

**YENİ 1,3-DİSÜBSTİTÜE FORMAZAN VE BİS-
FORMAZANLARIN SENTEZİ VE YAPILARININ
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI**

**SYNTHESIS OF NEW 1,3-DISUBSTITUTED FORMAZANS
AND BIS-FORMAZANS AND INVESTIGATION OF THEIR
STRUCTURE BY USING SPECTROSCOPIC METHODS**

Ebru YILDIRIM

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....

Prof. Dr. Tahir DAŞKAPAN

Üye (Danışman) :.....

Doç. Dr. Hülya ŞENÖZ

Üye :.....

Prof. Dr. Nesrin TOKAY

Üye :.....

Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

Üye :.....

Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YENİ 1,3-DİSÜBSTİTÜE FORMAZAN VE BİS-FORMAZANLARIN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

Ebru Yıldırım

ÖZET

Formazanlar, yapılarında konjuge π bağlarının bulunması, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını kolayca verebilme, izomerleşme ve tautomerleşme gibi özellikleri nedeniyle geniş kullanım alanlarına sahip olması, kimyacılar, biyologlar ve yeni teknolojiler geliştiren araştırmacılar için ilgi çekici olmuştur. Bunun yanı sıra tıpta da birçok yeni uygulamaları gelişmektedir. Ayrıca formazanlar metal kompleks hazırlanmasında, eser element tayininde ve heterohalkalı bileşiklerin sentezinde, analitik reaktif olarak, fotokromik, termokromik materyaller olarak kullanılmaktadır.

Bis-formazanlar basit formazanlara göre daha büyük moleküllerdir. Bu durum bis-formazanlarda daha uzun bir konjügasyon sağlar dolayısıyla farklı özellikler kazandırmıştır. Çok dişli ligant özelliği, metal kompleksi oluşturmasını kolaylaştırmıştır. Sentezleri ve saflaştırılmaları basit formazanlara kıyasla daha güç olduğundan literatürde bis-formazanlarla ilgili çalışmalar daha azdır.

Bu çalışmada hazırladığımız hidrazonların fenilendiaminle tepkimesi sonucu 1-(p-aminofenil)-3-(p-sübstitüefenil)-5-fenilformazan bileşikleri ve benzidin ile tepkimesi sonucunda 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(p-sübstitüefenil)-5-fenilformazan bileşikleri elde edilmiş ve yapıları elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis ve LC-MS ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Formazan, bis formazan, spektroskopi, tetrazolyum.

Danışman: Doç.Dr. Hülya ŞENÖZ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı

SYNTHESIS OF NEW 1,3-DISUBSTITUTED FORMAZANS AND BIS-FORMAZANS AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE BY USING SPECTROSCOPIC METHODS

Ebru Yıldırım

ABSTRACT

Formazans have drawn attention of chemists, biologists and researchers that develop new Technologies because of their wide range of use due to having conjugated π bonds in their structures, their tendency to under oxidation-reduction reactions and their ability to form isomers and tautomers. Also, they are used more and more often in medicinal applications. In addition to those, formazans are used for trace element determination, to prepare metal complexes, to synthesize heterocyclic compounds (as an analytic reagent) and as a photochromic or thermochromic material.

Bis-formazans are bigger compounds than simple formazans. This leads to an extended conjugation and gives different features to bis-formazans. Being a polydentate ligand makes the complexation with metals easier. Since their synthesis and purification is harder than of simple formazans, there is less examples of bis-formazans in literature.

In this study, 1-(p-aminophenyl)-3-(p-substitutedphenyl)-5-phenylformazan compounds were obtained by reacting the prepared hydrazones with phenylenediamine. In addition to that, 1,1'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-il)bis(3-(p-substitutedphenyl)-5-phenylformazan compounds were obtained by using benzidine instead of phenylenediamine. Finally, their structure were determined via elemental analysis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis techniques and LC-MS.

Keywords: Formazan, bis-formazan, spectroscopy, tetrazolium.

Advisor: Doç.Dr.Hülya ŞENÖZ, Hacettepe University, Department of Chemistry, Organic Chemistry Section

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bana destek veren, tavsiye ve yardımlarını benden esirgemeyen, rahat bir çalışma ortamı sağlayıp güler yüz ve pozitif enerji veren hocam Sayın Doç. Dr. Hülya ŞENÖZ'e,

Ayrıca tez çalışmamda, bilgisini ve tecrübelerini her zaman benimle paylaşan ve beni daima motive eden değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Habibe TEZCAN'a,

Çalışmam boyunca manevi desteklerini esirgemeyen, kapılarını bana her zaman açık tutan, güler yüzleriyle beni daima motive eden hocalarım Sayın Prof. Dr. Nesrin TOKAY, Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU ve Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU'na,

UV-vis analizlerini gerçekleştiren hocam Sayın Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU'na,

NMR ve IR analizlerini gerçekleştiren Sayın Beray TEMELLİ ve Esin BAYRAKÇI'ya ,

Çalışmam boyunca, Organik Kimya Anabilim Dalında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Tez dönemim boyunca sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen aileme, sevgi, moral ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak, değerli varlığı, arkadaşlığı ve desteği için Ozan Gülşen'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. FORMAZANLARLA İLGİLİ GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Formazanların Yapıları.....	2
2.2. Formazanların Önemi ve Kullanım Alanları.....	4
2.3. Formazanların Sentezleri.....	8
2.3.1. Diazonyum katyonunun aril hidrazonlara kenetlenme tepkimesi.....	8
2.3.2. Diazonyum tuzlarının heteroaril bileşiklerindeki metil grupları ile kenetlenmesi.....	11
2.3.3. Heteroaril hidrazinlerin otooksidasyonu.....	11
2.3.4. Aktif metilen bileşiklerinin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi.....	12
2.3.5. Diğer metodlar.....	12
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	14
4. DENEYSEL KISIM.....	15
4.1. Genel Yöntem.....	15

4.2. Benzaldehit Benilhidrazon veya Sübstitüe-Benzaldehit Fenilhidrazon	
Sentezleri İçin Genel Yöntem.....	15
4.3. Formazan Sentezi İçin Genel Yöntem.....	16
4.4. Bis-formazan Sentezi İçin Genel Yöntem.....	19
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	23
5.1. Formazan Sentezi.....	23
5.2. Bis-Formazan Sentezi.....	30
6. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ŞEMALAR DİZİNİ

Sayfa

Şema 2.1. 1,3,5-Trifenilformazan.....	2
Şema 2.2 Formazan molekülündeki moleküler şelasyon ve tautomeri.....	3
Şema 2.3 Formazanların geometrik izomerleri.....	3
Şema 2.4. Formazan molekülünden yola çıkarak 6 üyeli heterohalkalı bileşiklerin sentezi.....	8
Şema 2.5. Diazonyum katyonunun aril hidrazonlara kenetlenme tepkimesi.....	9
Şema 2.6. Aril çekirdeğine kenetlenme.....	9
Şema 2.7. Tetrazen oluşumu.....	10
Şema 2.8. Formazan oluşumu.....	10
Şema 2.9. Hidrazon anyonunun oluşumu.....	10
Şema 2.10. Diazonyum tuzunun heteroaril bileşiğindeki metil grubu ile kenetlenmesi.....	11
Şema 2.11. Heteroaril hidrazinlerin otooksidasyonu.....	11
Şema 2.12. Aktif metilen bileşiklerinin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi.....	12
Şema 2.13. Halka kapanması ve dehidrajenasyon ile formazan oluşumu.....	13
Şema 2.14. Tetrazolyum tuzlarının indirgenmesi ile formazan oluşumu.....	13
Şema 4.1. Hidrazon sentezi için genel yöntem.....	16
Şema 5.1. Formazan sentezi için genel yöntem.....	24
Şema 5.2. <i>p</i> -Fenilendiaminin diazonyum katyonunun rezonans yapıları.....	24
Şema 5.3. Bis-formazan sentezi için genel yöntem.....	30

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Sentezlenen hidrazonların verimleri ve fiziksel özellikleri.....	16
Tablo 5.1. Formazan sentezinde kullanılan hidrazon, diamin ve (NaNO ₂ / HCl) oranları.....	24
Tablo 5.2. Bis-formazan sentezinde kullanılan hidrazon, diamin ve (NaNO ₂ / HCl) oranları.....	31

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.1. 39a molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	37
Şekil 5.2. 39a molekülünün ¹³ C NMR spektrumu.....	37
Şekil 5.3. 39a molekülünün FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 5.4. 39a bileşiğinin UV spektrumu.....	38
Şekil 5.5. 39b bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.6. 39b bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.7. 39b bileşiğinin FT--IR spektrumu.....	40
Şekil 5.8. 39b bileşiğinin UV spektrumu.....	40
Şekil 5.9. 39c bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.10. 39c bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.11. 39c bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 5.12. 39c bileşiğinin UV spektrumu.....	42
Şekil 5.13. 39d bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.14. 39d bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.15. 39d bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 5.16. 39d bileşiğinin UV spektrumu.....	44

Şekil 5.17. 39e bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	45
Şekil 5.18. 39e bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	45
Şekil 5.19. 39e bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.20. 39e bileşiğinin UV spektrumu.....	46
Şekil 5.21. 39f bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.22. 39f bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.23. 39f bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 5.24. 39f bileşiğinin UV spektrumu.....	48
Şekil 5.25. 41a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.26. 41a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.27. 41a bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 5.28. 41a bileşiğinin UV spektrumu.....	50
Şekil 5.29. 41b bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.30. 41b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.31. 41b bileşiğinin IR spektrumu.....	52
Şekil 5.32. 41b bileşiğinin UV spektrumu.....	52
Şekil 5.33. 41c bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.34. 41c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.35. 41c bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.36. 41c bileşiğinin UV spektrumu.....	54
Şekil 5.37. 41d bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	55
Şekil 5.38. 41d bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	55
Şekil 5.39. 41d bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 5.40. 41d bileşiğinin UV spektrumu.....	56
Şekil 5.41. 41e bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	57

Şekil 5.42. 41e bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.43. 41e bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 5.44. 41e bileşiğinin UV spektrumu.....	58
Şekil 5.45. 41f bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	59
Şekil 5.46. 41f bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	59
Şekil 5.47. 41f bileşiğinin FT- IR spektrumu.....	60
Şekil 5.48. 41f bileşiğinin UV spektrumu.....	60
Şekil 5.49. 41g bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.50. 41g bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.51. 41g bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 5.52. 41g bileşiğinin UV spektrumu.....	62

1. GİRİŞ

Formazanlar geniş kullanım alanlarından dolayı uzun yıllar kimyacıların dikkatini çekmiştir. 1892 yılında Pechmann ilk formazan bileşimini sentezlemiş ve tanımlamıştır. 1941 yılında Kuhn ve Jerchel formazanların biyolojik aktivitelerini keşfetmiştir. Ried ise, formazanların kimya ve biyoloji alanlarındaki önemine araştırmalarıyla katkı sağlamıştır.

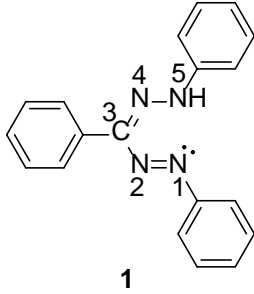
Formazanlar yükseltgendiklerinde tetrazolyum tuzlarını oluşturur, tetrazolyum tuzları da indirgenip formazanlara dönüşürler. Tetrazolyum tuzları hücreye uygulandığında, hücrenin canlılığına bağlı olarak indirgenerek formazanlara dönüşürler. Bu da formazan/tetrazolyum sistemlerinin canlılığın test ayırıcı olarak bilinmesini sağlamıştır (Tezcan, 2002). Ayrıca Formazan/tetrazolyum sistemleri günümüzde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında indikatör olarak kullanılmaktadır (Tezcan, 2002).

Formazanların başka bir önemi ise tıpta kanser ilaçlarının seçilmesinde ortaya çıkmaktadır. Formazanların aynı zamanda antiviral, anti-fertilite, anti-enflamatuar, analjezik, anti-tüberküler, anti-mikrobiyel aktivitelerine de sahip olduğu ispatlanmıştır (Mariappan, 2010). Bu özellikler sayesinde gerek kimya gerek tıp alanında formazanların kimyası önemli bir araştırma konusu olmuştur.

2. FORMAZANLARLA İLGİLİ GENEL BİLGİLER

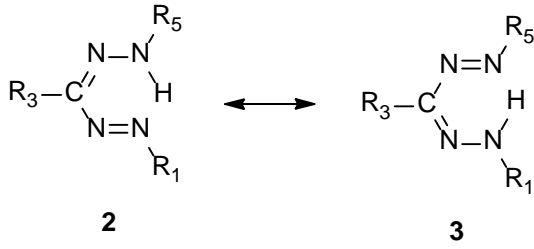
2.1. Formazanların Yapıları

Formazanlar yapılarında $\text{HN}=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ karakteristik zincir içeren bileşiklerdir. Yapıları ilk defa Bamberger ve Pechman tarafından aydınlatılmış ve formazil olarak adlandırılmışlardır (Bamberger, 1894; Pechman, 1892). Daha sonra formazan adı verilmiştir (Nineham, 1954). Buna göre $\text{HN}=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ iskeletinde 1, 3, 5 konumlarındaki hidrojenler yerine bağlanan grupların adları sırasıyla söylenip, formazan kelimesi eklenerek okunurlar. Örneğin, Şema 2.1.'deki bileşiğin, üç konumunda da fenil halkası bulunduğundan, 1,3,5-trifenilformazan (**1**) olarak adlandırılmıştır.



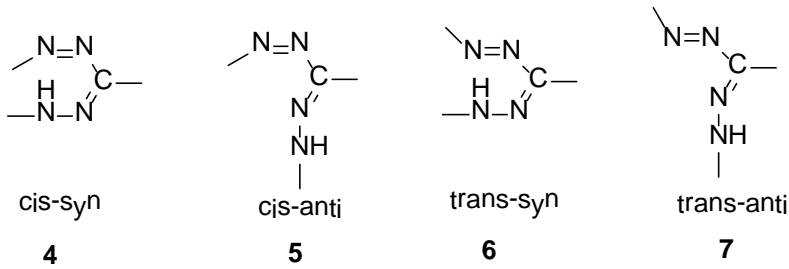
Şema 2.1. 1,3,5-Trifenilformazan

Formazan yapıları oldukça komplekstir. Formazan molekülündeki tautomerizasyon ilk olarak Pechmann tarafından ortaya atılmasına rağmen yeterince açıklanamamıştır. 1941 yılında Hunter ve Robert formazanların molekül içi hidrojen bağlarıyla şelat oluşturduğunu ve tautomerleşerek iki rezonans yapı oluşturduğunu savunmuşlardır. Bu çalışmaya göre, formazan iskeletindeki bir numaralı azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ve beş numaralı azota bağlı hidrojen atomu molekül içi hidrojen bağı oluşturarak, yapının şelatlaşmasını sağlar. Oluşan halkadaki konjugasyondan dolayı bu bileşikler tautomeri gösterirler. Şema 2.2.'de formazan molekülünün rezonans yapıları görülmektedir. Tautomeri nedeniyle molekülde simetri bulunur.



Şema 2.2. Formazan molekülündeki moleküler şelasyon ve tautomeri

Formazanlar ışığa duyarlıdır. Bazı formazanlar güneş ışığında kırmızıdan sarıya dönüşürler. Karanlıkta ise tersi olur. Maddede görülen bu değişim, geometrik izomeriden kaynaklanır ve izomerik yapılar arasında halkasal bir dönüşüm gerçekleşebilir (McConnachie, 1975; Katritzky, 1995; Yüksel, 1981). Formazanlar yapılarındaki C=N bağının syn-anti ve N=N bağının cis-trans özelliklerinden dolayı, cis-anti, cis-syn, trans-anti, trans-syn olmak üzere dört tane geometrik izomere sahiptir (Hausser, 1949; Lewis, 1983). Bu geometrik izomerlerden cis-anti (**5**) ve trans-anti (**7**) yapısındaki N-H bağının konumundan dolayı, cis-syn izomeri (**4**) sterik engelden dolayı şelat yapı göstermezken, trans-syn izomer yapısı (**6**) şelat yapı gösterir (Şema 2.3.). Şelat yapıya sahip formazanlar kırmızı formazan olarak adlandırılırken, şelat yapı göstermeyen formazanlar sarı formazan olarak isimlendirilir.



Şema 2.3. Formazanların geometrik izomerleri

Formazanların en önemli özelliklerinden biri renkli oluşlarıdır. Yapılarındaki konjuge π bağları ve ortaklanmamış elektron çiftlerinin $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişleri renkli bileşikler olmalarını sağlar. Halkadaki sübstitüentlerin konumuna ve türüne bağlı

olarak, kiraz kırmızısından mora kadar değişen parlak güzel renkli bileşik olmaları ilk boyar madde olarak kullanılmalarını sağlamıştır ve spektral özellikleri önem kazanmıştır. İlk formazan sentezlerinde yapı tayin etmede IR ve UV-vis kullanılmıştır. Renkli madde olmalarının yanı sıra sübstitüente bağlı olarak değişen dalga boylarından dolayı UV-vis çalışmaları hala önemlidir. Günümüzde IR ve UV-vis spektroskopileri yanında NMR ve X-ışınları çalışmaları da yapı tayininde önem kazanmıştır. Formazanların UV-vis spektrumlarında dikkat çeken bantlar N=N bağındaki $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan 400-600 nm arasında değişen absorpsiyon bantlarıdır (Sherif, 1997). IR spektrumlarında formazanların karakteristik N-H pikleri önemlidir. N-H protonlarının molekül içi hidrojen bağı ile şelat yapı oluşturmaları, bu pikin düşük şiddette görülmesine ve yaklaşık 3000-3100 cm^{-1} civarında ortaya çıkmasına neden olur. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde formazanların belirleyici pikinin yine N-H protonu olduğunu görürüz. Molekül içi hidrojen bağına katılan N-H protonu δ 16 gibi düşük alanlara kaymaktadır (Lewis, 1983; Tezcan, 2003; Schiele, 1964; Tezcan, 2002; Tezcan,1989; Tezcan, 2008; Şenöz, 2012) .

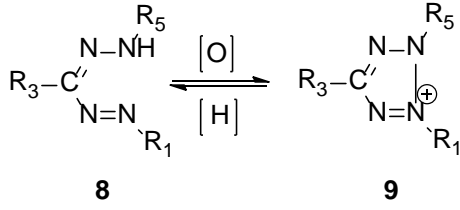
Formazanlar genel olarak suda çözünmezler, ancak üç fenil halkasında polar sübstitüentlerin bağlı olduğu formazanlar suda bir ölçüde çözünebilirler. Daha çok metanol, etanol, propanol gibi alkoller, dioksan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, diklormetan, kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilirler, çoğu kez çözücü karışımı kullanmak gerekebilir.

2.2. Formazanların Önemi ve Kullanım Alanları

Formazanlar, yapılarındaki sübstitüentlere bağlı olarak, kiraz kırmızısından mora kadar giden, parlak renkleri olan bileşiklerdir. Bundan dolayı, başlarda boya olarak kullanılmasına rağmen, pahalıya mal edildiklerinden günümüzde ancak özel amaçlar için boyar madde olarak kullanılabilmişlerdir.

Formazanlar yükseltgendiklerinde, renksiz tetrazolyum tuzlarını oluştururlar. Formazanların yükseltgenmesi ilk kez 1944 yılında Jerchel ve Möhle tarafından çalışılmış ve formazanların **(8)** ancak kuvvetli yükseltgenlerle

yükseltgenebileceğini, oluşan tetrazolyum tuzlarının (9) her koşulda kolayca formazana (8) indirgenebileceğini yani,



tepkimesinin tersinir olduğu gözlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayı formazanların yükseltgenmesi ile elde edilen tetrazolyum tuzları çeşitli hayvan ve bitki dokularına (kalp, böbrek ciğer, beyin, mide, ayçiçeği vb) uygulanmış, hücrede enzimler tarafından indirgenerek kırmızı renkli formazana dönüştüğü gözlenmiştir. Oluşan formazanın derişiminden hücredeki canlılık oranı saptanmıştır. Bu özelliğine dayanarak tıpta, beyin, karaciğer, rahim gibi dokularda tümör olup olmadığının, tümörlerin kötü huylu olup olmadığının belirlenmesinde, hatta HIV virüsünün saptanmasında başarıyla kullanılmıştır. Son zamanlarda aynı özelliğe dayalı olarak farmakolojide kanser ilaçlarının değerlendirilmesinde, yani hangi hastaya hangi ilacın etkili olacağını belirlenmesinde denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Tezcan, 2002). Bu nedenle formazanlar, canlılığı test eden test ayırıcı olarak literatüre geçmiştir (Tezcan, 2003; Athinson, 1950; Smith, 1951; Mattson,1947). Ayrıca süt örneklerinde Brucella Ring Testinde başarıyla uygulanmıştır (Wood, 1950).

Basit formazanların test ayırıcı olarak kullanımında az miktarlar için soluk renkli olmaları ve görülmelerinin zor olması nedeni ile bis formazanlar sentezlenmiştir (Seligman, 1951). Ancak bis formazanların toksisitesi formazanlara göre 10 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu konuda bugün de araştırmalar yapılmakta, insan dokularında kanser teşhisinde, kanser ilaçlarının kişiye göre seçiminde spermlerin saklanma veya naklinde ne kadarının yaşayabildiğinin saptanması gibi hayati önemi olan uygulamaları çalışılmaktadır (Wan, 1994; Plumb, 1989; Aziz, 2006) .

Yukarıda bahsedilenlerden anlaşılacağı gibi, canlılığı test etme özelliği, formazanların spektral özelliklerinin yanı sıra yükseltgenerek dokuya verilmesi ve dokuda canlı hücrelerdeki enzimler tarafından indirgenmesi esasına

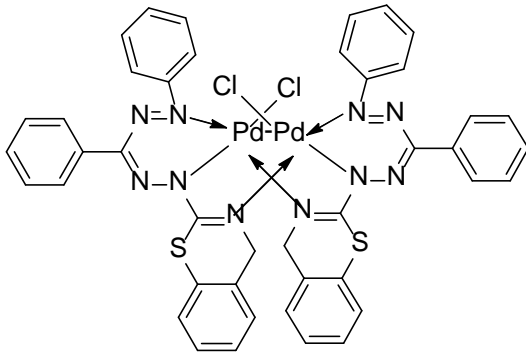
dayanmaktadır. Bundan dolayı formazanların elektrokimyasal önem kazanmaktadır. Bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır. Tetrazolyum tuzlarının, formazana indirgenmesinde ilk basamakta bir elektron alınıp, formazan radikali, bundan da mono ve diformazan olduğu açıklanmıştır (Tezcan, 2008). Başka bir çalışmada ise, formazanların tek bir basamakta iki elektron ve bir proton vererek tetrazolyum katyonuna dönüştüğü (Abou-Elenien, 1994), diğer bir çalışmada da, tetrazolyum tuzunun formazana süperoksit iyonları ile indirgenmesinde (ki, süperoksit vücutta birçok hastalığa ve yaşlanmaya sebep olur) önce bir elektron, sonra değişik potansiyelde bir elektron bir proton daha vererek, iki kademede indirgenebileceği açıklanmıştır (Oritani, 2004).

Formazanların anti-viral, anti-mikrobiyal, anti-enflamatuar, analjezik, anti-fungal, anti-kanser, anti-HIV aktivitelerinden dolayı önemli medikal uygulamaları vardır. Daha birçok formazanın, anti-fertilite, anti-parkinson ve anti-konvülsan aktivitelerine sahip olması beklenmektedir. Formazanların antiviral aktiviteleri bitkiler ve hayvanlar üzerinde olumlu sonuç vermiştir (Mariappan, 2010).

Geniş kapsamlı kullanım alanı nedeniyle metal-formazan kompleksleri konusunda yapılan çalışmalara literatürde çok rastlanmaktadır. Formazanlar çok dişli ligant özelliklerinden dolayı, metalleri kolayca bağlayabilirler. 1941 yılında Hunter ve Roberts tarafından ilk nikel-formazan kompleksinin sentezlenmesinden sonra pek çok nikel-formazan kompleksi sentezlenmiştir (Hunter, 1941). Uchiumi ve Tanaka'nın 1991 yılındaki çalışmasında piridilformazan türevleri sentezlenmiş ve Zn kompleksleri çalışılmıştır. Sübstitüe 1,3,5-trifenilformazanın iki değerlikli Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerinin IR, PMR ve TG çalışmaları Kawamura ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Kawamura, 1993). Ayrıca Issa ve arkadaşları da benzer çalışmalar yapmışlardır (Issa, 1993). Fe ve Mn formazan komplekslerinin kristal yapısı ve magnetik özellikleri Brown ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Brown, 1998). Szymczyk ve arkadaşları tarafından 1,5-diaril-3-siyanoformazanların Fe, Co ve Cr kompleksleri yapılmış ve spektral özellikleri incelenmiştir. Bu kompleksten elde edilen boya ile yün ve poliamid kumaşların boyanması üzerine çalışmalar yapılmış ve metal olarak Co veya Cr yerine Fe ile olan kompleksin daha çevreyle dost olduğu gösterilmiştir (Czajkowski, 1999; Szymczyk, 2000). 2008 yılında Tezcan ve arkadaşları tarafından 1,3-disübstitüe

difenil 5-fenil formazan-Ni kompleksleri sentezlenerek yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis ve LC-MS ve elemen analizi ile açıklanmıştır (Tezcan, 2008; Tezcan, 2008, Tezcan, 2008).

Lipunova ve arkadaşları 2009 yılında 1-aryl-5-benzazolil- ve 1,5-dibenzimidazolilformazanların Pd(II) komplekslerini **(10)** sentezlemişlerdir (Lipunova, 2009).

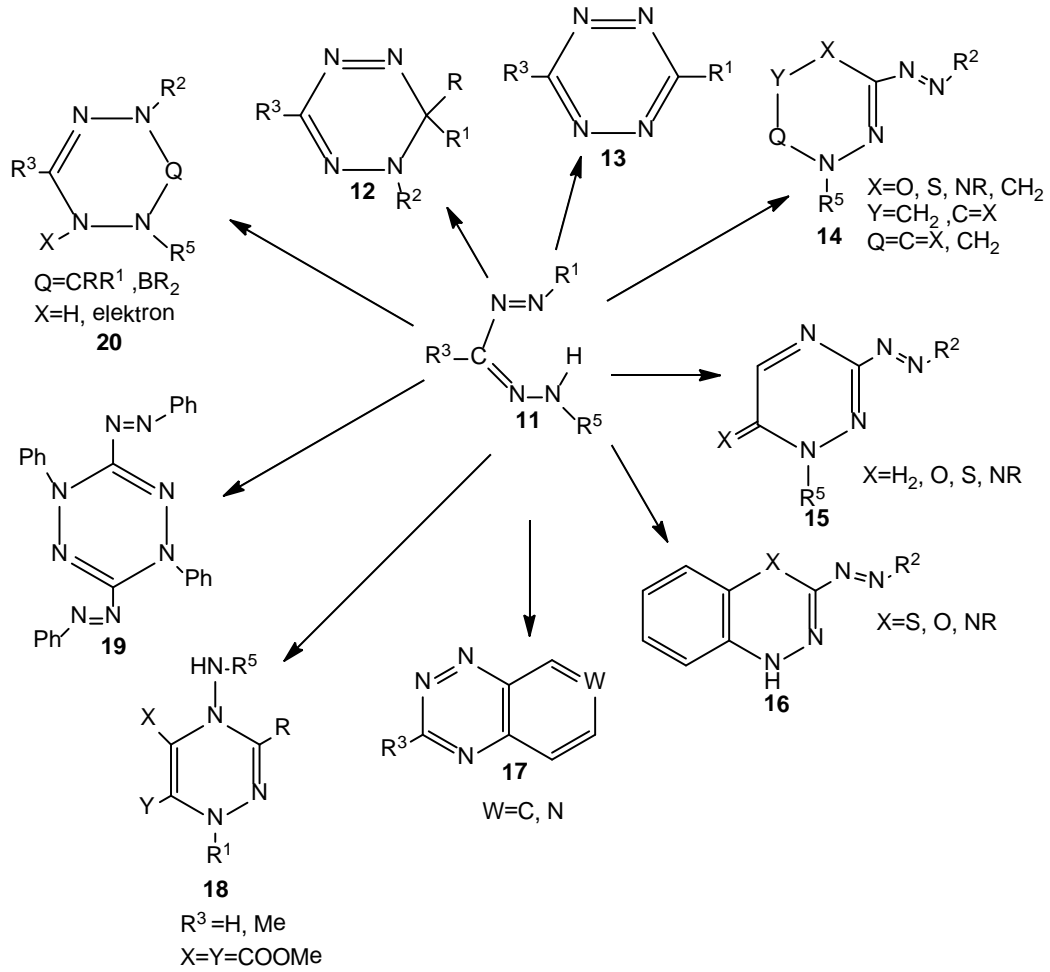


10

Zaidman ve arkadaşları, 2011 yılında yaptıkları çalışmada ise bis-formazanın nikel kompleksini elde etmişlerdir (Zaidman, 2011).

Formazanların kompleks oluşturabilme özellikleri, analitik reaktif olarak kullanımlarını sağlamıştır. 1989 yılında Uchiumi ve Kawase'nin bu konuda yaptığı çalışmada, formazanlardan reçine elde edilmiş ve elde edilen formazan reçineleri, suda eser element tayin etmede kullanılmıştır (Uchiumi, 1989).

Formazanlar değişik heterohalkalı bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak da önemlidir. Literatürde bu tür sentezlere çok fazla rastlanmamaktadır. Buzykin 2010 yılında yayınladığı tarama yazısında formazanların heterohalkalaşma tepkimesi sonucunda iki, üç ya da dört azot içeren altı-üyelik heterohalkalı bileşiklerin sentezini detaylı bir şekilde incelemiştir (Şema 2.4.) (Buzykin, 2010).



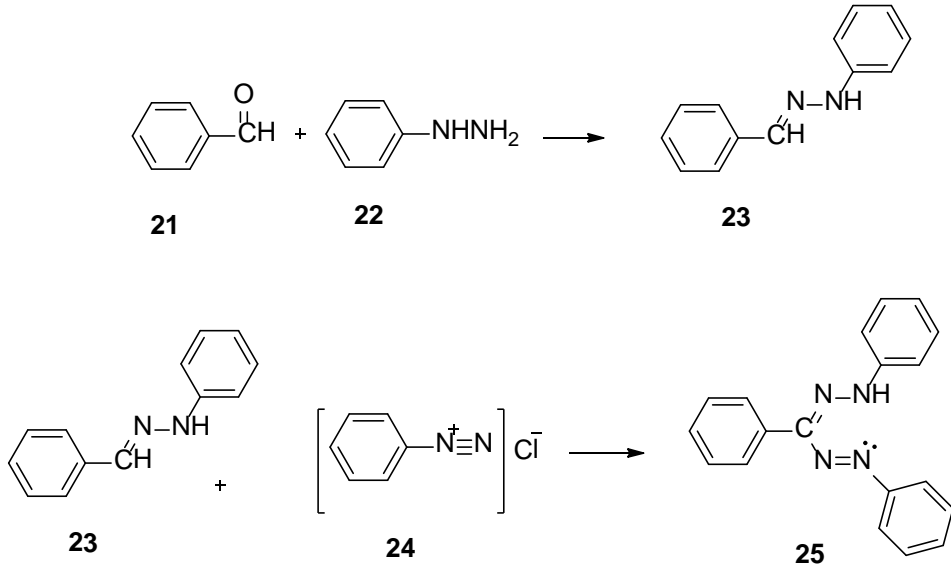
Şema 2.4. Formazan molekülünden yola çıkarak altı üyeli heterohalkalı bileşiklerin sentezi

2.3. Formazanların Sentezleri

2.3.1. Diazonyum Katyonunun Aril Hidrazonlarla Kenetlenme Tepkimesi ile

Formazan Sentezi

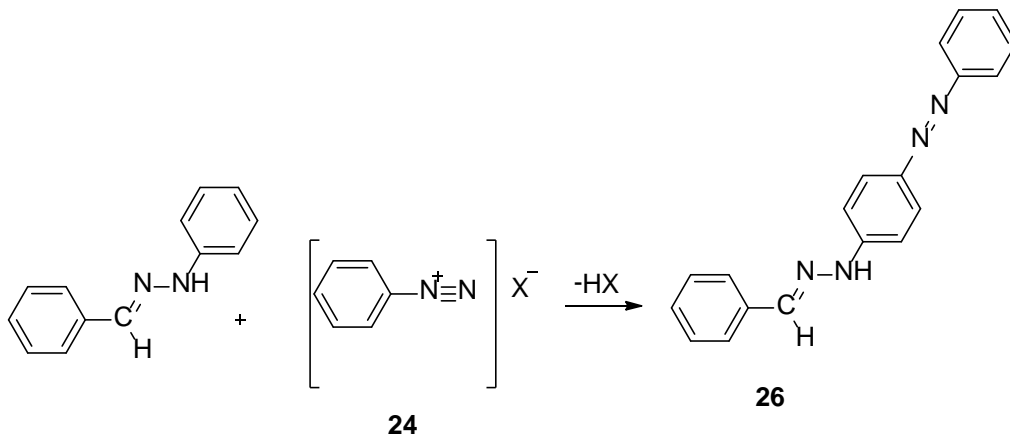
Aromatik aldehytlerin **(21)**, fenil hidrazin **(22)** ile kondenzasyonu sonucu oluşan hidrazonların **(23)** aromatik aminlerin diazolanmasından elde edilen diazonyum katyonu **(24)** ile kenetlenmesinden elde edilirler (Kuhn, 1941). Başlangıç maddelerinin kolay bulunabilir olması, aynı zamanda "simetrik" ve "asimetrik" formazan sentezine izin vermesinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Bu metoda Ried metodu da denir (Ried, 1952). Çalışmamızda bu yol kullanılmıştır (Şema 2.5.).



Şema 2.5. Diazonyum katyonunun aril hidrazonlarla kenetlenme tepkimesi

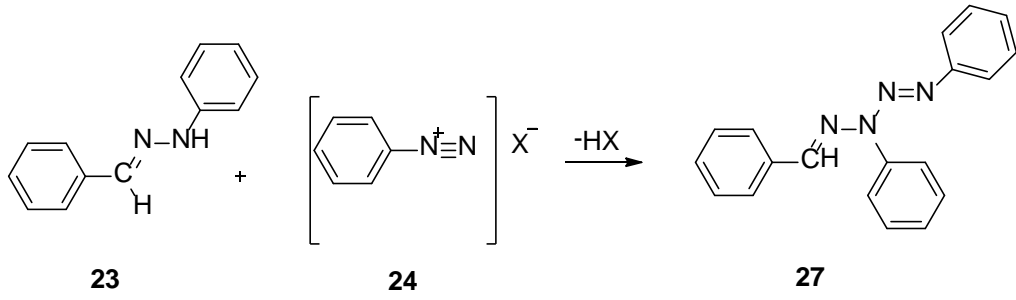
Ancak bu tepkimenin yürüyüşü ortamın pH'ına bağlıdır, pH aralığına bağlı olarak, üç farklı ürün meydana gelir (Hauptmann, 1956).

1- pH 3'ten küçük ise, kenetlenme aril çekirdeğinde olur.



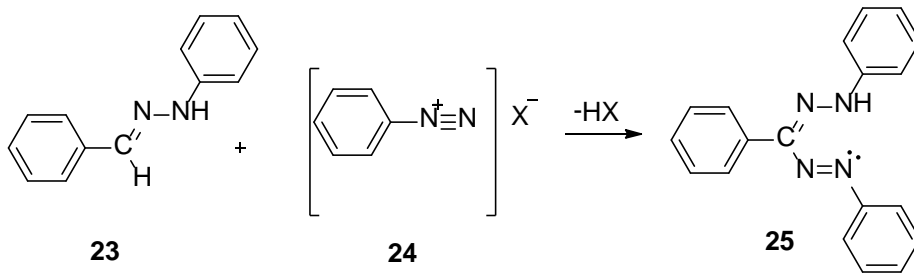
Şema 2.6. Aril çekirdeğine kenetlenme

2- pH 3 ve 8 arasında ise, oluşan dayanıksız, açık sarı renkli ürün genellikle bir tetrazen olarak formullendirilmiştir (Busch, 1926).



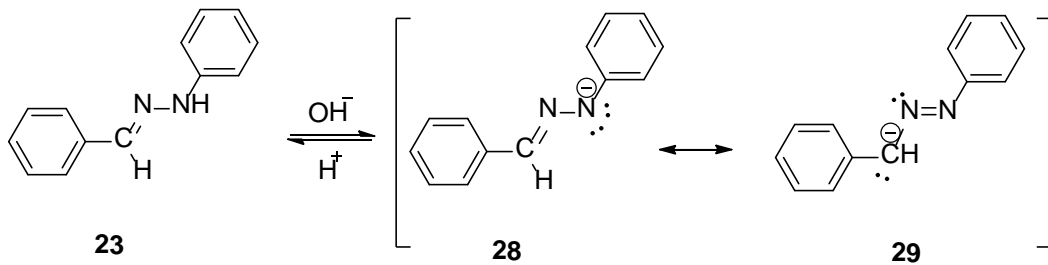
Şema 2.7. Tetrazen oluşumu

3- pH 8'den fazla ise, formazan oluşur.



Şema 2.8. Formazan oluşumu

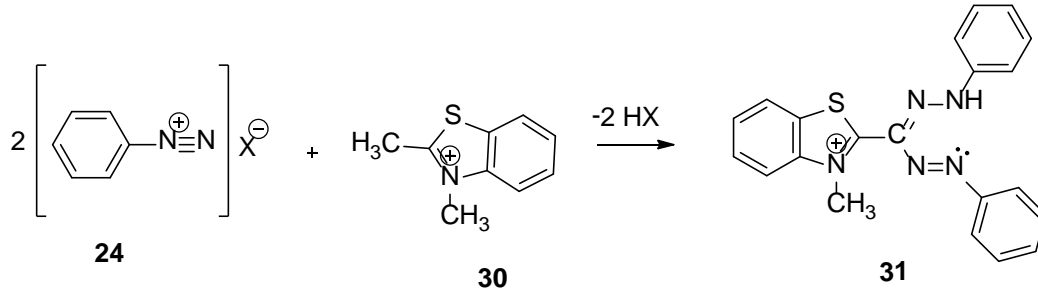
Ortam pH'ı 8 den büyük olduğunda daha kolay ve çabuk kenetlenmesi, daha çok nükleofil görevi gören hidrazon anyonunun oluşması şeklinde açıklanmıştır (Hunig, 1953).



Şema 2.9. Hidrazon anyonunun oluşumu

2.3.2. Diazonyum Tuzlarının Heteroaril Bileşiklerindeki Metil Grupları ile Kenetlenmesi ile Formazan Sentezi

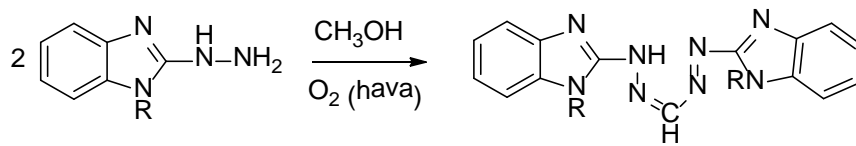
Kuarterner halka azotu bulunan heteroaril sistemlerindeki metil gruplarının reaktifliği yüksektir. İki mol diazonyum tuzu ile reaksiyona girerek formazanları oluşturur (Wahl, 1954).



Şema 2.10. Diazonyum tuzunun heteroaril bileşiğindeki metil grubu ile kenetlenmesi

2.3.3. Heteroaril Hidrazinlerin Otoksidasyonu ile Formazan Sentezi

1-Alkil-2-hidrazinobenzimidazollerin (32) alkoldeki çözeltilerinin havada koyu viyole olduğu ve bekletilmekle yeşil ve parlak kristaller halinde bilinmeyen bir boyanın meydana geldiği bulunmuş, kullanılan benzimidazol türevinde alkil grubu yerinde çeşitli alkoller alınıp değişik primer alkollerle çalışılmış ve alkolün boyar madde yapısına girdiği, bu boyar maddesinde 1,5-di-(1-alkilbenzimidazol-2-il)-3-alkil formazan (33) olduğu bulunmuştur (Bernyagina, 1964).



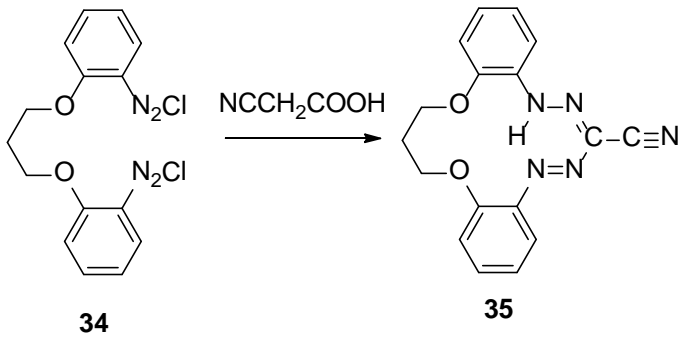
Şema 2.11. Heteroaril hidrazinlerin otoksidasyonu

2.3.4. Aktif Metilen Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenmesi ile Formazan Sentezi

Diazonyum tuzları, aldehit, keton, nitroalken, malonik asit esteri, siyanasetik asit esteri, betadiketon gibi aktif metilen grubu içeren bileşiklerle kenetlenme reaksiyonu verirler. Aktif metilen bileşikleri, doğrudan iki mol diazonyum katyonu ile kenetlenerek formazan sentezlenir (Seidler, 1991; Nineham, 1954).

Bu yolda verim daha yüksek, ürünün saflaştırılması daha kolaydır (Tezcan, 1989). Ancak aktif metilen bileşiklerindeki her iki hidrojen yerine aynı diazonyum katyonu kenetleneceği için yalnızca “simetrik” formazanlar sentezlenebilir. Bu da en büyük dezavantajıdır.

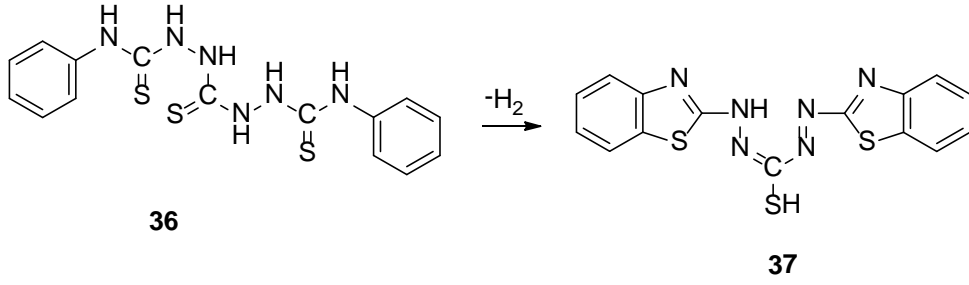
Bu yolla, Abbas 1998 yılında bis(2-aminofenoksi)-1,3-propanın diazonyum tuzu (**34**) ve aktif metilen görevi gören siyanoasetik asitin kenetlenmesi sonucu makrohalkalı crown-formazanlar (**35**) sentezlemiştir (Abbas, 1998).



Şema 2.12. Aktif metilen bileşiklerinin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi

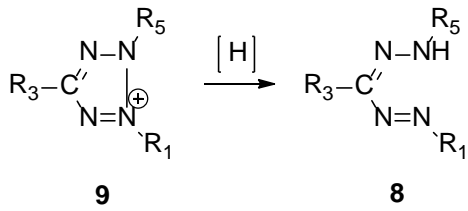
2.3.5. Diğer Metodlar

1,5-dibenzotiazolil-3-merkapt formazanlar (**37**), halka kapanması ve dehidrojenasyon yoluyla elde edilmiştir (Dubenko, 1970).



Şema 2.13. Halka kapanması ve dehidrajenasyon ile formazan oluşumu

Renksiz tetrazolyum tuzlarından, renkli formazanların oluşumu biyolojik indirgenme olaylarında çok önemli bir belirteç olarak kullanılır (Kuhn, 1941). Bu olay canlı hücrelerde biyolojik olarak pH 4'ten büyük olduğunda oluşur.



Şema 2.14. Tetrazolyum tuzlarının indirgenmesi ile formazan oluşumu

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Formazanlar kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı her zaman ilgi çekici olmuştur. Yapılarındaki π bağları ve ortaklanmamış elektron çiftlerinin $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişleri nedeniyle renkli bileşiklerdir ve özel amaçlar için boyar madde olarak kullanılmalarının yanında tıpta canlılığı test etmede başarıyla kullanılmaktadır. Basit formazanlara göre daha belirgin renk gözlenebilen bis-formazanlar da bu alanda başarıyla kullanılmaktadır.

Ayrıca yükseltgendiklerinde oluşturdukları tetrazolyum tuzları tıpta HIV virüsünün saptanması, kanser ilaçlarının değerlendirilmesi, tümör varlığının tespiti gibi alanlarda başarıyla denenmiştir.

Formazan bileşiklerinin anti-fertilite, anti-parkinson ve anti-konvülsan aktivite çalışmaları ise devam etmektedir. Bu nedenle formazan bileşiklerinin sentezleri oldukça önemli bir araştırma konusu oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmanın amacı, bahsedilen kullanım alanlarına hizmet edecek formazan ve bis-formazanlar sentezlemek ve yapılarını aydınlatmaktır. Bu amaçla aromatik aldehitler ve fenil hidrazinin kondenzasyon reaksiyonu ile hidrazonlar sentezlenmiş, elde edilen bu hidrazonların fenilendiamin ve benzhidrazinin diazonyum tuzları ile kenetlenme tepkimesi sonucu altı adet basit formazan ve yedi adet bis-formazan elde edilmiştir.

4.DENEYSEL KISIM

4.1. Genel Yöntem

Sentezlenen formazanların UV-vis spektrumları UV-1700 Pharma Spec. UV/visible spektrometre ile 1 cm quartz hücre içinde 10^{-4} mol /L CH_2Cl_2 de çekilmiştir.

IR spektrumları Thermo Nicolet IS10 FT-IR spektrometre ile $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, ile çekilmiştir.

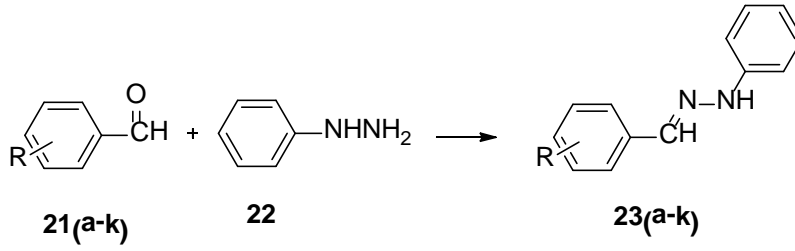
^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Bruker DPX-400, ultra shield, 400 MHz yüksek performanslı FT-NMR spektrometresi ile CDCl_3 çözücüsü içerisinde tetrametilsilan (TMS) iç standardı kullanılarak alınmıştır. Spin çoklukları; t (tekli), i (ikili), ii (ikilinin ikilisi), ü (üçlü), pç (pik çokluğu) olarak verilmiştir.

Element analizleri LECO-CHNS- 932 elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Bütün erime noktaları elektrotermal dijital Gallenkamp erime noktası cihazı ile ölçülmüştür.

HR-MS sonuçları Agilent TOF LC/MS 1200/6210 ile alınmıştır.

4.2. Benzaldehit Fenilhidrazon veya Sübstitüe-Benzaldehit Fenilhidrazon Sentezleri İçin Genel Yöntem

Kullanılan hidrazonlar literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir (Suggit, 1947; Ding, 1998). Hidrazonlar, benzaldehit veya sübstitüe-benzaldehit (0.02 mol) ile fenilhidrazinin (0.02 mol) metanol içinde iki saat karıştırılmasıyla elde edilmiş ve metanolden kristallendirilmiştir. Elde edilen hidrazonların erime noktaları literatürdeki erime noktaları ile uyumaktadır. Tablo 4.1'de elde edilen hidrazonların renkleri, verimleri, bulunan erime noktaları ve literatür erime noktaları gözükmemektedir.



- | | |
|--|---|
| <p style="text-align: center;"><u>R</u></p> <p>a) H</p> <p>b) <i>p</i>-COOCH₃</p> <p>c) <i>p</i>-NO₂</p> <p>d) <i>p</i>-CN</p> <p>e) <i>p</i>-Cl</p> <p>f) <i>p</i>-Br</p> | <p style="text-align: center;"><u>R</u></p> <p>g) furil</p> <p>h) <i>p</i>-N(CH₃)₂</p> <p>i) <i>p</i>-CH(CH₃)₂</p> <p>j) <i>o</i>-OCH₃</p> <p>k) <i>p</i>-OH</p> |
|--|---|

Şema 4.1. Hidrazon sentezi için genel yöntem

Bileşik	Süstitüent	Renk	Verim %	EN °C	Lit. EN °C
23a	-H	Açık sarı	95	157-158	154-155
23b	<i>p</i> -COOCH ₃	Sarı	90	144	142-144
23c	<i>p</i> -NO ₂	Parlak kırmızı	85	159	154-155
23d	<i>p</i> -CN	Sarı	70	149	144
23e	<i>p</i> -Cl	Sarı	66	127	130-131
23f	<i>p</i> -Br	Sarı	60	115	112-113
23g	furil	Altın sarısı	76	95	97
23h	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	Sarı	72	146	148
23i	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂	Parlak pembe	84	132	130
23j	<i>o</i> -OCH ₃	-----	--	---	---
23k	<i>p</i> -OH	-----	--	---	---

Tablo 4.1. Sentezlenen hidrazonların verimleri ve fiziksel özellikleri

4.3. Formazan Sentezi İçin Genel Yöntem

Formazan örnekleri literatürdeki yöntemlere göre sentezlenmiştir (Tezcan, 2002). Hidrazon kristalleri (0.01 mol) 35 mL metanol içinde çözülerek, sodyum hidroksit (2.50 g), sodyum asetat (3.50 g) ve 200 mL metanol ile hazırlanan 35 mL tampon çözeltisine ilave edildi. Başka bir balonda *p*-fenilendiamin (1.08 g, 0.01 mol) HCl (2.5mL) de çözülüp, tuz-buz banyosunda (-5°C) sodyum nitrit (0.76 g, 0.01 mol) ilave edilerek, diazonyum tuzu elde edildi. Hazırlanan benzendiazonyum klorür, soğutucu bir ceket içeren damlatma hunisi ile tuz-buz banyosunda soğutulan ve magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılan hidrazon (0.01 mol) üzerine yavaş yavaş ilave edildi, soğukta iki saat karıştırılan reaksiyon karışımı buzdolabında iki gün bekletildi. Süzülerek ayrıldı ve metanolden kristallendirildi.

1-(*p*-Aminofenil)-3,5-difenilformazan Sentezi (39a): Koyu kırmızı- bordo renkli ürün %85 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 197°C. IR(ATR)(ν max/cm⁻¹): 3460, 3381, 3346, 3208, 3050-2950, 1624, 1601, 1506, 1431. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.13 (t, 2H, NH₂), 6.76 (i, *J*=8.0 Hz, 2H, aromatik H), 7.03 (ü, *J*=8.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.31-7.44 (pç, 7H, aromatik H), 7.80 (i, *J*=8.0 Hz, 2H, aromatik H), 8.13 (i, *J*=8.0 Hz, 2H, aromatik H), 15.00 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 114.92, 122.95, 124.33, 125.97, 127.41, 128.26, 129.45, 137.77, 140.84, 143.89, 145.09 (aromatik C), 149.73 (N-C=N). UV-vis (nm)(CH₂Cl₂): 266, 300, 490. Elementel Analiz: hesaplanan: C, 72.36; H, 5.43; N, 22.21; bulunan: C, 72.56; H, 5,43; N, 22.96. HRMS (ESI): *m/z* C₁₉H₁₇N₅ için hesaplanan: [M+H]⁺: 316.1557; bulunan: 316.1530.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan Sentezi (39b): Koyu kırmızı renkli ürün %80 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 212°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3464, 3364, 3208, 3050-2952, 1704, 1625, 1503, 1434. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.93 (t, 3H, OCH₃), 4.17 (t, 2H, NH₂), 6.78 (i, *J*=8.4 Hz, 2H, aromatik H), 7.07 (ü, *J*=7.2 Hz, 1H, aromatik H), 7.35-7.44 (pç, 4H, aromatik H), 7.80 (i, *J*=12.0 Hz, 2H, aromatik H), 8.08 (i, *J*=8.4 Hz, 2H, aromatik H), 8.21 (i, *J*=8.0 Hz, 2H, aromatik H), 15.26 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 52.04 (OCH₃), 114.94, 115.11, 115.21, 123.56, 124.39, 125.48, 128.51, 129.43, 129.66, 139.77, 142.33, 143.53, 144.81 (aromatik C), 149.94 (N-C=N), 167.29 (C=O). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 253, 360, 490. Elementel Analiz:

hesaplanan: C, 67.55; H, 5.13; N, 18.76; bulunan: C, 67.86; H, 5.04; N, 18.74.
HRMS (ESI): m/z C₂₁H₁₉N₅O₂ için hesaplanan: [M+H]⁺: 374.1561; bulunan: 374.1531.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan Sentezi (39c): Koyu kırmızı renkli ürün %73 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 231°C. IR (ATR) (ν max/cm⁻¹): 3472, 3377, 3210, 3020, 1620, 1500, 1446. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 4.20 (t, 2H, NH₂), 6.78 (i, J=8.4 Hz, 2H, aromatik H), 7.10 (ü, J=8.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.30- 7.44 (pç, 6H, aromatik H), 7.79 (i, J=8.4 Hz, 2H, aromatik H), 8.28 (ii, J₁=9.6 Hz, J₂=8.8 Hz, 2H, aromatik H), 15.40 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ= 114.97, 115.44, 123.76, 124.13, 124.49, 125.01, 125.97, 129.53 (aromatik C). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 264, 397, 481, 534. Elementel Analiz: hesaplanan: C, 63.30; H, 4.40; N, 23.30; bulunan: C, 63.04; H, 4.46; N, 22.95. HRMS (ESI): m/z C₁₉H₁₆N₆O₂ için hesaplanan: [M+H]⁺: 361.1408; bulunan: 361.1337.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan Sentezi (39d): Bordo renkli ürün %82 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 220°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3476, 3377, 3212, 3030, 2207, 1628, 1487, 1451. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 4.17 (t, 2H, NH₂), 6.77 (i, J=8.72 Hz, 2H, aromatik H), 7.09 (ü, J=7.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.35-7.43 (pç, 4H, aromatik H), 7.68 (i, J=8.56 Hz, 2H, aromatik H), 7.78 (i, J=8.72 Hz, 2H, aromatik H), 8.24 (i, J=8.48 Hz, 2H, aromatik H), 15.31 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ= 110.13 (-CN), 114.95, 115.30, 123.90, 124.45, 125.95, 129.49, 132.13, 138.91 (aromatik C), 144.66 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 252, 362, 484, 536. Elementel Analiz: hesaplanan: C, 70.50; H, 4.70; N, 24.70; bulunan: C, 69.92; H, 4.71; N, 24.56. HRMS (ESI): m/z C₂₀H₁₆N₆ için hesaplanan: [M+H]⁺: 341.1509; bulunan: 341.1477.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan Sentezi (39e): Bordo renkli ürün %67 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 209°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3468, 3354, 3211, 2920, 2853, 1625, 1511, 1470. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 4.16 (t, 2H, NH₂), 7.03 (i, J=6.88 Hz, 2H, aromatik H), 7.05 (ü, J=3.88 Hz, 1H, aromatik H), 7.26-7.52 (pç, 6H, aromatik H), 7.78 (i, J=8.76 Hz, 2H, aromatik H), 8.06 (i, J=1.88 Hz, 2H, aromatik H), 15.04 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ= 114.93, 114.96, 123.18, 124.38, 127.19, 128.36, 129.40, 133.18, 136.35,

139.94, 143.67, 144.94 (aromatik C), 149.90 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 264, 325, 387, 510. Elementel Analiz: hesaplanan: C, 65.33; H, 4.58; N, 20.06; bulunan: C, 65.62; H, 5.02; N, 19.68. HRMS (ESI): m/z C₁₉H₁₆ClN₆ için hesaplanan: [M+H]⁺: 350.1167; bulunan: 350.1123.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-bromofenil)-5-fenilformazan Sentezi (39f): Bordo renkli ürün %76 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 207°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3464, 3322, 3213, 3037, 1621, 1504, 1448. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 4.16 (t, 2H, NH₂), 6.77 (i, J=8.72 Hz, 2H, aromatik H), 7.04 (ü, J=6.8 Hz, 1H, aromatik H), 7.26- 7.69 (pç, 6H, aromatik H), 7.78 (i, J=8.44 Hz, 2H, aromatik H), 8.00 (i, J=8.52 Hz, 2H, aromatik H), 15.05 (t, 1H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ= 113.91, 113.95, 120.44, 122.19, 123.36, 126.49, 128.37, 130.27, 135.80, 138.93, 142.63, 143.88 (aromatik C), 148.90 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 264, 326, 384, 508. Elementel Analiz: hesaplanan: C, 57.72; H, 4.05; N, 17.72; bulunan: C, 57.01; H, 4.19; N, 17.93. HRMS (ESI): m/z C₁₉H₁₆BrN₆ için hesaplanan: [M+H]⁺: 394.0662; bulunan: 394.0558.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(2-furil)-5-fenilformazan (39g) : Furfural fenilhidrazonun (**23g**) diazokenetlenme reaksiyonu sonucu formazan elde edilememiştir.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenilformazan Sentezi (39h): N,N-Dimetilaminobenzaldehyt fenilhidrazonun (**23h**) diazolama reaksiyonu sonucu formazan oluşmamıştır.

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-isopropilfenil)-5-fenilformazan Sentezi (39i): *p*-Isopropilbenzaldehyt fenilhidrazonun (**23i**) diazokenetlenme reaksiyonu sonucu formazan elde edilememiştir.

4.4. Bis-formazan Sentezi İçin Genel Yöntem

Bis-formazanlar literatürdeki yöntemle sentezlenmiştir (Tezcan, 2002). Hidrazon (0.02 mol) metanol içinde çözülerek, sodyum hidroksit (2,50 g), Sodyum asetat (3,50 g) ve 200 mL metanol ile hazırlanan 35 mL tampon çözeltisine ilave edildi. Başka bir balonda benzidin (1.84 g, 0.01 mol) HCl (5 mL) de çözülüp, tuz-buz banyosunda (-5°C) sodyum nitrit (1.52 g, 0.02 mol) ilave edilerek, diazonyum klorür elde edildi. Hazırlanan benzendiazonyum klorür, soğutucu bir ceket içeren

damlatma hunisi ile tuz-buz banyosunda soğutulan hidrazon üzerine yavaş yavaş ilave edilip, soğukta iki saat karıştırıldıktan sonra formazan buzdolabında iki gün bekletildi. Daha sonra ürün flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc:Hekzan).

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3,5-difenilformazan) Sentezi (41a): Koyu kırmızı renkli ürün %51 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 175°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3062, 2960, 2924, 1593, 1510, 1443. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.99 (t, 1H, aromatik H), 7.11 (i, J =2.4 Hz, 1H, aromatik H), 7.13 (i, J =2.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.29 (ü, J =7.2 Hz, 2H, aromatik H), 7.38 (ü, J =6.4 Hz, 4H, aromatik H), 7.46 (ü, J =9.2 Hz, 8H, aromatik H), 7.53 (i, J =8.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.65 (i, J =8.0 Hz, 1H, aromatik H), 7.70 (ii, J_1 =5.6 Hz, J_2 =6.0 Hz, 5H, aromatik H), 7.79 (i, J =8.4 Hz, 2H, aromatik H), 8.16 (i, J =8.4 Hz, 2H, aromatik H), 15.23 (t, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ =117.47, 118.52, 124.83, 125.92, 126.66, 127.06, 127.39, 127.88, 128.43 (aromatik C). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 260, 303, 501. Elementel Analiz C₃₈H₃₀N₈ için; hesaplanan: C, 76.23; H, 5.05; N, 18.72; bulunan: C, 76.02; H, 5.71; N, 18.66.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan Sentezi (41b): Koyu kırmızı renkli ürün %56 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 200°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3287, 3046, 2948, 1715, 1601, 1494, 1431. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.87 (t, 6H, OCH₃), 7.18 (t, 1H, aromatik H), 7.22 (i, J =7.4 Hz, 1H, aromatik H), 7.31 (i, J =32 Hz, 2H, aromatik H), 7.40 (ü, J =7.24 Hz, 6H, aromatik H), 7.56- 7.64 (pç, 6H, aromatik H), 7.70 (i, J =8.56 Hz, 4H, aromatik H), 8.02 (i, J =8.52 Hz, 3H, aromatik H), 8.14 (i, J =8.52 Hz, 3H, aromatik H), 15.64 (t, 2H, NH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 51.06 (OCH₃), 112.10, 117.59, 118.71, 124.36, 125.93, 126.56, 126.68, 127.11, 127.77, 127.91, 128.25, 128.50, 128.78, 139.08, 140.02, 140.84 (aromatik C), 146.28 (N-C=N), 166.17 (-C=O). UV-vis (nm) (CH₂Cl₂): 251, 335, 495. Elementel Analiz C₄₂H₃₄N₈O₄ için; hesaplanan: C, 70.58; H, 4.79; N, 15.68; bulunan: C, 70.72; H, 4.80; N, 15.56.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41c): Koyu kırmızı renkli ürün %62 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 168°C. IR (ATR)(ν max/cm⁻¹): 3066, 3027, 2924, 1664, 1506, 1451. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.35 (t, 1H, aromatik H), 7.43 (i, J =7.12 Hz, 4H, aromatik H), 7.52 (ii, J_1 =7.8 Hz,

$J_2=7.44$ Hz, 6H, aromatik H), 7.68- 7.77 (pç, 9H, aromatik H), 7.83 (i, $J=8.48$ Hz, 3H, aromatik H), 8.33 (i, $J=3.4$ Hz, 3H, aromatik H), 15.88 (t, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 117.68, 118.87, 122.86, 124.89, 125.95, 126.81, 126.93, 127.19, 127.93, 128.59 (aromatik C), 146.09 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH_2Cl_2): 265, 380, 491. Elementel Analiz $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4$ için; hesaplanan: C, 66.27; H, 4.10; N, 20.34; bulunan: C, 66.92; H, 4.12; N, 20.60.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41d): Koyu kırmızı renkli ürün %65 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 154°C. IR (ATR) (ν max/cm⁻¹): 3050, 2964, 2908, 2215, 1601, 1506, 1459. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 6.99 (t, 1H, aromatik H), 7.12 (i, $J=6.08$ Hz, 1H, aromatik H), 7.26- 7.43 (pç, 3H, aromatik H), 7.53 (ü, $J=2.88$ Hz, 5H, aromatik H), 7.60- 7.76 (pç, 10H, aromatik H), 7.83 (i, $J=8.0$ Hz, 3H, aromatik H), 7.27 (i, $J=8.32$ Hz, 3H, aromatik H), 15.88 (t, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 109.46 (-CN), 117.61, 118.43, 118.80, 124.83, 125.94, 126.80, 127.16, 127.94, 128.56, 131.26, 138.37, 138.97, 140.35, 140.85 (aromatik C), 146.12 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH_2Cl_2): 248, 266, 340, 494. Elementel Analiz $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$ için hesaplanan: C, 74.06; H, 4.35; N, 21.59; bulunan: C, 74.18; H, 4.36; N, 21.62.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan (41e): Koyu kırmızı renkli ürün %59 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 145°C. IR (ATR) (ν max/cm⁻¹): 3068, 3033, 2927, 2850, 1660, 1504, 1445. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 7.27 (i, $J=7.32$ Hz, 2H, aromatik H), 7.36- 7.49 (pç, 12H, aromatik H), 7.54- 7.71 (pç, 7H, aromatik H), 7.77 (i, $J=6.84$ Hz, 3H, aromatik H), 8.09 (i, $J=6.8$ Hz, 2H, aromatik H), 15.55 (t, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 112.92, 118.50, 119.60, 126.94, 127.06, 127.37, 127.67, 128.11, 128.54, 128.93, 129.25, 129.49, 129.82, 133.49, 135.97, 140.16, 140.39, 140.84 (aromatik C), 147.40 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH_2Cl_2): 268, 314, 501. Elementel Analiz $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_8$ için; hesaplanan: C, 68.37; H, 4.23; N, 16.78; bulunan: C, 68.90; H, 4.26; N, 16.62.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-bromofenil)-5-fenilformazan (41f): Koyu kırmızı renkli ürün %66 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 161°C. IR (ATR) (ν max/cm⁻¹): 3060, 3031, 2918, 2845, 1598, 1503, 1454. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 7.29 (i, $J=7.72$ Hz, 5H, aromatik H), 7.39 (i, $J=7.64$ Hz, 1H, aromatik H), 7.43- 7.49 (pç, 7H, aromatik H), 7.56 (i, $J=8.48$ Hz, 2H, aromatik H), 7.64- 7.72

(pç, 6H, aromatik H), 7.78 (i, $J=8.52$ Hz, 2H, aromatik H), 8.03 (i, $J=8.44$ Hz, 3H, aromatik H), 15.56 (t, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 118.20, 119.32, 121.50, 126.69, 127.14, 127.43, 127.64, 127.87, 128.69, 129.02, 129.26, 129.65, 131.26, 136.25, 140.71 (aromatik C), 147.27 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH_2Cl_2): 242, 268, 318, 501. Elementel Analiz $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_8$ için; hesaplanan: C, 60.33; H, 3.73; N, 14.81; bulunan: C, 60.76; H, 3.65; N, 14.69.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(2-furil)-5-fenilformazan (41g): Bordo renkli ürün %53 verimle elde edilmiştir. Erime noktası: 109°C. IR(ATR)(ν max/cm $^{-1}$): 3059, 3029, 2922, 2850, 1599, 1513, 1452. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 6.53 (ii, $J_1=1.72$ Hz, $J_2=1.76$ Hz, 2H, furil C(3)H), 6.65 (t, 1H, aromatik H), 6.94 (i, $J=3.2$ Hz, 2H, furil C(4)H), 7.21 (i, $J=8.12$ Hz, 1H, aromatik H), 7.28 (ü, $J=4.08$ Hz, 1H, aromatik H), 7.37 (ü, $J=7.52$ Hz, 2H, aromatik H), 7.47 (ii, $J_1=6.28$ Hz, $J_2=5.64$ Hz, 5H, aromatik H), 7.54 (t, 1H, aromatik H), 7.61- 7.72 (pç, 7H, aromatik H), 7.75 (i, $J=6.68$ Hz, 2H, aromatik H), 14.52 (t, 2H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta=$ 108.37 (furil C(3)), 111.35 (furil C(4)), 113.08, 113.21, 114.74, 115.33, 118.51, 119.53, 120.45, 122.69, 123.21, 126.68, 126.96, 127.08, 127.63, 128.07, 128.91, 129.03, 129.25, 129.45, 130.58, 137.22, 140.22, 140.74 (aromatik C), 152.07 (N-C=N). UV-vis (nm) (CH_2Cl_2): 269, 312, 540 nm. Elementel Analiz $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_2$ için; hesaplanan: C, 70.58; H, 4.53; N, 19.37; bulunan: C, 70.62; H, 4.49; N, 19.71.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenilformazan (41h): N,N-Dimetilaminobenzaldehyt fenilhidrazonun (**23h**) benzidin ile diazolama reaksiyonu sonucu bis-formazan oluşmamıştır.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(isopropilfenil)-5-fenilformazan (41i): *p*-Isopropilbenzaldehyt fenilhidrazonun (**23i**) benzidin ile diazolama reaksiyonu sonucu bis-formazan oluşmamıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

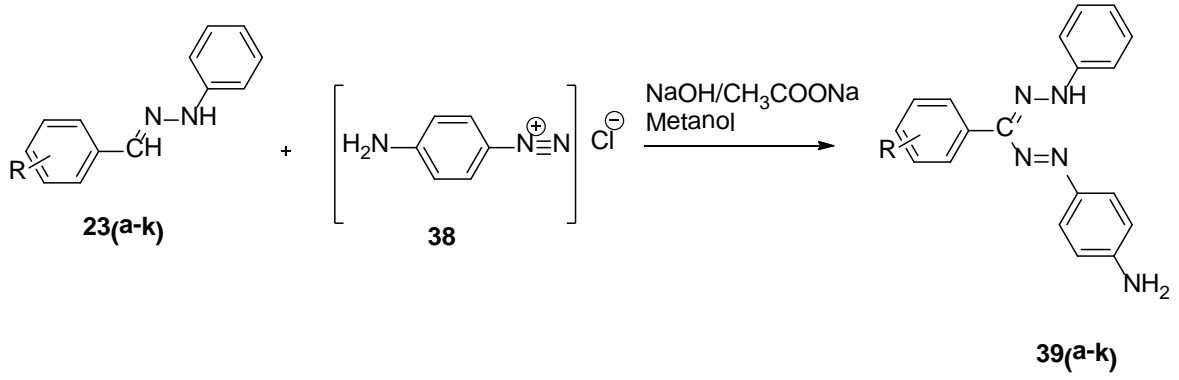
Yapılan çalışmada fenilhidrazin ile farklı sübstitüentler içeren aromatik aldehitlerin oluşturduğu dokuz tane hidrazon sentezlenmiştir. Bu hidrazonlar literatürde bulunan bileşiklerdir ve erime noktaları, IR ve ¹H-NMR gibi spektroskopik sonuçları literatür ile örtüşmektedir.

Elde edilen bu hidrazonların fenilendiamin ile diazo kenetlenme reaksiyonu sonucu bis-formazan ürünleri oluşmamış, bunun yerine basit formazan bileşikleri oluşmuştur. Aynı hidrazonların benzin ile diazokenetlenme reaksiyonu sonucu beklenen bis-formazan ürünleri elde edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin elementel analiz, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-Vis spektrumları ve kütle spektrumları incelenerek ürünlerin yapıları aydınlatılmıştır ve her biri ayrı ayrı tartışılmıştır.

5.1. Formazan Sentezi

Elde ettiğimiz hidrazonların, fenilendiaminin diazonyum tuzu ile diazo kenetlenme reaksiyonu sonucu bis-formazan elde etmek amaçlanmıştır. Ancak beklenen bis-formazan ürünleri oluşmamış, bunun yerine mono-formazan bileşikleri oluşmuştur (Şema 5.1.). Bu sonuç substitüe-fenilhidrazonun ve fenilendiaminin 1:1 oranında tepkimeye girdiğini, yani fenilendiamindeki amin gruplarının bir tanesinin diazolandığını göstermektedir. Fenilendiaminin iki taraflı diazonyum tuzunu oluşturmak için değişik NaNO₂/ HCl oranları denenmiştir. Ancak her defasında mono-formazan ürünleri elde edilmiştir. Tablo 5.1 'de kullanılan hidrazon ve reaktant oranları görülmektedir.



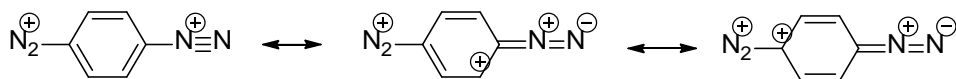
- | | |
|---------------------------------|--|
| <u>R</u> | <u>R</u> |
| a) H | g) furil |
| b) <i>p</i> -COOCH ₃ | h) <i>p</i> -N(CH ₃) ₂ |
| c) <i>p</i> -NO ₂ | i) <i>p</i> -CH(CH ₃) ₂ |
| d) <i>p</i> -CN | j) <i>o</i> -OCH ₃ |
| e) <i>p</i> -Cl | k) <i>p</i> -OH |
| f) <i>p</i> -Br | |

Şema 5.1. Formazan sentezi için genel yöntem

Bileşik	Hidrazon <i>p</i> -Fenilendiamin (NaNO ₂ / HCl)		
39(a-f)	1	1	1
	2	1	2
	3	1	3

Tablo 5.1. Formazan sentezinde kullanılan hidrazon, diamin ve (NaNO₂/ HCl) oranları

Fenilendiamindeki amin gruplarının ikisinin birden diazolanmamasının nedeninin rezonans yapılarıdaki kararsızlık olduğu düşünülmüştür. İki tane artı yükün yan yana gelmesi kararsızlık getirmektedir (Şema 5.2.).



Şema 5.2. *p*-Fenilendiaminin diazonyum katyonunun rezonans yapıları

Daha sonra elde edilen tek taraflı formazanın (**39a-f**) bir nolu fenil halkasında bulunan amino grubu üzerinden tekrar diazalamaya çalışılmış ancak yine bis-formazan elde edilememiştir.

Furfural fenilhidrazon (**23g**), N,N-Dimetilaminobenzaldehit fenilhidrazon (**23h**) ve *p*-isopropilbenzaldehit fenilhidrazonun (**23i**) *p*-fenilendiamin ile diazolasından beklenen **39g**, **39h** ve **39i** ürünleri oluşmamıştır.

1-(*p*-Aminofenil)-3,5-difenilformazan (39a): Koyu kırmızı- bordo renkli ürün %85 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu yapı ile örtüşmektedir (Şekil 5.1.). 4.13 ppm'de görülen tekli pik, bileşiğin beş konumundaki fenile bağlı iki tane amin protonunu göstermektedir. Spektrumda 6.76, 7.80, 8.13 ppm'de görülen ikili piklerin her biri aromatik halkalarda bulunan ikişer protonu göstermektedir. 7.03 ppm'de üçlü olarak ortaya çıkan pik ise aromatik halkadaki bir protona karşılık gelmektedir. Diğer yedi aromatik proton ise 7.31- 7.84 ppm arasında pik çokluğu olarak gözükmemektedir. Bileşikteki N-H protonu ise 15.00 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır. Bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda 114.92- 129.45 ppm arasında çıkan yedi tane pik, bileşikteki on dört aromatik karbona aittir. Aromatik halkalarda bulunan tersiyer karbonlar 137.77, 140.84, 143.89, 145.09 ppm'de sinyal vermiştir. Moleküldeki N=C=N bağına ait karbon ise 149.73 ppm'de gözükmemektedir (Şekil 5.2.). Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3208- 3460 cm⁻¹ arasında üç tane N-H gerilme piki, 3050-2950 cm⁻¹ arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 1601 cm⁻¹ aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1506 cm⁻¹ C=N ikili bağına ait pik ve 1431 cm⁻¹ gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 5.3.). Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde, 266, 300, 490 nm dalga boylarında çıkan absorpsiyon pikleri yapının formazan molekülü olduğunu göstermektedir (Şekil 5.4.).

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan (39b): Koyu kırmızı ürün %80 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 3.94 ppm'de üç nolu fenil halkasındaki karbonil grubuna bağlı üç tane metoksi protonu tekli pik olarak görülmektedir. 4.14 ppm de görülen tekli pik ise, bileşiğin 5 konumundaki fenile bağlı iki tane amin protonlarını göstermektedir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 6.78, 7.80, 8.08, 8.21 ppm'de gözükmemen ikili

piklerin her biri ikişer tane aromatik halka protonlarına karşılık gelmektedir. 7.07 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkan sinyal aromatik halkadaki bir protonu ifade etmektedir. Bileşikteki diğer dört aromatik proton ise 7.35- 7.44 ppm'de pik çokluğu şeklinde sinyal vermiştir. Bileşikteki N-H protonu ise 15.25 ppm'de tekli pik ortaya çıkmıştır (Şekil 5.5.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde yapıyla örtüştüğü görülmektedir (Şekil 5.6.). 52.04 ppm'de görülen sinyal metoksi karbonuna aittir. 114.94- 129.66 ppm arasında çıkan dokuz tane sinyal, on üç tane aromatik karbona aittir. Bileşikteki beş tane tersiyer karbon ise 139.77, 142.33, 143.53 ve 144.81 ppm'de ortaya çıkmıştır. 149.94 ppm'de gelen sinyal N-C=N karbonuna aittir. Karbonil karbonuna ait sinyal ise 167.29'da gelmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.7.). 3208-3464 cm^{-1} arasında üç tane N-H gerilme piki, 3050-2962 cm^{-1} arasında aromatik ve alifatik C-H gerilme pikleri, 1704 cm^{-1} C=O gerilme bantı, 1625 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1503 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1434 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. Diğer spektroskopik yöntem olan UV-vis spektrumunda 253, 360, 490 nm'de gözükten pikler yapının formazan bileşiği oluşturduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.8.).

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan (39c): Koyu kırmızı ürün %73 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 4.18 ppm'de görülen tekli pik, bileşikteki 5 nolu fenile bağlı iki tane amin protonlarını göstermektedir. 6.78 ve 7.79 ppm'de ortaya çıkan ikili piklerin her biri aromatik halkalardaki ikişer protona, 8.28 ppm'de ikilinin ikilisi şeklinde gözükten pikler ise iki tane aromatik protona karşılık gelmektedir. 7.10 ppm'de gözükten üçlü pik bir aromatik protonun sinyalidir. Bileşikteki diğer altı aromatik proton ise 7.30- 7.44 ppm'de piç çokluğu şeklinde gözükmektedir. Bileşikteki N-H protonu ise 15.25 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir (Şekil 5.9.). ^{13}C NMR spektrumunda, 114.97- 129.53 ppm arasında görülen dokuz sinyal on sekiz aromatik karbona aittir (Şekil 5.10.). Bileşiğin FT-IR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.11.). 3210-3472 cm^{-1} arasında üç tane N-H gerilme pikleri, 3020 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri, 1620 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1500 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1446 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. UV-vis spektrumu incelendiğinde 264, 325, 487, 534 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon pikleri yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.12.).

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan (39d): Bordo renkli ürün %82 verimle elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda 4.17 ppm'de görülen tekli pik, bileşiğin 5 konumundaki fenile bağlı amino protonlarına aittir. 6.77, 7.68, 7.78 ve 8.24 ppm'de ortaya çıkan ikili piklerin her biri bileşikteki aromatik halkalardaki ikişer protona karşılık gelirken, 7.09 ppm'de çıkan üçlü pik aromatik halkadaki tek protona aittir. Bileşikte bulunan diğer dört aromatik proton ise 7.35- 7.43 ppm'de pik çokluğu şeklinde ortaya çıkmıştır. Bileşikteki N-H protonu ise 15.31 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.13.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.14.). 110.13 ppm'de gözlenen sinyal moleküldeki nitril karbonuna aittir. 114.95- 125.95 ppm arasında gözlenen sinyaller on üç tane aromatik karbona aittir. Bileşikteki beş tane tersiyer karbon ise 129.49, 132.13, 138.91 ppm'de çıkmıştır. N-C=N karbonuna ait pik ise 144.66 ppm'de görülmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3212- 3476 cm^{-1} arasında üç tane N-H gerilme pikleri, 3030 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri, 2207 cm^{-1} nitril grubunun karakteristik piki, 1628 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1487 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1451 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimlerinin molekülün yapısıyla uyduğu gözlenmiştir (Şekil 5.15.). UV-vis spektrumunda 252, 362, 484, 536 nm dalga boylarında ortaya çıkan pikler bileşiğin formazan yapısıyla örtüşmektedir (Şekil 5.16.).

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan (39e): Koyu kırmızı renkli ürün %65 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu yapı ile örtüşmektedir (Şekil 5.17.). 4.16 ppm'de görülen tekli pik, bileşiğin 5 konumundaki fenile bağlı iki tane amin protonunu göstermektedir. Spektrumda, 7.03, 7.78, 8.06 ppm'de görülen ikili piklerin her biri aromatik halkalardaki ikişer protona karşılık gelmektedir. 7.05 ppm'de çıkan üçlü pik ise halka protonlarının bir tanesinin sinyali olarak gözükmektedir. Aromatik halka protonlarının altı tanesi 7.26- 7.52 ppm arasında çoklu pik şeklinde gözükmektedir. Bileşikteki N-H protonu ise 15.04 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda, 114.93- 129.40 ppm arasında çıkan yedi tane pik, bileşikteki on üç aromatik karbona aittir. 133.18, 136.35, 139.94, 143.67, 144.94 ppm'de ise moleküldeki beş adet tersiyer karbonu gözükmektedir. N-C=N karbonuna ait pik ise 149.90 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.18.). Bileşiğin FT-IR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.19.). 3468-3211 cm^{-1} arasında üç tane N-H gerilme pikleri, 2920-2853 cm^{-1} arasında aromatik

C-H gerilme pikleri, 1625 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1511 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1470 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde, 268, 314, 501 nm dalga boylarında çıkan absorpsiyon pikleri yapının formazan molekülü olduğunu göstermektedir (Şekil 5.20.).

1-(p-Aminofenil)-3-(p-bromofenil)-5-fenilformazan (39f): Koyu bordo renkli ürün %71 verimle elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda 4.16 ppm'de görülen tekli pik, bileşiğin 5 konumundaki fenile bağlı iki amino protonlarına aittir. 6.77, 7.78 ve 8.0 ppm'de ortaya çıkan ikili piklerin her biri aromatik halkalarda bulunan ikişer protona aittir. 7.04 ppm'de gözükten üçlü pik ise aromatik halka protonlarının tekine karşılık gelmektedir. Bileşikteki diğer altı tane aromatik protonlar 7.26- 7.69 ppm'de çoklu pik şeklinde gözükmektedir. Bileşikteki N-H protonu ise 15.01 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.21.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.22.). 113.91 ve 130.27 ppm arasında çıkan sekiz pik, on üç tane aromatik karbona aittir. Bileşikteki beş adet tersiyer karbon ise 135.80, 138.93, 142.63, 143.88 ppm'de sinyal vermiştir. N-C=N karbonuna ait pik ise 148.90 ppm'de görülmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; $3465\text{-}3213\text{ cm}^{-1}$ arasında üç tane N-H gerilme piki, 3037 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri, 1621 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1504 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1448 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimlerinin molekülün yapısıyla uyduğu gözlenmiştir (Şekil 5.23.). UV-vis spektrumunda 264, 326, 384, 508 nm'de gözükten pikler yapının formazan bileşiği oluşturduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.24.).

Elde ettiğimiz bileşiklerin FT-IR spektrumlarında formazanların beklenen karakteristik, aromatik C-H gerilme pikleri, N-H gerilme pikleri, aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, C=N ikili bağına ait pik ve N=N bağına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bunların yanı sıra kullanılan sübstitüentlere bağlı olarak karakteristik C=O ve nitril grubuna ait pikler de görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde amino grubundaki iki tane N-H gerilme bandı 3400 cm civarında şiddetli görülmesine rağmen, formazan molekülünün yapısında bulunan beş numaralı azot üzerindeki N-H gerilme bandı 3000 cm civarında zayıf bant olarak görülmektedir.

Formazanların geometrisini açıklamak için en önemli pik bu N-H pikidir. Formazanlar kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapabildiklerinden bu bant zayıf görülmektedir. Spektrumda bu zayıf bant bileşiğin geometrisinin trans-syn şeklinde olduğunu gösterir. Bu geometri daha kararlı olduğu için genellikle formazanlar bu geometriyi tercih ederler.

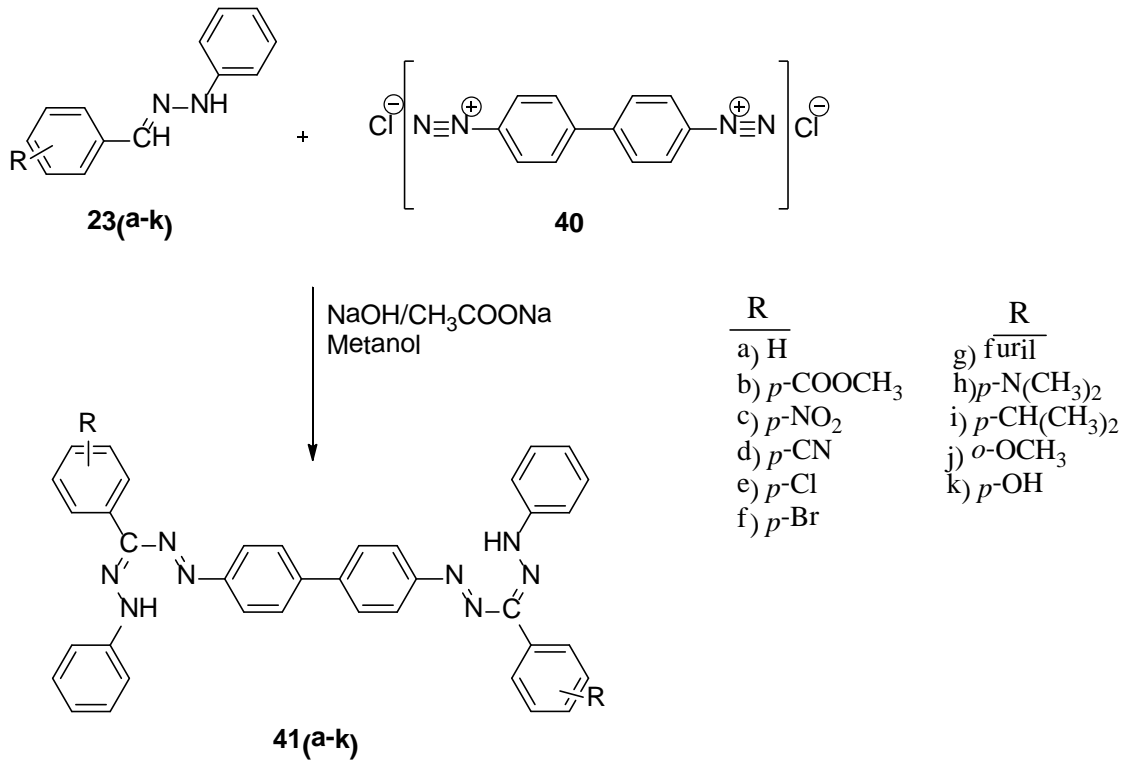
¹H NMR spektrumlarında ise, aminlerde N-H protonları 0,5 – 5,0 ppm arasında kimyasal kayma değerlerinde beklenir, ancak çekirdek üzerindeki elektron yoğunluğunun çok azalması durumunda daha düşük alanlara kayabilir. Sentezlediğimiz formazan bileşiklerinde bu pik çok düşük alanlarda 15-16 ppm değerlerinde çıkmaktadır. N-H pikinin doğrulanması için NMR tüpü üzerine D₂O ilave edilmiş ve bu pikin kaybolduğu tespit edilmiştir. N-H pikinin bu kadar düşük alanda çıkması bileşikte çok kuvvetli molekül içi hidrojen bağı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç IR spektrumlarında belirtildiği gibi N-H bandının zayıflaması ile de uyumludur. Kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı ¹H NMR spektrumunda N-H pikinin düşük alana kaymasına, IR spektrumunda ise N-H bandının zayıflamasına neden olur.

Renkli bileşik olmalarının yanında, substitüente bağlı olarak değişen dalga boyları, formazanların UV-vis spektrumlarının önemini artırmaktadır. Genelde triarilformazanların UV-vis spektrumlarında yaklaşık olarak 230-260 nm, 260-290 nm, 300-380 nm ve 410-500 nm dalga boylarında dört pik, bazı formazanalarda ise üç pik gözlenmektedir. 230-260 nm'de çıkan pik aromatik halkadaki –C=C- bağına ait $\pi-\pi^*$ geçişinden ve 260-290 nm piki –C=N- grubuna ait $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Azo ve hidrazo gruplarının oluşturduğu hidrojen şelat köprüsündeki $\pi-\pi^*$ geçişi ise 300-380 dalga boyu aralığında görülmektedir. Son pik ise 410 -500 nm aralığında bazen yapıya göre 600 nm'ye kadar kayan piktir, N=N- grubuna ait $n-\pi^*$ geçişini göstermektedir ve karakteristik, geniş görümlü formazan piki olarak tanımlanır. Benzaldehit-fenilhidrazonların UV-vis spektrumlarında bu bölgede pik gözlenmez. Bazı spektrumlarda son iki pik birbiri ile örtüşerek iki maksimum içeren tek bir pik olarak çıktığı görülmüştür. Elde ettiğimiz formazanların UV-vis spektrumlarının hepsinde karakteristik formazan piki ve diğer pikler gözlenmiştir.

Elementel analiz sonuçları deneysel kısımda her bileşiğin sentezi sırasında verilmiştir. Bulunan % C, % H ve % N miktarları hesaplanan değerlerle oldukça uyumludur. Bu sonuçlar bileşiklerimizin saf olduklarını göstermektedir.

5.2. Bis-formazan Sentezi

Elde ettiğimiz hidrazonların benzidinin diazonyum tuzu ile diazo kenetlenme reaksiyonu sonucu bis-formazan **41(a-g)** elde edilmiştir (Şema 5.3.). Bu sonuç tepkimenin beklediğimiz gibi 2:1 oranında gerçekleştiğini, yani benzidindeki amin gruplarının ikisinin de diazolandığını göstermektedir. Benzidindeki iki amino grubunun farklı iki halkada bulunması iki taraftan diazolamasını kolaylaştırmıştır. Benzidinin tek taraflı diazonyum tuzunu oluşturmak için değişik NaNO₂/ HCl oranları denenmiştir. Ancak her defasında bis-formazan ürünleri elde edilmiştir. Tablo 5.2. 'de kullanılan hidrazon ve reaktant oranları görülmektedir.



Şema 5.3. Bis-formazan sentezi için genel yöntem

Bileşik	Hidrazon	Benzidin	(NaNO ₂ / HCl)
41(a-g)	1	1	1
	2	1	2
	3	1	3

Tablo 5.2. Bis-formazan sentezinde kullanılan hidrazon, diamin ve (NaNO₂/ HCl) oranları

Bis-formazanların sentezinde verimlerimiz basit formazanlara göre daha düşüktür. Bis- formazan ürünleri yanında bir miktar polimerleşme ürünleri oluşmuştur. Ürün karışımından saf ürün elde etmek için kristallendirme yeterli olmamıştır. Kolon kromatografisi (EtOAc:Hekzan) kullanılarak saflaştırılmıştır.

N,N-Dimetilaminobenzaldehit fenilhidrazon (**23h**) ve *p*-isopropilbenzaldehit fenilhidrazonun (**23i**) benzidin ile diazolasından beklediğimiz **41h** ve **41i** ürünleri oluşmamıştır.

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3,5-difenilformazan) Sentezi (41a): Koyu kırmızı-bordo renkli ürün %51 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu yapı ile örtüşmektedir (Şekil 5.25.). Bileşikte aromatik halkalarda bulunan bir proton 6.99 ppm'de tekli pik, bir proton 7.11 ppm'de ikili pik, bir proton 7.13 ppm'de ikili pik, iki proton 7.29 ppm'de üçlü pik, dört proton 7.38 ppm'de üçlü pik, bir proton 7.53 ppm'de ikili pik, bir proton 7.65 ppm'de ikili pik, beş proton 7.70 ppm'de ikilinin ikilisi, iki proton 7.79 ppm'de ikili pik ve diğer iki aromatik proton ise 8.16 ppm'de ikili pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bileşikteki iki N-H protonu ise 15.23 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır. ¹³C NMR spektrumunda gözlenen 117.47- 128.42 ppm arasındaki sinyaller otuz altı adet aromatik karbona aittir (Şekil 5.26.). Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3062 cm⁻¹ N-H gerilme piki, 2960-2924 cm⁻¹ arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 1593 cm⁻¹ aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1510 cm⁻¹ C=N ikili bağına ait pik ve 1443 cm⁻¹ gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 5.27.). Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde 260, 303, 501 nm dalga boylarında ışımaya yaptığı görülmektedir (Şekil 5.28.). Bu durum molekülün formazan yapısında olduğunu kanıtlamaktadır.

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan Sentezi (41b): Koyu kırmızı ürün %56 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 3.87 ppm'de 3,3' fenil halkasındaki karbonil grubuna bağlı 6 tane metoksi protonu tekli pik olarak gözükmetedir. Molekülde aromatik halkalarda bulunan bir tane proton 7.18 ppm'de tekli pik, bir proton 7.22 ppm'de ikili pik, iki proton 7.31 ppm'de ikili pik, altı proton 7.40 ppm'de üçlü pik, diğer altı aromatik proton 7.56- 7.64 ppm arasında çoklu pik, dört proton 7.70 ppm'de ikili pik, üç proton 8.02 ppm'de ikili ve diğer üç aromatik proton 8.14 ppm'de üçlü pik olarak ortaya çıktığı gözükmetedir. Bileşikteki iki adet N-H protonu ise 15.64 ppm'de tekli pik şeklinde gözükmetedir (Şekil 5.29.). Bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu yapıyla örtüşmetedir (Şekil 5.30.). 51.06 ppm'de bileşikteki metoksi grubuna ait karbon sinyalleri gözlenmiştir. Bileşikteki yirmi altı adet aromatik karbon 112.10 ve 128.78 ppm arasında görülmektedir. 139.08, 140.02, 140.84 ppm'de gelen sinyaller ise moleküldeki tersiyer karbonlara aittir. 146.28 ppm'de görülen sinyal N-C=N grubundaki karbona aittir. Karbonil karbonuna ait sinyal ise 166.17 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşiğin FT-IR spektrumu da yapıyla örtüşmetedir (Şekil 5.31.). 3287 cm⁻¹ 1 tane N-H gerilme piki, 3046 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme pikleri, 2948 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme pikleri, 1715 cm⁻¹ C=O gerilme bantı, 1601 cm⁻¹ aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1494 cm⁻¹ C=N ikili bağına ait pik ve 1431 cm⁻¹ gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde, 251, 335, 495 nm dalga boylarında çıkan absorpsiyon pikleri yapının formazan molekülü olduğunu göstermetedir (Şekil 5.32.).

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41c): Koyu kırmızı ürün %62 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda moleküldeki altı aromatik halkada bulunan protonların bir tanesi 7.35 ppm'de tekli pik, dört tanesi 7.43 ppm'de ikili pik, altı tanesi 7.52 ppm'de ikilinin ikilisi, dokuz tanesi 7.68- 7.77 ppm arasında pik çokluğu, üç tanesi 7.83 ppm'de ikili pik ve diğer üç tanesi 8.33 ppm'de ikili pik olarak ortaya çıkmıştır. Bileşikteki iki tane N-H protonu ise 15.88 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir (Şekil 5.33.). ¹³C NMR spektrumunda 117.68- 128.59 ppm arasında çıkan sinyaller bileşikteki otuz altı tane aromatik karbonu göstermetedir. Yapıdaki N-C=N grubundaki karbon sinyalleri ise 146.09 ppm'de ortaya çıkmıştır (Şekil 5.34). Bileşiğin FT-IR spektrumu yapıyla örtüşmetedir (Şekil 5.35.). 3066 cm⁻¹ N-H gerilme piki, 2924-

3024 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 1664 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1506 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1451 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. UV-vis spektrumu incelendiğinde 265, 380, 491 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon pikleri yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.36.).

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41d):

Bordo renkli ürün %65 verimle elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda moleküldeki altı aromatik halkada bulunan protonların bir tanesi 6.99 ppm'de tekli pik, bir tanesi 7.12 ppm'de ikili pik, üç tanesi 7.26- 7.43 ppm arasında pik çokluğu, beş tanesi 7.53 ppm'de üçlü pik, on tanesi 7.60- 7.76 ppm arasında çoklu pik, üç tanesi 7.83 ppm'de ikili pik ve diğer üç tanesi ise 7.27 ppm'de ikili pik şeklinde sinyal vermiştir. Bileşikteki iki N-H protonu ise 15.80 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.37.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunun yapıyla uyduğu görülmektedir (Şekil 5.38.). Buna göre 109.46 ppm'de görülen sinyal nitril grubundaki karbon atomuna aittir. Yirmi altı adet aromatik karbon piklerine ait sinyaller 117.61 ve 131.26 ppm arasında gözlenmiştir. 138.37, 138.97, 140.35, 140.85 ppm'de çıkan sinyaller moleküldeki tersiyer karbonlara aittir. N-C=N grubundaki karbon sinyalleri ise 146.12 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3050 cm^{-1} N-H gerilme piki, 2908-2964 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 2222 cm^{-1} nitril grubunun karakteristik piki, 1601 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1506 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1459 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimlerinin molekülün yapısıyla uyduğu gözlenmiştir (Şekil 5.39.). UV-vis spektrumunda 248, 266, 340, 494 nm dalga boylarında ortaya çıkan pikler bileşiğin formazan yapısıyla örtüşmektedir (Şekil 5.40.).

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41e):

Koyu kırmızı renkli ürün %59 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu yapı ile örtüşmektedir (Şekil 5.41.). Bileşikteki aromatik protonların iki tanesi 7.27 ppm'de ikili pik, on iki tanesi 7.36- 7.49 ppm arasında pik çokluğu, yedi tanesi 7.54- 7.71 ppm arasında pik çokluğu, üç tanesi 7.77 ppm'de ikili olarak ve diğer iki tanesi 8.09 ppm'de ikili pik şeklinde sinyal vermiştir. Bileşikteki iki adet N-H protonu ise 15.55 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda, 112.92 ve 129.82 ppm arasında çıkan on üç pik, bileşikteki yirmi altı adet aromatik karbona aittir. On adet tersiyer karbonlar ise 133.49, 135.97, 140.16, 140.39,

140.84 ppm'de sinyal vermiştir. N-C=N karbonuna ait pik ise 147.40 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.42.). Bileşiğin FT-IR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.43.). 3068- 3033 cm^{-1} arasında N-H gerilme pikleri, 2927-2850 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 1660 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1504 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1445 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleridir. Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde, 268, 314, 501 nm dalga boylarında çıkan absorpsiyon pikleri yapının formazan molekülü olduğunu göstermektedir (Şekil 5.44.).

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-bromofenil)-5-fenilformazan Sentezi (41f): Koyu kırmızı renkli ürün %66 verimle elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda incelendiğinde, bileşikteki aromatik halka protonlarının beş tanesinin 7.29 ppm'de ikili pik, bir tanesinin 7.39 ppm'de ikili pik, yedi tanesinin 7.43- 7.49 ppm arasında pik çokluğu, iki tanesinin 7.56 ppm'de ikili pik, altı tanesinin 7.64- 7.72 ppm arasında pik çokluğu, iki tanesinin 7.78 ppm'de ikili pik ve diğer üç tanesinin 8.03 ppm'de ikili pik şeklinde ortaya çıktığı gözükmemektedir. Bileşikteki iki tane N-H protonu ise 15.56 ppm'de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.45.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.46.). 118.20 ve 131.26 ppm arasındaki on üç sinyal bileşikteki yirmi altı adet aromatik karbon sinyalleridir. 136.25, 140.71 ppm'de çıkan pikler ise yapıdaki on tane tersiyer atomuna aittir. N-C=N karbonuna ait pik ise 147.27 ppm'de görülmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3060- 3031 cm^{-1} arasında N-H gerilme pikleri, 2918-2845 cm^{-1} aromatik C-H gerilme pikleri, 1598 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1503 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1454 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimlerinin molekülün yapısıyla uyduğu gözlenmiştir (Şekil 5.47.). UV-vis spektrumunda 242, 268, 318, 501 nm'de gözükken pikler yapının formazan bileşiği oluşturduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.48.).

1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-il)bis(2-furil)-5-fenilformazan (41g): Bordo renkli ürün %53 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 6.53 ppm'de çıkan ikilinin ikilisi piki iki furil halkasında bulunan üç nolü karbona bağlı iki protona karşılık gelirken, 6.94 ppm'de çıkan ikili sinyal ise furil halkalarında dört numaralı karbona bağlı iki protana karşılık gelmektedir. Bileşikteki diğer aromatik halkalarda bulunan protonların bir tanesi 6.65 ppm'de tekli pik, diğer bir tanesi 7.21 ppm'de

ikili pik, bir tanesi 7.28 ppm'de üçlü pik, iki tanesi 7.37 ppm'de üçlü pik, beş tanesi 4.47 ppm'de ikilinin ikilisi, bir tanesi 7.54 ppm'de tekli pik, yedi tanesi 7.61- 7.72 ppm arasında çoklu pik ve diğer iki tanesi ise 7.75 ppm'de ikili pik olarak gözükmemektedir. Moleküldeki iki adet NH protonu ise 14.52 ppm' de tekli pik olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.49.). Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu da yapıyla örtüşmektedir (Şekil 5.50.). 108.37 ppm'de çıkan sinyal furil halkalarındaki C(3) karbonlarına, 111.35 ppm'de çıkan sinyal ise furil halkalarındaki C(4) karbonlarına aittir. Spektrumdaki 113.08- 130.58 ppm arasındaki on dokuz pik yapıdaki yirmi adet aromatik karbona aittir. Furil halkalarındaki C(5) karbonları da bu aromatik bölge içinde pik vermiştir. 137.22, 140.22 ve 140.74 ppm'de çıkan pikler ise on adet tersiyer karbonun sinyalleridir. Bileşikteki N-C=N karbonuna ait sinyal ise 152.07 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3059 ve 3029 cm^{-1} N-H gerilme piki, 2922-2850 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme pikleri, 1599 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme bantları, 1513 cm^{-1} C=N ikili bağına ait pik ve 1452 cm^{-1} gözlenen N=N bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 5.21.). Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde 269, 312, 540 nm dalga boylarında ışımaya yaptığı görülmektedir (Şekil 5.52.). Bu durum molekülün formazan yapısında olduğunu kanıtlamaktadır.

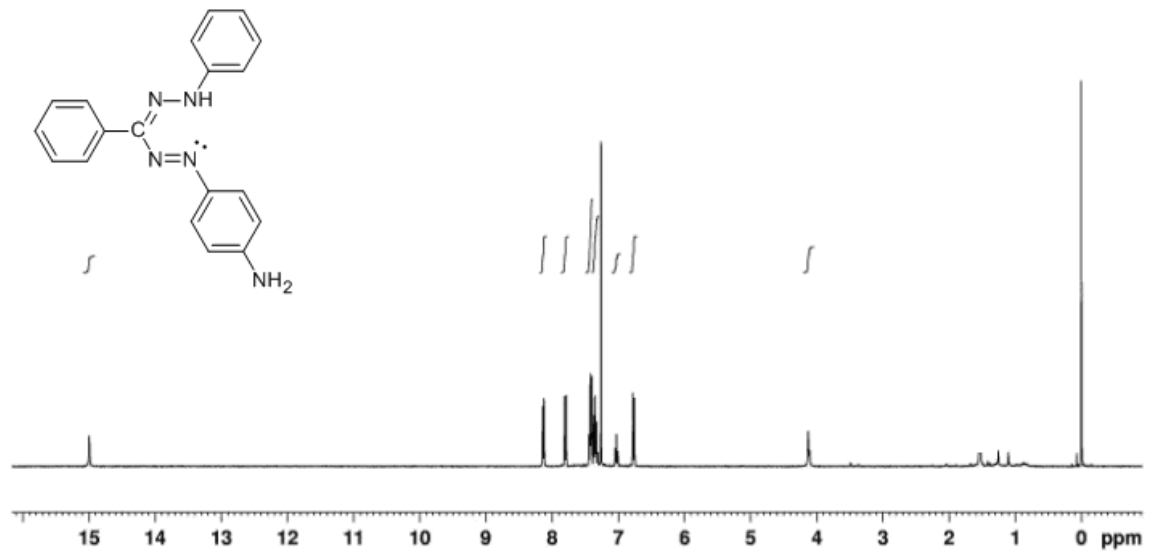
Bis-formazan sentezinde en büyük sıkıntı, bis ürünlerinin yanında polimerleşmiş ürünlerin de oluşmasından kaynaklanan saflaştırma sorunudur. Bu sorun kolon kromatografisiyle çözülmüştür ancak verimlerin basit formazanlara göre daha düşük olmasına neden olmuştur.

Bis-formazanların FT-IR spektrumlarında beklenen karakteristik piklerin tamamı gözlenmiştir. Bu spektrumlarda da formazan iskeletinde 5,5' azot atomunda bulunan N-H gerilme bantları oldukça zayıf görülmektedir. Bu sonuç bis-formazanların da molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir.

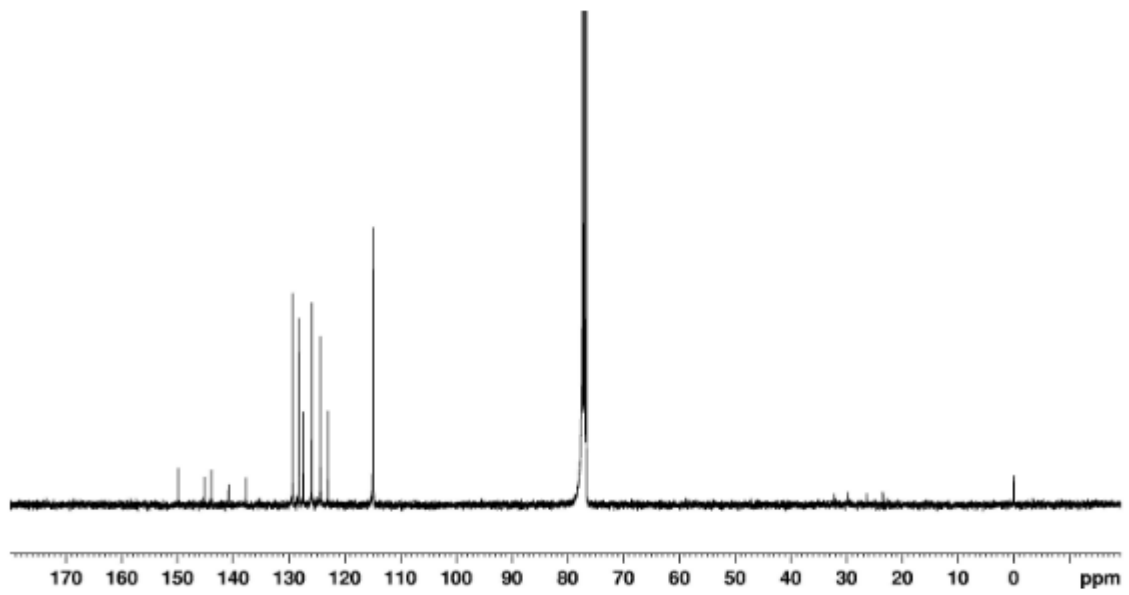
Bis-formazanlarda ^1H NMR spektrumunda yapılarını en iyi aydınlatan N-H pikleri, molekül içi hidrojen bağının etkisiyle düşük alanlarda, 15.23-15.88 ppm aralığında, gözlenmiştir.

Sentezlediğimiz bis-formazanların UV-vis spektrumlarında beklenen karakteristik formazan pikleri, $-C=N-$ grubuna ait $n-\pi^*$, $-C=C-$ bağına ait $\pi-\pi^*$ ve $-N=N-$ grubuna ait $n-\pi^*$ geçişini gösteren pikler yapıyla örtüşmektedir.

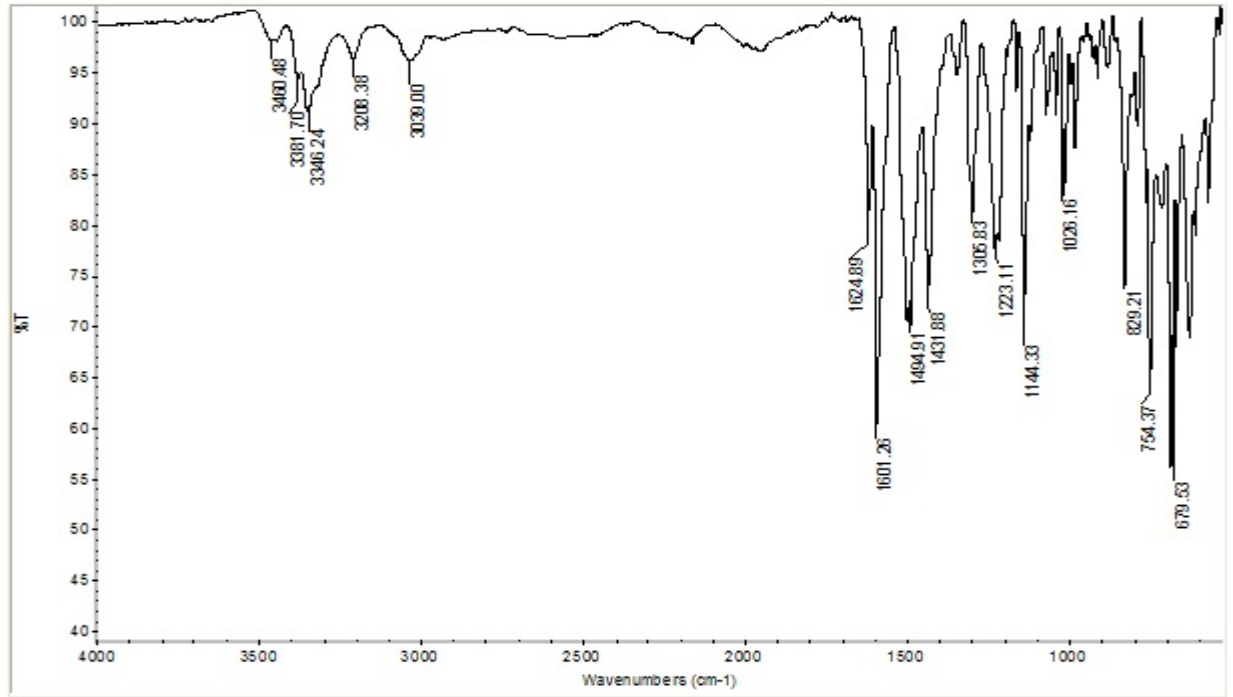
Elementel analiz sonuçları deneysel kısımda verilmiştir. Bulunan % C, % H ve % N miktarları hesaplanan değerlerle oldukça uyumludur. Bu sonuçlar bileşiklerimizin saf olduklarını göstermektedir.



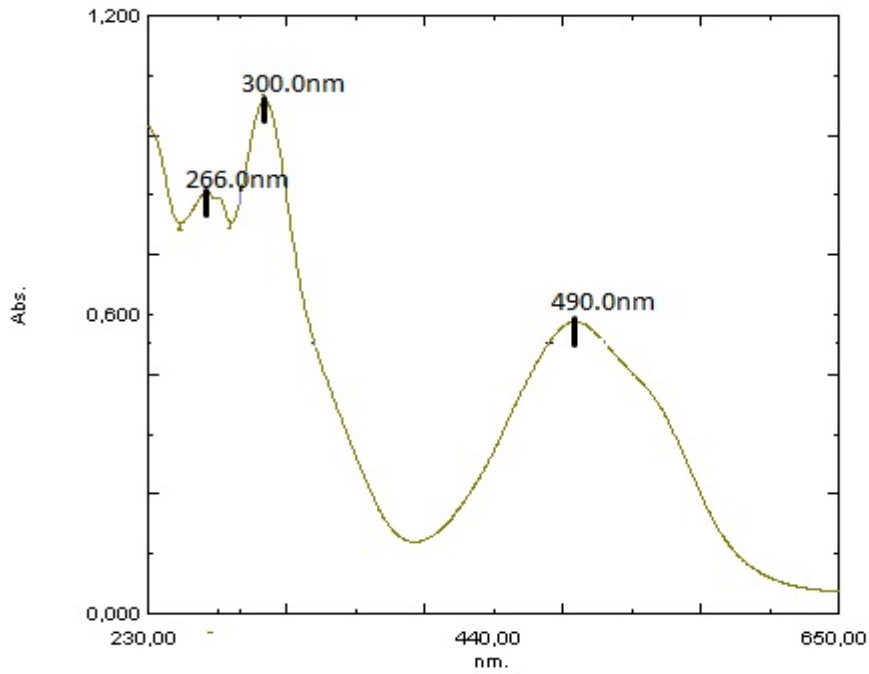
Şekil 5.1. **39a** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



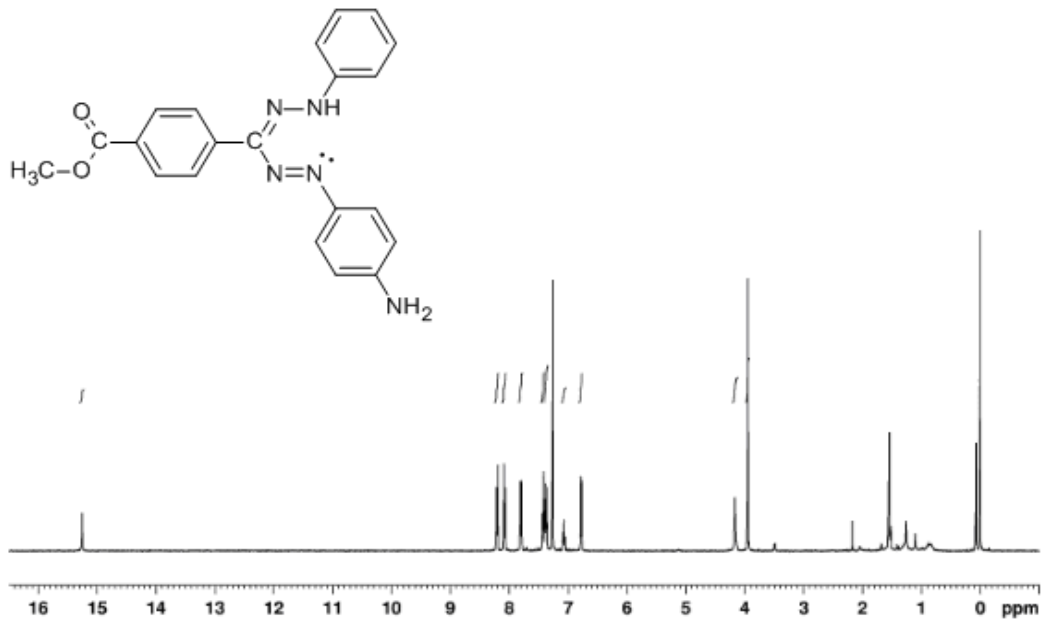
Şekil 5.2. **39a** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



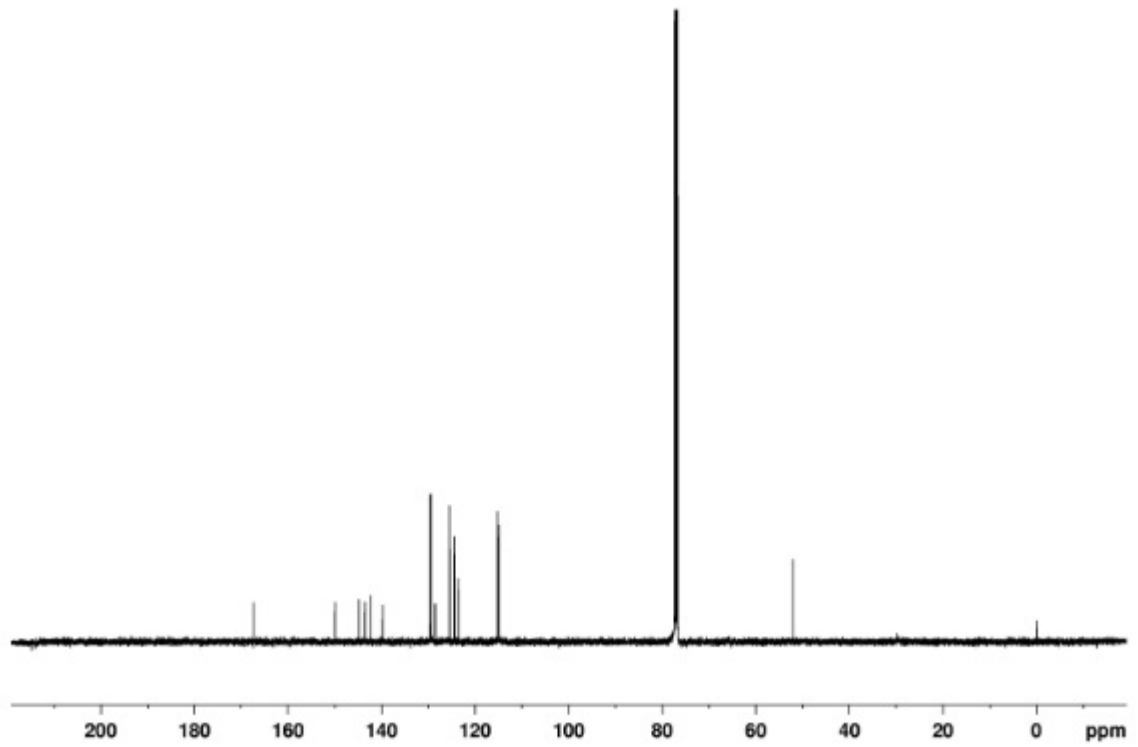
Şekil 5.3. **39a** bileşiğinin FT-IR spektrumu



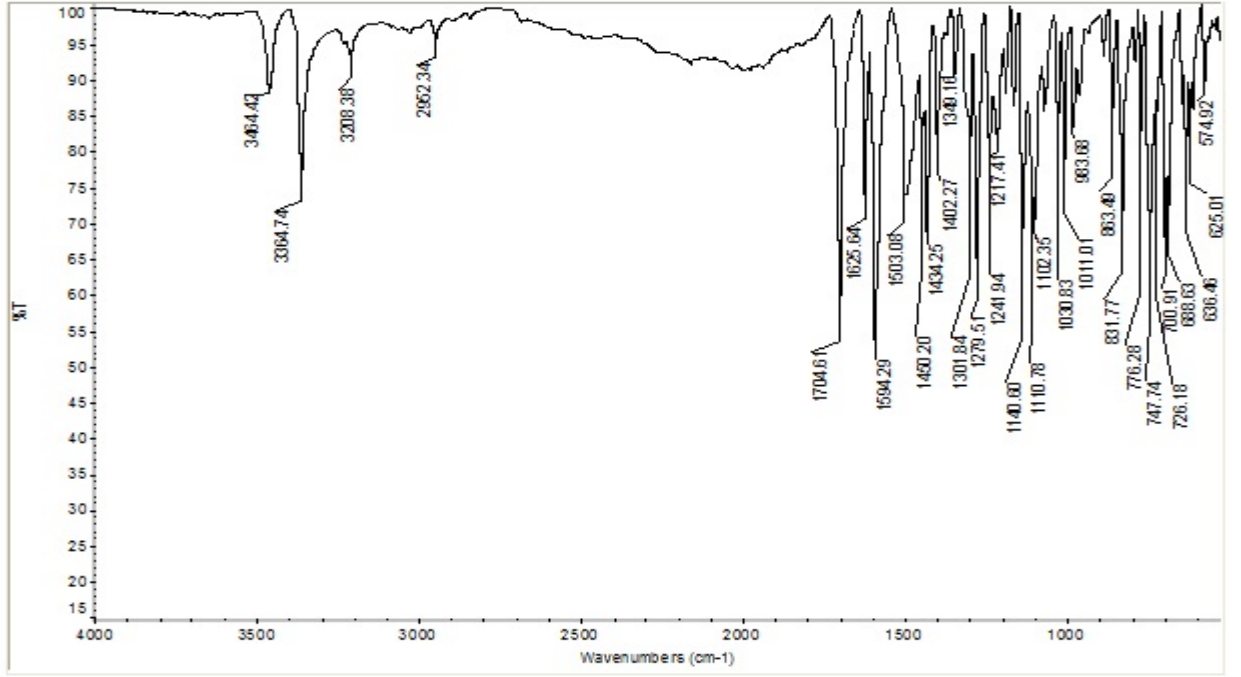
Şekil 5.4. **39a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



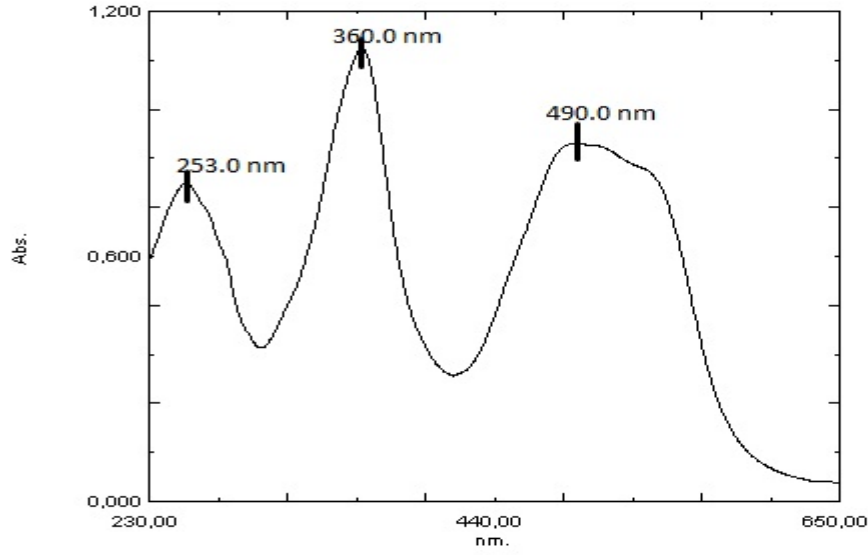
Şekil 5.5. **39b** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



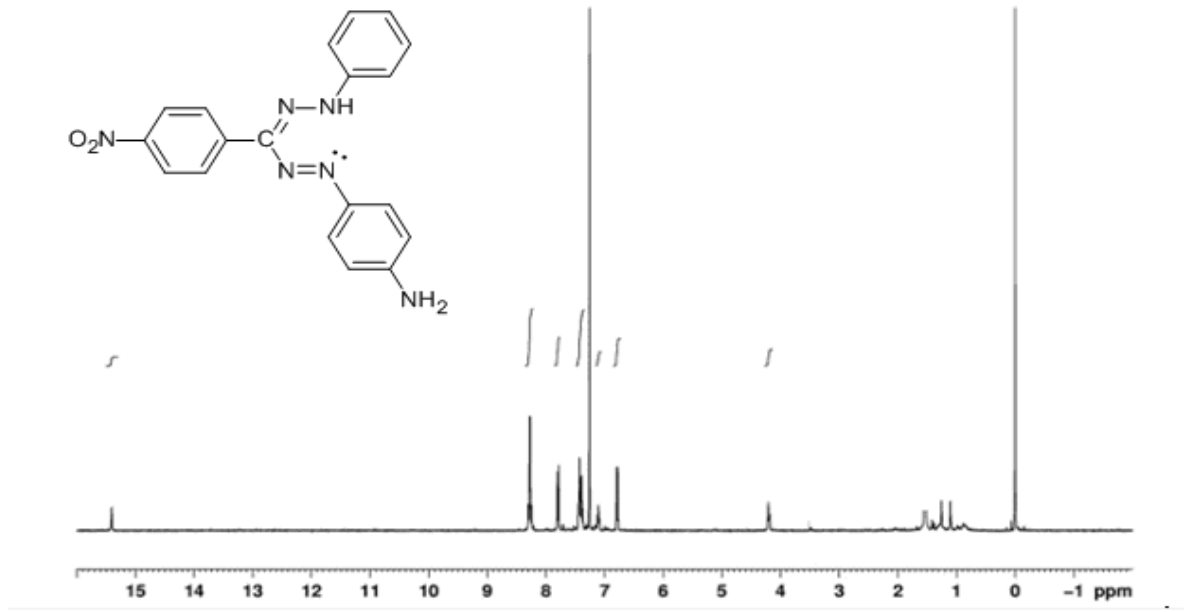
Şekil 5.6. **39b** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



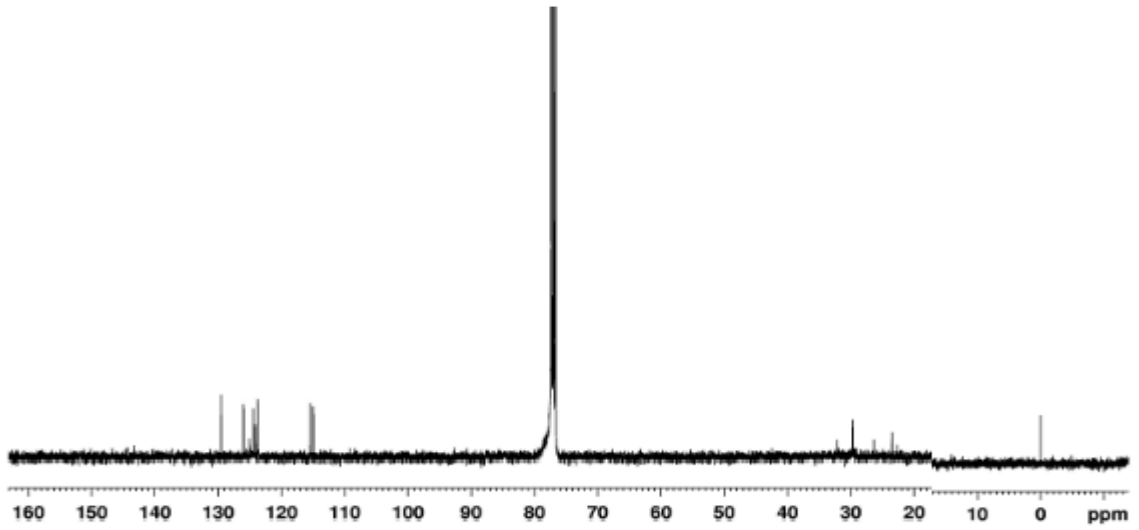
Şekil 5.7. **39b** bileşiğinin FT-IR spektrumu



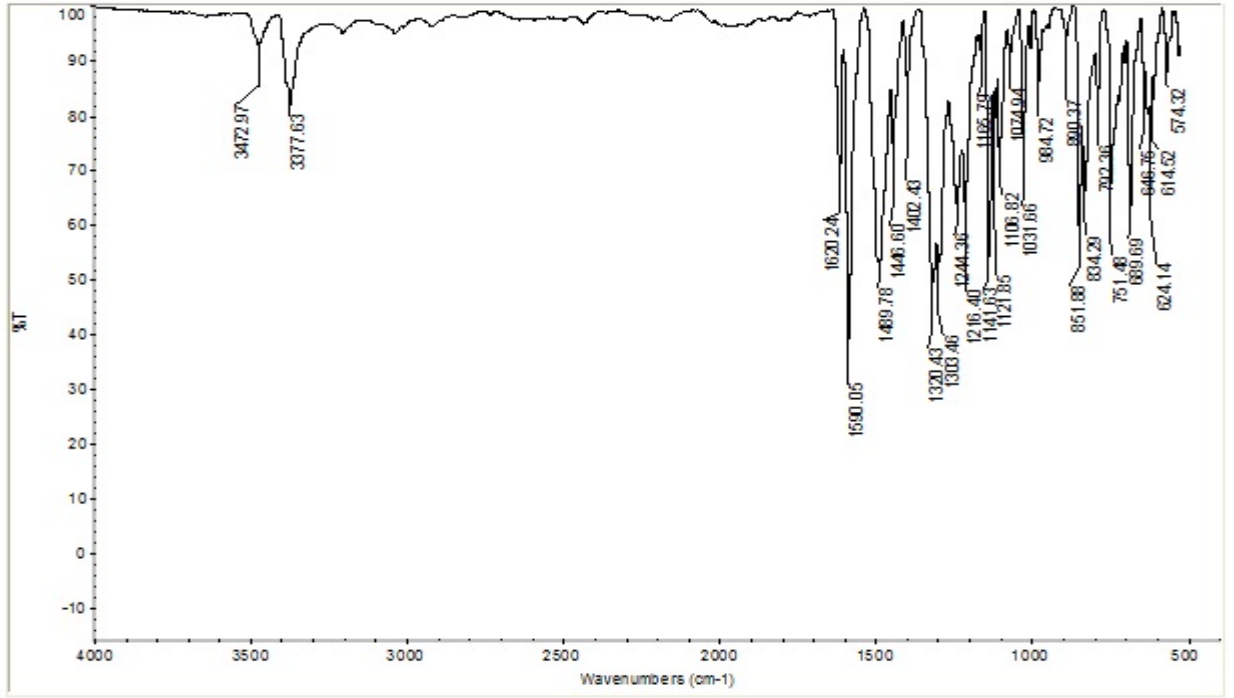
Şekil 5.8. **39b** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



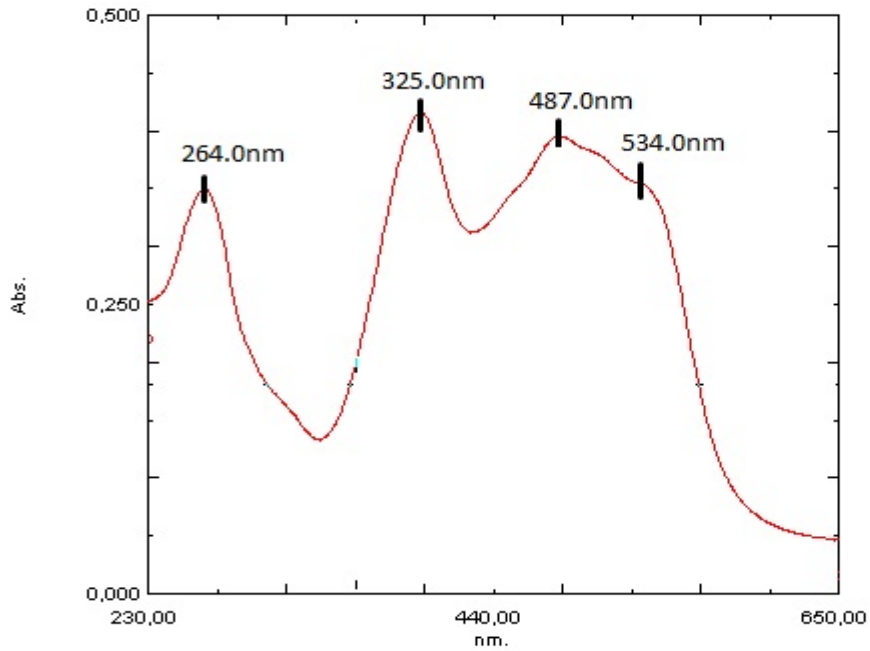
Şekil 5.9. **39c** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



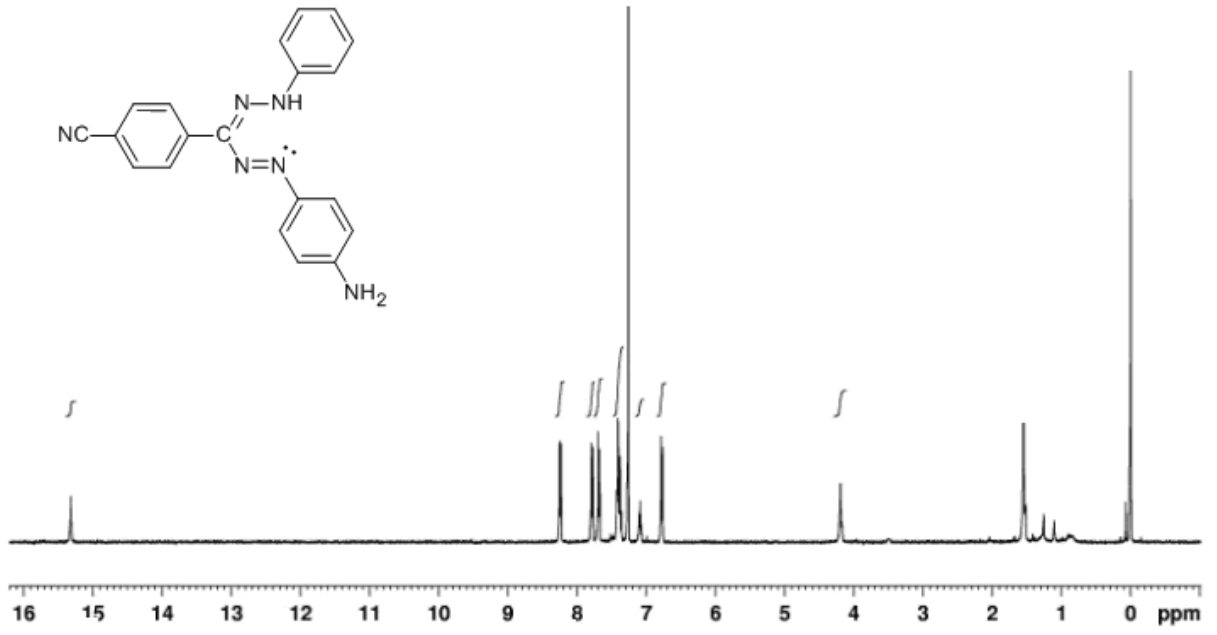
Şekil 5.10. **39c** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



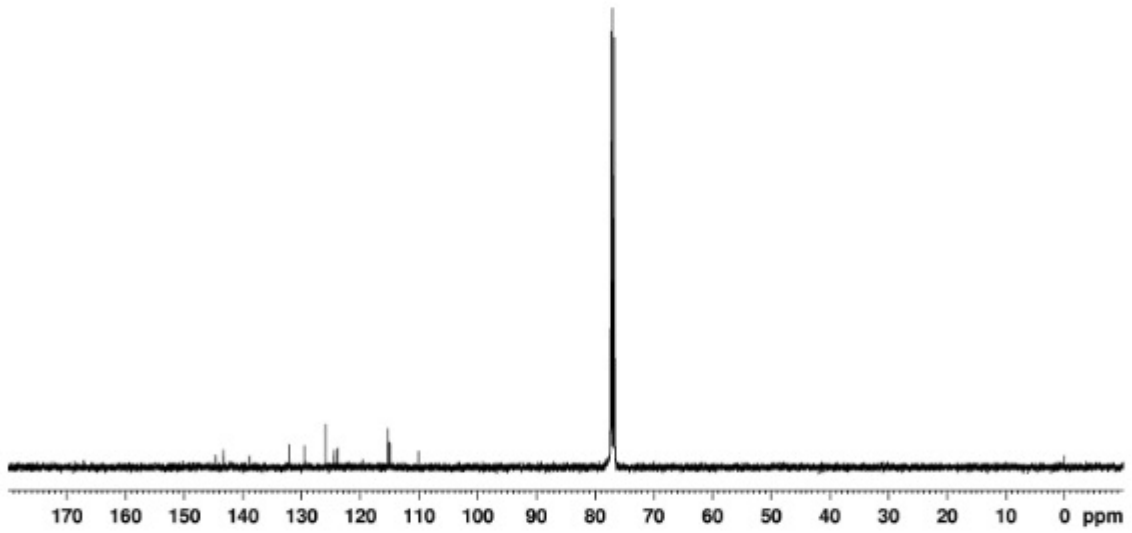
Şekil 5.11. **39c** bileşiğinin FT-IR spektrumu



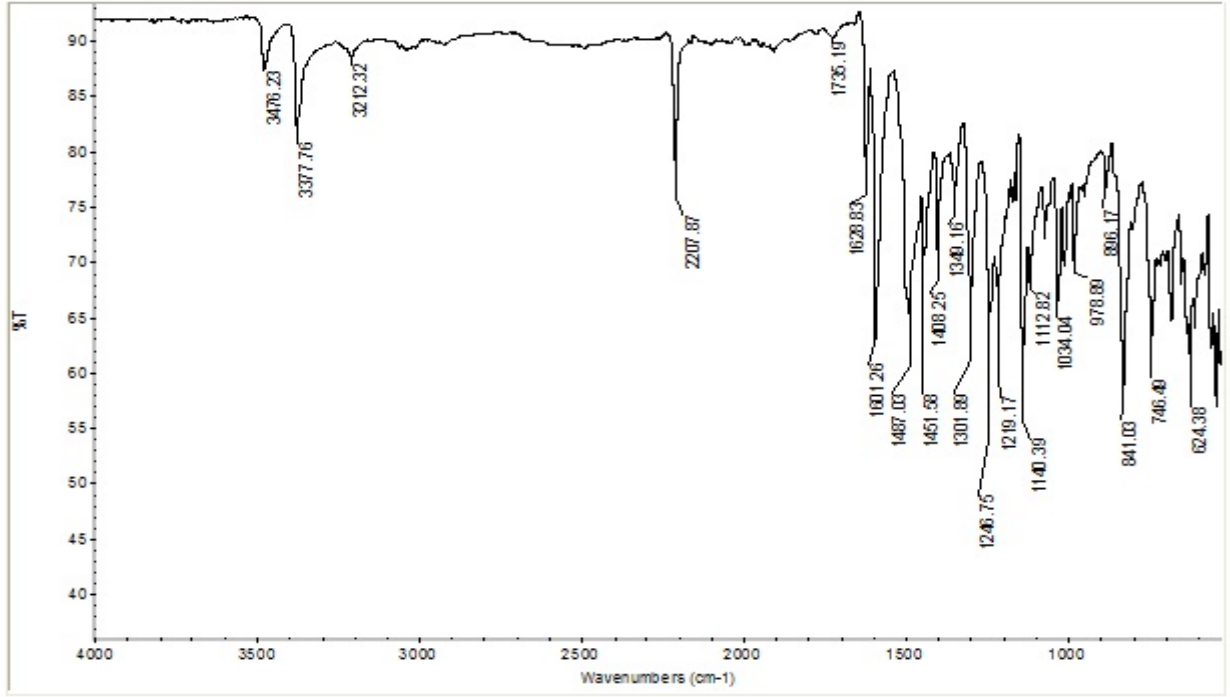
Şekil 5.12. **39c** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



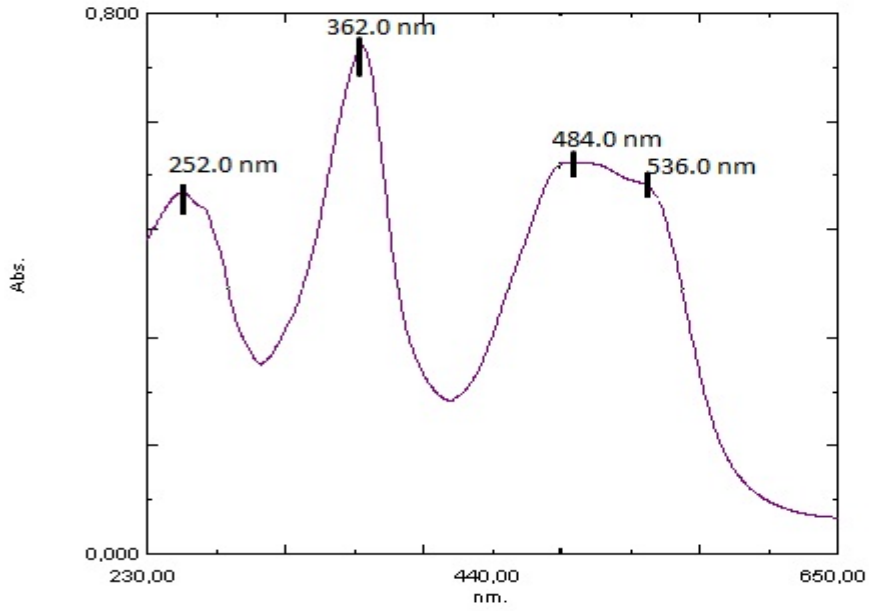
Şekil 5.13. **39d** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



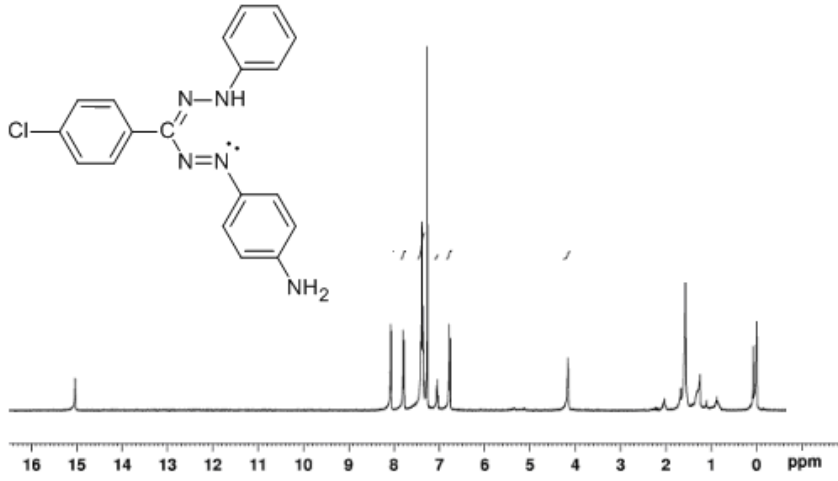
Şekil 5.14. **39d** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



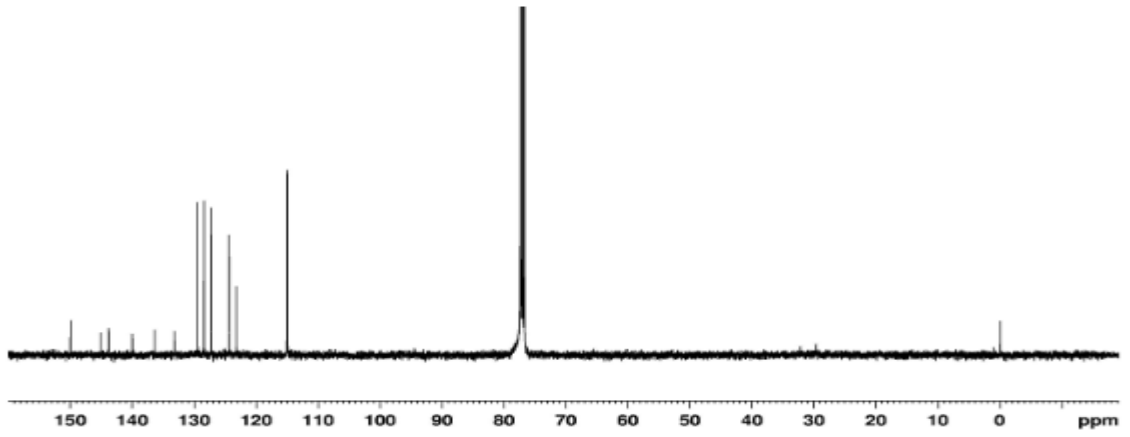
Şekil 5.15. **39d** bileşiğinin FT-IR spektrumu



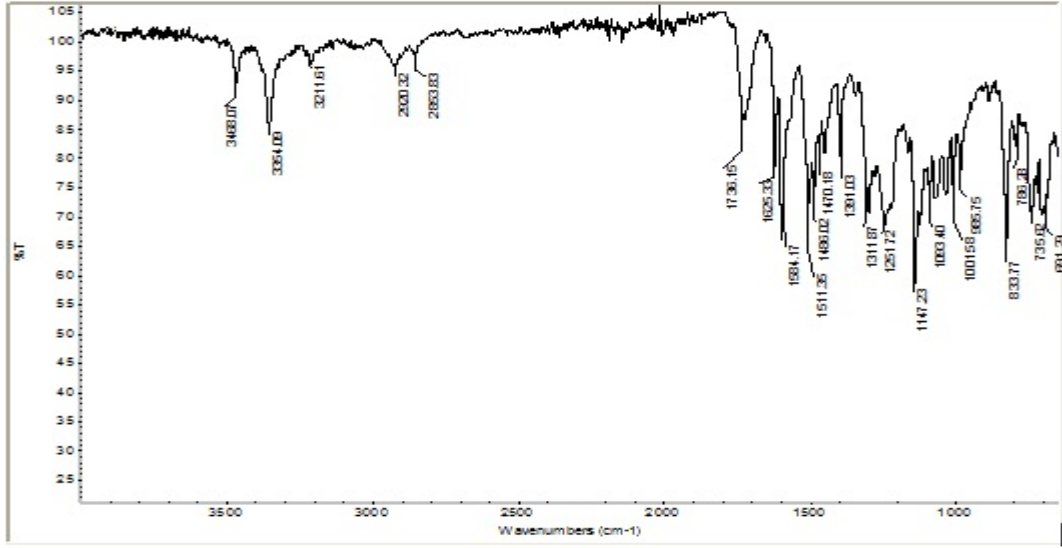
Şekil 5.16. **39d** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



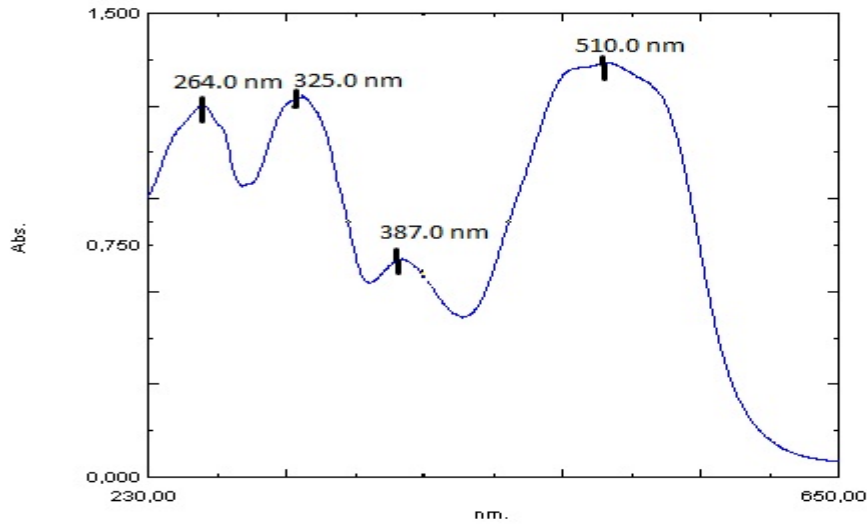
Şekil 5.17. **39e** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



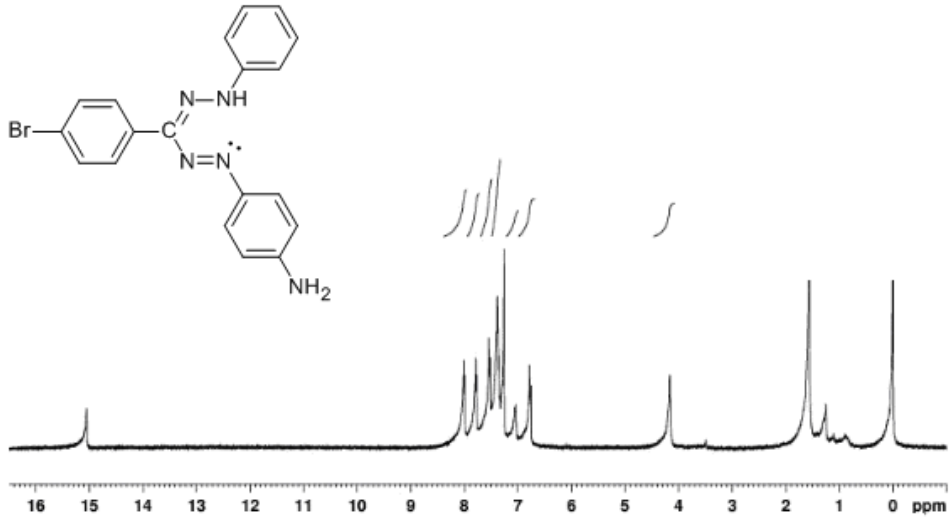
Şekil 5.18. **39e** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



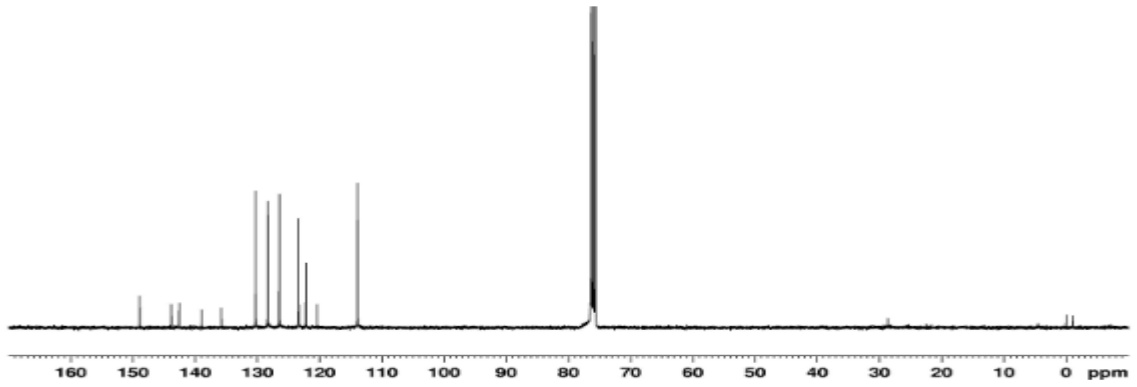
Şekil 5.19. **39e** bileşiğinin FT-IR spektrumu



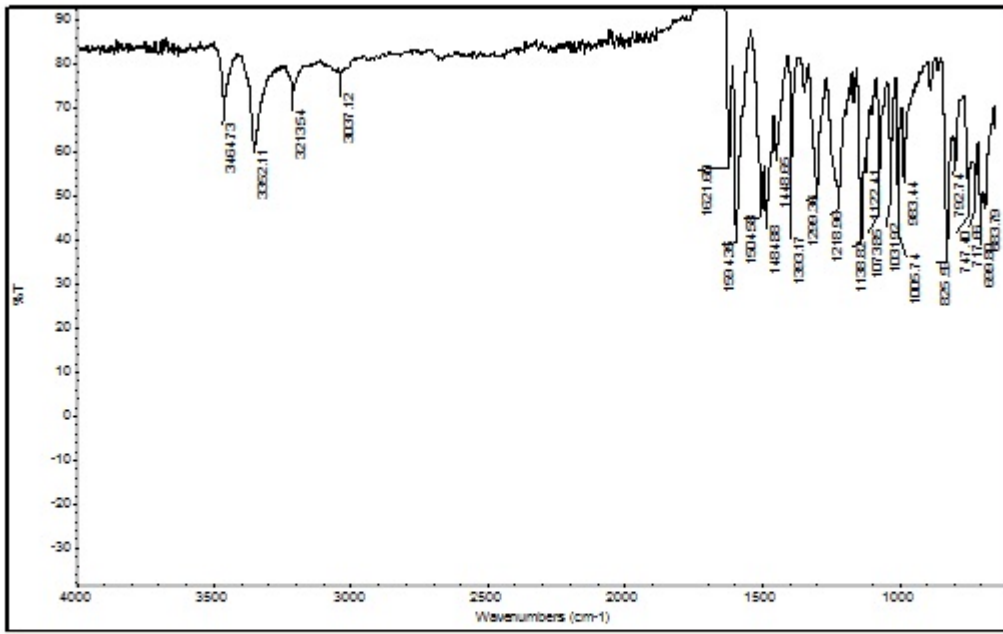
Şekil 5.20. **39e** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH_2Cl_2)



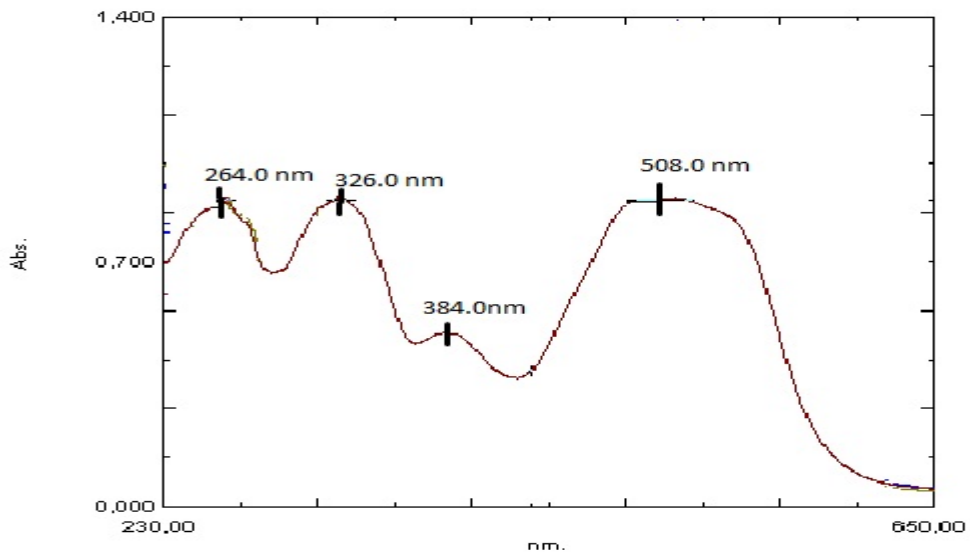
Şekil 5.21. **39f** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



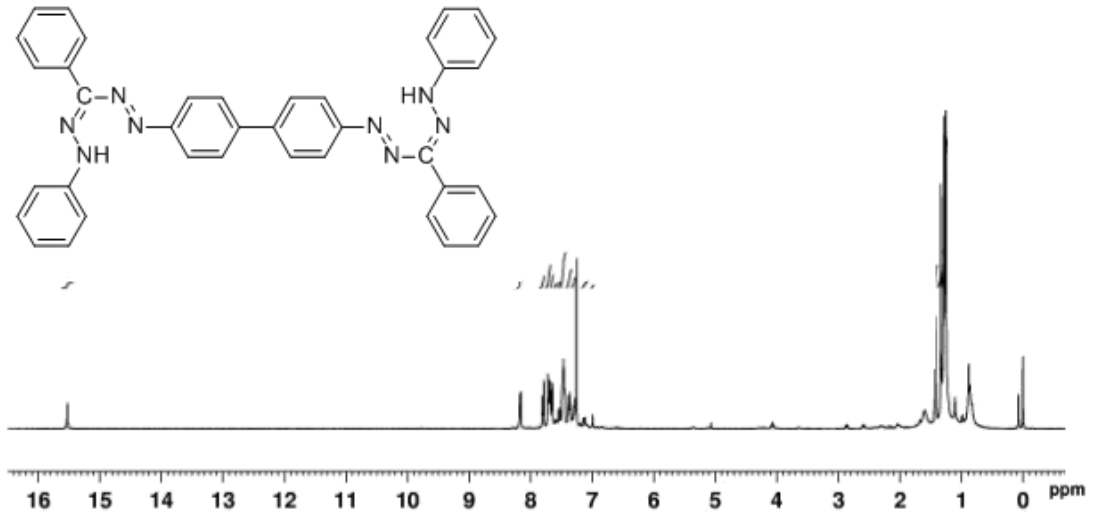
Şekil 5.22. **39f** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



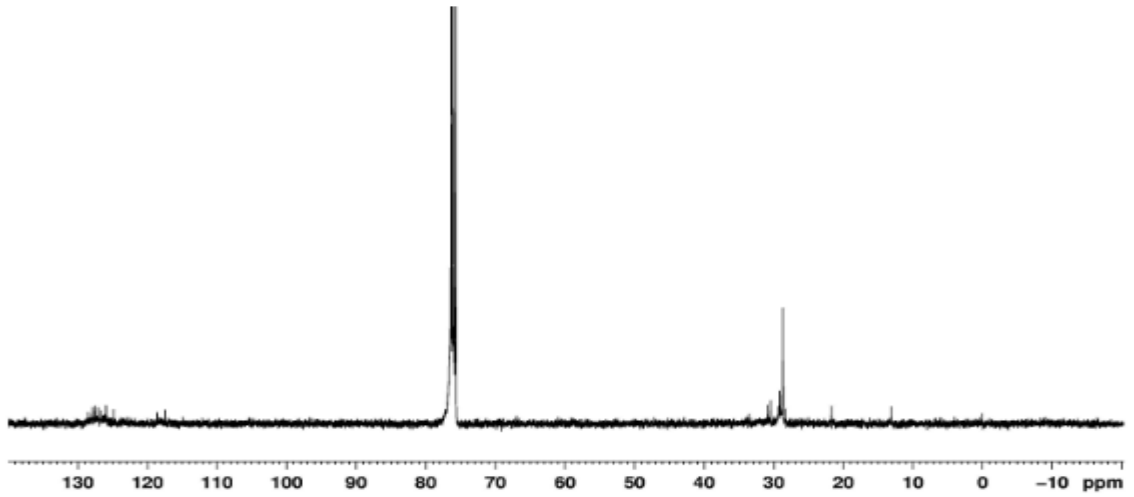
Şekil 5.23. **39f** bileşiğinin FT-IR spektrumu



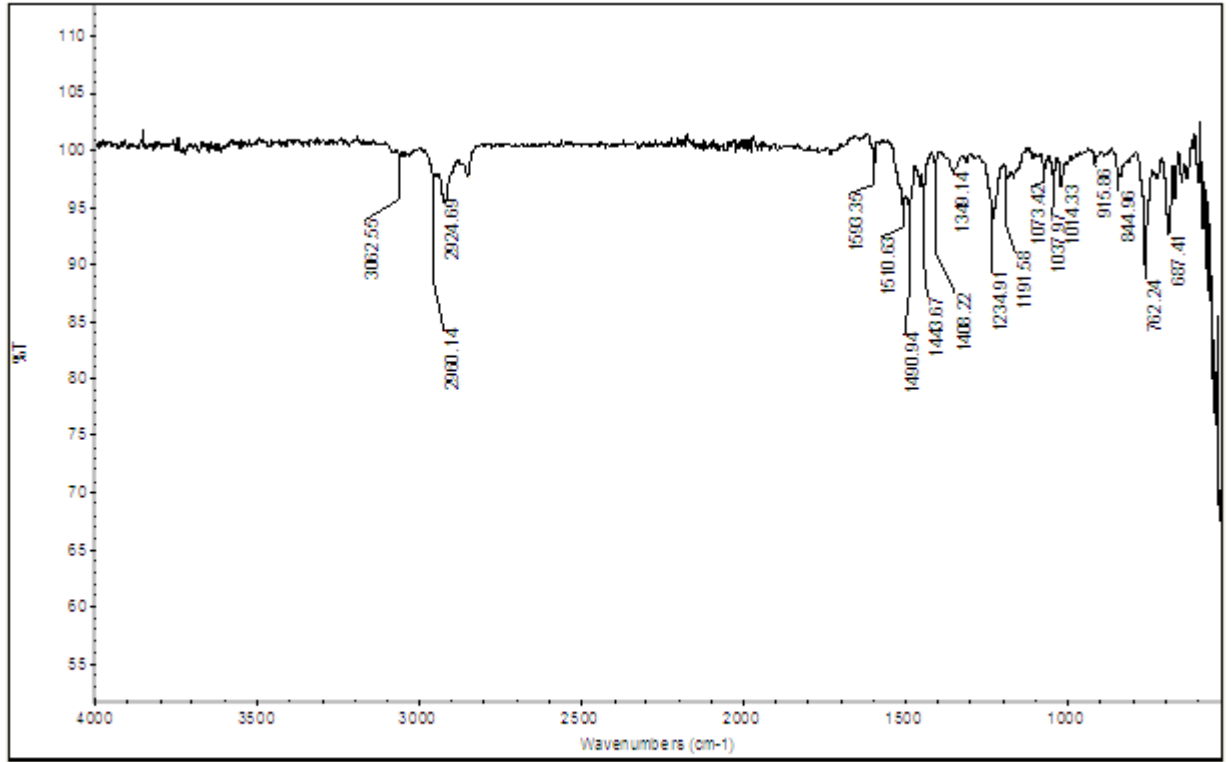
Şekil 5.24. **39f** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



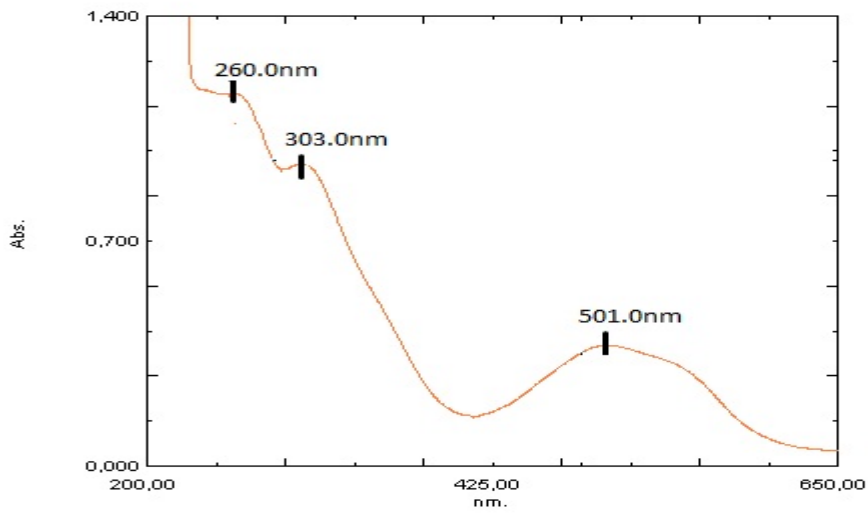
Şekil 5.25. **41a** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



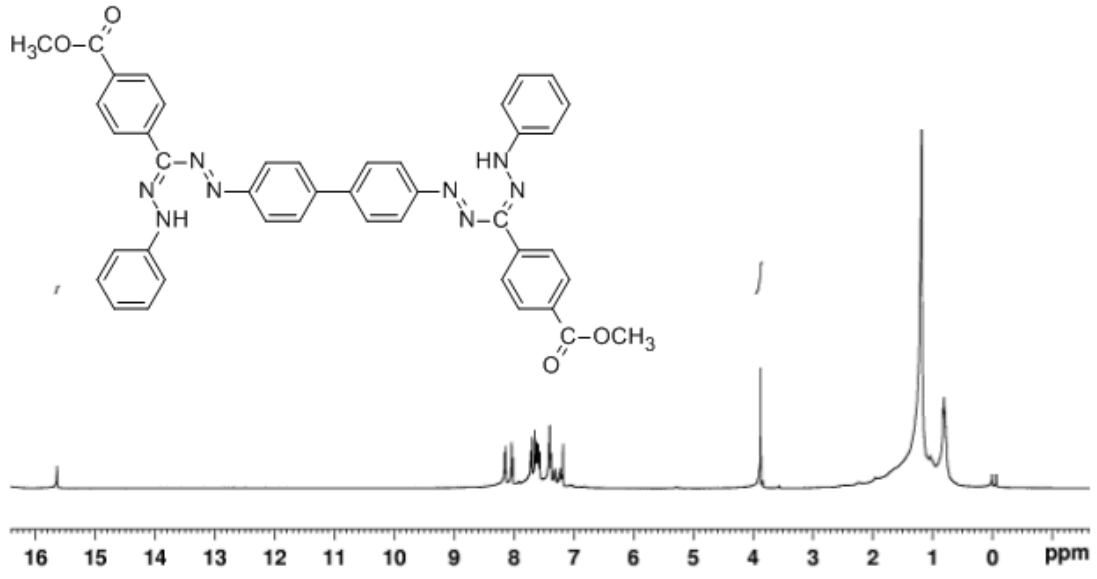
Şekil 5.26. **41a** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



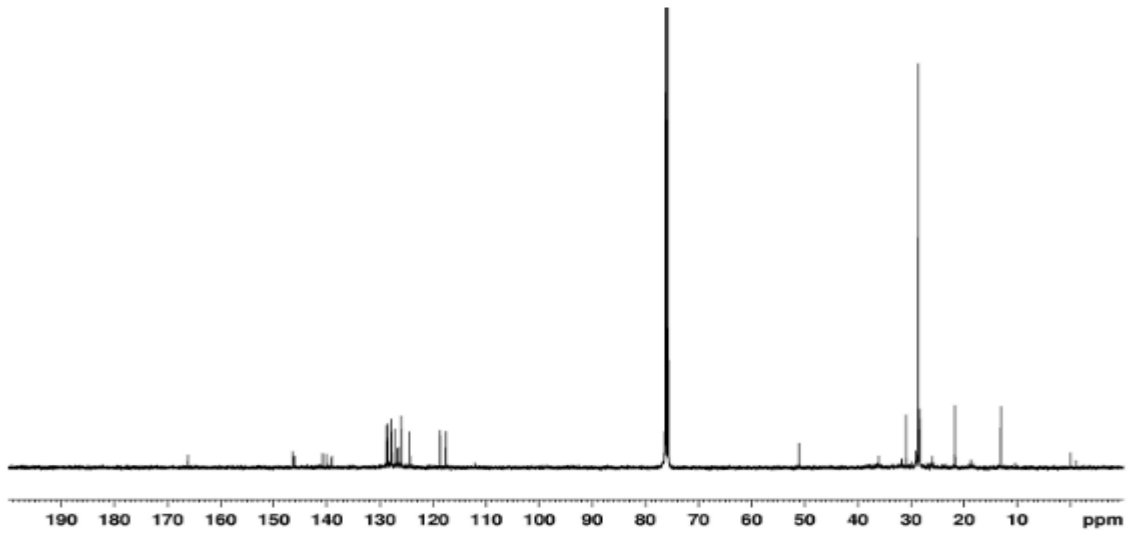
Şekil 5.27. 41a bileşiğinin FT-IR spektrumu



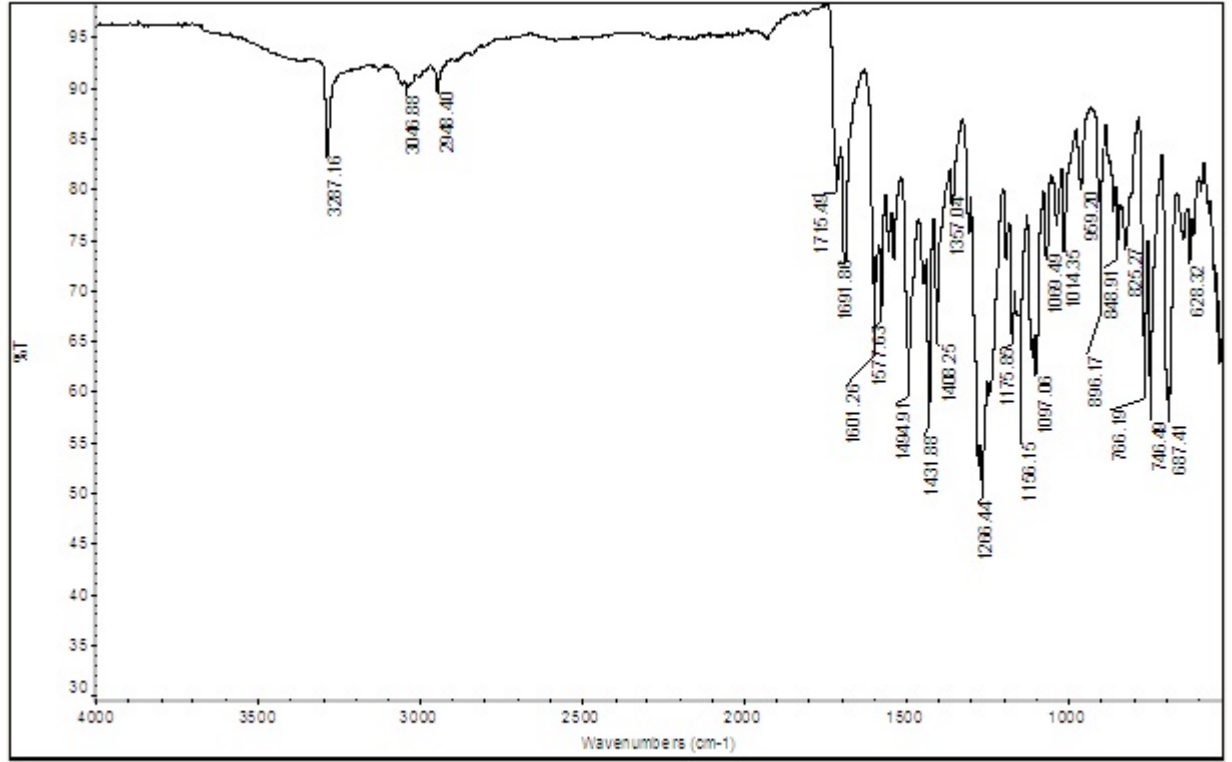
Şekil 5.28. 41a bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



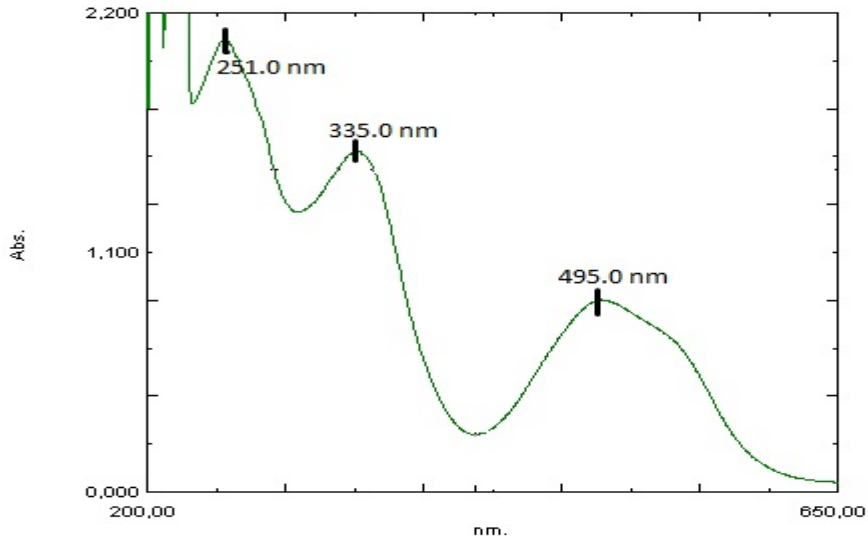
Şekil 5.29. **41b** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



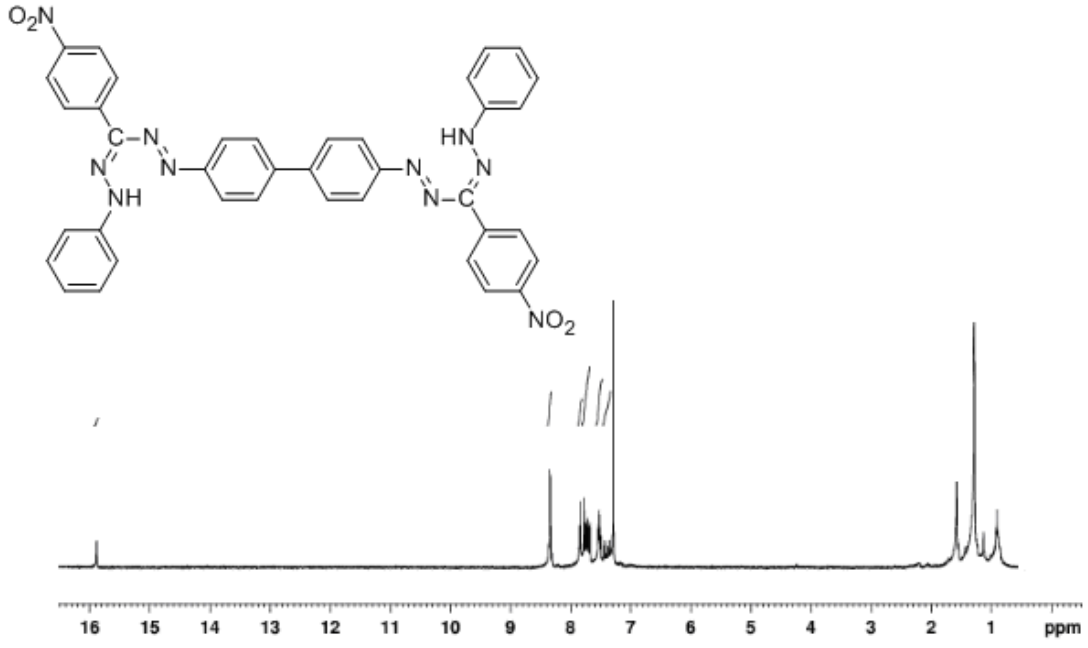
Şekil 5.30. **41b** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



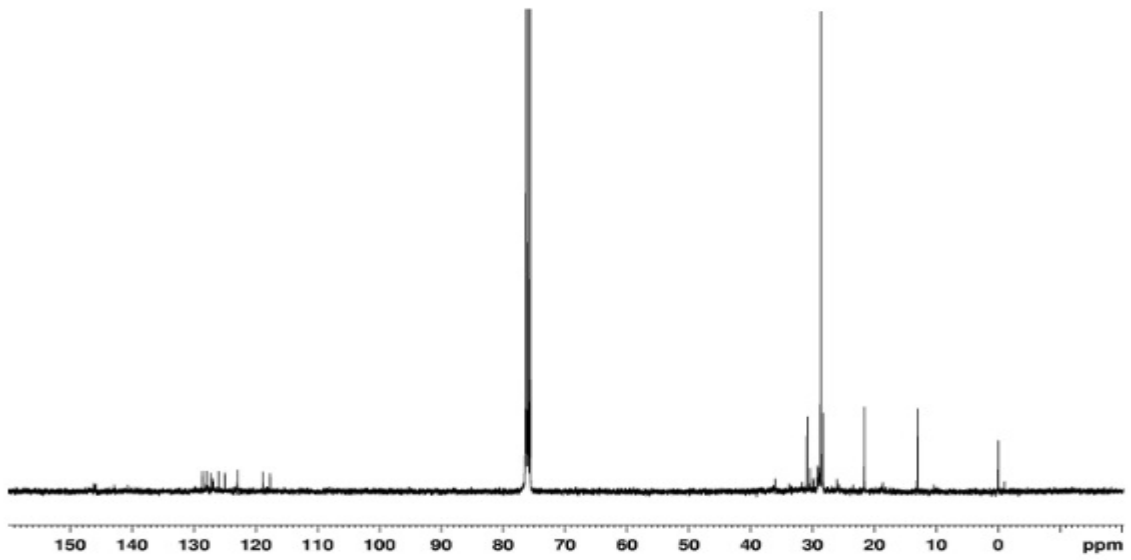
Şekil 5.31. **41b** bileşiğinin FT-IR spektrumu



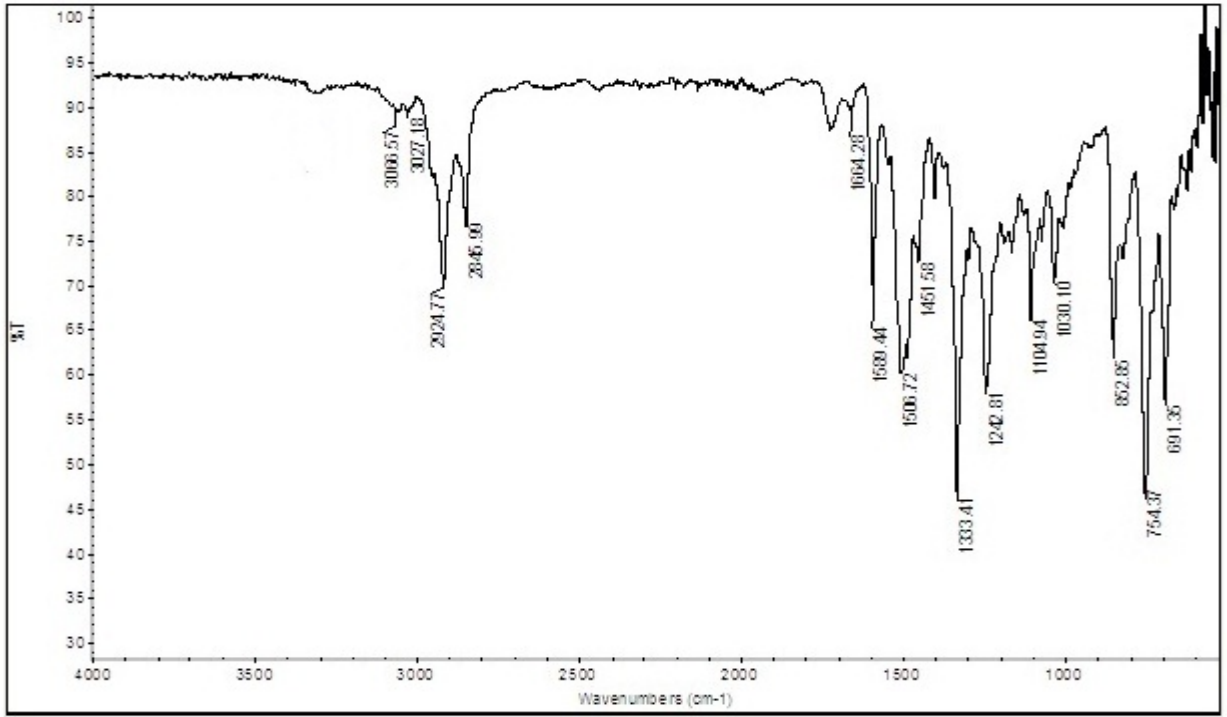
Şekil 5.32. **41b** bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



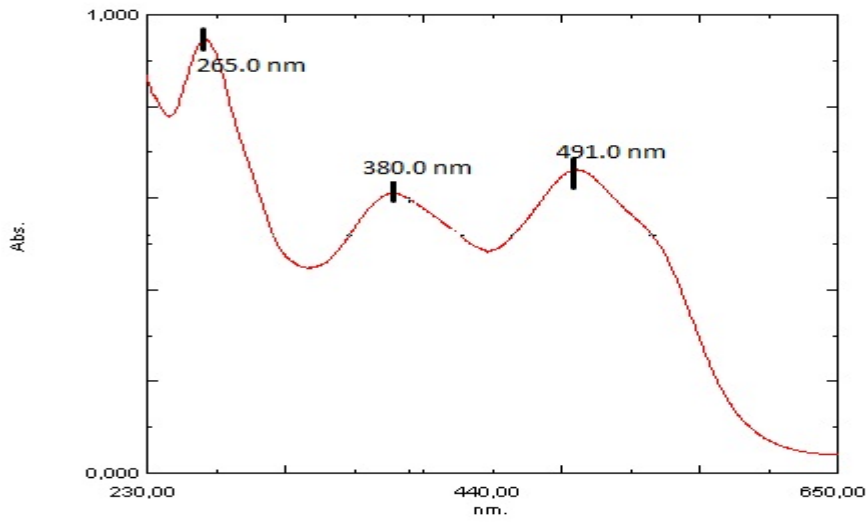
Şekil 5.33. 41c bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



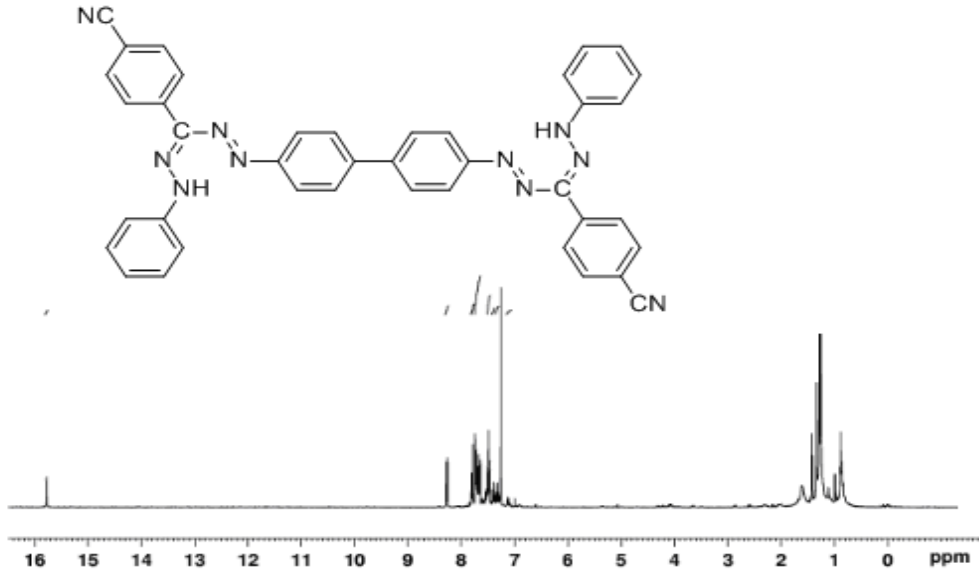
Şekil 5.34. 41c bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



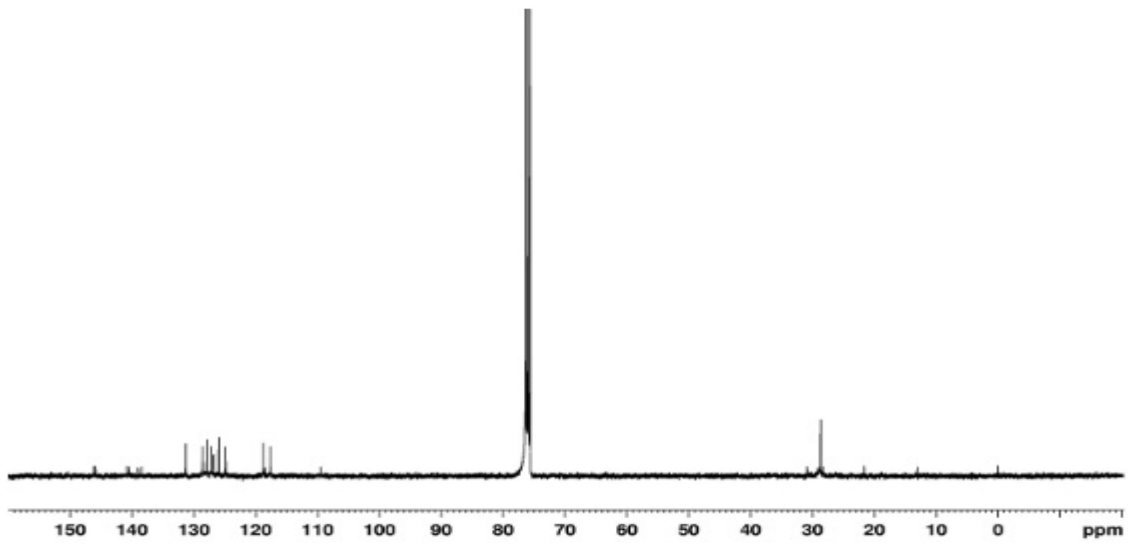
Şekil 5.35. 41c bileşiğinin FT-IR spektrumu



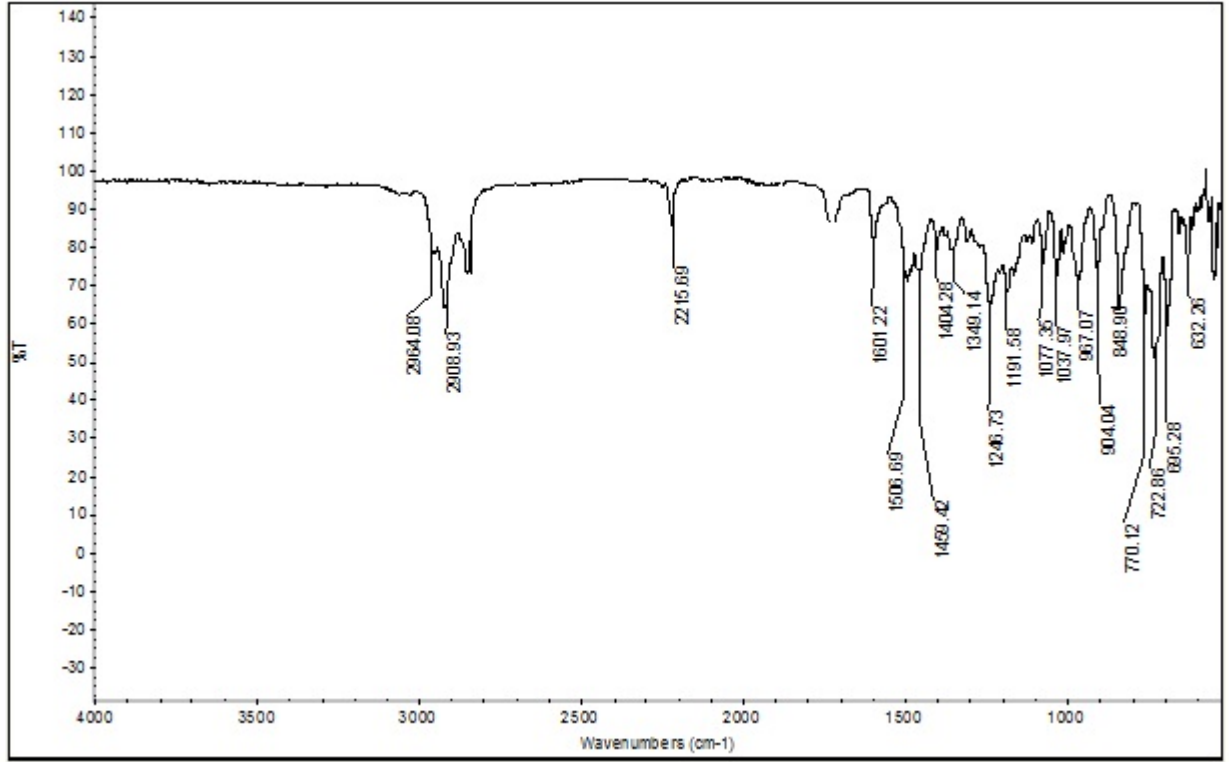
Şekil 5.36. 41c bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



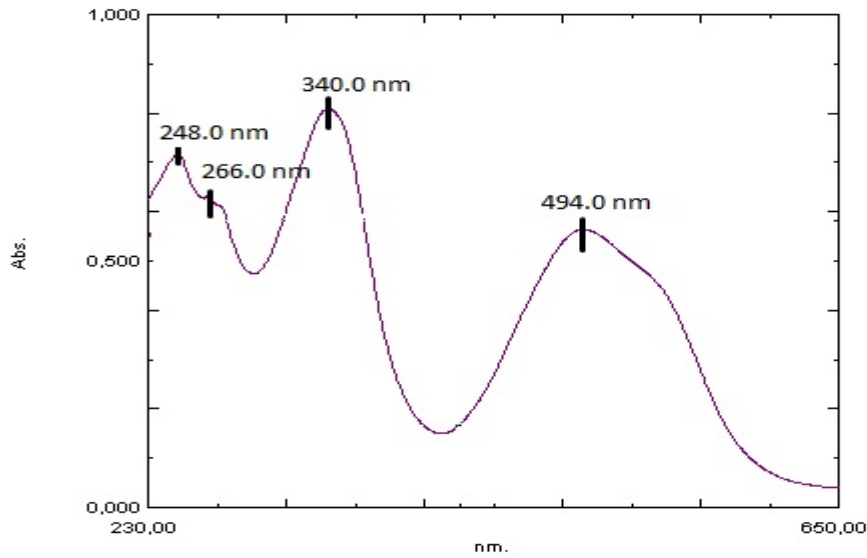
Şekil 5.37. **41d** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



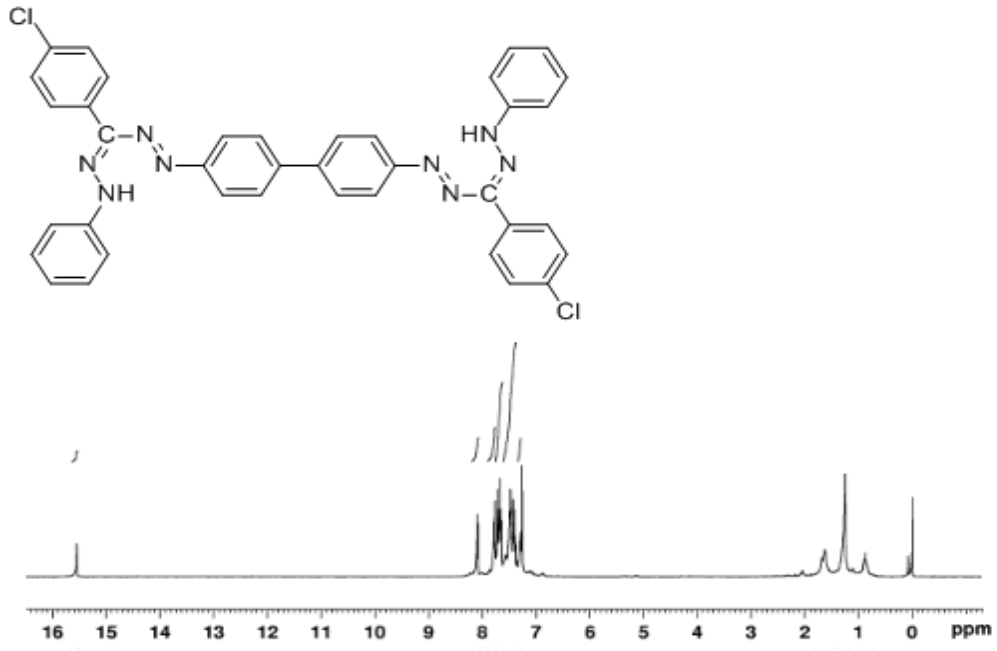
Şekil 5.38. **41d** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



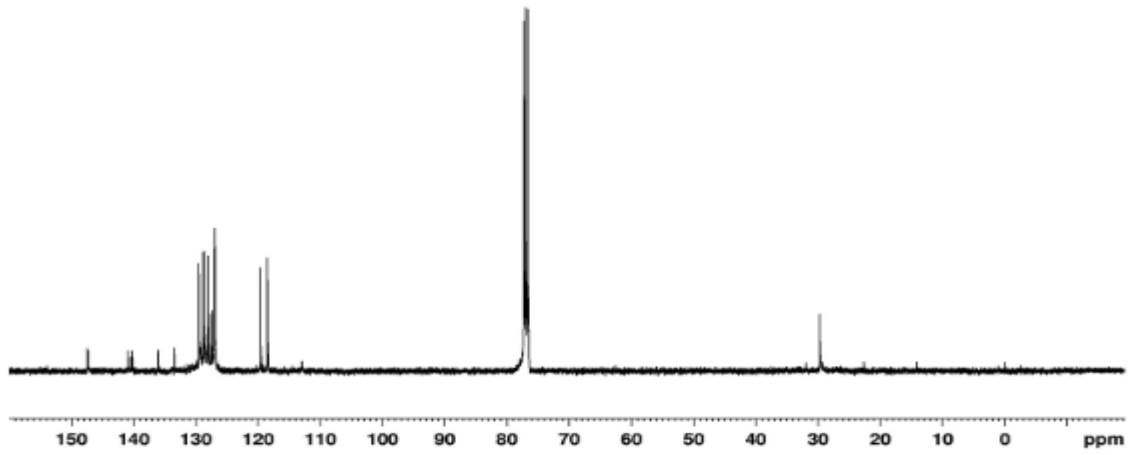
Şekil 5.39. 41d bileşiğinin FT-IR spektrumu



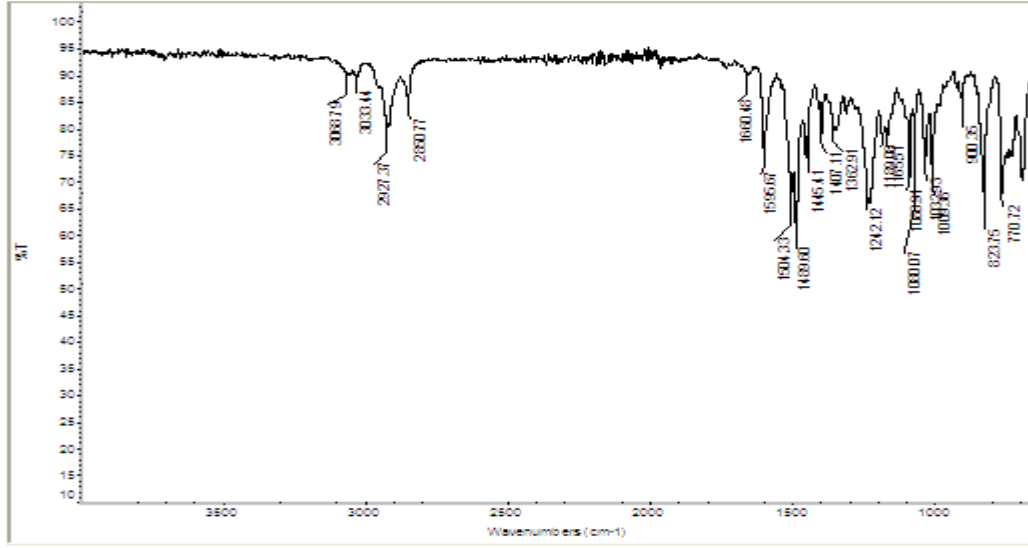
Şekil 5.40. 41d bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



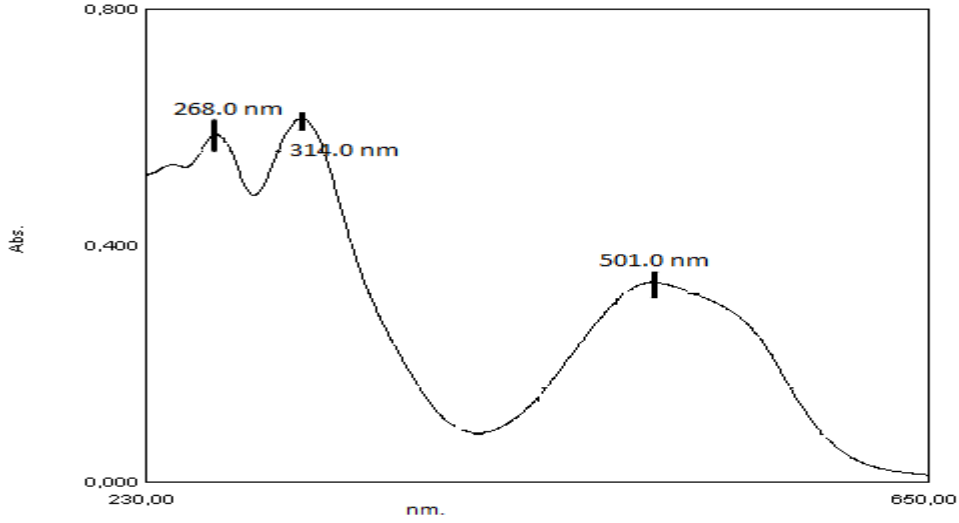
Şekil 5.41. **41e** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



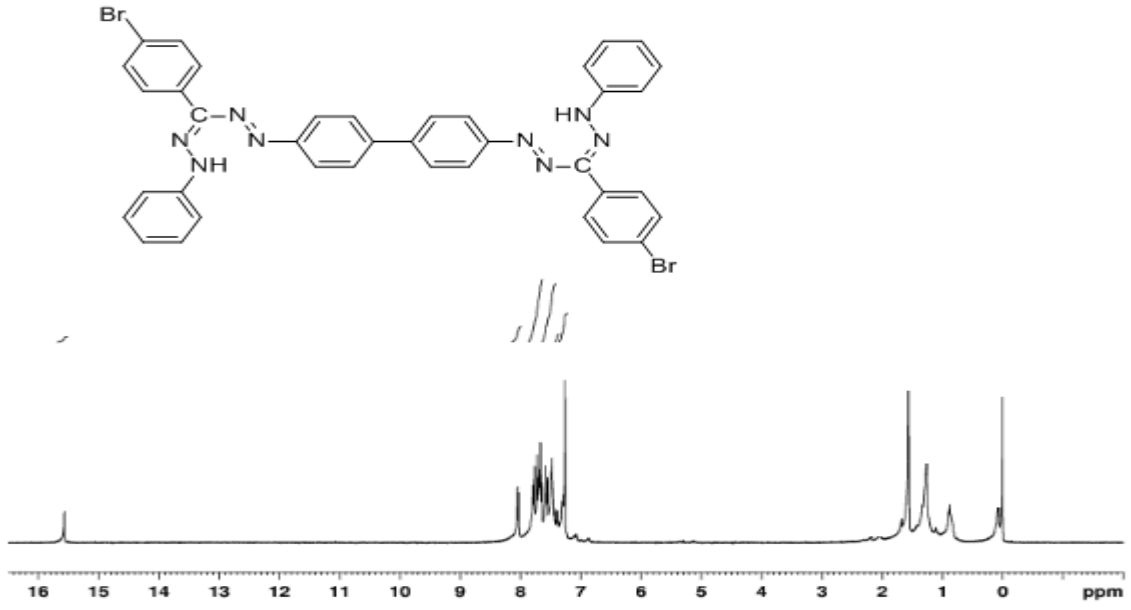
Şekil 5.42. **41e** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü CDCl_3)



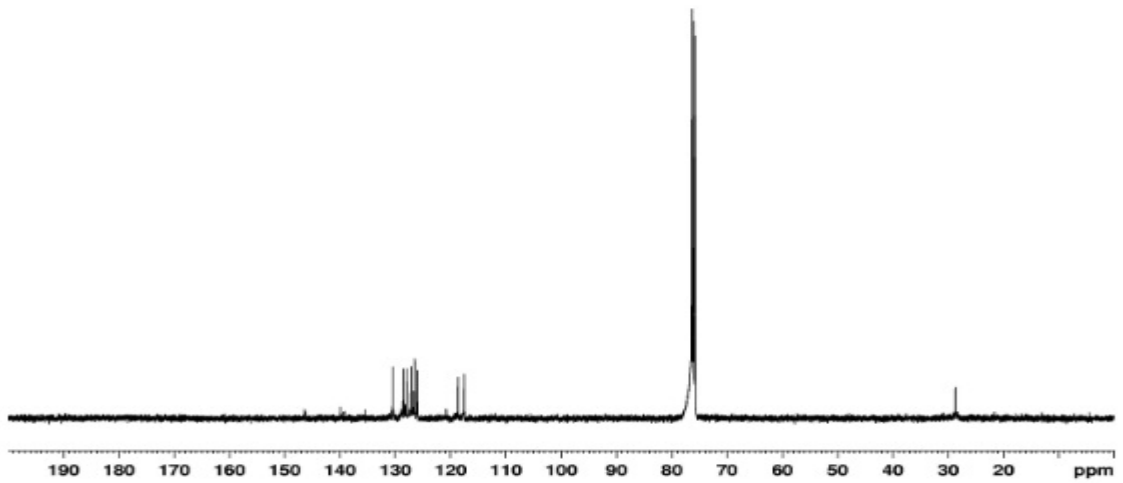
Şekil 5.43. 41e bileşiğinin FT-IR spektrumu



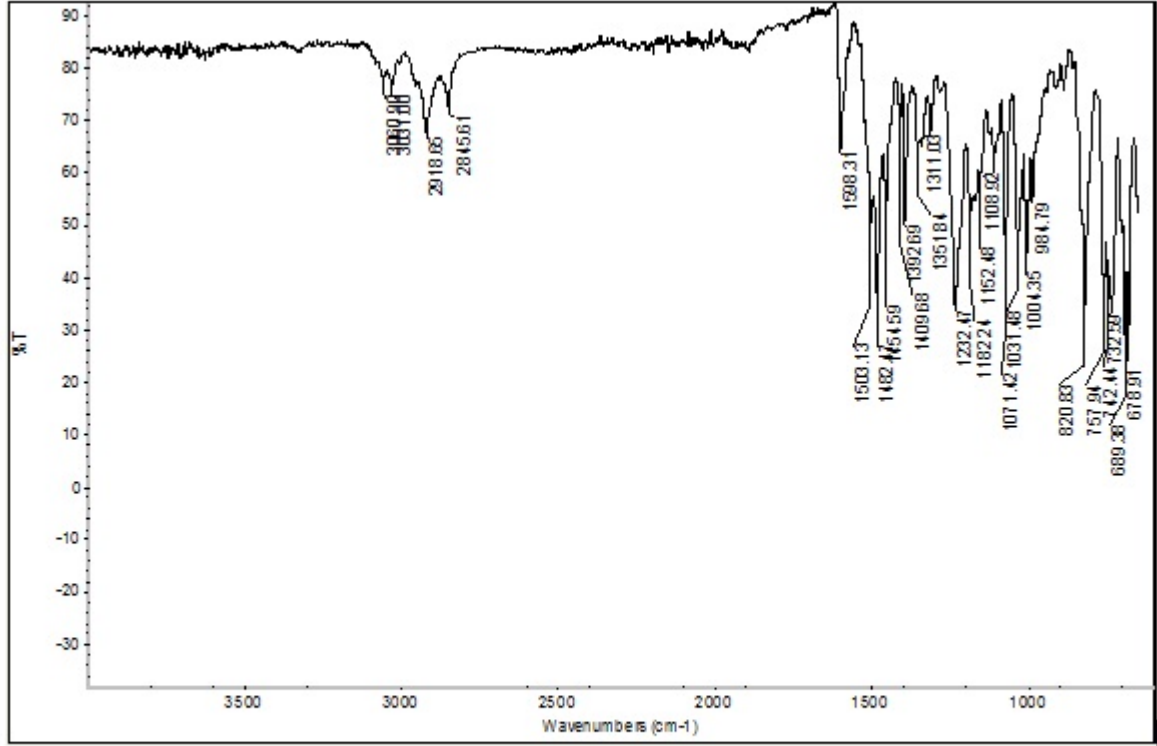
Şekil 5.44. 41e bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



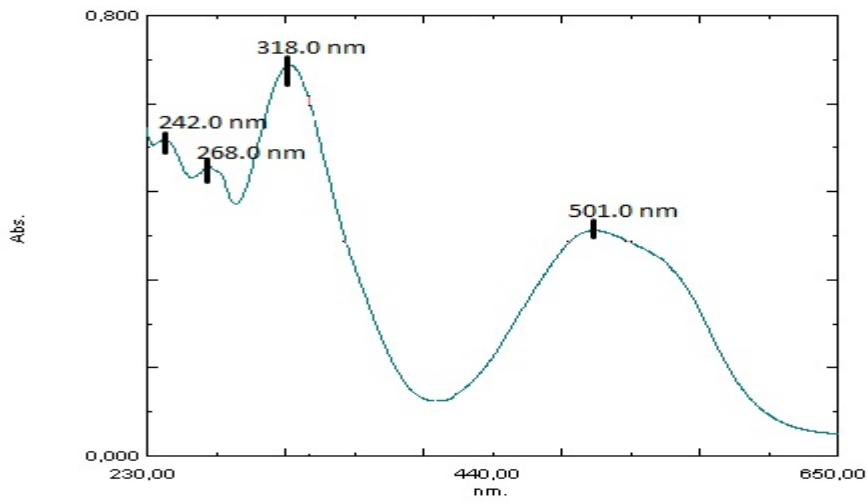
Şekil 5.45. 41f bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



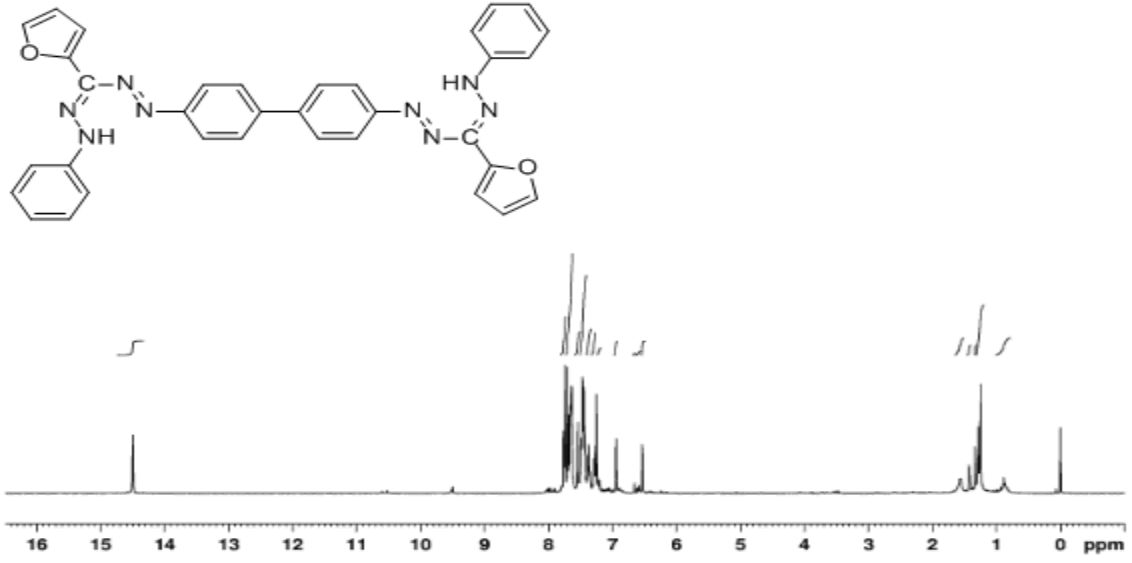
Şekil 5.46. 41f bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



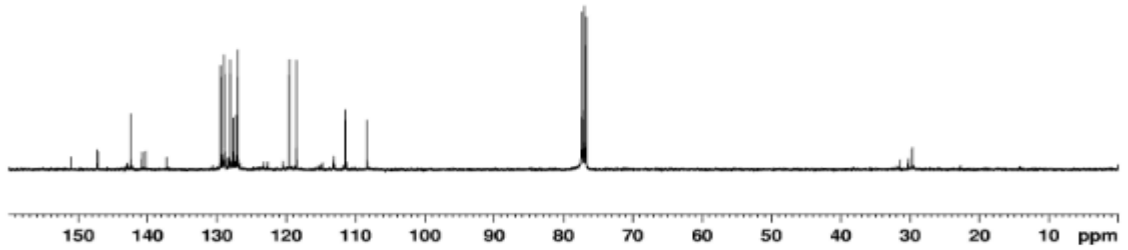
Şekil 5.47. 41f bileşiğinin FT-IR spektrumu



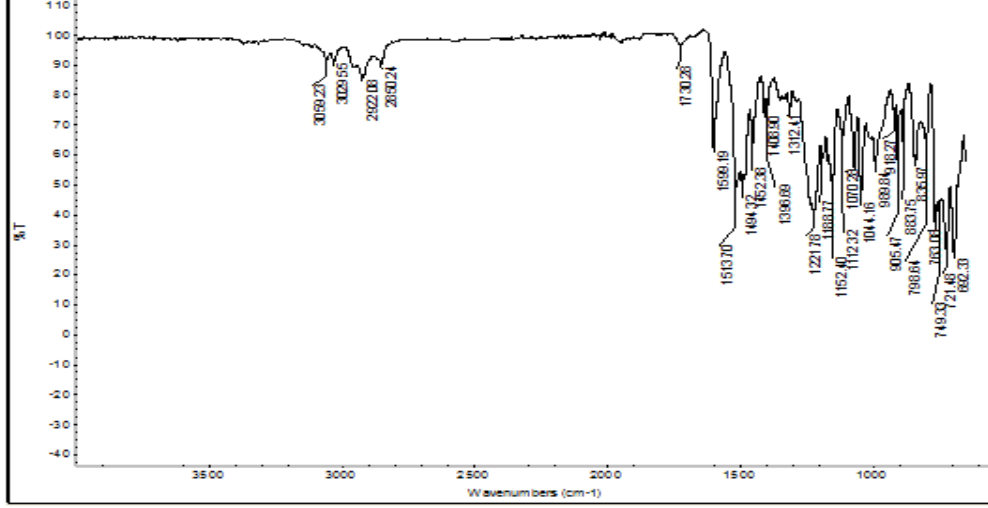
Şekil 5.48. 41f bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)



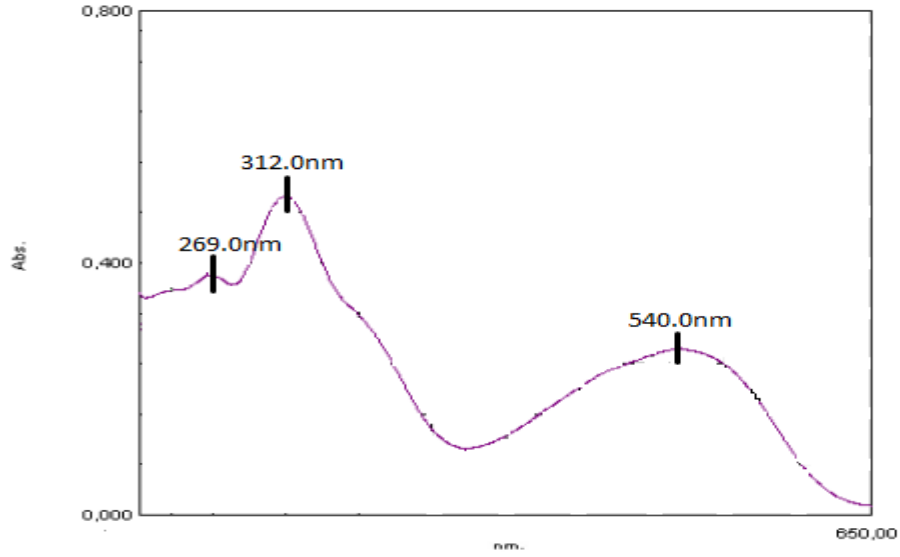
Şekil 5.49. **41g** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



Şekil 5.50. **41g** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Çözücü CDCl₃)



Şekil 5.51. 41g bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.52. 41g bileşiğinin UV-Vis spektrumu (Çözücü CH₂Cl₂)

6.SONUÇLAR

Benzaldehit ve substitüebenzaldehit bileşikleri ve fenilendiaminin kondenzasyon tepkimeleri başarıyla gerçekleştirilerek, çeşitli hidrazon ürünleri sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrazon ürünleri saflaştırılarak, *p*-fenilendiamin ve benzidin ile diazo-kenetlenme reaksiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen basit formazan ve bis-formazan ürünlerinin yapıları spektroskopik yöntemler ve element analizi kullanılarak aydınlatılmıştır.

p-Fenilendiaminle elde edilen formazan ürünleri ve verimleri:

1-(*p*-Aminofenil)-3,5-difenilformazan (**39a**): %85 verim

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan (**39b**): %80 verim

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan (**39c**): %73 verim

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan (**39d**): %82 verim

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan (**39e**): %65 verim

1-(*p*-Aminofenil)-3-(*p*-bromofenil)-5-fenilformazan (**39f**): %71 verim

Benzidin ile elde edilen formazan ürünleri ve verimleri :

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3,5-difenilformazan) (**41a**): %51 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan) (**41b**): %56 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-nitrofenil)-5-fenilformazan) (**41c**): %62 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-siyanofenil)-5-fenilformazan) (**41d**): %65 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-klorofenil)-5-fenilformazan) (**41e**): %59 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(3-(*p*-bromofenil)-5-fenilformazan) (**41f**): %66 verim

1,1'-([1,1'-Bifenil]-4,4'-il)bis(2-furil)-5-fenilformazan (**41g**): %53 verim

KAYNAKLAR

Abbas, A. A., 1998, New Synthesis of 28- and 30- Crown-formazans and Bis-formazans, *Tetrahedron*, 54, 12421-8.

Abou-Elenien, G. M., 1994, Electrochemical Studies on Some Pyrazole, Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives, *J. Electroanal Chem.*, 375, 301.

Athinson, E., Melvinand, S., Fox, S. W., 1950, Some Properties of 1,3,5-Triphenyltetrazolium Chloride and Several Lodo Derivatives, *Science*, 111, 385.

Aziz, D. M., 2006, Assessment of Bovine Sperm Viability by MTT Reduction Assay, *Animal Reproduction, Science*, 92, 1-8.

Bamberger, E., 1894, *Chem. Ber.*, 25, 155.

Bernyagina, N. P., Tyurenkova, G. N., Rybakova, Y. A., 1964, Benz- and naphthazoles. IV. Spontaneous Oxidation of 1-alkyl-2-hydrizonobenzimidazoles in Alcoholic Solution, *Zhur. Obsch. Khim.*, 34, 1288-1292.

Brown, D. A., Bögge, H., Lipunova, G. N., Müller, A., Plass, W., Walsh, K. G., 1998, Iron and Manganese Complexes of Benzothiazolylformazans, *Inorg. Chim. Acta*, 280, 30-38.

Bush, M., 1926, Pfeiffer H., The Reaction Mechanism of Formazyl Formation, *Chem. Ber.*, 59, 1162-1165.

Buzykin, B. I., 2010, Formazans in the Synthesis of Heterocycles, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 46, 9, 1043-1060.

Czajkowski, W., Stolarski, R., Szymczyk, M., Wrzeszcz, G., 2000, Studies on Isomerism of 1:2 Iron Complexed Dye Based on 1-(5'-nitro-2'-hydroxyphenyl)-3-cyano-5-(4''-sulphonamidophenyl)formazan, *Dyes and Pigments*, 47, 143-149.

Ding, W. F., Jiang, X., 1998, Corelation Analysis of UV Spectral Data of Some Phenyl-hydrazones and Semicarbazones by the Dual-parameter Equation. Observation of three type of Behaviors of the λ_{\max} Values Induced by the Polar Effects of Substituents, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 11, 809-818.

Dubenko, R. G., Bozavora, I. M., Pelkis, P. S., 1970, Synthesis and Study of Thiocarbohydrazine Derivatives. V.Synthesis and Study of 3-Mercaptoformazans From 1,5-di(Arylamidothiocarbo)thiocarbohydrazides, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, 5, 598-600.

Hauptman, H., De Mello Perisse, A. C., 1956, Uber Formazane und Tetrazene II, *Chem. Ber.*, 89, 1081.

Hausser, I., Jerchel, D., Kuhn, R., 1949, Ein Blau Fluoreszierendes Bestrahlungsprodukt Von Triphenyl-Tetrazoliumchlorid, *Chem. Ber.*, 82, 195-199.

Hunig, S., Boes, D., 1953, Beiträge zur Substituentenwirkung I. Eine Reaktivitätsreihe aktiver Methylenverbindungen, *Ann. Chem.*, 579, 28.

Hunter, L., Roberts, C. B., 1941, The Associating Effects of the Hydrogen Atom, *J. Chem. Soc.*, 9, 820-822.

Issa, Y. M., Rizk, M. S., Taylor, W. S., Soliman, M. H., 1993, IR, PMR and TG Studies on Substituted 1,3,5-Triphenylformazans Complexes With Bivalent Cobalt, Nickel, Copper and Zinc, *J. Indian. Chem. Soc.*, 70, 5-7.

Katritzky, A. R., Belyakov, S. A., Cheng, D., Durst, H. D., 1995, Syntheses of Formazans Under Phase-Transfer Conditions, *Synthesis*, 5, 577-581.

Kawamura, Y., Yamauchi, J., Ohya-Nishiguchi, H., 1993, Spectroscopic and Structural Characterization of Formazyl Copper Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 3593-3599.

Kuhn, R., Jerchel, D., 1941, Tetrazolium Salts, *Chem. Ber.*, 74, 941-949.

Lewis, J. W., Sandorfy, C., 1983, A Spectroscopic Study of Photochromic 4,4'-Bis(3,5-diphenylformazyl)biphenyl, *J. Phys. Chem.*, 87, 4885-4887.

Lewis, J. W., Sandorfy, C., 1983, Infrared Absorption and Resonance Raman Scattering of Photochromic Triphenylformazans, *Can. J. Chem.*, 61, 809-816.

Lipunova, G. N., Rezinskikh, Z. G., Maslakova, T. I., Slepukhin, P. A., Pervova, I. G., Lipunov, I. N., Sigeikin, G. I., 2009, Palladium(II) Benzazolyformazanates:

Synthesis, Structure and Optical Properties, Russian Journal of Coordination Chemistry, 35, 215-221.

Mariappan, G., Korim, R., Joshi, N. M., Alam, F., Hazarika, R., Kumar, D., Uriah, T., 2010, Synthesis and Biological Evaluation of Formazan Derivatives, J. Adv. Pharm. Tech. Res., 1, 396-400.

Mattson, A. M., Jensen, C. O., Dutcher, R. A., 1947, Triphenyltetrazolium Chloride as a dye for Vital Tissues, Science, 5, 294.

McConnachie, G., Neugebauer, F. A., 1975, On the Cyclisation of N-Alkylformazans to Leucoverdazyls (1,2,3,4-Tetrahydro-s-Tetrazines), Tetrahedron, 31, 555-560.

Nineham, A. W., 1954, The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts, Chem. Rev., 356.

Oritani, T., Fukuhara, N., Okajima, T., Kitamura, F., Ohsaka, T., 2004, Determination of Saturated Concentration and Diffusion Coefficient of Nitric Oxide in Physiological pH Solution Using Hydrodynamic Chronocoulometry, Inorg. Chim. Acta., 357, 436.

Pechmann, V., 1892, H. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27, 1679.

Plumb, J. A., Milroy, R., Kaye, S.B., 1989, Effects Of The pH Dependence of 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyl-Tetrazolium Bromide-Formazan Absorption on Chemosensitivity Determined by a Novel Tetrazolium-Based Assay, Cancer Research, 49, 4435-4440.

Ried, W., 1952, Formazans and Tetrazolium Salts, Their Syntheses and Importance as Reduction Indicators and Biologic Stains, Angew. Chem., 64, 391-396.

Ried, W., Hillenbrand, H., 1953, Über Formazyl-Verbindungen V. Polarographische Untersuchungen an Tetrazoliumsalsen, Ann. Chem., 581, 49.

Schiele, V. C., 1964, Ber., 30, 308.

Seidler, E., 1991, The Tetrazolium-Formazan System: Design and Histochemistry, Prog. Histochem. and Cytochem., 24, 1-86.

Seligman, A. M., Rutenburg, A. M., 1951, The Histochemical Demonstration of Succinic Dehydrogenase, Science, 113, 317-320.

Sherif, O. E., 1997, Effects on the Electronic Absorption Spectra of Some Substituted Diarylformazans, Monatshefte für Chemie, 128, 981-990.

Smith, F. E., 1951, Tetrazolium Salt, Science, 113, 751.

Suggitt, I. W., Myers, G. S., Wright, G. F., 1947, Furfuralnitrimine, Journal of Organic Chemistry, 12, 373-378.

Szymczyk, M., Czajkowski, W., Stolarski, R., 1999, Iron Complexed Dyes Based on 1,5-Diaryl-3-Cyanoformazanes, Dyes and Pigments, 42, 227-235.

Şenöz, H., 2012, Hacettepe J. Biol. & Chem., The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts, 40, 3, 293-301.

Tezcan, H., Can, S., Tezcan, R., 2002, The Synthesis and Spectral Properties Determination of 3-Substituted phenyl-1,5-diphenylformazans, Dyes and Pigments, 52, 121-127.

Tezcan, H., Ozkan, N., 2003, Substituent Effects on the Spectral Properties of Some 3-Substituted Formazans, Dyes and Pigments, 56, 159-166.

Tezcan, H., 2008, Spectroch Acta Part A: Molecular and Biomolecular Science, 69, 971-979.

Tezcan, H., Uzluk, E., 2008, The Synthesis and Spectroscopic Characterization of Ni(II) Complexes of 1-Substituted Phenyl-3,5-Diphenylformazans Dyes Pigments, 77, 626-634.

Tezcan, H., Uzluk, E., 2008, The Synthesis and Spectral Properties of 1,3-Substituted Phenyl-5-Phenylformazans and Their Ni(II) Complexes, Dyes Pigments, 76, 733-740.

Tezcan, H., Uzluğ, E., Aksu, M. L., 2008, Electrochemical and Spectroscopic Properties of 1:2 Ni Complexes of 1,3-Substituted (CH₃, OCH₃) Phenyl-5-Phenylformazans, *Electrochimica Acta*, 53, 5597-5607.

Uchiumi, A., Tanaka, H., 1989, Chelating Resins Containing Formazane Derivatives as Functional Groups and Their Sorption of Metal Ions *Analytical Science*, 5, 425-428.

Uchiumi, A., Kawase, A., 1991, Reaction of Pyridylformazane Derivatives with Transition Metal Ions, *Analytical Science*, 7, 119- 124.

Wahl, H., 1954, Le Bris M.T., Di-azo Derivatives of 1,2-Dimethylbenzothiazolium Salts, *Bull. Soc. Chem.*, 587.

Wan, H., Williams, V., Doherty P., A study of the Reproducibility of the MTT Test, *J. Mater Sci. Mater Med.*, 5, 154–159.

Wood, R. M., 1950, Brucella Ring Test Antigen Prepared by Reduction of Tetrazolium Salt, *Science*, 112, 86.

Zaidman, A. V., Pervova, I. G., Vilms, A. I., Belov, G. P., Kuyumov, R. R., Slepukhin, P. A., Lipunov, I. N., 2011, Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Studies of Nickel(II)based New Formazane Derivatives, *Inorganica Chim. Acta*, 367, 29-34.

ÖZGEÇMİŞ

Ad, Soyad: Ebru YILDIRIM

Doğum Tarihi: 1987

Medeni Hali: Bekar

Eğitim

Lise: 2005, Sokullu Mehmet Paşa Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi, Ankara, TÜRKİYE

Lisans: 2010, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, TÜRKİYE

Yüksek Lisans: 2013, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, TÜRKİYE

Yabancı Dil: İngilizce

Deneyimler

2008: Staj; Adli Tıp Kurumu Ankara Grup Başkanlığı, Kimya İhtisas Dairesi

2009-2010: Bitirme Ödevi; Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Sentez Labotaruvarı