

**BAZI MONOAZO BİLEŞİKLERİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE ASİTLİK
SABİTLERİNİN HESAPLANMASI**

**Emine Çiğdem SEV LEKESİZ
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ekim – 2004**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI MONOAZO BİLEŞİKLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE ASİTLİK SABİTLERİNİN HESAPLANMASI

Emine Çiğdem SEV LEKESİZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

2004, 109 sayfa

Bu çalışmada 6 adet mono azo boyarmaddesinin tüm asitlik ve bazlık skalada (%1-%98 H₂SO₄, pH=1-14 ve 1N-10N NaOH bölgeleri) proton alma ve verme davranışları UV-VİS spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelendi.

Hesaplamalar sonucu 4A molekülünün iki pK_a değeri (proton alma), diğer moleküllerin herbirinde (1A, 1B, 2A, 2B, ve 3A) dört pK_a (iki proton alma ve iki proton verme) değeri saptandı.

Anahtar Kelimeler: o-süstitue anilin, benzen-1,3-diol, monoazo boyarmadde, pK_a, asitlik sabiti

ABSTRACT**Master of Science Thesis****Calculation of Acidity Constants of Some Monoazo Compounds by Using Spectrofotometric Technique****Emine ıgdem SEV LEKESİZ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Department****Supervisor: Asst. Prof. Dr. Halil BERBER****2004, 109 pages**

In this study, in all acidic and basic scala (%1-%98 H₂SO₄, pH=1-14 and 1N-10N NaOH regions) getting proton and giving proton behaviors of six dyestuffs of monoazo molecules (pK_a) were analysed by using UV-VIS spektrofotometric technique.

In the result of calculations, two pK_a value (proton-pain) for 4A molecule and four pK_a values (two proton-pains and two proton-less) for other molecules (1A, 1B, 2A, 2B and 3A) were determined.

Keywords: o-substituted aniline, benzene 1-3 diol, dyes of monoazo, pK_a, acidity constant

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında bana yol gösteren, beni yönlendiren ve bana karşı her zaman anlayışlı davranan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER'e teşekkür ederim.

Bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a ve tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma esnasında bana karşı her zaman özverili, anlayışlı davranan ve destek olan aileme ve eşim Tolga Altuğ LEKESİZ'e; arkadaşlarım Arş. Gör. Emel ERMİŞ, Arş.Gör. Yasemin SÜZEN ve Kimya Bölümü asistanlarına çok teşekkür ederim.

Emine Çiğdem SEV LEKESİZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç.....	4
2. AZO BOYARMADELERİ.....	5
2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	5
3. DİAZOLAMA VE AZO KENETLENME REAKSİYONLAR.....	8
3.1. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları.....	8
3.2. Azo Kenetlenme Reaksiyonları.....	9
4. MADDELERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI.....	12
4.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları.....	12
4.2. Asitlik Dengesi.....	12
4.3. Asitlik Fonksiyonları.....	16
4.4. H ₊ Fonksiyonu.....	19
4.4.1. Asitlik Fonksiyonunun Ölçümü.....	20
4.4.2. Bazların Sulu Çözeltileri İçin H ₊ Fonksiyonu.....	21
4.5. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları.....	22
4.6. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler.....	23

4.6.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrik Yöntem.....	23
4.6.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi.....	31
4.6.3. Çözünürlük ölçülmesi.....	31
4.6.4. Raman ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopik Yöntemi.....	32
4.6.5. Diğer Yöntemler.....	32
5. DENEYSEL KISIM.....	33
5.1. Materyal.....	33
5.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	33
5.1.2. Aletler ve Analizler.....	33
5.2. Proton Alma-Verme Davranışları İncelenen Monoazo Bileşikleri.....	34
5.3. pH Bölgesindeki Çalışma Yöntemi.....	35
5.4. %H ₂ SO ₄ Bölgesindeki Çalışma Yöntemi.....	39
5.5. NaOH Bölgesindeki Çalışma Yöntemi.....	40
6. SONUÇ	40
6.1. Monoazo Bileşiklerinin Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması.....	40
6.1.1. Proton Alma Asitlik Sabitleri.....	40
6.1.2. Proton Verme Asitlik Sabitleri.....	42
6.2. 1A Monoazo Bileşiğinin 431 nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları. 44	
6.2.1. 1A Bileşiği 1. Proton Alma.....	46
6.2.2. 1A Bileşiği 2. Proton Alma.....	48
6.2.3. 1A Bileşiği 1. Proton Verme.....	50
6.2.4. 1A Bileşiği 2. Proton Verme.....	52
6.3. 1B Monoazo Bileşiğinin Proton Alma ve Verme Davranışları.....	54
6.3.1. 1B Bileşiği 1. Proton Alma.....	56
6.3.2. 1B Bileşiği 2. Proton Alma.....	58
6.3.3. 1B Bileşiği 1. Proton Verme.....	60
6.3.4. 1B Bileşiği 2. Proton Verme.....	62

6.4. 2A Monoazo Bileşiminin Proton Alma ve Verme Davranışları.....	65
6.4.1. 2A Bileşimi 1. Proton Alma.....	67
6.4.2. 2A Bileşimi 2. Proton Alma.....	69
6.4.3. 2A Bileşimi 1. Proton Verme.....	71
6.4.4. 2A Bileşimi 2. Proton Verme.....	73
6.5. 2B Monoazo Bileşiminin Proton Alma ve Verme Davranışları.....	75
6.5.1. 2B Bileşimi 1. Proton Alma.....	77
6.5.2. 2B Bileşimi 2. Proton Alma.....	79
6.5.3. 2B Bileşimi 1. Proton Verme.....	81
6.5.4. 2B Bileşimi 2. Proton Verme.....	83
6.6. 3A Monoazo Bileşiklerinin Proton Alma ve Verme Davranışları.....	86
6.6.1. 3A Bileşimi 1. Proton Alma.....	88
6.6.2. 3A Bileşimi 2. Proton Alma.....	90
6.6.3. 3A Bileşimi 1. Proton Verme.....	92
6.6.4. 3A Bileşimi 2. Proton Verme.....	95
6.7. 4A Monoazo Bileşiminin Proton Alma ve Verme Davranışları.....	97
6.7.1. 4A Bileşimi 1. Proton Alma.....	99
6.7.2. 4A Bileşimi 2. Proton Alma.....	101
7. TARTIŞMA.....	103
7.1. 1A Molekülü.....	103
7.2. 1B Molekülü.....	103
7.3. 2A Molekülü.....	104
7.4. 2B Molekülü.....	104
7.5. 3A Molekülü.....	104
7.6. 4A Molekülü.....	105
KAYNAKLAR.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Azobenzenin konjuge asiti.....	5
2.2. 4-diaminoazobenzenin konjuge asidleri ve pKa değerleri.....	5
2.3. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri.....	6
2.4. Naftalin Orange I ve Naftalin Orange.....	7
3.1. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon.....	8
3.2. Diazolama reaksiyon mekanizması.....	9
3.3. Azo kenetlenme reaksiyonu.....	10
3.4. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu.....	10
3.5. Aminyum tuzu oluşumu.....	11
3.6. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu.....	11
4.1. $H_x - H_o$ Grafiği.....	25
4.2. Işığın Maddeden Geçişi.....	26
5.1. Örnek Spektrum.....	35
5.2. Örnek “S” Grafiği.....	36
5.3. Örnek $\log I - pH (H_o)$ Grafiği.....	37
6.1. 1A (431nm) Tüm Spektrumlar.....	44
6.2. 1A Monoazo Bileşiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	45
6.3. 1A (431nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	46
6.4. 1A(431nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	47
6.5. 1A(431nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH-\log I$ Grafiği.....	47
6.6. 1A (431nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	48
6.7. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_o-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	49
6.8. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_o-\log I$ Grafiği.....	49
6.9. 1A (431nm)-1. Proton Verme UV Spektrumu.....	50
6.10. 1A(431nm) Maddesinin 1. Proton Verme $pH-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	51
6.11. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Alma $pH-\log I$ Grafiği.....	51
6.12. 1A (431nm)-2. Proton Verme UV Spektrumu.....	52

6.13. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_{-}\epsilon_{max}$ Grafiği.....	53
6.14. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_{-}\log I$ Grafiği.....	53
6.15. 1B (430nm) Tüm Spektrumlar.....	54
6.16. 1B Monoazo Bileşiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	55
6.17. 1B (430nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	56
6.18. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH-H_0-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	57
6.19. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma $H_0-\log I$ Grafiği.....	57
6.20. 1A (431nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	58
6.21. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_0-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	59
6.22. 1B(430nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_0-\log I$ Grafiği.....	59
6.23. 1B (431nm)-1. Proton Verme UV Spektrumu.....	60
6.24. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme $pH -\epsilon_{max}$ Grafiği.....	61
6.25. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme $pH-\log I$ Grafiği.....	61
6.26. 1B (431nm)-2. Proton Verme UV Spektrumları.....	62
6.27. 1B (430nm) Maddesinin 2: Proton Verme $H_{-}\epsilon_{max}$ Grafiği.....	64
6.28. 1B(430nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_{-}\log I$ Grafiği.....	64
6.29. 2A (326,5nm) Tüm Spektrumlar.....	65
6.30. 2A Monoazo Bileşiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	66
6.31. 2A (326,5nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	67
6.32. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma $H_0-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	68
6.33. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma $H_0-\log I$ Grafiği.....	68
6.34. 2A (326,5nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	69
6.35. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_0-\epsilon(max)$ Grafiği.....	70
6.36. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_0-\log I$ Grafiği.....	70
6.37. 2A (326,5nm)-1. Proton Verme UV Spektrumu.....	71
6.38. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme $pH-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	72
6.39. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme $pH-\log I$ Grafiği.....	72
6.40. 2A (326,5nm)-2. Proton Verme UV Spektrumu.....	73

6.41. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 - ϵ_{max} Grafiği.....	74
6.42. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 -log I Grafiği.....	74
6.43. 2B (442nm) Tüm Spektrumlar.....	75
6.44. 2B Monoazo Bileğiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	76
6.45. 2B (442nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	77
6.46. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği.....	78
6.47. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-log I Grafiği.....	78
6.48. 2B (442nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	79
6.49. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği.....	80
6.50. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 -log I Grafiği.....	80
6.51. 2B (326,5nm)-1. Proton Verme UV Spektrumu.....	81
6.52. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH- ϵ_{max} Grafiği.....	82
6.53. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-log I Grafiği.....	82
6.54. 2B (442nm)-2. Proton Verme UV Spektrumu.....	83
6.55. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-log I Grafiği.....	84
6.56. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 -log I Grafiği.....	85
6.57. 3A (432,5nm) Tüm Spektrumlar.....	86
6.58. 3A Monoazo Bileğiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	87
6.59. 3A (432,5nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	88
6.60. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH- ϵ_{max} Grafiği.....	89
6.61. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-log I Grafiği.....	89
6.62. 3A (432,5nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	90
6.63. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği.....	91
6.64. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 -log I Grafiği.....	91
6.65. 3A (432,5nm)-1. Proton Verme UV Spektrumu.....	92
6.66. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} Grafiği.....	93
6.67. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, log I Grafiği.....	94
6.68. 3A (432,5nm)-2. Proton Verme UV Spektrumu.....	95

6.69. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_{-}\epsilon_{max}$ Grafiği.....	96
6.70. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_{-}\log I$ Grafiği.....	97
6.71. 4A (403nm) Tüm Spektrumlar.....	98
6.72. 4A Monoazo Bileğiğinin Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği.....	99
6.73. 4A (403nm)-1. Proton Alma UV Spektrumu.....	100
6.74. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH-\epsilon_{max}$ Grafiği.....	100
6.75. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma $H_{-}\log I$ Grafiği.....	101
6.76. 4A (403nm)-2. Proton Alma UV Spektrumu.....	102
6.77. 4A (403nm) Maddesinin 2. Proton Alma $H_{-}\epsilon_{max}$ Grafiği.....	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Hammett Asitlik Fonksiyonlarının Yaklaşık Değerleri.....	19
4.2. Bazların Sulu Çözeltilerdeki Fonksiyonları.....	21
6.1. Mono Azo Boyarmaddelerinin Birinci. Proton Alma Asitlik Sabitleri (pK_{a1}).....	41
6.2. Mono Azo Boyarmaddelerinin İkinci. Proton Alma Asitlik Sabitleri (pK_{a2}).....	41
6.3. Mono Azo Boyarmaddelerinin Birinci Proton Verme Asitlik Sabitleri (pK_{a3}).....	43
6.4. Mono Azo Boyarmaddelerinin İkinci Proton Verme Asitlik Sabitleri (pK_{a4}).....	43
6.5. 1A(431nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH-H_0$, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.	46
6.6. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 (pH), ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	48
6.7. 1A(431nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değeri.....	50
6.8. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	52
6.9. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	56
6.10. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve.logI Değerleri.....	58
6.11. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	60
6.12. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Verme $pH-H_0$, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.	63
6.13. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	67
6.14. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	69
6.15. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri...	71
6.16. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri...	73
6.17. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	77
6.18. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	79
6.19. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerler	81
6.20. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri.....	84

6.21. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri.....	88
6.22. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H ₀ , ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri.....	90
6.23. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri...	92
6.24. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri...	95
6.25. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri.....	99
3.26. 4A (403nm) Maddesinin 2. Proton Alma H ₋ , ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri.....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NLO	: Non-linear optik
MO	: Molekül orbital
c	: Derişim(konsantrasyon)
γ	: Aktiflik sabiti
a	: İyon aktivitesi
f	: Aktivite katsayısı
μm	: Mikrometre
ϵ	: Sönüm katsayısı
K_a	: Denge katsayısı
I_0	: Gelen ışımının şiddeti
I	: Absorpsiyon sonrası maddeden çıkan ışımının şiddeti
dn	: Işığın geçtiği yol üzerindeki absorbe edilen molekül sayısı
N	: 1cm^2 kesitli ışık demetinin geçtiği yoldaki molekül sayısı

1. GİRİŞ

19. yüzyılda boya üzerine yapılan araştırmaların en önemli sonucu anilin esaslı boyarmaddelerin bulunması olmuştur. İlk anilin boya, ünlü bir Alman kimyacı olan Prof. August Wilhelm Hoffmann'ın öğrencisi William Henry Perkin tarafından Londra'da, kimya okulunun laboratuvarında rastlantı sonucu keşfedilmiştir. İlk keşifleri izleyen yıllarda, boyarmaddelerin üretiminde gelişmeler yaşanmıştır. İngiltere'de Johann Peter Griess adlı bir Alman 1858'de diazonyum bileşiklerini keşfetmiştir. Bu maddenin işleminden geçirilmesi ile azo grubunu birbirine çift bağla bağlı iki azot atomunu içeren, yoğun renkli ikincil maddeler yapılabilmektedir. Bu buluşun ürünleri önceleri pek alınamadıysa da, 1870'lerde suda kolayca çözünen ve yüne karşı ilgisi yüksek olan azo boyarmaddelerin gelişmesi birden hız kazanmıştır[1].

Organik boyarmaddeler boyama metotlarına göre sınıflara ayrıldıkları gibi kimyasal yapılarına göre de sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmanın başında azo boyarmaddeleri gelir; zira azo boyarmaddeleri sayıları bakımından diğer bütün sınıflardaki boyarmaddelerin sayıları toplamına ulaşmaktadır. Azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır.

Azo bileşikleri, parlak renkli bileşiklerdir. Bunun sebebi; iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış olması ve bu nedenle konjugasyonun artması nedeniyle genellikle π elektronlarının delokalizasyonu artmasından dolayı ışığın absorpsiyonunun görünür bölgede meydana gelmesidir. Azo bileşikleri, parlak renkli bileşikler oldukları ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar[2].

İlk azo boyar maddeleri, Anilin Sarısı 1861'de Ch. Méne tarafından ve Bismark Kahverengisi 1863' de C. Martius tarafından üretilmiştir. İlk boyalar iki farklı basamakta diazolama ve azo eşlenme yoluyla üretilmiştir[3].

Azo boyaları doğal ve her lifli yapıyı renklendirmek ve geniş bir skalada non-tekstil sübstratları ve çözücülerini renklendirmek amacıyla keşfedilmiştir. Böyle boyaların büyük bir kısmı temel olarak azo kromoforuna sahip arilazonaftollerin türevleridir. Azo bileşikleri ticari olarak tercih edilen bin bileşik arasında en geniş boya grubunu oluşturur[4]. Genellikle, azo boyalarını suda

çözünebilir duruma getirebilmek için sülfonik ve karboksilik asit grupları bulunur[5].

Azo bileşikleri sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grupları ($—N=N—$) içeren yapılardır. Bu grupların sayısına bağlı olarak bileşikler mono-, di-, tri-, tetrakis- (v.b.) azo bileşikleri olarak adlandırılır[3].

Bazı renklendiricilerden, çeşitli polimerleşme reaksiyonları yoluyla fonksiyonel polimerler için monomer olarak yararlanılabileceğinden dolayı bifonksiyonel renklendiricilerin tasarlanması ve sentezlenmesi son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmektedir[6-7].

Azo polimerler çeşitli fotonik uygulamalarda mümkün olan kullanımlarından dolayı çok dikkat çekmektedir[8]. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir[9]. Azo bileşiklerden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanılır[10-11]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır[12-13].

Polimer sentezi, azo bileşiklerini önemli kılan uygulama alanlarından bir tanesidir. Aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi, birkaç araştırma alanında önemli derecede ilgi çekmektedir[13-14]. Yüksek konjuge azobenzen grupları etkili non-linear optik (NLO) kromoforlar olarak davranabilir. NLO azo polimerlerinin bir türü geçen on yılda keşfedilmiştir[13-15]. Heterosiklik temelli azo boyaları, sadece poliester tekstiller için boya olarak özellikle önemli değil, aynı zamanda onlardan fotodinamik terapi, laserler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi non-tekstil uygulamalarda da yararlanılması bakımından da önemlidir[16-17]. Yapılan bir çalışmada, diazo bileşeni olarak çeşitli sübstitüe 2-aminothiazol kullanılarak heterosiklik temelli bazı yeni monoazo boyalarının sentezleri ve bunların organik çözücülerdeki ve poliester üzerinde spektral karakteristiklerinin değerlendirilmesi tanımlanmıştır[18].

Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo ($—N=N—$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot

atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle grupta en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Azo bileşiklerinin özelliklerine ilave olarak metallerle kompleksleri de bulunmaktadır. Monoazo bileşiklerinin metal kompleksleri çoğunlukla protein ve poliamid liflerin boyanması için üç değerlikli krom ve kobalt kompleksleri olarak yararlıdır. Metal kompleks boyalar tekstillerin renklendirilmesine ek olarak, boyalarda, yazıcı ve elle yazmak için kullanılan mürekkeplerde ve tahtaların boyanmasında boya inceltici madde olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında da kullanılır[3].

Azo boyar maddelerinin tıp alanında da önemli kullanımları mevcuttur. Tıpta kullanımı olan önemli iki azo boyası Congo Red ve Evans Blue'dır. Evans Blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici bir yardımcı olarak kullanılırken, Congo Red karaciğer ve böbrekteki amyloid büyüklükleri saptamak için kullanılır[19].

Bazı yayınlarda azo bileşiklerinin sözü edilen bu yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğu ifade edilmektedir. Nispeten basit azobenzenlerin genetik toksikolojik değerlendirmeleri üzerine yapılmış bilimsel literatür çalışmasından 4-nitrozobenzen ve 3-metoksi-4-nitrozobenzen gibi hidrofobik (su sevmeyen) monoazobenzenlerin güçlü mutajenler olduğu bilinmektedir.[20]. Uluslararası Kanseri Enstitüsü tarafından yürütülen bir çalışmada, fareye ağızdan verilen azobenzenin kanserojen etki yarattığı belirtilmiştir[21]. Fareler üzerindeki belli başlı uygulamalarda farelerde karaciğer tümörlerinin gözlenmesi ve pek çok türde kanserojenik etkisinden dolayı, o-

aminoazotoluenin insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturduğu ifade edilmektedir[22].

1.1.Amaç

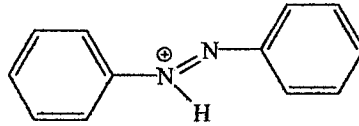
Yapılan deneysel çalışma; laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan 6 adet monoazo boyarmaddenin asitlik ve bazlık skalada (%1-%98 H₂SO₄, pH=1-14 ve 1N-10N NaOH) proton alma ve verme davranışlarının gözlenmesi esasına dayanmaktadır.Bu çalışmanın uluslararası literatüre ve çevresel, tekstil, kimyasal, tıbbi teknolojilere katkıda bulunacağı ngrlmştir.

2. AZO BOYARMADDELERİ

2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

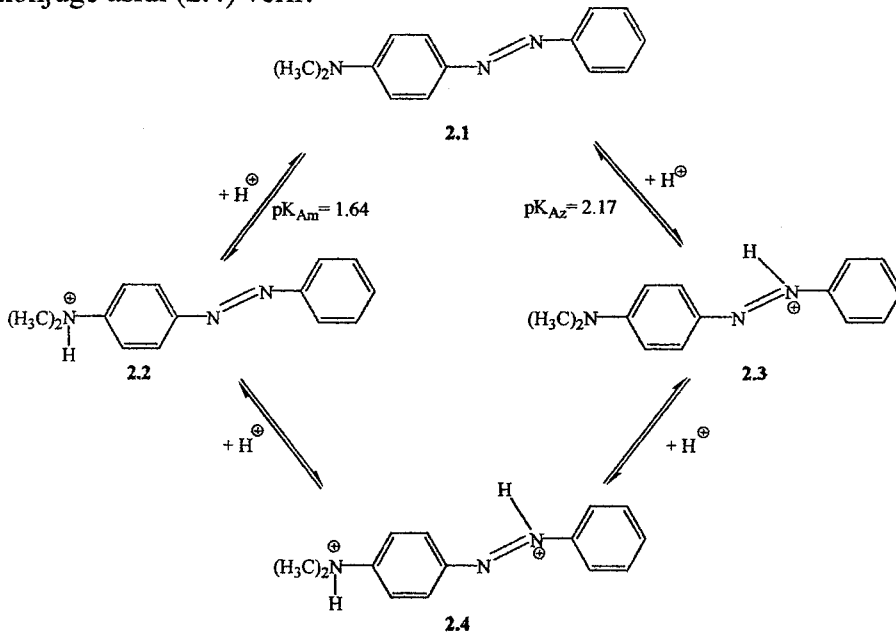
Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyaları için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanısıra indikatör olarak da sık kullanılırlar.

Azo kromoforundaki azotlardan birinin protonlanmasıyla Şekil 2.1'deki yapı oluşur. Bu konjuge asidin pK_a değeri $-2,93$ 'tür[23].



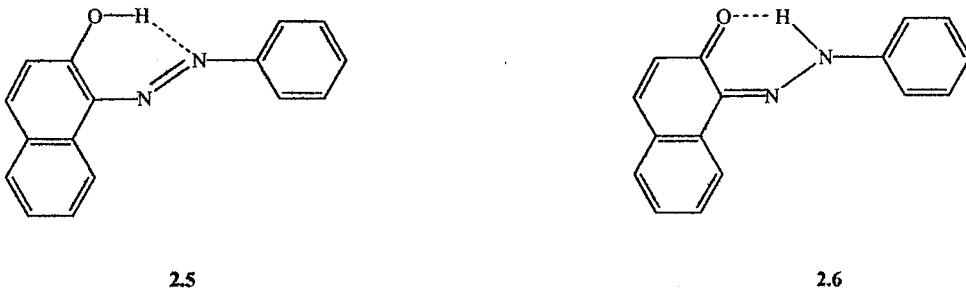
Şekil 2.1. Azobenzenin konjuge asidi

Aminoazobenzenlerin, azo gruplarındaki β -azotunun yanı sıra amino grupları da protonlanır. Şekil 2.2'de 4-dimetilaminoazobenzenin iki konjuge monoasidi (2.2 ve 2.3)'nin pK_a değerleri gösterilmektedir. Azo grubundaki azot amino grubundaki azottan daha baziktir[24]. 2.2 ve 2.3'ün ikinci protonasyonu aynı konjuge asidi (2.4) verir.



Şekil 2.2. 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pK_a değerleri

1883 yılında Liebermann tarafından 1-fenilazo-2-naftol (2.5)'ün hidroksil protonunun kararsız olduğu ve bir hidrazon (2.6) oluşturmak üzere azo köprüsünün bir azot atomuyla bağlanabildiği ileri sürülmüştür[23]. Bu durum Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Daha sonraki çalışmalarda o-hidroksiazobenzene bileşiklerinde her iki tautomerde molekül içi güçlü hidrojen bağlarının olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.3. 1-fenilazo-2-naftolün azo-hidrazon tautomerleri

T. Zincke ve H. Bindewald tarafından hem 1-naftol ile benzendiazonyum iyonunun kenetlenmesi hem de 1,4-naftokinon ile fenilhidrazin'in birleşmesi sonucu aynı ürünün elde edilmesi Liebermann'ın iddiasını destekleyen bir kanıt olmuştur[25].

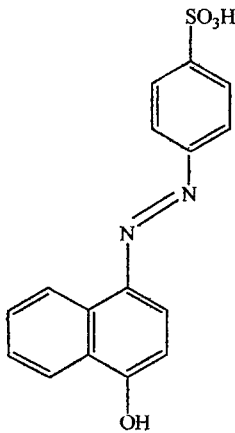
o-Hidroksiazobenzene bileşiklerindeki tautomerizm de önemli bir ayrıntıdır. Yapılan çalışmalarda, bir hidroksi grubu içeren diğer heteroaromatik kenetlenme bileşenlerinin azo kenetlenme ürünlerindeki azo/hidrazon dengesi araştırılmıştır[26]. Bu araştırmalar sonucunda 2 ve 4-hidroksiazobenzene dengesinin hidroksiazobenzene tautomeri lehine olduğu, ketohidrazonun nadiren bulunabildiği belirtilmiştir.

Tek bir tautomerin baskınlığı --N=N-- bağ uzunluğunun belirlenmesiyle gösterilebilir. Örneğin 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftilamin ve 1-(4'-nitrofenilazo)-2-naftol için --N=N-- bağ uzunlukları sırasıyla 127.9 pm ve 134.5 pm olarak bulunmuştur[27]. Hidroksiazobenzene ve ketohidrazon formları için MO (Moleküler

Orbital) hesaplamalar sırasıyla 126 pm ve 136 pm'dir, E-azobenzendeki N=N için deneysel bağ uzunluğu değeri 124.7 pm'dir.

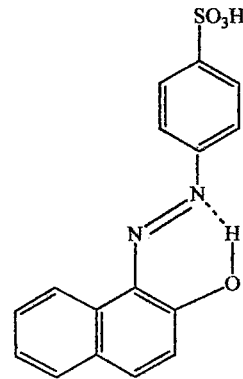
1,2- ve 1,4-fenilazonaftollerin 4-konumlarında elektron çekici sübstitüentlerin artmasıyla denge ketohidrazon yönüne kayar. Diğer taraftan, 4'-konumundaki bir elektron verici grup dengeyi hidroksiazo yönüne kaydırır. Azo grubu (—N=N—) elektron çekici bir grup davranışına sahipken, aksine amino grubu (—NH—) elektron verici özelliğe sahiptir. Bu yüzden elektron verici sübstitüent azo tautomerini kararlı kılar[28].

Bütün o-hidroksi ve o-amino bileşiklerindeki güçlü molekül içi hidrojen bağının varlığı, bunların p-izomerlerinden çok daha zayıf asitler olmalarına neden olur. Bu durum, hidroksi grubunun ayrışması istenmeyen renk değişimlerine yol açtığı için önemlidir. Şekil 2.4'de Naftalin Orange I (2.7) ve Naftalin Orange G (2.8) izomerik boyalarının pK_a değerleri belirtilmiştir.



pK₂= 8.2

2.7



pK₂= 11.4

2.8

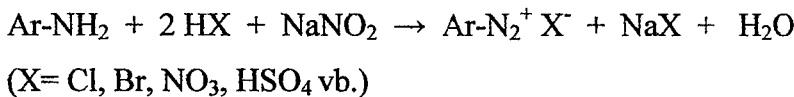
Şekil 2.4. Naftalin Orange I ve Naftalin Orange G

3. DİAZOLAMA VE AZO KENETLENME REAKSİYONLARI

3.1. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları

Birincil alifatik aminler ve birincil arilaminler nitrozasetle diazolama olarak bilinen reaksiyonu verirler. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler kararsız diazonyum tuzları olarak adlandırılırlar. Alifatik diazonyum tuzları çok daha kararsız oldukları için düşük sıcaklıklarda bile hemen bozunurlar. Arendiazonyum tuzları da çok kararlı olmamakla birlikte, alifatik diazonyum tuzlarına göre daha kararlıdır[2].

Bir aromatik birincil aminin diazolanması, pratik olarak bütün azo boyalarının üretildiği iki reaksiyon adımının ilkidir. Genellikle aminin sulu çözeltisi, mineral asit varlığında sodyum nitritin etkisiyle yaklaşık 0°C sıcaklıkta diazonyum iyonuna dönüştürülür. Şekil 3.1'deki genel reaksiyona göre mineral asidin en az iki eşdeğeri sorunsuz bir reaksiyon için yeterlidir[3].

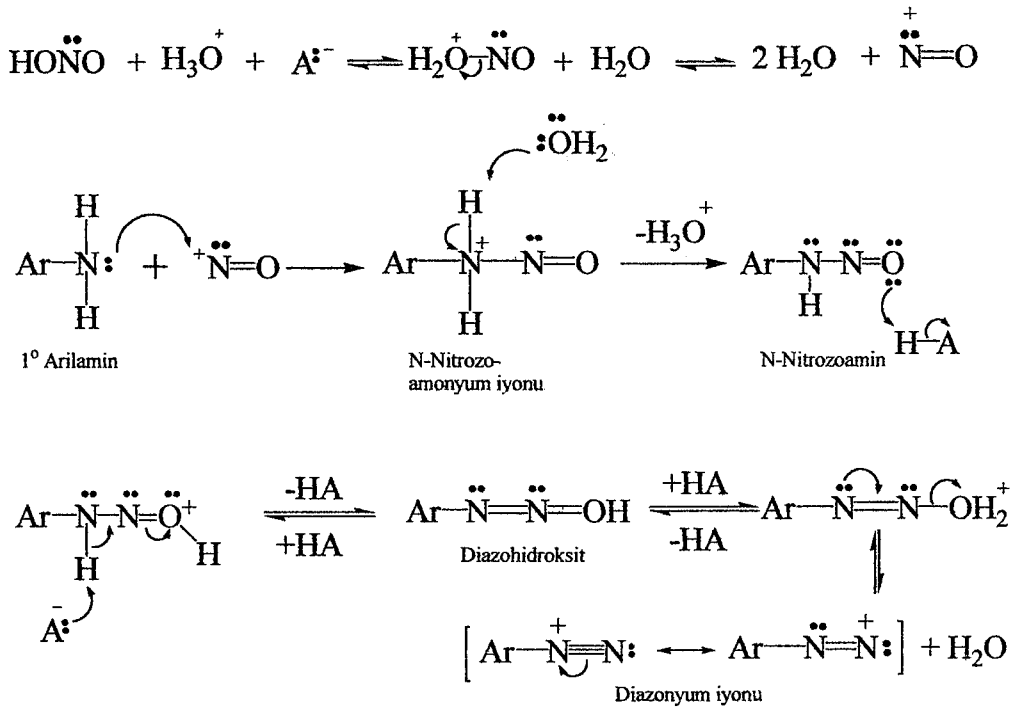


Şekil 3.1. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon

Aşırı derecede zayıf bazik aminlerle diazolama %90-96'lık H₂SO₄ ile gerçekleştirilir. Diazolama maddesi kolaylıkla oluşturulan nitrosil sülfürik asit (HSO₄NO)' dir. Ancak, 2,4-dinitro-6-halojenoanilinlerin diazolanmaları yüksek nitrosil sülfürik asit konsantrasyonlarında tehlikelidir ve patlayabilir[29].

Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır[30]. Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazolanmada temel basamaktır. Nitroz asit, güçlü bir asit etkisiyle nitrozonyum iyonlarına (NO⁺)' dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla reaksiyona girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamonyum iyonunu verir. Bu ara ürün de bir proton kaybeder ve N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol

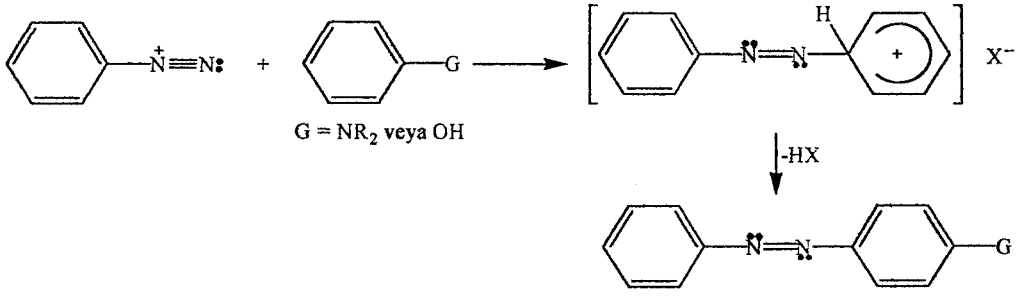
tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur[2]. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.2’de gösterilmiştir:



Şekil 3.2. Diazolama reaksiyon mekanizması

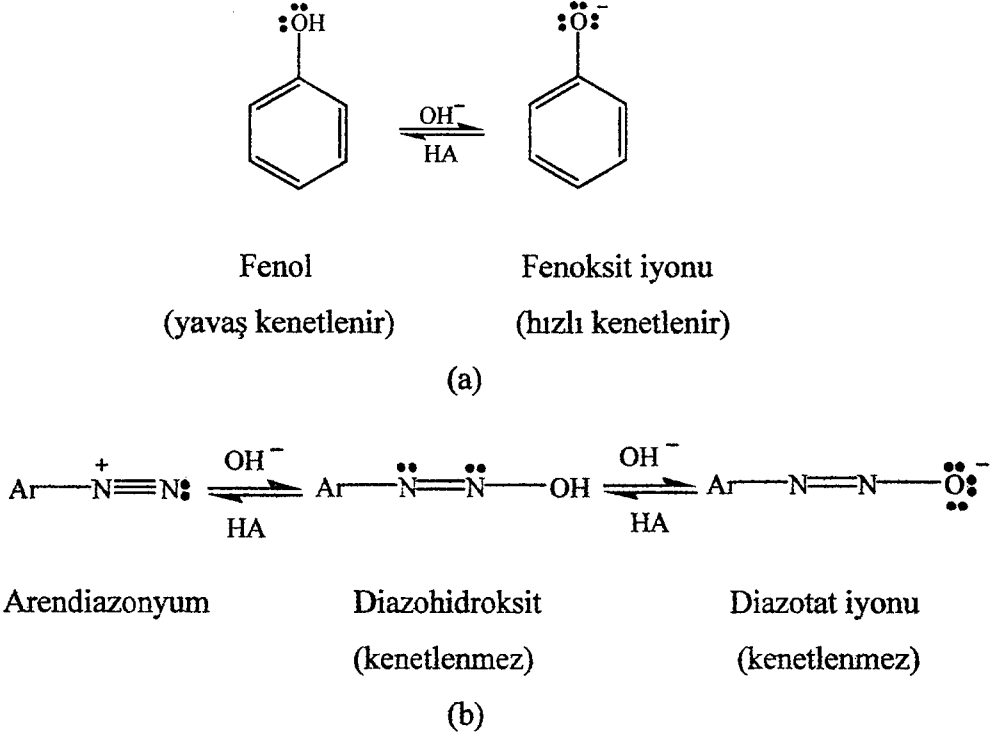
3.2. Azo Kenetlenme Reaksiyonları

Diazolama sırasında oluşan diazonyum iyonları nükleofilik bir sübstratın elektrofilik aromatik sübstitüsyonuyla azo bileşiklerinin oluşumuna neden olur. Diazonyum iyonları nispeten zayıf elektrofilik maddeler olduğu için yalnızca elektron verici sübstitüentleri (OH, NH₂, NHR, NR₂) taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyona girerler. Bu aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna çoğu kez diazo kenetlenme reaksiyonu adı verilir[3]. Genel bir azo kenetlenme reaksiyonu Şekil 3.3’de gösterilmiştir:



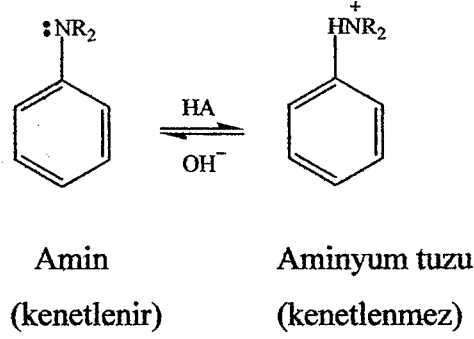
Şekil 3.3. Azo kenetlenme reaksiyonu

Fenoksit iyonu elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında fenolün kendisinden daha etkindir. Arendiazonyum kationları ile fenoller arasındaki kenetlenme reaksiyonları en hızlı hafif bazik çözeltilerde gerçekleşir. Bazik ortamda fenolün büyük bir kısmı fenoksit iyonu, ArO^- , halinde bulunur. Eğer çözelti çok bazik olursa ($pH > 10$) olursa, arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazotat iyonuna dönüşür[2]. Bu durum Şekil 3.4'de gösterilmiştir:



Şekil 3.4. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu

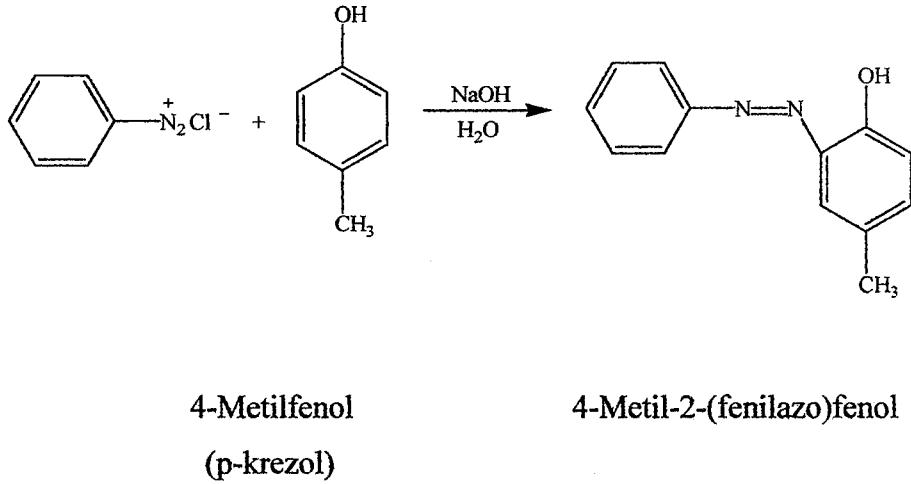
Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler hafif asidik (pH = 5-7) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan aminyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır: (Şekil 3.5)



Şekil 3.5. Aminyum tuzu oluşumu

Eğer çözeltilinin pH'sı 5'ten küçük olursa aminin kenetlenme hızı daha yavaştır.

Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme para konumu açıksa, hemen tümüyle para konumunda meydana gelir. Şekil 3.6'de gösterildiği gibi Para konumu kapalıysa kenetlenme orto konumunda gerçekleşir[2].



Şekil 3.6. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu

4. MADDELERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI

4.1. Asitlik ve bazlık tanımları

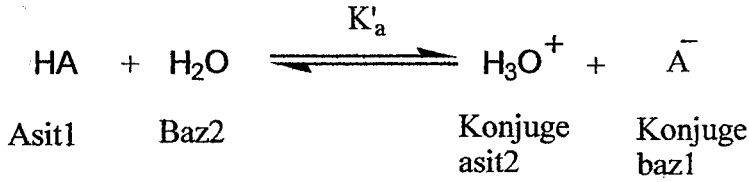
İlk asitlik ve bazlık tanımı Arrhenius tarafından yapılmıştır. Tanıma göre proton veren maddeler asit, hidroksit veren maddeler bazdır. Tanım asit molekülünün kesinlikle proton taşıdığını, baz molekülünün ise kesinlikle hidroksit taşıdığını belirtmektedir (asitler; HCl, HNO₃, H₃PO₄, v.b., bazlar; Ca(OH)₂, NaOH, Al(OH)₃, v.b.). Ancak yapısında proton veya hidroksit taşımayan başka maddeler asit veya baz özelliği gösterirler. Bu tanım yetersiz olduğu anlaşılmış ve diğer tanımlarla giderilmeye çalışılmıştır. 1923 yılında I. N. Brønsted ve T. M. Lowry, ikinci asitlik ve bazlık tanımı geliştirmişlerdir (Brønsted, 1923 and Lowry, 1923). Buna göre proton veren maddeler asit, alanlar ise bazdır. Bu tanıma Arrhenius'un tanımının hemen hemen aynıdır. Sadece biraz daha genişletilerek amonyak ve su gibi proton alabilen maddelerin davranışlarını açıklayabilmiştir.

Asitlik ve bazlığın en geniş tanımı G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Tanıma göre bir çift elektron veren maddeler baz, bir çift elektron alan maddeler ise asittir. Tanım kapsamına giren asitlere Lewis asidi, bazlara ise Lewis bazı denmiştir.

Aslında asitlik ve bazlığın göreceli bir özellik olduğu belirtilmelidir. Bir bileşik bir maddeye karşı asit, bir ikinci maddeye karşı baz görevi üstlenebilir. Lewis asitleri elektron alan maddeler oldukları için elektrofilye, Lewis bazları da elektron veren maddeler oldukları için nükleofilye olarak adlandırılmıştır.

4.2. Asitlik dengesi

Organik asit ve bazlar sulu ortamda bir denge içinde iyonlaşırlar. Dolayısı ile asitlik dengesi, oynak hidrojen içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışma yatkınlıkları olarak ifade edilirler. Buna göre monoprotik bir asit HA olarak ifade edilirse, bu asidin su içindeki iyonlarına ayrışmasına ilişkin denge sabiti K_a' asitliğin bir ölçüsü olacaktır.



$$K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zamanda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55.5M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşğin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti ile suyun derişimini içine alan bir sabittir.

$$K_a = K'_a \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Diğer taraftan organik bir asidin sudan başka bir çözücüde çözünmesi de göz önüne alınırsa, asitlik sabiti için aşağıdaki genel ifade daha uygun olacaktır.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+ \cdot \text{Çözücü}][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Bir aside ilişkin asitlik sabitinin (K_a) sayısal değeri ne denli büyükse, asitlik o denli fazladır. Bir asidin kuvveti pK_a ile de ifade edilebilir.

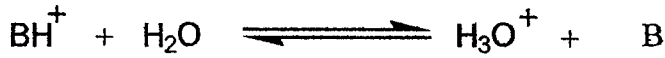
$$pK_a = -\log K_a$$

Pratik olması nedeni ile bir asitin kuvveti çoğu kez pK_a ile ifade edilir. Bir asite ilişkin pK_a 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o denli fazladır. Dolayısı ile bir asit için denge şu şekilde yazılır;

Asitlik için denge,

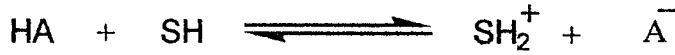


Bazın konjuge asiti için denge,



Bu iki dengeyi ortak bir şekilde yazabiliriz;

HA'yı asit, SH'ı ise çözücü olarak alırsak,



elde edilir.

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{SH_2^+}}{a_{HA}} \quad (4.1)$$

Burada a , aktiflik sabitidir ve eşiti $c \cdot \gamma$

c = konsantrasyon, γ = aktiflik katsayısı

$a = c \cdot \gamma$ eşitlikte yerine yazılırsa,

$$K_a = \frac{[A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}} \cdot a_{SH_2^+} \quad (4.2)$$

elde edilir.

$$\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \cdot a_{SH_2^+} = \underline{H}_X$$

alınırsa (4.1) denklığı

$$K_a = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot \underline{H}_X \quad (4.3)$$

denklığı elde edilir. \underline{H}_X bir asitlik fonksiyonudur.

Seyreltik çözeltilerde aktivlik sabiti bire eşit alınabilir. Eşitlik 4.2 tekrar yazılırsa,

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (4.4)$$

şekline gelir ($SH_2^+ = H^+$ alınmıştır). Eşitlik 4.4'ün logaritması alınarak düzenlenirse,

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (4.5)$$

eşitlik 4.5 elde edilir. Buradan pK_a 'nın çözücüye bağlı olmayıp, termodinamik bir sabit olduğu anlaşılmaktadır.

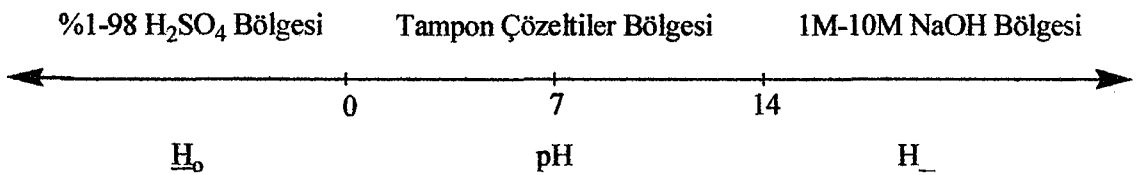
Böylece elde edilen pK_a değerleri maddelerin çeşitli pH'larda ne ölçüde iyonlaştıklarını hesaplamayı kolaylaştırır. İyonlaşma yüzdeleri ise aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[31].

$$\% \text{ İyonlaşma (asit)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(pK_a - \text{pH})} \cdot 100 \quad (4.6)$$

$$\% \text{ İyonlaşma (baz)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(\text{pH} - pK_a)} \cdot 100 \quad (4.7)$$

4.3. Asitlik fonksiyonları

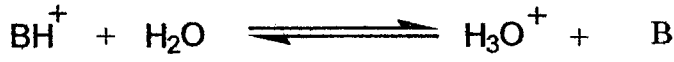
Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile ondört arasındadır. Örneğin; 0.1N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri birdir. Ancak daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Aynı durum baz çözeltileri için de geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H_o ve H_- fonksiyonlarıdır.



H_o Fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır[32]. Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin değişik asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir:

$$K_a = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot [H^+]$$

eşitliği (Eşitlik 4.3) zayıf bir baz olarak, $[BH^+]$ 'nin iyonlaşması için yazılıp düzenlenirse eşitlik 4.8 şu şekilde elde edilir.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

$$K_a = \frac{[B]}{[BH^+]} \cdot [H_3O^+]$$

eksi logaritması alınırsa,

$$-\log K_a = -\log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log [H^+]$$

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - pH$$

$$pH = pK_a$$

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \underline{H}_o \quad (4.8)$$

pK_a değeri bilinen p-nitroanilin artan asitliklerdeki protonlanması, yani $[BH^+]/[B]$ oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik bir diğer nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün pK_a değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan \underline{H}_o değerlerini veren çözeltilerde $[BH^+]/[B]$ oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgedeki asitlik fonksiyonu H_- değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır[33-34-35].

Asitlik fonksiyonlarını saptamak için yukarıda söz edilenlerden başka değişik yapıda daha bir çok indikatör kullanılmış, her indikatör serisi için farklı asitlik fonksiyonları elde edilmiştir. Triarilkarbinoller için H_R , tersiyer aromatik aminler için H_- , amidler için \underline{H}_A , indoller \underline{H}_I , asitlik fonksiyonları bilinmektedir[36-37-38].

Eşitlik 4.8'e göre $\log[BH^+]/[B]$ ile H_- arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. $[BH^+]=[B]$ olan noktada $pK_a = \underline{H}_o$ olacağından, herhangi bir maddenin pK_a 'sı hesaplanabilir.

Bu duruma uyan maddelere Hammett bazı adı verilir. Diğer asitlik fonksiyonları ile $[BH^+]/[B]$ grafiğinin eğimi birden küçük veya büyük olabilir. Yates, bütün diğer asitlik fonksiyonları ile \underline{H}_o arasında,

$$H_X = m \cdot \underline{H}_o \quad (4.9)$$

şeklinde bir ilişkinin bulunduğu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $\underline{H}_o = 0$ noktasından geçtiği saptanmıştır[39]. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar, $\log[BH^+]/[B]$ değerlerine karşı çizilen \underline{H}_o grafiğinde $\log[BH^+]/[B]=0$ değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, $\underline{H}_o^{1/2}$ ile gösterilir. Buna göre pK_a değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$pK_a = m \cdot \underline{H}_o^{1/2} \quad (4.10)$$

Çizelge 4.1. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri

% (w/w)H ₂ SO ₄		% (w/w)H ₂ SO ₄		% (w/w)H ₂ SO ₄	
<u>H₀</u>		<u>H₀</u>		<u>H₀</u>	
0.0049	3.03	10	-0.31	60	-4.46
0.0131	2.51	15	-0.66	64	-4.95
0.0590	1.99	20	-1.01	68	-5.50
0.2480	1.43	25	-1.37	72	-6.10
0.6120	1.06	30	-1.72	76	-6.71
2.2600	0.48	35	-2.06	80	-7.34
5.1000	0.09	40	-2.41	84	-7.97
8.3000	-0.23	45	-2.85	88	-8.61
9.1000	-0.27	50	-3.38	92	-9.29
—	—	55	-3.91	96	-10.03

4.4. H₀ Fonksiyon

Güçlü bazik çözeltiler, asitleri iyonize edebilme kabiliyeti ile kararlı olarak tanımlanabilirler. Güçlü bazik çözeltiler 0,1 M sulu alkali metal hidroksit çözeltilerinden daha büyük olan çözeltilerdir. Hammett önce uygun asitlik fonksiyonunu, bu çözeltilerin zayıf asitlerini iyonize etmeleri için ve yakın bağ kabiliyetlerini ölçmek için açıklamıştır. Buda;



ve asitlik fonksiyonunu da şu şekilde tanımlamıştır:

$$H_0 = pK_a - \log \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right) \quad (4.12)$$

pK_a , asidin sudaki termodinamik iyonizasyon sabitinin negatif logaritmasına eşittir. $[HA]/[A^-]$ ölçülen iyonizasyon oranıdır. Bu çözelti için asidite fonksiyonu eşitlikle belirtilmiştir.

$$H_0 = -\log(a_{H^+} f_A / f_{HA}) \quad (4.13)$$

Burada aH çözeltilerdeki hidrojen iyon aktivitesi, f ise indikatörün aktivite katsayılarını işaret eder. H_+ fonksiyonu sulu çözeltilerdeki pH ile özdeşleşir. Bu hidrojen iyonlarının aktivitelerinin konsantrasyonuna eşit hale gelmesi aktivite katsayılarının indikatörlerine erişmesidir. Asidin yük tipine bağlı olarak diğer asitlik fonksiyonları; H_+ , H_0 ve H_2 olarak tanımlanabilir. Bu durum çift pozitif, pozitif veya negatif yüklü asitlerden türeyebilir. En çok incelenen H_+ fonksiyonu, kuvvetli bazik çözeltilerde oluşur.

H_+ fonksiyonu çözeltinin kabiliyetini ölçmede, zayıf asitten bir protonun hareket ettirilmesiyle, kinetik ve mekanik çalışmaların sorgulanmasına, çözeltilerin fizyokimyasal kompozisyonlarının araştırılmasına yardımcı olur[40].

4.4.1. Asitlik Fonksiyonunun Ölçümü

H_+ ölçümü asidin ve/veya onun konjuge anyonunun oda sıcaklığındaki durumunun spektrofotometrik değerinin absorpsiyonuyla yapılmaktadır. Bu metot yüksek doğruluk ve kararlılığı birleştirir, indikatör konsantrasyonlarının düşük kalmasını sağlar. Ölçümler, suda 200 μm altına kadar yapılabilir veya diğer çözücülerdeki en düşük dalga boylarında da yapılmaktadır. $[HA]/[A^-]$ oranını ölçmek için solüsyonun verilen dalga boyundaki sönme katsayısı bilinmelidir. İyonizasyon oranı şu bağıntıyla bulunur;

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HA}} \quad (4.14)$$

ϵ ; tamamen anyonize olmuş indikatörün sönme katsayısı

ϵ_{HA} ; tamamen iyonize olmuş indikatörün sönme katsayısı

ϵ_A ; aynı dalgaboyu

Eğer iyonize olmamış asit, seçilen dalga boyunda ihmal edilebilir bir absorpsiyona sahip ise, yukarıdaki bağıntı basitleşir. Tabii ki konsantrasyonların düşük seviyede olması Beer-Lambert kanunu için gerekmektedir. Burada iki önemli faktör incelenmelidir. Çalışma halindeyken tamamlanmış iyonize forma ulaşamayabilir. Bu sönme katsayısı ϵ_A şu bağıntı ile açıklanabilir.

$$(\epsilon - \epsilon_{HA})^{-1} = (\epsilon_A - \epsilon)^{-1} + [bK_e (\epsilon_A - \epsilon_{HA})]^{-1} \quad (4.15)$$

Buradaki b ; alkoksit konsantrasyonu, K_a ise denge katsayısını ifade eder.

4.4.2. Bazların Sulu Çözeltileri İçin H_0 Fonksiyonu

Çizelge 4.2. Bazların Sulu Çözeltilerdeki Fonksiyonları

Baz, M	LiOH(Suda) (61)*	NaOH(suda) (54)	(14)*	KOH(suda) (54)*
1×10^{-2}	—	—	12.01	—
2×10^{-2}	—	—	12.31	—
5×10^{-2}	—	—	12.71	—
1×10^{-1}	—	—	13.01	—
2×10^{-1}	—	—	13.31	—
5×10^{-1}	—	13.71	—	—
1	13.48	14.16	14.01	14.17
1.5	—	14.22	—	—
2	13.66	14.52	14.40	14.69
2.4	—	—	—	—
3	13.87	14.85	14.66	15.00
4	14.10	15.08	14.87	15.30
5	14.33	15.34	—	15.64
6	—	15.54	—	15.97
7	—	15.75	—	16.30
8	—	16.00	(15.78)**	16.67
10	—	16.40	(16.14)	17.45
12	—	—	(16.70)	—

*°C cinsinden sıcaklık değerleri

**Parantez içindeki değerler p-nitroanilin iyonizasyonu temel alır.

Değerler Schwarzenbach ve Sulzberger'e göre özel bir teknik ve indikatörler kullanılarak elde edilmiş olan ölçüm değerleridir. Değerler tioasetamid iyonizasyonuna bağlı olarak çıkmıştır. Parantez içindeki değerler p-nitroanilin iyonizasyonuna bağlı elde edilmiştir[40].

$$pK_a^{HA} - pK_a^{HB} = \log ([HA] / [A^-]) - \log ([HB] / [B^-]) + \log (f_{HA} f_B / f_{HB} f_A) \quad (4.16)$$

4.5. Asitlik Sabitlerinin Kullanım Alanları

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi ve girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır[41]. Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde kullanılmaktadır[42-43]. Organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerinin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler[44]. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır[45].

Sentez çalışmalarında, elde edilecek maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa, yüksek verim elde edilmesi sağlanabilir. Sentez işlemleri sonunda maddeler çoğunlukla çözünmüş tuz halinde bulunur. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH değeri maddenin pK_a değerinin iki birim üzerinde ayarlanması ile en yüksek verim elde edilir.

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilgilidir. Aynı durum vücut sıvıları için de geçerlidir. Bu ilişki, Handerson-Hasselbach denklemi ($pH = pK_a + \log C_T/C_A$) ile gösterilir[46-47].

4.6. Asitlik Sabitlerinin Saptanmasında Kullanılan Yöntemler

4.6.1. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik yöntem

Spektrofotometrik diğer yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre yöntemidir[48]. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi ve çok duyarlı olması nedeni ile tercih edilir. Bu yöntem ile bütün pH alanında, -8'e kadar uzanan H_0 ve H_- alanlarında rahatlıkla çalışılabilir. Bu yöntem potansiyometrik titrasyondan daha çok vakit alır, fakat çok duyarlı olması ve az madde gerektirmesi tercih sebebidir. Ayrıca az çözünen maddelere uygulanabilmesi ve çok düşük pH ve çok yüksek pH değerleri arasında çalışılabilmesi büyük avantajdır. Eğer protonlanmış ve protonlanmamış halde iken madde aynı dalga boylarında aynı şiddette absorbands verirse bu metot uygulanamaz. Hammett asitlik fonksiyonu, H_0 'ı kullanarak -8'e kadar düşen pK_a değerleri ultraviyole yöntemi ile saptanır.

Heterosiklik maddelerin pK_a 'larının saptanmasında önemli bir yeri olan bu yöntemi iyice anlayabilmek için asitlik fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. Normal olarak asitlik-bazlık deyince akla 'pH' değerleri gelir ve bu 0 - 14 arasında değişir. Örneğin, 1N'lik kuvvetli bir asit çözeltisinin pH değeri 0'dır. Acaba aynı asidin daha derişik çözeltilerinin (2N, 5N, v.b.) pH değeri ne olacaktır? Yine sıfır kalacak mı? Uzun zaman yanıtı bulunamayan bu soruya ilk olarak 1932 yılında Hammett ve Deyrup yanıtlamıştır[32].

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopik yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır[49].

Çok zayıf bir organik baz (indikatör) serisinin, değişik kuvvetlerdeki asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem şöyle özetlenebilir; Zayıf bir BH^+ bazının iyonlaşması Eşitlik 4.8'deki gibi yazılır. Bu eşitlikteki H_0 , bir asitlik fonksiyonudur.

İndikatör olarak primer aminleri kullanan, Hammett ve Deyrup ilk olarak \underline{H}_o asitlik fonksiyonunu ve dolayısı ile kuvvetli asit çözeltilerinin asidik ölçüsü birim cetvelini düzenlemişlerdir. Bu cetvele göre, örneğin; %20 $H_2SO_4 = -1.60$, %40 $H_2SO_4 = -2.42$, %60 $H_2SO_4 = -4.37$, %90 ve %99 $H_2SO_4 = -10.94$ \underline{H}_o değerlerine eşdeğerdir. 4.8 Eşitliğinden anlaşılacağı gibi, $\log I = [BH^+/B]$ ile \underline{H}_o arasında çizilecek bir grafik, eğimi $m = 1$ olan bir doğru verir ve $\log I = 0$ olduğu noktada $pK_a = \underline{H}_o$ olacağından herhangi bir organik maddenin pK_a 'sı bulunabilir.

Daha sonra yapılan araştırmalar, \underline{H}_o fonksiyonunun tek asit fonksiyonu olmadığını, yapıları değişik indikatörlerin, değişik asit fonksiyonları takip ettiklerini ortaya koymuştur. Bu indikatörler için $m=1$ yerine daha küçük veya daha büyük değerler bulunmuştur. Örneğin, triarilkarbinoller için \underline{H}_R , tersiyer aromatik aminler için \underline{H}_o , amidler için \underline{H}_A , indoller için \underline{H}_I asit fonksiyonları tayin edilmiştir. Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır[36-37-38-51-52].

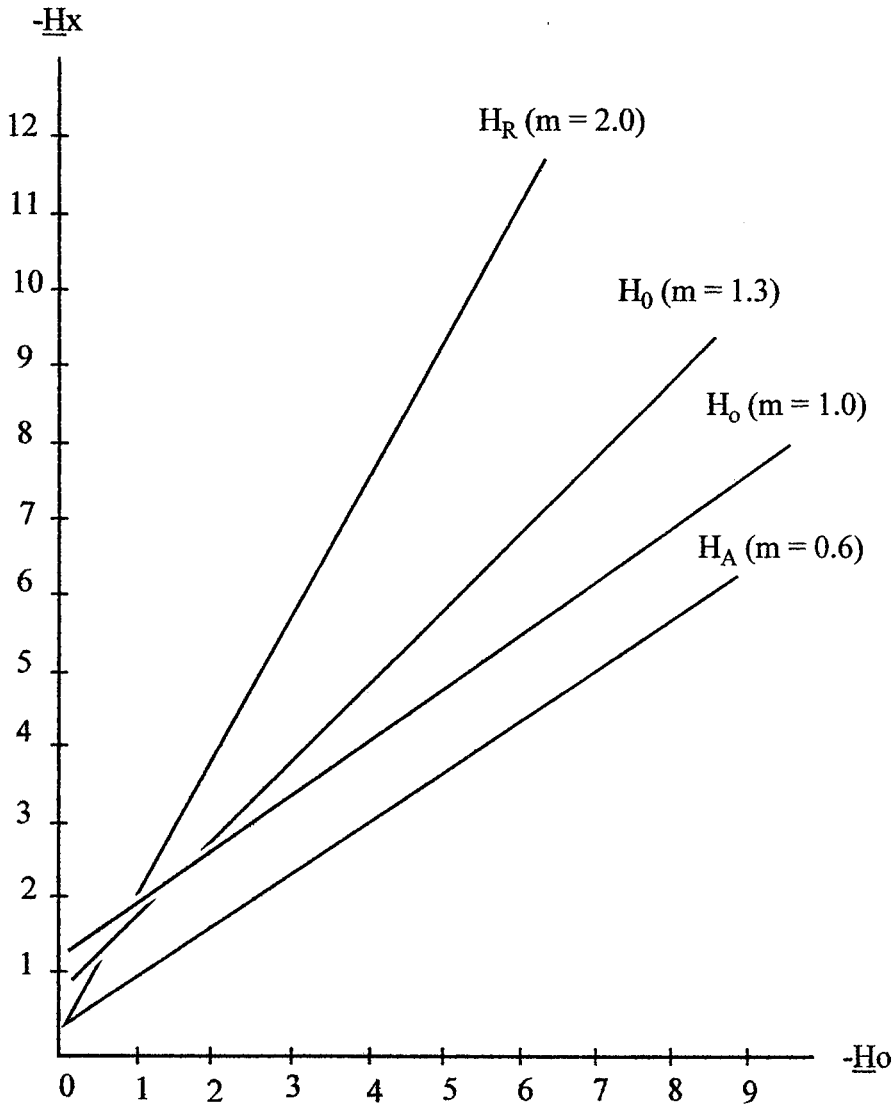
Yates bütün diğer asitlik fonksiyonları ile \underline{H}_o arasında, Eşitlik 1.8'deki gibi bir ilgi olduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $\underline{H}_o = 0$ noktasından geçtiğini ortaya atmıştır (Şekil 1.1) Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini gözönüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır[39]. Bundan dolayı baz Hammett bazı olmadıkça logaritma I değerlerinin \underline{H}_o asidik fonksiyonuna karşı çizilecek grafiği $\log I = 0$ değerinde pK_a 'yı değil yarı protonlanma değerini verir ($\underline{H}_o^{1/2}$). Böylece daha geniş kapsamlı bir eşitlik elde edilmiştir.

$$\log I = m \cdot (\underline{H}_o^{1/2} - \underline{H}_o)$$

Buradan da $pK_a = m \cdot \underline{H}_o^{1/2}$ elde edilir. m Değerinin her asitlik fonksiyonu için değişik olmasının nedeni çeşitli indikatör serisindeki aktiflik katsayılarının değişik olması ve katyonlarının farklı ölçümlerde solvasyona uğramasıdır. Örneğin, triarilmetanol protonlandığı zaman meydana gelen pozitif yük aril halkalar üzerinde delokalize olmuştur, halbuki anilinyum katyonunda böyle bir

olarak yoktur. Dolayısı ile triarilmetanol için eğim $m=2$ bulunmuştur. Genellikle eğimleri $m=0.85-1.15$ arasında olan bazlar "Hammett Bazları" olarak kabul edilir. Bu bakımdan $\underline{H}_O^{1/2}$ 'nin tayin edilmesi kadar m 'nin de tayin edilmesi önemlidir.

Asitlik fonksiyonlarının sıcaklık ile nasıl değiştiği de incelenmiştir. Shapiro \underline{H}_O fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını incelenmiştir ve sülfürik asidin proton verme yeteneğinin sıcaklık ile düştüğünü saptamıştır. Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır[53].

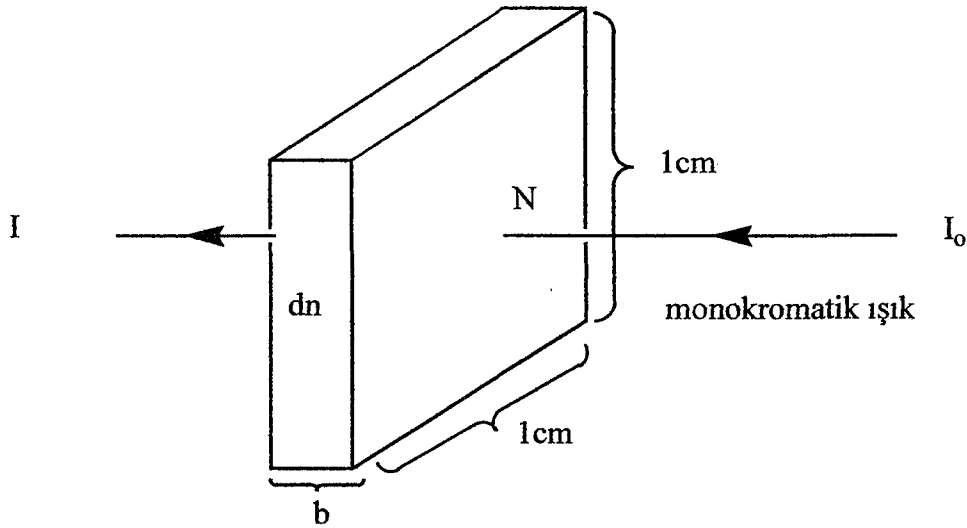


Şekil 4.1. \underline{H}_x - \underline{H}_O Grafiği*.

* \underline{H}_x Fonksiyonunun \underline{H}_O 'a doğrusal Bağlılığı[39].

Bu yöntemde ışığın madde ile etkileşimindeki temel yasa Lambert-Beer yasasıdır.

Lambert yasası



Şekil 4.2. Işığın Maddeden Geçışı

I_0 : maddeye giren ışığın şiddeti

I : maddeden çıkan ışığın şiddeti

B : cm cinsinden maddenin kalınlığı

Dn : ışığın geçtiği yol üzerindeki absorbe eden molekül sayısı

N : ışığın şiddeti I_0 'dan I 'ya düşünceye kadar 1cm^2 kesitli ışık demetinin geçtiği yoldaki molekül sayısı

Bir ışık b cm kalınlığında bir maddeden geçtiği zaman ışık şiddetindeki azalma $-dI/db$ olur. Buna göre k absorpsiyon katsayısı olmak üzere,

$$-dI/db = kI$$

yazılır. $b = 0$ noktasındaki ışık şiddeti I_0 ve b noktasındaki ışık şiddeti I ise, denklemin integrasyonundan,

$$I_0 \int \frac{dI}{I} = -k \int db \quad \text{ve}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k.b \quad \text{denkliği elde edilir.}$$

$$K = \frac{k}{2.303} \quad \text{alinirsa}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -K.b$$

şeklinde Lambert denkliği elde edilir.

Beer yasası

Monokromatik ışığın geçtiği yol üzerindeki absorbe eden molekül sayısı dn ise ışık şiddetindeki azalma $-dI/dn$ olur. 1 cm^2 kesitindeki ışık demetinin geçtiği yol üzerindeki molekül sayısı N olmak üzere;

$$\frac{dI}{dn} = -k'.I$$

olur. Bu diferansiyel denkleminin integrasyonundan,

$$I_0 \int \frac{dI}{I} = -k' \int dn \quad \text{ve}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'.N$$

bulunur. $S \text{ cm}^2$ kesitli bir ışık demeti için,

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'.N.S \quad \text{olur.}$$

$$N.S = b.c \quad \text{alınarak,}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'.b.c \quad \text{elde edilir.}$$

b: ışığın geçtiği kesit

c: konsantrasyon

Beer kanununa göre aynı madde için tabaka kalınlığı b sabit tutulduğunda, absorpsiyon konsantrasyonun (g/l) logaritması ile doğru orantılıdır.

$$\epsilon = \frac{k'}{2.303} \quad \text{alınırsa,}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon .b.c \quad \text{ve}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = -\epsilon b.c \quad \text{elde edilir.}$$

$$\epsilon = \frac{A}{b.c}$$

ϵ = sönüm katsayısı (ektiksiyon katsayısı)

ϵ maddenin bir özelliğidir, A ise çözeltinin bir özelliği olup tabaka kalınlığı ve konsantrasyonla değişir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad : \text{absorbsiyon}$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-b \cdot c} \quad : \text{geçirgenlik,}$$

$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot M} \quad : \text{molar ekstinksiyon (sönüm) katsayısı}$$

$$\%T = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \quad : \text{yüzde geçirgenlik,}$$

[50].

Ultraviyole yönteminin diğer bir avantajı da ortamın etkisini göz önüne alması ve ortam tesiri hesabı ile gerçek pK_a 'nın saptanmasını sağlamasıdır.

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresinde asitlik sabiti saptayabilmek için, maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir. Yöntemin esası, moleküler türün iyonlaşmış türe oranının saptanmasına dayanır. Protonlanmış halde iken madde aynı soğurma verirse bu yöntem uygulanamaz.

Lambert-Beer kurallarının her iki türe de uyduğu varsayılarak,

$$A = A_i + A_m \quad (4.17)$$

A: Maddenin seçilen dalga boyundaki soğurması

A_i : İyonize türün soğurması

A_m : Moleküler türün soğurması

Lambert-Beer eşitliğinde A'nın değeri eşitlik 4.18'de verilmiştir.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (4.18)$$

ϵ : Molar soğurma katsayısı

b: Ölçümün yapılacağı çözeltinin kalınlığı

c: Çözeltinin derişimi (molarite)

İyonlaşan kısım F_i olursa, iyonlaşan türün derişimi $c \cdot F_i$ 'dir. Böylece iyonlaşan kısmın soğurması eşitlik 4.19 ile verilebilir.

$$A_i = \epsilon_i \cdot F_i \cdot b \cdot c \quad (4.19)$$

Aynı eşitlik, moleküler tür için de yazılıp,

$$A_m = \epsilon_m \cdot F_m \cdot b \cdot c \quad (4.20)$$

eşitlik 4.17'de yerine konursa, eşitlik 4.21 elde edilir.

$$\begin{aligned} \epsilon \cdot b \cdot c &= \epsilon_i \cdot F_i \cdot b \cdot c + \epsilon_m \cdot F_m \cdot b \cdot c \\ \epsilon &= \epsilon_i \cdot F_i + \epsilon_m \cdot F_m \end{aligned} \quad (4.21)$$

Asitlik sabiti saptanacak olan madde için denge sabiti yazılıp düzenlersek,

$$\left[\text{BH}^+ \right] = \frac{1}{K_a} \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] \left[\text{B} \right] \quad \text{ve} \quad \left[\text{B} \right] = K_a \frac{\left[\text{BH}^+ \right]}{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]} \quad (4.22)$$

elde edilir.

$$F_i = \frac{\left[\text{BH}^+ \right]}{\left[\text{BH}^+ \right] + \left[\text{B} \right]} \quad \text{ve} \quad F_m = \frac{\left[\text{B} \right]}{\left[\text{BH}^+ \right] + \left[\text{B} \right]}$$

eşitliklerinde önce $[\text{BH}^+]$ yerine koyularak eşitlik 4.21 yazılıp düzenlenirse eşitlik 4.22 elde edilir.

$$F_i = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \quad \text{ve} \quad F_m = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_i \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} + \varepsilon_m \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$H^+ (\varepsilon - \varepsilon_i) = K_a (\varepsilon_m - \varepsilon) \quad (4.23)$$

Elde edilen son eşitliğin logaritması alınarak düzenlenirse,

$$pH = pK_a + \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon} \quad (4.24)$$

eşitliği elde edilir. pH yerine çalışılan asitlik fonksiyonuna göre H_- veya H_0 yazılabilir.

4.6.2. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Bu yöntemde CO_2 'ten arıtılmış KOH çözeltisi, cam elektrot ve referans elektrot olarak da kalomel elektrot kullanılır. Ancak duyarlı olarak kullanılabilceği pK_a aralığı 1.25 ile 11.00 arasındadır. Diğer yöntemlere göre çabuk ve rahat bir yöntemdir. Bu yöntem çok kısa zaman almasına rağmen çok madde gerektirmektedir[48].

4.6.3. Çözünürlük ölçülmesi

Diğer yöntemlerin uygulanmadığı durumlarda maddenin çeşitli pH değerlerindeki çözünürlüğünün ölçülmesiyle yaklaşık pK_a değerlerini verir[48].

4.6.4. Raman ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi yöntemi

H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SeO_4 ve H_5IO_6 gibi kuvvetli asitlerin iyonlaşma sabitleri Raman lmelerinden ve NMR spektroskopisi yöntemiyle de hesaplanmıştır. Ancak bu yöntemler çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının çok düşük olması nedeni ile fazla kullanılmamaktadır[48].

4.6.5. Diğer Yöntemler

Asitlik sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan diğer yöntemler elektronik yapı yöntemleridir (MOPAC,Gaussian, AMPAC programları ve Ab-initio yöntemler).

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Materyal

5.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

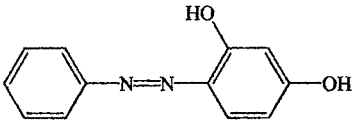
Bu çalışmada kullanılan hidroklorik asit, sulfurik asit, sodyum hidroksit kimyasalları J.T. Baker, etilalkol, sodyum nitrit Riedel-de Haén, firmasından temin edilmiştir. pH ölçümlerinde kullanılan pH tampon çözeltileri tabletlerinden hazırlanmıştır. pK_a değerleri hesaplanan maddeler Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya laboratuvarında Arş. Gör. Emel ERMİŞ tarafından sentezlenmiştir.

5.1.2. Aletler ve Analizler

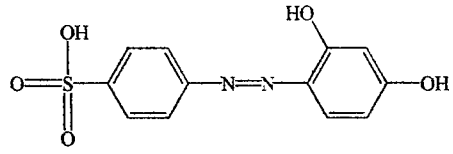
Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV2101 Pc UV-Görünür spektrofotometre cihazında yapılmıştır. pH ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan ORION 420 A+ marka pH metre ile yapılmıştır.

Ayrıca laboratuvarlarda bulunan terazi, etüv gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

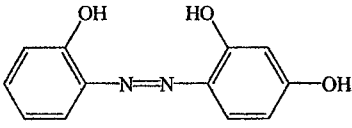
5.2. Proton Alma-Verme Davranışları İncelenen Monoazo Bileşikleri



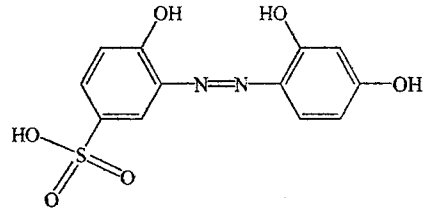
2', 4'-dihidroksiazobenzen (1A)



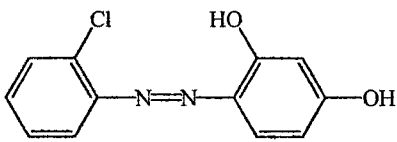
2', 4'-dihidroksi-4-sülfoazobenzen (1B)



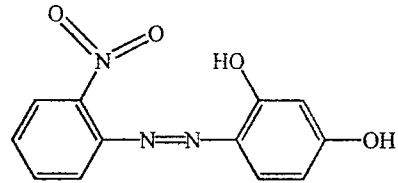
2, 2', 4'-trihidroksiazobenzen (2A)



2, 2', 4'-trihidroksi-5-sülfoazobenzen (2B)



2', 4'-dihidroksi-2-kloroazobenzen (3A)

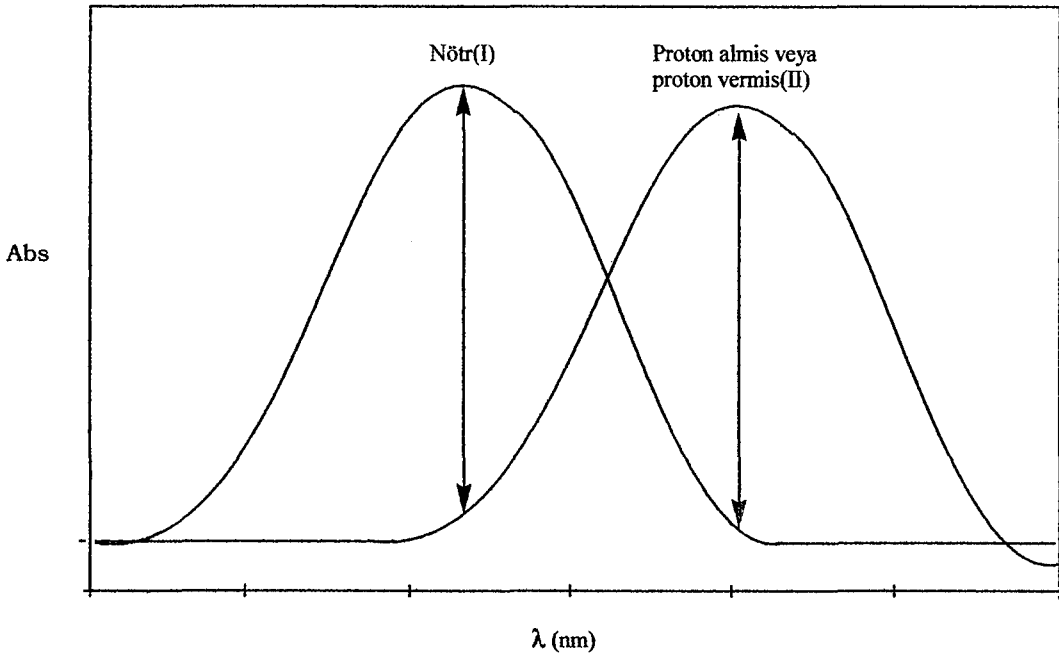


2', 4'-dihidroksi-2-nitroazobenzen (4A)

5.3. pH Bölgesindeki Çalışma Yöntemi

Sıfır ile ondört arasında pH'sı bilinen tampon çözeltileri, pH değerleri arasında 0,25-0,50 farklar olacak şekilde hazırlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 1×10^{-4} M'lık 100 ml stok çözeltisi, suda ve/veya etanolde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1ml mikro pipetle alınarak 10 ml'lik balon jöjeye aktarıldı. pH'sı belli olan çözelti ile 10 ml'ye tamamlanarak çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan her bir çözeltinin (10 ml), bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan tampon çözeltisine karşı UV cihazı ile absorpsiyonu ölçüldü ve spektrumları alındı. (Şekil 5.1) Bu çözeltilerin pH metre ile son pH'ları ölçüldü. (Çift ışınli spektrofotometrelerde, çözücünden gelebilecek olan herhangi bir soğurmayı gidermek amacı ile referans olarak aynı çözücü kullanılır.)

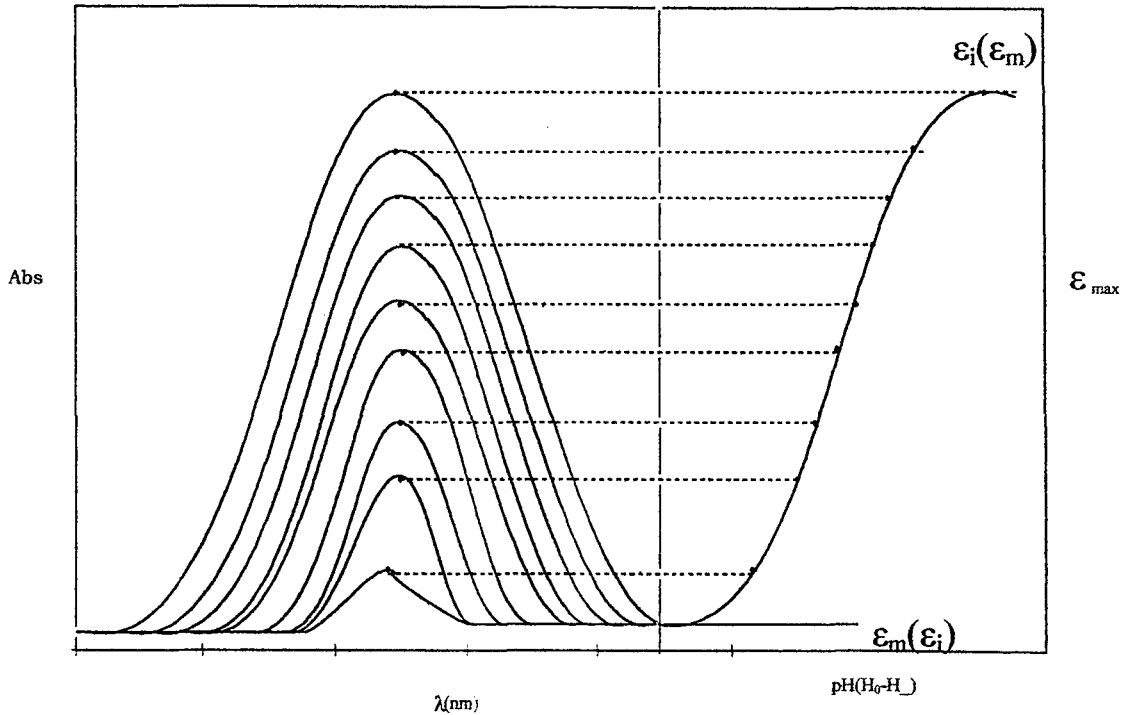
UV'de alınan spektrumdan maksimum dalga boyları seçildi. Seçilen dalga boyunda hazırlanan çözeltilerin absorbansları okundu 5.2 eşitliğinden molar soğurma katsayıları hesaplandı. pH'a karşı molar soğurma (ϵ_{max}) grafiği çizildi. Grafikler spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir 'S' eğrisi vermektedir. (Şekil 5.2)



Şekil 5.1. Örnek Spektrum

Spektrumdan maksimum dalga boyu seçilir. Seçilen dalga boyunda, hazırlanan (pH = 1-7) çözeltilerin absorbanları okunur ve 2.19 eşitliğinden molar soğurma (ϵ_{\max}) katsayıları hesaplanır. pH'a karşı ϵ_{\max} grafiği çizilir. Grafik spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir 'S' eğrisi verir. (Şekil 5.2 benzeri).

$$A = \epsilon_{\max} \cdot b \cdot c \quad (5.2)$$



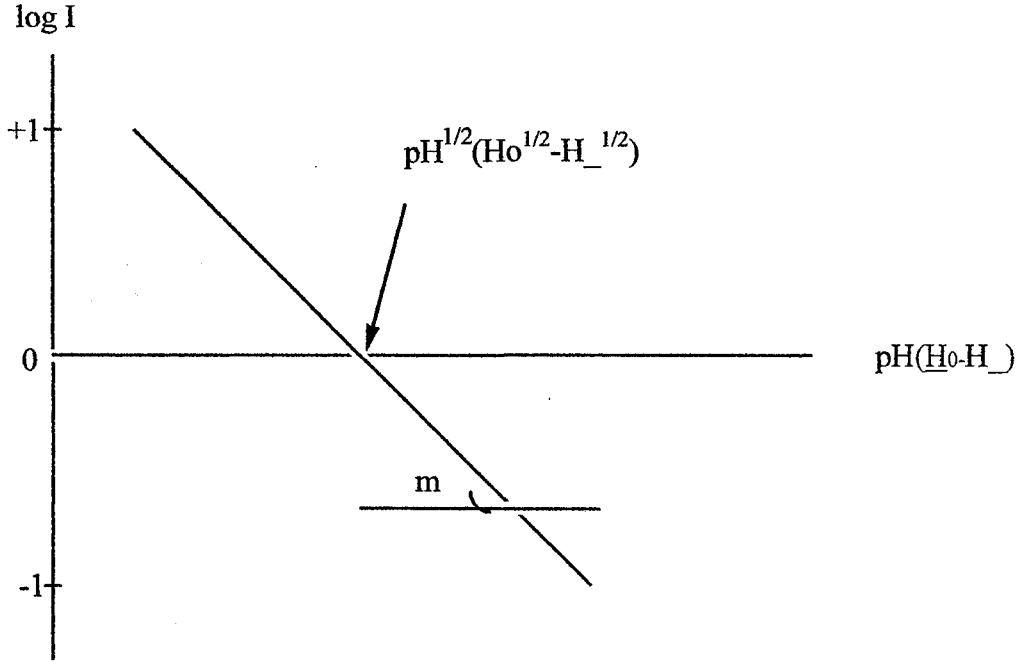
Şekil 5.2. Örnek "S" Grafiği

Oluşturulan S eğrisinin uç kısımlarına çizilen bir doğrudan moleküler halin soğurması ($\epsilon_1 = \epsilon_i$ veya $\epsilon_2 = \epsilon_i$) grafikten okunur. Bulunan bu değerler 5.3 eşitliğinde yerine yazılarak I değerleri hesaplanır.

$$I = \frac{\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon_{\text{göz}}} \quad (I = \text{Iyonlaşma oranı}) \quad (5.3)$$

log I'ya karşı pH grafiği çizilir (Şekil 5.3 benzeri), doğrunun kesim noktası $\text{pH}^{1/2}$ olarak kaydedilir. Daha sonra eşitlik 5.4'ten pK_a değeri hesaplanır.

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}(\underline{H_o}^{1/2} - \underline{H_-}^{1/2}) \quad (5.4)$$



Şekil 5.3. Örnek log I - pH (H_o-H₋) Grafiği

5.4. %H₂SO₄ Bölgesindeki Çalışma Yöntemi

H₂SO₄ bölgesindeki çalışmalar için; %1 ile %98 arasında değişik yüzdelerde H₂SO₄ çözeltileri hazırlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 1×10^{-4} M'lık stok çözeltisi, suda ve/veya etanolde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1 ml alındı, 10 ml'lik balon jöjelere aktarıldı. %1-%98 arasında hazırlanan stok H₂SO₄ çözeltileri ile 10 ml'ye tamamlanarak 10 ml'lik çözeltiler hazırlandı. Bu spektrumdan çalışılacak dalga boyları belirlendi (Spektrum Şekil 5.1 benzeri olmalıdır). Hazırlanan her bir çözeltinin (10 ml), bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan H₂SO₄ çözeltisine karşı UV cihazı ile absorpsiyonu ölçüldü ve spektrumları alındı.

Önceden hesaplanmış \underline{H}_o protonlanma değerleri kullanarak % H₂SO₄ - \underline{H}_o grafiği bulundu. Seçilen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedildi. 4.17 eşitliğinden molar sönüm katsayıları hesaplandı. Bu değerlerden ϵ_{max} - \underline{H}_o grafiği çizildi, çizilen grafik bir S eğrisi vermektedir. (Şekil 5.2 benzeri). Bu grafikten yararlanarak moleküler halin soğurması (ϵ_m) ile iyonik halin soğurması (ϵ_i) belirlendi. $\log I - \underline{H}_o$ grafiği çizildi, Şekil 5.3 benzeri bir doğru verir. Doğrunun kesim noktası ($\underline{H}_o^{1/2}$) yarı protonlanma değerini vermektedir. Bu değer ile eğim eşitlik 5.1 de yerine yazılarak pK_a hesaplandı.

$$pK_a = m \cdot \underline{H}_o^{1/2} \quad (5.1)$$

$$m = \text{Eğim}$$

$\underline{H}_o^{1/2}$: Yarı protonlanma değeri

pK_a : Asitlik sabiti

5.5. NaOH Bölgesindeki Çalışma Yöntemi

Süper bazik bölgede pK_a 'ların bulunması için 1N-10N arasında değişen konsantrasyonlarda NaOH çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları titrasyon ile belirlendi. Titrasyonda indikatör olarak Metil Oranj kullanıldı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 1×10^{-4} M'lık stok çözeltisi (50 ml), suda ve/veya etanolde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden mikro pipet ile yaklaşık 1 ml alındı, 10 ml'lik balon jøjeye aktarılarak NaOH çözeltileri ile 10 ml'ye tamamlandı ve 10 ml'lik çözelti hazırlandı. Ultraviyole Spektrofotometresinde spektrumu alındı. Bu spektrumdan, çalışılacak dalga boyları belirlendi. Önceden belirlenen H_+ değerleri alındı. Belirlenen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedildi. Hesaplamalar diğer yöntemlerde olduğu gibi yapıldı. Eşitlik 5.5'den pK_a hesaplandı.

$$pK_a = m \cdot H_+^{1/2} \quad (5.5)$$

$$m = \text{Eğim}$$

$$H_+^{1/2} = \text{Yarı proton verme değeri}$$

$$pK_a = \text{Asitlik sabiti}$$

6. SONUÇ

6.1. Monoazo Bileşiklerinin Asitlik Sabitlerinin Saptanması

Monoazo bileşikleri ile yapılan çalışma iki gruba ayrılarak yapıldı. Birinci grupta proton alma asitlik sabitleri ve ikinci grupta proton verme asitlik sabitleri hesaplandı. Bu amaçla asitlik bazlık skalada %1-%98 H₂SO₄, pH-asidik (1-7), pH-bazik (7-14) ve 1N-10N NaOH bölgeleri olmak üzere toplam dört bölgede deney ve hesaplamalar yapıldı.

6.1.1. Proton alma asitlik sabitleri

Monoazo bileşiklerinin proton alma asitlik sabitleri iki bölgede hesaplandı. pH = 1-7 bölgesinde birinci proton alma asitlik sabitleri, pK_{a1}, (Çizelge 6.1) ve %1-98 H₂SO₄ bölgesinde ikinci proton alma asitlik sabitleri, pK_{a2}, (Çizelge 6.2) hesaplandı.

Çizelge 6.1. Mono Azo Boyarmaddelerinin Birinci Proton Alma Asitlik Sabitleri (pKa₁)

Madde		$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log\epsilon)$		pH ^{1/2a}	m ^b	pK _{a1} ^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
No	Adı	$\lambda_{\max(\text{N})}^f$	$\lambda_{\max(\text{I})}^g$	$\epsilon_{\max(\text{N})} (\log\epsilon_{\text{N}})$	$\epsilon_{\max(\text{I})} (\log\epsilon_{\text{I}})$					
1	1A	375.0	389.0	1236(3.09)	2365(3.37)	1.560	1.0564	1.6483	0.9927	431.0
2	1B	381.0	386.5	1264(3.10)	1578(3.20)	-0.064	0.6750	-0.0430	0.9785	430.0
3	2A	448.0	392.0	1236(3.09)	2568(3.41)	6.062	0.7388	4.4784	0.9901	326.5
4	2B	445.0	396.0	1244(3.09)	1254(3.10)	0.320	0.4210	0.1348	0.9820	442.0
5	3A	432.5	400.0	2365(3.37)	1236(3.10)	2.315	1.3505	3.1265	0.9627	432.5
6	4A	403.0	468.0	1254(3.10)	2365(3.37)	2.774	0.9733	2.6995	0.9972	403.0

^aYarı proton alma değeri. ^bEğim. ^cProton alma değeri. ^dKorelasyon katsayısı. ^eÖlçmenin yapıldığı dalga boyu.

Çizelge 6.2. Mono Azo Boyarmaddelerinin İkinci Proton Alma Asitlik Sabitleri(pKa₂)

Madde		$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log\epsilon)$		pH ^{1/2a}	m ^b	pK _{a2} ^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
No	Adı	$\lambda_{\max(\text{N})}^f$	$\lambda_{\max(\text{I})}^g$	$\epsilon_{\max(\text{N})} (\log\epsilon_{\text{N}})$	$\epsilon_{\max(\text{I})} (\log\epsilon_{\text{I}})$					
1	1A	375.0	402.0	1236(3.09)	2365(3.37)	-4.288	0.4715	-2.0216	0.9901	431.0
2	1B	381.5	454.0	1264(3.10)	1578(3.20)	-6.308	0.3890	-2.4538	0.9707	430.0
3	2A	448.0	435.0	1236(3.09)	2568(3.41)	-1.230	0.6477	-0.7969	0.9595	326.5
4	2B	445.0	394.0	1244(3.09)	1254(3.10)	0.340	0.3752	-0.1274	0.9936	442.0
5	3A	432.5	459.0	2365(3.37)	1236(3.10)	-1.122	0.5252	-0.5893	0.8681	432.5
6	4A	403.0	468.5	1254(3.10)	2365(3.37)	-6.785	0.1610	-1.0924	0.8862	403.0

^aYarı proton alma değeri. ^bEğim. ^cProton alma değeri. ^dKorelasyon katsayısı. ^eÖlçmenin yapıldığı dalga boyu.

6.1.2. Proton verme asitlik sabitleri

Monoazo bileşiklerinin proton verme asitlik sabitleri de iki bölgeye ayrılarak hesaplandı. pH=7-13 bölgesinde birinci proton verme asitlik sabitleri, pK_{a3} , (Çizelge 6.3) ve 1-10N NaOH bölgesindeki çalışmada ikinci proton verme asitlik sabitleri, pK_{a4} , (Çizelge 6.4) hesaplandı.

Çizelge 6.3 Mono Azo Boyarmaddelerinin Birinci Proton Verme Asitlik Sabitleri(pKa₃)

Madde		$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log\epsilon)$		pH ^{1/2a}	m ^b	pK _{a3} ^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
No	Adı	$\lambda_{\max(\text{N})}^f$	$\lambda_{\max(\text{I})}^g$	$\epsilon_{\max(\text{N})} (\log\epsilon_{\text{N}})$	$\epsilon_{\max(\text{I})} (\log\epsilon_{\text{I}})$					
1	1A	375.0	370.0	1236(3.09)	2365(3.37)	6.443	0.5018	3.2331	0.9767	431.0
2	1B	381.5	387.0	1264(3.10)	1578(3.20)	7.148	0.8924	6.3784	0.9976	430.0
3	2A	448.0	394.0	1236(3.09)	2568(3.41)	11.038	0.4228	4.6889	0.9326	326.5
4	2B	445.0	393.0	1244(3.09)	1254(3.10)	6.525	1.1130	7.2619	0.9657	442.0
5	3A	432.5	387.0	2365(3.37)	1236(3.10)	6.181	1.0142	6.2689	0.9941	432.5
6	4A	403.0	401.0	1254(3.10)	2365(3.10)	—	—	—	—	403.0

^aYarı proton alma değeri. ^bEğim. ^cProton alma değeri. ^dKorelasyon katsayısı. ^eÖlçmenin yapıldığı dalga boyu.

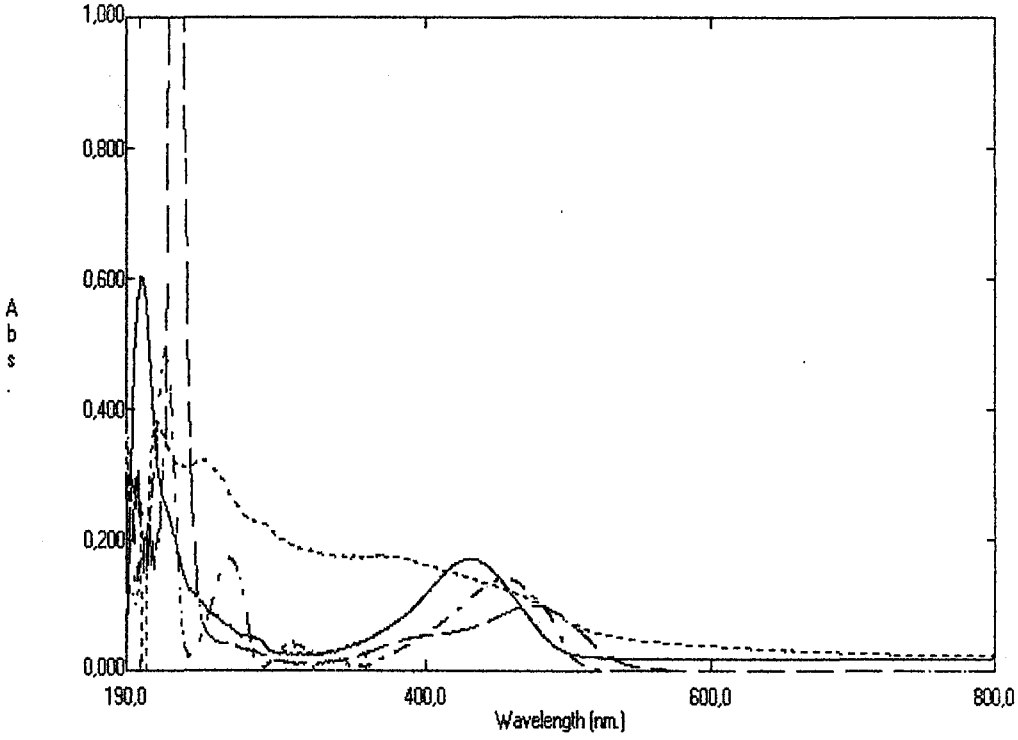
Çizelge 6.4. Mono Azo Boyarmaddelerinin İkinci Proton Verme Asitlik Sabitleri(pKa₄)

Madde		$\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\epsilon_{\max}(\text{nm}) (\log\epsilon)$		H ^{1/2a}	m ^b	pK _{a3} ^c	Korelasyon ^d	$\lambda_{\max}(\text{nm})^e$
No	Adı	$\lambda_{\max(\text{N})}^f$	$\lambda_{\max(\text{I})}^g$	$\epsilon_{\max(\text{N})} (\log\epsilon_{\text{N}})$	$\epsilon_{\max(\text{I})} (\log\epsilon_{\text{I}})$					
1	1A	375.0	368.0	1236(3.09)	2365(3.37)	14.460	0.1236	1.7872	0.9856	431.0
2	1B	381.5	388.0	1264(3.10)	1578(3.20)	13.650	1.2096	16.5200	0.9900	430.0
3	2A	448.0	390.0	1236(3.09)	2568(3.41)	15.088	0.7747	11.6890	0.9859	326.5
4	2B	445.0	392.0	1244(3.09)	1254(3.10)	13.819	2.3074	31.8870	0.9658	442.0
5	3A	432.5	388.0	2365(3.37)	1236(3.10)	12.703	1.2196	15.4920	0.9935	432.5
6	4A	403.0	400.0	1254(3.10)	2365(3.10)	—	—	—	—	403.0

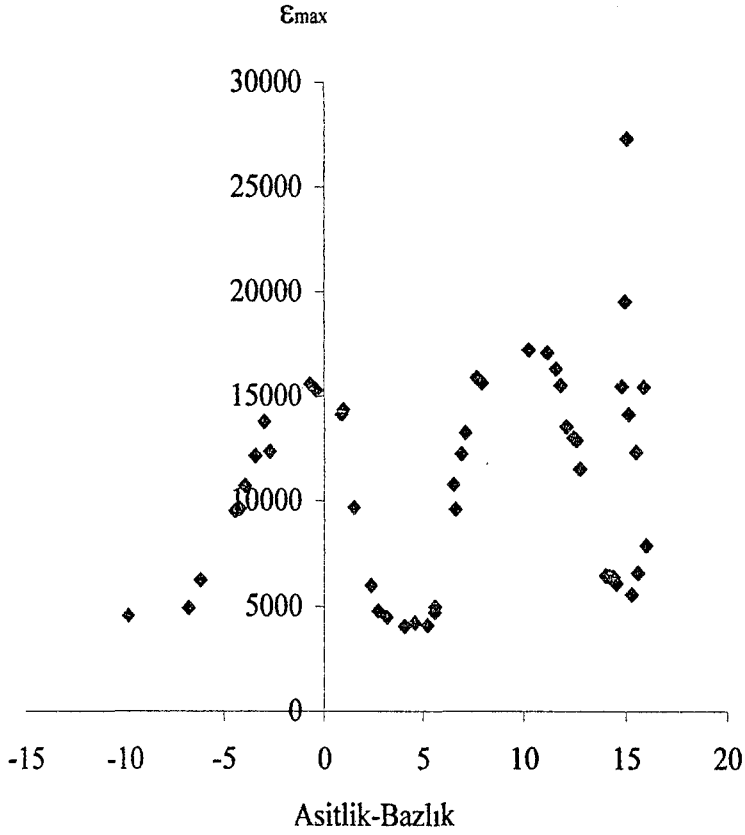
^aYarı proton alma değeri. ^bEğim. ^cProton alma değeri. ^dKorelasyon katsayısı. ^eÖlçmenin yapıldığı dalga boyu.

6.2. 1A Monoazo Bileşiminin 431nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 1A molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.1 ve 6.2).



Şekil 6.1. 1A (431nm) -Tüm spektrumlar (— nötr, — . — asidik, — — — bazik pH asidik bölgede)

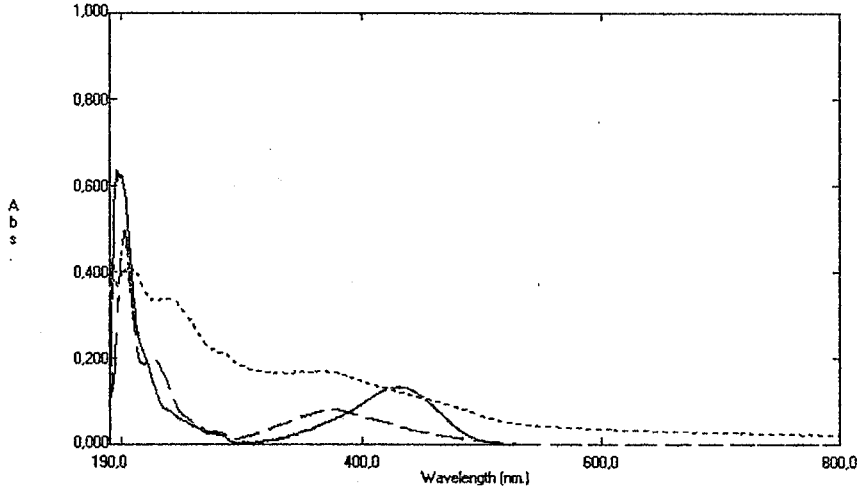


Şekil 6.2. 1A Monoazo Bileşiğinin 431nm’de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği

Molekülün 1. proton alma davranışının pH (0-4) bölgesinde (Şekil 6.4.), 2. proton alma davranışının H_0 bölgesinde (Şekil 6.7.), 1. proton verme davranışının pH (5-10) bölgesinde (Şekil 6.10.), 2. proton verme davranışının pH (10-15) bölgesinde (Şekil 6.13.) gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 6.2’de ‘S’ grafiğinin süper bazik bölgede ilerlediği görülmüştür. Ancak 10N NaOH’a kadar çözelti hazırlanabildiğinden, 10N’den yüksek derişimlerde proton verme davranışı olup olmadığı gözlenememiştir.

6.2.1. 1A Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.3'deki gibidir.

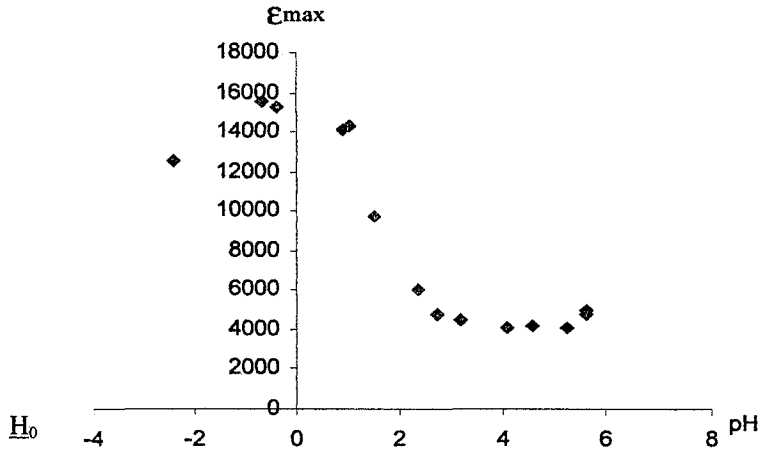


Şekil 6.3 1A (431nm)-1. proton alma UV spektrumları (— nötr, - - - %98 H_2SO_4 , pH asidik bölgede)

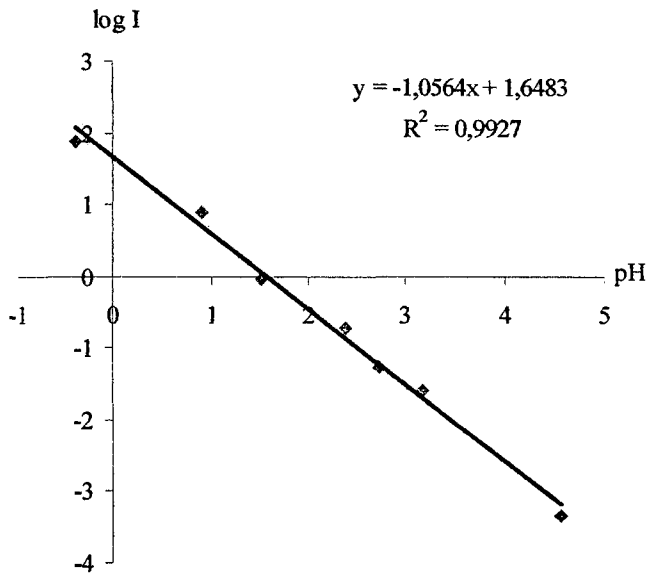
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5, Şekil 6.4 ve 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. 1A (431nm) Maddesinin 1. Proton Alma $pH(H_0)$, ϵ_{max} , I ve $\log I$ Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-0.39132(H ₀)	15300	76.4480	1.883
2	-0.68035(H ₀)	15590	-78.4480	—
3	-2.39060(H ₀)	12580	2.9200	10.465
4	0.90000	14140	7.6050	0.881
5	1.00000	14350	9.2560	0.966
6	1.52000	9690	0.9510	-0.021
7	2.38000	6000	0.1890	-0.724
8	2.73000	4790	0.0540	-1.268
9	3.18000	4490	0.0250	-1.600
10	4.08000	4050	-0.0140	—
11	4.58000	4100	-0.0100	-3.351
12	5.23000	4720	0.0470	-1.327
13	5.60000	4220	0.0004	—
14	5.62000	4980	0.0730	-1.136



Şekil 6.4. 1A (431nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH- ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6.5. 1A (431nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1,0564$$

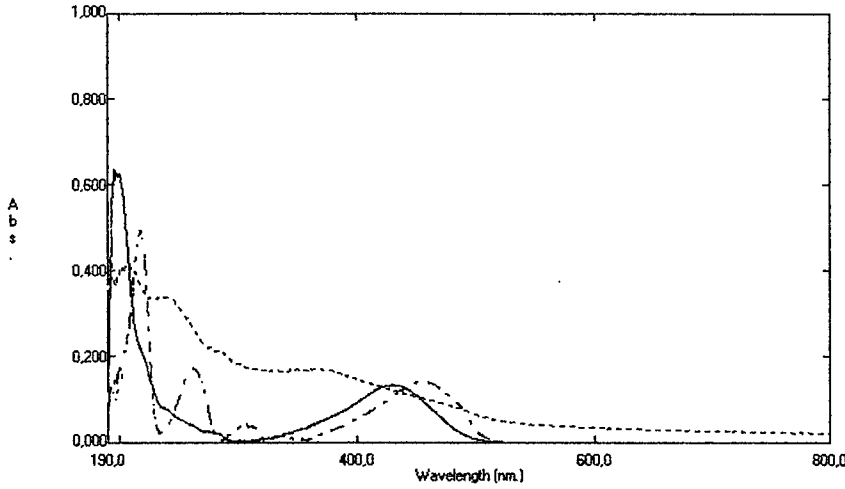
$$pH^{1/2} = 1.5600$$

$$pK_a = 1.6483$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9927$$

6.2.2. 1A Bileşiği 2. Proton Alma

2. proton alma için pH asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.6'deki gibidir.

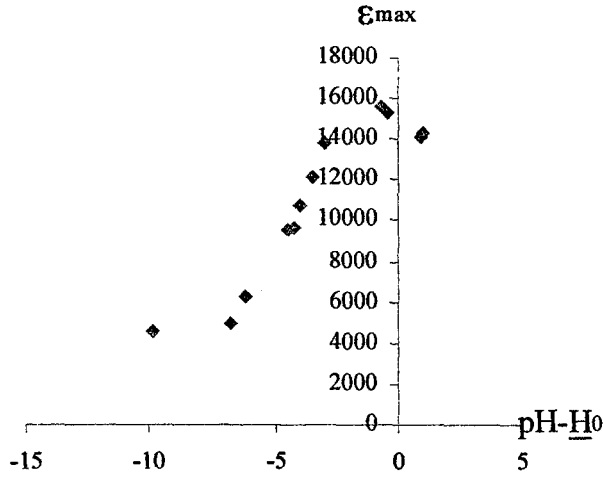


Şekil 6.6. 1A (431nm)-2. proton alma UV spektrumları (——— nötr, — . — asidik, pH asidik bölgede)

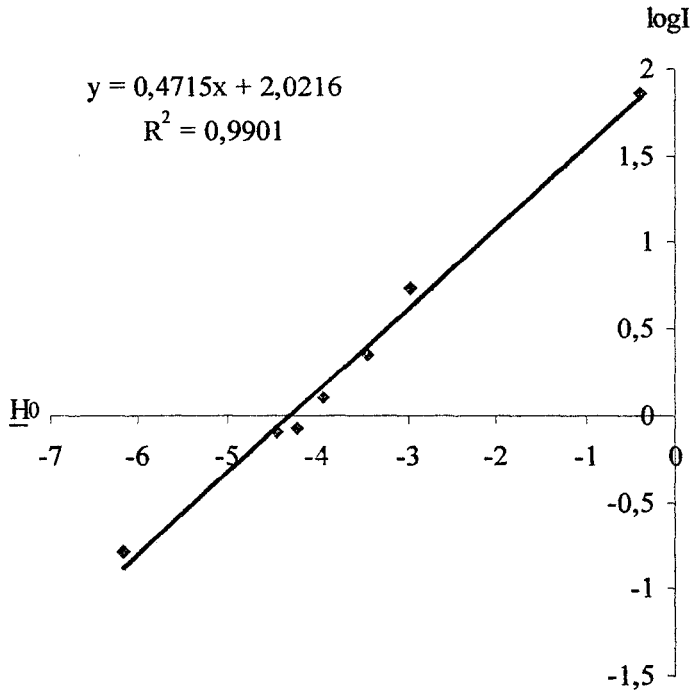
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6, Şekil 6.7 ve 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.6. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 (pH), ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-0.39132	15300	76.448	1.883
2	-0.68035	15590	-74.759	—
3	-2.96815	13780	5.423	0.734
4	-3.45225	12150	2.246	0.351
5	-3.94558	10720	1.263	0.102
6	-4.20796	9640	0.842	-0.074
7	-4.43791	9530	0.808	-0.092
8	-6.16457	6250	0.163	-0.787
9	-6.76141	4940	0.018	-1.743
10	-9.82059	4560	-0.017	—
11	0.90000(pH)	14140	7.195	-0.857
12	1.00000(pH)	14350	8.767	-0.943



Şekil 6.7. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.8. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,4715$$

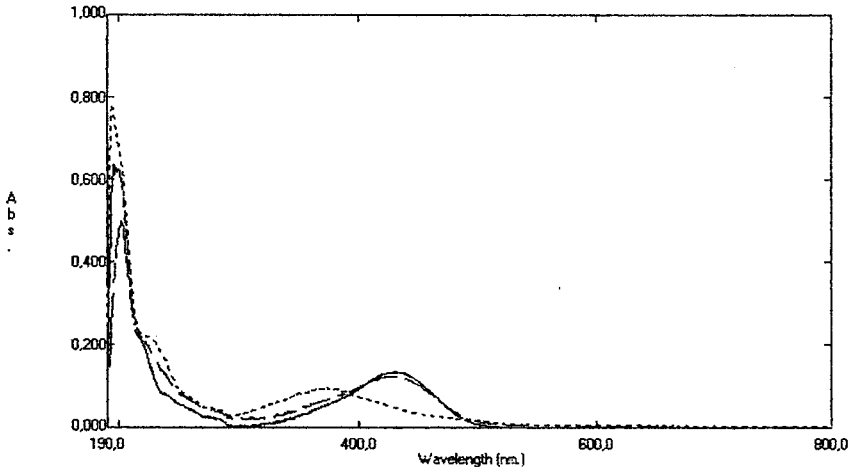
$$pH^{1/2} = -4,2876$$

$$pK_a = -2,0216$$

$$\text{Korelasyon} = 0,9901$$

6.2.3. 1A Bileşiği 1. Proton Verme

1. proton verme için pH bölgesindeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.9'deki gibidir.

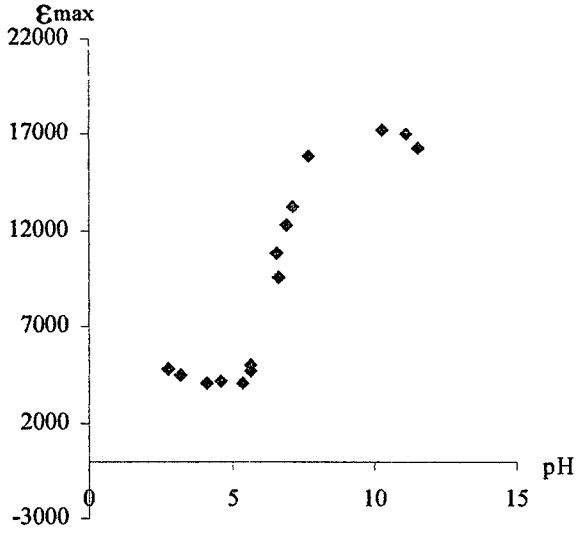


Şekil 6.9. 1A (431nm) -1. proton verme (————— nötr, - - - - - bazık,pH asidik bölgeler)

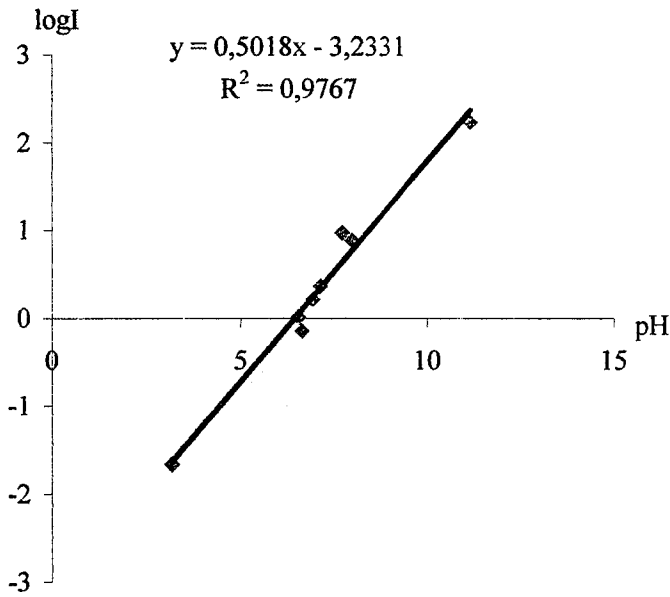
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7, Şekil 6.10 ve 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. 1A (431nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	2.73	4790	—	—
2	3.18	4490	—	—
3	4.08	4050	—	10.4653
4	4.58	4220	0.0220	-1.6633
5	5.23	4100	0.0342	0.9664
6	5.60	4720	0.0470	-1.3325
7	5.62	4980	0.0004	-3.4128
8	6.54	10780	7.7130	-0.1471
9	6.63	6900	-0.0130	—
10	6.92	12250	0.0630	-1.2018
11	7.13	13250	-0.2460	—
12	7.71	15900	-0.0090	—
13	7.98	15650	0.0410	-1.3914



Şekil 6.10. 1A (431nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.11. 1A(431nm) Maddesinin 2. Proton Alma pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,5018$$

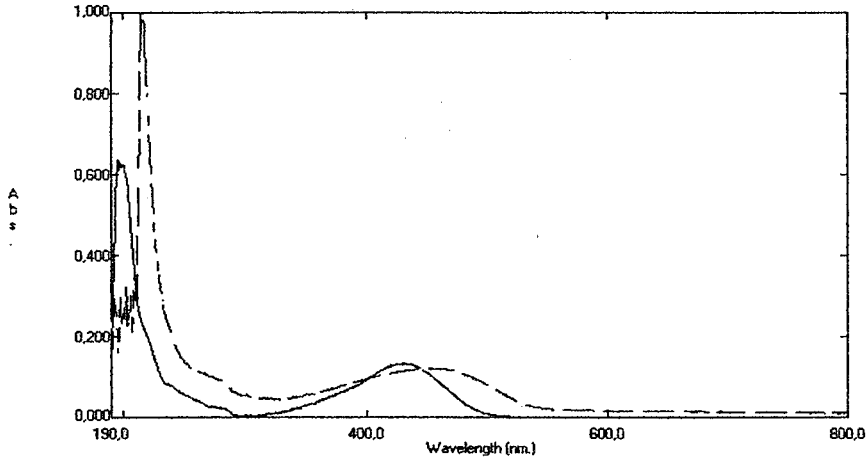
$$pH^{1/2} = 6,4430$$

$$pK_a = 3,2331$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9767$$

6.2.4. 1A Bileşiği 2. Proton Verme

2. proton verme için pH bazik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.12'deki gibidir.

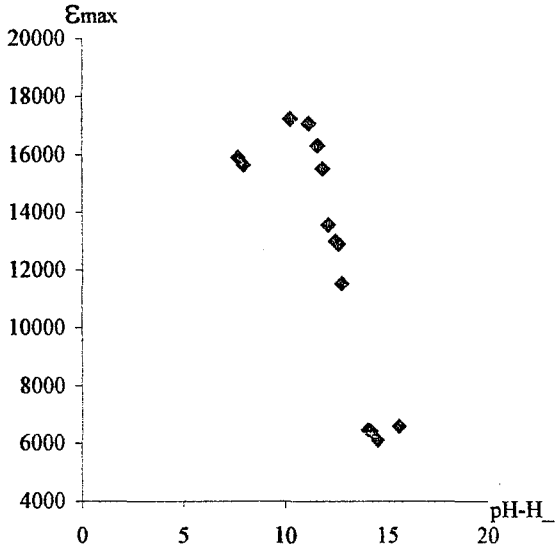


Şekil 6.12. 1A (431nm)-2. proton verme UV spektrumu (————— nötr,pH — — — bazik bölgede)

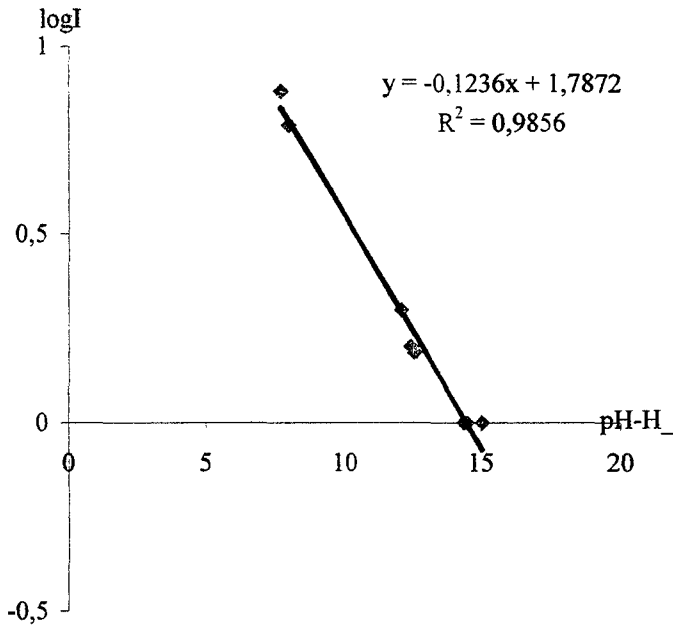
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.8, Şekil 6.13 ve 6.14'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH-H ₂	ϵ_{max}	I	logI
1	7.71	15900	7.586	0.880
2	7.98	15650	6.159	0.790
3	10.26	17230	-144.667	—
4	11.16	17080	142.667	2.154
5	11.58	16320	11.904	1.076
6	11.81	15530	5.631	0.756
7	12.08	13550	1.989	0.299
8	12.42	13000	1.593	0.202
9	12.56	12900	1.532	0.185
10	14.36 (H ₂)	6380	—	—
11	14.50 (H ₂)	6100	-0.025	—
12	15.04 (H ₂)	27320	-2.060	—
13	16.07 (H ₂)	162620	-1.074	—
14	16.17 (H ₂)	112470	-1.113	—



Şekil 6.13. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_- - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.14. 1A (431nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_- -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,1236$$

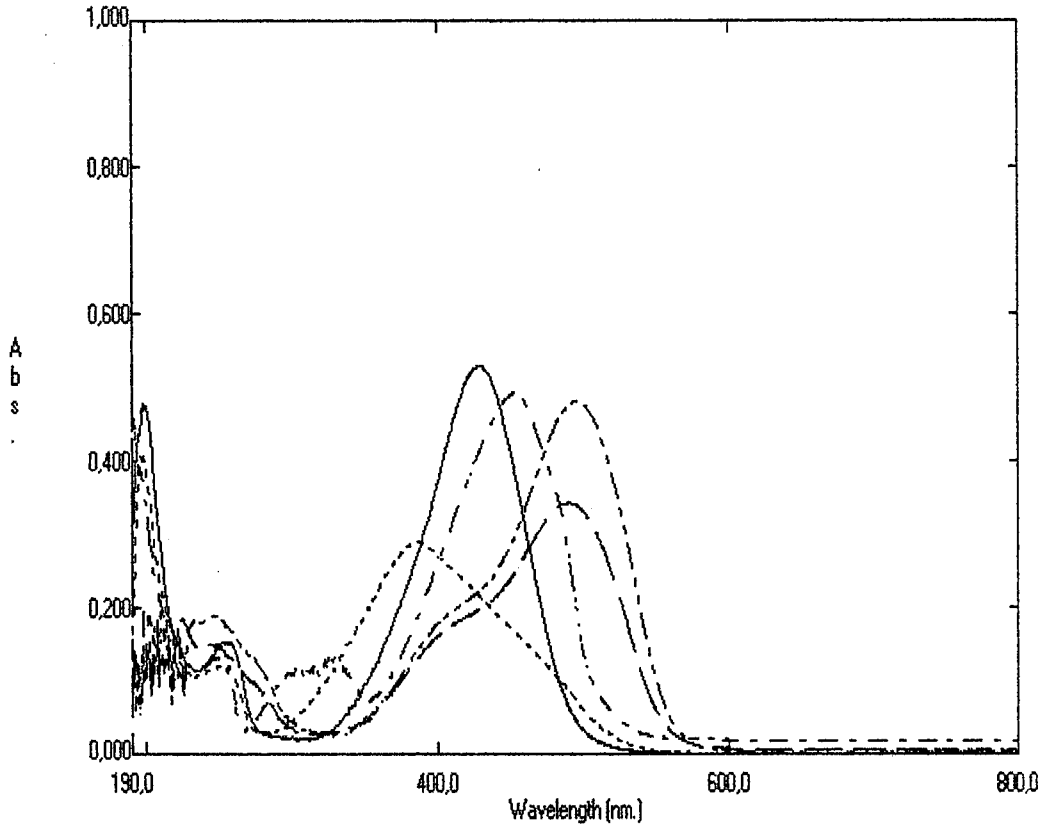
$$pH^{1/2} = 14,4600$$

$$pK_a = 1,7872$$

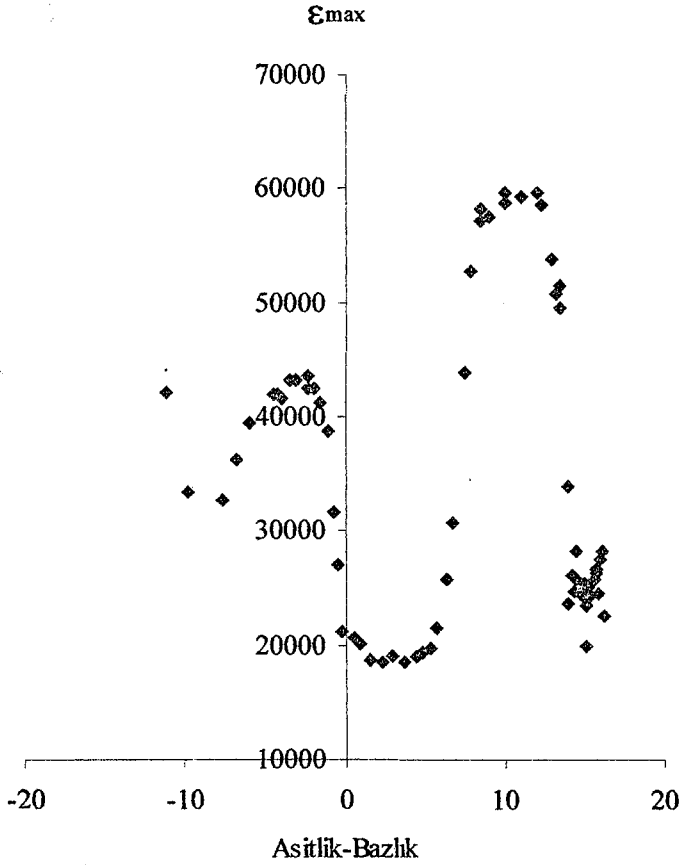
$$\text{Korelasyon} = 0.9856$$

6.3. 1B Monoazo Bileşiminin 430nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 1B molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.15 ve 6.16).



Şekil 6.15. 1B.(430nm) -Tüm spektrumlar (— nötr, - . - asidik, — — — bazik, pH asidik, _ . . _ pH bazik bölgede)

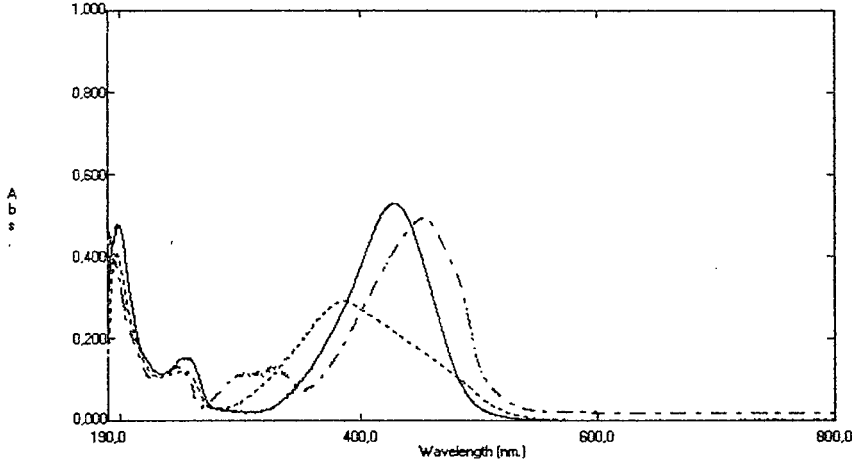


Şekil 6.16. 1B Monoazo Bileşiğinin 430nm’de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği

Molekülün 1.proton alma davranışının $H_0(-4)$ -pH(2) bölgesinde (Şekil 6.18.), 2. proton alma davranışının H_0 bölgesinde (şekil 6.21.), 1. proton verme davranışının pH (5-10) bölgesinde (Şekil 6.24.), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.27) gerçekleştiği görülmüştür. S eğrilerinin süper asidik ve süper bazik bölgelere doğru devam ettiği görülmüştür. Ancak 10N’den yüksek derişimdeki NaOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözleendiğinden oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememektedir.

6.3.1. 1B Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için pH-asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.17'deki gibidir.

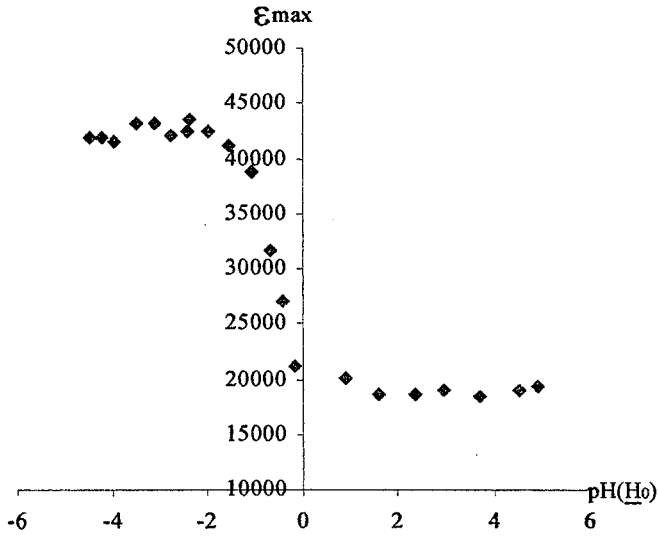


Şekil 6.17. 1B(430nm -1. proton alma UV spektrumu (————— nötr, — . — asidik, pH asidik bölgede)

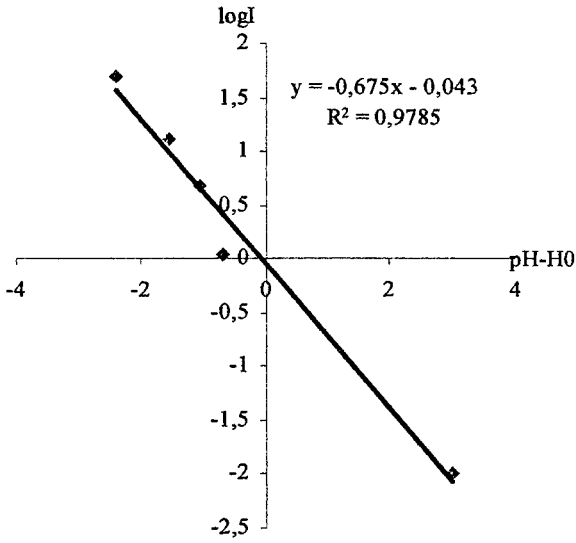
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9, Şekil 6.18 ve 6.19'de verilmiştir.

Çizelge 6.9. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve $\log I$ Değerleri

NO	pH- H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-0.39132 (H_0)	15300	76.4480	1.883
2	-0.68035 (H_0)	15590	-78.4480	—
3	-2.39060 (H_0)	12580	2.9200	10.465
4	0.90000	14140	7.6050	0.881
5	1.00000	14350	9.2560	0.966
6	1.52000	9690	0.9510	-0.022
7	2.38000	6000	0.1890	-0.724
8	2.73000	4790	0.0540	-1.268
9	3.18000	4490	0.0250	-1.600
10	4.08000	4050	-0.0140	—
11	4.58000	4100	-0.0100	-3.351
12	5.23000	4720	0.0470	-1.327
13	5.60000	4220	0.0004	—
14	5.62000	4980	0.0730	—



Şekil 6.18. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-H₀-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.19 . 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Alma H₀-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,6750$$

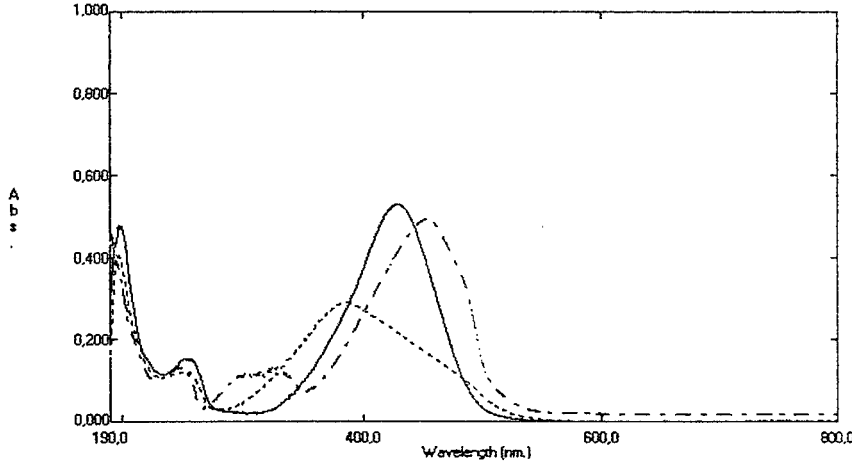
$$pH^{1/2} = -0,0637$$

$$pK_a = -0,043$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9785$$

6.3.2. 1B Bileşiği 2. Proton Alma

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.20'deki gibidir.

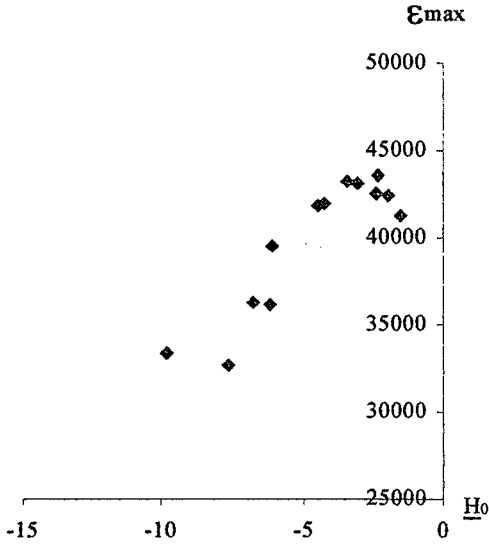


Şekil 6.20. 1B(430nm)-2. proton alma UV spektrumu (— nötr, — — — asidik, pH asidik bölgede)

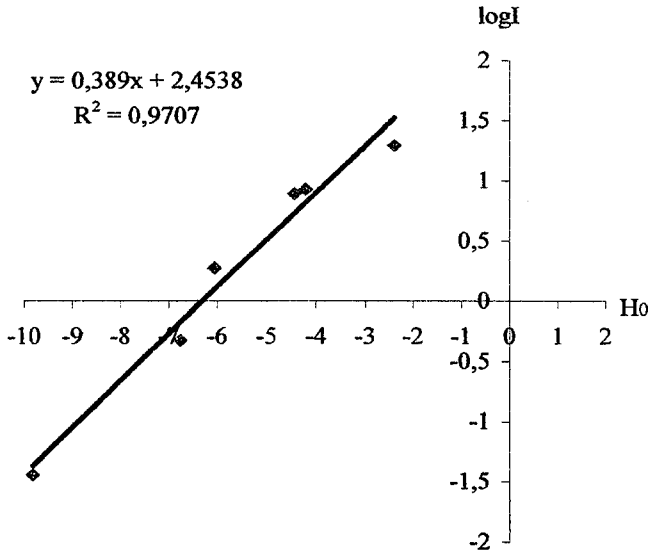
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10, Şekil 6.21 ve 6.22'de verilmiştir.

Çizelge 6.10. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-1.530	41280	4.780	0.680
2	-1.954	42470	17.706	1.248
3	-2.343	43620	-17.104	—
4	-2.390	42520	19.647	1.293
5	-3.060	43190	-53.936	—
6	-3.452	43210	-48.846	—
7	-4.208	41950	8.460	0.927
8	-4.438	41870	7.791	0.891
9	-6.055	39550	1.882	0.274
10	-6.165	36130	0.448	-0.348
11	-6.761	36250	0.474	-0.324
12	-7.594	32700	-0.034	—
13	-9.820	33400	0.036	-1.438



Şekil 6.21 1B (450nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.22. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,3890$$

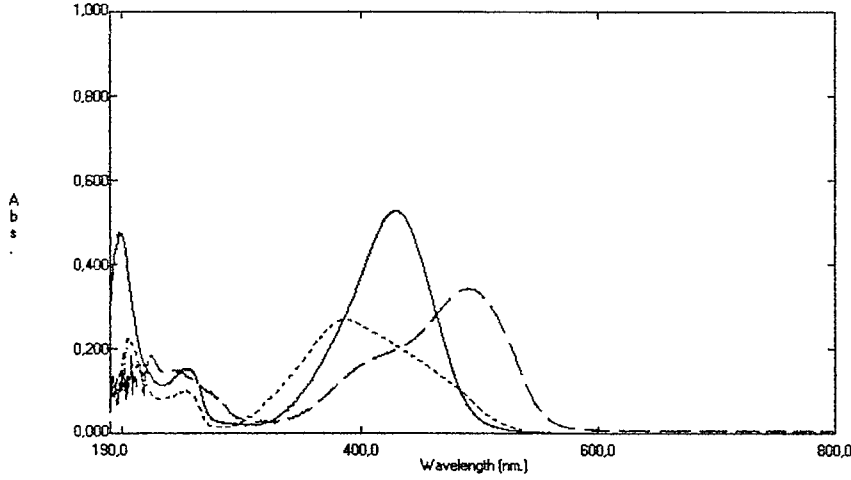
$$pH^{1/2} = -6,3080$$

$$pK_a = -2,4538$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9707$$

6.3.3. 1B Bileşiği 1. Proton Verme

1. proton verme için pH bölgesindeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.23'deki gibidir.



Şekil 6.23. 1B (430nm)-1. proton verme UV spektrumu (————— nötr, — — — bazık, pH asidik bölgede)

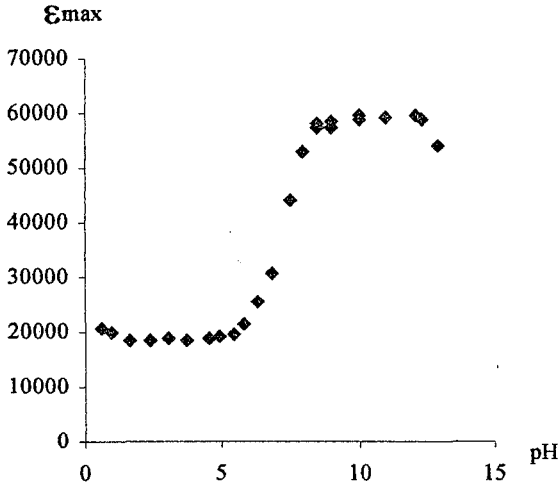
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.11, Şekil 6.24 ve 6.25'de verilmiştir.

Çizelge 6.11. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{\max} , I ve logI

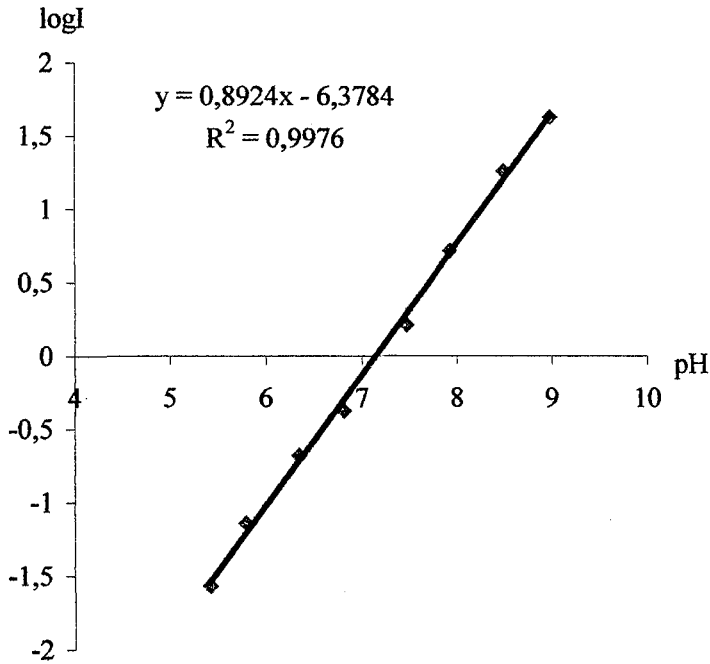
Değerleri

NO	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	0.60	20580	0.047	-1.322
2	0.94	20140	0.036	-1.445
3	1.61	18670	-0.001	—
4	2.39	18570	-0.004	—
5	3.01	18980	0.006	-2.212
6	3.71	18440	-0.007	—
7	4.53	19000	0.006	-2.178
8	4.91	19400	0.016	-1.777
9	5.42	19800	0.027	-1.569
10	5.79	21470	0.072	-1.141
11	6.34	25720	0.207	-0.683
12	6.81	30770	0.420	-0.376
13	7.47	43960	1.633	0.213
14	7.93	52830	5.189	0.715
15	8.49	57270	18.092	1.257
16	8.98	58460	42.263	1.625
17	10.03	59620	-185.855	—
18	10.05	58840	71.621	1.855

19	11.00	59420	-243.440	—
20	12.11	59720	-128.088	—
21	12.32	58720	58.805	1.769



Şekil 6.24. 25 (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH - ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6 25. 1B (430nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.8924$$

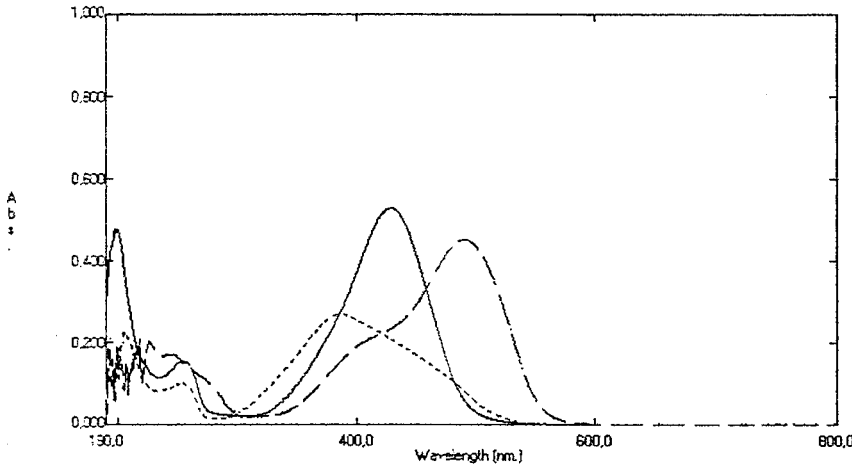
$$pH^{1/2} = 7.1475$$

$$pK_a = 6.3784$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9976$$

6.3.4. 1B Bileşiği 2. Proton Verme

1. proton verme için pH bölgesindeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.26'deki gibidir.



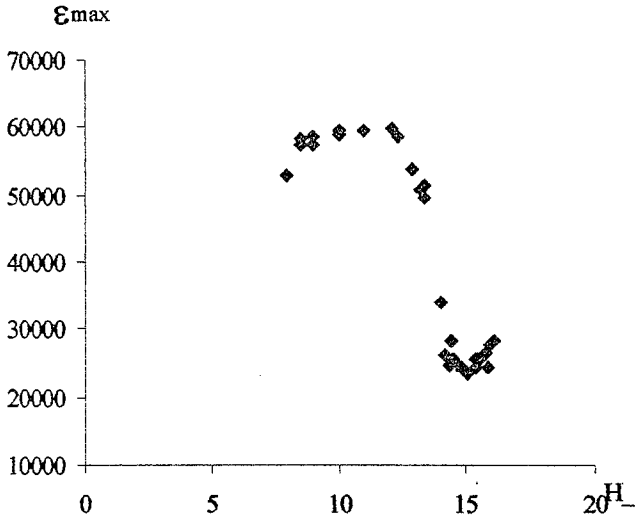
Şekil 6.26. 1B (430nm)-2.proton verme UV spektrumu (————— nötr, — — — bazik, pH bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.12, Şekil 6.27 ve 6.28'de verilmiştir.

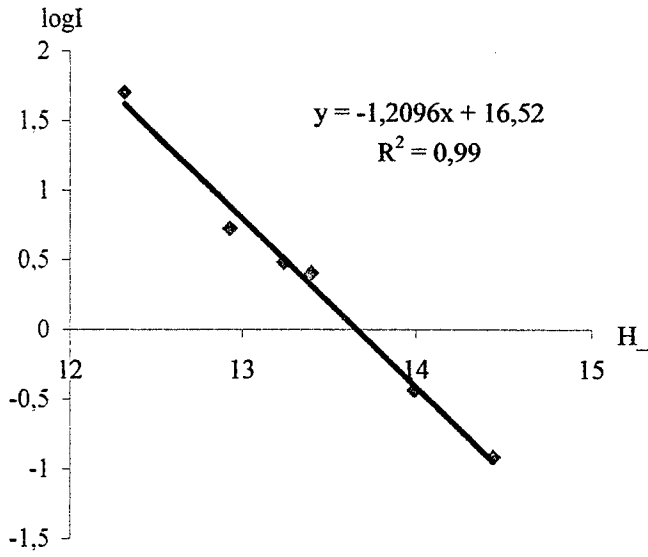
Çizelge 6.12. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Verme $pH-H$, ϵ_{max} , I ve logI

Değerleri

NO	$pH-H$	ϵ_{max}	I	logI
1	7.93	52830	4.3050	0.633
2	8.49	57270	15.3630	1.186
3	8.98	58460	36.0790	1.557
4	8.49	58270	29.8450	1.474
5	8.98	57490	17.2480	1.236
6	10.03	59620	-159.4320	—
7	10.05	58840	61.2410	1.787
8	11.00	59420	-174.3750	—
9	12.11	59720	-109.9220	—
10	12.32	58720	50.2570	1.701
11	12.93	53890	5.3250	0.726
12	13.24	50760	3.0340	0.482
13	13.40	49550	2.5380	0.404
14	13.42	51480	3.4000	0.531
15	13.99	33910	0.3670	-0.434
16	14.18	26190	0.0490	-1.305
17	14.36	24790	0.0070	-2.150
18	14.44	28330	0.1210	-0.914
19	14.50	25730	0.0350	-1.453
20	14.64	24620	0.0020	-2.666
21	14.79	24350	-0.0050	—
22	15.04	23570	-0.0270	—
23	15.35	24300	-0.0060	—
24	15.37	25470	0.0270	-1.564
25	15.47	25610	0.0315	-1.501
26	15.57	25720	0.0348	-1.457
27	15.76	26370	0.0550	-1.257
28	15.87	24480	-0.4130	—
29	15.97	27560	0.0940	-1.023
30	16.07	28220	0.1170	-0.928



Şekil 6.27. 1B (430nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_{+} - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.28. 1B(430nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_{+} -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1.2096$$

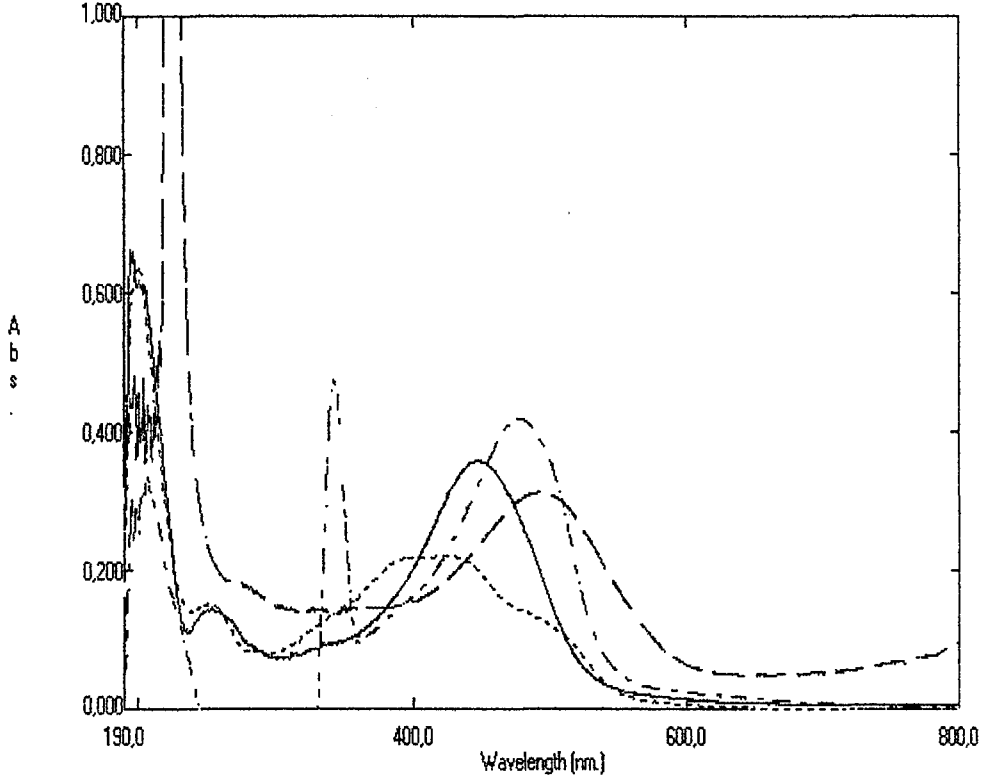
$$pH^{1/2} = 13.6500$$

$$pK_a = 16.5200$$

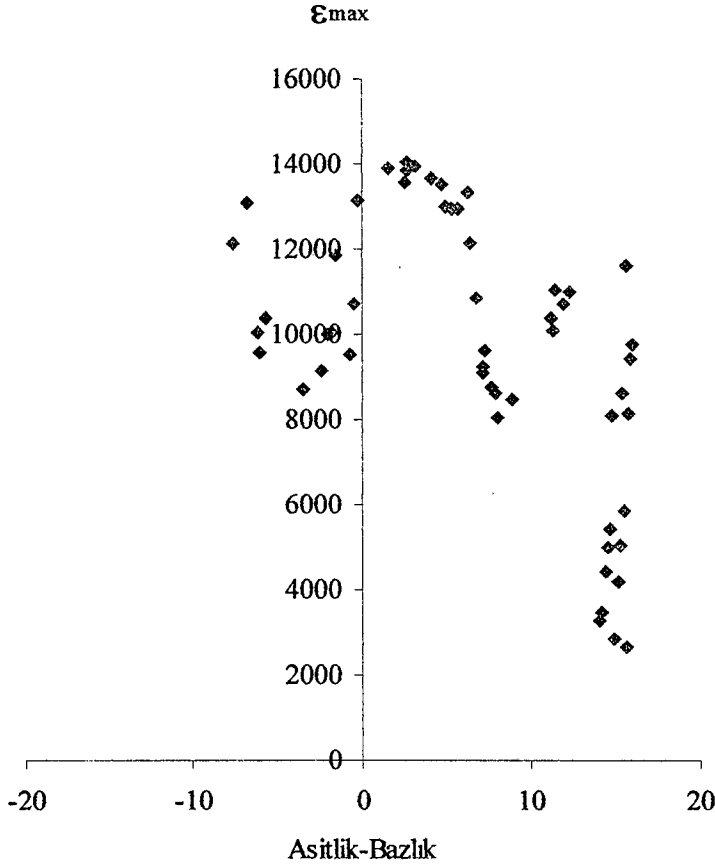
$$\text{Korelasyon} = 0.9900$$

6.4. 2A Monoazo Bileşiminin 326,5nm Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 2A molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.29 ve 6.30).



Şekil 6.29. 2A (326,5nm)-Tüm spektrumlar (——— nötr, - - - asidik, - . - bazik pH asidik bölgede)

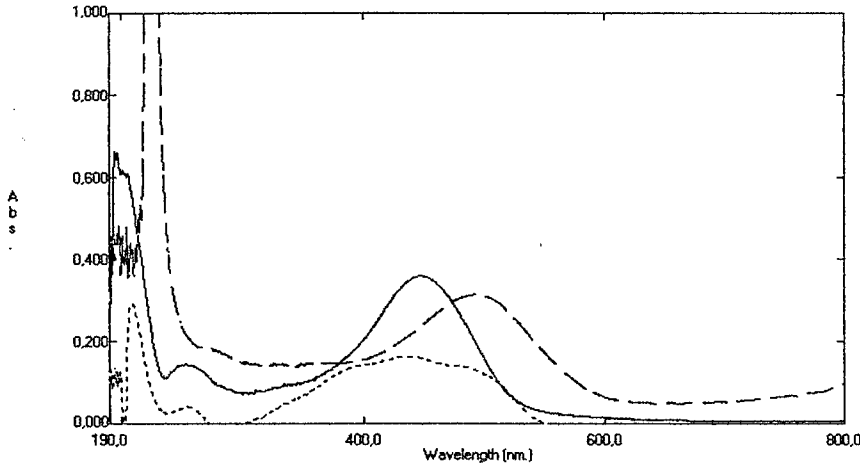


Şekil 6.30. 2A Monoazo Bileşiğinin 326,5nm'de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği

Molekülün 1. proton alma davranışının pH(1-7) bölgesinde (Şekil 6.32.), 2. proton alma davranışının $H_0(-3)$ -pH(3) bölgesinde (Şekil 6.35.), 1. proton verme davranışının pH (8-14) bölgesinde (Şekil 6.38.), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.41.) gerçekleştiği görülmüştür. (Şekil 6.30)'dan S eğrilerinin süper asidik bölgeye doğru devam ettiği görülmüştür. Ancak 10N'den yüksek derişimdeki NaOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözlemlendiğinden ve madde miktarlarının yeterli olmamasından dolayı oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememiştir.

6.4.1. 2A Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için pH bölgesindeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.31'deki gibidir.

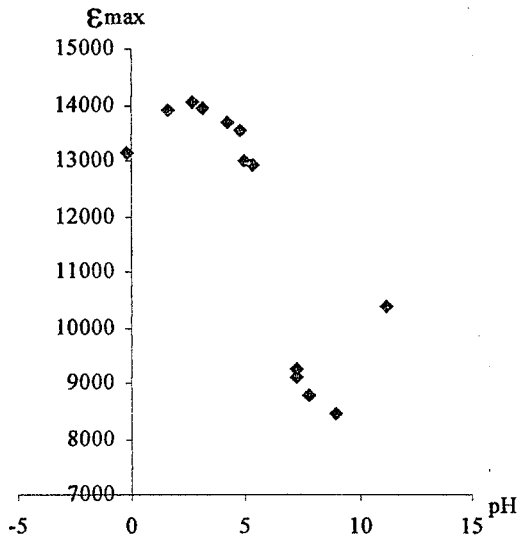


Şekil 6.31. 2A(326,5nm)-1.proton alma UV spektrumu (— nötr, — — — asidik, pH bölgesinde)

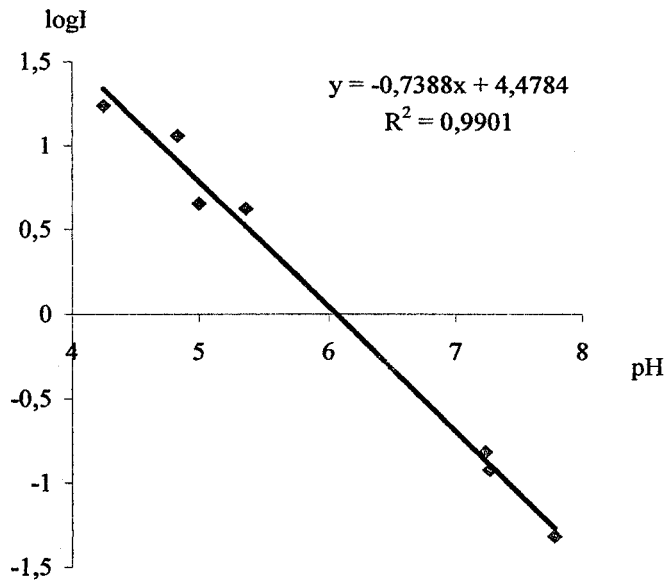
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.13, Şekil 6.32 ve 6.33'de verilmiştir.

Çizelge 6.13. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 -pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	-0.138(H_0)	13130	5.433	0.735
2	1.700	13910	80.780	—
3	2.730	14070	-59.314	—
4	3.240	13950	203.759	2.309
5	4.250	13680	17.363	1.239
6	4.830	13540	11.475	1.059
7	5.000	12990	4.520	0.655
8	5.360	12930	4.204	0.623
9	5.830	12970	4.410	0.644
10	6.560	12140	1.965	0.294
11	6.850	10850	0.742	-0.129
12	7.240	9250	0.152	-0.817
13	7.270	9110	0.119	-0.923
14	7.390	9620	0.250	-0.601
15	7.780	8780	0.048	-1.317
16	8.000	8600	0.013	-1.885
17	8.940	8460	-0.012	—
18	11.200	10370	0.510	-0.292



Şekil 6.32. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 - ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6.33. 2A (326,5) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.7388$$

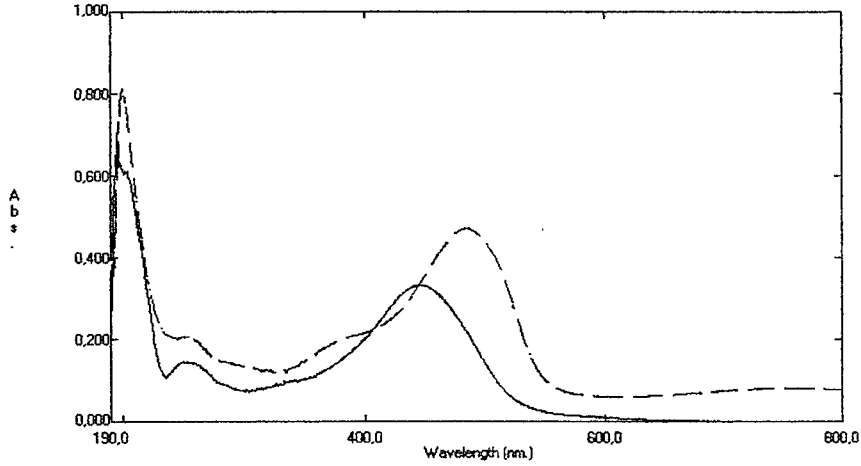
$$pH^{1/2} = 6.0617$$

$$pK_a = 4.4784$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9901$$

6.4.2. 2A Bileşiği 2. Proton Alma

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.34'deki gibidir.

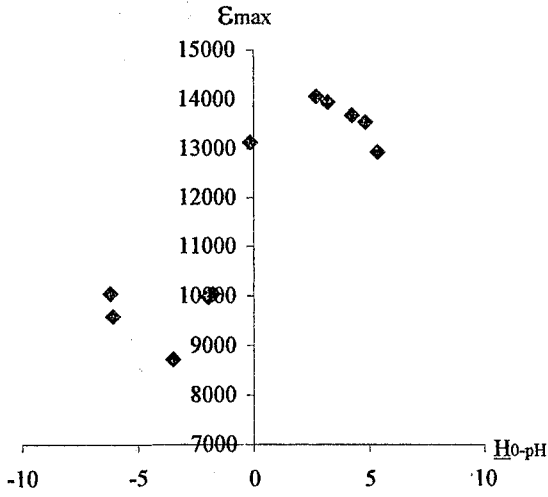


Şekil 6.34. 2A (326,5nm)-2. proton alma UV spektrumu (——— nötr, — — — asidik, bölgede)

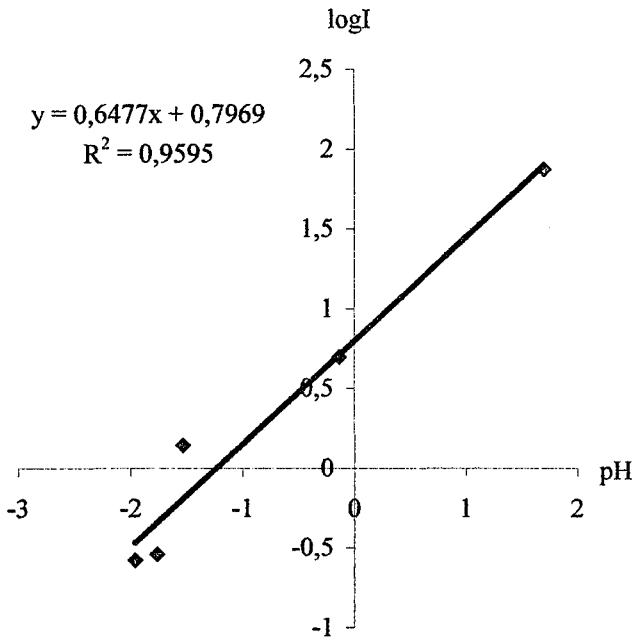
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14, Şekil 6.35 ve 6.36'de verilmiştir.

Çizelge 6.14. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri

NO	H_0 -pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	-0.138	13130	4.973	0.697
2	-0.391	10170	0.548	-0.261
3	-0.680	9520	0.135	-0.87
4	-1.530	11870	1.400	0.146
5	-1.758	10050	0.288	-0.541
6	-1.955	9980	0.265	-0.576
7	-2.343	9120	0.041	-1.385
8	-3.453	8720	-0.038	—
9	-6.055	9590	0.153	-0.816
10	-6.164	10050	-0.288	-0.541
11	2.730	14070	-55.139	—
12	3.240	13950	189.098	2.277
13	4.250	13680	16.049	1.205
14	4.830	13540	10.582	1.025
15	5.360	12930	3.831	0.583



Şekil 6.35. 2A (326,5) Maddesinin 2. Proton Alma (H_0 -pH)- ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.36. 2A (326,5) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 -log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.6477$$

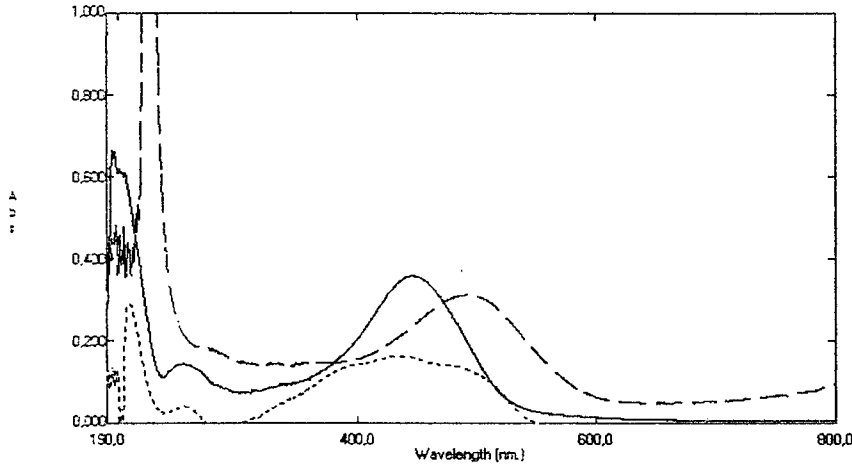
$$pH^{1/2} = -1.2304$$

$$pK_a = -0.7969$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9595$$

6.4.3. 2A Bileşiği 1. Proton Verme

1. proton verme için asidik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.37'deki gibidir.

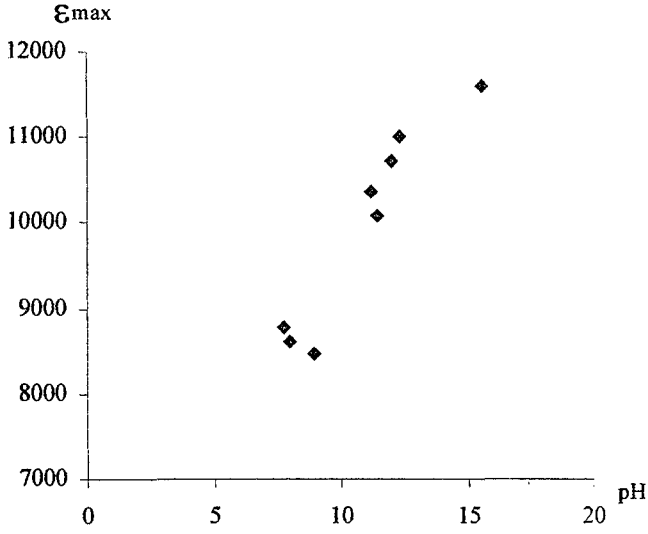


Şekil 6.37. 2A (326,5nm)-1. proton verme (————— nötr, - - - - - bazik, pH bölgesinde)

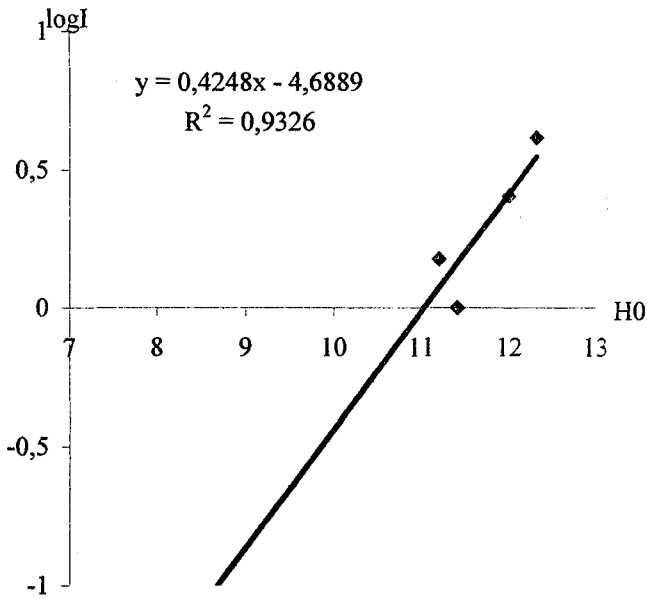
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.15, Şekil 6.38 ve 6.39'da verilmiştir.

Çizelge 6.15. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	7.78	8780	0,089	-1,052
2	8.00	8600	0,023	-1,632
3	8.94	8460	1,496	0,175
4	11.20	10370	-0,022	—
5	11.53	11070	4,792	0,681
6	12.00	10730	2,529	0,403
7	12.32	11000	4,117	0,615



Şekil 6.38. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.39. 2A (326,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.4248$$

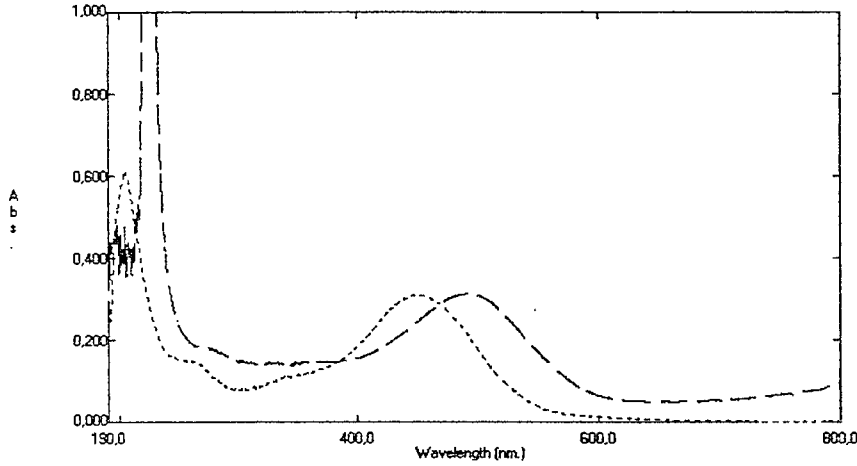
$$pH^{1/2} = 11.0379$$

$$pK_a = 4.6889$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9326$$

6.4.4. 2A Bileşigi 2. Proton Verme

2. proton verme için asidik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.40'deki gibidir.



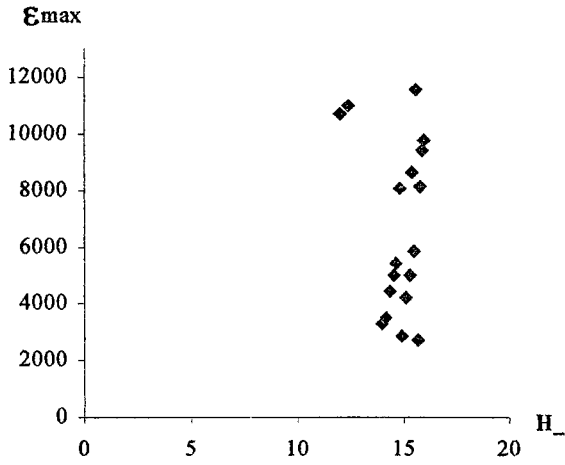
Şekil 6.40. 2A (326,5nm)-2. proton verme UV spektrumu(— — — bazık,pH bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.16, Şekil 6.41 ve 6.42'da verilmiştir.

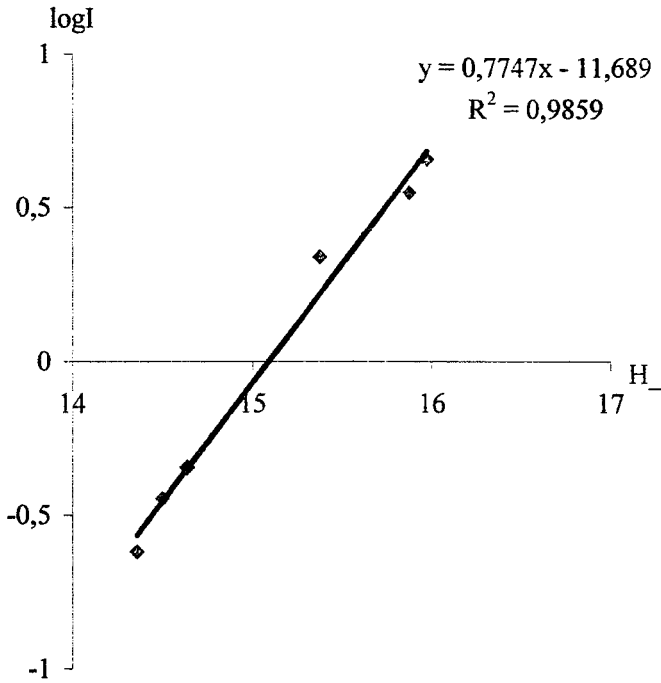
Çizelge 6.16. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_0 , ϵ_{max} , I ve $\log I$

Değerler

NO	pH	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	11.41	10080	5.992	0,778
2	12.00	10730	13.965	1,145
3	12.32	11000	27.433	1,438
4	14.18	3470	0.089	-1,049
5	14.36	4420	0.240	-0,620
6	14.50	5020	0.358	-0,446
7	14.64	5430	0.453	-0,344
8	14.79	8100	1.666	0,222
9	14.93	2850	0.009	-2,024
10	15.37	8620	2.183	0,339
11	15.57	11600	-29.433	—
12	15.67	2690	-0.009	—
13	15.76	8130	1.691	0,228
14	15.87	9420	3.537	0,549
15	15.97	9760	4.539	0,657
16	16.07	157860	-1.058	—
17	16.17	55690	-1.192	—



Şekil 6.41. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H₋-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.42. 2A (326,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme H₋-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.7747$$

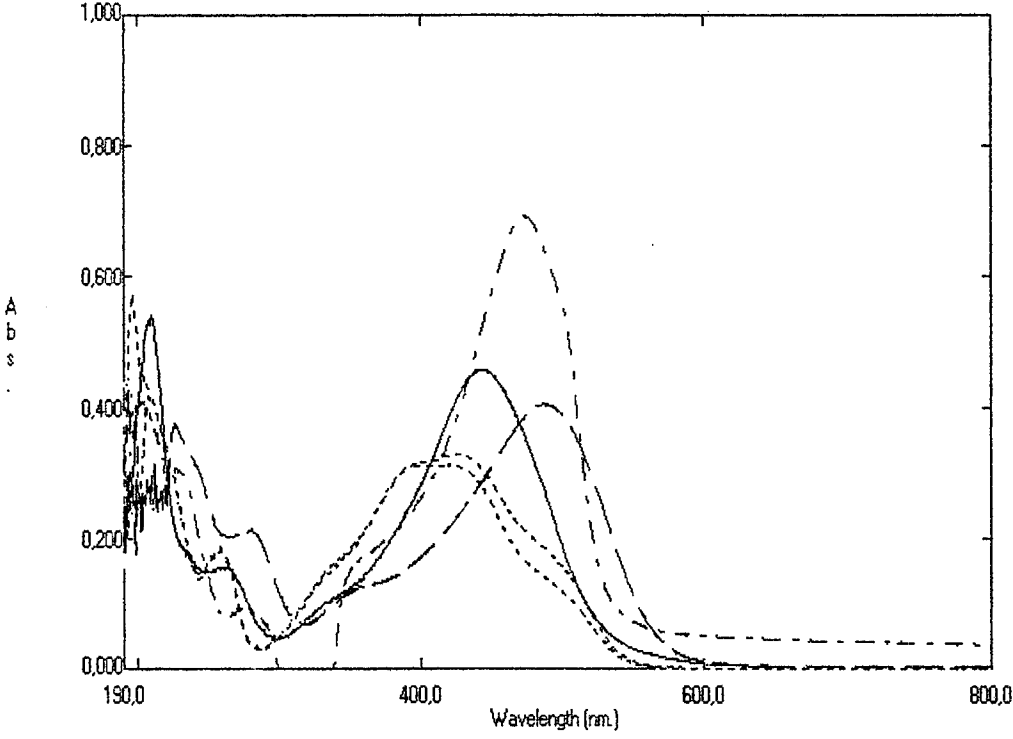
$$pH^{1/2} = 15.0884$$

$$pK_a = 11.689$$

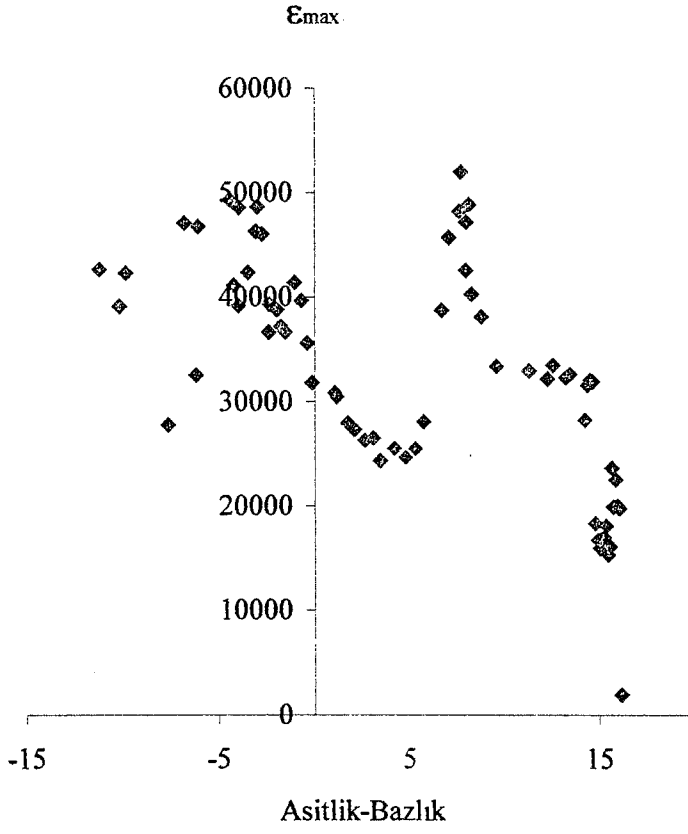
$$\text{Korelasyon} = 0.9859$$

6.5. 2B Monoazo Bileşiminin 442nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 2B molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.43 ve 6.44).



Şekil 6.43 2B (442nm)-Tüm spektrumlar (— nötr, — . — asidik,
— — —bazik pH asidik bölgede)

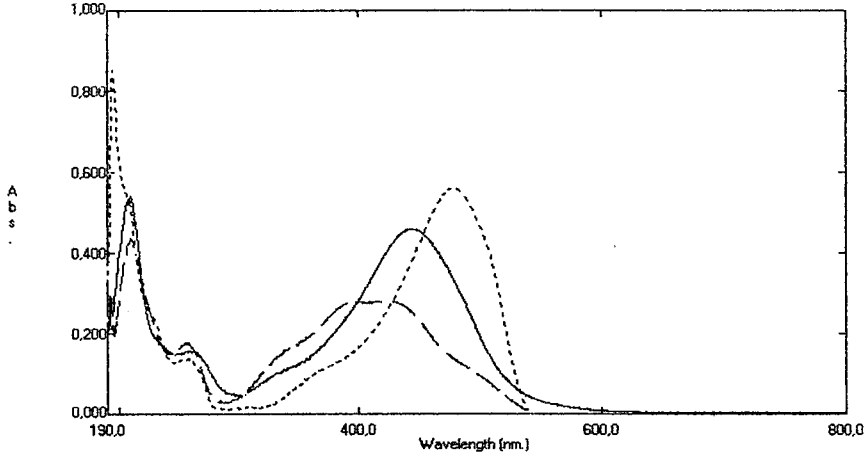


Şekil 6.44. 2B Monoazo Bileşiğinin 442nm'de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği

Molekülün 1. proton alma davranışının $H_0(-3)$ -pH(2) bölgesinde (Şekil 6.46), 2. proton alma davranışının $H_0(-5)$ -pH(2) bölgesinde (Şekil 6.49), 1. proton verme davranışının pH (6-8) bölgesinde (Şekil 6.52), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.55) gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca molekülün 1. ve 2. proton alma değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür

6.5.1. 2B Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.45'deki gibidir.

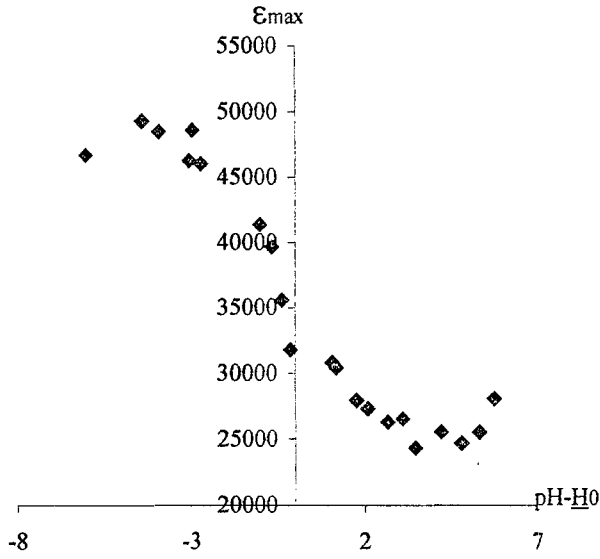


Şekil 6.45 2B (442nm)-1. proton alma UV spektrumları (————— nötr, — — — — — asidik, pH asidik bölgede)

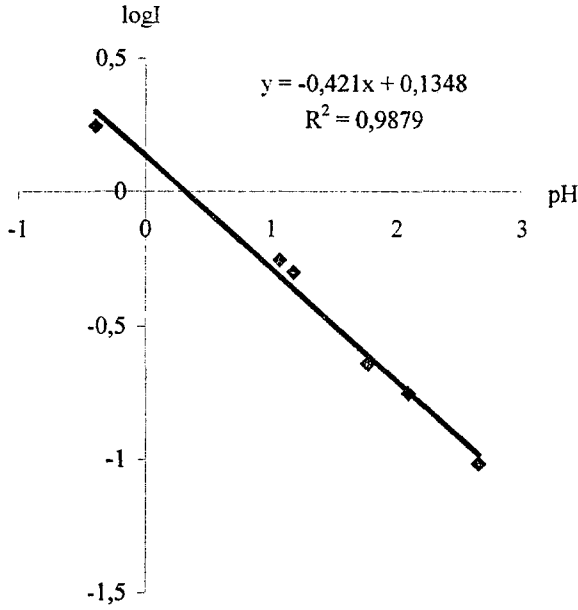
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.17, Şekil 6.46 ve 6.47'te verilmiştir.

Çizelge 6.17. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve $\log I$ Değerleri

NO	pH(H_0)	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-0.391	35590	1.772	0.249
2	-0.680	39660	7.442	0.872
3	-1.032	41390	63.615	1.804
4	-3.452	42390	-23.703	—
5	-4.208	41170	34.000	1.531
6	1.070	30850	0.556	-0.255
7	1.180	30450	0.500	-0.301
8	1.770	27980	0.229	-0.640
9	2.090	27380	0.177	-0.751
10	2.650	26330	0.097	-1.015
11	3.080	26570	0.114	-0.943
12	3.460	24330	-0.030	—
13	4.210	25540	0.043	-1.368
14	4.800	24680	-0.010	—
15	5.320	25520	0.042	-1.382



Şekil 6.46. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma (pH-H₀)-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.47. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.4210$$

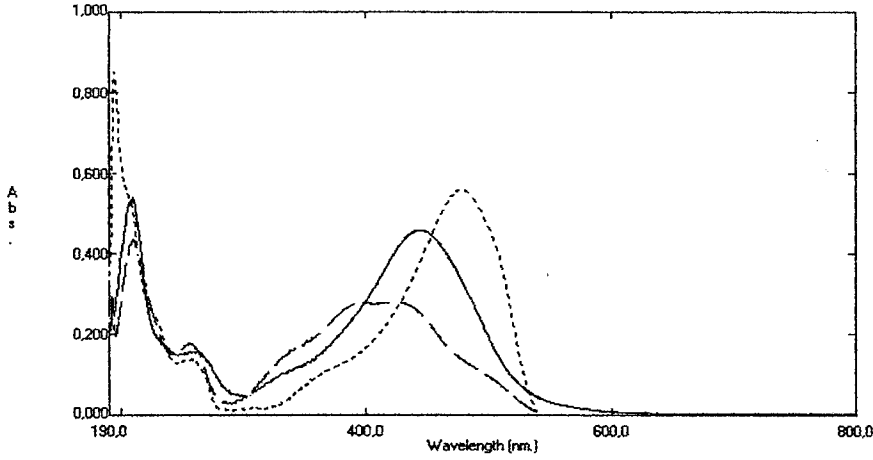
$$pH^{1/2} = 0.3202$$

$$pK_a = 0.1348$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9879$$

6.5.2. 2B Bileşiği 2. Proton Alma

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.48'deki gibidir.



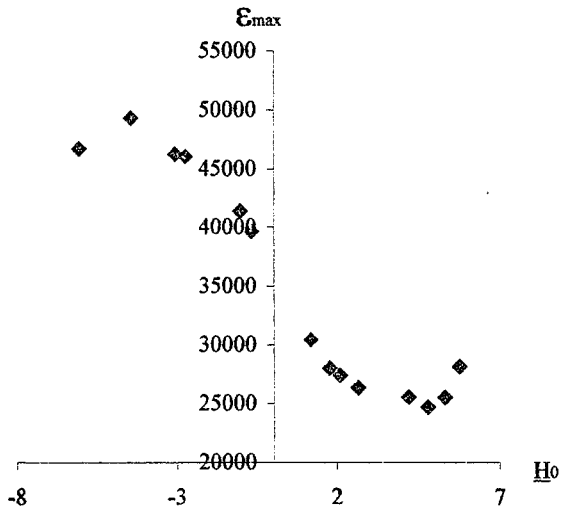
Şekil 6.48 2B (442nm)-2. proton alma UV spektrumları (————— nötr, — — — — asidik, pH asidik bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.18, Şekil 6.49 ve 6.50'de verilmiştir.

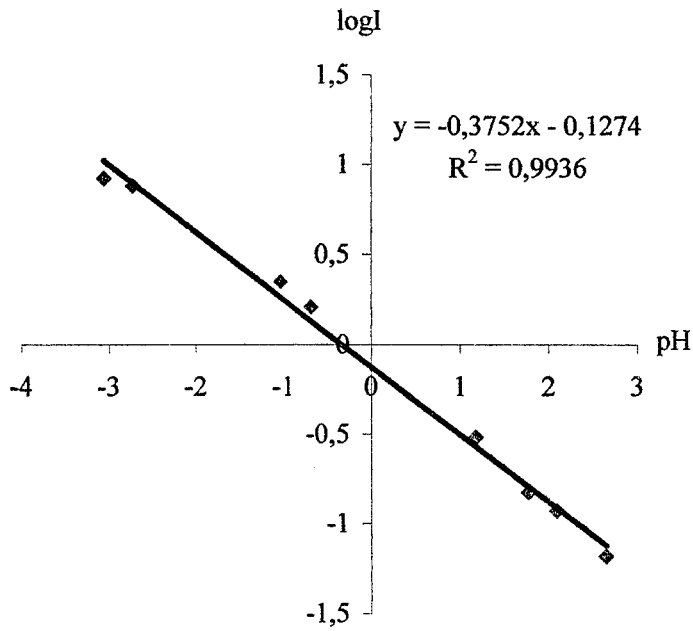
Çizelge 6.18. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	-0.138	31800	0.408	-0.389
2	-0.391	35590	0.811	-0.091
3	-0.680	39660	1.613	0.208
4	-1.032	41390	2.220	0.346
5	-2.729	46060	7.629	0.882
6	-2.968	48630	113.238	2.054
7	-3.060	46290	8.408	0.925
8	-3.946	48550	81.724	1.912
9	-4.437	49340	-48.980	—
10	-6.055	46770	10.589	1.025
11	1.07	30850	0.334	-0.477
12	1.18	30450	0.305	-0.516
13	1.77	27980	0.150	-0.824
14	2.09	27380	0.118	-0.929
15	2.65	26330	0.066	-1.182
16	3.08	26570	0.077	-1.112

17	3.46	24330	-0.021	—
18	4.21	25540	0.030	-1.529
19	4.8	24680	-0.007	—
20	5.32	25520	0.029	-1.542
21	5.76	28120	0.158	-0.802



Şekil 6.49. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.50. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - $\log I$ Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.3752$$

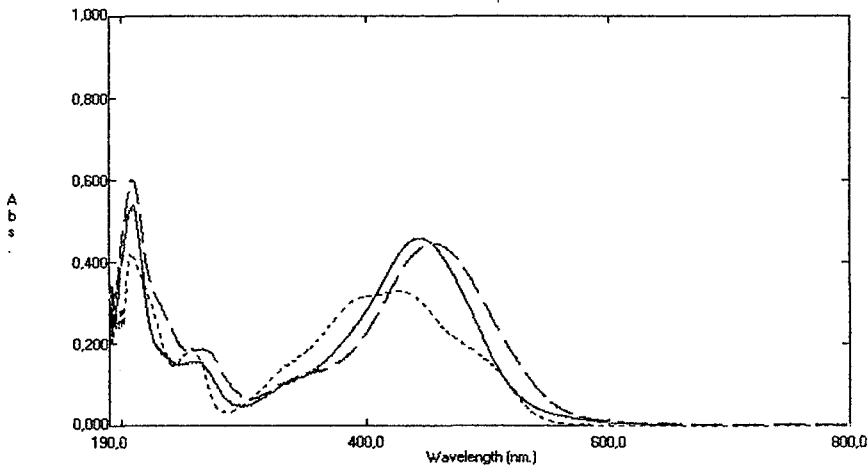
$$pH^{1/2} = 0.3396$$

$$pK_a = -0.1274$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9936$$

6.5.3. 2B Bileşiği 1. Proton Verme

1. proton verme için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.51'deki gibidir.



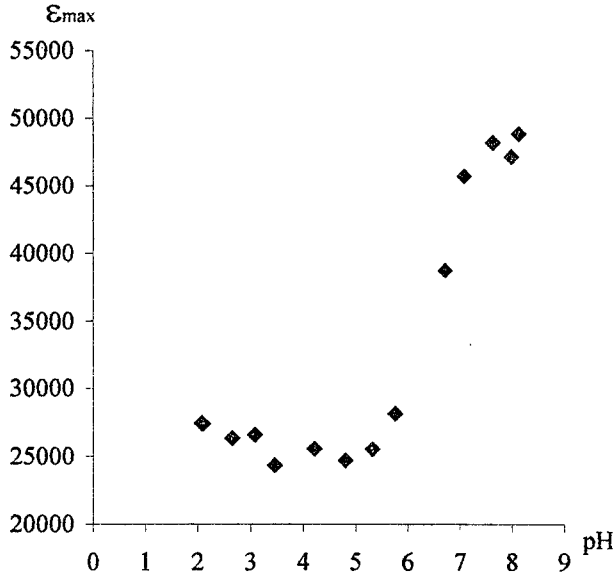
Şekil 6.51 2B (442nm)-1. proton verme UV spektrumları (_____ nötr, — — — asidik, pH asidik bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.19, Şekil 6.52 ve 6.53'de verilmiştir.

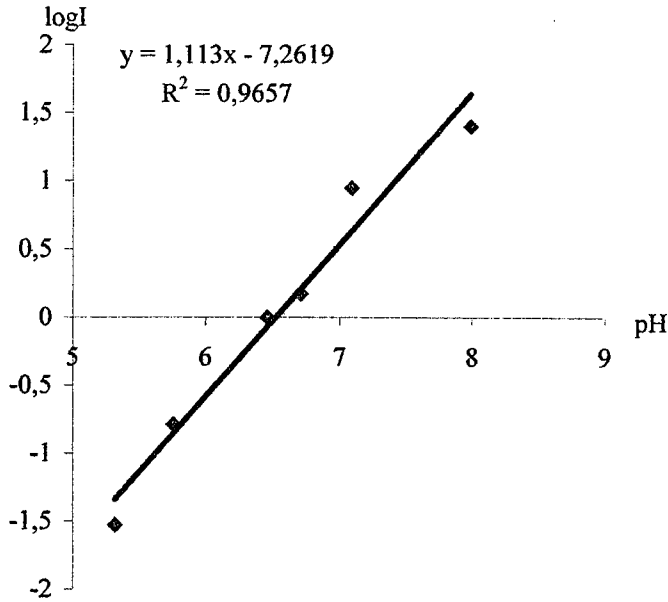
Çizelge 6.19. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	2.09	27380	0.122	-0.913
2	2.65	26330	0.068	-1.167
3	3.08	26570	0.080	-1.097
4	3.46	24330	-0.022	—
5	4.21	25540	0.031	-1.514
6	5.32	25520	0.030	-1.527
7	6.71	38740	1.490	0.173
8	5.76	28120	0.164	-0.785

9	7.99	47170	24.986	1.398
10	2.07	27430	0.125	-0.903



Şekil 6.52. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH- ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6.53. 2B (442nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH- $\log I$ Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1.1130$$

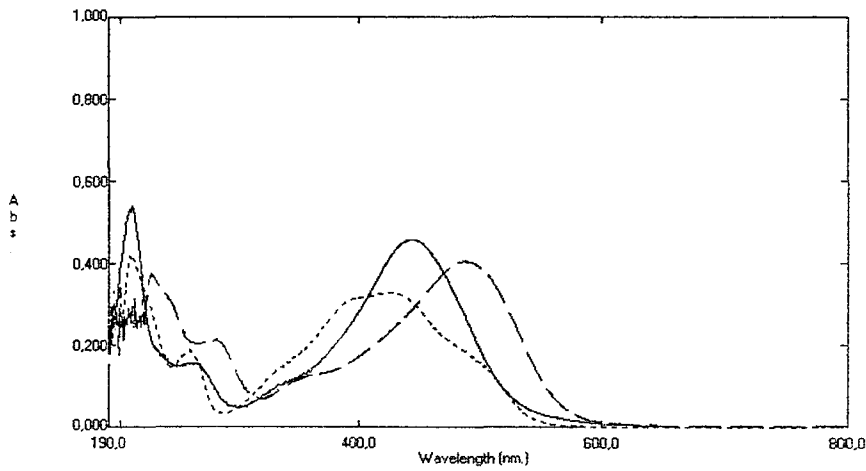
$$pH^{1/2} = 6.5246$$

$$pK_a = 7.2619$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9657$$

6.5.4. 2B Bileşiği 2. Proton Verme

2. proton verme için asidik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.54'deki gibidir.

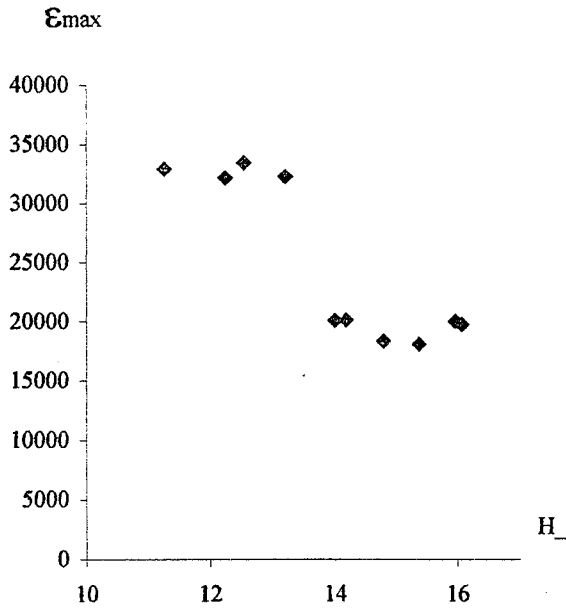


Şekil 6.54 2B (442nm)-2. proton verme UV spektrumları (_____ nötr, _____ asidik, pH asidik bölgede)

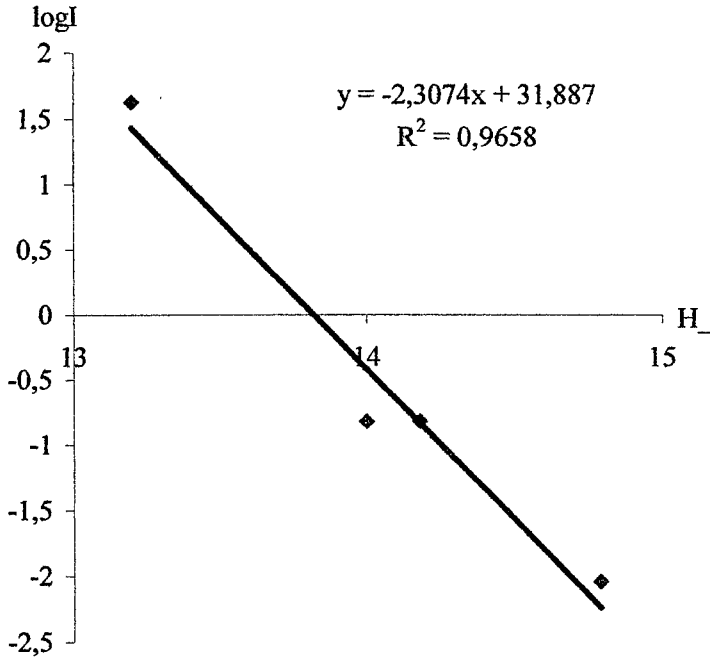
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.20, Şekil 6.55 ve 6.56'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_+ , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	6.71	38740	-3.363	—
2	7.09	45700	-2.104	—
3	7.72	51980	-1.746	—
4	8.28	40290	-2.885	—
5	7.64	48190	-1.928	—
6	8.13	48830	-1.891	—
7	7.97	42590	-2.449	—
8	8.78	38130	-3.625	—
9	7.99	47170	-1.993	—
10	9.56	33390	-20.053	—
11	11.27	32950	-46.457	—
12	12.24	32180	30.895	1.490
13	12.54	33460	-18.441	—
14	13.20	32300	42.406	1.627
15	—	32590	338.588	2.530
16	—	28260	2.300	0.362
17	14.00	20090	0.151	-0.822
18	14.18	20100	0.151	-0.820
19	—	31540	12.211	1.087
20	14.79	18330	0.009	-2.041
21	15.37	18070	-0.009	—
22	15.97	19990	0.142	-0.849
23	16.07	19740	0.119	-0.923



Şekil 6.55. 2B (442nm) Maddesinin 2. Proton Verme H_+ - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.56. 2B (442) Maddesinin 2. Proton Verme H₂-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 2.3074$$

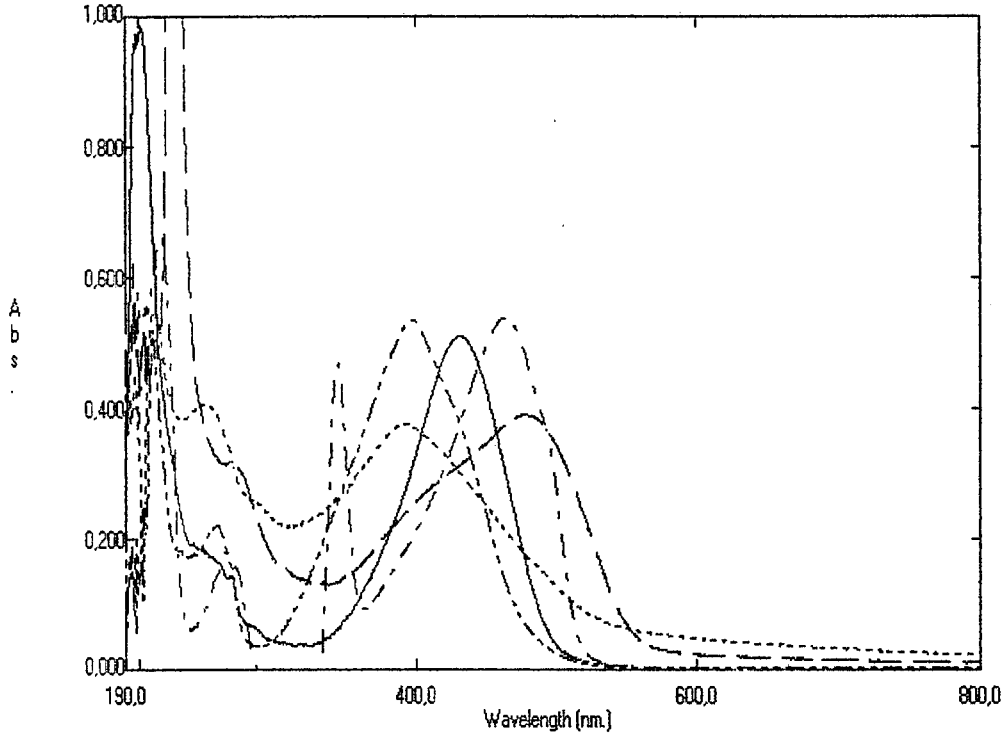
$$pH^{1/2} = 13.8195$$

$$pK_a = 31.887$$

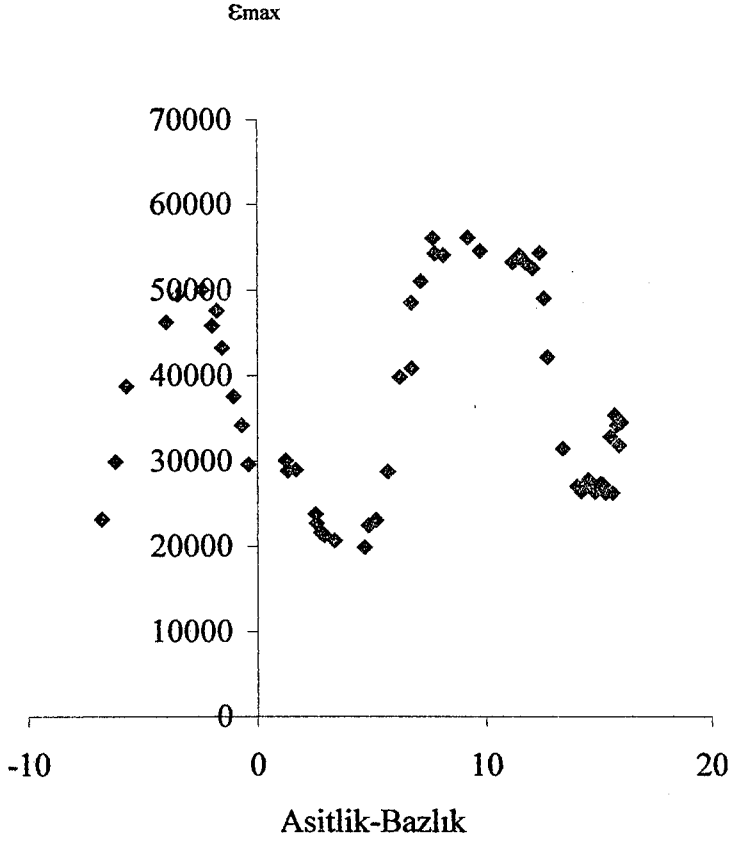
$$\text{Korelasyon} = 0.9658$$

6.6. 3A Monoazo Bileşiklerinin 432,5nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 3A molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.58 ve 6.59).



Şekil 6.57. 3A (432,5nm)-Tüm spektrumlar (——— nötr, - . - asidik, — — — bazik pH asidik, — . . — pH bazik bölgede)

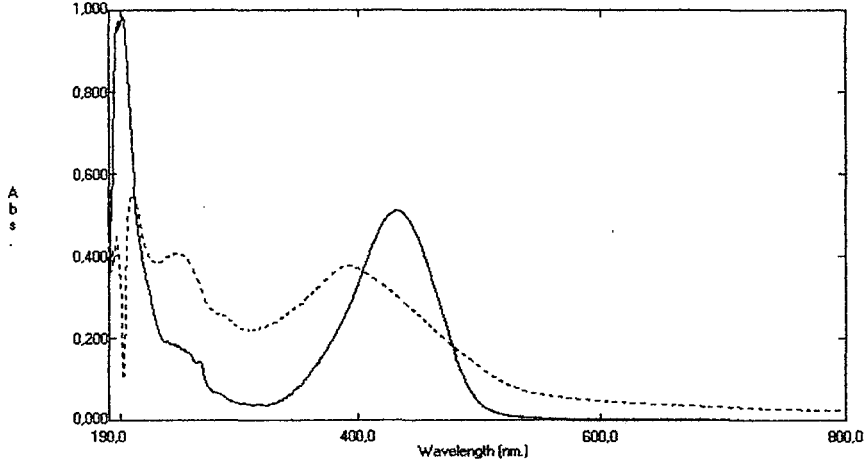


Şekil 6.58. 3A Monoazo Bileşiğinin 432,5nm'de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{max} Grafiği

Molekülün 1. proton alma davranışının pH (1-7) bölgesinde (Şekil 6.60.), 2. proton alma davranışının H_0 bölgesinde (Şekil 6.63.), 1. proton verme davranışının pH (4-8) bölgesinde (Şekil 6.66.), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.69.) gerçekleştiği görülmüştür.

6.6.1. 3A Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumunu Şekil 6.59'deki gibidir.

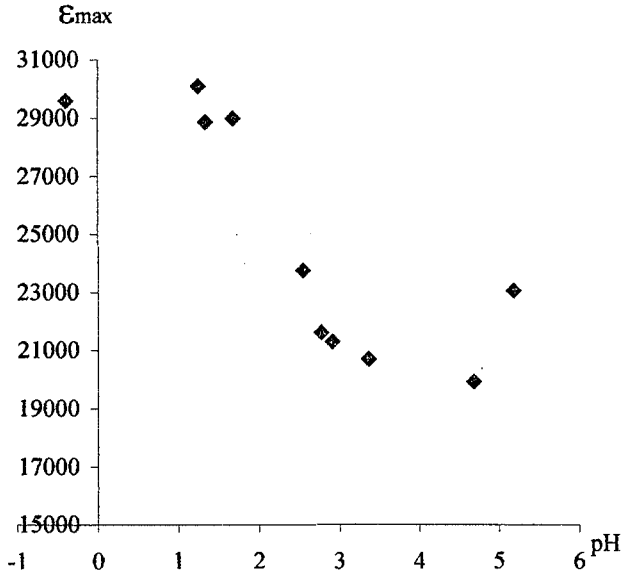


Şekil 6.59 3A (432,5nm)-1. proton alma UV spektrumları (_____ nötr, pH asidik bölgede)

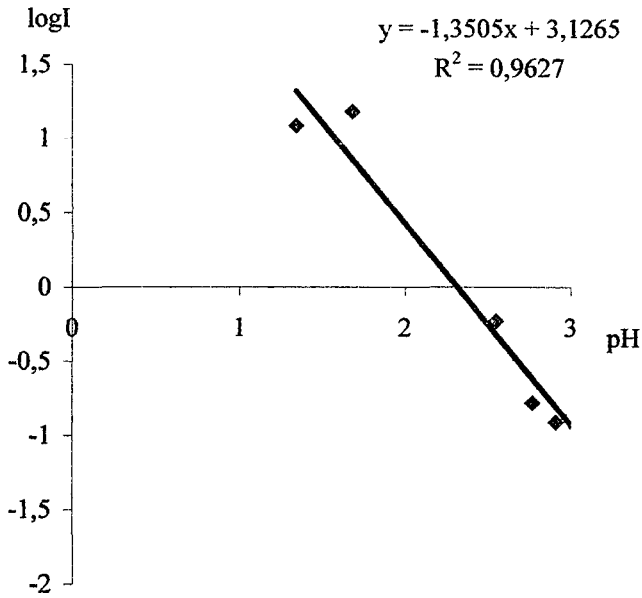
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.21, Şekil 6.60 ve 6.61'de verilmiştir.

Çizelge 6.21. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH, ϵ_{\max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{\max}	I	logI
1	-0.391	29600	-174.719	—
2	1.250	30070	-18.724	—
3	1.340	28840	12.129	1.084
4	1.680	28970	15.088	1.179
5	2.550	23730	0.595	-0.226
6	2.910	21290	0.124	-0.908
7	3.360	20690	0.047	-1.324
8	2.770	21600	0.167	-0.776
9	4.680	19900	-0.038	—
10	5.190	23030	0.424	-0.373



Şekil 6.60. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH- ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6.61. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1,3505$$

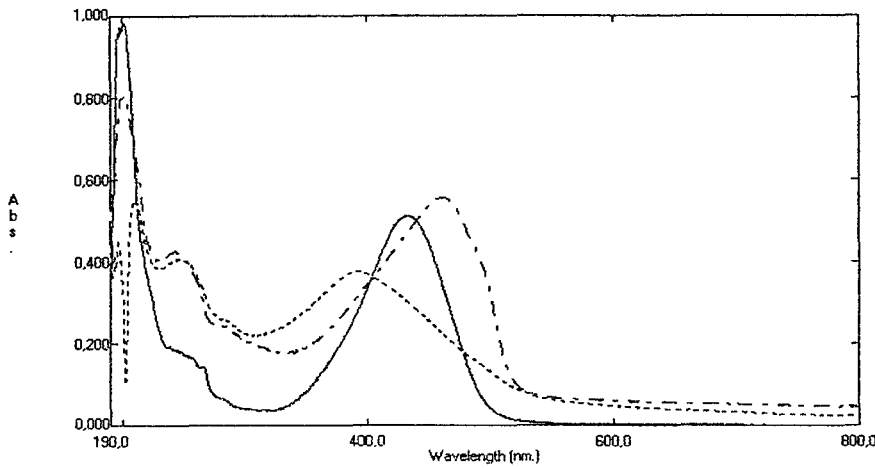
$$pH^{1/2} = 2.3151$$

$$pK_a = 3.1265$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9627$$

6.6.2. 3A Bileşiği 2. Proton Alma

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumunu Şekil 6.62'deki gibidir.



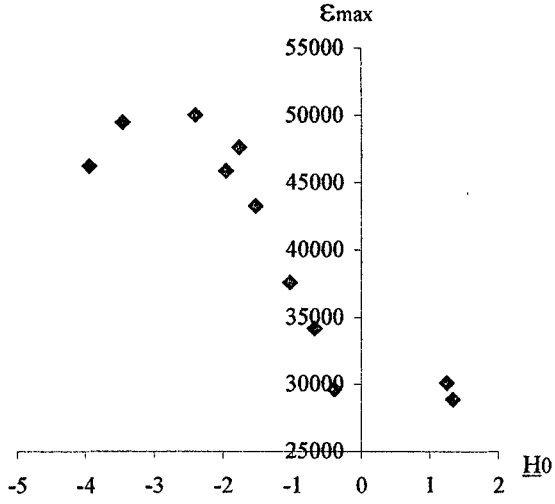
Şekil 6.62 3A (432,5nm)-2. proton alma UV spektrumları (_____ nötr, _____ asidik,..... pH asidik bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.22, Şekil 6.63 ve 6.64'de verilmiştir.

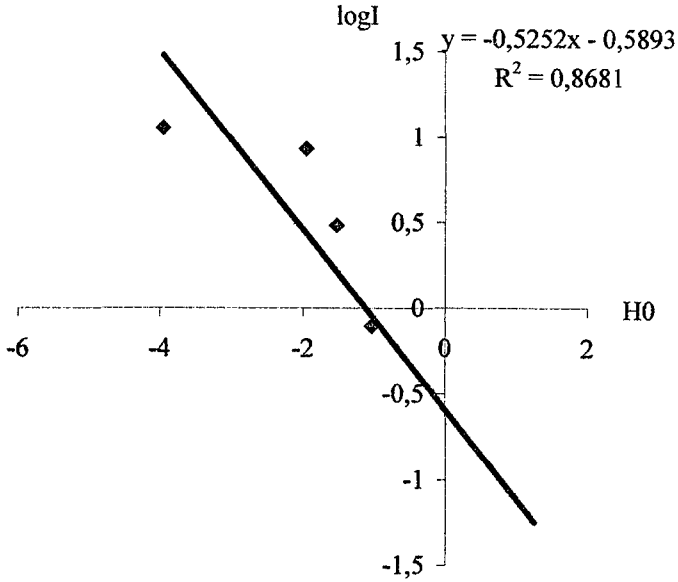
Çizelge 6.22. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve $\log I$ Değerleri

NO	H_0	ϵ_{max}	I	$\log I$
1	-0.391	29600	0.003	-2.532
2	-0.680	34190	0.341	-0.467
3	-1.032	37580	0.787	-0.104
4	-1.529	43280	3.045	0.484
5	-1.759	47630	113.021	2.053
6	-1.954	45890	8.602	0.935

7	-2.391	50060	-9.037	—
8	-3.452	49520	-11.545	—
9	-3.946	46320	11.410	1.057
10	1.250	30070	0.030	-1.529
11	1.340	28840	-0.037	—
12	1.680	28970	-0.030	—



Şekil 6.63. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - ϵ_{max} Grafiği



Şekil 6.64. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 - $\log I$ Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,5252$$

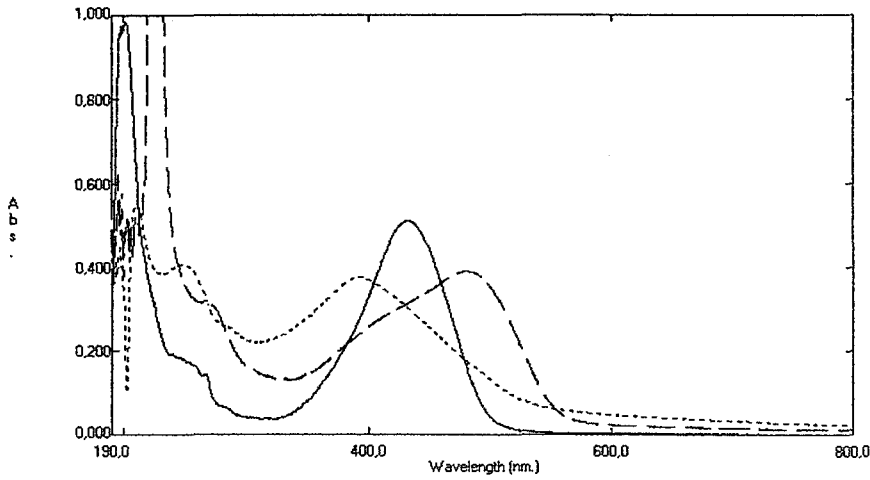
$$pH^{1/2} = -1.1220$$

$$pK_a = -0,5893$$

$$\text{Korelasyon} = 0.8681$$

6.6.3. 3A Bileşiği 1. Proton Verme

1. proton verme için asidik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.65'deki gibidir.



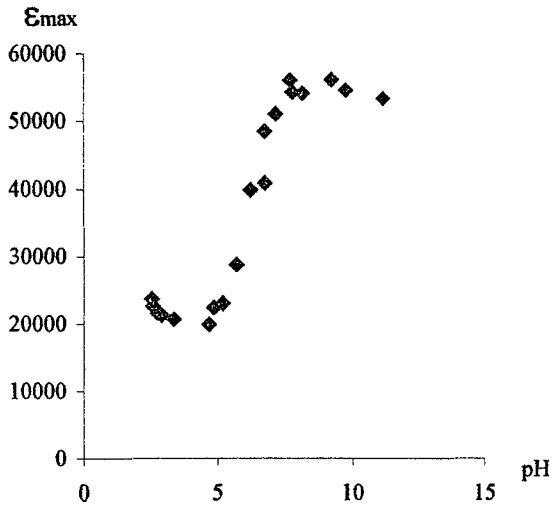
Şekil 6.65 3A (432,5nm)-1. proton verme UV spektrumları (——— nötr, — — — asidik, pH asidik bölgede)

Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.23, Şekil 6.66 ve 6.67'de verilmiştir.

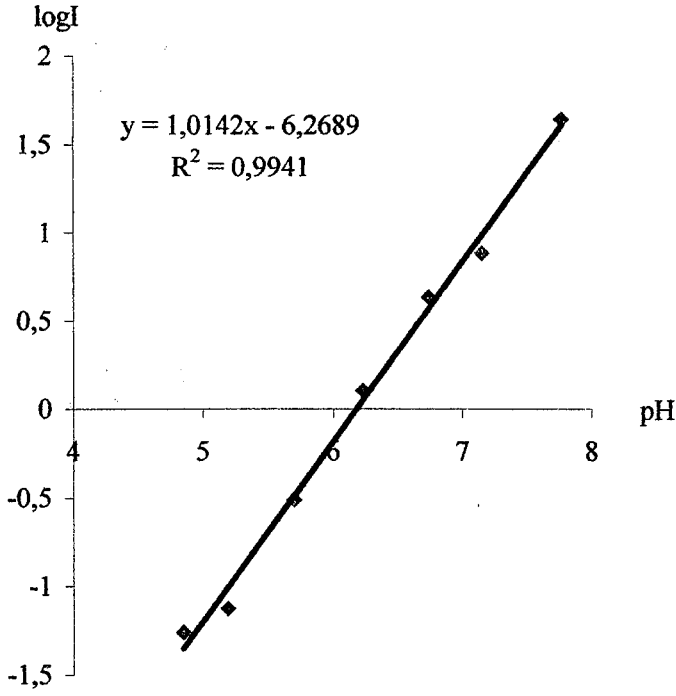
Çizelge 6.23. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	2.55	23730	0.099	-1.003
2	2.91	21290	0.020	-1.706
3	3.36	20690	0.002	-2.733
4	2.77	21600	0.029	-1.535
5	4.68	19900	-0.021	—
6	5.19	23030	0.075	-1.124

7	5.70	28740	0.309	-0.510
8	6.23	39830	1.266	0.103
9	6.74	48500	4.292	0.633
10	7.15	51010	7.626	0.882
11	7.68	56030	-34.173	—
12	8.14	54060	35.796	1.554
13	2.58	22680	0.064	-1.197
14	6.75	40850	1.430	0.155
15	7.77	54230	43.984	1.643
16	9.23	56110	-31.795	—
17	9.76	54540	74.699	1.873
18	4.85	22420	0.055	-1.262
19	11.18	53260	18.820	1.275



Şekil 6.66. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, ϵ_{\max} Grafiği



Şekil 6.67. 3A (432,5nm) Maddesinin 1. Proton Verme pH, log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1.0142$$

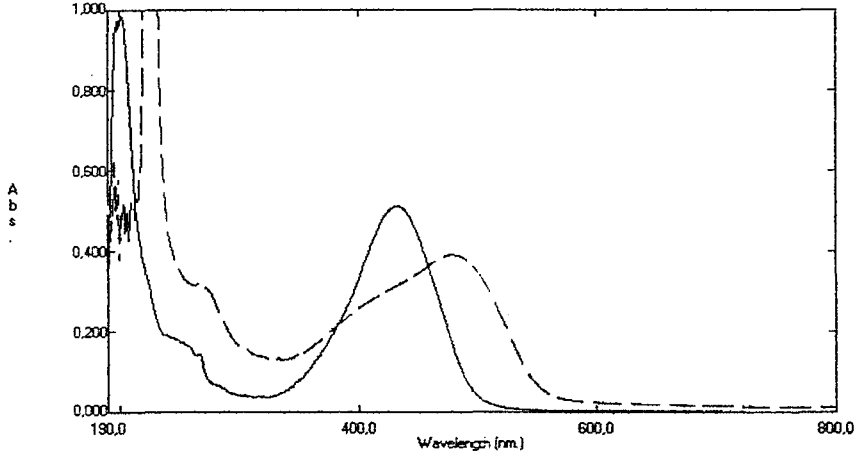
$$pH^{1/2} = 6.1811$$

$$pK_a = 6.2689$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9941$$

6.6.4. 3A Bileşiği 2. Proton Verme

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton verme davranışındaki spektrumu Şekil 6.68'deki gibidir.

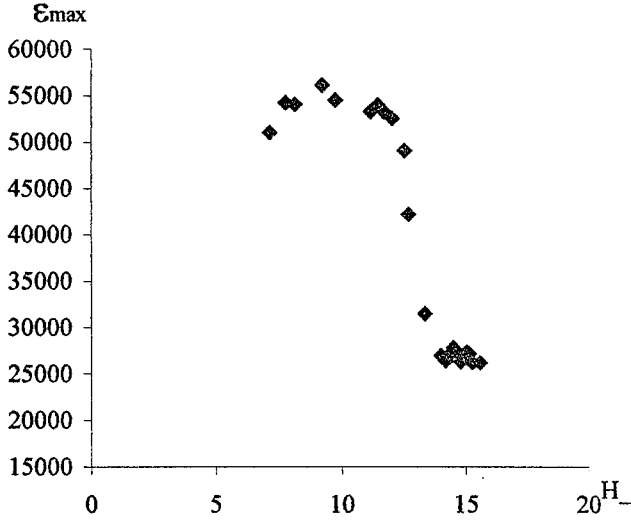


Şekil 6.68 3A (432,5nm)-2. proton verme UV spektrumları (_____ nötr, _____ asidik, pH asidik bölgede)

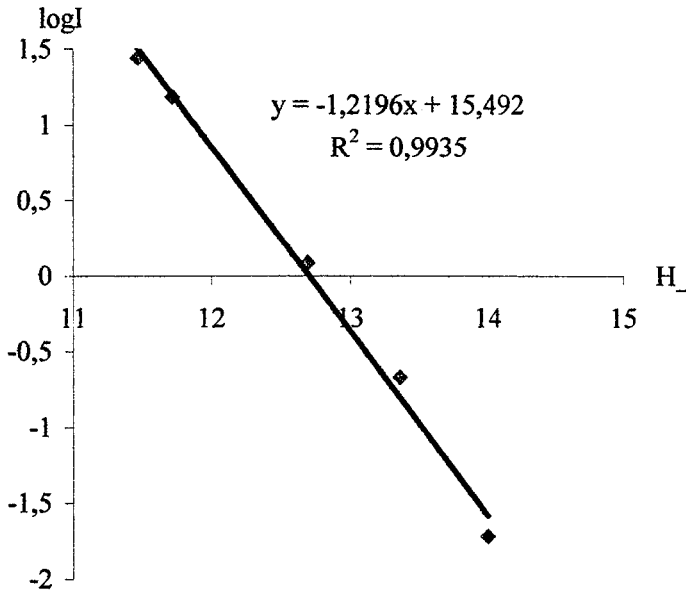
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.24, Şekil 6.69 ve 6.70'de verilmiştir.

Çizelge 6.24. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	7.77	54230	-0.481	—
2	8.14	54060	-0.481	—
3	9.23	56110	-0.481	—
4	9.76	54540	-26.584	—
5	—	53260	-0.481	—
6	11.47	54000	15.466	1.189
7	11.72	53240	27.724	1.443
8	—	52540	15.278	1.184
9	—	49050	-0.481	—
10	12.69	42170	3.803	0.580
11	13.36	31480	1.226	0.089
12	14.00	26980	0.214	-0.669
13	—	26390	0.019	-1.717
14	14.36	27130	-0.002	—
15	14.79	26300	-0.481	—
16	14.93	26880	-0.005	—
17	15.26	26200	-0.481	—
18	15.57	26210	-0.481	—



Şekil 6.69. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_- \epsilon_{max}$ Grafiği



Şekil 6.70. 3A (432,5nm) Maddesinin 2. Proton Verme $H_- \log I$ Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1.2196$$

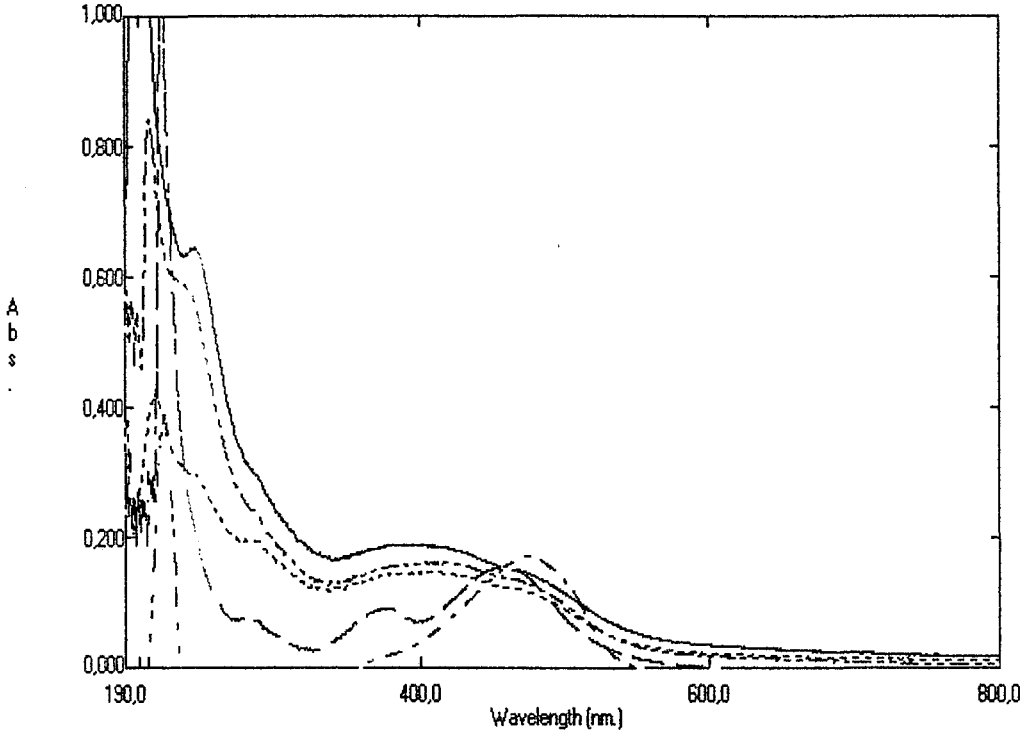
$$pH^{1/2} = 12.7026$$

$$pK_a = 15.492$$

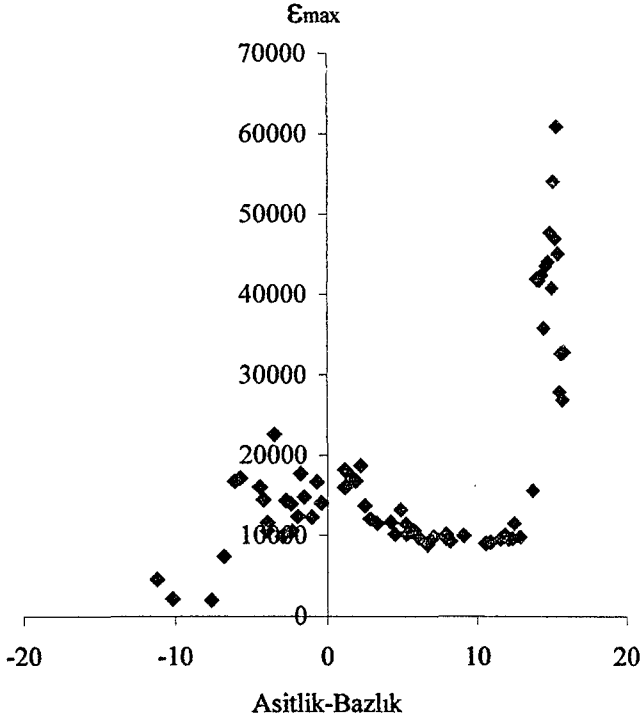
$$\text{Korelasyon} = 0.9935$$

6.7. 4A Monoazo Bileşiminin 403nm'de Proton Alma ve Verme Davranışları

Spektrumdan ve yapılan hesaplamalardan 4A molekülünün 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür (Şekil 6.70 ve 6.71).



Şekil 6.70 4A 403nm'de spektrumlar (————— nötr, - - - - - asidik,
 pH asidik bölgede)

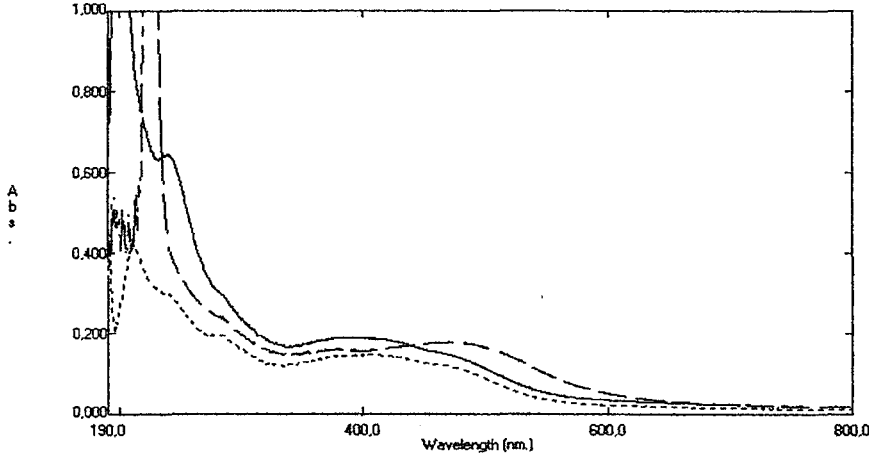


Şekil.6.71. 4A Monoazo Bileşiğinin 403nm'de Proton Alma ve Verme Merkezlerini Gösteren Asitlik Bazlık- ϵ_{\max} Grafiği

Molekülün 1. proton alma davranışının $H_0(-5)$ -pH(1) bölgesinde (Şekil 6.73), 2. proton alma davranışının $H_0(-9)$ -pH(1) bölgesinde (Şekil 6.75) olduğu gözlenmiştir.

6.7.1. 4A Bileşiği 1. Proton Alma

1. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.72'deki gibidir.

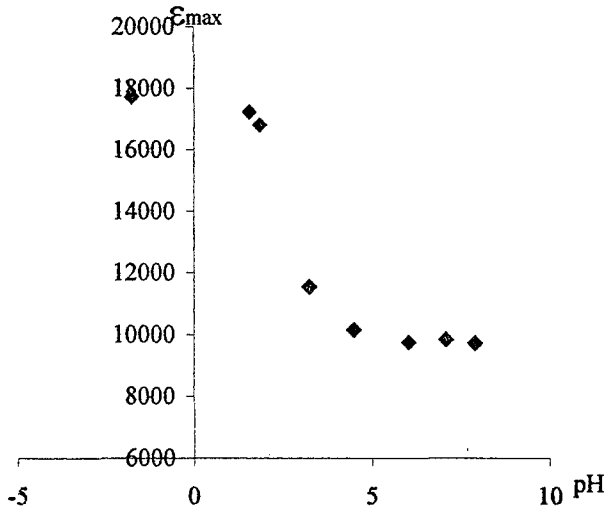


Şekil 6.72 4A (403nm)-1. proton alma UV spektrumları (————— nötr, — — — asidik,..... pH asidik bölgede)

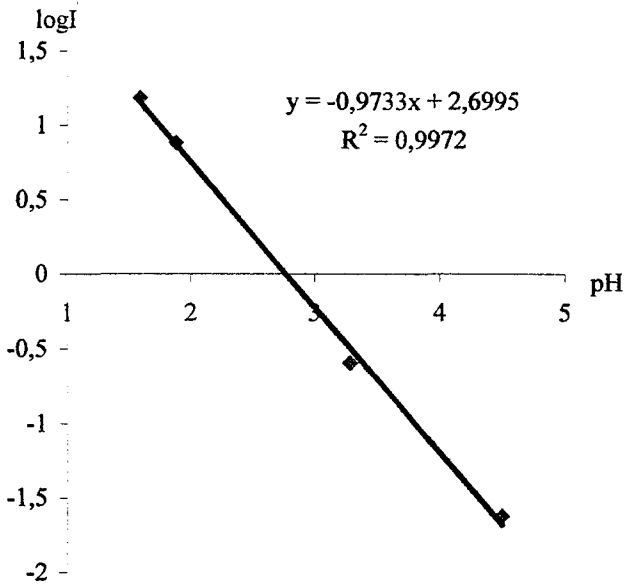
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.25, Şekil 6.72 ve 6.73'de verilmiştir.

Çizelge 6.25. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH, ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	pH	ϵ_{max}	I	logI
1	-1.758(Ho)	17720	-578.358	—
2	1.160	18170	-17.695	—
3	1.590	17230	15.233	1.183
4	1.880	16810	7.629	0.882
5	2.490	13710	0.936	-0.029
6	2.820	12100	0.380	-0.420
7	3.280	11540	0.255	-0.594
8	4.500	10150	0.024	-1.623
9	5.250	10140	0.022	-1.648
10	6.050	9750	-0.028	—
11	7.100	9840	-0.017	—
12	7.910	9720	-0.031	—



Şekil 6.73. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma pH-ε_{max} Grafiği



Şekil 6.74. 4A (403nm) Maddesinin 1. Proton Alma H₋-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,9733$$

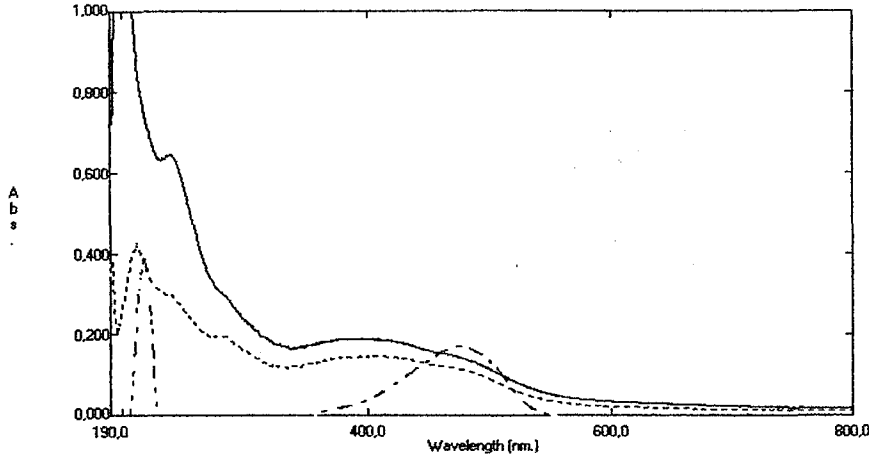
$$pH^{1/2} = 2.7736$$

$$pK_a = 2.6995$$

$$\text{Korelasyon} = 0.9972$$

6.7.2. 4A Bileşiği 2.Proton Alma

2. proton alma için asidik bölgedeki molekülün proton alma davranışındaki spektrumu Şekil 6.75'deki gibidir.

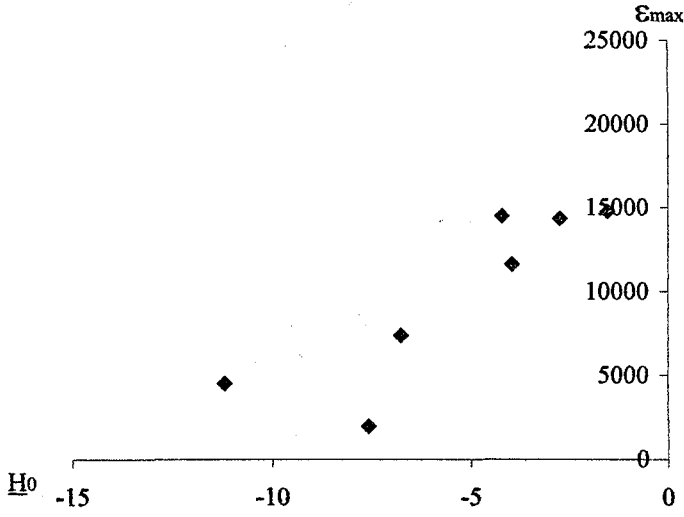


Şekil 6.75 4A (403nm)-2. proton alma UV spektrumları (————— nötr, — . — . asidik, pH asidik bölgede)

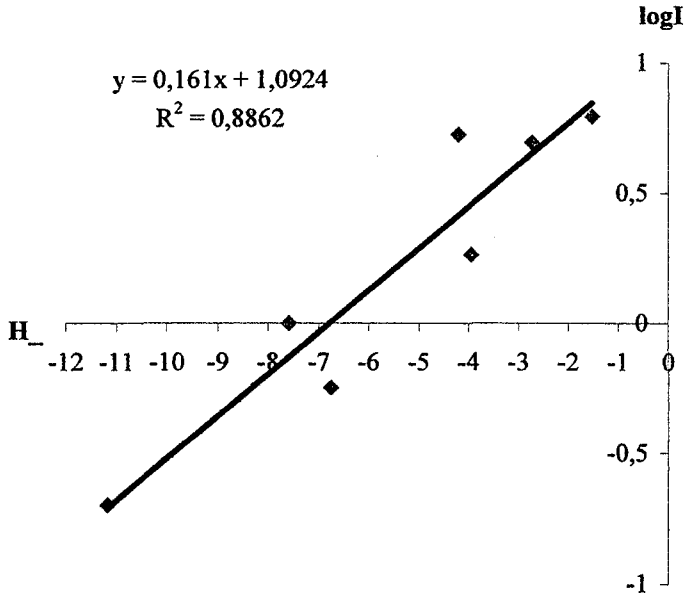
Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.26, Şekil 6.76 ve 6.77'te verilmiştir.

Çizelge 6.26. 4A (403nm) Maddesinin 2. Proton Alma H_0 , ϵ_{max} , I ve logI Değerleri

NO	H_0	ϵ_{max}	I	logI
1	-0.391	14080	4.396	0.643
2	-0.680	16680	107.101	2.030
3	-1,530	14780	6.251	0.796
4	-1.759	17720	-17.346	—
5	-2.729	14340	4.962	0.696
6	-3.946	11610	1.836	0.264
7	-4.208	14480	5.320	0.726
8	-4.439	16050	18.262	1.262
9	-6.761	7380	0.565	-0.248
10	-7.594	1960	-0.006	—
11	-10.156	2140	0.006	-2.212
12	-11.187	4520	0.201	-0.697



Şekil 6.76. 4A (403nm) Maddesinin 2. Proton Alma H₀-E_{max} Grafiği



Şekil 6.77. 4A (403nm) Maddesinin 2. Proton Alma H₀-log I Grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0.1610$$

$$pH^{1/2} = -6.7851$$

$$pK_a = -1.0924$$

$$\text{Korelasyon} = 0.8862$$

7. TARTIŞMA

Bu çalışmada, 6 adet monoazo boyarmaddesi ile tüm asitlik ve bazlık skalada (%1-%98 H₂SO₄, pH=1-14 ve 1N-10N NaOH bölgeleri) maddelerin proton alma-verme (pK_a) davranışları UV-Görünür spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelendi.

Hesaplamalar sonucunda 4A molekülünün 2 pK_a değeri (proton alma) diğer moleküllerin her birinde (1A, 1B, 2A, 2B ve 3A) 4 pK_a (2 proton alma, 2 proton verme) değeri hesaplandı.

7.1. 1A Molekülü:

1A molekülünde 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür. 1. proton alma davranışının pH (0-4) bölgesinde (Şekil 6.4.), 2. proton alma davranışının H₀ bölgesinde (Şekil 6.7.), 1. proton verme davranışının pH (5-10) bölgesinde (Şekil 6.10.), 2. proton verme davranışının pH (10-15) bölgesinde (Şekil 6.13.) gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 6.2'de 'S' grafiğinin süper bazik bölgede ilerlediği görülmüştür. Ancak 10N NaOH'a kadar çözelti hazırlanabildiğinden, oda sıcaklığında 10N'den yüksek derişimlerde proton verme davranışı incelenememiştir.

7.2. 1B Molekülü:

1B molekülünde 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür. 1. proton alma davranışının H₀(-4)-pH(2) bölgesinde (Şekil 6.18.), 2. proton alma davranışının H₀ bölgesinde (Şekil 6.21.), 1. proton verme davranışının pH (5-10) bölgesinde (Şekil 6.24.), 2. proton verme davranışının H₋ bölgesinde (Şekil 6.27) gerçekleştiği görülmüştür. S eğrilerinin süper asidik ve süper bazik bölgelere doğru devam ettiği görülmüştür. Ancak 10N'den yüksek derişimdeki NaOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözleendiğinden oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememiştir.

7.3. 2A Molekülü:

2A molekülünde 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür. 1. proton alma davranışının pH(1-7) bölgesinde (Şekil 6.32.), 2. proton alma davranışının $H_0(-3)$ -pH(3) bölgesinde (Şekil 6.35.), 1. proton verme davranışının pH (8-14) bölgesinde (Şekil 6.38.), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.41.) gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 6.30'dan S eğrilerinin süper asidik bölgeye doğru devam ettiği görülmüştür. Ancak 10N'den yüksek derişimdeki NaOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözleendiğinden ve madde miktarlarının yeterli olmamasından dolayı oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememiştir.

7.4. 2B Molekülü:

2B molekülünde 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür. 1. proton alma davranışının $H_0(-3)$ -pH(2) bölgesinde (Şekil 6.46), 2. proton alma davranışının $H_0(-5)$ -pH(2) bölgesinde (Şekil 6.49), 1. proton verme davranışının pH (6-8) bölgesinde (Şekil 6.52), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.55) gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca molekülün 1. ve 2. proton alma değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür.

7.5. 3A Molekülü:

3A molekülünde 2 proton alma ve 2 proton verme olmak üzere toplam 4 proton alma ve verme merkezi olduğu görülmüştür. 1. proton alma davranışının pH (1-7) bölgesinde (Şekil 6.60.), 2. proton alma davranışının H_0 bölgesinde (Şekil 6.63.), 1. proton verme davranışının pH (4-8) bölgesinde (Şekil 6.66.), 2. proton verme davranışının H_- bölgesinde (Şekil 6.69.) gerçekleştiği görülmüştür. 10N NaOH'dan daha derişik olan bölgede spektrumun devam etme eğiliminde oldu gözlenmiştir. Ancak 10N'den yüksek derişimdeki NaOH

çözeltilerinde faz farkı oluşması ve madde miktarının yetersiz olması sebebiyle daha yüksek derişimlerdeki NaOH çözeltileri kullanılmadığından oda sıcaklığında bu bölge (10N'den derişik süper bazik bölge) incelenememiştir.

7.6. 4A Molekülü:

4A molekülünün 1. proton alma davranışının $H_0(-5)$ -pH(1) bölgesinde (Şekil 6.73), 2. proton alma davranışının $H_0(-9)$ -pH(1) bölgesinde (Şekil 6.75) olduğu gözlenmiştir. Deneylede H_- bölgesindeki davranışlar incelenirken 10N'den yüksek derişimdeki NaOH çözeltilerinde faz farkı oluşmasından dolayı oda sıcaklığında daha yüksek derişimlerdeki NaOH çözeltileri kullanılamamıştır. Bu sebeple bu bölgede 'S' grafikleri tam olarak oluşamadığından 4A molekülünde proton verme davranışları gözlenememiştir.

KAYNAKLAR

1. EYÜBOĞLU, Ü., OKAYGÜN, I., ve YARAŞ, F., *Doğal boyalarla yün boyama*, İstanbul(1983).
2. SOLOMONS, T.W., ve FRYHLE, C.B., *Organik kimya*, Literatür yayıncılık, İstanbul(2002).
3. ZOLLINGER, H., *Color chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2 nd ed., VCH, Weinheim(1991).
4. POHLAND, H.W., In: HAMPEL, C.E.,ve HAWLEY, G.G., (eds.), *The encyclopedia of chemistry*, 3. ed., Van Nostrand Reinhold Co.(1973).
5. BOYD, S.N., In: CLARK, G.L.(ed.), *The encyclopedia of chemistry*, Asia publishing house(1961).
6. MOYLAN, CR., TWIEG, RJ., LEE, VY., ve SWANSON, SA., *Nonlinear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12599-12600(1993).
7. HENDRICKX, E., WANG, JF., MALDONADO, J.L., ve PEYGHAMBARIAN, N., *Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability*, *Macromolecules*, **31**, 734-739(1998).
8. KUMAR, G.S., *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, Technomic publishing co. inc.: Lancaster, Basel(1993).
9. LIU, Z.F., HASHIMOTO, K., ve FUJISHIMA, A., *Nature*, **347**, 658(1990).
10. RUSS, H.W., ve TOPPE, H., *Eur. Pat. Appl.*, EP. 629, 667(1994).
11. PENG, X.J., ve YANG, J.Z., *Chin. Image Sci. Practise*, **4**, 5(1998).
12. LITTLE, R.D., ve VENEGAS, G., *A new, mild method for the synthesis of azo compounds*, *J. Org. Chem*, **43**, 2921-2923(1978).
13. HASHIM, A.B., ELIE, A.J., ve NOEL, C., *Unusual and efficient (Z)-stereoselective peterson synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-diens. Their use in the diels-alder reaction*, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2951-2954(1996).

14. XIE, S., NATANSOHN, A., ve ROCHON, P., *Recent developments in aromatic azo polymers research*, Chem. Mater., **5**, 403-411(1993).
15. MARKS, T.J., ve RATNER, M.A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, 155-173(1995). BURLAND, DM., MILLER, RD.; ve WALSH, CH., *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*, Chem. Rev., **94**, 31-75(1994).
16. STENBERG, E., ve DOLPHIN, D., *Infrared absorbing dyes*, Chapter 15, New York: Plenum, USA(1990).
17. GREGORY, P., Rev. Prog. Coloration, **24**,1(1994).
18. SINGH, K., SINGH, S., ve TAYLOR, J.A., *Monoazo disperse dyes-part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles*, Dyes and Pigments, **54**, 189-200(2002).
19. BAIR, J.N., In: Gennaro, A.R., (ed), *Remington: the science and practice of pharmacy*, Chapter 79, p.1366, Easton, Pennsylvania(1995).
20. HASHIMOTO, Y.H., WATANABLE, H., ve DEGAWA, M., Gann., **68**, 373 (1977).
21. NATIONAL CANCER INSTITUTE, *Bioassay of azobenzene for possible carcinogenicity*, Tech. Rep. Ser.No 154; Dhew publ. No.(NIH79-1710) US Government printing office, Washington, USA(1979).
22. LONGSTAFF, E., *An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to evaluation of the relative carcinogenic risk to men*, Dyes and Pigments, **4**, 243-304(1983).
23. HASELBACH, E., Helv. Chim. Acta, **53**, 1526(1970).
24. LIEBERMANN, H., KIRCHHOFF, H., GLIKSMAN, W., LOEWY, L., GRUHN, A., HAMMERICH, T., ANITSCHKOFF, N., ve SCHULZE, B., Liebigs Ann. Chem., **518**, 245(1935).
25. KUHN, R., ve BOR, F., Liebigs Ann. Chem., **516**, 143(1935).
26. SHAWALI, A.S., HARB, N.M.S., ve BADAHDAH, K.O., J. Heterocycl. Chem., **22**, 1397(1985).

27. KELEMEN, J., KORMANY, G., ve RIHS, G., *Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes III. The tautomeric structure of 1-(4'-nitrophenylazo)-2-naphthylamine from crystal structure determination*, *Dyes and Pigments*, **3**, 249-271 (1982b).
28. KISHIMOTO, S., KITAHARA, S., MANABE, O., ve HIYAMA, H., *Studies on coupling reactions of 1-naphthol. 6. Tautomerism and dissociation of 4-arylazo-1-naphthols in various solvents*, *J. Org. Chem.*, **43**, 3882-3886(1978)
- 29 BERSIER, P., VALPIANA, L., ve ZUBLER, H., *Chem. Ing. Tech.* **43**, 1311 (1971).
- 30 HUGHES, E.D., INGOLD, C.K., ve RIDD, J.H., *J. Chem. Soc.*, **58**, 65, 70, 77, 82, 86 (1958).
31. ALBERT, A., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, Ed. Katzky, R. A., 1, 2-107, London, (1963).
32. HAMMETT, L. P. ve DEYRUP, A. J., J., *Amer. Chem.*, **54**, 2721, 4239, (1923) ve (1934).
33. ROCHESTER, C. H., *Acidity Function*, Academic, Press, London, (1970).
34. BOWDEN, K., ve COCKERILL, A. F., *J. Chem. Soc., (B)*, 173, (1970)
35. STEVART, R., ve O'DONNELL, J., J., *Amer. Chem. Soc.*, **84**, 493, (1962).
36. BOWDEN, K., *Chem. Rev.*, **66**, 199, (1966).
37. SCHWARZENBACH, G., ve SULZBERGER, R., *Helv. Chim. Acta*, **27**, 348, (1944).
38. YATES, K., STEVENS, J. B., ve CANAD. J., *Chem*, **43**, 529, (1965).
39. YATES, K., ve CLELLAND, R. A., Mc., ve *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2686, (1967).
40. BOWDEN, K., *Chem. Rev.*, **66**, 2, (1966).
41. COOKSON, R. F., *Chem. Rev.* **74**, 5, (1974).
42. BROWN, H. C., DANIEL, O. H. Mc., ve HAFLIGER, O., *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, Vol. 1, Academic Press, New York, (1985).
43. CHILTON, J., STENLAKE, J. B., ve PHARMA, J., **14**, 367, (1962).
44. JOHNSON, C. D., *The Hammett Equation*, Cambridge Univ. Press., (1973).

45. FREY, P. A., KOKESH, F. O., WESTHEIMER, F. H., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 7266 ve 7270, (1971).
46. ÖĞRETİR, C., DEMİRAYAK, Ş., *Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerin İncelenmesi*, TBAG-578 Nolu Proje, (1985).
47. ÖĞRETİR, C., *Değişik Pirolo[3,4-d]Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi*, Doçentlik Tezi, E.D.M.M.A., (1979).
48. ALBERT, A., ve SERJEANT, *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall Ltd., London, (1972).
49. JOHNSON, C. D., KATRIZKY, A. R., RIDGEWELL, B. J., SHAKİRR, N., ve WHITE, A. M., *Tetrahedron*, **21**, 1055, (1965).
50. ÖZCAN, E. ve DÖLEN, E., *Anorganik Kimya Laboratuvarı*, I.Cilt, İstanbul, (1976).
51. DENO, N. C., VARUZELSKI, J. J., ve SCHRIESHEIM, A. J., *Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3044, (1955).
52. HINMAN, R. L., LANG, L. J., *Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3796, (1964).
53. SHAPIRO, S. A., JOHNSON, C. D., ve KATRIZKY, R. A., J., *Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6654, **85**, (1969).