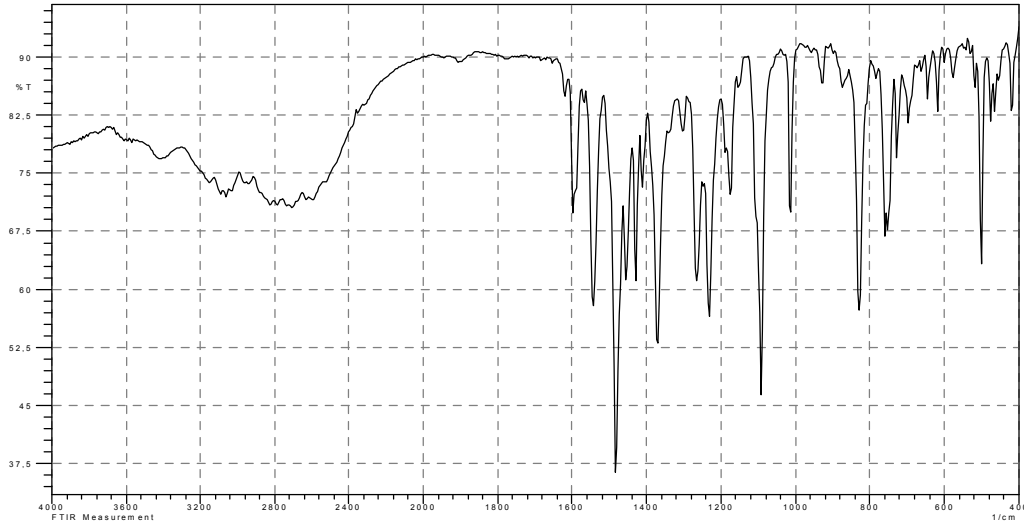
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



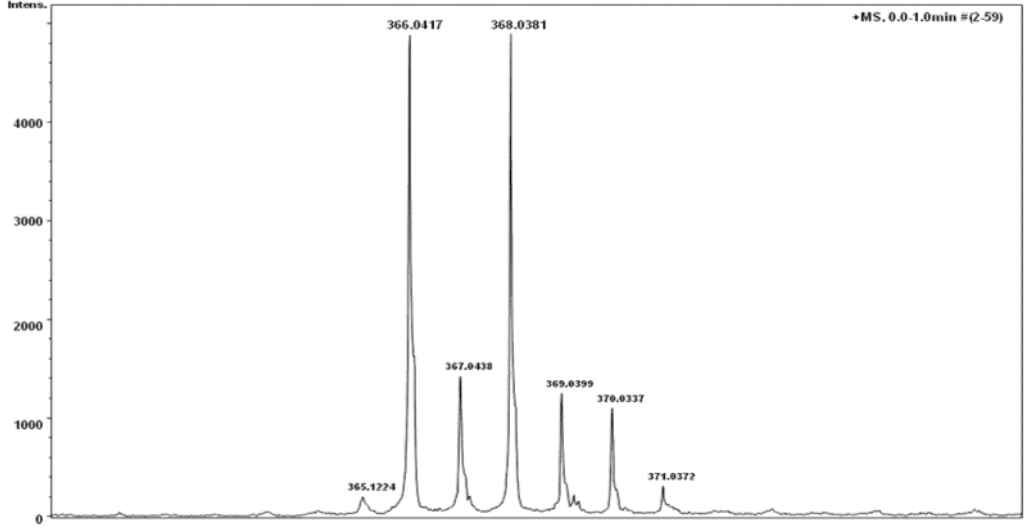
4.1.6. (2-(4-klorofenil)-3-[(4-klorofenil)diazenil]-1H-indol) (2f) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik **2f**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.16' da, NMR spektrumu Şekil 4.17' de, kütle spektrumu Şekil 4.18' de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3406 cm^{-1} deki band indol N-H gerilme titreşimlerine, 3071 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2927\text{-}2833\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1489 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.16).

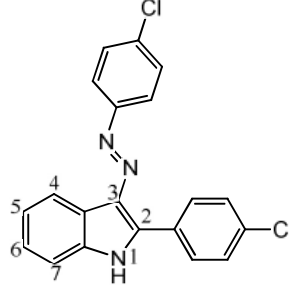


Şekil 4.16. Bileşik **2f**' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.18. Bileşik 2f'nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

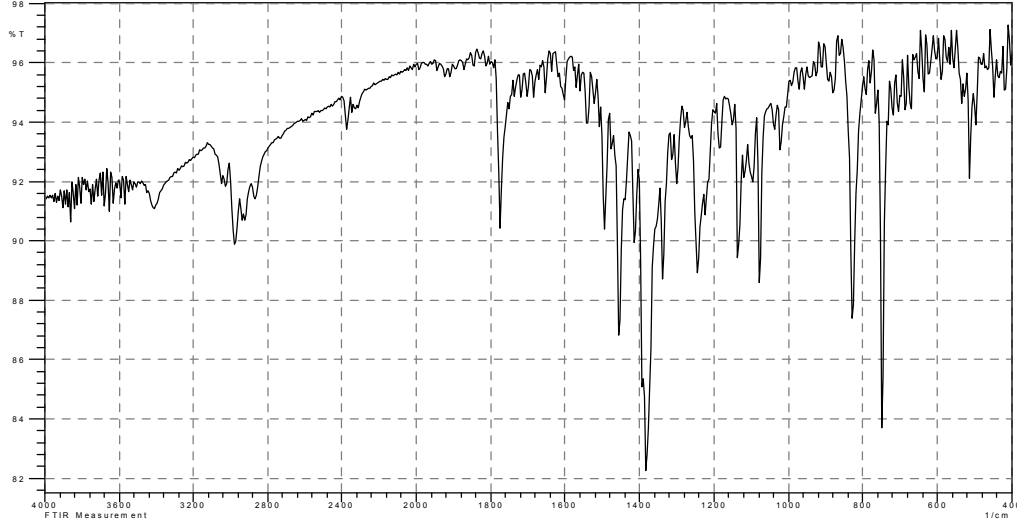
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.7. (1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-2-(4-metilfenil)-1H-indol) (3a) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

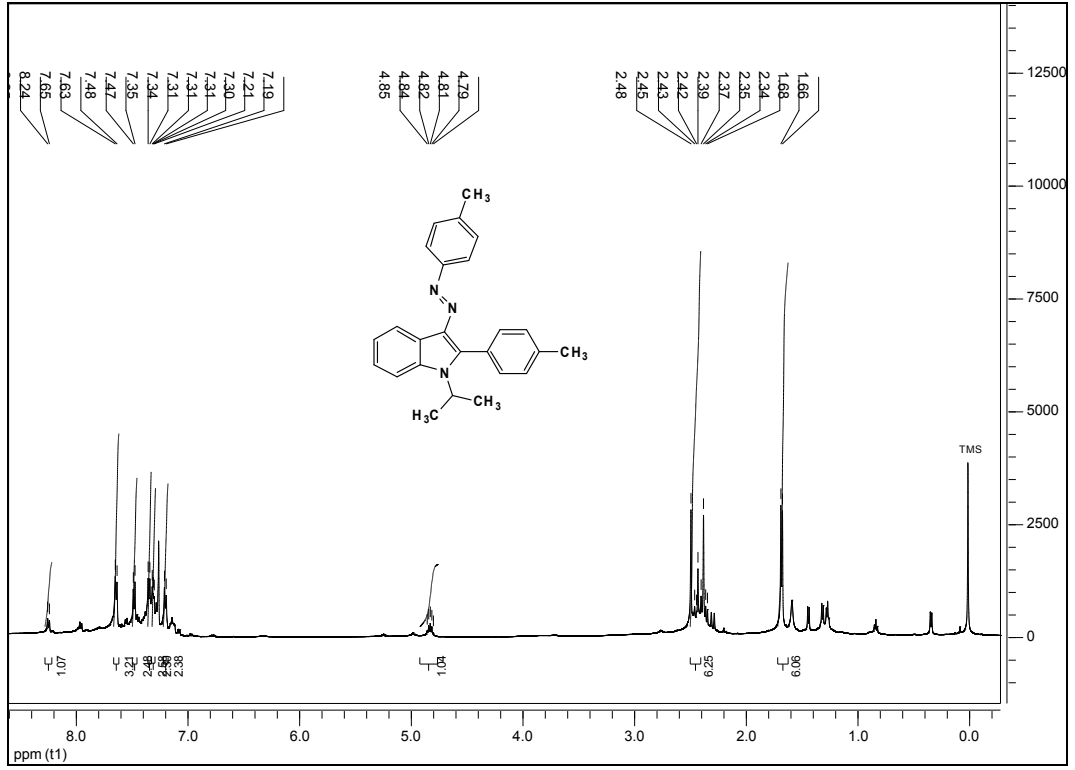
Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu Şekil 4.19'de, NMR spektrumu Şekil 4.20'de, kütle spektrumu Şekil 4.21'de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3024 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2973\text{-}2919\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1453 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.19).



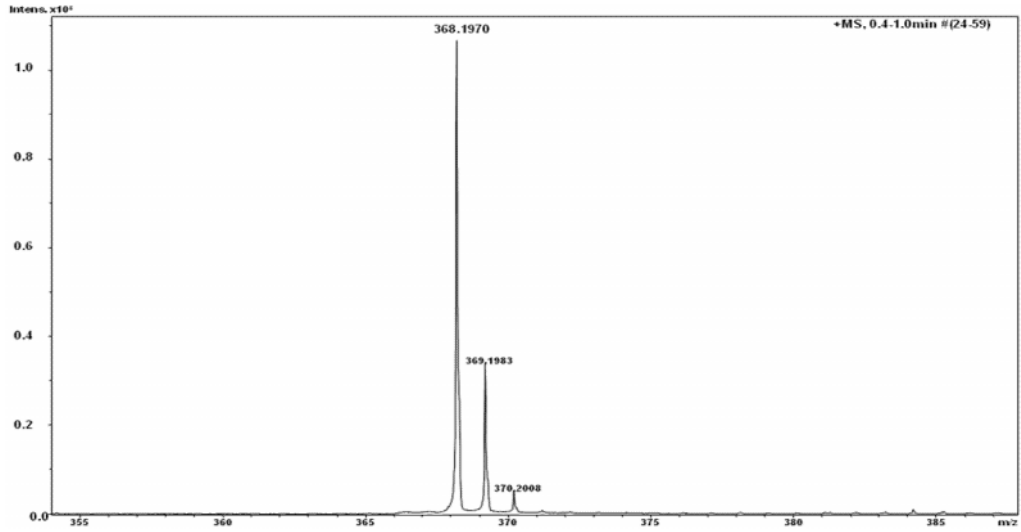
Şekil 4.19. Bileşik 3a'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,25 ppm de 1 protonluk pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,64 ppm de 3 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna ve indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,48 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,35 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,31 ppm de 2 protonluk çoklu pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,20 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlerine ait, 4,82 ppm de 1 protonluk çoklu pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki C-H hidrojenine ait, 2,41 ppm de 6 protonluk çoklu pik indolün 2 ve 3-konumundaki fenil gruplarına bağlı metil hidrojenlerine ait, 1,67 ppm de 6 protonluk ikili pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.20).



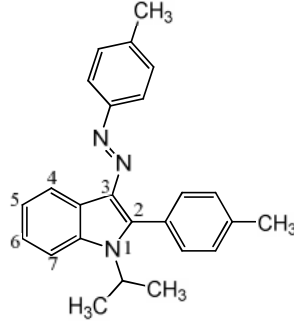
Şekil 4.20. Bileşik 3a' nın CDCl_3 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ppm)

Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z) 368,20 olarak görülmektedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Bileşik 3a' nın kütle spektrumu ($[\text{M}+\text{H}]^+$)(m/z)

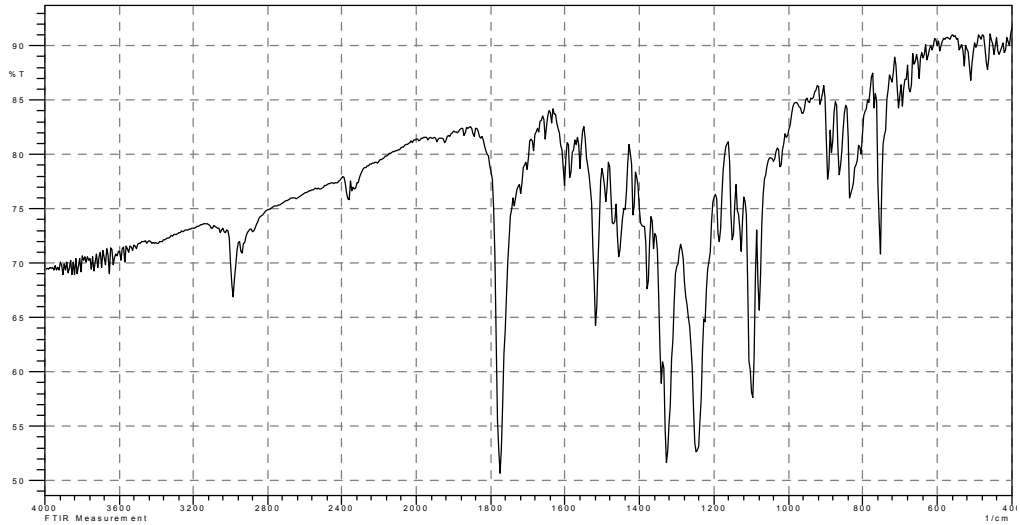
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



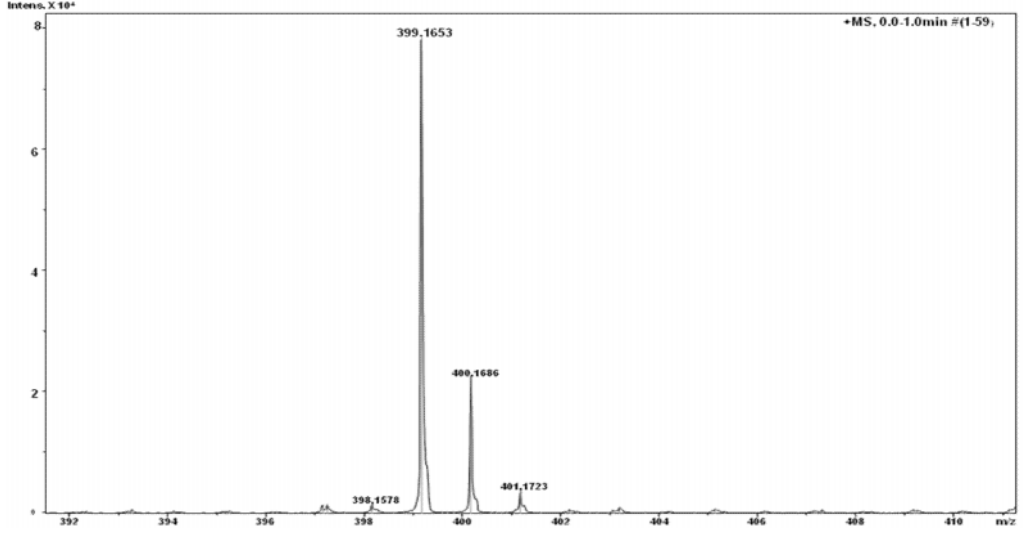
4.1.8. (1-izopropil-2-(4-metilfenil)-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol) (3b) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik **3b**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.22' de, NMR spektrumu Şekil 4.23' de, kütle spektrumu Şekil 4.24' de verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 2981 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2935 cm^{-1} deki bant alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1365 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.22).

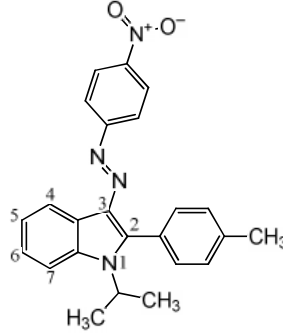


Şekil 4.22. Bileşik 3b'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.24. Bileşik 3b' nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

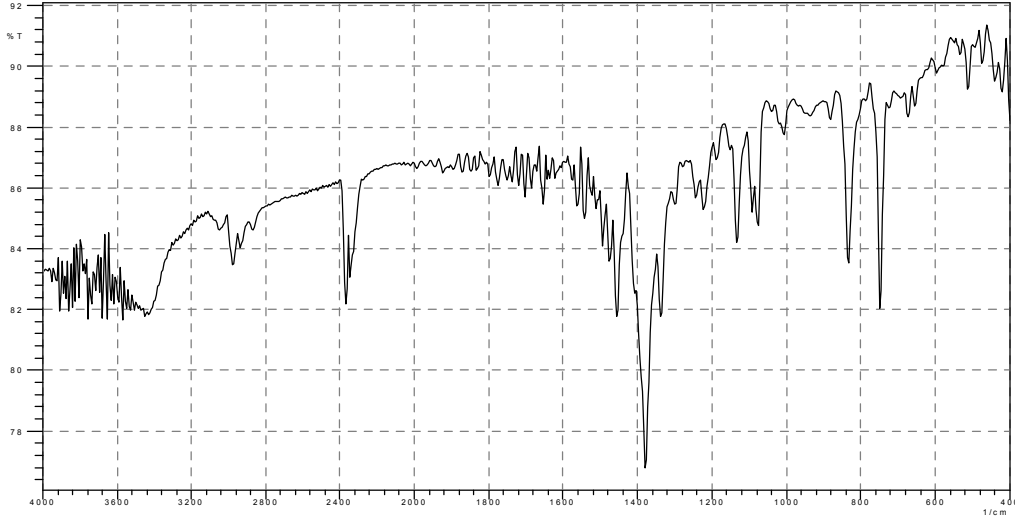
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.9. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-1-izopropil-2-(4-metilfenil)-1H-indol (3c) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik 3c' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.25' de, NMR spektrumu Şekil 4.26' da, kütle spektrumu Şekil 4.27' de verilmektedir.

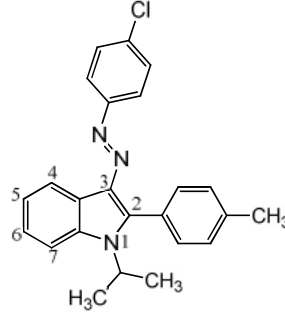
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3044 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2973\text{-}2934\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1378 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Bileşik 3c' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,68 ppm de 1 protonluk pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,66 ppm de 3 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna ve indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,47 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,33 ppm de 6 protonluk çoklu pik indolün C-5 ve C-6 karbonlarına ve indolün 2 ve 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 4,83 ppm de 1 protonluk çoklu pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki C-H hidrojenine ait, 2,49 ppm de 3 protonluk tekli pik indolün 2-konumundaki fenil halkasına bağlı metil hidrojenlerine ait, 1,68 ppm de 6 protonluk ikili pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.26).

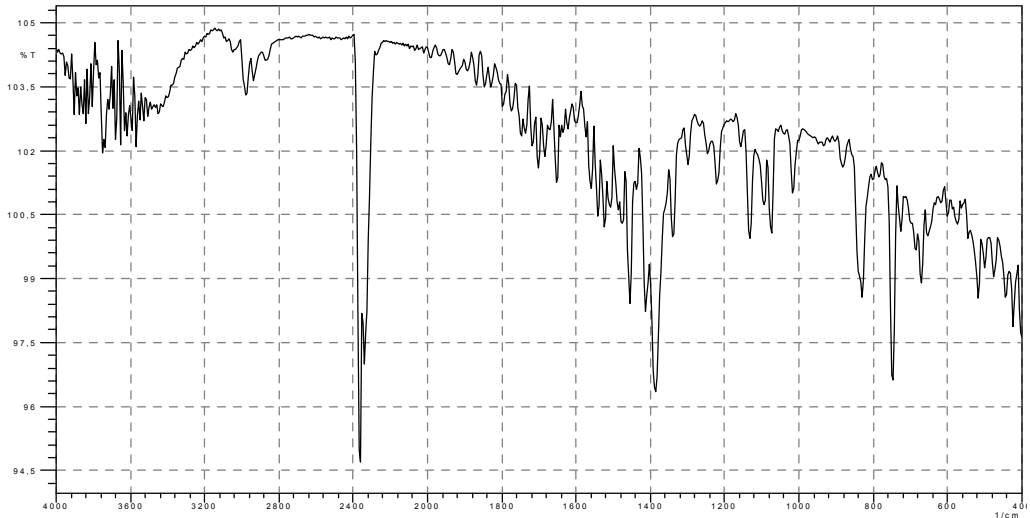
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



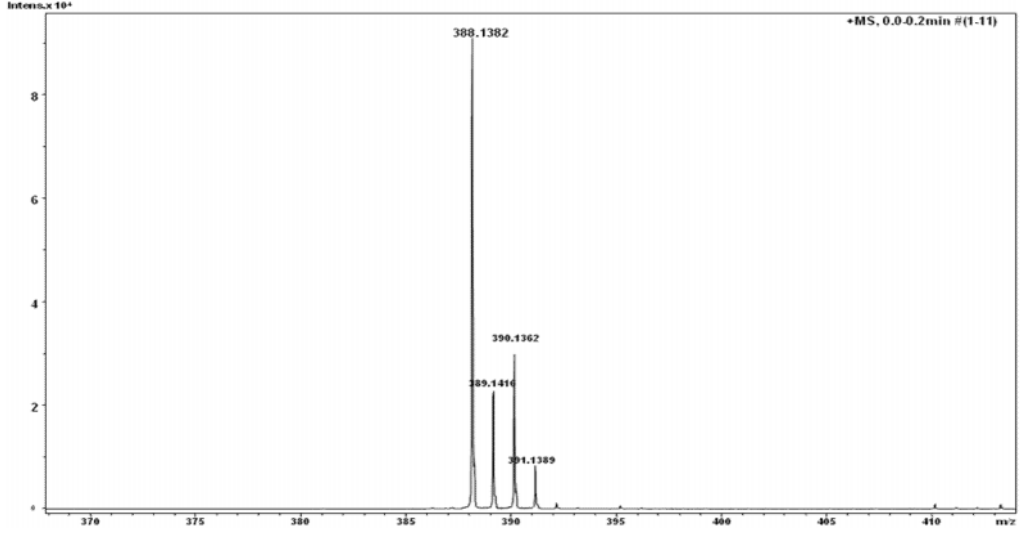
4.1.10. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-metilfenil)diazenil]-1H-indol (3d) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik **3d**' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.28' de, NMR spektrumu Şekil 4.29' da, kütle spektrumu Şekil 4.30' da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3046 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2972\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1355 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.28).

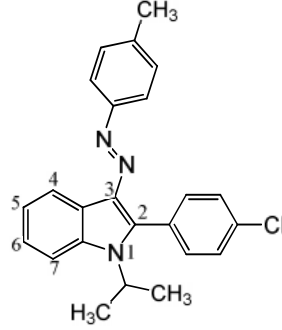


Şekil 4.28. Bileşik 3d' nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.30. Bileşik 3d' nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

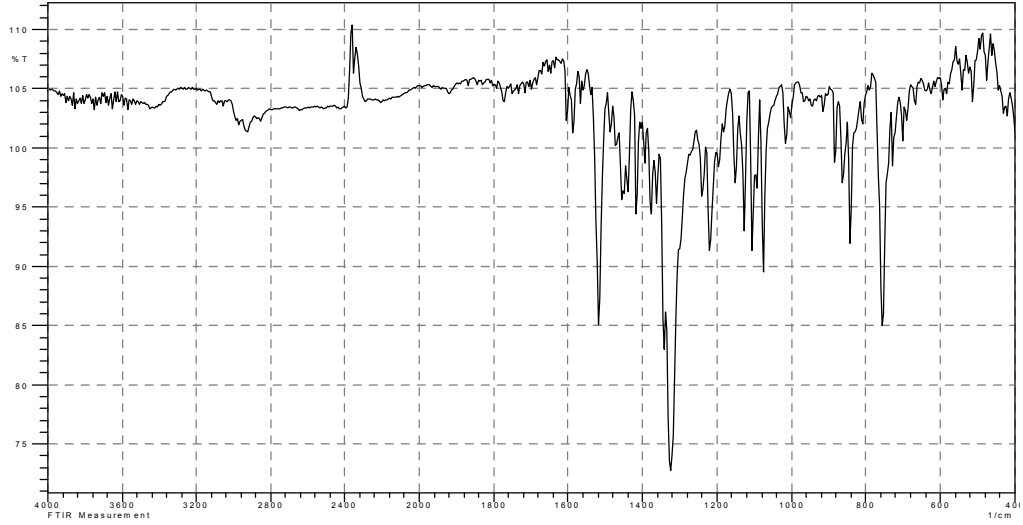
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



4.1.11. 2-(4-klorofenil)-1-izopropil-3-[(4-nitrofenil)diazenil]-1H-indol (3e) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik 3e' nin FT-IR spektrumu Şekil 4.31' de, NMR spektrumu Şekil 4.32' de, kütle spektrumu Şekil 4.33' de verilmektedir.

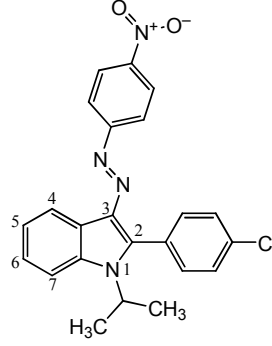
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3055 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2970\text{-}2934\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1381 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Bileşik 3e'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,68 ppm de 1 protonluk pik indolün C-4 karbonuna bağlı hidrojene ait, 7,68 ppm de 1 protonluk çoklu pik indolün C-7 karbonuna bağlı hidrojenlere ait, 8,28 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,78 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,57 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün 2-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,52 ppm de 2 protonluk ikili pik indolün C-5 ve C-6 karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 7,39 ppm de 2 protonluk çoklu pik indolün 3-konumundaki fenil karbonlarına bağlı hidrojenlere ait, 4,80 ppm de 1 protonluk çoklu pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki C-H hidrojenine ait, 1,71 ppm de 6 protonluk ikili pik indole N-konumundan bağlı izopropil grubundaki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 4.32).

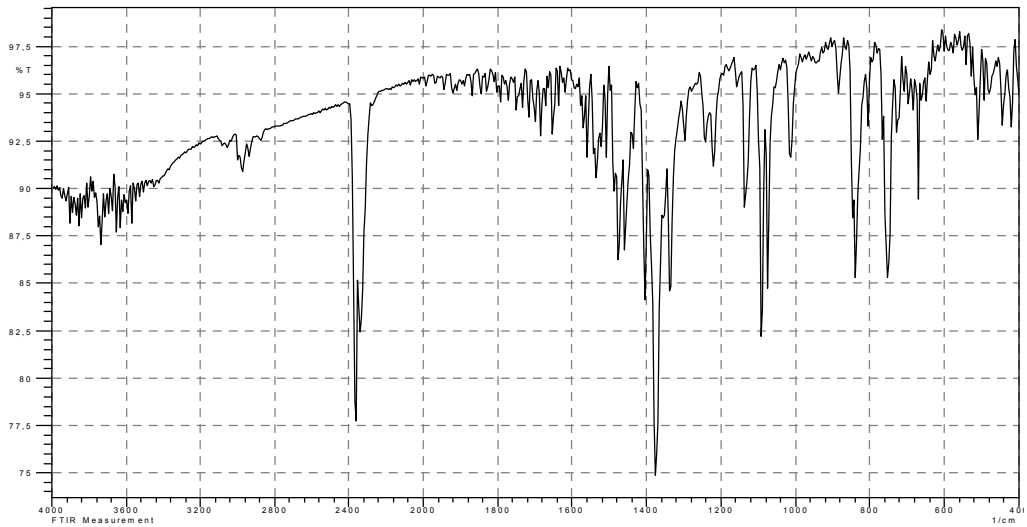
Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



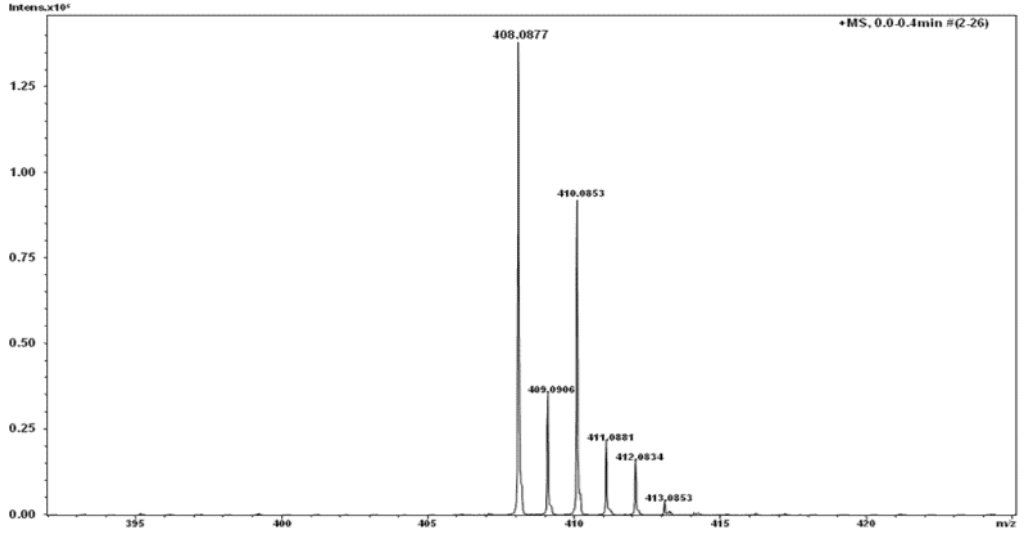
4.1.12. 3-[(4-klorofenil)diazenil]-2-(4-klorofenil)-1-izopropil-1H-indol (3f) bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşik 3f'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.34'de, NMR spektrumu Şekil 4.35'de, kütle spektrumu Şekil 4.36'da verilmektedir.

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3053 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2970\text{-}2934\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1374 cm^{-1} deki bant aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.34).

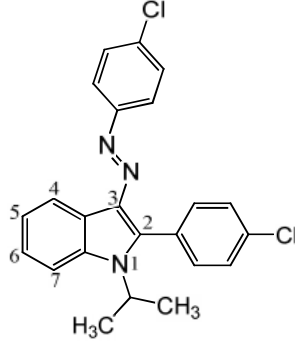


Şekil 4.34. Bileşik 3f'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 4.36. Bileşik 3fⁿ nin kütle spektrumu ($[M+H]^+$)(m/z)

Bu spektroskopik veriler ışığında bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerinin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler

Bileşik No	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr içinde)			¹ H-NMR (δ, ppm, CDCl ₃ -d ₆ içinde)		
	ν _{NH}	ν _{Ar-H}	ν _{Alifatik-H}	Ar - H	Alifatik - H	N-H
2a	3412-3308	3011	2918-2846	7,04-7,39 (m, 8H) 7,85 (d, 2H) 8,00 (d, 2H)	2,42-2,36 (m, 6H)	8,54 (g, NH)
2b	3352	3035	2918-2851	8,33 (d, 2H) 8,24 (m, 1H) 7,96 (d, 2H) 7,92 (m, 1H) 7,56-7,35 (m, 5H) 7,12 (m, 1H)	2,45 (s, 3H)	8,62 (g, NH)
2c	3407	3034	2932-2857	7,95 (d, 2H) 7,85 (d, 2H) 7,56 (m, 1H) 7,41-7,38 (m, 3H) 7,23-7,11 (m, 4H)	2,38 (s, 3H)	8,55 (g, NH)
2d	3398	3046	2927-2858	8,04 (d, 2H) 7,38 (d, 2H) 7,41-7,14 (m, 8H)	2,44 (s, 3H)	8,54 (g, NH)
2e	3376	3105	2872	7,95-7,89 (m, 3H) 7,55-7,37 (m, 7H) 7,14-7,06 (m, 2H)	-	8,36 (g, NH)
2f	3406	3071	2927-2833	7,91 (d, 2H) 7,80 (d, 2H) 7,51-7,32 (m, 8H)	-	8,60 (g, NH)
3a	-	3024	2973-2919	8,25 (m, 1H) 7,64 (m, 3H) 7,48 (d, 2H) 7,35-7,19 (m, 6H)	4,82 (m, 1H) 2,48-2,34 (m, 6H) 1,67 (d, 6H)	-
3b	-	2981	2935	8,69 (m, 1H) 8,26 (d, 2H) 7,79-7,38 (m, 9H)	4,86 (m, 1H) 2,51 (s, 3H) 1,70 (d, 6H)	-
3c	-	3044	2973-2934	8,68 (m, 1H) 7,66-7,31 (m, 11H)	4,82 (m, 1H) 2,49 (s, 3H) 1,68 (d, 6H)	-
3d	-	3046	2972-2935	8,69 (m, 1H) 7,65-7,52 (m, 7H) 7,33-7,20 (m, 4H)	4,77 (m, 1H) 2,38 (s, 3H) 1,68 (d, 6H)	-
3e	-	3055	2970-2934	8,68 (m, 1H) 8,28 (d, 2H) 7,78 (d, 2H) 7,69-7,38 (m, 7H)	4,79 (m, 1H) 1,71 (d, 6H)	-
3f	-	3053	2970-2934	8,66 (m, 1H) 7,66-7,33 (m, 11H)	4,76 (m, 1H) 1,69 (d, 6H)	-

s: singlet, d: dublet, m: multipler, g: geniş

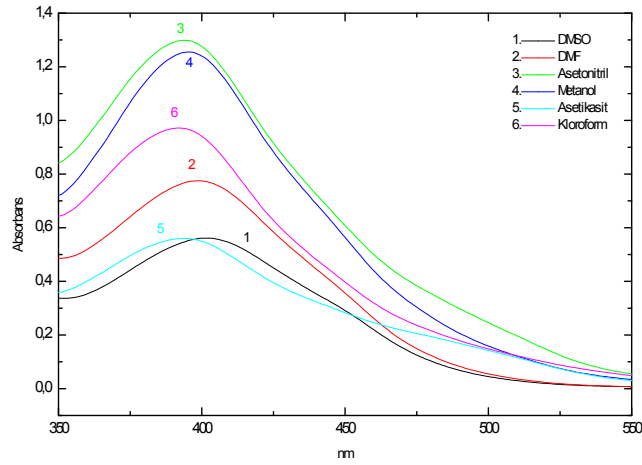
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları ve erime noktaları

Bileşik No	Molekül Formülü	Molekül Kütlesi	%C		%H		%N		Erime Noktası (°C)
			Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	Hesap.	Bulunan	
2a	C ₂₂ H ₁₉ N ₃	325.41	81.20	79.40	5.89	6.49	12.91	14.11	148-149
2b	C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₂	356.38	70.77	70.23	4.53	3.78	15.72	16.13	196-199
2c	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃	345.82	72.93	72.21	4.66	4.57	12.15	10.97	162-164
2d	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃	345.82	72.93	70.43	4.66	4.37	12.15	11.86	184-186
2e	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₄ O ₂	376.80	63.75	64.51	3.48	4.02	14.87	14.42	276-278
2f	C ₂₀ H ₁₃ Cl ₂ N ₃	366.24	65.59	64.72	3.58	3.92	11.47	10.98	177-178
3a	C ₂₅ H ₂₅ N ₃	367.5	81.71	78.06	6.86	6.76	11.43	8.46	130-131
3b	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂	398.5	72.34	68.42	5.57	5.83	14.06	12.36	127-128
3c	C ₂₄ H ₂₂ ClN ₃	387.90	74.31	75.06	5.72	5.82	10.83	10.40	137-140
3d	C ₂₄ H ₂₂ ClN ₃	387.90	74.31	74.15	5.72	5.75	10.83	10.03	174-176
3e	C ₂₃ H ₁₉ ClN ₄ O ₂	418.88	65.95	63.77	4.57	4.69	13.38	10.93	140-141
3f	C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ N ₃	408.32	67.65	68.42	4.69	4.82	10.29	9.11	176-178

4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

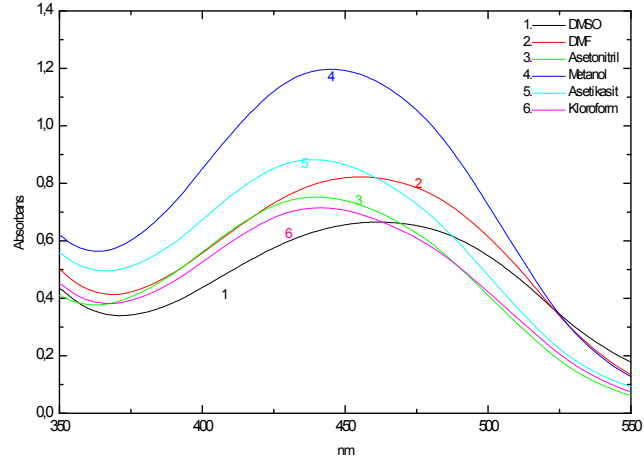
Bileşik **2a**' nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.37' de görülmektedir.



Şekil 4.37. Bileşik **2a**' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **2a**' nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

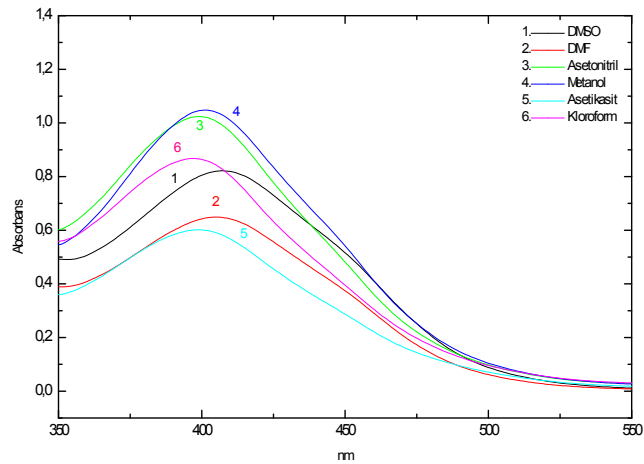
Bileşik **2b**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.38' de görülmektedir.



Şekil 4.38. Bileşik 2b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **2b**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasıit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasıit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

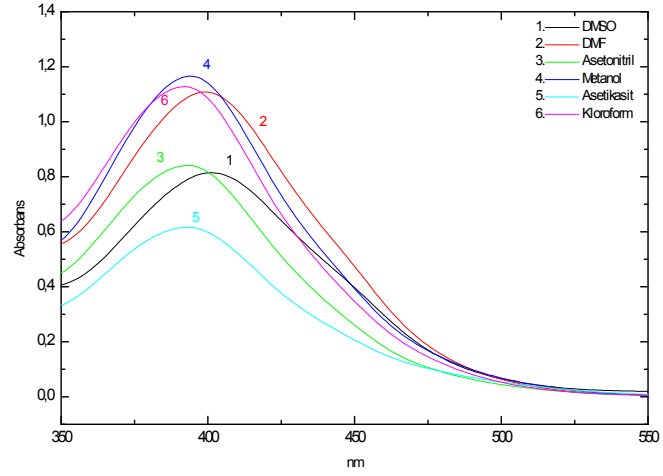
Bileşik **2c**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasıit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.39' de görülmektedir.



Şekil 4.39. Bileşik 2c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **2c**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

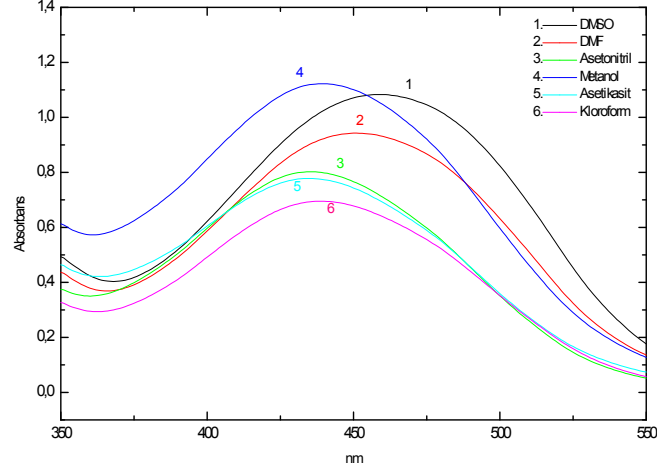
Bileşik **2d**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.40' de görülmektedir.



Şekil 4.40. Bileşik 2d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **2d**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

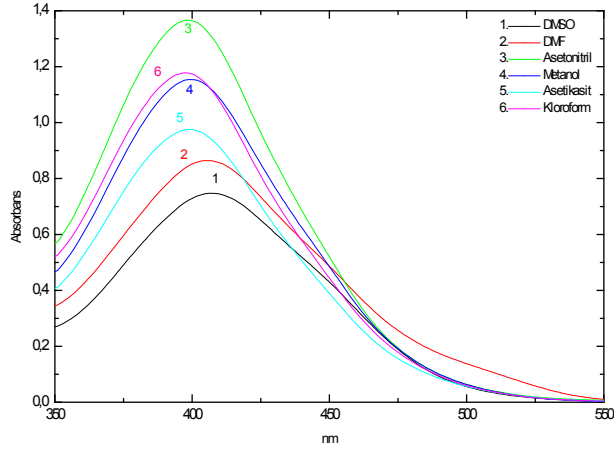
Bileşik **2e**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.41' de görülmektedir.



Şekil 4.41. Bileşik **2e**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **2e**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

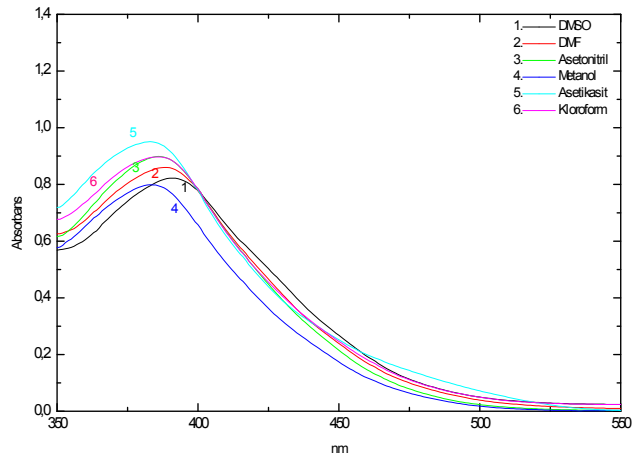
Bileşik **2f**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.42' de görülmektedir.



Şekil 4.42. Bileşik 2f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 2f' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasıit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasıit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değışmediği görölmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

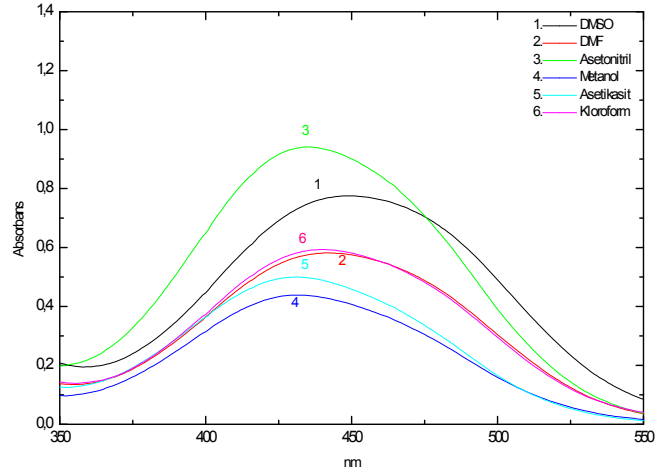
Bileşik 3a' nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasıit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.43' de görölmektedir.



Şekil 4.43. Bileşik 3a' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **3a**'nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMF, asetonitril, metanol, kloroform ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

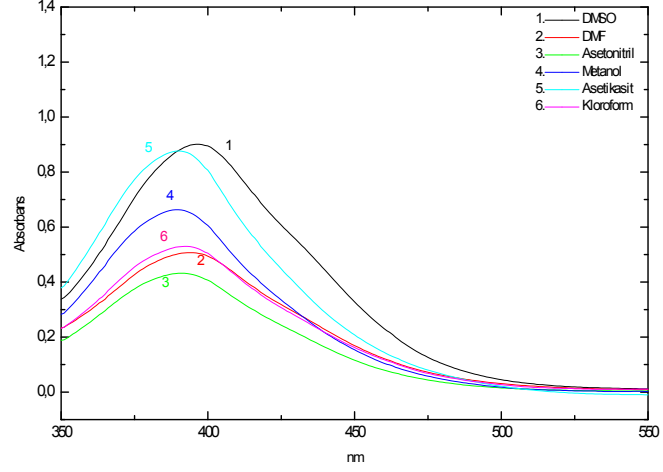
Bileşik **3b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.44'da görülmektedir.



Şekil 4.44. Bileşik 3b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **3b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol ve asetikasit içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO, DMF ve kloroform içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

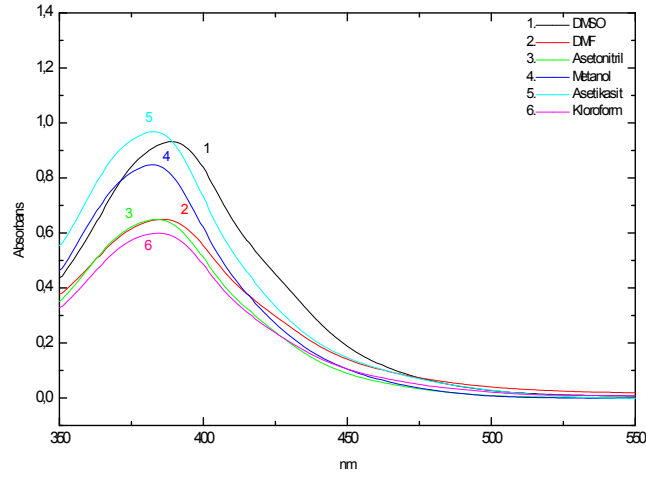
Bileşik **3c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.45' de görülmektedir.



Şekil 4.45. Bileşik **3c**' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **3c**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

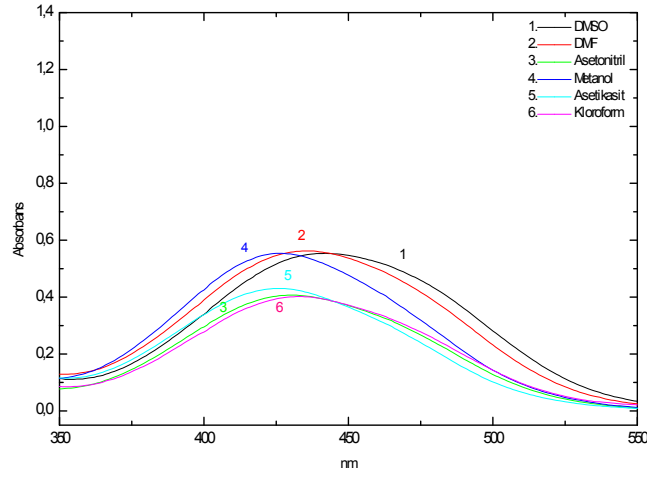
Bileşik **3d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.46' de görülmektedir.



Şekil 4.46. Bileşik 3d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **3d**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

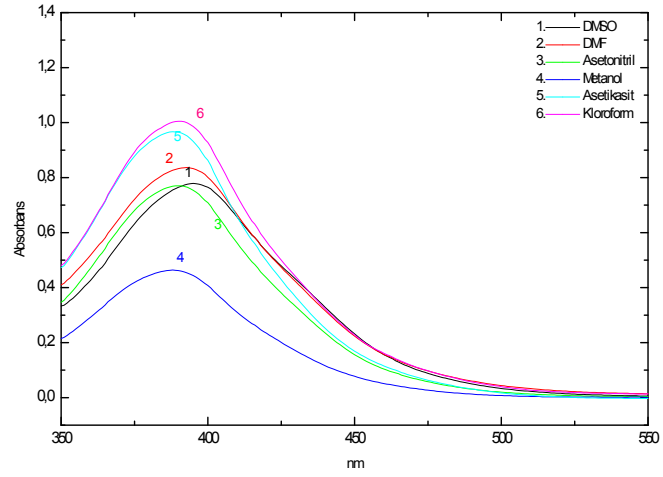
Bileşik **3e**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.47' de görülmektedir.



Şekil 4.47. Bileşik 3e' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3e' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMF, asetonitril, asetikasit ve kloroform içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya, metanol içinde ise λ_{\max} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

Bileşik 3f'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.48' da görülmektedir.



Şekil 4.48. Bileşik 3f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 3f' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMF, asetonitril, metanol, asetikasit ve kloroform içindeki λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içinde ise λ_{\max} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır.

Çizelge 4.3. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerlerinin değişimi (nm)

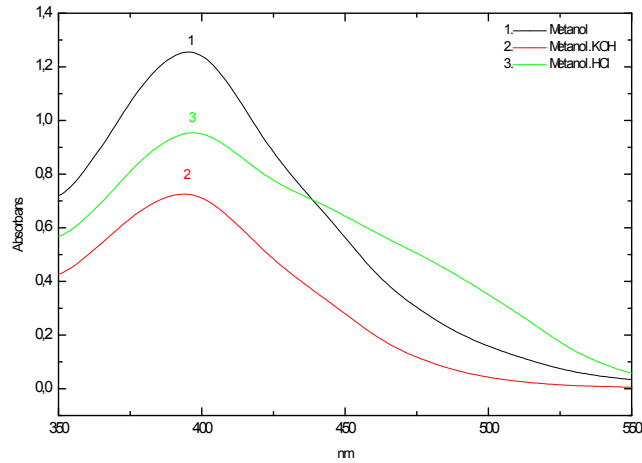
Bileşik No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetikasit	Kloroform
2a	402	399	394	395	394	392
2b	461	455	440	445	438	441
2c	407	405	399	401	399	397
2d	401	399	393	394	393	392
2e	459	451	435	439	434	438
2f	407	405	348	399	398	397
3a	392	389	386	383	383	390
3b	451	442	435	432	431	440
3c	397	394	388	390	390	393
3d	389	386	384	382	383	385
3e	442	436	431	426	426	433
3f	395	393	390	388	388	390

Çizelge 4.3' de sentezlenen bileşiklerinin farklı çözücülerdeki 10^{-6} - 10^{-8} M'lık çözeltilerinin 350-550 nm aralığında ölçülen UV-vis. absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre sentezlenen bütün bileşikler için bütün çözücülerde tek bir maksimum absorpsiyon piki görülmektedir.

4.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit-Baz ile Değişiminin İncelenmesi

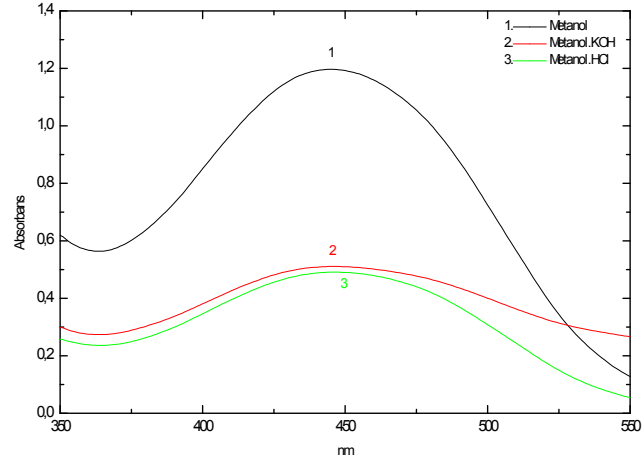
Bu kısımda, bileşiklerin metanol içindeki çözeltilerine metanol içinde hazırlanan KOH ve HCl (0,1 M KOH veya 0,1 M HCl) ilave edildiğinde alınan spektrumları verilmektedir.

Bileşik **2a'** nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.49' da görülmektedir. Bileşik **2a'** nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



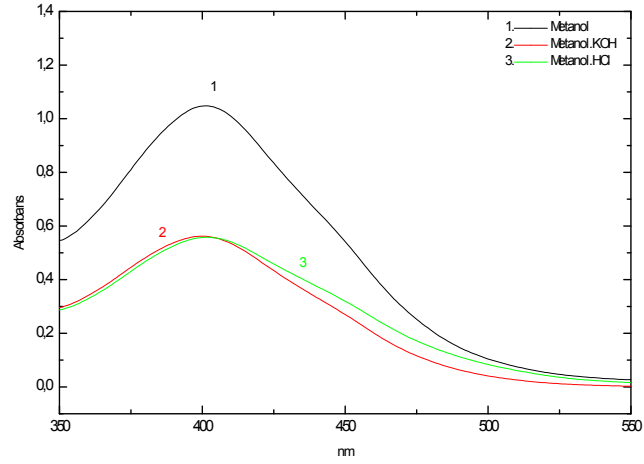
Şekil 4.49. Bileşik **2a'** nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **2b'** nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.50' de görülmektedir. Bileşik **2b'** nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



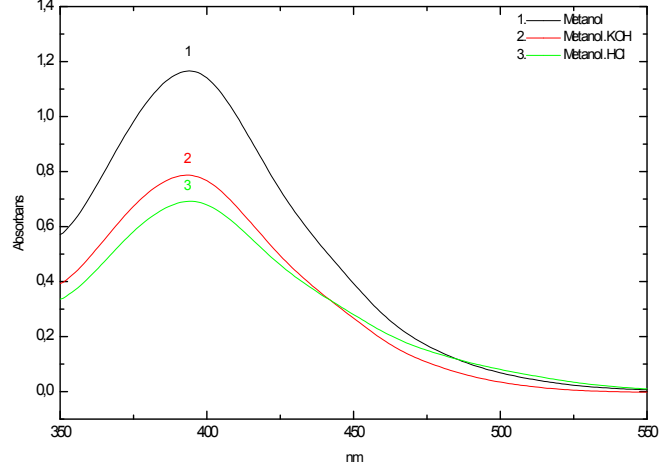
Şekil 4.50. Bileşik 2b' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 2c' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.51' de görülmektedir. Bileşik 2c' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



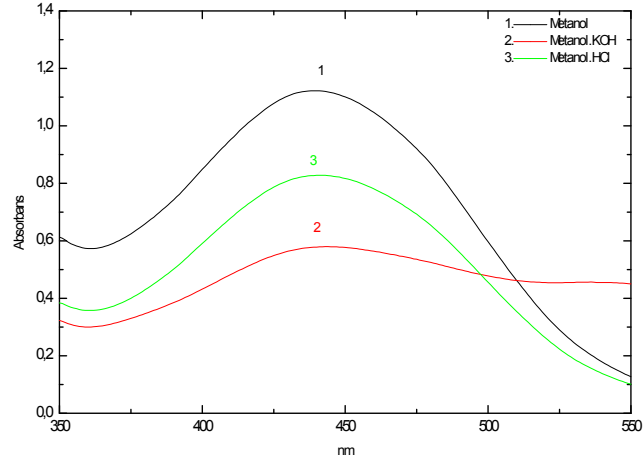
Şekil 4.51. Bileşik 2c' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **2d**' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.52' de görülmektedir. Bileşik **2d**' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



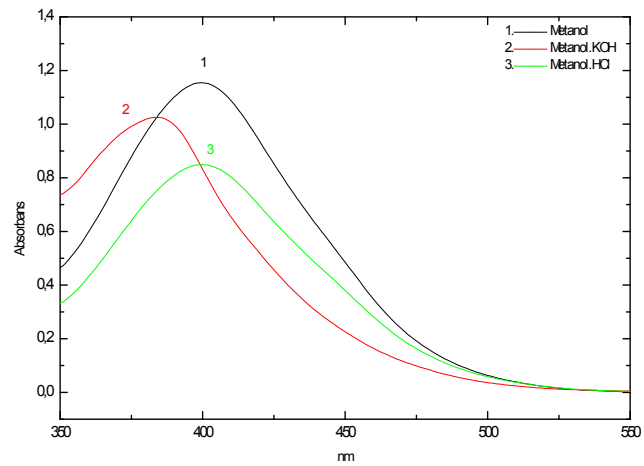
Şekil 4.52. Bileşik 2d' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **2e**' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.53' de görülmektedir. Bileşik **2e**' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



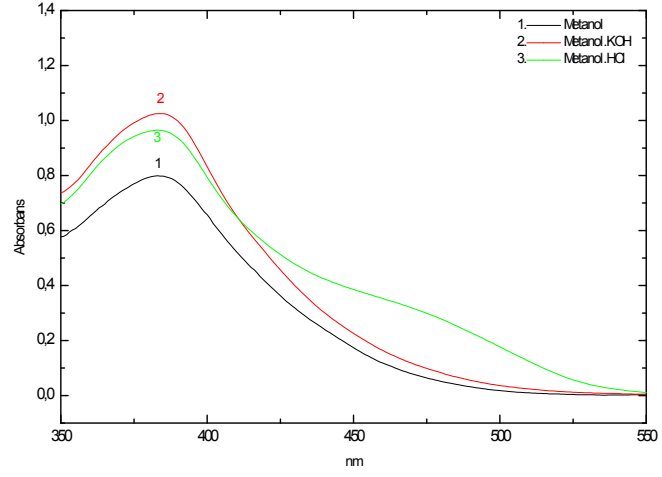
Şekil 4.53. Bileşik 2e 'nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 2f' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.54' da görülmektedir. Bileşik 2f' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kayma göstermektedir. 0,1 M HCl çözeltisi ilavesinde ise absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir.



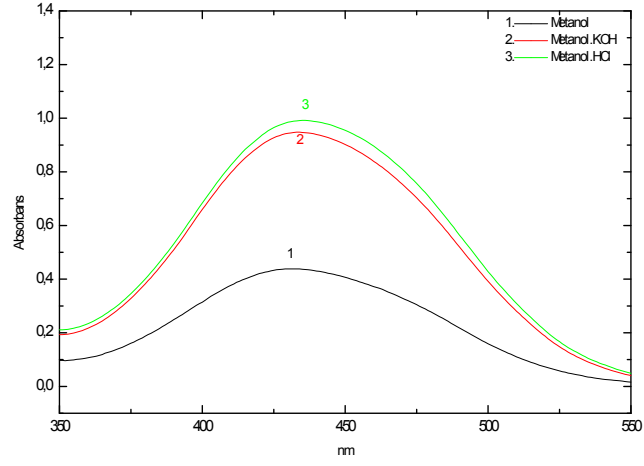
Şekil 4.54. Bileşik 2f' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **3a**' nın metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.55' de görülmektedir. Bileşik **3a**' nın metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



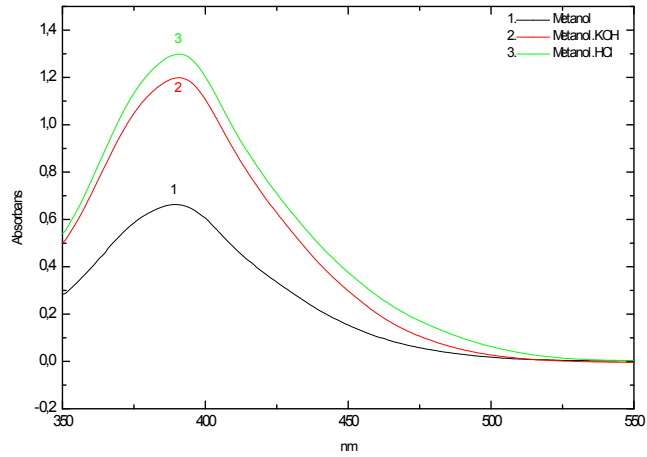
Şekil 4.55. Bileşik 3a' nın metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **3b**' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.56' da görülmektedir. Bileşik **3b**' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



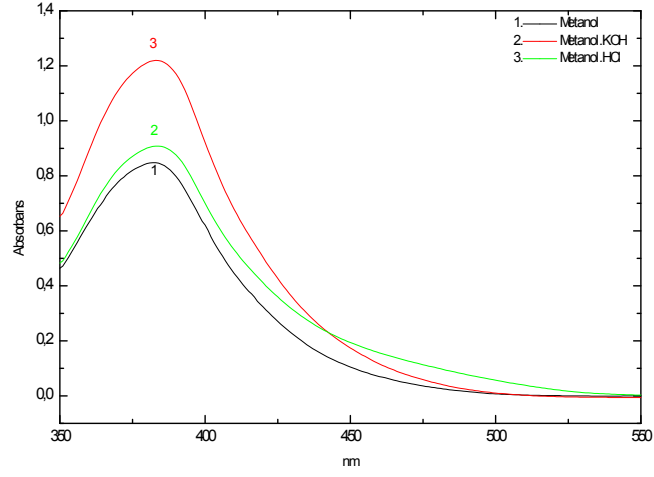
Şekil 4.56. Bileşik 3b' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **3c'** nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.56' da görülmektedir. Bileşik **3c'** nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



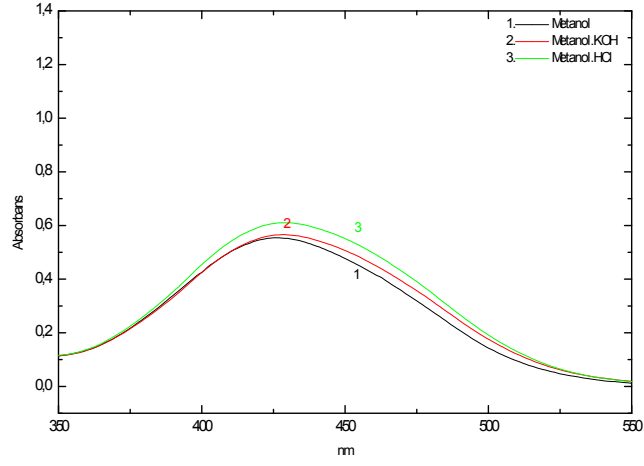
Şekil 4.57. Bileşik 3c' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **3d**' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.58' de görülmektedir. Bileşik **3d**' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



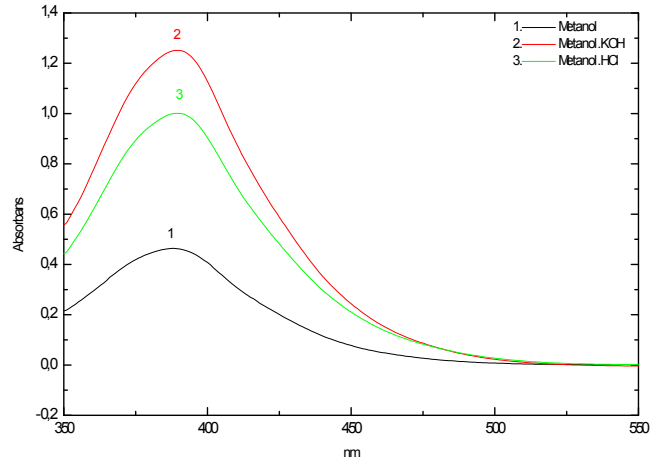
Şekil 4.58. Bileşik 3d' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik **3e**' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.59' da görülmektedir. Bileşik **3e**' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.59. Bileşik 3e' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

Bileşik 3f' nin metanol içinde ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan spektrumları Şekil 4.60' da görülmektedir. Bileşik 3f' nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde absorpsiyon bandında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.60. Bileşik 3f' nin metanol içinde asit-baz ilavesi ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişimi

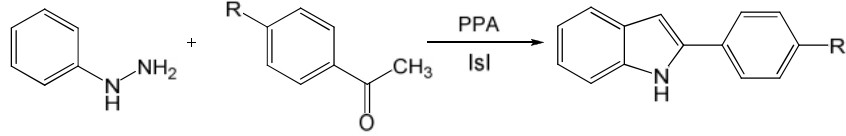
Çizelge 4.4. Bileşiklerin metanol içerisinde asit-baz ilavesiyle maksimum absorpsiyon değerlerinin değişimi (nm)

Bileşik No	Metanol	Methanol+ KOH	Metanol+ HCl	Bileşik No	Metanol	Metanol+ KOH	Metanol+ HCl
2a	395	394	397	3a	383	384	383
2b	445	446	445	3b	432	433	435
2c	401	400	401	3c	390	391	391
2d	394	393	394	3d	382	383	383
2e	439	443	440	3e	426	428	429
2f	399	384	399	3f	388	389	389

Çizelge 4.4’ de bileşiklerin metanol içerisinde asit-baz ilavesi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin değişimi görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkisi değerlendirildiğinde, **2f** bileşiği dışında diğer tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının asit ve baz ilavesiyle değişmediği gözlenmektedir. Bileşik **2f** nin metanol içindeki çözeltisine 0,1 M KOH çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon bandı, metanol içindeki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kayma göstermektedir. 0,1 M HCl çözeltisi ilavesinde ise absorpsiyon maksimumunda herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir.

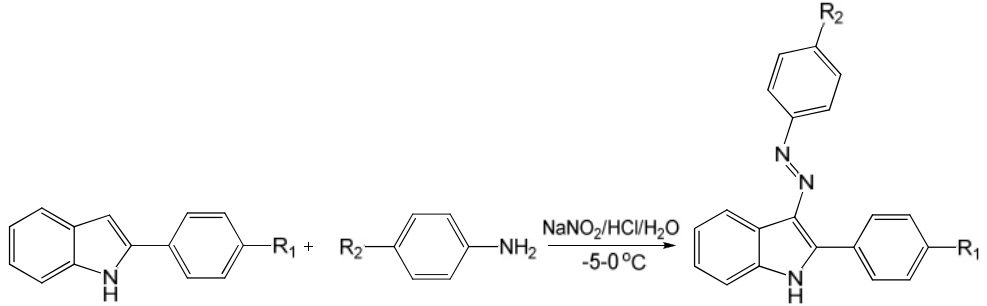
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Fischer indol sentezi yöntemi kullanılarak iki farklı 2-sübstitüe indol türevi sentezlenmiştir. Bileşikler (**1a-1b**) literatüre uygun olarak sentezlenmiş olup erime noktaları literatürde yer alan bileşiklerle örtüşmektedir (Dhakshinamoorthy and Pitchumani, 2005).



R: -CH₃, -Cl

Çalışmanın diğer basamağında, çeşitli aromatik aminlerin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla, 2-(4-metilfenil)-1*H*-indol ve 2-(4-klorofenil)-1*H*-indol bileşiklerinin kenetlenmesi sonucu literatürde yeralmayan 6 farklı 2,3-disübstitüe indol boyarmaddesi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin (**2a-2f**) yapıları FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrometresi ve element analizi ile aydınlatılmıştır.



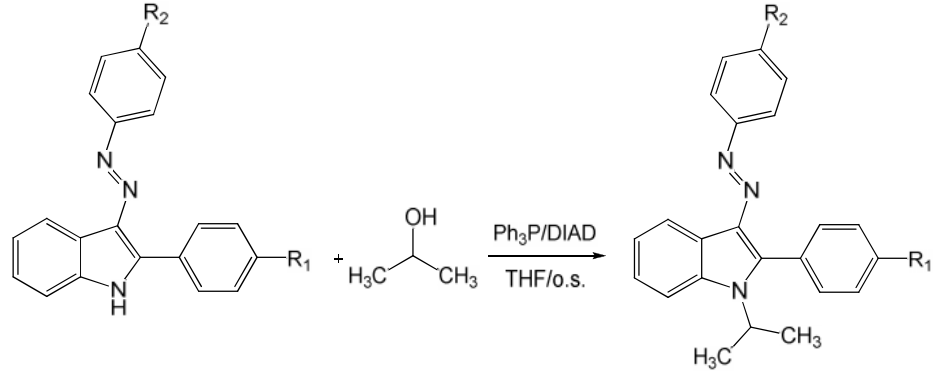
R₁: -CH₃, Cl

R₂: -CH₃, NO₂, Cl

Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelenmiştir. Bileşik **2a-2f**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek λ_{\max} değerlerine sahip oldukları gözlenmiş olup, bileşiklerin tek formda buldukları düşünülmektedir (Çizelge 4.3). Bu durumda tautomerik dengenin

olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca bileşiklerin metanol içerisindeki ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan absorpsiyon spektrumlarında tek maksimum gözlenmiş olup bileşiklerin asit ve baza karşı duyarlı olmadıkları gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

Çalışmada son olarak sentezlenen 2,3-disüstitue indol boyarmaddeleri Mitsunobu reaksiyonu ile N-pozisyonundan izopropil alkol ile alkillenerek 6 farklı N-süstitue indol türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin (**3a-3f**) yapıları FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrometresi ve element analizi ile aydınlatılmıştır.



R₁: -CH₃, Cl

R₂: -CH₃, -NO₂, -Cl

Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelenmiştir. Bileşik **3a-3f**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek λ_{\max} değerlerine sahip oldukları gözlenmiş olup, bileşiklerin tek formda buldukları düşünülmektedir (Çizelge 4.3). Bu durumda tautomerik dengenin olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca bileşiklerin metanol içerisindeki ve bu çözeltinin içine 0,1 M KOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ilave edildiğinde alınan absorpsiyon spektrumlarında tek maksimum gözlenmiş olup bu bileşik grubunun da asit ve baza karşı duyarlı olmadıkları gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

6. KAYNAKLAR

- Aboul-Enein, H.Y., Kladna, A., Kruk, I., Lichszeld, K., Michalska, T., Ölgren, S., 2005. Scavenging of reactive oxygen species by novel indolin-2-one and indoline-2-thione derivatives. *Biopolymers*, 78-4, 171-178.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D., Fatuzzo, F., 1993. Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiazole. *Dyes and Pigments*, 21, 67-74.
- Ayyangar, N.R., Lahoti, R.J., Lugade, A.G., 1986. Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 102, 176-181.
- Bello, K.A., 1995. Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component. *Dyes and Pigments*, 27(1), 45-54.
- Binks, J.H., Ridd, J.H., 1957. The Mechanism of the Coupling of Diazonium salts with Heterocyclic Compound. *Journal of American Chemical Society*, 79(10), 2398- 2402.
- Bohren, C.F., Clothiaux, E.E., 2006. *Fundamentals of Atmospheric Radiation*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN:3527405038, 544. Weinheim.
- Cheon, K., Park, Y.S., Kazmeier, P.M., Buncel, E., 2002. Studies of azohydrazone tautomerism and model compounds. *Dyes and Pigments*, 53, 3-14.
- Dawson, J.F., 1978. Developments in dispers dyes. *Review of Progress in Coloration*, 9, 25-35.
- Dawson, J.F., 1978. Fifty years of dispers dyes. *Review of Progress in Coloration*, 14, 90-97.
- Dawson, J.F., 1983. Crystal structure of Methine Dye, CI Disperse Blue 354. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 99, 183-189.
- Dhakshinamoorthy, A., Pitchumani, K., 2005. Facile clay-induced Fischer indole synthesis: A new approach to synthesis of 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole and indoles. *Applied Catalysis A: General* 292, 305–311
- Dobbs, A., 2001. Total Synthesis of Indoles from *Tricholoma* Species via Bartoli/Heteroaryl Radical Methodologies. *Journal of Organic Chemistry*, 66 (2), 638-641.

- Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A., El-Ees, S.K., 1978. Structure of 3-arylazo-4-hydroxycoumarins. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry*, 16B (4), 295 –6.
- Ertan, N., 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 44, 41- 48.
- Ertan, N., Eyduran, F., 1995. The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 27(4), 313-320.
- Fischer, E., Jourden, F., 1883. Fisher indole reaction. *Chemische Berichte*, 16, 2241-2245.
- Gainor, J.A., Weinreb, S.M., 1982. Synthesis of the bacterial coenzyme methoxatin. *Journal of Organic Chemistry*, 47, 2833-2837.
- Gilchrist, T.L., 1997. *Heterocyclic Chemistry*. Longman, ISBN: 0-582-27843-0, 414. Liverpool.
- Giri, S., Mishra, A.M., 1984. Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted-4-hydroxycoumarin derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, 759-762.
- Gordon, P.F., Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN: 3540117482, 691. New York.
- Graham, L.F., 1976. *The Rainbow Book* Berkeley, California, Shambala Publishing and The Fine Arts Museums of San Francisco, Indigo Pages 152-153.
- Ho, Y.W., Wang, I.J., 1995. Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b] pyridine derivatives. *Dyes and Pigments*, 29(2), 117-129.
- Houlihan, W.J., 1972. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Wiley Interscience, 1. edition, Indoles Part I, Chapter II, 648. New York.
- Jackson, A.H., Prasitpan N., Shannon P.V.R., Tinker A.C., 1987. Electrophilic Substitution in indoles. Part 15: The Reaction between Methylenediindoles and p-Nitrobenzenediazonium Fluoroborate. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions II*, 2543-2551.
- Japp, F.R., Klingemann, F., 1887. Novel Pyrrolocoumarin Derivatives. *Chemische Berichte*, 20, 2942, 3284, 3398.
- Japp, F.R., Klingemann, F.A., 1888. Named organic reactions. 247, 190-193.

- Jiang, B., Gu, X., 2000. Synthesis and Bioactivity Evaluation of Ethyl-6-Amino-2-substituent indole-3-carboxylates and Their Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8, 363-371.
- Joshi, K.C., Chand, P., 1982. Biologically active indole derivatives. *Pharmazie* 37(1),1-12.
- Joule, J.A., Mills, K., 2000. *Heterocyclic Chemistry*. Blackweell Publishing. ISBN: 978-0-632-05453-4, Fouth Edition, 648. London.
- Joule, J.A., Smith, G.F., 1979. *Heterocyclic Chemistry*. Van Nostrand Reinhold Company, 2 edition. 568. London.
- Karçı, F., Ertan, N., 2002. Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1- (3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component. *Dyes and Pigments*, 55, 99-108.
- Karçı, F., Ertan N., 2002. 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.
- Karçı, F., Ertan, N., 2005. Visible absorption spectra of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 2-hydroxy-1,4-naphtaquinone. *Coloration Technology*, 121, 153-157.
- Kurilo, G.N., Rostova, N.I., Grinev, A.N., 1978. Reaction of Mannich bases with aryl diazonium salts. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 14(12), 2627-2633.
- Lestina, C.J., Regan, T.H., 1969. The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled compound. *Journal of Organic Chemistry*, 34(6), 1685-1686.
- Lindel, T., 1998. Drug and Alcohol Dependence. *Heterocyclen-und Naturstoffchemie Vorlesung*, LMU München, 672. München.
- Smith, M.B., March in March, J., 2001. *Anvanced Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., 1452-1453. New York.
- Matsuoka, M., 1990. *Infrared absorbing dyes*. Plenum Press, 1-4, 89-90 New York and London.
- Mehta, R.G., Liu, J., Constantinou, A., Thomas, C.F., Hawthorne, M., You, M., Gerhäuser, C., Pezzuto, J.M., Moon, R.C., Moriarty, R.M., 1995. Cancer chemopreventive activity of brassinin, a phytoalexin from cabbage. *Carcinogenesis*, 16(2), 399-404.

- Monge, A., Aldana, I., Erro, A., Parrado, P., Font, M., Alvarez, T., Rocha, E., Alvarez, E.F., 1985. Nuevos inhibidores de tromboxano A2 sintetase relativos a estructuras de piridazino[4,5-b]indol. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*, 51, 485-494.
- Muddy, B.P., Ellerd, M.G., Favaloro, F.G., 2005. *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, 2nd Edition, 550. New York.
- Naik, D.N., Desai, K.R., 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. *Dyes and Pigments*, 14, 1-7.
- Ölgen, S., Akaho, E., Nebioğlu, D., 2005. Synthesis and anti-tyrosine kinase activity of 3-(substituted-benzylidene)-1, 3-dihydro-indolin derivatives: Investigation of their role against p60c-Src receptor tyrosine kinase with the application of receptor docking studies. *Farmaco*, 60, 6-7, 497-506.
- Pedras, S.M.C., Montaut, S., Suchy, M., 2004. Phytoalexins from the Crucifer *Rutabaga*: Structures, syntheses, biosyntheses, and antifungal activity. *Journal of Organic Chemistry*, 69(13), 4471-4476.
- Peters, A.T., Gbadamosi, A., 1992. Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano- N-β-hydroxyethyl-aniline. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, 301-308.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E., Xisai, M., 1992. Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles. *Dyes and Pigments*, 20, 41-51.
- Peters, A.T., Yang, S.S., Chisowa, E., 1995. Monoazo disperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles. *Dyes and Pigments*, 28(3), 151-164.
- Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W., 1990. Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 4739-4745.
- Sainsbury, M., 2001. *Heterocyclic chemistry. Tutorial Chemical Texts The Royal Society of Chemistry*, 97-110.
- Schnider, E.A., Wrightman, F., 1978. *Phytohormon Related Compounds, Comprehensive Treatise 1*. Elsevier, 347-351.
- Schwander, H.R., 1982. Heterocyclic azo coupling components. *Dyes and Pigments*, 3, 133-160.
- Seferoğlu, Z., Ertan, N., Hökelek, T., Şahin, E., 2008. The synthesis, spectroscopic properties and crystal structure of novel, bis-hetarylazo disperse dyes. *Dyes and Pigments* 77, 614-625.

- Seferoğlu, Z., Ertan, N., Kickelbick, G., Hökelek, T., 2009. Single crystal X-ray structure analysis for two thiazolylazo indole dyes. *Dyes and Pigments*, 82, 20–25.
- Spadoni, G., Diamantini, G., Bedini, A., Tarzia, G., Vacondio, F., Silva, C., Rivara, M., Mor, M., Plazzi, P.V., Zusso, M., Franceschini, D., Giusti, P. 2006. Synthesis, antioxidant activity and structure-activity relationships for a new series of 2-(N acylaminoethyl) indoles with melatonin-like cytoprotective activity. *Journal of Pineal Research*, 40, 259-269.
- Sridhar, K.S., Pandeya, N.S., Stables, J.P., Ramesh, A., 2002. Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16, 129-132.
- Sridhar, K.S., Saravanan, M., Ramesh, A., 2001. Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich of isatin derivatives. *European Journal Medicinal Chemistry*, 36, 615-625.
- Sun, L., Tran, N., Liang, C., Hubbard, S., Tang, F., Lipson, K., Schreck, R., Zhou, Y., Mc Mahon, G., Tang, C., 2000. Identification of substituted 3-[(4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-2-yl) methylene]-1,3-dihydro indol-2-ones as growth factor receptor inhibitors for VEGFR-2 (Flk-1/KDR), FGFR-1, and PDGFR-tyrosine kinases. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2655-2663.
- Süzen, S., Bozkaya, P., Çoban, T., Nebioğlu, D. 2006. Investigation of in vitro antioxidant behaviour of some 2-Phenylindole derivatives: discussion on possible antioxidant mechanisms and comparison with melatonin. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 21-4, 405-411.
- The Free Encyclopedia Wikipedia, İnternet Sitesi. <http://en.wikipedia.org/wiki/Serotonin>. Erişim Tarihi: 02.12.2009.
- The Free Encyclopedia Wikipedia, İnternet sitesi. http://en.wikipedia.org/wiki/Mitsunobu_reaction. Erişim Tarihi: 02.12.2009.
- Tokay, N., Seferoğlu, Z., Öğretir C., Ertan, N., 2008. Quantum chemical studies on the structures of some heterocyclic azo disperse dyes. *Arkivoc*, 15, 9-20.
- Towns, A.D., 1999. Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, 42(1), 3-28.
- Uyar, T., 1981. *Organik Kimya Temel Kavramlar*. Ankara İktisadi ve Ticari İlimler Akademisi, Eczacılık Fakültesi, Ankara, 152.
- Wagaw, S., Yang, B.H., Buchwald, S.L., 1998. A Palladium-Catalyzed Strategy for the Preparation of Indoles: A Novel Entry into the Fischer Indole Synthesis. *Journal of American Chemical Society*, 120(26), 6621-6622.

- Weaver, M.A., Shuttleworth, L., 1982. Heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 3, 81-121.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S., Satheesh, G., 2004. Montmorillonite clay catalyzed alkylation of pyrroles and indoles with cyclic hemi-acetals. *Tetrahedron Letters*, 45(18), 3673-3676.
- Yasuda, H., Midorikawa, H., 1966. The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes. *Journal of Organic Chemistry*, 31, 1722-1725.
- Zollinger, H., 2003. *Color chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Verlag Chimica Helvetica Acta AG, Zürich, Wiley-VCH, ISBN: 3-906390-23-3, 647, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Mehmet ULUTÜRK

Doğum Yeri ve Yılı: Senirkent/ISPARTA 1984

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Metin Nuran Çakallıklı Anadolu Lisesi 1998-2002

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
2003-2007

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı 2008-....

SCI, SSCI VE AHCI TARAFINDAN TARANAN DERGİLERDE YAYIMLANAN
TEKNİK NOT, EDİTÖRE MEKTUP, TARTIŞMA, VAKA TAKDİMİ VE ÖZET
TÜRÜNDEN YAYINLAR DIŞINDAKİ MAKALE:

1. Tilki, T., Yavuz, M., Karabacak, Ç., Çabuk, M., Ulutürk, M., 2010, Investigation of Electrorheological Properties of Biodegradable Modified Cellulose/Corn Oil Suspensions, Carbohydrate Research, 345, 672-679.
2. Yavuz, M., Tilki, T., Karabacak, Ç., Erol, Ö., Ünal, H.İ., Ulutürk, M., Çabuk, M., 2010, Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions, Carbohydrate Polymers, Vol.79, Issue 2, 318-324.

ULUSAL TOPLANTIDA SUNULARAK ÖZET METİN OLARAK
YAYIMLANAN BİLDİRİ

1. Tahir TILKİ, Mehmet ULUTÜRK "Bazı N-Alkil PiroI Türevlerinin Sentezi: Clauson-Kaas Yöntemi" XXI. Ulusal Kimya Kongresi 23-27 Ağustos 2007 Malatya
2. Ç.Karabacak, M.Ulutürk, M.Çabuk, T.Tilki, M.Yavuz "Modifiye Edilmiş Biyobozunur Selülozun Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, K.K.T.C.
3. M.Ulutürk, Ç.Karabacak, M.Çabuk, M.Yavuz, T.Tilki "Modifiye Edilmiş Biyobozunur Mısır Nişastasının Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, K.K.T.C.
4. M.Ulutürk, M.Çabuk, T.Tilki, M.Yavuz, "Bazı PiroI Türevlerinin Sentezi, Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi", XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak.

ULUSLARARASI TOPLANTIDA SUNULARAK TAM METİN OLARAK YAYIMLANAN BİLDİRİ

1. M.Yavuz, T.Tilki, M.Çabuk, M.Ulutürk. 2009. "Biodegradable Modified Corn Starch and Its Electrorheological Properties", 1. International Symposium on Sustainable Development, June 9-10 2009, Sarajevo

ULUSLARARASI TOPLANTIDA SUNULARAK ÖZET METİN OLARAK YAYIMLANAN BİLDİRİ

1. Sen S., Uygun A., Tilki T., Ulutürk M., " Immobilization of Glucose Oxidase on Film Prepared by Chemical Polymerization of 4-(1H-1 Pyrrolyl)Benzoicacid", Hybride Materials, 2009. 15-19 March, Tours/France