

**BAZI YENİ FORMAZAN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI ve
BAZI FİZİKSEL SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ**

Gülşen TÜRKOĞLU
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Haziran-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1004F94**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülşen TÜRKOĞLU'nun “Bazı Yeni Formazan Türevlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Sabitlerinin Belirlenmesi” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 11.05.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. Halil BERBER
Üye :	Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK
Üye :	Prof. Dr. Alaattin GÜVEN
Üye :	Prof. Dr. Mahmut KÖSE
Üye :	Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YENİ FORMAZAN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI ve BAZI FİZİKSEL SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ

Gülşen TÜRKOĞLU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Halil BERBER

2012, 183 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı, geniş bir uygulama alanına sahip olan yeni formazan türevlerinin sentezlenmesi ve bazı fiziksel sabitlerinin belirlenmesidir.

Bu çalışmanın, ilk aşamasında 4-metoksibenzaldehit ile substitüe fenilhidrazin bileşiklerinin kondensasyonu ile sekiz adet yeni substitüe fenilhidrazon bileşikler elde edildi. Bu bileşikler yeni formazan türevlerinin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. İkinci aşamasında sentezlenen sekiz adet substitüe fenilhidrazonlar ile 4-kloro-2-fenoksibenzenamin, 2-(feniltiy)benzenamin ve 2-benzoil-5-klorobenzenamin diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonu ile yirmi dört adet yeni formazan türevleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları, elementel analiz ve FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS, UV-Vis. spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.

Tez çalışmasının son bölümünde ise sentezlenen yeni formazan türevlerinin bazı fiziksel sabitleri (floresans özellikleri, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkisi) belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Formazan Türevleri, Süstitüe Fenilhidrazonlar, Kondenzasyon Reaksiyonu, Kenetlenme Reaksiyonu, Floresans

ABSTRACT
PhD Dissertation

**SYNTHESIS OF SOME NEW FORMAZAN DERIVATIVES,
CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURE AND
DETERMINATION OF SOME PHYSICAL CONSTANTS**

Gülşen TÜRKOĞLU
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Halil BERBER
2012, 183 pages

The purpose of this doctoral thesis is to synthesize new formazan derivatives which has a wide application area and to calculate some of physical constants.

In this study, first stage eight new substituted phenylhydrazone compounds were obtained by condensation reactions of 4-methoxybenzaldehyde with substituted phenylhydrazines. These compounds were used as starting materials to synthesize new formazan derivatives. In the second stage, twenty four new formazan derivatives were synthesized by coupling reaction of substituted phenylhydrazones with the diazonium salt of 4-chloro-2-phenoxybenzenamine, 2-(phenylthio)benzenamine and 2-benzoyl-5-chlorobenzenamine. The structures of compounds were characterized by using elemental analysis and FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS, UV-Vis., spectroscopic techniques.

In the last part of the thesis, some physical constants (fluorescence properties, the effects of substituent on absorption spectra of the compounds) of the novel synthesized formazan derivatives were determined.

Keywords: Formazan Derivatives, Substituted Phenylhydrazones, Condensation Reaction, Coupling Reaction, Fluorescence

TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren danışman hocam Yard. Doç. Dr. Halil BERBER'e teşekkür ederim.

Tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK ve Prof. Dr. Alaattin GÜVEN'e ve tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Mahmut KÖSE ve Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN'a teşekkür ederim.

FTIR analizlerimin alınmasında yardımcı olan Fizik Bölümü hocaları Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN ve Uzman Tülay TIRAŞ'a, LC-MS analizlerimi BİBAM merkezinde alan Yard. Doç. Dr. Erol ŞENER ve Gökhan DİKMEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 1004F94 nolu proje ile destekleyen Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına ve Komisyon Yönetimine teşekkür ederim.

Yüzlerinde gülümseme eksik olmayan, samimiyetleri ile bana her zaman pozitif enerji veren sevgili hocalarım Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ ve Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen zor günlerimde yanımda olan sevgili arkadaşım Oktay BİNKARA'ya, çalıştığı laboratuvara giderek dertlerimle sürekli başını ağrıttığım kötü günlerimin can dostu Hakan GÖRÇAY'a, yoğun hafta sonları çalışmalarım sırasında sohbeti ile beni dinlendiren Arş. Gör. Elif Mine ÖNCÜ'ye, benim istediğim zaman başarabileceğime inanıp bana çalışma azmi aşıl原因an Şefik Emre CEYRAN'a teşekkür ediyorum.

Eylül 2005 yılında ilk defa Eskişehir'e gelirken bana destek olan ablam Seyhan TÜRKOĞLU'na, destek ve sevgilerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Gülşen TÜRKOĞLU

Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
EKLER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. FORMAZANLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. İsimlendirme	3
2.2. Formazanların Fiziksel Özellikleri..	5
2.2.1. Asit-Baz Karakteristikleri	5
2.3. Moleküler Yapısı	7
2.3.1. İzomerizim	8
2.3.2. Tautomerizim	12
2.3.3. Fotokromizim ve Termokromizim	15
2.4. Formazanların Türevlerinin Sentezi.....	17
2.5. Metaller ile Formazan Kompleksler:Yapıları ve Uygulamaları	22
2.6. Formazan Türevlerinin Uygulama Alanları	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Materyal ve Yöntem	33
3.1.1. Aletler ve Analizler	33
3.2. Başlangıç Maddesi Olan Substitüe Fenilhidrazon Türevlerinin Sentezi	34
3.2.1. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-fenilhidrazin (M1).....	34

3.2.2. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-metoksifenil)hidrazin (M2)	34
3.2.3. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-klorofenil)hidrazin (M3)	35
3.2.4. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-bromofenil)hidrazin (M4)	35
3.2.5. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(fulorofenil)hidrazin (M5)	35
3.2.6. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-nitrofenil)hidrazin (M6)	35
3.2.7. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(3,4-dimetilfenil)hidrazin (M7)	36
3.2.8. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin (M8)	36
3.3. Yeni Formazan Türevlerinin Sentezi	36
3.3.1. FD(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem	36
3.3.1.1. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilformazan (FD1)	37
3.3.1.2. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-1,3-bis(4-metoksifenil)formazan (FD2)	38
3.3.1.3. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-klorofenil)formazan (FD3)	38
3.3.1.4. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-bromofenil)formazan (FD4)	38
3.3.1.5. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-fulorofenil)formazan (FD5)	38
3.3.1.6. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-nitrofenil)formazan (FD6)	39
3.3.1.7. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(3,4-dimetilfenil)formazan (FD7)	39
3.3.1.8. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(2,4-dinitrofenil)formazan (FD8)	39
3.3.2. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem	40
3.3.2.1. 3-(4-Metoksifenil)-1-fenil-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT1)	40
3.3.2.2. 1,3-Bis(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT2)	40
3.3.2.3. 1-(4-Klorofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT3)	41

3.3.2.4. 1-(4-Bromofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT4)	41
3.3.2.5. 1-(4-Fulorofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT5)	41
3.3.2.6. 1-(4-Nitrofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT6)	42
3.3.2.7. 1-(3,4-Dimetilfenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT7)	42
3.3.2.8. 1-(2,4-Dinitrofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT8)	42
3.3.3. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem	42
3.3.3.1. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilformazan (FB1)	43
3.3.3.2. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1,3-bis(4-metoksifenil)formazan (FB2).....	43
3.3.3.3. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB3)	44
3.3.3.4. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-bromofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB4)	44
3.3.3.5. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-fulorofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB5)	44
3.3.3.6. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-nitrofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB6)	45
3.3.3.7. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(3,4-dimetilfenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB7)	45
3.3.3.8. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB8)	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	46
4.1. Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar	46
4.2. Substitüe Fenilhidrazon Türevlerinin FTIR Spektrum Yorumları.....	47
4.3. Yeni Formazan Türevlerinin Yapılarının Aydınlatılması.....	48

4.3.1. Element Analiz Sonuçları.....	48
4.3.2. FTIR Spektrum Yorumları.....	49
4.3.3. ¹ H NMR Spektrum Yorumları.....	52
4.3.3.1. FD(1-8)'nolu Bileşiklerin ¹ H NMR Spektrum Yorumları.....	52
4.3.3.2. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin ¹ H NMR Spektrum Yorumları.....	56
4.3.3.3. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin ¹ H NMR Spektrum Yorumları.....	59
4.3.4. ¹³ C NMR Spektrum Yorumları.....	62
4.3.5. Kütle Spektrum Yorumları.....	67
4.3.6. UV-Vis. Spektrum Yorumları.....	72
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Toplu Formülleri.....	79
4.4.1. Başlangıç Maddesi Olan Substitüe Fenilhidrazon Türevleri.....	79
4.4.2. Yeni Formazan Türevleri.....	79
5. FORMAZAN TÜREVLERİNİN BAZI FİZİKSEL SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ	82
5.1. Floresans Özellikleri.....	82
5.2. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Substitüent Etkisinin İncelenmesi.....	89
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	97
EKLER (SPEKTRUMLAR)	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Formazil kökü ve formazil karboksilik asit yapısı.....	3
2.2. Farazi formazan ve örnek bileşiklerin adlandırılması.....	4
2.3. Diformazanların adlandırılması	4
2.4. Formazanların indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu.....	6
2.5. 1-Benzazolformazanların bazik ortamda gerçekleşen yük dağılımı	6
2.6. Formazanların numaralı yapısı.....	7
2.7. Formazanların rezonans yapısı.....	8
2.8. Formazanların genel izomerik yapıları	8
2.9. 1-Fenil-3-(4-bromofenil)-5-(2-piridil)formazan (1) yapısı.....	9
2.10. 1-(<i>o</i> -Tolil)-3-metil-5-(benzotiazol-2-il)-formazan kristalinin Z (2a) ve E (2b) izomer yapıları.....	10
2.11. Formazanların molekül içi hidrojen bağı gösterimi.....	11
2.12. Arilformazanlar için olası tautomerik formlar	12
2.13. Heteroarilformazanların olası tautomer formları	12
2.14. 1,3-Difenil-5-(benzotiazol-2-il)formazan (7) molekül yapısı.....	13
2.15. Bileşik (8)'in olası tautomer formlarının yapısı.....	14
2.16. 1,3-Difenil-5-(<i>p</i> -nitrofenil)formazan (9) yapısı	14
2.17. Formazanların dönüşüm formlarının gösterimi	16
2.18. 1-Aril-3-fenil-5-(benzotiazol-2-il)formazanların fotokromik ve termokromik dönüşümü.....	17
2.19. Substitüe fenilhidrazon sentezinin mekanizması	18
2.20. Formazan oluşum mekanizması.....	20
2.21. Bisfenol (14) bileşiğinin sentez yöntemi.....	21
2.22. Bileşik (16)'nın sentez yöntemi	21
2.23. Formazanların metal iyonları ile kompleksleşme tipleri.....	22
2.24. Boyar madde olarak kullanılan polidentate triarilformazan (20) yapısı.....	23
2.25. Formazan kompleksler (21)'in yapısı	24
2.26. Formazan kompleks (22) bileşiğinin yapısı	25
2.27. Formazan (23), (24) ve (25)'nolu bileşiklerin yapıları	27



2.28. Sentezlenen formazan bileşiği.....	28
2.29. Formazan (26)'nolu türevlerinin yapısı	28
2.30. Kinolinildiarilformazanların (27) yapısı	29
2.31. 1-[2-Aril-4-okso-(3 <i>H</i>)-quinazolin-3-il]-5-enilformazanlar (28) yapısı.....	29
2.32. Formazan birimi içeren (29) ve (30)'nolu polimerlerin yapısı	31
3.1. Substitüe fenilhidrazon türevlerinin genel sentez reaksiyonu.....	34
3.2. FD(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu	37
3.3. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu.....	40
3.4. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu	43
4.1. Bileşik FD1 ve FD2'nin ¹ H NMR spektrumlarında değerdendirilen proton yerleri	53
4.2. Bileşik FT1 ve FT2'nin ¹ H NMR spektrumlarında değerdendirilen proton yerleri	56
4.3. Bileşik FB1 ve FB2'nin ¹ H NMR spektrumlarında değerdendirilen proton yerleri	59
4.4. FT1, FD1 ve FB7'nolu bileşiklerin ¹³ C NMR spektrumlarında değerdendirilen karbon atom yerleri	62
5.1. Metanol'de alınan a) FT(1-8), b) FD(1-8) ve c) FB(1-8)'nolu bileşiklerin substitüent etkisine göre UV-Vis. spektrumdaki değeişim.....	90
6.1. Bileşik FT1'in olası tautomer yapısı ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Substitüe fenilhidrazon türevlerinin FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})	48
4.2. Sentezlenen FT(1-8)'nolu formazan türevlerinin element analiz sonuçları	48
4.3. Sentezlenen FD(1-8) ve FB(1-8)'nolu formazan türevlerinin element analiz sonuçları	49
4.4. Sentezlenen yeni formazan türevlerinin FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})	51
4.5. Sentezlenen FD(1-8)'nolu bileşiklerin ^1H NMR verileri (CDCl_3).....	55
4.6. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin ^1H NMR verileri (CDCl_3 -DMSO- d_6).....	58
4.7. Sentezlenen FB(1-8)'nolu bileşiklerin ^1H NMR verileri (CDCl_3 -DMSO- d_6).....	61
4.8. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (CDCl_3 -DMSO- d_6).....	64
4.9. Sentezlenen FD(1-8)'nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (CDCl_3)	65
4.10. Sentezlenen FB(1-8)'nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (CDCl_3 -DMSO- d_6)	66
4.11. Sentezlenen FD(1-8)'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi.....	68
4.12. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi.....	69
4.13. Sentezlenen FB(1-8)'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi.....	71
4.14. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{max} ve absorbans değerleri	74
4.15. Sentezlenen FD(1-8)'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{max} ve absorbans değerleri	76

4.16. Sentezlenen FB(1-8)'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{\max} ve absorbans değerleri	78
5.1. Sentezlenen FD(1-8)'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri	84
5.2. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri	86
5.3. Sentezlenen FB(1-8)'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri	88
5.4. Sentezlenen bileşiklerin $\lambda_{\max 1}$ (nm), $\log \epsilon_{\max 1}$ ve süstitüent etkisine göre kimyasal kayma ($\Delta\lambda_{\max}$) değerleri (MeOH, CHCl_3 ve Aseton)	92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

UV-Vis.	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	: Frouier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonas
LC/MS	: Sıvı Kromatografisi/Kütle Spektrometri
FAB	: Fast Atom Bombardment Mass Spectrometri
FIA	: Flow Injection Analysis
DFT	: Density Function Theory
MPDP/PM3	: Kimyasal Hesaplama Yöntemi
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetik Asit
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
λ_{\max}	: Maksimum absorpsiyon dalga boyu (nm)
ϵ	: Molar absorptivite katsayısı
Intensity (au)	: Floresans bağıl şiddeti ve birimi
ESI	: Elektrosprey iyonizasyonu
KBr	: Potasyum bromür
E.n.	: Erime noktası
MeOH	: Metilalkol
CHCl ₃	: Kloroform
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
EtOH	: Etilalkol
S.Hekzan	: Sikloheksan
Dioksan	: 1,4-Dioksan
EtOAc	: Etilasetat
THF	: Tetrahidrofuran
2-PropOH	: 2-Propanol
1-BütOH	: 1-Bütanol

EKLER DİZİNİ

1. Bileşik M1 ve M2'nin FTIR spektrumları	108
2. Bileşik M3 ve M4'ün FTIR spektrumları	109
3. Bileşik M5 ve M6'nın FTIR spektrumları	110
4. Bileşik M7 ve M8'in FTIR spektrumları	111
5. Bileşik FD1'in Spektrumları	112
6. Bileşik FD2'nin Spektrumları	115
7. Bileşik FD3'ün Spektrumları	118
8. Bileşik FD4'ün Spektrumları	121
9. Bileşik FD5'in spektrumları.....	124
10. Bileşik FD6'nın Spektrumları	127
11. Bileşik FD7'nin Spektrumları	130
12. Bileşik FD8'in Spektrumları	133
13. Bileşik FT1'in Spektrumları	136
14. Bileşik FT2'nin Spektrumları	139
15. Bileşik FT3'ün Spektrumları.....	142
16. Bileşik FT4'ün Spektrumları.....	145
17. Bileşik FT5'in Spektrumları	148
18. Bileşik FT6'nın Spektrumları	151
19. Bileşik FT7'nin Spektrumları	154
20. Bileşik FT8'in Spektrumları	157
21. Bileşik FB1'in Spektrumları	160
22. Bileşik FB2'nin Spektrumları	163
23. Bileşik FB3'ün Spektrumları	166
24. Bileşik FB4'ün Spektrumları	169
25. Bileşik FB5'in Spektrumları	172
26. Bileşik FB6'nın Spektrumları	175
27. Bileşik FB7'nin Spektrumları	178
28. Bileşik FB8'in Spektrumları	181

1. GİRİŞ

Formazanlar $-N=N-C=N-NH-$ zinciri içeren bileşiklerdir. İlk aromatik formazan örnekleri 1892 yılında sentezlenmiş ve “formazil bileşikleri” olarak adlandırılmıştır [1]. Formazanlardaki ($-N^1=N^2-C^3=N^4-N^5H-$) grubuna, “azohidrazon” da denir. Formazan iskeletinin 1,3,5-konumlarına farklı alifatik veya aromatik süstitüentlerin bağlanmasıyla çok sayıda yeni formazan bileşikleri elde etmek mümkün olmuştur. Formazanların yapısında bir mobil π -sistemi olması, bu bileşiklerin tipik redox reaksiyon kolaylığı, onların izomerizasyon ve tautomerik dönüşümleri ve gelişmiş asitlik ve bazlık yetenekleri pratik uygulamalarda temel alanlardır. Bu bileşikler 1940-1950 yıllarından beri biyokimyasal kullanışlarından ve reaksiyonlardaki eşsizliğinden dolayı yaygın bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır [2,3].

Formazanlar yükseltgendiklerinde, renksiz ‘Tetrazolyum tuzları’ni oluştururlar. Bunlar tıpta, beyin, karaciğer vb gibi dokularda ur olup olmadığını, hatta urların habis olup olmadığını saptanmasında ve farmakoloji de, kanser ilaçlarının elenmesinde (hangi hastaya hangi ilacın etkili olacağını belirlenmesinde) standart madde olarak kullanılmıştır [4,5].

Formazanlar genellikle yapıda bulunan π -sisteminden dolayı renkli bileşiklerdir. Bu bileşikler genel olarak ağır metallerle koyu renkli ve suda güç çözünen kompleksler oluştururlar. Boyar madde olarak önemleri, ilk olarak 1946’da Ciba’nın aldığı bir patentten sonra anlaşılmıştır. Bu tarihten sonra, hem formazanlar hem de bunların metallerle oluşturdukları kompleks bileşikler, tekstil elyaf boyamacılığında önemli bir yer edinmiştir [6].

Son yıllarda crown (taç) formazan sentezleri gerçekleştirilmiş ve bazılarının bazı metal iyonlarına duyarlı olduğu, bu nedenle iyon seçici elektrot olarak kullanılabilceği açıklanmıştır. Analitik amaçlı olarak, eser elementlerin nicel tayininde, hatta belirli derişimde sodyum içeren numunelerde bile lityum tayininde kullanılabilceği açıklanmıştır. İyonofor olarak crown formazan kullanılarak hazırlanan membran elektrotlarla, manik depresif psikoz hastalarına tedavi amaçlı verilen lityum oranının kanda düzenli kontrollerinde en kestirme ve

en güvenilir olarak tanımlanmıştır. Böylece crown formazanlar hayati önem taşır olmuştur [7].

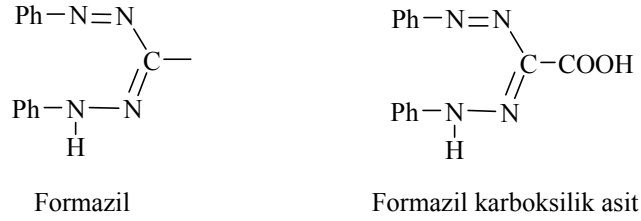
Formazan türevleri yaygın olarak farklı amaçlar için boyalarda, yük-üreten bileşiklerde, redox prosesler için biyokimyasal markers, analitiksel ayıraçlarda, foto ve termokromik maddeler ve heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır [2]. Formazanların sentez metotları, yapısal özellikleri ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar 1892'de yayınlanmıştır [1]. Buna rağmen, son çalışmalardaki sonuçlar bu bileşiklerin tautomerizm ve izomerizm problemleri ilgili hala sorunlar olduğunu göstermiştir. Son yıllarda çok sayıda yeni formazan türevleri sentezlenmesine rağmen bu bileşiklerin kimyasal özellikleri ile ilgili incelemelerden bahsedilmemiştir [8].

Bu tezin amacı, ilk aşamada, farklı substitüe fenilhidrazin ile substitüe aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonuyla 8 yeni substitüe fenilhidrazon bileşiklerini sentezlemek, ikinci aşamada, sentezlediğimiz substitüe fenilhidrazon bileşiklerini, substitüe anilin türevlerinin diazolanmasıyla elde edilen diazonyum tuzlarıyla kenetlenme reaksiyonu sonucunda 24 tane yeni formazan türevlerini sentezlemek ve elde edilen bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz ve FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV-Vis., gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmasıdır. Çalışmanın diğer bir amacı da, elde edilen formazan türevlerinin floresans özelliklerini, UV-Vis. spektrofotometrik yöntemle de absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkisinin incelenmesidir.

2. FORMAZANLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

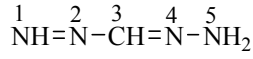
2.1. İsimlendirme

Formazanlar, -N=N-C=N-NH- zinciri içeren bileşiklerdir. 1892 Yılında Von Pechmann ve Bamberger tarafında ilk kez formazil bileşikler adı altında yapıları ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir [1]. Aynı adlandırmayı Mitchell'de kullanmıştır [1]. Bu yöntemle göre formazil kökü ve formazil karboksilik asit yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



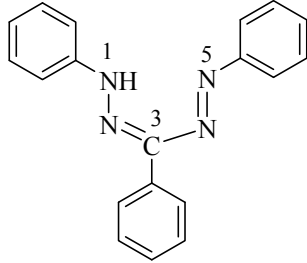
Şekil 2.1. Formazil kökü ve formazil karboksilik asit yapısı

Bu adlandırma yöntemi, süstitüe fenil ve fenil yerine başka kökler geçmesi durumlarında yetersiz kalmıştır. Daha sonraları “Azo bileşiklerinin fenil hidrazono türevleri” olarak adlandırılırsa da bu adlandırmanın da bileşiğin tam doğru adını temsil edemediği anlaşılmıştır. Çünkü bu yapılar tautomer özelliğine sahip oldukları için azo çift bağının yeri sabit değildir. Son olarak Beilstein'e göre temel olarak farazi bileşik (a) ünitesi alınıp, formazan adı verilmiştir ve onların türevleri olan (b) ve (c) gibi örnek yapılarda 1, 3, 5 numaralı yerlere bağlanan süstitüe grupların adları sırası ile söylenip sonuna “formazan” kelimesi eklenerek adlandırılmıştır (Şekil 2.2) [1].



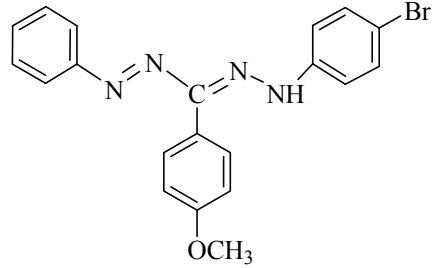
(a)

Farazi formazan



(b)

1,3,5-Trifenil formazan



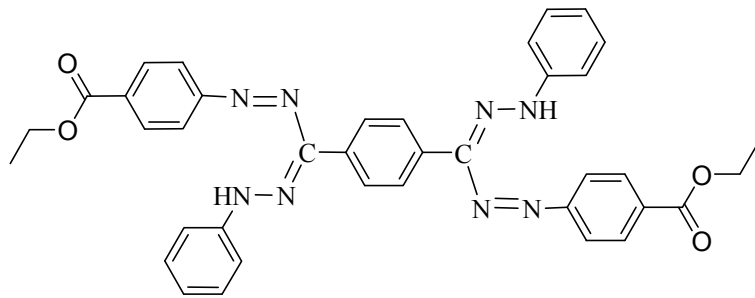
(c)

1-(4-bromofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-fenil formazan

Şekil 2.2. Farazi formazan ve örnek bileşiklerin adlandırılması

Numaralandırma her iki taraftan olmasına rağmen, karışıklığa neden olmaz. Bu isimlendirme ilk defa *Journal of the Chemical Society* dergisi tarafından kabul edilmiştir [9].

Ayrıca molekülün yapısında -N=N-C=N-NH- grubunun iki adet bulunması halinde bu tür bileşiklerin adlandırılması Şekil 2.3'de verilen örnekteki gibi yapılmaktadır [1].



1,4-bis (1-fenil-5-*p*-etoksikarbonilfenil-3-formazil)benzen

Şekil 2.3. Diformazanların adlandırılması

2.2. Formazanların Fiziksel Özellikleri

Formazanlar genellikle molekülün büyüklüğüne göre düşük erime noktalarına sahip katı maddelerdir. Çok düşük erime noktasına sahip ya da sıvı formazanlar genellikle uzun zincir grubu taşıyan bileşiklerdir. Formazanlar koyu kırmızıdan morumsu siyaha doğru giden yoğun renkleri ile karakteristiktir. Aynı zamanda bazı moleküller parlak yansımali (refleks) renkler gösterirler ve onların görünüşü çok dikkat çekicidir. Renk oluşumunda bazı boyar maddeler ile aynı kuralı izleyerek, substitüentlerin etkisi önemli rol oynamaktadır. Eğer *meso* karbon atomuna (C(3)) alifatik substitüent (hidrojen, metil, karboksil grubu gibi) bağlı ise bu formazanlar daha açık (sarı-turuncu) renkli ve koyu kırmızı renkli olan aril türevlerine göre büyük çoğunluğu yaygın organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir [1].

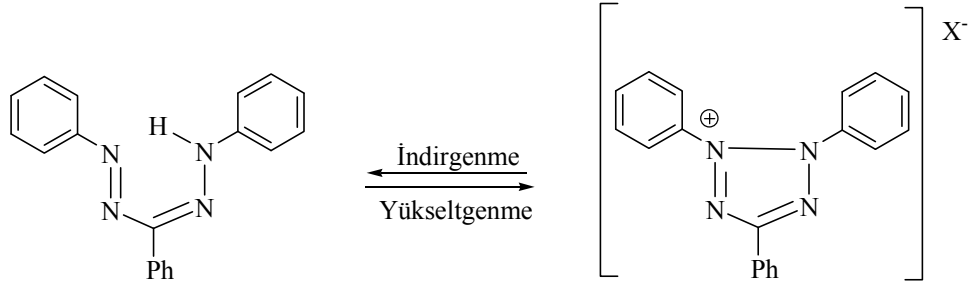
Triaril formazanlar özellikle kloroform ve asetonda çözünmektedir; suda çözünürlükleri azdır. Molekülde difenil, stiril, fenilazo gibi büyük gruplar bağlı olduğunda kristal renkleri siyahtır ve çözünürlükleri çok düşüktür. Nitrometan bazı durumlarda etkili bir çözücüdür. Suda çözünebilir formazanlar, yapılarında sülfofenil, quaterner grup gibi özellikle suda çözünebilir gruplar içerdiğinde çözünebilmektedir [1].

2.2.1. Asit-Baz Karakteristikleri

Formazanlar hem zayıf asit hem de zayıf baz olarak davranırlar; her iki durumda oluşan tuzlar soğukta su ile hidrolize uğrarlar [1]. Bazı formazanlar derişik sulu alkalilerle koyu kırmızı çözelti verirler, bu çözeltiler saf su ile seyreltildiğinde formazan tekrar çökmektedir. Kararsız katı sodyum ve potasyum tuzları parlak renkleri ile karakteristiktir ve bu tür formazanlar izole edilmiştir. Bu bileşikler su ile hidroliz edilir ve havada bozunurlar. Spesifik asidik ya da bazik grup içeren formazanlar bu grupların karakteristik davranışlarını göstermektedirler. Sülfonik asit grubu taşıyan formazanlar yalnızca sodyum ve potasyum tuzları olarak izole edilmiştir, çünkü bunlar genellikle alkol ya da suda

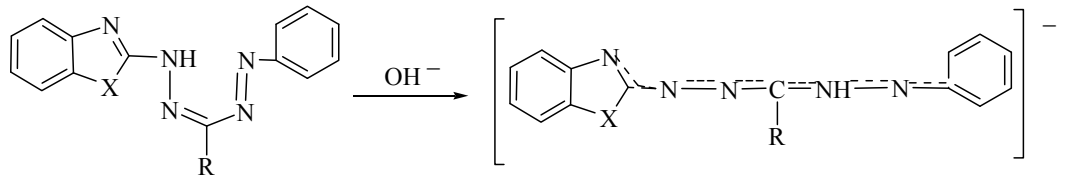
kristallenmişlerdir. 3-Nitro-1,5-difenilformazan pseudo-nitro formun iyonlaşmasından dolayı güçlü asit reaksiyonu göstermiştir [1].

Formazanların karakteristik reaksiyonları, ilk defa 1894'de Von Pechmann tarafından hazırlanan, yükseltgenme sonucu tetrazolyum tuzlarına dönüşebilen yükseltgenme/indirgenme içermektedir [1].



Şekil 2.4. Formazanların indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu

Temel formül yapısında 1,3,5 numaralı konumlara bir heteroaril grubun gelmesiyle oluşan formazanlar, genellikle hetarilformazan olarak adlandırılır [10]. Hetarilformazan olan benzazolformazanlar, arilformazanlardan daha amfoteriktir. Onların bazikliği hetaril halkadaki azot atomu varlığından dolayı artarken, tautomerizmden dolayı da asitlikleri artmaktadır. Arilformazanlar gibi, asimetrik 1-benzazolformazanlar, çözültide renk dönüşümüne neden olan asidik ortamda kararsızdır. Formazanlar bazik ortamda kararlıdır. Çünkü bir protonun koparılması sonucu tuz oluşumundan dolayı eksi yük, heterosiklik azot atomu dahil formazan iskeleti boyunca delocalize olmaktadır (Şekil 2.5). Her bir formazan için protonların pH değerleri spektrofotometrik olarak belirlenebilmektedir [10].

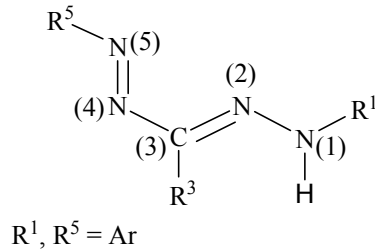


Şekil 2.5. 1-Benzazolformazanların bazik ortamda gerçekleşen yük dağılımı

Formazanlar özellikle bakır, nikel, kobalt ve gümüş ile metal kompleks tuzları oluştururlar. Bu kompleks tuzlarının kararlılıkları aromatik halkada bulunan substitüentlerin özelliklerine bağlıdır. Özellikle N-fenil halkasının *orto* konumunda hidroksil ya da karboksil grupların bağlı olması kararlılığı arttırmaktadır. Asitte formazanların tuzları saf halde izole edilememiştir. Formazan çözeltilerine mineral asit eklendiğinde çözeltinin rengi daha koyu olmuştur ve bazı suda çözünmeyen formazanlar mineral asitte çözülmüştür. Formazanların asidik ortamdaki hidrolizinin kararsızlığından dolayı bu tuzların incelenmesini zorlaştırmaktadır. 3,3'-(1,5-Difenildiformazil) ya da diformazilin güçlü bir baz olduğu bulunmuş ve bu bileşiğin sülfat ve hidroklorür gibi tuzları katı halde hazırlanmıştır [1].

2.3. Moleküler Yapısı

Formazanlar Şekil 2.6'da gösterildiği gibi azohidrazon bağ sistemi içeren bileşiklerdir.



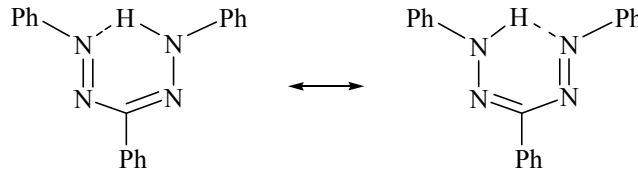
Şekil 2.6. Formazanların numaralı yapısı

Genel olarak, N(1) ve N(5) atomlarına bağlı substitüentler R^1 ve R^5 olarak, C(3) atomuna (*meso* konumu da denilen) bağlı substitüent ise R^3 olarak adlandırılır. N(1) ve N(5) atomlarına bağlı substitüentlerin konumları tam olarak bilinmiyorsa, bu atomlar parantez içindeki sayılarla tanımlanmıştır. Bu bileşiklerde çift bağ sistemi, tek azot-azot ve tek karbon-azot bağları geometrik izomerlerinin varlığının belirlenmesinde, başka fragmentlerin farklı uzaysal düzenlemelerinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, formazanların yapısal

çalışmaları olası tautomerik formlar arasında prototropik denge ve konfigürasyonel izomerlerin analizini kapsamaktadır [8].

2.3.1. İzomerizim

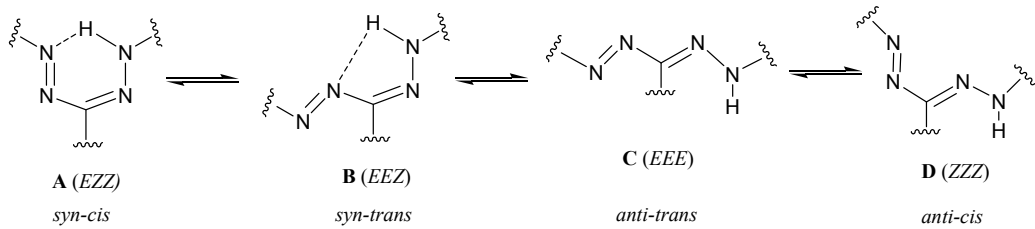
Formazanlarda etkin bir rezonansın varlığı, Kuhn ve Jerchel (1941) tarafından absorpsiyon spektrumlarının ve X-ışını difraktogramlarının incelenmesinden anlaşılmıştır [1].



Şekil 2.7. Formazanların rezonans yapısı

Buna göre formazanlar ışıkta stereoizomer formlara dönüşürler ki oluşan yeni formun hidrojen köprüsü yapma olanağı yoktur. Ancak karanlıkta, bileşik orijinal haline geri dönüşür [1].

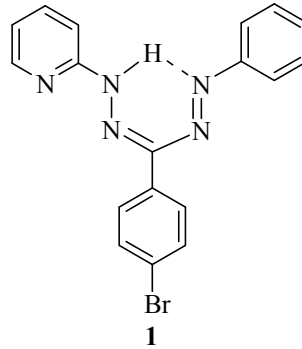
Hausser ve arkadaşları (1949), trifenilformazanın biri kırmızı diğeri sarı iki ayrı izomerini izole etmişlerdir. Madde, ışığa maruz bırakıldığında kırmızı izomer, sarı izomere dönüşmüş, karanlıkta ise tekrar kırmızı izomer elde edilmiştir. Bu durumu cis-trans izomerisi ile açıklamışlar ve formazan molekülleri için dört geometrik izomeriyi (stereoizomeri) önermişlerdir [1]. Bu izomerler –N=N- bağına göre cis- ve trans-, C=N- bağına göre ise syn- ve anti- ön ekleri ile adlandırılmıştır (Şekil 2.8) [1].



Şekil 2.8. Formazanların genel izomerik yapıları

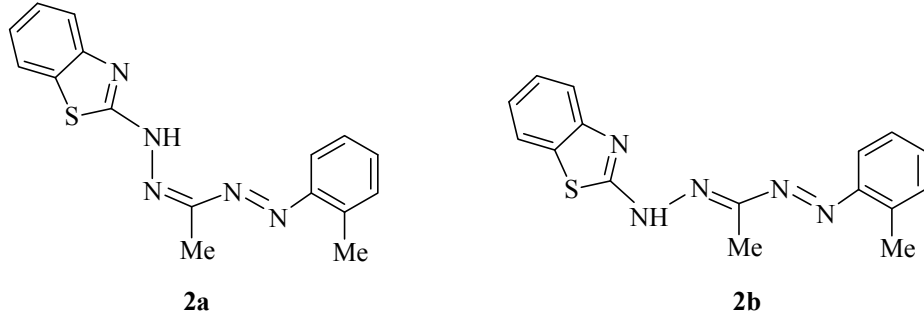
Son yıllarda yapılan çalışmalarda, Şekil 2.6’da verilen yapıda görüldüğü gibi, N(5) atomunda bulunan ortaklanmamış elektron çifti ve iki tane çift bağın varlığından dolayı formazan zinciri konjuge sisteme sahiptir. Bu durum, sırası ile N(4)–C(3) ve N(1)–N(2) bağlarının kendi etrafında dönmelerini artırmaktadır. Bu nedenle, formazanlarda tüm bağların konfigürasyonları *Z*, *E* terimleri ile belirtilmiştir [11]. Formazanların X-ışınları difraksiyon çalışmaları, kristal yapıda azohidrazon zincirinde *EZZ*, *EEZ* ve *EEE* (burada N(4)–N(5), N(2)–C(3) ve C(3)–N(4) bağları tercih edilir) (Şekil 2.8) olmak üzere 3 tane konfigürasyonel bileşime sahip olduğunu göstermişlerdir [8].

Formazanların konfigürasyonu *meso*-karbon atomu (C(3)) üzerindeki substitüentin sterik etkisine göre belirlenmektedir. Şekil 2.6’da verilen yapıda C(3) karbonuna bağlı R³ (Ph, Bu^t, NO₂, gibi.) büyük gruplar içeriyorsa *EZZ* izomerik (yapı **A**) (Şekil 2.8) yapıda olduğu bulunmuştur [12,13]. Örneğin, Şekil 2.9’da gösterilen 1-fenil-3-(4-bromofenil)-5-(2-pridil)formazan (**1**) kristal yapıda *EZZ* konfigürasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir [14].



Şekil 2.9. 1-Fenil-3-(4-bromofenil)-5-(2-pridil)formazan (**1**) yapısı

Formazanın *meso*-karbon atomu (C(3)) bir alkil substitüent içeriyorsa, kristalleri *EEZ* (yapı **B**) ve *EEE* (yapı **C**) her iki konfigürasyonda da olabildiği bulunmuştur. Bu durum fenil, azo grup ve substitüentlerin sterik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Formazanların X-ışınları difraksiyon verilerine göre kristal yapıda temel geometrik izomerleri olarak bu yapıların varlığını önermişlerdir [12]. Yapılan bir çalışmada, 1-(*o*-tolil)-3-metil-5-(benzotiazol-2-il)-formazan co-kristalizasyonun da *Z* (**2a**) ve *E* (**2b**) izomerlerinin -C=N- bağına bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.10) [15].



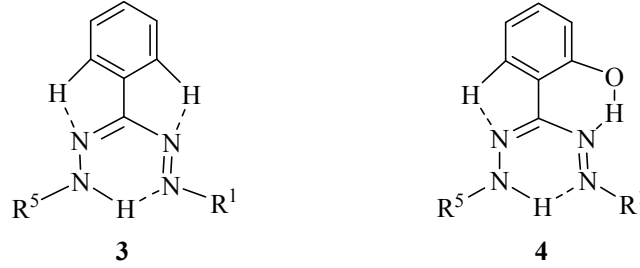
Şekil 2.10. 1-(*o*-Tolil)-3-metil-5-(benzotiazol-2-il)-formazan kristalinin *Z* (**2a**) ve *E* (**2b**) izomer yapıları

Formazanların kristal haldeki azohidrazon zincirinin konfigürasyonu sadece karbon atomuna bağlı büyük substitüent gruplar tarafından değil aynı zamanda onların geometrik izomerlerinin kararlılığını etkileyen hidrojen bağı yapma olasılığı ile de belirlenmektedir. Buna göre *EEE* izomer formu moleküller arası hidrojen bağı yaptığından dolayı karardır. Formazanların *EEZ* (Şekil 2.8, yapı **B**) izomeri N(4)...HN(1) bağı arasında hidrojen bağı ile beş üyeli halka oluşturduğu için karardır iken, *EZZ* (Şekil 2.8, yapı **A**) izomerinin ise N(5)...HN(1) arasında molekül içi hidrojen bağı ile 6 üyeli halka oluşturduğundan dolayı daha karardır olduğu belirlenmiştir [8].

1-Aril-3-alkil-5-(benzotiazol-2-il)formazan molekülü için yapılan spektral analizlerde çözültide *EEE*, *EEZ* izomer oranlarının hesaplanması mümkündür. Saf çözücüde $R^3 =$ izopropil gibi büyük substitüentlerin varlığında beş üyeli şelat halka ile (yapı **B**) *EEZ* konfigürasyon kararlılığı artarken, çözültide C(3) atomuna bağlı alkil substitüentin uzunluğundan dolayı $Z^{(3,4)}$ izomerinin baskınlığının arttığı gözlenmiştir. Bileşiklerin $E^{(3,4)}$, $Z^{(3,4)}$ izomerlerinin oranları izolasyon şartlarında ve saf çözücüde (polar protik çözücülerde *Z* formu karardır iken, non-polar çözücülerde *E* formu karardır) çalışılmıştır [16].

Formazanların konfigürasyon kararlılığın da substituentlerdeki atomik gruplar ile yapılan H-bağının önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Bu gruplar sadece -NH, -OH ya da -SH gibi gruplar değil aynı zamanda -CH gruplarıdır. Heteroatom ile aromatik halkadaki π -etkileşimleri de olasıdır. Örneğin, 3-arilformazanların *EZZ* formlarının kararlılığında Şekil 2.11'de verilen molekül **3** de görüldüğü gibi formazan zincirinin azot atomu ve aril fragmentinin *orto*-

protonları arasında iki tane CH...N arasında çok zayıf da olsa hidrojen bağı yapması önemli bir rol oynamaktadır [11]. Aynı zamanda *meso*-fenil substitüentin *orto* konumunda bir hidroksi grubu bulunan (Örneğin, Şekil 2.11 bileşik 4) bileşiklerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasından dolayı *EZZ* izomerine ek bir kararlılık sağladığı belirlenmiştir [17].



Şekil 2.11. Formazanların molekül içi hidrojen bağı gösterimi

Formazan zincirinin *EZE* konfigürasyonuna sahip olan bileşik şuna kadar bilinmemektedir. Bu izomer N(1) ve N(4) atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki itmeden dolayı enerji olarak uygun değildir, fakat bu durum formazanların metal komplekslerinde oldukça yaygındır [11].

Son zamanlarda, deneysel olarak hazırlanamayan ve normal şartlar altında kararsız olan, substitüentsiz ve 3-nitro-substitüe formazanların yapıları teorik olarak belirlenmiştir [18]. Bu bileşiklerin olası tüm konfigürasyonlarının gaz fazında *ab initio* quantum-kimyasal hesaplama sonuçlarına göre en kararlı *EZZ* formunda olduğunu önermişlerdir. Arilformazanların konformasyonları DFT içeren farklı quantum-kimyasal metotlar kullanılarak hesaplanmıştır [19].

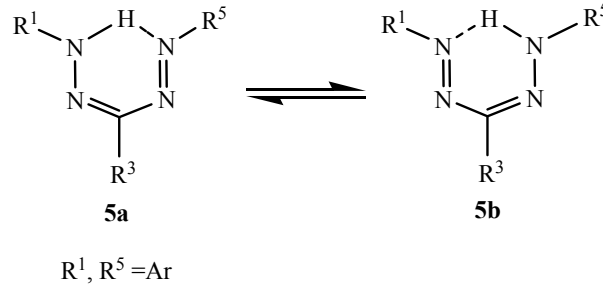
Substitüe diarilformazanların farklı polariteye sahip organik çözücülerde elektronik spektrumları alınmış ve molekül içi yük-transfer bandına çözücü etkisi çalışılmıştır [20]. Diarilformazanların MPDP/PM3 metodu ile moleküler orbital (MO) hesaplama sonuçlarına göre, bu bileşiklerin tercih edilebilen en iyi geometrik izomer olarak formazan zincirinin *EEZ* konfigürasyonunda olduğu bildirilmiştir [20].

2.3.2. Tautomerizm

Tautomerizm, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen ve dengede olan izomer durumuna denir. Tautomerik dönüşüm, kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir [21].

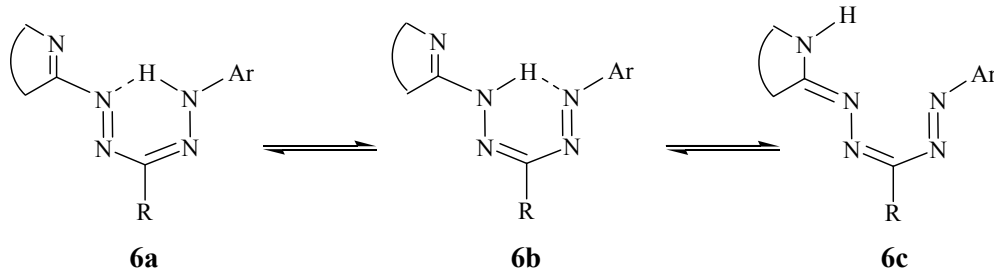
Formazanlarda tautomerizmin, N(1) ve N(5) ($R^1=R^5$) (Şekil 2.6) atomlarına bağlı substitüent gruplara göre iki dejenere formlar arasında oluşan molekül içi bir proses olduğuna inanılmaktadır. Formazanlarda azo hidrazon zincirinde hidrojen atomunun konumu, yapıda bulunan farklı R^1 ve R^5 substitüentlerin özelliklerine göre önem kazanmaktadır [8].

Aşağıda Şekil 2.12’de gösterilen arilformazanlar (**5**) için prototropik tautomerizm karakteristiktir (R^1NH (bileşik **5a**) \rightleftharpoons R^5NH (bileşik **5b**)).



Şekil 2.12. Arilformazanlar için olası tautomerik formlar

Eğer bir formazan zincirindeki azot atomuna (bileşik **6**) heterosiklik azot atomu içeren α -azaheterosiklik substitüent bağlı ise, ek olarak amin-imin tautomerik formu elde edilmektedir (Şekil 2.13. **6a** \rightleftharpoons **6b** \rightleftharpoons **6c**) [8].

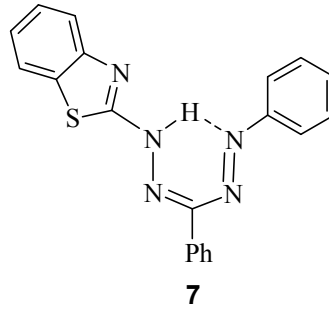


Şekil 2.13. Heteroarilformazanların olası tautomer formları

EZZ Konfigürasyonunda (yapı **A**) olan 1,3,5-trifenilformazanın tautomer formların her ikisinde de, N(1)'e bağlı hidrojen ile N(5) atomu arasında hidrojen bağı oluşmaktadır [8].

Formazanların çözeltide tautomerik oranı N(1) ve N(5) atomlarındaki süstitüentlerin elektronik karakteristikleri ile belirlenmektedir. Güçlü elektron çekici gruplar (açıl, nitro ya da dinitrofenil gibi) ya da elektron verici grupların varlığında tautomer dengenin değiştiği gözlenmiştir [8].

Formazan moleküllerinde R¹ ve R⁵ farklı aromatik gruplar ise bu bileşiklerde tautomerik denge ¹H- ve ¹³C NMR spektrumlarının analiz sonuçları ile belirlenmiştir [11,12]. Azo ya da hidrazo fragmentleri için, ¹³C NMR spektrumunda en karakteristik pikler *ipso*, *orto* ve *para* konumlarında bulunan karbon atomları için elde edilmiştir. Hesaplamalar bu karbon atomların kimyasal kaymalardaki değişimine göre yapılmaktadır. Şuana kadar, bu metod farklı tipdeki formazanların tautomerik yüzdelerini belirlemek için en güvenilir ve uygun bir yöntem olduğu bildirilmiştir. Örneğin, 1,3-difenil-5-(benzotiazol-2-il)formazan (**7**)'nin, çözücü polaritesi dikkate alınmadığında, $\delta^{13}\text{C}$ kimyasal kayma değerleri hesaplamalarına göre PhN(1)H tautomer formunda bulunduğu belirlenmiştir [12].

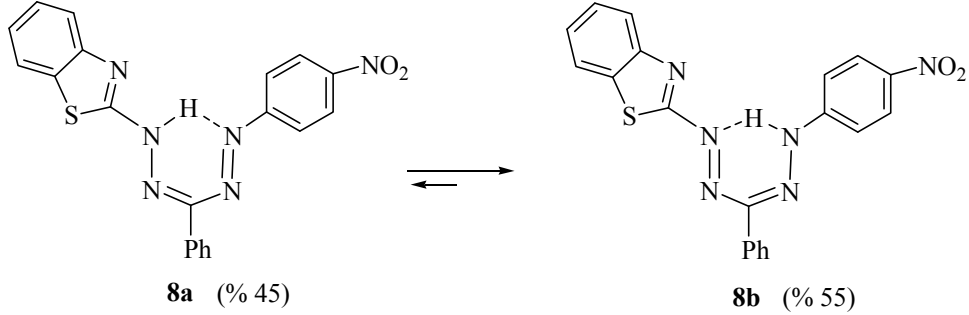


Şekil 2.14. 1,3-Difenil-5-(benzotiazol-2-il)formazan (**7**) molekül yapısı

Ayrıca prototropik denge, azot atomuna bağlı azaheterosiklik süstitüentler içeren yapılarda ($\text{R}^1\text{NH} \rightleftharpoons \text{R}^5\text{NH}$), 1-aril-3-hetarilformazanlar için amino-imino (formazan-formazen) tautomerik form elde edilmiştir [11].

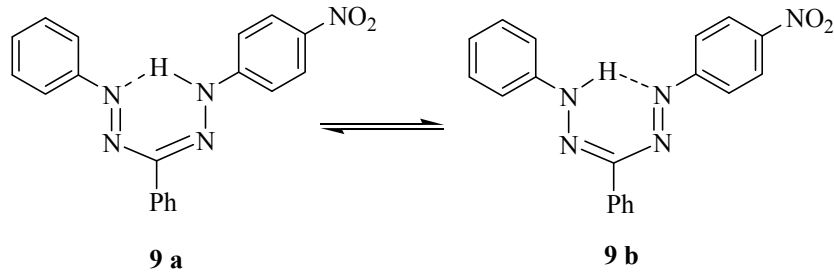
Hetarilformazanlarda N(5) atomuna bağlı aril süstitüentin elektron çekici grup olması (formazan **8**, *p*-nitrofenil grup) tautomerik dengede, arilhidrazon

tautomer **8b**'nin miktarı ile azoaril tautomer **8a**'nın miktarının değişmesine neden olduğu belirlenmiştir [8].



Şekil 2.15. Bileşik (8)'in olası tautomer formlarının yapısı

Çözeltide 1,3,5-triarilformazanlarda denge, tamamıyla protonun azot atomuna bağlı en güçlü elektron çekici özellikte substitüentin konumlandığı forma doğru kaymaktadır [11,12]. 1,3-Difenil-5-(*p*-nitrofenil)formazan (**9**) bileşiğinin tautomer formları, nitrofenilhidrazon grubu için model olarak R¹NH tautomer formu (**9a**) kullanılırken, azofenil grubu için ise R⁵NH tautomer formu (**9b**) kullanılmış ve bu bileşiğin çözeltide nitrofenilhidrazon formunda (**9a**) bulunduğu kabul edilmiştir [22].



Şekil 2.16. 1,3-Difenil-5-(*p*-nitrofenil)formazan (**9**) yapısı

¹³C NMR spektroskopisi, çözeltide amino-imino tautomerizim çalışmaları için en iyi yöntemdir. Bunlar azaheterosikliklerde karbon atomlarının kimyasal kaymalarını etkileyen güçlü dönüşümlerdir. C(3) Atomuna büyük moleküllerin bağlanması ile non-polar çözücülerde imino tautomer formunun azaldığı

bulunmuştur [8]. 1-Aril-3-fenil-5-hetarilformazanların çözeltilerde tautomerik dengesi, heterosiklik yapının asitlik, bazlık ve aromatiklik özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle tiazol, benzotiazol ve benzokzazol halkası içeren formazanlar da non-polar çözücülerde tautomerik dengenin triarilformazanlar gibi her iki sınıf için de baskın olarak amin formunda bulunmuştur. Fakat benzimidazol türevlerinin *EEE* konfigürasyonunda imino tautomer formunda olduğu bulunmuştur [12].

N-Hetarilformazanların IR spektrumlarında νNH bandının yerine göre tautomer formları belirlenebilmektedir. Buna göre imino formunun karakteristik bandı $3420\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$ arasında iken, $3330\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant daha tipik amino formunu vermektedir. Mass spektrometre yöntemiyle 3-furil (-tiofenil, -pirol) formazanların tautomerizim çalışmaları yapılmıştır [8].

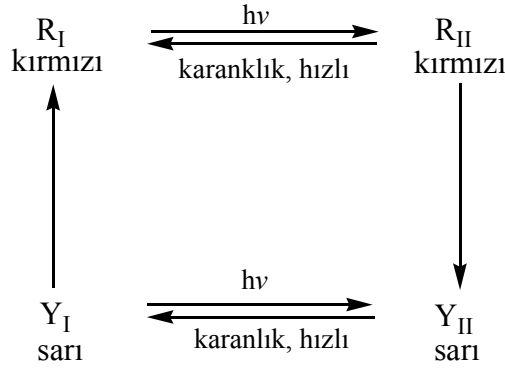
2.3.3 Fotokromizim ve Termokromizim

Aril ve hetarilformazanların proton transferi ile renk ve kromoforik sistemindeki değişimleri içeren fotoindüksiyon ya da termoindüksiyon tarafından izomerleri olabilir [23].

Kuhn ve arkadaşları 1,3,5-trifenil formazanların benzen çözücüsünde kırmızı formun, ışık ortamında yalnızca sarı formun kararlı olduğunu ve karanlıkta tekrar kırmızı formuna dönüştüğünü elde etmişlerdir. Bazı formazanların, öncelikle tek maddeler olduğu düşünülmüş, daha sonra kırmızı ve sarı formları elde edilebilmiştir [1,23].

Kuhn ve arkadaşları bazı formazanların iki olası formunu, görünür ışık ile ışınlanması sonucunda kırmızı formdan sarı forma dönüştüğünü önermişlerdir. Hausser 490 nm dalga boyu ışığında trifenil formazalarda kırmızı-sarı değişimin kuantum verimlerini ölçmüşlerdir. Bu sonuçlara göre değişimin yarılanma ömrü 17 s^{-1} olan kırmızı forma geri dönüşen fotokimyasal bir ara ürün içerdiğini göstermişlerdir [23].

Bazı ölçümler sonucunda iki sarı ve iki kırmızı formları içeren halkalı bir dönüşüm aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:

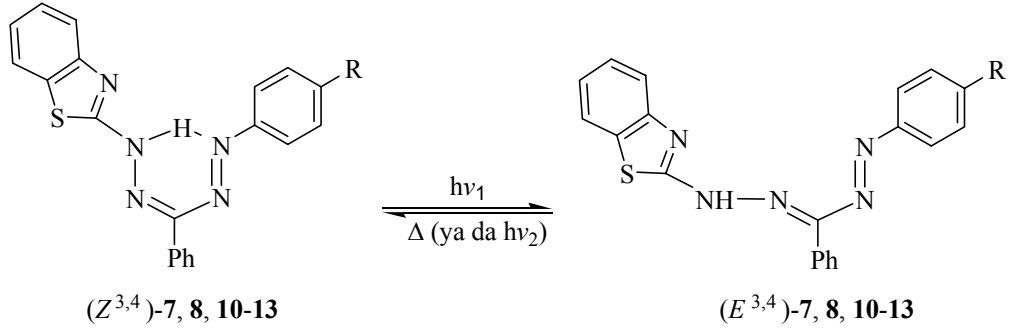


Şekil 2.17. Formazanların dönüşüm formlarının gösterimi

Katı halde kararlı olan kırmızı form (R_I), kısa bir süre sonra R_{II} (kırmızı) formuna dönüşür. Y_{II} (sarı) formu çok kısa bir ömre sahiptir ve karanlıkta daha kararlı olan Y_I (sarı) formuna hızlı bir şekilde geçmektedir. Bu da katalizörün etkisiyle karanlıkta yavaşça R_I formuna dönüşmektedir. Kısa ömürlü ara ürünler R_{II} ve Y_{II} 'nin absorpsiyon spektrumlarının R_I ve Y_I formlarından çok küçük farklılıklar gösterdiği bulunmuştur [23].

Formazanların fotokromik özellikleri uzun zamandan beri bilinmekte ve literatür de devamlı tartışılmaktadır. Buna rağmen, onların fotokromik dönüşümleri ile ilgili detaylı mekanizma elde edilememiştir. Bu nedenle, bu konu ile ilgili yayınlar devamlı artmaktadır. Örneğin, fotokromik aril formazanların spektral-kinetik karakteristikleri yapılarına bağlı olarak incelenmiştir [24]. Buna göre substitüentlerin elektron verici özelliklerinin artmasıyla, tautomerik yapıların özellikleri ile belirlenen fotoindüklenmiş formun maksimum absorpsiyon bandının, orijinal şelat yapıya göre batokromik kaymaya neden olduğu bulunmuştur. Kinetik karakteristikler ise, substitüentlerin doğasıyla ilgili olan bu prosesin hızı, temel halde fotouyarılmış formlarının termal rahatlamasına bağlıdır [24].

1-Aril-3-fenil-5-(benzotiazol-2-il)formazanların (7, 8 ve 10-13) fototermokromik dönüşümleri kararlı hal fotoliz şartları altında çalışılmıştır [25].



R= H (7), NO₂ (8), Cl (10), Br (11), NMe₂ (12), CO₂Me (13)

Şekil 2.18. 1-Aril-3-fenil-5-(benzotiazol-2-il)formazanların fotokromik ve termokromik dönüşümü

Bu bileşiklerin toluen çözeltilerinin $\lambda=578$ nm de ışınlamayla, çözeltilinin renginin sarıdan (R = NO₂ ve CO₂Me için) maviye ve kırmızıya doğru değiştiği bulunmuştur (Şekil 2.18). Temel halde fotouyarılmış formda rahatlatma termal karanlık reaksiyonu ya da ışınlama ($\lambda=436$ nm) reaksiyonuyla meydana gelmiştir. Bu durumda -C=N- bağının E, Z izomerizasyonu çoğunlukla fotokimyasal reaksiyonla oluşmaktadır. Formazanların (7, 8 ve 10-13) dönüşüm reaksiyonu trifenilformazan ile karşılaştırıldığında, temel formlarında zayıf molekül içi hidrojen bağı varlığından dolayı daha yüksek hızda ilerlemektedir. Bileşik 8 ve 13'ün foto ve termal dönüşümlerinin kinetik çalışmaları onların absorpsiyon spektrumunda isobestik noktanın varlığı ile belirlenmiştir. Buna göre onların ara ürünlerin yarılanma sürelerinin, son ürün ve başlangıç maddelerinden önemli derecede kısa olduğu gösterilmiştir. Bileşik 7, 10-12'nin fototermal dönüşümleri sonucunda uzun yarılanma süreli ara ürünlerinin oluşumu elde edilmiştir [25].

2.4. Formazan Türevlerinin Sentezi

Formazanların sentezi ile ilgili kapsamlı olarak 8 tane metot açıklanmıştır. Sentez için en yaygın kullanılan yöntem, kostik alkaliler, piridin ya da sodyum asetat gibi bazik ortamda diazonyum tuzlarının hidrazonlar ile kenetlenmeleridir. Bilinen formazanların çoğu bu metotla hazırlanmıştır [1].

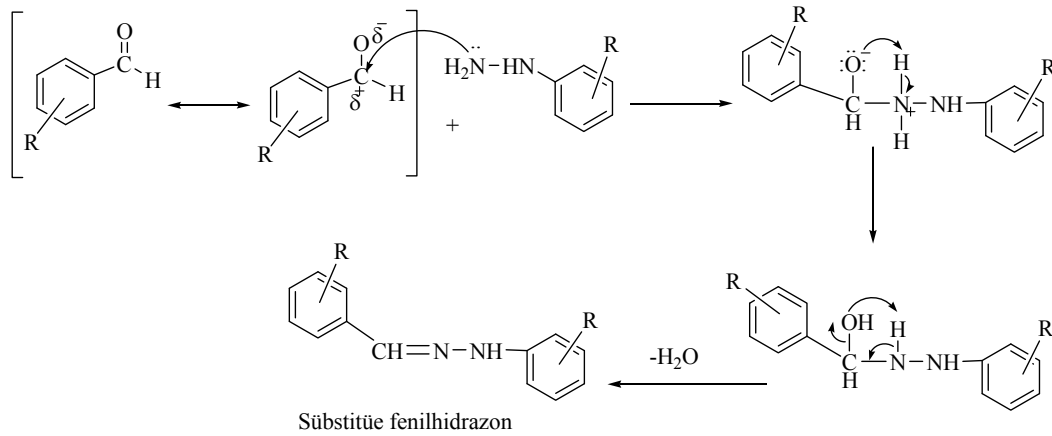
Formazanların sentezi için genel deneysel yöntem von Pechmann tarafından da değerlendirilmiştir. Tekniğin modern gelişiminde yalnızca eşleşme ortamı için piridin kullanılması olmuştur. Başka kullanışlı metot ise aktif metin ya da metilen grubu içeren bileşiklerle diazonyum tuzunun reaksiyonunu içermektedir [1]. Malonik asit ve onun türevleri özellikle bu yöntemde kullanılmıştır. Etil format, imino eterler ve halojenhidrazinler gibi çeşitli bileşikler ile aril hidrazinlerin reaksiyonları genellikle bu yöntem için uygundur [1].

Formazanların reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda sekonder fenil hidrazonlarda formazan elde edilememiştir. Bu nedenle imin hidrojeni reaksiyonda önemli bir rol oynamaktadır [1]. Ayrıca formazanların oluşumunda başlangıç maddelerin de bulunan substitüe grupların konumu ve büyüklüğü önemlidir.

Formazanların sentezi üç basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar;

- i) Karbonil kondenzasyonu,
- ii) Diazolama,
- iii) Kenetlenme reaksiyonlarıdır.

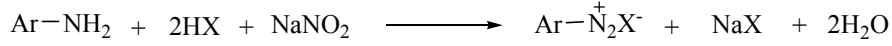
Birinci basamak; bilindiği gibi karbonil karbonu indüktif ve mezomerik etkiler nedeniyle nispeten pozitifdir, substitüe fenil hidrazinlerde ise NH₂ grubunda ki azot atomu, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmasından dolayı nükleofilik özellik göstermektedir. Bu nedenle iki madde etkin bir şekilde reaksiyona girerek aşağıda gösterilen mekanizma sonucunda substitüe fenilhidrazonları oluştururlar (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Substitüe fenilhidrazon sentezinin mekanizması

Tepkime nükleofilik katılma-ayırılma şeklinde yürüyen bir kondenzasyon olayıdır.

İkinci basamak olan diazonyum tuzu genellikle 0°C’de ve mineral asitli ortamda, amin çözeltisinin sodyum nitrit ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir. Bu reaksiyon için toplu denklem, aşağıdaki gibi verilebilir:

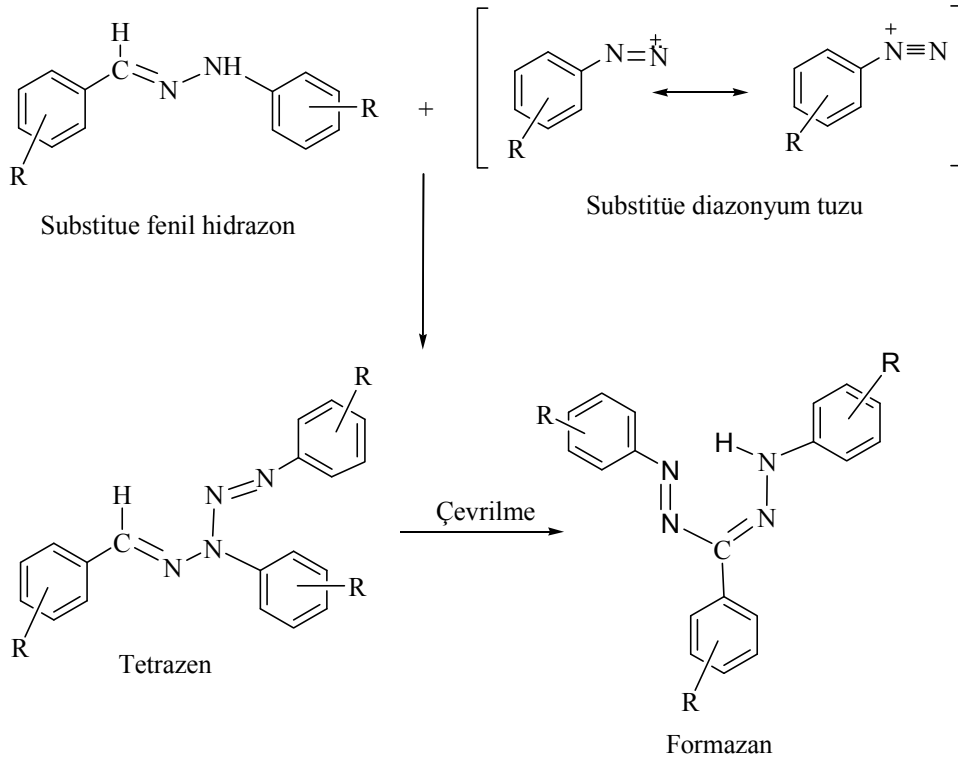


X: -Cl, -Br, NO₃ vb.

Nitröz asitinin düşük sıcaklıkta çözünürlüğünün daha fazla olması ve mineral asitli ortamda, zehirli azot oksitleri açığa çıkma olasılığının, soğukta daha az olması sebebiyle diazolama işlemi 0 °C’de veya daha düşük sıcaklıklarda yapılır. Ayrıca, bu sıcaklıklarda diazonyum bileşikleri daha kararlıdır [26]. Bu yöntemle anilin ve süstitüe anilinler diazolanarak ilgili diazonyum tuzları elde edilmiştir. Tepkime çok hızlı ve ekzotermiktir.

Üçüncü basamak ise süstitüe fenilhidrazon ile diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonudur. Aslında kenetlenme tepkimeleri diazonyum bileşiklerinin, elektron verici atom veya gruplarla etkinleştirilmiş aromatik halka ile azot kaybetmeden bağlanarak azo bileşiklerini oluşturmasıdır. Burada birinci basamakta elde ettiğimiz süstitüe fenilhidrazonlar ile diazonyum tuzunun bazik ortamda reaksiyona girmesi de bir kenetlenme ürünüdür. Süstitüe fenilhidrazonların imin karbonu, imin azotunun ve fenil halkasının indüktif ve mezomerik etkileriyle pozitifleşmiştir. Bu nedenle bu karbona bağlı hidrojen atomu oynaklaşmıştır. Ancak imin azotuna komşu azot atomu üzerindeki hidrojen atomu da aynı nedenlerden dolayı oynak hidrojendir [27]. Bu özelliklerinden dolayı süstitüe fenilhidrazon bileşiği diazonyum katyonu ile etkileştirildiğinde, bir görüşe göre önce imin azotundaki hidrojen üzerinden kenetlenerek tetrazen oluşmasıdır. Daha sonra hemen molekül içinde bir çevrilme ile formazana dönüştüğü düşünülmektedir [27]. Tepkime mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir:





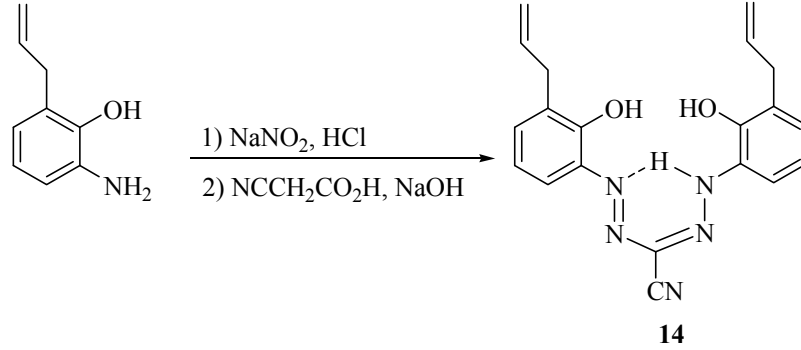
Şekil 2.20. Formazan oluşum mekanizması [27]

Piridinin, ara ürün olan fenilhidrazon bileşiğinde bir proton kaybını sağlamasından dolayı diazo eşleşme reaksiyonlarında güçlü spesifik bir katalizör olduğu bulunmuştur [1]. Diazonyum tuzları ile arilhidrazonların reaksiyonunda çözeltinin pH'ına bağlı olarak farklı ürünler elde edilebilmektedir. Asidik çözeltide, özellikle pH=3'den küçük çözeltilerde halka substitüsyon ürünleri, pH=3-8 arasındaki reaksiyonlarda kararsız, hızlı bir şekilde katı halde bile formazan izomerlerine dönüşebilen parlak sarı renkli ara ürün izole edilmiştir. pH=9'dan büyük çözeltilerde ise yalnızca formazan elde edilmiştir [27].

Formazanların kullanım alanlarının oldukça geniş bir yelpazeye sahip olması, sentezleri ile ilgili farklı çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Katritzky ve arkadaşları, trifenilformazanı yüksek verimle elde edebilmek için, arildiazonyum tuzları ile arilaldehit arilhidrazonların kenetlenmesinde faz transfer katalizörü kullanmışlardır [2]. Abbas, bis-diazonyum tuzları ile siyanoasetik asidi kenetleyerek, taç yapılı makrosiklik siyano formazanları sentezlemiştir [28].

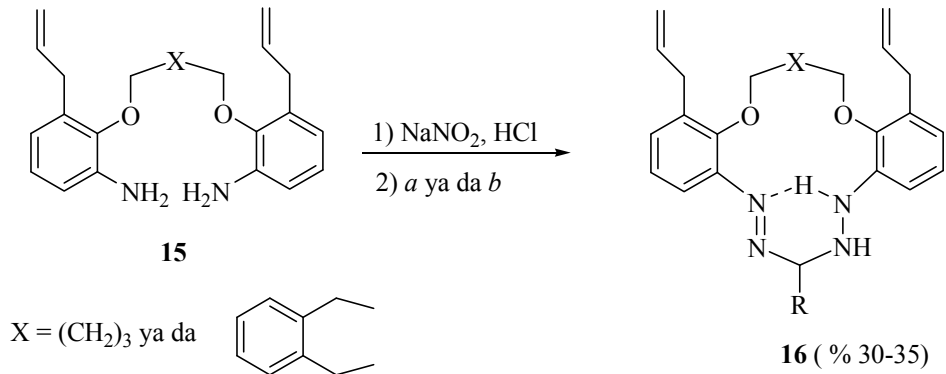
Polimerik makrosikliklerin sentezinde allil-substitüe makrosiklik taç eter-formazanlar geleneksel olmayan bir metotla sentezlenmiştir [29]. Örneğin

bisfenol (**14**) bileşiği, 6-allil-2-aminofenol diazonyum tuzu ile siyanoasetik asit reaksiyonuyla hazırlanmıştır.



Şekil 2.21. Bisfenol (**14**) bileşiğinin sentez yöntemi

Diamin (**15**)'in diazonyum tuzu ile reaktif -CH grubu içeren bileşiklerin azo kenetleme reaksiyonu sonucunda çeşitli makrosiklik formazanlar (**16**) sentezlenmiştir [29].



(a) = NCCH₂CO₂H, Py, Cu(II) (R= CN ise)

(b) = PhCH₂C(O)CO₂H, NaOH, H₂O (R= Ph ise)

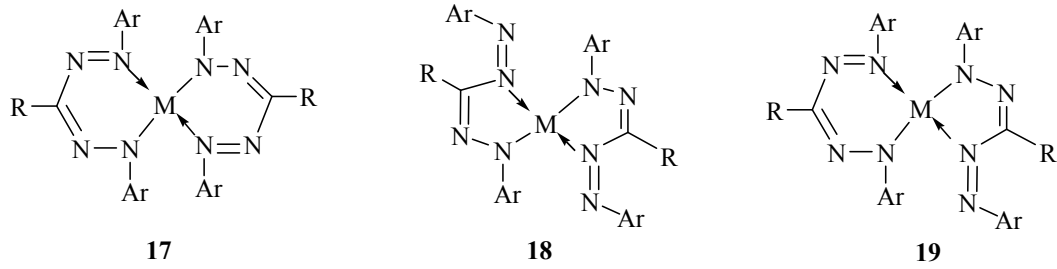
Şekil 2.22. Bileşik (**16**)'nın sentez yöntemi

Son yayınlanan çalışmada [7] makrosiklik formazanların sentezi için metotlar geliştirilmiş; taç eter (crown) formazanların özellikleri ve yapıları NMR, IR, UV-Vis. spektroskopi ve Kütle spektrometri yöntemiyle belirlenmiş, onların reaktiviteleri ve uygulamaları verilmiştir.

2.5. Metaller ile Formazan Kompleksleri: Yapıları ve Uygulamaları

Formazanların kompleks bileşikleri, tetraaza-koordinasyonlu metal şelatların bilinen en iyi sınıfıdır [11,30]. Bu ligandların metal kompleksleri kararlı ve yoğun renklerinden dolayı ilgi çekicidir. Formazan yapısında 1, 3 ve 5 konumlarına bağlı substitüentlerin çeşitliliği formazan ligandlarının donör atom sayılarının artması sonucunda ek kompleksleşme grupları sağlamaktadır.

1,5-Diarilformazanlar ile metallerin reaksiyonunda üç tip bisiklik bileşikler elde edilmiştir. İlk tip, iki altı-üyelik metalosiklik halka (yapı **17**), ikinci tip, iki beş-üyelik halka (yapı **18**), üçüncü tip ise bir altı-üyelik bir de beş-üyelik halka içeren (yapı **19**) yapılarıdır (Şekil 2.23) [8].



Şekil 2.23. Formazanların metal iyonları ile kompleksleşme tipleri

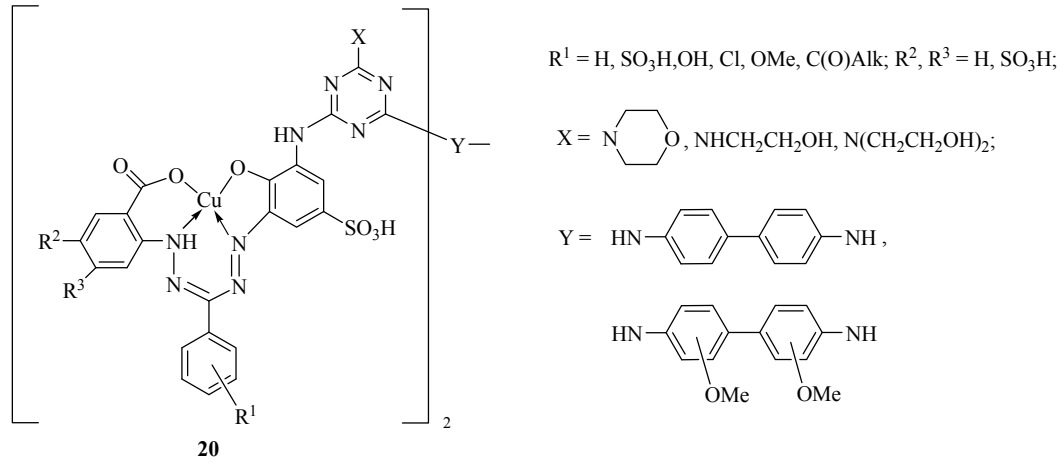
Geçiş metaller ile diamagnetik formazan komplekslerde 5- ve 6-üyelik halkalar ¹³C NMR spektroskopisi yöntemiyle tanımlanmıştır [30]. Çoğunlukla metal formazanatlarda, ligand bir anyon olarak bulunmaktadır. Yalnızca Cu(I)-1,5-difenilformazan kompleks de bakır atomu nötr molekül tarafından koordine edilmiştir (X-ışınları difraksiyon verileri) [30].

Mono- ve binükleer metal formazanlar çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada, benzazoilformazan-nikel komplekslerinin etilenin dimerleşme reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur [31]. 1,5-Diaril-3-ferrosenilformazan kompleksleri içeren yeni homo- ve heterobimetallik katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [32].

İki formazan fragmenti içeren ligandlar polimetallik komplekslerin sentezinde kullanılmıştır [33]. Kobalt, nikel, bakır, manganez, çinko, kadmiyum

ve civa iyonları ve bis[1-fenil-3-(2-hidroksifenil)farmazail]fenileter bileşiği ile tetranükleer kompleksler hazırlanmıştır. Bu komplekslerin spektroskopik ve magnetik çalışmaları sonucunda, Co(II), Cu(II) ve Mn(II) içeren komplekslerin oktahedral ya da bozuk oktahedral yapıda; Ni(II) türevlerinin planar yapıda; Zn(II), Cd(II) ve Hg bileşiklerinin ise tetrahedral yapıda olduğu bulunmuştur [33]. Potansiyometri, kondüktometri, IR spektroskopisi, termogravimetri ve elektrokondüktivite ölçümleri ve magnetik duyarlılık metotları, simetrik 1,5-difenil-3-siyanoformazan ile praseodim, neodim, samaryum gadolinyum, holmiyum, erbium, tulyum ve ytterbium iyonlarının kompleksleşme çalışmalarında kullanılmıştır [34].

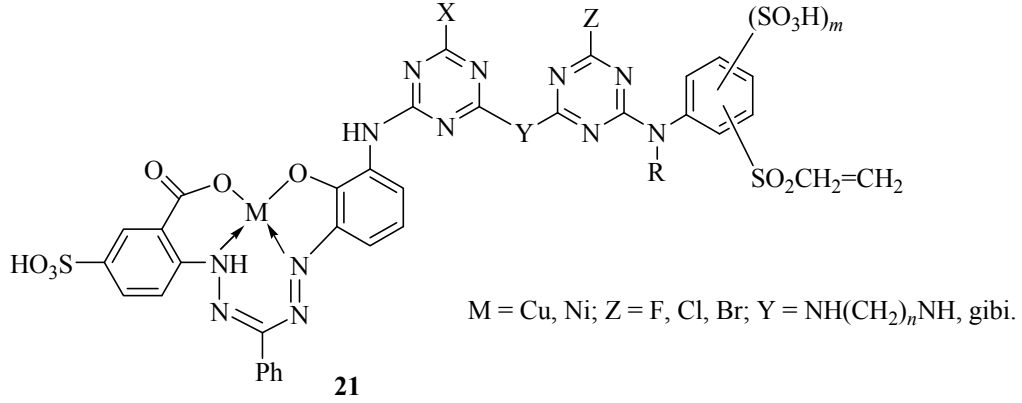
Formazan-metal kompleksler koyu renklerinden dolayı boya olarak kullanılmaktadır. Bazı boyaların temel avantajı iyi renk karakteristiği, ışığa ve suya karşı yüksek direnç göstermeleridir. Boyama teknolojileri ve onların hazırlanması ile ilgili metotların patenti alınmıştır [35-38]. Örneğin, polidentate triarilformazan içeren bakır kompleksleri (20) selüloz materyali için boyar maddeler olarak kullanılmıştır (Şekil 2.24) [8].



Şekil 2.24. Boyar madde olarak kullanılan polidentate triarilformazan (20) yapısı

Farklı konumlarda çeşitli substitüentler içeren aril ve heteroarilformazanlar ile metal kompleksler sentezlenmiş ve selüloz doku, pamuk ve sentetik lifler için umut verici pigmentler olarak patentleri alınmıştır [35-38]. İyi renk özellikleri ile

aktif boyalar olarak gösterilen formazan kompleks (**21**)'in türevleri, doğal-sentetik pamuk ve kenevir için boyar madde olarak patenti alınmıştır [8].

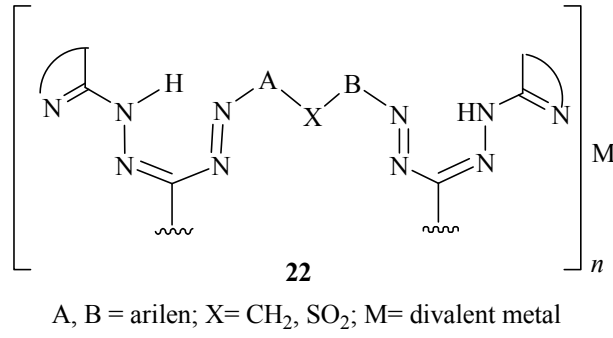


Şekil 2.25. Formazan kompleksler (**21**)'in yapısı

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, çevreye karşı güvenli boyaların geliştirilmesi ve uygulanmalarına yer verilmiştir. Metaller ile formazan kompleksler kromiyum, kobalt ve bakır iyonları yerine demir iyonları kullanılarak sentezlenmiştir [39,40]. 1,5-Diaril-3-siyanoformazanlara bağlı demir kompleksler Fe:Ligand=1:2 oranında sentezlenmiştir [41]. Bu bileşiklerin yapıları ve renk karakteristikleri ¹H NMR, FAB ve elektronik spektroskopi ile çalışılmıştır [41]. Formazan kompleksler yün ve poliamid lifler için asit boyar madde olarak kullanılmış ve bu tip boyaların kimyası tartışılmıştır [42].

Formazan-metal komplekslerin pratik uygulamalarından biri de onların bilgi saklama, kayıt etme materyali olarak kullanımudur [8]. Metal formazanların bir serisinde optik kayıt etme özellikleri ve yapıları Japonlar tarafından alınan patentlerde tanımlanmıştır [43-46]. Maksimum absorpsiyon 700-750 nm'de boya içeren kayıt tabakaları, yüksek ışık ve depolama kararlılığı ile karakterize edilmiştir ve elektronik kayıt cihazında (CD) kayıt bilgi için kullanılmıştır [8].

Heterosiklik azot içeren formazan birimine sahip metal kompleks (**22**) türevlerinin patenti alınmıştır [47]. Kompleks (**22**)'nin türevleri, yüksek ışık direnci ve iyi depolama özelliğinden dolayı elektronik kayıt cihazında (DVD) kayıt için kullanılmıştır [47].



Şekil 2.26. Formazan kompleks (22) bileşiğinin yapısı

Optik elementler olarak metal formazanlarla ilgili çok sayıda patent alınmıştır [8]. Siyanin, ftalosiyanın ve formazan türevlerini içeren bir karışım yüksek ışık ve depolama kararlılıklarına sahip materyallerin üretiminde kullanılmıştır [8]. Bazı formazan kompleksler elektronik kayıt cihazının (CD) ticari üretiminde kullanılmıştır [8].

2.6. Formazan Türevlerinin Uygulama Alanları

Formazanlar yapılarına bağlı olarak mavi, turuncu, kırmızıdan koyu morumsu siyaha doğru giden yoğun renkleri ile karakteristiktir. Ciba-Geigy ilk defa 1949 yılında boyar madde olarak, doğal ipekte kullanmak için bazı formazanların patentini almışlardır [48]. Bu tarihten sonra, hem formazanlar hem de bunların metallerle oluşturdukları kompleks bileşikler, tekstil elyaf boyamacılığında önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca formazanların polidentate ligandlar olarak ticari metaller ile kompleksleri sentezlenmiş ve onların termogravimetrik analiz, ayrışma sabiti, denge sabiti ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir [49,50].

İbrahim ve arkadaşları, halka kapama yoluyla (RCM) yüksek derecede stereoseçiciliğe sahip olan Z-konfigürasyonda olefinik makrosiklik crown-formazanlar sentezlemişlerdir [51]. Bazı makrosiklik formazanların sezyum iyon seçici elektrotların taşınması kadar, lityumun spektrofotometrik belirlenmesindeki davranışları da çalışılmıştır. Elwahy ve Abbas çalışmalarında tris(crown formazan) moleküllerini sentezlemişlerdir [52].

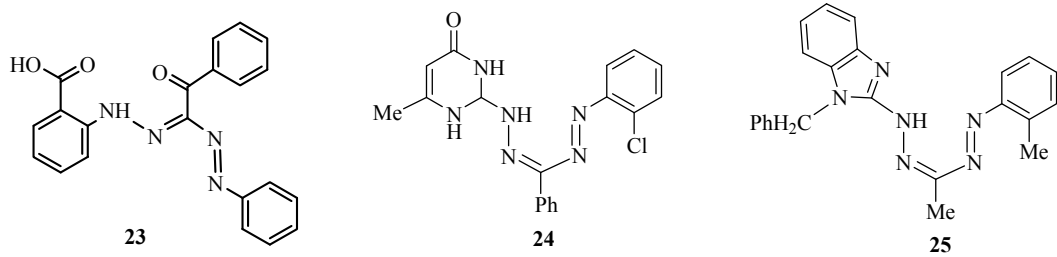
Son yapılan çalışmalarda, çeşitli metallerin mikrokantitatif belirlenmesi için analitik ayıraç olarak formazanların pratik uygulamaları tartışılmıştır. Bu nedenle, 1,5-bis(2-karboksifenil)-3-fenilformazan diğer metal iyonların varlığında bakır iyonlarının spektrofotometrik olarak belirlenmesi için kullanılmıştır [53]. Cevherde, bakır bileşiminin belirlenmesi için bakır iyonları ile 1-(2-hidroksi-5-sülfofenil)-3-(2-hidroksifenil)-5-(3,5-dibromo-2-ridil)formazan yüksek derecede hassas renk reaksiyonu çalışılmıştır [8]. 1-(2-Arsenofenil)- ve 1-(2-karboksifenil)-3-benzoil-5-fenilformazan (**23**) ile metallerin renkli kompleks oluşumuna dayanan divalent kobalt, bakır ve paladyum iyonlarının spektrofotometrik olarak belirlenmesi için basit, hızlı ve doğru metotlar geliştirilmiş ve alaşımlarda bakır iyonlarının kantitatif tayini çalışılmıştır [54,55]. Karboksifenilformazan (**23**) EDTA ile kobalt, bakır ve paladyumun spektrofotometrik titrasyonunda indikatör olarak kullanılmıştır. Heterilformazanların serilerinde, 1-(2-hidroksi-5-nitrofenil)-3-izopropil-5-(benzokzazol-2-il)formazan Sc(III) iyonlarının belirlenmesi ve önderiştirme için yeni bir ekstraktant olarak bulunmuştur [56]. Bu bileşiklerin farklı metaller varlığında Sc(III) belirlenmesi için yüksek derecede seçici olduğu bildirilmiştir [56]. Yapılan bir çalışmada, 1-(2-hidroksi-5-nitrofenil)-3-etil-5-(benzokzazol-2-il)formazan bileşiği kurşun iyonunun, önderiştirme ve fotometrik olarak belirlenmesi için seçici bir ayıraç olarak kullanılmıştır [57].

Formazanlarda akış enjeksiyon analiz (FIA) yöntemi daha çok kullanılmaktadır. Multi bileşimli karışımların spektrofotometrik belirlemede, 1-(2-karboksifenil)-3-fenil-5-(2-hidroksi-5-sülfofenil)formazanın kromojenik ayıraç olarak eşzamanlı çinko, bakır ve kobalt iyonlarının ($0,2-1,9 \mu\text{g mL}^{-1}$ arası konsantrasyonda) belirlenmesi için kullanılmıştır [58]. Bu yöntem kan serumu, veteriner preparatlar [58] ve bitkilerde [59] bakır ve çinko iyonlarının belirlenmesi için çalışılmıştır.

1,5-Bis(2-hidroksi-5-sülfofenil)-3-siyanoformazan kullanılarak suda bakır iyonlarının belirlenmesi için bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir [8]. Hızlı bir spektrofotometrik metot, setilpiridinyum klorür varlığında ligand olarak 3-asetil-1,5-diarilformazanlar kullanılarak biyolojik maddeler ve farmakolojik preparatlarda çinkonun belirlenmesi için tanımlanmıştır [60].

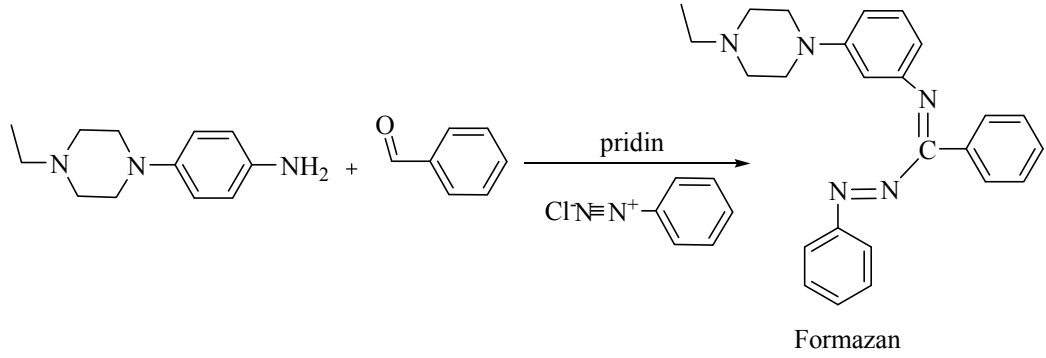
Metallerle kompleks oluşturma yeteneğine sahip formazanlar bazı elektrokimyasal tekniklerde de kullanılmaktadır. Bu amaçla, metaller ile yedi tane heterilformazanların kalın-film karbon içeren modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışları çalışılmıştır. Elektrot yüzeyinde oluşan kompleks bileşiklerin bileşimleri ve onların kararlılık sabitleri belirlenmiştir. Örneğin, 1-(2-klorofenil)-3-fenil-5-(6-metil-4-okso-3,4-dihidroprimidin-2-il)formazan (**24**)'ün analiz sonucunda, yüksek yeniden üretilebilirliği ve Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarını düşük algılama yeteneği ile ilgili sınırlamalarından dolayı karbon içeren modifiye elektrotların yüksek hassasiyet sağladığı gösterilmiştir [61,62].

Yapılan bir çalışmada, 1-(*o*-Tolil)-3-metil-5-(1-benzilbenzimidazol-2-il)formazan (**25**) ile civa içermeyen kalın film grafit içeren modifiye edilmiş elektrot katodik ters voltametrik metot tarafından Mn(II) iyonlarının belirlenmesi için önerilmiştir. Bu elektrot ile Mn(II) iyonunun belirlenmesi sınırı $0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$ dir; önderiştirme zamanı ise 60 s'dir. Çözeltide bu konsantrasyonda Mn(II) nin analitik sinyali 0,1 ile $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ arasında doğrusaldır. Bu yöntem doğal ve içme sularında Mn(II) iyonlarının belirlenmesi için kullanılmıştır [63].



Şekil 2.27. Formazan (**23**), (**24**) ve (**25**)'nolu bileşiklerin yapıları

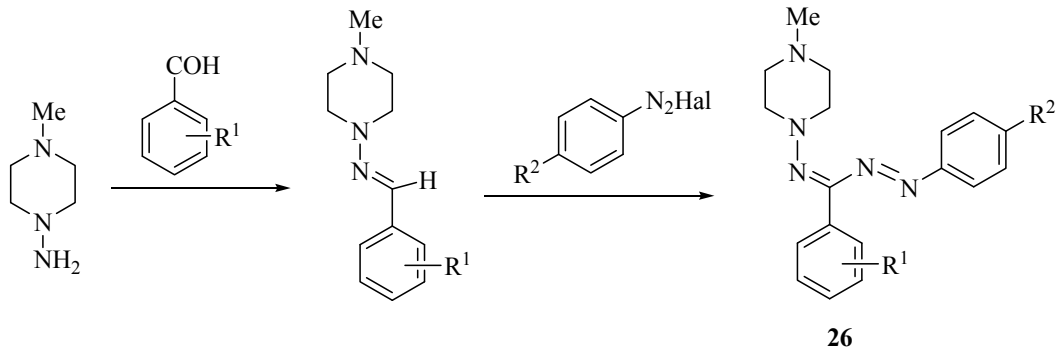
Formazanlar önemli medikal uygulamalara, formazanların yükseltgenme reaksiyonu sonucunda elde edilen tetrazolyum tuzları ise hayati öneme sahip olan bileşiklerdir. Heterosiklik hidrazonlar ise antiviral, anti-mikrobiyal anti-inflamatuvar, antifungal, antikanser, anti HIV gibi biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir [64,65]. Bazı formazanların antiüremik [66] ve anti-Parkinson olarak etki gösterdiği bulunmuştur [64]. Marjadi ve arkadaşları bazı yeni formazan türevleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 2.27) [67].



Şekil 2.28. Sentezlenen formazan bileşiği

Formazanlar yapılarında bulunan süstitüe grupların çeşitliliğinden dolayı biyolojik aktif maddeler için bir araştırma konusu olmuştur. Bu nedenle bir seri 1-aril-3-(3,4,5-trimetoksifenil)-5-(3-nitrobenzoil)formazanlar sentezlenmiş ve bu moleküllerin antibakteriyel, antitüberküler ve antifungal aktiviteleri araştırılmıştır [68]. 2-Klorofenotiazinin içeren formazanların antiinflamatuvar olarak kullanıldığı bulunmuştur [69].

Piperazin içeren formazan (26)'nın türevleri sentezlenmiş ve bunların biyolojik aktiflikleri incelenmiştir. Bileşik (26)'nın türevleri *Staphlococcus aureus* ve *Mycobacterium H₃₇R_v*'e karşı bakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [70].

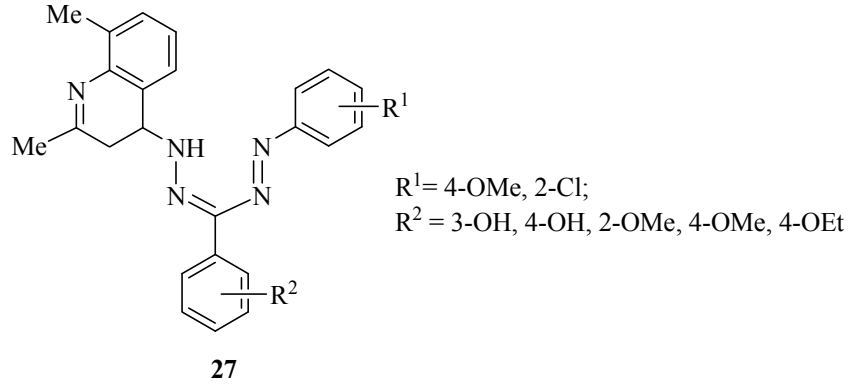


R¹= 2-OH, 3-OMe, 4-OH; R² = 2-OMe, 3-OH, 4-OH, 4-OMe

Şekil 2.29. Formazan (26)'nolu türevlerinin yapısı

1,8-Naftitridinil içeren formazanların sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin antibakteriyel etkileri Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı incelenmiştir [71].

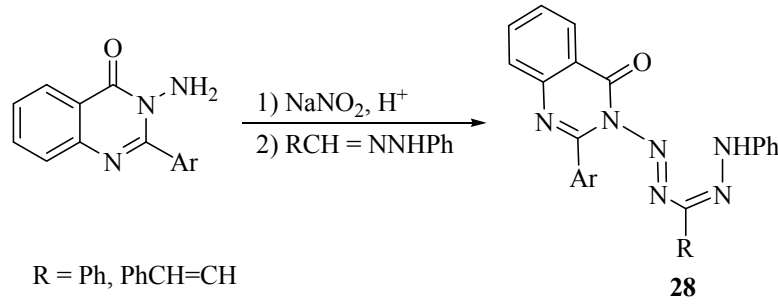
Yapılan bir çalışmada sentezlenen kinolinildiarilformazanların (27) birkaçının tuberculostatic (*Mycobacterium* H₃₇R_v) ve antibakteriyel (*E. coli*, *B. subtilis*, *S. paratyphi* B) aktiviteleri test edilmiştir [72].



Şekil 2.30. Kinolinildiarilformazanların (27) yapısı

p-Toluensülfamid içeren bazı formazanlar sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yüksek fungisidal (mantar öldürücü) aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [73].

Bir seri 1-[2-aril-4-okso-(3*H*)-quinazolin-3-il]-5-enilformazanlar (28) sentezlenmiş ve bu bileşiklerin *Vaccinia* viruse karşı biyolojik aktivitesi incelenmiştir [65].



Şekil 2.31. 1-[2-Aril-4-okso-(3*H*)-quinazolin-3-il]-5-enilformazanlar (28) yapısı

Formazan türevlerinin ve onların tetrazolyum tuzlarının (tetrazolyum tuzları, 1,5-di- ve 1,3,5-trisubstitüe formazanların oksidasyonuna bağlı olarak oluşmaktadır) antiviral, antibakteriyel ve fungisidal etkileri çalışılmıştır [74,75].

Bazı çalışmalarda, formazanların yapısında farmakofor (ilaç etkin) grupların belirlenmesi ile biyolojik aktiviteye sahip formazanlar sentezlenmiştir. 1-Fenil-3-[2-metoksi-4-*N,N*-bis(2-siyanoetil)-aminofenil]-5-arilformazanların antikanser ve anti-HIV aktiviteleri test edilmiştir [76]. Başka bir çalışmada, 3-[2-metil-4-*N,N*-bis(2-siyanoetil)-aminofenil]-grubu içeren formazanlarda aynı aktiviteler incelenmiştir [77]. *p*-Tolilhidrazin içeren formazanlar da sentezlenmiş, fakat bu bileşiklerin biyolojik aktivitelere karşı inaktif olduğu bulunmuştur [78,79].

Benzensülfamid grupları içeren bir seri formazanlar sentezlenmiş ve onların fungisidal aktiviteleri dahil bazı biyolojik özellikleri incelenmiştir [66].

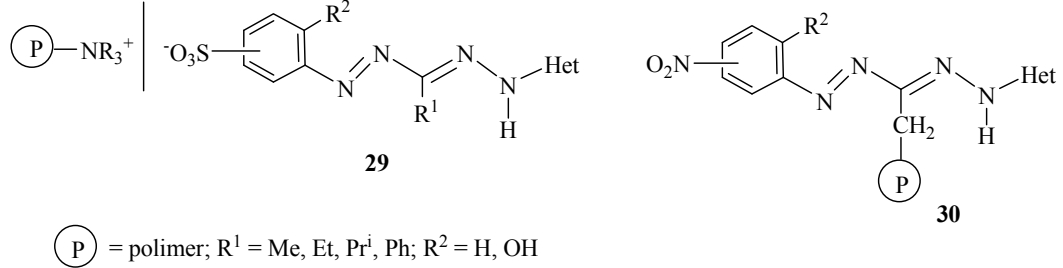
3-Konumunda indol içeren heteroaril formazanların doğum kontrol düzeltme özelliklere sahip olduğu bulunmuştur [80]. 6-Substitüe indol-3-karbaldehit ile (1-naftil)asetohidrazit reaksiyonu ve onların arildiazonyum tuzları ile eşleşme reaksiyonu sonucunda sentezlenen indol-il-formazanların zayıf antiviral aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [81].

Formazan birimleri içeren polimerik materyaller hazırlanmış ve özellikleri bir Reviewde tanımlanmıştır [8,82]. 1- ve 3-Konumunda stiren kalıntısı içeren formazanlar anyonik ya da radikalik polimerizasyonla hazırlanmıştır. Bazı polimerik formazanlar MN_4 koordinasyon birimi ile şelatların sentezi için kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada, bazı poli(*m*-akroleinfenilformazanlar)'ın ağır metallerin ekstraksiyonunda, Ni(II) ve Co(II) iyonları ile etkileşmezken Cu(II) ve UO_2 (II) iyonları için ise etkin seçici iyon değiştirici olduğu bulunmuştur [8,82].

Ostrovskaya ve arkadaşları tarafından hetarilformazanlar ile selülozun modifikasyonu tanımlanmıştır [8,83]. Bu çalışmada bazı heteroarilformazanların selüloz türevlerinin, pratik uygulamaları ve immobilizasyon (sabitleştirme) için farklı metotlar içermektedir. Yeni indikatör maddesi olarak kullanılan heteroarilformazanil-6- α -selüloz yüksek hassas kromojenik iyon-değiştirici polimerik ayraç olarak önerilmiştir [8,84]. Bunlar dönüşümlü kompleksleşme, renk ve redoks reaksiyonlarının bileşimi ile karakterize edilmiştir.

Bazı makalelerde anyon değiştiricilerde heteroarilformazanların immobilizasyon sonuçları tanımlanmıştır. Modifiye edilmiş iyon değiştiriciler

olarak (29) ve (30)'nolu bileşikler kondenzasyon ve iyon değişimiyle hazırlanmıştır.



Şekil 2.32. Formazan birimi içeren (29) ve (30)'nolu polimerlerin yapısı

Örneğin, modifiye edilmiş anyon değiştirici benzokzazoilformazan (29) Ti(IV) ve Zr(III) içeren çözeltide seçici olarak Sc(III) iyonlarını bağlar. Bileşikler (29) ve (30), düşük konsantrasyonlu asidik çözeltide bakır ve nikelin ayrılmasında ve çinko(II) ve kadmiyum(II)'nin varlığında civa(II)'nin seçici izolasyonunda kullanıldığı bildirilmiştir [85-87].

Son yıllarda formazanlarla ve onların uygulama alanları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Formazanların ve onların komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri çalışılmıştır [88-90].

Yapılan bir çalışmada, bazı amit zinciri içeren formazanlar sentezlenmiş ve bu bileşiklerin antifungal ve antibakteriyel aktiviteleri araştırılmıştır [91].

Formazan türevlerinin hidroklorik asitte yumuşak çeliğin korozyona karşı inhibisyonu etkisi çalışılmıştır. Bu bileşiklerin korozyon inhibisyonu, inhibitorlerin yapıya bağlı olarak elektron verici özelliklerinin neden olduğu açıklanmıştır [92].

Pervova ve ark. 1-(2(4)-klorofenil)benzoilformazanlar ile Ni(II) ve Fe(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin koordinasyon geometrisini incelemişlerdir [93].

Formazanlar bazı yeni heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [94]

Samel ve Pai, bir seri urasil içeren formazanlar sentezleyerek bu moleküllerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir [64].

Nadendla ve Babu tarafından yapılan bir çalışmada, quinazolin halkası içeren bir seri formazan sentezleyerek bu moleküllerin antimikrobiyal ve analjezik aktivitelerini incelemişlerdir [95].

Zaidman ve ark. bir seri polidentate bis formazanlar sentezlemişler ve bunların mono- ve binükleer metal komplekslerinin katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [96].

Quinazolin substitüe formazanlar sentezlenmiş bu bileşiklerin insektisidal aktiviteye (böcek öldürücü) sahip oldukları bildirilmiştir [97].

Son yayınlanan çalışmalarda, yeni formazan türevleri sentezlenmiş ve bunların antitüberküloz [98], antibakteriyal [99], antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir [100].

Singh ve ark. tarafından yapılan çalışmada, bazı formazan türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin antifungal ve antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir [101].

Tez kapsamında sentezlenen bazı formazan türevlerinin elektrokimyasal davranışları çalışılmış ve süperkapasitör özellik gösterdiği bulundu.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal ve Yöntem

3.1.1. Aletler ve Analizler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırma işlemlerinde ince tabaka kromatografisinde, DC Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) silikajel tabakalar ile Camag (254-366 nm) UV lamba, kolon kromatografisinde Sigma Silica gel 60 (63-200 µm) ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin uzaklaştırılmasında, Buchi model döner buharlaştırıcı kullanıldı.

Elde edilen saf maddelerin erime noktaları açık kapiler tüplerle bölümümüzdeki Sonya Gallenkamp erime noktası cihazında belirlendi. Elementel analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezindeki, LECO CHNS-932 Elemental Analyzer cihazı ile yapıldı.

FTIR (Infrared) analizleri Fizik Bölümünde bulunan Bruker IFS 66 v/S FT-IR spektrometresinde KBr disk ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı.

¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları AÜBİBAM'da Bruker 500 MHz UltraShield ve TÜBİTAK Araştırma Merkezinde (MAM), Bruker AVANCE 500 MHz NMR Spektrometre cihazlarıyla CDCl₃ ve DMSO-*d*₆ içinde alındı.

Kütle spektrumları, AÜBİBAM'da Agilent 1100 Series LC/MSD Trap VL&SL cihazı ile alındı.

UV-Vis. spektrofotometre analizleri bölümümüzdeki SHIMADZU UV-3150 UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı ile yapıldı.

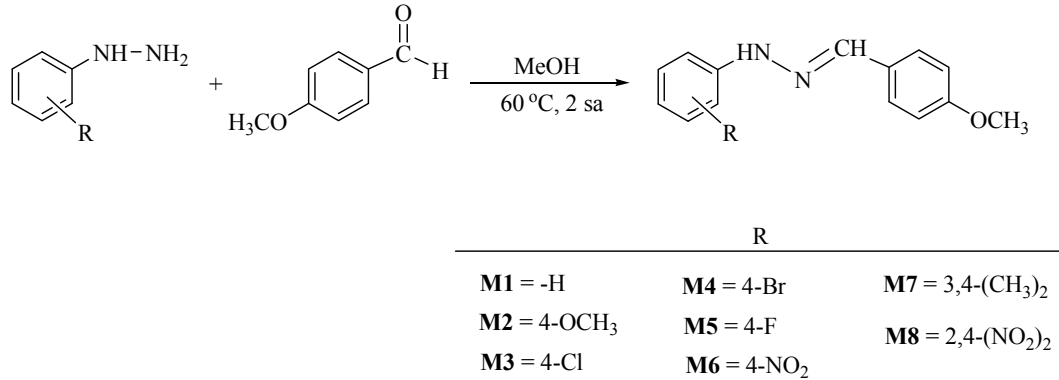
Floresans spektrumları bölümümüzdeki Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Varian) cihazı ile alındı.

Maddelerin sentezi sırasında bölümümüzdeki laboratuvarında bulunan ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, etüv v.b. gibi donanım ile çeşitli cam malzemeler kullanıldı.

Bu çalışmada bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan analitik saflıktaki maddeler ve çözücüler yeniden saflaştırılmadı.

3.2. Başlangıç Maddesi Olan Substitüe Fenilhidrazon Türevlerinin Sentezi

Başlangıç maddesi olarak kullanılacak yeni substitüe fenilhidrazon türevleri, substitüe fenilhidrazin bileşikleri ile 4-metoksibenzaldehitin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Substitüe fenilhidrazon türevlerinin genel sentez reaksiyonu

3.2.1. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-fenilhidrazin (M1)

Fenilhidrazin 1,09 g (10 mmol, 0,9 mL, d=1,099 g/mL) 25 mL metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 25 mL metanol de çözünen 1,36 g (1,12 g/mL, 10 mmol) 4-metoksibenzaldehit damlatma hunisi ile damla damla eklendi. Ekleme bittikten sonra yaklaşık 2 saat 60 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, karışım soğutuldu. Çöken sarı renkli madde süzüldü ve kurutuldu. Ham ürün MeOH'de yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Parlak sarı renkli kristal elde edildi. R_f: 0,65; E.n.: 130-131 °C; verim: 2,21 g (% 97,8).

3.2.2. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-metoksifenil)hidrazin (M2)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,38 g (10 mmol) 4-metoksifenilhidrazin, 1,36 g (10 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehit ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün

metanol'de parlak krem renkli kristal elde edildi. R_f : 0,53 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 138-139 °C; verim:2,11 g (% 82,8).

3.2.3. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-klorofenil)hidrazin (M3)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,00 g (7 mmol) 4-klorofenilhidrazin, 0,95 g (7 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehyt ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol'de parlak beyaz renkli kristal elde edildi. R_f : 0,56 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 159-160 °C; verim:1,40 g (% 76,9).

3.2.4. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-bromofenil)hidrazin (M4)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,00 g (5,4 mmol) 4-bromofenilhidrazin, 0,73 g (5,4 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehyt ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol'de parlak krem renkli kristal elde edildi. R_f : 0,59 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 158-159 °C; verim:1,30 g (% 79,8).

3.2.5. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-fulorofenil)hidrazin (M5)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,26 g (10 mmol) 4-fulorofenilhidrazin, 1,36 g (10 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehyt ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol'de parlak açık kahverenkli kristal elde edildi. R_f : 0,62 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 140-141°C; verim:2,03 g (% 83,2).

3.2.6. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(4-nitrofenil)hidrazin (M6)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,00 g (6,5 mmol) 4-nitrofenilhidrazin, 0,88 g (6,5 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehyt ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün

metanol'de parlak koyu kırmızı renkli kristal elde edildi. R_f : 0,29 (Etilasetat: n-Hekzan (1:2)); E.n.: 164-165 °C; verim:1,32 g (% 74,6).

3.2.7. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(3,4-dimetilfenil)hidrazin (M7)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,36 g (10 mmol) 3,4-dimetilfenilhidrazin, 1,36 g (10 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehit ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol'de parlak açık kahverenkli kristal elde edildi. R_f : 0,74 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 104-106 °C; verim:2,10 g (% 83).

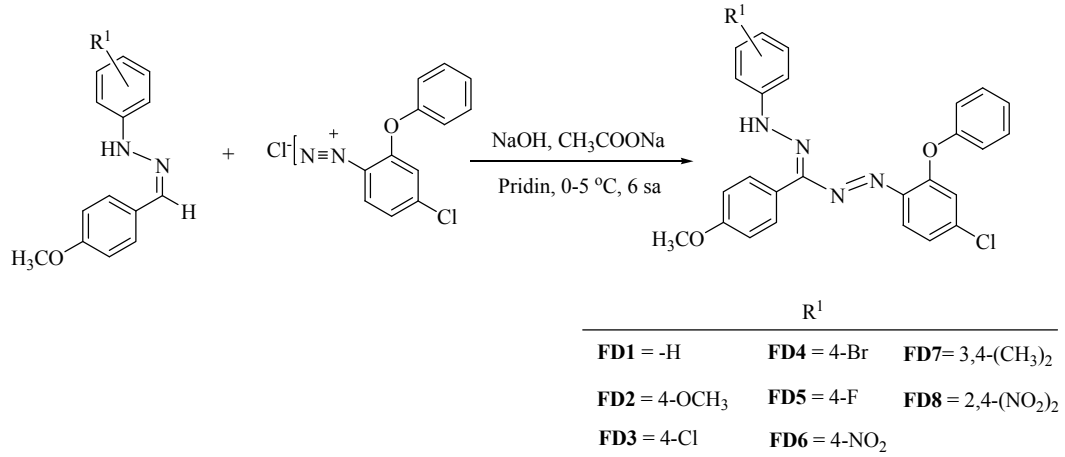
3.2.8. 1-(4-Metoksibenziliden)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin (M8)

Bileşik (M1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre sentezlendi. Bu reaksiyonda, 1,98 g (10 mmol) 2,4-dinitrofenilhidrazin, 1,36 g (10 mmol, 1,123 g/mL) 4-metoksibenzaldehit ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol'de parlak turuncu renkli kristal elde edildi. R_f : 0,68 (Etilasetat:n-Hekzan (1:2)); E.n.: 258-260 °C; verim:2,65 g (% 83,8).

3.3. Yeni Formazan Türevlerinin Sentezi

3.3.1. FD(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem

Substitüe fenilhidrazon türevleri ile 4-kloro-2-fenoksibenzenamin diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonu ile 8 tane yeni formazan türevi sentezlendi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. FD(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu

3.3.1.1. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilformazan (FD1)

İlk önce diazonyum tuzu elde edildi. 0,96 g (4,4 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin 50 mL'lik bir balona alınıp 10 mL sulu HCl'de çözüldü. Karışım buz-tuz banyosunda 0 °C ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 5 mL su içerisinde 0,30 g (4,4 mmol) NaNO₂ çözeltisi 1 saat boyunca damla damla eklendi. Reaksiyon yaklaşık 2 saat 0-5 °C de karıştırıldı. Diğer taraftan sentezlediğimiz (M1) bileşiği 1,0 g (4,4 mmol) 250 mL'lik balona alınarak, 20 mL piridin içerisinde çözüldü ve üzerine 1,0 g sodyum asetat ile 2,0 g NaOH 25 mL suda çözülerek ilave edildi. Bu karışıma hazırladığımız diazonyum tuzu, çözeltinin sıcaklığı 5 °C yi geçmeyecek şekilde damla damla 1 saat boyunca eklendi. Diazonyum tuzunun eklenmesi bittikten sonra karışım 0 °C de 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, üzerine 20 mL buzlu su eklendi. Mor renkli katı madde çöktü. Katı madde süzöldükten sonra piridini uzaklaştırmak için su ile yıkandı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Saf ürün parlak koyu mor renkli elde edildi. R_f: 0,63 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 176-177 °C; verim: 1,65 g (% 82) [102].

3.3.1.2. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-1,3-bis(4-metoksifenil)formazan (FD2)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemeye göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (5,9 mmol) (M2) bileşiği ve 1,29 g (5,9 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu kırmızı toz halinde elde edildi. R_f : 0,48 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 164-166 °C; verim: 1,68 g (% 59).

3.3.1.3. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-klorofenil)formazan (FD3)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemeye göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,2 g (4,6 mmol) (M3) bileşiği ve 1,01 g (4,6 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün mor renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,80 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 164-166 °C; verim: 1,64 g (% 72,6).

3.3.1.4. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-bromofenil)formazan (FD4)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemeye göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,2 g (3,9 mmol) (M4) bileşiği ve 0,86 g (3,9 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu mor renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,75 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 177-178 °C; verim: 1,81 g (% 86,2).

3.3.1.5. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-fulorofenil)formazan (FD5)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemeye göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,2 g (3,9 mmol) (M5) bileşiği ve 0,86 g (3,9 mmol) 4-kloro-2-

fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,71 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 158-160 °C; verim: 2,18 g (% 70,3).

3.3.1.6. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(4-nitrofenil)formazan (FD6)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (5,5 mmol) (M6) bileşiği ve 1,22 g (5,5 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün siyah renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,86 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 211-213 °C; verim: 1,60 g (% 57,6).

3.3.1.7. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(3,4-dimetilfenil)formazan (FD7)

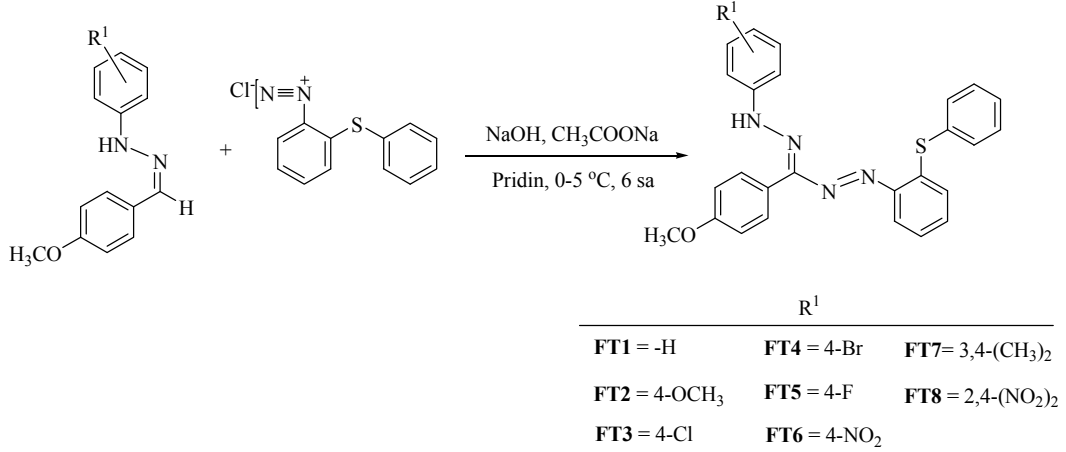
Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (5,9 mmol) (M7) bileşiği ve 1,30 g (5,9 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,70 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 173-175 °C; verim: 1,78 g (% 62,2).

3.3.1.8. 5-(4-Kloro-2-fenoksifenil)-3-(4-metoksifenil)-1-(2,4-dinitrofenil)formazan (FD8)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (4,7 mmol) (M8) bileşiği ve 1,04 g (4,7 mmol) 4-kloro-2-fenoksibenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu kahverenkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,68 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 192-193 °C; verim: 1,26 g (% 48,7).

3.3.2. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem

Bu seri formazanlar, substitüe fenilhidrazon türevleri ile 2-(feniltiyo)benzenamin diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonuyla sentezlendi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu

3.3.2.1. 3-(4-Metoksifenil)-1-fenil-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT1)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,0 g (4,4 mmol) (M1) bileşiği ve 0,88 g (4,4 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün mor renkli toz halinde elde edildi. R_f: 0,61 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 126-127 °C; verim: 1,82 g (% 94,3).

3.3.2.2. 1,3-Bis(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT2)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (5,8 mmol) (M2) bileşiği ve 1,18 g (5,8 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Madde yağimsı oluştu. Ürün eter ile karıştırıldığında siyah renkte katı madde elde edildi. Ham ürün kolon kromatografi yöntemiyle n-Hekzan:Etilastat:CHCl₃ (5:1:2) çözücü karışımında

saflaştırıldı. Saf madde morumsu siyah renkli elde edildi. R_f : 0,83 (n-Hekzan:Etilasetat:CHCl₃ (5:1:2)); E.n.: 258-260 °C; verim: 1,94 g (% 70,8).

3.3.2.3. 1-(4-Klorofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT3)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,03 g (3,9 mmol) (M3) bileşiği ve 0,79 g (3,9 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,83 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 145-146 °C; verim: 1,71 g (% 86,1).

3.3.2.4. 1-(4-Bromofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT4)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,0 g (2,9 mmol) (M4) bileşiği ve 0,59 g (2,9 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün mor renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,66 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 145-147°C; verim: 1,39 g (% 81,8).

3.3.2.5. 1-(4-Fulorofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT5)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,2 g (4,9 mmol) (M5) bileşiği ve 0,98 g (4,9 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirildi. Daha sonra madde n-hekzan:etilasetat (5:1) çözücü karışımında kolon kromatografi yöntemiyle saflaştırıldı. Saf ürün parlak koyu kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,64 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 125-127 °C; verim: 1,52 g (% 62,5).

3.3.2.6. 1-(4-Nitrofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT6)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,0 g (3,7 mmol) (M6) bileşiği ve 0,89 g (3,7 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün siyah renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,79 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 187-189 °C; verim: 0,96 g (% 54).

3.3.2.7. 1-(3,4-Dimetilfenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT7)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,2 g (4,7 mmol) (M7) bileşiği ve 0,95 g (4,7 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,67 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 126-128 °C; verim: 1,56 g (% 71).

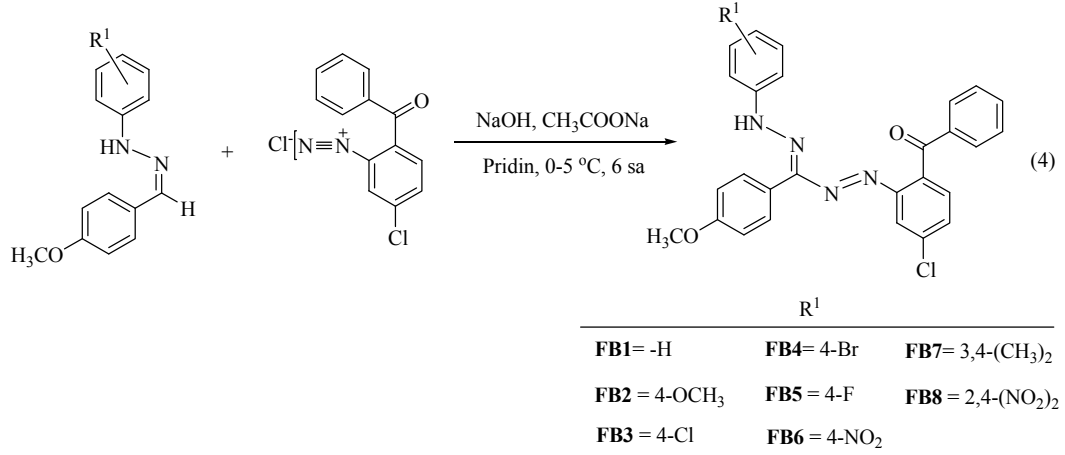
3.3.2.8. 1-(2,4-Dinitrofenil)-3-(4-metoksifenil)-5-(2-(feniltiyo)fenil)formazan (FT8)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (4,7 mmol) (M8) bileşiği ve 0,95 g (4,7 mmol) 2-(feniltiyo)benzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün parlak kahverenkli elde edildi. R_f : 0,75 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 207-208 °C; verim: 1,33 g (% 53,2).

3.3.3. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin Sentezi İçin Genel Yöntem

Bu seri formazanlar, substitüe fenilhidrazon türevleri ile 2-benzoil-5-klorobenzenamin diazonyum tuzu bileşiğinin kenetlenme reaksiyonuyla sentezlendi (Şekil 3.4).





Şekil 3.4. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin genel sentez reaksiyonu

3.3.3.1. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilformazan (FB1)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,0 g (4,4 mmol) (M1) bileşiği ve 1,02 g (4,4 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün bordo renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,64 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 161-162 °C; verim: 1,13 g (% 55).

3.3.3.2. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1,3-bis(4-metoksifenil)formazan (FB2)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,31 g (5,16 mmol) (M2) bileşiği ve 1,2 g (5,16 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün lacivert renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,54 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 178-180 °C; verim: 1,60 g (% 62,5).

3.3.3.3. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB3)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,80 g (3,07 mmol) (M3) bileşiği ve 0,71 g (3,07 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün mor renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,82 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.:163-164 °C; verim: 1,28 g (% 82,6).

3.3.3.4. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-bromofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB4)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (4,9 mmol) (M4) bileşiği ve 1,14 g (4,9 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirildi. Daha sonra ürün n-hekzan:etilasetat (5:1) çözücü karışımında kolon kromatografi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürün parlak koyu mor renkli elde edildi. R_f : 0,71 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 163-165 °C; verim: 1,57 g (% 58,4).

3.3.3.5. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-fluorofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB5)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,25 g (5,12 mmol) (M5) bileşiği ve 1,18 g (5,12 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirildi. Daha sonra madde n-hekzan:etilasetat (5:1) karışımında kolon kromatografi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürün mor renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,68 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 175-177 °C; verim: 1,68 g (% 67,7).

3.3.3.6. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(4-nitrofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB6)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,34 g (4,9 mmol) (M6) bileşiği ve 1,14 g (4,4 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün siyah renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,75 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 191-192 °C; verim: 1,26 g (% 49,6).

3.3.3.7. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(3,4-dimetilfenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB7)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (5,9 mmol) (M7) bileşiği ve 1,36 g (5,9 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün koyu kırmızı renkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,63 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 164-166 °C; verim: 1,82 g (% 62,1).

3.3.3.8. 5-(2-Benzoil-5-klorofenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-3-(4-metoksifenil)formazan (FB8)

Bileşik (FD1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,59 g (5,8 mmol) (M8) bileşiği ve 1,36 g (5,8 mmol) 2-benzoil-5-klorobenzenamin kullanıldı. Ham ürün metanol'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün kahverenkli toz halinde elde edildi. R_f : 0,79 (n-Hekzan:Etilasetat (5:1)); E.n.: 228-230 °C; verim: 1,45 g (% 51,8).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmanın ilk aşamasında, öncelikle formazanların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullandığımız 8 tane yeni substitüe fenilhidrazon türevleri (**M(1-8)**) sentezlendi. Sentezlenen **M(1-8)**'nolu başlangıç maddeleri % 75-98 arasında değişen yüksek verimde elde edildi. Yapıları FTIR spektroskopi yöntemiyle aydınlatıldı.

İkinci aşamada, sentezlediğimiz 8 farklı başlangıç maddesi ile 4-kloro-2-fenoksibenzenamin, 2-(feniltiyo)benzenamin ve 2-benzoil-5-klorobenzenamin bileşiklerinden elde edilen 3 farklı diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonu sonucunda **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu 24 tane yeni formazan türevi sentezlendi. Elde edilen diazonyum tuzlarının kararlılıklarına göre sentezlenen formazan türevlerinin verimleri değişmektedir. 2-Benzoil-5-klorobenzenamin diazonyum tuzunun yapısında elektron çekici karbonil grubu olduğundan dolayı diğer elde ettiğimiz diazonyum tuzlarına göre nispeten daha kararsızdır, bu nedenle genel olarak **FB(1-8)**'nolu bileşikler daha düşük verimle elde edildi. 2-(Feniltiyo)benzenamin diazonyum tuzunun 2-konumunda oksijene göre daha az elektronegatif atom (indüktif etki) olan kükürt içerdiğinden dolayı, 4-kloro-2-fenoksibenzenamin diazonyum tuzundan nispeten daha kararlı olduğu gözlemlendi. Bu nedenle **FT(1-8)**'nolu bileşikler **FD(1-8)**'nolu bileşiklere göre daha iyi verimde elde edildi. Ayrıca **M6** ve **M8**'nolu başlangıç maddelerinin 1-fenil halkasında elektron çekici nitro grubunun bağlı olması, halkanın elektron yoğunluğunu azaltığından dolayı bu bileşiklerden elde edilen formazan türevleri (**FD6**, **FD8**, **FT6**, **FT8**, **FB6**, **FB8**) düşük verimde sentezlendi.

Sentezlenen yeni formazan türevlerinin yapıları, elemental analiz ve FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS, UV-Vis., spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak aydınlatıldı.

4.2. Süstitüe Fenilhidrazon Türevlerinin FTIR Spektrum Yorumları

Sentezlenen **M(1-8)**'nolu bileşiklerin FTIR spektrum verileri 400-4000 cm^{-1} bölgede KBr disk ile alındı, FTIR spektrumları EK 1-4'de, spektrumlarda gözlenen karakteristik pikler ise Çizelge 4.1'de verildi.

Substitüe fenilhidrazon bileşikleri için 1592-1640 cm^{-1} aralığında değişen bölgede görülen -CH=N- gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. Sentezlenen tüm bileşiklerde -NH₂ gerilme titreşim piklerinin kaybolup, -CH=N- gerilme titreşim piklerinin görülmesi yapıların aydınlatılmasında önemli rol oynamaktadır. Bileşik **M2**'nin EK 1'de verilen IR spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi -CH=N- gerilme titreşim piki 1606 cm^{-1} bölgesinde keskin pik olarak, -N-H gerilme titreşim pikinin ise 3309 cm^{-1} bölgesinde orta şiddette tek pik olarak görülmesi ile yapının doğruluğu kanıtlandı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin IR spektrumlarında 1521-1500 cm^{-1} bölgesinde görülen keskin pikin -N-H eğilme titreşim pikine ait olduğu belirlendi. -C-N gerilme titreşim piki ise 1313 cm^{-1} bölgesinde çıkmıştır. Aromatik -C=C- gerilme titreşim pikleri fenil grubunda bulunan substitüente bağlı olarak keskin 1568 cm^{-1} bölgesinde çıkmıştır. Yapıda bulunan -OCH₃ grubuna ait Ar-O-C gerilme titreşim piki 1245 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak görüldü.

M6 ve **M8** bileşiklerinde bulunan -NO₂ gruplarına ait karakteristik gerilme titreşim piki 1298 cm^{-1} ve 1309 cm^{-1} bölgesinde gözlemlendi.

Bileşiklerin diğer karakteristik pikleri literatüre uyumlu olarak beklenen bölgede görüldü. Diğer sentezlenen tüm süstitüe fenilhidrazon türevlerinin karakteristik IR pikleri aynı şekilde değerlendirilerek yapılarının doğru olduğu kanıtlandı (Şekil 3.1).

Çizelge 4.1. Substitüe fenilhidrazon türevlerinin FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm⁻¹)

Bileşik No	ν_{C-H} (aromatik)	ν_{C-H} (alifatik)	$\nu_{C=C}$ (aromatik)	ν_{N-H} (C-N)	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O-C}
M1	3022	2954-2835	1527	3315 (1365)	1596	1296-1244
M2	3031	2954-2835	1568	3309 (1313)	1606	1245
M3	3033	2950-2862	1523	3315 (1382)	1596	1288-1244
M4	3006	2958-2833	1504	3307 (1357)	1604	1292-1253
M5	3020	2970-2840	1595	3311 (1359)	1604	1245-1211
M6	3051	2977-2866	1595	3319 (1353)	1618	1271-1224
M7	2997	2914-2856	1600	3311 (1352)	1614	1298-1247
M8	3012	2975-2844	1585	3271 (1330)	1622	1249

4.3. Yeni Formazan Türevlerinin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen yeni formazan türevlerinin yapı tayininde kullanılan spektral analiz verileri aşağıda sırasıyla değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.

4.3.1. Element Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları Çizelge 4.2 ve 4.3’de verildi. Bileşiklerin, element analizi sonuçları ile hesaplananlar karşılaştırıldığında hata payı sınırları içinde, önerilen yapılara uymaktadır.

Çizelge 4.2. Sentezlenen FT(1-8)’nolu formazan türevlerinin element analiz sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	M. Kütlesi (g/mol)	Hesaplanan (Bulunan)			
			% C	% H	% N	% S
FT1	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ OS	438,54	71,21 (70,91)	5,06 (5,29)	12,78 (12,51)	7,31 (7,20)
FT2	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂ S	468,57	69,21 (69,21)	5,16 (4,97)	11,89 (11,59)	6,84 (6,71)
FT3	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₄ OS	472,99	66,02 (66,04)	4,48 (4,62)	11,85 (11,70)	6,78 (6,70)
FT4	C ₂₆ H ₂₁ BrN ₄ OS	517,44	60,35 (60,41)	4,09 (4,27)	10,83 (10,39)	6,20 (5,98)
FT5	C ₂₆ H ₂₁ FN ₄ OS	456,53	68,40 (68,57)	4,64 (4,45)	12,27 (11,88)	7,02 (7,07)
FT6	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₃ S	483,54	64,58 (65,08)	4,38 (4,23)	14,48 (14,16)	6,63 (6,87)
FT7	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ OS	466,6	72,07 (72,21)	5,62 (5,33)	12,01 (11,77)	6,87 (6,99)
FT8	C ₂₆ H ₂₀ N ₆ O ₅ S	528,54	59,08 (58,71)	3,81 (3,65)	15,90 (15,67)	6,07 (5,68)

Çizelge 4.3. Sentezlenen **FD(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu formazan türevlerinin element analiz sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Hesaplanan (Bulunan)		
			% C	% H	% N
FD1	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₄ O ₂	456,92	68,34 (67,97)	4,63 (4,75)	12,26 (11,87)
FD2	C ₂₇ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	486,95	66,60 (66,95)	4,76 (4,89)	11,51 (11,24)
FD3	C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	491,37	63,55 (63,36)	4,10 (4,25)	11,40 (11,18)
FD4	C ₂₆ H ₂₀ BrClN ₄ O ₂	535,82	58,28 (58,15)	3,76 (3,84)	10,46 (10,43)
FD5	C ₂₆ H ₂₀ ClFN ₄ O ₂	474,91	65,75 (65,45)	4,24 (4,33)	11,80 (11,83)
FD6	C ₂₆ H ₂₀ ClN ₅ O ₄	501,92	62,22 (61,95)	4,02 (4,09)	13,95 (13,92)
FD7	C ₂₈ H ₂₅ ClN ₄ O ₂	484,98	69,34 (68,99)	5,20 (5,28)	11,55 (11,27)
FD8	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₆ O ₆	546,92	57,10 (56,71)	3,50 (4,18)	15,37 (15,29)
FB1	C ₂₇ H ₂₁ ClN ₄ O ₂	468,93	69,15 (68,79)	4,51 (4,35)	11,95 (11,69)
FB2	C ₂₈ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	498,96	67,40 (67,67)	4,65 (4,31)	11,23 (10,82)
FB3	C ₂₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	503,38	64,42 (64,68)	4,00 (3,82)	11,13 (11,09)
FB4	C ₂₇ H ₂₀ BrClN ₄ O ₂	547,83	59,20 (59,31)	3,68 (3,61)	10,23 (9,90)
FB5	C ₂₇ H ₂₀ ClFN ₄ O ₂	486,92	66,60 (66,66)	4,14 (4,18)	11,51 (11,30)
FB6	C ₂₇ H ₂₀ ClN ₅ O ₄	513,93	63,10 (62,97)	3,92 (3,91)	13,63 (13,51)
FB7	C ₂₉ H ₂₅ ClN ₄ O ₂	496,99	70,08 (70,37)	5,07 (4,87)	11,27 (11,16)
FB8	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O ₆	558,93	58,02 (58,32)	3,43 (3,30)	15,04 (14,64)

4.3.2. FTIR Spektrum Yorumları

Sentezlenen formazan türevlerinin FTIR spektrum verileri 400-4000 cm⁻¹ bölgede KBr disk ile alındı ve spektrumlar EK 5-28'de, IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri ise Çizelge 4.4'de verildi. Formazan ν(C=N) gerilme titreşim pikleri, molekül içi H-bağı için 1510-1630 cm⁻¹ de, açık zincir formları için ise 1555-1580 cm⁻¹ aralığında keskindir [103, 104]. **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin IR spektrumlarını incelediğimizde karakteristik

-C=N- gerilme titreşim pikleri beklenildiği gibi 1618-1591 cm^{-1} bölgesinde keskin pik olarak gözlemlendi. Formazanlarda karakteristik -NH gerilme titreşim pikleri molekül içi H-bağı yaptığında 3500-3000 cm^{-1} aralığında pik vermektedir. -NH grubuna ait IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} bölgede karakteristik N-H gerilme titreşim pikinin olmaması bu tür bileşiklerin molekül içi H-bağı oluşumu ile şelat yapıda olduğunu doğrulamaktadır [105, 20]. **FB8** ve **FT6** Bileşikleri hariç sentezlenen diğer bileşiklerin IR spektrumu incelendiğinde -NH gerilme titreşim bandı 3055-3099 cm^{-1} aralığında zayıf pik olarak gelmiştir. Bu değerler literature uyumlu olarak sentezlenen formazanların -N=N- grubu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti ile -NH protonu arasında molekül içi hidrojen bağı (şelat yapı) yaptığını doğrulamaktadır. -C-N- gerilme titreşim bandı şiddetli 1371-1326 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen tüm formazan türevlerinin IR spektrumlarında 1498-1512 cm^{-1} aralığında görülen keskin pikin -NH eğilme titreşim pikine ait olduğu belirlendi. Genel olarak -N=N- çift bağına ait şiddetli band 1500-1400 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir [28]. Formazanlar için karakteristik -N=N- bağının gerilme titreşim bandı literature göre 1590-1475 cm^{-1} aralığında şiddetli band olarak görülmüştür [91,99,106]. Literature uyumlu olarak 1498-1461 cm^{-1} aralığında görülen şiddetli band -N=N- grubunun varlığını göstermektedir.

Aromatik -C=C- gerilme titreşim bandları fenil grubunda bulunan substitüente ve konjuge sisteme bağlı olmasından dolayı şiddetli 1604-1502 cm^{-1} bölgesinde çıkmıştır. Aromatik -C-H gerilme titreşim bandı 3060-2999 cm^{-1} de, alifatik -C-H gerilme titreşim bandları beklenildiği gibi 2975-2806 cm^{-1} bölgesinde orta şiddette gelmiştir. Aril eter C-O-C ve sentezlenen tüm bileşiklerin yapısında bulunan -OCH₃ gerilme titreşim bandı keskin 1247-1245 cm^{-1} de gözlemlendi. **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin yapısında bulunan karbonil grubuna ait IR spektrumunda görülen -C=O gerilme titreşim bandı karakteristiktir ve temel değerlere uyumlu 1664-1627 cm^{-1} aralığında şiddetli band olarak gelmiştir.

FD6,8, **FT6,8** ve **FB6,8**'nolu bileşiklerin yapısında bulunan -NO₂ grubuna ait IR spektrumunda görülen -NO₂ gerilme titreşim pikleri karakteristiktir ve temel değerlere uyumlu sırası ile 1323, 1323, 1336, 1332, 1326, 1332 cm^{-1} de keskin band görüldü.

FTIR spektrumlarında elde edilen verilere göre, sentezlenen tüm formazan türevlerinin Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4’de önerilen yapıların diğer spektrum verileri ile birlikte doğruluğu kanıtlandı.

Çizelge 4.4. Sentezlenen yeni formazan türevlerinin FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm⁻¹)

Bileşik No	ν_{C-H} (aromatik)	$\nu_{C=C}$ (aromatik)	ν_{N-H} ve (C-N)	$\nu_{C=N}$	$\nu_{N=N}$	ν_{C-O-C}	$\nu_{C=O}$
FD1	3010	1587	3055 (1361)	1596	1492	1249-1211	-
FD2	3043-3004	1583	3068 (1352)	1596	1461	1253-1215	-
FD3	3010	1587	3074 (1353)	1598	1490	1249-1215	-
FD4	3012	1587	3066 (1352)	1598	1490	1247-1215	-
FD5	3005	1508	3068 (1359)	1589	1494	1245-1211	-
FD6	3004	1502	3076 (1371)	1591	1471	1249-1213	-
FD7	3041	1587	3074 (1363)	1598	1490	1249-1217	-
FD8	3014	1591	3093 (1332)	1610	1496	1253-1207	-
FT1	2993	1581-1568	3064 (1352)	1606	1479	1245-1170	-
FT2	2997	1581	3060 (1363)	1602	1487	1299-1247	-
FT3	3002	1585	3068 (1357)	1606	1483	1249-1168	-
FT4	2999	1585	3056 (1357)	1604	1481	1247-1168	-
FT5	3047-3004	1585	3070(1365)	1604	1490	1255-1168	-
FT6	3058	1512	3112 (1367)	1591	1498	1251-1166	-
FT7	3012	1583	3070 (1350)	1606	1487	1245-1170	-
FT8	3008	1589	3099 (1326)	1606	1494	1253-1134	-
FB1	3006	1558	3064 (1369)	1604	1473	1247-1168	1641
FB2	2999	1579	3058 (1371)	1598	1475	1247-1145	1635
FB3	3004	1577	3066 (1369)	1604	1477	1247-1170	1635
FB4	3002	1581-1558	3062 (1367)	1602	1477	1247-1170	1637
FB5	2999	1558	3074 (1371)	1591	1496-1477	1249-1168	1627
FB6	3004	1512	3068 (1357)	1593	1498-1475	1251-1168	1660
FB7	3018	1579	3074 (1326)	1606	1481	1245-1170	1637
FB8	3060	1604-1585	3271 (1332)	1618	1448	1249-1132	1664

4.3.3. ¹H NMR Spektrum Yorumları

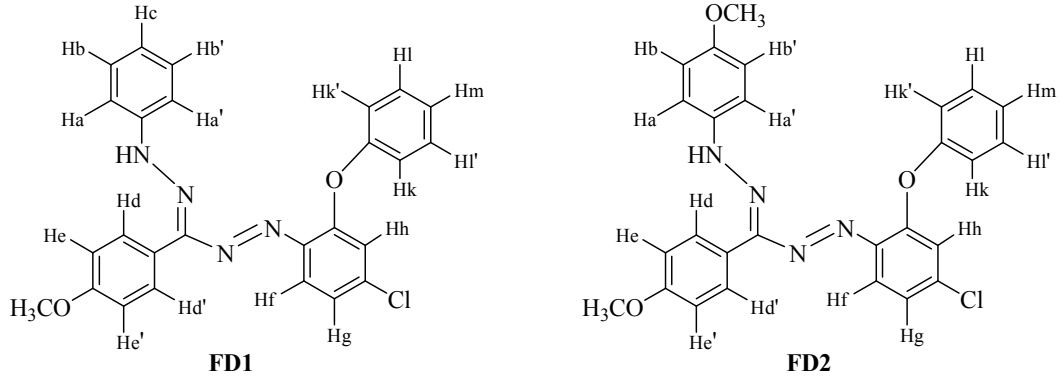
Sentezlenen tüm formazan türevlerinin ¹H NMR spektrumları çözelti ortamında alındı. Bileşiklerdeki proton sayılarının ¹H NMR spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görüldü. Sentezlenen tüm bileşiklerin ¹H NMR spektrumları EK 5-28’de, ¹H NMR spektrumlarına göre belirlenen protonların kimyasal kayma değerleri ve hesaplanan eşleşme sabitleri ise Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de topluca verildi.

Formazan iskeletindeki (-N=N-C=N-NH-) çift bağ rezonansı ve diğer fenil halkalarının zayıf elektron çekici etkisinden dolayı, bileşiklerin aromatik proton piklerinin daha düşük alana kaymasına neden olmaktadır [107,108]. Bileşiklerin yapısına göre aynı kimyasal çevreye sahip olan protonlar aynı kimyasal kayma değerinde rezonansa gelmiştir.

Formazanlar için ¹H NMR spektrumlarında -NH protonunun (-N=N-C=N-NH-), molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı aşağı alanda genellikle 12-16 ppm’de tekli pik olarak rezonansa gelmesi karakteristiktir [7,109]. -NH protonunun yukarı alanda rezonansa gelmesi molekül içi hidrojen bağının zayıflığını göstermektedir [7]. Sentezlenen tüm formazan türevlerinde -N=N-grubunun azot atomu ve -NH grubunun hidrojen atomu arasında molekül içi hidrojen bağı beklenmektedir.

4.3.3.1. FD(1-8)’nolu Bileşiklerin ¹H NMR Spektrum Yorumları

Sentezlenen **FD(1-8)**’nolu bileşiklerin ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içinde alındı. ¹H NMR spektrum verileri Çizelge 4.5’de, spektrumları ise EK 5-12’de verildi. Bu bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri, örnek olarak **FD1** ve **FD2**’nolu bileşiklerde gösterilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bileşik **FD1** ve **FD2**'nin ^1H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Şekil 4.1'de gösterilen bileşik **FD1**'in EK 5'deki ^1H NMR spektrumu incelendiğinde alifatik $-\text{OCH}_3$ protonu beklenildiği gibi aşağı alanda 3H 'a karşılık $3,90$ ppm'de tekli pik olarak gelmiştir. Formazan iskeletinde bulunan karakteristik $-\text{NH}$ protonu literatür değerlerine uyumlu olarak $15,23$ ppm'de tekli pik olarak aşağı alanda rezonansa gelmiştir [7,88,64,102].

Aromatik Hd ve Hd' protonları konjuge imin grubuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı $8,12$ ppm'de aşağı alanda gözlenmiştir. Hd ve Hd' protonu üç bağ öteden He ve He' protonları $^3J = 8,73$ Hz tarafından ikili pike yarılmıştır. Elektron verici özelliğe sahip olan $-\text{OCH}_3$ grubuna göre *orto* konumunda olan He ve He' protonları $7,03$ ppm'de, komşu iki proton tarafından üç bağ öteden $^3J = 8,73$ Hz ikili pike yarılarak yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Hd, Hd' protonları ile He, He' protonlarının J_{de} (visinal) etkileşim değerinin yaklaşık aynı olması bize bu protonların komşu protonlar olduğunu kanıtlamaktadır. $-\text{NH}-\text{N}=\text{N}$ grubuna göre *orto* konumunda olan Ha ve Ha' protonları $7,43$ ppm'de $^3J = 7,73$ Hz ikili pik olarak düşük alanda görülmüştür. $7,40$ ppm de görülen çoklu pikin Hb, Hb' ve Hc protonları olduğu belirlenmiştir. Diğer aromatik protonlara göre yukarı alanda $6,87$ ppm'de $^3J = 8,61$ Hz tarafından ikili pikin Hf protonu olduğu belirlendi. Hg protonu ise $6,98$ ppm'de, üç bağ öteden Hf ($^3J_{gf} = 8,54$ Hz) ve dört bağ öteden Hh ($^4J_{gh} = 2,45$ Hz) tarafından ikilinin ikili piki şeklinde yarılmıştır. Hg protonu mezomerik elektron çekici azo grubuna göre *meta* konumundan olduğundan dolayı yukarı alanda rezonans olmuştur. İndüktif olarak elektron çekici $-\text{Cl}$ ve oksijen atomuna göre *orto* konumunda olan Hh protonu ise $8,04$

ppm'de aŖađı alanda, dört bağ öteden Hg protonu ile ${}^4J_{\text{hg}} = 2,39$ Hz tarafından ikili pike yarılmıŖtır. 7,13 ppm'de 2H'a karŖılık gelen ikili pikin (${}^3J = 8,40$ Hz) Hk ve Hk' protonlarına ait olduğu belirlendi. Elektron verici fenoksi oksijen atomuna göre *meta* konumunda olan Hl ve Hl' protonları 7,67 ppm'de komŖu Hk, Hk' ve Hm protonları ile visinal etkileŖim sonucu ${}^3J = 7,57$ Hz çl pike, fenoksi oksijen atomuna göre *para* konumunda olan Hm protonu ise 7,19 ppm'de komsu iki proton tarafından üç bağ öteden ${}^3J = 7,42$ Hz çl pike yarılmıŖtır.

Sentezlenen **FD(2-8)**'nolu bileŖiklerin ${}^1\text{H}$ NMR spektrumlarında karakteristik -NH protonu literatür değerlerine uyumlu olarak 13,95-15,38 ppm aralığında tekli pik olarak aŖađı alanda rezonansa gelmiŖtir [7,88,64,102]. Literatür değerlerine göre sentezlenen formazan türevlerinin molekül içi hidrojen bağı yaptığı ${}^1\text{H}$ NMR spektrumu sonuçlarına göre dođrulanmıŖtır.

BileŖik **FD7**'nin yapısında bulunan 2 tane -CH₃ grubuna ait protonlar beklenildiği gibi alifatik bölgede 3H'a karŖılık tekli pik olarak 2,20 ve 2,30 ppm'de görüldü.

Aynı değerlendirmeler **FD(2-8)**'nolu bileŖikler içinde yapılmıŖ, eŖleŖme sabitleri hesaplandı ve piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda ${}^1\text{H}$ NMR spektrum verilerine göre bileŖiklerin Ŗekil 3.2'de önerilen yapılarının doğruluğu kanıtlandı.

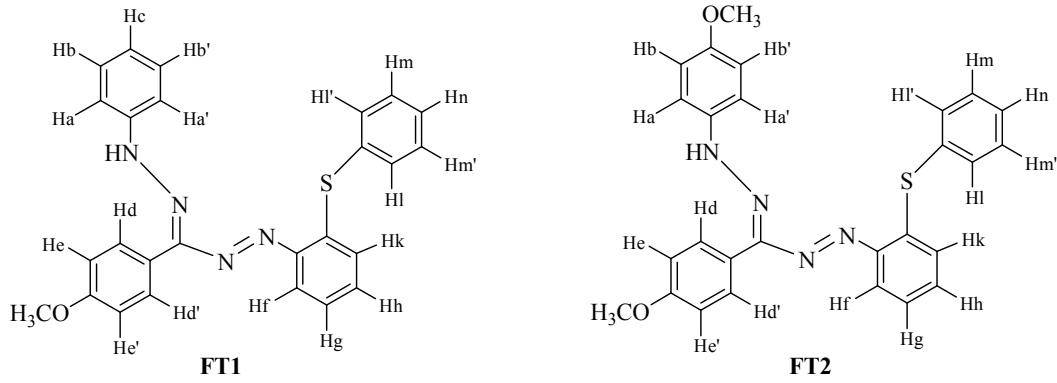
Çizelge 4.5. Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin ¹H NMR verileri (CDCl₃)

δ (ppm) /J (Hz)								
H-tipi	FD1 ^a	FD2 ^a	FD3 ^a	FD4 ^a	FD5 ^a	FD6 ^a	FD7 ^a	FD8 ^a
Ha, Ha'	7,43 (d, 2H) ^b [J= 7,73]	7,69 (d, 2H) [J= 8,64]	7,47 (d, 2H) [J= 8,82]	7,34 (d, 2H) [J= 8,68]	7,07 (d, 2H) [J= 8,44]	7,46 (d, 2H)	7,48 (s, 1Ha) 6,93 (d,1Ha') [J= 8,60];	8,88 (s, 1Ha')
Hb Hb', Hc	7,40 (m, 3H)	7,12 (d, 2H) [J= 8,35]	8,07 (d, 2H) [J= 8,81]	7,55 (d, 2H) [J= 8,65]	8,08 (d, 2H) [J= 8,83]	8,15 (d, 2H)	6,85 (d, 1Hb') [J= 8,55]	8,88 (s, 1Hb); 9,25 (s, 1Hb')
Hd, Hd'	8,12 (d,2H) [J= 8,73]	8,10 (d, 2H) [J= 8,56]	7,49 (d, 2H) [J= 7,57]	8,07 (d, 2H) [J= 8,78]	7,66 (dd, 2H) [J= 8,84;5,25]	8, 09 (d, 2H)	8,12 (d, 2H) [J= 8,03]	8,38 (d, 2H)
He, He'	7,03 (d,2H) [J= 8,73]	7,02 (d, 2H) [J= 8,55]	7,03 (d, 2H) [J= 8,79]	7,01 (d, 2H) [J= 8,76]	7,01 (d, 2H) [J= 8,84]	7,00 (s, 2H)	7,02 (d, 2H) [J= 8,13]	7,10 (d, 2H)
Hf	6,87 (d,1H) [J= 8,61]	6,83 (d, 1H) [J= 8,56]-	6,87 (d, 1H) [J= 8,62]-	6,86 (d, 1H) [J= 8,65]-	6,84 (d, 1H) [J= 8,59]-	7,34 (s, 1H)	7,20 (d, 1H) [J= 7,34]-	7,85 (d, 1H)
Hg	6,98 (dd, 1H) [J= 2,45] [J= 8,54]	6,91 (d, 1H) [J= 8,45]	7,03 (d, 1H) [J= 8,45]	6,98 (d, 1H) [J= 2,23]	6,95 (dd, 1H) [J= 2,42] [J= 8,60]	7,26 (s, 1H)	7,20 (d, 1H) [J= 7,34]-	7,85 (d, 1H)
Hh	8,04 (d, 1H) [J= 2,39]	8,00 (d, 1H) [J= 2,03]	8,03 (d, 1H) [J= 2,31]	8,02 (d, 1H) [J= 2,26]	8,01 (d, 1H) [J= 2,40]	7,99 (s, 1H)	8,02 (s, 1H) [J= 7,71]	8,01 (s, 1H)
Hk, Hk'	7,13 (d, 2H) [J= 8,40]	6,91 (d, 2H) [J= 8,45]	7,11 (d, 2H) [J= 7,83]	7,10 (d, 2H) [J= 8,00]	7,10 (d, 2H) [J= 7,64]	7,16 (d, 2H)	7,16 (d, 2H) [J= 8,20]	7,43 (d, 1H)
HI, HI'	7,67 (t, 2H) [J= 7,57]	7,42 (t, 2H) [J= 7,65]	7,43 (t, 2H) [J= 7,93]	7,42 (t, 2H) [J= 7,92]	7,43 (t, 2H) [J= 7,96]	7,23 (m, 2H)	7,43 (t, 2H) [J= 7,51]	7,15 (t, 2H)
Hm	7,19 (t, 1H) [J= 7,42]	7,18 (t, 1H) [J= 7,33]	7,21(t, 1H) [J= 7,37]	7,20 (t, 1H) [J= 7,39]	7,19 (t, 1H) [J= 7,40]	7,23 (m, 1H)	7,16 (d, 2H) [J= 8,20]	7,15 (t, 2H)
-OCH ₃	3,90 (s, 3H)	3,88 (s, 3H)	3,81 (s, 3H)	3,89 (s, 3H)	3,92 (s, 3H)	3,89 (s, 3H)	3,90 (s, 3H) (2,20-2,30,-CH ₃ , s, 6H)	3,85 (s,3H)
-NH	15,23 (s, 1H)	14,87 (s, 1H)	15,20 (s, 1H)	15,25 (s, 1H)	15,09 (s, 1H)	15,38 (s, 1H)	15,27 (s, 1H)	13,95 (s, 1H)

^aNumune-14-16 mg=0.5 mL CDCl₃, ^bs = tekli, d = ikili, dd = ikilinin ikilisi, t = üçlü

4.3.3.2. FT(1-8)'nolu Bileşiklerin ¹H NMR Spektrum Yorumları

Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin ¹H NMR spektrumları, **FT2**'nolu bileşik CDCl₃, diğer bileşikler ise DMSO-*d*₆ içinde alındı. ¹H NMR spektrum verileri Çizelge 4.6'da, spektrumları EK 13-20'de verildi. Bu bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri, örnek olarak **FT1** ve **FT2**'nolu bileşiklerde gösterilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Bileşik **FT1** ve **FT2**'nin ¹H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Şekil 4.2'de gösterilen bileşik **FT1**'in EK 13'de verilen ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, alifatik -OCH₃ protonu beklenildiği gibi elektronegatif oksijen atomuna bağlı olmasından dolayı aşağı alanda 3H'a karşılık tekli pik olarak 3,80 ppm'de aşağı alanda çıkmıştır. Karakteristik -NH protonu ise literatür değerlerine uyumlu tekli pik olarak 14,90 ppm'de aşağı alanda rezonansa gelmiştir.

Aromatik Hd ve Hd' protonları konjuge imin grubuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı 8,04 ppm'de aşağı alanda gözlenmiştir. Hd ve Hd' protonu üç bağ öteden He ve He' protonları ³J = 8,52 Hz tarafından ikili pike yarılmıştır. Elektron verici özelliğe sahip olan -OCH₃ grubuna göre *orto* konumunda olan He ve He' protonları 7,05 ppm'de, komşu iki proton tarafından üç bağ öteden ³J = 8,56 Hz ikili pike yarılarak diğer protonlara göre yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Hd, Hd' protonları ile He, He' protonlarının J_{de} (visinal) etkileşim değerinin yaklaşık aynı olması bize bu protonların komşu protonlar olduğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin -NH-N= grubuna göre *orto* konumunda olan Ha ve Ha'

protonları 7,32 ppm'de $^3J = 7,59$ Hz ikili pik olarak düşük alanda görüldü. 7,24 ppm'de görülen çoklu pikin Hb, Hb' ve Hc protonlarına ait olduğu belirlendi. Hf protonu azo grubundaki elektronegatif azot atomuna göre *orto* ve kükürt atomuna göre *meta* konumunda olduğundan dolayı düşük alanda 7,28 ppm'de $^3J = 7,48$ Hz tarafından ikili pike yarılmıştır. Hg ve Hh protonlarının kimyasal kayma değerleri yaklaşık aynı olduğundan dolayı 7,47 ppm'de ($^3J = 7,38$ Hz) düşük alanda üçlü pik olarak görüldü. Hk protonu ise kükürt atomuna göre *orto* konumundan olduğundan dolayı 8,1 ppm'de komşu Hh protonu ile visinal etkileşim sonucu $^3J = 8,20$ Hz ikili pik olarak düşük alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Hl ve Hl' protonları 7,80 ppm'de komşu Hm ve Hm' protonları ile visinal etkileşim sonucu $^3J = 7,93$ Hz ikiye yarılmıştır. 7,56 ppm'de görülen 3H'a karşılık pikin aynı kimyasal çevreye sahip olan Hm, Hm' ve Hn protonları olduğu belirlendi. Bu protonlar komşu Hl ve Hl' protonları ile visinal etkileşim sonucu $^3J = 7,99$ Hz üçlü pike yarılmıştır. Hesaplanan eşleşme sabitleri sonucunda Hl, Hl', Hm, Hm' ve Hn protonlarının komşu protonlar olduğu belirlendi.

Sentezlenen **FT(2-5,7)**'nolu bileşiklerin karakteristik -NH protonu literatür değerlerine uyumlu 14,85-14,96 ppm aralığında tekli pik olarak aşağı alanda rezonansa gelmiştir. Literatür değerlerine göre sentezlenen formazan türevlerinin molekül içi hidrojen bağı yaptığı ^1H NMR spektrumu sonuçlarına göre kanıtlanmıştır. **FT6** ve **FT8** nolu bileşiklerde elektron çekici nitro grubu olmasından dolayı -NH protonu sırasıyla 13,30 ve 13,65 ppm'de tekli pik olarak diğer moleküllere göre daha yukarı alanda rezonansa gelmiştir. Bu durum bileşiklerin molekül içi hidrojen bağının diğer bileşiklere göre daha zayıf olması ile açıklanabilir.

Bileşik **FT7**'nin yapısında bulunan 2 tane $-\text{CH}_3$ grubu protonları beklenildiği gibi alifatik bölgede 6H'a karşılık tekli pik olarak 2,12 ppm'de görüldü.

Aynı değerlendirmeler **FT(2-8)**'nolu bileşikler içinde yapılmış, eşleşme sabitleri hesaplandı ve piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda ^1H NMR spektrum verilerine göre bileşiklerin Şekil 3.3'de önerilen yapılarının doğruluğu kanıtlandı.

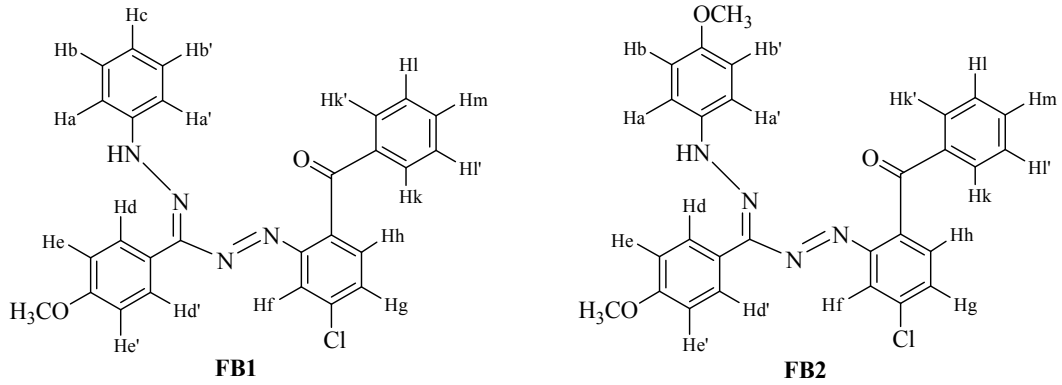
Çizelge 4.6. Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin ¹H NMR verileri (CDCl₃-DMSO-*d*₆)

δ (ppm) / <i>J</i> (Hz)								
H-tipi	FT1 ^a	FT2 ^b	FT3 ^a	FT4 ^a	FT5 ^a	FT6 ^a	FT7 ^a	FT8 ^a
Ha, Ha'	7,32 (d, 2H) ^c [<i>J</i> = 7,59]	7,94 (d, 2H) ^c [<i>J</i> = 8,98]	7,62 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,64]	7,70 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,76]	8,02 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,83]	7,63 (d, 2H) [<i>J</i> = 9,09]	7,19 (d, 1Ha') [<i>J</i> = 7,07]; 7,21 (s, 1Ha)	8,36 (d, 1Ha') [<i>J</i> = 12,25]
Hb Hb', Hc	7,24 (d, 3H) [<i>J</i> = 7,53]	7,00 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,89]	7,78 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,64]	7,74 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,66]	8,09 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,07]	8,27 (d, 2H) [<i>J</i> = 9,08]	7,33 (d, 1Hb') [<i>J</i> = 7,86]	8,88 (s, 1Hb'); 8,67 (s, 1Hb)
Hd, Hd'	8,04 (d,2H) [<i>J</i> = 8,52]	8,11 (d,2H) [<i>J</i> = 8,97]	8,02 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,74]	8,02 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,74]	7,89 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,88]	7,91 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,75]	8,03 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,81]	7,62 (dd, 1H)[<i>J</i> = 5,20][<i>J</i> = 2,11] 8,04 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,41]
He, He'	7,05 (d,2H) [<i>J</i> = 8,56]	7,00 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,89]	7,04 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,74]	7,04 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,78]	7,03 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,87]	7,56 (d, 2H) [<i>J</i> = 6,74]	7,04 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,83]	7,56 (dd, 2H) [<i>J</i> = 6,52][<i>J</i> = 2,17]
Hf	7,28 (d,1H) [<i>J</i> = 7,48]	8,20 (dd,1H) [<i>J</i> = 3,45][<i>J</i> = 5,65]	8,11 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,21]-	8,10 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,21]-	7,53 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,64]-	8,09 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,92]-	7,54 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,69]-	8,54 (d, 1H) [<i>J</i> = 9,64]-
Hg,	7,47 (t, 1H) [<i>J</i> = 6,92]	7,89 (dd, 1H) [<i>J</i> = 3,39][<i>J</i> = 5,62]	7,29 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,42]	7,57 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,66]	7,60 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,76]	7,43 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,57]	7,28(t, 1H) [<i>J</i> = 7,71]	8,10 (d, 1H) [<i>J</i> = 9,68]
Hh	7,47 (t, 1H) [<i>J</i> = 6,92]	7,89 (dd, 1H) [<i>J</i> = 3,39][<i>J</i> = 5,62]	7,46 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,72]	7,44 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,61]	7,43 (t, 1H) [<i>J</i> = 8,20]	7,43 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,57]	7,28(t, 1H) [<i>J</i> = 7,71]	7,50 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,20]
Hk	8,10 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,20]	8,20 (dd,1H) [<i>J</i> = 3,45][<i>J</i> = 5,65]	7,24 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,01]	7,26 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,62]	7,17 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,51]	7,50 (d, 1H) [<i>J</i> = 7,49]	7,15 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,28]	7,11 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,90]
HI, HI'	7,80 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,93]	7,50 (dd, 2H) [<i>J</i> = 3,14] [<i>J</i> = 5,94]	7,24 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,01]	7,26 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,62]	7,17 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,51]	7,50 (d, 2H) [<i>J</i> = 7,49]	7,15 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,28]	7,06 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,75]
Hm, Hm'	7,56 (t, 2H) [<i>J</i> = 7,99]	7,20(d, 2H) [<i>J</i> = 6,95]	7,33 (t, 2H) [<i>J</i> = 7,69]	7,33 (t, 2H) [<i>J</i> = 7,87]	7,28 (t, 2H) [<i>J</i> = 7,79]	7,05 (t, 2H) [<i>J</i> = 8,00]	7,60 (t, 2H) [<i>J</i> = 8,20]	7,78 (d, 2H) [<i>J</i> = 8,66]
Hn	7,56 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,99]	7,33 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,47]	7,57 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,66]	7,33 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,87]	7,22 (t, 1H) [<i>J</i> = 7,48]	7,05 (t, 1H) [<i>J</i> = 8,00]	8,09 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,21]	7,97 (d, 1H) [<i>J</i> = 8,58]
-OCH ₃	3,80 (s, 3H)	3,90 (s, 6H)	3,80 (s,3H)	3,85 (s,3H)	3,82 (s,3H)	3,82 (s,3H)	3,82 (s,3H)	3,86 (s,3H)
-NH	14,90 (s, 1H)	14,88 (s, 1H)	14,85 (s, 1H)	14,85 (s, 1H)	14,90(s, 1H)	13,30 (s, 1H)	14,96 (s, 1H)	13,65 (s, 1H)

^aNumune -6 mg=0.5 mL DMSO-*d*₆, ^bNumune -20 mg=0.5 mL CDCl₃, ^cs = tekli, d = ikili, dd = ikilinin ikilisi, t = üçlü

4.3.3.3. FB(1-8)'nolu Bileşiklerin ¹H NMR SpektrumYorumları

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin ¹H NMR spektrumları, **FB2**, **FB7** ve **FB8**'nolu bileşikler DMSO-*d*₆, diğer bileşikler ise CDCl₃ içinde alındı. ¹H NMR spektrum verileri Çizelge 4.7'de listelendi, spektrumları ise EK 21-28'de verildi. Bu bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri, örnek olarak **FB1** ve **FB2**'nolu bileşiklerde gösterilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Bileşik **FB1**ve **FB2**'nin ¹H NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Şekil 4.3'de gösterilen bileşik **FB2**'nin EK 22'de ¹H NMR spektrumu incelendiğinde beklenildiği gibi, -NH-N- grubunun bağlı olduğu fenil halkasında bulunan alifatik -OCH₃ protonları 3H'a karşılık 3,84 ppm'de, -C=N- grubunun bağlı olduğu fenil halkasında bulunan ise 3H'a karşılık 3,90 ppm'de tekli pik olarak aşağı alanda rezonansa gelmiştir. Karakteristik -NH proton piki literatur değerlerine uyumlu 14,82 ppm'de tekli pik olarak aşağı alanda çıkmıştır.

Aromatik protonlar ise substitüent grupların etkisi ile 7,06-8,29 ppm aralığında rezonans olmuşlardır. Spektruma baktığımızda Hd ve Hd' protonları konjuge imin grubuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı 2H'a karşılık 8,29 ppm'de aşağı alanda gözlemlendi. Hd ve Hd' protonu üç bağ öteden He ve He' protonları ³J = 9,00 Hz tarafından ikili pike yarılmıştır. Elektron verici özelliğe sahip olan -OCH₃ grubuna göre *orto* konumunda olan He ve He' protonları 7,21 ppm'de, komşu iki proton tarafından üç bağ öteden ³J = 9,02 Hz ikili pike yarılarak yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Hd, Hd' protonları ile He, He' protonlarının *J*_{de} (visinal) etkileşim değerinin yaklaşık aynı olması bize bu

protonların komşu protonlar olduğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin $-NH-N=$ grubuna göre *orto* konumunda olan Ha ve Ha' protonları 7,99 ppm'de $^3J = 8,84$ Hz ikili pike, Hb ve Hb' protonları ise 7,06 ppm'de Ha ve Ha' protonları tarafından üç bağ öteden $^3J = 8,94$ Hz ikili pike yarılmıştır. Hf protonu azo grubundaki elektronegatif azot ve klor atomuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı düşük alanda 7,43 ppm'de komşu bir proton tarafından dört bağ öteden $^4J = 2,45$ Hz ikili pike yarılmıştır. İndüktif olarak elektron çekici klor atomuna komşu Hg protonu 7,54 ppm de ($^3J = 4,32$ Hz) düşük alanda ikili pik olarak görüldü. 8,21 ppm'de görülen ikilinin ikili piki elektron çekici karbonil grubuna göre *orto* konumunda olan Hh protonu olduğu belirlendi. Hh protonu Hg ile visinal etkileşim ile $^3J = 9,07$ Hz ikili pike yarılmış, Hf protonunun meta etkileşim ile $^4J = 4,28$ Hz ikili pike yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde pik olarak rezonansa gelmiştir. Belirlenen eşleşme sabitleri sonucunda Hf, Hg ve Hh protonlarının komşu protonlar olduğu görüldü. Hk ve Hk' protonları elektron çekici karbonil grubuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı 7,75 ppm'de komşu iki proton tarafından üç bağ öteden $^3J = 8,39$ Hz ikili pike, karbonil grubuna göre *meta* konumunda olan Hl ve Hl' protonları ise 7,61 ppm'de komşu Hk, Hk' ve Hm protonları ile visinal etkileşim sonucu $^3J = 7,59$ Hz üçlü pike yarılmıştır. 7,69 ppm'de görülen 1H'a karşılık pikin Hm protonu olduğu belirlendi. Bu proton komşu Hl ve Hl' protonları ile visinal etkileşim sonucu $^3J = 7,45$ Hz üçlü pike yarılmıştır.

Sentezlenen **FB(1,3-8)**'nolu bileşiklerin karakteristik -NH protonu literatür değerlerine uyumlu 14,38-15,20 ppm aralığında tekli pik olarak aşağı alanda, **FB8**'in -NH protonu ise 11,59 ppm'de tekli pik olarak diğer moleküllere göre daha yukarı alanda görüldü. Spektrumda -NH protonunun aşağı alanda tekli pik olarak rezonansa gelmesi bileşiklerin molekül içi hidrojen bağı yaptığını kanıtlamaktadır [7]. Bileşik **FB7**'nin yapısında bulunan 2 tane $-CH_3$ grubu protonları yukarı alanda 6H'a karşılık 2,40 ppm'de tekli pik olarak görüldü.

Aynı değerlendirmeler **FB(1,3-8)**'nolu bileşikler içinde yapıldı, eşleşme sabitleri hesaplandı ve piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda 1H NMR spektrum verilerine göre Şekil 3.4'de önerilen yapıların doğruluğu kanıtlandı.

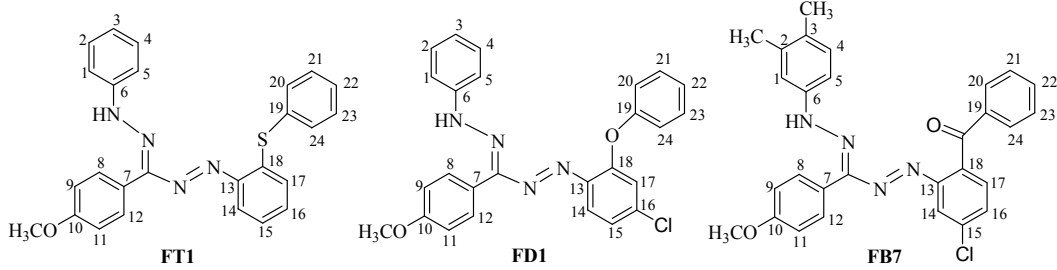
Çizelge 4.7. Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin ¹H NMR verileri (CDCl₃-DMSO-*d*₆)

H-tipi	δ (ppm) / J (Hz)							
	FB1^b	FB2^a	FB3^b	FB4^b	FB5^b	FB6^b	FB7^a	FB8^a
Ha, Ha'	7,56 (m, 2H) ^c	7,99 (d, 2H) [$J=8,84$]	7,73 (d, 2H)	7,75 (d, 2H)	7,77 (d, 2H) [$J=7,39$]	7,90 (d, 2H) [$J=9,10$]	7,30 (d, 1Ha') [$J=8,47$]; 7,75 (s, 1Ha)	8,35 (d, 1Ha')
Hb Hb', Hc	7,56 (m, 3H)	7,06 (d, 2H) [$J=8,94$]	8,01 (d, 2H)	8,03 (d, 2H)	8,40 (d, 2H) [$J=8,83$]	8,29 (d, 2H) [$J=9,10$]	7,42 (d, 1Hb') [$J=7,41$]	8,85 (s, 1Hb') 8,63 (s, 1Hb)
Hd, Hd'	8,34 (d, 2H) [$J=9,35$]	8,29 (d, 2H) [$J=9,00$]	8,24 (d, 2H)	8,18 (d, 2H)	8,08 (d, 2H) [$J=8,79$]	8,01 (d, 2H) [$J=8,86$]	8,22 (d, 2H) [$J=8,98$]	8,06 (d, 2H)
He, He'	7,02 (d, 2H) [$J=9,45$]	7,21 (d, 2H) [$J=9,02$]	6,97 (d, 2H)	6,98 (d, 2H)	7,02 (d, 2H) [$J=8,80$]	7,01 (d, 2H) [$J=8,90$]	7,05 (d, 2H) [$J=8,81$]	7,04 (d, 2H)
Hf	8,26 (d, 1H) [$J=8,40$]	7,43 (d, 1H) [$J=2,45$]	7,47 (s, 1H)	7,51 (m, 1H)	7,29 (s, 1H)	7,29 (s, 1H)	7,48 (d, 1H) [$J=2,32$]-	7,95 (s, 1H)
Hg	8,10 (d, 1H) [$J=8,40$]	7,54 (d, 1H) [$J=4,32$]	8,19 (d, 1H)	7,61 (d, 1H)	7,56 (d, 1H) [$J=7,87$]	7,64 (dd, 1H) [$J=2,26$] [$J=8,83$]	7,70(d, 1H) [$J=7,39$]	7,74 (d, 1H)
Hh	8,10 (d, 1H) [$J=8,40$]	8,21 (d, 1H) [$J=4,28$]	7,59 (d, 1H)	8,23 (d, 1H)	8,25 (d, 1H) [$J=8,77$]	8,17 (d, 1H) [$J=8,83$]	7,99(d, 1H) [$J=8,67$]	7,74 (d, 1H)
Hk, Hk'	7,79 (d, 1H) [$J=7,35$]	7,75 (d, 2H) [$J=8,39$]	7,52 (d, 2H)	7,66 (d, 2H)	7,54 (d, 2H) [$J=7,41$]	7,88 (d, 2H) [$J=7,14$]	7,42 (d, 2H) [$J=7,41$]	7,50 (m, 2H)
Hl, Hl'	7,63 (t, 2H) [$J=6,83$]	7,61 (t, 2H) [$J=7,59$]	7,49 (m, 2H)	7,51 (m, 2H)	7,24 (t, 2H) [$J=8,54$]	7,55 (m, 2H)	7,61 (t, 2H) [$J=7,60$]	7,50 (m, 2H)
Hm	7,56 (m, 1H)	7,69 (t, 1H) [$J=7,45$]	7,49 (m, 1H)	7,51 (m, 1H)	7,64 (t, 1H) [$J=7,40$]	7,68 (t, 1H) [$J=7,43$]	7,53 (t, 1H) [$J=7,70$]	7,50 (m, 2H)
-OCH ₃	3,94 (s, 3H)	3,84-3,90 (s, 6H)	3,86 (s, 3H)	3,88 (s, 3H)	3,92 (s, 3H)	3,90 (s, 3H)	3,85 (s, 3H)	3,82 (s, 3H)
-NH	15,20 (s, 1H)	14,82 (s, 1H)	15,16 (s, 1H)	15,19 (s, 1H)	15,18 (s, 1H)	14,38 (s, 1H)	14,87 (s, 1H)	11,59 (s, 1H)

^aNumune -14 mg=0.5 mL DMSO-*d*₆, ^bNumune -20 mg=0.5 mL CDCl₃, ^cs = tekli, d = ikili, dd = ikilinin ikilisi, t = üçlü

4.3.4. ¹³C NMR Spektrum Yorumları

Sentezlenen **FT(1,3,5-7)** ve **FB8**'nolu bileşiklerin ¹³C NMR spektrumları DMSO-*d*₆, diğer bileşikler ise CDCl₃ içinde alındı ve spektrumları EK 5-28'de verildi. Tüm bileşiklerin ¹³C NMR spektrum verileri Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da listelendi. Yapıda bulunan tüm substitüentler aromatik karbonların kimyasal kayma değerlerini etkilemekte ve aynı kimyasal çevreye sahip olan karbon atomları aynı kimyasal kayma değerinde rezonansa gelmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin ¹³C NMR spektrumlarında değerlendirilen karbon atom yerleri örnek olarak **FT1**, **FD1** ve **FB7**'nolu bileşiklerde gösterilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. **FT1**, **FD1** ve **FB7**'nolu bileşiklerin ¹³C NMR spektrumlarında değerlendirilen karbon atom yerleri

Şekil 4.4'de molekül yapısı verilen **FT1** bileşiğinin EK 13'deki ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, -C=N- grubu karbonunun konjugasyona katılmasıyla oluşan ve mezomerik etkiden dolayı daha aşağı alanda rezonansa geldiği görüldü. Bu nedenle -C=N- grubunun karbon atomu substitüentlerden etkilenmeden 159,94 ppm'de aşağı alanda rezonans olmuştur [110,111]. Aromatik-C atomları literatüre uyumlu olarak 114,53-149,89 ppm arasında görüldü. Alifatik -OCH₃ grubuna ait C atomu elektronegatif atom olan oksijene bağlı olduğu için beklenildiği gibi alifatik bölgeye göre aşağı alanda 55,69 ppm'de rezonansa gelmiştir. İmin grubuna bağlı olan C7 karbonu şiddeti düşük 129,30 ppm'de gözlemlendi. Metoksi oksijenine bağlı olan *ipso*-C10 karbonu 149,89 ppm'de şiddeti düşük pik olarak oldukça aşağı alanda çıkmıştır. C6 karbonu elektronegatif azot atomunun *ipso*-C'nu olduğu için aşağı alanda 146,75 ppm'de şiddeti düşük tek pik olarak

görüldü. Kükürt atomuna bağlı olan *ipso*-C19 ve C18 atomları ise düşük şiddette 135,59 ve 134,84 ppm'de gelmiştir. Bileşiğin -N=N- grubunun bağlı olduğu *ipso*-C13 karbonu 131,22 ppm'de görüldü. Bileşiğin -N-C=N- grubununun elektron çekici özelliğinden dolayı bu gruba göre *orto* konumunda bulunan karbonların kimyasal kayma değerleri aşağı alanda gözlemlendi. -N-C=N- grubuna göre *orto* konumunda olan C8 ve C12 karbonu 130,43 ppm'de aşağı, elektron verici -OCH₃ grubuna göre *orto* konumunda olan C9 ve C11 karbonu ise 114,53 ppm'de yukarı alanda gözlemlendi. Elektron verici grup olan -NH grubuna göre *orto* konumunda olan C1 ve C5 atomu beklenildiği gibi yukarı alanda 115,43 ppm'de şiddeti yüksek pik olarak rezonansa gelmiştir. Bileşiğin -NH grubuna göre *meta* konumunda olan C2 ve C4 karbonları 127,81 ppm'de, *para* konumunda olan C3 karbonu ise 122,59 ppm'de C1 karbonlarına göre aşağı alanda görüldü. Kükürt atomuna göre *orto* konumunda olan C20, C24 ve C17 karbonları aşağı alanda 130,22 ppm'de, *meta* konumunda olan C21 ve C23 karbonları ise 130,14 ppm'de, *para* konumunda olan C15 ve C22 aynı kimyasal kayma değerinde 128,72 ppm'de rezonansa geldiği görüldü. Bileşiğin -N=N- grubuna göre *orto* konumunda olan C14 karbonu yukarı alanda 120,84 ppm'de çıkmıştır. 126,95 ppm'de gelen şiddeti yüksek pikin C16 atomuna ait olduğu belirlendi.

FT3 nolu bileşikde elektronegatif atom olan -Cl atomunun indüktif etkisi ile C3 karbon atomunun kimyasal kayma değeri 134,00 ppm'de düşük şiddette aşağı alanda gözlemlendi. **FT4** nolu Bileşikde ise elektronegatif brom atomu bağlı olduğu *ipso*-karbonu (C3) yukarı alanda rezonansa geldiği görüldü. Bu bileşiklerde -Cl atomuna göre elektronegatifliği düşük olan -Br atomu, bağlı olduğu 3 nolu *ipso*-karbonu 115,70 ppm'de yukarı alanda çıkmıştır. -Cl ve -Br elektronegatif atomlar komşu karbonların kimyasal kayma değerlerini aşağı alana kaydırırlar. Elektronegatifliği yüksek olan -F atomu bağlı olan **FT5** bileşiğinde ise 3 nolu karbon atomu 159,96 ppm'de aşağı alanda görüldü. Mezomerik olarak elektron çekici nitro grupları bulunan bileşiklerde (**FT6** ve **FT8**) *ipso*-karbon atomları 146,14 ve 144,36 ppm'de aşağı alanda rezonansa gelmiştir.

FT7 bileşiğinde bulunan -CH₃ grubu karbon atomu beklenildiği gibi alifatik bölgede yukarı alanda 19,98 ppm'de, metil grupların bağlı olduğu *ipso*-karbon

atomları ise 138,28 ile 136,93 (C2 ve C3) ppm'de aşağı alanda şiddeti düşük pik olarak çıkmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (CDCl_3 - $\text{DMSO}-d_6$)

Bil. No	δ (ppm)		
	-C=N-	-OCH ₃	Ar-C
FT1^a	160,91	56,02	150,8; 147,64; 136,41; 135,66; 132,02; 131,22; 131,01; 130,93; 130,08; 129,50; 128,60; 128,17; 127,72; 123,34; 121,57; 116,14; 115,22 (17 C)
FT2^b	157,58	50,91, 50,62	154,83; 142,04; 141,58; 137,36; 134,69; 132,09; 1316; 130,81; 126,32; 125,42; 124,48; 124,43; 122,92; 122,59; 122,33; 121,98; 121,24; 119,62; 119,61; 118,35; 118,08; 116,85 (22 C)
FT3^a	159,98	55,68	148,26; 146,79; 142,41; 135,27; 134,60; 134,00; 131,05; 130,19; 129,06; 128,94; 127,88; 127,60; 127,52; 122,02; 115,63; 114,50 (16 C)
FT4^b	159,67	55,38	148,71; 147,03; 142,26; 134,91; 134,67; 132,40; 129,95; 129,89; 129,43; 129,14; 127,43; 126,89; 126,34; 124,14; 122,54; 121,83; 115,19; 113,86 (18 C)
FT5^a	164,91	55,97	162,92; 159,96; 147,87; 146,12; 142,10; 136,65; 135,31; 131,82; 130,06; 129,19; 127,82; 127,69; 127,00; 125,78; 124,03; 123,96; 119,50; 117,35; 117,16; 115,27; 114,50 (21 C)
FT6^a	160,35	55,72	149,85; 149,15; 146,14; 141,88; 139,94; 133,97; 133,81; 131,90; 130,60; 129,54; 129,49; 127,61; 126,82; 126,37; 117,19; 115,12; 114,65; 114,29 (18 C)
FT7^a	159,91	55,67	149,71; 146,41; 141,98; 141,13; 138,28; 136,93; 135,73; 131,96; 131,15; 130,04; 129,44; 127,80; 127,39; 126,84; 125,29; 122,91; 119,48; 118,69; 115,09; 114,49 (total 20 C); 19,98 (-CH ₃ , 2C)
FT8^b	161,21	55,42	151,02; 148,79; 144,36; 141,60; 138,96; 135,36; 133,54; 131,71; 130,78; 129,97; 129,90; 129,39; 127,96; 125,90; 124,42; 123,45; 122,13; 117,11; 114,54; 113,89 (total 20 C)

^a Numune -6 mg=0.5 mL $\text{DMSO}-d_6$, ^bNumune -20 mg=0.5 mL CDCl_3

Şekil 4.4'de molekül yapısı verilen **FD1** bileşiğinin EK 5'deki ^{13}C NMR spektrumunu incelendiğinde, 16 nolu karbon atomuna bağlı elektronegatif Cl atomu olduğundan dolayı pikin şiddeti düşük 137,44 ppm'de aşağı alanda rezonansa gelmiştir. Elektron verici C-O-C grubunun bağlı olduğu 18 ve 19 nolu *ipso*-karbon atomları 151,36 ppm'de aşağı alanda, C-O-C grubuna göre *orto* konumunda olan C20 ve C24 karbon atomları 118,18 ppm'de yukarı alanda

gözlemlendi. Klor atomuna göre *orto* konumunda olan 15 nolu karbon atomu 129,21 ppm'de aşağı alanda, C-O-C grubu ile Cl atomuna göre *orto* konumunda bulunan C17 karbon atomu her iki grubun etkisinden dolayı 119,83 ppm'de yukarı alanda rezonansa gelmiştir. Eter grubuna göre *meta* konumunda olan C21 ve C23 nolu karbon atomları 123,89 ve 123,53 ppm'de, *para* konumunda olan 22 nolu karbon atomu ise 127,53 ppm'de çıkmıştır. **FD7** bileşiğinin yapısında bulunan $-CH_3$ karbon atomları beklenildiği gibi 19,92 ve 19,67 ppm'de gözlemlendi (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri ($CDCl_3$)

Bil. No	δ (ppm)		
	-C=N-	-OCH ₃	Ar-C
FD1	159,75	55,39	156,66; 151,36; 143,63; 142,49; 137,44; 130,64; 130,30; 130,09; 129,84; 129,21; 127,53; 123,89; 123,53; 121,73; 119,83; 118,18; 114,89; 113,88 (18 C)
FD2	162,54	55,65; 55,38	159,70; 156,78; 146,65; 142,42; 142,37; 137,02; 130,35; 130,26; 130,05; 129,94; 129,48; 128,81; 127,67; 126,51; 124,31; 123,75; 122,00; 119,72; 118,07; 114,53; 114,43; 114,09; 113,98 (23 C)
FD3	159,81	55,38	156,54; 149,98; 143,94; 142,64; 137,36; 132,42; 130,36; 130,17; 129,61; 127,47; 124,49; 124,11; 124,04; 122,85; 119,85; 118,15; 114,98; 113,90 (18 C)
FD4	159,80	55,38	156,56; 149,78; 143,71; 142,60; 137,23; 136,29; 130,36; 130,16; 129,63; 129,45; 127,48; 124,02; 123,88; 122,76; 119,83; 118,13; 114,95; 113,90 (18 C)
FD5	165,37	55,37	163,36; 159,78; 156,63; 148,49; 148,47; 142,92; 142,41; 136,88; 130,38; 130,12; 129,67; 127,52; 124,04; 123,97; 123,93; 123,01; 119,77; 118,07; 116,34; 116,15; 114,80; 113,87 (22 C)
FD6	160,23	55,42	156,25; 151,81; 150,19; 143,70; 143,43; 141,96; 131,70; 130,53; 130,11; 129,07; 127,71; 126,21; 125,54; 124,76; 120,51; 118,88; 115,99; 115,48; 114,06 (19 C)
FD7	159,69	55,37	156,71; 150,30; 142,98; 142,40; 140,71; 137,60; 137,14; 130,42; 130,22; 130,06; 130,02; 127,57; 124,45; 123,83; 122,53; 119,50; 118,55; 118,28; 114,59; 113,83 (20 C); 19,92; 19,67 ($-CH_3$, 2C)
FD8	161,16	55,42	156,76; 154,92; 149,92; 145,57; 144,47; 144,08; 141,25; 139,27; 134,49; 130,07; 129,96; 127,15; 124,87; 124,27; 123,27; 121,19; 119,26; 117,20; 113,94 (19 C)

Numune -14-16 mg=0.5 mL $CDCl_3$

FB(1-8)'nolu Bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarında görülen en karakteristik pik yapıda bulunan karbonil grubuna ait ($-C=O$) karbon atom pikidir. Şekil 4.4'de molekül yapısı verilen **FB7** bileşiğinin EK 27'de verilen ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde beklenildiği gibi $-C=O$ karbonil karbonu 196,42 ppm'de aşağı

alanda rezonansa gelmiştir. Elektron çekici karbonil grubu, bağlı olduğu komşu karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerini aşağı alana kaydırmıştır. Karbonil grubuna göre *orto* konumunda olan C20 ve C24 karbon atomları 132,19 ppm’de, *para* konumunda olan C22 karbon atomu ise 134,02 ppm’de aşağı alanda pik vermiştir. 128,50 ve 128,42 ppmde görülen şiddeti yüksek ikili pikin karbonil grubuna göre *meta* konumunda olan C21 ve C23 karbon atomlarına ait olduğu gözlemlendi. Klor atomu bağlı olan C15 *ipso*-karbon atomu beklenildiği gibi şiddeti düşük 138,12 ppm’de gözlemlendi. İndüktif olarak elektron çekici klor atomuna göre *orto* konumunda olan C14 ve C16 karbon atomları 129,69 ppm’de gözlemlendi. Karbonil grubuna göre *orto* konumunda olan C17 karbon atomu ise 132,42 ppm’de rezonansa gelmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Sentezlenen **FB(1-8)**’nolu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (CDCl_3 -DMSO- d_6)

Bil. No	δ (ppm)			
	-C=N-	-C=O	-OCH ₃	Ar-C
FB1^a	159,93	196,51	55,42	152,74; 145,29; 143,37; 138,63; 134,01; 132,43; 132,28; 131,55; 129,68; 129,33; 128,46; 128,31; 125,54; 122,85; 122,24; 117,21; 113,84 (17 C)
FB2^a	163,04	196,70	55,67, 50,38	159,91; 147,76; 145,34; 143,87; 138,94; 134,20; 132,69; 132,02; 129,56; 129,25; 128,60; 128,55; 128,40; 125,34; 124,36; 120,93; 116,97; 114,57; 113,76 (19 C)
FB3^a	159,92	196,45	55,32	151,13; 145,06; 143,23; 138,52; 137,35; 134,00; 132,43; 132,29; 130,65; 129,60; 129,51; 129,18; 128,44; 128,33; 128,16; 125,78; 124,24; 124,00; 122,16; 117,17; 113,80 (21 C)
FB4^a	154,45	190,99	49,88	145,93; 139,61; 137,75; 133,01; 128,53; 127,04; 126,95; 126,88; 124,17; 123,71; 122,99; 122,67; 120,46; 120,37; 118,68; 116,87; 111,73; 108,34 (18 C)
FB5^a	165,98	196,67	55,39	163,96; 159,98; 149,69; 149,66; 145,10; 143,31; 138,70; 134,19; 132,64; 132,24; 129,61; 129,22; 128,47; 128,30; 125,25; 125,23; 125,16; 121,55; 117,13; 116,45; 116,27; 113,85 (22 C)
FB6^a	160,20	196,12	55,40	151,51; 147,51; 144,75; 143,55; 137,05; 134,14; 133,89; 133,10; 132,52; 130,31; 130,11; 128,90; 128,70; 127,94; 125,43; 117,95; 117,57; 113,98 (18 C)
FB7^a	159,91	196,42	55,38	151,54; 145,24; 143,83; 141,45; 138,72; 137,62; 134,02; 132,42; 132,19; 130,55; 129,69; 129,15; 128,50; 128,42; 124,79; 123,91; 121,53; 121,17; 117,03; 114,73; 113,78 (21 C), 19,99-20,05 (-CH ₃ , 2C)
FB8^b	162,29	196,75	55,34	162,26; 159,90; 151,16; 145,13; 142,06; 137,43; 135,17; 134,10; 132,35; 132,20; 130,52; 129,65; 129,51; 129,18; 128,48; 128,33; 128,16; 125,60; 124,24; 124,00; 122,16; 117,23 (21 C)

^aNumune -14-16 mg=0.5 mL CDCl_3 , ^b Numune -14 mg=0.5 mL DMSO- d_6

Sentezlenen **FD(2-8)**, **FT(2-8)** ve **FB(1-6,8)**'nolu formazan türevlerinin ^{13}C NMR spektrumlarındaki karbon kimyasal kayma değerleri için aynı değerlendirmeler yapıldı, yapıda bulunan substitüent etkisine göre piklerde çok küçük kaymalar görüldü. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4'de önerilen yapıların ^{13}C NMR spektrum verileri ile doğru olduğu desteklendi.

4.3.5. Kütle Spektrum Yorumları

Sentezlenen formazanların kütle spektrumları LC-MS cihazıyla pozitif ve negatif iyonlaştırma yöntemiyle alındı. Kütle spektrumlarında öncelikle en bol bulunan izotopun kütlesi belirlenip daha sonra parçalanma ürünleri buna göre hesaplandı. Ekler bölümünde verilen MS spektrumu moleküler iyon, MS/MS spektrumu ise belirlenen moleküler iyon pikine göre parçalanma ürünlerini veren kütle spektrumlarıdır.

Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında beklenen moleküler iyon ve moleküler iyon piklerine göre parçalanma ürün pikleri belirlendi ve spektrum verileri Çizelge 4.11'de, spektrumları ise EK 5-12'de verildi. Bileşik **FD1**'in ($M = 456,92$ g/mol) kütle spektrumunda; beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (+ESI): $m/z = 457,1$ $[\text{M}]^+$, MS/MS spektrumunda ise MS/MS (+ESI): $m/z = 318,2$ $[\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ClO}]^+$ grubuna ait temel pik olduğu bulundu. **FD2** Bileşiğinin ($M = 486,95$ g/mol) kütle spektrumunda; beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (+ESI): $m/z = 487,1$ $[\text{M}]^+$ olarak bulundu. **FD(3-5,7)**'nolu bileşiklerin moleküler iyon pikine göre parçalanma spektrumunda görülen MS/MS (-ESI): $m/z = 202,8$ pikinin temel pik olarak $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClO}]^-$ grubuna ait olduğu bulundu. **FD6** Bileşiğinin moleküler iyon piki parçalanma spektrumunda MS/MS (+ESI): $m/z = 168,0$ pikinin $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}]^+$ grubuna ait temel pik olduğu görüldü. **FD8** Bileşiğinin ($M = 546,92$ g/mol) kütle spektrumunda, beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (+ESI): $m/z = 546,9$ $[\text{M}]^+$ olarak bulundu. Bu bileşiğin parçalanma spektrumunda görülen MS/MS (+ESI): $m/z = 485,1$ pikinin $[\text{M}-\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5+2\text{H}]^+$ grubuna ait olduğu belirlendi.

Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında, moleküler iyon pikleri ve parçalanma ürünleri tespit edildi ve diğer spektrum verileri ile birlikte Şekil 3.2'de önerilen yapıları doğrulandı.

Çizelge 4.11. Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi

Bileşik No	Moleküler İyon (% Bağıl bolluk)	Kütlesi	Parçalanma Ürünleri (% Bağıl bolluk)	Kütlesi
FD1 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (50)	455,1	[M-C ₁₃ H ₈ N ₂ ClO] ⁺ (6)	244,3
	[M-H] ⁺ (13)	456,1	[M-C ₁₄ H ₁₁ N ₄ ClO ₂] ⁺ (87)	304,3
	[M] ⁺ (18)	457,1	[M-C ₁₉ H ₁₂ N ₂ ClO] ⁺ (100)	318,2
FD2 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (100)	485,1	[M-C ₁₂ H ₈ O] ⁺ (32)	168,0
	[M-H] ⁺ (28)	486,0	[M-C ₁₂ H ₈ N ₂ ClO] ⁺ (5)	230,9
	[M] ⁺ (34)	487,0	[M-C ₁₉ H ₁₄ N ₄ ClO] ⁺ (4)	350,0
FD3 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (35)	489,0	[M-C ₈ H ₈ N ₄ O] ⁻ (22)	174,9
	[M-H] ⁻ (70)	490,0	[M-C ₁₂ H ₈ ClO] ⁻ (100)	202,8
	[M] ⁻ (70)	491,0	[M-C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O] ⁻ (21)	250,8
			[M-C ₁₄ H ₁₂ N ₄ ClO] ⁻ (7)	284,9
			[M-C ₂₀ H ₁₅ N ₄ Cl ₂ O] ⁻ (20)	395,9
FD4 (-ESI)	[M-H] ⁻ (100)	534,9	[M-C ₁₂ H ₈ ClO] ⁻ (100)	202,8
	[M] ⁻ (23)	535,9	[M-C ₁₃ H ₈ N ₃ ClO] ⁻ (18)	255,1
	[M+H] ⁻ (28)	536,9	[M-C ₁₉ H ₁₂ N ₄] ⁻ (19)	294,8
FD5 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (100)	473,0	[M-C ₁₂ H ₈ ClO] ⁻ (100)	202,8
	[M-H] ⁻ (28)	474,0	[M-C ₁₃ H ₉ N ₄ O] ⁻ (28)	234,8
	[M] ⁻ (34)	475,0	[M-C ₁₄ H ₁₂ N ₄ FO] ⁻ (47)	268,9
FD6 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (100)	500,0	[M-C ₁₂ H ₈ O] ⁺ (100)	168,0
	[M-H] ⁺ (28)	501,0	[M-C ₁₂ H ₈ N ₂ ClO] ⁺ (20)	230,9
	[M] ⁺ (35)	502,0	[M-C ₁₉ H ₁₄ N ₄ ClO] ⁺ (15)	350,0
FD7 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (100)	483,1	[M-C ₁₂ H ₈ ClO] ⁻ (100)	202,8
	[M-H] ⁻ (30)	484,1	[M-C ₁₂ H ₈ NCIO] ⁻ (34)	216,8
	[M] ⁻ (41)	485,1	[M-C ₁₃ H ₉ N ₄ ClO] ⁻ (4)	270,8
			[M-C ₂₀ H ₁₄ N ₄ ClO ₂] ⁻ (6)	377,0
			[M-C ₁₂ H ₈ ClO] ⁻ (100)	419,0
FD8 (+ESI)	[M] ⁺ (100)	546,9	[M-C ₆ H ₃ N ₂ O ₄] ⁺ (41)	167,9
	[M-H] ⁺ (28)	545,0	[M-C ₂₅ H ₁₆ N ₄ O+4H] ⁺ (27)	391,9
			[M-C ₂₅ H ₁₆ N ₆ O ₅ +2H] ⁺ (100)	485,1

Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında beklenen moleküler iyon ve moleküler iyon piklerine göre parçalanma ürün pikleri belirlendi ve verileri Çizelge 4.12'de, spektrumları ise EK 13-20'de verildi. **FT(1-8)**'nolu Bileşiklerin tümünde görülen moleküler iyon piklerine göre parçalanma spektrumunda MS/MS (+ESI): m/z = 184,9 (MS/MS (-ESI): m/z = 182,9) ve

MS/MS (+ESI): $m/z = 332,0$ (MS/MS (-ESI): $m/z = 330,9$) piklerinin sırasıyla $[M-C_{12}H_9S]^+$ ve $[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^+$ gruplarına ait olduğu bulundu.

Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında, moleküler iyon pikleri ve parçalanma ürünleri tespit edildi ve diğer spektrum verileri ile birlikte Şekil 3.3'de önerilen yapıları doğrulandı.

Çizelge 4.12. Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi

Bileşik No	Moleküler İyon (% Bağlı bolluk)	Kütlesi	Parçalanma Ürünleri (% Bağlı bolluk)	Kütlesi
FT1 (-ESI)	$[M-H]^-$ (100)	437,0	$[M-C_{12}H_9S]^-$ (92)	182,9
	$[M]^-$ (31)	438,0	$[M-C_{13}H_9N_4OS]^-$ (100)	275,9
	$[M+H]^-$ (9)	439,1	$[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^-$ (22)	330,9
			$[M-C_{20}H_{17}N_4OS]^-$ (7)	360,9
FT2 (+ESI)	$[M-H]^+$ (100)	467,1	$[M-C_7H_8N_2O]^+$ (24)	135,0
	$[M]^+$ (29)	468,0	$[M-C_{12}H_9S]^+$ (100)	184,9
	$[M+H]^+$ (11)	469,0	$[M-C_{14}H_{15}N_2O_2]^+$ (6)	254,0
			$[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^+$ (10)	332,0
FT3 (+ESI)	$[M-2H]^+$ (55)	471,0	$[M-C_7H_5N_2Cl]^+$ (5)	152,0
	$[M-H]^+$ (16)	472,0	$[M-C_{12}H_9S]^+$ (100)	184,9
	$[M]^+$ (23)	473,0	$[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^+$ (18)	332,0
FT4 (+ESI)	$[M]^+$ (100)	517,0	$[M-C_6H_5N_2Br]^+$ (100)	184,9
	$[M+H]^+$ (29)	517,9	$[M-C_{12}H_9N_2S]^+$ (3)	212,9
	$[M+2H]^+$ (11)	518,9	$[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^+$ (15)	332,0
FT5 (-ESI)	$[M-H]^-$ (100)	455,1	$[M-C_8H_8N_4O]^-$ (42)	174,9
	$[M]^-$ (30)	456,0	$[M-C_{12}H_9NS]^-$ (32)	198,9
	$[M+H]^-$ (8)	457,1	$[M-C_{14}H_{12}N_2O]^-$ (42)	225,9
			$[M-C_{14}H_{12}N_4FO]^-$ (100)	269,0
			$[M-C_{19}H_{13}N_4]^-$ (98)	293,9
FT6 (-ESI)	$[M-H]^-$ (100)	482,0	$[M-C_{14}H_{12}N_3O_3]^-$ (9)	270,2
	$[M]^-$ (27)	483,0	$[M-C_{14}H_{12}N_5O_3]^-$ (2)	296,3
	$[M+H]^-$ (10)	484,0	$[M-C_{19}H_{13}N_5O_2S]^-$ (100)	321,0
FT7 (-ESI)	$[M-H]^-$ (100)	465,1	$[M-C_{12}H_9S]^-$ (34)	182,9
	$[M]^-$ (37)	466,1	$[M-C_{12}H_9N_3S]^-$ (7)	236,9
			$[M-C_{12}H_9NS]^-$ (19)	198,9
			$[M-C_{16}H_{17}N_4O]^-$ (7)	279,0
FT8 (+ESI)	$[M-H]^+$ (100)	527,0	$[M-C_6H_4N_3O_4]^+$ (10)	185,0
	$[M]^+$ (33)	528,0	$[M-C_{20}H_{16}N_2OS]^+$ (42)	332,3
	$[M+H]^+$ (12)	529,1	$[M-C_{18}H_{13}N_2S]^+$ (49)	301,1

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında beklenen moleküler iyon ve moleküler iyon piklerine göre parçalanma ürün pikleri belirlendi ve spektrum verileri Çizelge 4.13'de, spektrumları ise EK 21-28'de verildi. **FB1** Bileşiğın (M = 468,93 g/mol) kütle spektrumunda; beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (-ESI): m/z = 469,1 [M]⁻ olarak bulundu. Moleküler iyon pikine göre parçalanma spektrumunda görülen MS/MS (-ESI): m/z = 312,0 pikinin [M-C₁₅H₁₁N₂ClO₂]⁻ grubuna ait temel iyon piki olduğu görüldü.

FB2 Bileşiğında (M = 498,96 g/mol) kütle spektrumunda; beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (+ESI): m/z = 499,1 [M]⁺ olarak bulundu. Parçalanma ürünü spektrumunda ise MS/MS (+ESI): m/z = 212,1 pikinin [M-C₈H₄N₄ClO+3H]⁺ grubuna ait olduğu görüldü.

FB3 Bileşiğın moleküler iyon pikine göre parçalanma ürünü spektrumunda görülen MS/MS (-ESI) m/z=339,9 pikinin [M-C₁₉H₁₂N₄O₂]⁻ grubuna ait olduğu bulundu.

FB5 ve **FB7** Bileşiklerin moleküler iyon pikine göre parçalanma spektrumunda görülen MS/MS (+ESI): m/z = 212,1 ve MS/MS (+ESI): m/z = 212,1 piklerinin sırasıyla [M-C₁₃H₉N₂F]⁺ ve [M-C₈H₄N₄ClO]⁺ gruplarına ait olduğu belirlendi.

FB6 Bileşiğının (M = 513,93 g/mol) kütle spektrumunda, beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (-ESI): m/z = 514,0 [M]⁻ olarak bulundu. Parçalanma ürünü spektrumunda görülen kararlı temel iyon piki MS/MS (-ESI): m/z = 350,9 pikinin [M-C₂₁H₁₅N₄O₂]⁻ grubuna ait olduğu belirlendi.

FB8 Bileşiğının (M = 558,93 g/mol) kütle spektrumunda, beklenildiği gibi moleküler iyon piki MS (-ESI): m/z = 558,0 [M]⁻ olarak bulundu. Moleküler iyon pikine göre parçalanma ürünü spektrumunda MS/MS (-ESI): m/z = 315,1 pikinin [M-C₁₄H₁₁N₄O₅]⁻ grubuna ait olduğu belirlendi.

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrumlarında, moleküler iyon pikleri ve parçalanma ürünleri tespit edildi ve diğer spektrum verileri ile birlikte Şekil 3.4'de önerilen yapıları doğrulandı.

Çizelge 4.13. Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi

Bileşik No	Moleküler İyon (% Bağıl bolluk)	Kütlesi	Parçalanma Ürünleri (% Bağıl bolluk)	Kütlesi
FB1 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (100)	467,1	[M-C ₁₃ H ₈ NCIO] ⁻ (12)	227,9
	[M-H] ⁻ (33)	468,1	[M-C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₂] ⁻ (11)	278,0
	[M] ⁻ (39)	469,1	[M-C ₁₅ H ₁₁ N ₂ ClO ₂] ⁻ (100)	312,0
FB2 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (100)	497,0	[M-C ₇ H ₈ NO] ⁺ (31)	122,0
	[M-H] ⁺ (34)	498,0	[M-C ₁₃ H ₈ ClO+3H] ⁺ (100)	212,1
	[M] ⁺ (54)	499,1	[M-C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂] ⁺ (9)	256,2
			[M-C ₁₄ H ₉ N ₄ ClO] ⁺ (6)	286,3
FB3 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (100)	501,0	[M-C ₁₃ H ₈ NCIO] ⁻ (6)	227,9
	[M-H] ⁻ (35)	502,0	[M-C ₁₅ H ₁₁ N ₂ ClO ₂] ⁻ (6)	312,0
	[M] ⁻ (80)	503,0	[M-C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₂] ⁻ (100)	339,9
FB4 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (23)	545,9	[M-C ₁₃ H ₈ O] ⁺ (17)	180,0
	[M-H] ⁺ (100)	546,9	[M-C ₁₃ H ₈ ClO] ⁺ (100)	214,9
	[M] ⁺ (27)	547,9	[M-C ₁₃ H ₈ N ₂ ClO] ⁺ (12)	242,9
			[M-C ₁₄ H ₁₂ N ₄ BrO] ⁺ (13)	334,0
FB5 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (100)	485,0	[M-C ₁₃ H ₉ N ₂ F] ⁺ (100)	212,1
	[M-H] ⁺ (28)	486,0	[M-C ₁₄ H ₉ N ₂ ClO] ⁺ (42)	256,2
	[M] ⁺ (28)	487,0		
FB6 (-ESI)	[M-2H] ⁻ (100)	512,1	[M-C ₁₄ H ₉ N ₂ ClO] ⁻ (2)	253,0
	[M-H] ⁻ (28)	513,0	[M-C ₁₄ H ₁₂ N ₅ O ₃] ⁻ (2)	296,3
	[M] ⁻ (36)	514,0	[M-C ₂₁ H ₁₅ N ₄ O ₂] ⁻ (100)	350,9
FB7 (+ESI)	[M-2H] ⁺ (100)	495,1	[M-C ₁₃ H ₈ ClO] ⁺ (100)	212,1
	[M-H] ⁺ (32)	496,0	[M-C ₁₃ H ₈ N ₂ ClO] ⁺ (10)	245,0
	[M] ⁺ (38)	497,0	[M-C ₁₅ H ₁₃ N ₄ Cl] ⁺ (2)	284,2
FB8 (-ESI)	[M-H] ⁻ (100)	557,0	[M-C ₆ H ₃ N ₃ O ₄] ⁻ (8)	181,9
	[M] ⁻ (25)	558,0	[M-C ₁₄ H ₁₁ N ₄ O ₅] ⁻ (100)	315,1
			[M-C ₂₆ H ₁₉ N ₄ ClO ₂] ⁻ (7)	465,1

4.3.6. UV-Vis. Spektrum Yorumları

Formazan türevlerinin moleküler yapısı için UV-Vis. spektrum görünüm ve verileri karakteristiktir [10,20]. Sentezlenen yeni formazan türevlerinin yapısı UV-Vis. spektrofotometrik yöntem kullanılarak da aydınlatıldı.

Bu çalışmada sentezlenen **FT(1-8)**, **FD(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin 14 farklı çözücünde 1×10^{-5} mol L⁻¹ derişimde olacak şekilde çözeltileri hazırlandı. Çözücü olarak kuvvetli polar özellikten apolar özelliğe göre değişen DMSO, DMF, MeOH, EtOH, aseton, 2-propanol, 1-bütanol, THF, etilasetat, CHCl₃, toluen, 1,4-dioksan, sikloheksan ve n-hekzan kullanıldı. Her bir maddeninin saf çözücünde UV-Vis. absorpsiyon spektrumları 200-700 nm aralığında kaydedildi ve λ_{\max} ve absorbans değerleri belirlendi. Sentezlenen tüm formazan türevlerinin çözücülere karşı UV-Vis. spektrumları EK 5-28'de verildi.

Formazan iskeleti (-N=N-C=N-NH-) π -sistemine sahip ve tautomer özelliği gösteren bir yapıda olduğundan dolayı, spektrumda $\lambda_{\max 1}$ değerine karşılık görülen geniş bandın π - π^* geçişine ait karakteristik band olduğu belirlenmiştir [1,10,20,111]. Formazanların literatürde belirtilen karakteristik $\lambda_{\max 1}$ bandının genellikle 410-500 nm aralığında, molekölün yapısına göre 350-600 nm aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir [107,111].

FT(1-8)'nolu bileşiklerin UV-Vis. spektrum verileri Çizelge 4.14'de, spektrumları ise EK 13-20'de verildi. Spektrumlarda genellikle iki veya üç tane maksimum band elde edildi. Bileşiklerin $\lambda_{\max 1}$ değerleri literature uyumlu 385-537 nm arasında geniş band olarak gözlendi. Bu bandın formazan yapıları için karakteristik olan π - π^* elektronik geçişine ait olduğu belirlendi. Formazanlarda π - π^* elektronik geçiş bölgesine ait 450-550 nm aralığında görülen geniş band molekölün şelat yapıda (molekül içi H-bağlı) olduğunu göstermektedir [112]. Ayrıca şelat yapıda olan formazanların açık zincir yapıda olan formazanlardan 50-60 nm daha uzun dalga boyunda band verdiği bulunmuştur [10]. Sentezlenen **FT(1-7)**'nolu bileşiklerin farklı polariteye sahip çözücülerde alınan spektrumlarda literatur değerine uyumlu 442-537 nm aralığında geniş band elde edildi. Bu verilere göre, bileşiklerin moleköl içi hidrojen bağı yaparak şelat yapıda olduğu düşünölmektedir. **FT8** Bileşiginde ise $\lambda_{\max 1}$ değeri bazı çözücülerde 385-439 nm



aralığında elde edildi. Bu durum yapıdaki 1-fenil halkaya 2-konumunda bağlı elektron çekici $-\text{NO}_2$ grubunun sterik etkisinden kaynaklanabilir [111]. Bu sonuçlara göre **FT8** bileşiğinin bazı çözücülerde, şelat halkanın açılıp açık zincir yapıda olduğu düşünülmektedir [10].

İkinci ve üçüncü band, $\lambda_{\text{max}2}$ ve $\lambda_{\text{max}3}$ değerlerinin formazan iskeletindeki $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 300-378 nm aralığında görülen keskin bandın $-\text{N}=\text{N}-$ grubunun $n-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık $\lambda_{\text{max}2}$ bandına ait olduğu belirlendi [111].

Bazı molekül ve çözücülerde görülen üçüncü band $\lambda_{\text{max}3}$ değeri ise molekülde bulunan $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun $n-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu düşünülmektedir. Bu band literatür değerlerine uyumlu olarak 273-299 nm de gözlemlendi [3,103]. Bazı moleküllerde görülen 235-263 nm'de görülen bandların ise fenil halkasının $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu belirlendi.

UV-Vis. spektrum sonuçlarına göre belirlenen karakteristik maksimum absorpsiyon değerleri sentezlenen bileşiklerin yapıları ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi (Şekil 3.3).

Çizelge 4.14. Sentezlenen FT(1-8)'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{\max} ve absorptans değerleri

λ_{\max} (Absorbans)														
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.Hekzan	CHCl ₃	Dioksan	Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	Toluen	2-PropOH	1-BütOH
FT1	517 (0,453)	515 (0,671)	517 (0,435)	505 (0,568)	507 (0,382)	510 (0,366)	512 (0,351)	511 (0,345)	509 (0,361)	504 (0,776)	511 (0,397)	524 (0,383)	507 (0,416)	513 (0,431)
	304 (1,036)	302 (1,618)	304 (1,036)	298 (1,434)	405 (0,351)	304 (0,890)	302 (0,882)	403 (0,285)	302 (0,918)		302 (0,973)	304 (0,932)	299 (1,036)	303 (1,082)
					301 (1,023)			300 (0,916)					238 (0,696)	239 (0,768)
FT2	521 (0,393)	512 (0,388)	499 (0,561)	490 (0,229)	495 (0,321)	502 (0,335)	501 (0,354)	490 (0,211)	499 (0,429)	498 (0,867)	507 (0,432)	515 (0,419)	499 (0,299)	497 (0,218)
	368 (0,407)	361 (0,403)	285 (2,226)	285 (1,208)	325 (0,753)	309 (0,748)	310 (0,807)	361 (0,268)	355 (0,451)	363 (0,875)	362 (0,434)	357 (0,427)	285 (1,257)	286 (1,496)
	311 (0,865)	310 (0,850)		275 (1,047)	310 (0,908)	287 (0,831)	286 (0,934)	308 (0,522)	308 (0,964)		310 (0,942)	310 (0,904)	263 (1,111)	
	286 (1,042)	286 (0,994)			281 (1,543)	278 (0,779)	244 (1,344)	286 (0,622)	285 (1,067)					
	277 (0,959)				262 (1,472)			280 (0,530)	262 (1,074)					
FT3	537 (0,407)	531 (0,521)	522 (0,409)	522 (0,386)	526 (0,361)	531 (0,393)	525 (0,407)	520 (0,334)	522 (0,400)	521 (0,696)	531 (0,365)	532 (0,412)	522 (0,407)	528 (0,442)
	304 (0,932)	304 (1,209)	302 (1,000)	302 (0,939)-	304 (0,893)	307 (0,917)	303 (0,983)	414 (0,320)	302 (0,973)		303 (0,859)	306 (0,956)	303 (0,974)	302 (1,072)
FT4	537 (0,393)	531 (0,448)	526 (0,401)	527 (0,366)	531 (0,408)	530 (0,402)	527 (0,398)	527 (0,366)	526 (0,388)	526 (0,792)	535 (0,420)	536 (0,406)	531 (0,211)	523 (0,420)
	306 (0,875)	303 (1,029)	303 (0,959)	415 (0,330)	419 (0,409)	306 (0,926)	303 (0,963)	415 (0,330)	305 (0,937)		305 (0,978)	305 (0,938)	303 (0,502)	303 (1,014)
			240 (0,701)	304 (0,951)	304 (1,080)			304 (0,951)					237 (0,359)	240 (0,754)
FT5	521 (0,390)	513 (0,514)	501 (0,466)	506 (0,388)	511 (0,467)	509 (0,376)	506 (0,348)	508 (0,284)	507 (0,365)	505 (0,711)	514 (0,415)	514 (0,449)	508 (0,392)	512 (0,438)
	303 (0,931)	302 (1,240)	300 (1,172)	301 (0,978)	300 (1,155)	301 (0,963)	302 (0,867)	406 (0,456)	301 (0,909)		304 (0,990)	305 (1,071)	302 (0,962)	301 (1,097)
FT6	501 (0,555)	515 (0,878)	523 (0,549)	522 (0,630)	446 (1,252)	523 (0,668)	530 (0,596)	442 (0,751)	523 (0,549)	521 (0,911)	530 (0,791)	537 (0,491)	522 (0,413)	528 (0,783)
	378 (0,446)	374 (0,815)	364 (0,614)	514 (0,624)	274 (0,732)	374 (0,705)	364 (0,696)	361 (0,445)	364 (0,614)	364 (0,990)	366 (0,902)	366 (0,603)	361 (0,468)	364 (0,897)
			295 (0,655)	362 (0,685)	245 (0,938)		297 (0,790)	286 (0,646)	295 (0,655)		300 (0,913)		302 (0,475)	286 (0,967)
FT7	515 (0,453)	510 (0,860)	498 (0,412)	499 (0,584)	499 (0,433)	503 (0,414)	502 (0,416)	498 (0,363)	503 (0,426)	504 (0,803)	508 (0,413)	509 (0,408)	502 (0,443)	505 (0,383)
	308 (1,006)	309 (1,929)	304 (0,969)	305 (1,370)	405 (0,621)	309 (0,939)	306 (0,961)	402 (0,476)	304 (0,998)		308 (0,946)	309 (0,923)	304 (1,032)	307 (0,895)
			241 (0,729)	241 (1,021)	306 (1,145)			354 (0,389)					240 (0,748)	241 (0,662)
FT8	409 (0,726)	503 (0,652)	390 (0,886)	389 (0,763)	439 (0,145)	496 (0,789)	483 (0,627)	478 (0,022)	484 (0,879)	489 (0,781)	494 (0,801)	503 (0,657)	386 (0,150)	385 (0,465)
		369 (0,611)	294 (0,322)	289 (0,307)	370 (0,278)	368 (0,812)	363 (0,651)	431 (0,032)	365 (0,952)	365 (0,873)	365 (0,901)	367 (0,730)	227 (0,099)	235 (0,430)
		261 (1,443)	235 (0,550)	240 (0,466)	234 (0,278)			370 (0,068)						

Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin 14 tane farklı polariteye sahip çözücü içinde UV-Vis. spektrumları alındı. Bu bileşikler içinde **FT(1-8)**'nolu bileşiklerdeki gibi aynı değerlendirmeler yapılarak λ_{\max} değerleri Çizelge 4.15'de, çözücüye karşılık spektrumlar ise EK 5-12'de verildi. **FD(1-7)**'nolu bileşiklerin karakteristik $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine ait olan $\lambda_{\max1}$ değeri literatüre uyumlu 475-579 nm aralığında geniş band olarak elde edildi. Bu verilere göre bileşiklerin molekül içi hidrojen bağı yaparak şelat yapıda olduğu düşünülmektedir.

FD8 Bileşiğinin tüm çözücülerde alınan spektrumlarında ise $\lambda_{\max1}$ değeri 375-421 nm aralığında diğer bileşiklere göre daha kısa dalga boyunda gözlemlendi. Bu durum bileşiğin 1-fenil halkasının 2-konumunda bağlı olan $-\text{NO}_2$ grubunun formazan iskeletinde bulunan $-\text{NH}$ protonu ile hidrojen bağı yaparak şelat halkasının bozulmasıyla açıklanabilir [111]. Buna göre **FD8** bileşiğinin şelat yapıda değil de açık zincir yapıda olduğu düşünülmektedir [10].

Bazı bileşiklerin spektrumlarında 301-393 nm aralığında görülen bandın $\lambda_{\max2}$ değerine karşılık $-\text{N}=\text{N}-$ grubunun $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu, 271-304 nm aralığında görülen $\lambda_{\max3}$ değerine karşılık bandın ise $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.

UV-Vis. spektrum sonuçlarına göre belirlenen karakteristik maksimum absorpsiyon değerleri sentezlenen bileşiklerin yapıları ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi (Şekil 3.2).

Çizelge 4.15. Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{\max} ve absorptans değerleri

λ_{\max} (Absorbans)														
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.Hekzan	CHCl ₃	Dioksan	Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	Toluen	2-PropOH	1-BütOH
FD1	513 (0,401)	515 (0,671)	501 (0,498)	506 (0,368)	510 (0,314)	507 (0,402)	507 (0,406)	506 (0,368)	507 (0,428)	504 (0,586)	509 (0,429)	515 (0,457)	505 (0,241)	511 (0,425)
	293 (0,878)	302 (1,618)	291 (1,136)	289 (0,844)	291 (0,798)	296 (0,919)	293 (0,939)	291 (0,882)	293 (0,980)		288 (0,993)	295 (1,021)	293 (0,534)	293 (0,970)
FD2	521 (0,539)	513 (0,713)	511 (0,426)	493 (0,510)	506 (0,418)	505 (0,538)	500 (0,509)	494 (0,473)	499 (0,530)	496 (0,748)	505 (0,572)	518 (0,582)	500 (0,438)	498 (0,536)
	301 (0,852)	301 (1,141)	499 (0,429)	299 (0,952)	300 (0,761)	303 (0,919)	275 (0,886)	366 (0,644)	300 (0,887)		302 (0,923)	302 (0,967)	301 (0,735)	275 (0,918)
	276 (0,927)		272 (0,710)	270 (0,991)	275 (0,743)			301 (0,942)	272 (0,893)				275 (0,706)	271 (0,919)
FD3	540 (0,398)	531 (0,503)	533 (0,446)	525 (0,365)	535 (0,319)	531 (0,464)	531 (0,418)	532 (0,367)	531 (0,422)	523 (0,851)	534 (0,446)	538 (0,459)	531 (0,489)	532 (0,445)
	299 (0,782)	299 (1,014)	522 (0,443)	298 (0,763)	298 (0,695)	298 (0,975)	295 (0,951)	299 (0,794)	298 (0,943)		302 (0,902)	298 (0,913)	299 (0,985)	298 (0,910)
			298 (0,913)										224 (0,828)	
FD4	533 (0,434)	532 (0,674)	531 (0,404)	521 (0,612)	533 (0,441)	530 (0,407)	531 (0,410)	528 (0,417)	531 (0,430)	523 (0,872)	530 (0,452)	535 (0,568)	532 (0,308)	531 (0,437)
	295 (0,909)	298 (1,412)	297 (0,868)	295 (1,329)	295 (1,008)	298 (0,903)	296 (0,929)	297 (0,920)	298 (0,960)		293 (0,949)	296 (1,182)	298 (0,659)	296 (0,944)
FD5	512 (0,463)	507 (0,496)	508 (0,514)	504 (0,453)	519 (0,401)	509 (0,439)	507 (0,419)	516 (0,333)	508 (0,426)	506 (0,939)	511 (0,448)	522 (0,821)	509 (0,481)	510 (0,508)
	294 (0,964)	308 (0,958)	293 (1,092)	294 (0,970)	292 (0,900)	296 (0,923)	292 (0,919)	291 (0,761)	294 (0,918)		292 (0,931)		293 (1,028)	291 (1,096)
FD6	475 (0,550)	499 (1,081)	533 (0,185)	579 (0,563)	551 (0,342)	546 (0,693)	545 (0,646)	541 (0,069)	534 (0,641)	526 (0,728)	537 (0,693)	554 (0,671)	535 (0,106)	534(0,244)
	385 (0,517)	367 (1,014)	367 (0,251)	393 (0,598)	358 (0,527)	371 (0,817)	362 (0,852)	360 (0,122)	362 (0,853)	367 (0,924)	365 (0,891)	365 (0,895)	360 (0,144)	365 (0,315)
			301 (0,263)	289 (0,684)	299 (0,544)	304 (0,867)	300 (0,910)	305 (0,118)	302 (0,900)		303 (0,894)		304 (0,144)	303 (0,333)
			263 (0,257)		267 (0,529)	270 (0,823)	269 (0,876)		266 (0,866)					275 (0,106)
FD7	513 (0,581)	508 (1,039)	501 (0,521)	501 (0,581)	500 (0,514)	504 (0,520)	504 (0,402)	500 (0,421)	502 (0,500)	504 (0,758)	508 (0,494)	516 (0,482)	503 (0,318)	504 (0,539)
	301 (1,054)	301 (1,891)	297 (0,977)	297 (1,014)	298 (1,065)	299 (0,979)	296 (0,798)	296 (0,902)	296 (0,965)		297 (0,916)	299 (0,915)	299 (0,594)	297 (1,025)
FD8	400 (0,768)	390 (1,015)	388 (0,808)	390 (1,070)	366 (0,408)	384 (0,778)	375 (0,949)	421 (0,052)	379 (0,905)	384 (0,849)	380 (0,862)	378 (0,975)	385 (0,347)	391 (0,244)
	254 (1,616)		236 (0,661)	255 (0,847)				352 (0,811)	371 (0,103)		292 (0,549)		304 (0,122)	

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin 14 tane farklı polariteye sahip çözücü içinde UV-Vis. spektrumları alındı. Bu bileşikler için de **FT(1-8)**'nolu bileşiklerdeki gibi aynı değerlendirmeler yapılarak λ_{\max} değerleri Çizelge 4.16'da, çözücüye karşılık spektrumlar ise EK 21-28'de verildi. **FB(1-7)**'nolu Bileşiklerin UV-Vis. spektrumlarında $\lambda_{\max1}$ değerine karşılık 444-568 nm aralığında görülen geniş bandın karakteristik $\pi\text{-}\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu belirlendi.

FB8 Bileşiğininin spektrumlarında ise $\pi\text{-}\pi^*$ elektronik geçişine ait $\lambda_{\max1}$ değeri 379-437 nm aralığında diğer bileşiklere göre daha kısa dalga boyunda keskin band elde edildi. Bu durum bileşiğin 1-fenil halkasının 2-konumunda bağlı olan -NO_2 grubunun formazan iskeletinde bulunan -NH protonu ile hidrojen bağı yaparak şelat halkanın bozulmasıyla açıklanabilir [111]. Buna göre **FB8** bileşiğinin şelat yapıda değilde açık zincir yapıda olduğu düşünülmektedir [10].

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin spektrumlarında, yapıda bulunan -N=N- ve -C=N- gruplarının $n\text{-}\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu düşünülen sırasıyla $\lambda_{\max2}$ değeri 300-394 nm ve $\lambda_{\max3}$ değeri ise 273-312 nm aralığında keskin band olarak görüldü. **FB2** ve **FB6** Bileşiklerin spektrumlarında görülen $\lambda_{\max2}$ değerlerinin 360-394 nm aralığında daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi. Bu durumun, bileşiklerin yapısında bulunan elektron verici -OCH_3 ile elektron çekici -NO_2 grubunun bağlı olmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir [10].

UV-Vis. spektrum sonuçlarına göre belirlenen karakteristik maksimum absorpsiyon değerleri sentezlenen bileşiklerin yapıları ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi (Şekil 3.4).

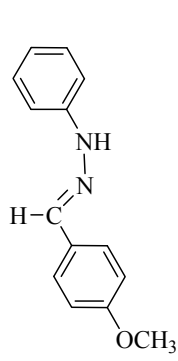
Sentezlenen **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin UV-Vis. spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde çözücü polarlığı ile λ_{\max} değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü (Çizelge 4.13, 4.14 ve 4.15).

Çizelge 4.16. Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin tüm çözücülerdeki λ_{\max} ve absorptans değerleri

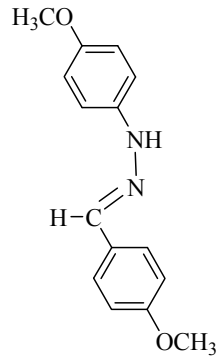
λ_{\max} (Absorbans)														
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.Hekzan	CHCl ₃	Dioksan	Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	Toluen	2-PropOH	1-BütOH
FB1	505 (0,525)	507 (0,777)	501 (0,550)	498 (0,555)	505 (0,491)	503 (0,568)	501 (0,468)	504 (0,506)	503 (0,430)	502 (0,822)	506 (0,466)	509 (0,527)	500 (0,494)	503 (0,565)
	307 (1,045)	305 (1,539)	303 (1,070)	303 (1,097)	304 (0,903)	308 (1,062)	305 (0,914)	302 (0,935)	304 (0,855)		306 (0,897)	417 (0,234)	300 (0,992)	303 (1,083)
			259 (0,894)		260 (0,818)		261 (0,796)	258 (0,835)				306 (0,966)	231 (0,854)	261 (0,904)
FB2	513 (0,603)	506 (0,931)	503 (0,590)	497 (0,611)	506 (0,558)	496 (0,666)	502 (0,582)	502 (0,500)	500 (0,545)	502 (0,847)	506 (0,745)	512 (0,771)	503 (0,613)	504 (0,592)
	372 (0,733)	368 (1,090)	364 (0,676)	365 (0,708)	361 (0,614)	364 (0,742)	365 (0,661)	361 (0,588)	299 (0,915)	365 (0,978)	368 (0,851)	367 (0,857)	365 (0,697)	366 (0,667)
	313 (0,830)	313 (1,249)	309 (0,775)	310 (0,811)	312 (0,717)	314 (0,856)	310 (0,769)	312 (0,682)	272 (0,919)		313 (0,979)	312 (0,976)	311 (0,800)	310 (0,764)
FB3	520 (0,498)	517 (0,728)	512 (0,546)	511 (0,480)	516 (0,446)	509 (0,411)	512 (0,492)	516 (0,453)	515 (0,448)	515 (0,911)	520 (0,503)	518 (0,514)	511 (0,175)	513 (0,187)
	313 (0,954)	309 (1,438)	307 (1,063)	307 (0,951)	412 (0,181)	311 (0,777)	307 (0,942)	461 (0,413)	309 (0,878)		310 (0,955)	311 (0,928)	308 (0,338)	309 (0,362)
			262 (0,867)	259 (0,817)	309 (0,819)		263 (0,778)	307 (0,876)					273 (0,219)	262 (0,298)
FB4	524 (0,421)	520 (0,710)	517 (0,462)	510 (0,570)	518 (0,394)	515 (0,485)	517 (0,441)	517 (0,439)	516 (0,432)	526 (0,849)	517 (0,522)	523 (0,521)	531 (0,211)	519 (0,386)
	311 (0,809)	310 (1,386)	307 (0,900)	308 (1,113)	417 (0,187)	312 (0,907)	308 (0,846)	311 (0,829)	310 (0,851)	364 (1,074)	310 (0,992)	313 (0,941)	303 (0,502)	309 (0,755)
			260 (0,741)		310 (0,734)			260 (0,674)					237 (0,359)	261 (0,645)
FB5	508 (0,393)	507 (0,643)	501 (0,569)	498 (0,562)	506 (0,483)	498 (0,494)	502 (0,465)	503 (0,486)	500 (0,491)	503 (0,873)	504 (0,508)	511 (0,525)	502 (0,460)	503 (0,521)
	307 (0,765)	306 (1,243)	306 (1,077)	305 (1,079)	303 (0,863)	309 (0,907)	305 (0,872)	426 (0,285)	306 (0,943)		308 (0,962)	311 (0,922)	303 (0,862)	305 (0,967)
			260 (0,953)	261 (0,962)	262 (0,826)	263 (0,889)	263 (0,778)	306 (0,879)					272 (0,673)	262 (0,864)
FB6	456 (0,830)	444 (1,401)	533(0,357)	530 (0,509)	549 (0,335)	544 (0,592)	540 (0,550)	568 (0,093)	537 (0,586)	525 (0,687)	539 (0,641)	552 (0,592)	534 (0,191)	538 (0,175)
			377 (0,518)	510 (0,501)	360 (0,449)	373 (0,698)	368 (0,665)	363 (0,162)	371 (0,773)	372 (0,899)	371 (0,809)		367 (0,701)	372 (0,229)
			299 (0,558)	394 (0,862)	307 (0,613)	304 (0,870)	304 (0,831)	258 (0,228)	304 (0,933)				306 (0,898)	303 (0,271)
			255 (0,772)	289 (0,861),	258 (0,807)		259 (1,046)		294 (0,916)					258 (0,362)
FB7	506 (0,416)	506 (0,597)	499 (0,538)	500 (0,613)	503 (0,490)	489 (0,429)	501 (0,511)	502 (0,568)	500 (0,520)	498 (0,867)	506 (0,495)	503 (0,370)	498 (0,478)	501 (0,573)
	311 (0,733)	310 (1,055)	309 (0,928)	306 (1,031)	308 (0,805)	312 (0,694)	309 (0,877)	310 (0,939)	308 (0,915)	359 (0,879)	311 (0,832)	311 (0,602)	309 (0,827)	307 (0,979)
			258 (0,882)	258 (1,018)	259 (0,789)	310 (0,576)	260 (0,834)	258 (0,909)					271 (0,633)	259 (0,932)
FB8	406 (0,742)	402 (0,927)	388 (0,731)	391 (0,986)	379 (0,087)	389 (0,873)	386 (0,763)	437 (0,012)	386 (1,034)	391 (0,690)	391 (0,805)	388 (0,774)	390 (0,119)	389 (0,129)
			240 (0,652)	246 (1,050)	234 (0,060)		258 (0,580)	369 (0,036)					303 (0,050)	

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Toplu Formülleri

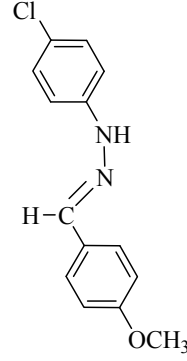
4.4.1. Başlangıç Maddesi Olan Sübstitüe Fenilhidrazon Türevleri



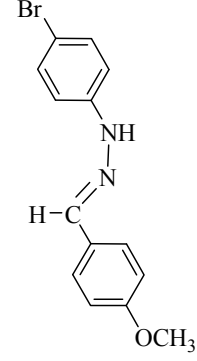
M1



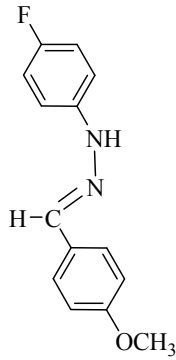
M2



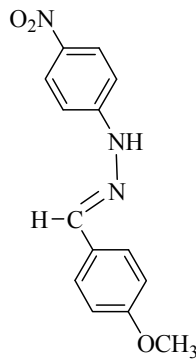
M3



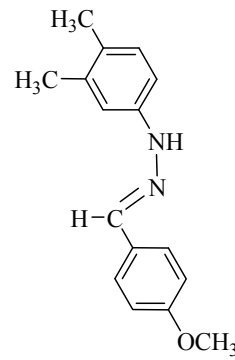
M4



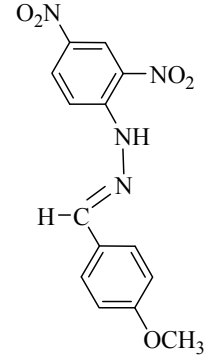
M5



M6

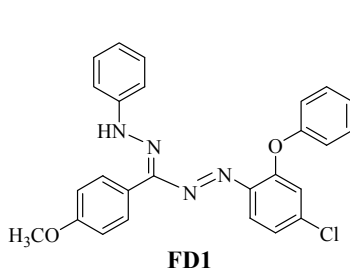


M7

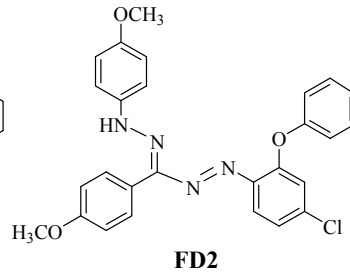


M8

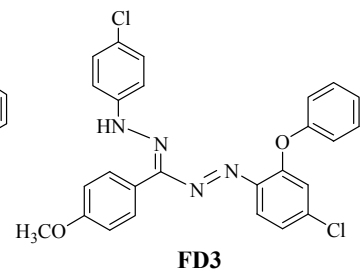
4.4.2. Yeni Formazan Türevleri



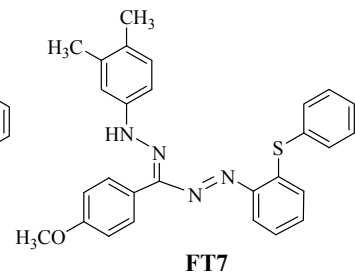
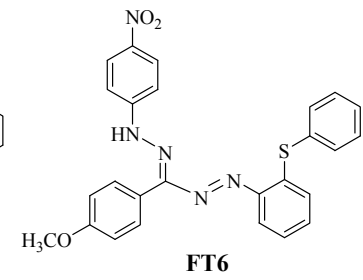
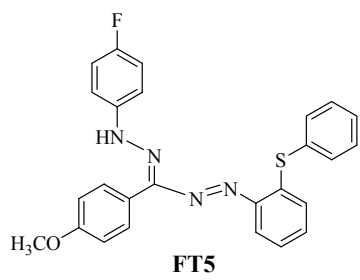
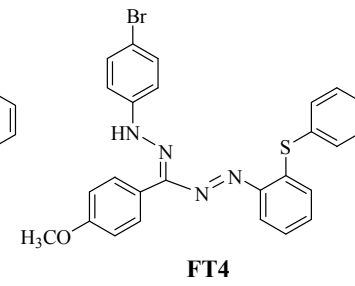
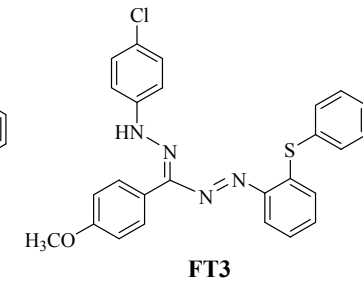
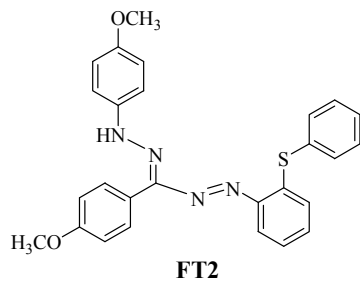
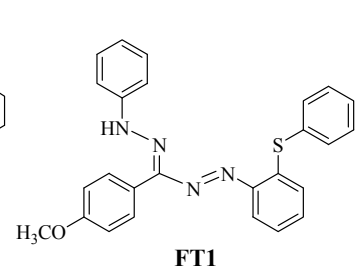
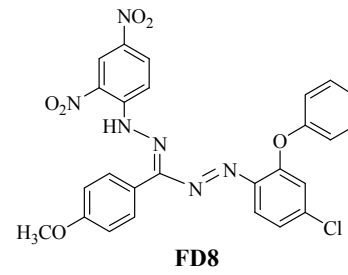
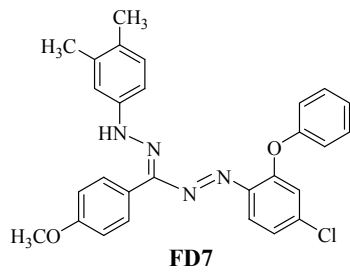
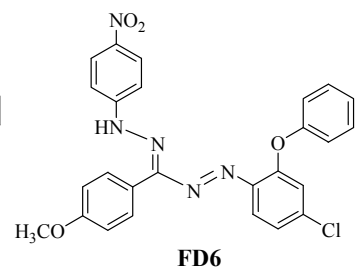
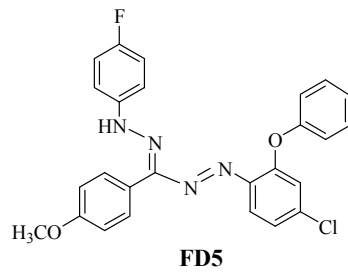
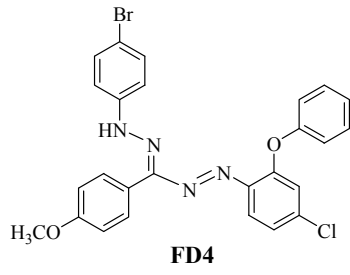
FD1

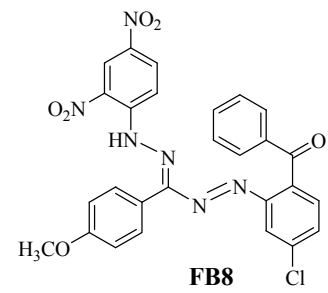
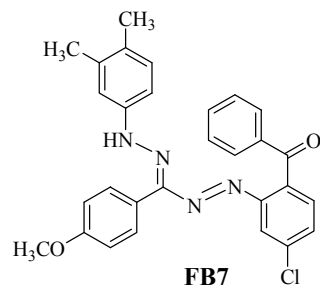
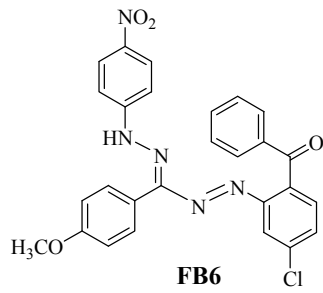
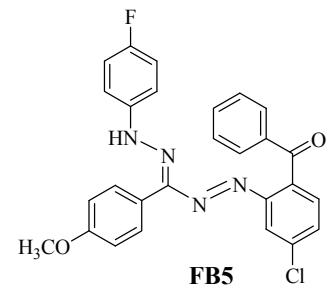
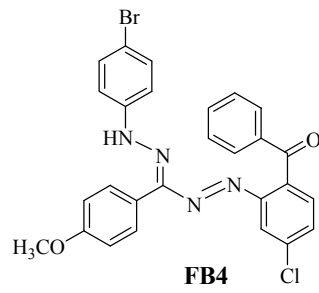
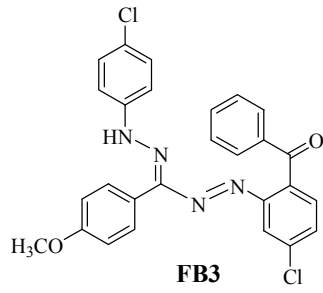
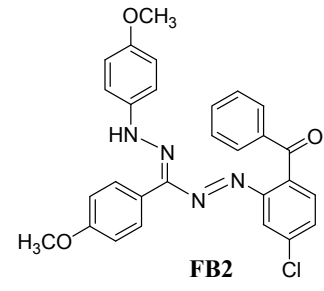
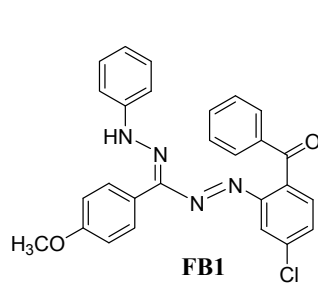
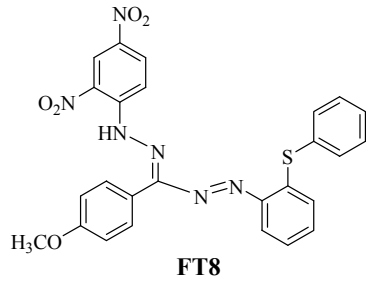


FD2



FD3





5. FORMAZAN TÜREVLERİNİN BAZI FİZİKSEL SABİTLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu bölümde, sentezlenen **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin, floresans özellikleri ve absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkisi incelendi.

5.1. Floresans Özellikleri

Sentezlenen tüm formazan türevlerinin 13 farklı polariteye sahip çözücü içinde floresans özellikleri incelendi. Stok çözeltiler 1×10^{-4} mol L⁻¹ derişiminde hazırlandı. Sentezlenen formazan türevlerinin tüm çözücüye karşılık floresans, spektrum verileri Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'de, spektrumları ise EK 5-28'de verildi.

En iyi floresans özelliği π bağları olan moleküllerde, düşük enerjili π - π^* geçişine sahip aromatik halkalı moleküllerde görülmektedir. Moleküllerin floresans şiddeti molekül yapısına bağlı olarak; i) çift bağ konjügasyonunun geniş bir şekilde delokalize olmasına, ii) molekülün rijitliğine (yapısal esnemezlik), düzlemsel olmasına ve iii) yapıda bulunan substitüentlere bağlıdır [113].

Floresans özelliği genellikle π -elektron sistemi içeren rijit ve düzlemsel moleküllerde artmaktadır. Ayrıca molekülün yapısında bulunan substitüe grupların özelliğine göre floresans şiddeti değişmektedir [114]. Fenil halkada bulunan elektron verici substitüe gruplar floresans şiddetini arttırırken, -NO₂ gibi elektron çekici grupların olması floresansı azaltır ve bazende ortadan kaldırmaktadır [113]. Moleküllerin yapısında bulunan süstitüe grupların özelliğine ve çözücü polaritesine bağlı olarak floresans özelliği, floresans dalga boyu ve şiddeti değişmektedir.

Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu formazan türevlerinin çeşitli çözücülerde floresans özellikleri incelendi. Spektrum verileri Çizelge 5.1'de listelendi, spektrumları ise EK 5-12'de verildi. Sentezlenen **FD(1-8)** bileşiklerin farklı polaritedeki çözücülerde alınan floresans spektrumlarında genellikle tek veya çift emisyon piki gözlemlendi. **FD(1-8)**'nolu Bileşiklerin genel olarak DMSO, DMF ve CHCl₃ çözücülerinde yüksek floresans şiddetleri görüldü. **FD1** Bileşiğinin THF

hariç, diğer çalışılan tüm çözücülerde nispeten yüksek floresans şiddetleri gözlemlendi. **FD2** Bileşiğinin CHCl_3 içinde diğer çözücülere göre daha yüksek floresans şiddeti görüldü. **FD6** Bileşiğinin, DMF, Hekzan ve MeOH çözücülerinde diğer çözücülere göre daha yüksek floresans şiddetleri gözlemlendi. Substitüent olarak alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının bulunması yapıda konjugasyonun azalmasına sebep olduğundan, **FD7** bileşiğinde CHCl_3 hariç diğer çözücülerde düşük floresans şiddetleri gözlemlendi. Süstitüe grup olarak halojen atomu içeren **FD(3-5)**'nolu bileşiklerin DMSO, DMF ve CHCl_3 çözücüleri hariç diğer çözücülerde beklenildiği gibi düşük floresans özelliği görüldü. Bu halojen atomlarının ağır atom etkisiyle açıklanmaktadır. Ağır atom etkisinde kalan bir madde kolayca triplet hale geçer ve floresansı azalır veya sıfır olur [113]. **FD8** Bileşiği için en yüksek floresans şiddetleri DMSO, DMF, n-hekzan ve CHCl_3 çözücülerinde gözlemlendi. Yapısında substitüe grup olarak elektron çekici $-\text{NO}_2$ olan bileşiklerde (**FD6**, **FD8**) beklenilenin dışında yüksek floresans şiddeti görüldü. Bu durum formazan iskeletinde konjuge π -sisteminin varlığı ile açıklanabilir.

Çizelge 5.1 incelendiğinde değişen çözücü polaritesi ile bileşiklerin floresans şiddetleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü. Bu bileşiklerin bazı çözücülerde yüksek floresans özelliklerinin görülmesi molekül yapısı ve substitüe grupların etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen **FD(1-8)**'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri

λ_F (intensity, au)													
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.hekzan	CHCl ₃	Dioksan	Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	2-ProOH	1-BüOH
FD1	382 (242,77) 554 (29,39)	371 (391,75) 554 (54,43)	381 (20,36)	371 (22,29)	362 (13,126)	379 (193,83) 508 (209,44)	366 (153,94) 505 (83,12)	368 (42,26) 462 (24,88)	372 (43,97) 521 (28,40)	413 (81,95)	-	364 (11,93) 553 (16,71)	374 (14,62)
FD2	415 (50,89) 551 (9,396)	402 (67,17) 554 (82,14)	-	-	319 (10,598)	399 (79,68) 507(203,86)	407 (33,72) 505 (38,34)	463 (28,70)	318 (32,72) 521 (49,06)	415 (56,92)	316 (10,78)	401 (6,02) 550 (7,27)	-
FD3	420 (508,23) 522 (105,12)	378 (159,65) 553 (74,30)	-	308 (10,943)	321 (11,92)	386 (10,68) 507 (33,96)	415 (16,85) 506 (15,84)	328 (10,90)	-	410 (31,49)	-	464 (12,63)	552 (11,34)
FD4	413 (562,705)	372 (534,51) 689 (25,48)	-	374 (15,78)	-	392 (131,08) 507 (86,28)	374 (58,77) 505 (47,47)	402 (9,55)	-	414 (46,06)	402 (9,55)	553 (14,62)	-
FD5	377 (62,03) 552 (16,79)	353 (49,31) 555 (84,25)	-	-	-	378 (14,85) 506 (52,61)	381 (25,024) 505 (25,54)	-	-	403 (42,58)	-	-	552 (10,70)
FD6	-	343 (100,84) 553 (313,25)	498 (41,73) 505 (57,23)	550 (373,90)	550 (21,69)	507 (43,97)	322(24,21) 505 (57,23)	329 (34,59) 462(258,10) 495(23,91)	322(11,11) 521 (15,19)	424 (28,96)	324 (11,07)	553 (45,45)	553 (43,14)
FD7	397 (24,18) 554 (12,82)	396 (18,80)	-	550 (15,40)	-	507 (108,92)	381 (14,97) 506 (36,84)	464(24,45)	324 (31,52) 522 (54,07)	407 (43,34)	-	553 (14,16)	-
FD8	332 (102,52) 554 (77,08)	332 (29,42) 553 (159,85)	550 (14,43)	325 (25,08)	-	345 (16,27) 550 (137,49)	328 (9,79)	328(161,63) 462(242,21)	309 (17,28)	419 (30,44)	315 (32,08)	347 (18,81) 550 (30,46)	304 (30,14) 499 (38,12)

Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin çeşitli çözücülerde floresans özellikleri incelendi ve spektrum verileri Çizelge 5.2'de, spektrumlar ise EK 13-20'de verildi. Sentezlenen **FT(1-8)** bileşiklerin farklı polaritedeki çözücülerde alınan floresans spektrumlarında genellikle tek veya çift emisyon piki gözlemlendi. Tüm bileşiklerin DMSO içinde yüksek floresans şiddeti görüldü. Bu verilere göre sentezlenen bileşiklerin DMSO içinde floresans özelliğe sahip olduğu belirlendi. **FT1** Bileşiğinin DMSO ve CHCl_3 içinde daha yüksek floresans şiddeti gözlemlendi. **FT2** Bileşiğinin 1- ve 3-fenil halkasında elektron verici $-\text{OCH}_3$ grubu olduğundan dolayı, beklenildiği gibi MeOH hariç diğer çözücülerde floresans şiddetinin yüksek olduğu görüldü. Substitüe grup olarak $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ ve $-\text{F}$ halojen atomu içeren **FT(3-5)**'nolu bileşiklerde DMSO ve DMF hariç, diğer çözücülerde genel olarak düşük floresans şiddeti gözlemlendi. Bunun nedeni halojen atomlarının ağır atom etkisinden dolayı floresans şiddetini düşürmesidir [113]. Substitüent olarak alifatik $-\text{CH}_3$ grupların bulunması yapıda konjugasyonun azalmasına sebep olduğundan, **FT7** bileşiğinde tüm çözücülerde düşük floresans şiddetleri gözlemlendi. Yapısında elektron çekici $-\text{NO}_2$ grupları içeren **FT6** ve **FT8** bileşikleri beklenilenin dışında hemen hemen tüm çözücülerde yüksek floresans şiddeti görüldü. Bu durum formazan iskeletinin konjuge π -sistemine geniş bir şekilde delokalize olmasıyla açıklanabilir. Polaritesi düşük olan sikloheksan içinde sadece **FT2**, **FT6** ve **FT8** bileşikleri floresans özelliğe sahip olduğu gözlemlendi.

Çizelge 5.2 incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin çözücü polarlığı ile floresans şiddetleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü. Bu bileşiklerde yüksek floresans şiddetinin görülmesinin molekül yapısı ve substitüe grupların etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri

λ_F (intensity, au)													
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.Hekzan	CHCl ₃	Dioksan	n-Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	2-PropOH	1-BütOH
FT1	402 (171,99) 549 (78,12)	372 (18,59)	382 (59,78) 505 (30,07)	-	-	369 (12,72) 508 (116,01)	375 (18,59) 506 (17,96)	462 (25,652)	332 (13,89) 521 (19,89)	402(46,94)	325 (18,53)	-	-
FT2	352 (529,25) 602 (29,53)	347 (86,064) 573 (16,52)	345 (880,95) 663 (107,54)	-	344 (41,706)	349 (366,59)	347 (210,14) 674 (22,27)	344 (59,234)	345 (22,48)	403 (59,63)	347 (15,15)	346 (80,34)	332 (191,56) 345 (205,16) 661 (32,16)
FT3	410 (295,55)	393 (42,86) 552 (158,99)	386 (43,48) 503 (22,57)	-	-	508 (19,38)	384 (12,68) 506 (17,12)	462 (11,255)	-	415 (40,91)	317 (35,696)	551(5,114)	-
FT4	416 (275,52) 554 (48,69)	393 (42,856) 552 (157,997)	394 (22,20) 703 (14,42)	-	-	508 (39,10)	369 (9,206) 523 (15,86)	549 (13,86)	303 (24,55) 548 (8,40)	408 (40,104)	327 (16,555)	408 (40,10)	-
FT5	393 (56,61)	353 (89,27) 552 (70,75)	391 (21,76) 502 (18,70)	-	-	372 (24,47) 507 (455,24)	507 (11,99)	462 (23,236)	-	406 (21,998)	-	-	550 (13,62)
FT6	340 (168,14) 554(84,12)	335 (109,85) 553 (297,041)	329 (243,19) 501 (227,12) 537 (28,37) 663 (41,25)	332 (243,0) 461 (15,18) 660 (36,77)	306 (205,31) 497 (47,83) 585 (61,89) 604 (58,30)	333 (63,70) 507 (65,64)	333 (56,92) 505 (31,82)	328 (164,72) 463 (54,905)	331 (17,36) 521 (12,26)	412 (22,532)	313 (21,21)	282 (46,02) 553 (20,74)	553 (10,66)
FT7	375 (33,93) 554 (33,14)	365 (63,053) 552 (99,77)	394(28,51) 506(31,57)	-	-	508 (11,83)	-	462 (11,202)	-	407 (26,57)	-	554 (3,73)	-
FT8	336 (51,028) 552 (36,45)	554 (154,71)	301 (34,39) 554 (207,65) 602 (17,26)	302 (36,44) 552 (51,57)	302 (19,114) 550 (41,50)	551 (43,49)	311 (17,75) 553 (12,97)	299 (24,43) 549 (199,62)	305 (42,67) 602 (12,91)	403 (30,85)	311 (15,69)	549 (89,50)	601 (223,05)

Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin 13 tane farklı çözücü içinde floresans spektrumları alındı. Bileşiklerin floresans spektrum verileri Çizelge 5.3'de, tüm çözücülere karşılık spektrumları ise EK 21-28'de verildi. Bu seri bileşiklerin yapısında karbonil grubu olduğundan dolayı beklenildiği gibi daha düşük floresans şiddeti gözlemlendi. Bunun nedeni karbonil grubunun $n-\pi^*$ geçişinin enerjisi, $\pi-\pi^*$ geçişinin enerjisinden daha azdır ve $n-\pi^*$ geçişi sistemin floresans verimini düşürmektedir [113] Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin genel olarak düşük floresans şiddetine sahip olduğu görüldü. Tüm bileşiklerin DMSO içinde floresans özelliğe sahip olduğu gözlemlendi. **FB1**, **FB2**, **FB4** ve **FB5** Bileşikleri sadece DMSO içinde, **FB3** bileşiğinin ise polaritesi düşük olan CHCl_3 içinde daha yüksek floresans şiddeti görüldü. **FB7** Bileşiğinin sikloheksan ve etanol hariç, diğer çözücülerde floresans özelliğe sahip olduğu belirlendi.

Bileşik **FB6** ve **FB8** beklenilenin dışında hemen hemen tüm çözücülerde floresans özellik göstermektedir. **FB6** Bileşiğinin DMF, sikloheksan ve heksan çözücülerinde diğer çözücülere göre daha yüksek floresans şiddeti gözlemlendi. Bu durum hem formazan iskeletinin konjuge π -sistemine sahip olması hemde fenil halkalarının π elektronlarının geniş bir şekilde delokalize olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 5.3 incelendiğinde değişen çözücü polarlığı ile bileşiklerin floresans şiddetleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü. Bileşiklerin floresans şiddetlerinin yapıda bulunan substitüe grupların özelliklerine ve formazan iskeletinde bulunan π -sistemi konjugasyonuna göre değiştiği düşünülmektedir.

Literatürde formazan moleküllerinin floresans özellikleri ile ilgili yayına rastlanmamıştır. Sentezlenen bileşiklerin hemen hemen çalışılan tüm çözücülerde floresans özelliğe sahip olduğu görüldü. Bunun sebebi formazan iskeleti ($-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-$) konjuge π -sistemine sahip olduğundan dolayı çift bağ π elektronları delokalize durumundadır. Ayrıca yapıda bulunan fenil halkalarının sayısının da floresans şiddetini etkilediği düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin farklı çözücülerdeki floresans dalga boyu ve floresans şiddeti verileri

λ_F (intensity, au)													
Bil. No	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	S.Hekzan	CHCl ₃	Dioksan	Hekzan	EtOAc	Aseton	THF	2-PropOH	1-BütOH
FB1	396 (141,16) 551 (18,69)	386 (20,31)	-	-	-	549 (12,68)	370 (11,95)	355 (11,89) 461 (33,17)	300 (39,86) 547 (19,87) 596 (13,32)	403 (27,42)	327(13,96)	-	-
FB2	352 (62,52) 554 (57,95)	345 (2,46) 554 (10,07)	-	-	-	397 (13,27) 551 (27,45)	505 (18,62)	551 (19,424)	301 (24,524) 595 (3,744)	415 (16,31)	-	-	499 (14,29)
FB3	383 (8,39) 554 (7,86)	347 (43,08) 553 (25,92)	-	-	-	506 (246,05)	504 (12,04)	548 (21,46)	327 (13,68) 521 (20,72)	415 (31,88)	-	552 (25,57)	552 (29,04)
FB4	412 (149,61)	yok	-	-	-	-	-	462 (9,593)	-	421 (14,08)	304 (11,07)	553 (33,30)	552 (17,07)
FB5	395 (83,19) 552 (63,15)	373 (11,89)	-	-	-	376 (23,35) 508 (54,23)	372 (32,06) 504 (12,03)	-	-	396 (16,33)	-	553 (9,50)	-
FB6	346 (20,31) 554 (43,49)	553 (189,70)	550 (10,62)	305 (17,36) 460 (10,73)	307 (118,88) 497 (31,17) 586 (36,26)	507 (21,016)	507 (19,88)	337 (16,47) 462 (200,60)	304 (14,82)	419 (26,66)	312 (26,84)	284 (12,52) 486 (35,77)	553 (30,09)
FB7	374 (77,78) 555 (30,25)	364 (55,37) 553 (115,64)	-	338 (15,91) 461 (30,56)	-	390 (13,93) 549 (224,71)	352 (44,24) 550 (34,85)	549 (17,96)	353 (23,93) 521 (29,48)	397 (58,43) 657 (45,94)	305 (36,77) 609 (10,78)	460 (16,23) 362 (8,34)	553 (12,13)
FB8	340 (24,324) 507 (70,25)	553 (199,49)	497 (17,85)	550 (31,06)	305 (255,99) 497 (65,67) 586 (77,79)	549 (119,34)	302 (64,10) 549 (177,34)	331 (29,71) 462 (329,88) 497 (30,19)	303 (141,75) 548 (75,57)	430 (46,02)	314 (48,46) 608 (12,47)	552 (42,32)	303 (24,01) 485 (55,70)

5.2. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, sentezlenen **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent etkisi formazanlar için karakteristik olan $\lambda_{\max 1}$ değerlerine göre incelendi.

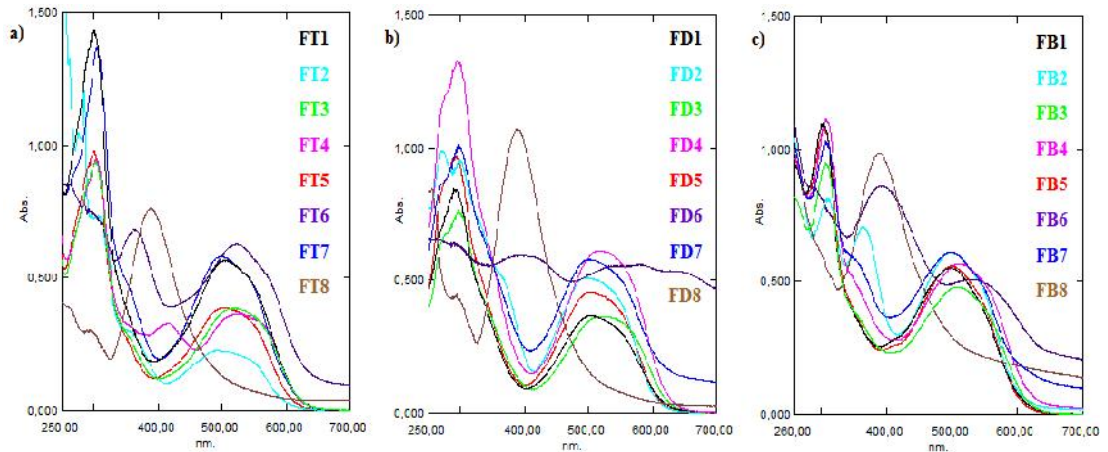
1-Fenil halkasında sübstitüe grup olmayan **FD1**, **FT1** ve **FB1** bileşikleri model bileşik olarak alındı. Absorpsiyon spektrumları üzerine sübstitüent etkisine göre kimyasal kayma değeri ($\Delta\lambda_{\max}$), sübstitüe grup olmayan **FD1**, **FT1** ve **FB1** bileşiklerinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile sübstitüe **FD(2-8)**, **FT(2-8)** ve **FB(2-8)**'nolu bileşiklerin $\lambda_{\max 1}$ değerleri arasındaki farka göre belirlendi. Kimyasal kayma değeri aşağıda gösterilen formüle göre hesaplandı [3,107,111].

$$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max 1}(\text{sübstitüe grup olmayan bileşik}) - \lambda_{\max 1}(\text{sübstitüe bileşik})$$

Bileşiklerin metanol, aseton ve CHCl_3 içinde hesaplanan $\Delta\lambda_{\max}$ değerleri, maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max 1}$) ve hesaplanan molar absorptivite katsayıları ($\log \epsilon_{\max}$) Çizelge 5.4'de verildi. Çizelge 5.4 incelendiğinde çalışılan üç çözücü içinde hesaplanan kimyasal kayma değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu nedenle tüm bileşiklerin diğer çözücülere göre daha polar olan metanol içinde sübstitüent etkisi incelendi ve metanol içinde sübstitüe grup olmayan **FD1**, **FT1** ve **FB1** bileşikleri ile karşılaştırmalı UV-Vis. spektrumu Şekil 5.1'de verildi.

Elde edilen **FT(1-8)**'nolu bileşiklerin metanol içinde alınan absorpsiyon spektrumlarına sübstitüent etkisi incelendi. 1-Fenil halkasında 4-konumunda $-\text{Cl}$ ve $-\text{Br}$ sübstitüenti içeren **FT3** ve **FT4** bileşiklerinin $\lambda_{\max 1}$ değerleri **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerinin sırasıyla $\Delta\lambda_{\max} = 17$ nm ve 22 nm daha yüksek dalga boyuna kaydığı görüldü. Bilindiği gibi $-\text{Cl}$ ve $-\text{Br}$ atomları induktif olarak elektron çekici, mezomerik olarak elektron verici olarak iki zıt etki göstermektedirler. Bu durumda zayıf elektron verici olarak davrandıkları düşünülmektedir. 1-Fenil halkasında 4-konumunda $-\text{OCH}_3$ grubu içeren **FT2** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında ($\Delta\lambda_{\max} = 15$ nm) $-\text{OCH}_3$ grubunun elektron verici özelliğinden

dolayı hipsokromik kaymaya neden olduğu görüldü. Elektronegatifliği yüksek olan -F atomunun bağlı olduğu **FT5** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında ise ($\Delta\lambda_{\max} = 1$ nm) çok küçük hipsokromik kayma gözlemlendi. Güçlü elektron çekici özelliğe sahip $-\text{NO}_2$ grubu bağlı olan **FT6** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında ($\Delta\lambda_{\max} = 17$ nm) batokromik kayma görülmektedir. 1-Fenil halkasının 3- ve 4-konumunda $-\text{CH}_3$ bağlı **FT7** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında ($\Delta\lambda_{\max} = 6$ nm) hipsokromik kayma görüldü. Bu durumun alkil grupların bağlı olduğu konuma göre hem elektron verici hemde elektron çekici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1-Fenil halkasının 2- ve 4-konumunda güçlü elektron çekici $-\text{NO}_2$ grubu bağlı olan **FT8** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FT1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değeri $\Delta\lambda_{\max} = 116$ nm daha kısa dalga boyuna kaymıştır (hipsokromik etki). Bu durum, 2-konumundaki $-\text{NO}_2$ grubu ile formazan iskeletindeki ($-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-$) $-\text{NH}$ protonu arasında H-bağı oluşmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca 2-konumunda $-\text{NO}_2$ grubunun elektron çekici özelliği azalmakta ve rezonans etkisi kaybolmaktadır [111]. Bu sonuçlara göre **FT8** bileşiğinin şelat yapısının bozulup açık zincir yapıda olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.1. Metanolde alınan a) **FT(1-8)**, b) **FD(1-8)** ve c) **FB(1-8)**'nolu bileşiklerin süstitüent etkisine göre UV-Vis. spektrumlarındaki değişim

Sentezlenen **FD(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu formazan türevlerinin metanolde alınan absorpsiyon spektrumları üzerine süstitüent etkisi için **FT(1-8)**'nolu bileşiklerdeki gibi aynı değerlendirmeler yapılarak kimyasal kayma değerleri hesaplandı (Çizelge 5.4). Burada **FD6** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FD1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerinin $\Delta\lambda_{\max} = 73$ nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi. Bu durum bileşiğin 1-fenil halkasının 4-konumunda olan $-\text{NO}_2$ grubunun güçlü elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Elektron verici süstitüe grup bağı olan **FD2** ve **FD7** bileşiklerin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FD1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerlerinde sırasıyla $\Delta\lambda_{\max}=13$ nm ve 5 nm hipsokromik kayma görüldü. 1-Fenil halkasının 4-konumunda elektron çekici $-\text{Cl}$ ve $-\text{Br}$ atomu bağı olan **FD3** ve **FD4** bileşiklerin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FD1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerlerinde sırasıyla $\Delta\lambda_{\max}=19$ nm ve 15 nm batokromik kayma gözlemlendi. **FD1** Bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değerine göre, **FD5** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında anlamlı bir kayma görülmeydi. **FD8** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FD1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında ise ($\Delta\lambda_{\max}=116$ nm) hipsokromik kayma gözlemlendi.

Sentezlenen **FB2** ve **FB7** bileşiklerinin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FB1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında anlamlı bir kayma görülmeydi. **FB3** ve **FB4** Bileşiklerinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FB1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerinde sırasıyla $\Delta\lambda_{\max}=13$ nm ve 12 nm batokromik kayma görüldü. Bu durumun bileşiklerin yapısında bulunan $-\text{Cl}$ ve $-\text{Br}$ atomlarının elektron çekici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1-Fenil halkasının 4-konumunda elektron çekici $-\text{NO}_2$ grubu olan **FB6** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri **FB1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değeri $\Delta\lambda_{\max} = 32$ nm batokromik kaymaya neden olduğu görüldü. **FB8** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri ile **FB1** bileşiğinin $\lambda_{\max 1}$ değeri karşılaştırıldığında ise ($\Delta\lambda_{\max}=107$ nm) daha kısa dalga boyuna kaydığı gözlemlendi. Bu durumun, bileşiğin 2-konumundaki $-\text{NO}_2$ grubu ile formazan iskeletindeki $(-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-)$ $-\text{NH}$ protonu arasında H-bağı oluşmasıyla açıklanmaktadır [111]. Bu sonuçlara göre **FB8** bileşiğinin şelat yapısının bozulup açık zincir yapıda olduğu düşünülmektedir.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkisinin, substitüe grupların elektron verici ve elektron çekici özelliklerine göre değiştii görüldü. Genel olarak elektron verici grupların hipsokromik kaymaya, elektron çekici grupların ise batokromik kaymaya neden olduğu gözlemlendi.

Çizelge 5.4. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max1} (nm), $\log \epsilon_{max1}$ ve substitüent etkisine göre kimyasal kayma ($\Delta\lambda_{max}$) değerleri (MeOH, $CHCl_3$ ve Aseton)

Bileşik No	Süstitüent	λ_{max} (nm) ($\log \epsilon_{max}$) (MeOH)	$\Delta\lambda_{max}^*$ (MeOH)	λ_{max} (nm) ($\log \epsilon_{max}$) ($CHCl_3$)	$\Delta\lambda_{max}^*$ ($CHCl_3$)	λ_{max} (nm) ($\log \epsilon_{max}$) (Aseton)	$\Delta\lambda_{max}^*$ (Aseton)
FT1	4-H	505 (4,75)	-	510 (4,56)	-	504 (4,89)	-
FT2	4-OCH ₃	490 (4,36)	15	502 (4,53)	8	498 (4,94)	6
FT3	4-Cl	522 (4,59)	-17	531 (4,59)	-21	521 (4,84)	-17
FT4	4-Br	527 (4,56)	-22	530 (4,60)	-20	526 (4,80)	-22
FT5	4-F	506 (4,58)	-1	509 (4,58)	1	505 (4,85)	-1
FT6	4-NO ₂	522 (4,80)	-17	523 (4,82)	-13	521 (4,96)	-17
FT7	3,4-(CH ₃) ₂	499 (4,76)	6	503 (4,62)	7	504 (4,91)	0
FT8	2,4-(NO ₂) ₂	389 (4,88)	116	496 (4,90)	14	489 (4,89)	15
FD1	4-H	506 (4,57)	-	507 (4,60)	-	504 (4,77)	-
FD2	4-OCH ₃	493 (4,71)	13	505 (4,73)	2	496 (4,87)	8
FD3	4-Cl	525 (4,56)	-19	531 (4,67)	-24	523 (4,93)	-19
FD4	4-Br	521 (4,79)	-15	530 (4,61)	-23	523 (4,94)	-19
FD5	4-F	504 (4,66)	2	509 (4,64)	-2	506 (4,97)	-2
FD6	4-NO ₂	579 (4,75)	-73	546 (4,84)	-39	526 (4,86)	-22
FD7	3,4-(CH ₃) ₂	501 (4,76)	5	504 (4,72)	3	504 (4,88)	0
FD8	2,4-(NO ₂) ₂	390 (5,03)	116	384 (4,89)	123	384 (4,93)	120
FB1	4-H	498 (4,75)	-	503 (4,75)	-	502 (4,92)	-
FB2	4-OCH ₃	497 (4,79)	1	496 (4,82)	7	502 (4,93)	0
FB3	4-Cl	511 (4,68)	-13	509 (4,61)	-6	515 (4,96)	-13
FB4	4-Br	510 (4,76)	-12	515 (4,69)	-12	526 (4,93)	-24
FB5	4-F	498 (4,75)	0	498 (4,69)	5	503 (4,94)	-1
FB6	4-NO ₂	530 (4,71)	-32	544 (4,77)	-41	525 (4,84)	-23
FB7	3,4-(CH ₃) ₂	500 (4,79)	-2	489 (4,63)	14	498 (4,94)	4
FB8	2,4-(NO ₂) ₂	391 (4,99)	107	389 (4,94)	114	391 (4,84)	111

* $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max1}$ (substitüe grup olmayan bileşik) - λ_{max1} (substitüe bileşik)



6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının, ilk aşamasında substitüe fenilhidrazin bileşikleri ile 4-metoksibenzaldehitin kondenzasyonu ile 8 tane yeni substitüe fenilhidrazon bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu FTIR spektroskopi yöntemiyle yapıldı. Saf ve yüksek verimle elde edilen yeni substitüe fenilhidrazon bileşikleri formazan türevlerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. İkinci aşamada, sentezlediğimiz 8 farklı başlangıç maddesi ile 4-kloro-2-fenoksibenzenamin, 2-(feniltiyo)benzenamin ve 2-benzoil-5-klorobenzenamin bileşiklerinden elde edilen 3 farklı diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonu sonucunda **FD(1-8)**, **FT(1-8)** ve **FB(1-8)**'nolu 24 tane yeni formazan türevi sentezlendi. Sentezlenen formazan türevleri yeniden kristallendirme ve kolon kromatografi yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Sentezlenen yeni formazan türevlerinin yapısal analizleri, elementel analiz ve FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, LC-MS, UV-Vis. gibi çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak gerçekleştirildi ve sentezlerde başarıya ulaşıldığı kanıtlandı. Bileşiklere ait spektral verilerin tamamı çizelgeler halinde ayrıntılı olarak "Araştırma Bulguları ve Tartışma" kısmında, spektrumları ise "Ekler" kısmında verildi.

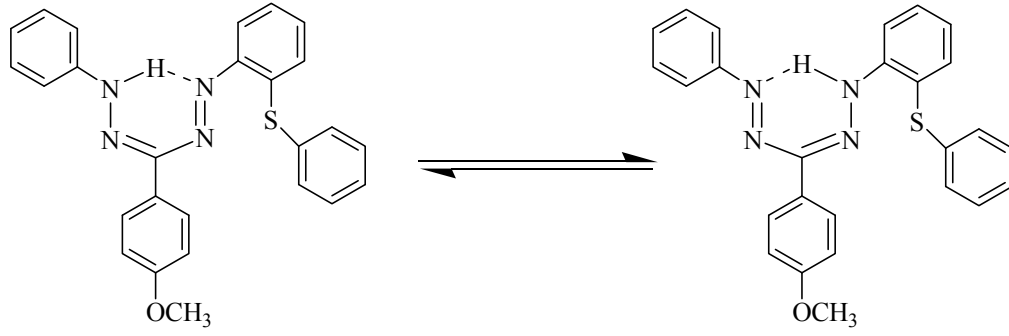
Formazan türevlerinin sentezi için en yaygın kullanılan yöntem kostik alkaliler, piridin ya da sodyum asetat gibi bazik ortamda diazonyum tuzlarının hidrazonlarla kenetlenmeleridir [1]. Deneysel çalışmalar kısmında verilen sentez yönteminde sadece piridin kullanılmıştır [102]. Yaptığımız deneme çalışmaları sonucunda ortamın bazikliğini arttırmak için NaOH ve sodyum asetat kullandığımızda reaksiyon daha iyi bir verimde gerçekleşti.

Formazan türevlerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin yapısı ürün veriminde önemli rol oynamaktadır. Bilindiği gibi fenil halkasında elektron çekici grupların olması halkanın elektron yoğunluğunu azalttığından dolayı reaksiyon verimini düşürmektedir. Bu nedenle beklenildiği gibi elektron çekici nitro grubu içeren başlangıç maddeleri **M6** ve **M8** bileşiklerinden elde edilen **FT6** (% 54), **FT8** (% 53), **FD6** (% 58), **FD8** (% 49), **FB6** (% 50) ve **FB8** (% 52) bileşikleri diğer formazan bileşiklerine göre daha zor ve düşük verimde



sentezlendi. Deneysel çalışmamızda üç farklı anilin türevi diazonyum tuzuna dönüştürüldü. Oluşan diazonyum tuzunun kararlılığının ürün verimini etkilediği görüldü. 2-Benzoil-5-klorobenzamin bileşiğinin diazonyum tuzunun 2-konumunda olan karbonil grubunun inductif olarak güçlü elektron çekici özelliğinden dolayı diğer diazonyum tuzlarına göre nispeten daha kararsız olduğu görüldü. Bu nedenle bu bileşikten elde edilen **FB(1-5,7)**'nolu formazan türevleri (% 55-83) diğer bileşiklere göre daha düşük verimde elde edildi. 2-(Feniltiyo)benzenamin diazonyum tuzunun 2-konumunda bağlı olan kükürt atomu oksijene göre elektropozitifdir ve inductif olarak oksijen atomuna göre daha zayıf elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu nedenle 2-(Feniltiyo)benzenamin diazonyum tuzunun, 4-kloro-2-fenoksibenzenamin diazonyum tuzundan nispeten daha kararlı olduğu gözlemlendi. Bu özelliklerinden dolayı **FT(1-5,7)**'nolu bileşikler (% 63-95), **FD(1-5,7)**'nolu bileşiklere (% 59-87) göre daha iyi verimde elde edildi.

FTIR, ¹H NMR ve UV-Vis. spektroskopik verileri formazan türevlerinin moleküler yapısı için karakteristiktir. Sentezlenen **FT(1-5,7)**, **FD(1-5,7)** ve **FB(1-5,7)**'nolu formazan türevlerinin FTIR, ¹H NMR ve UV-Vis. spektrum sonuçlarına göre formazan iskeletindeki (-NH-N=C-N=N-) -N=N- grubunun azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile -NH grubunun protonu arasında molekül içi hidrojen bağ oluşmasıyla şelat yapıda olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.1). 1-Fenil halkasının 2- ve 4-konumunda güçlü elektron çekici nitro grupları içeren **FD8**, **FT8** ve **FB8**'nolu formazan türevlerinin UV-Vis. spektrum verilerine göre genel olarak açık zincir yapıda olduğu görüldü. Bu sonuçlar moleküllerin FTIR ve ¹H NMR verileri ile de desteklenmiştir.



Şekil 6.1. FT1 Bileşiğinin olası tautomer yapısı ve molekül içi hidrojen bağı (şelat yapısı) oluşumu

Tez çalışmasının diğer bir amacında sentezlenen formazan türevlerinin bazı fiziksel sabitlerinin belirlenmesidir. Elde edilen formazan türevlerinin floresans özellikleri, absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkileri incelendi. Sentezlenen formazan türevlerinin genellikle DMSO ve DMF çözücülerinde yüksek floresans özelliğe sahip olduğu görüldü. **FT2** Formazan türevinin çalışılan tüm çözücülerde floresans şiddetinin yüksek olduğu ve floresans özellik gösterdiği bulundu. Formazanların floresans özellikleri ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmamızın formazanların floresans özellikleri ile ilgili öncü bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

Sentezlenen formazan türevlerinin 14 tane farklı çözücü içinde UV-Vis. spektrumları alındı. Bu çözücüler içinde maddelerin iyi bir çözünürlüğe sahip olduğu görüldü. Bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarına çözücü etkisi incelendiğinde çözücü polarlığı ile absorpsiyon spektrumlarındaki λ_{max} değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görüldü.

Sentezlenen formazan türevlerinin farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumları üzerine substitüent etkisi incelendiğinde substitüe grupların özelliklerine göre hipsokromik ve batokromik kaymalar görüldü. Genellikle elektron verici grupların hipsokromik kaymaya, elektron çekici grupların ise batokromik kaymaya neden olduğu gözlemlendi. Sentezlenen **FT8**, **FD8** ve **FB8**'nolu formazan türevlerinin 1-fenil halkasının 2-konumunda nitro grubu olmasından dolayı tüm çözücüler içinde daha düşük dalga boyuna kaydığı (hipsokromik etki) görüldü.

Formazanlar koyu kırmızıdan morumsu siyaha doğru giden renkleri ile karakteristiktir. Bu özelliklerinden dolayı metallerle oluşturulan kompleks bileşikleri boyar madde olarak kullanılmıştır. Sentezlenen tüm formazan türevlerinin koyu kırmızı, mor ve siyaha gibi karakteristik renklere sahip olduğu gözlemlendi. Bu nedenle bileşiklerin metallerle kompleks bileşikleri sentezlenip boyar madde özelliği incelenebilir.

Literatürde formazanların elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. Fakat süperkapasitör özellikleri ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, sentezlenen **FT1** ve **FT5**'nolu formazan türevlerinin, bir çalışma grubu tarafından elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve süperkapasitör özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. Sentezlenen diğer formazan türevlerinde elektrokimyasal özellikleri incelenerek uygulama alanları araştırılacaktır. Ayrıca başka bir çalışmada sentezlenen formazan türevinin elektrokimyasal olarak biyosensör çalışması yapılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Formazan türevlerinin en çok çalışılan uygulama alanlarından biride biyolojik özelliklerinin incelenmesidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda formazan türevlerinin antibakteriyal, antimikrobiyal, antifungal gibi biyolojik aktivitelere sahip olduğu bulunmuştur. Sentezlenen formazan türevlerinin biyolojik aktiviteleri incelenebilir.

Yapılan bu çalışmada sentezlenen 24 tane yeni formazan türevlerinin, organik kimya literatürü için değerli bir kazanım olacağını ve bu yeni bileşiklerin kimya endüstrisinde çok sayıda uygulama alanı bularak yararlı olabileceklerini ummaktayız.

KAYNAKLAR

- [1] Nineham, A. W., "The chemistry of formazans and tetrazolium salts." *Chem. Rev.*, **55**, 355-483, 1955.
- [2] Katritzky A.R., Belyakov, S.A., Cheng, D. ve Durst, H.D., "Synthesis of formazans under phase-transfer conditions," *Synthesis*, **5**, 577-581, 1995.
- [3] Tezcan, H., Can, S. ve Tezcan, R., "The Synthesis and spectral properties determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans," *Dyes and Pigments*, **52**, 121-127, 2002.
- [4] Wan, H., Williams, R., Doherty, P. ve Williams, D.F., "A study of the reproducibility of MTT test," *J. Matter. Sci. Mater. Med.*, **5**, 154-159, 1994.
- [5] O'Toole, S.A., Sheppard, B.L., McGuinness, E.P.J., Gleeson, N.C., Yoneda, M. ve Bonnar, J., "The MTS assay as an indicator of chemosensitivity/resistance in malignant gynaecological tumours," *Cancer Detect. Prev.*, **27**, 47-54, 2003.
- [6] Gökçe, G., *Trifenilformazan ve bazı türevlerinin elektrokimyasal davranışlarına kompleks oluşumunun etkisinin incelenmesi*, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004.
- [7] İbrahim, Y.A., Abbas, A.A. ve Elwahy, A.H.M., "New Trends in the Chemistry of Condensed Heteromacrocycles Part B:Macrocyclic Formazans" *J. Heterocyclic Chem.*, **41**, 135-149, 2004.
- [8] Sigeikin, G.I., Lipunova, G.N. ve Pervova, I.G., "Formazans and their metal complexes," *Russian Chemical Reviews*, **75**, 885-900, 2006.
- [9] Ashley, J.N., Davis, B.M., Nineham, A.W. ve Slack, R., "Tetrazolium compounds. Part I. Tetrazolium compounds containing substituted phenyl and heterocyclic rings," *J.Chem. Soc.*, 3881-3888, 1953.
- [10] Bendnyagina, N.P., Postovskii, I.Ya., Garnovskii, A.D. ve Osipov, O.A., "Hetarylformazans", *Russian Chemical Reviews*, **44**, 493-509, 1975.
- [11] Buzykin, B.I., Lipunova, G.N., Sysoeva, L.P. ve Rusinova, L.I., "The Chemistry of Formazans," Moscow: Nauka, 1992.
- [12] Lipunova, G.N., Buzykin, B.I., Ol'khovikova, N.B. ve Sigeikin, G.I. "Structure of formazans," *Sci. Appl. Photogr.*, **48**, 5-19, 2003.

- [13] Polyakova, I.N., Starikova, Z.A. ve Ol'khovikova, N.B., "Crystal and molecular structures of 1,3-diphenyl-5-(2-benzthiazolyl)- and 1-(α -naphthyl)-3-phenyl-5-(2-benzthiazolyl)-5-methylformazanes," *Soviet Physics. Crystallogr.*, **35**, 667-670, 1990.
- [14] Maki, H., Goto, M., Honda, K., Uchiumi, A. ve Kurahashi, M., "Crystal Structure of 1-(2-Pyridyl)-3-(4-bromophenyl)-5-phenylformazane," *Anal. Sci.*, **9**, 567-568, 1993.
- [15] Polyakova, I.N., Starikova, Z.A. Lipunova, G.N. ve Ol'khovikova, N.B., "An X-ray structural investigation of 1-(2-methylphenyl)-3-methyl-5-(benzothiazol-2-yl)formazane. Cocrystallization of two conformers," *Crystallography Reports*, **38**, 487-490, 1993.
- [16] Ol'khovikova, N.B., Lipunova, G.N., Shmelev, L.V., Rusinova, L.I. ve Pervova, I.G., "Structure of 1-aryl-3-alkyl-5-(2-benzothiazolyl)formazans," *Chem. Heterocycl. Compd.*, **29**, 834-839, 1993.
- [17] Avramenko, G.V., Kurkovskaya, L.N., Stepanov, B.I., Khafizova, R.A. ve Khvalov, I.B., "Synthesis and study of ligands containing a hydrazone group. XIII. Synthesis, structure, and carbon-13 and proton NMR spectra of triarylformazans having ortho-substituted N-aryl groups," *Russ. J. Gen. Chem.*, **60**, 2789-2799, 1990.
- [18] Buemi, G., Zuccarello, F., Venuvanalingam, P., Ramalingam, M. ve Ammal, S.S. C., "Ab initio study of formazan and 3-nitroformazan," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3313-3319, 1998.
- [19] King, R.A. ve Murrin, B., "A computational study of the structure and synthesis of formazans," *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4961-4965, 2004.
- [20] Sherif, O.E. "Effect of solvents on the electronic absorption spectra of some substituted diarylformazans," *Monatsh. Chem.*, **128**, 981-990, 1997.
- [21] Solomons, T.W. ve Fryhle, C.B. *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2002.
- [22] Shmelev, L.V., Anpenova, E.P., Avramenko, G.V., Bezuglaya, Z.V., Tolkachev, D.V. ve Gurevich, P.I., "Synthesis and NMR investigation of 1(5),3-diaryl-5-(1-pyrazolyl)formazans," *Russ. J. Org. Chem.*, **29**, 502-506, 1993.

- [23] Cunningham, C.W., *A structural and spectroscopic study of 3-substituted-1,5-diphenylformazans*, Doctora Thesis, Victoria University of Wellington, Yeni Zelanda, 1988.
- [24] Barachevskii, V.A., “Dependence of the spectral-kinetic characteristics of photochromic arylformazans on their structure,” *Sci. Appl. Photogr.*, **46**, 54-60, 2001.
- [25] Tkachenko, L.I., Semenov, Yu E., Smirnov, V.A., Aldoshin, S.M., Lipunova, G.N. ve Sigeikin, G.I., “Photochemistry of benzothiazolylformazanes in solutions,” *Russ. Chem. Bull.*, **51**, 839-843, 2002.
- [26] Erdik, E., *Denel Organik Kimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Yayın No:145, 1987.
- [27] Tezcan, H., *Bazı süstitüe 1,3,5-trifenil formazanların UV-Görünür bölge soğurma spektrumlarının incelenmesi*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Malatya, 1984.
- [28] Abbas, A.A., “New synthesis of 28- and 30-crown-formazans and bis formazans,” *Tetrahedron*, **54**, 12421-12428, 1998.
- [29] Abbas, A.A. ve Elwahy, A.H.M., “Allyl-substituted macrocyclic crown formazans: promising precursors for polymer-supported macrocycles,” *Synthesis*, **9**, 1331-1336, 2001.
- [30] Lipunova, G.N., Rusinova, L.I. ve Maslakova. T.I., “Metal chelates of formazans,” *Russ. Chem. J.*, **40**, 148-154, 1996.
- [31] Hassouna, M.E.M. ve Issa, Y.M., “Volumetric and spectrophotometric microdetermination of cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) in some chelates of 3-acetyl- and 3-cyano-1,5-diarylformazan,” *Indian Chemical Society*, **72**, 709-712, 1995.
- [32] Gök, Y., Tüfekçi, M. ve Özcan, E., “Synthesis of novel homo and heterobimetallic complexes of ferrocenyl formazans,” *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23**, 861-873, 1993.
- [33] Mahapatra, B.B. ve Ray, P., “Tridentate ONO donor azodye complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Hg(II),” *J. Ultra Sci. Phys. Sci.*, **14**, 131, 2002.

- [34] Darwish, N.A., Abdel-Ghani N.T., Issa, Y.M., Tawansi, A. ve Sherif, O.E., “Chelates of Praseodimium-, Neodemium-, Samarium-, Gadolinium-, Holmium-, Erbium-, and Ytterbium (III) and some symmetric 1,5-diphenyl-3-cyano-formazans,” *Indian Chem. Soc.*, **73**, 103-108, 1996.
- [35] Umeda, M., Nomura, H., Shirasaki, Y. ve Ogawa, E., *Formazan compounds and methods of dyeing with them*, W.O. P.C.T. Patent No: 2000046308, 2000.
- [36] Huang, H.C. ve Chen, W.J., *Reactive formazan dyes*, A.B.D. Patent No: 6407220, 2002.
- [37] Tzikas, A. ve Klier, H., *Reactive formazan complex green dyes, their production and their use*, A.B.D. Patent No: 6353094, 2002.
- [38] Koyama, Y., Aizawa, Y., Kawata, T. ve Yasui, S., *Light absorbing agent containing polymethine-based dye and formazan metal complex*, W.O. P.C.T. Patent No: 2002050210, 2002.
- [39] Freeman, H.S. ve Edwards L.C., “Iron-complexed dyes: colorants in green chemistry,” *ACS Symp. Ser.*, **767**, 18-32, 2000.
- [40] Edwards, L.C. ve Freeman, H.S. ve. Claxton, L.D., “Developing azo and formazan dyes based on environmental considerations: Salmonella mutagenicity,” *Mutat. Res.*, **546**, 17-28, 2004.
- [41] Szymczyk, M., Czajkowski, W. ve Stolarski, R., “Iron complexed dyes based on 1,5-diaryl-3-cyanoformazanes,” *Dyes and Pigments*, **42**, 227-235, 1999.
- [42] Sekar, N., “Environmental friendly dyes-iron complexed formazan dyes,” *Colourage*, **48**, 49-50, 2001.
- [43] Yano, K., Orita, K., Kawata, T. ve Yasui, S., *Formazan metal complex for optical disk containing polymethine dye*, W.O. P.C.T. Patent No: 2000075111, 2000.
- [44] Tomura, T., Noguchi, T., Sasa, N., Sato, T., Ueno, Y. ve Azuma, Y., *Optic recording medium for rewritable DVD new format*, Japonya, Patent No: 2002117589, 2002.
- [45] Sato, T., Tomura, T., Ueno, Y. ve Noguchi, S. *Optical recording material containing formazan chelate*, Japonya, Patent No: 2002283722, 2002.

- [46] Kosaka, T., Sato, T., Tomura, T., Ueno, Y., Noguchi, S. ve Okada, T., *Recordable optical media for semiconductor lasers with good light resistance and storage stability*, Japonya, Patent No: 2002293027, 2002.
- [47] Noguchi, S., Sato, T. ve Tomura, T., *Light-resistant storage-stable optical recording media using conventional styryl colorants and formazan compounds useful for DVD-R*, Japonya, Patent No: 2002283719, 2002.
- [48] Ciba Ltd., Swiss P., “Metallizable formazyl dyes,” **246**, 475, 1949; Chem. Abs., 43, 5198.
- [49] Sherif, O.E., Issa, Y.M., Hassouna. M.E.M. ve Abass, S.M., “Structural studies on 3-acetyl-1,5-diaryl and 3-cyano-1,5-diaryl formazan chelates with Cerium(III), Thorium(IV) and Uranium(VI),” *Monatsh. Chem.*, **124**, 627-635, 1993.
- [50] Abou-Elenien, G.M., “Redox characteristics of some substituted formazans in aqueous media,” *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 301-305, 1994.
- [51] İbrahim, Y.A., Behbehani, H., İbrahim, M.R. ve Abrar, N.M., “Efficient highly stereoselective synthesis of olefinic macrocyclic crown-formazans with the Z-configuration via ring-closure metathesis,” *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6971-6974, 2002.
- [52] Elwayh, A.H.M. ve Abbas, A.A., “Synthesis of the first tris(crown formazan),” *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1303-1306, 2006.
- [53] Sun, W.X., Zhang, H.Y., Wu, Q.A., Chen, P.K. ve Lei, J., “Synthesis and use in analytical chemistry of 1,5-bis(2-carboxyphenyl)-3-phenyl formazane,” *J. Zhengzhou University*, **30**, 79, 1998.
- [54] Issa, Y.M., Omar, M.M., Rizk, M.S. ve Mohamed, S.I., “Spectrophotometric determination of Co(II), Cu(II) and Pd(II) using benzoylformazans,” *Indian J. Chem., Sect. A*, **35**, 718-720, 1996.
- [55] Issa, Y.M., Rizk, M.S., Mohamed, H.A. ve Mohamed, S.I., “Spectrophotometric determination of Cobalt(II), Copper(II) and Palladium(II) using 1-(o-carboxyphenyl)-3-benzoyl-5-phenylformazan,” *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 128-130, 1997.
- [56] Maslakova, T.I., Pervova, I.G. ve Lipunova, G.N., “1-(2-Hydroxy-5-nitrophenyl)-3-isopropyl-5-(2-benzoxazolyl)formazan: An analytical

reagent for photometric and extractive-photometric determination of scandium.” *Zavod. Lab.*, **68**, 10-13, 2002.

- [57] Maslakova, T.I., Lipunova, G.N., Ostrovskaya, V.M., Pervova, I.G. ve Rusinova, L.I., “Preconcentration and photometric determination of lead,” *Russ. J. Anal. Chem.*, **52**, 931, 1997.
- [58] Hernandez, O., Jimenez, A.I., Jimenez, F. ve Arias, J.J., “Evaluation of multicomponent flow-injection analysis data by use of a partial least squares calibration method,” *Anal. Chim. Acta*, **310**, 53-61, 1995.
- [59] Oliveira, C.C., Sartini, R.P., Reis, B.F. ve Zagatto, E.A., “Multicommutation in flow analysis. Part 4. Computer-assisted splitting for spectrophotometric determination of copper and zinc in plants,” *Anal. Chim. Acta*, **332**, 173-178, 1996.
- [60] Amin, A.S. ve Issa, Y.M., “Utility of formazans and cetylpyridinium chloride in rapid spectrophotometric determination of zinc in biological materials and pharmaceutical formulations,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **31**, 491-497, 2003.
- [61] Brainina, Kh. Z., Stozhko, N. Yu, Aleshina, L.V. ve Lipunova, G.N., “A mercury-free electrode for determining amalgam-forming elements by stripping voltammetry,” *Russ. J. Anal. Chem.*, **58**, 1078-1084, 2003.
- [62] Stozhko, N.Yu., Lipunova, G.N., Maslakova, T.I., Aleshina, L.V. ve Brainina, Kh.Z., “A Thick-film carbon-containing electrode modified with formazan for determining copper, lead, cadmium, and zinc,” *J. Anal. Chem.*, **59**, 179-184, 2004.
- [63] Stozhko, N.Yu., Inzhevato, O.V., Kolyadina, L.I. ve Lipunova, G.N., “A thick-film graphite-containing electrode modified with formazan for determining manganese in natural and drinking waters by stripping voltammetry,” *Journal of Analytical Chemistry*, **60**, 163-168, 2005.
- [64] Samel, A.B. ve Pai, N.R. “Synthesis and antimicrobial activity of some novel formazan derivatives,” *J. Chem. Pharm.Res.*, **2**, 60-97, 2010.
- [65] Pandey, V.K. ve Negi, H.S., “Synthesis of 1-(2'-aryl-4'-oxo(3H) quinazolyl)-3-aryl-5-phenylformazans as potential anti-viral agents,” *Indian Drugs*, **36**, 37, 1999.

- [66] Desai, J.M. ve Shah, V.H., "Synthesis and antimicrobial profile of 5-imidazolinones, sulphonamides, azomethines, 2-azetidinones and formazans derived from 2-amino-3-cyano-5-(5-chloro-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-ylvinyl)-7,7-dimethyl-6,7-dihydrobenzazo(b)thiophenes," *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 631-636, 2003.
- [67] Marjadi, S.J., Solanki, J.H. ve Patel, A.L., "Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives," *E-Journal of Chemistry*, **6**, 844-848, 2009.
- [68] Chikhaliya, K.H. ve Desai, K.R., "Studies and synthesis of 1-aryl-3-(3',4',5'-trimethoxy phenyl)-5-(3"-nitroaryl)-formazan derivatives," *J. Inst. Chem.*, **70**, 144-145, 1998.
- [69] Ram, T., Tyagi, R., Goel, B., Saxena, K.K., Srivastava, V.K. ve Kumar, A., "Synthesis and anti-inflammatory activity of some potential cyclic phenothiazines," *Indian Drugs*, **35**, 216-221, 1998.
- [70] Mehwalā C., Patel, D., Desai, C.M., Desai, P. ve Mehta, A.G., "1-(Arylazo)-3-(substitutedbenzylidiny)-4-(4'-methylpiperazinyl)formazones and 1-(arylazo)-3-(substituted benzylidiny)-4-(Substituted phenylimino)formazones," *J. Inst. Chem. (India)*, **72**, 130-132, 2000.
- [71] Mogilalaiah, K. ve Babu H.R., "Synthesis of 1, 8-naphthyridinyl substituted formazans and their antibacterial activity," *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 113, 2000.
- [72] Tandel, D.C., Desai, C.M., Patel, D., Naik, B. ve Marjadi S., "Synthesis of quinolinyl hydrazino benzylidene azobenzenes as anti tubercular/anti bacterial agents," *Orient. J. Chem.*, **17**, 529, 2001.
- [73] Abdel-Ghaffar, S.A., Mpango, G.B., Ismail, M.A. ve Nanyonga, S.K., "Synthesis and antifungal activity of some novel tosylamino acid derivatives," *Al-Azhar Bull. Sci.* **11**, 137-145, 2000.
- [74] Sah, P. ve Garg, S.P. "Synthesis and antiviral activity of some formazans and their tetrazolium bromides," *Orient. J. Chem.*, **17**, 215, 2001.
- [75] Desai, R.M., Desai, J.M. ve Shah, V.H., "Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives," *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 329, 1999.

- [76] Bharadwaj, S.D., “Synthesis, anti-cancer and anti-HIV activities of some new formazans,” *Asian J. Chem.*, **10**, 39, 1998.
- [77] Bharadwaj, S.D., “Synthesis and biological activities of some new formazans: Part-2,” *Orient. J. Chem.*, **18**, 579-582, 2002.
- [78] Bharadwaj, S.D., “Synthesis of some new formazans and their biological activity,” *Int. J. Chem. Sci.* **1**, 272-276, 2003.
- [79] Abdel-Ghaffar, S.A., Mpango, G.B., Ismail, M.A. ve Nanyonga, S.K., “Synthesis, characterization and antifungal activities of some benzenesulphonylamino acid derivatives,” *Boll. Chim. Farm.*, **141**, 389-393, 2002.
- [80] Kidwai, M., Negi, N. ve Gupta, S.D. “Synthesis and antifertility activity of 1,5-diaryl-3-(3'-indolyl)formazans,” *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2363-2364, 1994.
- [81] Tiwari, M.M., Agarwal, M., Saxena, V., Bajpai, S.K. ve Joshi, M.M., “Synthesis and antiviral activity of some new formazans,” *Indian J. Pharm. Sci.*, **57**, 113-116, 1995.
- [82] Pervova, I.G., Lipunov, I.N., Yushkova, O.G., Lipunova, G.N. ve Sigeikin, G.I., *Sorption Chromatogr. Processes.* **2**, 48, 2002.
- [83] Ostrovskaya, V.M., Zaporozhets, O.A., Budnikov, G.K. ve Chernavskaya, N.M., *Voda. Indikatornye Sistemy (Water. Indicated Systems)* (Moscow: Izd. VINITI), 2002.
- [84] Ostrovskaya, V.M., Lyamina, O.I., Kupriyanova, T.A. ve Yushkova, O.G., *Trudy 25 GOSNII MO RF*, **243**, 2002.
- [85] Pervova, I.G., Lipunova, G.N., Mel'nik, T.A., Lipunov, I.N. ve Sigeikin, G.I., “Synthesis and sorption properties of filled fibrous sorbents with immobilized hetarylformazan groups,” *Russian Journal of Applied Chemistry*, **76**, 1055-1058, 2003.
- [86] Lipunov, I.N., Pervova, I.G., Lipunova, G.N., Molochnikov, L.S. ve Kovaleva, E.G., “Synthesis and catalytic properties of metal complexes with modified ionites,” *Russ. J. Coord. Chem.*, **23**, 877-880, 1997.

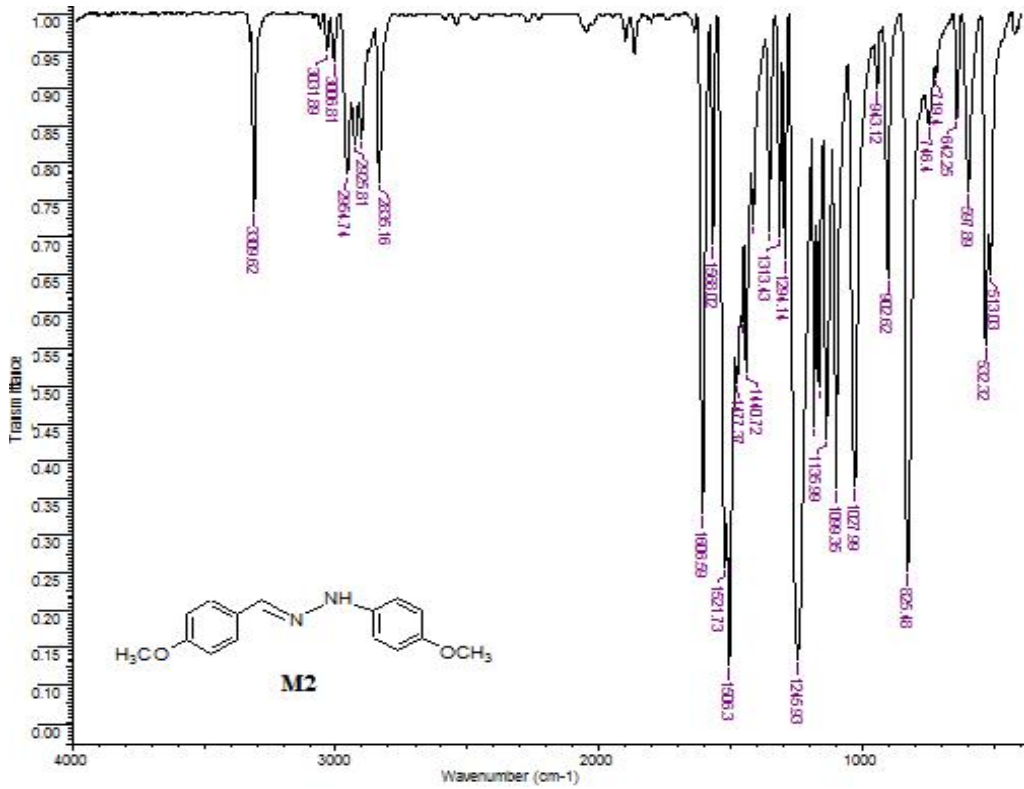
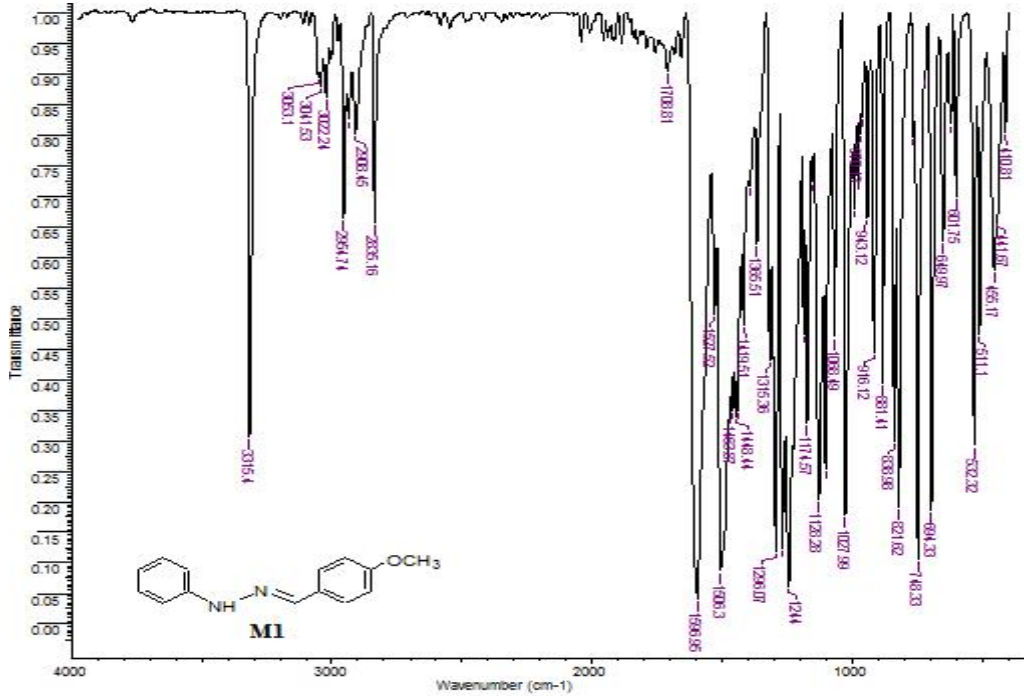
- [87] Lipunova, G.N., Petrova, I.G. ve Lipunov, I.N., “Synthesis and complex-forming properties of polymeric formazans,” *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, **39**, 1523-1526, 1997.
- [88] Frolova, N.A., Vatsadze, S.Z., Stasha, A.I., Rakhimov, R.D., ve Zyk, N.V., “Oxidation of 3-(3- or 4-pyridyl)-1,5-diphenylformazans in tetrazolium trichlorometallates: structural and electrochemical investigation,” *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **42**, 1444-1456, 2006.
- [89] Tezcan, H., Uzluk, E. ve Aksu, M. L., “Electrochemical and structural properties of 1,3-substituted (–Cl, –Br) phenyl-5-phenylformazans,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **619–620**, 105–116, 2008.
- [90] Tezcan, H. ve Uzluk, E. “Electrochemical studies of bis [1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazanato]nickel(II) complexes,” *Dyes and Pigments*, **77**, 635-645, 2008.
- [91] Desai, K.G. ve Desai, K.R., “Microbial screening of novel synthesized Formazans having amide linkages,” *J. Heterocyclic Chem.*, **43**, 1083-1089, 2006.
- [92] Venkatesan, P., Anand, B. Ve Matheswaran, P., “Influence of formazan derivatives on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium,” *E-Journal of Chemistry*, **6**, 438-444, 2009.
- [93] Pervova, I.G., Slepukhin, P.A., Zaidman, A.V., Lipunova, G.N. ve Lipunova I.N., “Nickel(II) and iron(II) complexes with 1-(2(4-chlorophenyl)benzothiazolyl)formazans,” *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **36**, 213–219, 2010.
- [94] Buzykin, B.I., “Formazans in the synthesis of heterocycles I. Synthesis of azoles (Review),” *Chem. Heterocyclic Comp.*, **46**, 379-408, 2010.
- [95] Nadendla, R.R. ve Babu, A.N., “Synthesis and biological evaluation of some novel formazans,” *Journal of Pharmacy Research*, **4**, 3-5, 2011.
- [96] Zaidman, A.V., Pervova, I.G., Vilms, A.I., Belov, G.P., Kayumov, R.R., Slepukhin, P.A. ve Lipunova, I.N., “Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel(II) based new formazane derivatives,” *Inorganica Chimica Acta*, **367**, 29–34, 2011.

- [97] Sah, P., Kachhawaha, V. ve Singhvi, P.M., “1-Aryl substituted-3-(2'-chlorophenyl)-5-(3"-phenyl-4"-oxo-(3"H)-quinazolin-2"-mercaptoacetyl) formazans as insecticidal agents,” *J. Indian Chem. Soc.*, **87**, 431–436, 2010.
- [98] Raval, J.P., Patel P. ve Patel, P.S., “In vitro antitubercular activity of novel 3-(4-methoxyphenyl)-1-isonicotinoyl-5-(substitutedphenyl)formazans,” *Int. J. Pharm. Tech. Res.*, **1**, 1548-1553, 2009.
- [99] Raval, J.P., Patel, P.R., Patel, N.H., Patel, P.S., Bhatt, V.D. ve Patel, K. N., “Synthesis, characterization and *in vitro* antibacterial activity of novel 3-(4-methoxyphenyl)-1-isonicotinoyl-5-(substituted phenyl)formazans,” *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **1**, 610-615, 2009.
- [100] Sah, P., Bidawat, P., Seth, M. ve Gharu, C.P., “Synthesis of formazans from Mannich base of 5-(4-chlorophenyl amino)-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole as antimicrobial agents,” *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, in press.
- [101] Singh V.P., Upendra K., Yashovardhan, K., Kumar, D. ve Bhati, S.K., “Newer azitidinoly thiazolidinoly and formazan-1,3-thiazolyl pyridines and their biological activities,” *Inter. J. Pharm. Bio. Archives*, **2**, 673-681, 2011.
- [102] Mariappan, G., Korim, R., Joshi, N.M., Alam, F., Hazarika, R., Kumar, D. ve Uriah, T., “Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives,” *J Adv Pharm Tech Res.*, **1**, 396-400, 2010.
- [103] Arnold, G. ve Schiele, C., “IR-Spektroskopische untersuchungen am system tetrazoliumsalsz-formazan—III. IR-Spektren von triarylformazanen im Bereich von 4000–600 cm^{-1} ,” *Spectrochim. Acta Part A*, **25**, 685-696, 1969.
- [104] Zeif, A.P., Shchegoleva, L.N. Lipunova, G.N., Novikova, A.P. ve Bednyagina, N.P., “Structure of aromatic and heterocyclic formazans. II. MO LCAO calculations of π -electron systems of formazans,” *Zhur. Org. Khim.*, **6**, 1332-1337, 1970.
- [105] Dziomko, V.M., Ostrovskaya, V.M. ve Zhukova, T.E., “Macrocyclic formazans-derivatives of [1,11,4,5,7,8]-dioxatetraazacyclotetradecyne,” *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **15**, 848-849, 1979.
- [106] Zhang, H.Y., Sun, W.X., Wu, Q.A., Zhang, H.Q. ve Chen, Y.Y., “Study on 1,5-bis(2-carboxyphenyl)-3-phenylformazan and its complexes,” *Synt. and React. in Inorganic, Metal-Org. and Nano-Metal Chem.*, **30**, 571-575, 2000.

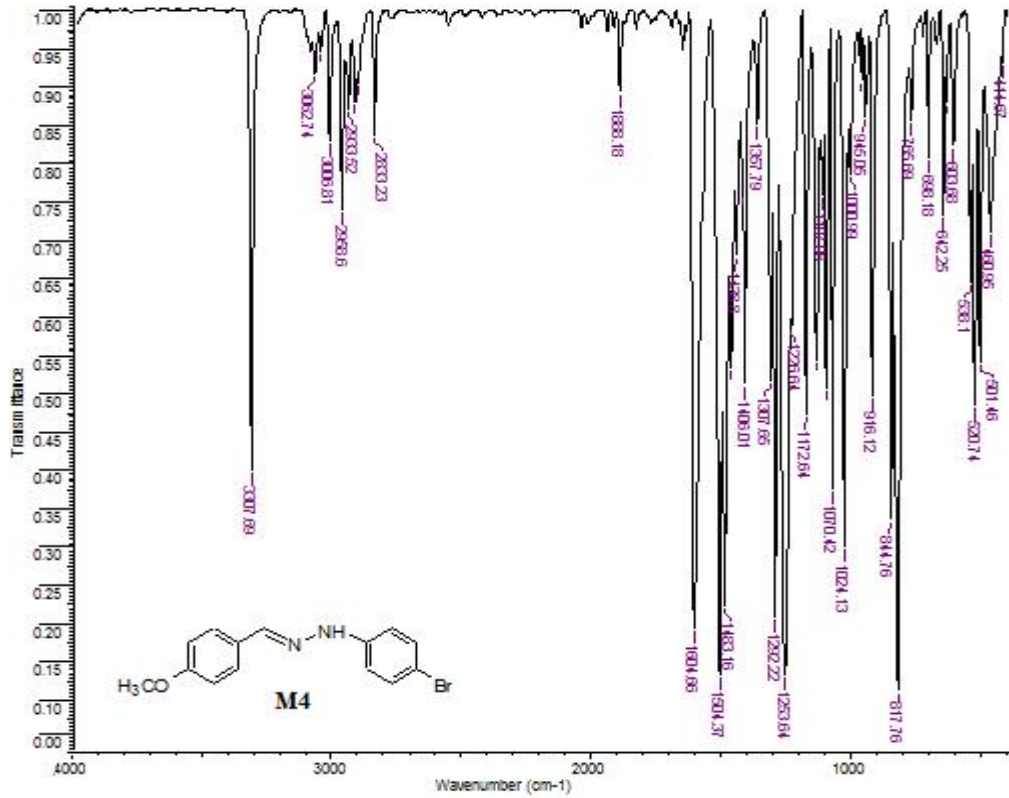
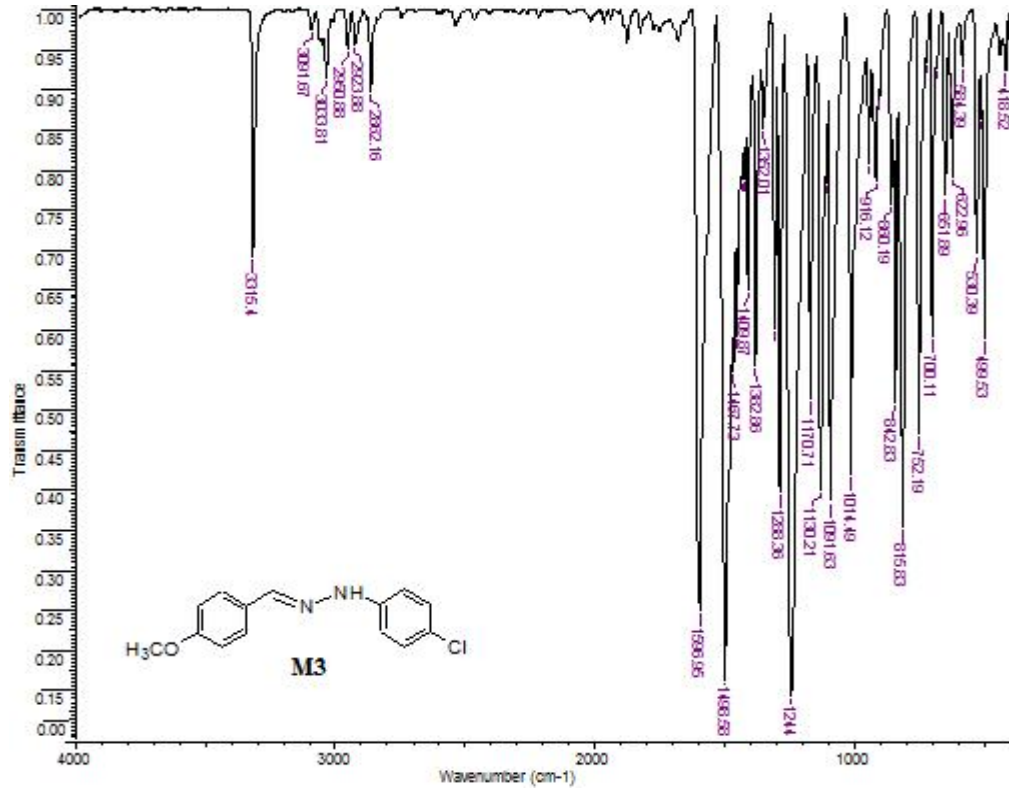
- [107] Tezcan, H., “Synthesis and spectral properties of some bis-substituted formazans,” *Spectrochimica Acta Part A*, **69**, 971–980, 2008.
- [108] Atabekyan, L.S., Barachevskii, V.A., Melkozerov, S.A., Lipunova, G.N., Pervova, I.G., Lipunov, I.N. ve Sigeikin, G.I., “Laser photolysis study of 1-aryl-3-methyl-5-(benzothiazole-2-yl)formazan,” *Phototransformation High Energy Chemistry*, **45**, 52–56, 2011.
- [109] Zsoldos-Mády, V., Pintér, I., Sándor, P., Peredy-Kajtá, M. ve Messmer A., “New evidence for isomerism of the formazyl group. synthesis of selectively protected 2-deoxy-galactose formazans,” *J. Carbohydrate Chemistry*, **20**, 747-754, 2001.
- [110] İbrahim ,Y.A., “Synthesis of formazan-3-yltriazolim salts: A new class of formazan and Crown-formazan derivates of expected useful applications,” *Tetrahedron*, **53**, 8507-8512, 1997.
- [111] Tezcan, H. ve Uzluk, E., “The synthesis and spectral properties determination of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans,” *Dyes and Pigments*, **75**, 633-640, 2007.
- [112] Zeif, A.P., Lipunova, G.N., Bednyagina, N.P., Shchegoleva, L.N. ve Chernyavskii, L.I. “Structure of aromatic and heterocyclic formazans. III. Pariser-Parr-Paple calculations of π -electron systems of formazans,” *Zh. Org. Khim.*, **6**, 2590-2596, 1970.
- [113] Ünal, M., *Bazı benzimidazol türevlerinin florimetrik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2008.
- [114] Habibi, M.H., Hassanzadeh, A. ve Zeini-İsfahani, A., “Effect of dye aggregation and azo–hydrazone tautomerism on the photocatalytic degradation of Solophenyl red 3BL azo dye using aqueous TiO₂ suspension,” *Dyes and Pigments*, **69**, 111-117, 2006.

EKLER (SPEKTRUMLAR)

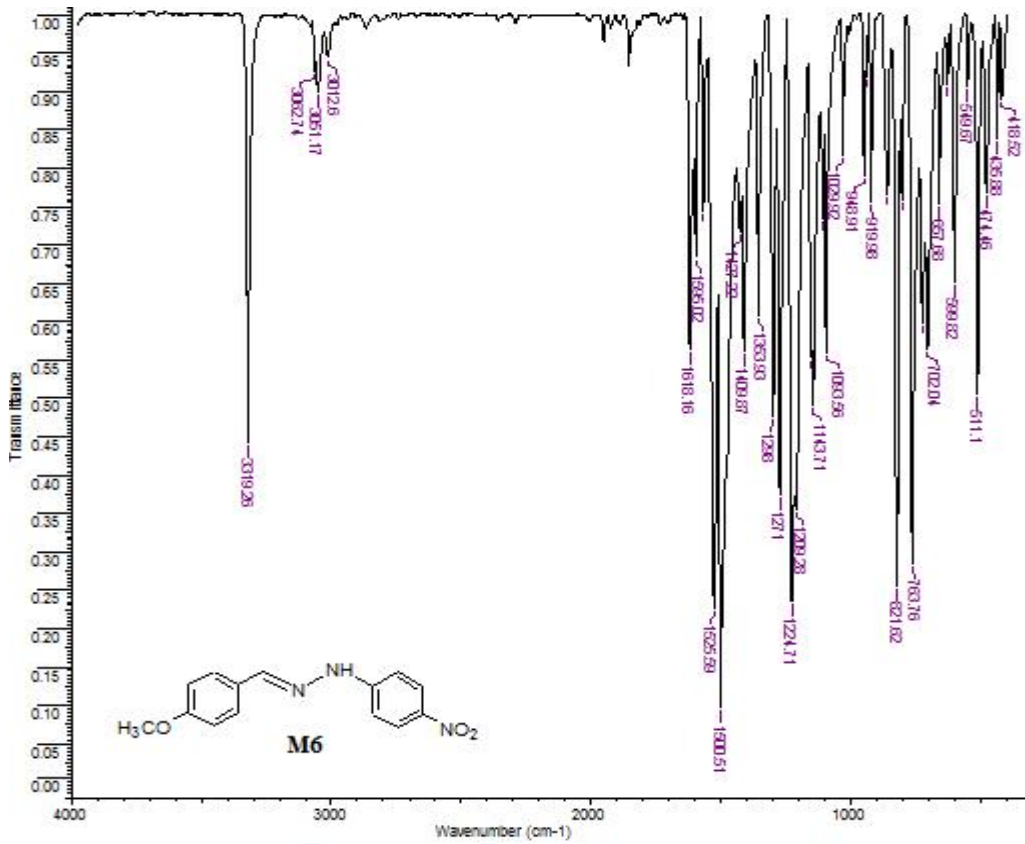
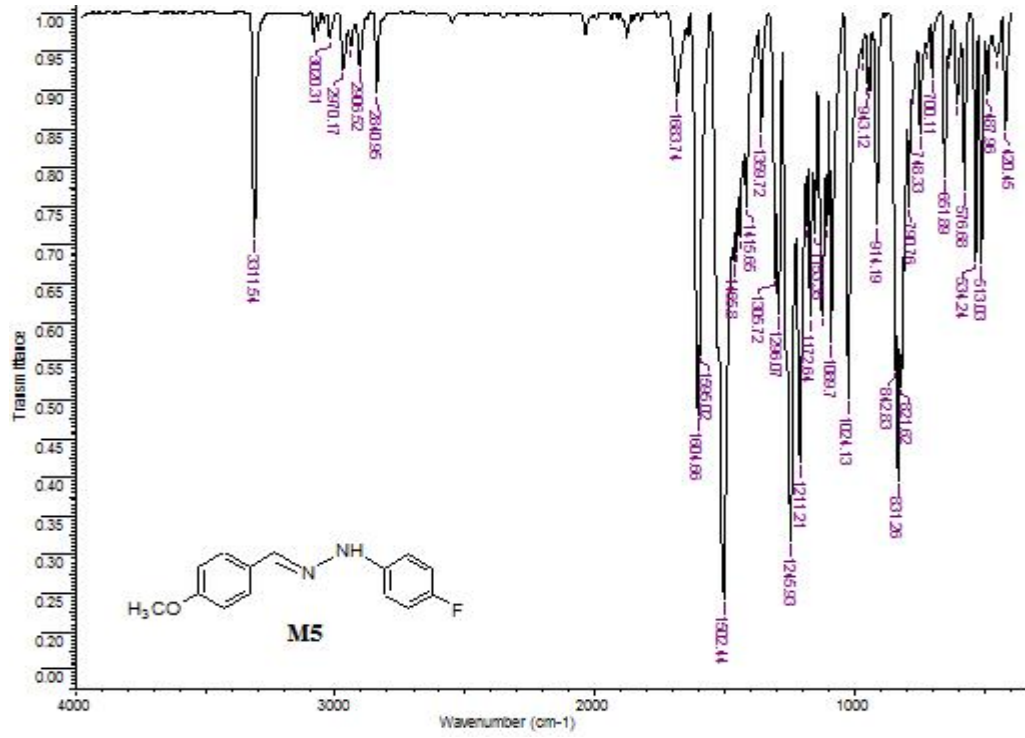
EK-1 Bileşik M1 ve M2'nin FTIR spektrumları



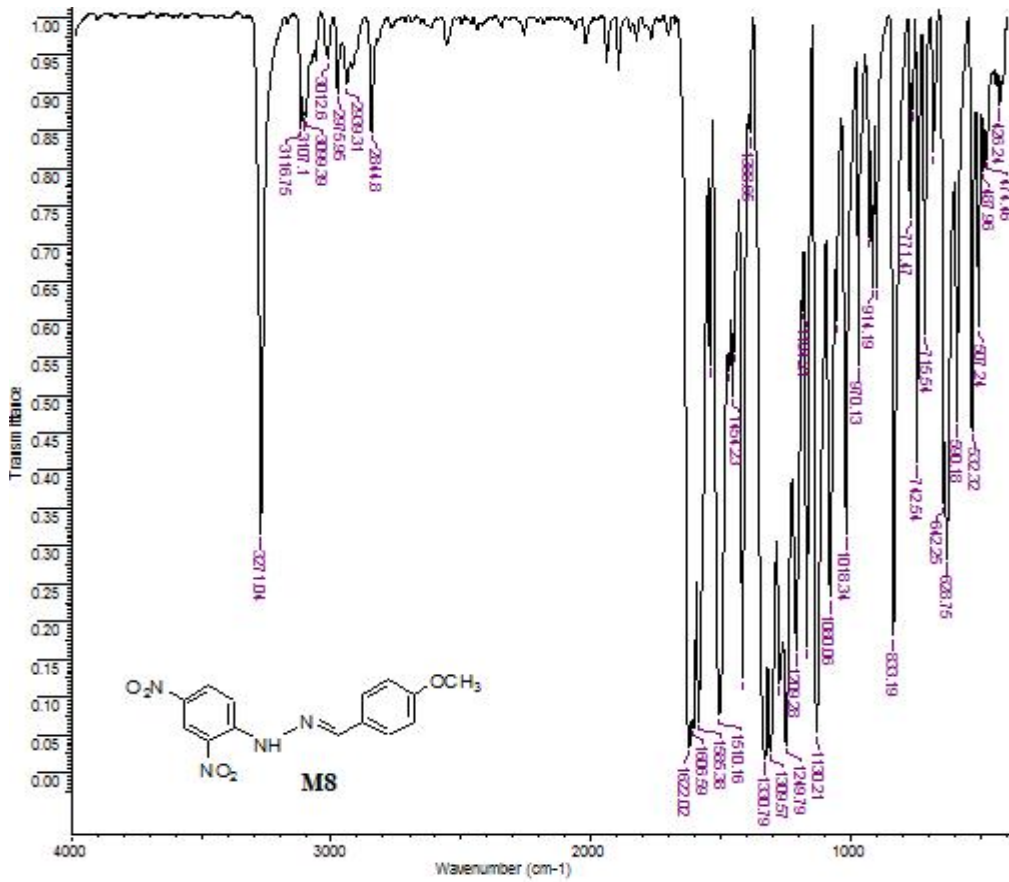
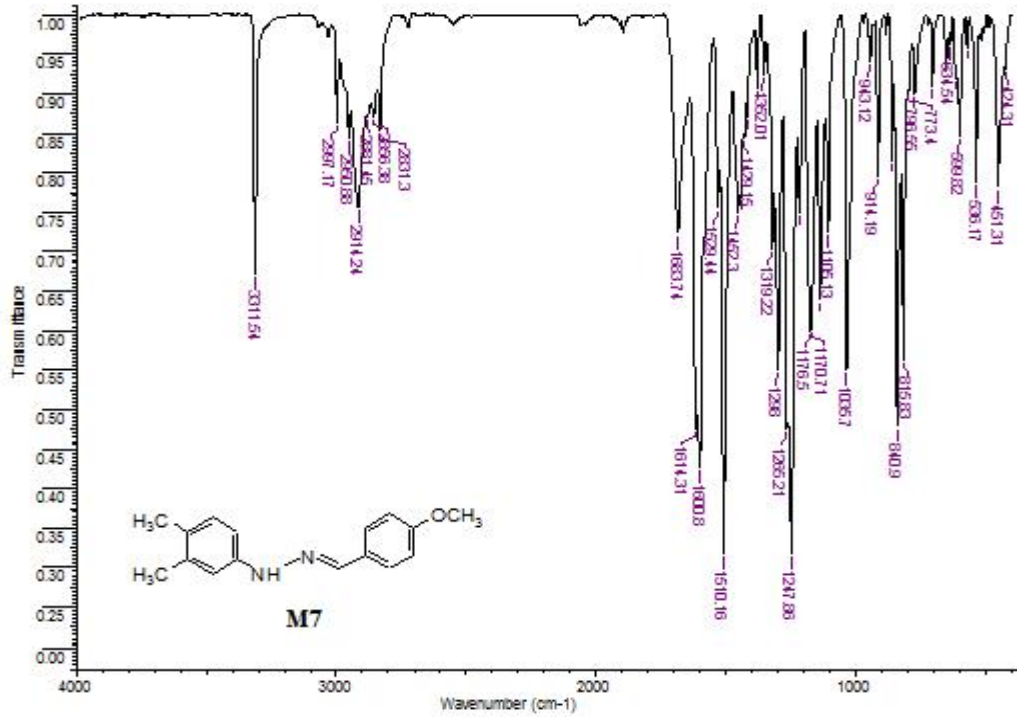
EK-2 Bileşik M3 ve M4'ün FTIR spektrumları



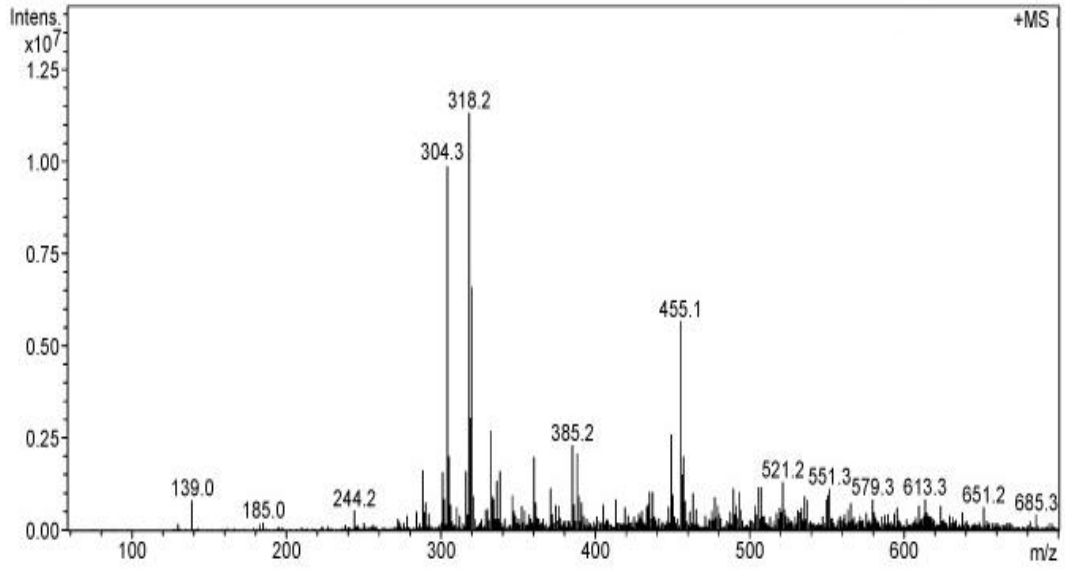
EK-3 Bileşik M5 ve M6'nın FTIR spektrumları



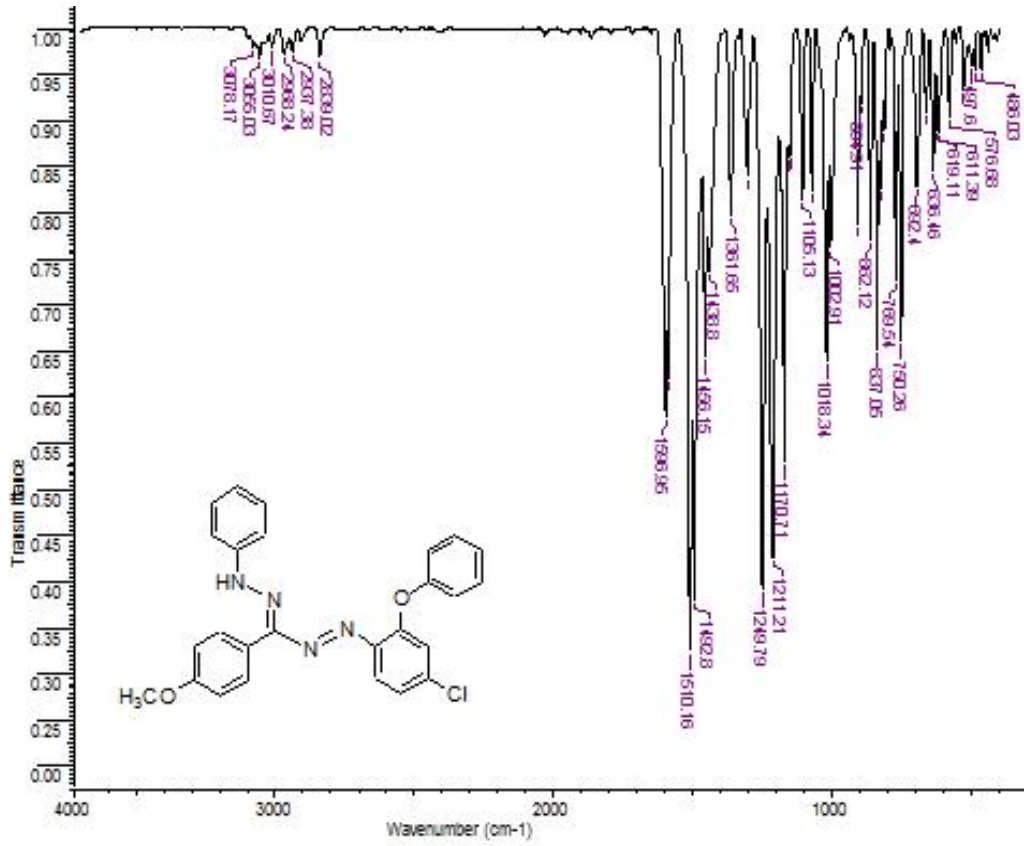
EK-4 Bileşik M7 ve M8'in FTIR spektrumları



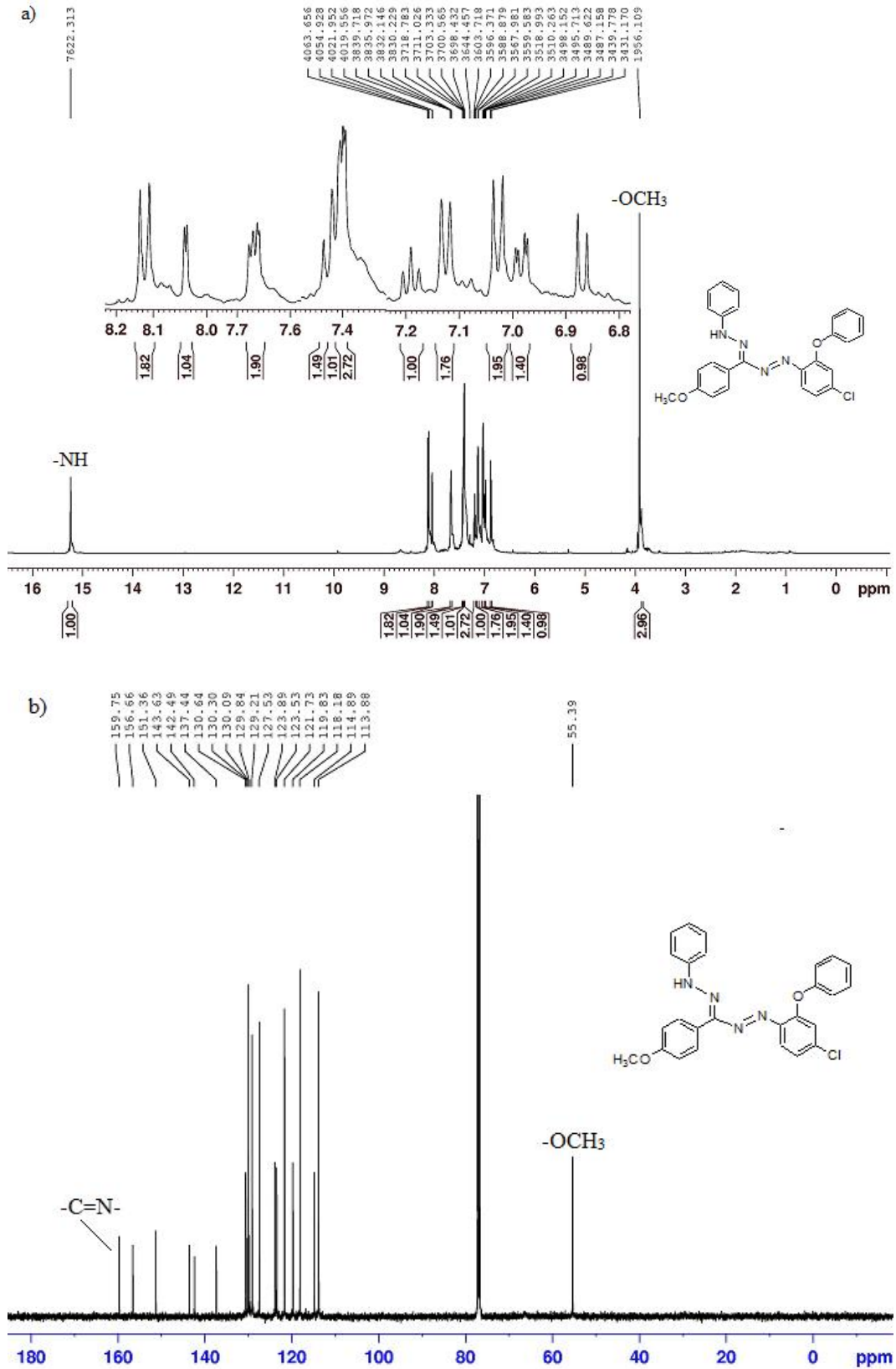
EK-5 Bileşik FD1'in Spektrumları



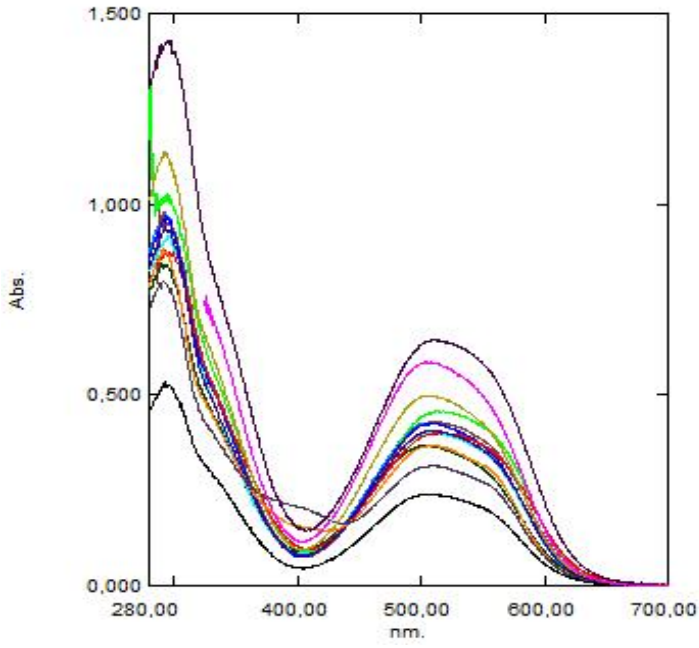
FD1 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu



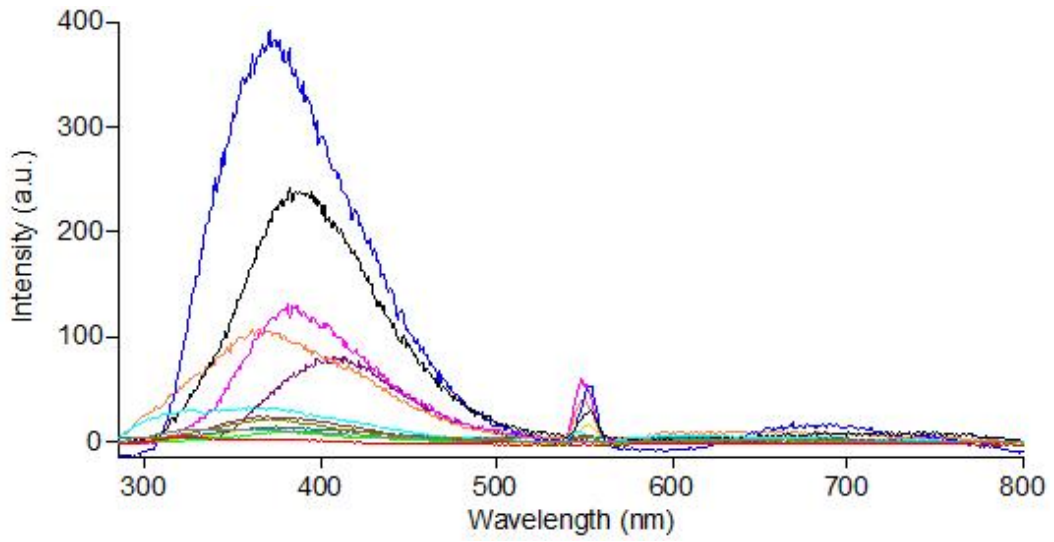
FD1 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FD1 Bileşinin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

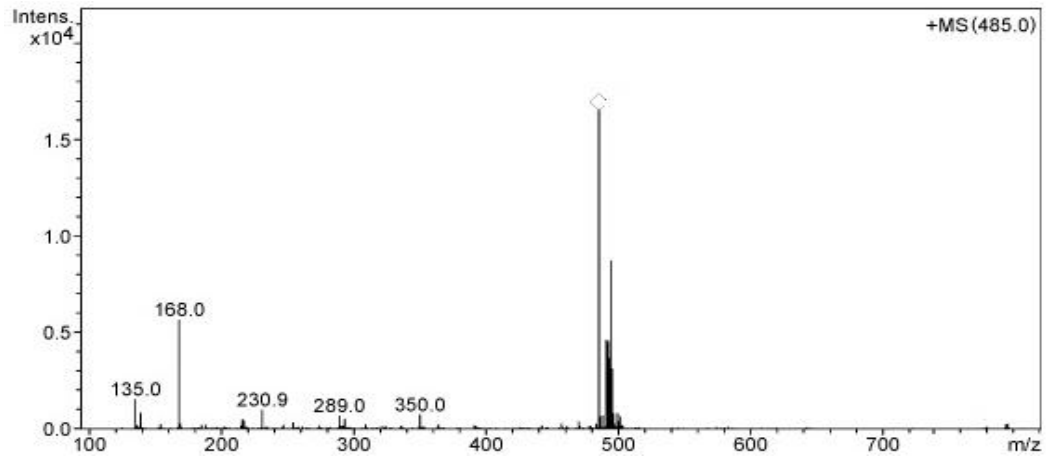
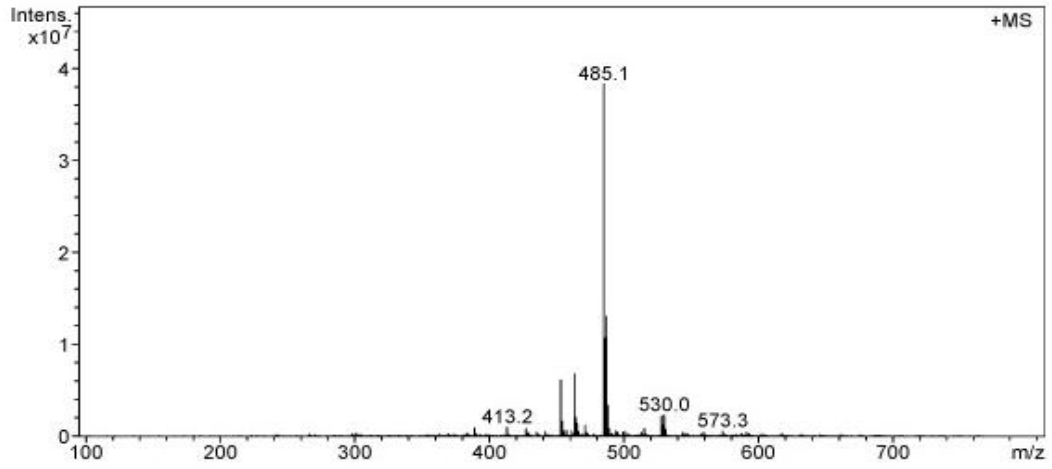


FD1 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

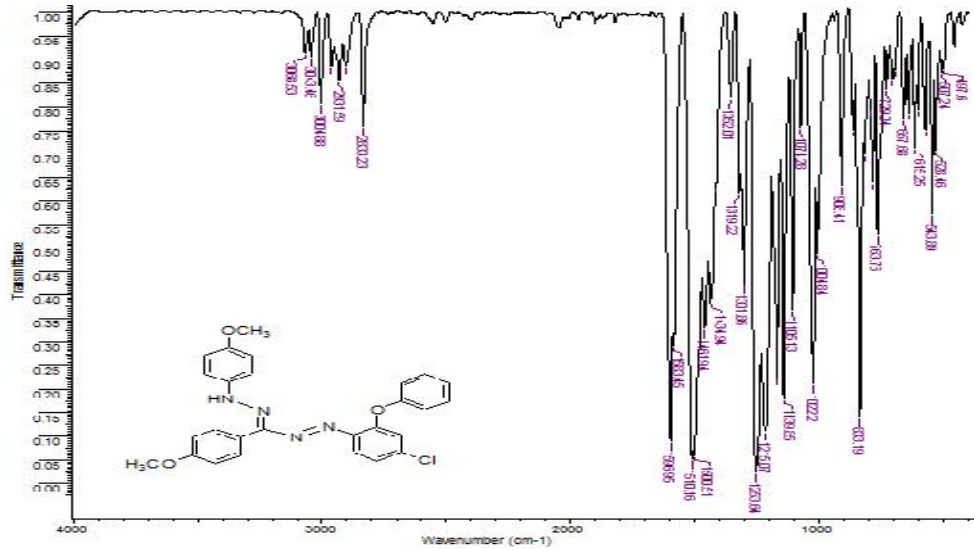


FD1 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

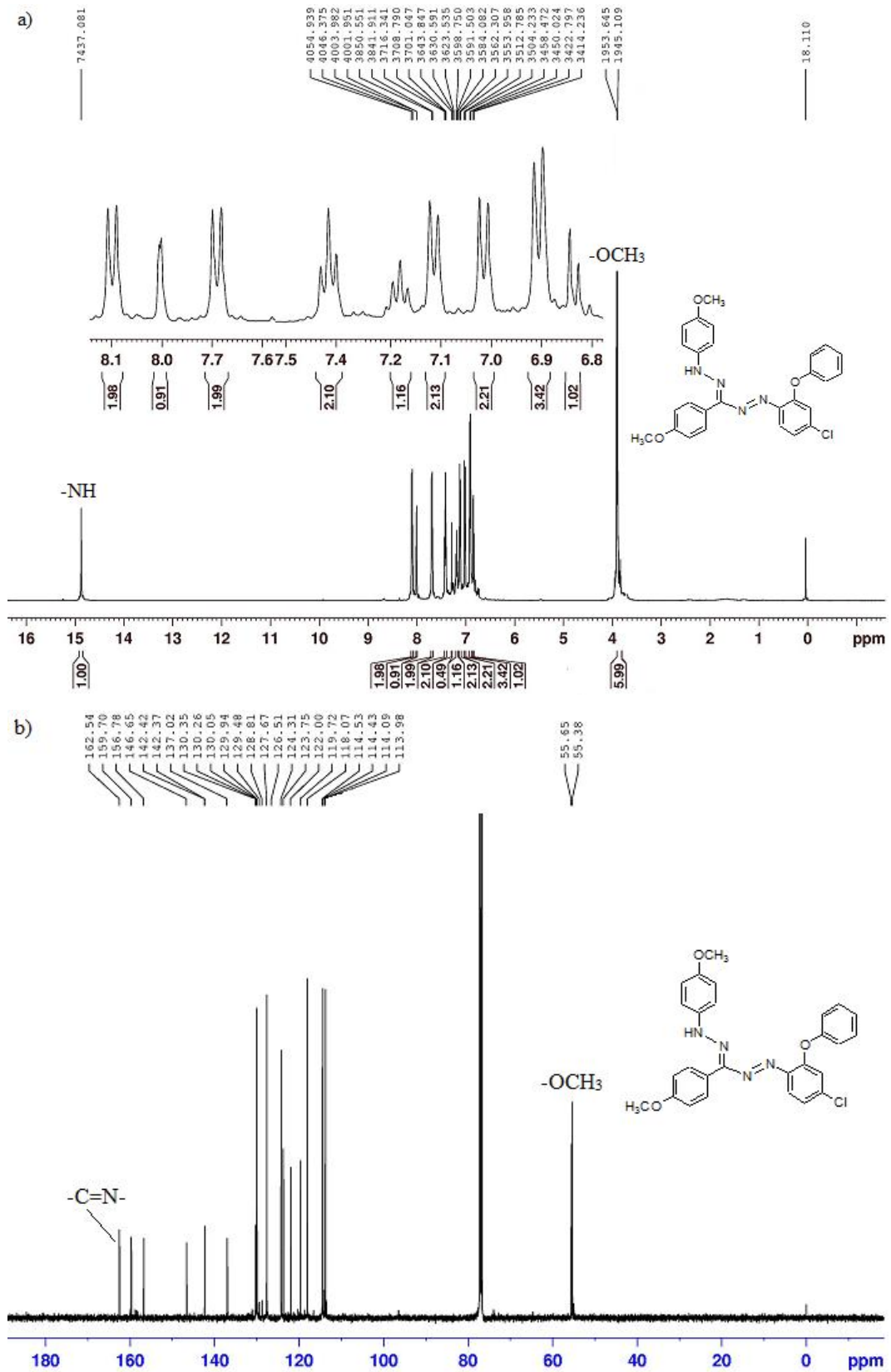
EK-6 Bileşik FD2'nin Spektrumları



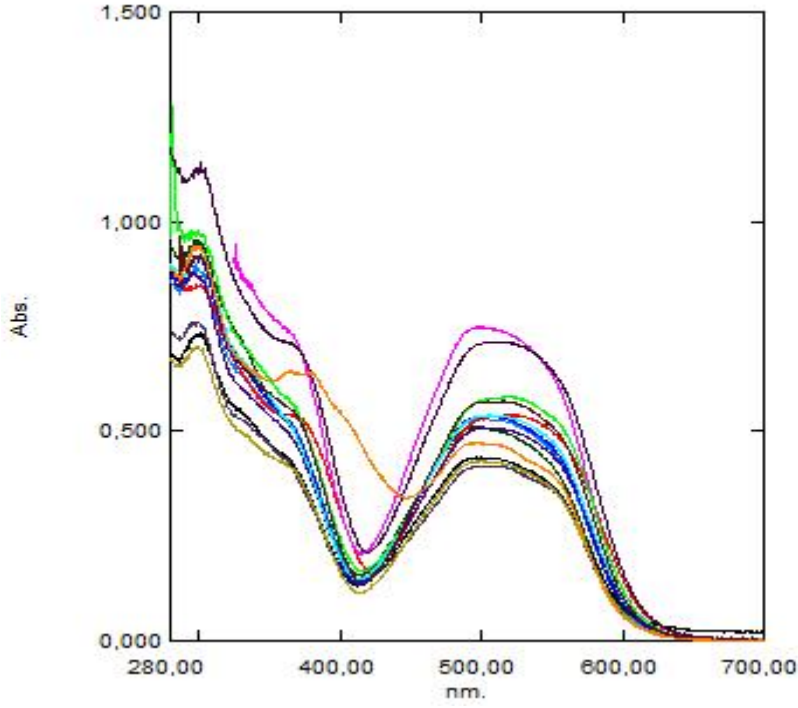
FD2 Bileşğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



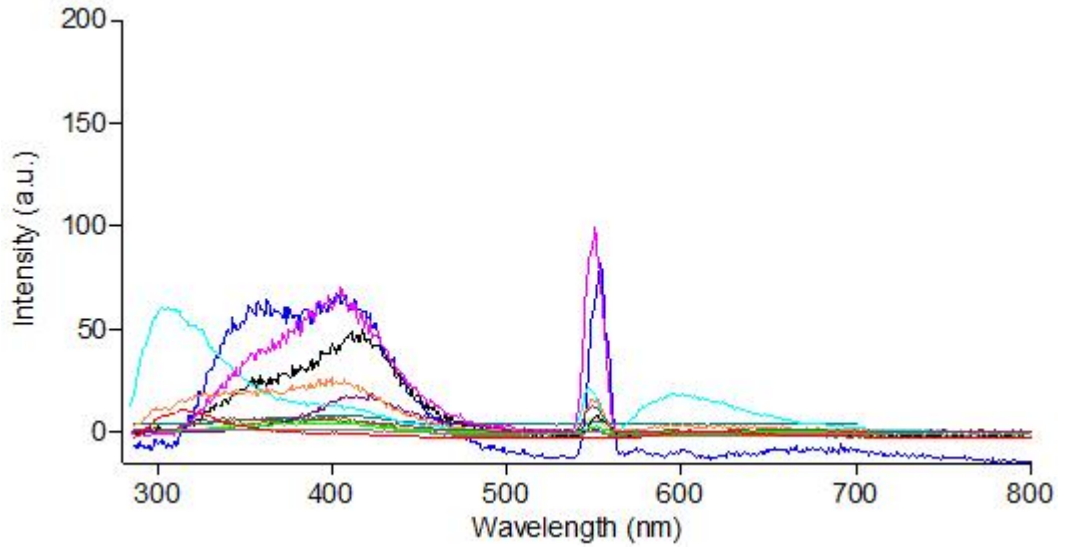
FD2 Bileşğinin FTIR spektrumu



FD2 Bileşiğinin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

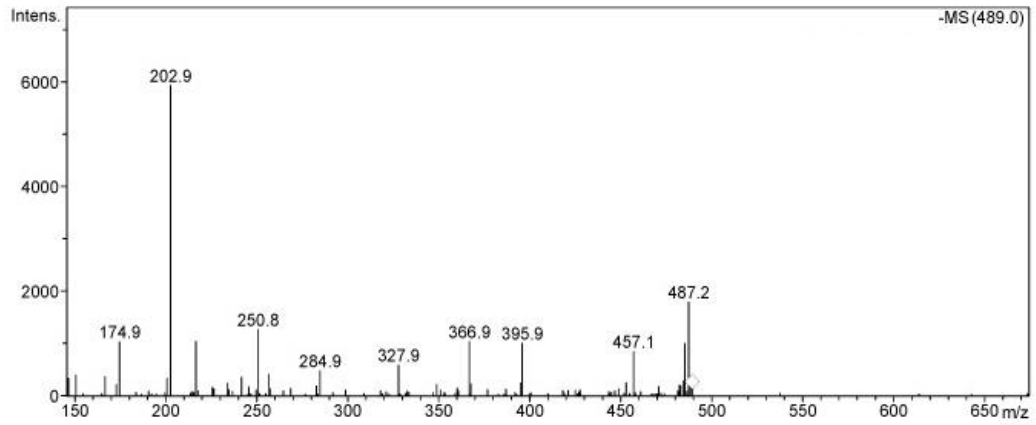
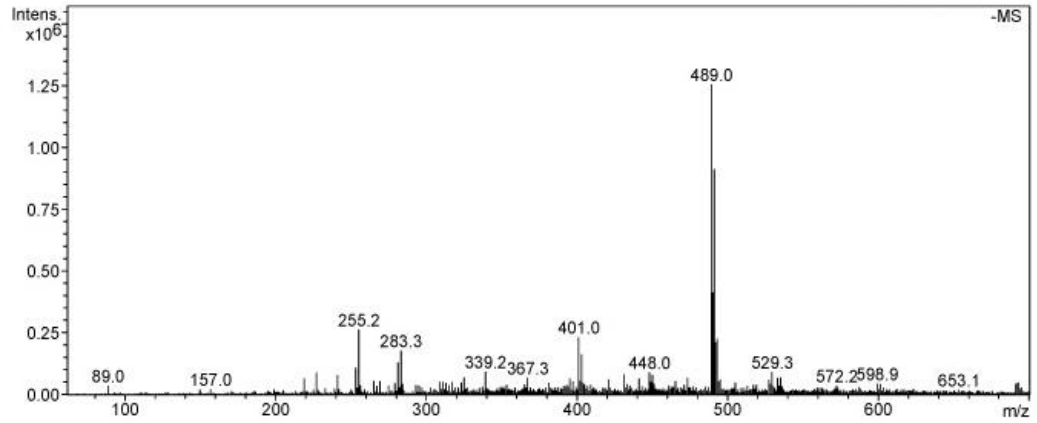


FD2 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

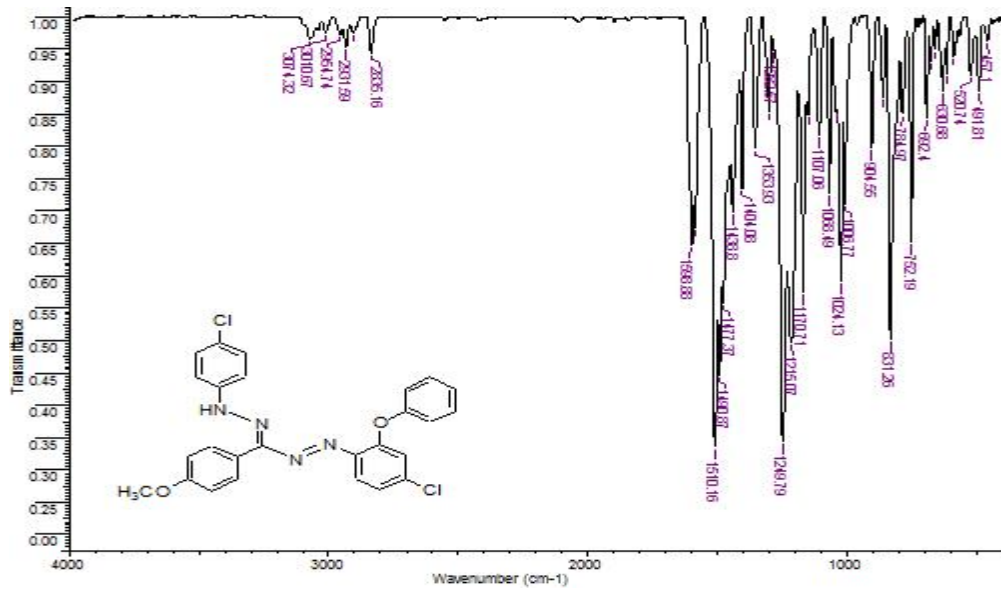


FD2 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

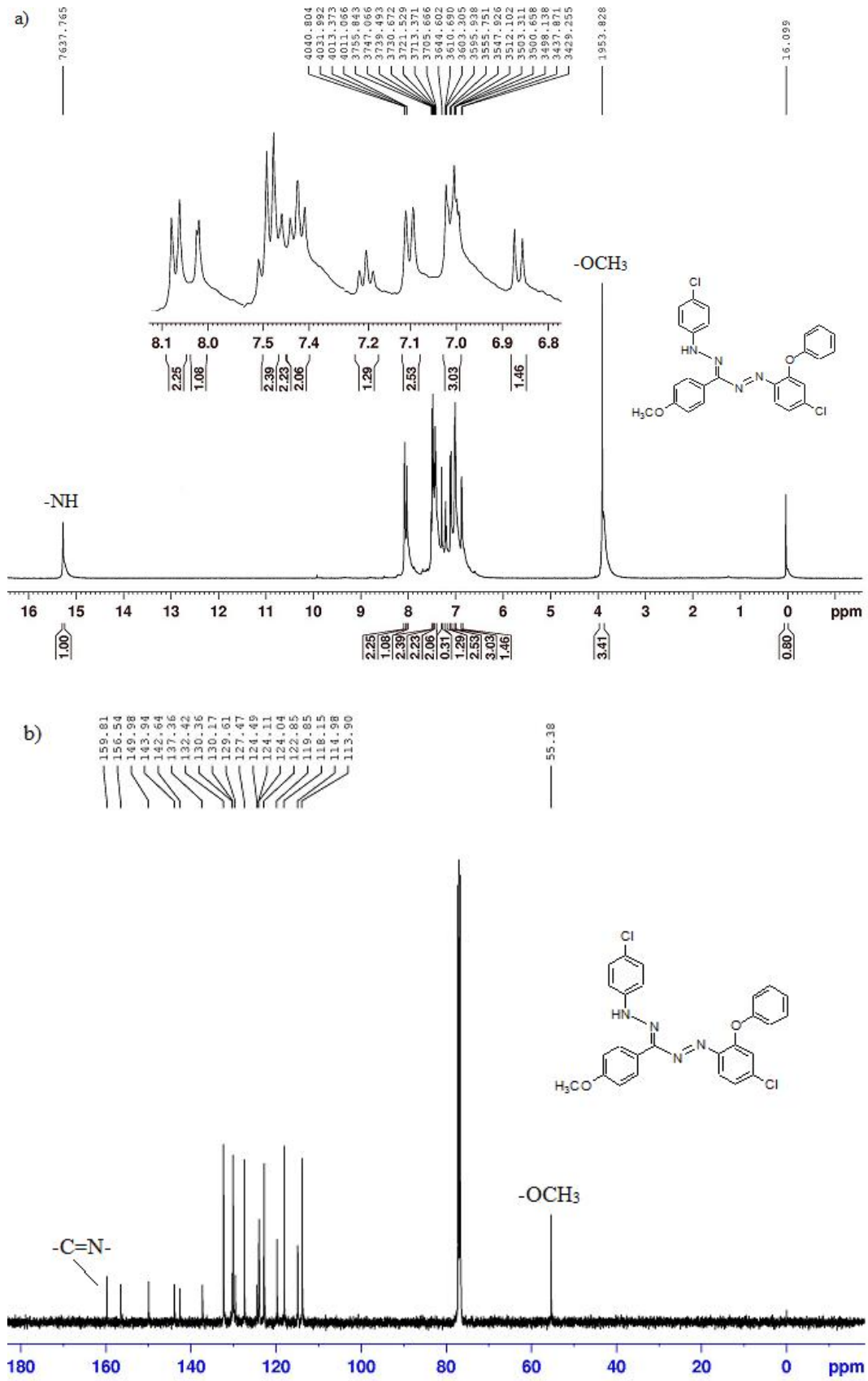
EK-7 Bileşik FD3'ün Spektrumları



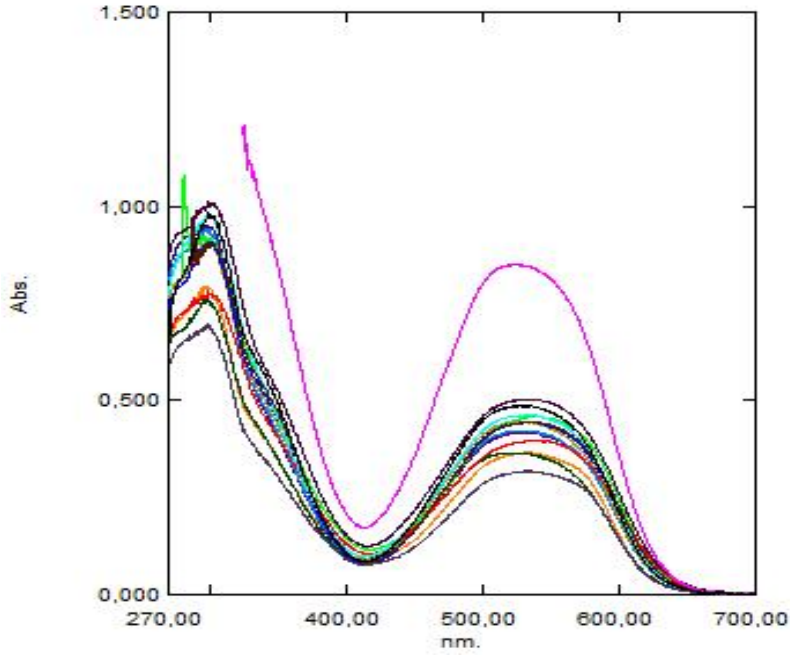
FD3 Bileşiminin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) Spektrumu



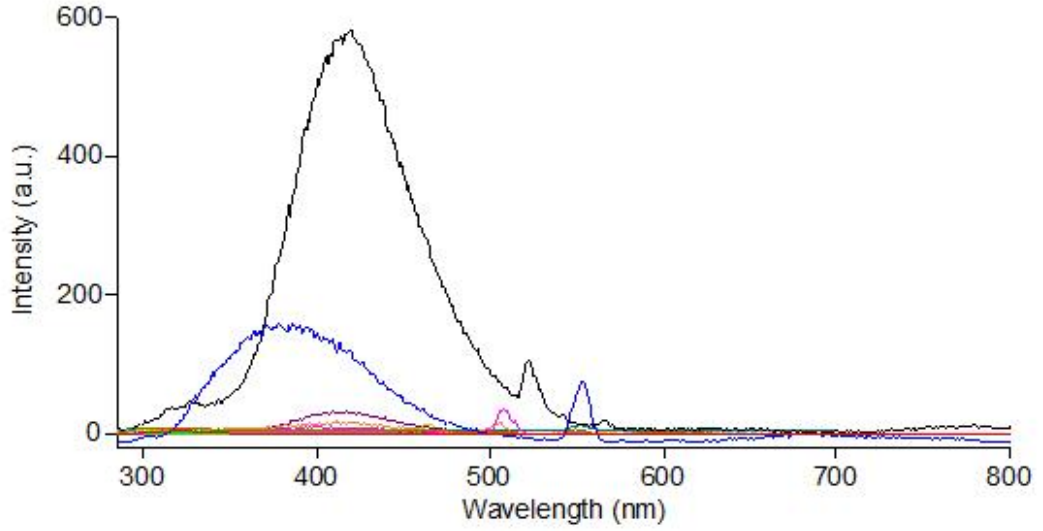
FD3 Bileşiminin FTIR spektrumu



FD3 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

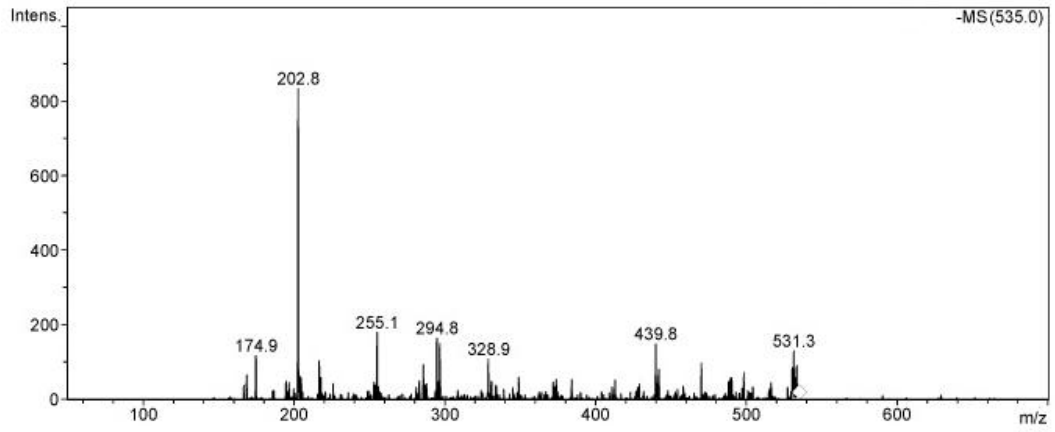
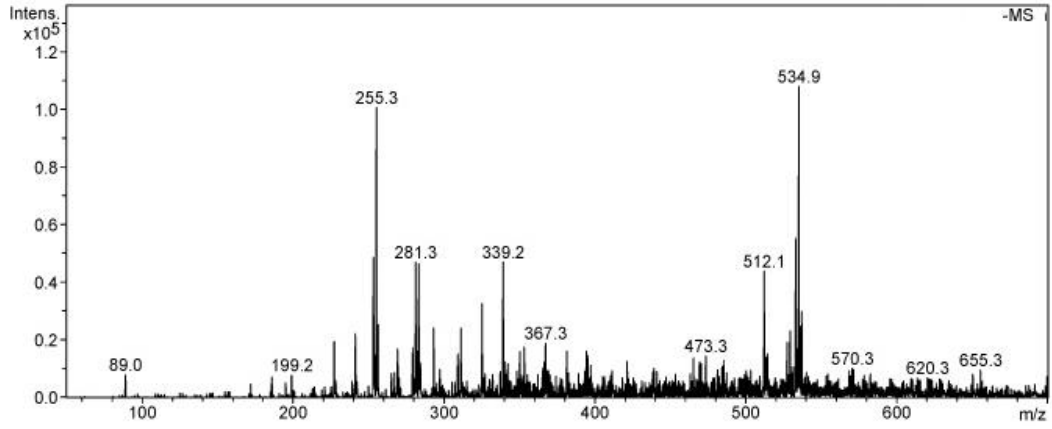


FD3 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

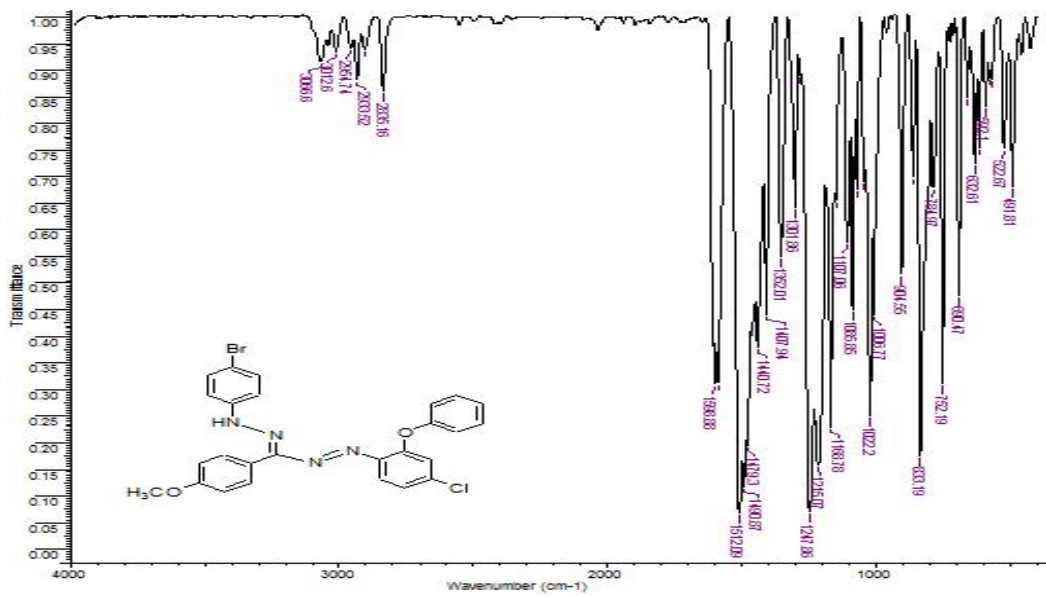


FD3 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

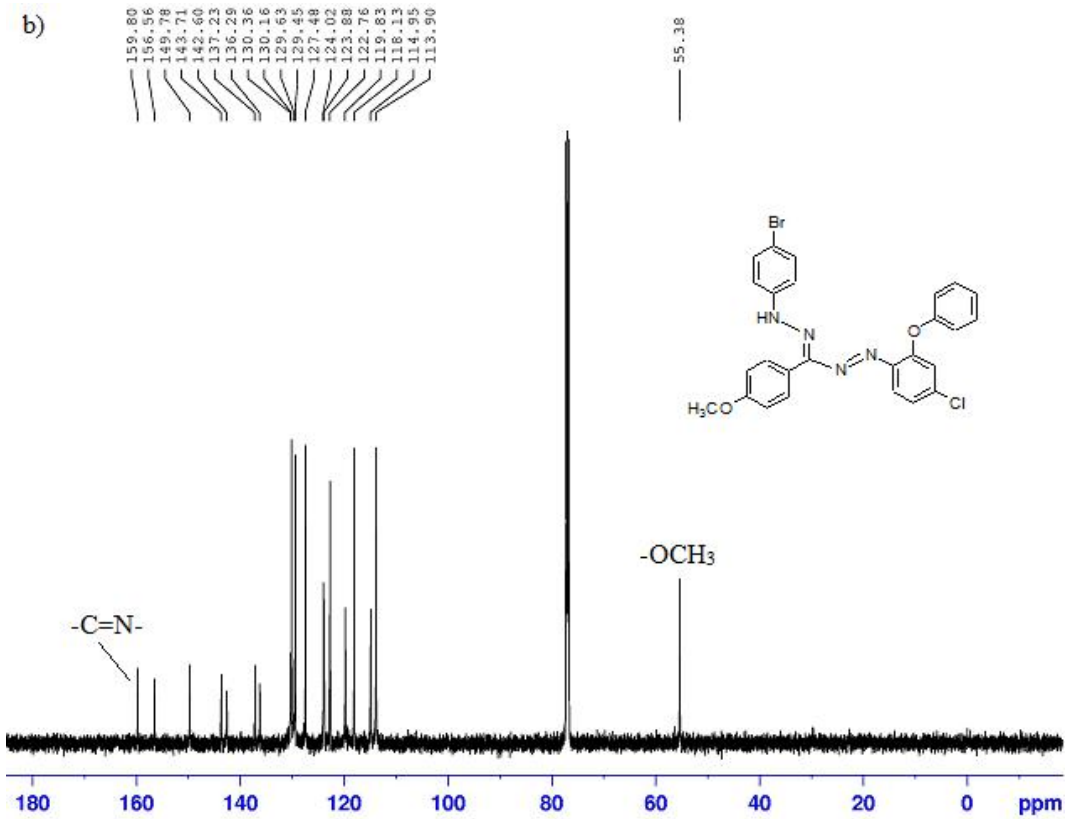
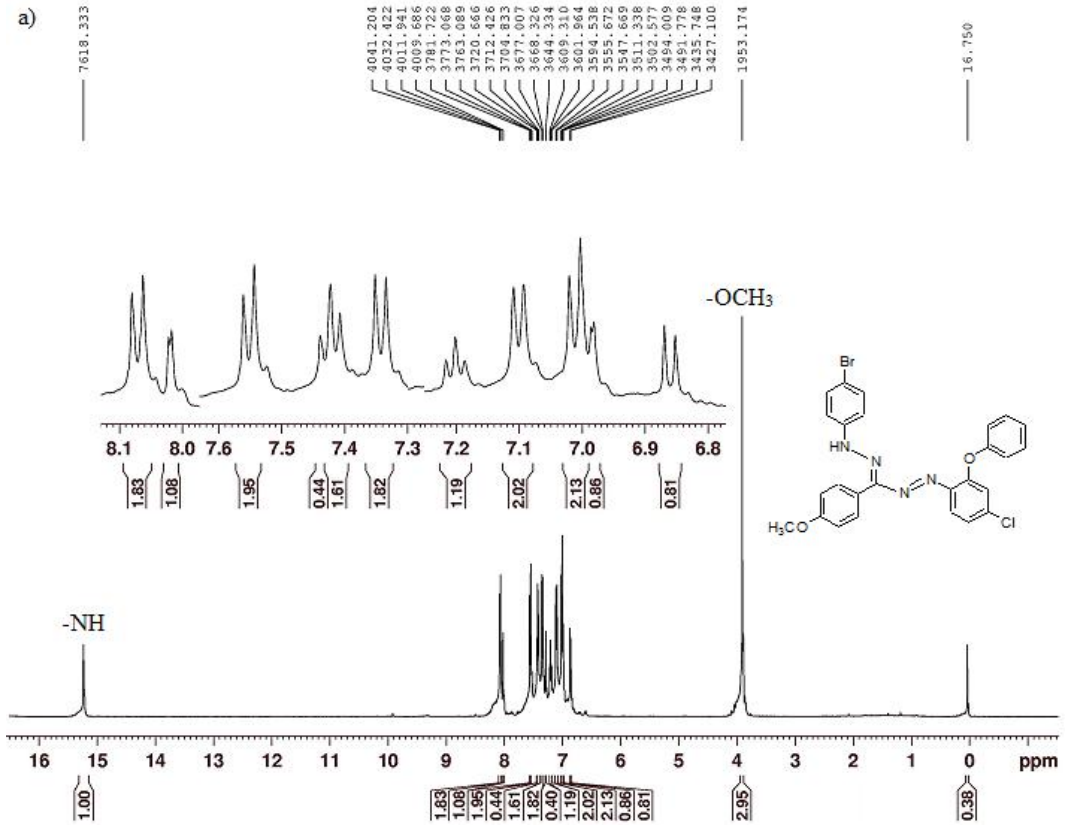
EK-8 Bileşik FD4'ün Spektrumları



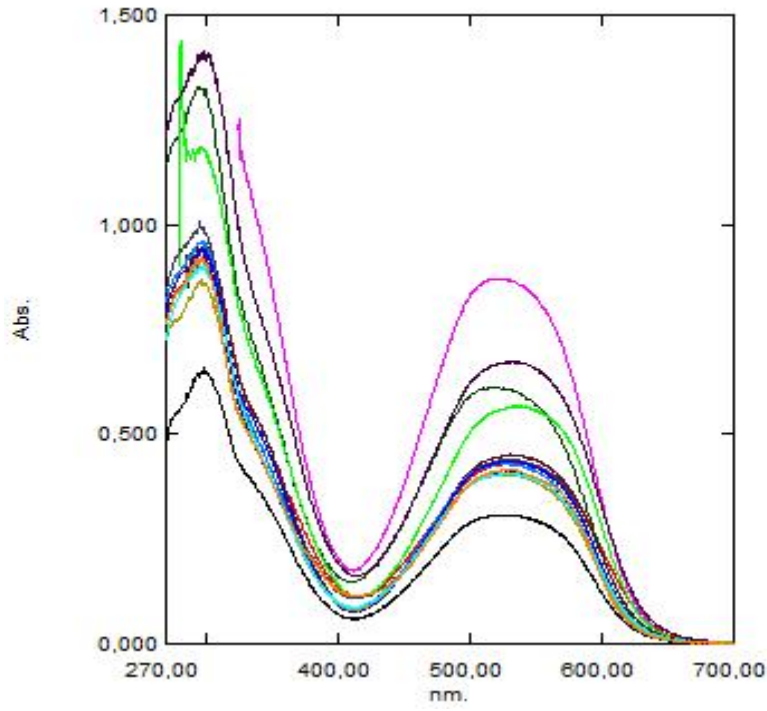
FD4 Bileşğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



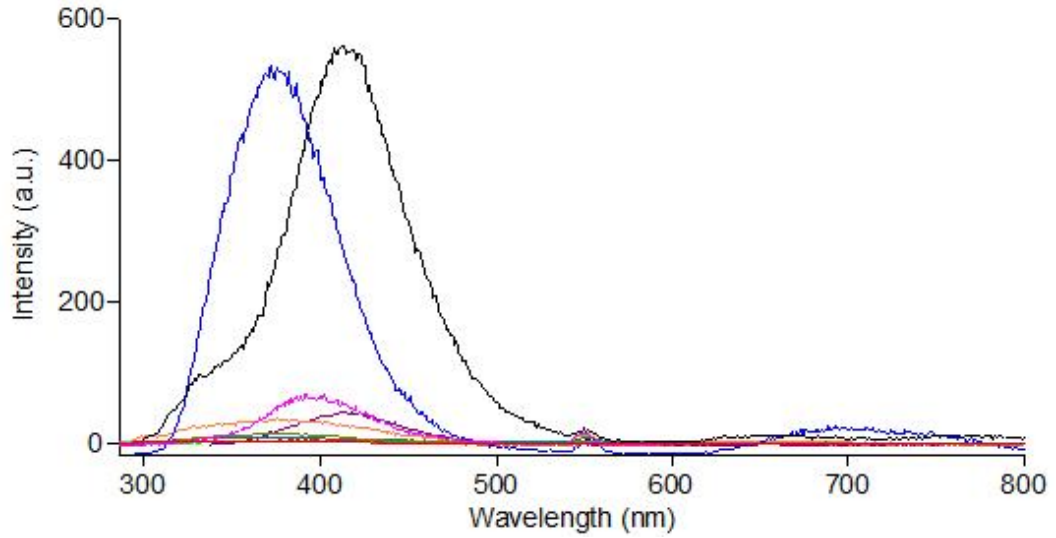
FD4 Bileşğinin FTIR spektrumu



FD4 Bileşiğinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

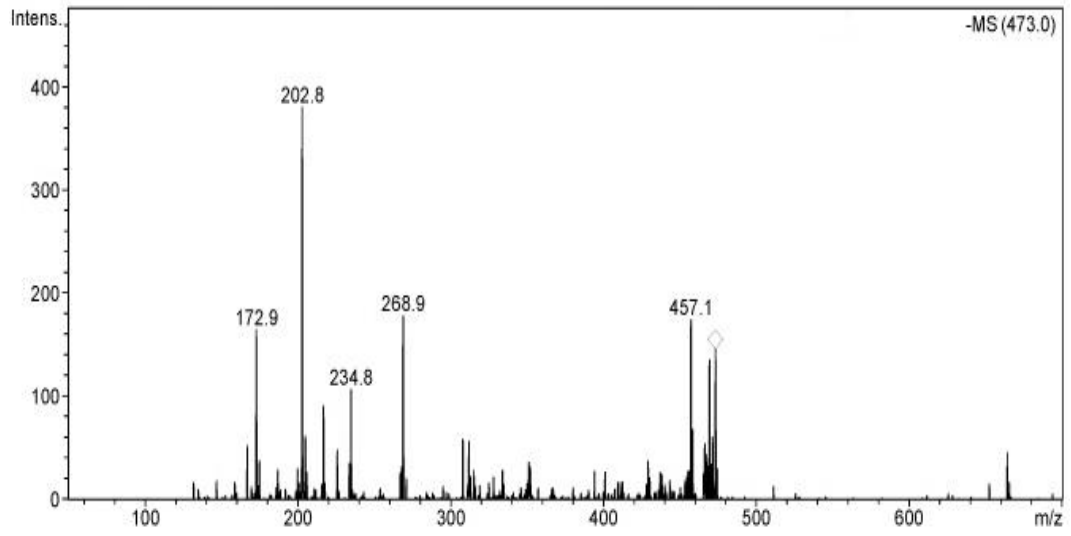


FD4 Bileşğinin UV-Vis spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

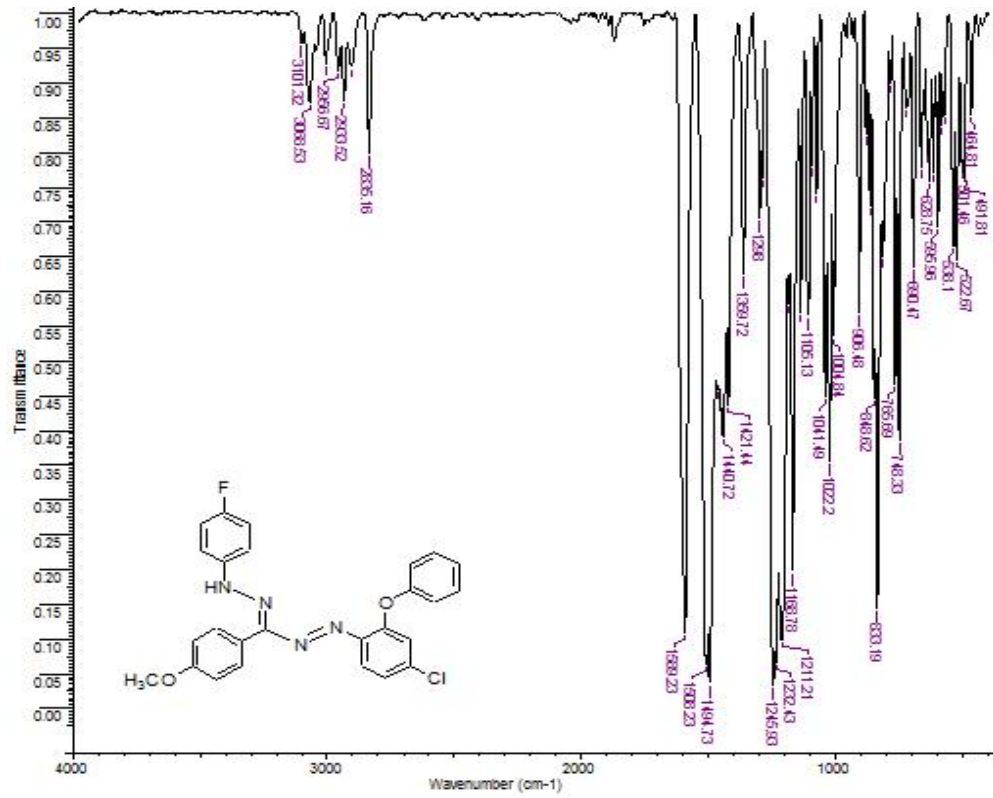


FD4 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

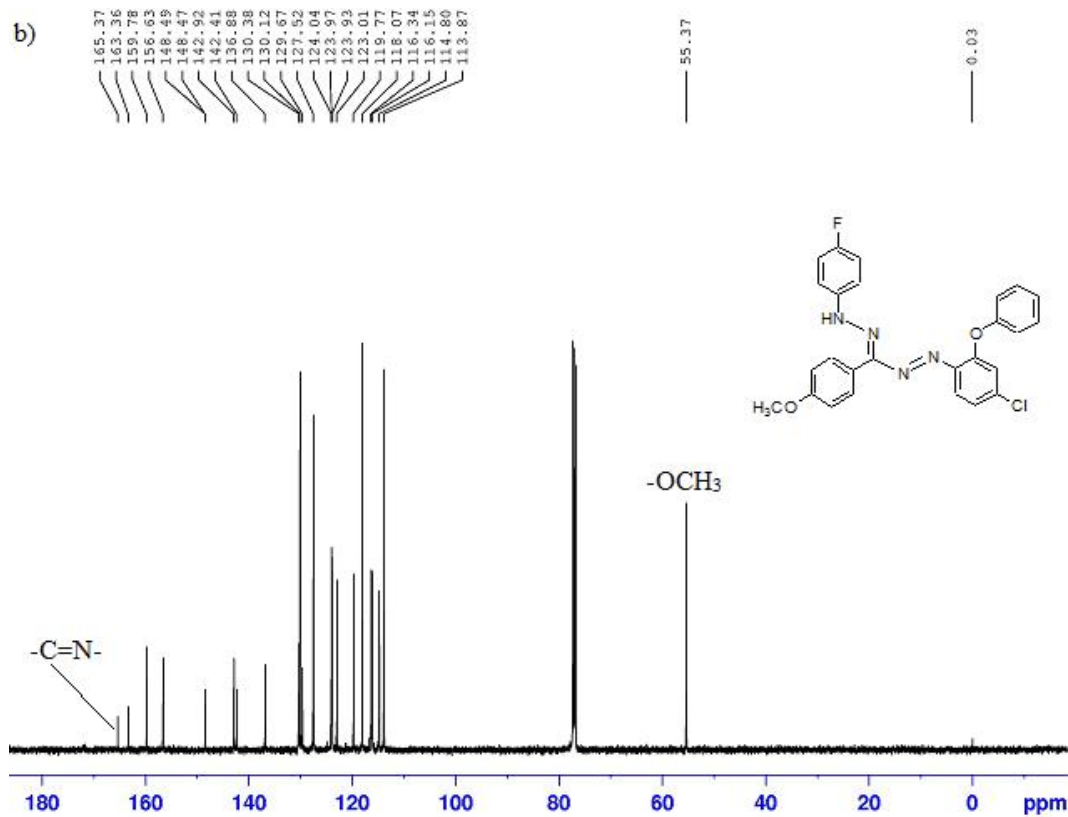
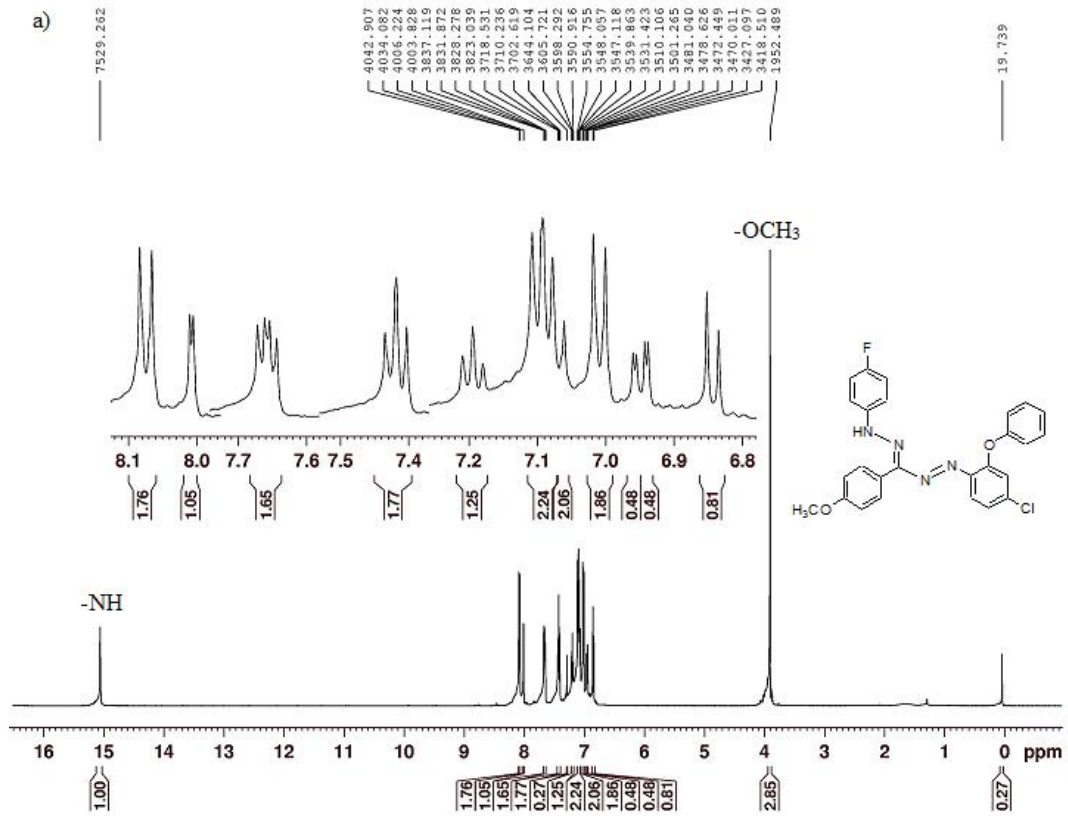
EK-9 Bileşik FD5'in Spektrumları



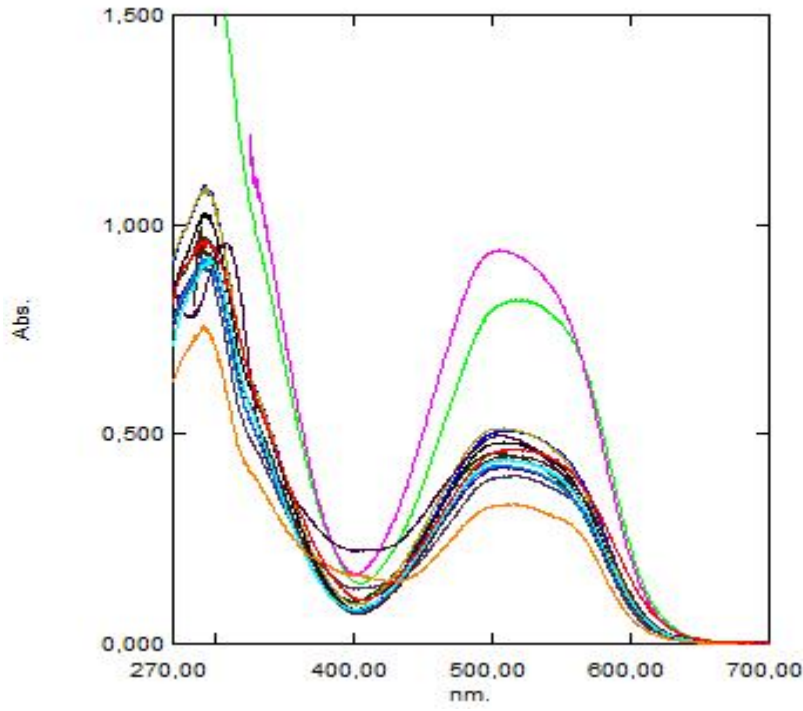
FD5 Bileşiğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



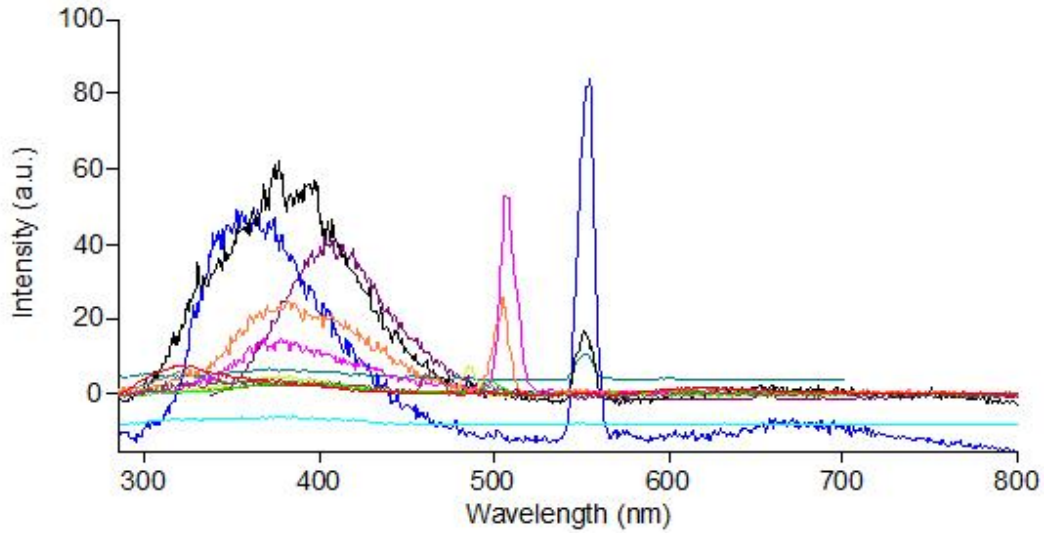
FD5 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FD5 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

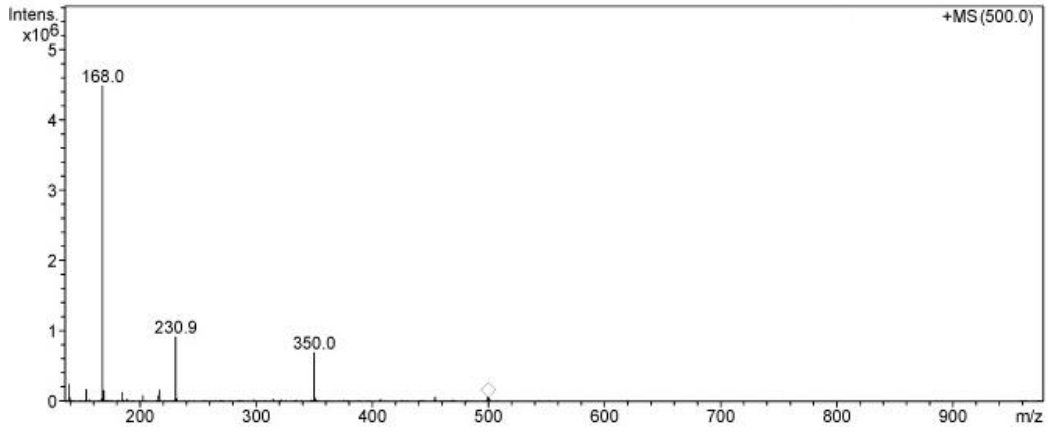
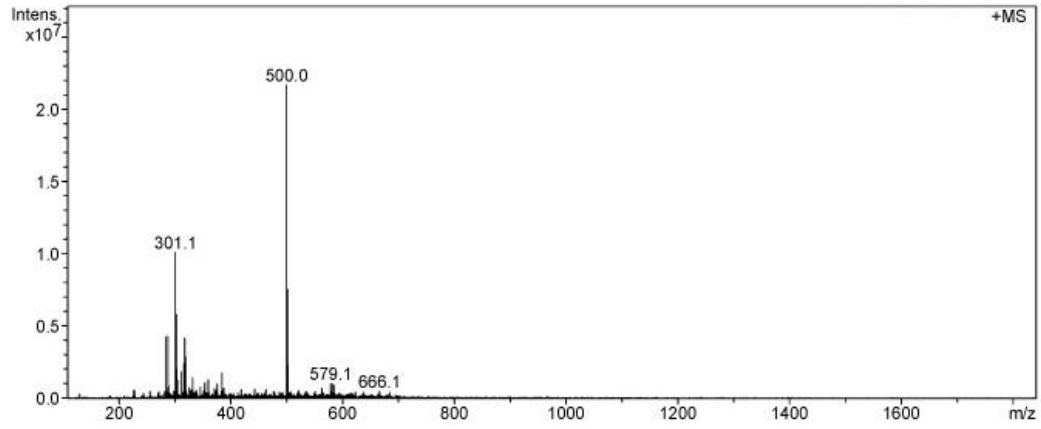


FD5 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

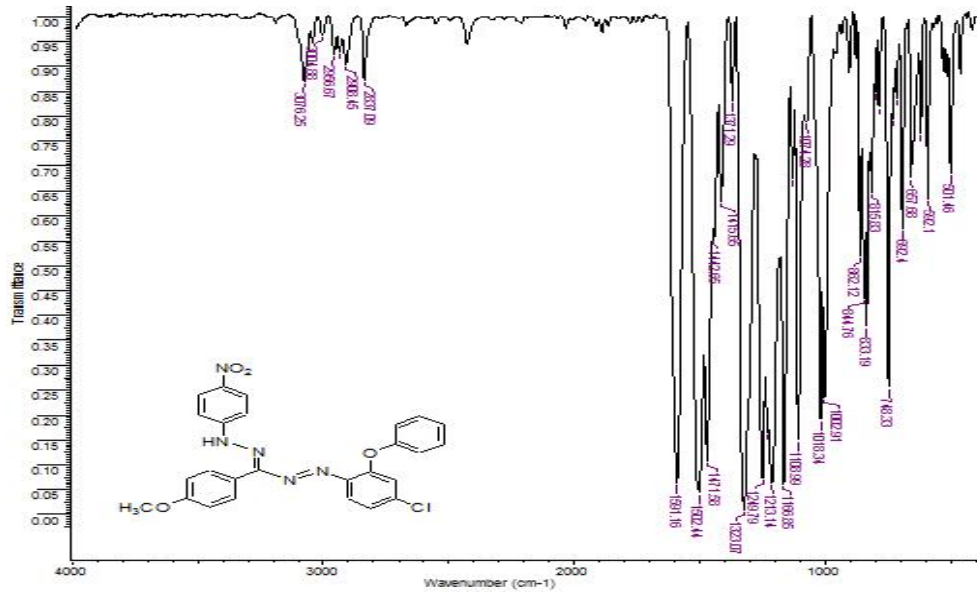


FD5 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

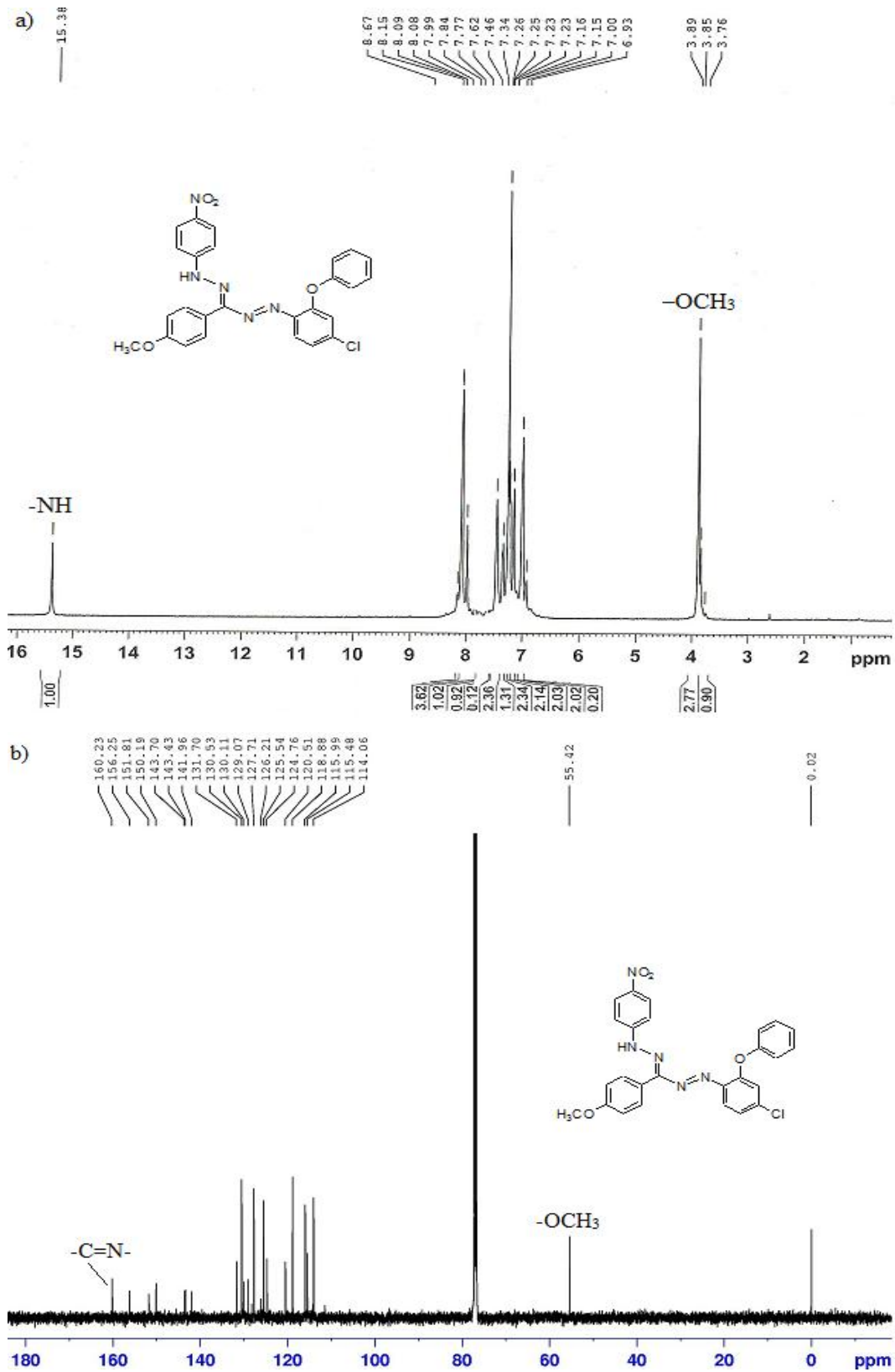
EK-10 Bileşik FD6'nın Spektrumları



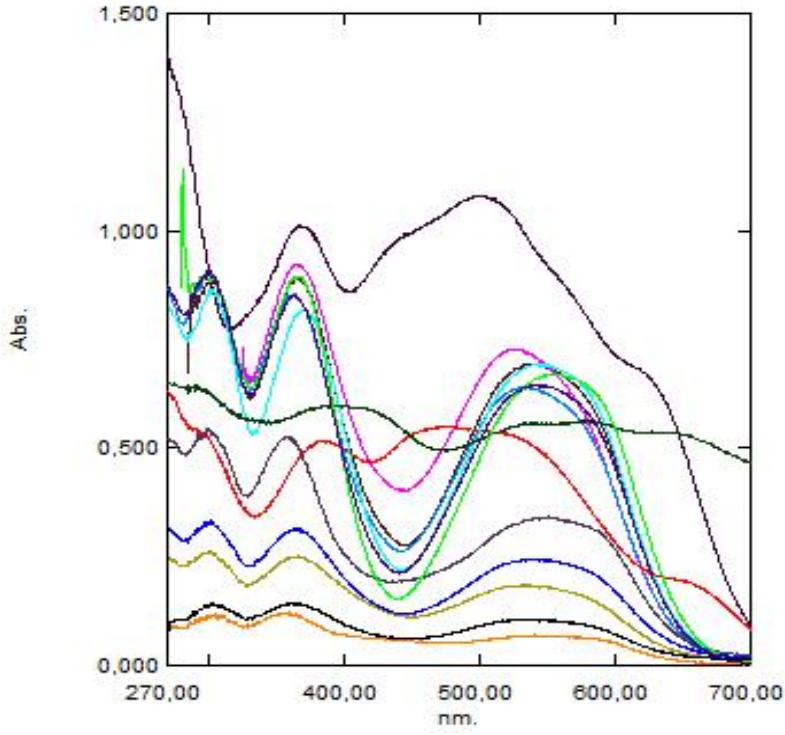
FD6 Bileşiğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



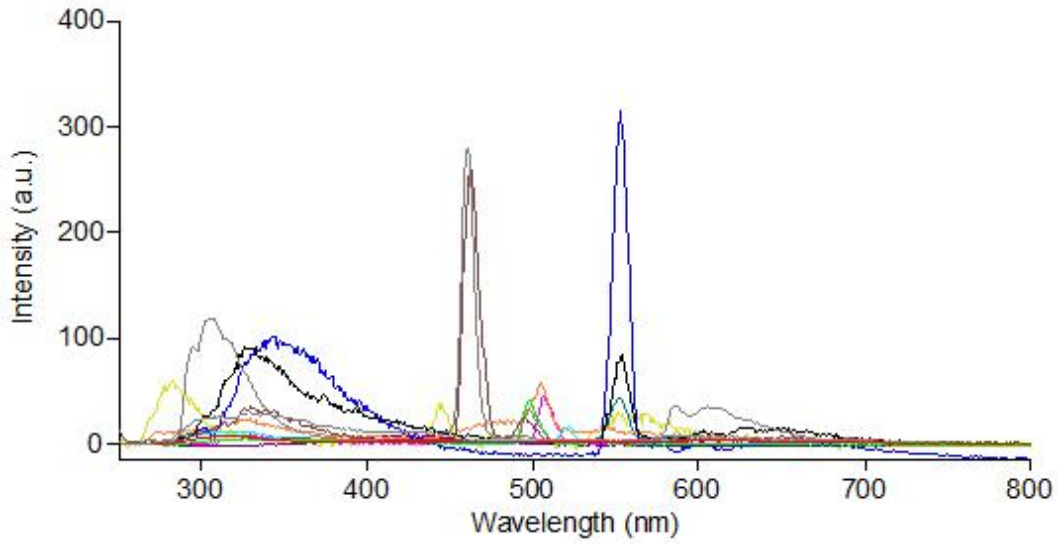
FD6 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FD6 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

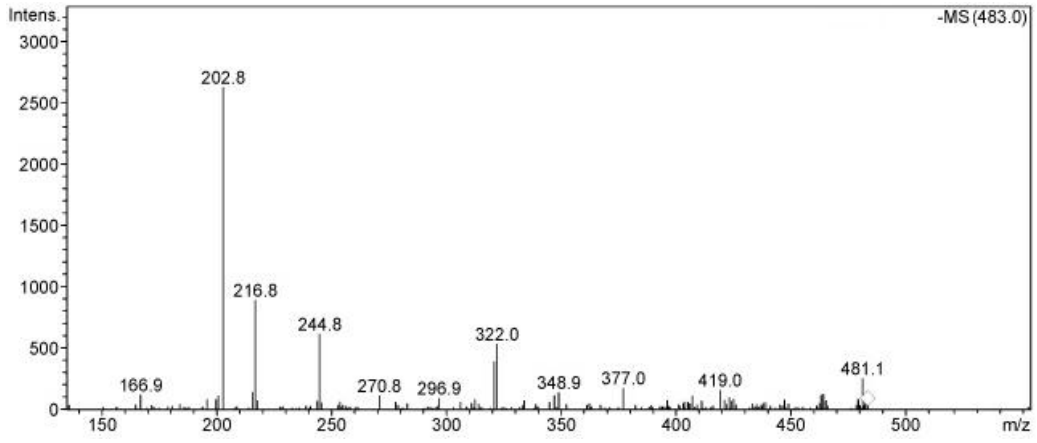
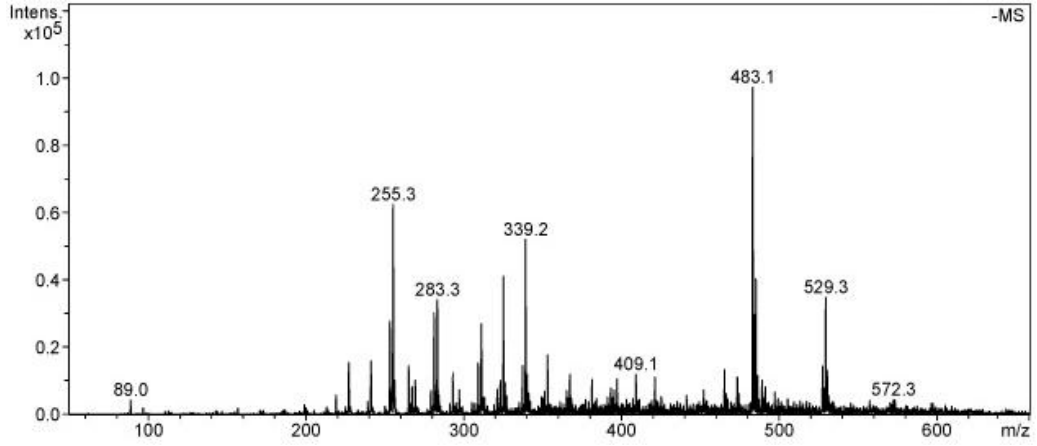


FD6 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF, Toluen.

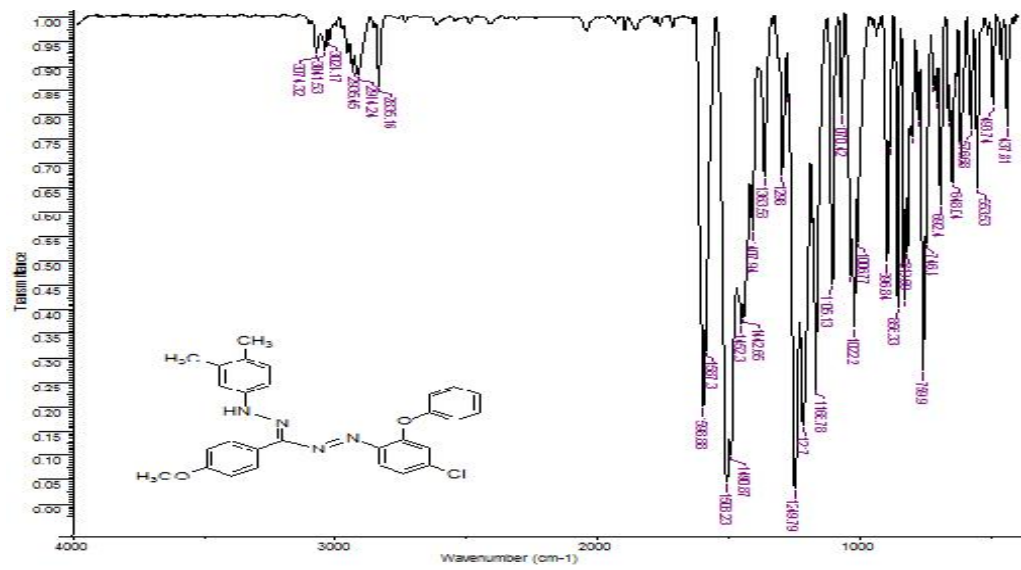


FD6 Bileşğinin Floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

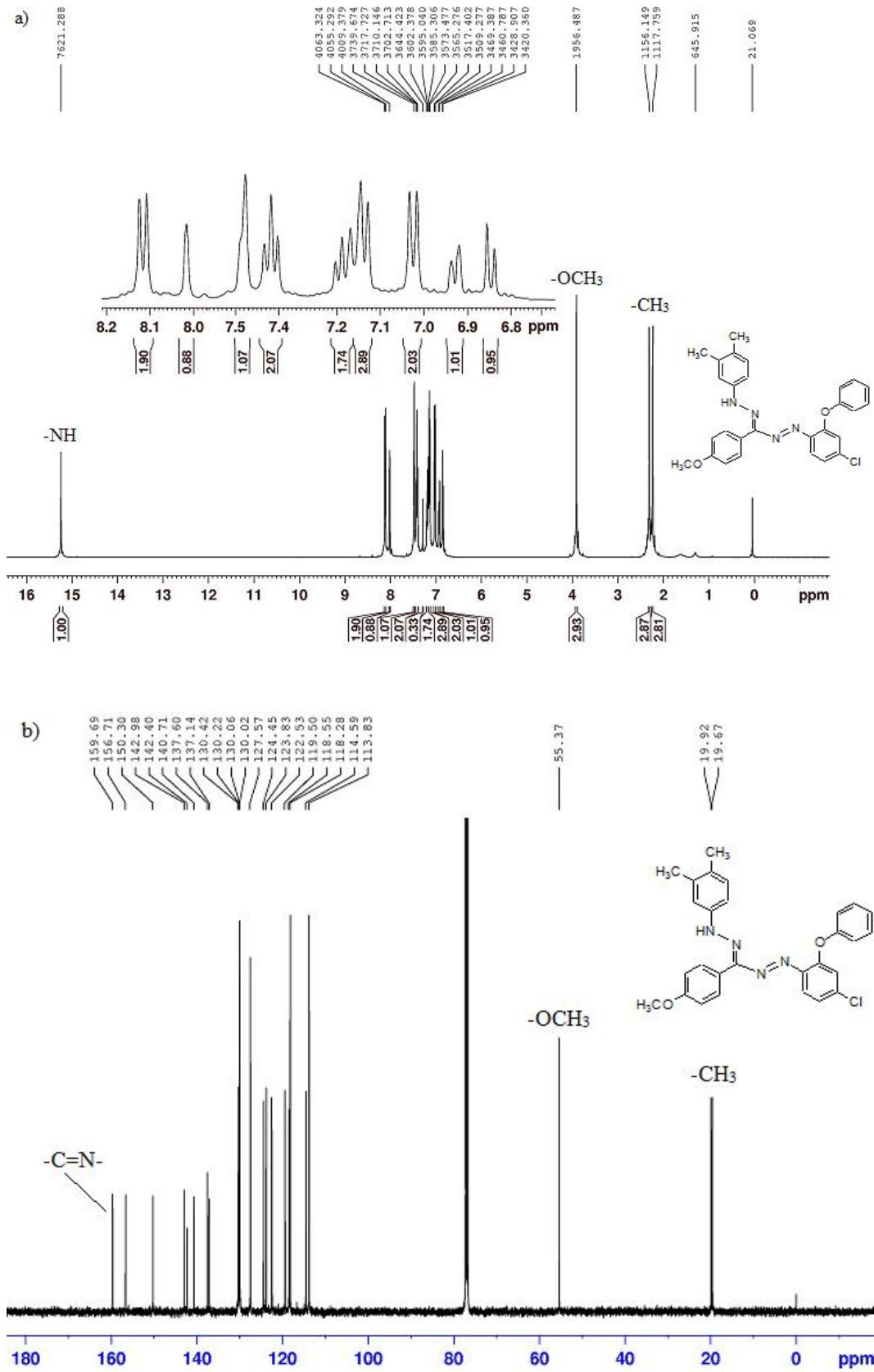
EK-11 Bileşik FD7'nin Spektrumları



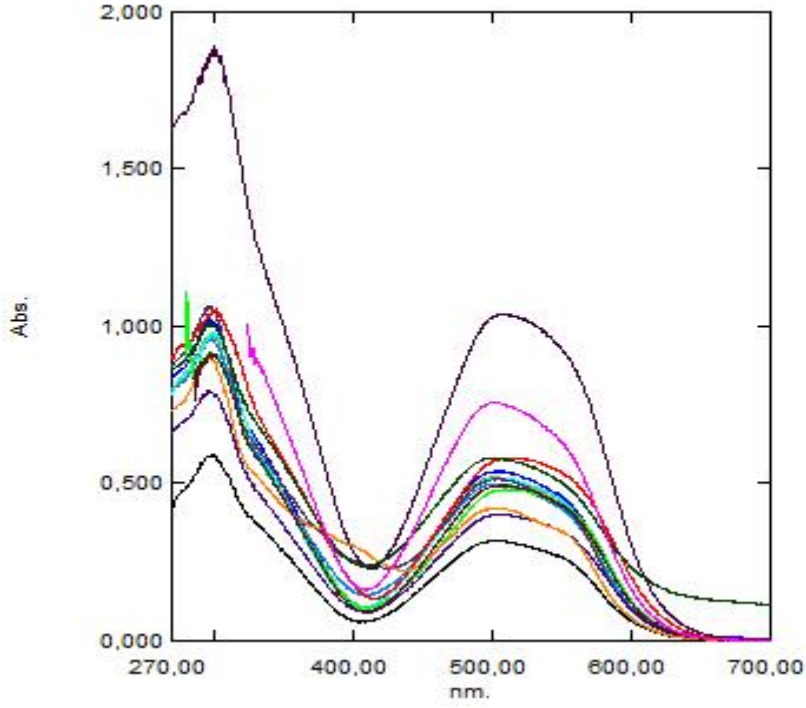
FD7 Bileşiğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



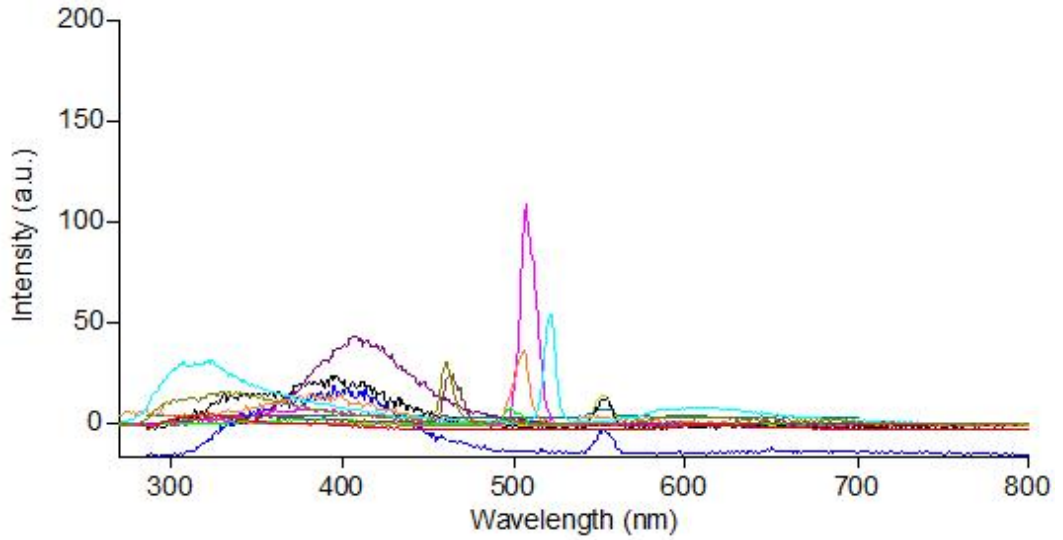
FD7 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FD7 Bileşinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

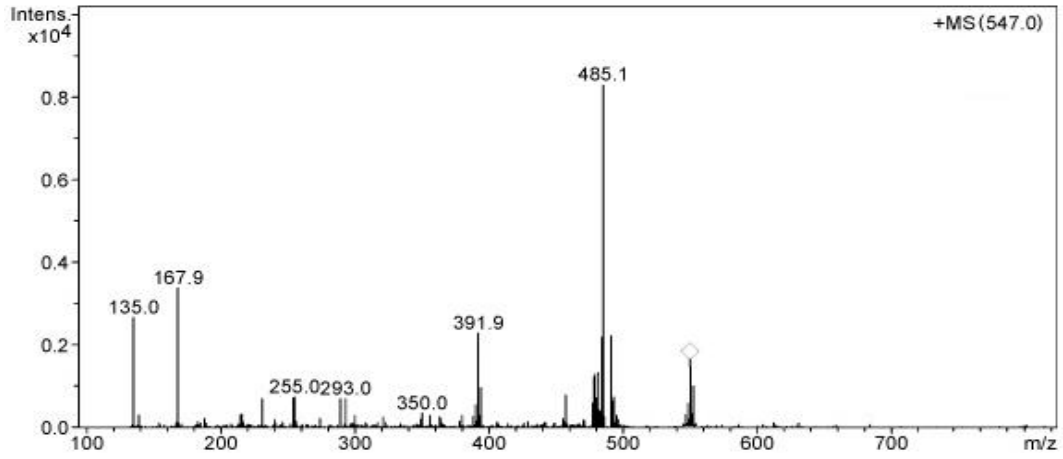
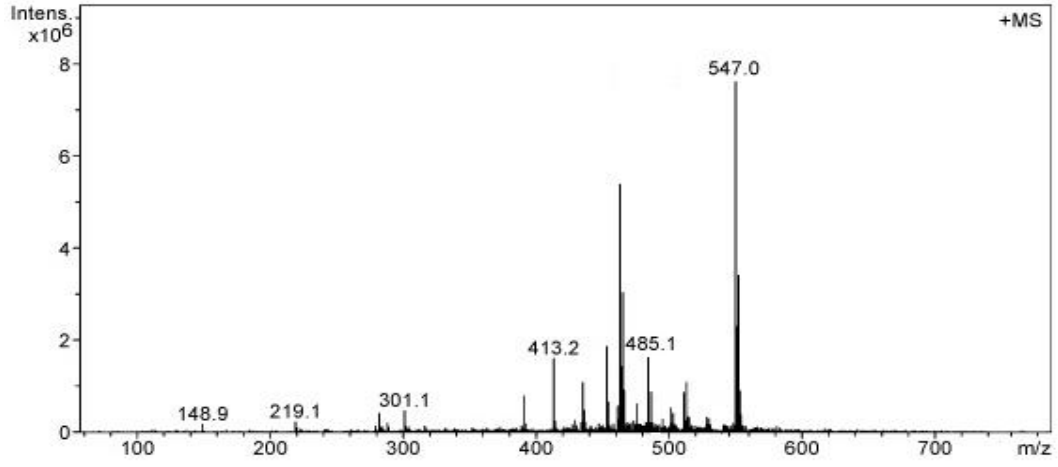


FD7 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

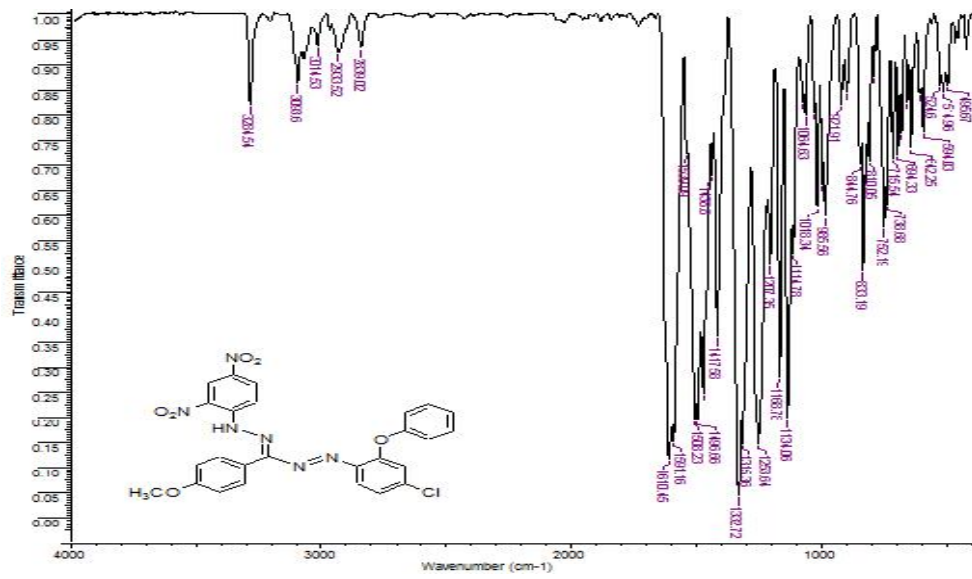


FD7 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

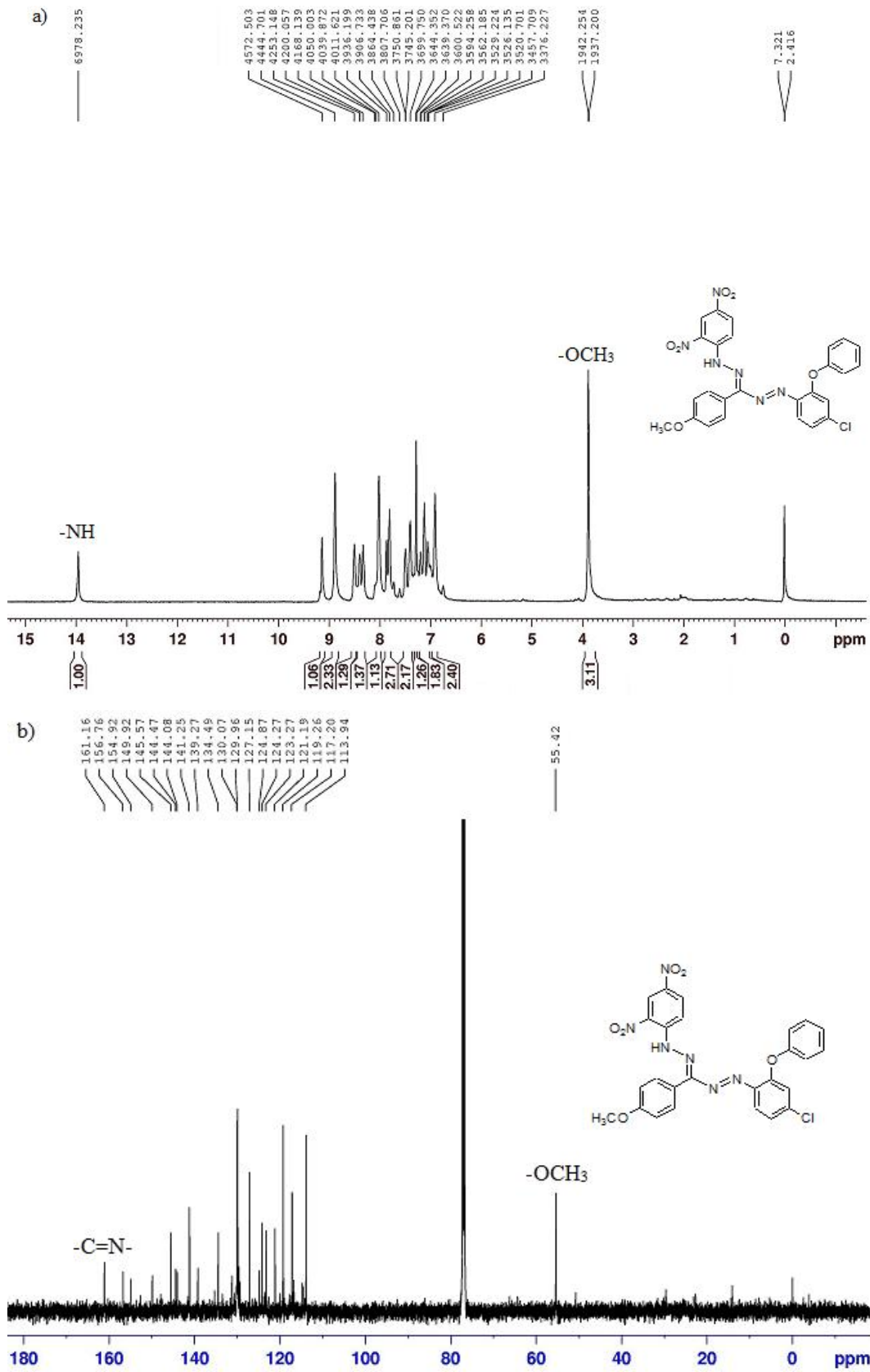
EK-12 Bileşik FD8'in Spektrumları



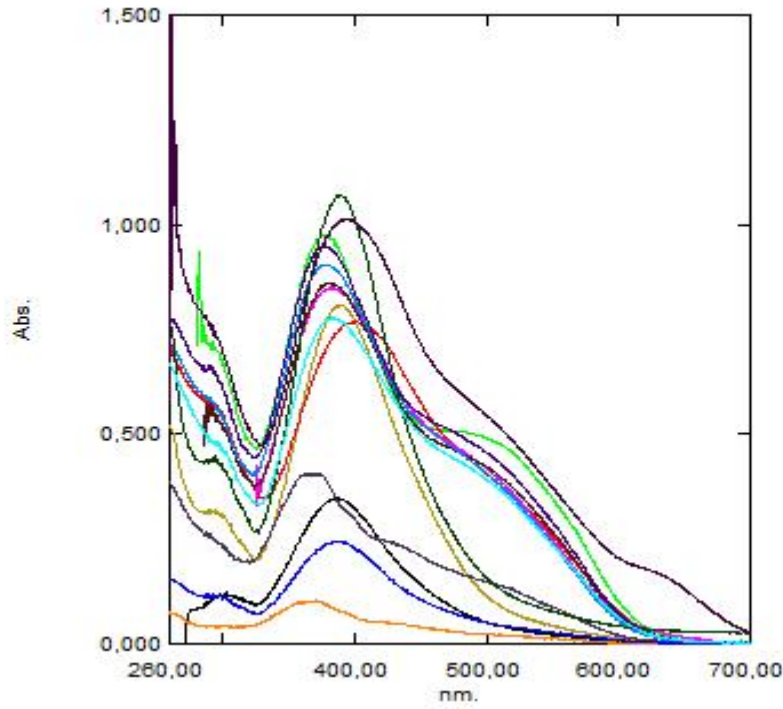
FD8 Bileşğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



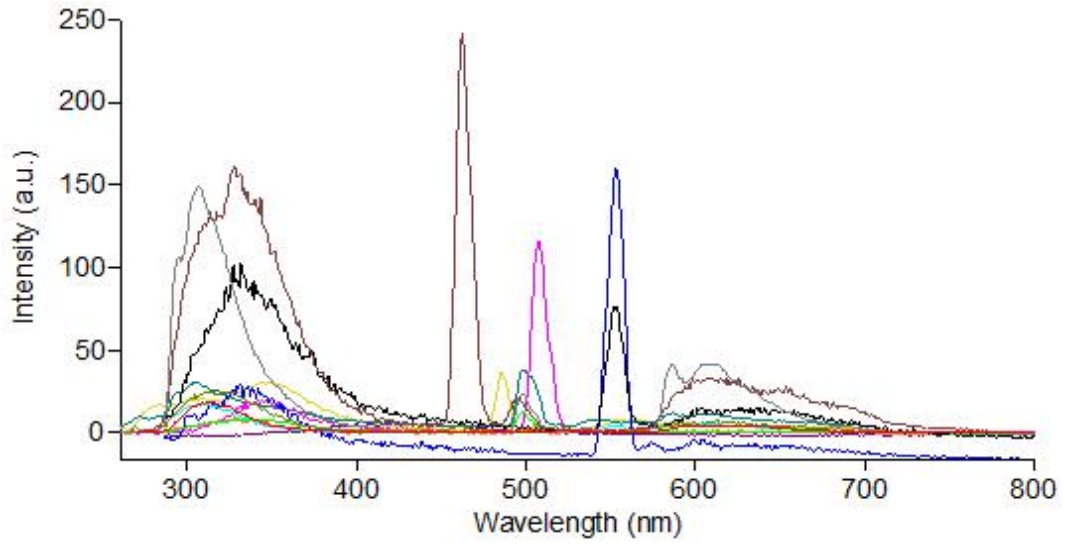
FD8 Bileşğinin FTIR spektrumu



FD8 Bileşininin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

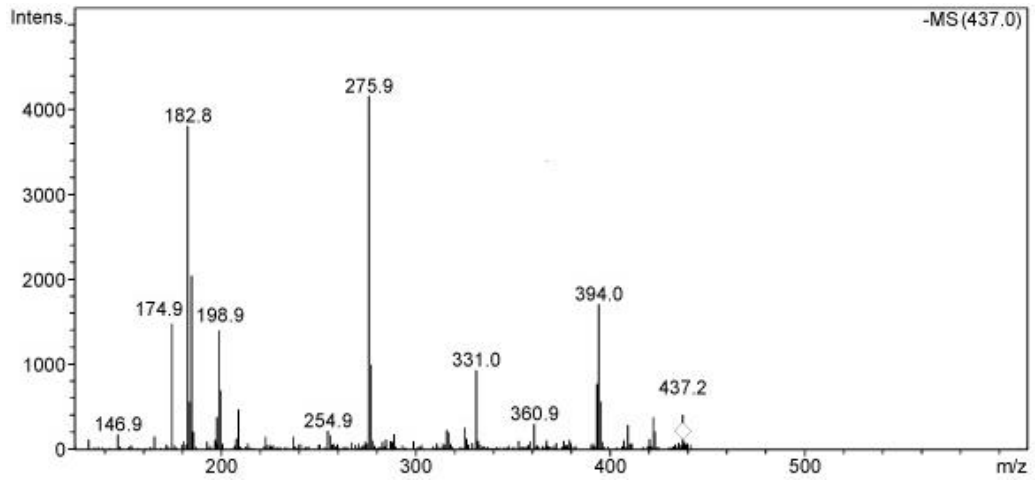
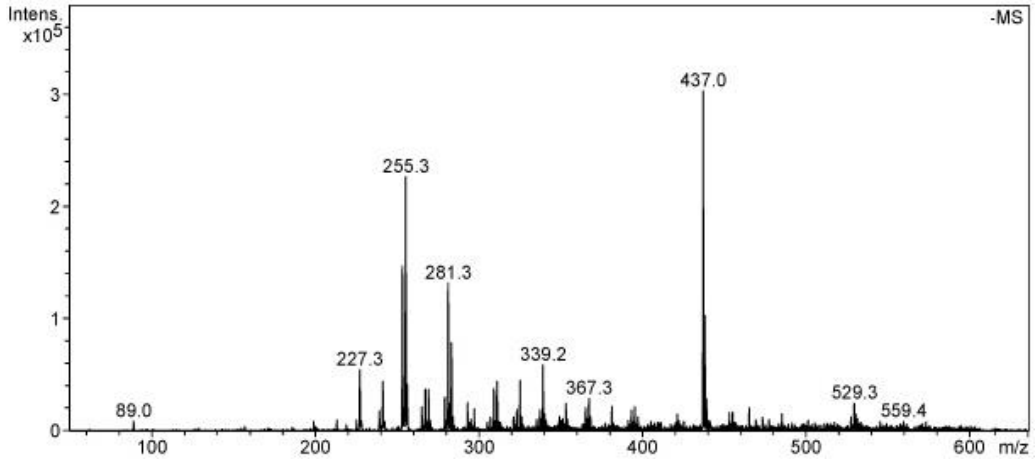


FD8 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

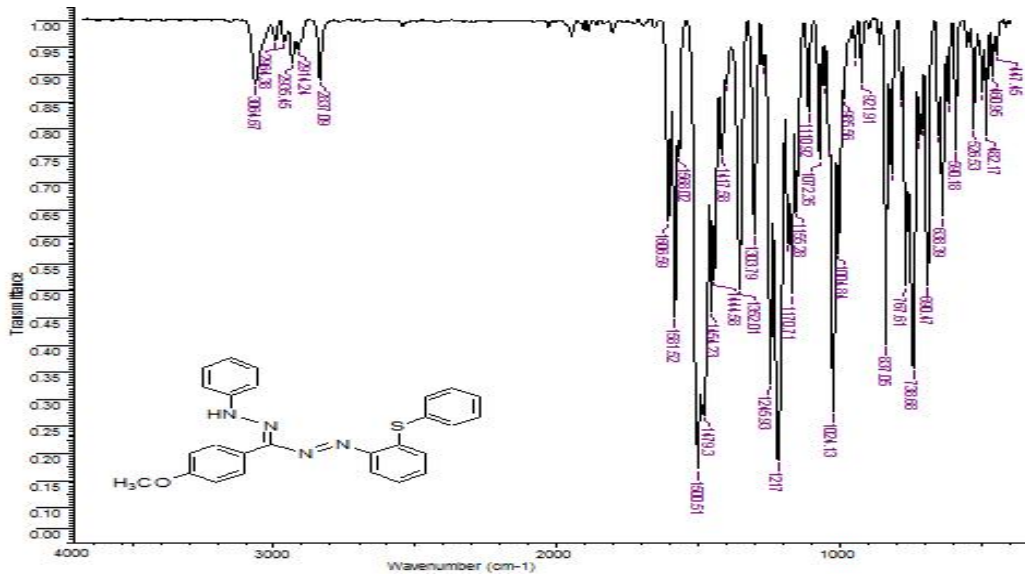


FD8 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

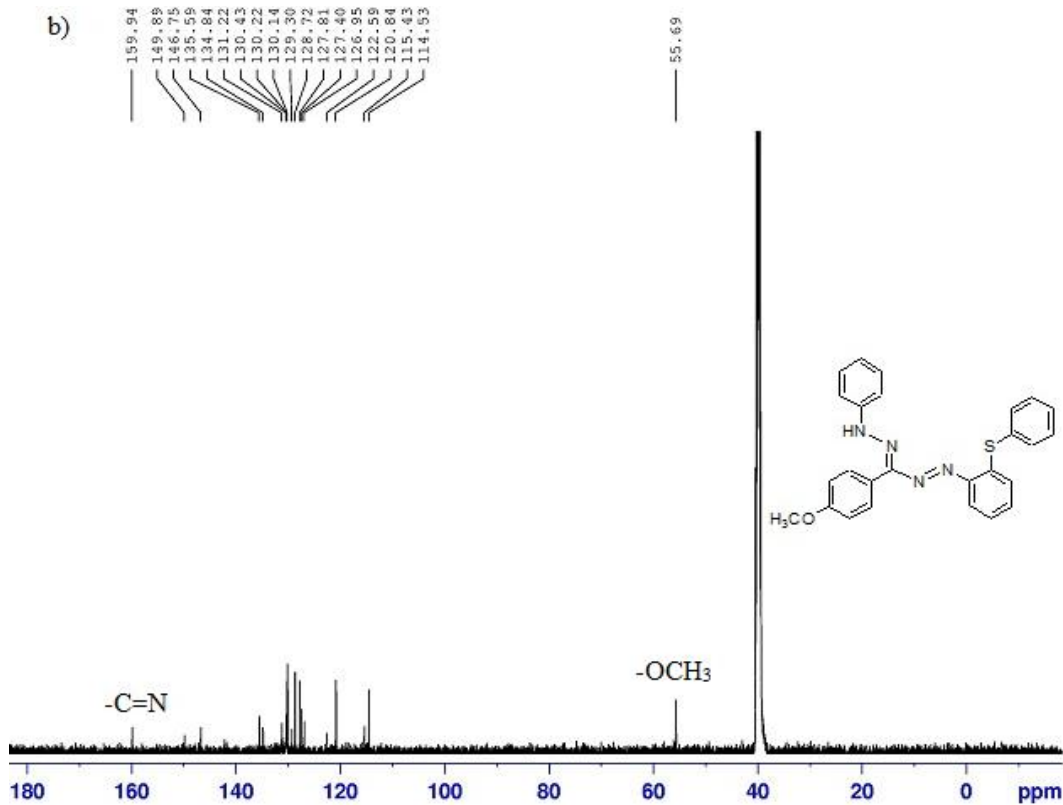
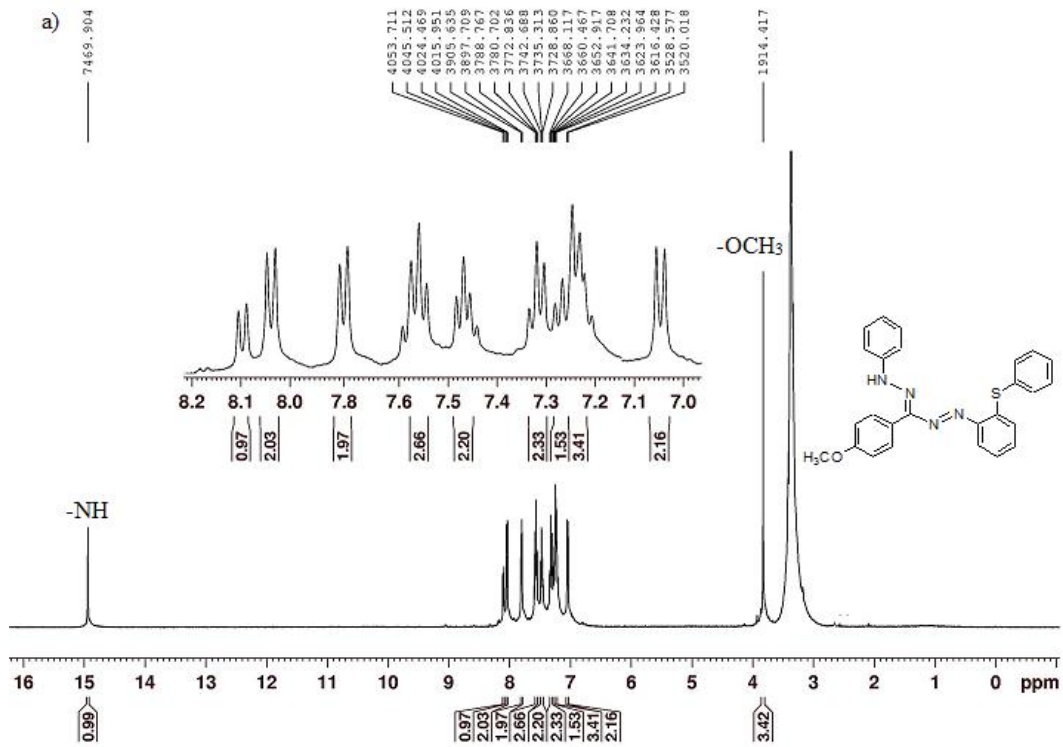
EK-13 Bileşik FT1'in Spektrumları



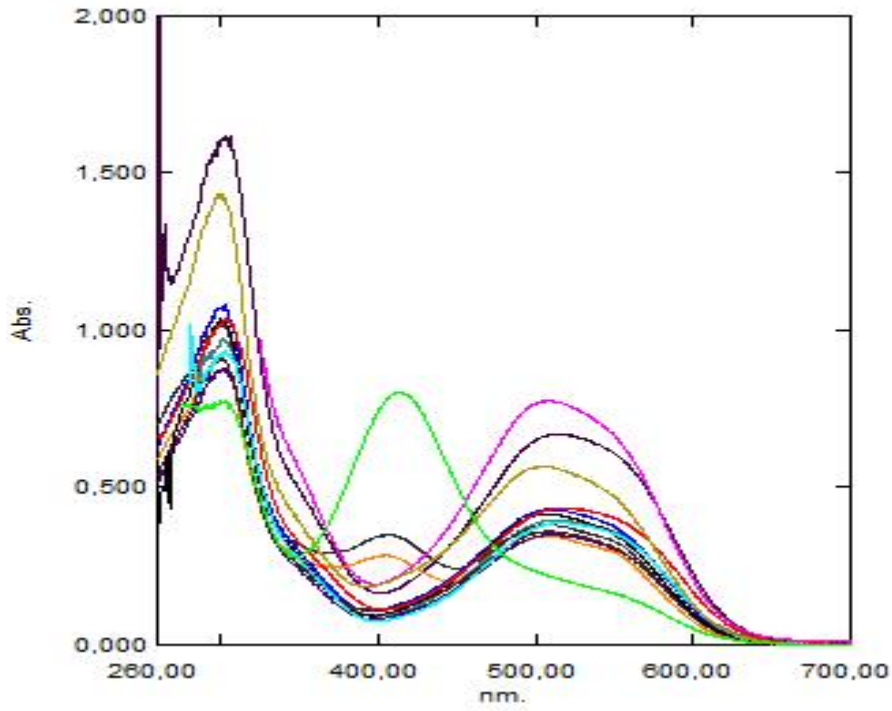
FT1 Bileşinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



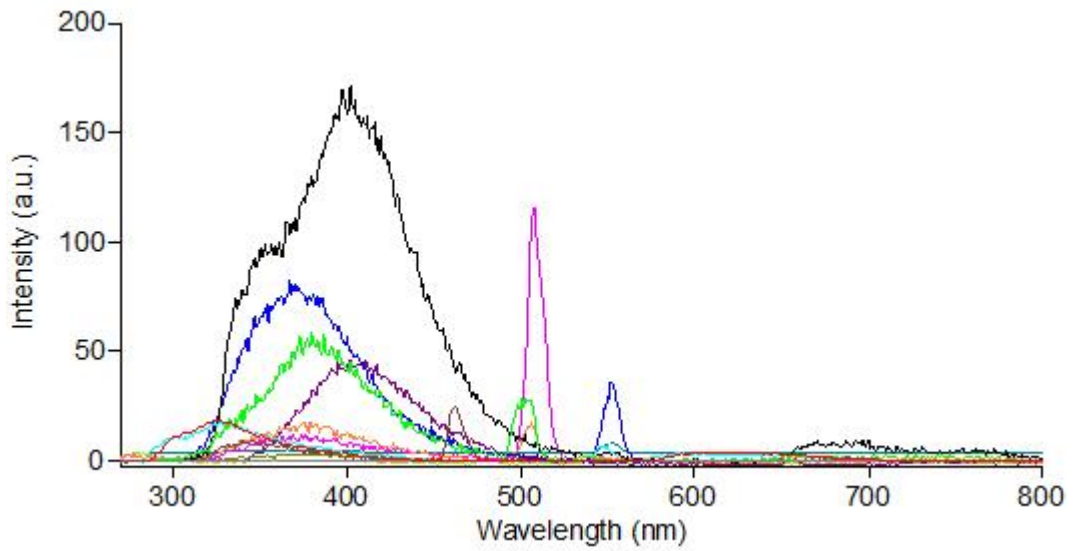
FT1 Bileşinin FTIR spektrumu



FT1 Bileşinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

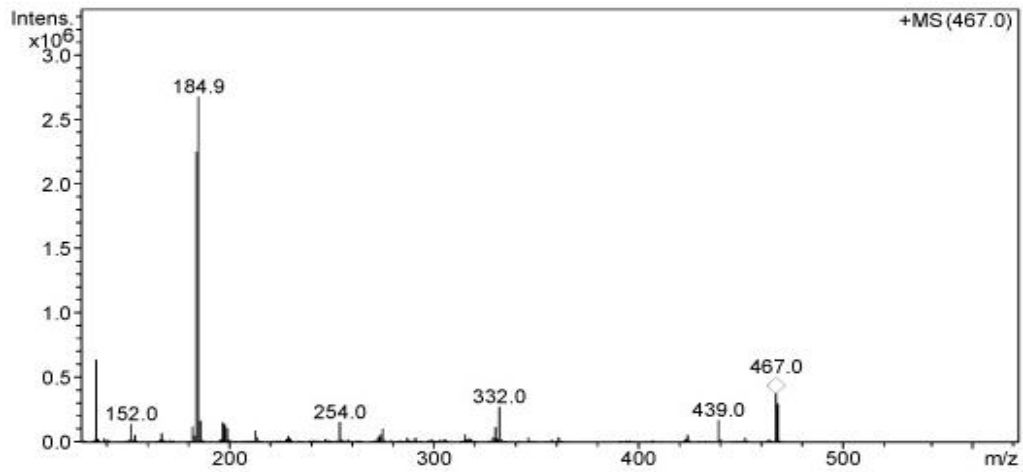
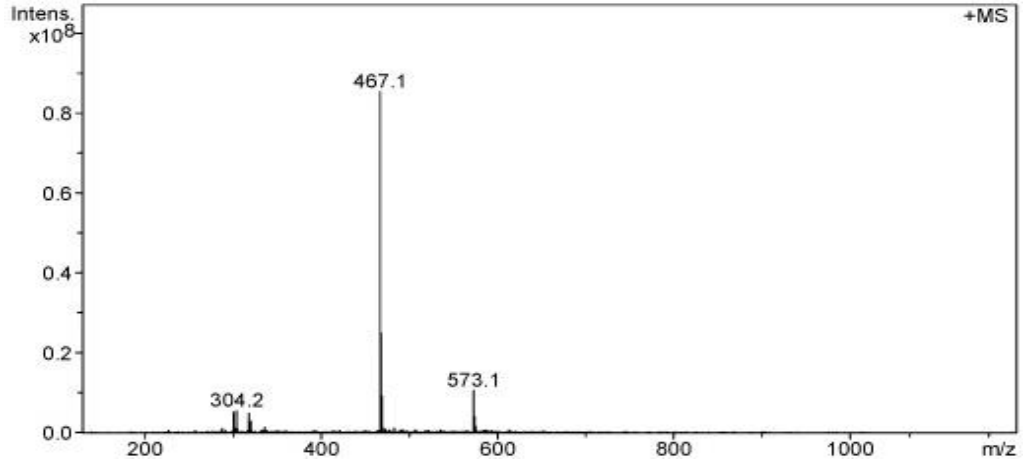


FT1 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

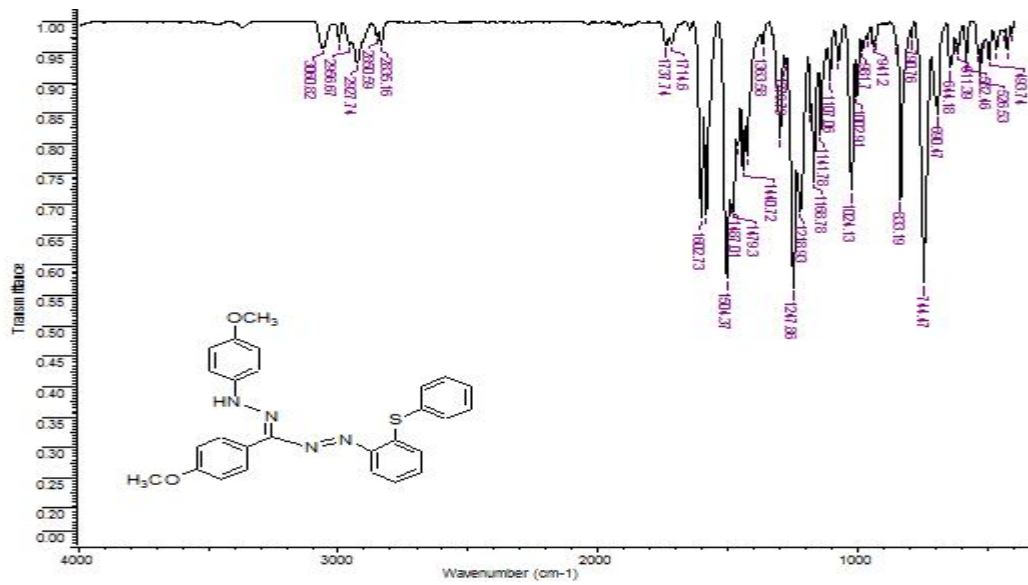


FT1 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

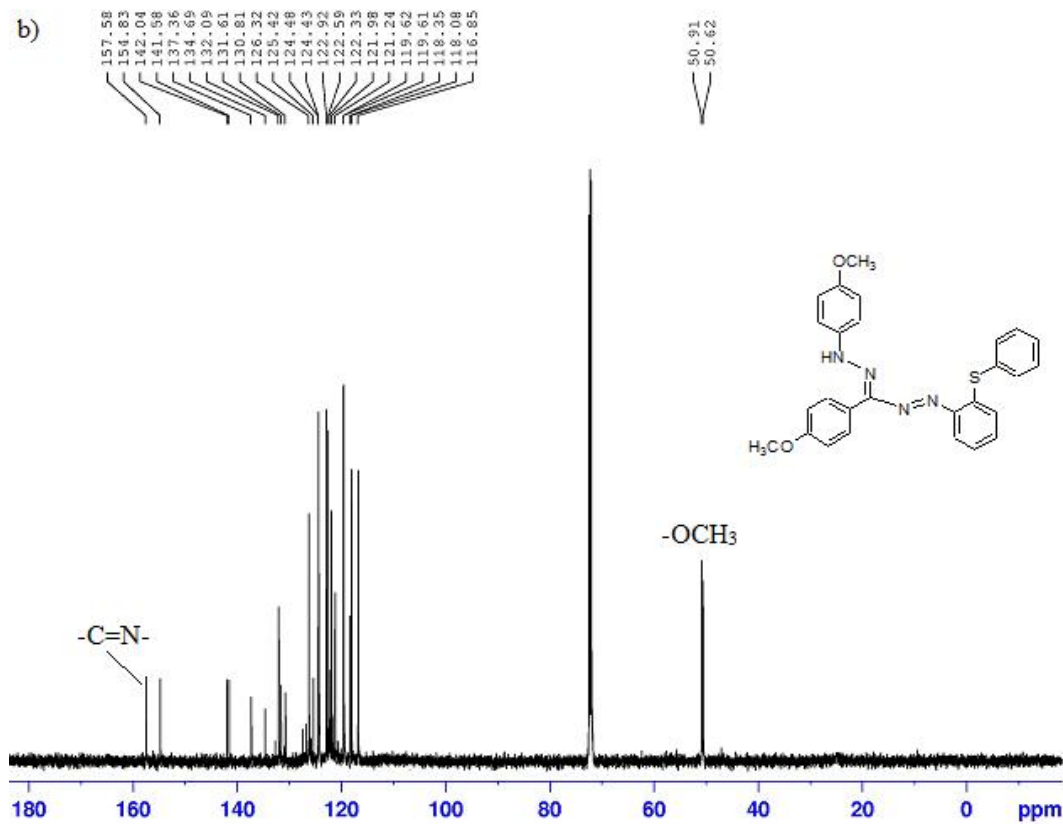
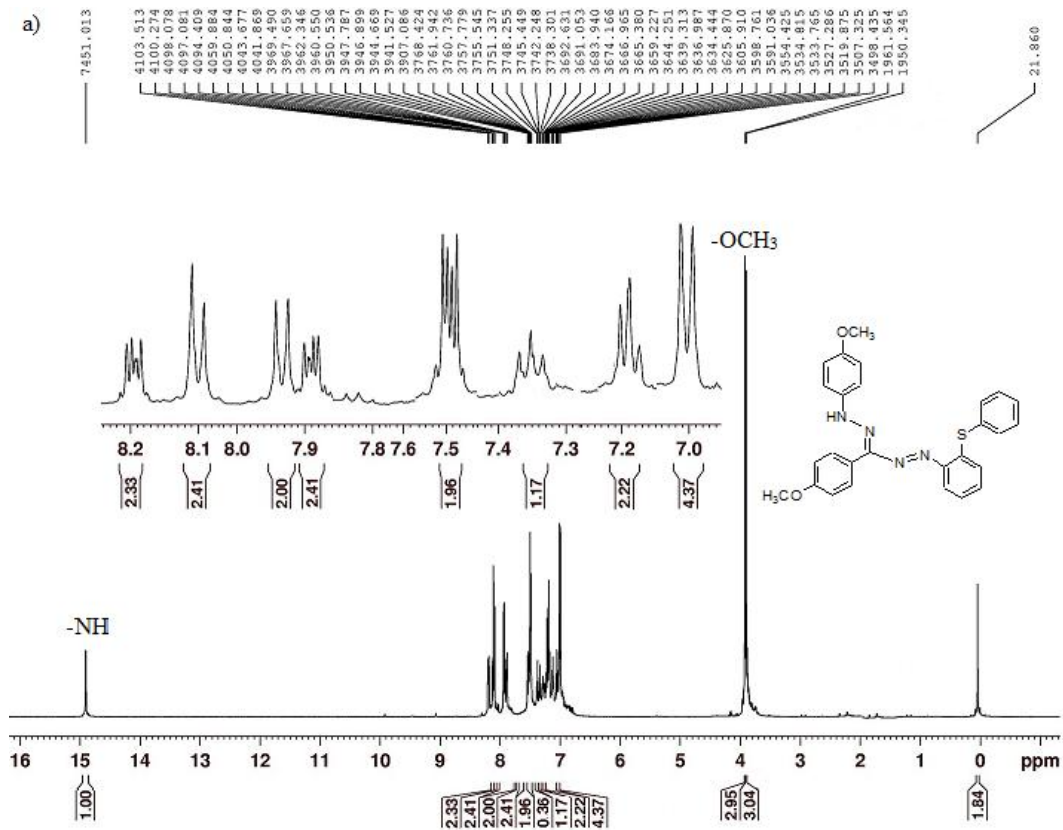
EK-14 Bileşik FT2'nin Spektrumları



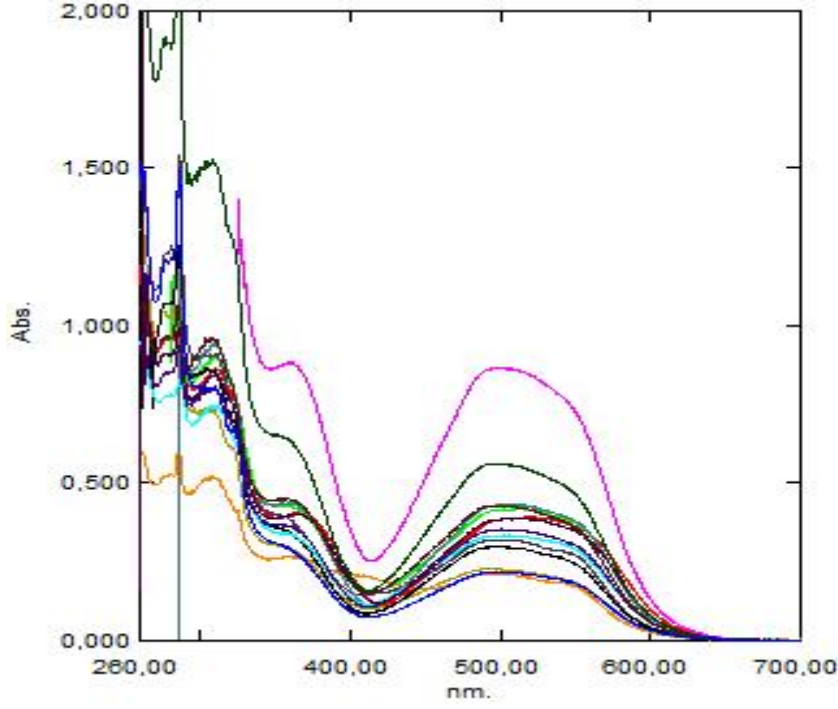
FT2 Bileşğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



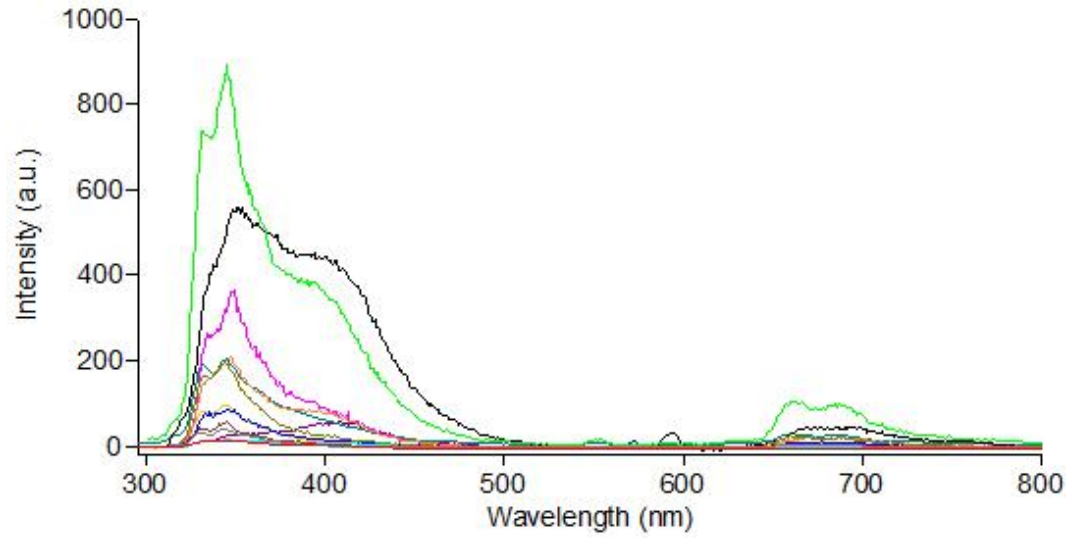
FT2 Bileşğinin FTIR spektrumu



FT2 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

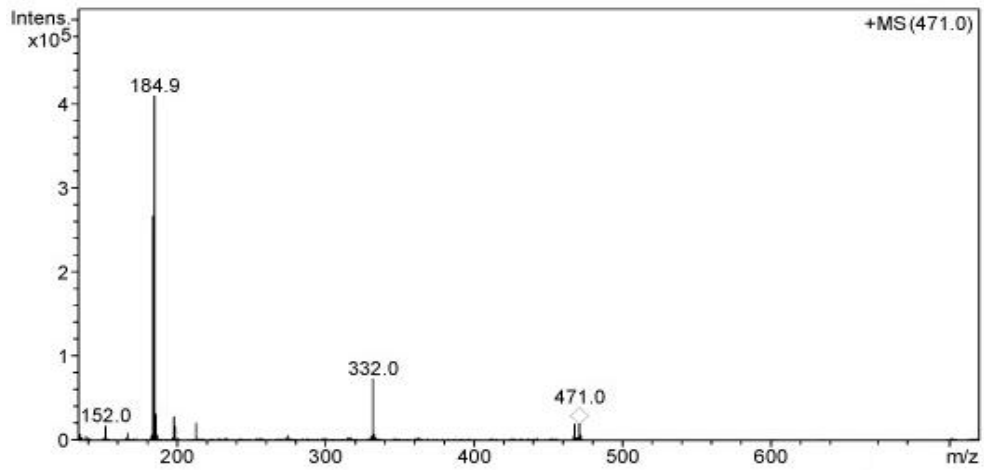
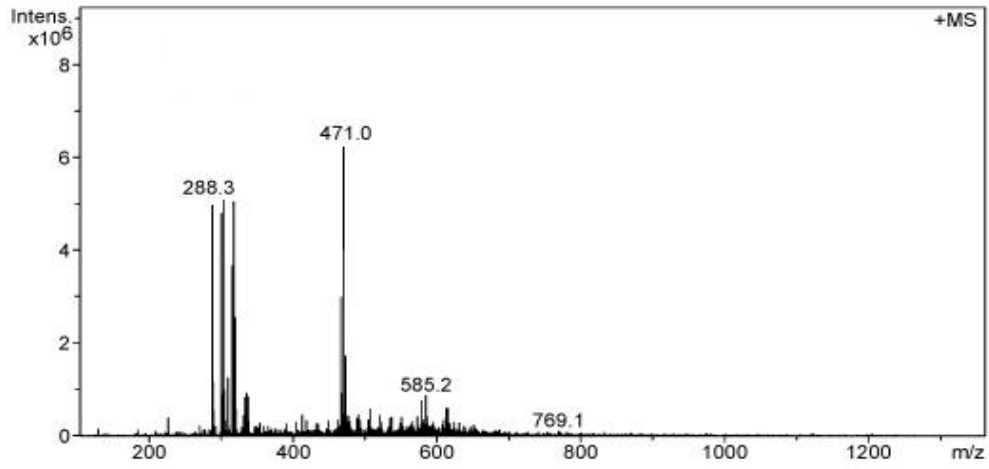


FT2 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

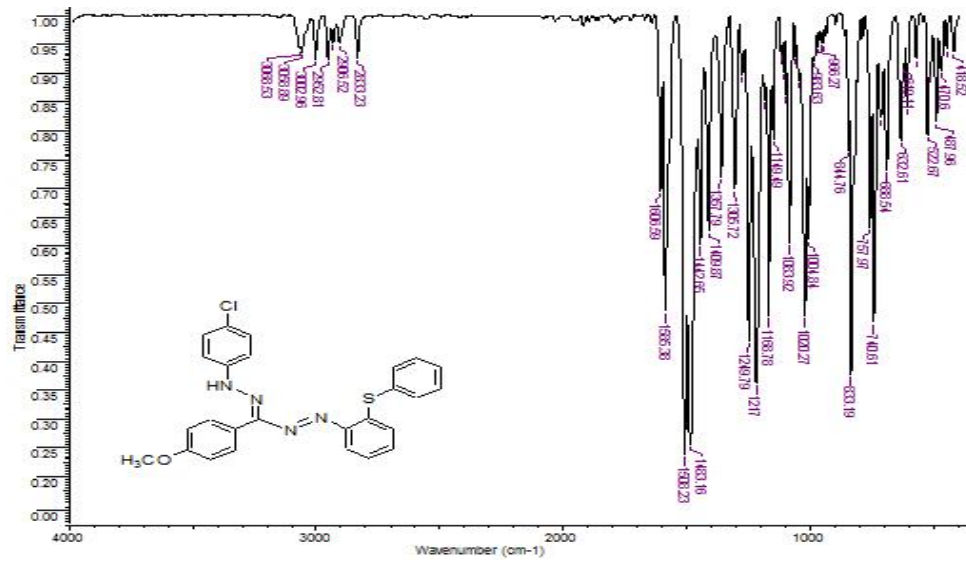


FT2 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

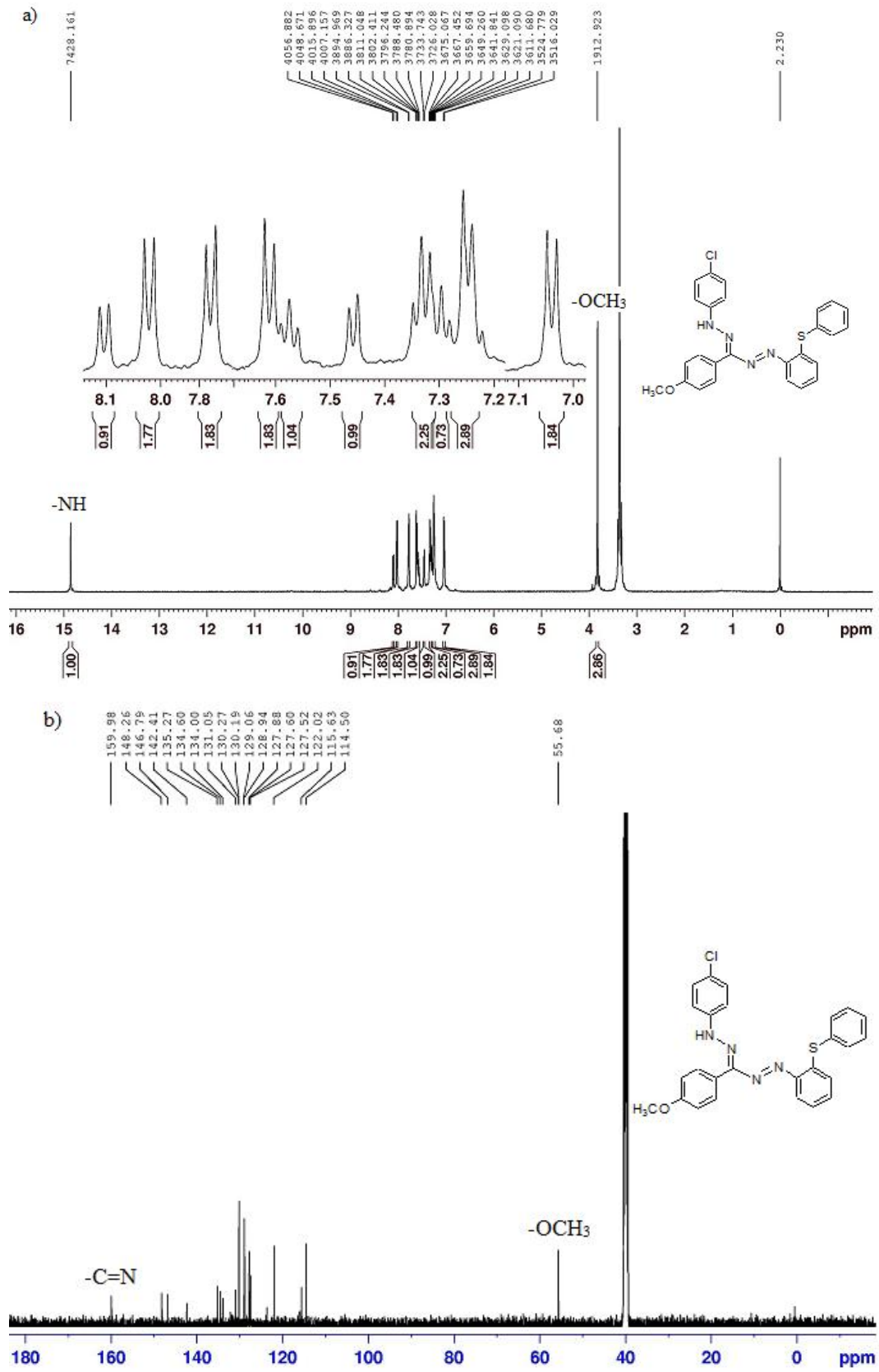
EK-15 Bileşik FT3'ün Spektrumları



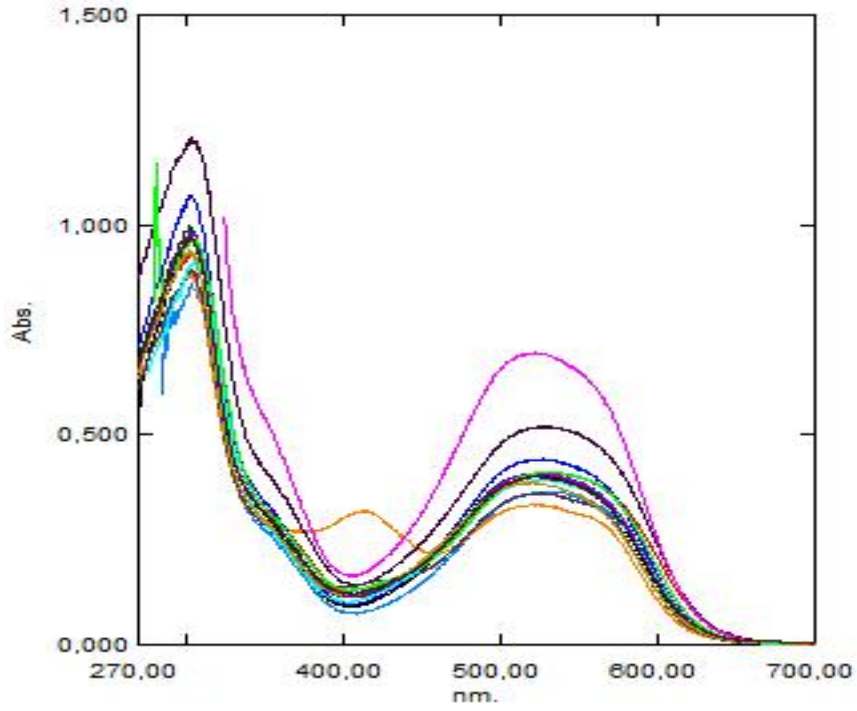
FT3 Bileşiminin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



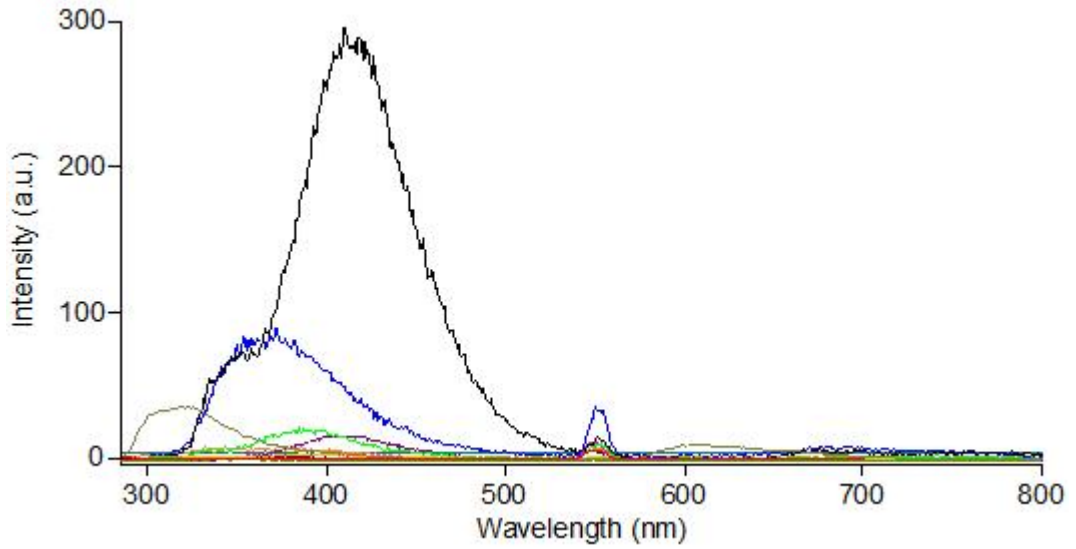
FT3 Bileşiminin FTIR spektrumu



FT3 Bileşiminin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

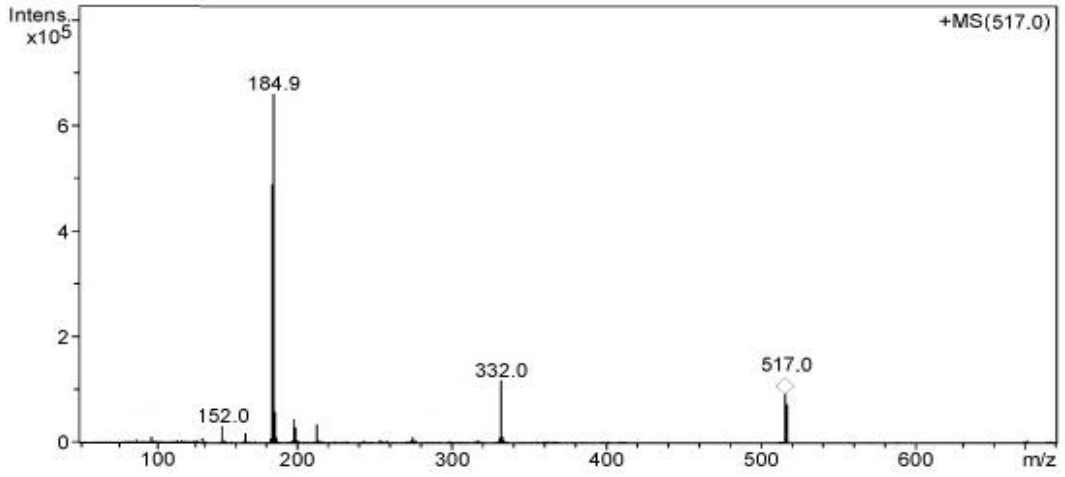
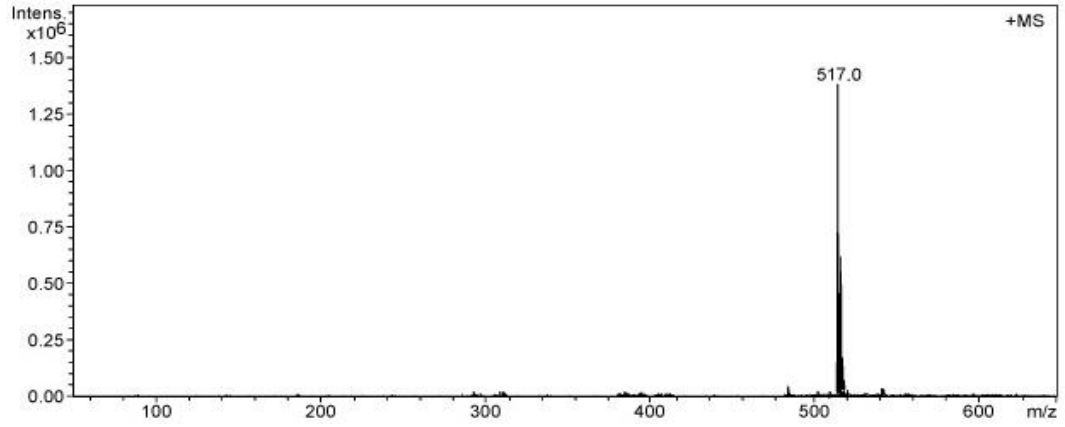


FT3 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

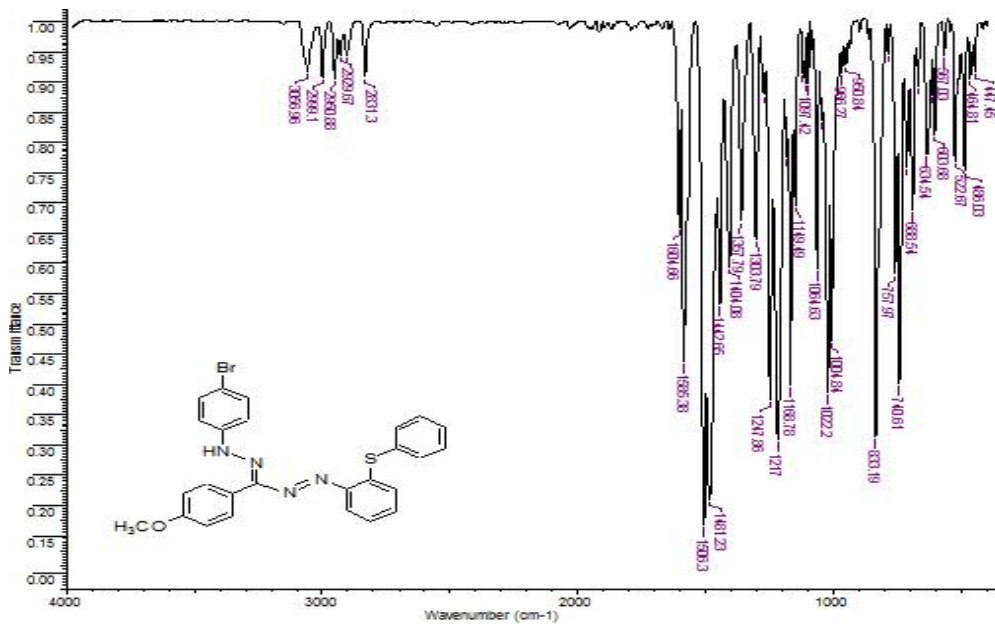


FT3 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

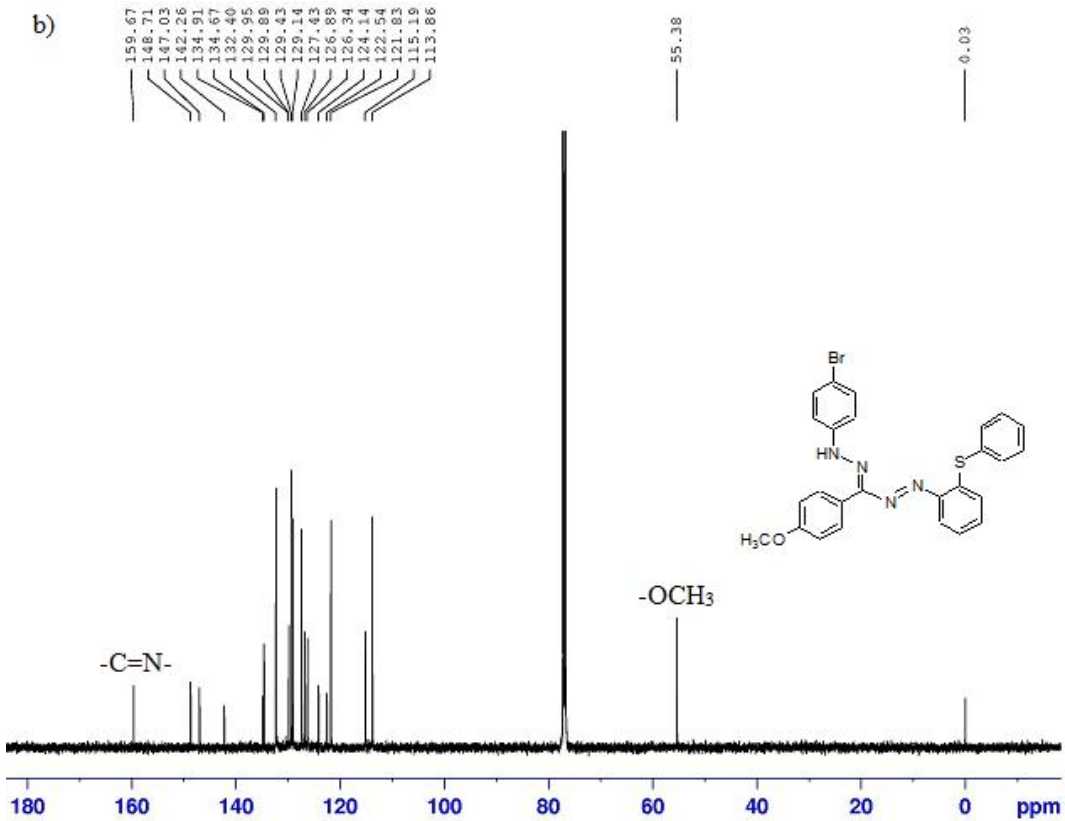
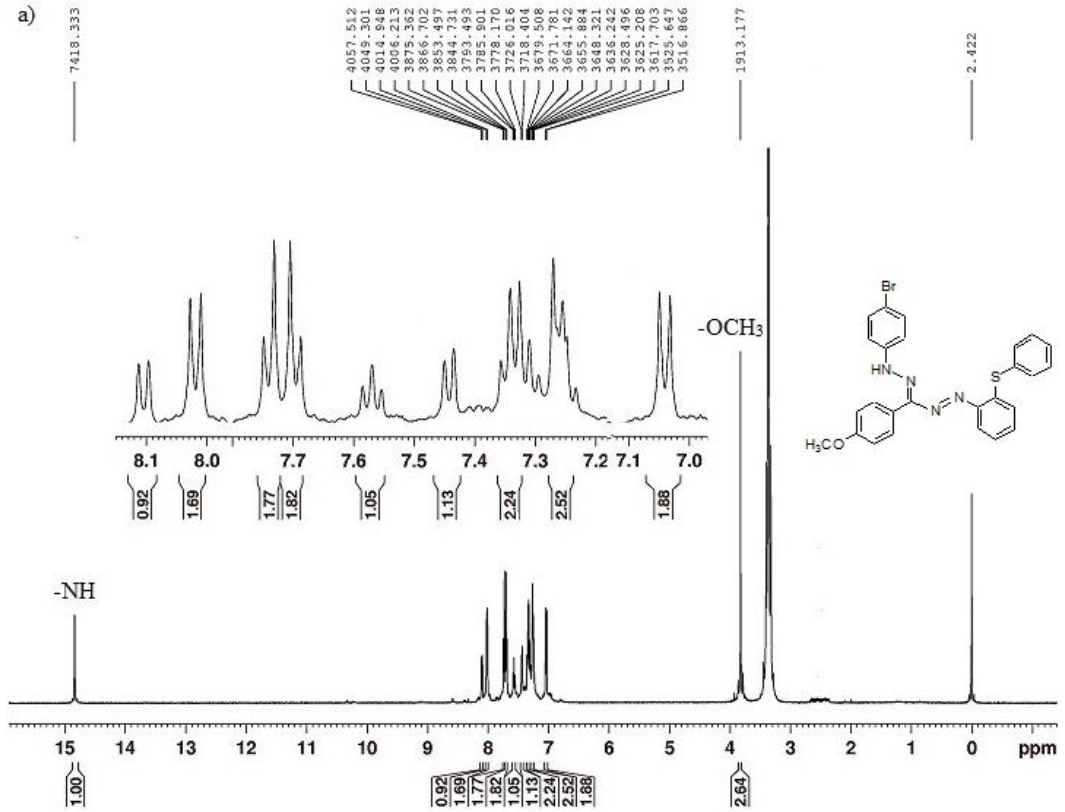
EK-16 Bileşik FT4'ün Spektrumları



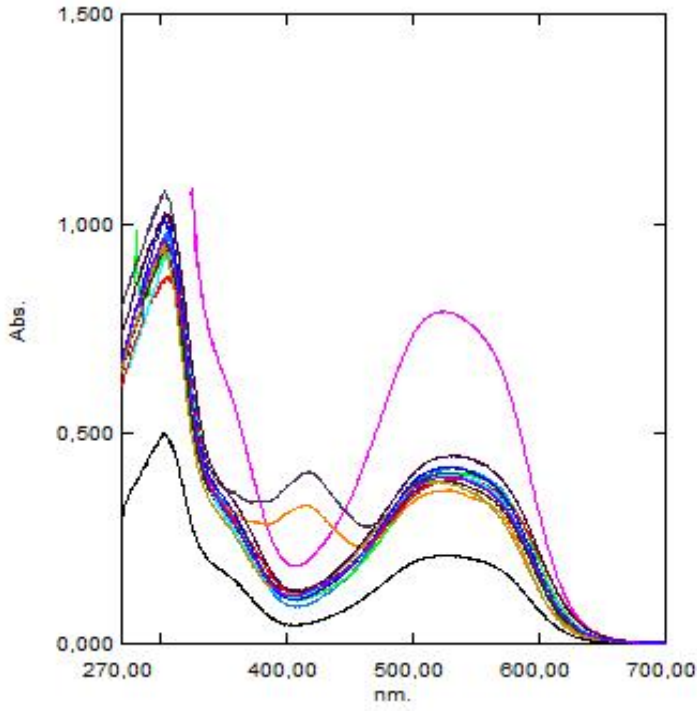
FT4 Bileşiğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



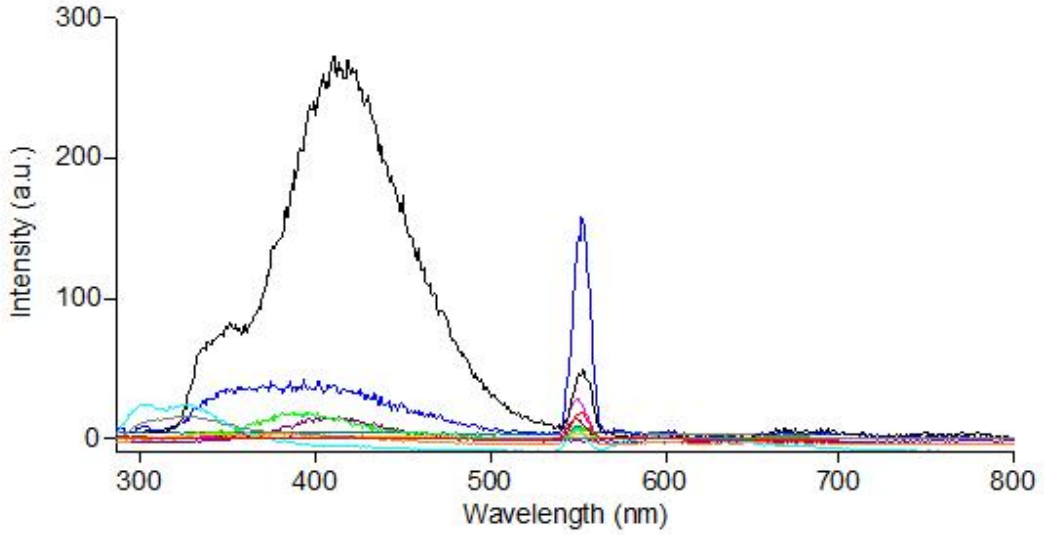
FT4 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FT4 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

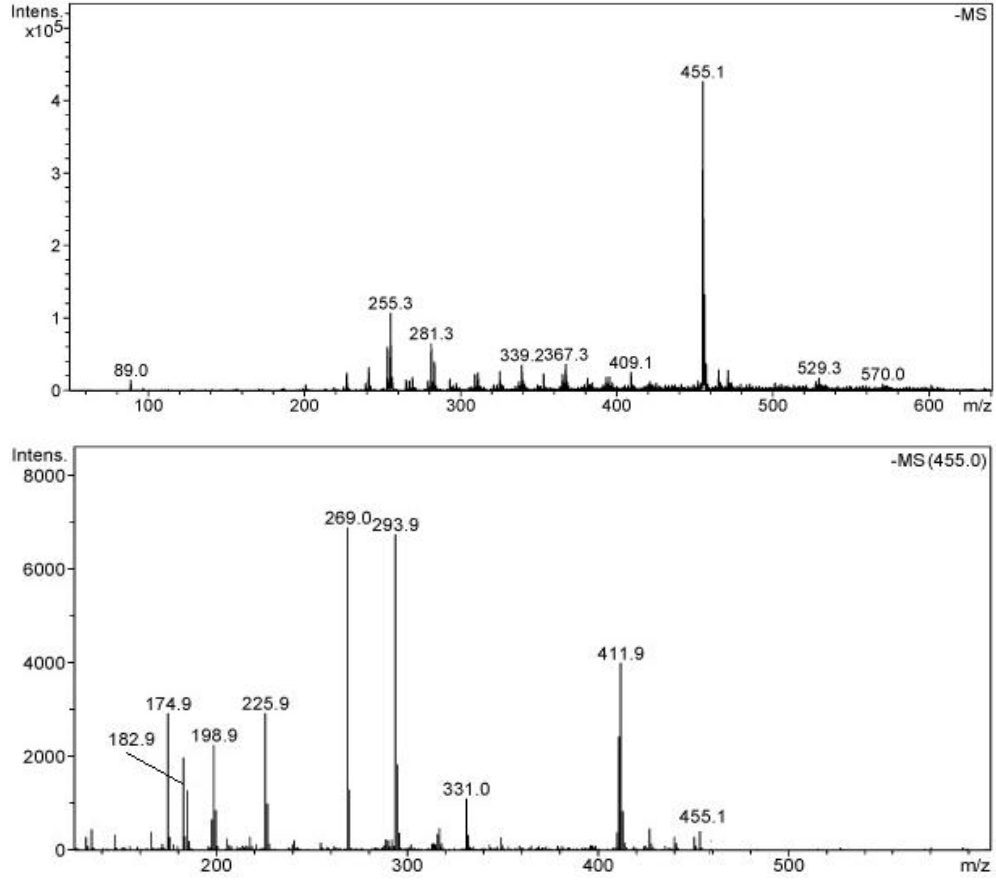


FT4 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

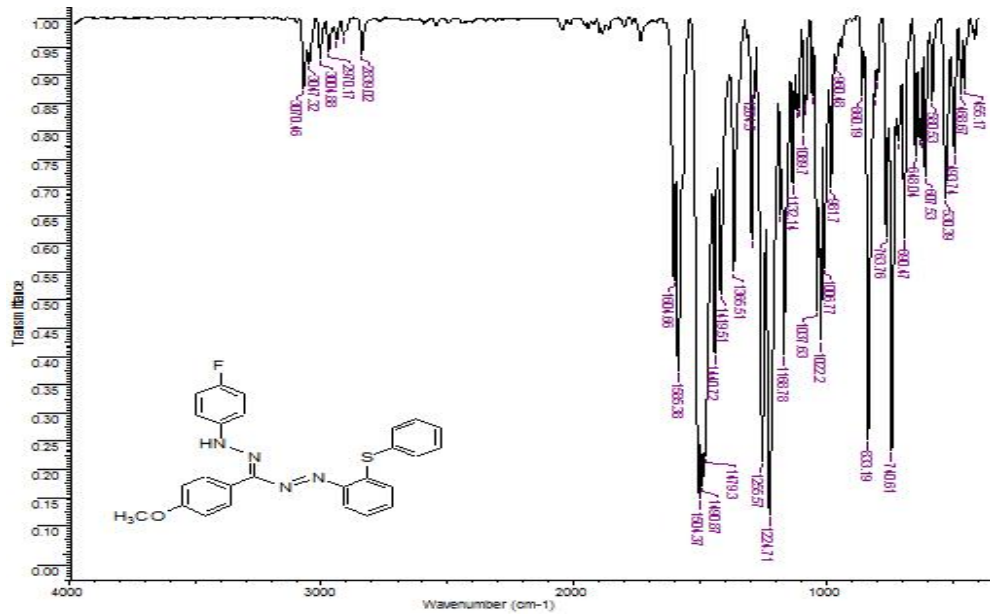


FT4 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

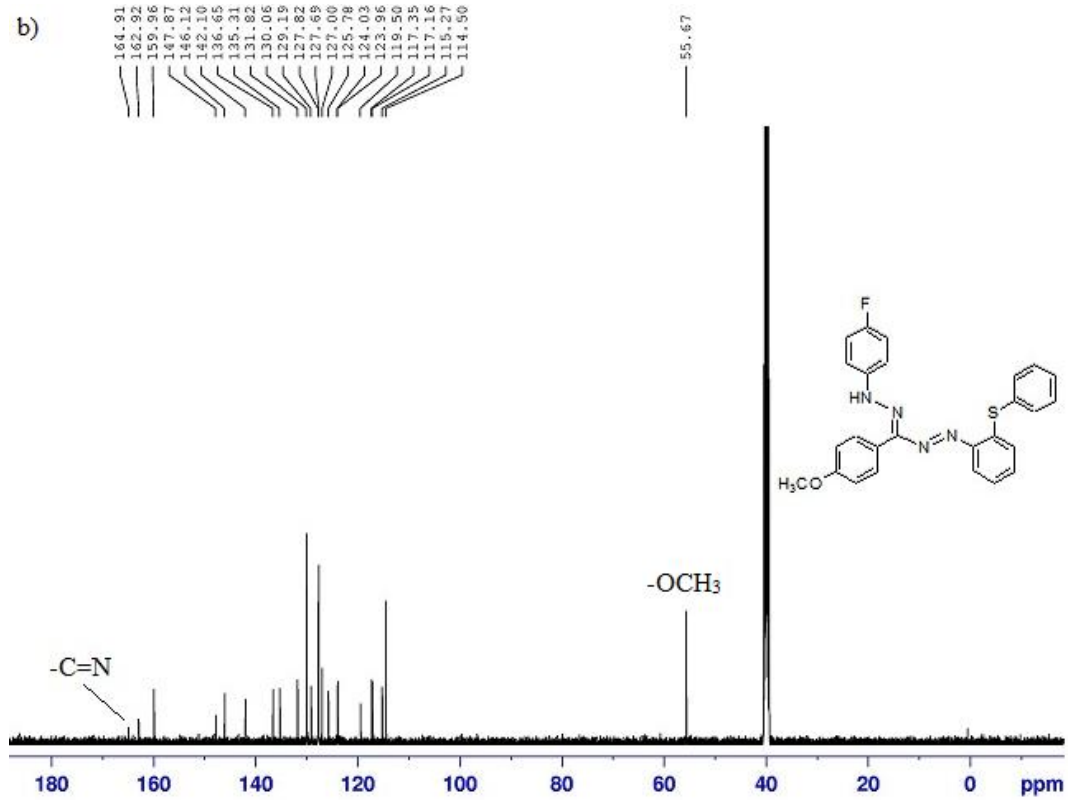
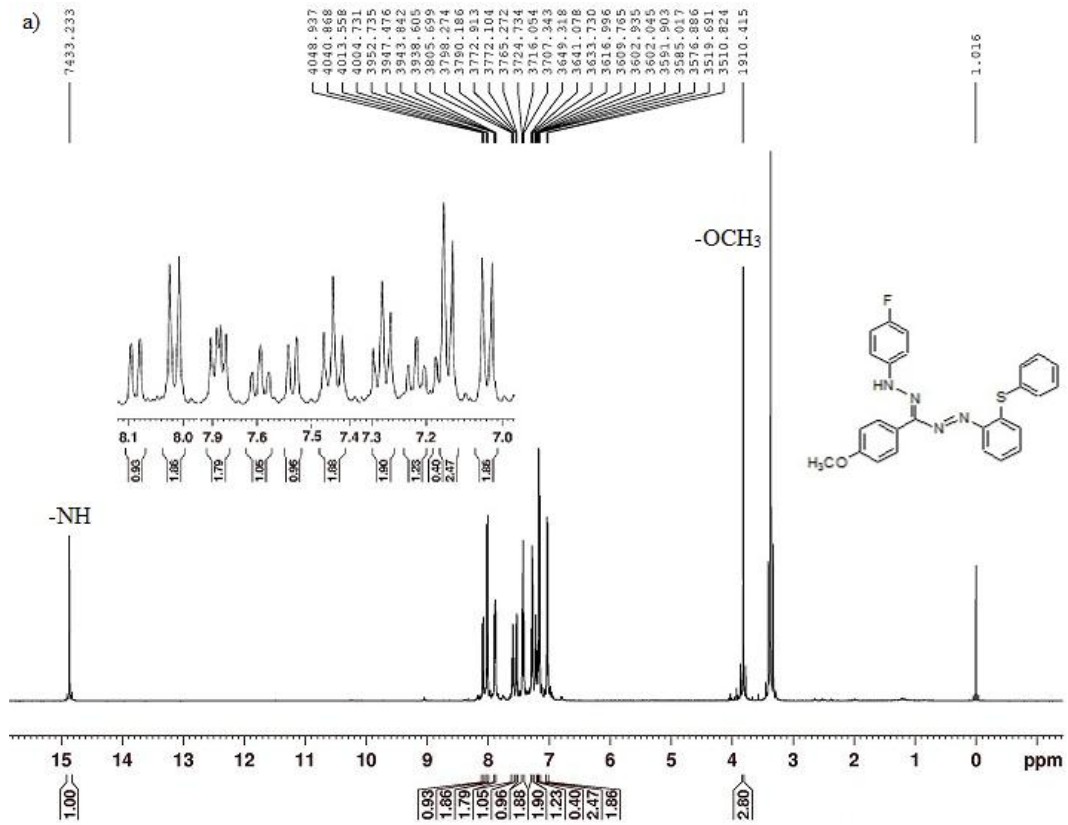
EK-17. Bileşik FT5'in Spektrumları



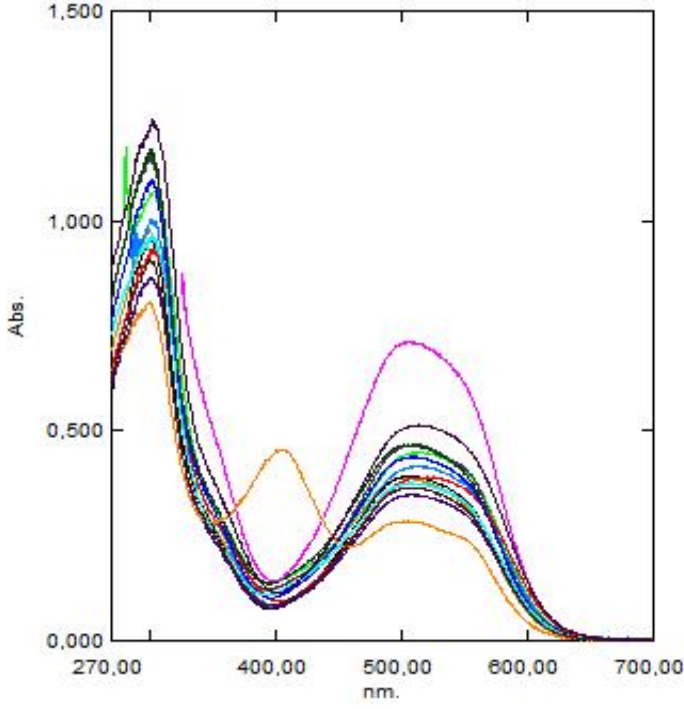
FT5 Bileşğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



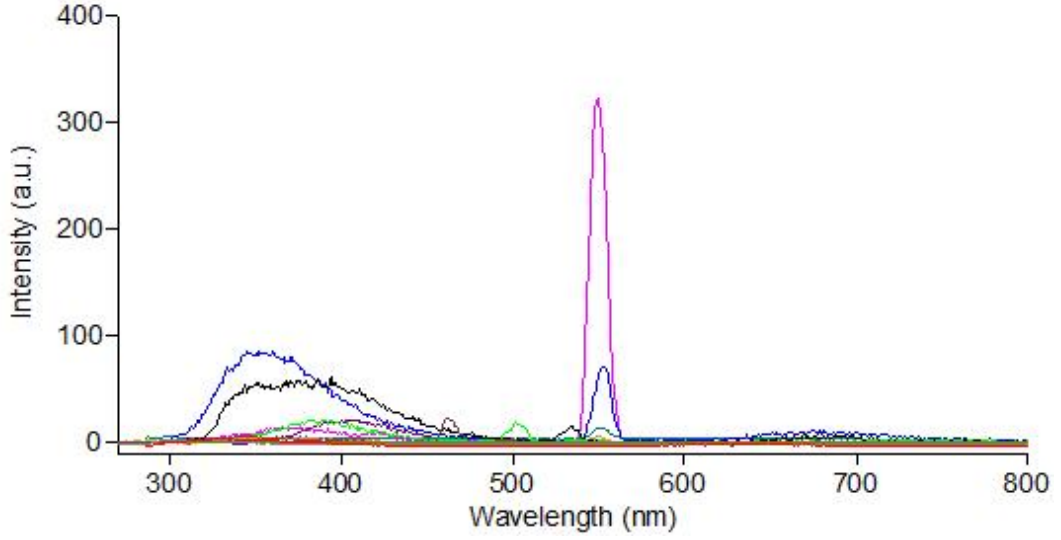
FT5 Bileşğinin FTIR spektrumu



FT5 Bileşğinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

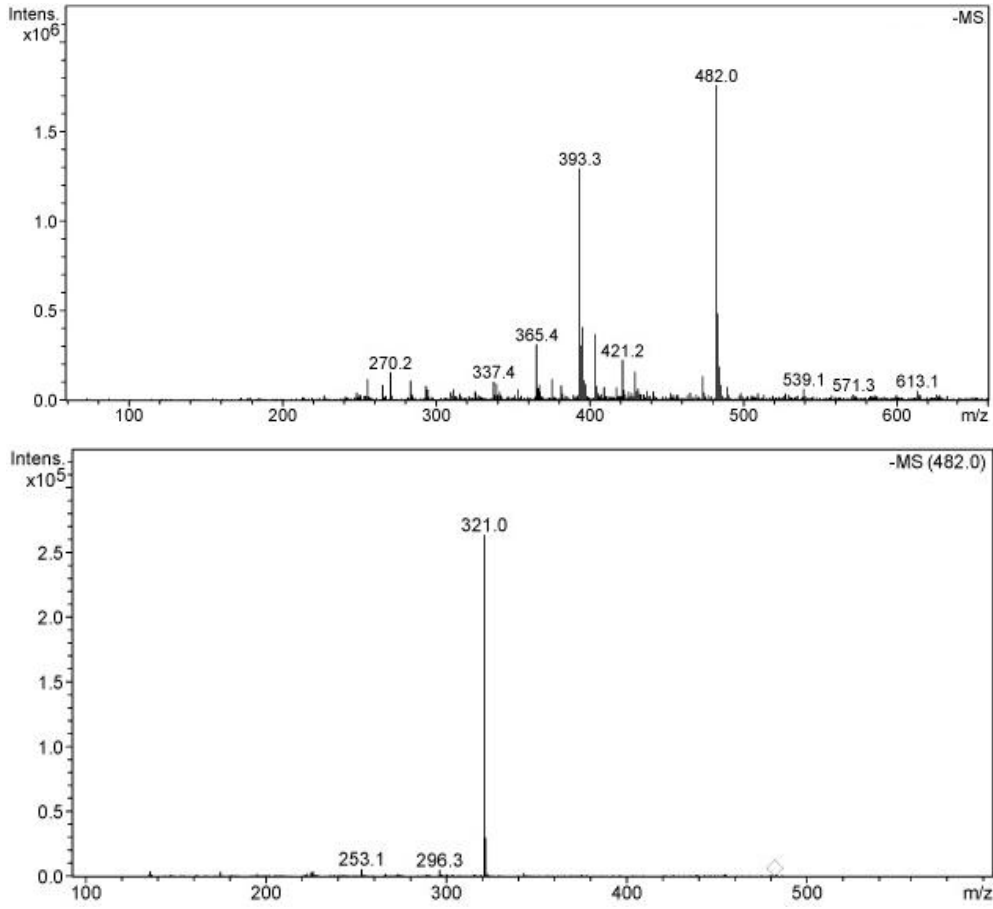


FT5 Bileşiminin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

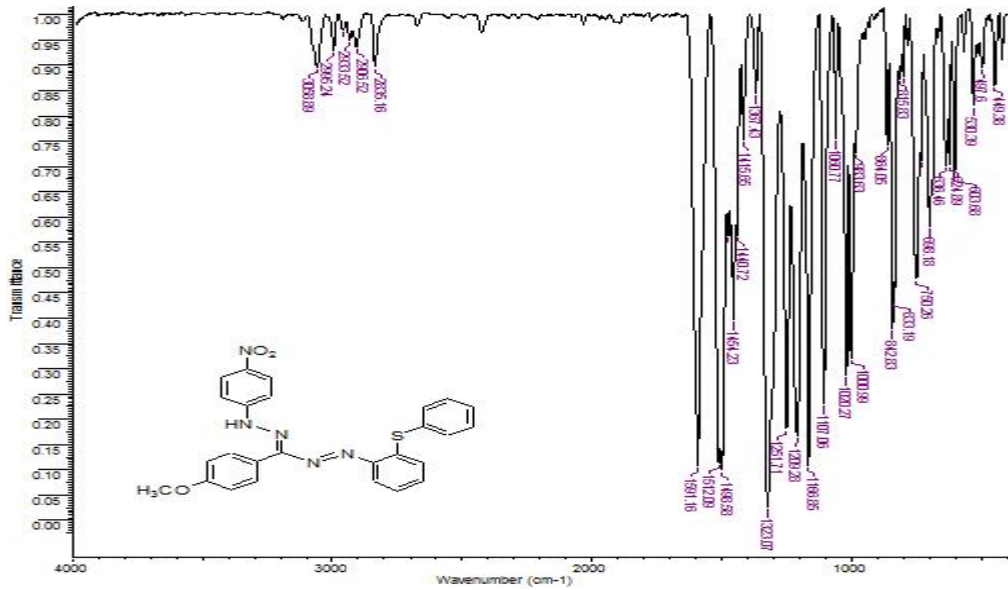


FT5 Bileşiminin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

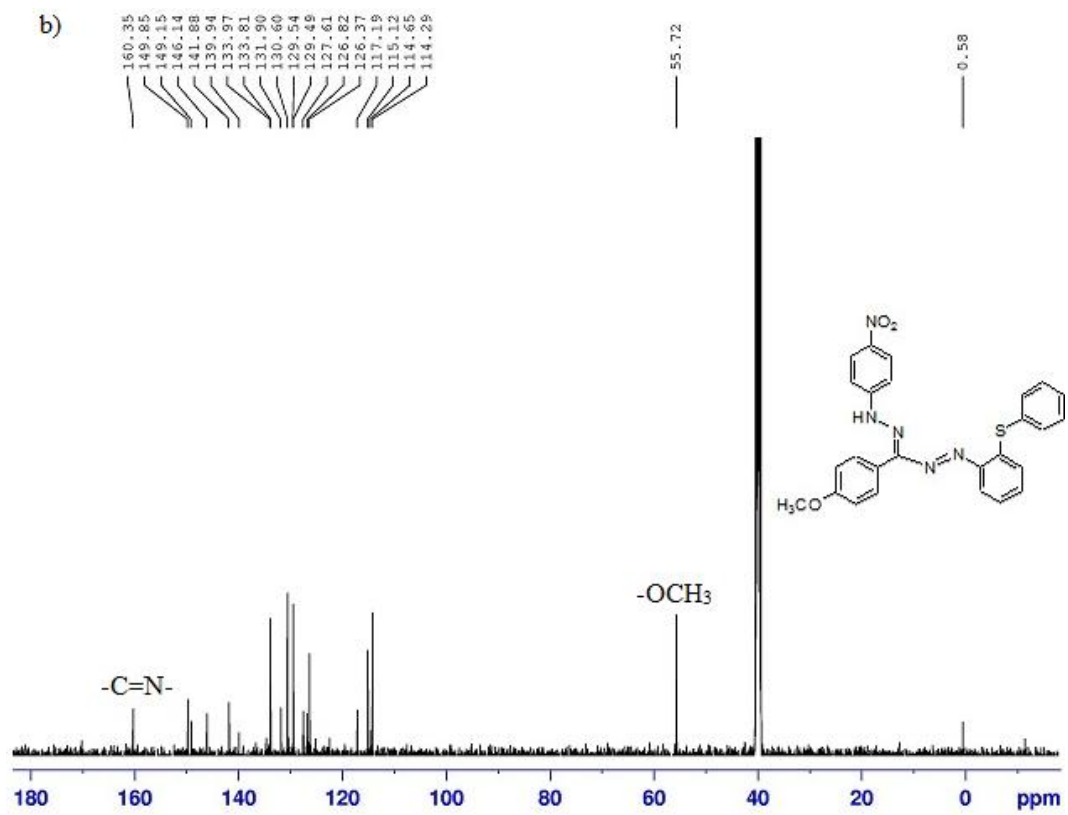
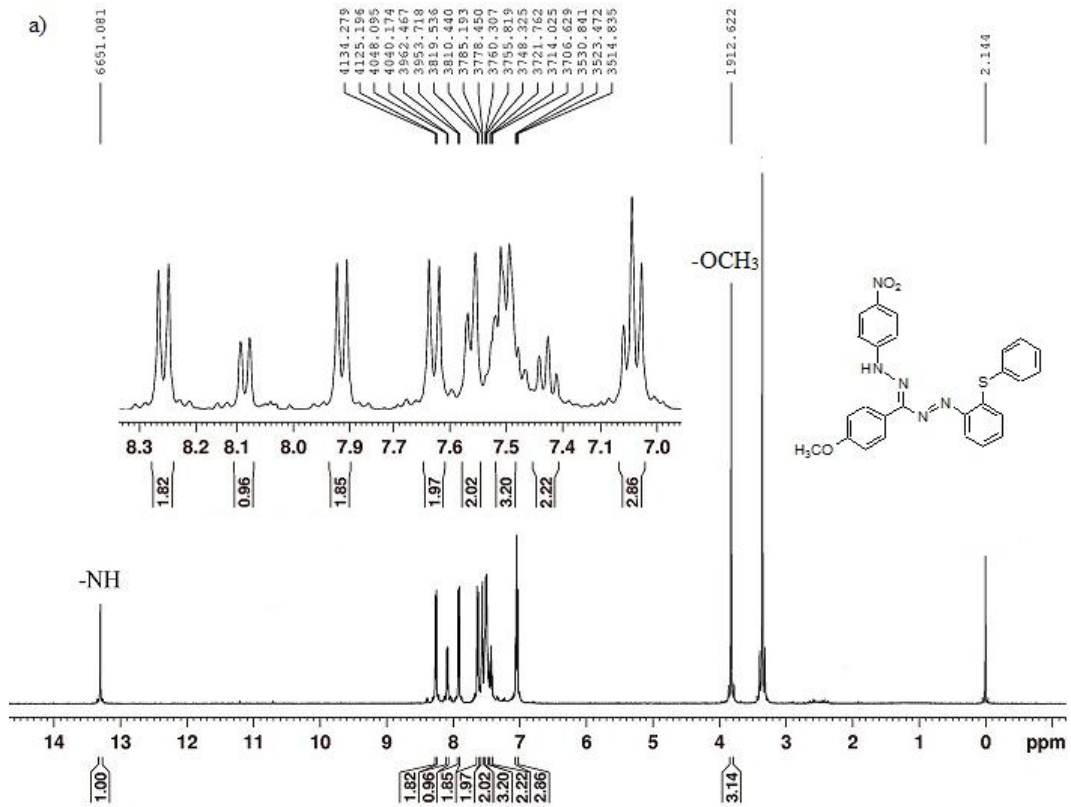
EK-18 Bileşik FT6'nın Spektrumları



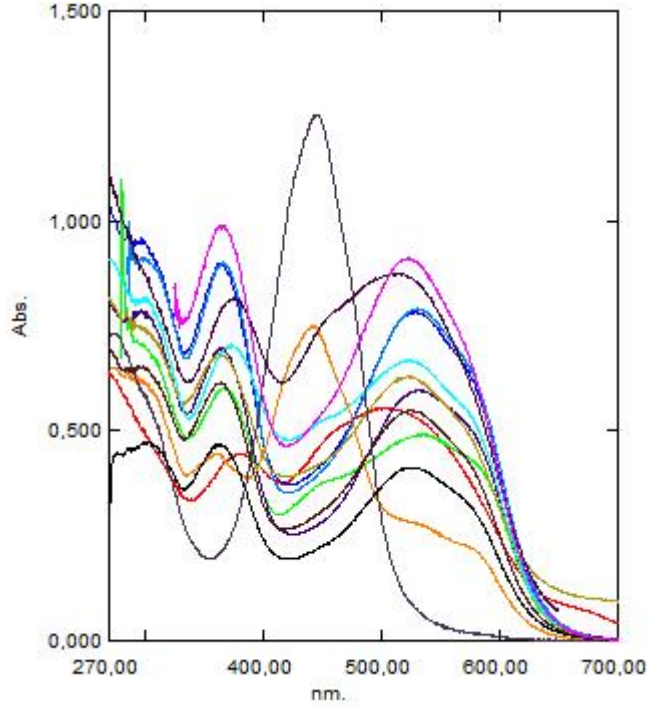
FT6 Bileşiğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



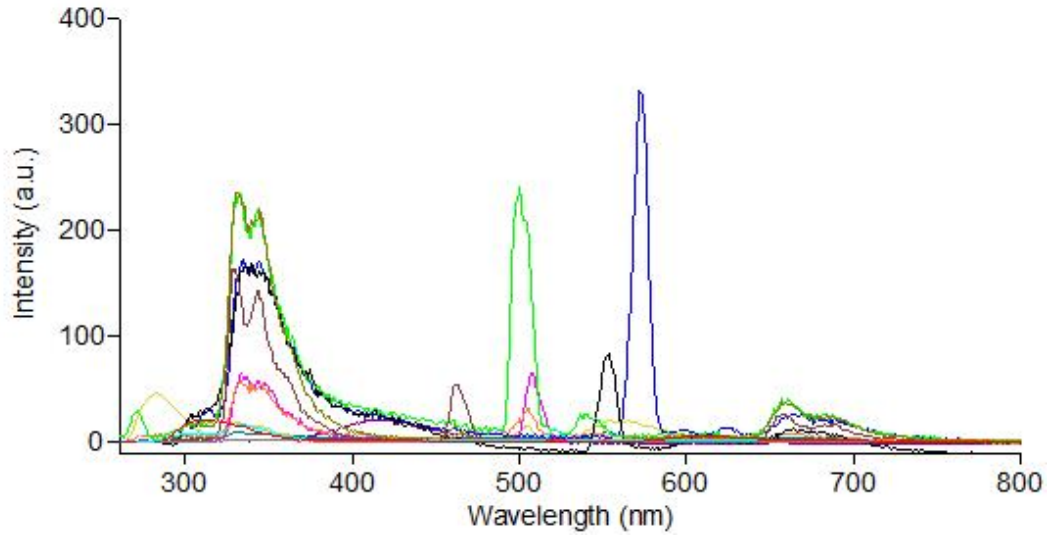
FT6 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FT6 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

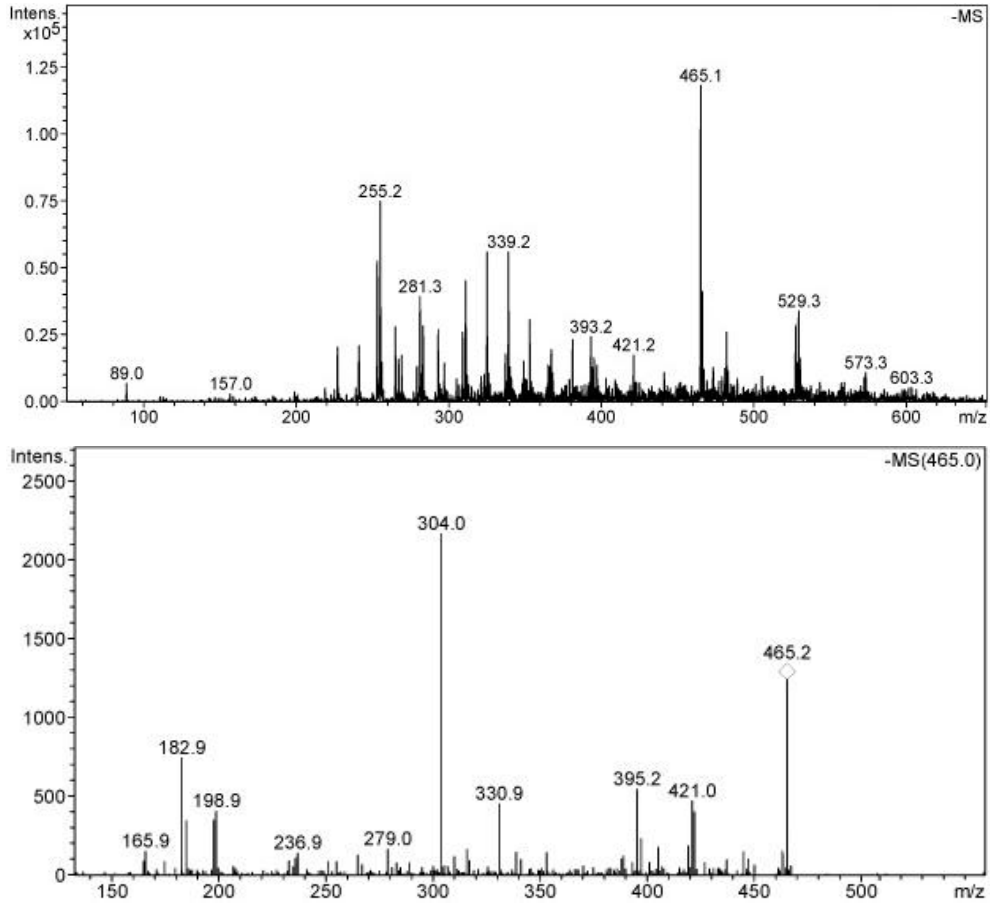


FT6 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

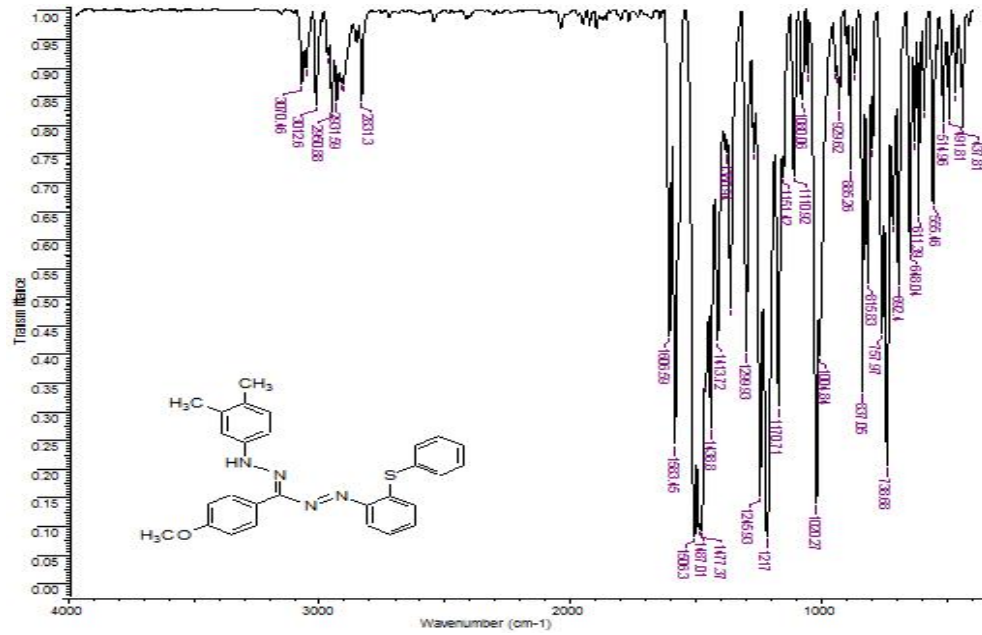


FT6 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

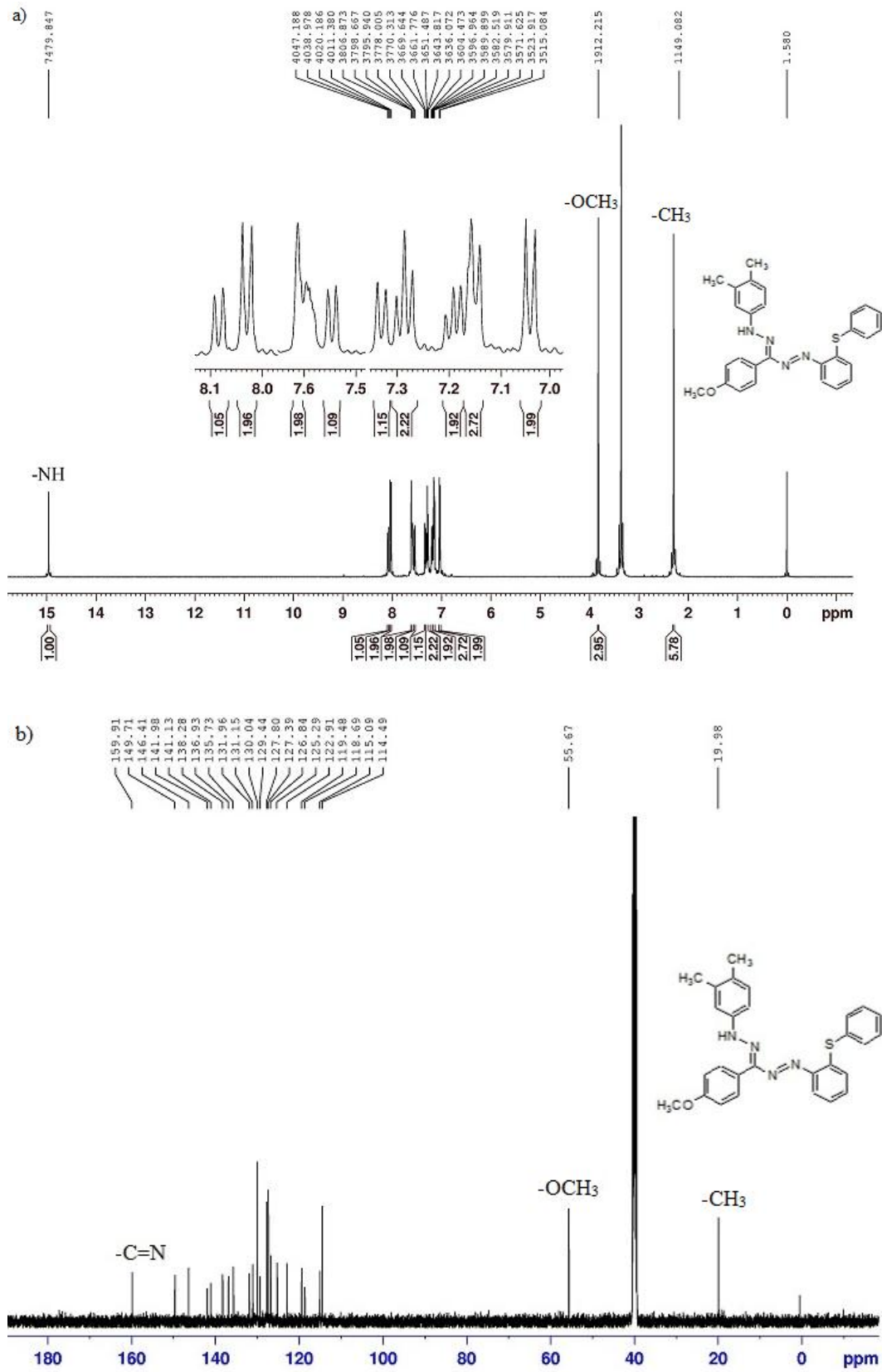
EK-19 Bileşik FT7'nin Spektrumları



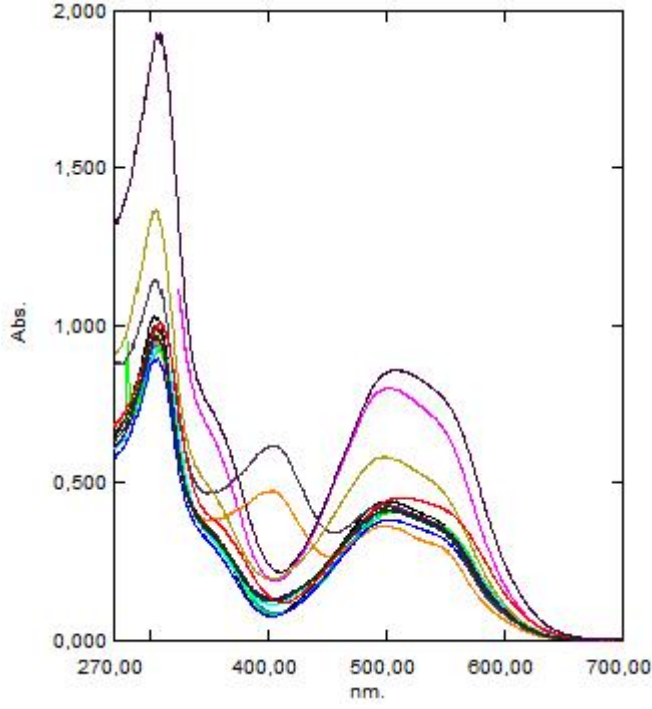
FT7 Bileşiminin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



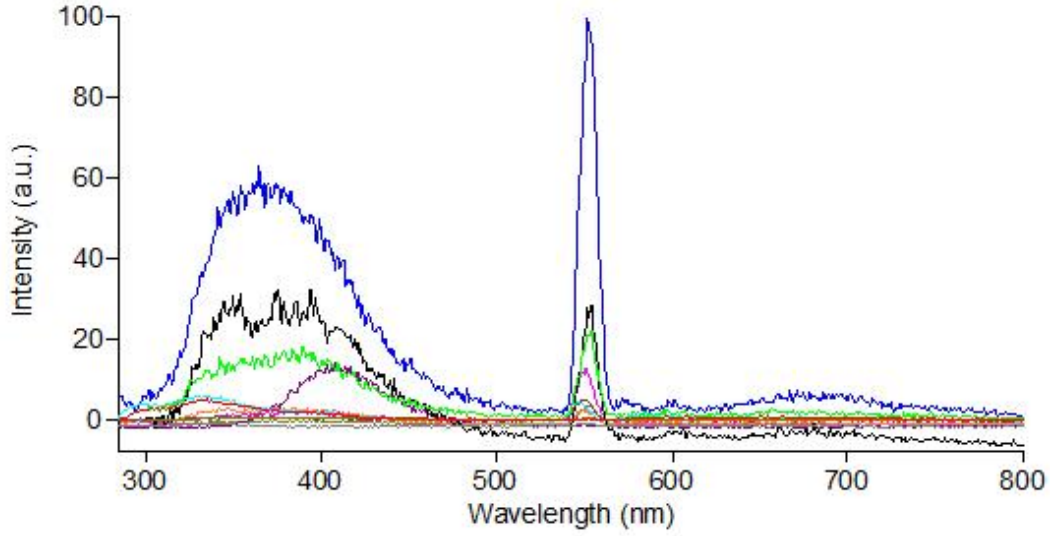
FT7 Bileşiminin FTIR spektrumu



FT7 Bileşinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

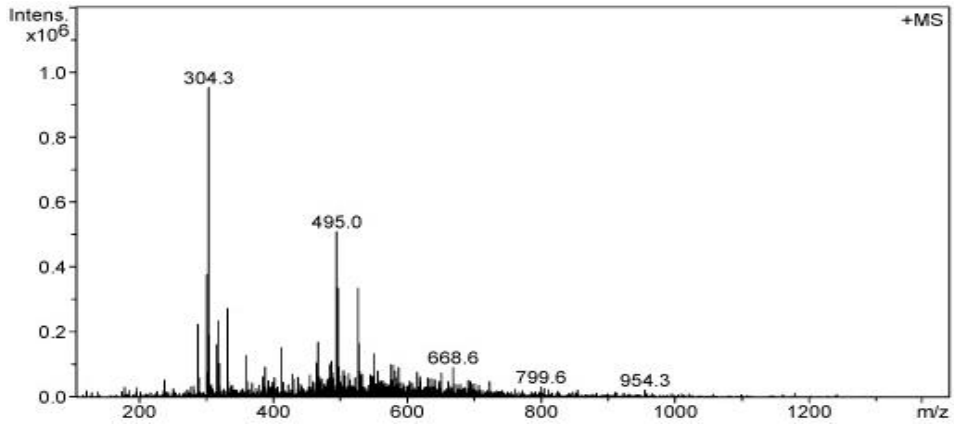
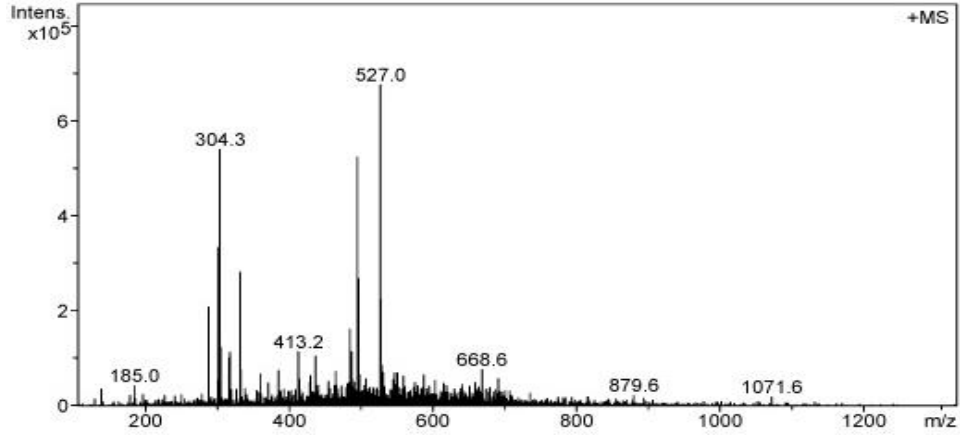


FT7 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

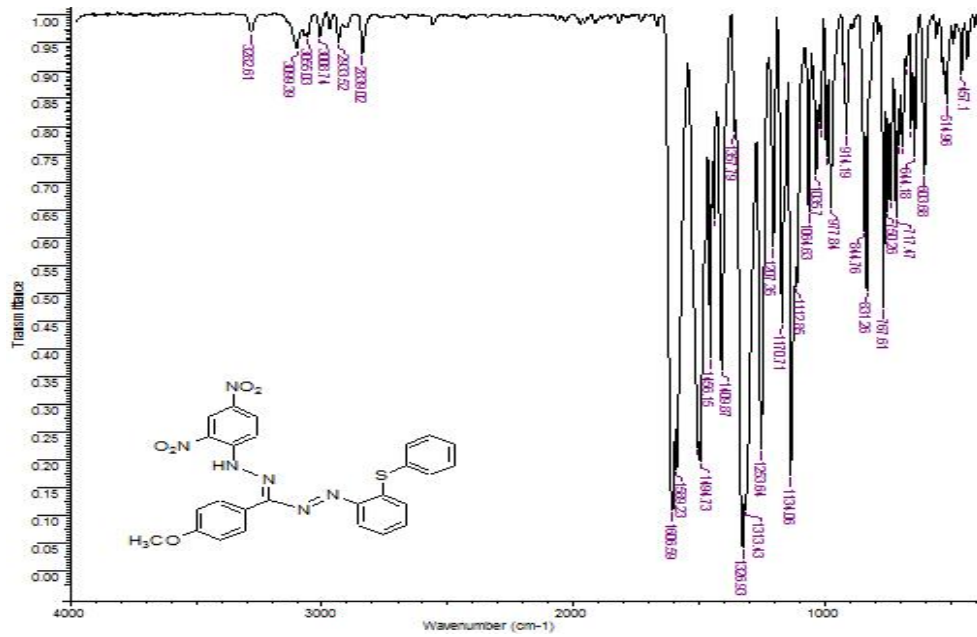


FT7 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

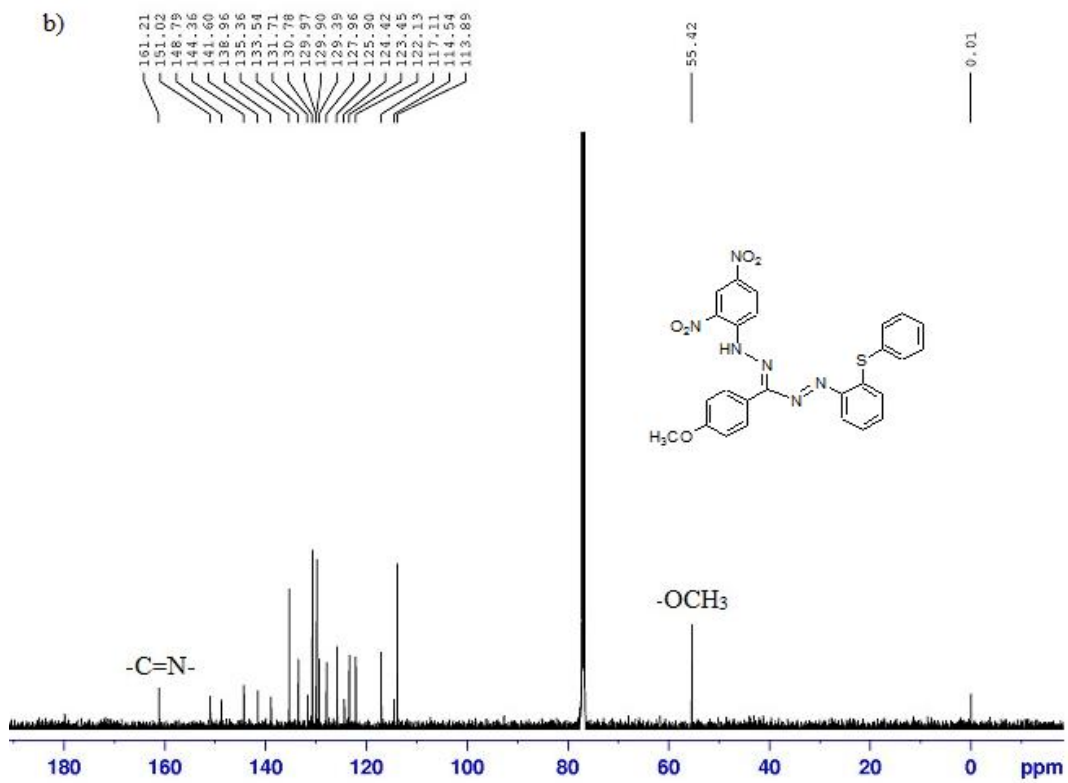
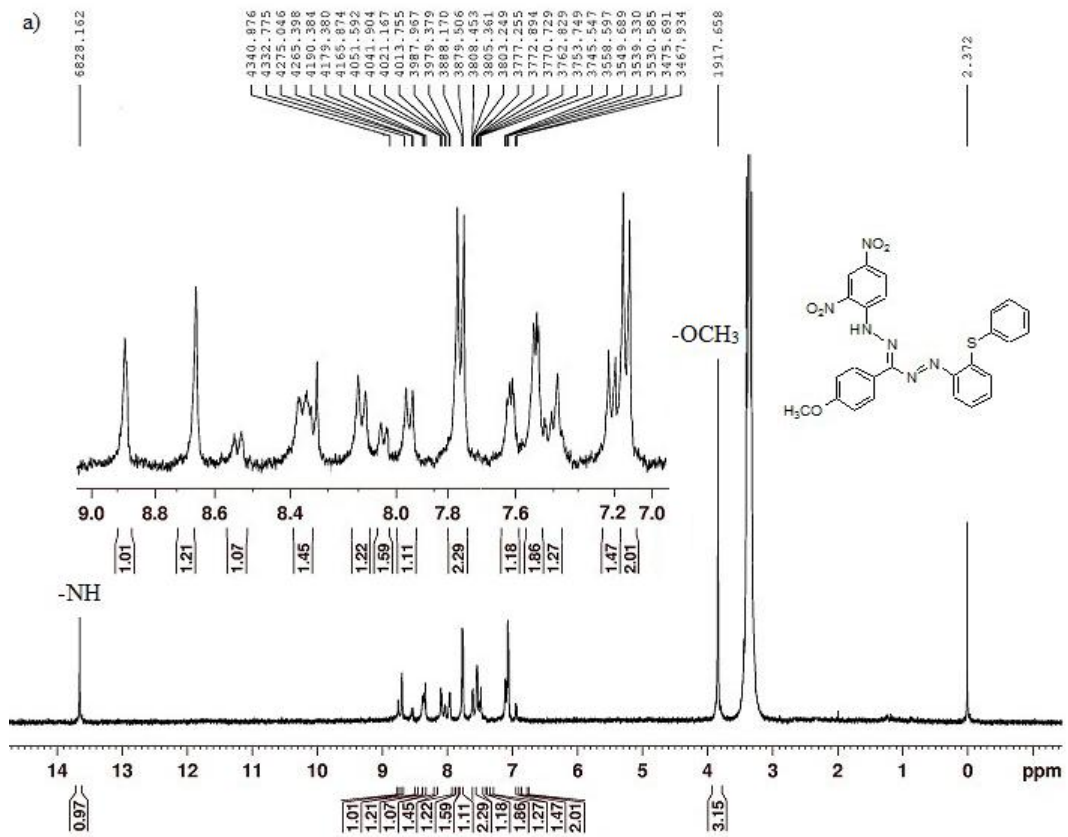
EK-20 Bileşik FT8'in Spektrumları



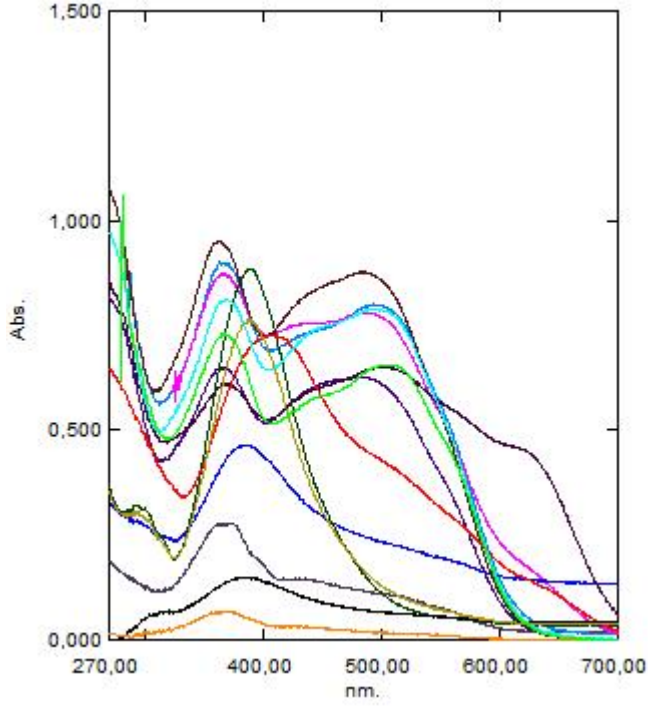
FT8 Bileşinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



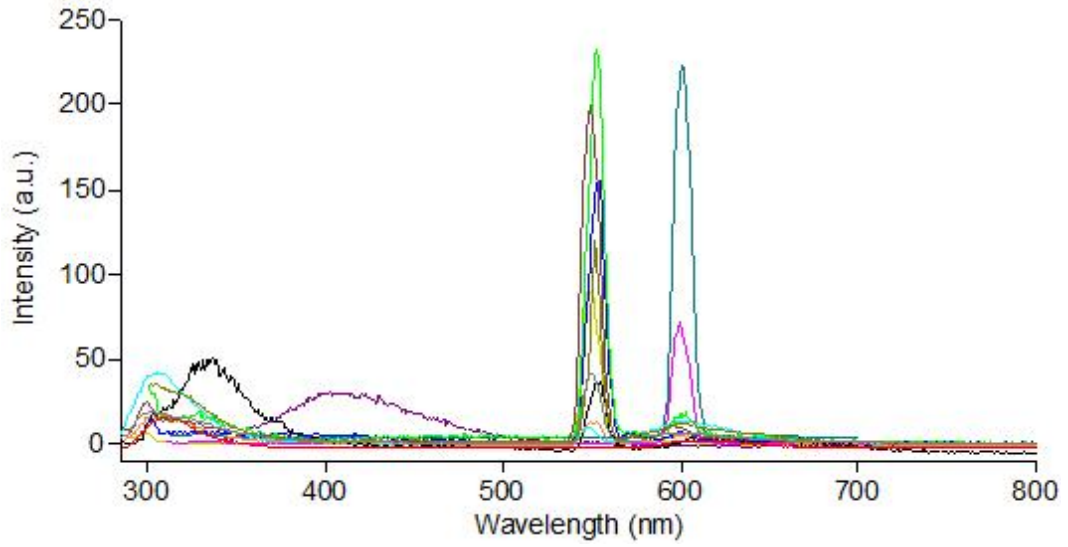
FT8 Bileşinin FTIR spektrumu



FT8 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

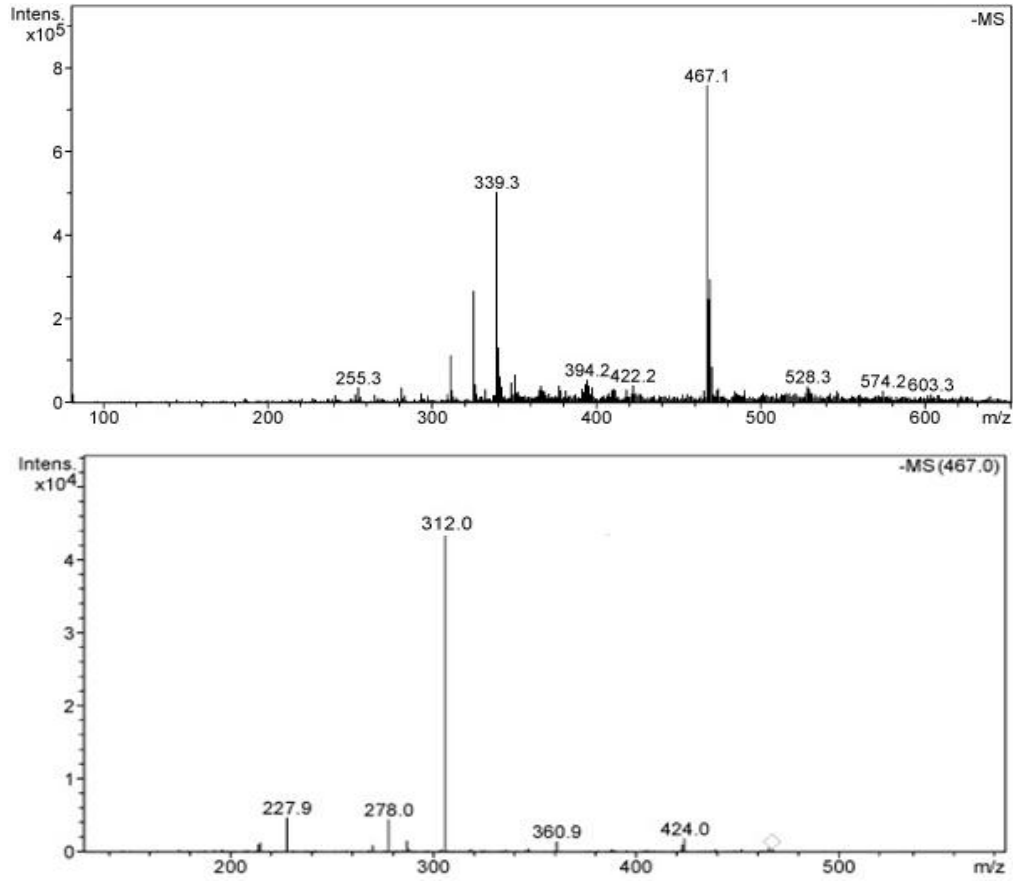


FT8 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

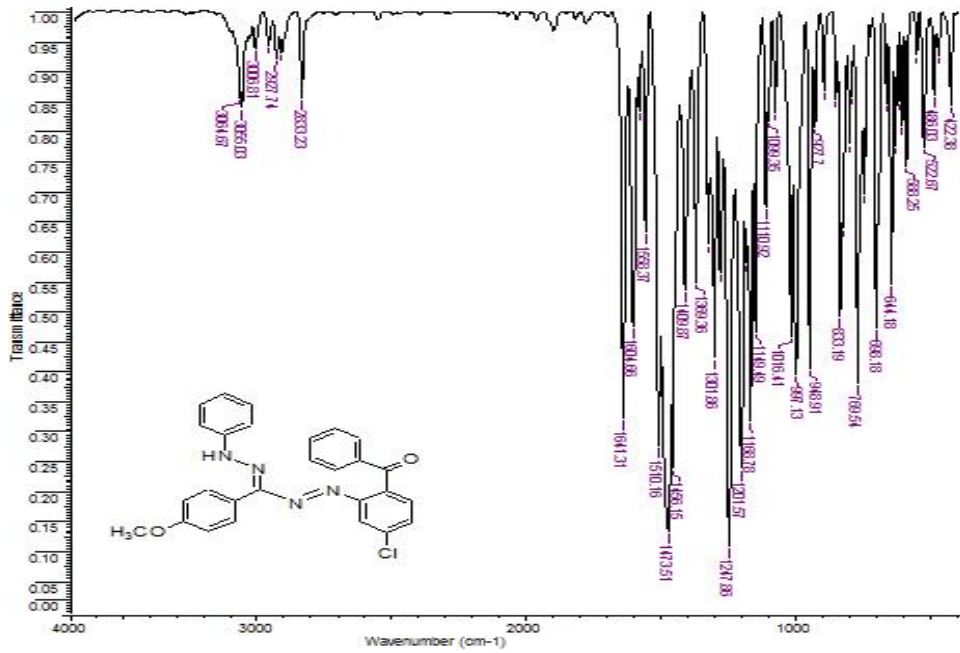


FT8 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

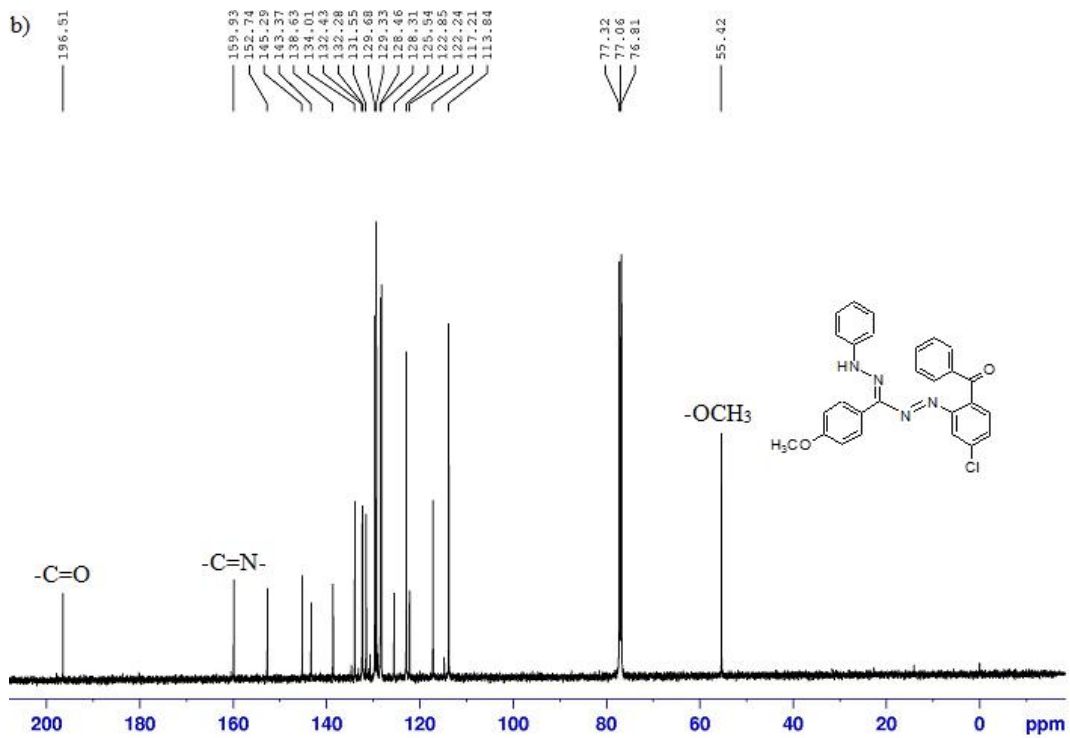
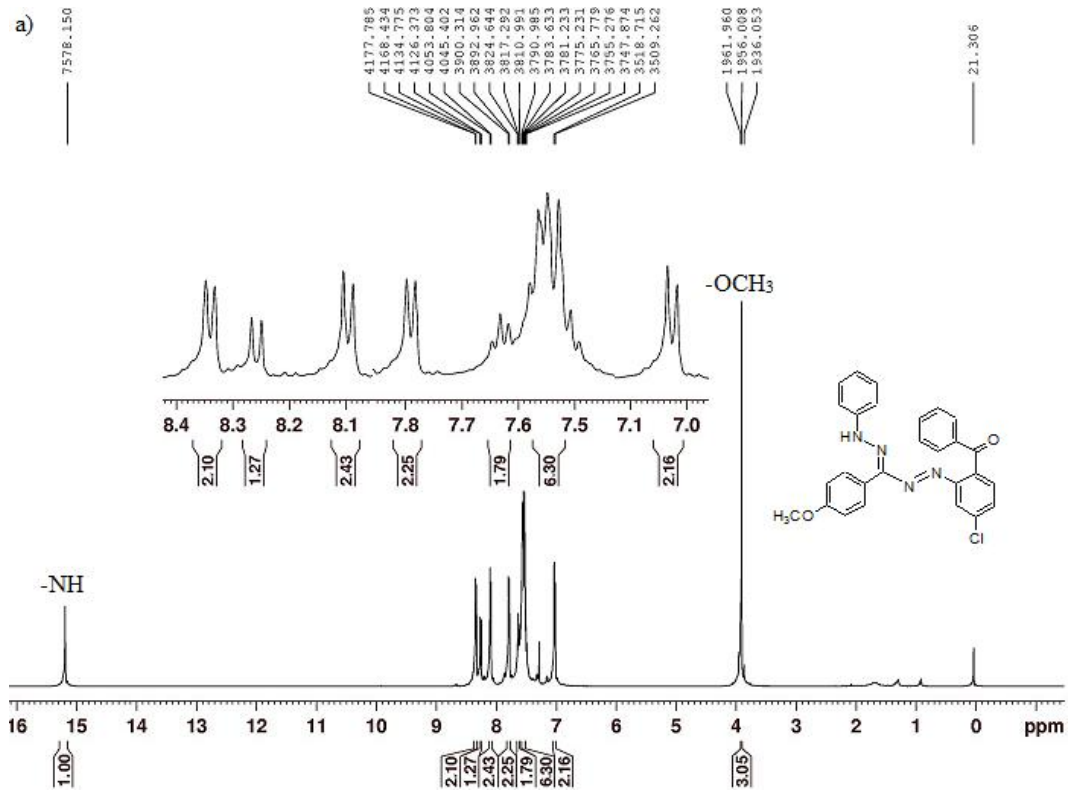
EK-21 Bileşik FB1'in Spektrumları



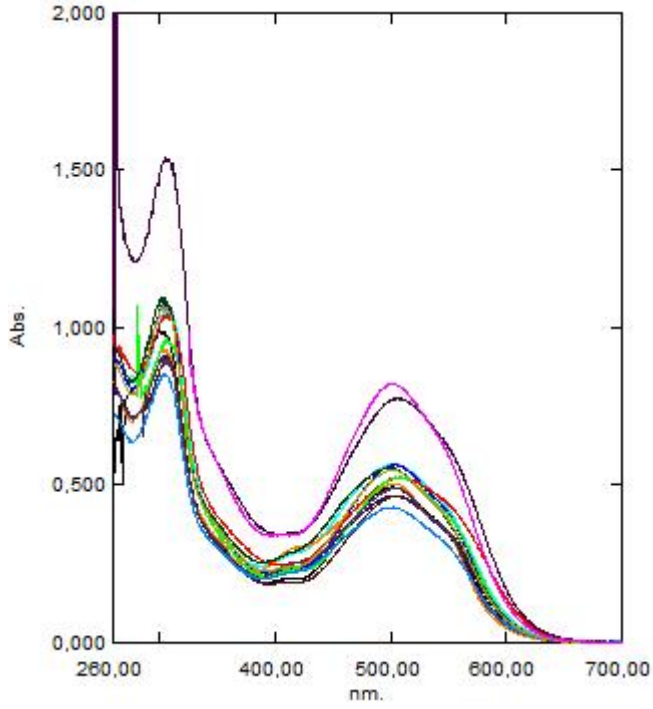
FB1 Bileşinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



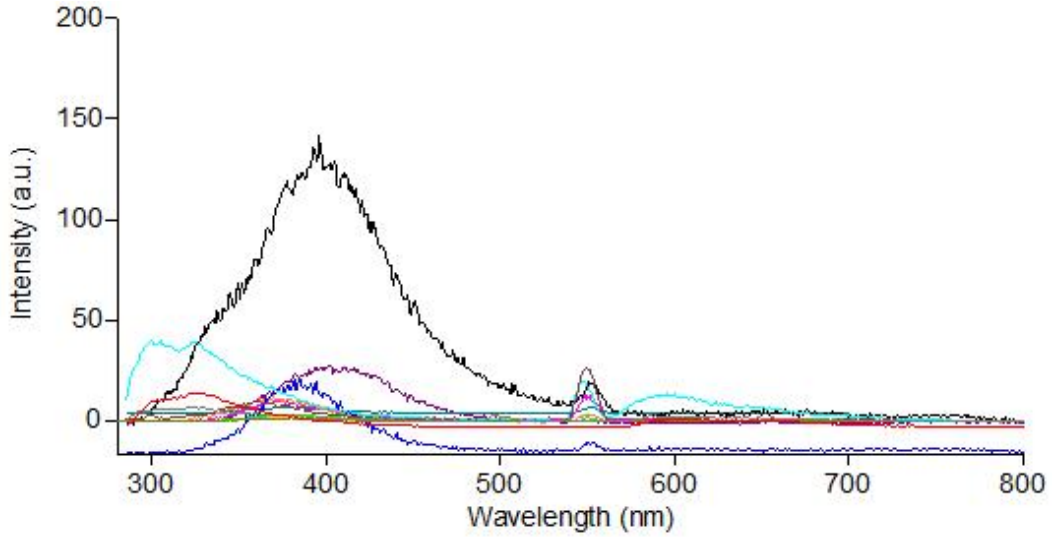
FB1 Bileşinin FTIR spektrumu



FB1 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu b) ^{13}C NMR spektrumu

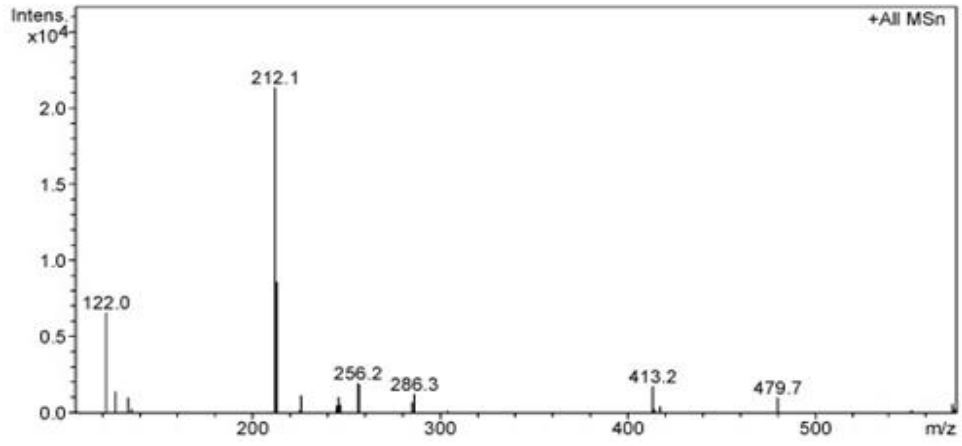
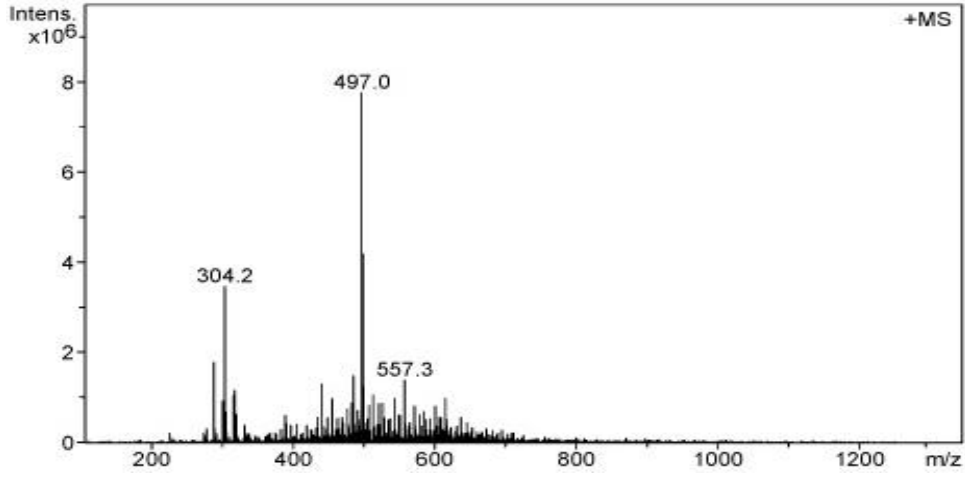


FB1 Bileşığının UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

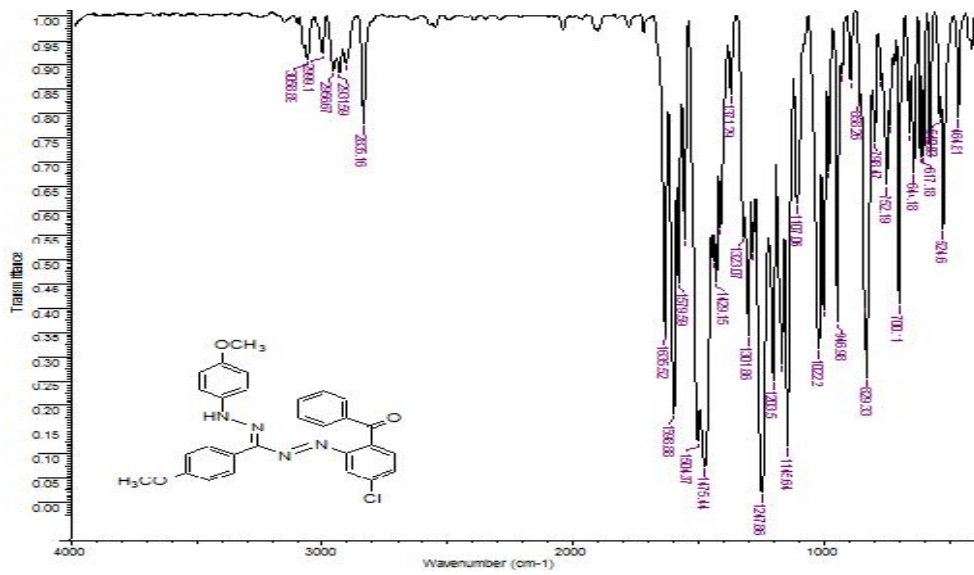


FB1 Bileşığının floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

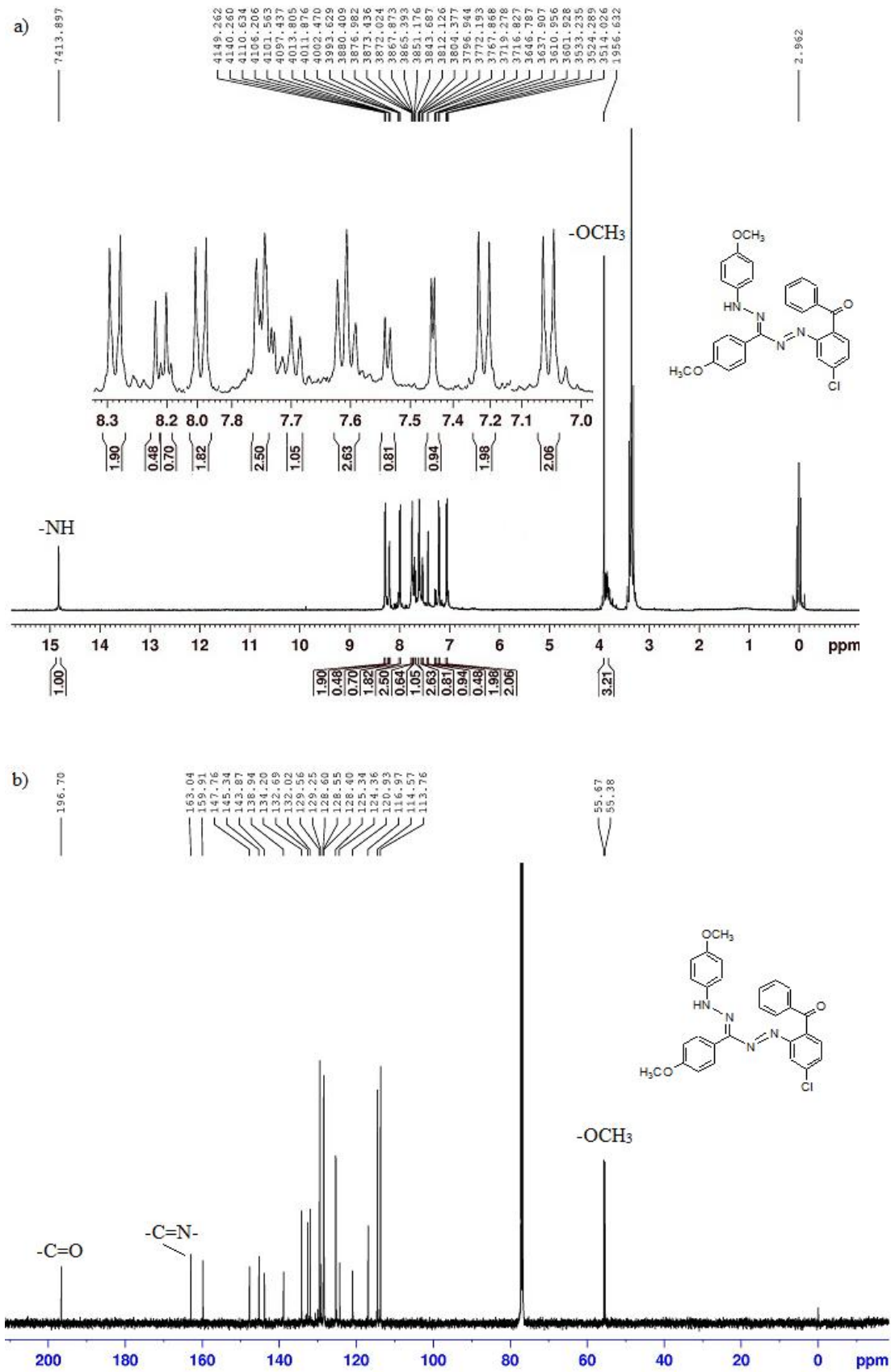
EK-22 Bileşik FB2'nin Spektrumları



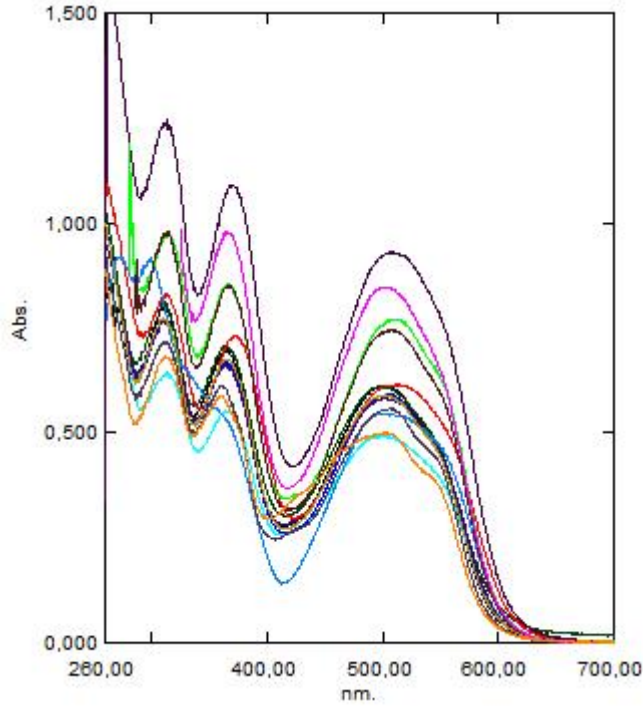
FB2 Bileşinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



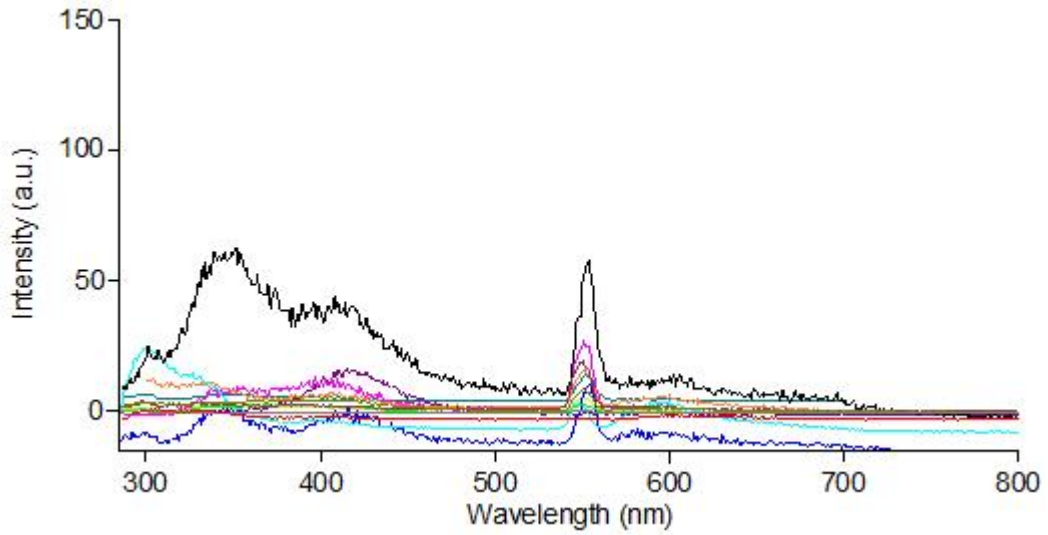
FB2 Bileşinin FTIR spektrumu



FB2 Bileşiminin a) ¹H NMR(DMSO-*d*₆), b) ¹³C NMR spektrumu(CDCl₃)

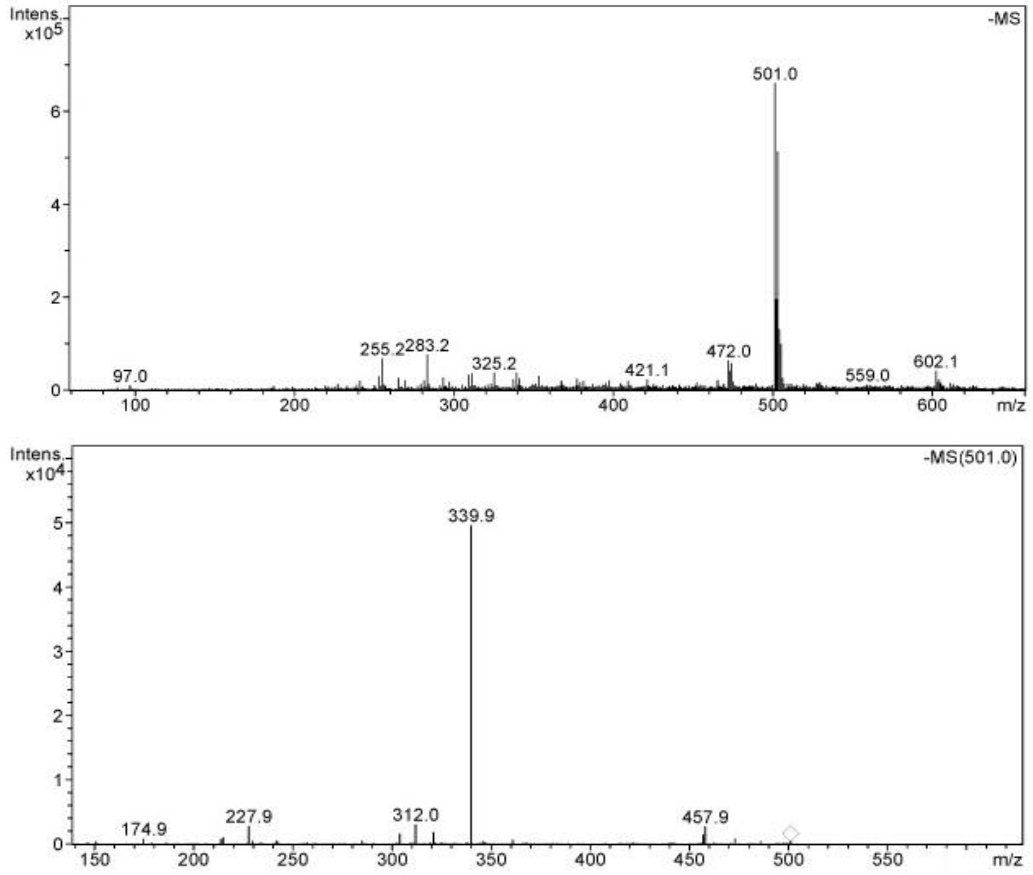


FB2 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

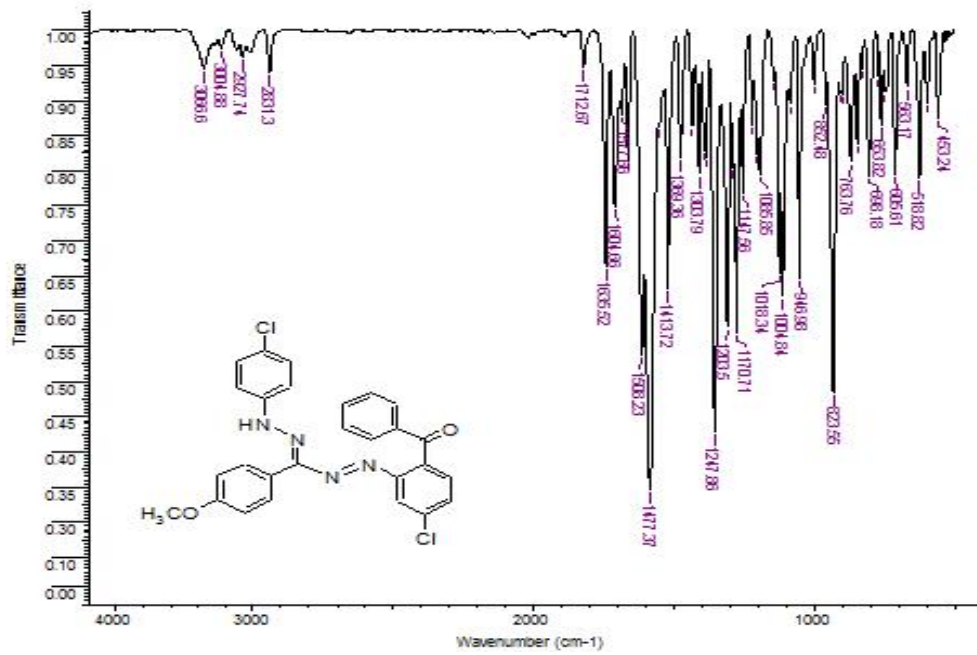


FB2 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

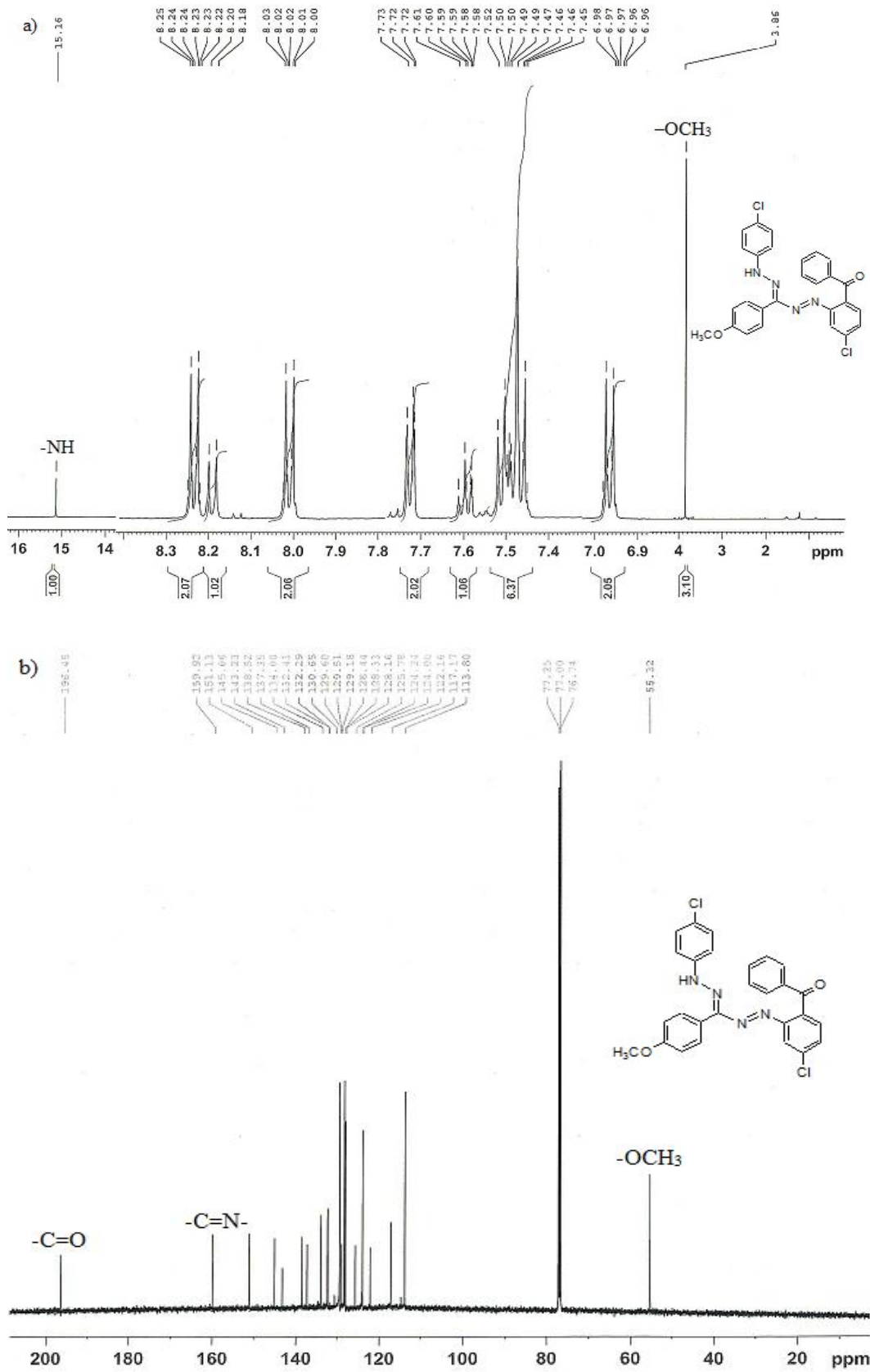
EK-23 Bileşik FB3'ün Spektrumları



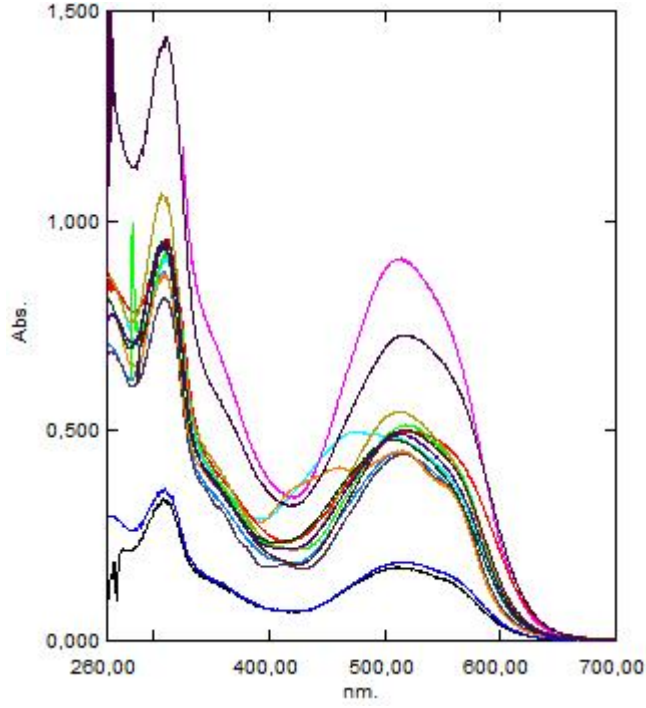
FB3 Bileşğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



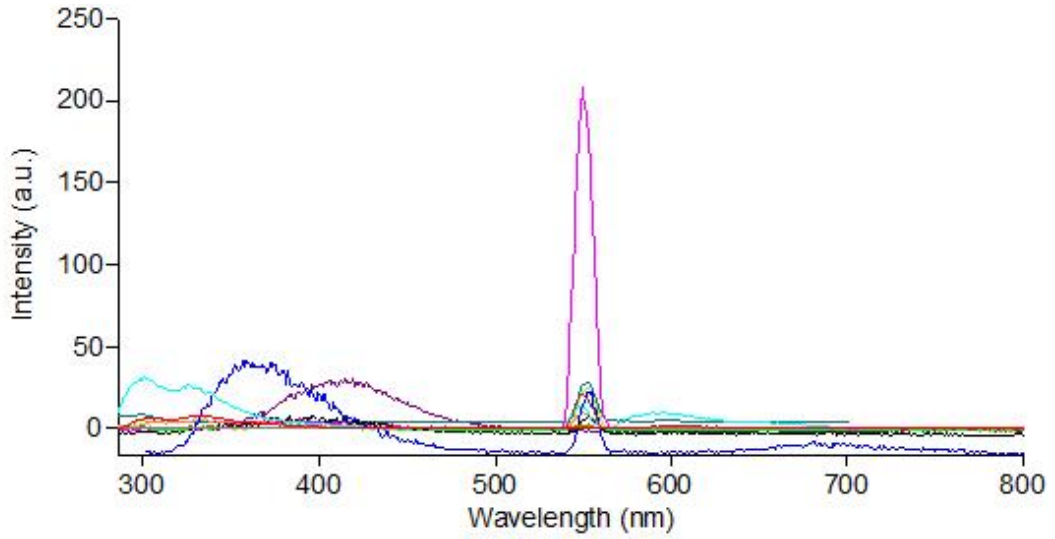
FB3 Bileşğinin FTIR spektrumu



FB3 Bileşiğinin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu(CHCl₃)

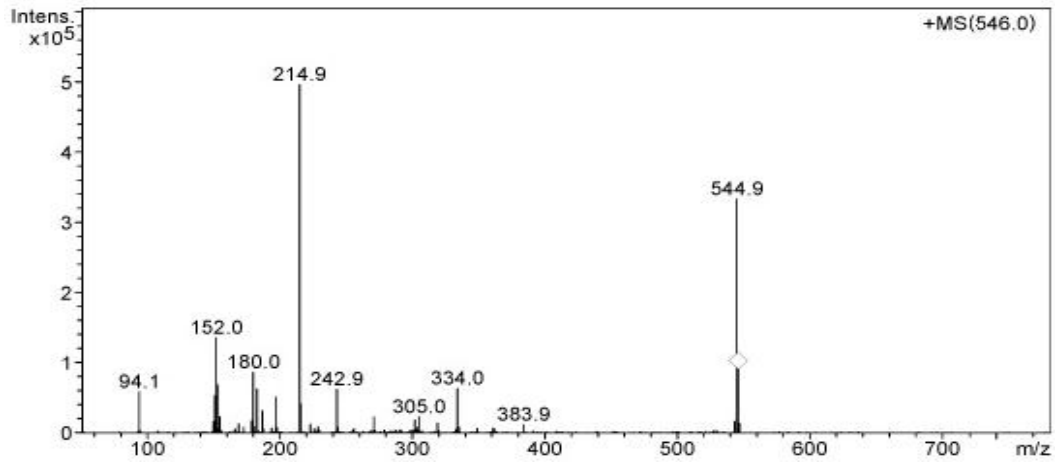
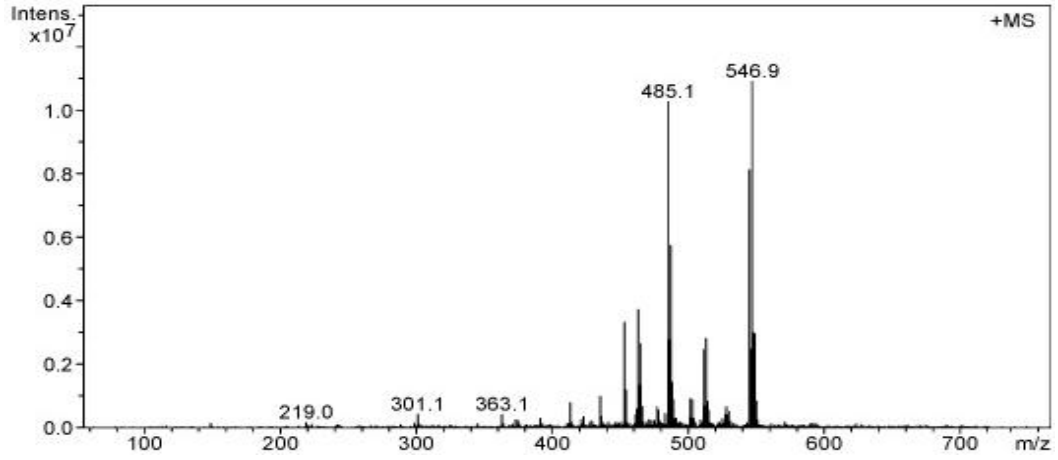


FB3 Bileşinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

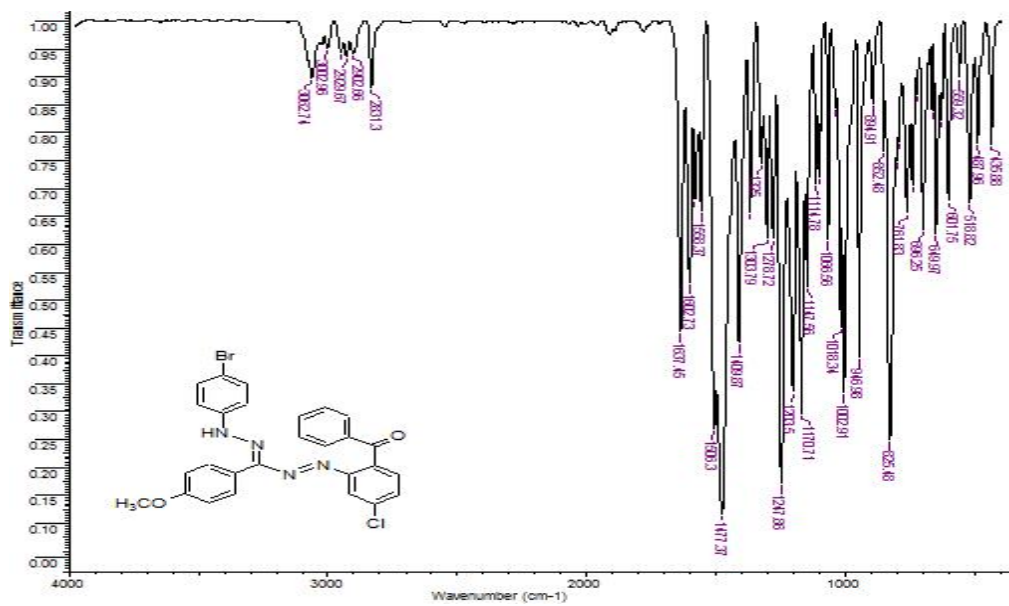


FB3 Bileşinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

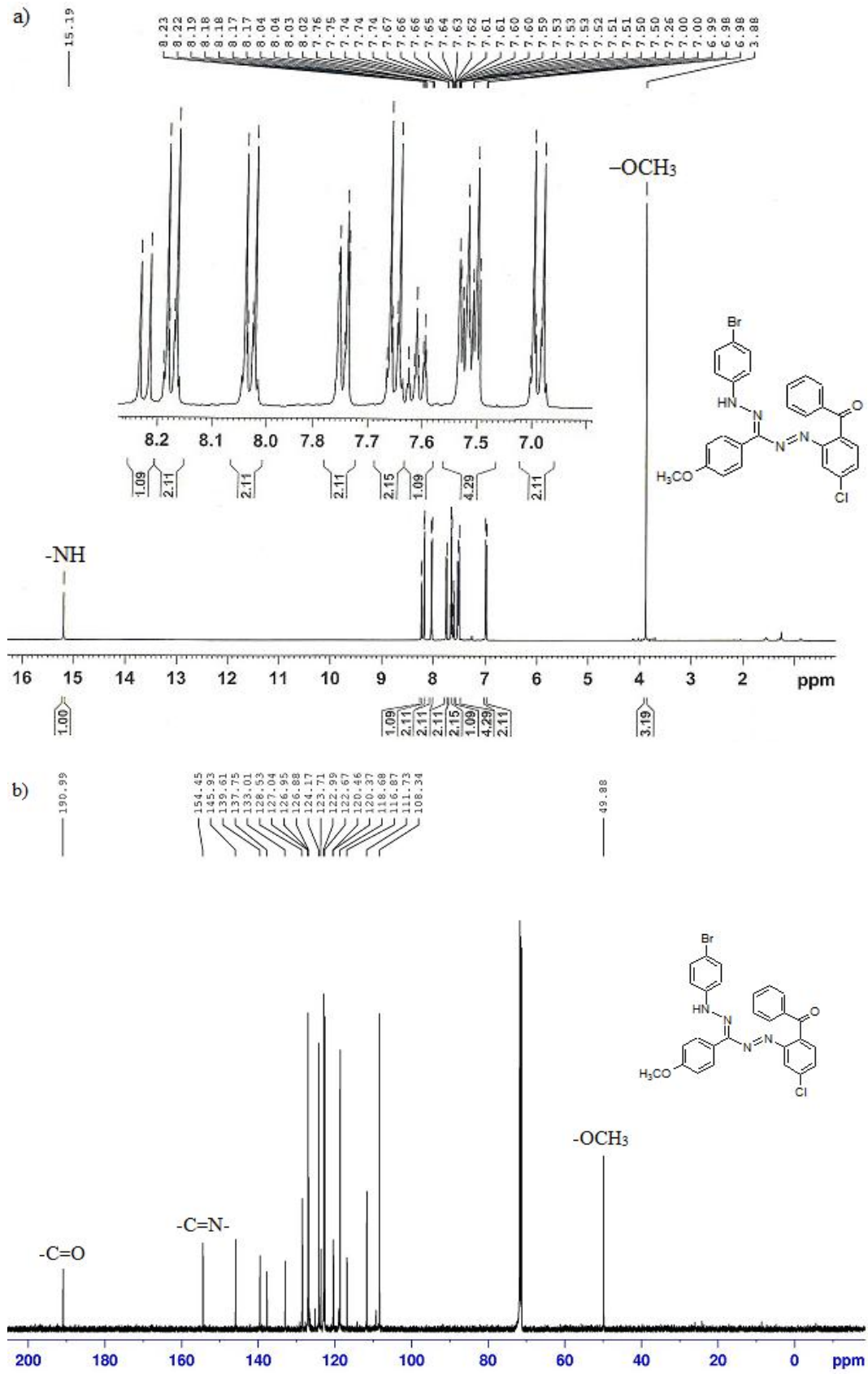
EK-24 Bileşik FB4'ün Spektrumları



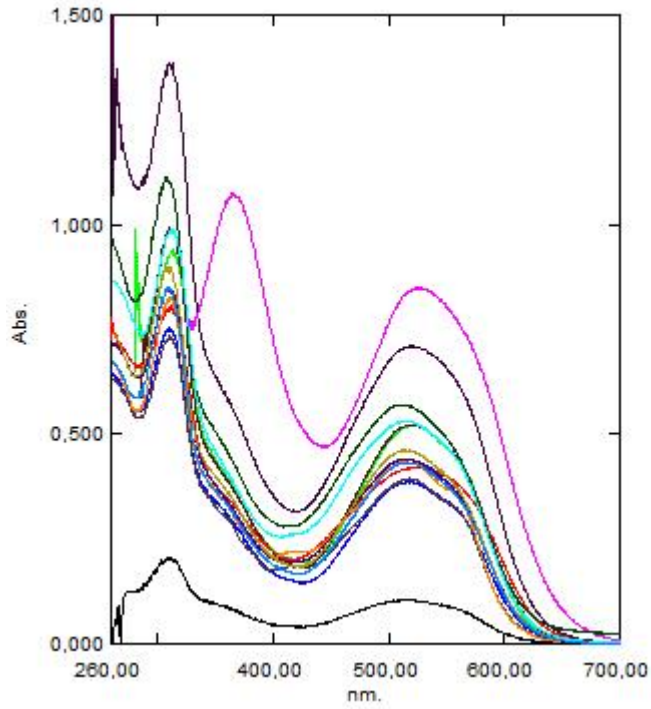
FB4 Bileşiğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



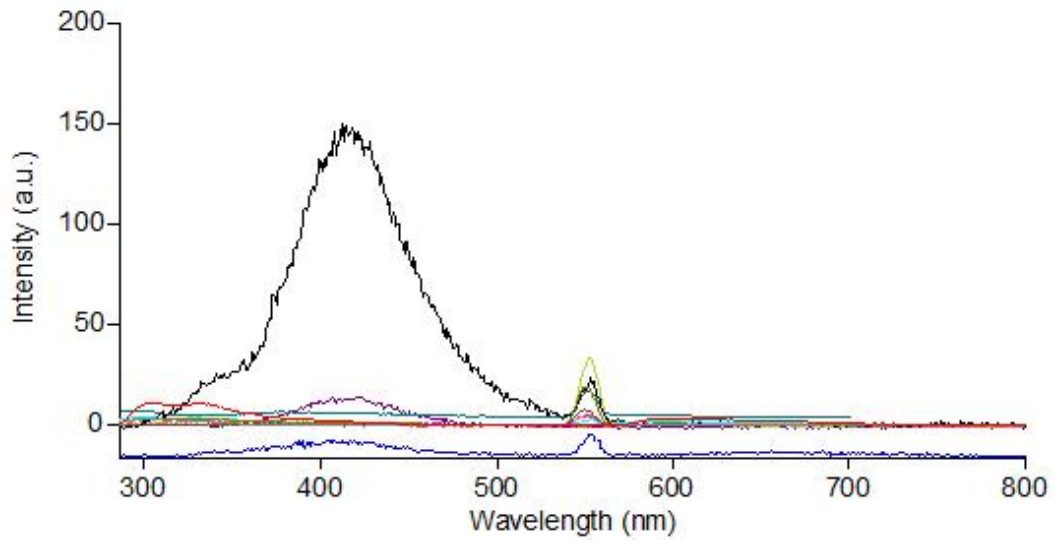
FB4 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FB4 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu(CHCl_3)

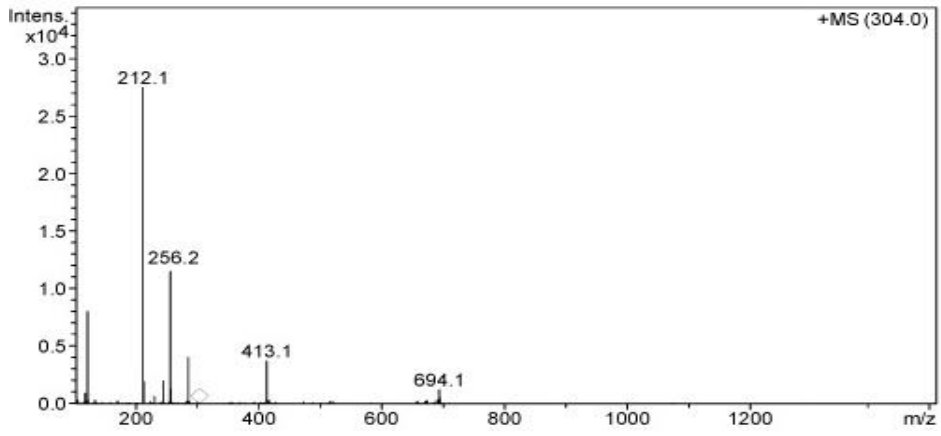
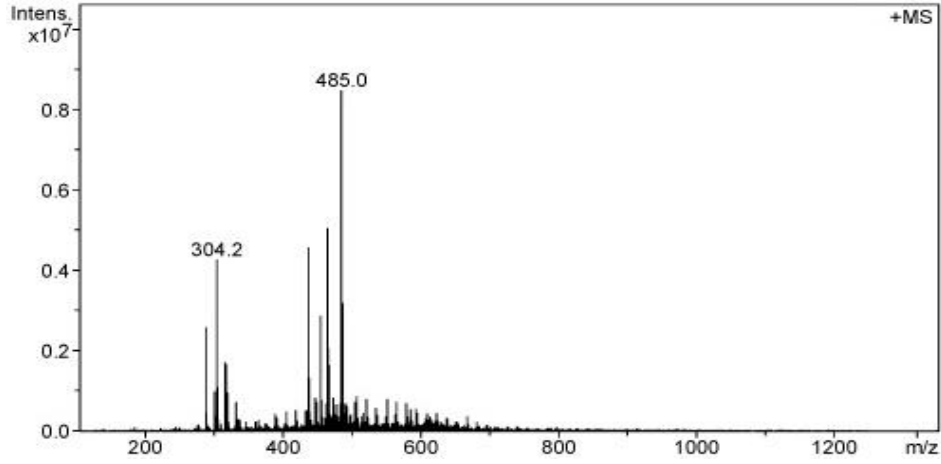


FB4 Bileşiğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

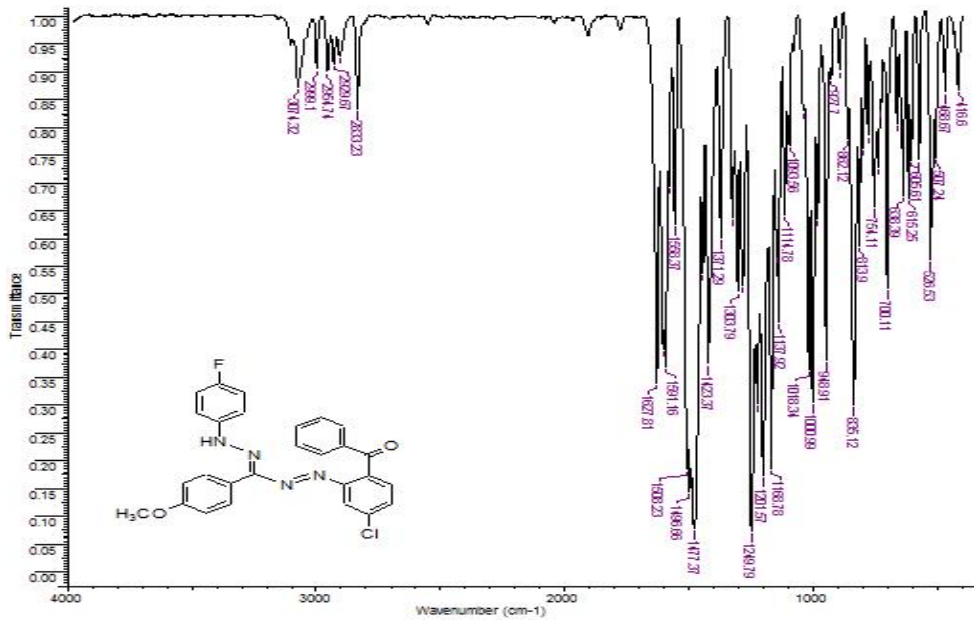


FB4 Bileşiğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

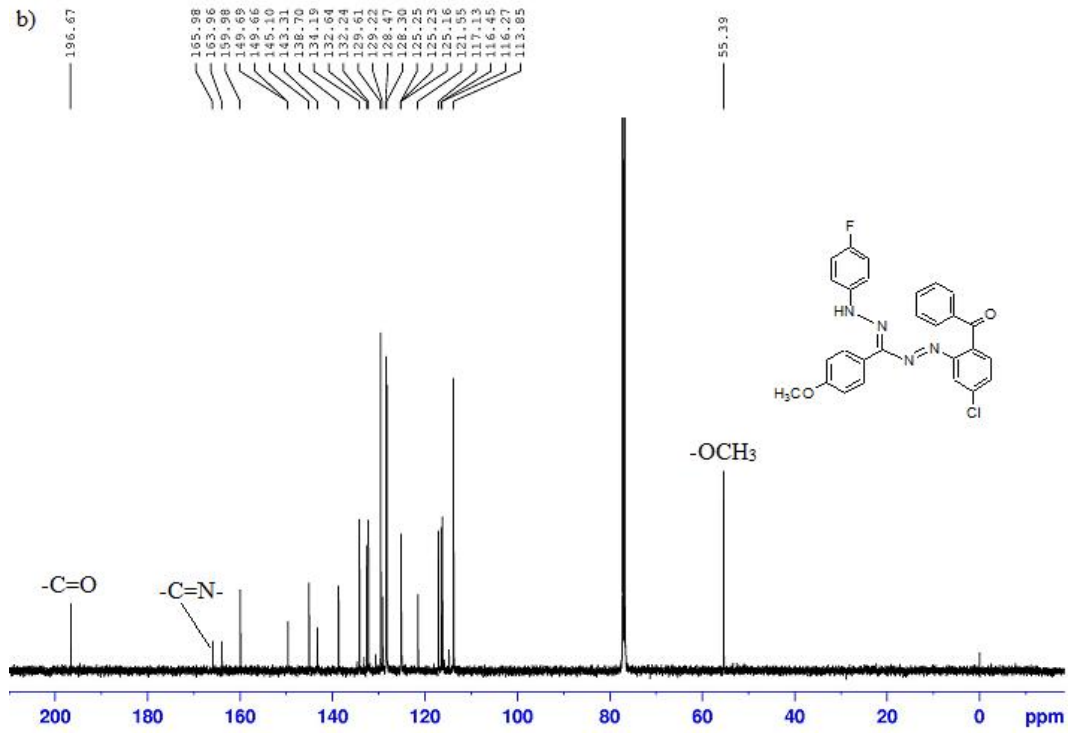
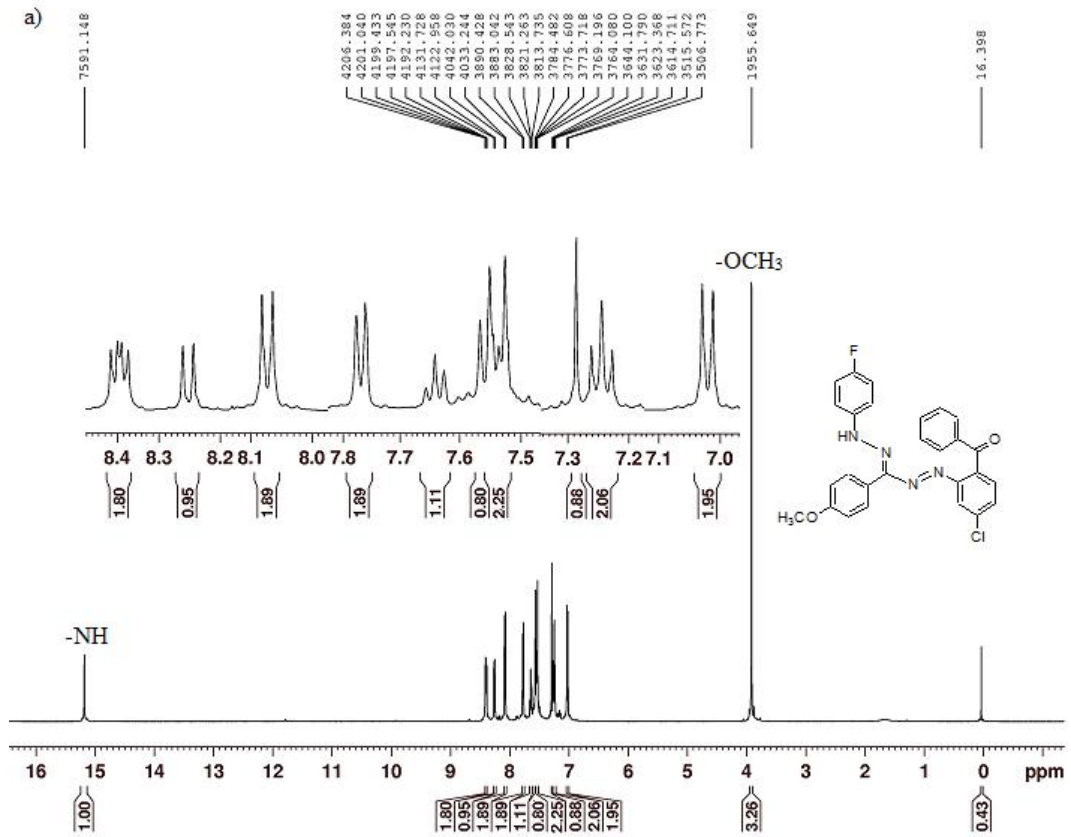
EK-25 Bileşik FB5'in Spektrumları



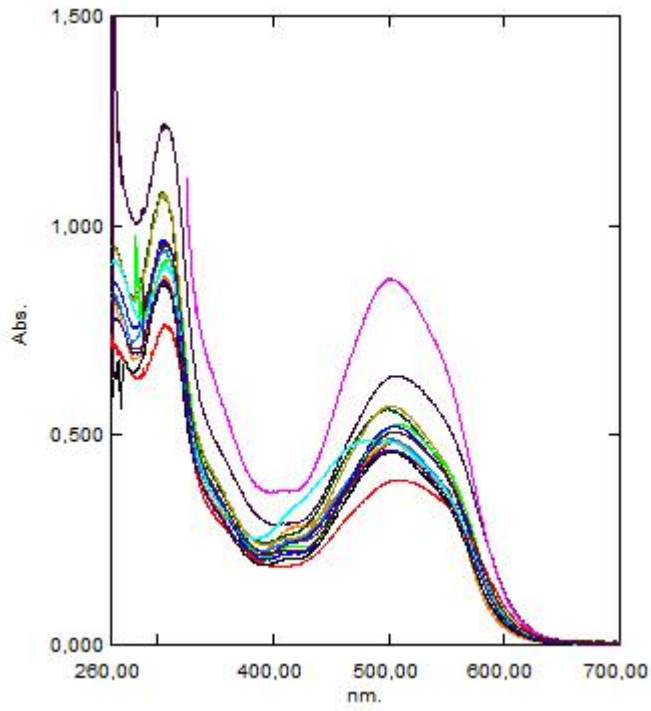
FB5 Bileşiğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



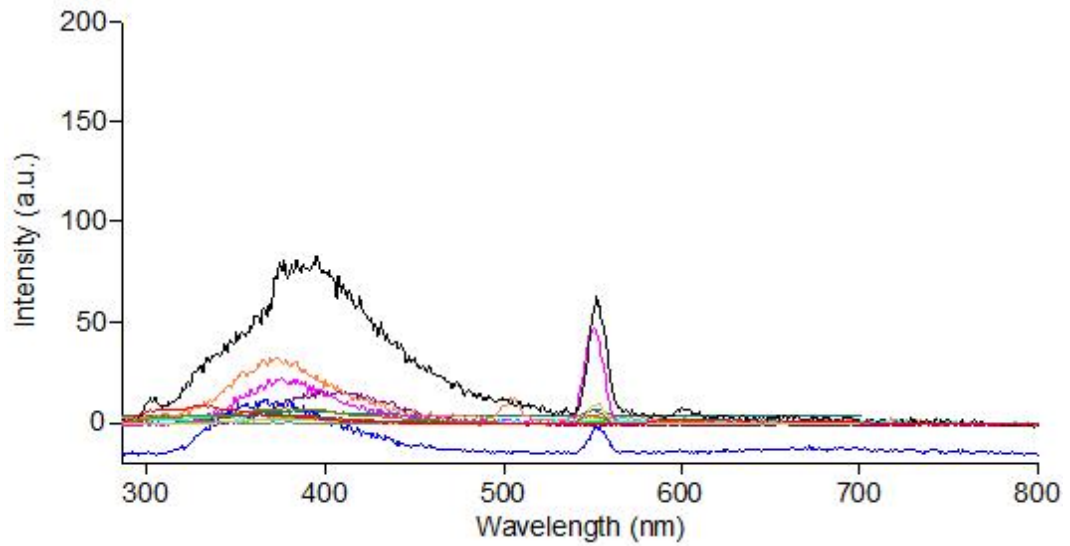
FB5 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FB5 Bileşiminin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

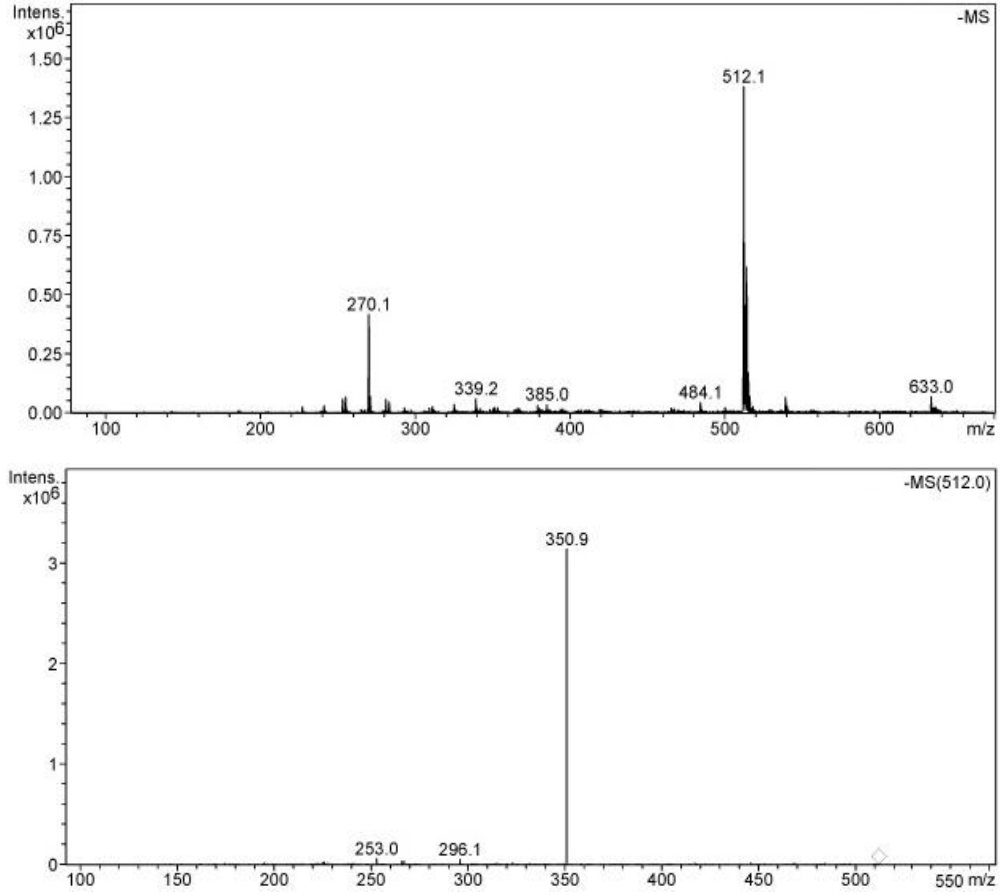


FB5 Bileşığının UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

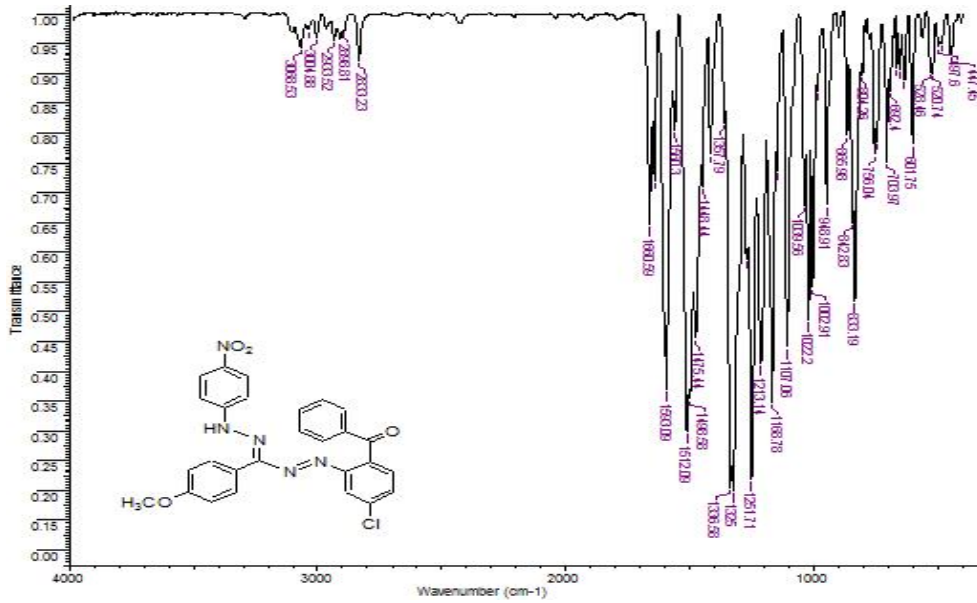


FB5 Bileşığının floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

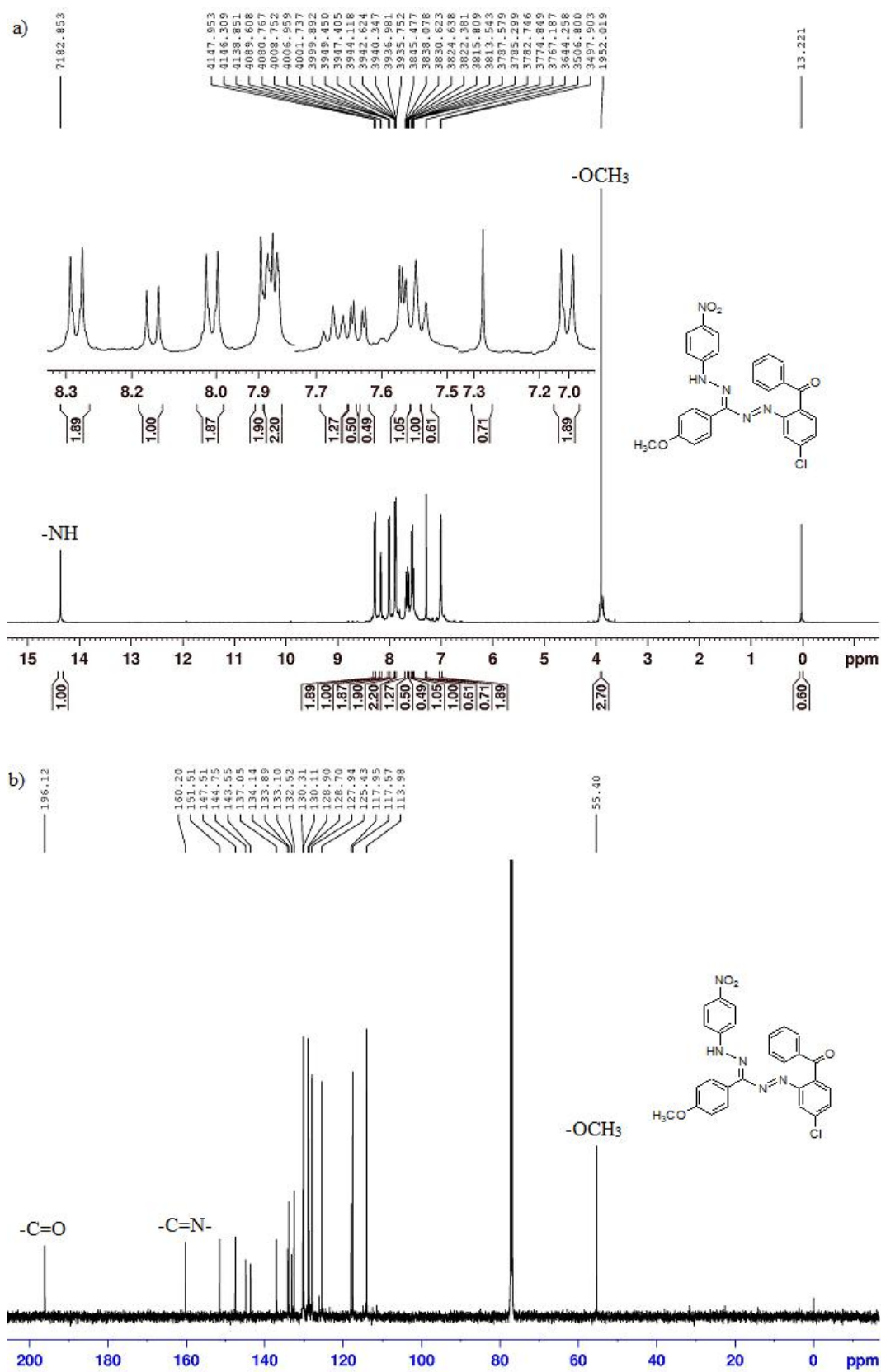
EK-26 Bileşik FB6'nın Spektrumları



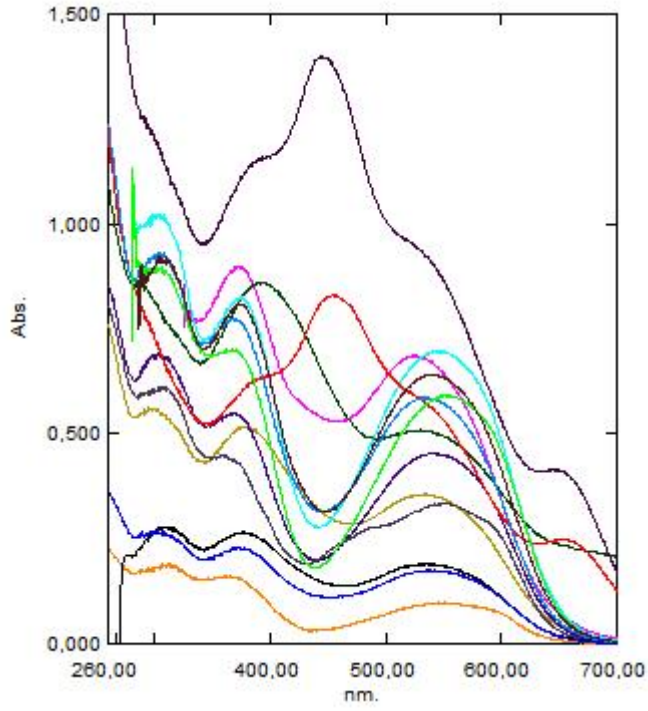
FB6 Bileşiminin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



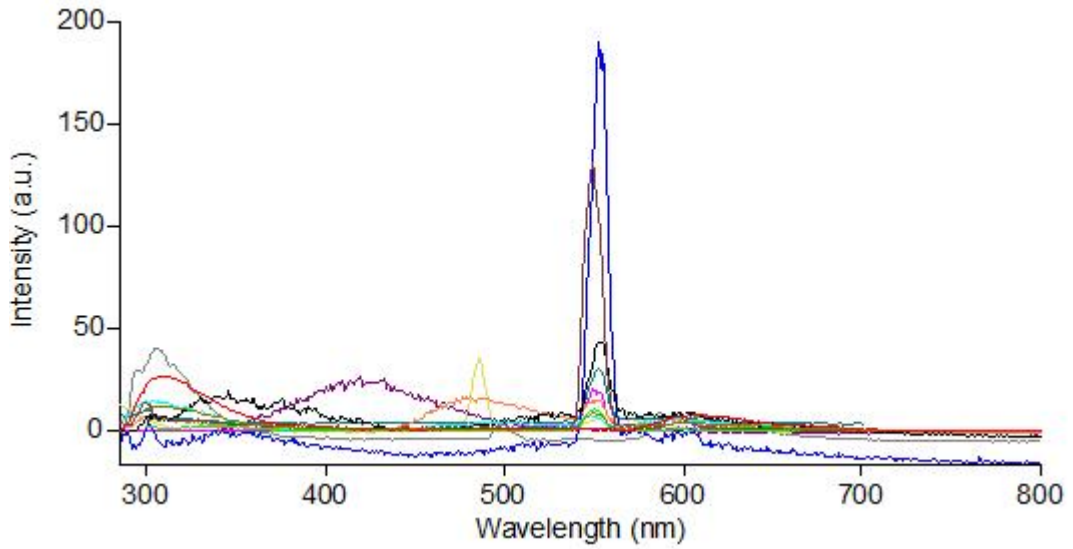
FB6 Bileşiminin FTIR spektrumu



FB6 Bileşiğinin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu

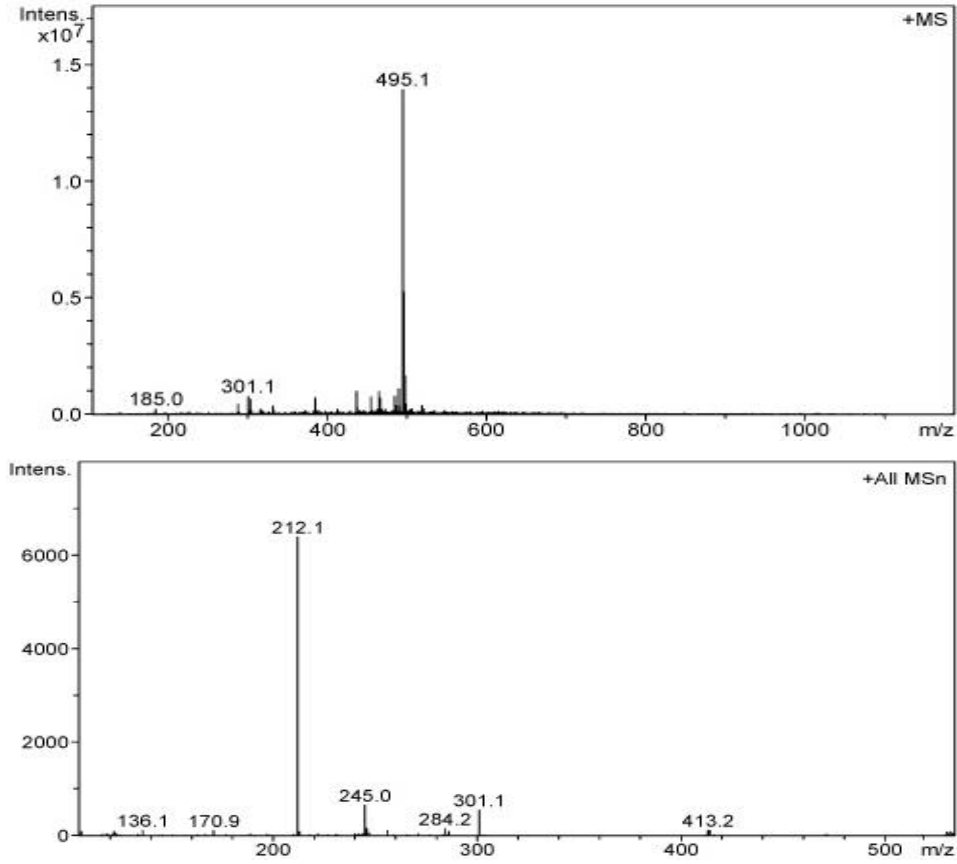


FB6 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

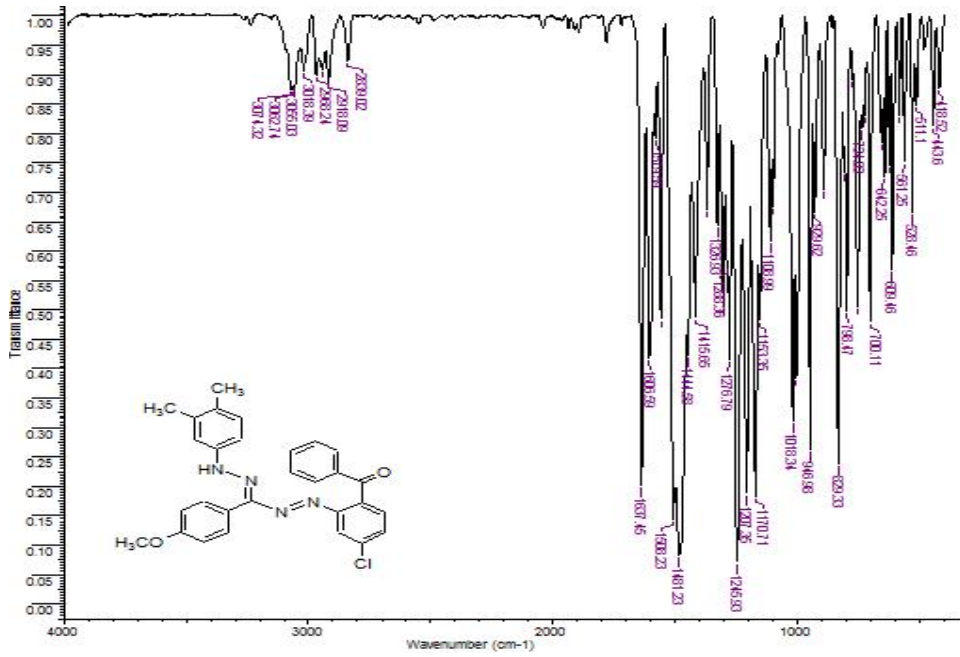


FB6 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

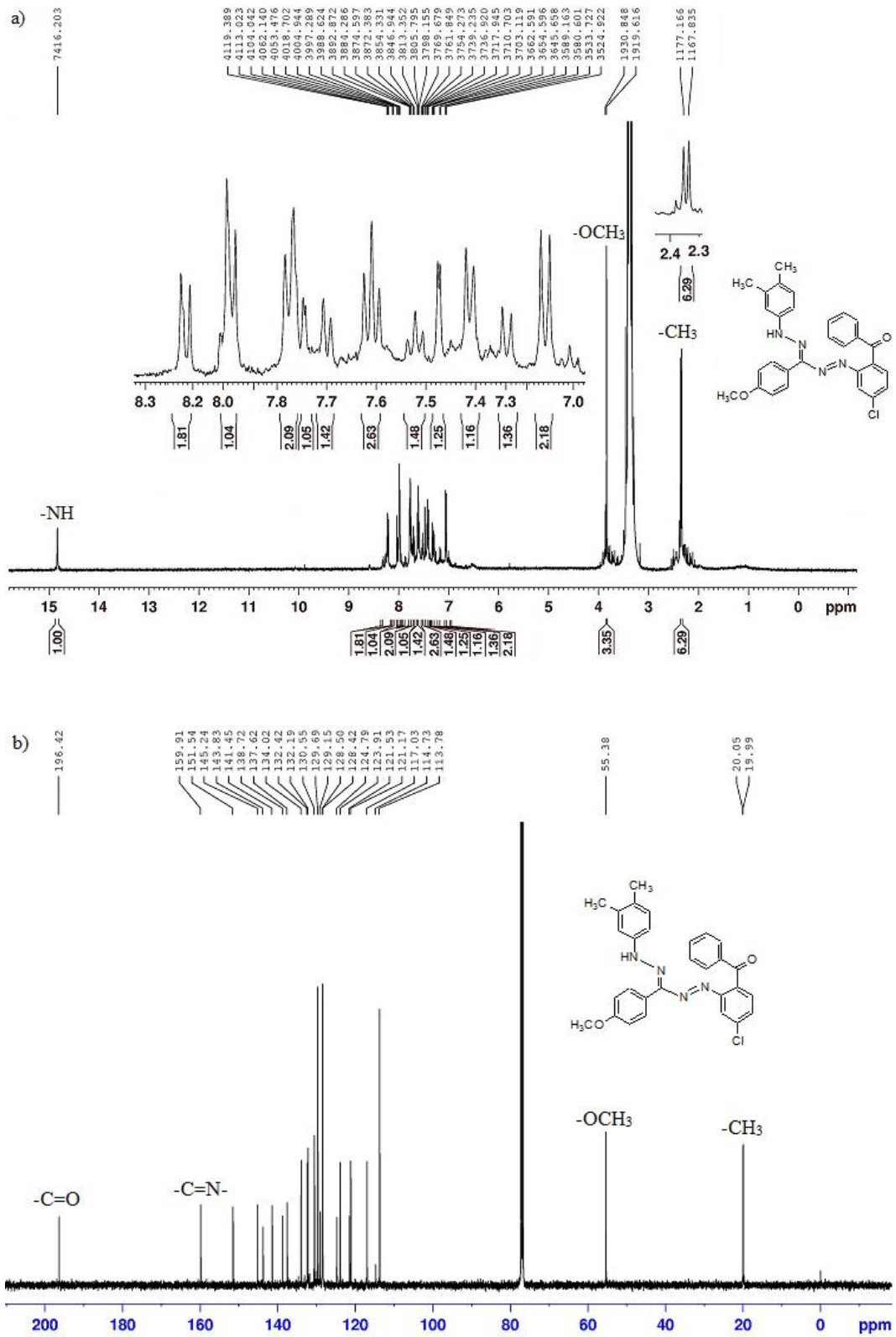
EK-27 Bileşik FB7'nin Spektrumları



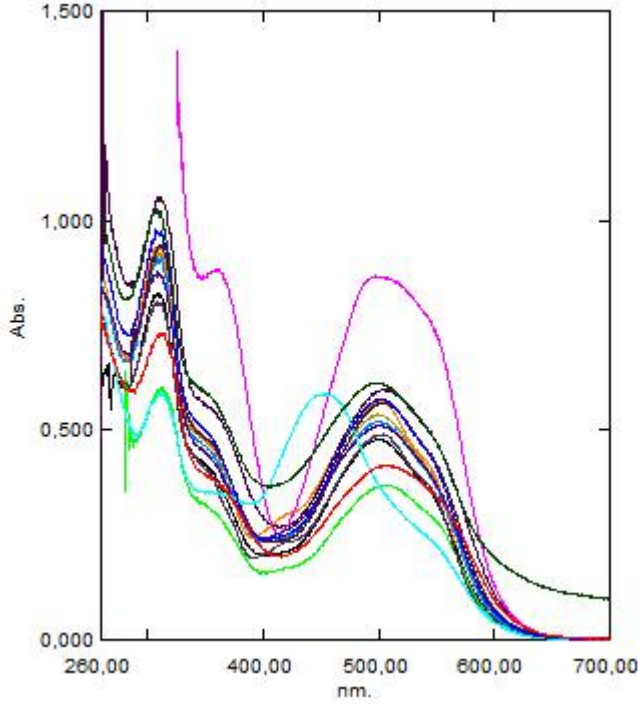
FB7 Bileşiğinin MS (+ESI) ve MS/MS (+ESI) spektrumu



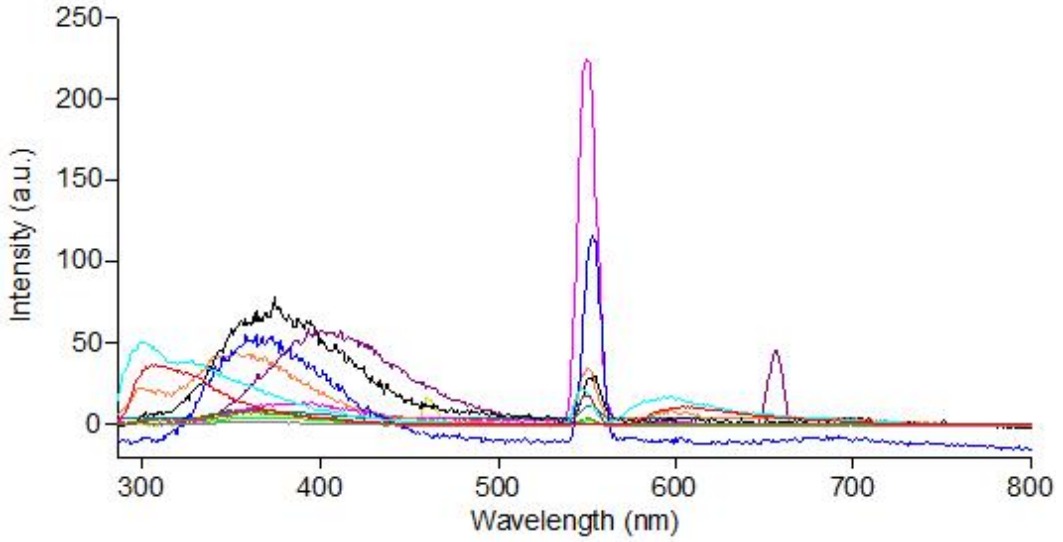
FB7 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FB7 Bileşiminin a) ¹H NMR spektrumu, b) ¹³C NMR spektrumu

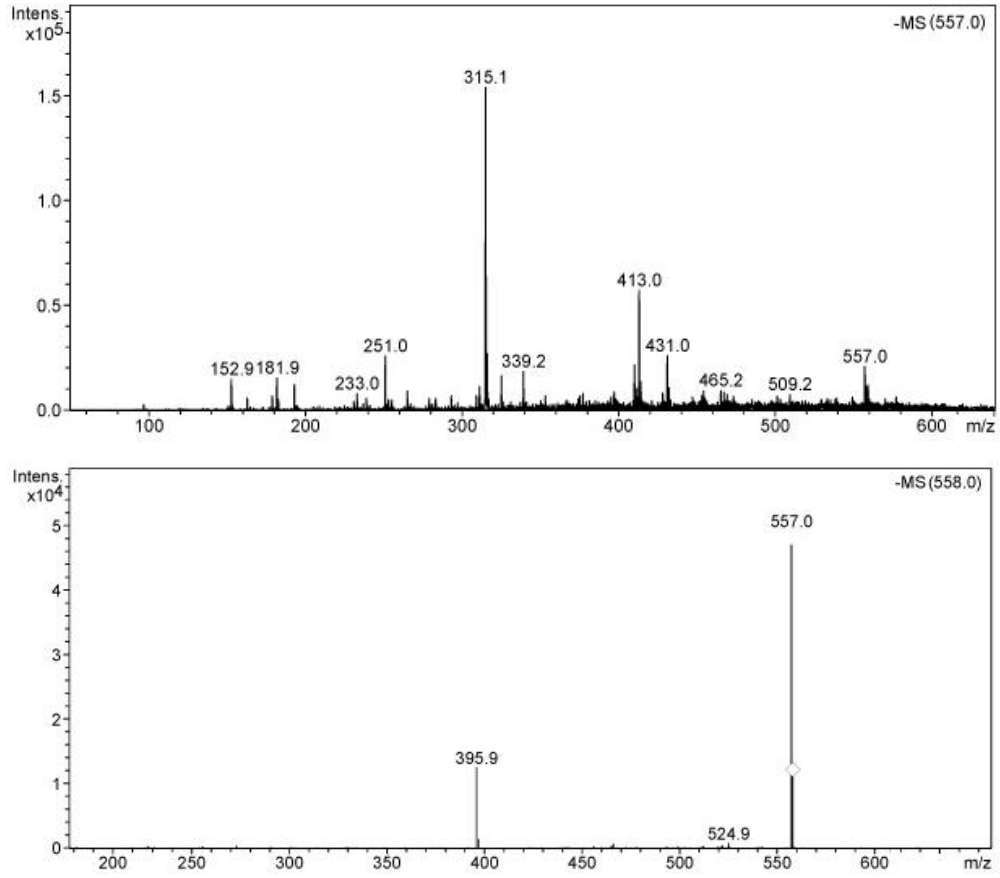


FB7 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.

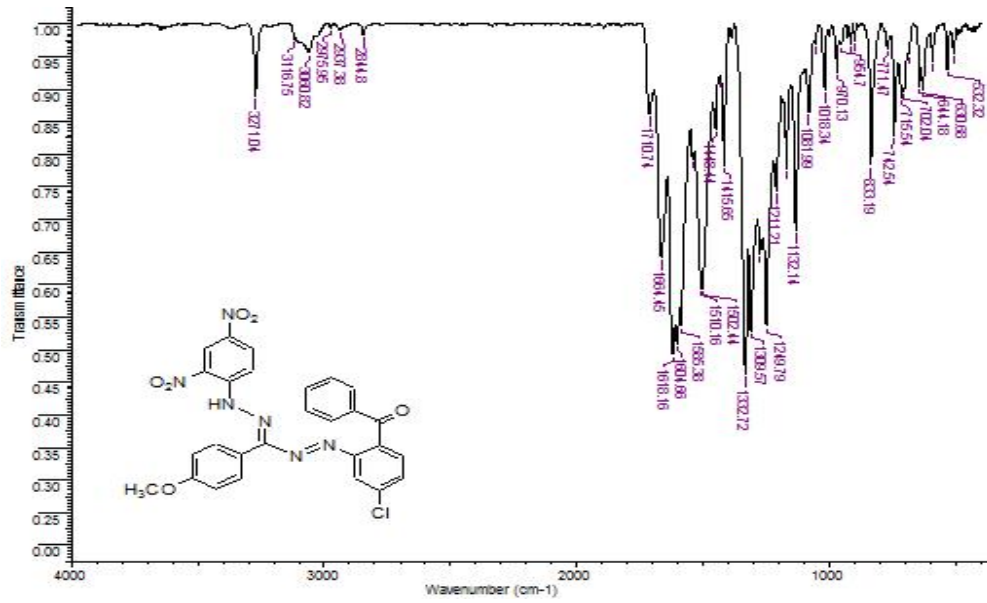


FB7 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl_3 , 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.

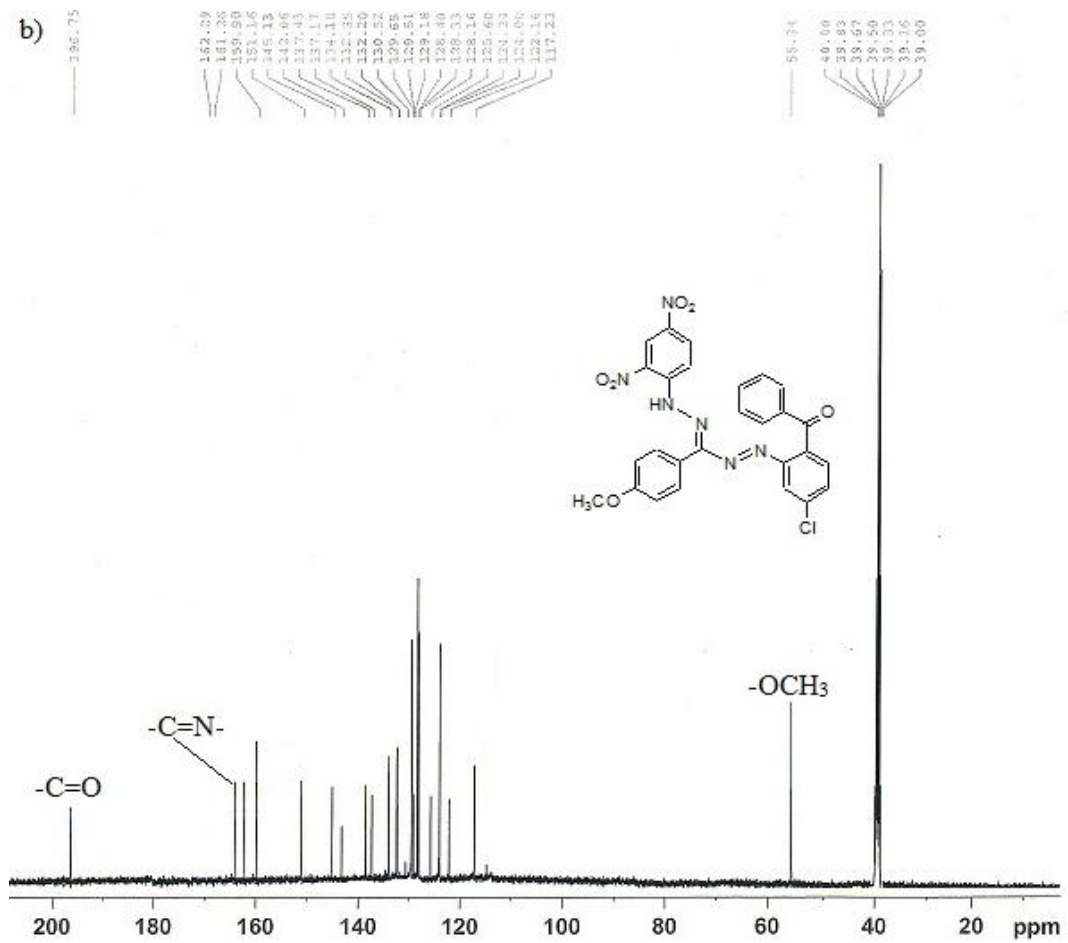
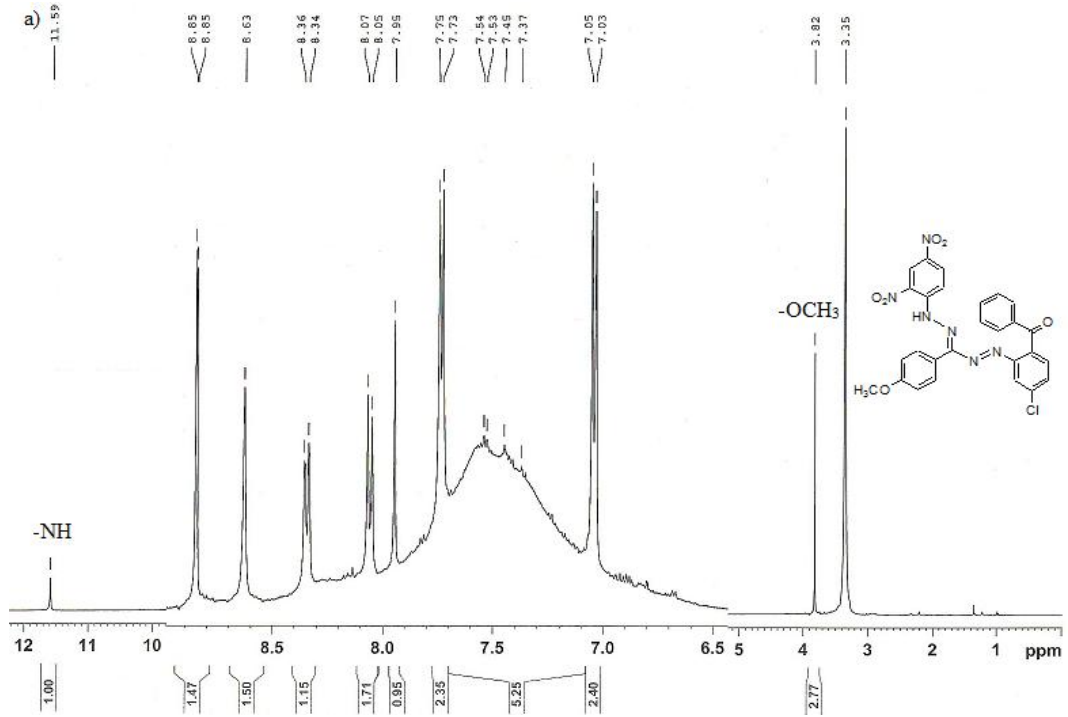
EK-28 Bileşik FB8'in Spektrumları



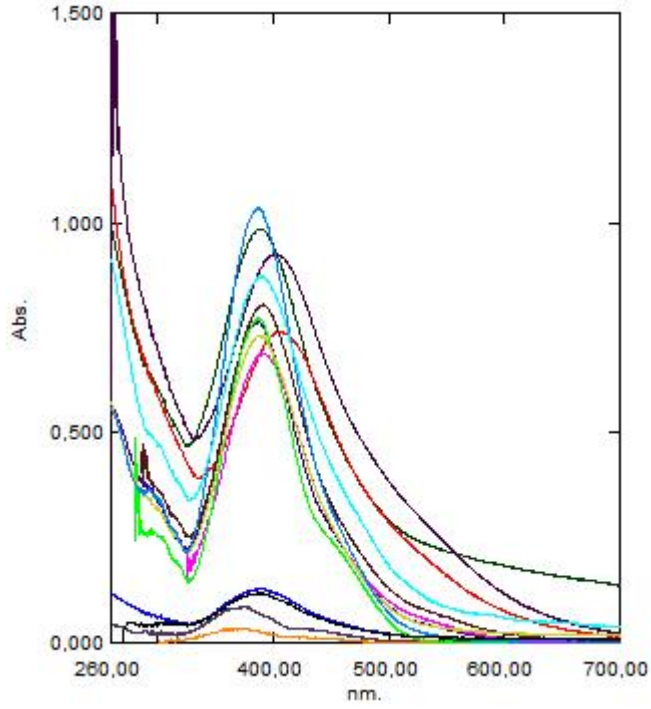
FB8 Bileşiğinin MS (-ESI) ve MS/MS (-ESI) spektrumu



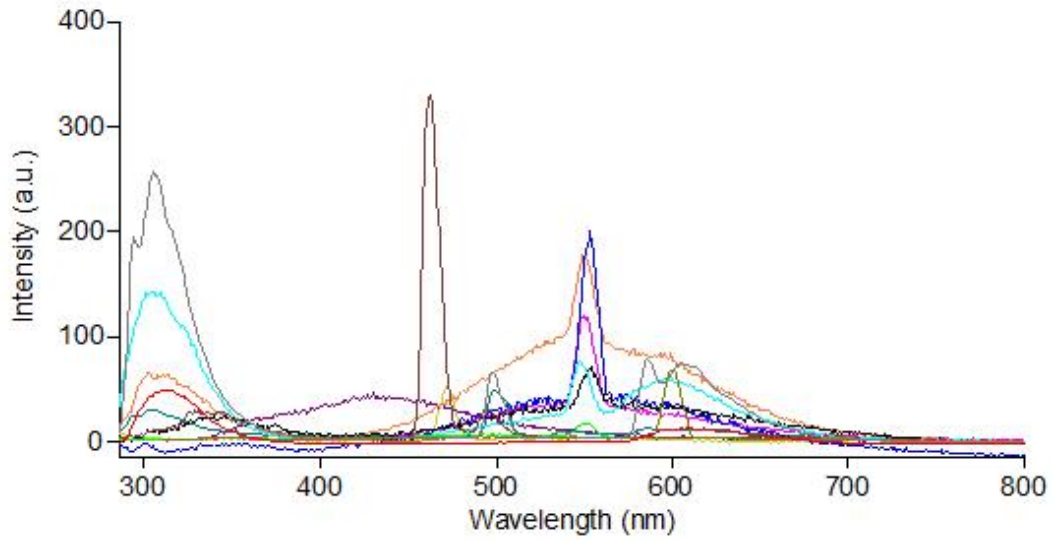
FB8 Bileşiğinin FTIR spektrumu



FB8 Bileşiminin a) ^1H NMR spektrumu, b) ^{13}C NMR spektrumu



FB8 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF ve Toluen.



FB8 Bileşğinin floresans spektrumu. 2-Propanol, Aseton, 1-Bütanol, CHCl₃, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, EtOAc, EtOH, n-Hekzan, MeOH, Sikloheksan, THF.