

36

İNÖNÜ UNİVERSİTESİ  
FEN - EDEBİYAT FAKÜLTESİ  
KİMYA BÖLÜMÜ

**BAZI SÜBSTİTÜE 1, 3, 5, - TRİFENİL  
FORMAZANLARIN UV - GÖRÜNÜR BÖLGE SOĞURMA  
SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Habibe TEZCAN**

**MALATYA - 1984**

SÜBSTİTÜE TRİFENİLFORMAZAN'LARIN  
ABSORPSİYON ( $\lambda$ ) MAXİMUMLARININ  
İNCELENMESİ

SUNUŞ:

Bu çalışma, Mart 1982 - Ocak 1984 tarihleri arasında,  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ FEN - EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA  
BÖLÜMÜNDE, Doç. Dr. Tahsin UYAR Yönetiminde yapılmış  
ve İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya  
Bölümüne, doktora tezi olarak sunulmuştur.

## TEŞEKKÜR

Tezi yöneten ve tüm çalışmalarımı süresince bana yön veren, yönetici hocam Sayın Doç. Dr. TAHSİN UYAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımnda değerli bilgi ve her türlü ilgi ve yardımlarından yararlandığım, sayın hocam Prof. Dr. Celal TÜZÜN'e ve her türlü madde, araç temininde yardımlarını gördüğüm, sayın Dekanımız Prof. Dr. Cemal AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Yazı ve dizgide sonsuz sabırlarından yararlandığım Durmuş HASDEMİR'e ve Abdullah CAN' na teşekkür ederim.

HABİBE TEZCAN

## Ö N S Ö Z

"Formazanlar" adıyla bilinen  $-N = N - \underset{|}{C} = N - NH -$  yapısındaki binlerce maddeden pek çoğu değişik birkaç yoldan elde edilmiş, verim artırma çalışmaları yapılmış ve yapıları aydınlatılarak birçok özellikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, 1,3,5-trifenilformazanın 1-fenil halkasına, elektron sağlayıcı ve elektron çekici, değişik atom ya da grupların, orto (o) meta (m) ve para (p) yerlerine bağlanması ile oluşan "1-sübstitüefenil-3,5-difenilformazan"ların UV-Görünür Bölge absorpsiyonlarının incelenmesidir.

Bu inceleme sonucunda, bağlı grupların UV-spektrumunda  $\lambda_{\max}$ 'lar üzerindeki etkileri, grubun türüne ve bağlandığı yere göre araştırılacak ve  $\lambda_{\max}$  daki değişmeler incelenecektir. Ayrıca 1-sübstitüefenil-3,5-difenilformazanların UV-Görünür Bölge spektrumlarındaki  $\lambda_{\max_1}$  leri ile (σ) Hammet sübstitüent sabitleri arasında ilişki olup olmadığı araştırılacaktır.

# İ Ç İ N D E K İ L E R

## BÖLÜM: I

### GİRİŞ

#### Sayfa No

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| 1.1. Çalışmanın Amacı . . . . . | 2 |
| 1.2. Kaynak Özeti . . . . .     | 3 |

## BÖLÜM: II

### ARAÇ-GEREÇ ve YÖNTEMLER

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Kullanılan Maddeler, araç ve Gereçler . . . . . | 19 |
| 2.1.1. Kimyasal Maddeler . . . . .                   | 19 |
| 2.1.2. Araç ve Gereçler . . . . .                    | 19 |
| 2.1.3. Aletler . . . . .                             | 19 |
| 2.2. Yöntemler . . . . .                             | 19 |

## BÖLÜM: III

### DENEYLER

|  |    |
|--|----|
| 3. SENTEZLER . . . . .   | 24 |
| 3.1. 1,3,5-trifenilformazan sentezi . . . . .                  | 24 |
| 3.2. 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazan sentezi . . . . .         | 27 |
| 3.3. 1-(m-tolil)-3,5-difenilformazan sentezi . . . . .         | 28 |
| 3.4. 1-(p-tolil)-3,5-difenilformazan sentezi . . . . .         | 28 |
| 3.5. 1-(o-bromfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .      | 29 |
| 3.6. 1-(m-bromfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .      | 30 |
| 3.7. 1-(p-bromfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .      | 30 |
| 3.8. 1-(o-klorfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .      | 30 |
| 3.9. 1-(m-klorfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .      | 31 |
| 3.10. 1-(p-klorfenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .     | 31 |
| 3.11. 1-(o-karboksifenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . . | 32 |
| 3.12. 1-(m-karboksifenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . . | 32 |
| 3.13. 1-(p-karboksifenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . . | 33 |
| 3.14. 1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .    | 33 |
| 3.15. 1-(m-nitrofenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .    | 34 |
| 3.16. 1-(p-nitrofenil)-3,5-difenilformazan sentezi. . . . .    | 34 |

BÖLÜM: IV

SONUÇ ve TARTIŞMA

|  |    |
|--|----|
| 4.1. UV-Görünür Bölge ve IR Spektrumlarının incelenmesi . .  | 35 |
| 4.2. Bağlı grubun türüne ve bağlandığı yere göre $\lambda_{\max}$ la-<br>ra etkilerinin tartışılması . . . . .                       | 72 |
| 4.3. Grupların $\lambda_{\max}$ 'ları kaydırma etkileri ile $\sigma$ sübs-<br>titüent sabitleri arasındaki ilişkinin araştırılması . | 81 |
| ÖZET . . . . .   | 83 |
| KAYNAKÇA . . . . .   | 85 |

## BÖLÜM: I

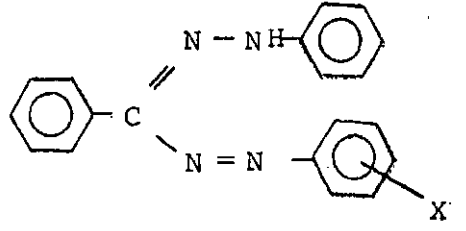
### GİRİŞ

Bu bölümde, önce çalışmanın amacı verilecek, arkasından formazanlar konusunda bu güne dek yapılan çalışmalar "kaynak özeti" olarak sunulacaktır. Kaynak özeti; formazanların tanıtımı, adlanmaları, yapıları, özellikleri, sentezleri ve fenil halkasına bağlı grupların UV-Görünür bölge spektrumlarına etkileri sırasına göre verilmeye çalışılacaktır.

#### 1.1: ÇALIŞMANIN AMACI

"FORMAZANLAR" adıyla bilinen  $-N=N-C=N-NH-$  yapısındaki maddeler geçen yüzyılın sonlarından beri bilinmektedir. Ancak yapısından da görüleceği gibi 1,3,5 numaralı bağlara alifatik ve aromatik tüm kökler, bağlanabileceği, bu nedenle binlerce tür formazan olanağı doğacağı için kimyaları gereğince aydınlatılamamıştır. Zamanla bunlardan pek çoğu sentez edilmiş ve yapılan aydınlatılmış, metal kompleksleri incelenmiş, çoğu özellikleri aydınlatılmıştır. Ancak UV-Görünür Bölge spektrumları ile ilgili sistematik bir çalışmaya pek rastlanmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı;



yapısındaki formazanlardan  $X = -CH_3, -Br, -Cl, -COOH$  ve  $-NO_2$  gibi elektron salıcı ve çekici grupların 1-fenil halkasının orto (o-), meta (m-) ve para (p-) köşelerine bağlanması ile oluşan formazanları sentez ederek bunların UV-Görünür Bölge spektrumlarının incelenmesi ve aşağıdaki iki konunun aydınlatılmasıdır:

1) Bir ve aynı grubun, 1-fenil halkasının o-, m- ve p- köşelerine bağlanması ile formazanın UV-Görünür Bölge spektrumundaki pik  $\lambda$  maksimumuna etkileri arasında bir sistematiğin olup olmadığını saptamak.

2) 1-fenil halkasına bağlanan grupların elektron salıcı ya da çekici olmalarına göre UV-Görünür Bölge spektrumundaki  $\lambda$  maksimumuna etkileri arasında bir sistematiğin olup olmadığını saptamak.

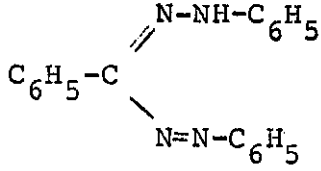
Ayrıca bu grupların  $\lambda$  maksimumları ile ( $\sigma$ ) Hammet sübsitüent sabitleri arasında ilişki olup olmadığı da araştırılacaktır.



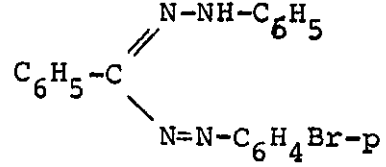


lenerek okunurlar.

Örneğin;



1,3,5 -Trifenil formazan



1-(p-bromfenil)-3,5-difenil  
formazan

Rapoport ve Bonner (6) bu sistemi formazanların indirgenmiş bileşiklerine de uyguladılar.

V. Pechmann (7): Formazanların yapısını aydınlatmak amacıyla ilk çalışandır. 3-metoksikarbonil-1-fenil-5-p-tolilformazan ve 3-etoksikarbonil-5-fenil-1-p-tolilformazanları, başka çıkış maddelerinden giderek elde etmiş, bunların hidrolizleri ile aynı formazanı elde ettiğini görmüştür. Ayrıca her iki formazanın CO<sub>2</sub> kaybetmesi ile gene aynı maddeyi elde ettiğini görerek formazanların "tautomer" olduğu sonucuna varmıştır.

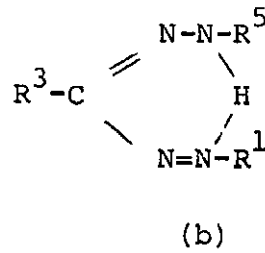
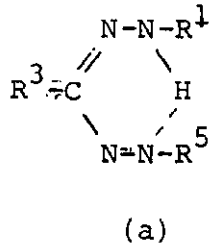
Pechmann ve Runge (8): Yapı aydınlatma çalışmalarına devam ederek, benzendiazonyum klorür ile benzaldehit-p-tolilhidrazondan ve p-toluendiazonyumklorür ile benzaldehit-fenilhidrazondan iki formazan elde ettiler. Bu iki formazanın özelliklerinin aynı olduğunu saptadılar. Gene Asimetrik (azotlara bağlı grupları farklı olan) formazanların indirgenmesinden dört farklı ürün elde edildiğini göstererek, formazanların tautomer olması gerektiğini savundular.

*Fichter ve Schiess (9)*: Diazolanmış sülfanilik asit ile benzaldehytfenilhidrazon ve diazolanmış anilin ile benzaldehyt p-sülfofenilhidrazondan olmak üzere iki formazan elde ettiler. Bu iki formazanın renklerinin biraz farklı olduğunu, yün ve ipeği farklı boyadıklarını açıklayarak yukarıdaki savunmayı yetersiz buldular.

*Busch ve Schmidt (10)*: Benzendiazonyum klorürle, benzaldehyt -p-bromfenilhidrazonun kondenzasyonundan ve p-brombenzendiazonyum klorürle benzaldehyt-fehilhidrazondan elde edilen formazanların az da olsa birbirlerinden farklı olduğunu savundular.

*Lapworth (11)*: Formazilkarboksilik asidin l-mentil esteri gibi optikçe aktif formazanları elde ederek tautomerizmini mutarasyonu ile göstermeye çalıştı ise de başarılı olamadı.

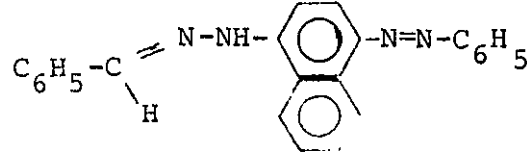
*Hunter ve Robert (12)*: Birçok formazan çiftleri elde edip bunların fiziksel sabitlerini, Cu(12), Ni(2), Co(2) komplekslerini hazırlayıp komplekslerinin de özelliklerini saptayarak formazan çiftlerinin bir ve aynı madde olduğu sonucuna vardılar. Bunlara göre molekül içinde HİDROJEN BAĞI olmalı ve formazanlar çelat yapıda olmalıdırlar. Sonuç olarak formazan iki mezomerik halde bulunur. (a) ve (b) formazan molekülünün rezonans hibrit halleridir:



*Kuhn ve Jerchel (13):* Hunter ve Robert ile aynı tarihlerde sekiz ayrı formazan çifti elde edip bu çiftlerin aynı özellikleri gösterdiğini saptayarak çiftlerin aynı madde olduğu sonucuna vardılar. Ayrıca bu formazanların koli, difteri v.b. gibi bakteriler üzerine toksik etkilerini de araştırdılar.

*Ragno ve Oresta (14):* Azo'da naftil, hidrazo da sübstitüe fenil grupları bulunan formazanlar elde ederek bunların mezomerik kurama uymadığını, şayet kuram geçerli ise dengenin bir veya diğer tarafın lehine olması gerektiğini ileri sürdüler.

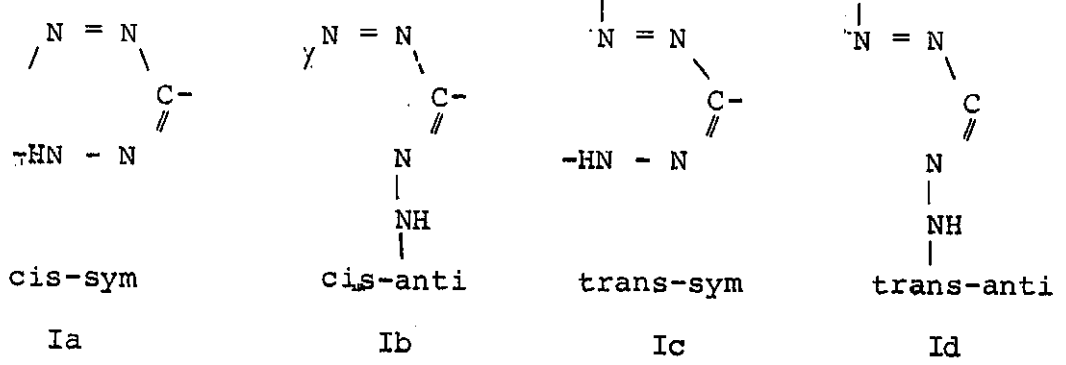
*Hausser, Jerchel ve Kuhn (15):* Yukarıdaki çelişkiyi çözümlədiler. Bunlara göre benzendiazonyum klorür ile benzaldehit-1-naftilhidrazonun kondenzasyonu, bekelenen formazanı değil, naftalin halkasının azo-kenetlenmesiyle elde edilen ürünü vermiştir.



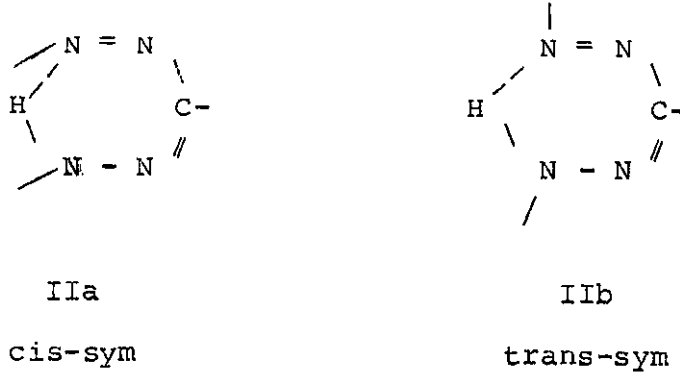
Bu bileşik metallere kompleks vermez, pek çok davranışı formazandan farklıdır. Ragno ve Ornesta'nın yanılıgısı, bu bileşimin formazan sanılmasıdır.

Yukarıdaki görüşlerin sonucu olarak, üç sübstitüenti aynı olan birtek formazan vardır. İkisi birbirine benzer, biri farklı olursa iki izomer elde edilebilir. Üç grubun farklı olması halinde üç farklı izomer elde edilebilir. Bu sonuç formazanların çelat yapı oluşturmalarını doğrular.

Formazanlarda renk değişiminin yapısal açıklamasını Hauser, Jerchel ve Kuhn (16) yaptılar. Şöyleki, bir formazan molekülünde iki çift bağ olduğundan geometrik izomeri açısından, uzayda dört farklı yapı olanağı vardır:

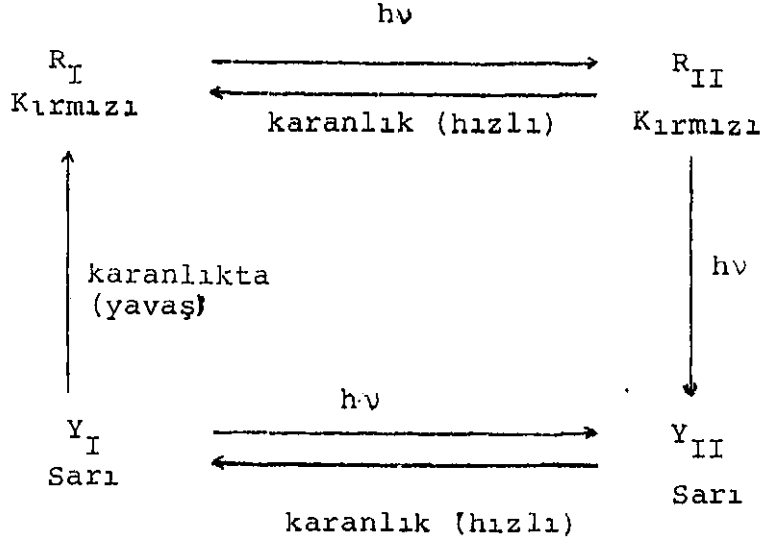


Eğer formazanlar için kabul edilen çelat yapı geçerliyse cis-sym (Ia) ve trans-sym (Ic) şekilleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



IIa sterik nedenle mümkün değildir. Cis-anti (Ib) ve trans-anti (I<sub>b</sub>) ise çelat olamazlar, çünkü uzayda (H) bağı gerçekleşemez. Bu durumları değerlendirerek Kuhn ve arkadaşları renk dönüşümünü şöyle açıkladılar:

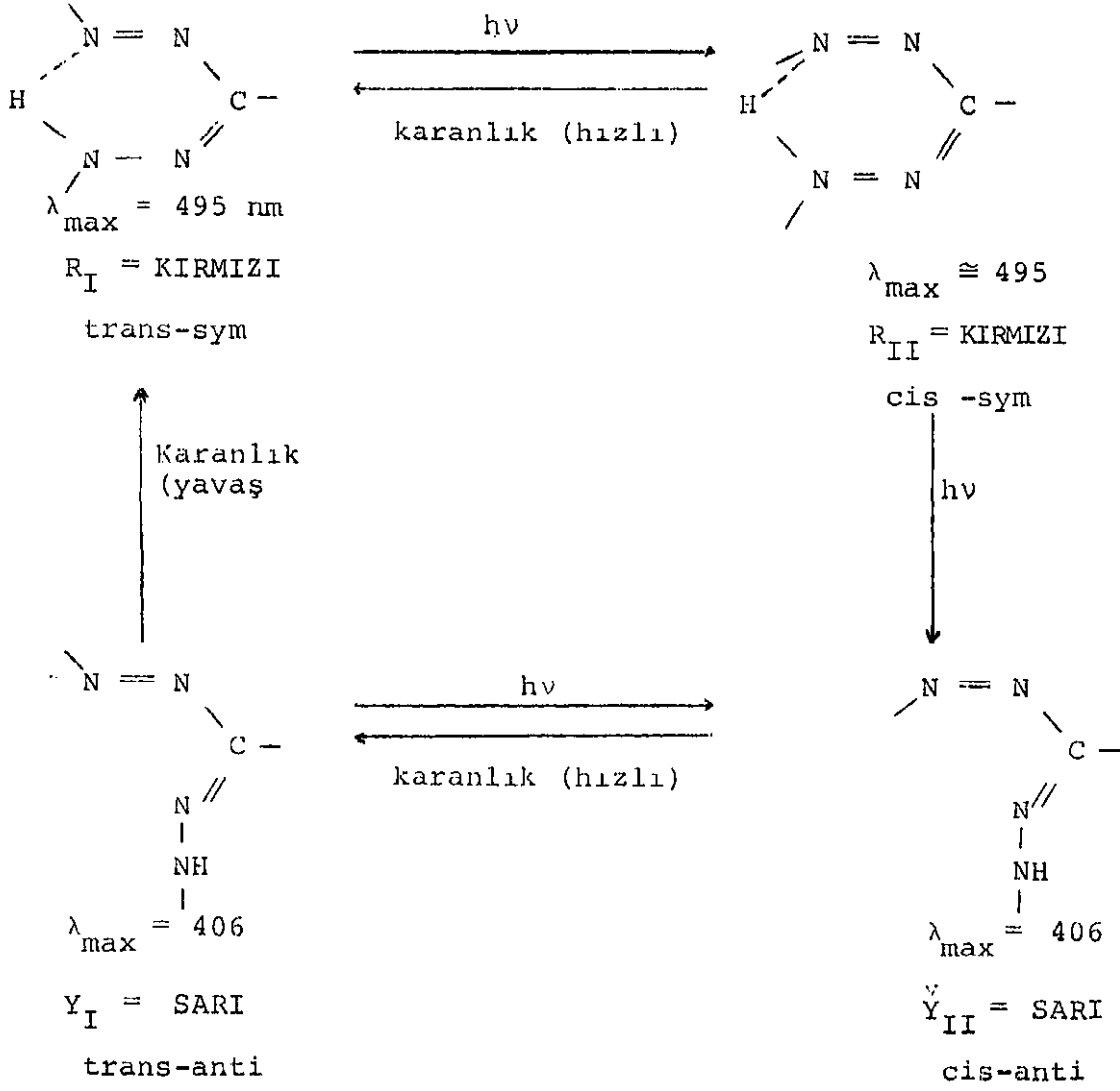
Bazı formazanlar güneş ışığı etkisiyle kırmızıdan sarıya dönerler. Olayın tersi ise karanlıkta olur. Dönüşümü aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.



Kuhn ve Weitz (17): Yukarıda açıklanan sonuçları toparlayarak formazan yapısının (Ia-d) olduğunu, bu yapıya açılıp kapanan (H) köprüsünün de eşik ettiğini açıkladılar. Maddede görülen değişimin geometrik izomeriden kaynaklandığını, izomerik yapılar arasındaki bu siklik dönüşümün aşağıda gösterildiği gibi olduğunu savundular.(\*)

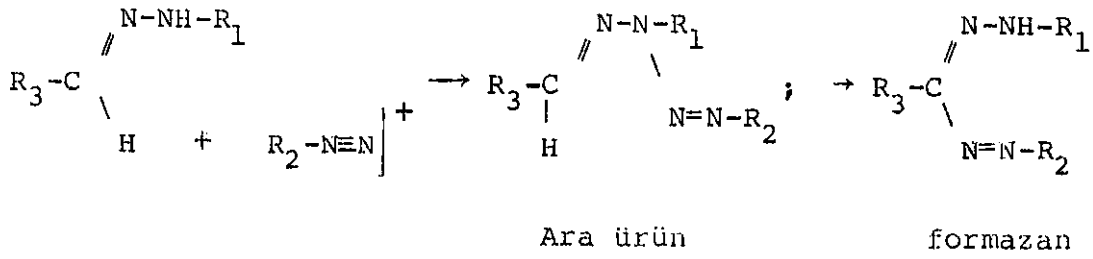
Özetlersek formazanın biri (H) köprülü diğeri köprüsüz, biri ışıktaki diğeri karanlıkta kararlı olmak üzere iki şekli vardır. Bu konuda bugüne dek başka bir açıklama yapılmamıştır.

Fries (19) ve Claisen (20) formazanları ilk elde eden kişilerdir Pechman (2) ve Bamberger (1) ayrıntıyla tanımlamışlardır.



(\*) Renk dönüşümünün yapısal açıklaması

*Busch ve Pfeiffer (21)*: Formazanların oluşum mekanizmasını açıkladılar. Formazan oluşumunda imid hidrojeninin görevi olduğunu, bu hidrojen olmadan  $(R - C = N - N \begin{matrix} / R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix})$  türündeki sekonder hidrazonların formazan vermediğini, böyleyse olayda ilk kenetlenmenin imid hidrojeni ile olduğunu açıkladılar ve olayın yürüyüşünü aşağıdaki gibi verdiler:



Ara ürün Busch tarafından benzendiazonyum klorünün benzaldahitfenilhidrazonla  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ve etanollü ortamda etkileşmesi sırasında da  $0^\circ\text{C}$  da izole edildi. Bunun hızlıca formazana dönüşümü, rengin sarıdan kırmızıya geçmesiyle gözlemlendi.

*Busch ve Schmid (10)*: Dizonyum bileşiklerinin değişik türdeki hidrazonlar üzerine etkilerini aşağıdaki gibi özetlediler:

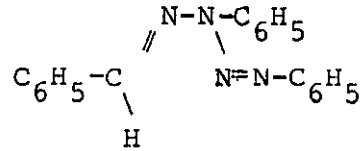
1- Aldehit-arilhidrazonlar diazonyum tuzları ile azo-hidrazonlar üzerinden formazanları verirler:

2- Aldehit-sekonderhidrazonlar, diazonyum tuzlarına güçlükle etkiyerek azo-hidrazonları verirler. Eğer hidrazondaki aril grubu azo kenetlenmesine yeterli derecede etkin değilse formazana dönüşme olmaz.



Bu araştırmalardan sonra bazı araştırmacılar bu mekanizmayı yalanlar, bazıları doğrular nitelikte sonuçlar yayınlamışlardır..

*Hauptmann ve Perisse (22)*: Formazanların oluşum mekanizmasını açıklamak için önce Busch (10)'ın belirttiği 1-benzal-2, 4 difenil tetrazen'i elde ettiler. Bu maddenin oluşumunun PH'a şiddetle bağlı olduğunu ve en yüksek verime PH=6~8 de erişildiğini açıkladılar.



1-benzal-2, 4 difeniltetrazen

Bu maddenin asidik ortamda tekrar hidroliz olduğunu, bazik ortamda ise (PH $\cong$  12) hızlıca trifenilformazan'a dönüştüğünü, bu dönüşümün molekül içinde bir "i dönme" ile gerçekleştiğini açıkladılar. Öyleyse görüşleri Busch mekanizması ile uyum halindedir.

*Mattson, Jensen, Dutcher (24)*: Runge ve Bamberger tarafından elde edilen trifenilformazanı daha iyi bir verimle elde ettiler.

*Smith (25)*: Trifenil formazanı elde edip ykselteyeerek 2,3,5-trifeniltetrazolyum klorürü elde etti ve bu maddeyi yaşayan dokular için test ayıracı olarak kullandı.

*Seligman ve Rutenburg (26)*: Basit formazanların test ayıracı olarak kullanımının, az miktarlar için soluk renkli olması ve görünümlerinin zor olduğu gerekcesi ile biformazan

(mavi pigment) elde ettiler. Bunun yükseltgenme ürünü üç değişik hayvan türünün çeşitli dokularında (kalp, böbrek, ciğer, beyin mide v.s. gibi) uygulayarak süksinik dehidrojenazın etkinliğini ölçtüler.

*Jerchel, Möhle (27)*: Formazan / tetrazolyum tuzu sisteminin redoks potansiyellerini ölçmüşlerdir. Tetrazolyum tuzunun her koşulda kolayca formazana indirgenmediğini, ancak formazanın kolay kolay yükseltgenemediğini yani;

Formazan  $\xrightleftharpoons[\text{[H]}]{\text{[O]}}$  tetrazolyum tuzu sisteminin tersinmez bir sistem olduğunu açıkladılar.

*Brewer (28)*: Kabuksuz yer fıstığını çeşitli sıcaklıklarda bir saat ısıttıktan sonra tetrazolyum tuzu ile etkileştirip formazana indirgenme oranını saptayarak fıstığın o sıcaklıkta canlı kalma yüzdesini saptamıştır. Böylece fıstığın fazla zarar vermeden kür edilme sıcaklığının formazan ile saptanabileceğini göstermiştir.

*Atkinson, Melvin, Fox (29)*: 2,3,5 trifeniltetrazolyum klorür ve çeşitli iyot türlerinin ayçiçeği tümör dokularına uygulayarak ilgili formazana indirgenmesini gözlemişler ve iyotlu türevlerin indirgenmesinin, basit formazana göre daha kolay olduğunu göstererek formazanı ayçiçeği tümör dokularının saptanmasında kullanmışlardır.

*Mattson, Jensen (30)*: Tetrazolyum tuzlarının formazana indirgenmesi olayını indirgen sekerin kolorimetrik kantitatif tayininde kullanmışlardır.

*Wlood (31)*: Tetrazolyum tuzunun formazana indirgenmesini kullanarak "Brucella Ring" testi geliştirmiş ve bu testle, sütte Brucella mikrobulunun varlığını pratik yöntemle saptamıştır.

*Stein ve Gerarde (32)*: Tetrazolyum tuzunun formazana indirgenmesinin hücrenel canlılığın belirteci olmasından yararlanacak civciv kalplerinde bu testi uyguladılar. Ancak beklenen renklemenin gözlenememesi üzerine, tetrazolyum tuzlarının yaşayan hücrelerin zararlarından geçme yeteneğinin az olduğunu, bu nedenle canlılık için, her tür canlı hücre için bir test ayıracı olamayacağını belirttiler.

*Mattson, Jengen, Dutcher (33)*: Elma, portakal, üzüm, dağ mantarı, havuç, boğa spermi ve yumurta embriyonu üzerinde T.T.C'yi yaşayabilirliğin test ayıracı olarak kullandılar.

*Delepine, Grammaticakis (34)*: Azo-aldiminlerin, azo-aldoksimlerin ve azo-aldehidrazonların spektrumlarını alarak birbiri ile karşılaştırdılar. Bu tür bileşiklerde spektrumla çalışmış olmaları önemlidir.

*Ostrovskaya, Pryanishnikov, Raikhlin (35)*: Trifenilformazanı elde ederek onu PbO ile yükseltgediler.

*Bushmakn, Klimova, Kotova (36)*: Fenilhidrazini, benzaldehitin alkoldeki çözeltisinde etkileştirerek oluşan ürünün hemen benzendiazonyum klorür ile tampon çözeltide etkileştirerek trifenilformazanı iyi bir verimle elde ettiler.

*Moeckel, Staerk (37)*: Trifenilformazanı tetrazolyum tuzundan giderek elde ettiler.

*Wecerek, Bretislav (38):* 1,3,5 konumunda H, Ph, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> Bulunan formazan ve biformazanları elde edip bunları gümüş nitrat ile yükseltgeyerek ilgili tetrazolyum tuzlarını elde ettiler.

*Ermakova, Vorontsova (39):* Değişik türde formazonlar elde edip yükseltgeyerek oluşan tetrazolyum tuzlarının antiradyasyon özelliklerini incelediler.

*M. Seyhan (40):* Formazanların metal kompleksleri ile çalışarak ardarda yaptığı yayınlarla dikkati çeker.

*Seyhan ve Sargın (41):* Azot heterosiklikleri ile hazırladıkları formazanların uran ve kobalt komplekslerini elde ederek özelliklerini açıklamışlardır.

*Seyhan, Ocakoğlu (42):* Başka azo-heterosikliklerle formazan elde edip kobalt ve uran komplekslerini elde edip özelliklerini açıkladılar.

*Seyhan ve Kaban (43):* Gene heteroaril formazanlar hazırlayıp nikel ve uran komplekslerini elde etmiş ve özelliklerini açıklamışlardır.

*Bekaroğlu, Dikman, Yüksel (44):* Al(3), Cr(2), Zn(2) ve Be(2) salisilatlarından Nemodruk yöntemiyle 5-diazosalisilik asit elde edip bununla PH  $\cong$  12 de benzaldahitfenilhidrazonu etkiyerek formazan, ve formazanın yukarıdaki metal komplekslerini elde ettiler.

*Bekaroğlu, Güvençoğlu (45):* Biformazanların iki yeni türevini sentez ederek yapılarını aydınlattılar. Biformazanların Cu(2), Ni(2), Co(2) ile verdikleri komplekslerin trinükleer ve-

ya binükleer düzlem yapıda olabildiğini açıkladılar.

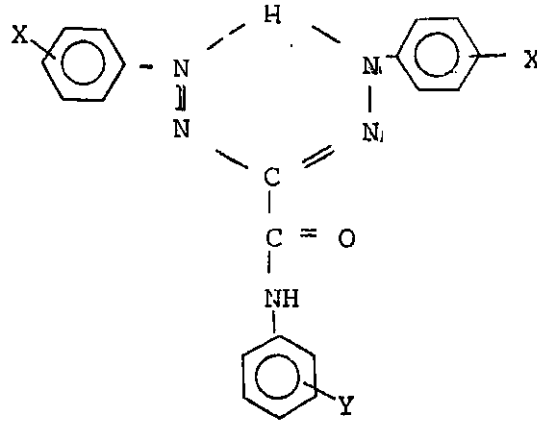
*Yüksel Ü (46)*: Formazanların bugüne dek uygulanan sentez yöntemlerini iki başlıkta toplamıştır.

1- a) Aldehitrazonların diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesi,

b) Aktif metilen bileşiklerinin diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesi,

2- Tetrazolyum tuzlarının indirgenmesi yollarını önermiştir.

1,5 -difenil- 3-fenilkarbamoilformazanın türevlerini sentez etmiş, bu formazanların UV ve IR spektrumlarını alarak yapı değerlendirmelerini yapmıştır.



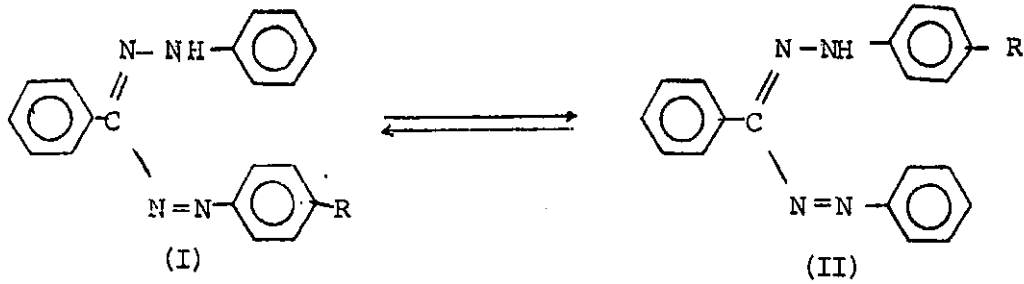
yapısındaki süstitüe formazanların Cu(2), Ni(2) Co(2) komplekslerini elde edip incelemiştir.

*Drice (47)*: Bis-1,3,5 - trifenilformazan, tris-1-(2-karbo- boksifenil)-3,5-difenilformazanlar CH<sub>3</sub>OH'lü ortamda CuCl<sub>2</sub> ile etkileştirildiğinde, formazanların belirli bir oranını tetrazolyum tuzuna yükseltgendiğini, oluşan bu tuz ile yükseltgenmemiş,

formazan karışımının Cu(2) ve Co(2) ile kompleks verdiği gösterdi ve bu komplekslerin bazı özelliklerini açıkladı.

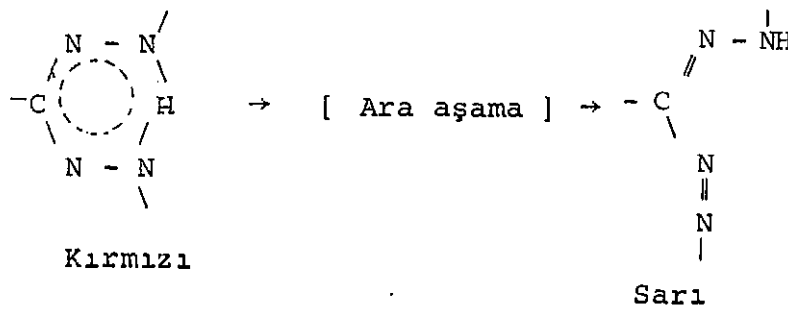
Kulikov, Yakushkina, Bunt (48):  $O-HO_2C-C_6H_4-N \equiv N$ 'nin sodyum hidroksitli ortamda glikozla azo kenetlenmesini % 32 verimle başardılar.

Avramenko, Lapshin, Stepanov (49): Bazı triaril formazanların elektron spektrumları ile tautomerizmini açıkladılar:



dengesi UV ile incelendi. R=  $-OCH_3$  olursa dengenin I. yönüne R=  $NO_2$  olursa II. yön kaydığı sonucuna vardılar.

Schiele, Von. C. (50): C-sübstitüe aril ve N-aril formazanların ve tetrazolyum tuzlarının IR ve UV-Görünür alanda sistematik ölçümler yaparak tetrazolyum tuzlarının parçalanma potansiyellerini saptamışlardır. Çalışmada, o güne kadar kabul edilen tetrazolyum katyonunun rezonans hibritleri sonunda iki ayrı yapıyı vermesi düşüncesi çürütülmüş, buna karşılık formazanlarla ara aşama (halkalı aşama) nın açık zincirli sisteme geçişinin, molekülün sym seklinden anti şekline geçişi olarak Kuhn (17)'un açıklaması doğrulanmıştır.



*Fitcher ve Schiess (9)*: Formazanları boya maddesi olarak kullandılar. Daha sonra formazanların Cu(2) ve diğer metal komplekslerinin formazanlardan daha kullanışlı boya olduğu saptandı.

*Irving ve Bell (51)*: Difeniltiyokarbazon türevlerini (ditizon), çeşitli ağır metallerin iz element analizinde kullandılar.

*Lipunova, Gul emina, Mertsalov (54)*: Heteroaril formazanların, Cd ve Zn ile etanol-su ortamında kompleks oluşumunu incelediler ve bu olayı Zn ve Cd'un spektrofotometrik duyarlı tayininde kullandılar.

*Lazorev, Lazarev, Kharlamov (55)*: 2,3,5-trifeniltetrazolyum sülfatın bazik ortamda  $AsH_3$  ile indirgenmesi ile oluşan 1,3,5-trifenil formazanın 480 nm de absorbanası ölçülerek Arseniğin spektrometrik olarak tayini yapıldı. Çelikteki As miktarı bu yolla saptandı.

*Avramenko, stepanov (56)*: Değişik sübstitüe triarilformazanların UV spektrumları ile tautomerik yapıları arasında ilişki kurmaya çalıştı.

*Watonabe, Mistumo to, Aria, Kano (57)*: 2-(sübstitüefenilazo)-1-naftilamino sülfonatin absorpsiyonunda sübstitüent etkilerini incelediler. (Bu maddeler azo boyar maddeleridir)

*Klyuev, Kalavaeva, Zhilnikov (58)*: Bazı aril ve heteroaril-formazanların tautomer hallerini, kütle spektrometresiyle çalışarak açıklamışlardır. Özellikle heterosiklik halkaların varlığında NH varlığı saptanmıştır.

Johson, Thornton (59): 1,3,5 triarilformazanın Co(2), Ni(2), Cu(2) kompleksleri, bir N yerine N<sup>15</sup> geçirilerek izlendi. N<sup>15</sup>-metaliyon süstitüsyonunun IR'si çekildi.

Yukarda özetlenen formazanlarla ilgili tüm çalışmalar-  
dan da anlaşıldığı gibi pek çok formazan elde edilmiş, bunla-  
rın yapıları aydınlatılmış ve çoğu özellikleri açıklanmıştır.  
Ancak spektrumlarla çalışmalar az sayıda olup onlar da komp-  
leks tuzlarının yapılarını aydınlatma amacı ile yapılmıştır.  
Yalnızca formazan spektrumları ile çalışmayı Schiele (50) ile Yüksel(46)  
yapmışlarsada birisi (50) redox potansiyeli diğeri (46)  
belirli yapıda formazan kompleksini incelemiştir. Süstitüent  
etkileri UV-Görünür Bölgede (57,80) incelenmişsede bu çalışma-  
lar azo-boya maddeleri ile yapılmıştır. Bizim amacımız ise for-  
mazanlarda süstitüent etkilerini incelemektir.



## BÖLÜM: II

### ARAÇ GEREÇ ve YÖNTEMLER

#### 2.1.1: KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:

Bu çalışmada kullanılan tüm maddeler "sentez için" vasıflı olanından seçilmiş, MERCK ve FLUKA firmalarından sağlanmıştır. Madde ve çözücüler yeterli saflıkta olduğundan ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

#### 2.1.2: ARAÇ ve GEREÇLER

Deneysel çalışmalarda tüm çözünmelerde RODDWEL marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcı kullanıldı. Tepkime sıcaklıkları Paşabahçe'nin ürettiği 110°C'lik termometre ile, erime noktaları ise BUCHI S10 tipi Erime Noktası Tayin Cihazı ile belirlendi. Ürünler NÜVE-FN 400 tipi etüvde kurutuldu. Tartımlar, SARTORIUS-FERKE 6 MBH GÖTTINGEN Terazisinde yapıldı. Kullanılan çeşitli cam araçların tümü JENA markadır.

#### 2.1.3: ALETLER

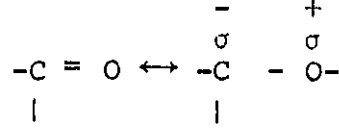
Maddelerin UV-Görünür Bölge spektrumları PERKIN-ELMER 550 tipi spectrophotometer ile, IR spektrumları ise UNICAM SP 1025 INFRARED SPECTROPHOTOMETER ile alındı.

#### 2.2.: YÖNTEMLER

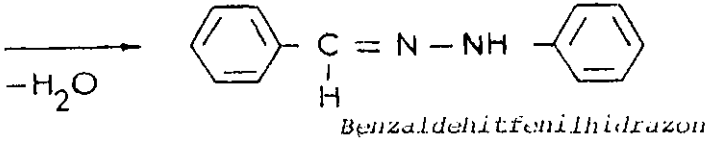
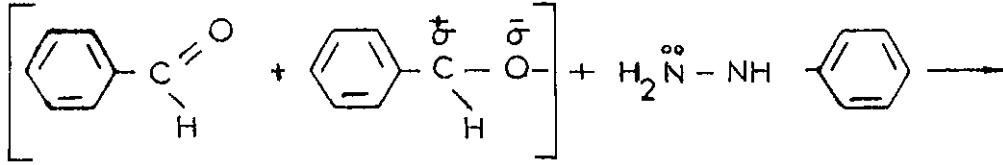
Sentezlerde kullanılan yöntem, aril-hidrazonların sübstitüe-aril-diazonyum tuzları ile kenetlenmesi yöntemidir.

Karbonil kondenzasyonu, diazolama ve kenetleme olmak üzere üç aşamada tamamlanır.

1. Aşama: KARBONİL KONDENZASYONU: Bilindiği gibi karbonil karbonu indüktif ve mezomerik etkiler nedeniyle nisbeten pozitif fenil hidrazin ise  $\text{NH}_2$  - Azotunun bağ oluşturmaması nedeniyle çekirdek seven (nükleofil) durumdadır. Bu nedenle iki madde etkin bir şekilde birleşirler.  $\text{NH}_2$ -azotunun elektronları karbonil karbonunun oktet boşluğunu doldurur. Gelişen olay dizisi aşağıdaki gibi gösterilebilir (78, 79).

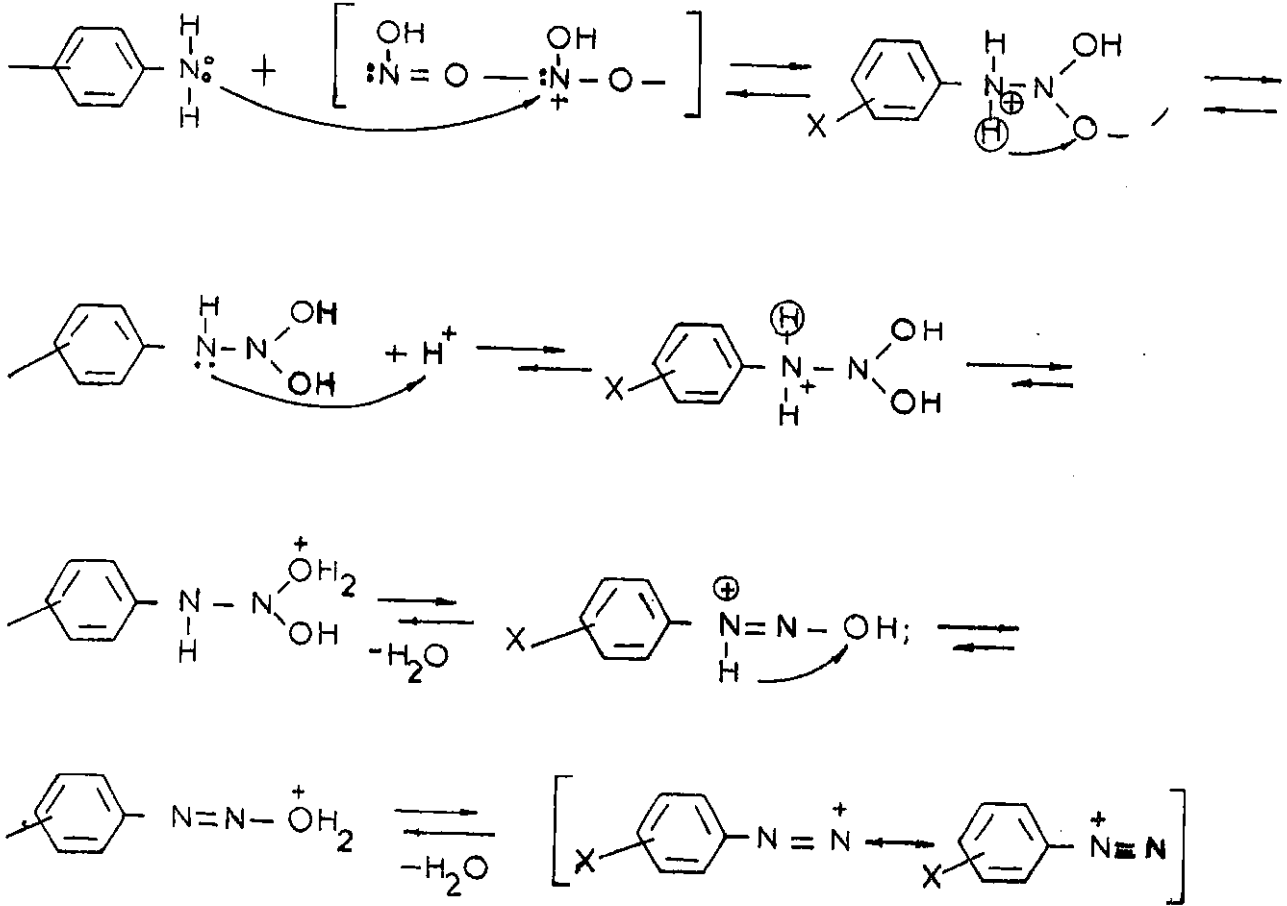


turmaması nedeniyle çekirdek seven (nükleofil) durumdadır. Bu nedenle iki madde etkin bir şekilde birleşirler.  $\text{NH}_2$ -azotunun elektronları karbonil karbonunun oktet boşluğunu doldurur. Gelişen olay dizisi aşağıdaki gibi gösterilebilir (78, 79).



Tepkime nükleofilik katılma-ayrılma şeklinde yürüyen bir kondenzasyon olayıdır.

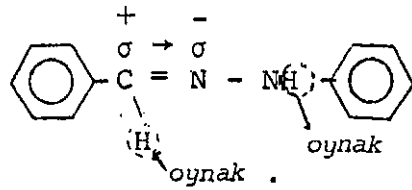
II. aşama: DIAZOLAMA: Aromatik diazolama yöntemi ile çalışılmıştır. Bu yöntemle anilin ve sübstitüe anilinler diazolanarak ilgili diazonyum tuzları elde edilmiştir. Olayın yürüyüşü aşağıdaki gibidir (61):



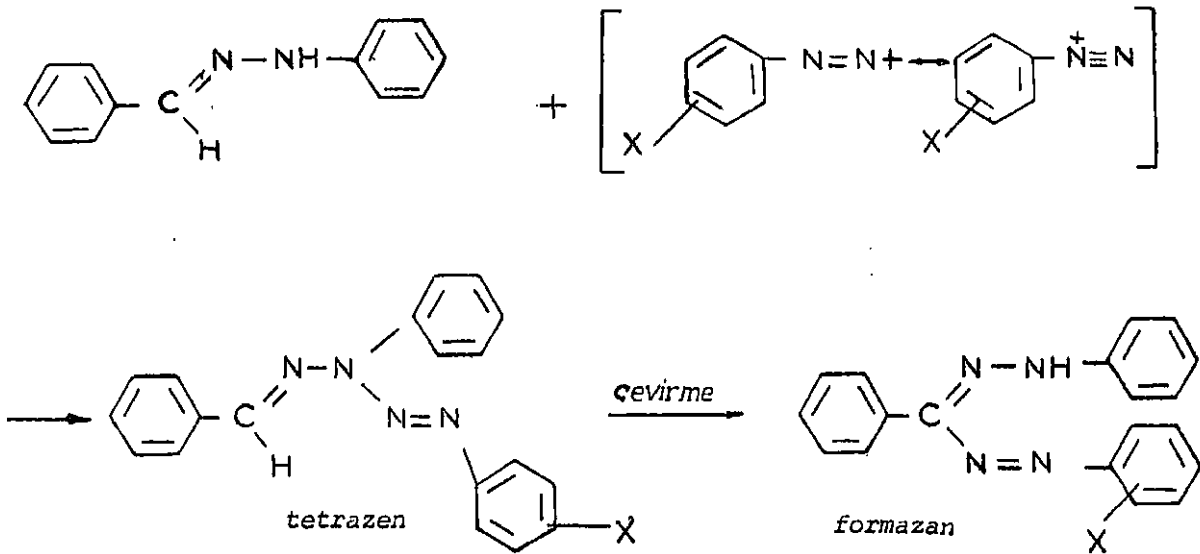
*Diazyonyum Katyonunun Mezomer Halleri*

Tepkime çok hızlı ve exotermiktir. Asidik ortamda gerçekleşir.

III. Aşama: KENETLEME: Aslında kenetleme tepkimleri, diazonyum bileşiklerinin,elektron verici atom veya gruplarla etkinleştirilmiş aromatik halka ile azot kaybetmeden bağlanarak Azo bileşikleri'ni oluşturmasıdır (61). Bizim çalışmalarımızda birinci aşamada elde ettiğimiz aldehidrazonun, ikinci aşamada elde ettiğimiz diazonyum tuzu ile, bazik ortamda etkileşmesi de bir kenetlenme türüdür. Aldehidrazonun aldehit karbonu imin azotunun (C=N-) ve fenil halkasının in-  
|  
düktif ve mezomerik etkileriyle pozitifleşmiştir. Bu nedenle bu karbona bağlı H oynaklaşmıştır. Ancak imin azotundaki H da aynı nedenlerle oynaktır.



Diazyonyum katyonu ile etkileştirildiğinde,bir görüşe göre (22) imin azotundaki hidrojen üzerinden kenetlenerek tetrazen verir. Hemen molekül içinde bir dönme ile formazana dönüşür. Tepkimenin yürüyüşü aşağıdaki gibi gösterilebilir (22).



Özetlersek, Nükleofilik katılma-ayrılma şeklinde yürüyen karbonil kondenzasyonu, aromatik diazolama ve kenetleme olayları kullanılarak sonuca varılmıştır.

UV-Görünür Bölge spektrumları bilinen yöntemle, tarama aralığı = 650 ~ 192,2 nm, tarama hızı = 120 nm/dak. kaydedici hızı = 5 cm/dak. ve 0,1 volt ile çalışılarak alınmıştır.

IR spektrumları ise disk yöntemi ile KBr de alınmış ve 4000 ~ 625  $\text{cm}^{-1}$  aralığında taranmıştır.

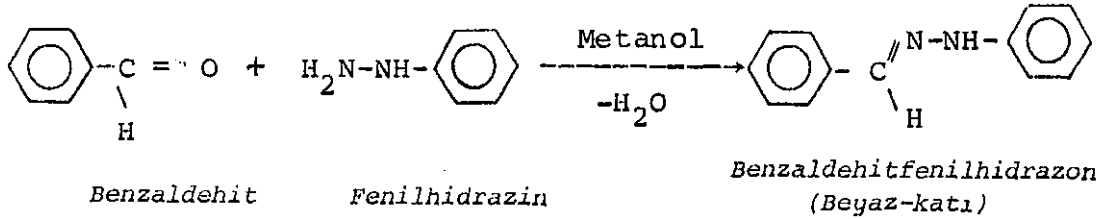
## BÖLÜM: III

### S E N T E Z L E R

#### 3.1: 1,3,5 - TRİFENİLFORMAZAN SENTEZİ

3.1.(a) *Benzaldehitfenilhidrazon elde edilişi:* 2,12 gram (0,02 mol) benzaldehit, iki boyunlu 100 ml'lik balona alınarak 12,5 ml metanol ile seyreltildi. Balonun bir ağzına termometre diğerine damlatma hunisi yerleştirildi. Magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen balona, damlatma hunisinden 2,16 gr (0,02 mol) fenilhidrazin, karıştırma eşliğinde damla damla eklendi. Fenilhidrazinin eklenmesiyle birlikte sarımsı, beyaz renkli katı ürün oluştu. Damlatma hızı, reaksiyon karışımının sıcaklığı 25 - 30°C'yi geçmiyecek şekilde ayarlandı. Olay yaklaşık 45 ile 60 dakika arasında tamamlandı. Oluşan ürün arada bir çalkalanarak 2 saat dinlendirildi. Trompla süzüldü, sıra ile su ve metanolle yıkandı. Metanolden kristallendirilğinde beyaz iğne kristalli benzaldehitfenilhidrazon elde edildi.  $m.p = 157^{\circ}C$  ( $lit = 157^{\circ}C$ ) Diğer kristallendirmede erime noktası değişmedi (Verim % 96).

Tepkimenin toplu denklemi aşağıdaki gibidir.



Bu deney ikinci kez tekrarlandığında yukardaki tartımların on katı ile çalışılarak tüm denemelere yetmesi sağlandı.

*3.1(b): Benzaldehit-fenilhidrazon Çözeltisinin Hazırlanması:*

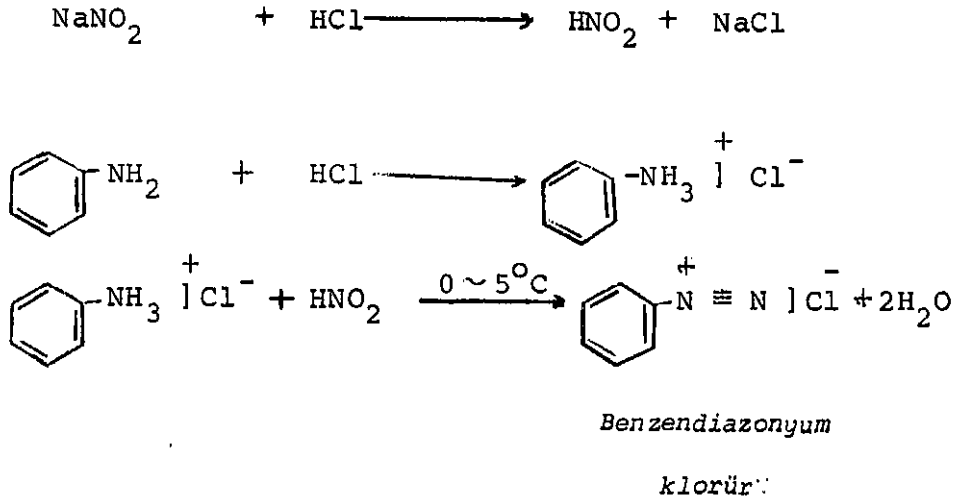
Yukarıda hazırlanan benzaldehit-fenilhidrazondan 1,96 gr (0,01 m) alınarak 50 cm<sup>3</sup> metanol içinde geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı - ısıtıcı eşliğinde çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında kenetlenmeye hazır bekletildi.

*3.1(c): Bazik Çözelti Hazırlanması:* 2,50 gr NaOH ve 3,50 gr sodyum asetat bir balona alınarak 50 cm<sup>3</sup> metanol içinde, geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı - ısıtıcı eşliğinde çözüldü. Bu çözelti de kenetlemeye hazır, oda sıcaklığında bekletildi. Kenetleme yapılacağı an yukarda (3.1(b) de) hazırlanan benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisi ile karıştırıldı.

*3.1(d): Benzendiazonyum Klorür Elde Edilmesi:* 0,93 gram(0,01 m) anilin, 100 ml'lik behere alınıp bağıtle karıştırılarak üzerine damla damla 2,5 ml derişik hidroklorik asit eklendi. Beyaz, katı bir ürün (anilin hidroklorür) oluştu. Karıştırmaya devam ederek 2,5 ml buzlu su eklendi ve ürün çözelti haline getirildi.

Çözelti dıştan buz banyosu ile soğutularak 0°C'ta ayarlandı. Uygun biçimde termometre ve damlatma hunisi yerleştirildi. 0,75 gram 'lık NaNO<sub>2</sub>'in 1 ml sudaki çözeltisi, karıştırma eşliğinde damla damla eklendi. Damlatma hızı, ortamın sı-

caklığı 0°C - 5°C arasında kalacak şekilde ayarlandı. Deney sonunda saydam, açık sarımsı renkli bir çözelti elde edildi. Bu çözelti benzendiazonyum klorür çözeltisidir. Kenetlemeye sokuluncaya kadar buz banyosunda 0°C dolayında bekletildi. Tepkimenin toplu denklemi aşağıdaki gibidir (63, 66).



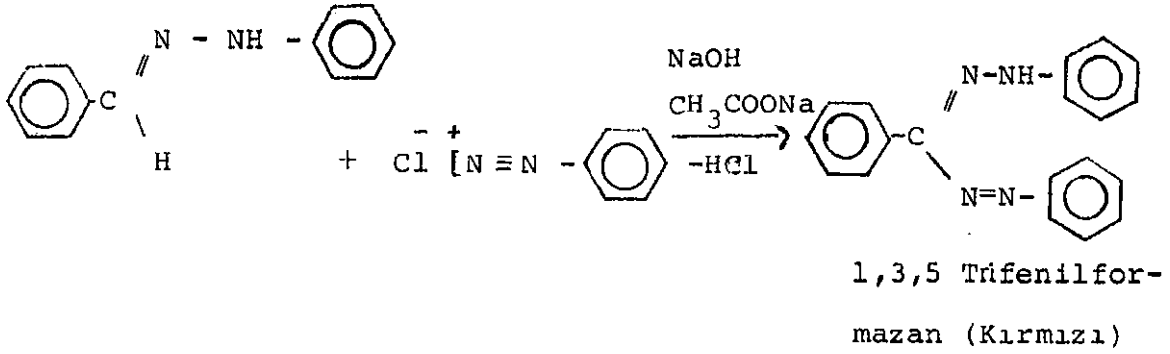
3.1(e): 1,3,5 - Trifenilformazan elde edilmesi: Kesim 3.1(b) de elde edilen benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisi ile kesim 3.1(c) de elde edilen bazik çözelti, iki çıkışlı 250 ml'lik bir balona alınarak karıştırıldı. Balonun bir ağzına termometre, diğerine, diazonyum çözeltisini eklemek için damlatma hunisi yerleştirildi. Balonun magnetik karıştırıcısı üzerine yerleştirilerek, karıştırma eşliğinde, damlatma hunisinden benzendiazonyum klorür çözeltisi damla damla eklendi. Damlatma hızı, ortamın sıcaklığı 25°C'yi geçmeyecek şekilde ayarlandı. Damlatma hunisindeki benzendiazonyum klorür çözeltisinin sıcaklığının yükselmemesi için içine arada buz parçaları eklendi. Benzendiazonyum klorür çözeltisini ekler eklemesiz derhal karışım koyu kırmızı renge boyandı ve 1,3,5



trifnailformazan oluşumu izlendi (24). Deney, 25 - 30 dakika da tamamlandı. İşlem sona erdiğinde karışımdan kırmızı renkli formazan çöktü, Kristallenmesi için bir gece dinlendirildi. Trompla süzüldü ve önce metanol sonra su olmak üzere ikişer kez yıkandı.

Metanol içinde yeniden kristallendirildi ve süzülerek 80°C'de, etüv'de kurutuldu. Erime noktası 172 - 173°C dir (Lit= 170° - 173°C) (Verim % 78).

Tepkimenin Toplu Denklemi:



### 3.2: 1-(O-Tolil) - 3,5 DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

*Benzaldehit-fetilhidrazon Çözeltisinin Hazırlanması:*

Kesim 3.1(a) da elde edilen benzaldehit-fenilhidrazon dan 1,96 gr (0,01 m) alınarak 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH'ta, 3.1(b) de anlatıldığı gibi hazırlandı ve kenetlemeye hazır bekletildi.

*Bazik Çözelti Hazırlanması:*

2,50 gr NaOH ile 3,50 gr sodyum esetat, 50 cm<sup>3</sup> metanol içinde, kesim 3.1(c) de anlatıldığı gibi hazırlanarak kenetlemeye hazır bekletildi.

*o-Metilbenzendianzonyum Klorür Elde Edilmesi:*

1,07 gr (0,01 m) o-toluidin bir behere alınarak kesim 3.1(d) de anlatılan benzendianzonyum klorürün elde edilişi gibi çalışıldı. o-toluidine 2,5 ml HCl eklendiğinde çökelten beyaz renkli o-tolidin hidroklorür, 2,5 ml suda çözünmedi. Karıştırarak, 1-2 ml daha su eklendi. Böylece renksiz, saydam o-metilbenzendiazonyumklorür çözeltisi hazırlanmış oldu.

*1-(o-Tolil)-3,5-Difenilformazan Elde Edilmesi:* Bu kesimde hazırlanan benzaldehid-fenilhidrazon çözeltisi ile bazik çözelti birbirine karıştırılıp, o-metilbenzendiazonyum klorür çözeltisi ile, kesim 3-1(e) de anlatıldığı şekilde kenetlen-dirildi. Diazonyum çözeltisi eklendiğinde kırmızı renkli formazan derhal çöktü. Diğerleri gibi kristallendirildi.

E.N=152-154°C (Lit = 154°C) (Verim % 78).

*3.3.: 1-(m-TOLİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0,01 m ile ve kesim 3.2'de 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Farklı olarak, diazonyum tuzu hazırlarken o-tolil yerine aynı miktarda m-tolil alındı. Sonuçta kırmızı renkli formazan derhal çöktü. E.N = 150°C (Verim % 73)

*3.4: 1-(P-TOLİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0,01 m. ile ve kesim 3.2'de 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Yalnız diazonyum tuzu hazırlanırken, o-toluidin yerine aynı miktar p-toluidin alındı.

Deney sonunda kırmızı renkli formazan derhal çöktü.  
E.N = 154°C. (Lit = 155°C (Verim % 78).

3.5: 1-(o-BROMFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

*Benzaldehit-fenilhidrazon Çözeltisinin Hazırlanması:*

Kesim 3.1(a)'da elde edilen benzaldehit-fenilhidrazon-  
dan 1,06 gr (0,01 m) alınarak 50 cm<sup>2</sup> CH<sub>3</sub>OH içinde 3.1(b)'de  
anlatıldığı gibi hazırlandı. ve kenetlemeye hazır bekletildi.

*Bazik Çözelti Hazırlanması:*

2,50 gr. NaOH ile 3,50 gr sodyum asetat 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH  
içinde çözüldü, 3.1(c) de anlatıldığı gibi hazırlanacak kenet-  
lemeye hazır bekletildi.

*o-Brombenzendiazonyum Klorür Elde Edilmesi:*

1,7203 gr (0,01 m) o-Bromanilin bir behere alınarak kesim 3.1(d)  
de anlatılan benzendiazonyum klorürün elde edilişi gibi çalışıl-  
dı. Ancak 2,5 ml HCl eklendiğinde oluşan açık yeşil renkli çöke-  
lek (o-Bromanilin hidroklorür) gerekli olan 2,5 ml H<sub>2</sub>O da çözü-  
medi. Hafif ısıtıp karıştırarak çözünene dek su eklendi. Diğer  
tartımlar ve koşullar kesim 3.1(d) deki gibi tekrarlanarak o-brom-  
benzendiazonyum klorür çözeltisi elde edildi.

*1-(o-Bromfenil)-3,5-Difenilformazan Elde Edilişi:*

Bu kesimde hazırlanan benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisi ile bazik  
çözelti bir balona alınıp, üzerine o-brombenzendiazonyum klorür  
çözeltisi eklenerek, kesim, 3.1(e) de anlatıldığı şekilde kenet-  
lendirildi. Diazonyum çözeltisi eklenir eklenmez kırmızı renkli  
formazan oluştu. Aynı koşullarla kristallendirildi. (E.N = 149°C)  
(Verim = % 73).

3.6: 1-(*m*-BROMFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

0.01 m ile ve kesim 3-5 de 1-(*o*-bromfenil) 3-5 difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Farklı olarak diazonyum tuzu hazırlanırken *o*-bromanilin yerine aynı miktar *m*-bromanilin alındı.

Oluşan formazan kırmızı renkli ve katıdır. E.N = 120-122°C. Verim % 70.

3.7: 1-(*p*-BROMFENİL)-3,5 DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

0.01 m ile ve kesim 3.5'de 1-(*o*-bromfenil)-3,5-difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Farklı olarak diazonyum tuzu hazırlarken *o*-bromanilin yerine *p*-bromanilin alındı.

Oluşan formazan kırmızı renkli katıdır. E.N = 189-190°C (Lit = 191°C) (Verim % 74)

3.8: 1-(*o*-KLOROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

*Benzaldehit-fenilhidrazon Çözeltisinin Hazırlanması:*

Kesim 3.1(a) elde edilen benzaldehit-fenilhidrazondan 1,96 gr (0,01 m) alınarak 50cm<sup>3</sup> metanol içinde 3.1(b)'de anlatıldığı gibi hazırlandı ve kenetlenmeye hazır bekletildi.

*Bazik Çözelti Hazırlanması:*

2,50 gr, NaOH ile 350 gr sodyum asetat, 50 cm<sup>3</sup> metanol içinde kesim 3.1.1(c)'de anlatıldığı gibi hazırlanarak kenetlenmeye hazır bekletildi.

*o-Klorbenzendiazyonyum Klorün Elde Edilmesi:*

1,2757 gram (0,1 m) *o*-kloranilin bir behere alınarak kesim 3.1.1'de anlatılan Benzendiazyonyum klorürün elde edilişi gibi çalışıldı. Ancak 2,5 ml HCl eklendiğinde oluşan çökelek (*o*-klora-

nilinhidro klorür). 2,5 ml H<sub>2</sub>O da çözünmedi, karıştırarak çözünenedek su eklendi ve o-klorbenzendiazonyum klorür çözeltisi elde edildi.

*1-(o-Klorfenil)-3,5-Difenilformazan Elde Edilişi:*

Bu kesimde hazırlanan Benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisi ile bazik çözelti bir balona alınarak, üstten damlatılan o-klorbenzendiazonyum klorür çözeltisi ile, kesim 3.1(e)'de anlatıldığı şekilde kenetlenirildi. Diazonyum çözeltisi eklenir eklenmez kırmızı renkli formazan oluştu. Aynı koşullarda kristallenirildi. (E.N = 142-143°C) (Verim % 76)

*3.9: 1-(M-KLORFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0.01 mol ile ve kesim 3.8'de 1-(o-klorfenil)-3,5-difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Farklı olarak diazonyum tuzu hazırlanırken o-kloranilin yerine, aynı tartım m-kloranilin alındı. Oluşan m-kloranilinhidro klorürünün 2,5 ml suda çözünmemesi üzerine, karıştırarak çözünenedek su eklendi.

Oluşan formazan katı, kırmızı renklidir. (E.N= 157-158°C, (Verim % 74).

*3.10: 1-(P-KLORFENİL)-3,5 -DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0,01 m ile ve kesim 3.8'de 1-(o-klorfenil)-3,5-difenilformazanın elde edilişi gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Farklı olarak diazonyum tuzu hazırlarken o-kloranilin yerine, aynı tartım p-kloranilin alındı. Oluşan p-kloranilinhidro klorürünün 2,5 ml suda çözünmemesi üzerine karıştırma eşliğinde çözünenedek su eklendi.

Oluşan formazan kırmızı renkli katıdır. E.N= 119°C (Lit = 117°C) (Verim % 72).

3.11: 1-(O-KARBOKSİFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

Benzaldehit-fenilhidrazon Çözeltisinin Hazırlanması:

Kesim 3.1(a)'da elde edilen benzaldehit-fenilhidrazondan 1,96 gr (0,01m) alınarak 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH içinde, kesim 3.1(b) de anlatıldığı şekilde hazırlandı ve kenetlemeye hazır bekletildi.

Bazik Çözeltinin Hazırlanması:

2,50 gr NaOH ile 3,50 gr sodyum asetat 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH içinde, kesim 3.1(c) de anlatıldığı gibi hazırlandı ve kenetlemeye hazır bekletildi.

o-Karboksibenzendiazonyum Klorür Elde Edilişi:

1,3714 gr (0,01 m) o-aminobenzoik asit bir behere alınarak kesim 3.1(d) de anlatılan benzendiazonyum klorürün elde edilişi gibi çalışılarak o-karboksibenzendiazonyum klorür elde edildi. Yalnız o-aminobenzoik aside HCl eklendiğinde oluşan çökeleği çözmek için ısıtılarak ve karıştırılarak çözünene dek su eklemek gerekti. Saydam o-karboksibenzendiazonyum klorür çözeltisi elde edildi.

1-(o-karboksifenil)-3,5-Difenilformazan Elde Edilmesi:

Bu kesimde hazırlanan benzaldehit fenilhidrazon çözeltisi ile bazik çözelti birbirine karıştırılarak, yukarıda hazırlanan o-karboksibenzendiazonyum klorür çözeltisi ile, kesim 3.1 (e)'de anlatıldığı şekilde kenetlendirildi. Diazonyum çözeltisi eklendiğinde kırmızı renkli formazan hemen çöktü. Diğerleri gibi kristallendirildi. E.N = 182-183 (Lit= 182). (Verim % 72).

3.12: 1-(m-KARBOKSİFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

0.01 m ile ve kesim 3.11'de 1-(o-karboksifenil)-3,5-difenilformazanın elde edilişinde olduğu gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Yalnız diazonyum tuzu hazırlarken

o-aminobenzoik asit yerine aynı tartımda m-aminobenzoik asit alındı. Sonuçta kırmızı renkli formazan derhal çöktü. E.N = 118 ~ 120°C Verim % 70.

3.13: 1- (P- KARBOKSİFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

0,01 m ile ve kesim 3.11'de 1-(o-karboksifenil)-3,5 difenilformazanın elde edilişinde olduğu gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Yalnız diazonyum tuzu hazırlanırken o-aminobenzoik asit yerine aynı miktar p-aminobenzoik asit alındı.

Sonuçta kırmızı renkli formazan derhal çöktü. (E.N = 202°C) (Verim % 73).

3.14: 1-(O-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:

Benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisinin Hazırlanması: Kesim 3.1(a) da elde edilen benzaldehit-fenilhidrazondan 1,96 gr (0,01 m) alınarak 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH içinde, 3.1(b) de anlatıldığı şekilde hazırlandı ve kenetlemeye hazır bekletildi.

Bazik Çözelti Hazırlanması: 2,50 gr NaOH ile 3,50 gr sodyum asetat 50 cm<sup>3</sup> metanol içinde, kesim 3.1(c) de anlatıldığı gibi hazırlanarak kenetlemeye hazır bekletildi.

o-Nitrobenzendiazonyum Klorür Elde Edilişi: 1,3812 gr (0,01 m) o-nitroanilin bir behere alınarak kesim 3.1(d) de anlatılan benzendiazonyum klorürün elde edilişi gibi çalışıldı. O-nitroaniline HCl eklendiğinde elde edilen çökelek 4-5 ml su ilavesiyle çözüldü. Diğer tartım ve koşullar kesim 3.1(d) deki gibidir. Böylece ~~sayılan~~ o-nitrobenzendiazonyum klorür çözeltisi hazırlanmış oldu.

*1-(o-nitrofenil)-3,5-Difenilformazan Elde Edilişi:* Bu kesimde hazırlanan benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisi ile bazik çözelti birbirine karıştırılıp, o-nitrobenzendiazonyum klorür çözeltisi ile, kesim 3.1(e) de anlatıldığı gibi kenetlendirildi. Diazonyum çözeltisi eklendiğinde kırmızı renkli formazan derhal çöktü. Diğerleri gibi kristallendirildi.  
(E.N = 147°C. (Lit = 150°C). (Verim % 79).

*3.15: 1-(m-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0,01 m ile ve kesim 3.14'de 1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın elde edilmişinde olduğu gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Yalnız diazonyum klorür elde ederken o-nitroanilin yerine aynı miktar m-nitroanilin kullanıldı. Sonuçta kırmızı renkli formazan derhal çöktü. (E.N= 178-179) (Lit= 180°C)  
(Verim % 78).

*3.16: 1-(P-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZAN SENTEZİ:*

0,01 m ile ve kesim 3.14'te 1-(o-nitrofenil)-3,5 -difenilformazanın elde edilmişinde olduğu gibi aynı tartım ve koşullarla çalışıldı. Yalnız diazonyum klorür elde ederken o-nitroanilin yerine aynı miktar p-nitroanilin kullanıldı.

Sonuçta kırmızı renkli formazan derhal çöktü. (E.N= 165~170°C) (Lit= 165~170°C) (Verim % 80).



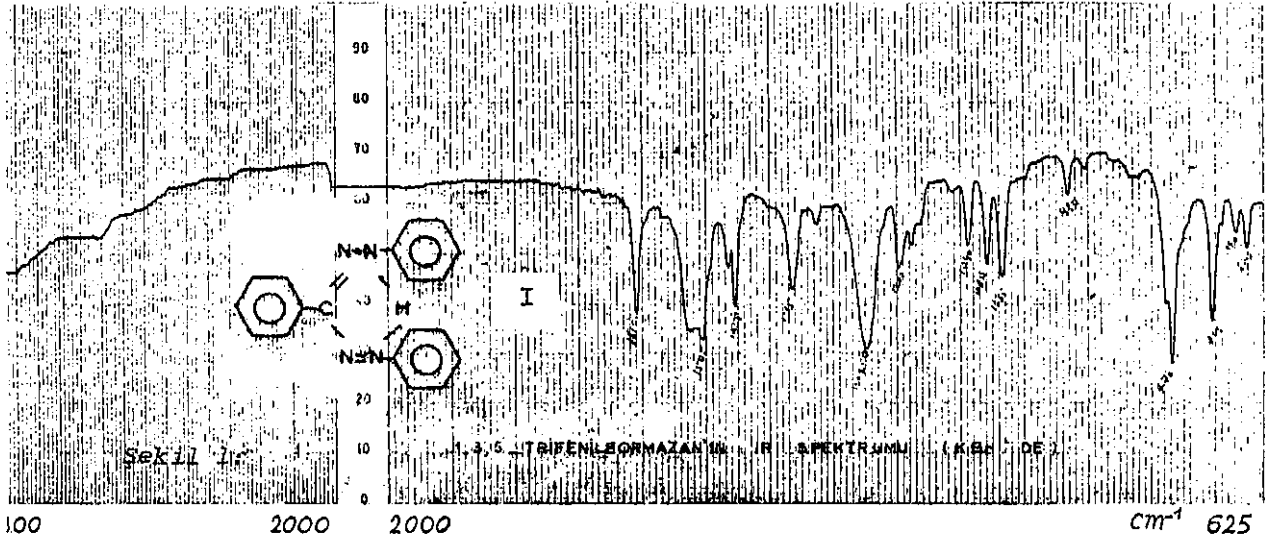
## BÖLÜM: IV

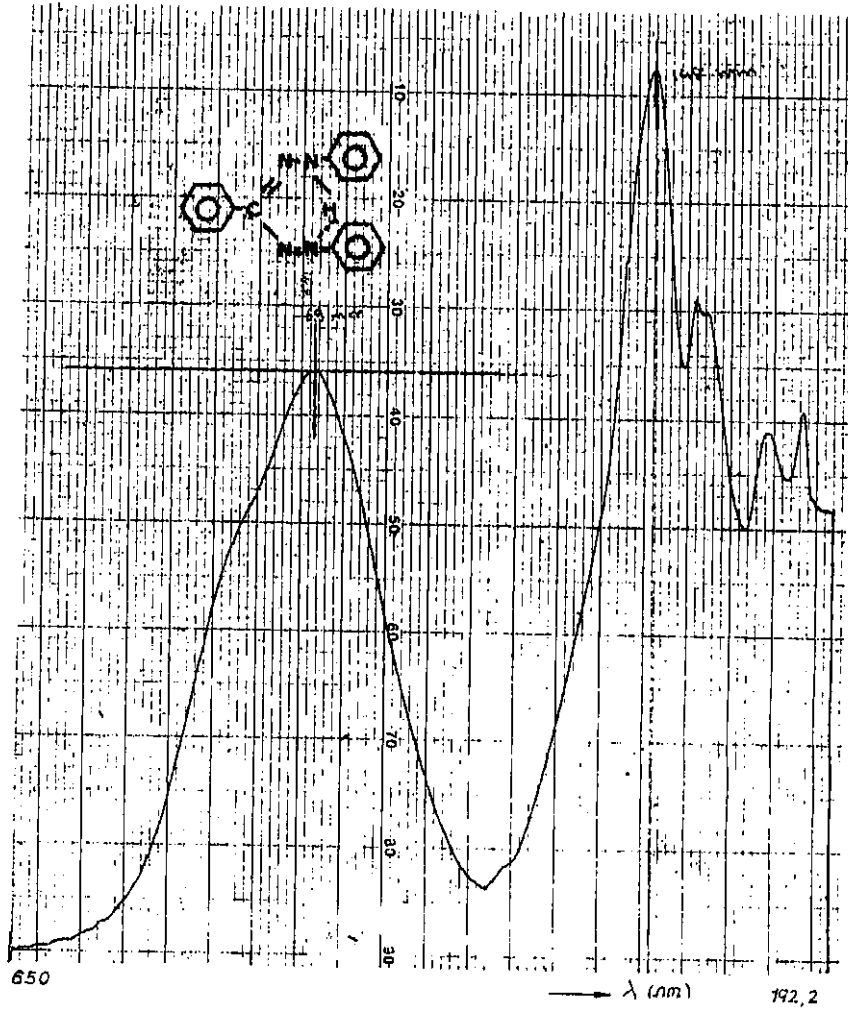
### SONUÇ ve TARTIŞMA

#### Kesim 4.1:

Bu bölümde, bölüm III'de elde edilen tüm formazanların önce IR sonra UV- Görünür Bölge spektrumları açıklanacaktır. Bu açıklama ile hem maddemizin istenen formazan olduğu doğrulanmış olacak hemde özellikle UV- Görünür Bölge spektrumundaki pik maksimumlarındaki kaymalar belirtilerek tez amacımızın gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiş olacaktır. Formazanlar elektron salıcılarından çekicilere doğru sıralanarak incelenecektir.

#### 1.3.5- TRİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI





Şekil-2: 1,3,5-Trifenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diethyleneerde  $10^{-4}$  mol/lt)

Şekil (1) de 1,3,5-Trifenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. 1,3,5-triarilformazanlardan beklenen pikler, bu spektrumda gözlenmektedir.

Sırası ile piklerin yorumunu yaparsak;  $3050 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmesi beklenen aromatik C-H gerilmesi ile

oluşan pik ancak yüksek ayırmalı spektrumlarda görülebilir (63). Aksi halde görülmesi çok güçtür. Bu nedenle 1,3,5-Trifenilformazanın spektrumunda bu bölgede pik belirsiz denecek kadar zayıftır. (cetvel = 1).

$\nu$  (N-H), 3022 ~ 3036  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken N-H gerilme piki, molekül içi H başı nedeniyle formazanlarda çoğunlukla gözlenemiyor. Bu pik bazı formazanlarda 1800 ~ 2500  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenebilir. Fakat çoğunlukla aromatik bandlarla çakıştığı için gözlenemeyebilir.

Aromatik (C=C) iskelet gerilmesi (fenil çekirdeği) Piki 1570 ~ 1630  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gerekir. 1,3,5-Trifenilformazanda bu pik 1610  $\text{cm}^{-1}$  de keskin ve şiddetli olarak gözlenmektedir.

$\nu = 1508 \sim 1515 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi beklenen (C=N) gerilme piki, 1,3,5-trifenilformazanda 1505  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli bir pik olarak gözlenmektedir.

$\nu = 1343 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi beklenen (-N=N-) piki 1,3,5-Trifenilformazanda 1455  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Pik keskin ve şiddetlidir.

Formazanlara özgü C-N' titreşim piki 1314~1305 ve 1301 ~1291  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenmesi beklenir (46). Gerçekten de bu pikler 1,3,5-Trifenilformazanda 1365  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddetle ve 1250  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli ve keskin pikler olarak gözlenmektedir.

1200  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddetle C-N<sup>4</sup> titreşimi, 1090  $\text{cm}^{-1}$  de orta, 1060 ve 1035  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddete N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titre-

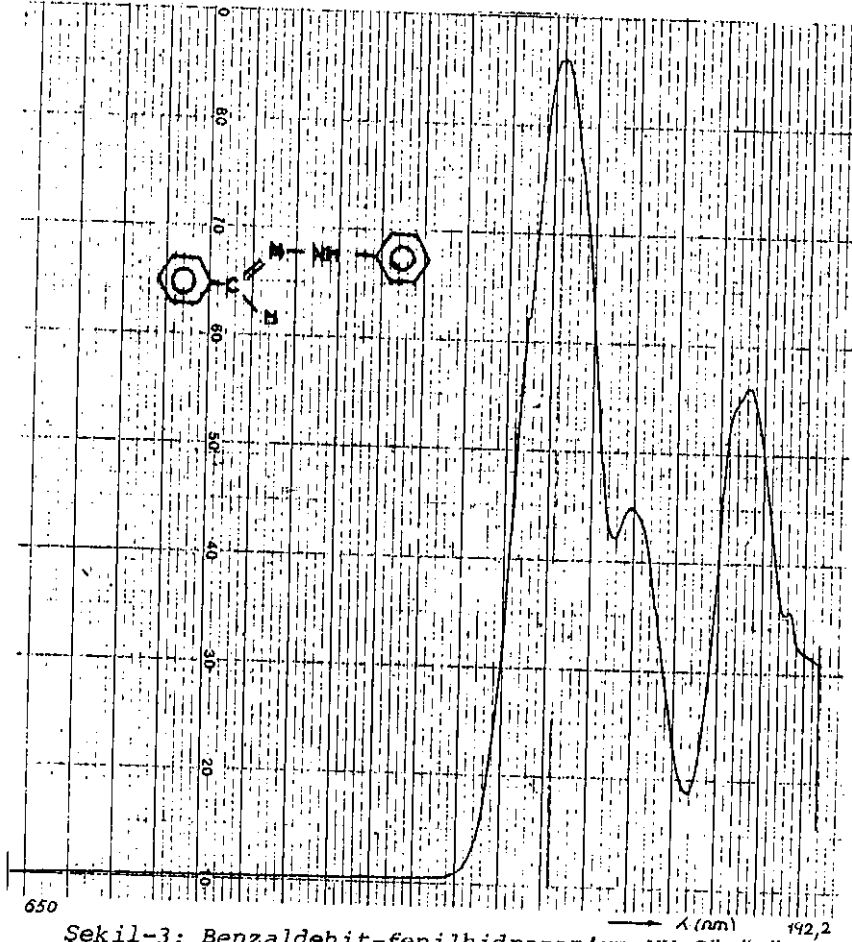
şimi, tipik ardarda üç pik olarak gözlenmektedir. Üç pik olarak gözlenmesi  $N_1-N_2$  titreşiminin formazanda çelat oluşumu nedeniyle gereğinde  $N_3-N_4$  arasında oluşması nedeniyle pik yarılmaması olarak yorumlanabilir.

Gene formazanlara özgü olan (CNNC) iskelet titreşim piki, 1,3,5-Trifenilformazanda iki pik olarak  $930_z \text{ cm}^{-1}$  de ve  $905_{\phi-z} \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Bu pik bazı formazanlarda gözlenmez (50).

$\nu = 800 \sim 625 \text{ cm}^{-1}$  arasında ise formazanlara özgü olan aromatik (C-H) düzlem dışı eğilmesinden oluşan pikler gözlenmektedir. Genellikle birbirinin devamı gibi arka arkaya üç tane dirler. Sübstitüente bağımlıdır lar. Yapı aydınlatmada, diğer piklerle çakıştığı için (örnek; C-Halojen bağı) güvenilir olmayan bu pikler, formazanlar için karakteristiktir. Bizim çalışmalarımızdaki tüm spektrumlarında bu üç pik şiddetli ve keskin olarak gözlenmektedir. 1,3,5-trifenilformazan spektrumunda 775, 705, ve  $650 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.

Görüldüğü gibi trifenilformazanın molekül yapısından beklenen tüm pikler ilgili spektrumda net olarak gözlenmektedir (cetvel = 1).

Şekil (2)'de: 1,3,5-Trifenilformazanın karakteristik-UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Genelde Triarilformazanların UV-Görünür Bölge spektrumlarında yaklaşık olarak 476 nm, 303 nm 272 nm ve 263 nm dolaylarında olmak üzere dört pik, bazı formazanlarda ise üç pik gözlenmektedir (46). 440 ile 490 nm aralarında gözlenen birinci pik, kendine özgü genişçe



Şekil-3: Benzaldehit-fenilhidrazon'un UV-Görünür Bölge Spektrumu.

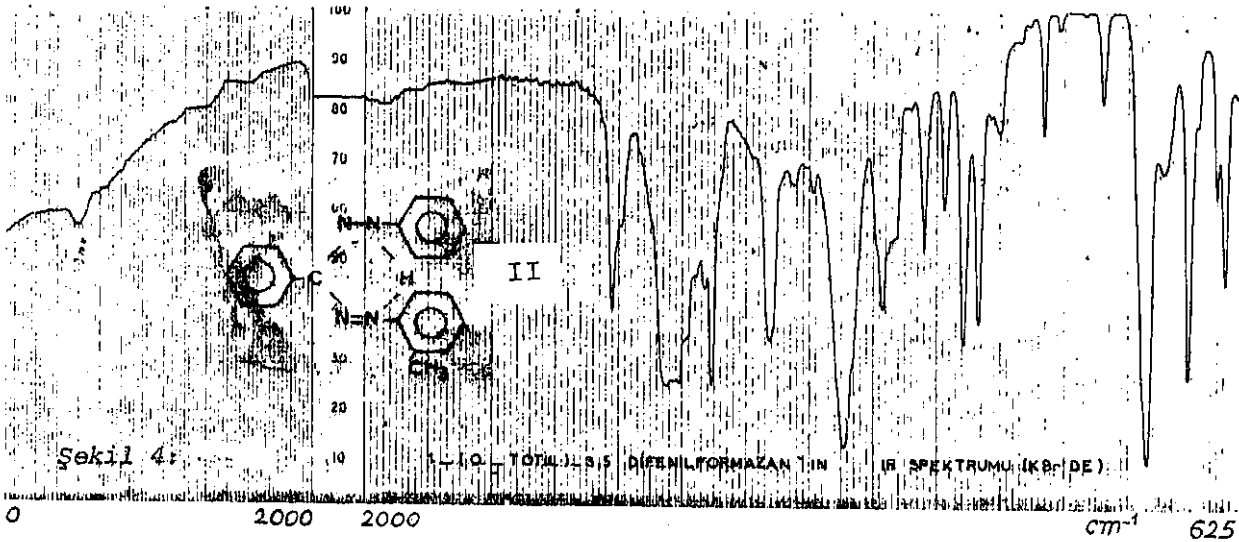
görünümü ile formazan piki olarak tanımlanır. Gerçektende Şekil (3) te görülen benzaldehit-fenilhidrazon spektrumunda bu bölgede böyle bir pikin gözlenmesi de bu tanımlı doğrular niteliktedir. İkinci pik  $-N=N-$  işlevsel grubuna ilişkin  $n-\pi^*$  geçişi, üçüncü pik  $-C=N-$  grubuna ilişkin  $n-\pi^*$  geçişi ve dördüncü pik ise aromatik  $-C=C-$  'ye ilişkin  $\pi-\pi^*$  geçişi ile açıklanır. Bazı hallerde son iki pikin girişerek kalınca iki uçlu bir pik olarak ortaya çıktığı görülür.

Bizim çalışmalarımızdaki tüm spektrumlarda bu pikler tanımlanan bölgelerde iyi bir şekilde gözlenmiştir. 1,3,5-Tri-fenilformazanın UV spektrumunda bu pikler sırası ile birinci pik

482 nm, ikinci pik 290 nm, üçüncü pik 230 nm ve dördüncü pik 215 nm'de gözlenmektedir.

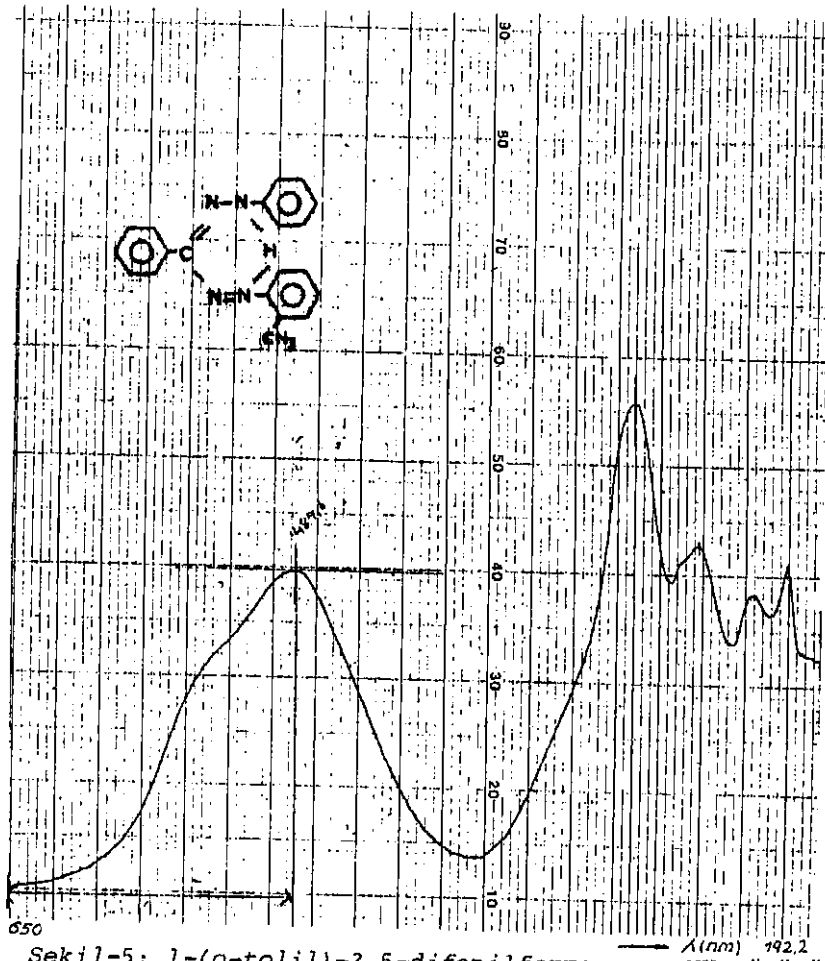
Bundan sonraki karşılaştırma ve tartışmalarımızda 1,3,5-trifenilformazani kısaca T.F.F. ile, pikleri ise birinci piki  $\lambda_{\max_1}$  ikinci piki  $\lambda_{\max_2}$ , üçüncü piki  $\lambda_{\max_3}$ , dördüncü piki  $\lambda_{\max_4}$  ile göstereceğiz. T.F.F.'ye gruplar bağlandıkça pik maksimumlarındaki kaymayı  $\Delta\lambda_{\max_1}$ ,  $\Delta\lambda_{\max_2}$  ile göstereceğiz. Tartışmalarımızda ilk iki piki ve bu piklerdeki kaymaları kullanacağız. Bununla birlikte bazı durumlarda yalnız  $\lambda_{\max_1}$  kullanılacaktır.

1-(O-TOLİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil 4:

Şekil (4) te: 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Görünüm olarak T.F.F ve diğer formazanların spektrumları gibidir. Yalnız pikler, özellikle  $780 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler çok keskin ve şiddetlidir. Bu durumu o bölgede görülen C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri üzerine 1-fenil halkasının o- köşesine bağlanan ( $\text{CH}_3$ ) grubundaki C-H titreşimlerinin de eklenmesi şeklinde açıklayabiliriz. Gözlenen pikler aşağıdaki gibidir.



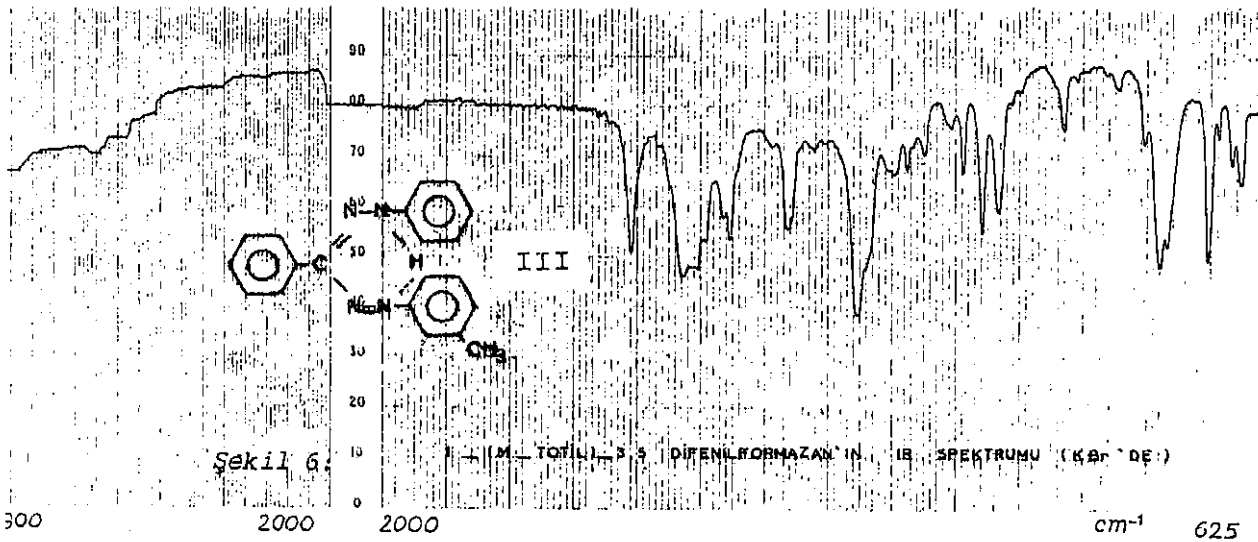
Şekil-5: 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lit)

3100  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf aromatik C-H gerilme piki, 16010  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli aromatik C=C piki, 1505  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C=N piki 1455  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli N=N piki, 1365  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli, 1250  $\text{cm}^{-1}$  de çok şiddetli C-N<sup>1</sup> piki, 1190  $\text{cm}^{-1}$  de ve 1120  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette C-N<sup>4</sup> pikleri, 1040, 1060 ve 1035  $\text{cm}^{-1}$  lerde orta şiddette N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri, 930  $\text{cm}^{-1}$  de orta, 840  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf olmak üzere CNNC iskelet titreşim pikleri, 770, 705  $\text{cm}^{-1}$  lade şiddetli, 650  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette CH eğilme pikleri gözlenmektedir.

Şekil (5) de: 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Görünümü T.F.F.'nin ve

diğer formazan spektrumlarının aynıdır. Pikler sırası ile  $\lambda_{\max_1}$  489 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  300 nm de,  $\lambda_{\max_3}$  264 nm de ve  $\lambda_{\max_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin pikleri,  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmiştir. O halde T.F.F.'nin 1-fenil halkasının o- köşesine ( $\text{CH}_3$ ) kökü bağlanmakla  $\lambda_{\max_1}$  482 nm den 489 nm ye  $\lambda_{\max_2}$  yi 290 nm den 300 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  7, nm  $\Delta\lambda_{\max_2}$  10 nm kadar görünür bölgeye doğru kaydırılmıştır (kırmızıya kayma).

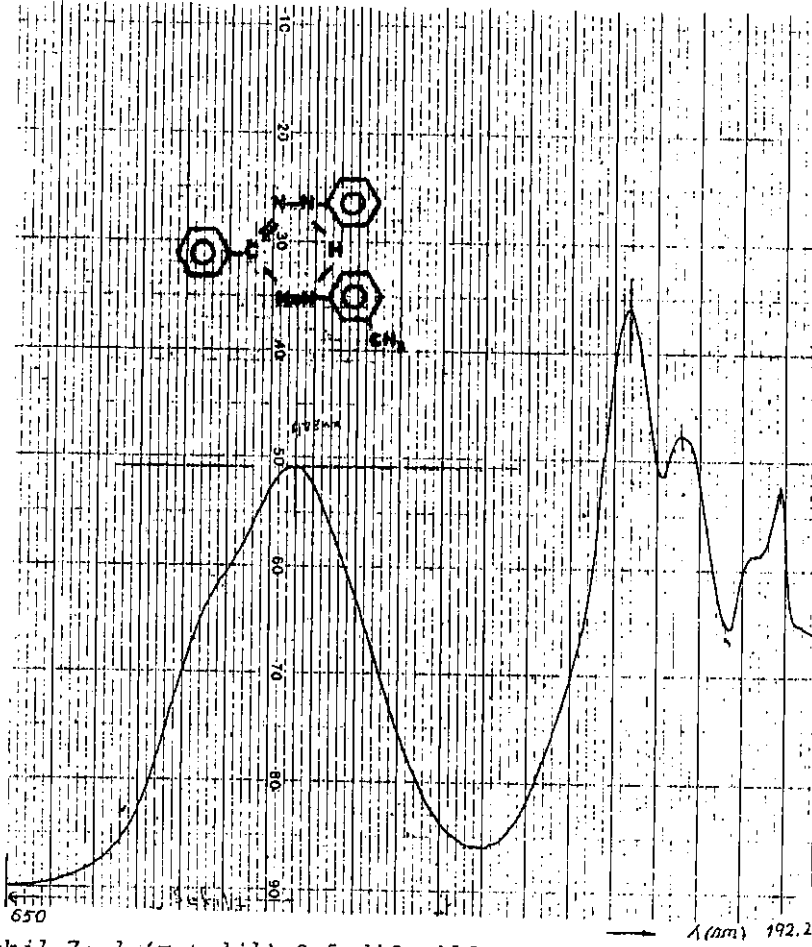
1-(m-TOLİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (6) da: 1-(m-tolil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü T.F.F.'nin ve diğer formazanların aynıdır. Yalnız piklerin şiddeti T.F.F.'nin piklerinden çok az fazlaca, 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazanın piklerinden biraz daha az şiddette görünmektedir.

Pikler sırası ile aşağıdaki gibidir.





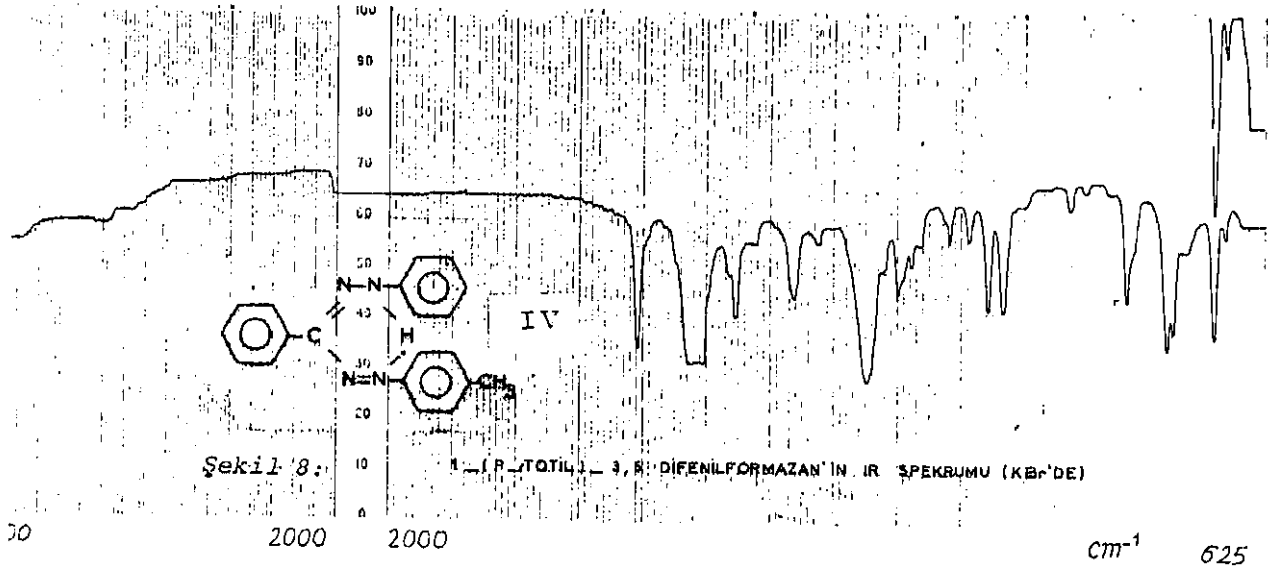
Şekil-7: 1-(m-tolil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lt)

$3100 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik CH gerilme,  $1610 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik C=C,  $1505 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette C=N,  $1455 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette N=N,  $1365 \text{ cm}^{-1}$  de orta ve  $1250 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf C-N<sup>4</sup> pikleri  $1090$ ,  $1060$  ve  $1030 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette üç tane N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> pikleri,  $930$  ve  $840 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf iki tane CNNC iskelet titreşim pikleri,  $770$ ,  $705 \text{ cm}^{-1}$  lerde orta şiddette iki pikle  $650 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf şiddette bir pikte C-H düzlem dışı eğilme pikleri olarak gözlenmektedir.

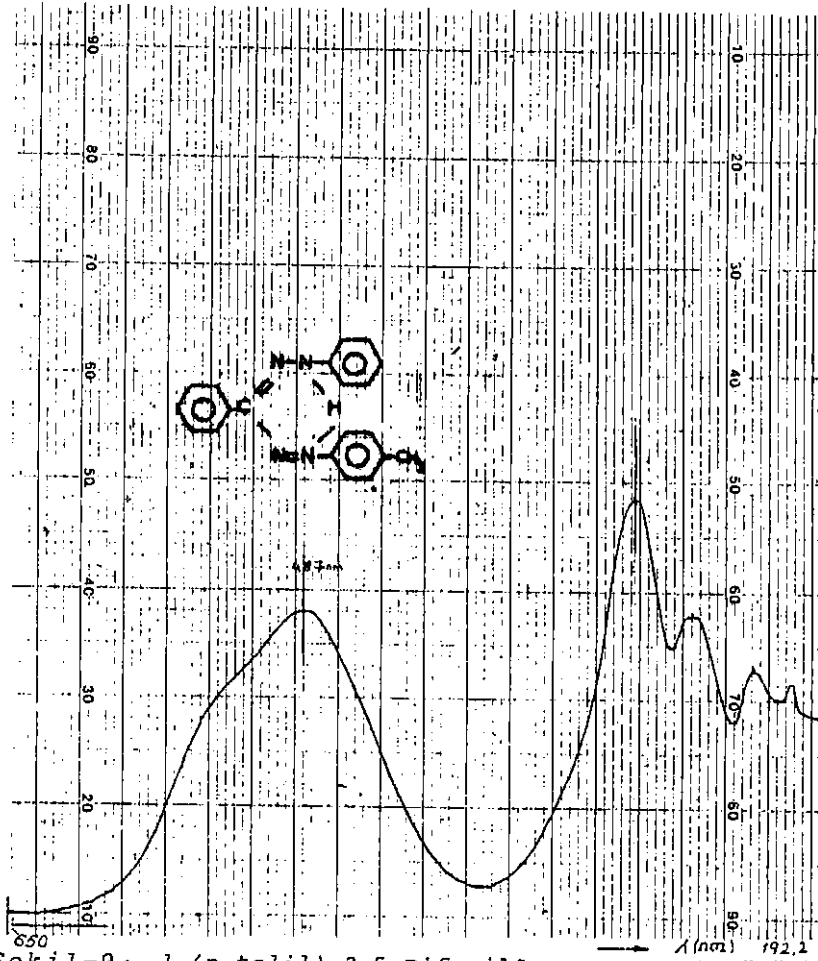
Şekil (7) de: 1-(m-tolil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü T.F.F.'nin ve diğer formazanların spektrumlarının görü-

nümündedir. Gözlenen pikler sırası ile şöyledir:  $\lambda_{\max_1}$  488 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  300 nm de,  $\lambda_{\max_3}$  271 nm de ve  $\lambda_{\max_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin  $\lambda_{\max_1}$  i 482 nm de  $\lambda_{\max_2}$  'si 290 nm de gözlenmişti. O halde T.F.F.'nin l-fenil halkasının m-köşesine (CH<sub>3</sub>) kökü bağlanmakla 482 nm de gözlenen birinci pik 488 nm ye 290 nm de gözlenen ikinci pik ise 300 nm ye kaymıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  6 nm kadar,  $\Delta\lambda_{\max_2}$  ise 10 nm kadar görünür bölgeye doğru kaymıştır. O halde zayıf ta olsa elektron salıcı olan (CH<sub>3</sub>) grupları, fenil halkasına bağlanmakla UV-Görünür bölge spektrumudaki sözkonusu pikleri görünür bölgeye doğru kaydirmiştir.

1-(P-TOLİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI:



Şekil (8) de: 1-(p-tolil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Görünümü T.F.F.'nin ve diğer formazan spektrumlarının aynısıdır. Yalnız pikler 1-(o-tolil)-3,5-difenilformazandan biraz zayıf, 1-(m-tolil)-3,5-difenilformazanınki ile hemen hemen aynısıdır. Gözlenen pikler aşağıdaki gibidir (çetvel=1):



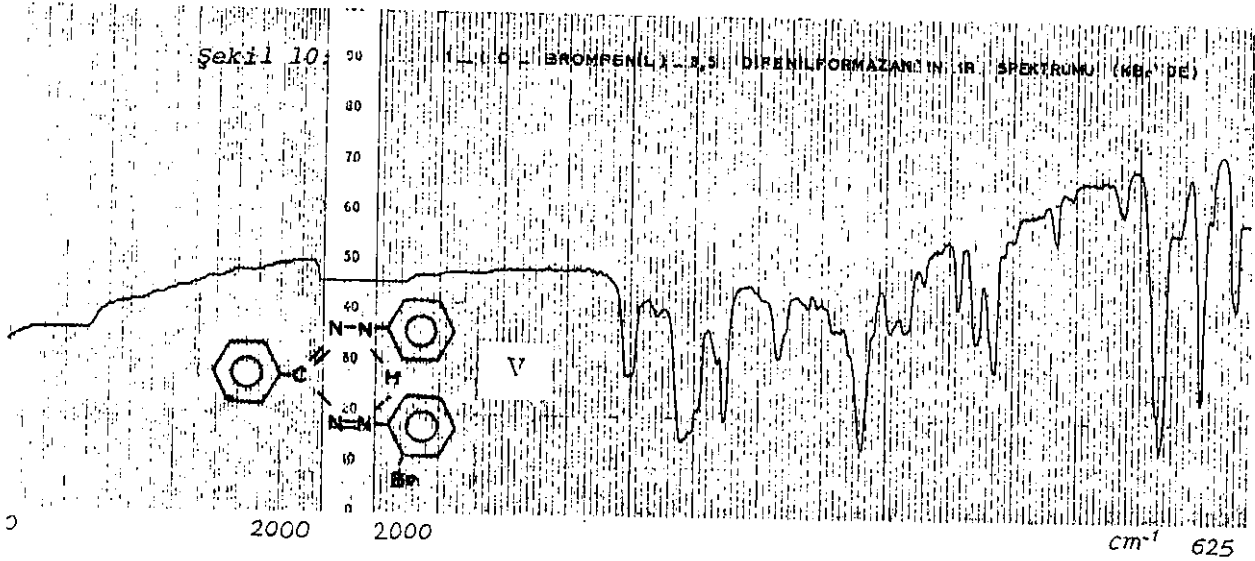
Şekil-9: 1-(p-tolil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diatileterde  $10^{-4}$  mol/lt)

1610  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik C=C piki 1505  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette C=N piki, 1455  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette N=N piki, 1365  $\text{cm}^{-1}$  de orta ve 1250  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C=N<sup>-1</sup> pikleri, 1200 ve 1120  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf iki tane C-N<sup>4</sup> pikleri, 1090, 1060, 1030  $\text{cm}^{-1}$  lerde orta şiddette üç tane N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri, 930 905  $\text{cm}^{-1}$  lerde zayıf, 840  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette CNNC iskelet titreşim pikleri, 770, 705  $\text{cm}^{-1}$  lerde orta, ve 650  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf şiddette CH düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir.

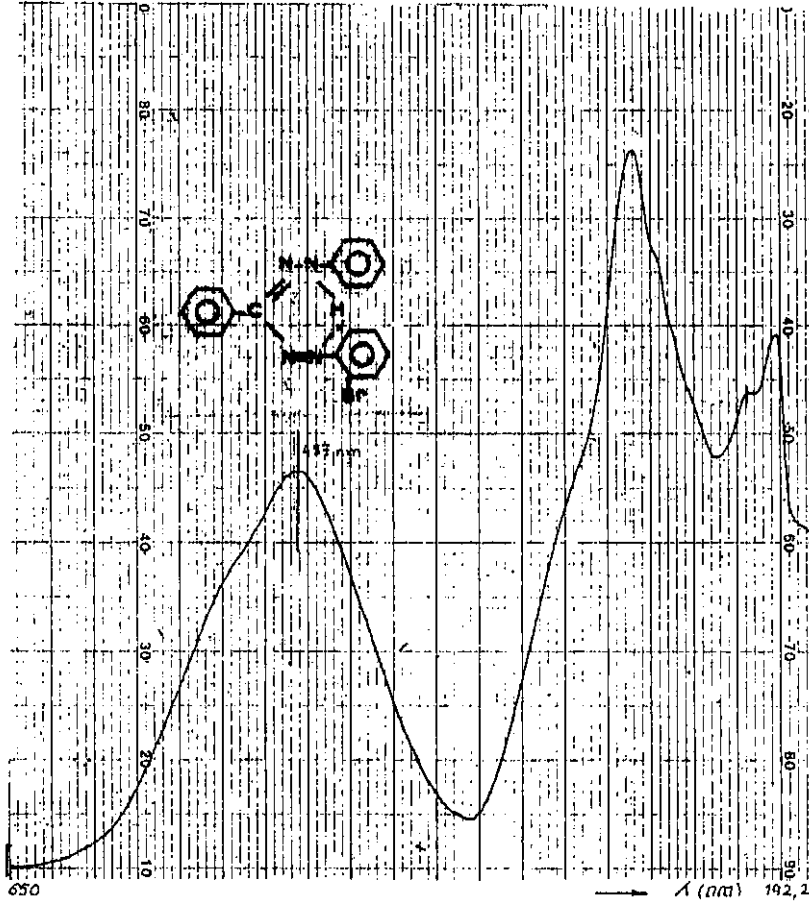
Şekil (9) da: 1-(p-tolil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Görünümü gerek T.F.F.'nin

gerekse diğ er formazanların UV-Görünür Bölge spektrumları ile aynıdır. Spektrumda birinci pik  $\lambda_{max_1}$  487 nm de, ikinci pik  $\lambda_{max_2}$  300 nm de, üçüncü pik  $\lambda_{max_3}$  266 nm de ve dördüncü pik  $\lambda_{max_4}$  213 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin  $\lambda_{max_1}$ 'i 482 nm de,  $\lambda_{max_2}$  si 290 nm de gözlenmişti. Öyleyse T.F.F.'nin 1-fe-nil halkasının p-köş esine (CH<sub>3</sub>) grubu bağlanmakla, 482 nm de gözlenen piki 487 nm ye, 290 nm de gözlenen piki ise 300 nm ye kaydirmiştir. Yani metil kökü, formazana bağlanmakla  $\Delta\lambda_{max_1}$  5 nm,  $\Delta\lambda_{max_2}$  10 nm kadar görünür bölgeye doğru kaydirmiştir. (kırmızıya kayma)

1-(O-BROMFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil(10) da: 1-(o-bromfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir spektrumun görünümü T.F.F.hin ve diğ er formazanların spektrumları ile aynıdır. Yalnız pik şiddetleri klor bağı lı formazanlara göre çok az bir farkla daha az şiddetli-dir denilebilir. Gözlenen pikler sırası ile aşağıdaki gibidir:



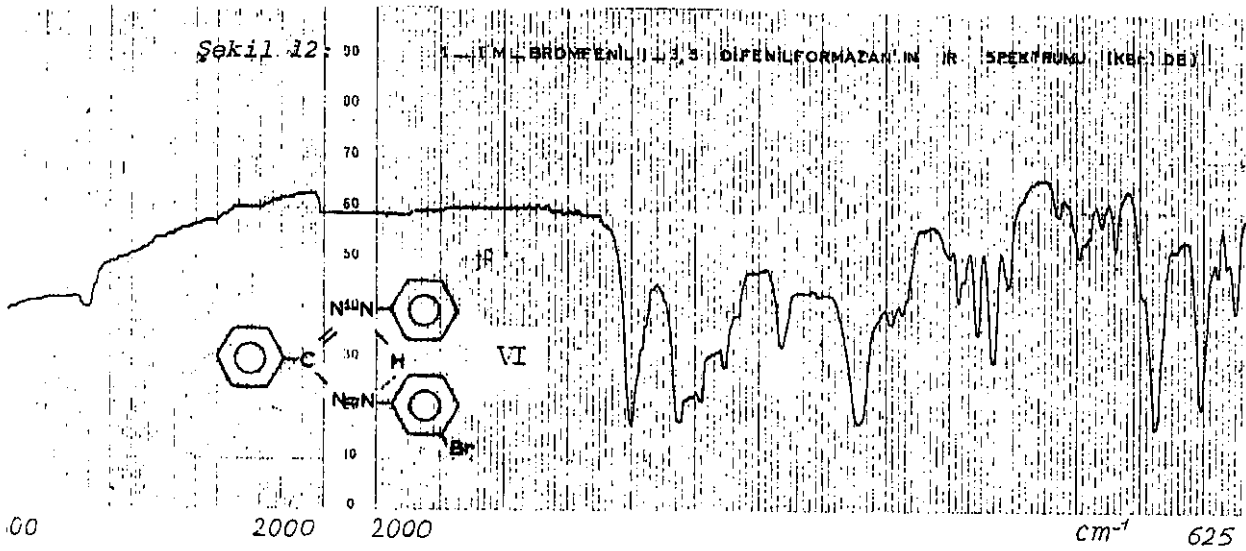
Şekil-11: 1-(o-bromfenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diatileterde  $10^{-4}$  mol/lt)

1610  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik C=C piki 1520  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C=N piki, 1455  $\text{cm}^{-1}$  de N=N piki 1370  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette ve 1240  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C-N<sup>1</sup> pikleri, 1195  $\text{cm}^{-1}$  ve 1170  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette C-N<sub>4</sub> pikleri, 1090, 1060  $\text{cm}^{-1}$  de orta ve 1030  $\text{cm}^{-1}$  de daha şiddetlice N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri 930 ve 825  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf iki tane CNNC iskelet titreşim pikleri, 770  $\text{cm}^{-1}$  705  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli, 650  $\text{cm}^{-1}$  de daha az şiddetli tipik aromatik düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir. Fomazanlardan beklenen NH piki dışında tüm pikler umulan bölgede gözlenmiştir.

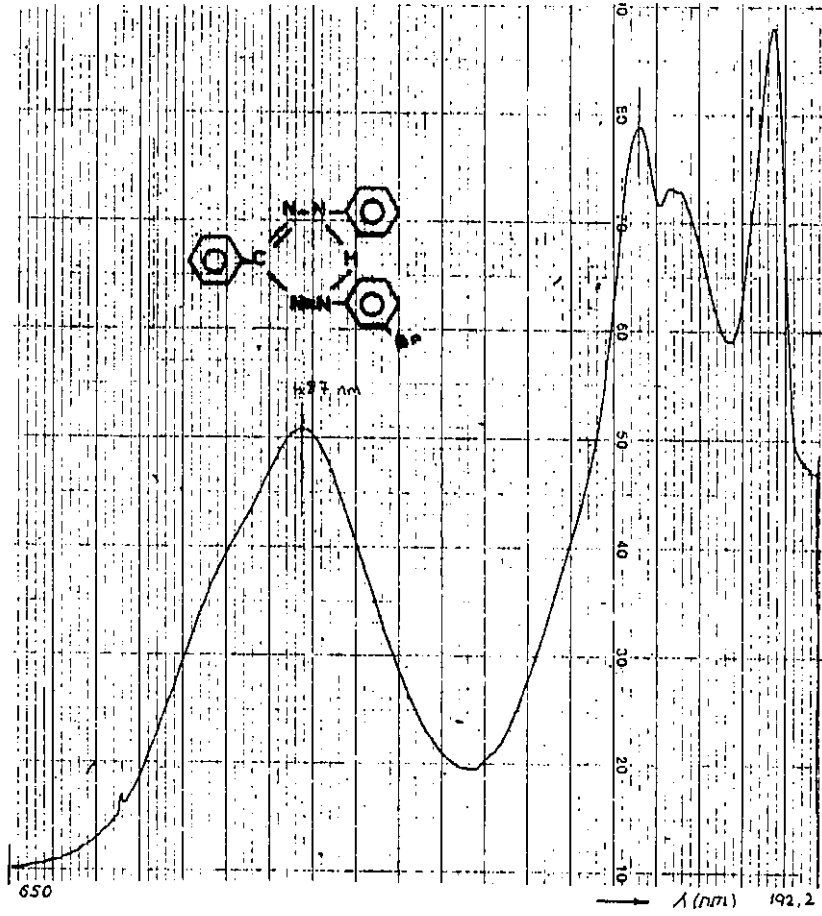
T.F.F.'ye göre  $625\sim 800\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen piklerin daha şiddetli olması, 1-fenil halkasına brom bağlanması ile oluşan C-Br bağının titreşim pikinin de bu bölgede olması ve bu pike binmesi ile açıklanabilir.

Şekil (11) de: 1-(o-bromfenil)-3,5-difenil formazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu görülmektedir. Spektrumda pikler sırası ile  $\lambda_{\max_1}$  487 nm,  $\lambda_{\max_2}$  298 nm,  $\lambda_{\max_3}$  232 nm ve  $\lambda_{\max_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge spektrumunda (şekil 2)  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de  $\lambda_{\max_2}$  ise 290 nm de gözlenmişti. O halde , T.F.F.'nin 1-fenil halkasının o-köşesine brom atomu bağlanmakla,  $\lambda_{\max_1}$  i 482 nm den 487 nm ye,  $\lambda_{\max_2}$  yi ise 290 nm den 298 nm ye kaydırmıştır.Yani  $\lambda_{\max_1}$  5 nm,  $\lambda_{\max_2}$  8 nm kadar büyük dalga boyuna doğru (kırmızıya kayma) kaydırmıştır. Bu sonuç, verilen teorik kurallarla uyumludur (63).

#### 1-(m-BROMFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (12) de: 1-(m-bromfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü aynı T.F.F.



Şekil-13: 1-(m-bromfenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür

Bölge Spektrumu (diatileterde  $10^{-4}$  mol/lt)

ve klorlu T.F.F gibidir. Pikler aynı bölgelerde gözlenmiştir. Gözlenen pikler sırası ile aşağıdaki gibidir (cetvel=1)

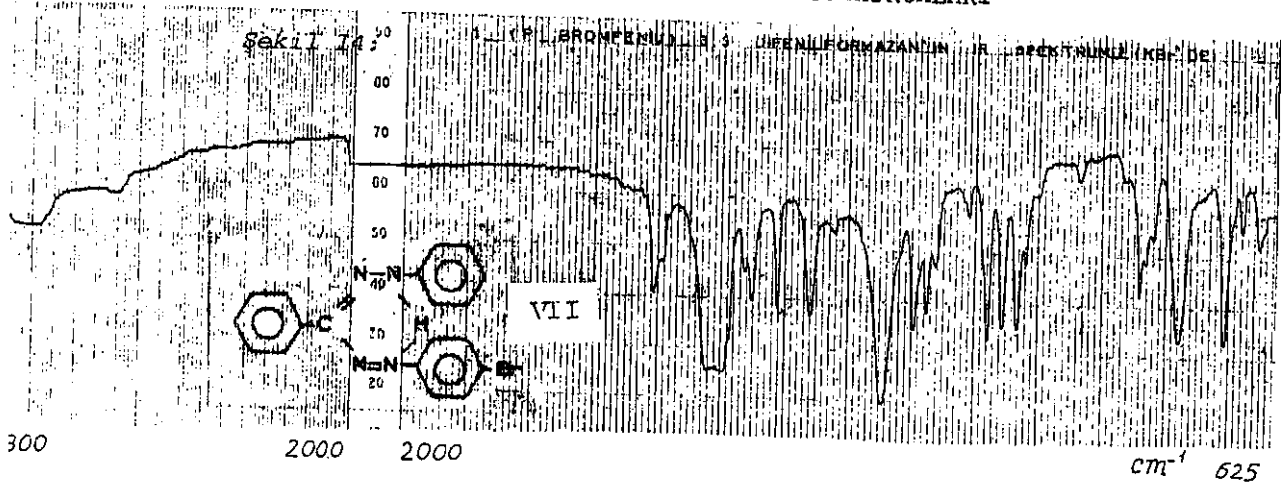
$3100 \text{ cm}^{-1}$  de çok zayıf ta olsa beklenen aromatik C-H gerilme piki,  $1610 \text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C piki  $1520 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli C=N piki,  $1455 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli N=N piki,  $1370 \text{ cm}^{-1}$  de ve  $1240 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli C-N<sup>1</sup> pikleri,  $1195$  ve  $1170 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette iki tane C-N<sup>4</sup> pikler  $1090$ ,  $1060$  ve  $1030 \text{ cm}^{-1}$  lerde sıra ile orta şiddette N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri,  $900$ ,  $860$  ve  $840 \text{ cm}^{-1}$  lerde üç tane zayıf CNNC iskelet titre-

şim pikleri, 750, 705  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli, 650  $\text{cm}^{-1}$  de daha az şiddetli aromatik C-H düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir.

750~650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki üç pikin şiddetinin T.F.F.'ye göre fazla oluşu, bu bölgede beklenen C-Br bağı titreşiminin de bu pike binmesi ile açıklanabilir.

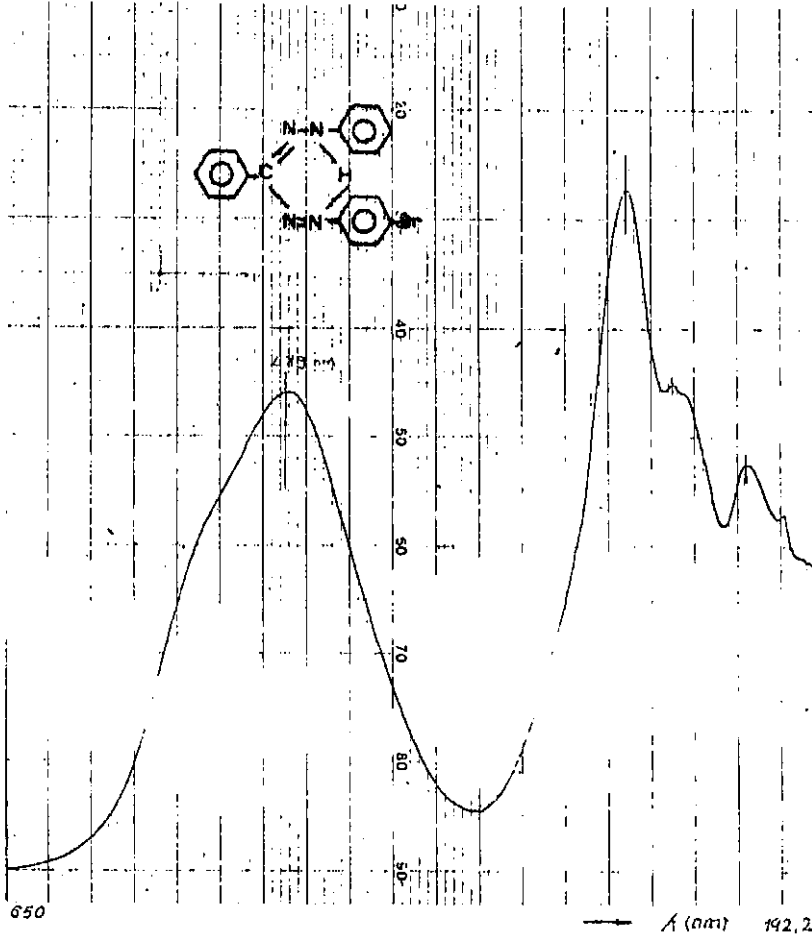
Şekil (13) de: 1-(m-bromfenil) -3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumda pikler sırası ile  $\lambda_{\text{max}_1}$  487 nm  $\lambda_{\text{max}_2}$  298 nm,  $\lambda_{\text{max}_3}$  276 nm ve  $\lambda_{\text{max}_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge spektrumunda  $\lambda_{\text{max}_1}$  482 nm de,  $\lambda_{\text{max}_2}$  ise 290 nm de gözlenmişti. Öyleyse T.F.F.'nin 1-fenil halkasının m-köşesine brom atomu bağlanmakla 482 nm de gözlenen birinci piki 487 nm ye ve 290 nm de gözlenen ikinci piki 298 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\text{max}_1}$  5 nm,  $\Delta\lambda_{\text{max}_2}$  8 nm kadar görünür bölgeye doğru kaymıştır (kırmızıya kayma) (Cetvel=3). Bu da beklenen bir durumdur.

1-(P-BROMFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (14) de: 1-(p-bromfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü, T.F.F.'nin ve diğerlerinin aynıdır. Gözlenen pikler sırası ile aşağıdaki gibidir (cetvel=1): 3100  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıfta olsa C-H





Şekil-15: 1-(p-bromfenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diatileterde  $10^{-4}$  mol/lit)

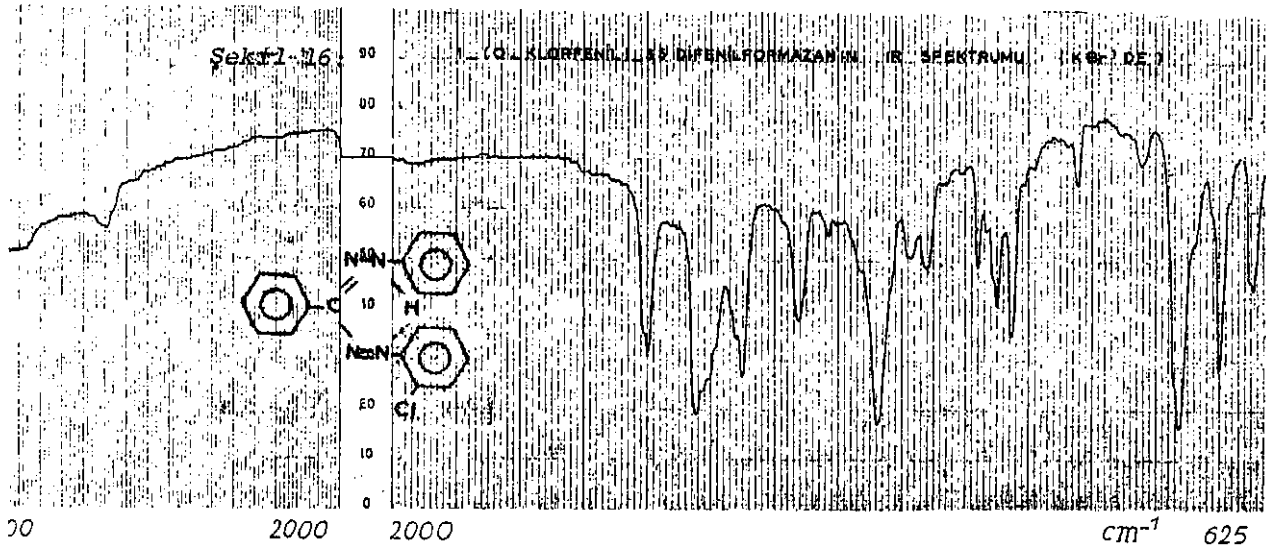
gerilme piki,  $1605 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik C=C piki,  $1520, 1500 \text{ cm}^{-1}$  lerde C=N gerilme pikleri,  $1360 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette ve  $1245 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli C-N<sup>1</sup> gerilme pikleri,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1180 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette C-N<sup>4</sup> pikleri,  $1080, 1055, 1030 \text{ cm}^{-1}$  lerde orta şiddette N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri,  $935 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf,  $840 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette CNNC iskelet titreşimi pikleri ve  $780 \text{ cm}^{-1}$  de  $705 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli,  $650 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette olmak üzere üç tane C-H düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir.

$780 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki üç pikin C-Br bağ titreşimi ile çakıştığı ve şiddetlerinin bu nedenle arttığı düşünülebilir.

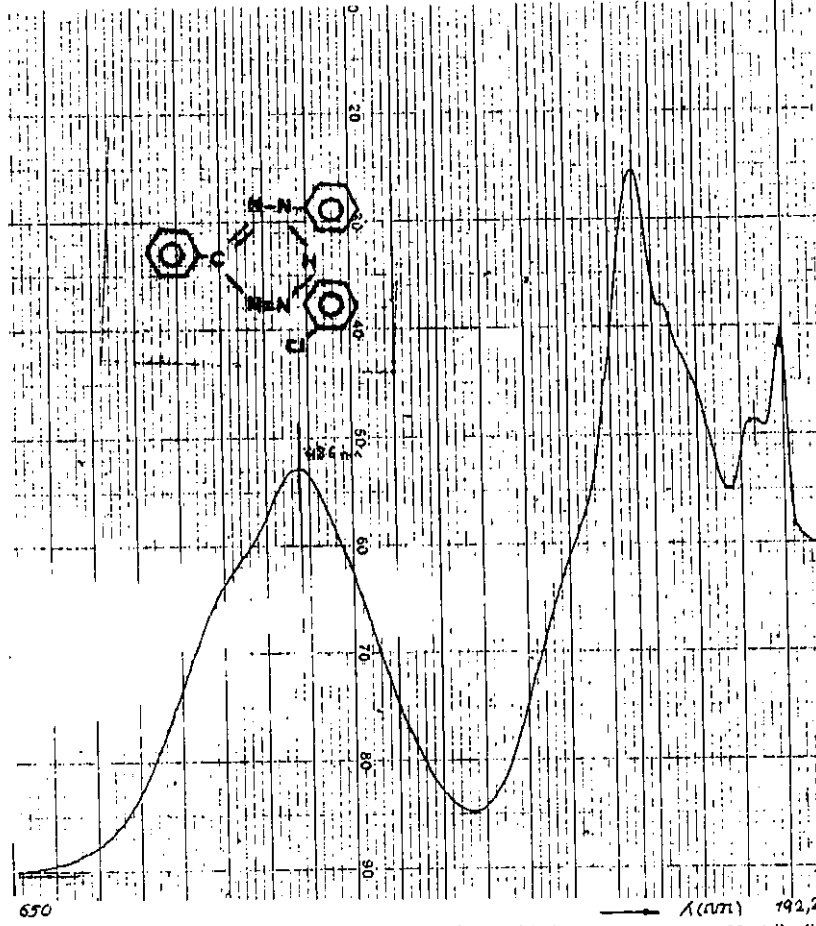
Şekil (15) te: 1-(p-bromfenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge sepktrumu görülmektedir. Görünümü diğer formazan sepktrumlarının aynıdır. Sepktrumda pikler sırası ile  $\lambda_{\max_1}$  489 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  300 nm de,  $\lambda_{\max_3}$  230 nm de ve  $\lambda_{\max_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge sepktrumunda  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse, 1,3,5- trifenilformazanın 1-fenil halkasının p-köşesine brom atomu bağlanmakla  $\lambda_{\max_1}$  'ı 482 nm den 489 nm ye,  $\lambda_{\max_2}$  yi 290 nm den 300 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  7 nm  $\Delta\lambda_{\max_2}$  10 nm kadar görünür bölgeye doğru kaymıştır (kırmızıya kayma).

O halde 1,3,5- trifenilformazanın 1-fenil halkasının o-, veya m- ya da p- köşesine brom bağlanması halinde  $\lambda_{\max_1}$  ve  $\lambda_{\max_2}$ , az da olsa görünür bölgeye doğru kaymaktadır.

1-(o-KLORFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (16) da 1-(o-klorfenil)-3,5-difenilformazan'ın IR sepktrumu görülmektedir. Görünümü T.T.F.'nin IR sepktrumunun aynı olmakla birlikte pikler çok daha keskin ve şiddetlidir. Bu da yapısından beklenen bir durumdur. Çünkü formazanın elek



Şekil-17: 1-(o-klorfenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diatileterde  $10^{-4}$  mol/lt)

tron yük yoğunluğu değişmiştir. Ayrıca T.F.F.'nin spektrumunda gözlenmeyen aromatik (CH) gerilme titreşimi, bu spektrumda zayıf ta olsa gözlenebilmektedir. Pikler sırası ile şöyledir:

3095  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf aromatik CH gerilme titreşim piki, 1600  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli aromatik (C=C) iskelet gerilmesi piki, 1525  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli ve kalın C=N gerilmesi piki, 1450  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli N=N piki, 1365  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette, 1240  $\text{cm}^{-1}$  de çok şiddetli C-N gerilme pikleri, 1190  $\text{cm}^{-1}$  de ve 1160  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf iki C-N<sup>4</sup> piki, 10,80  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf 1050  $\text{cm}^{-1}$  de

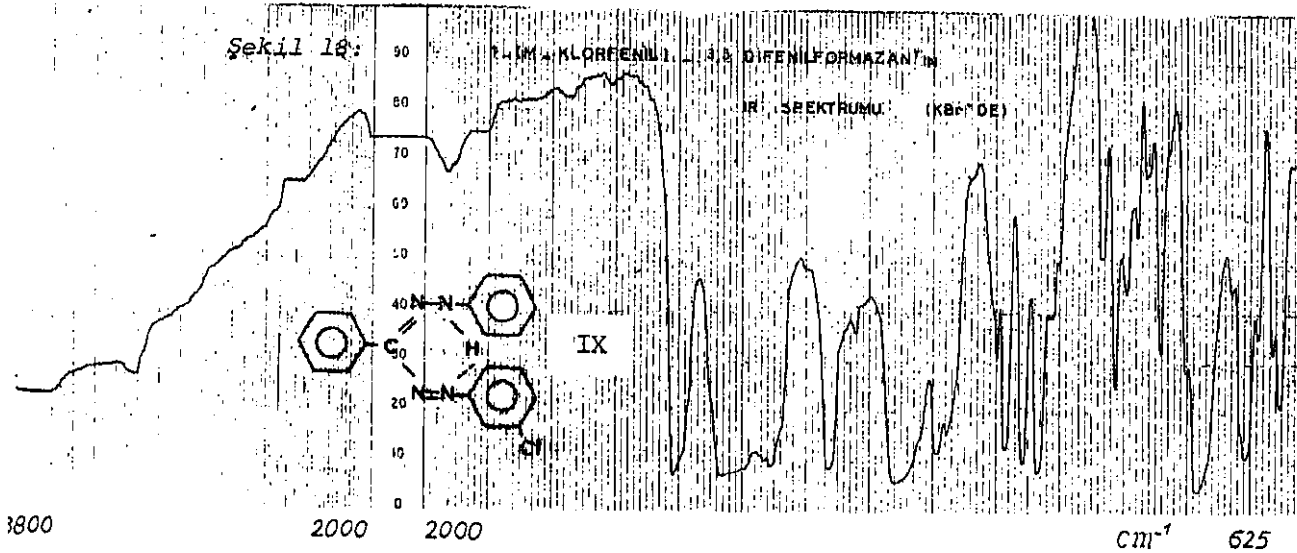
orta ve  $1030 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette  $N_1-N_2$  valans titreşimi piki,  $925 \text{ cm}^{-1}$  ve  $825 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf iki tane CNNC iskelet titreşimi piki ve  $775 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli,  $770 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli ve  $645 \text{ cm}^{-1}$  te de orta şiddette üç pik gözlenmektedir.

Şekil (17) te: 1-(o-klorfenil)-3,5 difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir.  $\lambda_{\text{max}_1}$  486 nm,  $\lambda_{\text{max}_2}$  295 nm,  $\lambda_{\text{max}_3}$  230 nm ve  $\lambda_{\text{max}_4}$  215 nm de gözlenmektedir.

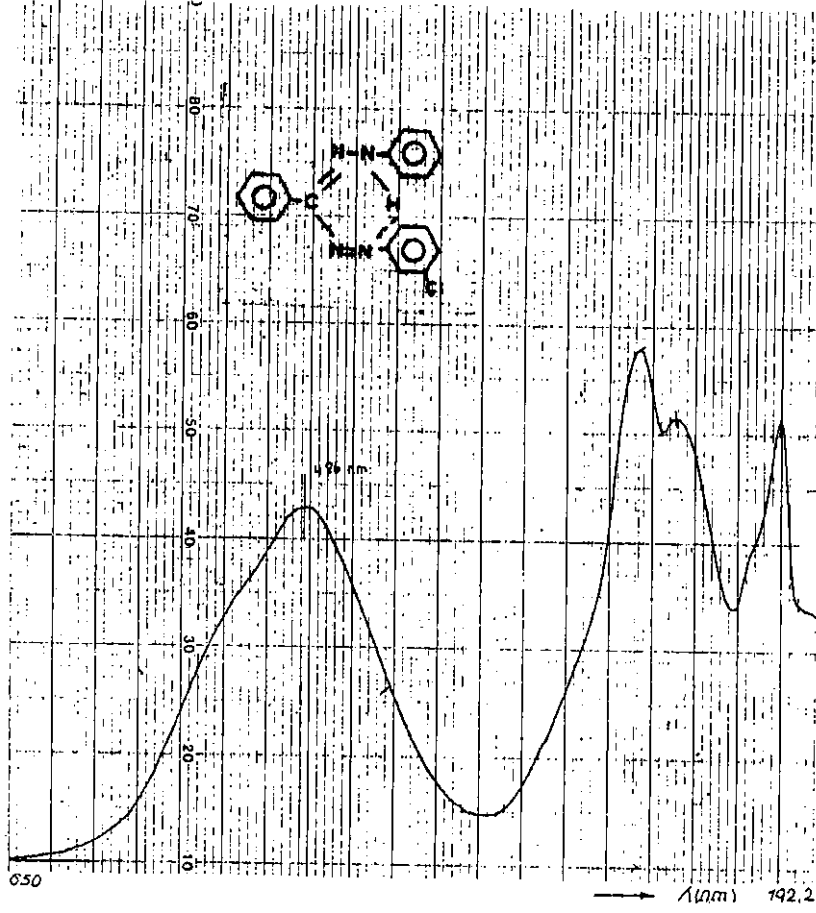
Öyleyse, Şekil (2) de görülen T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge spektrumunda  $\lambda_{\text{max}_1}$  482 nm de ve  $\lambda_{\text{max}_2}$  290 nm de gözlenen pikleri, molekülün 1-fenil halkasının o- köşesine klor atomu bağlanması ile şekil (17) te görüldüğü gibi  $\lambda_{\text{max}_1}$  486 nm ye ve  $\lambda_{\text{max}_2}$  295 nm ye kaymıştır.

O halde klor atomu T.F.F.'nin 1-fenil halkasının o-köşesine bağlanmakla, UV-Görünür Bölge pikleri  $\Delta\lambda_1$  4 nm ve  $\Delta\lambda_2$  5 nm kadar Görünür Bölgeye doğru (kırmızıya) kaymıştır.

#### 1-(m-KLORFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (18) da: 1-(m-klorfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Görünümü tamamen T.F.F.'nin ve 1-(o-klorfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumları gibidir. Yalnız pikler daha da şiddetlidir. Ayrıca T.F.F.'nin ve



Şekil-19: 1-(m-klorfenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diethyleneerde  $10^{-4}$  mol/lt)

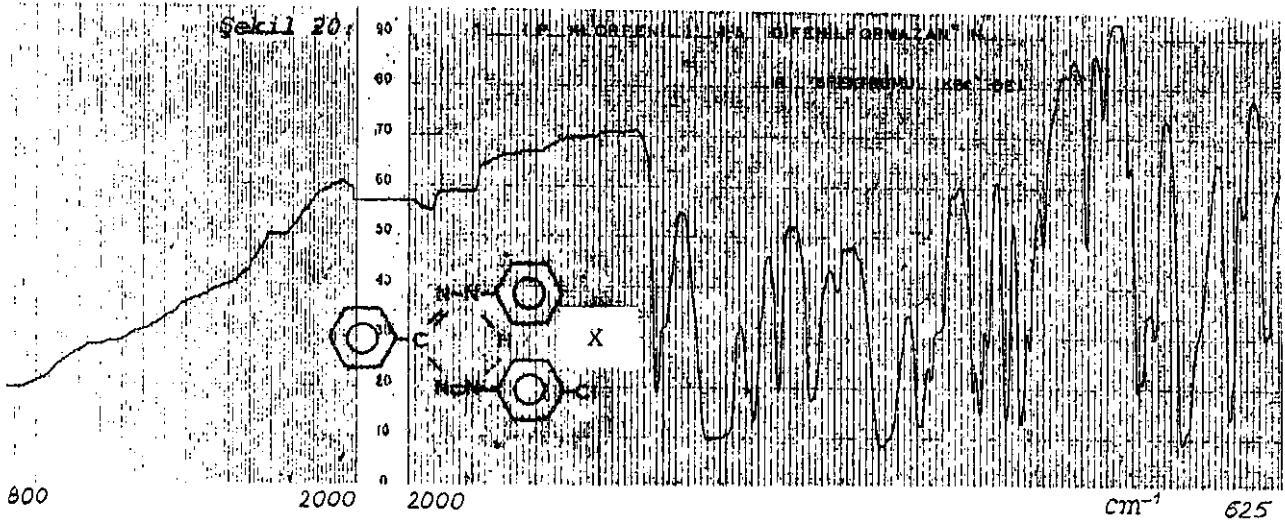
1- (o-klorfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumlarında gözlenmeyen NH titreşim piki  $1965 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf ta olsa görülebilmektedir. Pikler sırası ile aşağıdaki gibidir.

$3100 \text{ cm}^{-1}$  de çok zayıf aromatik CH gerilme piki  $1965 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf bir NH gerilme titreşim piki,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli aromatik C=C iskelet gerilme piki,  $1535 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli C=N piki  $1455 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli (N=N) piki,  $1370 \text{ cm}^{-1}$  de ve  $1260 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli CN<sup>1</sup> pikleri  $1200 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli C-N<sup>4</sup> piki,  $1085$ ,  $1060$ ,  $1035 \text{ cm}^{-1}$  lerde çok şiddetli 3 tane N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri,  $910 \text{ cm}^{-1}$  de orta,  $895 \text{ cm}^{-1}$  ve  $840 \text{ cm}^{-1}$  lerde çok şiddetli (CNNC) iskelet titreşimi

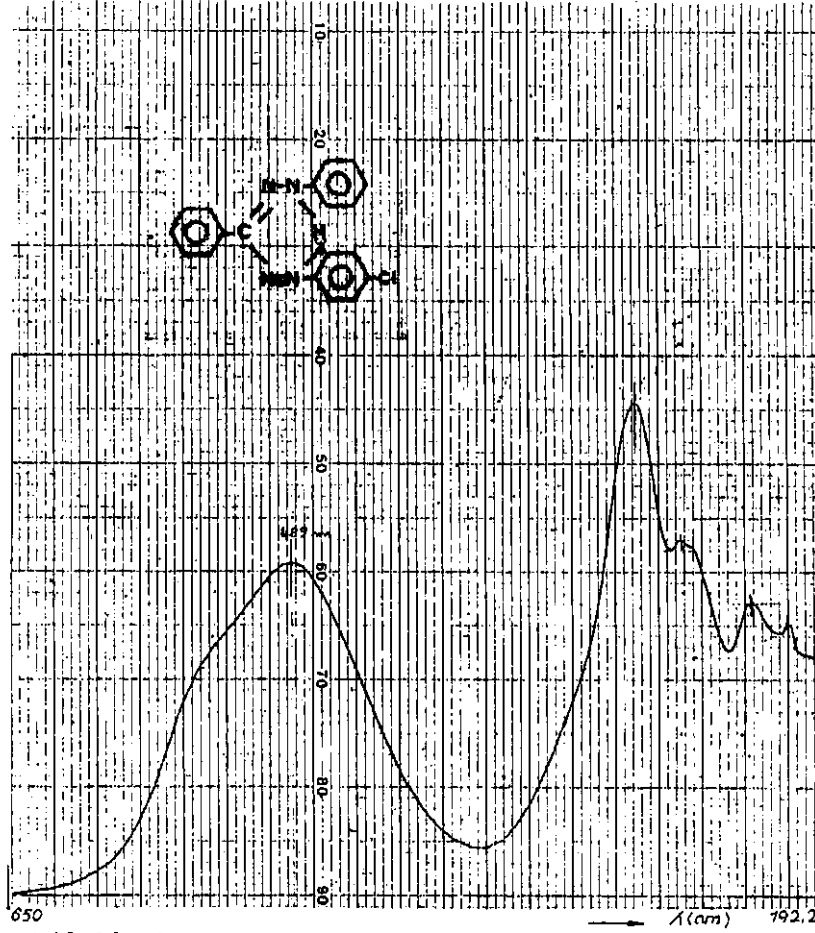
pikleri, 785, 710  $\text{cm}^{-1}$  de çok şiddetli ve 650  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli aromatik (C-H) eğilme pikleri gözlenmektedir.

Şekil (19) de: 1-(m-klorfenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumda  $\lambda_{\text{max}_1}$  486 nm,  $\lambda_{\text{max}_2}$  295 nm,  $\lambda_{\text{max}_3}$  271 nm ve  $\lambda_{\text{max}_4}$  215 nm de pikler gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin spektrumunda  $\lambda_{\text{max}_1}$  482 nm de,  $\lambda_{\text{max}_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse 1,3,5-Trifenilformazanın, 1-fenil halkasının m-köşesine klor atomu bağlanmakla  $\lambda_{\text{max}_1}$ 'ı 482 nm den 486 nm ye  $\lambda_{\text{max}_2}$  yi 290 nm den 295 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\lambda_{\text{max}_1}$  4 nm,  $\lambda_{\text{max}_2}$  5 nm kadar Görünür Bölgeye doğru kaydırmıştır. (kırmızıya kayma)

1-(P-KLORFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (20) de: 1-(p-klorfenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Görünümü aynı T.F.F.'nin ve diğer formazanların IR spektrumları gibidir. Aynı karakteristik pikler yaklaşık aynı bölgelerde gözlenmektedir. Pik yükseklikleri de hemen hemen 1-(m-klorfenil)-3,5-difenilformaza-



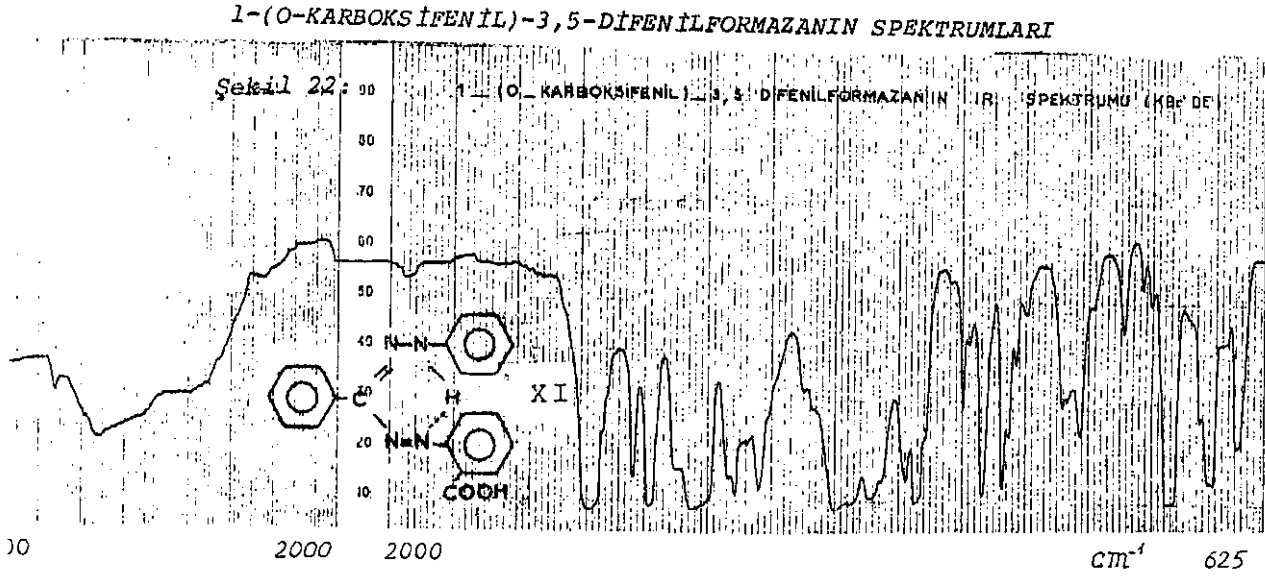
Şekil-21: 1-(p-klorfenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lit)

nın aynıdır. Pikler sırası ile şöyledir:

$1970\text{ cm}^{-1}$  de zayıf NH pikini,  $1610\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli aromatik C=C pikini,  $1530\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli C=N pikini,  $1455\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli N=N pikini,  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  ve  $1260\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli C-N<sup>1</sup> piklerini,  $1200\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli (C-N<sup>4</sup>) pikini,  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> piklerini,  $930$ ,  $910$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$  de gittikçe şiddetlenen tipik CNNC iskelet titreşim piklerinin ve  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli,  $650\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli, tipik aromatiklik ve CH girişim piklerini gözlemekteyiz.

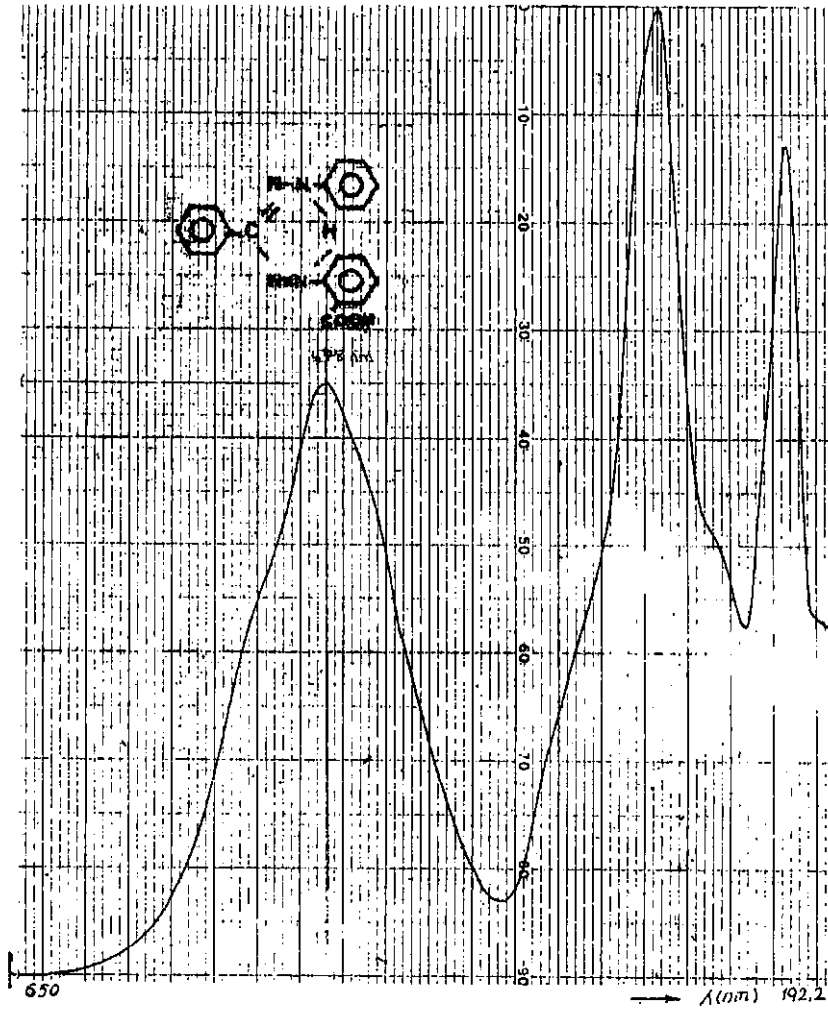
780<sup>cm</sup><sup>-1</sup> ile 650 <sup>cm</sup><sup>-1</sup> arasında gözlenen karakteristik üç pikin, T.F.F.'ye göre daha şiddetli olması, bu bölgede gözlenmesi beklenen C-Cl soğurma pikleri ile çalıklması şeklinde yorumlanabilir.

Şekil (21) da: 1-(p-klorfenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumda pikler sırası ile  $\lambda_{\max_1}$  489 nm,  $\lambda_{\max_2}$  300 nm,  $\lambda_{\max_3}$  232 nm ve  $\lambda_{\max_4}$  215 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge spektrumunda  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmekteydi. O halde T.F.F.'nin 1-fenil halkasının p-köşesine klor atomu bağlanmakla  $\lambda_{\max_1}$ 'i 482 nm den 489 nm ye  $\lambda_{\max_2}$ 'yi 290 nm den 300 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  7 nm,  $\Delta\lambda_{\max_2}$  10 nm kadar görünür bölgeye doğru kaydırmıştır. (kırmızıya kayma). Bu sonuç, fenil halkasına değişik grupların bağlı olması durumunda UV-Görünür Bölge spektrumlarında  $\lambda_{\max}$  ların hesaplanması için verilen kurallarla uyumludur(63).



Şekil (22) de: 1-(o-karboksifenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü, T.F.F.'nin ve diğer formazanların IR spektrumları ile aynıdır. Yalnız





Şekil-23: 1-(o-karboksifenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (diyetileterde  $10^{-4}$  mol/lit)

800  $\text{cm}^{-1}$  ila 999  $\text{cm}^{-1}$  ler arasında gözlenen CNNC iskelet titreşim pikleri daha şiddetlidir. Ayrıca yalnız 1-(m ve p-klorfenil)-3,5-difenilformazanlarda çok zayıf olarak gözlenen 1965, 1970  $\text{cm}^{-1}$  lerdeki (NH) piki burada daha belirgin olarak gözlenmektedir. Diğer bir fark ta 1960  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli bir pik görülmesidir. Bu pik aromatik halkaya (COOH) grubu bağlanması ile 1680~1700  $\text{cm}^{-1}$  ve 1710~1730  $\text{cm}^{-1}$  ler arasında gözlenmesi gereken (63) C=O gerilme

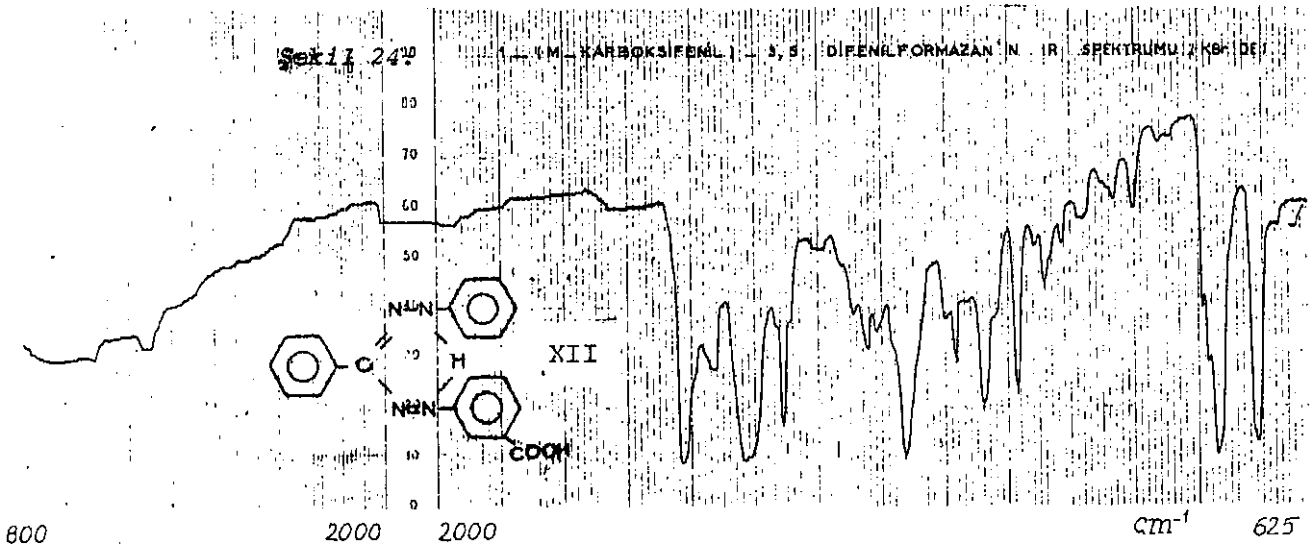
piki olmalıdır. Diğer pikler bölge ve görünüm olarak diğer formazanlardaki gibidir:

3120  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf aromatik CH gerilme piki, 1970  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf NH piki 1690  $\text{cm}^{-1}$  de çok şiddetli aromatik COOH piki, 1620 ve 1590  $\text{cm}^{-1}$  deki aromatik (C=C) olabileceği gibi COOH etkisi ile de olabilir. 1590  $\text{cm}^{-1}$  deki ise COOH etkiyle küçük frekansa (yüksek dalga boyuna) kaydırılmış aromatik C=C piki olmalıdır. 1530  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli C=N piki, 1416 ve 1420  $\text{cm}^{-1}$  lerde gözlenen şiddetli N=N piki 1300 ve 1245  $\text{cm}^{-1}$  lerde şiddetli, C-N<sup>1</sup> piki, 1190  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli ve 1175  $\text{cm}^{-1}$  de çok şiddetli C-N<sup>4</sup> pikleri, 1100  $\text{cm}^{-1}$  de orta, 1070 ve 1035  $\text{cm}^{-1}$  lerde şiddetli N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> pikleri, 940  $\text{cm}^{-1}$  de orta, 915  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli, 845  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette CNNC iskelet titreşim pikleri, 780, 705, 670  $\text{cm}^{-1}$  lerde gözlenen çok şiddetli aromatik C-H pikleri gözlenmektedir.

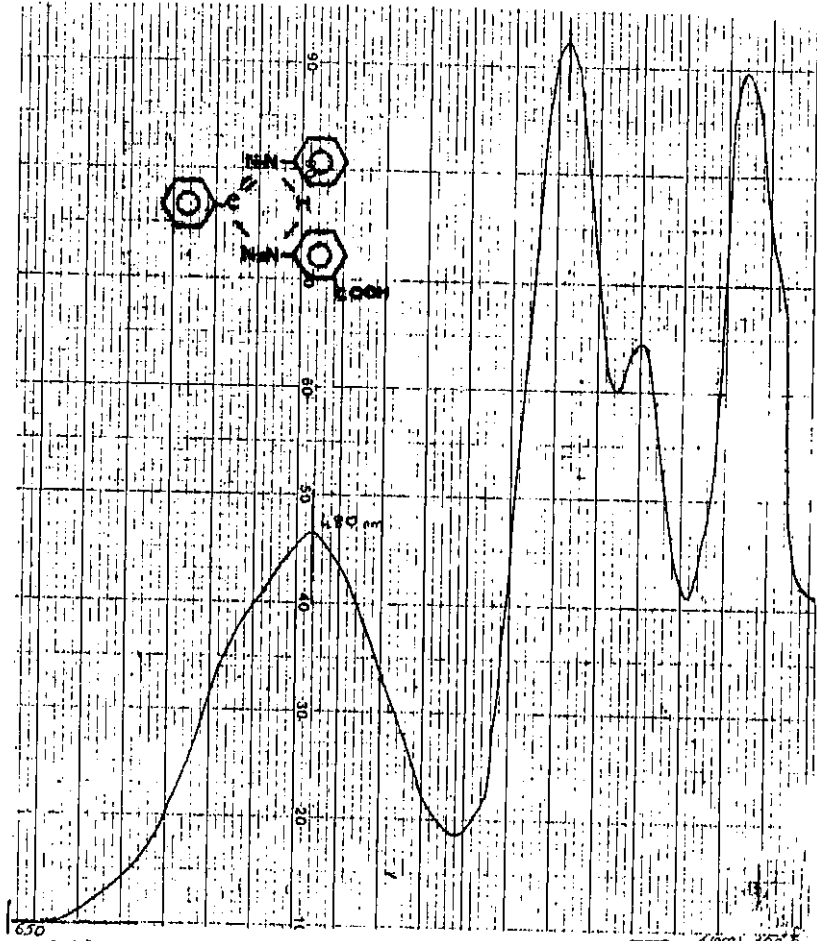
Şekil (23) de: 1-(o-karboksifenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü ise diğer formazan pikleri gibidir. Ancak üç tane esas pik vardır. Birinci pik  $\lambda_{\text{max}_1}$  478 nm de, ikinci pik  $\lambda_{\text{max}_2}$  288 nm de, üçüncü pik ise  $\lambda_{\text{max}_3}$  215 nm de gözlenmektedir. Burada N=N piki ile C=N pikleri, karboksil grubların etkisi ile girişim yapmıştır. T.F.F.'nin spektrumunda  $\lambda_{\text{max}_1}$  482 nm,  $\lambda_{\text{max}_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse T.F.F.'nin I-fenil halkasının o-köşesine COOH grubu bağlanması ile oluşan formazanda  $\lambda_{\text{max}_1}$  482 nm den 478 nm ye,  $\lambda_{\text{max}_2}$  ise 290 nm den 288 nm ye kaymıştır.

Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  4 nm,  $\Delta\lambda_{\max_2}$  2 nm kadar UV bölgesine doğru kaymıştır. (Maviye kayma). Elektron çekici bir grup olan (COOH) grubu,  $\lambda_{\max_1}$  de, gene elektron çekici grup olan  $\text{NO}_2$  grubu gibi etkimiş ve  $\lambda_{\max_1}$  'i maviye kaydirmiştir.

1-(m-KARBOKSİFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (24) de: 1-(m-karboksifenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü diğer formazan spektrumları gibidir. Ancak, 1-(o ve p karboksifenil)-3,5-difenilformazanlarda görülen ve aromatik (COOH) pikini olarak yorumladığımız 1690 ve 1700  $\text{cm}^{-1}$  lerdeki pik bölgesinde bu spektrumda belirgin bir pike rastlanmamaktadır. Ancak 1615  $\text{cm}^{-1}$  deki aromatik (C=C) pikinin beklenenden daha şiddetli oluşu, aromatik C=C ile konjüge olan C=O pikinin üst



Şekil 25: 1-(m-Karboxifenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterde  $10^{-4}$  mol/lit)

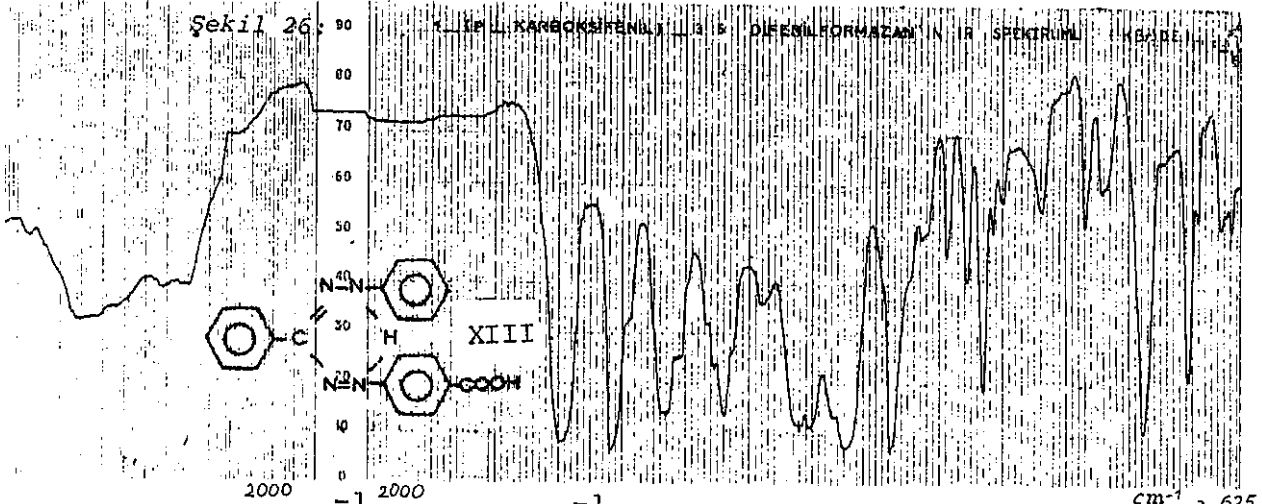
üste çakıştığı düşüncesini doğurur. Spektrumda gözlenen pikler Cetvel 1'deki gibidir.

Şekil (25) de: 1-(m-karboxifenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Görünümü diğer formazanlardan da çok, 1-(o-karboxifenil)-3,5-difenilformazana benzemektedir. Spektrumda  $\lambda_{\max_1}$  480 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  295 nm de,  $\lambda_{\max_3}$  ise 232 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin birinci piki  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de,  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse T.F.F.'nin 1-fenil halkasının meta köşesine COOH grubunun bağlanması ile birinci pik  $\lambda_{\max_1}$  482 nm den 480 nm'ye  $\lambda_{\max_2}$  ise 290 nm'den 295 nm ye koymuştur. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  2 nm kadar UV-Bölgesine doğru (maviye kayma),  $\lambda_{\max_2}$  ise 5 nm kadar görünür bölgeye doğru kaymıştır (kırmızıya kayma).

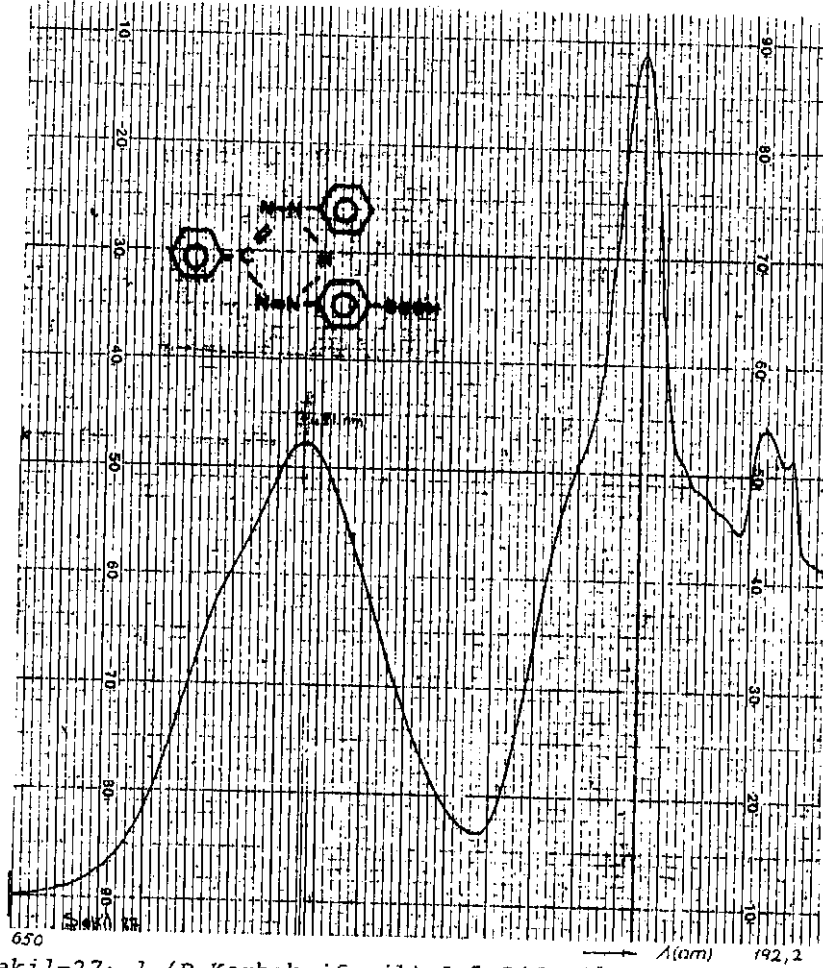
1-p-KARBOKSİFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI

Şekil (26) de: 1-(p-karboksifenil)-3,5-difenilformaza-  
nın IR spektrumu görülmektedir. Görünümü diğer formazan spekt-  
rumları gibidir. Özellikle 1-(o-karboksifenil)-3,5-difenilfor-  
mazan spektrumu ile hemen hemen aynıdır. Gözlenen pikler sıra-  
sı ile aşağıdaki gibidir:

3110  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf aromatik CH piki, 1700  $\text{cm}^{-1}$  de  
çok şiddetli COOH grubuna ilişkin C=O gerilme piki, 1620  $\text{cm}^{-1}$   
de çok şiddetli aromatik C=C piki, 1530  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C=N  
piki, 1440  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli N=N piki 1320 ve 1305  $\text{cm}^{-1}$  de şid-  
detli C-N<sup>1</sup> pikleri, 1250 ve 1180  $\text{cm}^{-1}$  lerde çok şiddetli C-N<sup>4</sup>



pikleri, 1090  $\text{cm}^{-1}$  ve 1060  $\text{cm}^{-1}$  lerde orta şiddette ve 1030  $\text{cm}^{-1}$   
de şiddetli N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> pikleri, 940, 840  $\text{cm}^{-1}$  lerde zayıf ve 870  $\text{cm}^{-1}$   
de orta şiddette CNNC iskelet titreşim pikleri ve 780, 705  $\text{cm}^{-1}$   
lerde şiddetli, 780  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette aromatik CH düzlem dı-  
şı eğilme pikleri gözlenmektedir.



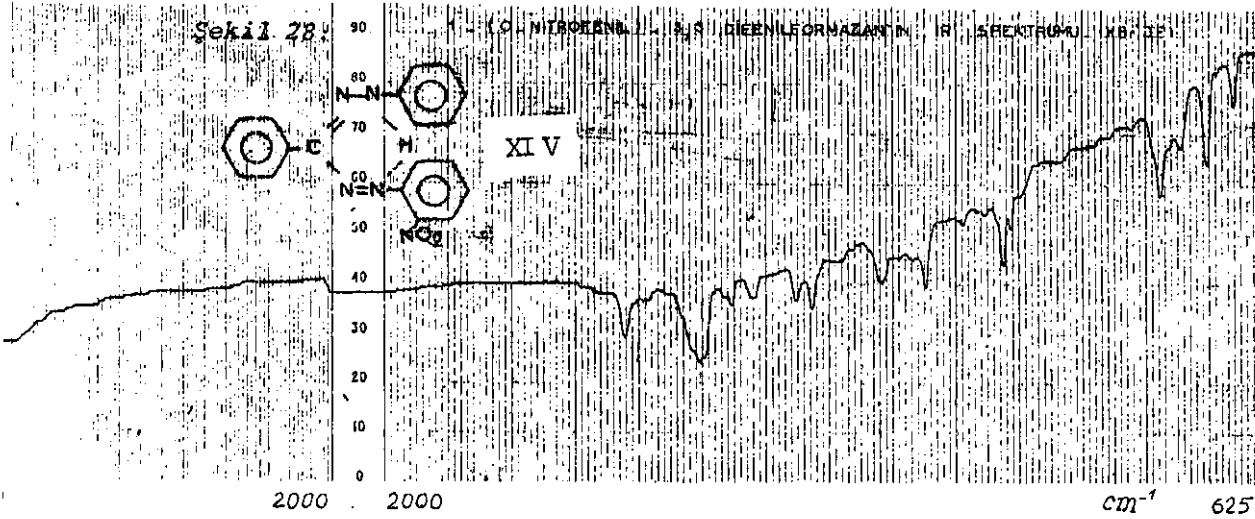
Şekil-27: 1-(P-Karboksifenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lit)

Şekil (27) te: 1-(karboksifenil) -3,5-difenilformazanın UV - Görünür bölge spektumu görülmektedir. Görünümü diğer formazanlarıki gibidir.  $\lambda_{max_1}$  481 nm de,  $\lambda_{max_2}$  300 nm de  $\lambda_{max_3}$  230 nm de  $\lambda_{max_4}$  215 nm de olmak üzere dört pik gözlenir. T.F.F'nin UV-Görünür bölge spekturumunda  $\lambda_{max_1}$  482 nm de  $\lambda_{max_2}$  290 de gözlenmişti. (Şekil 2) Öyleyse T.F.F nin 1-fenil halkasının  $\rho$ -köşesine COOH gurubu bağlanmakta  $\lambda_{max_1}$  482 nm den 481 nm ye,  $\lambda_{max_2}$  ise 290 nm den 300 nm ye kaymıştır. Yani COOH grubu T.F.F nin birinci formazana özgü pikini  $\Delta\lambda_{max_1}$  1 nm kadar UV bölgesine doğru (maviye kayma), ikinci pikini ise diğer tüm gruplarda olduğu gibi  $\Delta\lambda_{max_2}$  10 nm kadar görünür bölgeye doğru (kırmızıya) kaydırmıştır (Cetvel 3).

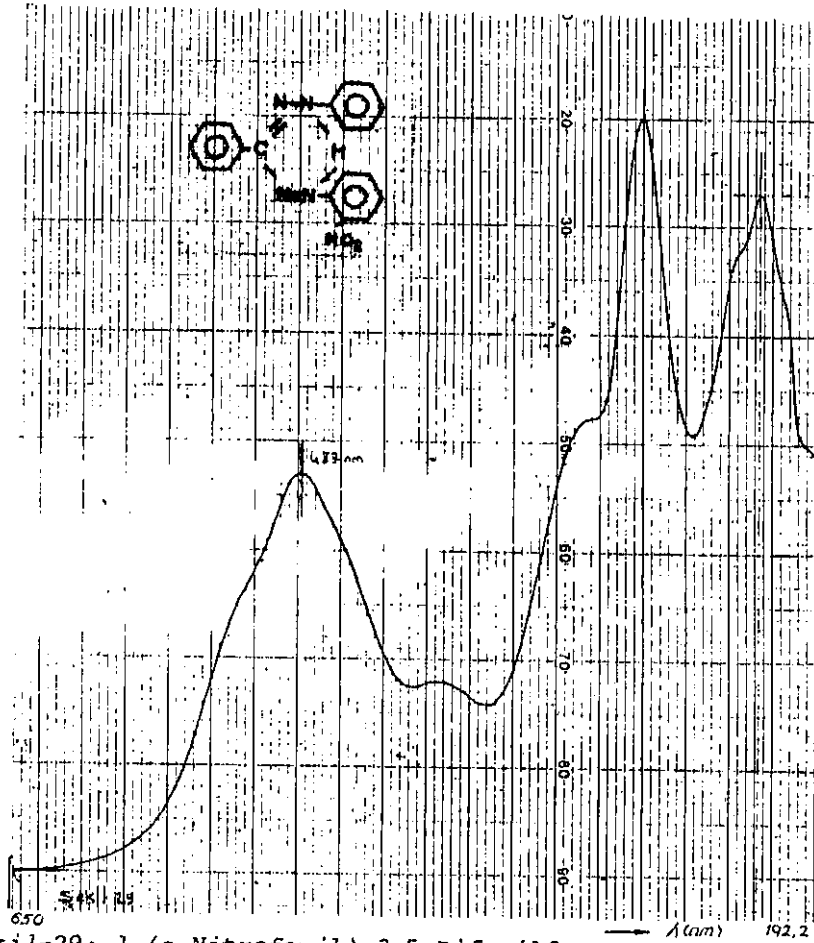
1-(O-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI

Şekil (28) de: 1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü T.F.F.'nin ve diğer formazan spektrumlarının benzeridir. Gözlenen pikler sırası ile aşağıdaki gibidir.

1620  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf aromatik C=C iskelet gerilmesi, 1505  $\text{cm}^{-1}$  de C=N gerilmesi 1450  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf N=N ve 1355,1325  $\text{cm}^{-1}$  lerde zayıf C-N<sup>1</sup> gerilmesi, 1220  $\text{cm}^{-1}$  de C-N<sup>1</sup> 1150, 1025 ve 1010  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri gözlenmektedir. 999 ila 850  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenmesi gereken CNNC iskelet titreşimi bu spektrumda gözlenmemektedir. 780  $\text{cm}^{-1}$ , 705  $\text{cm}^{-1}$  ve 660  $\text{cm}^{-1}$  lerde üç tane aromatik C-H düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir.



Şekil (29) da: 1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Görünümü T.F.F. ve diğer formazan spektrumlarının aynıdır. Spetrumda  $\lambda_{\text{max}_1}$  487 nm de,  $\lambda_{\text{max}_2}$  295 nm de,  $\lambda_{\text{max}_3}$  230 nm de gözlen-



Şekil-29: 1-(o-Nitrofenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür

Bölge Spektrumu (diyetilerde  $10^{-4}$  mol/lit)

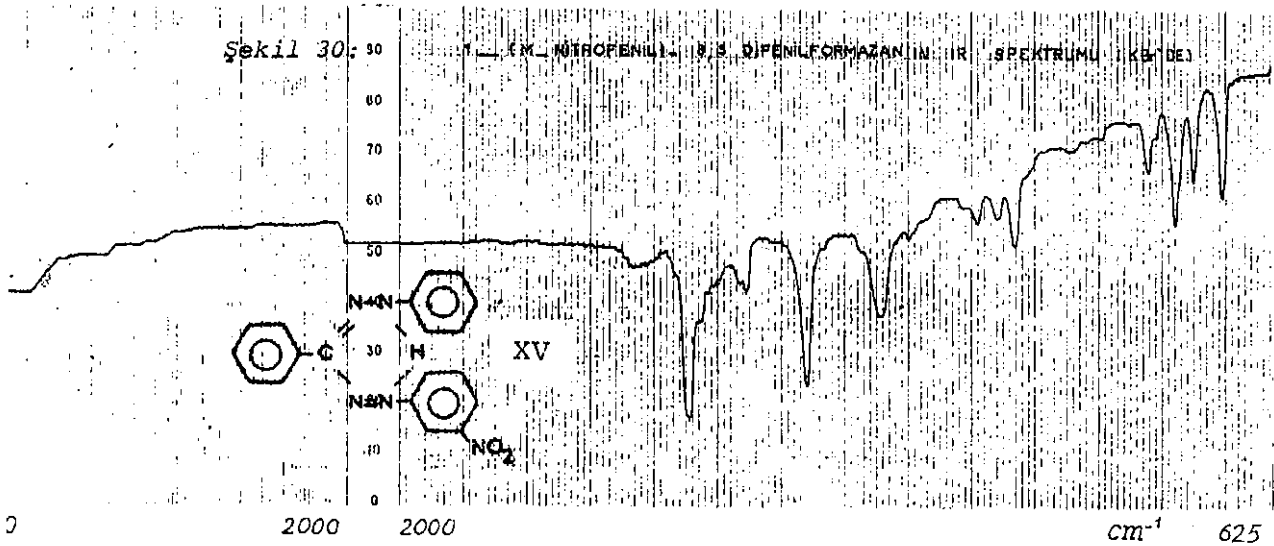
mektedir. Dördüncü pik net değildir. Oysa T.F.F.'nin UV-Görünür Bölge spektrumunda birinci pik  $\lambda_{\max_1}$  482 nm ve ikinci pik  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse  $\text{NO}_2$  grubu, T.F.F.'nin 1-fenil halkasının o-köşesine bağlanmakla 1. piki  $\lambda_{\max_1}$  482 nm den 487 nm ye ikinci piki ise  $\lambda_{\max_2}$  290 nm den 295 nm ye kadırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  5 nm  $\Delta\lambda_{\max_2}$  5 nm kadar Görünür Bölgeye kaydırması (kırmızıya kayma), elektron çekici bir grup olmasına karşın, ileride kesim 4-2 (B) de açıklanacağı üzere elektron salıcı gibi davranmıştır.



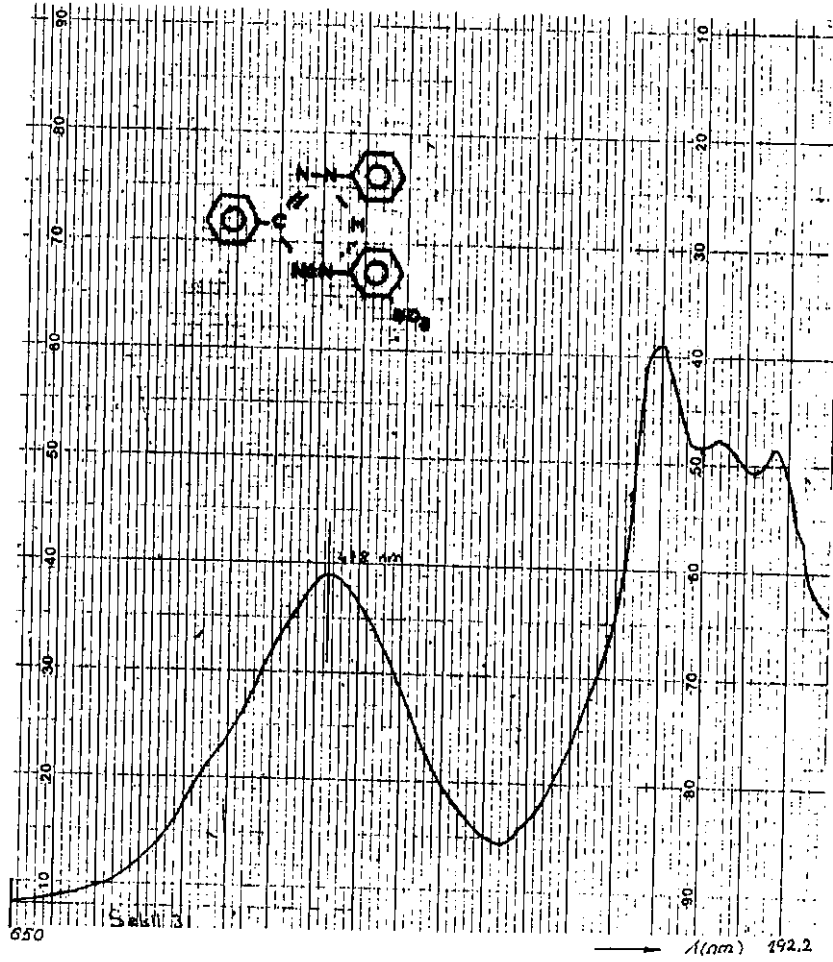
1-(m-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI

Şekil (30) da: 1-(m-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın IR spektrumu görülmektedir. Görünümü diğer spektrumlara ve daha çok 1-(o-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın spektrumuna benzemektedir. Gözlenen karakteristik pikler sırası ile aşağıdaki gibidir:

1630  $\text{cm}^{-1}$  da zayıf aromatik C=C piki 1545  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli C=N piki, 1455  $\text{cm}^{-1}$  de zayıf N=N piki, 1360  $\text{cm}^{-1}$  de şiddetli ve 1240  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette C-N<sup>1</sup> pikleri, 1200  $\text{cm}^{-1}$  de çok zayıf C-N<sup>4</sup> piki, 1090, 1060  $\text{cm}^{-1}$  lerde zayıf 1030  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> valans titreşim pikleri 825  $\text{cm}^{-1}$  de orta şiddette CNNC iskelet titreşim piki ve 780  $\text{cm}^{-1}$ , 750  $\text{cm}^{-1}$  705  $\text{cm}^{-1}$  lerde şiddetli aromatik C-H düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir. 1545  $\text{cm}^{-1}$  deki pikin diğer piklerden çok daha keskin ve şiddetli oluşu 1520~1550  $\text{cm}^{-1}$  arasında beklenen NO<sub>2</sub>



eğilme titreşimi pikinin C=N pikine binmesi ile açıklanabilir. 1502~1550  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken NO<sub>2</sub> eğilme piki konjuge olduğunda küçülür. Yani daha büyük dalga boyuna, Görünür Bölgeye doğru kaydırır.



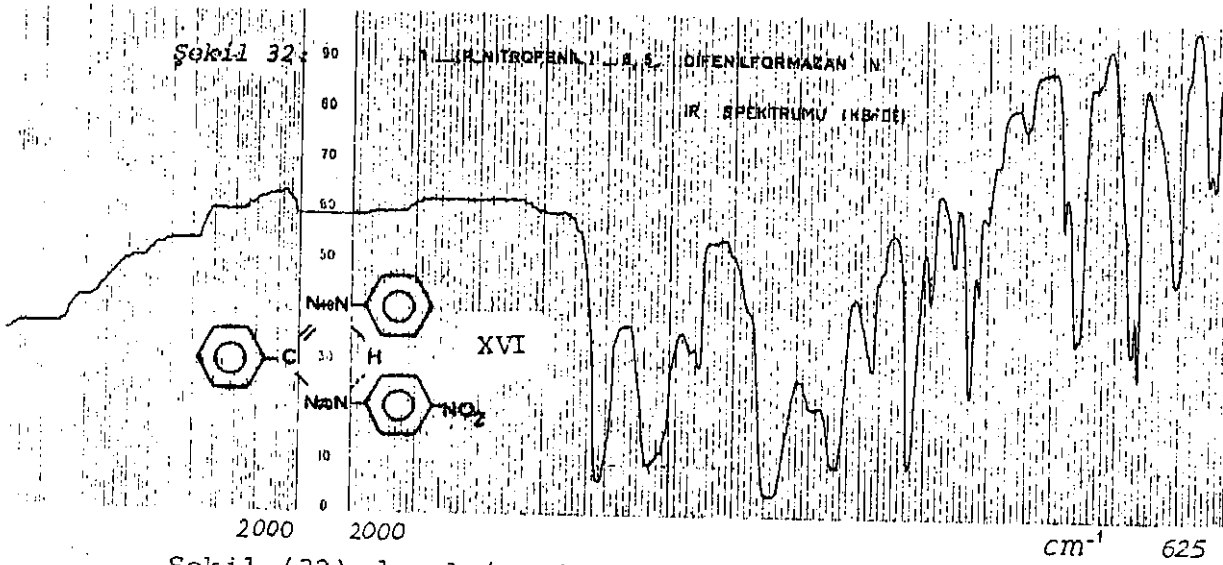
Şekil-31: 1-(m-nitrofenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lit)

Şekil (31) te: 1-(m-nitrofenil)-3,5- difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Görünüm olarak diğerlerinin aynıdır. Spektrumda pikler sırası ile  $\lambda_{max_1}$  478 nm de,  $\lambda_{max_2}$  299 nm de,  $\lambda_{max_3}$  254 nm de ve  $\lambda_{max_4}$  ise 220 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin UV spektrumunda birinci pik,  $\lambda_{max_1}$  482 nm da,  $\lambda_{max_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse, 1,3,5-trifenilformazanın 1-fenil halkasının m-köşesine  $NO_2$  gruplarının bağlanması ile UV-Görünür Bölge spektrumdaki birinci pik  $\lambda_{max_1}$  482 nm den 487 nm ye ikinci pik

ise  $\lambda_{\max_2}$  290 nm den 299 nm ye kaymıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  4 nm kadar UV bölgesine doğru (maviye) kaymıştır.  $\Delta\lambda_{\max_2}$  9 nm kadar görünür bölgeye doğru (kırmızıya) kaymıştır.

Sonuç olarak söyleyebiliriz ki güçlü bir elektron çekiçi olan  $\text{NO}_2$  grubu, T.F.F.'nin 1-fenil halkasının meta köşesine bağlanmakla, formazana özgü birinci piki UV bölgesine doğru kaydırmıştır. (maviye kayma) İkinci pike etkisi diğer süstitüentlerde olduğu gibi görünür bölgeye doğrudur. (kırmızıya kayma)

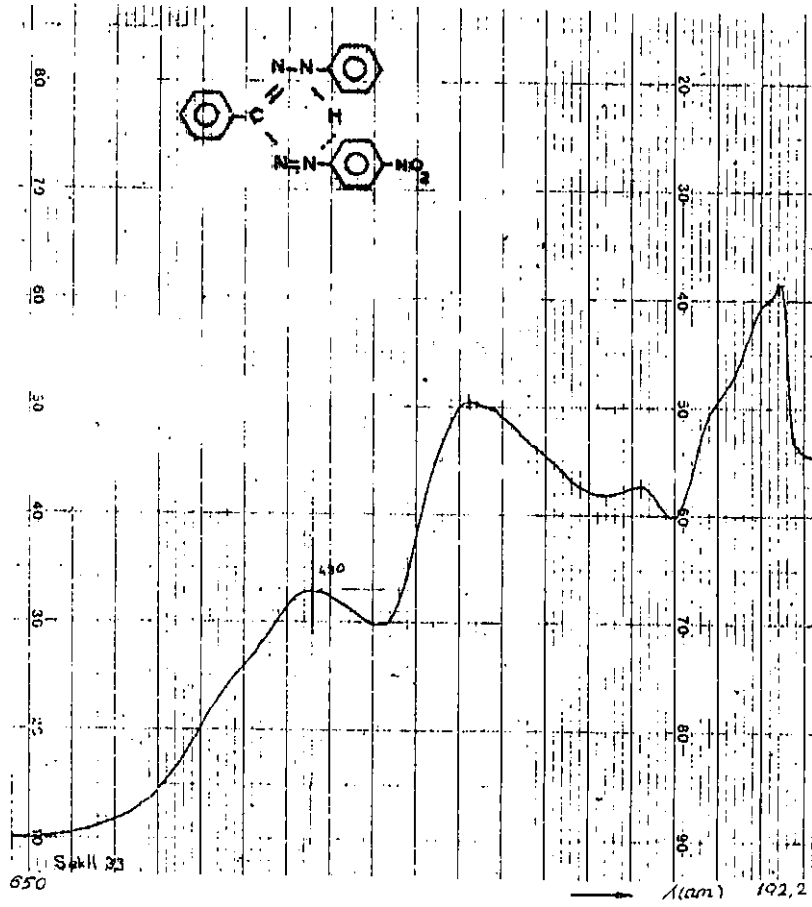
1-(p-NİTROFENİL)-3,5-DİFENİLFORMAZANIN SPEKTRUMLARI



Şekil (32) da: 1-(p-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın

IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü diğer formazanlarınkı gibidir. Pikler nitro grubunun o- ve m- köşelerine bağlı olması durumlarına göre daha şiddetli ve keskindir. Pikler sırası ile aşağıdaki gibidir:

$1610 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli aromatik  $\text{C}=\text{C}$  piki,  $1530 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli  $\text{C}=\text{N}$  piki (ve muhtemelen 1550 1530 arasında gözlenmesi beklenen  $-\text{NO}_2$  piki),  $1455 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddete



Şekil-33: 1-(P-nitrofenil)-3,5-Difenilformazanın UV-Görünür Bölge Spektrumu (dieterlerde  $10^{-4}$  mol/lit)

N=N piki,  $1350 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli ve  $1240 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli C-N<sup>1</sup> pikleri  $1180 \text{ cm}^{-1}$  de orta,  $1125 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli C-N<sup>4</sup> pikleri,  $1090$ ,  $1060 \text{ cm}^{-1}$  lerde zayıf ve  $1030 \text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> piki,  $940 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf  $860 \text{ cm}^{-1}$  de çok şiddetli CNNC iskelet titreşimi piki ve şiddette-ri gittikçe azalmak üzere  $765$ ,  $705$ ,  $645 \text{ cm}^{-1}$  lerde özel aromatik C-H pikleri gözlenmektedir.

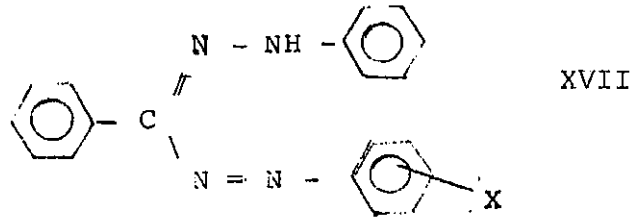
Şekil (33) de: 1-(p-nitrofenil)-3,5-difenilformazanın UV-Görünür Bölge spektrumu görülmektedir. Spektrumun görünümü, diğer formazanların UV-Görünür Bölge spektrumla-

rının aynıdır. Pikleri,  $\lambda_{\max_1}$  480 nm de  $\lambda_{\max_2}$  292 nm de,  $\lambda_{\max_3}$  256 nm de ve  $\lambda_{\max_4}$  ise 217 nm de gözlenmektedir. Oysa T.F.F.'nin birinci piki  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de, ikinci piki ise  $\lambda_{\max_2}$  290 nm de gözlenmişti. Öyleyse NO<sub>2</sub> grubu, T.F.F.'nin 1-fenil halkasının p-köşesine bağlanmakla,  $\lambda_{\max_1}$  i 482 nm den 480 nm ye, ikinci piki ise 290 nm den 292 nm ye kaydırmıştır. Yani  $\Delta\lambda_{\max_1}$  i 2 nm kadar maviye (UV bölgesine doğru),  $\lambda_{\max_2}$  2 nm kadar kırmızıya (Görünüm Bölgeye) kaymıştır.

Sonuç olarak, NO<sub>2</sub> grubunun T.F.F.'nin 1-fenil halkasının p-köşesine bağlanması ile, formazan'a özgü birinci pik UV bölgesine doğru kaymıştır. İkinci pike etkisi ise diğer gruplar gibi görünür bölgeye doğrudur.

Kesim. 4.2:

Kesim 4.1'deki tartışmalardan anlaşılacağı üzere 1,3,5 - trifenilformazının 1 - fenil halkasının o-,m-ve p- köşelerine çeşitli gruplar bağlandığında (XVII) UV-Görünür Bölge spektrumlarındaki pik maksimumları değişmektedir. Bu değişim grubun türüne ve bağlandığı konuma bağlıdır. Değişimleri iki başlıkta toplayabiliriz.

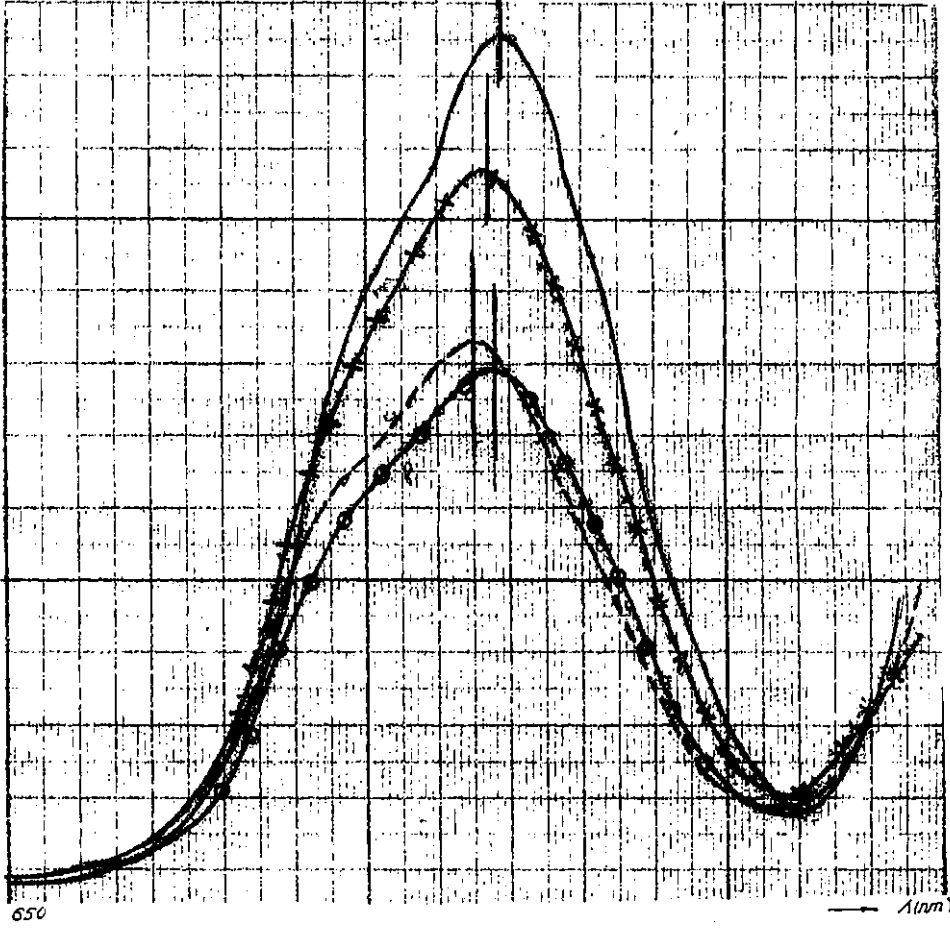


(X = -CH<sub>3</sub>, -Br, -Cl, -COOH, -NO<sub>2</sub>)

A) Bir ve aynı gurubun, T.F.F.'nin o-,m- ve p- köşelerine bağlanması ile UV- Görünür Bölge spektrumundaki  $\lambda_{max_1}$  üzerine etkileri.

B) Değişik grupların elektron salıcı yada çekici olmalarına göre UV-Görünür Bölge spektrumundaki  $\lambda_{max_1}$  üzerine etkileri.

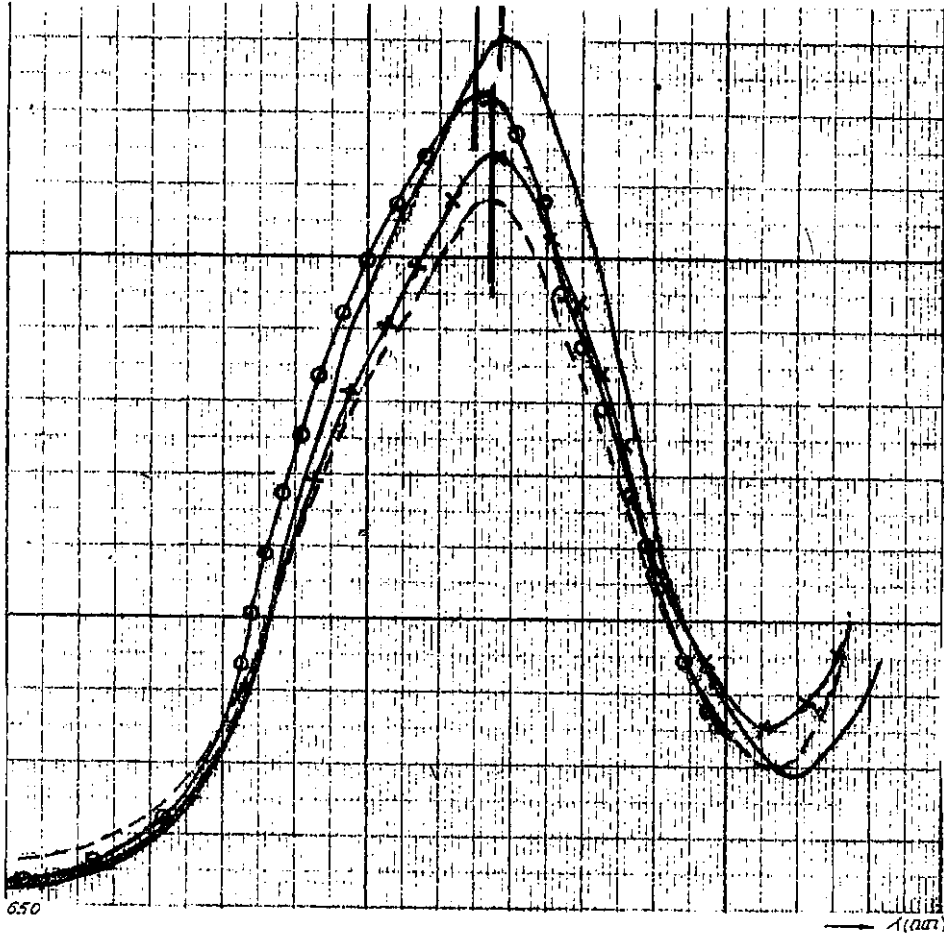
A- Bir ve aynı gurubun, T.F.F nin 1-fenil halkasının o-, m- ve p- köşelerine bağlanması durumunda beliren değişimleri aşağıdaki gibi toparlayabiliriz.



Şekil 94: T.F.F ve 1-(o-, m-, p- tolil)-3,5-difenilformazanların UV- Görünür Bölge spektrumları

- T.F.F  
- - - 1-(o-tolil) -3,5-difenilformazan  
\* \* \* 1-(m-tolil) -3,5-difenilformazan  
o o o 1-(p-tolil) -3,5-difenilformazan

T.F.F. nin UV-Görünür Bölge spektrumunda  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de gözlenirken,  $\text{CH}_3$  gurubunun 1-fenil halkasının o-köşesine bağlanması ile (formül II) 489 nm ye, m- köşesine bağlanması ile (formül III) 488 nm ye, p- köşesine bağlanması ile (formül IV) 487 nm ye kaymıştır. O halde  $\text{CH}_3$  grubu T.F.F nin 1-fenil halkasının hangi köşesine bağlanırsa bağlansın T.F.F nin  $\lambda_{\max_1}$  ini görünür bölgeye doğru (kırmızıya) kaydırmıştır.



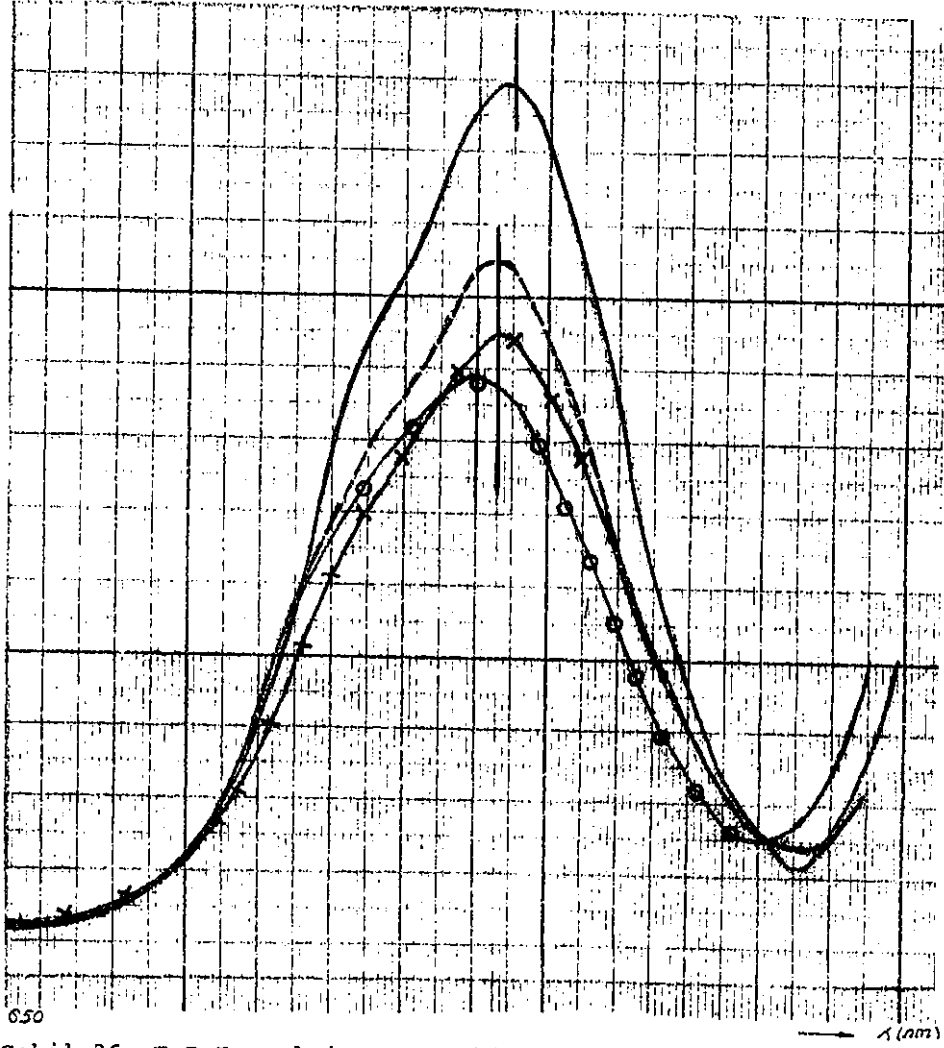
Şekil 35: T.F.F ve (o-,m-,p- bromfenil) -3,5-difenilformazanların UV- Görünür Bölge Spektrumları

- T.F.F  
---- 1-(o-bromfenil) -3,5-difenilformazan  
\*\*\* 1-(m-bromfenil) -3,5-difenilformazan  
oooo 1-(p-bromfenil) -3,5-difenilformazan

CH<sub>3</sub> bağlı bu üç formazanı, birbiri arasında karşılaştırırsak, en büyük kaymayı o-köşesine bağlanması durumunda göstermiş, m- ve p- köşelerine bağlandığında bu etki tedricen azalmıştır. Sonucu, spektrumları üst üste alarak daha iyi görebiliriz (Şekil 34)

T.F.F nin UV- Görünür Bölge Spektrumunda  $\lambda_{max_1}$  482 nm de gözlenirken brom atomunun 1-fenil halkasının o-köşesine bağlanması ile (formül V) 487 nm ye, m-köşesine bağlanması ile





Şekil 36: T.F.F ve 1-(o-,m-,p- klorfenil) -3,5-difenilformazanların UV - Görünür Bölge spektrumları

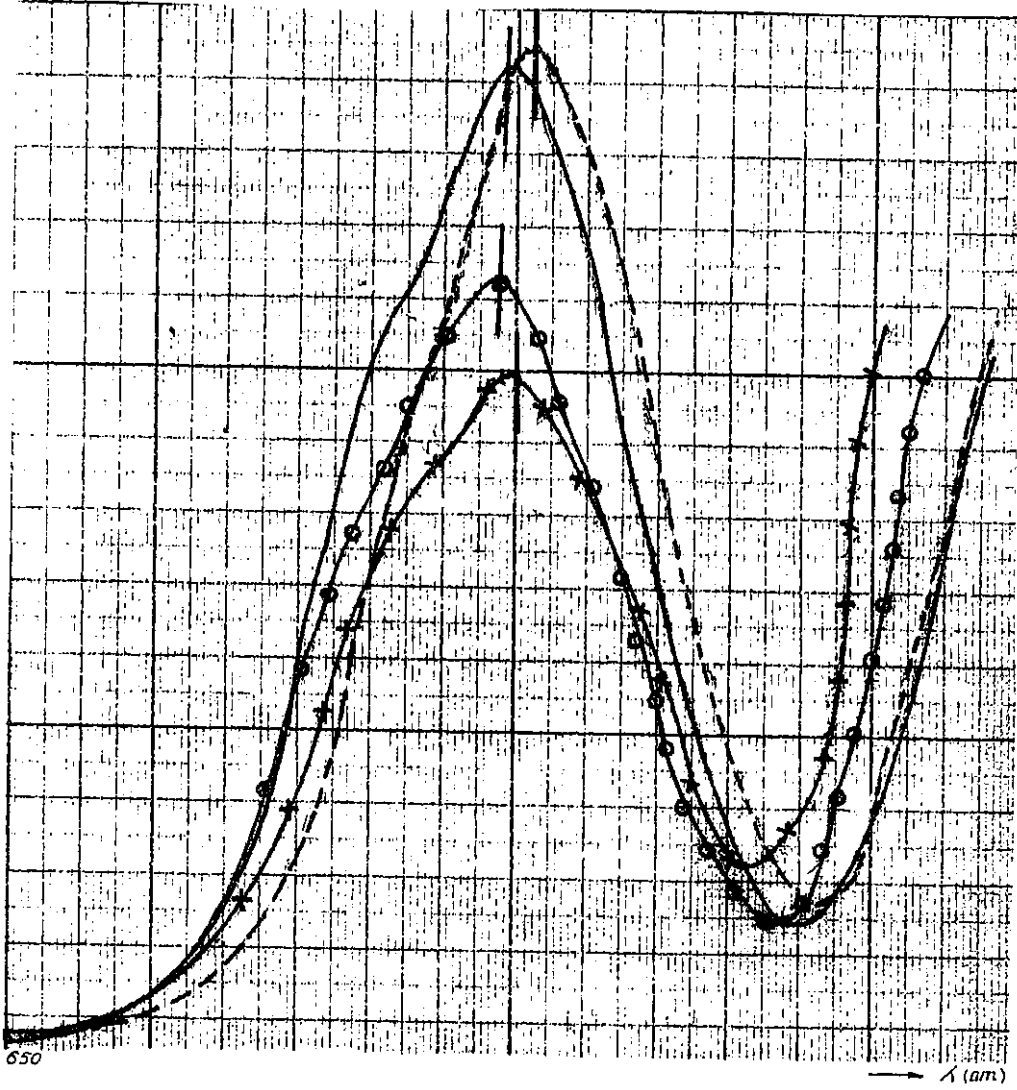
- T.F.F.
- 1-(o-klorfenil) -3,5-difenilformazan
- \*\*\* 1-(m-klorfenil) -3,5-difenilformazan
- oooo 1-(p-klorfenil) -3,5-difenilformazan

(formül VI) o- ile aynı dalga boyuna ve p- köşesine bağlanması ile de (formül VII) 489 nm ye kazandırmıştır. O halde brom atomu T.F.F. nin l- fenil halkasının hangi köşesine bağlanırsa bağlansın,  $\lambda_{max_1}$  ını görünür bölgeye doğru (kırmızıya) kaydırmıştır.

Brom bağlı bu üç formazanı birbiri ile karşılaştırırsak, en büyük kaymayı p-köşesine bağlanmakla göstermiştir, o- ve m- da birbirine eşit fakat p- durumundan daha az bir kayma gözlenmiştir. Sonucu spektrumlarını üst üste alarak görelim. (şekil 35)

T.F.F nin UV - Görünüm Bölge spektrumunda  $\lambda_{max_1}$  482 nm de gözlenen pik, l-fenil halkasının o- köşesine klor bağlanmakla (formül VIII) 486 nm ye, m- köşesine bağlanmakla (formül IX) o-durumu ile aynı dalga boyuna ve p- köşesine bağlanmakla (formül X) 489 nm ye kaymıştır. O halde klor atom T.F.F nin l-fenil halkasının hangi köşesine bağlanırsa bağlansın  $\lambda_{max_1}$  'lerini büyük dalga boyuna, yani görünür bölgeye doğru kaydırmıştır. Bu üç formazanı birbiri ile karşılaştırırsak, klor, o- ve m- köşelerine bağlanmakla yaklaşık aynı etkiyi göstermiş, para yerine bağlanmakla bunlara göre biraz daha fazla kaymaya neden olmuştur. Sonucu, spektrumlarını üst üste alarak daha iyi görebiliriz (Şekil 36).

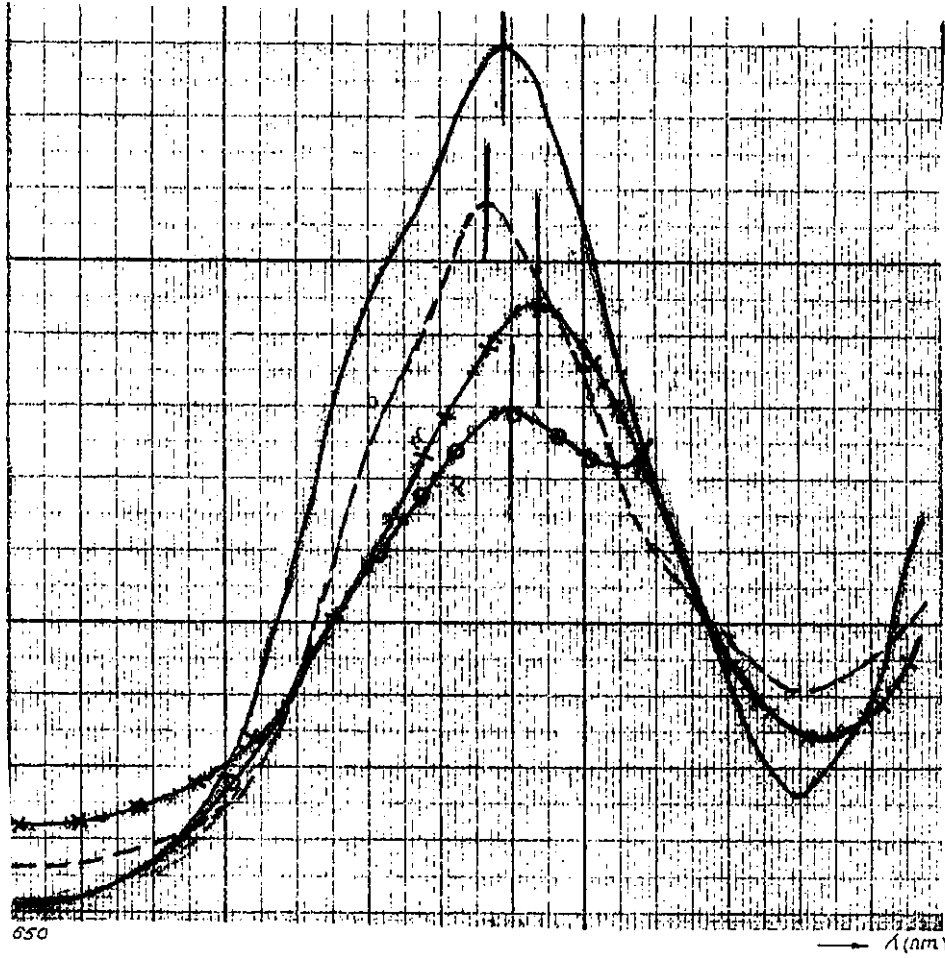
T.F.F.'nin UV- Görünür bölge spektrumunda,  $\lambda_{max_1}$  482 nm de gözlenen pik, (COOH) gurubunun, T.F.F. nin l- fenil halkasının o-köşesine bağlanması ile oluşan formazanda (formül XI) 478 nm ye, m- köşesine bağlanması ile oluşan formazanda (formül XII), 480 nm ye ve p- köşesine bağlanması ile oluşan formazanda ise (formül XIII) 481 nm ye kaydırmıştır. O halde (COOH) gurubu, T.F.F nin l- fenil halkasının hangi köşesine bağlanırsa bağlansın, gözlenen birinci pikin (formazan piki)  $\lambda_{max}$  'unu UV bölgesine doğru yani maviye kaydırmıştır. Bu etki o- dan p-ya doğru azalmıştır. COOH gurubunun bağlı olduğu bu üç formazanı COOH gurubunun bağlı olduğu köşelere göre birbiri ile karşılaştırırsak, o- köşesine bağlı olması durumunda en belirgin kayma gözlendiğini, diğerlerinde m- ve p sırasına göre etkinin azaldığını görmekteyiz. Sonucu, spektrumlarını üst üste alarak daha iyi görebiliriz (Şekil 37).



Şekil.37: T.F.F. ve (1-o-,m-,p- karboksifenil) -3,5-difenil formazanların UV- Görünür Bölge Spektrumları

- T.F.F.
- 1-(o-karboksifenil) -3,5-difenilzormazan
- \*\*\* 1-(m-karboksifenil) -3,5-difenilzormazan.
- oooo 1-(p-karboksifenil) -3,5-difenilzormazan.

T.F.F.'nin UV- Görünür Bölge spektrumunda,  $\lambda_{\max_1}$  482 nm de gözlenen pik, (NO<sub>2</sub>) gurubunun, T.F.F. nin 1-fenil halkasının o- köşesine Bağlanması ile oluşan formazanda (formül XIV) 487 nm ye, m- köşesine bağlanması (formül XV) 487 nm ye ve p- köşesine bağlanması ile (formül XVI) 480 nm ye kaymıştır. O halde NO<sub>2</sub> grubu, T.F.F nin, 1-fenil halkasına

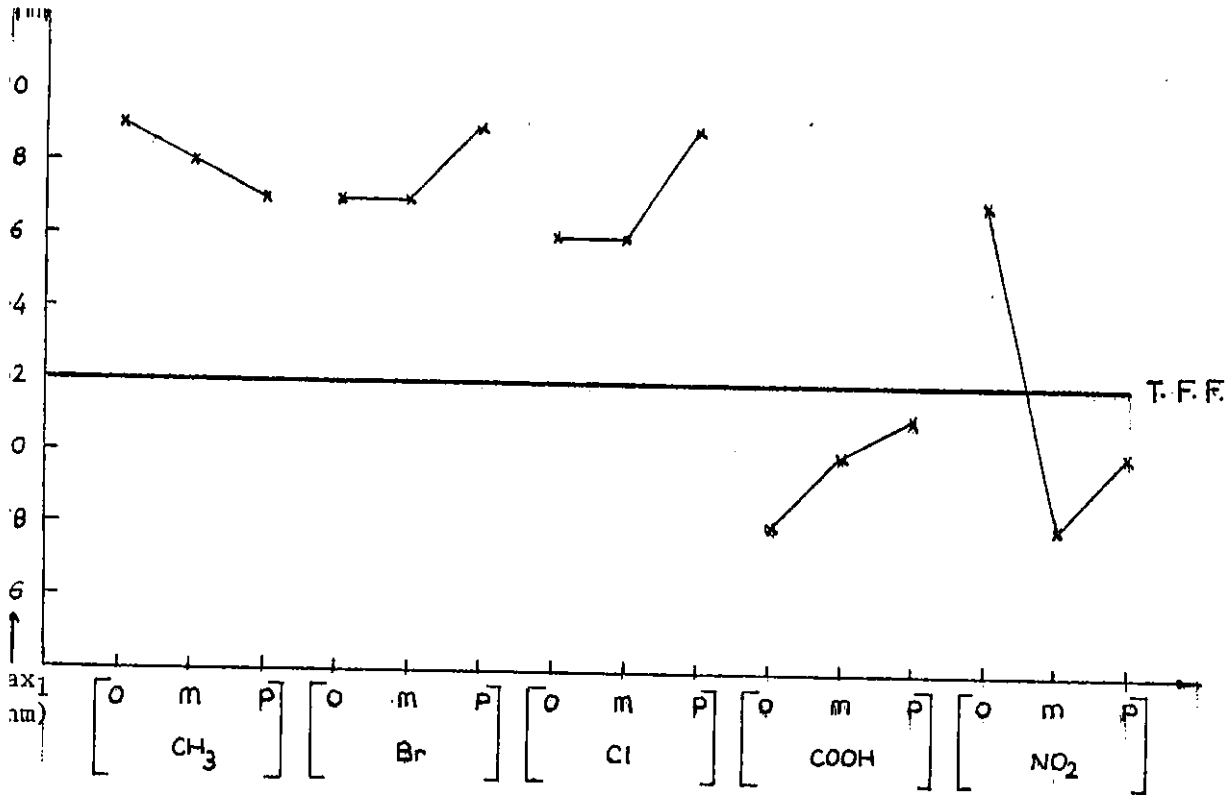


Şekil 38: T.F.F ve 1-(o-, m-, p- nitrofenil) -3,5- difenilformazanların UV-Görünür Bölge Spektrumları

- T.F.F.  
---- 1-(o-nitrofenil) -3,5-difenilformazan  
\*\*\* 1-(m-nitrofenil) -3,5 difenilformazan  
oooo 1-(p-nitrofenil) -3,5 difenilformazan

bağlandığında (o-köşesi kural dışı bırakılırsa) formazanın  $\lambda_{max}$ 'lerini, UV- bölgeye doğru yani "MAVİYE" kaydırmıştır.

$NO_2$  grubunun bağlı olduğu bu üç formazanı  $NO_2$  grubunun bağlı olduğu köşelere göre birbiri ile karşılaştırırsak,  $NO_2$  grubunun o- köşesine bağlanması ile  $\lambda_{max_1}$  kırmızıya, m- ve p- köşelerine bağlanması ile maviye kayma gözlenmiştir, maviye kayma m- köşesine bağlandığı takdirde, p- köşesine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sonucu spektrumlarını üst üste alarak görelim (Şekil 38).

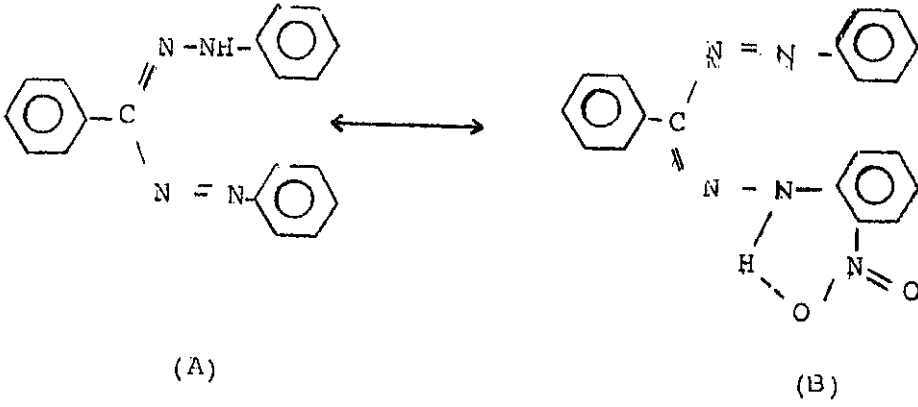


Şekil 39: 1- Süstitüefenil- 3,5 - difenilformazanların UV- Görünür Bölge  $\lambda_{max_1}$  lerinin grafiklerle gösterimi

B) Trifenilformazanın 1-fenil halkasının o-, m- ve p- köşelerine elektron salıcı gurup olan CH<sub>3</sub> ün bağlanması halinde UV - Görünür Bölge spektrumunda  $\lambda_{max_1}$  'lerinin büyük dalga boyuna (kırmızıya) kaydığı, aksine elektron çekici olan NO<sub>2</sub> ve COOH guruplarının bağlanması halinde küçük dalga boyuna (maviye) doğru kaydığı sonucuna varılır.

Ayrıca indüktif olarak elektron çekici fakat mezomerik olarak elektron verici olan klor ve brom atomlarının ise  $\lambda_{max_1}$  'i büyük dalga boyuna (kırmızıya) kaydırıldığı gözlenmiştir. Bu durum, UV- Görünür Bölge soğurmalarında rezonans etkisinin indüktif etkiye baskın geldiği şeklinde açıklanabilir. Tüm bu sonuçlar Şekil 39'da topluca görülmektedir.

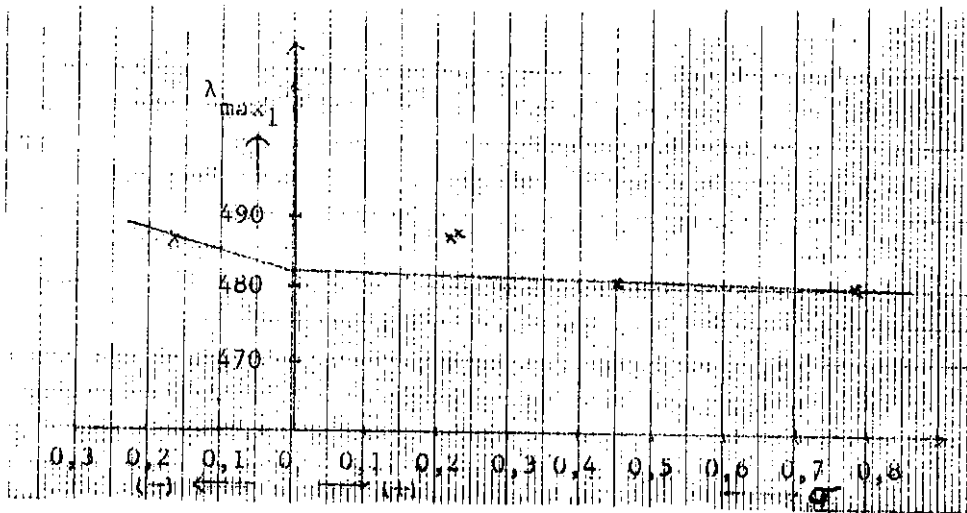
T.F.F.'nin 1-fenil halkasının o- köşesine NO<sub>2</sub> bağlanması ile, UV- Görünür Bölge spektrumundaki  $\lambda_{max_1}$ 'e etkisi yukarıda verilen kurala ters düşmektedir. Bu durum, o- köşesindeki NO<sub>2</sub>'nın oksijen atomları ile hidrazo azotundaki hidrojenin, H bağı yapması ile açıklanabilir (formül A, B).



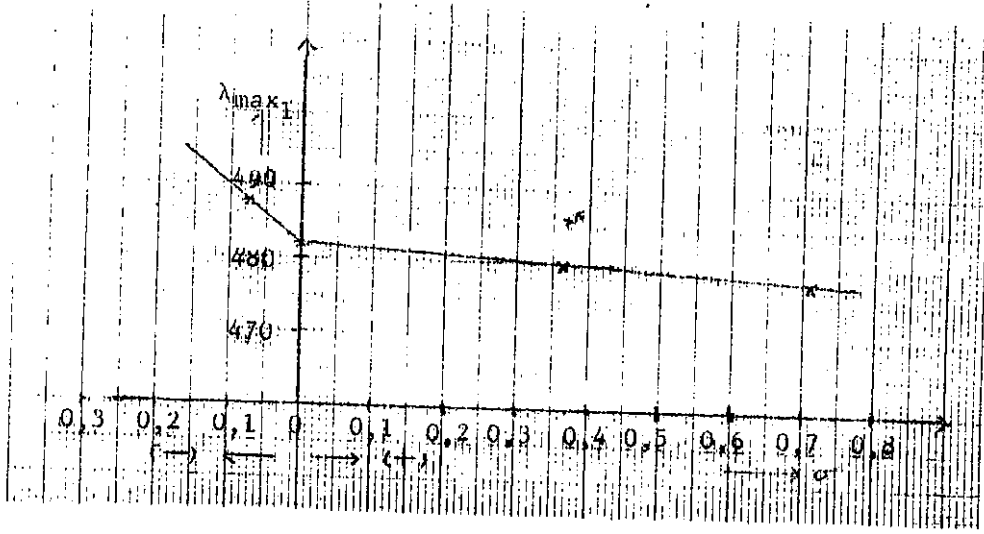
Kesim.4.3.:

UV- Görünür bölge spektrumundaki  $\lambda_{max_1}$  değerleri ile  $\sigma$ - Hammett süstitüent sabitleri arasında ilişki olup olmadığının araştırmak amacı ile  $\lambda_{max_1}$  değerleri,  $\sigma$ -sabitlerine (cetvel 4) karşı grafiğe getirilmiştir (Şekil 40, 41).

Şekil 40 ve 41 den de görüldüğü gibi gerek m- gerekse p- süstitüe formazanlarda,  $\sigma$ -sabitleri ile  $\lambda_{max_1}$  değerleri arasında çizgisel bir bağıntı gözlenmektedir. Bu durum, süstitüent etkileri üzerine yapılan daha önceki araştırma (80) ile uyum halindedir. Yalnız klor ve brom türevlerinde biraz sapma görülmektedir. Bu da kesim 4.2 de açıkladığımız gibi üzerinde çalışılan bileşiklerde, klor ve bromun mezomerik etkisinin indüktif etkisinden baskın gelmesi şeklindeki yorumu doğrular niteliktedir.



Şekil 40:1-(p-Süstitüefenil)-3,5-difenilformazanların  $\lambda_{max_1}$  'lerinin  $\sigma$ -sabitine karşı grafiği

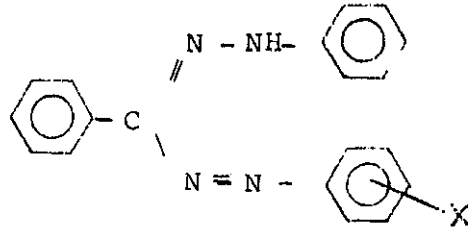


Şekil 41: 1-(m-Sübstitüefenil)-3,5-difenilformazanların  $\lambda_{max1}$ 'lerinin  $\sigma$ -sabitine karşı grafiği



## Ö Z E T

Çalışmalarımızda T.F.F'nin 1-fenil halkasının o-, m- ve p- köşelerine X = -CH<sub>3</sub>, -Br, -Cl, -COOH ve -NO<sub>2</sub> guruplarını bağlayarak, aşağıda gösterilen yapıda onbeş çeşit formazan sentez edildi. Herbir formazanın UV- Görünür bölge ve IR spektrumları alındı



Amacımız T.F.F'nin 1-fenil halkasının o-, m- ve p- köşelerine yukarıda gösterilen süstitüentler bağlandığında UV- Görünür bölge spektrumuna etkilerini incelemektir. Spektrumların değerlendirilmelerinden çıkarılan sonuca göre;

a) Elektron salıcı gurupların, 1-fenil halkasının hangi köşesine bağlanırsa, bağlansın UV- Görünür Bölge spektrumlarının daki  $\lambda_{max_1}$  'i görünür bölgeye doğru (kırmızıya), elektron çekici grupların bağlanması halinde ise tersine UV bölgesine doğru (maviye) kaydığı gözlenmektedir. İndüktif olarak elektron çekici fakat mezomerik olarak elektron salıcı olan klor ve brom da görünür bölgeye doğru kaydırmaktadırlar. Bu durum klor ve bromun, formazanların yapısı gereği UV- Görünümü bölge soğumalarında indüktif etkisinin değil mezomerik etkisinin baskın geldiği şeklinde yorumlanır. Bu yorumun doğruluğu

kesim 4.3'ün sonucu ile de desteklenmiştir.

b) Bir ve aynı grubun, l-fenil halkasının o-, m-, ve p- köşelerine bağlanması halinde  $\lambda_{\max_1}$  leri grubun türüne özgü kaymalar göstermektedir.

Ayrıca  $\lambda_{\max_1}$  değerleri,  $\sigma$ - Hammet süstitüent sabiti- ne karşı grafiğe geçirildi. Düzgün ve çizgisel bir değişim gözlemlendi. Öyleyse, çalışma sonuçlarımız "UV- Görünür Bölge spektrumlarına süstitüent etkileri, üzerine yapılan daha önceki başka bir çalışmayla (80) da uyum içindedir.

KAYNAKÇA

- Bamberger, E, and Whcelwright, E.W.: Ber.25, 3201 (1892)
- Pechman H,Von: Ber,25,3175 (1892)
- Mitchell, A.D: British Chemical Nomenclature. F.Arnold Co.: ,London (1948)
- Nomenclature Report, Chem. Abstracts 39, 5964 (1945)
- A.W.NINEHAM: Research Lab. May Baker Utd., Dagenham, Eng.(1954)
- Rapoport,H,, and Bonner, R.M.: J.Am.Chem.Soc.72, 2783 (1950)
- Pechmann, H. Von: Ber.27, 1679 (1894)
- Pechmann,H.Von, and Runge, P.: Ber.27,1693 (1894)
- Fichter, F.R., and Schiess, E.: Ber 33, 752 (1900)
- Busch,M., and Schmidt, R.: J.Prakt. Chem.(2) 131, 182 (1931)
- Lapworth, A.: J. Chem. Soc.83, 1125 (1903)
- Hunter, L., and Roberts, C.B.: J.Chem.Soc. 820,822 (1941)
- Kuhn, R., and Jerchel, D.: Ber.74, 941, 949 (1941)
- Ragno,M., and Oreste,D.: Gaiz. Chim.Ital.78,228 (1948)
- Kausser,I., Jerchel, D., and Kuhn, R.: Chem. Ber.84, 651(1951)
- Kausser,I., Jerchel, D., and Kuhn,R.: Chem.Ber.82, 515(1949)
- Kuhn,R.,and Weitz, H.M.: Chem.Ber.86, 1199(1953)
- Ried,W.Von: Angew.Chem.14,392 (1952)
- Fries,p.: Ber.8, (1875)
- Claisen.L: Ber.25, 747, (1882)
- Busch, M., and Pfeiffer,H.: Ber.59, 1162 (1926)
- Hauptmann. H., and Perisse A.C.De.M.: Experientia,10,60.(1954)
- Ninehan,A.W: To be published.
- Mattson. A.M, Jensen C.O. and Dutcher R.A: AM.Chem.Soc.70,1284 (1948)
- Smith,F.E: Science, 113, 751 (1951)
- Beligman A.M and Rutenberg A.M. Science,113, 317;(1951)
- Jerchel.D, and Möhle W:Ber.77.D7591-601 (1944)
- Brewer H,E: Science, 110,451(1949)
- Athinson.E, Melvin.S.and Fox,S,W.: Science,111,385 (1950)
- Mattson. A.M, and Jensen C,O: Anal. Chem.22,182 (1950)

- Wood, R.M: Science. 112, 86, (1950)
- Stein, J.R. and Gerarde H.W: Science 111, 691, (1950)
- Mattson A.M., Jensen c.o, and Dutcher R.A: T.Am. Chem.Soc.70, 1284, (1948)
- Delepine M.M; Grammaticaku M.P,: Academic Des Sciences,16. 684 (1947)
- Ostroyskaya V.M., Pryunishnikov A.A: Raikhlín N.T. Byal.izobret 19, 21, (1963)
- Bushmarin N.I., Klimova E.I., Kotova V.I; Viokov. Chemical Plant 167, 712 (1965)
- Moeckel P. and Staerk. z:Chem. Abs.66, 9820 (1967)
- Jecerek, Bretislax: Czech. 147, 890 (Cl.C.07d) (1973)- Chem. Abs. 79, 368 (1973)
- Ermakova, M.I., Vorontsova L.N., Tarakhtii, E.A., Lapin, B.N (USSR). Tr,Inst,Khim: Dnal. Nauchn Tsentr, Akad, Nauk SSSR 37, 4758 (Russ) (1978)
- Heyhan M.: Chem.Ber.88, 1455 (1955)
- Heyhan M.and Sargın,N.: Chem.Ber.99, 2072-2074 (1966)
- Heyhan,M;and Ocakçioğlu B., Mh.Chem.Bel 101, 829 (1970)
- Heyhan M,and Kaban Ş.; Mh.Chem 107,1185 (1976)
- Şekaroğlu Ö., Dikman E., Yüksel Ü.: Ist Tech.Üniv.Bulletin,30.101 (1977)
- Şekaroğlu,O.,and Güvencoğlu,A.Ü Ist.Tech.Üniv.Bulletin, 33, 128-138 (1980)
- Yüksel Ü.; Ege Ün.Fen.Fak.(Doçentlik Tezi)(1981)
- Price R., J.Chem Soc. A,21, 3379, (1971)
- Mulikov, Yu.M.; Yakushkina, E.P.; Bunt,M.Ya. (Moscow, USSR) Chem. Abs,91, 566, (1979)
- Avramenko, G.V.; Lapshin, S.G., Stepanov, B.I.(Mosk. USSR 1974) Physical Org.Chem;87,4918 (1977).
- Schiele Von,C.: Ber.69 (Nr,4) 308-318 (1965)
- Swing, H., and Bell, C.F.: J.Chem.Soc.3538 (1953)
- Shiyakowa, Masoyoshi; Kawrase, Akira (Natl: Res.Inst.Met.Tokyo-Japan, Bunseki Kōpaku (1972) 21 (2), 244-51

- Zalichenko S.L; Ustrovskaya V.M, zh And, Khim (1975) 30(12)  
2311-15 (Russ)
- Lipunova B,N., Gulemina N.N; Mertsalov S.L: Zh.Anal.Khim.  
1977) 32(10) 1908-12
- Lazarev\_A.I; Lazarev. V.I; Kharlamov, I.P; Inst.Nov.Khim.Prolol.  
Chernogolovka, Zayod Lab,(1980) 46(u) 291-3
- Lyramenko, G.V; Stepanov, B.I (USSR). zh.Obshch. Khim.(1974),  
14 (6), 1298-302 (Russ)
- Matanabe N; Mistumoto I.; Aral K.; Kano K: o  
Tokyo Natl, Tech. Coll. Japon (1981) 13, 67-70
- Pluyey N,A; Karaveeva E.S: Zhilnikov V.G:  
Nes-Naveho-Usled Inst. Antibiat Moscow (USSR) (1981)
- Johnson P,R; Thornton D.A: Spektrosc. Letter (1974) 7 (7)  
93 - 301 Cape Town.
- Üzün,C: Organik Kimya I,II
- Üzün,C: Aromatik Bilerikler
- Üzün,C: Organik Reaksiyonlar.
- Genel Organik Kimya: A.Ü.F.F. Org.Kim.Araş.Enstitüsü (1978)
- Yar T,: Organik Kimyada Temel Kavramlar
- Yardik E: Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler (Doktora  
ders notları)
- Yann F.G. and Saunders B.C: Practical Organic Chemistry.
- Y.L. Finar: Organic Chemistry Vol.I, Vol.2, Fifth Edition 197,  
reprinted 1977, 1981, 1983)
- Yandbook of Chemistry and Physics (both Edition 1979-1980) CRC
- Yutermark - W.Schicke: Melding point Tables of organik compounds
- Yoberts Stewart- Caserio: Organic Chemistry.
- YI Rappoport: Handbook of Tables for Organic Compound  
Identification (3rd edition)
- Yüksekışık N:Organik Kalitatif Analiz
- Yheronis; EntriKin; Hodnett: Semimicro Qualitative Organic  
nalysis (1965)
- Y.W. Ewing: Instrumental Methods of Chemical Analysis

- Mann and Saunders: Practical Organic Chemistry (1964)
- Sykes: A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry (1975)
- Williams and Fleming: Spectroscopic Methods in Organic Chemistry (1966)
- March J.: Advanced Organic Chemistry.
- Dskay, E.: Organik Kimya
- Suzuki S., Rebati C.D., Harada K and Stoyanovis: Bull. Chem. Soc. Jpn; 53 2666-2670 Vol. 53 (1980)
-

otidifenil - 3,5 difenilformazanların IR de önemli Absorpsiyon pik Maksimumları

|         | Aromatik $\nu_1$ (C-H) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu_2$ (NH) $\text{cm}^{-1}$ |                   | Aromatik $\nu_3$ (C=C) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu_4$ (C=N) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu_5$ (N=N) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu$ (C-N) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu$ (C-N) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu$ (N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> ) $\text{cm}^{-1}$ |                   | $\nu$ (CNNC) $\text{cm}^{-1}$ |                  | Ar(C-H) Diliz-<br>lom dışı egj-<br>mo $\text{cm}^{-1}$ |                  |                  |                  |                  |                  |
|---------|---|-------------------|-------------------------------|-------------------|---|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------------------|------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|         | 1100-1050                               | 1000-950          | 3016                          | 3022              | 1610-1570                               | 1515-1500         | 1350-1340                      | 1314-1305         | 1201-1191                      | 1234-1226         | 1140                         | 1090              | 1060                         | 1035              | 999-850  | 999-850           | 800-625                       | 800-625          | 800-625  | 800-625          |                  |                  |                  |                  |
|         | -                                       | -                 | -                             | -                 | 16010 <sub>y</sub>                      | 1505 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1365 <sub>o</sub> | 1250 <sub>y</sub>              | 1200 <sub>o</sub> | 1090 <sub>o</sub>            | 1060 <sub>o</sub> | 1015 <sub>o</sub>            | 930 <sub>z</sub>  | 905 <sub>z</sub>   | 770 <sub>o</sub>  | 705 <sub>y</sub>              | 650 <sub>o</sub> | 770 <sub>o</sub>                                       | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |                  |                  |
| 3,5-di- | 1100 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>y</sub>                       | 1505 <sub>o</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1365 <sub>y</sub> | 1250 <sub>y</sub>              | 1190 <sub>o</sub> | 1120 <sub>o</sub>            | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1035 <sub>o</sub> | 930 <sub>z</sub>   | 840 <sub>z</sub>  | 770 <sub>o</sub>              | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub>                                       | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | 1100 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>o</sub>                       | 1505 <sub>o</sub> | 1455 <sub>o</sub>              | 1365 <sub>o</sub> | 1250 <sub>y</sub>              | 1200 <sub>z</sub> | 1150 <sub>z</sub>            | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1030 <sub>o</sub> | 930 <sub>z</sub>   | 840 <sub>z</sub>  | 770 <sub>o</sub>              | 705 <sub>o</sub> | 650 <sub>o</sub>                                       | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>o</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | -                                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>o</sub>                       | 1505 <sub>o</sub> | 1455 <sub>o</sub>              | 1365 <sub>o</sub> | 1250 <sub>y</sub>              | 1200 <sub>z</sub> | 1020 <sub>z</sub>            | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1030 <sub>o</sub> | 930 <sub>z</sub>   | 905 <sub>z</sub>  | 840 <sub>o</sub>              | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>o</sub>                                       | 650 <sub>o</sub> | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>o</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |
| 3,5-di- | -                                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>o</sub>                       | 1520 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1270 <sub>o</sub> | 1240 <sub>y</sub>              | 1195 <sub>o</sub> | 1170 <sub>o</sub>            | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1030 <sub>o</sub> | 930 <sub>z</sub>   | 825 <sub>z</sub>  | 770 <sub>o</sub>              | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub>                                       | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | 1100 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>o</sub>                       | 1520 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1370 <sub>o</sub> | 1240 <sub>y</sub>              | 1195 <sub>o</sub> | 1170 <sub>o</sub>            | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1030 <sub>o</sub> | 900 <sub>z</sub>   | 860 <sub>z</sub>  | 840 <sub>z</sub>              | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub>                                       | 650 <sub>o</sub> | 770 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |
| 3,5-di- | 1100 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1605 <sub>o</sub>                       | 1520              | 1500                           | 1450              | 1410 <sub>o</sub>              | 1360 <sub>o</sub> | 1245 <sub>y</sub>            | 1200 <sub>o</sub> | 1180 <sub>o</sub>            | 1080 <sub>o</sub> | 1055 <sub>o</sub>  | 1030 <sub>o</sub> | 935 <sub>z</sub>              | 840 <sub>o</sub> | 780 <sub>o</sub>                                       | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> | 780 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |
| 3,5-di- | 1095 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>y</sub>                       | 1525 <sub>y</sub> | 1450 <sub>y</sub>              | 1365 <sub>o</sub> | 1240 <sub>y</sub>              | 1190 <sub>z</sub> | 1160 <sub>z</sub>            | 1080 <sub>o</sub> | 1050 <sub>z</sub>            | 1030 <sub>o</sub> | 925 <sub>z</sub>   | 825 <sub>z</sub>  | 775 <sub>o</sub>              | 700 <sub>y</sub> | 645 <sub>o</sub>                                       | 775 <sub>o</sub> | 700 <sub>y</sub> | 645 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | 1100 <sub>z</sub>                       | 1965 <sub>z</sub> | -                             | -                 | 1600 <sub>y</sub>                       | 1535 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1370 <sub>y</sub> | 1260 <sub>y</sub>              | 1200 <sub>y</sub> | 1085 <sub>o</sub>            | 1060 <sub>y</sub> | 1035 <sub>y</sub>            | 910 <sub>z</sub>  | 895 <sub>z</sub>   | 840 <sub>z</sub>  | 785 <sub>o</sub>              | 810 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub>                                       | 785 <sub>o</sub> | 810 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | -                                       | 1970 <sub>z</sub> | -                             | -                 | 1610 <sub>y</sub>                       | 1530 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1420              | 1370 <sub>y</sub>              | 1260 <sub>y</sub> | 1200 <sub>y</sub>            | 1100 <sub>o</sub> | 1060 <sub>y</sub>            | 1035 <sub>y</sub> | 930 <sub>z</sub>   | 910 <sub>z</sub>  | 850 <sub>y</sub>              | 780 <sub>o</sub> | 750 <sub>y</sub>                                       | 650 <sub>o</sub> | 780 <sub>o</sub> | 750 <sub>y</sub> | 650 <sub>o</sub> |                  |
| 3,5-di- | 3120 <sub>z</sub>                       | 1970 <sub>z</sub> | 1690 <sub>y</sub>             | 1620 <sub>y</sub> | 1590 <sub>y</sub>                       | 1530 <sub>y</sub> | 1416                           | 1420 <sub>y</sub> | 1300 <sub>y</sub>              | 1245 <sub>y</sub> | 1190 <sub>y</sub>            | 1175 <sub>y</sub> | 1100 <sub>o</sub>            | 1070 <sub>y</sub> | 1035 <sub>y</sub>  | 940 <sub>z</sub>  | 915 <sub>z</sub>              | 845 <sub>o</sub> | 780 <sub>o</sub>                                       | 705 <sub>y</sub> | 670 <sub>y</sub> | 780 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 670 <sub>y</sub> |
| 3,5-di- | 3110 <sub>z</sub>                       | -                 | -                             | -                 | 1615 <sub>y</sub>                       | 1520 <sub>y</sub> | 1455 <sub>y</sub>              | 1320 <sub>o</sub> | 1260 <sub>y</sub>              | 1185 <sub>o</sub> | 1140 <sub>o</sub>            | 1085 <sub>y</sub> | 1040 <sub>y</sub>            | 980 <sub>z</sub>  | 935 <sub>z</sub>   | 900 <sub>z</sub>  | 770 <sub>o</sub>              | 710 <sub>y</sub> | 770 <sub>o</sub>                                       | 710 <sub>y</sub> | 770 <sub>o</sub> | 710 <sub>y</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | 3110 <sub>z</sub>                       | 1700 <sub>y</sub> | 1620 <sub>y</sub>             | 1530 <sub>y</sub> | 1440 <sub>y</sub>                       | 1320 <sub>y</sub> | 1305 <sub>y</sub>              | 1250 <sub>y</sub> | 1180 <sub>y</sub>              | 1090 <sub>o</sub> | 1060 <sub>o</sub>            | 1030 <sub>y</sub> | 940 <sub>z</sub>             | 870 <sub>z</sub>  | 840 <sub>z</sub>   | 780 <sub>o</sub>  | 705 <sub>y</sub>              | 780 <sub>o</sub> | 780 <sub>o</sub>                                       | 705 <sub>y</sub> | 780 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | -                                       | -                 | -                             | -                 | 1620 <sub>z</sub>                       | 1050 <sub>o</sub> | 1450 <sub>z</sub>              | 1355              | 1325 <sub>z</sub>              | -                 | 1220 <sub>z</sub>            | 1150 <sub>z</sub> | 1025 <sub>z</sub>            | 1010 <sub>z</sub> | -  | -                 | 780 <sub>o</sub>              | 705 <sub>o</sub> | 660 <sub>o</sub>                                       | 780 <sub>o</sub> | 705 <sub>o</sub> | 660 <sub>o</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | -                                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>z</sub>                       | 1545 <sub>y</sub> | 1455 <sub>z</sub>              | 1360 <sub>y</sub> | 1240 <sub>o</sub>              | 1200 <sub>z</sub> | 1090 <sub>o</sub>            | 1060 <sub>z</sub> | 1030 <sub>o</sub>            | 825 <sub>o</sub>  | -  | -                 | 780 <sub>o</sub>              | 750 <sub>y</sub> | 705 <sub>y</sub>                                       | 780 <sub>o</sub> | 750 <sub>y</sub> | 705 <sub>y</sub> |                  |                  |
| 3,5-di- | -                                       | -                 | -                             | -                 | 1610 <sub>y</sub>                       | 1530 <sub>y</sub> | 1455 <sub>o</sub>              | 1350 <sub>y</sub> | 1240 <sub>y</sub>              | 1180 <sub>o</sub> | 1125 <sub>y</sub>            | 1090 <sub>z</sub> | 1055 <sub>z</sub>            | 1030 <sub>z</sub> | 940 <sub>z</sub>   | 860 <sub>y</sub>  | 765 <sub>o</sub>              | 705 <sub>y</sub> | 645 <sub>o</sub>                                       | 765 <sub>o</sub> | 705 <sub>y</sub> | 645 <sub>o</sub> |                  |                  |

el : 2

İbstitüefenil- 3,5- Difenilformazanların Önemli UV-  
örünür Bölge Pik Maksimumları (nm)

| Formazanın Adı                          | $\lambda_{max}$<br>(nm) 1 | $\lambda_{max}$<br>(nm) 2 | $\lambda_{max}$<br>(nm) 3 | $\lambda_{max}$<br>(nm) 4 |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| T,F,F,                                  | 482                       | 290                       | 230                       | 215                       |
| tolil)-3,5- difenil<br>ormazan          | 489                       | 300                       | 264                       | 215                       |
| -tolil)-3,5 difenil<br>ormazan          | 488                       | 300                       | 271                       | 215                       |
| -tolil)- 3,5 difenil<br>formazan        | 487                       | 300                       | 266                       | 213                       |
| -Bromfenil)- 3,5 difenil<br>ormazan     | 487                       | 298                       | 232                       | 215                       |
| -Bromfenil)- 3,5 difenil<br>ormazan     | 487                       | 298                       | 276                       | 215                       |
| -Bromfenil)- 3,5 difenil<br>ormazan     | 489                       | 300                       | 230                       | 215                       |
| -Klorfenil)- 3,5 difenil<br>ormazan     | 486                       | 295                       | 230                       | 215                       |
| n-Klorfenil)- 3,5 difenil<br>formazan   | 486                       | 295                       | 271                       | 215                       |
| p-Klorfenil)- 3,5 difenil<br>formazan   | 489                       | 300                       | 232                       | 215                       |
| o-karboksifenil)-3,5<br>difenilformazan | 478                       | 288                       | -                         | 215                       |
| m-karboksifenil)-3,5<br>difenilformazan | 480                       | 295                       | 232                       | -                         |
| p-karboksifenil)- 3,5<br>ifenilformazan | 481                       | 300                       | 230                       | 215                       |
| -Nitrofenil)-3,5<br>ifenilformazan      | 487                       | 295                       | 230                       | -                         |
| .nitrofenil)- 3,5<br>fenilformazan      | 478                       | 299                       | 254                       | 220                       |
| -Nitrofenil)-3,5<br>ifenilformazan      | 480                       | 292                       | 256                       | 217                       |



:3 l-(o,m,p- Süstitüefenil)- 3,5-difenilformazan-  
ların UV- Görünür Bölge  $\lambda_{max_1}$ ,  $\lambda_{max_2}$  ve Kaymaları

| mazanın Adı                          | $\lambda_{max_1}$<br>nm | $\Delta \lambda_{max_1}$<br>nm | $\lambda_{max_2}$<br>nm | $\Delta \lambda_{max_2}$<br>nm |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| ,F,                                  | 482                     |                                | 290                     |                                |
| olil)-3,5 difenilformazan            | 489                     | 7                              | 300                     | 10                             |
| tolil)-3,5 difenilformazan           | 488                     | 6                              | 300                     | 10                             |
| tolil)- 3,5 difenilformazan          | 487                     | 5                              | 300                     | 10                             |
| bromfenil)- 3,5 difenil<br>mazan     | 487                     | 5                              | 298                     | 8                              |
| Bromfenil)-3,5 difenil<br>mazan      | 487                     | 5                              | 298                     | 8                              |
| romfenil)- 3,5 difenil<br>mazan      | 489                     | 7                              | 300                     | 10                             |
| klorfenil)- 3,5 difenil<br>mazan     | 486                     | 4                              | 295                     | 5                              |
| klorfenil)- 3,5 difenil<br>mazan     | 486                     | 4                              | 295                     | 5                              |
| klorfenil)- 3,5 difenil<br>mazan     | 489                     | 7                              | 300                     | 10                             |
| karboksifenil)- 3,5 difenil<br>mazan | 478                     | -4                             | 288                     | -2                             |
| karboksifenil)- 3,5 difenil<br>mazan | 480                     | -2                             | 295                     | 5                              |
| karboksifenil)- 3,5 difenil<br>mazan | 481                     | -1                             | 300                     | 10                             |
| nitrofenil)- 3,5 difenil<br>mazan    | 487                     | 5                              | 295                     | 5                              |
| nitrofenil)- 3,5 difenil<br>mazan    | 478                     | -4                             | 299                     | 9                              |
| -nitrofenil)- 3,5 difenil<br>mazan   | 480                     | -2                             | 292                     | 2                              |

el 4: 1-(o,m,p- süstitüefenil)- 3,5- difenilformazanların  
UV- görünür Bölge absorpsiyon  $\lambda$  maximumları (ve  $\sigma$  sabiti)

| ik No. | Süstitüent        | Süstitüent Sabiti ( $\sigma$ ) | $\lambda$ max <sub>1</sub> (nm) |
|--------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|        | -H                |                                | 482                             |
|        | p-CH <sub>3</sub> | -0,17                          | 487                             |
|        | p-Br              | +0,23                          | 489                             |
|        | p-Cl              | + 0,22                         | 489                             |
|        | p-C OH            | + 0,45                         | 481                             |
|        | p-NO <sub>2</sub> | + 0,78                         | 480                             |
|        | m-CH <sub>3</sub> | - 0,07                         | 488                             |
|        | m-Br              | + 0,39                         | 487                             |
|        | m-Cl              | + 0,373                        | 486                             |
|        | m-COOH            | + 0,37                         | 480                             |
|        | m-NO <sub>2</sub> | + 0,71                         | 478                             |
|        | o-CH <sub>3</sub> | -                              | 489                             |
|        | o-Br              | -                              | 487                             |
|        | o-Cl              | -                              | 486                             |
|        | o-COOH            | -                              | 478                             |
|        | o-NO <sub>2</sub> | -                              | 487                             |