

93536

**N, N'' – DİFENİL - N' , N''' - BİS (SÜBSTİTÜEFENİL) - C, C' - p-
FENİLEN DİFORMAZAN'LARIN SENTEZİ, YAPILARININ
AYDINLATILMASI VE FARKLI ÇÖZÜCÜLER İÇİNDE
ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

EBRU UĞUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA)**

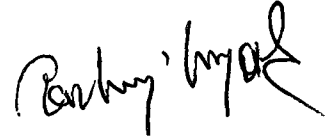
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANIZASYON MERKEZİ**

KASIM 2000


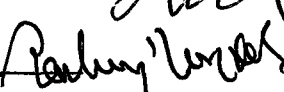

ANKARA

Ebru UĞUR tarafından hazırlanan N , N" - DİFENİL - N' , N" - BİS (SÜBSTİTÜEFENİL) - C, C' - p - FENİLEN DİFORMAZAN'LARIN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FARKLI ÇÖZÜCÜLER İÇİNDE ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Tahsin UYAR
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN 
Üye : Prof. Dr. Tahsin UYAR 
Üye : Doç. Dr. Emine KILIÇ 
Üye : _____
Üye : _____

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



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Formazanların Oluşumu ile İlgili Çalışmalar.....	4
2.2. Formazanların Molekül Yapıları.....	6
2.3. Formazanların Renkleri.....	7
2.4. Tetrazenlerin Kararlılığı.....	9
2.5. Formazanlarda Renk Değişiminin Yapısal Yorumu.....	10
2.6. Formazanların Kullanım Alanları.....	11
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	14
3.1. Araç ve Gereç.....	14
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	14
3.2. Sentez Yöntemi.....	15
3.2.1. Karbonil Kondenzasyonu.....	15
3.2.2. Diazolama Tepkimeleri.....	17
3.2.3. Kenetlenme Tepkimeleri.....	18

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon'un Sentezi.....	21
4.2. Formazanların Sentezi.....	21
4.2.1. Kenetlenme bileşeni çözeltisinin hazırlanması.....	21
4.2.2. Anilin ve anilin türevlerinin diazonyum tuzu çözeltilerinin hazırlanması için genel yöntem.....	21
4.2.3. N , N', N'', N''' –Tetrafenil-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	22
4.2.4 N ,N'' –Difenil- N' , N''' –bis (3-metil fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	22
4.2.5 N ,N'' -Difenil- N' , N''' –bis (4-metil fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	23
4.2.6. N ,N''-Difenil- N' , N''' – bis (3-klor fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	23
4.2.7. N ,N'' -Difenil- N' , N''' – bis (4-klor fenil)-C, C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	24
4.2.8. N ,N'' -Difenil- N' , N''' –bis (3-nitro fenil)-C, C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	25
4.2.9. N ,N''-Difenil- N' , N'''-bis (4-nitro fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın sentezi.....	25

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	26
5.1.1. Tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon'un yapısı.....	26
5.1.2. N , N', N'', N''' –Tetrafenil-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	28
5.1.3. N , N'' –Difenil- N' , N''' –bis (3-metil fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	31
5.1.4. N , N'' -Difenil- N' , N''' –bis (4-metil fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	34
5.1.5. N , N''-Difenil- N' , N''' – bis (3-klor fenil)-C,C'- <i>p</i> -fenilen	

diformazan'ın yapısı.....	37
5.1.6. N, N ^m -Difenil- N', N ^m – bis (4-klor fenil)-C, C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	40
5.1.7. N, N ^m -Difenil- N', N ^m –bis (3-nitro fenil)-C,C' - <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	43
5.1.8. N, N ^m -Difenil- N', N ^m -bis (4-nitro fenil)-C, C'- <i>p</i> -fenilen diformazan'ın yapısı.....	46
5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	50
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit- Baz ve Derişim ile Değişiminin İncelenmesi.....	58
5.4. Sübstitüe grupların λ_{mak} Kaydırma Etkilerinin ve λ_{mak} Değerleri ile Hammett Sübstitüent Sabitleri (σ) Arasındaki İlişkinin Araştırılması.....	63
5.5. Sonuç.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69

**N , N'' – DİFENİL - N' , N''' - BİS (SÜBSTİTÜEFENİL) - C, C' – p-
FENİLEN DİFORMAZAN'LARIN SENTEZİ, YAPILARININ
AYDINLATILMASI VE FARKLI ÇÖZÜCÜLER İÇİNDE
ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru UĞUR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KASIM 2000**

ÖZET

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni tereftalaldehitfenil-bis-fenilhidrazon, diazolanmış anilin ve anilin türevleri ile kenetlenmiş ve çeşitli diformazanlar sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ve element analizleri ile aydınlatılmıştır. Diformazanların görünür bölge absorpsiyon spektrumları çeşitli çözücüler içinde incelenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine asit, baz, derişim ve sübstitüentin etkisi incelenmiştir.

Bilim Kodu : 405.02.01
Anahtar Kelimeler : Formazan, Çözücü etkisi
Sayfa Adedi : 69
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Tahsin UYAR

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N, N'' - DIPHENYL
- N' , N''' - BIS (SUBSTITUEPHENYL) – C , C' –p - PHENYLEN
DIFORMAZAN AND SOLVENT EFFECT ON THEIR ABSORBTION
SPECTRA**

(M. Sc. Thesis)

Ebru UĞUR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
NOVEMBER 2000**

ABSTRACT

In this study, some diformazans were synthesized by coupling component terephthalaldehyde-bis-phenylhydrazone with diazotized anilin and some anilin derivates. The compounds have been characterized by spectroscopic methods and elemental analysis. Visible absorption spectra of the diformazans were examined in various solvents. In addition, effect of acid, base, concentration and substituents on the absorption spectra of the compounds were examined.

Science Code : 405.02.01
Key Words : Formazan, Solvent effect
Page Number : 69
Advisor : Prof. Dr. Tahsin UYAR

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Tahsin UYAR'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalıőmayı 05/99-24 nolu proje ile destekleyen Gazi Üniversitesi Rektörlüğü' ne teőekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalıőmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Araç. Gör. Hasan ESENER'e, bütün araştırma görevlisi arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri.....	57
Çizelge 5.2. Bileşiklerin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme.....	62
Çizelge 5.3. N , N ⁿ – Difenil - N ⁿ , N ^m - bis (süstitüefenil) - C, C- <i>m,p</i> -fenilen diformazanların UV-Görünür Bölge absorpsiyon λ_{mak2} leri, λ_{mak2} değerlerindeki kaymalar ve süstitüe grupların σ - sabitleri.....	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. TFAFH'un KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 5.2. TFAFH'un CDCl ₃ + DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 5.3. Bileşik I'in KBr içindeki FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.4. Bileşik I'in CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.5. Bileşik I'in kütle spektrumu.....	31
Şekil 5.6. Bileşik II'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 5.7. Bileşik II'nin CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 5.8. Bileşik II'nin kütle spektrumu.....	34
Şekil 5.9. Bileşik III'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 5.10. Bileşik III'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	36
Şekil 5.11. Bileşik III'ün kütle spektrumu.....	37
Şekil 5.12. Bileşik IV'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 5.13. Bileşik IV'ün CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.14. Bileşik IV'ün kütle spektrumu.....	40
Şekil 5.15. Bileşik V'in KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 5.16. Bileşik V'in DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.17. Bileşik V'in kütle spektrumu.....	43
Şekil 5.18. Bileşik VI'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 5.19. Bileşik VI'nın DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 5.20. Bileşik VI'nın kütle spektrumu.....	46
Şekil 5.21. Bileşik VII'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 5.22. Bileşik VII'nin DMSO-d ₆ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.23. Bileşik VII'nin kütle spektrumu.....	49
Şekil 5.24. Bileşik I'in farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	50
Şekil 5.25. Bileşik II'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	51

Şekil 5.26. Bileşik III'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	52
Şekil 5.27. Bileşik IV'ün farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 5.28. Bileşik V'in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 5.29. Bileşik VI'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	54
Şekil 5.30. Bileşik VII'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları.....	55
Şekil 5.31. Bileşik I'in asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	58
Şekil 5.32. Bileşik II'nin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	59
Şekil 5.33. Bileşik III'ün asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	59
Şekil 5.34. Bileşik IV'ün asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	60
Şekil 5.35. Bileşik V'in asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	60
Şekil 5.36. Bileşik VI'nın asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	61
Şekil 5.37. Bileşik VII'nin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.....	61
Şekil 5.38. N , N ⁿ – Difenil - N' , N ^m - bis (süstitüefenil) - C, C' – m, p - fenilen diformazanların λ_{mak3} değerlerinin $\sigma_{m,p}$ - sabitine karşı grafiği.....	65

SİMGE VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile aşağıda verilmektedir.

Simge

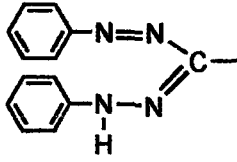
σ Hammett sübstitüent sabiti

Kısaltmalar

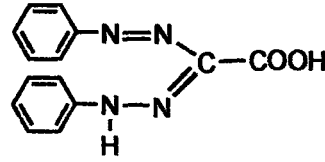
E.n.	Erime noktası
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
TFAFH	Tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon
Bileşik I	N , N', N'', N''' Tetrafenil – C , C' – p - fenilen diformazan
Bileşik II	N , N'' - Difenil - N' , N''' - bis (3-metil fenil) - C , C' – p - fenilen diformazan
Bileşik III	N , N'' – Difenil - N' , N'''- bis (4-metil fenil) – C , C' – p - fenilen diformazan
Bileşik IV	N , N'' - Difenil - N' , N''' - bis (3-klor fenil) - C , C' - p - fenilen diformazan
Bileşik V	N , N'' – Difenil - N' , N''' – bis (4-klor fenil) – C , C' – p - fenilen diformazan
Bileşik VI	N , N'' – Difenil - N' , N''' – bis (3-nitro fenil) – C , C' – p -fenilen diformazan
Bileşik VII	N , N'' – Difenil - N' , N''' – bis (4-nitro fenil) – C , C' – p -fenilen diformazan

1. GİRİŞ

Formazanlar $-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{NH}-$ zinciri içeren bileşiklerdir. Yapıları ilk olarak Bamberger [1] ve Pechmann [2] tarafından aydınlatılmış ve “formazil bileşikleri” olarak adlandırılmışlardır. Mitchell’in de [3] kullandığı bu adlandırmada yapı “formazil” köküne dayandırılmıştır.

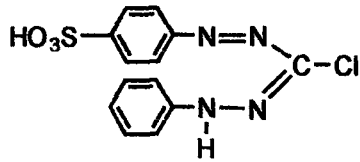


Formazil



Formazil karboksilli asit

Ancak iki formazan grubu içeren moleküllerde, süstitüe fenil gruplarının yerine başka grupların geçmesi ya da yerlerinin değişmesi durumunda bu adlandırma yetersiz kalmıştır. Bu nedenle, daha sonraki yıllarda bu tip bileşikler “azo bileşiklerinin fenilhidrazon türevleri” olarak düşünülmüş ve “formazil benzen” temel terim kabul edilmiştir [4].



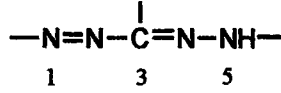
(I)

p-2-(klorfenilazometilen)hidrazin
benzensülfonik asit

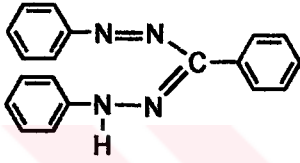
Bu adlandırma biçimi formazanların tautomerize olması ve buna bağlı olarak azo ikili bağının yerinin sabit olmayışı nedeniyle yetersiz kalmıştır. I bileşiğinin bu şekilde adlandırılması yapıyı tam olarak niteleyememiştir.

Daha sonra bu tür yapılar “formazan” olarak adlandırılmıştır [5].

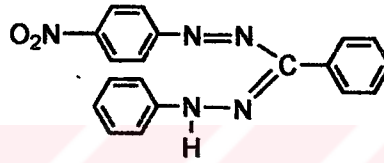
Formazan iskeleti temel alınarak 1,3,5- konumlarına bağlanan sübstütüentlerin adları sırasıyla belirtilip “formazan” sözcüğü eklenmiştir. Formazan iskeleti aşağıdaki gibidir;



Örneğin;



1,3,5-Trifenilformazan



1-(p-nitrofenil)-3,5-difenilformazan

Pechmann [6] üç ana formazan sentez yöntemi önermiştir. Bunlardan en genel olanı diazonyum tuzlarının aldehitfenilhidrazonla bazik ortamdaki kenetlenmesidir. Pechmann ayrıca formazanların tautomerik karakterini incelemiştir [7,8, 9].

Hunter ve Roberts [10] yaptıkları bir çalışmada yeni formazan çiftleri sentezlemişler ve bunların Cu (1-2), Ni (1-2), Co (2) komplekslerini hazırlamışlardır. Jerchel ve Fischer [11], daha sonra da Wizinger ve Biro [12] yeni formazan kompleksleri sentezlemişlerdir.

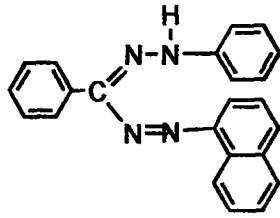
Formazanların ‘yaşayabilirliğin test ayırıcı’ olduğunun saptanması, bu bileşiğin önemini arttırmıştır. Örneğin boğa spermi, yumurta embriyonu, tohumlar, mayalar, elma, portakal, üzüm vs. gibi yaşayan dokular tetrazolyum tuzlarını pH=7 den düşük pH da formazana indirgeyebilmektedir [13]. Böylece bir maddenin canlı olup olmadığı anlaşılabilir.

Bugüne kadar, formazanlarla ilgili sentezler, yapı aydınlatma çalışmaları, metal komplekslerini oluşturma ve bunların kullanımları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır.

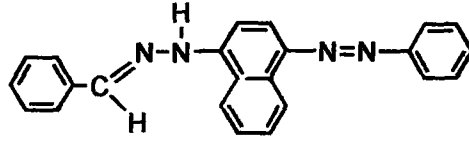
Formazan iskeletinin 1,3,5- konumlarına farklı alifatik veya aromatik sübstitüentler bağlanarak sınırsız sayıda yeni formazan bileşikleri elde etmek mümkündür.

Bu tez çalışmasının amacı N, Nⁿ difenil-Nⁿ, N^m- bis (sübstitüefenil) - C, C'-p-fenilen diformazanları sentezlemek , yapılarını aydınlatmak ve farklı çözücüler içinde alınan UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumlarını incelemektir.

naftilformazanın oluştuğunu saptamışlardır (II). Ancak benzaldehit- α -naftilhidrazonla benzendiazonyum tuzunu kenetlediklerinde kenetlenmenin naftil halkasının 4- konumunda meydana geldiğini ve böylece benzaldehit (4-benzilazonaftil-1)-hidrazonun (III) oluştuğunu görmüşlerdir. Bu iki bileşiği, UV absorpsiyon spektrumlarına bakarak ayırtedebilmişlerdir

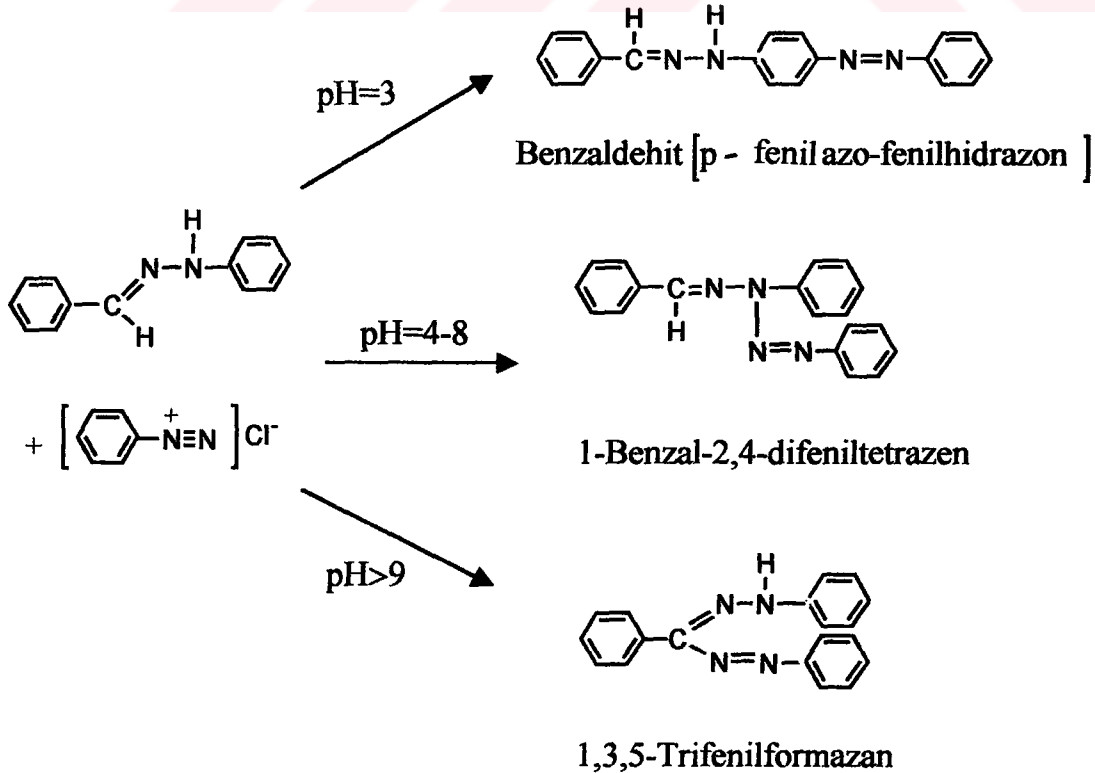


(II)



(III)

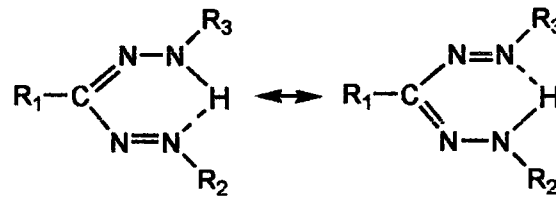
Hauptmann ve Perisse' [18] benzaldehitfenilhidrazon ile benzendiazonyum tuzlarının farklı pH larda kenetlenmeleri sonucunda farklı ürünlerin oluştuğunu saptamışlardır.



Pechmann ve Runge de [7] benzendiazonyum klorür ile benzaldehit-p-tolil hidrazondan elde ettikleri formazanın, p-toluendiazonyum klorür ile benzaldehitfenilhidrazondan elde ettikleri formazan ile aynı özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışma ile formazanların tautomerize olduğu düşüncesi desteklenmiştir.

Hunter ve Roberts [10] yeni formazan çiftleri ve bunların komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin özelliklerini incelediklerinde, formazan çiftlerinin aynı madde olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durumu, molekül içi hidrojen bağı oluşumuna ve formazanların kelat yapıda olmalarına bağlamışlardır.

Hunter ve Roberts bunu, formazan molekülündeki H atomunun R_2 'nin bağlı olduğu N atomuna sıkıca bağlı olmayıp, bu N atomu ile R_3 'ün bağlı olduğu N atomuna kelat oluşturarak aynı ölçüde bağlı olmasıyla açıklamışlardır. Formazanların kelat formu rezonans sınır formülleri ile gösterilebilir ve ikili bağların delokalize olduğu görülür.

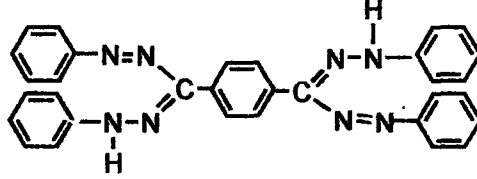


2.3. Formazanların Renkleri

Formazanlar genellikle kırmızı renkli bileşiklerdir. Bununla birlikte, farklı çıkış maddeleri veya yeni süstitüentlerin bağlanması ile mavi-mavi siyah renk aralığında formazanlar sentezlenmek istenmiştir.

Jerchel ve Fischer [20] değişik renkte bileşikler elde etmek için yeni diformazanlar, Kuhn ve arkadaşları da [21] yeni di- ve triformazanlar sentezlemişlerdir. Ancak bunların renkleri de kırmızı olmuştur.

Örneğin;

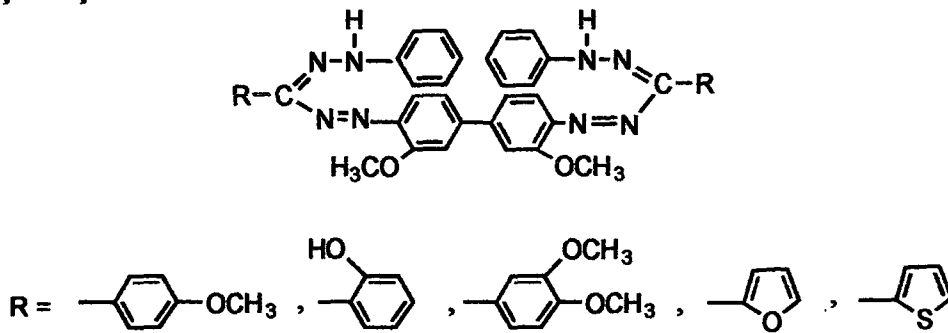


N, N', N'', N'''Tetrafenil-C, C'-p-fenilen diformazan

Kenetlenme bileşeni olarak aminokinolin, aminotiyazol, aminokarbazol veya dehidro-tiyo-p-toluidin gibi heteroaromatik aminlerin kullanılması da yeni boya tonu sağlayamamıştır [22].

Ludolphi'nin [23] pirimidin sınıfı ile elde ettiği formazanlarla da renk çeşitliliği sağlanamamıştır.

Nihayet, Gick ve Ried [22] benzaldehitfenilhidrazon ve o-dianisidinden mavi-eflatun renkte bir formazan sentezlemişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında heteroaromatik veya aromatik aldehytlardan elde edilen bazı fenilhidrazonları o-dianisidin ile kenetlemiş ve mavi renkte diformazanlar sentezlemeyi başarmışlardır:

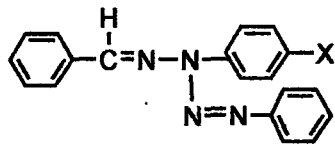
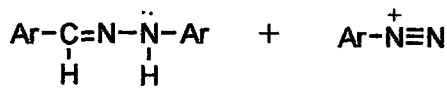


Ried ve Gick [22], tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon ve o-dianisidinden siyah renkli çözeltiyeye sahip bir formazan da elde etmişlerdir.

2.4. Tetrazenlerin Kararlılığı

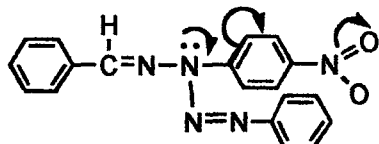
Busch [14], benzendiazonyum klorürü benzaldehitfenilhidrazon ile 0° C'da sodyum asetat ve etanollü ortamda etkileşmesi sırasında araürün 1-benzal-2,4-difeniltetrazeni izole etmeyi başarmıştır. Ancak, bu tetrazenlerin asidik ortamda çıkış bileşiklerine dönüştüğünü belirtmiştir.

Hauptmann ve Perisse' [19] 1-benzal-2,4-difeniltetrazenin en yüksek veriminin pH=6-8 de %70 olduğunu saptamışlardır. Tetrazenlerin kararlılığına en çok etki eden süstitüentlerin fenilhidrazin kökünde bulunan süstitüentler olduğunu belirlemişlerdir. Tetrazenlerin kararlılığının azot-2 deki elektron yoğunluğuna bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu atom üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması azot-3 deki bağın zayıflamasına yol açar. Azot-2 ye proton bağlanması durumunda bu atomun pozitif yük alacağını ve tetrazenin parçalanacağını belirtmişlerdir.

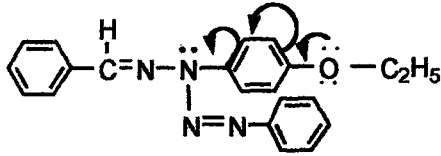


için;

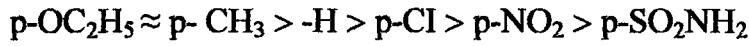
X: -NO₂ gibi elektron çekici bir grup ise azot-2 deki elektron yoğunluğu azalır ve azot-3 deki bağ polarize olarak kopar, çevrilme gerçekleşir.



X:-OC₂H₅ elektron verici bir grup ise elektron yoğunluğunu indüktif olarak artırır. Azot-3 deki bağ kopması zorlaşır, dolayısıyla tetrazen daha kararlıdır.

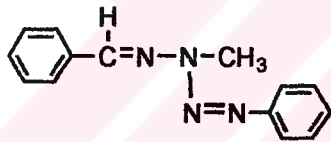


Süstitüentlere göre tetrazenlerin kararlılıklarının şu sırayı izlediği belirtilmiştir [19];



Wohl ve Schiss (24) alkilhidrazonlardan elde edilen tetrazenlerin kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

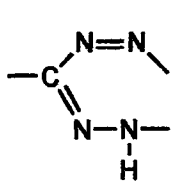
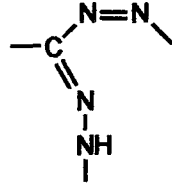
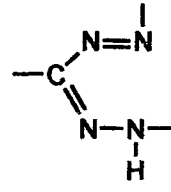
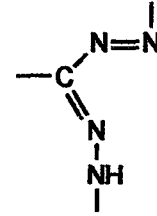
Örneğin;



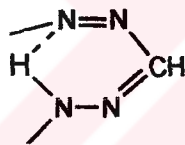
1-Benzal-2-metil-4-feniltetrazen bileşiğinde fenil grubunun elektron çekici etkisi ortadan kalkmış ve alkil grubunun +I etkisinden dolayı azot- 2 atomundaki elektron yoğunluğu, buna bağlı olarak da kararlılığı artmıştır.

2.5. Formazanlarda Renk Değişiminin Yapısal Yorumu

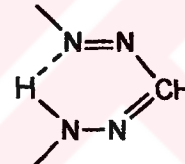
Hausser ve arkadaşları [25] trifenilformazanın kırmızı ve sarı formlarını izole etmişlerdir. Madde, ışığa maruz bırakıldığında kırmızı formdan sarı forma dönüşmüş, karanlıkta ise tekrar kırmızı form elde edilmiştir. Bu durumu *cis-trans* izomerisiyle açıklamışlar ve formazan molekülleri için dört tane geometrik izomeri önermişlerdir.

*cis-syn**cis-anti**trans-syn**trans-anti*

Örneğin 1,4-bis (*N*-fenil -*N*- (4-karboetoksifenil) formazil) –benzen bileşiğinin benzendeki çözeltisi 30 dakika süre ile 200 wattlık lamba ile aydınlatılmış ve her iki formazil grubunda da *cis-trans* çevriminin gerçekleştiğini görmüşlerdir. Formazanlar için hidrojen bağı içeren kelat yapılar olan *cis-syn* ve *trans-syn* yapıların hakim olduğunu ileri sürmüşlerdir [25]. Bu iki yapıda da *cis* konfigürasyon -C=N- bağındadır.

*cis-syn*

ve

*trans-syn*

Hausser ve arkadaşları [25] dokuz ayrı formazanın sarı ve kırmızı formlarının yüzdelerini absorpsiyon spektrumu ile kantitatif olarak saptamışlardır.

2.6. Formazanların Kullanım Alanları

Formazanların kendileri düşük ışık haslıkları nedeniyle genellikle boyarmadde olarak kullanılmazlar. Fischer ve Schiess [26] süstitüe sülfonil grupları içeren formazanları sodyum veya potasyum tuzları şeklinde elde etmişler ve bunların boyama özelliklerini incelemişlerdir. CIBA Ltd. tarafından 1946'da patent [27] alınana kadar, formazanlar boyarmadde olarak kullanılmamışlardır. Bu patentte *N*-fenil halkasında *o*-hidroksi ve *o*-karboksi grupları bulunan

formazanların bakır kompleks tuzlarından bahsedilmiştir. Bu formazanlar serbest formazanlardan daha kararlıdır, sulu çözeltilerde şiddetli renk verirler ve yün boyamada kullanılırlar.

Pechmann ve Runge [28] 1,3,5-trifenilformazani yükseltgeyerek 2,3,5-trifeniltetrazolyum klorür elde etmişlerdir. Bitki ve hayvan dokularında, tetrazolyum tuzlarının indirgenmesinden enzimlerin sorumlu olduğunu belirlemişlerdir.

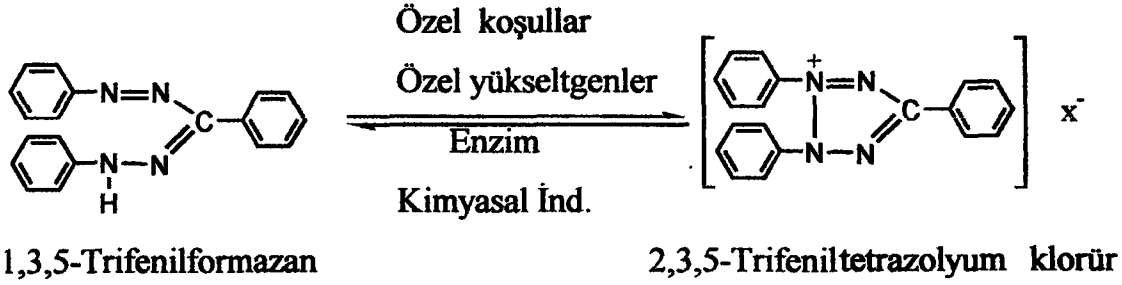
Mattson ve arkadaşları [13] nötr çözeltide elma, limon, portakal, mantar, genç yaprak, boğa spermi ve yumurtanın trifeniltetrazolyumu trifenilformazana indirgediğini saptamışlardır. Yapılan bütün bu çalışmalarda açık sarı renkli tetrazolyum tuzlarının kırmızı renkli formazana indirgendiği, dolayısıyla biyolojide indirgenme indikatörü olarak kullanılabilceği görülmüştür. İndirgenmiş form olan formazanın renkli olması, çoğu indirgenmiş formun aksine havadan etkilenmemesi nedeniyle tetrazolyum tuzları eşsiz bir ayırıştır ve canlı dokuların test ayıracı olarak kullanılmaktadır.

Tetrazolyum tuzlarının canlı organizmalarda indirgenmesinden sorumlu sistemin dehidrogenaz sistemi olduğu saptanmıştır (koenzim I-II) [29]. Bu indirgenme, dolayısıyla renklenme hücredeki glutamik asit, askorbik asit, sistein, şeker yüzünden olamaz, çünkü bunlar tetrazolyum tuzlarını ancak pH 9'un üzerinde indirgeyebilir. Oysa bu dokular tetrazolyum tuzlarını pH 7'den daha düşük pH larda formazana indirgemişlerdir.

Kuhn ve Jerchel [15] tetrazolyum tuzlarının biyolojide indirgenme indikatörü olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir.

Yapılan bu çalışmalarla, tetrazolyum tuzlarının pek çok indirgenler ile, çeşitli koşullarda formazana indirgendiği saptanmıştır. Buna karşın, formazanların

tetrazolyum bileşiklerine yükseltgenmesi ancak özel koşullarda kuvvetli yükseltgenlerle (civa oksit, kurşun-IV-asetat...) gerçekleşebilmektedir.



Moewus [30] tere tohumlarına 2,3-difenil-5-n-undesil tetrazolyum klorür çözeltisi emdirdiğinde çimlenmenin normal şekilde gerçekleştiğini, ancak oluşan bitki kısımları ve köklerin yeşil değil kırmızı renkte olduğunu görmüştür.

Wood [31] "Brucella-Ring" olarak adlandırılan test ile tetrazolyum tuzunu formazana indirgeyerek Brucella mikrobuunun varlığını tespit etmiştir.

Straus ve arkadaşları [32] memelilerin dokularında habis tümörlerin erken teşhisi konusunda tetrazolyum tuzları ile çalışmışlar, ancak kırmızı lekenin belirlenme gücü nedeniyle başarı sağlayamamışlardır.

Mattson ve arkadaşları [33] indirgen şekerin trifeniltetrazolyumu trifenilformazana indirgediğini saptamışlardır. Wallenfells [34] bu tepkimeyi kağıt kromatografisinde indirgen şekerin kantitatif tayininde kullanmıştır.

Hubbart ve arkadaşları [35,36], biyolojik materyallerdeki çinko ve civa izini saptamak için 3-merkaptio-1,5-di-β-naftiltiyofmazandan yararlanmışlardır.

3-Karboksi-1,5-difenilformazan gümüş tayininde kullanılmıştır [37].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereç

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Piridin, sodyum nitrit ve DMSO Merck firmasından, DMF, metanol ve dietil eter Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. Hidroklorik asit ve aseton Birpa firmasından, tereftalaldehit Fluka firmasından sağlanmıştır. Anilin, *m*- ve *p*-toluidin, *m*- ve *p*-kloranilin, *m*- ve *p*-nitroanilin Aldrich firmasından temin edilmiş ve laboratuarda saflaştırılmışlardır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker GmbH DPX-400 cihazı ile, element analizleri Leco 932 CHNS-O element analiz cihazı ile, kütle spektrumları Micromass UK Platform II LC-MS spektrofotometresi ile alınmıştır.

Bu analizler TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır.

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları UNICAM UV 2-100 UV/Visible spektrofotometresi ile, FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alınmıştır.

Elde edilen bileşiklerin erime noktaları GALLENKAMP Melting Point cihazında, kapiler içinde kaydedilmiştir.

Bileşiklerin absorpsiyon ve FT-IR spektrumlarının alınması, erime noktalarının tayini Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.2. Sentez Yöntemi

Bileşiklerin sentezinde tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon, süstitübenzen diazonyum tuzları ile kenetlenmiştir. Bu kesimde, karbonil kondenzasyonu, diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

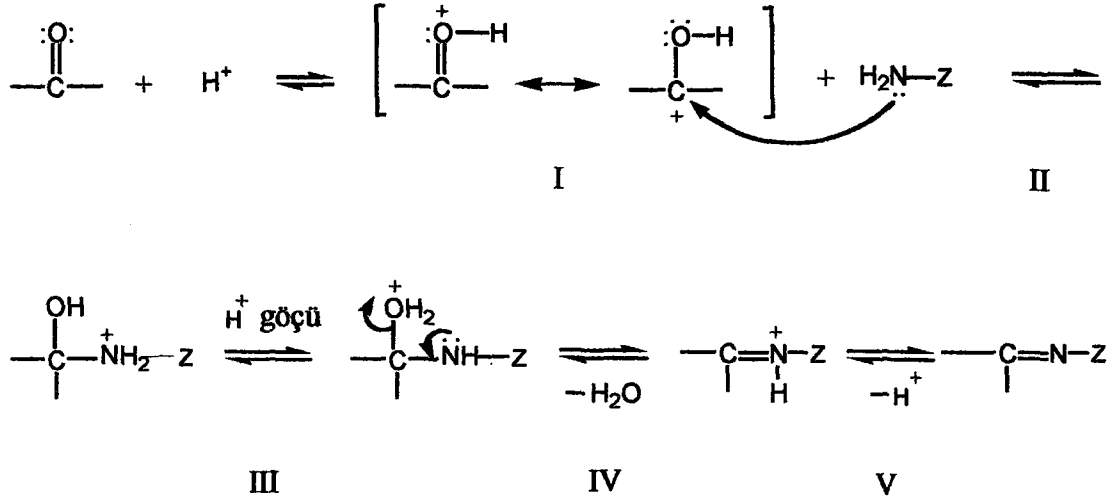
3.2.1. Karbonil Kondenzasyonu

Karbonil kondenzasyonu, ürün lehine olan bir denge tepkimesidir. Tepkime kinetiğinin hem karbonile hem de reaktife göre birinci dereceden olmak üzere ikinci dereceden olduğu saptanmıştır. Ancak tepkimenin hızı ortamın pH sına bağlıdır ve reaktifin türüne bağlı olarak belli bir pH da maksimuma ulaşır.

Asitler karbonil grubunun oksijenine proton bağlayarak bu grubun etkinliğini arttırırlar. Öte yandan H_2N-Z reaktifinin azotuna proton bağlayarak H_3N^+-Z şekline dönüştürürler. Bu durumda azot atomunun elektron çifti bloke olacağından nükleofilin etkinliği azalır. Bazik ortamda ise baz, reaktifin azotuna nötral ortamlarda bile bağlanabilen ve onun etkinliğini azaltan protonu uzaklaştırarak nükleofilin gücünü artırırsada, bu durumda proton bağlayamayan karbonil grubunun etkinliği azaldığı gibi ortamdaki $-OH$ iyonlarının karbonil grubuna katılmada H_2N-Z reaktifi ile yarışması ve dolayısıyla H_2N-Z reaktifinin karbonile katılma hızının azalması sözkonusudur.

Asit ve bazların bu zıt etkilerinden dolayı karbonil kondenzasyon tepkimeleri, kullanılan reaktifin optimum pH sına göre belirlenen tamponlanmış ortamlarda yapılmalıdır.

Karbonil kondenzasyonu temelde asit katalizli bir tepkimedir.



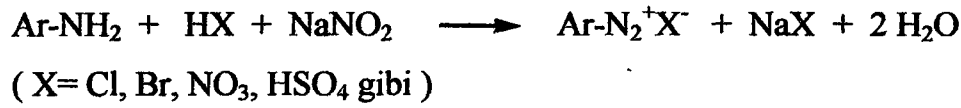
Z = -OH, -NH₂, -NH-C₆H₅, -NH-C(=O)-NH₂ ...vb.

Nötral ve zayıf bazik ortamlarda proton, sulu çözültiden sağlanır. Karbonil grubunun oksijenine proton bağlanarak oksonyum iyonu ve bunun rezonansı ile karbokatyon oluşur (elektrofil) (I). Amonyak türevi, azot üzerinde ortaklaşmamış elektron çifti bulunduğundan nükleofildir. Bu iki madde etkinleştirildiğinde ikisi arasında katılma olur ve bu basamak tepkimenin hız belirleyen basamağıdır (II). Azot üzerinde oluşan pozitif yük buradaki protonu gevşetmiştir, proton ayrılarak (III) oksijen üzerine geçer. Oluşan yapıdan su (IV), sonra proton ayrılır (V), ürün oluşur.

Fenilhidrazin için optimum pH \cong 4 tür. Fenil grubu indüktif ve rezonans etkiler nedeniyle elektron çekerek -NH₂ grubunun elektron yoğunluğunu, yani nükleofilik gücünü azaltır. Bu durumda karbonil bileşenin elektrofilik gücünü arttırmak gerekir. Bu, asitli ortamda karbonil grubuna proton bağlanması ile olur. Fenilhidrazinin nükleofilik gücü azalmış olduğundan bu pH da proton ona bağlanamaz. Dolayısıyla nükleofilin gücünde pek bir değişiklik olmaz [38].

3.2.2 Diazolama Tepkimeleri

Birincil bir aromatik aminin diazolanması, formazanların sentezindeki üç tepkime basamağından biridir. Birincil aromatik aminlerin sulu çözeltileri 0-5° C da bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



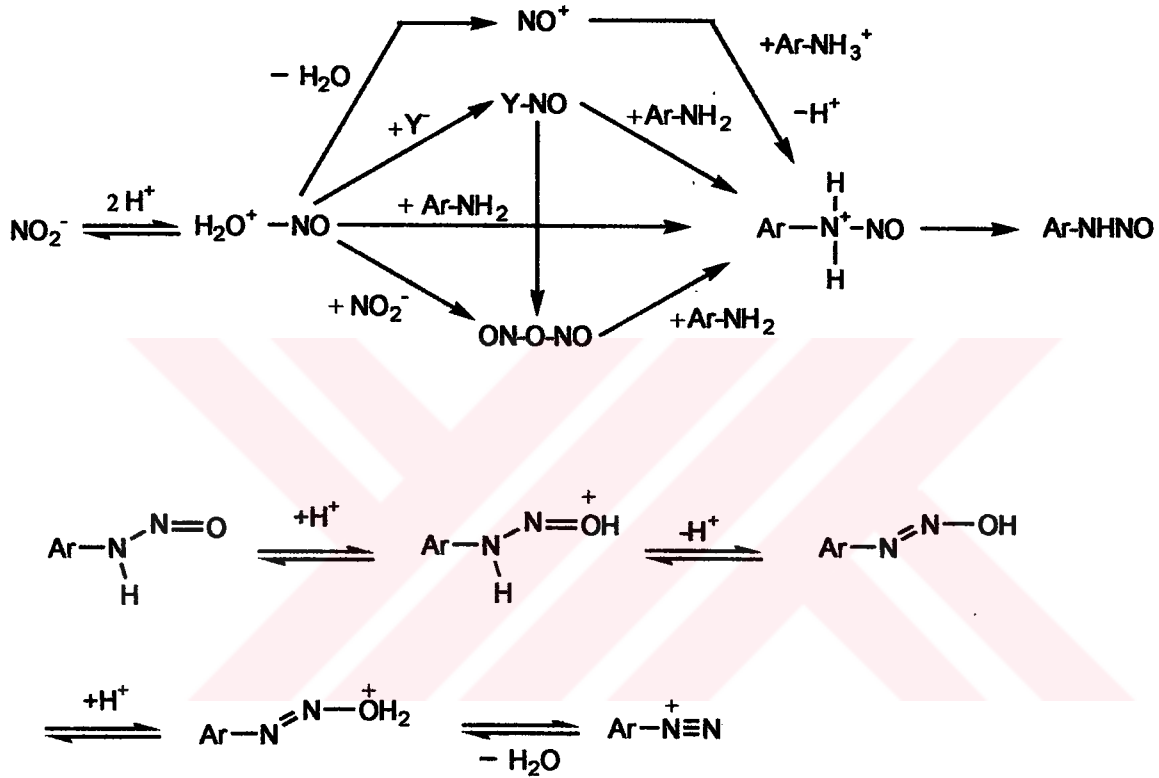
Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır [39].

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik aminlerle veya ikincil aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aromatik aminlerle oluşan nitrozamin diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolanma mekanizması ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur.

Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür.

Sulu perklorik asit ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller oldukları için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek diazotrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve oluşan ürünler aşağıda gösterilmiştir.



3.2.3. Kenetlenme Tepkimeleri

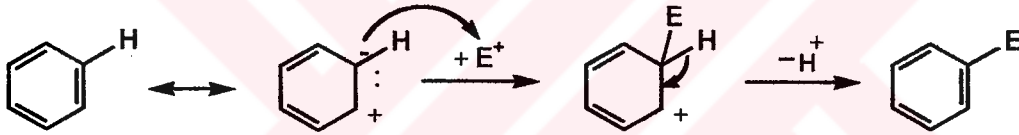
Diazonyum katyonunun etkin bir aromatik halkaya bağlanmasıyla azo bileşiklerinin oluşması tepkimesine 'kenetlenme' denir. Bu tepkimeler, elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimeleridir.

Nükleofilik substrata kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofilelerdir. Bu yüzden, ancak $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ gibi elektron salıcı gruplarla etkin hale gelmiş aromatik bileşiklerle tepkime verebilirler.

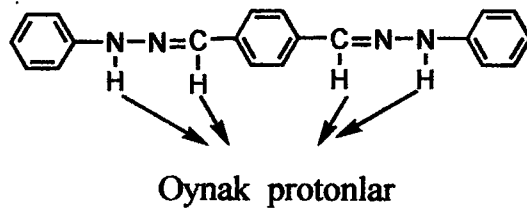
Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır.

Genel olarak bu yerdeğiştirmeler S_EAr mekanizmaları olarak adlandırılırlar. İlk basamakta, elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve rezonansla kararlı hale gelen karbokatyon araürünü oluşturur. Meydana gelen araüründen bir proton çıkmasıyla yerdeğiştirme ürünü meydana gelir.

Genel S_EAr mekanizması şöyledir;

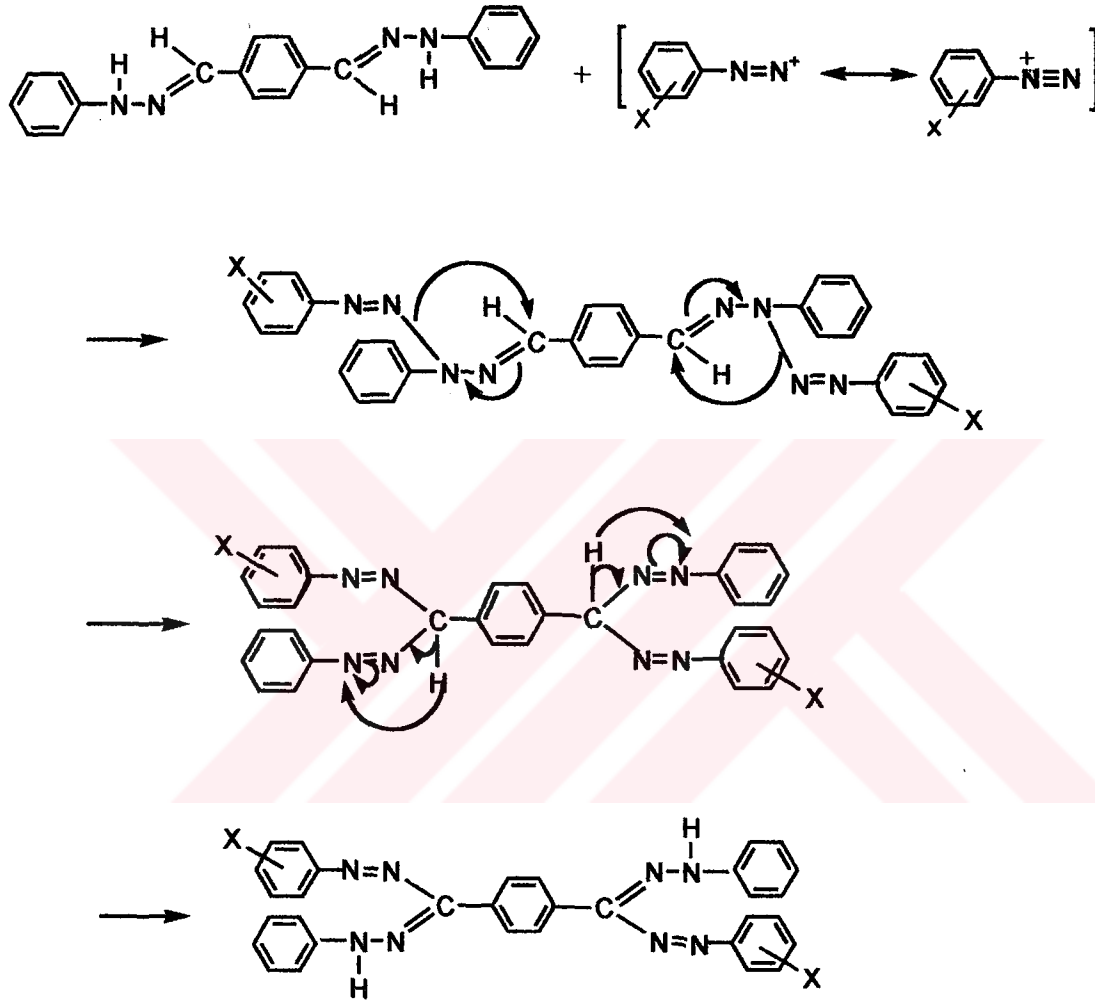


Karbonil kondenzasyonu ile elde edilen tereftalaldehit-bis-fenilhidrazonun, diazolama yöntemi ile oluşturulan diazonyum tuzları ile etkileştirilmesi de bir kenetlenme tepkimesidir. Hidrazonun aldehit karbonu, imin azotunun ($-C=N-N$) ve fenil halkasının indüktif ve rezonans etkisi ile pozitifleşmiştir. Bu nedenle hem bu karbona bağlı hidrojen hem de imin azotundaki hidrojen oynak hale gelmiştir.



Formazan sentezinde diazonyum katyonu, tereftalaldehit-bis-fenilhidrazonla etkileştirildiğinde imin azotuna bağlı hidrojen ile yerdeğiştirerek kenetlenir.

Bu kenetlenme ile oluşan tetrazen, molekül içi çevrilme ile formazana dönüşür [19].



4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon'un Sentezi

10,73 g (0,08 mol) tereftalaldehit 500 mL lik, üç boyunlu bir balona alınır. Üzerine 300 mL metanol ilave edilir. Balonun bir ağzına termometre, diğer ağzına, içinde 10 mL (0,10 mol) fenilhidrazin bulunan damlatma hunisi yerleştirilir. Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırmak suretiyle fenilhidrazin damla damla ilave edilir. Bu esnada ortam sıcaklığının 25- 30° C ı geçmemesine dikkat edilir. 45-60 dakika sonra sarı renkte katı bir ürün oluşur. Karışım oda sıcaklığında iki saat karıştırıldıktan sonra 12 saat bekletilir, 200 mL su ilave edilir,süzülür ve kurutulur. Ham ürün sıcak eterle muamele edilir, süzülür ve eterle yıkanır. Böylece monohidrazon süzüntü ile ortamdan uzaklaştırılır. Katı ürün, asetik asitten kristallendirilir. Limon sarısı renğinde TFAFH kristalleri elde edilir. E.n. 277-278° C (Lit. E.n. 276-278° C), verim % 65 (8.14 g)

4.2. Formazanların Sentezi

4.2.1. Kenetlenme bileşeni çözeltilisinin hazırlanması

1,26 g (0,004 mol) TFAFH 100 mL lik bir behere alınır, üzerine karıştırılarak 12,5 mL piridin ve 12,5 mL DMF ilave edilir. Elde edilen çözelti kenetlenmeye hazır olarak oda sıcaklığında bekletilir.

4.2.2. Anilin ve anilin türevlerinin diazonyum tuzu çözeltilerinin hazırlanması için genel yöntem

0,008 mol anilin veya anilin türevi 1,5 mL su ve 2 mL derişik hidroklorik asitte çözülür. Başka bir beherde 0,55 g (0,008 mol) katı sodyum nitrit 1 mL

suda çözülür. Oluşan sodyum nitrit ve anilinyum hidroklorür çözeltileri 0-5° C a soğutulur. Sodyum nitrit çözeltisi anilinyum hidroklorür çözeltisine soğukta karıştırarak damla damla ilave edilir.

4.2.3. N , N', N'', N'''-Tetrafenil-C, C'-*p*-fenilen diformazan'ın sentezi

0,78 g (0,008 mol) anilin'den Kısım 4.2.2. de belirtildiği gibi benzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanır. Kısım 4.2.1. deki gibi hazırlanan bazik TFAFH çözeltisi tuz-buz banyosu üzerine konulur ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir. Benzendiazonyum klorür çözeltisi 45-60 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Çözelti oda sıcaklığında oniki saat bekletilir, sonra süzülür. Ham ürün sırasıyla metanol, su, metanol ve eterle yıkanır (verim %65). Benzen/*n*-heksan, sonra piridin/*n*-heksan karışımlarından kristallendirilir. Katı ürün aseton ile yıkanır. Kahverengi-mor renkli katı elde edilir. E.n. 223-224° C (Lit. E.n. 208-210° C), verim % 10 [11, 23]

Bileşiğin element analiz sonucu aşağıda verilmiştir:

	% C	% H	%N
Teorik değerler :	73,56	4,98	21,46
Analiz sonuçları :	69,03	4,57	19,61

4.2.4. N , N'' - Difetil - N' , N'''- bis (3-metil fenil) – C , C' - *p* – fenilen diformazan'ın sentezi

0,86 g (0,008 mol) *m*-metilanilin'den Kısım 4.2.2. de belirtildiği gibi *m*-metil benzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanır. Kısım 4.2.3 de açıklandığı gibi bazik TFAFH ile kenetlenir ve aynı işlemler uygulanır (Verim %45). Katı ürün piridin / su karışımından kristallendirilir, süzülür, su ile yıkanır ve

kurutulur. Mor renkli kristaller elde edilir. E.n. 203-204° C , verim %10 (0.23g)

Bileşiğin element analiz sonucu aşağıda verilmiştir:

	% C	% H	%N
Teorik değerler	: 74,18	5,46	20,36
Analiz sonuçları	: 73,30	5,40	19,29

4.2.5. N , N'' - Difenil - N' , N''' - bis (4-metil fenil) - C , C' - p - fenilen diformazan'ın sentezi

0,86 g (0,008 mol) *p*-metilanilin'den Kısım 4.2.2. de belirtildiği gibi *p*-metil benzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanır. Kısım 4.2.3.de açıklandığı gibi bazik TFAFH ile kenetlenir ve aynı işlemler uygulanır (Verim %61). Katı ürün piridin/su karışımından kristallendirilir, süzülür, su ile yıkanır ve kurutulur. İki defa da benzenden kristallendirilir. Kahverengi-mor renkli katı elde edilir. E.n. 218-220° C (Lit. E.n. 232-234° C), verim % 8 [23] .

Bileşiğin element analiz sonucu aşağıda verilmiştir:

	% C	% H	%N
Teorik değerler	: 74,18	5,46	20,36
Analiz sonuçları	: 74,15	5,64	19,91

4.2.6. N , N'' - Difenil - N' , N''' - bis (3-klor fenil) - C , C' - p - fenilen diformazan'ın sentezi

1,02 g (0,008 mol) *m*-kloranilin'den Kısım 4.2.2. de belirtildiği gibi *m*-klor benzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanır. Kısım 4.2.3 de açıklandığı gibi

bazik TFAFH ile kenetlenir ve aynı işlemler uygulanır (Verim %73). Katı ürün iki defa benzenden kristallendirilir. Siyah-mor renkli kristaller elde edilir. E.n. 215-217° C , verim % 13 (0.31g)

Bileşiğin element analiz sonucu şöyledir:

	% C	% H	%N
Teorik değerler	: 64,97	4,06	18,95
Analiz sonuçları	: 65,21	3,75	17,17

4.2.7. N , N'' - Difenil - N' , N''' - bis (4-klor fenil) - C, C' – p - fenilen diformazan'ın sentezi

1,02 g (0,008 mol) *p*-kloranilin'den Kısım 4.2.2. de belirtildiği gibi *p*-klor benzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanır. Kısım 4.2.3 de açıklandığı gibi bazik TFAFH ile kenetlenir ve aynı işlemler uygulanır (Verim %52). Katı ürün 2 defa piridin / su karışımından kristallendirilir, süzülür, su ile yıkanır ve kurutulur. Sokslet cihazı ile sürekli çekme yapılır. Çözücü olarak kloroform kullanılır ve çözünmeyen kısım alınır. Siyah-mor renkli katı elde edilir. E.n. 228-230° C , verim % 18 (0,42 g)

Bileşiğin element analiz sonucu aşağıda verilmiştir:

	% C	% H	%N
Teorik değerler	: 64,97	4,06	18,95
Analiz sonuçları	: 64,57	3,86	18,98

de incelenmiştir.

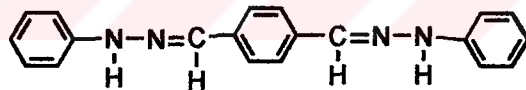
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

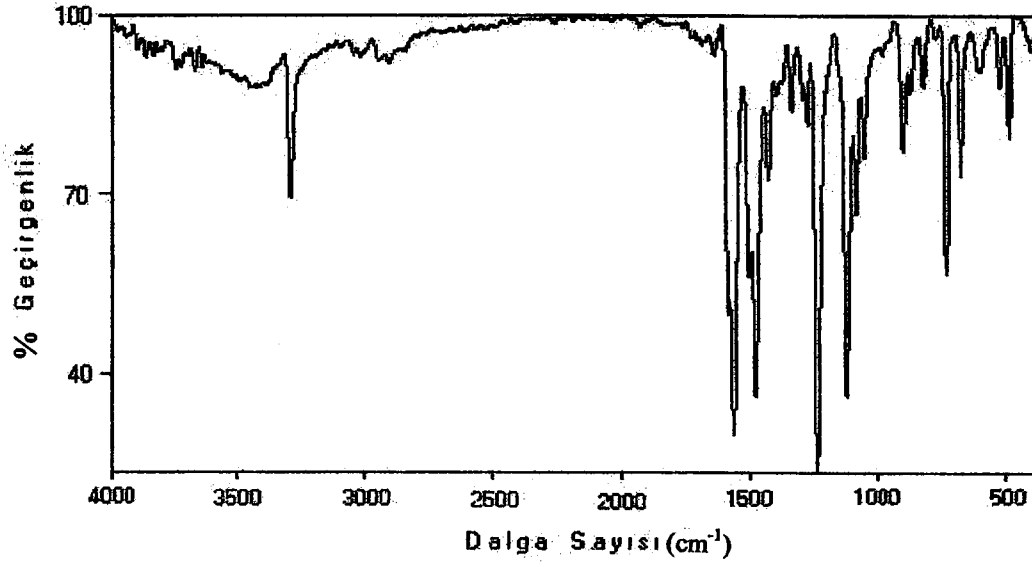
Bu kesimde bileşiklerin yapılarını aydınlatmada yararlanılan spektrumlar ve spektrum sonuçlarını gösteren çizelgeler yer almaktadır.

5.1.1. Tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon'un yapısı

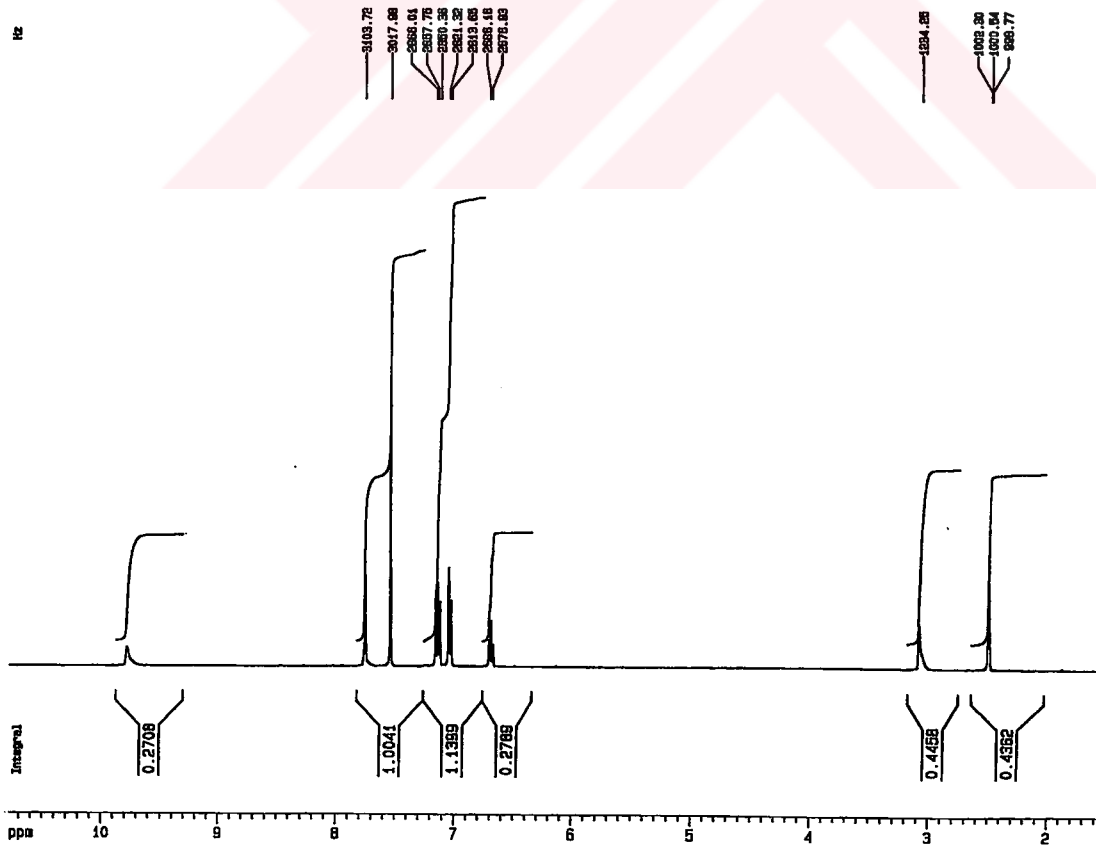
Bölüm 4.1. de belirtildiği gibi elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.1) Ar-NH piki 3301 cm^{-1} de keskin ve orta şiddetli bir pik olarak görülmektedir. 3055 ve 3026 cm^{-1} deki bantlar aromatik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler $2961,2854\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir.

Bileşiğin $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.2) Ar-CH piki $\delta 9,87$ ppm de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik protonlara ait pikler ve -NH piki $\delta 7,83 -6,77$ ppm arasında birbirleri ile çakışmıştır. Bileşiğin erime noktası literatür ile uyumlu olduğundan, aşağıdaki yapısal formülün doğru olduğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 5.1. TFAFH'un KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. TFAFH'un $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

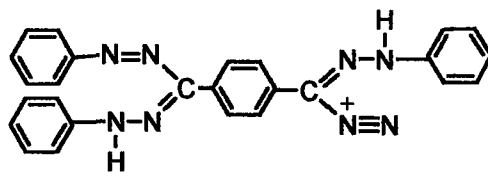
5.1.2. N, N', N'', N''' Tetrafenil-C, C'-*p*-fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.3 de belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.3) aromatik C-H gerilme pikleri 3057, 3032 cm^{-1} de görülmektedir. 1600,1510 ve 1450 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.4) -NH piki δ 15,43 ppm deki tekli piktir. Aromatik protonlara ait pikler δ 7.28-8.26 ppm arasında çoklu pikler olarak görülmektedir.

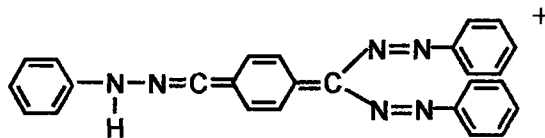
Bileşiğin kütle spektrumunda (Şekil 5.5) moleküler iyon piki M^+ 522 görülmektedir. Temel pik m/e 92, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^+$ iyonuna aittir.

Bileşikten bir fenil grubunun ayrılmasıyla m/e 445, bundan da bir hidrojenin uzaklaşmasıyla m/e 444 piklerini veren iyonların oluştuğu görülmektedir.

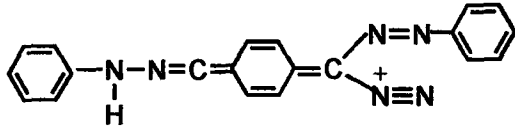


m/e 445

Bileşikten $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ uzaklaşır ve m/e 416 piki gözlenir. Bundan ise bir fenil grubu ayrılmış ve m/e 339 piki gözlenmiştir.

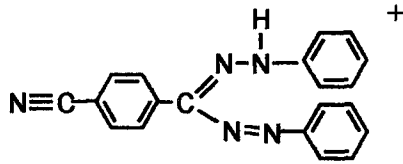


m/e 416

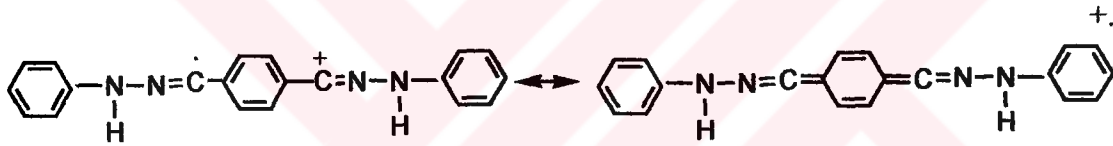


m/e 339

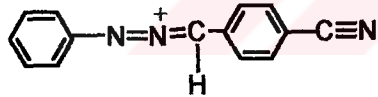
Oluşan diğer bazı iyon pikleri aşağıda verilmiştir.



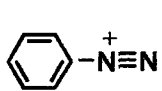
m/e 325



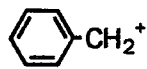
m/e 312



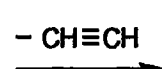
m/e 220



m/e 105

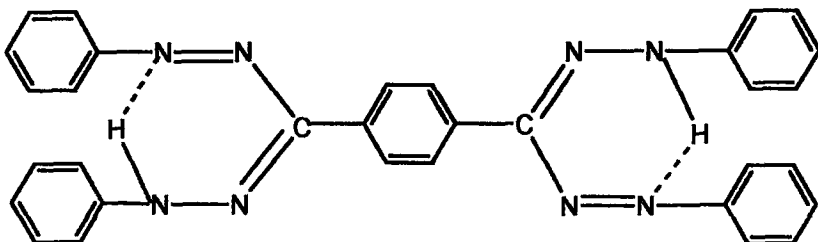


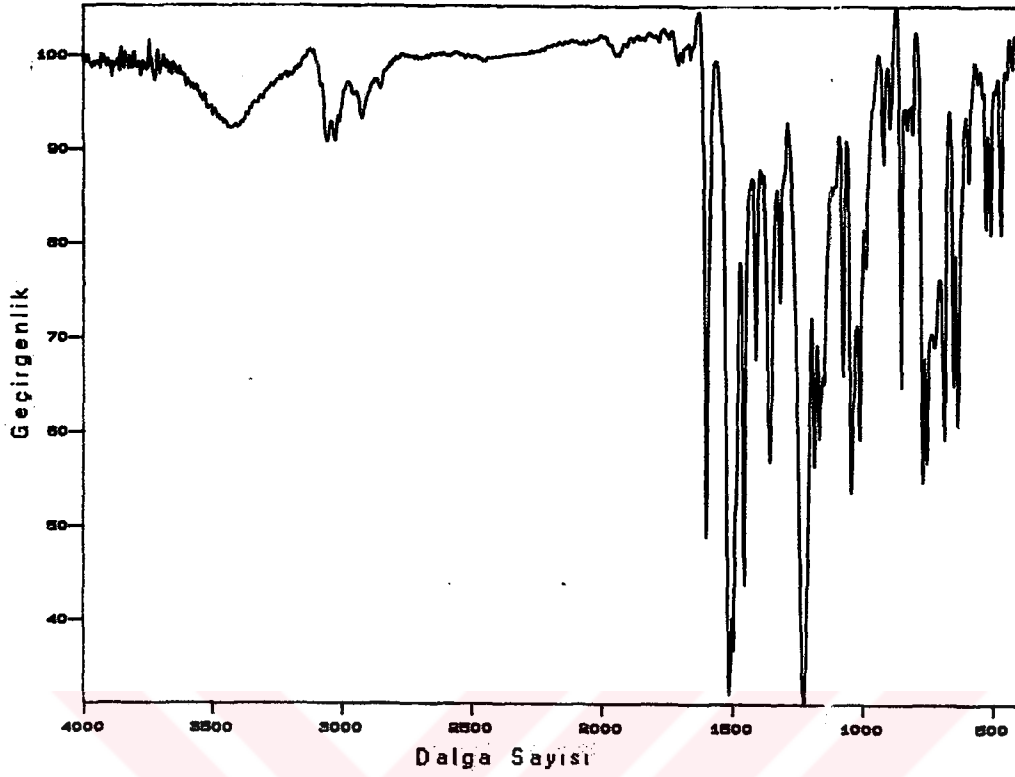
m/e 91



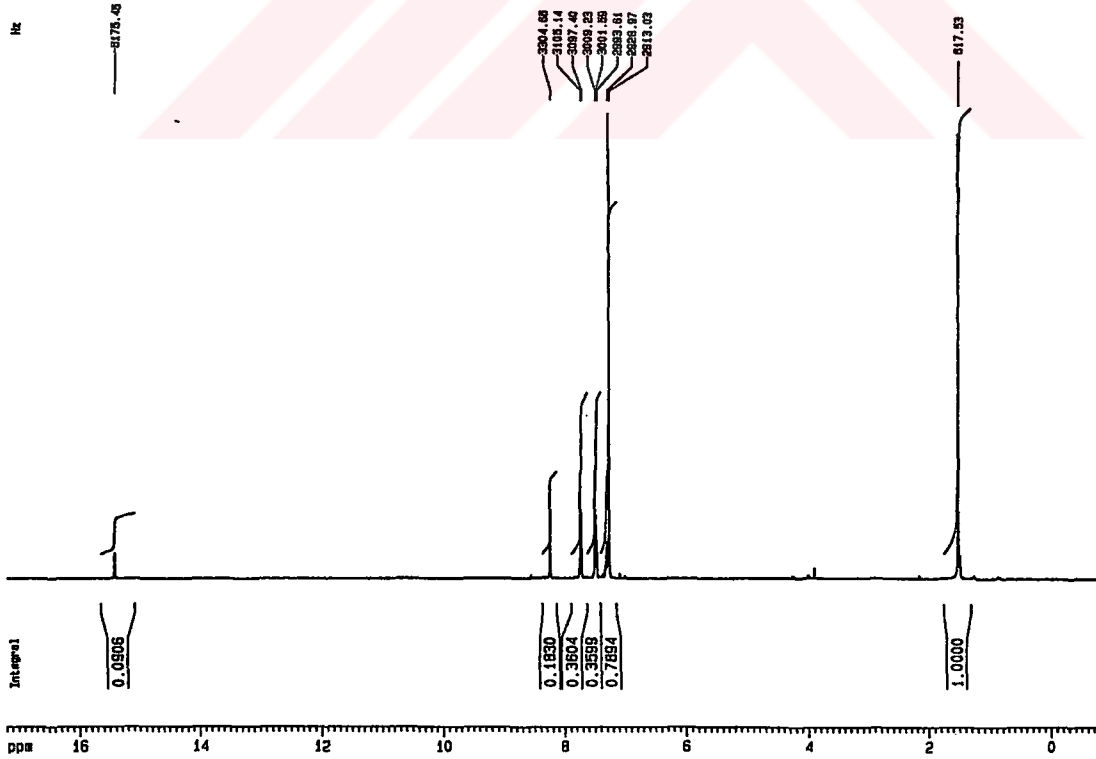
m/e 65

Bu verilere göre Bileşik I için aşağıdaki yapısal formül önerilebilir.

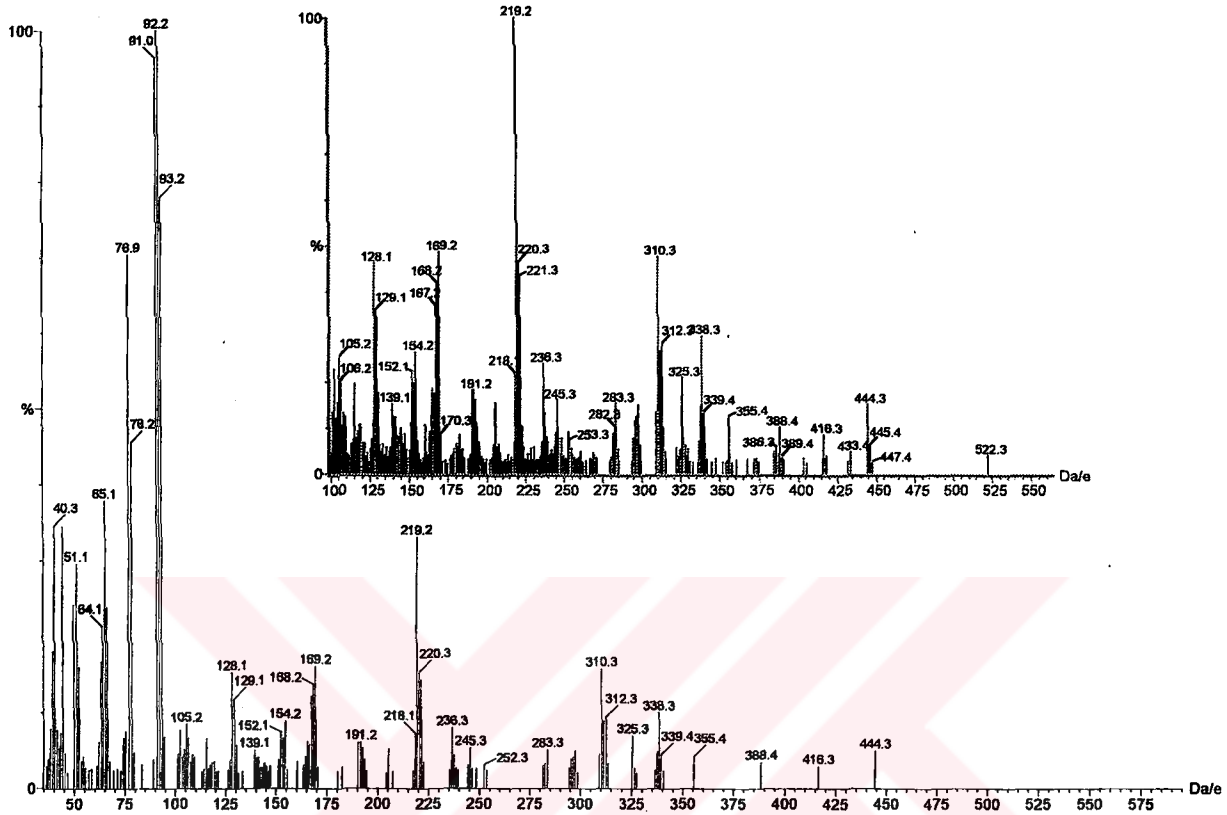




Şekil 5.3. Bileşik I'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.4. Bileşik I'in CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.5. Bileşik I'in kütle spektrumu

5.1.3. N, N'' – difenil - N', N''' – bis (3-metil fenil) – C, C' – p - fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.4. de belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.6) aromatik C-H gerilme pikleri 3050, 3024 cm^{-1} de görülmektedir. 2958, 2861 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1598, 1513, 1455 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

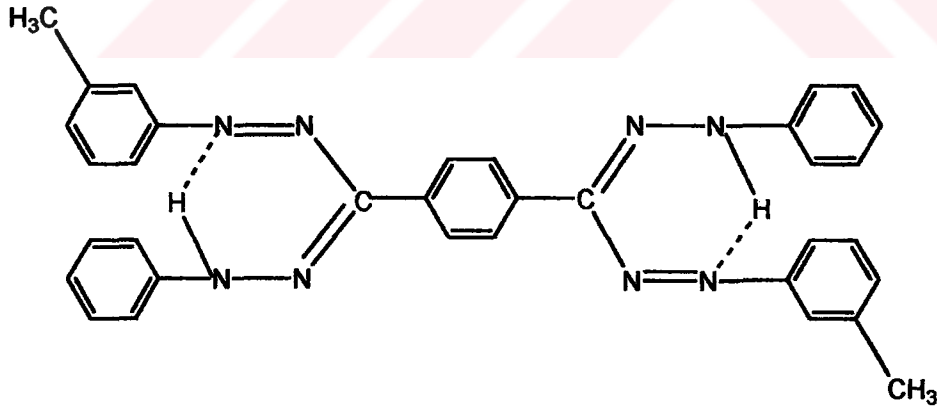
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.7) NH piki δ 15,72 ppm deki tekli piktir. Aromatik protonlara ait pikler δ 8,26-7,14 ppm arasında çoklu pikler olarak görülmektedir.

δ 2,49 ppm de görülen tekli pik metil gruplarına aittir.

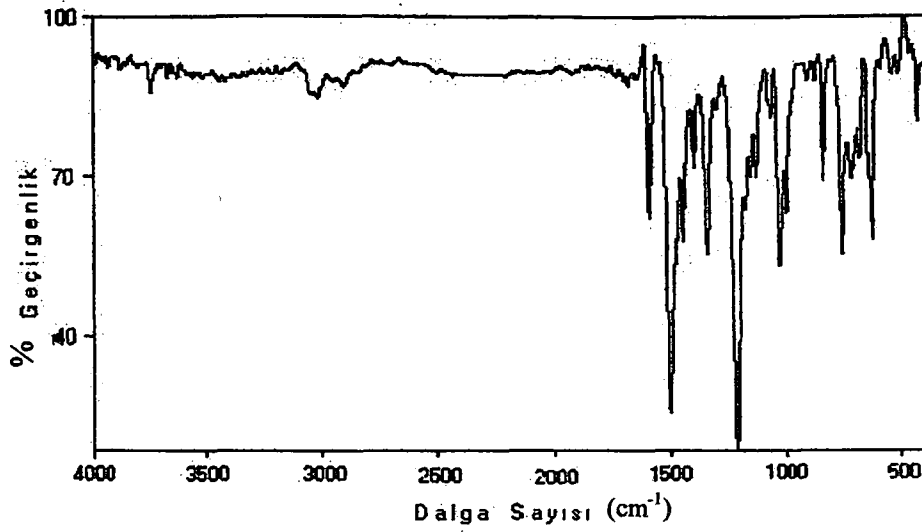
Bileşğin kütle spektrumunda (Şekil 5.8) moleküler iyon piki M^+ 550 görülmektedir. Temel pik m/e 91, $C_6H_5CH_2^+$ iyon piki olabilir.

m/e 473 piki, $M^+ - 77$ ($C_6H_5^+$) iyonuna karşılık gelir. Bu iyondan hidrojen atomunun uzaklaşmasıyla oluşan m/e 472 iyon piki görülmektedir. m/e 458 iyon piki, m/e 472 iyon pikini veren yapıdan bir metil grubunun ayrılmasıyla oluşur ya da $M^+ - 92$ ($C_5H_6CH_3^+$) iyonudur. Bu iyondan bir N_2 grubu ayrılarak m/e 445 iyon pikini, bundan da bir metil grubu uzaklaşarak m/e 430 iyon pikini verir, ikinci bir metil grubunun uzaklaşmasıyla da m/e 415 pikini veren iyon oluşturur.

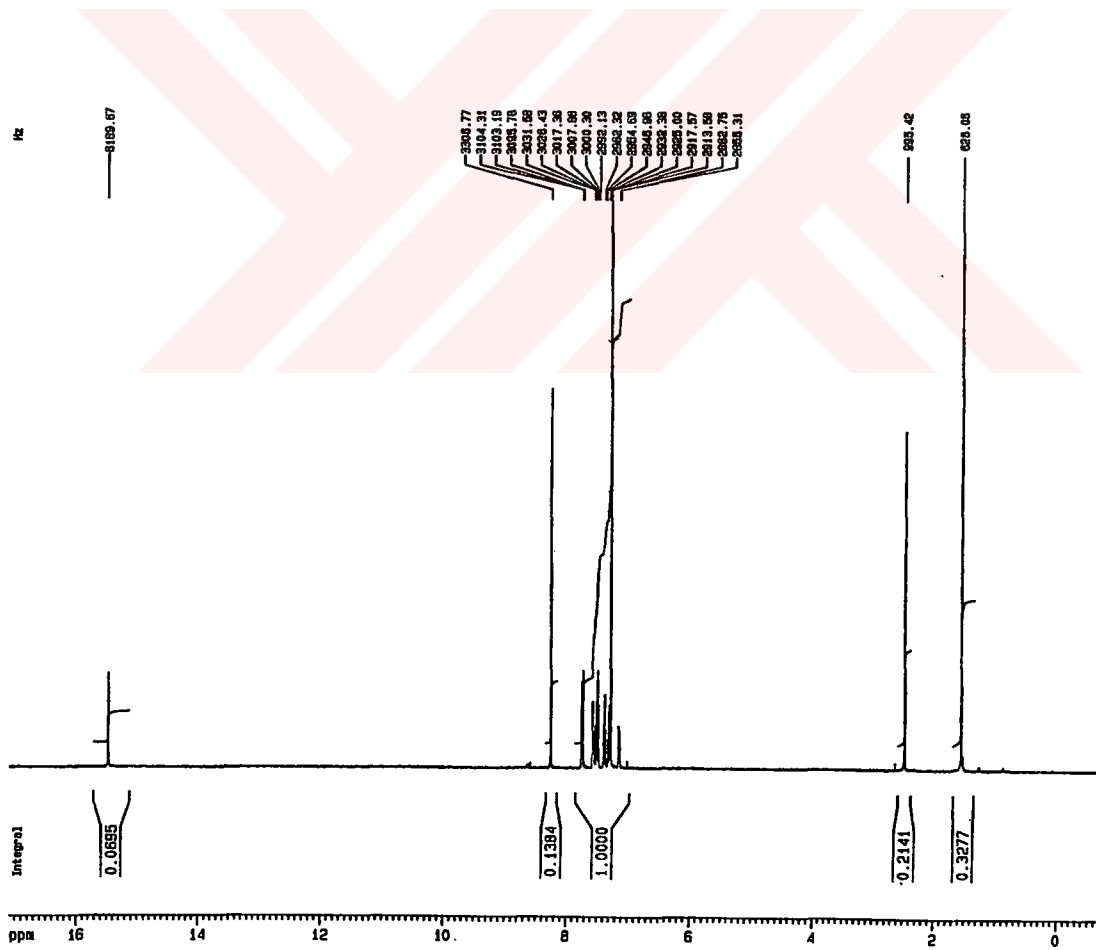
Bu verilere göre Bileşik II için önerilen yapısal formül şudur;



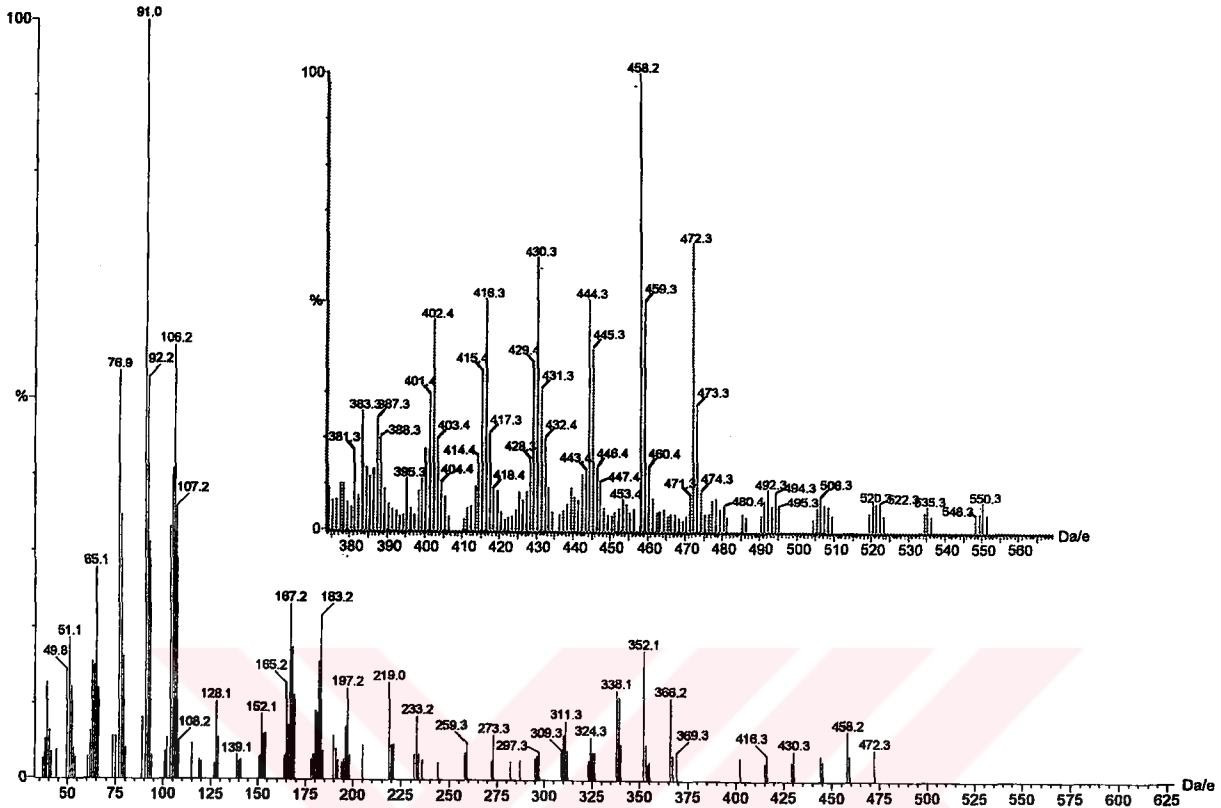
Bileşik II



Şekil 5.6. Bileşik II'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.7. Bileşik II'nin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.8. Bileşik II'nin kütle spektrumu

5.1.4. N, N'' -difenil-, N', N'''- bis (4-metil fenil) -C, C'-p-fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.5. de belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.9) aromatik C-H gerilme pikleri 3050, 3022 cm^{-1} de görülmektedir. 2954, 2917 cm^{-1} deki bantlar alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1599, 1510, 1455 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

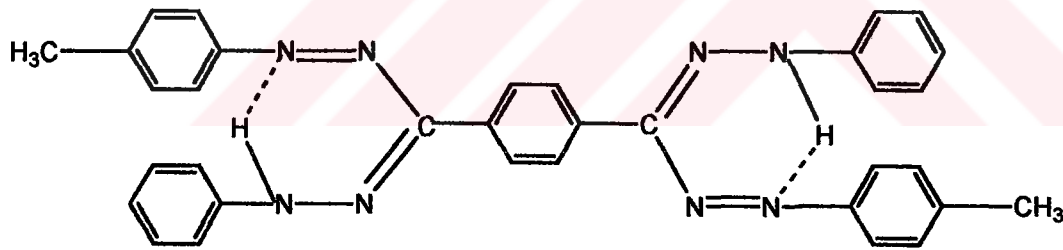
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.10) -NH piki δ 15,25 ppm de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik protonlara ait pikler δ 8,05-7,22 ppm arasında çoklu pikler olarak görülmektedir. δ 2,63-2,46 ppm

de görülen piklerin Ar-CH₃ pikleri olduğu ve molekül geometrisinden dolayı ikili pik şeklinde çıktığı düşünülmektedir.

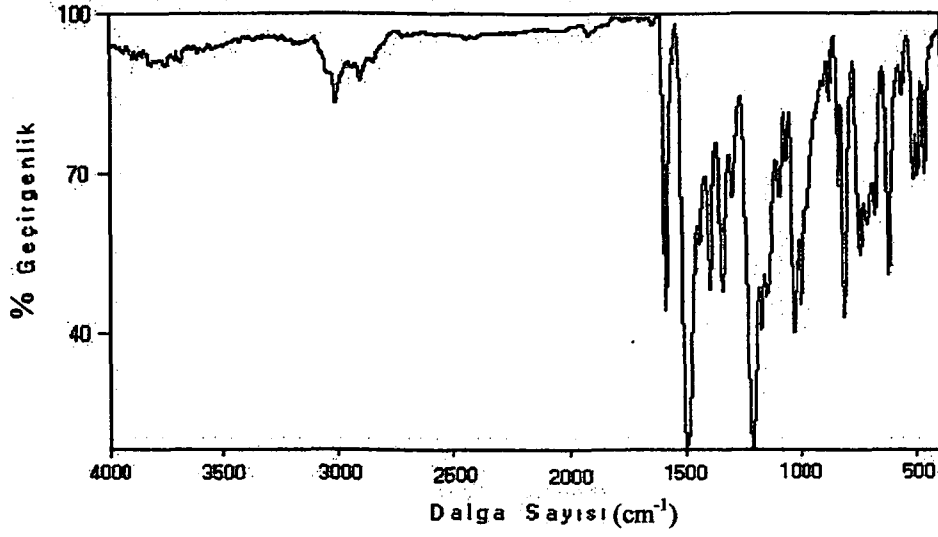
Bileşiğin kütle spektrumunda (Şekil 5.11) moleküler iyon piki M⁺ 550 görülmemektedir. Temel pik m/e 32 N₂ H₄⁺ iyonu olabilir.

m/e 471 de görülen pik bileşikten bir fenil grubu ve iki hidrojen ayrılması ile geride kalan molekül parçasına ait olabilir. Bu iyondan bir tolil grubunun uzaklaşmasıyla oluşan m/e 379 iyon piki görülmektedir. m/e 379 pikinden bir fenil grubunun ayrılması ile m/e 302 piki, bundan da iki hidrojenin uzaklaşmasıyla m/e 300 iyon pikinin oluştuğu görülmektedir.

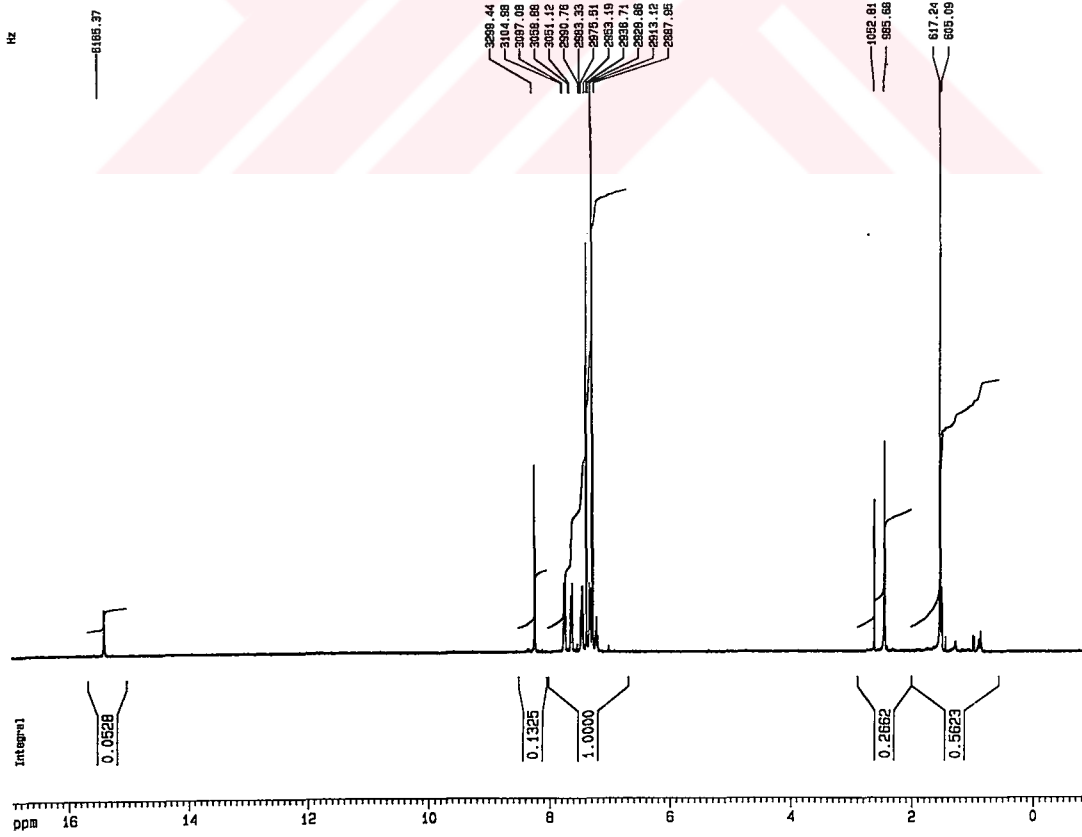
Bu verilere göre Bileşik III için önerilen yapısal formül şöyledir;



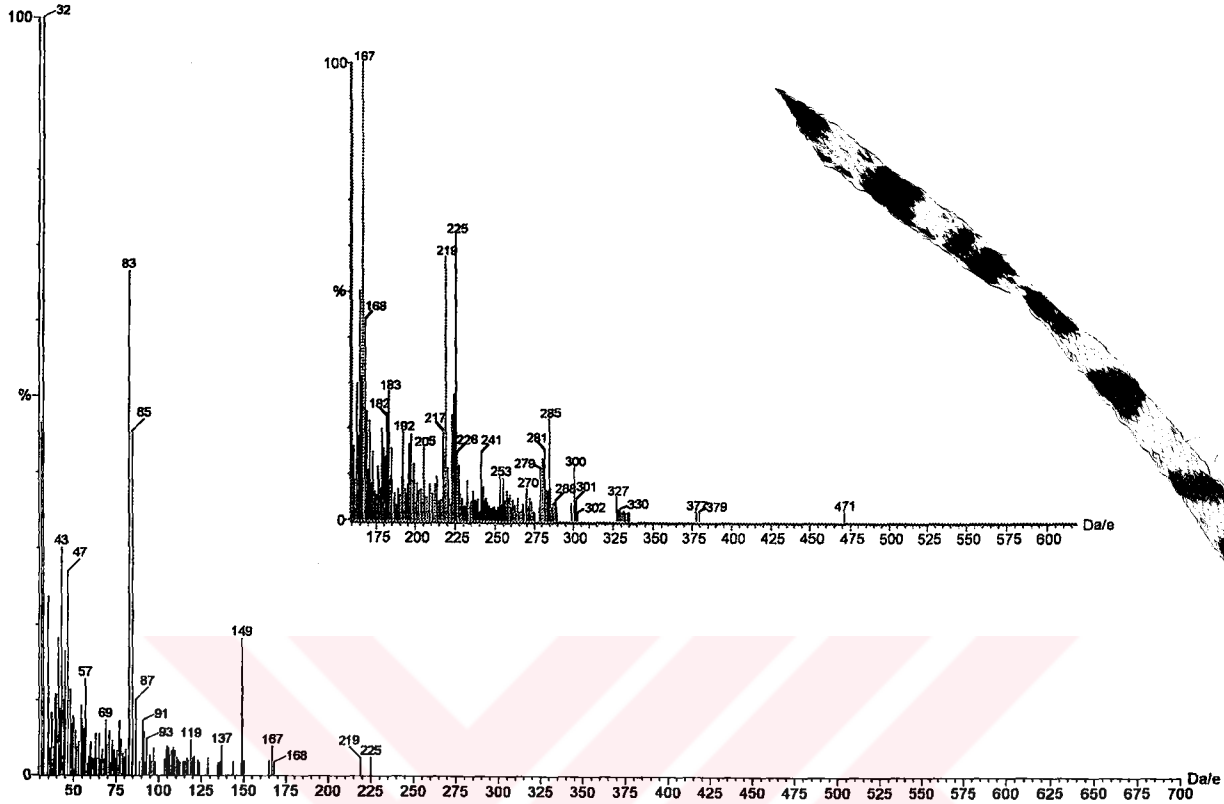
Bileşik III



Şekil 5.9. Bileşik III'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.10. Bileşik III'ün CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.11. Bileşik III'ün kütle spektrumu

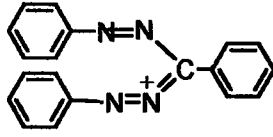
5.1.5. N, N'' - difenil - N', N'''- bis (3-klor fenil) – C, C' – p - fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.6. da belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.12) aromatik C-H gerilme pikleri 3058, 3024 cm^{-1} de görülmektedir. 1596, 1455 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.13) -NH piki δ 15,25 ppm de görülmektedir. Diğer -NH piki ve aromatik protonlara ait pikler δ 8,25-7,20 ppm arasında birbirleriyle çakışmışlardır ve çoklu pikler olarak

görülmektedirler.

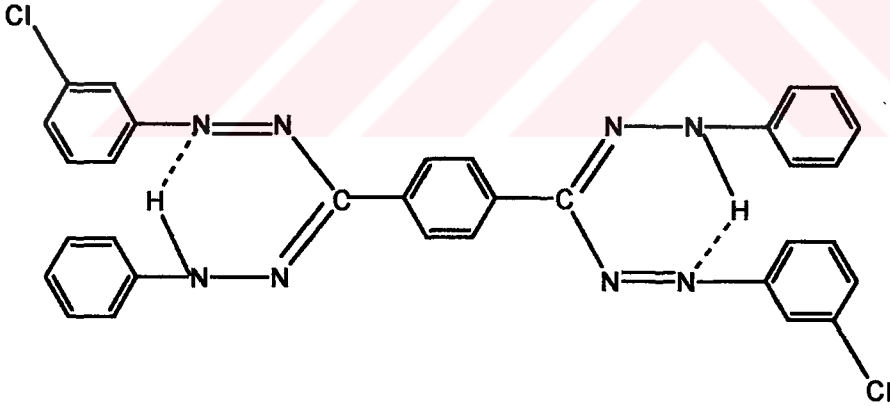
Bileşiğin kütle spektrumunda (Şekil 5.14) moleküler iyon piki M^+ 591 görülmemektedir. Temel pik m/e 32 $N_2H_4^+$ piki olabilir.



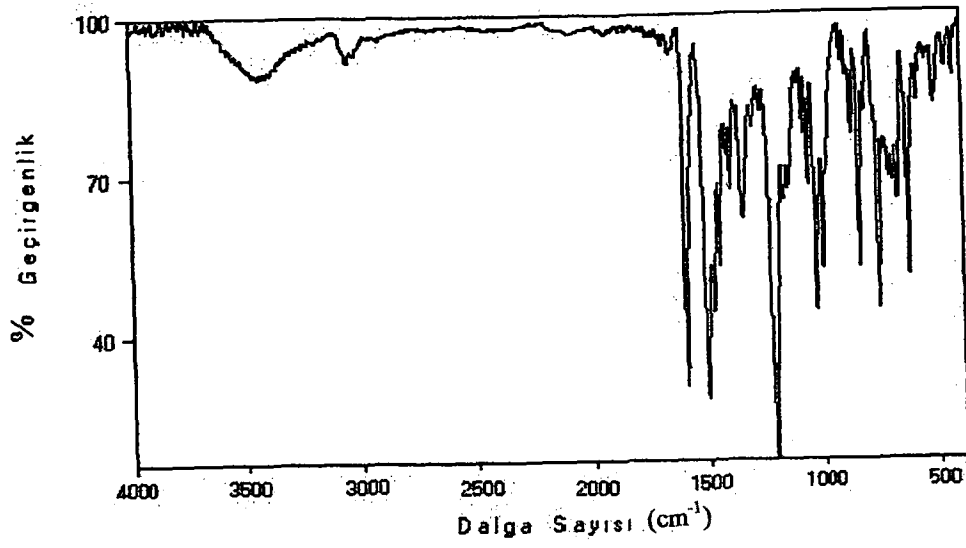
m/e 298

M/e 83 piki, $C_6H_{11}^+$ iyonu olabilir.

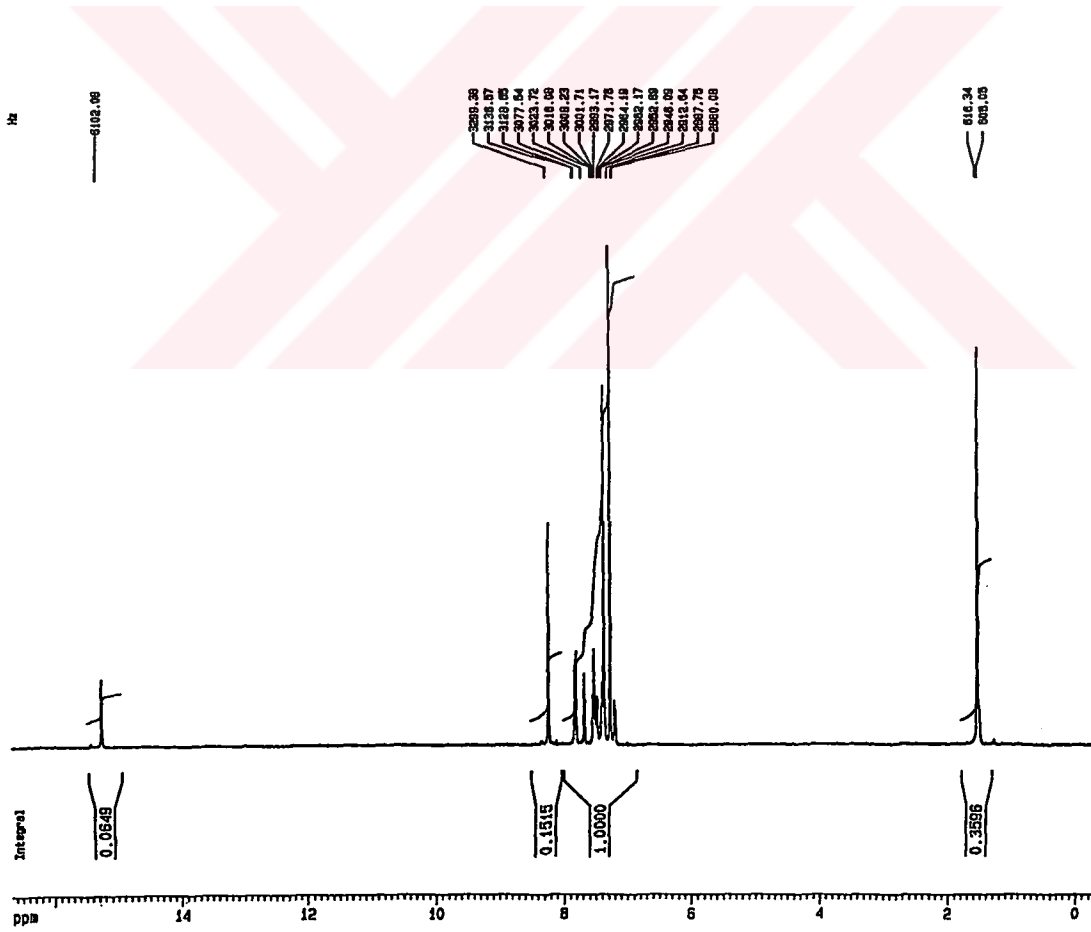
Bu verilere göre Bileşik IV için aşağıdaki yapısal formül önerilebilir.



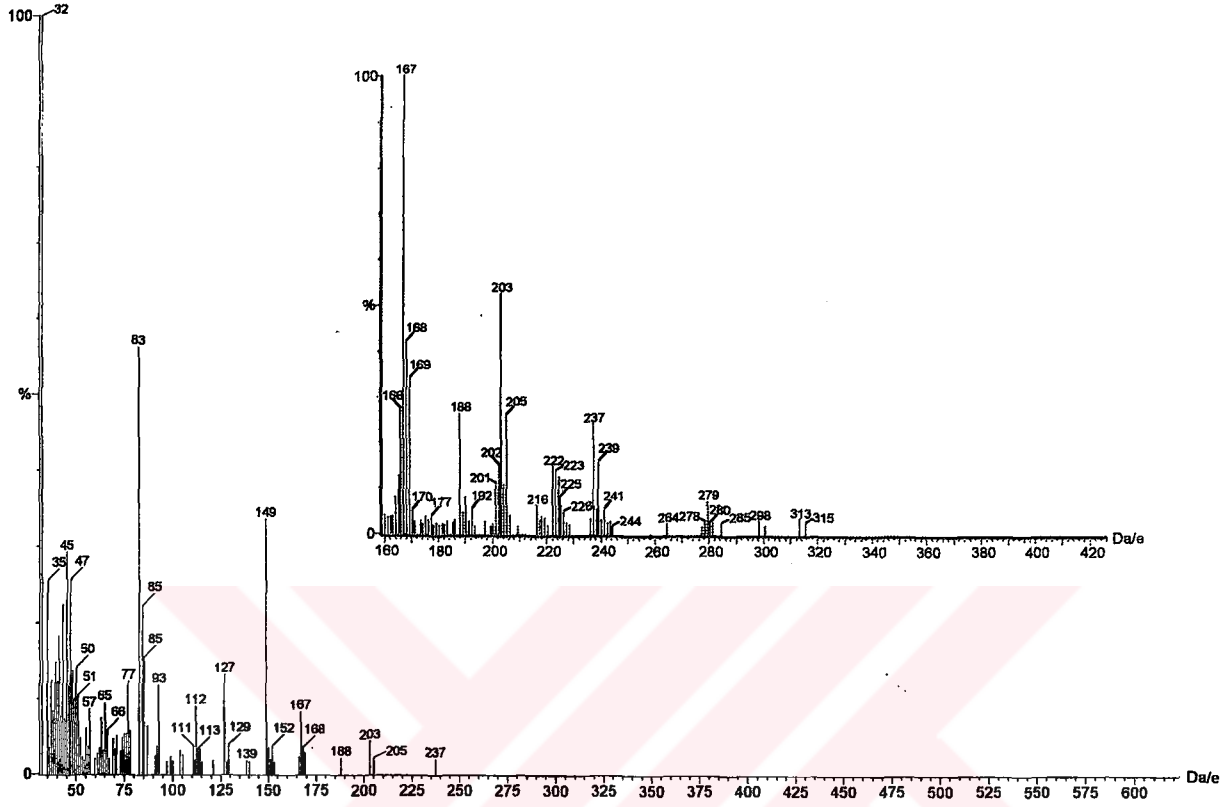
Bileşik IV



Şekil 5.12. Bileşik IV'ün KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.13. Bileşik IV'ün CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.14. Bileşik IV'ün kütle spektrumu

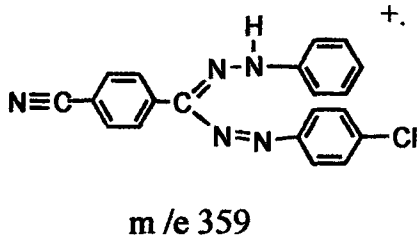
5.1.6. N , N'' – difenil - N', N''' – bis (4-klor fenil) – C , C' – p - fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.7. de belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.15) aromatik C-H gerilme pikleri 3060, 3007 cm^{-1} de görülmektedir. 1596, 1455 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

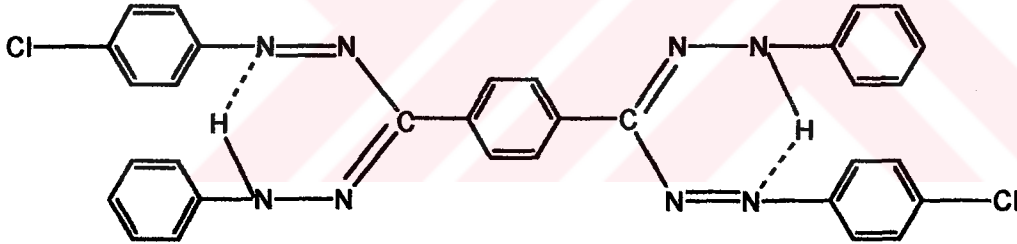
Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.16) NH piki δ 14,20 ppm deki tekli piktir .Aromatik protonlara ait pikler δ 8,07-7,55 ppm arasında çoklu pikler olarak görülmektedir.

Bileşğin kütle spektrumunda (Şekil 5.17) moleküler iyon piki M^+ 591 görülmemektedir. Temel pik m/e 51 $C_4H_3^+$ iyon pikidir.

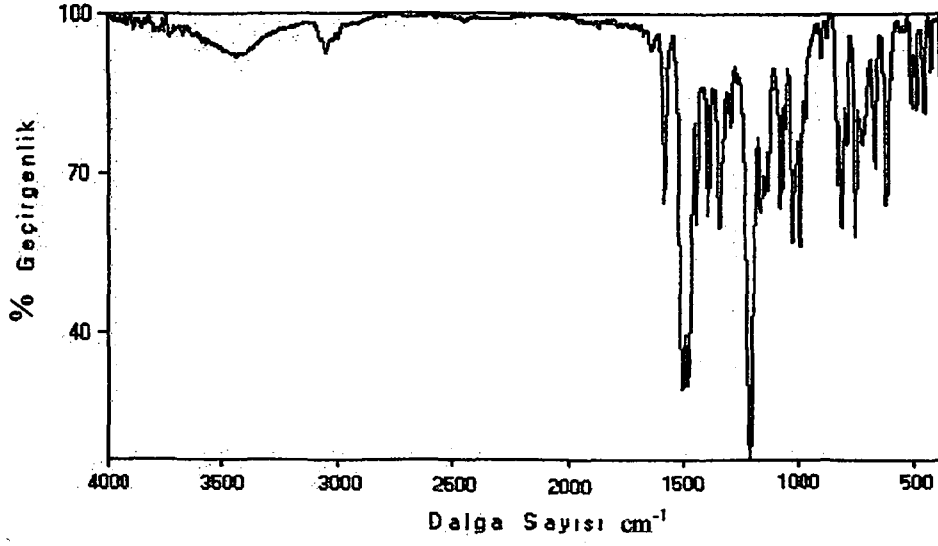
m/e 127/ 129 da görülen pikler $C_6H_5NHCl^+$ iyonuna ait olabilir.



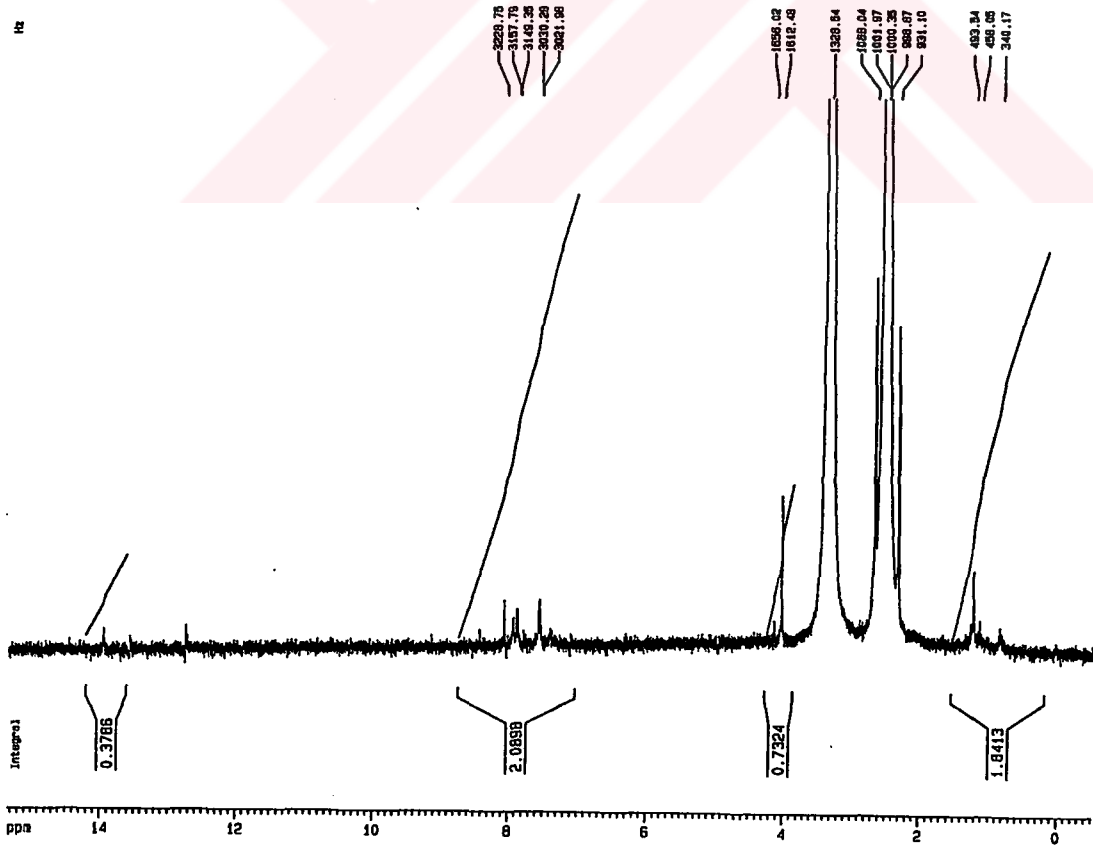
Bu verilere göre Bileşik V için aşağıdaki yapısal formül önerilebilir.



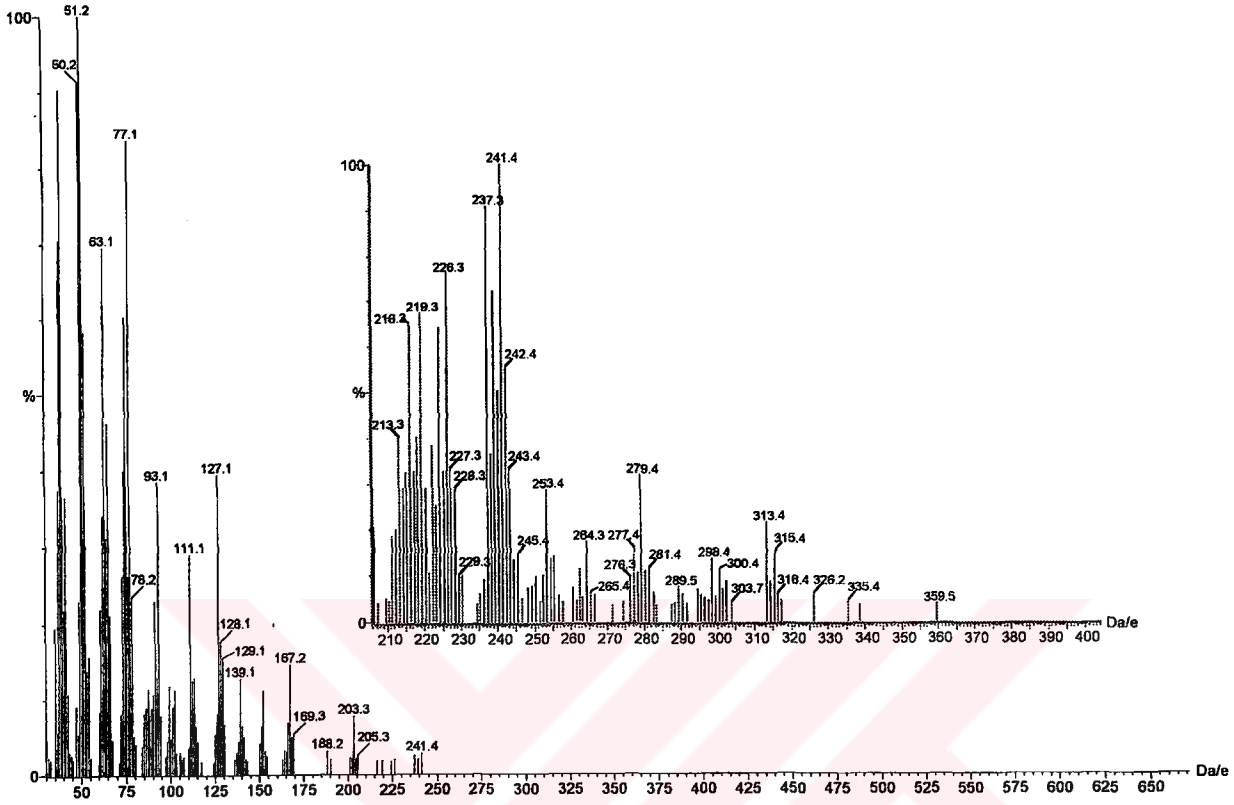
Bileşik V



Şekil 5.15. Bileşik V'in KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.16. Bileşik V'in DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.17. Bileşik V'in kütle spektrumu

5.1.7. N, N'' – difenil - N', N''' – bis (3-nitro fenil) - C, C' – p - fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.8. de belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.18) aromatik C-H gerilme pikleri 3061, 3031 cm^{-1} de görülmektedir. 1605, 1457 cm^{-1} deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. -NO₂ gerilme pikleri 1526, 1359 cm^{-1} de görülmektedir.

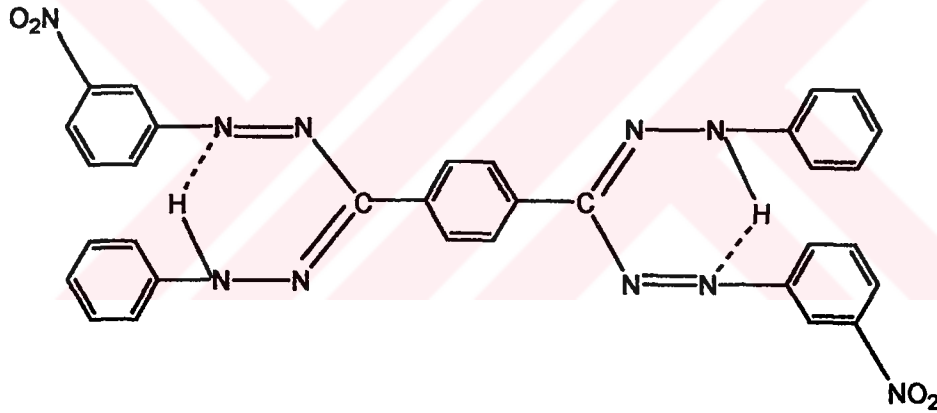
Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.19) δ 13,10 - 13,04 ve 10,41 - 10,35 ppm de görülen pikler NH protonlarına ait olabilir.

Aromatik protonlara ait pikler, δ 6,74-8,47 ppm arasında çoklu pikler olarak görülmektedir.

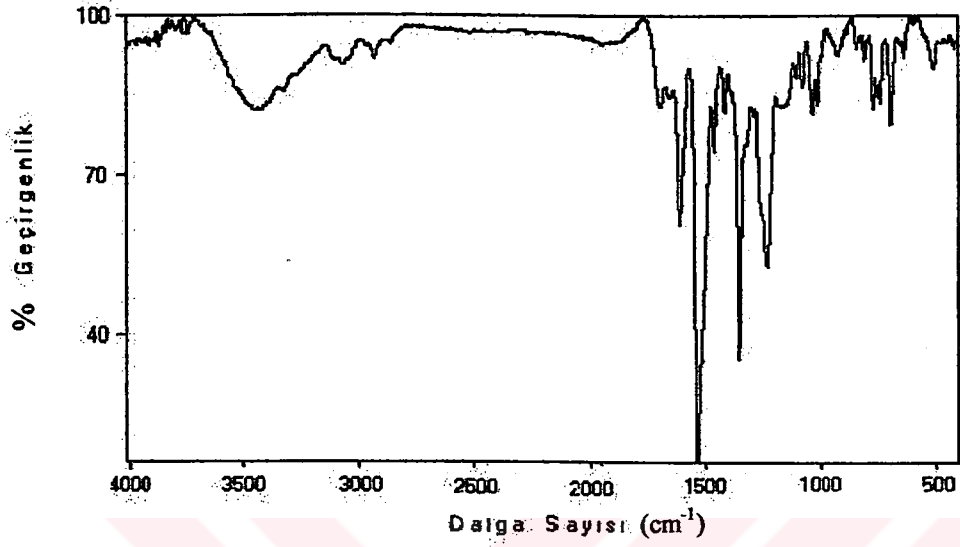
Bileşğin kütle spektrumunda (Şekil 5.20) moleküler iyon piki M^+ 612 görülmemektedir. Temel pik m/e 30 NO^+ iyonu olabilir.

M/e 596 piki $M^+ - 16$ (O) iyonuna karşılık gelir. M/e 533 iyon piki, molekülden bir NO_2 grubu, bir oksijen ve bir hidrojen atomu ayrıldığında oluşur.

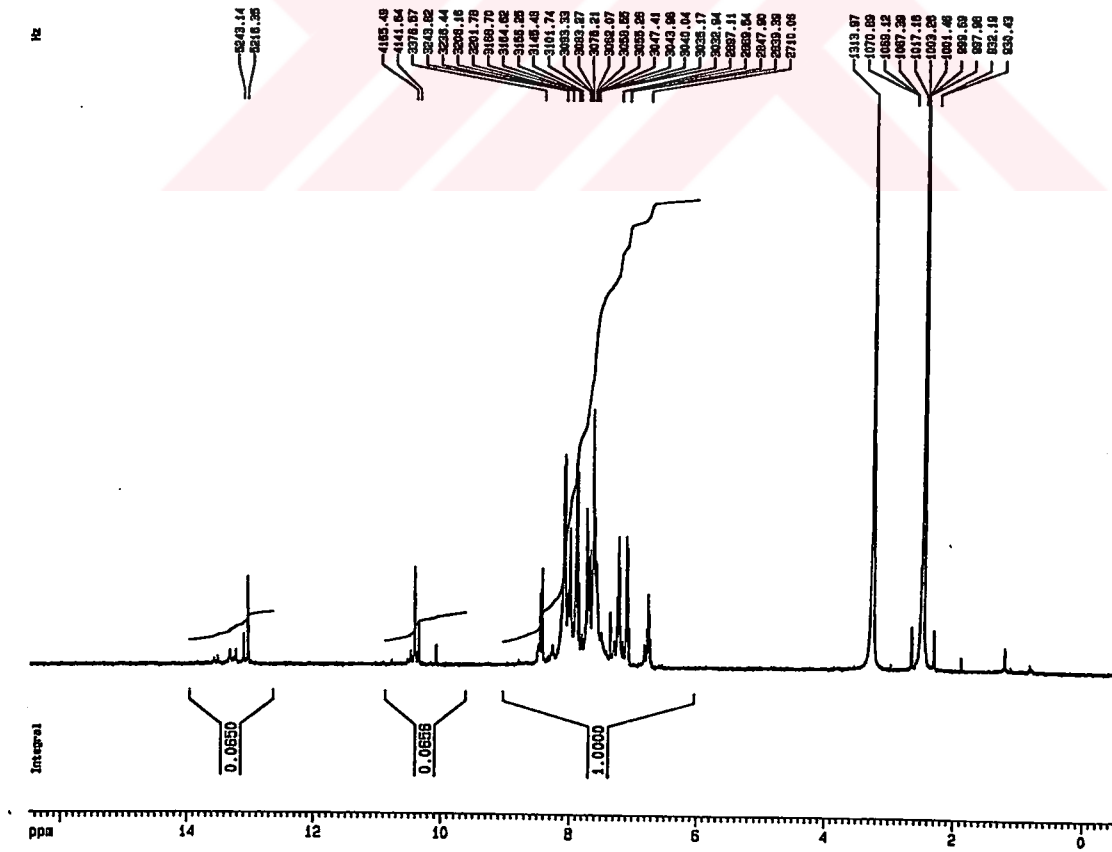
Bu verilere göre için aşağıdaki yapısal formül önerilebilir.



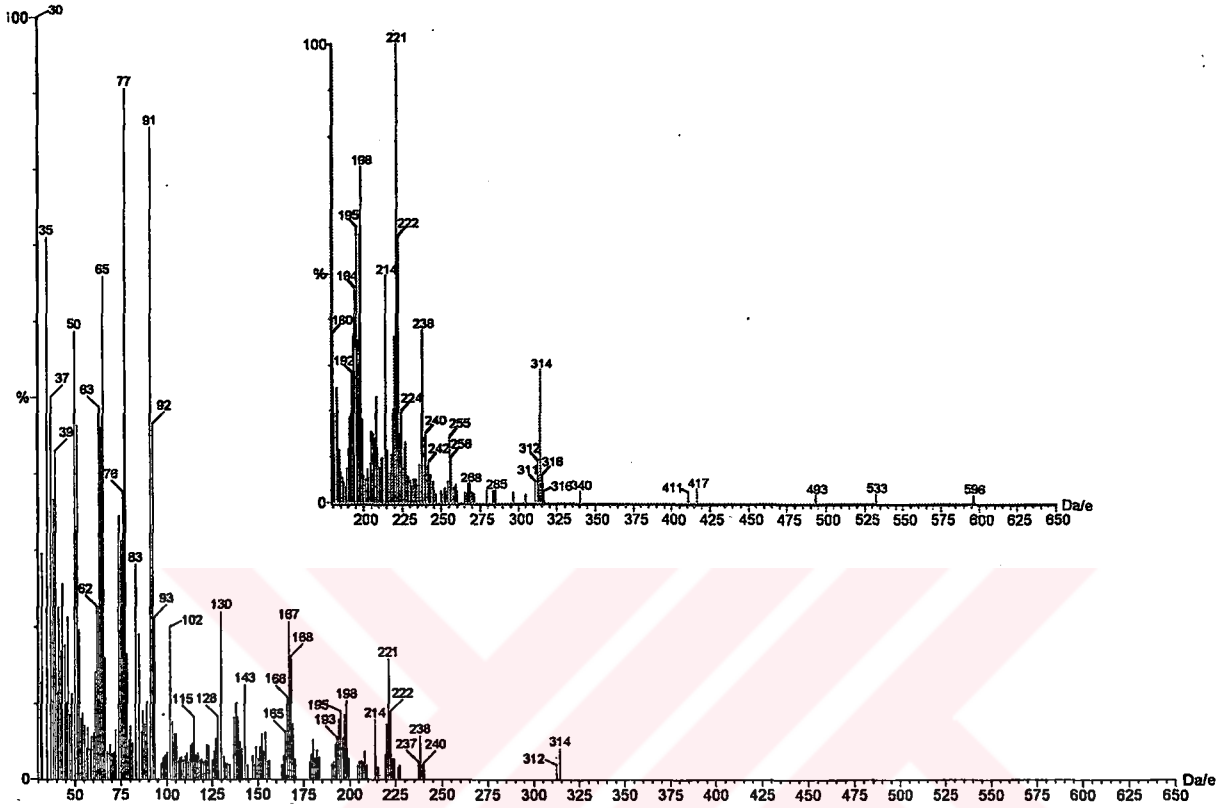
Bileşik VI



Şekil 5.18. Bileşik VI'nın KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.19. Bileşik VI'nın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.20. Bileşik VI'nın kütle spektrumu

5.1.8. N, N'' – difenil - N', N''' – bis (4-nitro fenil) – C, C' – p - fenilen diformazan'ın yapısı

Bölüm 4.2.9. da belirtildiği şekilde elde edilen bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 5.21) aromatik C-H gerilme piki 3062 cm^{-1} de görülmektedir. $1591, 1455\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar, aromatik C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. $1510, 1327\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler NO_2 gerilme titreşimine aittir.

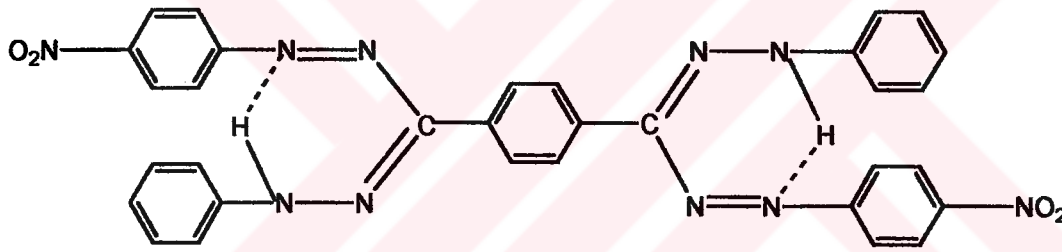
Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5.22) NH piki δ 10.42 ppm deki tekli piktir. Aromatik protonlara ait pikler δ 8,82-6,73 ppm

arasında çoklu pikler olarak görülmektedir.

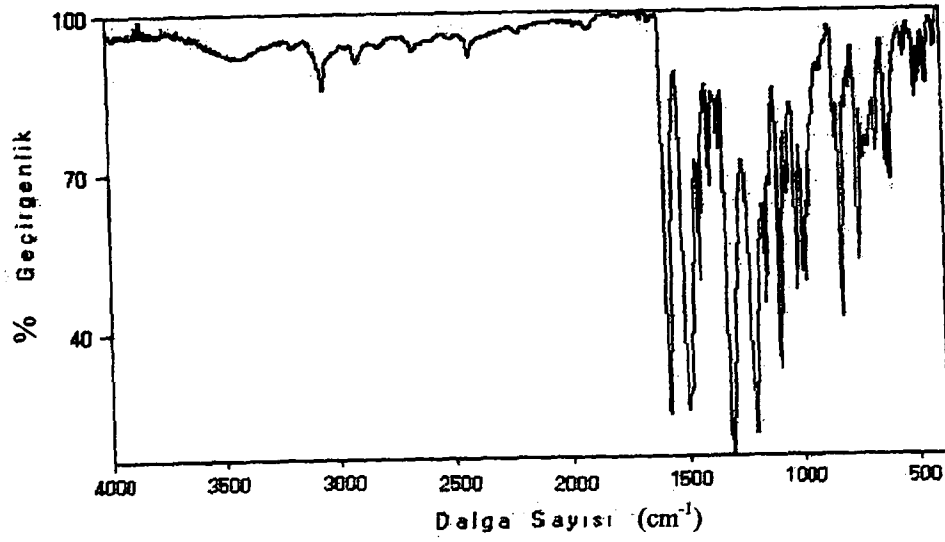
Bileşğin kütle spektrumunda (Şekil 5.23) moleküler iyon piki M^+ 612 görülmemektedir. Temel pik m/e 93 iyon pikidir.

Molekülden bir fenil, bir nitro grubu ve iki hidrojen atomu ayrılarak m/e 487 iyon pikini vermiştir. M/e 411 piki ise molekülden iki fenil, bir nitro grubu ve bir hidrojen atomunun ayrılmasıyla oluşmuştur.

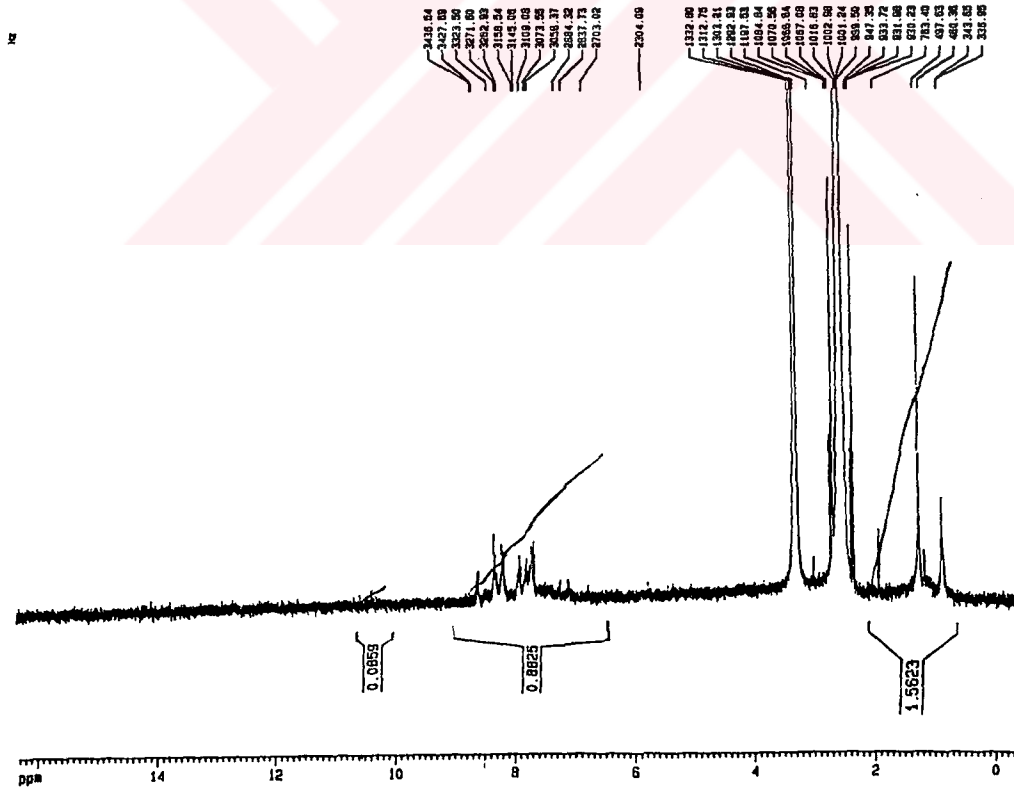
Bu verilere göre Bileşik VII için aşağıdaki yapısal formül önerilebilir.



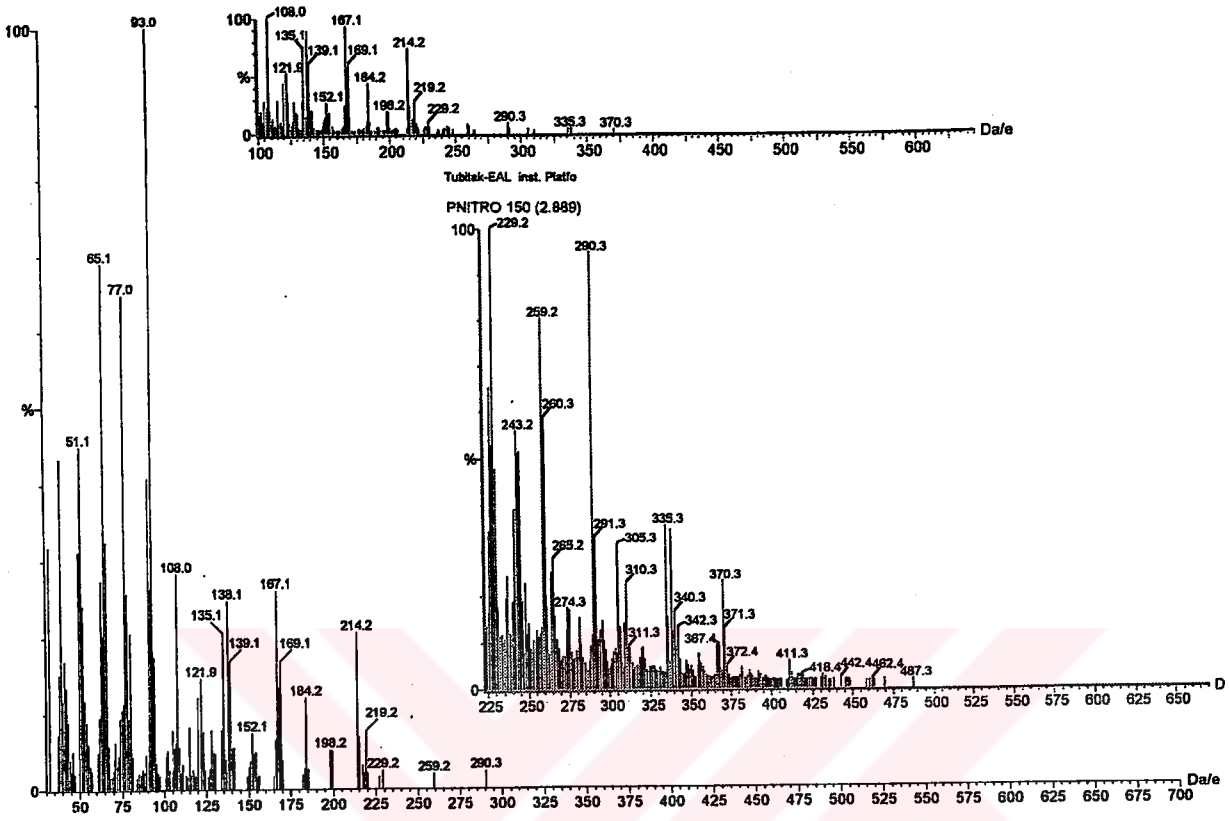
Bileşik VII



Şekil 5.21. Bileşik VII'nin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 5.22. Bileşik VII'nin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



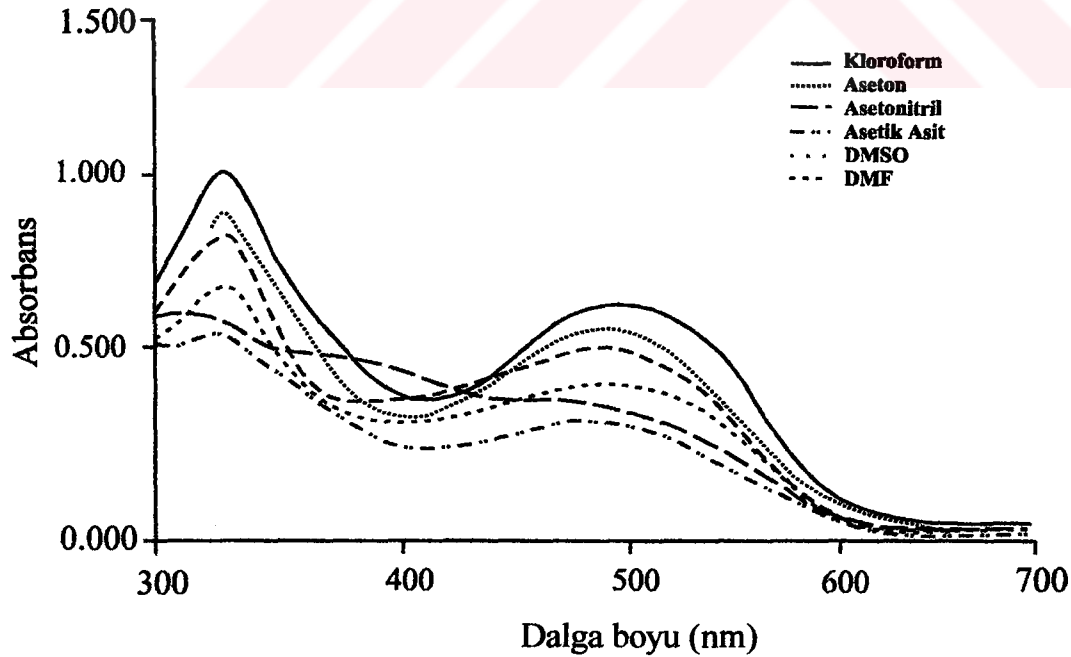
Şekil 5.23. Bileşik VII'nin kütle spektrumu

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır. Sonuçlar Çizelge 5.1 de özetlenmektedir. Bu çizelgede çözücüler azalan dielektrik sabitlerine göre sıralanmışlardır.

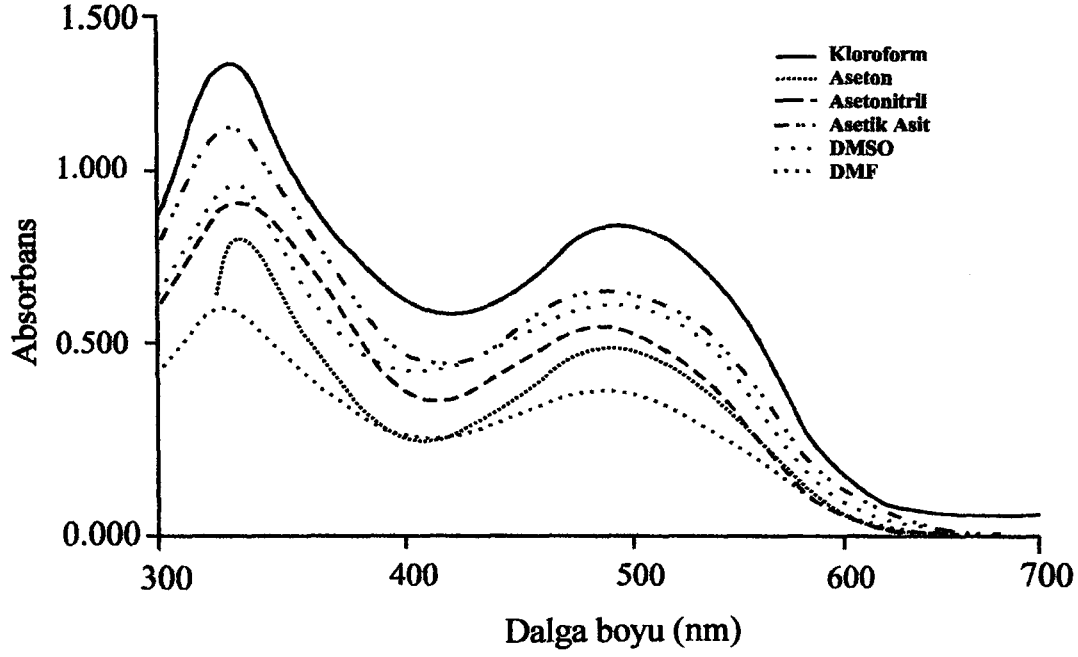
Bileşik I in kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.2 de görülmektedir.

Bileşik I in DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit ve kloroform içinde alınan spektrumları iki tane maksimum göstermektedir.



Şekil 5.24. Bileşik I in farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşik II nin kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.25 de görülmektedir.

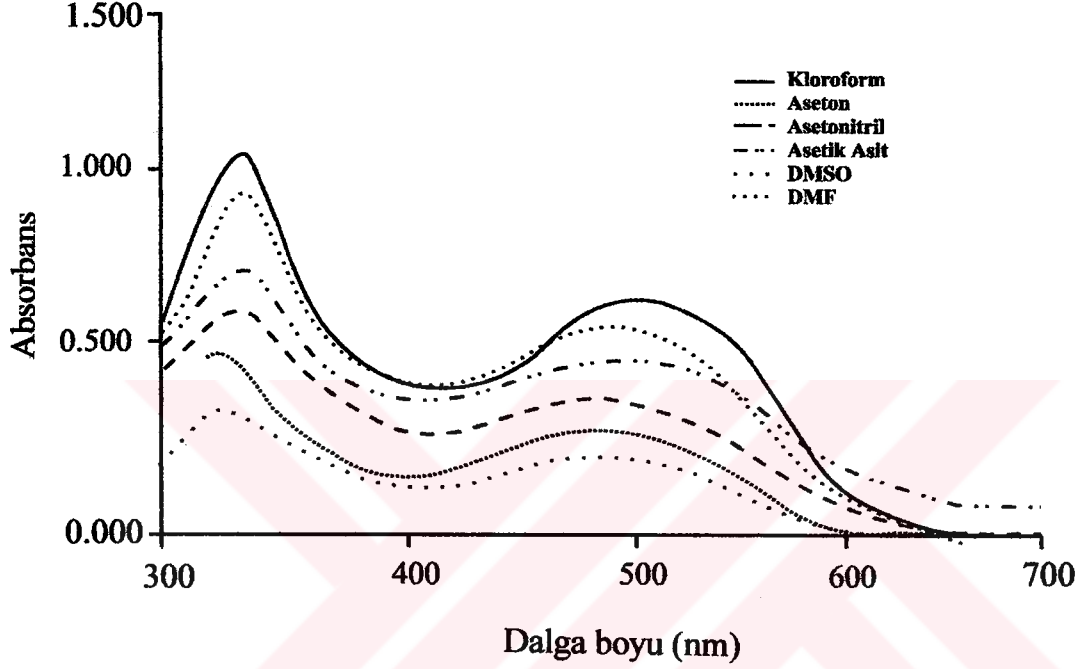


Şekil 5.25. Bileşik II nin farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları

Çözücü değişimi ile absorpsiyon maksimumlarının pek değişmediği görülmektedir.

Bileşik III ün kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.26 da görülmektedir.

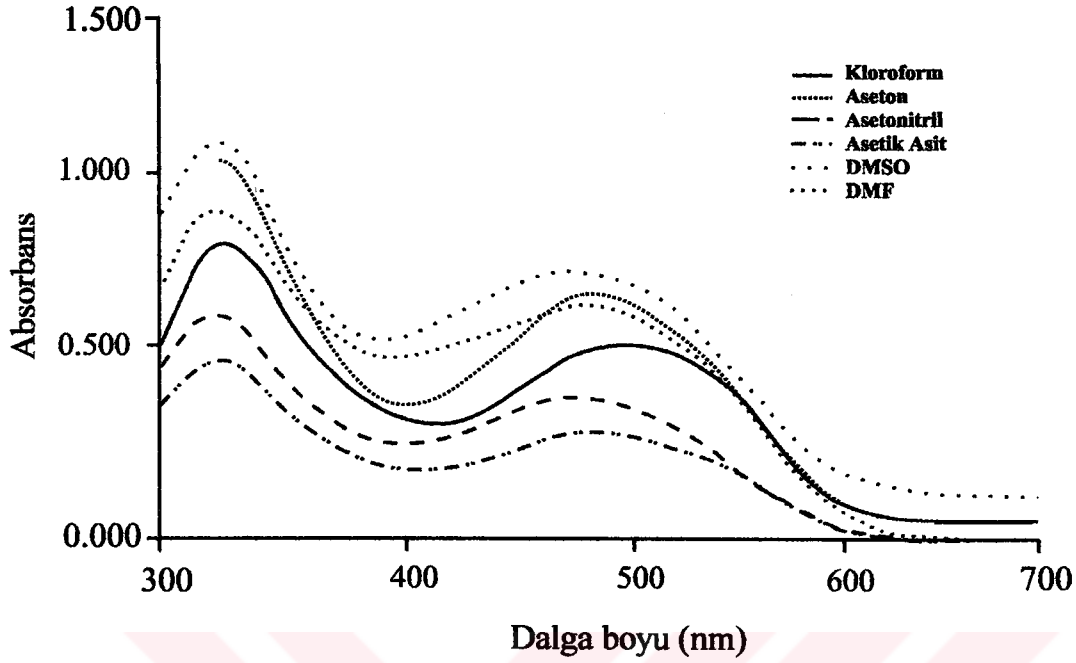
Bileşik III ün bütün çözücüler içinde alınan spektrumlarında iki tane maksimum görülmektedir. Kloroformdaki absorpsiyon maksimumlarına göre diğer çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının maviye kayma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.26. Bileşik III ün farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları

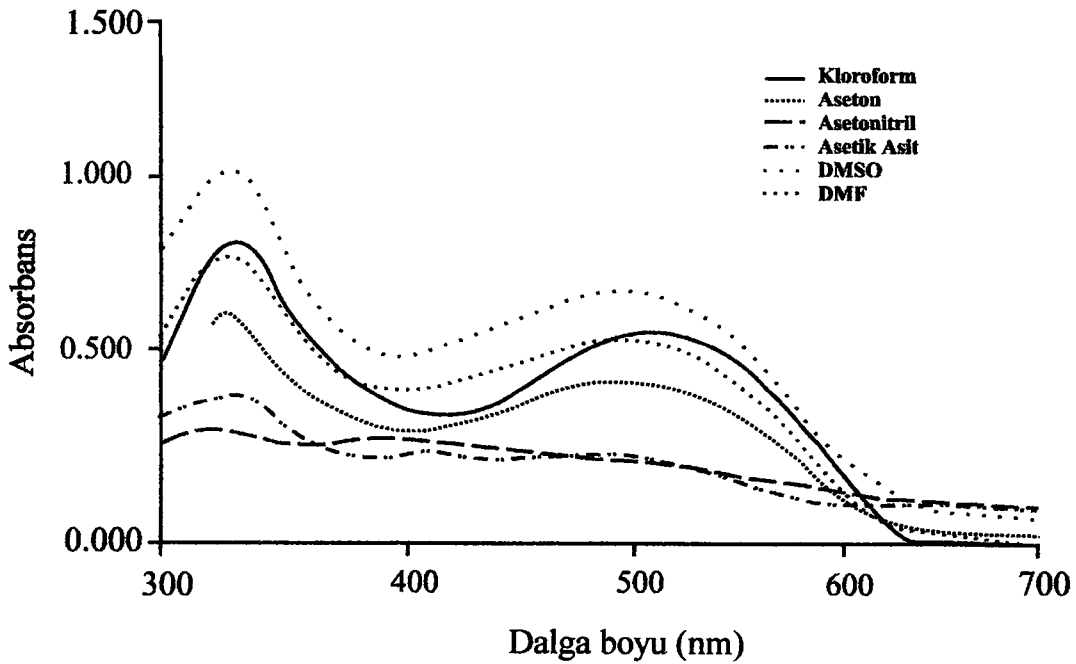
Bileşik IV ün kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.27.de görülmektedir.

Kloroformdaki absorpsiyon maksimumlarına göre diğer çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının maviye kayma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.27. Bileşik IV ün farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları

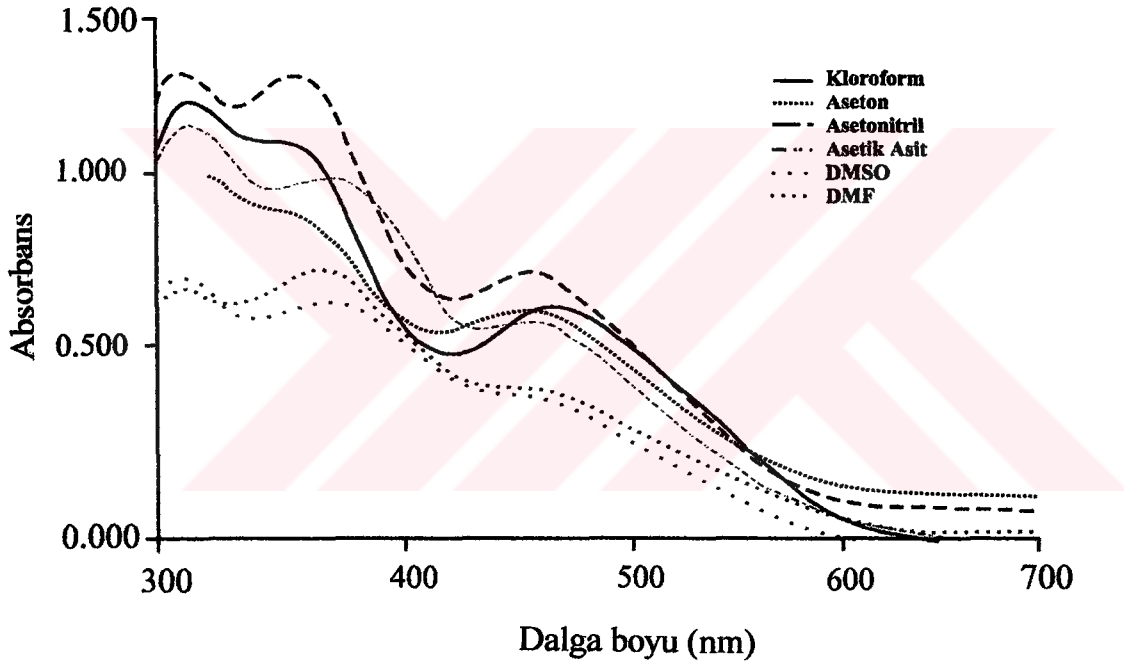
Bileşik V in kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.28 de görülmektedir.



Şekil 5.28. Bileşik V in farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

Bileşik V in beş farklı çözücü içinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde kloroform içindeki maksimum absorpsiyon bantlarına göre diğer çözücülerdeki absorpsiyon bantlarının hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik VI nın kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.29 da görülmektedir.



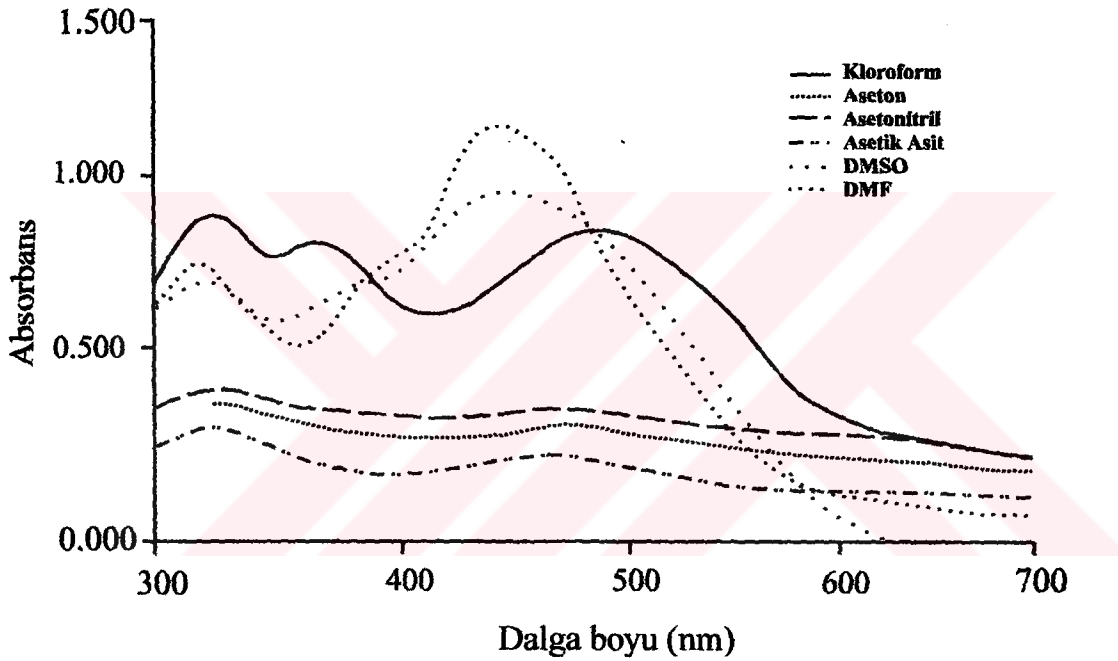
Şekil 5.29. Bileşik VI nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşiğin asetonitril ve asetik asit içindeki çözünürlükleri az olduğundan absorpsiyon maksimumlarının şiddetlerinin düşük olduğu görülmektedir.

Bileşik VI nın DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumunda iki, asetonitril ve asetik asit içinde üç, aseton içinde ise bir tane maksimumları olduğu görülmektedir.

Aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının kloroformdaki maksimum absorpsiyon dalga boylarına göre maviye kaydıkları görülmektedir.

Bileşik VII nin kloroform, aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 5.30 da görülmektedir.



Şekil 5.30. Bileşik VII nin farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları

Bileşiğin aseton, asetonitril ve asetik asit içindeki çözünürlükleri az olduğundan absorpsiyon maksimumlarının şiddetlerinin düşük olduğu görülmektedir.

Bileşik VII nin dört farklı çözücü içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında iki tane maksimum gözlenirken, aseton içinde tek, kloroform içinde ise üç tane maksimuma sahip olduğu görülmektedir.

Aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının kloroformdaki maksimum absorpsiyon dalga boylarına göre maviye kaydığı görülmektedir.

Sonuç olarak, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları çözücü ile pek değişmemektedir. Değişiklikler de çözücülerin dielektrik sabitleriyle paralellik göstermektedir.

Genel olarak aseton, asetonitril, asetik asit, DMSO ve DMF içindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının kloroformdaki maksimum absorpsiyon dalga boylarına göre maviye kaydığı görülmektedir.

Çizelge 5.1. Bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum absorpsiyon değerleri

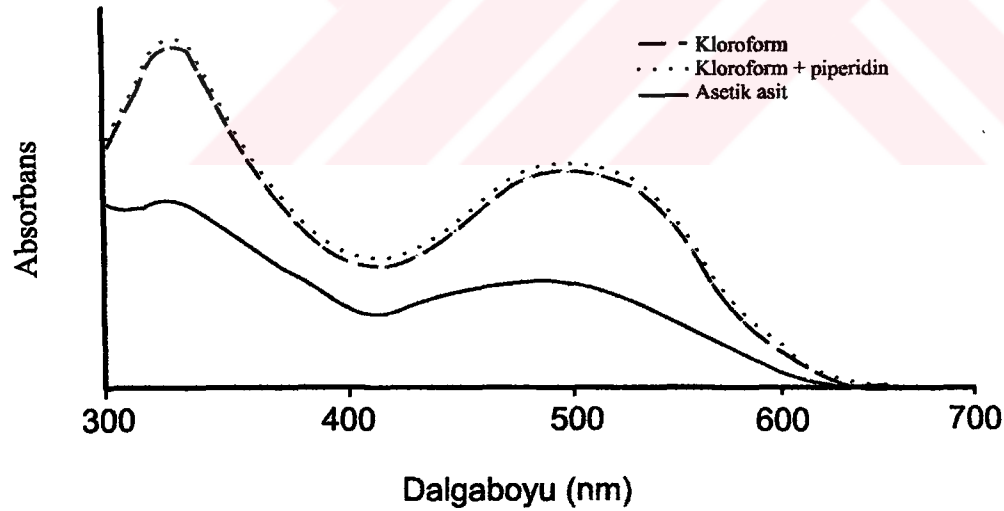
Bileşik No	λ_{mak}	DMSO		DMF	Asetonitril	Aseton	Asetik asit	Kloroform	
		Sey.	Der.					Sey.	Der.
I	1	332	332	333	316	—	330	334	337
	2	500	494	500	481	500	498	511	509
II	1	336	338	335	337	333	335	333	338
	2	506	506	503	497	503	502	507	512
III	1	338	339	337	335	—	334	338	337
	2	506	510	502	496	500	493	514	515
IV	1	324	325	324	328	—	327	331	331
	2	493	493	492	490	498	494	508	506
V	1	331	334	333	325	333	332	335	332
	3	—	—	—	405	—	420	—	—
	2	502	504	503	—	503	488	520	520
VI	1	310	310	312	311	—	316	316	317
	3	376	379	376	364	—	376	357	—
	2	—	—	—	468	469	468	478	476
VII	1	324	326	321	328	—	326	328	326
	2	—	—	—	—	—	—	373	373
	3	457	458	452	480	485	478	501	501

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit- Baz ve Derişim ile Değişimlerinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin kloroform çözeltilerine piperidin ilave edildiğinde alınan spektrumları ile kloroform ve asetik asit içinde alınan spektrumları karşılaştırılarak incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2.'de özetlenmektedir.

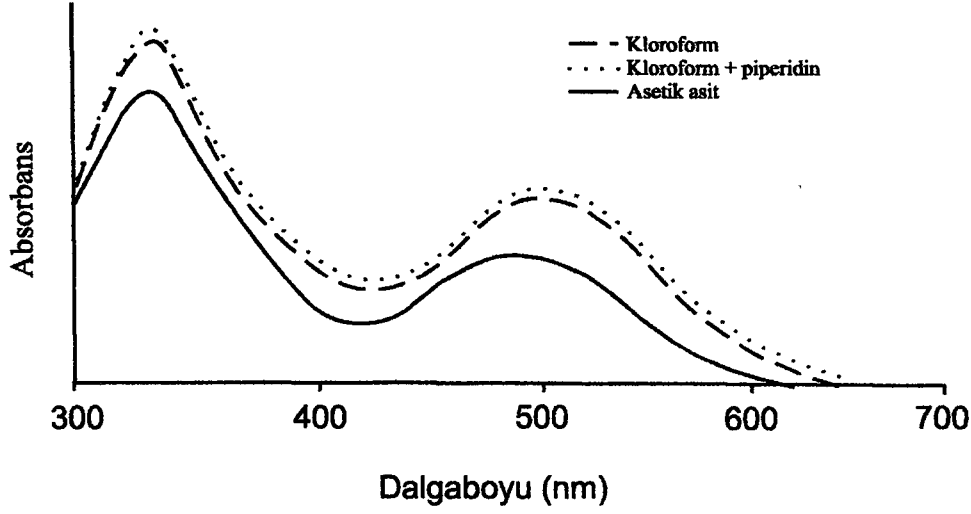
Bileşiklerin kloroform içindeki çözeltilerine piperidin ilave edildiğinde maksimum absorpsiyon bantlarının değişmediği görülmektedir.

Bileşik I in kloroform ve asetik asit içindeki çözeltileri iki absorpsiyon bandına sahiptir. Asetik asit içinde bantların maviye kaydığı görülmektedir.



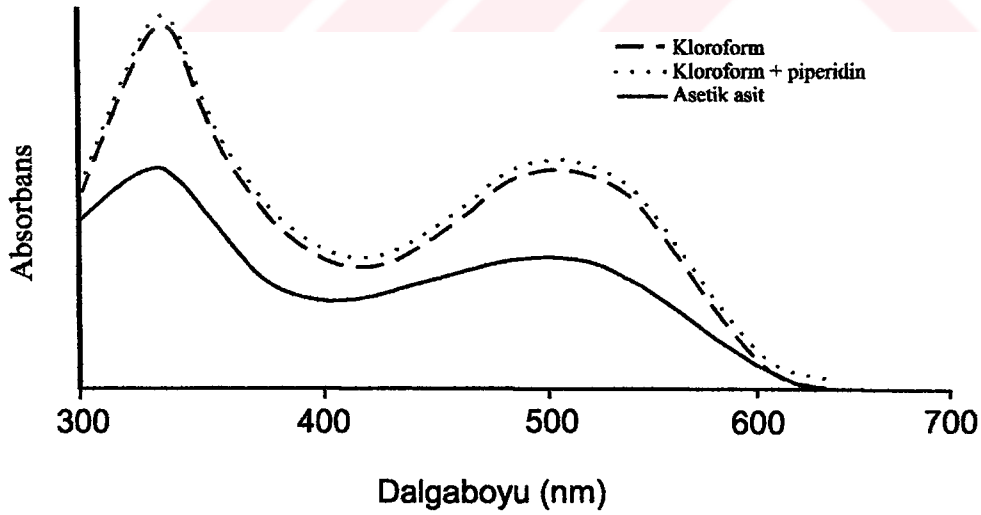
Şekil 5.31. Bileşik I in asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

Bileşik II nin asetik asit içinde λ_{mak2} değerinin çok az maviye kaydığı gözlenmektedir. Bileşik, kloroform ve asetik asit içinde iki maksimuma sahiptir.



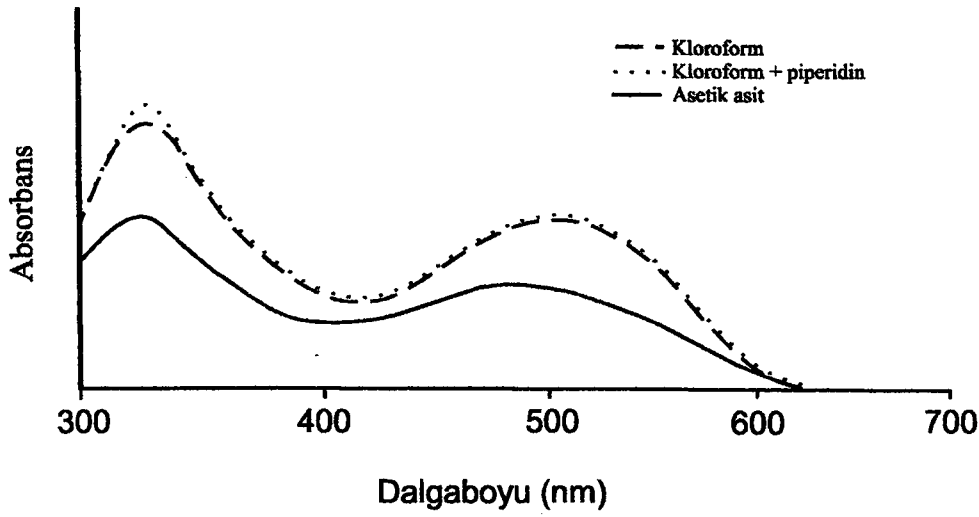
Şekil 5.32. Bileşik II nin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

Bileşik III ün kloroform ve asetik asit içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında iki maksimum görülmektedir. Asetik asit içinde absorpsiyon bantları maviye kaymıştır.



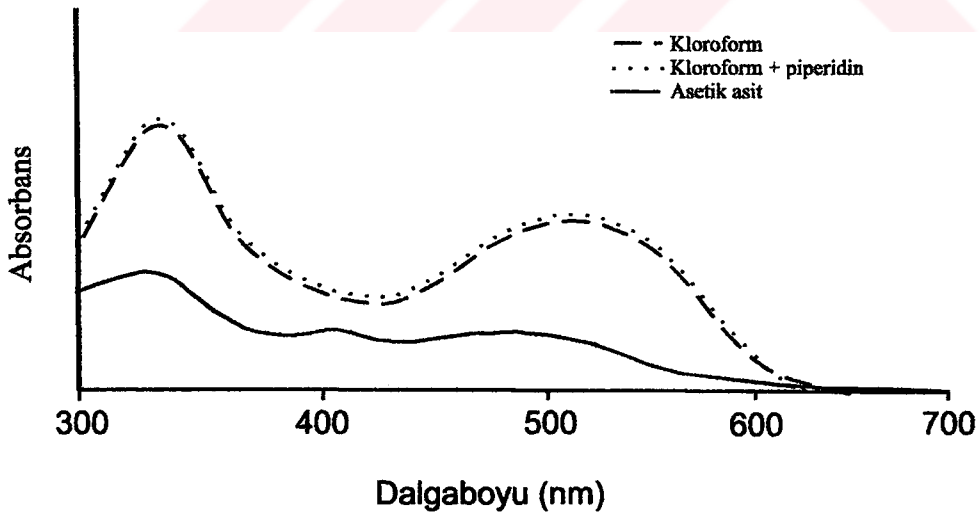
Şekil 5.33. Bileşik III ün asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

Bileşik IV ün kloroform ve asetik asit içindeki çözeltileri iki maksimuma sahiptir ve asetik asit içinde maviye kayma göstermektedirler.



Şekil 5.34. Bileşik IV ün asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

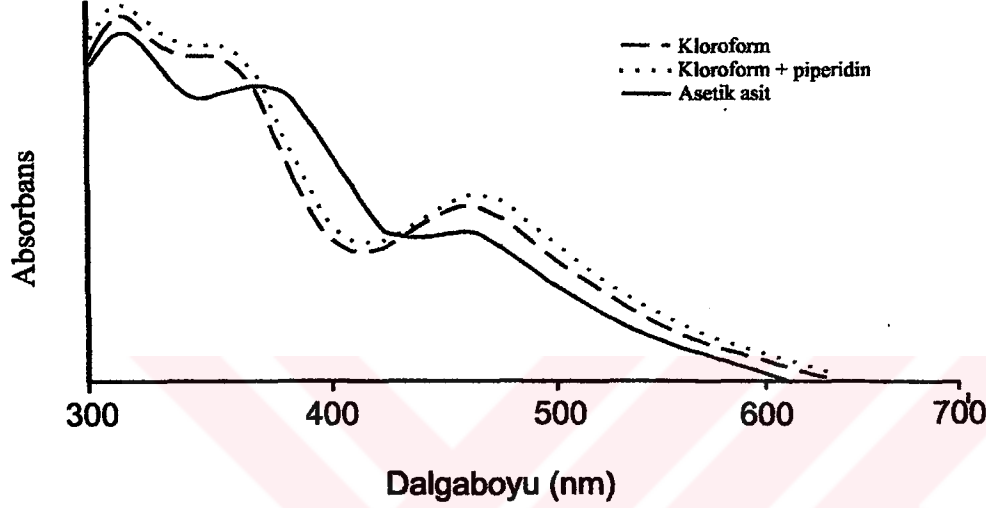
Bileşik V in kloroform içindeki çözeltisi iki maksimum gösterirken, asetik asit içinde üç maksimum gözlenmekte ve absorpsiyon bantlarının maviye kaydığı görülmektedir. λ_{mak2} değerinin oldukça fazla maviye kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.35. Bileşik V in asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

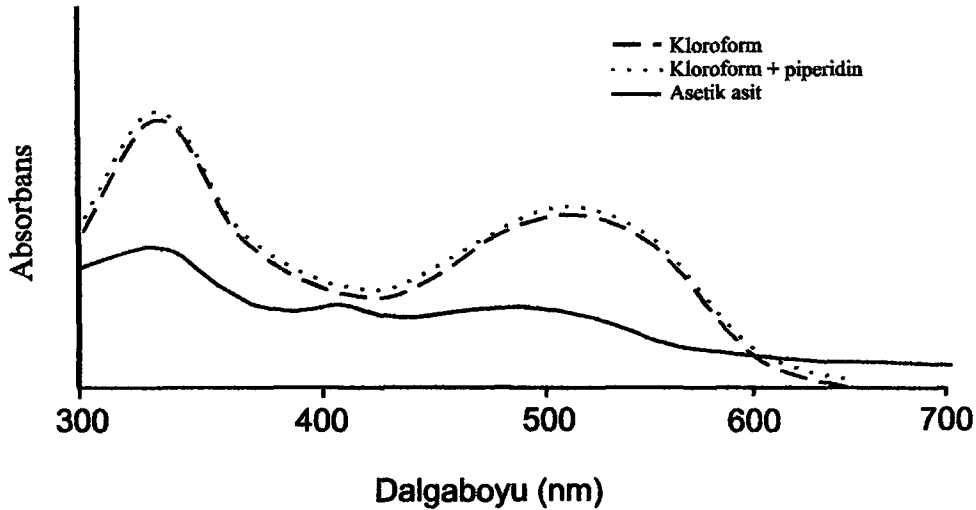
Bileşik VI nın hem kloroform, hem de asetik asit içinde üç tane maksimuma sahip olduğu görülmektedir. λ_{mak1} değeri her iki çözücüde de aynı iken λ_{mak2}

asetik asit içinde batokromik kayma göstermektedir. λ_{mak3} ise asetik asit içinde maviye kaymıştır.



Şekil 5.36. Bileşik VI nin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

Bileşik VII nin kloroform içindeki çözeltisi üç maksimuma, asetik asit içindeki çözeltisi ise iki maksimuma sahiptir. Asetik asit içinde absorpsiyon bantlarının maviye kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 5.37. Bileşik VII nin asit-baz ile absorpsiyon spektrumlarındaki değişme

Çizelge 5.2. Bileşiklerin asit-baz etkileşimi ile maksimum dalga boylarındaki değişimler (nm)

Bileşik no		I	II	III	IV	V	VI	VII
Kloroform	λ_{mak1}	334	333	338	331	335	316	328
	λ_{mak3}	—	—	—	—	—	357	373
	λ_{mak2}	511	507	514	508	520	478	501
Kloroform + Piperidin	λ_{mak1}	333	331	338	331	333	316	325
	λ_{mak3}	—	—	—	—	—	357	374
	λ_{mak2}	510	507	514	507	521	480	501
Asetik asit	λ_{mak1}	330	335	334	327	332	316	326
	λ_{mak3}	—	—	—	—	420	376	—
	λ_{mak2}	498	502	493	494	488	468	478

Sentezlenen bileşiklerin kloroform içindeki çözeltilerine piperidin ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumlarında bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir. Bu da bileşiklerin bazik yapıda olmalarından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bileşikler baza karşı duyarlı değildirler.

Bileşiklerin kloroform ve asetik asit içinde alınan absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında genel olarak asetik asit içinde absorpsiyon bantlarının maviye kaydığı görülmektedir.

Bileşiklerin derişik sülfirik asit içindeki çözeltileri mavi renk almaktadır. Bu durum diformazanlar için karakteristiktir [41]. Bu çözeltide bileşiklerin protonlandığı ve bunun sonucunda da molekül içi hidrojen bağının koptuğu ve rezonansın ortadan kalktığı düşünülmektedir. Bundan dolayı bileşiklerin absorpsiyon dalga boyları asit içinde maviye kaymaktadır.

Bileşiklerin absorpsiyon bantlarının derişim ile değişimini incelemek için DMSO ve kloroform ile hazırlanan çözeltileri seyreltilerek spektrumları yeniden alınmıştır. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının derişim ile değişikliğe uğramadığı görülmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.1 de özetlenmektedir.

5.4. Sübstitüe grupların λ_{mak} Kaydırma Etkileri ve λ_{mak} Değerler ile Hammett Sübstitüent Sabitleri (σ) Arasındaki İlişkinin Araştırılması

Bu kısımda, absorpsiyon spektrumlarındaki $\lambda_{\text{mak}2}$ deki kaymalar ($\Delta\lambda_{\text{mak}2}$) sübstitüe grupların türüne ve bağlandıkları konuma göre incelenmekte, $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri ile σ -Hammett sübstitüent sabitleri arasındaki ilişki araştırılmaktadır. Bu amaçla sübstitüe grupların σ -sabitleri, bileşiklerin $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri ve $\lambda_{\text{mak}2}$ değerlerindeki kaymalar Çizelge 5.3 de gösterilmektedir.

Karşılaştırmalar, bileşik I referans olarak alınarak yapılmıştır. İncelenen $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri bileşiklerin kloroform içindeki çözeltilerine aittir.

Bileşik I in absorpsiyon spektrumunda $\lambda_{\text{mak}2}$ 511 nm de gözlenirken, metil gruplarının N, N^m- fenil halkalarının m- konumlarına bağlanması ile 4 nm daha kısa dalga boyuna, p- konumlarına bağlanmasıyla 3 nm daha uzun dalga boyuna kayma gözlenmektedir.

Klor gruplarının N, N^m- fenil halkalarının m- konumlarına bağlanması ile $\lambda_{\text{mak}2}$ nin 3 nm daha kısa dalga boyuna, p- konumlarına bağlanmasıyla 3 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir.

Nitro grubu N, N^m- fenil halkalarının m- konumlarına bağlandığında $\lambda_{\text{mak}2}$ 33 nm, p- konumlarına bağlandığında 10 nm daha kısa dalga boyuna

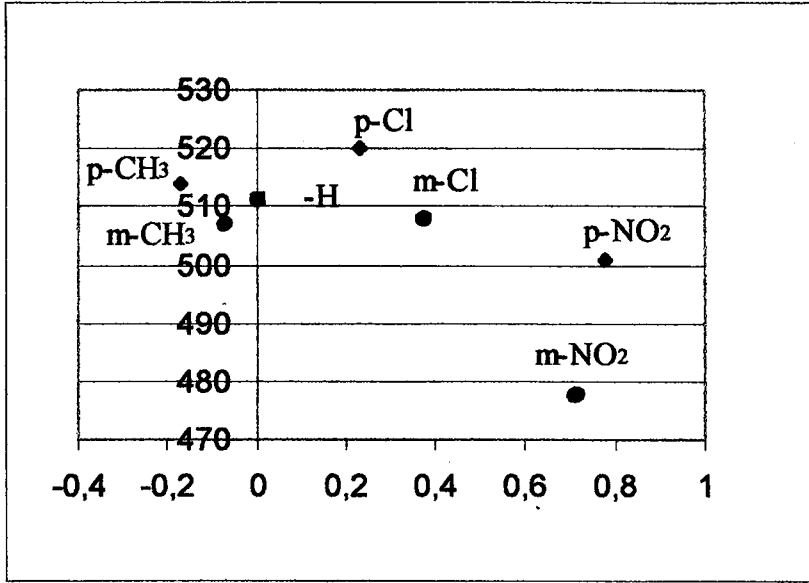
kaymaktadır. Bu durum nitro grubunun indüktif ve rezonans etkilerle elektron çekmesinden kaynaklanmaktadır. Bu grup, m-konumunda p-konumuna göre halkayı daha çok deaktive etmekte ve kısa dalga boyuna doğru daha fazla kayma gözlenmektedir.

Çizelge 5.3. N, N' – Difenil - N', N'' - bis (süstitüefenil) - C, C' -m,p-fenilen diformazanların UV-Görünür Bölge absorpsiyon λ_{mak2} leri, λ_{mak2} değerlerindeki kaymalar ve süstitüe grupların σ -sabitleri

Süstitüent	Süstitüent Sabiti (σ)	λ_{mak2} (nm)	λ_{mak2} kaymalar ($\Delta\lambda_{\text{mak2}}$)
-H	0,00	511	—
m-CH ₃	-0,07	507	- 4
p-CH ₃	-0,17	514	+ 3
m-Cl	+0,37	508	- 3
p-Cl.	+0,23	520	+ 9
m-NO ₂	+0,71	478	- 33
p-NO ₂	+0,78	501	- 10

Bileşiklerin λ_{mak2} değerleri $\sigma_{m,p}$ - sabitlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.38 de verilmiştir.

Bileşiklerin λ_{mak2} değerleri ile $\sigma_{m,p}$ -sabitleri arasında bir korelasyon olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.38. N , N'' – Difenil - N' , N''' - bis (sübstütüefenil) - C, C' – m, p - fenilen diformazanların $\lambda_{\text{mak}2}$ değerlerinin $\sigma_{m,p}$ sabitine karşı grafiği

5.5. Sonuç

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda formazanların ham verimlerinin %45-75 arasında değiştiği saptanmıştır. Diformalardan beklenen verimlerin daha düşük olmasına rağmen, sentezlenen bileşiklerin ham verimlerinin %45-73 arasında yer aldığı görülmektedir.

Elde edilen diformaların saflaştırılmalarında güçlüklerle karşılaşmış ve bileşikler ancak %8-18 verimle elde edilebilmişlerdir.

Bir formazan, tepkime ortamından suyla seyreltme veya asitlendirme gibi basit bir yöntemle ayrılmadıkça izolasyonu oldukça zordur. Formazan moleküllerinin kararsızlıkları izolasyonu güçleştirmektedir. Çoğu kompleks

yapılı formazan bileşiği organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olduğundan ancak çok düşük verimle elde edilebilmektedir [41].

Bileşik II, çözücü olarak DMF yerine etanol kullanılarak yeniden sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiğin erime noktasına ve ¹H-NMR sonucuna bakıldığında aynı bileşiğin elde edildiği görülmüştür. Ham ürünün elde edilmesinde kullanılan yöntem başarılı sonuç vermiştir. Ancak bileşiklerin saflaştırılmalarında karşılaşılan güçlükler nedeniyle sentezler tekrarlanmış ve farklı saflaştırma yöntemleri denenmiştir. Bileşik V için sokslet cihazında yapılan çekme işlemi dışında bütün formazanlar kristallendirme yöntemiyle saflaştırılmıştır.

Formazanların UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarına çözücü, derişim ve asit-baz etkileri incelenmiştir. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarındaki değişikliklerin çözücülerin dielektrik sabitleriyle paralellik gösterdikleri görülmüştür. Derişimin etkisinin olmaması da bileşiklerin iyonik dengede olmadıklarını göstermektedir. Asidik ortamda ise bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarında maviye kayma gözlenmiştir.

Bileşiklerin çalışılan çözücülerdeki çözeltilerinin kırmızı-viyole renk aralığında olduğu görülmüştür.

Bileşiklerin $\lambda_{\text{mak}2}$ değerleri ile σ -Hammett süstitüent sabitleri arasındaki ilişki araştırılmış ve aralarında korelasyon olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Bamberger, E., Wheelright, E., **Ber.** 25, 3201, 1892
2. Pechmann, H.v., **Ber.** 25, 3175, 1892
3. Mitchell, A.D., **British Chemical Nomenclature** E. Arnold & Co., London 1948
4. **Chemical Abstracts** 39, 5964, 1945
5. **Beilstein** 1933 V:16 4.Edition
6. Pechmann, H.v., **Ber.** 27, 320, 1894
7. Pechmann, H.v., **Ber.** 27, 1679, 1894
8. Pechmann, H.v., **Ber.** 28, 876, 1895
9. Pechmann, H.v., Runge, A., **Ber.** 27, 323, 1894
10. Hunter., L. Roberts., C.B., **J.Chem. Soc. (London)** 1941, 820-822
11. Jerchel, D., Fischer, H., **Ann.** 563, 200-207
12. Wizinger, R., Biro, V., **Helv. Chim. Acta** 32, 906, 1949
13. Mattson ,A.M., Jensen , C.O., Dutscher , R.A., **J. Am. Chem. Soc.** 70, 1284, 1948
14. Busch ,M., Pfeiffer ,H., **Ber.**,59,1162,1926
15. Kuhn, R., Jerchel, D., **Ber.** 74, 941-49, 1941
16. Kishimoto , S., Kitahara S., Manabe O., et al, **Chem Abst.** 82, 30630, 1975
17. Hausser.,D., Jerchel., D., Kuhn.,R., **Ber** 84, 651, 1951
18. Hauptmann , H., Perisse' A.C.M., **Ber.** 89, 1081-94, 1956
19. Busch, M., Schmidt, R., **J. Prakt. Chem.** 131, 182, 1931
20. Jerchel.,D.,Fischer.,H.,**Ann.**, 563, 208-11.,1949
21. Kuhn, R., Neugebauer, F.A., Trischmann, H., **Monatsh. Chem.**97 (2). 525-53, 1966
22. Gick, H., Ried, W., **Ann.** 581, 16, 1953
23. Ludolphi ,E., **Ber.** 84, 385, 1951

24. Wohl, A., Schiess, H., **Ber.** 33, 2741, 1900
25. Hausser, D., Jerchel, D., Kuhn, R., **Ber.** 82, 515, 1949
26. Fischer, F., R., Schiess, E., **Ber.** 33, 752, 1900
27. Ciba Ltd. Swiss Patent 246, 475 ; **Chemical Abstracts** 43, 5198, 1949
28. Pechmann, H.V., Runge, A., **Ber.** 27, 2920, 1894
29. Mattson, A.M., Jensen, C.O., Dutscher, **Science** 106, 294, 1947
30. Moewus, F., **Biol. Zentr.** 60, 143, 1940
31. Wood, R.M., **Science**, 112, 86, 1950
32. Straus, F.H., Cheronis N.D., Straus E., **Science** 108, 113, 1948
33. Mattson, A.M., Jensen, C.O., Dutscher, R.A., **Anal. Chem.** 22, 182, 1950
34. Wallenfels, K., **Naturwissenschaften.**, 37, 491, 1950
35. Hubbart, D., **Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.**, 12, 768, 1940
36. Cholak, J., Hubbard, D., Burkey, R. K., **Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.**, 15, 754, 1943
37. Kul'berg, L. M., Ledvena, A.M., **Zhur. Anal. Chim.** 2 131, 1949
Chemical Abstracts 43, 5696 f, 1949
38. Tüzün, C., **Organik Reaksiyon Mekanizmaları**, 1999, 90-94
39. Hughes, E.D., Ingold, C.K., Ridd, J.H., **J. Chem. Soc.** 58, 1958
40. Ried, W., Hillenbrand, H., **Ann.** 581, 16, 45
41. Nineham, A. W., **Chem. Reviews** 55, 355-475, 1955

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Aksaray'da doğdu. İlköğrenimini Ankara Namık Kemal İlkokulu'nda, orta öğrenimini Ankara Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1993-1997 yılları arasında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde eğitim gördü. 1998 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans programına başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

