

**BAZI SÜBSTİTÜE ANİLİN VE BENZEN-1,3,5-TRİOL
İLE MONOAZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ
VE TAUTOMER DENGELERİNİN İNCELENMESİ**

Serap YILDIRIM
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serap Yıldırım'ın "Bazı Sübstitüe Anilin ve Benzen-1,3,5-triol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Tautomer Dengelerinin İncelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 10.01.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Yard. Doç. Dr. HALİL BERBER
Üye	: Prof. Dr. ALAETTİN GÜVEN
Üye	: Prof. Dr. CEMİL ÖĞRETİR

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI SÜBSTİTÜE ANİLİN VE BENZEN-1,3,5-TRİOL İLE MONOAZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ VE TAUTOMER DENGELERİNİN İNCELENMESİ

Serap YILDIRIM

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Halil BERBER
2007, 118 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında, değişik sübstitüe anilin bileşikleri kullanılarak diazonyum tuzları elde edildi. Benzen-1,3,5-triol ile diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonu sonucunda monoazo bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve elementel analiz cihazları) kullanılarak aydınlatıldı.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile sentezlenen bileşiklerin DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücüleri ile, saf çözücü, asit ve baz ortamlarında $25\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$ ve $45\pm 1^\circ\text{C}$ 'de tautomer yüzdeleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Sübstitüe Anilin, Benzen-1,3,5-triol, Monoazo Boyar
Madde, Tautomerizm, UV Spektroskopik Yöntem

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF MONOAZO COMPOUNDS OF SOME SUBSTITUE
ANILINE WITH BENZENE-1,3,5-TRIOL INVESTIGATION OF THEIR
TAUTOMERIC EQUILIBRIUM****Serap YILDIRIM****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Asst.Prof.Dr. Halil BERBER
2007, 118 pages**

In the first stage of the study, different aniline derivation were synthesized by using appropriate diazonium salts. Azo-coupling reaction was carried out using benzene-1,3,5-triol and substitue aniline derivations and dyestuffs of monoazo were obtained.

The structures of substituted compounds were characterized by using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR and elementary analysis techniques.

In the second stage, the tautomeric structures of obtained compounds were searched. The tautomeric forms were searched in DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CHCl_3 , benzene, cyclohexane solutions, in solvent affect, acidic and basic media at $25\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$ ve $45\pm 1^\circ\text{C}$ were examined.

Keywords: Substituted Aniline, Benzene 1,3,5-triol, Dyestuffs of Monoazo, Tautomerism, UV Spectroscopic Determination

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında beni yönlendiren, her konuda yardımcı olan ve bana her zaman anlayış gösteren danışman hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Halil BERBER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bölümün her türlü imkanlarını sunarak tezimin tamamlanmasını sağlayan çok değerli hocam, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a şükranlarımı sunarım. NMR sonuçları için imkanlarını sunan Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sırasında benden desteğini, yardımını esirgemeyen, bu konuda bütün zorlukları beraber yaşayıp, bir çok şeyi paylaşıp, bugünlere geldiğimiz canım arkadaşım Nilüfer AKSU'ya, her zorluğumda yanımda olan, desteklerini ve sevgilerini her zaman gördüğüm bana karşı her zaman özverili olan aileme çok teşekkür ederim.

Serap YILDIRIM

Ocak-2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. AZO BOYARMADELERİ	3
2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	3
2.2. Azo Bileşiklerinde Renk.....	4
2.3. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları	7
2.4. Azo Kenetlenme Reaksiyonları.....	8
2.5. Arediazonyum Tuzlarının Sübstitüsyon Reaksiyonları	10
2.6. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri İçin Diğer Yöntemler.....	11
3. TAUTOMERİZM	14
3.1. Proton Tautomerizmi	16
3.2. Heterosiklik Bileşiklerde Tautomerizm	19
3.2.1. Annular Tautomerizmi.....	19
3.2.2. Sübstitüent Tautomerizmi.....	20

3.3. Non-Prototropik Tautomerizm.....	24
3.4. Tautomerizm Ve Yaşam.....	25
3.5. Tautomerik Bir Karışımda Denge Konumunu Etkileyen Dış Etkenler.....	28
4. SENTEZ İÇİN DENEYSEL KISIM	32
4.1. Materyal.....	32
4.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	32
4.1.2. Aletler ve Analizler.....	32
4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Azo Bileşikleri	33
4.3. Azo Bileşiklerinin Sentezi.....	34
4.3.1. Genel Yöntem.....	34
4.3.2. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen	35
4.3.3. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen.....	36
4.3.4. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen	36
4.3.5. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen.....	37
4.3.6. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen	37
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar.....	38
5. SENTEZ İÇİN SONUÇ VE TARTIŞMA.....	50
5.1. Infrared (IR) Spektroskopisi İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması.....	50
5.2. ¹ H- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR) İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması	53
5.3. ¹³ C- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹³ C-NMR) İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması	59
6. MOLEKÜLLERİN TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİ.....	65
6.1 Azo Boyarmaddelerinin Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi	65

6.2. Molekül 1'in 25 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	66
6.3. Molekül 2'nin 25 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	69
6.4. Molekül 3'ün 25 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	72
6.5. Molekül 4'ün 25 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	75
6.6. Molekül 5'in 25 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	78
6.7. Molekül 1'in 35 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	81
6.8. Molekül 2'nin 35 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	84
6.9. Molekül 3'ün 35 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	87
6.10. Molekül 4'ün 35 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	90
6.11. Molekül 5'in 35 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	93
6.12. Molekül 1'in 45 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	96
6.13. Molekül 2'nin 45 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	99
6.14. Molekül 3'ün 45 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	102
6.15. Molekül 4'ün 45 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	105
6.16. Molekül 5'in 45 ⁰ C'deki Tautomerik Çalışması	108
6.17. Tautomerik Çalışmalar İçin Sonuç ve Tartışma.....	111
KAYNAKLAR.....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Azobenzenin konjuge asidi.....	3
2.2. 4-diaminoazobenzenin konjuge asitleri ve pKa değerleri.....	4
2.3. Renkli katıların absorpsiyonlarının şematik gösterimi.....	5
2.4. Absorpsiyon bandlarında dalga boyu kaymaları ve absorpsiyon katsayısı değişiklikleri için tasarlanan şema.....	6
2.5. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon.....	7
2.6. Diazolama reaksiyon mekanizması.....	8
2.7. Azo kenetlenme reaksiyonu.....	9
2.8. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu...	9
2.9. Amonyum tuzu oluşumu.....	10
2.10. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu.....	10
2.11. Diazonyum tuzlarının süstitüsyon reaksiyonları.....	11
2.12. Chloramin Yellow FF'un dehidrojenasyon ile elde edilmesi.....	12
2.13. Azo bileşiğinin eldesi için bir başka reaksiyon örneği.....	12
2.14. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi.....	13
2.15. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu.....	14
3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri.....	15
3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri.....	16
3.3. Proton tautomerizmi türleri.....	18
3.4. Annular ve yan zincir tautomerizmi.....	19
3.5. İndollerin tautomerizmi.....	20
3.6. İzindolün tautomerik dengesi.....	20
3.7. 3-Substituentli (XH: OH, NH ₂ , SH) izoksazoller, pirazoller ve izotiyozollerin tautomerik dengeleri.....	21
3.8. 4-Substituentli analoglar (7a) ve (7b) tautomerik dengeleri.....	21
3.9. 5-Süstituentli moleküllerin tautomerik dengeleri.....	22
3.10. İndazolinon molekülünün tautomerik dengeleri.....	22
3.11. 2-Süstituentli 1,3-azollerin tautomerizmi (10a ve 10b).....	23
3.12. 4-Süstituentli 1,3-azollerin tautomerik dengeleri.....	23

3.13. 5-Süstitue edilmiş 1,3-azollerin tautomerik dengeleri.....	24
3.14. Keto tautomer (13a) ile 2-(2-hidroksifenil)benzotiyazol (13b) tautomeri.....	24
3.15. Benzotriazollerin (14) ve allil grupların tautomer yapıları.....	25
3.16. Substituent açıl gruplar (16a ve 16b) tautomer.....	25
3.17. Keto-enol tautomerizmi ve Vitamin C yapısı.....	26
3.18. Phloroglucinol (1,3,5-trihidroksibenzen) tautomerik dengesi.....	26
3.19. Guanin ve Timin bazlarının tautomerik yapıları.....	27
3.20. Bazı moleküllerin keto-enol ve amino-imin formları.....	28
3.21. 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin(a), 6-kloro-4-metil-2-piridinon (b) tautomerik dengeleri.....	29
3.22. Keto ve Enol tautomerleri.....	30
3.23. 1,4-dihidro-1-oksa-4-azaazosinlerin tautomerik dengeleri.....	30
3.24. Bisiklo[4.2.0]oktatrienler (17a, d-g) tautomerik yapıları.....	31
4.2. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin IR spektrumu.....	39
4.3. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin IR spektrumu.....	40
4.4. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin IR spektrumu.....	40
4.5. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzenin IR spektrumu.....	41
4.6. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzenin 1H-NMR spektrumu.....	42
4.7. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin 1H-NMR spektrumu.....	43
4.8. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin 1H-NMR spektrumu.....	44
4.9. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin 1H-NMR spektrumu.....	45
4.10. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzeninin 1H-NMR spektrumu.....	46
4.11. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzenin 13C-NMR spektrumu.....	47
4.12. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin 13C-NMR spektrumu.....	47
4.13. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin 13C-NMR spektrumu.....	48
4.14. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin 13C-NMR spektrumu.....	48
4.15. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzenin 13C-NMR spektrumu.....	49
6.1. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	66
6.2. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	66

6.3. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	67
6.4. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	69
6.5. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	69
6.6. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	70
6.7. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	72
6.8. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	72
6.9. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	73
6.10. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	75
6.11. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	75
6.12. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	76
6.13. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	78
6.14. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	78
6.15. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	79
6.16. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi. ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	81
6.17. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	81
6.18. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	82

6.19. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	84
6.20. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	84
6.21. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	85
6.22. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi. (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	87
6.23. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	87
6.24. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	88
6.25. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	90
6.26. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	90
6.27. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	91
6.28. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	93
6.29. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi. (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	93
6.30. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	94
6.31. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	96
6.32. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	96
6.33. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	97
6.34. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi (C=1,6x10 ⁻⁵ moldm ⁻³).....	99

6.35. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	99
6.36. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	100
6.37. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	102
6.38. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	102
6.39. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	103
6.40. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	105
6.41. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	105
6.42. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	106
6.43. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	108
6.44. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	108
6.45. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$).....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
6.1. Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	68
6.2. Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	68
6.3. Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	71
6.4. Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	71
6.5. Molekül 3'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	74
6.6. Molekül 3'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	74
6.7. Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	77
6.8. Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	77
6.9. Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	80
6.10. Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	80
6.11. Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	83
6.12. Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	83
6.13. Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	86
6.14. Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	86
6.15. Molekül 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik	

	ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	89
6.16.	Moleköl 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	89
6.17.	Moleköl 4'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	92
6.18.	Moleköl 4'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	92
6.19.	Moleköl 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	95
6.20.	Moleköl 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	95
6.21.	Moleköl 1'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	98
6.22.	Moleköl 1'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	98
6.23.	Moleköl 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	101
6.24.	Moleköl 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	101
6.25.	Moleköl 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	104
6.26.	Moleköl 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	104
6.27.	Moleköl 4'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	107
6.28.	Moleköl 4'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	107
6.29.	Moleköl 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri.....	110
6.30.	Moleköl 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % tautomer değerleri	110

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- I_0 : Gelen ışımının şiddeti
 I : Absorpsiyondan sonra çözültiden çıkan ışımının şiddeti
 A : Absorpsiyon
 ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı
 d : Işık yolu
 c : Derişim
 λ_{\max} : Maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu
 nm : Bağ uzunluğu
 ppm : Kimyasal kayma değeri

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 bir bira fabrikasında çalışan Johann Peter Griess adlı bir Alman 1858'de diazonyum bileşiklerini keşfetti. 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 alınmadıysa da, 1870'lerde suda kolayca çözünen ve yüne karşı ilgisi yüksek olan azo boyarmaddelerin gelişmesi birden hız kazanmıştır. 1884'te Kongo Kırmızı'sı geliştirilmiştir. Bu, ilk direkt boyar madde olmuştur. Organik kimyanın teknik sahadaki son 60 senelik gelişmesinin ağırlık merkezini ise organik boyalar teşkil etmiştir [1].

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri sayıları binleri bulan ve boyarmaddelerin en büyük ve en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir [2].

Bütün azo boyarmaddeleri kromofor grup (çift bağ içeren renk verici grup) olarak —N=N— azo grubunu içerirler. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir. Farklı yapıdaki sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılırlar [3,4].

Azo bileşikleri, iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış olduğundan ve bu nedenle konjugasyon arttığından dolayı genellikle parlak renkli bileşiklerdir. π elektronlarının delokalizasyonu arttığından dolayı ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelir. Azo bileşikleri, parlak renkli

bileşikler oldukları ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar [5].

En basit azo bileşiği olan azobenzen ($C_6H_5N=NC_6H_5$) bir kromogendir, yani henüz boyarmadde değildir. Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için, azobenzen'de bulunan bu kromofor (çift bağ içeren renk verici grup) gruplaşmadan başka, mesela amino, oksijen veya substitue amino ve oksijen grupları gibi oksokrom grupları da konjuge bir konumda içermesi gereklidir.

Azo bileşikleri ticari olarak tercih edilen bin bileşik arasında en geniş boya grubunu oluşturur. Azo boyaları doğal ve her lifli yapıyı renklendirmek ve geniş bir skalada non-tekstil substratları ve çözücülerini renklendirmek amacıyla keşfedilmiştir. Böyle boyaların büyük bir kısmı temel olarak azo kromoforuna sahip arilazonaftollerin türevleridir [6,7].

Bazı renklendiricilerden, çeşitli polimerleşme reaksiyonları yoluyla fonksiyonel polimerler için monomer olarak yararlanılabileceğinden dolayı bifonksiyonel renklendiricilerin tasarlanması ve sentezlenmesi son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmektedir [8-10].

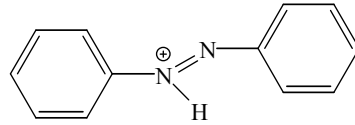
Azo polimerler çeşitli fotonik uygulamalarda mümkün olan kullanımlarından dolayı çok dikkat çekmektedir [11]. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [12]. Azo bileşiklerden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanılır [13,14]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır [15,16].

2. AZO BOYARMADELERİ

2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

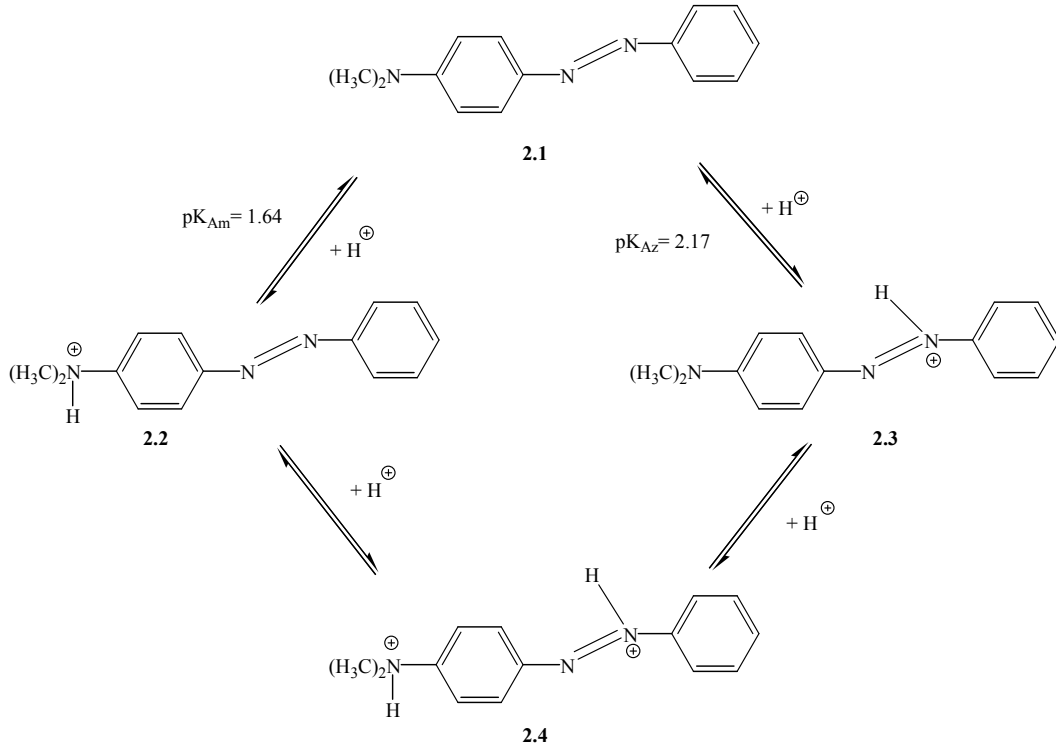
Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri, konjuge asit-bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliğe yol açtığından dolayı azo boyaları için çok önemlidir. Bu nedenle, uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanı sıra indikatör olarak da sık kullanılırlar. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur. Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin pK_a değeri 2,93 (%20 etanol+su+sülfirik asit içinde) olarak bulunmuştur.

Azo kromoforundaki azotlardan birinin protonlanmasıyla Şekil 2.1'deki yapı oluşur. Bu konjuge asidin pK_a değeri -2,93'tür [16].



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 [17]. 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

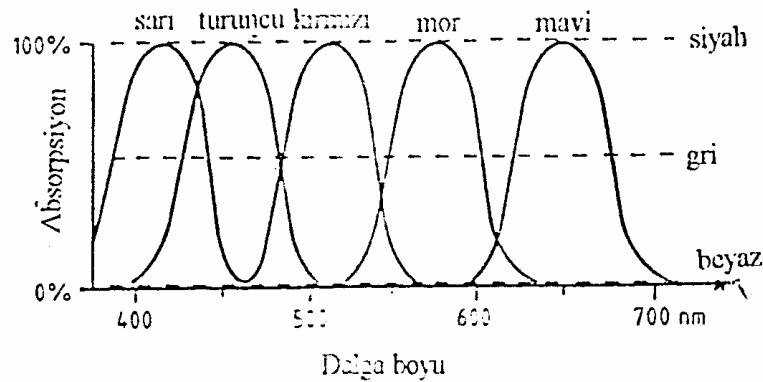
2.2. Azo Bileşiklerinde Renk

Doğa renklerle doludur. Sinek kuşu ve tavus kuşu tüylerindeki gibi bazı renkler bu tüylere özgü yapıların yol açtığı ışık kırınımı sonucunda oluşurlar. Buna karşın, doğadaki renklerin çoğu organik bileşikler tarafından, görünür ışığın belli dalga boylarındaki soğurulmasına dayanırlar [18].

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir.

İnsanoğlu için elektromanyetik spektrumun görünür bölge kısmı 400-700 nm dalga boyu aralığıdır. Işık gaz, sıvı ve katılar tarafından tamamen ya da kısmen absorbe edilir veya hiç absorbe edilmez. Absorbe edilemeyen kısım ise yayımlanarak geri yansır. Işık kaynağından çıkan, yansıyan ve yayılan ışık insan

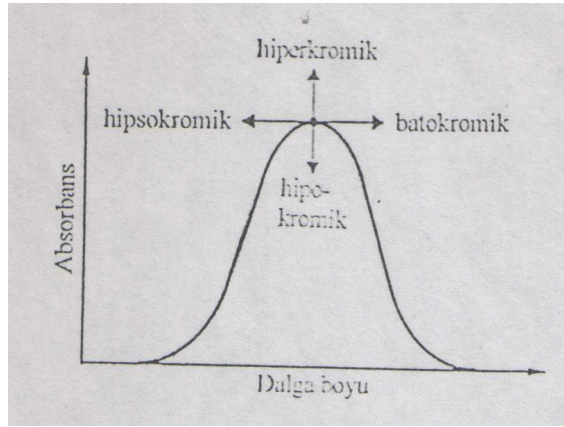
gözündeki retinaya ulaşır. Burada, 400-700 nm dalga boyuna sahip ışıkla fotokimyasal bir reaksiyon başlar ve sırasıyla görünen pigmentlerde birçok bağımsız ışık reaksiyonu oluşur. Göz ve beyin arasındaki bilgi transferi ile bu işlem görüntü şeklinde sonuçlanır. Görünür bölgedeki enerji dağılımı, dünya üzerine gelen güneş ışınlarınıninkiyile karşılaşan elektromanyetik ışınlar tam yansıma ile ve dağılma yoluyla bütün görünür ışığı yansıtan bir katıya ulaşırsa, bu insan gözüyle beyaz renk olarak algılanır. Diğer taraftan, katı bütün ışığı absorblarsa, bu siyah renk olarak algılanır. 400-700 nm arasındaki tüm ışığın sabit kısmı absorblanırsa, bu gri renk olarak ortaya çıkar. Beyaz, gri ve siyah akromatik renkler olarak adlandırılır. Bunlar 400-700 nm arasındaki sabit absorpsiyonla tanımlanır (Şekil 2.3). Akromatik renklere karşıt olarak, kromatik renklere sahip olan katılar görünür spektrumda bir ya da birden fazla absorpsiyon bandları gösterirler. Eğer absorpsiyon bandları görünür bölgenin kısa dalga boyu (400-430 nm) kısmında lokalize olmuşsa gelen ışının bir kısmı absorbe edilir. Geri kalan spektrum yansır ve cisim göze sarı olarak görünür. Benzer şekilde, 430-480 nm, 480-550 nm, 550-600 nm ve 600-700 nm aralıklarındaki absorpsiyon bandları cisimlerin göze sırasıyla portakal rengi, kırmızı, mor ve mavi olarak görüldüğünü ifade etmektedir. Yeşil görünen cisimler iki absorpsiyon bandı 400-450 nm ve 580-700 nm tarafından karakterize edilir [3].



Şekil 2.3. Renkli katıların absorpsiyonlarının şematik gösterimi

----- akromatik renkler , ————— kromatik renkler

Bir maddenin renkli olabilmesi için o maddenin ışığı seçimli olarak absorbe etmesi gerekir. Maddenin renginin koyulaşması, batokromik etki, bunun aksi olan durumda ise, yani rengin açılması ise hipsokromik etkidir. Bu suretle absorpsiyon ne kadar uzun dalga boyunda gerçekleşirse renk o kadar koyu (batokromik etki), ne kadar kısa dalgalarda gerçekleşirse de renk o kadar açık (hipsokromik etki) olur [7].



Şekil 2.4. Absorpsiyon bandlarında dalga boyu kaymaları ve absorpsiyon katsayısı değişiklikleri için tasarlanan şema

Renkli bir bileşiğin endüstriyel uygulaması sadece dalga boyuyla ilişkili olarak absorpsiyonun konumuna değil, aynı zamanda boya derişiminin bir fonksiyonu olarak band şiddetine bağlıdır. Işığın madde ile etkileşimindeki temel yasa Lambert-Beer yasasıdır .

Özellikle yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip boyalar (örneğin; triarilmetin boyalar: $\epsilon > 100\ 000$) daha etkilidir (boyanın molu başına elde edilebilir renk dayanıklılığı açısından) ve bu yüzden ekonomiktir. Buna karşılık olarak, antraquinon boyalarının yüksek fiyatları sadece pahalı ara ürünler olmalarından değil aynı zamanda nispeten daha düşük absorpsiyon katsayılarından kaynaklanmaktadır.

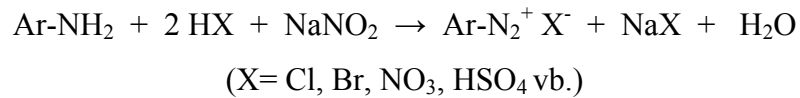
Endüstriyel boyar madde araştırmasında, aynı temel yapıya ancak farklı konumlarda substituent içeren renkli bileşikler sentezlenmiştir. Doğal olarak bu bileşiklerin absorpsiyon spektrumları farklılık göstermiştir. Bu durumda bandın

konumunda ve şiddetinde meydana gelen değişiklikler şekil 2.4'de belirtilmektedir. Absorbsiyon spektrumunun daha uzun veya daha kısa dalga boyuna kayması sırasıyla, batokromik ve hipsokromik kaymalar olarak adlandırılır. Absorbsiyon katsayısı (ϵ)'nın büyüklüğündeki bir artma ve azalma sırasıyla hiperkromik ve hipokromik değişiklikler olarak ifade edilir.

2.3. Aromatik Aminlerin Diazolanma Reaksiyonları

Birincil alifatik aminler ve birincil arilaminler nitrozasitle 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 kararlıdırlar [2].

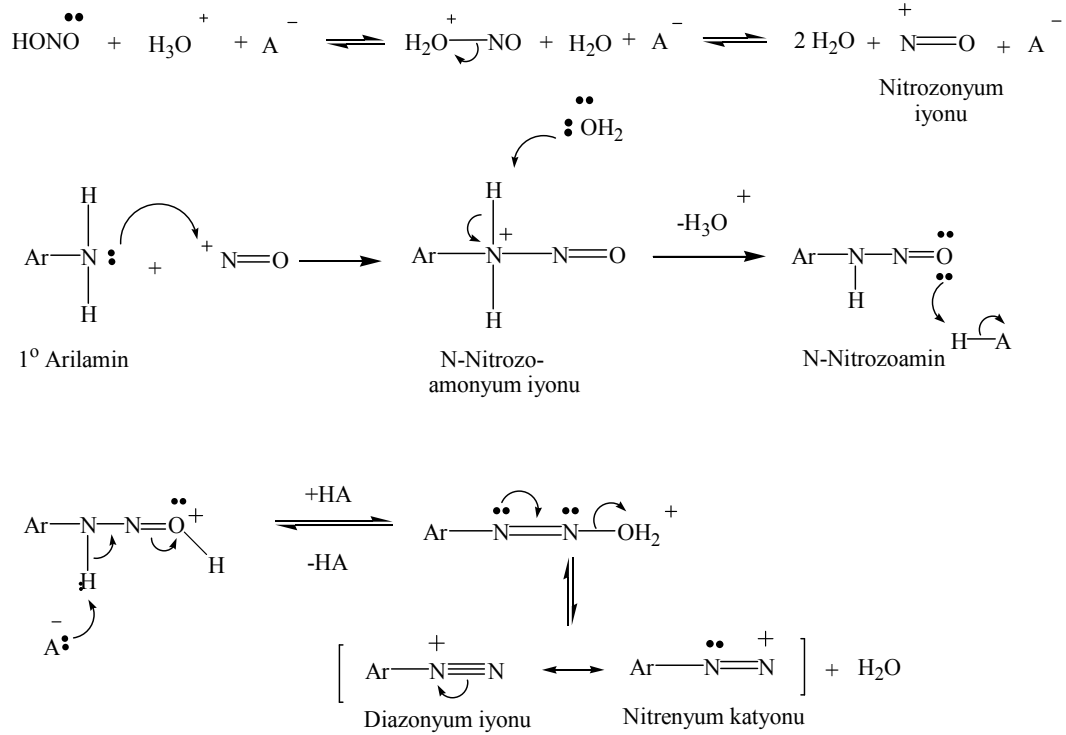
Bir aromatik birincil aminin diazolanması, pratik olarak bütün azo boyalarının üretildiği iki reaksiyon adımının ilkidir. Genellikle aminin sulu çözeltisi, mineral asit varlığında sodyum nitrit'in etkisiyle yaklaşık 0°C sıcaklıkta diazonyum iyonuna dönüştürülür. Şekil 2.6'daki genel reaksiyona göre mineral asidin en az iki eşdeğeri sorunsuz bir reaksiyon için yeterlidir [3].



Şekil 2.5. Arilaminden diazonyum oluşumuna ait genel reaksiyon

Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır [19,20]. Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazolanmada temel basamaktır. Nitröz 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

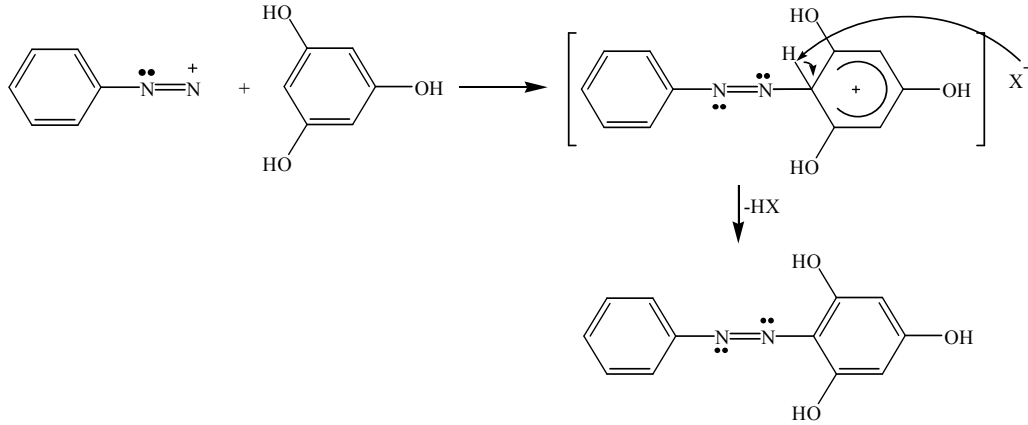
tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur [2]. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Diazolama reaksiyon mekanizması

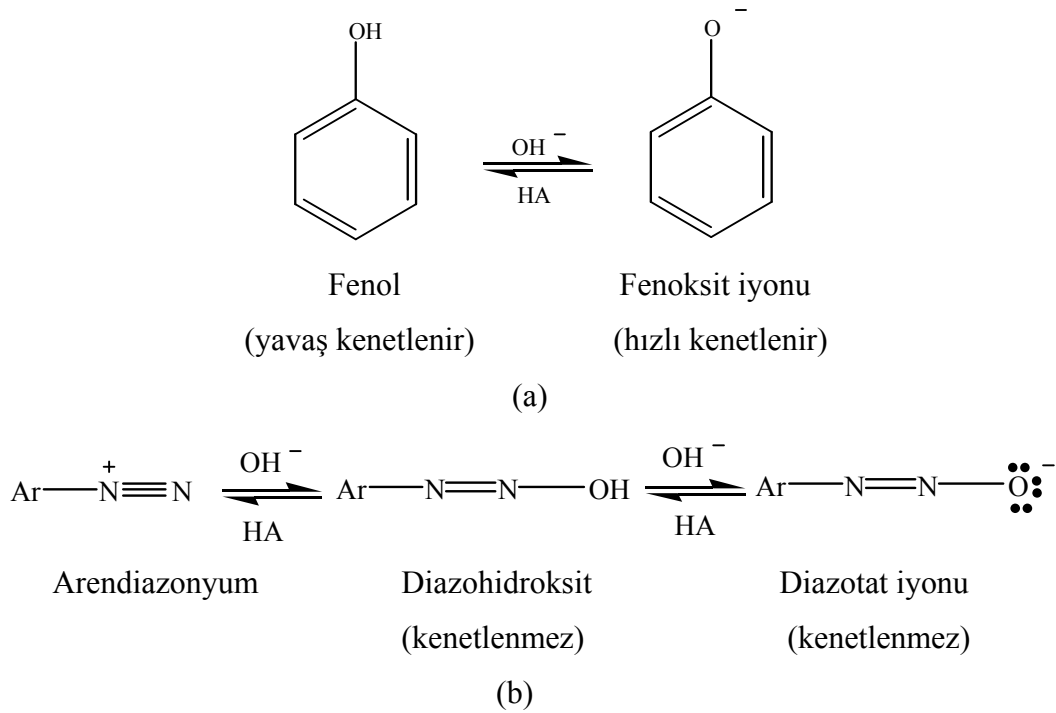
2.4. Azo Kenetlenme Reaksiyonları

Diazolama sırasında oluşan diazonyum iyonları nükleofilik bir substratın elektrofilik aromatik süstitüsüyonuyla azo bileşiklerinin oluşumuna neden olur. Diazonyum iyonları nispeten zayıf elektrofilik maddeler olduğu için yalnızca elektron verici süstitüentleri (OH, NH₂, NHR, NR₂) taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyona girerler. Bu aromatik elektrofilik süstitüsüyon reaksiyonuna çoğu kez diazo kenetlenme reaksiyonu adı verilir [3]. Genel bir azo kenetlenme reaksiyonu Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



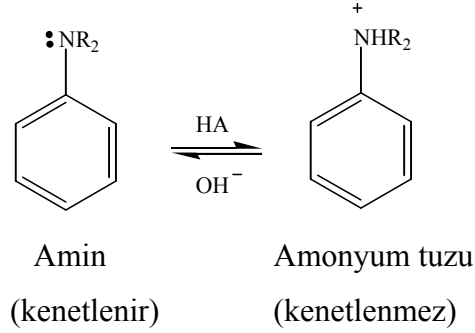
Şekil 2.7. Azo kenetlenme reaksiyonu

Fenoksit iyonu elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında fenolün kendisinden daha etkindir. Arendiazonyum katyonları 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 ($\text{pH} > 10$) olursa, arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit ya da diazotat iyonuna dönüşür [2]. Bu durum Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. a) Fenoksit iyonu oluşumu b) Diazohidroksit ve diazotat iyonu oluşumu

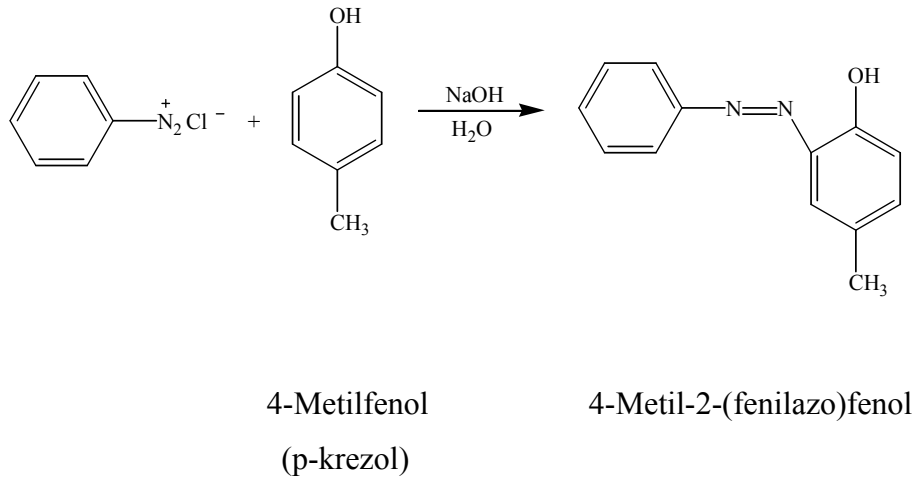
Arendiazonyum katyonları ile aminler arasındaki kenetlenmeler hafif asidik (pH=5-7) çözeltilerde en hızlıdır. Bu koşullarda arendiazonyum katyonunun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda, aminin etkin olmayan aminyum tuzuna çevrilmemiş kısmı en fazladır (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. Amonyum tuzu oluşumu

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

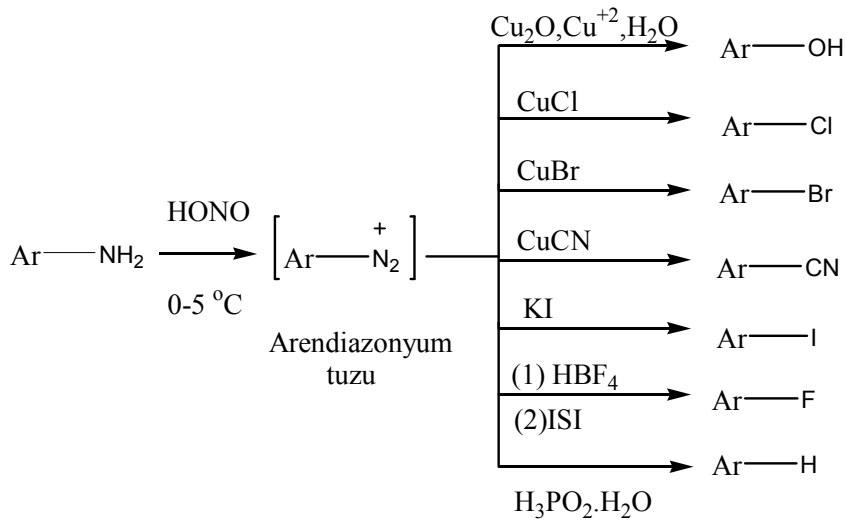
Fenol ve anilin türevlerinde kenetlenme para konumu açıksa, hemen tümüyle para konumunda meydana gelir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi para konumu kapalıysa kenetlenme orto konumunda gerçekleşir [2].



Şekil 2.10. Orto konumunda azo kenetlenme reaksiyonu

2.5. Arendiazonyum Tuzlarının Sübstitüsyon Reaksiyonları

Birincil arilaminlerin diazolama reaksiyonları oldukça önemlidir. Çünkü diazonyum grubu ($-N^+ \equiv N:$), diazonyum tuzu izole edilmeden, diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Bu nedenle diazonyum tuzları aromatik bileşiklerin sentezi için çok kullanışlı ara ürünlerdir. Sübstitüsyon reaksiyonu için karıştırma $CuCl$, $CuBr$, KI , vb. gibi reaktifleri ilave etmek ve karışımı hafifçe ısıtmak yeterlidir. Böylece sübstitüsyon reaksiyonu gerçekleşir ve azot gazı açığa çıkar [2]. Şekil 2.12’de bu sübstitüsyon reaksiyonları gösterilmiştir.

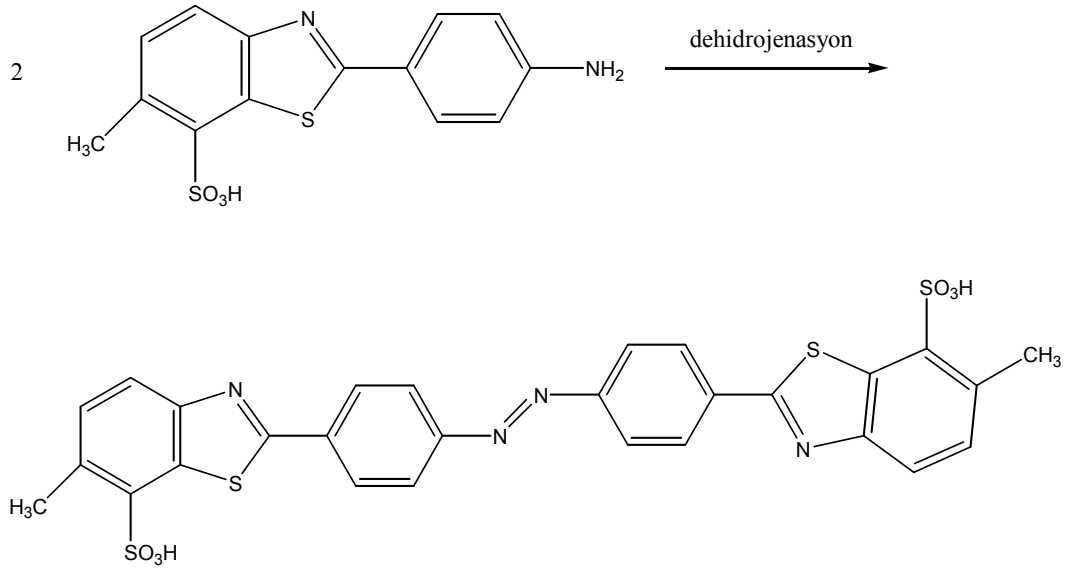


Şekil 2.11. Diazonyum tuzlarının sübstitüsyon reaksiyonları

2.6. Aromatik Azo Bileşiklerinin Sentezleri için Diğer Yöntemler

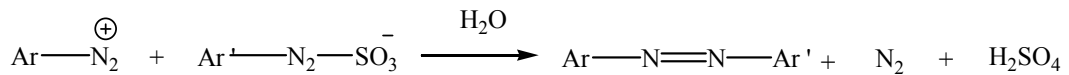
Aromatik azo bileşikleri ve özellikle azo boyalarının sentezleri için başka birkaç yöntem vardır. Malesef, bunların çoğunun uygulanabilirliği genellikle sınırlıdır.

Bugün endüstriyel şekilde başka bir reaksiyon yoluyla üretilen tek azo boyası Chloramin Yellow FF’dir. Bu dehidrotiyotoluidin sülfonik asit olarak adlandırılan bir benzthiazol türevinin sodyum hipoklorit ile dehidrojenasyonu yoluyla elde edilir. Chloramin Yellow FF’nin oluşum reaksiyonu şekilde gösterilmiştir [21-24].



Şekil 2.12. Chloramin Yellow FF'un dehidrojenasyon ile elde edilmesi

Yapılan bir çalışmada, azo sentezinin herhangi bir elektron verici (OH, NH₂ gibi) grup taşımayan azo kenetlenme bileşeni ile gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu sentez Şekil 2.14'de gösterildiği gibi bir diazosulfonat ile bir diazonyum iyonunun reaksiyonunu içerir. Ancak, bir mekanistik araştırma bu reaksiyonun uygulama aralığının sınırlı olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.13. Azo bileşiğinin eldesi için bir başka reaksiyon örneği

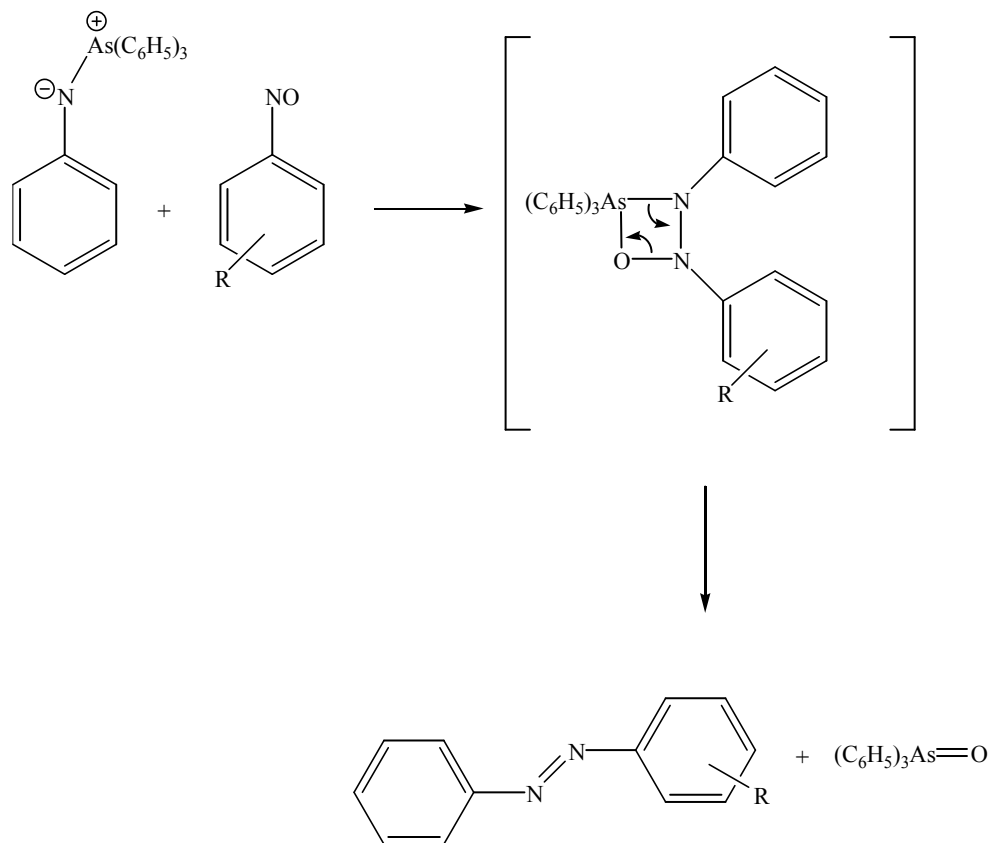
1884'de T. Zincke ve H. Bindewald tarafından 1-naftol ile diazobenzenin kenetlenmesiyle üretilen 4-fenilazo-1-naftol aynı zamanda 1,4-naftokinon ile fenilhidrazinin reaksiyonu yoluyla da elde edilmiştir. Bu yöntem, hidroksiazoketohidrazon tautomerizminin yorumlanmasının yanı sıra, azo kenetlenme yoluyla elde edilemeyen ya da elde edilmesi kolay olmayan bazı hidroksiazobileşiklerinin sentezi için önemlidir [3].

Aminlerle nitrozo bileşiklerinin reaksiyonu azo türevlerini oluşturabilir. Ancak, bu reaksiyonun uygulaması benzen türevleri için sınırlıdır [25].

Nitrozobenzen türevi ve NaOH ile aminlerin termolizleri sonucu yüksek verimli azo bileşikleri oluşur. Ancak, reaksiyon mekanizması net değildir. Aromatik grignard bileşikleriyle aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonu sonucu arilazoarenler oluşur, fakat verim yüksek değildir. Nitrozo ve nitroarenlerle ariliminodimagnezyum $[\text{ArN}(\text{MgBr})_2]$ maddelerinden simetrik olmayan arilazoksi ve arilazoarenler elde edilmiştir [26,27].

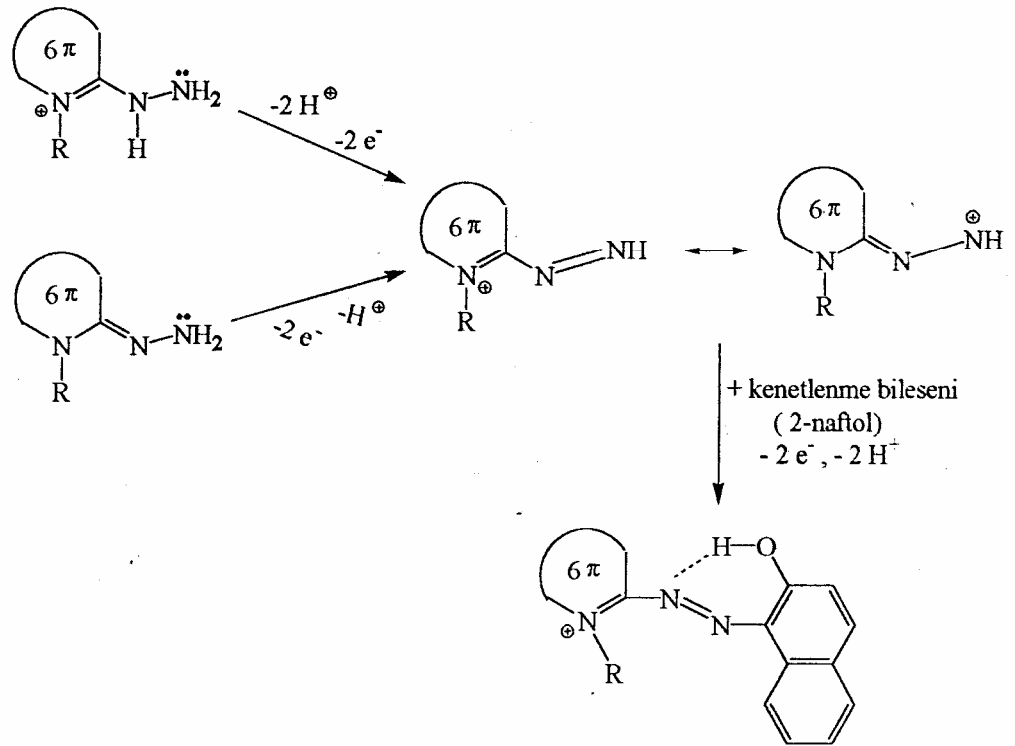
Elektrofilik maddeler organometalik bileşiklerde metallerle yer değiştirebildikleri için arendiazonyum iyonları azo bileşiklerini oluşturmak üzere grignard bileşikleri ile ve arilçinko ve arilciva bileşikleri ile reaksiyon verebilirler [28,30].

Daha iyi azo ürünleri, Şekil 2.15’ de gösterildiği şekilde nitrozoarenlerle trifenilarsinariliminlerin Wittig türü reaksiyonu ile elde edilmiştir[31].



Şekil 2.14. Wittig reaksiyonu ile azo bileşiğinin eldesi

Diğer taraftan, Hünig tarafından keşfedilen oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu pek çok heteroksiklik bileşiğin azo türevinin hazırlanmasını mümkün kılması açısından ilginçtir. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, burada amidrazonlar hidrazonlar bir diazonyum ara ürünü içindeki aromatik heterosikliklerle oksidatif olarak dönüştürülür. Bu ara ürün iki hidrojen atomu kaybederek azo bileşiği oluşturmak için 2-naftol gibi bir kenetlenme bileşeni ile reaksiyon verir [32-34].

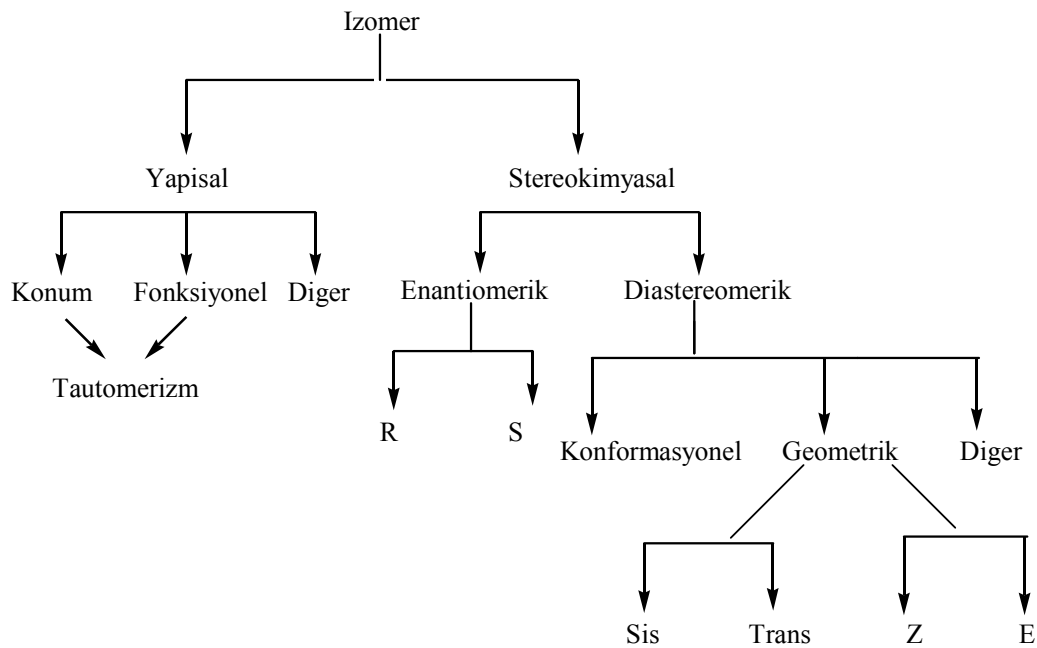


Şekil 2.15. Oksidatif azo kenetlenme reaksiyonu

3. TAUTOMERİZM

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür yapı izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. İzomerler arasındaki farklılık, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır [35].

Tautomerizm, bir molekül için dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanır.



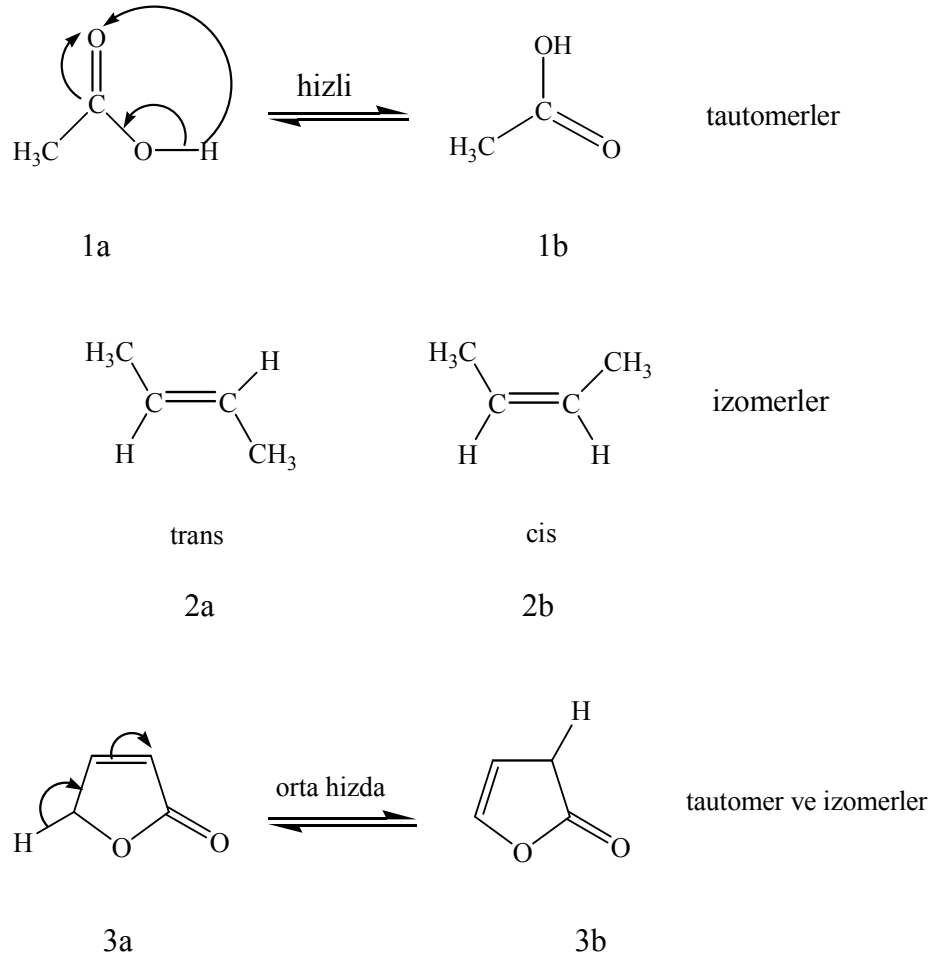
Şekil 3.1. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

Tautomerik dönüşüm, (aynı tip atomların varlıklarını ayırmak için farz edilen) kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir, her iki tautomerik formun analizi fizikokimyasal metotlar ile belirlenebilir [36].

Tautomerizm ve izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır. Örneğin, bir karboksilik asitin (1) iki formuda tautomerik dengede

iken, 1-büten (2c) ve 2-büten (2a ve 2b) kolay ayrılabilirler için izomer oluştururlar (Şekil 3.2).

Bazı bileşiklerde ise izomer ayırımına gidilememektedir. Örneğin, Butirolakton (3)' un birbirine kolayca dönüşebilen iki ayrı formu izole edilebilmiştir. Bu yüzden bu çift tautomer ve izomer olabilir (Şekil 3.2).

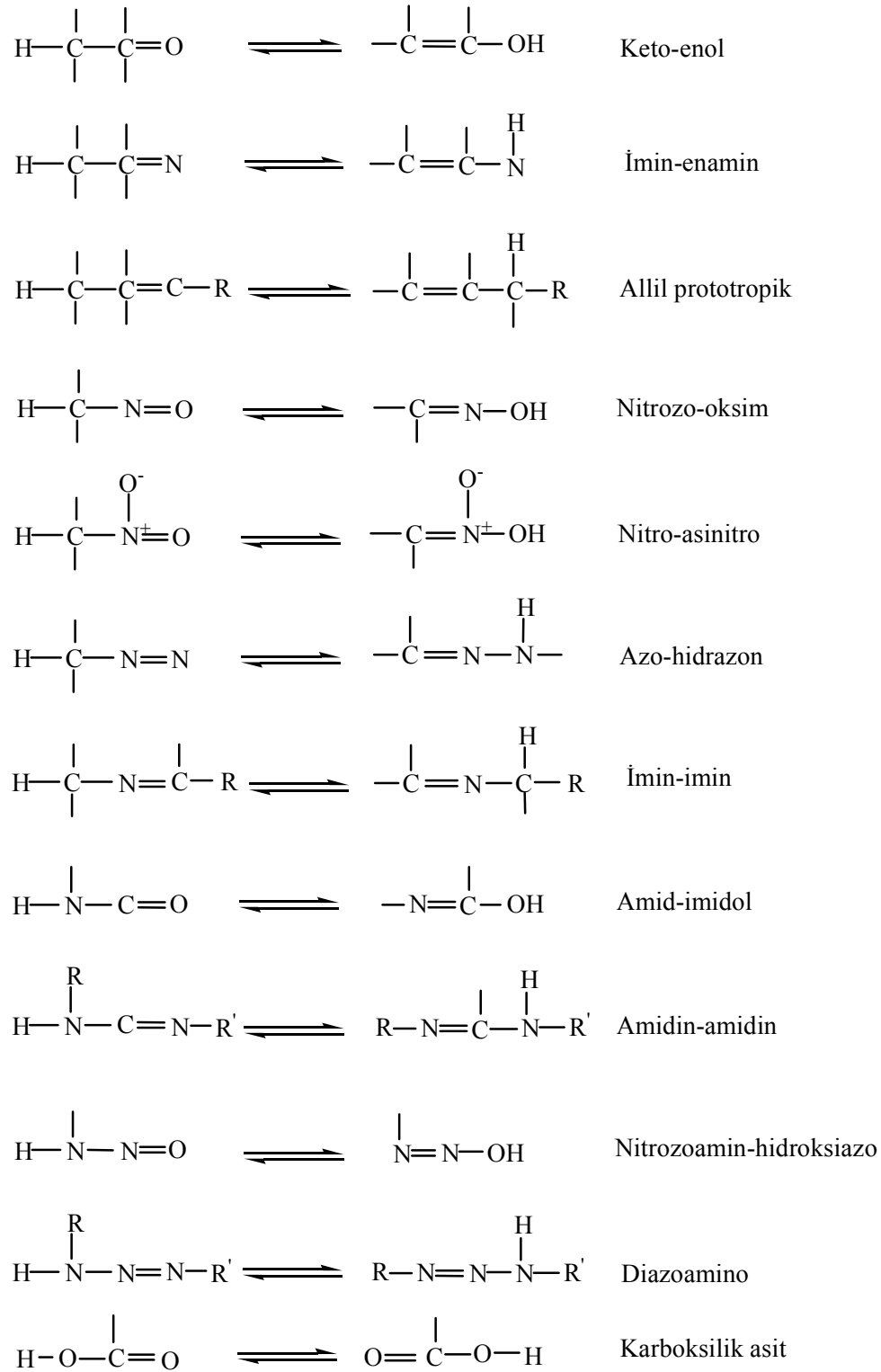


Şekil 3.2. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

3.1. Proton Tautomerizmi

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar. Proton tautomerizminde proton asitliği sözkonusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz

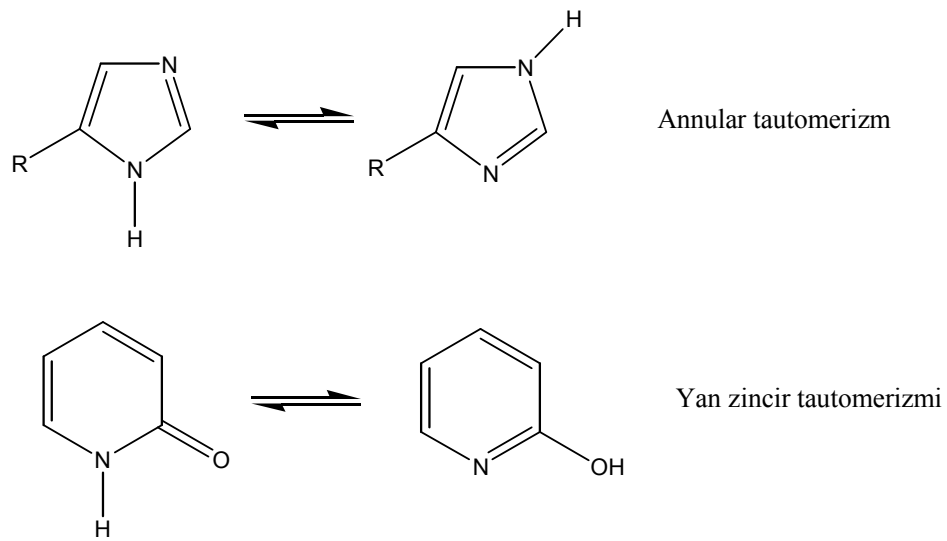
delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır.



Şekil 3.3. Proton tautomerizmi türleri

3.2. Heterosiklik Bileşiklerde Tautomerizm

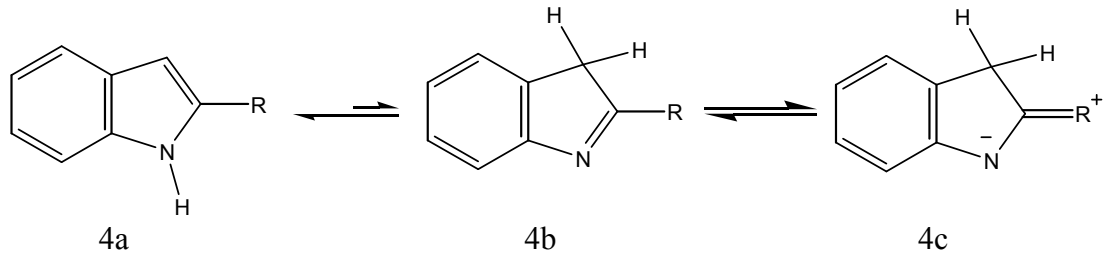
Heterosiklik bileşiklerde tautomerizm, halkadaki heteroatom ve substituent atom arasındaki protonun hareketini içerir. Heterosiklik bileşiklerde tautomerizm, annular ve yan zincir olmak üzere ikiye ayrılır. Annular (halkasal) tautomerizmde oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değiştirir. Yan zincir tautomerizminde ise yer değiştirme bir halka veya yan zincir atomları arasında gerçekleşir [37,38].



Şekil 3.4. Annular ve yan zincir tautomerizmi

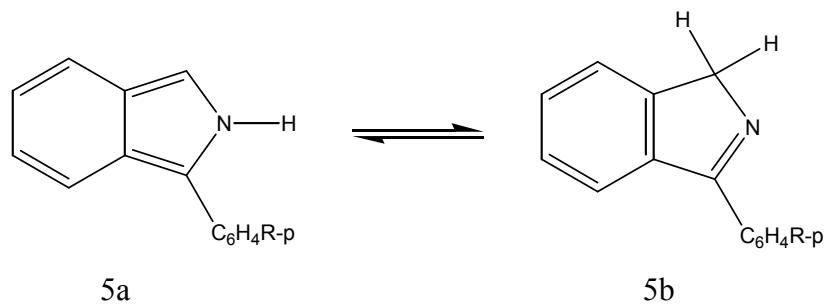
3.2.1. Annular Tautomerizmi

Rezonans enerjisinin potansiyel kaybı indolenin (4b) karşılığı olan bir indolün tautomerizmi için çok daha azdır. Yine, çoğu indoller indol formunda bulunurlar, ama güçlü bir elektron verici grup C-2'nin varlığında dengeli olmak için devrilebilir. Bu yüzden, zwitter iyonik kanonik (4c) form içeren, substituent -SEt, -OEt, -NC₅H₁₀ artan elektron verici yeteneklerinden dolayı, denge (4a) ve (4b) de düzenli şekilde kaydırılmaktadır [39].



Şekil 3.5. İndollerin tautomerizmi

İzoindol, önceden bilinen MO (moleküler orbital) hesaplamaları gereğince tercihen (5a) olarak bulunmaktadır, izoindolün daha düşük rezonans enerjisi süstitüe edilmiş türevlerinin en son türlerinde izoindol-izoindolenin dengesi halinde bulunmaktadır. Bu nedenle, C=N ile bağlarının C-1 aril grubunun varlığında *p*-süstitüent (R), CDCl₃ de (%50) dimetilamin, (%31) metoksi ve (%9) hidrojenen değiştirilmesi ile izoindolenin tautomer (5b)' in artan miktarları elde edilebilmektedir [39].

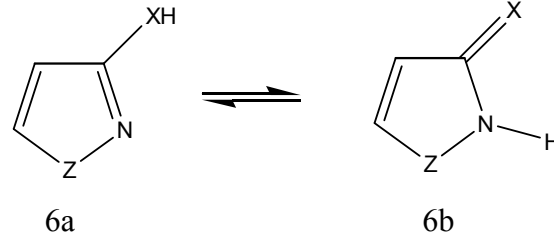


Şekil 3.6. İzoindolün tautomerik dengesi

3.2.2. Substituent Tautomerizmi

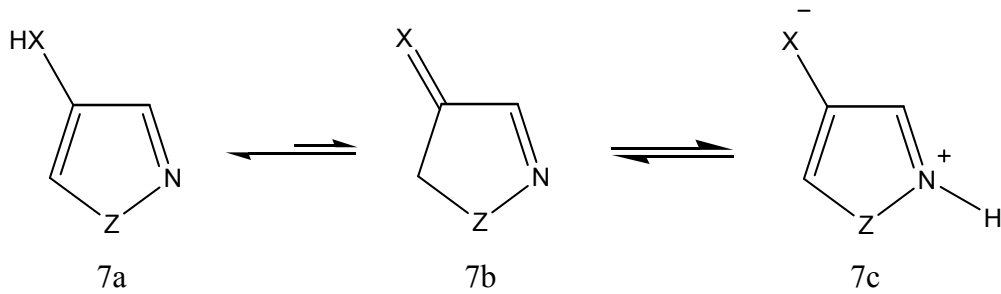
3-substituentli (XH: -OH, -NH₂, -SH) izoksazoller, pirazoller ve izotiyoazoller (6a, 6b; Z=O, NR ya da S) iki tautomerik formda bulunabilirler. Amino bileşikler çoğu şartlar altında hidroksi bileşiklerin yaptığı kadar ve umulandan daha çok bulunmaktadır. 3-hidroksi-1,2-azollerin OH formlarının kararlılığı, 3-pozisyonunda oksijen substituenti ve 1-pozisyonunda komşu heteroatomdan dolayı 2-pozisyonunda halka azot atomunun zayıflamasıyla

açıklanmaktadır. Esasen azot atomu yanında elektron-çekici grupların konsantrasyonu -OH formunda daha çok bulunan bu bileşiklere neden olmaktadır[40].



Şekil 3.7. 3-Substitüentli (XH: -OH, -NH₂, -SH) izoksazoller, pirazoller ve izotiyozollerin tautomerik dengeleri

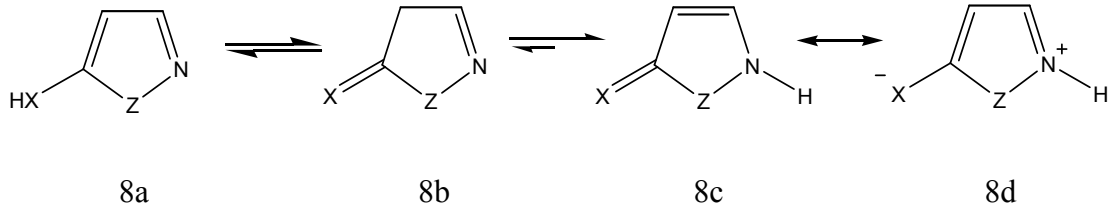
4-substitüentli analoglar (7a) ve (7b) yüksüz iki tautomerik formda bulunabilirler ve ek olarak, zwitter iyonik form (7c)' da, ama tüm bu olaylar tüm bileşiklerin -OH ya da -NH₂ formunda (7a) üstün olarak bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.8. 4-Substitüentli analoglar (7a) ve (7b) tautomerik dengeleri

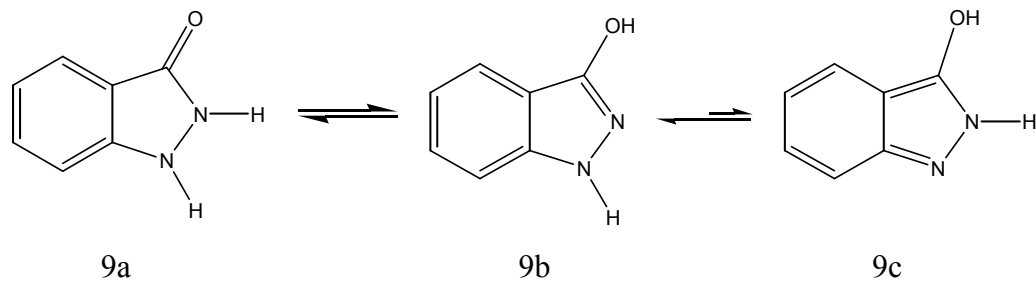
5-substitüentli izooksoazol, pirazol ve izotiyoller üç yüksüz tautomerik formlarında bulunmaları mümkündür: (8a, 8b ve 8c). Amino türevleri daha çok bulunmaktadır. Hidroksi bileşikleri durumunda hidroksi formu çok az önemlidir (uygun bir substituent olduğu durumlarda, 4-pozisyonunda 5-hidroksi grup ile bir hidrojen bağı oluşması beklenebilir). 2*H*-okso tautomer (8c) ve 4*H*-okso (8b) formunun oluşma miktarı çözücü ve substitusyon örneğine bağlıdır. Tautomer (8c), yük-ayrık kanonikal yapının (8d) büyük bir katılımından dolayı (8b)' den

oldukça polardır. 4-pozisyonunda bir substituent 3,4-çift bağ ile 4-substituentin hiperkonjugasyonu ya da konjugasyonundan dolayı (8b) üzerinden (8c) oluşumuna eğilimlidir [40].



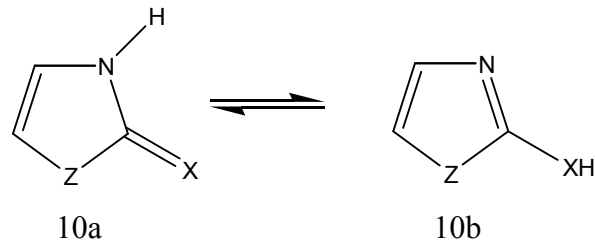
Şekil 3.9. 5-Süstituentli moleküllerin tautomerik dengeleri

İndazolinon, 3-hidroksi-1*H*-indazol tautomer (9b) (%85) üstün bulunan DMSO çözeltide sadece küçük izomer (%15) olarak değil, aynı zamanda katı halde de (9a) tautomer olarak bulunmaktadır. 3-hidroksi-2*H*-indazol (9c) varlığı için delil bulunmamaktadır.



Şekil 3.10. İndazolinon molekülünün tautomerik dengeleri

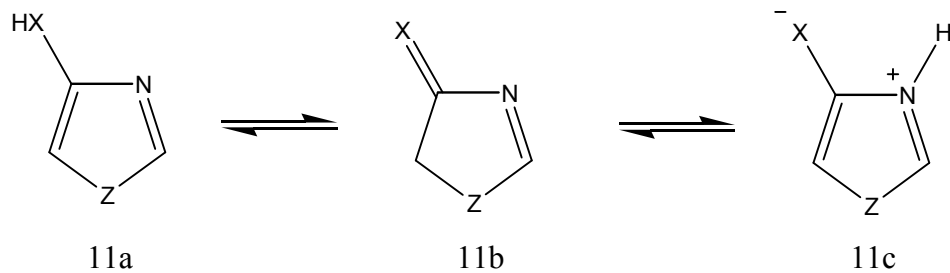
2-Substituentli 1,3-azollerin tautomerizmi (10a ve 10b) substituent etkilerine göre tautomerik denge değişmektedir. Amino bileşikler onların oksijen analoglarına benzer sülfür bileşiklerinin bu serisinde ve tüm potansiyel hidroksi grupları bulunan okso formu gibi devamlı olarak oluşmaktadır. Burada karışık 2-substitue edilmiş piridinler ile bunların türevlerinin tümü için tautomerizm arasında kapalı bir analog vardır [41].



Şekil 3.11. 2-Süstituentli 1,3-azollerin tautomerizmi (10a ve 10b)

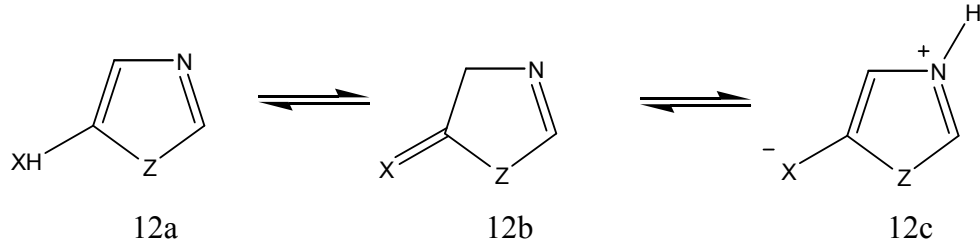
2-aminoazollerin tautomerik dengesi elektron-çekici substituentlerin (örneğin; açıl grup) ekzosiklik azota bağlı olduğunda imin formuna (10b) doğru kayması beklenebilir. İmin (10b) ve amin (10a) için tautomerik denge sabiti pK_a değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmektedir.

4-Substitue edilmiş 1,3-azoller zivitter iyonik form (11c) ile birlikte (11a) ve (11b) iki yüksüz tautomerik formda bulunmaktadır.



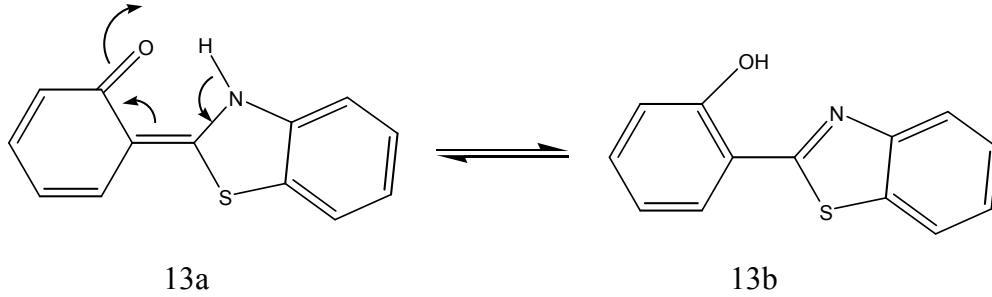
Şekil 3.12. 4-Süstituentli 1,3-azollerin tautomerik dengeleri

5-substituentli 1,3-azoller zivitter iyonik form (12c) ile birlikte (12a) ve (12b) iki tautomer formda bulunmaktadır. Potansiyel hidroksi formları için (11b) ve (12b) çeşitlerinin non-aromatik tautomerleri oldukça önemlidir [41].



Şekil 3.13. 5-Süstitue edilmiş 1,3-azollerin tautomerik dengeleri

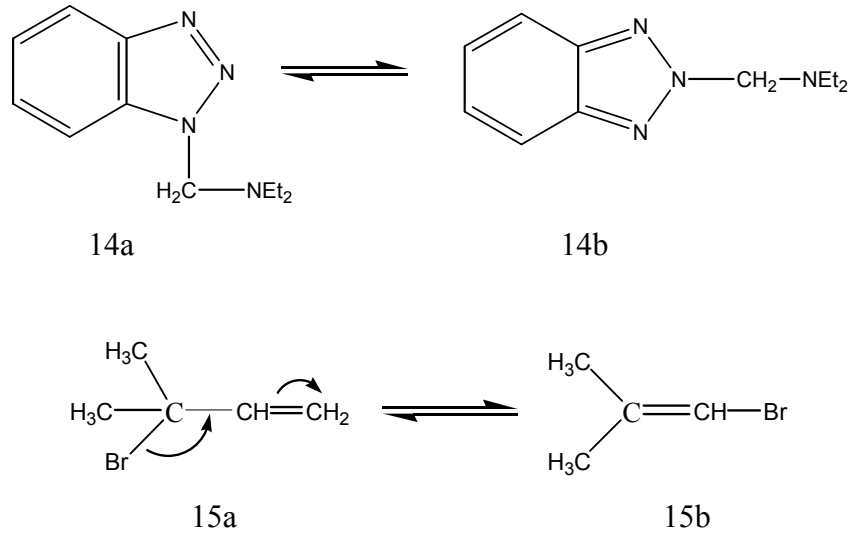
Bu duruma örnek olarak keto tautomer (13a)'in moleküller arası proton transferi ile etkileşmesi durumunda ortaya çıkan 2-(2-hidroksifenil)benzotiyazol (13b) verilebilir.



Şekil 3.14. Keto tautomer (13a) ile 2-(2-hidroksifenil)benzotiyazol (13b) tautomeri

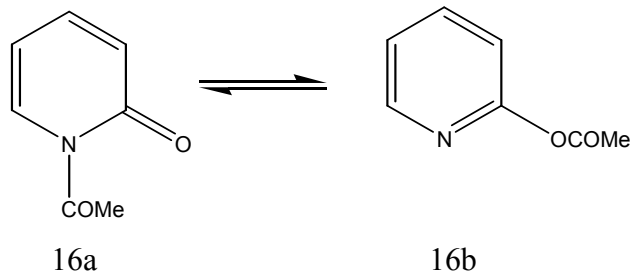
3.3. Non-prototropik Tautomerizm

Proton dışındaki grupların yapıda farklı yerlerde olmasıyla farklı tautomerler oluşabilir. Süstitue olmuş benzotriazollerin (14), 1-süstitue (14a) ve 2-süstitue (14b) formları arasında tautomerik bir denge vardır. Diğer taraftan allil konumda yer değiştirmesi (15) iyi bilinen bir anyotropi örneğidir.



Şekil 3.15. Benzotriazollerin (14) ve allil grupların tautomer yapıları

Örneğin; açıl gruplar bir substituent (16a ve 16b) ya da halka atomunda, alternatif durumlarda oluşabilir ve onların bir atomdan başka bir atoma göçleri tauomerik sistemler dikkate alındığında bazen yeterli hızda olmaktadır [42].

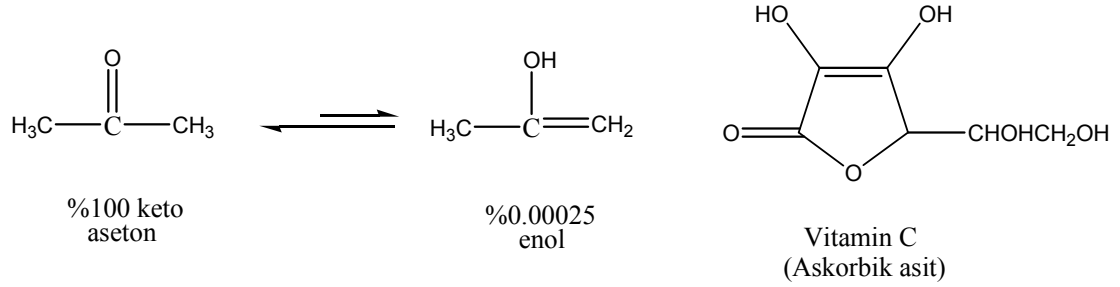


Şekil 3.16. Substituent açıl gruplar (16a ve 16b) tautomer

3.4. Tautomerizm ve Yaşam

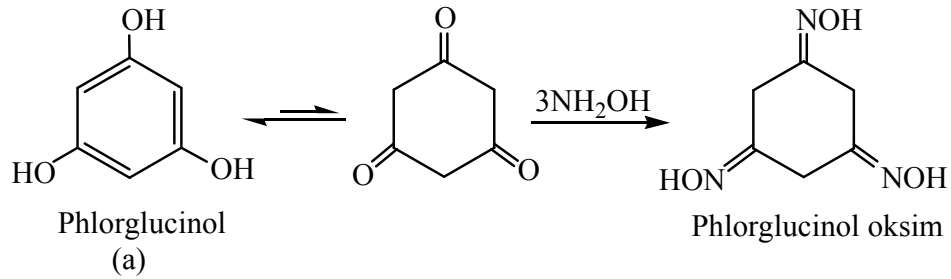
Enoller asetonun bromlanması gibi karbonil bileşikleri içeren reaksiyonlarda kararsız ara ürünler olarak bilinmektedir. Aseton, keto tautomer olarak üstün şekilde bulunmasına rağmen asidik şartlar altında brom ile etkileşim gösteren az miktardır. Diğer enoller, asetonun formundan daha kararlıdır. Örneğin, etil-3-oksobütanat (etil asetoasetat) dengede yaklaşık %75 enol formu

içerir ve 2,4-pentadion (asetilaseton) yaklaşık %80 enol form içermektedir. Bir endiol, Vitamin C gibi doğal bileşikler tamamen enolik formda bulunur. Fenollerin kekule yapıları enol yapıdadır ama bazı fenollerin keto yapılarında da bulunabildiği bilinmektedir.



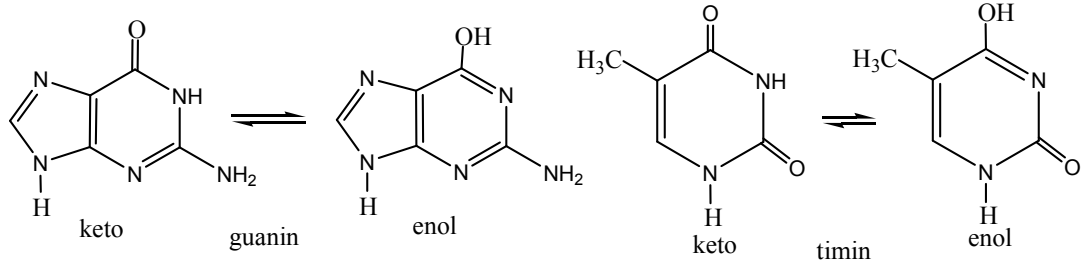
Şekil 3.17. Keto-enol tautomerizmi ve Vitamin C yapısı

Örneğin, phloroglucinol (1,3,5-trihidroksibenzen) (a) onu fenolik formu bir triketon ile dengede bulunabildiğini gösteren benzer türevli ayıraçlar ve hidroksilamin ile karbonilin çeşitli türevlerinden oluşur.



Şekil 3.18. Phloroglucinol (1,3,5-trihidroksibenzen) tautomerik dengesi

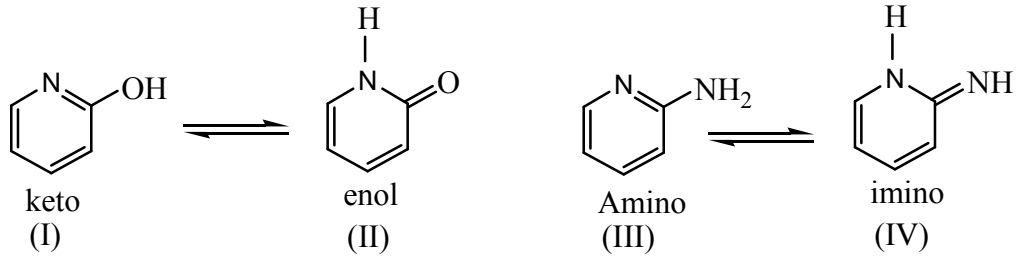
Birkaç olası tautomerik yapının biri için molekülünün hazırlanması yalnızca kendi molekül ilgili bir sorun olduğu görünebilir ve belki de bir kaç yüksek derecede özelleştirilmiş bilimseldir, ama gerçekte o yaşayan sistemlerde hayati bir rol oynar. Genellikle fenolik bileşiklerin keto formu, onun oluşumunda rezonans enerji kaybettiği için daha az kararlı tautomerdir [42].



Şekil 3.19. Guanin ve Timin bazlarının tautomerik yapıları

İlk 1950 yıllarında, kimyacılar, biyolojiksel guanin ve timin gibi aminler, fiziksel sistemlerin uygun pH'da keto formunda bulduklarını keşfettiler. Bu keşif, Francis Crick ve James D. Watson genetik kod ve DNA'nın yapısını bulmalarını sağladı. Nükleik asit molekülünün poliestere belkemiğine bağlanan guanin, sitozin, timin ve adenin dört baz yaşam için gerekli olan (RNA tarafından) proteinlerin sentezi ve (DNA tarafından) genetik özelliklerin iletilmesi her ikisi içinde sorumludur. Yalnızca guanin ve timinin keto formları adenin-timin ve guanin-sitozin baz çiftlerin oluşumu için izin verir ve baz çiftleşmesi nükleik asit molekülünün fonksiyonu için önemlidir. Bu iki baz keto formundan ziyade enolik formunda bulunursa yaşamın mümkün olmayacağını biliriz [43].

Tautomerizm, biyolojik sistemleri anlamak için önemli bir reaksiyondur; her bir DNA bazında var olan birkaç tautomer yapı DNA mutasyonuna neden olabilir. Örneğin, tautomerimin iki çeşidi keto-enol ve amino-imin sitozin ile mümkündür. Keto-enol tipik model sistemleri için 2(*IH*)-pidinon(I)/2-hidroksipiridin(II) deneysel ve teorik metotlar ile çalışılmıştır. Özellikle, Nowak et al. UV yöntemiyle matriks de düşük sıcaklıkta keto enol tautomerlerden ışık yoluyla tautomerizminin mekanizmalarını buldu ve onlar sitozinde keto-enol ışık yoluyla azaltılmış tautomerizmi de buldular. Bu içerikte, 2-aminopiridin (III)/2(*IH*)-piridin imin dönüşümü de başka bir problemdir. Tautomerler arasında termal denge çalışılmıştır ama tautomerin mekanizması asla tartışılmamıştır. İmino tautomer, IV kompleksinin IR spektrumu bizim bilgilerimizle henüz ölçülmemesine rağmen, fotoindirgenmiş moleküller arası çift proton transferi ile asetik asit ve III'ün bir kompleks den üretildiği bilinir [44].

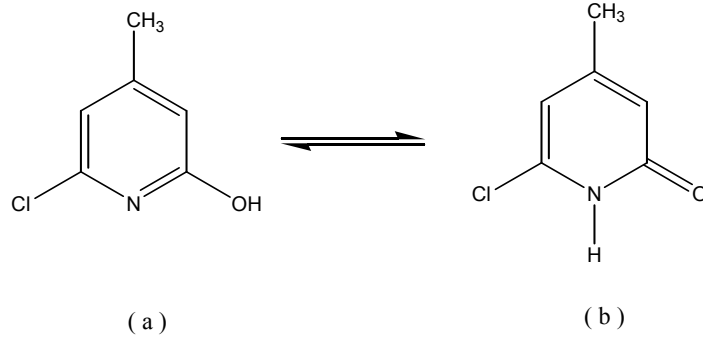


Şekil 3.20. Bazı moleküllerin keto–enol ve amino-imin formları

Monosakkaritleri sulu bazlarda çözmek onları enolleşmeye uğratar ve bir seri keto-enol tautomerleşmeyle izomerleşmelere yol açar. Örneğin, kalsiyum hidroksit içeren bir D-glikoz çözeltisi birkaç gün beklemeye bırakılırsa, bundan D-fruktoz ve D-mannozu da içeren bir çok ürün izole edilebilir. Monosakkaritlerle tepkime yürütüldüğünde genellikle bu tür izomerleşmelerin önlenmesi ve böylece stereomerkezlerin tamamının stereokimyasının korunması önemlidir [45].

3.5. Tautomerik Bir Karışımda Denge Konumunu Etkileyen Dış Etkenler

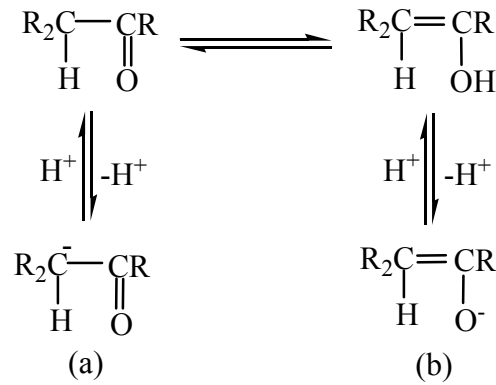
Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenlerin tümü faz ve sıcaklık etkisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Faz başlığı altında sistemin hali, yani katı, çözelti (çözeltinin derişimi, türü) veya gaz olmasının denge üzerindeki farklı etkileri toplanabilir. Farklı dielektrik sabitlere sahip çözücüler içinde denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olması dengenin yönünün iyonik karakterdeki tautomerik forma, aksine düşük olması ise, yüksüz tautomerik forma doğru kaymasına neden olacaktır. Bu durumu örneklemek üzere 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin (a), 6-kloro-4-metil-2-piridinon (b) tautomerik karışımına ilişkin dengeyi ele alalım [46].



Şekil 3.21. 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin(a), 6-kloro-4-metil-2-piridinon (b) tautomerik dengeleri

Dielektrik sabiti yüksek olan su içinde ise dengenin yönünün okso-formu (b) lehine olmasına karşın; EtOH ve CCl₄ içinde hidroksi formu (a) lehine olduğu saptanmıştır. Enolizasyonun miktarı, sıcaklık, konsantrasyon ve çözücü tarafından fazla miktarda etkilenir. Bu nedenle, örneğin asetoasetik ester suda %0.4 ve toluende %19.8 bir enol içeriğine sahiptir. Bu durumda, su en az moleküller içi hidrojen bağları yapan karbonil grup ile hidrojen bağları tarafında enol konsantrasyonunu azaltır [47].

Güçlü bir baz varlığında, keto-enol formun her ikisi de bir proton kaybeder. Oluşan anyon (enolat anyonu) her iki durumda da aynıdır. Yalnızca elektronlarının yerleri farklı olan (a) ve (b) molekülü tautomer değil bunlar kanonikal formlardır. Enolat iyonunun doğru yapısı, bu formda negatif yük daha elektronegatif atom üzerinde olduğu için (b) formunun katkısı daha fazla olmasına rağmen (a) ve (b) formlarının bir hibritidir [48].

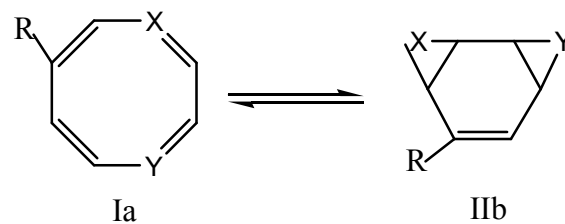


Şekil 3.22. Keto ve Enol tautomerleri

Sıcaklığın heteroaromatik sistemlerdeki tautomerik denge üzerindeki etkisine ilişkin bir genelleme yapılamaz. Bu etki heteroaromatik sistemin beş veya altı üyeli oluşu, çözücünün türü vb. gibi diğer dış ve iç etkenlerle bağımlılık göstermektedir.

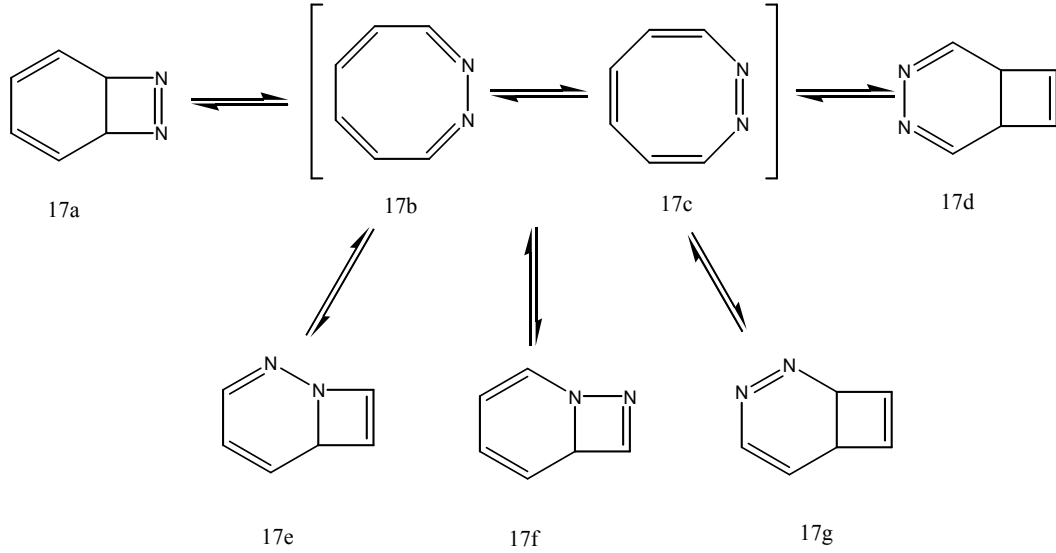
Sıcaklık ve çözücü valens bağ tautomerizmde belirgin bir şekilde etkilidir. Çözücü ve sıcaklığın farklı olması aynı bileşikler üzerinde değişik etkiler gösterebilirler. Bu tautomerizmde oda sıcaklığında tautomeri ile eşit olarak dengede olmayan bileşik yüksek sıcaklıkta dengede olan tautomerik bir karışım verebilir.

Örneğin, 1,4-dioksosin ailesi 100°C 'de CCl_4 'de tautomerleşme olayı görülmez, ama benzende 60°C 'de benzen dioksit ve dioksosin 95:5 bir oran verir. Dioksosinlerin aksine termal düzenlemeleri ile 1,4-dihidro-1,4-diazosinler ya da 1,4-dihidro-1-oksa-4-azaazosinler(I) karışık olan, diaza-(II; $\text{X}=\text{Y}=\text{NR}$, $\text{R}=\text{H}$) ve oksoaza-benzen (II; $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{NR}$, $\text{R}=\text{H}$) tautomerlere dönüşebildikleri görülmektedir [47].



Şekil 3.23. 1,4-dihidro-1-oksa-4-azaazosinlerin tautomerik dengeleri

Dizabisiklo[4.2.0]oktatrien (17a) oda sıcaklığında çözeltide (17b) ile dengede bulunmadığı gösterilmiştir. Yapı (17b) yaklaşık 33kJ/mol ile (17c) daha kararlı olduğu hesaplanmıştır ve bisiklo[4.2.0]oktatrienler (17a, d-g) (17b)'in izomerizasyonuna eşlik eden entalpi değişimleri karışık karboksilik analogların izomerizasyonundan 0-13 kJ/mol daha endotermiktir.



Şekil 3.24. Bisiklo[4.2.0]oktatrienler (17a, d-g) tautomerik yapıları

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal

4.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan hidroklorik asit, sodyum hidroksit kimyasalları J.T. Baker; sodyum nitrit Riedel-de Haén; phloroglucinol dihidrat, 2-etilanilin, 4-kloroanilin, 2-iyodoanilin Acros-Organics; 4-aminofenol Fluka; o-anisidin ve reaksiyon ortamının pH kontrolü için kullanılan (Universal indikatör pH=0-14) pH kağıdı Merck marka kullanıldı.

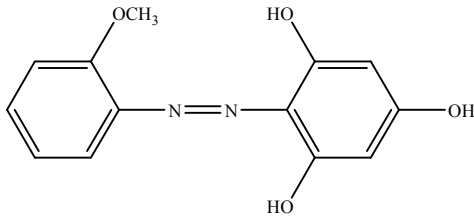
4.1.2. Aletler ve Analizler

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV2101 Pc UV-VIS spektrofotometre ile ve IR (infrared) analizleri Perkin Elmer spektrum 100 FT.IR Spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi. Maddelerin erime noktaları Stuart Scientific Melting Point SMP1 tayin cihazı ile tayin edildi. Moleküllerin Elementel analizi Vario El III CHNS cihazında alındı, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde yaptırıldı. UV cihazındaki sıcaklı ayarlamaları sirkülatörlü su banyosu HAAKE DL30W26 kullanılarak yapıldı.

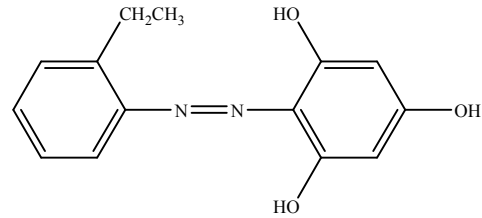
Ayrıca çalışmada kullanılan diğer malzemeler kuşyuvası, ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, etüv gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kimya bölümünden temin edildi.

4.2. Sentezi Gerçekleştirilen Azo Bileşikleri

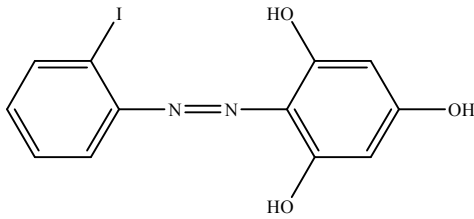
Yapılan literatür araştırmaları sonucunda 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4) ve 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen (5) bileşiklerinin sentezlerine ait literatür çalışmasına rastlanmıştır[49-51]. Fakat 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen(1), 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2) ve 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3) ile ilgili sentezine ait literatür bulunmuştur. Bütün moleküllerle ilgili herhangi bir tautomer çalışması ile ilgili literatür bulunmamıştır.



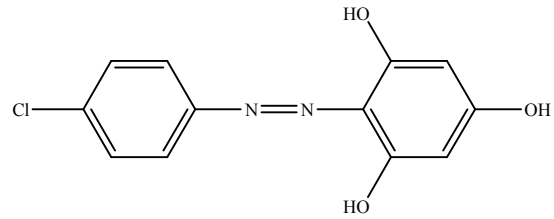
2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen (1)



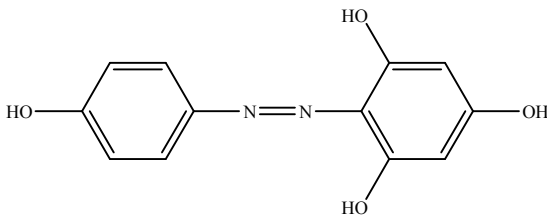
2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2)



2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3)



2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4)

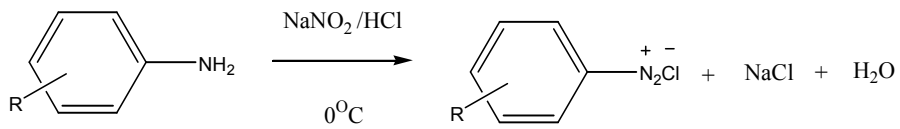


4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen (5)

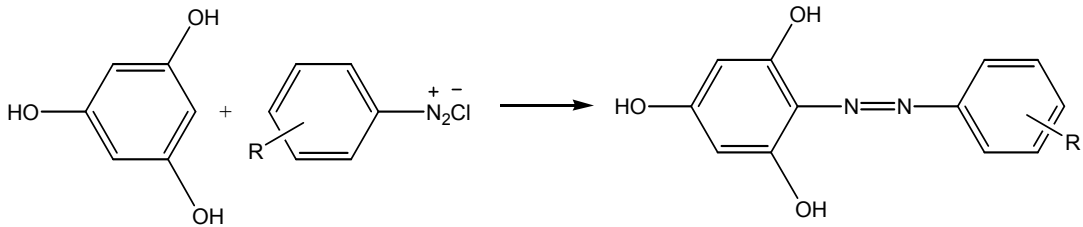
4.3 Azo Bileşiklerinin Sentezi

4.3.1 Genel Yöntem

2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen(1),
 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2), 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3),
 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4), 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen (5)
 bileşikleri sırasıyla 2-metoksianilin, 2-etilanilin 2-iyodoanilin, 4-kloroanilin ve
 4-aminofenol ile benzen-1,3,5-triol (phloroglucinol dihidrat) kullanılarak
 aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir.



R = OH, Cl, I, OCH₃, CH₂CH₃



2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3),
 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2), 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen (1),
 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4) ve 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzenin (5)
 sentezinde diazonyum oluşumu için HCl / NaNO₂ kullanılmıştır.

a) Diazonyum tuzu eldesi

Toz NaNO₂ (0,01 mol) derişik hidroklorik aside (2,5 ml) oda sıcaklığında
 bir saatlik periyotta, nitröz asidi oluşturmak amacıyla yavaş yavaş ilave edildi.
 Ekleme bittikten sonra karışıma ~ 1 ml saf su ilave edildi. Karışım 30 dakika oda

sıcaklığında karıştırıldı ve sonra bu karışım 0°C'ye soğutuldu. Bu karışımın üzerine bir saatte karıştırmak suretiyle, buz banyosunda 0,01 mol substitueanilin yavaş yavaş ilave edildi. Ortamdaki nitroz asit miktarı nişastalı kağıt ile kontrol edildi. Mavi renk vermeyen nişastalı kağıt nitroz asidin tükendiğini göstermektedir. Oluşan diazonyum tuzu 0°C sıcaklıkta muhafaza edildi (Çözelti A).

b) Azo kenetlenme reaksiyonu

0,01 mol phloroglucinol dihidrat en az hacimdeki (10 ml) suda çözüldü. Çözeltiyi hafif bazik hale getirmek için %10'luk NaOH eklenerek pH = 8'e ayarlandı. Bu çözelti buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu ve üzerine sürekli karıştırılarak bir saatte çözelti A ilave edildi. Çözelti A ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosunda 0°C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözelti buz banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü ve kurutuldu. Ham ürün 1:1 etil alkol : su karışımında yeniden kristallendirildi. Kristaller vakum desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutuldu.

4.3.2. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen (1)

2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen 4.3.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol:su karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Verim: %53, koyu kahverengi toz kristal e.n. 180°C. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ=14.11 ppm (-OH piki, 1H), δ=10.75 ppm (-OH piki, 1H), δ=7.82 ppm (d, 1H), δ= 7.59 ppm (d, 1H), δ=7.35 ppm (t, 1H), δ=7.02 ppm (m, 1H), δ=6.97 ppm (d, 1H), δ=6.49 ppm (d, 1H), δ=6.40 ppm (s, 1H). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ=163.5 ppm (s, 1C), δ=155 ppm (s, 2C), δ=153.3 ppm (s, 1C), δ=132 ppm (s, 1C), δ=124 ppm (s, 1C), δ=123.6 ppm (s, 1C), δ=121.4 ppm (s, 1C), δ=119.5 ppm (s, 1C), δ=114.6 ppm (s, 1C), δ=96.5 ppm (s, 1C), δ=55.9 ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3668 cm⁻¹ (yayvan band, aromatik -OH), 1450 ve 1534 cm⁻¹ (fenil halkası), 1386 cm⁻¹ (-N=N-gerilmesi), 713 cm⁻¹

(1,2,4,6-tetrasübstitüe benzen), 745 cm^{-1} (ortosübstitüe benzen). $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ için elementel analiz sonuçları: C, 60.44; H, 3.888; N, 14.13; O, 21.542. Hesaplanan: C, 60.00; H, 4.65; N, 10.76; O, 24.59.

4.3.3. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2)

2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen 4.3.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol:su karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Verim: %62, koyu kırmızı-kahverengi toz kristal e.n. 130°C . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=163.5$ ppm (s, 1C), $\delta=155$ ppm (s, 2C), $\delta=150.8$ ppm (s, 1C), $\delta=130.9$ ppm (s, 1C), $\delta=128.1$ ppm (s, 1C), $\delta=126.3$ ppm (s, 1C), $\delta=134.5$ ppm (s, 1C), $\delta=122.9$ ppm (s, 1C), $\delta=119.5$ ppm (s, 1C), $\delta=96.5$ ppm (s, 1C), $\delta=23.3$ ppm (s, 1C), $\delta=14.6$ ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3685 cm^{-1} (yayvan band, aromatik -OH), 1434 ve 1486 cm^{-1} (fenil halkası), 1305 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 713 cm^{-1} (1,2,4,6-tetrasübstitüe benzen), 754 cm^{-1} (ortosübstitüe benzen). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ için elementel analiz sonuçları: C, 67.06; H, 5.280; N, 13.03; O, 14.63. Hesaplanan: C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85; O, 18.58.

4.3.4. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3)

2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen 4.3.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol:su karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Verim: %65, kahverengi toz kristal e.n. 165°C . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ ppm (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta=163.5$ ppm (s, 1C), $\delta=161.4$ ppm (s, 1C), $\delta=155$ ppm (s, 2C), $\delta=137.9$ ppm (s, 1C), $\delta=132.6$ ppm (s, 1C), $\delta=128$ ppm (s, 1C), $\delta=124.6$ ppm (s, 1C), $\delta=119.5$ ppm (s, 1C), $\delta=96.5$ ppm (s, 1C), $\delta=83.6$ ppm (s, 1C). FT-IR (KBr): 3672 cm^{-1} (yayvan band, aromatik -OH), 1594 ve 1638 cm^{-1} (fenil halkası), 1473 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 756 cm^{-1} (1,2,4,6-tetrasübstitüe benzen), 821 cm^{-1} ,

(ortosüstitüe benzen), 1016 cm^{-1} (C-I gerilmesi). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{I}$ için elementel analiz sonuçları: C, 46.21; H, 1.955; N, 8.792; O-I; 43.643. Hesaplanan: C,40.47; H, 2.55; N, 7.87; O-I; 55.11

4.3.5. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4)

2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen 4.3.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol:su karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Verim: %70, koyu kırmızı toz kristal e.n. 215°C $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=163.5$ ppm (s, 1C), $\delta=155$ ppm (s, 2C), $\delta=150.8$ ppm (s, 1C), $\delta=136.5$ ppm (s, 1C), $\delta=129.2$ ppm (s, 2C), $\delta=124.4$ ppm (s, 2C), $\delta=119.5$ ppm (s, 1C), $\delta=96.5$ ppm (s, 2C). FT-IR (KBr): 3694cm^{-1} (yayvan band, aromatik -OH), 1606 ve 1638 cm^{-1} (fenil halkası), 1426 cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 747 cm^{-1} (1,2,4,6-tetrasüstitüe benzen), 625 cm^{-1} , (parasüstitüe benzen), 828 cm^{-1} (C-Cl gerilmesi). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ için elementel analiz sonuçları: C, 53.20; H, 3.12; N, 9.40; O-Cl; 34.28. Hesaplanan: C, 54.46; H, 3.43; N, 10.58; O-Cl; 31,94

4.3.6. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen (5)

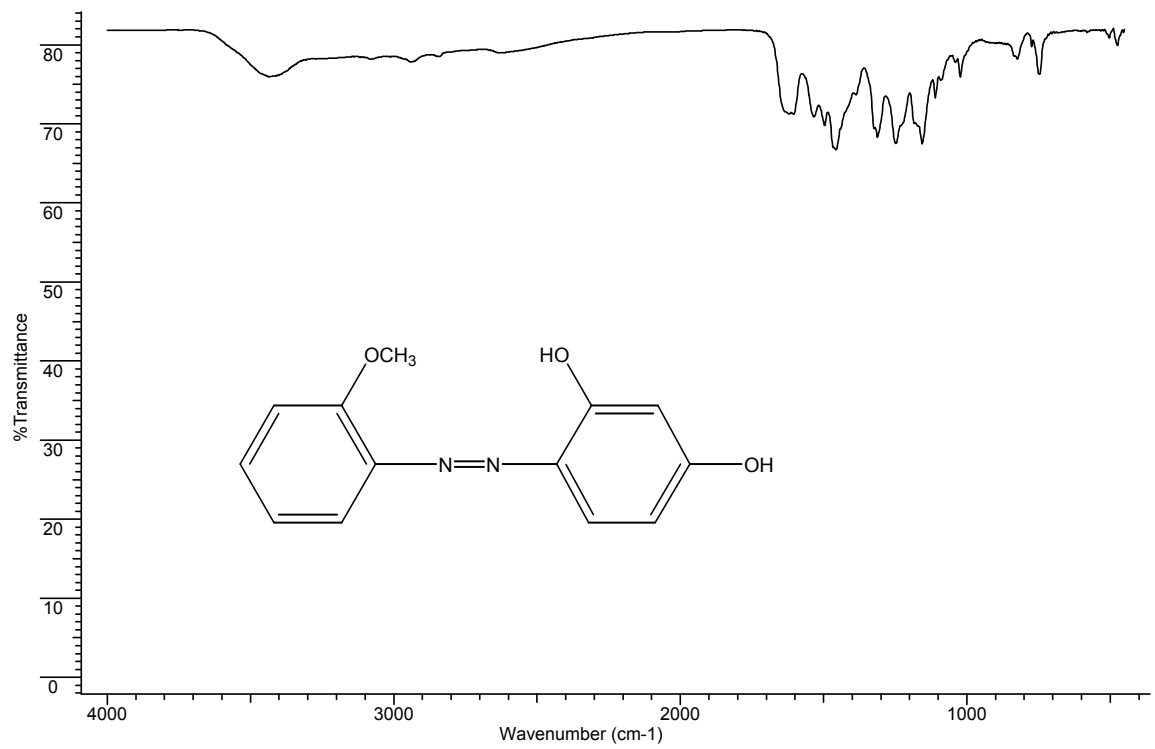
4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen 4.3.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Ürün 1:1 etilalkol:su karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Verim: %51, koyu kahverengi toz kristal e.n. 265°C $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=14.11$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=10.75$ ppm (-OH piki, 1H), $\delta=7.82$ ppm (d, 1H), $\delta=7.59$ ppm (d, 1H), $\delta=7.35$ ppm (t, 1H), $\delta=7.02$ ppm (m, 1H), $\delta=6.97$ ppm (d, 1H), $\delta=6.49$ ppm (d, 1H), $\delta=6.40$ (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta=163.5$ ppm (s, 1C), $\delta=160.7$ ppm (s, 2C), $\delta=155$ ppm (s, 2C), $\delta=145.3$ ppm (s, 1C), $\delta=124.4$ ppm (s, 2C), $\delta=119.5$ ppm (s, 1C), $\delta=116.2$ ppm (s, 2C), $\delta=96.5$ ppm

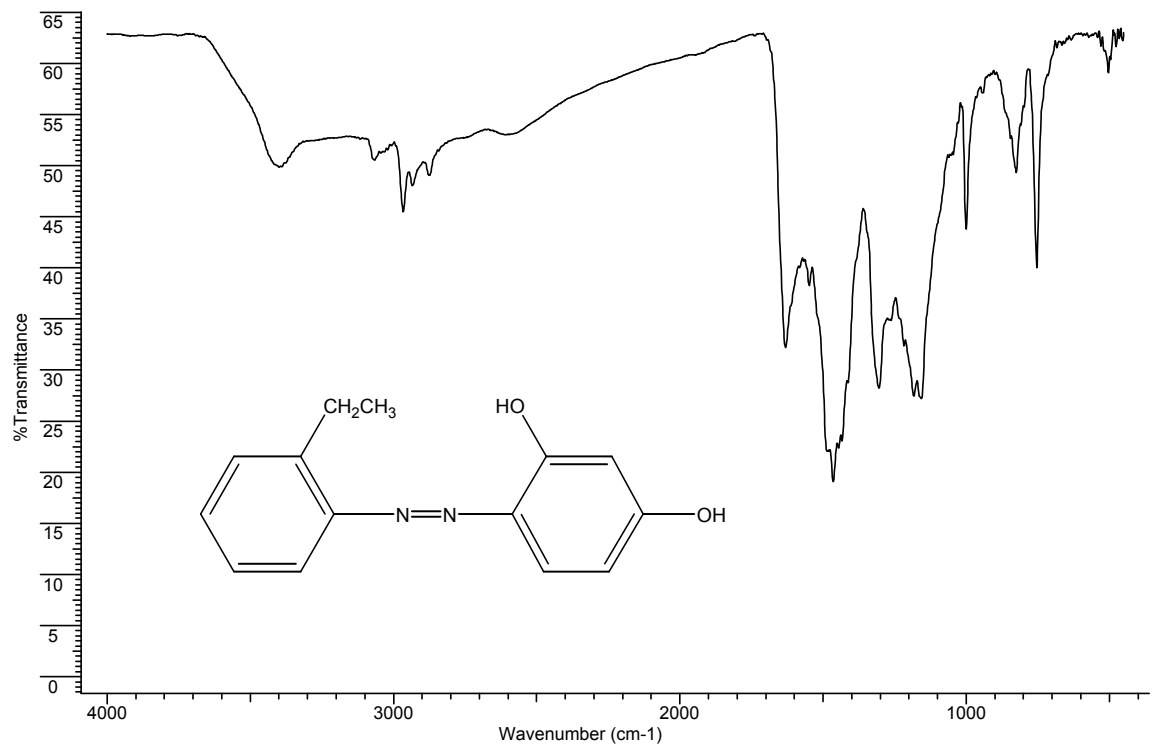
(s, 2C). FT-IR (KBr): 3657cm^{-1} (yayvan band, aromatik –OH), 1461 ve 1588cm^{-1} (fenil halkası), 1303cm^{-1} (-N=N-gerilmesi), 784cm^{-1} (1,2,4,6-tetrasübstitüe benzen), 545cm^{-1} , (parasübstitüe benzen). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ için elementel analiz sonuçları: C, 59.14; H, 2.87; N, 11.43; O; 26.56. Hesaplanan: C, 58.54; H, 4.09; N, 11.38; O; 25.99

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spektrumlar

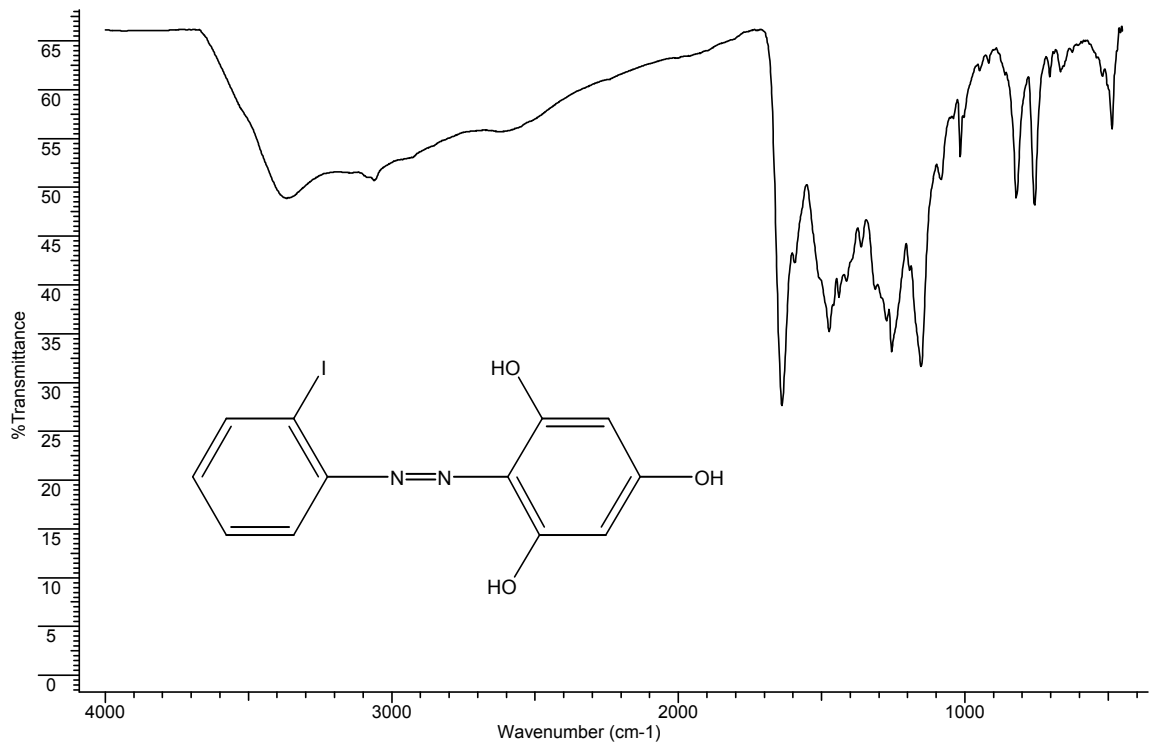
Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak amacıyla ^1H -NMR, ^{13}C -NMR Nükleer Manyetik Rezonans ve IR spektrumları kaydedilmiştir. Tüm moleküllere ait, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektrumları şekil 4.1'den başlayarak sırasıyla gösterilmiştir. Elementel analiz sonuçları ise deneysel kısımda verilmiştir.



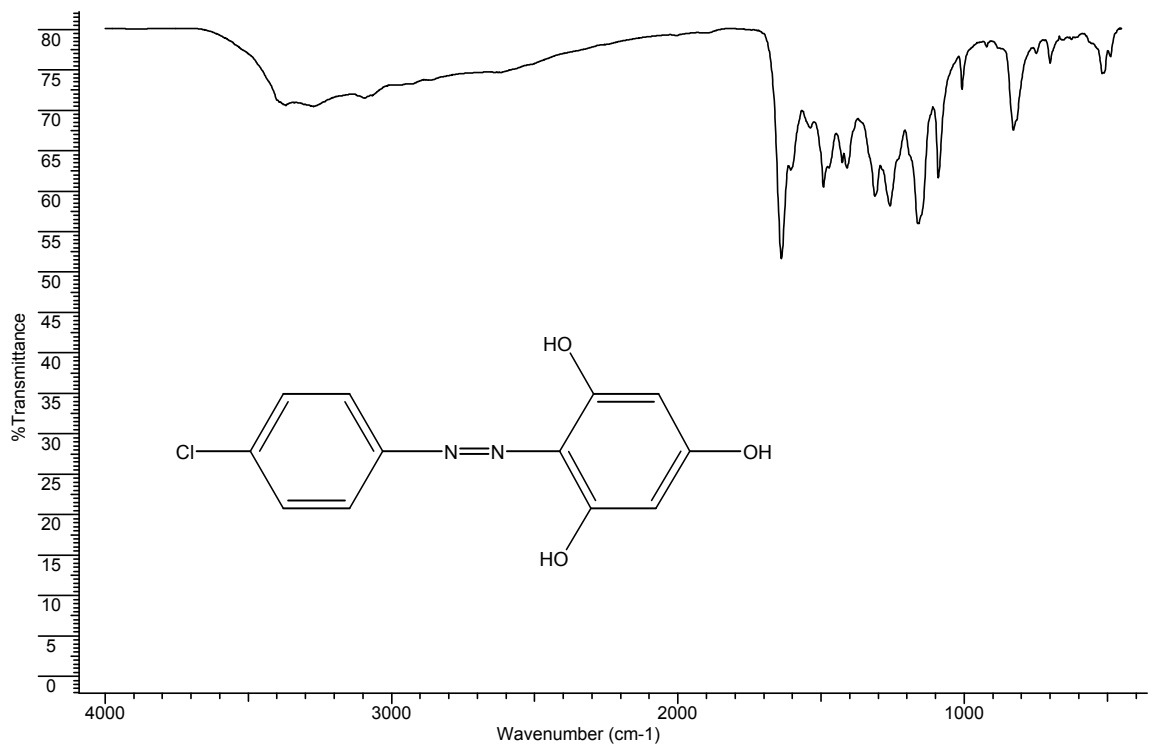
Şekil 4.1. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzenin IR spektrumu



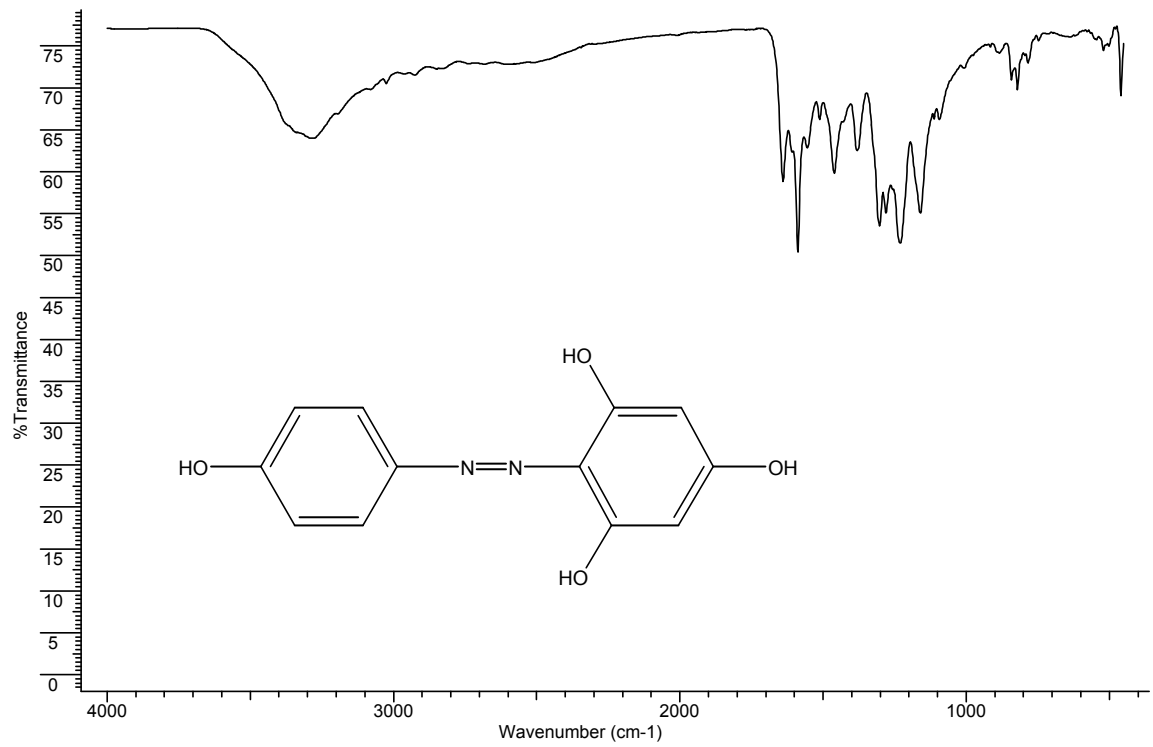
Şekil 4.2. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin IR spektrumu



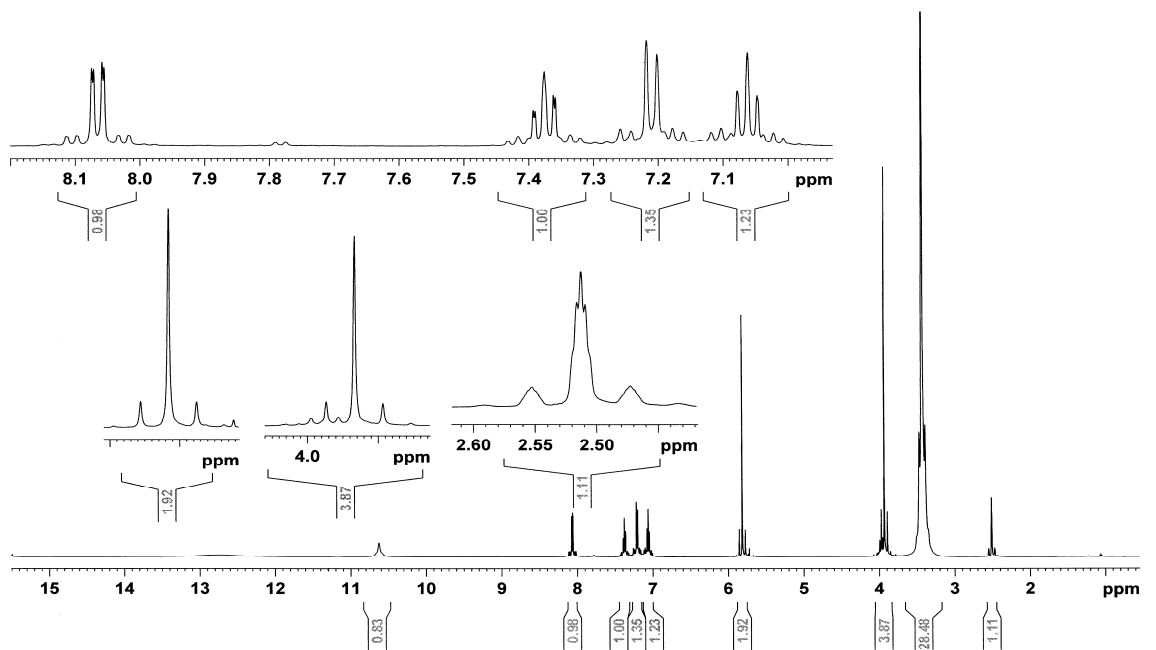
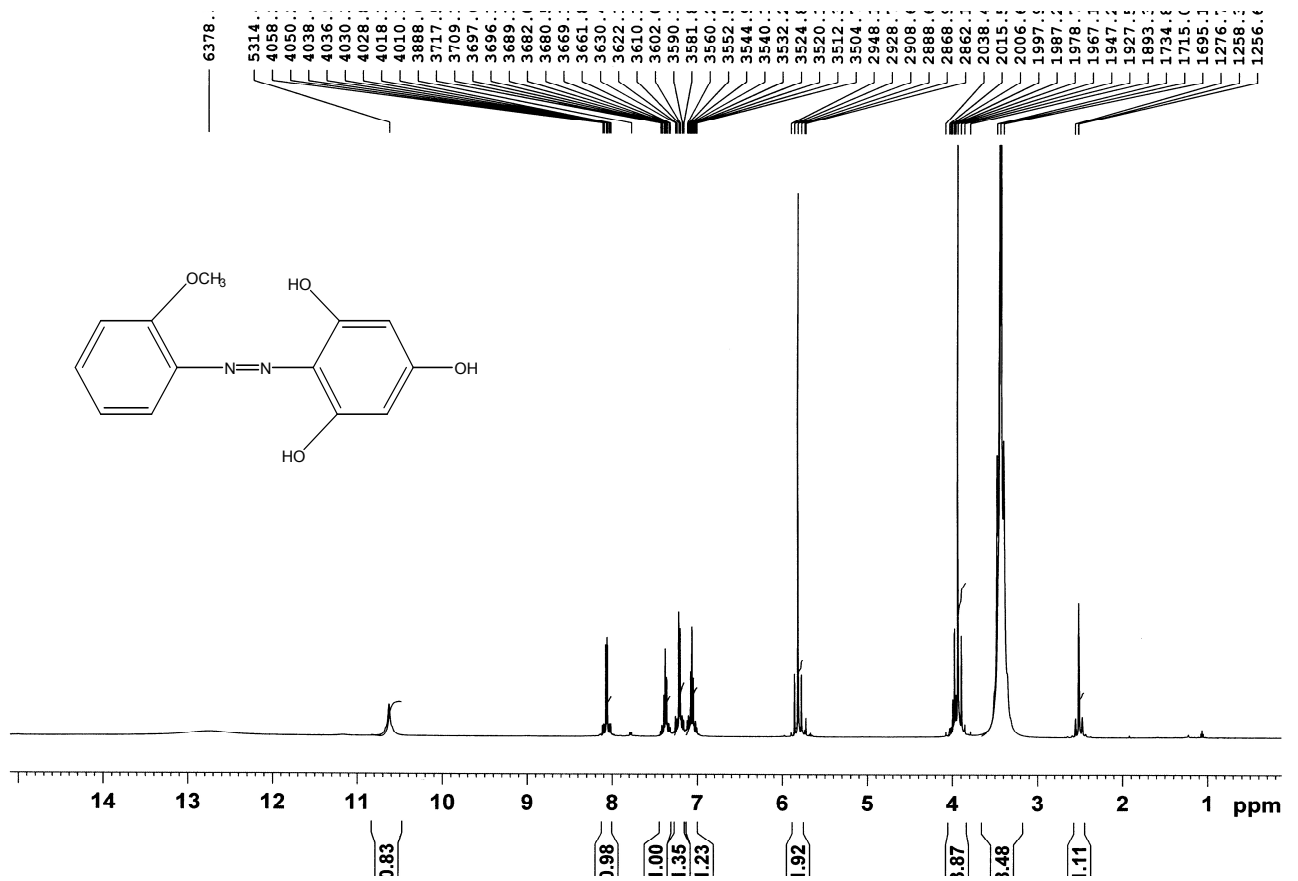
Şekil 4.3. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin IR spektrumu



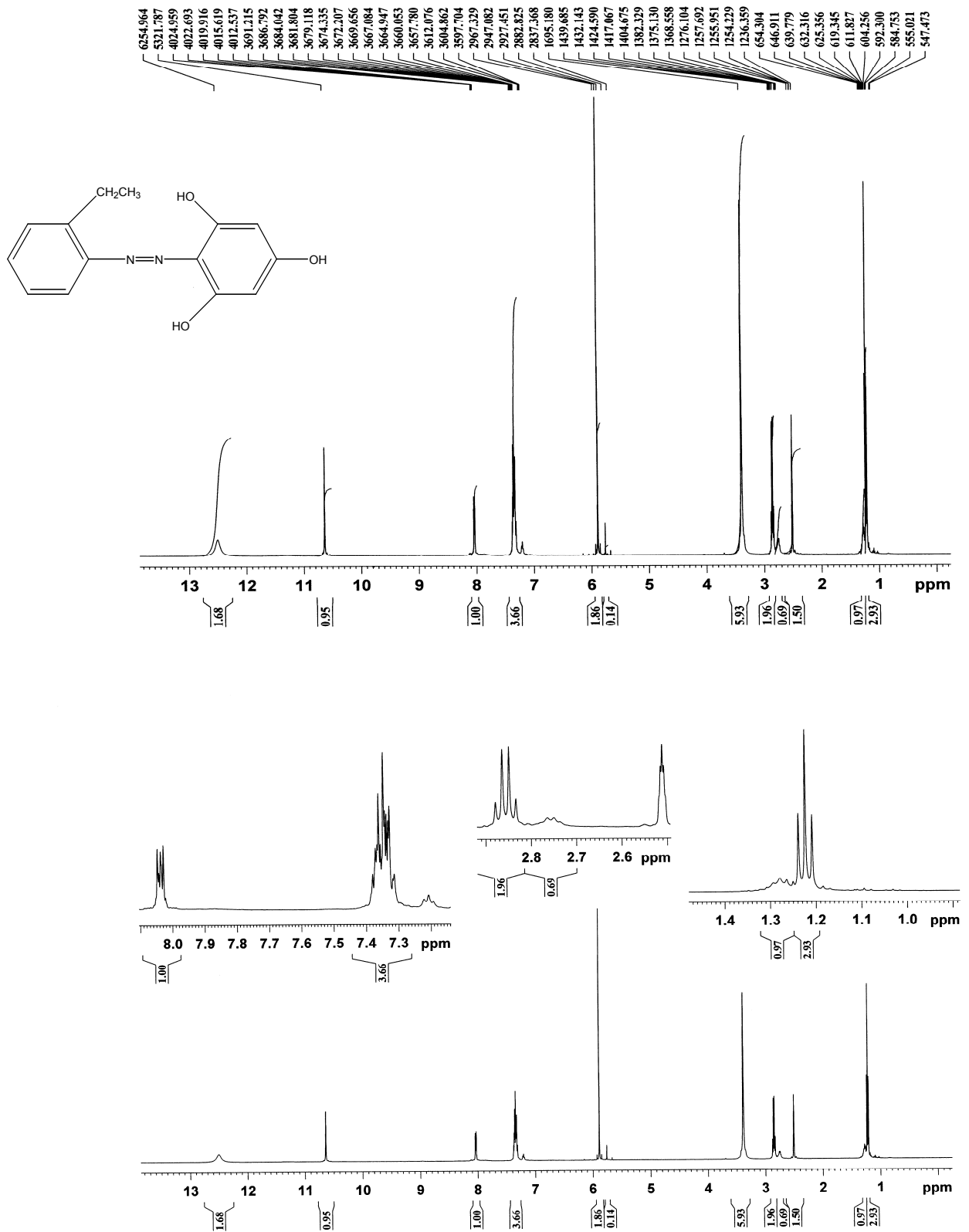
Şekil 4.4. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin IR spektrumu



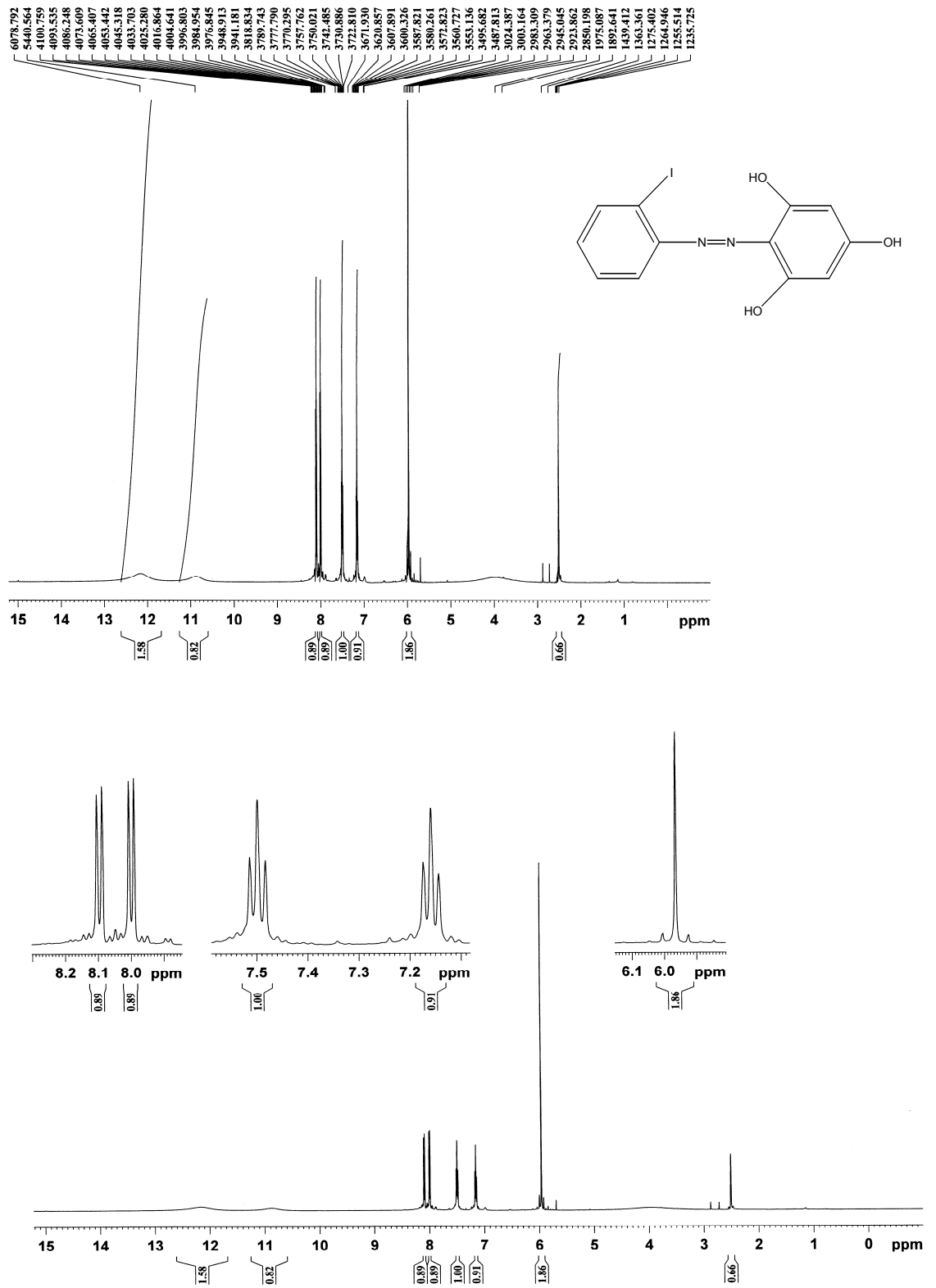
Şekil 4.5. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzenin IR spektrumu



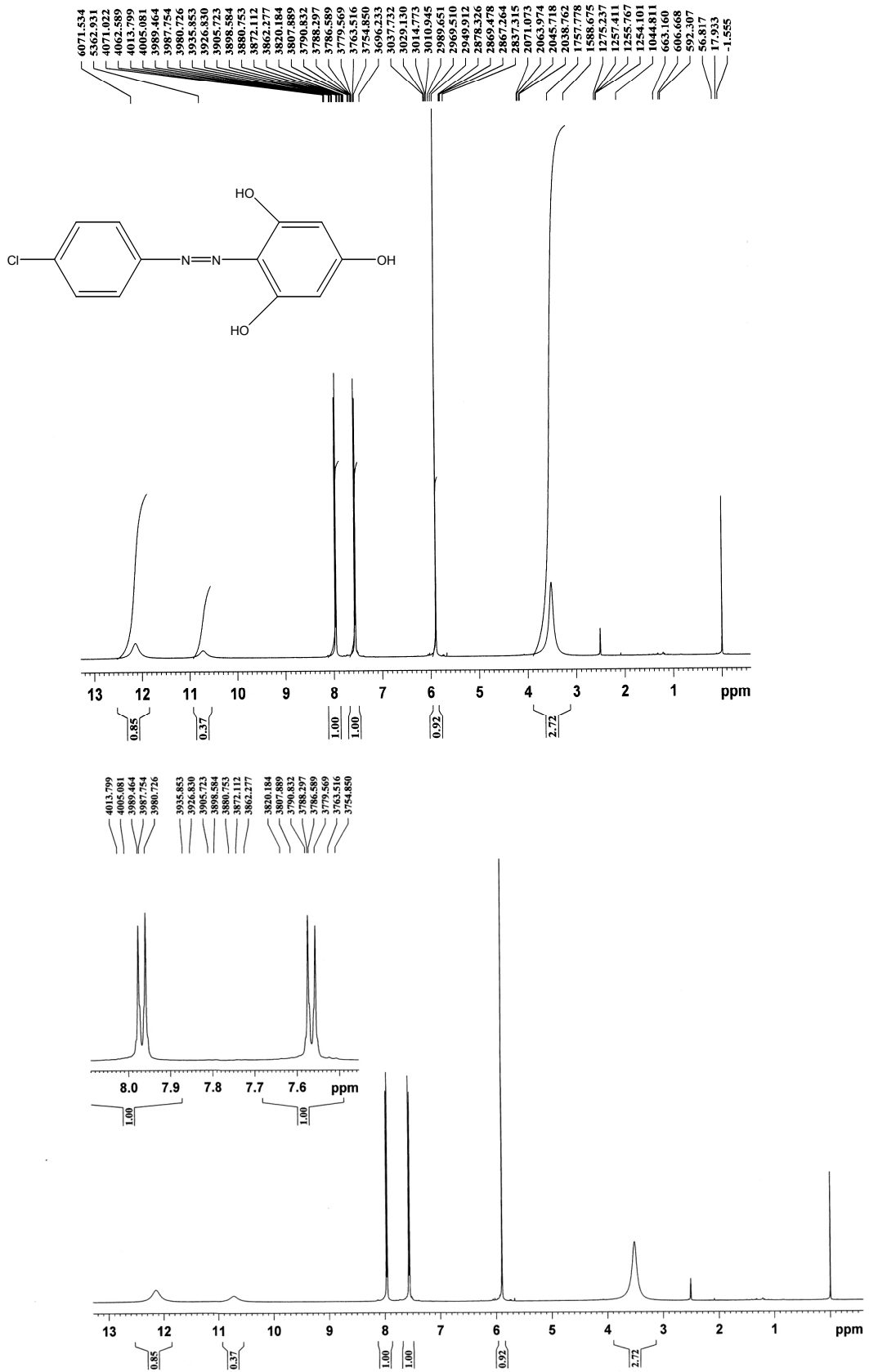
Şekil 4.6. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzenin ¹H-NMR spektrumu



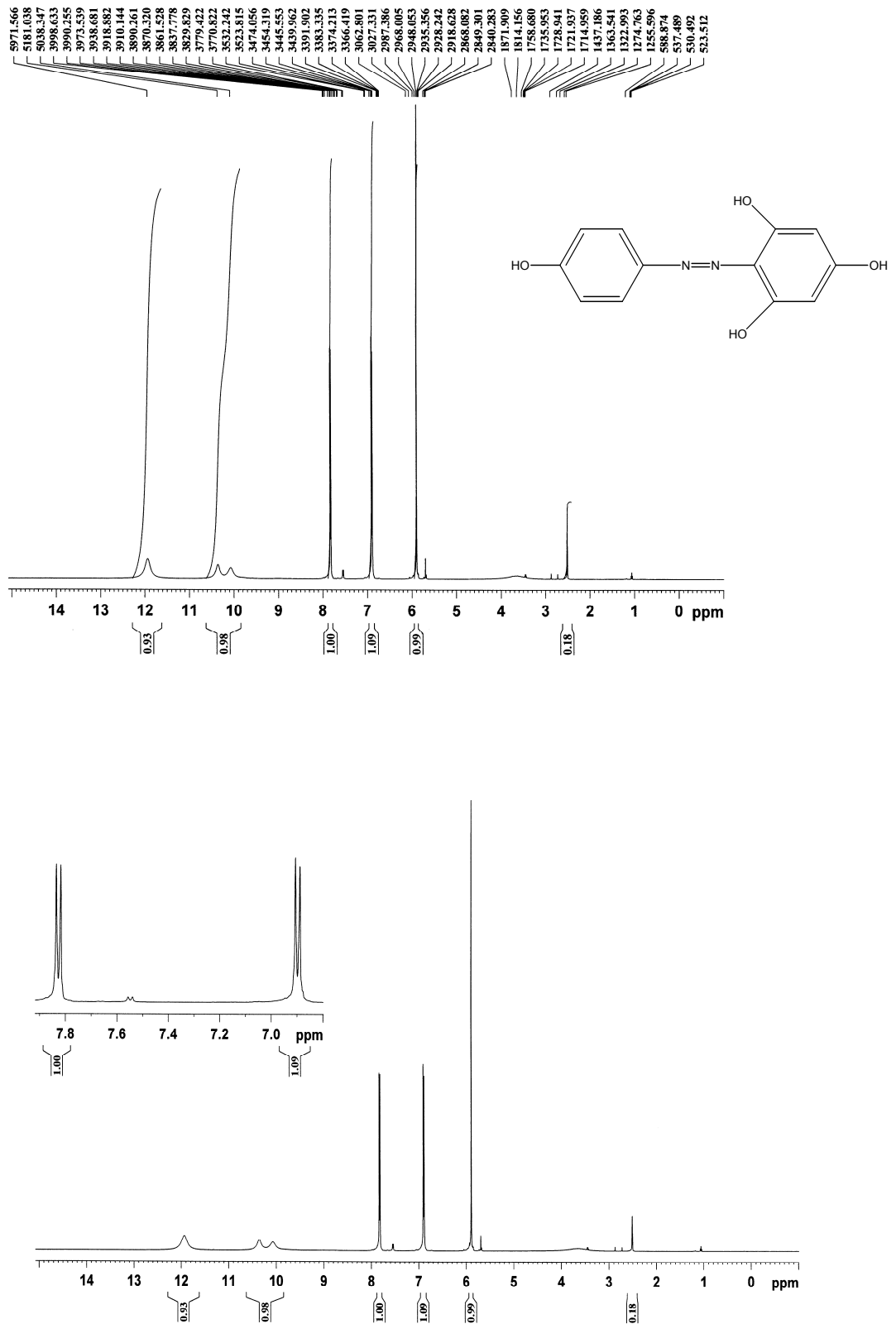
Şekil 4.7. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin ^1H -NMR spektrumu



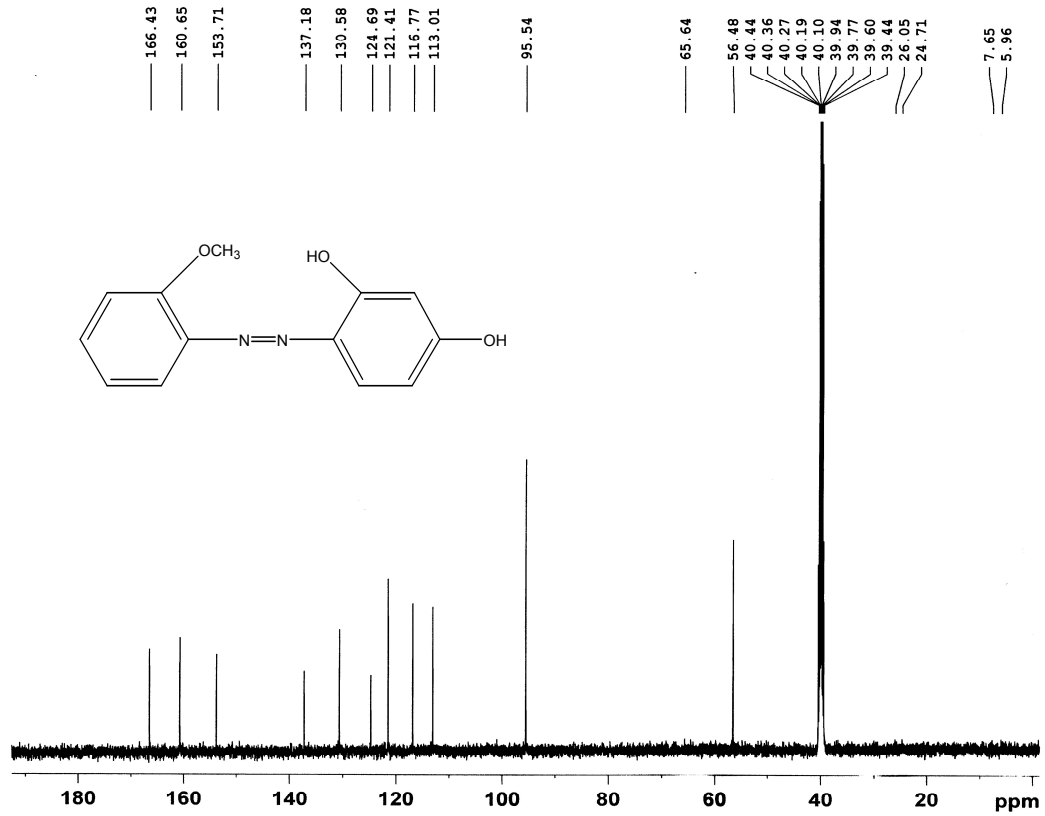
Şekil 4.8. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



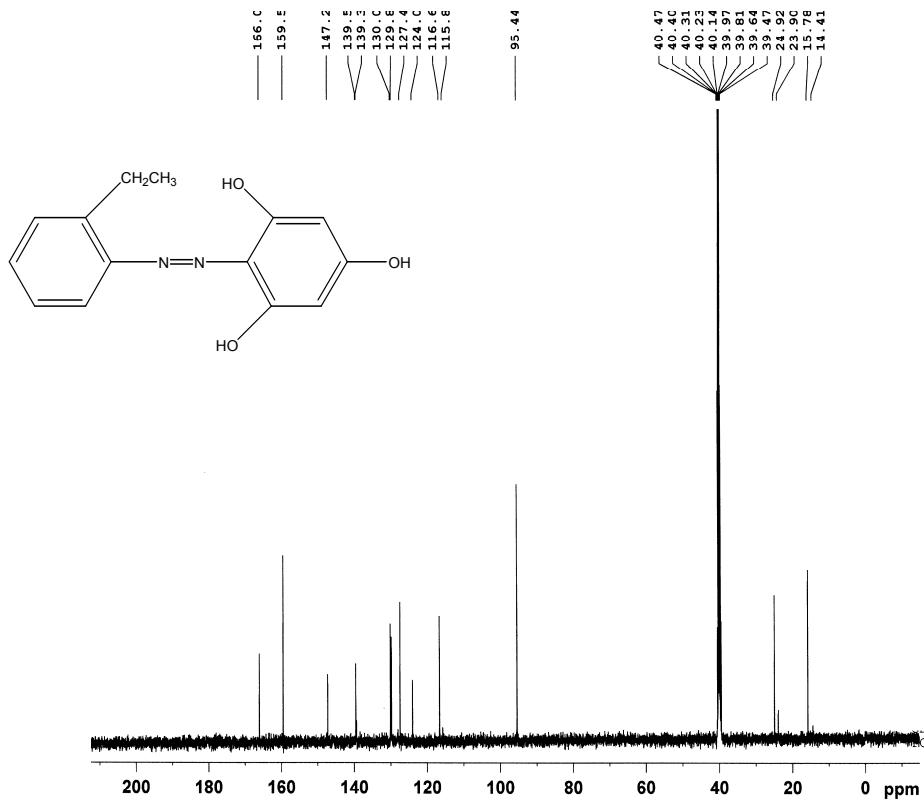
Şekil 4.9. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



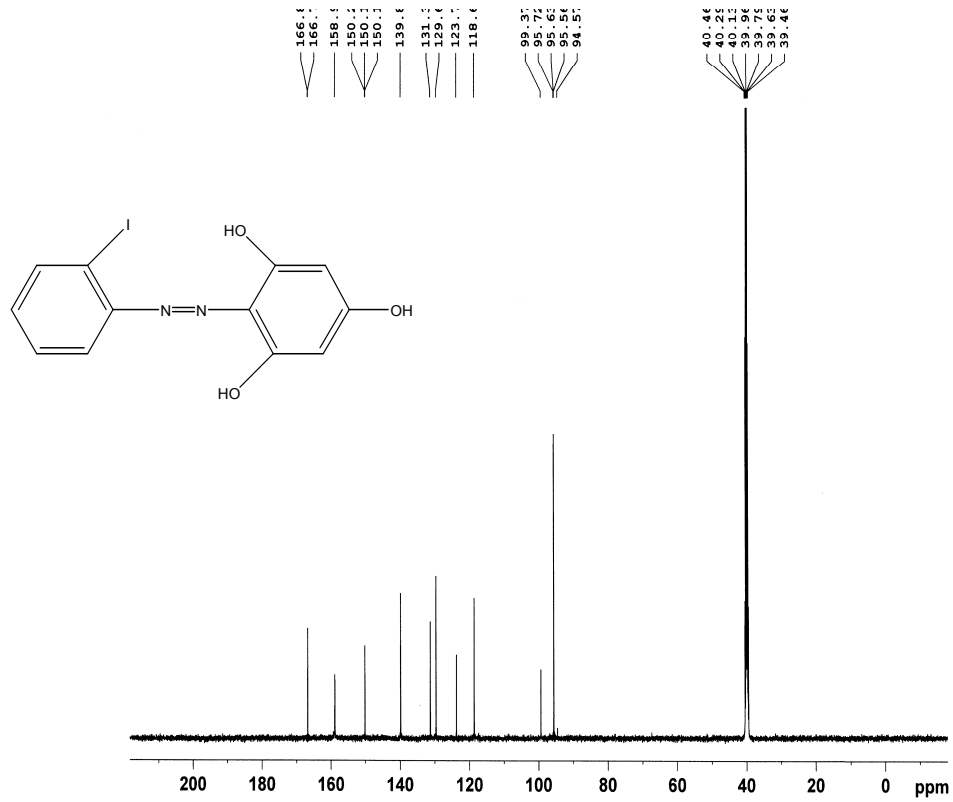
Şekil 4.10. 4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzeninin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



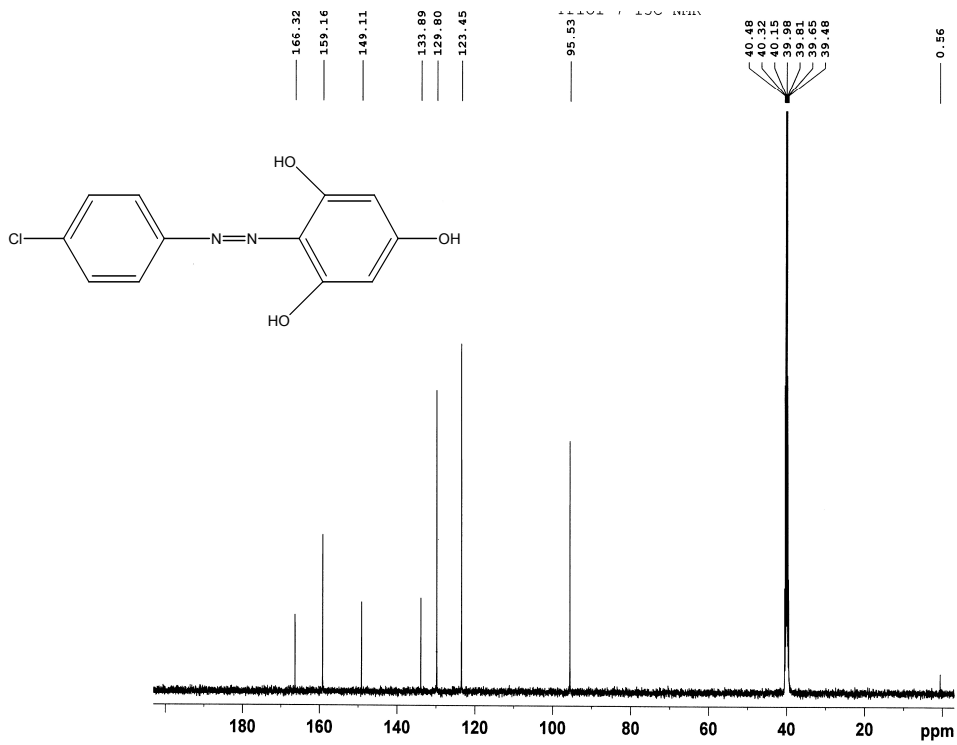
Şekil 4.11. 2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzenin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.12. 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzenin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.13. 2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzenin ^{13}C -NMR spektrumu

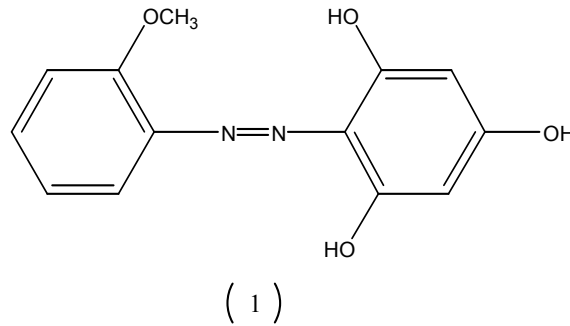


Şekil 4.14. 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzenin ^{13}C -NMR spektrumu

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

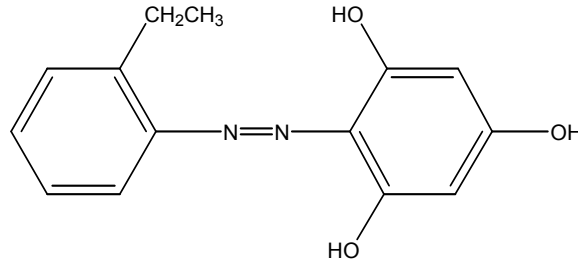
5.1. Infrared (IR) Spektroskopisi İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması

2',4',6'-trihidroksi-2-metoksiazobenzen (1)' in Şekil 4.1'deki IR spektrumu incelendiğinde 1386 cm^{-1} 'de -N=N- gerilmesine ait tipik pik gözlenmiştir. Spektrumda 3307 cm^{-1} ' den başlayıp 3668 cm^{-1} ' e kadar uzanan yayvan band -OH grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik halkalardaki süstitüentlerin konumlarının belirlenmesinde 745 cm^{-1} ' deki ve 713 cm^{-1} ' deki piklerden yararlanılabilir. 745 cm^{-1} ' deki pik benzen halkasında monosüstitüsyonun yani 5 komşu H' in bulunduğunu göstermektedir. 713 cm^{-1} ' deki pik ise aromatik halkada 1,2,4,6-tetrasüstitüe grupların olduğuna işaret etmektedir. 1534 ve 1450 cm^{-1} ' deki bandlar fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Aromatik halkadaki C–O gerilmesi için düşünülen band 1157 cm^{-1} 'de gelmiştir. Bu nedenle, molekül 1'e ait bu IR sonuçlarına dayanılarak molekülün yapısının aşağıdaki şekilde olabileceği düşünülmüştür.



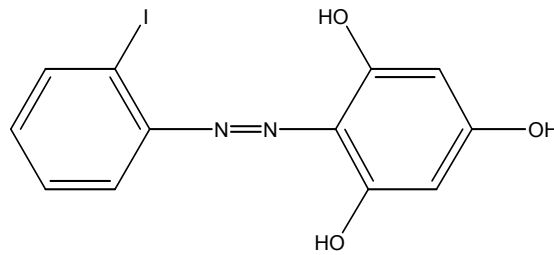
Şekil 4.2'deki 2',4',6'-trihidroksi-2-etilazobenzen (2)'nin IR spektrumu incelendiğinde 1305 cm^{-1} ' deki pikin tipik -N=N- bandına ait olduğu düşünülmüştür. $3222\text{-}3685\text{ cm}^{-1}$ ' deki geniş band -OH grubunun varlığını göstermektedir. Aromatik -CH gerilmelerine ait olduğu düşünülen band 2966 cm^{-1} 'de gelmiştir. 1486 ve 1434 cm^{-1} ' de fenil halkalarının varlığını belirten pikler gözlemlenmektedir. 754 cm^{-1} ' deki pik benzen halkasında para süstitüsyona işaret etmektedir. 713 cm^{-1} ' de gözlenen pik ise aromatik halkanın

1,2,4,6-tetrasübstitüe olduğunu göstermektedir. Molekül 2'ye ait bu IR sonuçlarına dayanılarak molekülün yapısının aşağıdaki şekilde olabileceği düşünülmüştür.



(2)

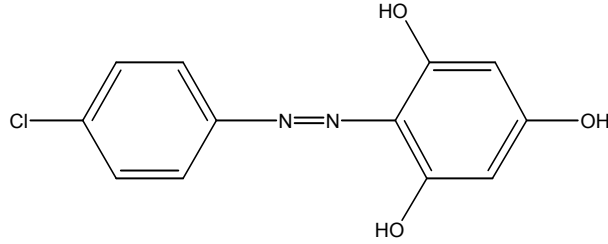
2',4',6'-trihidroksi-2-iyodoazobenzen (3)'ün şekil 4.3'deki IR spektrumu incelendiğinde $-N=N-$ gerilmesine ait pikin 1473 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin yüksek bölgede gelmesinin nedeni I'un elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. 1638 cm^{-1} ve 1594 cm^{-1} 'deki pikler fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. Spektrumda ortaya çıkan 821 cm^{-1} 'deki pikin aromatik halkadaki orto sübstitüsyonu yani dört komşu H'i gösterdiği söylenebilir. 756 cm^{-1} 'deki pik ise benzen halkasındaki 1,2,4,6-tetrasübstitüsyonu belirtmektedir. Spektrumda 1016 cm^{-1} 'de görünen pikin C-I bağına ait gerilmeyi gösterdiği söylenebilir. Bu açıklamalar ışığında molekül 3'ün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



(3)

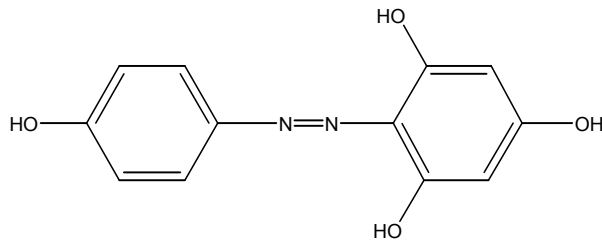
Şekil 4.4'deki 2',4',6'-trihidroksi-4-kloroazobenzen (4)'ün IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda $-N=N-$ gerilme bandının 1426 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin yüksek bölgede gelmesinin nedeni Cl' un elektron

çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Yine spektrumda –OH gerilmelerine ait yayvan pik 3202-3694 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Fenil halkalarının varlığını gösteren bandlar 1638 cm^{-1} ve 1606 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Spektrumda 828 cm^{-1} ' de görünen pikin –C–Cl bağına ait gerilmeyi gösterdiği söylenebilir. Bu açıklamalar ışığında molekül 4'ün aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



(4)

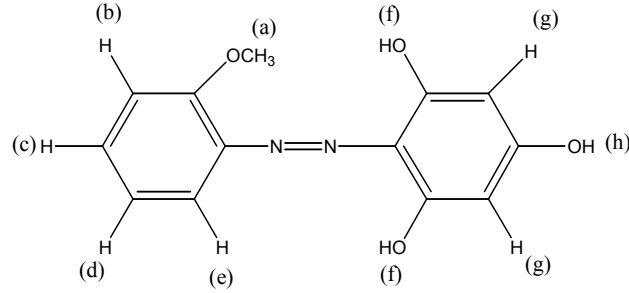
4,2',4',6'-tetrahidroksiazobenzen (5)'in IR spektrumu incelendiğinde –N=N– gerilme bandının 1303 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. Bu pikin düşük alanda gelmesinin nedeni molekülde mezomerik elektron itici özelliği olan –OH grubunun bulunmasından kaynaklanabilir. Halkalardaki –OH gruplarına ait pik geniş bir band halinde ortaya çıkmış ve 2742 cm^{-1} ' deki aromatik –C–H gruplarının spektrumu ile örtüşerek 3657 cm^{-1} ' e kadar uzandığı gözlemlenmiştir. 1588 cm^{-1} ve 1461 cm^{-1} ' deki pikler fenil halkalarının varlığını gösteren piklerdir. Bu açıklamalar ışığında molekül 5'in aşağıdaki yapıda olabileceği düşünülmüştür.



(5)

5.2. ¹H- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR) İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması

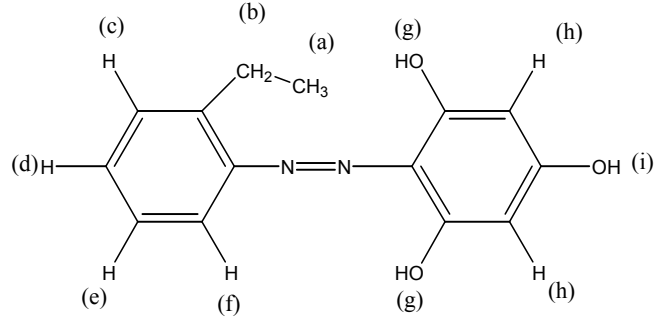
Molekül 1'e ait, şekil4.6'daki ¹H-NMR spektrum verilerine dayanılarak aşağıdaki yapı öngörülmüştür.



(1)

(a) protonu metoksi grubuna ait olduğu için çevresinde proton bulunmamaktadır ve 3.95 ppm civarında singlet vererek rezonansa uğramıştır. Metoksi grubunun özelliği halkanın elektron yoğunluğunu arttırmasıdır. Hatta bazı konumlarda metoksi grubunun elektron iticiliği aril-azo grubunun elektron çekiciliğinden daha baskın olabilmektedir. (b) protonu orto konumunda metoksi grubuna komşu olduğu için diğer protonlara kıyasla daha yukarı alanda rezonans olmuştur. (d) protonuna kıyasla (e) protonu daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Bu durum aril-azo grubunun elektron çekme özelliğinden kaynaklanmıştır. (c) protonu 7.40 ppm civarında rezonansa uğramıştır. (c) protonuna (b) ve (d) protonları komşu olduğu için triplet şeklinde yarıma gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında molekül 1 için yukarıda verilen yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 2 için şekil 4.7'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrum verilerine dayanılarak aşağıdaki yapı öngörülmüştür.



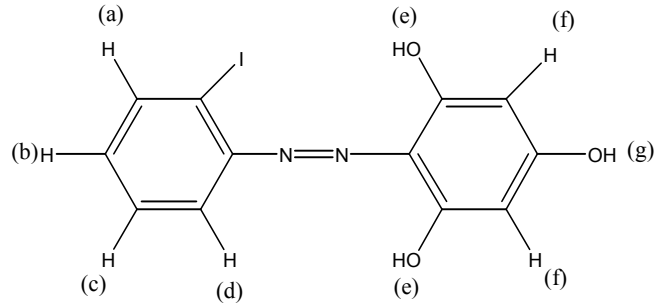
(2)

Molekül 2'ye elektron verici özelliğe sahip etil süstitüenti bağlanmıştır. -Et grubu halkanın elektron yoğunluğunu artırarak çevresindeki protonların daha yukarı alanlarda rezonans olmalarını sağlamaya çalışmıştır. Aril-azo grubunun elektron çekme özelliği -Et grubunun elektron itme özelliğinden daha baskındır ve bu etkiler toplam kimyasal kayma değerlerinde yerlerini almışlardır.

(a) protonu iki protonlu bir gruba komşu olduğu için 1.21 ppm'de triplete yarılmıştır. (b) protonu ise hem metil grubuna hem de bir protonlu (c)'ye komşu olduğu için multipler yarılmaları gözlenir. (a) ve (b) protonları alifatik bölgede yer aldıklarından diğer protonlara kıyasla oldukça yukarı alanda gözlenmişlerdir. Bu molekülde en aşağı alanda gözlenen proton (f) olmuştur. Bunun nedeni elektron çekici aril-azo (-N=N-Ar) grubuna orto konumunda komşu olmasından kaynaklanmıştır.

Burada yine diğer moleküllerde de gözlemlendiği gibi (h) protonları elektron itici iki hidroksil grubunun arasında yer aldığı için 5.96 ppm civarında singlet yarılmaya uğramıştır. Dolayısıyla molekül 2 için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanısına varılmıştır.

Molekül 3 için önerilen yapı aşağıda verilmiştir.



(3)

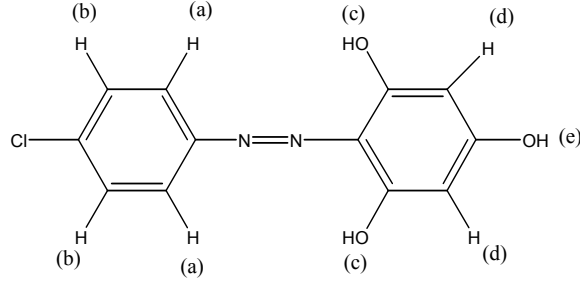
Molekül 3'de (a) protonuna komşu iyot bulunmaktadır ve (a) protonu spektrumda en aşağı alanda gözlenen proton olmuştur. Bunun nedeni iyot atomunun halkanın elektron yoğunluğunu azaltacak elektron çekici özelliğe sahip olmasıdır.(b) protonuna gelindiğinde 7.18 ppm civarında rezonans olduğu gözlenmiştir. (b) protonu (a) ve (c) olmak üzere iki protona komşu olduğu için dublet şeklinde yarılmıştır. (b) protonu (a) protonuna kıyasla daha yukarı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni iyodun elektron çekme özelliğinin (b) protonu üzerinde (a) protonundaki kadar etkili olmamasından kaynaklanmıştır.

(c) protonu 7.5 ppm civarında triplet yarıma göstermiştir. (c) protonu (a) ve (d) protonlarına göre daha yukarı alanda, (b) protonuna göre ise daha aşağı alanda kimyasal kayma değerine sahiptir. Aril-azo grubunun elektron çekiciliği iyoda göre daha fazladır ve (c) protonu üzerinde aril-azo grubu daha etkili olmuştur.

(e) ve (g) protonları yine en aşağı alanda oldukça zayıf ve yayvan bir şekilde rezonans olmuşlardır. Sırasıyla kimyasal kayma değerleri 12.00 ppm ve 11.00 ppm'dir. Bunlar tipik -OH grubundaki protona ait piklerdir. (e), (f) ve (g) protonları molekül 2'deki yerlerini korumuşlar ve yaklaşık olarak aynı kimyasal kayma değerlerini vermişlerdir. Zaten sentezlenen beş azo bileşiğinde -N=N- gruplarının sağ tarafındaki yapı hep korunmuştur. Her molekülde değişen azo grubunun solundaki aromatik halkadır, çünkü bu aromatik yapıda süstitüentler her molekülde farklı kullanılmışlardır. (f) grubu yine iki -OH grubuna orto

konumunda komşu olduğu için 6.00 ppm civarında singlet olarak yarılmaya uğramıştır. Molekül 3 için önerilen yapının doğru olduğu bu sonuçların değerlendirilmesi sonucunda anlaşılmıştır.

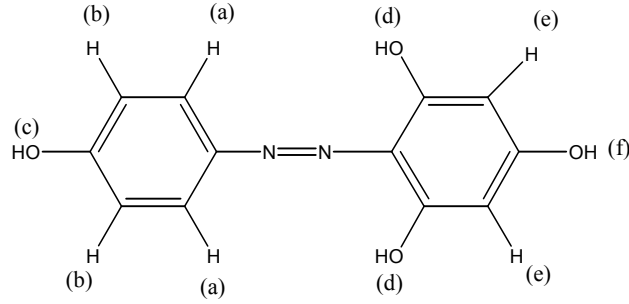
Molekül 4 için önerilen yapı aşağıda verilmiştir.



(4)

Molekül 4’de aril-azo (-N=N-Ar) grubuna para pozisyonunda -Cl süstitüenti bağlanmıştır. -Cl elektron çekici özelliğe sahiptir ve halkanın elektron yoğunluğunu azaltır. Bu nedenle -Cl süstitüetine yakın konumlardaki protonların kimyasal kayma değerleri aşağı alana kaymıştır. (a) protonu 8.00 ppm civarında komşu (b) protonundan dolayı dublete yarılmıştır. (b) protonu ise 7.57 ppm dolayında (a) protunundan dolayı dublete yarılmıştır. Burada dikkati çeken nokta (a) protonun kimyasal kayma değerinin (b) protonuna kıyasla daha aşağı alanda gelmesidir. Bu durum aril-azo (-N=N-Ar) grubunun elektronları çekme özelliğinin -Cl’a kıyasla daha güçlü olmasından kaynaklanmıştır. Elde edilen veriler ışığında molekül 4 için yukarıda verilen yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 5’e ait açık yapı aşağıda önerilmiştir. Bu molekülde elektron çekici özelliğe sahip aril-azo (-N=N-Ar) bileşiğinin varlığından dolayı (a) protonu en aşağı alanda rezonans olmuştur ve kimyasal kayma değeri 7.8 ppm olarak saptanmıştır. (a) protonu komşu (b) atomunun varlığından dolayı dublete yarılmıştır.(a) protonu aynı bölgeye sahip iki protonun üst üste çakışmasından dolayı oldukça şiddetli bir pik olarak gözlenmiştir.



(5)

(b) protonuna ait pik de aynen (a) protonu gibi aynı bölgeye sahip iki protonun üst üste çakışmasından dolayı oldukça şiddetlidir. (b) protonu (a) protonuna kıyasla daha yukarı alanda rezonans olmuştur.ve kimyasal kayma değeri 6.95 ppm olarak gözlenmiştir. Bunun nedeni (b) protonunun elektron itici özelliğe sahip –OH grubuna orto konumunda komşu olması ve bu arada (a) protonunda elektron çekici özelliğe sahip aril-azo grubuna orto konumunda komşu olmasıdır.

Şekil 4.9’da verilen spektrumun en aşağı alanında gözlenen pikler –OH grubunda yer alan protonlara aittir. Bu protonlar (c), (d) ve (f)’dir. Bu pikler oldukça zayıf ve yayvan piklerdir. Bu protonlar arasında en aşağı alanda gözlenen proton (d)’dir. Çünkü (d) protonu elektron çekici özelliğe sahip aril-azo grubuna göre orto konumunda yer almıştır.

(e) protonu diğer protonlara kıyasla oldukça yukarı alanda rezonans olmuştur. Bunun nedeni elektron verici özelliğe sahip iki-OH grubuna orto konumlarından bağlanmış olmasıdır. Ayrıca (e) protonunun çevresinde komşu proton bulunmadığı için singlet olarak rezonans olmuştur ve spektrumda gözlenen kimyasal kayma değeri 6.00 ppm olaak gözlenmiştir.

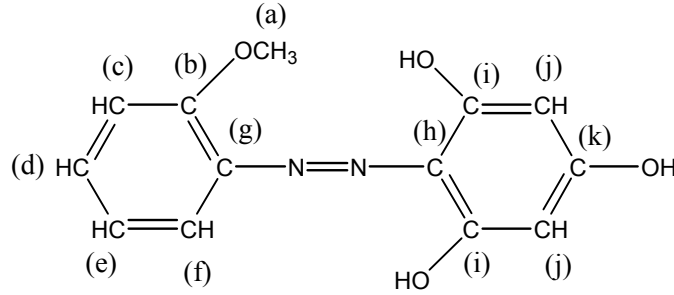
(a) protonu ile (e) protonunu kıyaslayacak olursak (a) protonunun oldukça aşağı alanda rezonans olduğunu kolayca fark ederiz. (a) protonu halkanın elektron yoğunluğunu azaltan aril-azo (-N=N-Ar) grubuna komşu iken, (e) protonu halkanın elektron yoğunluğunu arttıran iki –OH grubuna komşudur. Böylece (a) protonu 7.8 ppm’de rezonans olurken (e) protonu 6.00 ppm’de singlet şeklinde rezonans olmaktadır. Bu açıklamalardan yararlanarak molekül 2 için önerilen açık yapının doğruluğu kanıtlanmıştır.

Molekül 5 ve molekül 4'ü kıyaslayacak olursak; molekül 5'de aril-azo grubuna göre orto konumunda -OH grubu yer alırken molekül 4'de bu konumda -Cl bulunmaktadır. -OH grubu elektron itici özelliğe sahip iken, -Cl elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu nedenden dolayı molekül 5'de -OH'a orto konumundaki protonlar molekül 4'deki -Cl'a göre orto konumundaki protonlardan daha yukarı alanda gözlenmiştir.

(c) protonunda, iki -OH grubundaki protonlar aynı bölgeyi gördükleri için üst üste çakışarak tek pik verirler. (c) protonu aril-azo grubuna komşu olduğu için (e) protonuna kıyasla daha aşağı alanda gözlenmiştir ve kimyasal kayma değeri 12.1 ppm'dir. Dolayısıyla molekül 5 için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanısına varılmıştır.

5.3. ^{13}C -Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{13}C NMR) İle Azo Bileşiklerinin Yapılarının Açıklanması

Molekül 1 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.

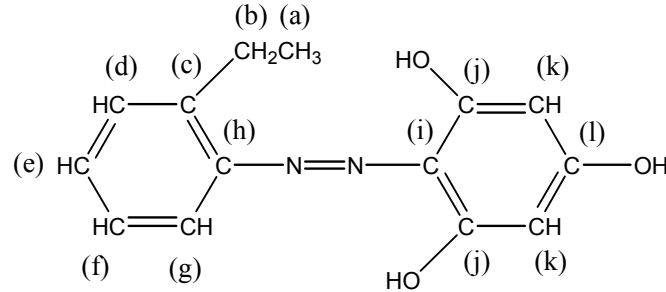


(1)

Molekül 1'de (a) karbonu metoksi grubuna aittir. Kimyasal kayma değeri 56.48 ppm'dir ve en yukarı alanda gözlenen karbondur. Çünkü alifatik bölgeye ait bir karbondur. (b) protonu ipso konumunda metoksi grubuna ve orto konumunda aril-azo ($-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$) grubuna bağlanmıştır. Metoksi grubu (b) karbonunu 33.5 ppm aşağı alana kaydırırken konumundan dolayı aril-azo grubu 5.8 ppm yukarı alana kaydırmıştır ve gözlenen toplam kimyasal kayma değeri 153.7 ppm olarak gözlenmiştir. (c) karbonu (b) karbonuna kıyasla oldukça yukarı alanda gözlenmiştir. Çünkü artık metoksi grubu ipso konumunda bağlı değildir. (c) karbonunda metoksi grubu orto konumunda yer almıştır.

(d) karbonu metoksi grubuna göre meta konumunda yer almıştır. Aril-azo grubu ise para konumunda yer almıştır. Burada metoksi grubu meta konumunda yer aldığı için (d) karbonu üzerinde çok da etkili olmamıştır. (e) ve (f) karbonları birbirlerine yakın mesafelerde rezonans olmuşlardır. Sırasıyla kimyasal kayma değerleri 121.4 ppm ve 124.7 ppm'dir. (g) karbonu ipso konumunda aril-azo grubuna ve orto konumunda metoksi grubuna bağlıdır. İpso konumundaki aril-azo grubu (g) protonunu 24 ppm aşağı alana kaydırmıştır. Bu bilgiler yardımıyla molekül 1 için yukarıdaki yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Molekül 2'nin ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.12'de ve açık yapısı aşağıda verilmiştir.



(2)

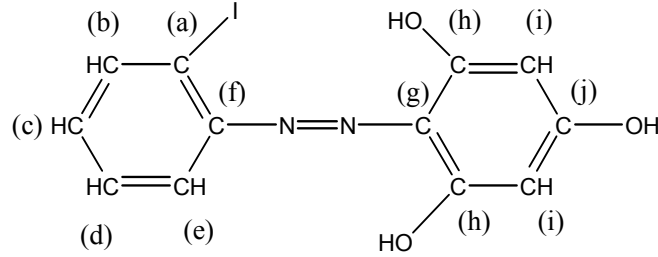
Molekül 2'de süstitüent olarak etil bağlanmıştır. (a) ve (b) karbonları etil karbonlarına aittir. Bu nedenden dolayı benzen karbonlarından oldukça yukarı alanda rezonans olmuşlardır ve kimyasal kayma değerleri sırasıyla 14.4 ve 24.92 ppm'dir. Bu bölge alifatik bölge olarak tanımlanmaktadır. (c) karbon atomu ise ipso konumunda etil grubuna ve orto konumunda aril-azo (-N=N-Ar-) grubuna bağlanmıştır. Burada etil grubu kimyasal kaymayı 11.7 ppm aşağı alana kaydırırken aril-azo grubu 5.8 ppm yukarı alana kaydırış ve (c) karbon atomunun kayma değeri 130.14 ppm olmuştur.

(h) karbon atomu ipso konumunda aril-azo grubuna ve orto konumunda etil grubuna bağlıdır. Aril-azo grubu (h) karbonunu 24 ppm aşağı alana kaydırıştır. (j) karbonu (h) karbonuna kıyasla daha aşağı alanda rezonans olmuştur. (j) karbonuna ipso konumunda ve meta konumunda iki hidroksil grubu bağlanmıştır. (j) karbonuna ipso konumundaki hidroksil 28.8 ppm aşağı alana kaydırış ve böylece (j) (h) karbonuna kıyasla daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Bu bilgiler yardımıyla molekül 2 için yukarıdaki yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Bilindiği gibi, benzen halkasına süstitüentler takılı olduğu zaman, süstitüentin elektronik yapısına göre ipso, orto, meta ve para pozisyonların kimyasal kayma değerlerinde değişiklikler gözlenmektedir. Halkaya takılı süstitüentler mezomerik etki halka üzerinde bulunan π elektron yoğunluğunu azaltır veya artırır. İndüktif etki σ bağı üzerinden etkili olduğundan, daha çok

sübstitüentin bağlı olduğu ipso karbon atomunda ve orto pozisyonunda etkili olmaktadır. Bunlara ek olarak, meta pozisyonu sübstitüentin elektronik yapısından çok etkilenmemektedir.

Molekül 3 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.

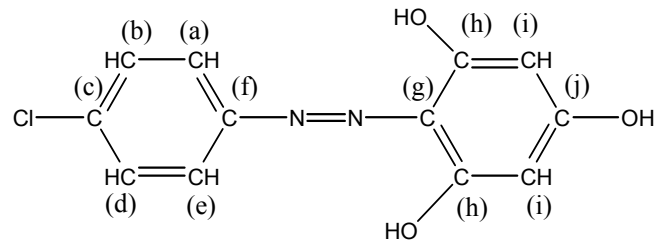


(3)

Bu molekülde aril-azo grubuna göre orto konumuna I atomu bağlanmıştır. I atomunun ipso konumunda bağlandığı (a) karbonu en yukarı alanda rezonans olmuştur. (a) karbonuna orto konumunda da arilazo (-N=N-Ar) grubu bağlanmıştır. (a) karbonunun kimyasal kayma değeri 95.60 ppm'dir. (a) karbonunda ipso konumundaki -I yukarı alana kaymaya neden olacak şekilde etki göstermiştir. -I normalde elektron çekici özelliğinden dolayı aşağı alanda kaymaya neden olacak şekilde etki göstermesine rağmen burada konumundan dolayı ters etki yapmıştır. (a) karbonunun hemen yanındaki (b) karbonu çok daha aşağı alanda rezonans olmuştur. (b) karbon atomuna orto konumunda -I ve meta konumunda aril-azo grubu bağlanmıştır. Burada aril-azo grubu meta konumunda yer alan aldığı için kimyasal kaymaya önemli bir katkısı olmamıştır.

(c) karbonunda meta konumunda -I ve para konumunda arilazo grubu bağlanmıştır. (c) karbonu yaklaşık olarak 131.3 ppm'de rezonansa uğramıştır. En aşağı alanda gözlenen karbon ise (j)'dir. Bu karbona ipso konumunda ve iki meta konumlarında hidroksil grupları bağlanmıştır. Doğal olarak burada en etkili hidroksil ipso konumunda bulunandır ve (c) karbonunu 28.8 ppm aşağı alana kaydırmıştır.

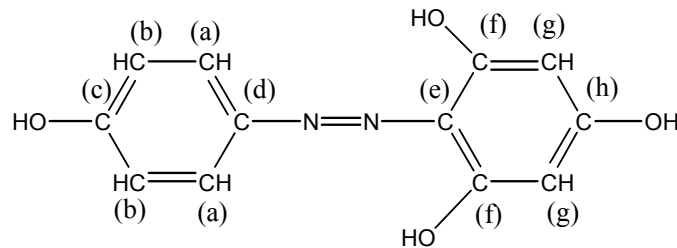
Molekül 4 için aşağıda verilen yapı önerilmiştir.



(4)

Daha önceki moleküllerde süstitüentler arilazo grubuna göre orto konumuna bağlanmıştı, bu molekülde ise para konumuna bağlanmıştır. $-Cl$ 'un para konumuna bağlanmasıyla aynı bölgeye sahip karbonlar ortaya çıkmıştır. Örneğin; (a) karbonu aynı bölgeyi gören iki karbon atomuna sahiptir. (b)'de de aynen bu durum ortaya çıkmıştır. $-Cl$ 'un para konumuna bağlanmasıyla ipso karbonu (c) 134.7 ppm'de rezonans olmuştur. $-Cl$ (c) karbonunu sadece 5.3 ppm aşağı alana kaydırmıştır. (a) ve (b) protonları aynı bölgeyi gören iki karbon atomuna sahip oldukları için üst üste çakışmışlar ve oldukça şiddetli pikler vermişlerdir. (a) karbonu 129.50 ppm'de rezonans olurken, (b) karbonu 123.84 ppm'de rezonans olmuştur. (d) karbonuna ipso konumunda arilazo grubu ($-N=N-Ar$) ve para konumuna $-Cl$ bağlanmıştır. Arilazo grubu (d) karbonunu 24 ppm aşağı alana kaydırmıştır. (d) karbonuna ait kimyasal kayma değeri 150.06 ppm olmuştur. Bu bilgiler yardımıyla molekül 4 için yukarıda yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Açık yapısı aşağıda verilmiş olan molekül 5'in şekil 4.15'deki ^{13}C -NMR spektrumunu inceleyecek olursak;



(5)

Bu molekülde (a) karbon atomu aynı bölgeyi gören iki karbon atomunun üst üste çakışmasından oluşmuştur. (a) karbon atomunun kimyasal kayma değeri 123.50 ppm'dir. (a) karbon atomunun bu değerde gelmesinde en etkili grup arilazo grubu olmuştur. Aril-azo grubu (a) karbon atomunun kimyasal kayma değerini 5.8 ppm yukarı alana kaydırmıştır. (b) karbon atomu (a) karbon atomuna kıyasla daha yukarı alanda gözlenmiştir. (b) karbon atomu orto konumundaki elektron itici -OH grubu yukarı alana kaydırmıştır. (b) karbon atomuna göre arilazo grubu (-N=N-Ar) grubu meta konumunda olduğu için çok da etkili olmamıştır. (c) karbon atomu -OH grubuna ipso konumunda bulunmaktadır. (c) karbon atomuna ait pik 159.75 ppm civarında rezonans olmuştur. Burada ipso konumundaki -OH grubu (c) karbon atomunu aşağı alana kaydıracak şekilde etki göstermiştir. Böylece (c) karbon atomu (a) ve (b)'ye kıyasla oldukça aşağı alanda gözlenmiştir.

(d) karbon atomu ipso konumunda arilazo grubunu ve para konumunda -OH grubunu içermektedir. Burada arilazo grubu ipso konumunda bulunduğu için (d) karbon atomu üzerinde oldukça etkili olmuştur ve (d) karbon atomunu 24 ppm yukarı alana kaydırmıştır. (d) karbon atomu (c)'ye kıyasla daha yukarı alanda gözlenmiştir. Bunun nedeni (c) karbon atomunun 28.8 ppm -OH grubu tarafından aşağı alana kaydırılırken (d) karbon atomunun aril-azo tarafından ancak 24 ppm kadar aşağı alana ve 7.4 ppm kadar -OH grubu tarafından yukarı alana kaydırılmış olmasıdır.

(e) karbon atomuna orto konumlarında iki hidroksil grubu, para konumunda bir hidroksil grubu ve ipso konumunda aril-azo grubu bağlanmıştır. (e) karbon atomunun toplam kimyasal kayma değeri 119.2 olmuştur.

(e) karbonu üzerinde çevresinde bulunan üç hidroksil grubu da etki göstermişlerdir ve bu etki kimyasal kaymayı yukarı alana çekecek şekilde olmuştur. (f) karbon atomu 159.50 ppm civarında rezonans olmuştur. (f) karbon atomuna ipso ve iki meta konumlarında üç hidroksil grubu ve orto konumunda arilazo grubu bağlanmıştır. (f) karbon atomunun kimyasal kayma değerini belirlemede en önemli grup ipso konumundaki hidroksil grubudur. Elektron itici hidroksil grubu bu molekülde aşağı alana kaymaya neden olmuştur.

(g) karbon atomu üç hidroksil grubu arasında kalan karbon atomudur. Aynı bölgeyi gören iki karbon atomunu temsil eder. (g) karbon atomu bu spektrumda en yukarı alanda gözlenen pik olmuştur. (g) karbonunun çevresindeki elektron itici hidroksil grupları kimyasal kayma değerinin yukarı alanda gözlenmesine neden olmuşlardır. (h) karbonu ise en aşağı alanda gözlenen karbondur. Böylece molekül 5 için yukarıda önerilen yapının doğru olduğu kanıtlanmıştır.

Bilindiği gibi, benzen halkasına süstitüentler takılı olduğu zaman, süstitüentin elektronik yapısına göre ipso, orto, meta ve para pozisyonların kimyasal kayma değerlerinde değişiklikler gözlenmektedir. Halkaya takılı süstitüentler mezomerik etki halka üzerinde bulunan π elektron yoğunluğunu azaltır veya artırır. İndüktif etki σ bağı üzerinden etkili olduğundan, daha çok süstitüentin bağlı olduğu ipso karbon atomunda ve orto pozisyonunda etkili olmaktadır. Bunlara ek olarak, meta pozisyonu süstitüentin elektronik yapısından çok etkilenmemektedir.

6. MOLEKÜLLERİN TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİ

6.1. Azo Boyarmaddelerinin Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi

Çalışmada kullanılacak maddelerin 1×10^{-5} M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), kloroform (CHCl_3), benzen (C_6H_6) ve sikloheksan (C_6H_{12}) çözücüleri içinde ayrı ayrı 25 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV spektrumları alındı. İkinci aşamada, küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine yaklaşık 40 damla CF_3COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV spektrumları kaydedildi. Sonra küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine Et_3N (triethylamin) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları kaydedildi.

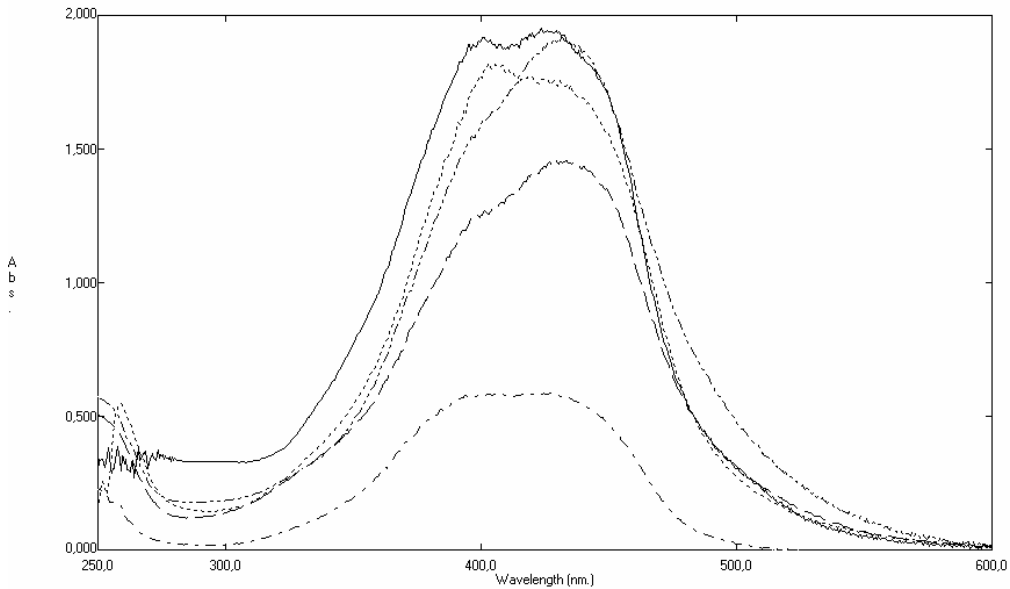
DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücüleri ile, saf çözücü, asit ve baz ortamlarında tautomer davranışları $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ve $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de hesaplandı. Sıcaklık kontrolü için ise sirkülatörlü su banyosu HAAKE DL30W26 kullanıldı.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar ve enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar toplanarak keto-amin formunun keto-amin ve enol-keto formunun toplamına oranlanmasıyla keto-amin yüzdeleri hesaplandı. Eşitlik;

$$\% \text{ Tautomer (keto-amin)} = \frac{\lambda_{\text{max}}\text{'daki (keto-amin) abs. değeri}}{\lambda_{\text{max}}\text{'daki (keto-amin) abs. değeri} + \lambda_{\text{max}}\text{'daki (enol-imin) abs. değeri}} \times 100$$

şeklinde gösterilebilir.

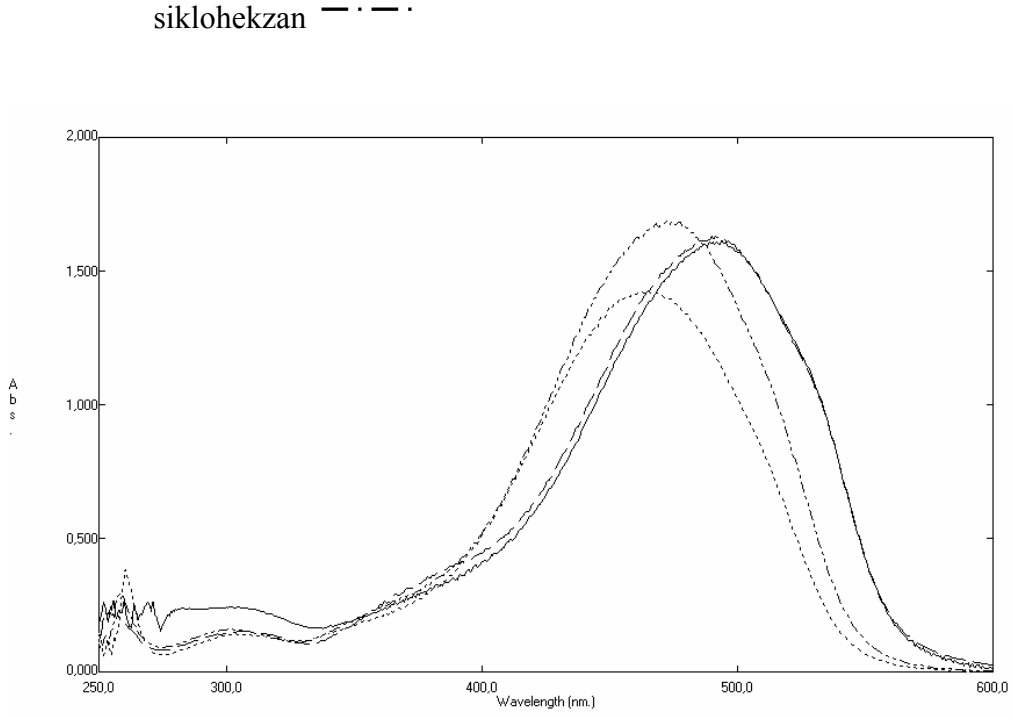
6.2. Molekül 1'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.1. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

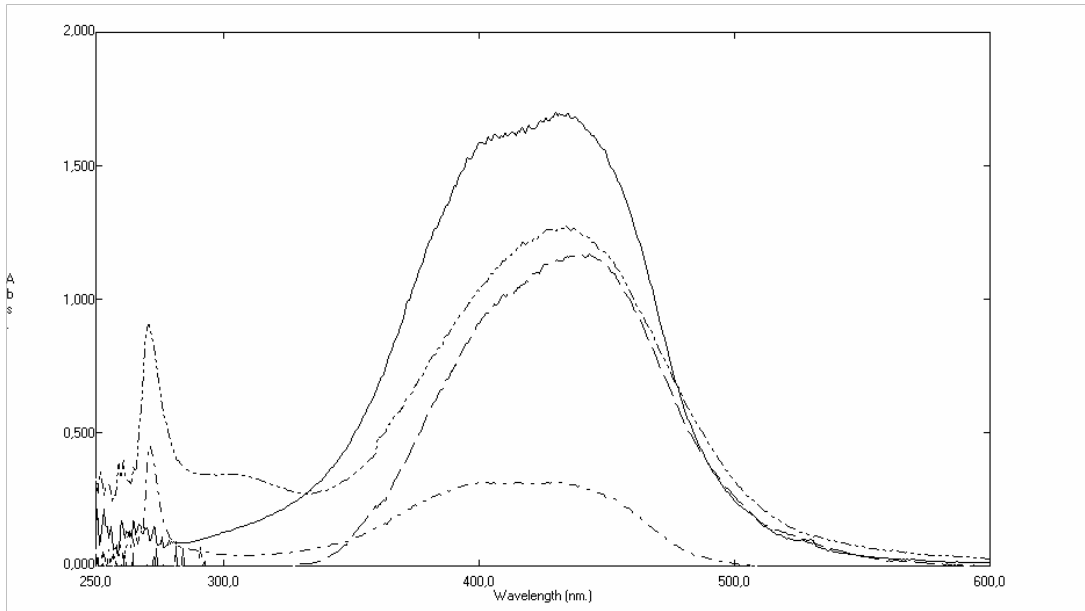
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.2. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO ········ , etanol - · - · - · , kloroform - - - - - , benzen ———



Şekil 6.3. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

etanol - · - · - · , kloroform - - - - - , benzen ——— , sikloheksan - · - · - ·

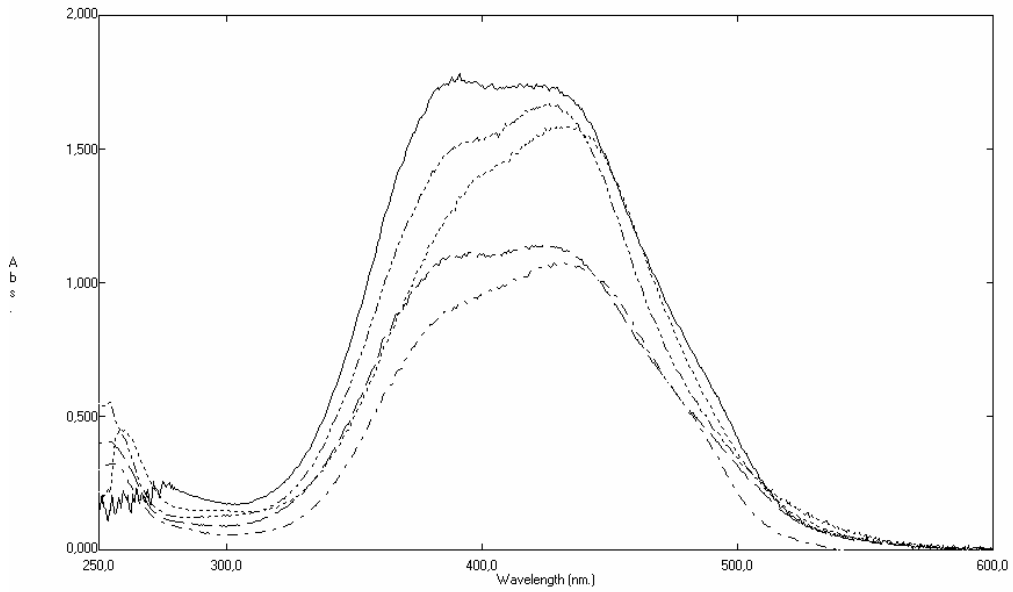
Çizelge 6.1. Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ_{\max} , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	419 A=1,774-259 A=0,549	465 A=1,427-304 A=0,142 261 A=0,381	Ölçülemedi
EtOH	432 A=1,917	473 A=1,688-304 A=0,160 258 A=0,292	434 A=1,280-301 A=0,346 270 A=0,903
CHCl ₃	430 A=1,457-242 A=0,540	492 A=1,629-307 A=0,152 254 A=0,226	443 A=1,167
Benzen	424 A=1,951	488 A=1,614-305 A=0,242 241 A=0,236	430 A=1,699
Sikloheksan	422 A=0,588-400 A=0,588	Ölçülemedi	427 A=0,314-402 A=0,315 271 A=0,454

Çizelge 6.2. Molekül 1'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	91	-
EtOH	-	91	59
CHCl ₃	-	91	-
Benzen	-	87	-
Sikloheksan	-	-	41

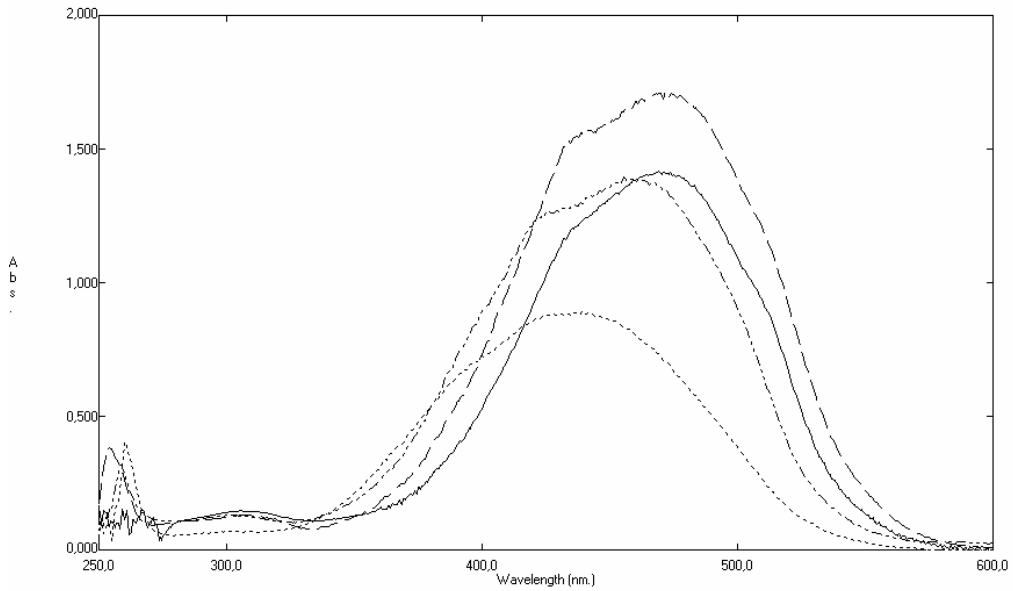
6.3. Molekül 2'nin 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.4. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

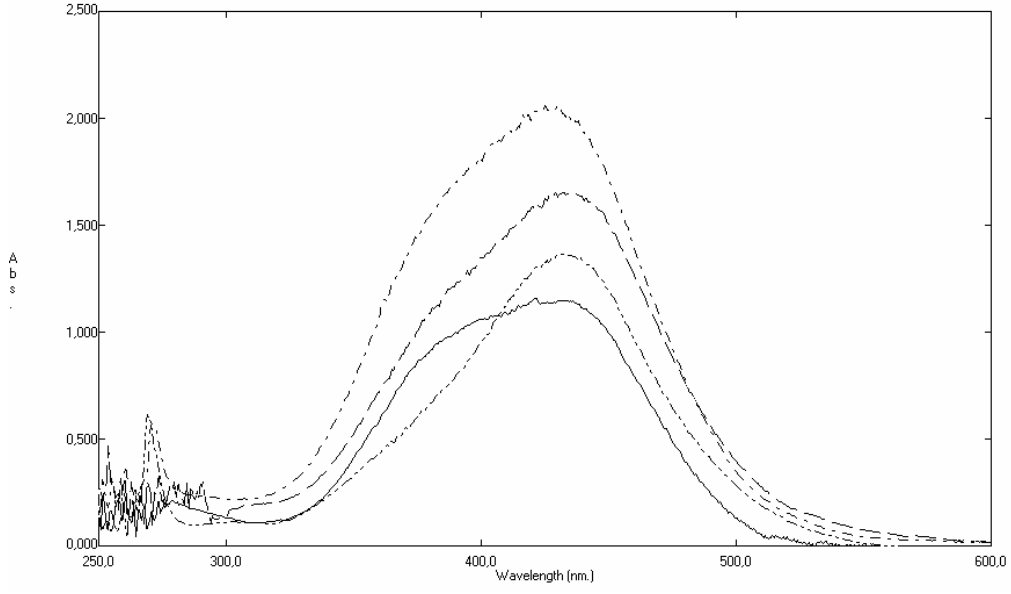
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.5. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.6. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - , benzen ——— , sikloheksan — · · ·

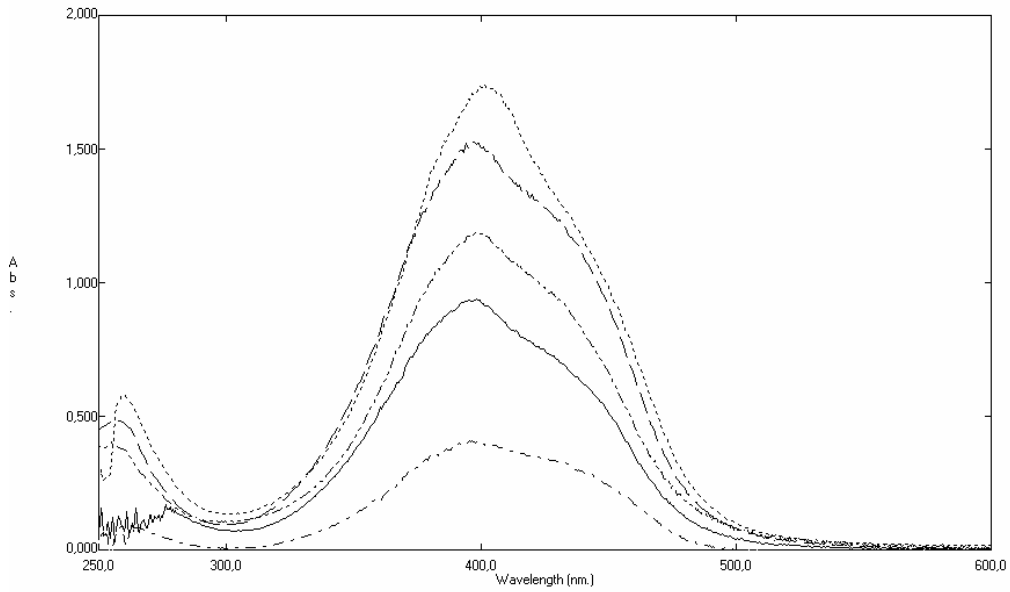
Çizelge 6.3. Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbanans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	428 A=1,589-259 A=0,452	439 A=0,891-305 A=0,071 261 A=0,403	Ölçülemedi
EtOH	426 A=1,668	455 A=1,394-306 A=0,146 258 A=0,317	432 A=1,364-302 A=0,113 270 A=0,615
CHCl ₃	424 A=1,142-395 A=1,114 254 A=0,406	472 A=1,717-310 A=0,130 254 A=0,383	429 A=1,654-280 A=0,302 254 A=0,466
Benzen	418 A=1,745-392 A=1,782	469 A=1,417-306 A=0,146	422 A=1,159
Sikloheksan	428 A=1,075-255 A=0,322	Ölçülemedi	425 A=2,061-272 A=0,572

Çizelge 6.4. Molekül 2'nin 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	93	-
EtOH	-	91	69
CHCl ₃	-	93	85
Benzen	-	91	-
Sikloheksan	-	-	78

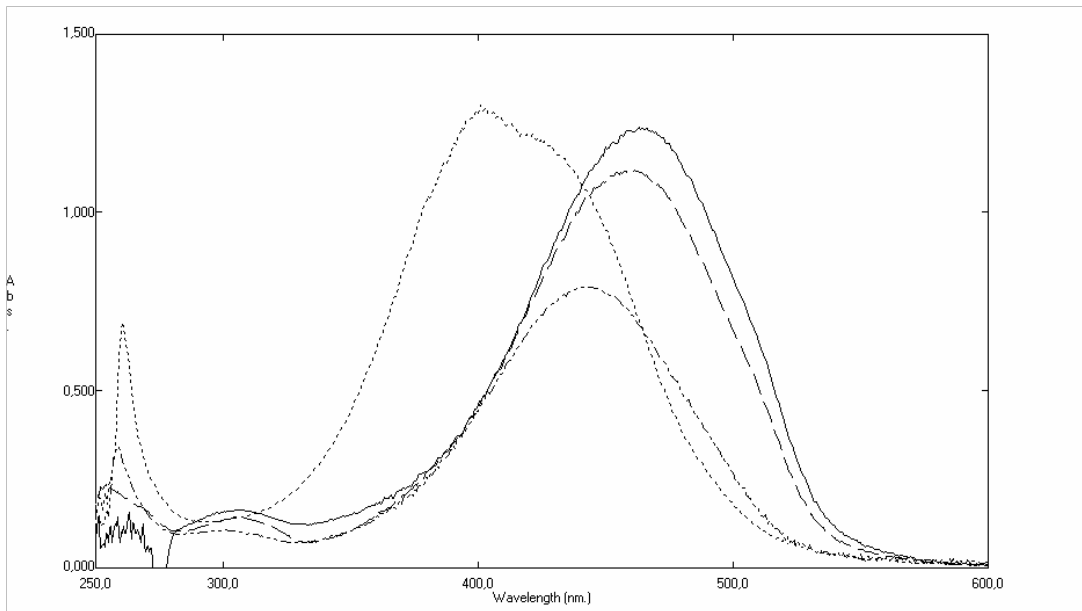
6.4. Molekül 3'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.7. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

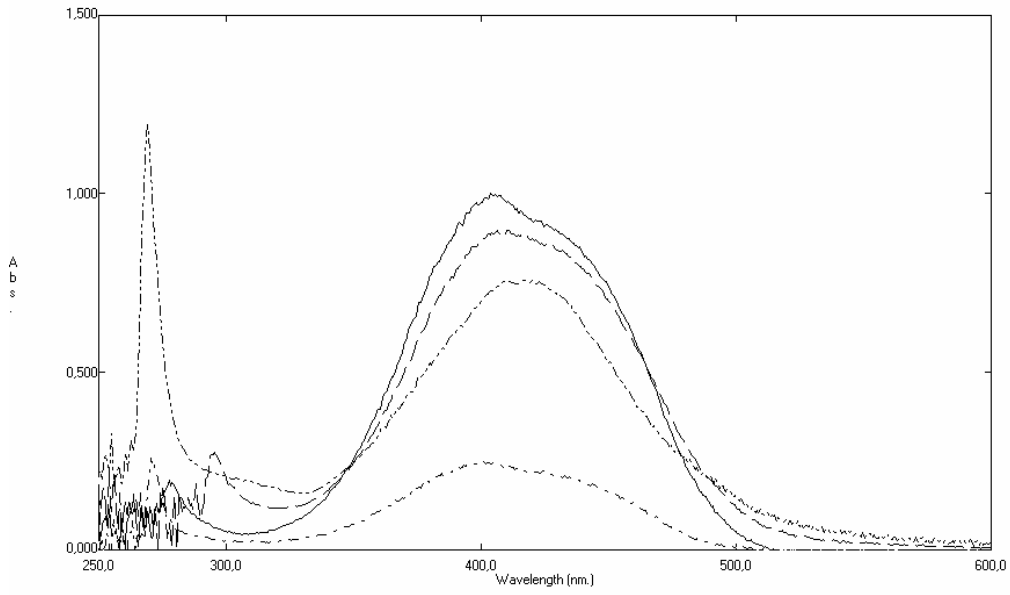
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.8. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.9. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - , benzen ——— , sikloheksan - · - · -

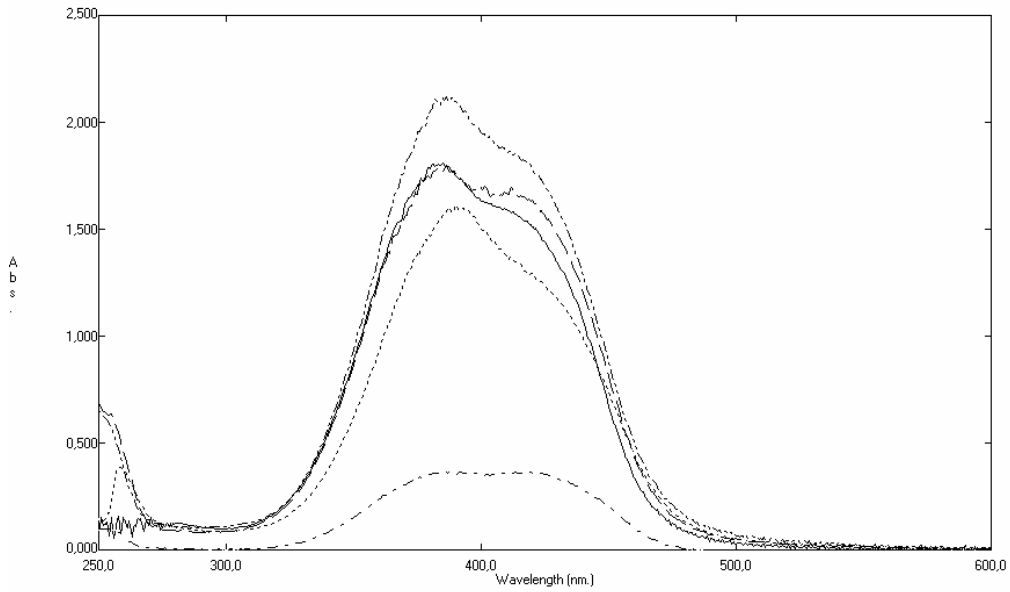
Çizelge 6.5. Molekül 3'ün 25°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	402 A=1,744-259 A=0,580	406 A=1,283-260 A=0,690	Ölçülemedi
EtOH	398 A=1,186-255 A=0,402	444 A=0,790-330 A=0,072 301 A=0,106-259 A=0,339	417 A=0,757-270 A=1,196
CHCl ₃	397 A=1,528-257 A=0,485	462 A=1,119-304 A=0,143 255 A=0,237	410 A=0,898-296 A=0,274
Benzen	398 A=0,939	463 A=1,238-453 A=1,197 308 A=0,164	404 A=1,000
Sikloheksan	399 A=0,411-267 A=0,082	Ölçülemedi	401 A=0,247-270 A=0,257

Çizelge 6.6. Molekül 3'ün 25°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	88	63
CHCl ₃	-	89	77
Benzen	-	88	-
Sikloheksan	-	-	49

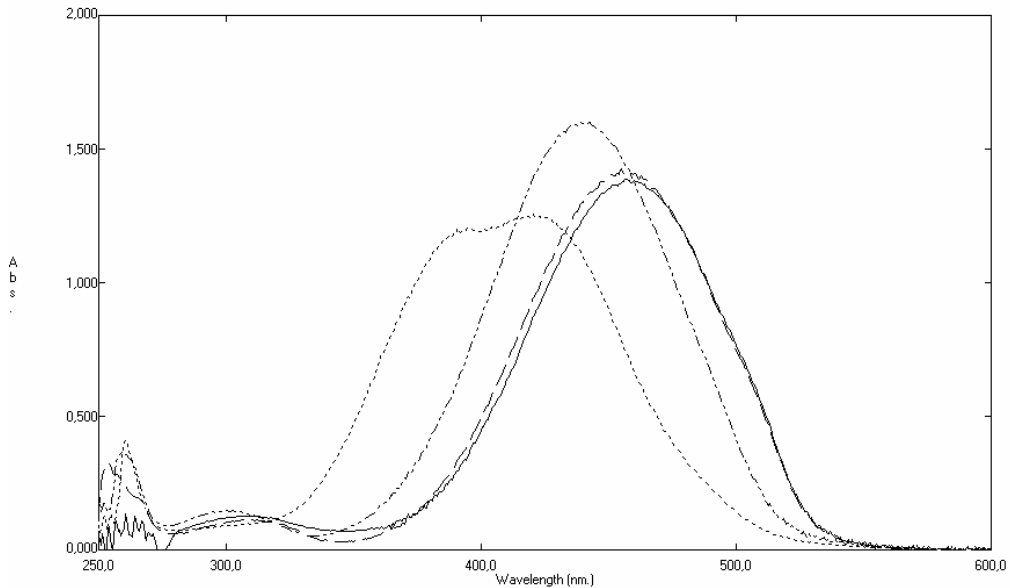
6.5. Molekül 4'ün 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.10. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

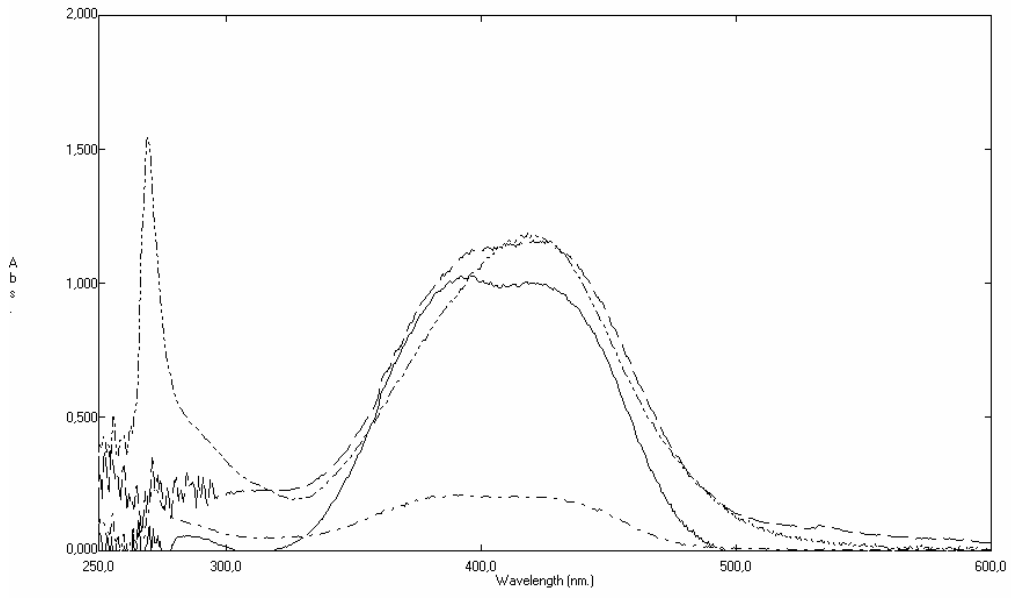
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.11. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.12. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - · , benzen ——— , sikloheksan - · - · -

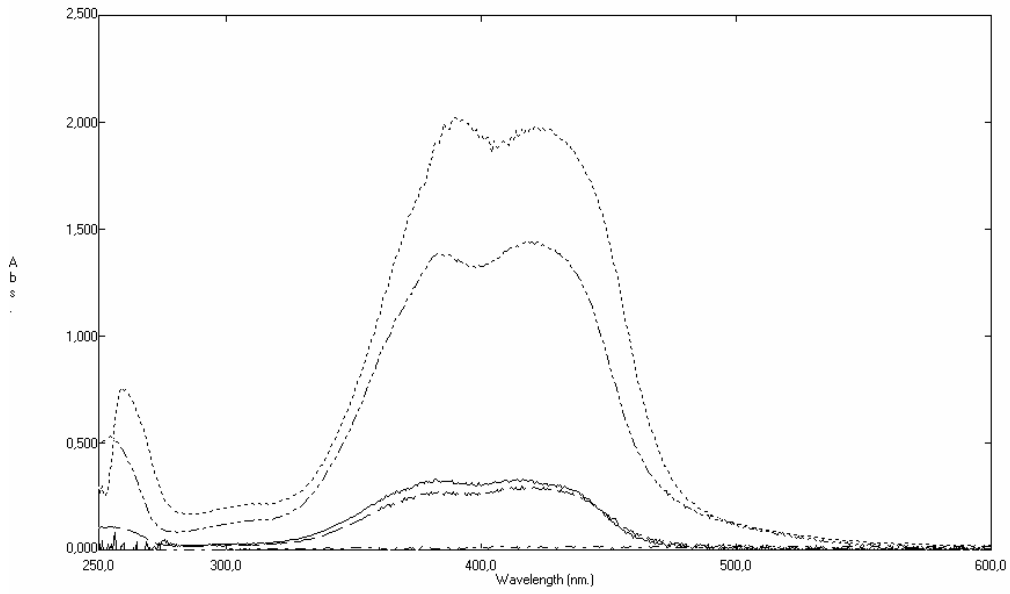
Çizelge 6.7. Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	390 A=1,613-259 A=0,388	421 A=1,255-261 A=0,409	Ölçülemedi
EtOH	387 A=2,118	439 A=1,602-301 A=0,146 260 A=0,363	418 A=1,186-270 A=1,544
CHCl ₃	387 A=2,798	455 A=1,425-310 A=0,113 254 A=0,326	421 A=1,160
Benzen	385 A=1,807-278 A=1,366	457 A=1,388-312 A=0,128	417 A=1,005-396 A=1,029 283 A=0,057
Sikloheksan	414 A=0,363-395 A=0,361	Ölçülemedi	430 A=0,195-420 A=0,208 272 A=0,232

Çizelge 6.8. Molekül 4'ün 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	92	43
CHCl ₃	-	93	-
Benzen	-	92	95
Sikloheksan	-	-	44

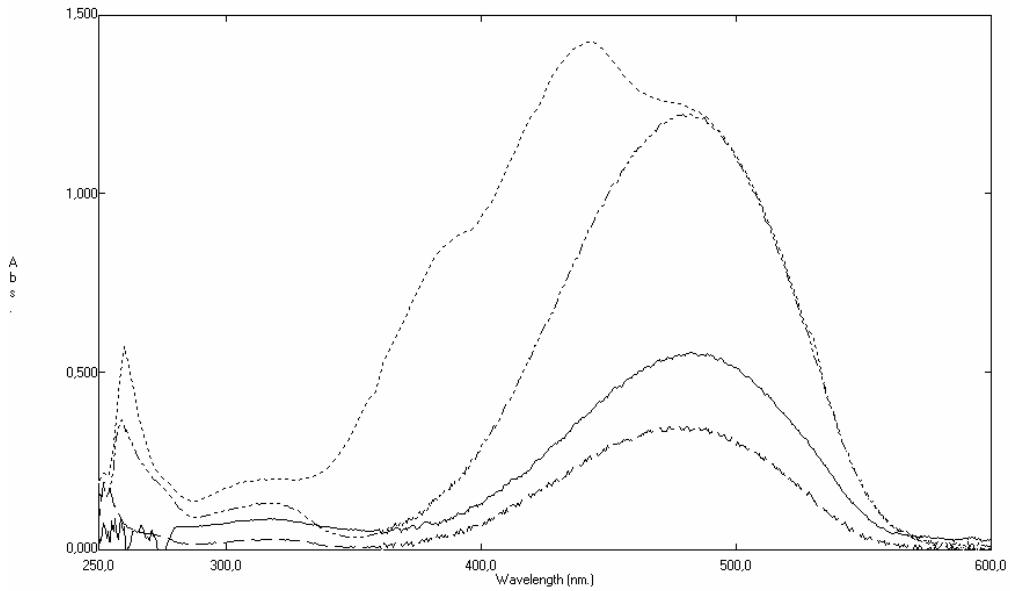
6.6. Molekül 5'in 25°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.13. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

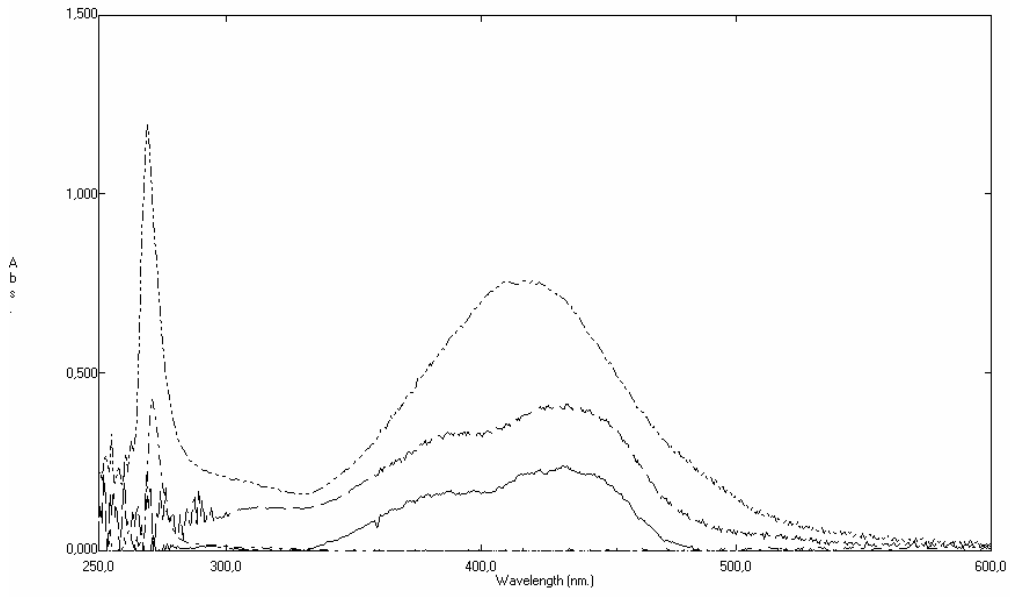
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.14. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.15. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - · , benzen ——— , sikloheksan - · - · -

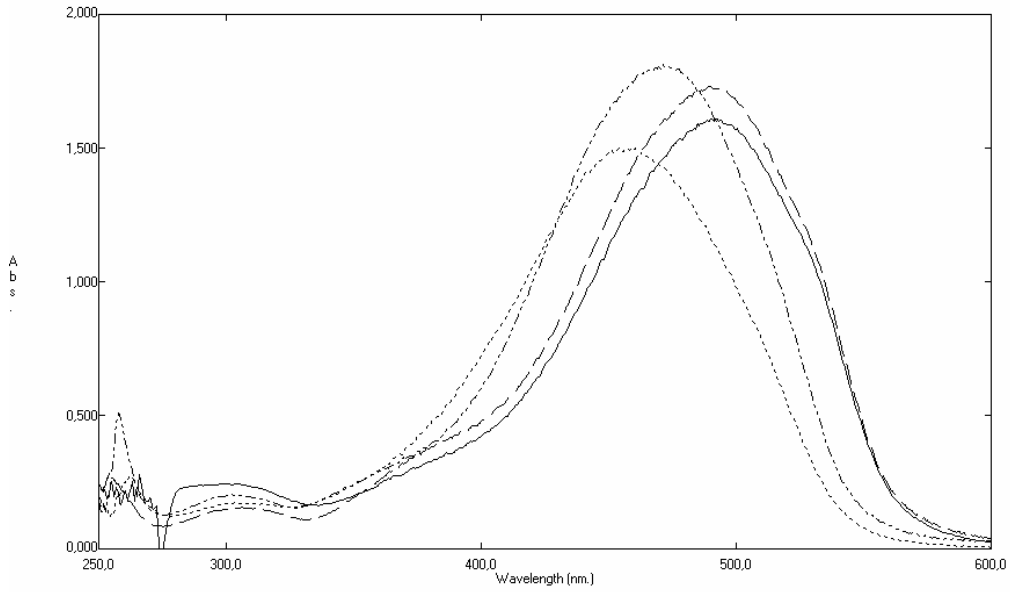
Çizelge 6.9. Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	420 A=1,980-312 A=0,217 260 A=0,753	444 A=1,425	Ölçülemedi
EtOH	418 A=1,444-383 A=1,388 255 A=0,532	482 A=1,226-321 A=0,131 259 A=0,366	433 A=0,776-397 A=0,651 270 A=1,670
CHCl ₃	416 A=0,301-372 A=0,246	484 A=0,347-316 A=0,031 304 A=0,026	434 A=0,412-383 A=0,323 312 A=0,123
Benzen	414 A=0,331	482 A=0,554-323 A=0,086 267 A=0,069	432 A=0,237-301 A=0,014
Sikloheksan	529 A=0,022	Ölçülemedi	526 A=0,012-326 A=0,007 271 A=0,426

Çizelge 6.10. Molekül 5'in 25°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	90	-	-
EtOH	-	90	32
CHCl ₃	-	92	77
Benzen	-	87	94
Sikloheksan	-	-	3

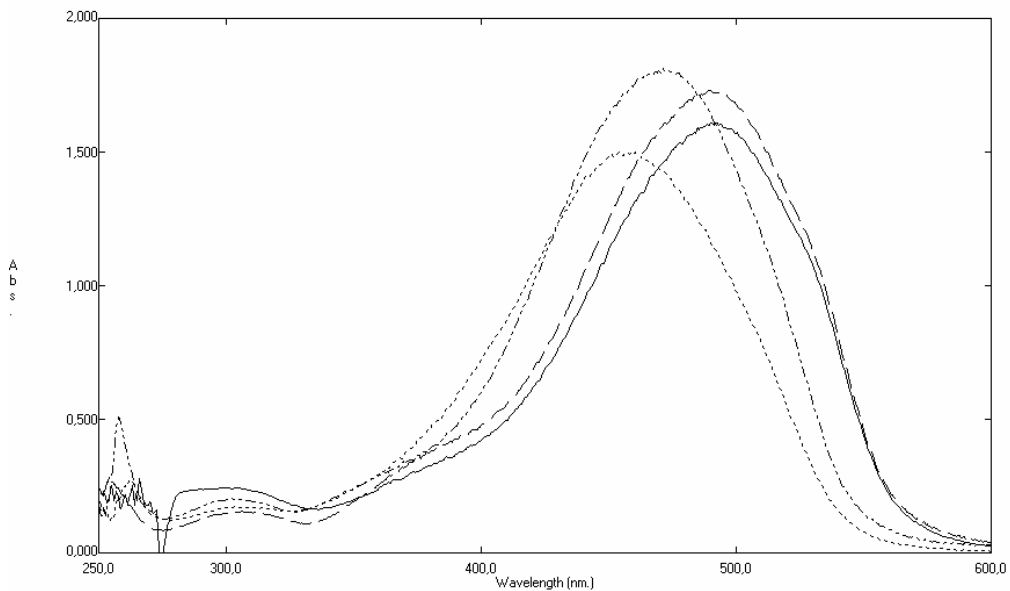
6.7. Molekül 1'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.16. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

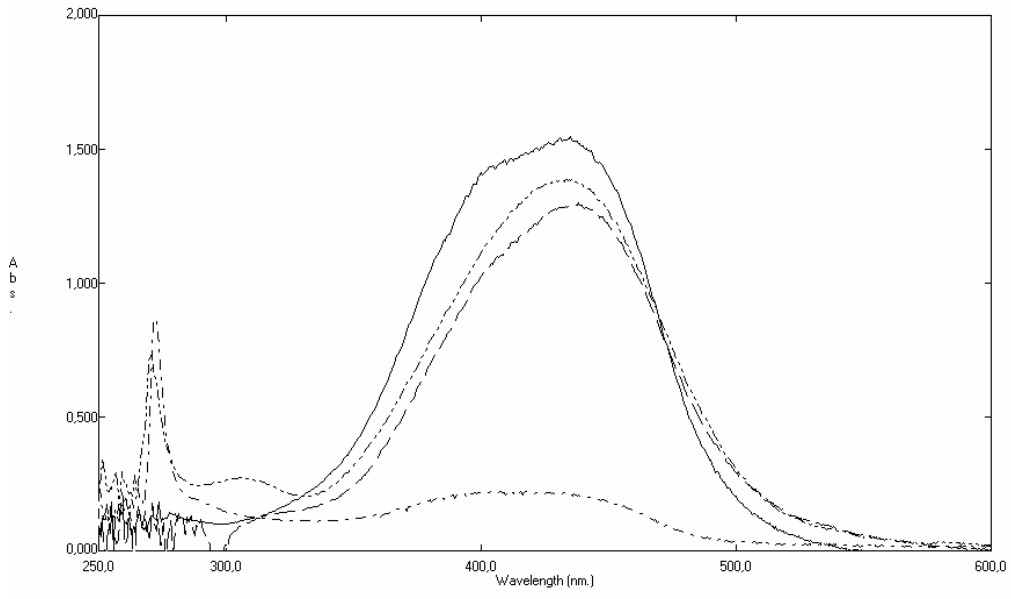
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.17. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.18. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - · ,benzen ——— ,sikloheksan - · · · ·

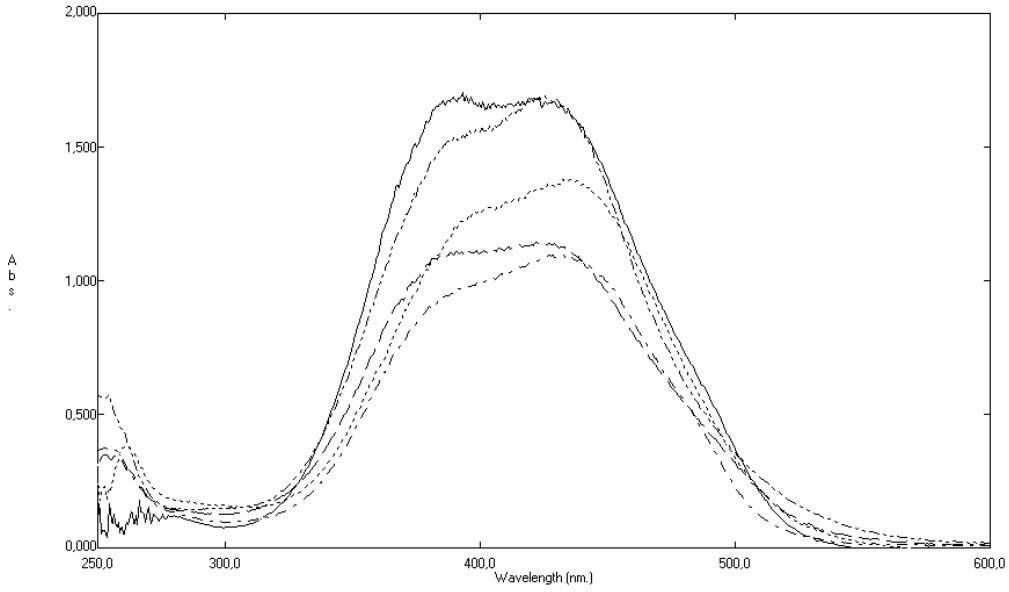
Çizelge 6.11. Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbanans değerleri

Çözücü	λ_{\max} , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	422 A=1,794-260 A=0,470	457 A=1,501-310 A=0,172 303 A=0,174	Ölçülemedi
EtOH	436 A=1,900	472 A=1,811-302 A=0,202 258 A=0,508	432 A=1,392-306 A=0,273 270 A=0,736
CHCl ₃	431 A=1,463-258 A=0,407	490 A=1,730-307 A=0,156 254 A=0,286	438 A=1,298-259 A=0,219
Benzen	427 A=1,961-413 A=1,918	493 A=1,610-300 A=0,245	435 A=1,546
Sikloheksan	407 A=0,318-255 A=0,082	Ölçülemedi	423 A=0,219-367 A=0,157 272 A=0,871

Çizelge 6.12. Molekül 1'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	90	-
EtOH	-	90	65
CHCl ₃	-	92	-
Benzen	-	87	-
Sikloheksan	-	-	20

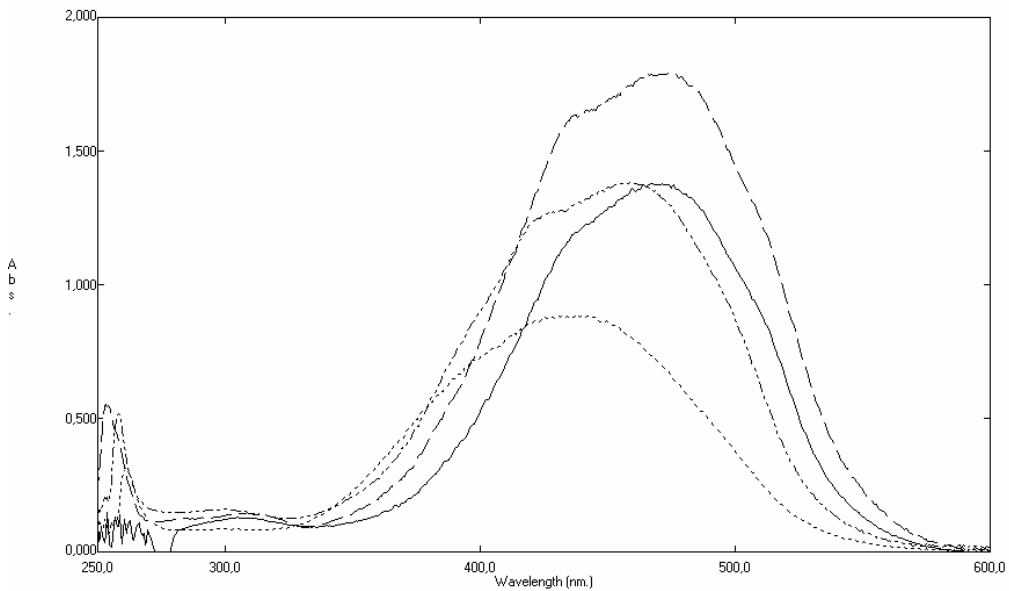
6.8. Molekül 2'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.19. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

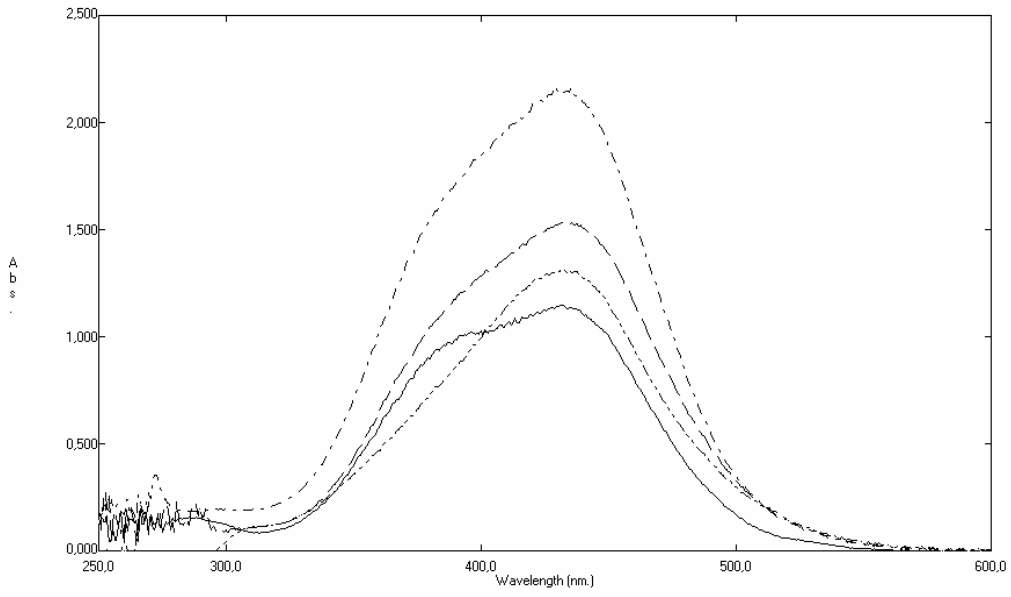
DMSO , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan — · — ·



Şekil 6.20. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.21. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol - · · - , kloroform - - - - , benzen ——— , sikloheksan - · · · ·

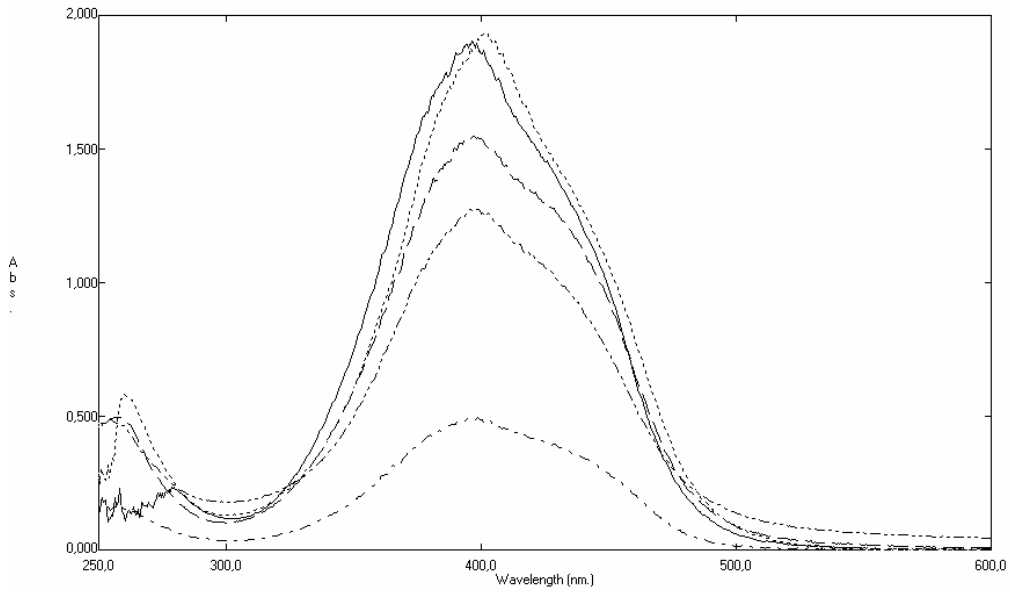
Çizelge 6.13. Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	435 A=1,378-261 A=0,378	438 A=0,886-304 A=0,087 261 A=0,315	Ölçülemedi
EtOH	426 A=1,691	459 A=1,383-301 A=0,161 258 A=0,516	432 A=1,313
CHCl ₃	424 A=1,145-257 A=0,343	476 A=1,791-309 A=0,146 253 A=0,553	432 A=1,535-280 A=0,230
Benzen	429 A=1,671	467A=1,378-305 A=0,129	432 A=1,146
Sikloheksan	428 A=1,096-253 A=0,373	Ölçülemedi	435 A=2,162-272 A=0,353

Çizelge 6.14. Molekül 2'nin 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	91	-
EtOH	-	90	-
CHCl ₃	-	92	87
Benzen	-	91	-
Sikloheksan	-	-	86

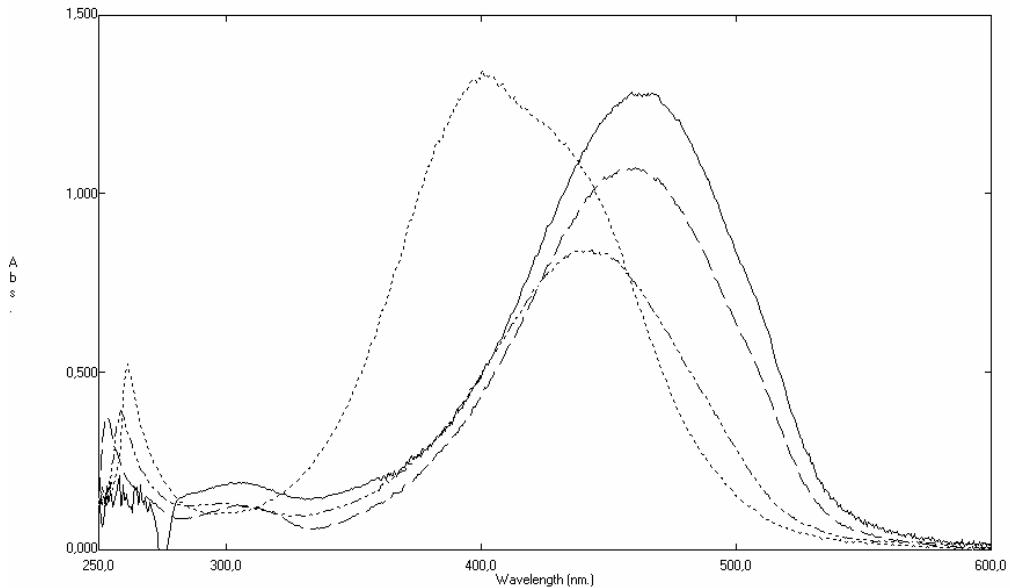
6.9. Molekül 3'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.22. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

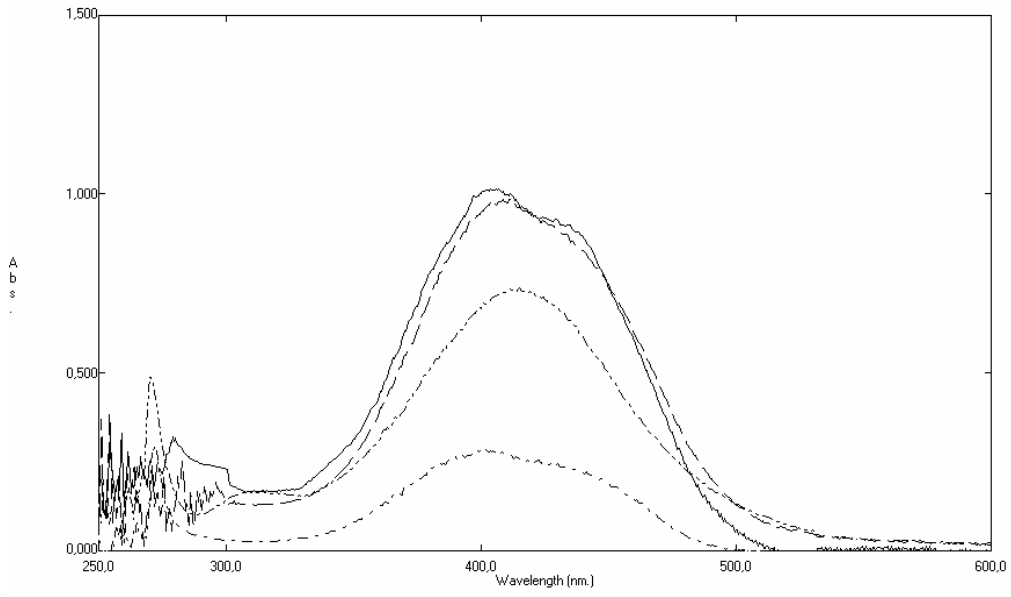
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - · - ·



Şekil 6.23. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.24. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · — , kloroform - - - - , benzen — — — , sikloheksan - · - ·

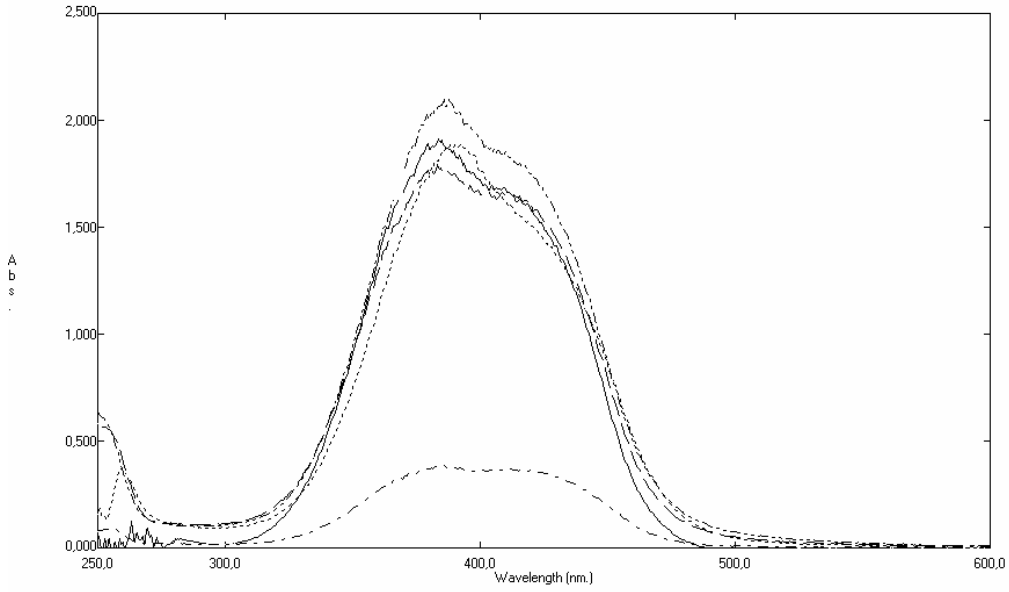
Çizelge 6.15. Molekül 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorptans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	402 A=1,940-260 A=0,583	400 A=1,345-261 A=0,521	Ölçülemedi
EtOH	399 A=1,275-255 A=0,491	443 A=0,841-299 A=0,132 259 A=0,394	415 A=0,738-311 A=0,168 271 A=0,486
CHCl ₃	397 A=1,548-258 A=0,498	461 A=1,071-304 A=0,126 253 A=0,369	409 A=0,984-303 A=0,139
Benzen	397 A=1,903-279 A=0,236	459 A=1,284-305 A=0,189	406 A=1,014
Sikloheksan	399 A=0,495	Ölçülemedi	423 A=0,253-400 A=0,283 272 A=0,297

Çizelge 6.16. Molekül 3'ün 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	86	60
CHCl ₃	-	89	88
Benzen	-	87	-
Sikloheksan	-	-	49

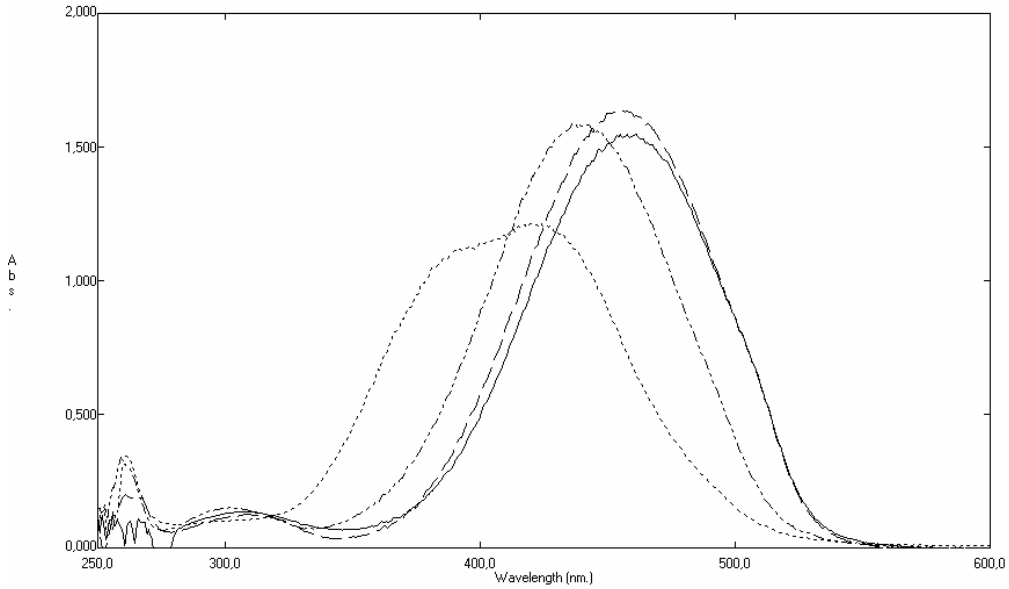
6.10. Molekül 4'ün 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.25. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

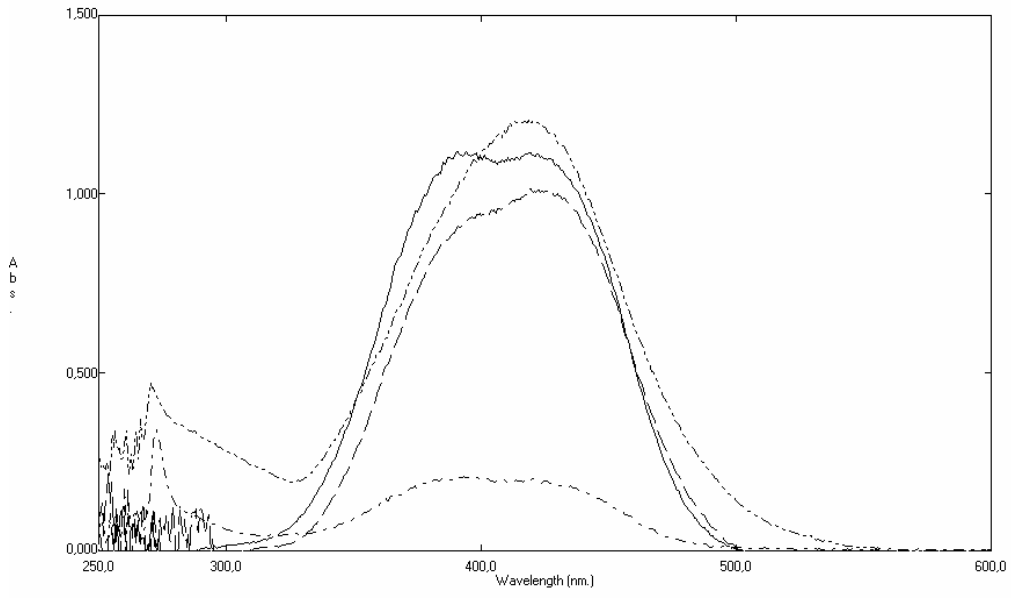
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.26. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.27. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · — · , kloroform - - - - · , benzen — — — — , sikloheksan - · - · - ·

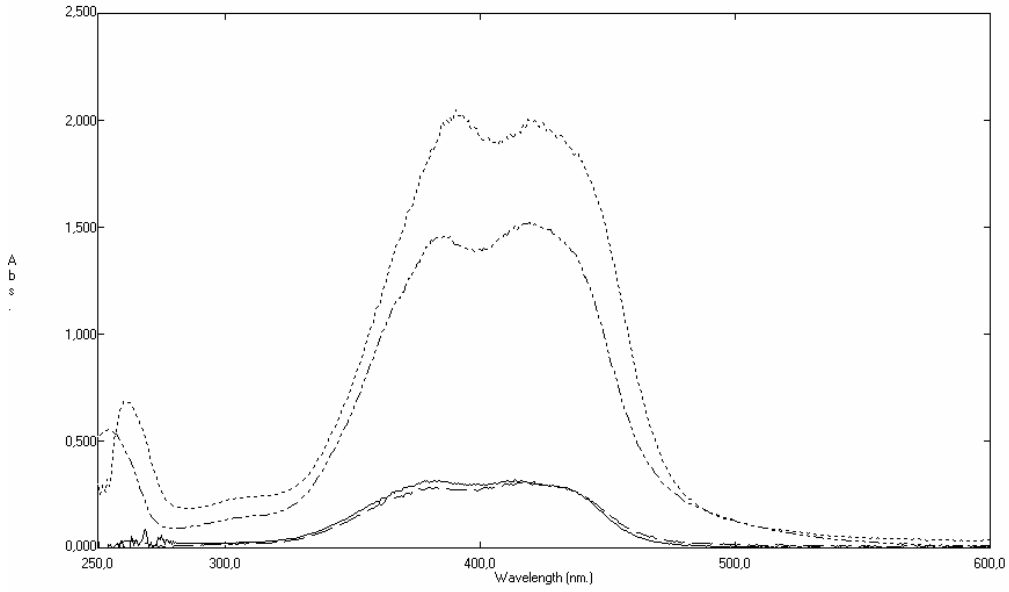
Çizelge 6.17. Molekül 4'ün 35°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbands değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	391 A=1,891-260 A=0,373	421 A=1,214-262 A=0,343	Ölçülemedi
EtOH	386 A=2,101	436 A=1,585-302 A=0,151 259 A=0,337	419 A=1,206-271 A=0,470 277 A=0,552
CHCl ₃	409 A=1,664-383 A=1,792	455 A=1,641-310 A=0,125 266 A=0,195	427 A=1,014
Benzen	384 A=1,912	462 A=1,549-305A=0,136	419 A=1,116-391 A=1,119
Sikloheksan	421 A=0,363-400 A=0,366 255 A=0,090	Ölçülemedi	421 A=0,203-273 A=0,341

Çizelge 6.18. Molekül 4'ün 35°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	91	69
CHCl ₃	-	93	-
Benzen	-	92	-
Sikloheksan	-	-	37

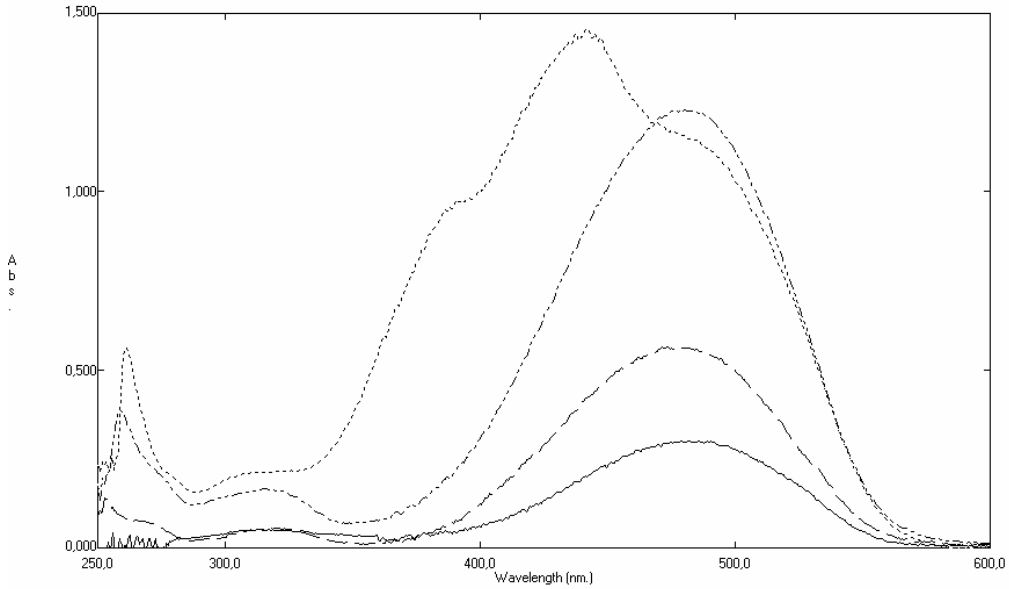
6.11. Molekül 5'in 35°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.28. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

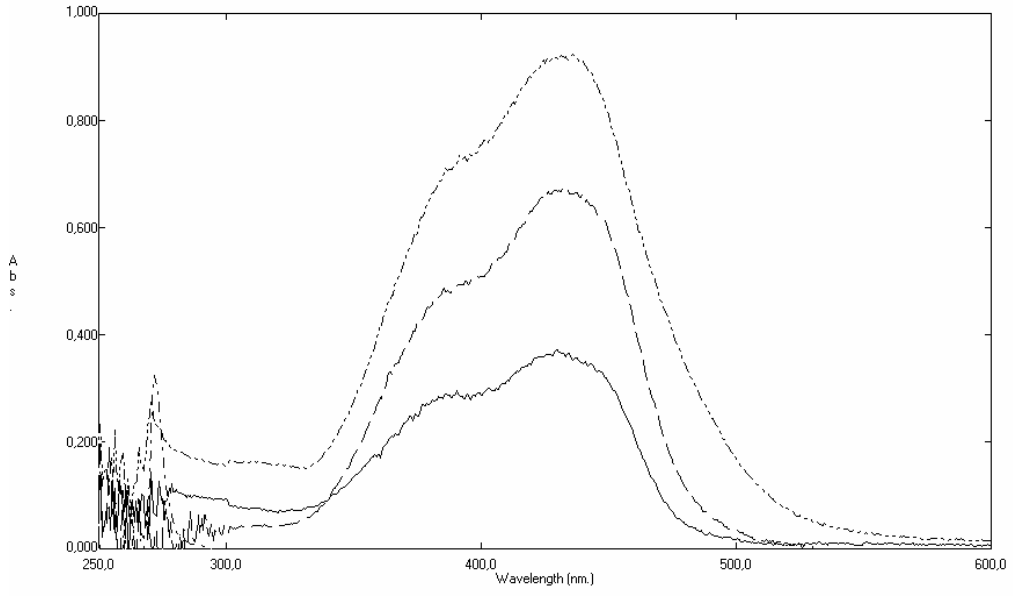
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.29. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.30. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · — · , kloroform - - - - , benzen — — — — , sikloheksan - · - · - ·

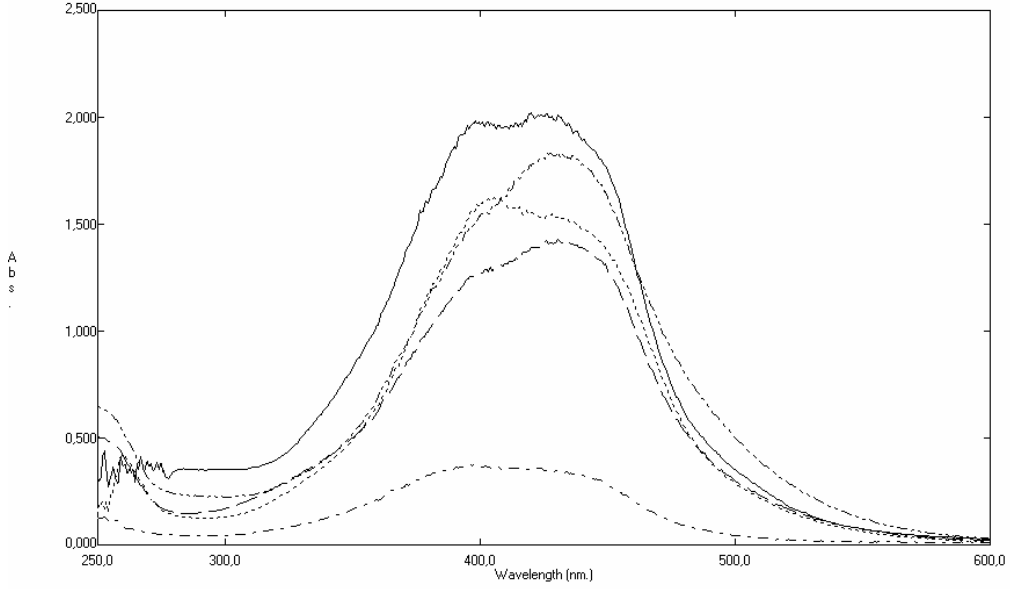
Çizelge 6.19. Molekül 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbanans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	419 A=2,006-314 A=0,245 261 A=0,689	442 A=1,459-395 A=0,982 261 A=0,562	Ölçülemedi
EtOH	419 A=1,524-387 A=1,460 254 A=0,553	480 A=1,229-315 A=0,166 259 A=0,388	436 A=0,924-310 A=0,164 271 A=0,277
CHCl ₃	416 A=0,306-383 A=0,283	474 A=0,564-363 A=0,022 320 A=0,057	509 A=0,021-432 A=0,674
Benzen	417 A=0,316-384 A=0,316	486 A=0,299-359 A=0,034 331 A=0,048-314 A=0,052	430 A=0,372-391 A=0,295 313 A=0,076
Sikloheksan	212 A=1,293	Ölçülemedi	272 A=0,323-264 A=0,037

Çizelge 6.20. Molekül 5'in 35°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	89	-	-
EtOH	-	88	77
CHCl ₃	-	96	-
Benzen	-	85	83
Sikloheksan	-	-	-

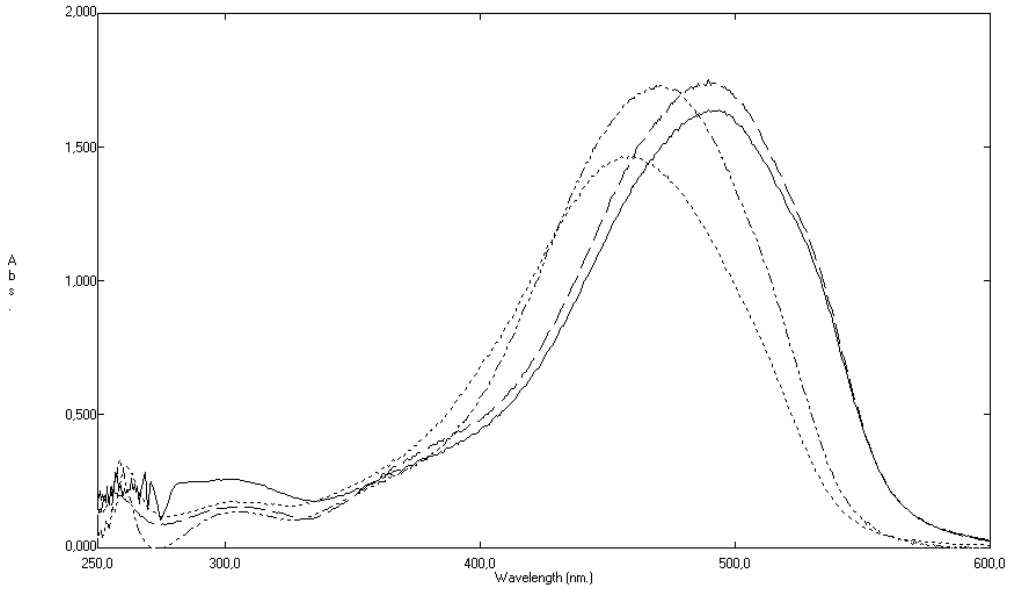
6.12. Molekül 1'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.31. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

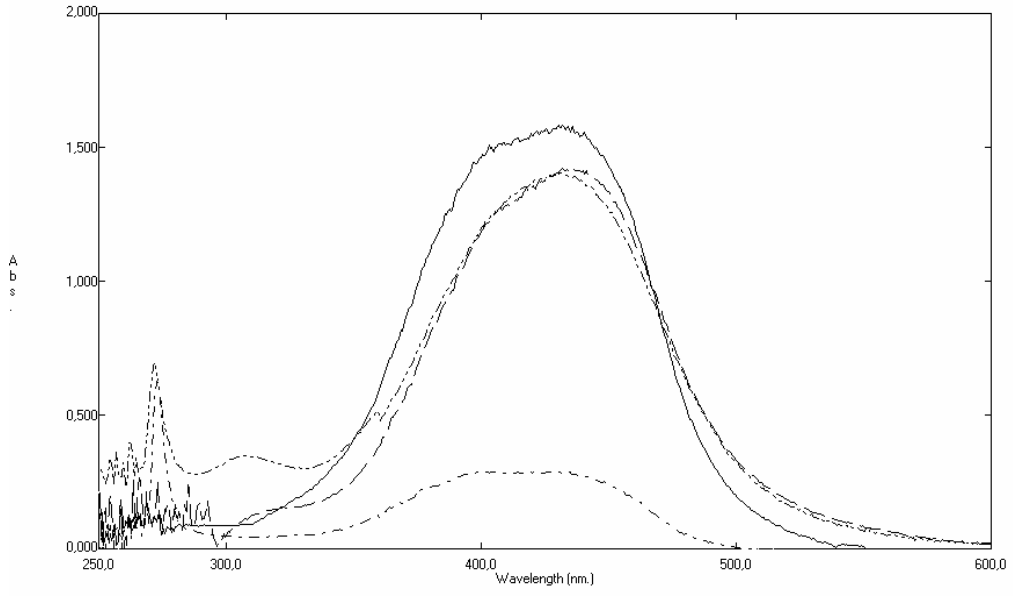
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.32. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.33. Molekül 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - · , benzen ——— , sikloheksan - · - · -

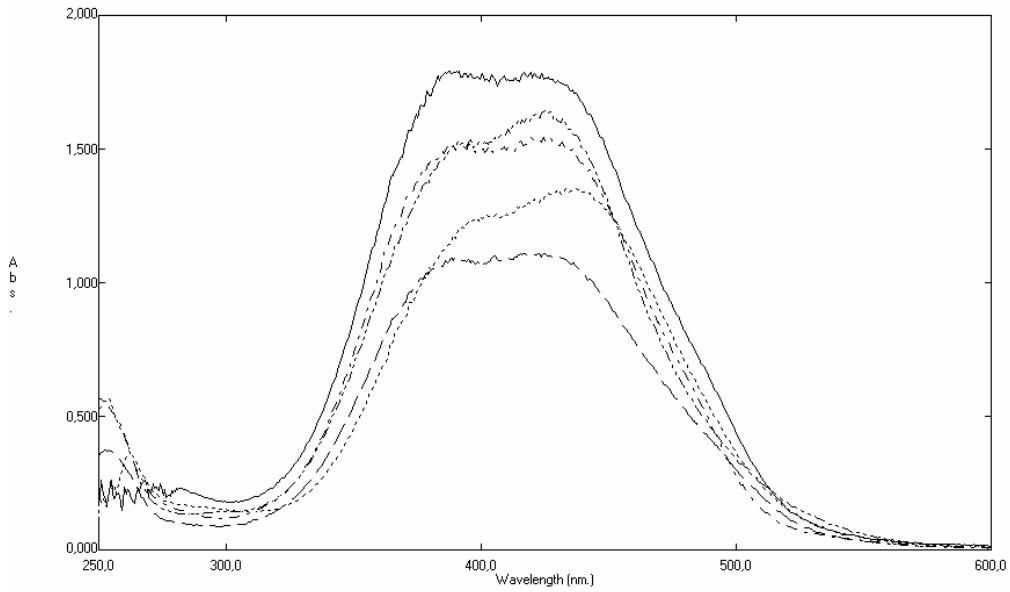
Çizelge 6.21. Molekül 1'in 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ_{\max} , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	431 A=1,539-406 A=1,623 260 A=0,421	459 A=1,467-303 A=0,173	Ölçülemedi
EtOH	431 A=1,838	472 A=1,731-304 A=0,136 258 A=0,329	431 A=1,404-307 A=0,347 272 A=0,694
CHCl ₃	431 A=1,428-251 A=0,504	490 A=1,752-305 A=0,154	437 A=1,424
Benzen	420 A=2,020	494 A=1,638-302 A=0,256	441 A=1,556
Sikloheksan	431 A=0,352-415 A=0,360 397 A=0,375	Ölçülemedi	428 A=0,289-406 A=0,288 273 A=0,634

Çizelge 6.22. Molekül 1'in 45°C' de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	89	-
EtOH	-	93	80
CHCl ₃	-	92	-
Benzen	-	86	-
Sikloheksan	-	-	31

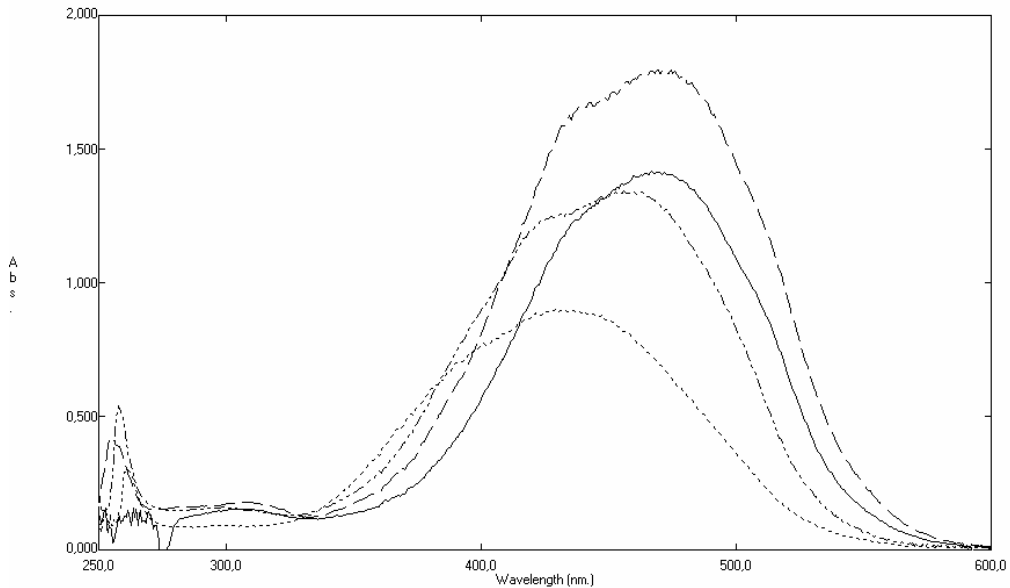
6.13. Molekül 2'nin 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.34. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

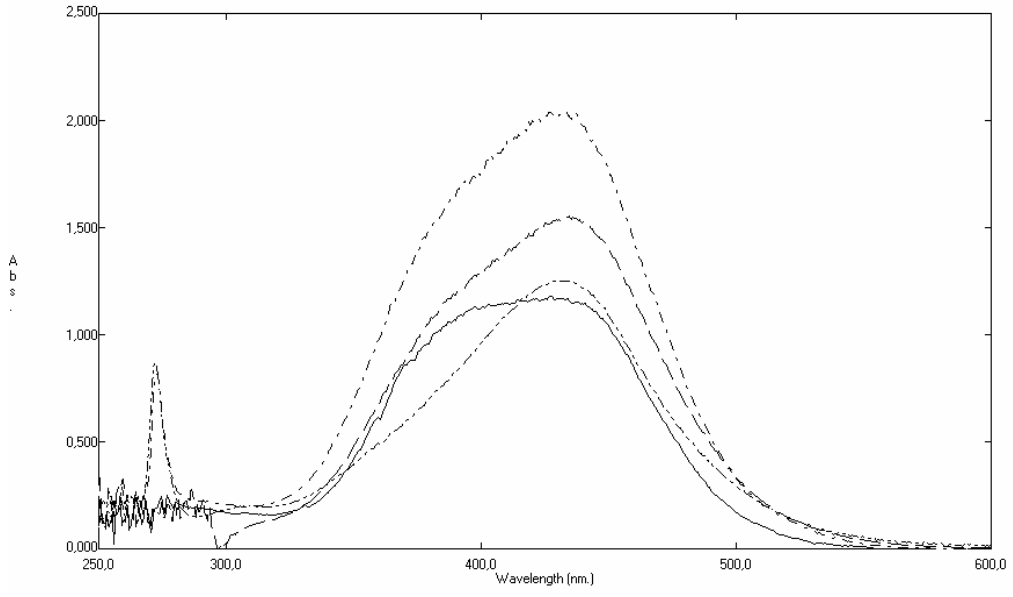
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.35. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.36. Molekül 2 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · · — , kloroform - - - - · , benzen — — — , sikloheksan - · - · -

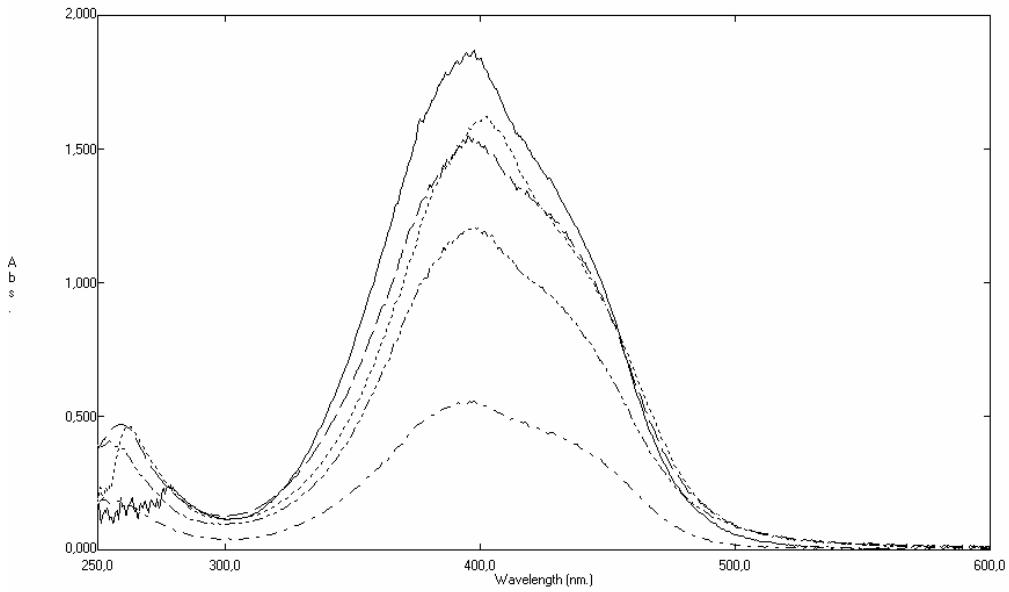
Çizelge 6.23. Molekül 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	437 A=1,355-262 A=0,353	429 A=0,898-299 A=0,091 261 A=0,304	Ölçülemedi
EtOH	425 A=1,645	456 A=1,344-298 A=0,160	430 A=1,256-272 A=0,867
CHCl ₃	417 A=1,109-254 A=0,373	471 A=1,797-306 A=0,180	434 A=1,556-286 A=0,276
Benzen	417 A=1,785	464 A=1,410-305 A=0,153	428 A=1,181
Sikloheksan	427 A=1,547-253 A=0,538	Ölçülemedi	433 A=2,045-426 A=2,038 272 A=0,816

Çizelge 6.24. Molekül 2'nin 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri.

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	91	-
EtOH	-	89	59
CHCl ₃	-	89	85
Benzen	-	90	-
Sikloheksan	-	-	40

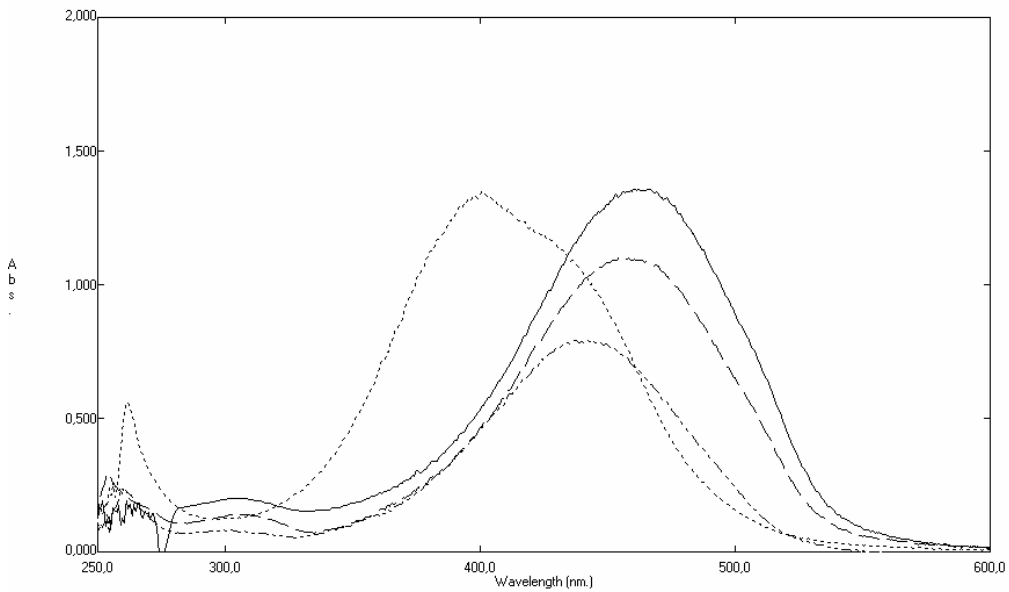
6.14. Molekül 3'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.37. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

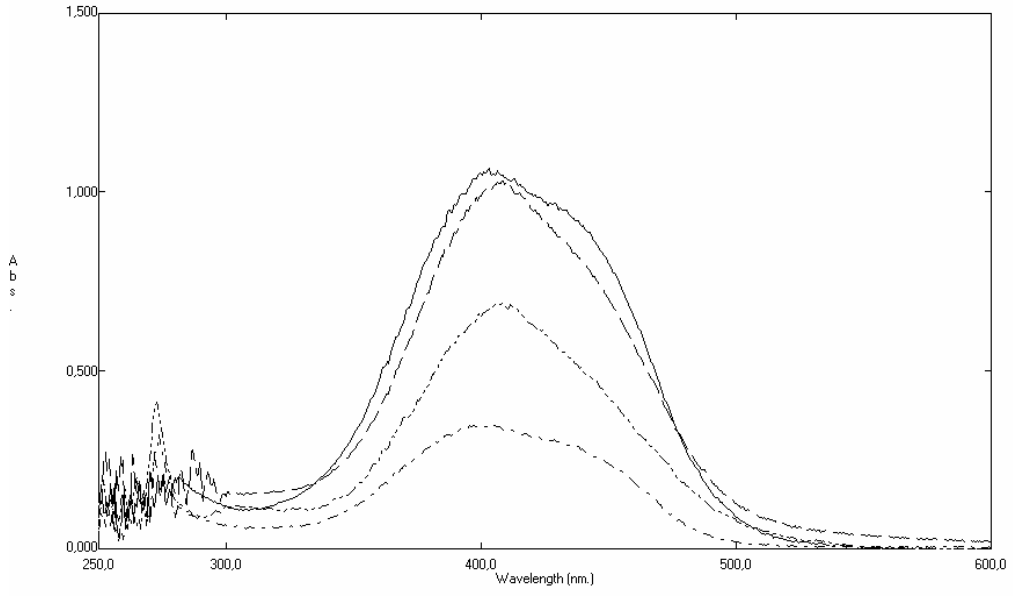
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.38. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.39. Molekül 3 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol — · — · , kloroform - - - - · , benzen — — — — , sikloheksan - · - · - ·

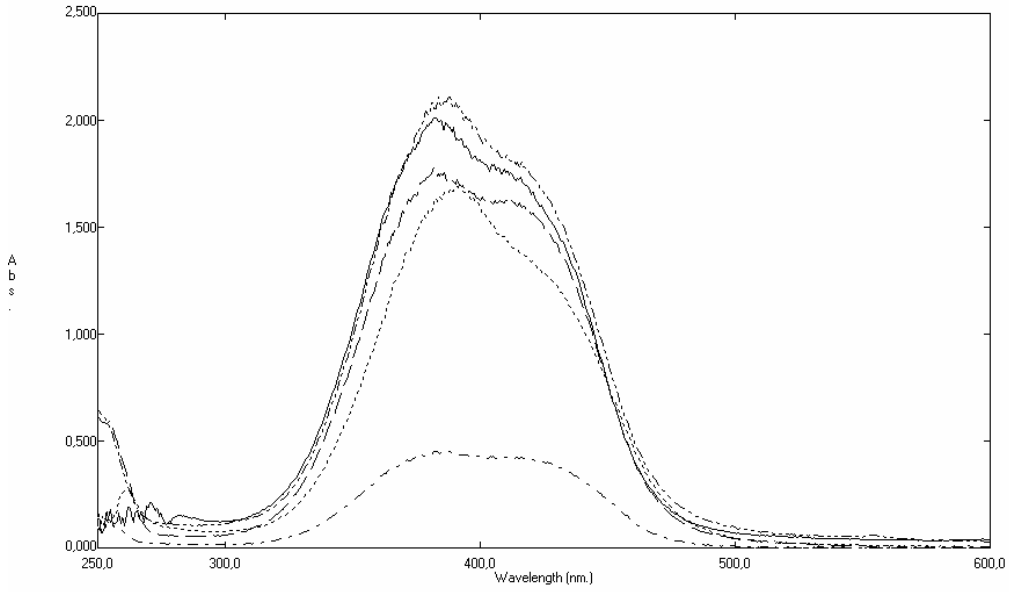
Çizelge 6.25. Molekül 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	403 A=1,620-263 A=0,460	400 A=1,350-262 A=0,562	Ölçülemedi
EtOH	399 A=1,204-255 A=0,407	443 A=1,721-301 A=0,191 259 A=0,568	407 A=1,522-272 A=1,182
CHCl ₃	395 A=1,547-259 A=0,470	454 A=1,104-308 A=0,141 254 A=0,295	408 A=1,032
Benzen	397 A=1,874-281 A=0,283	461 A=1,359-303 A=0,202	403 A=1,066-280 A=0,199
Sikloheksan	397 A=0,556-259 A=0,183	Ölçülemedi	400 A=0,349-274 A=0,318

Çizelge 6.26. Molekül 3'ün 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	90	56
CHCl ₃	-	87	-
Benzen	-	87	84
Sikloheksan	-	-	52

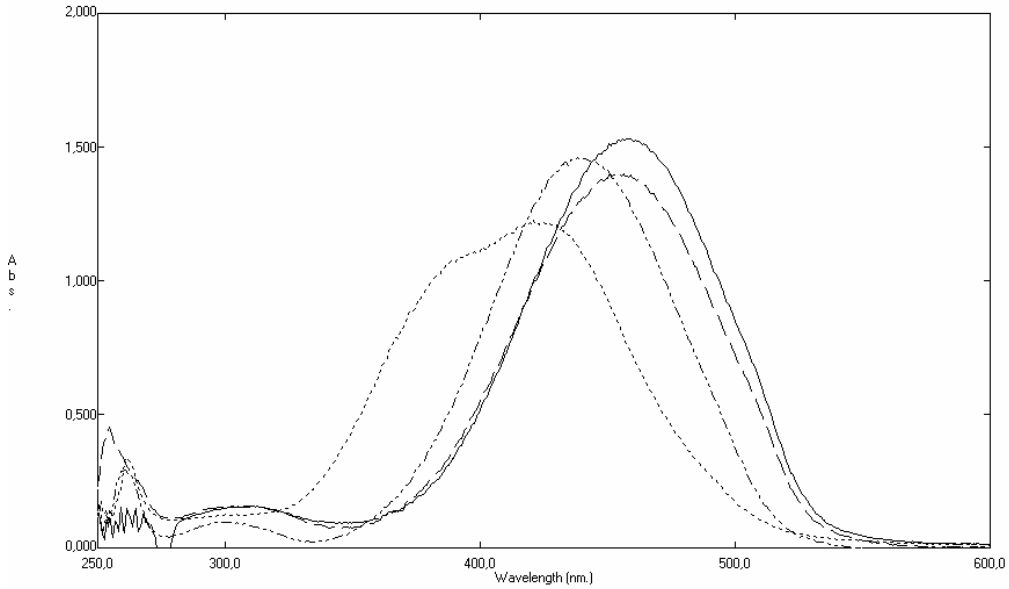
6.15. Molekül 4'ün 45°C'deki Tautomerik Çalışması



Şekil 6.40. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerin etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

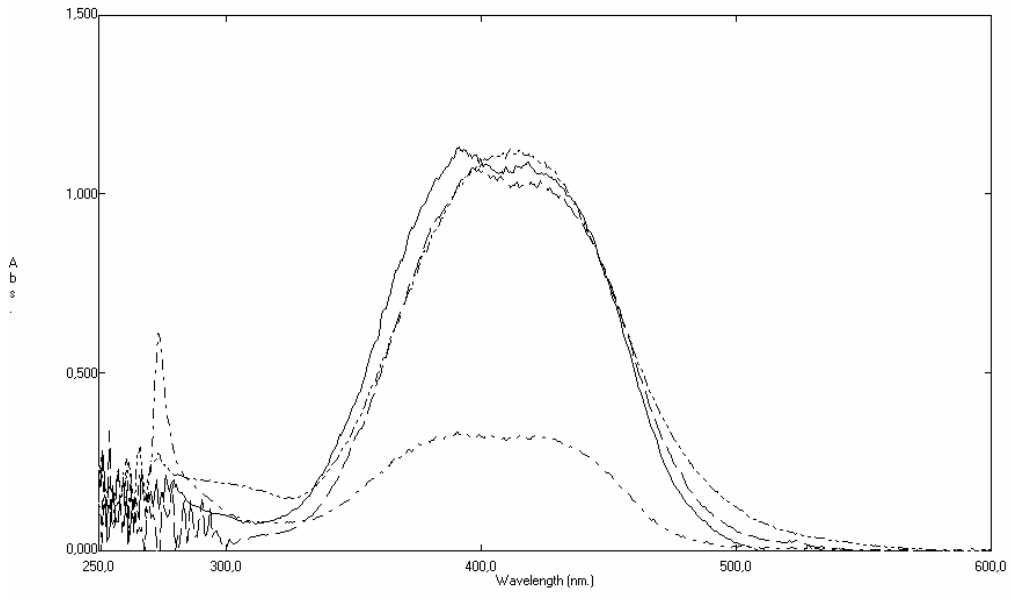
DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———
sikloheksan - - - -



Şekil 6.41. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi

$$(C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen ———



Şekil 6.42. Molekül 4 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi

($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol $\cdots\cdots$, kloroform $-\ - - -$,benzen — ,sikloheksan $-\ \cdot - \cdot$

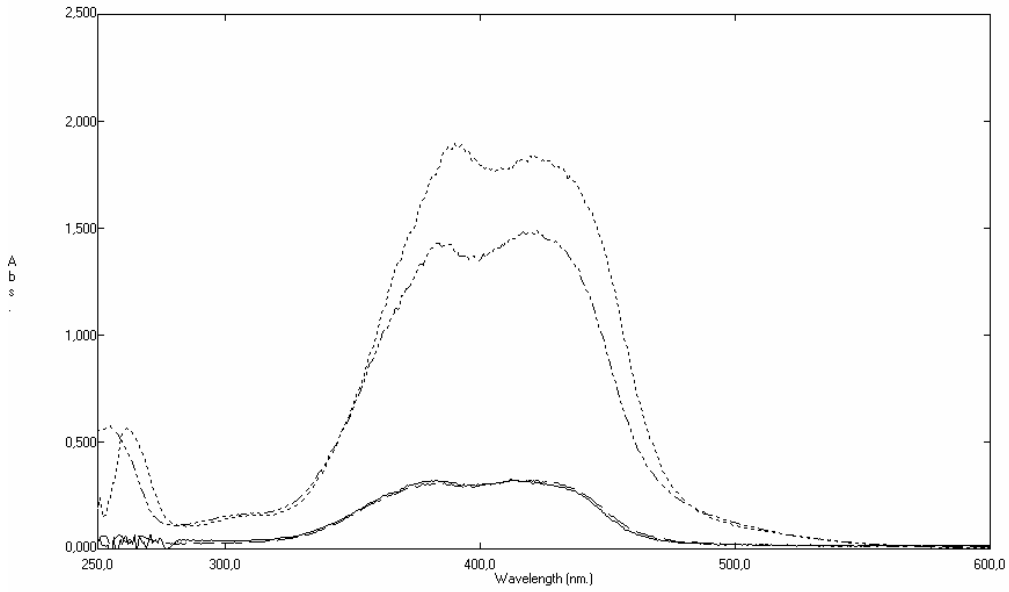
Çizelge 6.27. Molekül 4'ün 45°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	396 A=1,674-391 A=1,691 261 A=0,268	421 A=1,227-262 A=0,338	Ölçülemedi
EtOH	388 A=2,121	438 A=1,463-299 A=0,097 261 A=0,291	412 A=1,124-273 A=0,275
CHCl ₃	382 A=1,777-250 A=0,623	453 A=1,403-311 A=0,155 255 A=0,453	397A=1,074
Benzen	382 A=2,014-283 A=0,150 271 A=0,215	459 A=1,531-310 A=0,159	418 A=1,089-280 A=0,200
Sikloheksan	383 A=0,451	Ölçülemedi	417 A=0,323-273 A=0,608

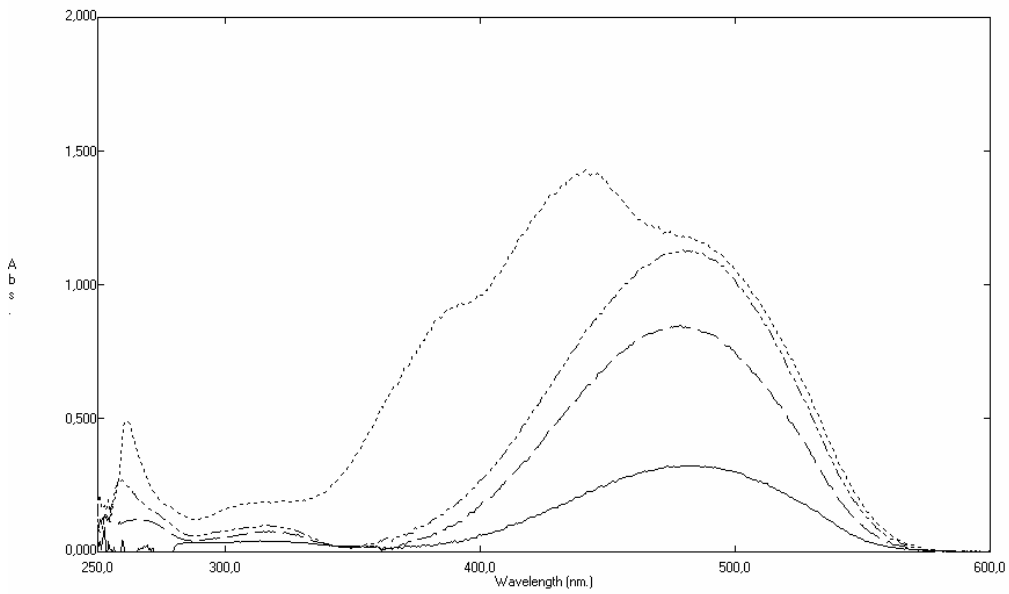
Çizelge 6.28. Molekül 4'ün 45°C de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	94	80
CHCl ₃	-	90	-
Benzen	-	91	84
Sikloheksan	-	-	73

6.16. Molekül 5'in 45°C'deki Tautomerik Çalışması

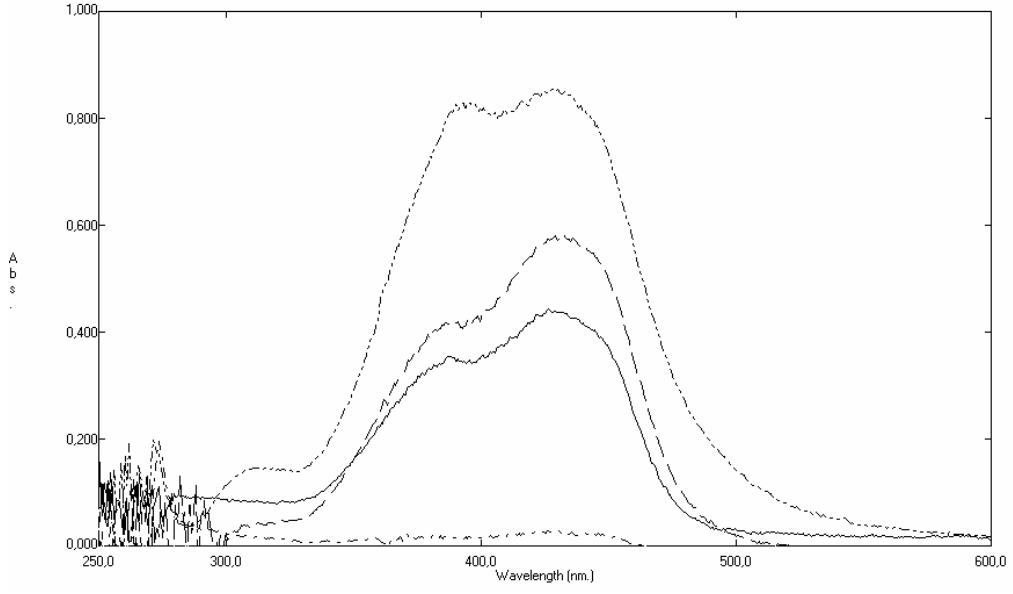


Şekil 6.43. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerin etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)
 DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen —
 sikloheksan - - - -



Şekil 6.44. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde asit etkisi ($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)
 3)

DMSO..... , etanol - · - · , kloroform - - - - , benzen —



Şekil 6.45. Molekül 5 üzerinde değişik çözücülerde baz etkisi($C=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

etanol \cdots , kloroform $----$, benzen $—$, sikloheksan $- \cdot - \cdot$

Çizelge 6.29. Molekül 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} ve absorbanans değerleri

Çözücü	λ , nm		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	390 A=1,896-262 A=0,568	442 A=1,433-261 A=0,489	Ölçülemedi
EtOH	422 A=1,487-255 A=0,579	364 A=0,051-258 A=0,272	434 A=2,101-311 A=0,290 272 A=0,738
CHCl ₃	412 A=0,324-386 A=0,308 266 A=0,059	479 A=0,847-315 A=0,077 253 A=0,131	432 A=0,581-317 A=0,043
Benzen	415 A=0,320-383 A=0,320 233 A=0,082	485 A=0,324-348 A=0,022 314 A=0,042	427 A=0,443
Sikloheksan	212 A=1,364	Ölçülemedi	443 A=0,025-340 A=0,010 274 A=0,195

Çizelge 6.30. Molekül 5'in 45°C'de değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki % keto-amin tautomer değerleri

Çözücü	% Keto-amin tautomer değeri		
	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	74
CHCl ₃	-	92	93
Benzen	-	86	-
Sikloheksan	-	-	11

6.17. Tautomerik Çalışmalar İçin Sonuç ve Tartışma

Molekül 1-4'ün UV-vis spektrumlarında DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde nötr ortamda, 400 nm üzerinde absorpsiyon yapmadığı görüldü. Buna göre molekül 1-4'ün sadece fenol-imin formunda bulunduğu söylenebilir.

Molekül 1-5'in UV-vis spektrumlarında DMSO, EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan asidik ve bazik ortamda moleküllere göre değişen oranlarda 400 nm üzerinde band gözlemlendi. Buna göre molekül 1-5'in asidik ve bazik ortamlardaki değişen oranlarda keto-amin \rightleftharpoons fenol-imin dengesinde bulunduğu görülmektedir.

Molekül 1'in 25°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %91, %91, %91 ve %87' dir. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %59 ve % 41'dir. DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 25°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %93, %91, %93 ve %91' dir. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla; %69, %85 ve % 78'dir. DMSO ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 25°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %88, %89 ve %88' dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %63, %77 ve % 49'dur. DMSO ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 25°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %92, %93 ve %92' dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Bazik EtOH, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %43, %95 ve % 44' dür. DMSO ve CHCl₃ çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 25°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %90, %92 ve %87'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %32, %77, %94 ve %3' dür. DMSO çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 1'in 35°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %90, %90, %92 ve %87' dir. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %65 ve % 20'dir. DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 35°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %91, %90, %92 ve %91'dir. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %87 ve % 86'dır. DMSO, EtOH ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 35°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %86, %89 ve %87' dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %60, %88 ve % 49' dur. DMSO ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 35°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %91, %93 ve %92'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla,

%69 ve % 37'dir. DMSO, EtOH ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 35°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %88, %96 ve %85'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %77 ve %83'dür. DMSO, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 1'in 45°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %89, %93, %92 ve %86'dır. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %80 ve % 31'dir. DMSO, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 2'nin 45°C'de asidik ortamda DMSO, EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %91, %89, %89 ve %90'dır. Sikloheksan çözücüsünde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %59, %85 ve % 40'dır. DMSO ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 3'ün 45°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %90, %87 ve %87'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl₃ ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %56, %84 ve % 52'dir. . DMSO ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 4'ün 45°C'de asidik ortamda EtOH, CHCl₃ ve Benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %94, %90 ve %91'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, benzen ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %80, %84 ve % 73'dür. DMSO ve EtOH çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Molekül 5'in 45°C'de asidik ortamda CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdesi sırasıyla; %92 ve %86'dır. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik EtOH, CHCl_3 ve benzen çözücülerinde keto-amin tautomer yüzdeleri sırasıyla, %74, %93 ve %11'dir. DMSO ve sikloheksan çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır.

Saf çözücü ortamında keto-amin tautomeri DMSO'da iki değerde gözlemlendi. DMSO asit ve sikloheksan bazda ise hiç keto-amin tautomeri gözlemlenmedi.

Asidik ortamda ise, keto-amin tautomeri CHCl_3 'de onüç değerde, DMSO'da 6 değerde, EtOH'da ondört değerde, benzen'de onbeş değerde keto-amin tautomeri gözlemlendi.

Bazik ortamda ise, keto-amin tautomeri CHCl_3 'de yedi değerde, sikloheksan ve EtOH'da ondört değerde, benzen'de beş değerde keto-amin tautomeri gözlemlendi.

Sonuç olarak, çalışılan bütün çözücülerdeki (DMSO, EtOH, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan) 400 nm üzerinde ve altındaki kaymalar molekül 1-5 için çözücü polaritesine bağlı olmadığı görülmektedir.

DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CHCl_3 , benzen ve sikloheksan çözücülerini ile, saf çözücü, asit ve baz ortamlarında tautomer davranışları $25\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$ ve $45\pm 1^\circ\text{C}$ 'de sıcaklığa bağlı bir korelasyon bulunamamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., 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., 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] Seyhan, M., *Organik boyarmaddeler*, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, **25**, 1946.
- [7] Okay, M., *Organik kimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 257, 1965.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Kumar, G.S., *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, Technomic publishing co. inc.: Lancaster, Basel, 1993.
- [11] Liu, Z.F., Hashimoto, K., ve Fujishima, A., *Nature*, **347**, 658, 1990.
- [12] Russ, H.W., ve Toppe, H., *Eur. Pat. Appl.*, EP. 629, 667, 1994.
- [13] Peng, X.J., ve Yang, J.Z., *Chin. Image Sci. Practise*, **4**, 5, 1998.
- [14] Little, R.D., ve Venegas, G., *A new mild method for the synthesis of azo compounds*, *J. Org. Chem*, **43**, 2921-2923, 1978.
- [15] Hashım, 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.

- [16] Haselbach, E., Helv. Chim. Acta, **53**, 1526, 1970.
- [17] Liebermann, H., Kirchoff, H., Glikzman, W., Loewy, L., Gruhn, A., Hammerich, T., Anitschkoff, N., ve Schulze, B., Liebigs Ann. Chem., **518**, 245, 1935.
- [18] Fessenden Ralph J., Fessenden Joan S, *Organic Chemistry*, 610, 1990.
- [19] Özcan, E. ve Dölen, E., *Anorganik Kimya laboratuvarı*, I. Cilt, İstanbul, 1976.
- [20] Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H., J. Chem. Soc., 58, 65, 70, 77, 82, 86, 1958.
- [21] Schmitt, C.C., Moritz, C.A., Pizzolatti, M.G., ve Yunes, R.A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 3684, 1989.
- [22] Martynoff, M., Bull. Soc. Chim. France, 214, 1951.
- [23] Okubo, M., Aratani, H., Gondo, T., Takahashi, T., ve Koga, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 199. 203, 788, 1983.
- [24] Nomura, Y., Anzai, H., Tarao, R., ve Shiomi, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **37**, 967, 1964.
- [25] Curtin, D.Y., ve Tveten, J.L., J. Org. Chem., 14, 411, 1961.
- [26] Frøyen, P., Acta Chem. Scand., **25**, 983, 2781, 1971.
- [27] Hunig, S., Balli, H., Fritsch, K.H., Herrmann, H., Kobrlich, G., Werner, H., Grigat, E., Muller, F., Nother, H., ve Oette, H., ve Oette, K.H., Angew. Chem., **70**, 215, 1958.
- [28] Hunig, S., Balli, H., Breither, E., Bruhne, F., Geiger, H., Grigat, E., Muller, F., ve Quast, H., Angew. Chem., 74, 818; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1, 640, 1962.
- [29] Xie, S., Natansohn, A., ve Rochon, P., *Recent developments in aromatic azo polymers research*, Chem. Mater., **5**, 403-411, 1993.
- [30] Fierz-David, H.E., ve Blangey, I., *Fundamental processes of dye chemistry*, Interscience, New York, USA, 1949.
- [31] Suckfull, F., ve Dittmer, H., Chimia, 15, 137, 1961.
- [32] Christen, M., Funderburk, L., Halevi, E.A., Lewis, G.E., ve Zollinger, H., Helv. Chim. Acta, **49**, 1376, 1966.

- [33] 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.
- [34] Stenberg, E., ve Dolphin, D., *Infrared absorbing dyes*, Chapter 15, New York, Plenum, USA, 1990.
- [35] McMurry, J., *Organic Chemistry*, 87-15835, 1988.
- [36] Katritzky, A.R., Pozharskii, A.F., *Handbook Of Heterocyclic Chemistry*, 85-90, 47-53, 137-140, 2nd Edition, 2000.
- [37] Katritzky, A.R., Karelson, M. ve Harris, P.A., *Heterocyclic and References cited therein*, **32**, 329, 1989.
- [38] Katritzky, A.R., ve Lagowski, J.M., *Adv. Heterocycle Chem.*, **1 ve 2**(1963).
- [39] Kalandarishvili, A. G., Terent'ev, P.B., *Application Of Mass Spectrometry For The Analysis Of Organic Tautomeric Compounds*, *Mass Spectrometry Reviews*, **15**, 339-363, 1996.
- [40] March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 7. Edition, 71-74, 1047-1050(1977)
- [41] Lehman, J. W., *Operational Organic Chemistry*, 374-375. 1999.
- [42] Aida, M., Ohno, K., Akai, N., *Photoinduced Amino-İmino Tautomerism Of 2-Aminopyridine In Low-Temperature Argon Matrix*, *chem.physics letters*. 306-310, 2005.
- [43] Solomons, G., Fryhle, C., *Organic Chemistry*, 7. Edition. 769-1102, Literatur Yayıncılık, 2002.
- [44] Gilman, H., *Organic Chemistry*, 7.Edition, Volume II, 1948.
- [45] Elguero, J., Merzın, C., Katritzky, A.R. ve Linda, P., *The Tautomerism of Heterocycles*, Supp. 1. *Adv. Heterocyclic Chem.*, Academic Pres, London, 1976.
- [46] Gregory, P., *Rev. Prog. Coloration*, **24**,1, 1994.
- [47] Shawalı, A.S., Harb, N.M.S., ve Badahdah, K.O., *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1397, 1985.
- [48] Stevart, R., O'Donnell, J., J., *Amer. Chem. Soc.*, **84**, 493, 1962.
- [49] Hartmann, H. Schulze, M, Guenther, R., *Nucleophilic substitution in arylazo phenols-a simple route for preparing chloro-substituted azobenzenes*, *Dyes and Pigments*, **15(4)**, 255-62, 1991.

- [50] Cook, A. H., Jones, D. G. *Cis azo compounds. II.* Journal of the Chemical Society, **636**, 1309-15, 1939.
- [51] Severin, T. *The reaction of 1,3,5-trinitrobenzene with phloroglucinol in alkaline solution. II.* Chemische Berichte , **92**, 1517-23, 1959.